



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102626596 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 08

(21) 申请号 201210056273. 9

B01F 7/16 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 07. 08

B01F 15/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01F 15/06 (2006. 01)

2007-181969 2007. 07. 11 JP

C10L 3/00 (2006. 01)

(62) 分案原申请数据

200880024158. 5 2008. 07. 08

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 波多野亮

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 郭煜 高旭轶

(51) Int. Cl.

B01F 3/02 (2006. 01)

B01F 15/04 (2006. 01)

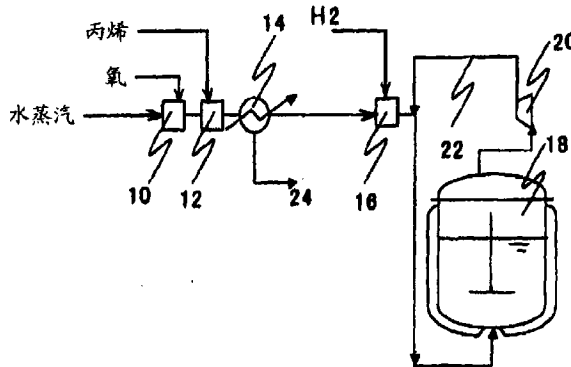
权利要求书 3 页 说明书 26 页 附图 3 页

(54) 发明名称

混合气体的制造方法和制造装置、以及环氧化合物的制造装置和制造方法

(57) 摘要

提供在使用烯烃、氢和氧来制作与该烯烃对应的环氧化合物时,安全地对含有氧和烯烃而成的混合气体容易地进行调节的新方法。制造含有氧和烯烃而成的混合气体的方法,其特征在于,其由含有下述而成:(1)对含有氧和水蒸气而成的、含有(氧/水蒸气)的气体与烯烃进行混合,而制备含有氧、水蒸气和烯烃而成的、含有(氧/水蒸气/烯烃)的气体的混合工序,以及(2)除去含有(氧/水蒸气/烯烃)的气体中所含的水蒸气,而制备水蒸气的量减少了的含有(氧/水蒸气/烯烃)的气体来作为含有氧和可燃性气体而成的混合气体的水蒸气减少工序。



1. 混合气体的制造方法,其是制造含有助燃性气体和可燃性气体的混合气体的方法,其特征在于,含有下述工序:

(1) 对含有助燃性气体和惰性气体的、含有(助燃性气体/惰性气体)的气体与可燃性气体进行混合而得到含有(助燃性气体/惰性气体/可燃性气体)的气体的工序,以及

(2) 使含有(助燃性气体/惰性气体/可燃性气体)的气体中所含的惰性气体减少的工序。

2. 权利要求1所述的制造方法,其特征在于,工序(1)对含有(助燃性气体/惰性气体)的气体的组成和/或量、与应混合的可燃性气体的量进行调节并混合,以使混合后得到的、含有(助燃性气体/惰性气体/可燃性气体)的气体的组成位于助燃性气体/惰性气体/可燃性气体构成的体系的爆炸范围之外。

3. 权利要求2所述的制造方法,其特征在于,对工序(1)中的可燃性气体与含有(助燃性气体/惰性气体)的气体中所含的助燃性气体与惰性气体的比例进行选择,以使在表示助燃性气体/惰性气体/可燃性气体体系的爆炸范围的正三角形坐标图中,连接对应于含有(助燃性气体/惰性气体)的气体中的助燃性气体的浓度(其中,仅考虑助燃性气体与惰性气体的量,除了这些成分之外还存在其它成分时,不考虑这类其它成分的量)的点与助燃性气体0%、惰性气体0%、可燃性气体100%的顶点的可燃性气体添加直线,与助燃性气体/惰性气体/可燃性气体体系的爆炸范围不交叉。

4. 权利要求3所述的制造方法,其特征在于,在工序(1)中对于应与含有(助燃性气体/惰性气体)的气体混合的可燃性气体的量进行选择,以使在表示助燃性气体/惰性气体/可燃性气体体系的爆炸范围的正三角形坐标图中,连接对应于制造的混合气体中的可燃性气体的浓度(其中,仅考虑助燃性气体与可燃性气体的量,除了这些成分之外还存在其它成分时,不考虑这类其它成分的量)的点与助燃性气体0%、惰性气体100%、可燃性气体0%的顶点的惰性气体减少直线,与助燃性气体/惰性气体/可燃性气体体系的爆炸范围不交叉。

5. 权利要求1-4中任一项所述的混合气体的制造方法,其特征在于,工序(1)中的可燃性气体是第1可燃性气体,该制造方法进一步含有在由工序(2)得到的含有(助燃性气体/惰性气体/第1可燃性气体)的气体中,混合作为另外的可燃性气体的第2可燃性气体而得到含有(助燃性气体/惰性气体/第1可燃性气体/第2可燃性气体)的气体的第2可燃性气体混合工序(3),工序(2)中的含有(助燃性气体/惰性气体/可燃性气体)的气体是工序(3)中得到的含有(助燃性气体/惰性气体/第1可燃性气体/第2可燃性气体)的气体。

6. 权利要求5所述的制造方法,其特征在于,由工序(3)得到的含有(助燃性气体/惰性气体/第1可燃性气体/第2可燃性气体)的气体的组成(其中,仅考虑助燃性气体、第1可燃性气体和第2可燃性气体的量,不考虑惰性气体和其它成分(存在时)的量)位于助燃性气体/第1可燃性气体/第2可燃性气体体系的爆炸范围之外。

7. 权利要求6所述的制造方法,其特征在于,在工序(3)中,对应混合的第2可燃性气体的量进行选择,以使在表示助燃性气体/第1可燃性气体/第2可燃性气体体系的爆炸范围的正三角形坐标图中,连接对应于惰性气体的量减少了的含有(助燃性气体/惰性气体/第1可燃性气体)的气体中的第1可燃性气体浓度(其中,仅考虑助燃性气体和第1

可燃性气体的量,除了这些成分之外还存在其它成分时,不考虑这类其它成分的量)的点与助燃性气体 0%、第 1 可燃性气体 0%、第 2 可燃性气体 100%的顶点的第 2 可燃性气体添加直线,与助燃性气体 / 第 1 可燃性气体 / 第 2 可燃性气体体系的爆炸范围不交叉。

8. 权利要求 1-7 中任一项所述的制造方法,其特征在于,含有(助燃性气体 / 惰性气体)的气体是,经由对助燃性气体与惰性气体进行预先混合的预混合工序而得到的混合气体。

9. 权利要求 1-8 中任一项所述的制造方法,其特征在于,惰性气体是水蒸汽或者二氧化碳。

10. 权利要求 9 所述的制造方法,其特征在于,惰性气体是水蒸汽,惰性气体减少工序通过使水蒸汽冷凝的冷凝工序而实施。

11. 权利要求 1-10 中任一项所述的制造方法,其特征在于,助燃性气体是氧或者空气。

12. 权利要求 1-11 中任一项所述的制造方法,其特征在于,第 1 可燃性气体是烯烃。

13. 权利要求 5-12 中任一项所述的制造方法,其特征在于,第 2 可燃性气体是氢。

14. 权利要求 12 或 13 所述的制造方法,其特征在于,烯烃是 α -烯烃。

15. 权利要求 14 所述的制造方法,其特征在于, α -烯烃是丙烯。

16. 混合气体制造装置,其是制造含有助燃性气体和可燃性气体的混合气体的装置,其特征在于,其具有:

(A) 具有供给含有助燃性气体和惰性气体的、含有(助燃性气体 / 惰性气体)的气体的设备,供给可燃性气体的设备,和对这些气体进行混合的设备的含有(助燃性气体 / 惰性气体 / 可燃性气体)的气体的混合装置,以及

(B) 具有使由前述混合装置 (A) 供给的含有(助燃性气体 / 惰性气体 / 可燃性气体)的气体中所含的惰性气体减少的设备的惰性气体减少装置。

17. 混合气体制造装置,其是制造含有助燃性气体、第 1 可燃性气体和第 2 可燃性气体的混合气体的装置,其特征在于,其含有:

权利要求 16 所述的混合装置 (A) 中的供给可燃性气体的设备是供给第 1 可燃性气体的设备的混合装置 (A'),

具有使由前述混合装置 (A') 供给的含有(助燃性气体 / 惰性气体 / 第 1 可燃性气体)的气体中所含的惰性气体减少的设备的惰性气体减少装置 (B'),以及

具有供给由惰性气体减少装置 (B') 供给的含有(助燃性气体 / 惰性气体 / 第 1 可燃性气体)的气体的设备,供给作为与第 1 可燃性气体不同的可燃性气体的第 2 可燃性气体的设备,和对含有(助燃性气体 / 惰性气体 / 第 1 可燃性气体)的气体与第 2 可燃性气体进行混合的设备的第 2 混合装置 (C)。

18. 权利要求 17 所述的制造装置,其特征在于,混合装置 (A') 的供给含有(助燃性气体 / 惰性气体)的气体的设备是来自具有供给助燃性气体的设备、和供给惰性气体的设备、对助燃性气体和惰性气体的气体进行混合的设备的预混合装置的供给设备。

19. 权利要求 16-18 中任一项所述的混合气体制造装置,其特征在于,惰性气体减少装置 (B) 或者 (B') 是对供给至其中的气体进行冷却和 / 或压缩的冷却和 / 或压缩装置。

20. 权利要求 16-19 中任一项所述的混合气体制造装置,其特征在于,惰性气体是水蒸汽,惰性气体减少装置是水蒸汽的冷凝装置。

21. 权利要求 20 所述的混合气体制造装置,其特征在于,
冷凝装置包含热交换器、和气液分离器,

该热交换器具备制冷剂流通过程和气体流通过程,该气体流通过程中流入含有(助燃性气体/水蒸汽/[可燃性气体]或[第 1 可燃性气体])的气体而将水蒸汽冷凝,

冷凝后的气液混合流体流入该气液分离器而分离为气体和液体,并能使该液体处于较低压力而供给至该热交换器的制冷剂流通过程中。

22. 权利要求 16-21 中任一项所述的混合气体制造装置,其特征在于,助燃性气体是氧。

23. 权利要求 17-22 中任一项所述的混合气体制造装置,其特征在于,第 1 可燃性气体是烯烃。

24. 权利要求 17-23 中任一项所述的混合气体制造装置,其特征在于,第 2 可燃性气体是氢。

混合气体的制造方法和制造装置、以及环氧化合物的制造装置和制造方法

本申请是基于申请日为 2008 年 7 月 8 日、申请号为 200880024158.5、发明名称为“混合气体的制造方法和制造装置、以及环氧化合物的制造装置和制造方法”的申请所提交的分案申请。

技术领域

[0001] 本发明涉及含有如氧的助燃性气体和如烯烃的可燃性气体而成的混合气体的制造装置和制造方法,进一步地,涉及对这类混合气体与其它可燃性气体进行混合的混合气体的制造方法和制造装置。为简单起见,将前者的可燃性气体称作第 1 可燃性气体,将后者的可燃性气体称作第 2 可燃性气体,将前者的混合气体(即,对助燃性气体与第 1 可燃性气体进行混合而制备的、含有助燃性气体和第 1 可燃性气体而成的气体)称作第 1 混合气体,将后者的混合气体(即,对第 1 混合气体与第 2 可燃性气体进行混合而制备的、含有助燃性气体、第 1 可燃性气体和第 2 可燃性气体而成的气体)称作第 2 混合气体。

进一步地,本发明涉及利用上述混合气体的制造方法和制造装置,使用作为第 1 可燃性气体的烯烃来制造与其对应的环氧化合物的装置和制造方法。

背景技术

[0002] 已知各种使用氢和氧,将如丙烯的烯烃制造为与该烯烃对应的环氧化合物的方法(参照后述专利文献)。这类方法中,为了烯烃的环氧化而使用氧和氢生成过氧化氢。对于含有助燃性气体的氧和可燃性气体的氢的气体,爆炸范围非常宽,进一步地混合作为另外一种可燃性气体的丙烯非常困难。助燃性气体和可燃性气体的混合,通常与氮气等惰性气体一起混合,具体地,例如专利文献 1 和 2 公开了向反应器中供给包含氧、烯烃、氢和氮气的混合气体而进行环氧化反应。

专利文献 1:日本特表 2006-517522 号公报

专利文献 2:日本特表 2005-514364 号公报

发明内容

发明要解决的问题

[0003] 惰性气体基本与反应无关,其与反应生成物一起排出反应体系,并作为排气最终排出。这类排气中含有所伴有的有价值成分(例如丙烯、环氧丙烷等),回收有价值成分受到要求。此外,与反应无关的惰性气体占反应器容积的大半,因此存在令环氧化反应的速度降低的问题。

解决问题的手段

[0004] 对于上述问题,本发明人等进行了反复深入研究,结果发现:对含有助燃性气体和惰性气体而成的、优选在它们充分均匀地混合的状态下含有而成的、含有(助燃性气体/惰性气体)的气体与可燃性气体(相当于第 1 可燃性气体)进行混合,优选充分均匀地进行

混合,而制备含有助燃性气体、惰性气体和可燃性气体而成的、含有(助燃性气体/惰性气体/可燃性气体)的气体(相当于第1混合气体),之后,通过从制备得到的该气体除去惰性气体,从而得到含有助燃性气体和可燃性气体而成的气体,而完成上述问题。

[0005] 特别地,在使用水蒸汽作为惰性气体时,发现:对于助燃性气体的存在下时可燃性气体的爆炸(或者燃烧),水蒸汽与氮气同样地可以发挥稀释剂的功能,此外,含有如烯烃、氢的可燃性气体,如氧的助燃性气体和水蒸汽的混合气体,通过对其进行冷却和/或压缩,从而可以得到所含的水蒸汽的量减少了的,含有可燃性气体、助燃性气体和水蒸汽的混合气体,优选可以得到仅含有冷却和/或压缩条件下的饱和水蒸汽压力部分的水蒸汽的混合气体,上述在含有可燃性气体和氧的气体的反应中 useful,例如,在使烯烃与氢和氧反应而制造与其对应的环氧化合物的方法中 useful。

[0006] 第1主旨中,本发明提供混合气体的制造方法,

其是制造含有助燃性气体和可燃性气体(相当于第1可燃性气体)而成的混合气体的方法,其由含有下述而成:

(1) 对含有助燃性气体和惰性气体而成的、含有(助燃性气体/惰性气体)的气体与可燃性气体进行混合,而制备含有助燃性气体、惰性气体和可燃性气体而成的、含有(助燃性气体/惰性气体/可燃性气体)的气体的混合工序,以及

(2) 除去含有(助燃性气体/惰性气体/可燃性气体)的气体中所含的惰性气体的工序。

上述混合工序(1),在与后述的第2混合工序的关联中也称作第1混合工序。通过上述惰性气体减少工序(2),制备含有助燃性气体、惰性气体和可燃性气体而成的、惰性气体的量减少了的含有(助燃性气体/惰性气体/可燃性气体)的气体(相当于第1混合气体)来作为含有助燃性气体和可燃性气体而成的混合气体。

[0007]

此外,本发明提供混合气体制造装置,

其是制造含有助燃性气体和可燃性气体(相当于第1可燃性气体)而成的混合气体(相当于第1混合气体)的装置,其特征在于,其由具有下述而成:

(A) 具有供给含有助燃性气体和惰性气体而成的、含有(助燃性气体/惰性气体)的气体的设备、供给可燃性气体的设备、和对这些气体进行混合的设备而成的混合装置,以及

(B) 具有使由混合装置得到的气体中所含的惰性气体减少的设备而成的惰性气体减少装置。

应予说明,供给气体的设备只要能够供给对象物则没有特别限定。例如,包含配管等管线和用于供给所需要的附属器械。此外,对气体进行混合的装置只要能够混合对象物则没有特别限定。例如可以使用各种搅拌机等搅拌机构作为混合设备。进一步地,使惰性气体减少的设备只要可以使惰性气体减少则没有特别限定。例如,可以使用对惰性气体进行冷凝、吸附的机构等。

上述混合装置,相当于第1混合装置,对含有助燃性气体和惰性气体而成的、含有(助燃性气体/惰性气体)的气体与可燃性气体进行混合,而制备含有助燃性气体、惰性气体和可燃性气体而成的、含有(助燃性气体/惰性气体/可燃性气体)的气体。

上述惰性气体减少装置,减少含有(助燃性气体/惰性气体/可燃性气体)的气体中

所含的惰性气体,而制备含有惰性气体的量减少了的含有(助燃性气体/惰性气体/可燃性气体)的气体来作为含有助燃性气体和可燃性气体而成的混合气体。

[0008] 第2主旨中,本发明提供

向由上述本发明的第1混合气体的制造方法或者制造装置得到的、含有第1可燃性气体作为可燃性气体的、惰性气体的量减少了的含有(助燃性气体/惰性气体/第1可燃性气体)中,混合作为另外的可燃性气体的第2可燃性气体,含有作为第2混合工序的第2可燃性气体混合工序(3)而成的、制造含有(助燃性气体/惰性气体/第1可燃性气体/第2可燃性气体)的气体(相对于第2混合气体)来作为含有助燃性气体、惰性气体、第1可燃性气体和第2可燃性气体而成的混合气体的方法。

[0009] 此外,本发明提供混合气体制造装置,其是制造含有助燃性气体、可燃性气体(相当于第1可燃性气体)和另外的可燃性气体(相当于第2可燃性气体)而成的混合气体的装置,其特征在于,除了具有上述本发明的第1混合气体的制造装置的第1混合装置和惰性气体减少装置之外,

由含有第2混合装置(C)而成,该第2混合装置(C)由供给惰性气体减少装置中得到的、含有(助燃性气体/惰性气体/第1可燃性气体)的气体的设备,供给作为另外的可燃性气体的第2可燃性气体的设备,和对这些气体进行混合的设备而成。

该第2混合装置,通过对惰性气体的量减少了的含有(助燃性气体/第1可燃性气体)的气体(相当于第1混合气体)和作为另外的可燃性气体的第2可燃性气体进行混合,而制备含有(助燃性气体/惰性气体/第1可燃性气体/第2可燃性气体)的气体(相当于第2混合气体)来作为含有助燃性气体、第1可燃性气体和第2可燃性气体而成的混合气体。

[0010] 本发明中,第1和第2混合工序,只要能够混合应混合的气体,优选只要能够充分均匀地混合则没有特别限定,可以采用使用常规气体混合装置的混合方法。例如,可以使用各种混合器。例如可以使用T型管混合器、Y型管混合器、流路内具有挡板等结构物的混合器等的静态混合器(static mixer)、搅拌桨型混合器等,这类装置可在本发明的制造装置中构成混合装置。

[0011] 本发明中,惰性气体减少工序,只要能够使惰性气体减少,优选只要能够尽量多地减少则没有特别限定,可以根据应减少的气体而选择适宜的常规方法。例如,可以使用冷凝器、吸附器或者吸附塔等,惰性气体为水蒸汽时,特别优选使用冷凝器。照)这类装置可在本发明的制造装置中构成惰性气体减少装置。惰性气体的减少根据制备的混合气体的用途进行实施,直到混合气体中的惰性气体的量为容许范围内的程度。

[0012] 本发明中,助燃性气体是氧或者含氧气体,可燃性气体是因助燃性气体而燃烧的气体,例如烷、烯、氢等,惰性气体是在其与助燃性气体和可燃性气体构成的3成分体系中,可形成爆炸范围之外的区域的气体,例如为水蒸汽、二氧化碳。特别优选的方案中,助燃性气体是氧,惰性气体是水蒸汽,第1可燃性气体是如 α -烯烃的烯,例如为丙烯,第2可燃性气体是氢。

[0013] 因此,制造含有氧和烯烃(例如,如丙烯的 α -烯烃)而成的混合气体的本发明的混合气体的制造方法由含有下述而成:

(1) 对含有氧和水蒸汽而成的、含有(氧/水蒸汽)的气体和烯烃进行混合,而制备含

有氧、水蒸汽和烯烃而成的、含有（氧 / 水蒸汽 / 烯烃）的气体的第 1 混合工序，以及

(2) 使含有（氧 / 水蒸汽 / 烯烃）的气体中所含的水蒸汽减少，而制备水蒸汽的量减少了的含有（氧 / 水蒸汽 / 烯烃）的气体（相当于第 1 混合气体）来作为含有氧和烯烃而成的混合气体。

[0014] 此外，制造含有氧、烯烃（例如，如丙烯的 α -烯烃）和氢而成的混合气体的本发明的混合气体的制造方法由含有下述而成：

(1) 对含有氧和水蒸汽而成的、含有（氧 / 水蒸汽）的气体和烯烃进行混合，而制备含有氧、水蒸汽和烯烃而成的、含有（氧 / 水蒸汽 / 烯烃）的气体的第 1 混合工序，

(2) 使含有（氧 / 水蒸汽 / 烯烃）的气体中所含的水蒸汽减少，而制备水蒸汽的量减少了的含有（氧 / 水蒸汽 / 烯烃）的气体（相当于第 1 混合气体）来作为含有氧和烯烃而成的混合气体，以及

(3) 对水蒸汽的量减少了的含有（氧 / 水蒸汽 / 烯烃）的气体和氢进行混合，而制备含有（氧 / 水蒸汽 / 烯烃 / 氢）的气体（相当于第 2 混合气体）来作为含有氧、水蒸汽、烯烃和氢而成的混合气体。

[0015] 水蒸汽减少工序是例如将水蒸汽冷凝而除去液化的水蒸汽的冷凝工序，可以通过使水蒸汽吸附于吸附剂而使水蒸汽减少的吸附工序等来减少水蒸汽，特别优选冷凝工序。

[0016] 进一步地，制造含有氧和烯烃而成的混合气体的本发明的装置由具有下述而成：

(1) 对含有（氧 / 水蒸汽）的气体和烯烃进行混合，而制备含有氧、水蒸汽和烯烃而成的含有（氧 / 水蒸汽 / 烯烃）的气体的第 1 混合装置，以及

(2) 使含有（氧 / 水蒸汽 / 烯烃）的气体中所含的水蒸汽减少，而制备水蒸汽的量减少了的含有氧 / 水蒸汽 / 烯烃的气体（相当于第 1 混合气体）的水蒸汽减少装置。

[0017] 此外，制造含有氧、水蒸汽、烯烃和氢而成的混合气体的本发明的装置由具有下述而成：

(1) 对含有（氧 / 水蒸汽）的气体和烯烃进行混合，而制备含有氧、水蒸汽和烯烃而成的含有（氧 / 水蒸汽 / 烯烃）的气体的第 1 混合装置，

(2) 使含有（氧 / 水蒸汽 / 烯烃）的气体中所含的水蒸汽减少，而生成水蒸汽的量减少了的含有（氧 / 水蒸汽 / 烯烃）的气体（相当于第 1 混合气体）的水蒸汽减少装置，以及

(3) 对水蒸汽的量减少了的含有（氧 / 水蒸汽 / 烯烃）的气体和氢进行混合，而制备含有氧、水蒸汽、烯烃和氢而成的、含有（氧 / 水蒸汽 / 烯烃 / 氢）的气体（相当于第 2 混合气体）的第 2 混合装置。

上述第 1 混合装置和第 2 混合装置，分别具有供给应混合的气体的设备，上述水蒸汽减少装置由具有使水蒸汽减少的设备而成。只要能减少水蒸汽，则使水蒸汽减少的设备可以是任一适当的设备。

[0018] 应予说明，作为水蒸汽减少装置，可以使用例如冷凝器、吸附器或者吸附塔等，特别优选使用冷凝器。这样的本发明的制造方法和制造装置在连续地制造混合气体中优选。

[0019] 第 3 主旨中，本发明提供制造烯烃的环氧化合物的方法，该方法由含有下述而成：

(a) 通过上述本发明的第 2 混合气体的制造方法，得到含有（氧 / 水蒸汽 / 烯烃 / 氢）的气体（相当于第 2 混合气体）的工序，

(b) 将得到的含有（氧 / 水蒸汽 / 烯烃 / 氢）的气体供给至反应器的工序，以及

(c) 在反应器中,在催化剂的存在下,在液相中使氧、烯烃和氢反应而制备对应于该烯烃的环氧化合物的工序。

[0020] 此外,本发明提供烯烃的环氧化装置,该装置由具有本发明的第 2 混合气体的制造装置和液相反应器而成,

将由第 2 混合气体的制造装置得到的、含有(氧/水蒸汽/烯烃/氢)的气体(相当于第 2 混合气体)供给至反应器,

反应器在催化剂的存在下,在液相中使氧、烯烃和氢反应而制备对应于该烯烃的环氧化合物。

[0021] 第 4 主旨中,本发明提供制造烯烃的环氧化合物的另外的方法,该方法由含有下述而成:

(1) 通过上述本发明的第 1 混合气体的制造方法,得到含有(氧/水蒸汽/烯烃)的气体(相当于第 1 混合气体)的工序,

(b) 将得到的含有(氧/水蒸汽/烯烃)的气体与氢一起或者分别供给至反应器的工序,以及

(c) 在反应器中,在催化剂的存在下,在液相中使氧、烯烃和氢反应而制备对应于该烯烃的环氧化合物的工序。

[0022] 此外,本发明提供烯烃的另外的环氧化装置,该装置由具有本发明的第 1 混合气体的制造装置和液相反应器而成,

将由第 1 混合气体的制造装置得到的、含有(氧/水蒸汽/烯烃)的气体(相当于第 1 混合气体)供给至反应器,

将氢供给至反应器,

反应器在催化剂的存在下,在液相中使氧、烯烃和氢反应而制备对应于该烯烃的环氧化合物。因此,该装置中,反应器由具有供给氢的设备而成。

[0023] 上述环氧化合物的制造方法和制造装置的任一者中,烯烃优选为 α -烯烃,特别优选为丙烯。这类制造方法和制造装置在连续地制造环氧化合物的方法中优选。

发明效果

[0024] 根据本发明的混合气体的制造方法,可以安全并且简便地使助燃性气体和可燃性气体混合。而且,由该装置得到的混合气体是惰性气体降低了的助燃性气体和可燃性气体的混合气体。

附图说明

[0025] 图 1 是将本发明的混合气体的制造方法或制造装置组合于环氧化反应的、本发明的环氧化合物的制造工艺的流程图。

图 2 是将本发明的混合气体的制造方法或制造装置组合于环氧化反应的、本发明的环氧化合物的另外的制造工艺的流程图。

图 3 是将本发明的混合气体的制造方法或制造装置组合于环氧化反应的、本发明的环氧化合物的又一另外的制造工艺的流程图。

图 4 是示意性地表示助燃性气体-惰性气体-可燃性气体体系的爆炸范围的正三角形坐标图。

图 5 是示意性地表示助燃性气体 - 第 1 可燃性气体 - 第 2 可燃性气体体系的爆炸范围的正三角形坐标图。

图 6 是表示对氧 - 水蒸汽 - 丙烯体系的爆炸范围进行推测的结果的正三角形坐标图。

图 7 是表示对氧 - 氢 - 丙烯体系的爆炸范围进行推测的结果的正三角形坐标图。

[0026] 符号说明

10--- 预混合装置、12--- 第 1 混合装置、14--- 冷凝器、
16--- 第 2 混合装置、18--- 环氧化反应器、20--- 压缩机、
22--- 外部循环管线、24--- 排液 (drain)、26--- 喷射器、28--- 气液分离罐。

具体实施方式

[0027] 本发明的混合气体的制造装置和制造方法、以及环氧化合物的制造装置和制造方法，均使用含有助燃性气体和惰性气体而成的、含有（助燃性气体 / 惰性气体）的气体。因此，本说明书中的与使用这类含有（助燃性气体 / 惰性气体）的气体相关的说明，在可适用的范围内，适用于本发明的混合气体的制造装置和制造方法以及环氧化合物的制造装置和制造方法的任一者。

[0028] 应予说明，本发明的混合气体的制造装置和制造方法中，减少惰性气体（例如水蒸汽），此时，虽优选使用如上所述的冷凝操作或者吸附操作，但也可以使用它们的组合。

[0029] 此外，本发明的可燃性气体可以使用如氢和烯烃等的多个可燃性气体，在以下的说明中，使用 2 种可燃性气体时，有时记作第 1 可燃性气体和第 2 可燃性气体。此外，由于特别优选使用水蒸汽作为惰性气体，使用氧作为助燃性气体，使用丙烯作为第 1 可燃性气体，使用氢作为第 2 可燃性气体，使用用于惰性气体减少操作的冷凝操作，因而本说明书中的说明，特别是在以下的说明中，以使用水蒸汽、氧、烯烃（或丙烯）和氢以及冷凝操作的情况为例来说明本发明。

[0030] 然而，基于本发明的概念，即，使用惰性气体稀释助燃性气体，通过在之后减少这样地使用了的惰性气体，从而可以更安全地制备助燃性气体和可燃性气体的混合物，只要是本领域技术人员，以本说明书的公开为基础，即便是在使用水蒸汽之外的惰性气体（例如二氧化碳）、氧之外的助燃性气体（例如空气）、丙烯和氢之外的可燃性气体、以及冷凝操作之外的惰性气体减少操作（例如吸附操作）的情况下，也能够容易地实现制造混合气体。此外，除了水蒸汽和氧以及冷凝操作之外，根据需要，也对另外的惰性气体、另外的助燃性气体、另外的惰性气体减少操作进行说明。

[0031] 这样，优选如下地进行，即，在基于冷凝操作的水蒸汽减少中，除去水蒸汽直至冷凝条件下的饱和水蒸汽压程度，并且，在基于吸附操作的水蒸汽减少中，除去 95% 以上的水蒸汽。

[0032] 在本发明中，在一个方案中，

(1) 在第 1 混合装置中，进行对含有氧和水蒸汽而成的、含有（氧 / 水蒸汽）的气体和烯烃进行混合，而制备含有氧、水蒸汽和烯烃而成的含有（氧 / 水蒸汽 / 烯烃）的气体的第 1 混合工序，

(2) 在冷凝器中，进行使含有（氧 / 水蒸汽 / 烯烃）的气体中所含的水蒸汽冷凝并减少，而制备水蒸汽的量减少了的含有（氧 / 水蒸汽 / 烯烃）的气体的冷凝工序，

(3) 在第 2 混合装置中,进行对水蒸汽的量减少了的含有(氧/水蒸汽/烯烃)的气体和氢进行混合,而制备含有氧、水蒸汽、烯烃和氢而成的、含有(氧/水蒸汽/烯烃/氢)的气体的第 2 混合工序。

[0033] 应予说明,冷凝工序(或冷凝器)中得到的含有(氧/水蒸汽/烯烃)的气体中所含的水蒸汽的量,优选为基本相当于冷凝条件下的饱和水蒸汽压的量,此时,该量的水蒸汽变得含有在第 2 混合工序(或第 2 混合装置)中得到的含有(氧/水蒸汽/烯烃/氢)的气体中。

[0034] 此时,第 1 混合装置和第 2 混合装置,只要具有混合气体的功能,则没有特别限定,但优选使用可尽量快速且均匀地混合的装置。具体地,可以使用各种混合器。例如可以使用 T 型管混合器、Y 型管混合器、流路内具有挡板等结构物的混合器等的静态混合器(static mixer)、搅拌桨型混合器等。

[0035] 此外,冷凝器只要能够冷凝含有(氧/水蒸汽/烯烃)的气体中所含的水蒸汽并分离生成的水(含有溶解的烯烃,并且自然也含有溶解的氧),则没有特别限定。具体地,可以使用各种热交换器。此时,优选将能够分离并除去冷凝所生成的水的气液分离槽与热交换器连接。应予说明,冷凝所生成的水,优选在比冷凝条件低的压力下使其一部分蒸发并作为水蒸汽回收。此时,作为蒸发所必需的热源,优选利用使含有(氧/水蒸汽/烯烃)的气体中所含的水蒸汽冷凝时产生的潜热。例如,在用作冷凝器的热交换器的高温侧将含有(氧/水蒸汽/烯烃)的气体中所含的水蒸汽冷凝,在低温侧加热并蒸发由冷凝得到的水。在另外的方案中,将冷凝得到的水在供给至热交换器之前,由洗水罐(flush drum)等沸腾,之后再供给至热交换器的低温侧,从而可以更有效地进行热交换。

[0036] 因此,本发明的混合气体制造装置中,冷凝器包含热交换器和气液分离器,该热交换器具备低温侧的制冷剂流通过程和高温侧的气体流通过程,该气体流通过程中流入含有(氧/水蒸汽/烯烃)的气体而将水蒸汽冷凝,冷凝后的气液混合流体流入该气液分离器而分离为气体和液体,根据需要,能使该液体处于更低压力下经冲洗(flushed)后,供给至该热交换器的制冷剂流通过程中。

[0037] 本发明的一个方案中,优选在第 3 混合工序中进行混合氧和水蒸汽而制备含有(氧/水蒸汽)的气体的预混合工序。与上述的第 1 混合装置或者第 2 混合装置相关的说明适用于该混合装置。

[0038] 本发明中,含有(氧/水蒸汽)的气体意指,如上所述地含有氧和水蒸汽而成的混合气体。所含的氧和水蒸汽的比例通过调节含有(氧/水蒸汽)的气体与烯烃的混合比来调节,以使含有(氧/水蒸汽)的气体和烯烃在之后混合得到的、含有(氧/水蒸汽/烯烃)的气体中的氧浓度为爆炸范围之外,通常,低于后述的极限氧浓度(或极限氧量)。

[0039] 这在使用更广的概念时,则意指:混合工序中实施的含有(助燃性气体/惰性气体)的气体与可燃性气体的混合,通过调节应混合的含有(助燃性气体/惰性气体)的气体的组成和/或量、和应混合的可燃性气体的量而实施,以使对含有(助燃性气体/惰性气体)的气体和可燃性气体进行混合后得到的、含有(助燃性气体/惰性气体/可燃性气体)的气体的组成位于助燃性气体/惰性气体/可燃性气体体系的爆炸范围之外。

[0040] 一般地,在氧共存下,向可燃性气体不断添加惰性气体时,爆炸范围变窄,并且惰性气体的添加量超过某个量时爆炸范围消失。此时的氧的浓度称作极限氧浓度,惰性气体

的比热越大则使爆炸范围变窄的效果越大。(参照文献1:《化学物质的安全技术》吉田忠雄、丁大玉著,东京プログレスシステム,1996年9月1日发行,p.112-113)

[0041] 关于可燃性气体的爆炸范围,已知水蒸汽与氮同样地作为惰性气体起作用。因此,对于适用本发明的氧/水蒸汽/烯烃体系,在氧共存下,向烯烃添加水蒸汽时,水蒸汽的比例超过某个值而变大时(因此,该气体中的氧的比例超过某个值而变小时),含有(氧/水蒸汽/烯烃)的气体的组成变得脱离出爆炸范围之外,此时的氧的比例为极限氧浓度。优选对第1混合工序中所用的(或第1混合装置中混合的)含有(氧/水蒸汽)的气体的组成(水蒸汽和氧的量比)和量以及应与其混合的烯烃的量进行调节,以使含有(氧/水蒸汽/烯烃)的气体中的氧浓度为该极限氧浓度以下。该极限氧浓度可以使用爆炸范围测定装置实验性地求出,或者可以使用各种文献(例如上述文献1、下述文献2(新安全工学便览,安全工学协会编,コロナ社发行,1999年7月20日,新版,例如p140-150)等)中记载的极限氧浓度,进一步地,可以将它们与实验性、经验性和/或理论性地确立的事项进行组合求得。

[0042] 更优选的方案中,除了最终得到的含有(氧/水蒸汽/烯烃)的气体中的氧浓度为如上述的极限氧浓度以下之外,在使水蒸汽减少的过程中,也优选对第1混合工序中所用的(或第1混合装置中混合的)含有(氧/水蒸汽)的气体的组成(水蒸汽和氧的量比)和量以及应与其混合的烯烃的量进行调节,以使该过程中存在的含有(氧/水蒸汽/烯烃)的气体中的氧浓度一直为极限氧浓度以下。

[0043] 用更广的概念换而言之,在混合工序(1)中,对于应与可燃性气体混合的含有(助燃性气体/惰性气体)的气体中所含的助燃性气体与惰性气体的比例进行选择,以使在表示助燃性气体/惰性气体/可燃性气体体系的爆炸范围的正三角形坐标图中,连接对应于含有(助燃性气体/惰性气体)的气体中的助燃性气体的浓度(其中,仅考虑助燃性气体与惰性气体的量,除了这些成分之外还存在其它成分时,不考虑这类其它成分的量)的点与助燃性气体0%·惰性气体0%·可燃性气体100%的顶点的可燃性气体添加直线,与助燃性气体/惰性气体/可燃性气体体系的爆炸范围不交叉。

[0044] 表示助燃性气体/惰性气体/可燃性气体(相当于第1可燃性气体)体系的爆炸范围的正三角形坐标图示意性地示于图4。关于这类图,对于该三成分体系,可以通过文献,或者实验性地求出爆炸范围。顶点A是对应于助燃性气体(例如氧)为100%的组成的点,顶点B是对应于惰性气体(例如水蒸汽)为100%的组成的点,顶点C是对应于可燃性气体为100%的组成的点。正三角形的斜边AC与曲线GH所围住的由斜线表示的范围为爆炸范围。

[0045] 本发明的混合气体的制造方法中,在图4中,正三角形的斜边AB上的点D表示与可燃性气体混合的含有(助燃性气体/惰性气体)的气体的组成。在正三角形坐标图中,向含有(助燃性气体/惰性气体)的气体不断添加混合可燃性气体时,混合后的气体的组成则从连结顶点C和点D的直线(对应于上述可燃性气体添加直线)上的点D朝向顶点C移动,最终混合规定量的可燃性气体时达到点E的组成。此时,优选通过添加可燃性气体而最终达到的组成E不存在于爆炸范围中。连结顶点C和点D的直线通过以斜线表示的爆炸范围内时,混合气体有爆炸的危险。因此,优选选择点D以使不与爆炸范围交叉。

[0046] 本发明的优选方案中,烯烃是 α -烯烃,特别是丙烯,本发明人等判定,关于存在

丙烯的体系,使用以下所述文献的数据是妥当的。例如上述文献1(参照p113,表11.2)中,记载了对于由氧、丙烯和氮构成的混合气体的极限氧浓度为11.5体积%。该极限氧浓度的值,在本发明中适用于含有(氧/水蒸汽/丙烯)的气体。这种适用的妥当性受下述观点所暗示:

[0047] 该文献值(11.5体积%)是丙烯/氧/氮体系中的值。对温度400K,压力1atm中的氮气和水的比热进行比较时,相对于氮29.27J/K/mol,水蒸汽为36.21J/K/mol。因此,水蒸汽的比热较大,故水蒸汽比氮令爆炸范围变窄的效果大。因此,认为代替氮而存在水蒸汽的体系的爆炸范围变得比氮存在时的爆炸范围更窄,即可容易地推测水蒸汽存在的体系中的极限氧浓度更大。故氮存在的体系的文献值,直接适用于代替氮而存在水蒸汽的体系,就爆炸的可能性而言,可以说其是更安全的数值,因而,从实践的观点出发,可以使用11.5体积%来作为含有(氧/水蒸汽/丙烯)的气体的极限氧浓度的值。

[0048] 作为另外的考察,如以下说明,可以通过将文献值和经验性地确认的事项进行组合而推测爆炸范围。

可以通过使用上述由氧、丙烯和氮构成的混合气体的极限氧浓度11.5体积%,空气中的丙烯的爆炸上限浓度和爆炸下限浓度的文献值(分别是2.4%和11%,参照上述文献1(p111、表11.1)),从而推测烯烃-氧-水蒸汽体系的爆炸范围,将其以正三角形坐标示于图6。

[0049] 一般地,爆炸下限浓度与氧浓度无关而基本恒定,任意的氧浓度下的爆炸下限浓度均与空气中的丙烯爆炸下限浓度(图6中的○)相等,可以平行于氧轴引线。可以通过从该线上的极限氧浓度位置(图6中的◆)引通过氧中的丙烯的上限浓度(图6中的△)的线,从而推测本体系的爆炸范围。此外,一般水蒸汽比氮更具有令爆炸范围变窄的效果(参照文献1, p112-113),因此,认为至少只要使用氮体系中得到的爆炸范围,即可在实用上确保安全。图6中,由表示爆炸极限的两根直线与正三角形的左侧斜边所围住的范围是推测的爆炸范围。

[0050] 因此,本发明的一个方案中,调节含有(氧/水蒸汽)的气体的组成(水蒸汽和氧的量比)和量、以及应与其混合的丙烯的量,以使含有(氧/水蒸汽/丙烯)的气体中的氧浓度优选为小于11.5体积%,更优选为10体积%以下,特别优选为3-9.5体积%,例如为8体积%。例如,在一个特别优选的方案中,含有(氧/水蒸汽)的气体含有11.5体积%的水蒸汽,向这样的气体中追加丙烯时,含有(氧/水蒸汽/丙烯)的气体中的氧浓度必然会小于11.5体积%,从安全性的观点出发,该方案受到期待。

[0051] 本发明中,对含有(氧/水蒸汽)的气体和烯烃进行混合后,在冷凝工序中(或在冷凝器中)将水蒸汽冷凝而除去时得到的,水蒸汽的量减少了的、含有(氧/水蒸汽/烯烃)的气体中的氧和烯烃的组成优选进行选择,以使其位于爆炸极限的范围之外。应予说明,冷凝后的含有(氧/水蒸汽/烯烃)的气体含有冷凝条件下的饱和蒸汽压部分的水蒸汽,但其量由于与其它气体的量相比较小,故可忽略考虑。

[0052] 用更广的概念换而言之,在混合工序(1)中,对于应与含有(助燃性气体/惰性气体)的气体混合的可燃性气体的量进行选择,以使在表示助燃性气体/惰性气体/可燃性气体体系的爆炸范围的正三角形坐标图中,连接对应于制造的混合气体中的可燃性气体的浓度(其中,仅考虑助燃性气体与可燃性气体的量,除了这些成分之外还存在其它成分时,

不考虑这类其它成分的量)的点与助燃性气体 0%·惰性气体 100%·可燃性气体 0%的顶点的惰性气体减少直线,与助燃性气体 / 惰性气体 / 可燃性气体体系的爆炸范围不交叉。

[0053] 参照图 4,则在本发明的混合气体的制造方法中,在添加可燃性气体并进行混合、实现了制备具有组成 E 的(助燃性气体 / 惰性气体 / 可燃性气体)之后,使惰性气体减少。在该减少过程中,气体的组成在连结点 E 与顶点 B 的直线 BF(对应于惰性气体减少直线)上从点 E 朝向点 F 移动,成为惰性气体的量减少了的含有(助燃性气体 / 惰性气体 / 可燃性气体)的气体。由于在实用中优选尽量减少所含的惰性气体的量,故可认为减少了惰性气体后的气体的组成变得对应于点 F。

[0054] 实际上,需要根据惰性气体的量减少了的含有(助燃性气体 / 惰性气体 / 可燃性气体)的气体的用途,使含有其的气体中所含的助燃性气体和可燃性气体的比例为规定值(因此,需要使正三角形的斜边 AC 上的某个点为规定比例的点,例如需要为点 F 的比例)。因此,首先决定点 F 作为斜边 AC 上的规定组成,然后,在惰性气体减少直线 FB 上决定实现该组成所需要的点 E,之后,求出连结顶点 C 和点 E 的可燃性气体添加直线和斜边 AB 的交点 D,对应于点 D 的组成则成为实现制造的含有(助燃性气体 / 惰性气体 / 可燃性气体)的气体中所含的助燃性气体和可燃性气体的比例所需要的、含有(助燃性气体 / 惰性气体)的气体的组成。

[0055] 可以通过向由如上述地减少水蒸汽而得到的、含有作为第 1 可燃性气体的烯烃(例如丙烯)的、水蒸汽的量减少了的含有(氧 / 水蒸汽 / 烯烃)的气体(相当于第 1 混合气体)中,混合作为第 2 可燃性气体的氢的第 2 可燃性气体混合工序(3),来制造含有水蒸汽、氧、烯烃和氢而成的、含有(氧 / 水蒸汽 / 烯烃 / 氢)的气体。

[0056] 这样地制造含有(氧 / 水蒸汽 / 烯烃 / 氢)的气体时,优选由氢混合工序得到的含有(氧 / 水蒸汽 / 烯烃 / 氢)的气体的组成位于氧 / 烯烃 / 氢体系的爆炸范围之外。

[0057] 特别优选的方案中,在第 2 混合工序(3)中,选择应与水蒸汽的量减少了的含有(氧 / 水蒸汽 / 烯烃)的气体混合的氢的量,以使在表示氧 / 烯烃 / 氢体系的爆炸范围的正三角形坐标图中,连接对应于水蒸汽的量减少了的含有(氧 / 水蒸汽 / 烯烃)的气体中的烯烃浓度(其中,仅考虑氧和烯烃的量,除了这些成分之外还存在其它成分时,不考虑这类其它成分的量)的点与氧 100%·烯烃 0%·氢 0%的顶点的氢添加直线,与氧 / 烯烃 / 氢体系的爆炸范围不交叉。

[0058] 用更广的概念换而言之,则可以通过向由如上述地减少惰性气体而得的、含有第 1 可燃性气体作为可燃性气体的、惰性气体的量减少了的含有(助燃性气体 / 惰性气体 / 第 1 可燃性气体)的气体(相当于第 1 混合气体)中,混合作为另外的可燃性气体的第 2 可燃性气体的第 2 可燃性气体混合工序(3),来制造含有惰性气体、助燃性气体、第 1 可燃性气体和第 2 可燃性气体而成的、含有(惰性气体 / 助燃性气体 / 第 1 可燃性气体 / 第 2 可燃性气体)的气体。

[0059] 这样地制造第 2 混合气体时,优选由第 2 可燃性气体混合工序得到的含有(助燃性气体 / 惰性气体 / 第 1 可燃性气体 / 第 2 可燃性气体)的气体的组成(其中,仅考虑助燃性气体、第 1 可燃性气体和第 2 可燃性气体的量,不考虑惰性气体和其它成分(存在时)的量)位于助燃性气体 / 第 1 可燃性气体 / 第 2 可燃性气体体系的爆炸范围之外。

[0060] 特别优选的方案中,在第 2 混合工序(3)中,对于应与惰性气体的量减少了的含有

(助燃性气体 / 惰性气体 / 第 1 可燃性气体) 的气体混合的第 2 可燃性气体的量进行选择, 以使在表示助燃性气体 / 第 1 可燃性气体 / 第 2 可燃性气体体系的爆炸范围的正三角形坐标图中, 连接对应于惰性气体的量减少了的含有 (助燃性气体 / 惰性气体 / 第 1 可燃性气体) 的气体中的第 1 可燃性气体浓度 (其中, 仅考虑助燃性气体和第 1 可燃性气体的量, 除了这些成分之外还存在其它成分时, 不考虑这类其它成分的量) 的点与助燃性气体 0% · 第 1 可燃性气体 0% · 第 2 可燃性气体 100% 的顶点的第 2 可燃性气体添加直线, 与助燃性气体 / 第 1 可燃性气体 / 第 2 可燃性气体体系的爆炸范围不交叉。

[0061] 表示助燃性气体 / 第 1 可燃性气体 / 第 2 可燃性气体体系的爆炸范围的正三角形坐标图示意性地示于图 5。关于这类图, 对于该三成分体系, 可以通过文献, 或者实验性地求出爆炸范围。并且, 也可以采用勒夏特列 (Le Chatelier) 法则求出如图所示的爆炸范围。顶点 A 和顶点 C 与图 4 的图相同, 顶点 J 是对应于第 2 可燃性气体 (例如氢) 为 100% 的组成的点。正三角形的斜边 AC 和斜边 AJ 与曲线 LM 和曲线 KN 所围住的由斜线表示的范围是爆炸范围。

[0062] 由本发明的第 1 混合气体的制造方法得到的、惰性气体的量减少了的含有 (助燃性气体 / 惰性气体 / 可燃性气体) 的气体的组成, 与图 4 同样地由点 F 表示。本发明的第 2 混合气体的制造方法中, 向惰性气体的量减少了的含有 (助燃性气体 / 惰性气体 / 可燃性气体) 的气体中不断添加混合第 2 可燃性气体时, 混合后的气体的组成, 不断从点 F 朝向顶点 J 变化, 因而添加第 2 可燃性气体, 以使到达成为含有规定量的惰性气体、助燃性气体、第 1 可燃性气体和第 2 可燃性气体而成的、含有 (助燃性气体 / 惰性气体 / 第 1 可燃性气体 / 第 2 可燃性气体) 的气体的点 P。应予说明, 可容易地理解, 优选点 P 不存在于爆炸范围之内。进一步地, 更优选在添加混合第 2 可燃性气体的过程中, 混合后的气体的组成不落入爆炸范围之内, 即, 更优选第 2 可燃性气体添加直线与爆炸范围不交叉。

[0063] 氧中的丙烯的爆炸极限的上限是 53 体积% (参照文献 2: 新安全工学便览, 安全工学协会编, コロナ社发行, 1999 年 7 月 20 日, 新版, p. 134, 表 3. 29), 因而在本发明中惰性气体是水蒸汽, 助燃性气体是氧, 第 1 可燃性气体是丙烯时, 优选在向含有 (氧 / 水蒸汽) 的气体中混合丙烯时, 在第 1 混合工序中调节含有 (氧 / 水蒸汽) 的气体的组成 (水蒸汽和氧的量比) 和量, 以及应与其混合的烯烃的量, 以使在混合后, 相对于氧和丙烯的丙烯的比例至少大于 53 体积%, 更优选为 60 体积% - 90 体积% 的范围内, 例如为 65 体积%。

[0064] 应予说明, 可如以下地进行, 通过组合文献值和经验性地确认的事项而推测爆炸范围:

推测丙烯 - 氧 - 氢体系的爆炸范围。混合气体的爆炸上限浓度和下限浓度, 依据勒夏特列式进行考虑时, 用连结丙烯和氢各自的上 · 下限浓度的直线上的点来表示 (文献 3: 《别册化学工业防灾工学 公害对策の诸问题》, 株式会社化学工业社, p. 183, (1966. 6. 15))。这些上 · 下限浓度可由例如文献 2 得到。以勒夏特列法则为基础而使用它们实际计算得到的结果以正三角形坐标图示于图 7。图 7 中, 基于文献 3 的混合气体的极限浓度通过连结纯成分的极限浓度间的直线来表示, 被它们所夹持的区域为爆炸范围。

[0065] 应予说明, 勒夏特列式 (参照文献 1) 如下所示:

$$L = 100 / \left(\frac{n_1}{L_1} + \frac{n_2}{L_2} + \dots \frac{n_i}{L_i} \dots \right)$$

式中, L 为可燃性气体混合物的极限浓度, L_i 为成分 i 的极限浓度 [vol%], n_i 为成分 i 的浓度 [vol%]。

[0066] 特别优选的方案中, 在第 1 混合工序中 (或在第 1 混合装置中) 调节含有 (氧 / 水蒸汽) 的气体的组成 (水蒸汽和氧的量比) 和量, 以及应与其混合的烯烃的量, 以满足上述的小于 11.5 体积%的极限氧浓度, 进一步地, 以满足上述的大于 53 体积%的丙烯的相对于氧和丙烯的比例。

[0067] 应予说明, 作为发明人等研究的结果, 得到了下述计算结果 (使用勒夏特列式的混合气体的爆炸极限的推算), 即, 如上述地, 相对于混合后的氧和丙烯的丙烯的比例超过 53 体积%时, 之后, 无论向这种含有 (氧 / 丙烯) 的气体中以多少量添加氢, 丙烯和氢的总量的浓度均高于这些含有 (氧 / 丙烯 / 氢) 的气体的爆炸极限的上限。

[0068] 因此, 本发明中, 在冷凝工序中 (或在冷凝器中), 将水蒸汽冷凝除去而制备含有 (氧 / 水蒸汽 / 烯烃) 的气体时, 优选进行制备使得相对于该气体中的氧和烯烃的量的总和的烯烃的量高于爆炸范围。并且, 烯烃为丙烯时, 如果这样地进行, 则之后无论以多少的量追加氢, 氢和丙烯, 即可燃性气体的量均高于含有氢、丙烯和氧的混合气体的爆炸上限。因而这种混合气体爆炸的可能性大幅减少。

[0069] 如上所述, 含有 (氧 / 水蒸汽) 的气体, 通过在预混合工序中 (或在预混合装置中) 混合含氧气体和水蒸汽而制备。含氧气体可以是纯氧气体, 也可以是在氧之外含有其它杂质的气体, 例如, 也可以是如空气般含有氮和氧的气体。关于使用这种含有杂质的含氧气体与水蒸汽混合, 然后再与烯烃混合得到的混合气体, 对于之前说明的极限氧浓度, 以及之前说明的氧中的爆炸极限, 由于仅以含氧气体中所含的氧的量为基础算出, 并且基于该结果, 可判断混合气体中的氧浓度是否低于极限氧浓度, 混合气体的组成是否在爆炸极限的范围之外, 故不会在实用上造成问题。在产业用上可获得的各种氧, 虽然根据其制造方法而在氧之外含有其它杂质 (例如压力), 但是对于这样的氧, 也可与空气同样地考虑。例如, 通过 PSA 法 (变压吸附方式)、深冷分离法制造的氧虽然含有约 10% 以下的杂质, 也可同样地考虑而在本发明中使用。

[0070] 如可容易地由上述记载理解, 只要基于文献和 / 或实验所得的各种烯烃的极限氧浓度和爆炸极限, 即便是在丙烯之外的其它烯烃的情况中, 在制备含有 (氧 / 水蒸汽 / 烯烃) 的气体、含有 (氧 / 水蒸汽 / 烯烃 / 氢) 的气体时, 也可以与上述使用丙烯的情况同样地, 适宜地选择含有 (氧 / 水蒸汽) 的气体的组成和量、应追加的烯烃的量。

[0071] 上述本发明的制造混合气体的方法和制造混合气体的装置, 在与烯烃的环氧化反应的组合中特别有效。即, 本发明的制造混合气体的方法和制造混合气体的装置, 在与烯烃的环氧化装置, 或由烯烃制造与其对应的环氧化合物的方法的组合中特别有效。这样组合的特别优选的烯烃的环氧化反应, 为以下详细说明了的反应:

[0072] 优选的环氧化反应, 是在液相中, 在选自具有 MEL 结构、MTW 结构、BEA 结构、MWW 结构或 DON 结构的结晶性钛硅酸盐、介孔钛硅酸盐和层状钛硅酸盐的至少一种钛硅酸盐、贵金属催化剂以及醌型化合物或醌型化合物的二氢体的存在下, 使烯烃、氧和氢反应而生成环氧化合物的反应。

[0073] 根据优选的环氧化反应, 通过使用醌型化合物等, 可以由烯烃和氢更加效率良好地制造环氧化合物。

[0074] 作为优选的环氧化反应中所使用的贵金属催化剂,典型地,可举出:钯、铂、钌、铑、铱、钼、金、或它们的合金或混合物。作为优选的贵金属催化剂,可举出钯、铂、金。进一步地,更优选的贵金属催化剂是钯。可以向钯中添加混合铂、金、铑、铱、钼等金属来使用。作为优选的添加金属,可举出铂。

[0075] 此外,这些贵金属催化剂,也可以作为贵金属的氧化物或氢氧化物等贵金属化合物来添加。也可以以贵金属化合物的状态填充于反应器,并在反应条件下,通过反应原料中的氢而部分或全部还原。

[0076] 金属催化剂通常被担载于载体上而使用。贵金属催化剂可以担载于钛硅酸盐上使用,也可以担载于钛硅酸盐之外的载体即氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化铌等氧化物,铌酸、锆酸、钨酸、钛酸等水合物或者碳和它们的混合物上来使用。在钛硅酸盐之外的载体上担载贵金属催化剂时,可以将担载贵金属催化剂的载体和钛硅酸盐混合,并将该混合物作为催化剂使用。钛硅酸盐之外的载体中,可举出碳作为优选的载体。作为碳载体,已知活性炭、炭黑、石墨、碳纳米管等。

[0077] 作为担载于载体的贵金属催化剂的制备方法,可举出将贵金属粒子用柠檬酸、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、六偏磷酸钠等分散剂分散得到的胶体溶液通过含浸法等担载于载体,并在惰性气体下进行烧成的方法。与此不同地,可以将作为贵金属源的贵金属化合物,例如硝酸钯等贵金属的硝酸盐、硫酸钯二水合物等硫酸盐、氯化钯等贵金属的卤化物、醋酸钯羧酸盐、或氯化四胺 Pd(Pd tetraamine chloride) 等胺络合物等,通过含浸法等担载于载体上后,使用还原剂进行还原而制备,也可以使用氢氧化钠等碱暂先形成贵金属的氢氧化物后,使用还原剂在液相或者气相下进行还原而制备。作为液相下进行还原时的还原剂,可举出氢、肼一水合物、甲醛、硼氢化钠等。使用肼一水合物或甲醛时,还已知添加碱的方法。作为气相下进行还原时的还原剂,可举出氢、氨等。还可以通过在氢气存在下对担载了贵金属源的载体进行烧成·还原而制备。优选的还原温度虽随担载的贵金属源而不同,但一般为 0℃至 500℃。另一方面,还可举出将氯化四胺 Pd 等贵金属的胺络合物通过含浸法等担载于载体上,并在惰性气体下,在热解时产生的氨气下进行还原的方法。还原温度虽随贵金属胺络合物而不同,但使用氯化四胺 Pd 时一般为 100℃至 500℃,优选 200℃至 350℃。

[0078] 任一方法中,可以根据需要将所得的催化剂在惰性气体、氨气、真空、氢或空气中进行热处理而活化。此外,也可以将贵金属的氧化物或氢氧化物等化合物填充于反应器后,在反应条件下进行还原。

[0079] 这样,所得的贵金属催化剂担载物通常含有 0.01-20 重量%范围,优选 0.1-5 重量%的贵金属催化剂。

[0080] 贵金属催化剂的相对于钛硅酸盐的重量比(贵金属的重量/钛硅酸盐的重量)优选为 0.01-100 重量%,更优选为 0.1-20 重量%。

[0081] 钛硅酸盐是多孔质硅酸盐(SiO_2)的 Si 的一部分被 Ti 置换所得物质的总称。钛硅酸盐的 Ti 进入到 SiO_2 的骨架中, Ti 进入到 SiO_2 的骨架中的情况可以通过在紫外可见吸收光谱,在 210nm-230nm 具有峰而容易地确认。此外, TiO_2 的 Ti 通常为 6 配位,但由于钛硅酸盐的 Ti 是 4 配位,故可通过用钛 K 缘 (Ti-K-edge) XAFS 分析等测定配位数而容易地确认。

[0082] 作为优选的环氧化反应中使用的钛硅酸盐,例示以下的钛硅酸盐。就 IZA(国际沸石学会)的结构代码而言,例示具有 MEL 结构的 TS-2,具有 MTW 结构的 Ti-ZSM-12(例如,

Zeolites 15,236-242, (1995) 中所记载的),具有 BEA 结构的 Ti-Beta(例如, Journal of Catalysis 199,41-47, (2001) 中所记载的),具有 MWW 结构的 Ti-MWW(例如, Chemistry Letters 774-775, (2000) 中所记载的),具有 DON 结构的 Ti-UTD-1(例如, Zeolites 15, 519-525, (1995) 中所记载的),具有 MFI 结构的 TS-1(例如, Journal of Catalysis 130, (1991),1-8 中所记载的)等的结晶性钛硅酸盐。作为层状钛硅酸盐,例示如 Ti-MWW 前体(例如,日本公开特许公报 2003-32745 号中所记载的)或 Ti-YNU-1(例如, Angewandte Chemie International Edition 43,236-240, (2004) 中所记载的)的,具有 MWW 结构的层间扩展了的结构的钛硅酸盐等。介孔钛硅酸盐是通常具有 2nm-10nm 的规则性细孔的钛硅酸盐的总称,例示 Ti-MCM-41(例如, Microporous Materials 10,259-271, (1997) 中所记载的), Ti-MCM-48(例如, Chemical Communications 145-146, (1996) 中所记载的), Ti-SBA-15(例如, Chemistry of Materials 14,1657-1664, (2002) 中所记载的)等。此外,还例示如 Ti-MMM-1(例如, Microporous and Mesoporous Materials 52,11-18, (2002) 中所记载的)的、兼具介孔钛硅酸盐和钛硅酸盐沸石两者的特征的钛硅酸盐。

[0083] 优选的环氧化反应中使用的钛硅酸盐中,优选具有 12 员以上的氧环的细孔的结晶性钛硅酸盐或者层状钛硅酸盐。作为具有 12 员以上的氧环的细孔的结晶性钛硅酸盐,可举出 Ti-ZSM-12、Ti-Beta、Ti-MWW、Ti-UTD-1。

[0084] 作为具有 12 员以上的氧环的细孔的层状钛硅酸盐,可举出 Ti-MWW 前体、Ti-YNU-1。作为更优选的钛硅酸盐,可举出 Ti-MWW、Ti-MWW 前体。

[0085] 在优选的环氧化反应中,钛硅酸盐通常使用表面活性剂作为成型剂(型剂)或结构导向剂,使钛化合物和硅化合物水解,并根据需要通过水热合成等提高结晶化或细孔规则性后,通过烧成或者萃取而除去表面活性剂的方法来合成。具有 MWW 结构的结晶性钛硅酸盐通常如下制备。即,将硅化合物和钛化合物在结构导向剂存在下,水解并制备凝胶。然后将所得凝胶通过水热合成等,在水存在下进行加热处理而制备层状的结晶前体。进一步地,将所得层状的结晶前体通过烧成而结晶从而制备具有 MWW 结构的结晶性钛硅酸盐。

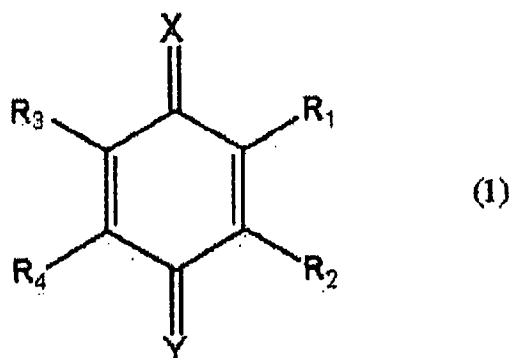
[0086] 优选的环氧化反应中使用的钛硅酸盐含有使用例如 1,1,1,3,3,3-六甲基二硅氮烷等甲硅烷基化试剂(シリル化剂)进行了甲硅烷基化(シリル化)的物质。通过进行甲硅烷基化,可以进一步地提高活性或选择性,故进行了甲硅烷基化的钛硅酸盐也是优选的钛硅酸盐(例如,进行了甲硅烷基化的 Ti-MWW 等)。

[0087] 此外,钛硅酸盐可以用适合浓度的过氧化氢溶液处理而活化来使用。通常,可在过氧化氢溶液的浓度为 0.0001 重量% -50 重量% 的范围下进行。过氧化氢溶液的溶剂没有特别限定,但水或者环氧丙烷合成反应中使用的溶剂,在工业性上简便,故优选。

[0088] 醌型化合物中,有 ρ -醌型化合物和 o -醌型化合物两种,本发明中使用的醌型化合物含有这两者。

[0089] 作为醌型化合物,例示下式(1)的 ρ -醌型化合物和菲醌化合物。

式(1)



(式中, R1、R2、R3 和 R4 表示氢原子或者相互相邻的 R1 和 R2, 或 R3 和 R4, 各自独立地在它们的末端结合, 并与它们所结合的醌的碳原子一起, 表示可以被烷基或羟基取代的苯环, 或可以被烷基或羟基取代的萘环, X 和 Y 可相同或不同, 表示氧原子或 NH 基团。)

[0090] 作为式 (1) 的化合物, 例示:

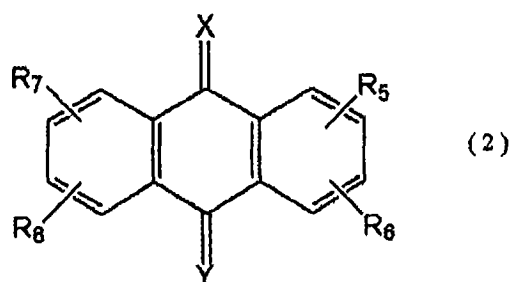
1) 在式 (1) 中, R1、R2、R3 和 R4 是氢原子, X 和 Y 均是氧原子的醌化合物 (1A),

2) 在式 (1) 中, R1、R2、R3 和 R4 是氢原子, X 是氧原子, Y 是 NH 基团的醌亚胺化合物 (1B),

3) 在式 (1) 中, R1、R2、R3 和 R4 是氢原子, X 和 Y 均是 NH 基团的醌二亚胺化合物 (1C)。

[0091] 式 (1) 的醌型化合物中, 含有下述的蒽醌化合物 (2)。

式 (2)

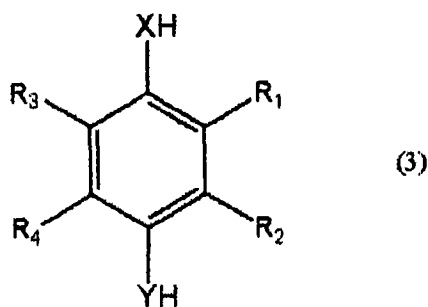


(式中, X 和 Y 如式 (1) 中所定义, R5、R6、R7 和 R8 可相同或不同, 表示氢原子、羟基或者烷基 (例如, 甲基、乙基、丙基、丁基、戊基等 C1-C5 烷基)。) 的化合物。

[0092] 式 (1) 和式 (2) 中, X 和 Y 优选为表示氧原子。式 (1) 的 X 和 Y 是氧原子的醌型化合物, 特别称作醌化合物或者 ρ -醌化合物, 而式 (2) 的 X 和 Y 是氧原子的醌型化合物则更特别地称作蒽醌化合物。

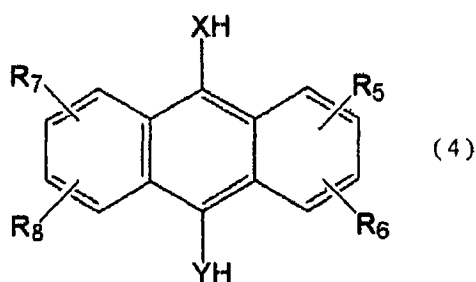
[0093] 作为醌型化合物的二氢体, 例示前述式 (1) 和 (2) 的化合物的二氢体, 即下式 (3) 和 (4) 的化合物。

式 (3)



(式中, R1、R2、R3、R4、X 和 Y 如前述式 (1) 中所定义。)

[0094] 式 (4)



(式中, X、Y、R5、R6、R7 和 R8 如前述式 (2) 中所定义。)

[0095] 式 (3) 和式 (4) 中, X 和 Y 优选为表示氧原子。式 (3) 的 X 和 Y 是氧原子的醌型化合物的二氢体, 特别称作二氢喹啉化合物或者二氢 ρ -醌化合物, 而式 (4) 的 X 和 Y 是氧原子的醌型化合物的二氢体则更特别地称作二氢蒽醌化合物。

[0096] 作为菲醌化合物, 例示作为 ρ -醌型化合物的 1,4-菲醌、作为 o -醌型化合物的 1,2-、3,4- 和 9,10-菲醌。

[0097] 作为具体的醌化合物, 可举出苯醌或萘醌, 蒽醌, 例如 2-甲基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、2-戊基蒽醌、2-甲基蒽醌、2-丁基蒽醌、2-叔戊基蒽醌、2-异丙基蒽醌、2-仲丁基蒽醌或 2-仲戊基蒽醌等 2-烷基蒽醌化合物, 以及 2-羟基蒽醌, 例如 1,3-二乙基蒽醌、2,3-二甲基蒽醌、1,4-二甲基蒽醌、2,7-二甲基蒽醌等多烷基蒽醌化合物, 2,6-二羟基蒽醌等多羟基蒽醌, 萘醌和它们的混合物。

[0098] 作为优选的醌型化合物, 可举出蒽醌、或 2-烷基蒽醌化合物 (式 (2) 中, X 和 Y 是氧原子, R5 为 2 位取代了的烷基, R6 表示氢, R7 和 R8 表示氢原子。)。作为优选的醌型化合物的二氢体, 可举出对应于它们的醌型化合物的二氢体。

[0099] 作为将醌型化合物或醌型化合物的二氢体 (以下, 简称为醌型化合物衍生物) 添加至反应溶剂中的方法, 可举出将醌型化合物衍生物溶解在液相中后, 用于反应的方法。例如可以将如氢醌或 9,10-蒽二醇的醌型化合物经氢化的化合物添加至液相中, 并在反应器内由氧进行氧化而产生醌型化合物来使用。

[0100] 进一步地, 含有例示的醌型化合物的、本发明中使用的醌型化合物, 能够根据反应条件而成为一部分被氢化的醌型化合物的二氢体, 这些化合物也可使用。

[0101] 以下虽对醌型化合物的使用量等进行说明, 但本发明的方法中, 醌型化合物的二氢体的使用量也可同样地设定。

[0102] 使用的醌型化合物的量, 每单位溶剂重量 (水、有机溶剂或两者的混合物的单位重量), 通常可以按 0.001mmol/kg-500mmol/kg 的范围来进行。

优选的醌型化合物的量为 0.01mmol/kg-50mmol/kg。

[0103] 优选的环氧化反应, 通常在包含水、有机溶剂或两者的混合物的液相中进行, 其中添加了醌型化合物或醌型化合物的二氢体或两者的混合物来使用, 醌型化合物衍生物优选溶解于液相中来使用。由于液相中含有有机溶剂, 醌型化合物衍生物具有有效地起作用的倾向, 因而与液相中不含有有机溶剂的情形相比, 即便消减醌型化合物衍生物的使用量, 也可以以良好的选择率获得环氧化合物。本发明中的有机溶剂是指有机化合物, 是单独地在反应温度、反应压力下为液体的有机化合物。作为有机溶剂, 可举出醇、酮、腈、醚、脂肪族烃、

芳香族烃、卤化烃、酯、二醇或它们的混合物。作为醇,可举出甲醇、2-甲基-2-丙醇。在环氧化合物合成反应中,作为在抑制与水或醇反应而副产的逐级(逐次)生成物的副产中优选的有机溶剂,可举出直链或支链饱和脂肪族腈或者芳香族腈。作为这些腈化合物,例示乙腈、丙腈、异丁腈、丁腈等 C2-C4 的烷基腈和苄腈,优选为乙腈。

[0104] 使用水和有机溶剂的混合物时,水和有机溶剂的比例,以重量比计,通常为 90 : 10-0.01 : 99.99,优选为 50 : 50-0.01 : 99.99。水的比例过大则环氧化合物有时与水反应开环而容易变得劣化,有时环氧化合物的选择率也变低。反之,有机溶剂的比例过大时则溶剂的回收成本变高。

[0105] 本发明的方法中,将包含铵、烷基铵或烷基芳基铵的盐,与钛硅酸盐、贵金属催化剂、醌型化合物一起添加至反应溶剂中的方法,也可以防止催化剂活性的降低,或使催化剂活性进一步增大,提高氢的利用效率,因而有效。包含铵、烷基铵或烷基芳基铵的盐的添加量,相对于单位溶剂重量(水和有机溶剂的混合物时为它们的合计重量),通常为 0.001mmol/kg-100mmol/kg。

[0106] 作为包含铵、烷基铵或烷基芳基铵的盐,例示包含 1) 选自硫酸离子、硫酸氢离子、碳酸离子、碳酸氢离子、磷酸离子、磷酸氢离子、磷酸二氢离子、焦磷酸氢离子、焦磷酸离子、卤素离子、硝酸离子、氢氧化物离子或 C1-C10 羧酸离子的阴离子,与 2) 选自铵、烷基铵、烷基芳基铵的阳离子的盐。

[0107] 作为 C1-C10 羧酸离子,例示醋酸离子、甲酸离子、丙酸离子、丁酸离子、戊酸离子、己酸离子、辛酸离子和癸酸离子。

[0108] 作为烷基铵的实例,可举出四甲基铵、四乙基铵、四正丙基铵、四正丁基铵、十六烷基三甲基铵。

[0109] 作为优选的包含铵、烷基铵、烷基芳基铵的盐,例示硫酸铵、硫酸氢铵、碳酸铵、碳酸氢铵、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、磷酸铵、焦磷酸氢铵、焦磷酸铵、氯化铵、硝酸铵等的无机酸的铵盐或者醋酸铵等的 C1-C10 的羧酸的铵盐,作为优选的铵盐,可举出磷酸二氢铵。

[0110] 优选的环氧化反应中使用的烯烃,意指具有 1 个以上的碳-碳双键的烃。作为本发明中使用的烯烃,可举出乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯、1-己烯、2-己烯等脂肪族的烯烃,环戊烯、环己烯等环状烯烃,丁二烯等二烯烃,苯乙烯等具有芳香环的烯烃。

[0111] 优选的环氧化反应可优选地用于由乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯、1-己烯、2-己烯、环戊烯、环己烯、丁二烯等 C2-C6 的烯烃制造环氧乙烷、环氧丙烷、1-丁烯环氧化物、2-丁烯环氧化物、1-戊烯环氧化物、1-己烯环氧化物、2-己烯环氧化物等对应的环氧化合物的方法中,可特别优选地用于从丙烯制造环氧丙烷的方法中。

[0112] 作为优选的环氧化反应中使用的氧,可举出氧气、或空气等。氧气可以使用由廉价的变压法制造的氧气,也可以根据需要使用由深冷分离等制造的高纯度氧气。关于使用的氢,其制造方法没有特别限定,可以使用例如由烃类等化石原料的水蒸汽重整、部分氧化、催化重整、电解等制造的那些,由非化石原料的电解、热化学分解、生物转化、光解等制造的那些。

[0113] 进行此类优选的环氧化反应时,向反应容器中供给氧、烯烃和氢。该供给之时,适用上述本发明的混合气体的制造方法或制造装置。即,进行(1)对含有氧和水蒸汽而成的、含有氧/水蒸汽的气体和烯烃进行混合,而制备含有氧、水蒸汽和烯烃而成的含有氧/水蒸

汽 / 烯烃的气体的第 1 混合工序,

进行 (2) 使含有氧 / 水蒸汽 / 烯烃的气体中所含的水蒸汽冷凝而除去, 并生成水蒸汽的量减少了的含有氧 / 水蒸汽 / 烯烃的气体的冷凝工序, 并且

进行 (3) 对水蒸汽的量减少了的含有氧 / 水蒸汽 / 烯烃的气体与氢进行混合, 而制备含有氧、水蒸汽、烯烃和氢而成的、含有氧 / 水蒸汽 / 烯烃 / 氢的气体的第 2 混合工序, 得到该混合气体, 并将该混合气体供给至进行环氧化反应的反应器。

[0114] 应予说明, 该混合气体中存在的水蒸汽, 由于其量较少, 故基本不会对环氧化反应造成不良影响。特别是在使用含水的液相作为反应溶剂时, 由于反应体系中已经含水, 故混合气体中存在的水蒸汽基本不会对环氧化反应造成不良影响。

[0115] 使用的反应器没有特别限定, 可以是任何适当的反应器。作为优选的环氧化反应的反应方式, 可举出固定床反应、搅拌槽型反应、流化床反应、移动床反应、气泡塔型反应、管型反应、循环式反应等。作为特别优选的反应器, 是具备能够使其气相或液相循环的功能的反应器, 可例示以下种类的反应器:

[0116] • 是具备能够通过压缩机使其气相外部循环的功能的反应器, 其能够将应供给的上述混合气体 (即, 含有氧 / 水蒸汽 / 烯烃 / 氢的气体) 通过追加至外部循环的气相中而供给至反应器。

• 是具备能够通过喷射器使其液相外部循环的功能的反应器, 其能够将应供给的上述混合气体吸至喷射器而供给至反应器 (根据需要, 可以构成使得反应器的气相部的一部分, 也与上述混合气体一起被吸至喷射器)。

• 反应器是具备能够使其气相强制性地内部循环至液相中的功能的反应器。特别地, 是具备所谓自吸型气液接触搅拌机的反应器。

• 由具有能够将位于液相的上面的气相的一部分卷入的搅拌机而成的反应器。

[0117] 优选的环氧化反应中, 供给至反应器的氧和氢的分压比, 通常在 1 : 50-50 : 1 的范围下进行。优选的氧和氢的分压比为 1 : 2-10 : 1。氧和氢的分压比 (氧 / 氢) 过高则环氧化物的生成速度有时降低。而氧和氢的分压比 (氧 / 氢) 过低, 则有时因石蜡副产的增大而使环氧化物的选择率降低。

[0118] 优选的环氧化反应中的反应温度通常为 0°C -150°C, 优选为 40°C -90°C。反应温度过低则反应速度变慢, 反应温度过高则副反应所致的副产物增加。

[0119] 优选的环氧化反应中, 反应压力没有特别限定, 但通常以表压计, 为 0.1MPa-20MPa, 优选为 1MPa-10MPa。反应压力过低则原料气体的溶解变得不充分, 反应速度变慢。反应压力过高则反应相关机器的成本增大, 本发明的生成物即环氧化物的回收可以通过通常的蒸馏分离来进行, 未反应的烯烃、溶剂也可以根据需要, 通过例如蒸馏、膜过滤等来进行分离。

[0120] 如上述地, 可以将本发明的混合气体的制造方法或制造装置优选地组合于环氧化反应中。图 1 中, 示意性地表示了这样组合进行环氧化反应而制造丙烯的环氧化物 (即, 环氧丙烷) 的工艺的流程图。

[0121] 图 1 中, 进行预混合工序, 将氧和水蒸汽在预混合装置 (例如静态混合器) 10 中进行混合而制备含有 (氧 / 水蒸汽) 的气体; 进行第 1 混合工序, 将所得的含有 (氧 / 水蒸汽) 的气体供给至第 1 混合装置 (例如静态混合器) 12 中, 并且, 将丙烯供给至第 1 混合装

置中,对它们进行混合而制备含有氧、水蒸汽和丙烯而成的含有(氧/水蒸汽/丙烯)的气体;然后,进行冷凝工序,将含有(氧/水蒸汽/丙烯)的气体供给至冷凝器14,将水蒸汽中的一部分,优选将大部分冷凝(优选进行冷凝,以使作为气体残留基本相当于操作条件下的饱和水蒸汽压的水蒸汽),并将冷凝水作为排液24排出,同时得到水蒸汽的量减少了的含有(氧/水蒸汽/丙烯)的气体。

[0122] 然后,进行第2混合工序,将水蒸汽的量减少了的含有(氧/水蒸汽/丙烯)的气体供给至第2混合装置(例如静态混合器)16中,并且,将氢供给至第2混合装置,对它们进行混合而制备含有氧、水蒸汽、丙烯和氢而成的含有(氧/水蒸汽/丙烯/氢)的气体。将得到的含有(氧/水蒸汽/丙烯/氢)的气体,从环氧化反应器18的气相部取出,并在将压缩机20所压缩的气体外部循环至反应器18的管线22的适当位置加入,与经压缩的气体一起供给至反应器18的底部,而供给至环氧化反应的液相。

[0123] 图2中,对于水蒸汽的量减少了的含有(氧/水蒸汽/烯烃)的气体的制备和含有(氧/水蒸汽/烯烃/氢)的气体的制备,虽与图1相同,但在反应器18具有喷射器26的方面与图1基本不同。从反应器取出的液相被供给至喷射器26,由喷射器而产生负压。含有(氧/水蒸汽/烯烃/氢)的气体因该负压而与通过喷射器的液相混合,并与液相一起被供给至反应器中。应予说明,图示的方案中,连接有管线,使得反应器的气相的一部分也与含有(氧/水蒸汽/烯烃/氢)的气体一起被吸至喷射器。

[0124] 图3是图2的方案变形方案。图3的工艺中,将在冷凝器14中通过冷凝操作而生成的气液混相流供给至气液分离器(例如分离罐)28中,在经分离的气体供给至反应器18中的同时,将液相(排液水)供给至冷凝器。该液相可在低压下进行冲洗达到沸腾状态后,供给至冷凝器14。这样,通过将液相供给至冷凝器,可以有效地利用水蒸汽的量减少了的含有(氧/水蒸汽/烯烃)的气体所具有的热。

[0125] 应予说明,在图3所示的方案中,将水蒸汽的量减少了的含有(氧/水蒸汽/烯烃)的气体与氢进行混合的第2混合装置16,也将从反应器取出的气相一起混合。在图示的方案中,第2混合装置16仅仅是配管的连接部。因此,以图示的方案为基础,本发明的第2混合工序(或第2混合装置),在将水蒸汽的量减少了的含有(氧/水蒸汽/烯烃)的气体与氢进行混合时,将反应器的气相一起混合,而制备含有氧、水蒸汽、烯烃和氢而成的、含有(氧/水蒸汽/烯烃/氢)的气体。因此,本发明的混合气体的制造方法或制造装置,在第2混合工序(或第2混合装置)中,将水蒸汽的量减少了的含有(氧/水蒸汽/烯烃)的气体与氢进行混合,也包含在其它气体(例如从反应器取出的气相)共存的状态下进行混合的方案。

[0126] 此外,任一方案中,预混合装置、第1混合装置和第2混合装置的至少一个(根据情形为全部)不是特别的混合装置,而是没有连接有配管的部分,即,可以仅仅是气体合流的位置。因此,本发明中,混合装置可以是流体合流的位置,例如可以是流过不同气体的配管的连接部。

[0127] 进一步地,本发明的另外的方案中,在将由冷凝工序得到的、水蒸汽的量减少了的含有(氧/水蒸汽/烯烃)的气体供给至环氧化反应器的同时,也可以独立地将氢供给至环氧化反应器。

实施例1

[0128] 对氧气（流速 $16155\text{Nm}^3/\text{Hr}$ ，温度 200°C ，压力 4MPa ）、与水蒸汽（流速 $185787\text{Nm}^3/\text{Hr}$ ，温度 250°C ，压力 4MPa ），使用作为预混合装置的管线混合器进行混合，得到含有氧和水蒸汽而成的、含有（氧 / 水蒸汽）的气体。含有（氧 / 水蒸汽）的气体中的氧浓度为约 8 体积%。

[0129] 进一步地，对该含有（氧 / 水蒸汽）的气体，与丙烯（流速 $30228\text{Nm}^3/\text{Hr}$ ，温度 200°C ，压力 4MPa ），使用作为第 1 混合装置的管线混合器进行混合，得到含有氧、水蒸汽和丙烯而成的、含有（氧 / 水蒸汽 / 丙烯）的气体。含有（氧 / 水蒸汽 / 丙烯）的气体中，丙烯约为 65 体积%。

[0130] 然后，将该含有（氧 / 水蒸汽 / 丙烯）的气体通气至用作第 1 冷凝器的立式多管式热交换器的管内，冷却至约 125°C 后，在用作第 2 冷凝器的立式多管式热交换器中冷却至 100°C 而进行冷凝工序，得到气液混相流。将该气液混相流用气液分离罐进行气液分离，得到含有氧 34 体积%、水蒸汽 3.7 体积%、丙烯 62.3 体积%的，水蒸汽减少了的含有（氧 / 水蒸汽 / 丙烯）的气体和 149.5 吨 /Hr 的冷凝水。

[0131] 将得到的水蒸汽减少了的含有（氧 / 水蒸汽 / 丙烯）的气体与氢一起供给至反应器，用于环氧化反应。作为该反应器，使用例如具有能得到高吸气速度的喷射器的反应器，并使反应器为下述构成，以便水蒸汽减少了的含有（氧 / 水蒸汽 / 丙烯）的气体被吸至喷射器而供给至反应器。此外，该反应器将反应器内的气相部气体通过喷射器自吸而将气体分散至液体中。

[0132] 得到的水蒸汽减少了的含有（氧 / 水蒸汽 / 丙烯）的气体的配管，与具有喷射器的反应器的气相部气体的自吸配管相连接，以将得到的水蒸汽减少了的含有（氧 / 水蒸汽 / 丙烯）的气体与反应器的气相部气体进行混合。进一步地，连接有配管以使向上述混合的气体中供给氢（ $18290\text{Nm}^3/\text{Hr}$ ），将这些混合气体作为喷射器的吸气进行供给，并且将这些气体分散至反应液中（对应于图 3 所示的方案）。

[0133] 反应器中，设有通过喷射器而将液相外部循环的循环管线，该循环管线中设有用于除去反应热的热交换器（外套侧中流通水）。该热交换器内，预先设有 Ti-MWW 催化剂和担载 1% 钨的活性炭催化剂的混合物作为固定床。

[0134] 向反应器的液相中，以 219 吨 / 小时连续地供给含有葱醌 20ppm、磷酸二氢铵 20ppm 的乙腈水（水 / 乙腈的重量比为 30/70）。反应中，调节反应温度为 50°C ，反应压力为 4MPa 而进行反应。反应结果，得到 33 吨 /Hr 的含有环氧丙烷的液体。

[0135] 进行操作，以使反应器的气相部基本惰性气体成分占大半部分，但气相部的惰性气体成分向液体中的溶解量多，反应压力的控制性差时，供给至反应器的气体中混入氮等的惰性气体成分而供给至反应器。

[0136] 应予说明，将气液分离罐中得到的冷凝水减压至压力 0.1MPa ，得到温度 92.4°C ，3.7 吨 /Hr 的水蒸汽和 145.7 吨 /Hr 的沸腾液。通过将该沸腾液通过前述的作为第 1 冷凝器的立式多管式热交换器的外套侧，而利用作为流过立式多管式热交换器的管内侧的含有（氧 / 水蒸汽 / 丙烯）的气体的冷却用制冷剂，通过接受来自管内的热量，回收为温度 151.7°C ，压力 0.1MPa ，流量 145.7 吨 /Hr 的水蒸汽。可以将该水蒸汽在压缩机中加压至 4MPa ，并且，在经加压的水蒸汽中，加入与水蒸汽减少了的含有（氧 / 水蒸汽 / 丙烯）的气体中所含的水蒸汽相当的水蒸汽，而再利用作用于制备含有（氧 / 水蒸汽）的气体的水蒸

汽。

产业实用性

[0137] 本发明在制备可燃性气体（例如，丙烯等烯烃和 / 或氢）与氧的混合气体时，提供更安全的设备，这类设备可优选地利用于如丙烯的烯烃的环氧化中。

[0138] 此外，在使用丙烯作为可燃性气体时，也可以将更安全地制备的惰性气体的量减少了的含有（助燃性气体（例如氧）/ 惰性气体（例如水蒸汽）/ 丙烯）的混合气体用于丙烯醛等的制造中。

[0139] 除此之外，如由之前说明可容易地理解的那样，制备助燃性气体和可燃性气体的混合物时，可以通过对由惰性气体稀释了的助燃性气体和可燃性气体进行混合而更安全地制备助燃性气体与可燃性气体的混合物。如对本领域技术人员显而易见地，可以不脱离本发明的概念地制造各种可燃性气体与助燃性气体的混合物。

[0140] 例如可以使用乙烯作为可燃性气体，可以更安全地得到制备的惰性气体的量减少了的含有（助燃性气体（例如氧）/ 惰性气体（例如水蒸汽）/ 乙烯）的混合气体，可以将该混合气体用于乙烯环氧化物、乙醛等的制造中。

[0141] 例如可以使用丙烯醛作为可燃性气体，可以更安全地得到制备的惰性气体的量减少了的含有（助燃性气体（例如氧）/ 惰性气体（例如水蒸汽）/ 丙烯醛）的混合气体，可以将该混合气体用于丙烯酸等的制造中。

[0142] 例如可以使用异丁烯作为可燃性气体，可以更安全地得到制备的惰性气体的量减少了的含有（助燃性气体（例如氧）/ 惰性气体（例如水蒸汽）/ 异丁烯）的混合气体，可以将该混合气体用于异丁烯醛等的制造中。

[0143] 例如可以使用异丁烯醛作为可燃性气体，可以更安全地得到制备的惰性气体的量减少了的含有（助燃性气体（例如氧）/ 惰性气体（例如水蒸汽）/ 异丁烯醛）的混合气体，可以将该混合气体用于甲基丙烯酸等的制造中。

[0144] 应予说明，本申请含有以下的 [发明 1]-[发明 45]：

[0145] [发明 1]

混合气体的制造方法，其是制造含有助燃性气体和可燃性气体而成的混合气体的方法，其特征在于，其由含有下述工序而成：

(1) 对含有助燃性气体和惰性气体而成的、含有（助燃性气体 / 惰性气体）的气体与可燃性气体进行混合而得到含有（助燃性气体 / 惰性气体 / 可燃性气体）的气体的工序，以及

(2) 使含有（助燃性气体 / 惰性气体 / 可燃性气体）的气体中所含的惰性气体减少的工序。

[0146] [发明 2]

发明 1 所述的制造方法，其特征在于，工序 (1) 对含有（助燃性气体 / 惰性气体）的气体的组成和 / 或量、与应混合的可燃性气体的量进行调节并混合，以使混合后得到的、含有（助燃性气体 / 惰性气体 / 可燃性气体）的气体的组成位于助燃性气体 / 惰性气体 / 可燃性气体构成的体系的爆炸范围之外。

[0147] [发明 3]

发明 2 所述的制造方法，其特征在于，工序 (1) 中的可燃性气体与含有（助燃性气体 /

惰性气体)的气体中所含的助燃性气体与惰性气体的比例进行选择,以使在表示助燃性气体/惰性气体/可燃性气体体系的爆炸范围的正三角形坐标图中,连接对应于含有(助燃性气体/惰性气体)的气体中的助燃性气体的浓度(其中,仅考虑助燃性气体与惰性气体的量,除了这些成分之外还存在其它成分时,不考虑这类其它成分的量)的点与助燃性气体0%、惰性气体0%、可燃性气体100%的顶点的可燃性气体添加直线,与助燃性气体/惰性气体/可燃性气体体系的爆炸范围不交叉。

[0148] [发明 4]

发明 3 所述的制造方法,其特征在于,在工序(1)中选择应与含有(助燃性气体/惰性气体)的气体混合的可燃性气体的量,以使在表示助燃性气体/惰性气体/可燃性气体体系的爆炸范围的正三角形坐标图中,连接对应于制造的混合气体中的可燃性气体的浓度(其中,仅考虑助燃性气体与可燃性气体的量,除了这些成分之外还存在其它成分时,不考虑这类其它成分的量)的点与助燃性气体0%、惰性气体100%、可燃性气体0%的顶点的惰性气体减少直线,与助燃性气体/惰性气体/可燃性气体体系的爆炸范围不交叉。

[0149] [发明 5]

发明 1-4 中任一项所述的混合气体的制造方法,其特征在于,工序(1)中的可燃性气体是第 1 可燃性气体,该制造方法进一步含有在由工序(2)得到的含有(助燃性气体/惰性气体/第 1 可燃性气体)的气体中,混合作为另外的可燃性气体的第 2 可燃性气体而得到含有(助燃性气体/惰性气体/第 1 可燃性气体/第 2 可燃性气体)的第 2 可燃性气体混合工序(3),工序(2)中的含有(助燃性气体/惰性气体/可燃性气体)的气体是工序(3)中得到的含有(助燃性气体/惰性气体/第 1 可燃性气体/第 2 可燃性气体)的气体。

[0150] [发明 6]

发明 5 所述的制造方法,其特征在于,由工序(3)得到的含有(助燃性气体/惰性气体/第 1 可燃性气体/第 2 可燃性气体)的气体的组成(其中,仅考虑助燃性气体、第 1 可燃性气体和第 2 可燃性气体的量,不考虑惰性气体和其它成分(存在时)的量)位于助燃性气体/第 1 可燃性气体/第 2 可燃性气体体系的爆炸范围之外。

[0151] [发明 7]

发明 6 所述的制造方法,其特征在于,在工序(3)中,选择应混合的第 2 可燃性气体的量,以使在表示助燃性气体/第 1 可燃性气体/第 2 可燃性气体体系的爆炸范围的正三角形坐标图中,连接对应于惰性气体的量减少了的含有(助燃性气体/惰性气体/第 1 可燃性气体)的气体中的第 1 可燃性气体浓度(其中,仅考虑助燃性气体和第 1 可燃性气体的量,除了这些成分之外还存在其它成分时,不考虑这类其它成分的量)的点与助燃性气体0%、第 1 可燃性气体0%、第 2 可燃性气体100%的顶点的第 2 可燃性气体添加直线,与助燃性气体/第 1 可燃性气体/第 2 可燃性气体体系的爆炸范围不交叉。

[0152] [发明 8]

发明 1-7 中任一项所述的制造方法,其特征在于,含有(助燃性气体/惰性气体)的气体是,经由对助燃性气体与惰性气体进行预先混合的预混合工序而得到的混合气体。

[0153] [发明 9]

发明 1-8 中任一项所述的制造方法,其特征在于,惰性气体是水蒸汽或者二氧化碳。

[0154] [发明 10]

发明 9 所述的制造方法,其特征在於,惰性气体是水蒸汽,惰性气体减少工序通过使水蒸汽冷凝的冷凝工序而实施。

[0155] [发明 11]

发明 1-10 中任一项所述的制造方法,其特征在於,助燃性气体是氧或者空气。

[0156] [发明 12]

发明 1-11 中任一项所述的制造方法,其特征在於,第 1 可燃性气体是烯烃。

[0157] [发明 13]

发明 5-12 中任一项所述的制造方法,其特征在於,第 2 可燃性气体是氢。

[0158] [发明 14]

发明 12 或 13 所述的制造方法,其特征在於,烯烃是 α -烯烃。

[0159] [发明 15]

发明 14 所述的制造方法,其特征在於, α -烯烃是丙烯。

[0160] [发明 16]

混合气体制造装置,其是制造含有助燃性气体和可燃性气体而成的混合气体的装置,其特征在於,其由具有下述而成:

(A) 具有供给含有助燃性气体和惰性气体而成的、含有(助燃性气体/惰性气体)的气体的设备,供给可燃性气体的设备,和对这些气体进行混合的设备而成的含有(助燃性气体/惰性气体/可燃性气体)的气体的混合装置,以及

(B) 具有使由前述混合装置(A)供给的含有(助燃性气体/惰性气体/可燃性气体)的气体中所含的惰性气体减少的设备而成的惰性气体减少装置。

[0161] [发明 17]

混合气体制造装置,其是制造含有助燃性气体、第 1 可燃性气体和第 2 可燃性气体而成的混合气体的装置,其特征在於,其由含有下述而成:

发明 16 所述的混合装置(A)中的供给可燃性气体的设备是供给第 1 可燃性气体的设备的混合装置(A'),

具有使由前述混合装置(A')供给的含有(助燃性气体/惰性气体/第 1 可燃性气体)的气体中所含的惰性气体减少的设备而成的惰性气体减少装置(B'),以及

具有供给由惰性气体减少装置(B')供给的含有(助燃性气体/第 1 可燃性气体)的气体的设备,供给作为与第 1 可燃性气体不同的可燃性气体的第 2 可燃性气体的设备,和对含有(助燃性气体/第 1 可燃性气体)的气体与第 2 可燃性气体进行混合的设备而成的第 2 混合装置(C)。

[0162] [发明 18]

发明 17 所述的制造装置,其特征在於,混合装置(A')的供给含有(助燃性气体/惰性气体)的气体的设备是来自具有供给助燃性气体的设备、和供给惰性气体的设备、对助燃性气体和惰性气体的气体进行混合的设备而成的预混合装置的供给设备。

[0163] [发明 19]

发明 16-18 中任一项所述的混合气体制造装置,其特征在於,惰性气体减少装置(B)或者(B')是对供给至其中的气体进行冷却和/或压缩的冷却和/或压缩装置。

[0164] [发明 20]

发明 16-19 中任一项所述的混合气体制造装置,其特征在于,惰性气体是水蒸汽,惰性气体减少装置是水蒸汽的冷凝装置。

[0165] [发明 21]

发明 20 所述的混合气体制造装置,其特征在于,
冷凝装置包含热交换器、和气液分离器,

该热交换器具备制冷剂流通过程和气体流通过程,该气体流通过程中流入含有(助燃性气体/水蒸汽/[可燃性气体]或[第 1 可燃性气体])的气体而将水蒸汽冷凝,

冷凝后的气液混合流体流入该气液分离器而分离为气体和液体,并能使该液体处于较低压力而供给至该热交换器的制冷剂流通过程中。

[0166] [发明 22]

发明 16-21 中任一项所述的混合气体制造装置,其特征在于,助燃性气体是氧。

[0167] [发明 23]

发明 17-22 中任一项所述的混合气体制造装置,其特征在于,第 1 可燃性气体是烯烃。

[0168] [发明 24]

发明 17-23 中任一项所述的混合气体制造装置,其特征在于,第 2 可燃性气体是氢。

[0169] [发明 25]

环氧化装置,其是烯烃的环氧化装置,其由具有助燃性气体是氧、惰性气体是水蒸汽、第 1 可燃性气体是烯烃、第 2 可燃性气体是氢的发明 17-21 中任一项所述的混合气体制造装置和反应器而成,其特征在于,

反应器和混合气体制造装置是连接着的,以使由该混合气体制造装置得到的、含有(氧/水蒸汽/烯烃/氢)的气体被供给至该反应器中,

该反应器是能够生成对应于该烯烃的环氧化物的反应器。

[0170] [发明 26]

发明 25 所述的环氧化装置,其特征在于,反应器是具备能使该反应器内的气相和/或该反应器内的液相循环的功能的反应器。

[0171] [发明 27]

发明 26 所述的环氧化装置,其特征在于,反应器具备能通过压缩机使该反应器的气相外部循环的功能,进一步地,具备能通过该功能追加含有氧/水蒸汽/烯烃/氢的气体,从而供给至反应器中的功能。

[0172] [发明 28]

发明 27 所述的环氧化装置,其特征在于,能使气相外部循环的功能是喷射器,进一步地,所述环氧化装置具备将含有氧/水蒸汽/烯烃/氢的气体吸至该喷射器而供给至反应器的功能。

[0173] [发明 29]

发明 25 所述的环氧化装置,其特征在于,反应器具备将该反应器内的气相内部循环至该反应器内液相中的功能。

[0174] [发明 30]

发明 29 所述的环氧化装置,其特征在于,反应器由具有自吸型气液接触搅拌机而成。

[0175] [发明 31]

发明 30 所述的环氧化装置,其特征在于,反应器由具有能够将该反应器中的气相的一部分卷入该反应器中的液相中的搅拌机而成。

[0176] [发明 32]

环氧化合物的制造方法,其是制造烯烃的环氧化合物的方法,其由含有下述而成,

(a) 根据助燃性气体是氧、第 1 可燃性气体是烯烃的发明 5-10 中任一项所述的混合气体制造方法,得到(含有氧/水蒸汽/烯烃/氢的气体)的工序,

(b) 将得到的含有(氧/水蒸汽/烯烃/氢)的气体供给至反应器的工序,以及

(c) 在反应器中,在催化剂的存在下,在液相中使氧、烯烃和氢反应而生成对应于该烯烃的环氧化合物的工序。

[0177] [发明 33]

发明 32 所述的环氧化合物的制造方法,其特征在于,使用 α -烯烃作为烯烃。

[0178] [发明 34]

发明 33 所述的环氧化合物的制造方法,其特征在于,使用丙烯作为 α -烯烃。

[0179] [发明 35]

发明 32-35 中任一项所述的环氧化合物的制造方法,其特征在于,使用含有醌型化合物或者醌型化合物的二氢体的液相作为液相。

[0180] [发明 36]

发明 32-35 中任一项所述的环氧化合物的制造方法,其特征在于,作为液相使用以乙腈为主成分。

[0181] [发明 37]

发明 32-35 中任一项所述的环氧化合物的制造方法,其特征在于,作为催化剂,使用含有钛硅酸盐和贵金属的催化剂。

[0182] [发明 38]

发明 37 所述的环氧化合物的制造方法,其特征在于,钛硅酸盐是具有 MWW 结构的结晶性钛硅酸盐或者层状钛硅酸盐。

[0183] [发明 39]

发明 37 或 38 所述的环氧化合物的制造方法,其特征在于,贵金属是钨。

[0184] [发明 40]

发明 32-39 中任一项所述的环氧化合物的制造方法,其特征在于,(c) 工序中,进一步含有使气相和/或液相进行循环的工序。

[0185] [发明 41]

发明 40 所述的环氧化合物的制造方法,其特征在于,进行循环的工序是通过压缩机使反应器的气相外部循环,同时将含有(氧/水蒸汽/烯烃/氢)的气体供给至该外部循环部和/或该气相部。

[0186] [发明 42]

发明 40 所述的环氧化合物的制造方法,其特征在于,进行循环的工序是通过喷射器使液相外部循环,同时将含有(氧/水蒸汽/烯烃/氢)的气体吸至该喷射器而供给至反应器。

[0187] [发明 43]

发明 40 所述的环氧化合物的制造方法,其特征在于,进行循环的工序是使气相内部循环至液相的工序。

[0188] [发明 44]

发明 43 所述的环氧化合物的制造方法,其特征在于,使气相内部循环至液相的工序是使用自吸型气液接触搅拌机进行内部循环的工序。

[0189] [发明 45]

发明 43 所述的环氧化合物的制造方法,其特征在于,使气相内部循环至液相的工序使用具有能够将该反应中的气相的一部分卷入至该反应中的液相的功能的搅拌机。

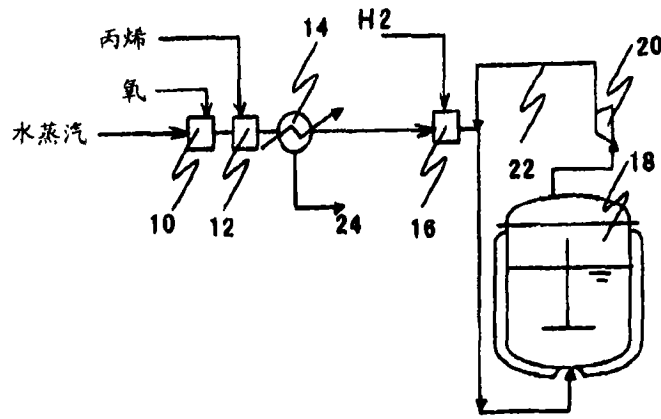


图 1

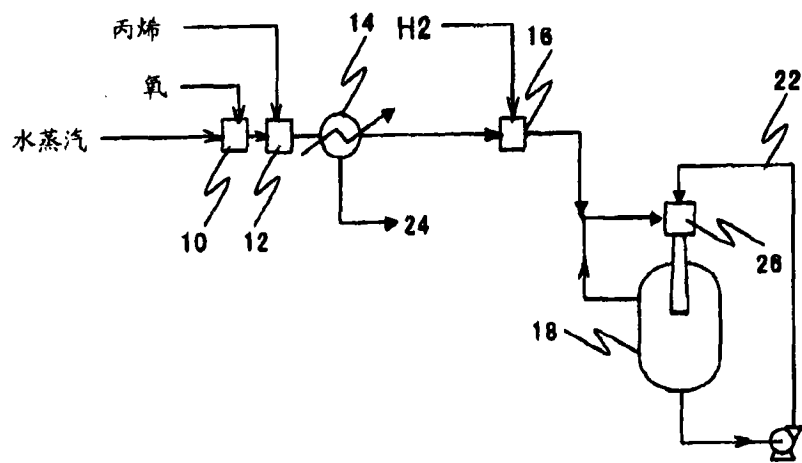


图 2

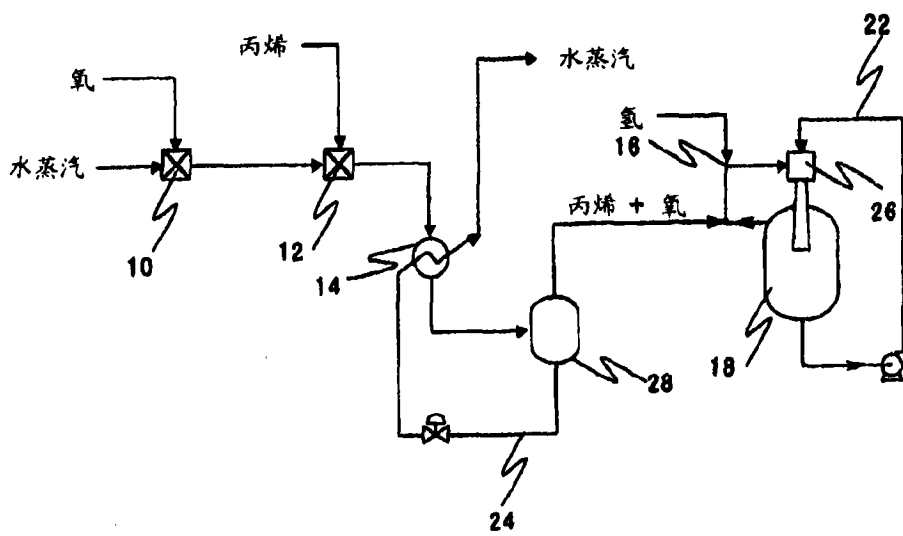


图 3

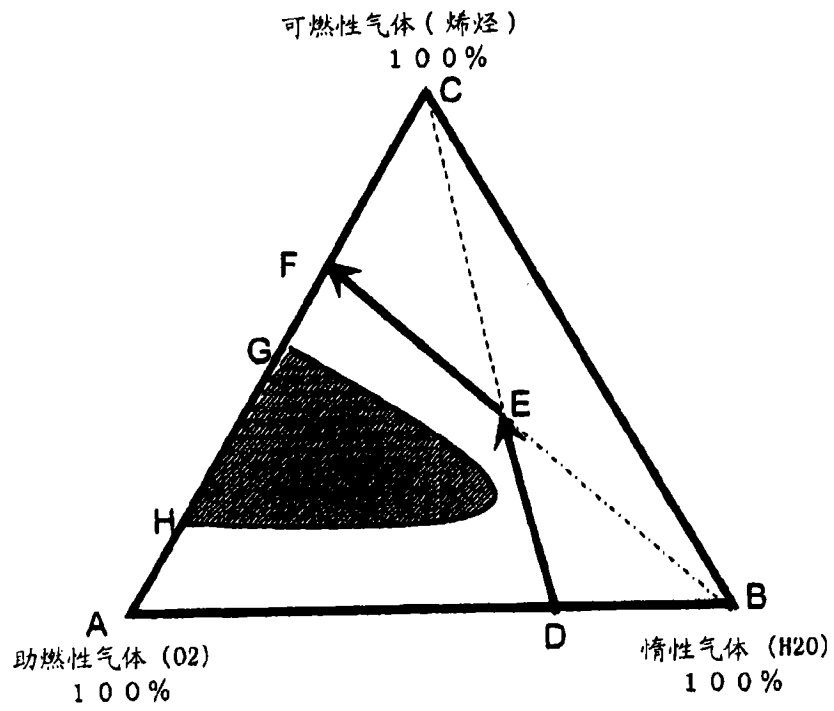


图 4

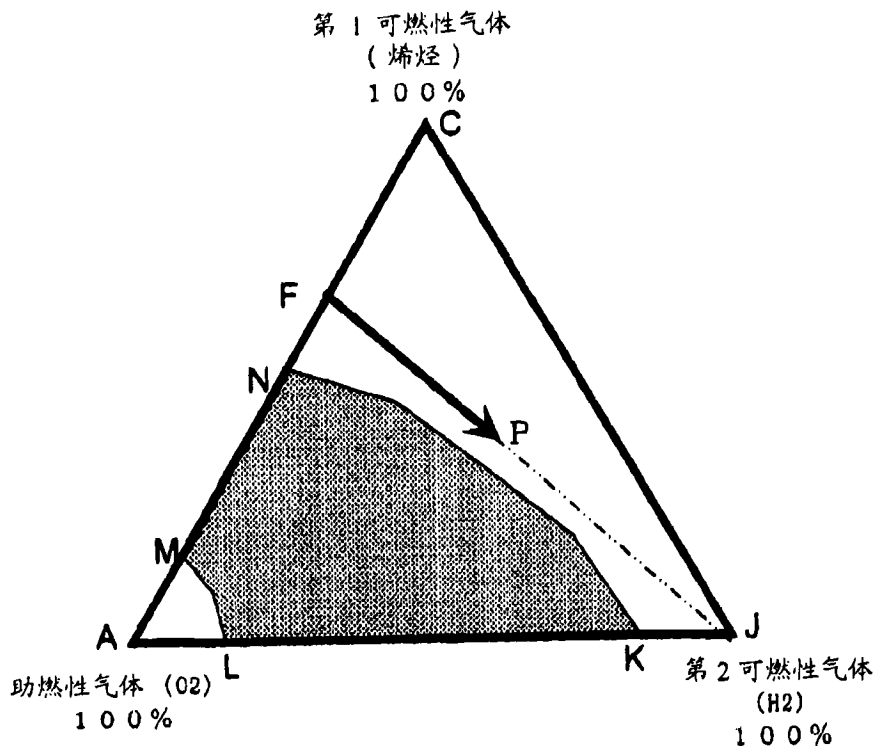


图 5

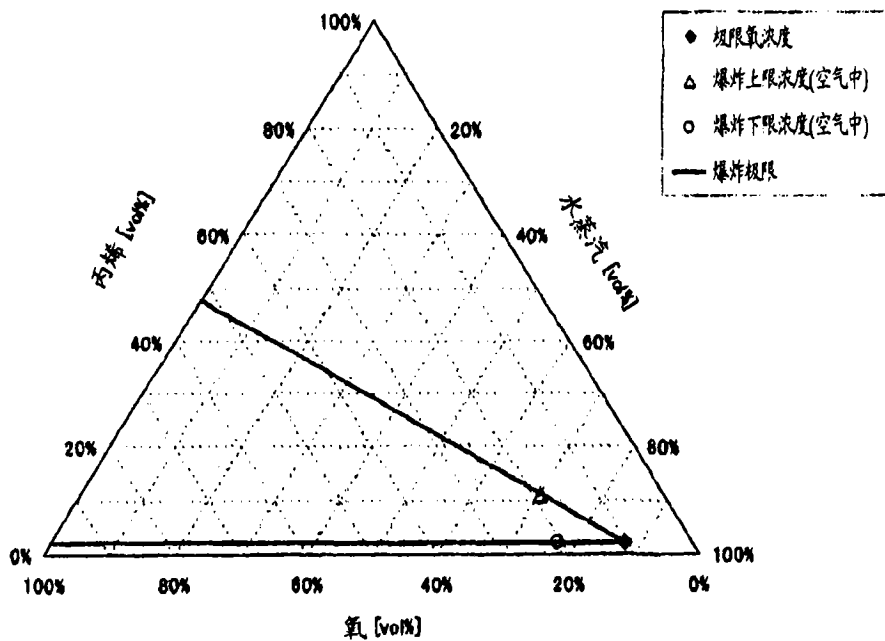


图 6

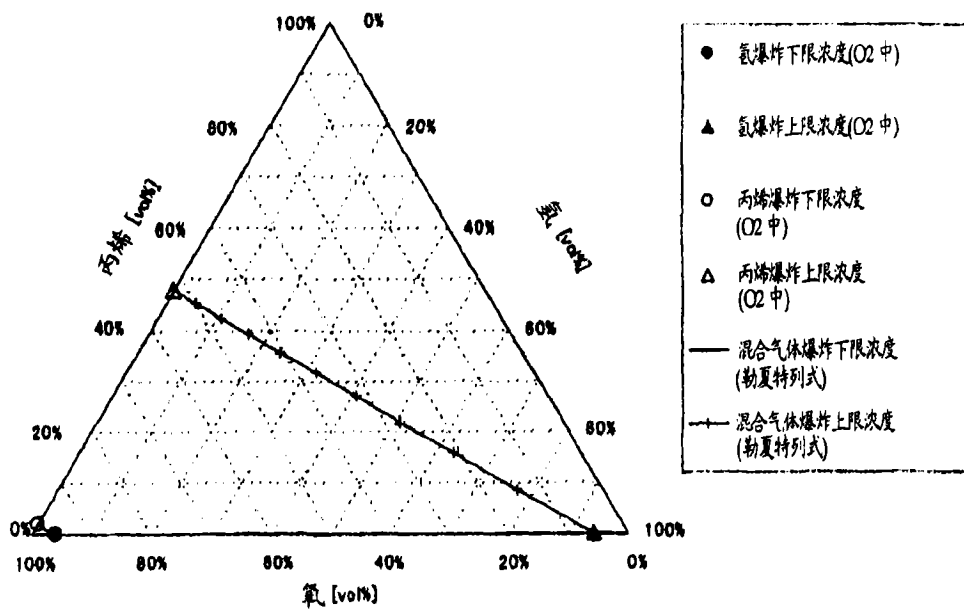


图 7