

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **039567**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.02.11**

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

(21) Номер заявки  
**201992729**

(22) Дата подачи заявки  
**2018.05.16**

---

(54) **СПОСОБ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПРОПЕНА**

---

(31) **17172167.3**

(56) **WO-A1-2017089079  
US-A1-2003212282  
US-A1-2006058539  
EP-A1-2014654**

(32) **2017.05.22**

(33) **EP**

(43) **2020.04.30**

(86) **PCT/EP2018/062748**

(87) **WO 2018/215262 2018.11.29**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ЭВОНИК ОПЕРЕЙШНС ГМБХ;  
ТИССЕНКРУПП ИНДАСТРИАЛ  
СОЛЮШНС АГ (DE)**

(72) Изобретатель:  
**Хофен Вилли, Хаас Томас, Вёлль  
Вольфганг, Шемель Йюрген, Дитц  
Ханс-Кристиан, Брендель Марк (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) Описан способ эпоксидирования пропена, включающий проводимое в непрерывном режиме введение пропенного сырья в реакцию с пероксидом водорода в присутствии катализатора эпоксидирования на стадии реакции, проводимой с использованием избытка пропена по отношению к количеству пероксида водорода, с получением жидкой реакционной смеси, содержащей непрореагировавший пропен, необходимость дополнительных мер предосторожности, возникающая вследствие наличия кислорода во время обработки жидкой реакционной смеси, полученной при реакции эпоксидирования, можно избежать путем отпаривания жидкой реакционной смеси, полученной на стадии а), инертным газом с получением обедненной кислородом жидкой реакционной смеси и потока отпаренного газа, выбирая такое количество инертного газа, которое обеспечивает концентрацию кислорода в потоке отпаренного газа, находящуюся в диапазоне от 0,1 до 10 мас.%, выделение непрореагировавшего пропена из потока отпаренного газа и его рециркуляцию на стадию реакции, и выделение пропеноксида из отпаренной жидкой реакционной смеси.

---

**039567 B1**

**039567 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.

Для эффективного использования пропена непрореагировавший пропен необходимо извлечь из реакционной смеси, полученной при эпексидировании, и рециркулировать 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 давлении. В качестве альтернативной методики предложено использование сепаратора очистки и экстрактивной 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, используемого 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.

Все описанные в предшествующем уровне техники способы извлечения непрореагировавшего пропена из жидкой реакционной смеси, полученной при реакции эпексидирования, проводимые путем перегонки или путем проведения последовательности стадий понижения давления, повторного сжатия и конденсирования, обладают тем недостатком, что реакционная смесь, полученная при реакции эпексидирования, содержит кислород, образовавшийся в ходе реакции эпексидирования вследствие разложения пероксида водорода, и происходит обогащение этим кислородом паровой фазы, которая остается, когда пропен конденсируют на стадии перегонки или конденсирования. Поэтому в способах предшествующего уровня техники необходимо принимать дополнительные меры, чтобы предотвратить образование взрывоопасных смесей паров во время проведения этих стадий, таких как регулирование содержания кислорода в паровой фазе и добавление инертного газа до проведения конденсирования. Добавление инертного газа уменьшает эффективность конденсаторов и, таким образом, для извлечения непрореагировавшего пропена необходимы конденсаторы, обладающие более значительным размером.

В WO 03/08401 описан способ эпексидирования, в котором весь непрореагировавший пропен выпаривают из жидкой реакционной смеси и полученную смесь газов, содержащую пропен и кислород, вводят во взаимодействие с жидким растворителем с целью абсорбции пропена из смеси. Условия проведения абсорбции регулируют и получают отходящий газ, который содержит пропен в количестве, достаточном для того, чтобы сделать отходящий газ негорючим, несмотря на содержание в нем кислорода. Этот способ обладает тем недостатком, что существенная часть непрореагировавшего пропена потеряна вследствие его попадания в отходящий газ и ее невозможно повторно использовать для реакции эпексидирования.

### **Краткое изложение сущности изобретения**

Согласно настоящему изобретению было установлено, что затруднения и необходимость дополнительных мер предосторожности, проявляющиеся вследствие наличия кислорода во время обработки жидкой реакционной смеси, полученной при реакции эпексидирования, можно избежать путем отпаривания жидкой реакционной смеси инертным газом до проведения разделения пропеноксида и непрореагировавшего пропена путем проведения стадий перегонки или понижения давления.

Извлечение пропена из потока отпаренного газа путем абсорбции в растворителе и направление

растворителя, содержащего пропен, на стадию реакции эпоксицирования также обеспечивает возможность извлечения части непрореагировавшего пропена без необходимости затрат энергии на повторное сжатие или охлаждение для конденсирования пропена.

Поэтому объектом настоящего изобретения является способ эпоксицирования пропена, включающий:

а) проводимое в непрерывном режиме введение пропенного сырья в реакцию с пероксидом водорода в присутствии катализатора эпоксицирования на стадии реакции, проводимой с использованием избытка пропена по отношению к количеству пероксида водорода, с получением жидкой реакционной смеси, содержащей непрореагировавший пропен;

б) отпаривание жидкой реакционной смеси, полученной на стадии а), инертным газом в противоточной колонне для отпаривания с получением обедненной кислородом жидкой реакционной смеси и потока отпаренного газа, выбирая такое количество инертного газа, которое обеспечивает концентрацию кислорода в потоке отпаренного газа, находящуюся в диапазоне от 0,1 до 10 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 8 мас.%;

с) выделение непрореагировавшего пропена из потока отпаренного газа, полученного на стадии б), и его рециркуляцию на стадию а); и

д) выделение пропеноксида из отпаренной жидкой реакционной смеси, полученной на стадии б).

#### **Краткое описание чертежей**

На фиг. 1 и 2 представлен предпочтительный вариант осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, в котором пропеноксид и часть пропена конденсируют из отпаренного газа до абсорбции пропена в растворителе-метаноле.

На фиг. 3 представлен альтернативный предпочтительный вариант осуществления, в котором ни один компонент не выделяют из потока отпаренного газа до абсорбции пропена в растворителе-метаноле.

#### **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 эпоксицирования и получают реакционную смесь, содержащую пропеноксид и непрореагировавший пропен. Реакцию проводят 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 высокие 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. Предпочтительно, если водный раствор пероксида водорода получают по методике с применением антрахинона.

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-триазициклононановыми лигандами, известные из WO 2011/063937. Другими подходящими гомогенными катализаторами эпоксицирования являются гетерополивольфраматы и гетерополимолибдаты, в частности полифосфаты вольфрама, известные из US 5274140. 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 качестве слоев формованных катализаторов предпочтительно использовать экструдаты диаметром от 1 до 5 мм.

Реакцию олефина с пероксидом водорода можно провести при отсутствии или в присутствии растворителя. Если катализатором эпоксицирования является содержащий титан цеолит, то предпочтитель-

но, если реакцию проводят в присутствии растворителя. Подходящими являются все растворители, которые не окисляются или в незначительной степени окисляются пероксидом водорода при выбранных условиях проведения реакции, и которые растворяются в воде в количестве, составляющем более 10 мас.%. Предпочтительными являются растворители, которые полностью смешиваются с водой. Особенно подходящими растворителями являются спирты, такие как метанол, этанол или трет-бутанол; гликоли, такие как этиленгликоль, 1,2-пропандиол или 1,3-пропандиол; простые циклические эфиры, такие как тетрагидрофуран, диоксан или пропиленоксид; простые эфиры гликоля, такие как монометиловый эфир этиленгликоля, моноэтиловый эфир этиленгликоля, монобутиловый эфир этиленгликоля или монометиловые эфиры пропиленгликоля; кетоны, такие как ацетон или 2-бутанон; и нитрилы, такие как ацетонитрил и пропионитрил. Предпочтительно, если в реакции эпоксицирования растворитель используют при отношении его массы к суммарной массе воды и пероксида водорода, составляющем от 0,5 до 20.

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. Растворитель-метанол может содержать незначительные количества других растворителей, таких как этанол, где предпочтительно, если количество таких других растворителей составляет менее 2 мас.%. Растворитель-метанол также может содержать воду, предпочтительно от 2 до 13 мас.% воды. Предпочтительно, если при использовании титаново-силикалитного катализатора реакцию эпоксицирования проводят при температуре, равной от 30 до 80°C, более предпочтительно от 40 до 60°C. Предпочтительно, если реакцию эпоксицирования 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 титаново-силикалитный катализатор. Предпочтительно, если реактор с неподвижным слоем снабжен охлаждающим устройством 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 20°C и максимальная температура в слое катализатора не превышала 60°C, предпочтительно 55°C. Предпочтительно, если профиль температуры по длине неподвижного слоя катализатора регулируют таким образом, чтобы поддерживать температуру реакции по длине неподвижного слоя катализатора, составляющей от 70 до 98%, предпочтительно по длине, составляющей от 80 до 95% от длины неподвижного слоя катализатора, равной менее 5°C, предпочтительно находящейся в диапазоне от 0,5 до 3°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<sup>-1</sup>, предпочтительно равной от 1,3 до 15 ч<sup>-1</sup>. 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. 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 прокаливанию, путем обработки с нагретым газом, предпочтительно содержащим кислород газом, или путем промывки растворителем, предпочтительно путем периодической регенерации, описанной в WO 2005/000827. Предпочтительно, если регенерацию катализатора эпоксицирования проводят без его извлечения из реактора с неподвижным слоем. Можно использовать комбинацию разных методов регенерации.

На стадии b) способ, предлагаемого в настоящем изобретении, жидкую реакционную смесь, полученную на стадии a), отпаривают инертным газом и получают обедненную кислородом отпаренную жидкую реакционную смесь и поток отпаренного газа. Предпочтительно, если инертный газ выбран из числа следующих: азот, аргон, обедненный кислородом воздух, метан и их смеси, наиболее предпочти-

тельным является азот. Отпаривание проводят в противоточной колонне для отпаривания, чтобы получить отпаренную жидкую реакционную смесь, которая в основном не содержит кислород и предпочтительно содержит менее 300 мас.ч./млн кислорода. Предпочтительно, если отпаривание проводят при температуре, равной ниже температуры кипения пропена, при давлении, используемом на стадии отпаривания, чтобы предотвратить отгонку пропена во время отпаривания. Количество инертного газа выбирают таким образом, чтобы обеспечить концентрацию кислорода в потоке отпаренного газа, находящегося в диапазоне от 0,1 до 10 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 8 мас.%. Предпочтительно, если непрерывно измеряют концентрацию кислорода в потоке отпаренного газа и полученное значение используют для регулирования количества инертного газа, используемого для отпаривания, чтобы поддерживать в основном постоянную концентрацию кислорода в потоке отпаренного газа.

Предпочтительно, если стадию а) проводят при давлении проведения реакции, равном не менее 1,9 МПа, и стадию отпаривания б) проводят при давлении, находящемся в диапазоне от 80 до 110% от давления проведения реакции. Отпаривание при таком давлении обеспечивает удаление лишь небольшой части непрореагировавшего пропена с потоком отпаренного газа и удержание большей части непрореагировавшего пропена в отпаренной жидкой реакционной смеси. Затем непрореагировавший пропен можно извлечь из потока отпаренного газа путем абсорбции в растворителе с использованием небольшого количества растворителя и с использованием абсорбционного модуля небольшого размера, в особенности, если абсорбцию проводят при таком же давлении, как используемое на стадии б), или при давлении, которое менее чем на 1,0 МПа ниже давления, используемого на стадии б).

На стадии с) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, непрореагировавший пропен выделяют из потока отпаренного газа, полученного на стадии б), и рециркулируют на стадию а). Непрореагировавший пропен можно выделить из потока отпаренного газа путем конденсирования, предпочтительно в комбинации с последующей отгонкой конденсата. В этом случае количество инертного газа предпочтительно выбирать таким образом, чтобы обеспечить концентрацию кислорода в потоке отпаренного газа, находящуюся в нижней части заявленного диапазона концентраций, чтобы предотвратить образование смеси горючих газов во время конденсирования пропена.

Предпочтительно, если непрореагировавший пропен выделяют из потока отпаренного газа путем введения потока отпаренного газа во взаимодействие с жидким растворителем с целью абсорбции пропена в растворителе и получают обедненный пропеном поток газа и содержащий пропен растворитель. В этом случае количество инертного газа можно выбирать таким образом, чтобы обеспечить концентрацию кислорода в потоке отпаренного газа, находящуюся вблизи верхних значений заявленного диапазона концентраций, чтобы предельно уменьшить количество инертного газа, используемого для проведения способа. Предпочтительно, если абсорбцию проводят в абсорбционной колонне, которая предпочтительно работает в режиме противотока. Предпочтительно, если стадию абсорбции проводят при давлении, находящемся в диапазоне от давления, используемого на стадии б) до давления, которое на 1,0 МПа ниже давления, используемого на стадии б). Предпочтительно, если температура при проведении абсорбции равна от 20 до 60°C, более предпочтительно от 30 до 50°C. Пропен можно десорбировать из содержащего пропен растворителя путем нагревания, путем понижения давления или путем комбинации обоих методов и затем десорбированный пропен рециркулируют на стадию а), необязательно после конденсирования путем охлаждения, сжатия или путем комбинации обоих методов. Более предпочтительно, если содержащий пропен растворитель направляют непосредственно на стадию а). В этом случае предпочтительно, если растворитель, использующийся в реакции на стадии а), также используют для абсорбции пропена из потока отпаренного газа. Если стадию а) проводят с использованием титаново-силикалитного катализатора, то предпочтительно, если растворитель-метанол, использующийся на стадии а), используют на стадии с) для абсорбции пропена из потока отпаренного газа и содержащий пропен метанол направляют на стадию а).

В предпочтительном варианте осуществления стадии с) пропенксид выделяют из потока отпаренного газа путем частичного конденсирования до введения потока отпаренного газа во взаимодействие с жидким растворителем для абсорбции пропена в растворителе и направления содержащего пропен растворителя на стадию а). В этом варианте осуществления предпочтительно, если частичное конденсирование проводят при такой температуре, что лишь незначительная часть содержащегося в потоке отпаренного газа пропена конденсируется вместе с пропенксидом. Выделение пропеноксида путем частичного конденсирования может увеличить выходы пропеноксида вследствие предотвращения образования побочных продуктов из пропеноксида, рециркулированного на стадию а).

В другом предпочтительном варианте осуществления стадии с) часть пропена, содержащегося в потоке отпаренного газа, выделяют путем конденсирования до введения потока отпаренного газа во взаимодействие с жидким растворителем для абсорбции пропена в растворителе и направления содержащего пропен растворителя на стадию а). В этом варианте осуществления предпочтительно, если конденсирование проводят при низкой температуре, чтобы сконденсировать как можно большее количество пропена. Конденсирование пропена из потока отпаренного газа обеспечивает возможность проведения последующей абсорбции при меньшей производительности охлаждающего аппарата или это можно использовать для уменьшения размера аппарата для абсорбции и количества растворителя, необходимого для по-

следующей абсорбции.

В третьем предпочтительном варианте осуществления стадии с) ни один компонент не выделяют из потока отпаренного газа до введения его во взаимодействие с жидким растворителем для абсорбции пропена в растворителе и направления содержащего пропен растворителя на стадию а). Для этого варианта осуществления необходимо меньшее количество оборудования и меньшая производительность охлаждающего аппарата, чем для двух предыдущих вариантов осуществления, поскольку при этом не используют охлаждение в конденсаторе.

На стадии d) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, пропенксид выделяют из отпаренной жидкой реакционной смеси, полученной на стадии b). Предпочтительно, если непрореагировавший пропен также выделяют из отпаренной жидкой реакционной смеси и рециркулируют на стадию а). Выделение пропеноксида из отпаренной жидкой реакционной смеси можно провести по методикам, известным из предшествующего уровня техники.

Предпочтительно, если отпаренную жидкую реакционную смесь обрабатывают путем понижения давления и пары пропена, образующиеся при понижении давления, повторно сжимают и охлаждают для извлечения пропена путем конденсирования. Предпочтительно, если понижение давления и сжатие пара проводят в несколько стадий, как это описано в заявке на патент РСТ/ЕР 2016/076319. Предпочтительно, если сжатые пары пропена загружают в колонну для отгонки пропена и разделяют на головной продукт, содержащий непрореагировавший пропен, и кубовой продукт, содержащий соединения, обладающие более высокой температурой кипения, чем пропен, такие как пропенксид и растворитель. Головной продукт, содержащий непрореагировавший пропен, можно рециркулировать на стадию реакции эпокси-дирования. Кубовой продукт можно объединить с жидкой смесью, оставшейся после понижения давления.

Если на стадии а) используют растворитель-метанол, то предпочтительно, если жидкую смесь, оставшуюся после понижения давления разделяют путем перегонки в колонне для предварительного разделения и получают в качестве головного продукта неочищенный пропенксид, содержащий пропенксид, метанол и остаточное количество пропена, и в качестве кубового продукта смесь растворителей, содержащую метанол, воду и пероксиды. 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 отпаривают 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 очищенный пропенксид выделяют 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  $\text{NH}_2$  и способного во время экстрактивной дистилляции вступать в реакцию с ацетальдегидом, как это описано в WO 2004/048335. Проведение экстрактивной дистилляции с использованием реакционноспособного соединения обеспечивает получение 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 выделения 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 также обеспечивает уменьшение количества карбонильных соединений 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. 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.

В предпочтительном варианте осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, жидкую реакционную смесь, полученную на стадии а), нагревают при постоянной температуре, находя-

шейся в диапазоне от 35 до 70°C, до или во время ее отпаривания, проводимого на стадии б). Этот вариант осуществления является особенно предпочтительным, если температуру проведения реакции, используемую на стадии а), увеличивают с течением времени для компенсации инактивации катализатора эпоксицирования, поскольку при этом обеспечена возможность проведения стадий с) и д) при в основном постоянной рабочей температуре, несмотря на постепенное повышение температуры жидкой реакционной смеси, полученной на стадии а). Такое нагревание жидкой реакционной смеси, полученной на стадии а), также можно использовать для увеличения количества непрореагировавшего пропена в потоке отпаренного газа и уменьшения количества пропена, которое необходимо извлечь из отпаренной жидкой реакционной смеси, это можно использовать для уменьшения затрат энергии, необходимой для повторного сжатия пропена после обработки путем понижения давления.

В другом предпочтительном варианте осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, стадию а) проводят при условиях проведения реакции, которые обеспечивают получение двухфазной жидкой реакционной смеси, содержащей обогащенную пропеном жидкую фазу и обогащенную водой жидкую реакционную смесь. Это можно обеспечить путем проведения на стадии а) реакции эпоксицирования при давлении, которое выше давления пара пропена при температуре проведения реакции, с использованием избытка пропена, достаточного для обеспечения дополнительной обогащенной пропеном жидкой фазы. Затем обогащенную пропеном жидкую фазу и обогащенную водой жидкую реакционную смесь разделяют и выделенную обогащенную водой жидкую реакционную смесь отпаривают на стадии б). Если пропен, содержащийся в потоке отпаренного газа, отделяют путем конденсирования, как это дополнительно описано выше, то полученный конденсат можно объединить с обогащенной пропеном жидкой фазой в ходе последующей обработки. Если для обработки используют колонну для отгонки пропена, как это дополнительно описано выше, то предпочтительно, если обогащенную пропеном жидкую фазу пропускают через эту колонну с целью отделения пропена от обладающих более высокой температурой кипения компонентов, содержащихся в обогащенной пропеном жидкой фазе.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, стадию а) проводят с использованием гетерогенного катализатора эпоксицирования в реакторе с орошаемым слоем, инертный газ добавляют в реактор с орошаемым слоем и поток продувочного газа, содержащий инертный газ и кислород, отводят из реактора с орошаемым слоем. Предпочтительно, если поток продувочного газа, отведенный из реактора с орошаемым слоем, объединяют с потоком отпаренного газа в промежутке между проведением стадий б) и с). Предпочтительно, если инертным газом, добавляемым в реактор с орошаемым слоем, является такой же инертный газ, как использующийся на стадии б). Предпочтительно, если количество инертного газа, подаваемого в реактор с орошаемым слоем, выбрано таким образом, чтобы обеспечить концентрацию кислорода в потоке продувочного газа, находящуюся в диапазоне от 0,1 до 10 мас.%, более предпочтительно от 0,5 до 8 мас.%. Предпочтительно, если непрерывно измеряют концентрацию кислорода в потоке продувочного газа и полученное значение используют для регулирования количества инертного газа, добавляемого в реактор с орошаемым слоем, чтобы поддерживать в основном постоянную концентрацию кислорода в потоке продувочного газа. В таком варианте осуществления предотвращается образование смеси горючих газов в реакторе для эпоксицирования, если на стадии а) используют реактор с орошаемым слоем. Для извлечения пропена из потока продувочного газа не требуется дополнительное оборудование, если поток продувочного газа объединяют с потоком отпаренного газа в промежутке между проведением стадий б) и с).

На фиг. 1 и 2 представлен предпочтительный вариант осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, включающего реакцию эпоксицирования, проводимую в реакторе с орошаемым слоем, с использованием растворителя-метанола с получением двухфазной жидкой реакционной смеси, содержащей обогащенную пропеном жидкую фазу и обогащенную водой жидкую реакционную смесь, отпаривание обогащенной водой жидкой реакционной смеси в колонне для отпаривания и конденсирование пропеноксида и части пропена из отпаренного газа с последующей абсорбцией пропена в растворителе-метаноле.

Пропеновое сырье (1) в непрерывном режиме вводят в реакцию с пероксидом водорода (2) в реакторе для эпоксицирования (3), который содержит неподвижный слой титаново-силикалитного катализатора и работает в режиме орошения. Реакцию проводят в растворителе-метаноле (4) при давлении проведения реакции, равном 2,7 МПа. Поток азота (5) подают в реактор для эпоксицирования (3) для поддержания давления проведения реакции и поток продувочного газа (6) отводят, чтобы предотвратить накопление кислорода в находящейся в реакторе газовой фазе. Количество пропененового сырья (1) выбирают достаточно высоким для получения на конечном участке неподвижного слоя катализатора жидкой реакционной смеси, содержащей две жидкие фазы, обогащенную пропеном жидкую фазу (7) и жидкую реакционную смесь (8), обогащенную водой и метанолом, которая обладает более высокой плотностью, чем обогащенная пропеном жидкая фаза (7). Жидкую реакционную смесь (8), которая содержит растворенный кислород, образовавшийся при разложении пероксида водорода, отпаривают с азотом (9) в колонне для отпаривания (10) при давлении, равном 2,5 МПа. Отпаренную жидкую реакционную смесь (11), которая в основном не содержит кислород, нагревают в теплообменнике (12), где часть пропена, растворенного в отпаренной реакционной смеси (11), испаряют и получают поток пара (13). Полученный поток

жидкости (14) направляют в первый испаритель мгновенного вскипания (15), снабженный влагоуловителем (16), в котором давление понижают до равного 0,7 МПа. Жидкую фазу (17), полученную в первом испарителе мгновенного вскипания, направляют во второй испаритель мгновенного вскипания (18), снабженный влагоуловителем (19), в котором давление дополнительно понижают до равного 0,13 МПа. Паровую фазу (20), полученную во втором испарителе мгновенного вскипания (18), сжимают с использованием компрессора (21), охлаждают в конденсаторе (22) и полученный поток (23) направляют в первый испаритель мгновенного вскипания (15), где жидкость, содержащаяся в потоке (23), объединяют с жидкостью, полученной при сбросе давления в жидкости (14), и пар, содержащийся в потоке (23), объединяют с паровой фазой, полученной при сбросе давления в жидкости (14). Паровую фазу (24), полученную в первом испарителе мгновенного вскипания (15), сжимают с использованием компрессора (25) и направляют в расположенную ниже секцию дистилляционной колонны С1 (26), работающей при давлении, равном 2,1 МПа. Извлеченный жидкий поток пропена (27) извлекают из конденсатора (28) в виде головного продукта. Полученный в колонне кубовой продукт (29), содержащий пропенксид, метанол и растворенный пропен, направляют в первый испаритель мгновенного вскипания (15). Поток отпаренного газа (30), полученный в колонне для отпаривания (10), который содержит от 0,1 до 10 мас.% кислорода, объединяют с потоком продувочного газа (6) и объединенный поток охлаждают в конденсаторе (31) и получают отпаренный конденсат (32) и поток отходящего газа (33). Поток пара (13), отпаренный конденсат (32) и обогатненную пропенном жидкую фазу (7) направляют в расположенную ниже секцию дистилляционной колонны С1 (26) для извлечения пропена, содержащегося в этих потоках.

Часть (34) извлеченного потока пропена (27) направляют в дистилляционную колонну С2 (35), работающую при давлении, равном 2,1 МПа, в которой пропан извлекают в виде кубового продукта (36), обогатненного пропаном. Оставшуюся часть (37) извлеченного потока пропена (25) возвращают в реактор (3) и используют в виде части пропенного сырья (1). Исходное вещество-пропен (38) загружают в дистилляционную колонну С2 (35) в положении, находящемся рядом с верхней частью колонны, и головной продукт (39), полученный в конденсаторе (40), направляют в реактор для эпоксицирования (3) и используют в виде части пропенного сырья (1).

Поток отходящего газа (33), выходящий из колонны для отпаривания (10), и неконденсированные газы (41, 42), полученные в конденсаторах (28, 40), направляют в абсорбционную колонну (43), в которой пропен абсорбируют в потоке (44) извлеченного метанола при давлении, равном 1,9 МПа. Полученный поток метанола (45), содержащий пропен, возвращают в реактор для эпоксицирования (3) и используют в виде части растворителя-метанола (4) и поток отходящего газа (46), обедненный пропенном, отбрасывают.

Жидкую фазу (47), полученную во втором испарителе мгновенного вскипания, направляют в колонну для предварительного разделения (48), в которой ее разделяют путем перегонки и получают головной поток (49), содержащий пропенксид, метанол и остаточное количество пропена, и кубовой продукт (50), содержащий метанол, воду и непрореагировавший пероксид водорода. Жидкий поток (51), содержащий пропенксид и метанол, конденсируют в конденсаторе (52) и пропен отгоняют из жидкого потока (49) в колонне для отпаривания пропена (53) в виде головного потока (54), который объединяют с головным потоком (49), полученным в колонне для предварительного разделения. Пропен извлекают вместе с остаточным паром (55) из конденсатора (52) и его возвращают во второй испаритель мгновенного вскипания (18). Кубовой поток (56), полученный в колонне для отпаривания пропена (53), направляют в колонну для пропеноксида (57), в которой его обрабатывают путем экстрактивной дистилляции с использованием водного раствора (58), содержащего гидразин в качестве растворителя для экстракции. Очищенный пропенксид (59) получают в виде головного продукта.

Кубовой поток (60), полученный в колонне для пропеноксида, содержащий воду и метанол, объединяют с кубовым продуктом (50), полученным в колонне для предварительного разделения, и направляют в реактор для гидрирования (61), в котором его гидрируют с использованием водорода (62) в присутствии катализатора гидрирования для удаления непрореагировавшего пероксида водорода и побочных продуктов-карбонильных соединений. Гидрированный поток (63) направляют в колонну для отгонки метанола (64), в которой его разделяют на головной продукт-метанол (65) и кубовой продукт (66), содержащий воду и побочные продукты, который отбрасывают. Головной продукт-метанол (65) пропускают над катионообменником (67), находящемся в водородной форме, для удаления следовых количеств органических аминов и получают извлеченный поток метанола (68). Часть извлеченного потока метанола (68) или весь поток в виде потока (44) направляют в абсорбционную колонну (43) и остаток, объединенный с оставшимся метанолом, направляют в виде потока (69) в реактор для эпоксицирования (3).

На фиг. 3 представлен альтернативный предпочтительный вариант осуществления, в котором ни один компонент не выделяют из потока отпаренного газа до абсорбции пропена в растворителе-метаноле.

В этом втором варианте осуществления поток отпаренного газа (30), полученный в колонне для отпаривания (10), объединяют с потоком продувочного газа (6) и объединенный поток (70) дополнительно объединяют с неконденсированными газами (41, 42), полученными в конденсаторах (28, 40), и направляют в абсорбционную колонну (43) без выделения какого-либо компонента до абсорбции пропена в

растворителе-метаноле в абсорбционной колонне (43). Объединенный поток (70) содержит большее количество пропена, чем поток отходящего газа (33), полученный в первом варианте осуществления. Однако для абсорбции этого большего количества пропена в абсорбционной колонне (43) требуется меньшее количество дополнительного оборудования, чем в случае конденсирования в конденсаторе (31). Кроме того, можно использовать дистилляционную колонну С1 (26), обладающую меньшим размером, чем используемая в первом предпочтительном варианте осуществления, и для работы дистилляционной колонны С1 (26) требуются меньшие затраты энергии, поскольку в эту колонну загружают меньшее количество пропена, чем в первом предпочтительном варианте осуществления. Все другие стадии второго предпочтительного варианта осуществления являются такими же, как в первом предпочтительном варианте осуществления.

Список обозначений.

- 1 - Пропеновое сырье.
- 2 - Пероксид водорода.
- 3 - Реактор для эпоксидирования.
- 4 - Растворитель-метанол.
- 5 - Поток азота.
- 6 - Поток продувочного газа.
- 7 - Обогащенная пропенем жидкая фаза.
- 8 - Жидкая реакционная смесь, обогащенная водой и метанолом.
- 9 - Азот.
- 10 - Колонна для отпаривания.
- 11 - Отпаренная жидкая реакционная смесь.
- 12 - Теплообменник.
- 13 - Поток пара, выходящий из теплообменника (12).
- 14 - Поток жидкости, выходящий из теплообменника (12).
- 15 - Первый испаритель мгновенного вскипания.
- 16 - Влагоуловитель.
- 17 - Жидкая фаза, полученная в первом испарителе мгновенного вскипания.
- 18 - Второй испаритель мгновенного вскипания.
- 19 - Влагоуловитель.
- 20 - Паровая фаза, полученная во втором испарителе мгновенного вскипания.
- 21 - Компрессор.
- 22 - Конденсатор.
- 23 - Поток, выходящий из конденсатора (22).
- 24 - Паровая фаза, выходящая из первого испарителя мгновенного вскипания.
- 25 - Компрессор.
- 26 - Дистилляционная колонна С1.
- 27 - Извлеченный поток пропена.
- 28 - Конденсатор дистилляционной колонны С1.
- 29 - Кубовой продукт, полученный в дистилляционной колонне С1.
- 30 - Отпаренный газ.
- 31 - Конденсатор.
- 32 - Отпаренный конденсат.
- 33 - Поток отходящего газа.
- 34 - Поток части извлеченного пропена (27).
- 35 - Дистилляционная колонна С2.
- 36 - Кубовой продукт, полученный в дистилляционной колонне С2.
- 37 - Поток оставшейся части извлеченного пропена (27).
- 38 - Исходное вещество - пропен.
- 39 - Головной продукт, полученный в дистилляционной колонне С2.
- 40 - Конденсатор дистилляционной колонны С2.
- 41 - Неконденсированный газ, выходящий из конденсатора (28) колонны.
- 42 - Неконденсированный газ, выходящий из конденсатора (40) колонны.
- 43 - Абсорбционная колонна.
- 44 - Поток извлеченного метанола.
- 45 - Поток метанола, содержащего пропен.
- 46 - Поток отходящего газа, обедненный пропеном.
- 47 - Жидкая фаза, полученная во втором испарителе мгновенного вскипания.
- 48 - Колонна для предварительного разделения.
- 49 - Головной поток, полученный в колонне для предварительного разделения.
- 50 - Кубовой продукт, полученный в колонне для предварительного разделения.
- 51 - Жидкий поток, содержащий пропенноксид и метанол.

- 52 - Конденсатор.
- 53 - Колонна для отпаривания пропена.
- 54 - Головной поток, полученный в колонне для отпаривания пропена.
- 55 - Остаточный газ, полученный в конденсаторе (52).
- 56 - Кубовой поток, полученный в колонне для отпаривания пропена.
- 57 - Колонна для пропеноксида.
- 58 - Водный раствор, содержащий гидразин.
- 59 - Очищенный пропеноксид.
- 60 - Кубовой поток, полученный в колонне для пропеноксида.
- 61 - Реактор для гидрирования.
- 62 - Водород.
- 63 - Гидрированный поток.
- 64 - Колонна для отгонки метанола.
- 65 - Головной продукт-метанол, полученный в колонне для отгонки метанола.
- 66 - Кубовой продукт, полученный в колонне для отгонки метанола.
- 67 - Катионообменник.
- 68 - Извлеченный поток метанола.
- 69 - Поток, входящий в реактор для эпексидирования (3).
- 70 - Объединенный поток.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

##### 1. Способ эпексидирования пропена, включающий

а) проводимое в непрерывном режиме введение пропенowego сырья в реакцию с пероксидом водорода в присутствии катализатора эпексидирования на стадии реакции, проводимой с использованием избытка пропена по отношению к количеству пероксида водорода, с получением жидкой реакционной смеси, содержащей непрореагировавший пропен;

б) отпаривание жидкой реакционной смеси, полученной на стадии а), инертным газом в противоточной колонне для отпаривания с получением обедненной кислородом жидкой реакционной смеси и потока отпаренного газа, выбирая такое количество инертного газа, которое обеспечивает концентрацию кислорода в потоке отпаренного газа, находящуюся в диапазоне от 0,1 до 10 мас.%;

с) выделение непрореагировавшего пропена из потока отпаренного газа, полученного на стадии б), и его рециркуляцию на стадию а); и

д) выделение пропеноксида из отпаренной жидкой реакционной смеси, полученной на стадии б).

2. Способ по п.1, в котором стадию а) проводят при давлении проведения реакции, равном не менее 1,9 МПа, и стадию б) проводят при давлении, находящемся в диапазоне от 80 до 110% от давления проведения реакции.

3. Способ по п.1 или 2, в котором непрореагировавший пропен выделяют из отпаренной жидкой реакционной смеси, полученной на стадии б), и рециркулируют на стадию а).

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором жидкую реакционную смесь нагревают при постоянной температуре, находящейся в диапазоне от 35 до 70°C, до или во время ее отпаривания, проводимого на стадии б).

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором стадию а) проводят при условиях проведения реакции, которые обеспечивают получение двухфазной жидкой реакционной смеси, содержащей обогащенную пропеном жидкую фазу и обогащенную водой жидкую реакционную смесь, указанную обогащенную пропеном жидкую фазу и указанную обогащенную водой жидкую реакционную смесь разделяют и выделенную обогащенную водой жидкую реакционную смесь отпаривают на стадии б).

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором на стадии с) поток отпаренного газа вводят во взаимодействие с жидким растворителем для абсорбции пропена в указанном растворителе и получают обедненный пропеном поток газа и содержащий пропен растворитель и указанный содержащий пропен растворитель направляют на стадию а).

7. Способ по п.6, в котором на стадии с) пропеноксид выделяют из потока отпаренного газа путем частичного конденсирования до введения указанного потока во взаимодействие с указанным жидким растворителем.

8. Способ по п.6 или 7, в котором на стадии с) часть пропена, содержащегося в потоке отпаренного газа, выделяют путем конденсирования до введения указанного потока во взаимодействие с указанным жидким растворителем.

9. Способ по п.6, в котором ни один компонент не выделяют из потока отпаренного газа до введения его во взаимодействие с указанным жидким растворителем.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором стадию а) проводят с использованием гетерогенного катализатора эпексидирования в реакторе с орошаемым слоем, инертный газ добавляют в указанный реактор с орошаемым слоем и поток продувочного газа, содержащий инертный газ и кислород, отводят из

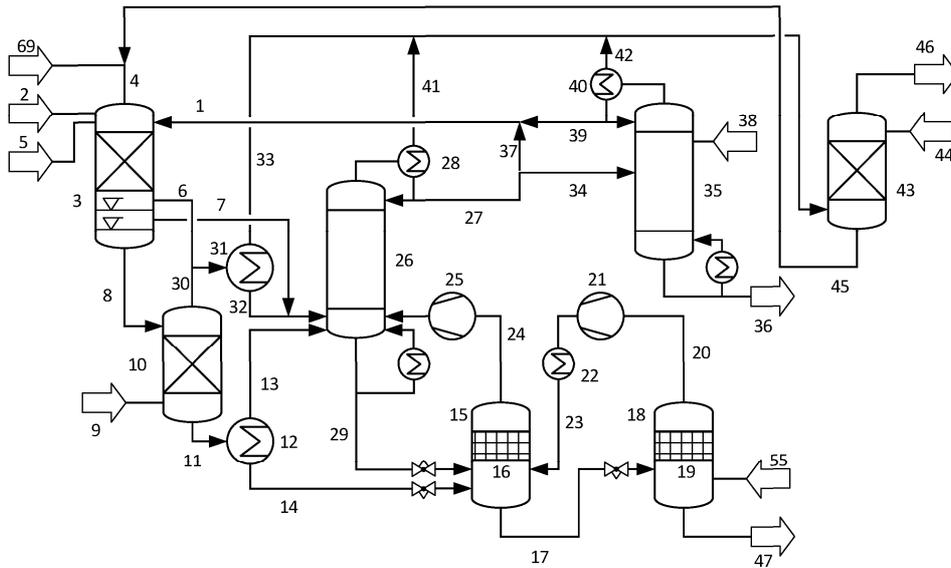
указанного реактора с орошаемым слоем и указанный поток продувочного газа объединяют с потоком отпаренного газа в промежутке между проведением стадий b) и c).

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором инертный газ выбран из числа следующих: азот, аргон, обедненный кислородом воздух, метан и их смеси.

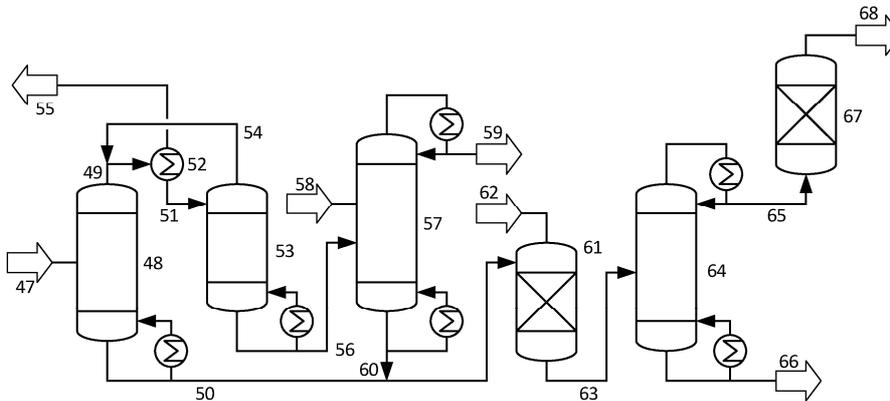
12. Способ по любому из пп.1-11, в котором стадию а) проводят с использованием катализатора - содержащего титан цеолита в присутствии растворителя, выбранного из числа следующих: метанол, этанол, трет-бутанол, этиленгликоль, 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол, тетрагидрофуран, диоксан, монометилловый эфир этиленгликоля, моноэтиловый эфир этиленгликоля, монобутиловый эфир этиленгликоля, монометилловые эфиры пропиленгликоля, ацетон, 2-бутанон, ацетонитрил и пропионитрил.

13. Способ по п.12, в котором стадию а) проводят с использованием титаново-силикалитного катализатора в присутствии растворителя - метанола.

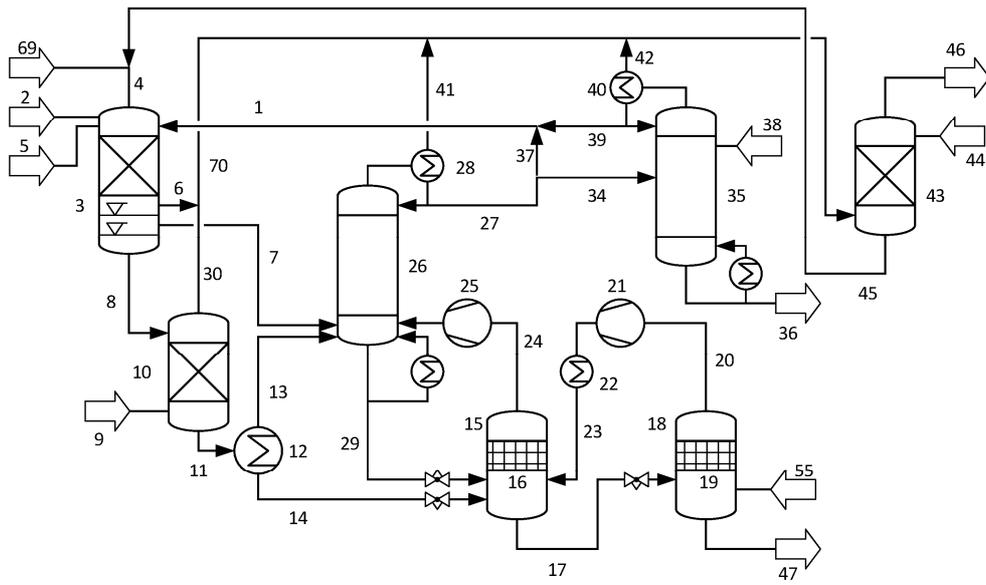
14. Способ по п.1, в котором на стадии b) концентрация кислорода в потоке отпаренного газа находится в диапазоне от 0,5 до 8 мас. %.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3