



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 05 213 T2 2004.04.08**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 237 883 B1**

(51) Int Cl.7: **C07D 301/10**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 05 213.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/33715**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 982 584.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/044219**

(86) PCT-Anmeldetag: **13.12.2000**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **21.06.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.09.2002**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **10.09.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.04.2004**

(30) Unionspriorität:  
**465100 16.12.1999 US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(73) Patentinhaber:  
**Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., US**

(72) Erfinder:  
**MONNIER, Robert, John, Kingsport, US;  
STAVINOHA, Leonard, Jerome, Longview, US;  
HARTLEY, Wayne, Gary, Kingsport, US;  
JAMESON, Elizabeth, Emily, Kingsport, US;  
BARNICKI, Donald, Scott, Kingsport, US**

(74) Vertreter:  
**WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und  
Rechtsanwälte, 81541 München**

(54) Bezeichnung: **GASPHASENEPOXIDIERUNG VON NICHT-ALLYLISCHEN OLEFINEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## Einführung

[0001] Diese Erfindung betrifft ein verbessertes Gasphasenverfahren für die selektive Epoxidierung von nicht-allylischen Olefinen, in dem die Epoxidierung in Anwesenheit von einer oder mehreren flüchtigen, stickstoffhaltigen basischen Verbindungen durchgeführt wird. Die Anwesenheit einer stickstoffhaltigen basischen Verbindung im olefinhaltigen Reaktionsgas oder -dampf unterdrückt die Bildung eines organischen harzigen Materials, das den Katalysator überzieht und dadurch die Katalysatoraktivität vermindert. Dieses harzige Material (Fouling) kann auch Verfahrensausrüstungen überziehen und verschmutzen, wodurch der Gasstrom durch den Reaktor und die zugehörige Anlage behindert oder gehemmt wird. Es wurde auch gefunden, dass der Einschluss einer stickstoffhaltigen Verbindung in das olefinhaltige Reaktionsgas die Aktivität des Epoxidierungskatalysators erheblich steigert.

## Technischer Hintergrund

[0002] Verfahren für die selektive Epoxidierung von Olefinen, die keine allylischen Wasserstoffatome enthalten (nicht-allylische Olefine), oder von Olefinen, die gehindert allylische Wasserstoffatome enthalten, werden von Monnier und Muehlbauer in den US-Patenten Nr. 4,897,498, 4,950,773, 5,081,096, 5,138,077 und 5,145,968 beschrieben. Stavinoha und Tolleson offenbaren im US-Patent Nr. 5,117,012 die selektive Epoxidierung von 1,3-Butadien (Butadien) zu 3,4-Epoxy-1-buten (EpB) durch Kontaktieren einer Mischung, die 1,3-Butadien, Sauerstoff und Methan umfasst, mit einem Silberkatalysator auf Träger bei erhöhten Temperaturen. Stavinoha, Monnier, Hitch, Nolen und Oltean beschreiben im US-Patent Nr. 5,362,890, die Vorteile, die sich aus der Verwendung eines (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Paraffinkohlenwasserstoffs als inertes Verdünnungsmittel im Beschickungsgas bei der Epoxidierung von bestimmten Olefinen, wie 1,3-Butadien, ergeben.

[0003] Die Epoxidierung von Olefinen, wie Butadien, in Anwesenheit eines modifizierten Silberkatalysators auf Träger zu einem Epoxid, wie 3,4-Epoxy-1-buten, gemäß bekannten Verfahren, wie denjenigen, die in den oben angegebenen Patenten beschrieben sind, führt zur Nebenproduktion eines hochsiedenden organischen harzigen Materials. Im allgemeinen hängt die Geschwindigkeit, mit der sich das Foulingmaterial bildet, wenigstens zum Teil vom Druck innerhalb des Epoxidierungsreaktors ab, wobei höhere Drücke zu einer schnelleren Foulingbildung führen. Dieses Foulingmaterial überzieht den Katalysator und verringert dadurch die Katalysatoraktivität, was wiederum zu einer niedrigeren Umwandlung des Olefinreaktanten und einer langsameren Produktion des gewünschten Epoxids führt. Dieses Fouling kann auch die Verfahrensausrüstung überziehen und verunreinigen, wodurch der Gasstrom durch den Reaktor und die zugehörige Anlage behindert oder gehemmt wird. Eine Ansammlung des Foulingmaterials über einen längeren Betriebszeitraum des kontinuierlichen Epoxidierungsverfahrens verkürzt die Lebensdauer des Katalysators erheblich, führt zu einem unannehmbaren Druckabfall im Reaktor während des normalen Betriebs, erniedrigt die Katalysatoraktivität und führt schließlich zu einer völligen Blockierung des Gasstroms durch den Reaktor. Das Entfernen des mit dem organischen Fouling überzogenen oder bedeckten Katalysatormaterials aus den typisch bei der Epoxidierung von Olefinen verwendeten Reaktorrohren ist äußerst schwierig, wobei es erhebliche Zeit kostet, das Fouling aus den Reaktorrohren und der zugehörigen Anlage, die sich stromabwärts vom Rohrreaktor befindet, zu entfernen.

[0004] Die US-Patente Nr. 5,618,954 und 5,905,161 betreffen die Verringerung der Bildung von Fouling bei der Epoxidierung von Butadien. Diese Patente offenbaren die Verwendung von 5–80 % Wasser im Beschickungsgas für den Epoxidierungsreaktor, um die Foulingrate zu senken. Jedoch tritt selbst bei Zugabe von Wasser ein Fouling auf, und der Silberkatalysator auf Träger erfordert eine häufige Regenierung in einem sauerstoff- und wasserdampfhaltigen Gasstrom. Außerdem kann die Zugabe von Wasser zu einem Prozessgasstrom, der reaktive Epoxide enthält, zur Bildung der entsprechender Dirole, z. B. 3-Buten-1,2-diol und 2-Buten-1,4-diol, führen, bei denen es sich um reaktive Spezies handelt, die weiter unter Bildung eines organischen Foulingrückstandes reagieren können. Obwohl es nicht genau bekannt ist, wie sich das organische Fouling bildet, wurde experimentell nachgewiesen, dass 3,4-Epoxy-1-buten, Sauerstoff und Wasser für das Wachstum oder die Vermehrung des organischen Foulings notwendig sind. Deshalb ist die Zugabe von Wasser, um die Bildung von organischem Fouling zu unterdrücken, dem Ziel, die Rate der organischen Foulingbildung zu erniedrigen, eigentlich abträglich. Schließlich kann die Zugabe von Wasserdampf in hohen Konzentrationen, wie sie in den genannten Patenten beschrieben ist, zur Zersetzung der modifizierten Silberkatalysatoren führen, die verwendet werden, um die Bildung der Olefinepoxide zu katalysieren.

[0005] Inui und Tanabe, Journal of Catalysis, 52, 375-384 (1978), erörtern die Auswirkungen einer Zugabe von verschiedenen Mengen an Ammoniak und substituierten Aminen, wie Monomethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethylamin, Diethylamin und Ethanolamin usw., zum Reaktor-Beschickungsstrom während der Ethylenepoxidierung. Die Autoren berichten, dass die Zugabe von Ammoniak und derartigen Aminen im Bereich von 200–34 000 ppmv zum Reaktor-Beschickungsstrom zu einer Verlangsamung der Ethylenoxidbildung

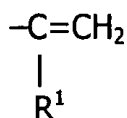
fürte. Bei den höheren Mengen wurde die katalytische Aktivität völlig unterdrückt.

#### Kurze Zusammenfassung der Erfindung

[0006] Wir haben gefunden, dass die Rate der Bildung von harzigem, hochsiedendem organischem Fouling bei der Epoxidierung von Olefinen durch Einschluss von mindestens einer stickstoffhaltigen basischen Verbindung in die gasförmige Reaktionsmischung erheblich verringert und möglicherweise eliminiert werden kann. Unsere Erfindung stellt in ihren breiteren Aspekten ein Verfahren zur Herstellung des Monoepoxids eines Olefinreaktanten bereit, der aus Norbornen, Norbornadien und Olefinen mit der allgemeinen Formel



ausgewählt ist, worin R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Alkyl ist und R<sup>2</sup> ein Arylrest oder die Gruppe

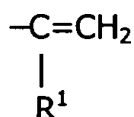


ist, vorausgesetzt, dass die Olefine der Formel (I) mehr als 2 Kohlenstoffatome enthalten und keine allylischen Wasserstoffatome enthalten, wobei das Verfahren umfasst: Kontaktieren eines Reaktionsgases, das den Olefinreaktanten, Sauerstoff, ein inertes Verdünnungsmittel und mindestens 5 Volumenteile pro Million (ppmv) mindestens einer stickstoffhaltigen basischen Verbindung umfasst, mit einem Silberepoxidierungskatalysator auf Träger bei einer Temperatur von etwa 175 bis 230°C und Gewinnen eines Gases, welches das Monoepoxid des Olefinreaktanten enthält.

[0007] Eine speziellere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht in einem kontinuierlichen Verfahren für die Herstellung des Monoepoxids eines Olefinreaktanten, der aus Norbornen, Norbornadien und Olefinen mit der allgemeinen Formel



ausgewählt ist, worin R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Alkyl ist und R<sup>2</sup> ein Arylrest oder die Gruppe



ist, vorausgesetzt, dass die Olefine der Formel (I) mehr als 2 Kohlenstoffatome enthalten und keine allylischen Wasserstoffatome enthalten, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

(1) kontinuierliches Einspeisen eines Gases, das etwa 3 bis 30 Mol% des Olefinreaktanten, etwa 3 bis 30 Mol% Sauerstoff, etwa 40 bis 90 Mol% eines inerten Verdünnungsmittels und mindestens 5 Volumenteile pro Million (ppmv) mindestens einer stickstoffhaltigen basischen Verbindung umfasst, in eine Epoxidierungszone, die einen Silberepoxidierungskatalysator auf Träger enthält und bei einer Temperatur von etwa 175 bis 230°C gehalten wird; und (2) kontinuierliches Entfernen eines Gases, das etwa 0,5 bis 5,0 Mol% des Monoepoxids des Olefinreaktanten, etwa 2 bis 28 Mol% des Olefinreaktanten, etwa 2 bis 28 Mol% Sauerstoff und etwa 40 bis 90 Mol% des inerten Verdünnungsmittels umfasst, aus der Epoxidierungszone.

[0008] Der Einschluss der stickstoffhaltigen basischen Verbindung in die Epoxidierungszone oder den Reaktor unterdrückt die Bildung von Fouling in einem Maß, welches den Betrieb des Epoxidierreaktors bei höheren Drücken erlaubt, was zu einer höheren Umwandlungsrate des Olefinreaktanten und somit zu einer höheren Produktionsrate des Monoepoxids führt. Die stickstoffhaltige basische Verbindung in der Epoxidierungszone führt auch zu einer Steigerung der Aktivität des Silberepoxidierungskatalysators auf Träger, z. B. zu einer Aktivitätssteigerung von 10 bis 30%. Ein weiterer Vorteil, der von der vorliegenden Erfindung bereitgestellt wird, besteht darin, dass die sauerstoffhaltige basische Verbindung, die in die Epoxidierungszone eingespeist wird, die basische Verbindung liefern kann, die im Produktgewinnungsverfahren, das im US-Patent Nr. 5,756,779 beschrieben ist, verwendet wird, um die Bildung von Butendiolen zu verringern.

[0009] Die stickstoffhaltigen basischen Verbindungen, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfassen Ammoniak und Amine, die im Gaszustand vorliegen und die in Bezug auf den Olefinreaktant, das Monoepoxidprodukt und den Sauerstoff unter den herrschenden Temperatur- und Druckbedingungen in der Epoxidationszone im wesentlichen inert (nicht reaktiv) sind. Beispiel für die Amine, die verwendet werden können, schließen Mono-, Di- und Trialkylamine ein, wie Monomethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Monopropylamin, Dipropylamin, Tripropylamin, Monobutylamin, Dibutylamin, Tributylamin, höher homologe Mono-, Di- und Trialkylamine und gemischte Mono-, Di-, und Trialkylamine. Diamine, wie Ethylendiamin und dergleichen, sowie Triamine, wie Ethylentriamin und dergleichen, sind im Bereich der vorliegenden Erfindung enthalten. Cyclische Amine, wie Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Piperazin, Pyrrol, Pyridin und die Lutidine, werden ebenfalls als im Bereich der Erfindung liegend betrachtet. Mono-, di- und trisubstituierte Amine können im Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden, um die Bildung von harzigem organischem Fouling zu verringern. Jedoch sollte, wenn das Hauptziel die gesteigerte Katalysatoraktivität ist, die stickstoffhaltige basische Verbindung aus Ammoniak und Aminen ausgewählt werden, die mindestens eine N-H-Bindung aufweisen, wodurch die Amine auf mono- und disubstituierte Amine, einschließlich Diaminen wie Ethylendiamin und cyclischer Amine, beschränkt sind. Das Amin weist vorzugsweise einen Siedepunkt von weniger als etwa 150°C auf und ist am bevorzugtesten ein Mono- oder Dialkylamin, das bis zu etwa 12 Kohlenstoffatome enthält.

[0010] Die Menge an Ammoniak und/oder Amin, die im Epoxidierungsverfahren verwendet wird, beträgt mindestens 5 ppmv, bezogen auf das Gesamtvolumen der Materialien, die in die Epoxidierungszone eingespeist werden. Normalerweise übersteigt die Beschickungsmenge an Ammoniak und/oder Amin 2 000 ppmv nicht. Der bevorzugte Bereich der Ammoniak- und/oder Aminbeschickung in die Epoxidierungszone liegt im Bereich von etwa 20 bis 500 ppm, bezogen auf das Gesamtvolumen der gasförmigen Materialien, die in die Epoxidierungszone eingespeist werden. Ammoniak und flüchtige mono- und disubstituierte Amine mit niedrigem Molekulargewicht stellen die bevorzugten stickstoffhaltigen basischen Verbindungen dar, die vorzugsweise in Konzentrationen von etwa 20 bis 500 ppmv verwendet werden, bezogen auf das Gesamtvolumen der gasförmigen Materialien, die in die Epoxidierungszone eingespeist werden. Der Ammoniak und/oder das Amin können auf verschiedene Weise in die Epoxidierungs-Reaktionszone eingebracht werden. Beispielsweise können sie vor dem Kontakt mit dem Katalysator mit dem Olefin, das oxidiert werden soll, und/oder dem sauerstoffhaltigen Gas gemischt werden, oder der Ammoniak und/oder das Amin können getrennt vom Beschickungsolefin und/oder dem sauerstoffhaltigen Gas in die Reaktionszone eingeführt werden. Der Ammoniak und/oder das Amin können kontinuierlich oder diskontinuierlich in die Epoxidierungs-Reaktionszone eingebracht werden. Beispielsweise kann der Ammoniak/das Amin über einen Zeitraum eingespeist werden, der ausreicht, um eine Steigerung der Katalysatoraktivität und der Produktivität des Verfahrens zu bewirken, was anhand der Zunahme der Umwandlung des Olefin-Reaktanten im Vergleich zu den Olefinumwandlung vor der Zugabe von Ammoniak und/oder Amin zum Beschickungsstrom festgestellt wird. Die Ammoniak- und/oder Aminbeschickung kann dann unterbrochen werden, wobei die höhere Katalysatoraktivität über längere Zeit hinweg beibehalten wird.

[0011] Bei den Silberepoxidierungskatalysatoren auf Träger, die in dem Verfahren, das von unserer Erfindung bereitgestellt wird, verwendet werden können, handelt es sich um bekannte Materialien, die gemäß veröffentlichten Verfahren hergestellt werden können, einschließlich der Katalysator-Herstellungsverfahren, die in den US-Patenten 4,039,561, 4,169,009, 4,267,073, 4,389,338, 4,769,358 und 5,081,096 beschrieben sind. So umfassen die Katalysatoren, die im vorliegenden Verfahren nützlich sind, ein Katalysator-Trägermaterial, auf dessen Oberfläche etwa 1 bis 30 Gew.-% Silber und etwa 10 bis 5 000 Gewichtsteile pro Million (ppmw) Epoxidierungskatalysator-Modifikationsmittel abgeschieden sind, welches aus Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Thallium ausgewählt ist. Der Gewichtsprozentsatz des Silbers und die ppmw des Modifikationsmittels (auch als Promotor bezeichnet), sind auf das Gesamtgewicht des Katalysators, d.h. auf den fertigen Katalysator, bezogen. Die Modifikationsmittelkomponente des Katalysators kann zwar als ein Salz, Oxid oder Hydroxid des Modifikationsmittelelements vorliegen, aber die Konzentration des Katalysator-Modifikationsmittels ist allein auf das Modifikationsmittelelement bezogen.

[0012] Die Trägerkomponente der Katalysatoren kann aus einer großen Zahl von herkömmlichen porösen, hitzebeständigen Katalysatorunterlagen oder -trägermaterialien ausgewählt werden, welche in Anwesenheit der ethylenisch ungesättigten Verbindung und der sauerstoffhaltigen Gasbeschickungen und der Produkte in den Verfahren, in dem der Katalysator verwendet wird, im Wesentlichen inert sind. Diese herkömmlichen Materialien können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein und weisen vorzugsweise eine makroporöse Struktur auf, d. h. eine Struktur mit einer Oberfläche von unter etwa 10 m<sup>2</sup>/g. Diese Trägermaterialien weisen typisch eine Scheinporosität von mehr als 20% auf. Träger, die eine Siliciumdioxid- und/oder Aluminiumoxid-haltige Zusammensetzung aufweisen, sind im allgemeinen bevorzugt. Spezielle Beispiele für geeignete Träger sind die Aluminiumoxide (einschließlich der Materialien, die unter dem Handelsnamen "Alundum" ver-

kauf werden), Bimsstein, Magnesiumoxid, Zirconiumdioxid, Kieselgur, Fullererde, Siliciumcarbid, poröse Agglomerate, die Silicium und/oder Siliciumcarbid enthalten, Siliciumdioxid, ausgewählte Tonerden, künstliche und natürliche Zeolithe und Keramiken. Feuerfeste Träger, die für die Herstellung der im Verfahren unserer Erfindung nützlichen Katalysatoren besonders geeignet sind, umfassen die Aluminiumoxid-haltigen Materialien, vor allem diejenigen, die alpha-Aluminiumoxid enthalten. Im Falle von alpha-Aluminiumoxid enthaltenden Trägern werden diejenigen bevorzugt, die, gemessen anhand des BET-Verfahrens, eine spezifische Oberfläche von etwa 0,3 bis 10 m<sup>2</sup>/g aufweisen und die, gemessen anhand herkömmlicher Quecksilber- oder Wasserabsorptions-Verfahren, eine Scheinporosität von etwa 25 bis etwa 60 Vol.-% aufweisen. Das BET-Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche ist in Brunauer, S., Emmett, P. H. und Teller, E.). Am. Chem. Soc., 60, 309-16 (1938) detailliert beschrieben.

[0013] Die folgenden Materialien sind spezielle Beispiele für die Katalysatorträger, die verwendet werden können.

I. Norton SN-06595, ein fluidisierbares Pulver mit einer Oberfläche von 0,26 m<sup>2</sup>/g, einem Gesamt-Porenvolumen von 0,675 cm<sup>3</sup> (Hg)/g, einem mittleren Porendurchmesser von 19 Mikrometern (µm), einer Packungsdichte von 0,98 g/cm<sup>3</sup> und einer chemischen Zusammensetzung (Gew.-%) von: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 84,7, SiO<sub>2</sub> - 13,4, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,21, TO - 0,47, CaO - 0,21, MgO - 0,12, Na<sub>2</sub>O - 0,15, K<sub>2</sub>O - 0,26.

II. Norton SN-08228, 0,1875 Inch-Pellets mit einer Oberfläche von 0,26 m<sup>2</sup>/g, einem Gesamt-Porenvolumen von 0,23 cm<sup>3</sup> (Hg), einem mittleren Porendurchmesser von 19 µm, einer Packungsdichte von 0,90 g/cm<sup>3</sup> und einer chemischen Zusammensetzung (Gew.-%) von: Aluminiumoxid - 84,7, SiO<sub>2</sub> - 13,4, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,21, TO<sub>2</sub> - 0,47, CaO - 0,21, MgO - 0,12, Na<sub>2</sub>O - 0,15, K<sub>2</sub>O - 0,26.

III. Norton SA-5252, 0,1875 Inch-Kugeln mit einer Oberfläche von 0,39 m<sup>2</sup>/g, einem Gesamt-Porenvolumen von 0,36 cm<sup>3</sup> (Hg)/g, einem mittleren Porendurchmesser von 5,4 µm, einer Packungsdichte von 0,94 g/cm<sup>3</sup> und einer chemischen Zusammensetzung (Gewichtsprozent) wie folgt: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 93,1, SiO<sub>2</sub> - 5,6, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,3, TiO<sub>2</sub> - 0,1, CaO - 0,1, MgO - 0,3, Na<sub>2</sub>O - 0,1, K<sub>2</sub>O - 0,1.

IV. Norton 5552 Aluminiumoxid-Ringe - 0,25 Inch-Ringe mit einer Oberfläche von 0,43 m<sup>2</sup>/g, einem Gesamt-Porenvolumen von 0,37 cm<sup>3</sup> (Hg)/g, einem mittleren Porendurchmesser von 7 µm, einer Packungsdichte von 0,80 g/cm<sup>3</sup> und einer chemischen Zusammensetzung (Gewichtsprozent) von: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 93,1, SiO<sub>2</sub> - 5,6, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,3, TO<sub>2</sub> - 0,1, CaO - 0,1, MgO - 0,3, Na<sub>2</sub>O - 0,1, K<sub>2</sub>O - 0,1.

V. Norton SN-82501, 0,1875 Inch-Kugeln mit einer Oberfläche von 0,13 m<sup>2</sup>/g, einem Gesamt-Porenvolumen von 0,37 cm<sup>3</sup> (Hg)/g, einem mittleren Porendurchmesser von 32,5 µm, einer Packungsdichte von 0,88 g/cm<sup>3</sup> und einer chemischen Zusammensetzung (Gewichtsprozent) von: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 85,0, SiO<sub>2</sub> - 12,0, und die übrigen 3 % als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TO<sub>2</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O und K<sub>2</sub>O.

[0014] Obwohl nicht bevorzugt, schließen weitere Trägermaterialien, die verwendet werden können, die folgenden ein: Zinkoxid, z. B. mit einer Oberfläche von etwa 3,9 m<sup>2</sup>/g und eine Teilchengröße von etwa 75–250 µm; Titandioxid, z. B. mit einer Oberfläche von etwa 0,5 m<sup>2</sup>/g und einer Teilchengröße von etwa 40–75 µm; Calciumoxid; Siliciumdioxid, z. B. mit einer Oberfläche von etwa 0,18 m<sup>2</sup>/g und einer Teilchengröße von etwa 75–250 µm; Bariumoxid, z. B. mit einer Oberfläche von etwa 1 m<sup>2</sup>/g und einer Teilchengröße von etwa 40–75 µm; Bornitrid, Siliciumnitrid und Siliciumcarbid.

[0015] Eine bevorzugte Klasse von Trägermaterialien umfasst alpha-Aluminiumoxid-Träger mit geringer Oberfläche, die relativ gleichmäßige Porendurchmesser aufweisen und vollständiger dadurch charakterisiert werden, dass sie (1) spezifische BET-Oberflächen von etwa 0,1 m<sup>2</sup>/g bis etwa 2,0 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise von etwa 0,3 m<sup>2</sup>/g bis etwa 1,0 m<sup>2</sup>/g, und (2) Scheinporositäten von etwa 42 % bis etwa 60 %, vorzugsweise von etwa 46% bis etwa 58% aufweisen.

[0016] Die tatsächliche physikalische Form des Katalysatorträgers ist nicht besonders wichtig. Obwohl die Form des Katalysatorträgers wenig Einfluss auf die Katalysatoraktivität hat, wird aus praktischen Überlegungen, beispielsweise bezüglich der Leichtigkeit der Wärmeübertragung, des Massentransfers, des Druckabfalls aufgrund von Beschränkungen des Fluidstroms, der Effizienz des Gas/Flüssigkeit/Feststoff-Kontakts, der Katalysatorlebensdauer und dergleichen, die Verwendung von definierten Formen wie Kugeln, Pellets, Extrudaten, Ringen, Sätteln und dergleichen bevorzugt. Die bei der Epoxidierung von ethylenisch ungesättigten Verbindungen verwendeten herkömmlichen kommerziellen Festbettreaktoren liegen typisch in Form von mehreren parallelen oder in Reihe angeordneten langgestreckten Rohren (in einer geeigneten Hülle) vor. In solchen Reaktoren wird vorzugsweise ein Träger verwendet, der abgerundete Formen aufweist, beispielsweise Kugeln, Pellets, Ringe, Tabletten und dergleichen mit Durchmessern von etwa 0,1 Inch bis etwa 0,8 Inch.

[0017] Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der Katalysatoren aus einer anorganischen Silberverbindung umfasst die folgenden Schritte: (1) Bilden eines Katalysatorvorstufe durch Kontaktieren eines porösen Trägermaterials mit wässrigen Lösungen einer anorganischen Silberverbindung und einer Modifikationsmittelverbindung entweder in einem oder in zwei Schritten und Trocknen des resultierenden imprägnierten Trägermaterials, (2) gegebenenfalls Kalzinieren der Katalysatorvorstufe, wobei ein Gas, wie Luft, Sauerstoff-abgereicherte Luft, Stickstoff, Argon, Helium oder dergleichen, bei erhöhten Temperaturen über oder durch die Kata-

lysatoren vorstufe geleitet wird, und (3) Bewirken eines innigen Kontakts der Katalysatorvorstufe mit einem Gas, welches (i) Wasserstoff oder (ii) ein inertes Gas umfasst, das mindestens 4 Vol.-% Wasserstoff enthält, bei einer Temperatur von etwa 170 bis 600°C. Die Herstellung der Katalysatorvorstufe aus einer organischen Silberverbindung, wie einem Silberaminoxalat, z. B. Silberbisethylendiaminoxalat, umfasst die Schritte: (1) Bilden einer Katalysatorvorstufe durch Kontaktieren eines porösen Trägermaterials mit wässrigen Lösungen einer organischen Silberverbindung und einer Modifikationsmittelverbindung entweder in einem oder in zwei Schritten und Trocknen des resultierenden imprägnierten Trägermaterials, (2) gegebenenfalls Kalzinieren der Katalysatorvorstufe, wobei ein Gas, wie Luft, Sauerstoff-abgereicherte Luft, Stickstoff, Argon, Helium oder dergleichen, bei erhöhten Temperaturen über oder durch die Katalysatorvorstufe geleitet wird, und (3) Erwärmen der Katalysatorvorstufe bei einer Temperatur von 150 bis 300°C, um die organische Silberverbindung thermisch zu zersetzen.

[0018] Die Katalysatorvorstufen können anhand von Verfahren hergestellt werden, die dem Fachmann bekannt sind, beispielsweise durch Fällen geeigneter Silber- und Modifikationsmittelverbindungen auf dem Träger, durch Imprägnieren, durch Kopräzipitation der Silber- und Modifikationsmittelverbindung und des Trägermaterials, durch Zusammenmahlen des Trägermaterials und der Silber- und Modifikationsmittelverbindung in Teilchenform und dergleichen. Die Reihenfolge, in welcher das Modifikationsmittel dem Trägermaterial einverleibt wird, ist nicht kritisch, z. B. kann der Träger mit einer Silberquelle, dann dem Modifikationsmittel in Kontakt gebracht werden, oder der Träger kann mit der Modifikationsmittelverbindung, dann mit einer Silberverbindung in Kontakt gebracht werden, oder das Trägermaterial kann gleichzeitig sowohl mit einer Modifikationsmittelverbindung als auch mit einer Silberverbindung in Kontakt gebracht werden.

[0019] Die bei der Herstellung der Katalysatorvorstufe verwendete Silberverbindung ist nicht kritisch. Typisch umfasst die Herstellung der Katalysatorvorstufe das Imprägnieren des Trägermaterials mit der Lösung einer Silberverbindung in Wasser, einem Alkohol, einem Glycoether oder einer Mischung davon. Beispielhafte Verbindungen sind Silbernitrat, Silberoxalat, Silberacetat und dergleichen. Der Fachmann weiß, dass bestimmte organische Silberverbindungen den Zusatz von Ammoniak oder einem Amin erfordern, um die organische Silberverbindung in einem wässrigen Medium löslich zu machen; so wird die Verwendung solcher die Löslichkeit fördernden Zusätze bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung in Betracht gezogen.

[0020] Die Katalysatoren können etwa 1 bis 30 Gew.-% Silber enthalten, berechnet als elementares oder metallisches Silber und bezogen auf das Gesamtgewicht des aktiven Katalysators. Die Beladungsmenge des Silbers auf dem Träger liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 2 bis 25 Gew.-%, am bevorzugtesten von etwa 5 bis 20 Gew.-% elementarem Silber. Das Silber liegt typisch in Form von gleichmäßig verteilten, diskontinuierlichen, haftenden, im wesentlichen halbkugelförmigen, diskreten Teilchen mit einem im Wesentlichen gleichmäßigen Durchmesser von etwa 0,1 bis 5,0 µm vor. Katalysatoren, die Silberteilchen von unter etwa 0,1 µm tragen, ergeben schlechte Katalyseergebnisse, während Silberteilchen, die größer als 5,0 µm sind, nicht als gleichmäßig beabstandete, diskontinuierliche Teilchen erscheinen, sondern scheinbar eine kontinuierliche Schicht aus miteinander verwachsenen Kristallen ergeben, was dazu führt, dass der Katalysator aufgrund des Verlustes an Silberoberfläche eine schlechtere Aktivität zeigt.

[0021] Die chemische Form der Modifikationsmittelkomponente der fertigen Katalysatoren ist nicht bekannt. Höchstwahrscheinlich wandelt die Wärme- und/oder Wasserstoff-Behandlung, welcher der imprägnierte Träger bei der Reduktion der Silbersalze zu metallischem Silber unterzogen wird, die Modifikationsmittelverbindungen oder -salze jedoch in eine Oxid-, eine oxidische oder Halogenid-Verbindung um. Die Menge der Modifikationsmittelverbindung, die auf dem Katalysatorträger vorliegt, wird hierin als Gewichtsprozent Modifikationsmittelelement und nicht Modifikationsmittelverbindung, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, ausgedrückt.

[0022] Die Menge des Modifikationsmittelelements, die auf der Katalysatoroberfläche vorliegt, kann erheblich variieren, beispielsweise abhängig vom speziell verwendeten Trägermaterial und/oder seiner Oberfläche und der Menge des Silbers auf dem Katalysator. Im Allgemeinen liegt die Menge des Modifikationsmittelelements auf dem aktiven Katalysator im Bereich von etwa 10 bis 5 000 Teile pro Million (ppm bezüglich Gewicht), bezogen auf das Gesamtgewicht des aktiven Katalysators. Die Konzentration des Modifikationsmittels liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 20 bis 3 000 ppm, wobei Mengen im Bereich von etwa 50 bis 1600 ppm (gleicher Bezug) besonders bevorzugt sind. Bei dem Modifikationsmittelelement handelt es sich vorzugsweise um Cäsium, Rubidium oder Thallium. Normalerweise liegt das Silber : Modifikationsmittel-Gewichtsverhältnis der fertigen oder aktiven Katalysatoren im Bereich von etwa 50 : 1 bis 4000 : 1, vorzugsweise im Bereich von etwa 100 : 1 bis 2500 : 1 und am bevorzugtesten im Bereich von etwa 100 : 1 bis 2000 : 1.

[0023] Silber und das Modifikationsmittel sind normalerweise die einzigen aktiven Bestandteile, die den Trägermaterialien in katalytisch wirksamen Mengen hinzugefügt werden. Es ist jedoch nicht ungewöhnlich, dass erhebliche Mengen, häufig bis zu etwa 10 000 ppm bezüglich Gewicht, an Alkalimetall (üblicherweise Kalium) innerhalb des porösen Trägers vorhanden sind, und zwar (1) aufgrund der Verwendung von Trägermaterialien, die natürlich vorkommende Alkalimetalle enthalten, oder (2) aufgrund der Zugabe von Alkalimetall bei der Herstellung des Trägers. Diese Mengen an Alkalimetall, die in nicht-auslaugbarer Form im Träger und nicht auf

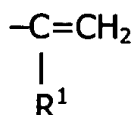
der Oberfläche vorhanden sind, scheinen nicht zur Leistung der Katalysatoren beizutragen.

[0024] Die Katalysatorvorstufe, die ein Katalysator-Trägermaterial umfasst, auf dem die Silber- und Modifikationsmittelverbindung abgeschieden sind, wie oben beschrieben, wird dadurch in einen aktiven Katalysator umgewandelt, daß man nach dem fakultativen Kalzinierungsschritt die Vorstufe bei einer Temperatur von etwa 170 bis 600°C in einen innigen Kontakt mit einem Gas bringt, das (i) Wasserstoff oder (ii) ein inertes Gas umfasst, welches mindestens etwa 4 Vol.-% Wasserstoff enthält, wodurch die Silberverbindung zu elementarem Silber reduziert wird und die Thalliummetallverbindung vermutlich in ein Oxid und/oder Hydroxid umgewandelt wird. Die speziellen Bedingungen, die bei der Hochtemperatur-Wasserstoffbehandlung angewendet werden, können erheblich variieren, da die Wasserstoffkonzentration und -temperatur ebenso wie die Kontaktzeiten voneinander abhängen. Wenn die Katalysatorvorstufe andererseits eine organische Silberverbindung wie ein mit Amin solubilisiertes Silberoxalat umfasst, kann die Katalysatorvorstufe durch thermische Zersetzung an Luft bei Temperaturen von etwa 150 bis 300°C in den aktiven Zustand umgewandelt werden. Eine solche thermische Zersetzung erfordert die Erwärmung des Katalysatorvorstufe bei einer Temperatur und über einen Zeitraum, die ausreichen, um das organische Silbersalz völlig zu metallischem Silber zu reduzieren.

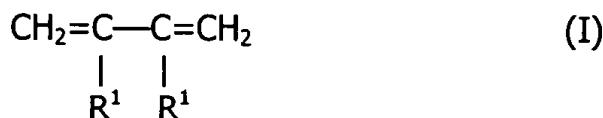
[0025] Die Olefinreaktanten, die in dem Verfahren verwendet werden können, schließen Norbornen, Norbornadien und Olefine mit der allgemeinen Formel



ein, in der R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Alkyl ist und R<sup>2</sup> eine Arylgruppe, eine tertiäre Alkylgruppe, wie Tertiärbutyl, Tertiäramyl oder Tertiäroctyl oder eine Gruppe mit der Formel



ist, mit der Maßgabe, dass R<sup>1</sup> keine Wasserstoffatome in einer zu der ethylenischen Unsatigung allylischen Position aufweist, d. h. zu der bzw. den >C=C<-Gruppe(n). Bei den durch R<sup>1</sup> dargestellten Alkylgruppen kann es sich um unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl mit bis zu etwa 12 Kohlenstoffatomen handeln. Solche Alkylgruppen sind vorzugsweise unsubstituiertes Alkyl bis zu etwa 4 Kohlenstoffatomen. Wenn der Reaktant ein Olefin mit der Formel



ist, können die Substituenten R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sein. Bei den durch R<sup>2</sup> dargestellten Arylgruppen kann es sich um unsubstituiertes oder substituiertes carbocyclisches Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen handeln, z. B. um unsubstituierte und substituierte Phenyl- und Naphthylreste. Beispiele für die Substituenten, die an den Arylgruppen vorhanden sein können, schließen Alkyl mit bis zu etwa 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit bis zu etwa 4 Kohlenstoffatomen, Halogen, wie Chlor und Brom, Hydroxy, Vinyl und dergleichen ein.

[0026] Die Epoxide, die aus den Olefinen der Formel (I) gemäß dem hierin beschriebenen Epoxidierungsverfahren erzeugt werden, weisen die allgemeine Formel



auf, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> wie oben definiert sind. Das durch unsere Erfindung bereitgestellte Verfahren ist besonders für die selektive Monoepoxidierung von Butadien zu 3,4-Epoxy-1-buten geeignet.

[0027] Unser neues Verfahren kann bei einer Temperatur im Bereich von etwa 175 bis 230°C durchgeführt werden, wobei der Bereich von 185 bis 225°C besonders bevorzugt ist. Der Druck in der Epoxidierungszone kann im Bereich von etwa 0,5 bis 20 bar absolut (bara), vorzugsweise von etwa 1 bis 10 bara liegen. Es ist offensichtlich, dass die spezielle Kombination von Temperatur und Druck so gewählt wird, dass alle Komponenten der Beschickung in die Epoxidierungszone im gasförmigen Zustand gehalten werden. Wie bereits erwähnt, besteht einer der Vorteile, die von der vorliegenden Erfindung bereitgestellt werden, darin, dass das

Epoxidierungsverfahren im kommerziellen Maßstab bei Drücken durchgeführt werden kann, die höher sind als diejenigen, die bisher eingesetzt wurden.

[0028] Das inerte Verdünnungsmittel, das im vorliegenden Verfahren verwendet werden kann, kann aus Helium, Stickstoff und Paraffinkohlenwasserstoffen, wie geradkettigen und verzweigten Alkanen, die bis zu 6 Kohlenstoffatome enthalten, z. B. Methan, Ethan, Propan, Butan, Isobutan, Pentan und Hexan, ausgewählt werden.

[0029] Die Vorteile und der Nutzen, die von der vorliegenden Erfindung bereitgestellt werden, können erreicht werden, indem man ein Gas, das etwa 3 bis 30 Mol% des Olefinreaktanten, etwa 3 bis 30 Mol% Sauerstoff und etwa 40 bis 90 Mol% eines Paraffinkohlenwasserstoffs, der 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthält, wobei das Sauerstoff Paraffinkohlenwasserstoff-Molverhältnis im Bereich von etwa 0,03 : 1 bis 0,75 : 1 liegt, und 2 bis 2 000 ppmv Ammoniak und/oder Amin, vorzugsweise etwa 20 bis 500 ppmv Ammoniak umfasst, in die Epoxidierungszone einspeist. Normalerweise enthält das Beschickungsgas auch insgesamt etwa 1 bis 10 Mol% andere Komponenten, wie Wasser, Kohlendioxid, Argon und rückgeführtes Epoxidprodukt. Bis zu etwa 10 Mol% der inerten Verdünnungsmittel-Komponente des Beschickungsgases können aus einem oder mehreren anderen inerten Gasen, beispielsweise Argon, Methan und Stickstoff, bestehen. Das Beschickungsgas für unser neues kontinuierliches Verfahren umfasst vorzugsweise (1) etwa 5 bis 25 Mol% Olefinreaktanten, (2) etwa 5 bis 25 Mol% Sauerstoff, (3) etwa 40 bis 80 Mol% Paraffinkohlenwasserstoff, der 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist, (4) 20 bis 500 ppmv Ammoniak und/oder Amin und (5) insgesamt etwa 0 bis 10 Mol% andere Komponenten, die aus Wasser, Kohlendioxid, Argon und rückgeführtem Epoxidprodukt ausgewählt sind.

[0030] Die Selektivität unseres neuen Epoxidierungsverfahrens kann erhöht werden, wenn man das Verfahren in Anwesenheit eines Halogenid-, typisch Chloridions, durchführt. Halogenidionen können unter Verwendung eines Halogenid- (Chlorid-) Salzes des bei der Herstellung der Katalysatoren verwendeten Modifikationsmittels in das Verfahren eingebracht werden. Alternativ können die Halogenidionen zum Teil oder ganz durch Einschluss eines oder mehrerer organischer Halogenide in die Gasbeschickung in das Verfahren eingebracht werden, z. B. in einer Konzentration von etwa 1 bis 40 ppm. Beispiele für solche organischen Halogenide umfassen Verbindungen mit der Formel  $R^3X$ , worin  $R^3$  eine Kohlenwasserstoffgruppe oder eine halogenierte Kohlenwasserstoffgruppe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen ist und X ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder Brom, ist, und worin  $R^3$  mindestens ein Wasserstoffatom enthält, das ausreichend sauer ist, um  $R^3X$  in die Lage zu versetzen, unter den Reaktionsbedingungen eine Dehydrohalogenierung einzugehen. Beispiele für organische Halogenide umfassen  $C_1$ -Verbindungen, wie Methylchlorid, Methylbromid, Methylenchlorid, Methylenbromid, Chloroform und Bromoform und dergleichen;  $C_2$ -Verbindungen, wie Ethylchlorid, Ethylbromid, Dichlorethan, Dibromethan, Vinylchlorid, Dichlorethylen, Trichlorethylen und dergleichen;  $C_3$ -Verbindungen, wie Dichlorpropan, Dibrompropan, Dichlorpropen, Dibrompropen und dergleichen;  $C_4$ -Verbindungen, wie Chlorbutan, Brombutan, Dichlorbutan, Dibrombutan, Chlorbuten, Brombuten, Dichlorbuten, Dibrombuten und dergleichen;  $C_5$ -Verbindungen, wie Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Pentachlorpentan oder -penten, Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Pentabrompentan oder -penten, Cyclopentylchlorid, Cyclopentylbromid und dergleichen;  $C_6$ -Verbindungen, wie Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexachlorhexan oder -hexen, Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexabromhexan oder -hexen, Cyclohexylchlorid, Cyclohexylbromid, Chlorbenzol, Brombenzol und dergleichen;  $C_7$ -Verbindungen, wie Chlortoluol, Bromtoluol Benzylchlorid, Benzylbromid, Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa- und Heptachlorheptan oder -hepten, Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa- und Heptabromheptan oder -hepten, Chlorcycloheptan, Bromcycloheptan und dergleichen;  $C_8$ -Verbindungen, wie Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und Octachloroctan oder -orten, Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und Octabromoctan oder -orten und dergleichen; sowie Mischungen von irgend zwei oder mehr derselben.

[0031] Das organische Halogenid kann auf verschiedene Weise in die Oxidationsreaktionszone eingebracht werden. Beispielsweise kann es mit dem zu oxidierenden Olefin und/oder dem sauerstoffhaltigen Gas vor dem Kontakt mit dem Katalysator gemischt werden, oder das organische Halogenid kann getrennt vom Beschickungsolefin und/oder dem sauerstoffhaltigen Gas in die Reaktionszone eingeführt werden. Die Konzentration des organischen Halogenids in der Beschickung zu der Epoxidierungszone liegt vorzugsweise bei etwa 2 bis 20 Volumenteilen pro Million (ppmv). Dichlorethan und Chlorbutan sind die bevorzugten organischen Halogenide.

[0032] Der Zusatz eines stickstoffhaltigen basischen Materials zur Beschickung in den Reaktor trägt auch dazu bei, den Verlust von EpB an Butandiole im Gewinnungsabschnitt des Verfahrens zu vermindern. Das Einbringen einer Base in den Gewinnungsabschnitt eines EpB-Verfahrens ist im US-Patent Nr. 5,756,779 beschrieben. Unsere Erfindung erläutert somit weiter die Verfahren des Zusatzes einer Base in dem Gewinnungsabschnitt. Tatsächlich sorgt der Zusatz von Ammoniak und/oder Amin zur Reaktorbeschickung für einen ausgezeichneten Kontakt mit den sauren Komponenten im gasförmigen Produktstrom und reduziert so die Diolbildung bis auf ein sehr geringes Maß und verringert oder eliminiert auch die Notwendigkeit der Einbringung eines Alkalimetallbasenmaterials in den Gewinnungsabschnitt.

## Beispiele

[0033] Das neue Verfahren der vorliegenden Erfindung wird weiter durch die folgenden Beispiele erläutert. Solange nichts anderes angegeben ist, umfasste der in den Beispielen verwendete Epoxidierungskatalysator einen gesinterten Aluminiumoxid-Träger in Form von Teilchen mit Durchmessern im Bereich von 0,7 bis 1 cm, auf denen 12 Gew.-% Silber und 1250 Gewichtsteile pro Million (ppmw) Cäsium abgeschieden waren. Diese Katalysatoren wurden gemäß bekannten Verfahren durch Imprägnieren des Trägermaterials mit Lösungen eines Silberamminsalzes und von Cäsiumnitrat, gefolgt von einer thermischen Zersetzungs/Reduktions-Behandlung in Anwesenheit eines sauerstoffhaltigen Gases, hergestellt, durch welche das Silbersalz in Silbermetall überführt wurde.

[0034] Die Katalysatorleistung wurde gemessen, nachdem mit jeder Kombination von Verfahrensbedingungen ein Fließgleichgewicht erreicht worden war. Die katalytische Aktivität wird in Molprozent EpB (Mol% EpB) im Rektorausfluss ausgedrückt, wobei Mol% EpB definiert ist als

$$\frac{\text{Mol EpB im Produktausfluss}}{\text{Gesamt-Mol sämtlicher Gaskomponenten im Produktausfluss}}$$

$$\times 100$$

Gesamt-Mol sämtlicher Gaskomponenten im Produktausfluss

und die Selektivität die prozentuale Selektivität für Epoxybuten ist und als

$$\frac{\text{Mol Butadien umgewandelt in Epoxybuten}}{\text{Mol Butadien umgewandelt in sämtliche Produkte}}$$

$$\times 100$$

Mol Butadien umgewandelt in sämtliche Produkte

definiert ist.

[0035] Die katalytische Aktivität kann auch als die prozentuale Umwandlung des Butadiens im Beschickungsstrom in sämtliche Produkte ausgedrückt werden:

$$\frac{\text{Mol Butadien umgewandelt in Produkte}}{\text{Mol eingespeistes Butadien}}$$

$$\times 100$$

Mol eingespeistes Butadien

Vergleichsbeispiel 1

[0036] Das Vergleichsbeispiel 1 und die Beispiele 1–3 wurden in einem Reaktor ausgeführt, der einen Edelstahl-Rohrreaktor mit einer Länge von 45,7 cm (18 Inch), einem Außendurchmesser von 9,5 mm (0,375 Inch) und einem Innendurchmesser von 7,75 mm (0,305 Inch) umfasste. Der Reaktor war mit einer Messinghülle mit einem Durchmesser von 25,4 mm (1 Inch) ummantelt, um ein ungefähr isothermes Katalysatortemperaturprofil aufrechterhalten. Ein einstellbarer Temperaturmess-Stutzen war in das Katalysatorbett eingeführt. Der Katalysator (12,24 g) wurde in den Reaktor geladen und 2 Stunden lang bei 250°C in situ im Luftstrom erwärmt. Dann wurde die Temperatur auf 180°C gesenkt, und der Katalysator wurde in einem Gasstrom von 10 ppm 2-Chlorbutan in n-Butan über einen Zeitraum von 30 Minuten "vorchloridiert". Der Temperaturmess-Stutzen bestätigte ein fast isothermes Bettprofil über die Länge des Katalysatorbetts von 30,5 cm (12 Inch). Dann wurde mit der Epoxidierung von Butadien begonnen, indem man einen gasförmigen Beschickungsstrom, der aus 9% (Mol) Butadien und 18% (Mol) Sauerstoff und zum übrigen Teil aus Propan-Verdünnungsmittel bestand, das 2–3 ppmv 2-Chlorbutan enthielt, bei einem Gesamtdruck von etwa 1 bara (15 Pfund pro Quadratinch absolut - psia) in den Reaktor/Katalysator einspeiste. Die Reaktionstemperatur wurde über einen Zeitraum von 20 Stunden von 180 auf 200°C erhöht. Die Katalysatorleistung wurde während des gesamten Ansatzes alle zwei Stunden anhand einer in-line-Gasprobenentnahmeschleife überwacht, welche eine Gasprobe in eine Poraplot Q-Gaschromatographiesäule einspritzte, die in einem Hewlett Packard 5890 Series-Gaschromatographen installiert war. Das Epoxidierungsverfahren wurde 20 Stunden lang unter den beschriebenen Bedingungen durchgeführt und wurde dann weitere 190 Stunden unter den folgenden Bedingungen der Temperatur (°C) und des Gesamtdruckes (bara und psia) durchgeführt.

<b>Betriebs- stunden</b>	<b>Temperatur</b>	<b>Druck</b>	
21 – 40	200	4,14	60
41 – 70	205	7,24	105
71 – 140	205	4,14	60
141 – 210	210	7,24	105

[0037] Die Strömungsgeschwindigkeit des Beschickungsgases wurde bei jeder Kombination von Betriebsbedingungen so eingestellt, daß eine Kontakt- oder Verweildauer im Reaktor von 1,6–1,7 Sekunden aufrechterhalten wurde, was einer stündlichen Gasraumgeschwindigkeit (GHSV) von 2250 h<sup>-1</sup> entspricht. Nach dem Abschluss der Bewertungen nach 210 stündigem Betrieb wurde das Beschickungsgas durch einen Heliumstrom ersetzt, und der Katalysator und der Reaktor wurden auf Raumtemperatur abgekühlt. In den letzten 141–210 Betriebsstunden betrug die katalytische Aktivität 2,14% (Mol) EpB bei einer Selektivität für EpB von 84,3%, was einer Butadienumwandlung von 28,3% entspricht.

[0038] Der Katalysator, der in erheblichem Umfang mit organischem Fouling überzogen war, wurde vorsichtig entfernt und dann gewogen. Der Katalysator plus Fouling (plus sehr geringen Mengen an inertem Vorerwärmungsmaterial, die von dem erschöpften Katalysator nicht getrennt werden konnten) wurde in ein zweites Kalzinierungsrohr gegeben, über einen Zeitraum von 2 Stunden im Luftstrom auf 500°C erwärmt und dann abgekühlt. Der Katalysator wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und dann gewogen. Der Katalysator, der vor der Kalzinierung 13 328,9 g gewogen hatte, wog nach der Kalzinierung 12 610 g. Somit hatte der Katalysator während der Umsetzung 0,718 g Fouling aufgenommen, oder der Gewichtszuwachs entsprach 5,69% des Anfangsgewichts. Es ist offensichtlich, dass ein Katalysatorfouling dieser Größenordnung bei längeren Betriebszeiten eine kurze Lebensdauer des Katalysators zur Folge hat.

[0039] Die katalytische Aktivität unter Fließgleichgewichts-Reaktionsbedingungen für jede Kombination von Reaktionsbedingungen, die im Vergleichsbeispiel 1 angewendet wurden, ist in Tabelle I zusammengefasst, worin Temp die Reaktortemperatur in °C ist und Druck der Reaktordruck in bara ist. Die Umwandlung und die Selektivität sind in Prozent ausgedrückt.

Tabelle I

<b>Reaktionsbedingungen</b>		<b>Mol%</b>	<b>Umwandlung</b>	<b>Selektivität für</b>
<b>Temp</b>	<b>Druck</b>	<b>erzeugtes EpB</b>	<b>von Butadien</b>	<b>EpB</b>
200	4,14	0,98	13,1	83,0
205	7,24	1,79	23,8	83,7
205	4,14	2,30	29,9	85,5
210	7,24	2,14	28,2	84,3

BEISPIEL I

[0040] Das Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, außer dass nach 20 Stunden Betrieb (als der Reaktordruck auf 4,14 bara erhöht worden war) dem gasförmigen Beschickungsstrom 50 ppmv Ammoniak zugesetzt wurden. Die 50 ppm Ammoniak im Beschickungsstrom wurden während der restlichen Butadienepoxidierung beibehalten, wobei das gleiche Reaktionsprotokoll verwendet wurde, das in Vergleichsbeispiel 1 im einzelnen angegeben ist. Am Schluss des Versuchs wurde der Katalysator aus dem Rohrreaktor entfernt. Der Katalysator zeigte keine sichtbaren Zeichen von organischem Fouling, und als er dem im Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Kalzinierungsverfahren unterzogen wurde, wurde festgestellt, dass der Prozentsatz an auf dem Katalysator vorhandenem organischem Fouling 0,40% des aus dem Reaktor entfernten Katalysators betrug. Die Katalysatorleistung bei der jeweiligen Reaktionsbedingung der Temperatur und des Drucks ist in der nachstehenden Tabelle II zusammengefasst.

TABELLE II

Reaktionsbedingungen		Mol%	Umwandlung	Selektivität für
Temp	Druck	erzeugtes EpB	von Butadien	EpB
200	4,14	1,52	19,9	85,0
205	7,24	2,17	28,6	84,3
205	4,14	2,48	32,8	83,9
210	7,24	2,68	35,7	83,3

BEISPIEL 2

[0041] Das Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, außer dass dem gasförmigen Beschickungsstrom 100 ppm Ammoniak zugesetzt wurden, als der Reaktordruck nach einem Betrieb von 20 Stunden auf 4,14 bara erhöht worden war. Am Ende des 210 stündigen Betriebs wurde der Katalysator aus dem Reaktor entfernt, und die Menge an organischem Fouling wurde wie im Vergleichsbeispiel 1 beschrieben bestimmt. Es wurde festgestellt, daß der Prozentsatz des organischen Foulings des aus dem Reaktor entfernten Katalysators 0,17% betrug. Die Katalysatorleistung bei ausgewählten Reaktionsbedingungen der Temperatur und des Drucks ist in Tabelle III zusammengefasst.

TABELLE III

Reaktionsbedingungen		Mol%	Umwandlung	Selektivität für
Temp	Druck	erzeugtes EpB	von Butadien	EpB
200	4,14	1,34	17,2	86,7
205	4,14	2,54	33,2	85,0
210	7,24	2,50	33,3	83,5

BEISPIEL 3

[0042] Das Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, außer dass dem gasförmigen Beschickungsstrom 250 ppm Ammoniak zugesetzt wurden, nachdem der Reaktordruck nach 20 Stunden Betrieb auf 4,14 bara erhöht worden war. Am Ende des 210 stündigen Betriebs wurde der Katalysator aus dem Reaktor entfernt, und die Menge an organischem Fouling wurde wie im Vergleichsbeispiel 1 beschrieben bestimmt. Es wurde bestimmt, dass der Prozentsatz an organischem Fouling des aus dem Reaktor entfernten Katalysators 0,50% betrug. Die Katalysatorleistung bei ausgewählten Reaktionsbedingungen der Temperatur und des Drucks ist in Tabelle IV zusammengefasst.

TABELLE IV

Reaktionsbedingungen		Mol%	Umwandlung	Selektivität für
Temp	Druck	erzeugtes EpB	von Butadien	EpB
200	4,14	1,25	16,2	85,7
210	7,24	2,46	32,9	83,0

[0043] Die im Vergleichsbeispiel 1 und in den Beispielen 1–3 erzielten Ergebnisse zeigen, dass ppm-Mengen von Ammoniak, einer einfachen chemischen Gasphasen-Base, das Ausmaß des Katalysatorfoulings durch organische Rückstände sehr wirksam verringern. Mengen, die so gering wie 50 ppm und so hoch wie 250 ppm sind, sind im wesentlichen beim Verhindern des Aufbaus von organischem Fouling im Reaktor gleich wirksam. Außerdem werden die katalytische Aktivität und Selektivität für die EpB-Bildung durch die Zugabe von NH<sub>3</sub> im ppm-Bereich zum Beschickungsstrom nicht negativ beeinflusst. Die Daten in den Tabellen I–IV beweisen, dass

die katalytischen Aktivitäten durch die Zugabe dieser Ammoniakmengen zum Reaktor-Beschickungsstrom erheblich gesteigert werden.

## BEISPIEL 4

[0044] Das Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, außer dass dem gasförmigen Beschickungsstrom 15 ppm Ammoniak zugesetzt wurden, als der Reaktordruck nach 20 Stunden Betrieb auf 4,14 bara erhöht wurde, und dass das Verfahren bei 200 °C und einem Gesamtdruck von 4,14 bara insgesamt 167 Stunden lang durchgeführt wurde. Die katalytische Aktivität lag unter diesen Bedingungen bei 1,05 Mol% EpB im Reaktorausfluss bei einer Selektivität von 89,8% EpB, was einer 13,0%-igen Butadien-Umwandlung entspricht. Dieses Ergebnis zeigt an, dass schon bei so geringen Mengen wie 15 ppmv die Anwesenheit von Ammoniak im Beschickungsstrom zu einer höheren Aktivität führt als es der Fall ist, wenn kein Ammoniak in der Beschickung vorliegt. Die Anwesenheit von 15 ppmv Ammoniak in der Reaktorbeschickung ergibt eine 7%-ige Zunahme der katalytischen Aktivität im Vergleich zu der Katalysatoraktivität in dem Fall, in dem kein Ammoniak in den Reaktor eingespeist wird.

## BEISPIEL 5

[0045] Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, außer dass der Reaktordruck für eine Betriebsdauer von insgesamt 217 Stunden bei etwa 1 bara (Umgebungsdruck) gehalten wurde. Nach 217 Stunden Betrieb, als der Reaktordruck auf 4,14 Bar erhöht wurde, wurden dem gasförmigen Beschickungsstrom 100 ppmv Monomethylamin zugesetzt. Von diesem Zeitpunkt an wurde das Verfahren unter Verwendung der gleichen Kombination von Zeit, Temperatur und Druck durchgeführt, die in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben sind, d.h. 20 Stunden bei 200°C und 4,14 bara, 30 Stunden bei 205°C und 7,24 bara, 70 Stunden bei 205°C und 4,14 bara und 70 Stunden bei 205°C und 7,24 bara. Die katalytische Aktivität im Fließgleichgewicht bei 210°C und einem Druck von 7,24 bara betrug 2,77 Mol% EpB bei einer Selektivität von 82,8%, was einer 37,1%-igen Butadien-Umwandlung entspricht. Die Menge an organischem Fouling wurde entsprechend dem in Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Verfahren bestimmt. Es wurde festgestellt, dass der Prozentsatz an organischem Fouling des aus dem Reaktor entfernten Katalysators 0,70% betrug.

[0046] Die in Beispiel 4 erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass substituierte Aminverbindungen beim Senken des Ausmaßes an organischem Fouling, das während des Betriebs bei hohen Drücken und Temperaturen erzeugt wird, sehr wirksam sind und dass sie die Leistung des modifizierten Silberkatalysators nicht negativ beeinflussen. Tatsächlich zeigt ein Vergleich mit den entsprechenden Daten in Tabelle I, dass die katalytische Aktivität in Anwesenheit von 100 ppmv Monomethylamin etwa 29% höher ist.

## VERGLEICHSBEISPIEL 2

[0047] Die Butadienepoxidierung wurde in einer kontinuierlichen Epoxidierungseinheit im Pilot-Maßstab durchgeführt, wobei die Materialien analog zum im Verfahrens-Flussdiagramm des US-Patents Nr. 5,312,931 dargestellten Produktionssystem in den Epoxidierungsreaktor zurückgeführt wurden. Der verwendete Epoxidierungskatalysator war dem in den vorherigen Beispielen ähnlich, d.h. ein Silberkatalysator auf Aluminiumoxid-Träger, der 12 Gewichtsprozent Silber und 700 Gewichtsteile pro Million Cäsium enthielt. Der Reaktor war ein 6,4 Meter-Stahlrohr mit einem Innendurchmesser von 4,1 cm. Die Reaktortemperatur wurde durch Erzeugen von Dampf in einer Stahlmantelung mit einem Durchmesser von 10 cm gesteuert. Ein Gas, das 60–70% Butan, 9–10% Butadien, 18% Sauerstoff, 1,5–2% Wasser, 8–16% Argon/Stickstoff/Methan und 3 bis 5 ppmv 2-Chlorbutan umfasste, wurde mit einer Geschwindigkeit von 175 Standardlitern/Minute (SLM) in den Reaktor eingespeist.

[0048] Die maximale Reaktortemperatur wurde über die Reaktionsdauer zwischen 213–215°C gehalten. Der Reaktionsdruck lag bei 2,9 bara (42 psia) am oberen Ende des Reaktors und 1,24 bara (18 psia) am Boden des Abwärtsströmungs-Reaktors. Eine Online-Reaktionsanalyse wurde mit Hilfe der In-line-Gaschromatographie-Analyse eines kleinen Seitenstroms (typischerweise 100 cm<sup>3</sup>/Minute) des Gesamtstroms von insgesamt 175 SLM durch den Reaktor durchgeführt. Eine Reaktionsanalyse wurde auch durch die Abtrennung und Reinigung des EpB-Produkts durchgeführt. Somit konnte die Katalysatorleistung als kg EpB bestimmt werden, die im Lauf des Experiments pro Liter Katalysatorvolumen produziert wurden. Das Verfahren wurde 114 Tage lang betrieben und produzierte 205 Kilogramm EpB pro Liter Katalysator. Während einer 8-wöchigen Betriebsdauer betrug die EpB-Produktionsrate 0,096 kg EpB pro Liter Katalysator-Stunde (6 Pfund EpB pro Kubikfuß Katalysator-Stunde).

[0049] Im Anschluss an die Beendigung dieses Versuchs wurde der Katalysator, der aufgrund der Ansammlung von organischem Fouling nur sehr schwer aus dem Rohrreaktor entfernt werden konnte, durch eine Aschenanalyse untersucht. Die Aschenanalyse wurde durchgeführt, um das Ausmaß des Foulings, das auf

dem Katalysator stattfand, zu bestimmen. Die Daten der Aschenanalyse zeigen den Prozentsatz der ursprünglichen Probe an, der nach einer Kalzinierung bei hoher Temperatur in einem Hochtemperatur-Muffelofen übriggeblieben war. Die Analyse zeigte nach der Veraschung 93,1% Probenrückstand, während die Aschenanalyse der frischen Probe eines ungebrauchten Katalysator einen 99,9%-igen Rückstand ergab. So waren etwa 6,8 Gew.-% der Probe bei der Kalzinierung verloren gegangen. Dieser Gewichtsverlust steht für die Menge an Aufbau von organischem Fouling auf der Oberfläche des Katalysators im Verlauf des 114 Tage dauernden Versuchs.

#### BEISPIEL 6

[0050] Vergleichsbeispiel 2 wurde wiederholt, außer dass dem gasförmigen Beschickungsstrom 10–15 ppmv Ammoniak zugesetzt wurden und das Experiment über einen Zeitraum von 103 Tagen durchgeführt wurde, wodurch 269 kg EpB pro Liter Katalysatorvolumen erzeugt wurden. Bei einer Betriebsdauer von 8 Wochen lag die EpB-Produktionsrate bei durchschnittlich 0,104 kg EpB pro Liter Katalysator-Stunde (6,5 Pfund EpB pro Kubikfuß Katalysator-Stunde). Dies stellt eine Zunahme von über 8% dar, wenn  $\text{NH}_3$  in Mengen, die so gering waren wie 10–15 ppmv des gesamten Stroms zum Reaktor, zugesetzt wurde.

[0051] Am Schluss des 103-tägigen Versuchs konnte der Katalysator leicht aus dem Reaktor entfernt werden. Die Aschenanalyse des gebrauchten Katalysators ergab eine Gewichtsbeibehaltung von 98,2%, was darauf hinweist, dass das organische Fouling etwa 1,7% des Katalysatorgewichts ausmachte. Dies ist eine wesentlich niedrigere Menge an Fouling als diejenige, die im Vergleichsbeispiel 2 gebildet wurde, obwohl die EpB-Produktion pro Liter Katalysator viel höher war (269 gegenüber 205 kg EpB), wenn dem Beschickungsstrom 10–15 ppm Ammoniak zugesetzt wurden.

[0052] Die Ergebnisse im Vergleichsbeispiel 2 und Beispiel 6 zeigen wiederum, dass ppm-Mengen von Ammoniak oder Amin in der Gasphasen-Beschickungszusammensetzung das Ausmaß der Bildung von organischem Fouling stark vermindern, wodurch die nützliche Lebensdauer des Katalysators stark erhöht wird, während die EpB-Bildung nicht negativ beeinflusst wird. Weiterhin kann der Katalysator wesentlich leichter entfernt werden, wenn der Beschickungsstrom-Zusammensetzung Ammoniak und/oder Amine zugesetzt werden.

[0053] Das Vergleichsbeispiel 2 und das Beispiel 6 verdeutlichen auch den Nutzen der Zugabe einer basischen Verbindung zum Gewinnungsverfahren. Der Verlust zu Diol im Vergleichsbeispiel 2 betrug 11 g pro kg EpB, wenn dem Gewinnungsverfahren wässriges Kaliumbicarbonat zugesetzt wurde. Der Verlust zu Diol wurde in Beispiel 6 auf 1,4 g pro kg erzeugtes EpB verringert, als Ammoniak in der Beschickung zu dem Reaktor vorhanden war. (Die Beispiele des US-Patents Nr. 5,756,779 zeigen, dass der Verlust zu Diol etwa 50 g pro kg EpB beträgt, wenn dem Gewinnungsabschnitt des Verfahrens kein basisches Material zugesetzt wird.) So sorgt die Zugabe von Ammoniak zur gasförmigen Beschickung in das Gewinnungsverfahren für ein inniges Mischen der sauren Komponenten und verringert erheblich die Hydrolyse von EpB zu Butandiolen.

#### VERGLEICHSBEISPIEL 3

[0054] Das Vergleichsbeispiel 3 und die Beispiele 7–10 wurden in einem Reaktor ausgeführt, der einen Edelstahl-Rohrreaktor mit einer Länge von 45,7 cm (18 Inch), einem Außendurchmesser von 6,35 mm (0,25 Inch) und einem Innendurchmesser von 4,83 mm (0,19 Inch) umfasste. Der Reaktor war mit einer Messinghülle mit einem Durchmesser von 25,4 mm (1 Inch) ummantelt, um ein ungefähr isothermes Katalysatortemperaturprofil aufrechtzuerhalten. Ein einstellbarer Temperaturmess-Stutzen war in das Katalysatorbett eingeführt. Der Katalysator (5,75 g) wurde in den Reaktor geladen und in situ 2 Stunden lang bei 250°C im Luftstrom erwärmt. Dann wurde die Temperatur auf 225°C gesenkt, und der Katalysator wurde in einem Gasstrom von 10 ppm 2-Chlorbutan in n-Butan über einen Zeitraum von 4 Stunden "vorchloridiert". Der Temperaturmess-Stutzen bestätigte ein fast isothermes Bettprofil über die Länge des Katalysatorbetts von 30,5 cm (12 Inch). Dann wurde mit der Epoxidierung von Butadien begonnen, indem man bei einem Gesamtdruck von ungefähr 1 bara (15 psia) und einem Gesamtdurchsatz von 310  $\text{cm}^3$  (STD) pro Minute einen gasförmigen Beschickungsstrom in den Reaktor/Katalysator einspeiste, der aus 9 % (Mol) Butadien und 18% (Mol) Sauerstoff und zum übrigen Teil aus n-Butan-Verdünnungsmittel bestand, das 2–3 ppm 2-Chlorbutan enthielt. Die Temperatur des Katalysatorbetts wurde über einen Zeitraum von etwa 50 Stunden Gesamt-Verfahrensdauer beibehalten. Das Fließgleichgewicht wurde nach einem Betrieb von etwa 20–25 Stunden erreicht. Die Katalysatorleistung wurde mittels einer In-line-Gaschromatographie-Analyse mit Hilfe einer Gasprobenentnahmeschleife überwacht, die mit einem Hewlett-Packard 5890 Series-Gaschromatographen verbunden war. Die katalytische Aktivität im Fließgleichgewicht betrug 2,14 Mol% EPB bei einer Selektivität von 92,2%.

#### BEISPIELE 7-10

[0055] Das im Vergleichsbeispiel 3 beschriebene Verfahren wurde wiederholt, außer dass nach ungefähr 20

Betriebsstunden dem gasförmigen Beschickungsstrom entweder Ammoniak, Monomethylamin (MMA), Dimethylamin (DMA) oder Diethylamin (DEA) zugesetzt wurde, während die Sauerstoff-, Butadien- und n-Butan-Konzentration gleich blieben. Jedes dieser Alkylamine wurde nach 20 Stunden Online-Betrieb dem gasförmigen Beschickungsstrom in einer Konzentration von 300 ppmv zugesetzt. Ammoniak wurde in schrittweise steigenden Konzentrationen von 100, 300 und 500 ppmv zugegeben. Das Epoxidierungsverfahren, bei dem verschiedene Konzentrationen von Ammoniak oder einem Alkylamin verwendet wurden, wurde 20–40 Stunden lang betrieben, um sicherzustellen, dass eine neue Fließgleichgewichts-Katalysatoraktivität für jede stickstoffhaltige Base erreicht worden war. Nachdem jeweils das Fließgleichgewicht erreicht worden war, wurde in allen Fällen bis auf einen der Einschluss von Ammoniak oder Alkylamin in den gasförmigen Beschickungsstrom unterbrochen, und dann wurde eine andere Fließgleichgewichts-Katalysatoraktivität (ohne Ammoniak oder Alkylamin im Beschickungsstrom), die einen etwa 20–40-stündigen Betrieb des Epoxidierungsverfahrens erforderte, eingestellt und gemessen. Die katalytischen Aktivitäten im Fließgleichgewichtsbetrieb sind in Tabelle V gezeigt, wobei Konz die Konzentration von Ammoniak oder Alkylamin in der gasförmigen Beschickung in das Epoxidierungsverfahren darstellt und MMA, DMA und DEA die oben angegebenen Bedeutungen haben.

TABELLE V

<b>Bsp.</b>	<b>NH<sub>3</sub>/Amin-Zugabe</b>	<b>Mol% er-</b>	<b>Butadien-</b>	<b>Selektivität</b>	
<b>Nr.</b>	<b>Verbindung</b>	<b>Konz</b>	<b>zeugtes EpB</b>	<b>für EpB</b>	
7	Keine	0	2,18	26,3	92,1
7	NH <sub>3</sub>	100	2,67	32,5	91,3
7	NH <sub>3</sub>	300	2,79	34,3	90,5
7	NH <sub>3</sub>	500	2,72	33,5	90,2
7†	Keine	0	2,62	32,0	91,1
8	Keine	0	2,22	26,9	91,6
8†	MMA	300	2,83	34,6	90,9
8	Keine	0	2,89	22,9	91,8
9	DMA	300	3,15	38,9	89,9
9†	Keine	0	3,17	39,5	89,2
10	Keine	0	1,99	24,0	92,0
10	DEA	200	2,45	29,8	91,3

† –Betrieb nachdem Ammoniak oder Alkylamin eingespeist worden waren

[0056] Die in Tabelle V aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass der Zusatz von Ammoniak und verschiedenen Aminen mit unterschiedlichen Substitutionsgraden und Substituenten bei Konzentrationen in ppm-Bereichen von 100 bis 500 ppmv zu einer erheblichen Steigerung der Katalysatoraktivität führt; z. B. liegen die Steigerungen der Mol% EpB im Bereich zwischen 23–66%, je nach Konzentration oder Zusammensetzung des Ammoniaks/-Amins, das dem Beschickungsstrom zugesetzt wurde. Ein weiterer Vorteil des Einschlusses von Ammoniak oder einem Alkylamin in die Beschickung für das Epoxidierungsverfahren besteht darin, dass die katalytische Aktivität im Anschluss an die Unterbrechung der Ammoniak/Alkylamin-Beschickung ungefähr so hoch bleibt wie während der Zugabe von Ammoniak/Amin zum Beschickungsstrom. Der Langzeiteffekt der Ammoniak/Alkylamin-Zugabe oder -Behandlung lässt vermuten, dass die Katalysatorstruktur und/oder -zusammensetzung während der Zugabezeit verändert wurde.

## BEISPIEL 11

[0057] Das in Vergleichsbeispiel 3 beschriebene Verfahren wurde verwendet, um die Langzeitwirksamkeit von Ammoniak bei der Verbesserung der Aktivität eines Silberkatalysators auf Träger zu bestimmen, welcher verwendet wird, um die selektive Monoepoxidierung von Butadien zu EpB zu katalysieren. Die Aktivität des Ka-

talysators vor dem Einschluss von 300 ppmv Ammoniak in den gasförmigen Beschickungsstrom zum Epoxidierungsreaktor betrug 2,0 Mol% EpB bei einer Selektivität von 91,9%, was einer Butadienumwandlung von 24,2% entspricht. Der Betrieb des Epoxidierungsverfahrens mit 300 ppmv Ammoniak im gasförmigen Beschickungsstrom über einen Zeitraum von 34,5 Stunden verbesserte die Katalysatorleistung auf 2,3 Mol% EpB bei einer Selektivität von 91,9%. Das Verfahren wurde 150 Stunden lang in Abwesenheit Ammoniak fortgesetzt, und die Katalysatoraktivität wurde periodisch gemessen. Die Katalysatoraktivität als Funktion der Zeit nach der Unterbrechung der Ammoniakbeschickung ist in Tabelle VI gezeigt.

TABELLE VI

<b>Betriebsstunden nach</b>	<b>Mol%</b>	<b>Selektivität</b>
<b>Unterbrechung der</b>	<b>erzeugtes EpB</b>	<b>für EpB</b>
<b>Ammoniak einspeisung</b>		
0	2,30	91,9
10	2,30	91,0
20	2,30	91,0
40	2,26	91,2
60	2,28	91,0
100	2,23	91,3
125	2,21	91,2
150	2,24	91,1

[0058] Die in Tabelle VI aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass die Einwirkung von Ammoniak oder einem Amin über einen ausreichenden Zeitraum zu einer anhaltenden Steigerung der Katalysatoraktivität ohne schädliche Beeinflussung der Selektivität führt. Somit wirken Ammoniak und Amine als echte Katalysatorpromotoren, da je nach Wunsch der Ammoniak oder das Amin nur einmalig oder auch mehrmalig für kurze Zeitspannen zugegeben werden kann. Falls gewünscht, kann Ammoniak und/oder ein Amin auch gleichzeitig mit dem Beschickungsstrom zugegeben werden, um für eine verbesserte Katalysatorleistung zu sorgen.

## VERGLEICHBSBEISPIEL 4

[0059] Vergleichsbeispiel 4 und Beispiel 12 wurden in einem Reaktor durchgeführt, der einen Edelstahl-Rohrreaktor mit einer Länge von 45,7 cm (18 Inch), einem Außendurchmesser von 9,5 mm (0,375 Inch) und einem Innendurchmesser von 7,75 mm (0,305 Inch) umfasste. Der Reaktor wurde mittels eines Mantels für umlaufendes heißes Öl um den Rohrreaktor herum erwärmt. Eine Katalysatorprobe derselben Zusammensetzung, die in den vorherigen Beispielen verwendet worden war, mit einem Gewicht von 12,0 Gramm wurde in den Reaktor geladen und in situ 2 Stunden lang bei 250°C im Luftstrom erwärmt. Dann wurde die Temperatur auf 180°C gesenkt, und der Katalysator wurde in einem Gasstrom von 10 ppm 2-Chlorbutan in n-Butan über einen Zeitraum von 30 Minuten "vorchloridiert". Ein Temperaturmess-Stutzen, der über die gesamte Länge des Katalysatorbetts eingeführt war, bestätigte ein fast isothermes Bettprofil über die Länge des Katalysatorbetts von 30,5 cm (12 Inch). Der Reaktor wurde mittels eines Mantels für umlaufendes heißes Öl um den Rohrreaktor herum erwärmt. Mit der Epoxidierung von Butadien wurde durch Einspeisen eines gasförmigen Beschickungsstroms, der aus 9% Butadien und 18% Sauerstoff, 10% Argon, 63% n-Butan (alte Molkonzentrationen) und 1 ppmv 2-Chlorbutan bestand, mit einem Gesamtdurchsatz von 3,01 Standardlitern pro Minute (SLP), in den Reaktor/Katalysator begonnen. Der Reaktordruck wurde bei etwa 1,5 bara (22 psia) Einlassdruck und 1,2 bara (17 psia) Auslassdruck gehalten. Die Reaktionstemperatur wurde bei 195°C am Reaktoreinlass gehalten. Die Katalysatorleistung wurde während des gesamten Ansatzes durch eine In-line-Gasprobenentnahmeschleife überwacht, die eine Gasprobe aus einem Seitenstrom des Reaktorausflusses in eine Poraplot Q-Gaschromatographiesäule einspritzte, welche in einem Hewlett Packard 5890 Series-Gaschromatographen installiert war. Nach einem Betrieb von 14 Tagen wurde der Katalysator bei einer Umwandlung der Butadienbeschickung von 17,5% und einer Selektivität für EpB von 93,5% betrieben. Während dieser Betriebszeit wurde dem Reak-

tor-Beschickungsstrom kein Ammoniak/Amin zugesetzt.

## BEISPIEL 12

[0060] Das in Vergleichsbeispiel 4 beschriebene Verfahren wurde wiederholt, außer dass 28 ppmv Ammoniak in den gasförmigen Beschickungsstrom eingeschlossen wurden, nachdem die Katalysatoraktivität das Fließgleichgewicht erreicht hatte. Die Leistung des Katalysators über eine Betriebsdauer von 14 Tagen ist in Tabelle VII gezeigt, worin Zeit die Gesamtzahl der Betriebs-tage, Temperatur die Temperatur (°C) am Reaktoreinlass ist und Umwandlung die Mol-% Umwandlung von Butadien ist. Die ersten 5 Tage wurde kein Ammoniak in die gasförmige Beschickung zum Reaktor eingeschlossen; die nächsten 7 Tage wurden 28 ppmv Ammoniak in die Reaktorbeschickung eingeschlossen; und an den Tagen 13 und 14 des Betriebs wurde kein Ammoniak oder Amin eingespeist.

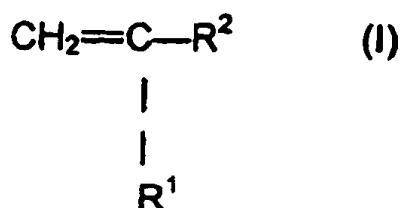
TABELLE VII

<u>Zeit</u>	<u>Temp</u>	<u>Umwandlung</u>	<u>Selektivität</u>
5	195	18,0	93,5
12	195	20,6	94,3
13	195	23,1	93,0
14	191	18,0	93,5

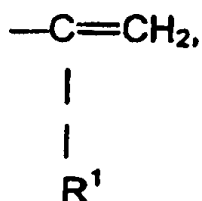
[0061] Die im Vergleichsbeispiel 4 und Beispiel 12 erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass Ammoniakmengen im Reaktorbeschickungsstrom von so wenig wie 28 ppmv die katalytische Aktivität erhöhen, in diesem Fall um mehr als 14%, verglichen mit dem Fall, wo kein Ammoniak im Beschickungsstrom anwesend ist. Die Daten in Tabelle VII zeigen weiter, dass die Zunahme der Aktivität über lange Zeiträume bestehen bleibt, nachdem der Ammoniak aus der Beschickung entfernt worden ist. Genauer gesagt, konnte die Reaktortemperatur nach der Entfernung von Ammoniak um 4°C auf 191°C gesenkt werden, und es wurde immer noch eine Katalysatorleistung aufrechterhalten, die derjenigen vor der Ammoniakbeschickung äquivalent war. Diese Ergebnisse bestätigen erneut die Rolle von Ammoniak/Aminen als Katalysatorpromotoren; Zusätze, die einmal oder über einen kurzen Zeitraum zugesetzt gleich wirksam werden können, um anhaltende Veränderungen der Katalysatorleistung zu bewirken.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung des Monoepoxids eines Olefin-Reaktanten, der aus Norbornen, Norbornadien und Olefinen mit der allgemeinen Formel



ausgewählt ist, in der R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Alkyl ist und R<sup>2</sup> ein Arylrest oder die Gruppe



ist, vorausgesetzt, dass die Olefine der Formel (I) mehr als 2 Kohlenstoffatome enthalten und keinerlei allylische Wasserstoffe enthalten, welches umfasst, dass man ein Reaktionsgas, das den Olefin-Reaktanten, Sauerstoff, ein inertes Verdünnungsmittel und mindestens 5 Teile pro Million bezüglich Volumen (ppmv) bis 2000 ppmv mindestens einer Stickstoff-haltigen basischen Verbindung umfasst, mit einem Silber-Epoxidierungskatalysator

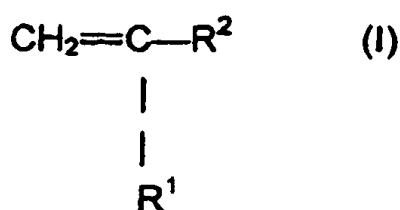
talysator auf Träger bei einer Temperatur von etwa 175 bis 230°C in Kontakt bringt und ein Gas gewinnt, das das Monoepoxid des Olefin-Reaktanten enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, in dem die Stickstoff-haltige basische Verbindung Ammoniak oder ein Mono-, Di- oder Trialkylamin mit einem Siedepunkt von weniger als etwa 150°C ist.

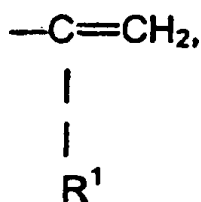
3. Verfahren nach Anspruch 1, in dem die Stickstoff-haltige basische Verbindung Ammoniak oder ein Mono- oder Dialkylamin mit einem Siedepunkt von weniger als etwa 150°C ist, das bis zu 12 Kohlenstoffatome enthält, und der Epoxidierungskatalysator ein Katalysator-Trägermaterial umfasst, auf dessen Oberfläche etwa 1 bis 30 Gew.-% Silber und etwa 10 bis 5000 Teile pro Million bezüglich Gewicht (ppmw) eines Epoxidierungskatalysator-Modifikationsmittels abgeschieden sind, welches aus Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Thallium ausgewählt ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, in dem das Reaktionsgas etwa 20 bis 500 ppmv der Stickstoff-haltigen basischen Verbindung enthält, der Olefin-Reaktant 1,3-Butadien ist und das Monoepoxid 3,4-Epoxy-1-buten ist.

5. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung des Monoepoxids eines Olefin-Reaktanten, der aus Norbornen, Norbornadien und Olefinen mit der allgemeinen Formel



ausgewählt ist, in der R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Alkyl ist und R<sup>2</sup> ein Arylrest oder die Gruppe



ist, vorausgesetzt, dass die Olefine der Formel (I) mehr als 2 Kohlenstoffatome enthalten und keinerlei allylische Wasserstoffatome enthalten, welches die Schritte umfasst:

(1) kontinuierliches Einspeisen eines Gases, das etwa 3 bis 30 Mol% des Olefin-Reaktanten, etwa 3 bis 30 Mol% Sauerstoff, etwa 40 bis 90 Mol% eines inerten Verdünnungsmittels und mindestens 5 Teile pro Million bezüglich Volumen (ppmv) bis 2000 ppmv mindestens einer Stickstoff-haltigen basischen Verbindung umfasst, in eine Epoxidierungszone, die einen Silber-Epoxidierungskatalysator auf Träger enthält und bei einer Temperatur von etwa 175 bis 230°C gehalten wird; und

(2) kontinuierliches Entfernen eines Gases aus der Epoxidierungszone, das etwa 0,5 bis 5,0 Mol% des Monoepoxids des Olefin-Reaktanten, etwa 2 bis 28 Mol% des Olefin-Reaktanten, etwa 2 bis 28 Mol% Sauerstoff und etwa 40 bis 90 Mol% des Paraffin-Kohlenwasserstoffs umfasst.

6. Verfahren nach Anspruch 5, in dem die Stickstoff-haltige basische Verbindung Ammoniak oder ein Mono-, Di- oder Trialkylamin mit einem Siedepunkt von weniger als etwa 150°C ist.

7. Verfahren nach Anspruch 5, in dem die Stickstoff-haltige basische Verbindung Ammoniak oder ein Mono- oder Dialkylamin mit einem Siedepunkt von weniger als etwa 150°C ist, das bis zu etwa 12 Kohlenstoffatome enthält, und der Epoxidierungskatalysator ein Katalysator-Trägermaterial umfasst, auf dessen Oberfläche etwa 1 bis 30 Gew.-% Silber und etwa 10 bis 5000 Teile pro Million bezüglich Gewicht (ppmw) eines Epoxidierungskatalysator-Modifikationsmittels abgeschieden sind, welches aus Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Thallium ausgewählt ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, in dem das Reaktionsgas etwa 20 bis 500 ppmv der Stickstoff-haltigen basischen Verbindung enthält, der Olefin-Reaktant 1,3-Butadien ist und das Monoepoxid 3,4-Epoxy-1-buten ist.

9. Kontinuierliches Verfahren für die Herstellung von 3,4-Epoxy-1-buten, welches die Schritte umfasst:

(1) kontinuierliches Einspeisen eines Gases, das etwa 3 bis 30 Mol% 1,3-Butadien, etwa 3 bis 30 Mol% Sau-

erstoff, etwa 40 bis 90 Mol% eines Paraffin-Kohlenwasserstoffs, der 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthält, wobei das Sauerstoff : Paraffin-Kohlenwasserstoff Molverhältnis im Bereich von etwa 0,03 : 1 bis 0,75 : 1 liegt, etwa 20 bis 500 Teile pro Million bezüglich Volumen (ppmv) mindestens einer Stickstoff-haltigen basischen Verbindung mit einem Siedepunkt von weniger als etwa 150°C umfasst, in eine Epoxidierungszone, die einen Silber-Epoxidierungskatalysator auf Träger enthält und bei einer Temperatur von etwa 185 bis 225°C und einem Druck von etwa 1 bis 10 Bar absolut gehalten wird; und  
(2) kontinuierliches Entfernen eines Gases aus der Epoxidierungszone, das etwa 0,5 bis 5,0% des Monoepoxids des Olefin-Reaktanten, etwa 2 bis 28 Mol% des Olefin-Reaktanten, etwa 2 bis 28 Mol% Sauerstoff und etwa 40 bis 90 Mol% des Paraffin-Kohlenwasserstoffs umfasst.

10. Verfahren nach Anspruch 9, in dem die Stickstoff-haltige basische Verbindung Ammoniak oder ein Mono-, Di- oder Trialkylamin ist, das bis zu etwa 12 Kohlenstoffatome enthält, und der Epoxidierungskatalysator ein Katalysator-Trägermaterial umfasst, auf dessen Oberfläche etwa 2 bis 25 Gew.-% Silber und etwa 20 bis 3000 Teile pro Million bezüglich Gewicht (ppmw) eines Epoxidierungskatalysator-Modifikationsmittels abgedehnt sind, welches aus Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Thallium ausgewählt ist.

11. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von 3,4-Epoxy-1-buten, welches die Schritte umfasst:  
(1) kontinuierliches Einspeisen eines Gases, das etwa 3 bis 30 Mol% 1,3-Butadien, etwa 3 bis 30 Mol% Sauerstoff, etwa 40 bis 90 Mol% Butan, wobei das Sauerstoff : Butan-Molverhältnis im Bereich von etwa 0,03 : 1 bis 0,75 : 1 liegt, und mindestens 5 Teile pro Million bezüglich Volumen (ppmv) bis 2000 ppmv Ammoniak umfasst, in eine Epoxidierungszone, die einen Silber-Epoxidierungskatalysator auf Träger enthält, welcher ein Katalysator-Trägermaterial umfasst, auf dessen Oberfläche etwa 2 bis 25 Gew.-% Silber und etwa 20 bis 3000 Teile pro Million bezüglich Gewicht (ppmw) eines Epoxidierungskatalysator-Modifikationsmittels abgedehnt sind, welches aus Cäsium und Rubidium ausgewählt ist, und die bei einer Temperatur von etwa 175 bis 230°C gehalten wird; und  
(2) kontinuierliches Entfernen eines Gases aus der Epoxidierungszone, das etwa 0,5 bis 5,0 Mol% des Monoepoxids des Olefin-Reaktanten, etwa 2 bis 28 Mol% des Olefin-Reaktanten, etwa 2 bis 28 Mol% Sauerstoff und etwa 40 bis 90 Mol% Butan umfasst.

12. Verfahren nach Anspruch 11, in dem die Ammoniakkonzentration in dem Einspeisungsgas etwa 20 bis 500 ppmv beträgt.

13. Kontinuierliches Verfahren für die Herstellung von 3,4-Epoxy-1-buten, welches die Schritte umfasst:  
(1) kontinuierliches Einspeisen eines Gases, das etwa 3 bis 30 Mol% 1,3-Butadien, etwa 3 bis 30 Mol% Sauerstoff, etwa 40 bis 90 Mol% Methan, wobei das Sauerstoff : Methan-Molverhältnis im Bereich von etwa 0,03 : 1 bis 0,75 : 1 liegt, und mindestens 5 Teile pro Million bezüglich Volumen (ppmv) bis 2000 ppmv Ammoniak umfasst, in eine Epoxidierungszone, die einen Silber-Epoxidierungskatalysator auf Träger enthält, welcher ein Katalysator-Trägermaterial umfasst, auf dessen Oberfläche etwa 2 bis 25 Gew.-% Silber und etwa 20 bis 3000 Teile pro Million bezüglich Gewicht (ppmw) eines Epoxidierungskatalysator-Modifikationsmittels abgedehnt sind, welches aus Cäsium und Rubidium ausgewählt ist, und die bei einer Temperatur von etwa 175 bis 230°C gehalten wird; und  
(3) kontinuierliches Entfernen eines Gases aus der Epoxidierungszone, das etwa 0,5 bis 5,0 Mol% des Monoepoxids des Olefin-Reaktanten, etwa 2 bis 28 Mol% des Olefin-Reaktanten, etwa 2 bis 28 Mol% Sauerstoff und etwa 40 bis 90 Mol% Methan umfasst.

14. Verfahren nach Anspruch 11, in dem die Ammoniakkonzentration in dem Einspeisungsgas etwa 20 bis 500 ppmv beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen