

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[ 51 ] Int. Cl<sup>7</sup>

C07D301/12

C07D301/32



# [12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01804651.7

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1162417C

[22] 申请日 2001.2.3 [21] 申请号 01804651.7

[30] 优先权

[32] 2000. 2. 7 [33] EP [31] 00102544.4

[86] 国际申请 PCT/EP2001/001166 2001.2.3

[87] 国际公布 WO2001/057010 英 2001.8.9

[85] 进入国家阶段日期 2002.8.7

[71] 专利权人 德古萨股份公司

地址 德国杜塞尔多夫市

共同专利权人 乌德股份有限公司

[72] 发明人 维利·霍芬 格奥尔格·蒂勒

亚历山大·默勒

审查员 于海江

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图 1 页

[54] 发明名称 烯烃环氧化的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种加工来自烯烃环氧化的含有烯烃、氧化烯烃、水混性有机溶剂和水的产物流的方法，包括：将所述产物流分离成含有烯烃、氧化烯烃和有机溶剂的塔顶产物以及含有有机溶剂和水的塔底产物，其中在最大 5 个理论分离级的预蒸发器中进行分离并将随产物流带入的有机溶剂总量的 20-60% 随塔顶产物除去，剩余物留在塔底产物中。本发明还涉及一种包括这种加工阶段的烯烃环氧化的方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权 利 要 求 书

---

1、加工来自烯烃环氧化的含有烯烃、氧化烯烃、水混性有机溶剂、过氧化氢和水的产物流的方法，包括：将所述产物流分离成含有烯烃、氧化烯烃和有机溶剂的塔顶产物以及含有有机溶剂、过氧化氢和水的塔底产物，其特征在于，在最大 5 个理论分离级的预蒸发器中进行分离，并将随产物流带入的有机溶剂总量的 20-60%随塔顶产物除去，剩余物留在塔底产物中。

2、如权利要求 1 的方法，其特征在于所述预蒸发器中的回流比最多为 1.5。

3、如权利要求 1 的方法，其特征在于超过 95 %的带入的氧化丙烯随塔顶产物除去，并且超过 90 %的带入的水随塔底产物除去。

4、如权利要求 3 的方法，其特征在于超过 98 %的带入的氧化丙烯随塔顶产物除去，并且超过 97 %的带入的水随塔底产物除去。

5、如权利要求 4 的方法，其特征在于超过 99%的带入的氧化丙烯随塔顶产物除去，并且超过 99%的带入的水随塔底产物除去。

6、催化环氧化烯烃的方法，其中在反应步骤中，所述烯烃在有钛硅质岩催化剂的情况下，在水混性有机溶剂中与含水过氧化氢反应，其中任选地将来自反应步骤的产物流通过一减压步骤，然后在没有事先蒸馏分离的情况下，以权利要求 1-5 之一的方法加工。

7、如权利要求 6 的方法，其特征在于所述烯烃选自  $C_2$ - $C_6$  烯烃，并且所述溶剂选自醇、醚和酮。

8、如权利要求 7 的方法，其特征在于所述烯烃是丙烯，并且所述溶剂是甲醇。

9、如权利要求 6 的方法，其特征在于来自反应阶段的所述产物流含有：

0.5-10 重量%丙烯



0-4 重量%丙烷

5-35 重量%氧化丙烯

35-80 重量%甲醇

10-40 重量%水

0.1-8 重量%副产物

0-5 重量%钛硅质岩催化剂，  
来自预蒸发器的塔顶产物含有

1-25 重量%丙烯

0-10 重量%丙烷

15-75 重量%氧化丙烯

25-85 重量%甲醇

0-3 重量%水

并且来自预蒸发器的塔底产物含有

0-2 重量%氧化丙烯

30-80 重量%甲醇

15-65 重量%水

0.1-10 重量%副产物

0-10 重量%钛硅质岩催化剂。

10、如权利要求 6 的方法，其特征在于来自预蒸发器的塔顶产物至少部分冷凝，沸点低于氧化烯烃的沸点的组份任选从冷凝物中汽提出来，然后所述冷凝物经过萃取蒸馏。

11、如权利要求 6 的方法，其特征在于所述钛硅质岩催化剂悬浮于反应混合物中。

12、如权利要求 11 的方法，其特征在于来自预蒸发器的塔底产物含有通过固/液分离分离出的钛硅质岩催化剂。

13、如权利要求 6 的方法，其特征在于所述钛硅质岩催化剂以固定床形式存在。

- a) 在反应步骤中，在有钛硅质岩催化剂的情况下，丙烯在甲醇中与含水过氧化氢反应，
  - b) 来自反应步骤的产物流任选通过一减压步骤，和
  - c) 然后在没有事先蒸馏分离的情况下，在具有最多 5 个理论分离级的预蒸发器中，将产物流分离成含有丙烯、氧化丙烯和甲醇的塔顶产物以及含有甲醇和水的塔底产物，加入到产物流的甲醇总量的 20-60 %随塔顶产物除去并且剩余的留在塔底产物中，
  - d) 来自步骤 c)的塔顶产物至少部分冷凝，任选在汽提出丙烯和任何存在的丙烷之后，冷凝物含有
    - 0-12 重量%丙烯，
    - 0-5 重量%丙烷，
    - 15-75 重量%氧化丙烯，
    - 25-85 重量%甲醇和
    - 0-3 重量%水，和
  - e) 步骤 d)的冷凝物经过萃取蒸发，其中
    - e1) 将冷凝物加入到萃取蒸馏塔的中间段，
    - e2) 在冷凝物进入点之上，将具有羟基官能度并且沸点高于甲醇的极性溶剂加入到萃取蒸馏塔，
    - e3) 在塔顶将氧化丙烯蒸馏出，和
    - e4) 将含有甲醇和极性溶剂的塔底产物除去。
- 15、如权利要求 14 的方法，其特征在于所述极性溶剂选自水、二醇、二醇醚及其混合物。

## 烯烃环氧化的方法

本发明涉及一种烯烃环氧化的方法，尤其是涉及对环氧化反应的产品流的加工。

### 现有技术

从 EP-A 100 118 中已知，如果使用钛硅质岩（titanium silicalite）作为催化剂可以用过氧化氢将丙烯转变成氧化丙烯。反应优选在有水混性溶剂的情况下进行，以便提高丙烯在反应混合物中的溶解度。优选使用沸点在氧化丙烯的沸点和水的沸点之间的溶剂，以便能够通过蒸馏将溶剂从反应混合物中分离并将其循环到反应中。优选将甲醇用作溶剂。

从 US-A 5,599,955 中已知，在环氧化反应中获得且由氧化丙烯、丙烯、可能含有的丙烷、溶剂和水组成的反应混合物可以通过连续的蒸馏步骤分离，其中在第一个蒸馏步骤中将所述混合物分离成含有氧化丙烯、丙烯和可能含有的丙烷的塔顶产物以及含有溶剂和水的塔底产物。在蒸馏步骤中氧化丙烯和溶剂的有效分离需要大量的分离级和蒸馏塔中高的回流比。

WO-A 99/07690 描述了一种将来自丙烯环氧化的含甲醇的产物流提纯的方法，该产物流也含有乙醛杂质。在这种情况下，来自所述环氧化的粗产物流经过分馏，在这一点上甲醇以足够量存在于塔顶产物中是特别重要的，以便使乙醛基本上完全转移到塔底产物中。结果塔顶产物中甲醇的浓度为 2-6 wt%。还需要带有 20-60 个分离级的蒸馏塔和介于 10:1-30:1 之间的回流比，以便能获得最好的定量分离乙醛。因此这种布置对蒸馏塔涉及高的投资和操作成本。

从 US 5,849,938 中已知, 在蒸馏加工来自丙烯环氧化阶段的含甲醇的反应混合物时, 通过使用水或丙二醇作为萃取剂进行萃取蒸馏的蒸馏, 可以使氧化丙烯和甲醇的挥发度的差异增加。该萃取蒸馏的目的是在一个蒸馏步骤中尽可能定量地从所需产物, 即氧化丙烯中分离出甲醇以及更高沸点的杂质。这样在蒸馏塔中需要大量分离级和高的回流比。为了获得所需的分离结果, 需要至少 10 个理论塔板, 优选 20-60 个理论塔板, 并且回流比为 5:1-15:1。工作例公开了萃取蒸馏塔, 具有 25-50 个理论塔板和 1:9 的回流比。

在用  $H_2O_2$  和钛硅质岩环氧化丙烯, 然后蒸馏加工该反应混合物的已知方法中, 由于需要大量分离步骤和高的回流比, 因此氧化丙烯在蒸馏塔段中停留时间长, 并且在所述段还存在高浓度的水和更高沸点的副产物, 因此在该蒸馏条件下该温度比氧化丙烯的沸点高得多。现已发现, 在反应混合物中存在高水平的氧化丙烯与水和含羟基的其它物质的次级反应, 这使得氧化丙烯不必要地损失。如果该蒸馏是在高温高压下进行, 这种缺陷特别严重, 高温高压对工业开发有利是因为在蒸馏塔的塔顶, 氧化丙烯可以用冷却水冷凝, 并且不需要使用昂贵且消耗大量能源的冷却装置。

如果用于环氧化反应的钛硅质岩催化剂与反应混合物一起通过进入到分离塔中, 由于催化剂还加速了氧化丙烯与水和/或含有羟基的其它物质的不需要的次级反应, 因此已知方法的这种缺陷将进一步加剧。如果用悬浮钛硅质岩催化剂进行该环氧化反应, 那么在已知方法中, 必须在氧化丙烯和溶剂蒸馏分离之前将该催化剂从反应混合物中完全除去。由于在有高挥发性和致癌物质氧化丙烯的存在下进行分离, 因此此时分离催化剂特别复杂, 并且因此需要昂贵且复杂的工业安全性措施。同样, 当使用固定床催化剂时必须在已知方法中采取预防措施, 例如使用过滤, 以便防止催化损耗产品停留在蒸馏塔中和由于氧化丙烯与水和/或含有羟基的其它物质的次级反

应而使产品损失。

因此本发明的目的是提供一种加工来自烯烃环氧化的产物流的方法，其中可以降低环氧化产品的损失。

### 发明主题

本目的是通过一种加工来自烯烃环氧化的产物流的方法实现的，所述的产物流包括烯烃、氧化烯烃、水混性有机溶剂和水，包括：将所述产物流分离成含有烯烃、氧化烯烃和有机溶剂的塔顶产物以及含有有机溶剂和水的塔底产物，其中在最大 5 个理论分离级的预蒸发器中进行分离，并将随产物流带入的有机溶剂总量的 20-60%随塔顶产物除去，剩余物留在塔底产物中。

本目的还通过一种催化环氧化烯烃的方法来实现，其中在反应步骤中所述烯烃在有钛硅质岩催化剂的情况下与水混性有机溶剂中的含水过氧化氢反应，任选将反应步骤中的产物流进入到降压步骤，然后在没有现有蒸馏分离的情况下按照前述方法加工。

现已发现，在使用水混性有机溶剂用过氧化氢和钛硅质岩催化剂环氧化烯烃时，如果使用本发明的方法，可以降低蒸馏加工反应混合物时氧化烯烃的损失。

### 发明概述

本发明的方法尤其适用于环氧化具有 2-6 个碳原子的烯烃，尤其优选丙烯。下面以丙烯作为优选烯烃为例描述本发明的烯烃的环氧化反应。

在有钛硅质岩催化剂的情况下，在水混性有机溶剂中进行过氧化氢的环氧化反应。就丙烯环氧化而言，优选选择沸点在氧化丙烯和水的沸点之间的溶剂。合适的溶剂包括，尤其是醇类，例如甲醇、乙醇或叔丁醇，醚类，例如四氢呋喃或 1,2-二甲氧基乙烷，和酮类，

例如丙酮。优选使用甲醇作为溶剂。

由于在该方法中循环使用物质,因此所用溶剂可以含有 0-20 wt% 的水。过氧化氢以含有 10-70 wt%过氧化氢的水溶液的形式使用。优选使用由蒽醌法的萃取步骤获得且含有 30-45 wt%过氧化氢的过氧化氢粗产物。丙烯可以与 0-10 Vol%丙烷混合使用。

在本发明的一个实施方式中,在反应过程中钛硅质岩催化剂悬浮于反应混合物中。然后以粉末的形式或者以可悬浮的颗粒物质的形式使用该催化剂,所述颗粒物质已通过本身已知的方式产生,例如通过喷雾干燥或者流化床造粒。当使用悬浮催化剂时,流动混合反应器,例如搅拌罐反应器或循环反应器,以及非流动混合反应器,例如管式流动反应器,可用于该反应。优选使用由 1-3 个下游连接的流动混合反应器和非流动混合反应器组成的级联。

在本发明的另一实施方式中,钛硅质岩催化剂以固定床的形式使用,原料混合物通过其上。然后催化剂以本身已知的方式生产的成形体的形式使用,例如通过加入粘合剂挤出。当使用固定床催化剂时,优选使用具有泡罩塔特性的反应器,即连续液相和分散的气相同时流过该反应器。

在 0-80°C, 优选 40-65°C 的温度,和 10-20 bar 的高压、基本上由丙烯组成的环境下进行该环氧化反应。使用过量的丙烯并且在反应器中的停留时间结果中选择,以便过氧化氢转化率达到 90%以上,优选 95%以上。溶剂的使用量优选经过选择,以便每重量份的过氧化氢水溶液有 1-5 重量份的溶剂。

在加工阶段之前,优选在减压阶段将反应混合物的压力释放至加工氧化丙烯时所用的压力。溶于反应混合物中的部分丙烯和可能含有的丙烷以气体排出。将所得气体通过压缩机再压缩至反应器中的压力并返回到反应阶段中,在压缩之前,优选将仍然含在气体中的氧化丙烯与反应中所用的溶剂一起通过吸收柱除去。

然后在预蒸发器中将反应混合物分离成含有丙烯、可能含有的丙烷、氧化丙烯和溶剂的塔顶产物以及含有溶剂、水、更高沸点副产物如丙二醇、和可能悬浮的钛硅质岩催化剂的塔底产物。本发明的预蒸发器最多具有仅 5 个理论分离步骤，并经过优选设计，以便提馏段相当于单个蒸馏，并在精馏段获得剩余的分离效果。预蒸发器以最多 1.5 的回流比操作，并且如果需要的话也可以在整个没有回流的情况下操作。预蒸发器中的压力优选选自 3-8 bar，以便能够从塔顶产物与冷却水一起冷凝氧化丙烯，并且不必使用冷却装置。预蒸发器按照本发明操作，以使用反应混合物加料的溶剂中 20-60% 用塔顶产物除去并且剩余物留在塔底产物中。在本发明的操作过程中，超过 95%，通常超过 98%，优选超过 99% 的加入的氧化丙烯含在塔顶产物中，并且超过 90%，通常超过 97%，优选超过 99% 的加入的水含在塔底产物中。

来自反应步骤的产物流通常含有 0.5-10Wt% 丙烯、0-4Wt% 丙烷、5-35Wt% 氧化丙烯、35-80Wt% 甲醇、10-40Wt% 水、0.1-8Wt% 更高沸点副产物和 0-5Wt% 钛硅质岩催化剂。该产物流在本发明方法中被分离成含有 1-25Wt% 丙烯、0-10Wt% 丙烷、15-75Wt% 氧化丙烯、25-85Wt% 甲醇和 0-3Wt% 水的塔顶产物以及含有 0-2Wt% 氧化丙烯、30-80Wt% 甲醇、15-65Wt% 水、0.1-10Wt% 更高沸点副产物和 0-10Wt% 钛硅质岩催化剂的塔底产物。

塔顶产物优选仅部分冷凝，并且未冷凝的丙烯，可能混合有丙烷，经过压缩机再压缩至反应部分中的压力并循环到反应中，在压缩之前，仍然含在气体中的氧化丙烯优选通过吸收柱与用于反应的溶剂一起除去。仍然溶于冷凝物的丙烯和可能含有的丙烷在 C3 汽提塔中从冷凝物中汽提出，并将汽提出的气体循环到部分冷凝器中。在 C3 汽提塔中含有的氧化丙烯和溶剂的混合物通过蒸馏分离成氧化丙烯粗产物和溶剂，所述氧化丙烯粗产物可以本身已知的方式进

一步提纯，所述溶剂循环到环氧化反应中。

在一特别优选的实施方式中，从 C3 汽提塔获得的氧化丙烯和溶剂，优选甲醇的混合物进一步通过萃取蒸馏加工以尽可能定量分离出溶剂。在这一点上，将氧化丙烯和甲烷的混合物加入到萃取蒸馏塔的中间段，优选在相当于从塔底数理论塔板总数  $1/3$  的点，并且在冷凝物加入点之上，优选在相当于从塔底数理论塔板总数  $2/3$  的点将具有羟基官能度且沸点高于甲醇的极性溶剂加入到萃取蒸馏塔。在塔顶将氧化丙烯粗产物蒸馏出并将甲醇和极性溶剂的混合物以塔底产物萃取出。极性溶剂选自水、二醇、二醇醚及其混合物。由于在这种情况下水和甲醇的混合物可以在没有进一步提纯的情况下直接循环到反应步骤中，因此优选的极性溶剂是水。

为了尽可能完全地分离甲醇，考虑到塔顶产物中氧化丙烯的浓度，具有 25-100 个理论分离步骤和 1-4 的回流比的塔已经足够了，因此分离步骤数与回流比的数学乘积通常是 75-125。

由于本发明的预蒸发步骤，根据本发明方法的优选实施方式，针对萃取蒸馏步骤仍然需要仅非常小的回流比，以便获得所需分离效果。尽管有两级过程，与现有技术相比，分离水和溶剂的操作成本也是降低的。

因此本发明的一个特别优选的实施方式涉及一种催化环氧化丙烯的方法，其中：

- a) 在反应步骤中，在有钛硅质岩催化剂的情况下，丙烯在甲醇中与含水过氧化氢反应，
- b) 来自反应步骤的产物流任选通过一减压步骤，和
- c) 然后在没有现有蒸馏分离的情况下在具有最多 5 个理论分离级的预蒸发器中，将产物流分离成含有丙烯、氧化丙烯和甲醇的塔顶产物以及含有甲醇和水的塔底产物，加入到产物流的甲醇总量的 20-60 % 随塔顶产物除去，剩余的留在塔底产物中，

d) 来自步骤 c)的塔顶产物至少部分冷凝，任选在汽提出丙烯和任何存在的丙烷之后，冷凝物含有

0-12 Wt%丙烯，

0-5 Wt%丙烷，

15-75 Wt%氧化丙烯，

25-85 Wt%甲醇和

0-3 Wt%水，和

e) 步骤 d)的冷凝物经过萃取蒸发，其中

e1) 将冷凝物加入到萃取蒸馏塔的中间段，

e2) 在冷凝物进入点之上，将具有羟基官能度并且沸点高于甲醇的极性溶剂加入到萃取蒸馏塔，

e3) 在塔顶将氧化丙烯蒸馏出，和

e4) 将含有甲醇和极性溶剂的塔底产物除去。

在另一蒸馏步骤中，将来自预蒸发器的塔底产物分离成溶剂(返回到环氧化反应中)和水与高沸点副产物的混合物(进一步加工或排放掉)。

当使用悬浮的钛硅质岩催化剂时，通过固/液分离，例如过滤或离心，将催化剂从预蒸发器的塔底产物中回收，在这一点上固/液分离可以根据需要在溶剂回收之前或之后进行。在方法的这一点上，将催化剂分离是特别有益的，这是由于对健康有害的氧化丙烯，此时已经分离，因此对工业安全性要求不太严格，这样大大简化了整个方法并使其具有更高的成本效益。

图 1 描述了在本发明一个特别优选的实施方式中，使用固定床催化剂和甲醇作为溶剂加工反应混合物。在减压之后，从反应中获得的反应混合物 1 在本发明的预蒸发阶段被分离成含有丙烯、丙烷、氧化丙烯和甲醇的塔顶产物 2 以及含有甲醇、丙二醇一甲酯、水和高沸点化合物的塔底产物 3。含有氧化丙烯和甲醇以及在其中溶解

的丙烯和丙烷的液体冷凝物 4 是从蒸汽态的塔顶产物 2 中获得的。未冷凝的物料流 5，基本上由丙烯和丙烷组成，返回到环氧化反应中。溶于冷凝物 4 的丙烯和丙烷在 C3 汽提塔中从后者中汽提出来，并以蒸汽态与物料流 6 一起返回到部分冷凝阶段。物料流 7，基本上由氧化丙烯和甲醇组成并且已经不含丙烯和丙烷，在水作为萃取剂与物料流 8 一起在紧靠塔顶下面加入的萃取蒸馏阶段中分离成由大于 98 %，通常大于 99.5 %氧化丙烯组成的氧化丙烯粗产物 9 和基本上由甲醇和水组成的塔底产物 10，水分含量通常低于 20 %。塔底产物 10 以溶剂形式返回到环氧化反应中。在预蒸发器中获得的塔底产物 3 在回收甲醇的蒸馏阶段中分离成通常由 95%以上的甲醇组成的塔顶产物 11 以及由丙二醇一甲酯、水和高沸点化合物组成的塔底产物 12。塔顶产物 11 以溶剂返回到环氧化反应中，在这一点上它可以任选与物料流 10 组合。从物料流 12 丙二醇一甲酯与水的共沸物在汽提柱中与物料流 13 一起分离。剩余的物料流 14，由水和高沸点化合物组成，进行废物处理。

与现有技术相比，本发明方法具有的优点是，在加工时，氧化烯烃在有水和其它潜在反应物的情况下，经过的热应力的时间大大缩短，因此在加工时，氧化烯烃经过次级反应的损失显著降低。

在图 1 的优选实施方式中，本发明的方法还具有如下优点：在塔中可以用比现有技术中更小的回流比实现氧化丙烯与甲醇和水的分离，这样节约了操作成本。与现有技术相比，用于分离氧化丙烯和甲醇的萃取蒸馏阶段也有优点，在塔底获得的甲醇-水混合物可以以溶剂形式直接返回到环氧化过程中，其结果不需要分离蒸馏塔来回收萃取试剂。

当使用悬浮钛硅质岩催化剂时，与现有技术形成对比，可以用本发明的方法在通过固/液分离回收催化剂之前将氧化丙烯从反应混合物中分离出来。由于固/液分离是在没有可致癌的氧化丙烯的情况

---

下进行的，因此可以大大节省所需的工业安全性措施成本。

