

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042524**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.02.22

(21) Номер заявки
202191419

(22) Дата подачи заявки
2019.11.19

(51) Int. Cl. **C07C 29/10** (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)
B01D 3/22 (2006.01)

(54) **СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛЕНГЛИКОЛЯ**

(31) **18207673.7**

(32) **2018.11.22**

(33) **EP**

(43) **2021.08.10**

(86) **PCT/EP2019/081815**

(87) **WO 2020/104464 2020.05.28**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ
МААТСХАППИЙ Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:
**Блэк Джессе Реймонд (US), Уилкинсон
Питер Мервин (IN), Эмборски
Кристофер Пол (US), Бастингс Рул
Гийом Хубертус Леонардус, Тен Бош
Бенедикт Игнатиус Мария (NL)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **WO-A1-2016046100**

(57) Способ получения алкиленгликоля из алкена, включающий следующие стадии: а) подача газовой композиции в абсорбер алкиленоксида через входное отверстие для газа, причем абсорбер содержит абсорбционную секцию и отстойник, и обеспечение возможности прохождения газовой композиции вверх; б) подача обедненного абсорбента в верхнюю часть абсорбционной секции и обеспечение возможности прохождения обедненного абсорбента вниз; в) обеспечение тесного контакта газовой композиции с обедненным абсорбентом в абсорбционной секции в присутствии одного или более катализаторов, способствующих карбоксилированию и гидролизу; и г) извлечение обогащенного абсорбента из абсорбционной секции и пропускание обогащенного абсорбента и любого жидкого конденсата через отстойник, при этом отстойник содержит одну или более перегородок, которые определяют путь потока от входного отверстия отстойника к выходному отверстию отстойника между указанными одной или более перегородками.

042524
B1

042524
B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу и устройству для получения алкиленгликоля из соответствующего алкена.

Уровень техники

Моноэтиленгликоль применяют в качестве сырья при производстве полиэфирных волокон, полиэтилентерефталатных (ПЭТ) пластиков и смол. Он также входит в состав автомобильных антифризов.

Моноэтиленгликоль обычно получают из этиленоксида, который, в свою очередь, получают из этилена. Этилен и кислород пропускают над катализатором из оксида серебра, обычно при давлении 10-30 бар и при температуре 200-300°C, с получением потока продукта, содержащего этиленоксид, диоксид углерода, этилен, кислород и воду. Количество этиленоксида в потоке продукта обычно составляет примерно от 0,5 до 10 мас.% Поток продукта подают в абсорбер этиленоксида, и этиленоксид абсорбируется рециркулирующим потоком растворителя, содержащим в основном воду. Поток, обедненный этиленоксидом, частично или полностью подают в абсорбционную колонну диоксида углерода, где диоксид углерода по меньшей мере частично абсорбируется рециркулирующим потоком абсорбента. Газы, которые не абсорбируются рециркулирующим потоком абсорбента, объединяют с любыми газами, проходящими в обход абсорбционной колонны диоксида углерода, и возвращают в реактор этиленоксида.

Поток растворителя, выходящий из абсорбера этиленоксида, называют обогащенным абсорбентом. Обогащенный абсорбент подают в установку для удаления этиленоксида, в которой этиленоксид удаляют из обогащенного абсорбента в виде потока пара. Поток растворителя, обедненного этиленоксидом, называют обедненным абсорбентом, и его рециркулируют в абсорбер этиленоксида для абсорбции дополнительного количества этиленоксида.

Этиленоксид, полученный из установки для удаления этиленоксида, может быть очищен для хранения и продажи или может быть подвергнут дальнейшему взаимодействию с получением этиленгликоля. В одном хорошо известном способе этиленоксид приводят во взаимодействие с большим избытком воды в некаталитическом процессе. В этой реакции обычно образуется поток продукта гликоля, состоящий почти из 90 мас.% моноэтиленгликоля, при этом остальная часть представляет собой преимущественно диэтиленгликоль, некоторое количество триэтиленгликоля и небольшое количество высших гомологов. В другом хорошо известном способе этиленоксид каталитически приводят во взаимодействие с диоксидом углерода с образованием этиленкарбоната. Затем этиленкарбонат гидролизуют с получением этиленгликоля. Реакция через получение этиленкарбоната существенно улучшает селективность превращения этиленоксида в моноэтиленгликоль.

Были предприняты попытки упростить способ получения этиленгликоля из этилена с сокращением необходимого оборудования и снижением потребления энергии. В GB 2107712 описан способ получения моноэтиленгликоля, в котором газы из реактора получения этиленоксида подают непосредственно в реактор, в котором осуществляют превращение этиленоксида в этиленкарбонат или в смесь этиленгликоля и этиленкарбоната.

В EP 776890 описан способ, в котором газы из реактора получения этиленоксида подают в абсорбер, в котором абсорбирующий раствор содержит в основном этиленкарбонат и этиленгликоль. Этиленоксид в абсорбирующем растворе подают в реактор карбоксилирования и оставляют взаимодействовать с диоксидом углерода в присутствии катализатора карбоксилирования. Затем этиленкарбонат в абсорбирующем растворе, с добавлением воды, подают в реактор гидролиза и подвергают гидролизу в присутствии катализатора гидролиза.

В EP2178815 описан способ реактивной абсорбции для получения моноэтиленгликоля, в котором газы из реактора получения этиленоксида подают в абсорбер и приводят этиленоксид в контакт с обедненным абсорбентом, содержащим по меньшей мере 20 мас.% воды, в присутствии одного или более катализаторов, которые способствуют карбоксилированию и гидролизу, и при этом в указанном абсорбере основная часть этиленоксида превращается в этиленкарбонат или этиленгликоль.

Башни или колонны, обеспечивающие тесный контакт газа и жидкости, необходимый для такой абсорбции, хорошо известны в данной области техники и называются, например, башнями фракционирования, дистилляции или абсорбции. Такие башни или колонны содержат тарелки, уложенные вертикальной стопкой на протяжении колонны, и выполнены с возможностью направления жидкости зигзагообразным образом вниз через колонну, при этом обеспечивая подачу газов вверх в текущие горизонтально части жидкости для обеспечения тесного контакта с жидкостью.

Тарелки для обеспечения горизонтального потока жидкости хорошо известны в данной области техники и широко используются. Тарелка обычно содержит перфорированный элемент или элементы, осуществляющие контакт газа и жидкости, для обеспечения тесного контакта между газом, поднимающимся через тарелку, и жидкостью, протекающей по поверхности тарелки через перфорированный элемент. Перфорированный элемент для осуществления контакта газа и жидкости в некоторых случаях снабжен колпачками или клапанами. На одном крае элемента для осуществления контакта тарелки находится область входа жидкости для приема жидкости на тарелку. Эта область обычно не содержит перфорации. На противоположном крае элемента для осуществления контакта находится конец или область тарелки для выпуска жидкости, которая снабжена выпускным заслоном, возвышающимся вертикально

над поверхностью тарелки. Текущая жидкость перетекает через выпускной заслон и выходит из тарелки. Соответственно, указанный выпускной заслон поддерживает заданную глубину жидкости на тарелке.

Под тарелками простираются один или более элементов сливного стакана, которые во взаимодействии с внутренней поверхностью стенки колонны или башни образуют сливной стакан для прохода жидкости вниз от области или конца тарелки для выпуска жидкости к области входа жидкости вертикально расположенной соседней тарелки прямо под ней. Нисходящая жидкость, поступающая в участок или область входа жидкости, затем течет через поверхность этой тарелки по пути через перфорированный элемент для осуществления контакта газа и жидкости, к выпускному концу или области тарелки, и выпускается из тарелки через выпускной заслон в следующий сливной стакан.

Газ течет вверх в колонне через перфорацию элементов для осуществления контакта газа и жидкости тарелок, обеспечивая тесный контакт с жидкостью, протекающей горизонтально по поверхности тарелки. Предотвращается прохождение газа вверх по сливным стаканам, поскольку элемент сливного стакана также функционирует как перегородка, проходящая ниже уровня поверхности текущей жидкости, чтобы изолировать сливные стаканы от обходного потока газа. Однако прохождение газа через сливные стаканы может происходить во время запуска процесса, когда колонна еще недостаточно заполнена жидкостью.

В этой абсорбционной системе для реактивной абсорбции некоторое количество непрореагировавшего алкиленоксида содержится в обогащенном абсорбенте в нижней части абсорбционной секции колонны. На последующих участках этого способа большая часть любого оставшегося алкиленоксида испаряется и возвращается обратно в способ. Кроме того, этиленоксид, который присутствует в секции ниже по потоку, которая работает при более высокой температуре, чем абсорбер, может отрицательно повлиять на селективность процесса по моноэтиленгликолю. Предпочтительно превращать алкиленоксид в алкиленкарбонат в максимально возможной степени до того, как он достигнет последующих участков способа.

Было бы желательно разработать улучшенный способ производства алкиленгликоля из алкена. Авторы настоящего изобретения стремились предоставить способ и абсорбционную систему, которые обеспечивают более полное превращение алкиленоксида в алкиленкарбонат внутри реактивного абсорбера.

Краткое описание изобретения

Согласно настоящему изобретению предложен способ получения алкиленгликоля из алкена, включающий следующие стадии: а) подача газовой композиции, содержащей алкиленоксид, алкен, кислород, диоксид углерода и водяной пар, в абсорбер алкиленоксида через входное отверстие для газа, причем абсорбер содержит абсорбционную секцию из вертикально уложенных друг на друга тарелок и отстойник в нижней части абсорбера, и обеспечение возможности прохождения газовой композиции вверх через абсорбционную секцию; б) подача обедненного абсорбента в верхнюю часть абсорбционной секции и обеспечение возможности прохождения обедненного абсорбента вниз через абсорбционную секцию; в) обеспечение тесного контакта газовой композиции с обедненным абсорбентом на тарелках в абсорбционной секции в присутствии одного или более катализаторов, которые способствуют карбоксилированию и гидролизу; и г) извлечение обогащенного абсорбента из абсорбционной секции и пропускание обогащенного абсорбента и любого жидкого конденсата через отстойник, при этом отстойник содержит одну или более перегородок, которые определяют путь потока как поток в режиме приблизительно идеального вытеснения между входным отверстием отстойника и выходным отверстием отстойника между указанными одной или более перегородками. В рамках настоящего описания нижняя стенка отстойника не рассматривается как одна из одной или более перегородок в отстойнике в соответствии с настоящим изобретением.

Согласно настоящему изобретению также предложено абсорбирующее устройство для реактивной абсорбции газовой композиции, содержащей алкиленоксид, алкен, кислород, диоксид углерода и водяной пар, включающее абсорбционную секцию, содержащую вертикально уложенные друг на друга тарелки и отстойник, при этом абсорбционная секция имеет i) входное отверстие для жидкого обедненного абсорбента в верхней части абсорбционной секции, ii) входное отверстие для газовой композиции ниже абсорбционной секции, iii) тарелку для сбора обогащенного абсорбента выше отстойника и iv) выходное отверстие для неабсорбированного газа в верхней части абсорбционной секции; и при этом отстойник имеет i) входное отверстие отстойника для обогащенного абсорбента из абсорбционной секции и любого жидкого конденсата, ii) выходное отверстие отстойника для обогащенного абсорбента и iii) одну или более перегородок, которые расположены в отстойнике для создания пути потока приблизительно в режиме идеального вытеснения между входным отверстием отстойника к выходному отверстию отстойника между указанными одной или более перегородками.

Краткое описание графических материалов.

На фиг. 1 показан один вариант реализации конфигурации перегородки в отстойнике.

На фиг. 2 показан еще один вариант реализации конфигурации перегородки в отстойнике.

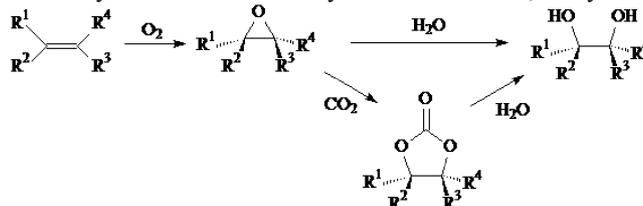
На фиг. 3 показан другой вариант реализации конфигурации перегородки в отстойнике.

На фиг. 4 показан вариант реализации части абсорбирующего устройства.

На фиг. 5 показан вариант реализации части абсорбирующего устройства.

Подробное описание

Согласно настоящему изобретению предложены способ и устройство для получения алкиленгликоля. Алкиленгликоли обычно получают из соответствующего алкилена, как указано ниже



R^1 , R^2 , R^3 и R^4 предпочтительно выбраны из водорода или необязательно замещенной алкильной группы, содержащей от 1 до 6 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 3 атомов углерода. В качестве заместителей могут присутствовать такие фрагменты, как гидроксигруппы. Предпочтительно, R^1 , R^2 и R^3 представляют собой атомы водорода, и R^4 представляет собой водород или незамещенную C_1 - C_3 -алкильную группу, и, более предпочтительно, R^1 , R^2 , R^3 и R^4 все представляют собой атомы водорода.

Соответственно, примеры подходящих алкиленгликолей включают этиленгликоль и пропиленгликоль. В настоящем изобретении наиболее предпочтительным алкиленгликолем является этиленгликоль. В настоящем изобретении газовая композиция, содержащая алкиленоксид, алкен, кислород, диоксид углерода и водяной пар, предпочтительно получена из реакционного продукта реактора алкиленоксида, в котором алкен приводят во взаимодействие с кислородом в присутствии катализатора в реакторе с образованием алкиленоксида. В такой реакции кислород можно подавать в виде кислорода или воздуха, но предпочтительно его подают в виде кислорода. Для обеспечения возможности эксплуатации при высокой концентрации кислорода без образования горючей смеси обычно подают балластный газ, например, метан или азот. Для регулирования рабочих характеристик катализатора получения этиленоксида можно вводить регулятор, например, монохлорэтан или дихлорэтан. Алкен, кислород, балластный газ и регулятор предпочтительно подают в рециркулирующий газ, который подают в реактор получения алкиленоксида из абсорбера алкиленоксида (необязательно через колонну абсорбции диоксида углерода).

Реактор для получения алкиленоксида, как правило, представляет собой многотрубный реактор с неподвижным слоем. Катализатор предпочтительно представляет собой тонкодисперсное серебро и, необязательно, металлы-промоторы на материале подложки, например, на оксиде алюминия. Реакцию предпочтительно осуществляют при давлении более 1 МПа и менее 3 МПа и при температуре более 200°C и менее 300°C. Газовую композицию из реактора получения алкиленоксида предпочтительно охлаждают в одном или более охладителях, предпочтительно с получением пара при одном или более температурных значениях.

Газовую композицию, содержащую алкиленоксид, алкен, кислород, диоксид углерода и водяной пар, подают в абсорбер алкиленоксида, содержащий абсорбционную секцию из вертикально уложенных друг на друга тарелок. Тарелки обеспечивают площадь поверхности для соприкосновения абсорбента и газовой композиции, облегчая массообмен между двумя фазами. Кроме того, тарелки обеспечивают значительный объем жидкости, в котором может происходить жидкофазная реакция.

Каждая из вертикально уложенных друг на друга тарелок в абсорбционной секции содержит перфорированный элемент или элементы, осуществляющие контакт газа и жидкости, область входа жидкости, выпускной заслон, простирающийся вертикально над поверхностью тарелки на противоположном конце тарелки от области входа жидкости, и элемент сливного стакана. Элемент сливного стакана во взаимодействии с внутренней поверхностью стенки абсорбционной секции образует сливной стакан для прохождения жидкости вниз к области входа жидкости вертикально смежной тарелки непосредственно под ним. В вариантах реализации изобретения, в которых абсорбционная секция имеет большой размер, может быть более одной области входа жидкости, более одного выпускного заслона и более одного элемента сливного стакана на тарелку.

Скорость реакции процесса реактивной абсорбции для превращения алкиленоксида в алкиленгликоль относительно мала и, следовательно, требует удерживания большого количества жидкости в абсорбционной секции. Выпускной заслон на каждой тарелке предпочтительно составляет по меньшей мере 250 мм, более предпочтительно по меньшей мере 350 мм, еще более предпочтительно по меньшей мере 400, еще более предпочтительно по меньшей мере 500, наиболее предпочтительно по меньшей мере 600 мм в высоту. Выпускные заслоны имеют высоту не более 1500 мм, предпочтительно не более 1000 мм, более предпочтительно не более 800 мм в высоту.

Расстояние между двумя последовательными тарелками в колонне называется расстоянием между тарелками. Пространство между верхом заслона и тарелкой непосредственно над ним, называемое здесь "паровым пространством", можно рассчитать как расстояние между тарелками за вычетом высоты заслона, и предпочтительно составляет по меньшей мере 150 мм, более предпочтительно по меньшей мере 200 мм. Паровое пространство предпочтительно составляет не более 1000 мм, более предпочтительно не более 500 мм.

Газовую композицию подают через входное отверстие для газа под абсорбционной секцией, и она

проходит вверх сквозь тарелки. Жидкий обедненный абсорбент подают в верхнюю часть абсорбера или вблизи верхней его части, и жидкость течет вниз от тарелки к тарелке. Обедненный абсорбент предпочтительно подают в самую верхнюю тарелку в абсорбционной секции. В другом варианте реализации обедненный абсорбент подают таким образом, что имеются тарелки выше точки, в которой обедненный абсорбент подают в абсорбер алкиленоксида. В этом варианте реализации холодная вода или дополнительный обедненный абсорбент, который был охлажден, может подаваться в верхнюю часть абсорбера алкиленоксида для абсорбции алкиленоксида или загрязняющих веществ в верхней части абсорбера алкиленоксида.

Количество тарелок, присутствующих в абсорбционной секции, будет зависеть от высоты заслона и количества удерживаемой жидкости, требуемого в абсорбционной секции. Предпочтительно абсорбционная секция включает по меньшей мере 20 тарелок, более предпочтительно по меньшей мере 30 тарелок. Предпочтительно абсорбционная секция включает менее 100 тарелок, более предпочтительно менее 70 тарелок, наиболее предпочтительно менее 50 тарелок. Большее количество тарелок увеличивает абсорбционную способность и реакционный объем абсорбционной секции для любой заданной высоты заслона, но добавление дополнительных тарелок увеличивает размер абсорбционной секции и, следовательно, увеличивает расходы, связанные с ее строительством и эксплуатацией.

Газовая композиция приводится в тесный контакт с обедненным абсорбентом на тарелках абсорбера алкиленоксида в присутствии одного или более катализаторов, которые способствуют карбоксилированию и гидролизу. Если это происходит в присутствии только одного катализатора, тогда катализатор должен способствовать карбоксилированию и гидролизу. Если это происходит в присутствии двух или более катализаторов, то каждый катализатор может способствовать карбоксилированию или гидролизу, или может способствовать обеим реакциям (при условии, что по меньшей мере один катализатор способствует карбоксилированию и по меньшей мере один катализатор способствует гидролизу). В предпочтительном варианте реализации, газовую композицию приводят в контакт с обедненным абсорбентом в присутствии по меньшей мере двух катализаторов, включая первый катализатор, который способствует карбоксилированию, и второй катализатор, который способствует гидролизу.

В одном варианте реализации изобретения один или более катализаторов, которые способствуют карбоксилированию и гидролизу, являются гомогенными, а обедненный абсорбент содержит один или более катализаторов. Гомогенные катализаторы, известные как промоторы карбоксилирования, включают галогениды щелочных металлов, такие как иодид калия и бромид калия, и галогенированные органические соли фосфония или аммония, такие как иодид трибутилметилфосфония, иодид тетрабутилфосфония, иодид трифенилметилфосфония, бромид трифенилпропилфосфония, хлорид трифенилбензилфосфония, бромид тетраэтиламмония, бромид тетраметиламмония, бромид бензилтриэтиламмония, бромид тетрабутиламмония и иодид трибутилметиламмония. Гомогенные катализаторы, известные как промоторы гидролиза, включают основные соли щелочных металлов, такие как карбонат калия, гидроксид калия и бикарбонат калия, или металлаты щелочных металлов, такие как молибдат калия. Предпочтительные гомогенные каталитические системы содержат комбинацию иодида калия и карбоната калия и комбинацию иодида калия и молибдата калия.

В другом варианте реализации изобретения один или более катализаторов, которые способствуют карбоксилированию и гидролизу, являются гетерогенными, и гетерогенный катализатор(ы) содержится в вертикально установленных друг на друга тарелках. Гетерогенные катализаторы, которые способствуют карбоксилированию, включают галогениды четвертичного аммония и четвертичного фосфония, иммобилизованные на диоксиде кремния, галогениды четвертичного аммония и четвертичного фосфония, связанные с нерастворимыми полистирольными гранулами, и соли металлов, такие как соли цинка, иммобилизованные на твердых носителях, содержащих группы четвертичного аммония или четвертичного фосфония, таких как ионообменные смолы, содержащие четвертичные аммониевые или четвертичные фосфониевые группы. Гетерогенные катализаторы, которые способствуют гидролизу, включают металлаты, иммобилизованные на твердых подложках, например молибдаты, ванадаты или вольфраматы, иммобилизованные на ионообменных смолах, содержащих четвертичные аммониевые или четвертичные фосфониевые группы, или основные анионы, такие как бикарбонатные ионы, иммобилизованные на твердых подложках, например, бикарбонат, иммобилизованный на ионообменных смолах, содержащих четвертичные аммониевые или четвертичные фосфониевые группы.

В варианте реализации, в котором газовая композиция контактирует с обедненным абсорбентом в присутствии по меньшей мере двух катализаторов, включая первый катализатор, который способствует карбоксилированию, и второй катализатор, который способствует гидролизу, отношение первого катализатора ко второму катализатору может регулироваться для изменения количества диоксида углерода, которое потребляется или выделяется в абсорбере оксида алкилена. Предпочтительно газы из абсорбера алкиленоксида частично или полностью подают в абсорбционную колонну диоксида углерода, в которой диоксид углерода, по меньшей мере, частично абсорбируется рециркулирующим потоком абсорбента. Путем регулирования количества диоксида углерода, который потребляется или выделяется в абсорбере алкиленоксида, можно снизить емкость и стоимость колонны поглотителя диоксида углерода.

Обедненный абсорбент содержит по меньшей мере 5 мас.% воды. Вода, которая присутствует в

обедненном абсорбенте, используется при гидролизе алкиленоксида и алкиленкарбоната, который происходит в абсорбере алкиленоксида. Предпочтительно, обедненный абсорбент содержит по меньшей мере 10 мас.% воды, более предпочтительно по меньшей мере 15 мас.% воды, наиболее предпочтительно по меньшей мере 20 мас.% воды. Предпочтительно обедненный абсорбент содержит менее 80 мас.% воды, более предпочтительно не более 50 мас.% воды, еще более предпочтительно не более 30 мас.% воды. Более высокие количества воды в обедненном абсорбенте могут по-прежнему обеспечивать хорошую селективность и эффективность катализатора, но более высокие количества воды требуют дополнительного удаления воды с соответствующими затратами на энергию и оборудование. Обедненный абсорбент также может содержать алкиленгликоль.

Температура в абсорбере алкиленоксида предпочтительно составляет от 50 до 160°C, предпочтительно от 80 до 150°C, более предпочтительно от 80 до 120°C. Эта температура выше, чем температура в абсорбере в традиционном способе, и температура, которая требуется для ускорения реакций карбоксилирования и гидролиза. Температура выше 160°C не является предпочтительной, поскольку это может снизить селективность превращения оксида алкилена в алкиленгликоль. Как газовую композицию, содержащую алкиленоксид, алкен, кислород, диоксид углерода и водяной пар, так и обедненный абсорбент предпочтительно подают в абсорбер алкиленоксида при температурах в диапазоне от 50 до 160°C.

Давление в абсорбере алкиленоксида составляет от 1 до 4 МПа, предпочтительно от 2 до 3 МПа. Предпочтительное давление представляет собой компромисс между более низкими давлениями, для которых необходимо менее дорогостоящее оборудование (например, оборудование с более тонкими стенками), и более высокими давлениями, которые увеличивают абсорбцию и уменьшают объемный расход газа, тем самым уменьшая размеры оборудования и трубопроводов.

По меньшей мере 50% алкиленоксида, поступающего в абсорбер алкиленоксида, подвергается превращению в абсорбере алкиленоксида. Предпочтительно, по меньшей мере 60%, предпочтительнее по меньшей мере 70%, еще предпочтительнее по меньшей мере 80%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 90% алкиленоксида, поступающего в абсорбер алкиленоксида, подвергается превращению в абсорбере алкиленоксида. Алкиленоксид может подвергаться карбоксилированию с образованием алкиленкарбоната. Алкиленоксид может подвергаться гидролизу с образованием алкиленгликоля. Кроме того, алкиленкарбонат, который получают из алкиленоксида, может подвергаться гидролизу с образованием алкиленгликоля.

Предпочтительно в настоящем изобретении абсорбер алкиленоксида образует часть реакционной системы и способа производства, выделения и очистки алкиленгликоля из алкилена через соответствующий алкиленоксид, таких как описанные в EP 2178815 и т.п. Легко понять, что абсорбер будет интегрирован в такую систему, которая будет содержать ряд реакторных емкостей, колонн и рециркуляционных потоков.

Газовая композиция, содержащая алкиленоксид, алкен, кислород, диоксид углерода и водяной пар, которую подают в абсорбер алкиленоксида, содержит диоксид углерода. Однако, возможно, что газовая композиция может содержать недостаточно диоксида углерода для достижения целевых уровней карбоксилирования. Предпочтительно, в абсорбер подают дополнительный источник диоксида углерода, например, рециркулированный диоксид углерода из реактора окончательной обработки, диоксид углерода из секции удаления диоксида углерода или, при запуске, диоксид углерода из внешнего источника. Отношение общего количества диоксида углерода, подаваемого в абсорбер алкиленоксида, к количеству алкиленоксида, подаваемого в абсорбер алкиленоксида, предпочтительно составляет от 5:1 до 1:3, более предпочтительно от 3:1 до 3:5, наиболее предпочтительно, от 3:1 до 4:5. Более высокое количество диоксида углерода улучшает селективность процесса, поскольку большая часть алкиленоксида реагирует с диоксидом углерода с образованием алкиленкарбоната, который впоследствии гидролизует до алкиленгликоля, и существует меньше возможностей для реакции между алкиленоксидом и алкиленгликолем с образованием высших гликолей. Однако более высокое количество диоксида углерода может также потребовать дополнительной способности удаления диоксида углерода в процессе и может также привести к более высокому уровню образования побочных продуктов. В качестве альтернативы, эксплуатация подключенного реактора оксида алкилена с потоком рециркулированного газа, содержащего избыток диоксида углерода, может отрицательно повлиять на характеристики катализатора.

Газы, которые не абсорбируются в абсорбере алкиленоксида, предпочтительно частично или полностью подают в абсорбционную колонну диоксида углерода, в которой диоксид углерода, по меньшей мере, частично абсорбируется рециркулирующим потоком абсорбента. Газы, которые не абсорбируются рециркулирующим потоком абсорбента, предпочтительно объединяют с любыми газами, проходящими в обход абсорбционной колонны диоксида углерода, и возвращают в реактор алкиленоксида. Предпочтительно газы охлаждают перед рециркуляцией в реактор алкиленоксида для снижения содержания воды. Вода, удаленная из газового потока, необязательно, может быть возвращена в абсорбер алкиленоксида. На характеристики катализатора в реакторе алкиленоксида может отрицательно повлиять избыток воды.

Если один или более катализаторов, способствующих карбоксилированию и гидролизу, включают галогенсодержащий катализатор (например, галогенид щелочного металла, галогенированную органическую соль фосфония или аммония или галогенид четвертичного аммония или четвертичного фосфония,

иммобилизованный на твердом носителе), тогда газы, рециркулированные из абсорбера алкиленоксида в реактор алкиленоксида, могут содержать галогенидсодержащие примеси, такие как иодидсодержащие примеси или бромидсодержащие примеси. Возможно, что эти примеси могут отрицательно влиять на катализатор в реакторе алкиленоксида. Следовательно, в этом варианте реализации предпочтительно, чтобы газы, которые рециркулируют из абсорбера алкиленоксида в реактор алкиленоксида, приводили в контакт с одним или более очищающими адсорбентами, способными снизить количество галогенидсодержащих примесей (особенно иодидсодержащих примесей или бромидсодержащих примесей) перед контактом с катализатором в реакторе алкиленоксида. Один или более очищающих адсорбентов могут быть расположены внутри реакторных трубок реактора алкиленоксида, внутри реактора алкиленоксида выше по потоку от трубок реактора или отдельно выше по потоку от реактора алкиленоксида.

Обогащенный абсорбент в нижней части абсорбционной секции может все еще содержать некоторое количество непрореагировавшего алкиленоксида. Обогащенный абсорбент может содержать до 5 мас.% алкиленоксида или до 2 мас.% алкиленоксида. Непрореагировавший алкиленоксид перед удалением из абсорбера предпочтительно превращают в алкиленкарбонат или алкиленгликоль.

Обогащенный абсорбент направляют из абсорбера в гидролизер, который работает при более низком давлении и более высокой температуре, чем абсорбер. Абсорбент мгновенно вскипает в гидролизере, и непрореагировавший алкиленоксид переходит в паровую фазу и не превращается в алкиленкарбонат или алкиленгликоль. Алкиленоксид будет рециркулирован во входное отверстие для газа в абсорбер после прохождения через компрессор. Рециркуляция алкиленоксида приводит к более высоким концентрациям алкиленоксида в компрессоре, что может представлять угрозу безопасности, и более высоким концентрациям алкиленоксида на входе абсорбера, что может потребовать абсорбера большего размера. Кроме того, любой алкиленоксид, который удаляют с конденсатом после компрессора, может вступать в реакцию в тепловых условиях, что может привести к образованию побочных продуктов. Алкиленоксид может реагировать с образованием гликолей и увеличивать химическую потребность в кислороде потока сточных вод, если конденсированный поток направляют в сточные воды в качестве отводимого потока, а не рециркулируют.

Согласно настоящему изобретению обогащенный абсорбент собирают из абсорбционной секции и пропускают через отстойник абсорбера. Отстойник содержит одну или более перегородок, определяющих путь потока от входа в отстойник к выходу из отстойника. Путь потока может быть, по существу, аналогичен реактору идеального вытеснения и обеспечивает дополнительное время пребывания, так что реакции карбоксилирования и/или гидролиза могут продолжаться в отстойнике. Благодаря продолжению реакции в отстойнике, количество алкиленоксида в обогащенном абсорбенте может быть уменьшено до менее чем 100 мас.ч./млн и предпочтительно менее чем до 10 мас.ч./млн.

В одном варианте реализации обогащенный абсорбент собирается на тарелке под входным отверстием для газа. Затем обогащенный абсорбент попадает в отстойник через входное отверстие отстойника. Любой конденсат, который входит с газовой композицией, также собирается на указанной тарелке и направляется в отстойник.

В другом варианте обогащенный абсорбент собирается на тарелке над входным отверстием для газа. Это предотвращает захват обогащенного абсорбента газом, поступающим в абсорбер через входное отверстие для газа. Затем обогащенный абсорбент проходит от этой тарелки к входному отверстию отстойника, где он попадает в отстойник. Обогащенный абсорбент можно пропускать через трубу или через сливную секцию, предназначенную для этой цели. Любой конденсат, который попадает с газовым потоком, также собирают и направляют в отстойник через входное отверстие отстойника.

Отстойник имеет тарелку, пластину или другое устройство в верхней части отстойника для предотвращения попадания обогащенного абсорбента в обход входного отверстия отстойника и его попадание непосредственно в отстойник по пути потока. Если обогащенный абсорбент обойдет входное отверстие отстойника, он не будет находиться в отстойнике в течение желаемого времени пребывания. Тарелка в верхней части отстойника может представлять собой колпачковую тарелку, предпочтительно с расширенными колпачками для предотвращения попадания жидкости или конденсата из входного отверстия для газа непосредственно в отстойник. Применение колпачковой тарелки позволяет пропускать диоксид углерода и другие газы, образующиеся в реакции карбоксилирования и гидролиза в отстойнике, в абсорбер.

Одна или более перегородок в отстойнике могут иметь любое количество размеров и конфигураций, которые обеспечивают путь потока с достаточно увеличенным временем пребывания. Среднее время пребывания в отстойнике составляет от 5 до 60 мин, и предпочтительно от 9 до 45 мин. Путь потока предпочтительно имеет одно или более изменений направления. В одном варианте реализации перегородки могут быть перпендикулярны прямому пути между входным отверстием отстойника и выходным отверстием отстойника. В другом варианте реализации перегородки представляют собой прямые перегородки, образующие путь потока между входным отверстием отстойника и выходным отверстием отстойника. Этот тип перегородок создает змеевидный путь потока с множеством изменений направления потока. В другом варианте реализации перегородки могут образовывать спиральный путь потока. В другом варианте реализации перегородки образуют серию концентрических кругов, где путь потока движется к центру отстойника или, альтернативно, от центра к внешней стороне отстойника. В дополнение к этим вари-

антам реализации существует большое количество вариантов для различного количества и геометрии перегородок, которые обеспечат увеличенное время пребывания в отстойнике и, в некоторых случаях, приблизительно идеальное вытеснение между входным отверстием отстойника и выходным отверстием отстойника. Идеальное вытеснение означает отсутствие перемешивания в осевом (вдоль потока) направлении (т.е. без обратного перемешивания), а только в радиальном направлении. Любой из этих вариантов реализации может иметь полосу на конце или в местах вдоль одной или более перегородок, которая расположена под углом к перегородке. Эта полоса предотвращает образование скользящей струи через перегородки.

Обогащенный абсорбент, пройдя через отстойник, выходит из абсорбера через выходное отверстие отстойника. В одном варианте реализации изобретения, по меньшей мере, часть обогащенного абсорбента поступает в один или более реакторов окончательной обработки. Реакторы окончательной обработки могут включать реакторы, подходящие для карбоксилирования, гидролиза или гидролиза и карбоксилирования. Температура в одном или более реакторах окончательной обработки, как правило, составляет от 100 до 200°C, предпочтительно от 100 до 180°C. Давление в одном или более реакторах окончательной обработки, как правило, составляет от 0,1 до 3 МПа.

В другом варианте реализации между абсорбером и одним или более реакторами окончательной обработки может быть расположен нагреватель. Обогащенный абсорбент пропускают через нагреватель для нагрева потока до температуры в диапазоне от 130 до 170°C. Из-за более высоких температур в нагревателе любой оставшийся алкиленоксид следует преобразовать в алкиленкарбонат или алкиленгликоль. В неблагоприятных условиях существует вероятность того, что в обогащенном абсорбенте содержится дополнительный алкиленоксид, который будет преобразован в этом нагревателе. Любой непрореагировавший алкиленоксид, который достигает последующих стадий, будет мгновенно вскипать и не будет эффективно реагировать.

Диоксид углерода может быть получен в одном или более реакторах окончательной обработки или устройстве предварительного нагрева и предпочтительно отделен от потока продукта при выходе его из одного или более реакторов окончательной обработки и, необязательно, повторно подан в реактивный абсорбер.

Обогащенный абсорбент, содержащий алкиленгликоль, подают в дегидратор. Поток, который подают в дегидратор, предпочтительно содержит очень мало алкиленоксида или алкиленкарбоната, то есть большая часть алкиленоксида или алкиленкарбоната была преобразована в алкиленгликоль перед подачей в колонну дегидратора либо в абсорбере алкиленоксида, либо в устройстве предварительного нагрева или в реакторе окончательной обработки. Предпочтительно, молярное отношение алкиленгликоля к алкиленоксиду и алкиленкарбонату (вместе взятому) в потоке, подаваемом в колонну дегидратора, составляет более 90:10, более предпочтительно более 95:5, наиболее предпочтительно более 99:1.

Дегидратор предпочтительно представляет собой одну или более колонн, включая по меньшей мере одну вакуумную колонну, предпочтительно работающую при давлении менее чем 0,05 МПа, более предпочтительно менее чем 0,025 МПа и наиболее предпочтительно около 0,0125 МПа.

Поток обезвоженного продукта очищают для удаления примесей и получения потока очищенного продукта алкиленгликоля. Если один или более катализаторов являются гомогенными катализаторами, необходимо будет отделить один или более катализаторов от потока дегидрированного продукта, предпочтительно в сосуде мгновенного испарения. Один или более гомогенных катализаторов предпочтительно объединяют с обедненным абсорбентом и подают в абсорбер алкиленоксида.

На фиг. 1 показан один вариант реализации конфигурации перегородки в отстойнике. На фиг. 1А показан вид сверху отстойника, показывающий входное отверстие 10 отстойника, выходное отверстие 20 отстойника и перегородки 30. Перегородки образуют змеевидный путь потока от входного отверстия 10 отстойника к выходному отверстию 20 отстойника. Кроме того, на конце каждой перегородки показаны дополнительные полосы 40. На фиг. 1В показан вид сбоку отстойника, показывающий входное отверстие 10 отстойника, выходное отверстие 20 отстойника и тарелку 50 в верхней части отстойника 60.

На фиг. 2 показан еще один вариант реализации конфигурации перегородки в отстойнике. На фиг. 2 показано входное отверстие 110 отстойника, выходное отверстие 120 отстойника и перегородка 130, образующая спиральный путь потока.

На фиг. 3 показан другой вариант реализации конфигурации перегородки в отстойнике. На фиг. 3 показано входное отверстие 210 отстойника, выходное отверстие 220 отстойника и перегородки 230, образующие серию концентрических кругов с отверстиями для образования множества круговых путей потока между входным отверстием отстойника и выходным отверстием отстойника.

На фиг. 4 показан вариант реализации части абсорбирующего устройства. На фигуре изображены нижняя часть абсорбционной секции и отстойник. Отстойник 360 содержит множество перегородок 330, предназначенных для создания пути потока между входным отверстием 310 отстойника и выходным отверстием 320 отстойника. На фиг. 4 показана возможная конфигурация тарелки 350, которая отделяет отстойник от абсорбционной секции. Входное отверстие 380 для газа расположено над тарелкой 350. В этом варианте реализации другая тарелка 370 расположена над входным отверстием для газа для сбора обогащенного абсорбента. Тарелка 370 предотвращает попадание жидкости непосредственно на устрой-

ство для входа газа, что могло бы привести к увлечению жидкости газом, поступающим в абсорбер. Обогащенный абсорбент собирается на тарелке 370 и затем проходит к входному отверстию 310 отстойника через сливной стакан, переливную заслонку, трубу или другой тип трубопровода. Любой конденсат, падающий с газом, собирается на тарелке 350 и направляется в отстойник через входное отверстие 310.

На фиг. 5 показан другой вариант реализации части абсорбирующего устройства. Элементы, показанные на фиг. 5, работают так же, как и те же элементы, показанные на фиг. 4. На фиг. 5 показан вариант реализации, в котором обогащенный абсорбент собирается на тарелке 350 вместе с любым конденсатом из сырья. Затем вся жидкость из тарелки 350 подается в отстойник через входное отверстие 310 отстойника.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения алкиленгликоля из алкена, включающий следующие стадии:

а) подача газовой композиции, содержащей алкиленоксид, алкен, кислород, диоксид углерода и водяной пар, в абсорбер алкиленоксида через входное отверстие для газа, причем абсорбер содержит абсорбционную секцию из вертикально уложенных друг на друга тарелок и отстойник в нижней части абсорбера, и обеспечение возможности прохождения газовой композиции вверх через абсорбционную секцию;

б) подача обедненного абсорбента в верхнюю часть абсорбционной секции и обеспечение возможности прохождения обедненного абсорбента вниз через абсорбционную секцию;

с) обеспечение тесного контакта газовой композиции с обедненным абсорбентом на тарелках в абсорбционной секции в присутствии одного или более катализаторов, которые способствуют карбоксилированию и гидролизу; и

д) извлечение обогащенного абсорбента из абсорбционной секции и пропускание обогащенного абсорбента и любого жидкого конденсата через отстойник, при этом отстойник содержит одну или более перегородок, которые определяют путь потока как поток в режиме приблизительно идеального вытеснения между входным отверстием отстойника и выходным отверстием отстойника между указанными одной или более перегородками.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что обогащенный абсорбент и любой жидкий конденсат собирают на тарелке ниже входного отверстия для газа.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что обогащенный абсорбент собирают на тарелке выше входного отверстия для газа, а любой жидкий конденсат собирают на тарелке ниже входного отверстия для газа.

4. Способ по любому из пп.2-3, отличающийся тем, что тарелка ниже входного отверстия для газа находится непосредственно над отстойником и отделяет отстойник от остальной части абсорбера.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что отстойник содержит по меньшей мере две перегородки, предпочтительно по меньшей мере четыре перегородки.

6. Способ по любому из пп.1-5, дополнительно включающий нагреватель ниже по потоку от выходного отверстия отстойника для нагрева потока обогащенного абсорбента до температуры в диапазоне от 130 до 170°C.

7. Абсорбирующее устройство для реактивной абсорбции газовой композиции, содержащей алкиленоксид, алкен, кислород, диоксид углерода и водяной пар, включающее абсорбционную секцию, содержащую вертикально уложенные друг на друга тарелки и отстойник, при этом абсорбционная секция имеет

i) входное отверстие для жидкого обедненного абсорбента в верхней части абсорбционной секции,

ii) входное отверстие для газовой композиции ниже абсорбционной секции,

iii) тарелку для сбора обогащенного абсорбента выше отстойника и

iv) выходное отверстие для неабсорбированного газа в верхней части абсорбционной секции; и

при этом отстойник имеет

i) входное отверстие отстойника для обогащенного абсорбента из абсорбционной секции и любого жидкого конденсата,

ii) выходное отверстие отстойника для обогащенного абсорбента, и

iii) одну или более перегородок, которые расположены в отстойнике для создания пути потока приблизительно в режиме идеального вытеснения между входным отверстием отстойника к выходному отверстию отстойника между указанными одной или более перегородками.

8. Устройство по п.7, отличающееся тем, что тарелка для сбора обогащенного абсорбента непосредственно сообщается по текучей среде с входным отверстием отстойника.

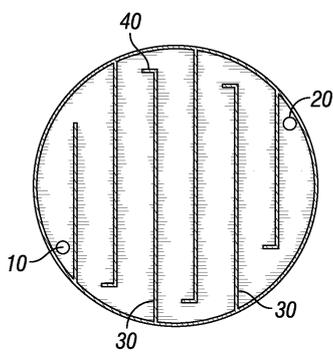
9. Устройство по любому из пп.7-8, отличающееся тем, что отстойник отделен от абсорбционной секции пластиной или тарелкой.

10. Устройство по п.9, отличающееся тем, что тарелка представляет собой колпачковую тарелку, которая имеет входное отверстие отстойника в тарелке и множество отверстий, обеспечивающих возможность прохождения газа из отстойника в абсорбционную секцию.

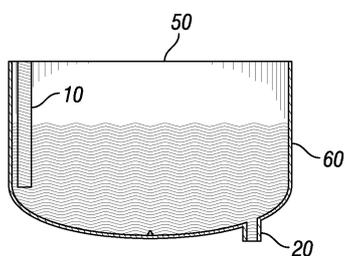
11. Устройство по любому из пп.7-10, имеющее более одной перегородки, причем перегородки расположены параллельно друг другу или перегородки расположены с образованием спирали.

12. Устройство по любому из пп.7-11, отличающееся тем, что по меньшей мере одна из указанных одной или более перегородок включает полосу около конца перегородки, которая находится под углом к перегородке.

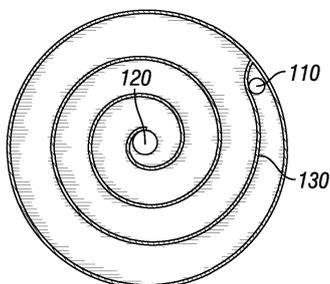
13. Устройство по любому из пп.7-12, отличающееся тем, что отстойник содержит по меньшей мере две перегородки, предпочтительно по меньшей мере четыре перегородки.



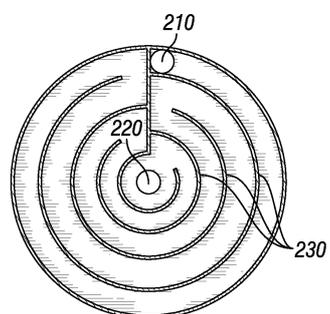
Фиг. 1А



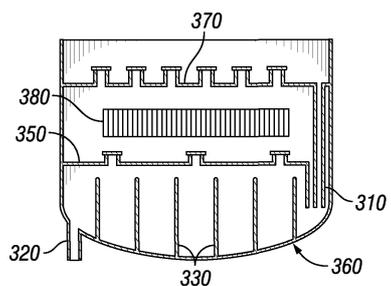
Фиг. 1В



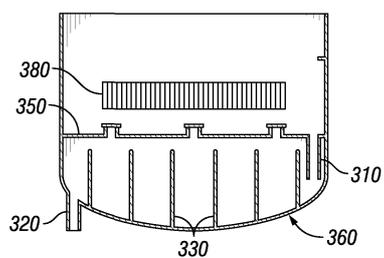
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

