



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104203931 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 10

(21) 申请号 201280062741. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 10. 17

C07D 301/10 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07D 301/08 (2006. 01)

61/548, 502 2011. 10. 18 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/060482 2012. 10. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/059225 EN 2013. 04. 25

(71) 申请人 哈桑·伊萨·阿拉哈迈迪

地址 美国新泽西州

申请人 阿肖克·S·帕迪亚

(72) 发明人 哈桑·伊萨·阿拉哈迈迪

阿肖克·S·帕迪亚

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 余刚 张英

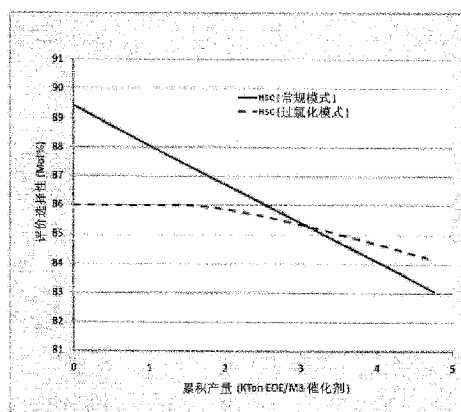
权利要求书1页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

具有添加缓和剂的环氧化方法

(57) 摘要

一种用于烯烃环氧化的方法,包括以下步骤:使含烯烃、氧和缓和剂的进料气体组合物反应,所述缓和剂在环氧化催化剂存在下在第一温度下具有最佳缓和剂浓度并具有第一选择性;以及增加所述最佳缓和剂浓度至第二缓和剂浓度,由此将所述第一选择性下降到第二选择性以及将所述第一温度下降到第二温度。



1. 一种用于烯烃环氧化的方法,包括:

使含烯烃、氧和缓和剂的进料气体组合物反应,所述缓和剂在环氧化催化剂存在下在第一温度下具有最佳缓和剂浓度并具有第一选择性;以及

增加所述最佳缓和剂浓度到第二缓和剂浓度,由此将所述第一选择性下降到第二选择性以及将所述第一温度下降到第二温度。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第二选择性和所述第一选择性之间的差为约0.5到5%,以及所述第一选择性为约87%到约92%。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述第二选择性和所述第一选择性之间的差为约1到4%。

4. 根据权利要求2所述的方法,其中所述第二选择性和所述第一选择性之间的差为约2到3%。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一温度和所述第二温度之间的差为约0.5°C到约20°C。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述第一温度和所述第二温度之间的差为约1°C到约15°C。

7. 根据权利要求5所述的方法,其中所述第一温度和所述第二温度之间的差为约2°C到约10°C。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述最佳缓和剂浓度和所述第二缓和剂浓度之间的差为约1ppm到约10ppm。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述最佳缓和剂浓度和所述第二缓和剂浓度之间的差为约1ppm到约7ppm。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一温度和所述第二温度在约240°C到约280°C的范围内。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述进料气体组合物包括约1%到约40%的乙烯、约3%到约12%的氧气和约0.2%到约10%的CO₂。

12. 根据权利要求1所述的方法,具有使得环氧乙烷浓度的变化 ΔEO 为从约1.5%到约4.5%的生产率。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述缓和剂是含氯化物的缓和剂。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述缓和剂选自氯甲烷、氯乙烷、二氯乙烷和氯乙烯组成的组。

具有添加缓和剂的环氧化方法

[0001] 相关申请的参考

[0002] 本申请要求于 2011 年 10 月 18 日提交的美国临时申请系列号 61/548, 502 的权益, 其全部内容和公开引入本文以供参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种在添加的缓和剂存在下, 烯烃环氧化的方法。

背景技术

[0004] 虽然在自然环境中存在极少量, 环氧乙烷最早在 1859 年由法国化学家 Charles-Adolphe Wurtz 利用所谓的“氯乙醇”法, 在实验室环境中合成。然而, 在 Wurtz 的时期并没有完全理解环氧乙烷作为工业化学品的有用性; 并且利用氯乙醇法的环氧乙烷的工业化生产并没有开始, 直至第一次世界大战前夕, 至少部分是由于对作为防冻液用于快速增长的汽车市场中的乙二醇需求的迅速增加 (其中环氧乙烷是一种中间体)。即使这样, 所述氯乙醇法产生相对少量的环氧乙烷, 并且是非常不经济的。

[0005] 所述氯乙醇法最终被另一种方法取代, 乙烯与氧气直接催化氧化, 1931 年另一位法国化学家 Th odore Lefort 发现了环氧乙烷合成中的第二个突破的结果。Lefort 使用固体银催化剂和包含乙烯的气相进料并利用空气作为氧源。

[0006] 自从直接氧化方法开发以来的八十年中, 环氧乙烷的生产已显著增加, 今天它是化工行业中最大量产品之一, 有人估计, 占由非均相氧化生产的有机化学品总值的一半。2010 年全球的产量约 2200 万吨。约 70% 的生产的环氧乙烷进一步被加工成乙二醇; 约 20% 的制备的环氧乙烷转化成其它环氧乙烷衍生物, 仅相对少量的环氧乙烷直接用于应用中, 如蒸汽灭菌。

[0007] 通过对环氧乙烷催化和加工的不断深入研究, 已经完成了环氧乙烷生产的增长, 这仍然是工业界和学术界研究人员的一个感兴趣话题。近年来特别令人感兴趣的是利用所谓的“高选择性催化剂”, 环氧乙烷生产的适当的操作和加工参数, 该催化剂是含少量的“促进”元素, 如铯和铷, 的基于 Ag 的环氧化催化剂。

[0008] 缓和剂, 特别是氯化物缓和剂一直被用在进料混合物中, 用于气相生产环氧乙烷 (见, 例如, Law 等人, 1942 年 4 月 14 日公开的美国专利号 2, 279, 469; 1967 年 1 月 18 日公开的英国专利号 1, 005147 以及 Lauritzen, 1994 年 1 月 19 日公开的欧洲专利号 0, 352, 850B1) 并且也一直被称为各种“抑制剂”、“反催化剂”, 和“促进剂”。

[0009] 虽然在这些现有出版物中并没有完全理解缓和剂的角色, 已经很好理解的是缓和剂在维持催化剂的选择性中起着关键作用 - 乙烯部分氧化为环氧乙烷的效率。对于含铯, 高选择性催化剂而言情况尤其如此, 因为这些催化剂的选择性相对于缓和剂浓度趋于非常陡峭, 因此, 远离最优缓和剂浓度的小的变化 (对于给定温度和和催化剂使用期, 缓和剂浓度提供了最大的测量或观察的选择性) 可以引起选择性能的显著下降。

[0010] 除选择性之外, 活性曲线 - 如通过保持恒定生产所必需的催化剂温度测量的 - 也

对缓和剂浓度敏感。更具体地,所述催化剂温度与缓和剂浓度成反比,这意味着通过不断增加缓和剂浓度可以获得较低催化剂温度。尽管在选择性和活性之间存在明显的权衡,涉及设计、供应或操作环氧乙烷工厂的那些已投入相当大的关注和资源,试图调节缓和剂浓度,以实现最大的选择性,即使这也必然意味着在比使用较高缓和剂浓度可能获得的更高温度下操作催化剂。

[0011] 寻求最佳缓和剂浓度的最直接的方法(因而最大的选择性)涉及简单的手动调整反应器进料和操作参数-当改变反应器温度或进料组合物时,操作员以小的增量调整缓和剂浓度,直至达到最大的选择性。任何进一步增加缓和剂浓度将导致选择性下降。作为手动调整缓和剂水平的替代方案,在现有技术中之前也已提出用于缓和剂水平的自动的和计算机控制的调整技术。例如,美国专利号 7,657,331 和 7,657,332 列举了具体配方和比例,以预测最佳缓和剂水平应该是多少,利用“Q 值”计算正确的氯化物浓度。该 Q 值是总“有效”缓和剂与总“有效”烃的比。通过每种烃的摩尔浓度乘以校正因子来确定“有效”烃值,该校正因子(根据理论)为在不同烃从催化剂表面除去/剥去反应缓和剂(尤其是氯化物)的能力中的差异;同时通过每种缓和剂的摩尔浓度乘以校正因子来确定“有效”缓和剂值,该校正因子(再次根据理论)为存在于特定缓和剂中的“活性物质”数量。对于每种单独的缓和剂和烃确定了这些校正因子,使用的显然是实验性试错的复杂方法。实际上,在上述专利中没有专门提出用于确定这些校正因子的方法,也没有提出操作的任何实际例子。适用于更多样化缓和剂共混物的用于自动调整缓和剂水平的类似方法,可见于美国专利号 7,615,655。如前所述,执行这两个过程是及其复杂的,并且在实际工厂操作中不太可能具有广泛的适用性。

[0012] 因此,尽管为了使选择性最大化设计的这些和其它技术的发展,对于高选择性催化剂的性能和要求一些工厂操作员仍然相当不满意。特别地,已经注意到,高选择性催化剂的性能比前一代高活性催化剂稳定性更差,因此具有明显更短的使用寿命。一个附加的问题是,在高选择性催化剂操作过程中产生更少蒸汽,并且由于环氧乙烷/乙二醇工厂依赖在反应器中产生的蒸汽,以在需要蒸汽的其它过程部分中供应蒸汽,从 OSBL,界区外部,导入蒸汽可能是必要的,以确保正确的设备操作。在设施能力不足的地方,这个问题甚至可能进一步恶化。因此,在环氧乙烷工厂中存在对用于操作高选择性催化剂的方法的持续需求,其中这种方法促进改善的稳定性性能,并在反应器中提供了蒸汽的更连贯的生产。

发明内容

[0013] 在本发明中已经发现,对于许多操作员和在许多环氧乙烷工厂中,在可选的调节期间后,当开始的运行选择性低于最大选择性时,通过增加缓和剂浓度,获得了环氧乙烷工厂的最有效和经济的操作。

[0014] 本发明涉及用于烯烃环氧化的方法,包括步骤以下:使含烯烃、氧和缓和剂的进料气体组合物反应,所述缓和剂在环氧化催化剂存在下在第一温度下具有最佳缓和剂浓度并具有第一选择性;以及增加所述最佳缓和剂浓度到第二缓和剂浓度,并由此将所述第一选择性降低至第二选择性,以及将所述第一温度降低至第二温度。

附图说明

[0015] 当结合附图阅读时,将更好的理解前面的概述,以及本发明优选的实施方式的以下详细描述。为了说明本发明的目的,附图中示出了目前优选的实施方式。然而,应当理解,本发明并不限于所示的精确安排和手段。在附图中:

[0016] 图 1 是显示根据现有技术和根据本发明操作的理论曲线的环氧乙烷催化剂的曲线图。

[0017] 图 2 是在根据本发明提出的催化剂操作过程中,显示活性和选择性相对于缓和剂浓度的环氧乙烷催化剂的曲线图。

[0018] 图 3 是显示活性和选择性相对于缓和剂浓度的环氧乙烷催化剂曲线图,说明了从高选择性操作转移到高活性操作。

具体实施方式

[0019] 本文所用的所有份数、百分比和比例都以体积表示,除非另有规定。本文引用的所有文献都引入本文以供参考。

[0020] “最佳缓和剂浓度”是指在给定温度和在特定催化剂寿命下,提供最大的测量或观察的选择性的缓和剂浓度。

[0021] 本发明涉及烯烃的气相环氧化,通过使在反应器中含 Re- 基于银的催化剂与含至少氧气、烯烃,和缓和剂的进料接触,形成氧化烯烃。在本发明中已经发现在催化剂的有效寿命中改善的催化性能,以及可以通过在选择性低于最大选择性下操作催化剂获得工厂经济性和操作并且这可以通过增加缓和剂浓度到高于最佳缓和剂浓度的浓度来完成。如上所述,这种技术与常规做法相反:通常工厂操作员强烈集中在寻找将选择性最大化的特定缓和剂浓度,然后将该选择性作为启动选择性。然后,随着使用期间催化剂老化,不断调整所述缓和剂浓度,以便保持最大的选择性。但是,这样操作催化剂的问题是,它基本上过分强调“瞬间”选择性:在催化剂特定使用寿命下可以获得最高选择性。然而,对工厂性能和经济性来说,更重要的是催化剂使用寿命中的“平均”选择性。通过寻求最大瞬时选择性,在比维持生产率必须的更高温度下运行催化剂。当在运行的整个长度上测量时,这些更高温度加速了催化剂的老化,并导致较低的平均选择性。重要的是要注意,本发明并不是要在所有环氧乙烷工厂取代传统的高选择性催化剂操作实践或技术。然而,对一些工厂和工厂操作员来说,本发明是特别有效的和高效的方法。

[0022] 与管理高选择性催化剂的现有技术相反,在本发明中,重点是保持较低的催化剂温度-实质上牺牲用来提高平均选择性的较高瞬时选择性和较高活性。这通过增加缓和剂浓度超过导致较低催化剂选择性和较高活性(所谓较高活性是指可以降低保持恒定生产的催化剂温度)的最佳缓和剂浓度来完成,在这些条件下,可以说,催化剂是“过缓和的”。如上所述,通过过缓和,牺牲了改善的选择性,以增加活性(并因此降低催化剂温度),虽然这与现有技术教导的相反,但它具有至少两个技术优势。

[0023] 首先,保持催化剂在较低温度下,可以导致总体优异的选择性性能,因为,如上所述,催化剂更稳定且“老化”更慢。因此,当初始启动选择性较低时,在催化剂整个使用寿命中的平均选择性较高。这用图表表示于图 1 中,显示了两种催化剂运行的选择性相对于催化剂寿命的两个假想曲线,一个根据常规做法操作并且一个根据本发明操作(以 EOE 为单位显示,每体积催化剂产生的环氧乙烷当量)。曲线上每个点代表运行到那个点的平均选择

性。这样,当催化剂具有每个生产的 $0.5\text{ kT EOE}/\text{m}^3$ 时,根据常规方法操作的高选择性催化剂的平均选择性约为 88.75% – 高于最高至根据本发明操作的催化剂的点的平均选择性,其约为 86% 。然而,运行结束时,事情有了相当大的变化。在 $4.5\text{ kT EOE}/\text{m}^3$ 下,对于根据常规方法操作的高选择性催化剂,运行的整个过程中的选择性平均值约为 83.5% – 比通过根据本发明操作的催化剂获得的平均选择性 84.5% 低约 1% 。

[0024] 第二个技术效果和优点涉及在较低选择性下,在反应器中增加蒸汽生产。蒸汽是重要的,因为特别地设想将本发明实施为,在固定床管式沸水反应器中,在基于银的催化剂上气相氧化乙烯,其中催化剂装在固定床管内部而水 / 蒸汽冷却剂在壳程上。在催化剂床上发生的反应是放热的 – 产生大量热,这被在壳程上的水和蒸汽混合物吸收和调整,并且由于壳程上水沸腾产生的蒸汽是重要的,因为在工厂的其它地方需要该蒸汽 – 尤其是在环氧乙烷水解形成单乙二醇和其它重乙二醇中。如果工厂在反应器中不能产生足够的蒸汽,那么必须从 OSBL 导入蒸汽 – 这不仅破坏了处理的经济性和有效性,而且对一些工厂操作员甚至是不可能的,由于在工厂周围区域缺乏基础设施。产物反应 (环氧乙烷) 和副产物反应 (形成 CO_2) 都是放热的 – 但所述副产物反应放热超过 16 倍,使得通过降低选择性,其结果是在副产物反应中消耗更多的乙烯和氧,从而产生更高反应热,以增加反应器中的蒸汽生成 – 然后该蒸汽可以用于工厂的其它地方,而不必导入蒸汽。

[0025] 相反,当根据常规方法操作高选择性催化剂时,当涉及到蒸汽生产时,过程的经济性和操作可是严重低效的,因为它们表现出非常陡峭的蒸汽生产曲线 (虽然这基于工厂的具体环境及其操作显著变化)。因此,例如,在催化剂运行的开始时,当所述催化剂是新鲜的时,选择性是相对高的且反应是更少放热的,因为产物反应强烈超过更多放热的副产物反应 – 因此,产生了相对低的蒸汽量,如上所述,意味着可能必须从 OSBL 导入蒸汽。然而,在常规方案下随催化剂老化,相对于产物反应,副产物反应的比例增加,使得整个反应变得更加放热,从而产生越来越多的蒸汽量。因此,在常规方法中,蒸汽产生显著不平衡 – 当使用新鲜催化剂时,产生的蒸汽量如此低,以致必须导入额外的蒸汽,而随着催化剂老化,可能生产超过了需求的蒸汽量,操作员可能需要特别步骤和设备来处理和处置多余的蒸汽。

[0026] 应当注意,虽然针对特定沸水反应器配置说明了上面描述,任何常规固定床反应器系统可以适用于实施本发明。

[0027] 在简短讨论用于本方法的银催化剂之后,将更详细地描述本发明的方法。

[0028] 基于银的环氧化催化剂。

[0029] 所述基于银的环氧化催化剂包括载体,和至少一个催化有效量的银或含银化合物;还可选地存在的是促进量的铈或含铈化合物;还可选地存在的是促进量的一种或多种碱金属或含碱金属化合物。本发明所采用的载体可以选自大量的固体,耐火载体,它们可以是多孔的并可具有优选的孔结构。氧化铝是众所周知的,作为催化剂载体用于烯烃的环氧化并且是优选的载体。所述载体可包括多种材料,如 α – 氧化铝、炭、浮石、氧化镁、氧化锆、二氧化钛、硅藻土、漂白土、碳化硅、氧化硅、碳化硅、粘土、人造沸石、天然沸石、二氧化硅和 / 或二氧化钛、陶瓷及其组合。所述载体可包括至少约 $95\text{ wt. \%}$ 的 α – 氧化铝;优选地,至少约 $98\text{ wt. \%}$ 的 α – 氧化铝。其余组分可包括无机氧化物而不是 α – 氧化铝,如氧化硅、碱金属氧化物 (例如,氧化钠) 和痕量的含其它金属或含非金属的添加剂或杂质。

[0030] 不管使用的载体的性质如何,通常加工成适用于固定床环氧化反应器中的尺寸的

颗粒、块、片、丸状、环状、球状、车轮状、交叉分割的中空圆柱,和类似形状。所述载体颗粒将优选具有范围从约 3mm 到约 12mm 的当量直径,并且更优选地在从约 5mm 到约 10mm 范围内。当量直径是具有相同外表面(即忽略颗粒孔内的表面)的球体直径与采用的载体颗粒的体积比。

[0031] 合适的载体可以购自 Saint-Gobain Norpro Co., Sud Chemie AG, Noritake Co., CeramTec AG, 和 Industrie Bitossi S.p.A. 不限于包含在其中的具体组合物和制剂,载体组合物和制备载体的方法的进一步信息可见于美国专利公开号 2007/0037991。

[0032] 为了生产催化剂用于烯烃氧化为烯烃氧化物,然后具有上述特性的载体在其表面配备有催化有效量的银。通过用溶解在合适溶剂中的银化合物、络合物或盐浸渍所述载体(足以使银前体化合物沉积到载体上)来制备所述催化剂。优选地,使用银水溶液。

[0033] 促进量的铯组分,它可以是含铯化合物或含铯络合物,也可以在银沉积之前,同时,或者之后沉积在载体上。铯促进剂可以存在的量为从约 0.001wt. % 到约 1wt. %, 优选地从约 0.005wt. % 到约 0.5wt. %, 并且更优选地从约 0.01wt. % 到约 0.1wt. % (基于包括载体的总催化剂的重量,表示为铯金属)。

[0034] 还可以在银和铯沉积之前,同时,或者之后沉积在载体上的其它组分,是促进量的碱金属或两种或更多种碱金属的混合物,以及可选的促进量的第 IIA 族碱土金属组分或两种或更多种第 IIA 族碱土金属组分的混合物,和 / 或过渡金属组分或两种或更多种过渡金属组分的混合物,所有这些可以为溶解在适当溶剂中的金属离子、金属化合物、金属络合物和 / 或金属盐的形式。所述载体可以与各种催化剂促进剂同时地或分步地浸渍。载体、银、碱金属促进剂、铯组分,和可选的本发明的额外的促进剂的特定组合将在一个或多个催化性能中提供改进,超过银和载体和没有,或只有一种促进剂的相同组合。

[0035] 如本文所用的术语催化剂某一组分的“促进量”是指当与不含该组分的催化剂相比时,该组分有效工作以提高催化剂的催化性能的量。当然,所用的确切浓度将取决于,除其它因素之外,所希望的银含量、载体的性质、液体的粘度,和用于递送促进剂进入浸渍溶液的特定化合物的溶解性。催化性能的例子包括,除其它外,可操作性(抗失控性)、选择性、活性、转化率、稳定性和产率。本领域的技术人员应当理解,可以通过“促进量”增强一个或多个单个催化性能,而其它催化性能可能或可能没有被增强或可能甚至消失。

[0036] 合适的碱金属促进剂可以选自锂、钠、钾、铷、铯,或其组合,优选铯,特别优选铯与其它碱金属的组合物。沉积或存在于载体上的碱金属的量是促进量。优选地,测量的金属量范围从约 10ppm 到约 3000ppm,更优选地从约 15ppm 到约 2000ppm,并且甚至更优选地从约 20ppm 到约 1500ppm,以及特别优选的从约 50ppm 到约 1000ppm,以总催化剂的重量计。

[0037] 合适的碱土金属促进剂包括来自元素周期表中第 IIA 族的元素,其可以是铍、镁、钙、锶,和钡或其组合。合适的过渡金属促进剂可包括选自元素周期表中第 IVA、VA、VIA、VIIA 和 VIIIA 族的元素,及其组合。最优选地过渡金属包括选自元素周期表中第 IVA、VA 或 VIA 族的元素。可以存在的优选的过渡金属包括钼、钨、铬、钛、钪、锆、钒、铌,或其组合。

[0038] 沉积在载体上的碱土金属促进剂和 / 或过渡金属促进剂的量是促进量。所述过渡金属促进剂通常可以存在的量为总催化剂的从约 0.1 微摩尔每克到约 10 微摩尔每克,优选地从约 0.2 微摩尔每克到约 5 微摩尔每克,并且更优选地从约 0.5 微摩尔每克到约 4 微摩尔每克,表示为金属。所述催化剂可以进一步包括促进量的一种或多种硫化合物、一种或多

种磷化合物、一种或多种硼化合物、一种或多种含卤化合物，或其组合。

[0039] 用于浸渍载体的银溶液可包括可选的溶剂或络合剂 / 增溶剂，如本领域已知的。可以采用多种溶剂或络合剂 / 增溶剂，以在浸渍介质中溶解银到所需的浓度。有用的络合剂 / 增溶剂包括胺、氨、草酸、乳酸及其组合。胺包括具有从 1 到 5 个碳原子的亚烷基二胺。在一个优选的实施方式中，所述溶液包括草酸银和乙二胺的水溶液。所述络合剂 / 增溶剂可以存在于浸渍溶液中的量为从约 0.1 到约 5.0 摩尔每摩尔的银，优选地从约 0.2 到约 4.0 摩尔，并且更优选地从约 0.3 到约 3.0 摩尔（相对于摩尔的银）。

[0040] 当使用溶剂时，它可以是有机溶剂或水，并可以是极性的或基本上或完全非极性。一般地，溶剂应具有足够的溶解力，以溶解溶液组分。同时，优选的是选择溶剂以避免不当影响或与溶剂化促进剂相互作用。优选每个分子具有 1 到约 8 个碳原子的有机类溶剂。可以使用几种有机溶剂的混合物或有机溶剂与水的混合物，条件是这种混合的溶剂如本文所希望地起作用。

[0041] 在浸渍溶液中银的浓度典型地范围为从约 0.1% 重量至采用的特定溶剂 / 增溶剂组合所提供的最大溶解度。它通常非常适合采用含从 0.5% 到约 45% 重量银的溶液，优选具有从 5 到 35% 重量的银的浓度。

[0042] 利用任何常规方法实现了选定载体的浸渍；例如，过量溶液浸渍法、初湿含浸法、喷涂，等。典型地，放置载体材料与含银溶液接触，直至足够量的溶液被载体吸收。优选地用于浸渍多孔载体的含银溶液的量不超过填充载体孔隙所需的量。可以使用单一浸渍或系列浸渍，具有或没有中间干燥，这部分取决于溶液中银组分的浓度。例如在美国专利号 4,761,394、4,766,105、4,908,343、5,057,481、5,187,140、5,102,848、5,011,807、5,099,041 和 5,407,888 描述了浸渍过程。可以采用各种促进剂的预沉积、共沉积和后沉积的已知现有步骤。

[0043] 在浸渍具有含银化合物的载体后，即，银前体、铈组分、碱金属组分，和可选的其它促进剂，将浸渍过的载体焙烧足够时间以将含银化合物转化为活性银物质并从浸渍过的载体中除去挥发性组分，以产生催化剂前体。可以通过加热浸渍过的载体来完成焙烧，优选地在从约 0.5 到约 35 巴的范围内的压力下，以渐进的速率，至从约 200℃ 到约 600℃ 范围内的温度。一般地，温度越高，所需加热时间越短。在本技术中已经提出加热时间的宽范围；例如美国专利号 3,563,914 公开了少于 300 秒的加热，并且美国专利号 3,702,259 公开了在温度从 100℃ 到 375℃ 下，从 2 到 8 小时的加热，通常持续时间从约 0.5 到约 8 小时。然而，唯一重要的是，加热时间与温度有关，使得基本上所有包含的银转化为活性银物质。为此目的，可以使用连续或分步加热。

[0044] 在焙烧过程中，浸渍过的载体可以暴露在气体环境中，该气体环境包含惰性气体或惰性气体与从约 10ppm 到 21% 体积的含氧的氧化组分的混合物。为了本发明的目的，惰性气体被定义为在为焙烧选择的条件下，基本上不与催化剂或催化剂前体反应的气体。催化剂制造的进一步信息可见于上述美国专利公开号 2007/0037991。

[0045] 环氧化过程

[0046] 可以通过连续地使含氧气体与烯烃接触，优选乙烯，在前面所述的催化剂存在下进行所述环氧化过程。可以将氧气供给到反应中，以基本纯的分子形式或以混合物的形式，如空气。通过举例的方式，反应物进料混合物可包含从约 0.5% 到约 45%，优选地约 5% 到

约 30% 的乙烯和从约 3% 到约 15% 的氧, 余量包含相对惰性材料包括这种物质, 如二氧化碳、水、惰性气体、其它烃, 和本文所述的反应缓和剂。惰性气体的非限制性例子包括, 氮、氩、氦及其混合物。其它烃的非限制性例子包括, 甲烷、乙烷、丙烷及其混合物。二氧化碳和水是环氧化过程的副产物, 以及在进料气体中是常见污染物。两者都对催化剂具有不良影响, 这些组分的浓度通常保持在最低限度。

[0047] 如前面提到的, 也存在于反应中的是一种或多种缓和剂, 其非限制性的例子包括含有机卤素的化合物, 如 C_1 到 C_8 卤代烃; 特别优选的是含氯缓和剂如氯甲烷、氯乙烷、二氯乙烷、氯乙烯或其混合物。控制缓和剂浓度水平对含铈催化剂尤为重要。如前面提到的, 本发明还使用了特定缓和剂控制系统。

[0048] 乙烯环氧化过程的常用方法包括在本发明催化剂的存在下, 在固定床管式反应器中, 乙烯与分子氧的气相氧化。传统的, 商业的固定床乙烯-氧化物反应器通常是填充有催化剂的多个平行细长管的形式 (在合适的外壳中) 约 0.7 到 2.7 英寸外径和 0.5 到 2.5 英寸内径和 15-35 英尺长。这种反应器包括允许烯烃氧化物、未使用的反应物和副产物离开反应室的反应器出口。

[0049] 在实际应用中, 在达到典型的操作条件和生产商业规模量的环氧乙烷, E0, 之前, 在“调节”“开始”, 或“启动”过程中提出预处理催化剂是典型的 (特别是高选择性催化剂, HSC), 在“调节”“开始”, 或“启动”过程中预处理催化剂是典型的 (尤其对于 HSC)。(在本发明中调节是可选的) 本发明并不特定于任何特定的调节或启动过程, 而是本发明利用, 当正常操作时, 优选在低于必然获得的选择性下操作所述催化剂的发现。然而, 通常来说, 催化剂包含在特定温度范围内, 如约 240°C 到约 280°C。该温度范围基本上是有活性的和商业相关的温度范围 (用于高选择性催化剂)。一般地, 温度低于 240°C 对于催化剂变得有活性和在工业规模生产环氧乙烷而言是太低的。因此, 本发明并不适用于在温度低于 240°C 下变得有活性的催化剂。在数值的上限, 280°C 约是大部分 E0 工厂可操作的最高温度, 并且约是催化剂可以有效进行的最高温度。在高于 280°C 水平, 存在有效地破坏催化剂性能的银和活性位点的显著迁移。乙烯环氧化过程的典型操作条件涉及从约 180°C 到约 330°C 范围内的温度, 并且优选地, 从约 200°C 到约 325°C, 并且更优选地从约 225°C 到约 280°C。如上所述, 本发明描述的缓和剂控制系统在约 240°C 到约 280°C 的温度范围内最有效地操作。

[0050] 在本发明中, 操作员可以决定在温度等于或超过 240°C 下实施缓和剂控制程序。在可选的调节步骤后, 对于操作员而言在本发明下的第一个步骤是确定最佳缓和剂浓度, 即产生最高测量或可观察的选择性的缓和剂浓度。这可以通过任何合适的手段来完成。例如, 可以使用上面提到的增量方法, 其中通过试错法手动确定所述最佳缓和剂浓度; 这样, 当改变进料组合物的反应器温度时, 操作员以小的增量调整缓和剂浓度, 直至显示已经实现最大选择性。这可能需要围绕选择性峰增加和减少氯化物, 直到确定最大的选择性。在可选的调节步骤之后, 操作员可以简单地开始增加缓和剂浓度, 伴随对选择性和温度的影响, 如图 2 所示。图 2 中可以看出, 随缓和剂 (在该情况下, 通过总氯化物浓度表示缓和剂) 增加, 温度降低且选择性增加。根据本发明实施, 操作员继续增加所述缓和剂 (如, 总氯化物), 以小量递增, 直至在第一温度 T_1 下, 在指定的最佳缓和剂浓度 $C1_1$ 下, 观察到达到 S_{max} 最大选择性 (本申请中也称为“第一选择性”)。 S_{max} 不一定是催化剂的最大选择性, 而较高的测量或观察的选择性值 S_{max} 优选在范围约 87% 到约 92% 内。在这点上, 常规方法将停止添加缓

和剂,并试图保持在约 $S_{\max}$ 选择性或至少尽可能地高的选择性。然而,如根据本发明实施,所述缓和剂浓度增加到 Cl_2 ,从而将选择性降低至第二选择性, S_2 以及温度降低至第二温度 T_2 。最大选择性降低到所述第二选择性, S_2 值,的量是操作员最终选择,但最大选择性降低的量应足够大,以使第二温度 T_2 足够低,从而确保如前所述可以提高催化剂的稳定性。温度差 T_1-T_2 为 0.5°C 到约 20°C ,优选地约 1°C 到约 15°C ,最优选地约 2°C 到约 10°C 。如上讨论的用于高选择性催化剂的典型操作温度范围在 240°C 到约 280°C 之间,因此温度 T_1 和 T_2 应在此范围内。

[0051] 可以预期,本发明中的选择性差 $S_{\max}-S_2$ 为约 0.5 到 6%,优选地 1 到 5%,更优选地 2 到 4%。对于催化剂寿命的剩余部分,操作员利用常规技术应尝试保持选择性尽可能的高,但不超过 93%或更优选地约 85%至约 89%。

[0052] 如上所述,考虑降低选择性在上述量内,在开始运行时,具有充分降低温度以减少催化剂老化的技术效果,并从而促进催化剂的稳定性和寿命。这种结果将产生总体优越的平均选择性。此外,这将导致提高的蒸汽利用率。

[0053] 如上所述,在本发明中,加入足够量的缓和剂以降低选择性从 $S_{\max}$ 到 S_2 。当使用含氯化物的缓和剂时,降低选择性从 $S_{\max}$ 到 S_2 必须的增加的总氯化物(即,第二氯化物浓度和最佳缓和剂浓度差, Cl_2-Cl_1) 将从约 1ppm 到约 10ppm,优选地从约 1ppm 到约 7ppm。重要的是,可以严格控制缓和剂的量,以防止使用过多,因为超过一定的氯化物浓度,高选择性催化剂将成为替代的高活性催化剂。在高活性催化剂方案中,随氯化物浓度的增加,活性降低。这示于图 2 中,其中超过所述第三氯化物浓度 Cl_3 ,活性和选择性都随着氯化物浓度的增加而降低。图 3 中也横跨更广泛的范围显示了这种行为。

[0054] 在确定 $S_{\max}$ 、 S_1 、 T_1 , 和 T_2 中的本手动方法或增量方法的替代方案包括上面也提到的自动的或计算技术。不管采用什么技术,操作员基于其自身特定的参数和情况,确定最佳缓和剂浓度,并如上针对特定启动或开始过程,根据本领域的普通技术人员熟知的技术,确定所述第一缓和剂浓度为所期望的性能水平。

[0055] 在另一个可接受的替代实施方式中,基于观察或测量选择性、温度或缓和剂浓度水平或通过分析催化剂的操作参数,操作员不能确定最大选择性值和最佳缓和剂浓度。相反,代替操作员,可能在催化剂制造商的技术支持下,基于先前工厂操作经验并咨询催化剂制造商,选择催化剂的先验的 $S_{\max}$ 。如上所述确定额外的值 S_2 、 T_1 , 和 T_2 。

[0056] 已证明先前描述的催化剂对于乙烯与分子氧发生氧化反应生成环氧乙烷,尤其是在高乙烯和氧气转化率下,特别具有选择性。在本发明催化剂存在下,进行这种氧化反应的条件大致包括现有技术中描述的那些。这适用于合适的温度、压力、停留时间、稀释材料、缓和剂,和回收操作,或在不同反应器中应用连续转换以增加环氧乙烷的产率。在乙烯氧化反应中使用本发明的催化剂绝不限于使用被认为是有效的那些特定条件。

[0057] 仅为了说明的目的,下面是在目前商业环氧乙烷反应器单元中经常使用的条件: $1500-10,000\text{h}^{-1}$ 的气时空速 (GHSV), $150-400\text{psig}$ 的反应器入口压力, $180-315^{\circ}\text{C}$ 冷却剂温度, $10-60\%$ 的氧气转化水平, 和 $7-20$ 磅的 E0 生产率(工作速度) (E0/cu. ft. 催化剂/小时), 和从约 1.5% 到约 4.5% 的环氧乙烷浓度变化, ΔE0 。在完成启动后和正常操作期间,反应器入口的进料组合物通常包括(按体积计%) $1-40\%$ 乙烯, $3-12\%$ O_2 、 0.2% 到 10% , 优选地 0.2% 到 6% , 更优选地 0.2% 到 5% 的 CO_2 ; $0-5\%$ 乙烷, 一定量的本文描述的一种或多

种氯化物缓和剂；余量为由氩气、甲烷、氮气或其混合物组成的进料。

[0058] 实施例

[0059] 现在参考下面非限制性实施例，将更详细地描述本发明。

[0060] 制备 6.5 克球状含铈催化剂，然后压碎、研磨并筛选以提供 14-18 目颗粒的样品。然后，将 6.5 克材料装入带自动氯化物控制的 1/4" 外径加热的微反应器中。首先通过加热所述反应器至 245℃ 进行 100 小时来调节催化剂样品，在 4760WHSV 下，进料浓度为约 1.1ppm（以体积计）氯乙烷、8% C₂H₄、7% O₂、2% CO₂、余量 N₂。在完成调节 100 小时后，发现选择性为 86%。然后，升高乙烯浓度到 25%，并继续运行，具有 2.2 ΔE0% 生产率，将氯化物浓度降低到低至 0.5ppm，以增加选择性 - 事实上选择性增加至 89%（并因此指定为 S_{max}）。保持选择性值恒定 48 小时，在该点，通过逐渐增加氯化物浓度超过 3 天时间至 1.5ppm 开始如本发明教导的过缓和，然后 2.6ppm（在该点选择性下降到 87% 左右）。这被确定为 S₂ 温度并调整氯化物以保持它。

[0061] 虽然参照各种实施方式已经特别显示并描述了本发明，应当理解，在不背离本发明的精神和范围的情况下，本领域的技术人员可以进行形式和细节的前述和其它变化。因此，所希望的是本发明不局限于描述的和说明的确切形式和细节，而是在所附权利要求的范围之内。

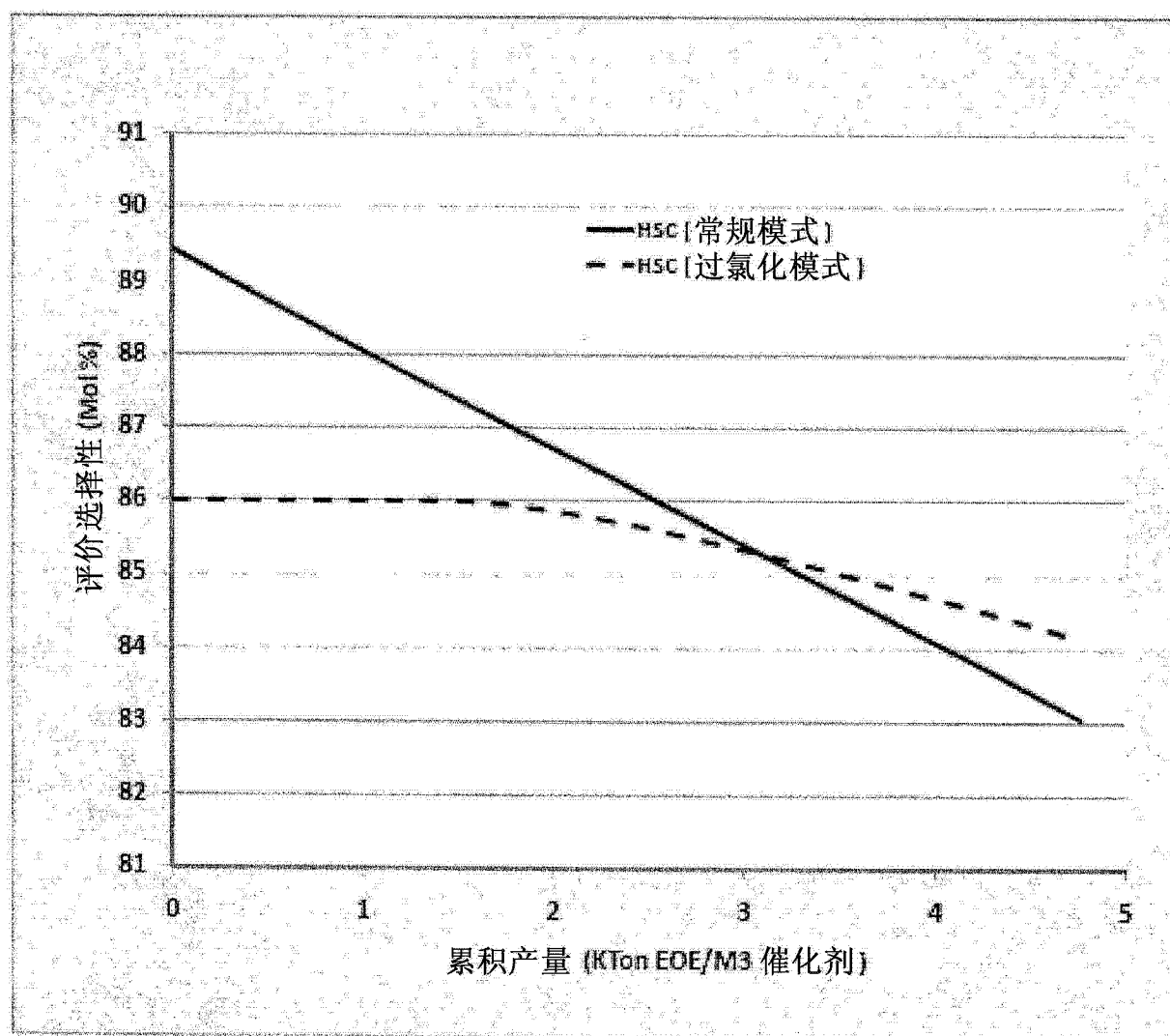


图 1

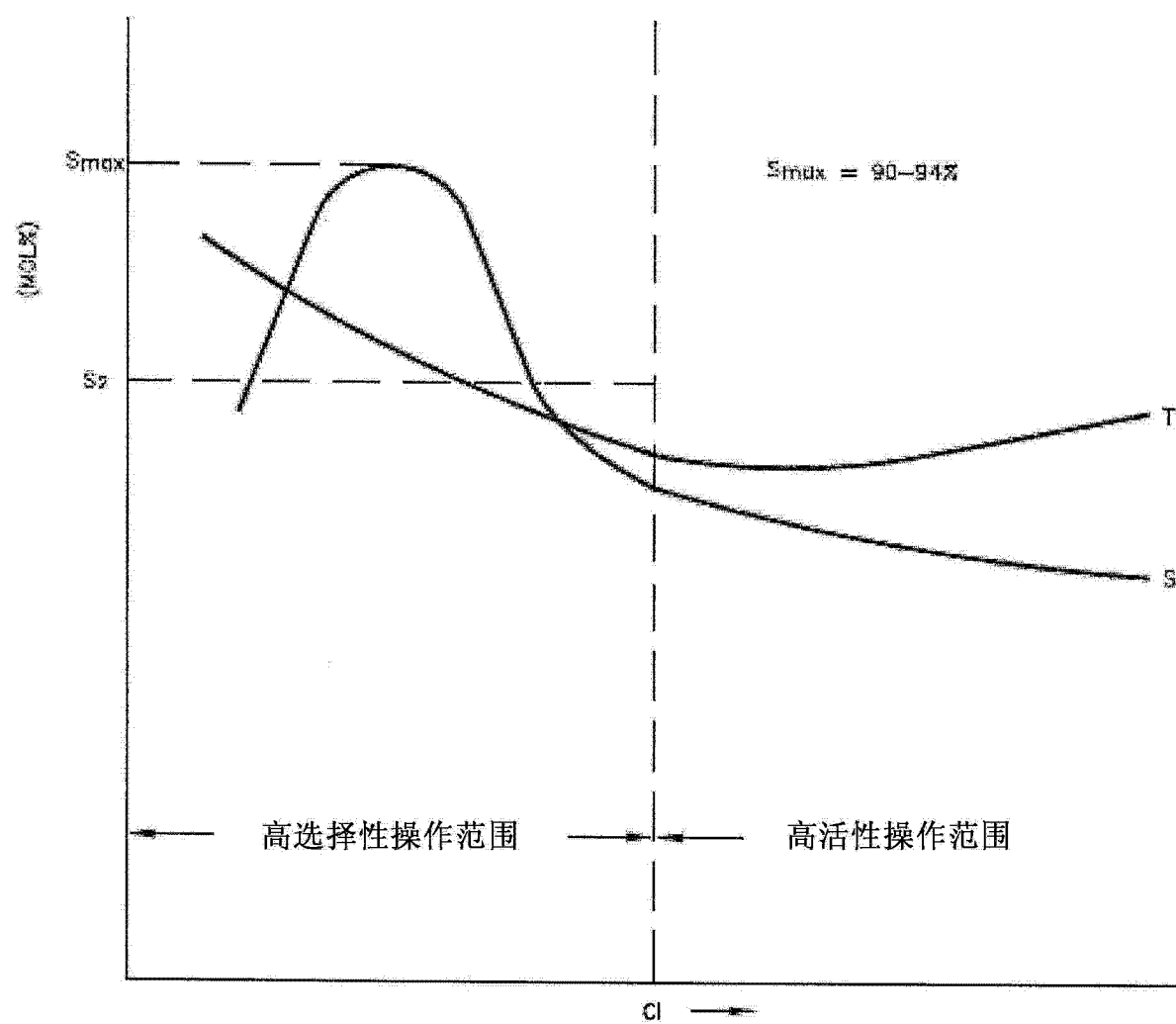


图 3