

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035589**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.07.13

(51) Int. Cl. **C07D 301/12 (2006.01)**

(21) Номер заявки
201891205

(22) Дата подачи заявки
2016.11.02

(54) **СПОСОБ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПРОПЕНА**

(31) **15196517.5**

(56) **WO-A1-2005103024**

(32) **2015.11.26**

WO-A1-0157010

(33) **EP**

CN-A-101817804

(43) **2018.12.28**

(86) **PCT/EP2016/076319**

(87) **WO 2017/089079 2017.06.01**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ЭВОНИК ОПЕРЕЙШНС ГМБХ;
ТИССЕНКРУПП ИНДАСТРИАЛ
СОЛЮШНС АГ (DE)**

(72) Изобретатель:

**Хофен Вилли, Хаас Томас, Вёлль
Вольфганг, Кольбе Бербель (DE)**

(74) Представитель:

**Веселицкая И.А., Веселицкий М.Б.,
Кузенкова Н.В., Каксис Р.А., Белоусов
Ю.В., Куликов А.В., Кузнецова Е.В.,
Соколов Р.А., Кузнецова Т.В. (RU)**

(57) В заявке описан способ эпоксидирования пропена по реакции избытка пропена с пероксидом водорода, непрореагировавший пропен извлекают путем проведения серий по меньшей мере двух последовательных стадий понижения давления, повторного сжатия паров, полученных при проводимом на этих стадиях понижении давления, с помощью проводимых в обратном порядке соответствующих серий стадий сжатия и конденсирования сжатой паровой фазы, полученной на первой стадии понижения давления на стадии конденсирования.

B1

035589

035589

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу проводимого в непрерывном режиме эпексидирования пропена с использованием пероксида водорода в присутствии катализатора эпексидирования, в котором непрореагировавший пропен извлекают и рециркулируют для использования в реакции эпексидирования.

Уровень техники

Эпексидирование пропена с использованием пероксида водорода в присутствии катализатора эпексидирования обычно проводят при молярном избытке пропена по отношению к количеству пероксида водорода, чтобы избежать разложения пероксида водорода и обеспечить высокие селективности образования пропеноксида. Реакцию обычно проводят при давлении, равном более 1,0 МПа, для обеспечения высоких концентраций пропена в жидкофазной реакционной смеси. Эпексидирование пропена с использованием гетерогенного титаново-силикалитного катализатора известно из EP 0100119 A1. Эпексидирование пропена с использованием гомогенного катализатора на основе марганца известно из WO 2011/063937. Эпексидирование пропена с использованием гомогенного вольфрамфосфатного катализатора известно из US 5274140.

Для эффективного использования пропена непрореагировавший пропен извлекают из реакционной смеси, полученной при эпексидировании, и рециркулируют для использования в реакции эпексидирования.

В EP 0719768 A1 описано извлечение непрореагировавшего пропена путем перегонки, где в основном весь пропен оксид остается в кубовом продукте.

В WO 99/07690 предложено удаление большей части непрореагировавшего пропена из продукта реакции эпексидирования путем перегонки, например, путем испарения с помощью быстрого понижения давления.

В WO 2008/118265 A1 указано, что для эффективного проводимого без существенных потерь пропеноксида выделения пропана и пропена из реакционной смеси, полученной при эпексидировании, необходимы две колонны для отгона пропана, работающие при низком и высоком давлениях. В качестве альтернативной методики предложено использование сепаратора очистки и экстракционной дистилляции с использованием метанола и/или воды в качестве растворителя для экстракции.

В WO 2005/103024 описано извлечение непрореагировавшего пропена путем перегонки при низком давлении предпочтительно с использованием одной колонны с получением в качестве головного продукта обогащенного пропеном пара, сжатия этого пара путем проведения двух или трех стадий сжатия и абсорбции пропена из сжатого пара с использованием жидкого абсорбента.

В WO 01/57010 описано извлечение непрореагировавшего пропена путем проведения стадии сброса давления, повторного сжатия газа, полученного на этой стадии до обеспечения давления, использующегося в реакторе для эпексидирования, и возвращения газа в реакционную смесь. Дополнительное количество пропена можно извлечь в виде пара путем последующего отделения жидкости, полученной на стадии сброса давления в предварительном испарителе, частичного конденсирования головного продукта, полученного в предварительном испарителе, и повторного сжатия неконденсированного пропена.

Извлечение непрореагировавшего пропена путем перегонки при высоком давлении, при которой конденсирование пропена можно провести путем охлаждения водой, обладает тем недостатком, что смеси, содержащие пропен оксид, воду и растворитель, обрабатывают при высоких температурах в течение длительных промежутков времени в нижней части дистилляционной колонны, что приводит к потере пропеноксида вследствие гидролиза и сольволиза. При извлечении непрореагировавшего пропена при низком давлении необходимо проведение повторного сжатия пропена до давления, использующегося при проведении реакции эпексидирования, что требует больших затрат энергии.

Краткое изложение сущности изобретения

Согласно настоящему изобретению было установлено, что затраты энергии, связанные с извлечением пропена путем понижения давления реакционной смеси, полученной при эпексидировании, можно существенно уменьшить путем проведения понижения давления с использованием серий нескольких стадий понижения давления и повторного сжатия паров, полученных при проводимом на этих стадиях понижения давления, с помощью проводимых в обратном порядке соответствующих серий стадий сжатия, где после каждой стадии сжатия сжатый пар объединяют с паром, полученным на предыдущей стадии понижения давления.

Поэтому объектом настоящего изобретения является способ эпексидирования пропена, включающий:

а) проводимое в непрерывном режиме введение пропенного сырья в реакцию с пероксидом водорода в присутствии катализатора эпексидирования по стадии реакции, проводимой при давлении, равном не менее 1,9 МПа, с использованием избытка пропена по отношению к количеству пероксида водорода с получением жидкой реакционной смеси, содержащей непрореагировавший пропен;

б) обработку жидкой реакционной смеси путем проведения серий по меньшей мере двух последовательных стадий понижения давления, серии включают первую стадию понижения давления и последнюю стадию понижения давления, на каждой стадии понижения давления давление понижают от на-

чального давления до конечного давления с получением при конечном давлении паровой фазы, содержащей непрореагировавший пропен, и жидкой фазы, конечное давление на последней стадии понижения давления равно менее 0,3 МПа;

с) проводимую для каждой стадии понижения давления стадию сжатия паровой фазы, полученной на указанной стадии, с получением сжатой паровой фазы, обладающей давлением, равным не ниже исходного давления, использующегося на указанной стадии понижения давления, проводимое до проведения указанной стадии сжатия для каждой стадии понижения давления, за исключением последней стадии понижения давления, объединение паровой фазы, полученной на указанной стадии, со сжатой паровой фазой, полученной на последующей стадии понижения давления;

д) конденсирование сжатой паровой фазы, полученной на первой стадии понижения давления, путем проведения стадии конденсирования с извлечением непрореагировавшего пропена и рециркуляция по меньшей мере части извлеченного непрореагировавшего пропена на стадию реакции; и

е) выделение пропеноксида из жидкой фазы, полученной на последней стадии понижения давления.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 и 2 представлены предпочтительные варианты осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, с использованием двух стадий понижения давления и растворителя - метанола.

Подробное описание изобретения

Все значения для давлений означают абсолютное давление, выраженное в мегапаскалях (МПа).

На стадии а) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, пропенное сырье в непрерывном режиме вводят в реакцию с пероксидом водорода в присутствии катализатора эпоксирирования и получают реакционную смесь, содержащую пропеноксид и непрореагировавший пропен. Реакцию проводят при давлении, равном не менее 1,9 МПа, с использованием избытка пропена по отношению к количеству пероксида водорода. Предпочтительно, если пропен используют при отношении количества молей пропена к количеству молей пероксида водорода, составляющем от 1,1:1 до 30:1, более предпочтительно от 2:1 до 10:1 и наиболее предпочтительно от 3:1 до 5:1. Предпочтительно, если пропен используют в избыточном количестве, достаточном для обеспечения дополнительной обогащенной пропеном жидкой фазы во время проведения стадии а). Предпочтительно, если при проведении стадии а) давление равно от 1,9 до 5,0 МПа, более предпочтительно от 2,1 до 3,6 МПа и наиболее предпочтительно от 2,4 до 2,8 МПа. Использование избытка пропена при высоком давлении обеспечивает высокую скорость протекания реакции и степень превращения пероксида водорода и одновременно высокую селективность образования пропеноксида.

Пропеновое сырье может содержать пропан, предпочтительно, если отношение количества молей пропана к количеству молей пропена составляет от 0,001 до 0,15 и более предпочтительно от 0,08 до 0,12. Пероксид водорода можно использовать в виде водного раствора, предпочтительно содержащего от 30 до 75 мас.% и наиболее предпочтительно от 40 до 70 мас.% пероксида водорода.

Катализатором эпоксирирования может являться гомогенный катализатор или гетерогенный катализатор. Подходящими гомогенными катализаторами эпоксирирования являются комплексы марганца с полидентатными азотсодержащими лигандами, в частности 1,4,7-триметил-1,4,7-триазидоклононаноновыми лигандами, известные из WO 2011/063937. Другими подходящими гомогенными катализаторами эпоксирирования являются гетерополивольфраматы и гетерополимолибдаты, в частности полифосфаты вольфрама, известные из US 5274140. Подходящими гетерогенными катализаторами эпоксирирования являются содержащие титан цеолиты, содержащие в кристаллической решетке атомы титана в положениях атомов кремния. Предпочтительно, если используют титаново-силикалитный катализатор, предпочтительно обладающий кристаллической структурой MFI или MEL. Наиболее предпочтительно если используют титаново-силикалитный катализатор 1, обладающий структурой MFI, известный из EP 0100119 A1. Предпочтительно, если титаново-силикалитный катализатор используют в виде формованного катализатора, находящегося в виде гранул, экструдатов или формованных материалов. Для проведения формования катализатор может содержать от 1 до 99% материала связующего или носителя, подходящими являются все материалы связующих и носителей, которые не вступают в реакцию с пероксидом водорода или пропеноксидом в условиях проведения реакции, использующихся при эпоксирировании, причем в качестве связующего предпочтительным является диоксид кремния. В случае использования неподвижных слоев катализаторов предпочтительно использовать экструдаты диаметром от 1 до 5 мм.

Если катализатором эпоксирирования является силикалит титана, то предпочтительно, если пропенное сырье вводят в реакцию с пероксидом водорода в растворителе-метаноле с получением жидкой реакционной смеси, содержащей метанол. Растворителем-метанолом может являться метанол технической чистоты, поток растворителя, извлеченный при обработке реакционной смеси, полученной при эпоксирировании, или смесь их обоих. Предпочтительно, если затем реакцию эпоксирирования проводят при температуре, равной от 30 до 80°C, более предпочтительно от 40 до 60°C. Предпочтительно, если реакцию эпоксирирования проводят с добавлением аммиака для улучшения селективности образования пропеноксида, как это описано в EP 0230949 A2. Предпочтительно, если аммиак добавляют в количестве, составляющем от 100 до 3000 ч./млн в пересчете на массу пероксида водорода. Предпочтительно, если

реакцию эпоксицирования проводят в реакторе с неподвижным слоем путем пропускания смеси, содержащей пропен, пероксид водорода и метанол, над неподвижным слоем, содержащим формованный титано-силикалитный катализатор. Предпочтительно, если реактор с неподвижным слоем снабжен охлаждающими устройствами и его охлаждают жидкой охлаждающей средой. Предпочтительно, если температурный режим внутри этого реактора поддерживают таким, чтобы температура охлаждающей среды в охлаждающих устройствах составляла не ниже 40°C и максимальная температура в слое катализатора не превышала 60°C, предпочтительно 55°C. Предпочтительно, если смесь для реакции эпоксицирования пропускают через слой катализатора в виде нисходящего потока, предпочтительно с поверхностной скоростью, равной от 1 до 100 м/ч, более предпочтительно равной от 5 до 50 м/ч, наиболее предпочтительно равной от 5 до 30 м/ч. Поверхностная скорость определена как отношение (объемная скорость потока)/(поперечное сечение слоя катализатора). Кроме того, предпочтительно, если смесь пропускают через слой катализатора при часовой объемной скорости жидкости (ЧОСЖ), равной от 1 до 20 ч⁻¹, предпочтительно равной от 1,3 до 15 ч⁻¹. Во время реакции эпоксицирования особенно предпочтительно поддерживать слой катализатора в режиме орошения. Условия, подходящие для поддержания режима орошения во время реакции эпоксицирования, раскрыты в WO 02/085873, от с. 8 строка 23 до с. 9 строка 15. Предпочтительно, если растворитель-метанол используют в реакции эпоксицирования при отношении массы метанола к массе водного раствора пероксида водорода, составляющем от 0,5 до 20. Количество используемого катализатора может меняться в широких пределах и его предпочтительно выбирать таким, чтобы при использованных условиях проведения реакции эпоксицирования расход пероксида водорода, превышающий 90%, предпочтительно превышающий 95%, устанавливался за время, составляющее от 1 мин до 5 ч. Наиболее предпочтительно, если реакцию эпоксицирования проводят с использованием неподвижного слоя катализатора, поддерживаемого в режиме орошения при давлении, близком к давлению пара пропена при температуре проведения реакции, с использованием избытка пропена, что обеспечивает получение реакционной смеси, содержащей две жидкие фазы, обогащенную метанолом фазу и обогащенную пропеном жидкую фазу. Для обеспечения протекания эпоксицирования в непрерывном режиме при регенерации катализатора эпоксицирования можно использовать два или большее количество реакторов с неподвижным слоем, расположенных параллельно или последовательно. Регенерацию катализатора эпоксицирования можно провести путем прокаливания, путем обработки с нагретым газом, предпочтительно содержащим кислород газом, или путем промывки растворителем, предпочтительно путем периодической регенерации, описанной в WO 2005/000827.

На стадиях b) и c) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, жидкую реакционную смесь, полученную на стадии a), обрабатывают путем проведения серий по меньшей мере двух последовательных стадий понижения давления. Если на стадии a) получена смесь, содержащая две жидкие фазы, обогащенную метанолом фазу и обогащенную пропеном жидкую фазу, то обогащенную метанолом фазу обрабатывают путем проведения последовательных стадий понижения давления. Серии последовательных стадий понижения давления включают первую стадию понижения давления, последнюю стадию понижения давления и необязательно одну или большее количество промежуточных стадий понижения давления. Предпочтительно, если серии последовательных стадий понижения давления включают две или три стадии понижения давления и наиболее предпочтительно, если серии включают две стадии понижения давления. На каждой стадии понижения давления давление понижают от начального давления до конечного давления, что обеспечивает получение при конечном давлении паровой фазы, содержащей непрореагировавший пропен, и жидкой фазы. Конечное давление на последней стадии понижения давления равно менее 0,3 МПа, предпочтительно менее 0,2 МПа. Предпочтительно если конечное давление на последней стадии понижения давления равно по меньшей мере 0,13 МПа. При проведении серий двух стадий понижения давления предпочтительно, если конечное давление после проведения первой стадии понижения давления равно от 0,5 до 0,9 МПа. Для каждой стадии понижения давления проводят стадию сжатия паровой фазы, полученной на указанной стадии, с получением сжатой паровой фазы до давления, равного не ниже исходного давления, используемого на указанной стадии понижения давления, и получают сжатую паровую фазу. Для каждой стадии понижения давления, за исключением последней стадии понижения давления, до проведения указанной стадии сжатия проводят объединение паровой фазы, полученной на указанной стадии, со сжатой паровой фазой, полученной на последующей стадии понижения давления. Предпочтительно, если используют всю сжатую паровую фазу, полученную на последующей стадии понижения давления. В случае двухстадийного понижения давления, включающего первую и последнюю стадии понижения давления, это означает, что паровую фазу, полученную на последней стадии понижения давления, сжимают, полученную сжатую паровую фазу объединяют с паровой фазой, полученной на первой стадии понижения давления, и объединенные паровые фазы сжимают до давления, равного не ниже исходного давления, используемого на первой стадии понижения давления. В случае трехстадийного понижения давления сжатую паровую фазу, полученную на последней стадии понижения давления, объединяют с паровой фазой, полученной на второй стадии понижения давления, объединенные паровые фазы сжимают и затем объединяют с паровой фазой, полученной на первой стадии понижения давления, и затем все объединенные паровые фазы сжимают до давления, равного

не ниже исходного давления, используемого на первой стадии понижения давления. В отличие от одностадийного понижения давления с повторным сжатием извлеченного пропена способ, предлагаемый в настоящем изобретении, включающий пошаговое понижение давления и проведение соответствующих сжатий, обеспечивает уменьшение энергии, необходимой для повторного сжатия пропена. В отличие от способов, в которых непрореагировавший пропен извлекают путем перегонки при используемом в реакции давлении, в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, исключено нагревание реакционной смеси, что уменьшает потери пропеноксида вследствие гидролиза и сольволиза.

Предпочтительно, если для каждой стадии понижения давления, за исключением первой стадии понижения давления, сжатую паровую фазу охлаждают и жидкость, конденсированную путем охлаждения, объединяют с жидкой фазой, полученной на предыдущей стадии понижения давления. Это обеспечивает дополнительное уменьшение энергии, необходимой для повторного сжатия пропена.

Предпочтительно, если стадии понижения давления проводят в испарителях мгновенного вскипания, т.е. в испарителях, которые не включают теплообменник. Использование испарителей мгновенного вскипания обеспечивает адиабатическое охлаждение паровой фазы, полученной при понижении давления, и поэтому исключена необходимость охлаждения сжатой паровой фазы. Предпочтительно, если испарители мгновенного вскипания включают сепаратор для отделения капель жидкости от паровой фазы, полученной при понижении давления. Предпочтительно, если сепаратор представляет собой влагоуловитель, содержащий обладающий большой площадью поверхности материал, смоченный жидкой фазой, через которую пропускают паровую фазу. Удаление капель из паровой фазы перед проведением сжатия позволяет избежать повреждение компрессоров.

Сжатую паровую фазу, полученную на последующей стадии понижения давления, можно непосредственно загрузить в испаритель мгновенного вскипания для ее объединения с паровой фазой, полученной при понижении давления. Предпочтительно, если сжатую паровую фазу, полученную на последующей стадии понижения давления, охлаждают и охлажденный пар и конденсированную жидкость загружают в испаритель мгновенного вскипания. В этом варианте осуществления объединение паров для сжатия и отделение конденсированной жидкости от сжатого пара обеспечивают без использования дополнительного оборудования.

На стадии d) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, сжатую паровую фазу, полученную на последней стадии понижения давления, конденсируют путем проведения стадии конденсирования для извлечения непрореагировавшего пропена. По меньшей мере часть извлеченного непрореагировавшего пропена рециркулируют на стадию реакции. Предпочтительно, если пропен рециркулируют на стадию реакции в виде жидкости.

Стадию конденсирования можно провести в конденсаторе любого типа и предпочтительно, если ее проводят в дистилляционной колонне С1, которая включает конденсатор для головных паров. Предпочтительно, если сжатую паровую фазу, полученную на первой стадии понижения давления, загружают в расположенную ниже секцию этой дистилляционной колонны и поток, содержащий непрореагировавший пропен, отбирают в виде головного продукта. Предпочтительно, если кубовой продукт, полученный в дистилляционной колонне С1, содержащий соединения, обладающие более высокой температурой кипения, чем пропен, такие как пропенксид, и необязательно растворитель-метанол, направляют на первую стадию понижения давления. Проведение стадии конденсирования в дистилляционной колонне С1 уменьшает количество продукта-пропеноксида, рециркулированного на стадию реакции, и таким образом позволяет избежать образование побочного продукта. Направление кубового продукта, полученного в дистилляционной колонне С1, на первую стадию понижения давления обеспечивает разделение пропена, пропеноксида и растворителя, содержащихся в этом потоке, без использования дополнительного оборудования.

Если пропенное сырье, используемое на стадии а), содержит пропан, то предпочтительно, если часть непрореагировавшего пропена или весь непрореагировавший пропен, извлеченный на стадии конденсирования, направляют в дистилляционную колонну С2 для отделения пропана. В дистилляционной колонне С2 получают обогащенный пропаном кубовой продукт и головной продукт, который рециркулируют на стадию реакции. Предпочтительно, если дистилляционная колонна С2 устроена таким образом и работает при таком количестве теоретических ступеней и флегмовом числе, которые достаточны для получения кубового продукта, содержащего менее 50 мас.% пропена, предпочтительно менее 80 мас.% пропена. Предпочтительно, если часть непрореагировавшего пропена, извлеченного на стадии конденсирования, направляют в дистилляционную колонну С2 и остаток рециркулируют непосредственно на стадию реакции, и количество указанной части и флегмовое число дистилляционной колонны С2 отрегулированы таким образом, чтобы поддерживать отношение количества молей пропана к количеству молей пропена в пропенном сырье, загружаемом на стадию реакции, равным от 0,08 до 0,12. Это обеспечивает удаление пропана из системы с использованием дистилляционной колонны С2 небольшого размера при небольших затратах энергии. Загрузка используемого в способе исходного вещества - пропена в дистилляционную колонну С2 в положении загрузки, находящемся менее чем на 4 теоретические ступени ниже капители колонны, дополнительно уменьшает затраты энергии, необходимые для удаления пропана.

На стадии е) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, пропенксид выделяют из жидкой фазы, полученной на последней стадии понижения давления. Выделение пропеноксида можно провести по любой методике, известной из предшествующего уровня техники, и предпочтительно, если его проводят с помощью серий перегонки.

Если реакцию эпоксицирования на стадии а) проводят в присутствии растворителя - метанола, то предпочтительно, если проводимое на стадии е) выделение пропеноксида из жидкой фазы, полученной на последней стадии понижения давления, включает перегонку в колонне для предварительного разделения с получением головного продукта, содержащего пропенксид, метанол и остаточное количество пропена, и кубового продукта, содержащего метанол, воду и непрореагировавший пероксид водорода. Предпочтительно, если колонна для предварительного разделения работает таким образом, что получают головной продукт, содержащий от 20 до 60% метанола, содержащегося в жидкой фазе, полученной на последней стадии понижения давления. Предпочтительно, если колонна для предварительного разделения содержит от 5 до 20 теоретических ступеней разделения в секции отпаривания и менее 3 теоретических ступеней разделения в ректификационной секции, и наиболее предпочтительно, если она работает без кипячения и без ректификационной секции для сведения к минимуму времени нахождения пропеноксида в колонне для предварительного разделения. Предпочтительно, если колонна для предварительного разделения работает при давлении, равном от 0,16 до 0,3 МПа. Пропенксид и метанол конденсируют из головного продукта, полученного в колонне для предварительного разделения, и предпочтительно, если пропен извлекают из полученного конденсата в колонне для отпаривания пропена, что обеспечивает получение кубового потока, содержащего пропенксид и метанол, который в основном не содержит пропен. Предпочтительно, если содержащий пропен пар, полученный в колонне для отпаривания пропена, объединяют с паровой фазой, полученной на последней стадии понижения давления, до проведения ее сжатия. Это обеспечивает извлечение остаточного количества пропена из жидкой фазы, полученной на последней стадии понижения давления, без использования дополнительного оборудования.

Предпочтительно, если пропенксид извлекают из кубового потока, полученного в колонне для отпаривания пропена, путем экстрактивной дистилляции с использованием воды в качестве растворителя для экстракции. Предпочтительно, если экстрактивную дистилляцию проводят с дополнительным добавлением реакционноспособного соединения, содержащего незамещенную группу NH_2 и способного во время экстракционной дистилляции вступать в реакцию с ацетальдегидом, как это описано в WO 2004/048335. Проведение экстрактивной дистилляции с использованием реакционноспособного соединения обеспечивает получения обладающего высокой чистотой пропеноксида, содержащего менее 50 ч./млн карбонильных соединений.

Метанол можно извлечь из кубового продукта, полученного в колонне для предварительного разделения, путем перегонки. Предпочтительно, если до отделения метанола путем перегонки кубовой продукт, полученный в колонне для предварительного разделения, подвергают каталитическому гидрированию с использованием водорода для удаления непрореагировавшего пероксида водорода, оставшегося после проведения стадии а), как это описано в WO 03/093255. Такое каталитическое гидрирование обеспечивает уменьшение количества карбонильных соединений и ацеталей в метаноле, отделенном путем перегонки, что является предпочтительным, если метанол рециркулируют на стадию реакции а). Предпочтительно, если кубовой продукт, полученный при экстрактивной дистилляции, объединяют с кубовым продуктом, полученным в колонне для предварительного разделения, предпочтительно до его обработки путем гидрирования, для извлечения метанола. Если при экстрактивной дистилляции в качестве реакционноспособного соединения используют гидразин, то при обработке кубового продукта, полученного при экстрактивной дистилляции, путем каталитического гидрирования непрореагировавший гидразин и гидразоны, образующиеся из карбонильных соединений, превращаются в аммиак и амины. Извлеченный метанол можно рециркулировать и использовать в качестве растворителя на стадии реакции а). Предпочтительно, если извлеченный метанол или кубовой продукт, полученный в колонне для предварительного разделения, необязательно объединяют с кубовым продуктом, полученным при экстрактивной дистилляции, и предпочтительно, если после каталитического гидрирования его обрабатывают для удаления органических азотсодержащих соединений, как это описано в WO 2004/048354, более предпочтительно, если его подвергают обработке кислотой. Наиболее предпочтительно, если перед рециркуляцией метанола на стадию реакции а) извлеченный метанол пропускают через катионообменник, находящийся в водородной форме. Удаление органических азотсодержащих соединений, в частности аминов, позволяет избежать дезактивацию титаново-силикалитного катализатора при рециркуляции метанола.

В предпочтительном варианте осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, жидкую реакционную смесь, полученную на стадии реакции, нагревают на стадии испарения при давлении испарения, равном не менее 2,1 МПа, и температуре, на 5-20°C превышающей температуру кипения пропена при этом давлении испарения, и получают поток паров пропена, затем жидкую реакционную смесь обрабатывают путем проведения серий стадий понижения давления. Предпочтительно, если поток паров пропена, полученный на стадии испарения, направляют на стадию конденсирования, предпочтительно в нижнюю часть дистилляционной колонны С1, как это описано выше. Предпочтительно, если

стадию испарения проводят в испарителе, обеспечивающем небольшое время пребывания жидкости, особенно предпочтительно в испарителе с падающей пленкой. Проведение дополнительной стадии испарения обеспечивает извлечение части непрореагировавшего пропена без проведения сжатия и таким образом позволяет избежать затрат энергии, необходимые для сжатия, без проведения длительного нагревания жидкой реакционной смеси.

Предпочтительно, если стадию испарения проводят в комбинации с понижением давления в испарителях мгновенного вскипания. При этом температуру проведения стадии испарения можно установить таким образом, чтобы частично компенсировать адиабатическое охлаждение в испарителях мгновенного вскипания и отрегулировать температуру жидкой фазы, полученной на конечной стадии понижения давления. Таким образом можно избежать образование льда в испарителе мгновенного вскипания. Если стадию реакции проводят при постепенном повышении температуры, чтобы уменьшить дезактивацию катализатора, то предпочтительно, если стадию испарения проводят таким образом, чтобы обеспечить получение жидкости, обладающей в основном постоянной температурой, чтобы поддерживать постоянную нагрузку в компрессорах на последующих стадиях понижения давления.

В предпочтительном варианте осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, если катализатором эпоксидирования является силикалит титана и пропенное сырье вводят в реакцию с пероксидом водорода в растворителе - метаноле, то до обработки жидкой реакционной смеси, полученной на стадии реакции, путем проведения стадии испарения или серий стадий понижения давления ее отпаривают с инертным газом в колонне для отпаривания. Отпаривание обеспечивает удаление кислорода, содержащегося в жидкой реакционной смеси, и получение жидкости, которая в основном не содержит кислород, и отпаренный газ, содержащий пропен, кислород и инертный газ. Подходящими инертными газами являются азот, аргон и воздух, обедненный кислородом, при этом предпочтительным является азот. Такое отпаривание обеспечивает безопасную работу при проведении стадий понижения давления и сжатия и проведения стадии конденсирования d) без добавления на этих стадиях инертного газа, что ускоряет полную конденсацию пропена на стадии конденсирования d). Предпочтительно, если отпаренный газ охлаждают для конденсирования с получением отпаренного конденсата, и если стадию конденсирования проводят в дистилляционной колонне С1, как это описано выше, то предпочтительно, если отпаренный конденсат загружают в расположенную ниже секцию этой дистилляционной колонны. Это обеспечивает извлечение части пропена и большей части пропеноксида, содержащихся в отпаренном газе, без использования дополнительного оборудования. Предпочтительно, если отпаренный газ, необязательно после конденсирования с получением отпаренного конденсата, вводят во взаимодействие с потоком метанола путем проведения стадии абсорбции и получают обедненный пропенот отпаренный газ и обогащенный пропенот поток метанола. Затем обогащенный пропенот поток метанола направляют на стадию реакции. Предпочтительно, если потоком метанола, используемым для абсорбции пропена из отпаренного газа, является поток метанола, отделенный от жидкой фазы, полученной на последней стадии понижения давления. Предпочтительно, если стадию абсорбции проводят в абсорбционной колонне, которая предпочтительно работает в режиме противотока. Предпочтительно, если стадию абсорбции проводят при давлении равном или ниже давления в колонне для отпаривания, и которое находится в диапазоне от 1,6 до 2,6 МПа. Предпочтительно, если температура при проведении стадии абсорбции равна от 20 до 60°C, более предпочтительно от 30 до 50°C. Предпочтительно, если любой остаточный пар, полученный на стадии конденсирования, также направляют на стадию абсорбции. Проведение стадии абсорбции обеспечивает эффективное извлечение пропена отпаренного газа без необходимости использования дополнительных соединений для абсорбции или дополнительного оборудования для извлечения пропена из абсорбента.

Если на стадии а) реакцию эпоксидирования проводят с использованием избыточного количества пропена, достаточного для обеспечения дополнительной обогащенной пропенот жидкой фазы, и на стадии а) получают смесь, содержащую две жидкие фазы, обогащенную метанолом фазу и обогащенную пропенот жидкую фазу, то обогащенную метанолом фазу в качестве жидкой реакционной смеси направляют на стадии понижения давления, проводимые на стадии b), или на необязательную стадию испарения. Предпочтительно, если затем проводят стадию конденсирования в дистилляционной колонне С1 и обогащенную пропенот жидкую фазу, полученную на стадии а), загружают в расположенную ниже секцию указанной дистилляционной колонны С1 в дополнение к сжатой паровой фазе, полученной на первой стадии понижения давления. Таким образом, пропен извлекают из обогащенной пропенот жидкой фазы, полученной на стадии а), без проведения сжатия.

На фиг. 1 и 2 представлены предпочтительные варианты осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, с использованием двух стадий понижения давления и растворителя-метанола.

Пропеновое сырье (1) в непрерывном режиме вводят в реакцию с пероксидом водорода (2) в реакторе для эпоксидирования (3), содержащем неподвижный слой титаново-силикалитного катализатора. Реакцию проводят в растворителе-метаноле (4) при давлении, равном 2,4 МПа. Количество пропенного сырья является достаточно большим для получения на конечном участке неподвижного катализатора жидкой реакционной смеси, содержащей две жидкие фазы, обогащенную пропенот жидкую фазу (5) и жидкую реакционную смесь (6), обогащенную водой и метанолом, которая обладает более высокой

плотностью, чем обогащенная пропенем жидкая фаза (5). Жидкую реакционную смесь (6) отпаривают с азотом (7) в колонне для отпаривания (8). Отпаренную реакционную смесь (9) нагревают в теплообменнике (10), где часть пропена, растворенного в отпаренной реакционной смеси (9), испаряют и получают поток пара (11). Полученный поток жидкости (12) направляют в первый испаритель мгновенного вскипания (13), снабженный влагоуловителем (14), в котором давление понижают до равного 0,6 МПа. Жидкую фазу (15), полученную в первом испарителе мгновенного вскипания, направляют во второй испаритель мгновенного вскипания (16), снабженный влагоуловителем (17), в котором давление дополнительно понижают до равного 0,13 МПа. Паровую фазу (18), полученную во втором испарителе мгновенного вскипания (16), сжимают с использованием компрессора (19), охлаждают в конденсаторе (20) и полученный поток (21) направляют в первый испаритель мгновенного вскипания (13), где жидкость, содержащаяся в потоке (21), объединяют с жидкостью, полученной при сбросе давления в жидкости (12), и пар, содержащийся в потоке (21), объединяют с паровой фазой, полученной при сбросе давления в жидкости (12). Паровую фазу (22), полученную в первом испарителе мгновенного вскипания (13) сжимают с использованием компрессора (23) и направляют в расположенную ниже секцию указанной дистилляционной колонны С1 (24), работающей при давлении, равном 2,1 МПа. Извлеченный жидкий поток пропена (25) извлекают из конденсатора (26) в виде головного продукта. Полученный в колонне кубовой продукт (27), содержащий пропенноксид, метанол и растворенный пропен, направляют в первый испаритель мгновенного вскипания (13). Отпаренный газ (28), полученный в колонне для отпаривания (8), охлаждают в конденсаторе (29) и получают отпаренный конденсат (30) и поток отходящего газа (31). Поток пара (11), отпаренный конденсат (30) и обогащенную пропенем жидкую фазу (5) направляют в расположенную ниже секцию указанной дистилляционной колонны С1 (24) для извлечения пропена, содержащегося в этих потоках.

Часть (32) извлеченного потока пропена (25) направляют в дистилляционную колонну С2 (33), работающую при давлении, равном 2,1 МПа, в которой пропан извлекают в виде кубового продукта (34), обогащенного пропаном. Оставшуюся часть (35) извлеченного потока пропена (25) возвращают в реактор (3) и используют в виде части пропененового сырья (1). Исходное вещество - пропен (36) загружают в дистилляционную колонну С2 (33) в положении, находящемся рядом с верхней частью колонны, и головной продукт (37), полученный в конденсаторе (38), направляют в реактор для эпоксицирования (3) и используют в виде части пропененового сырья (1).

Поток отходящего газа (31), выходящий из колонны для отпаривания (8), и неконденсированные газы (39, 40), полученные в конденсаторах (26, 38), направляют в абсорбционную колонну (41), в которой пропен абсорбируют в потоке (42) извлеченного метанола при давлении, равном 2,0 МПа. Полученный поток метанола (43), содержащий пропен, возвращают в реактор для эпоксицирования (3) и используют в виде части растворителя - метанола (4) и поток отходящего газа (44), обедненный пропенем, отбрасывают.

Жидкую фазу (45), полученную во втором испарителе мгновенного вскипания, направляют в колонну для предварительного разделения (46), в которой его разделяют путем перегонки, и получают головной поток (47), содержащий пропенноксид, метанол и остаточное количество пропена, и кубовой продукт (48), содержащий метанол, воду и непрореагировавший пероксид водорода. Жидкий поток (49), содержащий пропенноксид и метанол, получают путем конденсирования в конденсаторе (50) и пропен отгоняют из жидкого потока (49) в колонне для отпаривания пропена (51) в виде головного потока (52), который объединяют с головным потоком (47), полученным в колонне для предварительного разделения. Пропен извлекают вместе с остаточным паром (53) из конденсатора (50) и его возвращают во второй испаритель мгновенного вскипания (16). Кубовой поток (54), полученный в колонне для отпаривания пропена (51), направляют в колонну для пропенноксида (55), в которой его обрабатывают путем экстрактивной дистилляции с использованием водного раствора (56), содержащего гидразин в качестве растворителя для экстракции. Очищенный пропенноксид (57) получают в виде головного продукта.

Кубовой поток (58), полученный в колонне для пропенноксида, содержащий воду и метанол, объединяют с кубовым продуктом (48), полученным в колонне для предварительного разделения, и направляют в реактор для гидрирования (59), в котором его гидрируют с использованием водорода (60) в присутствии катализатора гидрирования для удаления непрореагировавшего пероксида водорода и побочных продуктов-карбонильных соединений. Гидрированный поток (61) направляют в колонну для отгонки метанола (62), в которой его разделяют на головной продукт - метанол (63) и кубовой продукт (64), содержащий воду и побочные продукты, который отбрасывают. Головной продукт - метанол (63) пропускают над катионообменником (65), находящимся в водородной форме, для удаления следовых количеств органических аминов и получают извлеченный поток метанола (66). Часть извлеченного потока метанола (66) в виде потока (42) направляют в абсорбционную колонну (41) и остаток, объединенный с оставшимся метанолом, направляют в виде потока (67) в реактор для эпоксицирования (3).

Примеры

Пример 1.

С использованием моделирующей программы Aspen Plus, выпускающейся фирмой Aspen Technology, рассчитывали количество энергии, необходимое для повторного сжатия пропена, испаренного во

время понижения давления в смеси для реакции эпоксидирования до рабочего давления дистилляционной колонны С1 (24), для способа, представленного на фиг. 1 и 2, проводимого с получением 41,3 т/ч пропеноксида, с использованием отношения количества молей пропена к количеству молей пероксида водорода на стадии эпоксидирования, равного 4,5, давления, использующегося на стадии реакции, равного 2,4 МПа, понижения давления на первой стадии понижения давления до равного 0,73 МПа, понижения давления на второй стадии понижения давления до равного 0,16 МПа и давления в дистилляционной колонне С1, равного 2,27 МПа. Количество энергии, необходимое для повторного сжатия пропена, составляло 2,82 МВт.

Пример 2.

Расчет, описанный в примере 1, повторяли для одностадийного понижения давления вместо двухстадийного понижения давления и соответствующего одностадийного сжатия. Количество энергии, необходимое для повторного сжатия пропена, составляло 5,06 МВт.

Список обозначений.

- 1 - пропенное сырье,
- 2 - пероксид водорода,
- 3 - реактор для эпоксидирования,
- 4 - растворитель - метанол,
- 5 - обогащенная пропенем жидкая фаза,
- 6 - обогащенная водой и метанолом жидкая реакционная смесь,
- 7 - азот,
- 8 - колонна для отгонки,
- 9 - отогнанная реакционная смесь,
- 10 - теплообменник,
- 11 - поток пара, выходящий из теплообменника (10),
- 12 - поток жидкости, выходящий из теплообменника (10),
- 13 - первый испаритель мгновенного вскипания,
- 14 - влагоуловитель,
- 15 - жидкая фаза, полученная в первом испарителе мгновенного вскипания,
- 16 - второй испаритель мгновенного вскипания,
- 17 - влагоуловитель,
- 18 - паровая фаза, полученная во втором испарителе мгновенного вскипания,
- 19 - компрессор,
- 20 - конденсатор,
- 21 - поток, выходящий из конденсатора (20),
- 22 - паровая фаза, выходящая из первого испарителя мгновенного вскипания,
- 23 - компрессор,
- 24 - дистилляционная колонна С1,
- 25 - извлеченный поток пропена,
- 26 - конденсатор в дистилляционной колонне С1,
- 27 - кубовой продукт, полученный в дистилляционной колонне С1,
- 28 - отпаренный газ,
- 29 - конденсатор,
- 30 - отпаренный конденсат,
- 31 - поток отходящего газа,
- 32 - поток части извлеченного пропена (25),
- 33 - дистилляционная колонна С2,
- 34 - кубовой продукт, полученный в дистилляционной колонне С2,
- 35 - поток оставшейся части извлеченного пропена (25),
- 36 - исходное вещество - пропен,
- 37 - головной продукт, полученный в дистилляционной колонне С2,
- 38 - конденсатор дистилляционной колонны С2,
- 39 - неконденсированный газ, выходящий из конденсатора (26),
- 40 - неконденсированный газ, выходящий из конденсатора (28),
- 41 - абсорбционная колонна,
- 42 - поток извлеченного метанола,
- 43 - поток метанола, содержащего пропен,
- 44 - поток отходящего газа, обедненный пропенем,
- 45 - жидкая фаза, полученная во втором испарителе мгновенного вскипания,
- 46 - колонна для предварительного разделения,
- 47 - головной поток, полученный в колонне для предварительного разделения,
- 48 - кубовой поток, полученный в колонне для предварительного разделения,
- 49 - жидкий поток, содержащий пропенксид и метанол,

- 50 - конденсатор,
- 51 - колонна для отгонки пропена,
- 52 - головной поток, полученный в колонне для отгонки пропена,
- 53 - остаточный газ, полученный в конденсаторе (50),
- 54 - кубовой поток, полученный в колонне для отгонки пропена,
- 55 - колонна для пропеноксида,
- 56 - водный раствор, содержащий гидразин,
- 57 - очищенный пропеноксид,
- 58 - кубовой поток, полученный в колонне для пропеноксида,
- 59 - реактор для гидрирования,
- 60 - водород,
- 61 - гидрированный поток,
- 62 - колонна для отгонки метанола,
- 63 - головной продукт - метанол, полученный в колонне для отгонки метанола,
- 64 - кубовой продукт, полученный в колонне для отгонки метанола,
- 65 - катионообменник,
- 66 - извлеченный поток метанола,
- 67 - поток, входящий в реактор для эпоксицирования (3).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ эпоксицирования пропена, включающий:

а) проводимое в непрерывном режиме введение пропенного сырья в реакцию с пероксидом водорода в присутствии катализатора эпоксицирования по стадии реакции, проводимой при давлении, равном не менее 1,9 МПа, с использованием избыточного количества пропена по отношению к количеству пероксида водорода с получением жидкой реакционной смеси, содержащей непрореагировавший пропен;

б) обработку жидкой реакционной смеси путем проведения серий по меньшей мере двух последовательных стадий понижения давления, серии включают первую стадию понижения давления и последнюю стадию понижения давления, на каждой стадии понижения давления давление понижают от начального давления до конечного давления с получением при конечном давлении паровой фазы, содержащей непрореагировавший пропен, и жидкой фазы, конечное давление на последней стадии понижения давления равно не менее 0,3 МПа;

в) проводимую для каждой стадии понижения давления стадию сжатия паровой фазы, полученной на указанной стадии, с получением сжатой паровой фазы, обладающей давлением, равным не ниже исходного давления, используемого на указанной стадии понижения давления, проводимое до проведения указанной стадии сжатия для каждой стадии понижения давления, за исключением последней стадии понижения давления, объединение паровой фазы, полученной на указанной стадии, со сжатой паровой фазой, полученной на последующей стадии понижения давления;

г) конденсирование сжатой паровой фазы, полученной на первой стадии понижения давления, путем проведения стадии конденсирования с извлечением непрореагировавшего пропена и рециркуляция по меньшей мере части извлеченного непрореагировавшего пропена на стадию реакции; и

е) выделение пропеноксида из жидкой фазы, полученной на последней стадии понижения давления.

2. Способ по п.1, в котором указанные стадии понижения давления проводят в испарителях мгновенного вскипания.

3. Способ по п.2, в котором указанные испарители мгновенного вскипания включают влагоуловители, удаляющие капли жидкости из указанной паровой фазы.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором для каждой стадии понижения давления, за исключением первой стадии понижения давления, указанную сжатую паровую фазу охлаждают и жидкость, конденсированную путем охлаждения, объединяют с жидкой фазой, полученной на предыдущей стадии понижения давления.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором жидкую реакционную смесь, полученную на стадии реакции, нагревают на дополнительной стадии испарения при давлении испарения, равном не менее 2,1 МПа, и температуре, на 5-20°C превышающей температуру кипения пропена при указанном давлении испарения, и получают поток паров пропена, затем указанную жидкую реакционную смесь обрабатывают путем проведения серий стадий понижения давления и поток паров пропена направляют на стадию конденсирования.

6. Способ по любому из пп.1-4, в котором стадию конденсирования проводят в дистилляционной колонне С1, при этом сжатую паровую фазу, полученную на первой стадии понижения давления, загружают в расположенную ниже секцию указанной дистилляционной колонны и поток, содержащий непрореагировавший пропен, отбирают в виде головного продукта.

7. Способ по п.5, в котором стадию конденсирования проводят в дистилляционной колонне С1, при этом сжатую паровую фазу, полученную на первой стадии понижения давления, и поток паров пропена,

полученный на стадии испарения, загружают в расположенную ниже секцию указанной дистилляционной колонны и поток, содержащий непрореагировавший пропен, отбирают в виде головного продукта.

8. Способ по п.6 или 7, в котором кубовой продукт, полученный в дистилляционной колонне С1, направляют на первую стадию понижения давления.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором пропенное сырье, содержащее пропан, часть непрореагировавшего пропена или весь непрореагировавший пропен, извлеченный на стадии конденсирования, направляют в дистилляционную колонну С2 и получают обогащенный пропаном кубовой продукт и головной продукт, который рециркулируют на стадию реакции.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором катализатором эпоксицирования является силикалит титана и пропенное сырье вводят в реакцию с пероксидом водорода в растворителе - метаноле и получают жидкую реакционную смесь, содержащую метанол.

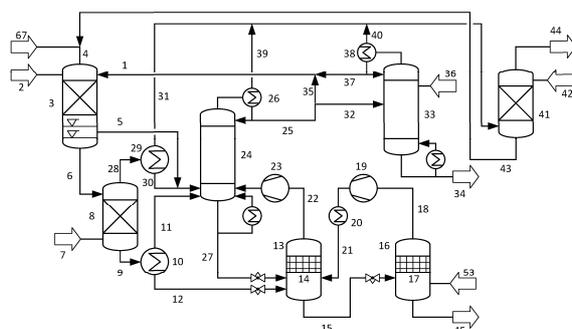
11. Способ по п.10, в котором до обработки жидкой реакционной смеси, полученной на стадии реакции, путем проведения стадии испарения или серий стадий понижения давления ее отпаривают с инертным газом в колонне для отпаривания и получают отпаренный газ, содержащий пропен, кислород и инертный газ.

12. Способ по п.11, в котором указанный отпаренный газ охлаждают для конденсирования с получением отпаренного конденсата, стадию конденсирования проводят в дистилляционной колонне С1, при этом сжатую паровую фазу, полученную на первой стадии понижения давления, и отпаренный конденсат загружают в расположенную ниже секцию указанной дистилляционной колонны и поток, содержащий непрореагировавший пропен, извлекают в виде головного продукта.

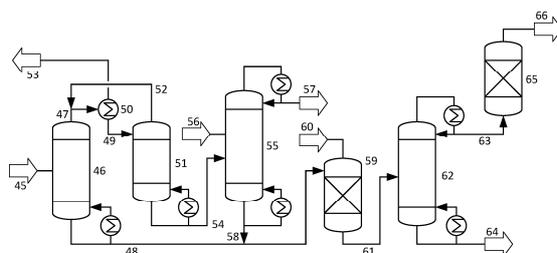
13. Способ по п.11 или 12, в котором поток метанола отделяют от жидкой фазы, полученной на последней стадии понижения давления, отпаренный газ вводят во взаимодействие с указанным потоком метанола путем проведения стадии абсорбции и получают обедненный пропаном отпаренный газ и обогащенный пропаном поток метанола и обогащенный пропаном поток метанола направляют на стадию реакции.

14. Способ по п.13, в котором остаточный пар, полученный на стадии конденсирования, также направляют на стадию абсорбции.

15. Способ по любому из пп.1-14, в котором на стадии реакции пропен используют в избыточном количестве, достаточном для обеспечения дополнительной обогащенной пропаном жидкой фазы, указанную дополнительную жидкую фазу отделяют от жидкой реакционной смеси после проведения стадии реакции, проводят стадию конденсирования в дистилляционной колонне С1, при этом сжатую паровую фазу, полученную на первой стадии понижения давления, и дополнительную жидкую фазу загружают в расположенную ниже секцию указанной дистилляционной колонны С1 и поток, содержащий непрореагировавший пропен, отбирают в виде головного продукта.



Фиг. 1



Фиг. 2

