

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03819978.5

[51] Int. Cl.

C07D 301/12 (2006.01)
C07C 29/10 (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)
B01D 3/40 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007年3月14日

[11] 授权公告号 CN 1304384C

[22] 申请日 2003.7.22 [21] 申请号 03819978.5

[30] 优先权

[32] 2002.7.23 [33] DE [31] 10233385.8

[86] 国际申请 PCT/EP2003/007988 2003.7.22

[87] 国际公布 WO2004/009568 德 2004.1.29

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.23

[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 P·巴斯勒 H-G·格贝尔

J·H·特莱斯 P·鲁道夫

[56] 参考文献

US4937393A 1990.6.26

WO00/7965 2000.2.17

DE10022465 2001.11.15

审查员 杨明

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 4 页 说明书 16 页 附图 1 页

[54] 发明名称

丙二醇的连续制备

[57] 摘要

连续制备丙二醇的方法，包含步骤(i)至(iii)：

(i) 使丙烯与过氧化氢反应生成环氧丙烷，并生成作为副产物的丙二醇，(ii) 使步骤(i)中所得的环氧丙烷与水反应生成丙二醇，(iii) 分离步骤(i)和(ii)中所得的丙二醇。

1. 一种连续制备丙二醇的方法，包含步骤(i)至(iii)：

(i) 使丙烯与过氧化氢反应生成混合物，该混合物包含环氧丙烷和作为副产物的单丙二醇、二丙二醇和三丙二醇，从该混合物经由蒸馏塔的塔底分离包含单丙二醇、二丙二醇和三丙二醇的混合物，经由蒸馏塔的塔顶分离粗环氧丙烷；

(ii) 使步骤(i)中所得的粗环氧丙烷与水反应生成包含单丙二醇、二丙二醇和三丙二醇的混合物；

(iii) 结合步骤(i)和(ii)中所得的丙二醇混合物，并通过蒸馏分离各丙二醇成分，

其中在(i)中使用含水过氧化氢溶液并且其中在步骤(iii)中的结合和分离之前将水从(ii)中得到的混合物中除去。

2. 如权利要求1所述的方法，其中步骤(i)中丙烯与过氧化氢的反应至少包含步骤(α)至(γ)：

(α) 使丙烯与过氧化氢反应生成包含环氧丙烷和未反应的过氧化氢的混合物，

(β) 从得自步骤(α)的混合物中分离未反应的过氧化氢，

(γ) 使在步骤(β)中分离出的过氧化氢与丙烯反应。

3. 如权利要求1或2所述的方法，其中在步骤(i)中通过2-过氧羟基-1-丙醇和1-过氧羟基-2-丙醇的还原得到作为副产物的丙二醇。

4. 如权利要求1或2所述的方法，其中在步骤(ii)中环氧丙烷与水在180-220℃的温度以及15-25巴的压力下进行反应。

5. 如权利要求1或2所述的方法，其中在步骤(i)中通过2-过氧羟基-1-丙醇和1-过氧羟基-2-丙醇的还原得到作为副产物的丙二醇，并且在步骤(ii)中使环氧丙烷与水在180-220℃的温度以及15-25巴的压力下进行反应。

6. 如权利要求1所述的方法，其中步骤(iii)中的分离通过在带两个侧

流出口的分隔壁塔及与其热耦合的塔中的蒸馏进行，单丙二醇从分隔壁塔的上侧流出口得到，二丙二醇从下侧流出口得到，三丙二醇从与其热耦合的塔得到。

7. 如权利要求 6 所述的方法，其中分隔壁塔中的蒸馏在 5-500 毫巴的压力及 50-200℃ 的温度下进行。

8. 如权利要求 6 所述的方法，其中热耦合的塔中的蒸馏在 5-500 毫巴的压力及 100-200℃ 的温度下进行。

9. 如权利要求 6 所述的方法，其中分隔壁塔中的蒸馏在 5-500 毫巴的压力及 50-200℃ 的温度下进行，并且热耦合的塔中的蒸馏在 5-500 毫巴的压力及 100-200℃ 的温度下进行。

10. 如权利要求 6 所述的方法，其中步骤(i)中丙烯与过氧化氢的反应至少包含步骤(α)至(γ)：

(α) 使丙烯与过氧化氢反应生成包含环氧丙烷和未反应的过氧化氢的混合物，

(β) 从得自步骤(α)的混合物中分离未反应的过氧化氢，

(γ) 使在步骤(β)中分离出的过氧化氢与丙烯反应。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其中分隔壁塔中的蒸馏在 5-500 毫巴的压力及 50-200℃ 的温度下进行，且热耦合的塔中的蒸馏在 5-500 毫巴的压力及 100-200℃ 的温度下进行。

12. 如权利要求 10 所述的方法，其中在步骤(i)中通过 2-过氧羟基-1-丙醇和 1-过氧羟基-2-丙醇的还原得到作为副产物的丙二醇，并且在步骤(ii)中使环氧丙烷与水在 180-220℃ 的温度以及 15-25 巴的压力下进行反应。

13. 如权利要求 10 所述的方法，其中分隔壁塔中的蒸馏在 5-500 毫巴的压力及 50-200℃ 的温度下进行，热耦合的塔中的蒸馏在 5-500 毫巴的压力及 100-200℃ 的温度下进行，其中在步骤(i)中通过 2-过氧羟基-1-丙醇和 1-过氧羟基-2-丙醇的还原得到作为副产物的丙二醇，并且在步骤(ii)中使环氧丙烷与水在 180-220℃ 的温度以及 15-25 巴的压力下进行反应。

14. 一种用于实施连续制造丙二醇的方法的装置，所述方法包含步骤(i)至(iii)：

(i) 使丙烯与过氧化氢反应生成混合物，该混合物包含环氧丙烷和作为副产物的单丙二醇、二丙二醇和三丙二醇，其中从该混合物经由蒸馏塔的塔底分离包含单丙二醇、二丙二醇和三丙二醇的混合物，经由蒸馏塔的顶部分离粗环氧丙烷，

(ii) 使步骤(i)中所得的粗环氧丙烷与水反应生成包含单丙二醇、二丙二醇和三丙二醇的混合物，

(iii) 结合步骤(i)和(ii)中所得的丙二醇混合物，并通过蒸馏分离各丙二醇，其中在(i)中使用过氧化氢水溶液并且其中在步骤(iii)中的结合和分离之前从得自(ii)的混合物中除去水，并且其中步骤(iii)中的分离通过在带两个侧流出口的分隔壁塔及与其热耦合的塔中的蒸馏进行，单丙二醇从分隔壁塔的上侧流出口得到，二丙二醇从其下侧流出口得到，三丙二醇从与其热耦合的塔得到；

所述装置包括至少一个用于制备环氧丙烷的反应器、至少一个用于使环氧丙烷与水反应生成丙二醇的反应器、至少一个用于对含水丙二醇脱水的脱水装置和至少一个用于分离出单丙二醇和二丙二醇的带两个侧流出口的分隔壁塔以及与其热耦合的用于分离三丙二醇的塔。

15. 如权利要求 14 所述的装置，其中分隔壁塔中的蒸馏在 5-500 毫巴的压力及 50-200℃ 的温度下进行。

16. 如权利要求 14 所述的装置，其中热耦合的塔中的蒸馏在 5-500 毫巴的压力及 100-200℃ 的温度下进行。

17. 如权利要求 14 所述的装置，其中步骤(i)中丙烯与过氧化氢的反应至少包含步骤(α)至(γ)：

(α) 使丙烯与过氧化氢反应生成包含环氧丙烷和未反应的过氧化氢的混合物，

(β) 从得自步骤(α)的混合物中分离未反应的过氧化氢，

(γ) 使在步骤(β)中分离出的过氧化氢与丙烯反应。

18. 如权利要求 17 所述的装置, 其中至少一个用于制备环氧丙烷的反应器由用于进行步骤(α)的等温固定床反应器、用于进行步骤(γ)的绝热固定床反应器以及用于进行步骤(β)的分离设备组成。

丙二醇的连续制备

本发明涉及一种通过丙烯与过氧化氢反应生成环氧丙烷、在上述反应同时或随后形成二元醇并联合后处理以连续制备丙二醇的方法。二元醇通过蒸馏从产物混合物中分离出来，丙二醇和二丙二醇在带两个侧流出口的分隔壁塔中分出，三丙二醇在与分隔壁塔热耦合的塔中分出。本发明还涉及实施该方法的装置。

丙二醇和聚丙二醇是重要的中间体，例如用于制造聚酯和环氧树脂以及聚氨酯泡沫。它们的工业制备迄今主要用3步法进行。

在此方法中，在第一步中环氧丙烷与化学计量过量的水在180至220℃及15至25巴的压力下反应。通常将串联连接的管式反应器用于此反应。所得的丙二醇此后以包含重量比约为100:10:1的也称为单丙二醇或1,2-丙二醇的丙二醇、二丙二醇和三丙二醇的混合物的形式存在。在第二步中，将此混合物转移到脱水装置中，在其中经多级蒸发分出过量的水，并使水返回反应中。最后，在第三步中蒸馏丙二醇得到纯产物。根据现有技术，用三个串联连接且每个都带侧流出口的塔实施该方法。在第一塔中从侧流出口得到丙二醇，塔底产物流到第二塔，从第二塔的侧流出口得到二丙二醇。从该第二塔的塔底得到的混合物流到第三塔，最终可从第三塔的侧流出口得到三丙二醇（《Ullmann 工业化学百科全书》（Ullmann's Encyclopadie der technischen Chemie）第4版第19卷第425-432页）。

由于使用了三个塔，因此就装置和能量而言，尤其是在所提及的三种丙二醇经蒸馏分离的处理步骤中，所述的方法需要的费用高。而且还要求使用纯环氧丙烷作为起始物质。

本发明的目的是提供一种改进的制备丙二醇的方法。具体而言，本发明的方法应当使采用低纯度环氧丙烷作为起始物质、并使在降低了的装置

和能量费用下实施所提及的丙二醇的分离成为可能。

已经发现通过这样的一种方法可以实现该目的，在该方法中，环氧丙烷的制备与环氧丙烷与水的反应相联合，其中在环氧丙烷的制备中形成一些作为副产物的丙二醇。优选通过丙烯与过氧化物例如过氧化氢反应来制备环氧丙烷。在带两个液体侧流出口的分隔壁塔及一个与其热耦合的塔中经蒸馏分离丙二醇。

据此本发明提供了一种连续制备丙二醇的方法，其中包含至少步骤(i)至(iii):

- (i) 使丙烯与过氧化氢反应生成环氧丙烷和丙二醇，
- (ii) 使步骤(i)中所得的环氧丙烷与水反应生成丙二醇，
- (iii) 分离步骤(i)和(ii)中所得的丙二醇。

在一个优选实施方案中，步骤(iii)中的分离通过在带两个液体侧流出口的分隔壁塔及与其热耦合的塔中的蒸馏进行，丙二醇从分隔壁塔的上侧流出口得到，二丙二醇从其下侧流出口得到，三丙二醇从与其热耦合的塔得到。

因而在该新方法中，在与水的反应中不再必须使用纯环氧丙烷，而是可以代之以粗产物，该粗产物已经包含一定量从丙烯与过氧化氢合成环氧丙烷中得到的丙二醇。此外，由于仅需要两个而不是三个塔来分离二元醇，因此与现有技术相比，分隔壁塔结合热耦合塔的使用能够获得装置和能量消耗的显著节省。因此相对于现有技术的方法，该连续方法提供了益处。

步骤(i)中通过丙烯与过氧化氢的反应制备环氧丙烷是公知的并能用公知的方法进行。单步和多步方法都能使用。由于其经济优势，优选多步方法。

例如，为了使丙烯与过氧化氢反应以生成环氧丙烷，WO00/07965提供了其中所述的多步方法，该方法至少包含步骤(α)至(γ):

(α) 使丙烯与过氧化氢反应生成包含环氧丙烷和未反应的过氧化氢的混合物，

(β) 从得自步骤(α)的混合物中分离未反应的过氧化氢,

(γ) 使在步骤(β)中分离出的过氧化氢与丙烯反应。

因此,以这种反应顺序,丙烯与过氧化氢的反应在至少两个步骤(α)和(γ)中发生,步骤(β)中分离出的过氧化氢再次用于反应中。

以这种顺序,优选在多相催化剂上进行所述反应,可以使用诸如甲醇的溶剂。

优选在两个独立的反应器中进行步骤(α)和(γ)的反应。为此,通常采用固定床反应器,步骤(α)的反应在等温反应器中进行,步骤(γ)的反应在绝热反应器中进行。

过氧化氢的转化率在步骤(α)中通常为约 85%至 90%,在步骤(γ)中为约 95%(基于步骤(β))。总的来说,在环氧丙烷的约 94-95%的选择性下可以获得约 99%的过氧化氢的两步总转化率。

反应中所得混合物通常包含约 6 至 10 重量%的环氧丙烷。存在的其他组分例如是作为溶剂的甲醇、水、作为有机化合物的未反应的丙烯以及过氧化氢,还有乙醛和甲酸甲酯。

存在于产物混合物中的水源自过氧化氢与丙烯的反应和过氧化氢的分解。此外,在步骤(α)和(γ)中优选使用过氧化氢的水溶液。在通用的条件下,水可与环氧丙烷反应生成丙二醇。以此方式作为副产物形成的二元醇反过来又能与另外的环氧丙烷进一步反应生成二丙二醇和三丙二醇。因此,除环氧丙烷外,还存在单丙二醇、二丙二醇和三丙二醇。这些二元醇容易从含环氧丙烷的产物混合物中通过蒸馏分离出来,因为它们具有相对较高的沸点。当在一个塔中进行蒸馏时,在塔底产物中得到这些二元醇,而环氧丙烷和其他挥发组分从塔顶蒸出。该环氧丙烷具有约 95 至 99%的纯度,称为粗环氧丙烷。

所得的 1-和 2-甲氧基丙醇也作为环氧丙烷与甲醇在反应条件下的后续反应的其他副产物在塔底产物中得到。存在于塔底产物中的其他副产物是通过将过氧化氢加成到环氧丙烷上而形成的 2-过氧羟基-1-丙醇和 1-过氧羟

基-2-丙醇。

优选将这些过氧羟基醇还原，类似地形成丙二醇。例如，可将 DE10105527.7 中所述的方法用于还原。优选的还原方法是催化加氢。

由此在本发明方法的一个实施方案中，步骤(i)中作为副产物得到的丙二醇通过 2-过氧羟基-1-丙醇和 1-过氧羟基-2-丙醇的还原生成。

因此除了环氧丙烷与水的反应外，还有第二种生成作为副产物的丙二醇的可能方法。

为进一步反应的，粗环氧丙烷能够用在本发明的方法中而无需进一步纯化是极为有利的。

粗环氧丙烷优选与水反应生成丙二醇的混合物。该发明能够有利地采用现有技术中所述的方法及其中提出的反应条件和反应器实施。然而，也可采用所有可能的将水催化加成到环氧丙烷上的方法，例如 WO99/31034 中所述的方法。

优选使粗环氧丙烷与化学计量过量的水在 180 至 220℃和在 15 至 25 巴范围内的压力下反应，例如在管式反应器或串联连接的管式反应器中。所形成的丙二醇以基本由丙二醇、二丙二醇、三丙二醇和聚丙二醇组成的混合物的形式存在。

因此在本发明方法的一个实施方案中，在步骤(ii)中环氧丙烷与水在 180 至 220℃及 15 至 25 巴的压力下反应。

在该反应器或该多个反应器中的停留时间基本取决于期望的转化率。该停留时间通常少于 5 小时、优选少于 3 小时、更优选少于 1 小时并且特别优选约半小时。

优选将步骤(ii)中得到的混合物传送到脱水装置，过量的水在该装置中经多级蒸发分离出来。可以将水返回到与环氧丙烷的反应。作为脱水装置，可以使用常规蒸馏塔，水作为低沸馏分从顶部蒸馏出来。二元醇的混合物可在底部或经由这种装置的侧流出口分离出来。

由此在本发明方法的一个优选实施方案中，在丙二醇在步骤(iii)中分离

之前将水从步骤(ii)中所得的混合物中除去。

优选在被传送到在其中分离丙二醇的装置之前，得自脱水步骤的混合物具有少于5重量%的残余含水量。

随后在步骤(iii)中分离得自步骤(i)和(ii)的二元醇。本文中，如上所述，步骤(i)中获得并作为副产物分离的二元醇混合物与得自脱水步骤的二元醇混合物相混合，将二者一起蒸馏分离出各二元醇。

优选在混合得自步骤(i)和(ii)的二元醇混合物之前，分离存在于来自步骤(i)的混合物中的甲氧基丙醇和溶剂（即甲醇）。

根据本发明，将含二元醇混合物进料流连续进料到分隔壁塔中。根据本发明，采用一个带有两个上下排布的侧流出口的分隔壁塔和与其热耦合的塔，将来自分隔壁塔下部区域的流体进料到该热耦合的塔中。该热耦合塔是在无气化器操作情况下的常规精馏塔。通过蒸气流引入操作该塔所需的热。

分隔壁塔可从现有技术获知。它们代表仅有侧流出口而无分隔壁的蒸馏塔的进一步发展。然而，最后提到的常规塔的运用受到限制，因为在侧流出口分出的产物永远不是完全纯净的。在产物从塔的富集段中的侧流出口中分出，通常是以液体形式分出的情形下，侧线产物仍然包含部分应当经塔顶分离的低沸组分。在产物从塔的气提段中的侧流出口中分出，通常是以气态形式分出的情形下，侧线产物仍然包含部分高沸物。由此常规侧流出口塔仅用于允许侧线产物不纯的情形中。

当将分隔壁安装在这种塔中时，提高了分离作用，并且使以纯物质形式分出侧线产物变得可能。分隔壁安装在中间区域，在进料点和侧流出口之上和之下。分隔壁可以通过焊接固定在位置上或仅仅是推入位置中。它将排出部分与流入部分隔开，并防止液流和气流在该塔的此部分内的整个塔横截面上的交叉混合。这减少了分馏其组分具有类似沸点的多组分混合物所需的蒸馏塔的总数。

例如已将这种类型的塔用于分离组分甲烷、乙烷、丙烷和丁烷的初始

混合物(US2,471,134);用于分离苯、甲苯和二甲苯的混合物(US4,230,533);用于分离正己烷、正庚烷和正辛烷的混合物(EP0122367);用于分离恒沸混合物(EP0133510);并且用于在进行化学反应的同时蒸馏产物(EP0126288)。

优选这种分隔壁塔具有 15-60 块、优选 20-40 块理论塔板,如附图中示意性所示。采用这种构造能够特别有利地实施本发明的方法。

塔的流入和排出部分的上部结合区 1 优选具有 5-50%、更优选 15-30% 的塔理论塔板总数;流入部分的富集段 2 优选具有 5-50%、更优选 15-30% 的塔理论塔板总数;流入部分的气提段 4 优选具有 5-50%、更优选 15-30% 的塔理论塔板总数;排出部分的气提段 3 优选具有 5-50%、更优选 15-30% 的塔理论塔板总数;排出部分的富集段 5 优选具有 5-50%、更优选 15-30% 的塔理论塔板总数;塔的流入和排出部分的下部结合区 6 优选具有 5-50%、更优选 15-30% 的塔理论塔板总数;两个侧流出口的热耦合区域 7 优选具有 5-50%、更优选 15-30% 的塔理论塔板总数。

优选流入部分区域 2 和 4 内理论塔板数之和优选为排出部分区域 3、5 和 7 内理论塔板数之和的 80-110%、更优选 90-100%。

进料点 Z 和二元醇 PG 和 DPG 从中分出的侧流出口在塔中以相对于理论塔板的位置不同的高度排布同样也是有利的。优选进料点 Z 位于侧流出口之上或之下 1-8 块理论塔板、优选 3-5 块理论塔板的位置。

优选将用于本发明方法的分隔壁塔构造为包含无序填料或有序填料的填料塔或构造为板式塔。例如可以用比表面积为 $100-1000\text{m}^2/\text{m}^3$ 、优选约 $250-750\text{m}^2/\text{m}^3$ 的金属片或筛网填料作为有序填料。这种填料提供与每块理论塔板的低压降相结合的高分离效率。

在上述构造的塔中,由分隔壁 8 分割的塔区域用有序填料或无序填料装填,该塔区域由流入部分的富集段 2、排出部分的气提段 3、流入部分的气提段 4 以及排出部分或多个排出部分的富集段 5 组成。分隔壁在这些区域中是绝热的。

用泵或经由至少 1m 的静流入压头使产物流经计量进入流入部分是有利的。优选通过与流入部分内液位的调整相结合的串级调节 (cascade regulation) 来控制该流入物。设置调节以使引入富集段的液体的量不降至低于正常值的 30%。已经发现这种步骤对于平复进料在量和浓度上令人感到棘手的波动是很重要的。

同样重要的是利用调节装置设置从塔排出部分的气提段流下的液体在侧流出口和排出部分的富集段之间的分配, 以使流向富集段的液体的量不会降至低于正常值的 30%。

对这些先决条件的遵守必须通过适宜的调节方法来确保。

用于操作分隔壁塔的调节机制例如已经描述在 Chem. Eng. Technol. 10 (1987) 92-98、Chem.-Ing.-Technol. 61 (1989) No.1, 16-25、Gas Separation and Purification 4 (1990) 109-114、Process Engineering 2 (1993) 33-34、Trans IchemE 72 (1994) Part A 639-644 和 Chemical Engineering 7 (1997) 72-76 中。在这些现有技术中描述的调节机制也可适用于或应用于本发明的方法。

已经发现下述的调节原则对于二元醇分离的连续操作尤其有用。它能容易地处理装载过程中的波动。因此优选在温度控制下将蒸馏物分出。

将温度调节装置装在塔的上部区 1 中, 该温度调节装置用下流量、回流比或优选用回流量作为调节参数。温度调节的检测点优选位于塔上端之下 3-8 块、优选 4-6 块理论塔板处。

温度的适宜设置由此导致从塔的上部区 1 流下的液体在分隔壁 8 的上端被分开, 以使流到流入部分的液体与流到排出部分的液体之比优选为 0.1-10, 更优选 0.3-0.6。

在此方法中, 优选将下流液体收集在位于塔内或塔外的接收器中, 并且随后从该接收器将液体连续进料到塔中。因而该接收器能承担泵贮液池的任务, 或提供足够高的液体静压头以使液体借助调节装置例如阀以受控的方式进一步传递成为可能。当采用填料塔时, 液体首先收集在收集器中,

然后从收集器传递到内部或外部接收器。

通过选择分离内部构件和/或决定其尺寸和/或安装例如穿孔板的降压装置来设置分隔壁 8 下端的蒸气流，从而使流入部分与排出部分的蒸气流之比优选为 0.8-1.2，更优选 0.9-1.1。

在上述的调节原则中，将温度调节装置装在塔的下部结合区 6 中，该温度调节装置用塔底分出的量作为调节参数。塔底产物由此可在温度控制下分出，温度调节装置的测量点优选位于塔下端之上 3-6 块、优选 4-6 块理论塔板处。

此外，可将塔底液位调节作为调节参数提供给向上述下侧流出口分出的量的调节，并将分割塔区域内的温度调节作为调节参数提供给上侧流出口分出的量的调节。

也可将塔中的压差用作加热量的调节参数。在 5-500 毫巴、优选 10-200 毫巴的顶部压力下进行蒸馏是有利的。因而，选择塔底气化器的加热量以保持该压力范围。

在这些压力条件下，在侧流出口处测量的蒸馏温度在 50-200℃、优选 80-180℃的范围内。

为了能以无问题的方式操作分隔壁塔，通常结合使用上述的调节机制。

流入部分中富集段 2 和气提段 4 中的理论塔板数之和优选为排出部分中富集段 3 和气提段 5 及侧流出口的热耦合区域 7 中的理论塔板数之和的 80-100%、更优选 90-100%。

用调节装置设置从塔排出部分的气提段 3 流下的液体在侧流出口和排出部分的富集段 5 之间的分配，以使流向富集段的液体的量不会降至低于正常值的 30%。

例如，其中存在丙二醇的产物流可以通过所述的调节原则分配，以使包含例如水和溶剂的低沸物 LS 能从分隔壁塔的顶部分出并在冷凝器 K 中冷凝。中沸物从上侧流出口以丙二醇 PG 的形式分出并从下支管以二丙二醇 DPG 的形式分出。含三丙二醇 TPG 的高沸物 HS 可在塔的底部得到。

在多组分混合物至低沸、中沸和高沸馏分的分离中，对于低沸物和高沸物在中间馏分中的最大允许比例通常有规格规定。本文中，规定对分离问题有关键意义的各组分（称为关键组分）或多个关键组分之和。

对中间沸点馏分中高沸物的规格的遵守优选通过分隔壁 8 上端的液体分配比来调节。设置该分配比以使分隔壁上端液体中高沸馏分的关键组分的浓度等于在侧线分出的流体中获得的值的 10-80 重量%、优选 30-50 重量%。然后可以设置液体分配以使当高沸馏分的关键组分浓度较高时将更多的液体引入流入部分，当关键组分浓度较低时将较少的液体引入流入部分。

因而，中间沸点馏分中低沸物 LS 的规格借助加热量来调节。本文中，设置气化器 V 中的加热能量以使分隔壁 8 下端液体中低沸馏分的关键组分的浓度等于在侧线分出的产物中获得的值的 10-80 重量%、优选 30-50 重量%。由此，设置加热能量以使当低沸馏分的关键组分浓度较高时加热量增加，当低沸馏分的关键组分浓度较低时减少加热能量。

可用传统分析方法测定中间沸点馏分中低沸物和高沸物的浓度。例如可将红外光谱仪用于检测，同时存在于反应混合物中的混合物由其特征吸收识别。可以直接在塔中在线进行这些测量。然而，优选使用气相色谱法。在这种情形下，采样装置装配在分隔壁的上端和下端。然后连续或定期地从该塔分出液体或气体试样并对其进行分析以测定其组成。作为组成的函数，适宜的调节机制可以被激活。

本发明方法的一个目的是以在每一种情况下优选大于 95%、更优选大于 99% 的纯度提供中间馏分丙二醇 PG 和二丙二醇 DPG。

然后从分隔壁塔的底部分出包含三丙二醇 TPG 的混合物，使其流入与分隔壁塔热耦合的蒸馏塔。

根据本发明，通过气化器 V 经由分隔壁塔引入能量。在分隔壁塔的下部区域以及由此在与分隔壁热耦合的塔的下部区域发生蒸气和液体的交换 d 与 f。

在该热耦合塔中，随后可以在优选 5-500 毫巴、更优选 10-200 毫巴的压力以及优选 100-200℃、更优选 120-180℃的温度下，经塔的顶部蒸馏出三丙二醇 TPG。在可将二丙二醇 DPG 流用作冷却剂的冷凝器 K 中冷凝该 TPG。优选以至少 95%的纯度得到该三丙二醇。

沸点高于冷凝出的三丙二醇 TPG 的产物与得自热耦合塔底部的流出物一起作为液流 f 循环回分隔壁塔。在那里，最终会将它们作为塔底的高沸物 HS 从塔中分出，并且例如送去焚烧。这种塔底产物的实例为聚丙二醇。

同样可以将三丙二醇在其中分离的热耦合塔构造为包含无序填料或有序填料的填料塔或构造为板式塔。例如可以用比表面积为 100-1000m²/m³、优选约 250-750m²/m³的金属片或筛网填料作为有序填料。这种填料提供与每块理论塔板的低压降相结合的高分离效率。

环氧丙烷的连续制造与丙二醇的制造的结合（后者同样连续进行）有助于使本发明的连续方法对于工业应用格外有利。对于本发明的目的，连续意味着本发明方法的步骤(i)、(ii)和(iii)同时进行。

由此为丙二醇、二丙二醇和三丙二醇的连续制备提供了一种始自丙烯的向后整合方法。由于省略了通过蒸馏环氧丙烷进行的净化以及现有技术中所述的三个塔中的蒸馏，和装置费用的降低一起，还能获得约 30%的能量成本的较大节省。

借助附图再次概述本发明的方法。

在 A 区中，过氧化氢与丙烯 P 反应生成环氧丙烷。后处理后，生成粗环氧丙烷 PO(1)和作为副产物的丙二醇 G。

然后使该粗环氧丙烷 PO(1)流到 C 区，在此它与水反应生成丙二醇。在 D 区中从其中除去水并可使水循环与环氧丙烷 PO(1)的反应生成丙二醇。

得自 D 区的流体与副产物丙二醇 G 结合，并经进料点 Z 进料到分隔壁塔中。丙二醇 PG 以及二丙二醇 DPG 在分隔壁塔中分离，三丙二醇 TPG

在与该分隔壁塔热耦合的塔中分离。

也可以从产物流 PO(1)分出支流，并在 B 区中将其处理以生成能够具有例如高于 99.9% 的纯度的纯环氧丙烷 PO(2)。

“化学品级”丙烯可用于本发明的方法。这种丙烯含有丙烷并且丙烯与丙烷的体积比约为 97:3-95:5。

用于反应的过氧化氢优选为过氧化氢的水溶液的形式。例如可采用如《Ullmann's 工业化学百科全书》(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry) 第 5 版第 13 卷第 447-456 页中所述的蒽醌法制备该水溶液。

同样可以设想通过阳极氧化将硫酸转化为过二硫酸，同时在阴极放出氢来获得过氧化氢。过二硫酸的水解经由过一硫酸生成过氧化氢和硫酸，由此重新获得硫酸。

当然从元素制备过氧化氢也是可以的。

对于用于制备环氧丙烷的溶剂，优选可以使用所有完全或至少部分溶解用在环氧乙烷合成中的起始物质的溶剂。可用溶剂的实例为水；醇，优选低级醇、更优选具有少于 6 个碳原子的醇，例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇，二醇或多羟基化合物，优选碳原子数小于 6 的那些；醚，例如二乙醚、四氢呋喃、二氧杂环己烷、1,2-二乙氧基乙烷、2-甲氧基乙醇；酯，例如醋酸甲酯或丁内酯；酰胺，例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺；N-甲基吡咯烷酮；酮，例如丙酮；腈，例如乙腈；亚砷，例如二甲基亚砷；脂肪族、脂环族或芳香族的烃；或上述混合物的两种或更多种的混合物。

优选使用醇。尤其优选使用甲醇作为溶剂。

对于用于制备环氧丙烷的催化剂，优选使用包含多孔氧化物物质（例如沸石）的那些催化剂。所用催化剂优选包含含钛、锆、铈、钒、铬、铌或锆的沸石。

可以特别提到具有 pentasil 沸石结构的含钛、锆、铈、钒、铬、铌或锆的沸石，特别是经 X-射线检测晶型归属为 ABW、ACO、AEI、AEL、AEN、AET、AFG、AFI、AFN、AFO、AFR、AFS、AFT、AFX、AFY、

AHT、ANA、APC、APD、AST、ATN、ATO、ATS、ATT、ATV、AWO、AWW、BEA、BIK、BOG、BPH、BRE、CAN、CAS、CFI、CGF、CGS、CHA、CHI、CLO、CON、CZP、DAC、DDR、DFO、DFT、DOH、DON、EAB、EDI、EMT、EPI、ERI、ESV、EUO、FAU、FER、GIS、GME、GOO、HEU、IFR、ISV、ITE、JBW、KFI、LAU、LEV、LIO、LOS、LOV、LTA、LTL、LTN、MAZ、MEI、MEL、MEP、MER、MFI、MFS、MON、MOR、MSO、MTF、MTN、MTT、MTW、MWW、NAT、NES、NON、OFF、OSI、PAR、PAU、PHI、RHO、RON、RSN、RTE、RTH、RUT、SAO、SAT、SBE、SBS、SBT、SFF、SGT、SOD、STF、STI、STT、TER、THO、TON、TSC、VET、VFI、VNI、VSV、WIE、WEN、YUG、ZON 结构或归属于包含两种或更多种上述结构的混合结构的类型。此外，也可以想到将具有 ITQ-4、SSZ-24、TTM-1、UTD-1、CIT-1 或 CIT-5 结构的含钛沸石用在本发明的方法中。可以提到的其他含钛沸石是具有 ZSM-48 或 ZSM-12 结构的那些。

特别优选使用具有 MFI 或 MFL 结构或 MFI/MEL 混合结构的 Ti-沸石。更优选特定的含钛沸石催化剂，通常称其为“TS-1”、“TS-2”、“TS-3”，也称为具有与 β -沸石同晶的骨架结构的 Ti 沸石。

使用包含含钛硅酸盐 TS-1 的多相催化剂十分有利。

通常，步骤(α)和(γ)中制备环氧丙烷的反应温度在 0-120°C 范围内，优选在 10-100°C 范围内，更优选在 20-90°C 范围内。普遍的压力范围为 1-100 巴，优选 1-40 巴，更优选 1-30 巴。优选以在其下无气相存在的压力下进行反应。

通常，选择进料流中乙烯和过氧化氢的浓度以使二者的摩尔比优选在 0.7-20 的范围内，更优选在 0.8-5.0 的范围内，特别优选在 0.9-2.0 的范围内，尤其是在 1.0-1.6 的范围内。

在环氧丙烷的制备中，在反应器或多个反应器中的停留时间基本取决于期望的转化率。通常停留时间低于 5 小时，优选少于 3 小时，更优选少

于1小时并且特别优选约半小时。

为还原存在于得自环氧丙烷制备的产物混合物中的过氧羟基醇，可以采用DE10105527.7中所述的方法。

例如，可以使用诸如三氯化磷、磷（例如三苯磷、三丁基磷）、磷酸或其盐、或次亚磷酸钠（sodium hypophosphite）之类的磷(III)化合物。

使用硫(II)化合物或硫(IV)化合物的还原也是可以的，硫(II)化合物如硫化氢或其盐、多硫化钠、二甲硫、四氢噻吩、二羟乙基硫或硫代硫酸钠，硫(IV)化合物如亚硫酸或其盐、亚硫酸氢钠或硫脲-S-氧化物。

其他的还原剂为亚硝酸盐/酯，例如亚硝酸钠或亚硝酸异戊酯。例如羟基丙酮、二羟基丙酮、2-羟基环戊酮（戊二偶因）、2-羟基环己酮（己二偶因）、葡萄糖和其他还原性糖的 α -羟基羰基化合物也是适宜的。同样可以使用例如抗坏血酸的烯二醇或例如硼氢化钠或氰基硼氢化钠的含硼-氢键的化合物。

然而，优选通过使用氢的催化加氢来还原含 α -过氧羟基醇的产物混合物，该催化加氢可在均相或多相中进行。该加氢催化剂包含至少一种选自元素周期表的过渡金属族VIIb、VIII、Ia和Ib的活性金属，其独自使用或以其中两种或更多种的混合物使用。例如，可以使用钯(Pd)、铂(Pt)、铑(Rh)、钌(Ru)、铱(Ir)、锇(Os)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)和铜(Cu)，优选Pd、Pt、Rh、Ru和Ir，特别优选Pd。这些催化剂可以粉末状使用或作为由活性金属制成的物体使用。优选使用由至少一种活性金属或其两种或更多种的混合物形成的箔、丝、筛网、颗粒和结晶粉末。也可以使用活性金属氧化物，例如作为至少一种活性金属或其两种或更多种的混合物的悬浮液使用。

本发明进一步提供一种装置，用于实施连续制造丙二醇的方法，包括至少一个用于制备环氧丙烷的反应器、至少一个用于使环氧丙烷与水反应生成丙二醇的反应器、至少一个用于对含水丙二醇脱水的脱水装置、至少一个用于分离丙二醇和二丙二醇的带两个侧流出口的分隔壁塔以及与其热

耦合的用于分离三丙二醇的塔。

在本发明装置的一个特别优选的实施方案中，所述至少一个反应器由用于进行步骤(α)的等温固定床反应器、用于进行步骤(γ)的绝热固定床反应器以及用于进行步骤(β)的分离设备组成。

步骤(α)和(γ)中丙烯与过氧化氢的反应分别在绝热反应器中进行。来自步骤(α)的未反应的过氧化氢在分离装置中在步骤(β)中分离出来，并在步骤(γ)中再次与丙烯反应。

附图标记列表

- 1 分隔壁塔的流入和排出部分的结合区域
 - 2 流入部分的富集段
 - 3 排出部分的气提段
 - 4 流入部分的气提段
 - 5 排出部分的富集段
 - 6 流入和排出部分的结合区域
 - 7 热耦合区域
 - 8 分隔壁
-
- P 丙烯
- A 在其中制备环氧丙烷的区域
- PO(1) 粗环氧丙烷
- B 环氧丙烷的加工区域
- PO(2) 纯环氧丙烷
- G 作为副产物的丙二醇
- C 环氧丙烷与水在其中反应的区域
- D 丙二醇脱水区域
- Z 进料点
- LS 低沸物
- PG 丙二醇
- DPG 二丙二醇
- TPG 三丙二醇
- HS 高沸物
- K 冷凝器
- V 气化器

d 蒸气
f 液体

塔中的水平线和斜线或指明的斜线代表由可存在于塔中的无序填料组分或有序填料构成的填料。

