

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07D 301/10 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680053204.5

[43] 公开日 2009 年 7 月 29 日

[11] 公开号 CN 101495466A

[22] 申请日 2006.12.20

[21] 申请号 200680053204.5

[30] 优先权

[32] 2005.12.22 [33] US [31] 60/752,974

[86] 国际申请 PCT/US2006/062419 2006.12.20

[87] 国际公布 WO2007/076406 英 2007.7.5

[85] 进入国家阶段日期 2008.8.21

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 J·W·博尔克 A·N·R·鲍斯

W·E·伊万斯

J·R·洛克米耶尔

P·M·麦卡利斯特

B·F·J·M·拉玛克斯

D·M·雷克斯

M·J·P·斯拉帕克

[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

代理人 王长青

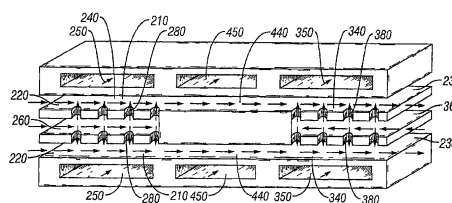
权利要求书 4 页 说明书 25 页 附图 2 页

[54] 发明名称

在反应器内安装环氧化催化剂的方法、制备
环氧烷或可由环氧烷衍生的化学品的方法和
适用于这一方法的反应器

[57] 摘要

本发明涉及改进的环氧化方法和改进的环氧化
反应器。本发明利用含多个微通道的反应器。可
调整这种工艺微通道，以便可在微通道内发生环氧
化和任选的其它工艺，和以便它们与用于包含换热
流体的通道处于换热关系。含这种工艺微通道的反
应器被称为“微通道反应器”。本发明提供在微通
道反应器内安装环氧化催化剂的方法。本发明提供
用于烯烃环氧化的方法和制备可由环氧烷衍生的化
学品的方法。本发明还提供微通道反应器。



1. 在微通道反应器的一个或多个工艺微通道内安装环氧化催化剂的方法，该方法包括：

在所述工艺微通道的至少一部分壁上沉积第 11 族金属或第 11 族金属阳离子组分，

在沉积第 11 族金属或第 11 族金属阳离子组分之前、同时或之后，在至少一部分相同壁上沉积一种或多种促进剂组分，和

若沉积第 11 族金属阳离子组分，则还原第 11 族金属阳离子组分的至少一部分。

2. 权利要求 1 的方法，其中以第 11 族金属阳离子组分形式沉积第 11 族金属。

3. 权利要求 2 的方法，其中通过下述过程沉积第 11 族金属：

使所述壁与含第 11 族金属阳离子组分的液体混合物接触，

除去所述液体混合物的液体组分，和

在沉积第 11 族金属阳离子组分之前、同时或之后施加还原剂。

4. 权利要求 1-3 任一项的方法，其中所述方法还包括用载体材料至少部分覆盖工艺微通道的所述壁，然后在载体材料之上或内部沉积第 11 族金属或第 11 族金属阳离子组分。

5. 权利要求 4 的方法，其中所述载体材料是 d_{50} 范围为 0.1-100 微米的粒状材料。

6. 权利要求 5 的方法，其中所述粒状材料的 d_{50} 范围为 0.5-50 微米。

7. 权利要求 4 的方法，其中所述载体材料是能通过 ASTM 筛子的粒状材料，所述筛子的开口尺寸为工艺微通道最小尺寸的最多 50%。

8. 权利要求 7 的方法，其中所述载体材料是能通过 ASTM 筛子的粒状材料，所述筛子的开口尺寸为工艺微通道最小尺寸的最多 30%。

9. 权利要求 1 的方法，其中通过下述过程沉积第 11 族金属：

使所述壁与含分散的第 11 族金属的液体接触，和除去所述液体，

而将第 11 族金属留在所述壁上。

10. 权利要求 1 的方法，其中通过气相沉积技术沉积第 11 族金属。

11. 权利要求 1-10 任一项的方法，其中通过下述过程在至少一部分壁上沉积第 11 族金属或第 11 族金属阳离子组分：

在一个或多个片材的至少一部分上沉积第 11 族金属或第 11 族金属阳离子组分，和

通过组装所述片材制造微通道反应器，以便形成具有沉积在至少一部分壁上的第 11 族金属或第 11 族金属阳离子组分的工艺微通道。

12. 权利要求 1-11 任一项的方法，其中所沉积的第 11 族金属的含量范围为 $10-500\text{kg/m}^3$ 反应器体积，其中反应器体积是由被环氧化催化剂占据的微通道部分的截面积和总长度所确定的总体积。

13. 权利要求 12 的方法，其中所沉积的第 11 族金属的含量范围为 $50-400\text{kg/m}^3$ 反应器体积，其中反应器体积是由被环氧化催化剂占据的微通道部分的截面积和总长度所确定的总体积。

14. 权利要求 4-13 任一项的方法，其中所述方法包括在工艺微通道壁的至少部分糙化或波纹化部分上沉积第 11 族金属或第 11 族金属阳离子组分或载体材料，其中相对于由其外部尺寸确定的糙化或波纹化壁面的表面积，所述糙化或波纹化壁面部分被有效地扩大 0.5-10 倍。

15. 权利要求 1-14 任一项的方法，其中所述催化剂包含银作为第 11 族金属。

16. 权利要求 15 的方法，其中所述催化剂还包含选自铈、钨、钼、铬及它们的混合物中的一种或多种元素的促进剂组分，和还包含选自锂、钾、铯及它们的混合物中的碱金属。

17. 用于烯烃环氧化的方法，该方法包括：

-通过权利要求 1-16 任一项的方法在微通道反应器的一个或多个工艺微通道内安装环氧化催化剂，和

-在一个或多个工艺微通道内安装的环氧化催化剂存在下，使含烯烃和氧气的原料反应。

18. 权利要求 17 的方法, 其中所述原料包含相对于全部原料总量为至少 50mol% 的烯烃和氧气。

19. 权利要求 17 或 18 的方法, 其中所述方法包括使含烯烃和氧气的原料反应, 和采用条件使得烯烃的转化率或氧气的转化率为至少 90mol%。

20. 权利要求 17-19 任一项的方法, 其中所述方法还包括在工艺微通道的下游部分内骤冷反应产物。

21. 权利要求 20 的方法, 其中所述方法还包括在一个或多个工艺微通道内转化骤冷的反应产物, 以形成含环氧烷和 1,2-碳酸酯的混合物。

22. 制备 1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯或链烷醇胺的方法, 该方法包括:

- 通过权利要求 1-16 任一项的方法在微通道反应器的一个或多个工艺微通道内安装环氧化催化剂,

- 在一个或多个工艺微通道内安装的环氧化催化剂存在下, 使含烯烃和氧气的原料反应产生环氧烷, 和

- 用水、醇、二氧化碳或胺转化环氧烷, 以形成 1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯或链烷醇胺。

23. 权利要求 17-22 任一项的方法, 其中所述烯烃包括乙烯。

24. 适用于烯烃环氧化的反应器, 所述反应器是含一个或多个工艺微通道的微通道反应器, 所述工艺微通道包含在其内安装的含第 11 族金属的环氧化催化剂, 其中第 11 族金属的含量范围为 $10-500\text{kg/m}^3$ 反应器体积, 其中反应器体积是由被环氧化催化剂占据的微通道部分的截面积和总长度所确定的总体积。

25. 权利要求 24 的反应器, 其中所沉积的第 11 族金属的含量范围为 $50-400\text{kg/m}^3$ 反应器体积, 其中反应器体积是由被环氧化催化剂占据的微通道部分的截面积和总长度所确定的总体积。

26. 权利要求 24 或 25 的反应器, 其中所述催化剂包含银作为第 11 族金属。

27. 权利要求 26 的反应器, 其中所述催化剂还包含含选自铼、钨、钼、铬及它们的混合物中的一种或多种元素的促进剂组分, 和还包含选自锂、钾、铯及它们的混合物中的碱金属。

在反应器内安装环氧化催化剂的方法、制备环氧烷或可由环氧烷衍生的化学品的的方法和适用于这一方法的反应器

技术领域

本发明涉及在反应器内安装环氧化催化剂的方法。本发明还涉及用于烯烃环氧化的方法。本发明还涉及制备可由环氧烷衍生的化学品的的方法。特别地，这种化学品可以是1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯或链烷醇胺。本发明还涉及适用于这一方法的反应器。

背景技术

环氧乙烷和其它环氧烷是重要的工业化学品，它们用作制备诸如乙二醇、丙二醇、乙二醇醚、碳酸亚乙酯、乙醇胺和洗涤剂之类化学品的原料。制备环氧烷的一种方法是烯烃环氧化，亦即用氧气催化部分氧化烯烃得到环氧烷。如此制备的环氧烷可与水、醇、二氧化碳或胺反应产生1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯或链烷醇胺。通常独立于环氧烷的制备进行1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯或链烷醇胺的这种制备，在任何情况下，这两种工艺通常在分开的反应器内进行。

在烯烃环氧化中，含烯烃和氧气的原料通过在维持于一定反应条件下的反应区内包含的催化剂床。商业环氧化反应器通常为管壳式换热器形式，其中用成型催化剂颗粒填充多个基本上平行的细长的相对窄的管形成填充床，和其中壳内含有冷却剂。与所使用的环氧化催化剂的类型无关，在商业操作中，内管直径范围通常为20-40mm，和每一反应器中管数可以是数千个，例如最多12,000个。

通常在相对低的烯烃转化率和氧气转化率下进行烯烃环氧化。通常循环未转化的烯烃和氧气，以提高工艺的经济性。一般地，原料还包括大量的所谓压载气体(ballast gas)以便于在爆炸极限以外操作。压载气体包括饱和烃，特别是甲烷和乙烷。结果，循环通常涉及处理

大量的工艺物流，这些工艺物流包括未转化的烯烃、未转化的氧气和压载气体。在烯烃环氧化装置中通常采用的循环物流的处理也相当复杂，因为它涉及环氧烷的回收、二氧化碳的除去、除水和再加压。使用压载气体不仅造成处理成本增加，而且它降低环氧化反应速度。

环氧化催化剂通常含有在成型载体材料上的催化活性物质，通常为第 11 族金属(特别是银)和促进剂组分。通常仔细地选择成型载体材料以满足例如强度和耐磨性、表面积和孔隙率的要求。通常通过烧结所选的无机材料到它们具有所需性能的程度来制备所述成型载体材料。

在环氧化过程中，催化剂经历性能下降，这本身表示为在形成所需的环氧烷过程中催化剂的活性和选择性损失。为了应对活性损失，可升高环氧化反应温度，以便环氧烷的生产速度得到维持。商业反应器的操作通常受到反应温度的限制，当可采用的温度极限已经达到时，环氧烷的生产必须中断，以使用新鲜的进料更换已有的环氧化催化剂进料。

如果可获得改进的环氧化方法和改进的环氧化反应器，则将很有价值。

发明内容

本发明提供这种改进的环氧化方法和改进的环氧化反应器。本发明的实施方案利用含多个微通道(下文称为“工艺微通道”)的反应器。可调整所述工艺微通道，以便可在所述微通道内发生环氧化和任选的其它工艺，和以便它们与用于含有换热流体的通道(下文称为“换热通道”)处于换热关系。含工艺微通道的反应器此处用术语“微通道反应器”指代。此处所使用的术语“第 11 族”是指元素周期表的第 11 族。

在一个实施方案中，本发明提供在微通道反应器的一个或多个工艺微通道内安装环氧化催化剂的方法，该方法包括：

在所述工艺微通道的至少一部分壁上沉积第 11 族金属或第 11 族金属阳离子组分，

在沉积第 11 族金属或第 11 族金属阳离子组分之前、同时或之后，

在至少一部分相同壁上沉积一种或多种促进剂组分, 和

若沉积第 11 族金属阳离子组分, 则还原第 11 族金属阳离子组分的至少一部分。

在另一实施方案中, 本发明提供用于烯烃环氧化的方法, 该方法包括:

-通过如下步骤在微通道反应器的一个或多个工艺微通道内安装环氧化催化剂: 在所述工艺微通道的至少一部分壁上沉积第 11 族金属或第 11 族金属阳离子组分, 在沉积第 11 族金属或第 11 族金属阳离子组分之前、同时或之后, 在至少一部分相同壁上沉积一种或多种促进剂组分, 和若沉积第 11 族金属阳离子组分, 则还原第 11 族金属阳离子组分的至少一部分, 和

-在一个或多个工艺微通道内安装的环氧化催化剂存在下, 使含烯烃和氧气的原料反应。

在另一实施方案中, 本发明提供制备 1, 2-二醇、1, 2-二醇醚、1, 2-碳酸酯或链烷醇胺的方法, 该方法包括:

-通过如下步骤在微通道反应器的一个或多个工艺微通道内安装环氧化催化剂: 在所述工艺微通道的至少一部分壁上沉积第 11 族金属或第 11 族金属阳离子组分, 在沉积第 11 族金属或第 11 族金属阳离子组分之前、同时或之后, 在至少一部分相同壁上沉积一种或多种促进剂组分, 和若沉积第 11 族金属阳离子组分, 则还原第 11 族金属阳离子组分的至少一部分,

-在一个或多个工艺微通道内安装的环氧化催化剂存在下, 使含烯烃和氧气的原料反应产生环氧烷, 和

-用水、醇、二氧化碳或胺转化环氧烷, 以形成 1, 2-二醇、1, 2-二醇醚、1, 2-碳酸酯或链烷醇胺。

在另一实施方案中, 本发明提供适用于烯烃环氧化的反应器, 所述反应器是含一个或多个工艺微通道的微通道反应器, 所述工艺微通道包含在其内安装的环氧化催化剂, 和其中所述环氧化催化剂包含第 11 族金属, 其中第 11 族金属的含量范围为 $10-500\text{kg}/\text{m}^3$ 反应器体积,

其中反应器体积是由被环氧化催化剂占据的微通道部分的截面积和总长度所确定的总体积。

附图说明

图 1 示出了微通道反应器及其主要组成部分的示意图。

图 2 示出了含工艺微通道和换热通道的重复单元的典型实例和当在本发明的实施中使用其操作的示意图。本发明的微通道反应器可包括多个这种重复单元。

具体实施方式

使用本发明的具有在其内安装的催化剂的微通道反应器导致一个或多个下述优点：

- 环氧化催化剂不涉及使用成型载体，这可省去生产成型载体的步骤。

- 在工艺微通道内部骤冷环氧烷使得当在爆炸极限以内的条件应用到常规的管壳式换热器反应器中时，能在这种条件下操作。可通过在工艺微通道内使富含氧气的原料组分与富含烯烃的原料组分接触来实现这种条件，其中所述富含氧气的原料组分和富含烯烃的原料组分通常在爆炸极限以外。在工艺微通道内部骤冷还减少副产物例如醛和羧酸的形成。

- 可有利地在高的烯烃、氧气和环氧烷的总浓度条件下进行在工艺微通道内的环氧化，这可导致较高的环氧化速率和/或较低的环氧化反应温度。降低环氧化反应温度可导致改进的选择性和改进的催化剂寿命。使用高的烯烃、氧气和环氧烷的总浓度还可省去压载气体，这将提供更加有效的处理和降低循环成本。

- 可在氧气或环氧烷的高转化率水平下操作在工艺微通道内进行的环氧化。特别地，当在高转化率水平下进行该工艺时，有利的是按照单程操作进行环氧化方法，这暗含没有采用循环物流。另外，有利的是，在这种情况下空气而不是从空气中分离的氧气可进料到工艺微通道中，这可省去空气分离单元。

- 在工艺微通道内进行烯烃环氧化能在相同工艺微通道内骤冷并

用至少一部分所产生的环氧烷转化同时形成的二氧化碳，并任选冷凝通常含水的含未转化的环氧烷和 1,2-碳酸酯的液体混合物。在其组成方面，剩余的可能含未转化的乙烯和氧气的气体物流适用于循环。这可降低进一步处理产物和循环物流的复杂度，省去例如环氧烷回收单元和二氧化碳除去单元。

-在工艺微通道内进行烯烃环氧化能在相同的工艺微通道内转化所形成的环氧烷成为 1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯或链烷醇胺。这可省去用于这种进一步转化的附加的反应器。它也可省去环氧烷回收单元和/或二氧化碳除去单元，且它可减少对换热设备的需求。因此，它可降低在制备装置内通常采用的附加处理例如产物回收的复杂度。在工艺微通道内转化环氧烷还减少副产物例如醛和羧酸的形成。

WO-A-2004/099113 、 WO-A-01/12312 、 WO-01/54812 、 US-A-6440895 、 US-A-6284217 、 US-A-6451864 、 US-A-6491880 、 US-A-6666909 、 US-6811829 、 US-A-6851171 、 US-A-6494614 、 US-A-6228434 和 US-A-6192596 中公开了适用于在本发明中使用的微通道反应器及其操作，这些文献在此作为参考引入。正如这些参考文献中所述，可通过其对微通道反应器进行制造、负载催化剂和操作的方法通常可应用于本发明的实施中。

参考图 1，微通道反应器 100 可由工艺顶管(header)102、多个工艺微通道 104 和工艺底管/footer)108 组成。工艺顶管 102 提供流体流入到工艺微通道 104 内的通路。工艺底管 108 提供流体从工艺微通道 104 中流出的通路。

在微通道反应器内包含的工艺微通道的数目可能变化很大。例如，数目可以是最多 10^5 ，或甚至最多 10^6 ，或最多 2×10^6 。通常工艺微通道的数目可以是至少 10 或至少 100，或甚至至少 1000。

工艺微通道通常平行排列，例如它们可形成平面内的微通道的阵列。该工艺微通道可具有高度或宽度的至少一个内部尺寸为最多 15mm，例如 0.05-10mm，特别是 0.1-5mm，更特别是 0.5-2mm。高度或宽度的另一内部尺寸可以是例如 0.1-100cm，特别是 0.2-75cm，更特

别是 0.3-50cm。工艺微通道的长度可以是例如 1-500cm，特别是 2-300cm，更特别是 3-200cm，或 5-100cm。

微通道反应器 100 还包括与工艺微通道 104 换热接触的换热通道 (图 1 中未示出)。换热通道也可以是微通道。调整微通道反应器，以便换热流体可从换热顶管 110 经换热通道流动到换热底管 112 中。可排布换热通道，以便相对于在工艺微通道 104 内的流动，提供并流、逆流或优选交叉流方向的流动。交叉流方向如箭头 114 和 116 所示。

换热通道可具有高度或宽度的至少一个内部尺寸为最多 15mm，例如 0.05-10mm，特别是 0.1-5mm，更特别是 0.5-2mm。高度或宽度的另一内部尺寸可以是例如 0.1-100cm，特别是 0.2-75cm，更特别是 0.3-50cm。换热通道的长度可以是例如 1-500cm，特别是 2-300cm，更特别是 3-200cm，或 5-100cm。

在工艺微通道 104 和下一相邻的换热通道之间的间隔距离范围可以是 0.05-5mm，特别是 0.2-2mm。

在本发明的一些实施方案中，提供第一换热通道和第二换热通道，或者第一换热通道、第二换热通道和第三换热通道，或甚至最多第五换热通道，或甚至另外的换热通道。因此，在这种情况下，存在多组换热通道，和因此可存在多个换热顶管 110 和换热底管 112，从而多组换热通道可用于接收来自换热顶管 110 的换热流体和传输该换热流体到换热底管 112 内。

工艺顶管 102、工艺底管 108、换热顶管 110、换热底管 112、工艺微通道 104 和换热通道可独立地由任何构造材料制成，所述构造材料将提供足够的强度、尺寸稳定性和传热特征，以允许根据本发明的方法进行操作。合适的构造材料包括例如钢 (例如不锈钢和碳钢)、蒙乃尔高强度耐蚀镍铜合金、钛、铜、玻璃和聚合物组合物。换热流体的种类对于本发明来说不是关键的，和换热流体可选自多种流体。合适的换热流体包括蒸汽、水、空气和油。在含多组换热通道的本发明实施方案中，这些多组换热通道可采用不同的换热流体或采用具有不同温度的换热流体操作。

本发明的微通道反应器可包括多个重复单元，其中所述重复单元包括一个或多个工艺微通道和一个或多个换热通道。现参考图 2，它示出了典型的重复单元及其操作。

工艺微通道 210 具有上游端 220 和下游端 230，和可由第一部分 240 组成，所述第一部分 240 可含有催化剂(未示出)，例如环氧化催化剂。第一部分 240 可与第一换热通道 250 换热接触，从而允许在工艺微通道 210 的第一部分 240 和第一换热通道 250 之间换热。该重复单元可包括第一进料通道 260，所述第一进料通道 260 经一个或多个第一孔 280 终止于第一部分 240 内。通常，一个或多个第一孔 280 可相对于另一第一孔 280 位于下游。在操作过程中，含烯烃和氧气的原料可经上游端 220 的开口和/或经第一进料通道 260 和一个或多个第一孔 280 进入到工艺微通道 210 的第一部分 240 内。

工艺微通道 210 可包括第二部分 340，所述第二部分可能用于或可能不用于含有催化剂。第二部分 340 可能含有或可能不含此处所述的催化剂。第二部分 340 位于第一部分 240 的下游。第二部分 340 可与第二换热通道 350 换热接触，从而允许在工艺微通道 210 的第二部分 340 和第二换热通道 350 之间换热。在一些实施方案中，第二部分 340 用于通过与第二换热通道 350 内的换热流体换热来骤冷在第一部分 240 中获得并由其中接收的环氧烷。可通过存在多个例如 2 或 3 或 4 个第二换热通道 350，在一个或多个阶段中实现骤冷。所述多个第二换热通道 350 可用于包含具有不同温度的换热流体，特别是使得在第二部分 340 的下游方向上与含具有较低温度的换热流体的第二换热通道 350 发生换热。该重复单元可包括第二进料通道 360，所述第二进料通道 360 通过一个或多个第二孔 380 终止于第二部分 340 内。在操作过程中，原料可从工艺微通道 210 的上游并经第二进料通道 360 和一个或多个第二孔 380 进入到第二部分 340 内。通常，一个或多个第二孔 380 可相对于另一第二孔 380 位于下游。在第二部分 340 用于将环氧烷转化成 1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯或链烷醇胺的实施方案中，在操作过程中经第二进料通道 360 和一个或多个第二孔 380

进入的原料可包括水、醇、二氧化碳或胺。此外，催化剂可经第二进料通道 360 和一个或多个第二孔 380 进料。视需要，可存在单独的一组带有一个或多个第二孔(未画出)的第二进料通道(未画出)，以便单独加入原料和催化剂。

第一和第二进料通道 260 或 360 与第一和第二孔 280 或 380 组合，从而一个或多个第一或第二孔 280 或 380 分别位于另一第一或第二孔 280 或 380 的下游，以允许补充反应物。在本发明的一些实施方案中，补充反应物是一个特征。

工艺微通道 210 可包括中间部分 440，它位于第一部分 240 的下游和第二部分 340 的上游。中间部分 440 可与第三换热通道 450 换热接触，从而允许在工艺微通道 210 的中间部分 440 和第三换热通道 450 之间换热。在一些实施方案中，例如在第二部分 340 用于将环氧烷转化成 1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯或链烷醇胺的实施方案中，中间部分 440 用于通过与第三换热通道 450 内的换热流体换热来骤冷在第一部分 240 中获得并由其中接收的产物。可通过存在多个例如 2 或 3 或 4 个第三换热通道 450，分阶段实现骤冷。这种多个第三换热通道 450 可用于包含具有不同温度的换热流体，特别是使得在中间部分 440 的下游方向上与含具有较低温度的换热流体的第三换热通道 450 发生换热。

进料通道可以是微通道。它们可具有高度或宽度的至少一个内部尺寸为最多 15mm，例如 0.05-10mm，特别是 0.1-5mm，更特别是 0.5-2mm。高度或宽度的另一内部尺寸可以是例如 0.1-100cm，特别是 0.2-75cm，更特别是 0.3-50cm。进料通道的长度可以是例如 1-250cm，特别是 2-150cm，更特别是 3-100cm，或 5-50cm。

工艺微通道的各部分的长度可彼此独立地根据例如所需的换热容量或可在该部分内包含的催化剂量来选择。各部分的长度优选为至少 1cm，或至少 2cm，或至少 5cm。各部分的长度优选最多 250cm，或最多 150cm，或最多 100cm，或最多 50cm。各部分的其它尺寸通过工艺微通道 210 的相应尺寸来定义。

可使用已知的技术，例如常规的机加工、激光切割、模塑、冲模和蚀刻及它们的组合，制造本发明的微通道反应器。可通过形成具有被除去后将提供通路的特征的片材，制造本发明的微通道反应器。可通过使用已知的技术，例如扩散粘结、激光焊接、冷焊、扩散钎焊及它们的组合，组装一组这种片材形成一体化的器件。本发明的微通道反应器包括合适的顶管、底管、阀门、导管线和其它特征以控制反应物输入、产物输出以及换热流体的流动。这些在图中未示出，但它们可由本领域的技术人员容易地提供。此外，还可存在另外的换热设备(在图中未示出)用于控制原料温度，特别是在原料进入到工艺微通道内之前加热原料或原料组分，或者用于在产物离开工艺微通道之后控制产物温度，特别是骤冷产物。这种另外的换热设备可与微通道反应器一体化，但更通常它是单独的设备。这些在图中未示出，但它们可由本领域的技术人员容易地提供。可例如通过使用环氧化方法的反应热来加热原料组分或用于其它加热目的，来利用热整合。

通常，环氧化催化剂在环氧化条件下是固体催化剂。催化剂可在工艺微通道的指定部分的至少一部分壁上形成涂层。本领域的技术人员将理解所述涂层将位于工艺微通道的内壁上。另外，一种或多种催化剂可以是可置于工艺微通道的指定部分内的插件上的涂层形式。

可在本发明中使用的环氧化催化剂通常为包含一种或多种第 11 族金属的催化剂。第 11 族金属可选自银和金。优选地，第 11 族金属包括银。特别地，第 11 族金属包括相对于第 11 族金属的总重量以银金属的重量计算含量为至少 90wt%、更特别是至少 95wt%、例如至少 99wt%、或至少 99.5wt%的银作为金属。通常，环氧化催化剂还包含一种或多种促进剂组分。更通常，环氧化催化剂包含第 11 族金属、一种或多种促进剂组分和另外一种或多种含一种或多种另外元素的组分。在一些实施方案中，环氧化催化剂可包含第 11 族金属、任何促进剂组分和含一种或多种另外元素的任何组分可在其上沉积的载体材料。合适的促进剂组分和合适的含一种或多种另外元素的组分和合适的载体材料可如下所述。

在一个实施方案中，本发明提供在微通道反应器的一个或多个工艺微通道中安装环氧化催化剂的方法，该方法包括：在所述工艺微通道的至少一部分壁上沉积一种或多种第 11 族金属或一种或多种第 11 族金属阳离子组分，在沉积一种或多种第 11 族金属或一种或多种第 11 族金属阳离子组分之前、同时或之后，在至少相同壁上沉积一种或多种促进剂组分，和若沉积第 11 族金属阳离子组分，则还原第 11 族金属阳离子组分的至少一部分。

通过使所述壁与含有分散的第 11 族金属的液体如第 11 族金属的溶胶接触和例如通过蒸发除去液体，而将第 11 族金属留在所述壁上，可以使第 11 族金属沉积在工艺微通道的至少一部分壁上。这种沉积可以进行一次以上，例如两次或三次，从而沉积所需量的第 11 族金属。相对于液体的重量，在所述液体中第 11 族金属的含量范围可以为 1-30 wt%，特别是 2-15 wt%。所述液体可以包含添加剂，如分散剂和稳定剂。在除去所述液体之后，可以通过在惰性气氛如氮气或氩气中，或在含氧气氛如空气或含氧和氩的混合物中，例如在 100-300℃、特别是 150-250℃ 的温度下加热而除去这些添加剂。

替代地或者另外，可以通过现有技术中已知的气相沉积技术在工艺微通道的至少一部分壁上沉积第 11 族金属。

通过使所述壁与包含第 11 族金属阳离子组分的液体混合物接触和除去液体混合物的液体组分，可以在工艺微通道的至少一部分壁上沉积第 11 族金属阳离子组分。可在沉积第 11 族金属阳离子组分之前、同时或之后施用还原剂。通常，液体混合物可以包含第 11 族金属阳离子组分和还原剂，在这种情况下，可以同时除去液体和还原至少一部分第 11 族金属阳离子组分。为了沉积所需量的第 11 族金属，这种沉积可以进行一次以上，例如两次或三次。第 11 族金属阳离子组分包括例如未络合或络合的第 11 族金属盐，特别是第 11 族金属阳离子-胺络合物。使所述壁与包含第 11 族金属阳离子-胺络合物和还原剂的液体混合物接触后，可以在惰性气氛如氮气或氩气气氛中，或在含氧气氛如空气或含氧和氩的混合物中，在 100-300℃、特别是 150-250℃ 的

温度下加热。加热通常会实现至少一部分第 11 族金属阳离子-胺络合物的还原。第 11 族金属阳离子-胺络合物的例子有第 11 族金属阳离子与单胺或二胺、特别是 1,2-亚烷基二胺的络合物。合适的胺的例子有乙二胺、1,2-丙二胺、2,3-丁二胺和乙醇胺。可以应用更高级的胺,如三胺、四胺和五胺。还原剂的例子有草酸盐、乳酸盐和甲醛。以相对于液体混合物重量的第 11 族金属的重量计,在所述液体混合物中第 11 族金属的含量可以为 1-40 wt%, 特别是 2-30 wt%。有关含第 11 族金属阳离子-胺络合物和还原剂的液体混合物的进一步细节,可以参考 US-A-5380697、US-A-5739075、EP-A-266015 和 US-B-6368998, 其在此引入作为参考。

在一些实施方案中,可以在如前所述组装片材制造微通道反应器之前,在工艺微通道的至少一部分壁上沉积第 11 族金属或第 11 族金属阳离子组分。在这种实施方案中,不打算在其上沉积第 11 族金属的壁的部分可以通过临时涂覆而屏蔽起来。在其它实施方案中,可以在工艺微通道已经如前所述通过组装片材形成之后,在工艺微通道的至少一部分壁上沉积第 11 族金属或第 11 族金属阳离子组分。在这种实施方案中,可以在其中不打算在壁上沉积第 11 族金属的微通道部分内临时放置一些插件。

在一些实施方案中,第 11 族金属或第 11 族金属阳离子组分可以沉积在工艺微通道的至少一部分壁上,其中所述壁至少部分被载体材料所覆盖,和第 11 族金属或第 11 族金属阳离子组分合适地通过应用浸渍方法沉积在载体材料上或其内部。所述壁在组装为工艺微通道之前或之后,可以通过洗涂而至少部分被载体材料覆盖。合适的载体材料的细节在下文中描述。

在一些实施方案中,在其上可能沉积第 11 族金属或第 11 族金属阳离子组分的工艺微通道壁至少部分糙化或波纹化。相对于由其外部尺寸确定的糙化或波纹化壁面的表面积,所述糙化或波纹化可提供沟槽和凸起,从而使所述糙化或波纹化壁面被有效地扩大例如 0.5-10 倍或 1-5 倍。这将增加沉积于壁上的环氧化催化剂的粘附性,并且将

有更多的环氧化催化剂表面可以用于催化环氧化反应。通过现有技术中已知的方法如蚀刻或施用耐磨粉末可以实现表面糙化或波纹化。

在一些实施方案中,所述第 11 族金属或第 11 族金属阳离子组分的沉积以及随后的还原,将会产生位于工艺微通道壁上的第 11 族金属镜面,和在其它实施方案中,这将会产生离散的第 11 族金属颗粒,例如球形颗粒。在另一些实施方案中,将会产生镜面与离散颗粒的组合。对本发明的实施来说,这种形态的差别不是很重要。

在其上沉积第 11 族金属或第 11 族金属阳离子组分的工艺微通道的至少一部分相同壁上,可以沉积一种或多种促进剂组分。沉积促进剂组分可以在沉积第 11 族金属或第 11 族金属阳离子组分之前、同时或之后进行。这些促进剂组分的细节,包括其合适的含量,将在下文中公开。沉积促进剂组分的合适方法可以包括例如使所述壁与包含一种或多种要沉积的促进剂组分和稀释剂的液体混合物接触,和除去稀释剂,而使至少一部分促进剂组分留下。具体地,在其中工艺微通道壁被载体材料覆盖的实施方案中,在除去稀释剂之前,可以使液体混合物与所述壁保持接触一段时间,例如最多 10 小时,特别是 0.25-5 小时,和温度可以为最多 95 °C,特别是 10-80°C。合适的液体通常包括在含水液体如水或含水的有机稀释剂中溶解或分散的促进剂组分,所述含水的有机稀释剂如水与甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丙酮或甲乙酮中一种或多种的混合物。为了沉积所需量的促进剂组分,沉积可以进行一次以上,例如二次或三次。替代地,可以在不同的沉积阶段沉积不同的促进剂组分。

除了一种或多种促进剂组分外,在其上沉积第 11 族金属或第 11 族金属阳离子组分的工艺微通道的至少一部分相同壁上,可以沉积一种或多种包含一种或多种另外元素的组分。沉积包含另外元素的组分可以在沉积第 11 族金属或第 11 族金属阳离子组分之前、同时或之后和在沉积促进剂组分之前、同时或之后进行。这种包含另外元素的组分的细节,包括其合适的含量,将在下文中公开。沉积包含另外元素的组分的合适方法包括例如使所述壁与包含一种或多种要沉积的所述

组分和稀释剂的液体混合物接触，和除去稀释剂，而使至少一部分所述组分留下。具体地。在其中工艺微通道壁被载体材料覆盖的实施方案中，在除去稀释剂之前，可以使液体混合物与所述壁保持接触一段时间，例如最多10小时，特别是0.25-5小时，和温度可以为最多95℃，特别是10-80℃。合适的液体通常包括在含水液体如水或含水的有机稀释剂中溶解或分散的组分，所述含水的有机稀释剂如水与甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、四氢呋喃、乙二醇、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二甲基甲酰胺、丙酮或甲乙酮中一种或多种的混合物。为了沉积所需量的所述组分，沉积可以进行一次以上，例如两次或三次。替代地，可以在不同的沉积阶段沉积包含另外元素的不同组分。

在工艺微通道的第一部分内存在的第11族金属的总量对本发明来说不是关键的，和可在宽范围内选择。通常，第11族金属的总量可以在10-500kg/m³范围内，更通常50-400 kg/m³，特别是100-300 kg/m³的反应器体积，其中反应器体积是由被环氧化催化剂占据的工艺微通道的截面积和总长度、填充床的存在和/或在壁上环氧化催化剂的存在所确定的总体积。为了避免疑问，如此定义的反应器体积不包括不含环氧化催化剂的工艺微通道部分。在其中原料包含总量为至少50mol%的烯烃和氧气的本发明实施方案中，第11族金属的总量范围可以是5-250kg/m³、更通常20-200 kg/m³、特别是50-150 kg/m³前面定义的反应器体积。

可在本发明中使用的载体材料可以是天然或人工无机材料，和它们可包括耐火材料、碳化硅、粘土、沸石、木炭和碱土金属碳酸盐例如碳酸钙。优选耐火材料，例如氧化铝、氧化镁、氧化锆和二氧化硅。最优选的材料是α-氧化铝。通常，相对于载体的重量，载体材料包含至少85wt%、更通常至少90wt%、特别是至少95wt%的α-氧化铝，通常最多99.9wt%的α-氧化铝。α-氧化铝的其它组分可包括例如二氧化硅、碱金属组分，例如钠和/或钾组分，和/或碱土金属组分，例如钙和/或镁组分。

相对于载体的重量，载体材料的表面积可合适地为至少0.1m²/g，

优选至少 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选至少 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ ，和特别是至少 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ ；和相对于载体的重量，表面积可合适地为最多 $10\text{m}^2/\text{g}$ ，优选最多 $5\text{m}^2/\text{g}$ ，和特别是最多 $3\text{m}^2/\text{g}$ 。此处所使用的“表面积”要理解为指通过如 Journal of the American Chemical Society 60(1938) pp.309-316 中所述的 B. E. T. (Brunauer, Emmett 和 Teller) 方法测定的表面积。高表面积的载体材料，特别是当它们是任选地还包含二氧化硅、碱金属和/或碱土金属组分的 α -氧化铝时，提供改进的性能和操作稳定性。

载体材料的吸水性通常在 $0.2\text{--}0.8\text{g/g}$ 范围内，优选在 $0.3\text{--}0.7\text{g/g}$ 范围内。较高的吸水性可以有利于更有效地沉积第 11 族金属、促进剂组分和含一种或多种元素的组分。此处所使用的吸水性根据 ASTM C20 来测量，和吸水性表达为相对于载体的重量可吸收到载体孔内的水的重量。

粒状载体材料的孔径分布可使得直径范围为 $0.2\text{--}10$ 微米的孔占总孔体积的至少 70%。这种相对窄的孔径分布可有助于催化剂的活性、选择性和寿命中的一种或多种。寿命可以是针对维持催化剂的活性和/或维持选择性而言。此处所使用的孔径分布和孔体积使用 Micromeritics Autopore 9200 型号 (130° 接触角，表面张力为 0.473N/m 的水银，和采用针对水银压缩的校正)，通过水银侵入到 $3.0 \times 10^8\text{Pa}$ 的压力来测量。

优选地，孔径分布使得直径范围为 $0.2\text{--}10$ 微米的孔占总孔体积的大于 75%，特别是大于 80%，更优选大于 85%，最优选大于 90%。通常孔径分布使得直径范围为 $0.2\text{--}10$ 微米的孔占总孔体积的小于 99.9%，更通常小于 99%。

优选地，孔径分布使得直径范围为 $0.3\text{--}10$ 微米的孔占直径范围为 $0.2\text{--}10$ 微米的孔内包含的孔体积的大于 75%，特别是大于 80%，更优选大于 85%，最优选大于 90%，特别是最多 100%。

通常，孔径分布使得直径小于 0.2 微米的孔占总孔体积的小于 10%，特别是小于 5%。直径小于 0.2 微米的孔通常占总孔体积的大于 0.1%，更通常大于 0.5%。

通常,孔径分布使得直径大于10微米的孔占总孔体积的小于20%,特别是小于10%,更特别是小于5%。直径大于10微米的孔通常占总孔体积的大于0.1%,特别是大于0.5%。

粒状载体材料的 d_{50} 通常在0.1-100微米范围内,特别是0.5-50微米。此处所使用的平均粒度(此处称为“ d_{50} ”)通过 Horiba LA900 粒度分析仪来测量,并表示比所述平均粒度大的颗粒和小的颗粒的相等球形当量体积的粒径。测量方法包括通过超声处理分散颗粒,从而破碎二级颗粒成初级颗粒。继续这一超声处理,直到注意不到 d_{50} 值的进一步变化,当使用 Horiba LA900 粒度分析仪时,这通常要求5分钟超声处理。优选地,粒状载体材料包含的颗粒的尺寸使得它们通过的 ASTM 筛子的开口大小为工艺微通道的最小尺寸的最多50%,特别是30%。

当相对于催化剂的重量,第11族金属含量为至少10g/kg时,包含在载体材料上分散的一种或多种第11族金属的环氧化催化剂显示出相当大的催化活性。优选地,催化剂包含的第11族金属的含量为50-500g/kg,更优选100-400g/kg。

促进剂组分可包含选自铈、钨、钼、铬及它们的混合物中的一种或多种元素。优选地,促进剂组分包含铈作为其元素之一。

促进剂组分可通常存在于环氧化催化剂内,相对于第11族金属的重量,以元素(亦即铈、钨、钼和/或铬)的总量计算,所述促进剂组分的含量为至少0.05mmol/kg,更通常至少0.5mmol/kg,和优选至少1mmol/kg。相对于第11族金属的重量,以元素的总量计算,促进剂组分的存在量可以是最多250mmol/kg,优选最多50mmol/kg,更优选最多25mmol/kg。促进剂组分可以沉积的形式对于本发明来说不是关键的。例如,促进剂组分可合适地以氧化物或盐或酸形式的氧阴离子例如以铈酸根、高铈酸根或钨酸根提供。

当环氧化催化剂包含含铈的促进剂组分时,相对于第11族金属的重量,以元素的总量计算,铈的存在量通常可以是至少0.5mmol/kg,更通常至少2.5mmol/kg,和优选至少5mmol/kg,特别是至少7.5

mmol/kg。基于相同的基准，铈的存在量通常为最多 25 mmol/kg，优选最多 15 mmol/kg，更优选最多 10 mmol/kg，特别是最多 7.5 mmol/kg。

此外，当环氧化催化剂包含含铈的促进剂组分时，催化剂可优选包括铈共促进剂作为在载体上沉积的另外组分。合适地，铈共促进剂可选自含钨、铬、钼、硫、磷、硼及它们的混合物中的元素的组分。优选地，铈共促进剂选自含钨、铬、钼、硫及它们的混合物的组分。特别优选铈共促进剂作为元素包含钨。

相对于第 11 族金属的重量，以元素（亦即钨、铬、钼、硫、磷和/或硼）计算，铈共促进剂的存在总量通常可以是至少 0.05 mmol/kg，更通常至少 0.5 mmol/kg，和优选至少 2.5 mmol/kg。基于相同的基准，铈共促进剂的存在总量可以是最多 200mmol/kg，优选最多 50 mmol/kg，更优选最多 25 mmol/kg。铈共促进剂可以沉积的形式对本发明来说不是关键的。例如，它可合适地以氧化物或盐或酸形式的氧阴离子例如以硫酸根、硼酸根或钼酸根提供。

环氧化催化剂优选包含第 11 族金属、促进剂组分、和含另外元素的组分。合适的另外元素可选自氮、氟、碱金属、碱土金属、钛、钪、锆、钒、铌、钽、铈、镧和锆及它们的混合物。优选地，碱金属选自锂、钾、铷和铯。最优选地，碱金属是锂、钾和/或铯。优选地，碱土金属选自钙和钡。通常，基于第 11 族金属的重量，以元素计算，另外元素以总量 0.05-2500 mmol/kg、更通常 0.25-500mmol/kg 存在于环氧化催化剂内。可以任何形式提供另外元素。例如，碱金属或碱土金属的盐是合适的。

此处所使用的在环氧化催化剂内存在的碱金属的量被视为迄今为止可在 100℃下从环氧化催化剂中用去离子水提取的量。提取方法涉及在 100℃下在 20ml 份的去离子水中加热 10g 催化剂样品 5 分钟，提取 3 次，并通过使用已知的方法，例如原子吸收光谱，测定组合的提取物内相关的金属。

此处所使用的在环氧化催化剂内存在的碱土金属的量被视为迄今为止在 100℃下从环氧化催化剂中用去离子水内的 10wt%硝酸提取的

量。提取方法涉及通过用 100ml 份的 10wt%硝酸煮沸 10g 催化剂样品 30 分钟 (1atm, 即 101.3kPa) 进行提取, 和通过使用已知的方法, 例如原子吸收光谱, 测定组合的提取物内相关的金属。参考 US-A-5801259, 在此通过参考将其引入。

在一些实施方案中, 本发明提供用于烯烃环氧化的方法, 该方法包括在微通道反应器的一个或多个工艺微通道内包含的前面所述的环氧化催化剂存在下, 使含烯烃和氧气的原料反应。

用于本发明的烯烃可以是芳族烯烃, 例如苯乙烯, 或无论共轭与否的二烯烃, 例如 1,9-癸二烯或 1,3-丁二烯。可使用烯烃的混合物。通常, 烯烃是单烯烃, 例如 2-丁烯或异丁烯。优选地, 烯烃是单- α -烯烃, 例如 1-丁烯或丙烯。最优选的烯烃是乙烯。

本发明的环氧化方法用原料包含烯烃和氧气。此处所使用的方法用原料要理解为表示进料到在其内发生所讨论的工艺的工艺微通道部分内的全部反应物和其它组分。一些原料组分可通过工艺微通道 210 的上游端 220 内的开口进料到环氧化方法中。一些原料组分可通过第一进料通道 260 和一个或多个第一孔 280 进料。例如, 富含烯烃的原料组分可通过工艺微通道的上游端内的开口进料, 和富含氧气的原料组分可通过第一进料通道和一个或多个第一孔进料。替代地, 富含氧气的原料组分可通过工艺微通道的上游端内的开口进料, 和富含烯烃的原料组分可通过第一进料通道和一个或多个第一孔进料。一些原料组分可通过工艺微通道的上游端内的开口和通过第一进料通道和一个或多个第一孔进料。例如, 烯烃可部分通过工艺微通道的上游端内的开口和部分通过第一进料通道和一个或多个第一孔进料。作为另一实例, 氧气可部分通过工艺微通道的上游端内的开口和部分通过第一进料通道和一个或多个第一孔进料。

有机卤化物可作为反应调解剂存在于原料内用以增加选择性, 相对于所需的环氧烷的形成, 抑制不希望的烯烃或环氧烷氧化成二氧化碳和水。有机卤化物可以以液体或以蒸气形式进料。有机卤化物可单独或与其它原料组分一起经工艺微通道 210 的上游端 220 内的开口或

经第一进料通道 260 和一个或多个第一孔 280 进料。经多个第一孔进料有机卤化物的方面可以增加沿着环氧化催化剂的长度的有机卤化物的含量水平，环氧化催化剂的活性和/或选择性可据此根据 EP-A-352850 的教导进行控制，在此通过参考将其引入。例如，当使用含铈的环氧化催化剂时，可沿着环氧化催化剂的长度提高环氧化催化剂的活性。这可允许在相对于其中氧气和烯烃进料的区域，在贫含氧气或烯烃的区域内更好地利用环氧化催化剂。

有机卤化物特别是有机溴化物，和更特别是有机氯化物。优选的有机卤化物是氯代烃或溴代烃。更优选它们选自甲基氯、乙基氯、二氯乙烷、二溴乙烷、乙烯氯或它们的混合物。最优选乙基氯和二氯乙烷。

除了有机卤化物以外，有机或无机氮化合物可用作反应调解剂，但这通常不够优选。据认为在环氧化方法的操作条件下，含氮的反应调解剂是硝酸根或亚硝酸根的前体（参考例如 EP-A-3642 和 US-A-4822900，在此通过参考将其引入）。可使用有机氮化合物和无机氮化合物。合适的有机氮化合物是硝基化合物、亚硝基化合物、胺、硝酸酯和亚硝酸酯，例如硝基甲烷、1-硝基丙烷或 2-硝基丙烷。合适的无机氮化合物例如是氮氧化物、肼、羟胺或氨。合适的氮氧化物具有通式 NO_x ，其中 x 在 1-2 范围内，和包括例如 NO 、 N_2O_3 和 N_2O_4 。

有机卤化物和有机或无机氮化合物当以低的总浓度例如相对于总的原料最多 0.01mol% 使用时，作为反应调解剂通常是有效的。相对于全部原料，优选有机卤化物的存在浓度为最多 $50 \times 10^{-4}\text{mol}\%$ ，特别是最多 $20 \times 10^{-4}\text{mol}\%$ ，更优选最多 $15 \times 10^{-4}\text{mol}\%$ ，和相对于全部原料，优选至少 $0.2 \times 10^{-4}\text{mol}\%$ ，特别是至少 $0.5 \times 10^{-4}\text{mol}\%$ ，更特别是至少 $1 \times 10^{-4}\text{mol}\%$ 。

除了烯烃、氧气和有机卤化物以外，原料还可另外包含一种或多种另外组分，例如饱和烃作为压载气体，以及惰性气体与二氧化碳。一种或多种另外组分可单独或与其它原料组分一起经工艺微通道 210 的上游端 220 内的开口或经第一进料通道 260 和一个或多个第一孔

280 进料。

原料内的烯烃浓度可在宽范围内选择。通常，相对于全部原料，原料内的烯烃浓度为最多 80mol%。优选地，基于相同的基准，烯烃浓度范围为 0.5-70mol%，特别是 1-60mol%。

原料内的氧气浓度可在宽的范围内选择。通常，所采用的氧浓度在全部原料的 1-15mol% 的范围内，更通常为 2-12mol%。

饱和烃包括例如甲烷和乙烷。除非另有说明，相对于全部原料，饱和烃的存在量可以是最多 80mol%，特别是最多 75mol%，和基于相同的基准，它们的存在量为至少 30mol%，更通常至少 40mol%。

当二氧化碳由于烯烃和/或环氧烷的不希望氧化的结果而形成时，它可存在于原料内，因此它可存在于循环物流内的原料组分中。二氧化碳通常对催化剂的活性具有负面影响。有利的是，二氧化碳的含量相对于全部原料例如是低于 2mol%，优选低于 1mol%，或在 0.2-1mol% 范围内。

惰性气体包括例如氮气或氩气。除非另有说明，惰性气体在原料内的存在浓度为 30-90mol%，通常 40-80mol%。

本发明的环氧化方法可以是空气基或氧气基方法，参见“Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”，第 3 版，Vol. 9, 1980, pp. 445-447。在空气基方法中，空气或富含氧气的空气用作氧化剂源，而在氧气基方法中，高纯(至少 95mol%)的氧气用作氧化剂源。目前大多数环氧化装置是氧气基的，和这在本发明的一些实施方案的实施是优选的。本发明的其它实施方案的优点是空气可作为氧化剂源进料到该工艺中。

可使用选自宽范围内的反应温度进行环氧化方法。优选地，反应温度范围为 150-340℃，更优选范围为 180-325℃。通常，在第一换热通道内存在的换热液体的温度可比反应温度通常低 0.5-10℃。

优选在 1000-3500kPa 范围内的压力下进行环氧化方法，这在工艺微通道 210 的上游端 220 处测量。

离开含有环氧化催化剂的工艺微通道部分的环氧烷包括在反应混

合物内，所述反应混合物可进一步包含未反应的烯烃、未反应的氧气和其它反应产物，例如二氧化碳。通常，在反应产物内的环氧烷含量范围通常为 1-25mol%，更通常 2-20mol%，特别是 2-5mol%。

环氧化方法可包括使含相对于全部原料总量为至少 50mol%的烯烃和氧气的原料反应。在这一实施方案中，相对于全部原料，烯烃和氧气在原料内的存在总量可以为至少 80mol%，特别是至少 90mol%，更特别是至少 95mol%，和相对于全部原料，最多 99.5mol%，特别是最多 99mol%。烯烃与氧气的摩尔比范围可以是 3-100，特别是 4-50，更特别是 5-20。饱和烃和惰性气体可能基本上不存在。在本发明的上下文中，此处所使用的“基本上不存在”是指原料内饱和烃的含量相对于全部原料最多为 10mol%，特别是最多 5mol%，更特别是最多 2mol%，和原料内惰性气体的含量相对于全部原料最多为 10mol%，特别是最多 5mol%，更特别是最多 2mol%。在这一特定的实施方案中，可采用工艺条件使得环氧化反应混合物内环氧烷的含量范围是 4-15mol%，特别是 5-12mol%，例如 6-10mol%。优选地，如本文所述，骤冷含环氧烷的环氧化反应混合物。

环氧化方法可包括采用条件，以便烯烃的转化率或氧气的转化率为至少 90mol%。烯烃的转化率可以是至少 90mol%，和氧气的转化率可以是至少 90mol%。特别地，在这一实施方案中，原料可包含相对于全部原料含量为最多 50mol%的烯烃和氧气，和原料可另外包含饱和烃作为压载气体以及惰性气体。通常，采用的工艺条件使得烯烃的转化率或氧气的转化率为至少 95mol%，特别是至少 98mol%，更特别是至少 99mol%。此处所使用的转化率是相对于原料内反应物的含量转化的反应物的量，其以 mol%来表达。优选地，烯烃的转化率为至少 95mol%，特别是至少 98mol%，更特别是至少 99mol%，且可至少部分补充氧气。相对于烯烃，在原料内存在的过量的氧气有助于实现高的烯烃转化率。例如，原料内氧气相对于烯烃的摩尔比可以是至少 1.01，通常至少 1.05，特别是至少 1.1，更特别是至少 1.2；和例如最多 5，特别是最多 3，更特别是最多 2。在这一实施方案中，实现烯烃转化成环氧烷的

相对高选择性。此处所使用的选择性是相对于转化的烯烃量所形成的环氧烷量，其以 mol% 表达。而且，烯烃的这种高转化性使得能以单程模式经济地进行该工艺，这意味着不用循环未转化的反应物，和空气可进料到环氧化方法中，这意味着有效地省去了空气分离单元。

在本发明的实施中，可通过与换热流体换热骤冷含环氧烷的反应产物。可通过与在一个或多个第二换热通道 350 内存在的换热流体换热，在工艺微通道 210 的第二部分 340 内进行骤冷。通常，含环氧烷的反应产物的温度可以下降到最多 250℃ 的温度，更通常最多 225℃，优选范围为 20-200℃，更优选 50-190℃，特别是 80-180℃。骤冷可导致 50-200℃、特别是 70-160℃ 范围内的降温。骤冷使得能增加环氧化方法的原料中环氧烷和氧气的总量，并省去在环氧化方法的原料内的压载气体或减少压载气体的量。此外，骤冷的结果是，所产生的环氧烷是比较清洁的产物，它包含较少的醛和羧酸杂质。

在一些实施方案中，环氧化方法可包括：

- 在微通道反应器的一个或多个工艺微通道 210 的第一部分 240 内包含的环氧化催化剂存在下，使含烯烃和氧气的原料反应，从而形成含环氧烷和二氧化碳的第一混合物，如前所述，

- 按照前文所述的相同方式，通过与换热流体换热，在第一部分 240 下游布置的一个或多个工艺微通道 210 的中间部分 440 内骤冷第一混合物，和

- 在中间部分 440 下游布置的一个或多个工艺微通道 210 的第二部分 340 内转化骤冷的第一混合物，以形成含环氧烷和 1,2-碳酸酯的第二混合物。

转化骤冷的含环氧烷和二氧化碳的第一混合物形成含环氧烷和 1,2-碳酸酯的第二混合物通常包括使第一混合物内存在的至少一部分环氧烷与第一混合物内存在的至少一部分二氧化碳反应形成 1,2-碳酸酯。通常，在第一混合物内存在的二氧化碳是在环氧化反应中同时形成的二氧化碳。以第一混合物内存在的每摩尔环氧烷计，在第一混合物内存在的二氧化碳的摩尔量范围可以为 0.01-1mol，特别是

0.02-0.8mol, 更特别是 0.05-0.6mol%。适用于用二氧化碳转化环氧烷的催化剂可以是例如含在苯乙烯/二乙烯基苯共聚物基体上的季磷卤化物基团或季铵卤化物基团的树脂, 其中所述卤化物可以特别是氯化物或溴化物。用于这一转化的这类催化剂由 T. Nishikubo, A. Kameyama, J. Yamashita 和 M. Tomoi, Journal of Polymer Science, Pt. A. Polymer Chemist, 31, 939-947 (1993) 已知, 在此通过参考将其引入。用于用二氧化碳转化环氧烷的其它合适的催化剂为例如季磷卤化物或季铵卤化物和一些金属卤化物。一个实例为甲基三丁基碘化磷。温度范围可以为 30-200℃, 特别是 50-150℃。压力范围可以为 500-3500kPa, 如前所述在第二进料通道处测量。通常, 至少 50mol%、特别是至少 80mol%、更特别是至少 90mol% 二氧化碳被转化, 例如至少 98mol%, 和在本发明的实施中, 经常至多 99.9mol% 被转化。

在该实施方案中, 当第二混合物以气相形成时, 所述方法可以还包括在一个或多个工艺微通道的第三部分中冷凝至少一部分包含环氧烷和 1,2-碳酸酯的第二混合物, 其中所述第三部分位于第二部分的下游。通常, 冷凝至少一部分第二混合物包括通过与换热流体换热而除热。这种换热流体可以在如前所述的第四换热通道中存在。通常冷凝在第二混合物中存在的环氧烷和 1,2-碳酸酯的总量的至少 50mol%, 特别是至少 80mol%, 更特别是至少 90mol%, 例如至少 98mol%, 在本发明的实施中, 经常冷凝至多 99.9mol%。优选地, 当在第二混合物中包含至少部分为气相的水时, 所述方法可以还包括在第三部分中冷凝在第二混合物中存在的至少一部分所述水。如果存在的话, 在第二混合物中存在的水通常是在环氧化反应中同时形成的水。按第二混合物中存在的每摩尔环氧烷和 1,2-碳酸酯的总量计, 第二混合物中存在的水的摩尔量可以为 0.01-1mol, 特别是 0.02-0.8mol, 更特别是 0.05-0.6mol%。通常冷凝在第二混合物中存在的总水量的至少 50mol%, 特别是至少 80mol%, 更特别是至少 90mol%, 例如至少 98mol%, 在本发明的实施中, 经常冷凝至多 99.9mol%。

含环氧烷的环氧化反应混合物可以由工艺微通道和微通道反应器中采出和可以使用常规方法和常规设备按常规方式进行处理。分离系统可以分离环氧烷与任何未转化的烯烃、任何未转化的氧气、任何压载气体和二氧化碳。含水提取流体如水可用于分离这些组分。含环氧烷的富集的提取流体可以进行进一步处理以回收环氧烷。例如可以通过精馏或萃取从富集的提取流体中回收所产生的环氧烷。包含任何未转化的烯烃、任何未转化的氧气、任何压载气体和二氧化碳且贫含环氧烷的混合物可以被提取以至少部分脱除二氧化碳。所得的贫含二氧化碳的混合物可以被再压缩、干燥并作为原料组分循环回本发明的环氧化方法中。

在本发明的环氧化方法中产生的环氧烷可以通过常规的方法转化为1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯或链烷醇胺。

转化为1,2-二醇或1,2-二醇醚可包括例如在热方法中或应用催化剂使环氧乙烷与水反应,所述催化剂可以是酸性催化剂或碱性催化剂。例如,为了主要制备1,2-二醇和制备较少的1,2-二醇醚,可以在液相反应中在酸催化剂例如基于全部反应混合物0.5-1.0 wt%硫酸存在下在50-70℃在100 kPa绝压下,或者在气相反应中在130-240℃和2000-4000 kPa绝压下,优选在不存在催化剂下,使环氧烷与十倍摩尔过量的水反应。存在如此大量的水可利于选择性形成1,2-二醇,并且可以起到反应放热吸收器的作用,从而有助于控制反应温度。如果水的比例降低,在反应混合物中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-醚或更高级的醚。替代地,可以通过用醇替代至少一部分水而用醇转化环氧烷而制备1,2-二醇醚,其中所述醇特别是伯醇,例如甲醇或乙醇。

环氧烷可以通过与二氧化碳反应而转化为相应的1,2-碳酸酯。如果需要,可通过随后使1,2-碳酸酯与水或醇反应形成1,2-二醇而制备1,2-二醇。对于可用的方法,参考US-A-6080897,在此通过参考将其引入。

转化为链烷醇胺可包括使环氧烷与胺如氨、烷基胺或二烷基胺反

应。可以应用无水氨或氨水。通常应用无水氨以利于产生单烷醇胺。对于可用于转化环氧烷为链烷醇胺的方法，例如可以参考US-A-4845296，在此通过参考将其引入。

1,2-二醇和1,2-二醇醚例如乙二醇、1,2-丙二醇和乙二醇醚可以在多种工业用途中应用，例如应用于食品、饮料、烟草、化妆品、热塑性聚合物、可固化树脂体系、洗涤剂、传热系统等领域。1,2-碳酸酯如碳酸亚乙酯可以用作稀释剂，特别是用作溶剂。例如乙醇胺可以用于处理天然气（“脱硫”）。

除非另有说明，此处提及的有机化合物例如烯烃、醇、1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯、乙醇胺和有机卤化物通常具有最多40个碳原子，更通常最多20个碳原子，特别是最多10个碳原子，更特别是最多6个碳原子。通常，所述有机化合物具有至少一个碳原子。此处所定义的碳原子数的范围（即碳数）包括针对范围极限所规定的数值。

下述实施例用于阐述本发明的优点，和不打算过度限制本发明的范围。

实施例

这一预示实施例描述了如何可实施本发明的实施方案。

微通道反应器包括工艺微通道、第一换热微通道、第二换热微通道和第一进料通道。所述工艺微通道包括上游端、第一部分和第二部分。

第一部分用于与在第一换热微通道内流动的换热流体换热。第二换热微通道包含两组用于与第二部分换热的第二换热微通道，使得与第二部分的上游部分相比，在第二部分的下游部分内达到更低的温度。进料微通道经孔终止于工艺微通道的第一部分内。所述孔以大致相等的距离在微通道上游端的第一部分的下游方向上布置，直到第一部分长度的2/3，和所述孔大致以大致相等的距离在垂直方向上在工艺微通道的整个宽度上布置。

第一部分包括含沉积在粒状载体材料上的银、铈、钨、铈和锂的环氧化催化剂。该粒状载体材料是 α -氧化铝，所述 α -氧化铝的表面

积为 $1.5\text{m}^2/\text{g}$, 总孔体积为 $0.4\text{ml}/\text{g}$ 和孔径分布使得直径范围为 $0.2\text{--}10$ 微米的孔占总孔体积的 95% , 和直径范围为 $0.3\text{--}10$ 微米的孔占直径范围为 $0.2\text{--}10$ 微米的孔内包含的孔体积的大于 92% 。

根据由 W0-A-2004/099113 和在其内引述的参考文献已知的方法组装微通道反应器。通过洗涂, 将载体材料沉积在工艺微通道的第一部分的壁上。之后, 组装工艺微通道, 和在组装之后, 通过使用其本身由 US-A-5380697 已知的方法, 在载体材料上沉积银、铈、钨、铈和铈。银的含量为 $350\text{kg}/\text{m}^3$ 反应器体积。其中反应器体积是由被环氧化催化剂占据的微通道部分的截面积和总长度所确定的总体积。

通过与在第一换热微通道内流动的换热流体换热, 在 220°C 下加热第一部分, 而乙烯通过在工艺微通道的上游端布置的开口进料。氧气和乙基氯(百万分之 3 体积份)的混合物通过进料通道进料。氧气与乙烯的摩尔比为 $1:1$ 。流出工艺微通道的第一部分并进入第二部分的混合物分两步在第二部分内骤冷, 最初骤冷到 150°C 的温度和随后骤冷到 80°C 的温度。调节乙烯和氧气的温度与进料流量, 以便乙烯的转化率为 $97\text{mol}\%$ 。然后调节在氧气和乙基氯的混合物内乙基氯的含量, 以便优化对环氧乙烷的选择性。

可通过除去二氧化碳和未转化的氧气和乙烯来纯化富含环氧乙烷的产物。可用水转化纯化的环氧乙烷得到乙二醇。

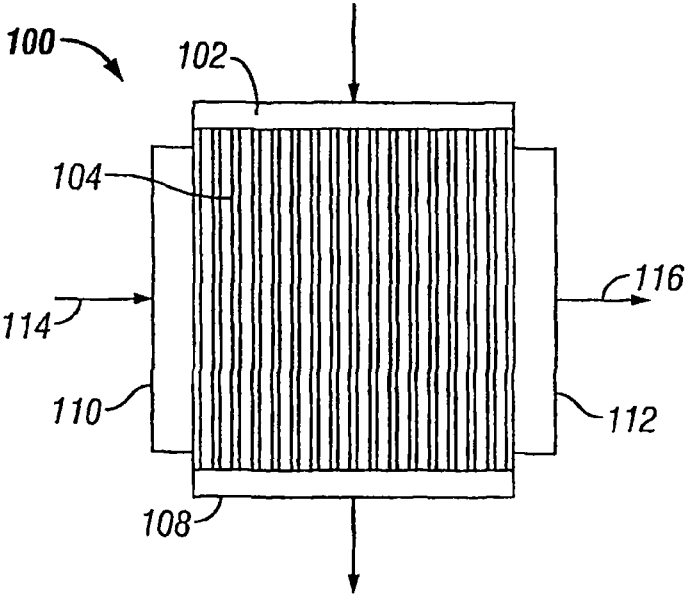


图1

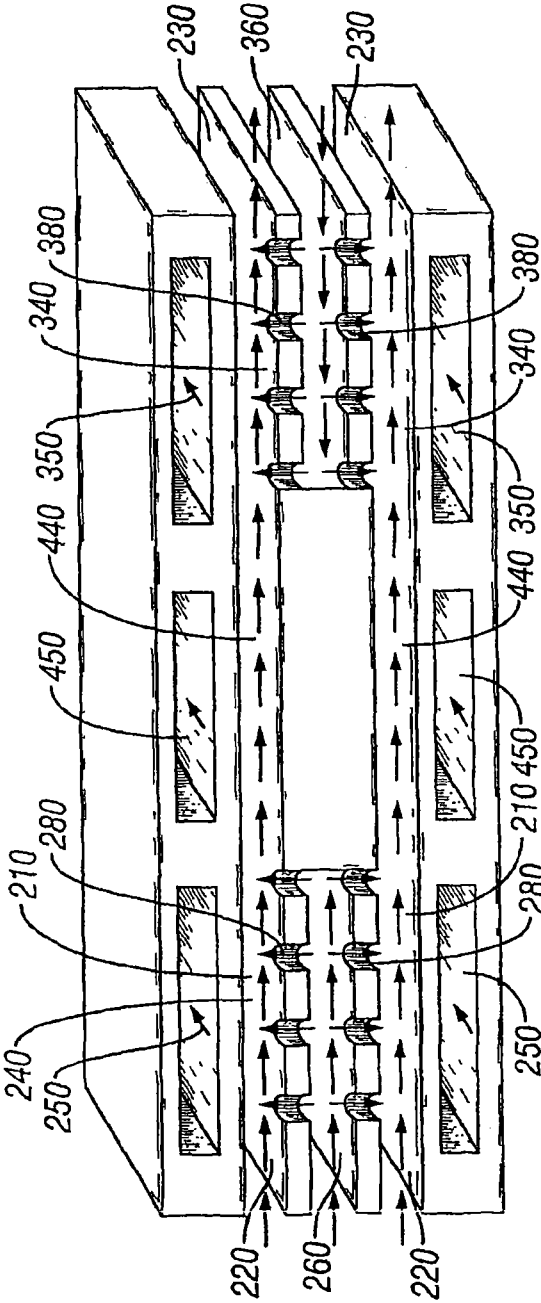


图2