



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105439986 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201410427722. 5

(22) 申请日 2014. 08. 27

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司上海石
油化工研究院

(72) 发明人 金国杰 高焕新 宗弘元 杨洪云
康陈军 黄政 丁琳

(51) Int. Cl.

C07D 303/04(2006. 01)

C07D 301/19(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

环氧化物的生产方法

(57) 摘要

本发明涉及一种环氧化物的生产方法,包括使过氧化物和烯烃通过等温固定床反应器和绝热固定床反应器而得到环氧化物的步骤,具有催化剂床层温度容易控制,环氧化物收率高,催化剂稳定性好,安全性高及投资少的特点,可用于环氧化物的工业生产中。

1. 一种环氧化物的生产方法,包括使过氧化物和烯烃通过等温固定床反应器和绝热固定床反应器而得到环氧化物的步骤。

2. 根据权利要求1所述环氧化物的生产方法,其特征在于所述等温固定床反应器反应温度为 20 ~ 200℃,反应压力为 0.1 ~ 10MPa。

3. 根据权利要求2所述环氧化物的生产方法,其特征在于所述等温固定床反应器反应温度为 50 ~ 160℃,反应压力为 0.5 ~ 8.0MPa。

4. 根据权利要求1所述环氧化物的生产方法,其特征在于所述绝热固定床反应器进口温度为 20 ~ 180℃,反应压力为 0.1 ~ 10MPa。

5. 根据权利要求4所述环氧化物的生产方法,其特征在于所述绝热固定床反应器进口温度为 40 ~ 150℃,反应压力为 0.4 ~ 8.0MPa。

6. 根据权利要求1所述环氧化物的生产方法,其特征在于在等温固定床反应器中,过氧化物的转化率为 50 ~ 95 重量%。

7. 根据权利要求6所述环氧化物的生产方法,其特征在于在等温固定床反应器中,过氧化物的转化率为 60 ~ 90 重量%。

8. 根据权利要求7所述环氧化物的生产方法,其特征在于在等温固定床反应器中,过氧化物的转化率为 65 ~ 85 重量%。

9. 根据权利要求1所述环氧化物的生产方法,其特征在于烯烃与过氧化物的摩尔比为 1 ~ 20。

10. 根据权利要求1所述环氧化物的生产方法,其特征在于所述过氧化物为 H_2O_2 和通式为 R-O-O-H 的有机过氧化物;其中,R 为含有 3 ~ 12 个碳原子的烷基或芳烷基;所述烯烃为碳原子数为 2 ~ 20 的链烯烃、环烯烃、芳香族烯烃及其衍生物。

环氧化物的生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种环氧化物的生产方法,特别涉及一种以过氧化物和烯烃为原料生产环氧化物的方法。

背景技术

[0002] 环氧化物是一类重要的有机化工中间体,是生产聚醚多元醇、二元醇、增塑剂、防腐剂、生物可降解塑料、医药和农药等的原料。如环氧丙烷,主要用来生产聚氨酯用的聚醚多元醇和丙二醇,其产量仅次于聚丙烯,是第二大丙烯衍生物;环氧丁烷,除可以生成聚醚外,同环氧乙烷和环氧丙烷相似,也很活泼,可与含有活性氢原子的化合物,如水、醇类、多元醇、酚类、硫醇、氨、胺类、酸类等发生反应。环氧丁烷,尤其是 1,2-环氧丁烷还是含氯化物溶剂的最佳稳定剂。此外环氧丁烷在医药、非离子表面活性剂和农药化学品等方面也有广泛用途。环氧环己烷主要用于生产农药克螨特、环氧树脂活性稀释剂及添加剂、可降解塑料等。

[0003] 目前工业生产环氧化物的方法主要有氯醇法和过氧化物选择氧化法。氯醇法由于在生产过程中产生大量的含氯废水,环境污染及设备腐蚀严重;过氧化物选择氧化法克服了氯醇法的污染和腐蚀等缺点,但由于过氧化物选择氧化烯烃的反应是强放热反应,为了使反应顺利进行,并保证良好的产物收率及安全性,必须及时撤走反应过程中所产生的热量,这就要求在反应器设计时,充分考虑到撤热、反应效率和经济性。

[0004] EP0323663 公开了一种在固定床反应器中的放热反应工艺,该工艺采用 2 个以上的反应器串联,在每个反应器中,反应在泡点压力下进行,依靠反应混合物中某些组分的挥发来撤除反应热。但对同一个反应器床层而言,从反应器轴向角度考虑,物料从上而下,边流动边反应,每个点的物料组成不同,因此他们的泡点压力不同。在实际操作中,只能采用某个区间的物料的泡点压力作为整个反应器的压力进行操作,这样的话,反应器床层中的温度不均匀,个别地方会出现过热现象,从而影响产物收率,并使催化剂性能恶化。

[0005] CN1418200A 和 CN1429218A 公开了一种在多级串联(2 级以上)绝热固定床反应器中的烯烃环氧化反应,在该专利中,新鲜的过氧化物分开供应给每个或每段催化剂床层入口,而新鲜的烯烃供应给第一个催化剂床层的入口。对这样一个多级串联绝热固定床反应工艺而言,为使每个催化剂床层温升保持在可接受的范围内,必须把总的过氧化物分成若干份来降低每个催化剂床层中的反应量,这样就必须保证有多个(段)反应器串联,反应器台数增加,操作程序繁琐,导致投资成本上升。另一方面,若采用上述专利中所述的进料方式,在第一个催化剂床层中烯烃和过氧化物的摩尔比最高,在随后的催化剂床层中,烯烃和过氧化物的摩尔比依次降低,从而导致催化剂快速劣化,因为随着反应进行,反应混和物中极性物质,如产物环氧化物和醇类等极性物质的浓度逐渐增加,这导致催化剂快速失活。

发明内容

[0006] 本发明目的在于提供一种新的环氧化物的生产方法。该方法具有催化剂床层温度

容易控制,环氧化物收率高,催化剂稳定性好,安全性高及投资少的特点。

[0007] 为实现上述发明目的,本发明采用的技术方案如下:一种过氧化物的生产方法,包括使过氧化物和烯烃通过等温固定床反应器和绝热固定床反应器而得到过氧化物的步骤。

[0008] 上述技术方案中,优选地,所述等温固定床反应器反应温度为 20 ~ 200℃,反应压力为 0.1 ~ 10MPa。更优选地,反应温度为 50 ~ 160℃,反应压力为 0.5 ~ 8.0MPa。

[0009] 上述技术方案中,优选地,所述绝热固定床反应器进口温度为 20 ~ 180℃,反应压力为 0.1 ~ 10MPa。更优选地,进口温度为 40 ~ 150℃,反应压力为 0.4 ~ 8.0MPa。

[0010] 上述技术方案中,优选地,等温固定床反应器中,过氧化物的转化率为 50 ~ 95 重量%。更优选地,过氧化物的转化率为 60 ~ 90 重量%。最优选地,过氧化物的转化率为 65 ~ 85 重量%。

[0011] 上述技术方案中,优选地,烯烃与过氧化物的摩尔比为 1 ~ 20。更优选地,烯烃与过氧化物的摩尔比为 2 ~ 15。

[0012] 上述技术方案中,优选地,所述过氧化物为 H_2O_2 和通式为 R-O-O-H 的有机过氧化物;其中,R 为含有 3 ~ 12 个碳原子的烷基或芳烷基。

[0013] 上述技术方案中,优选地,所述烯烃为碳原子数为 2 ~ 20 的链烯烃、环烯烃、芳香族烯烃及其衍生物。

[0014] 本发明为以过氧化物和烯烃为原料生产过氧化物的方法,过氧化物和烯烃的环氧化反应采用等温固定床反应器和绝热固定床反应器的组合形式。过氧化物和烯烃按比例混合后首先进入等温固定床反应器进行反应;从等温固定床反应器流出的反应混合物进入绝热固定床反应器进一步反应,将过氧化物几乎全部消耗;等温固定床反应器和绝热固定床反应器中装填含钛的二氧化硅催化剂。

[0015] 本发明方法中,所述过氧化物为 H_2O_2 和通式为 R-O-O-H 的有机过氧化物。其中,R 为含有 3 ~ 12 个碳原子的烷基或芳烷基。优选 R 为含有 3 ~ 12 个碳原子的叔烷基或仲芳烷基、叔芳烷基,如叔丁基过氧化氢、过氧化氢乙苯、过氧化氢异丙苯。

[0016] 本发明方法中,所述烯烃为碳原子数为 2 ~ 20 的链烯烃(如乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、戊烯或己烯)、环烯烃(环戊烯、环己烯、环辛烯或环十二烯)、芳香族烯烃(如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯)及其衍生物(如氯丙烯或烯丙醇)。

[0017] 本发明方法中,所述含钛的二氧化硅催化剂为具有 ZSM-5 结构的 TS-1 分子筛,具有 MWW 结构的 Ti-MWW 分子筛,具有介孔特征的 Ti-MCM41、Ti-HMS、Ti-SBA-15、Ti-KIT-1、Ti-TUD-1 分子筛或含钛大孔二氧化硅催化剂 Ti-SiO₂。

[0018] 本发明方法中,等温固定床反应器为主反应器,绝热固定床反应器为把关反应器。在等温固定床反应器中过氧化物的转化率控制在 80% 以上,剩余的过氧化物在接下来的绝热床中被消耗掉。等温固定床反应器反应温度为 20 ~ 200℃,反应压力为 0.1 ~ 10MPa;更优选地,反应温度为 50 ~ 160℃,反应压力为 0.5 ~ 8.0MPa;以反应混和物为全液态为准。绝热固定床反应器进口温度为 20 ~ 180℃,反应压力为 0.1 ~ 10MPa;更优选地,进口温度为 40 ~ 150℃,反应压力为 0.4 ~ 8.0MPa;以反应混和物为全液态为准。烯烃与过氧化物的摩尔比为 1 ~ 20,优选 2 ~ 15。

[0019] 本发明方法中,环氧化反应在溶剂中进行。当采用有机过氧化物作氧化剂时,采用芳香族化合物(如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、异丙苯)和链烷烃(如异丁烷、戊烷、己烷、辛烷、

癸烷) 有机物作溶剂, 优先采用过氧化物存在于其中的物质作溶剂。比如, 当以过氧化氢乙苯作氧化剂时, 采用乙苯为溶剂; 当以过氧化氢异丙苯作氧化剂时, 采用异丙苯为溶剂。一般而言, 溶剂对反应物和产物应呈惰性, 且在反应条件下为液态, 过氧化物的重量百分含量为 0.5 ~ 85%, 优选 10 ~ 70%。当采用 H_2O_2 作氧化剂时, 其在水中的重量百分含量为 0.5 ~ 75%, 优选 10 ~ 60%, 采用水、甲醇、丙酮或异丙醇作溶剂, 优选采用水、甲醇作溶剂。

[0020] 本发明方法中, 等温固定床反应器的换热介质可以采用各种液体, 优选采用水和导热油。随着反应进行, 催化剂活性会缓慢降低, 需提高换热介质的温度来提高过氧化物的转化率。由于等温固定床反应器热交换迅速, 反应热可以及时撤走。因此, 在反应过程中让大部分的过氧化物在该反应器中消耗, 剩余的过氧化物随着过量烯烃及其它反应产物进入把关反应器, 即绝热反应器中进行反应。由于绝大部分过氧化物已在等温反应器中与烯烃反应, 所以进入绝热反应器中的过氧化物量很少, 过氧化物与烯烃反应所产生的热量也较少, 避免出现床层过热现象。在等温反应器中, 过氧化物的转化率控制在 80% 以上, 优选控制在 90% 以上, 最优选控制在 95% 以上。

[0021] 本发明根据过氧化物选择氧化烯烃合成相应环氧化物的反应特点, 采用等温固定床反应器和绝热固定床反应器组合的形式, 在等温床中, 通过调节床层温度, 保证 50% 以上的过氧化物与过量的烯烃反应转化成相应的环氧化物, 同时通过等温床的内撤热方式及时撤走反应过程中所产生的热量, 剩余的过氧化物随烯烃和其它反应产物一同进入绝热固定床反应器。由于流入绝热床中的反应混和物中, 过氧化物量少, 且丙烯与过氧化物的摩尔比非常大, 避免床层飞温和由此产生的催化剂性能劣化, 既能够最大限度地提高反应效率, 增强催化剂的稳定性和催化性能, 保证生产的本质安全性, 还能进一步减少反应器的台数, 降低投资成本, 取得了较好的技术效果。

[0022] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述。

具体实施方式

[0023] 【实施例 1】

[0024] 在等温固定床反应器和绝热固定床反应器中分别装填 4 公斤含钛二氧化硅催化剂, 重量百分含量为 50% 的过氧化氢异丙苯的进料流量为 64 公斤 / 小时, 丙烯的进料流量为 53 公斤 / 小时, 二者混和后进入等温固定床反应器 R_1 。通过换热介质调节床层温度为 75°C , 使过氧化氢异丙苯在反应器 R_1 中的转化率为 65%, 同时调节反应器压力为 3.0MPa, 使反应物料处于液体状态。反应产物从 R_1 出来后进入绝热固定床反应器 R_2 , 通过换热器 E 调节其床层入口温度为 55°C , 调节反应器压力为 4.5MPa, 使反应器 R_2 中物料处于液体状态, 并使之经过 R_2 后, 过氧化氢异丙苯的总转化率在 99.0% 以上。反应结果如表 1 所示。

[0025] 【实施例 2】

[0026] 在等温固定床反应器和绝热固定床反应器中分别装填 4 公斤含钛二氧化硅催化剂, 重量百分含量为 30% 的过氧化氢乙苯的进料流量为 100 公斤 / 小时, 丙烯的进料流量为 50 公斤 / 小时, 二者混和后进入等温固定床反应器 R_1 。通过换热介质调节床层温度为 80°C , 使过氧化氢乙苯在反应器 R_1 中的转化率为 75%, 同时调节反应器压力为 3.5MPa, 使反应物料处于液体状态。反应产物从 R_1 出来后进入绝热固定床反应器 R_2 , 通过换热器 E 调节其床层入口温度为 60°C , 调节反应器压力为 4.6MPa, 使反应器 R_2 中物料处于液体状态, 并使之

经过 R₂ 后,过氧化氢乙苯的总转化率在 99.0% 以上。反应结果如表 1 所示。

[0027] 【实施例 3】

[0028] 在等温固定床反应器和绝热固定床反应器中分别装填 4 公斤含钛二氧化硅催化剂,重量百分含量为 50% 的过氧化氢异丙苯的进料流量为 64 公斤 / 小时,1-丁烯的进料流量为 47 公斤 / 小时,二者混和后进入等温固定床反应器 R₁。通过换热介质调节床层温度为 90℃,使过氧化氢异丙苯在反应器 R₁ 中的转化率为 85%,同时调节反应器压力为 3.6MPa,使反应物料处于液体状态。反应产物从 R₁ 出来后进入绝热固定床反应器 R₂,通过换热器 E 调节其床层入口温度为 80℃,调节反应器压力为 4.0MPa,使反应器 R₂ 中物料处于液体状态,并使之经过 R₂ 后,过氧化氢异丙苯的总转化率在 99.0% 以上。反应结果如表 1 所示。

[0029] 【实施例 4】

[0030] 在等温固定床反应器和绝热固定床反应器中分别装填 4 公斤含钛二氧化硅催化剂,重量百分含量为 50% 的过氧化氢异丙苯的进料流量为 64 公斤 / 小时,环己烯的进料流量为 50 公斤 / 小时,二者混和后进入等温固定床反应器 R₁。通过换热介质调节床层温度为 85℃,使过氧化氢异丙苯在反应器 R₁ 中的转化率为 90%,同时调节反应器压力为 1.0MPa,使反应物料处于液体状态。反应产物从 R₁ 出来后进入绝热固定床反应器 R₂,通过换热器 E 调节其床层入口温度为 80℃,调节反应器压力为 1.2MPa,使反应器 R₂ 中物料处于液体状态,并使之经过 R₂ 后,过氧化氢异丙苯的总转化率在 99.0% 以上。反应结果如表 1 所示。

[0031] 【比较例 1】

[0032] 在等温固定床反应器 R 中装填 8 公斤含钛二氧化硅催化剂,重量百分含量为 50% 的过氧化氢异丙苯的进料流量为 64 公斤 / 小时,丙烯的进料流量为 53 公斤 / 小时,二者混和后进入等温固定床反应器 R。通过换热介质调节床层温度为 100℃,使过氧化氢异丙苯在反应器 R 中的转化率在 99% 以上,同时调节反应器压力为 5.0MPa,使反应物料处于液体状态。反应结果如表 2 所示。

[0033] 【比较例 2】

[0034] 在绝热固定床反应器 R 中装填 8 公斤含钛二氧化硅催化剂,重量百分含量为 50% 的过氧化氢异丙苯的进料流量为 64 公斤 / 小时,丙烯的进料流量为 53 公斤 / 小时,二者混和后,经预热进入绝热固定床反应器 R。根据床层温度 140℃,调节反应器压力为 6.5MPa,使反应物料处于液体状态,并使过氧化氢异丙苯在反应器 R 中的转化率在 99% 以上。反应结果如表 2 所示。

[0035] 【比较例 3】

[0036] 在等温固定床反应器中装填 8 公斤含钛二氧化硅催化剂,重量百分含量为 30% 的过氧化氢乙苯的进料流量为 100 公斤 / 小时,丙烯的进料流量为 50 公斤 / 小时,二者混和后进入等温固定床反应器 R。通过换热介质调节床层温度 105℃,使过氧化氢乙苯在反应器 R 中的转化率在 99% 以上,同时调节反应器压力为 5.5MPa,使反应物料处于液体状态。此时的反应结果如表 2 所示。

[0037] 【比较例 4】

[0038] 在绝热固定床反应器中装填 8 公斤含钛二氧化硅催化剂,重量百分含量为 30% 的过氧化氢乙苯的进料流量为 100 公斤 / 小时,丙烯的进料流量为 50 公斤 / 小时,二者混和后,经预热进入绝热固定床反应器 R。根据床层温度 135℃,调节反应器压力为 6.8MPa,使反

应物料处于液体状态,并使过氧化氢乙苯的转化率在 99.0%以上。此时的反应结果如表 2 所示。

[0039] 【比较例 5】

[0040] 在等温固定床反应器和绝热固定床反应器中分别装填 4 公斤含钛二氧化硅催化剂,重量百分含量为 50%的过氧化氢异丙苯的进料流量为 64 公斤 / 小时,丙烯的进料流量为 53 公斤 / 小时,二者混和后进入等温固定床反应器 R₁。通过换热介质调节床层温度为 60℃,使过氧化氢异丙苯在反应器 R₁ 中的转化率为 40%,同时调节反应器压力为 2.5MPa,使反应物料处于液体状态。反应产物从 R₁ 出来后进入绝热固定床反应器 R₂,通过换热器 E 调节其床层入口温度为 35℃,调节反应器压力为 6.0MPa,使反应器 R₂ 中物料处于液体状态,并使之经过 R₂ 后,过氧化氢异丙苯的总转化率在 99.0%以上。反应结果如表 2 所示。

[0041] 表 1

[0042]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
过氧化物转化率 (%)	99.8	99.9	99.8	100
环氧化物选择性 (%)	99.2	99.4	99.3	99.5
AMS 选择性 (%)	0.2	0.2	0.2	0.1
ACP 选择性 (%)	0.1	0.2	0.1	0.1
苯酚选择性 (%)	0.1	0.1	0.1	0.1

[0043] 注:在【实施例 1】中,过氧化物为过氧化氢异丙苯,环氧化物为环氧丙烷。在【实施例 2】中,过氧化物为过氧化氢乙苯,环氧化物为环氧丙烷。在【实施例 3】中,过氧化物为过氧化氢异丙苯,环氧化物为 1,2-环氧丁烷。在【实施例 4】中,过氧化物为过氧化氢异丙苯,环氧化物为环氧环己烷。AMS 为 α -甲基苯乙烯,ACP 为苯乙酮。产物和副产物的选择性是指对过氧化物的选择性。

[0044] 表 2

[0045]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
过氧化物转化率 (%)	99.1	99.0	99.2	99.1	99.5
环氧化物选择性 (%)	96.0	95.3	96.2	95.6	97.5
AMS 选择性 (%)	2.5	2.7	2.0	2.3	1.5
ACP 选择性 (%)	1.0	1.2	1.2	1.4	0.6
苯酚选择性 (%)	0.4	0.5	0.4	0.6	0.3

[0046] 注：在【比较例 1】、【比较例 2】和【比较例 5】中，过氧化物为过氧化氢异丙苯，环氧化物为环氧丙烷。在【比较例 3】和【比较例 4】中，过氧化物为过氧化氢乙苯，环氧化物为环氧丙烷。AMS 为 α -甲基苯乙烯，ACP 为苯乙酮。产物和副产物的选择性是指对过氧化物的选择性。