

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044186**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.07.28

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

(21) Номер заявки
201992643

(22) Дата подачи заявки
2018.05.07

(54) СПОСОБ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПРОПЕНА

(31) **PCT/CN2017/084080**

(56) **WO-A1-2004048354**

(32) **2017.05.12**

(33) **CN**

(43) **2020.03.13**

(86) **PCT/EP2018/061717**

(87) **WO 2018/206505 2018.11.15**

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

(72) Изобретатель:
**Ван Чжицзюнь (CN), Паскали
Маттиас, Бернхард Майк (DE)**

(74) Представитель:
**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) Изобретение относится к способу эпоксидирования пропена. Способ по изобретению включает следующие стадии: а) введение пропена в реакцию с пероксидом водорода в присутствии растворителя-метанола и титансодержащего цеолитного катализатора эпоксидирования с получением реакционной смеси; б) выделение из реакционной смеси, полученной на стадии а), неочищенного пропеноксида и смеси растворителей, содержащей метанол, воду и пероксиды; с) обработка смеси растворителей, выделенной на стадии б), путем каталитического гидрирования с целью гидрирования указанных пероксидов с получением гидрированной смеси растворителей, содержащей от 1 до 1000 мг/кг ацетальдегида; d) разделение гидрированной смеси растворителей, полученной на стадии с), путем проведения двух последовательных стадий дистилляции с извлечением на обеих стадиях метанола в качестве головного продукта, причем кислоту добавляют к гидрированной смеси растворителей до ее обработки на первой стадии дистилляции; е) пропускание извлеченного метанола, полученного на стадии d), через слой кислой ионообменной смолы с получением обработанного метанола, при этом кислая ионообменная смола катализирует ацетализацию ацетальдегида метанолом; и f) рециркуляция обработанного метанола, полученного на стадии е), на стадию а). Настоящий способ позволяет предотвратить инактивацию катализатора эпоксидирования, возникающую вследствие рециркуляции ацетальдегида вместе с метанолом. Способ по изобретению является усовершенствованным по сравнению со способами предшествующего уровня техники.

044186 B1

044186 B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу эпексидирования пропена с использованием пероксида водорода в присутствии титаново-силикалитного катализатора.

Уровень техники

Эпексидирование пропена с использованием пероксида водорода в присутствии титаново-силикалитного катализатора известно из EP 0100119 A1. Реакцию пропена с пероксидом водорода в присутствии титансодержащего цеолитного катализатора обычно проводят в растворителе-метаноле для обеспечения высоких скорости протекания реакций и селективности получения продукта. В дополнение к пропену оксиду в ходе реакции эпексидирования образуются побочные продукты, такие как формальдегид, ацетальдегид и гидропероксиды, образующиеся по реакциям пероксида водорода с пропену оксидом, приводящим к раскрытию цикла.

Побочные продукты, ацетальдегид и пропионовый альдегид, затруднительно отделить от продукта - пропену оксида. В WO 2004/048355 раскрыт способ отделения метанола и ацетальдегида от неочищенного пропену оксида в одной дистилляционной колонне путем экстрактивной дистилляции, где в положении, находящемся в положении загрузки неочищенного пропену оксида или выше него, дополнительно загружают соединение, содержащее незамещенную группу NH_2 и способное вступать в реакцию с ацетальдегидом при условиях проведения дистилляции. В качестве дополнительно загружаемого соединения предпочтительно используют водный раствор гидразина. Особенно предпочтительным растворителем для экстракции является вода. Способ обеспечивает получение пропену оксида, обладающего высокой чистотой, подходящего для получения простых эфиров полиолов.

В WO 03/093255 описано гидрирование потока растворителя, извлеченного после эпексидирования олефина с использованием пероксида водорода, с помощью гетерогенного катализатора при условиях, при которых непрореагировавший пероксид водорода, формальдегид, ацетальдегид и гидропероксиды, такие как 1-гидроперокси-2-пропанол и 2-гидроперокси-1-пропанол, образующиеся при реакции эпексидирования, гидрируют до рециркуляции растворителя на стадию реакции эпексидирования. В этом контексте в WO 03/093255 описано, что наличие таких примесей, как метилформиат, формальдегид, ацетальдегид, диметоксиметан и 1,1-диметоксизтан, приводит к инактивации катализатора.

В WO 2004/029032 описано проведение реакции эпексидирования олефинов с использованием пероксида водорода в присутствии титансодержащего цеолитного катализатора в водной реакционной смеси, содержащей менее 100 мас.част./млн сильных оснований или катионов таких оснований, обладающих значением pK_B , равным менее 4,5, и не менее 100 мас.част./млн слабых оснований или катионов таких оснований, обладающих значением pK_B , равным не менее 4,5. Ограничение количества сильных оснований уменьшает или предотвращает инактивацию катализатора в течение длительных периодов времени, тогда как наличие слабого основания улучшает селективность получения эпексида без оказания влияния на активность катализатора в течение длительных периодов времени. Органические амины являются сильными основаниями, которые обычно обладают значением pK_B , равным менее 4,5, и поэтому следует избегать добавления таких аминов на стадии проведения реакции эпексидирования с рециркулированным потоком растворителя, чтобы поддерживать активность и селективность катализатора эпексидирования в течение длительных периодов времени.

В WO 2004/048354 описано извлечение потока растворителя из реакционной смеси, полученной при эпексидировании олефина с использованием пероксида водорода в присутствии титансодержащего цеолитного катализатора, где извлеченный поток растворителя обрабатывают таким образом, чтобы он содержал менее 50 мас.част./млн азота, находящегося в форме органических азотсодержащих соединений, до его рециркуляции на стадию эпексидирования, чтобы уменьшить инактивацию катализатора при рециркуляции растворителя. Предпочтительно, если обработка растворителя представляет собой обработку кислотой. В WO 2004/048354 описано, что обработку кислотой можно провести путем добавления карбоновой кислоты или неорганической кислоты к потоку растворителя до или во время извлечения растворителя путем дистилляции в виде головного продукта или путем обработки головного продукта, полученного при дистилляции, кислым ионообменником.

Краткое изложение сущности изобретения

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что обработка потока растворителя-метанола, извлеченного после реакции эпексидирования пропена, путем гидрирования, как это описано в WO 03/093255, и последующее удаление органических азотсодержащих соединений из гидрированного потока растворителя путем добавления кислоты к гидрированному потоку растворителя до или во время дистилляции, проводимой для извлечения метанола в виде головного продукта, обеспечивает получение извлеченного метанола, который может содержать количество ацетальдегида, превышающее его количество в гидрированном потоке растворителя, если при гидрировании не происходит превращения всего количества ацетальдегида и ацеталей ацетальдегида. Рециркуляция извлеченного таким образом метанола на стадию реакции эпексидирования приводит к инактивации катализатора. Авторы настоящего изобретения также обнаружили, что обработка извлеченного таким образом метанола путем его дополнительного пропуска через слой кислого ионообменника обеспечивает превращение большей части ацетальдегида в 1,1-диметоксизтан и что рециркуляция обработанного таким образом метанола предотвращает инактивацию

цию катализатора эпоксидирования, вопреки тому, что можно было бы ожидать из полученных в WO 03/093255 результатов, относящихся к 1,1-диметоксиэтану, вызывающему инактивацию катализатора.

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

а) введение пропена в реакцию с пероксидом водорода в присутствии растворителя-метанола и титансодержащего цеолитного катализатора эпоксидирования с получением реакционной смеси;

б) выделение из реакционной смеси, полученной на стадии а), неочищенного пропеноксида и смеси растворителей, содержащей метанол, воду и пероксиды;

с) обработка смеси растворителей, выделенной на стадии б), путем каталитического гидрирования с целью гидрирования указанных пероксидов с получением гидрированной смеси растворителей, содержащей от 1 до 1000 мг/кг ацетальдегида;

д) разделение гидрированной смеси растворителей, полученной на стадии с), причем гидрированную смесь растворителей разделяют путем проведения двух последовательных стадий дистилляции с извлечением на обеих стадиях метанола в качестве головного продукта, причем кислоту добавляют к гидрированной смеси растворителей до ее обработки на первой стадии дистилляции;

е) пропускание извлеченного метанола, полученного на стадии д), через слой кислой ионообменной смолы с получением обработанного метанола, при этом кислая ионообменная смола катализирует ацетализацию ацетальдегида метанолом; и

ф) рециркуляция обработанного метанола, полученного на стадии е), на стадию а), причем на стадии а) реакцию эпоксидирования осуществляют с добавлением аммиака и/или на стадии б) указанный неочищенный пропеноксид обрабатывают путем экстрактивной дистилляции в колонне для экстрактивной дистилляции с использованием водного растворителя для экстракции и подачи реакционноспособного соединения, содержащего группу NH_2 и способного вступать в реакцию с ацетальдегидом при условиях проведения указанной экстрактивной дистилляции, в указанную колонну для экстрактивной дистилляции вместе с потоком сырья, загружаемым в колонну для экстрактивной дистилляции, или отдельно в положении загрузки, находящемся выше положения загрузки неочищенного пропеноксида.

Краткое описание чертежей

На фигуре представлены концентрации ацетальдегида в гидрированной смеси растворителей (А) и метаноле, извлеченном путем дистилляции, до (В) и после (С) обработки ионообменной смолой, определенной в примере 2.

Подробное описание изобретения

На стадии а) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, пропен вводят в реакцию с пероксидом водорода в присутствии растворителя-метанола и титансодержащего цеолитного катализатора эпоксидирования с получением реакционной смеси.

Предпочтительно, если пропен используют при молярном избытке по отношению к количеству пероксида водорода, предпочтительно 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. В предпочтительном варианте осуществления пропен используют в избыточном количестве, достаточном для обеспечения дополнительной обогащенной пропеном жидкой фазы во время проведения стадии а). Пропен 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 использованием антрахинона.

Растворителем-метанолом может являться метанол технической чистоты, поток растворителя, извлеченный при обработке реакционной смеси, полученной при эпоксидировании, или смесь их обоих. Растворитель-метанол может содержать незначительные количества других растворителей, таких этанол, причем предпочтительно, если количество таких других растворителей составляет менее 2 мас.%. Растворитель-метанол также может содержать воду, предпочтительно от 2 до 8 мас.% воды. Предпочтительно, если в реакции эпоксидирования растворитель-метанол используют при отношении его массы к суммарной массе воды и пероксида водорода, составляющем от 0,5 до 20.

Предпочтительно, если катализатором эпоксидирования, используемым на стадии а), является содержащий титан цеолит, содержащий 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 про-

пенноксидом при условиях проведения реакции, использующихся при эпоксицировании, причем в качестве связующего предпочтительным является диоксид кремния. В качестве формованных катализаторов предпочтительно использовать экструдаты диаметром от 1 до 5 мм. 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.

Предпочтительно, если на стадии а) реакцию эпоксицирования проводят при температуре, равной от 20 до 80°C, более предпочтительно от 25 до 60°C. Предпочтительно, если реакцию эпоксицирования проводят при давлении, превышающем давление пара пропена при температуре проведения реакции, чтобы поддерживать пропен растворенным в растворителе или чтобы он содержался в виде отдельной жидкой фазы. Предпочтительно, если на стадии а) давление равно от 1,9 до 5,0 МПа, более предпочтительно от 2,1 до 3,6 МПа и наиболее предпочтительно от 2,4 до 2,8 МПа. Использование избытка пропена при высоком давлении обеспечивает высокую скорость протекания реакции и степень превращения пероксида водорода и в то же время высокую селективность получения пропеноксида.

На стадии а) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, реакцию эпоксицирования проводят с добавлением аммиака для повышения селективности образования эпоксида, как это описано в EP 0230949A2. Предпочтительно, если аммиак добавляют при отношении массы аммиака к начальной массе пероксида водорода, составляющем от 0,0001 до 0,003.

Предпочтительно, если на стадии а) реакцию эпоксицирования проводят в реакторе с неподвижным слоем путем пропуска смеси, содержащей пропен, пероксид водорода и растворитель-метанол, над неподвижным слоем, содержащим формованный титансодержащий цеолитный катализатор. Предпочтительно, если реактором с неподвижным слоем является кожухотрубный реактор и неподвижный слой катализатора расположен внутри находящихся в реакторе труб. Предпочтительно, если реактор с неподвижным слоем снабжен охлаждающими устройствами и его охлаждают жидкой охлаждающей средой. 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 температуру охлаждающей среды, подаваемой в охлаждающие устройства, устанавливают на 3-13°C ниже максимальной температуры в неподвижном слое катализатора. Предпочтительно, если смесь для реакции эпоксицирования пропускают через слой катализатора в виде нисходящего потока, предпочтительно с поверхностной скоростью, равной от 1 до 100 м/ч, более предпочтительно равной от 5 до 50 м/ч, наиболее предпочтительно равной от 5 до 30 м/ч. Поверхностная скорость определена как отношение (объемная скорость потока)/(поперечное сечение слоя катализатора). Кроме того, предпочтительно, если смесь пропускают через слой катализатора при часовой объемной скорости жидкости (ЧОСЖ), равной от 1 до 20 ч⁻¹, предпочтительно равной от 1,3 до 15 ч⁻¹. Во время реакции эпоксицирования особенно предпочтительно поддерживать слой катализатора в режиме орошения. Условия, подходящие для поддержания режима орошения во время реакции эпоксицирования, раскрыты в WO 02/085873, от стр. 8 строка 23 до стр. 9 строка 15. 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 прокаливании, путем обработки 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 методик регенерации.

На стадии б) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, неочищенный пропенксид выделяют из реакционной смеси, полученной на стадии а), и смесь растворителей, содержащую метанол, воду и пероксиды, выделяют из реакционной смеси, полученной на стадии а). Выделение из реакционной смеси неочищенного пропеноксида и смеси растворителей можно провести по методикам, известным из предшествующего уровня техники. Предпочтительно, если выделение смеси растворителей из реакционной смеси проводят с получением смеси растворителей, которая содержит менее 5 мас.% пропена и менее 2 мас.% пропеноксида.

Предпочтительно, если реакционную смесь обрабатывают путем понижения давления и пары пропена, полученные при понижении давления, повторно сжимают и охлаждают для извлечения пропена путем конденсирования. Предпочтительно, если сжатые пары пропена загружают в дистилляционную колонну для пропена и разделяют на головной продукт, содержащий непрореагировавший пропен, и ку-

бовой продукт, содержащий соединения, обладающие более высокой температурой кипения, чем пропен, такие как пропенксид и растворитель-метанол. Головной продукт, содержащий непрореагировавший пропен, можно рециркулировать на стадию реакции эпоксицирования. Кубовой продукт можно объединить с жидкой смесью, оставшейся после понижения давления. Предпочтительно, если жидкую смесь, оставшуюся после понижения давления, разделяют путем перегонки в колонне для предварительного разделения и в виде головного продукта получают неочищенный пропенксид, содержащий пропенксид, метанол и остаточное количество пропена, и в виде кубового продукта получают 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 извлекают из полученного конденсата в колонне для отпаривания пропена, что обеспечивает получение кубового потока, содержащего пропенксид и метанол, который в основном не содержит пропен.

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

На стадии с) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, смесь растворителей, выделенную на стадии b), обрабатывают путем каталитического гидрирования с целью гидрирования пероксидов, содержащихся в смеси растворителей. Условия проведения такой реакции каталитического гидрирования выбирают таким образом, чтобы получить гидрированную смесь растворителей, содержащую от 1 до 1000 мг/кг ацетальдегида.

Предпочтительно, если каталитическое гидрирование проводят при парциальном давлении водорода, равном от 0,5 до 30 МПа, более предпочтительно от 1 до 25 МПа и наиболее предпочтительно от 1 до 5 МПа. Предпочтительно, если температура находится в диапазоне от 80 до 180°C, более предпочтительно от 90 до 150°C. Каталитическое гидрирование проводят в присутствии катализатора гидрирования, предпочтительно гетерогенного катализатора гидрирования. В качестве катализатора гидрирования можно использовать никель Ренея и кобальт Ренея. Предпочтительно, если используют нанесенный на подложку катализатор на основе металла, содержащий один или большее количество металлов, выбранных из группы, состоящей из следующих: Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, Ir, Fe, Cu, Ni и Co, нанесенных на подложку для катализатора. Предпочтительно, если металлом является платина, палладий, рутений или никель, и наиболее предпочтительно, если им является рутений или никель. Подложкой для катализатора может являться любое твердое вещество, которое является инертным и не разрушается при условиях проведения гидрирования. Подходящими для использования в качестве подложки для катализатора являются активированный уголь, оксиды SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 и Al_2O_3 , и смешанные оксиды, содержащие по меньшей мере два из следующих: кремний, алюминий, титан и цирконий. Предпочтительно, если в качестве подложки для нанесенного на подложку катализатора используют активированный уголь. Предпочтительно, если подложка для катализатора сформована в сферы, пеллеты, таблетки, гранулы или экструдаты. Предпочтительными являются экструдаты, обладающие диаметром от 0,5 до 5 мм, особенно предпочтительно от 1 до 3 мм и длиной от 1 до 10 мм. Предпочтительно, если нанесенный на подложку катализатор на основе металла содержит от 0,01 до 60 мас.% металла. Предпочтительно, если нанесенные на подложку катализаторы на основе благородного металла содержат от 0,1 до 5% металла. Предпочтительно, если нанесенные на подложку катализаторы на основе никеля и кобальта содержат от 10 до 60% металла. Нанесенный на подложку катализатор на основе металла можно получить по методикам, известным в данной области техники, предпочтительно путем пропитки подложки для катализатора солью металла и последующим восстановлением соли металла с получением каталитически активного металла. Подходящие нанесенные на подложку катализаторы на основе металла имеются в продаже, например выпускаются фирмами Clariant под торговым названием NISAT® и фирмой Evonik Industries под торговым названием Noblyst®.

С помощью каталитического гидрирования непрореагировавший пероксид водорода превращают в воду и побочные продукты - пероксиды, 1-гидроперокси-2-пропанол и 2-гидроперокси-1-пропанол, обра-

зующиеся на стадии а), превращают в 1,2-пропандиол и предотвращают образование побочных продуктов вследствие разложения пероксида на последующих стадиях обработки. Предпочтительно, если каталитическое гидрирование проводят до обеспечения такой степени превращения пероксида водорода, при которой получают гидрированную смесь растворителей, содержащую менее 0,1 мас.% пероксида водорода.

С помощью гидрирования побочные продукты - альдегид и кетон также превращают в соответствующие спирты, при этом степень превращения зависит от используемого катализатора и условий проведения реакции. Протекающее при гидрировании превращение ацетальдегида в этанол можно регулировать путем изменения продолжительности проведения реакции и парциального давления водорода и температуры, используемых при каталитическом гидрировании, чтобы получить гидрированную смесь растворителей, содержащую от 1 до 1000 мг/кг ацетальдегида. В зависимости от условий проведения реакции также может произойти гидрирование части ацеталей альдегидов, образованных с метанолом и 1,2-пропандиолом. Однако гидрированная смесь растворителей, содержащая от 1 до 1000 мг/кг ацетальдегида, обычно содержит значительные количества 1,1-диметоксиэтана и 2,4-диметил-1,3-диоксолана, которые являются ацетальными ацетальдегида, образованными с метанолом и 1,2-пропандиолом.

На стадии d) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, гидрированную смесь растворителей, полученную на стадии c), разделяют путем проведения двух последовательных стадий дистилляции с извлечением на обеих стадиях метанола в качестве головного продукта, причем кислоту добавляют к гидрированной смеси растворителей до ее обработки на первой стадии дистилляции. Предпочтительно, если две стадии дистилляции проводят таким образом, что на второй стадии используют более высокое давление и для экономии энергии пары головного продукта, полученного на второй стадии, используют для нагревания испарителя, находящегося в нижней части колонны для проведения первой стадии. Проводимое на стадии d) добавление кислоты уменьшает содержание летучих органических аминов в извлеченном метаноле и предотвращает инактивацию катализатора эпоксирирования посредством органических аминов, если извлеченный метанол рециркулирует на стадию а).

Предпочтительно, если кислоту добавляют в количестве, обеспечивающем содержание азота, находящегося в форме органических азотсодержащих соединений, в извлеченном метаноле, составляющее менее 250 мас.част./млн, более предпочтительно в количестве, обеспечивающем содержание азота, находящегося в форме органических азотсодержащих соединений, составляющее менее 50 мас.част./млн. Кислотой может являться неорганическая кислота, такая как азотная кислота, серная кислота, хлористоводородная кислота, фосфорная кислота или хлорная кислота; сульфоновая кислота, такая как метансульфоновая кислота; или карбоновая кислота, такая как муравьиная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота, масляная кислота, пентановая кислота, гексановая кислота, гептановая кислота, октановая кислота, нонановая кислота, декановая кислота, ундекановая кислота, додекановая кислота, щавелевая кислота, малоновая кислота, янтарная кислота, глутаровая кислота, адипиновая кислота, малеиновая кислота или фумаровая кислота. Предпочтительными являются серная кислота и фосфорная кислота, наиболее предпочтительной является серная кислота. Количество азота, находящегося в форме органических азотсодержащих соединений, можно определить по разности между полным количеством азота и количеством азота, находящегося в форме неорганических азотсодержащих соединений. Полное количество азота можно определить по методике Кьельдаля, описанной в стандарте DIN 53625. Извлеченный метанол обычно содержит неорганические соединения, отличающиеся от аммиака, и поэтому количество азота, находящегося в форме неорганических азотсодержащих соединений, можно определить с помощью ионной хроматографии подкисленного образца путем определения количества ионов аммония.

Предпочтительно, если кислоту добавляют в количестве, обеспечивающем кажущееся значение pH кубового продукта, оставшегося после извлечения метанола, равного от 1,7 до 5,0, более предпочтительно от 1,8 до 4,0. При использовании в настоящем изобретении термин "кажущееся значения pH" означает значение, определенное при 20°C с помощью pH-метра, снабженного чувствительным к изменению значения pH стеклянным электродом, откалиброванным с использованием водных буферных растворов. Поддержание кажущегося значения pH в границах этих диапазонов обеспечивает получение извлеченного метанола, обладающего низким содержанием алкиламинов, и в то же время уменьшение или предотвращение кислотной коррозии оборудования для дистилляции.

Извлеченный метанол, полученный на стадии d), может содержать ацетальдегид при концентрации, более высокой, чем концентрация в гидрированной смеси растворителей, полученной на стадии c), вследствие катализируемого кислотой гидролиза 1,1-диметоксиэтана и 2,4-диметил-1,3-диоксолана, протекающего во время проведения дистилляции.

На стадии e) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, извлеченный метанол, полученный на стадии d), пропускают через слой кислой ионообменной смолы и получают обработанный метанол. Можно использовать сильнокислые ионообменные смолы и слабокислые ионообменные смолы. Предпочтительными являются сильнокислые ионообменные смолы, содержащие группы SO_3H , и слабокислые ионообменные смолы, содержащие группы COOH . Наиболее предпочтительными являются сильнокислые ионообменные смолы, содержащие сульфогруппы. Предпочтительно, если основой для кислых

ионообменных смол является органический полимер, такой как сшитый полистирол, или неорганический гибридный полимер, такой как полисилоксан. Кислые ионообменные смолы могут представлять собой гелеобразное твердое вещество или макропористое твердое вещество. Предпочтительно, если два слоя ионообменных смол расположены параллельно, чтобы обеспечить возможность регенерации ионообменной смолы без прерывания обработки метанола. Предпочтительно, если следят за кажущимся значением pH обработанного метанола и кислую ионообменную смолу заменяют или регенерируют, если кажущееся значение pH обработанного метанола превышает пороговое значение. Предпочтительно, если это пороговое значение выбрано таким образом, что оно на 2-4 единицы pH выше, чем кажущееся значение pH обработанного метанола, полученного с использованием свежей или регенерированной кислой ионообменной смолы.

Обработанный метанол, полученный на стадии e), обычно содержит ацетальдегид при концентрации, более низкой, чем его концентрация в извлеченном метаноле, полученном на стадии d), и 1,1-диметоксиэтан при более высокой концентрации вследствие ацетализации ацетальдегида метанолом, катализируемой кислой ионообменной смолой.

На стадии f) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, обработанный метанол, полученный на стадии e), рециркулируют на стадию a). Авторы настоящего изобретения установили, что, вопреки тому, что можно было бы ожидать из полученных в WO 03/093255 результатов, относящихся к 1,1-диметоксиэтану, вызывающему инактивацию катализатора, рециркуляция обработанного метанола, полученного на стадии e), на стадию эпоксицирования a) не приводит к существенной инактивации титансодержащего цеолитного катализатора эпоксицирования, тогда как рециркуляция извлеченного метанола, полученного на стадии d), без проведения обработки кислой ионообменной смолой действительно приводит к инактивации титансодержащего цеолитного катализатора эпоксицирования.

Предпочтительно, если стадии a) - f) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, проводят в непрерывном режиме, более предпочтительно с использованием работающих в непрерывном режиме реакторов на стадиях a) и c) и работающих в непрерывном режиме ректификационных колонн на стадиях разделения b) и d).

В предпочтительном варианте осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, неочищенный пропенксид, содержащий от 15 до 97 мас.% пропеноксида, от 2 до 84 мас.% метанола и ацетальдегид, выделяют на стадии b) и этот неочищенный пропенксид обрабатывают путем экстрактивной дистилляции в колонне для экстрактивной дистилляции. Используют водный растворитель для экстракции и реакционноспособное соединение, содержащее группу NH_2 и способное вступать в реакцию с ацетальдегидом при условиях проведения экстрактивной дистилляции, загружают в колонну для экстрактивной дистилляции вместе с потоком сырья или отдельно в положении загрузки, находящемся выше положения загрузки неочищенного пропеноксида. После экстрактивной дистилляции получают головной продукт - очищенный пропенксид и кубовой продукт, содержащий воду и метанол, и этот кубовой продукт, содержащий воду и метанол, обрабатывают путем каталитического гидрирования, проводимого на стадии c), с целью гидрирования продуктов реакции, полученных при реакции ацетальдегида с реакционноспособным соединением, содержащим группу NH_2 .

Неочищенный пропенксид, содержащий от 15 до 97 мас.% пропеноксида, от 2 до 84 мас.% метанола и ацетальдегид, можно выделить на стадии b) путем проведения последовательности операций понижения давления, дистилляции в колонне для предварительного разделения и извлечения пропена в колонне для отпаривания пропена, дополнительно описанной выше.

Экстрактивную дистилляцию этого неочищенного пропеноксида проводят в колонне для экстрактивной дистилляции. Колонна для экстрактивной дистилляции может представлять собой тарельчатую колонну, содержащую отдельные тарелки, такие как сетчатые тарелки или колпачковые тарелки. Колонна для экстрактивной дистилляции также может представлять собой насадочную колонну и можно использовать неупорядоченные насадки, а также структурированные насадки, такие как металлические сетчатые насадки. Колонна для экстрактивной дистилляции также может включать комбинацию секций, содержащих отдельные тарелки, и секций, содержащих насадки. Колонна для экстрактивной дистилляции также обычно включает по меньшей мере один расположенный сверху холодильник и по меньшей мере один ребойлер для колонны. Предпочтительно, если колонна для экстрактивной дистилляции включает по меньшей мере два положения загрузки, положение загрузки А, предназначенное для загрузки неочищенного пропеноксида, находящееся в средней секции колонны для экстрактивной дистилляции, и положение загрузки В, предназначенное для загрузки водного растворителя для экстракции, находящееся выше положения загрузки А. Положения загрузки определяют три секции дистилляционной колонны, секцию отпаривания, расположенную между основанием колонны и положением загрузки А, секцию экстракции, расположенную между положением загрузки А и положением загрузки В, и ректификационную секцию, расположенную между положением загрузки В и капителью колонны для экстрактивной дистилляции. Предпочтительно, если используют дистилляционную колонну, обладающую эффективностью разделения, составляющей от 10 до 30 теоретических ступеней в секции отпаривания, эффективностью разделения, составляющей от 15 до 40 теоретических ступеней в секции экстракции, и эффективностью разделения, составляющей от 20 до 60 теоретических ступеней в ректификационной

секции, т.е. предпочтительно, если положение загрузки В находится на 15-40 теоретических ступеней разделения выше положения загрузки А и на 20-60 теоретических ступеней разделения ниже капители колонны для экстрактивной дистилляции.

Предпочтительно, если водный растворитель для экстракции содержит более 80 мас.% воды, более предпочтительно более 90 мас.% воды. Предпочтительно, если водный растворитель для экстракции в дополнение к воде не содержит другой растворитель. Предпочтительно, если растворитель для экстракции загружают в количестве, обеспечивающем отношение массы растворителя для экстракции к массе метанола, содержащегося в загружаемом неочищенном пропенноксиде, составляющее от 0,01 до 1, более предпочтительно от 0,03 до 0,2. Использование такого количества водного растворителя для экстракции обеспечивает эффективную экстракцию метанола и получение продукта-пропенноксида, обладающего низким содержанием метанола, и в то же время позволяет избежать гидролиз пропенноксида в колонне для экстрактивной дистилляции.

В дополнение к водному растворителю для экстракции в колонну для экстрактивной дистилляции загружают реакционноспособное соединение, содержащее группу NH_2 и способное вступать в реакцию с ацетальдегидом при условиях проведения экстрактивной дистилляции, вместе с потоком сырья, загружаемым в колонну для экстрактивной дистилляции, или отдельно в положении загрузки, находящемся выше положения загрузки неочищенного пропенноксида. Предпочтительно, если реакционноспособное соединение загружают в колонну для экстрактивной дистилляции в виде смеси с растворителем для экстракции. Предпочтительно, если количество реакционноспособного соединения, загружаемого в дистилляционную колонну, выбирают таким образом, что отношение количества молей реакционноспособного соединения к количеству молей ацетальдегида находится в диапазоне от 0,5 до 10. Использование такого количества реакционноспособного соединения обеспечивает эффективное превращение карбонильных соединений в высококипящие соединения и обеспечивает получение продукта-пропенноксида, обладающего низким содержанием ацетальдегида и других карбонильных соединений. В то же время количество побочных продуктов, образующихся при реакциях реакционноспособного соединения с пропенноксидом, можно поддерживать на низком уровне.

В предпочтительном варианте осуществления реакционноспособное соединение обладает структурой $\text{R}^1\text{-Y-NH}_2$, в которой Y обозначает кислород или NR^2 и R^1 и R^2 независимо друг от друга обозначают водород, алкильную группу или арильную группу. Предпочтительным соединением, обладающим структурой $\text{R}^1\text{-Y-NH}_2$, является гидразин. Вместо гидразина можно использовать гидразингидрат и соли гидразиния. При этом предпочтительно, если количество реакционноспособного соединения, загружаемого в дистилляционную колонну, выбирают таким образом, что отношение количества молей реакционноспособного соединения к количеству молей ацетальдегида находится в диапазоне от 0,5 до 2.

В другом предпочтительном варианте осуществления реакционноспособным соединением является диаминоалкан, содержащий от 2 до 6 атомов углерода, предпочтительно 1,2-диаминоэтан, 1,2-диаминопропан или 1,3-диаминопропан и наиболее предпочтительно 1,2-диаминоэтан. При этом предпочтительно, если количество реакционноспособного соединения, загружаемого в дистилляционную колонну, выбирают таким образом, что отношение количества молей реакционноспособного соединения к количеству молей ацетальдегида находится в диапазоне от 0,5 до 10, более предпочтительно от 3 до 8. В отличие от использования реакционноспособного соединения, обладающего структурой $\text{R}^1\text{-Y-NH}_2$, использование в качестве реакционноспособного соединения диаминоалкана уменьшает количество образующихся летучих аминов, когда продукты реакции, полученные при реакции ацетальдегида с реакционноспособным соединением, содержащим группу NH_2 , гидрируют на последующей стадии гидрирования кубового продукта, полученного после экстрактивной дистилляции.

Кубовой продукт, полученный после экстрактивной дистилляции, содержит воду, метанол и продукты реакции, полученные при реакции ацетальдегида с реакционноспособным соединением, содержащим группу NH_2 . Этот кубовой продукт обрабатывают путем каталитического гидрирования, проводимого на стадии с), с целью гидрирования продуктов реакции, полученных при реакции ацетальдегида с реакционноспособным соединением, содержащим группу NH_2 . Оксимы и гидразоны, образующиеся при использовании реакционноспособного соединения, обладающего структурой $\text{R}^1\text{-Y-NH}_2$, гидрируют, при этом происходит гидрогенолиз по связи кислород-азот или связи азот-азот. Имины, образующиеся при реакции ацетальдегида и диаминоалканов, гидрируют с получением соответствующих аминов. Предпочтительно, если кубовой продукт, полученный после экстрактивной дистилляции, до его обработки путем каталитического гидрирования, проводимого на стадии с), объединяют со смесью растворителей, выделенной на стадии b).

Примеры

Пример 1.

Ацетализация ацетальдегида метанолом, катализируемая кислой ионообменной смолой 1500 мас.част./млн ацетальдегида и 1490 мас.част./млн пропионового альдегида добавляли к метанолу и 300 мл полученного раствора перемешивали с 160 г ионообменной смолы DOWEX Marathon C при температуре, равной примерно 20°C, в течение 4 ч. Полученный раствор анализировали с помощью ГХ (газовая хроматография), и он содержал 200 част./млн ацетальдегида, 230 част./млн пропионового альдегида.

да, 1930 част./млн 1,1-диметоксизтана и 1810 част./млн 1,1-диметоксипропана.

Пример 2.

Эпоксидирование пропена, проводимое с извлечением смеси растворителей, гидрированием смеси растворителей, извлечением метанола путем дистилляции с добавлением кислоты и обработкой извлеченного метанола ионообменной смолой до рециркуляции на стадию эпоксидирования.

Пропен эпоксидировали в охлаждаемом кожухотрубном реакторе, содержащем неподвижный слой катализатора, с использованием экструдированного титаново-силикалитного катализатора, расположенного внутри находящихся в реакторе труб. Смесь, содержащую 40 мас.% пропена, 7,7 мас.% пероксида водорода, 3,3 мас.% воды, 49 мас.% метанола и 80 част./млн аммиака, загружали в верхнюю часть реактора и пропускали через неподвижный слой катализатора, поддерживаемый в режиме орошения. Давление в реакторе поддерживали равным 2,6 МПа путем добавления азота. Температуру в реакторе поддерживали в основном постоянной, находящейся в диапазоне от 25 до 60°C, регулируя температуру во время реакции эпоксидирования для поддержания в основном постоянной степени превращения пероксида водорода, равной 97%.

Давление выходящей из реактора реакционной смеси сбрасывали до равного 0,25 МПа и полученную при сбросе давления жидкость загружали в колонну для предварительного разделения и получали головной продукт, содержащий пропенноксид, метанол, оставшееся количество пропена и ацетальдегид, и кубовой продукт, содержащий метанол, воду и непрореагировавший пероксид водорода. Пропенноксид и метанол конденсировали из головного продукта, полученного в колонне для предварительного разделения, и пропен извлекали из полученного конденсата в колонне для отпаривания пропена и в виде кубового продукта получали неочищенный пропенноксид, содержащий 23 мас.% пропенноксида, 70 мас.% метанола и 380 част./млн ацетальдегида. Неочищенный пропенноксид очищали с помощью экстрактивной дистилляции с использованием в качестве растворителя для экстракции 55 г 0,8 мас.% водного раствора гидразингидрата в пересчете на 1 кг неочищенного пропенноксида. В виде выходящего из колонны головного продукта получали очищенный пропенноксид, содержащий менее 5 част./млн метанола и ацетальдегида.

Кубовой продукт, полученный в колонне экстрактивной дистилляции, объединяли с кубовым продуктом, полученным в колонне для предварительного разделения, и обрабатывали путем проводимого в непрерывном режиме гидрирования с использованием катализатора гидрирования на основе никеля в реакторе с орошаемым слоем. Гидрирование проводили при 100°C и давлении, равном 1,5 МПа, и при ССПС (среднечасовая скорость подачи сырья), равной 4 ч⁻¹. По данным анализа с помощью ГХ полученная гидрированная смесь растворителей в среднем содержала 78 мас.% метанола, 17 мас.% воды и 80 част./млн ацетальдегида.

Давление гидрированной смеси растворителей сбрасывали и ее загружали в положении ступени 14 (считая с капители) первой дистилляционной колонны для отгонки метанола, содержащей 20 теоретических ступеней и работающей в непрерывном режиме при давлении, равном 0,5 МПа. В виде головного продукта получали первый поток извлеченного метанола, содержащий 96 мас.% метанола и 4 мас.% воды. Кубовой продукт загружали во вторую дистилляционную колонну для отгонки метанола, содержащую 30 теоретических ступеней и работающую в непрерывном режиме при давлении, равном 1,0 МПа. В виде головного продукта получали второй поток извлеченного метанола, содержащий 96 мас.% метанола и 4 мас.% воды. До загрузки гидрированной смеси растворителей в первую дистилляционную колонну для отгонки метанола к ней добавляли концентрированную серную кислоту при скорости, обеспечивающей кажущееся значение pH кубового продукта, полученного во второй дистилляционной колонне для отгонки метанола, равное 2,2. Головные продукты, полученные в первой и во второй дистилляционной колонне для отгонки метанола, объединяли. Объединенные головные продукты, содержащие потоки метанола, извлеченные выше по потоку по отношению к ионообменнику, в среднем обладали содержанием ацетальдегида, составляющим 100 част./млн.

Объединенные головные продукты пропускали через одну из расположенных параллельно ионообменных колонн, содержащих ионообменную смолу DOWEX Marathon C, при средней продолжительности пребывания, составляющей 5 мин. После обработки ионообменной смолой извлеченный метанол в среднем содержал 15 част./млн ацетальдегида.

На фигуре представлены концентрации ацетальдегида в гидрированной смеси растворителей (А) и метаноле, извлеченном путем дистилляции, до (В) и после (С) обработки ионообменной смолой в течение промежутка времени, составляющего 140 ч.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ эпоксидирования пропена, включающий стадии:

- а) введение пропена в реакцию с пероксидом водорода в присутствии растворителя-метанола и титансодержащего цеолитного катализатора эпоксидирования с получением реакционной смеси;
- б) выделение из реакционной смеси, полученной на стадии а), неочищенного пропенноксида и смеси растворителей, содержащей метанол, воду и пероксиды;

с) обработка смеси растворителей, выделенной на стадии b), путем каталитического гидрирования с целью гидрирования указанных пероксидов с получением гидрированной смеси растворителей, содержащей от 1 до 1000 мг/кг ацетальдегида;

d) разделение гидрированной смеси растворителей, полученной на стадии с), причем гидрированную смесь растворителей разделяют путем проведения двух последовательных стадий дистилляции с извлечением на обеих стадиях метанола в качестве головного продукта, причем кислоту добавляют к гидрированной смеси растворителей до ее обработки на первой стадии дистилляции;

e) пропускание извлеченного метанола, полученного на стадии d), через слой кислой ионообменной смолы с получением обработанного метанола, при этом кислая ионообменная смола катализирует ацетализацию ацетальдегида метанолом; и

f) рециркуляция обработанного метанола, полученного на стадии e), на стадию a),

причем на стадии a) реакцию эпоксицирования осуществляют с добавлением аммиака и/или на стадии b) указанный неочищенный пропенксид обрабатывают путем экстрактивной дистилляции в колонне для экстрактивной дистилляции с использованием водного растворителя для экстракции и подачи реакционноспособного соединения, содержащего группу NH_2 и способного вступать в реакцию с ацетальдегидом при условиях проведения указанной экстрактивной дистилляции, в указанную колонну для экстрактивной дистилляции вместе с потоком сырья, загружаемым в колонну для экстрактивной дистилляции, или отдельно в положении загрузки, находящемся выше положения загрузки неочищенного пропеноксида.

2. Способ по п.1, в котором на стадии d) кислоту добавляют в количестве, обеспечивающем содержание азота, находящегося в форме органических азотсодержащих соединений, в извлеченном метаноле, составляющее менее 250 мас.част./млн.

3. Способ по п.1 или 2, в котором на стадии d) добавляют серную кислоту.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором кислая ионообменная смола, используемая на стадии e), содержит сульфогруппы.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором следят за кажущимся значением pH обработанного метанола, полученного на стадии e), и кислую ионообменную смолу заменяют или регенерируют, если кажущееся значение pH обработанного метанола превышает пороговое значение.

6. Способ по п.5, в котором пороговое значение на 2-4 единицы pH выше, чем кажущееся значение pH обработанного метанола, полученного с использованием свежей или регенерированной кислой ионообменной смолы.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором на стадии a) аммиак добавляют при отношении массы аммиака к начальной массе пероксида водорода, составляющем от 0,0001 до 0,003.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором стадии a) - f) проводят в непрерывном режиме.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором на стадии b) выделяют неочищенный пропенксид, содержащий от 15 до 97 мас.% пропеноксида, от 2 до 84 мас.% метанола и ацетальдегид, а после экстрактивной дистилляции получают головной продукт - очищенный пропенксид и кубовой продукт, содержащий воду и метанол, и указанный кубовой продукт, содержащий воду и метанол, дополнительно обрабатывают путем каталитического гидрирования, проводимого на стадии c), с целью гидрирования продуктов реакции, полученных при реакции ацетальдегида с указанным реакционноспособным соединением, содержащим группу NH_2 .

10. Способ по п.9, в котором реакционноспособное соединение выбрано из числа следующих: гидразин, гидразинмоногидрат и соли гидразиния.

11. Способ по п.9, в котором реакционноспособное соединение выбрано из группы, состоящей из следующих 1,2-диаминоэтан, 1,2-диаминопропан и 1,3-диаминопропан.

12. Способ по п.11, в котором реакционноспособным соединением является 1,2-диаминоэтан.

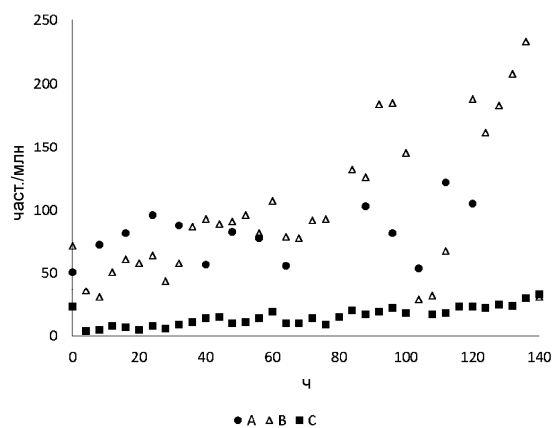
13. Способ по любому из пп.9-12, в котором реакционноспособное соединение загружают в колонну для экстрактивной дистилляции в виде смеси с растворителем для экстракции.

14. Способ по любому из пп.9-13, в котором кубовой продукт, полученный после указанной экстрактивной дистилляции, до его обработки путем каталитического гидрирования, проводимого на стадии c), объединяют со смесью растворителей, выделенной на стадии b).

15. Способ по любому из пп.9-14, в котором отношение количества молей реакционноспособного соединения к количеству молей ацетальдегида находится в диапазоне от 0,5 до 10.

16. Способ по любому из пп.9-15, в котором отношение массы растворителя для экстракции к массе метанола, содержащегося в загружаемом неочищенном пропенксиде, составляет от 0,01 до 1.

044186



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2