

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07D 301/12 (2006.01)

C07D 303/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01814048.3

[45] 授权公告日 2006年10月18日

[11] 授权公告号 CN 1280280C

[22] 申请日 2001.8.13 [21] 申请号 01814048.3

[30] 优先权

[32] 2000.8.11 [33] IT [31] MI2000A001882

[86] 国际申请 PCT/EP2001/009334 2001.8.13

[87] 国际公布 WO2002/014298 英 2002.2.21

[85] 进入国家阶段日期 2003.2.11

[71] 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 A·福林 G·帕帕雷托 P·泰贡

审查员 周子文

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

司

代理人 程伟

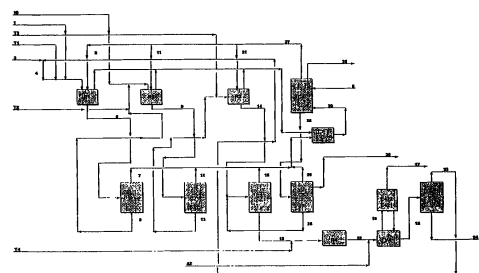
权利要求书 7 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称

环氧烷烃的连续制造方法

[57] 摘要

一种用过氧化氢将烯烃直接催化氧化连续制造环氧烷烃，比如环氧丙烷的方法。本方法涉及伴有各种物流循环的相继进行的反应、蒸馏、分解、析相、冷凝和蒸馏，以提供改善的催化剂寿命和反应的选择性。



1.用过氧化氢直接氧化烯烃连续制造环氧烷烃的方法，该方法包括：

5 (a) 把烯烃、过氧化氢和缓冲剂以及反应溶剂送入装有钛硅沸石催化剂的反应区；

 (b) 把反应区产物送入蒸馏区，以得到包括环氧烷烃和未反应烯烃的初馏物和包括未反应过氧化氢、反应副产物和水以及反应溶剂的塔底液；

10 (c) 把蒸馏区的塔底液和碱性水溶液送入装有分解催化剂的分解区，以分解塔底液中的过氧化氢；

 (d) 把离开分解区含有氧气、水和溶剂的混合物，任选与惰性气体一起送入析相区，以在顶部得到含有氧气、痕量溶剂和任选惰性气体的气相，而在底部得到含有水、反应副产物和溶剂的液相；

15 (e) 把离开析相区的气相送入冷凝区，以回收残留的溶剂并排放不可冷凝的化合物；

 (f) 把离开析相区的液相和离开冷凝区的溶剂送入另一个蒸馏区，以在顶部得到循环至步骤 (a) 中反应区的溶剂，和包括水、反应副产物和痕量溶剂的塔底液，此塔底液被排放掉；

20 (g) 把在步骤 (b) 的蒸馏区得到的初馏物与在步骤 (a) 的反应区得到的排放产物一起送入另一个蒸馏区，以得到含有未反应烯烃的初馏物，其被回收至步骤 (a) 中的反应区，并得到含有环氧烷烃的塔底液；

 (h) 把来自步骤 (g) 中蒸馏区的塔底液送入提纯区，以回收被
25 循环至步骤 (a) 中反应区的残留烯烃、被循环至步骤 (b) 中蒸馏区的含有溶剂的液相、和环氧烷烃。

2.如权利要求 1 所述的方法，它包括：

30 (a) 把第一部分烯烃物料、过氧化氢、溶剂和缓冲剂送入第一反应器 (R1)，其中装有悬浮在液体反应介质中的钛硅沸石催化剂；

 (b) 将来自第一反应器 (R1) 的液体产物过滤并将过滤的产物送

入第一汽提塔 (C1), 以得到含有环氧烷烃和未反应烯烃的初馏物以及含有溶剂、水和未反应的过氧化氢的塔底液;

(c) 将来自第一汽提塔 (C1) 的塔底液与第二部分烯烃物料、过氧化氢和缓冲剂一起送入第二反应器 (R2);

5 (d) 将来自第二反应器 (R2) 的液体产物过滤并将过滤的产物送入第二汽提塔 (C2), 以得到含有环氧烷烃和未反应烯烃的初馏物以及含有溶剂和残留过氧化氢的塔底液;

(e) 将来自第二汽提塔 (C2) 的塔底液、第三部分烯烃物料和缓冲剂送入第三反应器 (R3);

10 (f) 将来自第三反应器 (R3) 的液体产物过滤并将过滤的产物送入第三汽提塔 (C3), 以得到含有环氧烷烃和未反应烯烃的初馏物和含有溶剂、水和痕量过氧化氢的塔底液;

(g) 把来自第三汽提塔 (C3) 的塔底液和碱性水溶液送入装有带载体的催化剂的分解装置 (R-4A/B), 用来把残留的过氧化氢分解为氧
15 气和水;

(h) 将离开分解装置 (R-4A/B) 含有溶剂、氧和水的混合物与惰性气体一起送入分相器 (V4), 以得到含有溶剂、水和反应副产物的液相和含有溶剂、氧气和惰性气体的气相;

(i) 将离开分相器 (V4) 的气相送入冷凝系统, 以回收夹带出的
20 溶剂, 同时排放掉不能冷凝的化合物;

(l) 把离开冷凝系统的溶剂与离开分相器 (V4) 的液相一起送入蒸馏塔 (C6) 中, 以在顶部得到循环至第一反应器 (R1) 中的溶剂, 以及含有反应水和随过氧化氢入的水、反应副产物和痕量溶剂的塔底液, 此塔底液被排放掉;

25 (m) 把来自第一汽提塔至第三汽提塔 (C1~C3) 的初馏物与反应器的排放产物一起送入蒸馏塔 (C4), 以得到含有未反应烯烃被循环到一个或多个反应器 (R1~R3) 中的初馏物, 以及含有环氧烷烃和痕量溶剂及未反应烯烃的塔底液;

(n) 把来自蒸馏塔的塔底液送入提纯工段, 以回收被循环至第一
30 反应器至第三反应器 (R1~R3) 中的一个或多个的未反应的残留烯烃, 商品纯度的环氧烷烃, 并从塔底回收含有溶剂和环氧烷烃的液相, 其

被循环至第三汽提塔 (C3)。

3.如权利要求 2 所述的方法, 其中所述惰性气体为氮气。

5 4.如权利要求 1 和 2 中任意一项所述的方法, 其中所述烯烃选自具有如下通式 (I) 的烯烃:



其中: R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以相同或不同, 选自氢原子、含有 1~20 个碳原子的烷基、芳基、含有 7~20 个碳原子的烷基芳基、含有 6~10 个碳原子的环烷基或者含有 7~20 个碳原子的烷基环烷基, 或者基团
15 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 构成成对的饱和或不饱和环, 任选含有一个或多个卤素原子、硝基或腈基、磺基及其酯、羰基、羟基、羧基、巯基、胺和醚基。

20 5.如权利要求 4 所述的方法, 其中如通式 (I) 的烯烃选自乙烯、丙烯、烯丙基氯、烯丙醇、丁烯、戊烯、己烯、1-庚烯、辛烯、1-十三碳烯、异亚丙基丙酮、异戊二烯、环辛烯、环己烯和双环化合物,

6.如权利要求 5 所述的方法, 其中的烯烃是丙烯。

25 7.如权利要求 6 所述的方法, 其中丙烯的纯度高于 70%。

8.如权利要求 7 所述的方法, 其中丙烯来自蒸汽裂解物流, 且最低纯度是 96%。

30 9.如权利要求 1 所述的方法, 其中送入反应装置中的烯烃含有新鲜的烯烃、循环的烯烃或它们的混合物。

10.如权利要求 9 所述的方法，其中在把新鲜烯烃引入到反应装置以前，先将其在蒸馏塔（C4）中提纯。

5 11.如权利要求 1 所述的方法，其中过氧化氢用作最小滴定度为 1wt%的水溶液。

12.如权利要求 11 所述的方法，其中过氧化氢用作滴定度大于或等于 35wt%的水溶液。

10 13.如权利要求 1 所述的方法，其中使用的烯烃/过氧化氢的摩尔比是 10:1~1:10。

14.如权利要求 13 所述的方法，其中烯烃/过氧化氢的摩尔比是 6:1~1:1。

15 15.如权利要求 2 所述的方法，其中加入到第一反应器（R1）和第二反应器（R2）的过氧化氢的加料比是 90:10~10:90。

16.如权利要求 15 所述的方法，其中该比例是 60:40~40:60。

20 17.如权利要求 16 所述的方法，其中该进料比是 50:50。

18.如权利要求 1 所述的方法，其中该溶剂选自醇类、水醇混合物、酮类、醚类、酯类、脂肪烃、脂环烃和芳香烃、卤代烃或者它们的混
25 合物。

19.如权利要求 18 所述的方法，其中该醇选自甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇和环己醇。

30 20.如权利要求 18 所述的方法，其中该酮是丙酮、甲基乙基酮和苯乙酮。

- 21.如权利要求 18 所述的方法，其中该醚是四氢呋喃和丁基醚。
- 22.如权利要求 18 所述的方法，其中溶剂是甲醇或丙酮。
- 5 23.如权利要求 18 所述的方法，其中溶剂是甲醇/水的混合物，两者的重量比是 10/90~99/1。
- 24.如权利要求 1 所述的方法，其中缓冲剂选自氨水、醋酸铵、甲酸铵或含有氮碱及其与有机酸或无机酸形成的盐的系统。
- 10 25.如权利要求 1 所述的方法，其中缓冲剂与加入的一种反应物流一起连续加入到环氧化反应器中，其用量使得在操作条件下测量的反应混合物的 pH 值保持在 5 以上。
- 15 26.如权利要求 25 所述的方法，其中反应混合物的 pH 值保持在 5.5~8 之间。
- 27.如权利要求 1 所述的方法，其中的钛硅沸石催化剂选自 MFI 结构的钛硅沸石、MEL 结构或 MFI/MEL 中间结构的钛硅沸石或者 BEA
20 结构的含钛 β -沸石。
- 28.如权利要求 27 所述的方法，其中该催化剂选自具有如下通式
(II) 的钛硅沸石：
$$x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$$

25 其中 x 在 0.0001~0.04 之间。
- 29.如权利要求 28 所述的方法，其中在钛硅沸石中某些钛被选自硼、铝、铁和镓的金属替代。
- 30 30.如权利要求 1 所述的方法，其中催化剂呈粉末、小片、微球、挤出体等形状。

31.如权利要求1所述的方法,其中与催化剂一起使用选自氧化硅、氧化铝、氧化硅-氧化铝、沸石和活性炭的黏合剂或载体。

5 32.如权利要求1所述的方法,其中相对于反应混合物,在环氧化反应中使用的催化剂的量为1~15wt%。

33.如权利要求32所述的方法,其中相对于反应混合物,使用的催化剂的量为4~10wt%。

10 34.如权利要求1所述的方法,其中环氧化反应在20~150°C的温度下进行。

35.如权利要求34所述的方法,其中温度为40~100°C。

15 36.如权利要求35所述的方法,其中温度为55~90°C。

37.如权利要求2所述的方法,其中第一反应器(R1)和第二反应器(R2)在55~75°C的温度、13巴的压力下操作,而第三反应器(R3)在70~90°C的温度和8巴的压力下操作。

20

38.如权利要求1所述的方法,其中在pH值大于10,在80~90°C的温度下进行残留过氧化氢的分解反应,停留时间为1~10分钟。

25 39.如权利要求38所述的方法,其中通过加入含有碱金属或碱土金属的氢氧化物或碳酸盐的碱性水溶液来控制残留过氧化氢分解反应的pH值。

40.如权利要求1所述的方法,其中在残留过氧化氢分解反应中使用的催化剂包括第VIII族金属或其氧化物。

30

41.如权利要求1所述的方法,其中环氧化反应器选自搅拌反应器、鼓泡反应器、气体提升反应器、连续搅拌罐式反应器和活塞流反应器。

42.如权利要求 41 所述的方法，其中第一反应器（R1）、第二反应器（R2）和第三反应器（R3）是等温的连续搅拌罐式反应器。

5 43.如权利要求 1 所述的方法，其中分解区包括串联放置的固定床管式反应器。

44.如权利要求 1 所述的方法，其中步骤（b）中的蒸馏区包括几个在同样操作条件下操作的汽提塔，以气相排出的塔顶物流包括未反应
10 烯烃、环氧烷烃、惰性气体和溶剂蒸汽。

45.如权利要求 2 所述的方法，其中步骤（m）的蒸馏塔（C4）的塔底温度不超过 80°C，停留时间在 1 分钟以内。

15 46.如权利要求 1 所述的方法，其中步骤（h）的提纯区（C5）包括两个串联的具有很多塔板的塔，并分离出：

- i) 在塔顶，仍然存在的残留蒸汽；
- ii) 在塔底，含有溶剂和环氧烷烃的液体物流；
- iii) 在侧线，含有纯度至少是 99.8%的环氧烷烃的液体物流。

20

47.如权利要求 2 所述的方法，其中在步骤（1）的蒸馏塔（C6）顶部回收的冷凝热用作至少一部分在本方法中沸腾所需的热量。

环氧烷烃的连续制造方法

5 本发明涉及环氧烷烃，比如环氧丙烷、环氧乙烷和环氧丁烷的连续制造方法。更具体地，本发明涉及用过氧化氢直接氧化丙烯连续制造环氧丙烷的方法。

在下面称作环氧化物的环氧烷烃是用来制造各式各样化合物的中间体。因此，比如可以用环氧化物制造二醇，缩聚物，比如聚酯，或者用于制备用来合成聚氨酯泡沫、弹性体、密封剂等的中间体。

10 在适当的催化剂存在下，用过氧化氢直接氧化烯类化合物制备环氧化物是已知的。

一般使用的催化剂是改变形状的沸石化合物（EP-100,119），或者用中和剂进行适当处理的沸石化合物，中和剂的作用是中和存在于催化剂表面上的酸性基团，这些基团会促进环氧化物降解的副反应。

因此，比如，EP-A-230,949 叙述了一种使用在反应前或反应过程中经中和剂处理的钛硅沸石作为氧化剂的环氧化方法，该中和剂选自 X-SiR₃ 型有机硅衍生物或来自 I 族和 II 族具有不同碱性的阳离子的水溶性物质。

20 EP-A-712,852 叙述了在钛硅沸石存在下，使用选自氯化锂、硝酸钠、硫酸钾和磷酸铵的非碱式盐作为中和剂进行烯烃环氧化的方法。

EP-A-940,393 叙述了一种合成环氧化物的方法，在该方法中，用作催化剂的钛硅沸石在使用前被含有取代酰胺基的有机分子进行处理。按照所述方法的加工，其过氧化氢的转化率为 90%，对环氧化物的选择性是 91%。

WO 00/17,178 叙述了一种方法，在该方法中，在低浓度的叔胺和/或叔胺氧化物存在下使用钛硅沸石。

30 虽然这些催化剂在刚制备时显示出良好的活性和选择性，可是在环氧化反应的进程中它们就逐渐显示出失活，环氧化物的产率随着时间而降低，主要是由于过氧化氢的转化率降低了。

催化剂需要经常取出和/或回收以及进行再生，这就使这些方法难以在工业上应用。此外，相对一般的选择性，使得必须回收和处理大

以在工业上应用。此外，相对一般的选择性，使得必须回收和处理大量副产物。

另外，经受频繁热再生循环的沸石基催化剂倾向于降解，特别是在反应剂中仍存在的碱金属比如钠或钾吸附在结构上时，哪怕量很小。

为了克服这些问题，许多方法使用了特别的基于反应器的解决办法，或者使用特别的操作条件。

比如，WO 99/01,445 叙述了一种在钛硅沸石存在下进行丙烯环氧化的方法，在此方法中，在环氧化反应的进程中，提高温度和压力，以保持催化系统的高效率。

按照此方法，在工作 85hr 以后，催化剂开始衰减，需要分离出来进行再生。

现在本申请人发现，通过在烯烃和过氧化氢之间的反应中使用适当的操作条件，能够保持随时间稳定的催化活性，因此降低并满意地最小化了再生循环的频率，而且能够以高产率得到环氧化物，随着时间保持了对过氧化氢的高转化率和选择性，且以高生产效率和高纯度生产环氧化物。

因此，本发明的一个目的是用过氧化氢直接对烯烃进行氧化来连续制造环氧烷烃的方法，它包括：

(a) 在优选包括反应装置的反应区中加入烯烃、过氧化氢和缓冲剂以及反应溶剂，其中所述反应装置包括一个或多个串联放置的反应器，其中装有优选悬浮在反应溶剂中的环氧化催化剂；

(b) 把适当地经过过滤并呈液相的反应区产物送入优选包括蒸馏装置的蒸馏区，所述蒸馏装置包括一个或多个汽提（闪蒸）塔，且更特别地，反应装置的每个反应器都包括一个汽提塔，以得到包括环氧烷烃和未反应烯烃的初馏物和包括未反应过氧化氢、反应副产物和水以及反应溶剂的塔底液；

(c) 把蒸馏区的塔底液和碱性水溶液送入优选包括一个分解装置 R-4A/B 的分解区，所述分解装置包括一个或多个串联放置的反应器，其中装有分解催化剂，此催化剂优选带有载体且可以把塔底液中的过氧化氢适当地分解为氧和水；

(d) 把离开分解区, 优选离开装置 R-4A/B 的含有氧气、水和溶剂的混合物, 任选与惰性气体一起送入析相区, 优选分相器 V-4, 以在顶部得到含有氧气、痕量溶剂和任选的惰性气体的气相, 而在底部得到含有水、反应副产物和溶剂的液相;

5 (e) 把离开析相区的气相送入优选包括冷凝系统的冷凝区, 该系统包括一个或多个串联的冷凝器, 以回收残留的溶剂并排放不可冷凝的化合物 (带有痕量溶剂的氧气和任选的惰性气体);

(f) 把离开析相区的液相和离开冷凝区的溶剂送入另一个蒸馏区, 优选是塔 C6, 以在顶部得到循环至步骤 (a) 中反应区的溶剂, 和包括
10 水, 适当地是反应水和与过氧化氢一起引入的水, 反应副产物和痕量溶剂的塔底液, 此塔底液被排放掉;

(g) 把在步骤 b) 的蒸馏区得到的初馏物与在步骤 a) 的反应区得到的排放产物一起送入另一个蒸馏区, 优选是塔 C4, 以得到含有未
15 反应烯烃的初馏物, 其被回收至步骤 a) 中的反应区, 并得到含有环氧烷烃的塔底液;

(h) 把来自步骤 g) 中蒸馏区的塔底液送入提纯区, 比如提纯工段 C5, 以回收被循环至步骤 a) 中反应区的残留烯烃、被循环至步骤 b) 中蒸馏区的含有溶剂的液相、和环氧烷烃, 希望达到商品纯度。

根据本发明的另一方面, 本发明提供了一种方法, 它包括:

20 (a) 把第一部分烯烃物料、过氧化氢、溶剂和缓冲剂送入第一反应器 R1, 其中装有悬浮在液体反应介质中包括含钛沸石的催化剂;

(b) 将来自第一反应器 R1 的液体产物过滤并将过滤的产物送入第一塔 C1, 以得到含有环氧烷烃和未反应烯烃的初馏物以及含有溶剂、水和未反应的过氧化氢的塔底液;

25 (c) 将来自第一塔 C1 的塔底液与第二部分烯烃物料、过氧化氢和缓冲剂一起送入第二反应器 R2;

(d) 将来自第二反应器 R2 的液体产物过滤并将过滤的产物送入第二汽提塔 C2, 以得到含有环氧烷烃和未反应烯烃的初馏物以及含有溶剂和残留过氧化氢的塔底液;

30 (e) 将来自第二塔 C2 的塔底液、第三部分烯烃物料和缓冲剂送入第三反应装置 R3;

(f) 将来自第三反应装置 R3 的液体产物过滤并将过滤的产物送入第三汽提塔 C3，以得到含有环氧烷烃和未反应烯烃的初馏物和含有溶剂、水和痕量过氧化氢的塔底液；

5 (g) 把来自第三塔 C3 的塔底液和碱性水溶液送入分解装置 R-4A/B，此分解装置优选包括两个串联放置的反应器，其中装有带载体的催化剂，用来把残留的过氧化氢分解为氧气和水；

(h) 将离开分解装置 R-4A/B 含有溶剂、氧和水的混合物与惰性气体，优选是氮气一起送入分相器（闪蒸器）V-4，以得到含有溶剂、水和反应副产物的液相和含有溶剂、氧气和惰性气体的气相；送入的
10 惰性气体的量要保持水相低于燃烧下限；

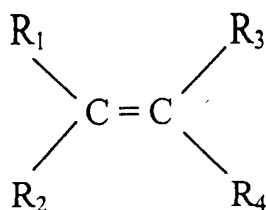
(i) 将离开 V4 的气相送入优选包括两个串联的冷凝器 E-421 和 E-422 的冷凝系统，以回收夹带出的溶剂，同时排放掉不能冷凝的化合物（氧气和惰性气体）；

(l) 把离开冷凝系统的溶剂与离开 V4 的液相一起送入蒸馏塔 C6
15 中，以在顶部得到循环至反应装置（R1）中的溶剂，以及含有反应水和随过氧化氢入的水、反应副产物和痕量溶剂的塔底液，此塔底液被排放掉；

(m) 把来自汽提塔 C1~C3 的初馏物与反应器的排放产物一起送入蒸馏塔 C4，以得到含有未反应烯烃的除了适当地放出少量以保持加
20 氢烯烃，比如丙烷的滴定度恒定以外，都被循环到一个或多个反应装置 R1~R3 中的初馏物，以及含有环氧烷烃和痕量溶剂及未反应烯烃的塔底液；

(n) 把来自蒸馏塔的塔底液送入优选包括两个串联的塔（C-5A 和 C-5B）的提纯工段，以优选从塔顶回收未反应的残留烯烃，其被适当地从靠近塔顶的提取管线循环至反应装置 R1~R3 中的一个或多个，
25 商品纯度的环氧烷烃，并从塔底回收含有溶剂和环氧烷烃的液相，其被循环至蒸馏塔 C3。

在本发明的方法中可以使用的烯烃是具有如下通式 (I) 的烯烃：



5 其中： R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以相同或不同，可以是氢原子、含有 1~20 个碳原子的烷基、芳基、含有 7~20 个碳原子的烷基芳基、含有 6~10 个碳原子的环烷基或者含有 7~20 个碳原子的烷基环烷基。

基团 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以构成成对的饱和或不饱和环。另外所述基团可以含有卤素原子、硝基或腈基、磺基及其酯、羰基、羟基、羧基、巯基、胺和醚基。

此烯烃可以在不饱和碳原子上或在其他位置上带有上述取代基。

通式 (I) 的非限定性例子是：乙烯、丙烯、烯丙基氯、烯丙醇、丁烯、戊烯、己烯、1-庚烯、辛烯、1-十三碳烯、异亚丙基丙酮、异戊二烯、环辛烯、环己烯或双环化合物，比如降冰片烯、蒎烯等。

15 优选的烯烃是丙烯。一般使用纯度高于 70% 的丙烯。优选的，丙烯可作为蒸汽裂解物流，其最低纯度是 96%，剩余物包括丙烷和典型的 C_3 杂质。

在本发明的方法中适合使用的氧化剂是过氧化氢 (H_2O_2) 或者在环氧化条件下能够产生过氧化氢的化合物。

20 优选的，使用最低浓度为 1wt% 的过氧化氢水溶液，其滴定度优选高于或等于 35wt%。

过氧化氢与烯烃的相对量并不关键，但优选使用的烯烃/ H_2O_2 摩尔比为 10:1~1:10，优选为 6:1~1:1。

25 环氧化反应可以在进行环氧化的温度下是液体的一种或几种溶剂中进行，该溶剂要与过氧化氢相容，而且能够溶解烯烃和得到的环氧烷烃。

典型地，使用极性溶剂，比如醇类、水醇混合物、酮类、醚类、酯类、脂肪烃、脂环烃或芳香烃、卤代烃或者它们的混合物。

30 适合于在本发明的方法中使用的醇的例子是甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇和环己醇。酮的例子是丙酮、甲基乙基酮和苯乙酮。醚的例子是四氢呋喃和丁基醚。

优选使用甲醇，在酮当中优选使用丙酮。特别优选两种化合物的重量比是 10/90~99/1 的甲醇/水混合物。

缓冲剂适当地选自氨水、醋酸铵、甲酸铵或含有含氮碱及其与有机酸或无机酸形成的盐的系统，如在意大利专利 MI 99A/001658 中所
5 述的那样。

适当地把缓冲剂与一种反应物流一起连续送入环氧化反应器，其用量要保持在工作条件下所测得的反应混合物的 pH 值大于 5，优选为 5.5~8。

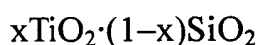
虽然根据需要可以使用其他已知的环氧化催化剂，在本发明的方
10 法中适合使用的环氧化催化剂选自一般已知是钛硅沸石的催化剂。

比如可以使用在 US-A-4,410,501 中叙述的 MFI 结构的钛硅沸石，在此专利中也报道了它们的结构性能。

也可以使用在分子中一部分钛被其他金属比如硼、铝、铁或镓替代的钛硅沸石。在 EP-A-226,257、EP-A-226,258 和 EP-A-266,825 中叙
15 述了这些取代的钛硅沸石和它们的制造方法。

还可以使用在比利时专利 1,001,038 中叙述的 MEL 结构或 MFI/MEL 中间结构的钛硅沸石。其它钛硅沸石选自在西班牙专利 2,037,596 中叙述的 BEA 结构的含钛 β -沸石和在《化学通讯杂志》
(Journal of Chemical Communication) 1992, 第 745 页中叙述的含有钛
20 和任选含有铝的 ZSM-12 沸石。

按照本发明优选的催化剂是具有如下通式 (II) 的钛硅沸石：



其中 x 表示 0.0001~0.04 的数字， x 的值优选为 0.01~0.025，这在如 US-A-4,410,501、US-A-4,824,976、US-A-4,666,692、US-A-4,656,016、
25 US-A-4,859,785 和 US-A-4,937,216 中都叙述。

可以以粉末、小片、微球、挤出体或其他适当的物理形状使用此催化剂。

与催化剂一起使用黏合剂（共凝剂）或惰性载体可能是有利的。可以使用已知的方法制备带载体的催化剂。

惰性载体典型地由氧化硅、氧化铝、氧化硅-氧化铝、沸石、活性炭和在现有技术中已知的其他物质构成。
30

在本发明的方法中使用的催化剂的用量并不关键；然而其选择要使得在尽可能短的时间内完成环氧化反应。

一般根据各种参数来选择催化剂的用量，比如反应温度、烯烃的活性和浓度、过氧化氢的浓度、溶剂的种类和组成、催化活性和使用的反应器或反应系统的类型等。

典型地，相对于反应混合物的重量，催化剂的用量一般为1~15wt%，优选为4~10wt%。

在本发明的方法中使用的温度为20~150℃，优选40~100℃，特别优选55~90℃。

10 进行反应的压力要让在选择的反应温度下保持该烯烃是液相。通常，当使用气体烯烃时，在高于大气压的压力下实施此方法。

在环氧化反应中使用的反应器可以是任何反应器，只要能够连续操作并在如上所述的系统中进行反应，使烯烃、液相和悬浮的催化剂之间达到有效的范围即可。

15 如在现有技术中所述，为了达到此目的适合于使用的反应器的例子是搅拌型反应器、鼓泡型反应器、具有内循环或外循环的气体提升反应器或者CSTR（连续搅拌罐型反应器）或PFR（活塞流反应器）。

反应器R1~R3优选是CSTR型反应器，而且是等温型的。

20 烯烃物料意味着是新鲜的烯烃、循环的烯烃或者它们的混合物，在控制的产出量和过量下送入反应阶段（R1~R3），以使朝向环氧烷烃的转化率和选择性达到最大，并且保持反应压力。在3个反应器R1~R3中优选送入来自储罐的新鲜烯烃和来自循环烯烃组成的混合物。

按照本发明方法的一个实施方案，在把新鲜烯烃加入到反应器R1~R3以前，先将其在蒸馏塔C4中进行提纯。

25 送入的过氧化氢可以分成两部分，使得送入反应器R1和R2的比为90:10~10:90、优选60:40~40:60，特别优选50:50。

30 反应器R1和R2在基本相同的条件下操作，即在温度大约55~75℃，压力大约13bar的条件下，而反应器R3作为后缩聚反应器，即要把送入反应器R1和R2的过氧化氢消耗殆尽的反应器，要在70~90℃的温度和8bar的压力下操作。

烯烃进行氧化的总反应使得在离开装置R3的物流中过氧化氢的

浓度低于 100ppm。

在第一反应器中，反应对过氧化氢的选择性优选是 98mol%，转化率是 96%，在第二反应器中，反应对过氧化氢的选择性优选是 97.8%，转化率是 95%，而在第三反应器中选择性优选是 80%，转化率是 95%。

5 适当地，蒸馏塔（闪蒸塔）基本在同样的操作条件下操作，以气相在塔顶排出的物流含有未反应烯烃、环氧烷烃、惰性气体比如脂肪烃，比如丙烷以及溶剂蒸汽。在塔底，蒸馏塔排放的物流是液相的，具有各式各样的组成。

把来自塔 C1~C3 的塔顶蒸汽适当地送入蒸馏塔 C4，以在塔顶回收未反应的烯烃。此烯烃在部分除去惰性气体后，优选循环到环氧烷烃合成工序。从反应器 R1~R3 排空气体的蒸汽也适当地送入蒸馏塔 C4。

蒸馏塔 C4 的塔底温度不应超过 80°C，停留时间在 1min 的范围内，以避免环氧烷烃降解。

15 从蒸馏塔 C1 和 C2 来的尾料仍然可含有相当量的过氧化氢，因此要把它们循环到环氧烷烃的合成工序中，但蒸馏塔 C3 的尾料中基本上不含有过氧化氢，只含有溶剂、水和反应副产物。

此物流适当地与碱金属或碱土金属氢氧化物或碳酸盐水溶液一起被送入残留过氧化氢分解工段，以控制过氧化氢分解反应的 pH 值在 10 以上，以避免由溶剂的氧化和由环氧化物降解而形成的轻质副产物。比如，当在环氧化反应中使用的溶剂是甲醇时，这些副产物是甲酸甲酯和二甲氧基甲烷。

分解反应器 R-4A/B 优选是串联的固定床管式反应器。

过氧化氢的分解反应是放热反应，适合于在大约 80~90°C 的温度下在液相中进行，停留时间为 1~10min，优选 2~5min。

25 在分解反应中使用的催化剂的例子包括第 VIII 族金属或其氧化物。载体希望从上面提到的现有技术的载体中选择。

离开 R-4A/B 的混合物优选被送入分相器 V-4，在此由过氧化氢分解所分离的氧气与惰性稀释气体，优选是氮气分离，被引入反应器 R-4B 的下游，以保持闪蒸塔中释放的溶剂/氧气混合物低于燃烧下限。

30 适当地，离开 V-4 的溶剂-氧气-惰性气体混合物接着在两个串联的冷凝器 E-421 和 E-422 中冷凝，以回收溶剂，同时排放掉不冷凝的物

质（氧气、惰性气体和痕量溶剂）。

离开 V-4 的液体混合物优选被送入蒸馏塔 C6，在该塔的塔顶回收溶剂，随后被循环使用，同时从塔底排放掉水（反应水和来自过氧化氢溶液的水）和副产物。

5 可以用在塔 C6 的塔顶回收的冷凝热作为部分或全部在本方法中所需的沸腾热。在此情况下，该塔的压力保持在适合于此目的数值。

适当地，从蒸馏塔 C4 的塔底取出富含环氧烷烃的液体物流并转移到提纯工段 C5。此段优选由两个由于塔板数很多（99 块）而串联的塔组成，并在塔顶分离出仍然存在的残留蒸汽（未反应的烯烃和惰性气
10 体），在塔底分离出含有溶剂和环氧烷烃的液体物流（循环到蒸馏塔 C3），而支线是含有商品纯度环氧烷烃的液体物流。所谓商品纯度意味着至少 99.8% 的纯度。

从提纯塔 C5 塔顶取出的蒸汽可能仍然含有相当量的环氧烷烃，适合于循环到蒸馏塔 C4 的上游。

15 通过按照本发明的方法操作，在经过 1000hr 以后，催化剂适当地显示比使用传统方法生产环氧烷烃时要少的衰减，而且在 1000hr 以后也可令人满意地显示出很小或者根本没有衰减，生产效率和反应的选择性都很高。

参考图 1 的方块图可以更清楚地理解此制备环氧烷烃的方法，此
20 图表示的是一个说明性而非限定性的实施方案。

参照图 1，R1、R2 和 R3 表示串联的 CSTR 型反应器；C1、C2 和 C3 表示与反应器 R1~R3 相连的 3 个汽提塔，用于回收得到的环氧烷烃；C4 表示用于回收和循环未反应烯烃的蒸馏塔；C5 表示用于提纯环氧烷
25 烃的蒸馏塔；C6 表示用于回收/循环反应溶剂并用于排放水和反应副产物的蒸馏塔；E 表示用于冷凝循环烯烃所夹带的环氧烷烃的冷凝器；而 C 表示把循环烯烃加压到合成反应器工作压力的压缩机。

参照图 1，烯烃（比如丙烯）经过管线（2）-（11）-（21）被并行送入反应器 R1-R2-R3。经过管线（1）和（11）把过氧化氢并行地送入 R1-R2；经过管线（T1）-（T2）-（T3）把缓冲剂并行地送入反
30 应器 R1-R2-R3，同时循环的溶剂（4）全部送入反应器 R1 中。借助于补充管线（3）补充上任何在生产循环中损失的溶剂。

离开第一反应器 R1 经过过滤的液体反应产物经过管线 (6) 送入第一蒸馏塔 C1, 从此塔的塔顶以气相回收得到的环氧丙烷 (7), 而从其塔底回收仍然含有过氧化氢的液体物流 (8), 并送入反应器 R2。

5 离开第二反应器 R2 经过过滤的液体反应产物经过管线 (9) 送入第二蒸馏塔 C2, 从此塔的塔顶以气相回收得到的环氧丙烷 (12), 而

从其塔底回收仍然含有过氧化氢的液体物流 (13), 并送入反应器 R3。离开第三反应器 R3 经过过滤的液体反应产物经过管线 (14) 送入第三蒸馏塔 C3, 从此塔的塔顶以气相回收得到的环氧丙烷 (16), 而

10 从其塔底回收仍然含有过氧化氢的液体物流 (15), 并送入反应器 R4。碱溶液 (T4) 也送入 R4。离开反应器 R4 的液体反应产物经过管线 (22) 送入闪蒸罐 V4, 其气相经过管线 (19) 被送到两个串联的冷凝器 E421-E422; 由 E422 排入大气的含有氧气、氮气和痕量甲醇的排放气体由管线 (17) 表示, 稀释剂氮气经过管线 (AZ) 送入 V4。

下面给出的操作实施例只是为了说明, 而非限定性的。

15

实施例 1

按照图 1 的示意图实施本方法, 以从下面的物料制备环氧丙烷:

—由蒸汽裂解工厂得到的物流, 含有 99.5wt% 的丙烯和 0.05wt% 的丙烷;

20 —35wt% 的过氧化氢水溶液;

—甲醇。

催化剂是在专利 US-4937216 中叙述的那种类型的钛硅沸石, 以相对于浆液为 6wt% 的浓度装在反应器 R1、R2 和 R3 中。

25 缓冲剂由氨水溶液组成, 并添加至进入反应器的甲醇物流中, 其用量使得把反应混合物的 pH 值缓冲到 6.5 (在全部液体流中的浓度为 60ppm)。使用插入反应流中的钢化玻璃 pH 值计。

分解塔 R4 中的催化剂床以活性相为 15% 的底板的形式存在, 以过量体积装载以确保过氧化氢耗尽。

所附表 1-A 和表 1-B 给出了单个物流的平衡和组成。

表 1-A

组分	1		2		3		4		5		6		7		8	
	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%
丙烯			411.63	93.94					207.3	99.50	318.2	11.38	318.2	60.48	0.0	0.00
丙烷			26.54	6.06					1.035	0.50	26.5	0.95	26.5	5.04	0.0	0.00
环氧丙烷(PO)			0.00	0.00	3.70	100.00	0.00	0.00			2069.16	97.00	2068.0	10.45	2013.0	88.67
甲醇(MeOH)	146.2500	65.00	0.00	0.00			64.00	3.00			250.1	8.94	0.0	0.00	250.1	11.02
水(H ₂ O)			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.2	0.11	0.0	0.00	3.2	0.14
过氧化氢(H ₂ O ₂)	78.7500	35.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.2	0.11	0.0	0.00	3.2	0.14
甲基基丙醇			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.7	0.02	0.0	0.00	0.7	0.03
1,2-丙二醇			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.7	0.02	0.0	0.00	0.7	0.03
生产量	225.0	100	438.2	100	3.7	100	2133.2	100	208.3	100	2796.3	100	526.2	100	2270.2	100
温度	30.00		-14.50		35.00		35.00		37.50		50.00		36.60		84.30	
压力	16.00		16.00		16.00		16.00		16.00		16.00		1.80		1.94	

组分	17		18		19		20		21		22		23		24	
	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%
丙烯							754.08	54.77	200.0	93.94	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
丙烷							61.44	4.46	12.9	6.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
环氧丙烷(PO)			0.0	0.00	146.8	91.24	415.52	30.18			2066.09	81.92	2065.5	96.99	0.0	0.00
甲醇(MeOH)	0.6	36.22	2065.5	81.92	12.9	8.04	145.00	10.53			445.31	17.66	64.00	3.01	381.3	97.33
水(H ₂ O)	0.003	0.17	445.3	17.66	0.1	0.04	0.77	0.06			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
过氧化氢(H ₂ O ₂)			0.0	0.00	0.0001	0.00	0.00	0.00			8.63	0.34	0.00	0.00	8.63	2.20
甲基基丙醇			8.63	0.34	0.0001	0.00	0.00	0.00			1.82	0.07	0.00	0.00	1.82	0.47
1,2-丙二醇			1.82	0.07	0.10	0.06	0.00	0.00			0.10	0.004	0.00	0.00	0.10	0.03
氧气	0.1	5.74														
NH ₄ OH																
NaOH	1.0	57.86	0.000	0.00	1.000	0.62	0.103	0.01					0.02	0.00		
氮气	1.7	100	2521.2	100	160.9	100	1376.9	100	212.9	100	2522.0	100	2129.5	100	391.8	100
生产量	-15.00		67.30		67.30		40.00		-14.50		89.8		87.00		128.60	
温度	1.10		1.20		1.20		4.00		16.00		10		2.50		2.66	
压力																

表 1-B

组分	9		10		11		12		13		14		15	
	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%
丙烯	237.8	8.31			336.79	93.94	237.8	54.22	0.0	0.0	195.1	7.40	0.0	0.00
丙烷	21.7	0.76			21.7	6.06	21.7	4.95	0.0	0.0	12.9	0.49	0.000	0.00
环氧丙烷(PO)	133.69	4.67					133.69	30.48	0.000	0.0	5.47	0.21	0.00	0.00
甲醇(MeOH)	2011.7	70.32					45.0	10.26	1966.69	81.20	1966.1	74.61	2066.09	81.92
水(H ₂ O)	443.15	15.49	150.8000	65.00			0.38	0.09	442.77	18.28	444.81	16.88	445.20	17.65
过氧化氢(H ₂ O ₂)	4.2	0.15	81.2000	35.00			0.0	0.00	4.2	0.17	0.2	0.01	0.2	0.01
甲基基丙醇	6.9	0.24					0.0	0.00	6.9	0.29	8.6	0.33	8.6	0.34
1,2-丙二醇	1.5	0.05					0.0	0.00	1.5	0.06	1.8	0.07	1.8	0.09
生产量	2860.7	100	232.0	100	358.5	100	438.6	100	2422.1	100	2635.0	100	2521.9	100
温度	50.00		30.00		-14.50		50.00		50.00		37.80		88.20	
压力	13.00		16.00		16.00		16.00		13.00		1.80		2.01	

组分	25		26		27		28		29		30		T1-2-3		T4	
	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%
丙烯	10.000	90.62			948.39	93.94	3.00	0.53	2.9910	2.72	0.0090					
丙烷	1.035	9.38			61.16	6.06	0.29	0.05	0.2850	0.26	0.0010					
环氧丙烷(PO)			43.2530	22.88			415.52	73.60	106.7210	97.02	265.543	99.99				
甲醇(MeOH)			145.0020	76.71			145.00	25.68	0.0020	0.00	0.0120					
水(H ₂ O)			0.7700	0.41			0.77	0.14	0.0010	0.00	0.0020					
过氧化氢(H ₂ O ₂)							0.00	0.00								
甲基基丙醇							0.00	0.00								
1,2-丙二醇							0.00	0.00								
氧气																
NH4OH																
NaOH																
氮气																
生产量	11.0	100	189.0	100	1009.6	100	564.6	100	110.0	100	265.6	100	100	100	1.00	100.00
温度	-14.30		63.40		-14.50		75.30		37.60		39.10		30.00		30.00	
压力	3.80		1.68		3.80		3.88		1.20		1.22		16.00		16.00	

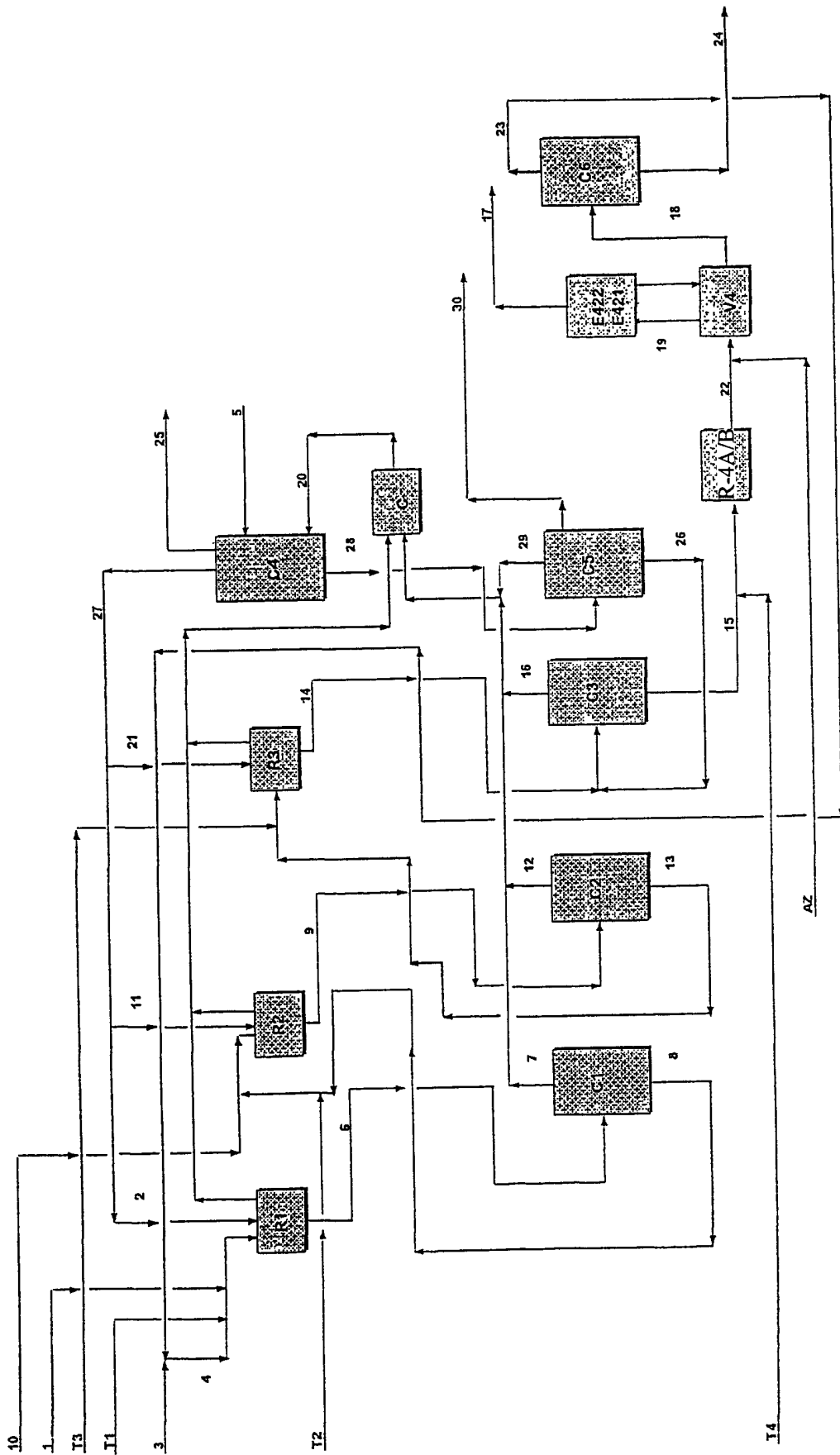


图 1