



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03809959.4

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1294125C

[22] 申请日 2003.4.29 [21] 申请号 03809959.4

[30] 优先权

[32] 2002.5.2 [33] EP [31] 02009869.5

[86] 国际申请 PCT/EP2003/004442 2003.4.29

[87] 国际公布 WO2003/093255 英 2003.11.13

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.2

[73] 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 乔斯·贝格斯 克劳迪娅·布拉塞
胡贝图斯·艾克霍夫 托马斯·哈斯
维利·霍芬 佩尔西·坎佩斯
格拉尔德·莫若夫 维尔纳·波尔
吉多·施托赫尼奥 格奥尔格·蒂勒
诺贝特·乌尔里希 沃尔夫冈·韦尔

[56] 参考文献

US5463090A 1995.10.31 C07D301/12
EP819683A1 1998.1.21 C07D301/12
EP1074548A1 2001.2.7 C07D301/12
EP526945A1 1993.2.10 C07D301/06
EP560488A1 1993.9.15 C07D301/12

审查员 夏凤娟

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 5 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

环氧化烯烃的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于环氧化烯烃的方法，其通过 i) 烯烃与过氧化氢在环氧化反应催化剂和醇溶剂的存在下反应；ii) 从步骤 i) 的反应产物中分离产物烯烃氧化物和未反应烯烃；iii) 回收包含醇溶剂的物流；其特征在于 iv) 对回收的步骤 iii) 的物流进行氢化反应。

1. 一种通过以下步骤来环氧化烯烃的方法：

i) 使烯烃与过氧化氢在环氧化反应催化剂和醇溶剂存在下反应，所述烯烃为具有 2—6 个碳原子的烯烃，过氧化氢以 10~70wt.% 过氧化氢的水溶液来使用，或者以在贵金属催化剂和醇存在下由氢和氧的反应制备的醇溶液来使用；

ii) 从步骤 i) 的反应产物中分离产物烯烃氧化物和未反应烯烃；

iii) 回收包含醇溶剂的物流；

其特征在于

iv) 对步骤 iii) 回收的物流进行氢化反应。

2. 权利要求 1 的方法，其中回收的溶剂流包括少于 2wt.% 的烯烃氧化物和少于 1wt.% 的未反应烯烃。

3. 权利要求 1 的方法，其中在分离烯烃氧化物和未反应烯烃之后产物流进行氢化，并且醇溶剂从氢化的物流中分离。

4. 权利要求 1 的方法，其中包括醇溶剂的回收物流是从反应产物加工程序的不同阶段得到的组合的溶剂流，并且对该组合的溶剂流进行氢化。

5. 权利要求 1 的方法，其还包括以下步骤：

v) 任选纯化从氢化步骤 iv) 得到的溶剂流以及

vi) 再利用该溶剂。

6. 权利要求 5 的方法，其中纯化溶剂流的步骤 v) 包括：

a) 调节氢化步骤 iv)得到的溶剂流的 pH 值到 7 以下和 b) 将步骤 a)得到的物流进行蒸馏。

7. 权利要求 5 或 6 的方法，其中溶剂至少部分再循环到环氧化步骤 i)中。

8. 权利要求 1 的方法，包含醇溶剂的回收的物流包括作为杂质的羰基化合物、缩醛和/或缩酮，其中通过氢化步骤 iv)来降低这些杂质的含量。

9. 权利要求 1 的方法，其中包含有机溶剂的物流包括乙醛，并且乙醛在氢化步骤 iv)中还原为乙醇。

10. 权利要求 1 的方法，其中在步骤 iv)中将回收的溶剂流在 0.5~30Mpa 的氢分压下进行多相催化氢化。

11. 权利要求 10 的方法，其中氢化在 2~30Mpa 的氢分压和 80~150℃的温度下进行。

12. 权利要求 10 的方法，其中所述催化剂选自包含一种或多种选自 Ru、Rh、Pd、Pt、Ag、Ir、Fe、Cu、Ni 和 Co 的的金属的载体上的催化剂以及任选掺杂一种或多种选自 Ru、Rh、Pd、Pt、Ag、Ir、Fe、Cu、Ni 和 Co 的的金属的 Raney 镍和 Raney 钴。

13. 权利要求 12 的方法，其中催化剂载体选自活性碳和金属氧化物，所述金属氧化物选自 SiO₂、TiO₂、ZrO₂ 和 Al₂O₃ 以及包括至少 Si、Al、Ti 和 Zr 中的两种的混合氧化物及它们的混合物。

14. 权利要求 10 的方法，其中使用直径为 0.5~5mm、长度为 1~10mm 的小球形状的固定床催化剂进行氢化。

15. 权利要求 10 的方法，其中使用固定床催化剂进行氢化，并且回收的溶剂流直接以滴流方式穿过催化剂床。

16. 权利要求 10 的方法，其中氢化在无附加冷却的氢化反应器中进行。

17. 权利要求 1 的方法，其中反应步骤 i)得到的产物流包含烯烃、烯烃氧化物、醇溶剂、过氧化氢和水，所述产物流在预蒸发器中分离为含烯烃、烯烃氧化物和醇溶剂的顶部馏出物，以及含醇溶剂、过氧化氢和水的底部产物，其中随产物流引入的有机溶剂的总量的 10~60%随顶部馏出物去除，余量保留在底部产物中，并且该底部产物进行氢化步骤 iv)。

18. 权利要求 17 的方法，其中预蒸发器的底部产物在氢化之前与在该方法中回收的其他溶剂流结合。

19. 权利要求 17 的方法，其中随顶部馏出物移除超过 95%的所夹带烯烃氧化物，并且随底部产物移除超过 90%的所夹带水。

20. 权利要求 1 的方法，其中催化剂为钛硅分子筛，溶剂为甲醇。

21. 权利要求 1 的方法，其中烯烃为丙烯。

22. 权利要求 21 的方法，其中丙烯与丙烷混合使用。

23. 权利要求 22 的方法，其中丙烷存在量高达丙烯的 10 vol.%。

24. 权利要求 17 的方法，其中反应阶段得到的产物流含有：

0.5—20wt.%的丙烯、

0—4wt.%的丙烷、

5—35wt.%的环氧丙烷、

35—80wt.%的甲醇、

5—40wt.%的水、

0.1—5wt.%的过氧化氢、

0.1—8wt.%的副产物、

0—5wt.%的钛硅分子筛催化剂，

预蒸发器的顶部馏出物含有：

1—40wt.%的丙烯、

0—10wt.%的丙烷、

15—75wt.%的环氧丙烷、

20—85wt.%的甲醇、

0—5wt.%水，

预蒸发器的底部产物含有：

0—2wt.%的环氧丙烷、

0—1wt.%的丙烯、

30—80wt.%的甲醇、

15—65wt.%的水、

0.1—5wt.%的过氧化氢、

0.1—10wt.%的副产物、

0—10wt.%的钛硅分子筛催化剂。

25. 权利要求 24 的方法，其中预蒸发器的顶部馏出物至少部分冷凝，沸点低于环氧丙烷沸点的组分任选从冷凝物中气提，然后使用水作为萃取剂对冷凝物进行萃取蒸馏，回收包括环氧丙烷的顶部产物和包括甲醇和水的底部物流，并且在再循环到反应步骤 i) 之前任选对底部物流进行氢化步骤。

26. 依照权利要求 24 和 25 之一的方法，其中钛硅分子筛催化剂悬浮地存在于反应混合物中，并且存在于由预蒸发器得到的底部产物中的钛硅分子筛在对底部产物进行氢化之前通过固/液分离除去。

27. 权利要求 1 的方法，其中环氧化反应催化剂作为固定床存在。

28. 权利要求 27 的方法，其中环氧化催化剂是直径为 1~5mm 的挤出物。

环氧化烯烃的方法

技术领域

本发明涉及一种环氧化烯烃的方法，特别涉及一种环氧化反应产物流的加工方法。

背景技术

EP-A 100 118 公开了如果用钛硅分子筛作为催化剂，则可用过氧化氢将丙烯转化为环氧丙烷。反应优选在水混溶性溶剂存在下实施，以便改进反应混合物中丙烯的溶解度。优选所用溶剂的沸点介于环氧丙烷和水的沸点之间，以便能够通过蒸馏步骤从反应混合物中分离溶剂，并将其再循环至反应中。优选甲醇作为溶剂。

WO-A 99/07690 描述了一种环氧化丙烯的含甲醇产物流的纯化方法，所述产物流还含有杂质乙醛。在此案例中，由环氧化得到的粗产物流进行分馏，其中特别重要的是在顶部馏出物中存在足够量的甲醇，以便达到基本上完全将乙醛转移到底部产物。最后，顶部馏出物中甲醇的浓度为 2-6wt.%。再者，蒸馏塔必须具有 20-60 个分离阶段及介于 10: 1 和 30: 1 之间的回流比，以便完成最可能的乙醛定量分离。因此，这种配置因为蒸馏塔而涉及高的投资及运行成本。

US 5,849,938 公开了在由环氧化丙烯得到的含甲醇的反应混合物的蒸馏加工中，可通过实施蒸馏如使用水或丙二醇作为萃取剂的萃取蒸馏，使环氧丙烷和甲醇挥发性的差异增大。此萃取蒸馏的目的是在一个蒸馏步骤中从所希望的产物、即环氧丙烷中数量上尽可能多地分离甲醇以及其它高沸点杂质如乙醛。蒸馏得到的包含甲醇、极性萃取剂和杂质的底物流优选通过蒸馏进行进一步的加工，以除去极性萃取

剂，同时，甲醇馏分优选再循环至环氧化反应阶段。

EP-A 1 122 248 公开了一种用于加工来自环氧化丙烯的产物流的方法，该产物流含有丙烯、环氧丙烷、甲醇和水，方法是通过将此产物流分离为含有丙烯、环氧丙烷及甲醇的顶部馏出物，以及含有甲醇和水的底部产物，其中分离是在预蒸发器中用至多 5 个理论分离阶段实施的，并且产物流中夹带的甲醇总量的 20-60% 随顶部馏出物除去，而剩余部分则保留在底部产物中。环氧丙烷通过优选使用水作为萃取剂的萃取蒸馏从顶部馏出物中分离。由萃取蒸馏得到的包含甲醇和水的底物流可以直接循环至环氧化反应阶段。甲醇可以借助分馏从预蒸发阶段的底物流中回收并且循环至环氧化反应阶段。虽然这种方法具有相当大的在加工中通过二级反应有效地减少环氧丙烷的损失的优点，但是目前发现在从反应产物的加工中回收的甲醇循环到环氧化反应阶段的连续过程中，从长远看环氧化反应阶段中催化剂的活性和选择性降低并且观察到环氧丙烷产物中杂质的积累。

因此迫切需要一种用于烯烃环氧化的且能够消除上述缺点的方法。

在 WO 02/02545 中提出了产物环氧丙烷中甲酸甲酯积累的问题。如果甲酸甲酯在循环甲醇馏分至环氧化反应阶段之前通过分馏从甲醇馏分中去除，那么就可以减少这种积累。此文献完全未提及催化剂钝化的问题，并且已经发现单独以 WO 02/02545 中公开的单一的蒸馏步骤的方法去除甲酸甲酯不能解决催化剂系统长期钝化的问题。特别是已经确定的能够引起催化剂钝化的杂质之一的 1,1-二甲氧基乙烷具有几乎与甲醇相同的沸点，因此实际上不能依靠蒸馏与甲醇分离。而且依照 WO 02/02545 所公开的，一个附加的蒸馏步骤是必要的，并且使用具有 10 个理论板的蒸馏塔以达成想要得到的结果，从而增加了投资和加工成本。

因此，本发明的一个目的是提供一种用于环氧化烯烃并获得纯度

增加的回收溶剂流的方法。

发明内容

此目的是通过一种烯烃环氧化的方法来达成的，其包括：

- i) 烯烃与过氧化氢在环氧化反应催化剂和醇溶剂的存在下反应；
- ii) 从步骤 i) 的反应产物中分离产物烯烃氧化物和未反应烯烃；
- iii) 回收包含醇溶剂的物流；

其特征在于

- iv) 对回收的步骤 iii) 的物流进行氢化反应。

优选地，回收的溶剂流包括少于 2wt.% 的烯烃氧化物和少于 1wt.% 的未反应烯烃，更优选地少于 0.5wt.% 的烯烃氧化物和少于 0.1wt.% 的未反应烯烃，最优选地是基本上没有烯烃氧化物和未反应烯烃使得在氢化步骤中产物的损失减到最小。

依照本发明优选的实施方案，该方法进一步包括以下步骤：

- v) 任选纯化从氢化步骤 iv) 得到的溶剂流以及
- vi) 再利用溶剂。

本发明的另一个优选实施方案涉及上述的一种方法，其中对烯烃氧化物和未反应烯烃分离之后的产物流进行氢化，并且将醇溶剂与被氢化的产物流分离。

在导致本发明的研究期间，发明者发现不仅存在于循环到环氧化反应阶段的溶剂流中的甲酸甲酯对催化剂体系的活性存在有害的影响，其他的象羰基、缩醛和缩酮的杂质，例如甲醛、乙醛、二甲氧基甲烷和 1,1-二甲氧基乙烷也会导致催化剂的钝化。

发明者惊奇地发现包含在从环氧化反应中回收的溶剂流中的杂质的含量可以在主要产物烯烃氧化物以及未转变烯烃从溶剂流中去除之后通过氢化回收的溶剂流而相当大地减弱。当进行氢化作用后的溶剂再循环到环氧化反应阶段时，则可相当大地降低催化剂体系的钝

化。

此外还发现，存在作为副产物和杂质的化合物而且很难与有价值的产物分离，并且如果溶剂再循环会又导致催化剂体系的钝化，这种化合物不仅在反应步骤中形成，而且在随后的加工阶段也会形成。当过氧化物的化合物依然存在的情况下，不想得到的副产物和杂质的形成尤其发生在如蒸馏的高温加工阶段。出现在如丙烯环氧化的产物中的过氧化物是过氧化氢和有机过氧化物，如在反应阶段由环氧丙烷与过氧化氢反应形成的 1-氢过氧-2-丙醇和 2-氢过氧-1-丙醇。因此本发明的一个重要的优势是，通过氢化不仅将难于分离的杂质转变为更容易分离的化合物，并且除去可在随后的反应中导致难分离杂质的反应中间体。

因此，如果溶剂至少部分再循环到环氧化反应步骤 i) 中，那么本发明尤其是有利的，但是并不只限于这种实施方案。或者，从本发明的方法回收的溶剂也可以以不同的本领域的技术人员所熟知的方式重新使用。

具体实施方式

依照本发明的方法尤其适用于具有 2~6 个碳原子的烯烃的环氧化，特别优选丙烯。下文中将以作为优选烯烃的丙烯的实施例来描述依照本发明的烯烃的环氧化反应。

与过氧化氢的环氧化反应在醇溶剂中钛硅分子筛催化剂的存在下实施。对于丙烯的环氧化，溶剂优选沸点介于环氧丙烷的沸点和水的沸点之间。适宜的溶剂包括醇，例如甲醇、乙醇或叔丁醇。优选甲醇作为溶剂。

由于方法中物质的再循环，因此所用溶剂可以含有 0~20wt.% 的水。过氧化氢以含 10~70wt.% 过氧化氢的水溶液来使用。优选使用自蒎醌方法的提取步骤得到的并含有 30~45wt.% 过氧化氢的过氧化氢

粗产品。或者，也可以使用过氧化氢的醇溶液，优选为甲醇。这些醇溶液可以在贵金属催化剂和醇的存在下通过氢和氧的反应制备。丙烯可与 0~10 vol.% 的丙烷混和使用。

依照本发明，结晶的、含钛的沸石尤其是那些其中 x 为 0.001~0.05、具有 MFI 或 MEL 结晶结构、被称为钛硅分子筛-1 和钛硅分子筛-2 的化合物 $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ ，适宜用作环氧化过程的催化剂。这种催化剂可以依照例如 US-A4,410,501 中描述的方法制备。钛硅分子筛催化剂可作为一种成形的催化剂以颗粒、挤出物或成形体的形式使用。对于成形过程，催化剂可以含有 1~99% 的粘合剂或载体材料，所有的在环氧化所使用的反应条件下不与过氧化氢或过氧化物起反应的粘合剂和载体材料都是适宜的。直径为 1~5mm 的挤出物优选用作固定床催化剂。

在本发明的一个实施方案中，钛硅分子筛催化剂在反应期间悬浮在反应混合物中。该催化剂然后以粉末的形式或以可悬浮粒状材料的形式使用，所述可悬浮粒状材料是通过已知方式成形来产生的，例如通过喷淋干燥或流化床粒化。当使用悬浮催化剂时，可用于反应的是流动混合反应器如搅拌釜反应器或再循环反应器以及非流动混合反应器如管式流动反应器。优选使用下游连接的由一至三个流动混合反应器及非流动混合反应器组成的串连装置。

在本发明的另一实施方案中，钛硅分子筛催化剂以固定床的形式使用，原料混合物在其上流过。催化剂然后以成形体的形式使用，所述成形体通过已知方式产生，例如通过添加粘合剂挤出。当使用固定床催化剂时，可以使用具有鼓泡塔特征的反应器，即连续液相和分散气相同时流过反应器。或者反应可以喷淋床的形式进行。

在基本上由丙烯组成的气氛下，实施环氧化反应的温度为 0~80 °C，优选在 40~65 °C，实施环氧化反应的高压为 50 巴，优选为 10~20 巴。使用过量丙烯，选择在反应器中的停留时间，使得过氧化氢转化

率超过 90%，优选超过 95%。优选所用溶剂量，以便达成 1~5 重量份溶剂对 1 重量份过氧化氢水溶液的比例。

在加工阶段之前，反应混合物的压力优选在压力释放阶段释放至环氧丙烷加工中采用的压力。部分溶于反应混合物中的丙烯以及可能的丙烷作为气体排出。所得气体经压缩机再压缩至反应器中的压力，然后返回至反应中。仍然包含在气体中的环氧丙烷在压缩后优选通过冷却和部分冷凝来回收。

反应产物的加工可以用常规方式如本领域中所熟知的多层蒸馏的步骤进行，只要在整个加工程序的一些阶段回收至少一种溶剂流。依照本发明对由加工程序的不同阶段得到的至少一种溶剂流或组合流进行氢化反应。

依照本发明优选的实施方案，将步骤 iv) 中回收的溶剂流在氢分压为 0.5~30Mpa 下进行多相催化氢化。特别优选在 80~150℃ 的温度范围内进行氢化步骤，优选为 100~180℃，氢分压为 1~25MPa。

适宜的催化剂选自由一种或多种选自包含 Ru、Rh、Pd、Pt、Ag、Ir、Fe、Cu、Ni 和 Co 组中的金属组成的载体上的催化剂。或者，也可以使用随意掺杂一种或多种上述金属的 Raney 镍和 Raney 钴。催化剂载体优选自活性碳和金属氧化物，所述金属氧化物选自 SiO₂、TiO₂、ZrO₂ 和 Al₂O₃ 以及包括至少 Si、Al、Ti 和 Zr 中的两种的混合氧化物以及它们的混合物。

在本发明的环氧化过程中，在环氧化反应器中或在随后的加工阶段，特别是蒸馏阶段形成羰基化合物。在产物环氧丙烷、丙烯和其它少量沸腾物如来自反应混合物中的甲酸甲酯分离之后，会得到包括大部分溶剂甲醇、水、残余的过氧化氢和羰基化合物的物流。

除羰基化合物和醇溶剂之外，也存在相应的缩醛和缩酮。因此，依照本发明的一个优选实施方案，选择一种加氢体系包括反应器、催化剂和反应条件以便使羰基化合物以及相应的缩醛，如缩甲醛、半缩

甲醛，缩酮和半缩酮氢化。这些羰基化合物可以使用金属催化剂进行氢化。这些金属优选为镍或贵金属。如果是贵金属，那么金属就用载体支撑。

催化剂载体可以是任何惰性的并且在反应条件下不恶化的固体。例子是二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、粘土、碳酸钙或类似于二氧化硅-氧化铝的混合氧化物。尤其适合用于氢化羰基化合物、缩醛和缩酮的催化剂是沉积有铂、钯、铑或钌的碳。优选为钌。催化剂载体可以是半球、小球、小块、颗粒、挤出物、球形等形式。装载到载体上的贵金属可以在 0.01~50wt.% 的范围内。优选在基于载体重量的 0.1~5% 的范围内。贵金属催化剂可以依照任何技术方法的情形制备。金属可以通过还原相应的金属盐而分布在载体的表面。这些金属盐可以是氧化物、氯化物、硝酸盐、氢氧化物、碳酸盐等。

这些催化剂商业上可以从生产厂家如 Degussa 或 Johnson Matthey 获得(见 Johnson Matthey 催化剂技术手册 2001, 第 22 和 23 页)。

此外，为了保证羰基化合物和相应的缩醛和缩酮的氢化，优选调整氢化步骤的温度到至少 80℃，更优选在至少 100~150℃ 的范围内并且氢分压至少为 2MPa，更优选在 3~5MPa 的范围内。加氢反应器优选没有附加冷却地操作(隔热反应器)。

氢化可以连续或批次方式如以悬浮的方法或固定床的方法进行。特别优选使用喷淋床反应器。其中使用的固定床催化剂优选为直径为 0.5~5mm 的小球，特别是直径 1~3mm、长度 1~10mm。贵金属含量在通常的范围内，优选为 0.5~5% 重量份。

通过例如由丙烯与过氧化氢在甲醇溶剂中的环氧化得到的溶剂流的氢化，其中环氧丙烷和丙烯已经基本上去除，过氧化氢转变为水、1-氢过氧-2-丙醇、2-氢过氧-1-丙醇，丙酮醇转变为 1,2-丙二醇，甲醛转变为甲醇，乙醛转变为乙醇，1,1-二甲氧基乙烷转变为甲醇和乙醇。甲酸甲酯和二甲氧基甲烷在上述指定的条件不会转变或者只转变较

小的程度。

由氢化步骤得到的醇溶剂流可以直接再使用，或者对于特殊应用来说，如有必要，在重新使用醇溶剂之前进行额外的纯化如进行蒸馏。在氢化后和蒸馏之前，优选调节醇溶剂流的 pH 值到 7 以下。这可以通过使用任何一种不干扰随后的加工步骤的酸如硫酸来完成。

依照最优的实施方案，依照本发明公开的方法纯化的溶剂流再循环到本方法的环氧化反应阶段 i) 中。最重要的，在连续的过程中环氧化催化剂的钝化可以至少相当大地通过在氢化步骤处理要被再循环的溶剂流而降低。另外，环氧丙烷产物中难于除去的低沸点杂质的积累也相当大地减少，从而使得产品质量得到改进。

此外，令人吃惊地发现在其中溶剂例如甲醇被再循环到反应阶段 i) 的过程中，虽然在氢化反应的上述指定条件下甲酸甲酯和二甲氧基甲烷化合物不能或者只是较小程度地发生转变，但是却没有观察到这些化合物的积累。如果不希望受理论上的约束，那么可以相信氢化反应会除去过氧化物，否则过氧化物会在随后的阶段发生反应形成甲酸甲酯、二甲氧基甲烷和这些化合物的前驱体。同时，氢化反应也可以除去上述的和/或甲酸甲酯和二甲氧基甲烷其他的前驱体如甲醛，并且阻止它们用溶剂再循环到反应阶段。

由于在环氧化催化剂的再生循环之间的操作周期可以被相当大地延长，因此本发明得到一个更有效和划算的环氧化方法以及改进的产品质量。这些优势可以通过对氢化步骤进行相关的简单的调整而达成。

而且，氢化步骤可以很容易的合并到环氧化产物的加工程序中。

在一个优选的实施方案中反应步骤 i) 得到的产物流包含烯烃、烯氧化物、醇溶剂、过氧化氢和水，所述产物流在预蒸发器中分离为含烯烃、烯氧化物和醇溶剂的顶部馏出物，以及含醇溶剂、过氧化氢和水的底部产物，其中随产物流引入的有机溶剂的总量的 10~60% 随顶部馏出物去除，余量保留在底部产物中，并且该底部产物进行氢化步骤 iv)。

依照本发明的一个实施方案，反应混合物在预蒸发器中分离为含

丙烯、可能的丙烷、环氧丙烷及溶剂的顶部馏出物，并分离为含溶剂、水、未反应的过氧化氢、高沸点的副产物如丙二醇、以及如果环氧化步骤使用悬浮的方法则还含有悬浮的钛硅分子筛催化剂的底部产物。预蒸发器具有优选至多 5 个理论分离步骤，并且优选设计，使得在精馏段达成对应于简单蒸发及剩余分离效果（remaining separation effect）的反萃段。预蒸发器以至多 1.5 的回流比运转，如果希望也可完全无回流地运转。预蒸发器中的压力优选在 1.5~8 巴的范围内，以便能够用冷却的水从顶部馏出物中冷凝环氧丙烷，而不需要使用冷却单元。运转预蒸发器，使得 10~60%量的随反应混合物加入的溶剂随着顶部馏出物除去，余量保持在底部产物中。在依照发明的操作程序中，顶部馏出物中含有超过 95%的所进给的环氧丙烷，典型超过 98%，优选超过 99%，底部产物中含有超过 90%的所进给的水，典型超过 97%，优选超过 99%。在本实施方案中对来自预蒸发器的底部产物进行本发明的氢化反应步骤。

供应给预蒸发器的产物流通常含有 0.5-20wt.%的丙烯、0-4wt.%的丙烷、5-35wt.%的环氧丙烷、35-80wt.%的甲醇、5-40wt.%的水、0.1-8wt.%的高沸点副产物、0.1-5wt.%的过氧化氢及 0-5wt.%的钛硅分子筛催化剂。此产物流在依照发明的方法中分离为含 1-40wt.%的丙烯、0-10wt.%的丙烷、15-75wt.%的环氧丙烷、20-85wt.%的甲醇及 0-5wt.%水的顶部馏出物，以及分离为含 0-2wt.%的环氧丙烷、0-1wt.%的丙烯、30-80wt.%的甲醇、15-65wt.%的水、0.1-10wt.%的高沸点副产物、0.1-5wt.%的过氧化氢及 0-10wt.%的钛硅分子筛催化剂的底部产物。

顶部馏出物优选仅部分冷凝，未冷凝的丙烯（可能混有丙烷）经由压缩机再次压缩至反应部分的压力，然后再循环至反应中，在压缩后，仍包含于气体中的环氧丙烷优选通过部分冷凝除去。仍溶于冷凝物中的丙烯及可能的丙烷在 C3 气提塔中由冷凝物中气提出来，然后将气提出来的气体循环至部分冷凝器中。C3 气提塔中所含的环氧丙烷和溶剂的混合物通过蒸馏分离为环氧丙烷粗产物和溶剂，所述环氧丙烷粗产物可进一步以已知方式纯化，而所述溶剂则直接再循环至环

氧化反应中或在再循环溶剂到反应阶段之前与其他的来自不同加工阶段的溶剂流结合然后进行氢化反应。

在特别优选实施方案中,由 C3 气提塔得到的环氧丙烷与溶剂(优选甲醇)的混合物进一步通过萃取蒸馏来加工,以便尽可能定量地分离溶剂。就此而言,环氧丙烷与甲醇的混合物加入到萃取蒸馏塔的中段,优选在对应于由底部数理论塔板总数 1/3 的点加入,并且具有羟基官能团且沸点高于甲醇的极性溶剂在高于冷凝物加入点的点处加入萃取蒸馏塔中,优选在对应于由底部数理论塔板总数 2/3 的点加入。环氧丙烷粗制品在塔顶蒸馏出去,甲醇和极性溶剂的混合物作为底部产物提取。所述极性溶剂选自水、乙二醇、乙二醇醚和它们的混合物。优选的极性溶剂是水,因为在此情况下水与甲醇的混合物可直接循环至反应步骤中而无需进一步的纯化或优选与其它溶剂流结合然后在再循环之前进行氢化。

为了达成尽可能完全地分离甲醇,由于顶部馏出物中环氧丙烷的浓度,具有 25-100 个理论分离步骤及具有 1-4 的回流比的塔已经足够了,分离步骤的数目和回流比的数学乘积典型地为 75-125。

由于预蒸发,为了达成所希望的分离效果,对于萃取蒸馏步骤仍需极小的回流比。因此,尽管是两阶段程序,但与现有技术相比,分离水和溶剂的操作成本还是降低。

本发明的特别优选实施方案涉及一种催化环氧化丙烯的方法,其中:

a) 在一个反应步骤中,在钛硅分子筛催化剂存在下,丙烯与过氧化氢水溶液在甲醇中反应;

b) 反应步骤中得到的产物流任选通到压力释放步骤,以及

c) 然后未经预先的蒸馏分离,于具有最多 5 个理论分离步骤的预蒸发器中,将所述产物流分离为含丙烯、环氧丙烷及甲醇的顶部馏出物以及分离为含甲醇和水的底部产物,引入产物流的甲醇总量的

20-60%随顶部馏出物除去，余量保留在底部产物中；

d) 来自步骤 c) 的顶部馏出物至少部分冷凝，任选气提存在的丙烯及丙烷后，冷凝物含有：

0-12wt.%的丙烯，

0-5wt.%的丙烷，

15-75wt.%的环氧丙烷，

25-85wt.%的甲醇及

0-3wt.%的水，以及

e) 来自步骤 d) 的冷凝物进行萃取蒸馏，其中

e1) 所述冷凝物加入到萃取蒸馏塔的中段，

e2) 水在高于冷凝物加入点的点处加入到萃取蒸馏塔中，

e3) 在塔的顶部将环氧丙烷蒸馏出去，以及

e4) 除去含甲醇和水的底部产物。

来自预蒸发器的底部产物任选与在上面描述的加工阶段回收的其它的溶剂流结合，然后进行本发明的氢化步骤。将氢化得到的产物的 pH 值调节到 7 以下，然后在另外的蒸馏步骤中分离为溶剂以及水和高沸点副产物的混合物，其中所述溶剂被返回到环氧化反应中，而所述水和高沸点副产物的混合物或者进行进一步的加工或者被排掉。

当使用悬浮的钛硅分子筛催化剂时，该催化剂由预蒸发器的底部产物通过固/液分离来回收，例如通过过滤或离心，就此而言，固/液分离可在溶剂流氢化之前实施。在本方法的这一点上催化剂的分离是特别有利的，因为危害健康的环氧丙烷在这一点上已经被分离，因此在工业安全方面的严格规定较少，这大大简化了整个方法，使其产生更高的成本效率。

鉴于下列实施例，本发明的优势将是明显的。

比较例

在所有的例子中使用钛-硅酸盐催化剂。依照 EP-A 1 138 387 中实施例 5 的方法使用二氧化硅溶胶作为粘合剂将钛-硅酸盐粉成形为 2mm 的挤出物。所使用的 H_2O_2 依照蒽醌方法制备成 40wt.% 的水溶液。

环氧化反应在一根直径为 10mm、长度为 4m、体积为 300ml 的反应管中连续进行，此外设备还包括三个用于液体、相关的泵和液体分离管的容器。用于液体的三个容器包括甲醇、40% 的 H_2O_2 和丙烯。将 40% 的 H_2O_2 用氨水调节 pH 值为 4.5。反应温度在冷却套中通过水冷液体循环来控制，就此而言，冷却液体温度由自动调温器控制。反应器压力为 25 巴绝对压力。将进料泵的物质流速调整到丙烯进料浓度为 21.5wt.%，甲醇进料浓度为 57wt.%， H_2O_2 进料浓度为 9.4wt.%。反应器以向下流动的操作方式运转。

冷却套温度为 41°C ，总的物质流速为 0.35kg/h，最高温度为 59°C 。产物输出由气相色谱法测定， H_2O_2 的转换由滴定法测定。催化剂的选择性以在丙烯氧化的气相色谱分析的基础上，形成的环氧丙烷的数量与形成的所有丙烯氧化的数量的比值来计算。在催化剂的选择性为 96% 的情况下，初始的 H_2O_2 转化率为 96%。

由反应得到的反应混合物，释放压力后在预蒸发阶段分离为含丙烯、丙烷、环氧丙烷及甲醇的顶部馏出物及含甲醇、丙二醇一甲基醚、丙二醇、水和高沸点化合物以及未转化的过氧化氢的底部产物。包含环氧丙烷和甲醇以及溶解在其中的丙烯和丙烷的液体冷凝物由顶部馏出物的蒸汽状态得到。主要由丙烯和丙烷组成的未冷凝的物流返回到环氧化反应中。溶解在冷凝物中的丙烯和丙烷在 C3 气提塔中自后者气提，然后以蒸汽状态与物流一起返回到部分冷凝阶段。主要包含环氧丙烷和甲醇而且不含丙烯和丙烷的物流，在水作为萃取剂立即在塔顶下面的点引入的萃取蒸馏中分离为最初由超过 99.5% 的环氧丙

烷组成的环氧丙烷粗产物，以及分离为主要由甲醇和水组成的底部产物，其含水量低于 20%。底部产物作为溶剂返回到环氧化反应中。

在预蒸发器中得到的底部产物在压力为 2 巴绝对压力、使用连续运转的具有 35 个阶段、回收甲醇的回流比为 2 的塔的蒸馏阶段分离为含有超过 95%的甲醇的顶部馏出物，以及分离为含有丙二醇一甲基醚、丙二醇、水、高沸点化合物和仅仅微量的过氧化氢的底部产物。顶部馏出物作为溶剂连续返回到环氧化反应中。在环氧化过程运转 500h 后，将反应步骤的冷却温度增加到 50℃以保持转化率在 95%，并且将催化剂的选择性降到 90%。环氧丙烷物流中包含 2%的乙醛、0.5%的甲酸甲酯和 0.2%的二甲氧基甲烷。

实施例 1

除了将在预蒸发器阶段得到的底部产物直接引入喷淋床反应器进行连续的氢化外，重复实施比较例。氢化反应器内部体积为 150ml，并且填充有直径为 2.3mm、在活性碳上包含 2%Ru 的挤出物形式的氢化催化剂(使用 RuCl_3 依照初期的湿法的方法制备催化剂，见“催化剂的制备”，Demon, B 等著，Elsevier, Amsterdam, 1976, 第 13 页)。氢化反应在 140℃和 40 巴绝对压力、氢流速为 10ml/h 下进行。氢化的产物连续移出，其 pH 值为 9。依照比较例在进入最后的蒸馏步骤之前通过加入硫酸使得 pH 值下降到 7 以下。

在环氧化过程运转 500h 之后，反应步骤的冷却温度为 42℃，在催化剂的选择性为 96%的情况下 H_2O_2 的转化率仍在 96%。环氧丙烷物流包含 0.07%的乙醛、20ppm 的甲酸甲酯和 10ppm 的二甲氧基甲烷。

正如从两个例子的比较中所看到的，如果在再循环溶剂到反应阶段之前将溶剂流氢化，那么环氧化催化剂的活性即使在过程运转 500h 后，也只有很少量的降低。与此相反，如果没有溶剂流的氢化，就会发现催化剂在性能方面有相当大地降低，这样就需要逐渐增加反应温

度,以保持恒定的过氧化氢转化率。对产物质量的影响更是戏剧性的。因此,这表明要被再循环到环氧化过程中的溶剂流的氢化相当大地减少了催化剂的钝化并且改进了产物质量。

实施例 2

按比较例所描述的进行环氧化反应。将在预蒸发器中得到的底部产物进行分析并按实施例 1 所描述的进行氢化。

氢化进料和产物的组成列于表 1。除过氧化氢外,进料物流不含其他的过氧化合物。

表 1 氢化进料和产物的组成

	氢化进料[%]	氢化产物[%]
甲醛	0.06	0.00
乙醛	0.09	0.01
甲醇	72.17	71.92
乙醇	0.37	0.49
1,2-二甲氧基乙烷	0.54	0.59
1-甲氧基丙醇-2	0.26	0.26
2-甲氧基丙醇-1	0.19	0.19
1,2-丙二醇	0.21	0.23
其他	0.18	0.23
水	26.19	26.60
过氧化氢	0.28	0.00
pH	4.04	9.36

从表 1 中明显地看出,依靠氢化溶剂流,羰基化合物如乙醛和甲醛可以被相当大地并且选择性地去除。实际上没有如甲醇或丙二醇的醇的氢解。此外过氧化氢被完全去除。