



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102822158 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 12

(21) 申请号 201180016099. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 03. 22

C07D 301/12 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07D 303/04 (2006. 01)

61/317, 390 2010. 03. 25 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 09. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/000523 2011. 03. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02011/119217 EN 2011. 09. 29

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 H · L · 克拉姆普顿

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴亦华

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

使用预处理过的环氧化催化剂生产环氧丙烷的方法

(57) 摘要

一种通过在预处理过的催化剂存在下将丙烯用氧化剂进行环氧化来制备环氧丙烷的方法 ; 其中所述催化剂包含具有 MFI 结构的活化的钛硅分子筛 (TS-1) 催化剂 ; 并且其中所述催化剂已通过用甲醇预处理进行活化, 形成所述预处理过的催化剂。所述预处理过的 TS-1 催化剂可以在不额外添加甲醇的情况下用于环氧化丙烯的反应 ; 并且所述预处理过的催化剂具有与同大量过量甲醇一起使用的 TS-1 催化剂等同的活性。

1. 一种用于制备环氧丙烷的方法,所述方法包括在预处理过的催化剂存在下用氧化剂使丙烯环氧化;其中所述催化剂包含活化的催化剂,所述活化的催化剂包含在将所述催化剂用于丙烯环氧化反应之前用甲醇进行预处理的预处理过的含钛沸石。

2. 权利要求1的方法,其中所述预处理过的含钛沸石催化剂包含具有 MFI 结构的活化的钛硅分子筛(TS-1)催化剂;并且其中所述 TS-1 催化剂已通过用甲醇预处理进行活化,形成所述预处理过的催化剂。

3. 权利要求1的方法,其中所述活化的催化剂包含在将所述催化剂用于环氧化反应之前用甲醇进行预处理的预处理过的含钛沸石,使得至少一部分甲醇化学结合于所述催化剂;并且其中在钛硅分子筛-1 中与甲醇化学结合的钛的分数占约 50%至约 200%。

4. 权利要求2的方法,其中所述预处理过的催化剂是这样用甲醇进行预处理的,甲醇(MeOH)与钛硅分子筛-1(TS-1)催化剂的摩尔比为约 0.1 : 1 的 MeOH : TS-1 至约 100 : 1 的 MeOH : TS-1。

5. 权利要求1的方法,其中所述预处理过的催化剂的形式为与过量甲醇分离的固体活化催化剂,并且其中所述预处理过的催化剂在氧化反应中保持其反应性。

6. 权利要求1的方法,其中所述氧化剂包括过氧化物化合物。

7. 权利要求1的方法,其中所述氧化剂包括过氧化氢。

8. 权利要求2的方法,其中所述预处理包括使所述甲醇与所述钛硅分子筛-1 催化剂进行接触的步骤。

9. 权利要求8的方法,其中所述接触在约 0℃至约 60℃的温度下进行。

10. 权利要求8的方法,其中所述接触进行约 1 分钟至约 24 小时的时间周期。

11. 权利要求8的方法,其包括从所述预处理过的催化剂分离过量甲醇的步骤。

12. 权利要求11的方法,其中所述分离步骤包括过滤、离心或蒸发。

13. 权利要求11的方法,其包括对分离的预处理过的催化剂进行空气干燥的步骤。

14. 一种可用于制备环氧丙烷的组合物,其包含如下反应混合物:(a) 丙烯,(b) 过氧化物化合物和(c) 催化剂;其中所述催化剂包含具有 MFI 结构的活化钛硅分子筛催化剂;并且其中所述催化剂已通过用甲醇预处理进行活化,形成预处理过的催化剂。

15. 权利要求14的组合物,其中所述丙烯的浓度为约 10wt. %至约 90wt. %,所述过氧化物化合物的浓度为约 1wt. %至约 35wt. %,所述催化剂的浓度为约 0.1wt. %至约 10wt. %。

使用预处理过的环氧化催化剂生产环氧丙烷的方法

[0001] 发明背景

发明领域

[0002] 本发明涉及通过在预处理过的钛硅分子筛环氧化催化剂存在下将丙烯与过氧化物化合物进行反应,以制备环氧丙烷的方法。

[0003] 背景和相关技术描述

[0004] 在环氧丙烷的制备中,现有技术中的惯用方法包括将丙烯与过氧化氢进行反应以产生环氧丙烷。这种方法通常分一个或多个阶段进行。例如,在此全部引为参考的美国专利号 6,479,680、6,849,162、6,867,312、6,881,853、6,884,898、6,960,671、7,173,143、7,332,634、7,378,536 和 7,449,590,公开了一种在催化剂例如钛硅分子筛催化剂存在下并且在溶剂例如甲醇存在下使用过氧化氢制备环氧丙烷的方法。

[0005] 现有技术的环氧丙烷生产方法的问题涉及使用甲醇作为所述方法的溶剂。尽管甲醇是过氧化物反应获得高活性所需的反应组分,但甲醇一般以大量过量(例如过量 50-90wt.%)使用,以确保反应混合物保持为单一液相。例如, Clerici 等,“使用过氧化氢和钛硅分子筛的低级烯烃的环氧化”(Epoxidation of Lower Olefins with Hydrogen Peroxide and Titanium Silicalite), Journal of Catalysis, 1993, 140, 71-83 公开了一种方法,其是钛硅分子筛/过氧化氢环氧化方法的代表,其中在一个实施例中使用的甲醇水平约为 97%。如在现有技术方法中描述的过量甲醇的使用导致在反应期间形成单一相;并且现有技术方法受到副产物形成的困扰,例如由甲醇与水的反应形成的副产物,其中这样的副产物通过甲醇与环氧丙烷一起溶解在有机相中。在商业化规模上,大量甲醇的使用还导致环氧丙烷生产设施需要大型的塔,并需要高的能量消耗以纯化产生的产物。

[0006] 现有技术方法的问题可以通过降低甲醇浓度或从反应混合物中完全除去甲醇来解决。然而,在丙烯的环氧化中,在已知方法中降低或消除甲醇浓度产生具有两种液相的反应系统,这导致较低的环氧丙烷产率、过氧化氢(H_2O_2)对环氧丙烷的较低的选择性和/或较长的反应时间。

[0007] Zhang 等,“添加有机溶剂对 TS-1 催化的丙烯环氧化的影响”(Effects of Organic Solvent Addition on the Epoxidation of Propene Catalyzed by TS-1), Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2007, 92(1), 49-54, 讨论了将含有甲醇的溶剂混合物用于丙烯的环氧化。Zhang 等的文章公开了将 Zhang 等的系统中约 24% 的甲醇用其他溶剂例如 CCl_4 、甲苯或 1,2-二氯乙烷代替,导致选择性增加并且催化剂孔隙的堵塞减少,正如通过热重分析(TGA)和孔隙体积分析所测量的。Zhang 等的系统的甲醇和二氯乙烷的混合物,其中甲醇的总组成为 60%,抑制了 H_2O_2 的分解;并抑制了环氧丙烷形成丙二醇和丙二醇单甲醚的反应,同时保持了可与仅使用甲醇相比的 H_2O_2 转化率。然而,尽管 Zhang 等描述使用溶剂混合物增加了反应的选择性,但所使用的总溶剂量产生了单一相反应条件。因此,使用溶剂混合物的现有技术方法仍使用高水平甲醇和/或单一液相。

[0008] 概括来说,在上面的现有技术中描述的已知方法包括如下的缺点:

[0009] (1) 现有技术方法使用高水平甲醇,因此高水平甲醇必须从产物中分离并再利用。这导致方法的高能量耗用和相关的高成本。

[0010] (2) 现有技术方法使用第一分离步骤,其中将溶剂和未反应的反应物回收并再利用。这要求在蒸馏塔底部使用高温,其反过来要求在整个蒸馏塔中使用高温。蒸馏塔进料中的任何水与蒸馏塔中的产物保持接触;因此可用的水提供了与产物反应形成不想要的副产物的机会。

[0011] 因此,提供一种没有上述现有技术方法的问题,并且能够在解决所有上述问题并维持高催化剂活性的反应条件下运行的方法,将是理想的。

[0012] 发明概述

[0013] 本发明提供了一种环氧丙烷生产方法,所述方法与以前已知的方法相比基本上不使用甲醇作为溶剂。

[0014] 本发明涉及一种通过在预处理过的催化剂存在下将丙烯用氧化剂进行环氧化来制备环氧丙烷的方法;其中所述催化剂包含具有 MFI 结构的活化的钛硅分子筛(TS-1) 催化剂;并且其中所述催化剂已通过用甲醇预处理进行活化,形成所述预处理过的催化剂。所述预处理过的 TS-1 催化剂可以用于丙烯的环氧化反应,在环氧化所述丙烯的反应期间不向反应混合物额外添加甲醇作为溶剂;并且本发明的预处理过的催化剂与按照现有技术中已知方法的与大量过量的作为溶剂的甲醇组合使用的未预处理过的 TS-1 催化剂相比,具有等同的活性。

[0015] 在一个实施方案中,本发明包括改性的 TS-1 催化剂,其包含在使用这样的改性催化剂之前用甲醇进行处理并任选进行空气干燥的 TS-1 催化剂。所述催化剂在将催化剂用于将丙烯环氧化以形成环氧丙烷的反应之前进行改性,即用甲醇进行处理。通过用甲醇预处理 TS-1 催化剂,得到的预处理过的 TS-1 催化剂变为活化的并可随时用于丙烯环氧化反应方法中。在丙烯反应组合物中不需要其他溶剂,这促进两种液体相形成。

[0016] 与使用以重量计 50% (wt%) 或以上甲醇的那些现有技术相比,本发明的优点在于便于从反应混合物分离和离析环氧化物。除去作为溶剂的甲醇导致形成两种液相,其可以在反应后倾析以获得富含环氧化物的有机相。本发明与现有技术方法相比的优点在于通过用甲醇对催化剂进行预处理然后将改性的催化剂用于本发明的方法中,可以获得 H₂O₂ 对环氧丙烷的更高选择性、更高的环氧丙烷产率和更高的环氧丙烷相对于副产物的选择性。

[0017] 本发明的系统的优点包括降低由溶剂分解造成的环氧丙烷损失并降低用于分离的能量成本,同时保持迅速的反应时间。本发明与使用 50wt% 或以上量的甲醇作为溶剂的反应器组合物相比,还表现出使反应中副产物形成减少至少 80% 的优点。

[0018] 本发明的另一个优点是出于不必分离出、回收和 / 或再利用在反应混合物中用作溶剂的甲醇,因而具有较低的设备成本和较低的能量耗用。

[0019] 发明详述

[0020] 本发明的一种广义的实施方案包括制备环氧丙烷的方法,所述方法包括在预处理过的催化剂存在下用氧化剂将丙烯环氧化;其中所述预处理过的催化剂包含具有 MFI 结构的活化的钛硅分子筛(TS-1) 催化剂;并且其中所述催化剂已通过用有效量的甲醇预处理进行活化,以充分活化所述催化剂并形成预处理过的催化剂。

[0021] 用于制备在本发明中使用的活化催化剂的方法包括用甲醇对 TS-1 催化剂进行预

处理。预处理步骤包括例如在使用催化剂之前,将 TS-1 催化剂与甲醇在使甲醇结合于 TS-1 催化剂的条件下进行接触的步骤。

[0022] 可用于本发明方法的催化剂包括已知的钛硅分子筛催化剂。在本发明方法中使用的 TS-1 催化剂可以选自可商购的催化剂,例如来自于 Süd Chemie、Polimeri Europa 或 Clean Science 的 TS-1。可选地,TS-1 催化剂可以通过任何已知方法来制造,例如在美国专利号 4,410,501 中所描述的方法。

[0023] 在本发明的另一个实施方案中,可以使用其他钛硅分子筛,例如具有 MEL 或中间 MFI/MEL 结构的钛硅分子筛和来自于含有钛并具有 BEA 结构的 β -沸石的钛硅分子筛。其他一般被称为 TS-2、TS-3、Ti-MCM-22、Ti-MWW、ZSM-48 和 ZMS-12 的含钛沸石类催化剂也可用于制备本发明方法的催化剂。

[0024] 在本发明中使用的 TS-1 催化剂的浓度一般为以重量计约 0.1% (wt%) 至约 50wt%,优选为约 0.1wt%至约 25wt%,更优选为约 1wt%至约 10wt%。

[0025] 可用于本发明的甲醇包括已知的可商购甲醇化合物,例如来自于 Fisher Scientific 的甲醇。

[0026] 用于预处理 TS-1 催化剂的甲醇 (MeOH) 的量,以 MeOH 与 TS-1 催化剂的摩尔比计,一般为约 0.1 : 1 的 MeOH : TS-1 至约 100 : 1 的 MeOH : TS-1,优选为约 1 : 1 的 MeOH : TS-1 至约 100 : 1 的 MeOH : TS-1,更优选为约 1 : 1 的 MeOH : TS-1 至约 50 : 1 的 MeOH : TS-1,最优选为约 5 : 1 的 MeOH : TS-1 至约 10 : 1 的 MeOH : TS-1。

[0027] 在 TS-1 催化剂中与甲醇化学结合的钛的分数(至少一部分钛)一般为约 50%至约 200%,优选为约 100%至约 200%,更优选为约 150%至约 200%;正如通过红外 (IR) 光谱术和 TGA 所测量的,并基于每个 Ti 分子能够结合两个 MeOH 分子的理论。

[0028] 总的来说,对催化剂进行预处理的方法包括例如将 TS-1 催化剂与甲醇在约 -20°C 至约 60°C、优选约 0°C 至约 60°C、更优选约 25°C 至约 60°C 的温度下进行接触。接触步骤可以通过已知的方法和设备来进行,例如机械搅拌、通过填充催化剂床流动或浸泡在容器中等。

[0029] 接触步骤可以进行足以使甲醇结合于 TS-1 催化剂的预定时间周期,例如一般为约 1 分钟至约 24 小时,优选为约 5 分钟至约 1 小时,更优选为约 30 分钟至约 1 小时。

[0030] 在接触步骤后,可以从过量甲醇中分离预处理过的催化剂。可以使用本技术领域已知的任何分离方法,例如过滤、离心、蒸发、倾析等。

[0031] 任选地,在对分离的预处理过的催化剂进行过滤之前或之后,可以对所述催化剂进行干燥。可以使用本技术领域已知的任何干燥方法,例如通过流动空气、置于干燥器中或置于温度低于 65°C 并存在或不存在空气的烤箱中。

[0032] 在分离预处理过的催化剂后,可以将所述预处理过的催化剂用于将丙烯环氧化以形成环氧丙烷的方法中。

[0033] 正如上面提到的,本发明的预处理过的催化剂产物优选含有至少一部分与催化剂的钛原子化学键合的甲醇。在 TS-1 催化剂中与甲醇化学结合的钛的分数,取决于 TS-1 催化剂的晶体尺寸,一般为约 50%至约 200%,优选为约 100%至约 200%,更优选为约 150%至约 200%,正如通过红外 (IR) 光谱术在 950-970 cm^{-1} 频率下所测量的,并基于每个 Ti 分子能够结合两个甲醇分子的理论。

[0034] MeOH 在 Ti 上的化学吸附引起 Ti-O 伸缩的频率向更高波数方向迁移。化学吸附也通过在 TGA 中在约 400℃ 下的释放出材料来证实。任选地,也可能存在没有化学结合但是保留在催化剂孔隙中的甲醇。这在所指示的范围内在 IR 谱图中没有观察到,并且在 TGA 中在约 65℃ 下释放出来。

[0035] 上述预处理过的催化剂可用于本发明方法中,通过将丙烯与氧化剂例如过氧化氢在反应条件下进行反应对丙烯进行氧化,以制备环氧丙烷;其中该氧化反应(在本文中也被称为环氧化反应)由甲醇预处理过的 TS-1 催化剂催化,所述催化剂已通过如上所述用甲醇进行预处理来活化。

[0036] 可用于本发明的环氧化方法的丙烯包括本技术领域已知的任何丙烯化合物,例如可以从 Sigma Aldrich 商购的丙烯。可选地,丙烯可以通过已知方法来制造。

[0037] 在环氧化方法中使用的丙烯的浓度一般为约 10wt% 至约 90wt%,优选为约 20wt% 至约 80wt%,更优选为约 30wt% 至约 70wt%。

[0038] 可用于在本发明的丙烯环氧化方法中的氧化剂包括已知的氧化剂化合物,例如过氧化物例如氢过氧化物,包括例如可以从 Fisher Scientific 商购的过氧化氢。可以使用的其他氢过氧化物的实例包括但不限于叔丁基氢过氧化物、乙苯氢过氧化物、过氧化乙酰、过氧化苯甲酰、过氧化甲乙酮、过氧化异丙苯及其组合。

[0039] 在本发明的一个实施方案中,丙烯的环氧化优选可以使用过氧化氢来进行。这种方法的优点是避免形成副产物和 / 或联产物。

[0040] 在过氧化方法中使用的氧化剂的浓度一般为约 1wt% 至约 30wt%,优选为约 1wt% 至约 15wt%,更优选为约 1wt% 至约 7wt%。

[0041] 一般来说,丙烯环氧化方法包括例如将丙烯与氧化剂在约 0℃ 至约 60℃、优选约 10℃ 至约 50℃、更优选约 25℃ 至约 45℃ 的温度下进行混合。所述混合步骤可以通过已知方法和设备例如搅拌式分批反应器、活塞流动反应器、连续搅拌釜反应器、流化床反应器、环式反应器或管式反应器等来进行。

[0042] 在混合步骤后,可以从反应混合物回收得到的环氧丙烷。可以使用本技术领域已知的任何回收方法,例如倾析、萃取、蒸发或蒸馏等。

[0043] 在分离环氧丙烷后,可以将环氧丙烷作为中间产物进一步用于各种过程,例如用于制造涂料和复合物。

[0044] 在从丙烯生产环氧丙烷的方法中,方法步骤可以包括如下步骤:加入反应物,将反应物在催化剂存在下进行混合,将反应物与催化剂分离,从反应混合物分离丙烯以及任选地再利用未反应的丙烯和 / 或溶剂。

[0045] 本发明方法的一些优点包括:例如 (1) 不需要或不使用甲醇来制备环氧丙烷产物;不使用甲醇便于所需环氧丙烷产物的分离和离析;(2) 提高环氧丙烷产物的产率;环氧丙烷产率得到保留,同时环氧丙烷变为副产物的损失减少;(3) 降低甲醇副产物的产生,从而提供了更纯的环氧丙烷产物;以及 (4) 由于不必分离出、回收和 / 或再利用反应混合物中用作溶剂的甲醇,具有更低的设备成本和更低的能量耗用。

实施例

[0046] 下面的实施例和比较例对本发明进行进一步详细说明,但不应被解释为限制本发

明的范围。除非另有指明,否则所有份数和百分率都以重量计。除非另有指明,否则所有使用的仪器和化学品都是可商购的。

[0047] 在下面的实施例中使用了各种术语和名称,例如“GC”表示气相色谱,“PO”表示环氧丙烷,“双相的”意味着除了反应混合物中可能存在的任何固体或气体相之外,存在的两种液相。

[0048] 在下面的实施例中,使用标准的分析设备和方法,它们包括:

[0049] 气相色谱 (GC) 在 HP 6890 系列 G1530A GC 上进行,其带有 HP 7682 系列进样器和火焰离子化检测器。

[0050] 过氧化氢的量通过碘量滴定,使用 0.01 当量浓度 (N) 硫代硫酸钠来分析。过氧化氢浓度如下进行计算:过氧化氢的百万分率 (ppm) = (使用的滴定剂的毫升 (ml)) (0.01N) (17000)/g 样品。滴定使用带有 DM140 传感器的 Mettler Toledo DL5x V2.3 滴定仪来进行。

[0051] 实施例 1

[0052] 部分 A. -TS-1 催化剂的预处理

[0053] 将 TS-1 催化剂 (6.90g) 与 MeOH (50mL) 在 25°C 下搅拌 1 小时。将催化剂通过 0.45 μ m 滤纸进行真空过滤,并在干燥器中空气干燥。通过这种方式制备而得的 TS-1 催化剂在后文中被称为“预处理过的 TS-1 催化剂”。

[0054] 部分 B. -使用预处理过的 TS-1 催化剂的环氧丙烷方法

[0055] 向带有不锈钢冷却盘管、热电偶、机械搅拌器、加液漏斗、具有气体洗涤器的 N₂ 吹扫和回流冷凝管 / 指形冷凝管组合的 750-mL 夹套玻璃反应器,加入丙烯 (363.10g, 可以从 Sigma Aldrich 获得) 和在上面部分 A. 中制备的预处理过的 TS-1 催化剂 (7.173g, Si/Ti = ~30)。向加液漏斗装入 32wt% 的过氧化氢水溶液 (aq.) (80.02g), 然后在丙烯 / 催化剂混合物达到 25.5°C 后向反应器缓慢添加。将混合物以 600rpm 搅拌,并使用冷却盘管将反应保持在约 25°C。

[0056] 300 分钟后,将反应器内含物等量排入两个 250mL 离心管中,然后在 0°C 下以 3000rpm 离心 30 分钟。将液体从催化剂上倾析到分液漏斗中,在那里将得到的有机和水相分开收集。

[0057] 通过 GC 分析有机相和水相,并通过用硫代硫酸钠滴定来测定残留的过氧化物的量。

[0058] 尽管本公开包括有限数量的实施方案,但本发明的范围应该只受随附的权利要求书而不受本文实施方案的限制,因为对于本技术领域技术人员来说,根据本公开可以提出其他实施方案。