

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07D 301/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02817436.4

[45] 授权公告日 2006年7月19日

[11] 授权公告号 CN 1264830C

[22] 申请日 2002.8.26 [21] 申请号 02817436.4

[30] 优先权

[32] 2001.9.5 [33] US [31] 09/946,321

[86] 国际申请 PCT/US2002/028365 2002.8.26

[87] 国际公布 WO2003/020713 英 2003.3.13

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.5

[71] 专利权人 阿科化学技术公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 P·G·巴兰

审查员 韩涛

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 孟凡宏

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

直接环氧化方法

[57] 摘要

本发明是烯烃的环氧化方法，包括烯烃、氢气、氧气在环氧化催化剂存在下，在液体介质中反应，这种反应在一反应系统中进行，该反应系统包括反应容器，反应容器内的一个管道，许多叶片和阻流装置。该种反应系统能促进氢气和氧气向液体介质的传质。

1. 一种烯烃直接环氧化方法，包括烯烃、氢气、氧气在环氧化催化剂存在下，在液体介质中反应，这种反应在一反应系统中进行，该种反应系统能促进氢气和氧气向液体介质的传质，其中反应系统包括：
- 5 (a) 一反应容器；
- (b) 反应容器中的一个管道，其中该管道有一个轴，两个相对的末端；
- (c) 安装在管道内并能绕轴旋转的许多叶片，每个叶片都能产生剪切液体介质的搅动场或搅动模式，叶片之间沿轴向足够接近，叶片沿径向向管壁延展，从而使得整个管道的内部空间都能产生充分的搅拌，叶片使得管道内的液体介质向一个方向流动而使管道外部的液体介质向相反的方向流动；
- 10 (d) 用于避免由于搅动造成的围绕轴的液体漩涡的装置。
2. 按照权利要求1的方法，其中烯烃是 C_2-C_6 烯烃。
- 15 3. 按照权利要求1的方法，其中烯烃是丙烯。
4. 按照权利要求1的方法，此外还包括载气。
5. 按照权利要求4的方法，其中载气选自氮气、氦气、氩气、氙气、二氧化碳和 C_{1-8} 饱和烃。
6. 按照权利要求4的方法，其中载气是丙烷。
- 20 7. 按照权利要求1的方法，其中液体介质是溶剂，选自甲醇、乙醇、异丙醇，叔丁醇和水。
8. 按照权利要求1的方法，其中液体介质是水。
9. 按照权利要求1的方法，其中催化剂含有钨和钛沸石。
10. 按照权利要求9的方法，其中钛沸石是TS-1。
- 25 11. 按照权利要求1的方法，其中叶片是轴向流叶片。
12. 按照权利要求1的方法，其中叶片是径向流叶片。
13. 按照权利要求1的方法，其中叶片是轴向流叶片和径向流叶片的结合。
14. 按照权利要求1的方法，其中避免由于搅动造成的围绕轴的液体漩涡的装置包括安装在叶片之间的多个缓冲器。
- 30 15. 按照权利要求14的方法，其中避免由于搅动造成的围绕轴的液体漩涡的装置还包括加装在最高叶片之上和/或最低叶片之下的其它缓冲

器。

直接环氧化方法

技术领域

- 5 本发明涉及一种环氧化方法，包括烯烃、氢气、氧气在固体环氧化催化剂存在下，在液体介质中反应，这种反应在一反应系统中进行，该反应系统能促进氢气和氧气向液体介质和固体催化剂的传质。

背景技术

- 10 人们已经研究了多种制备环氧化物的方法。一般来说，环氧化物通过烯烃和氧化剂在催化剂存在下反应而制备。环氧丙烷的生产已经实现商品化，它是由丙烯和一种有机氢过氧化物氧化剂例如乙基苯过氧化氢或特丁基过氧化氢反应而制备。该工艺过程中需要存在可溶性钼催化剂，见美国专利 No. 3, 351, 635；或氧化硅载多相二氧化钛催
15 化剂，参见美国专利 No. 4, 367, 342。过氧化氢是另一种制备环氧化物中用到的氧化剂。用过氧化氢和硅酸钛沸石进行烯烃的环氧化过程参见美国专利 No. 4, 833, 260。这两种方法存在的共同缺点就是在与烯烃类物质反应之前首先要预先合成氧化剂。

- 20 另一种商业化技术是乙烯和氧气在银催化剂下反应，将乙烯直接氧化成环氧乙烷。但是银对高级烯烃环氧化过程的催化作用不大。所以目前的许多研究集中于高级烯烃在不同催化剂体系存在下与氧气、氢气的直接环氧化。在这种方法中，人们认为氧气与氢气能原位反应生成氧化剂。从而发展出一种有效的方法（及催化剂），其与商业化的需要预合成氧化剂的技术相比技术成本更低。

- 25 人们已经提出了多种不同的催化剂可以用于高级烯烃的直接环氧化。例如日本专利 JP 4-352771 公开了从丙烯、氧气、氢气的反应得到环氧丙烷的环氧化方法，使用的催化剂含有VIII族金属，如钛硅酸盐晶体载钨。美国专利 No. 5, 859, 265 公开了一种催化剂，其中选自 Ru, Rh, Pd, Os, Ir, 和 Pt 的一种铂族元素负载在钛硅酸盐或钒硅
30 酸盐上。其它的实例包括氧化钛载金，见美国专利 No. 5, 623, 090，和钛硅酸盐载金，参见 PCT 国际申请 WO 98/00413。

因为烯烃的直接环氧化过程需要气体传质进入液体，以便达到最

大的速率和选择性，所以在设计反应器时要使反应器能促进这种传质的进行。设计完善的反应器是在方法中实现高环氧化速率和选择性的必备前提。美国专利 No. 5, 972, 661 中描述了一种用于在容器中使液体循环并进行气液接触的混合系统，其对一些生化反应过程例如发酵特别有用。然而美国专利 No. 5, 972, 661 中没有提到将该反应系统与固体催化剂一起用于促进气-液-固传质的应用。

归纳而言，需要一种新型的直接环氧化方法，以便实现气-液-固间的高效接触来达到最大速率和对环氧化物的选择性。特别是，提高对环氧化物的选择性、催化剂的生产力、以及催化剂使用寿命的延长将显著增大直接环氧化的商业潜能。

发明内容

本发明是一种烯烃环氧化方法，包括烯烃、氢气、氧气在环氧化催化剂存在下，在液体介质中反应，这种反应在一反应系统中进行，在该种反应系统中液体介质在一反应容器中循环以便促进氢气和氧气向液体介质的传质。该反应系统能使液体高度循环，导致多相液体介质间的宏观混合，实现反应容器内部的液体与气体及固体环氧化催化剂之间的时时接触及传质。

具体实施方式

本发明方法包括烯烃、氢气、氧气在环氧化催化剂存在下，在液体介质中反应，这种反应在一反应系统中进行，该种反应系统能促进氢气和氧气向液体介质的传质。反应系统包括一个反应容器，反应器内的一个管道，其中这一管道有一个轴、两个相对的末端，许多沿轴旋转的叶片，以及能避免由于叶片搅动造成的围绕轴的液体漩涡的装置。反应系统使液体介质在管内和管外进行相反方向的两种流动。

本发明方法中应用了能在烯烃、氢气、氧气反应中形成环氧化物的固体环氧化催化剂。任何能在烯烃、氢气、氧气反应中形成环氧化物的催化剂都能被采用。这些环氧化催化剂在本领域已广为人知。适用的典型催化剂中含有钛沸石或钒沸石以及一种贵金属，如 Au、Ag、Pt、Pd、Ir、Ru、Os，参见美国专利 No. 6, 005, 123。其它适宜的催化剂包括氧化钛载金，见美国专利 No. 5, 623, 090；钛硅酸盐载金，见 PCT

国际申请 WO 98/00413。优选的催化剂包括 Pd 和钛沸石。

钛沸石包括分子筛晶格框架中的一部分硅原子被钛原子取代的一类沸石物质。这类物质在本领域中已广为人知。优选的钛沸石包括通常称为硅酸钛的一类分子筛，如：“TS-1”（具有与 ZSM-5 铝硅酸盐沸石类似的 MFI 拓扑结构），“TS-2”（具有与 ZSM-11 铝硅酸盐沸石类似的 MEL 拓扑结构）和“TS-3”（参见比利时专利 No. 1,001,038 中描述）。同样也可以使用具有与 β 沸石同型的框架结构的一些含钛分子筛，如发光沸石，ZMS-48，ZMS-12，和 MCM-41。优选，钛沸石晶格框架内不含除钛、硅、氧外的元素，但其中可能含有少量的硼、铁、铝、钠、钾、铜等元素。

本发明中环氧化方法包括烯烃、氢气、氧气在环氧化催化剂存在下，在液体介质中接触。适用的烯烃包括含至少一个碳-碳双键，碳原子数一般为 2-60 的所有烯烃。更优选的烯烃为含 2-30 个碳原子的非环状烯烃；本发明方法特别适用于 C_2 - C_6 烯烃的环氧化。烯烃中可存在一个以上的双键，如二烯或三烯。烯烃可以是烃（即只含碳原子和氢原子），也可包含有卤素、羧基、羟基、醚基、巯基、氰基、硝基等其它功能团。本发明方法特别适用于将丙烯转化为环氧丙烷。

本发明方法中要用到氧气和氢气。虽然各种氧气和氢气的气源都能采用，但优选的是分子态的氧气和氢气。

本发明的环氧化反应需在一定温度下进行，以便有效地实现预计的烯烃环氧化，该温度范围优选为 0-250 $^{\circ}$ C，更优选为 20-100 $^{\circ}$ C。氢气与氧气的摩尔比可为 $H_2:O_2=1:10-5:1$ ，优选 $1:5-2:1$ 。氧气与烯烃的摩尔比通常在 $1:1-1:20$ ，优选 $1:1.5-1:10$ 。氧气与烯烃的摩尔比相对较高（如 $1:1-1:3$ ）可能对某些烯烃更有利。除烯烃、氢气、氧气外，在环氧化过程中也可用到载气。所有的惰性气体都可用作载气。烯烃和载气的摩尔比通常为 $100:1-1:10$ ，特别是 $20:1-1:10$ 。

除氮气和二氧化碳外，稀有气体如氦气、氖气、氩气同样可用作惰性载气。碳原子数在 1-8，特别是 1-6，优选为 1-4 的饱和烃例如甲烷、乙烷、丙烷和正丁烷等也可用作载气。氮气和 C_1 - C_4 饱和烃是优选的惰性载气。同样也可以采用上面列出的各惰性载气的混合气体。

特别是在本发明的丙烯环氧化过程中，提供丙烷，其方式使得在

适当过量的载气存在下，可避开丙烯、丙烷、氢气、和氧气形成的混合物的爆炸极限，从而使得在反应器内及进料和排料管道中都不会形成爆炸性混合物。

5 环氧化过程中需要的催化剂数量和反应时间可通过气体每小时的空速来确定，也就是说取决于单位体积催化剂上每单位时间内烯烃、氢气、氧气和载气的总体积（缩写为 GHSV）。典型的 GHSV 满足的范围是 $10-10,000\text{hr}^{-1}$ 。

10 本发明的环氧化过程在液体介质中进行。该过程在 1-100bar 压力下并有一种或多种溶剂存在下实施较为有利。适宜的溶剂包括但并不局限于：低级脂肪醇如甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、上述醇的混合物及水。也可以采用氟化的醇。同时也可采用上述醇与水形成的混合物。

15 反应过程在一反应系统中进行，该种反应系统通过使管内和管外的液体介质进行相反方向的两种流动来促进氢气和氧气向液体介质的传质。一种合适的反应系统的描述可参见美国专利 No. 5, 972, 661。

反应系统包括反应容器、反应容器内的管道，其中该管道有一个轴，两个相对的末端、布置在管道内并可沿轴旋转的许多叶片、以及能避免由于叶片搅动造成的围绕轴的液体漩涡的装置。

20 反应容器是任何一种能盛反应所需液体介质的适宜容器。反应容器一般是圆筒状的，器壁垂直向上放置。反应容器包括一管道，该管道一般是圆筒状的导流管，安装在反应容器内部。管道优选安装在反应容器的中心，使得管道和反应容器的轴线保持一致。在安装管道时要使管道的底端与反应容器的底面之间保留一定间距。优选的管道容积要足够盛放 25 体积%到 50 体积%的液体介质。

25 在管道内部安装了可绕管道的轴转动的许多叶轮。叶轮一般安装在轴杆上并由其驱动，而轴杆位于管道的轴上。轴杆的一端通过变速箱连接在驱动马达上，相对的另一端通过固定轴承固定。虽然反应系统中可采用不同形状的叶轮，但是叶轮一般具有相同的形状。在本领域中，叶轮已经广为人知，它包括轴向流叶轮和径向流叶轮。适宜的
30 轴向流叶轮包括涡轮类叶片（PBT）如 Lightnin Unit of General Signal Corporation 公司生产的 Model A200 型产品；以及螺旋桨叶片（有时叫做水翼桨），如 Lightnin Unit's A-315，见美国专利

No. 4, 896, 971; 以及美国专利 No. 4, 468, 130 中描述的其它螺旋桨类叶片。适宜的径向流叶轮包括所谓的“Rushton 涡轮”，如 Lightning Unit R100 类径向流叶轮。其它能适用的径向流叶轮可参考美国专利 No. 4, 454, 078 和 No. 4, 207, 275 中的介绍。还可以在反应系统中加装另外的叶片，这些（或这个）加装的叶片虽然连接在原来叶片的驱动轴上，但位置在导流管之外。

每一个叶片都将产生剪切液体介质的一个搅动场或搅动模式。叶片的分布沿轴向足够接近并沿径向向管壁延伸，从而使得整个管道的内部都产生充分的搅动。在反应容器中这些叶片会使液体介质在各区域间发生相向运动，造成液体介质沿相反方向流动。管道内部的液体介质沿一个方向流动，而管道外部位于管道外壁和反应容器内壁环状空间内的液体将沿与其相反的方向流动。

反应系统中还包括避免由于搅动造成的围绕轴的液体漩涡的装置。这样的装置通过在管道内部放置多个缓冲器来提供。该多个缓冲器一般是立式缓冲器组件，安装在管道的内壁上，位于叶片的间隔处。例如，四个立式缓冲器通常以所述轴对称放置，使其在以轴杆为轴心的圆周上呈 90° 放置。也就是说，每套组件有两对缓冲器，各对缓冲器相对呈 180° 放置。另外的缓冲器组件可按需要安装在最上面叶片之上或最下面的叶片之下。叶片在缓冲器的辅助下产生一定的搅动模式和搅动场，从而对导流管内的液体产生高强度的剪切。这种搅动模式增强了传质，同时也强化了反应容器内的循环。

该方法以连续、半间歇或间歇操作模式实施。一般将液体介质、环氧化催化剂、烯烃、氢气和氧气通过不同的进料口引入反应系统。然而，一种或几种反应物也可以通过同一进料口投放。在连续或半间歇操作中，反应产物也要通过出料线排出反应系统。