



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102482241 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 30

(21) 申请号 201080040373. 1

(22) 申请日 2010. 07. 16

(30) 优先权数据

61/226, 116 2009. 07. 16 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 03. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/060310 2010. 07. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02011/006990 EN 2011. 01. 20

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

申请人 陶氏化学公司

(72) 发明人 J·H·特莱斯 H·G·格奥贝尔

P·巴斯勒 P·坎佩 K·甘里奇

C·巴托施 U·米勒

R·雅库比纳斯 N·特鲁汉

M·魏登巴赫 M·科格斯韦尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

*C07D 301/12* (2006. 01)

*B01D 17/00* (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 20 页

(54) 发明名称

将乙腈与水分离的方法

(57) 摘要

一种分离乙腈与水的方法,其包括:(i) 提供含有基于 S1 总重量为至少 95 重量%的乙腈和水且其中乙腈:水重量比大于 1 的料流 S1;(ii) 将包含基于料流 P 总重量为至少 95 重量% C3 的料流 P 添加至 S1 中以获得混合的料流 S2,其中 C3 为任选与丙烷以 7 : 3 的丙烯:丙烷最小重量比混合的丙烯;(iii) 使 S2 处于至多 92°C 的温度和至少 10 巴的压力下,从而获得基本由 C3、乙腈和水构成的第一液相 L1 以及基本由水和乙腈构成的第二液相 L2,其中 L2 中的乙腈:水重量比小于 1;(iv) 将 L1 与 L2 分离。

1. 一种分离乙腈与水的方法,包括:
  - (i) 提供含有基于 S1 总重量为至少 95 重量%的乙腈和水且其中乙腈:水重量比大于 1 的料流 S1;
  - (ii) 将包含基于料流 P 总重量为至少 95 重量% C3 的料流 P 添加至 S1 中以获得混合的料流 S2,其中 C3 为任选与丙烷以 7 : 3 的丙烯:丙烷最小重量比混合的丙烯;
  - (iii) 使 S2 处于至多 92°C 的温度和至少 10 巴的压力下,从而获得基本由 C3、乙腈和水构成的第一液相 L1 以及基本由水和乙腈构成的第二液相 L2,其中 L2 中的乙腈:水重量比小于 1;
  - (iv) 将 L1 与 L2 分离。
2. 如权利要求 1 的方法,其中在 (ii) 中将液体料流 P 添加至液体料流 S1 中。
3. 如权利要求 1 或 2 的方法,其中 S1 含有 60-85 重量%,优选 65-80 重量%的乙腈和 10-35 重量%,优选 15-30 重量%的水,在每种情况下基于 S1 的总重量。
4. 如权利要求 1-3 中任一项的方法,其中在 (ii) 中将 P 以使得 S2 中 C3 : 乙腈的重量比为 0.2 : 1-5 : 1,优选 0.5 : 1-2 : 1 的量添加至 S1 中。
5. 如权利要求 1-4 中任一项的方法,其中在 (iii) 中使 S2 处于 5-90°C,尤其是 25-45°C 的温度和 15-50 巴,尤其是 15-25 巴的压力下。
6. 如权利要求 1-5 中任一项的方法,其中将至少一种液相分离改进剂优选以基于 S1 和 / 或 S2 总重量为至多 1 重量%的量添加至 (i) 中的 S1 中和 / 或 (ii) 中的 S2 中。
7. 如权利要求 1-6 中任一项的方法,其中在 (iv) 中将 L1 与 L2 在重力沉降槽,优选卧式重力沉降槽中分离。
8. 如权利要求 1-7 中任一项的方法,其中至少 95 重量%,优选至少 98 重量%的 L1 由 C3、乙腈和水构成,其中 L1 的水含量基于 L1 总重量为小于 10 重量%,优选 1-5 重量%。
9. 如权利要求 1-8 中任一项的方法,其中至少 95 重量%,优选至少 98 重量%的 L2 由 C3、乙腈和水构成,其中 L2 的 C3 含量基于 L2 总重量为至多 5 重量%,且 L2 的乙腈含量基于 L2 总重量为小于 45 重量%,优选 10-35 重量%。
10. 如权利要求 1-9 中任一项的方法,进一步包括对 L1 进行蒸馏步骤,由此获得含有基于 TL1 总重量为至少 90 重量%,优选至少 95 重量% C3 的料流 TL1。
11. 如权利要求 10 的方法,其中由所述蒸馏步骤获得另一料流 BL1,其中 BL1 的至少 95 重量%,优选至少 98 重量%由 C3、乙腈和水构成,其中 BL1 的 C3 含量在每种情况下基于 BL1 总重量为 7-18 重量%,优选 10-15 重量%。
12. 如权利要求 10 或 11 的方法,其中在所述蒸馏步骤中使用一个蒸馏塔,且其中所述蒸馏在至少为 40°C,优选 40-80°C 的所述蒸馏塔塔顶露点下进行。
13. 如权利要求 10-12 中任一项的方法,其中将至少一部分 TL1 再循环至 (ii) 中。
14. 如权利要求 1-13 中任一项的方法,进一步包括对 L2 进行蒸馏步骤,由此获得含有基于 TL2 总重量为 75-95 重量%,优选 80-85 重量%乙腈的料流 TL2。
15. 如权利要求 14 的方法,其中将至少一部分 TL2 再循环至 (ii) 中。
16. 如权利要求 14 或 15 的方法,其中所述蒸馏步骤为双加压蒸馏工艺,其中在第一蒸馏塔中,在高于第二蒸馏塔塔顶压力的塔顶压力下进行蒸馏,且其中用于冷凝所述第一蒸馏塔的塔顶料流的冷凝器同时用作第二蒸馏塔的蒸发器。

17. 如权利要求 16 的方法, 其中:

(aa) 将 L2 引入第一蒸馏塔中, 由所述第一蒸馏塔获得含有基于塔顶料流 VTL2 总重量为 50-70 重量%乙腈的蒸汽塔顶料流 VTL2, 其中所述蒸馏优选在 10-20 巴的塔顶压力下进行; 和

(bb) 至少部分冷凝在 (aa) 中获得的 VTL2, 并将该冷凝的料流引入由其获得作为塔顶料流的 TL2 的第二蒸馏塔中, 其中所述蒸馏优选在 1-5 巴的塔顶压力下进行,

其中用于冷凝 VTL2 的冷凝器同时用作第二蒸馏塔的蒸发器。

18. 如权利要求 1-17 中任一项的方法, 其中根据 (i), S1 通过包括如下步骤的方法提供:

(a) 使任选混合有丙烷的丙烯与过氧化氢在反应装置中在作为溶剂的乙腈存在下反应, 从而获得离开该反应装置的料流 S0, 其中 S0 含有乙腈、水、氧化丙烯以及任选未反应的丙烯、氧气和其他任选的丙烷;

(b) 任选将丙烯、氧气和丙烷从 S0 分离中以获得基本由乙腈、水和氧化丙烯构成的料流;

(c) 将氧化丙烯从 S0 或获自 (b) 的料流中分离, 由此获得料流 S1。

19. 如权利要求 18 的方法, 其中在 (a) 中使丙烯与过氧化氢在非均相催化剂存在下反应, 所述催化剂优选包括沸石, 优选钛沸石, 更优选结构类型 MWW 的钛沸石。

20. 如权利要求 18 或 19 的方法, 其中在 (b) 中使用蒸馏塔并在所述蒸馏塔的塔顶加入任选与水混合的乙腈作为反萃取剂。

21. 如权利要求 18-20 中任一项的方法, 其中将权利要求 11 的至少一部分料流 BL1 再循环至 (a) 中。

22. 如权利要求 18-21 中任一项的方法, 其中在 (ii) 之前, 对 S1 进行氢化步骤, 对所得的氢化料流任选进行蒸馏步骤。

23. 如权利要求 1-22 中任一项的方法, 其中 S1 额外含有至少一种基于 S1 总重量优选以 1 重量%或更少的量存在的二醇。

24. 如权利要求 23 的方法, 其中至少一种二醇选自丙二醇、二丙二醇、三丙二醇及其两种或三种的混合物。

25. 如权利要求 23 或 24 的方法, 其中获自权利要求 16 或 17 的第一蒸馏塔的塔底料流含有至少一部分所述至少一种二醇, 其中在任选与获自权利要求 18 或 19 的第二蒸馏塔塔底料流合并之后, 对所述塔底料流进行二醇分离步骤。

26. 一种制备氧化丙烯的高度集成的方法, 所述方法包括:

(a) 使任选混合有丙烷的丙烯与过氧化氢在反应装置中在作为溶剂的乙腈存在下反应, 从而获得离开所述反应装置的料流 S0, 其中 S0 含有乙腈、水、氧化丙烯以及任选未反应的丙烯、氧气和任选的丙烷;

(b) 任选从 S0 中分离丙烯 - 任选与丙烷一起 - 和氧气以获得其中至少 99 重量%由乙腈、水和氧化丙烯构成的料流;

(c) 从 S0 或获自 (b) 的料流中分离氧化丙烯, 由此获得含有基于 S1 总重量为至少 95 重量%的乙腈和水且其中乙腈: 水的重量比大于 1 的料流 S1;

(d) 将包含基于料流 P 总重量为至少 95 重量% C3 的料流 P 添加至 S1 中以获得混合料

流 S2, 其中 C3 为任选与丙烷以 7 : 3 的丙烯 : 丙烷最小重量比混合的丙烯 ;

(e) 使 S2 处于至多 92°C 的温度和至少 10 巴的压力下, 从而获得基本由 C3、乙腈和水构成的第一液相 L1, 以及基本由水和乙腈构成的第二液相 L2, 其中 L2 中的乙腈 : 水重量比小于 1 ;

(f) 将 L1 与 L2 分离 ;

(g) 对 L1 进行蒸馏步骤, 由此获得含有基于 TL1 总重量为至少 90 重量 % C3 的料流 TL1 ; 且由此获得另一料流 BL1, 其中至少 95 重量 % 的 BL1 由 C3、乙腈和水构成, 其中 BL1 的 C3 含量基于 BL1 总重量为 7-18 重量 % ;

(h) 对 L2 进行蒸馏步骤, 由此获得料流 TL2, 所述料流 TL2 含有基于 TL2 总重量为 75-95 重量 %, 优选 80-85 重量 % 的乙腈 ;

其中将至少一部分料流 BL1 再循环至 (a) 中 ; 和 / 或

其中将至少一部分料流 TL1 再循环至 (d) 中 ; 和 / 或

其中将至少一部分料流 TL2 再循环至 (d) 中。

27. 如权利要求 26 的方法, 其中将 BL1 再循环至 (a) 中, 将 TL1 再循环至 (d) 中并将 TL2 再循环至 (d) 中。

28. 如权利要求 26 或 27 的方法, 进一步包括 :

(y) 对获自 (c) 的料流进行氢化步骤 ;

(z) 对获自 (y) 的料流进行蒸馏步骤以获得料流 S1 并对 S1 进行 (d)。

## 将乙腈与水分离的方法

[0001] 本发明涉及一种将乙腈与水分离的方法,其中将含有至少 95 重量%乙腈和水且乙腈:水重量比大于 1 的料流 S1 与含有至少 95 重量% C3 的料流 P 混合,其中 C3 为丙烯或丙烯与丙烷的混合物,其中丙烯:丙烷的重量比至少为 7:3。然后使该混合料流处于获得两个液相的温度和压力条件下。第一液体混合物 L1 基本上由 C3、乙腈和水构成。优选 L1 的水含量为至多 12 重量%,更优选为 1-5 重量%。第二液相 L2 基本上由水和乙腈以大于 1 的乙腈:水重量比构成。优选 L2 的 C3 含量为至多 5 重量%。根据本发明,将所述两个液相 L1 和 L2 适当地分离。

[0002] 根据优选实施方案,本发明涉及一种如下方法,其中料流 S1 由氧化工艺或其下游后处理步骤获得,尤其是由环氧化工艺或其下游后处理步骤获得,甚至更优选由在作为溶剂的乙腈存在下用过氧化氢环氧化丙烯的工艺或其下游后处理步骤获得。就该实施方案而言,本发明的特征在于,就所述整个工艺过程中所获得的料流再循环而言,存在提供高度集成方法的多种可能性。因此,本发明尤其涉及一种用于生产氧化丙烯的高度集成的方法。

[0003] W001/57009A1 涉及一种烯烃的催化环氧化方法。由该环氧化反应获得含有氧化烯烃、未反应烯烃和氧气的排出气流。使该排出气流与具有与反应阶段所用相同的溶剂的吸收单元接触。

[0004] US6,350,888B1 涉及一种制备环氧化物的方法,在所述方法中获得包含环氧化物、稀释剂和水以及可能的话还包含未转化反应物的反应产物混合物。使该混合物与萃取溶剂接触以获得两种不同的液相,其中所述萃取液包含至少一些萃取溶剂和至少 10% 的在环氧化反应中生成的环氧化物。

[0005] EP1,580,190A1 公开了一种氧化化合物 A 的碳-碳双键的方法,该方法包括作为第一步骤的在钛硅酸盐催化剂存在下使用过氧化物作为氧化剂氧化化合物 A 的碳碳双键以获得氧化反应混合物;作为第二步骤的从所述反应混合物中分离化合物 A;作为第三步骤的将分离的化合物 A 返回至第一步骤中。作为特别优选的化合物 A,公开了具有至少两个或更多个官能团的化合物,其中至少一个官能团为碳-碳双键。尤其优选化合物 A 为二烯丙基醚或烯丙醇。在 EP1 580 190A1 中仅简单提及溶剂的分离。至于该溶剂的分离,EP1 580 190A1 的实施例 1 和对照实施例 4 描述了通过分馏进行分离,其中在蒸馏塔的塔顶回收未反应的二烯丙基醚和甲醇。EP1 580 190A1 未提及溶剂的再循环。

[0006] EP1 602 651A1 描述了一种制备氧化丙烯的方法,其中获自环氧化反应且含有氧化丙烯的反应混合物由两种不同的相构成,即水层和油层。随后这些相分离为水层和油层。所述油层含有用于环氧化反应中的有机溶剂。通过将反应混合物分离成这些层,将反应混合物中所含的氧化丙烯从水层分离进油层中。因此,EP1 602 651A1 严格限于其中从水层分离的油层主要含有有机溶剂和氧化丙烯的工艺。尽管通常公开腈类可作为可用溶剂,然而也公开了乙腈作为形成无法分离的均匀反应溶液的溶剂。就此而言,必须注意到 EP1 602 651A1 的对照实施例 3 错误地声称所获得的反应溶液为均质的且可分离,其应确定地理解为“均匀且不可分离的”。

[0007] EP2 014 654A1 描述了一种制备氧化丙烯的方法,其中将获自实施环氧化反应的

反应器且含有可再循环化合物如丙烯或氧化丙烯的排出气流与含腈溶剂接触。通过在该溶剂中的吸收,可回收可再循环的化合物。此外,EP2 014 654A1 公开了如果使用混合溶剂如乙腈和水并将水用作环氧化反应的溶剂,可由腈/水混合物回收吸收工艺中所用的一部分腈。EP2 014654A1 中所公开的回收所述一部分腈溶剂的确切方法是使用分子筛或沸石作为吸附剂或蒸馏。在图 2 中,描述了其中溶剂回收包括蒸馏的方法,其中在塔顶获得乙腈和水,其中随后使该气体混合物进行变压阶段,由此获得乙腈含量小于 1 重量%的水和水含量小于 1 重量%的乙腈。

[0008] 一般而言,本发明目的是提供一种将乙腈与水分离的新型方法。

[0009] 本发明的另一目的是提供一个生产氧化丙烯中的有效后处理步骤,其中使用乙腈作为溶剂且使用过氧化氢作为氧化剂以用于环氧化丙烯。

[0010] 本发明的另一目的是提供一种制备氧化丙烯的非常经济的方法,其中将使用乙腈作为溶剂且使用过氧化氢作为氧化剂以用于环氧化或丙烯。

[0011] 本发明涉及一种将乙腈与水分离的方法,包括:

[0012] (i) 提供含有基于 S1 总重量为至少 95 重量%的乙腈和水且其中乙腈:水重量比大于 1 的料流 S1;

[0013] (ii) 将包含基于料流 P 总重量为至少 95 重量% C3 的料流 P 添加至 S1 中以获得混合的料流 S2,其中 C3 为任选与丙烷以 7:3 的丙烯:丙烷最小重量比混合的丙烯;

[0014] (iii) 使 S2 处于至多 92°C 的温度和至少 10 巴的压力下,从而获得基本由 C3、乙腈和水构成的第一液相 L1 以及基本由水和乙腈构成的第二液相 L2,其中 L2 中的乙腈:水重量比小于 1;

[0015] (iv) 分离 L1 和 L2。

[0016] 一般而言,可将气态料流 S1 与气态料流 P 混合,或者液态料流 S1 与气态料流 P 混合,或者气态料流 S1 与液态料流 P 混合,或者液态料流 S1 与液态料流 P 混合。优选在 (ii) 中,将液态料流 P 添加至液态料流 S1 中。

[0017] 根据本发明,至少 95 重量%的料流 S1 由乙腈和水构成,其中乙腈:水的重量比大于 1。优选至少 96 重量%,更优选至少 97 重量%,更优选至少 98 重量%,更优选至少 99 重量%的料流 S1 由乙腈和水构成,其中乙腈:水的重量比大于 1。

[0018] 就乙腈:水的该重量比而言,优选的比值为至少 1.5:1,甚至更优选比值为至少 2:1。特别地,S1 含有 60-85 重量%,优选 65-80 重量%,更优选 70-80 重量%的乙腈,以及 10-35 重量%,优选 15-30 重量%,更优选 15-25 重量%的水,在每种情况下基于 S1 的总重量。因此,根据本发明尤其优选的实施方案,至少 99 重量%的料流 S1 由乙腈和水构成,且 S1 含有 70-80 重量%乙腈和 15-25 重量%水。

[0019] 根据本发明的具体实施方案,料流 S1 包含至少一种二醇,优选至少一种丙二醇类,如单丙二醇(也称为丙二醇)和/或二丙二醇和/或三丙二醇。特别地,如果 S1 获自其中使丙烯与过氧化氢在作为溶剂的乙腈存在下反应的环氧化工艺,则 S1 包含至少一种二醇,优选至少一种丙二醇类。S1 优选含有至少一种二醇,优选至少一种丙二醇类,所述丙二醇类优选自丙二醇、二丙二醇、三丙二醇及其两种或三种的混合物,其用量为 1 重量%或更少。

[0020] 根据 (ii),将包含 C3 的料流 P,优选液体料流 P 添加至 S1 中。一般而言,至少 95

重量%的料流 P 由丙烯或丙烯与丙烷的混合物构成。如果 P 含有丙烯和丙烷的该类混合物, 则丙烯: 丙烷的重量比至少为 7 : 3。因此, 可使用丙烯料流作为具有不同丙烷含量的 P 或 C3。例如可将市售丙烯用作 P 或 C3, 其可为聚合级丙烯或化学级丙烯。聚合级丙烯通常具有 99-99.8 重量%的丙烯含量和 0.2-1 重量%的丙烷含量。化学级丙烯通常具有 92-98 重量%的丙烯含量和 2-8 重量%的丙烷含量。根据本发明优选的实施方案, 使用料流 P, 其至少 95 重量%由 C3 构成, 其中 C3 为丙烯与丙烷的混合物且 C3 的丙烯含量为 92-98 重量%, 优选 94-97 重量%, C3 的丙烷含量为 2-8 重量%, 优选 3-6 重量%。

[0021] 通常将 P 以使得 S2 中 C3 : 乙腈的重量比为 0.2 : 1-5 : 1 的量添加至 (ii) 中的 S1 中。根据本发明优选的实施方案, 将 P 以使得 S2 中 C3 : 乙腈的重量比为 0.5 : 1-2 : 1, 更优选 1.0 : 1-1.5 : 1 的量添加至 (ii) 中的 S1 中。

[0022] 根据本发明, 使料流 S2 在 (iii) 中处于一定温度和压力条件下从而获得两种液相 L1 和 L2。已发现对分散成这些相 L1 和 L2 有利的是使料流 S2 处于尽可能低的温度下, 条件是该温度仍然是合适的; 例如, 该温度不应过低以至于形成固相如冰。通常使 S2 处于至多为 92°C 的温度下。根据本发明, 优选使 S2 处于 5-90°C, 优选 10-80°C, 更优选 15-70°C, 更优选 20-60°C, 更优选 25-45°C 的温度下。相应地, 通常使 S2 处于至少 10 巴的压力下以使得 S2 基本或完全呈其液体形式存在。本发明上下文中所用的术语“基本呈其液体形式”是指在处于上述温度和压力之后, 至少 95 重量%, 更优选至少 99 重量%, 更优选 99.9 重量% S2 呈液体形式存在的实施方案。根据本发明, 优选使 S2 处于至少为 15 巴, 更优选 15-50 巴, 更优选 15-40 巴, 更优选 15-30 巴, 更优选 15-25 巴的压力下。

[0023] 使 S2 达到上述温度可通过任何合适的方法实现。根据本发明, 优选使用一种或多种合适的传热介质 (例如水) 在合适的装置 (例如壳管式热交换器) 中进行。

[0024] 使 S2 达到上述压力可通过任何合适的方法实现。根据本发明, 优选使用合适的泵例如离心泵或径向泵。

[0025] 根据本发明, 上述温度和压力允许存在两种不同的液相 L1 和 L2。根据 (iv), 将所述两种不同液相 L1 和 L2 适当地彼此分离。为了分离该两种液相, 通常可采用任何可用的方法。用于分离 L1 和 L2 的可能装置例如为重力沉降器、具有聚结助剂的沉降器例如堰、斜板分离器、聚结器 (例如垫、床、多孔或纤维状固体层或膜)、逐级混合沉降器设备、旋液分离器、离心机、具有或不具有能量输入的合适塔。通常可采用间歇模式或连续模式。优选使用重力沉降器如立式或卧式重力沉降器。仍更优选使用卧式重力沉降器。已发现由于对本发明方法的液相 L1 和 L2 而言, 实现了相当大的密度差和低粘度, 因此可使用重力沉降器 (一种最简单的装置)。

[0026] 根据本发明的一个实施方案, 可添加至少一种液相分离改进剂如至少一种合适的抗乳化剂、破乳剂或乳液破坏剂。通常可将所述液相分离改进剂添加至 (i) 中的 S1 或 (ii) 中的 S2 或添加至 (i) 中的 S1 和 (ii) 中的 S2 中。所添加的液相分离改进剂的量基于 S1 和 / 或 S2 总重量优选为至多 1 重量%。该量通常小于 1 重量%, 例如低于 0.5 重量%或低于 0.1 重量%。合适的试剂是本领域技术人员所已知的。参见例如 K. J. Lissant, Making and Breaking Emulsions, Res. Lab., Petrolite Corp., St. Louis, Missouri, 美国, K. J. Lissant (编辑), Emulsion Technology (1974), 第 2 章, 第 111-124 页, Dekker, 纽约; 和 S. E. Taylor, Chem. Ind. (1992), 第 770-773 页。

[0027] 根据本发明的另一实施方案, L1 与 L2 的分离在不添加这类额外液相分离改进剂下进行。

[0028] 由本发明方法获得了基本上由 C3、乙腈和水构成的液相 L1。本发明该上下文中所用的术语“基本上由 C3、乙腈和水构成”是指其中至少 90 重量%的 L1 由 C3、乙腈和水构成的液相 L1。

[0029] 根据优选的实施方案, 至少 95 重量%, 更优选至少 98 重量%, 仍更优选至少 99 重量%的 L1 由 C3、乙腈和水构成, 其中 L1 的水含量基于 L1 的总重量为小于 10 重量%, 优选至多 9 重量%, 更优选至多 5 重量%。更优选 L1 的水含量基于 L1 的总重量为 1-9 重量%, 更优选 1-5 重量%。

[0030] 液相 L1 通常可用于任何合适的方法中。根据本发明的优选实施方案, 可将所述液相 L1 用作通入其中使用乙腈作为溶剂且其中使丙烯氧化的氧化反应中的料流。仍更优选地, 可将所述液相 L1 用作通入其中使用乙腈作为溶剂且其中借助过氧化氢使丙烯氧化以获得氧化丙烯的环氧化反应中的料流。

[0031] 根据本发明的优选实施方案, 在用于合适工艺之前, 对所述液相 L1 进行至少一个其他分离步骤。优选该至少一个其他分离步骤起着将 C3, 优选一部分 C3 与乙腈分离的作用。

[0032] 可用方法例如为通过减压在合适的压力下蒸发所述液相 L1。优选液相的温度在减压期间基本保持恒定。通过该减压, 获得呈气体形式的 C3。然后, 在适当压缩以获得液体料流之后, 将至少一部分该气态 C3 料流作为至少一部分料流 P 再循环至本发明方法的 (ii) 中。

[0033] 在至少一个其他分离步骤中, 所述将 C3 与乙腈分离的优选方法包括对液相 L1 进行蒸馏步骤。优选以适当方式进行蒸馏, 从而获得含有基于 TL1 总重量为至少 90 重量%, 优选至少 95 重量% C3 的料流 TL1。

[0034] 还优选获得料流 BL1 的所述分离, 其中 95 重量%, 优选至少 98 重量%的料流 BL1 由 C3、乙腈和水构成, 其中 BL1 的 C3 含量在每种情况下基于 BL1 的总重量为 7-18 重量%, 优选 10-15 重量%。

[0035] 该 L1 的蒸馏通常可按照任何合适的方法进行。例如可使用一个、两个或更多个蒸馏塔, 条件是获得上述料流 TL1 和 BL1。优选在所述蒸馏步骤中使用一个蒸馏塔。更优选所述蒸馏在至少为 40°C, 优选 40-80°C, 更优选 40-70°C 的所述蒸馏塔塔顶露点下进行。理论塔板数通常为 10-20。回流比通常为 0.01-0.2, 例如 0.05-0.15。

[0036] 尽管通常可如上文所述原样使用液相 L1, 本发明尤其优选的实施方案为对 L1 进行上述分离步骤, 优选进行上述蒸馏步骤。发现 L1 与 L2 的本发明分离以及 TL1 与 BL1 的下游分离的组合允许本发明方法的高度集成设计。一方面, 料流 TL1 尤其适于作为至少一部分 P 再循环至本发明方法的 (ii) 中。如果除至少一部分 TL1 之外还将其他 C3 添加至 S1 中, 则可适当选择该 C3 的其他来源。例如, 可将添加新鲜丙烯, 例如含有约 95 重量%丙烯和约 5 重量%丙烷的化学级丙烯作为额外的 C3; 当然, 可使用额外 C3 的所有其他合适来源, 例如获自一体化场地 (Verbund site) 中的供应商的 C3 料流等。此外, 还发现就尽可能完全分离 S1 而言, 将越多的 C3 经 TL1 再循环至 (ii) 中, 则本发明方法 (ii) 至 (iv) 的相分离就越有效。因此, 优选将至少一部分 TL1, 优选所有 TL1 再循环至 (ii) 中。此外, 尤其是



就其中在优选使丙烯与过氧化氢在作为溶剂的乙腈存在下反应的氧化反应的下游获得 S1 的本发明其他优选实施方案而言,料流 BL1 具有允许直接再循环至该环氧化反应而无需任何其他中间处理的理想组成。

[0037] 此外,由本发明方法获得了基本上由水和乙腈构成的液相 L2,其中 L2 中的乙腈:水重量比小于 1。本发明上下文中所用术语“基本上由乙腈和水构成”是指其中至少 90 重量%的 L2 由乙腈和水构成的液相 L2。

[0038] 根据优选的实施方案,至少 95 重量%,更优选至少 97 重量%,仍更优选至少 98 重量%的 L2 由 C3、乙腈和水构成,其中 L2 的 C3 含量基于 L2 的总重量为至多 5 重量%,优选至多 3 重量%,更优选至多 2 重量%。就乙腈而言,L2 的各含量基于 L2 的总重量优选为少于 45 重量%,更优选 10-40 重量%,更优选 10-35 重量%。

[0039] 所述液相 L2 通常可用于任何合适的方法中。例如,所述液相 L2 可用作通入氧化反应或所述氧化反应下游的后处理步骤中的料流,在所述氧化反应中使用乙腈作为溶剂且使丙烯发生氧化反应,例如其中使用乙腈作为溶剂且借助过氧化氢使丙烯氧化从而获得氧化丙烯的环氧化反应。

[0040] 根据本发明的优选实施方案,在用于合适方法之前,对所述液相 L2 进行至少一个其他分离步骤。所述分离的优选方法包括对所述液相 L2 进行蒸馏步骤。优选蒸馏以合适的方式进行从而获得其中基于 TL2 的总重量含有 75-95 重量%,优选 80-85 重量%乙腈的料流 TL2。

[0041] L2 的蒸馏通常可在一个、两个或更多个蒸馏塔中进行。如果该蒸馏在一个蒸馏塔中进行,则所述蒸馏塔的塔顶露点通常为至少 40°C,优选 40-80°C,更优选 40-65°C。理论塔板数通常为 10-25。回流比通常为 0.5-3。通过采用该方法,由蒸馏塔获得作为塔顶料流的料流 TL2。优选各塔底料流 -BL2 基本不含乙腈。就此而言,术语“基本不含乙腈”是指其中 BL2 的乙腈含量基于 BL2 总重量为至多 500 重量 ppm,优选至多 300 重量 ppm,更优选至多 100 重量 ppm 的实施方案。

[0042] 令人惊讶地发现,可对液相 L2 进行允许高度热集成蒸馏方法的特别设计的蒸馏步骤。因此,发现 L2 的分离有利地使用双加压蒸馏工艺进行,其中在第一蒸馏塔中,在高于与所述第一蒸馏塔连接的第二蒸馏塔的塔顶压力的塔顶压力下进行蒸馏,其中将用于冷凝第一蒸馏塔塔顶料流的冷凝器同时用作第二蒸馏塔的蒸发器。

[0043] 根据该优选实施方案,优选将液体料流 L2 引入由其获得第一塔底料流和第一塔顶料流的所述第一蒸馏塔中。所述第一蒸馏塔优选在允许获得蒸汽塔顶料流 VTL2 的条件下运行,所述塔顶料流 VTL2 含有基于 VTL2 的总重量为 50-70 重量%,优选 55-65 重量%的乙腈。所述第一蒸馏塔通常在塔顶压力为 10-20 巴,优选 10-15 巴下运行。所述第一蒸馏塔通常具有 10-25 块,优选 15-20 块理论塔板。所述第一蒸馏塔的回流比通常为 0.25-2,优选 0.25-1。获自所述第一蒸馏塔的各塔底料流优选基本不含乙腈。在该上下文中,术语“基本不含乙腈”是指第一蒸馏塔塔底料流的乙腈含量基于该第一蒸馏塔塔底料流的总重量为至多 500 重量 ppm,优选至多 300 重量 ppm,更优选至多 100 重量 ppm 的实施方案。在下文中,将任选与获自下文所述第二蒸馏塔的塔底料流混合的获自所述第一蒸馏塔的所述塔底料流称为料流 BL2。

[0044] 就双加压蒸馏工艺而言,使至少一部分,优选全部 VTL2 适当地冷凝,并将该冷凝

的料流引入由其获得第二塔底料流和第二塔顶料流的第二蒸馏塔中。所述第二蒸馏塔优选在允许获得塔顶料流 TL2 的条件下运行,所述塔顶料流 TL2 含有基于 TL2 总重量为 75-95 重量%,优选 80-85 重量%乙腈。所述第二蒸馏塔通常在 1-5 巴,优选 1-2 巴的塔顶压力下运行。第二蒸馏塔通常具有 8-20 块,优选 10-15 块理论塔板。所述第二蒸馏塔的回流比通常为 0.5-5,优选 1-3。获自所述第二蒸馏塔的各塔底料流优选基本不含乙腈。就此而言,术语“基本不含乙腈”是指其中第二蒸馏塔塔底料流的乙腈含量基于所述第二蒸馏塔塔底料流总重量为至多 500 重量 ppm,优选至多 300 重量 ppm,更优选至多 100 重量 ppm 的实施方案。

[0045] 优选地,将获自各蒸馏塔的 TL2 至少部分,优选全部再循环至本发明方法中。更优选将 TL2 与 S1 或 S2 或 P 合并。

[0046] 如果料流 S1 如上所述含有所述至少一种丙二醇类,则获自所述蒸馏的料流 BL2 优选含有基于 BL2 总重量为 1-5 重量%,更优选 2-5 重量%的量的所述至少一种丙二醇类;而料流 TL2 基本不含所述至少一种丙二醇类。在本发明的该上下文中,术语“TL2 基本不含所述至少一种丙二醇类”是指 TL2 的所述至少一种丙二醇类的含量为至多 500 重量 ppm, TL2 基本不含所述至少一种丙二醇类,优选至多 200 重量 ppm 的实施方案。

[0047] 如果 BL2 不含或基本不含丙二醇类,则优选将 BL2 直接通入合适的废水处理装置,如生物废水处理装置中。发现无需对由本发明方法产生的废水进行特殊处理,从而使所述方法更具有成本效率且环境友好。

[0048] 如果 BL2 含有显著量,例如基于 BL2 总重量为 1-5 重量%,更优选 2-5 重量%的量的所述至少一种丙二醇类,则本发明的优选实施方案可为将 BL2 通入合适的丙二醇类分离步骤中,在所述分离步骤中将所述至少一种丙二醇类与水适当地分离和/或将两种或更多种不同丙二醇类彼此分离。用于从 BL2 中分离所述至少一种丙二醇类的该方法例如可通过在至少两个,优选三个蒸发和/或蒸馏步骤中,优选三个蒸发步骤中,在降低的操作压力下,优选在 111-155°C 的温度下为 1.5-5.5 巴下,随后在 107-152°C 的温度下为 1.3-5.0 巴下,随后又在 90-144°C 的温度下为 0.7-4.0 巴下蒸发所述混合物而进行,由此获得混合物 BL2' 和混合物 BL2";且在至少一个其他蒸馏步骤中分离所述混合物 BL2',从而获得包含至少 70 重量%水的混合物 BL2-I 和包含少于 30 重量%水的混合物 BL2-II。尤其优选借助反渗透将混合物 BL2"进一步分离为包含至少 90 重量%水的混合物 BL2-Ia 和包含少于 95 重量%水的混合物 BL2-Ib。根据优选实施方案,在至少一个其他蒸馏步骤中,从混合物 BL2-II(优选与混合物 BL2-Ib 混合)中分离所述至少一种丙二醇类。根据又一优选实施方案,将混合物 BL2"与 BL2-I 合并,并进一步借助反渗透分离为包含至少 90 重量%水的混合物 BL2-Ia 和包含少于 95 重量%水的混合物 BL2-Ib。

[0049] 因此,本发明还涉及一种如上所述的方法,其中:

[0050] (aa) 将 L2 引入第一蒸馏塔中,由所述第一蒸馏塔获得含有基于塔顶料流 VTL2 总重量为 50-70 重量%乙腈的蒸汽塔顶料流 VTL2,其中所述蒸馏优选在 10-20 巴的塔顶压力下运行;和

[0051] (bb) 至少部分冷凝在 (aa) 中获得的 VTL2,并将冷凝的料流引入由其获得作为塔顶料流的 TL2 的第二蒸馏塔中,其中所述蒸馏优选在 1-5 巴的塔顶压力下运行,

[0052] 其中用于冷凝 VTL2 的冷凝器同时用作第二蒸馏塔的蒸发器。

[0053] 令人惊讶地发现该构思,其中在加压下在第一个塔中分离大多数水,且其中在较低压力下蒸馏较少料流。总之,该构思导致分离问题的更低能量需求。

[0054] 根据本发明的优选实施方案,通过氧化工艺或其下游后处理步骤提供本发明方法的料流 S1。更优选地,料流 S1 获自环氧化方法或其下游后处理步骤。更优选地,料流 S1 获自丙烯的环氧化或其下游后处理步骤。更优选地,料流 S1 获自其中将过氧化氢用作氧化剂的丙烯环氧化或其下游后处理步骤。甚至更优选地,料流 S1 获自在作为溶剂的乙腈存在下且其中将过氧化氢用作氧化剂的丙烯环氧化或其下游后处理步骤。最优选地,料流 S1 获自在作为溶剂的乙腈存在下且其中将过氧化氢用作氧化剂的丙烯环氧化的后处理步骤。因此,根据这些优选实施方案,可将上文所述的用于分离乙腈与水的方法视为所述氧化方法,尤其是所述环氧化方法的特定后处理步骤。因此,本发明还涉及一种氧化方法,优选一种环氧化方法,更优选一种制备氧化丙烯的方法,更优选一种在作为溶剂的乙腈存在下制备氧化丙烯的方法,更优选一种其中使丙烯在作为溶剂的乙腈存在下与过氧化氢反应而制备氧化丙烯的方法,仍更优选一种其中使丙烯在作为溶剂的乙腈存在下与过氧化氢反应而制备氧化丙烯的高度集成的方法,所述方法包括上述用于分离乙腈和水的方法或该用于分离乙腈和水的方法的任何优选实施方案。

[0055] 根据优选实施方案,在所述环氧化方法中,使丙烯与过氧化氢在反应装置中在作为溶剂的乙腈存在下反应,由此获得离开反应装置的料流 S0,其中 S0 含有乙腈、水、氧化丙烯以及任选未反应的丙烯、氧气和其他任选的丙烷。如果用作环氧化反应原料的丙烯包含于除丙烯之外还含有丙烷的混合物中,则料流 S0 尤其含有丙烷。如果将丙烯和丙烷的这类混合物用作环氧化反应的料流,则丙烯:丙烷的重量比至少为 7 : 3。例如,可使用可为聚合级丙烯或化学级丙烯的市售丙烯。聚合级丙烯通常具有 99-99.8 重量%的丙烯含量和 0.2-1 重量%的丙烷含量。化学级丙烯通常具有 92-98 重量%的丙烯含量和 2-8 重量%的丙烷含量。根据本发明的优选实施方案,使丙烯与丙烷的混合物进行环氧化反应,所述混合物具有 92-98 重量%,优选 94-97 重量%的丙烯含量和 2-8 重量%,优选 3-6 重量%的丙烷含量。

[0056] 因此,本发明还涉及上文所述的方法,其中根据 (i), S1 由一种包括如下步骤的方法提供:

[0057] (a) 使丙烯(任选混合有丙烷)与过氧化氢在反应装置中在作为溶剂的乙腈存在下反应,从而获得离开所述反应装置的料流 S0,其中 S0 含有乙腈、水、氧化丙烯以及任选未反应的丙烯、氧气以及其他任选的丙烷。

[0058] 根据本发明的优选实施方案,(a) 中的反应在至少一种合适催化剂存在下,优选在至少一种合适的非均相催化剂存在下进行。甚至更优选地,所述至少一种合适催化剂包括至少一种沸石。可具体提及含钛、锆、铈、钒、铬、铌、钼且具有 pentasil 沸石结构的沸石,尤其提及可通过 X-射线晶体衍射法属于如下结构的类型:ABW、ACO、AEI、AEL、AEN、AET、AFG、AFI、AFN、AFO、AFR、AFS、AFT、AFX、AFY、AHT、ANA、APC、APD、AST、ASV、ATN、ATO、ATS、ATT、ATV、AWO、AWW、BCT、BEA、BEC、BIK、BOG、BPH、BRE、CAN、CAS、CDO、CFI、CGF、CGS、CHA、CHI、CLO、CON、CZP、DAC、DDR、DFO、DFT、DOH、DON、EAB、EDI、EMT、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、FAU、FER、FRA、GIS、GIU、GME、GON、GOO、HEU、IFR、ISV、ITE、ITH、ITW、IWR、IWW、JBW、KFI、LAU、LEV、LIO、LOS、LOV、LTA、LTL、LTN、MAR、MAZ、MEI、MEL、MEP、MER、MMFI、MFS、MON、MOR、MSO、

MTF、MTN、MTT、MTW、MWW、NAB、NAT、NEES、NON、NPO、OBW、OFF、OSI、OSO、PAR、PAU、PHI、PON、RHO、RON、RRO、RSN、RTE、RTH、RUT、RWR、RWY、SAO、SAS、SAT、SAV、SBE、SBS、SBT、SFE、SFF、SFG、SFH、SFN、SFO、SGT、SOD、SSY、STF、STI、STT、TER、THO、TON、TSC、UEI、UFI、UOZ、USI、UTL、VET、VFI、VNI、VSV、WEI、WEN、YUG 和 ZON 以及上述两种或更多种结构的混合结构。就本发明而言,优选使用具有 MFI 结构、MEL 结构、MFI/MEL 混合结构或 MWW 结构的 Ti 沸石。尤其优选使用 Ti-MWW 结构的沸石催化剂。所述催化剂,尤其优选钛沸石催化剂,仍更优选具有 Ti-MWW 结构的催化剂以粉末,颗粒,微球,具有例如丸状、圆柱状、轮状、星状、球状等的成型体或挤出物(如具有例如 1-10mm,更优选 1-7mm,仍更优选 1-5mm 长度以及 0.1-5mm,更优选 0.2-4mm,尤其优选 0.5-2mm 直径的挤出物)形式使用。这类优选催化剂的制备例如描述于 US2007043226A1 中,尤其是 US2007043226A1 的实施例 3 和 5 中。

[0059] (a) 中的反应通常可以以任何合适的方式进行。因此,例如所述反应可在间歇式反应器或至少一个半连续运行的反应器或至少一个连续运行的反应器中进行。尤其优选连续运行模式。在该特别优选的实施方案中,所述反应优选在 -10 至 120°C,更优选在 30-90°C,特别优选在 30-65°C 下进行。实施该反应的温度通常不保持恒定,而是连续或逐步调节至使离开实施环氧化反应的反应器的料流 S0 中所测定的过氧化氢转化率保持恒定。如果该环氧化反应在至少一个连续运行的反应器,如含有至少一个围绕至少一根管的冷却夹套的管式反应器或管束式反应器中进行,则本文所用术语“反应温度”是指进入冷却夹套时的冷却介质温度。一般而言,由于催化剂失活,反应温度连续或逐步升高。反应温度通常连续或逐步地以至多 1°C / 天的速率上升。优选过氧化氢的转化率为至少 80%,更优选至少 85%。优选的过氧化氢转化率测定原理描述于 US7,351,587B2 中,尤其是 US7,351,587B2 的实施例 1、2 和 3 中。所述至少一个反应器中的压力通常为 3-100 巴,优选 15-45 巴。在本发明方法的尤其优选实施方案中,所述反应在反应混合物为液态且所述至少一个反应器中不存在气相的温度和压力下进行。就通入所述至少一个其中进行环氧化反应的反应器中的原料而言,丙烯:过氧化氢的摩尔比通常为 0.9 : 1-3.0 : 1,优选 0.98 : 1-1.6 : 1,尤其优选 1.0-1.5。对通入所述至少一个反应器中的乙腈量加以调节,以使得通入其中进行环氧化反应的所述至少一个反应器中的全部料流的过氧化氢浓度基于该全部料流的总重量通常为 2-20 重量%,优选 5-12 重量%。

[0060] 根据本发明的尤其优选实施方案,通入所述至少一个环氧化反应器中的全部料流(即反应器进料)含有 50-80 重量%,优选 60-70 重量%乙腈,7-14 重量%,优选 8-11 重量%丙烯,5-12 重量%,优选 6-10 重量%过氧化氢和 10-25 重量%,优选 12-20 重量%水。

[0061] 在本发明方法的同样优选的实施方案中,丙烯的反应可在两个或更多个步骤中进行。两步反应例如如下进行:

[0062] (A) 使任选混合有丙烷的丙烯与过氧化氢在作为溶剂的乙腈存在下反应,以获得包含氧化丙烯、氧气和未反应的过氧化氢以及任选的丙烷的混合物;

[0063] (B) 将未反应的过氧化氢从获自 (A) 的混合物中分离出去;

[0064] (C) 使根据 (B) 分离出去的过氧化氢与任选混合有丙烷的丙烯反应。

[0065] 就所述步骤 (A) 的优选环氧化反应条件而言,参考上文所述的优选环氧化反应。过氧化氢可根据 (B) 通过任何合适的方法分离出去。过氧化氢优选使用一个或多个蒸馏塔,优选一个蒸馏塔通过蒸馏而分离出去。该蒸馏塔优选在允许获得含有基于塔顶料流总

重量为至多 100 重量 ppm 的过氧化氢, 优选基本不含过氧化氢的塔顶料流的条件下运行。此外, 该蒸馏塔优选在允许获得含有至少 80%, 优选至少 90%, 最优选至少 95% 的进料中所含过氧化氢的塔顶料流的条件下运行。该蒸馏塔通常具有 15-45 块, 优选 20-40 块理论塔板, 且在 0.5-1.2 巴, 优选 0.7-1.1 巴的压力下运行。该蒸馏塔的回流比通常为 0.05-0.5, 优选 0.1-0.2。将在 (B) 中获自蒸馏塔且基本含有来自 (A) 的全部未反应过氧化氢以及进一步含有乙腈、水和任选至少一种丙二醇类的塔底料流通入步骤 (C)。就所述步骤 (C) 而言, 优选使用绝热反应器, 优选绝热竖式反应器 (shaft reactor)。(C) 中的环氧化条件优选使得 (C) 出口处的过氧化氢转化率基于供入 (A) 的过氧化氢为至少 99%, 优选至少 99.5%。在 (C) 中优选使用与 (A) 中相同的催化剂。就引入 (C) 中所用反应器中的丙烯而言, 参考已在上文关于 (a) 的部分所描述的丙烯。因此, 例如可使用化学级丙烯或聚合级丙烯, 优选化学级丙烯。如果将步骤 (A) 和 (C) 用于本发明中, 则考虑到 (A) 中的转化率和 (C) 中的转化率, 优选使反应器在使得丙烯总体转化率为至少 80%, 更优选至少 85% 下运行。

[0066] 如上所述, 本发明的优选实施方案包括使乙腈与 C3 在至少一个其他分离步骤中通过对液相 L1 进行蒸馏步骤而分离, 由此获得含有基于 TL1 总重量为至少 90 重量%, 优选至少 95 重量% C3 的料流 TL1, 以及由此获得其中 95 重量%, 优选至少 98 重量% 由 C3、乙腈和水构成的料流 BL1, 其中 BL1 的 C3 含量为 7-18 重量%, 优选 10-15 重量%, 在每种情况下均基于 BL1 总重量。令人惊讶地发现, 可将如此获得的 BL1 再循环至环氧化方法中, 最优选由于通入至少一个环氧化反应器中的全部料流的优选组成和 BL1 的优选组成而不对 BL1 进行任何中间后处理步骤。因此, 根据优选实施方案, 将上文所述的至少一部分 BL1 再循环至 (a) 中。因此, 分离乙腈与水的本发明优选方法允许实施集成的环氧化方法, 所述方法具有如下经济优势: 将与水分离的环氧化溶剂乙腈再次用于后处理步骤中; 此外, 适当利用用于溶剂乙腈与水的所述分离的丙烯。

[0067] 通常除 BL1 之外, 还可能需要额外的新鲜乙腈。这可能是由于整个工艺期间乙腈损耗所导致的。作为额外的乙腈, 可将纯净或基本纯净的乙腈添加至例如料流 BL1 和 / 或反应器入口上游的其他合适位置。也可添加粗乙腈如乙腈与水的共沸物, 优选也含有杂质, 其中这类粗乙腈通常可例如由丙烯腈工艺获得。在该后一情况下, 优选在相分离的上游添加乙腈, 即粗乙腈。

[0068] 根据本发明的优选实施方案, 将获自 (a) 的料流 S0, 尤其是与获自 (C) 的反应器流出物合并且由获自 (B) 中所用蒸馏塔的塔顶料流构成的 S0, 通入合适的下游后处理步骤。优选在该下游后处理步骤中, 从 S0 中分离丙烯、氧气和丙烷以获得基本由乙腈、水和氧化丙烯构成的料流。该后处理步骤在本发明上下文中称为步骤 (b)。

[0069] 步骤 (b) 的分离可通过任意合适的方法进行。最优选通过蒸馏进行分离。步骤 (b) 的分离优选在至少一个蒸馏塔中, 更优选在一个蒸馏塔中进行。优选该塔具有 10-30 块, 更优选 15-25 块理论塔板。所述蒸馏塔优选在 0.5-1.2 巴, 更优选在 0.7-1.1 巴的塔顶压力下运行。

[0070] 为了促进所述分离作业, 发现将乙腈或乙腈与水的混合物添加至所述塔的塔顶是有利的。据信该外部回流起着尤其防止氧化丙烯经由蒸馏塔塔顶分离的反萃取剂的作用。根据本发明优选的实施方案, 使用一部分步骤 (c) 中所用蒸馏塔的塔底料流。也可将料流 TL2 或其一部分用作反萃取剂。TL2 的量通常并不足够, 且需要添加另一料流。作为外部

回流供入蒸馏塔塔顶的乙腈的量：供入蒸馏塔中且待在其中分离的料流 S0 的量的重量比通常为 1 : 1-4 : 1, 优选 1.5 : 1-3 : 1。所述外部回流的温度通常为 2-20℃, 优选 5-15℃。

[0071] 根据本发明, 至少 95 体积%, 优选至少 90 体积%, 仍更优选至少 70 体积%的 (b) 中蒸馏塔的塔顶料流由丙烯、氧气和任选的丙烷构成。取决于其氧气含量, 该塔顶料流可通入其他合适的后处理步骤中, 在所述后处理步骤中适当地降低氧气含量以允许例如将待再循环的贫氧料流再循环至一个或多个本发明步骤中, 例如作为本发明方法的步骤 (a) 如步骤 (A) 或步骤 (C) 的原料或者作为料流 P 的一部分。如果降低所述塔顶料流的氧气含量, 则优选通过在合适催化剂的存在下与氢反应而减少氧气。所述催化剂例如为如 W02007/000396A1, 尤其是 W02007/000396A1 的实施例 1 所述的包含锡和至少一种贵金属的催化剂。也可使用包含处于载体上且呈元素和 / 或氧化形式的铜的催化剂, 其中铜以基于全部催化剂且以 CuO 计算为 30-80 重量%的量存在于载体上。这类催化剂例如可根据 EP0 427 062A2, 催化剂 2, 第 4 页, 第 41-50 行 (对应于 US 5, 194, 675) 的实施例制备。然而, 为了降低氧气含量, 也可采用其他合适的方法。任选地, 在进行氢化之前, 可将所述塔顶料流压缩并部分冷凝, 由此获得基本由 C3 和乙腈构成且其含有少量水的液体料流。未冷凝的部分基本由 C3 和氧气构成且含有少量水, 其中与基础料流相比, 氧气含量上升, 但仍处于使所述混合物不可燃的范围内。然后将该富氧料流氢化。

[0072] 此外, 根据本发明, 至少 98 重量%, 优选至少 98.5 重量%, 仍更优选至少 99 重量%的 (b) 中蒸馏塔的塔底料流由氧化丙烯、乙腈、水和任选至少一种丙二醇类构成。在将该塔底料流作为料流 S1 供入本发明方法之前, 尤其优选根据本发明方法的步骤 (c), 从所述塔底料流中分离氧化丙烯以获得基本不含氧化丙烯的料流, 所述料流可部分用作步骤 (b) 的反萃取剂。

[0073] 步骤 (c) 的分离可通过任意合适的方法进行。最优选通过蒸馏进行分离。步骤 (c) 的分离优选在至少一个蒸馏塔, 更优选在一个蒸馏塔中进行。优选该塔具有 50-80 块, 更优选具有 60-70 块理论塔板。所述蒸馏塔优选在 0.2-2 巴, 更优选 0.4-1 巴的塔顶压力下运行。优选将至少一种合适的极性溶剂如优选水作为萃取剂加入所述塔的上部。根据优选实施方案, 步骤 (c) 的分离可通过如下步骤进行:

[0074] - 将所述塔底料流引入萃取蒸馏塔中;

[0075] - 额外将极性萃取溶剂引入所述萃取蒸馏塔中;

[0076] - 从所述萃取蒸馏塔中作为塔顶料流蒸馏塔顶氧化丙烯, 其中所述塔顶料流仅含有少量乙腈如 500ppm 或更少;

[0077] - 借助至少一个压缩机压缩在前一步骤中在塔顶获得的塔顶料流以获得压缩的蒸汽,

[0078] - 冷凝在前一步骤中所获得的压缩蒸汽并将至少一部分冷凝热返回至萃取蒸馏塔中所用的至少一个再沸器中。

[0079] 由 (c) 中的该蒸馏塔获得了含有至少 90 重量%, 优选至少 95 重量%氧化丙烯的塔顶料流。取决于所需的氧化丙烯质量, 可使用该氧化丙烯馏分而无需任何进一步的提纯。然而, 也可例如在至少一个其他蒸馏步骤中进一步提纯所述氧化丙烯馏分。由该其他蒸馏步骤可获得其中至少 99.5 重量%, 更优选至少 99.9 重量%的料流由氧化丙烯构成的氧化

丙烯料流。

[0080] 此外,由(c)的该蒸馏塔获得了通常含有基于所述塔底料流重量为至多 500 重量 ppm,优选至多 100 重量 ppm,更优选至多 60 重量 ppm 的氧化丙烯的塔底料流。尤其至少 98 重量%,更优选至少 98.5 重量%,更优选至少 99 重量%塔底料流由乙腈、水和任选的至少一种丙二醇类构成。

[0081] 取决于本发明上游步骤,即步骤(a)、任选(b)和/或(c)中的具体条件,获自(c)的蒸馏塔的该塔底料流也可含有特定量的氢过氧化物,如特定量的过氧化氢和/或特定量的有机氢过氧化物,例如 1-氢过氧化丙醇-2 和/或 2-氢过氧化丙醇-1。获自(c)的蒸馏塔的塔底料流通常可含有基于该塔底料流的重量总计为至多 2 重量%,优选至多 1 重量%的这些氢过氧化物。为了降低氢过氧化物的含量并因此为了避免据信具有不利影响的氢过氧化物的积聚,就基于所述氢过氧化物分解而生成不希望的副产物和安全性方面而言,优选对获自(c)的蒸馏塔的塔底料流进行至少一个其他工艺步骤。如果实施本发明高度集成的方法,则尤其可发生所述积聚。尽管可使用任意合适的方法以至少部分除去这些氢过氧化物,但尤其优选催化还原,优选催化氢化所述氢过氧化物。作为合适的催化剂,可提及描述于 US20040068128A1 中,尤其是第 [0053]-[0076] 段的催化剂。优选的催化剂选自包含位于合适载体材料上的 Ru、Ni、Pd、Pt、单独或其两种或更多种的混合物作为活性金属的非均相催化剂。尤其合适的催化剂,即包含位于活性炭上的 5 重量% Pd 的负载型催化剂描述于 US20040068128A1 的实施例 E2 中。氢化过程中的压力通常为 1-100 巴(绝对),优选 1-10 巴(绝对),氢化过程中的温度通常为 0-180°C,优选 25-120°C,更优选 65-85°C。氢化过程中的氢分压优选为大于 1 巴至 20 巴,更优选 2-15 巴,仍更优选 3-13 巴。如果氢化在固定床中进行(这是优选的),液体通过氢化反应器的停留时间通常为 1 秒(s)至 1 小时(h),优选 10 秒至 20 分钟(min),尤其是 30 秒至 5 分钟。

[0082] 取决于用于还原,优选用于氢化获自(c)的蒸馏塔塔底料流的反应条件,可能需要从所得料流中分离催化剂,优选氢化催化剂和/或未反应的还原剂,优选来自氢化反应的氢气和/或副产物,优选 CO 和/或甲烷。

[0083] 特别地,获自还原,优选获自氢化的料流含有基于所述塔底料流总重量为至少 95 重量%的乙腈和水,其中乙腈:水的重量比大于 1。通常可将获自(c)的蒸馏塔的塔底料流作为本发明的料流 S1。

[0084] 取决于本发明上游步骤,即步骤(a)、任选(b)和/或(c)和/或还原,优选氢化步骤的具体条件,获自还原,优选获自氢化的料流可含有特定量的乙醛和任选其他低沸化合物,例如丙醛和丙酮。该料流通常可含有基于该料流总重量总计为至多 2000 重量 ppm,优选至多 1000 重量 ppm,更优选至多 300 重量 ppm 的乙醛和其他低沸化合物。为了降低乙醛含量和任选其他低沸化合物的含量,并因此为了避免当实施本发明高度集成的方法时尤其会发生的这些化合物的积聚,优选将该料流进行至少一个其他工艺步骤。尽管可使用任意合适方法以至少部分除去乙醛,但尤其优选通过蒸馏从所述料流中分离乙醛。该步骤的分离优选在至少一个蒸馏塔中,更优选在一个蒸馏塔中进行。该塔优选具有 15-40 块,更优选 15-30 块理论塔板。所述蒸馏塔优选在 0.7-2 巴,更优选 1.1-1.5 巴的塔顶压力下运行。

[0085] 由该蒸馏塔获得通常含有基于所述塔底料流重量总计为至多 200 重量 ppm,优选至多 100 重量 ppm,更优选至多 50 重量 ppm 乙醛、上述其他低沸化合物的塔底料流。特别

地,至少 99 重量%,更优选至少 99.5 重量%,更优选至少 99.7 重量%塔底料流由乙腈、水和任选至少一种丙二醇类构成。特别地,所述塔底料流含有基于该塔底料流总重量为至少 95 重量%的乙腈和水,其中乙腈:水的重量比大于 1。优选将该塔底料流用作本发明方法中的料流 S1。根据本发明的可能实施方案,无需使用该蒸馏步骤。

[0086] 因此,本发明还涉及如上所述的方法,进一步包括:

[0087] (y) 对获自 (c) 的料流进行氢化步骤,优选进行催化氢化步骤,所述催化剂优选为包含位于合适载体材料上的 Ru、Ni、Pd、Pt,单独或作为其两种或更多种的混合物的活性金属,尤其是位于活性炭上的 Pd 的非均相催化剂;所述氢化优选在 1-100 巴(绝对),优选 1-10 巴(绝对)的氢化压力,且 0-180°C,优选 25-120°C,更优选 65-85°C 下的氢化温度下进行;

[0088] (z) 对获自 (y) 的料流进行蒸馏步骤,所述蒸馏优选在于 0.7-2 巴,更优选 1.1-1.5 巴的塔顶压力下运行的蒸馏塔中进行,从而获得料流 S1,并将 S1 进行下文所述的步骤 (d)。

[0089] 一般而言,本发明涉及如上所述的方法,其中根据 (i), S1 由包括如下步骤的方法提供:

[0090] (a) 使丙烯与过氧化氢在反应装置中在作为溶剂的乙腈存在下进行反应,从而获得离开该反应装置的料流 S0,其中 S0 含有乙腈、水、氧化丙烯以及任选未反应的丙烯、氧气和其他任选的丙烷;

[0091] (b) 任选将丙烯、氧气和丙烷从 S0 分离中以获得基本由乙腈、水和氧化丙烯构成的料流;

[0092] (c) 将氧化丙烯从 S0 或获自 (b) 的料流中分离,从而获得料流 S1。

[0093] 如上所述,本发明从水中分离乙腈的方法优选作为后处理步骤集成至制备氧化丙烯的方法中。尤其是作为该环氧化方法的一部分,本发明方法允许实施高度集成的方法。因此,本发明还涉及制备氧化丙烯的高度集成的方法,所述方法包括:

[0094] (a) 使任选混合有丙烷的丙烯与过氧化氢在反应装置中在作为溶剂的乙腈存在下反应,从而获得离开所述反应装置的料流 S0,其中 S0 含有乙腈、水、氧化丙烯以及任选未反应的丙烯、氧气和任选的丙烷;

[0095] (b) 任选从 S0 中分离丙烯(任选与丙烷一起)和氧气以获得其中至少 99 重量%由乙腈、水和氧化丙烯构成的料流;

[0096] (c) 从 S0 或获自 (b) 的料流中分离氧化丙烯,由此获得含有基于 S1 总重量为至少 95 重量%的乙腈和水且其中乙腈:水的重量比大于 1 的料流 S1;

[0097] (d) 将包含基于料流 P 总重量为至少 95 重量% C3 的料流 P 添加至 S1 中以获得混合料流 S2,其中 C3 为任选与丙烷以 7:3 的丙烯:丙烷最小重量比混合的丙烯;

[0098] (e) 使 S2 处于至多 92°C 的温度和至少 10 巴的压力下,从而获得基本由 C3、乙腈和水构成的第一液相 L1,以及基本由水和乙腈构成的第二液相 L2,其中 L2 中的乙腈:水重量比小于 1;

[0099] (f) 将 L1 与 L2 分离;

[0100] (g) 对 L1 进行蒸馏步骤,由此获得含有基于 TL1 总重量为至少 90 重量% C3 的料流 TL1;且由此获得另一料流 BL1,其中至少 95 重量% BL1 由 C3、乙腈和水构成,其中 BL1 的



C3 含量基于 BL1 总重量为 7-18 重量%；

[0101] (h) 对 L2 进行蒸馏步骤,由此获得料流 TL2,所述料流 TL2 含有基于 TL2 总重量为 75-95 重量%,优选 80-85 重量%的乙腈；

[0102] 其中将至少一部分料流 BL1 再循环至 (a) 中 ;和 / 或

[0103] 其中将至少一部分料流 TL1 再循环至 (d) 中 ;和 / 或

[0104] 其中将至少一部分料流 TL2 再循环至 (d) 中。

[0105] 尤其优选将 BL1 再循环至 (a) 中、将 TL1 再循环至 (d) 中且将 TL2 再循环至 (d) 中。

[0106] 上述包括步骤 (y) 和 (z) 的工艺步骤可以以连续模式、半连续模式或间歇模式进行。优选地,所有步骤以连续模式进行。

[0107] 所述料流的优选组成、优选的反应条件、优选的分离条件、优选的蒸馏条件等,以及其他优选的实施方案如优选和 / 或任选额外的中间和 / 或后处理步骤,参考上文所述的相应公开内容。

[0108] 在下文实施例中进一步阐述本发明。

## 实施例

[0109] 实施例 1 :丙烯的环氧化

[0110] 所述环氧化反应在具有冷却夹套和催化剂床的连续管式反应器中进行。所述反应器的长度为 1440mm,内径为 7mm 且由不锈钢 (规格 1.4571) 制成。所述反应管被其中循环有冷却介质 (水 / 乙二醇的混合物) 的冷却夹套所包围。所述反应器以升流模式运行。将合适的热电偶置于位于所述管轴中心的催化剂床的正上方或正下方以测量所述催化剂床入口和出口温度。所述反应器通过使用位于所述反应器出口处的调压阀而在 20 巴的恒定压力下运行。温度通过使所述冷却介质 (流体) 在反应器外罩中以相对于产物呈并流模式循环而调节。所述冷却介质的进料温度通过热电偶测量并用于调节恒温。该温度称为“反应温度”且在试验期间保持恒定为 63°C。调节所述冷却介质的流动速率使得所述冷却介质的出料温度比所述冷却介质进料温度高不超过 1°C。

[0111] 用玻璃珠层 (80mm) 由下至上填充所述反应器,然后用催化剂填充,任何剩余空间用玻璃珠充满。使用 15g 通过如下方法制备的催化剂作为催化剂 :将 100 份含 1.5 重量% Ti 的 Ti-MWW 粉末与 40 份热解法二氧化硅和水混合,捏合和挤出以形成直径为 1.5mm 且长度为 3-5mm 的圆柱形挤出物,并在使用前在 450°C 下煅烧所述挤出物。所述挤出物的 Ti 浓度为 1.1 重量%。催化剂床层的长度为约 950mm。

[0112] 将各试剂置于合适的槽中并通过使用标准计量泵连续计量加入所述反应器中。槽 1 含有纯度为 99.98% (含有作为杂质的 0.01% 水、150 重量 ppm 丙腈和 1 重量 ppm 丙烯腈) 的化学级乙腈。槽 2 含有浓度为 40 重量%的标准级粗洗过氧化氢溶液,其中添加有 175 重量 ppm 的  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 。槽 3 含有加压液化的聚合级丙烯。乙腈计量泵首先以 60.9g/h 的加料速率启动,将反应温度设定为 63°C,并将压力调节器设定为 20 巴。当用液体填充所述反应器并且该体系达到平衡时,以 8.5g/h 的加料速率启动丙烯计量泵。数分钟后,以 11.5g/h 的加料速率启动过氧化氢泵 (此刻定义为  $t = 0$ )。在将所述三股料流供入所述反应器之前,使其在室温下混合。在反应器中所测得的催化剂床紧前和紧后的温度与反应温度相差

小于 1°C, 由此证实所述玻璃珠层足以在各反应物与催化剂接触之前将反应物加热至反应温度。

[0113] 将离开所述反应器的产物料流减压至环境压力并供入其中将气相与液相分离的容器中。以体积测量气体量并通过气相色谱法分析其组成。全程 (约 300h) 收集液相并分析。过氧化物的总浓度通过滴定碘法测定。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度使用硫酸氧钛法比色测定。两个值之差通常是氢过氧化丙醇类 (1- 氢过氧化 -2- 丙醇和 2- 氢过氧化 -1- 丙醇) 浓度的良好度量; 这由在用过量三苯基膦还原混合物前后, 通过 GC 测定丙二醇的量而证实。所有其他有机组分借助 GC 使用 FID 检测器测定。除了乙腈 (仅提供其面积%) 之外, 所有其他组分使用 1,4- 二噁烷作为内标定量测定。液态反应器输出物的组成示于下表 1 中。

[0114] 表 1

[0115]

组分	浓度
乙腈	87.5 (面积%)
水	未测量
乙醛	GC 所检测到的痕量
氧化丙烯	8.49 重量%
丙腈	0.023 重量%
羟基丙酮	b)
1,2- 丙二醇	0.052 重量%
二丙二醇	在 GC 中作为 3 种异构体的混合物所检测到的痕量
氢过氧化丙醇类	0.27 重量%
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.08 重量%

[0116] 将在前一步骤中获得的液体料流在具有一定浴温和 200 毫巴压力的旋转蒸发器中蒸馏, 直至残留物中的氧化丙烯浓度低于 1 重量%。

[0117] 如上所述对所得残留物进行分析, 区别在于所有非过氧化物有机组分通过 GC 使用 1,4- 二噁烷作为内标定量测定。水通过使用 Carl-Fischer 法测定。残留物料流的组成示于下表 2 中。

[0118] 表 2

[0119]

组分	浓度 / 重量%
乙腈	83.8

水	14.7
乙醛	0.02
氧化丙烯	0.7
丙腈	0.024
羟基丙酮	0.012
1,2-丙二醇	0.12
二丙二醇类 d) (3种异构体的混合物)	0.02
氢过氧化丙醇类	0.4
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.2

[0120] 将该料流用作下文实施例 2 方法的供料流。

[0121] 实施例 2:根据实施例 1 获得的料流的后处理

[0122] 将 50g 表 2 所述的混合物引入装备有两个相对蓝宝石窗户的抽真空且回火的高压釜 (体积:315ml) 中。平衡后,将 40g 丙烯 (聚合级,含有 0.1 重量%丙烷) 引入所述高压釜中。使温度保持恒定为 40°C。测得的压力为 14.3 巴。

[0123] 将所述高压釜的内容物通过磁力搅拌器充分混合。在停止搅拌器后,将所述混合物立即分离为两个液相。下层水相通过高压釜底部的出口移除并称量。所述水相称量为 6.12g,对应于所述高压釜总内容物 (90g) 的 6.8%。所述水相和有机相二者如上所述分析,所述两相的组成示于下表 3 中。由表 3 的结果可以看出,乙腈与水之比 (12.1 : 1) 远低于可由简单蒸馏所获得的乙腈 / 水共沸物的重量比 (5.7 : 1)。

[0124] 表 3

[0125]

组分 (重量%)	水相	有机相
C3 (丙烷 + 丙烯)	1.3	42.8
乙腈	24.8	52.1
水	71.2	4.3
乙醛	0.04	0.009
氧化丙烯	0.1	0.46
丙腈	0.03	0.014

羟基丙酮	0.04	0.005
1,2-丙二醇	0.48	0.042
二丙二醇	0.02	0.013
氢过氧化丙醇类	1.4	0.14
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.63	0.06

[0126] 实施例 3 : 乙腈与水的分离

[0127] 在第二个试验中, 再次将其量为 50g 的根据实施例 1 获得的料流引入实施例 2 中所述的抽真空且回火的高压釜中。随后将 50g 丙烯 (化学级, 含有 0.1 重量%丙烷) 引入所述高压釜中。使温度保持恒定为 40°C。测得的压力为 14.8 巴。

[0128] 所述高压釜的内容物通过磁力搅拌器充分混合。在停止搅拌器后, 将所述混合物立即分离为两个液相。下层水相通过高压釜底部的出口移除并称量。所述水相称量为 6.8g, 对应于所述高压釜总内容物 (100g) 的 6.8%。水相和有机相二者如上文所述分析, 所述两相的组成示于下表 4 中。由表 4 的结果可以看出, 乙腈与水之比 (13.9 : 1) 再次远低于可由简单蒸馏所获得的乙腈 / 水共沸物的重量比 (5.7 : 1)。

[0129] 表 4

[0130]

组分 (重量%)	水相	有机相
C3 (丙烷 + 丙烯)	1.0	53.2
乙腈	23.1	43.1
水	73.1	3.1
乙醛	0.05	0.006
氧化丙烯	0.07	0.4
丙腈	0.03	0.01
羟基丙酮	0.04	0.004
1,2-丙二醇	0.5	0.03
二丙二醇	0.04	0.009
氢过氧化丙醇类	1.4	0.1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5	0.05

[0131] 实施例 2 和 3 中的结果表明通过将丙烯混合物,尤其是丙烯 / 丙烷添加至水和乙腈的混合物中,可大大降低乙腈:水的质量比。当使用更多丙烯时,乙腈:水比例增大的效应增大。

[0132] 实施例 4 :乙腈与水的分离

[0133] 4.1 提供料流 S2

[0134] 由于在下文中描述了本发明的完全连续运行的工艺,因此详细公开的组成应理解为在进行 507 小时完整连续工艺中所测得的平均值。

[0135] 由基本根据实施例 1 进行且使用相同的原料、催化剂,并也包括蒸馏除去氧化丙烯的下游后处理步骤,但所述蒸馏在一个蒸馏塔中进行的制备氧化丙烯的连续运行工艺获得流量为 102kg/h 且有下表 5 中所示主要组分的组成的料流。

[0136] 表 5

[0137]

组分	浓度 / 重量%
乙腈	78.0
水	21.5

[0138] 将该料流用作本发明分离方法的供料流 S1。

[0139] 在将料流 S1 通入分离装置之前,将其与 3 种其他料流组合:

[0140] - 第一料流 1 为(新鲜)化学级丙烯(约 95 重量%丙烯,约 5 重量%丙烷)(料流 1 的流量 :11.4kg/h) 的料流。

[0141] - 第二料流 2 为具有约 95 重量%丙烯含量且获自下文所述的下游后处理步骤的料流。所述料流 2 对应于本发明上下文中所述的料流 TL1。所述料流 2 与料流 1 一起形成本发明上下文中所述的料流 P。(料流 2 的流量 :50kg/h)

[0142] - 第三料流 3 为基本由乙腈和水(70.5 重量%乙腈、29.3 重量%水)构成且获自下文所述的下游后处理步骤的料流。所述料流 3 对应于本发明上下文中所述的料流 TL2。(料流 3 的流量 :6.4kg/h)

[0143] 料流 S1 与所述料流 1、2 和 3 一起形成流量为 169.6kg/h 且具有下表 6 所示主要组分组成的料流 S2。

[0144] 表 6

[0145]

组分	浓度 / 重量%
乙腈	49.5
水	13.9
丙烯	34.5

[0146] 将该料流供入容量为 2L 的卧式重力沉降槽分离装置中。

[0147] 4.2 本发明的分离

[0148] 在卧式重力沉降槽中,在 30-40℃的温度和 18 巴的压力下进行相分离。将所获得的上层作为流量为 148kg/h 的料流供入蒸馏塔 A 中,将所获得的下层相作为流量为 21.6kg/h 的料流供至蒸馏塔 B1 中。所述上层具有下表 7 所示主要组分的组成。

[0149] 表 7

[0150]

组分	浓度 / 重量%
乙腈	53.8
水	4.5
丙烯	39.5

[0151] 所述下层具有下表 8 所示主要组分的组成。

[0152] 表 8

[0153]

组分	浓度 / 重量%
乙腈	20.4
水	78.3

[0154] 4.3 上层的后处理

[0155] 将作为上层获自所述相分离装置的料流如所描述的那样通入蒸馏塔 A 中。

[0156] 蒸馏塔 A 设置成由 1.4541 品级不锈钢制成,具有 40 块塔板和集成底部再沸器的鼓泡板式塔(内径:200mm;长度:10000mm)。塔 A 在 18 巴的压力和 105-107℃的底部温度下运行。塔 A 的回流比为 0.2。

[0157] 将在 44-45℃的塔顶温度下获自塔 A 且丙烯含量为 95 重量%的塔顶料流作为原料以 50kg/h 的流量再循环至连续进行的环氧化反应中。

[0158] 将获自塔 A 且具有表 9 所示主要组分组成的塔底料流作为待与料流 S1 和料流 1 和 3 混合的料流 2 再循环至分离装置中,从而获得料流 S2。

[0159] 表 9

[0160]

组分	浓度 / 重量%
乙腈	81.2
水	6.8
丙烯	11.2

[0161] 4.4 下层的后处理

[0162] 将作为下层获自相分离装置的料流如所描述的那样通入蒸馏塔 B1 中。

[0163] 蒸馏塔 B1 设置成由 1.4541 品级不锈钢制成, 具有 50 块塔板和集成底部再沸器的鼓泡板式塔 (内径: 100mm; 长度: 9500mm)。塔 A 在 14 巴的塔顶压力和 190-196°C 的底部温度下运行。塔 B1 的回流比为 1.0。

[0164] 获自蒸馏塔 B1 且流量为 11.6kg/h 的塔底料流具有 97.1 重量%的水含量且进一步含有未说明的高沸点化合物。所述塔底料流的乙腈含量小于 0.1 重量%。

[0165] 在 176-185°C 的塔顶温度下获自塔 B1 的塔顶料流具有下表 10 所示主要组分的组成 (即基本上为乙腈 / 水共沸物的组合物)。将塔 B1 的该塔顶料流以 10.0kg/h 的流量供至下游蒸馏塔 B2 中。

[0166] 表 10

[0167]

组分	浓度 / 重量%
乙腈	45.0
水	55.0

[0168] 蒸馏塔 B2 置成由 1.4541 品级不锈钢制成且具有集成底部再沸器的填充塔 (DN80 \* 9500) (根据标准 EN10255, DN80 = 公称直径 80; 长度: 9500mm)。塔 B2 在 1.5 巴的塔顶压力和 111-112°C 的底部温度下运行。作为填充材料, 使用 Kühni **Rombopak®** 9m (填充高度: 6500mm)。塔 B2 的回流比为 0.7。

[0169] 流量为 3.6kg/h 的塔底料流的水含量为 99.9 重量%。

[0170] 在 74-85°C 的塔顶温度下获自塔 B2 的塔顶料流具有下表 11 中所示的主要组分组成。

[0171] 表 11

[0172]

组分	浓度 / 重量%
乙腈	70.5
水	29.3

[0173] 将塔 B2 的该塔顶料流作为待与料流 S1 和料流 1 和 2 混合的料流 3 以 6.4kg/h 的流量再循环至分离装置中以获得料流 S2。

[0174] 总结

[0175] 分离乙腈与水的本发明方法的主要优点在将分离的乙腈尤其是与过氧化氢水溶液一起作为用于环氧化丙烯的高度集成方法的原料情况下尤其明显。在该集成方法中, 本发明方法大大节约了能量, 同时可获得的乙腈: 水之比高于在环境压力下通过简单蒸馏可获得的乙腈: 水之比。目前, 不希望被任何理论所束缚, 据信为了从获自该环氧化反应的反应混合物或在环境压力下获自一个或多个借助蒸馏的后处理步骤的合适混合物中分离并回收乙腈, 必须将所有乙腈加上共沸物中所含的水量蒸发。然而, 如果希望乙腈中的水量较少, 则需要双加压蒸馏装置, 但这意味着必须将全部量的乙腈蒸发两次, 从而必然导致大量

的能量消耗。因此,与上述方法相比,使用本发明方法仅需一部分能量,这是因为我们发现液体/液体分离需要非常少的能量。此外,可以以相当简单的装置形式设计所需的分离装置。必需的唯一显著的能量消耗是回收相分离后水相中所存在的少量乙腈。就能量消耗和所需投资的角度而言,本发明明显具有很大的优势。

[0176] 实施例 4 进一步清楚阐述了本发明分离步骤的高度集成的实施方案,其中就经济和生态角度二者而言,在分离工艺的下游,将获自分离装置的各层最大程度地再循环至所述工艺(分离工艺或环氧化工艺),由此提供高度所需的工艺装置。