РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 371 439** (13) **C2**

(51) МПК
C07D 301/12 (2006.01)
C07D 301/32 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2007131363/04, 09.01.2006**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.01.2006

(30) Конвенционный приоритет:
18.01.2005 US 11/036,051

(43) Дата публикации заявки: **27.02.2009**

(45) Опубликовано: **27.10.2009** Бюл. № **30**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 03/018567 A1, 06.03.2003. WO 2004/074268 A1, 02.09.2004. WO 02/14298 A1, 21.02.2002. WO 2004/009566 A1, 29.01.2004. RU 2003103590 A, 10.10.2004. RU 2003103589 A, 20.09.2004.**

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: **20.08.2007**

(86) Заявка PCT:
EP 2006/050092 (09.01.2006)

(87) Публикация PCT:
WO 2006/077183 (27.07.2006)

Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, пат.пов. В.П.Квашнину, рег.№ 4

(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 ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ОЛЕФИНА С УЛУЧШЕННЫМ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ БАЛАНСОМ

(57) Реферат:

Данное изобретение относится к способу эпоксидирования олефина. Способ в соответствии с изобретением включает: (a) взаимодействие олефина с перекисью водорода на титановом цеолитном катализаторе в присутствии метанола в качестве растворителя, по крайней мере, в двухстадийной реакции с получением смеси (M-a), содержащей оксид олефина, непрореагировавший олефин, метанол и воду, где, по крайней мере, между двумя стадиями реакции оксид олефина отделяют дистилляцией; (b) отделение непрореагировавшего олефина от смеси (M-a) дистилляцией с получением смеси (M-bi), содержащей, по крайней мере, 80 мас.% олефина, и смеси (M-bii), содержащей метанол, воду и, по крайней мере, 7 мас.% оксида олефина; (c) отделение оксида олефина из смеси (M-bii), по крайней мере, одной стадией дистилляции с получением смеси (M-ci), содержащей, по крайней мере, 99 мас.% оксида олефина, и смеси (M-cii), содержащей воду и, по крайней мере, 55 мас.% метанола; (d) отделение

RU 2371439 C2

RU 2371439 C2

метанола из смеси (M-cii), по крайней мере, одной стадией дистилляции с получением смеси (M-di), содержащей, по крайней мере, 85 мас.% метанола и до 10 мас.% воды, и смеси (M-dii), содержащей, по крайней мере, 90 мас.% воды; при этом содержащий, по крайней мере, 85 мас.% метанола, верхний поток пара (Td), полученный из, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадии (d), используют для, по крайней мере, частичной работы, по крайней мере, одного испарителя, применяемого, по крайней мере, в одной дистилляционной колонне, применяемой, по крайней мере, на одной из стадий (a), (b) и (c). Технический результат - разработка высоко интегрированного способа получения оксида олефина, в котором, по крайней мере, три стадии из всего процесса вовлечены в минимизацию потребления энергии. 21 з.п. ф-лы.

RU 2371439 C2

RU 2371439 C2

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 371 439** (13) **C2**

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

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007131363/04, 09.01.2006**

(24) Effective date for property rights:
09.01.2006

(30) Priority:
18.01.2005 US 11/036,051

(43) Application published: **27.02.2009**

(45) Date of publication: **27.10.2009 Bull. 30**

(85) Commencement of national phase: **20.08.2007**

(86) PCT application:
EP 2006/050092 (09.01.2006)

(87) PCT publication:
WO 2006/077183 (27.07.2006)

Mail address:
105064, Moskva, a/ja 88, pat.pov. V.P.Kvashninu, reg.№ 4

(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 2371439 C2

(54) OLEFIN EPOXIDATION METHOD WITH IMPROVED ENERGY BALANCE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to an olefin epoxidation method, which involves: (a) reacting olefin with hydrogen peroxide on a titanium zeolite catalyst in the presence of methanol as a solvent, at least, in a two-step reaction, obtaining a mixture (M-a), containing olefin oxide, unreacted olefin, methanol and water, where, at least, between the two reaction steps, olefin oxide is separated by distillation; (b) separation of unreacted olefin from mixture (M-a) through distillation, obtaining a mixture (M-bi) which contains at least 80 wt % olefin and a mixture (M-bii), containing methanol, water and, at least, 7 wt % olefin oxide; (c) separation of olefin oxide from mixture (M-bii), in at least a single distillation step, obtaining a mixture (M-ci) which contains at least 99 wt % olefin oxide, and a mixture (M-cii) which contains water and at least 55 wt % methanol; (d) separation of methanol from mixture (M-cii) in at least a single distillation step, obtaining a mixture (M-di), containing at least 85 wt % methanol and up to 10 wt % water, and a mixture (M-dii), containing at least 90 wt % water; containing at least 85 wt % methanol, upper vapour flow (Td), obtained from at least a single distillation column, used in step (d), used for at least partial operation of at least one evaporator, used in at least one distillation column, used in at least one of the stages (a), (b) and (c).

EFFECT: design of a highly integrated method of producing olefin oxide, in which at least three steps of the entire process enable minimisation of energy consumption.

22 cl, 5 ex

RU 2371439 C2

Текст описания приведен в факсимильном виде.

Уровень техники

Среди публикаций, относящихся к получению пропиленоксида, только в нескольких затрагиваются аспекты интеграции энергии.

В EP 1293505 A1 описан способ эпоксидирования олефинов, в котором поток продукта после реакции эпоксидирования, который содержит олефин, оксид олефина, смешиваемый с водой органический растворитель, перекись водорода и воду, разделяют на верхний продукт, содержащий олефин, оксид олефина и органический растворитель, и на нижний продукт, содержащий органический растворитель, перекись водорода и воду, где от 20 до 60% от общего количества органического растворителя удаляется с верхним продуктом, и где применяют предварительный испаритель с менее чем 10 теоретическими стадиями разделения, разделение проводят под давлением от 1,5 до менее чем 3 бар. Единственным неопределенным указанием на аспект интеграции энергии , что существует возможность осуществлять управление комбинированным теплом для улучшения эффективности использования энергии. В этом контексте, описано, что указанный предварительный испаритель и необязательно присутствующее устройство для снятия верхнего слоя могут нагреваться за счет теплоты конденсации паров, получаемых на последующих стадиях дистилляции. Если в качестве растворителя применяют метанол, верхний продукт с метанолом, имеющий температуру выше, чем температура на дне указанного предварительного испарителя и указанного устройства для снятия верхнего слоя, может применяться для нагревания предварительного испарителя и устройства для снятия верхнего слоя. Таким образом, в EP 1293505 A1 процесс управления теплом ограничен очень конкретным процессом, в котором предварительный испаритель и устройство для снятия верхнего слоя применяют в качестве аппаратов для процесса эпоксидирования.

В WO 02/14298 A1 описан непрерывный способ получения олефинового оксида прямым окислением олефина перекисью водорода. Среди прочих стадий, этот способ включает подачу продукта реакции, содержащего непрореагировавшую перекись водорода, побочные продукты реакции эпоксидирования, воду и растворитель реакции, в зону разложения для разложения перекиси водорода. Для этой цели в зону разложения дополнительно подают водный щелочной раствор. Согласно предпочтительному

варианту, в качестве катализатора эпоксидирования применяют катализатор суспензии. В контексте WO 02/14298 A1 описано, что тепло от конденсации, выделенное в верхней части определенной зоны перегонки, применяют с целью удовлетворения потребностей тепла при кипячении в данном процессе. В указанную зону дистилляции подают два потока, один из которых представляет собой жидкую фазу, содержащую побочные продукты реакции, воду и растворитель, другой получают из зоны конденсации и он содержит растворитель. Что касается стадий всего процесса и каких-либо деталей, относящихся к количеству тепла от конденсации, в WO 02/14298 A1 о них не упоминается.

US 6756503 B2 относится к способу получения пропиленоксида, который включает взаимодействие пропена с перекисью водорода в присутствии метанола с получением смеси, содержащей пропиленоксид, метанол, воду и непрореагировавшую перекись водорода, отделение из них смеси, содержащей метанол, воду и перекись водорода, и отделение от них воды с получением смеси, содержащей метанол и метилформиат. Описано, что для регенерации тепла предпочтительно применять две или более дистилляционные колонны. Что касается подробностей относительно регенерации тепла, в данном документе они отсутствуют.

В WO 2004/074268 A1 описан способ взаимодействия органического соединения, имеющего, по крайней мере, одну двойную связь C-C, с перекисью водорода в присутствии, по крайней мере, одного каталитически активного вещества и метанола, где воду отделяют от потока продукта, содержащего метанол и воду, и полученный поток продукта, содержащий метанол и, по крайней мере, 3% масс. воды, рециклируют в процессе. Описано, что верхний поток из дистилляционной колонны может применяться для прямого нагрева испарителя в процессе эпоксидирования или в другом процессе. В контексте WO 2004/074268 A1 описано, что две дистилляционные колонны применяют для отделения воды от указанной выше смеси, где верхние фракции обоих колонн объединяют с получением потока продукта с содержание воды, по крайней мере, 3% масс. Что касается подробностей относительно стадии или стадий, на которых применяют указанный испаритель, в данном документе они отсутствуют.

В US 2003/146080 A1 описан способ получения пропиленоксида в присутствии метанола, в котором пропиленоксид отделяют от смеси, содержащей пропиленоксид и метанол, и в котором готовят полученную смесь, где метанол отделяют от смеси, содержащей метанол

и метилформиат. Описано, что из смеси, содержащей метанол и воду, вода может быть отделена с применением двух дистилляционных колонн. Подробно описано, что другие потоки процесса могут нагреваться за счет тепла от конденсации, полученного в верхней части этих колонн путем охлаждения конденсатора, по крайней мере, одной из указанных колонн водой и применения горячей воды или потока, полученного при охлаждении.

В WO 2004/009572 A1 описан способ непрерывной дистилляции растворителя, применяемого для синтеза оксирана, в котором смесь, содержащую растворитель и полученную в результате синтеза и последующей обработки, отделяют в колонне с разделительной стенкой, где растворитель берут как фракцию со средней температурой кипения со стороны колонны с разделительной стенкой. Колонна с разделительной стенкой может иметь конфигурацию термически спаренных колонок, которые отделены друг от друга в пространстве.

В WO 2004/009566 A1 описан способ непрерывно управляемой дистилляции метанола, который применяют в качестве растворителя в способе получения пропиленоксида. Описано, что смесь растворителей разделяют в колонне с разделительной стенкой таким образом, что получают верхнюю фракцию, содержащую метанол, боковую фракцию, содержащую метоксипропанолы в качестве азеотропа с водой, и нижнюю фракцию, содержащую воду и пропиленгликоль. Метанол, полученный в верхней фракции, может быть конденсирован и рециклирован в процессе эпоксидирования.

Следовательно, в известном уровне техники описана либо только идея, касающаяся возможности интеграции тепла, либо они относятся к очень конкретным вариантам процессов эпоксидирования, в которых не более одной или двух стадий из всего процесса вовлечены в аспект интеграции тепла.

Поэтому задачей данного изобретения является разработка высоко интегрированного способа получения оксида олефина, в котором, по крайней мере, три стадии из всего процесса вовлечены в минимизацию потребления энергии.

Поставленная задача решается предлагаемым способом получения оксида олефина, включающим

(a) взаимодействие олефина с перекисью водорода на титановом цеолитном катализаторе в присутствии метанола в качестве растворителя, по крайней мере,

в двухстадийной реакции с получением смеси (M-a), содержащей оксид олефина, непрореагировавший олефин, метанол и воду, где, по крайней мере, между двумя стадиями реакции оксид олефина отделяют дистилляцией;

(b) отделение непрореагировавшего олефина от смеси (M-a) дистилляцией с получением смеси (M-bi), содержащей, по крайней мере, 80% масс. олефина и смеси (M-bii), содержащей метанол, воду и, по крайней мере, 7% масс. оксида олефина;

(c) отделение оксида олефина из смеси (M-bii), по крайней мере, одной стадией дистилляции с получением смеси (M-ci), содержащей, по крайней мере, 99% масс. оксида олефина и смеси (M-cii), содержащей воду и, по крайней мере, 55% масс. метанола;

(d) отделение метанола из смеси (M-cii), по крайней мере, одной стадией дистилляции с получением смеси (M-di), содержащей, по крайней мере, 85% масс. метанола и до 10% масс. воды, и смеси (M-dii), содержащей, по крайней мере, 90% масс. воды;

при этом содержащий, по крайней мере, 85% масс. метанола, верхний поток пара (Td), полученный из, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадии (d), используют для, по крайней мере, частичной работы, по крайней мере, одного испарителя, применяемого, по крайней мере, в одной дистилляционной колонне, применяемой, по крайней мере, на одной из стадий (a), (b) и (c).

Согласно одному аспекту изобретения предлагаемый способ направлен на эпоксидирование пропена. При этом способ включает

(a) взаимодействие пропена с перекисью водорода на титановом цеолитном катализаторе в присутствии метанола в качестве растворителя в, по крайней мере, двухстадийной реакции с получением смеси (M-a), содержащей пропиленоксид, непрореагировавший пропен, метанол и воду, где между, по крайней мере, двумя стадиями реакции пропиленоксид отделяют дистилляцией;

(b) отделение непрореагировавшего пропена от смеси (M-a) дистилляцией с получением смеси (M-bi), содержащей, по крайней мере, 80% масс. пропена и смеси (M-bii), содержащей метанол, воду и, по крайней мере, 7% масс. пропиленоксида;

(c) отделение пропиленоксида из смеси (M-bii), по крайней мере, одной стадией дистилляции с получением смеси (M-ci), содержащей, по крайней мере, 99% масс. пропиленоксида и смеси (M-cii), содержащей воду и, по крайней мере, 55% масс. метанола;

(d) отделение метанола из смеси (M-cii), по крайней мере, одной стадией дистилляции с получением смеси (M-di), содержащей, по крайней мере, 85% масс. метанола и до 10% масс. воды, и смеси (M-dii), содержащей, по крайней мере, 90% масс. воды;

при этом содержащий, по крайней мере, 85% масс. метанола, верхний поток пара (Td), полученный из, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадии (d), используют для, по крайней мере, частичной работы, по крайней мере, одного испарителя, применяемого, по крайней мере, в одной дистилляционной колонне, применяемой, по крайней мере, на одной из стадий (a), (b) и (c).

Согласно другому аспекту изобретения предлагаемый способ направлен на эпоксидирование пропена. При этом способ включает

(a) взаимодействие пропена с перекисью водорода на титановом цеолитном катализаторе в присутствии метанола в качестве растворителя в, по крайней мере, двухстадийной реакции с получением смеси (M-a), содержащей пропиленоксид, непрореагировавший пропен, пропан, метанол и воду, где между, по крайней мере, двумя стадиями реакции пропиленоксид отделяют дистилляцией;

(b) отделение непрореагировавшего пропена от смеси (M-a) дистилляцией с получением смеси (M-bi), содержащей пропан и, по крайней мере, 80% масс. пропена, и смеси (M-bii), содержащей метанол, воду и, по крайней мере, 7% масс. пропиленоксида;

(x) отделение пропена от смеси (M-bi) дистилляцией с получением смеси (M-x), содержащей, по крайней мере, 95% масс. пропена, и повторную подачу смеси (M-x) на стадию (a);

(c) отделение пропиленоксида из смеси (M-bii), по крайней мере, одной стадией дистилляции с получением смеси (M-ci), содержащей, по крайней мере, 99% масс. пропиленоксида и смеси (M-cii), содержащей воду, по крайней мере, одно соединение, имеющее температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода при данном давлении, и, по крайней мере, 60% масс. метанола;

(y) отделение, по крайней мере, одного соединения, имеющего температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода, из смеси (M-cii) дистилляцией с получением смеси (M-y), содержащей от 40 до 80% масс. метанола и от 10 до 55% масс. воды;

(d) отделение метанола из смеси (M-y), по крайней мере, одной стадией дистилляции с получением смеси (M-di), содержащей, по крайней мере, 85% масс. метанола и вплоть до 10% масс. воды, и смеси (M-dii), содержащей, по крайней мере, 90% масс. воды, и повторную подачу смеси (M-di) на стадию (a);

(e) выпаривание смеси (M-dii),

при этом из, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадии (d), получают верхний поток пара (Td), содержащий, по крайней мере, 85% масс. метанола, причем от 15 до 50% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (a), от 2 до 15% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (b), от 1 до 10% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (x), от 1 до 40% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (c), от 15 до 50% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (y), и от 10 до 40% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (e).

Согласно дальнейшему аспекту изобретения предлагаемый способ напрпавлен на эпоксидирование пропена. При этом спосмоб включает

(a) взаимодействие пропена с перекисью водорода на титановом цеолитном катализаторе в присутствии метанола в качестве растворителя в, по крайней мере, двухстадийной реакции с получением смеси (M-a), содержащей пропиленоксид, непрореагировавший пропен, пропан, метанол и воду, где между, по крайней мере, двумя стадиями реакции пропиленоксид отделяют дистилляцией в колонне с разделительной стенкой, где отделенный метанол повторно используют на стадии (a);

(b) отделение непрореагировавшего пропена от смеси (M-a) дистилляцией с получением смеси (M-bi), содержащей пропан и, по крайней мере, 80% масс. пропена и смеси (M-bii), содержащей метанол, воду и, по крайней мере, 7% масс. пропиленоксида;

(x) отделение пропена от смеси (M-bi) дистилляцией с получением смеси (M-x), содержащей, по крайней мере, 95% масс. пропена, и повторное введение смеси (M-x) в стадию (a);

c) отделение пропиленоксида из смеси (M-bii) в двух дистилляционных колоннах, где из первой дистилляционной колонны получают первую смесь, содержащую, по крайней мере, 99% масс. пропиленоксида и смесь (M-cii), содержащую воду, по

крайней мере, одно соединение, имеющее температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода при данном давлении, и, по крайней мере, 60% масс. метанола, причем указанную первую смесь подают во вторую дистилляционную колонну, из которой получают смесь (M-ci), содержащую, по крайней мере, 99,8% масс. пропиленоксида;

(y) отделение, по крайней мере, одного соединения, имеющего температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода, из смеси (M-cii) дистилляцией с получением смеси (M-y), содержащей от 40 до 80% масс. метанола и от 10 до 55% масс. воды;

(d) отделение метанола из смеси (M-y), при этом

(i) смесь (M-y) вводят в первую дистилляционную колонну (K1), из которой получают верхний поток пара (Td), причем дистилляцию в (K1) проводят при максимальном давлении от 2,5 до 6 бар; и

(ii) нижний поток, полученный из (K1) вводят во вторую дистилляционную колонну (K2), являющуюся колонной с разделительной стенкой, причем дистилляцию в (K2) проводят при максимальном давлении от 9 до 13 бар,

при этом, до введения в (K2), нижний поток, полученный из (K1) нагревают до температуры от 130 до 175°C нижним потоком, полученным из (K2), конденсатор, применяемый для конденсации верхнего потока, полученного из (K2), одновременно используют в качестве испарителя для (K1), и (Td) и верхний поток, полученный из (K2) повторно вводят на стадию (a);

(e) выпаривание смеси (M-dii),

при этом содержащий, по крайней мере, 85% масс. метанола верхний поток пара (Td), полученный из, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадии (d), используют для работы, по крайней мере, частично, по крайней мере, одного испарителя, применяемого, по крайней мере, в одной дистилляционной колонне, применяемой, по крайней мере, на одной из стадий (a), (b), (c), (e), (x) и (y).

Согласно еще одному аспекту изобретения предлагаемый способ направлен на эпоксидирование пропена. При этом спосмоб включает

(a) взаимодействие пропена с перекисью водорода на титановом цеолитном катализаторе в присутствии метанола в качестве растворителя в, по крайней мере, двухстадийной реакции с получением смеси (M-a), содержащей пропиленоксид, непрореагировавший пропен, пропан, метанол и воду, где между, по крайней мере, двумя стадиями реакции пропиленоксид отделяют дистилляцией;

(b) отделение непрореагировавшего пропена от смеси (M-a) дистилляцией с получением смеси (M-bi), содержащей пропан и, по крайней мере, 80% масс. пропена и смеси (M-bii), содержащей метанол, воду и, по крайней мере, 7% масс. пропиленоксида;

(x) отделение пропена от смеси (M-bi) дистилляцией с получением смеси (M-x), содержащей, по крайней мере, 95% масс. пропена, и повторную подачу смеси (M-x) на (a);

(c) отделение пропиленоксида из смеси (M-bii) в двух дистилляционных колоннах, причем из первой дистилляционной колонны получают первую смесь, содержащую, по крайней мере, 99% масс. пропиленоксида и смесь (M-cii), содержащую воду, по крайней мере, одно соединение, имеющее температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода при данном давлении, и, по крайней мере, 60% масс. метанола, при этом указанную первую смесь подают во вторую дистилляционную колонну, из которой получают смесь (M-ci), содержащую, по крайней мере, 99,8% масс. пропиленоксида;

(y) отделение, по крайней мере, одного соединения, имеющего температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода, из смеси (M-cii) дистилляцией с получением смеси (M-y), содержащей от 40 до 80% масс. метанола и от 10 до 55% масс. воды;

(d) отделение метанола из смеси (M-y),

при этом

(i) смесь (M-y) вводят в первую дистилляционную колонну (K1), из которой получают верхний поток пара (Td), где дистилляцию в (K1) проводят при максимальном давлении от 2,5 до 6 бар; и

(ii) нижний поток, полученный из (K1) вводят во вторую дистилляционную колонну (K2), являющуюся колонной с разделительной стенкой, и дистилляцию в (K2) проводят при максимальном давлении от 9 до 13 бар,

причем до введения в (K2), нижний поток, полученный из (K1) нагревают до температуры от 140 до 170°C нижним потоком, полученным из (K2), конденсатор, применяемый для конденсации верхнего потока, полученного из (K2), одновременно используют в качестве испарителя для (K1), и (Td) и верхний поток, полученный из (K2) повторно вводят на (a);

(e) выпаривание смеси (M-dii),

при этом содержащий, по крайней мере, 85% масс. метанола верхний поток пара (Td), получают из, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадии (d), причем от 20 до 40% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере,

частично, испарителя, применяемого на стадии (a), от 3 до 10% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (b), от 3 до 10% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (x), от 0 до 10% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого в первой дистилляционной колонне на стадии (c), от 2 до 20% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого во второй дистилляционной колонне на стадии (c), от 20 до 40% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (y), от 15 до 35% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (e) и от 3 до 30% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, одного контрольного теплообменника, применяемого в процессе, при этом последний дополнительно включает, по крайней мере, один из операций, выбранных из группы, включающей

(II) нагревание исходного сырья дистилляционной колонны, применяемой на стадии (a), с помощью нижнего потока из этой колонны, и исходного сырья, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадии (d), с помощью нижнего потока из этой колонны;

(III) конденсацию верхнего потока, полученного из, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадиях (a), (b), (x), (c), (y) и (e), в две стадии, где на первой стадии конденсатор охлаждают водой, имеющей температуру на входе от около 15 до 40°C, и на второй стадии конденсатор охлаждают водой, имеющей температуру на входе от 5 до 20°C, где температура на входе воды, применяемой на второй стадии, ниже, чем температура на входе воды, применяемой на первой стадии.

Подробное описание данного изобретения

В соответствии с вышеприведенными данными предлагаемый способ эпоксидирования олефина включает

(a) взаимодействие олефина с перекисью водорода на титановом цеолитном катализаторе в присутствии метанола в качестве растворителя в, по крайней мере, двухстадийной реакции с получением смеси (M-a), содержащей оксид олефина, непрореагировавший олефин, метанол и воду, где между, по крайней мере, двумя стадиями реакции оксид олефина отделяют дистилляцией;

(b) отделение непрореагировавшего олефина от смеси (M-a) дистилляцией с получением смеси (M-bi), содержащей, по крайней мере, 80% масс. олефина и смеси (M-bii), содержащей метанол, воду и, по крайней мере, 7% масс. оксида олефина;

(c) отделение оксида олефина из смеси (M-bii), по крайней мере, одной стадией дистилляции с получением смеси (M-ci), содержащей, по крайней мере, 99% масс. оксида олефина и смеси (M-cii), содержащей воду и, по крайней мере, 55% масс. метанола;

(d) отделение метанола из смеси (M-cii), по крайней мере, одной стадией дистилляции с получением смеси (M-di), содержащей, по крайней мере, 85% масс. метанола и до 10% масс. воды, и смеси (M-dii), содержащей, по крайней мере, 90% масс. воды;

при этом содержащий, по крайней мере, 85% масс. метанола, верхний поток пара (Td), полученный из, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадии (d), используют для, по крайней мере, частичной работы, по крайней мере, одного испарителя, применяемого, по крайней мере, в одной дистилляционной колонне, применяемой, по крайней мере, на одной из стадий (a), (b) и (c).

Стадия (a)

В отношении олефина, применяемого на стадии (a), специальных ограничений не существует. Например, этен, пропилен, 1-бутен, 2-бутен, изобутен, бутадиен, пентены, пиперилен, гексены, гексадиены, гептены, октены, диизобутен, триметилпентен, нонены, додецен, тридецен, тетрадецен до эйкозена, трипропена и тетрапропена, полибутадиены, полиизобутены, изопрен, терпены, гераниол, линалоол, ацетат линалила, метиленциклопропан, циклопентен, циклогексен, норборнен, циклогептен, винилциклогексан, винилоксиран, винилциклогексен, стирол, циклооктен, циклооктадиен, винилнорборнен, инден, тетрагидроинден, метилстирол, дициклопентадиен, дивинилбензол, циклододецен, циклододекатриен, стильбен, дифенилбутадиен, витамин A, бета-каротин, фторид винилидена, галогениды аллила, хлорид кротила, хлорид металлила, 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 могут быть подвергнуты взаимодействию с перекисью водорода.

Предпочтение отдается применению алкенов, содержащих от 2 до 8 атомов углерода. Особенное предпочтение отдается взаимодействию этена, пропена и бутена. Наибольшее предпочтение отдается взаимодействию пропилена.

Поэтому данное изобретение относится к способу, такому как описан выше, в котором олефином, применяемом на стадии (a), является пропен, и соответствующим оксидом олефина является оксид пропилена.

Согласно стадии (a) способа, олефин подвергают взаимодействию с перекисью водорода в присутствии метанола в качестве растворителя в, по крайней мере, двухстадийной реакции с получением смеси (M-a), содержащей оксид олефина, непрореагировавший олефин, метанол и воду. Между, по крайней мере, двумя данными стадиями реакции оксид олефина отделяют дистилляции. Поэтому способ в соответствии с данным изобретением включает, по крайней мере, следующую последовательность стадий (i) - (iii):

(i) взаимодействие олефина, предпочтительно, пропена, с перекисью водорода с получением смеси, содержащей оксид олефина, предпочтительно, пропиленоксид, непрореагировавший олефин,

(ii) отделение непрореагировавшего олефина из смеси, полученной на стадии (i),

(iii) взаимодействие олефина, отделенного на стадии (ii), с перекисью водорода.

Поэтому стадия (a) может включать, в дополнение к стадиям (i) и (iii), по крайней мере, еще одну дополнительную стадию реакции, и в дополнение к стадии (ii), по крайней мере, еще одну дополнительную стадию разделения. Согласно предпочтительному варианту, стадия (a) способа состоит из этих трех стадий.

Относительно стадий (i) и (iii) не имеется специальных ограничений по способу проведения реакции.

Следовательно, возможно проводить одну из реакционных стадий в порционном режиме или полунепрерывным режиме, или непрерывным способом, и независимо от них,

проводить другую стадию в парциальном режиме или полунепрерывнном режиме, или непрерывным режимс. Согласно более предпочтительному варианту, обе стадии (i) и (iii), проводят в непрерывном режиме.

Реакцию эпоксидирования на стадиях (i) и (iii) предпочтительно проводят в присутствии, по крайней мере, одного цеолитного катализатора. Цеолиты, как известно, представляют собой кристаллические алюмосиликаты, имеющие упорядоченные канальные и решетчатые структуры и содержащие микропоры, которые, предпочтительно, меньше около 0,9 нм. Структура таких цеолитов составлена из тетраэдров SiO_2 и AlO_4, которые соединены через общие кислородные мостики. Обзор известных структур представлен, например, в W. M. Meier, D. H. Olson and Ch. Baer-Iocher, "Atlas of Zeolite Structure Types", Elsevier, 5-е издание, Amsterdam 2001.

Также известны цеолиты, в которых алюминий отсутствует, и в которых часть Si(IV) в силикатной решетке заменена титаном в виде Ti(IV). Такие титановые цеолиты, в частности такие, которые имеют кристаллическую структуру типа MFI, и возможные способы их получения описаны, например, в EP 0311983 A2 или EP 0405978 A1. Кроме кремния и титана такие материалы могут также содержать дополнительные элементы, такие как алюминий, цирконий, олово, железо, кобальт, никель, галлий, германий, бор или небольшие количества фтора. В цеолитных катализаторах, которые предпочтительно восстанавливаются способом в соответствии с данным изобретением, часть или весь титан в цеолите может быть замещен ванадием, цирконием, хромом или ниобием, или смесью двух или более из них. Молярное соотношение титана и/или ванадия, циркония, хрома или ниобия к сумме кремния и титана и/или ванадия и/или циркония и/или хрома и/или ниобия обычно составляет от 0,01:1 до 0,1:1.

Титановые цеолиты, в частности такие, которые имеют кристаллическую структуру типа MFI, и возможные способы их получения, описаны, например, в WO 98/55228, EP 0311983 A2, EP 0405978 A1, EP 0200260 A2.

Известно, что титановые цеолиты имеющие структуру MFI, могут быть идентифицированы через определенную рентгенограмму, а также через полосу колебаний кристаллической решетки в инфракрасной (ИК) области при около 960 $см^{-1}$, и таким образом отличаются от титанатов щелочных металлов или кристаллических и аморфных фаз TiO_2.

Отдельное внимание может быть уделено цеолитам, содержащим титан, германий, теллур, ванадий, хром, ниобий, цирконий, имеющим пентазильную структуру цеолита, в частности, типам, которые могут быть отнесены рентгеновской кристаллографией к структурам ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CDO, CFI, CFG, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CPZ, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, ETR, EUO, FAU, FER, FRA, GIS, GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFR, ISV, ITE, ITH, ITW, IWR, IWW, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MMFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAB, NAT, NEES, NON, NPO, OBW, OFF, OSI, OSO, PAR, PAU, PHI, PON, RHO, RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFO, SGT, SOD, SSY, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, UEI, UFI, UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YNU, YUG и ZON,

а также смешанным структурам двух или более из указанных выше структур. Более того, цеолиты, содержащие титан, имеющие структуру ITQ-4, SSZ-24, TTM-1, UTD-1, CIT-1 или CIT-5, также подходят для применения способе в соответствии с данным изобретением. Другие цеолиты, содержащие титан, которые могут быть упомянуты, включают цеолиты, имеющие структуру ZSM-48 или ZSM-12.

Для целей данного изобретения предпочтение отдается применению Ti цеолитов, имеющих структуру MFI, структуру MEL, смешанную структуру MFI/MEL или структуру MWW. Далее предпочтение отдается более конкретно Ti-содержащим цеолитным катализаторам, которые обычно обозначают как «TS-1», «TS-2», «TS-3», а также Ti цеолитам, имеющим каркасную структуру изоморфную с бета-цеолитом. Очень конкретное предпочтение отдается применению цеолитных катализаторов структуры TS-1 и структуры Ti-MWW.

Катализаторы, особенно предпочтительные титановые цеолитные катализаторы, и еще более предпочтительно, катализаторы, имеющие структуру TS1 или MWW, могут применяться в виде порошка, гранул, микросфер, частиц определенной формы, например, в форме шариков, цилиндров, дисков, звездочек, сфер, сот и так далее, или в виде экструдатов, таких как экструдаты, имеющие, например, длину от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 7, еще более предпочтительно от 1 до 5 мм и диаметр от 0,1 до 5, более предпочтительно, от 0,2 до 4, особенно предпочтительно от 0,5 до 2 мм. для

повышения объемной плотности экструдатов предпочтительно разрезать экструдаты потоком, в основном состоящим из инертного газа.

Для каждого из указанных способов формования возможно применять, по крайней мере, один дополнительный связующий агент и/или, по крайней мере, один склеивающий агент и/или, по крайней мере, один порообразователь. До применения катализатора в реакции эпоксидирования в соответствии с данным изобретением возможно подходящим образом проводить предварительную обработку катализатора. Если катализатор применяют как катализатор на подложке, предпочтительно должна применяться подложка, которая инертна, т.е. не взаимодействует с перекисью водорода, олефином и оксидом олефина.

Более предпочтительно применяют Ti-TS1 или Ti-MWW катализатор, который получают, сначала формируя микросферы, например, микросферы в соответствии с EP 0200260 A2, и затем формируя указанные микросферы в частицы определенной формы, предпочтительно, экструдаты как описано выше.

Поэтому реакции на стадиях (i) и (iii) предпочтительно проводят в суспензии или в неподвижном слое, наиболее предпочтительно, в неподвижном слое.

В способе в соответствии с данным изобретением возможно применять одинаковые или различные типы реакторов на стадиях (i) и (iii). Таким образом, возможно проводить одну из стадий реакции в изотермическом или адиабатическом реакторе, и другую стадию, независимо от первой, в изотермическом или адиабатическом реакторе. Термин «реактор» в данном описании включает один реактор, каскад из, по крайней мере, двух последовательно связанных реакторов, по крайней мере, двух реакторов, которые работают параллельно, или множество реакторов, в котором, по крайней мере, два реактора соединены последовательно, и где, по крайней мере, два реактора работают параллельно. Согласно предпочтительному варианту, стадию (i) в соответствии с данным изобретением проводят в, по крайней мере, двух реакторах, которые работают параллельно, и стадию (iii) в соответствии с данным изобретением проводят в одном реакторе. Необязательно, стадия (iii) может включать, по крайней мере, один дополнительный реактор, который установлен, например, как параллельный реактор. Предпочтительно, по крайней мере, один из дополнительных реакторов работает, если, например, реактор на стадии (iii) выключают из процесса в целях восстановления применяемого катализатора. Согласно одному из вариантов стадии (iii) в соответствии с

данным изобретением, стадия (iii) состоит из двух реакторов, установленных как параллельные реакторы, где один реактор применяют для проведения реакции и где, если этот реактор выключают из процесса, например в целях восстановления, другой реактор включают в процесс, тем самым, позволяя проводить реакцию без прерывания всего процесса.

Каждый из описанных выше реакторов, особенно реакторы в соответствии с предпочтительным вариантом, могут работать в режиме нисходящего потока или восходящего потока.

Если реакторы работают в режиме нисходящего потока, предпочтительно применять реакторы с неподвижным слоем, которые предпочтительно представляют собой трубчатый, многотрубчатый или многотарельчатый реактор, наиболее предпочтительно, оборудованный, по крайней мере, одной охлаждающей рубашкой. В этом случае, реакцию эпоксидирования проводят при температуре от 30 до 80°C, и температурный профиль в реакторах поддерживают на таком уровне, чтобы температура охлаждающей среды в охлаждающих рубашках составляла, по крайней мере, 40°C, и максимальная температура в слое катализатора составляла 60°C. Если реакторы работают с нисходящим потоком, возможно выбирать условия реакции, такие как температура, давление, скорость подачи сырья и относительные количества исходных материалов таким образом, что реакцию проводят в одной фазе, более предпочтительно, в одной жидкой фазе, или в многофазной системе, содержащей, например, 2 или 3 фазы. Что касается работы с нисходящим потоком, особенно предпочтительно проводить реакцию эпоксидирования в многофазной реакционной смеси, содержащей жидкую водную фазу, насыщенную перекисью водорода, содержащую метанол и водную органическую фазу, насыщенную олефином, предпочтительно, насыщенную пропеном фазу.

Если реакторы работают в режиме восходящего потока, предпочтительно применять реакторы с неподвижным слоем. Еще более предпочтительно применять, по крайней мере, два реактора с неподвижным слоем на стадии (i) и, по крайней мере, один реактор на стадии (iii). Согласно еще более предпочтительному варианту, по крайней мере, два реактора на стадии (i) связаны последовательно или работают параллельно, более предпочтительно, работают параллельно. В общем, необходимо оборудовать, по крайней мере, один из реакторов, применяемых на стадии (i) и/или (iii) охлаждающим устройством, таким как охлаждающая рубашка. Особенно предпочтительно на стадии (i)

применять, по крайней мере, два реактора, которые связаны параллельно и могут работать поочередно. Если реакторы работают в режиме восходящего потока, два или более реактора, связанные параллельно на стадии (i) предпочтительно являются трубчатыми реакторами, многотрубчатыми реакторами или многотарельчатыми реакторами, более предпочтительно, многотрубчатыми реакторами, особенно предпочтительно, кожухотрубными реакторами, имеющими множество трубок, например, от 1 до 20000, предпочтительно от 10 до 10000, более предпочтительно от 100 до 8000, более предпочтительно от 1000 до 7000, особенно предпочтительно от 3000 до 7000 трубок. Для восстановления катализатора, применяемого в реакции эпоксидирования, возможно, чтобы, по крайней мере, один реактор, соединенный параллельно, был выключен из процесса для соответствующей стадии реакции, и катализатор, присутствующий в реакторе, был восстановлен, причем, по крайней мере, один реактор всегда доступен для реакции исходного материала или исходных материалов на каждой стадии во время непрерывного процесса.

Что касается охлаждающей среды для охлаждения реакционной среды в указанных выше реакторах, оборудованных охлаждающими рубашками, специальных ограничений нет. Особенно предпочтительными являются масла, спирты, жидкие соли или вода, такая как речная вода, жесткая вода и/или морская вода, которая, в каждом случае, например, предпочтительно берется из реки и/или озера и/или моря, близлежащего к химическому заводу, на котором установлен реактор в соответствии с данным изобретением и применяется способ в соответствии с данным изобретением, после любого подходящего удаления суспендированных материалов фильтрацией и/или осаждением, и применяется непосредственно без дальнейшей обработки для охлаждения реакторов. Вторично охлаждающая вода, которая предпочтительно перемещается по контуру, особенно полезна для целей охлаждения. Такая вторично охлаждающая вода обычно представляет собой практически деионизированную или деминерализованную воду, к которой предпочтительно добавляют, по крайней мере, одно средство, предохраняющее от биологического обрастания. Более предпочтительно, такая вторично охлаждающая вода циркулирует между реактором в соответствии с данным изобретением и, например, башенным охладителем. Предпочтение по-видимому отдается вторично охлаждающей воде которая, например, охлаждается в, по крайней мере, одном противоточном теплообменнике с помощью, например, речной воды, жесткой воды и/или морской воды.

На стадии (iii) особенное предпочтение отдается применению осевому реактору, более

предпочтительно, работающему непрерывно осевому реактору и особенно предпочтительно, работающему непрерывно адиабатическому осевому реактору.

Поэтому данное изобретение также относится к способу, описанному выше, где на стадии (i) применяют, по крайней мере, два кожухотрубных реактора, каждый из которых имеет от 1 до 20000 внутренних трубок и работает непрерывно в режиме восходящего потока, где указанные реакторы работают параллельно, и где на стадии (iii) применяют адиабатический осевой реактор, работающий непрерывно в режиме восходящего потока потоком. Еще более предпочтительно, реакцию в, по крайней мере, одном из этих реакторов, более предпочтительно, в, по крайней мере, двух реакторах на стадии (i), и еще более предпочтительно, во всех реакторах, применяемых на стадиях (i) и (iii), проводят таким образом, что в соответствующем реакторе присутствует одна жидкая фаза. Даже более предпочтительно, в каждом из реакторов, применяемых на стадиях (i) и (iii), катализатор, используемый для реакции эпоксидирования, применяют как реактор с неподвижным слоем, где катализатор представляет собой титановый цеолитный катализатор, более предпочтительно, Ti-TS1 или Ti-MWW катализатор, даже более предпочтительно, Ti-TS1 катализатор.

Перекись водорода применяют в способе в соответствии с данным изобретением в виде водного раствора с содержанием перекиси водорода обычно от 1 до 90% масс., предпочтительно, от 10 до 70% масс., более предпочтительно от 10 до 60% масс. Обычно предпочитают раствор, содержащий от 20 до менее чем 50% масс. перекиси водорода.

Согласно другому варианту данного изобретения, может применяться неочищенный водный раствор перекиси водорода. В качестве неочищенного раствора перекиси водорода может применяться раствор, который получают экстрагированием смеси с практически чистой водой, где смесь получают способом, известным как антрахиноновый способ (см., например, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5-е издание, том 3 (1989), страницы 447-457). В этом способе образовавшуюся перекись водорода обычно отделяют экстрагированием из рабочего раствора. Такое экстрагирование может осуществляться с применением практически чистой воды с получением неочищенной водной перекиси водорода. Согласно одному варианту данного изобретения, этот неочищенный раствор может применяться без дальнейшей очистки. Получение такого неочищенного раствора описано, например, в заявке на европейский патент EP 1122249 A1. Термин «практически чистая вода» описан в параграфе 10, страница 3 EP 1122249 A1,

которая включена сюда в качестве ссылки.

Для получения предпочтительно применяемой перекиси водорода, возможно использовать, например, антрахиноновый способ, посредством которого производится фактически весь мировой объем перекиси водорода. Обзор антрахинонового способа представлен в «Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry», 5-е издание, том 13, страницы 447-456.

Также вероятно получить перекись водорода превращением серной кислоты в пероксодисерную кислоту анодным окислением с одновременным выделением водорода на катоде. Затем гидролиз пероксодисерной кислоты дает, через пероксомоносерную кислоту, перекись водорода и серную кислоту, которую, таким образом, получают обратно.

Конечно, также возможно получение перекиси водорода из элементов.

Перед применением перекиси водорода в способе в соответствии с данным изобретением, возможно освободить, например, коммерчески доступный раствор перекиси водорода от нежелательных ионов. Возможные способы включают, кроме прочих, описанные в примере в US 5932187, DE 4222109 A1 или US 5397475. Также, возможно удалять, по крайней мере, одну соль, присутствующую в растворе перекиси водорода, из раствора перекиси водорода путем ионного обмена в аппарате, который содержит, по крайней мере, один некислый слой ионообменника, имеющий площадь поперечного сечения F и высоту H такие, чтобы высота H слоя ионообменника была менее или равна $2,5 \cdot F^{1/2}$, в частности, менее или равна $1,5 \cdot F^{1/2}$. Для целей данного изобретения в принципе возможно применять все некислые слои ионообменника, содержащие катионообменники и/или анионообменники. Также возможно применять катионо- и анионообменники в виде смешанных слоев в одном слое ионообменника. В предпочтительном варианте данного изобретения применяется только один тип некислых ионообменников. Большее предпочтение отдается применению щелочного ионообменника, особенно предпочтительно, основного анионообменника, и более предпочтительно, слабощелочного анионообменника.

Реакцию в реакторах стадии (i) предпочтительно проводят в таких условиях реакции, чтобы превращение перекиси водорода составляло, по крайней мере, 80%, более

предпочтительно, по крайней мере, 85%, и еще более предпочтительно, по крайней мере, 90%. Давление в реакторах обычно составляет от 10 до 30 бар, более предпочтительно от 15 до 25 бар. Температура охлаждающей воды составляет, предпочтительно, от 20 до 70°C, более предпочтительно, от 25 до 65°C, и особенно предпочтительно, от 30 до 60°C.

Согласно предпочтительному варианту данного изобретения, согласно которому реактор или реакторы на стадии (i) являются реакторами с неподвижным слоем, смесь продукта, полученная из них, в основном состоит из оксида олефина, предпочтительно, пропиленоксида, непрореагировавшего олефина, предпочтительно, пропена, метанола, воды и перекиси водорода.

Согласно предпочтительному варианту, смесь продукта, полученная на стадии (i), имеет содержание метанола в интервале от 55 до 75% масс., особенно предпочтительно от 60 до 70% масс. по отношению к общей массе смеси продукта, содержание воды в интервале от 5 до 25% масс., особенно предпочтительно от 10 до 20% масс. по отношению к общей массе смеси продукта, содержание оксида олефина в интервале от 5 до 20% масс., особенно предпочтительно от 8 до 15% масс. по отношению к общей массе смеси продукта, и содержание олефина в интервале от 1 до 10% масс., особенно предпочтительно от 1 до 5% масс. по отношению к общей массе смеси продукта.

Температура смеси продукта, полученной на стадии (i), предпочтительно находится в интервале от 40 до 60°C, более предпочтительно от 45 до 55°C. Перед подачей в дистилляционную колонну стадии (ii) смесь продукта предпочтительно нагревают в, по крайней мере, одном теплообменнике до температуры в интервале от 50 до 80°C, более предпочтительно от 60 до 70°C.

Согласно объекту данного изобретения, нагревание потока продукта, получаемого на стадии (i), проводят с применением, по крайней мере, частично, нижнего потока из дистилляционной колонны со стадии (ii). Таким образом, интеграция тепла всего процесса эпоксидирования улучшается. Согласно предпочтительному варианту, от 50 до 100%, более предпочтительно от 80 до 100%, особенно предпочтительно от 90 до 100% нижнего потока, полученного из дистилляционной колонны, применяемой на стадии (ii), применяют для нагревания потока продукта со стадии (i) от температуры в интервале от 45 до 55°C до температуры в интервале от 65 до 70°C.

Согласно стадии (ii), непрореагировавший олефин отделяют от смеси, полученной на стадии (i). Это отделение проводят с помощью дистилляции с применением, по крайней мере, одной дистилляционной колонны. Реакционную смесь, полученную из, по крайней мере, одного реактора, предпочтительно из, по крайней мере, двух реакторов, применяемых на стадии (i), содержащую непрореагировавший олефин, оксид олефина, метанол, воду и непрореагировавшую перекись водорода, подают в дистилляционную колонну. Дистилляционная колона предпочтительно работает при максимальном давлении от 1 до 10 бар, более предпочтительно, от 1 до 5 бар, более предпочтительно от 1 до 3 бар, еще более предпочтительно от 1 до 2 бар, например, при 1, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9 или 2 бар. Согласно особенно предпочтительному варианту, дистилляционная колонна имеет от 5 до 60, предпочтительно от 10 до 50 и особенно предпочтительно от 15 до 40 теоретических ступеней.

Согласно еще одному предпочтительному варианту, реакционную смесь, полученную на стадии (i), подают в дистилляционную колонну стадии (ii) с от 2 до 30 теоретических ступеней ниже верхней части, предпочтительно от 10 до 20 теоретических ступеней ниже верхней части колонны.

В верхней части дистилляционной колонны согласно стадии (ii) получают поток, в основном состоящий из оксида олефина, предпочтительно, пропиленоксида, метанола и непрореагировавшего олефина, предпочтительно, пропена. В верхней части колонны получают смесь с содержанием воды не более чем 0,5% масс, предпочтительно, не более чем 0,4% масс, еще более предпочтительно, не более чем 0,3% масс., и с содержанием перекиси водорода не более чем 100 ч./млн., предпочтительно не более чем 20 ч./млн., еще более предпочтительно, не более чем 10 ч./млн., в каждом случае по отношению к общей массе смеси, полученной в верхней части колонны.

В нижней части дистилляционной колонны получают поток, в основном состоящий из метанола, воды и непрореагировавшей перекиси водорода. В нижней части колонны получают смесь, имеющую содержание олефина, предпочтительно пропена, не более чем 50 ч./млн., предпочтительно не более чем 10 ч./млн., и еще более предпочтительно, не более чем 5 ч./млн., и имеющую содержание оксида олефина, предпочтительно, пропиленоксида не более чем 50 ч./млн., предпочтительно не более чем 20 ч./млн., и еще более предпочтительно, не более чем 10 ч./млн., в каждом случае по отношению к общей массе смеси, полученной в нижней части колонны.

Поэтому, в зависимости от соответствующей точки зрения, разделение с помощью дистилляции в соответствии со стадией (ii) может быть описано как разделение непрореагировавшего олефина или, альтернативно, как разделение оксида олефина.

Испаритель дистилляционной колонны, применяемой на стадии (ii), по крайней мере, частично работает, с применением, по крайней мере, частично, верхнего потока (Td). Предпочтительно, от 5 до 60%, более предпочтительно от 15 до 50, и особенно предпочтительно, от 20 до 40% (Td) применяют для работы испарителя дистилляционной колонны на стадии (ii).

Согласно еще одному предпочтительному варианту, дистилляционная колонна, применяемая на стадии (ii), является колонной с разделительной стенкой, имеющей, по крайней мере, один боковой отвод, предпочтительно, один боковой отвод. Предпочтительно, колонна с разделительной стенкой имеет от 20 до 60, более предпочтительно, от 30 до 50 теоретический ступеней.

Верхняя объединенная зона подачи и отвода колонны с разделительной стенкой предпочтительно содержит от 5 до 50%, более предпочтительно, от 15 до 30% от общего количества теоретических ступеней в колонке, секция обогащения зоны подачи предпочтительно содержит от 5 до 50%, более предпочтительно, от 15 до 30%, выпарная секция зоны подачи предпочтительно содержит от 15 до 70%, более предпочтительно, от 20 до 60%, выпарная секция зоны отвода предпочтительно содержит от 5 до 50%, более предпочтительно от 15 до 30%, секция обогащения зоны отвода предпочтительно содержит от 15 до 70%, более предпочтительно, от 20 до 60%, и нижняя объединенная зона подачи и отвода колонны предпочтительно содержит от 5 до 50%, более предпочтительно от 15 до 30%, в каждом случае от общего количества теоретических стадий в колонне.

Также предпочтительно, чтобы входное отверстие, через которое смесь продукта, полученную на стадии (i), подают в колонну, и боковой отвод, через который часть метанола, предпочтительно от 0 до 50%, более предпочтительно от 1 до 40%, еще более предпочтительно от 5 до 30% и особенно предпочтительно от 10 до 25% метанола, забирают через промежуточный бойлер, еще более предпочтительно, подают непосредственно обратно на стадию (i), были расположены на разной высоте в колонне по отношению к расположению теоретических ступеней. Вход предпочтительно расположен

на от 1 до 25, более предпочтительно, от 5 до 15 теоретических ступеней выше или ниже бокового отвода.

Колонна с разделительной стенкой, применяемая в способе в соответствии с данным изобретением, предпочтительно имеет конфигурацию насадочной колонны, содержащей произвольные или упорядоченные насадки, или тарельчатой колонны. Например, возможно применять насадки из листового металла или ячеистые насадки, имеющие удельную поверхность от 100 до 1000 $м^2/м^3$, предпочтительно от около 250 до 750 $м^2/м^3$, в виде упорядоченных насадок. Такие насадки обеспечивают высокую эффективность разделения в сочетании с низким перепадом давления на теоретическую ступень.

В указанной выше конфигурации колонны зона колонны, разделенная разделительной стенкой, которая состоит из секции насыщения зоны подачи, выпарной секции зоны отвода, выпарной секции зоны подачи и секции обогащения зоны отвода, или ее части оснащены упорядоченными насадками или произвольными насадками. Разделительная стенка может быть теплоизолирована в этих зонах.

Перепад давления в колонке с разделительной стенкой может применяться в качестве регулирующего параметра для теплотворной способности. Дистилляцию предпочтительно проводят при давлении в верхней части от 1 до 10 бар, предпочтительно от 1 до 5 бар, более предпочтительно, от 1 до 3 бар, еще более предпочтительно от 1 до 2 бар, например, при 1, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9 или 2 бар.

Следовательно, нагревательная способность испарителя в нижней части колонны выбирают таким образом, чтобы сохранять указанный интервал давления. Следовательно, количество (Td), применяемое для работы испарителя, предпочтительно составляющее от 5 до 60%, более предпочтительно от 15 до 50, и особенно предпочтительно от 20 до 40% от общего количества (Td), может быть адаптировано в соответствии с получаемым перепадом давления.

Затем дистилляцию предпочтительно проводят при температуре в интервале от 65 до 100°C, более предпочтительно, от 70 до 85°C. Температуру дистилляции измеряют в нижней части колонны.

В случае применения такой колонны с разделительной стенкой, в верхней части

дистилляционной колонны стадии (ii) получают поток, состоящий по существу из оксида олефина, предпочтительно, пропиленоксида, метанола и непрореагировавшего олефина, предпочтительно, пропена. В верхней части колонны получают смесь, имеющую содержание воды не более 500 ч./млн., предпочтительно, не более 400 ч./млн., еще более предпочтительно, не более 300 ч./млн., и имеющую содержание перекиси водорода не более 50 ч./млн., предпочтительно, не более 20 ч./млн., еще более предпочтительно, не более 10 ч./млн., в каждом случае по отношению к общей массе смеси, полученной в верхней части колонны. Далее, полученный верхний поток имеет содержание олефина, предпочтительно, пропена, от 15 до 35% масс., предпочтительно от 20 до 30% масс, еще более предпочтительно от 20 до 25% масс, оксида олефина, предпочтительно, пропиленоксида, от 50 до 80% масс, предпочтительно от 55 до 75% масс, особенное предпочтительно от 60 до 70% масс, и содержание метанола от 5 до 20% масс, более предпочтительно от 7,5 до 17,5% масс и особенно предпочтительно от 10 до 15% масс, в каждом случае по отношению к общей массе верхнего потока.

В боковом отводе дистилляционной колонны получают поток, по существу состоящий из метанола и воды. В боковом отводе колонны получают смесь, имеющую содержание метанола, по крайней мере, 95% масс., предпочтительно, по крайней мере, 96% масс, еще более предпочтительно, по крайней мере, 97% масс., и имеющую содержание воды не более 5% масс, предпочтительно не более 3,5% масс, еще более предпочтительно, не более 2% масс, в каждом случае по отношению к общей массе смеси, полученной в боковом отводе колонны.

В нижней части дистилляционной колонны получают поток, состоящий по существу из метанола, воды и непрореагировавшей перекиси водорода. В нижней части колонны получают смесь, имеющую содержание олефина, предпочтительно, пропена, не более 50 ч./млн., предпочтительно не более 10 ч./млн., еще более предпочтительно, не более 5 ч./млн., и имеющую содержание оксида олефина, предпочтительно, пропиленоксида, не более 50 ч./млн., предпочтительно не более 20 ч./млн., еще более предпочтительно не более 10 ч./млн., в каждом случае по отношению к общей массе смеси, полученной в нижней части колонны.

По крайней мере, часть потока, получаемого сбоку колонны с разделительной стенки, может быть повторно использована в качестве растворителя на стадии (i) способа в соответствии с данным изобретением. Предпочтительно, по крайней мере, 90%, более

предпочтительно, по крайней мере, 95% потока, получаемого из бокового отвода, повторно используют на стадии (i).

Нижний поток, получаемый из дистилляционной колонны, предпочтительно дистилляционной колонны с разделительной стенкой, по существу состоящий из метанола, воды и непрореагировавшей перекиси водорода, затем подают в реактор стадии (iii). Предпочтительно, нижний поток охлаждают перед подачи в реактор с помощью, например, одностадийного охлаждения или двухстадийного охлаждения, более предпочтительно, до температуры от 20 до 40°C, еще более предпочтительно, до температуры от 30 до 40°C. Еще более предпочтительно, свежий олефин, предпочтительно, пропен, добавляют непосредственно в реактор на стадии (iii) или добавляют в нижний поток, полученный на стадии (ii) до подачи его в реактор на стадии (iii). Альтернативно или дополнительно, может быть добавлена свежая перекись водорода.

Селективность данной реакции на стадии (iii) в отношении перекиси водорода предпочтительно составляет от 64 до 99%, более предпочтительно, в интервале от 72 до 90%, и особенно предпочтительно, в интервале от 75 до 87%.

Селективность всего процесса на стадиях (i) - (iii) в отношении перекиси водорода предпочтительно составляет от 78 до 99%, более предпочтительно, в интервале от 88 до 97%, и особенно предпочтительно, в интервале от 90 до 96%.

Общее превращение перекиси водорода предпочтительно составляет, по крайней мере, 99,5%, более предпочтительно, по крайней мере, 99,6%, более предпочтительно, по крайней мере, 99,7% и особенно предпочтительно, по крайней мере, 99,8%.

Реакционная смесь, полученная на стадии (iii), предпочтительно имеет содержание метанола от 50 до 90% масс., более предпочтительно от 60 до 85% масс. и особенно предпочтительно от 70 до 80% масс. по отношению к общей массе реакционной смеси. Содержание воды предпочтительно составляет от 5 до 45% масс., более предпочтительно от 10 до 35% масс. и особенно предпочтительно от 15 до 25% масс. по отношению к общей массе реакционной смеси. Содержание оксида олефина, предпочтительно, пропиленоксида, предпочтительно составляет от 1 до 5% масс., более предпочтительно от 1 до 4% масс. и особенно предпочтительно от 1 до 3% масс. по отношению к общей массе реакционной смеси. Содержание олефина, предпочтительно, пропена, предпочтительно

составляет от 0 до 5% масс., более предпочтительно от 0 до 3% масс. и особенно предпочтительно от 0 до 1% масс. по отношению к общей массе реакционной смеси.

Смесь продукта, полученная из реактора на стадии (iii), может подаваться как смесь (M-a) на стадию (b) способа в соответствии с данным изобретением. Кроме того, поток, получаемый из верхней части дистилляционной колонны на стадии (ii) может быть объединен со смесью продукта, получаемой из реактора на стадии (iii) с получением смеси (M-a), которую затем подают на стадию (b) способа в соответствии с данным изобретением. Альтернативно, возможно отдельно подавать смесь продукта, полученную из реактора на стадии (iii) и верхний поток дистилляционной колонны на стадии (ii) на стадию (b), причем предпочтительным является последний вариант, в котором оба потока являются составными частями смеси (M-a).

Стадия (b)

Согласно стадии (b), непрореагировавший олефин отделяют из смеси (M-a) дистилляцией с получением смеси (M-bi), содержащей, по крайней мере, 80% масс. олефина, и смеси (M-bii), содержащей метанол, воду и, по крайней мере, 7% масс. оксида олефина.

Разделение согласно стадии (b) предпочтительно проводят в, по крайней мере, одной дистилляционной колонне, более предпочтительно, в одной дистилляционной колонне. Предпочтительно, эта колонна включает от 5 до 40, более предпочтительно, от 10 до 35, особенно предпочтительно, от 15 до 30 теоретических ступеней.

Дистилляционная колонна предпочтительно работает при максимальном давлении от 1 до 5 бар, более предпочтительно, от 1 до 4 бар, более предпочтительно, от 1 до 3 бар, еще более предпочтительно от 1 до 2 бар, например, при 1, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9 или 2 бар.

Согласно более предпочтительному варианту данного изобретения, смесь (M-bi), получаемая в верхней части дистилляционной колонны, содержат, по крайней мере, 85% масс. олефина, еще более предпочтительно, от 85 до 90% масс. олефина, предпочтительно, пропена.

В контексте данного изобретения возможно подавать пропен в виде пропена с химической

степенью чистоты, в котором пропан присутствует в объемном соотношении пропилена к пропану от около 97:3 до около 95:5. Если применяется пропен с химической степенью чистоты, смесь (M-bi) может дополнительно содержать вплоть до 15% масс, предпочтительно от 5 до 10% масс пропана по отношению к общей массе смеси (M-bi).

Предпочтительно, смесь (M-bii), получаемая в нижнем потоке, содержит от 55 до 80% масс., предпочтительно от 60 до 75% масс, особенно предпочтительно от 65 до 70% масс. метанола, от 13 до 25% масс., более предпочтительно от 15 до 20% масс. воды, и, по крайней мере, 7% масс, более предпочтительно, по крайней мере, 8% масс, более предпочтительно, по крайней мере, 9% масс. и особенно предпочтительно, по крайней мере, 10% масс., например от 10 до 15% масс, то есть около 10, около 11, около 12, около 13, около 14 или около 15% масс. оксида олефина, предпочтительно, пропиленоксида.

Испаритель дистилляционной колонны, применяемой на стадии (b) способа в соответствии с данным изобретением, по крайней мере, частично работает с применением, по крайней мере, части (Td). Более предпочтительно, от 1 до 20% масс (Td), более предпочтительно от 2 до 15% масс (Td) и особенно предпочтительно от 3 до 10% масс (Td) применяют для работы испарителя, применяемого на стадии (b).

При необходимости, по крайней мере, один поступающий поток, подаваемый на стадию (b), может быть нагрет нижним потоком, получаемым из колонки, применяемой на стадии (b).

Стадия (c)

Согласно стадии (c) смесь (M-bii), полученную на стадии (b), в виде нижнего потока, подвергают дальнейшему дистилляционному разделению, где получают смесь (M-ci), содержащую, по крайней мере, 99% масс. оксида олефина и смесь (M-cii), содержащую воду и, по крайней мере, 55% масс. метанола.

Разделение в соответствии со стадией (c) предпочтительно проводят в, по крайней мере, одной дистилляционной колонне, более предпочтительно, в одной дистилляционной колонне. Предпочтительно, эта колонна включает от 30 до 110, более предпочтительно, от 40 до 100, особенно предпочтительно, от 50 до 90 теоретических ступеней.

Дистилляционная колонна предпочтительно работает при максимальном давлении от 1

бара и ниже. Особенно предпочтительно, дистилляционная колонна работает как вакуумная колонна при максимальном давлении менее 1 бар, более предпочтительно, не более чем 0,9 бар, более предпочтительно, не более чем 0,8 бар, более предпочтительно, не более чем 0,7 бар, еще более предпочтительно, не более чем 0,6 бар. Предпочтительные интервалы максимального давления составляют, например, от 0,3 до 0,9 бар, более предпочтительно от 0,4 бар до 0,8 бар. Предпочтительные максимальные давления составляют, например, около 0,4 бар или около 0,5 бар или около 0,6 бар или около 0,7 бар или около 0,8 бар.

Согласно предпочтительному варианту способа в соответствии с данным изобретением, смесь (M-ci), полученная в виде верхнего потока, содержат, по крайней мере, 99,1% масс., более предпочтительно, по крайней мере, 99,2% масс, более предпочтительно, по крайней мере, 99,3% масс., более предпочтительно, по крайней мере, 99,4% масс и еще более предпочтительно, по крайней мере, 99,5% масс. оксида олефина, предпочтительно, пропиленоксида. Предпочтительное содержание оксида олефина в (M-ci) составляет, например, от 99,1 до 99,9, более предпочтительно от 99,2 до 99,9, более предпочтительно, от 99,3 до 99,9, более предпочтительно от 9,4 до 99,9 и еще более предпочтительно от 99,5 до 99,9% масс. по отношению к общей массе смеси (M-ci).

Согласно предпочтительному варианту способа в соответствии с данным изобретением, смесь (M-cii), полученная в виде нижнего потока, содержит от 55 до 85% масс., более предпочтительно от 65 до 80% масс., и особенно предпочтительно от 75 до 80% масс метанола, и от 15 до 45% масс., более предпочтительно от 20 до 35% масс., и особенно предпочтительно от 20 до 25% масс. воды, где содержание в смеси (M-cii) метанола и воды выше, чем соответствующее содержание в смеси (M-bii).

Испаритель дистилляционной колонны, применяемой на стадии (c) способа в соответствии с данным изобретением, по крайней мере, частично работает с применением, по крайней мере, части (Td). Более предпочтительно, от 1 до 50% масс. (Td), более предпочтительно от 1 до 40% масс (Td) и особенно предпочтительно от 2 до 30% масс (Td) применяют для работы испарителя, применяемого на стадии (c).

Для дальнейшего улучшения энергетического баланса всего процесса, в данном изобретении также представлена дополнительная возможность интеграции тепла. Согласно этой возможности, верхний поток, полученный из дистилляционной колонны на

стадии (c), идущий под давлением в указанных выше пределах, особенно предпочтительно в интервале от 0.4 до 0,8 бар, и температуру в интервале от 10 до 40°C, предпочтительно от 10 до 30°C и особенно предпочтительно от 10 до 20°C, сжимают с получением потока, идущего под предпочтительным давлением в интервале от 1 до 10 бар, более предпочтительно, от 1 до 5 бар и особенно предпочтительно от 2 до 5 бар, и температуру вплоть до 100°C, более предпочтительно, в интервале от 80 до 100°C. Полученный сжатый поток затем, по крайней мере, частично применяют для частичной работы испарителя дистилляционной колонны, применяемой на стадии (c). Предпочтительно, от 50 до 100% верхнего потока, еще более предпочтительно от 80 до 95% верхнего потока применяют для частичной работы испарителя дистилляционной колонны, применяемой на стадии (c).

Согласно другому варианту данного изобретения, предпочтительно от 1 до 50% масс (Td), более предпочтительно, от 1 до 40% масс (Td) и особенно предпочтительно от 2 до 30% масс (Td) специально применяют для запуска работы испарителя дистилляционной колонны, применяемой на стадии (c), и предпочтительно от 50 до 100% верхнего потока, еще более предпочтительно от 80 до 95% верхнего потока применяют для полной работы испарителя дистилляционной колонны, применяемой на стадии (c), как только дистилляционная колонна начинает работать на полную мощность. Поэтому (Td) частично применяют для запуска работы испарителя. и сжатый верхний поток, полученный на стадии (c), продолжает обеспечивать работу испарителя.

Таким образом, в дополнение к части (Td), верхний поток, полученный из дистилляционной колонны на стадии (c), применяют для работы указанной дистилляционной колонны.

Согласно другому варианту данного изобретения, разделение оксида олефина, предпочтительно пропиленоксида, на стадии (c) осуществляют в, по крайней мере, двух, более предпочтительно, в двух дистилляционных колоннах.

Поэтому данное изобретение также относится к способу, описанному выше, в котором на стадии (c) оксид олефина отделяют в двух дистилляционных колоннах, и где от 0 до 20% масс (Td) применяют для, по крайней мере, частично работы испарителя первой дистилляционной колонны, из которой получают смесь, содержащую, по крайней мере, 98% масс. оксида олефина, где указанную смесь подают во вторую дистилляционную

колонну, и от 1 до 30% масс. (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы испарителя второй дистилляционной колонны, из которой получают поток оксида олефина, содержащий, по крайней мере, 99,8% масс. оксида олефина.

Еще более предпочтительно, поток оксида олефина, полученный из второй дистилляционной колонны, содержит, по крайней мере, 99,9% масс. оксида олефина, еще более предпочтительно, по крайней мере, 99,99% масс. оксида олефина.

Предпочтительно, первая колонна включает от 30 до 110, предпочтительно от 40 до 100 и особенно предпочтительно от 50 до 90 теоретических ступеней.

Первая колонна предпочтительно работает при максимальном давлении 1 бар или ниже. Особенно предпочтительно, дистилляционная колонна работает как вакуумная колонна при максимальном давлении менее 1 бар, более предпочтительно, не более чем 0,9 бар, более предпочтительно, не более чем 0,8 бар, более предпочтительно, не более чем 0,7 бар, еще более предпочтительно, не более чем 0,6 бар. Предпочтительные интервалы максимального давления составляют, например, от 0,3 до 0,9 бар, более предпочтительно от 0,4 бар до 0,8 бар. Предпочтительные максимальные давления составляют, например, около 0,4 бар или около 0,5 бар или около 0,6 бар или около 0,7 бар или около 0,8 бар.

Предпочтительно, вторая колонна включает от 25 до 60, предпочтительно от 30 до 55 и особенно предпочтительно от 35 до 50 теоретических ступеней.

Вторая колонна предпочтительно работает при максимальном давлении от 1 до 7 бар, более предпочтительно, от 2 до 6 бар и особенно предпочтительно от 3 до 5 бар.

Смесь, полученная из верхней части первой колонны, которую подают как поступающий поток во вторую колонну, также содержит определенные побочные продукты, получаемые на одной или более стадиях всего процесса эпоксидирования, имеющие температуры кипения ниже, чем оксид олефина, предпочтительно, пропиленоксид. Примеры таких побочных продуктов включают альдегиды, такие как, например, ацетальдегид и/или формальдегид. Такие побочные продукты могут содержаться в верхнем потоке из первой колонны в количестве вплоть до 0,3% масс., предпочтительно, вплоть до 0,20% масс и особенно предпочтительно вплоть до 0,15% масс. по отношению к общей массе смеси (M-cii) и даны как сумма соответствующих масс таких низкокипящих

соединений.

Неожиданно было обнаружено, что выбор максимального давления дистилляции в указанных пределах позволяет получать высочайшую степень чистоты оксида олефина, предпочтительно, пропиленоксида, по отношению к низкокипящим соединениям, и одновременно применять, по крайней мере, частично, предпочтительно только (Td) для работы испарителя второй дистилляционной колонны на стадии (c).

Если на стадии (c) применяют две дистилляционные колонны, от 0 до 20% масс. (Td) применяют для работы испарителя первой колонны и от 1 до 30% масс. (Td) применяют для работы испарителя второй колонны. Более предпочтительно, от 0 до 15% масс. (Td) применяют для работы испарителя первой колонны и от 1 до 25% масс. (Td) применяют для работы испарителя второй колонны. Особенно предпочтительно, от 0 до 10% масс. (Td) применяют для работы испарителя первой колонны и от 2 до 20% масс. (Td) применяют для работы испарителя второй колонны.

Если необходимо, по крайней мере, один поступающий поток, подаваемый в, по крайней мере, одну дистилляционную колонну, применяемую на стадии (c), может быть нагрет нижним потоком, полученным из этой колонны.

Стадия (d)

Согласно стадии (d), смесь (M-cii), полученную на стадии (c), в виде нижнего потока, подвергают дальнейшему дистилляционному разделению, в результате которого получают смесь (M-di), содержащую, по крайней мере, 85% масс. метанола и вплоть до 10% масс воды, и смесь (M-dii), содержащую, по крайней мере, 90% масс. воды.

Дистилляция на стадии (d) может проводиться в одной, двух, трех или более дистилляционной колоннах.

Согласно одному аспекту данного изобретения, дистилляцию на стадии (d) проводят в одной дистилляционной колонне. Предпочтительно, эта дистилляционная колонна включает от 10 до 100, более предпочтительно от 20 до 90 и особенно предпочтительно от 30 до 70 теоретических ступеней.

Дистилляционная колонна предпочтительно работает при максимальном давлении от 1 до

12 бар, более предпочтительно, от 2 до 11 бар и особенно предпочтительно от 3 до 10 бар.

Смесь (M-di), полученная в верхней части колонны, содержит, по крайней мере, 85% масс. метанола и вплоть до 10% масс. воды, более предпочтительно, по крайней мере, 90% масс. метанола и вплоть до 10% масс. воды, более предпочтительно, по крайней мере, 95% масс. метанола и вплоть до 5% масс. воды, более предпочтительно, по крайней мере, 96% масс. метанола и вплоть до 4% масс. воды и особенно предпочтительно, по крайней мере, 97% масс. метанола и вплоть до 3% масс. воды.

Флегмовое число данной колонны составляет, предпочтительно, от 1 до 10, более предпочтительно, от 2 до 8.

Согласно предпочтительному варианту данного изобретения, дистилляцию на стадии (d) проводят методом дистилляции с двумя уровнями давления, где в первой дистилляционной колонне (К1) дистилляцию проводят при максимальном давлении, отличном от максимального давления во второй дистилляционной колонне (К2).

Согласно еще одному предпочтительному варианту данного изобретения, колонны (К1) и (К2) соединены термически соединены. Согласно одному варианту, конденсатор, применяемый для конденсации верхнего потока первой или второй дистилляционной колонны, одновременно применяется как испаритель второй или первой дистилляционной колонны. Предпочтительно, конденсатор, применяемый для конденсации верхнего потока, полученного из второй дистилляционной колонны, одновременно используют как испаритель первой дистилляционной колонны. Согласно другому варианту, нижний поток, полученный из колонны (К1), который подают как входной поток в колонну (К2), нагревают перед подачей в (К2) нижним потоком, полученным из колонны (К2). Согласно предпочтительному варианту, такие возможности объединены.

Поэтому данное изобретение также относится к способу, описанному выше, в котором на стадии (d) осуществляют дистилляцию с двумя уровнями давления, и конденсатор, применяемый для конденсации верхнего потока, полученного из второй дистилляционной колонны (К2), одновременно применяют как испаритель первой дистилляционной колонны (К1), и где нижний поток, полученный из колонны (К1), который подают как входной поток в колонну (К2), нагревают перед подачей в (К2) нижним потоком, полученным из колонны (К2).

Термин «первая колонна (К1)» в контексте данного изобретения относится к колонне, в которую подают смесь (M-cii). термин «вторая колонна (К2)» в контексте данного изобретения относится к колонне, в которую подают нижний поток, полученный из (К1).

Дистилляцию в первой колонне (К1) предпочтительно проводят при максимальном давлении от 2 до 8 бар, более предпочтительно, от 2 до 6 бар и особенно предпочтительно от 2,5 до 6 бар. Дистилляцию во второй колонне (К2) предпочтительно проводят при максимальном давлении от 8 до 15 бар, более предпочтительно, от 8,5 до 14 бар и особенно предпочтительно от 9 до 13 бар.

Поэтому данное изобретение также относится к способу, описанному выше, где максимальное давление в первой дистилляционной колонне составляет от 2 до 8 бар, и где максимальное давление во второй дистилляционной колонне составляет от 8 до 14 бар.

Поэтому данное изобретение также относится к способу, описанному выше, где на стадии (d)

(i) смесь (M-cii) вводят в первую дистилляционную колонну (К1), из которой получают верхний поток пара (Td), где дистилляцию в (К1) проводят при максимальном давлении от 2,5 до 6 бар; и

(ii) нижний поток, полученный из (К1) вводят во вторую дистилляционную колонну (К2), дистилляцию в (К2) проводят при максимальном давлении от 9 до 13 бар,

где, до введения в (К2), нижний поток, полученный из (К1) нагревают до температуры от 100 до 180°С нижним потоком, полученным из (К2), и где конденсатор, применяемый для конденсации верхнего потока, полученного из (К2), одновременно используют в качестве испарителя для (К1).

Предпочтительно, нижний поток, полученный из (К1), нагревают до температуры от 110 до 180°С, более предпочтительно, от 120 до 180°С, более предпочтительно, от 130 до 175°С и еще более предпочтительно, от 140 до 170°С.

Флегмовое число колонны (К2) составляет от 1 до 5, более предпочтительно, от 2 до 4. Флегмовое число определяют как массовый расход верхнего потока, полученного из колонны (К2), деленный на массовый расход части этого потока, подаваемой обратно в верхнюю часть (К2).

Дистилляционная колонна (К1) включает от 5 до 30, более предпочтительно от 7 до 25 и особенно предпочтительно от 10 до 20 теоретических ступеней.

Дистилляционная колонна (К2) включает от 5 до 60, более предпочтительно от 10 до 55 и особенно предпочтительно от 15 до 50 теоретических ступеней.

Согласно еще одному предпочтительному варианту, дистилляционная колонна (К2) имеет конфигурацию колонны с разделительной стенкой, имеющей, по крайней мере, один боковой отвод, предпочтительно, один боковой отвод. Предпочтительно, колонна с разделительной стенкой предпочтительно включает от 10 до 60, более предпочтительно от 15 до 50 теоретических ступеней.

Верхняя объединенная зона подачи и отвода колонны с разделительной стенкой предпочтительно содержит от 10 до 70%, более предпочтительно, от 15 до 55%, секция обогащения зоны подачи предпочтительно содержит от 5 до 50%, более предпочтительно, от 15 до 30%, выпарная секция зоны подачи предпочтительно содержит от 15 до 50%, более предпочтительно, от 15 до 30%, выпарная секция зоны отвода предпочтительно содержит от 5 до 50%, более предпочтительно от 15 до 30%, секция обогащения зоны отвода предпочтительно содержит от 5 до 50%, более предпочтительно, от 15 до 30%, и нижняя объединенная зона подачи и отвода колонны предпочтительно содержит от 5 до 50%, более предпочтительно от 15 до 30%, в каждом случае от общего количества теоретических ступеней в колонне.

Колонна с разделительной стенкой (К2), применяемая в способе в соответствии с данным изобретением, предпочтительно имеет конфигурацию насадочной колонны, содержащей произвольные или упорядоченные насадки, или тарельчатой колонны. Например, возможно применять насадки из листового металла или ячеистые насадки, имеющие удельную поверхность от 100 до 1000 $м^2/м^3$, предпочтительно от около 250 до 750 $м^2/м^3$, в виде упорядоченных насадок. Такие насадки обеспечивают высокую эффективность разделения в сочетании с низким перепадом давления на теоретическую ступень.

В указанной выше конфигурации колонны зона колонны, участок колонны, разделенной разделительной стенкой, которая состоит из секции насыщения зоны подачи, выпарной секции зоны отвода, выпарной секции зоны подачи и секции обогащения зоны отвода, или ее части оснащены упорядоченными насадками или произвольными насадками.

Разделительная стенка может быть термически изолирована в этих зонах.

По сравнению с обычной дистилляционной колонной, колонна с разделительной стенкой, применяемая на стадии (d), имеет преимущество, заключающееся в том, что определенные побочные продукты, получаемые на одной или более стадиях всего процесса эпоксидирования, могут быть легко отделены от метанола. Так как смесь (M-di) наиболее предпочтительно подают обратно в виде растворителя на стадию (a), было обнаружено, что применение колонн с разделительной стенкой предотвращает превышение нежелательных концентраций таких побочных продуктов в метанольном обводном трубопроводе. Примеры таких побочных продуктов включают соединения, такие как простые эфиры гликоля.

Поэтому данное изобретение отличается тем, что оно включает, на определенных стадиях реакции, например, стадиях (a) и (d), две колонны с разделительной стенкой, тем самым, делая весь процесс эпоксидирования еще более эффективным.

Поэтому данное изобретение также относится к способу, описанному выше, в котором колонна (K2) является колонной с разделительной стенкой.

Если стадию (d) проводят как дистилляцию с двумя уровнями давления с применением обычной дистилляционной колонны (K1) и колонны с разделительной стенкой (K2), верхний поток (Td), получаемый из верхней части колонны (K1), содержит, по крайней мере, 85% масс. метанола и вплоть до 10% масс. воды, более предпочтительно, по крайней мере, 90% масс. метанола и вплоть до 10% масс. воды, более предпочтительно, по крайней мере, 95% масс. метанола и вплоть до 5% масс. воды, более предпочтительно, по крайней мере, 96% масс. метанола и вплоть до 4% масс. воды и особенно предпочтительно, по крайней мере, 97% масс. метанола и вплоть до 3% масс. воды. Согласно особенно предпочтительному варианту, верхний поток (Td) содержит менее 3% масс. воды, например, от 1 до 2% масс. воды.

Температура (Td) предпочтительно составляет от 90 до 130°C, более предпочтительно, от 95 до 120°C и особенно предпочтительно, от 100 до 110°C.

Нижний поток, получаемый из (K1), имеет предпочтительную температуру от 100 до 140°C, более предпочтительно, от 110 до 130°C. Согласно указанному выше

предпочтительному варианту, такой нижний поток подают в (К2) и, до подачи, нагревают нижним потоком из (К2) до температуры от 110 до 180°С, более предпочтительно от 120 до 180°С, более предпочтительно от 130 до 175°С и еще более предпочтительно, от 140 до 170°С.

Нижний поток, полученный из (К1), имеет предпочтительное содержание метанола от 40 до 70% масс. и предпочтительное содержание воды от 30 до 60% масс.

Верхний поток (M-di), полученный из колонны (К2) содержит, по крайней мере, 85% масс. метанола и вплоть до 10% масс. воды, более предпочтительно, по крайней мере, 90% масс. метанола и вплоть до 10% масс. воды, более предпочтительно, по крайней мере, 95% масс. метанола и вплоть до 5% масс. воды, более предпочтительно, по крайней мере, 96% масс. метанола и вплоть до 4% масс. воды и особенно предпочтительно, по крайней мере, 97% масс. метанола и вплоть до 3% масс. воды. Согласно особенно предпочтительному варианту, верхний поток, полученный из колонны (К2) содержит менее 3% масс. воды, например, от 1 до 2% масс. воды.

Смесь (M-dii), полученная из нижней части колонны (К2), содержит, по крайней мере, 90% масс. воды, более предпочтительно, по крайней мере, 95% масс. воды и особенно предпочтительно, по крайней мере, 97% масс. воды. Предпочтительно, (M-dii) практически не содержит метанола, т.е. имеет содержание метанола менее 5 ч./млн., более предпочтительно, менее 1 ч./млн. Кроме воды (M-dii) может содержать определенные побочные продукты, получаемые на одной или более стадиях всего процесса эпоксидирования. Примеры таких побочных продуктов включают гликолевые соединения, такие как пропиленгликоли. Такие побочные продукты могут содержаться в (M-dii) в количестве вплоть до 4% масс, предпочтительно, вплоть до 3% масс.

Согласно способу в соответствии с данным изобретением, возможно, что смесь (M-cii), подаваемая на стадию (d), содержит побочные продукты, полученные, по крайней мере, на одной стадии всего процесса эпоксидирования, такие как простые эфиры гликоля, например, метоксипропанолы. Что касается этих смесей, неожиданно было обнаружено, что описанная выше дистилляция с двумя уровнями давления, дополнительно включающая использование колонны с разделительной стенкой, позволяет, с одной стороны, получать (Td), применяемый как основной источник интеграции тепла всего процесса и одновременно, с другой стороны, одновременно отделять указанные побочные

продукты из потока метанола (Td), который подают обратно в качестве растворителя на стадию (a) и получать смесь (M-dii) как описано выше, имеющую низкое содержание указанных побочных продуктов не более 4% масс., предпочтительно, не более 3% масс.

Смесь (M-diii), получаемая в боковом отводе колонны с разделительной стенкой (K2), содержит, по крайней мере, 10% масс. простых эфиров гликоля, более предпочтительно, по крайней мере, 15% масс. простых эфиров гликоля, и особенно предпочтительно, по крайней мере, 20% масс. простых эфиров гликоля. Еще более предпочтительно, (M-diii) имеет содержание метанола не более 5% масс., более предпочтительно, менее чем 2% масс., более предпочтительно, не более 2% масс. и особенно предпочтительно, менее чем 2% масс.

Если процесс разделения согласно стадии (d) проводят с применением дистилляции с двумя уровнями давления с применением обычной дистилляционной колонны (K1) вместе с колонной с разделительной стенкой (K2), где нижний поток, полученный из (K1) нагревают нижним потоком, полученным из (K2), и где конденсатор, применяемый для конденсации верхнего потока, полученного из (K2) одно временно используют в качестве испарителя (K1), энергетический баланс стадии (d) может быть значительно улучшен. Используя для сравнения дистилляцию с одним уровнем давления, в которой применяется, по крайней мере, одна обычная дистилляционная колонна, в качестве стандарта, возможна экономия энергии от 40 до 70%, предпочтительно от 50 до 60%, при условии, что смеси (M-di) и (M-dii), имеющие практически одинаковую композицию, получают способами с одним уровнем давления и двумя уровнями давления. Таким образом, процесс дистилляции с двумя уровнями давления улучшает интеграцию тепла всего процесса эпоксидирования.

Согласно предпочтительному варианту данного изобретения, интеграция тепла в данном процессе еще более улучшается нагреванием поступающего потока, подаваемого в, по крайней мере, одну дистилляционную колонну на стадии (d), нижним потоком этой колонны. Более предпочтительно, поступающий поток, подаваемый во вторую колонну, предпочтительно, колонну с разделительной стенкой, нагревают нижним потоком, полученным из этой колонны. Еще более предпочтительно, температура исходного потока, подаваемого в колонну с разделительной стенкой, повышают от температуры от 100 до 140°C, более предпочтительно, от 110 до 130°C, до температуры от 140 до 180°C, более предпочтительно, от 150 до 170°C.

Стадия (x)

Согласно предпочтительному варианту в котором

(a) пропен подвергают взаимодействию с перекисью водорода в присутствии метанола в качестве растворителя в, по крайней мере, двухстадийной реакции с получением смеси (M-a), содержащей пропиленоксид, непрореагировавший пропен, пропан, метанол и воду, где между, по крайней мере, двумя стадиями реакции пропиленоксид отделяют дистилляцией;

(b) непрореагировавший пропен отделяют от смеси (M-a) дистилляцией с получением смеси (M-bi), содержащей пропан и, по крайней мере, 80% масс. пропена и смеси (M-bii), содержащей метанол, воду и, по крайней мере, 7% масс. пропиленоксида;

способ в соответствии с данным изобретением дополнительно включает дополнительную стадию (x) разделения пропена из смеси (M-bi).

Необязательно до разделения пропена из (M-bi), (M-bi) может быть подвергнута, по крайней мере, еще одному процессу разделения, в котором побочные продукты, получаемые при реакции эпоксидирования, могут быть удалены из смеси, и/или может быть подвергнута, по крайней мере, одной стадии охлаждения.

Смесь (M-bi), подаваемая для дистилляции на стадии (x), имеет содержание пропена, по крайней мере, 85% масс, еще более предпочтительно от 85 до 90.

Разделение на стадии (x) предпочтительно проводят в, по крайней мере, одной дистилляционной колонне, более предпочтительно, в одной дистилляционной колонне. Предпочтительно, эта колонна включает от 80 до 160, более предпочтительно от 90 до 140 и особенно предпочтительно от 100 до 140 теоретических ступеней.

Дистилляционная колонна предпочтительно работает при максимальном давлении от 1 до 50 бар, более предпочтительно от 10 до 40 бар, более предпочтительно от 20 до 30 бар.

Согласно еще более предпочтительному варианту, получают смесь (M-x), содержащую, по крайней мере, 85% масс. олефина, еще более предпочтительно, от 85 до 90% масс. олефина, предпочтительно, пропена.

Более предпочтительно, смесь (M-x) содержат от 92 до 99% масс., более предпочтительно от 94 до 99% масс и особенно предпочтительно от 96 до 99% масс. пропена. В

зависимости от конкретных условий дистилляции, (M-x) может быть получена в верхней части колонны или в виде бокового погона дистилляционной колонны. Содержание пропена в (M-x) составляет предпочтительно менее 5% масс., более предпочтительно, менее 4% масс и особенно предпочтительно, менее 3% масс. по отношению к общей массе смеси (M-x).

Поэтому данное изобретение также относится к способу, описанному выше, в котором на стадии (a) смесь (M-a) дополнительно содержит пропан, где на стадии (b) непрореагировавший пропен отделяют от смеси (M-a) дистилляцией с получением смеси (M-bi), содержащей непрореагироваший пропен и пропан, где указанный способ дополнительно включает стадию

(x) отделения пропена от смеси (M-bi) дистилляцией с получением смеси (M-x), содержащей, по крайней мере, 90% масс. пропена,

и где верхний поток пара (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, по крайней мере, одного испарителя, используемого в, по крайней мере, одной дистилляционной колонне, применяемой на, по крайней мере, одной из стадий (a), (b), (c) и (x).

Предпочтительно, от 1 до 20% масс., более предпочтительно, от 2 до 15% масс и особенно предпочтительно, от 3 до 10% масс. (Td) применяют для работы испарителя дистилляционной колонны, применяемой на стадии (x).

Таким образом, данное изобретение также относится к способу, описанному выше, в котором от 5 до 60% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (a), от 1 до 20% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (b), от 1 до 50% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (c), и от 1 до 20% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (x).

Необязательно, возможно чтобы испаритель дистилляционной колонны на стадии (x) дополнительно работал с применением потока низкого давления, находящегося, например, под давлением около 1,5 бар, или горячей воды.

Согласно другому предпочтительному варианту, смесь (M-x) повторно применяют и

подают обратно в качестве исходного материала на стадию (a), либо в, по крайней мере, один из реакторов, применяемых на стадии (i) стадии (a), либо в, по крайней мере, один из реакторов, применяемых на стадии (iii) стадии (a), или в, по крайней мере, один из реакторов, применяемых на стадии (i) и, по крайней мере, один из реакторов, применяемых на стадии (iii) стадии (a).

Таким образом, стадия (x) в соответствии с данным изобретением не только обеспечивает улучшение в отношении интеграции тепла всего процесса, но также дает идеальную возможностью восстановления пропена до такой степени чистоты, которая позволяет повторно использовать пропен в качестве исходного материала для реакции эпоксидирования. Следовательно, стадия (x) обеспечивает улучшение энергетического баланса и, одновременно, материального баланса всего процесса.

При необходимости, по крайней мере, один исходный поток, подаваемый в, по крайней мере, одну дистилляционную колонну, применяемую на стадии (x), может быть нагрет нижним потоком, полученным из этой колонны.

Стадия (y)

Согласно данному изобретению, смесь (M-cii), полученная на стадии (c), содержит от 55 до 85% масс., более предпочтительно, от 65 до 80% масс., и особенно предпочтительно, от 75 до 80% масс. метанола, и от 15 до 45% масс., более предпочтительно, от 20 до 35% масс и особенно предпочтительно, от 20 до 25% масс. воды.

Смесь (M-cii) также может содержать определенные побочные продукты, полученные на одной или более стадиях всего процесса эпоксидирования, имеющие температуры кипения ниже, чем вода и ниже, чем метанол. Примеры таких побочных продуктов включают альдегиды, такие как, например, ацетальдегид и/или пропиональдегид, или другие соединения, такие как диоксоланы. Эти побочные продукты могут содержаться в (M-cii) в количества вплоть до 0,3% масс., предпочтительно, вплоть до 0,15% масс и особенно предпочтительно вплоть до 0,12% масс. по отношению к общей массе (M-cii) и даны как сумма соответствующих масс таких низкокипящих соединений.

Поэтому данное изобретение также относится к способу, в котором перед стадией (d), по крайней мере, одно из этих низкокипящих соединений отделяют из смеси (M-cii) с получением смеси (M-y), которую подают на стадию (d).

На стадии (y) применяют, по крайней мере, одну, предпочтительно, одну дистилляционную колонну. Предпочтительно, данная колонна имеет от 2 до 40, предпочтительно от 5 до 30 и особенно предпочтительно от 10 до 25 теоретических стадий.

Дистилляционная колонна предпочтительно работает при максимальном давлении от 1 до 2 бар, более предпочтительно, от 1 до 1,5 бар, более предпочтительно от 1 до 1,2 бар. Неожиданно было обнаружено, что выбор максимального давления дистилляции в указанном интервале позволяет получать высокую степень чистоты нижнего потока в отношении низкокипящих соединений, и одновременно применять, по крайней мере, частично, (Td) для работы испарителя дистилляционной колонны на стадии (y).

Поэтому данное изобретение также относится к способу, описанному выше, в котором на стадии (c) смесь (M-cii) дополнительно содержит, по крайней мере, одно соединение, имеющее температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода при данном давлении, где указанный способ включает

(y) отделение, по крайней мере, одного соединения, имеющего температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода, из смеси (M-cii) дистилляцией с получением смеси (M-y), содержащей от 40 до 80% масс. метанола и от 10 до 55% масс. воды;

(d) отделение метанола из смеси (M-y), по крайней мере, одной стадией дистилляции с получением смеси (M-di), содержащей, по крайней мере, 85% масс. метанола и вплоть до 10% масс. воды, и смеси (M-dii), содержащей, по крайней мере, 90% масс. воды;

где верхний поток пара (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, по крайней мере, одного испарителя, применяемого на, по крайней мере, одной дистилляционной колонне, применяемой на, по крайней мере, одной из стадий (a), (b), (c) и (y).

Следовательно, данное изобретение также относится к способу, описанному выше, в котором от 5 до 60% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (a), от 1 до 20% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (b), от 1 до 50% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (c), и от 5 до 60% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (y).

Более предпочтительно, от 15 до 50% масс., еще более предпочтительно от 20 до 40% масс (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (y). Особенное предпочтительно, только (Td) применяют для работы испарителя на стадии (y).

Согласно еще одному предпочтительному варианту, смесь (M-y) получают в виде нижнего потока, содержащего менее чем 0,06% масс., более предпочтительно, менее чем 0,05% масс. и особенно предпочтительно, менее чем 0,04% масс. низкокипящих соединений, по отношению к общей массе смеси (M-cii), данные как сумма соответствующих масс указанных низкокипящих соединений.

Таким образом, при использовании только (Td) для работы дистилляционной колонны возможно снижать количество низкокипящих соединений на, по крайней мере, 50%, предпочтительно, более чем на 50%. Благодаря тому, что не используются дополнительные внешние источники энергии, способ в соответствии с данным изобретением позволяет избежать превышения нежелательных концентраций указанных низкокипящих соединений в метанольном обводном трубопроводе.

При необходимости, по крайней мере, один поток исходного сырья, подаваемый в, по крайней мере, одну дистилляционную колонну, применяемую на стадии (y), может быть нагрет нижним потоком, полученным из этой колонны.

В контексте данного изобретения было дополнительно обнаружено, что верхний поток, полученный из дистилляционной колонны на стадии (y), может быть предпочтительно использован для работы, по крайней мере, одной из дистилляционных колонн, применяемых во всем процессе эпоксидирования. Более предпочтительно, верхний поток, полученный из дистилляционной колонны на стадии (y), применяют для работы, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, используемой на стадии (c).

Поэтому данное изобретение также относится к способу в соответствии с данным изобретением, в котором предпочтительно от 1 до 80% масс., более предпочтительно, от 10 до 60% масс и еще более предпочтительно от 15 до 40% масс. верхнего потока, полученного из дистилляционной колонны на стадии (y), применяют для работы испарителя, по крайней мере, одной дистилляционной колонны на стадии (c).

Стадия (z)

Согласно другому варианту в соответствии с данным изобретением, побочные продукты, указанные выше, которые получают на одной или более стадиях всего процесса эпоксидирования, и которые имеют температуры кипения ниже, чем вода и ниже, чем метанол, например, альдегиды, такие как, например, ацетальдегид и/или пропиональдегид, или другие соединения, такие как диоксаны, где побочные продукты могут содержаться в смеси (M-cii) в количестве вплоть до 0,3% масс., предпочтительно вплоть до 0,15% масс и особенно предпочтительно вплоть до 0,12% масс. по отношению к общей массе смеси (M-cii), данные как сумма соответствующих масс указанных низкокипящих соединений, могут быть отделены на стадии (z) которую проводят после стадии (d).

Поэтому данное изобретение также относится к способу по любому из указанных выше вариантов, в котором на стадии (c) смесь (M-cii) дополнительно содержит, по крайней мере, одно соединение, имеющее температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода при данном давлении, где способ включает

(d) отделение метанола из смеси (M-cii), по крайней мере, одной стадией дистилляции с получением смеси (M-di), содержащей, по крайней мере, 85% масс. метанола и вплоть до 10% масс. воды, и, по крайней мере, одно соединение, имеющее температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода, и смеси (M-dii), содержащей, по крайней мере, 90% масс. воды;

(z) отделение соединения, имеющего температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода, от смеси (M-di) дистилляцией с получением смеси (M-z), содержащей от 85 до 99,5% масс. метанола и от 0,5 до 10% масс. воды;

где верхний поток пара (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, по крайней мере, одного испарителя, применяемого на, по крайней мере, одной дистилляционной колонне, применяемой на, по крайней мере, одной из стадий (a), (b), (c) и (z).

Что касается стадии (d), она является такой, как указаны выше в разделе, описывающем стадию (d) и ее предпочтительные варианты. Следовательно, стадию (d) предпочтительно проводят в двух, трех или более колоннах, более предпочтительно, двух колоннах, еще более предпочтительно, одной обычной колонне (K1) и одной колонне с разделительной стенкой (K2), и особенно предпочтительно, с применением дистилляции с двумя уровнями давления с применением одной обычной колонны (K1) и одной колонны с разделительной стенкой (K2), как описано выше.

Таким образом, особенно если стадию (d) проводят с применением дистилляции с двумя уровнями давления с применением одной обычной дистилляционной колонны (К1) и одной колонны с разделительной стенкой (К2), и где метанол отделяют от смеси (M-cii) с получением смеси (M-di), содержащей, по крайней мере, 85% масс. метанола, вплоть до 10% масс. воды и, по крайней мере, одно соединение, имеющее температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода, и смеси (M-dii), содержащей, по крайней мере, 90% масс. воды, то верхний поток (Td) получают из (К1) и смесь (M-di) получают в виде верхнего потока из колонны (К2), смесь (M-dii) получают в виде нижнего потока из колонны (К2) и смесь (M-diii) получают из бокового отвода из колонны (К2). Верхний поток (Td) применяют как описано выше, и конденсат (Td), полученный, например, из, по крайней мере, одного их испарителей, как описано выше и ниже, где указанный конденсат содержит, по крайней мере, одно соединение, имеющее температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода, подают на стадию (z) для получения смеси (M-z) в виде нижнего потока, содержащего от 85 до 99,5% масс. метанола и от 0,5 до 10% масс. воды.

Смесь (M-dii), полученная из нижней части колонны (К2), содержит, по крайней мере, 90% масс. воды, более предпочтительно, по крайней мере, 95% масс. воды и особенно предпочтительно, по крайней мере, 97% масс. воды. Предпочтительно, (M-dii) практически не содержит метанол, т.е. имеет содержание метанола менее 5 ч./млн., более предпочтительно, менее 1 ч./млн. Кроме воды смесь (M-dii) может содержать побочные продукты, полученные на одной или более стадиях всего процесса эпоксидирования. Примеры таких побочных продуктов включают соединения гликоля, такие как пропиленгликоли. Такие побочные продукты могут содержаться в (M-dii) в количестве вплоть до 4% масс., предпочтительно, вплоть до 3% масс.

Смесь (M-diii), полученная из бокового отвода колонны с разделительной стенкой (К2), содержат, по крайней мере, 10% масс. простых эфиров гликоля, более предпочтительно, по крайней мере, 15% масс. простых эфиров гликоля и особенно предпочтительно, по крайней мере, 20% масс. простых эфиров гликоля. Еще более предпочтительно, смесь (M-diii) имеет содержание метанола не более 5% масс., более предпочтительно, менее 2% масс, более предпочтительно, не более 2% масс. и особенно предпочтительно менее 2% масс.

Согласно другому предпочтительному варианту, смесь (M-di), полученную в виде верхнего потока из колонны (К2), дополнительно подают на стадию (z).

Согласно другому варианту, часть смеси (M-di), полученной в виде верхнего потока из колонны (К2), подают в виде флегмы в верхнюю часть колонны (К1).

Согласно другому варианту, часть конденсата (Td) подают в виде флегмы в верхнюю часть колонны (К1).

Согласно другому варианту, часть смеси (M-di), полученную в виде верхнего потока из колонны (К2), и часть конденсата (Td) подают в виде флегмы в верхнюю часть колонны (К1).

Стадию (z) предпочтительно проводят с применением одной дистилляционной колонны имеющей, например, от 2 до 40, предпочтительно от 5 до 30 и особенно предпочтительно от 10 до 25 теоретических ступеней. Дистилляцию проводят при предпочтительном давлении от 1 до 2 бар, более предпочтительно, от 1 до 1,5 бар и особенно предпочтительно от 1 до 1,2 бар. Неожиданно было обнаружено, что выбор максимального давления в указанном интервале позволяет получать высокую степень чистоты нижнего потока в отношении низкокипящих соединений, и одновременно применять, по крайней мере, частично, (Td) для работы испарителя дистилляционной колонны на стадии (z).

Следовательно, данное изобретение также относится к способу, описанному выше, в котором от 5 до 60% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (a), от 1 до 20% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (b), от 1 до 50% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (c), и от 5 до 60% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (z).

Более предпочтительно, от 15 до 50% масс., еще более предпочтительно от 20 до 40% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (z). Особенно предпочтительно, только Td применяют для работы испарителя, применяемого на стадии (z).

Согласно еще более предпочтительному варианту, получают смесь (M-z) в виде нижнего потока, содержащую менее чем 0,06% масс., более предпочтительно, менее чем 0,05%

масс и особенно предпочтительно, менее чем 0,04% масс. низкокипящих соединений, по отношению к общей массе смеси (M-cii), данные как сумма соответствующих масс указанных низкокипящих соединений. Далее, (M-z) содержит, по крайней мере, 85% масс. метанола и вплоть до 10% масс. воды, более предпочтительно, по крайней мере, 90% масс. метанола и вплоть до 10% масс. воды, более предпочтительно, по крайней мере, 95% масс. метанола и вплоть до 5% масс. воды, более предпочтительно, по крайней мере, 96% масс. метанола и вплоть до 4% масс. воды и особенно предпочтительно, по крайней мере, 97% масс. метанола и вплоть до 3% масс. воды. Согласно особенно предпочтительному варианту (M-z) содержит менее 3% масс. воды, например, от 1 до 2% масс. воды.

Смесь (M-z) наиболее предпочтительно подают обратно в виде растворителя на стадию (a).

Таким образом, при использовании только (Td) для работы дистилляционной колонны на стадии (z) возможно снижать количество низкокипящих соединений на, по крайней мере, 50%, предпочтительно, более чем на 50%. Благодаря тому, что не используются дополнительные внешние источники энергии, способ в соответствии с данным изобретением позволяет избежать превышения нежелательных концентраций указанных низкокипящих соединений в метанольном обводном трубопроводе.

При необходимости, по крайней мере, один поток исходного сырья, подаваемый в, по крайней мере, одну дистилляционную колонну, применяемую на стадии (z), может быть нагрет нижним потоком, полученным из этой колонны.

Данное изобретение также включает вариант, согласно которому стадию (y) проводят перед стадией (d) и одновременно стадию (z) проводят после стадии (d).

Стадия (e)

Согласно стадии (d), полученная смесь (M-dii) содержит, по крайней мере, 90% масс. воды, более предпочтительно, по крайней мере, 95% масс. воды и особенно предпочтительно, по крайней мере, 97% масс. воды. Предпочтительно, (M-dii) практически не содержит метанола, т.е. имеет содержание метанола менее 5 ч./млн., более предпочтительно, менее 1 ч./млн. Кроме воды (M-dii) может содержать определенные побочные продукты, получаемые на одной или более стадиях всего процесса эпоксидирования. Примеры таких побочных продуктов включают гликолевые

соединения, такие как пропиленгликоли. Такие побочные продукты могут содержаться в (M-dii) в количестве вплоть до 4% масс, предпочтительно, вплоть до 3% масс.

Неожиданно было обнаружено, что для отделения, по крайней мере, одного из этих гликолей от смеси (M-dii) подходит процесс выпаривания, наиболее предпочтительно, в качестве стадии процесса дистилляции. В этом контексте, было обнаружено, что выпаривание может быть проведено с применением, по крайней мере, частично, метанольного пара, т.е. верхнего потока (Td).

Поэтому данное изобретение также относится к способу, описанному выше, дополнительно включающему

(e) выпаривание смеси (M-dii).

Следовательно, данное изобретение также относится к способу, описанному выше, дополнительно включающему стадию (e), в котором от 5 до 60% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (a), от 1 до 20% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (b), от 1 до 50% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (c), и от 1 до 50% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (e).

Более предпочтительно, от 10 до 40% масс., еще более предпочтительно от 15 до 35% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (e).

Таким образом, представлен еще один средство для дальнейшего улучшения энергетического баланса всего процесса эпоксидирования и одновременного выделения ценного продукта, т.е. пропиленгликоля, который может быть отделен со степенью чистоты, предпочтительно, по крайней мере, 80% масс и содержанием воды предпочтительно не более 5% масс., более предпочтительно, не более 4% масс. и еще более предпочтительно, не более 3% масс.

При необходимости исходный поток, подаваемый в дистилляционную колонну, применяемую на стадии (e), может быть нагрет нижним потоком, полученным из этой

колонны.

Согласно еще одному предпочтительному варианту данного изобретения, весь процесс эпоксидирования также охватывает, в дополнение к теплообменникам, применяемым для, по крайней мере, частичного переноса тепла, содержащегося в (Td), в испарители, применяемые в дистилляционных колоннах, описанных выше, по крайней мере, один дополнительный теплообменник, который служит в качестве контрольного теплообменника для всего процесса.

Из-за количества и различных возможностей улучшения энергетического баланса всего процесса эпоксидирования с применением метанольного пара (Td) в качестве источника тепла для работы соответствующих испарителей в дистилляционных колоннах, было обнаружено, что, по крайней мере, один дополнительный теплообменник служит в качестве идеального средства для удаления части (Td) если, в данный момент времени, на стадии (d) производится больше (Td). чем это необходимо для всего процесса. В этом случае излишек (Td) подают в, по крайней мере, один контрольный теплообменник, из которого может быть получен поток метанола, который повторно используют на стадии (a) в качестве растворителя.

Поэтому в данном изобретении также представлен способ, описанный выше, дополнительно включающий, по крайней мере, один контрольный теплообменник.

Согласно предпочтительному варианту, от 1 до 50% масс. (Td), более предпочтительно, от 2 до 40% масс. (Td) и особенно предпочтительно, от 3 до 30% масс. (Td) применяют, по крайней мере, частично, в качестве исходного сырья для, по крайней мере, одного контрольного теплообменника, и следовательно, для работы указанного, по крайней мере, одного контрольного теплообменника, применяемого в процессе.

Согласно предпочтительному варианту данного изобретения, метанольный пар (Td), применяемый для работы испарителей дистилляционных колонн, как описано выше, далее применяют повторно, необязательно после сбора и/или хранения, в качестве растворителя на стадии (a) процесса. Альтернативно или дополнительно, он может применяться в, по крайней мере, одном следующем процессе. Наиболее предпочтительно, его повторно используют в процесс эпоксидирования в соответствии с данным изобретением, тем самым, улучшая энергетический баланс всего процесса и одновременно материальный

баланс всего баланса.

Согласно еще одному варианту данного изобретения, способ в соответствии с данным изобретением включает еще один контрольный теплообменник, который может действовать как дубликат указанного выше контрольного теплообменника (fly wheel exchanger). Этот дополнительный теплообменник может служить в качестве источника метанольного пара в случае, если в данный момент времени на стадии (d) не производится достаточное количество (Td), требуемое для всего процесса. В этом случае, свежий метанол и/или метанольный конденсат, полученный от (Td) после того, как он отработает в качестве источника тепла в процессе, необязательно собранный и сохраненный, может быть подан в этот дополнительный контрольный теплообменник, где метанольный пар образуется. В качестве источника тепла указанного дополнительного контрольного теплообменника может применяться любой подходящий поток. Наиболее предпочтительно, водяной пар.

Поэтому данное изобретение также относится к способу эпоксидирования, включающему два теплообменника, действующих как дубликаты для соответствия нуждам процесса эпоксидирования в отношении метанольного пара как источника тепла для работы дистилляционных колонн, как описано выше.

Таким образом, с помощью дублирующих друг друга контрольных теплообменников, данное изобретение представляет гибкое средство для удовлетворения, в любой данный момент времени, действительных нужд процесса в отношении метанольного пара как источника тепла.

Как уже описано выше, в данном изобретении также представлен способ, в котором исходное сырье для, по крайней мере, одной из дистилляционных колонн, применяемых на стадиях (a), (b), (c) и (d), необязательно также на, по крайней мере, одной из стадий (x), (y) и (e), нагревают нижним потоком из этой дистилляционной колонны. Наиболее предпочтительно, по крайней мере, одна дистилляционная колонна, применяемая на стадиях (a) и (d), нагревается нижним потоком из этой дистилляционной колонны.

Кроме описанных выше улучшений интеграции тепла, например, способ в соответствии с данным изобретением охватывает эффективное применение метанольного пара (Td), необязательно вместе с эффективным применением определенных нижних потоков для

нагревания подаваемых потоков, было обнаружено, что весь процесс может быть далее улучшен с помощью определенных стадий конденсации, на которых верхние потоки, получаемые из определенных колонн, конденсируют в более чем одну стадию, наиболее предпочтительно, в две стадии.

Поэтому в данном изобретении также представлен способ по любому из указанных выше вариантов, в котором верхний поток, полученный из, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадиях (a), (b) и (c), необязательно дополнительно на, по крайней мере, одной из стадий (x), (y) и (e), конденсируют в две стадии, где на первой стадии, конденсатор охлаждают водой, имеющей температуру на входе от 15 до 40°C и на второй стадии конденсатор охлаждают водой, имеющей температуру на входе от 5 до 20°C, где температура воды на входе, применяемая на второй стадии, ниже чем температура воды на входе, применяемая на первой стадии.

Наиболее предпочтительно, такая двухстадийная конденсация применяется для верхних потоков, полученных их колонн, применяемых на стадиях (b) и (c).

Поэтому данное изобретение также относится к способу по любому из указанных выше вариантов, где на стадии (c) оксид олефина отделяют в двух дистилляционных колоннах, и где он 0 до 20% масс. (Td) применяется для, по крайней мере, частичной работы испарителя первой дистилляционной колонны из которой получают смесь, содержащую, по крайней мере, 98% масс. оксида олефина, где указанная смесь вводится во вторую дистилляционную колонну, и от 1 до 30% масс. (Td) применяется для, по крайней мере, частичной работы испарителя второй дистилляционной колонны, из которой получают поток оксида олефина, содержащий, по крайней мере, 99,8% масс. оксида олефина, где указанный поток оксид олефина, содержащий . по крайней мере, 99,8% масс. оксида олефина, конденсируют в две стадии, где на первой стадии конденсатор охлаждают водой, имеющей температуру на входе от 15 до 40°C и на второй стадии конденсатор охлаждают водой, имеющей температуру на входе от 5 до 20°C, где температура воды на входе, применяемая на второй стадии, ниже чем температура воды на входе, применяемая на первой стадии.

Далее перечислены предпочтительные способы в соответствии с данным изобретением, полученные из следующих вариантов 1 - 22, включая детально описанные сочетания этих вариантов:

1 Способ эпоксидирования олефина, включающий

(a) взаимодействие олефина с перекисью водорода в присутствии метанола в качестве растворителя в, по крайней мере, двухстадийной реакции с получением смеси (M-a), содержащей оксид олефина, непрореагировавший олефин, метанол и воду, где между, по крайней мере, двумя стадиями реакции оксид олефина отделяют дистилляцией;

(b) отделение непрореагировавшего олефина от смеси (M-a) дистилляцией с получением смеси (M-bi), содержащей, по крайней мере, 80% масс. олефина и смеси (M-bii), содержащей метанол, воду и, по крайней мере, 7% масс. оксида олефина;

(c) отделение оксида олефина из смеси (M-bii), по крайней мере, одной стадией дистилляции с получением смеси (M-ci), содержащей, по крайней мере, 99% масс. оксида олефина и смеси (M-cii), содержащей воду и, по крайней мере, 55% масс. метанола;

(d) отделение метанола из смеси (M-cii), по крайней мере, одной стадией дистилляции с получением смеси (M-di), содержащей, по крайней мере, 85% масс. метанола и вплоть до 10% масс. воды, и смеси (M-dii), содержащей, по крайней мере, 90% масс. воды;

где верхний поток пара (Td), полученный из, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадии (d), где указанный верхний поток пара (Td), содержит, по крайней мере, 85% масс. метанола, применяют для работы, по крайней мере, частично, по крайней мере, одного испарителя, применяемого в, по крайней мере, одной дистилляционной колонне, применяемой на, по крайней мере, одной из стадий (a), (b) и (c).

2. Способ по варианту 1, где от 5 до 60% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (a), от 1 до 20% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (b), от 1 до 50% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (c).

3. Способ по варианту 1, где олефином является пропен и оксид олефина является пропиленоксид.

4. Способ по варианту 3, где на стадии (a) смесь (M-a) дополнительно содержит пропан, где на стадии (b) непрореагировавший пропен отделяют от смеси (M-a) дистилляцией с получением смеси (M-bi), содержащей непрореагировавший пропен и пропан, где указанный способ дополнительно включает

(x) отделение пропена от смеси (M-bi) дистилляцией с получением смеси (M-x),

содержащей, по крайней мере, 90% масс. пропена,

и где верхний поток пара (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, по крайней мере, одного испарителя, применяемого в, по крайней мере, одной дистилляционной колонне, применяемой на, по крайней мере, одной из стадий (a), (b), (c) и (x).

5. Способ по варианту 4, где от 5 до 60% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (a), от 1 до 20% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (b), от 1 до 50% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (c), и от 1 до 20% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (x).

6. Способ по варианту 3, где на стадии (c) смесь (M-cii) дополнительно содержит, по крайней мере, одно соединение, имеющее температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода при данном давлении, где указанный способ включает

(y) отделение, по крайней мере, одного соединения, имеющего температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода, из смеси (M-cii) дистилляцией с получением смеси (M-y), содержащей от 40 до 80% масс. метанола и от 10 до 55% масс. воды;

(d) отделение метанола из смеси (M-y), по крайней мере, одной стадией дистилляции с получением смеси (M-di), содержащей, по крайней мере, 85% масс. метанола и вплоть до 10% масс. воды, и смеси (M-dii), содержащей, по крайней мере, 90% масс. воды;

где верхний поток пара (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, по крайней мере, одного испарителя, применяемого на, по крайней мере, одной дистилляционной колонне, применяемой на, по крайней мере, одной из стадий (a), (b), (c) и (y).

7. Способ по варианту 6, где от 5 до 60% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (a), от 1 до 20% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (b), от 1 до 50% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (c), и от 5 до 60% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (y).

8. Способ по варианту 3, где на стадии (c) смесь (M-cii) дополнительно содержит, по крайней мере, одно соединение, имеющее температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода при данном давлении, где указанный способ включает

(d) отделение метанола из смеси (M-cii), по крайней мере, одной стадией дистилляции с получением смеси (M-di), содержащей, по крайней мере, 85% масс. метанола и вплоть до 10% масс. воды, и, по крайней мере, одно соединение, имеющее температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода, и смеси (M-dii), содержащей, по крайней мере, 90% масс. воды;

(z) отделение соединения, имеющего температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода, от смеси (M-di) дистилляцией с получением смеси (M-z), содержащей от 85 до 99,5% масс. метанола и от 0,5 до 10% масс. воды;

где верхний поток пара (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, по крайней мере, одного испарителя, применяемого на, по крайней мере, одной дистилляционной колонне, применяемой на, по крайней мере, одной из стадий (a), (b), (c) и (z).

9. Способ по варианту 8, где от 5 до 60% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (a), от 1 до 20% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (b), от 1 до 50% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (c), и от 5 до 60% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (z).

10. Способ по варианту 1, где на стадии (c) оксид олефина отделяют в двух дистилляционных колоннах, и где от 0 до 20% масс (Td) применяют для, по крайней мере, частично работы испарителя первой дистилляционной колонны, из которой получают смесь, содержащую, по крайней мере, 98% масс. оксида олефина, где указанную смесь подают во вторую дистилляционную колонну, и от 1 до 30% масс. (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы испарителя второй дистилляционной колонны, из которой получают поток оксида олефина, содержащий, по крайней мере, 99,8% масс. оксида олефина.

11. Способ по варианту 1, дополнительно включающий

(e) выпаривание смеси (M-dii).

12. Способ по варианту 11, где от 5 до 60% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (a), от 1 до 20% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (b), от 1 до 50% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (c), и от 1 до 50% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, используемого на стадии (e).

13. Способ по варианту 1, где от 1 до 50% масс. (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы, по крайней мере, одного контрольного теплообменника, применяемого в способе.

14. Способ по варианту 1, где исходное сырье для, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадиях (a), (b), (c) и (d), нагревают нижним потоком этой дистилляционной колонны.

15. Способ по варианту 1, где верхний поток, полученный из, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадиях (a), (b) и (c), конденсируют в две стадии, где на первой стадии, конденсатор охлаждают водой, имеющей температуру на входе от 15 до 40°C и на второй стадии конденсатор охлаждают водой, имеющей температуру на входе от 5 до 20°C, где температура воды на входе, применяемая на второй стадии, ниже чем температура воды на входе, применяемая на первой стадии.

16. Способ по варианту 15, где на стадии (c) оксид олефина отделяют в двух дистилляционных колоннах, и где он 0 до 20% масс. (Td) применяется для, по крайней мере, частичной работы испарителя первой дистилляционной колонны из которой получают смесь, содержащую, по крайней мере, 98% масс. оксида олефина, где указанная смесь вводится во вторую дистилляционную колонну, и от 1 до 30% масс. (Td) применяется для, по крайней мере, частичной работы испарителя второй дистилляционной колонны, из которой получают поток оксида олефина, содержащий, по крайней мере, 99,8% масс. оксида олефина, где указанный поток оксид олефина, содержащий, по крайней мере, 99,8% масс. оксида олефина, конденсируют в две стадии, где на первой стадии конденсатор охлаждают водой, имеющей температуру на входе от 15 до 40°C и на второй стадии конденсатор охлаждают водой, имеющей температуру на входе от 5 до 20°C, где температура воды на входе, применяемая на второй стадии, ниже чем температура воды на входе, применяемая на первой стадии.

17. Способ по варианту 1, где на стадии (d) метанол отделяют от смеси (M-cii) дистилляцией с двумя уровнями давления, где в первой дистилляционной колонне дистилляцию проводят при максимальном давлении, которое отличается от максимального давления во второй дистилляционной колонне, и где конденсатор, применяемый для конденсации верхнего потока из первой или второй дистилляционной колонны одновременно применяют как испаритель второй или первой дистилляционной колонны.

18. Способ по варианту 17, в котором максимальное давление в первой дистилляционной колонне составляет от 2 до 8 бар, и максимальное давление во второй дистилляционной колонне составляет от 8 до 15 бар.

19. Способ по варианту 1, где на стадии (d)

(i) смесь (M-cii) вводят в первую дистилляционную колонну (K1), из которой получают верхний поток пара (Td), где дистилляцию в (K1) проводят при максимальном давлении от 2,5 до 6 бар; и

(ii) нижний поток, полученный из (K1) вводят во вторую дистилляционную колонну (K2), дистилляцию в (K2) проводят при максимальном давлении от 9 до 13 бар,

где, до введения в (K2), нижний поток, полученный из (K1) нагревают до температуры от 110 до 180°C нижним потоком, полученным из (K2), и где конденсатор, применяемый для конденсации верхнего потока, полученного из (K2), одновременно используют в качестве испарителя для (K1).

20. Способ по варианту 19, где (K2) представляет собой колонну с разделительной стенкой.

21. Способ по варианту 1, где олефин, отделенный на стадии (b), повторно подают на стадию (a).

22. Способ по варианту 1, где метанол, отделенный на стадии (d), повторно подают на стадию (a).

Согласно особенно предпочтительному варианту, в данном изобретении представлен способ эпоксидирования пропена, включающий

(a) взаимодействие пропена с перекисью водорода в присутствии метанола в качестве

растворителя в, по крайней мере, двухстадийной реакции с получением смеси (M-a), содержащей пропиленоксид, непрореагировавший пропен, пропан, метанол и воду, где между, по крайней мере, двумя стадиями реакции пропиленоксид отделяют дистилляцией;

(b) отделение непрореагировавшего пропена от смеси (M-a) дистилляцией с получением смеси (M-bi), содержащей пропан и, по крайней мере, 80% масс. пропена и смеси (M-bii), содержащей метанол, воду и, по крайней мере, 7% масс. пропиленоксида;

(x) отделение пропена от смеси (M-bi) дистилляцией с получением смеси (M-x), содержащей, по крайней мере, 95% масс. пропена, и повторное введение смеси (M-x) в стадию (a);

(c) отделение пропиленоксида из смеси (M-bii), по крайней мере, одной стадией дистилляции с получением смеси (M-ci), содержащей, по крайней мере, 99% масс. пропиленоксида и смеси (M-cii), содержащей воду, по крайней мере, одно соединение, имеющее температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода при данном давлении, и, по крайней мере, 60% масс. метанола;

(y) отделение, по крайней мере, одного соединения, имеющего температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода, из смеси (M-cii) дистилляцией с получением смеси (M-y), содержащей от 40 до 80% масс. метанола и от 10 до 55% масс. воды;

(d) отделение метанола из смеси (M-y), по крайней мере, одной стадией дистилляции с получением смеси (M-di), содержащей, по крайней мере, 85% масс. метанола и вплоть до 10% масс. воды, и смеси (M-dii), содержащей, по крайней мере, 90% масс. воды, и повторное введение смеси (M-di) на стадию (a);

(e) выпаривание смеси (M-dii),

где верхний поток пара (Td), полученный из, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадии (d), где указанный верхний поток пара (Td), содержит, по крайней мере, 85% масс. метанола, и где от 15 до 50% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (a), от 2 до 15% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (b), от 1 до 10% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (x), от 2 до 40% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (c), от 15 до 50% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (y), и от 10 до 40% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (e).

В данном варианте еще более предпочтительно, чтобы на стадии (c) пропиленоксид

отделяют в двух дистилляционных колоннах, и где от 0 до 20% масс (Td) применяют для, по крайней мере, частично работы испарителя первой дистилляционной колонны, из которой получают смесь, содержащую, по крайней мере, 98% масс. пропиленоксида, где указанную смесь подают во вторую дистилляционную колонну, и от 1 до 30% масс. (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы испарителя второй дистилляционной колонны, из которой получают поток пропиленоксида, содержащий, по крайней мере, 99,8% масс. пропиленоксида.

Дополнительно или альтернативно разделению в двух дистилляционных колоннах, этот вариант включает, по крайней мере, один дополнительный метод интеграции, выбранный из группы, включающей

(I) применение от 1 до 40% масс. (Td) для, по крайней мере, частичной работы, по крайней мере, одного контрольного теплообменника, применяемого в процессе;

(II) нагревание исходного сырья, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадии (a), (b), (x), (c), (y), (d) и (e) с помощью нижнего потока этой дистилляционной колонны; и

(III) конденсацию верхнего потока, полученного из, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадиях (a), (b), (x), (c), (y) и (e), в две стадии, где на первой стадии конденсатор охлаждают водой, имеющей температуру на входе от около 15 до 40°C, и на второй стадии конденсатор охлаждают водой, имеющей температуру на входе от 5 до 29°C, где температура на входе воды, применяемой на второй стадии, ниже, чем температура на входе воды, применяемой на первой стадии.

Дополнительно или альтернативно разделению в двух дистилляционных колоннах и, по крайней мере, одному из методов (I) - (III), данный вариант включает предпочтительный вариант стадии (d) согласно которому

(i) смесь (M-y) вводят в первую дистилляционную колонну (K1), из которой получают верхний поток пара (Td), где дистилляцию в (K1) проводят при максимальном давлении от 2,5 до 6 бар; и

(ii) нижний поток, полученный из (K1) вводят во вторую дистилляционную колонну (K2), наиболее предпочтительно в колонну с разделительной стенкой, дистилляцию в (K2) проводят при максимальном давлении от 9 до 13 бар,

где, до введения в (K2), нижний поток, полученный из (K1) нагревают до температуры от 120 до 180°C нижним потоком, полученным из (K2), и где конденсатор, применяемый для конденсации верхнего потока, полученного из (K2), одновременно используют в качестве

испарителя для (К1).

Согласно еще одному предпочтительному варианту, в данном изобретении представлен способ эпоксидирования пропена, включающий

(a) взаимодействие пропена с перекисью водорода в присутствии метанола в качестве растворителя в, по крайней мере, двухстадийной реакции с получением смеси (М-а), содержащей пропиленоксид, непрореагировавший пропен, пропан, метанол и воду, где между, по крайней мере, двумя стадиями реакции пропиленоксид отделяют дистилляцией в колонне с разделительной стенкой, где отделенный метанол используют повторно на стадии (а);

(b) отделение непрореагировавшего пропена от смеси (М-а) дистилляцией с получением смеси (М-bi), содержащей пропан и, по крайней мере, 80% масс. пропена и смеси (М-bii), содержащей метанол, воду и, по крайней мере, 7% масс. пропиленоксида;

(x) отделение пропена от смеси (М-bi) дистилляцией с получением смеси (М-х), содержащей, по крайней мере, 95% масс. пропена, и повторное введение смеси (М-х) в стадию (а);

(c) отделение пропиленоксида из смеси (М-bii) в двух дистилляционных колоннах, где из первой дистилляционной колонны получают первую смесь, содержащую, по крайней мере, 99% масс. пропиленоксида и смесь (М-cii), содержащую воду, по крайней мере, одно соединение, имеющее температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода при данном давлении, и, по крайней мерс, 60% масс. метанола, где указанную первую смесь подают во вторую дистилляционную колонну, из которой получают смесь (М-ci), содержащую, по крайней мере, 99,8% масс. пропиленоксида;

(y) отделение, по крайней мере, одного соединения, имеющего температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода, из смеси (М-cii) дистилляцией с получением смеси (М-у), содержащей от 40 до 80% масс. метанола и от 10 до 55% масс. воды;

(d) отделение метанола из смеси (М-у), где

(i) смесь (М-у) вводят в первую дистилляционную колонну (К1), из которой получают верхний поток пара (Td), где дистилляцию в (К1) проводят при максимальном давлении от 2,5 до 6 бар; и

(ii) нижний поток, полученный из (К1) вводят во вторую дистилляционную колонну (К2), дистилляцию в (К2) проводят при максимальном давлении от 9 до 13 бар, где (К2) является колонной с разделительной стенкой,

и где, до введения в (К2), нижний поток, полученный из (К1) нагревают до температуры от 130 до 175°С нижним потоком, полученным из (К2), и где конденсатор, применяемый

для конденсации верхнего потока, полученного из (К2), одновременно используют в качестве испарителя для (К1), и где (Td) и верхний поток, полученный из (К2) повторно вводят на стадию (a);

(e) выпаривание смеси (M-dii),

где верхний поток пара (Td), полученный из, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадии (d), где указанный верхний поток пара (Td), содержит, по крайней мере, 85% масс. метанола, применяют для работы, по крайней мере, частично, по крайней мере, одного испарителя, применяемого в, по крайней мере, одной дистилляционной колонне, применяемой на, по крайней мере, одной из стадий (a), (b), (c), (e), (x) и (y).

Что касается этого варианта, еще более предпочтительно, если и от 15 до 50% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (a), от 2 до 15% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (b), от 2 до 15% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (x), от 0 до 15% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого в первой дистилляционной колонне на стадии (c), от 2 до 25% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого во второй дистилляционной колонне на стадии (c), от 15 до 50% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (y), от 2 до 20% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (e).

Дополнительно или альтернативно, этот вариант включает, по крайней мере, один дополнительный метод интеграции, выбранный из группы, включающей

(I) применение от 1 до 50% масс. (Td), более предпочтительно, от 2 до 40% масс. (Td) и еще более предпочтительно от 3 до 30% масс (Td) для, по крайней мере, частичной работы, по крайней мере, одного контрольного теплообменника, применяемого в процессе;

(II) нагревание исходного сырья, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадии (a), (b), (x), (c), (y), (d) и (e), предпочтительно, на стадиях (a) и/или (d), с помощью нижнего потока из этой дистилляционной колонны; и

(III) конденсацию верхнего потока, полученного из, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадиях (a), (b), (x), (c), (y) и (e), более предпочтительно, на стадиях (b) и/или (c), в две стадии, где на первой стадии конденсатор

охлаждают водой, имеющей температуру на входе от около 15 до 40°C, и на второй стадии конденсатор охлаждают водой, имеющей температуру на входе от 5 до 29°C, где температура на входе воды, применяемой на второй стадии, ниже, чем температура на входе воды, применяемой на первой стадии.

Согласно еще одному предпочтительному варианту, в данном изобретении представлен способ эпоксидирования пропена, включающий

(a) взаимодействие пропена с перекисью водорода в присутствии метанола в качестве растворителя в, по крайней мере, двухстадийной реакции с получением смеси (M-a), содержащей пропиленоксид, непрореагировавший пропен, пропан, метанол и воду, где между, по крайней мере, двумя стадиями реакции пропиленоксид отделяют дистилляцией;

(b) отделение непрореагировавшего пропена от смеси (M-a) дистилляцией с получением смеси (M-bi), содержащей пропан и, по крайней мере, 80% масс. пропена и смеси (M-bii), содержащей метанол, воду и, по крайней мере, 7% масс. пропиленоксида;

(x) отделение пропена от смеси (M-bi) дистилляцией с получением смеси (M-x), содержащей, по крайней мере, 95% масс. пропена, и повторное введение смеси (M-x) в стадию (a);

(c) отделение пропиленоксида из смеси (M-bii) в двух дистилляционных колоннах, где из первой дистилляционной колонны получают первую смесь, содержащую, по крайней мере, 99% масс. пропиленоксида и смесь (M-cii), содержащую воду, по крайней мере, одно соединение, имеющее температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода при данном давлении, и, по крайней мере, 60% масс. метанола, где указанную первую смесь подают во вторую дистилляционную колонну, из которой получают смесь (M-ci), содержащую, по крайней мере, 99,8% масс. пропиленоксида;

(y) отделение, по крайней мере, одного соединения, имеющего температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода, из смеси (M-cii) дистилляцией с получением смеси (M-y), содержащей от 40 до 80% масс. метанола и от 10 до 55% масс. воды;

(d) отделение метанола из смеси (M-y), где

(i) смесь (M-y) вводят в первую дистилляционную колонну (K1), из которой получают верхний поток пара (Td), где дистилляцию в (K1) проводят при максимальном давлении от 2,5 до 6 бар; и

(ii) нижний поток, полученный из (K1) вводят во вторую дистилляционную колонну (K2), дистилляцию в (K2) проводят при максимальном давлении от 9 до 13 бар, где (K2) является колонной с разделительной стенкой,

и где, до введения в (K2), нижний поток, полученный из (K1) нагревают до температуры

от 140 до 170°C нижним потоком, полученным из (K2), и где конденсатор, применяемый для конденсации верхнего потока, полученного из (K2), одновременно используют в качестве испарителя для (K1), и где (Td) и верхний поток, полученный из (K2) повторно вводят на стадию (a);

(e) выпаривание смеси (M-dii),

где верхний поток пара (Td), полученный из, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадии (d), где указанный верхний поток пара (Td), содержит, по крайней мере, 85% масс. метанола, и где от 20 до 40% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (a), от 3 до 10% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (b), от 3 до 10% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (x), от 0 до 10% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого в первой дистилляционной колонне на стадии (c), от 2 до 20% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого во второй дистилляционной колонне на стадии (c), от 20 до 40% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (y), от 15 до 35% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, испарителя, применяемого на стадии (e) и от 3 до 30% масс. (Td) применяют для работы, по крайней мере, частично, одного контрольного теплообменника, применяемого в процессе, где указанный процесс также включает, по крайней мере, один из дополнительных способов интеграции, выбранный из группы, включающей

(II) нагревание исходного сырья дистилляционной колонны, применяемой на стадии (a), с помощью нижнего потока из этой колонны, и исходного сырья, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадии (d), с помощью нижнего потока из этой колонны;

(III) конденсацию верхнего потока, полученного из, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадиях (a), (b), (x), (c), (y) и (e), в две стадии, где на первой стадии конденсатор охлаждают водой, имеющей температуру на входе от около 15 до 40°C, и на второй стадии конденсатор охлаждают водой, имеющей температуру на входе от 5 до 20°C, где температура на входе воды, применяемой на второй стадии, ниже, чем температура на входе воды, применяемой на первой стадии.

Примеры

Пример 1: Способ с интеграцией тепла в соответствии с данным изобретением, включающий стадии (a), (b), (c) и (d)

Пропилен (химическая степень чистоты) превращают в пропиленоксид с помощью неочищенной перекиси водорода, имеющей концентрацию 40% масс. в присутствии метанола в качестве растворителя, и катализатора TS-1 реакцией в две стадии (i) и (iii), где между двумя стадиями пропиленоксид отделяют на стадии (ii) дистилляцией.

Реакцию на стадии (i) проводят при давлении 20 бар, на стадии (iii) при 10 бар. Превращение H_2O_2 на стадии (i) составляет 91%. Дистилляцию проводят при максимальном давлении 1,2 бар. Из колонны с разделительной стенкой на стадии (ii) (40 теоретических ступеней, разделительная стенка от ступеней 8 до 32), поток, содержащий избыточный пропилен и пропиленоксид отделяют дистилляцией в верхней части. Боковой поток с концентрацией 98% масс. метанола и 2% масс. H_2O повторно используют непосредственно на стадии реакции (i) в количестве 13,5% от потока растворителя MeOH, применяемого в процессе. Нижний поток, содержащий метанол, воду, непрореагировавшую перекись водорода и побочные продукты эпоксидирования, например, простые эфиры гликоля, отправляют вместе со свежим пропиленом на стадию реакции (iii) с превращением H_2O_2 до 99,9%. Поток (M-a) представляет собой смесь верхнего потока дистилляционной колонны и выходной поток со стадии (iii), и включает оксид олефина, непрореагировавший олефин, метанол и воду. (M-a) посылают на стадию (b).

Непрореагировавший олефин из смеси (M-a) отделяют дистилляцией на стадии (b) в дистилляционной колонне с 14 теоретическими ступенями под давлением 1.1 бар с получением смеси (M-bi) в верхней части колонны, содержащей 89% масс. олефина, 5,6% масс. пропана, 4% масс. метанола и 1,4% масс. кислорода, и с получением другой смеси (M-bii), содержащей метанол, воду и 11,1% масс. оксида олефина.

Далее неочищенный оксид олефина отделяют от смеси (M-bii) на стадии дистилляции (c) под давлением 0,5 бар в дистилляционной колонне, имеющей 80 теоретических ступеней, с получением верхней смеси (M-ci), содержащей 99,8% масс. оксида олефина, 0,04% масс. пропилена, 0,04% масс. ацетальдегида, 0,01% масс. метанола, 0,01% масс. метанола, и

смеси (M-cii), содержащей 76,2% масс. метанола, 22,7% масс. воды; остальное составляют слабокипящие побочные продукты эпоксидирования. Чистый оксид олефина (> 99,9% масс. пропиленоксида) отделяют из смеси (M-ci) дистилляцией под давлением 4 бар в дистилляционной колонне, имеющей 45 теоретических ступеней, в качестве бокового потока продукта из теоретической ступени 5.

Растворитель метанол отделяют из смеси (M-cii) в двух термически связанных дистилляционных колоннах на стадии (d). (M-cii) подают в первую дистилляционную колонну (13 теоретических ступеней), из которой получают верхний поток пара (Td), где дистилляцию проводят при максимальном давлении 3,9 бар. Полученный нижний поток подают во вторую дистилляционную колонну, колонну с разделительной стенкой (40 теоретических ступеней, *разделительная стенка с ступени 6 до ступени 30*), где дистилляцию проводят под максимальным давлением 10,8 бар. Две термически связанные дистилляционные колонны установлены таким образом, чтобы конденсатор, применяемый для конденсации верхнего потока, полученного из второй колонны, одновременно служил в качестве испарителя для первой колонны. Смесь (M-di) (жидкий верхний продукт второй колонны) содержит 98% масс. метанола и 2% масс. воды, смесь (M-dii) (нижний продукт второй колонны) содержит 97,5% масс. воды, 2% масс. пропиленгликоля, 0,05% масс. простых эфиров моногликоля, 0,45% масс. высших простых эфиров гликоля, и смесь (M-diii) (боковой поток в торой колонны) содержит 22% масс. простых эфиров гликоля и 88% масс. воды. Вторая колонна для разделения метанола/воды работает с потоком под давлением 16 бар (поток воды) из решетки.

Верхний поток пара (Td), полученный из первой дистилляционной колонны, применяемой на стадии (d), имеющий давление 3,9 бар и температуру 104°C и содержащий 98% масс. метанола и 2% масс. воды, применяют для работы испарителей (ребойлеров), применяемых в дистилляционной колонне, применяемой как указано на стадиях разделения (a), (b) и (c).

Для работы описанного выше процесса необходимы следующие тепловые нагрузки, рассчитанные на метрическую тонну/ч применяемого повторно метанола в качестве растворителя:

Необходима тепловая нагрузка 428 КВ/(t_{MeOH}/ч). Стадия (a) потребляет 37% (тепловая нагрузка 158 КВ/(t_{MeOH}/ч)), стадия (b) потребляет 5% (тепловая нагрузка 21 КВ/(t_{MeOH}/ч)),

стадия (c) потребляет 12% (тепловая нагрузка 50 КВ/(t_{MeOH}/ч)) верхнего потока пара MeOH (Td), полученного из первой дистилляционной колонны, применяемой на стадии (d), имеющего давление 3,9 бар и температуру 104°C.

Пример 2: Способ в соответствии с известным уровнем техники, включающий стадии (a), (b), (c) и (d) без интеграции тепла (сравнительный пример)

Пропилен (химическая степень чистоты) превращают в пропиленоксид с применением неочищенной перекиси водорода, имеющей концентрацию 40% масс. в присутствии метанола в качестве растворителя, и катализатора TS-1 реакцией в две стадии (i) и (iii), где между двумя стадиями пропиленоксид отделяют на стадии (ii) дистилляцией.

Реакцию на стадии (i) проводят при давлении 20 бар, на стадии (iii) при 10 бар. Превращение H_2O_2 на стадии (i) составляет 91%. Дистилляцию проводят при максимальном давлении 1,2 бар. Из колонны с разделительной стенкой на стадии (ii) (40 теоретических ступеней, разделительная стенка с ступени 8 до 32), поток, содержащий излишки пропилена и пропиленоксид отделяют дистилляцией в верхней части. Боковой поток с концентрацией 98% масс. метанола и 2% масс. H_2O рециклируют непосредственно на стадию реакции (i) в количестве 13,5% от потока растворителя MeOH, применяемого в процессе. Нижний поток, содержащий метанол, воду, непрореагировавшую перекись водорода и побочные продукты эпоксидирования, например, простые эфиры гликоля, отправляют вместе со свежим пропиленом на стадию реакции (iii) для превращения H_2O_2 до 99,9%. Поток (M-a) представляет собой смесь верхнего потока дистилляционной колонны и выходной поток со стадии (iii), и включает оксид олефина, непрореагировавший олефин, метанол и воду. (M-a) посылают на стадию (b).

Непрореагировавший олефин из смеси (M-a) отделяют дистилляцией на стадии (b) в дистилляционной колонне с 14 теоретическими ступенями под давлением 1,1 бар с получением смеси (M-bi) в верхней части колонны, содержащей 89% масс. олефина, 5,6% масс. пропана, 4% масс. метанола и 1,4% масс. кислорода, и с получением смеси (M-bii), содержащей метанол, воду и 11,1% масс. оксида олефина.

Далее неочищенный оксид олефина отделяют от смеси (M-bii) на стадии дистилляции (c) под давлением 0,5 бар в дистилляционной колонне, имеющей 80 теоретических ступеней, с получением верхней смеси (M-ci), содержащей 99,8% масс. оксида олефина, 0,04% масс.

пропилена, 0,04% масс. ацетальдегида, 0,01% масс. метанола, 0,1% масс. метанола, и смеси (M-cii), содержащей 76,2% масс. метанола, 22,7% масс. воды; остальное составляют слабокипящие побочные продукты эпоксидирования. Чистый оксид олефина (> 99,9% масс. пропиленоксида) отделяют из смеси (M-ci) дистилляцией под давлением 4 бар в дистилляционной колонне, имеющей 45 теоретических ступеней, в качестве бокового потока продукта из теоретической ступеней 5.

Растворитель метанол отделяют из смеси (M-cii) на стадии (d) в двух термически связанных дистилляционных колоннах. (M-cii) подают в первую дистилляционную колонну (13 теоретических ступеней), из которой получают верхний поток пара (Td), где дистилляцию проводят при максимальном давлении 3,9 бар. Полученный нижний поток подают во вторую дистилляционную колонну, колонну с разделительной стенкой (40 теоретических ступеней, разделительная стенка с ступени 6 до 30), где дистилляцию проводят при максимальном давлении 10,8 бар. Две термически связанные дистилляционные колонны установлены таким образом, чтобы конденсатор, применяемый для конденсации верхнего потока, полученного из второй колонны, одновременно служил в качестве испарителя для первой колонны. Смесь (M-di) (жидкий верхний продукт второй колонны) содержит 98% масс. метанола и 2% масс. воды, смесь (M-dii) (нижний продукт второй колонны) содержит 97,5% масс. воды, 2% масс. пропиленгликоля, 0,05% масс. простых эфиров моногликоля, 0,45% масс. высших простых эфиров гликоля, и смесь (M-diii) (боковой поток второй колонны) содержит 22% масс. простых эфиров гликоля и 88% масс. воды. Вторая колонна для разделения метанола/воды работает с потоком под давлением 16 бар (поток воды) из решетки.

В противоположность примеру 1, поток воды с решетки применяют для работы испарителей (ребойлеров), применяемых в дистилляционной колонне, применяемой, как указано на стадиях разделения (a), (b) и (c).

Для работы описанного выше процесса необходимы следующие тепловые нагрузки, рассчитанные на метрическую тонну/ч рециклированного метанола в качестве растворителя:

Необходима тепловая нагрузка 676 КВ/(t_{MeOH}/ч). Стадия (a) дополнительно потребляет тепловую мощность 158 КВ/(t_{MeOH}/ч), стадия (b) дополнительно потребляет тепловую мощность 21 КВ/(t_{MeOH}/ч), стадия (c) дополнительно потребляет тепловую мощность 50

КВ/(t_{MeOH}/ч) потока с решетки. Совокупно потребляется тепловая нагрузка 904 КВ/(t_{MeOH}/ч). По сравнению с расходом тепла в примере 1, расход тепла повышается на 111%. Этот пример ясно показывает преимущество способа с интеграцией тепла в соответствии с данным изобретением.

Пример 3: Способ с интеграцией тепла в соответствии с данным изобретением, включающий стадии (a), (b), (c), (d), (x) и (y)

Пропилен (химическая степень чистоты) превращают в пропиленоксид с применением неочищенной перекиси водорода, имеющей концентрацию 40% масс. в присутствии метанола в качестве растворителя, и катализатора TS-1 реакцией в две стадии (i) и (iii), где между двумя стадиями пропиленоксид отделяют на стадии (ii) дистилляцией.

Реакцию на стадии (i) проводят при давлении 20 бар, на стадии (iii) при 10 бар. Превращение H_2O_2 на стадии (i) составляет 91%. Дистилляцию проводят при максимальном давлении 1,2 бар. Из колонны с разделительной стенкой на стадии (ii) (40 теоретических ступеней, разделительная стенка со ступени 8 до 32), поток, содержащий избыточный пропилен и пропиленоксид отделяют дистилляцией в верхней части. Боковой поток с концентрацией 98% масс. метанола и 2% масс. H_2O повторно используют непосредственно на стадии реакции (i) в количестве 13,5% от потока растворителя MeOH, применяемого в процессе. Нижний поток, содержащий метанол, воду, непрореагировавшую перекись водорода и побочные продукты эпоксидирования, например, простые эфиры гликоля, отправляют вместе со свежим пропиленом на стадию реакции (iii) для превращения H_2O_2 до 99,9%. Поток (M-a) представляет собой смесь верхнего потока дистилляционной колонны и выходного потока со стадии (iii), и включает оксид олефина, непрореагировавший олефин, метанол и воду. (M-a) направляют на стадию (b).

Непрореагировавший олефин из смеси (M-a) отделяют дистилляцией на стадии (b) в дистилляционной колонне с 14 теоретическими ступенями под давлением 1.1 бар с получением смеси (M-bi) в верхней части колонны, содержащей 89% масс. олефина, 5,6% масс. пропана, 4% масс. метанола и 1,4% масс. кислорода, и смеси (M-bii), содержащей метанол, воду и 11,1% масс. оксида олефина. После отделения кислорода адсорбцией из пара (M-bi), пропилен отделяют из полученной смеси на стадии (x) дистилляцией в дистилляционной колонне с 130 теоретическими ступенями, работающей под давлением

24,5 бар с получением смеси (M-x), содержащей 96% масс. пропилена и 4% масс. пропана. (M-x) повторно подают на стадию (a). Смесь 88% масс. пропана, 5% масса. пропилена и 7% масс. MeOH получают в нижней части колонны.

Далее неочищенный оксид олефина отделяют от смеси (M-bii) на стадии дистилляции (c) под давлением 0,5 бар в дистилляционной колонне, имеющей 80 теоретических ступеней, с получением верхней смеси (M-ci), содержащей 99,8% масс. оксида олефина, 0,04% масс. пропилена, 0,04% масс. ацетальдегида, 0,01% масс. метанола, 0,01% масс. метанола, и смеси (M-cii), содержащей 76,2% масс. метанола, 22,7% масс. воды; остальное составляют слабокипящие побочные продукты эпоксидирования. Чистый оксид олефина (> 99,9% масс. пропиленоксида) отделяют из смеси (M-ci) дистилляцией под давлением 4 бар в дистилляционной колонне, имеющей 45 теоретических ступеней, в качестве бокового потока продукта из теоретической стадии 5.

Низкокипящие соединения, имеющие температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода, отделяют на стадии (y) от смеси (M-cii) в верхней части дистилляционной колонны, имеющей 15 теоретических степеней дистилляцией под давлением 1 бар с получением верхнего потока, содержащего 20% масс. низкокипящих компонентов, таких как ацетальегид и пропиональдегид, и 7% масс. воды. Остальное составляет MeOH. Получают нижний поток (M-y).

Растворитель метанол отделяют из нижнего потока смеси (M-y) в двух термически соединенных дистилляционных колоннах (M-y) подают в первую дистилляционную колонну (13 теоретических ступеней), из которой получают верхний поток пара (Td), где дистилляцию проводят при максимальном давлении 3,9 бар. Полученный нижний поток подают во вторую дистилляционную колонну, колонну с разделительной стенкой (40 теоретических ступеней, разделительная стенка со ступени 6 до 30), где дистилляцию проводят при максимальном давлении 10,8 бар. Две термически соединенные дистилляционные колонны установлены таким образом, чтобы конденсатор, применяемый для конденсации верхнего потока, полученного из второй колонны, одновременно служил в качестве испарителя для первой колонны. Смесь (M-di) (жидкий верхний продукт второй колонны) содержит 98% масс. метанола и 2% масс. воды, смесь (M-dii) (нижний продукт второй колонны) содержит 97,5% масс. воды, 2% масс. пропиленгликоля, 0,05% масс. простых эфиров моногликоля, 0,45% масс. высших простых эфиров гликоля, и смесь (M-diii) (боковой поток в торой колонны) содержит 22%

масс. простых эфиров гликоля и 88% масс. воды. Вторая колонна для разделения метанола/воды работает с потоком под давлением 16 бар (поток воды) с решетки.

Верхний поток пара MeOH (Td), полученный из первой дистилляционной колонны, применяемой на стадии (d), имеющий давление 3,9 бар и температуру 104°C и содержащий 98% масс. метанола и 2% масс. воды, применяют для работы испарителей (ребойлеров), применяемых в дистилляционной колонне, применяемой как указано на стадиях разделения (a), (b), (x), (c) и (y).

Для работы описанного выше процесса необходимы следующие тепловые нагрузки, рассчитанные на метрическую тонну/ч рециклированного метанола в качестве растворителя:

Необходима тепловая нагрузка 428 КВ/(t_{MeOH}/ч). Стадия (a) потребляет 37% (тепловая нагрузка 158 КВ/(t_{MeOH}/ч)), стадия (b) потребляет 5% (тепловая нагрузка 21 КВ/(t_{MeOH}/ч)), стадия (x) потребляет 6% (тепловая нагрузка 25 КВ/(t_{MeOH}/ч)), стадия (c) потребляет 12% (тепловая нагрузка 50 КВ/(t_{MeOH}/ч)) и стадия (y) потребляет 33% (тепловая нагрузка 140 КВ/(t_{MeOH}/ч)), верхнего потока пара MeOH (Td), полученного из первой дистилляционной колонны, применяемой на стадии (d), имеющего давление 3,9 бар и температуру 104°C.

Пример 4: Способ в соответствии с известным уровнем техники, включающий стадии (a), (b), (c), (d), (x) и (y) без интеграции тепла (сравнительный пример)

Пропилен (химическая степень чистоты) превращают в пропиленоксид с применением неочищенной перекиси водорода, имеющей концентрацию 40% масс. в присутствии метанола в качестве растворителя, и катализатора TS-1 реакцией в две стадии (i) и (iii), где между двумя стадиями пропиленоксид отделяют на стадии (ii) дистилляцией.

Реакцию на стадии (i) проводят при давлении 20 бар, на стадии (iii) при 10 бар. Превращение H_2O_2 на стадии (i) составляет 91%. Дистилляцию проводят при максимальном давлении 1,2 бар. Из колонны с разделительной стенкой на стадии (ii) (40 теоретических ступеней, разделительная стенка со ступени 8 до 32), поток, содержащий избыточный пропилен и пропиленоксид отделяют дистилляцией в верхней части. Боковой поток с концентрацией 98% масс. метанола и 2% масс. H_2O повторно используют непосредственно на стадии реакции (i) в количестве 13,5% от потока растворителя MeOH,

применяемого в процессе. Нижний поток, содержащий метанол, воду, непрореагировавшую перекись водорода и побочные продукты эпоксидирования, например, простые эфиры гликоля, направляют вместе со свежим пропиленом на стадию реакции (iii) для превращения H_2O_2 до 99,9%. Поток (M-a) представляет собой смесь верхнего потока дистилляционной колонны и выходного потока со стадии (iii), и включает оксид олефина, непрореагировавший олефин, метанол и воду. (M-a) направляют на стадию (b).

Непрореагировавший олефин из смеси (M-a) отделяют дистилляцией на стадии (b) в дистилляционной колонне с 14 теоретическими ступенями под давлением 1.1 бар с получением смеси (M-bi) в верхней части колонны, содержащей 89% масс. олефина, 5,6% масс. пропана, 4% масс. метанола и 1,4% масс. кислорода, и смесь (M-bii), содержащей метанол, воду и 11,1% масс. оксида олефина. После отделения кислорода адсорбцией из пара (M-bi), пропилен отделяют из полученной смеси на стадии (x) дистилляцией в дистилляционной колонне с 130 теоретическими ступенями, работающей под давлением 24,5 бар с получением смеси (M-x), содержащей 96% масс. пропилена и 4% масс. пропана. (M-x) повторно подают на стадию (a). Смесь 88% масс. пропана, 5% масса. пропилена и 7% масс. MeOH получают в нижней части колонны.

Далее неочищенный оксид олефина отделяют от смеси (M-bii) на стадии дистилляции (c) под давлением 0,5 бар в дистилляционной колонне, имеющей 80 теоретических ступеней, с получением верхней смеси (M-ci), содержащей 99,8% масс. оксида олефина, 0,04% масс. пропилена, 0,04% масс. ацетальдегида, 0,01% масс. метанола, 0,01% масс. метанола, и смеси (M-cii), содержащей 76,2% масс. метанола, 22,7% масс. воды; остальное составляют слабокипящие побочные продукты эпоксидирования. Чистый оксид олефина (> 99,9% масс. пропиленоксида) отделяют из смеси (M-ci) дистилляцией под давлением 4 бар в дистилляционной колонне, имеющей 45 теоретических ступеней, в качестве бокового потока продукта с теоретической ступени 5.

Низкокипящие соединения, имеющие температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода, отделяют на стадии (y) от смеси (M-cii) в верхней части дистилляционной колонны, имеющей 15 теоретических ступеней дистилляцией под давлением 1 бар с получением верхнего потока, содержащего 20% масс. низкокипящих компонентов, таких как ацетальегид и пропиональдегид, и 7% масс. воды. Остальное составляет MeOH. Получают нижний поток (M-y).

Растворитель метанол отделяют из нижнего потока смеси (M-y) в двух термически связанных дистилляционных колоннах. (M-y) подают в первую дистилляционную колонну (13 теоретических ступеней), из которой получают верхний поток пара (Td), где дистилляция проводится при максимальном давлении 3,9 бар. Полученный нижний поток подают во вторую дистилляционную колонну, колонну с разделительной стенкой (40 теоретических ступеней, разделительная стенка со стадии 6 до стадии 30), где дистилляцию проводят под максимальным давлением 10,8 бар. Две термически связанные дистилляционные колоны установлены таким образом, чтобы конденсатор, применяемый для конденсации верхнего потока, полученного из второй колонны, одновременно служил в качестве испарителя для первой колонны. Смесь (M-di) (жидкий верхний продукт второй колонны) содержит 98% масс. метанола и 2% масс. воды, смесь (M-dii) (нижний продукт второй колонны) содержит 97,5% масс. воды, 2% масс. пропиленгликоля, 0,05% масс. простых эфиров моногликоля, 0,45% масс. высших простых эфиров гликоля, и смесь (M-diii) (боковой поток в торой колонны) содержит 22% масс. простых эфиров гликоля и 88% масс. воды. Вторая колонна для разделения метанола/воды работает с потоком под давлением 16 бар (поток воды) с решетки.

В противоположность примеру 3, поток воды с решетки применяют для работы испарителей (ребойлеров), применяемых в дистилляционной колонне, применяемой как указано на стадиях разделения (a), (b), (x), (c) и (y).

Для работы описанного выше процесса необходимы следующие тепловые нагрузки, рассчитанные на метрическую тонну/ч рециклированного метанола в качестве растворителя:

Необходима тепловая нагрузка 676 КВ/(t_{MeOH}/ч). Стадия (a) дополнительно потребляет 37% (тепловая нагрузка 158 КВ/(t_{MeOH}/ч)), стадия (b) дополнительно потребляет 5% (тепловая нагрузка 21 КВ/(t_{MeOH}/ч)), стадия (x) дополнительно потребляет 6% (тепловая нагрузка 25 КВ/(t_{MeOH}/ч)), стадия (c) дополнительно потребляет 12% (тепловая нагрузка 50 КВ/(t_{MeOH}/ч)) и стадия (y) дополнительно потребляет 33% (тепловая нагрузка 140 КВ/(t_{MeOH}/ч)), потока с решетки. Совокупно потребляется тепловая нагрузка 1068 КВ/(t_{MeOH}/ч).

По сравнению с расходом тепла в примере 1, расход тепла повышается на 150%. Этот пример ясно показывает преимущество способа с интеграцией тепла в соответствии с

данным изобретением.

Пример 5: Способ с интеграцией тепла в соответствии с данным изобретением, включающий стадии (a), (b), (c), (d), (x) и (y), также включающий дополнительные методы интеграции тепла в соответствии с данным изобретением

Пропилен (химическая степень чистоты) превращают в пропиленоксид с применением неочищенной перекиси водорода, имеющей концентрацию 40% масс. в присутствии метанола в качестве растворителя, и катализатора TS-1 реакцией в две стадии (i) и (iii), где между двумя стадиями пропиленоксид отделяют на стадии (ii) дистилляцией.

Реакцию на стадии (i) проводят при давлении 20 бар, на стадии (iii) при 10 бар. Превращение H_2O_2 на стадии (i) составляет 91%. Дистилляцию проводят при максимальном давлении 1,2 бар. Из колонны с разделительной стенкой на стадии (ii) (40 теоретических ступеней, разделительная стенка со ступени 8 до 32), поток, содержащий избыточный пропилен и пропиленоксид отделяют дистилляцией в верхней части. Боковой поток с концентрацией 98% масс. метанола и 2% масс. H_2O повторно используют непосредственно на стадии (i) реакции в количестве 13,5% от потока растворителя MeOH, применяемого в процессе. Нижний поток, содержащий метанол, воду, непрореагировавшую перекись водорода и побочные продукты эпоксидирования, например, простые эфиры гликоля, имеющие температуру 79°C, дополнительно применяют для нагрева исходной смеси, подаваемой в дистилляционную колонну с разделительной стенкой, в противоточном обменнике до того, как поток направляют вместе со свежим пропиленом на стадию реакции (iii) для превращения H_2O_2 до 99,9%. Поток (M-a) представляет собой смесь верхнего потока дистилляционной колонны и выходного потока со стадии (iii), и включает оксид олефина, непрореагировавший олефин, метанол и воду. (M-a) направляют на стадию (b).

Непрореагировавший олефин из смеси (M-a) отделяют дистилляцией на стадии (b) в дистилляционной колонне с 14 теоретическими ступенями под давлением 1.1 бар с получением смеси (M-bi) в верхней части колонны, содержащей 89% масс. олефина, 5,6% масс. пропана, 4% масс. метанола и 1,4% масс. кислорода, и смеси (M-bii), содержащей метанол, воду и 11,1% масс. оксида олефина. После отделения кислорода адсорбцией из пара (M-bi), пропилен отделяют из полученной смеси на стадии (x) дистилляцией в дистилляционной колонне с 130 теоретическими ступенями, работающей под давлением

24,5 бар с получением смеси (M-x), содержащей 96% масс. пропилена и 4% масс. пропана. (M-x) повторно подают на стадию (a). Смесь 88% масс. пропана, 5% масса. пропилена и 7% масс. MeOH получают в нижней части колонны.

Далее неочищенный оксид олефина отделяют от смеси (M-bii) на стадии дистилляции (c) под давлением 0,5 бар в дистилляционной колонне, имеющей 80 теоретических ступеней, с получением верхней смеси (M-ci), содержащей 99,8% масс. оксида олефина, 0,04% масс. пропилена, 0,04% масс. ацетальдегида, 0,01% масс. метанола, 0,01% масс. метанола, и смеси (M-cii), содержащей 76,2% масс. метанола, 22,7% масс. воды; остальное составляют слабокипящие побочные продукты эпоксидирования. Чистый оксид олефина (> 99,9% масс. пропиленоксида) отделяют из смеси (M-ci) дистилляцией под давлением 4 бар в дистилляционной колонне, имеющей 45 теоретических ступеней, в качестве бокового потока продукта с теоретической ступени 5.

Низкокипящие соединения, имеющие температуру кипения ниже, чем метанол и ниже, чем вода, отделяют на стадии (y) от смеси (M-cii) в верхней части дистилляционной колонны, имеющей 15 теоретических ступеней дистилляцией под давлением 1 бар с получением верхнего потока, содержащего 20% масс. низкокипящих компонентов, таких как ацетальегид и пропиональдегид, и 7% масс. воды. Остальное составляет MeOH. Получают нижний поток (M-y).

Растворитель метанол отделяют из нижнего потока смеси (M-y) в двухрмически соединенных дистилляционных колоннах. (M-y) подают в первую дистилляционную колонну (13 теоретических ступеней), из которой получают верхний поток пара (Td), где дистилляцию проводят при максимальном давлении 3,9 бар. Полученный нижний поток подают во вторую дистилляционную колонну, колонну с разделительной стенкой (40 теоретических ступеней, разделительная стенка со ступени 6 до 30), где дистилляцию проводят под максимальным давлением 10,8 бар. Дополнительно, исходную смесь для дистилляционной колонны с разделительной стенкой нагревают в противоточном обменнике нижним потоком этой колонны. Две термически соединенные дистилляционные колонны установлены таким образом, чтобы конденсатор, применяемый для конденсации верхнего потока, полученного из второй колонны, одновременно служил в качестве испарителя для первой колонны. Смесь (M-di) (жидкий верхний продукт второй колонны) содержит 98% масс. метанола и 2% масс. воды, смесь (M-dii) (нижний продукт второй колонны) содержит 97,5% масс. воды, 2% масс.

пропиленгликоля, 0,05% масс. простых эфиров моногликоля, 0,45% масс. высших простых эфиров гликоля, и смесь (M-diii) (боковой поток второй колонны) содержит 22% масс. простых эфиров гликоля и 88% масс. воды. Вторая колонна для разделения метанола/воды работает с потоком под давлением 16 бар (поток воды) с решетки.

Верхний поток пара MeOH (Td), полученный из первой дистилляционной колонны, применяемой на стадии (d), имеющий давление 3,9 бар и температуру 104°C и содержащий 98% масс. метанола и 2% масс. воды, применяют для работы испарителей (ребойлеров), применяемых в дистилляционной колонне, применяемой как указано на стадиях разделения (a), (b), (x), (c) и (y).

Для работы описанного выше процесса необходимы следующие тепловые нагрузки, рассчитанные на метрическую тонну/ч рециклированного метанола в качестве растворителя:

Необходима тепловая нагрузка 383 КВ/(t_{MeOH}/ч). Стадия (a) потребляет 35% (тепловая нагрузка 135 КВ/(t_{MeOH}/ч)), стадия (b) потребляет 6% (тепловая нагрузка 21 КВ/(t_{MeOH}/ч)), стадия (x) потребляет 6% (тепловая нагрузка 25 КВ/(t_{MeOH}/ч)),стадия (c) потребляет 13% (тепловая нагрузка 50 КВ/(t_{MeOH}/ч)) и стадия (y) потребляет 36% (тепловая нагрузка 140 КВ/(t_{MeOH}/ч)), верхнего потока пара MeOH (Td), полученного из первой дистилляционной колонны, применяемой на стадии (d), имеющего давление 3,9 бар и температуру 104°C.

По сравнению с расходом тепла в примере 3, расход тепла дополнительно снижается на 9%. Этот пример ясно показывает преимущество применения дополнительных методов интеграции тепла по сравнению со способом без интеграции тепла.

Формула изобретения

1.Способ эпоксидирования олефина, включающий

(a) взаимодействие олефина с перекисью водорода на титановом цеолитном катализаторе в присутствии метанола в качестве растворителя, по крайней мере, в двухстадийной реакции с получением смеси (M-a), содержащей оксид олефина, непрореагировавший олефин, метанол и воду, где, по крайней мере, между двумя стадиями реакции оксид олефина отделяют дистилляцией;

(b) отделение непрореагировавшего олефина от смеси (M-a) дистилляцией с получением смеси (M-bi), содержащей, по крайней мере, 80 мас.% олефина, и смеси (M-bii), содержащей метанол, воду и, по крайней мере, 7 мас.% оксида олефина;

(c) отделение оксида олефина из смеси (M-bii), по крайней мере, одной стадией дистилляции с получением смеси (M-ci), содержащей, по крайней мере, 99 мас.% оксида олефина, и смеси (M-cii), содержащей воду и, по крайней мере, 55 мас.% метанола;

(d) отделение метанола из смеси (M-cii), по крайней мере, одной стадией

дистилляции с получением смеси (M-di), содержащей, по крайней мере, 85 мас.% метанола и до 10 мас.% воды, и смеси (M-dii), содержащей, по крайней мере, 90 мас.% воды;

при этом содержащий, по крайней мере, 85 мас.% метанола, верхний поток пара (Td), полученный из, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадии (d), используют для, по крайней мере, частичной работы, по крайней мере, одного испарителя, применяемого, по крайней мере, в одной дистилляционной колонне, применяемой, по крайней мере, на одной из стадий (a), (b) и (c).

2. Способ по п.1, где от 5 до 60 мас.% (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы испарителя, используемого на стадии (a), от 1 до 20 мас.% (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы испарителя, используемого на стадии (b), от 1 до 50 мас.% (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы испарителя, используемого на стадии (c).

3. Способ по п.1, где олефином является пропен и оксидом олефина является пропиленоксид.

4. Способ по п.3, где на стадии (a) смесь (M-a) дополнительно содержит пропан, где на стадии (b) непрореагировший пропен отделяют от смеси (M-a) дистилляцией с получением смеси (M-bi), содержащей непрореагировавший пропен и пропан, где указанный способ дополнительно включает

(x) отделение пропена от смеси (M-bi) дистилляцией с получением

смеси (M-x), содержащей, по крайней мере, 90 мас.% пропена, и где верхний поток пара (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы, по крайней мере, одного испарителя, применяемого, по крайней мере, в одной дистилляционной колонне, применяемой, по крайней мере, на одной из стадий (a), (b), (c) и (x).

5. Способ по п.4, где от 5 до 60 мас.% (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы испарителя, используемого на стадии (a), от 1 до 20 мас.% (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы испарителя, используемого на стадии (b), от 1 до 50 мас.% (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы испарителя, используемого на стадии (c), и от 1 до 20 мас.% (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы испарителя, используемого на стадии (x).

6. Способ по п.3, где на стадии (c) смесь (M-cii) дополнительно содержит, по крайней мере, одно соединение, имеющее температуру кипения ниже чем метанол, и ниже чем вода, при данном давлении, где указанный способ включает

(y) отделение, по крайней мере, одного соединения, имеющего температуру кипения ниже чем метанол, и ниже чем вода, из смеси (M-cii) дистилляцией с получением смеси (M-y), содержащей от 40 до 80 мас.% метанола и от 10 до 55 мас.% воды;

(d) отделение метанола из смеси (M-y), по крайней мере, одной стадией дистилляции с получением смеси (M-di), содержащей, по крайней мере, 85 мас.% метанола и до 10 мас.% воды, и смеси (M-dii), содержащей, по крайней мере, 90 мас.% воды;

где верхний поток пара (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы, по крайней мере, одного испарителя, применяемого, по крайней мере, в одной дистилляционной колонне, применяемой, по крайней мере, на одной из стадий (a), (b), (c) и (y).

7. Способ по п.6, где от 5 до 60 мас.% (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы испарителя, используемого на стадии (a), от 1 до 20 мас.% (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы испарителя, используемого на стадии (b), от 1 до 50 мас.% (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы

испарителя, используемого на стадии (c) и от 5 до 60 мас.% (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы испарителя, используемого на стадии (y).

8. Способ по п.3, где на стадии (c) смесь (M-cii) дополнительно содержит, по крайней мере, одно соединение, имеющее температуру кипения ниже чем метанол, и ниже чем вода, при данном давлении, где указанный способ включает

(d) отделение метанола из смеси (M-cii), по крайней мере, одной стадией дистилляции с получением смеси (M-di), содержащей, по крайней мере, 85 мас.% метанола и до 10 мас.% воды, и, по крайней мере, одно соединение, имеющее температуру кипения ниже чем метанол, и ниже чем вода, и смеси (M-dii), содержащей, по крайней мере, 90 мас.% воды;

(z) отделение соединения, имеющего температуру кипения ниже чем метанол, и ниже чем вода, от смеси (M-di) дистилляцией с получением смеси (M-z), содержащей от 85 до 99,5 мас.% метанола и от 0,5 до 10 мас.% воды;

где верхний поток пара (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы, по крайней мере, одного испарителя, применяемого, по крайней мере, в одной дистиляционной колонне, применяемой, по крайней мере, на одной из стадий (a), (b), (c) и (z).

9. Способ по п.8, где от 5 до 60 мас.% (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы испарителя, используемого на стадии (a), от 1 до 20 мас.% (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы испарителя, используемого на стадии (b), от 1 до 50 мас.% (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы испарителя, используемого на стадии (c) и от 5 до 60 мас.% (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы испарителя, используемого на стадии (z).

10. Способ по п.1 или 2, где на стадии (c) оксид олефина отделяют в двух дистилляционных колоннах, и где от 0 до 20 мас.% (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы испарителя первой дистилляционной колонны, из которой получают смесь, содержащую, по крайней мере, 98 мас.% оксида олефина, где указанную смесь подают во вторую дистилляционную колонну, и от 1 до 30 мас.% (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы испарителя второй дистилляционной колонны, из которой получают поток оксида олефина, содержащий, по крайней мере, 99,8 мас.% оксида олефина.

11. Способ по п.1, дополнительно включающий

(e) выпаривание смеси (M-dii).

12. Способ по п.11, где от 5 до 60 мас.% (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы испарителя, используемого на стадии (a), от 1 до 20 мас.% (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы испарителя, используемого на стадии (b), от 1 до 50 мас.% (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы испарителя, используемого на стадии (c) и от 1 до 50 мас.% (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы испарителя, используемого на стадии (e).

13. Способ по п.1 или 2, где от 1 до 50 мас.% (Td) применяют для, по крайней мере, частичной работы, по крайней мере, одного контрольного теплообменника, применяемого в способе.

14. Способ по п.1 или 2, где исходное сырье, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадиях (a), (b), (c) и (d), нагревают нижним потоком этой дистилляционной колонны.

15. Способ по п.1, где верхний поток, полученный из, по крайней мере, одной дистилляционной колонны, применяемой на стадиях (a), (b) и (c), конденсируют в две стадии, где на первой стадии конденсатор охлаждают водой, имеющей температуру на

входе от 15 до 40°C, и на второй стадии конденсатор охлаждают водой, имеющей температуру на входе от 5 до 20°C, где температура воды на входе, применяемая на второй стадии, ниже чем температура воды на входе, применяемая на первой стадии.

16. Способ по п.15, где на стадии (c) оксид олефина отделяют в двух дистилляционных колоннах, и где от 0 до 20 мас.% (Td) применяется для, по крайней мере, частичной работы испарителя первой дистилляционной колонны, из которой получают смесь, содержащую, по крайней мере, 98 мас.% оксида олефина, где указанная смесь вводится во вторую дистилляционную колонну, и от 1 до 30 мас.% (Td) применяется для, по крайней мере, частичной работы испарителя второй дистилляционной колонны, из которой получают поток оксида олефина, содержащий, по крайней мере, 99,8 мас.% оксида олефина, где указанный поток оксида олефина, содержащий, по крайней мере, 99,8 мас.% оксида олефина, конденсируют в две стадии, где на первой стадии конденсатор охлаждают водой, имеющей температуру на входе от 15 до 40°C, и на второй стадии конденсатор охлаждают водой, имеющей температуру на входе от 5 до 20°C, где температура воды на входе, применяемая на второй стадии, ниже чем температура воды на входе, применяемая на первой стадии.

17. Способ по п.1, где на стадии (d) метанол отделяют от смеси (M-cii) дистилляцией с двумя уровнями давления, где в первой дистилляционной колонне дистилляцию проводят при максимальном давлении, которое отличается от максимального давления во второй дистилляционной колонне, и где конденсатор, применяемый для конденсации верхнего потока из первой или второй дистилляционной колонны, одновременно применяют как испаритель второй или первой дистилляционной колонны.

18. Способ по п.17, в котором максимальное давление в первой дистилляционной колонне составляет от 2 до 8 бар, и максимальное давление во второй дистилляционной колонне составляет от 8 до 15 бар.

19. Способ по п.1, где на стадии (d)

(i) смесь (M-cii) вводят в первую дистилляционную колонну (К1), из которой получают верхний поток пара (Td), где дистилляцию в (К1) проводят при максимальном давлении от 2,5 до 6 бар; и

(ii) нижний поток, полученный из (К1), вводят во вторую дистилляционную колонну (К2), где дистилляцию в (К2) проводят при максимальном давлении от 9 до 13 бар,

где до введения в (К2) нижний поток, полученный из (К1), нагревают до температуры от 110 до 180°C нижним потоком, полученным из (К2), и где конденсатор, применяемый для конденсации верхнего потока, полученного из (К2), одновременно используют в качестве испарителя для (К1).

20. Способ по п.19, где (К2) представляет собой колонну с разделительной стенкой.

21. Способ по любому из пп.1 или 2, где олефин, отделенный на стадии (b), повторно подают на стадию (a).

22. Способ по любому из пп.1 или 2, где метанол, отделенный на стадии (d), повторно подают на стадию (a).