



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1665797 B

(45) 授权公告日 2011.09.14

(21) 申请号 03815315.7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2003.06.24

C07D 301/10 (2006.01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

60/392,679 2002.06.28 US

US 6087299 A, 2000.07.11, 说明书第1-3、7-8栏, 实施例1-5.

(85) PCT申请进入国家阶段日

GB 1170663 A, 1969.11.12, 实施例 I-IV.

2004.12.28

US 4766105 A, 1988.08.23, 说明书第19栏, 权利要求书.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2003/020095 2003.06.24

US 4874879 A, 1989.10.17, 实施例.

(87) PCT申请的公布数据

W02004/002972 EN 2004.01.08

US 5770746 A, 1998.06.23, 权利要求1, 说明书第5-7栏, 实施例1-10.

(73) 专利权人 国际壳牌研究有限公司

审查员 胡振

地址 荷兰海牙

(72) 发明人 J·R·洛克梅耶尔 W·E·伊万斯

D·M·雷克斯 A·J·特拉

T·沃明克

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 龙传红

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 1 页

(54) 发明名称

环氧化方法的开车方法和烯烃环氧化方法

(57) 摘要

一种烯烃环氧化方法的开车方法, 所述方法包括在催化剂床的温度高于 260°C 下, 使包含银基高选择性环氧化催化剂或含阳离子形式的银的催化剂前体的催化剂床与含氧的原料接触至多 150 小时, 随后降低催化剂床的温度至最高 260°C; 和一种烯烃环氧化方法, 所述方法包括在催化剂温度高于 260°C 下, 使包含银基高选择性环氧化催化剂或含阳离子形式的银的催化剂前体的催化剂床与含氧的原料接触至多 150 小时, 随后降低催化剂床的温度至最高 260°C, 并使催化剂与含烯烃和氧的原料接触。

1. 一种乙烯环氧化方法的开车方法,所述方法包括:

在催化剂床的温度高于 260℃至最高 300℃下,使包含银基环氧化催化剂或含阳离子形式的银的催化剂前体的催化剂填充床与含氧的原料接触 1-30 小时,其中所述银基环氧化催化剂除了银之外,还包含 IA 族金属、一种或多种选自铯、钼和钨的提高选择性的掺杂剂,和

随后降低催化剂床的温度至最高 260℃。

2. 权利要求 1 的方法,其中除了银之外,所述催化剂在载体材料上还包含铯或其化合物、选自 IA 族金属、IIA 族金属、钼、钨、铬、钛、钪、锆、钒、铈、钽、铌、镓和锗及其混合物的其它金属或其化合物、以及任选的选自硫、磷、硼及其化合物的一种或多种铯的共同促进剂。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述高于 260℃至最高 300℃的温度为 265-280℃。

4. 权利要求 1 或 2 的方法,其中将催化剂温度在高于 260℃至最高 300℃下保持 2-20 小时。

5. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述在高于 260℃至最高 300℃的温度下与催化剂接触的原料包含 5-70mol%的乙烯;如果存在的话,0-70mol%的饱和烃;和 0.5-15mol%的氧。

6. 权利要求 5 的方法,其中所述原料还包含有机卤化物,以相对于总原料的卤素含量为基准计算,其浓度为 1×10^{-4} 至 30×10^{-4} mol%。

7. 权利要求 6 的方法,其中在向原料中加入有机卤化物的同时加入氧。

8. 一种乙烯环氧化方法,所述方法包括:

在催化剂床的温度高于 260℃至最高 300℃下,使包含银基高选择性环氧化催化剂或含阳离子形式的银的催化剂前体的催化剂床与含氧的原料接触 1-30 小时,其中所述银基高选择性环氧化催化剂除了银之外,还包含 IA 族金属、一种或多种选自铯、钼和钨的提高选择性的掺杂剂,和

随后降低催化剂床的温度至最高 260℃,并使催化剂与含乙烯和氧的原料接触。

9. 权利要求 8 的方法,其中所述含乙烯和氧的原料还包含有机氯化物和任选的硝酸盐或亚硝酸盐形成化合物。

10. 一种生产 1,2- 二醇、1,2- 二醇醚或链烷醇胺的方法,该方法包括使氧化烯烃转化为 1,2- 二醇、1,2- 二醇醚或链烷醇胺,其中所述氧化烯烃按照权利要求 8 或 9 所述的乙烯环氧化方法得到。

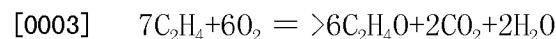
环氧化方法的开车方法和烯烃环氧化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及烯烃环氧化方法的开车方法,所述方法使用银基高选择性环氧化催化剂。本发明还涉及烯烃环氧化方法,该方法包括本发明的开车方法。

背景技术

[0002] 在银基催化剂的作用下,烯烃的催化环氧化产生相应的氧化烯烃,这一技术早就已知了。对氧化烯烃而言,常规的银基催化剂提供非常低的选择性。例如,当在乙烯的环氧化过程中应用常规催化剂时,按所转化乙烯的分率来表示,对环氧乙烷的选择性不超过 6/7 或 85.7mol% 的极限值。因此基于如下反应方程的化学计量系数,该极限值很长时间以来都被认为是该反应的理论最大选择性:



[0004] 参考 Kirk-Othmer 和《化学技术百科全书》(“Encyclopedia of Chemical Technology”),第三版,第九卷,1980, p. 445。

[0005] 该选择性在很大程度上决定了环氧化方法的经济吸引力。例如,环氧化方法的选择性提高一个百分点,就可以明显降低大规模环氧乙烷装置的年操作成本。

[0006] 通过环氧化方法产生的氧化烯烃可以与水、醇或胺反应,形成 1,2- 二醇、1,2- 二醇醚或链烷醇胺。因此,可以在包含烯烃环氧化和与水、醇或胺反应转化所形成的氧化烯烃的多步方法中生产 1,2- 二醇、1,2- 二醇醚和链烷醇胺。环氧化方法选择性的任何改善都可以降低生产 1,2- 二醇、1,2- 二醇醚或链烷醇胺的整个方法的年操作成本。

[0007] 现代的银基环氧化催化剂对生产氧化烯烃而言都是较高选择性的。当在乙烯的环氧化中应用现代的催化剂时,对环氧乙烷的选择性可以达到高于参考极限 6/7 或 85.7mol% 的值。除了银以外,这种高选择性的催化剂还包括可以选自铯、钼、钨和硝酸盐或亚硝酸盐形成化合物的提高选择性的掺杂剂,例如参考 US-A-4761394 和 US-A-4766105。

[0008] 为了提高选择性,可以向环氧化方法的原料中加入反应调节剂如有机卤化物(如参考 EP-A-352850、US-A-4761394 和 US-A-4766105,这些文献在这里作为参考引用)。根据迄今为止还尚未有解释的机理,相对于希望的氧化烯烃的形成而言,反应调节剂能够抑制烯烃或氧化烯烃不希望地氧化成为二氧化碳和水。EP-A-352850 教导在恒定的氧转化水平和给定的反应条件下,最优选择性为原料中有机卤化物浓度的函数。

[0009] 在环氧化过程的初始阶段,催化剂经历一个所谓的“突破阶段”,在该阶段内,氧的转化率非常高,而选择性非常低,即使在反应调节剂存在时也是这样,并且环氧化过程很难控制。在工业环氧化方法的开车过程中要花很长时间使转化率降下来,从而使反应可以在更吸引人的选择性水平下更容易地进行控制。不用说,对于缩短开车时间并使催化剂在最短耽搁的情况下在高选择性下操作,将存在很大的经济刺激力。

[0010] US-A-5155242 涉及环氧化方法的开车,其中应用了常规的催化剂。在该专利文献中,公开了一种改进的开车程序,其中在低于反应器的操作温度的温度下,在有机卤化物的存在下,使常规的催化剂经受一个预浸泡阶段。

[0011] US-A-4874879 涉及环氧化方法的开车,其中应用了高选择性催化剂。在该专利文献中,公开了一种改进的开车程序,其中在低于反应器操作温度的温度下,在有机氯化物的存在下,使高选择性催化剂经受一个预浸泡阶段。这一过程在某种程度上可能会减轻与开车过程持续时间相关的问题。但是,已经验证,为了使催化剂通过所述突破阶段仍需花几天的时间。如前文所述,这将使烯烃氧化物的产量有很大损失。

[0012] WO-95/05896 提出了一种银基催化剂,该催化剂包含作为其它组分的选定的氯化物。相对于不含氯化物的催化剂而言,这种催化剂具有改善了的开车性能。

发明内容

[0013] 本发明提供一种烯烃环氧化方法的开车方法,所述方法包括:

[0014] 在催化剂温度高于 260°C 下,使包含银基高选择性环氧化催化剂或含阳离子形式的银的催化剂前体的催化剂床与含氧的原料接触至多 150 小时,和

[0015] 随后降低催化剂床的温度至最高 260°C。

[0016] 在本发明的一个优选实施方案中,其中开车方法是环氧化方法的一部分。在这一实施方案中,本发明还提供一种烯烃环氧化方法,该方法包括:

[0017] 在催化剂温度高于 260°C 下,使包含银基高选择性环氧化催化剂或含阳离子形式的银的催化剂前体的催化剂床与含氧的原料接触至多 150 小时,和

[0018] 随后降低催化剂床的温度至最高 260°C,并使催化剂与含烯烃和氧的原料接触。

[0019] 本发明还提供一种生产 1,2- 二醇、1,2- 二醇醚或链烷醇胺的方法,所述方法包括使氧化烯烃转化为 1,2- 二醇、1,2- 二醇醚或链烷醇胺,其中所述氧化烯烃通过本发明的烯烃环氧化方法得到。

附图说明

[0020] 图 1 描述了在下文的实施例 1 (“I”)、实施例 2 (“II”) 和实施例 3 (“III”) 中所观察到的相对于总出口物流而言在反应器出口物流中环氧乙烷的浓度 (“EO, v%”) v% 随运行时间 (“T, h”) 的变化。

具体实施方式

[0021] 按照本发明,通过在突破阶段使催化剂在温度高于 260°C 下接触含氧的原料,可以很大程度地改善应用高选择性催化剂的环氧化方法的开车。这将缩短开车过程的持续时间,通常从几天到几小时,同时在该突破阶段,当另外存在烯烃时,催化剂也能够具有高选择性下产生氧化烯烃。另外,在突破阶段在高于 260°C 下,在氧的存在下,催化剂的选择性提高。另外,此时不再需要预浸泡阶段,从而开车操作变得更为简单。

[0022] 按照现有技术,这些发现都是出人意料的,因为现有技术教导通常应该避免高的催化剂温度,因为高温将导致高的氧转化率、低的选择性、操作困难和短的催化剂寿命。US-A-5646087 教导当银基催化剂暴露于高温时,应避免氧的存在,并且确信在温度为 250°C 或更高时,氧被银主体大量吸收,这对催化剂性能具有负面影响。WO-95/05896 指出非常高的氧转化率会造成非常“热”的开车过程,该过程更难控制。US-A-5155242 教导极高的氧转化率可能会在催化剂中形成热点,而该热点会由于烧结而降低催化剂寿命。

[0023] US-A-4874879 的实施例涉及了一种工业规模的环氧化方法的开车。在该实施例中,反应器冷却剂的温度初始为 450° F(232°C),后来为 480° F(249°C)。按照该专利的公开,所观察到的催化剂最大温度为 525° F(274°C),但很有可能该温度仅是催化剂床层很少一部分的温度(即局部“热点”,其通常在环氧化引发后立即出现,这是一种公知的现象)。相对低的冷却剂温度能够确保这是一个短的温度偏离持续过程,并且催化剂床层作为整体没有经历温度偏离。

[0024] 虽然本发明可以以多种方式实施,但是优选的是作为气相方法而进行实施,即其中原料以气相与作为固体材料的催化剂接触,其中所述催化剂通常以填充床的形式设置于反应器中,而所述反应器可以为管式反应器。在工业规模的操作中,本发明经常可以应用于其量至少为 10kg 的催化剂,例如至少为 20kg 的催化剂,经常为 10^2 至 10^7 kg,更常见为 10^3 至 10^6 kg。该方法通常作为连续方法而实施。反应器通常配备有换热设施以加热或冷却催化剂。正如这里所应用,原料被认为是与催化剂接触的组合物。正如这里所应用,催化剂的温度或催化剂床层的温度被认为是催化剂颗粒的重均温度。

[0025] 正如这里所应用,高选择性银基环氧化催化剂通常是当新鲜操作时在零氧转化率下在气相乙烯环氧化中可以显示理论选择性 S_0 为至少 6/7 或 85.7% 的催化剂。更具体地,在 260°C 的反应温度下,可以实现该理论选择性。对于给定的催化剂而言,具体在温度为 260°C、通过在一定的气体小时空速范围内操作催化剂可以找到 S_0 的值,此时对应于所采用的气体小时空速的范围,达到一定范围的选择性值和氧转化率值。然后外推所发现的选择性的值至零氧转化率时的理论选择性 S_0 。正如这里所应用,选择性是转化烯烃中产生氧化烯烃的分率。

[0026] 高选择性银基催化剂通常为载带催化剂。载体可以选自很宽范围的惰性载体材料。这种载体材料可以是天然的或人工的无机材料,并且它们包括碳化硅、粘土、浮石、沸石、木炭和碱土金属碳酸盐如碳酸钙。优选的为难熔的载体材料,例如氧化铝、氧化镁、氧化锆和二氧化硅。最优选的载体材料为 α -氧化铝。

[0027] 载体材料优选为多孔的物质,并且其表面积按 B. E. T. 法测量优选至多为 $20\text{m}^2/\text{g}$,特别为 $0.05\text{--}20\text{m}^2/\text{g}$ 。所述 B. E. T. 表面积更优选为 $0.1\text{--}10\text{m}^2/\text{g}$,特别为 $0.1\text{--}3.0\text{m}^2/\text{g}$ 。正如这里所应用,B. E. T. 表面积被认为是通过 Brunauer, Emmet 和 Teller 在 J. Am. Chem. Soc. 60(1938)309-316 中所描述的方法测量的。

[0028] 除了银以外,高选择性银基催化剂通常还包括 IA 族金属和一种或多种选自铯、钼和钨的提高选择性的掺杂剂。在整个催化剂上银的存在量适当为 $10\text{--}500\text{g}/\text{kg}$ 。以整个催化剂上的元素(铯、钼、钨或 IA 族金属)来计算,IA 族金属、以及提高选择性的掺杂剂均可以以 $0.01\text{--}500\text{mmol}/\text{kg}$ 的量存在。IA 族金属优选选自锂、钾、铷和铯。铯、钼或钨可以适当地以盐或酸的形式作为含氧阴离子而提供,例如高铯酸盐、钼酸盐或钨酸盐。

[0029] 为了减少银的接触烧结,优选的是在高选择性催化剂的表面上避免高的银密度,即相对于载体表面积的银的含量。不希望被任何理论所束缚,据信当催化剂暴露于高温时,在催化剂表面上可能会发生银的接触烧结,这会导致催化剂寿命周期的缩短。相对于载体的表面积而言,银量通常为至多 $0.22\text{g}/\text{m}^2$,更典型为至多 $0.2\text{g}/\text{m}^2$ 。在本发明的正常实施中,相对于载体表面积的银量通常为至少 $0.01\text{g}/\text{m}^2$,更常见为至少 $0.02\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0030] 除了银以外,特别优选的银基催化剂还包含铯。从 US-A-4761394 和 US-A-4766105

氯甲烷。

[0044] 在优选的实施方案中,有机卤化物作为单个的反应调节剂应用。在其它实施方案中,硝酸盐或亚硝酸盐形成化合物如氮氧化物和 / 或有机氮化合物可以与有机卤化物,特别是有机氯化物,一起用作反应调节剂。合适的氮氧化物为通式为 NO_x 的化合物,其中 x 代表氧原子数与氮原子数的比,通常为 1-2。这些氮氧化物包括 NO 、 N_2O_3 和 N_2O_4 。合适的有机氮化合物为硝基化合物、亚硝基化合物、胺、硝酸盐和亚硝酸盐,如硝基甲烷、1-硝基丙烷或 2-硝基丙烷。也可以应用胍、羟胺或氨。经常认为在烯烃环氧化的操作条件下,含氮的反应调节剂是硝酸盐或亚硝酸盐的前体,即它们为所谓的硝酸盐或亚硝酸盐形成化合物(例如参考 EP-A-3642 和 US-A-4822900,其在此作为参考引用)。

[0045] 原料可以包含一种或多种任选的组分,例如二氧化碳、惰性气体和饱和烃。二氧化碳是环氧化方法中的副产品。但是,二氧化碳通常对催化剂活性具有负面影响,因此通常应该避免较高浓度的二氧化碳。惰性气体可以为氮气或氩气或者它们的混合物。合适的饱和烃为丙烷和环丙烷,并且特别为甲烷和乙烷。为了提高氧的可燃界限,可以向原料中加入饱和烃。

[0046] 当应用新催化剂时,在某些情况下在实施本发明前用惰性吹扫气吹过催化剂而使催化剂经受高温而预处理这些催化剂可能是有用的。吹扫气通常为惰性气体,例如氮气或氩气,或包含氮气和 / 或氩气的混合物。高的催化剂温度可以使可能在催化剂生产过程中应用的有机氮化合物的大部分转化为含氮气体,而这些含氮气体被吹扫到气体物流中并从催化剂中脱除。另外,可以从催化剂中脱除任意的水分。当在反应器中装载催化剂时,通过应用冷却剂加热器,通常使催化剂的温度达到 200-250°C,并且使气流通过催化剂。已经应用过的催化剂的开车可能需要或不需要应用吹扫气体,但通常需要应用。这些过程的进一步细节可以在 US-A-4874879 中找到,其在这里作为参考引用。

[0047] 正如前面所指出,本发明的实施包括以下步骤:在温度高于 260°C 下使催化剂与含氧的原料接触。可以认为这一步骤是过程的突破阶段,并且仅是为了清楚起见,在下文中将过程的这一步骤称为“突破阶段”。催化剂的温度通常为最高 300°C,优选为 260-290°C,更优选为 265-280°C。高于 260°C 的催化剂温度通常可以保持 0.25-100 小时,优选为 0.5-40 小时,更优选为 1-30 小时,特别为 2-20 小时,例如少于 10 小时。相对短的时间通常是优选的,因为这将缩短开车方法所涉及的时间,并且还倾向于使催化剂在突破阶段之后更有活性。

[0048] 在突破阶段可以应用的原料可以是任何含氧的原料,其可以是纯氧,也可以包含当时条件下为惰性或非惰性的其它组分。所述原料合适地为氧与惰性气体如氩、氮和氦或饱和烃的混合物。例如,这种混合物可以是空气、富氧空气或空气 / 甲烷的混合物。相对于总原料而言,原料中氧的含量优选为 0.5-30v%,特别是 1-25v%,更特别是 1.5-15v%。惰性和非惰性组分可以选自那些可以为下文所述环氧化方法的原料的组分的组分,并且它们的含量可以为下文所述范围。例如,所述原料可以包含烯烃,在这种情况下,烯烃将至少部分转化为相应的环氧化物。这一点是有利的,因为其产生了有价值的产品,并且氧化烯烃的生成热可能有助于实现和控制所希望的温度。在突破阶段存在烯烃的另一个优点是通过监控烯烃转化速率可以监控催化剂选择性的提高:例如,在连续过程中,速率的稳定降低表示选择性的改善已接近完成。

[0049] 因此,在突破阶段,除了氧以外,所述原料还可以包括一种或多种选自如下的组分:烯烃、二氧化碳、惰性气体和反应调节剂如有机卤化物、任选还附加存在硝酸盐或亚硝酸盐形成化合物。但是,据认为在突破阶段,在原料中存在一种或多种这些附加组分对本发明而言并不是很关键。

[0050] 在突破阶段,反应器的入口压力通常为至多 4000kPa 绝压,更典型为至多 3500kPa 绝压,最典型为至多 2500kPa 绝压。反应器入口压力通常为至少 1000kPa 绝压。“GHSV”或气体小时空速是指在标准温度和压力(0°C, 1atm 即 101.3kPa)下每小时通过单位催化剂填充体积的气体的单位体积。当本发明作为包含填充催化剂床的气相方法而实施时,在突破阶段 GHSV 优选为 500-10000Nl/l.h)。

[0051] 在一个特定的实施方案中,其中突破阶段前的开车方法可以包括如下几个步骤。首先,在温度最高为 260°C,优选为 200-250°C 下,催化剂可以与含烯烃和任选的饱和烃的原料接触,特别是含乙烯和任选的甲烷的原料。然后可以向原料中加入有机卤化物。随后可以向原料中加入氧。在加入氧的几分钟内,可能引发环氧化反应。在向原料中加入氧之前,所有催化剂通常都可以与有机卤化物接触。这意味着,当催化剂作为设置在反应器中的填充床而应用时,在向原料中加入氧之前,在反应器出口物流中足以检测到有机卤化物。在一个优选的实施方案中,氧可以与有机卤化物同时加入到原料中,这在实际上取消了预浸泡过程,从而使得开车方法更短且更简单。

[0052] 在前段描述的特定实施方案的这一阶段中,向原料中加入烯烃、饱和烃(任选)、有机卤化物和氧,所述原料通常含有 5-70mol% 的烯烃,更典型为 10-50mol%;0-70mol% 的饱和烃,更典型为 10-60mol%;和 0.5-15mol% 的氧,更典型为 1-12mol%。相对于在正常的氧化烯烃生产过程中在过程后续阶段的原料组成而言,在突破阶段之前及过程中,在原料中应用较低浓度的氧和较低浓度的烯烃可能是有利的。原料中较低的氧浓度和较低的烯烃浓度会降低氧的转化率水平,从而可以有利地更好地避免催化剂中的热点,并且过程会更容易控制。以相对于总原料的卤素含量为基准进行计算,原料中有机卤化物的浓度通常保持在 0.05×10^{-4} 至 50×10^{-4} mol%,特别是 0.2×10^{-4} 至 30×10^{-4} mol%,更特别是 0.5×10^{-4} 至 20×10^{-4} mol%。如下文所解释,原料中有机卤化物的含量可以相对于原料中烃的含量用相对量 Q 进行表示。Q 值通常为 0.2×10^{-6} 至 200×10^{-6} ,特别是 1×10^{-6} 至 100×10^{-6} ,更特别是 5×10^{-6} 至 60×10^{-6} 。本发明的优点是在突破阶段有机卤化物的浓度可以相对较高,从而在进入突破阶段或离开突破阶段时不再需要改变浓度。例如,在突破阶段,以相对于总原料的卤素的含量为基准进行计算,有机卤化物的浓度可以为至少 1×10^{-4} mol%,特别是 1×10^{-4} 至 30×10^{-4} mol%,更特别是 1.5×10^{-4} 至 20×10^{-4} mol%,在这种情况下,Q 值通常可以为至少 3×10^{-6} ,特别是 3×10^{-6} 至 100×10^{-6} ,更特别是 5×10^{-6} 至 60×10^{-6} 。

[0053] 在突破阶段之后,催化剂温度被降低为最高 260°C。仅是为了清楚起见,在这里将突破阶段之后的环氧化过程阶段称为术语“后突破阶段”。在后突破阶段,可以应用环氧化方法领域已知的方法来实施本发明。例如参考 US-A-4761394、US-A-4766105、US-B1-6372925、US-A-4874879 和 US-A-5155242,其在此作为参考引用。

[0054] 在后突破阶段,催化剂的温度通常为 180-260°C,更典型为 200-255°C。只要催化剂还没有明显出现与老化相关的性能降低,这种温度就是特别合适的。这种老化本身证明了催化剂活性的降低。当已经表明催化剂活性降低时,为了补偿这种活性的降低,可以升高

催化剂的温度。催化剂的温度最终可以升高至高于 260°C,例如最高 325°C 的温度,通常为 270-300°C。一般而言,可以升高催化剂温度直到其变得不希望地高,在这一时间点,据认为催化剂到了其寿命终点,需要进行更换。

[0055] 在后突破阶段,正如下文所述,原料中各组分的浓度可以在很宽范围内选择。

[0056] 相对于总原料而言,原料中烯烃的浓度通常为 5-70mol%,特别是 10-50mol%。如果需要,在催化剂的寿命周期内,可以提高烯烃的浓度,据此可以在催化剂已经老化的操作阶段中提高选择性(参考 US-B1-6372925,其在这里作为参考引用)。

[0057] 氧的浓度通常可以为总原料的 1-15mol%,更典型为 2-12mol%。

[0058] 相对于总原料而言,在环氧化过程及其开车过程中,应该避免原料中二氧化碳的浓度超过 20mol%,优选不超过 10mol%,更优选不超过 5mol%。相对于总原料而言,可以应用低至 1mol%或更低的二氧化碳浓度。惰性气体在原料中可以以 0.5-95mol%的浓度存在。在空气基方法中,惰性气体在原料中可以以 30-90mol%的浓度存在,典型为 40-80mol%。在氧气基方法中,惰性气体在原料中可以以 0.5-30mol%的浓度存在,典型为 1-15mol%。如果存在饱和烃,相对于总原料而言,它们可以以至多 70mol%的含量存在,典型的含量为 10-60mol%。

[0059] 当在原料中以低浓度应用时,例如以相对于总原料的卤素含量为基准进行计算,至多为 0.1mol%,例如 0.01×10^{-4} 至 $0.01 \text{mol}\%$,作为反应调节剂的有机卤化物通常是有效的。具体地,当烯烃为乙烯时,以相对于总原料的卤素含量为基准进行计算,优选的是有机卤化物在原料中以 0.05×10^{-4} 至 $50 \times 10^{-4} \text{mol}\%$ 的浓度存在,特别是 0.2×10^{-4} 至 $30 \times 10^{-4} \text{mol}\%$,更特别是 0.5×10^{-4} 至 $20 \times 10^{-4} \text{mol}\%$ 。如果存在的话,相同的量和范围也适用于含氮的调节剂,只是以氮含量为基准进行计算。

[0060] 反应调节剂的相对量 Q 为原料中存在的反应调节剂的活性物质的有效摩尔量与在原料中存在的烃的有效摩尔量之间的比,这两种摩尔量用相同的单位来表示,例如按基于总原料的 mol% 来表示。

[0061] 当反应调节剂为卤素化合物时,为了计算反应调节剂的活性物质的有效摩尔量和 Q 值,活性物质的值被认为是所存在的卤原子的个数,并且当反应调节剂为硝酸盐或亚硝酸盐形成化合物时,活性物质的值被认为是所存在的氮原子的个数。这意味着 1 摩尔二氯乙烷提供 2 摩尔活性物质,即所存在的全部氯原子都提供活性物质。另一方面,甲基化合物如氯甲烷和溴甲烷作为反应调节剂时,它们的响应性较差,因此可以认为 2-5 摩尔,特别是 2.5-3.5 摩尔,合适为 3 摩尔甲基化合物提供 1 摩尔活性物质。这一数值可以通过常规的实验进行确定和验证,并且不希望被任何理论所束缚,据信所讨论的甲基化合物剥离出所讨论的杂原子(如卤原子或氮原子)的能力越低,则这一数值越高。因此,当原料含有 $2 \times 10^{-4} \text{mol}\%$ 氯乙烷、 $3 \times 10^{-4} \text{mol}\%$ 氯乙烯、 $1 \times 10^{-4} \text{mol}\%$ 二氯乙烷和 $1.5 \times 10^{-4} \text{mol}\%$ 氯甲烷时,反应调节剂的活性物质的有效摩尔量可以按如下计算: $(2 \times 10^{-4} \times 1) + (3 \times 10^{-4} \times 1) + (1 \times 10^{-4} \times 2) + (1.5 \times 10^{-4} \times 1/3) = 7.5 \times 10^{-4} \text{mol}\%$ 。

[0062] 换句话说,原料中存在的反应调节剂的活性物质的有效摩尔量可以通过将原料中存在的每种反应调节剂的摩尔量乘以一个因子,然后加和这些乘积而计算,其中每个因子代表所讨论的反应改进剂的每个分子中存在的活性杂原子的个数,特别是卤素原子和/或氮原子的个数,当甲基化合物为反应调节剂时,所述因子可以为 1/5 至 1/2,更特别是 1/3.5

至 1/2.5, 适当为 1/3。

[0063] 原料中存在的烃包括存在的烯烃和任意饱和烃。原料中存在的烃被认为具有从催化剂表面脱除 / 剥离反应调节剂的能力, 并且对各种烃而言, 它们的这种能力的程度可能会不同。为了考虑这些差异 (相对于乙烯而言), 在计算烃的有效摩尔量时, 在将摩尔量相加之前, 将所存在的每种烃的摩尔量乘以一个因子。在这里, 将乙烯的因子定义为 1; 而甲烷的因子可以为 0.1 至 0.5, 或者更低, 例如低至 0, 更通常为 0.2 至 0.4; 乙烷的因子可以为 50 至 150, 更典型为 70 至 120; 更高级烃 (即至少具有 3 个碳原子的烃) 的因子可以为 10 至 10000, 更典型为 50 至 2000。这些因子可以通过常规的实验进行确定和验证, 并且不希望被任何理论所束缚, 据信所讨论的烃形成基团的能力越高, 所述因子也越高。相对于乙烯而言, 甲烷、乙烷、丙烷和环丙烷的合适因子分别为 0.3、85、1000 和 60。作为一个例子, 当原料含有 30mol% 的乙烯、40mol% 的甲烷、0.4mol% 的乙烷和 0.0001mol% 的丙烷时, 所述烃的有效摩尔量可以按如下计算: $(30 \times 1) + (40 \times 0.3) + (0.4 \times 85) + (0.0001 \times 1000) = 76.1\text{mol}\%$ 。

[0064] 注意到当没有其它烃存在时由乙烯生产环氧乙烷时, 烃的有效摩尔量等于实际摩尔量, 并且向乙烯原料中加入乙烷或更高级的烃将会明显影响有效摩尔量, 而来自所加甲烷的贡献相对而言要小得多。在某些实施方案中, 将甲烷的因子取为 0, 从而为了方便忽略了甲烷的影响。

[0065] Q 的适当值为至少 0.2×10^{-6} , 特别是至少 1×10^{-6} , 更特别是至少 2×10^{-6} 。 Q 的适当值为至多 200×10^{-6} , 特别是至多 100×10^{-6} , 更特别是至多 60×10^{-6} 。

[0066] 在后突破阶段的任意时刻均可以调节 Q 值, 从而达到形成氧化烯烃的最优选择性。在实践中, 可以通过调节在原料中存在的反应调节剂的量同时不改变原料中烃的浓度而调节 Q 值。

[0067] 正如前面已经指出, 在后突破阶段, 例如为了补偿与催化剂老化相关的活性降低, 可以升高催化剂的温度。通过参照催化剂温度变化而成比例地调节 Q 值, 可以减少甚至防止由温度变化而产生的对最优选择性的偏离。因此, 当催化剂温度从 T_1 变化为 T_2 时, Q 可以按下式从 Q_1 明显变为 Q_2 :

$$[0068] \quad Q_2 = Q_1 + B(T_2 - T_1),$$

[0069] 其中 B 代表常数因子, 单位为 $(^\circ\text{C})^{-1}$, 其可以大于 0。 B 的适宜值可以通过常规的实验来确定和验证。 B 的值通常为 0.01×10^{-6} 至 1×10^{-6} , 特别是 0.1×10^{-6} 至 0.5×10^{-6} 。 B 的适宜值可以取 0.22×10^{-6} , 特别是当如前所述, 当与反应调节剂的活性物质的有效摩尔量和烃的有效摩尔量的示例性计算中所采用的个数和因子组合应用时。

[0070] 优选的是在后突破阶段在催化剂温度 T_1 下操作, 所应用的 Q_1 值使形成氧化烯烃的选择性最优。当在这种情况下, 当应用催化剂温度 T_2 并且基本为按通式 (I) 计算的 Q_2 值时, 所述环氧化方法将在最优选择性下连续操作, 但不一定是相同的选择性。

[0071] 在后突破阶段, 如下文所述, 其它反应条件可以在很宽的范围内选择。反应器的入口压力通常至多为 4000kPa, 更通常为至多 3500kPa 绝压, 最常见为至多 2500kPa 绝压。反应器的入口压力通常为至少 1000kPa 绝压。当环氧化方法作为包含填充催化剂床的气相方法实施时, GHSV 优选为 500 至 10000NI/(1.h)。在离开突破阶段时, 所述压力和 GHSV 通常将保持不变。处理流量优选为每 m^3 催化剂每小时产生 0.5 至 10kmol 氧化烯烃, 特别是

每 m^3 催化剂每小时产生 0.7 至 8kmol 氧化烯烃, 例如每 m^3 催化剂每小时产生 5kmol 氧化烯烃。正如这里所应用, 处理流量为每单位体积催化剂每小时产生的氧化烯烃量, 并且选择性为相对于所转化的烯烃的摩尔量形成的氧化烯烃的摩尔量。

[0072] 应用本领域已知的方法可以从反应器产品中回收所产生的氧化烯烃, 例如通过在水中从反应器出口物流中吸收氧化烯烃并任选通过精馏从水溶液中回收所述氧化烯烃。至少一部分含氧化烯烃的水溶液可以在随后转化氧化烯烃为 1,2- 二醇或 1,2- 二醇醚的方法中应用。

[0073] 在本发明的环氧化方法中产生的氧化烯烃可以被转化为 1,2- 二醇、1,2- 二醇醚或链烷醇胺。因为本发明产生一种更吸引人的生产氧化烯烃的方法, 因此其同时产生一种更吸引人的方法, 其包含按照本发明的生产氧化烯烃, 且随后在 1,2- 二醇、1,2- 二醇醚和/或链烷醇胺的生产中应用所得到的氧化烯烃。

[0074] 转化成 1,2- 二醇或 1,2- 二醇醚可以包括适当应用酸性或碱性催化剂使氧化烯烃与水反应。例如, 为了制备 1,2- 二醇占主要部分且 1,2- 二醇醚占少量的产品, 在酸性催化剂如以总反应混合物计 0.5-1.0wt% 的硫酸的存在下, 在 50-70°C 和 1bar 的绝压下, 使氧化烯烃在液相反应中与十倍摩尔过量的水反应, 或者在气相反应中在 130-240°C 和 20-40bar 绝压下, 优选在没有催化剂存在的情况下反应。如果水的比例降低, 则反应混合物中 1,2- 二醇醚的比例将增加。这样产生的 1,2- 二醇醚可以为二醚、三醚、四醚或随后的醚。另外, 可以通过用醇替代至少一部分水而使氧化烯烃与醇转化, 特别是伯醇, 如甲醇或乙醇, 可以制备 1,2- 二醇醚。

[0075] 转化成链烷醇胺可以包括使氧化烯烃与氨反应。虽然应用无水氨通常对生产单链烷醇胺有利, 但无水氨和含水氨都可以应用。对于将氧化烯烃转化为链烷醇胺而言, 可应用的方法可以参考 US-A-4845296, 其在这里作为参考引用。

[0076] 1,2- 二醇和 1,2- 二醇醚可以在多种工业应用领域中应用, 例如食品、饮料、烟草、化妆品、热塑性聚合物、可固化树脂系统、清洁剂、传热系统等。链烷醇胺可以在天然气的处理 (“脱硫化”) 中应用。

[0077] 如果不特别指出, 这里所提到的有机化合物, 如烯烃、1,2- 二醇、1,2- 二醇醚和反应调节剂, 通常具有至多 40 个碳原子, 更典型为至多 20 个碳原子, 特别是至多 10 个碳原子, 更特别是至多 6 个碳原子。正如这里所定义, 碳原子的个数 (即碳数) 值范围包括范围端值。

[0078] 下列实施例将描述本发明, 但不限定本发明的范围。

[0079] 实施例 1-3 (实施例 1 和 2 为本发明; 实施例 3 用于比较)

[0080] 在下列实验中应用按 US-A-4766105 中定义的在 α -氧化铝载体上包含银、铈和铈的催化剂。

[0081] 向三个相同的管式微反应器中分别装入 4.2g 粉碎的催化剂样品。在 GHSV 为 820Nl/1. h 下在氮气流下在反应器中在 215°C 下加热催化剂 40 小时。将催化剂温度升至 225°C。将催化剂的氮气原料换为乙烯 / 二氧化碳 / 氮的混合物原料, 随后向原料中加入氯乙烷。然后向原料中加入氧。在所得到的原料中, 氧 / 乙烯 / 二氧化碳 / 氮的体积比为 4 : 15 : 4 : 77。原料中氯乙烷的浓度为 2.6ppmv (相对于总原料按氯的摩尔量计算, $2.6 \times 10^{-4} \text{mol}\%$)。相对量 Q 为 8.7×10^{-6} 。GHSV 为 3300Nl/1. h。反应器入口压力为 1530kPa

绝压。将这些条件保持 2 小时。

[0082] 然后使每种催化剂经受下表所给出的温度。

[0083]

步骤	运行小时	催化剂温度(°C)	原料中的氯乙烷 (ppmv)	时间 (h)
1*)	1	225	2.6	2
2	3	235	2.6	2
3	5	**)	2.6	8

*) 升温至 225°C 定义为运行小时 1 开始
 **) 调节催化剂温度从而在反应器出口物流中达到并保持 3.1 v% 的环氧乙烷;

[0084] 从运行小时 13 开始, 催化剂经受下面所规定的不同的温度和原料组成。

[0085] 实施例 1 (本发明) 包括在 270°C 下加热 5 小时 (参考下文的步骤 14), 如下所示。

[0086]

步骤	运行小时	催化剂温度(°C)	原料中的氯乙烷(ppmv)	时间(h)
4	13	245	2.4	1
5	14	248	2.1	1
6	15	250	1.8	1
7	16	253	1.5	1
8	17	255	1.2	1
9	18	258	1.0	1
10	19	260	0.9	2
11	21	263	0.9	2
12	23	265	0.9	2
13	25	268	0.9	2
14	27	270	0.9	5
15	32	250	1.2 *)	2
16	34	250	1.8	2
17	36	250	2.2	2
18	38	<250 **)	2.2	20
19	58	<250 **)	2.6	16
20	74	<250 **)	3.0	10
21	84	<250 **)	2.6	待定

*)原料组成变为氧/乙烯/二氧化碳/氮的体积比为 8/30/2/60
 **)调节催化剂温度从而在反应器出口物流中达到并保持 3.1 v%的环氧乙烷;
 步骤 12-14 包括在反应器出口物流中环氧乙烷含量恒定(3.1v%)时对选择性的优化

[0087] 按实施例 1 进行实施例 2(本发明),只是在步骤 4-14 中应用 3.0ppmv 的氯乙烷浓度。

[0088] 实施例 3(用于比较)包括在 260°C 下加热 48 小时(参考下文的步骤 14),如下:

步骤	运行小时	催化剂温度 (°C)	原料中的氯乙烷 (ppmv)	时间 (h)
4	13	245	2.4	1
5	14	248	2.1	1
6	15	250	1.8	1
7	16	253	1.5	1
8	17	255	1.2	1
9	18	258	1.0	1
10	19	260	0.9	48
11-17	67	按实施例 1 的步骤 15-21		

[0090] 在实施例 1 和 2 的步骤 21 和实施例 3 的步骤 17 中,三种催化剂在选择性和活性方面显示出相似的性能,这是因为在这些实施例中,相同的催化剂温度(约 246°C)和原料中相同的氯乙烷浓度导致了大约相似的处理流量和选择性(约 86.5mol%)。

[0091] 参考图 1。图 1 给出了在实施例 1 中,特别是在实施例 2 中(更高的氯乙烷浓度),在时间跨度为运行小时 27 到运行小时 43 时,存在一个比目标环氧乙烷产量更高的产量,该产量出现在运行小时 43 的目标产量之前(在这些实施例中,目标环氧乙烷产量用反应器出口物流中 3.1v% 的环氧乙烷表示)。而在实施例 3 中,相应的比目标环氧乙烷产量高的这种效果非常小,在运行小时 69-81 时,在运行小时 81 处开始目标产量。图 1 还给出了在实施例 3 中,为了在当时条件下(从运行小时 19 至 27)稳定环氧乙烷的产量,催化剂在 260°C 下需要 48 小时的突破阶段,并且在这些运行小时期间,环氧乙烷的产量明显地低于目标产量,而在实施例 1 和 2 中,相应的时间段仅持续 5 小时(在 270°C)。相对于实施例 3 而言,这将造成在实施例 1 和 2 中更高的环氧乙烷总产量:在运行小时 120 处,实施例 1 和 2 的环氧乙烷累积产量为约 24T/m³ 催化剂,而在实施例 3 中为约 19T/m³ 催化剂。

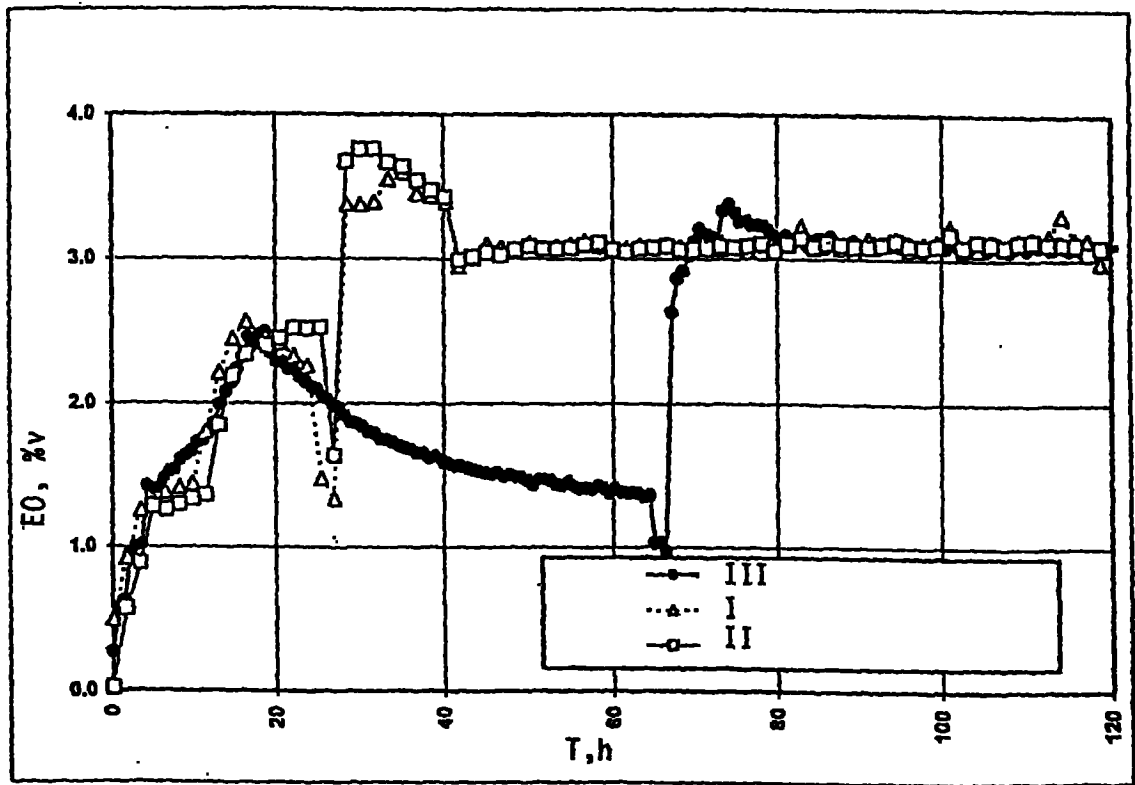


图 1