РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 355 671** (13) **C2**

(51) МПК
C07C 7/11 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)
C07C 11/02 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2006140850/04, 19.04.2005**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.04.2005

(30) Конвенционный приоритет:
21.04.2004 US 10/828,291

(43) Дата публикации заявки: **27.05.2008**

(45) Опубликовано: **20.05.2009** Бюл. № **14**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **EP 0326946 A2, 09.08.1989. SU 921606 A, 23.04.1982. WO 2004/018088 A, 04.03.2004. US 5468885 A, 21.11.1995. EP 0583828 A, 23.02.1994. DE 1212507 B, 17.03.1966. EP 0719768 A, 03.07.1996.**

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: **21.11.2006**

(86) Заявка PCT:
EP 2005/004142 (19.04.2005)

(87) Публикация PCT:
WO 2005/103024 (03.11.2005)

Адрес для переписки:
105064, Москва, ул. Казакова, 16, НИИР Канцелярия "Патентные поверенные Квашнин, Сапельников и партнеры", пат.пов. В.П.Квашнину

(72) Автор(ы):
ГЕББЕЛЬ Ханс-Георг (DE),
ШУЛЬТЦ Хеннинг (DE),
ШУЛЬТЦ Петер (DE),
ПАТРАСКУ Ренате (DE),
ШУЛЬЦ Мальте (DE),
ВАЙДЕНБАХ Майнольф (DE)

(73) Патентообладатель(и):
БАСФ АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ (DE),
ДЗЕ ДАУ КЕМИКАЛ КОМПАНИ (US)

(54) СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ ОЛЕФИНА ИЗ ГАЗОВОГО ПОТОКА

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу выделения олефина из газового потока, содержащего олефин и, по меньшей мере, один другой компонент, при этом упомянутый способ включает

(i) сжатие и охлаждение газового потока;

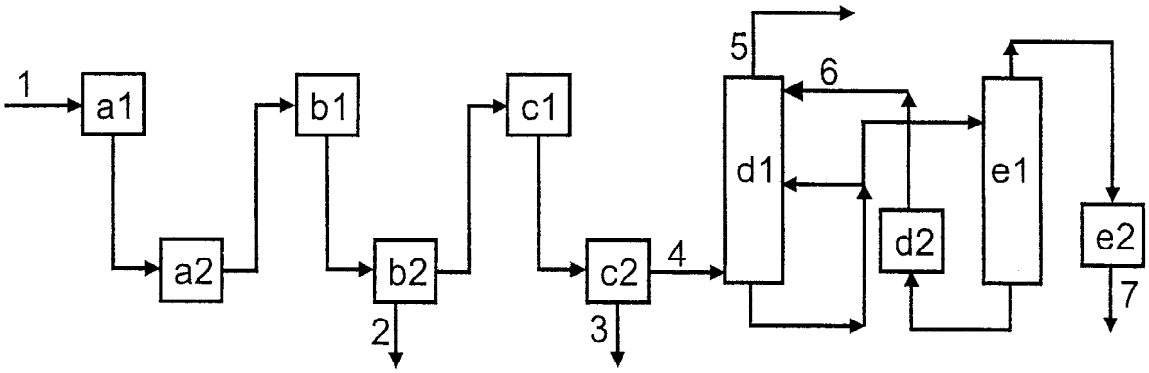
(ii) отделение олефина от газового потока путем абсорбции олефина абсорбентом;

(iii) выделение олефина из абсорбента путем десорбции;

причем сжатие или охлаждение или сжатие и охлаждение на стадии (i) осуществляют, по меньшей мере, два раза. Применение данного способа позволяет более эффективно извлекать олефин из газового потока, а также выделять олефин из газового потока, содержащего кислород, путем абсорбции, без дополнительной подачи инертного газа. 22 з.п. ф-лы, 2 ил.

RU 2355671 C2

RU 2355671 C2



ФИГ. 1

RU 2355671 C2

RU 2355671 C2

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 355 671** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
C07C 7/11 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)
C07C 11/02 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2006140850/04, 19.04.2005**

(24) Effective date for property rights:
19.04.2005

(30) Priority:
21.04.2004 US 10/828,291

(43) Application published: **27.05.2008**

(45) Date of publication: **20.05.2009 Bull. 14**

(85) Commencement of national phase: **21.11.2006**

(86) PCT application:
EP 2005/004142 (19.04.2005)

(87) PCT publication:
WO 2005/103024 (03.11.2005)

Mail address:
105064, Moskva, ul. Kazakova, 16, NIIR Kantseljarija "Patentnye poverennye Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", pat.pov. V.P.Kvashninu

(72) Inventor(s):
GEBBEL' Khans-Georg (DE),
ShUL'TTs Khenning (DE),
ShUL'TTs Peter (DE),
PATRASKU Renate (DE),
ShUL'Ts Mal'te (DE),
VAJDENBAKh Majnol'f (DE)

(73) Proprietor(s):
BASF AKTsIENGEZEL'ShAFT (DE),
DZE DAU KEMIKAL KOMPANI (US)

RU 2355671 C2

(54) METHOD OF OLEFINE SEPARATING FROM GAS FLOW

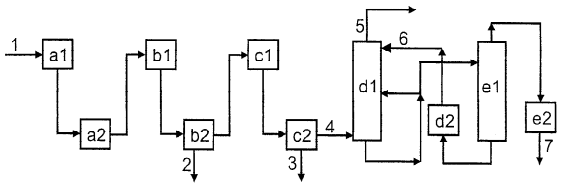
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention refers to the method of olefine separating from the gas flow containing the olefine and at least one other component and comprises (i) compression and cooling of the gas flow; (ii) separating of the olefine from the gas flow by absorption; (iii) separation of the olefine from absorbent by desorption with carrying out thecompression and/or cooling at least twice.

EFFECT: using of present method allows to enhance the efficiency of olefine separating from the gas flow as well as to separate by absorption the olefine from the oxygen-containing gas flow without the additive feed of inert gas.

23 cl, 2 ex, 2 dwg



ФИГ. 1

RU 2355671 C2

Область изобретения

Настоящее изобретение относится к способу выделения олефина из газового потока, содержащего олефин и, по меньшей мере, один другой компонент, при этом упомянутый способ включает

(i) сжатие и охлаждение газового потока;

(ii) отделение олефина от газового потока путем абсорбции олефина абсорбентом;

(iii) выделение олефина из абсорбента путем десорбции;

причем сжатие или охлаждение или сжатие и охлаждение на стадии (i) осуществляют, по меньшей мере, два, предпочтительно, три раза. Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения олефином является пропен. Согласно другому предпочтительному варианту осуществления газовым потоком является поток отходящего газа процесса эпоксидирования, в котором олефин, предпочтительно пропен, подвергают взаимодействию, по меньшей мере, с одним гидропероксидом, предпочтительно пероксидом водорода, с получением оксида олефина, предпочтительно оксида пропена. Таким образом, согласно еще более предпочтительному варианту осуществления способ выделения, описанный выше, является частью способа, предпочтительно высокоинтегрированного способа получения оксида этилена.

Предпосылки изобретения

Известно, что окисление олефинов с помощью пероксидов дает оксиды олефинов (оксираны), по мере увеличения степени превращения олефина селективность образования оксида олефина значительно уменьшается, а уровень нежелательных вторичных реакций повышается. Для того чтобы достичь, несмотря на это, высокой селективности, свыше 95%, такие реакции, особенно в промышленном масштабе, предпочтительно осуществляют только до степени превращения олефина около 60-95%.

Выделение непрореагировавшего олефина из процесса реакции с последующим рециркулированием его в процесс окисления также известно. Таким образом, предложен способ, в котором газовую смесь, содержащую олефин и кислород, образующийся в процессе реакции разложения пероксида водорода, используемого в качестве гидропероксида при окислении, разделяют, и олефин абсорбируют из газовой смеси в жидкой абсорбционной среде. В этом способе к кислороду прибавляют достаточное количество инертного газа для предотвращения образования легковоспламеняющихся газовых смесей (EP-B-0719768). В предпочтительном воплощении способ согласно EP-B-0719768 используют для извлечения пропена из реакции пропена с перекисью водорода с получением оксида пропена. Используемым инертным газом предпочтительно является метан, а используемой жидкой абсорбционной средой является смесь, содержащая изопропанол и воду. В этом способе могут также использоваться низшие углеводороды, такие как гептан и октан, а также метанол и ацетон, но менее предпочтительно. Однако недостаток вышеупомянутого способа заключается в том, что в колонну, используемую для абсорбции, кроме потока отходящего газа должен подаваться дополнительный газ, в частности метан. Такая мера предназначена для предотвращения образования взрывоопасных составов в газовой смеси в результате наличия кислорода. Низкая растворимость олефина в водосодержащем изопропаноле также является недостатком этого способа. Например, основываясь на описании, необходимо использовать смеси растворителей, которые имеют содержание воды от 30,6 до 57,2 мол.%. Такое высокое содержание воды уменьшает растворимость олефина в изопропаноле. По этой

причине должны использоваться относительно большие количества растворителя для того, чтобы обеспечить возможность извлекать олефин из потока отходящего газа абсорбцией.

EP-A-0583828 описывает способ прямого окисления оксида этилена, в котором оксид этилена, получаемый при прямом окислении, абсорбируют и, таким образом, выделяют из потока продуктов эпоксидирования. Особенно пригодными абсорбционными агентами являются смеси C_{10}-C_{13} парафинов. Подробно описаны додекан и тридекан. Высшие парафины описаны как возможные, но менее эффективные. Хотя описывается способ, в котором поток, содержащий олефин, может подвергаться сжатию, EP-A-0583828 ничего не упоминает о способе, который включает две последовательные стадии, первую стадию - стадию сжатия и вторую стадию - стадию охлаждения. Кроме того, EP-A-0583828 относится к способу, в котором перед абсорбцией этилена из газового потока должен быть удален диоксид углерода, а стадия сжатия описана как необходимая только для удаления диоксида углерода.

DE-AS-1212507 описывает способ получения оксидов алкиленов из алкенов, таких как пропен, с использованием кислородсодержащих газов, при этом алкен отделяют от газовой смеси путем абсорбции в углеводороде, имеющем высокую температуру кипения, например, тетрадекане. В этом документе описано, что газовый поток, состоящий из кислорода, или газовый поток, содержащий кислород, используют для извлечения алкена из абсорбирующего агента, а полученный газовый поток рециркулируют в процесс окисления. В DE-AS-1212507 описана стадия процесса, на которой газовый поток, содержащий после стадии промывки пропен, азот, оксид углерода и угольную кислоту, разделяют, и одну часть подвергают сжатию и впоследствии, без охлаждения, подают в абсорбер, в котором газовый поток приводят в контакт с дизельным маслом.

US 5,599,955 описывает способ получения оксида пропена, в котором в зоне эпоксидирования поток пропена эпоксидируют с использованием водного раствора пероксида водорода. Поток отходящего газа, получаемый в результате такого эпоксидирования и содержащий непрореагировавший пропен, сушат в сушильном аппарате, наполненном абсорбентом, и полученный поток рециркулируют в зону получения олефина.

WO 02/102496 A1 описывает способ извлечения горючих компонентов газового потока, содержащего горючие компоненты и кислород, путем селективной абсорбции горючих компонентов в растворителе. В качестве горючих компонентов упоминаются оксид пропена и пропен. В качестве пригодных растворителей, в общем, описаны обычные органические растворители, такие как спирты, ароматические и алифатические углеводороды или кетоны. В качестве предпочтительного растворителя описаны соединения, из которых образуется газовый поток перед абсорбцией. В качестве предпочтительного растворителя описаны соединения, из которых перед абсорбцией получают газовый поток. Согласно WO 02/102496 A1 газовый поток, содержащий горючие компоненты, непосредственно подают в абсорбционное устройство, при этом ни стадия сжатия, ни стадия охлаждения не упоминаются.

Задачей настоящего изобретения является разработка улучшенного способа выделения олефина из газового потока, содержащего олефин и, по меньшей мере, один дополнительный компонент, с помощью которого можно было бы достиь более эффективного извлечения олефина из упомянутого газового потока, чем способом,

известным из предшествующего уровня техники.

Другой задачей настоящего изобретения является разработка улучшенного способа выделения олефина из газового потока, дополнительно содержащего кислород, путем абсорбции, при этом никакой дополнительный инертный газ не должен подаваться в используемое абсорбционное устройство.

Краткое содержание изобретения

Настоящее изобретение предусматривает способ выделения олефина из газового потока, содержащего олефин и, по меньшей мере, один другой компонент, при этом упомянутый способ включает

(i) сжатие и охлаждение газового потока;

(ii) отделение олефина от газового потока путем абсорбции олефина абсорбентом;

(iii) выделение олефина из абсорбента путем десорбции;

причем сжатие или охлаждение или сжатие и охлаждение на стадии (i) осуществляют, по меньшей мере, два раза.

Настоящее изобретение предусматривает способ выделения пропена из газового потока, содержащего пропен и, по меньшей мере, один другой компонент, при этом упомянутый способ включает

(i) сжатие и охлаждение газового потока;

(ii) отделение пропена от газового потока путем абсорбции пропена абсорбентом;

(iii) выделение пропена из абсорбента путем десорбции;

причем сжатие или охлаждение или сжатие и охлаждение на стадии (i) осуществляют два или три раза.

Настоящее изобретение предусматривает способ выделения олефина из газового потока, содержащего олефин и, по меньшей мере, один другой компонент, при этом упомянутый способ включает

(i) сжатие и охлаждение газового потока;

(ii) отделение олефина от газового потока путем абсорбции олефина абсорбентом, имеющим температуру кипения от 200 до 300°C при нормальном атмосферном давлении и представляющим собой смесь углеводородов C_nH_{2n+2}, где n принимает значения от 10 до 20, при этом упомянутая смесь содержит углеводород $C_{14}H_{30}$ в количестве 30% от веса смеси или больше;

(iii) выделение олефина из абсорбента путем десорбции;

причем сжатие или охлаждение или сжатие и охлаждение на стадии (i) осуществляют два или три раза.

Настоящее изобретение предусматривает способ выделения пропена из газового потока, представляющего собой поток отходящего газа процесса эпоксидирования, при этом упомянутый процесс эпоксидирования включает взаимодействие пропена с пероксидом водорода в присутствии титан-цеолитного катализатора и метанола в качестве растворителя с получением потока продукта, при этом упомянутый процесс эпоксидирования включает, кроме того, отделение оксида пропена от упомянутого потока продуктов с получением потока отходящего газа, содержащего пропен, метанол и воду, упомянутый способ включает

(i) сжатие потока отходящего газа при давлении от 13 до 18 бар и охлаждение сжатого потока отходящего газа при температуре от 30 до 45°C и повторение сжатия и охлаждения один раз или два раза, при этом от 50 до 80 вес.% пропена, от 60 до 99 вес.% метанола и/или от 45 до 90 вес.% воды, содержащихся в потоке отходящего газа, конденсируются и рециркулируются в упомянутую реакцию эпоксидирования;

(ii) отделение пропена от сжатого и охлажденного потока отходящего газа путем

абсорбции пропена при давлении от 13 до 18 бар в абсорбенте, имеющем температуру кипения от 200 до 300°C при нормальном атмосферном давлении и представляющем собой смесь углеводородов C_nH_{2n+2}, где n принимает значения от 13 до 15, при этом упомянутая смесь содержит углеводород $C_{14}H_{30}$ в количестве 30% от веса смеси или больше;

(iii) отделение пропена от абсорбента путем десорбции в разделительной колонне при давлении от 12 до 28 бар и при температуре от 50 до 200°C и рециркуляцию абсорбента на стадию (ii);

(iv) рециркуляцию потока пропена, полученного на стадии (iii), в упомянутую реакцию эпоксидирования.

Настоящее изобретение предусматривает интегрированный способ получения оксида пропена, включающий взаимодействие пропена с пероксидом водорода в присутствии титан-цеолитного катализатора и метанола в качестве растворителя с получением потока продукта, содержащего пропен, оксид пропена, метанол и воду, при этом упомянутый способ, кроме того, включает отделение оксида пропена от упомянутого потока продуктов с получением потока отходящего газа, содержащего пропен, метанол, по меньшей мере, один инертный газ, 7 вес.% кислорода или менее и воду, упомянутый интегрированный способ включает

(i) сжатие потока отходящего газа при давлении от 13 до 18 бар и охлаждение сжатого потока отходящего газа при температуре от 30 до 45°C и повторение сжатия и охлаждения один раз или два раза, при этом от 50 до 80 вес.% пропена, от 60 до 99 вес.% метанола и/или от 45 до 90 вес.% воды, содержащихся в потоке отходящего газа, конденсируются и рециркулируются в упомянутую реакцию эпоксидирования;

(ii) отделение пропена от сжатого и охлажденного потока отходящего газа путем абсорбции пропена при давлении от 13 до 18 бар в абсорбенте, имеющем температуру кипения от 200 до 300°C при нормальном атмосферном давлении и представляющем собой смесь углеводородов C_nH_{2n+2}, где n принимает зачения от 13 до 15, при этом упомянутая смесь содержит углеводород $C_{14}H_{30}$ в количестве 30% от веса смеси или больше;

(iii) отделение пропена от абсорбента в разделительной колонне при давлении от 16 до 25 бар и температуре от 50 до 200°C, рециркулирование пропена, полученного на стадии (iii), в упомянутую реакцию эпоксидирования, очистку абсорбента, полученного в испарителе с принудительной циркуляцией при давлении от 0,5 до 4 бар, и рециркуляцию очищенного абсорбента на стадию (ii).

Настоящее изобретение предусматривает интегрированный способ получения оксида пропена, включающий взаимодействие пропена с пероксидом водорода в присутствии титан-цеолитного катализатора и метанола в качестве растворителя с получением потока продукта, содержащего пропен, оксид пропена, метанол и воду, при этом упомянутый способ, кроме того, включает отделение оксида пропена от упомянутого потока продуктов с получением потока отходящего газа, содержащего пропен, метанол, по меньшей мере, один инертный газ, 7 вес.% кислорода или менее и воду, упомянутый интегрированный способ включает

(i) сжатие потока отходящего газа при давлении от 13 до 18 бар и охлаждение сжатого потока отходящего газа при температуре от 30 до 45°C и повторение сжатия и охлаждения один раз или два раза, при этом от 50 до 80 вес.% пропена, от 60 до 99 вес.% метанола и/или от 45 до 90 вес.% воды, содержащихся в потоке отходящего газа, конденсируются и рециркулируются обратно в упомянутую реакцию эпоксидирования;

(ii) отделение пропена от сжатого и охлажденного потока отходящего газа путем абсорбции пропена при давлении от 13 до 18 бар в абсорбенте, имеющем температуру кипения от 200 до 300°C при нормальном атмосферном давлении и представляющем собой смесь углеводородов C_nH_{2n+2}, где n принимает значения от 13 до 15, при этом упомянутая смесь содержит углеводород $C_{14}H_{30}$ в количестве 30% от веса смеси или больше;

(iii) отделение пропена от абсорбента в разделительной колонне при давлении от 16 до 25 бар и температуре от 50 до 200°C, рециркулирование пропена, полученного на стадии (iii), в упомянутую реакцию эпоксидирования, очистку абсорбента, полученного в испарителе с принудительной циркуляцией, при давлении от 0,5 до 4 бар, и рециркуляцию очищенного абсорбента на стадию (ii);

(iv) рециркуляцию потока пропена, полученного на стадии (iii), в упомянутую реакцию эпоксидирования;

(v) частичную рециркуляцию нижнего потока, полученного из абсорбционной колонны, используемой на стадии (ii), в упомянутую абсорбционную колонну.

Описание Фигур

Фиг.1 описывает пример осуществления способа согласно настоящему изобретению.

Фиг.2 описывает сравнительный пример, в котором осуществляют только одну стадию сжатия и только одну стадию конденсирования.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение предусматривает способ выделения олефина из газового потока, содержащего олефин и, по меньшей мере, один другой компонент, при этом упомянутый способ включает

(i) сжатие и охлаждение газового потока;

(ii) отделение олефина от газового потока путем абсорбции олефина абсорбентом;

(iii) выделение олефина из абсорбента путем десорбции;

причем сжатие или охлаждение или сжатие и охлаждение на стадии (i) осуществляют, по меньшей мере, два раза.

Следовательно, газовый поток может быть подвергнут сжатию два раза, а охлаждению один раз. Следовательно, можно подвергать сжатию газовый поток, охлаждать сжатый газовый поток и подвергать сжатию охлажденный газовый поток. Можно также подвергать сжатию газовый поток два раза и затем его охлаждать. Можно также охлаждать газовый поток, подвергать сжатию охлажденный газовый поток и охлаждать полученный сжатый газовый поток. Согласно предпочтительному варианту осуществления сжатие и охлаждение осуществляют, по меньшей мере, два раза. Следовательно, согласно одному из воплощений настоящего изобретения газовый поток, содержащий олефин и, по меньшей мере, один другой компонент, подвергают сжатию, сжатый газовый поток охлаждают, охлажденный поток снова подвергают сжатию, и сжатый газовый поток снова охлаждают. Согласно особенно предпочтительному варианту осуществления сжатие и охлаждение осуществляют три раза, при этом, согласно особенно предпочтительному варианту осуществления после стадии сжатия осуществляют стадию охлаждения.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения газовый поток содержит олефин и, по меньшей мере, одно дополнительное соединение, которое может быть отделено от олефина охлаждением сжатого газового потока. Таким образом, газовый поток, содержащий олефин и упомянутое, по меньшей мере, одно дополнительное соединение, предпочтительно подвергают сжатию до соответствующего давления, по меньшей мере, в одном компрессионном

устройстве и затем охлаждают до соответствующей температуры, по меньшей мере, в одном пригодном охлаждающем устройстве; причем, по меньшей мере, в одном пригодном охлаждающем устройстве, по меньшей мере, одно из дополнительных соединений конденсируется, по меньшей мере, частично, предпочтительно, по существу полностью, в то время как олефин конденсируется только частично. Способ согласно настоящему изобретению предпочтительно осуществляют таким образом, чтобы, по меньшей мере, одно из дополнительных соединений по существу удалялось из газового потока на стадии сжатия и охлаждения.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения газовый поток, подаваемый на стадию (i), содержит олефин, по меньшей мере, один спирт, предпочтительно, метанол, и воду, олефином особенно предпочтительно является пропен. В этом случае предпочтительным является сжатие газового потока, предпочтительно путем двукратного сжатия и охлаждения, еще более предпочтительно, путем троекратного сжатия и охлаждения, до предпочтительного конечного давления, после конечной стадии охлаждения в интервале от 2 до 30 бар, более предпочтительно от 5 до 25 бар, более предпочтительно от 10 до 20 бар, более предпочтительно от более 10 бар до 20 бар, более предпочтительно в интервале от 11 до 19 бар, и еще более предпочтительно в интервале от 13 до 18 бар.

На каждой стадии сжатия степень сжатия предпочтительно находится в интервале от 1,5 до 4, более предпочтительно от 1,7 до 3,3, более предпочтительно от 2 до 3 и особенно предпочтительно от 2,2 до 2,7.

Сжатие можно осуществлять, используя обычные устройства, например, поршневые компрессоры, диафрагменные компрессоры, винтовые компрессоры и ротационные компрессоры. Можно использовать различные устройства для каждой стадии сжатия. Предпочтительным является применение устройств одинакового типа на всех стадиях сжатия.

После каждой стадии сжатия поток сжатого газа, содержащий олефин, предпочтительно пропен, по меньшей мере, один спирт, предпочтительно метанол, и воду, охлаждают до температуры в предпочтительном интервале от 20 до 70°C, более предпочтительно от 20 до 60°C, более предпочтительно от 30 до 60°C, более предпочтительно от 20 до 50°C, еще более предпочтительно в интервале от 25 до 50°C и особенно предпочтительно в интервале от 30 до 45°C.

Охлаждение может осуществляться с использованием обычных устройств, таких как теплообменники, которые могут иметь по существу любую форму. Примерами форм теплообменника являются кожухотрубные теплообменники, змеевиковые теплообменники или пластинчатые теплообменники. Для целей настоящего изобретения предпочтение отдается использованию теплообменнику, который выполнен в форме кожухотрубного теплообменника. В качестве охлаждающего средства могут использоваться любые возможные среды. Предпочтительными охлаждающими средствами, среди прочих, являются обычная речная вода или теплоноситель второго контура, такой как вода вторичного охлаждения.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, в котором сжатие предпочтительно осуществляют не в одну стадию, а, по меньшей мере, в две стадии с охлаждением между отдельными стадиями сжатия и еще более предпочтительно с дополнительным охлаждением после последней стадии сжатия, преимущество настоящего способа заключается в том, что температуру заключительного сжатия можно легко поддерживать в пределах допустимого интервала.

Согласно настоящему изобретению предпочтительно, чтобы от 30 до 90 вес.%, более предпочтительно от 35 до 85 вес.%, более предпочтительно от 40 до 85 вес.% и особенно предпочтительно от 50 до 80 вес.% олефина, предпочтительно пропена, содержащегося в газовом потоке, конденсировалось на стадии (i) предпочтительно после, по меньшей мере, двух стадий сжатия и двух стадий охлаждения и особенно после трех стадий сжатия и трех стадий охлаждения.

Предпочтительно, чтобы от 40 до 99 вес.%, более предпочтительно от 50 до 99 вес.% и особенно предпочтительно от 60 до 99 вес.% метанола, содержащегося в газовом потоке, конденсировалось на стадии (i) предпочтительно после, по меньшей мере, двух стадий сжатия и двух стадий охлаждения и особенно после трех стадий сжатия и трех стадий охлаждения.

Предпочтительно, чтобы от 35 до 99 вес.%, более предпочтительно от 40 до 99 вес.%, более предпочтительно от 40 до 95 вес.% и особенно предпочтительно от 45 до 90 вес.% воды, содержащейся в газовом потоке, конденсировалось на стадии (i) предпочтительно после, по меньшей мере, двух стадий сжатия и двух стадий охлаждения и особенно после трех стадий сжатия и трех стадий охлаждения.

Газовый поток, подаваемый на стадию (i), может, кроме того, содержать оксид олефина, соответствующий олефину. Предпочтительно, чтобы от 60 до 100 вес.%, более предпочтительно от 70 до 100 вес.% и особенно предпочтительно от 80 до 100 вес.% оксида олефина, содержащегося в газовом потоке, конденсировалось на стадии (i) предпочтительно после, по меньшей мере, двух стадий сжатия и двух стадий охлаждения и особенно после трех стадий сжатия и трех стадий охлаждения.

Газовый поток, подаваемый на стадию (i), может, кроме того, содержать алкан, соответствующий олефину. В случае когда олефином является пропен, соответствующим алканом является пропан. Предпочтительно, чтобы от 30 до 90%, более предпочтительно от 40 до 90% и особенно предпочтительно от 45 до 90% алкана, содержащегося в газовом потоке, конденсировалось на стадии (i) предпочтительно после, по меньшей мере, двух стадий сжатия и двух стадий охлаждения и особенно после трех стадий сжатия и трех стадий охлаждения.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, в котором газовый поток, подаваемый на стадию (i), сжимают три раза на стадиях частичного сжатия (a1), (b1) и (c1), и после каждой стадии сжатия соответствующий сжатый газовый поток охлаждают на стадиях частичного охлаждения (a2), (b2) и (c2), предпочтительными являются следующие параметры сжатия и охлаждения:

(a1) сжатие газового потока до давления в интервале от 1,2 до 4 бар, предпочтительно от 1,5 до 3,5 бар и особенно предпочтительно от 2 до 3 бар;

(a2) охлаждение сжатого газового потока до температуры в интервале от 20 до 50°C, предпочтительно от 25 до 45°C и особенно предпочтительно от 30 до 40°C, с получением конденсата (Ca) и газового потока (Ga);

(b1) сжатие газового потока (Ga) до давления в интервале от 3 до 10 бар, предпочтительно от 4 до 9 бар и особенно предпочтительно от 5 до 7 бар;

(b2) охлаждение сжатого газового потока (Ga) до температуры в интервале от 20 до 58°C, предпочтительно от 25 до 45°C и особенно предпочтительно от 30 до 40°C, с получением конденсата (Cb) и газового потока (Gb);

(c1) сжатие газового потока (Gb) до давления в интервале от 7,5 до 25 бар, предпочтительно от 11 до 20 бар и особенно предпочтительно от 13 до 18 бар;

(c2) охлаждение сжатого газового потока (Gb) до температуры в интервале от 20 до 55°C, предпочтительно от 25 до 50°C и особенно предпочтительно от 30 до 45°C, с

получением конденсата (Cc) и газового потока (Gc).

Конденсат, полученный на каждой стадии охлаждения, может быть собран и повторно использован для одной или нескольких целей, например подачи в, по меньшей мере, один химический процесс.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения конденсат не удаляется со стадии (a2), а охлажденный газовый поток (Ga) только проходит на стадию (b1).

Согласно еще более предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения газовый поток, подаваемый на стадию (i), представляет собой поток отходящего газа химического процесса, в котором олефин является исходным материалом, а спирт предпочтительно используется в качестве растворителя и где вода используется в качестве растворителя или части смеси растворителей и/или образуется при соответствующей химической реакции во время химического процесса. В этом случае конденсат, образующийся в результате каждой стадии охлаждении, предпочтительно рециркулируют в упомянутый химический процесс. В зависимости от конкретного состава соответствующего конденсата можно рециркулировать один, два или больше конденсатов в химический процесс. Согласно предпочтительному варианту осуществления все конденсаты, получаемые в результате трех стадий охлаждения, рециркулируют в химический процесс. Можно также только частично рециркулировать конденсат или конденсаты и перерабатывать оставшуюся часть конденсата или конденсатов и/или подавать оставшуюся часть конденсата или конденсатов в, по меньшей мере, один другой дополнительный процесс и/или удалять оставшуюся часть конденсата или конденсатов.

Предпочтительно газовый поток, содержащий олефин и, по меньшей мере, одно другое соединение, предпочтительно олефин, спирт и воду, и необязательно, по меньшей мере, одно дополнительное соединение, более предпочтительно пропен, метанол и воду, и необязательно, оксид пропена, и необязательно, пропан, может быть потоком отходящего газа из любого подходящего химического процесса или комбинации, по меньшей мере, двух химических процессов.

Согласно еще более предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения газовый поток, содержащий олефин и, по меньшей мере, одно другое соединение, представляет собой поток отходящего газа, образующегося в процессе эпоксидирования, который заключается во взаимодействии олефина с гидропероксидом с получением потока продуктов, содержащего олефин и оксид олефина и, по меньшей мере, один другой компонент, и отделения оксида олефина от упомянутого потока продуктов с получением потока отходящего газа.

Такую реакцию эпоксидирования предпочтительно осуществляют, используя в качестве олефина соединение, выбранное из группы, включающей этен, пропен, 1-бутен, 2-бутен, изобутен, бутадиен, пентены, пиперилен, гексены, гексадиены, гептены, октены, диизобутен, триметилпентен, нонены, додецены, тридецены, тетрадецен до эйкозена, трипропен и тетрапропен, полибутадиены, полиизобутены, изопрен, терпены, гераниол, линалоол, линалилацетат, метиленциклопропан, циклопентен, циклогексен, норборнен, циклогептен, винилциклогексан, винилоксиран, винилциклогексен, стиол, циклооктен, циклооктадиен, винилнорборнен, инден, тетрагидроинден, метилстирол, дициклопетадиен, дивинилбензол, циклододецен, циклододекатриен, стильбен, дифенилбутадиен, витамин A, бета-каротин, винилиденфторид, аллилгалогениды, кротилхлорид, металлилхлорид, дихлорбутен, аллиловый спирт, металлиловый спирт, бутенолы, бутендиолы, циклопентендиолы,

пентенолы, октадиенолы, тридеценолы, ненасыщенные стероиды, этоксиэтен, изоэвгенол, анетол, ненасыщенные карбоновые кислоты, такие как акриловая кислота, метакриловая кислота, кротоновая кислота, малеиновая кислота, винилуксусная кислота, ненасыщенные жирные кислоты, такие как олеиновая кислота, линолевая кислота, пальмитиновая кислота, природные жиры и масла. Предпочтительные олефины имеют от 2 до 6 атомов углерода, более предпочтительно от 2 до 5 атомов углерода, еще более предпочтительно от 2 до 4 атомов углерода. Особенно предпочтительными олефинами являются этен, пропен и бутены, в особенности предпочтительным является пропен.

В предпочтительном воплощении настоящего изобретения, по меньшей мере, один гидропероксид взаимодействует с олефином. В контексте настоящей патентной заявки термин "гидропероксид" относится к соединению формулы ROOH. Подробности, касающиеся получения гидропероксидов и самих гидропероксидов, которые могут использоваться, среди прочих, в способе настоящего изобретения, можно найти в DE-A-19835907. Примерами гидропероксидов, которые могут использоваться для целей настоящего изобретения, являются, среди прочих, гидропероксид трет-бутила, гидропероксид этилбензола, гидропероксид трет-амила, гидропероксид кумола, гидропероксид циклогексила, гидропероксид метилциклогексила, гидропероксид тетрагидронафталина, гидропероксид изобутилбензола, гидропероксид этилнафталина, перкислоты, такие как перуксусная кислота и пероксид водорода. Согласно настоящему изобретению могут также использоваться смеси двух или нескольких в качестве гидропероксида в способе настоящего изобретения, и дальнейшее предпочтение отдается использованию водного раствора пероксида водорода. Более предпочтительно водный раствор пероксида водорода содержит пероксид водорода с концентрацией в интервале от 1 до 90, более предпочтительно от 10 до 70 и особенно предпочтительно от 30 до 50 вес.% от общего веса раствора.

Таким образом, настоящее изобретение также предусматривает способ, описанный выше, в котором гидропероксидом, с которым взаимодействует олефин, более предпочтительно олефин, имеющий от 2 до 6 атомов углерода, еще более предпочтительно от 2 до 4 атомов углерода, наиболее предпочтительно пропен, является пероксид водорода.

Что касается предпочтительного варианта осуществления изобретения, то спиртом, содержащимся в газовом потоке, подаваемом на стадию (i), является метанол. Также возможно, чтобы этот газовый поток дополнительно содержал, по меньшей мере, еще один спирт или, вместо метанола, по меньшей мере, один другой спирт. Следовательно, в соответствии с вышеупомянутым предпочтительным вариантом осуществления, согласно которому газовый поток представляет собой поток отходящего газа, получаемый в результате реакции эпоксидирования, это может иметь место, если реакцию эпоксидирования осуществляют в смеси растворителей, содержащей метанол и, по меньшей мере, один другой спирт, или в смеси растворителей, содержащей, по меньшей мере, один спирт, который не является метанолом.

Реакцию эпоксидирования предпочтительно проводят, по меньшей мере, в одном спирте, имеющем менее 6 атомов углерода, например метаноле, этаноле, пропанолах, таких как 1-пропанол или 2-пропанол, бутанолах, таких как 1-бутанол, 2-бутанол, изо-бутанол, трет-бутанол, и пентанолы, или диолы или полиолы, предпочтительно диолы или полиолы, имеющие менее 6 атомов углерода, или смеси двух или нескольких из этих компонентов. Если реакцию эпоксидирования осуществляют в

смеси растворителей, содержащей воду, в которую вода может быть введена как таковая и/или в виде, например, водного раствора гидроперокида, такого как водный раствор пероксида водорода, предпочтительные смеси содержат метанол и воду или этанол и воду, или метанол, этанол и воду, при этом особенно предпочтительной является смесь метанола и воды. Следовательно, газовый поток, подаваемый на стадию (i), может содержать, по меньшей мере, один из вышеупомянутых спиртов необязательно вместе с водой, более предпочтительно метанол и воду, или этанол и воду, или метанол, этанол и воду, особенно предпочтительно метанол и воду.

В случае когда химическую реакцию, в которую в качестве исходного материала подается олефин, например, реакцию эпоксидирования, осуществляют в присутствии, по меньшей мере, одного соединения, такого как

- сложные эфиры, такие как метиацетат или бутиролактон;
- амиды, такие как диметилформамид, диметилацетамид или N-метилпирролидон;
- кетоны, такие как ацетон;
- нитрилы, такие как ацетонитрил;

газовый поток, подаваемый на стадию (i), может также содержать, по меньшей мере, одно из таких соединений.

Согласно особенно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения реакцию эпоксидирования осуществляют в присутствии, по меньшей мере, одного катализатора, предпочтительно, по меньшей мере, одного гетерогенного катализатора, еще более предпочтительно, по меньшей мере, одного цеолитного катализатора. Что касается, по меньшей мере, одного цеолитного катализатора, то обычно никаких ограничений не существует. Особенно предпочтительно применяют цеолит, содержащий титан, при этом цеолиты, известные специалисту как "силикаты титана" или "силикалиты титана" (TS), являются особенно предпочтительными. Такие цеолиты, содержащие титан, в частности, цеолиты, имеющие кристаллическую структуру MFI-типа, а также способы их получения описаны, например, в WO 98/55228, EP-A-0311983 или EP-A-0405978. Соответствующее содержание этих документов включено здесь в виде ссылки. Кроме Si и Ti, упомянутые цеолиты могут содержать дополнительные элементы, такие как алюминий, цирконий, олово, железо, кобальт, никель, галлий, бор или небольшие количества фтора. Возможной также является частичная или полная замена титана в цеолите ванадием, цирконием или ниобием, или любой смесью из двух или нескольких этих компонентов. Известно, что цеолиты, содержащие титан и проявляющие MFI-структуру, дают характеристическую дифрактограмму рентгеновского излучения. Кроме того, такие вещества проявляют колебательную полосу в инфракрасном излучении (ИК) при приблизительно 960 $см^{-1}$. Таким образом, можно отличать цеолиты, содержащие титан, от кристаллической или аморфной TiO_2-фаз или от титанатов щелочных металлов. В другом предпочтительном варианте осуществления, по меньшей мере, один цеолитный катализатор содержит, по меньшей мере, один из следующих элементов: титан, германий, теллур, ванадий, хром, ниобий, цирконий. Особенно предпочтительными являются цеолитные катализаторы, имеющие пентазильную цеолитную структуру, в частности, структурные типы, которые могут быть, на основе рентгеновской дифрактограммы, отнесены к структурным типам ABW-, ACO-, AEI-, AEL-, AEN-, AET-, AFG-, AFI-, AFN-, AFO-, AFR-, AFS-, AFT-, AFX-, AFY-, AHT-, ANA-, APC-, APD-, AST-, ATN-, ATO-, ATS-, ATT-, ATV-, AWO-, AWW-, BEA-, BIK-, BOG-, BPH-, BRE-, CAN-, CAS-, CFI-, CGF-, CGS-, CHA-, CHI-, CLO-, CON-, CZP-, DAC-, DDR-, DFO-, DFT-, DOH-, DON-, EAB-, EDI-, EMT-, EPI-, ERI-, ESV-, EUO-, FAU-, FER-, GIS-, GME-, GOO-,

HEU-, IFR-, ISV-, ITE-, JBW-, KFI-, LAU-, LEV-, LIO-, LOS-, LOV-, LTA-, LTL-, LTN-, MAZ-, MEI-, MEL-, MEP-, MER-, MFI-, MFS-, MON-, MOR-, MSO-, MTF-, MTN-, MTT-, MTW-, MWW-, NAT-, NES-, NON-, OFF-, OSI-, PAR-, PAU-, PHI-, RHO-, RON-, RSN-, RTE-, RTH-, RUT-, SAO-, SAT-, SBE-, SBS-, SBT-, SFF-, SGT-, SOD-, STF-, STI-, STT-, TER-, THO-, TON-, TSC-, VET-, VFI-, VNI-, VSV-, WIE-, WEN-, YUG-, ZON, а также смешанные структуры, по меньшей мере, двух или нескольких вышеупомянутых структур. Кроме того, возможно использовать цеолитные катализаторы, содержащие титан, со структурой ITQ-4, ITQ-9, SSZ-24, TTM-1, UTD-1, CIT-1 или CIT-5. Кроме того, цеолиты, содержащие титан, имеют структурные типы ZSM-48 или ZSM-12. Цеолиты, содержащие титан, структур MFI, MEL или MFI/MEL смешанных структур, а также MWW, BEA или их смешанных структур являются предпочтительными в контексте настоящего изобретения. Другими предпочтительными катализаторами в контексте настоящего изобретения являются цеолитные катализаторы, содержащие титан, которые обычно упоминаются как "TS-1", "TS-2" или "TS-3", а также цеолиты, содержащие титан, имеющие структуру, которая изоморфна цеолиту-бета.

Таким образом, настоящее изобретение также предусматривает способ, в котором газовый поток, подаваемый на стадию (i), представляет собой поток отходящего газа, образующийся в результате реакции эпоксидирования, в которой олефин, предпочтительно пропен, подвергают взаимодействию с гидропероксидом, предпочтительно пероксидом водорода, с получением соответствующего оксида олефина, предпочтительно оксида пропена, причем реакцию эпоксидирования предпочтительно осуществляют, по меньшей мере, в одном растворителе, предпочтительно, по меньшей мере, в одном спирте, более предпочтительно в метаноле, еще более предпочтительно в растворителе, содержащем, по меньшей мере, один спирт и воду, более предпочтительно метанол и воду и где реакцию эпоксидирования предпочтительно осуществляют в присутствии, по меньшей мере, одного катализатора, более предпочтительно, по меньшей мере, одного гетерогенного катализатора, более предпочтительно, по меньшей мере, одного цеолитного катализатора и еще более предпочтительно титан-силикатного катализатора.

Термин "поток отходящего газа, образующийся в результате химического процесса" или "поток отходящего газа, образующийся в результате химической реакции", используемый в контексте настоящего изобретения, относится к газовому потоку, который непосредственно образуется в результате упомянутого процесса или реакции или который образуется в результате обработки газового потока, непосредственно образующегося в результате упомянутого процесса или реакции. Такая обработка может включать, например, частичное или полное выделение, по меньшей мере, одного соединения, содержащегося в газовом потоке, непосредственно образующемся в результате упомянутоо способа или реакции, прибавление, по меньшей мере, одного соединения к газовому потоку, непосредственно образующемуся в результате упомянутого способа или реакции, или температурную обработку и/или обработку давлением газового потока, непосредственно образующегося в результате упомянутого способа или реакции.

Взаимодействие олефина, предпочтительно пропена, с гидропероксидом, предпочтительно пероксидом водорода, в присутствии растворителя или растворителей, предпочтительно метанола, и катализатора или катализаторов, предпочтительно описанных выше титан-силикалитных катализаторов, может осуществлять в одну, две или несколько стадий.

Двухстадийная реакция происходит, например, следующим образом:

(a) гидропероксид, предпочтительно пероксид водорода, подвергают взаимодействию с олефином, предпочтительно пропеном, с получением смеси, содержащей оксид олефина, предпочтительно оксид пропилена, и непрореагировавший гидропероксид, предпочтительно пероксид водорода;

(b) по меньшей мере, одно соединение, например, оксид олефина, предпочтительно оксид пропилена, отделяют от смеси, образующейся на стадии (a);

(c) взаимодействие гидропероксида, предпочтительно пероксида водорода, содержащегося в смеси, из которой, по меньшей мере, одно соединение, предпочтительно, оксид олефина, более предпочтительно оксид пропилена, отделяют на стадии (b) с олефином.

Следовательно, взаимодействие олефина с гидропероксидом происходит, как указано выше, в две стадии (a) и (c), между которыми есть стадия отделения (b). Выделение, по меньшей мере, одного соединения, отделенного на стадии (b), предпочтительно, оксида пропилена, может, для целей настоящего изобретения, осуществляться с использованием всех способов разделения, обычно используемых в данной области. По меньшей мере, одно соединение предпочтительно выделяется с использованием дистилляции. В зависимости от требований к процессу оно может быть выделено в одной или нескольких дистилляционных колоннах. Предпочтение отдается использованию на стадии выделения одной дистилляционной колонны.

Реакцию олефина, предпочтительно пропена, с гидропероксидом, предпочтительно пероксидом водорода, в способе согласно изобретению осуществляют в пригодном для такой цели реакторе. Исходные материалы могут загружаться в реактор по отдельности или, предпочтительно, могут объединяться в единый поток до загрузки в реактор. В способе согласно изобретению предпочтительной является загрузка сырья в реактор в виде единого потока, который состоит из комбинации исходных материалов. В данном случае предпочтительным является поток, в котором концентрации индивидуальных исходных материалов, образующих поток, выбираются таким образом, чтобы поток пребывал в жидком состоянии и состоял из единой фазы. Исходными материалами предпочтительно являются олефин, растворитель и гидропероксид. В еще одном предпочтительном варианте осуществления изобретения реакция на стадиях (a) и (c) может проводиться в двух отдельных реакторах. В качестве таких реакторов, конечно же, могут использоваться все возможные реакторы, которые более всего подходят для осуществления реакции этого типа. В данном контексте термин «реактор» не ограничивается единым аппаратом. Вместо этого в качестве реактора также можно использовать каскадную конструкцию, состоящую из резервуаров с мешалками. Предпочтительным использованием в качестве реакторов является использование реакторов с неподвижным слоем катализатора. В качестве реакторов с неподвижным слоем катализатора предпочтительно используют трубчатые реакторы с неподвижным слоем. В случае проведения реакций в двух отдельных реакторах на стадиях (a) и (c) особо предпочтительно используют один изотермический трубчатый реактор с неподвижным слоем катализатора и один адиабатический реактор с неподвижным слоем катализатора. Предпочтительно на стадии (a) используют изотермический трубчатый реактор с неподвижным слоем катализатора, а на стадии (c) используют адиабатический реактор с неподвижным слоем катализатора.

В результате реакции олефина, предпочтительно пропена, с гидропероксидом, предпочтительно пероксидом водорода, получают смесь, содержащую оксид олефина,

предпочтительно оксид пропена, непрореагировавший алкен, предпочтительно пропен, и растворитель, предпочтительно метанол и воду, и необязательно алкан, предпочтительно пропан. Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения непрореагировавший олефин, предпочтительно пропен, выделяют из этой смеси. Непрореагировавший олефин предпочтительно выделяют из данной смеси дистилляцией. В принципе, с этой целью можно использовать любое число колонн. Предпочтительно используют одну колонну. Эта колонна имеет 5 или более, предпочтительно 10 или более и более предпочтительно 15 или более теоретических тарелок. Дистилляцию в такой колонне предпочтительно осуществляют при давлении в диапазоне от 0,5 до 25 бар, предпочтительно от 0,7 до 5 бар и особо предпочтитльно в диапазоне от 0,9 до 1,5 бар. В целях улучшения регулирования процесса дистилляции подают, по меньшей мере, один инертный газ, предпочтительно азот, в предпочтительном количестве до 5 вес.%, предпочтительно от 0,01 до 5 вес.%, более предпочтительно от 0,05 до 2 вес.% и особо предпочтительно от 0,1 до 1 вес.%, по отношению к олефину, предпочтительно пропену.

Согласно такому предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения получают газовый поток, содержащий олефин, предпочтительно пропен, предпочтительно в диапазоне от 20 до 95 вес.%, более предпочтительно от 30 до 94 вес.% и еще более предпочтительно от 40 до 93 вес.% от общего веса газового потока.

Более того, такой газовый поток обычно содержит 10 вес.% или менее, предпочтительно 7 вес.% или менее и более предпочтительно 5 вес.% от общего веса газового потока или менее кислорода, который образуется в результате реакции распада используемого гидропероксида.

Более того, такой газовый поток может содержать до 5 вес.%, более предпочтительно от 0,01 до 5 вес.%, более предпочтительно от 0,05 до 3 вес.% и еще более предпочтительно от 0,1 до 2 вес.% инертного газа, предпочтительно азота, от общего веса газового потока.

Кроме того, количество оксида пропена, содержащегося в газовом потоке, столь мало, что оно не может быть определено.

В качестве дополнительных компонентов такой газовый поток обычно содержит растворитель, предпочтительно метанол, предпочтительно в диапазоне до 15 вес.%, более предпочтительно от 0,1 до 15 вес.%, более предпочтительно от 0,5 до 10 вес.% и еще более предпочтительно от 1 до 5 вес.%, и воду, предпочтительно в диапазоне до 5 вес.%, более предпочтительно от 0,01 до 5 вес.%, более предпочтительно от 0,05 до 2 вес.% и еще более предпочтительно от 0,1 до 1 вес.%, от общего веса газового потока.

Кроме того, газовый поток может содержать до 20 вес.%, более предпочтительно от 0,1 до 20 вес.%, более предпочтительно от 1 до 15 вес.% и еще более предпочтительно от 2 до 10 вес.% алкана, предпочтительно пропана, от общего веса газового потока.

Такой полученный предпочтительным способом газовый поток подают на стадии (i) способа согласно настоящему изобретению.

После стадии (i) наиболее предпочтительно после частичного завершения стадии (c2) получают охлажденный газовый поток, содержащий олефин, предпочтительно пропен, предпочтительно в диапазоне от 20 до 95 вес.%, более предпочтительно от 40 до 94 вес.% и еще более предпочтительно от 70 до 93 вес.%, от общео веса газового потока.

Кроме того, такой охлажденный газовый поток после стадии (i) обычно содержит 10 вес.% или менее, предпочтительно 9 вес.% или менее и более

предпочтительно 8 вес.% от общего веса газового потока или менее кислорода, который образуется в результате реакции распада используемого гидропероксида.

Кроме того, охлажденный газовый поток, полученный на стадии (i), может содержать до 5 вес.%, более предпочтительно от 0,01 до 5 вес.%, более предпочтительно от 0,05 до 3 вес.% и еще более предпочтительно от 0,1 до 2,5 вес.% инертного газа, предпочтительно азота, от общего веса газового потока.

В качестве дополнительных компонентов охлажденный газовый поток, полученный на стадии (i), обычно содержит растворитель, предпочтительно метанол в количестве до 10 вес.%, предпочтительно в диапазоне от 0,01 до 10 вес.%, более предпочтительно от 0,1 до 5 вес.% и еще более предпочтительно от 0,5 до 2,5 вес.%, и воду в количестве до 5 вес.%, предпочтительно в диапазоне от 0,01 до 5 вес.%, более предпочтительно от 0,05 до 2 вес.% и еще более предпочтительно от 0,1 до 1 вес.%, от общего веса газового потока.

Кроме того, охлажденный газовый поток, полученный на стадии (i), может содержать до 10 вес.%, предпочтительно от 0,1 до 10 вес.%, более предпочтительно от 1 до 9 вес.% и еще более предпочтительно от 2 до 8 вес.% алкана, предпочтительно пропана, от общего веса газового потока.

По меньшей мере, один из конденсатов, который получают на каждой из стадий охлаждения, особо предпочтительно все конденсаты, полученные на стадиях охлаждения (a2), (b2) и (c2), предпочтительно собирают и повторно используют в одной или более целях, например используют в, по меньшей мере, одном химическом процессе. Более предпочтительно такие конденсаты рециркулируют в процесс эпоксидирования, еще более предпочтительно в процесс эпоксидирования, в результате которого получают газовый поток, который подают на стадии (i).

Множество стадий сжатия и охлаждения согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения имеет, по меньшей мере, три главных преимущества по сравнению со способами, известными из уровня техники. Первое преимущество заключается в повышенной растворимости олефина при более высоких давлениях, что упрощает первичное отделение и рециркуляцию олефина, которые базируются на частичной конденсации олефина на стадии (i). Таким образом, имеем первый существенный признак интегрированного способа. Во-вторых, растворители, которые содержатся в газовом потоке, подаваемом на этапе (i), предпочтительно метанол и вода, полученные в результате процесса эпоксидирования, могут по существу полностью конденсироваться и предпочтительно рециркулироваться в зону реакции эпоксидирования в качестве исходных материалов, что составляет второй существенный признак. Эти признаки, заключающиеся в прямой рециркуляции одного или более соединений, таким образом, приводят к снижению общих оптимальных издержек на весь процесс в целом. В частности, возможна рециркуляция в реакцию эпоксидирования, поскольку в результате сжатия и охлаждения на стадии (i) получают конденсаты, которые содержат только очень небольшие количества кислорода. В-третьих, газовый поток на стадии (i) сжимают, вследствие чего растворимость абсорбента, используемого на следующей стадии (ii), усиливается. Однако несмотря на сжатие и концентрирование газового потока на стадии (i) такой полученный на стадии (i) газовый поток имеет содержание кислорода менее чем 9 объемных процентов, а это означает, что предпочтительные газовые потоки, получаемые на стадии (i), не являются взрывоопасными. Термин "взрывоопасный" в контексте настоящего изобретения указывает на интервал молярного соотношения пропена к кислороду, в котором смесь, содержащая пропен и кислород, является взрывоопасной.

Газовый поток, полученный на стадии (i), предпочтительно на стадии (c2), имеющий предпочтительное давление более чем от 7,5 до 25 бар, предпочтительно от 11 до 20 бар и особо предпочтительно от 13 до 18 бар, и предпочтительную температуру от 20 до 55°C, предпочтительно от 25 до 50°C и особо предпочтительно от 30 до 45°C, после этого подают на стадию (ii) способа согласно изобретению, на которой олефин отделяют от газового потока, используемого на стадии (ii), путем абсорбции олефина абсорбентом.

В качестве абсорбирующего устройства можно использовать, по меньшей мере, одну насадочную колонну и/или, по меньшей мере, тарельчатую колонну, и/или, по меньшей мере, одну барботажную колонну, и/или в особых случаях, по меньшей мере, один скруббер Вентури. Особо предпочтительно, по меньшей мере, одно устройство, предпочтительно абсорбционная колонна, работает. Термин "противоток" в отношении абсорбционного устройства в контексте настоящего изобретения относится к устройству, в котором газовый поток, полученный на стадии (i), подают в абсорбционную установку, предпочтительно абсорбционную колонну, предпочтительно в нижней части такой установки, и в котором, предпочтительно выше места загрузки газового потока в установку, подают жидкую фазу, содержащую, по меньшей мере, один абсорбент. Наиболее предпочтительно жидкая фаза выходит из абсорбционного устройства в месте, расположенном ниже от места, в котором в него подают газовый поток.

Еще одним главным преимуществом предпочтительного варианта способа согласно изобретению является тот факт, что в абсорбционную установку нет необходимости дополнительно подавать инертный газ, такой как метан.

Давление, при котором осуществляют абсорбцию олефина, предпочтительно пропена, предпочтительно находится в диапазоне более чем от 10 до 20 бар, более предпочтительно от 11 до 19 бар и особо предпочтительно от 13 до 18 бар, например при давлении около 13 или около 14, или около 15, или около 16, или около 17, или около 18 бар.

Поскольку для абсорбции олефина используют, по меньшей мере, один абсорбент, то используют один абсорбент или смесь из двух или более абсорбентов с предпочтительной температурой кипения при нормальном атмосферном давлении от 200 до 300°C, более предпочтительно от 210 до 285°C и особо предпочтительно от 220 до 270°C.

Хотя в отношении того, какой используют абсорбент или смесь абсорбентов, нет ограничений, предпочтительными являются углеводороды. Термин "углеводороды" охватывает алифатические, циклические, алициклические, насыщенные, ненасыщенные и ароматические углеводороды, которые также могут быть замещены алифатическими радикалами. Такие углеводороды также могут использоваться в способе согласно настоящему изобретению в виде смесей. Особо предпочтительными являются углеводороды, имеющие 9 или более, более предпочтительно 10 или более атомов углерода. Более предпочтительно абсорбент представляет собой смесь углеводородов C_nH_{2n+2}, где n - число от 10 до 20. Более предпочтительно n - число от 11 до 18, более предпочтительно от 12 до 16 и еще более предпочтительно от 13 до 15.

Такой абсорбент в виде углеводородной смеси CnH_{2n+2} предпочтительно содержит углеводород $C_{14}H_{30}$ в количестве 10 весовых процентов или более от веса смеси, более предпочтительно 20 весовых процентов или более, более предпочтительно 30 весовых процентов или более, более предпочтительно 40 весовых процентов или более, более

предпочтительно 50 весовых процентов или более от общего веса смеси углеводородов. Соответственно, углеводород $C_{14}H_{30}$, который используют в способе согласно настоящему изобретению, не обязательно должен обладать высокой степенью чистоты. Описанная смесь может, например, быть получена в процессе очистки сырой нефти, в котором выделяют смеь, соответствующую желаемой фракции. Другими компонентами, которые, соответственно, могут присутствовать в дополнение к тетрадекану, являются другие насыщенные углеводороды, которые могут быть разветвленными или неразветвленными, с длинной цепью, циклические или алициклические углеводороды. Ненасыщенные углеводороды или ароматические углеводороды также могут присутствовать в такой смеси.

Предпочтительно для абсорбции олефина, предпочтительно пропена, используют колонну. Особо предпочтительной является колонна, имеющая конфигурацию насадочной колонны, более предпочтительно насадочной колонны с регулярными насадками. Тогда как упомянутые регулярные насадки могут быть насадками любого типа, предпочтительными являются насадки, имеющие специальную площадь поверхности в диапазоне от 100 до 750 $м^2/м^3$. Можно использовать насадки из листового металла, например, от компании Montz (тип от B1 100 до B1 500) или от компании Sulzer ChemTech (от Mellapak 125 до Mellapak 750), или сетчатые насадки от компании Montz (тип от A3 500 до A3 750) или от компании Sulzer ChemTech (тип BX или CY). Величина $м^2/м^3$ указывает на отношение геометрической площади поверхности материала, образующего насадку, к единице объема насадки.

Предпочтительное давление от более чем 10 до 20 бар, более предпочтительно от 11 до 19 бар и особо предпочтительно от 13 до 18 бар, например, давление около 13 или около 14, или около 15, или около 16, или около 17, или около 18 бар, которое преобладает в абсорбционном устройстве, усиливает растворимость растворимых составляющих газового потока, который подают на стадии (ii), в частности олефина, в абсорбционной среде, предпочтительно углеводороде или смеси углеводородов. Чистый нерастворимый газообразный компонент затем выходит из абсорбционного устройства предпочтительно в верхней части колонны. Такой компонент предпочтительно содержит инертные газы, такие как азот, и кислород, а также небольшие количества олефина, предпочтительно пропена. Такой нерастворимый газовый компонент может, например, сжигаться.

Очищенный нерастворимый газообразный компонент, предпочтительно полученный в верхней части колонны, содержит от 10 до 95 вес.%, предпочтительно от 30 до 90 вес.% и еще более предпочтительно от 50 до 85 вес.% кислорода.

Очищенный нерастворимый газообразный компонент, предпочтительно полученный в верхней части колонны, содержит от 1 до 30 вес.%, предпочтительно от 2 до 20 вес.% и еще более предпочтительно от 5 до 15 вес.% инертных газов, таких как азот.

Очищенный нерастворимый газообразный компонент, предпочтительно полученный в верхней части колонны, сдержит до 50 вес.%, предпочтительно от 0,01 до 50 вес.%, более предпочтительно от 0,1 до 40 вес.% и еще более предпочтительно от 0,5 до 35 вес.% олефина, предпочтительно пропена.

Олефинсодержащий поток абсорбента, предпочтительно олефинсодержащий поток углеводорода, полученный в нижней части абсорбционной колонны, предпочтительно содержит 80% или более, более предпочтительно 90% или более, и наиболее предпочтительно 99% или более олефина, содержащегося в газовом потоке, подаваемом на стадии (ii).

Углеводороды, которые используют в качестве абсорбирующей среды в данном изобретении, обладают замечательной способностью растворять олефины, благодаря чему способ может осуществляться с использованием сравнительно небольших количеств абсорбирующей среды по сравнению со способами, в которых, например, в качестве абсорбентов используют смеси изопропанола и воды, ацетона, гептана или октана. Поэтому новый способ имеет особые преимущества в промышленном применении. В случае когда олефином является пропен, массовое соотношение абсорбента, представляющего собой смесь углеводородов C_nH_{2n+2} с n от 13 до 15, содержащую $C_{14}H_{30}$ в количестве 30 весовых процентов от веса смеси или более, к пропену, который содержится в газовом потоке, подаваемом на стадии (ii), предпочтительно меньше чем или равно 3, более предпочтительно меньше чем или равно 2, и еще более предпочтительно меньше чем или равно 1.

Содержащий олефин абсорбирующий поток, полученный в нижней части колонны, после этого переводят на стадию (iii) способа согласно изобретению, на которой олефин выделяют из абсорбента при помощи десорбции.

Согласно особо предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения одна часть нижнего потока, полученного из абсорбционной колонны, предпочтительно содержащая от 20 до 50 вес.% абсорбента или абсорбирующей смеси, не переходит на стадию (iii), но затем рециркулируется в абсорбционную колонну. В контексте настоящего изобретения такая рециркуляция называется внутренней рециркуляцией абсорбента. Предпочтительно рециркулируется от 50 до 98% потока из нижней части колонны, более предпочтительно от 70 до 95% такого потока. Более предпочтительно эта часть потока из нижней части колонны соответствующим образом охлаждается перед рециркуляцией в абсорбционную колонну до температуры в предпочтительном интервале от 20 до 45°C, более предпочтительно от 25 до 35°C. Согласно особо предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения часть полученного в нижней части колонны потока, который рециркулируют в абсорбционную колонну, подают в колонну над нижней секцией, в которую подают газовый поток, полученный на стадии (i), и в то же время более предпочтительно ниже верхней части абсорбционной колонны, в которую абсорбент предпочтительно подают путем его внешней рециркуляции и/или в которую абсорбент подают в виде свежего абсорбента, который еще не вступал во взаимодействие с олефином. В контексте настоящего изобретения под внешней рециркуляцией абсорбента понимают рециркуляцию абсорбента, отделенного от олефина на стадии (iii), как описано далее. Было установлено, что внутренняя рециркуляция абсорбента представляет собой дополнительное главное преимущество способа согласно изобретению, поскольку нижний поток, полученный из абсорбционной колонны, обычно не является полностью насыщенным олефином. Используя такую возможность, рециркуляция части нижнего потока дополнительно усиливает интеграционный аспект методики согласно изобретению.

В общем, ограничений в отношении конкретного метода и, по меньшей мере, одного устройства, в котором осуществляют выделение согласно стадии (iii), не существует. Выделение путем десорбции может предпочтительно осуществляться, например, с помощью дистилляции и/или выпаривания.

Согласно одному из вариантов осуществления данного изобретения олефин может быть выделен из абсорбента, а затем дополнительно очищен. Если, например, поток, подаваемый на стадии (iii), содержит абсорбент, олефин и алкан, например, предпочтительно, углеводород или смесь углеводородов, пропена и пропана, то

настоящее изобретение предлагает способ, в котором на стадии (iii) абсорбент отделяют от олефина и алкана, при этом олефин впоследствии отделяют от алкана. Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения абсорбент, по меньшей мере, частично рециркулируют на стадию (ii) в качестве внешне рециркулируемого абсорбента, как описано выше. Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления изобретения олефин, по меньшей мере, частично рециркулируют в реакцию эпоксидирования, предпочтительно в реакцию эпоксидирования, в результате которой получают газовый поток, который используют на стадии (i).

Следовательно, согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения выделение олефина, предпочтительно пропена, осуществляют в испарителе с принудительной циркуляцией. Следовательно, жидкий поток, полученный на стадии (ii), пропускают в испаритель с принудительной циркуляцией, который работает при предпочтительном давлении от 0,5 до 4 бар, предпочтительно от 1 до 3 бар, и предпочтительной температуре от 70 до 95°C, и еще более предпочтительно от 80 до 90°C. Жидкая фаза, полученная в упомянутом испарителе с принудительной циркуляцией, имеет чистоту предпочтительно 90% или более, более предпочтительно 95% или более и еще более предпочтительно 97% или более, по отношению к абсорбенту, предпочтительно углеводороду или смеси углеводородов, как описано выше. Газовая фаза, полученная в упомянутом испарителе, содержит олефин, предпочтительно пропен, предпочтительно алкан, более предпочтительно пропан, а также 1 вес.% или менее, более предпочтительно 0,5 вес.% или менее абсорбента.

В общем, такой газообразный поток может использоваться для любой возможной цели. Кроме всего прочего он может повторно использоваться в качестве исходного материала для одного или более химических процессов, таких как реакция эпоксидирования, или использоваться в качестве источника энергии для генерирования пара, в котором такой пар может использоваться в одном или более химическом процессе, таком как интегрированный процесс эпоксидирования.

Предпочтительно газообразный поток, полученный в упомянутом испарителе, охлаждают в расположенном ниже по потоку теплообменнике до предпочтительной температуры от 20 до 40°C, предпочтительно от 25 до 35°C. В таком теплообменнике абсорбент, содержащийся в газообразном потоке, по меньшей мере, частично конденсируется и предпочтительно рециркулируется в виде жидкофазного абсорбента на стадию (ii). Газовая фаза, полученная в таком теплообменнике, предпочтительно содержит 0,7 вес.% или менее, более предпочтительно 0,4 вес.% или менее абсорбента, олефин, предпочтительно пропен, и необязательно алкан, предпочтительно пропан. Такой газообразный поток предпочтительно сжимают в расположенном ниже по потоку компрессоре, предпочтительно в двухстадийном компрессоре, до установления предпочтительного давления от 10 до 12 бар и впоследствии охлаждают в теплообменнике до достижения предпочтительной температуры от 30 до 40°C. Полученную таким образом жидкую фазу, предпочтительно содержащую олефин и алкан, наиболее предпочтительно пропен и пропан, подают либо непосредственно в реакционную зону, такую как зона предпочтительного процесса эпоксидирования, или на, по меньшей мере, одну дополнительную стадию очистки, или частично в зону реакции и частично в зону дополнительной очистки.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения газовый поток, который пдают на стадии (i), представляет собой поток отходящего

газа из процесса эпоксидирования, в котором олефин, наиболее предпочтительно пропен, используют в качестве олефина в реакции эпоксидирования. Пропен, используемый для эпоксидирования, предпочтительно содержит пропан в качестве насыщенного углеводорода. Предпочтительным является использование фракций, которые содержат пропен и пропан в объемном соотношении от около 99,5:0,5 до 94:6. Такие смеси также называются "химически чистым" пропеном. Предпочтительным является использование пропена этой чистоты при получении оксида пропена согласно изобретению. Поэтому в особо предпочтительном варианте осуществления данного изобретения поток отходящего газа из зоны превращения пропена в оксид пропена содержит пропен в качестве олефина и пропан в качестве алкана. В способе согласно изобретению такой отходящий газ, который был освобожден от пропена и пропана, выделяют в верхней части абсорбционного устройства, а абсорбент, предпочтительно углеводород и углеводородную смесь, как описано выше, содержащую пропен и пропан, выделяют в нижней части абсорбционной колонны. На последующей стадии десорбции (iii) согласно вышеописанному предпочтительному варианту, в котором используют испаритель с принудительной циркуляцией, после двухстадийного сжимания и теплообмена получают жидкую фазу, и такую жидкую фазу, предпочтительно содержащую олефин и алкан, наиболее предпочтительно пропен и пропан, предпочтительно подают, по меньшей мере, на одну дополнительную стадию очистки.

Такую стадию очистки, на которой жидкую фазу разделяют на фракции компонентов пропен и пропан, предпочтительно осуществляют в C_3 разделителе, как описано, например, в Энциклопедии по химической технологии Улльманна (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry), 5^{-e} издание, том A22, страница 214. Разделение может осуществляться в колонне при давлении от около 15 до 25 бар. Разделение также может осуществляться при помощи термически сочлененных колон, которые, например, работают при давлении около 15 или 25 бар. Пропен отводят в верхней части C_3 разделителя, настроенного по типу колонны, а пропан отводят в нижней части.

Пропен, который был выделен в верхней части C_3 разделителя, затем может рециркулироваться в процесс эпоксидирования в качестве сырьевого материала для реакции с гидропероксидом. Пропан может использоваться для любой возможной цели, например, в качестве источника энергии для генерирования пара.

Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения олефин выделяют из абсорбента при помощи азделительной колонны. Согласно еще одному варианту осуществления изобретения полученный абсорбент дополнительно подвергают очистке. Если, например, поток, подаваемый на стадии (iii), содержит абсорбент, олефин и алкан, например, предпочтительно углеводород или углеводородную смесь, пропен и пропан, настоящее изобретение предлагает способ, в котором на стадии (iii) олефин выделяют из абсорбента и алкана, при этом абсорбент впоследствии отделяют от алкана. Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения абсорбент, по меньше мере, частично рециркулируют на стадию (ii). Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления изобретения олефин, по меньшей мере, частично рециркулируют в реакцию эпоксидирования, предпочтительно в реакцию эпоксидирования, в результате которой получают газовый поток, который подают на стадии (i).

Таким образом, согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения

поток абсорбента, содержащего олефин и алкан, пропускают в дистилляционную колонну, в которой олефин выделяют из абсорбента, и где такой олефин получают в верхней части колонны, а алкан и абсорбент получают в нижней части.

Дистилляционная колонна, имеющая предпочтительно от 80 до 200, более предпочтительно от 100 до 160 и еще более предпочтительно от 120 до 140 теоретических тарелок, работает при предпочтительном давлении от 10 до 30 бар, более предпочтительно от 12 до 28 бар и особо предпочтительно от 16 до 25 бар.

В верхней части этой колонны получают поток олефина, предпочтительно поток пропена с чистотой 90% или более, более предпочтительно 95% или более, и особо предпочтительно 97% или более.

Такой олефин, предпочтительно пропен, извлеченный в верхней части колонны, может, по меньшей мере, частично рециркулироваться в процесс эпоксидирования в качестве исходных материалов для реакции с гидропероксидом.

Нижний поток, полученный из дистилляционной колонны, по существу состоящий из абсорбента, предпочтительно углеводорода или смеси углеводородов, и предпочтительно алкана, предпочтительно пропана, предпочтительно дополнительно перерабатывают для отделения абсорбента от других соединений.

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения такой нижний поток предпочтительно быстро выпаривают в испарительном барабане при давлении от 0,5 до 4 бар, предпочтительно от 1 до 1,5 бар, с получением жидкого потока, содержащего предпочтительно 0,5% или менее, более предпочтительно 0,3 вес.% или менее пропена и пропана. Такой жидкий поток предпочтительно рециркулируют в качестве вышеописанного внешне рециркулируемого абсорбента на стадию (ii), особо предпочтительно в абсорбционную колонну, в частности в секцию абсорбционной колонны, расположенной выше над секцией, в которую подают внутренне рециркулированный абсорбент. Перед рециркуляцией поток предпочтительно надлежащим образом охлаждают.

Газовая фаза, полученная в испарительном барабане, по существу, состоит из легкокипящих соединений, таких как олефин и предпочтительно соответствующий алкан, такой как пропен и пропан, и содержит 6% или менее, более предпочтительно 5% или менее абсорбента.

Такую газовую фазу пропускают в теплообменник, где ее охлаждают до предпочтительной температуры от 20 до 60°С, более предпочтительно от 30 до 50°С и еще более предпочтительно от 35 до 45°С. Жидкую фазу, полученную в теплообменнике, предпочтительно рециркулируют в испарительный барабан. Газовая фаза, полученная из теплообменника, содержит 50 ч./млн или менее, более предпочтительно 40 ч./млн или менее, более предпочтительно 30 ч./млн или менее, более предпочтительно 20 ч./млн или менее и еще более предпочтительно 10 ч./млн или менее абсорбента. Такая газовая фаза может использоваться в любой возможной цели, например в качестве источника энергии для генерирования пара.

Возможны случаи когда нижний поток, полученный из дистилляционной колонны, в которой олефин выделяют из абсорбента, дополнительно содержит спирт, наиболее предпочтительно метанол, например в концентрациях до 15 вес.%, предпочтительно от 1 до 15 вес.%, более предпочтительно от 5 до 10 вес.% от общего веса нижнего потока. Это имеет место, например, в случае если газовый поток, используемый на стадии (i), получают в результате реакции, предпочтительно реакции эпоксидирования, в которой этот спирт, предпочтительно метанол, используют в качестве растворителя. В данном случае абсорбент отделяют от спирта и, например,

пропена и пропана в указанном испарительном барабане или в упомянутом испарителе с принудительной циркуляцией с тем, чтобы абсорбент, полученный и предпочтительно внешне рециркулированный на стадию (ii), имел содержание спирта, предпочтительно метанола, в количестве 5 вес.% или менее, предпочтительно 3,5 вес.% или менее от общего веса полученного абсорбента.

Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления изобретения жидкий поток, полученный на этой стадии, пропускают в теплообменник перед внешней рециркуляций в качестве абсорбента на стадию (ii). В упомянутом теплообменнике жидкая фаза при необходимости может охлаждаться до температуры от 20 до 55°C, предпочтительно от 25 до 50°C и особо предпочтительно от 30 до 45°C.

Такой теплообменник, который используется для охлаждения жидкого потока, по существу может иметь любую конструкцию. Примерами конструкции теплообменника служат кожухотрубный теплообменник, змеевиковые теплообменники или пластинчатые теплообменники. В целях настоящего изобретения предпочтительным является использование теплообменника, имеющего конструкцию кожухотрубного теплообменника. В качестве охлаждающего агента может использоваться любая пригодная среда. Предпочтительными охлаждающими агентами, кроме прочего, являются обычная речная вода или вторичные охлаждающие агенты, такие как вода для вторичного охлаждения.

В общем, в процессе согласно изобретению абсорбционная и десорбционная установки соединены между собой, образуя непрерывно функционирующий узел. Кроме того, предпочтительно, чтобы абсорбционная и десорбционная установки, а также установка для разделения олефина, предпочтительно пропена, были соединены между собой, образуя непрерывно функционирующий узел. Кроме того, предпочтительно, чтобы абсорбционная и десорбционная установки, а также установка для разделения олефина, предпочтительно пропена, были соединены с устройствами эпоксидирования, образуя непрерывно функционирующий узел. Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления изобретения конденсаты, полученные на стадии (i), рециркулируют в реакцию эпоксидирования, в результате которой получают газовый поток, который используют на стадии (i), олефин, полученный на стадии (iii), рециркулируют в упомянутую реакцию эпоксидирования, и абсорбент, полученный на стадии (iii), рециркулируют на стадию (ii). Согласно особо предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения конденсаты, полученные на стадии (i), рециркулируют в реакцию эпоксидирования, в результате которой получают газовый поток, используемый на стадии (i), нижний поток, полученный из абсорбционной колонны на стадии (ii), частично внутренне рециркулируют на стадию (ii), олефин, полученный на стадии (iii), рециркулируют в упомянутую реакцию эпоксидирования, а абсорбент, полученный на стадии (iii), внешне рециркулируют на стадию (ii).

Следовательно, настоящее изобретение также касается непрерывного высокоинтегрированного способа получения оксида пропена, который включает стадии введения во взаимодействие пропена с пероксидом водорода в присутствии титан-цеолитного катализатора и метанола в качестве растворителя с получением потока продукта, который включает пропен, оксид пропена, метанол и воду, при этом такой способ дополнительно включает стадию отделения оксида пропена от потока продукта с получением потока отходящего газа, содержащего пропен, метанол, по меньшей мере, один инертный газ, 10 вес.% кислорода или менее и воду, а также стадии

(i) сжатия потока отходящего газа при давлении от 13 до 18 бар и охлаждения сжатого потока отходящего газа при температуре от 30 до 45°C, и повторного одно- или двукратного сжатия и охлаждения, при котором от 50 до 90 весовых процентов пропена, от 60 до 99 весовых процентов метанола и/или от 70 до 99,5 весовых процентов воды, которые содержатся в потоке отходящего газа, конденсируют и рециркулируют в реакцию эпоксидирования;

(ii) отделения пропена от сжатого и охлажденного потока отходящего газа путем абсорбции пропена при давлении от 13 до 18 бар в абсорбенте с температурой кипения от 200 до 300°C при нормальном атмосферном давлении, при этом таким абсорбентом является углеводородная смесь C_nH_{2n+2}, где n - число от 13 до 15, при этом упомянутая смесь содержит углеводород $C_{14}H_{30}$ в количестве 30 весовых процентов или более от веса смеси;

(iii) выделения пропена из абсорбента путем десорбции в разделительной колонне при давлении от 16 до 25 бар и температуре от 50 до 200°C, рециркуляции пропена, полученного на стадии (iii), в реакцию эпоксидирования и рециркуляции абсорбента на стадию (ii).

Более предпочтительно настоящее изобретение обеспечивает способ получения оксида олефина, предпочтительно оксида пропена, как описано выше, который дополнительно включает

(iv) рециркуляцию потока пропена, полученного на стадии (iii) в реакцию эпоксидирования.

Более предпочтительно, настоящее изобретение обеспечивает способ получения оксида олефина, предпочтительно оксида пропена, как описано выше, который дополнительно включает

(v) частичную рециркуляцию нижнего потока, полученного в абсорбционной колонне, которую используют на стадии (ii), в указанную абсорбционную колонну, более предпочтительно в секцию такой абсорбционной колонны, расположенной выше над секцией, в которую подают сжатый и охлажденный поток отходящего газа, полученного на стадии (i), и ниже от секции, в которую рециркулируют абсорбент, полученный на стадии (iii).

Еще более предпочтительно настоящее изобретение обеспечивает способ получния оксида олефина, предпочтительно оксида пропена, как описано выше, который дополнительно включает стадии (iv) и (v).

В нижеприведенной части описания указаны предпочтительные методики согласно изобретению, которые вытекают из нижеприведенных вариантов осуществления с 1 по 20, включая точно заданные комбинации этих вариантов осуществления:

1. Способ выделения пропена из газового потока, содержащего пропен и, по меньшей мере, один другой компонент, включающий

(i) сжатие и охлаждение газового потока;

(ii) отделение пропена от газового потока путем его абсорбции абсорбентом;

(iii) выделение пропена из абсорбента путем десорбции;

в котором сжатие или охлаждение или сжатие и охлаждение на стадии (i) осуществляют два или три раза.

2. Способ согласно варианту осуществления 1, в котором газовый поток представляет собой отходящий поток, получаемый в результате процесса эпоксидирования, который включает введение во взаимодействие пропена с пероксидом водорода в присутствии метанола в качестве растворителя и титан-цеолитного катализатора с получением потока продукта, содержащего пропен,

оксид пропена, метанол и воду, и выделение оксида пропена из такого потока продукта с получением потока отходящего газа, который содержит пропен, метанол и воду.

3. Способ согласно варианту осуществления 2, в котором на стадии (i) поток отходящего газа сжимают до давления от 13 до 18 бар и охлаждают до температуры от 30 до 45°C, и от 40 до 85 весовых процентов пропена, от 60 до 99 весовых процентов метанола и/или от 40 до 95 весовых процентов воды, содержащихся в потоке отходящего газа, конденсируются.

4. Способ согласно варианту осуществления 3, в котором олефин, метанол и вода, конденсированные на стадии (i), рециркулируют в реакцию эпоксидирования.

5. Способ согласно варианту осуществления 1, в котором абсорбцию пропена абсорбентом осуществляют в, по меньшей мере, одной абсорбционной колонне при давлении от 13 до 18 бар и температуре от 30 до 45°C, при этом такой абсорбент имеет температуру плавления от 200 до 300°C при нормальном атмосферном давлении, и в котором выделение олефина из абсорбента осуществляют в, по меньшей мере, одной разделительной колонне при давлении от 10 до 30 бар и температуре от 50 до 200°C.

6. Способ согласно варианту осуществления 5, в котором абсорбент представляет собой смесь углеводородов C_nH_{2n+2}, где n представляет собой число от 10 до 20, при этом такая смесь содержит углеводород $C_{14}H_{30}$ в количестве 10 весовых процентов от веса смеси или более.

7. Способ согласно варианту осуществления 1, в котором пропен, полученный на стадии (iii), рециркулируют в реакцию эпоксидирования.

8. Способ согласно варианту осуществления 1, в котором после выделения пропена на стадии (iii) абсорбент рециркулируют на стадию (ii).

9. Способ согласно варианту осуществления 1, в котором после выделения пропена на стадии (iii) абсорбент, дополнительно включающий пропан и метанол, отделяют от пропана и метанола и впоследствии рециркулируют на стадию (ii).

10. Способ согласно варианту осуществления 9, в котором отделение абсорбента от пропена и метанола осуществляют в испарительном барабане или в испарителе с принудительной циркуляцией.

11. Способ выделения олефина из газового потока, содержащего олефин и, по меньшей мере, один другой компонент, включающий

(i) сжатие и охлаждение газового потока;

(ii) отделение олефина от газового потока путем его абсорбции абсорбентом, при этом такой абсорбент имеет температуру кипения от 200 до 300°C при нормальном атмосферном давлении и представляет собой смесь углеводородов C_nH_{2n+2}, где n представляет собой число от 10 до 20, которая содержит углеводород $C_{14}H_{30}$ в количестве 30 весовых процентов от веса смеси или более;

(iii) выделение олефина из абсорбента путем десорбции;

в котором сжатие или охлаждение или сжатие и охлаждение на стадии (i) осуществляют два или три раза.

12. Способ согласно варианту осуществления 11, в котором абсорбент представляет собой смесь углеводородов C_nH_{2n+2}, где n представляет собой число от 13 до 15, при этом такая смесь содержит углеводород $C_{14}H_{30}$ в количестве 50 весовых процентов от веса смеси или более.

13. Способ согласно варианту осуществления 11, в котором олефин, полученный на стадии (iii), рециркулируют в реакцию эпоксидирования.

14. Способ согласно варианту осуществления 11, в котором после выделения олефина на стадии (iii) абсорбент подвергают очистке в испарительном барабане или в испарителе с принудительной циркуляцией и после очистки рециркулируют на стадию (ii).

15. Способ согласно варианту осуществления 11, в котором газовый поток представляет собой поток отходящего газа, полученный в результате процесса эпоксидирования, включающий введение во взаимодействие олефина с гидропероксидом в присутствии метанола в качестве растворителя с получением потока продукта, и выделение оксида олефина из такого потока продукта с получением потока отходящего газа, включающего олефин, метанол, воду, по меньшей мере, один инертный газ, 7 вес.% кислорода или менее и 100 ч./млн оксида олефина или менее.

16. Способ согласно варианту осуществления 15, в котором на стадии (i) поток отходящего газа сжимают до давления от более чем 10 до 20 бар и охлаждают до температуры от 25 до 50°C, и от 40 до 85 весовых процентов олефина, от 60 до 99 весовых процентов метанола и от 40 до 95 весовых процентов воды, содержащихся в потоке отходящего газа, конденсируются.

17. Способ согласно варианту осуществления 16, в котором олефин, метанол и вода, конденсированные на стадии (i), рециркулируют в реакцию эпоксидирования.

18. Способ согласно варианту осуществления 11, в котором абсорбцию олефина абсорбентом осуществляют в, по меньшей мере, одной абсорбционной колонне при давлении от более чем 10 до 20 бар и в котором выделение олефина из абсорбента осуществляют в, по меньшей мере, одной разделительной колонне при давлении от 12 до 28 бар и температуре от 50 до 200°C.

19. Способ согласно варианту осуществления 13, в котором олефин, полученный на стадии (iii), получают выделением из абсорбента в разделительной колонне.

20. Способ согласно варианту осуществления 11, в котором олефином является пропен, а гидропероксидом - пероксид водорода.

Также можно осуществлять одну, две или более стадии способа согласно изобретению сериями, при этом непрерывный режим является предпочтительным.

Нижеприведенные примеры используются для иллюстрации настоящего изобретения и не сужают испрашиваемого объема правовой охраны.

Примеры

На Фиг.1 представлен способ согласно изобретению, в котором три стадии сжатия объединены с тремя стадиями охлаждения и в котором в качестве абсорбента используют тетрадекан.

Отходящий газ 1 с температурой 9°C подают при давлении в 1,1 бар при массовом расходе 1,000 кг/ч в первую компрессионную установку a1. Поток отходящего газа имеет следующий состав: N_2 (0,22 вес.%), O_2 (1,06 вес.%), пропен (90,49 вес.%), пропан (4,54 вес.%), метанол (3,51 вес.%), вода (0,18 вес.%).

Из первой компрессионной установки сжатый поток пропускают в первую охладительную установку a2, охлажденный поток пропускают во вторую компрессионную установку b1, и сжатый поток, выходящий из установки b1, пропускают во вторую охладительную установку b2.

Из установки b2 отводят конденсированный поток 2 с температурой 38°C при давлении в 6,6 бар и массовом расходе 2,66 кг/ч. Поток 2 имеет следующий состав: N_2 (0,00 вес.%), O_2 (0,04 вес.%), пропен (6,96 вес.%), пропан (0,25 вес.%), метанол (80,70 вес.%), вода (11,63 вес.%).

Поток, который пропускают в третью компрессионную установку c1, а затем в охладительную установку c2, разделяют на поток 3 и поток 4. Коденсированный поток 3 отводят из установки c2 с температурой 40°C при давлении в 16,2 бар и массовом расходе 693,13 кг/ч. Поток 3 имеет следующий состав: N_2 (0,02 вес.%), O_2 (0,17 вес.%), пропен (90,53 вес.%), пропан (4,53 вес.%), метанол (4,52 вес.%), вода (0,19 вес.%).

Поток 4 отводят из охладительной установки c2 с температурой 40°C при давлении в 16,2 бар и массовом расходе 304,04 кг/ч. Поток 4 имеет следующий состав: N_2 (0,66 вес.%), O_2 (3,08 вес.%), пропен (91,10 вес.%), пропан (4,59 вес.%), метанол (0,51 вес.%), вода (0,05 вес.%).

Поток 4 затем подают в абсорбционную установку d1, в которую дополнительно подают часть нижнего потока в качестве внутреннего рециркулирующего потока абсорбента и поток 6 в качестве внешнего рециркулирующего потока абсорбента. Внутренний рециркулирующий поток подают в установку d1 над секцией установки d1, в которую подают поток 4, а внешний рециркулирующий поток 6 подают в d1 выше секции установки d1, в которую подают внутренний рециркулирующий поток. Давление в установке d1 составляет около 16 бар.

Из установки d1 отводят верхний поток 5 с температурой 16°C при давлении в 16 бар и массовом расходе 10,36 кг/ч. Поток 5 имеет следующий состав: N_2 (18,25 вес.%), O_2 (78,44 вес.%), пропен (1,91 вес.%), пропан (1,33 вес.%), метанол (0,01 вес.%), вода (0,01 вес.%) и тетрадекан (0,00 вес.%). Нижний поток, извлекаемый из установки d1, частично рециркулируют, как описано выше, и частично пропускают в первую десорбционную установку e1, из которой отводят первый поток, пропускают его во вторую абсорбционную установку d2 и рециркулируют в качестве потока 6, как описано выше, в установку d1. Поток 6, загружаемый в d1, имеет температуру 16°C, давление в 18 бар и массовый расход 412,98 кг/ч. Поток 6 имеет следующий состав: N_2 (0,00 вес.%), O_2 (0,00 вес.%), пропен (0,26 вес.%), пропан (0,20 вес.%), метанол (0,07 вес.%), вода (0,02 вес.%) и тетрадекан (99,46 вес.%).

Второй поток, удаляемый из e1, пропускают во вторую десорбционную установку e2, в которой получают поток 7 с температурой 40°C, давлением в 18 бар и массовым расходом 293,66 кг/ч. Поток 7 имеет следующий состав: N_2 (0,05 вес.%), O_2 (0,42), пропен (94,2 вес.%), пропан (4,71 вес.%), метанол (0,53 вес.%), вода (0,05 вес.%) и тетрадекан (0,00 вес.%).

Соотношение абсорбент:отходящий газ (массовый расход потока 6:массовый расход потока 1) составляет 0,42:1.

На Фиг.2 представлен способ из уровня техники, в котором осуществляют только одну стадию сжатия и одну стадию охлаждения и в котором в качестве абсорбента используют метанол.

Поток отходящего газа 1 с температурой 10°C подают при давлении в 1,1 бар и массовом расходе 1,000 кг/ч в компрессионную установку a1. Поток отходящего газа имеет следующий состав: N_2 (0,22 вес.%), O_2 (1,06 вес.%), пропен (90,49 вес.%), пропан (4,54 вес.%), метанол (3,51 вес.%), вода (0,18 вес.%).

Из компрессионной установки a1 сжатый поток пропускают в охладительную установку a2, из которой отводят поток 2 с температурой 25°C, давлением в 2,5 бар и массовым расходом 1,000 кг/ч. Поток 2 имеет следующий состав: N_2 (0,22 вес.%), O_2 (1,06 вес.%), пропен (90,49 вес.%), пропан (4,54 вес.%), метанол (3,51 вес.%),

вода (0,18 вес.%).

Поток 2 затем подают в абсорбционную установку d1, в которую дополнительно подают поток 4 в качестве рециркулирующего потока абсорбента. Такой рециркулирующий поток подают в установку d1 выше над секцией установки d1, в которую подают поток 2. Давление в установке d1 приблизительно составляет 2,4 бар.

Из установки d1 отводят верхний поток 3 с температурой 27°C, при давлении в 2,4 бар и массовом расходе 21 кг/ч. Поток 3 имеет следующий состав: N_2 (10,33 вес.%), O_2 (49,30 вес.%), пропен (32,59 вес.%), пропан (0,55 вес.%), метанол (7,22 вес.%), вода (0,01 вес.%). Нижний поток, который отводят из установки d1, пропускают в первую десорбционную установку e1, из которой отводят первый поток, пропускают во вторую абсорбционную установку d2 и рециркулируют в качестве потока 4, как описано выше, в установку d1. Поток 4, который подают в установку d1, имеет температуру 25°C, давление в 2,4 бар и массовый расход 23,105 кг/ч (а именно в 56 раз высшее значение соответствующего массового расхода согласно изобретению !). Поток 4 имеет следующий состав: N_2 (0,00 вес.%), O_2 (0,00 вес.%), пропен (0,01 вес.%), пропан (0,00 вес.%), метанол (99,98 вес.%), вода (0,01 вес.%).

Второй поток, который отводится из установки e1, пропускают во вторую десорбционную установку e2, в которой получают поток 5 с температурой 18°C, давлением в 18 бар и массовым расходом 963 кг/ч. Поток 5 имеет следующий состав: N_2 (0,01 вес.%), O_2 (0,03), пропен (93,26 вес.%), пропан (4,68 вес.%), метанол (2,00 вес.%), вода (0,01 вес.%).

Соотношение абсорбент:отходящий газ (массовый расход потока 4:массовый расход потока 1) составляет 23:1.

Таким образом, в отличие от способа согласно изобретению способ, согласно которому из установки d1 извлекается одинаковое количество кислорода в час, может осуществляться только с рециркулирующим потоком абсорбента (поток 4) при значительно более высоком массовом расходе, чем у соответствующего рециркулирующего потока согласно изобретению (поток 6). При этом, чем больше массовый расход потока, тем больших размеров установок, например десорбционной установки e1 и абсорбционной установки d2, для переработки такого потока он требует. Учитывая только этот аспект, способ согласно изобретению является более совершенным по сравнению с описанным известным из уровня техники способом. Кроме того, поток 5, извлекаемый из e2 согласно способу из уровня техники, содержит значительное количество абсорбента (метанол; 2,00 вес.%), тогда как в соответствующем потоке 7 согласно изобретению содержание абсорбента составляет 0,00 вес.-%.

Формула изобретения

1. Способ выделения олефина из газового потока, содержащего олефин и, по меньшей мере, один другой компонент, включающий

(i) сжатие и охлаждение газового потока;

(ii) отделение олефина от газового потока путем его абсорбции абсорбентом;

(iii) выделение олефина из абсорбента путем десорбции;

в котором сжатие или охлаждение, или сжатие и охлаждение на стадии (i) осуществляют, по меньшей мере, два раза.

2. Способ по п.1, в котором сжатие и охлаждение на стадии (i) осуществляют три раза.

3. Способ по п.1 или 2, в котором на стадии (i) газовый поток сжимают до давления от 10 до 20 бар и охлаждают до температуры от 25 до 50°C.

4. Способ по п.1 или 2, в котором на стадии (i) от 30 до 90% олефина, содержащегося в газовом потоке, конденсируют.

5. Способ по п.1 или 2, в котором газовый поток дополнительно содержит метанол или воду или метанол и воду.

6. Способ по п.5, в котором на стадии (i) от 30 до 90 вес.% олефина, от 40 до 99 вес.% метанола и/или от 35 до 99 вес.% воды, содержащихся в газовом потоке, конденсируют.

7. Способ по п.1 или 2, в котором абсорбцию олефина абсорбентом осуществляют в, по меньшей мере, одной абсорбционной колонне при давлении от более 10 до 20 бар.

8. Способ по п.1 или 2, в котором абсорбент имеет температуру кипения от 200 до 300°C при атмосферном давлении.

9. Способ по п.1 или 2, в котором абсорбент представляет собой смесь углеводородов C_nH_{2n+2}, где n принимает значения от 10 до 20, причем упомянутая смесь содержит углеводород $C_{14}H_{30}$ в количестве 10% или больше от веса смеси.

10. Способ по п.1 или 2, в котором выделение олефина из абсорбента осуществляют в, по меньшей мере, одной разделительной колонне.

11. Способ по п.10, в котором после выделения олефина на стадии (iii) абсорбент рециркулируют на стадию (ii).

12. Способ по п.10, в котором после выделения олефина абсорбент подвергают очистке в испарительном барабане или в испарителе с принудительной циркуляцией и после очистки рециркулируют на стадию (ii).

13. Способ по п.1 или 2, в котором олефином является пропен.

14. Способ по п.1, в котором газовый поток представляет собой поток отходящего газа, образующийся в результате процесса эпоксидирования, который заключается во взаимодействии олефина с гидропероксидом с получением потока продуктов, содержащего олефин и оксид олефина и, по меньшей мере, один другой компонент, и отделении оксида олефина от упомянутого потока продуктов с образованием потока отходящего газа..

15. Способ по п.14, в котором реакцию эпоксидирования осуществляют в присутствии растворителя, содержащего метанол.

16. Способ по п.14 или 15, в котором реакцию эпоксидирования осуществляют в присутствии титан-цеолитного катализатора.

17. Способ по п.14, в котором поток отходящего газа содержит олефин, метанол, воду, по меньшей мере, один инертный газ, 10 вес.% кислорода или менее и 100 ч./млн оксида олефина или менее.

18. Способ по п.17, в котором на стадии (i) от 30 до 90 вес.% олефина, от 40 до 99 вес.% метанола и от 35 до 99 вес.% воды, содержащихся в потоке отходящего газа, конденсируют.

19. Способ по п.14, в котором олефином является пропен, а оксидом олефина является оксид пропена.

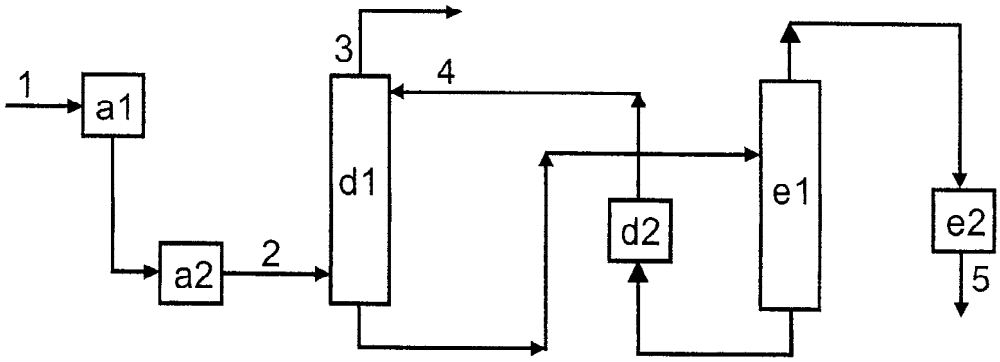
20. Способ по п.14 или 15, в котором олефин, получаемый на стадии (iii), рециркулируют в упомянутую реакцию эпоксидирования.

21. Способ по п.18 или 19, в котором олефин, метанол и воду, сконденсированные на стадии (i), рециркулируют в упомянутую реакцию эпоксидирования.

22. Способ по п.14 или 15, в котором гидропероксидом является пероксид водорода.

23. Способ по п.1 или 2, включающий частичную рециркуляцию нижнего потока,

получаемого из абсорбционной колонны, используемой на стадии (ii), в упомянутую абсорбционную колонну.



ФИГ. 2