



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03824612.0

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1332955C

[22] 申请日 2003.8.29 [21] 申请号 03824612.0

[30] 优先权

[32] 2002.8.30 [33] DE [31] 10240129.2

[86] 国际申请 PCT/EP2003/009616 2003.8.29

[87] 国际公布 WO2004/020423 德 2004.3.11

[85] 进入国家阶段日期 2005.4.25

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 M·本德尔 P·策纳

O·马赫哈默 U·米勒 K·哈特

G-P·申德勒 H·尤尼克

[56] 参考文献

WO0010961A1 2000.3.2

US5599956A 1997.2.4

WO0020404A1 2000.4.13

审查员 王勤耕

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 2 页

[54] 发明名称

合成氧化丙烯的综合方法

[57] 摘要

本发明涉及一种合成氧化丙烯的综合方法，该方法至少包括下列步骤：(i) 将丙烷脱氢，获得至少含有丙烷、丙烯和氢气的子料流 T(0)；(ii) 分离子料流 T(0)，获得至少一种具有高氢气含量的气体子料流 T(2) 及至少含有丙烯和丙烷的子料流 T(1)；(iii) 使用子料流 T(2) 合成过氧化氢，获得具有高过氧化氢含量的子料流 T(4) 和气体子料流 T(6)；(iv) 分离子料流 T(1)，获得至少一种具有高丙烷含量的子料流 T(5) 和至少一种具有高丙烯含量的子料流 T(3)；(v) 使子料流 T(3) 与子料流 T(4) 反应，获得氧化丙烯。

- 1、一种合成氧化丙烯的综合方法，该方法至少包括下列步骤：
  - (a) 将丙烷脱氢，获得至少含有丙烷、丙烯和氢气的子料流 T(0)；
  - (b) 分馏子料流 T(0)，获得至少一种富含氢气的气体子料流 T(2)及至少含有丙烯和丙烷的子料流 T(1)；
  - (c) 分馏子料流 T(1)，获得至少一种富含丙烷的子料流 T(5)和至少一种富含丙烯的子料流 T(3)；
  - (d) 将子料流 T(5)至少分离为子料流 T(5a)和 T(5b)；
  - (e) 使用至少与子料流 T(5a)合并的子料流 T(2)合成过氧化氢，获得富含过氧化氢的子料流 T(4)和气体子料流 T(6a)；
  - (f) 将子料流 T(6a)至少部分再循环到步骤(a)中；
  - (g) 使至少一种子料流 T(3)与子料流 T(4)反应，获得氧化丙烯。
- 2、如权利要求 1 所要求的方法，其中将富含丙烷的子料流 T(5b)供入步骤(a)。
- 3、如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中子料流 T(4)至少含有过氧化氢和水。
- 4、如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中在步骤(g)中的反应是来自子料流 T(3)的丙烯利用来自子料流 T(4)的过氧化氢在催化剂存在下环氧化获得氧化丙烯的反应。
- 5、如权利要求 4 所要求的方法，其中子料流 T(4)至少含有过氧化氢和水。
- 6、如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中至少含有丙烷和/或丙烯的子料流 T(7)由步骤(g)获得，并且全部或部分再循环到步骤(a)中。
- 7、如权利要求 6 所要求的方法，其中子料流 T(4)至少含有过氧化氢和水，并且步骤(g)中的反应是来自子料流 T(3)的丙烯利用来自子料流 T(4)的过氧化氢在催化剂存在下环氧化获得氧化丙烯的反应。
- 8、如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中至少含有丙烷和丙烯并且丙烷/丙烯比率小于 1 的子料流 T(7)由步骤(g)获得，并且适当的话在进一步后

处理步骤之后全部或部分再循环到步骤(c)中。

9、如权利要求8所要求的方法，其中子料流 T(4)至少含有过氧化氢和水，并且步骤(g)中的反应是来自子料流 T(3)的丙烯利用来自子料流 T(4)的过氧化氢在催化剂存在下环氧化获得氧化丙烯的反应。

## 合成氧化丙烯的综合方法

本发明涉及合成氧化丙烯的综合方法。在本发明方法中，首先至少经由丙烷脱氢和过氧化氢的直接合成步骤来制备用于丙烯合成的起始原料，然后反应获得氧化丙烯。

产物氧化丙烯构成各种化学方法的基础。全世界生产量在1985年是约290万公吨/年，在1993年是约400万公吨/年，并且以后逐年增加。氧化丙烯迄今主要通过氯乙醇方法和经由使用氢过氧化物的间接氧化方法来制备。这两种方法的大的缺点是例如在氯乙醇方法中的废水问题和副产物问题以及在间接氧化方法中的含氧副产品的大量产生。这些问题导致了近年来在氧化丙烯合成领域中的替代方法的开发。

例如，经由氯乙醇方法将氯的生产紧密整合到氧化丙烯合成中能够改进经济效率。

在通过间接氧化方法的氧化丙烯合成中，也可以在丙烯氧化中减少不利的大量副产物，例如通过使用过羧酸，该过羧酸在丙烯氧化之前的步骤中利用过氧化氢来制备，这改进了该方法的经济可行性。

在氧化丙烯合成领域中的其它有利的进展尤其在文献 DE 101 37 543.3、DE 101 35 296.4、DE 101 05 527.7 和 DE 100 32 885.7 中进行了论述。

虽然如此，由于氧化丙烯例如在醇的聚合中的广泛使用，以及相关的持续不断的需求，对可以使氧化丙烯的总体合成(即由起始原料的制备起始到除了所得氧化丙烯以外的产物的再循环)更经济和因此更有竞争性的氧化丙烯生产方法继续存在着需求。

本发明的目的是提供综合合成氧化丙烯的另一种方法。

我们已经发现，该目的通过合成氧化丙烯的综合方法来达到，该方法至少包括下列步骤：

(i) 将丙烷脱氢，获得至少含有丙烷、丙烯和氢气的子料流 T(0)；

(ii) 分馏子料流 T(0)，获得至少一种富含氢气的气体子料流 T(2)及至少含有丙烯和丙烷的子料流 T(1)；

(iii) 使用子料流 T(2)合成过氧化氢，获得富含过氧化氢的子料流 T(4)和气体子料流 T(6)；

(iv) 分馏子料流 T(1)，获得至少一种富含丙烷的子料流 T(5)和至少一种富含丙烯的子料流 T(3)；

(v) 使至少一种子料流 T(3)与子料流 T(4)反应，获得氧化丙烯。

在图 1 中图示了该方法的优选实施方案，即组成该方法的必要步骤。

本发明进一步提供了合成氧化丙烯的扩展的综合方法，该方法至少包括下列步骤：

(a) 将丙烷脱氢，获得至少含有丙烷、丙烯和氢气的子料流 T(0)；

(b) 分馏子料流 T(0)，获得至少一种富含氢气的气体子料流 T(2)及至少含有丙烯和丙烷的子料流 T(1)；

(c) 分馏子料流 T(1)，获得至少一种富含丙烷的子料流 T(5)和至少一种富含丙烯的子料流 T(3)；

(d) 将子料流 T(5)至少分离为子料流 T(5a)和 T(5b)；

(e) 使用至少与子料流 T(5a)合并的子料流 T(2)合成过氧化氢，获得富含过氧化氢的子料流 T(4)和气体子料流 T(6a)；

(f) 将子料流 T(6a)再循环到步骤(a)中；

(g) 使至少一种子料流 T(3)与子料流 T(4)反应，获得氧化丙烯。

在图 2 中图示了合成氧化丙烯的该扩展综合方法的优选实施方案，即组成该方法的必要步骤。

本发明方法的步骤(i)或步骤(a)包括丙烷的脱氢，获得至少含有丙烷、丙烯和氢气的子料流 T(0)。

在本发明方法中，丙烷的脱氢原则上可以通过本领域熟练技术人员已知的用于丙烷脱氢的所有方法，例如蒸汽裂化或催化裂化以及尤其在存在或不存在氧气或含氧混合物的情况下的催化脱氢来进行。

为了在丙烷的脱氢中获得基于单程通过在经济上可行的转化率，有必要在较高的反应温度下操作。它们通常是 300-700℃。

因为脱氢(即 C-H 键的裂解)通常在动力学上没有裂化(即 C-C 键的裂解)那样有利, 所以脱氢优选具有脱氢选择性的催化剂进行。该催化剂通常具有使得它们在没有氧气存在下在上述温度范围内提供脱氢产物的良好收率的这种性质。在例如  $1000^{-1}$ (即每升催化剂每小时的丙烷的标准升数)的在催化剂上方的丙烷的空速下, 丙烯的收率通常是至少 30mol%, 以在单程通过中使用的丙烷为基准计。副产物比如甲烷、乙烯和乙烷仅以次要的量形成。

因为丙烷的脱氢随体积增加而继续进行, 所以转化率原则上可以通过降低产物的分压来提高。这可以简单地通过例如在减压下和/或引入基本上惰性的稀释气体进行脱氢来实现。对于本发明而言, 蒸汽就是这种优选的惰性稀释气体。适于丙烷脱氢的其它稀释气体例如是  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  和稀有气体, 比如 He、Ne 和 Ar。

用蒸汽稀释通常获得了减少所用催化剂的碳化的另外的优点, 因为蒸汽会与根据碳气化原理形成的任何碳沉积物反应。此外, 蒸汽可以容易地与产物混合物部分或完全分离。因此, 当蒸汽在本发明方法中在丙烷脱氢中用作稀释剂时, 它例如可以通过冷凝与产物流 T(0) 分离。

在步骤(i)或步骤(a)的丙烷脱氢中, 原则上可以使用本领域熟练技术人员已知的用于该目的的所有脱氢催化剂。例如, 可以使用具氧化性并含有氧化铬和/或氧化铝的催化剂或者含有沉积于至少一种普通氧化载体上的至少一种本质上的贵金属, 例如铂的催化剂。

在下列文献中描述的脱氢催化剂尤其可以用于本发明目的: WO 99/46039、US 4,788,371、EP-A 705 136、WO 99/29420、US 5,220,901、US 5,430,220、US 5,877,469、EP-A 117 146、DE 199 37 106、DE 199 37 105 和 DE 199 37 107。

尤其, 可以使用在 DE 199 37 107 的实施例中描述的脱氢催化剂。它们是含有 10-99.9 重量%的二氧化锆, 0-60 重量%的氧化铝、二氧化硅和/或二氧化钛和 0.1-10 重量%的元素周期表的第一或第二主族, 第三或第八过渡族, 镧和/或锡的至少一种元素, 前提是各重量%的总和是 100。

为了进行本发明方法中的丙烷的脱氢, 原则上可以使用在本领域熟练

技术人员已知的用于该目的的所有反应器类型和方法变型，例如在前面部分关于脱氢催化剂引用的文献中描述的那些。

例如，如在 US 3,798,283 中所述，在丙烷的脱氢中使用的丙烷可以在分子氧存在下在升高的温度下均相地氧化为丙烯。对于本发明而言，氧源可以是纯氧或者氧气和惰性气体的混合物。

在 DE 195 30 454 中所述的丙烷到丙烯的多相催化氧化脱氢也可以用于丙烷脱氢。这里，丙烷在空气或含氧混合物存在下在含有催化剂的固定床或流化床反应器中转化为丙烯。

对于本发明而言，还可以按照与在 DE 198 37 517 中所述的方法类似的方式通过利用分子氧的均相和/或多相催化的氧化脱氢将丙烷转化为丙烯。

原则上，可以用于本发明目的的所有氧化脱氢方法都可以在至少一个含有催化活性物质的反应容器，例如固定床反应器或流化床反应器中进行。在该反应器中，经由本领域熟练技术人员已知的反应步骤，丙烷在各种情况下使用的催化活性物质上转化为丙烯。

在本发明方法中，丙烷脱氢的另一种可行方法是 Oleflex™ 方法或与之类似的方法。在该方法中，与纯氢气或再循环氢气混合的原料丙烷在包含至少一种适合的催化剂床的至少一个反应器中转化为丙烯。

原则上，丙烷可以在脱氢催化剂存在下部分或基本上全部脱氢为丙烯。部分脱氢形成了含有未反应的丙烷和所形成的丙烯以及次要组分比如氢气，水，丙烷的其它裂化产物，CO 和 CO<sub>2</sub> 的产物气体混合物。丙烷的脱氢可以在有或没有作为共进料的含氧气体的情况下进行。

丙烷的部分多相催化脱氢通常以吸热方式进行，即在催化脱氢之前和/或期间将设定所需反应温度需要的热量/能量引入到反应气体中。

由于丙烷脱氢所需的反应温度较高，可能形成少量的高沸点高分子量有机化合物，有时甚至是碳，它们可能沉积在催化剂表面上。为了最大程度减少或避免该不利的伴随现象，起始原料丙烷可以在本发明方法中用氢气稀释，使得所形成的任何碳可以根据碳氢化原理大部分消除。

在 “Catalytica® Studies Division, Oxydative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Process, Study No. 4192 OD, 1993, 430,

Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272, U.S.A.”中给出了在本发明方法中原则上适于丙烷的脱氢的反应器类型和操作方式的综述。

本发明方法的步骤(i)或步骤(a)的反应器的适合形式是固定床管式反应器或管壳式反应器。在这种情况下, 催化剂作为固定床存在于反应管或反应管束中。丙烷的脱氢可以无氧气存在下进行, 或者当使用适合的催化剂配制料时, 在引入作为共进料的氧气的情况下进行。反应管可以利用在反应管周围的空间中燃烧的气体, 例如烃比如甲烷来加热。

在合成氧化丙烯的综合方法的优选实施方案中, 来自步骤(iii)的全部或部分气体子料流 T(6)可以燃烧产生能量, 并且该能量可以用于丙烷脱氢, 例如用于所述反应管的间接加热。

有利的是, 将该间接形式的加热仅仅施加于固定催化剂床的长度的前约 20-30% 以及通过在间接加热中释放的辐射热量将剩余的床长度加热到所需的反应温度。

因为, 取决于气体的空速和转化率, 催化剂通常或多或少地被碳化所钝化, 所以有利的是定期再生催化剂。来自步骤(iii)的子料流 T(6)可以在本发明方法中用于再生。可以根据本发明使用的其它再生方法描述在 WO 98/55430 和其中引用的现有技术中。

在本发明的另一个实施方案中, 丙烷的脱氢可以在移动床反应器中进行。移动催化剂床例如可以设置在径向流反应器中。在这种情况下, 催化剂从顶部缓慢地向下移动, 而反应气体混合物径向流动。因为在该方法中的反应器以假绝热方式操作, 所以有利的是使用串联连接的多个反应器。

进入各反应器的混合物可以在反应器上游通过间接加热而加热到所需的反应温度。同样可以通过氢气在所添加氧气存在下的燃烧将进入各反应器的气体混合物加热到所需的反应温度(自热操作)。在根据本发明的合成氧化丙烯的综合方法和扩展综合方法中, 有利地使用来自步骤(iii)的全部或部分子料流 T(6)或 T(6a)来加热流入的气体混合物或用于支持步骤(a)的丙烷脱氢的自热操作。

此外, 多个反应器的使用使得能够避免在反应器进口和反应器出口之

间的反应气体混合物的巨大温度差并可以获得高总转化率。当该催化剂床已经离开移动床反应器时，将它通入再生，并随后再使用。催化剂在移动床反应器中的再生通常连续进行。这里，将全部或部分用过的催化剂在反应器的末端排出，尤其在最后一个反应器的末端排出，并供入至少一个后续再生步骤。在再生之后，将该催化剂返回到反应器的起点，尤其第一个反应器的起点。

在流化床中进行的丙烷的多相催化脱氢(它的操作描述在“Chem. Eng. Sci.(化学工程科学)1992b 47(9-11), 2313”中)同样是进行用于本发明目的的丙烷的脱氢的可行方法。在该方法中，丙烷不必稀释。有利地在脱氢中并行地操作两个流化床，这样它们中的一个通常可以处于再生状态。在合成氧化丙烯的综合方法的优选实施方案中，流化床的再生可以使用来自步骤(iii)的子料流 T(6)来进行。通过预热至反应温度的脱氢催化剂将脱氢所需的热量引入到反应体系中。在本发明的优选实施方案中，预热还可以利用通过燃烧来自步骤(iii)的全部或部分子料流 T(6)所产生的能量来进行。

在本发明的另一个实施方案中，含氧共进料的引入使得可以不需要预热器或中间加热器或经由反应器表面的间接加热，并且通过氢气和/或烃类在分子氧存在下的燃烧在反应器系统中直接产生全部或部分必需热量。在该实施方案中，来自合成氧化丙烯的新型扩展综合方法的步骤(e)的子料流 T(6a)在进一步步骤(f)中再循环到丙烷脱氢步骤(a)中，这样使丙烷脱氢的很大程度的自热操作成为可能。适当的话，可以另外混入含氢气的共进料。

在盘式反应器中进行丙烷的脱氢是实现本发明目的的另一可行方法。盘式反应器包括一个或多个接连的催化剂床，反应气体优选径向或轴向流经所述床。通常而言，这种盘式反应器使用固定催化剂床操作。在最简单的情况下，固定催化剂床在竖炉反应器中或者在同心筛网圆筒的环形间隙中轴向布置。一个竖式炉反应器对应于一个盘。在没有作为共进料的氧气的工序中，反应气体混合物在其从盘式反应器中的一个催化剂床到下一个催化剂床的途中进行中间加热，例如通过让它在利用热气体加热的换热器表面上方经过或者通过让它经过用热燃烧气体加热的管。

在使用氧气的工序中，取决于所使用的脱氢催化剂，将有限量的存在

于反应气体中的烃类，可能还有在催化剂表面上沉积的碳和/或在丙烷脱氢过程中形成的和/或添加到反应气体中的氢气燃烧。以这种方式释放的反应热还可以以自热方式操作丙烷脱氢。

在本发明方法的另一个实施方案中，还可以以自热方式进行步骤(a)，即丙烷的脱氢。为此，额外将含氧气体混入到在至少一个反应区中的丙烷脱氢的反应混合物中，并将存在于反应气体混合物中的氢气燃烧，因此在该一个或多个反应区中在反应混合物中直接产生至少一部分必需的脱氢热量。

丙烷的脱氢优选以在 DE 102 11 275.4 中所述的循环方式进行。

为了在合成氧化丙烯的新型扩展综合方法中以自热方式操作丙烷脱氢步骤(a)，将在步骤(e)中获得的全部或部分气体含氢子料流 T(6a)再循环到步骤(a)中并燃烧。

调节经由子料流 T(6a)添加的氧气量，使得可以控制在步骤(a)中的反应温度。同时，在步骤(a)中的丙烷脱氢的选择性可以通过调节经由子料流 T(6a)添加的氢气量来控制。

提供用于将丙烷脱氢为丙烯的热量(它通过存在于反应气体混合物中的氢气和可能的存在于该反应气体混合物中的烃类和/或以碳沉积物形式存在的碳的燃烧来产生)经由加入到反应气体混合物中的含氧气体的量来调节。

所引入的额外氧气可以作为分子氧或作为含氧气体(例如与惰性气体的混合物)供入。

在本发明的优选实施方案中，额外引入的分子氧用于该目的。

在本发明的另一优选实施方案中，所述含氧气体是来自步骤(e)的过氧化氢合成的子料流 T(6a)。

惰性气体和所产生的燃烧气体通常具有附加的稀释剂效果，因此促进了多相催化脱氢。用于产热而燃烧的氢气可以是在烃脱氢中形成的氢气或加入到反应气体混合物中的额外氢气，例如经由来自在合成氧化丙烯的新型扩展综合方法的步骤(e)的含氢气的子料流 T(6a)。

氢气的添加量基本上应使在刚刚进料点之后的反应气体混合物中的

$H_2/O_2$  摩尔比是 0-10mol/mol。这同样适用于多段反应器的情况和中间引入氢气和氧气的情况。所述氢气的燃烧以催化法进行，其中所使用的脱氢催化剂通常还催化在氧气存在下的烃类的燃烧和氢气的燃烧，这样原则上不需要不同于此的特定氧化催化剂。然而，当然还可以使用一种或多种氧化催化剂。它们在烃类存在下选择性催化氢气与氧气的燃烧。结果，烃与氧气的形成  $CO$ 、 $CO_2$  和  $H_2O$  的燃烧仅以次要程度发生：这对所获得的形成丙烯的选择性具有显著的积极作用。脱氢催化剂和氧化催化剂优选存在于不同的反应区中。

在多段反应的情况下，氧化催化剂可以存在于仅仅一个反应区中，多个反应区中或所有反应区中。

在烃类存在下选择性催化氢气的氧化的催化剂优选位于氧气分压高于反应器中的其它地方的地方，尤其位于含氧气体的进料点附近。含氧气体和/或氢气可以在反应器的一个或多个点引入。

选择性催化氢气的使用的优选催化剂通常含有选自锗、锡、铅、砷、锑和铋的氧化物和磷酸盐中的氧化物或磷酸盐。

催化氢气的燃烧的更优选的催化剂含有元素周期表的过渡 VIII 族的至少一种贵金属。这些催化剂的实例例如描述在以下文件中：US-A 4,788,371, US-A 4,886,928, US-A 5,430,209, US-A 5,530,171, US-A 5,527,979 和 US-A 5,563,314。

丙烷的脱氢优选在蒸汽存在下进行。所添加的蒸汽用作传热介质并有助于在催化剂上的有机沉积物的气化，因此对抗催化剂的碳化并能够增加催化剂的工作寿命。有机沉积物在该情况下转化为一氧化碳和二氧化碳。

对于本发明而言，丙烷的脱氢优选用盘式方法进行，其中通过经由子料流 T(6a)引入的氢气的燃烧，很大程度上的自热和因此成本有效的操作在合成氧化丙烯的扩展综合方法中成为可能。

在本发明方法中，丙烷原料的质量原则上并不关键。所使用的丙烷可以是新鲜的或再循环的丙烷，并且可以进一步含有对脱氢方法没有显著影响的另外的副产物。

丙烷脱氢还可以连续或间歇进行。

在本发明方法的步骤(i)中的丙烷脱氢的优选实施方案中,在该步骤中产生的子料流 T(0)至少含有丙烯,丙烷和氢气。此外, T(0)可以进一步含有作为副产物的选自 N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、甲烷、乙烷、乙烯、CO 和 CO<sub>2</sub> 的气体,这些气体可以单独或作为选自该组中的两种或更多种气体的混合物存在。

在本发明方法中,在子料流 T(0)中的丙烷与丙烯的比率是 0.1-10,优选 0.5-5,尤其优选 1.0-2.0。在子料流 T(0)中的氢气与丙烯的比率是 0-1.5,优选 0.3-1.3,尤其优选约 1.1。

在使用氧气(即额外引入的氧气或来自步骤(iii),即过氧化氢合成的循环气体(T(6)或 T(6a)))作为共进料的操作方式中,氢气与丙烯的比率优选是 0.4-2.0。

原则上,全部或部分子料流 T(0)经由本领域熟练技术人员已知的适当方式(例如管道形式的管线)转移到步骤(ii)中,或者在合成氧化丙烯的扩展综合方法的情况下转移到步骤(b)中。

此外,在步骤(i)或步骤(a)之后的中间步骤中,还可将子料流 T(0)供入分离装置。在这种情况下,可以分离出在丙烷脱氢中形成的且可以存在于 T(0)中的任何副产物。

步骤(ii)或步骤(b)包括分馏子料流 T(0),获得至少一种富含氢气的气体子料流 T(2)及至少含有丙烯和丙烷的液体子料流 T(1)。

对于本发明而言,子料流 T(0)的分馏原则上可以通过本领域熟练技术人员已知的并且在这种情况下技术上可行的所有方法并使用适合于各方法的装置来进行。例如,分馏可以利用在 DE 100 28 582.1 中所述的装置来进行。

因此,在步骤(ii)或步骤(b)中的 T(1)从子料流 T(0)中的分离可以通过让优选冷却的子料流 T(0)与存在于 T(1)中的丙烷和丙烯组分在其中优先被吸收的优选疏水的有机溶剂接触来进行。

后续解吸、精馏和/或可能的用惰性气体和/或含氧气体(但对于本发明而言,优选分子氧)汽提使得存在于 T(1)中的至少丙烷和丙烯组分被回收。

至少含有氢气的子料流 T(2)构成了由吸收产生的尾气。吸收可以在塔中或在旋转吸收器中进行。它们可以以同向流或反向流的方式操作。适合

的吸收塔例如是板式塔，含有规整填料的塔和含有乱堆填料的塔。当然，滴流和喷雾塔，花岗岩块吸收器，表面吸收器比如厚膜吸收器和薄膜吸收器以及旋转塔，板式涤气器，交叉喷雾涤气器和旋转涤气器也是可行的。

原则上，可以使用本领域熟练技术人员已知的并看来适于该目的的所有吸收介质。对于本发明而言，优先选择使用优选没有外部作用的极性基团的相对非极性的有机溶剂，例如脂族烃(例如  $C_8$ - $C_{18}$  链烷烃)，以及芳烃比如来自石蜡蒸馏的中间油级分，或在氧原子上具有大体积基团的醚类。所述两种或更多种溶剂的混合物也是有用的。可以在本发明方法中用作吸收介质的其它溶剂或溶剂混合物列举在 DE100 28 582.1 中。

优选用作本发明的吸收介质的溶剂混合物含有联苯和二苯醚，优选具有共沸组成，尤其约 25 重量%的联苯和约 75 重量%的二苯醚的混合物 (Diphyl<sup>®</sup>)。

然而，对于本发明而言，子料流 T(0) 优选通过冷凝来分馏，获得子料流 T(1) 和 T(2)。

因此，在本发明方法中，子料流 T(0) 的  $C_3$  组分可以例如通过使用换热器，例如表面冷凝器或具有直接或间接空气冷却的冷凝器来全部或部分冷凝。

在本发明方法中，优选使用一种或多种管壳式换热器。在这种情况下，在换热器内的冷却可以通过使用空气、水或其它适合的介质来进行。

因此，子料流 T(0) 可以在步骤(ii)或步骤(b)中全部或部分冷凝。优先选择存在于子料流 T(0) 中的  $C_3$  组分比如丙烯和丙烷基本上全部冷凝。

在本发明方法中，90%以上，优选 95%以上，尤其优选 99%以上的存在于 T(0) 中的  $C_3$  组分在步骤(ii)或步骤(b)中利用上述分馏方法作为子料流 T(1) 来分离。

至少含有  $C_3$  组分丙烯和丙烷的子料流 T(1) 经由本领域熟练技术人员已知的适合管线进入步骤(iv)或步骤(c)中。

剩余的气体子料流 T(2) 含有作为主组分的氢气和可能的可变比例的  $C_3$  组分和可能的其它低沸点气体组分。存在于 T(2) 中的  $C_3$  组分的比例可以通过在步骤(ii)或步骤(b)中的条件来控制。所述气相作为子料流 T(2) 经由本领

域熟练技术人员已知的管线输送到步骤(iii)中。在合成氧化丙烯的新型扩展方法中，将 T(2)与子料流 T(5a)合并，再经由本领域熟练技术人员已知的管线输送到步骤(e)中。

在合成氧化丙烯的综合方法中，来自步骤(ii)的气体子料流 T(2)的氢气与 C<sub>3</sub> 组分的比率可以为至少 90-95:10-5，优选至少 99:1 和尤其优选至少 99.9:0.1。

在步骤(ii)或步骤(b)中形成的且至少含有丙烯和丙烷的液体子料流 T(1)在进一步步骤(iv)或步骤(c)中分馏，获得至少一种富含丙烷的子料流 T(5)和至少一种富含丙烯的子料流 T(3)。

子料流 T(1)的分馏可以通过本领域熟练技术人员已知的用于该目的的所有方法来进行，但优选通过热方法比如蒸馏和/或精馏来进行。

原则上，可以使用适于将子料流 T(1)分馏为富含丙烷的子料流和富含丙烯的子料流的所有蒸馏方法。

在本发明方法中，用于该目的的分馏单元基本上包括本领域熟练技术人员已知的并且通过分馏将混合物分离为至少一种富含丙烷的级分和至少一种富含丙烯的级分所必需的所有组成部件。然而，对于本发明而言，子料流 T(1)优选通过精馏分馏为富含丙烷的子料流和富含丙烯的子料流。在该方法中，液体混合物的富集或分离主要地通过呈逆流的蒸气和沸腾液体之间的传质来进行。该精馏在主要由管形分离塔以及蒸发器和在各塔的上端(顶部)的冷凝器组成的一个或多个精馏塔中进行。

在本发明方法中，在步骤(iv)或步骤(c)中，以子料流 T(3)分离出 80% 以上，优选至少 90%，尤其优选至少 95% 的存在于子料流 T(1)中的丙烯。该富含丙烯的子料流 T(3)经由适合的管线供入进一步步骤(v)或步骤(g)。

在本发明方法中，来自步骤(iv)的富含丙烷的子料流 T(5)可以再循环到步骤(i)中。

在供入步骤(i)之前，还可以将富含丙烷的子料流 T(5)通过本领域熟练技术人员已知的其它方法来后处理，例如，在供入步骤(i)之前可以富集存在于其中的丙烷。

相应地，本发明还提供了上述类型的方法，其中将富含丙烷的子料流

### T(5)供入步骤(i)。

在合成氧化丙烯的扩展综合方法中，在步骤(c)中产生的富含丙烷的子料流 T(5)经由适合的管线转移到步骤(d)中。

在步骤(d)中，将子料流 T(5)至少分离为子料流 T(5a)和 T(5b)。在本发明的优选实施方案中，提纯子料流 T(5)，以便在其被分割之前分离出所存在的除了丙烷以外的副产物。该提纯可以通过本领域熟练技术人员已知的用于该目的的所有方法，例如蒸馏或吸收方法来进行。

子料流 T(5)的分离通过本领域熟练技术人员可获得的用于该目的的所有方法来进行，例如通过用多路阀门来分配。分离与提纯同时进行(例如通过蒸馏)也是可行的。

主要地，在步骤(d)中，将 T(5)分离为可以含有相同或不同量的丙烷的两股子料流 T(5a)和 T(5b)。

根据本发明，子料流 T(5b)经由本领域熟练技术人员已知的管线再循环到步骤(a)中。

适当的话，可以再次提纯子料流 T(5a)，然后将其与来自步骤(b)的含氢气的子料流 T(2)合并并转移到步骤(e)中。

本发明方法的步骤(iii)或步骤(e)包括过氧化氢的合成。

在步骤(iii)中，含氢气的子料流 T(2)与所引入的氧气(图 1 中的 X)(例如以空气的形式)反应，获得富含过氧化氢的子料流 T(4)和气体子料流 T(6)。

在合成氧化丙烯的扩展综合方法的步骤(e)中，含丙烷的子料流 T(5a)与引入了含氧气体，例如空气或分子氧(图 2 中的 X)的含氢气的子料流 T(2)合并，获得富含过氧化氢的子料流 T(4)和气体子料流 T(6a)。

在扩展综合方法的优选实施方案中，引入氧气代替空气。这避免了任何干扰气体的积累和相关清除。

需要的话，不仅氧气或空气，而且氢气(图 1 和图 2 中的 Z)也可以利用适合的设备引入到步骤(iii)或步骤(e)中。

在步骤(iii)或步骤(e)中，可以使用本领域熟练技术人员已知的用于合成过氧化氢的基本上所有的方法。

在本发明方法的优选实施方案中，过氧化氢通过由元素直接合成来制

备。对于本发明而言，可以使用本领域熟练技术人员已知的由元素直接合成过氧化氢的所有方法。

在合成氧化丙烯的扩展综合方法中，在步骤(e)中使用合并的子料流 T(2)和 T(5a)提供了优点：它实现了将在过氧化氢合成的反应混合物中的氧气量减少到爆炸下限(4% H<sub>2</sub> 到 96% O<sub>2</sub>)以下，因此增加了该方法的安全性。经由 T(5a)添加的丙烷因此在本发明的该实施方案中是过氧化氢的直接合成的安全气体缓冲剂。

另一相关的优点是，这样可以将氢气浓度增加到氧气与氢气的比率为 1:1 或 1:1 以上。因为过氧化氢的直接合成的时空收率与氢气浓度成正比例增加，所以本发明的该实施方案可以使反应器尺寸变小，因此也降低了操作成本。

在合成氧化丙烯的新型扩展方法的步骤(e)中，调节进料中的氧气和氢气的量，使得在来自该步骤的子料流 T(6a)中的比率对于用于步骤(a)的丙烷脱氢而言是最佳的。

因此，在合成氧化丙烯的新型扩展方法中，将来自步骤(e)的子料流 T(6a)再循环到步骤(a)中，因此如上所述可使丙烷的直接合成以自热方式操作。

该操作方式因此使得可在过氧化氢的直接合成中不需要循环气体。

在本发明方法中，制备过氧化氢的可行方法的实例是在 US 4,009,252 中公开的工序，其中过氧化氢由氢气和氧气在含钨的催化剂上形成。该反应间歇进行。WO 92/04277 也描述了可以用于本发明目的的方法，该方法包括让氧气与氢气在充有含水催化剂悬浮液的管式反应器中反应，获得过氧化氢。制备用于本发明目的的过氧化氢的另一可行方法是描述在 US-A 5,500,202 和 EP-A 0 579 109 中的制备过氧化氢的连续方法，它包括让 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 气体混合物在滴流床反应器中在固定的粉状催化剂上反应。

可以用于本发明目的的从制备过氧化氢的现有技术中得知的另一种方法描述在 US-A 4,336,238 和 US-A 4,336,239 中。在该方法中，形成过氧化氢的氧气与氢气的反应在有机溶剂或者在还可以含有水的溶剂混合物中在含钨催化剂上进行。US-A 4 389 390 描述了类似方法，其中将从载体中漏

出的催化剂用活性炭过滤器来回收。

然而，由本申请人开发并描述在 EP-A 0 946 409 中的制备过氧化氢溶液的方法尤其优选用于本发明目的。该方法可以安全制备过氧化氢含量为至少 2.5 重量%的过氧化氢溶液。在该方法中，氢气和氧气在含有作为活性组分的钨的催化剂上连续反应，其中该反应在作为反应介质的水和/或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 链烷醇中在催化剂成形体上进行。催化剂成形体优选是有序催化剂填料(整料)和/或床，或者由筛网，例如金属网构成的成形体。在该优选方法中，可以使用呈空气形式的氧气。

在该方法中，所述反应通常在溢流式反应器中进行。水和/或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 链烷醇，优选水和/或甲醇用作反应介质。不仅可以含有氢气和氧气而且含有惰性气体比如氮气或稀有气体的反应气体通常具有 1:100 至 100:1 的 O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> 比率。可以循环反应气体。反应气体和反应介质可以彼此以同向流或反向流的方式，优选以同向流的方式输送，其中液相形成连续相和反应气体形成非连续相。优先选择立式反应器构造(直立反应器)，其中反应气体和反应介质优选从底部向上同向流过反应器。氢气可以经由在氧气或空气的进料点的下游的一个或多个中间进料点引入到反应器中。来自反应器的双相输出物可以在反应器的上端排出并在适合的分离容器中分离，获得富含过氧化氢的子料流 T(4)和气体子料流 T(6)或 T(6a)。

对于本发明而言，步骤(iii)中的过氧化氢的合成的进行应使得即使当使用在爆炸范围以上(O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>>20:1)的氢气/氧气混合物时，也获得 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 含量超过 2.5 重量%的过氧化氢溶液。

富含过氧化氢的子料流 T(4)至少含有过氧化氢和水。子料流 T(4)可以进一步含有卤化物，酸，醇和其它有机组分以及过氧化氢合成的敏化剂和促进剂，例如 CO。

适当的话，T(4)可以通过本领域熟练技术人员已知的方法来进一步后处理。

因此，本发明还提供了上述类型的方法，其中子料流 T(4)至少含有过氧化氢和水。

全部或部分气相 T(6)可以在适合的压缩机中压缩之后或者直接在进一

步步骤(vi)中燃烧产生能量, 并且可以将该能量用于步骤(i)中。

因而, 本发明还提供了如上所述的方法, 其中含有氢气和氧气的混合物的来自步骤(iii)的全部或部分气体子料流 T(6)在进一步步骤(vi)中燃烧产生能量, 并将该能量用于步骤(i)中。

当来自步骤(iii)的子料流 T(6)在氧气中含有低于4%的氢气或者在氢气中含有低于4%的氧气时, 所述变型是特别优选的。

在步骤(vi)中产生的能量可以用于步骤(i)中加热用于丙烷脱氢的装置和/或用于再生在丙烷脱氢中使用的催化剂。

因此, 本发明还提供了如上所述的方法, 其中将所述能量用于步骤(i)中以单一或同时实现下列目的:

- (aa) 加热在丙烷脱氢中使用的装置;
- (bb) 再生在丙烷脱氢中使用的催化剂。

在本发明的另一个实施方案中, 子料流 T(6)可以全部或部分再循环到步骤(iii)中。

为了对抗可能在全部分再循环 T(6)的情况下出现的情性化合物的积累, 在该方法过程中不时或连续地转移用于步骤(i)的子料流 T(6)。每当气体子料流 T(6)含有超过0.5%, 优选超过0.7%, 尤其优选超过1%的氢气和氧气的混合物时, 优先选择该工序。

因此, 本发明还提供了上述类型的方法, 其中将含有超过1%的氢气和氧气的混合物且来自步骤(iii)的全部或部分气体子料流 T(6)再循环到步骤(iii)中。

在合成氧化丙烯的综合方法的另一个实施方案中, 可将来自步骤(iii)的全部或部分气体子料流 T(6)再循环到步骤(i)中。该工序的优点是: 在该实施方案中含有 C<sub>3</sub> 残留物以及 H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> 比率为 1:100 至 100:1 的 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的气体子料流 T(6)可以用于再生步骤(i)中使用的用于丙烷脱氢的催化剂。该再生基本上通过烧尽沉积在催化剂表面上的全部或部分有机组分来进行。

因此, 本发明还提供了如上所述的方法, 其中将来自步骤(iii)的全部或部分气体子料流 T(6)再循环到步骤(i)中。

来自步骤(iv)或步骤(c)的子料流 T(3)在进一步步骤(v)或步骤(g)中与来

自步骤(iii)或步骤(e)的子料流 T(4)反应, 获得氧化丙烯。

然而, 来自本发明方法的步骤(e)的气相 T(6a)还可以在进一步步骤(f)中直接再循环到步骤(a)中。在该情况下, 子料流 T(6a)含有  $C_3:O_2:H_2$  摩尔比为 1:0.01-1:0-2, 优选  $C_3:O_2:H_2$  摩尔比为 1:0.03-0.3:0-0.6 和尤其优选  $C_3:O_2:H_2$  摩尔比为 1:0.04-0.2:0-0.4 的丙烷、氧气和氢气组分。

富含丙烷的子料流 T(3)与富含过氧化氢的子料流 T(4)的获得氧化丙烯的反应可以用本领域熟练技术人员已知的所有方法来进行。

对于本发明而言, 在步骤(v)或步骤(g)中的反应优选是来自子料流 T(3)的丙烯利用来自子料流 T(4)的过氧化氢在催化剂存在下的环氧化获得氧化丙烯的反应。

进行所述环氧化的可行方法和优选的环氧化催化剂尤其描述在 DE 101 35 296.4、DE 101 05 528.5、DE 100 32 884.9、DE 101 55 470.2、DE 101 37 543.3 和 DE 101 35 296.4 中。

尤其优选用于本发明目的的环氧化催化剂是具有 MFI 或 MEL 结构或 MFI/MEL 混合结构的 Ti-沸石, 称为 TS-1、TS-2、TS-3 的含 Ti 的沸石催化剂以及具有与 $\beta$ -沸石同晶的骨架结构的 Ti 沸石。

关于可以使用的催化剂, 尤其沸石的进一步的细节可以见于例如 DE 100 10 139.2、DE 197 23 950.1 和 DE 102 32 406.9 和其中引用的现有技术。

因此, 本发明还提供了上述类型的方法, 其中在步骤(v)中的反应是来自子料流 T(3)的丙烯利用来自子料流 T(4)的过氧化氢在催化剂存在下环氧化获得氧化丙烯的反应。

在本发明方法中, 对氧化丙烯的转化率是至少 80%, 优选至少 85%, 尤其至少优选 95%。

可以通过本领域熟练技术人员已知的所有方法从在步骤(v)或步骤(g)的反应中形成的混合物中分离出氧化丙烯, 适当的话, 可以进一步后处理。优选用于本发明目的的分选方法和后处理方法描述在 DE 198 35 907.1 和 DE 100 01 401.1 中。

在步骤(v)或步骤(g)中获得的除氧化丙烯以外的混合物可以全部或部分作为至少含有丙烷和丙烯的子料流 T(7)再循环到步骤(i)或步骤(a)中。

因此，本发明还提供了上述类型的方法，其中将来自步骤(v)或步骤(g)的至少含有丙烷和丙烯并且丙烷/丙烯比率小于1的子料流T(7)的全部或部分需要的话在进一步后处理步骤之后再循环到步骤(i)或步骤(a)中，或者直接再循环到步骤(iv)或步骤(c)中。

所述后处理步骤可以用本领域熟练技术人员已知的方法，例如蒸馏、精馏或膜分离来进行。

以下表1和2举例说明了本发明方法的可行实施方案，其中表1涉及在图1中图示的综合方法和表2涉及在图2中图示的扩展综合方法。

## 参考数字列表

图 1

步骤(i)	丙烷的脱氢
步骤(ii)	冷凝
步骤(iii)	过氧化氢的合成
步骤(iv)	分馏
步骤(v)	氧化丙烯的合成
步骤(vi)	燃烧
T(0), T(1), T(2), T(3)	子料流
T(4), T(5), T(6), T(7)	
X	空气或氧气
Y	氧化丙烯
Z	氢气

图 2

步骤(a)	丙烷的脱氢
步骤(b)	冷凝
步骤(c)	分馏
步骤(d)	分离
步骤(e)	过氧化氢的合成
步骤(f)	再循环
步骤(g)	氧化丙烯的合成
T(0), T(1), T(2), T(3)	子料流
T(4), T(5), T(5a), T(5b)	
T(6a), T(7)	
X	空气或氧气
Y	氧化丙烯
Z	氢气

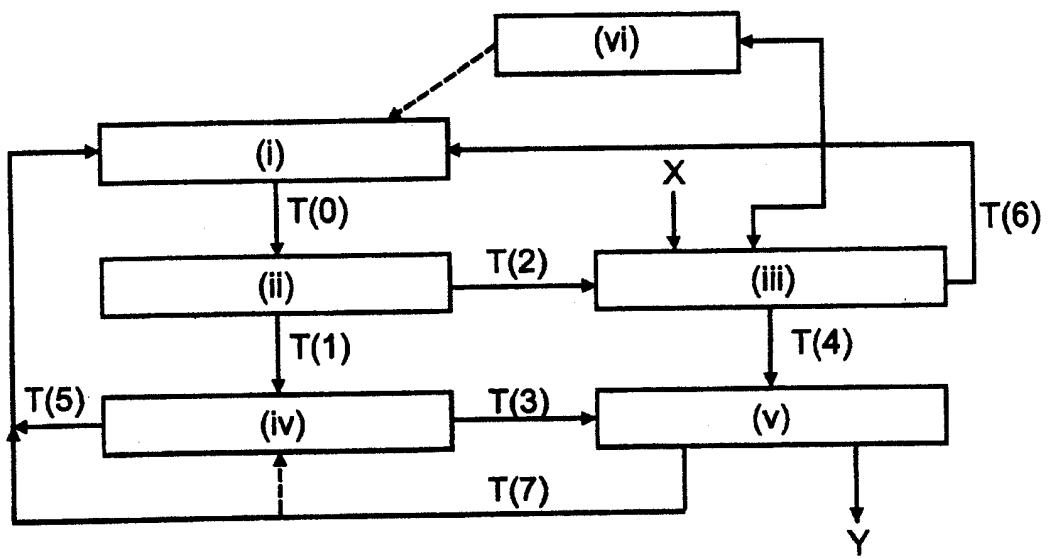


图 1

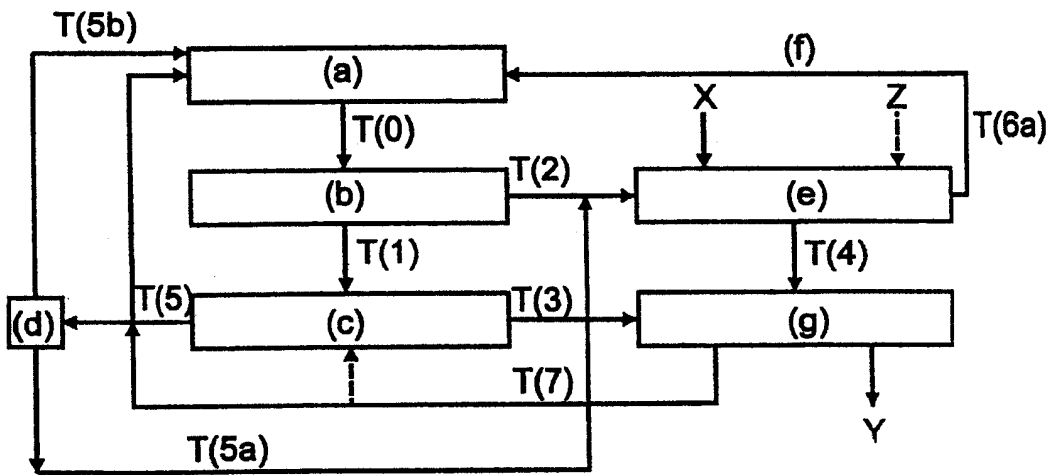


图 2