

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07D 301/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01811978.6

[45] 授权公告日 2006 年 2 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1240693C

[22] 申请日 2001.6.26 [21] 申请号 01811978.6

[30] 优先权

[32] 2000.6.28 [33] FR [31] 00/08356

[86] 国际申请 PCT/EP2001/007272 2001.6.26

[87] 国际公布 WO2002/000636 法 2002.1.3

[85] 进入国家阶段日期 2002.12.27

[71] 专利权人 索尔维公司

地址 比利时布鲁塞尔

[72] 发明人 D·巴尔塔萨特 M·斯特雷贝勒

J·-P·卡蒂纳特

审查员 姚 云

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲 王其灏

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

环氧烷烃的制造方法

[57] 摘要

在装有液体反应介质的反应器中制造环氧烷烃的方法，按照此方法，在固体催化剂存在下和在溶剂存在下，在液体反应介质中，使烯烃和过氧化物反应，该催化剂呈固体颗粒的形状使用，而且至少一部分颗粒在反应器中呈流态化的状态。

1. 在装有液体反应介质的反应器中制造环氧烷烃的方法, 按照此方法, 在固体催化剂存在下和在溶剂存在下, 在液体反应介质中, 使烯烃和过氧化物反应, 其特征在于, 该催化剂呈固体颗粒的形态使用, 而且至少一部分颗粒在反应器中呈流态化的状态, 该含有烯烃、过氧化物、溶剂、形成的环氧烷烃以及任选的副产物的液体反应介质, 在反应器中自下而上地移动, 形成其上升速度可以使催化剂颗粒流态化的上升流, 由在空气中自由流动的方法测量而显示出的催化剂颗粒的比重为 $0.1 \sim 2 \text{ g/cm}^3$, 该液体反应介质的上升速度为 $0.01 \sim 10 \text{ m/min}$, 催化剂颗粒的平均直径小于或等于 $5000 \mu\text{m}$, 直径小于 $100 \mu\text{m}$ 的细颗粒的含量低于或等于 $5 \text{ wt}\%$, 所述催化剂包含沸石作为活性元素, 所述过氧化物是过氧化氢水溶液。
2. 如权利要求 1 的方法, 其特征在于, 该催化剂颗粒的直径为 $100 \sim 5000 \mu\text{m}$ 。
3. 如权利要求 1 的方法, 其特征在于, 该反应器由平行布置在换热器中的多个管式反应器组成, 在此处送入含有烯烃、过氧化物和溶剂的液体反应介质单一源。
4. 如权利要求 3 的方法, 其特征在于, 该单一的源还含有极少量循环的生成的环氧烷烃和/或副产物。
5. 如权利要求 3 或 4 的方法, 其特征在于, 通过在管式反应器周围冷却流体的循环来除去反应热。
6. 如权利要求 1 的方法, 其特征在于, 该反应器由一个装有液体反应介质和处于流态化状态的催化剂的单一容器组成, 在其中浸入多根并排布置的管道, 在管道中流过冷却流体。
7. 如权利要求 1 的方法, 其特征在于, 该环氧烷烃是环氧丙烷或环氧氯丙烷, 该烯烃是丙烯或烯丙基氯, 而该过氧化物是过氧化氢, 该催化剂含有人造钛沸石, 该溶剂是甲醇。

环氧烷烃的制造方法

5 本发明涉及在含有固体催化剂的液体介质中，通过烯烃与过氧化物的反应制造环氧烷烃的方法。本发明特别涉及借助于过氧化氢，通过丙烯或烯丙基氯进行环氧化制造环氧丙烷或环氧氯丙烷（表氯醇）的方法。

10 在作为催化剂的人造钛沸石存在下，通过丙烯和过氧化氢之间的反应制造环氧丙烷是已知的。比如在专利申请 EP-A-0 659,473 中，在装有固定床催化剂的反应器中进行了这样的反应。

另外，在此类制造方法中，人造钛沸石型催化剂的活性随着时间的进程而下降也是已知的。从活性下降时起，必须从反应介质中定期地分离出催化剂，以使其再生或者进行更换。

15 在专利申请 EP-A-0 659,473 上叙述的方法中，呈固定床形式的催化剂很难从反应器里排出，去进行再生或者进行更换。

20 本发明旨在克服这个缺点，提供了一种制造环氧烷烃的新方法，在此方法中，催化剂很容易与反应介质分离。本发明的另一个目的是提供一种方法，当在工业规模上实施此方法时，能够很容易地排出反应热。这就使得能够以高的反应速度进行操作，从而导致很高的生产率。

25 因此本发明涉及在装有液体反应介质的反应器中制造环氧烷烃的方法，按照此方法，在液体反应介质中，在固体催化剂存在下，以及在溶剂存在下，使烯烃与过氧化物进行反应，而且按照本发明，使用的固体催化剂呈颗粒的形状，至少一部分颗粒在反应器中处于流化的状态。

30 本发明方法的主要特征之一在于，使用的催化剂是呈流化颗粒的形状。令人意外的一个事实是，此颗粒流态化床可以用于在溶剂存在下，在液态介质中用过氧化物使烯烃环氧化的反应。实际上，并没有获得支持流态化的环氧化催化剂颗粒，因为这些颗粒，就其本性来说是很脆的，在流态化的作用下有破碎或者断裂的危险。现在本申请人意外地发现，这些颗粒能够耐受流态化而实质上不损失催化活性，具有很少的磨损而且颗粒很少破碎。这些颗粒能够在流态化状态下使用的事

实,使得比固定床更具有优点,催化剂能够更容易从反应器排出,以便进行再生或者更换。另外,流化床的操作方式保证了良好的热交换,因此能够更好地控制反应温度,保证催化剂在液体反应介质中均匀地分散。

- 5 在《Perry 化学工程师手册》(Perry's Chemical Engineers' Handbook) 1984 年第 6 版的 4-25、4-26、20-3 和 20-58 至 20-75 页中叙述了流化床的操作方式的基本原理。

在本发明的范围内,术语“流态化”表示催化剂的颗粒处于连续的运动之中,这就与固定床的情况不同,在后者的情况下,在整个的反应时间内,催化剂都是不动的。然而,颗粒的运动又是有限的,因为它们仍然保留在称作流化床的反应器的区域内,该区位于流体分配区和固体颗粒释放分离区之间。因此,在原则上,在反应进行的过程中,这些颗粒不会从流化床的区域中离开,而在运动床中就不是这样,在那里颗粒被夹带到反应器的各个部分。

- 15 流体分配区包括一个分配器,其功能是避免流体的优势流动,因此就保证了均匀的流体流。分配器一般包括分配板或格栅。固体颗粒脱离区的功能是停止催化剂固体颗粒的运动。

一般通过在反应器中自下而上建立起上升流来保证催化剂颗粒的流态化状态,该流体的速度要使催化剂的颗粒被流态化。此流体优选是液体。有利地由含有烯烃、过氧化物、溶剂(最经常是水)、一部分产生的环氧烷烃和任选在反应过程中形成的副产物组成的液体反应介质构成。

- 25 有许多因素有助于流化床方式的良好操作。特别可以举出:对分配器的选择、流体上升的速度、催化剂颗粒的比重、催化剂颗粒的直径、反应器的尺寸和流化床的高度。所有这些参数又是彼此依存的。因此,为了使流化床实现良好的操作,必须选择这些参数的优化组合,这能够保证在整个反应的过程中,催化剂都处于流态化的状态。

在本发明的方法中,可以使用已知各种类型的适当的分配器。

- 30 上升流的上升速度一般大于或等于 0.01m/min,特别大于或等于 0.05m/min。通常此速度低于或等于 10m/min,特别低于或等于 5m/min。

使用在空气中自由流动的方法测定显示出的催化剂颗粒的比重一

般大于或等于 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ ，特别是大于或等于 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。显示出的比重最经常小于或等于 $2\text{g}/\text{cm}^3$ ，更特别小于或等于 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

催化剂颗粒的直径通常大于或等于 $100\mu\text{m}$ ，特别大于或等于 $200\mu\text{m}$ 。平均直径一般小于或等于 $5000\mu\text{m}$ ，特别小于或等于 $2000\mu\text{m}$ 。

5 催化剂一般含有很少量的直径小于 $100\mu\text{m}$ 的细颗粒，因为这些细颗粒容易被夹带出流化床，如此就造成催化剂的损失、装置的污染或产生无法控制的副反应。一般说来，细颗粒的含量低于或等于催化剂重量的 $5\text{wt}\%$ ，特别是低于或等于 $2\text{wt}\%$ ，比如低于或等于 $0.1\text{wt}\%$ 。

在本发明方法中使用的催化剂颗粒一般含有粘结剂和活性元素。

10 粘结剂的量一般高于或等于催化剂重量的 $1\text{wt}\%$ ，特别是高于或等于 10% 。粘结剂的含量最经常低于或等于催化剂重量的 $90\text{wt}\%$ ，特别是低于或等于 $60\text{wt}\%$ 。

活性元素一般是沸石，优选是含钛的沸石。所谓“含钛的沸石”，指的是一种含有氧化硅的固体，它具有沸石型微孔的晶体结构，而且
15 其中有几个硅原子被钛原子代替。含钛沸石有利地具有 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、MCM-41 或 ZSM-48 型的晶体结构。它还可以具有 β -沸石型的晶体结构，优选不含铝。沸石通常在大约 $950\sim 960\text{cm}^{-1}$ 具有红外吸收带。人造沸石型含钛沸石是优选的。此类沸石相当于通式 $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$ ，其中 x 为 $0.0001\sim 0.5$ ，优选 $0.001\sim 0.05$ 是性能
20 最好的。已知叫做 TS-1 的这类物质，具有与 ZSM-5 沸石相似的微孔晶体的沸石结构。

粘结剂一般含有一种或几种硅的衍生物。

可以通过已知的手段，比如在本申请人的专利 WO 99/28029 中叙述的挤塑的方法得到催化剂的颗粒，此专利的内容在本专利申请中引
25 做参考，或者如在本申请人的专利申请 WO 99/24164 中叙述的喷雾的方法得到，此专利的内容在本专利申请中也引做参考。

在本发明的第一个实施方式中，反应器由在一个换热器中的多个并排布置的管式反应器组成，每个反应器都装有催化剂颗粒的流化床。一般管式反应器由一个单一的液体反应介质源平行地进料，在该
30 介质中含有烯烃、过氧化物和溶剂。此单一的源还可以含有极少量循环的形成的环氧烷烃和/或副产物。换热器有利地由装满冷却液的容器组成，在其中浸入管式反应器。另外的解决方案包括在所述容器中循

环着冷却液，冷却液可保持足够的压力，使得不改变状态（只是简单地加热）或者可以部分汽化。

这个第一实施方式具有特别的意义，因为它能够比使用固定床催化剂更容易保证在每个管式反应器中有相同的条件（特别是压降）。

- 5 另外，这使得能够在小尺寸的反应管中操作，甚至以工业规模进行操作。在小尺寸的反应器中，催化剂更容易均匀地分散，因为在大反应器中，在反应器的某些部分形成优势流的可能性更大。小尺寸反应器还能够以更高的反应速度操作，这样就避免形成副产物。实际上已经发现，形成的环氧烷烃在环氧化反应介质中会进行水解和醇解的副反
- 10 应（当用甲醇作为溶剂时，发生甲醇醇解），形成了副产物。在小尺寸反应器中，形成的环氧烷烃与水或溶剂的接触相对大反应器而言达到最小。

- 在本发明方法的第二个实施方式中，反应器由装有液体反应介质和流态化催化剂的单个容器组成，在此容器中浸入一根或几根并排相
- 15 连地布置的管子，管子中通过冷却液。另一个解决方案包括，在所述管道中循环着冷却液，它保持足够的压力使之不改变状态（并简单地加热）或者可以部分汽化。

由于冷却液被加热和/或汽化，这两个实施方式使得能够很容易排出在环氧化的过程中形成的反应热。

- 20 在本发明方法中使用的溶剂可选自直链的或分支的饱和脂肪醇。此醇溶剂一般含有直至 10 个碳原子，优选是 1~6 个碳原子。作为例子，可以举出甲醇和乙醇，甲醇是优选的。

环氧化的反应介质最经常还含有水。

- 在本发明方法中溶剂的用量一般是液体反应介质的至少 25wt%，特
- 25 别是至少 40wt%，比如至少 50wt%。此量一般不超过 99wt%，特别不超过 95wt%。

在本发明方法中使用的烯烃和过氧化物的用量摩尔比一般为至少 0.1，特别为至少 0.2，优选至少 0.5。此摩尔比最经常不超过 100，特别是不超过 50，优选不超过 25。

- 30 本发明的方法可以是连续的，也可以是间歇的。此方法可以在一个反应器中实施，或者在几个串联的反应器中实施。在使用多个反应器的方法中，如在本申请人的与本专利申请同一天提交的题为《借助

于过氧化物制造环氧烷烃的方法》的专利（其内容在此引做参考）中所述，只在第一反应器中引入过氧化物是具有优点的。另外，如在本申请人的与本专利申请同一天提交的题为《包括从反应介质中分离环氧烷烃的环氧烷烃的制造方法》的专利（其内容在此引做参考）中所述，每个反应器的后面都可以接着一个精馏塔，以从液体反应介质中分离出形成的环氧烷烃，然后再进入下一个反应器。

在本发明的方法中，当连续地实施此方法时，一般使用过氧化物的量至少是每克催化剂，每小时至少 0.005mol。特别是每克催化剂，每小时至少 0.01mol。过氧化物的用量一般小于或等于每小时每克催化剂 25mol，特别是小于或等于每小时每克催化剂 10mol。对于高于或等于每小时每克催化剂而低于或等于每小时每克催化剂 2.5mol 的过氧化物用量，显示出是优选的。

在本发明的方法中，过氧化物有利地使用含水溶液的形式。含水溶液一般含有至少 2wt% 的过氧化物，特别是至少 5wt%。最经常含有最多 90wt% 的过氧化物，特别是最多 70wt%。

烯烃和过氧化物的反应温度一般为 10~125℃。如在本申请人的专利申请 EP 99/08703 中叙述的有利的实施方案中，温度高于 35℃，以补救催化剂的逐渐失活。温度可以高于或等于 40℃，优选高于或等于 45℃。温度高于或等于 50℃ 是特别优选的。反应温度优选低于 100℃。

在本发明的方法中，烯烃和过氧化物之间的反应可以在大气压下进行。也可以在压力下进行。此压力一般不超过 40bar。实际上 20bar 的压力是适当的。

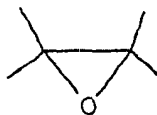
在本发明方法中可以使用的过氧化物是含有一个或多个过氧官能团（-OOH）的过氧化物，它可以释放出活性氧并能够进行环氧化反应。无机过氧化物能够给出好的结果。过氧化氢和在环氧化反应的条件下能够产生过氧化氢的过氧化物是合适的。过氧化氢是优选的。

当使用过氧化氢的时候，在本发明的方法中使用粗态，即未提纯状态的过氧化氢水溶液可以是有意义的。比如可以使用用基本纯的水简单萃取由至少一种烷基蒽醌氧化产生的混合物（叫做“AO 自动氧化法”）得到的溶液，用不着随后的洗涤和/或提纯处理。此过氧化氢粗溶液一般含有 0.001~10g/L 以 COT（总有机碳）表示的有机杂质。这些杂质一般包括金属的阳离子（如碱金属或碱土金属，比如钠）和阴

离子（如磷酸根、硝酸根），含量为 0.01 ~ 10g/L。

在本方法的另一个选择方案中，可以使用在甲醇存在下由氧和氢直接合成产生的过氧化氢溶液。

5 可通过本发明方法制备的环氧烷烃是具有符合如下通式基团的有机化合物：



此环氧烷烃一般含有 2 ~ 10 个碳原子，优选含有 3 ~ 6 个碳原子。可以用本发明方法有利地制备的环氧烷烃是 1,2-环氧丙烷和 1,2-环
10 氧-3-氯丙烷。优选的环氧烷烃是 1,2-环氧丙烷。

在本发明的方法中适合于使用的烯烃一般含有 2 ~ 10 个碳原子，优选含有 3 ~ 6 个碳原子。丙烯、丁烯和烯丙基氯都是合适的。丙烯和烯丙基氯是优选的。丙烯是特别优选的。

在本发明的方法中，也可以在反应器中送入对环氧化反应没有不良作用的
15 气体。实际上，在专利申请 WO 99/48883（其内容加入本专利申请作为参考）中，本申请人发现，以一定的流量在反应介质中引入气体化合物，该流量足以夹带出产生的环氧烷烃并同时与气体化合物一起带出反应器，这就缩短了产生的环氧烷烃与环氧化反应介质的接触时间。如此还避免了形成副产物，提高了环氧化的选择性。另外
20 一个选择方案包括通过在精馏塔中进行精馏，从反应介质中分离形成的环氧烷烃。

在本发明的方法中，控制液相的 pH 值可能是有意义的。如在本申请人的专利申请 WO 99/48882（其内容引入本专利申请作为参考）中所建议的，比如当在烯烃和过氧化物反应时，通过在环氧化介质中添加碱（氢氧化钠），保持液相的 pH 值在 4.8 ~ 6.5 可能是有意义的。
25

如在本申请人的专利申请 EP 99/08703（其内容引入本专利申请作为参考）中所述，可以在比如氯化钠的盐存在下进行烯烃和过氧化物之间的反应。

以在一种或多种烷烃中稀释的状态把烯烃引入进行环氧化反应的
30 反应器中可以有利的。比如，可以把含有烯烃，还含有至少 10%（特

别是 20vol%，比如至少 30vol%）一种或几种烷烃的流体引入环氧化反应器中，比如，在丙烯的情况下，当把未转化的丙烯循环到反应器时，它可以与至少 10vol%的丙烷混合。这也可以涉及到没有完全提纯丙烷的丙烯源。

5 实施例 1

在此丙烯（Pe）环氧化的实施例中使用的装置包括一个流化床反应器，该反应器带有液体循环的环管。此反应器由带有双夹套的直径 1.5cm 玻璃管组成。在反应器的上面和下面有两个格栅，用来保持住催化剂。

10 其组成是甲醇（MeOH）+H₂O+H₂O₂+Pe+环氧丙烷（OP）的预先为 Pe 饱和的反应混合物，在压力下以 5L/hr 的流量被送入装有催化剂的反应器中。然后通过汽提以气相除去一部分形成的 OP。得到的液相被分成流出的物流（溢流）和循环的物流。在循环物流中添加 H₂O₂ 和 MeOH，在重新用 Pe 饱和以后再返回到反应器中。

15 催化剂呈 0.4 ~ 0.6mm 的小丸的形状，由人造钛沸石构成，以 1/3 的重量含量分散在微孔二氧化硅基质中。是按照气相溶胶的方法制备的。

考虑到反应器的直径，把通过反应器的反应混合物的流量固定在 5L/hr，这相当于空管通过速度 0.47m/min，高于接近 0.1m/min 的此
20 小丸的最低流化速度。此最低流化速度是在它引起流化床膨胀时观察到的。催化剂床的高度在静止时是 5cm，在实验时是 7cm。

在 8bar 的压力和 77℃ 下经过 347hr 以后，对使用的 4.500g 催化剂，回收了 4.441g，平均损失只有 0.17mg/hr 或 0.004%/hr。