



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I730093 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：106115856

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 12 日

(51)Int. Cl. : C07D301/12 (2006.01)

C07D303/04 (2006.01)

(30)優先權：2016/05/17

歐洲專利局

16169840.2

(71)申請人：德商贏創運營有限公司 (德國) EVONIK OPERATIONS GMBH (DE)

德國

德商蒂森克虜伯工業解決方案公司 (德國) THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG (DE)

德國

(72)發明人：威德厚 侯格 WIEDERHOLD, HOLGER (DE)；波茲 大衛 BOLZ, DAVID (DE)；

濟爾 喬傑 THIELE, GEORG FRIEDRICH (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 5599956

US 2005/0245751A1

WO 02/085875A1

WO 2011/118823A1

審查人員：方冠岳

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 27 頁

(54)名稱

自丙烷製備丙烯和 1,2-環氧丙烷之整合方法

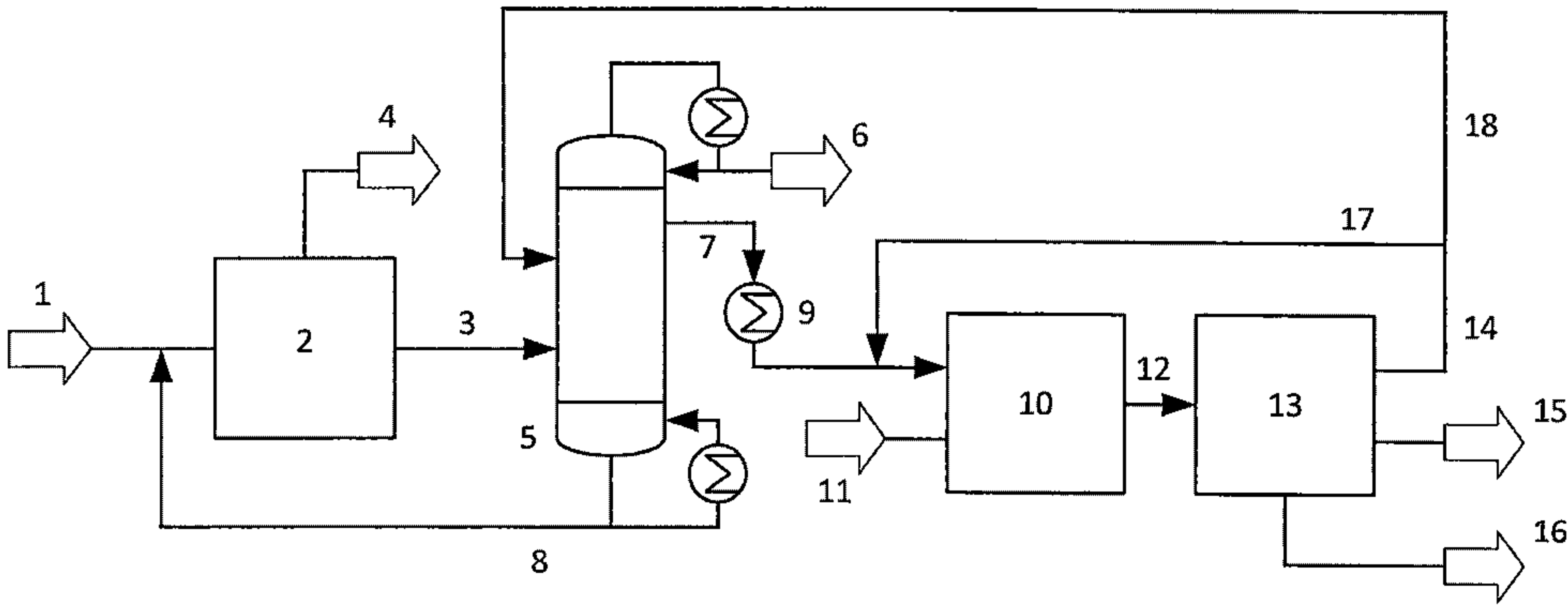
(57)摘要

此整合方法包含步驟 a)使丙烷脫氫以提供包含丙烷和丙烯的流 S1；步驟 b)在至少一個精餾塔中分離流 S1，以提供包含超過 99 重量%丙烯的塔頂產物流 S2、包含 90 至 98 重量%丙烯的側流 S3 和富含丙烷的塔底產物流 S4；步驟 c)在環氧化觸媒存在下，使用莫耳過量的丙烯，使丙烯與過氧化氫反應；以及步驟 d)自步驟 c)的反應混合物分離未反應的丙烯和 1,2-環氧丙烷以提供 1,2-環氧丙烷產物及包含丙烯和丙烷的流 S5；其中，流 S3 係通至步驟 c)，流 S5 係循環至步驟 b)且流 S4 係循環至步驟 a)。

The integrated process comprises a step a) of dehydrogenating propane providing a stream S1 comprising propane and propene; a step b) of separating stream S1 in at least one rectification column, providing an overhead product stream S2 comprising more than 99 % by weight propene, a side stream S3 comprising from 90 to 98 % by weight propene and a bottoms product stream S4 enriched in propane; a step c) of reacting propene with hydrogen peroxide in the presence of an epoxidation catalyst using propene in molar excess; and a step d) of separating non-reacted propene and propene oxide from the reaction mixture of step c) providing a propene oxide product and a stream S5 comprising propene and propane; wherein stream S3 is passed to step c), stream S5 is recycled to step b) and stream S4 is recycled to step a).

指定代表圖：

圖 1



符號簡單說明：

- 1 . . . 丙烷
- 2 . . . 步驟 a)使丙烷脫氫
- 3 . . . 包含丙烷和丙烯的流 S1
- 4 . . . 包含氫的流
- 5 . . . 精餾塔
- 6 . . . 塔頂產物流 S2
- 7 . . . 側流 S3
- 8 . . . 富含丙烷的塔底產物流 S4
- 9 . . . 冷凝器
- 10 . . . 步驟 c)使丙烯與過氧化氫反應
- 11 . . . 過氧化氫
- 12 . . . 反應混合物
- 13 . . . 步驟 d)分離未反應的丙烯和 1,2-環氧丙烷
- 14 . . . 回收的丙烯流
- 15 . . . 1,2-環氧丙烷產物
- 16 . . . 包含水和高沸點副產物的流
- 17 . . . 回收的丙烯流的一部分
- 18 . . . 包含丙烷和丙烯的流 S5

I730093

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

自丙烷製備丙烯和1,2-環氧丙烷之整合方法

【英文發明名稱】

Integrated process for making propene and propene oxide from propane

【中文】

此整合方法包含步驟 a) 使丙烷脫氫以提供包含丙烷和丙烯的流 S1；步驟 b) 在至少一個精餾塔中分離流 S1，以提供包含超過 99 重量 % 丙烯的塔頂產物流 S2、包含 90 至 98 重量 % 丙烯的側流 S3 和富含丙烷的塔底產物流 S4；步驟 c) 在環氧化觸媒存在下，使用莫耳過量的丙烯，使丙烯與過氧化氫反應；以及步驟 d) 自步驟 c) 的反應混合物分離未反應的丙烯和 1,2-環氧丙烷以提供 1,2-環氧丙烷產物及包含丙烯和丙烷的流 S5；其中，流 S3 係通至步驟 c)，流 S5 係循環至步驟 b) 且流 S4 係循環至步驟 a)。

【英文】

The integrated process comprises a step a) of dehydrogenating propane providing a stream S1 comprising propane and propene; a step b) of separating stream S1 in at least one rectification column, providing an overhead product stream S2 comprising more than 99 % by weight propene, a side stream S3 comprising from 90 to 98 % by weight propene and a bottoms product stream S4 enriched in propane; a step c) of reacting propene with hydrogen peroxide in the presence of an epoxidation catalyst using propene in molar excess; and a step d) of separating non-reacted propene and propene oxide from the reaction mixture of step c) providing a propene oxide product and a stream S5 comprising propene and propane; wherein stream S3 is passed to step c), stream S5 is recycled to step b) and stream S4 is recycled to step a).

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

- 1：丙烷
- 2：步驟 a) 使丙烷脫氫
- 3：包含丙烷和丙烯的流 S1
- 4：包含氫的流
- 5：精餾塔
- 6：塔頂產物流 S2
- 7：側流 S3
- 8：富含丙烷的塔底產物流 S4
- 9：冷凝器
- 10：步驟 c) 使丙烯與過氧化氫反應
- 11：過氧化氫
- 12：反應混合物
- 13：步驟 d) 分離未反應的丙烯和 1,2-環氧丙烷
- 14：回收的丙烯流
- 15：1,2-環氧丙烷產物
- 16：包含水和高沸點副產物的流
- 17：回收的丙烯流的一部分
- 18：包含丙烷和丙烯的流 S5

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

自丙烷製備丙烯和1,2-環氧丙烷之整合方法

【英文發明名稱】

Integrated process for making propene and propene oxide from propane

【技術領域】

[0001] 本發明係關於自丙烷製備丙烯和1,2-環氧丙烷(propene oxide)之整合方法，其可以改變的產物比操作之。

【先前技術】

[0002] US 5,599,956 描述製造1,2-環氧丙烷之整合方法，其中藉丙烷的脫氫反應在丙烯製造單元中製得丙烯並與過氧化氫在環氧反應區中反應以製造1,2-環氧丙烷。所製得的丙烯的一部份可轉用至其他用途。

[0003] WO 2004/020423描述用於合成1,2-環氧丙烷之整合方法，其包含丙烷脫氫、分離氫以得到含有丙烷和丙烯的流T(2)，流T(2)分離成具有高丙烷含量的流T(5)和高丙烯含量的流T(3)，並使流T(3)與含過氧化氫的流反應以得到1,2-環氧丙烷。此文件另揭示在使流T(3)與過氧化氫反應的步驟中可得到包含丙烷和丙烯的部分流T(7)，且若流T(7)的丙烷對丙烯的比低於

1，則此流的部分或全數可回到分離流T（2）的步驟。

[0004] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, online edition 2013, entry "propene", DOI 10.1002/14356007.a22_211.pub3 於圖3中描述使用具有高壓C3分離器和低壓C3分離器之雙塔方法以分離丙烯和丙烷。此方法中，低壓C3分離器的再沸器以來自高壓C3分離器的塔頂蒸氣加熱且將來自此二塔的塔頂產物合併以提供聚合物級丙烯。

【發明內容】

[0005] 現已發現在包含將丙烷脫氫成丙烯之步驟的製造1,2-環氧丙烷的整合方法中，可以藉由將從丙烯環氧化反應回收的丙烯流通至用於分離藉丙烷脫氫而得到的丙烯和丙烷之混合物的精餾塔而減少所需的設備量。也已經發現到，此整合方法的操作可更具變通性，具有脫氫和環氧化步驟的不同產能利用率（capacity utilization），在於操作精餾塔以提供兩個丙烷含量不同的丙烯產物流、在環氧化步驟中使用具有較高丙烷含量的丙烯產物流時。此外，已發現到，此有不同產能利用率之可變通的操作之達成亦可於使用兩個熱整合的精餾塔分離丙烯和丙烷，若這些塔的第一者係於較高壓力操作，自第一塔以側流抽出丙烷含量較高的丙烯產物流且將自丙烯環氧化反應回收的丙烯流進料至第一塔。

[0006] 因此，本發明的標的是自丙烷製備丙烯和1,2-

環氧丙烷之整合方法，包含：

- a) 步驟：使丙烷脫氫（dehydrogenating）以提供包含丙烷和丙烯的流S1，其中，丙烷和丙烯在流S1中的總量為至少95重量%；
- b) 步驟：在至少一個精餾塔中分離流S1，以提供包含超過99重量%丙烯的塔頂產物流S2、包含90至98重量%丙烯的側流S3和相對於流S1為富含丙烷的塔底產物流S4；
- c) 步驟：在環氧化觸媒（epoxidation catalyst）存在下，使用相對於過氧化氫為莫耳過量（molar excess）的丙烯，使丙烯與過氧化氫反應，以提供包含1,2-環氧丙烷和未反應的丙烯之反應混合物；以及
- d) 步驟：自步驟c)的反應混合物分離未反應的丙烯和1,2-環氧丙烷以提供1,2-環氧丙烷產物及包含丙烯和丙烷的流S5；

其中，流S3係通至步驟c)，流S5係循環至步驟b)的精餾塔且流S4係循環至步驟a)。

[0007] 此方法的一較佳具體實施例中，步驟b)係在兩個熱整合（thermally integrated）的精餾塔中進行，其中，第一塔係於比第二塔高的壓力操作，來自第一塔的塔頂蒸氣係用於加熱第二塔的塔底蒸發器，流S1和S5係進料至第一塔，側流S3係自第一塔抽出，第一塔的塔底產物係進料至第二塔，第二塔的塔底產物係抽出為流S4，且第一

和第二塔的塔頂產物係經合併以提供流 S2。

【圖式簡單說明】

[0008] 圖1出示一個具體實施例，其中係使用單一精餾塔以分離丙烯和丙烷。

[0009] 圖2出示一個具體實施例，其中係使用兩個熱整合的精餾塔以分離丙烯和丙烷。

【實施方式】

[0010] 本發明之整合方法包含步驟 a) 使丙烷脫氫，分離步驟 b) 分離步驟 a) 中得到之包含丙烷和丙烯之流，步驟 c) 使丙烯與過氧化氫在環氧化觸媒存在下反應，以及步驟 d) 自步驟 c) 的反應混合物分離未反應的丙烯和 1,2-環氧丙烷。

[0011] 本發明之整合方法的步驟 a) 中，使丙烷脫氫及提供包含丙烷和丙烯的流 S1，其中，丙烷和丙烯的總量 (combined amount) 為至少 95 重量%。由先前技術，例如由 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, online edition 2013, entry "propene", chapter 3.3.1, DOI 10.1002/14356007.a22_211.pub3，已經知道使丙烷脫氫的適當方法。使丙烷脫氫的適當方法亦見於獲證者，例如 UOP OleflexTM 方法（來自 Honeywell UOP）、CATOFIN[®] 方法（來自 CB&I Lummus）、STAR 方法[®]（ThyssenKrupp Industrial Solutions）或 PDH 方法（來自

Linde及BASF)。可使用由先前技術已經知道的方法，藉由透過冷凝（condensation）和精餾（rectification）以分離氫和含有少於3個碳原子的烴（hydrocarbon），而自丙烷脫氫反應之反應混合物分離流S1。一較佳具體實施例中，丙烷和氫的混合物於500至700℃的溫度和0.1至0.2 MPa的壓力通過一系列的移動床反應器中之負載型鉑觸媒（supported platinum catalyst）床。所得反應混合物經冷卻且壓縮並藉冷凝以分離包含丙烷和丙烯之液體混合物。此液體混合物進行選擇性部分氫化（selective partial hydrogenation），使用鈀觸媒將丙二烯和丙炔轉化成丙烯，之後在去乙烷塔（de-ethanizer column）中蒸餾，分離乙烷和乙烯為塔頂產物（overhead product）並提供流S1為塔底產物（bottoms product）。

[0012] 本發明之整合方法的步驟b)中，流S1在至少一個精餾塔中分離成包含超過99重量%丙烯的塔頂產物流S2、包含90至98重量%丙烯的側流S3和相對於流S1為富含（enrich）丙烷的塔底產物流S4。流S4循環至使丙烷脫氫的步驟a)。側流（side stream）一詞是指於塔底和塔頂之間的抽出點（withdrawal point）（較佳地為塔頂下方至少10個分離階段（separation stage）且塔底上方至少10個分離階段的抽出點）從精餾塔抽出的流。在步驟b)中之分離之實施較佳地提供包含99.5至99.8重量%丙烯（其可作為聚合物級丙烯（polymer grade propene））的塔頂產物流S2。塔底產物流S4較佳地包含超過90重量%的丙烷。

藉由調整精餾塔中的分離階段數和回流比（reflux ratio），可獲致提供流S2、S3和S4這些組成所需的分離效率，較高的分離階段數和較高的回流比提供較佳的分離效率和流S2中的較高丙烯濃度及流S4中的較高丙烷濃度。步驟b）中使用的一或多個精餾塔可包含分立的塔盤（discrete tray），如篩盤（sieve tray）或泡罩盤（bubble cap tray），以提供所需的分離階段數。或者，精餾塔可含有一或更多填料（packing），其可為隨機填料（random packing）或結構填料（structured packing），以結構填料為佳。由先前技術已經知道之用以分離丙烯和丙烷的C3分離塔（splitter column）若配備有用於抽出側流S3的額外管道，則可用於本發明之整合方法。側流S3可抽出為液流或為蒸氣流。較佳地，側流S3以蒸氣流抽出並於抽出之後在獨立的冷凝器中冷凝。一或多個精餾塔較佳係在1.5至2.5 MPa的壓力操作以有助於蒸氣之冷凝（以水冷卻）。

[0013] 步驟b）可以在單一精餾塔中進行。精餾塔可具有用以抽出側流S3的簡單側抽出（simple side draw）或可為具有流S1的進料點和用於抽出側流S3的側抽出（side draw）（由隔牆（dividing wall）所分隔）的隔牆塔（dividing wall column）。精餾塔可以蒸氣壓縮（vapor compression）操作，使用來自壓縮蒸氣之冷凝的熱來加熱塔的再沸器。步驟b）亦可在二或更多個精餾塔（其可為串接（in series）或並接（in parallel）操作）中進行。

[0014] 一較佳的具體實施例中，步驟b)在兩個熱整合 (thermally integrated) 的精餾塔中進行。第一塔係於比第二塔高的壓力操作，來自第一塔的塔頂蒸氣用於加熱第二塔的塔底蒸發器。流S1和S5進料至第一塔，側流S3自第一塔抽出。第一塔的塔底產物進料至第二塔，第二塔的塔底產物抽出為流S4，且第一和第二塔的塔頂產物係經合併以提供流S2。側流S3較佳地以蒸氣流抽出且用以加熱第二塔的塔底蒸發器。就此具體實施例，第二塔的塔底蒸發器 (bottoms evaporator) 配備至少兩個熱交換器，一者以來自第一塔的塔頂蒸氣加熱，一者藉蒸氣流S3加熱。

[0015] 在本發明之整合方法的步驟c)中，在環氧化觸媒 (epoxidation catalyst) 存在下，使用相對於過氧化氫為莫耳過量 (molar excess) 的丙烯，使丙烯與過氧化氫反應，提供包含1,2-環氧丙烷 (propene oxide) 和未反應的丙烯之反應混合物。流S3通至此步驟以提供用於環氧化反應的全數或部分丙烯。此反應較佳係連續進行。

[0016] 丙烯相對於過氧化氫為過量使用，較佳地，丙烯對過氧化氫的初莫耳比為1.1:1至30:1，更佳為2:1至10:1且最佳為3:1至5:1。較佳地使用足以在整個步驟c)中維持富含丙烯的額外液相之過量的丙烯。使用過量的丙烯提供高反應速率和過氧化氫轉化率且同時提供對於1,2-環氧丙烷的高選擇性。

[0017] 過氧化氫可以水溶液使用，較佳地含有30至75重量%的過氧化氫且最佳地含有40至70重量%。可使用

來自蒽醌方法 (anthraquinone process) 的過氧化氫，較佳地，過氧化氫具有 WO 2004/028962 中請求的組成。使丙烷脫氫的步驟 a) 中得到的氫可用於蒽醌方法以製備步驟 c) 中所需的過氧化氫。

[0018] 環氧化觸媒 (epoxidation catalyst) 可為均相觸媒 (homogeneous catalyst) 或非均相觸媒 (heterogeneous catalyst)。適當的均相環氧化觸媒係具有多牙氮配位基 (特別是 1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮雜環壬烷配位基) 的錳錯合物，如由 WO 2011/063937 已知者。其他適當的均相環氧化觸媒是雜多鎢酸鹽 (heteropolytungstate) 和雜多鉬酸鹽 (heteropolymolybdate)，特別是多鎢磷酸鹽 (polytungstophosphate)，如由 US 5,274,140 已知者，較佳為多鎢磷酸的四級銨鹽。適當的非均相環氧化觸媒是含鈦原子於矽晶格位置上的鈦沸石。較佳地，使用鈦矽觸媒 (titanium silicalite catalyst) (較佳地具 MFI 或 MEL 晶體結構)。更佳地，使用具 MFI 結構的鈦矽 1 觸媒 (titanium silicalite 1 catalyst)，其由 EP 0 100 119 A1 已知。鈦矽觸媒較佳地以顆粒、擠出物 (extrudate) 或成型體形式的成型觸媒 (shaped catalyst) 施用。用於成型法，觸媒可含有 1 至 99% 黏合劑或載體材料，所有的黏合劑和載體材料皆適用，只要其於環氧化反應所用的反應條件下不會與過氧化氫或 1,2-環氧丙烷反應即可，矽石 (silica) 為較佳的黏合劑。直徑為 1 至 5 mm 的擠出物較佳地作為固定床觸媒 (fixed bed catalyst)。

[0019] 環氧化觸媒是鈦矽 (titanium silicalite) 時，丙烯較佳地與過氧化氫在甲醇溶劑中反應以提供包含甲醇的液態反應混合物。甲醇溶劑可為工業級甲醇、後處理 (work-up) 環氧化反應混合物回收的溶劑流或二者之混合物。之後環氧化反應較佳地於 30 至 80°C (更佳地於 40 至 60°C) 的溫度、及於 1.9 至 5.0 MPa (更佳地於 2.1 至 3.6 MPa 且最佳地於 2.4 至 2.8 MPa) 的壓力進行。環氧化反應較佳地以添加氨的方式進行以改良 1,2-環氧丙烷選擇性，如 EP 0 230 949 A2 中所描述。以過氧化氫的重量為基準，氨的添加量較佳為 100 至 3000 ppm。環氧化較佳係在固定床反應器中藉由使包含丙烯、過氧化氫和甲醇的混合物通過包含成型鈦矽觸媒 (shaped titanium silicalite catalyst) 的固定床而進行。固定床反應器較佳地配備冷卻裝置並以液態冷卻介質冷卻。在此反應器內的溫度分布 (temperature profile) 較佳係經控制以使得觸媒床內的最高溫度維持於不超過 60°C，觸媒床內的最高溫度較佳地比冷卻介質的入口溫度 (entry temperature) 高出不到 12°C。環氧化反應混合物較佳以降流模式 (down flow mode) 通過觸媒床，較佳以 1 至 100 m/h、更佳為 5 至 50 m/h、最佳為 5 至 30 m/h 的表面速度 (superficial velocity)。表面速度 (superficial velocity) 定義為觸媒床的體積流率 (volume flow rate) / 截面積 (cross section) 的比。此外，較佳地，反應混合物以 1 至 20 h⁻¹、較佳為 1.3 至 15 h⁻¹ 的液體空間時速 (liquid hourly space velocity) (LHSV) 通過觸

媒床。特別佳地，在環氧化反應期間，觸媒床維持滴流床狀態（trickle bed state）。在環氧化反應期間維持滴流床狀態的適當條件揭示於WO 02/085873，第8頁第23行至第9頁第15行。於環氧化中，甲醇溶劑較佳以相對於過氧化氫水溶液的量為0.5至20的重量比使用。觸媒用量可以在寬範圍內變化，較佳係經選擇以使得在採用的環氧化反應條件下，於1分鐘至5小時內達到過氧化氫消耗（hydrogen peroxide consumption）超過90%、較佳為超過95%。最佳地，環氧化反應係以於接近丙烯之蒸氣壓之壓力於反應溫度下維持於滴流床狀態的觸媒固定床、使用過量丙烯進行（提供包含兩液相，富含甲醇相（methanol rich phase）和富含丙烯液相（propene rich liquid phase），之反應混合物）。再生（regenerating）環氧化觸媒時，二或更多固定床反應器可以並接（in parallel）或串接（in series）操作以能夠連續操作環氧化方法。環氧化觸媒的再生可藉由煅燒（calcination）、藉由以加熱氣體（較佳為含氧氣體）處理、或藉由溶劑清洗的方式進行，較佳地藉由WO 2005/000827中所描述的週期性再生（periodic regeneration）而進行。

[0020] 在本發明之整合方法的步驟d)中，未反應的丙烯（non-reacted propene）和1,2-環氧丙烷（propene oxide）係從步驟c)的反應混合物分離，提供1,2-環氧丙烷產物和包含丙烯和丙烷的流S5。流S5循環至步驟b)的精餾塔。較佳的具體實施例中，步驟b)中使用兩個熱整

合的精餾塔，流 S5 較佳地循環至兩個精餾塔的第一者。流 S5 循環至抽出流 S3 之同個精餾塔，其優點在於可維持塔的熱整合，即使改變與流 S3 抽出之丙烯的分率（fraction）亦然。

[0021] 從反應混合物分離未反應的丙烯之進行較佳係提供丙烯和丙烷總含量超過 90 重量%、較佳為至少 95 重量%之回收的丙烯流。1,2-環氧丙烷和未反應的丙烯之分離可藉由本領域已知的方法進行，例如藉由蒸餾。較佳地，反應混合物經減壓且藉減壓形成的丙烯蒸氣係經再壓縮和冷卻以藉由冷凝提供回收的丙烯流。回收的丙烯流可全數或部分以流 S5 循環至步驟 b）。

[0022] 步驟 c）中使用沸點高於 1,2-環氧丙烷的溶劑（如甲醇）時，反應混合物較佳地經減壓，藉減壓形成的丙烯蒸氣經再壓縮，壓縮的丙烯蒸氣饋入丙烯蒸餾塔，於此處係經分離以提供回收的丙烯流為塔頂產物及含有沸點高於丙烯和丙烷的化合物（如 1,2-環氧丙烷）和溶劑之塔底產物。塔底產物可以與減壓之後留下的液體混合物合併。

[0023] 使用甲醇作為溶劑時，減壓之後留下的液體混合物較佳地藉由在預分離塔中的蒸餾予以分離，以提供包含 1,2-環氧丙烷、甲醇和殘留丙烯之塔頂產物以及包含甲醇、水和未反應的過氧化氫之塔底產物。預分離塔（pre-separation column）之操作較佳係提供塔頂產物，其包含 20 至 60% 之在最後減壓步驟的液相中所含的甲醇。

預分離塔較佳在汽提區 (stripping section) 具有5至20個理論分離階段 (theoretical separation stage) 且在精餾區 (rectifying section) 具有少於3個理論分離階段，最佳為以無回流 (reflux) 和無精餾區 (rectifying section) 的模式操作以使得1,2-環氧丙烷在預分離塔中的滯留時間 (residence time) 最小化。預分離塔較佳地於0.16至0.3 MPa的壓力操作。1,2-環氧丙烷和甲醇係從預分離塔的塔頂產物冷凝，丙烯較佳係從丙烯汽提塔中得到的冷凝物 (condensate) 汽提，此提供包含1,2-環氧丙烷和甲醇且基本上無丙烯的塔底流。較佳地，1,2-環氧丙烷係以萃取蒸餾 (extractive distillation) (使用水作為萃取溶劑) 而從丙烯汽提塔 (propene stripping column) 的塔底流 (bottoms stream) 分離。萃取蒸餾之操作較佳係額外饋入含有未經取代的 NH_2 基且能夠與乙醛在萃取蒸餾期間反應的反應性化合物，如WO 2004/048335中所述。具有反應性化合物之萃取蒸餾，提供含有低於50 ppm之羰基化合物 (carbonyl compound) 的高純度1,2-環氧丙烷。

[0024] 一較佳具體實施例中，在步驟d) 中分離之未反應的丙烯的一部分作為回收的丙烯流與流S3合併以提供進入步驟c) 的丙烯進料，該丙烯進料包含24至20重量%的丙烷。步驟d) 中分離之未反應的丙烯的所餘者係作為流S5循環至步驟b)。

[0025] 圖1和2出示本發明之整合方法的具體實施例。

[0026] 圖1出示於步驟b)使用單一精餾塔之具體實施例。丙烷(1)進料至使丙烷脫氫的步驟a)(2)，提供包含丙烷和丙烯的流S1(3)以及包含因脫氫(dehydrogenation)而形成的氫的流(4)。流S1(3)係進料至精餾塔(5)，塔頂產物流S2(6)、側流S3(7)和富含丙烷的塔底產物流S4(8)係從精餾塔(5)抽出。流S4(8)循環至步驟a)(2)。側流S3(7)以蒸氣流抽出，在冷凝器(9)中冷凝並通至使丙烯與過氧化氫(11)在環氧化觸媒存在下反應的步驟c)(10)。步驟c)(10)中得到之包含1,2-環氧丙烷產物和未反應的丙烯之反應混合物(12)通至步驟d)(13)，於此處分離成回收的丙烯流(recovered propene stream)(14)、1,2-環氧丙烷產物(15)以及包含水和高沸點副產物的流(16)。回收的丙烯流(14)的一部分(17)係與流S3(7)合併以提供進入步驟c)(10)的丙烯進料，而回收的丙烯流(14)的所餘者係作為流S5(18)循環至精餾塔(5)。

[0027] 圖2出示於步驟b)使用兩個熱整合的精餾塔(19, 20)、及與圖1中相同的步驟a)、c)和d)的具體實施例。第一精餾塔(19)係於比第二精餾塔(20)為高的壓力操作。流S1(3)進料至第一精餾塔(19)。第一精餾塔(19)提供塔頂產物流(21)，其通過第一熱交換器(22)以加熱第二精餾塔(20)的塔底蒸發器。側流S3(7)自第一精餾塔(19)抽出，通過第二熱交換器

(23) 以加熱第二精餾塔 (20) 的塔底蒸發器並進一步通至使丙烯與過氧化氫 (11) 反應的步驟 c) (10)。來自第一精餾塔 (19) 的塔底產物 (24) 進料至第二精餾塔 (20)。塔頂產物流 (25) 自第二精餾塔 (20) 抽出，具有與來自第一精餾塔 (19) 的塔頂產物流 (21) 類似的組成，並與塔頂產物流 (21) 合併，以提供塔頂產物流 S2 (6)。來自第二精餾塔 (20) 的塔底產物係抽出為流 S4 (8) 並循環至步驟 a) (2)。

[0028] 當整合大規模丙烷脫氫單元時，本發明之整合方法具有其他優點，其提供規模經濟 (economy of scale)，使用較小的 1,2-環氧丙烷製造單元，僅消耗在丙烷脫氫反應中製得的一部分丙烯。此整合方法提供可用於製造聚丙烯的聚合物級丙烯 (polymer grade propene)，但所需的能量比合併丙烷脫氫反應和丙烯環氧化反應的方法來得少 (其中聚合物級丙烯用於環氧化反應)。使用兩個熱整合的精餾塔之較佳具體實施例使得更節能且可以兩個塔的熱整合操作，即使較少或無丙烯以側流抽出用於丙烯環氧化反應時亦然。

實施例

[0029] 用於分離流 S1 的精餾塔的操作參數之計算和最佳化係利用程式 Aspen Plus® of Aspen Technology，使用進料組成和抽出流的組成、分離階段的壓力和數目的設定值，並使塔直徑、回流比、進料點位置、和側流 S3 的抽

出點的位置最佳化以使得再沸器能量消耗（再沸器負載（reboiler duty））最小化。

[0030] 針對各具175個分離階段的塔進行計算，65.7 t/h的進料流S1含有60重量%丙烯和40重量%丙烷，28.8 t/h的側流S3含有93重量%丙烯和7重量%丙烷，塔底流S4含有3.5重量%丙烯和96.5重量%丙烷，塔頂產物流S2含有99.7重量%丙烯和0.3重量%丙烷，丙烯在環氧化步驟c)中的轉化率為25%，回收的丙烯流以流S5完整循環。計算結果彙整於表1。

[0031] 實施例1中，使用於1.6 MPa操作的單一精餾塔，抽出側流S3並使用側流S3作為環氧化步驟c)的進料。

[0032] 比較例2中，重複實施例1，但未抽出側流S3且使用26.8 t/h的塔頂產物流S2作為環氧化步驟c)的進料。

[0033] 實施例3中，使用兩個精餾塔，第一者於2.17 MPa操作而第二者於1.6 MPa操作。流S1和S5進料至第一精餾塔，側流S3自第一精餾塔抽出，來自第一精餾塔的塔底產物進料至第二精餾塔，來自第二精餾塔的塔底產物抽出為流S4，以及自兩個精餾塔抽出塔頂產物流具有流S2的目標組成。

[0034] 實施例4中，重複實施例3，但第一精餾塔於1.6 MPa操作而第二精餾塔於2.17 MPa操作。

[0035] 實施例5中，重複實施例3，但流S5進料至第

二精餾塔。

[0036] 實施例6中，重複實施例5，但自第二精餾塔抽出側流S3。

[0037] 比較例7中，重複實施例3，但未抽出側流S3且26.8 t/h的塔頂產物流S2作為環氧化步驟c)的進料。

[0038] 比較例8中，重複實施例3，但第二精餾塔具有70個分離階段，未抽出側流S3且操作第二塔以提供28.8 t/h的塔頂產物，其具有流S3之組成，並作為環氧化步驟c)的進料。

[0039] 比較例9中，使用兩個精餾塔，第一者於1.6 MPa操作並具有175個分離階段，第二者於2.17 MPa操作並具有170個分離階段。流S1和S5進料至第一精餾塔，第一精餾塔提供具有流S3之組成的塔頂產物，28.8 t/h的此塔頂產物作為環氧化步驟c)的進料，餘者進料至第二精餾塔，第二精餾塔提供塔頂產物流S2，具有流S4之組成的塔底產物係自兩個精餾塔抽出。

[0040] 實施例1和比較例2，及實施例3和比較例7證實，相較於習知操作C3分離器且將C3分離器的塔頂產物用於丙烯環氧化反應者，整合丙烷脫氫反應和丙烯環氧化反應、使用塔C3分離器分離丙烷和丙烯，所需的能量較少且設備較小（在於具有較高丙烷含量的丙烯側流抽出用於丙烯環氧化反應時）。

[0041] 實施例3和比較例4至8證實，相較於使用兩個熱整合塔的其他方法構造，使用兩個熱整合的塔，以側流

抽出丙烯用於丙烯環氧化反應以及循環來自丙烯環氧化反應之未反應的丙烯，二者來且進入第一塔，所需的能量較少且設備較小。

[0042] 對實施例3的塔構造進行兩個另外的計算，但未抽出側流S3且並未循環流S5。第一計算中，流S1維持不變，其使得塔頂產物流S2的流率（flow rate）提高；而在第二計算中，流S1降低以提供與實施例3中之塔頂產物流S2相同的流率。這兩個情況中，可維持熱整合的精餾塔之熱整合。以塔盤尺寸程式SulCol of Sulzer進行之另外的計算證實實施例3及此二情況之分離可以相同的精餾塔進行，不會超出塔盤操作範圍。此證實兩個熱整合的塔可獲致優點，用於丙烷脫氫反應和丙烯環氧化反應的不同操作速率，即使是至完全關閉丙烯環氧化單元。本發明之方法使用兩個熱整合的塔，因此提供丙烷脫氫反應和丙烯環氧化反應的操作速率的變通性且不會影響能量效率。

表1

實施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
第一塔									
直徑(m)	9.41	9.82	6.88	6.21	7.66	7.38	7.18	6.98	7.44
流S5的進料點*	88	6	81	76			6	130	2
流S1的進料點*	139	136	160	159	134	159	172	170	102
流S3的抽出點*	68		74	74	51				
回流比	20.4	11.8	26.9	20.6	107.1	21.2	10.4	13.8	7.1
再沸器負載(MW)	60.4	63.8	33.3	34.2	38.4	36.6	35.3	40.2	43.5
第二塔									
直徑(m)			5.98	7.23	6.67	6.45	6.24	8.16	8.29
第一塔的進料點			137	135	161	141	137	70	111
流S5的進料點*					105	42			
流S3的抽出點*						40			
回流比			21.0	30.8	15.3	38.0	20.5	17.7	17.5
再沸器負載(MW)			31.9	34.7	37.4	35.6	34.0	40.9	44.3

*自塔頂計數的分離階段

【符號說明】

[0043]

- 1：丙烷
- 2：步驟a)使丙烷脫氫
- 3：包含丙烷和丙烯的流S1
- 4：包含氫的流
- 5：精餾塔
- 6：塔頂產物流S2
- 7：側流S3
- 8：富含丙烷的塔底產物流S4
- 9：冷凝器
- 10：步驟c)使丙烯與過氧化氫反應
- 11：過氧化氫
- 12：反應混合物
- 13：步驟d)分離未反應的丙烯和1,2-環氧丙烷
- 14：回收的丙烯流
- 15：1,2-環氧丙烷產物
- 16：包含水和高沸點副產物的流
- 17：回收的丙烯流的一部分
- 18：包含丙烷和丙烯的流S5
- 19：第一精餾塔
- 20：第二精餾塔
- 21：來自第一精餾塔的塔頂產物流

22：第一熱交換器

23：第二熱交換器

24：來自第一精餾塔的塔底產物

25：來自第二精餾塔的塔頂產物流

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種自丙烷製備丙烯和1,2-環氧丙烷之整合方法，包含：

- a) 步驟 (2)：使丙烷脫氫 (dehydrogenating) 以提供包含丙烷和丙烯的流 S1 (3)，其中，丙烷和丙烯在流 S1 中的總量為至少 95 重量%；
- b) 步驟：在至少一個精餾塔 (5) 中分離流 S1，以提供包含超過 99 重量%丙烯的塔頂產物流 S2 (6)、包含 90 至 98 重量%丙烯的側流 S3 (7) 和相對於流 S1 為富含丙烷的塔底產物流 S4 (8)；
- c) 步驟 (10)：在環氧化觸媒 (epoxidation catalyst) 存在下，使用相對於過氧化氫為莫耳過量 (molar excess) 的丙烯，使丙烯與過氧化氫反應，以提供包含 1,2-環氧丙烷和未反應的丙烯之反應混合物 (12)；以及
- d) 步驟 (13)：自步驟 c) 的反應混合物分離未反應的丙烯和 1,2-環氧丙烷以提供 1,2-環氧丙烷產物 (15) 及包含丙烯和丙烷的流 S5 (18)；

其中，流 S3 (7) 係通至步驟 c) (10)，流 S5 (18) 係循環至步驟 b) 的精餾塔 (5) 且流 S4 (8) 係循環至步驟 a) (2)。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之方法，其中，步驟 b) 係在單

一精餾塔（5）中進行。

【第3項】

如申請專利範圍第1項之方法，其中，步驟b）係在兩個熱整合（thermally integrated）的精餾塔（19，20）中進行，其中，第一塔（19）係於比第二塔（20）高的壓力操作，來自第一塔（19）的塔頂蒸氣（21）係用於加熱第二塔（20）的塔底蒸發器，流S1（3）和S5（18）係進料至第一塔（19），側流S3（7）係自第一塔（19）抽出，第一塔（19）的塔底產物（24）係進料至第二塔（20），第二塔的塔底產物係抽出為流S4（8），且第一和第二塔的塔頂產物（21，25）係經合併以提供流S2（6）。

【第4項】

如申請專利範圍第3項之方法，其中，側流S3（7）係以蒸氣流抽出且用以加熱第二塔的塔底蒸發器。

【第5項】

如申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中，流S4（8）包含超過90重量%的丙烷。

【第6項】

如申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中，步驟d）中分離之未反應的丙烯的一部分（17）係與流S3（7）合併以提供進入步驟c）（10）的丙烯進料，該丙烯進料包含2至20重量%的丙烷，以及步驟d）中分離之未反應的丙烯的所餘者係作為流S5（18）循環至步驟b）。

【第7項】

如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中，在步驟 c) (10) 中，丙烯對過氧化氫的初莫耳比為 3:1 至 5:1。

【發明圖式】

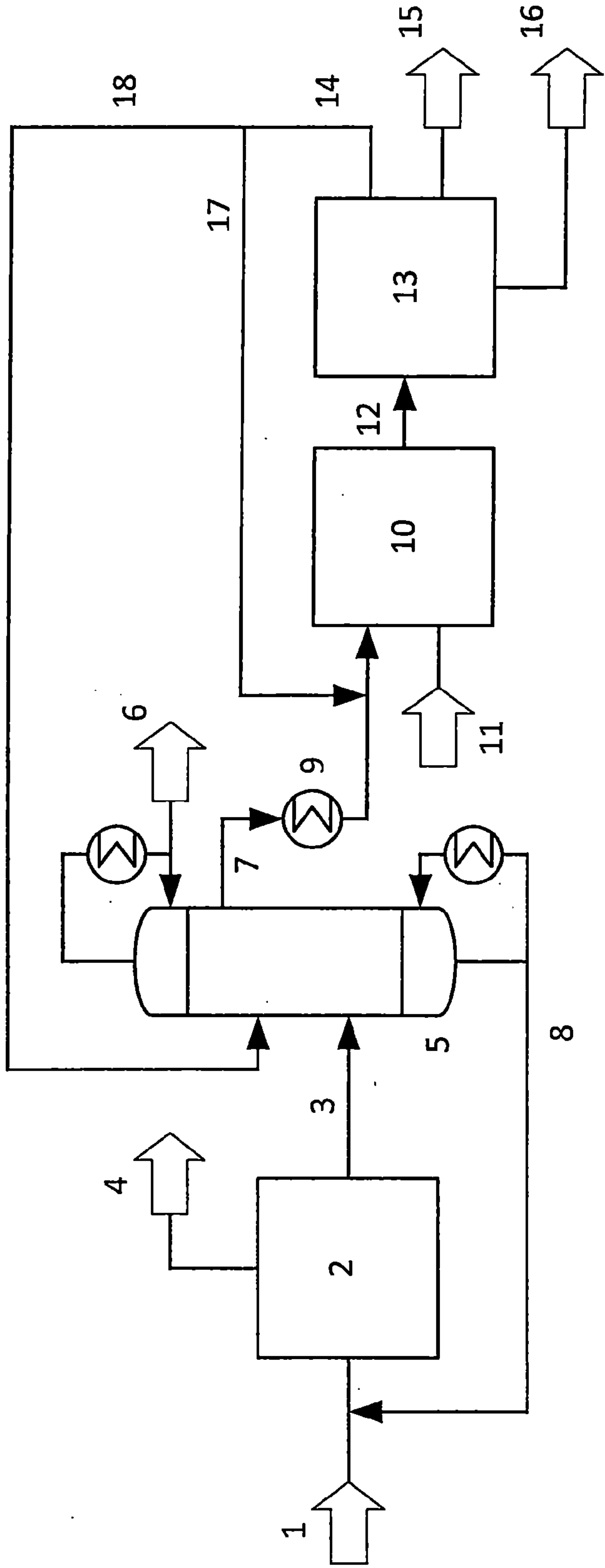


圖 1

圖 2

