

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035905**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.08.28

(51) Int. Cl. **C07D 301/12** (2006.01)
C07D 301/32 (2006.01)

(21) Номер заявки
201891215

(22) Дата подачи заявки
2016.11.25

(54) СПОСОБ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПРОПЕНА

(31) 15196510.0

(56) US-A1-2006058539
WO-A1-03018567
US-A1-2003040637
WO-A1-2004018088

(32) 2015.11.26

(33) EP

(43) 2018.10.31

(86) PCT/EP2016/078770

(87) WO 2017/089516 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, Дитц
Ханс-Кристиан, Брендель Марк,
Егер Бернд, Берц Манфред, Кляйбер
Михаэль (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 изобретении описан способ эпоксидирования пропена, включающий стадии введения пропена в реакцию с пероксидом водорода, выделения из реакционной смеси пропеноксида и извлеченного потока пропена, проводимого в колонне для отгона соединений C₃ выделения пропана из всего извлеченного потока пропена или из его части, и направления потока головного продукта, полученного в колонне для отгона соединений C₃, на стадию эпоксидирования, используют исходное вещество - пропен, обладающее долей пропана, составляющей от 0,002 до 0,10, эпоксидирование проводят таким образом, что получают реакционную смесь, обладающую долей пропана, составляющей от 0,05 до 0,20, и колонна для отгона соединений C₃ работает таким образом, что получают поток головного продукта, который обладает долей пропана, составляющей не менее 0,04, чтобы уменьшить размер колонны для отгона соединений C₃ и затраты энергии, связанные с ее работой.

035905 B1

035905 B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к способу эпоксицирования пропена с использованием пероксида водорода, в котором исходное вещество - пропен, содержащий пропан, можно использовать эффективно.

Уровень техники

Эпоксицирование пропена с использованием пероксида водорода в присутствии катализатора эпоксицирования обычно проводят при молярном избытке пропена по отношению к количеству пероксида водорода, чтобы избежать разложения пероксида водорода и обеспечить высокие селективности образования пропеноксида. Эпоксицирование пропена с использованием гетерогенного титаново-силикалитного катализатора известно из EP 0100119 A1. Эпоксицирование пропена с использованием гомогенного катализатора на основе марганца известно из WO 2011/063937. Эпоксицирование пропена с использованием гомогенного вольфрамфосфатного катализатора известно из US 5274140.

Для эффективного использования пропена непрореагировавший пропен извлекают из реакционной смеси, полученной при эпоксицировании, и рециркулируют для использования в реакции эпоксицирования. Вследствие особенностей технологии производства пропена имеющиеся в продаже марки пропена обычно содержат в качестве примеси пропан. Поскольку катализаторы эпоксицирования, используемые для эпоксицирования пропена, обладают небольшой способностью к окислению пропана или не обладают такой способностью, использование в реакции эпоксицирования марок пропена, содержащих пропан, приведет к накоплению пропана в реакционной смеси. Для последующего эффективного рециркулирования пропена необходимо отделение пропана от пропена и удаление пропана из реакционной смеси.

В WO 2005/103024 раскрыто использование обычной колонны для отгона соединений C₃ для выделения пропана из смеси пропена и пропана, извлеченной из отходящего газа, полученного при реакции эпоксицирования, до рециркулирования пропена на стадию реакции эпоксицирования. Необходимо, чтобы такая обычная колонна для отгона соединений C₃ работала при высоком флегмовом числе, что приводит к большим затратам энергии.

В WO 2004/018088 раскрыто извлечение пропена и пропана из газового продувочного потока, полученного при производстве пропиленоксида, путем абсорбции в жидком пропане и последующего разделения в колонне для отгона соединений C₃ с получением отводимого с верха потока, содержащего 31,2 мас.% пропена и 65,2 мас.% пропана, который рециркулируют на стадию получения пропиленоксида. Однако вследствие высокого содержания пропана в рециркуловом потоке использование этой методики приводит к накоплению большого количества пропана в реакционной смеси и это приводит к необходимости использования для проведения реакции эпоксицирования и обработки реакционной смеси оборудования, обладающего существенно большими размерами, и повышает затраты энергии при обработке реакционной смеси.

Поэтому сохраняется необходимость разработки способа эпоксицирования пропена с использованием пероксида водорода, в котором можно использовать исходное вещество - пропен, содержащий пропан, и пропан можно удалить из реакционной смеси с использованием меньшего количества оборудования и при меньших затратах энергии.

Краткое изложение сущности изобретения

Согласно настоящему изобретению было установлено, что, если эпоксицирование проводят с получением доли пропана в непрореагировавшем пропане, составляющей от 0,05 до 0,20, и извлечение непрореагировавшего пропана в колонне для отгона соединений C₃ проводят в верхней части колонны получением пара, обладающего долей пропана, составляющей не менее 0,04, то дополнительные расходы, связанные с использованием для проведения реакции эпоксицирования и обработки реакционной смеси оборудования, обладающего большими размерами, и повышенные затраты энергии при обработке реакционной смеси более, чем скомпенсированы за счет уменьшения размера оборудования и затрат энергии при использовании колонны для отгона соединений C₃ по сравнению с работающей в обычном режиме колонны для отгона соединений C₃.

Поэтому объектом настоящего изобретения является способ эпоксицирования пропена, включающий стадии:

а) проводимого в непрерывном режиме введения пропена в реакцию с пероксидом водорода в присутствии катализатора эпоксицирования с использованием молярного избытка пропена по отношению к количеству пероксида водорода с получением жидкой реакционной смеси, содержащей пропенксид, непрореагировавший пропен и пропан;

б) выделения из реакционной смеси, полученной на стадии а), пропеноксида и извлеченного потока пропена, обладающего суммарным содержанием пропена и пропана, составляющим более 90 мас.%;

с) загрузки всего указанного извлеченного потока пропена или его части в колонну для отгона соединений C₃ для разделения пропена и пропана и отбор из указанной колонны потока головного продукта, обедненного пропаном по сравнению с указанным извлеченным потоком пропена, и кубового продукта, обогащенного пропаном по сравнению с указанным извлеченным потоком пропена; и

д) направления на стадию а) потока кубового продукта, полученного на стадии с);

где в реакцию эпоксицирования пропена вводят исходное вещество - пропен, содержащий пропан,

при отношении массы пропана к суммарной массе пропена и пропана, составляющем от 0,002 до 0,10; реакционная смесь, полученная на стадии а), содержит пропан при отношении массы пропана к суммарной массе пропена и пропана, составляющем от 0,05 до 0,20; и поток головного продукта, отбираемый из колонны для отгона соединений C_3 , содержит пропан при отношении массы пропана к суммарной массе пропена и пропана, составляющем не менее 0,04.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1-3 представлены предпочтительные варианты осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении.

На фиг. 1 - вариант осуществления, в котором исходное вещество - пропен - направляют непосредственно на стадию проведения реакции а);

на фиг. 2 - вариант осуществления, в котором исходное вещество - пропен - загружают в виде жидкости в положении загрузки, находящемся менее чем на 10 теоретических ступеней ниже капители колонны для отгона соединений C_3 ;

на фиг. 3 - вариант осуществления, в котором на стадии б) исходное вещество - пропен - загружают в ректификационную колонну для соединений C_3 .

Подробное описание изобретения

В способе, предлагаемом в настоящем изобретении, используют исходное вещество - пропен, которое содержит пропан при отношении массы пропана к суммарной массе пропена и пропана, составляющем от 0,002 до 0,10. Предпочтительно, если отношение масс составляет от 0,003 до 0,08 и наиболее предпочтительно от 0,004 до 0,05. Предпочтительно, исходное вещество - пропен - содержит менее 1 мас.% компонентов, отличающихся от пропена и пропана, более предпочтительно менее 0,1 мас.%. Подходящими исходными веществами - пропенами - являются имеющиеся в продаже продукты - обладающий химической чистотой пропен и обладающий полимерной чистотой пропен.

На стадии а) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, пропен в непрерывном режиме вводят в реакцию с пероксидом водорода в присутствии катализатора эпоксицирования и получают реакционную смесь, содержащую пропенксид, непрореагировавший пропен и пропан. Пропен используют в избытке по отношению к количеству пероксида водорода, предпочтительно при исходном 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). Использование избытка пропена обеспечивает высокую скорость протекания реакции и степень превращения пероксида водорода и одновременно высокую селективность образования пропеноксида.

Пероксид водорода можно использовать в виде водного раствора, предпочтительно содержащего от 30 до 75 мас.% пероксида водорода, и наиболее предпочтительно содержащего от 40 до 70 мас.%.

Катализатором эпоксицирования может являться гомогенный катализатор или гетерогенный катализатор. Подходящими гомогенными катализаторами эпоксицирования являются комплексы марганца с полидентатными азотсодержащими лигандами, в частности 1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклононано-выми лигандами, известные из WO 2011/063937. Другими подходящими гомогенными катализаторами эпоксицирования являются гетерополивольфраматы и гетерополимолибдаты, в частности, полифосфаты вольфрама, известные из US 5274140, предпочтительно четвертичные аммониевые соли полифосфата вольфрама. Подходящими гетерогенными катализаторами эпоксицирования 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 пропенксидом в условиях проведения реакции, используемых при эпоксицировании, 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 эпоксицирования 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 эпоксицировании, или смесь их обоих. Предпочтительно, если затем реакцию эпоксицирования проводят при температуре, равной от 30 до 80°C, более предпочтительно от 40 до 60°C, и при давлении, равном 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. Предпочтительно, если реакцию эпоксицирования проводят с добавлением аммиака для улучшения селективности образования пропеноксида, как это описано в EP 0230949 A2. Предпочтительно, если амми-

ак добавляют в количестве, составляющем от 100 до 3000 част./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 титаново-силикатный катализатор. Предпочтительно, если реактор с неподвижным слоем снабжен охлаждающими устройствами и его охлаждают жидкой охлаждающей средой. Предпочтительно, если используют охлаждаемый кожухотрубный реактор, содержащий неподвижный слой катализатора, расположенный внутри труб, и такой профиль температуры вдоль оси трубы, что при охлаждении температура ниже 5°C, поддерживается вдоль по меньшей мере 80% толщины неподвижного слоя катализатора. 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 стр. 8 строка 23 до стр. 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 стадии а) пропен вводят в реакцию в присутствии пропана, вводимого в реакцию способа, предлагаемого в настоящем изобретении, вместе с исходным веществом - пропеном. Количество пропана, используемого на стадии а), и исходное отношение количества молей пропена к количеству молей пероксида водорода выбирают таким образом, чтобы реакционная смесь, полученная на стадии а), содержала пропан при отношении массы пропана к суммарной массе пропена и пропана, составляющем от 0,05 до 0,20, предпочтительно от 0,10 до 0,15.

На стадии б) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, из реакционной смеси, полученной на стадии а), выделяют пропенксид и извлеченный поток пропена. Выделение проводят с получением извлеченного потока пропена, обладающего суммарным содержанием пропена и пропана, составляющим более 90 мас.%, предпочтительно более 95 мас.%. Выделение пропеноксида и извлеченного потока пропена можно провести по методикам, известным в данной области техники, таким, как перегонка. Предпочтительно, если стадия выделения б) включает проводимую в ректификационной колонне для соединений C₃ стадию отделения пропена вместе с головным продуктом от кубового продукта, содержащего пропенксид. Предпочтительно, если весь головной продукт, полученный в ректификационной колонне для соединений C₃, или его часть отбирают в виде извлеченного потока пропена.

Предпочтительно, если на стадии б) в реакционной смеси снижают давление. Пары пропена, образующиеся при снижении давления, можно повторно сжать и охладить и путем конденсирования получить извлеченный поток пропена. Предпочтительно, если пары пропена, образующиеся при снижении давления, повторно сжимают и сжатые пары пропена загружают в ректификационную колонна для соединений C₃, в которой их разделяют и получают извлеченный поток пропена в виде головного продукта и кубовой продукт, содержащий пропенксид и другие компоненты, обладающие более высокой температурой кипения, чем пропен, например растворитель. Кубовой продукт можно объединить с жидкой смесью, оставшейся после понижения давления.

Если в качестве растворителя используют метанол, то предпочтительно, если из жидкую смесь, оставшуюся после понижения давления, разделяют путем перегонки в колонне для предварительного разделения и получают головной продукт, содержащий пропенксид, метанол и остаточное количество пропена, и кубовой продукт, содержащий 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 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 част./млн карбонильных соединений.

На стадии с) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, весь извлеченный поток пропена или его часть загружают в колонну для отгона соединений C_3 для разделения пропена и пропана и из колонны отбирают поток головного продукта, обедненный пропаном по сравнению с извлеченным потоком пропена, и кубовой продукт, обогащенный пропаном по сравнению с извлеченным потоком пропена. Предпочтительно, если извлеченный поток пропена загружают в колонну для отгона соединений C_3 в виде жидкости в положении загрузки, находящемся в верхней трети колонны для отгона соединений C_3 . Предпочтительно, если положение загрузки находится менее чем на 35 теоретических ступеней ниже капители колонны, более предпочтительно менее чем на 20 теоретических ступеней ниже. Если в колонну для отгона соединений C_3 не загружают другое вещество, то предпочтительно, если извлеченный поток пропена загружают в виде жидкости в положении, находящемся на самой верхней ступени колонны. Колонна для отгона соединений C_3 может включать отдельные тарелки или насадки колонны.

Колонна для отгона соединений C_3 работает таким образом, что получают поток головного продукта, который содержит пропан при отношении массы пропана к суммарной массе пропена и пропана, составляющем не менее 0,04, предпочтительно от 0,04 до 0,15, более предпочтительно от 0,05 до 0,12. Необходимую долю пропана в потоке головного продукта можно обеспечить путем регулирования количества ступеней разделения в ректификационной секции между положением загрузки извлеченного потока пропена и капителью колонны и путем регулирования флегмового числа колонны. Предпочтительно, если колонна для отгона соединений C_3 работает таким образом, что получают поток головного продукта, который обладает более высоким значением отношения массы пропана к суммарной массе пропена и пропана, чем исходное вещество - пропен. Работа колонны для отгона соединений C_3 , обеспечивающая получение потока головного продукта, обладающего более высокой долей пропана, чем исходное вещество - пропен, позволяет увеличить содержание пропана в извлеченном потоке пропена, что дает возможность использовать колонну для отгона соединений C_3 меньшего размера и уменьшить затраты энергии, связанные с работой колонны.

Предпочтительно, если колонна для отгона соединений C_3 работает таким образом, что получают поток кубового продукта, который обладает отношением массы пропана к суммарной массе пропена и пропана, составляющем не менее 0,8, предпочтительно от 0,9 до 0,98.

На стадии d) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, поток головного продукта, полученного на стадии с), направляют на стадию а).

Предпочтительно, если на стадии с) только часть извлеченного потока пропена загружают в колонну для отгона соединений C_3 и остаток направляют на стадию а). Более предпочтительно, если от 1 до 50 мас.% извлеченного потока пропена загружают в колонну для отгона соединений C_3 и остаток направляют на стадию а). Предпочтительно, если часть извлеченного потока пропена, который загружают в колонну для отгона соединений C_3 , выбирают таким образом, чтобы поддерживать постоянным отношение массы пропана к суммарной массе пропена и пропана в извлеченном потоке пропена. Загрузка только части извлеченного потока пропена в колонну для отгона соединений C_3 дает возможность использования колонны для отгона соединений C_3 меньшего размера и рециркуляция части извлеченного потока пропена непосредственно на стадию проведения реакции эпоксирирования приводит к повышению содержания пропана в реакционной смеси и в извлеченном потоке пропена, что позволяет использовать колонну для отгона соединений C_3 , включающую меньшее количество ступеней разделения, и осуществлять работу колонны при более низком флегмовом числе, что экономит энергию.

В способе, предлагаемом в настоящем изобретении, исходное вещество - пропен - можно загружать на разных стадиях.

Исходное вещество - пропен - можно загружать непосредственно на стадии а) способа.

В предпочтительном варианте осуществления на стадии с) все исходное вещество - пропен - или его часть загружают в колонну для отгона соединений C_3 . Предпочтительно, если на стадии с) не менее 20%

и более предпочтительно не менее 50% исходного вещества - пропена - загружают в колонну для отгона соединений C_3 и остаток направляют на стадию а), на стадию б) или на обе стадии. Наиболее предпочтительно, если на стадии с) все исходное вещество - пропен - загружают в колонну для отгона соединений C_3 . В этом варианте осуществления предпочтительно, если колонна для отгона соединений C_3 работает таким образом, что получают поток головного продукта, который обладает более высоким значением отношения массы пропана к суммарной массе пропена и пропана, чем исходное вещество - пропен. Работа колонны для отгона соединений C_3 , обеспечивающая получение пара, обладающего более высокой долей пропана, чем исходное вещество - пропен, обеспечивает то преимущество, что исходное вещество - пропен, загружаемое в колонну для отгона соединений C_3 , может заменить всю флегму колонны или ее часть, что уменьшает затраты энергии, связанные с работой колонны для отгона соединений C_3 . Предпочтительно, если исходное вещество - пропен - загружают в колонну для отгона соединений C_3 в виде жидкости в положении загрузки, находящемся выше положения загрузки извлеченного потока пропена. Загрузка исходного вещества - пропена - в колонну для отгона соединений C_3 обладает тем преимуществом, что нелетучие и обладающие высокой температурой кипения примеси удаляют из исходного вещества - пропена - без необходимости использования дополнительного оборудования. Если исходное вещество - пропен - не содержит значительное количество углеводородов C_{4+} , т.е. углеводородов, содержащих 4 или большее количество атомов углерода, то предпочтительно, если исходное вещество - пропен - загружают в положении самой верхней тарелки или в верхнюю часть самой верхней насадки колонны для отгона соединений C_3 . Этот вариант осуществления также можно использовать для удаления углеводородов C_{4+} вместе с кубовым продуктом, полученным в колонне для отгона соединений C_3 , если используют исходное вещество - пропен, содержащее значительные количества углеводородов C_{4+} . Предпочтительно, если исходное вещество - пропен, содержащее значительные количества углеводородов C_{4+} , загружают в колонну для отгона соединений C_3 в положении загрузки, находящемся по меньшей мере на одну теоретическую ступень ниже капители колонны, предпочтительно на от 5 до 12 теоретических ступеней ниже капители колонны, чтобы обеспечить получение потока головного продукта, обладающего низким содержанием углеводородов C_{4+} .

В другом предпочтительном варианте осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, стадия б) включает проводимое в ректификационной колонне для соединений C_3 отделение извлеченного потока пропена в виде головного продукта от кубового продукта, содержащего пропенксид, и загрузку всего указанного исходного вещества - пропена - или его части в указанную ректификационную колонну для соединений C_3 . Предпочтительно, если не менее 20% и более предпочтительно не менее 50% исходного вещества - пропена - загружают в ректификационную колонну для соединений C_3 и на стадии с) остаток загружают в колонну для отгона соединений C_3 . Предпочтительно, если исходное вещество - пропен - загружают в ректификационную колонну для соединений C_3 в виде жидкости в положении загрузки, находящемся менее, чем на 10 теоретических ступеней ниже капители колонны. Предпочтительно, если исходное вещество - пропен загружают в положении самой верхней тарелки или в верхнюю часть самой верхней насадки ректификационной колонны для соединений C_3 . В этом варианте осуществления предпочтительно, если извлеченный поток пропена загружают в виде жидкости в положении самой верхней теоретической ступени колонны для отгона соединений C_3 . Загрузка исходного вещества - пропена - в ректификационную колонну для соединений C_3 обладает тем преимуществом, что нелетучие и обладающие высокой температурой кипения примеси удаляют из исходного вещества - пропена - без необходимости увеличения размера колонны для отгона соединений C_3 или затрат энергии, связанных с ее работой. Этот вариант осуществления предпочтительно применяют, если используют исходное вещество - пропен, которое содержит лишь небольшие количества углеводородов C_{4+} . Загрузка исходного вещества - пропена - в ректификационную колонну для соединений C_3 позволяет дополнительно уменьшить размер колонны для отгона соединений C_3 или затраты энергии, связанные с ее работой, по сравнению со случаем загрузки исходного вещества - пропена - непосредственно в колонну для отгона соединений C_3 .

На фиг. 1-3 представлены предпочтительные варианты осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении.

На фиг. 1 представлен вариант осуществления, в котором исходное вещество - пропен - направляют непосредственно на стадию проведения реакции а). В этом варианте осуществления исходное вещество - пропен (1), пероксид водорода (2) и растворитель-метанол (3) направляют на стадию проведения реакции (4), где пропен и пероксид водорода вступают в реакцию в присутствии катализатора эпоксирирования, и получают реакционную смесь (5), содержащую пропенксид, непрореагировавший пропен, пропан, растворитель-метанол и воду. Эту реакционную смесь разделяют на стадии разделения (6) с получением извлеченного потока пропена (7), продукта - пропеноксида (8), извлеченного потока растворителя-метанола (9), который рециркулируют на стадию проведения реакции (4), и водного потока (10). Часть извлеченного потока пропена (7) загружают в колонну для отгона соединений C_3 (11) в положении загрузки (12), находящемся в верхней трети колонны для отгона соединений C_3 (11), и остаток извлеченного потока пропена (7) рециркулируют на стадию проведения реакции (4). В колонне для отгона соединений C_3 (11) получают поток головного продукта (13), обедненный пропаном по сравнению с извлечен-

ным потоком пропена (7), который направляют на стадию проведения реакции (4), и поток кубового продукта (14), обогащенный пропаном по сравнению с извлеченным потоком пропена (7).

Вариант осуществления, представленный на фиг. 2, отличается от варианта осуществления, представленного на фиг. 1, тем, что исходное вещество - пропен (1) - загружают в виде жидкости в положении загрузки (15), находящемся выше положения загрузки извлеченного потока пропена (12), вместо его загрузки на стадию проведения реакции (4). Загрузка исходного вещества - пропена - в виде жидкости в положении, находящемся рядом с капителью колонны для отгона соединений C_3 , предотвращает загрязнение катализатора эпоксицирования обладающими высокой температурой кипения и нелетучими примесями, содержащимися в исходном веществе - пропене, и обеспечивает возможность работы колонны для отгона соединений C_3 при низком флегмовом числе, что экономит энергию. Этот вариант осуществления является предпочтительным, если исходное вещество - пропен - содержит значительные количества углеводородов C_{4+} , поскольку удаление углеводородов C_{4+} в колонне для отгона соединений C_3 предотвращает эпоксицирование олефинов C_{4+} , содержащихся в исходном веществе - пропене, на стадии проведения реакции и позволяет избежать затруднения, связанные с отделением продукта - пропеноксида (8) от углеводородов C_{4+} , обладающих температурой кипения, близкой к температуре кипения пропеноксида.

Вариант осуществления, представленный на фиг. 3, отличается от варианта осуществления, представленного на фиг. 2, тем, что на стадии разделения (6) исходное вещество - пропен (1) - загружают не в колонну для отгона соединений C_3 , а в ректификационную колонну для соединений C_3 (не показана), где в ректификационной колонне для соединений C_3 извлеченный поток пропена (7) отделяют в виде потока головного продукта от кубового продукта, содержащего пропеноксид. Проводимая на стадии разделения (6) загрузка исходного вещества - пропена - в ректификационную колонну для соединений C_3 предотвращает загрязнение катализатора эпоксицирования обладающими высокой температурой кипения и нелетучими примесями, содержащимися в исходном веществе - пропене, обеспечивает возможность использования колонны для отгона соединений C_3 меньшего размера и уменьшает затраты энергии, связанные с удалением пропана. Этот вариант осуществления является предпочтительным, если исходное вещество - пропен - содержит лишь небольшие количества углеводородов C_{4+} .

Список обозначений

- 1 - Исходное вещество - пропен;
- 2 - пероксид водорода;
- 3 - растворитель-метанол;
- 4 - стадия проведения реакции;
- 5 - реакционная смесь;
- 6 - стадия разделения;
- 7 - извлеченный поток пропена;
- 8 - продукт - пропеноксид;
- 9 - извлеченный растворитель-метанол;
- 10 - водный поток;
- 11 - колонна для отгона соединений C_3 ;
- 12 - положение загрузки извлеченного пропена;
- 13 - поток головного продукта, обедненный пропаном;
- 14 - поток кубового продукта, обогащенный пропаном;
- 15 - положение загрузки исходного вещества - пропена.

Примеры

Пример 1. Загрузка исходного вещества - пропена - в колонну для отгона соединений C_3 .

Для варианта осуществления, представленного на фиг. 2, и проведения реакции эпоксицирования с использованием титаново-силикалитного катализатора и растворителя-метанола с получением реакционной смеси, содержащей 28,2 мас.% пропена и 3,7 мас.% пропана, с помощью программного обеспечения Aspen Plus®, выпускающегося фирмой Aspen Technology, разрабатывали конструкцию и определяли рабочие параметры колонны для отгона соединений C_3 при изменении количества извлеченного пропена, загружаемого в колонны для отгона соединений C_3 . Расчеты проводили для исходного вещества - пропена, содержащего 97,5 мас.% пропена и 2,5 мас.% пропана. Жидкое исходное вещество - пропен - при скорости, равной 32,5 т/ч, загружали в верхнюю часть колонны для отгона соединений C_3 , включающую 101 теоретических ступеней и работающую при давлении, равном 2,3 МПа. После проведения стадии реакции а) и стадии разделения б) получали извлеченный поток пропена, обладающий скоростью, равной 135 т/ч, содержащий 87,2 мас.% пропена и 11,5 мас.% пропана. Часть этого извлеченного потока пропена, указанную в табл. 1, загружали в положении 12-й теоретической ступени (считали от капители колонны) колонны для отгона соединений C_3 . Оставшуюся часть извлеченного потока пропена объединяли с потоком головного продукта, полученного в колонне для отгона соединений C_3 , и рециркулировали на стадию проведения реакции а). Кубовой продукт извлекали из колонны для отгона соединений C_3 при скорости, равной 0,973 т/ч, и флегмовое число регулировали таким образом, чтобы обеспечить содержание пропена в кубовом продукте, составляющее 7,8 мас.%. В табл. 1 приведена скорость загрузки извле-

ченного пропана в колонну для отгона соединений C_3 и рассчитанные значения массовой доли пропана в потоке головного продукта, флегмового числа, мощности ребойлера (энергия, затраченная на испарение) и диаметра колонны.

Таблица 1. Результаты расчетов для колонны для отгона соединений C_3 при загрузке исходного вещества - пропана - в колонну для отгона соединений C_3

Извлеченный пропен, загружаемый в колонну для отгона соединений C_3 , т/ч	Массовая доля пропана в потоке головного продукта	Мощность ребойлера, кВт	Флегмовое число	Диаметр колонны, м
15	0,037	11322	1,711	5,69
20	0,045	8503	0,822	4,32
25	0,051	7571	0,472	3,90
30	0,056	7226	0,287	3,75
35	0,061	7098	0,167	3,70
40	0,065	7059	0,078	3,68

Результаты расчетов показывают, что работа колонны для отгона соединений C_3 с получением потока головного продукта, обладающего отношением массы пропана к суммарной массе пропана и пропана, составляющим не менее 0,04, дает возможность уменьшить размер колонны и затраты энергии, необходимые для работы колонны.

Пример 2.

Загрузка исходного вещества - пропана - в ректификационную колонну для соединений C_3 .

Повторяли расчеты, проведенные в примере 1, но вместо загрузки исходного вещества - пропана - в колонну для отгона соединений C_3 на стадии разделения б) жидкое исходное вещество - пропен - загружали в положение первой теоретической ступени (считали от капители колонны) ректификационной колонны для соединений C_3 и получали в качестве головного продукта извлеченный поток пропана, обладающий скоростью, равной 167 т/ч, содержащий 87,2 мас.% пропана и 11,5 мас.% пропана, часть которого в виде жидкости загружали в верхнюю часть колонны для отгона соединений C_3 . В табл. 2 приведена скорость загрузки извлеченного пропана в колонну для отгона соединений C_3 и рассчитанные значения массовой доли пропана в потоке головного продукта, флегмового числа, мощности ребойлера (энергия, затраченная на испарение) и диаметра колонны.

Таблица 2. Результаты расчетов для колонны для отгона соединений C_3 при загрузке исходного вещества - пропана - в ректификационную колонну для соединений C_3

Извлеченный пропен, загружаемый в колонну для отгона соединений C_3 , т/ч	Массовая доля пропана в потоке головного продукта, полученного в колонне для отгона соединений C_3	Мощность ребойлера, кВт	Флегмовое число	Диаметр колонны, м
10	0,033	30192	39,591	13,79
12	0,048	17898	18,371	8,55
20	0,078	9935	5,039	4,99
30	0,091	8124	2,191	4,15
40	0,098	7441	1,159	3,85
50	0,102	7081	0,629	3,69
60	0,104	6856	0,306	3,60
70	0,106	6703	0,090	3,53

Результаты расчетов показывают, что по сравнению с загрузкой исходного вещества в колонну для отгона соединений C_3 проводимая на стадии б) загрузка исходного вещества в ректификационную колонну дает возможность дополнительно уменьшить размер колонны для отгона соединений C_3 и затраты энергии, необходимые для работы колонны.

Пример 3.

Загрузка исходного вещества - пропана - в ректификационную колонну для соединений C_3 .

Повторяли расчеты, проведенные в примере 2, при загрузке извлеченного потока пропана при скорости, равной 70 т/ч, в колонну для отгона соединений C_3 с получением потока головного продукта, обладающего массовой долей пропана, составляющей 0,106, и при изменении положения загрузки в колонну для отгона соединений C_3 . В табл. 3 приведено положение загрузки, обозначенное, как количество теоретических ступеней от капители колонны для отгона соединений C_3 , и рассчитанные значения флегмового числа, мощности ребойлера (энергия, затраченная на испарение) и диаметра колонны.

Таблица 3. Результаты расчетов для колонны для отгона соединений C_3 при загрузке исходного вещества - пропена - в ректификационную колонну для соединений C_3 и при изменении положения загрузки в колонну для отгона соединений C_3

Положение загрузки извлеченного пропена, количество теоретических ступеней от капители колонны	Мощность ребойлера, кВт	Флегмовое число	Диаметр колонны, м
1	6703	0,090	3,53
7	6862	0,116	3,60
12	7126	0,160	3,71
20	7820	0,274	4,01

Результаты расчетов показывают, что для варианта осуществления, в котором исходное вещество - пропен - загружают в ректификационную колонну для соединений C_3 , загрузка извлеченного пропена в колонну для отгона соединений C_3 в положении капители колонны или рядом с ней дает возможность дополнительно уменьшить размер колонны для отгона соединений C_3 и затраты энергии, необходимые для работы колонны.

Пример 4.

Направление исходного вещества - пропена - непосредственно на стадию проведения реакции а).

Повторяли расчеты, проведенные в примере 1, для варианта осуществления, представленного на фиг. 1, при направлении жидкого исходного вещества - пропена - на стадию реакции эпексидирования и загрузке всего извлеченного потока пропена в положении 12-й теоретической ступени (считали от капители колонны) колонны для отгона соединений C_3 . Кубовой продукт извлекали из колонны для отгона соединений C_3 при скорости, равной 0,968 т/ч, при содержании пропена в кубовом продукте, составляющем 1,4 мас.%, и головной продукт при массовой доле пропана в потоке головного продукта, составляющей 0,110, обладающий скоростью, равной 131,5 т/ч, рециркулировали на стадию проведения реакции для обеспечения такого же состава реакционной смеси, как описанная в примере 1. Для такой схемы проведения способа рассчитанная мощность ребойлера (энергия, затраченная на испарение) составляла 12577 кВт и диаметр колонны составлял 6,30 м.

Пример 5 (сравнительный).

Направление исходного вещества - пропена - непосредственно на стадию проведения реакции а).

Повторяли расчеты, проведенные в примере 4, при рециркуляции головного потока, полученного в колонне для отгона соединений C_3 , обладающего таким же содержанием пропана, составляющим 2,5 мас.%, как исходное вещество - пропен. Более низкое содержание пропана в рециркулируемом потоке пропена приводит к более низкому значению отношения массы пропана к суммарной массе пропена и пропана в реакционной смеси и получению извлеченного потока пропена, содержащего 3,1 мас.% пропана, обладающего скоростью, равной 121 т/ч. Кубовой продукт извлекали из колонны для отгона соединений C_3 при скорости, равной 1,285 т/ч, при содержании пропена в кубовом продукте, составляющем 5,9 мас.%, и головной продукт при массовой доле пропана в потоке головного продукта, составляющей 0,025, обладающий скоростью, равной 119,5 т/ч, рециркулировали на стадию проведения реакции. Для такой схемы проведения способа рассчитанная мощность ребойлера (энергия, затраченная на испарение) составляла 45101 кВт и диаметр колонны составлял 20,0 м.

Пример 6.

Направление исходного вещества - пропена - непосредственно на стадию проведения реакции а).

Повторяли расчеты, проведенные в примере 4, для исходного вещества - пропена, содержащего 95,0 мас.% пропена и 5,0 мас.% пропана, при направлении жидкого исходного вещества - пропена - при скорости, равной 33,3 т/ч, на стадию реакции эпексидирования. Кубовой продукт извлекали из колонны для отгона соединений C_3 при скорости, равной 1,933 т/ч, при содержании пропена в кубовом продукте, составляющем 3,9 мас.%, и головной продукт при массовой доле пропана в потоке головного продукта, составляющей 0,104, обладающий скоростью, равной 130,5 т/ч, рециркулировали на стадию проведения реакции для обеспечения такого же состава реакционной смеси, как описанная в примере 1. Для такой схемы проведения способа рассчитанная мощность ребойлера (энергия, затраченная на испарение) составляла 16552 кВт и диаметр колонны составлял 8,01 м.

Пример 7 (сравнительный).

Направление исходного вещества - пропена непосредственно на стадию проведения реакции а).

Повторяли расчеты, проведенные в примере 5, для исходного вещества - пропена, содержащего 95,0 мас.% пропена и 5,0 мас.% пропана, при направлении жидкого исходного вещества - пропена - при скорости, равной 33,3 т/ч, на стадию реакции эпексидирования. Более низкое содержание пропана в рециркулируемом потоке пропена приводит к более низкому значению отношения массы пропана к суммарной массе пропена и пропана в реакционной смеси и получению извлеченного потока пропена, содержащего 6,2 мас.% пропана, обладающего скоростью, равной 125 т/ч. Кубовой продукт извлекали из колонны для отгона соединений C_3 при скорости, равной 2,120 т/ч, при содержании пропена в кубовом продукте, составляющем 3,6 мас.%, и головной продукт при массовой доле пропана в потоке головного продукта, составляющей 0,05, обладающий скоростью, равной 122,7 т/ч, рециркулировали на стадию проведения

реакции. Для такой схемы проведения способа рассчитанная мощность ребойлера (энергия, затраченная на испарение) составляла 39413 кВт и диаметр колонны составлял 17,8 м.

В примерах 4-7 показано, что работа колонны для отгона соединений C_3 с получением потока головного продукта, обладающего более высоким значением отношения массы пропана к суммарной массе пропена и пропана, чем исходное вещество - пропен, дает возможность уменьшить размер колонны и затраты энергии, необходимые для работы колонны.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ эпоксидирования пропена, включающий стадии:

а) непрерывного введения пропена в реакцию с пероксидом водорода в присутствии катализатора эпоксидирования с использованием молярного избытка пропена по отношению к количеству пероксида водорода с получением реакционной смеси, содержащей пропенноксид, непрореагировавший пропен и пропан;

б) выделения из реакционной смеси, полученной на стадии а), пропенноксида и извлеченного потока пропена, обладающего суммарным содержанием пропена и пропана, составляющим более 90 мас.%;

с) загрузки всего указанного извлеченного потока пропена или его части в колонну для отгона соединений C_3 для разделения пропена и пропана и отбор из указанной колонны потока головного продукта, обедненного пропаном по сравнению с указанным извлеченным потоком пропена, и кубового продукта, обогащенного пропаном по сравнению с указанным извлеченным потоком пропена; и

д) направления на стадию а) потока головного продукта, полученного на стадии с),

отличающийся тем, что на одну из стадий а), б) или с) указанного способа подают исходное вещество - пропен, содержащий пропан, при отношении массы пропана к суммарной массе пропена и пропана, составляющем от 0,002 до 0,10, реакционная смесь, полученная на стадии а), содержит пропан при отношении массы пропана к суммарной массе пропена и пропана, составляющем от 0,05 до 0,20, и поток головного продукта, отбираемый из колонны для отгона соединений C_3 , содержит пропан при отношении массы пропана к суммарной массе пропена и пропана, составляющем не менее 0,04.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный поток головного продукта, отбираемый из колонны для отгона соединений C_3 , обладает отношением массы пропана к суммарной массе пропена и пропана от 0,04 до 0,15, это массовое отношение превышает отношение массы пропана к суммарной массе пропена и пропана в указанном исходном веществе - пропене.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что указанный извлеченный поток пропена загружают в колонну для отгона соединений C_3 в виде жидкости в положении загрузки, находящемся в верхней трети колонны для отгона соединений C_3 .

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что все указанное исходное вещество - пропен - или его часть загружают в указанную колонну для отгона соединений C_3 .

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что указанное исходное вещество - пропен - загружают в виде жидкости в указанную колонну для отгона соединений C_3 в положении загрузки, находящемся выше положения загрузки извлеченного потока пропена.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что стадия б) включает проводимое в ректификационной колонне для соединений C_3 отделение указанного извлеченного потока пропена в виде головного продукта от кубового продукта, содержащего пропенноксид, и загрузку всего указанного исходного вещества - пропена - или его части в указанную ректификационную колонну для соединений C_3 .

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что исходное вещество - пропен - загружают в виде жидкости в указанную ректификационную колонну для соединений C_3 в положении загрузки, находящемся менее чем на 10 теоретических ступеней ниже капителя колонны.

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что часть указанного извлеченного потока пропена загружают в указанную колонну для отгона соединений C_3 и остаток направляют на стадию а).

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что часть указанного извлеченного потока пропена, который загружают в колонну для отгона соединений C_3 , выбирают таким образом, чтобы поддерживать постоянным отношение массы пропана к суммарной массе пропена и пропана в извлеченном потоке пропена.

10. Способ по п.8 или 9, отличающийся тем, что от 1 до 50 мас.% указанного извлеченного потока пропена загружают в указанную колонну для отгона соединений C_3 .

11. Способ по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что указанный поток кубового продукта обладает отношением массы пропана к суммарной массе пропена и пропана, составляющим не менее 0,8.

12. Способ по любому из пп.1-11, отличающийся тем, что на стадии а) исходное отношение количества молей пропена к количеству молей пероксида водорода составляет от 3 до 5.

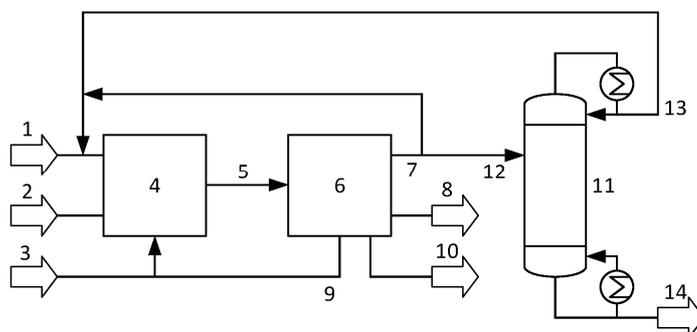
13. Способ по любому из пп.1-12, отличающийся тем, что на стадии а) катализатором эпоксидирования является содержащий титан цеолит, содержащий в кристаллической решетке атомы титана в положениях атомов кремния.

14. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что на стадии а) катализатором эпоксидирования является гомогенный катализатор, выбранный из группы, включающей гетерополивольфраматы и хелатные

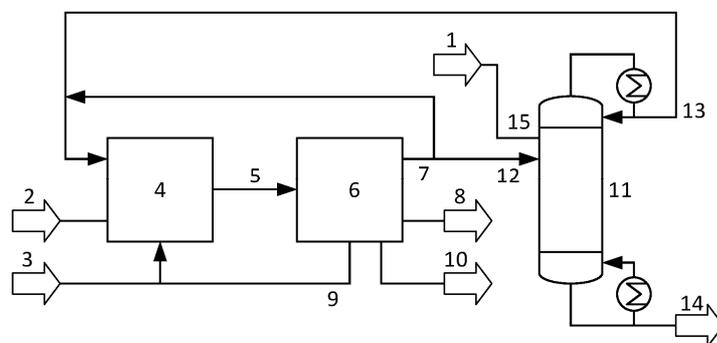
комплексы марганца.

15. Способ по п.14, отличающийся тем, что гомогенным катализатором является четвертичная аммониевая соль полифосфата вольфрама.

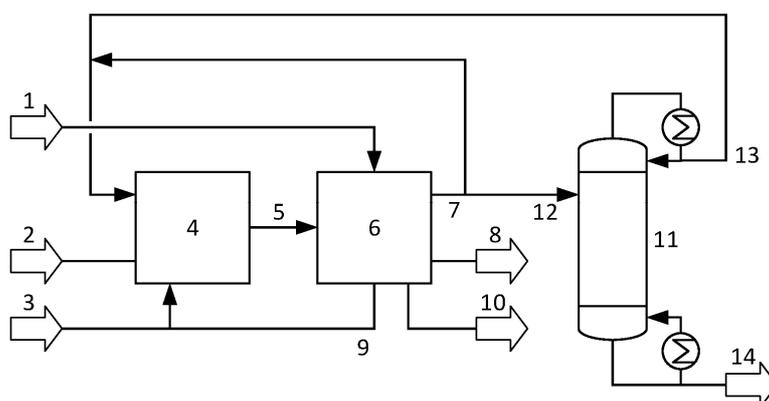
16. Способ по п.14, отличающийся тем, что гомогенным катализатором является комплекс марганца, содержащий по меньшей мере один 1,4,7-триметил-1,4,7-триазабициклононановый лиганд.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

