



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103261178 B

(45)授权公告日 2016.11.09

(21)申请号 201180060074.9

(22)申请日 2011.12.01

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 103261178 A

(43)申请公布日 2013.08.21

(30)优先权数据  
61/423,238 2010.12.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2013.06.13

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2011/062856 2011.12.01

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02012/082389 EN 2012.06.21

(73)专利权人 陶氏技术投资有限责任公司  
地址 美国密歇根州

(72)发明人 A·G·巴斯鲁尔 R·R·图普  
H·苏 P·V·欣曼

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256

代理人 吴亦华

(51)Int.Cl.  
C07D 301/10(2006.01)  
C07B 41/00(2006.01)

(56)对比文件  
WO 2010123842 A1,2010.10.28,说明书第  
0013段,第0031-0032段,第0078-0079段,实施例  
1-2.

WO 2010123842 A1,2010.10.28,说明书第  
0013段,第0031-0032段,第0078-0079段,实施例  
1-2.

CN 1437590 A,2003.08.20,说明书第13页  
第1段.

CN 1860109 A,2006.11.08,全文.

US 20100267972 A1,2010.10.21,全文.

审查员 宋时雨

权利要求书2页 说明书19页 附图12页

(54)发明名称

使用高效催化剂生产环氧烷的工艺启动  
方法

(57)摘要

本发明描述了一种用于启动高效环氧烷催  
化剂的方法。将包含烯烃、氧和至少一种有机氯  
化物的进料气体引入所述催化剂。在指定的催化  
剂老化时间段内,将氧与烯烃的摩尔比、反应温  
度和总氯化有效性调整到指定范围的值。

1. 一种用于启动环氧烷生产工艺的方法,所述环氧烷生产工艺包括将包含烯烃、氧和至少一种有机氯化物的进料气体在高效银催化剂上进行反应,以产生包含所述环氧烷的反应产物,所述启动方法包括:

提供包含所述烯烃、氧和所述至少一种有机氯化物的进料气体,其中所述进料气体具有由下式所表示的总氯化有效性:

$$Z^* = \frac{\text{氯乙烷当量 (ppmv)}}{\text{乙烷当量 (mol.\%)}}$$

其中所述氯乙烷当量是提供与所述进料气体中的所述至少一种有机氯化物在所述进料气体中的所述至少一种有机氯化物浓度下所提供的相同的催化剂氯化有效性的氯乙烷的总浓度,单位为ppmv,所述乙烷当量是提供与所述进料气体中的不含氯化物烃类在所述进料气体中的所述不含氯化物烃类浓度下所提供的相同的脱氯化有效性的乙烷的总浓度,单位为mol.%,并且所述进料气体的Z\*值在1.0至5.0的范围内;

将所述进料气体在反应温度下在所述高效银催化剂上进行反应,使得在所述反应器首次投产后,在不超过0.03kT环氧烷/m<sup>3</sup>催化剂的催化剂老化时间段内,所述反应温度为215℃至240℃,并且所述进料气体中氧与所述烯烃的摩尔比为至少0.2,从而产生包含启动浓度的所述环氧烷的反应产物。

2. 权利要求1的方法,其还包括选择所述反应产物中的环氧烷目标浓度,并维持氧与烯烃的摩尔比为至少0.2至不迟于所述反应产物中所述环氧烷的启动浓度等于所述反应产物中所述环氧烷的目标浓度,其中所述环氧烷目标浓度为至少0.5摩尔%。

3. 权利要求2的方法,其中所述维持所述进料气体中氧与烯烃的摩尔比为至少0.2的步骤进行至不迟于所述生成环氧烷的工艺的效率为至少85%。

4. 权利要求2的方法,其中所述维持所述进料气体中氧与烯烃的摩尔比为至少0.2的步骤进行至不迟于所述反应产物中所述环氧烷的启动浓度为至少1.5mol.%。

5. 权利要求1的方法,其还包括:

调整所述反应温度和所述总氯化有效性,其中所述调整所述反应温度和所述总氯化有效性的步骤包括按照下面的关系调整反应温度和Z\*中的至少一种:

$$Z^* = (T_{rx} - T_o) / S_o$$

其中T<sub>rx</sub>是反应器冷却剂入口温度,单位为℃,

T<sub>o</sub>是通过将Z\*对T<sub>rx</sub>的图外推至Z\*=0而计算出的温度轴截距,并且

S<sub>o</sub>是将冷却剂入口温度变化与Z\*的相应变化相关联的斜率。

6. 权利要求1的方法,其中在所述反应器首次投产后,在不超过0.02kT环氧烷/m<sup>3</sup>催化剂的催化剂老化时间段内,所述反应温度为225℃至235℃。

7. 权利要求1的方法,其中在所述反应器首次投产后不超过5小时内,所述进料气体中氧与烯烃的摩尔比为至少0.15。

8. 权利要求1的方法,其中在所述反应器首次投产后,在不超过0.02kT环氧烷/m<sup>3</sup>催化剂的催化剂老化时间段内,所述进料气体中氧与烯烃的摩尔比不超过0.35。

9. 一种通过将烯烃、氧和至少一种有机氯化物在高效银催化剂上进行反应来生产环氧烷的方法,所述方法包括:

将包含所述烯烃、氧和至少一种有机氯化物的进料气体,在一定反应温度和总氯化有效性下在所述高效银催化剂上进行反应,以产生包含所述环氧烷的反应产物,使得所述工艺具有进料气体中氧与烯烃的摩尔比和生成环氧烷的第一效率,所述生成环氧烷的第一效率低于生成环氧烷的期望效率;

调整至少一种工艺参数,使得所述工艺生成环氧烷的效率从所述第一效率提高至第二效率,其中所述至少一种工艺参数选自所述进料气体中氧与烯烃的摩尔比、反应器温度和总氯化有效性,在所述调整步骤后,所述进料气体中氧与烯烃的摩尔比为至少0.2,所述反应温度为215℃至240℃,所述总氯化有效性用Z\*表示并且为1.0至5.0,所述Z\*表示如下:

$$Z^* = \frac{\text{氯乙烷当量 (ppmv)}}{\text{乙烷当量 (mol.\%)}}$$

其中所述至少一种工艺参数包括所述进料气体中氧与烯烃的摩尔比,所述调整进料气体中氧与烯烃的摩尔比的步骤包括将所述摩尔比从小于0.2的第一值调整到至少0.2的第二值,所述氯乙烷当量是提供与所述进料气体中的所述至少一种有机氯化物在所述进料气体中的所述至少一种有机氯化物浓度下所提供的相同的催化剂氯化有效性的氯乙烷的总浓度,单位为ppmv,所述乙烷当量是提供与所述进料气体中的不含氯化物烃类在所述进料气体中的所述不含氯化物烃类浓度下所提供的相同的脱氯化有效性的乙烷的总浓度,单位为mol.%。

10. 权利要求9的方法,其中所述至少一种工艺参数包括反应温度,并且调整所述反应温度的步骤包括将所述反应温度从225℃至235℃范围之外的值调整到225℃至235℃范围内的值。

11. 权利要求9的方法,其中所述生成环氧烷的第二效率为至少85%。

12. 权利要求9的方法,其中在所述调整步骤后,所述进料气体中氧与烯烃的摩尔比不超过0.35。

13. 权利要求9的方法,其中所述至少一种工艺参数包括Z\*,并且所述调整Z\*的步骤包括将Z\*从1.0至5.0范围之外的第一值调整到1.0至5.0范围内的第二值。

14. 权利要求9的方法,其中所述至少一种工艺参数还包括所述反应温度和Z\*,并且所述调整反应温度的步骤包括将所述反应温度从215℃至240℃范围之外的第一值调整到215℃至240℃范围内的第二值,所述调整Z\*的步骤包括将Z\*从1.0至5.0范围之外的第一值调整到1.0至5.0范围内的第二值。

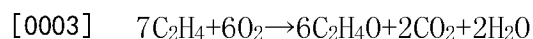
## 使用高效催化剂生产环氧烷的工艺启动方法

### 技术领域

[0001] 本公开总的来说涉及制造环氧烷的工艺,更具体来说,涉及使用高效催化剂制造环氧烷的工艺启动方法。

### 背景技术

[0002] 通过在氧的存在下使用银基催化剂对烯烃进行催化环氧化来生产环氧烷是已知的。在这样的工艺中使用的常规银基催化剂通常提供相对较低的效率或“选择性”(即较低百分率的反应烯烃转化成期望的环氧烷)。在某些示例性工艺中,当在乙烯的环氧化中使用常规催化剂时,转化为环氧乙烷的理论最高效率,以转化的乙烯分数表示,不能达到高于6/7或85.7%的极限的值。因此,基于下面的反应方程的化学计量,该极限长期被认为是该反应的理论最高效率:



[0004] 参考文献:Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology,第四版第9卷,1994,第926页。

[0005] 某些现代的“高效”或“高选择性”银基催化剂对环氧烷生产具有高选择性。例如,当在乙烯的环氧化中使用某些现代催化剂时,转化为环氧乙烷的理论最高效率能够达到超过所指称的6/7或85.7%的极限的值,例如88%或89%或更高。当在本文中使用时,术语“高效催化剂”和“高选择性催化剂”是指能够以高于85.7%的效率从相应烯烃和氧生产环氧烷的催化剂。在某些条件下,基于工艺变量、催化剂寿命等,观察到的高效催化剂的实际效率可能下降到低于85.7%。然而,如果催化剂能够实现至少85.7%的效率,它就被认为是高效催化剂。这样的高效催化剂(其可能包含银、铈、至少一种其他金属和任选的铈共同助催化剂(co-promoter)作为其活性组分)公开在EP0352850B1和随后的几篇专利公开中。“助催化剂”,有时被称为“抑制剂”或“调节剂”,是指通过提高朝着形成期望的环氧烷的速率和/或相对于期望的环氧烷的形成,抑制烯烃或环氧烷向二氧化碳和水的期望的氧化,来提高催化剂性能的材料。当在本文中使用时,术语“共同助催化剂”是指当与助催化剂组合时提高所述助催化剂的助催化效果的材料。此外,助催化剂也可以被称为“掺杂物”(dopant)。在提供高效率的那些助催化剂情况下,可以使用术语“高效掺杂物”或“高选择性掺杂物”。

[0006] “助催化剂”可以是在催化剂制备期间被引入到催化剂的材料(固相助催化剂)。此外,“助催化剂”也可以是引入环氧化反应器进料的气态材料(气相助催化剂)。在一个实例中,可以向环氧化反应器进料连续添加有机卤化物气相助催化剂,以提高催化剂效率。对于银基乙烯环氧化催化剂来说,在任何商业化工工艺中通常都需要固相和气相助催化剂两者。

[0007] 在恒定的环氧烷生产速率下,常规催化剂相对于进料中的气相助催化剂浓度具有相对平坦的效率曲线,即在宽的助催化剂浓度范围内效率几乎不变(即在恒定的环氧烷生产速率下,随着进料中气相助催化剂浓度的变化,效率的变化小于0.1%/ppm),并且在催化剂的长期运行期间,这种恒定性基本上不随着反应器温度的变化而改变(即在恒定的环氧烷生产速率下,随着反应器温度的变化,效率的变化小于0.1%/°C)。然而,常规催化剂相对

于进料中气相助催化剂的浓度具有几乎线性的活性降低曲线,即随着进料中气相助催化剂浓度的增加,必须提高温度,否则环氧烷生产速率将降低。

[0008] 相反,随着气相助催化剂浓度远离提供最高效率的值,高效催化剂倾向于表现出相对陡的效率随气相助催化剂浓度变化的曲线(即当远离效率最大化浓度运行时,相对于气相助催化剂浓度的变化,效率的变化为至少0.2%/ppm)。因此,助催化剂浓度的小的变化能够引起显著的效率变化,并且对于给定的反应温度和催化剂寿命来说,效率在气相助催化剂的某浓度(或进料速率)处表现出明显的最大值,即最佳值。此外,效率曲线和最佳气相助催化剂浓度倾向于与反应器温度强烈相关,因此如果改变反应器温度例如以补偿催化剂活性的降低,两者将受到显著影响(即对于所选温度来说,当远离效率最大化助催化剂浓度运行时,相对于反应器温度的变化,效率的变化可以为至少0.1%/°C)。另外,随着进料中气相助催化剂浓度的提高,高效催化剂表现出显著的活性增加,即随着进料中气相助催化剂浓度的提高,必须降低温度,或者生产速率将提高。

[0009] 高效催化剂的性能可能受到环氧烷生产启动时的工艺条件的显著影响。在某些情况下,启动条件的不良选择可能阻止催化剂获得其以其它方式能够获得的性能。此外,启动条件的动态变化也可能影响催化剂性能。因此,出现了启动高效环氧烷催化剂的方法的需求。

#### [0010] 发明概述

[0011] 提供了一种用于启动环氧烷生产工艺的方法。所述工艺包括使包含烯烃、氧和至少一种有机氯化物的进料气体在高效银催化剂上反应,以产生包含所述环氧烷的反应产物。所述启动方法包括提供包含所述烯烃、氧和至少一种有机氯化物的进料气体,其中所述进料气体具有由下式表示的总氯化有效性(effectiveness):

$$Z^* = \frac{\text{氯乙烷当量 (ppmv)}}{\text{乙烷当量 (mol.\%)}}$$

[0012]

$$\text{乙烷当量 (mol.\%)}$$

[0013] 其中,所述氯乙烷当量是提供所述进料气体中的所述至少一种有机氯化物在所述进料气体中的所述至少一种有机氯化物浓度下基本上相同的催化剂氯化有效性的氯乙烷的总浓度,单位为ppmv,所述乙烷当量是提供所述进料气体中的所述不含氯化物烃类在所述进料气体中的所述不含氯化物烃类浓度下基本上相同的脱氯化有效性的乙烷的总浓度,单位为mol.%。所述进料气体的Z\*值在1.0至5.0的范围内。所述启动方法还包括使所述进料气体在反应温度下在所述高效银催化剂上进行反应,使得在所述反应器首次工作后,在不超过0.03kT环氧烷/m<sup>3</sup>催化剂的催化剂老化时间段内,所述反应温度为215°C至240°C,并且所述进料气体中氧与烯烃的摩尔比为至少0.2,从而产生包含启动浓度的所述环氧烷的反应产物。

[0014] 还提供了一种通过使烯烃、氧和至少一种有机氯化物在高效银催化剂上进行反应来生产环氧烷的方法。所述方法包括:使包含所述烯烃、氧和至少一种有机氯化物的进料气体,在反应温度和总氯化有效性下在所述高效银催化剂上进行反应,以产生包含所述环氧烷的反应产物,使得所述工艺具有进料气体中氧与烯烃的摩尔比和生成环氧烷的第一效率,所述生成环氧烷的第一效率低于生成环氧烷的期望效率。调整至少一种工艺参数,使得所述工艺生成环氧烷生产效率从所述第一效率提高至第二效率。所述至少一种工艺参数选

自所述进料气体中氧与烯烃的摩尔比、反应器温度和总氯化有效性。在所述调整步骤后,所述进料气体中氧与烯烃的摩尔比为至少0.2,所述反应温度为215°C至240°C,所述总氯化有效性表示为 $Z^*$ 并且为1.0至5.0,其中 $Z^*$ 表示如下:

$$Z^* = \frac{\text{氯乙烷当量 (ppmv)}}{\text{乙烷当量 (mol.\%)}}$$

[0016] 其中所述氯乙烷当量是提供所述进料气体中的所述至少一种有机氯化物在所述进料气体中的所述至少一种有机氯化物浓度下基本上相同的催化剂氯化有效性的氯乙烷的总浓度,单位为ppmv,所述乙烷当量是提供所述进料气体中的所述不含氯化物烃类在所述进料气体中的所述不含氯化物烃类浓度下基本上相同的脱氯化有效性的乙烷的总浓度,单位为mol.%。

#### [0017] 附图简述

[0018] 现在参考附图,详细显示示例性实施方式。尽管附图代表了某些实施方式,但附图不必定按比例绘制,并且某些特征可能被夸大、移除或部分剖开,以更好地说明和解释本发明。此外,本文提出的实施方式是示例性的,并且不打算穷举性的或以其他方式将权利要求限制或局限于附图中显示并在下面的详细描述中公开的具体形式和构造。

[0019] 图1是工艺流程图,其示出了通过使烯烃在高效催化剂上环氧化来制造环氧烷的工艺的实施方式;

[0020] 图2是流程图,其示出了启动高效环氧烷催化剂的方法的实施方式;

[0021] 图3是流程图,其示出了恢复高效环氧烷催化剂性能的方法的实施方式;

[0022] 图4A是示出了在用高效催化剂制造环氧乙烷的实验性工艺中,降低并随后提高氧与乙烯的启动摩尔比对生成环氧乙烷的效率的影响的图;

[0023] 图4B是示出了图4A的实验性工艺的冷却剂入口温度、总氯化有效性( $Z^*$ )和 $\Delta E0$ 数据的图;

[0024] 图5A是示出了在用高效催化剂制造环氧乙烷的实验性工艺中,降低氧与乙烯的启动摩尔比对生成环氧乙烷的效率的影响的图;

[0025] 图5B是示出了图5A的实验性工艺的冷却剂入口温度、总氯化有效性( $Z^*$ )和 $\Delta E0$ 数据的图;

[0026] 图6A是示出了在用高效催化剂制造环氧乙烷的实验性工艺中,维持氧与乙烯的高的启动摩尔比对生成环氧乙烷的效率的影响的图;

[0027] 图6B是示出了图6A的实验性工艺的冷却剂入口温度、总氯化有效性( $Z^*$ )和 $\Delta E0$ 数据的图;

[0028] 图7A是示出了在用高效催化剂制造环氧乙烷的两个实验性工艺中,氧与乙烯的相对低和相对高的启动摩尔比对生成环氧乙烷的效率的影响的图;

[0029] 图7B是示出了图7A的实验性工艺的冷却剂入口温度、总氯化有效性( $Z^*$ )和 $\Delta E0$ 数据的图;

[0030] 图8A是示出了在制造环氧乙烷的实验性工艺中,恢复高效催化剂的方法的选择性(效率)和氧与乙烯的摩尔比的图;

[0031] 图8B是示出了图8A的实验性工艺的冷却剂入口温度、总氯化有效性( $Z^*$ )和 $\Delta E0$ 数据的图;

[0032] 图9A是示出了在催化剂总氯化值 $Z^*$ 为1.5并且进料气体中氧与乙烯的摩尔比为0.23时,冷却剂入口温度对高效环氧乙烷催化剂的生成环氧乙烷效率的影响的图;

[0033] 图9B是示出了在催化剂总氯化值 $Z^*$ 为2.0并且进料气体中氧与乙烯的摩尔比为0.23时,冷却剂入口温度对高效环氧乙烷催化剂的生成环氧乙烷效率的影响的图;

[0034] 图9C是示出了在冷却剂入口温度为225℃并且进料气体中氧与乙烯的摩尔比为0.23时,改变催化剂总氯化值 $Z^*$ 对高效环氧乙烷催化剂的生成环氧乙烷效率的影响的图;

[0035] 图9D是示出了在冷却剂入口温度为230℃并且进料气体中氧与乙烯的摩尔比为0.23时,改变催化剂总氯化值 $Z^*$ 对高效环氧乙烷催化剂的生成环氧乙烷效率的影响的图;

[0036] 图9E是示出了在冷却剂入口温度为225℃并且催化剂总氯化值 $Z^*$ 在1.0-2.0范围内变化时,改变氧与乙烯的摩尔比对高效环氧乙烷催化剂的生成环氧乙烷效率的影响的图;

[0037] 图9F是示出了在冷却剂入口温度为230℃并且催化剂总氯化值 $Z^*$ 在1.0-2.0范围内变化时,改变氧与乙烯的摩尔比对高效环氧乙烷催化剂的生成环氧乙烷效率的影响的图;

[0038] 图9G是示出了在冷却剂入口温度为225℃并且催化剂总氯化值 $Z^*$ 为2.0时,改变氧与乙烯的摩尔比对高效环氧乙烷催化剂的生成环氧乙烷效率的影响的图;

[0039] 图9H是示出了在冷却剂入口温度为230℃并且催化剂总氯化值 $Z^*$ 为2.0时,改变氧与乙烯的摩尔比对高效环氧乙烷催化剂的生成环氧乙烷效率的影响的图;

[0040] 图10A是示出了在制造环氧乙烷的工艺中,在各种累积环氧乙烷工作率(work rate)下,作为图10B和10C中所示变量变化的结果而产生的高效环氧乙烷催化剂的生成环氧乙烷效率和 $\Delta E0$ 的图;

[0041] 图10B是示出了在图10A的工艺中,在各种累积环氧乙烷工作率下的催化剂总氯化有效性( $Z^*$ )和冷却剂入口温度的图;以及

[0042] 图10C是示出了在图10A的工艺中,在各种累积环氧乙烷工作率下的氧与乙烯的比率的图。

#### [0043] 详细描述

[0044] 正如下面讨论的,本公开提供了在制造环氧乙烷的工艺中,通过使烯烃、氧和至少一种有机氯化物在高效银催化剂上进行反应来启动所述催化剂的方法。所述方法涉及进料气体中氧与烯烃的比率、反应温度和总氯化有效性的选定值的组合,以及在反应器首次投产后的某些催化剂老化时间段内达到所述选定值。当在本文中使用时,术语“首次投产”是指老化或新鲜的高效银催化剂在不生产环氧乙烷的时间段后开始生产环氧乙烷的时间点。术语“启动”是指当在没有使老化或新鲜的催化剂经受包含烯烃、至少一种有机氯化物和氧的反应性混合物的时间段后首次使所述催化剂经受这样的反应性混合物时开始的工艺。当所述工艺达到稳态时,即当一种或多种感兴趣的变量达到持续恒定的值或波动不超过所选最大值时,通常认为启动完成。

[0045] 本公开还提供了在制造环氧乙烷的工艺中,通过使烯烃、氧和至少一种有机氯化物在高效银催化剂上进行反应来恢复所述催化剂的性能的方法。所述方法涉及将选自进料气体中氧与烯烃的摩尔比、反应温度和总氯化有效性( $Z^*$ )的至少一种工艺参数调整到本文所描述的某些值。

[0046] 为了便于理解本公开,对与催化剂和工艺性能相关的某些术语进行定义是有用的。在固定床反应器中,催化剂活性一般被定义为在反应器中,每单位体积催化剂的朝向期望产物的反应速率。活性与可用活性位点的总数和每个位点的反应速率两者相关。“活性”可以以多种方式量化,一种方式是当反应器温度基本上维持恒定时,反应器出口料流中所包含的环氧烷相对于入口料流中的环氧烷的mol.%(入口料流中环氧烷的mol.%通常但不必然接近0%)的;另一种方式是维持给定环氧烷生产速率所需的温度。在许多情况下,活性根据在指定的恒定温度下,在一段时间内产生的环氧烷的mol.%来测量。或者,活性也可以在给定的其他条件例如压力和进料中的总摩尔的情况下,以维持环氧烷、例如环氧乙烷的指定的恒定mol.%的生产所需的温度的函数来测量。

[0047] 环氧化的“效率”与“选择性”同义,是指形成特定产物而被转化或反应的烯烃的相对量(作为分数或以%计)。例如,“生成环氧烷效率”是指形成环氧烷而被转化或反应的烯烃的基于摩尔的百分率。环氧烷的“产率”是指对于任何给定时间段,由工艺所产生的环氧烷的净摩尔数除以进料到工艺的烯烃的净摩尔数。

[0048] 术语“环氧烷生产参数”在本文中用于描述与环氧烷的生产程度相关的变量。环氧烷生产参数的实例包括但不限于环氧烷浓度、环氧烷产率、环氧烷生产速率、环氧烷生产速率/催化剂体积、烯烃转化率和氧转化率。由于生产速率可以通过环氧烷浓度乘以净产物流率来获得,因此环氧烷浓度与环氧烷生产速率相关。环氧烷生产速率/催化剂体积可以通过生产速率除以催化剂床的体积来确定。氧和烯烃转化率通过效率与环氧烷的生产相关联。

[0049] 正如在本技术领域中所知,当反应在催化剂上进行一段时间时,催化剂最终开始“老化”并失去活性,其通常意味着可用于催化期望的反应的活性位点数量减少。催化剂老化的一种度量是基于质量的环氧烷总产量(例如使用公制的千吨“kT”)除以装填反应器的催化剂体积(例如单位为立方米)。催化剂老化的另一种度量是基于摩尔的环氧烷的总产量除以装填的反应器催化剂体积。当在本文中使用时,术语“新鲜催化剂”是指尚未老化或已通过不超过0.02kT环氧烷/立方米催化剂的量进行老化的催化剂。术语“新鲜催化剂”包括尚未暴露于反应性环氧化进料气体的催化剂。然而,该术语还包括并且更广义是指尚未老化超过0.02kT环氧烷/立方米催化剂的老化阈值的催化剂。术语“催化剂老化时间段”是指催化剂老化发生的两个时间点之间的增量变化。当催化剂具有初始寿命 $A_i$ 并老化至后续寿命 $A_{i+1}$ 时,催化剂老化时间段为 $A_{i+1}-A_i$ 。换个方式,“催化剂老化时间段”是在两个时间点之间生产的环氧烷的增量除以装填反应器的催化剂体积。

[0050] 图1示出了制造环氧烷的工艺20。工艺20包括反应器10,其包含管状容器和布置在其中的催化剂床。将烯烃进料流12(其还可能包含作为杂质的饱和烃类例如乙烷)与载气13(ballast gas)、氧进料15和气相助催化剂进料14合并,以在反应器入口附近限定反应器进料气体入口料流22。反应器产物流24包括环氧烷(“A0”)产物加上副产物(例如 $CO_2$ 、 $H_2O$ 和少量饱和烃类和有机氯化物产物)、未反应的烯烃、未反应的氯化物、氧和惰性气体。向环氧烷吸收器40加入水料流30,以从反应器产物流24中吸收环氧烷产物。净产物流16包含水和环氧烷,并随后将环氧烷与水分离开。

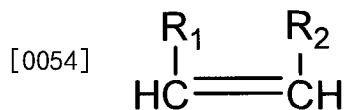
[0051] 本文描述的工艺不限于特定的反应器或冷却剂流动构造,并且图1中示出那些的仅仅是示例性的。例如,反应器10可以包括逆向流或同向流的气态进料和冷却剂方向。此外,各种进料组分(烯烃、氧、载气、气态助催化剂)引入工艺20的顺序以及它们在工艺20中



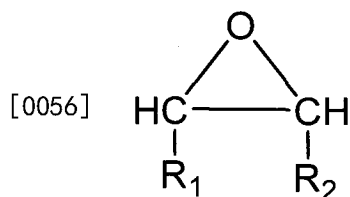
的相应引入点,可以与图1中示出的那些不同。实际的商业化环氧烷工艺在图1中示出的装置10、40和50之间可能具有不同的流动连接,并且示出的连接仅仅是示例性的。

[0052] 如果需要,还可以提供再循环料流18以最小化废料并提高节约,因为将未反应的反应物再循环减少了向反应器10供应的新鲜“补充”进料(例如新鲜烯烃、氧和载气)的量。适合的再循环系统的一个实例示出在图1中。如图中所示,环氧烷吸收器40产生包含未反应烯烃、饱和烃类杂质或副产物、和二氧化碳的顶部气体料流。二氧化碳在CO<sub>2</sub>移除单元50(例如CO<sub>2</sub>涤气器)中移除,并以二氧化碳料流34离开CO<sub>2</sub>移除单元50。来自于单元50的顶部料流19与CO<sub>2</sub>移除单元50的旁路料流46合并,限定再循环料流18。再循环料流18与烯烃进料12、载气13、氧进料15和气相助催化剂进料14合并以限定反应器进料流22。还提供了吹扫管线32来移除饱和烃类杂质(例如乙烷)、惰性气体(例如氩气)和/或副产物(以及二氧化碳),以防止它们在反应器进料22中积累。

[0053] 包含烯烃进料流12的烯烃可以是任何烯烃,包括芳族烯烃和二烯烃(无论共轭与否)。然而,优选的烯烃是具有下式的单烯烃:



[0055] 其中,R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>各自选自氢和具有1至6个碳原子的烷基。丙烯(R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>,R<sub>2</sub>=H)和乙烯(R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H)更加优选,而乙烯是最优选的。相应地,反应器产物料流24中的优选环氧烷具有下式:



[0057] 其中,R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>各自选自氢和具有1至6个碳原子的烷基。环氧丙烷(R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>,R<sub>2</sub>=H)和环氧乙烷(R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H)更加优选,而环氧乙烷是最优选的。

[0058] 氧进料15可以包括基本上纯氧或空气。如果使用纯氧,还可以包含载气或稀释剂13例如氮气或甲烷,以维持氧浓度低于易燃性考虑因素所允许的最高水平。反应器进料流22中氧的浓度可以在宽范围内变化,并且实际上易燃性一般是氧浓度的限制因素。一般来说,反应器进料22中的氧浓度为至少1mol.%、并优选至少2mol.%。氧浓度一般不超过15mol.%,优选不超过12mol.%,甚至更优选不超过8mol.%。载气13(例如氮气或甲烷)一般为反应器进料流22的总组成的50mol.%至80mol.%。甲烷载气比氮气优选,这是由于它具有较高热容,因此便于在循环中使用较高氧浓度,并由此提高了活性和效率两者。

[0059] 反应器进料流22中的烯烃浓度可以在宽范围内变化。然而,它优选为至少15mol.%,和更优选为至少20mol.%。反应器进料流22中的烯烃浓度优选不超过50mol.%,和更优选不超过40mol.%。

[0060] 当存在时,反应器进料流22中的二氧化碳浓度对反应器10中使用的催化剂的效率、活性和/或稳定性有大的不利影响。二氧化碳作为反应副产物产生,也可能作为杂质随着其他惰性反应气体被引入。在商业化乙烯环氧化工艺中,连续移除至少一部分二氧化碳,以便在循环中将其浓度控制到可接受的水平。反应器进料22中的二氧化碳浓度一般不超过

反应器进料22的总组成的5mol.%,优选不超过3mol.%,甚至更优选不超过2mol.%.水也是反应副产物,并且可以以优选0至不超过3mol.%的浓度存在于进料气体中。

[0061] 气相助催化剂一般是提高生产期望的环氧烷的工艺20的效率和/或活性的化合物。优选的气相助催化剂包括有机氯化物。更优选地,气相助催化剂是选自氯甲烷、氯乙烷、二氯乙烷、氯乙烯、及其混合物中的至少一种。氯乙烷和二氯乙烷最为优选。使用氯代烃气相助催化剂作为实例,据信助催化剂提高生产期望的环氧烷的工艺20的性能(例如效率和/或活性)的能力,取决于在反应器10中气相助催化剂使催化剂表面氯化的程度,例如通过将特定含氯物质例如原子氯或氯离子沉积在催化剂上或催化剂上方的气相中。然而,据信缺乏氯原子的烃类从催化剂剥离氯化物,因此削弱了由气相助催化剂提供的总体性能提升。这一现象的讨论可以在如下文献中发现:Berty,“Inhibitor Action of Chlorinated Hydrocarbons in the Oxidation of Ethylene to Ethylene Oxide,”*Chemical Engineering Communications*,第82卷(1989),229-232页,以及Berty,“Ethylene Oxide Synthesis,”*Applied Industrial Catalysis*,Vol.I(1983),207-238页。链烷烃化合物例如乙烷或丙烷,据信对于从催化剂剥离氯化物来说特别有效。然而,据信烯烃例如乙烯和丙烯也起到从催化剂剥离氯化物的作用。这些烃类中的一些也可能作为乙烯进料12中的杂质而被引入,或者可能出于其他原因(例如使用再循环料流18)而存在。如果存在,反应器进料22中乙烷的优选浓度通常为0至2mol.%.考虑到反应器进料流22中气相助催化剂与非卤化、非助催化性烃类的竞争效应,适宜地对“催化剂总氯化有效性值”进行定义,其表示气相物质在催化剂氯化中的净效果。在有机氯化物气相助催化剂的情形中,催化剂总氯化有效性可以被定义为无量纲的量 $Z^*$ ,并由下式表示:

$$(1) Z^* = \frac{\text{氯乙烷当量 (ppmv)}}{\text{乙烷当量 (mol.\%)}}$$

[0063] 其中氯乙烷当量是提供与反应器进料流22中存在的有机氯化物在进料流22中的有机氯化物浓度下所提供基本上相同的催化剂氯化有效性的氯乙烷的浓度,单位为ppmv;乙烷当量是提供与反应器进料流22中的不含氯化物烃类在反应器进料流22中的不含氯化物烃类浓度下所提供基本上相同的催化剂脱氯化有效性的乙烷的浓度,单位为mol.%。

[0064] 如果氯乙烷是反应器进料流22中存在的唯一气态含氯化物助催化剂,则氯乙烷当量(即方程(1)中分数的分子)是以ppmv为单位的氯乙烷浓度。如果其他含氯助催化剂(特别是氯乙烯、氯甲烷或二氯乙烷)单独或与氯乙烷结合使用,则氯乙烷当量是以ppmv为单位的氯乙烷浓度加上其他气态含氯化物助催化剂的浓度(将它们作为助催化剂的有效性与氯乙烷相比进行校正)。非氯乙烷助催化剂的相对有效性,可以通过用其他助催化剂代替氯乙烷并测定为获得与氯乙烷所提供的相同的催化剂性能水平所需要的浓度,来实验测量。作为进一步说明的一种方式,如果为了实现与由1ppmv氯乙烷所提供的催化剂性能相当的有效性而在反应器入口处需要的二氯乙烷浓度为0.5ppmv,则1ppmv二氯乙烷的氯乙烷当量将为2ppmv氯乙烷。因此,对于假设的1ppmv二氯乙烷和1ppmv氯乙烷的进料来说,在 $Z^*$ 的分子中的氯乙烷当量为3ppmv。作为另一个实例,已发现对于某些催化剂来说,氯甲烷的氯化有效性为氯乙烷的约十分之一。因此,对于这样的催化剂来说,以ppmv为单位的给定浓度的氯甲烷的氯乙烷当量为0.1x(以ppmv为单位的氯甲烷浓度)。还已发现,对于某些催化剂来说,氯乙烯具有与氯乙烷相同的氯化有效性。因此,对于这样的催化剂来说,以ppmv为单位的给定

浓度的氯乙烯的氯乙烷当量为 $1.0x$ (以ppmv为单位的氯乙烯浓度)。当在反应器进料流22中存在超过两种含氯助催化剂时(其通常是商业化乙烯环氧化工艺的情况),总氯乙烷当量是存在的每种单个含氯助催化剂的相应氯乙烷当量之和。例如,对于假设的1ppmv二氯乙烷、1ppmv氯乙烷和1ppmv氯乙烯的进料来说, $Z^*$ 的分子中的氯乙烷当量为 $2*1+1+1*1=4$ ppmv。

[0065] 乙烷当量(即方程(1)中的分母)是反应器进料流22中以mol.%为单位的乙烷浓度加上从催化剂有效移除氯化物的其他烃类的将其脱氯有效性相对于乙烷进行校正后的浓度。乙烯与乙烷相比的相对有效性,可以通过测定包含乙烯和乙烷两者的进料与具有相同乙烷浓度但具有特定氯乙烷当量浓度并且没有乙烷的相同进料相比,提供相同的催化剂性能水平的入口氯乙烷当量浓度,来实验测量。作为进一步说明的一种方式,如果使用包含浓度为30.0mol.%的乙烯和浓度为0.30mol.%的乙烷的进料组合物,发现6.0ppm氯乙烷当量的水平提供了与具有类似进料组成但不含乙烷的3.0ppm氯乙烷当量相同的催化剂性能水平,则30.0mol.%的乙烯的乙烷当量将为0.30mol.%。因此,对于具有30.0mol.%乙烯和0.3mol.%乙烷的入口反应器进料22来说,乙烷当量将为0.6mol.%。作为另一个示例,发现对于某些催化剂来说,甲烷的脱氯化有效性为乙烷的约五分之一。因此,对于这样的催化剂来说,甲烷的乙烷当量为 $0.002x$ (以mol.%为单位的甲烷浓度)。因此,对于假设的具有30.0mol.%乙烯和0.1mol.%乙烷的入口反应器进料22来说,乙烷当量将为0.4mol.%。对于具有30.0mol.%乙烯、50mol.%甲烷和0.1mol.%乙烷的入口反应器进料22来说,乙烷当量则为0.5mol.%。除乙烷和乙烯之外的烃类的相对有效性,通过测定包含感兴趣的烃类的进料在其进料中的浓度下,在两种不同的进料中乙烷浓度下获得相同催化剂性能所需的入口氯乙烷当量浓度,来实验测量。如果发现烃类化合物具有非常小的脱氯效果并且也以低浓度存在,则可能可以忽略其在 $Z^*$ 计算中对乙烷当量浓度的贡献。

[0066] 因此,考虑到上述关系,在反应器进料流22包含乙烯、氯乙烷、二氯乙烷、氯乙烯、乙烷,且没有甲烷的情况下,工艺20的催化剂总氯化有效性值可以定义如下:

$$(2) \quad Z^* = \frac{(ECL + 2*EDC + VCL)}{(C_2H_6 + 0.01*C_2H_4)}$$

[0067]

$$(C_2H_6 + 0.01*C_2H_4)$$

[0068] 其中ECL、EDC和VCL分别是反应器进料流22中氯乙烷( $C_2H_5Cl$ )、二氯乙烷( $Cl-CH_2-CH_2-Cl$ )和氯乙烯( $H_2C=CH-Cl$ )的以ppmv为单位的浓度。 $C_2H_6$ 和 $C_2H_4$ 分别是反应器进料流22中乙烷和乙烯的以mol.%为单位的浓度。重要的是也测量在工艺中使用的反应条件下,气态含氯助催化剂和烃类脱氯物质的相对有效性。 $Z^*$ 优选被维持在不超过20的水平,所述水平最优选不超过15。 $Z^*$ 优选至少为1。

[0069] 尽管气态含氯助催化剂可以作为单一物质供应,但在与催化剂接触后可能形成其他物质,产生气相混合物。因此,如果将反应气体通过例如再循环料流18进行再循环,在反应器的入口中将发现物质的混合物。具体来说,尽管仅向系统供应氯乙烷或二氯乙烷,但入口处的再循环反应气体可能含有氯乙烷、氯乙烯、二氯乙烷和氯甲烷。在 $Z^*$ 计算中,必须考虑氯乙烷、氯乙烯、氯甲烷和二氯乙烷的浓度。

[0070] 入口气体(环氧烷和氧以及载气)和气相助催化剂混合在一起的顺序并不关键,它们可以同时或相继混合。工艺的气态组分的混合顺序可以根据方便和/或安全性原因进行选择。例如,出于安全性原因,氧一般在载气之后添加。然而,当反应器进料流22被引入反应

器10中的固体催化剂时,所述反应器进料流22中应该存在气相助催化剂。

[0071] 在图1的实施方式中,反应器10是固定床反应器。然而,可以使用任何适合的反应器,例如固定床管式反应器、连续搅拌釜式反应器(CSTR)和流化床反应器,各种这样的反应器对于本领域技术人员来说是熟知的,不需在本文中详细描述。本领域技术人员也可以容易地确定再循环未反应的进料、或使用单程系统、或通过利用串联排列的反应器使用连续反应来提高乙烯转化率的可行性。所选的具体运行方式通常由工艺的经济性决定。环氧化反应一般是放热的。因此,提供了冷却剂系统28(例如具有冷却剂流体例如传热流体或沸水的冷却夹套或液压循环回路)来调节反应器10的温度。传热流体可以是几种公知的传热流体中的任何一种,例如萘满(1,2,3,4-四氢萘)。在用沸水冷却的反应器中,将冷却剂作为液态水引入反应器的冷却侧,最常见为壳侧。当其流过冷却侧时,水从工艺侧移除热量,并且一些水被蒸发成蒸汽。冷却剂作为水与蒸汽的混合物离开反应器的冷却侧。通过从离开反应器的蒸汽移除热量将其冷凝,并重循环回到冷却剂侧的入口。反应器中冷却剂的温度由水的沸点决定,而沸点转而由运行压力决定。压力由排气阀控制,所述排气阀从离开反应器的冷却侧的蒸汽-水混合物中排出一些压力。通常使用闭环控制器,通过自动调节排气阀以维持保持目标温度所必需的压力来调节冷却剂温度。环氧化反应在优选至少200°C、更优选至少210°C、和最优选至少220°C的温度下进行。反应器温度优选不超过300°C,更优选不超过290°C的反应器温度。最优选不超过280°C的反应器温度。反应器压力根据期望的质量速度 and 生产率进行选择,其范围一般为5atm(506kPa)至30atm(3.0MPa)。气时空速(GHSV)优选高于3000h<sup>-1</sup>,更优选高于4,000h<sup>-1</sup>,和最优选高于5,000h<sup>-1</sup>。

[0072] 反应器10包含高效银催化剂。高效银基催化剂一般是负载型催化剂。载体(support,也称为载体carrier)可以从宽范围的惰性载体材料中选择。这样的载体材料可以是天然或人造的无机材料,且它们包括碳化硅、粘土、浮石、沸石、炭和碱土金属碳酸盐例如碳酸钙。优选的是耐火载体材料,例如氧化铝、氧化镁、氧化锆和二氧化硅。最优选的载体材料是 $\alpha$ -氧化铝。在一种示例性实施方式中,将银沉积在催化剂载体上,如一种或多种固体助催化剂一样,其在下面进一步讨论。

[0073] 制备适合用于环氧乙烷催化剂的载体有许多熟知方法。一些这样的方法描述在例如美国专利4,379,134、4,806,518、5,063,195、5,384,302,美国专利申请20030162655等中。例如,纯度为至少95%的 $\alpha$ -氧化铝载体,可以通过将原材料掺合(混合)、挤出、干燥并高温煅烧来制备。在这种情况下,起始原材料通常包括一种或多种具有不同性质的 $\alpha$ -氧化铝粉末、可以作为粘合剂添加以提供物理强度的粘土类型的材料、以及在混合物中用于在煅烧步骤期间在其移除后提供所期望的孔隙度的烧除材料(通常为有机化合物)。完成的载体中的杂质水平由使用的原材料的纯度以及它们在煅烧步骤期间的挥发程度所决定。常见杂质可能包括二氧化硅、碱金属氧化物和碱土金属氧化物和痕量的含金属和/或不含金属的添加剂。制备具有特别适合于环氧乙烷催化剂使用的性质的载体的另一种方法,包括任选地将硅酸锆与勃姆石氧化铝(A100H)和/或 $\gamma$ -氧化铝混合,使用含有酸性组分和卤素阴离子(优选氟阴离子)的混合物将氧化铝胶溶以提供胶溶的卤化氧化铝,将胶溶的卤化氧化铝成型(例如通过挤出或压制)以提供成型的胶溶卤化氧化铝,将成型的胶溶卤化氧化铝干燥以提供干燥的成型氧化铝,并将干燥的成型氧化铝煅烧以提供任选改性的 $\alpha$ -氧化铝载体丸粒。

[0074] 已经使用了具有非常高纯度的氧化铝、即至少98wt.%的 $\alpha$ -氧化铝,其任何其余组分为二氧化硅、碱金属氧化物(例如氧化钠)和痕量的其他含金属和/或不含金属的添加剂或杂质。同样地,已经使用了较低纯度的氧化铝、即80wt.%的 $\alpha$ -氧化铝,其余为一种或多种无定形和/或结晶氧化铝和其他氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、莫来石、各种碱金属氧化物(例如氧化钾和氧化铯)、碱土金属氧化物、过渡金属氧化物(例如氧化铁和氧化钛)、以及其他金属和非金属氧化物。此外,用于制造载体的材料可以包含已知用于提高催化剂性能的化合物,例如铈(例如铈酸盐)和钼。

[0075] 在特别优选实施方式中,载体材料包含至少80wt.%的 $\alpha$ -氧化铝和以重量计低于30ppm的酸可浸出的碱金属,所述 $\alpha$ -氧化铝的wt.%和酸可浸出的碱金属的浓度以载体的重量来计算,其中酸可浸出的碱金属选自锂、钠、钾及其混合物。

[0076] 如上所述制备的 $\alpha$ -氧化铝载体优选具有至少 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 、和更优选至少 $0.7\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。比表面积通常低于 $10\text{m}^2/\text{g}$ ,优选低于 $5\text{m}^2/\text{g}$ 。 $\alpha$ -氧化铝载体优选具有至少 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 、和更优选 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积,以及1至50微米的中值孔径。可以使用各种不同的载体形态,包括丸粒、圆柱、具有一个或多个纵轴开口的圆柱、块形、片形、碎片、球粒、环形、球形、马车轮形、鞍环和具有星形内表面和/或外表面的环形。在优选实施方式中,高纯度 $\alpha$ -氧化铝优选包括颗粒,其中许多具有至少一个基本上平坦的主表面,并具有薄片或薄层的形状。在更优选实施方式中,所述颗粒近似于六边形板的形状(一些颗粒具有两个或更多个平坦的表面),其中至少50%(以数量计)具有小于50微米的主尺寸。在优选实施方式中, $\alpha$ -氧化铝载体包含硅酸锆(锆石),其更优选以载体重量计最高4wt.%的量,基本上作为硅酸锆存在于最终载体中。

[0077] 本发明的用于生产环氧烷例如环氧乙烷或环氧丙烷的催化剂,可以使用上述载体,通过将载体用一种或多种银化合物的溶液浸渍,将银沉积在整个载体的孔中并还原银化合物来制备,正如本技术领域熟知的。参见例如Liu等的美国专利号6,511,938和Thorsteinson等的美国专利号5,187,140。

[0078] 一般来说,将载体用催化量的银浸渍,所述催化量是任何能够催化烯烃与氧或含氧气体直接氧化成相应环氧烷的银的量。在制造这样的催化剂中,通常将载体用一种或多种银化合物溶液浸渍(一次或多次),所述溶液足以使负载在载体上的银的量以催化剂的重量计,高于以重量计5%、高于10%、高于15%、高于20%、高于25%、优选高于27%、和更优选高于30%。基于催化剂的重量,负载在载体上的银的量通常以重量计低于70%、和更优选低于50%。

[0079] 尽管最终催化剂中银颗粒的尺寸是重要的,但范围并不狭窄。适合的银颗粒尺寸可以在直径为10至10,000埃的范围内。优选的银颗粒尺寸在直径上是大于100至小于5,000埃的范围。理想情况下,银相对均匀地分散在氧化铝载体内、遍布其中和/或其上。

[0080] 正如本领域技术人员已知的,存在各种已知的助催化剂,即当与特定催化材料例如银组合存在时,其是有利于催化剂性能的一个或多个方面或通过其他方式起作用以促进催化剂制造期望产物例如环氧乙烷或环氧丙烷的能力的材料。这样的助催化剂本身一般不被认为是催化材料。已显示,催化剂中存在这样的助催化剂有助于其催化剂性能的一种或多种有益效果,例如提高生产期望产物的速率或量,降低获得反应的合适速率所需的温度,降低不期望的反应的速率或量等。在反应器中同时发生竞争性反应,决定整个工艺的有效

性的一个关键因素是人们所具有的控制这些竞争性反应的措施。对期望反应来说被称为助催化剂的材料,可以是另一个反应例如燃烧反应的抑制剂。重要的是助催化剂对整个反应的效果是有利于高效生产期望的产物例如环氧乙烷。催化剂中存在的一种或多种助催化剂的浓度可以在宽范围内变化,其取决于对催化剂性能的期望效果、特定催化剂的其他组分、载体的物理和化学特征、以及环氧化反应条件。

[0081] 存在至少两种类型的助催化剂——固态助催化剂和气态助催化剂。固态和/或气态助催化剂以助催化量提供。催化剂的某些组分的“助催化量”是指当与不含所述组分的催化剂相比,其能够有效工作,并提供该催化剂的一种或多种催化性质的改进的组分的量。催化性质的实例包括尤其是可操作性(抗失控性)、效率、活性、转化率、稳定性和产率。本领域技术人员将会理解,通过“助催化量”可能改进一种或多种单个的催化性质,而其他催化性质可能改进或可能不改进或甚至可能降低。还应该理解,不同的催化性质可能在不同运行条件下提高。例如,在一组运行条件下具有提高效率的催化剂可以在一组不同条件下运行,其中改进表现为活性而不是效率,并且环氧乙烷工厂的操作人员将有意改变运行条件以利用某些催化性质,即使以其他催化性质为代价,从而通过考虑原料成本、能量成本、副产物移除成本等将利润最大化。

[0082] 由助催化剂提供的助催化效果可以受到许多变量的影响,例如反应条件、催化剂制备技术、载体的表面积和孔结构和表面化学性质、催化剂的银和共同助催化剂的含量、催化剂上存在的其他阳离子和阴离子的存在。其他激活剂、稳定剂、助催化剂、增强剂或其他催化剂改进剂的存在,也能影响助催化效果。

[0083] 对用于生产环氧乙烷的催化剂来说,熟知的固态助催化剂的实例包括钾、铷、铯、铪、硫、锰、钼和钨的化合物。在制造环氧乙烷的反应期间,催化剂上助催化剂的具体形式可能是未知的。固态助催化剂组合物的实例及其特征以及将所述助催化剂作为催化剂的一部分掺入的方法描述在如下文献中:Thorsteinson等的美国专利号5,187,140,特别是第11栏至15栏、Liu等的美国专利6,511,938、Chou等的美国专利号5,504,053、Soo等的美国专利号5,102,848、Bhasin等的美国专利号4,916,243、4,908,343和5,059,481以及Lauritzen的美国专利号4,761,394、4,766,105、4,808,738、4,820,675和4,833,261中。固态助催化剂一般作为化学化合物在催化剂使用之前向其添加。当在本文中使用时,术语“化合物”是指特定元素与一种或多种不同元素通过表面和/或化学键合例如离子键和/或共价键和/或配位键的组合。为了易于理解,固态助催化剂将根据阳离子和阴离子进行指称,不论它们在反应条件下在催化剂中的形式如何。

[0084] 在载体上制备的催化剂可能含有碱金属和/或碱土金属作为阳离子助催化剂。碱金属和/或碱土金属的实例是锂、钠、钾、铷、铯、铍、镁、钙、锶和钡。其他阳离子助催化剂包括3b族金属离子,包括镧系金属。在某些情况下,助催化剂包含阳离子例如铯和至少一种其他碱金属的混合物,以获得协同效率增强,如美国专利号4,916,243中所述。注意,本文中元素周期表的指称应该是由Chemical Rubber Company,Cleveland,Ohio出版的CRC Handbook of Chemistry and Physics第46版的封三中的元素周期表。

[0085] 最终催化剂中碱金属助催化剂的浓度并不狭窄,并可以在宽范围内变化。对于特定催化剂来说,最适碱金属助催化剂浓度取决于性能特征例如催化剂效率、催化剂老化速率和反应温度。

[0086] 最终催化剂中碱金属的浓度(以阳离子例如铯的重量计),可以在0.0005至1.0wt. %、优选0.005至0.5wt. %的范围内变化。基于总载体材料,沉积或存在于载体或催化剂表面上的阳离子助催化剂的优选量,以阳离子的重量计通常为10至4000、优选15至3000、更优选20至2500ppm。以重量计的总载体材料的50至2000ppm之间的阳离子助催化剂,经常是最优选的。当碱金属铯阳离子与其他阳离子混合使用时,为了获得期望的性能,铯与任何其他碱金属和碱土金属阳离子(如果使用的话)的比率并不狭窄,可以在宽范围内变化。铯与其他阳离子助催化剂的重量比可以在0.0001:1至10,000:1、优选在0.001:1至1,000:1的范围内变化。

[0087] 可用于本发明的一些阴离子助催化剂的实例,包括卤化物例如氟化物和氯化物,以及除氧之外的元素周期表的3b至7b族和3a至7a族的具有原子序数为5至83的含氧阴离子。对于某些应用来说,氮、硫、锰、钽、钼、钨和铼的一种或多种含氧阴离子可能是优选的。

[0088] 适合用在本发明的催化剂中的阴离子助催化剂或改性剂的类型,包括,仅以实例的方式,含氧阴离子例如硫酸根 $[SO_4]^{-2}$ 、磷酸根例如 $[PO_4]^{-3}$ 、钛酸根例如 $[TiO_3]^{-2}$ 、钼酸根例如 $[Ta_2O_6]^{-2}$ 、钨酸根例如 $[MoO_4]^{-2}$ 、钒酸根例如 $[V_2O_4]^{-2}$ 、铬酸根例如 $[CrO_4]^{-2}$ 、锆酸根例如 $[ZrO_3]^{-2}$ 、多磷酸根、锰酸根、硝酸根、氯酸根、溴酸根、硼酸根、硅酸根、碳酸根、钨酸根、硫代硫酸根、铈酸根等。也可以存在卤化物,包括氟化物、氯化物、溴化物和碘化物。

[0089] 众所周知,许多阴离子具有复杂的化学并且可能以一种或多种形式存在,例如原钒酸根和偏钒酸根,以及各种钼酸根含氧阴离子例如 $[MoO_4]^{-2}$ 、 $[Mo_7O_{24}]^{-6}$ 和 $[Mo_2O_7]^{-2}$ 。含氧阴离子也可以包括含有混合金属的含氧阴离子,包括多氧阴离子结构。例如,锰和钼可以形成混合金属含氧阴离子。同样地,其他金属,不论以阴离子、阳离子、元素或共价形式提供,都可以进入阴离子结构中。

[0090] 使用某些高效催化剂时,最优选的助催化剂包含铼,其可以以各种形式提供,例如作为金属、作为共价化合物、作为阳离子或作为阴离子(包括但不限于含氧阴离子)。提供提高效率的和/或活性的铼物质不是某一种,可以是添加的或在催化剂制备期间或作为催化剂使用期间产生的组分。铼化合物的实例包括铼盐例如卤化铼、含氧卤酸铼、铼酸盐、高铼酸盐、铼的氧化物和酸。然而,碱金属高铼酸盐、高铼酸铵、碱土金属高铼酸盐、高铼酸银、其他高铼酸盐和七氧化铼,也可以适合地使用。七氧化铼 $Re_2O_7$ 当溶解于水中时,水解成高铼酸 $HReO_4$ 或高铼酸(hydrogen perrhenate)。因此,出于本发明的目的,七氧化铼可以被认为是高铼酸盐,即 $ReO_4$ 。其他金属例如钼和钨可以表现出类似的化学。

[0091] 可以用于本发明的另一类助催化剂包含锰组分。在许多情况下,锰组分能够提高催化剂的活性、效率和/或稳定性。提供提高的活性、效率和/或稳定性的锰物质不是某一种,可以是添加的或在催化剂制备期间或作为催化剂使用期间产生的组分。锰组分包括但不限于乙酸锰、硫酸锰铵、柠檬酸锰、连二硫酸锰、草酸锰、硝酸亚锰、硫酸亚锰和锰酸阴离子例如高锰酸阴离子等。为了使某些浸渍溶液中的锰组分稳定,可能需要添加螯合化合物例如乙二胺四乙酸(EDTA)或其适合的盐。

[0092] 阴离子助催化剂的量可以广泛变化,例如基于催化剂的总重量0.0005至2wt. %,优选0.001至0.5wt. %。在使用时,提供的铼组分的量基于催化剂的总重量以铼的重量计通常为至少1,至少5,例如10至2000,通常在20至1000ppmw。

[0093] 理想情况下,银和一种或多种固态助催化剂相对均匀地分散在载体上。可以使用

熟知的方法来分析沉积在氧化铝载体上的银和固态助催化剂的量。专业技术人员可以利用例如物料平衡来确定这些沉积组分的任一种的量。或者,可以使用任何适合的用于测定元素组成的分析技术例如X-射线荧光(XRF)来确定沉积的组分的量。

[0094] 正如前面提到的,已发现启动条件的选择能够对本文所描述类型的高效银催化剂的性能具有显著影响。图2中示出了启动在环氧烷生产中使用的鲜或老化的高效银催化剂的方法。在启动之前,使催化剂不经受烯烃与氧的反应性组合,并且不产生环氧烷。在某些优选方法中,首先对催化剂进行预处理(步骤202)以提高其活性。在步骤202中可以使用任何已知的预处理方法。典型方法包括将催化剂在选定温度、多种温度或温度范围下经受一种或多种惰性气体(例如氮气、甲烷和/或烯烃)一段时间。

[0095] 在步骤204中,通过调整冷却剂回路28中传热介质的流量和/或温度,使反应器10中的催化剂达到环氧化反应温度(即足以引发环氧化反应的温度)。由于环氧化尚未开始,传热介质将热量传递至催化剂,并且必须处于比目标反应温度更高的温度下。应该指出,术语“反应温度”、“环氧化温度”或“环氧化反应温度”是指直接或间接指示了催化剂床温度的任何选定的温度。在某些实施方式中,反应温度可以是催化剂床中特定位置处的催化剂床温度。在其他实施方式中,反应温度可以是沿着一个或多个催化剂床维度(例如沿着长度)测量的几个催化剂床温度测量值的数值平均。在其他实施方式中,反应温度可以是反应器出口气体温度。在另外的实施方式中,反应温度可以是反应器冷却剂入口温度或出口温度。步骤204中的环氧化温度一般为至少150℃。

[0096] 在步骤206中,使反应器10中的催化剂经受烯烃、氧和至少一种有机氯化物的反应性混合物。在步骤208中,将反应温度调整到一般为215℃至240℃、更优选225℃至235℃的范围内。

[0097] 在步骤210中,将氧与烯烃的摩尔比调整到至少0.2的值。该比率可以以多种方式调整。在一个实例中,提高氧进料速率15(或者基于空气的工艺中的空气),同时保持烯烃进料速率12恒定。在另一个实例中,降低烯烃进料速率12,同时保持氧进料速率15恒定。在另一个实例中,提高氧和烯烃两者的进料速率15、12,其中氧提高的程度高于烯烃。在其他实例中,提高氧进料速率15并降低烯烃进料速率12。在某些实施方式中,将氧与烯烃的比率调整到不超过0.35的值。

[0098] 在步骤212中,将催化剂总氯化值 $Z^*$ 调整到优选1.0至5.0,更优选1.0至3.5,和更优选1.0至2.5之间的值。可以通过调整有机氯化物进料速率14、烯烃进料速率12和/或再循环速率18中的至少一种来调整 $Z^*$ 。

[0099] 步骤208、210和212,优选在反应器10首次投产后的固定催化剂老化时间段内完成。图2中最上方的水平虚线表示首次产生环氧烷的时间点,因此表示反应器10首次投产的时间点。在某些实例中,使用在净产物料流16中首次测量到环氧烷来确定反应器10首次投产的时间。步骤208、210和212优选在工艺首次投产后的0.03kT环氧烷/ $m^3$ 催化剂的催化剂老化时间段内完成,更优选不迟于催化剂寿命为0.02kT环氧烷/ $m^3$ 催化剂的时间,和甚至更优选不迟于0.018kT环氧烷/ $m^3$ 催化剂的时间。此外,在某些优选实施方式中,进行步骤210使得在工艺首次投产后不超过5小时的时间段内,氧与烯烃的摩尔比为至少0.15。

[0100] 在图2中,示出了在反应器10首次投产后进行的对反应温度、氧/烯烃摩尔比和 $Z^*$ 的调整。然而,在反应器10首次投产的时间点之前,可以完成步骤208、210和212中反应温



度、氧/烯烃摩尔比和 $Z^*$ 的任何或所有调整。此外,步骤208、210和212可以以任何相对顺序进行。图2中示出的顺序仅仅是示例性的。每个步骤也可以以各种方式进行,包括但不限于阶跃变化、匀变变化、非线性变化以及每种组合。

[0101] 在某些优选实施方式中,在完成步骤208、210和212之后,继续启动工艺并进行进一步工艺调整,以获得目标环氧烷生产参数例如反应产物中的环氧烷浓度的期望值。一旦环氧烷生产参数达到目标值并且偏离目标值的波动不超过5%、优选不超过3%、更优选不超过2%、甚至更优选偏离目标值不超过1%,一般认为启动完成。在某些实施方式中,对氧与烯烃的摩尔比的调整进行至不迟于环氧烷生产参数基本上等于目标值。在其他实施方式中,对氧与烯烃的摩尔比的调整进行至不迟于环氧烷生产参数的波动不超过预选量。在其他实施方式中,对摩尔比的调整在工艺首次投产后不长于10天、优选不长于7天、并更优选不长于5天内进行。

[0102] 在某些实例中,一旦氧与乙烯的摩尔比达到至少0.2,将其进一步提高以驱动环氧烷生产参数朝向目标值。然而,优选地,对所述比率的调整进行至不迟于环氧烷生产参数达到环氧烷生产参数的目标值。在其他实例中,对所述比率的增加进行至不迟于环氧烷生产参数的波动不超过预选量。在某些实施方式中,所述预选量为目标值的5%,优选为目标值的3%,更优选为目标值的2%,和甚至更优选为目标值的1%。在目标环氧烷生产参数为反应产物中的环氧烷浓度的实施方式中,目标值优选为至少0.5mol.%、更优选至少0.8mol.%、还更优选至少1.0mol.%、和甚至更优选至少1.5mol.%的环氧烷。

[0103] 在其他实施方式中,对氧与烯烃的摩尔比进行调整,直到工艺生成环氧烷的效率为至少85%、优选至少87%、更优选至少88%。

[0104] 除非伴随有载气进料13的增加,否则在步骤210中提高氧与烯烃的比率将提高反应器进料22中氧的浓度。氧浓度一般不超过15mol.%、优选不超过12mol.%、和甚至更优选不超过9mol.%。载气13(例如氮气或甲烷)一般为反应器进料流22的总组成的50mol.%至80mol.%。甲烷载气比氮气更加优选,这是由于其较高的热容,它有利于在循环中使用较高氧浓度,从而提高活性和效率两者。

[0105] 在某些实施方式中,对预选的最高氧浓度进行选择,使其不高于在通行工艺条件下与反应器进料22的组分形成可燃混合物的氧的量(“氧可燃浓度”)。在其他实施方式中,最高氧浓度不高于氧可燃浓度的预定百分率(例如最高氧浓度不高于氧可燃浓度的95%,优选不高于氧可燃浓度的90%)。在某些其他实施方式中,最高氧浓度和/或氧可燃浓度根据选自反应温度、压力、反应器进料22中的烯烃浓度、环氧烷浓度、载气浓度和二氧化碳浓度的至少一种变量来确定。

[0106] 在步骤208完成后,可以对反应温度进行进一步调整,以将环氧烷生产参数提高至所选的目标值。然而,从这样的进一步调整得到的反应温度优选为215°C至240°C,和更优选为225°C至235°C。同样地,在步骤212完成后,可以对催化剂总氯化有效性进行进一步调整,以将环氧烷生产参数提高至所选的目标值。然而,从这样的进一步调整得到的 $Z^*$ 值优选为1.0至5.0,更优选为1.0至3.5,和更优选为1.0至2.5。正如前面提到的,本文描述的类型的高效催化剂的生成环氧烷效率,可能对反应温度或催化剂总氯化有效性的变化敏感。因此,在某些优选实施方式中,对温度和催化剂总氯化有效性两者进行协同调整,以达到环氧烷生产参数的期望变化。在一种实施方式中,使用冷却剂温度作为反应温度的指示,并根据下

述关系调整冷却剂温度和催化剂总氯化有效性:

$$[0107] \quad (6) Z^* = (T_{rx} - T_o) / S_o$$

[0108] 其中,  $T_{rx}$  是反应器冷却剂入口温度, 单位为  $^{\circ}\text{C}$ ,

[0109]  $T_o$  是方程(6)的温度轴截距, 其通过将  $Z^*$  对  $T_{rx}$  的作图外推至

[0110]  $Z^* = 0$  来确定, 并且

[0111]  $S_o$  是将冷却剂入口温度变化与  $Z^*$  的相应变化相关联的斜率。

[0112] 上述关系式的有效性一般取决于温度轴截距  $T_o$  和斜率  $S_o$  的值。上述方程适合的  $T_o$  值优选为  $205^{\circ}\text{C}$  至  $220^{\circ}\text{C}$ , 更优选为  $208^{\circ}\text{C}$  至  $218^{\circ}\text{C}$ , 和甚至更优选为  $211^{\circ}\text{C}$  至  $217^{\circ}\text{C}$ 。从这样的进一步调整得到的反应温度优选为  $215^{\circ}\text{C}$  至  $240^{\circ}\text{C}$ , 和更优选为  $225^{\circ}\text{C}$  至  $235^{\circ}\text{C}$ 。优选斜率  $S_o$  的值为 5 至 8。更优选斜率值为 5.5 至 7.5 的, 还更优选斜率值为 6.0 至 6.5。6.25 的斜率尤其优选。

[0113] 还已发现, 图 2 的变量调整可以有利地用于恢复性能降低的催化剂而不需停工。根据这种方法, 调整至少一种工艺参数以提高工艺生成环氧烷的效率。所述至少一种工艺参数选自氧与烯烃的摩尔比、反应温度和  $Z^*$ 。在调整步骤之后, 氧与烯烃的摩尔比为至少 0.2 (并优选为至少 0.2), 反应温度为  $215^{\circ}\text{C}$  至  $240^{\circ}\text{C}$ ,  $Z^*$  为 1.0 至 5.0。在优选实施方式中, 在调整步骤之后,  $Z^*$  为 1.0 至 3.5。在更优选实施方式中, 在调整步骤之后,  $Z^*$  为 1.0 至 2.5。在优选实施方式中, 在调整步骤之后, 反应温度为  $225^{\circ}\text{C}$  至  $235^{\circ}\text{C}$ 。在其他优选实施方式中, 在调整步骤之后,  $Z^*$  为 1.0 至 2.5, 并且反应温度为  $225^{\circ}\text{C}$  至  $235^{\circ}\text{C}$ 。在某些示例性实施方式中, 调整步骤包括将反应温度从  $215^{\circ}\text{C}$  至  $240^{\circ}\text{C}$  范围之外的值调整到那个范围之内, 并优选包括将反应温度从  $225^{\circ}\text{C}$  至  $235^{\circ}\text{C}$  范围之外的值调整到  $225^{\circ}\text{C}$  至  $235^{\circ}\text{C}$  范围之内。

[0114] 在其他示例性实施方式中, 调整步骤包括将  $Z^*$  从 1.0 至 5.0 范围之外的值调整到那个范围之内, 并优选包括将  $Z^*$  从 1.0 至 3.5 范围之外的值调整到 1.0 至 3.5 范围之内。在其他实施方式中, 调整步骤包括将  $Z^*$  从 1.0 至 2.5 范围之外的值调整到 1.0 至 2.5 范围之内。

[0115] 在其他示例性实施方式中, 调整步骤包括将氧与乙烯的摩尔比从小于 0.2 的值调整到大于 0.2 的值, 和更优选包括将氧与乙烯的摩尔比从小于 0.2 的值调整到 0.2 至 0.35 范围内的值。

[0116] 参考图 3, 示出了恢复在环氧烷(AO)生产中使用的催化方法。根据所述方法, 在步骤 302 处, 通过使进料 22 在氧与烯烃的第一摩尔比、第一反应温度 ( $T_1$ ) 和第一总氯化有效性  $Z^*_1$  下进行反应以产生环氧烷, 来运行工艺 20。在步骤 302 中, 观察到的生成环氧烷的效率  $E_1$  低于期望或目标效率  $E_{期望}$ 。在步骤 304 中, 确定反应温度是否在  $215^{\circ}\text{C}$  至  $240^{\circ}\text{C}$  范围内。如果温度在所述范围之内, 方法前进到步骤 308。否则, 将温度调整到  $T_2$ , 其中  $T_2$  在  $215^{\circ}\text{C}$  至  $240^{\circ}\text{C}$  的范围内。在某些优选实施方式中, 如果反应温度不在  $225^{\circ}\text{C}$  至  $235^{\circ}\text{C}$  范围内, 在步骤 304 中将其调整到所述范围之内。在其他优选实施方式中, 在步骤 304 期间, 进一步确定第一反应温度  $T_1$  和第一总氯化有效性  $Z^*_1$  是否遵从上面方程(6)的关系。如果它们不遵从, 那么在步骤 304 中, 根据第一总氯化有效性  $Z^*_1$  和方程(6)的关系将反应温度调整到第二反应温度  $T_2$ 。

[0117] 在步骤 308 中, 确定氧与烯烃的初始摩尔比 ( $MR_1$ ) 是否为至少 0.2。如果所述比率为至少 0.2, 则方法前进到步骤 312。否则, 将摩尔比调整到至少 0.2。在步骤 310 中, 优选将氧与

烯烃的摩尔比调整到不超过0.35。在步骤308的某些优选实施方式中,如果氧与烯烃的摩尔比不为至少0.3,那么将其调整到至少那个值。在步骤308的某些实施方式中,将摩尔比调整到至少0.2的第一值和至少0.2的第二值,其中第二值高于第一值。

[0118] 在步骤312中,确定 $Z^*$ 是否为1.0至5.0。如果 $Z^*$ 在该范围之内,不采取行动,并在步骤316中将工艺效率调整到 $E_2$ 。否则,将 $Z^*$ 调整到1.0至5.0的值。在步骤312的某些优选实施方式中,如果 $Z^*$ 不在1.0至3.5的范围之内,将其调整到位于那个范围之内。在步骤312的某些其他优选实施方式中,如果 $Z^*$ 不在1.0至2.5的范围之内,将其调整到位于那个范围之内。在其他优选实施方式中,根据方程(6)的关系将 $Z^*$ 调整到第二值。步骤306、310和314可以以多种不同顺序和方式进行,包括阶跃变化、匀变变化、非线性变化以及每种组合。

### 实施例

[0119] 下面的实施例示例了本文描述的启动和催化剂恢复方法的各种实施方式的效果。在几个实施例中,反应产物由环氧烷(在这种情况下为环氧乙烷)生产参数“ $\Delta E0$ ”,也称为“ $dE0$ ”或“ $\Delta E0$ ”来表征。对于给定的反应器入口环氧乙烷浓度 $E0_{\lambda\text{口}}$ 和反应产物中环氧乙烷浓度 $E0_1$ 来说,参数 $\Delta E0$ 如下与反应产物中的环氧乙烷浓度相关联:

[0120] (7) 损耗因子(SF) =  $(200 + C_{E0\lambda\text{口}}) / (200 + C_{E0_1})$ 。

[0121] (8)  $\Delta E0\% = SF * C_{E0_1} - C_{E0\lambda\text{口}}$ 。

[0122] “损耗因子”表示由于环氧烷的产生而造成的净体积减小。例如,在环氧乙烷生产的情况下,对于产生的每摩尔环氧乙烷来说,存在0.5摩尔的总气体净减少,导致体积速率的相应减小。

#### [0123] 实施例1

[0124] 在启动时,将包含20mol.%乙烯、0.3mol.%乙烷、5mol.%氧、0.9mol.%CO<sub>2</sub>、1.1ppmv氯乙烷以及平衡量氮气的进料气体,引入到装载于中试厂反应器中的高效铈助催化的银催化剂,并投入生产45天。中试厂反应器管具有0.113ft<sup>3</sup>的容积。在启动时,氧与乙烯的摩尔比为0.25。启动冷却剂入口温度(ICT)为227℃,启动 $Z^*$ 为2.2。到投产第3天(累计环氧乙烷产量为0.6klb/ft<sup>3</sup>(0.010kT/m<sup>3</sup>)),氧浓度升高至5.5mol.%,乙烯浓度升高至35mol.%,乙烷浓度升高至0.6mol.%,CO<sub>2</sub>浓度升高至1.5mol.%,氯乙烷浓度升高至1.8ppmv。ICT升高至231℃。将这个温度和0.158的氧与乙烯摩尔比维持至投产第7天(累计E0产量1.9klb/ft<sup>3</sup>(0.030kT/m<sup>3</sup>))。在投产第8天时(累计E0产量2.3klb/ft<sup>3</sup>(0.037kT/m<sup>3</sup>)),将氧浓度升高至8.2mol.%,并将乙烯浓度调整至30mol.%,使乙烷浓度保持在0.6mol.%,并将CO<sub>2</sub>浓度调整至1.6mol.%,得到的氧与乙烯的摩尔比为0.27。另外,在投产第8天时,将ICT调整到225-235℃之间以使 $dE0$ 维持在2.2mol.%,使用上述方程(6)调整 $Z^*$ 以获得在所述ICT下可能的最佳效率。

[0125] 实施例1的结果提供在图4A-4B。如图4A所示,在第2和3天,摩尔比下降到0.2,在第3.5至8天之间下降到0.15-0.16。到投产第8天,89.7%的生成环氧乙烷效率稳步下降到85.4%。在第9天,将氧与乙烯的摩尔比增加到0.27。在使用0.27的摩尔比投产40天后(累计E0产量13.6klb/ft<sup>3</sup>(0.218kT/m<sup>3</sup>)),效率提高到87.5%。在第4-9天之间,温度升高到232℃,然后到第20天下降到222℃。在第20天后,直至第38天,将温度稳步升高至230℃。 $Z^*$ 保持在2.2直至第8天,然后到第10天降低到1.4。在第10天之后, $Z^*$ 到投产第15天时增加到2.6,并

且到第41天时进一步增加到3.0。所述运行在2.2%  $\Delta E0$ 下进行。在整个运行中,压力为290psig,总气体流率为595scfh。 $\Delta E0$ 、 $Z^*$ 和ICT的趋势示出在图4B中。因此,图4A-B说明了在启动期间将氧与乙烯的摩尔比降低到低于0.20的有害效果。

#### [0126] 实施例2(比较例)

[0127] 将包含乙烯、氧和氯乙烷的进料气体进料至装载于管容积为0.0866ft<sup>3</sup>的中试厂反应器中的高效铍助催化的银催化剂。反应器压力为295psig,总进料气体流率为435scfh。在运行开始第1天时的进料组成为5mol.%氧、0.3mol.%CO<sub>2</sub>、16mol.%乙烯、0.6mol.%乙烷和1.64ppmv ECl。运行开始的氧与乙烯的摩尔比为0.3。初始启动温度为220℃,并且随后在整个运行中将温度维持在215℃。在整个运行中, $Z^*$ 通常为1.6-1.7。通过提高进料中的乙烯浓度,到投产第3天,氧与乙烯的摩尔比降低到0.16,到投产第6天,该比率进一步降低到0.14。 $Z^*$ 和温度值示出在图5B中。在整个运行中, $\Delta E0$ 通常为1.63%。在运行中的晚些时候,进料组成为35mol.%乙烯、0.6mol.%乙烷、5mol.%氧和0.6mol.%CO<sub>2</sub>,ECL浓度通常为1.4-1.5ppmv,其余为氮气。

[0128] 如图5A中所示,运行起始效率为87.8%,并在第2天升高到89%。在第二天,氧与乙烯的摩尔比降低至0.2。然后在第3天摩尔比降低至0.17,在第6天降低至0.15,并且效率下降到86mol.%。反应器在第6、12和20天停工。通常,反应器停工后的恢复在效率方面产生一些益处。然而,在第6天停工后,效率下降到84.6%。在每次停工后,选择性显示了一些努力的提高,但又下降回去,其据信可归因于低的氧与乙烯摩尔比。

#### [0129] 实施例3

[0130] 将包含27mol.%乙烯、0.6mol.%乙烷、6.0mol.%氧、1.1mol.%CO<sub>2</sub>和2.1ppmv氯乙烷的进料气体,引入到装载于管容积为0.098ft<sup>3</sup>的中试厂反应器中的高效铍助催化的银催化剂。反应器压力为295psig,总进料气体流率为680scfh。在运行开始时以及投产前5天,反应温度为230℃。从第6-10天温度为226℃,从第13-38天为222℃。在整个运行中, $\Delta E0$ 通常为2.2%。从投产第6天(累计E0产量2.0klb/ft<sup>3</sup>(0.032kT/m<sup>3</sup>))起,进料组成为35mol.%乙烯、8.5mol.%氧、1%CO<sub>2</sub>和0.6mol.%乙烷。结果显示在图6A-6B中。

[0131] 在投产第1天,氧与乙烯的摩尔比为0.22。在第3天,摩尔比升高至0.23,在第5天,摩尔比升高至0.24。反应器在第4、7、8、14、17和23天停工。然而,性能没有受到不利影响,并且在整个运行中效率保持在87.4%或更高,其据信可归因于氧与乙烯的摩尔比维持在至少0.2。

#### [0132] 实施例4

[0133] 将包含乙烯、氧和氯乙烷的进料气体引入到装载在中试厂反应器中的高效铍助催化的银催化剂。使用不同的氧与乙烯的启动摩尔比进行了两批不同运行。结果显示在图7A-7B。

[0134] 第一批运行(在图7A-7B中标为“Rx1-1”)在0.15的氧与乙烯的启动摩尔比下进行,所述启动摩尔比到投产第1天(累计E0产量0.2klb/ft<sup>3</sup>(0.003kT/m<sup>3</sup>))达到。此时的进料组成为40mol.%乙烯、0.6mol.%乙烷、6mol.%氧、2.0mol.%CO<sub>2</sub>和2.4ppmv ECl,平衡量为氮气。通过将氧浓度逐步增加至8.5mol.%,摩尔比在第2天(累计E0产量为0.5klb/ft<sup>3</sup>(0.008kT/m<sup>3</sup>))升高到0.17,在第3天(累计E0产量0.8klb/ft<sup>3</sup>(0.013kT/m<sup>3</sup>))升高到0.21。在第14至20天之间,通过降低乙烯浓度将进料中的氧与乙烯摩尔比提高到0.28。初始启动反

应温度为222℃,  $Z^*$ 的初始启动值为2.4。在第3天, 将反应温度提高至225℃, 将 $Z^*$ 降低至2.3。在第13天, 将反应温度提高至230℃, 将 $Z^*$ 提高至3.1。随后在接下来的16天投产中, 效率始终保持在87.0%以上。初始反应温度为222℃, 初始 $Z^*$ 为2.4。

[0135] 第二批运行(在图7A-7B中标为“Rx2-7”)在0.05至0.1之间的氧与乙烯的启动摩尔比下进行, 并在3天的投产期(累计E0产量为0.7klb/ft<sup>3</sup>(0.011kT/m<sup>3</sup>))中保持在此。在第4天, 将摩尔比提高至0.13, 并从第5天往后将摩尔比提高至0.20。进料组成为35mol.% 乙烯、0.3mol.% 乙烷和1mol.% CO<sub>2</sub>。在投产的前3天内氧浓度在1.9-3.0mol.% 之间, 并在较晚时候到投产第5天升高至7.2mol.%。初始反应温度为230℃, 初始 $Z^*$ 为2.0。在第2天, 将反应温度降低至222℃, 并且从第2至8天 $Z^*$ 降低至1.7。效率最初为84.8%, 然后下降到83.4%。在将氧与乙烯的摩尔比调整至0.2之后, 效率增加到85.5%。对于两批运行来说,  $\Delta E0$ 为2.1%。尽管两批运行的摩尔比最终可比, 但第1批运行最终获得较高效率, 这据信归因于它相对更快达到至少0.2的氧与乙烯摩尔比, 以及达到其反应温度和 $Z^*$ 值。

#### [0136] 实施例5

[0137] 将包含乙烯、氧和氯乙烷的进料气体引入到装载于管容积为0.183ft<sup>3</sup>的中试厂反应器中的高效铈助催化的银催化剂。在启动开始时, 进料组成为5mol.% 氧、1mol.% CO<sub>2</sub>、25mol.% 乙烯、0.6mol.% 乙烷和2.9ppmv ECl。启动ICT为214℃。初始启动 $Z^*$ 为3.0, 初始启动氧与乙烯摩尔比为0.20。 $Z^*$ 的启动值不符合方程(6), 所述方程在214℃的ICT下得到0.3的 $Z^*$ 值。反应器压力为260psig, 总进料气体流率为890scfh。反应器在自动温度控制下运行。在投产第3-5天之间, 氧与乙烯的摩尔比为0.15, 其通过将乙烯浓度逐渐增加到33mol.% 来实现。随后, 通过将进料中的乙烯浓度降低至25mol.%, 将氧与乙烯的摩尔比增加至0.2, 然后在投产第9至23天之间通过增加氧浓度和降低乙烯浓度, 将所述摩尔比逐渐增加到0.43。从投产第24天起, 进料组成基本上为30mol.% 乙烯、7.3mol.% 氧、1.3mol.% CO<sub>2</sub>和0.6mol.% 乙烷。在第8天, 将ICT升高至225℃, 并在随后维持在223℃至225℃之间。 $Z^*$ 典型地接近2.0。结果示出在图8A-8B中。

[0138] 由于温度和 $Z^*$ 的选择不好, 催化剂开始具有低选择性。将氧与乙烯的摩尔比降低至0.15进一步劣化效率, 直至投产第5天。将温度和 $Z^*$ 恢复到足够的值, 同时维持氧与乙烯的摩尔比高于0.2, 引起效率提高。将氧与乙烯的摩尔比暂时提高到0.43的值(通过降低乙烯浓度), 据信产生了在摩尔比降低回到0.24之后观察到的效率提高。该实施例说明, 通过将工艺从氧与烯烃的摩尔比、反应温度和 $Z^*$ 中的至少一种在至少0.2、215℃至240℃和1.0至5.0的相应优选范围之外的初始条件, 调整到氧与烯烃的摩尔比、反应温度和 $Z^*$ 中的每一个都在上述相应的优选范围之内的第二条件, 可以提高生成环氧烷的效率。

#### [0139] 实施例6

[0140] 将包含乙烯、氧和氯乙烷的进料气体引入到装载有高效铈助催化的银催化剂的连续搅拌釜反应器中。进行了各种不同运行, 其中改变温度、 $Z^*$ 或氧与乙烯的摩尔比, 同时其他两种变量保持恒定。结果显示在图9A-9H中。各个图中所示的工艺变量值概述在下面的表1中:

[0141]

图	氧与乙烯的摩尔比	反应温度(T℃)	$Z^*$
9A	0.23	225, 230	1.5

9B	0.23	225,230	2.0
9C	0.23	225℃	1.0,1.2,1.5,2.0
9D	0.23	230℃	1.5,2.0,2.5
9E	0.23,0.27,0.32,0.53,1.60	225℃	1.0-2.0
9F	0.23,0.32,0.53	230℃	1.0-2.0
9G	0.23,0.53,1.60	225℃	2.0
9H	0.23,0.32,0.53	230℃	2.0

[0142] 图9C-9D中示出的数据表明,当摩尔比为0.23时,在1.5和2的 $Z^*$ 下,在230℃下相对于225℃下实现了更好的效率。在恒定温度和摩尔比下提高 $Z^*$ ,显示对效率具有不利影响。图9G和9H中的数据表明,0.23的摩尔比在230℃的温度下比225℃的温度下获得更好的效率。

#### [0143] 实施例7

[0144] 将包含35vol%乙烯、3至4vol%氧、0至1vol%二氧化碳和0.4vol%乙烷的进料气体,进料到含有40cm<sup>3</sup>高效铈助催化得银催化剂的Rotoberty反应器中。气时空速为6700h<sup>-1</sup>。反应器压力为285psig。 $Z^*$ 的初始值为6.5。初始反应温度(ICT)在210℃至213.8℃范围内。氧与乙烯的摩尔比的初始值在0.085至0.114的范围内。维持初始条件直至累计环氧乙烷产量(从启动开始)为0.036kT/m<sup>3</sup>。得到的生成环氧乙烷的效率为81.8%, $\Delta E0$ 为1.21vol.%。

[0145] 此时,将工艺调整到第二条件,其中反应温度提高至230℃, $Z^*$ 降低至3.5,进料气体组成略微调整到35vol%乙烯、4vol%氧和1.25vol%二氧化碳,得到0.11的氧与乙烯的摩尔比。维持第二条件直至累计环氧乙烷产量(从启动开始)达到0.0415kT/m<sup>3</sup>。

[0146] 然后将工艺调整到第三条件,其中反应温度提高至235℃,进料气体组成被调整到30vol%乙烯、0.4vol%乙烷、1.5vol%二氧化碳和6vol%氧。其他工艺参数保持与第二条件中相同的值。得到的氧与乙烯的摩尔比为0.2。

[0147] 上述工艺调整的结果示出在图10A-10C中。每个图提供了累计环氧乙烷产量数据。正如图所指出的,在将工艺调整到第三条件之后,在0.0423kT/m<sup>3</sup>的累计环氧乙烷生产速率下观察到2.35vol%的 $\Delta E0$ 值和78.1%的生成环氧乙烷效率。然后工艺显示出连续改进,生成环氧乙烷效率从78.1%提高到79.5%, $\Delta E0$ 基本上保持在2.31vol%,直至累计环氧乙烷产量达到0.049kt/m<sup>3</sup>,其后将工艺停止。

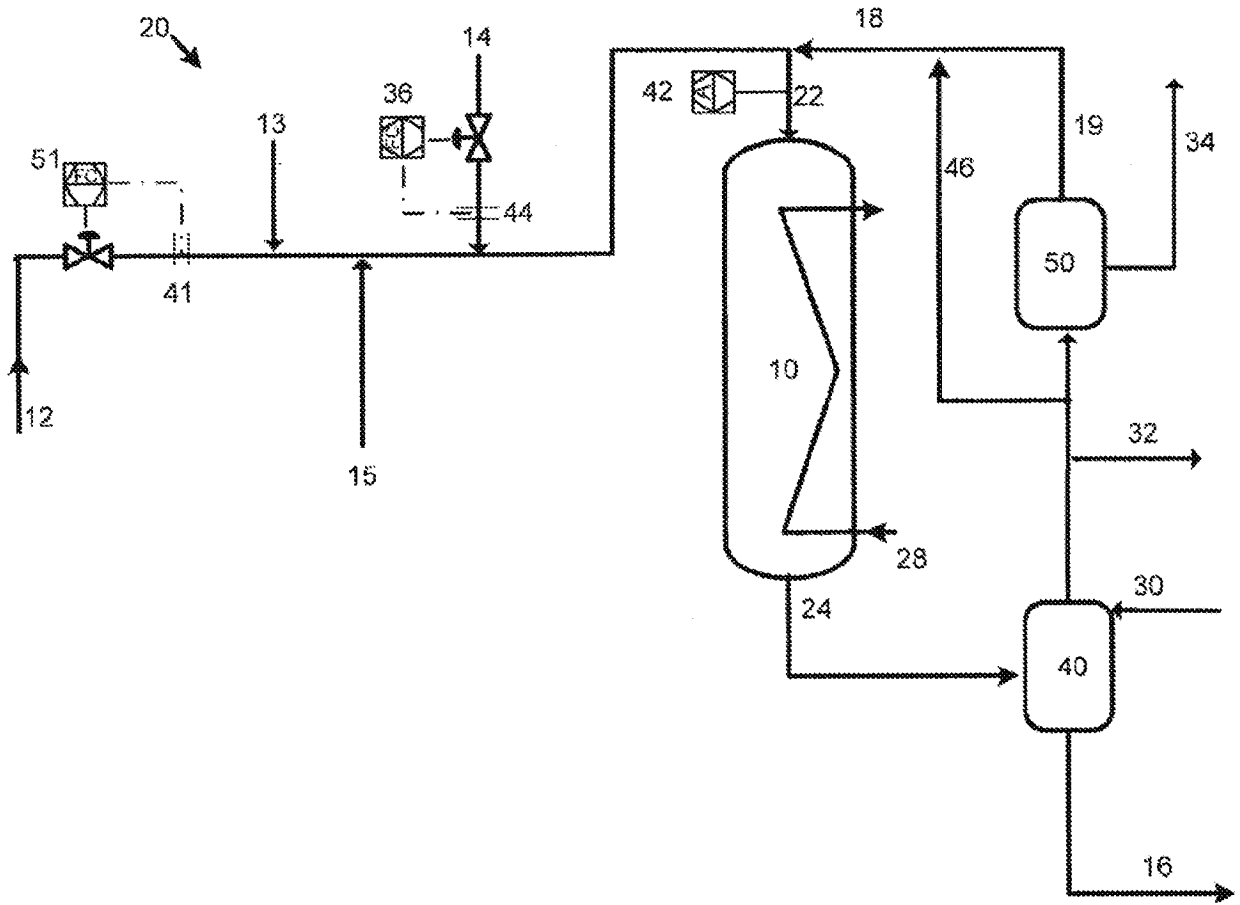


图1

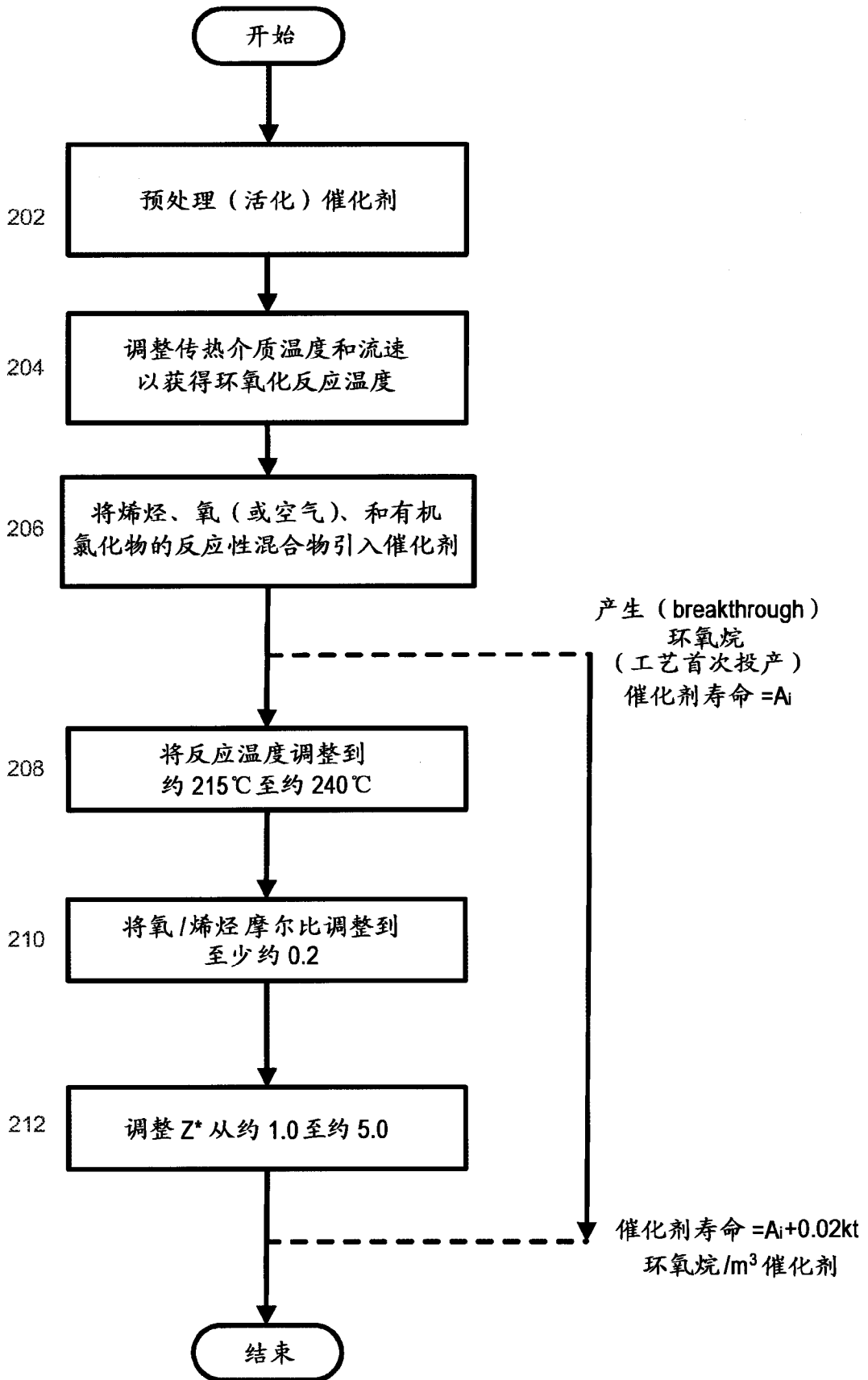


图2



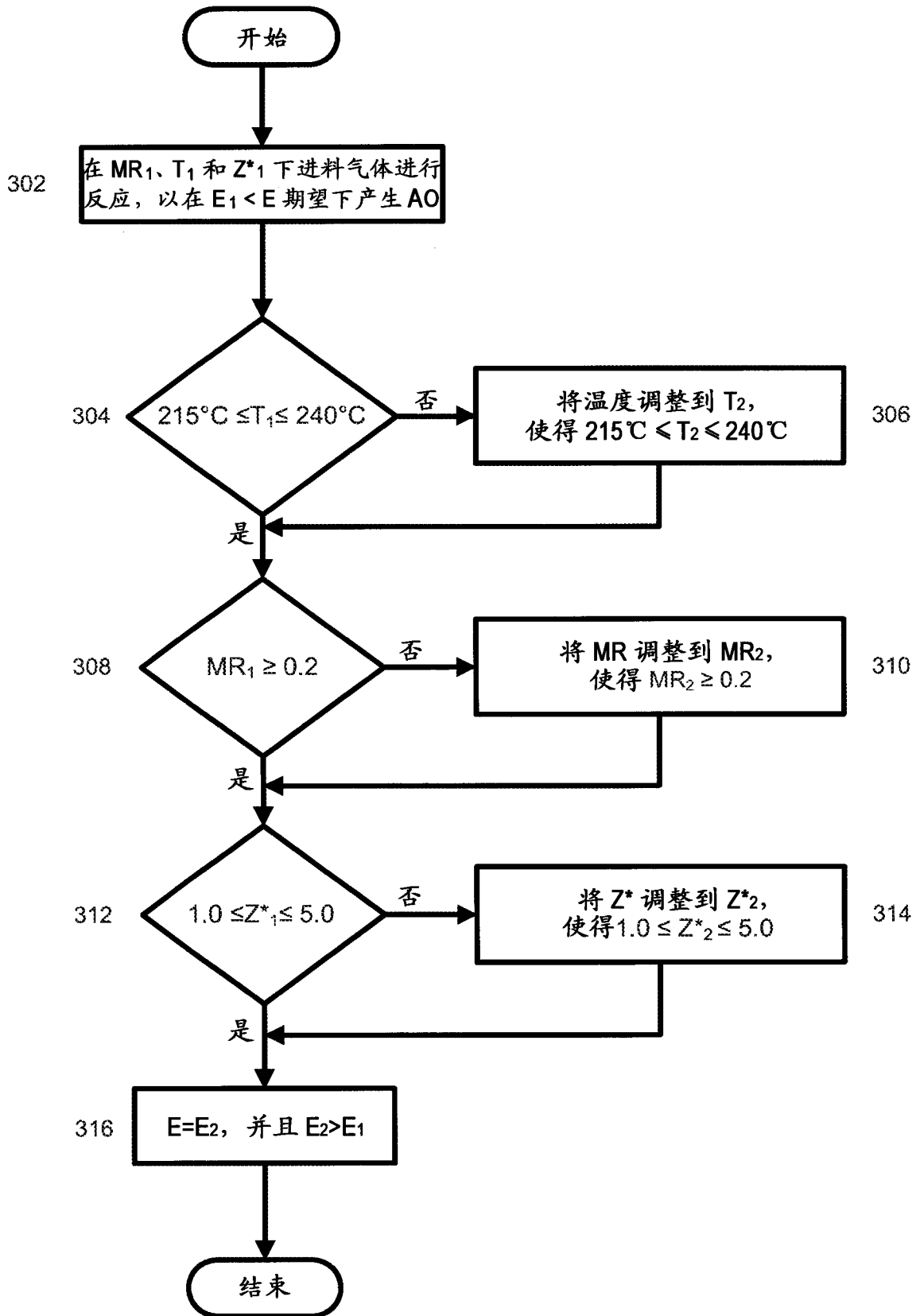


图3

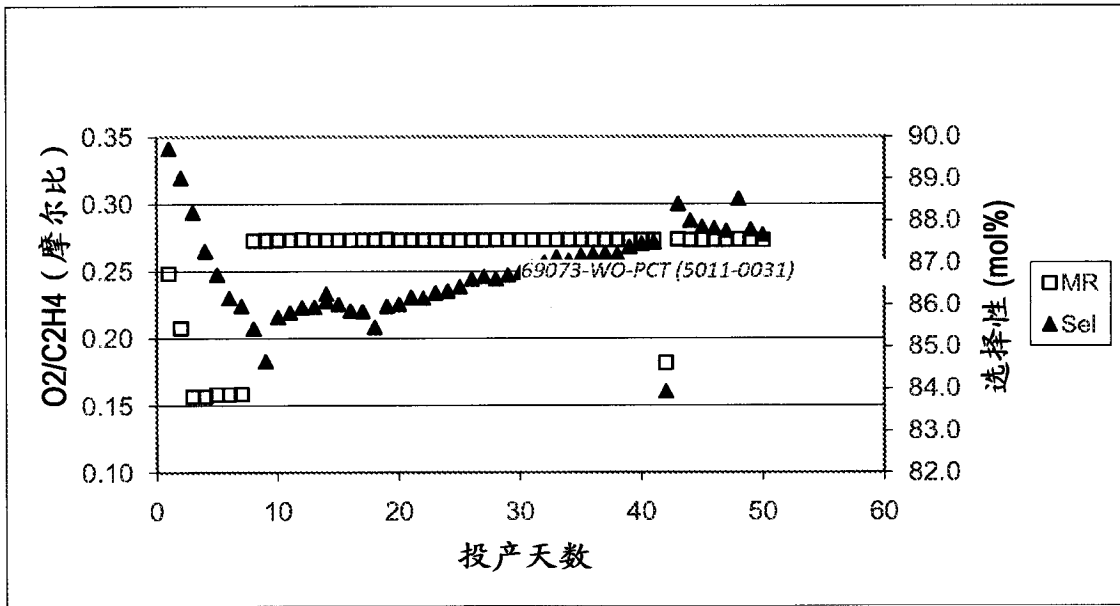


图4A

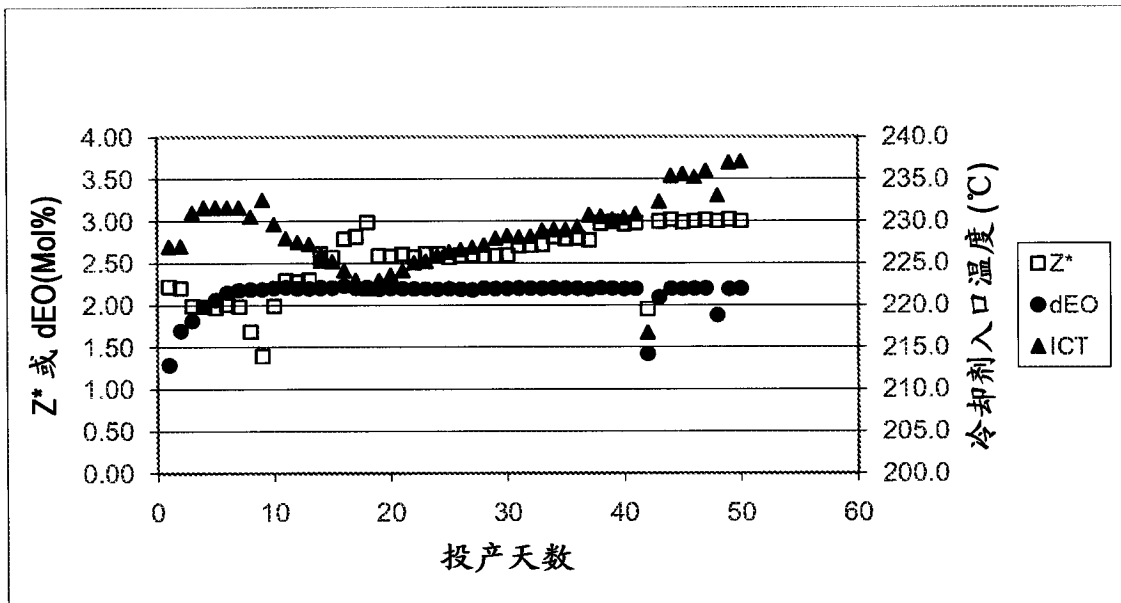


图4B

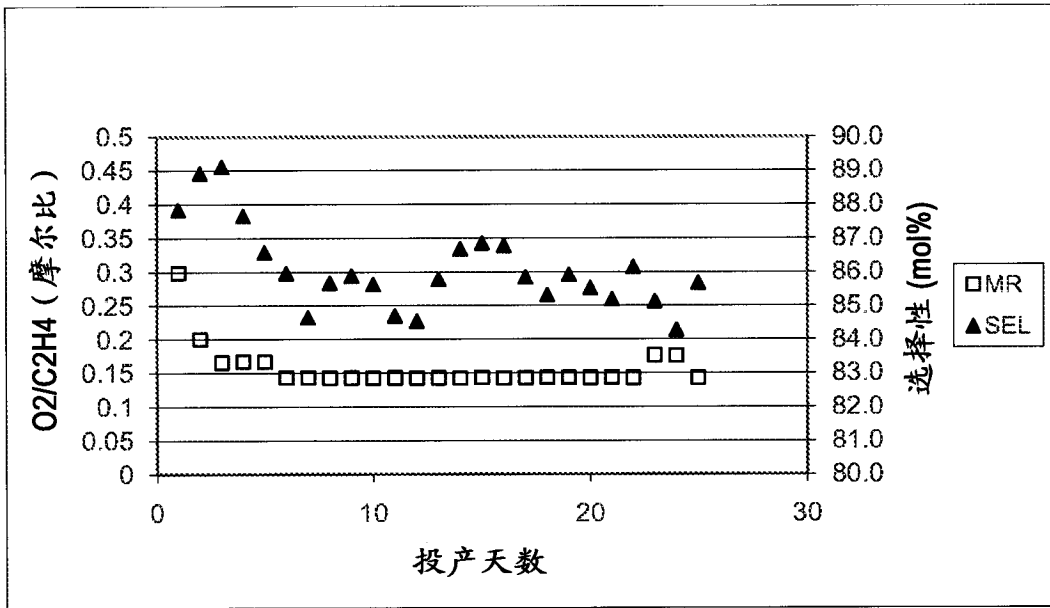


图5A

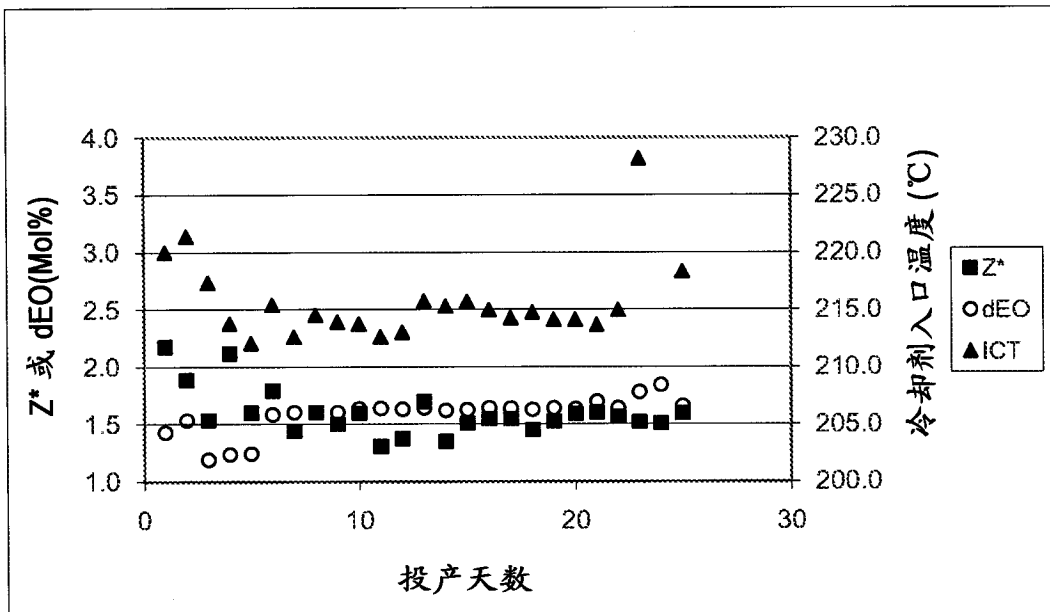


图5B

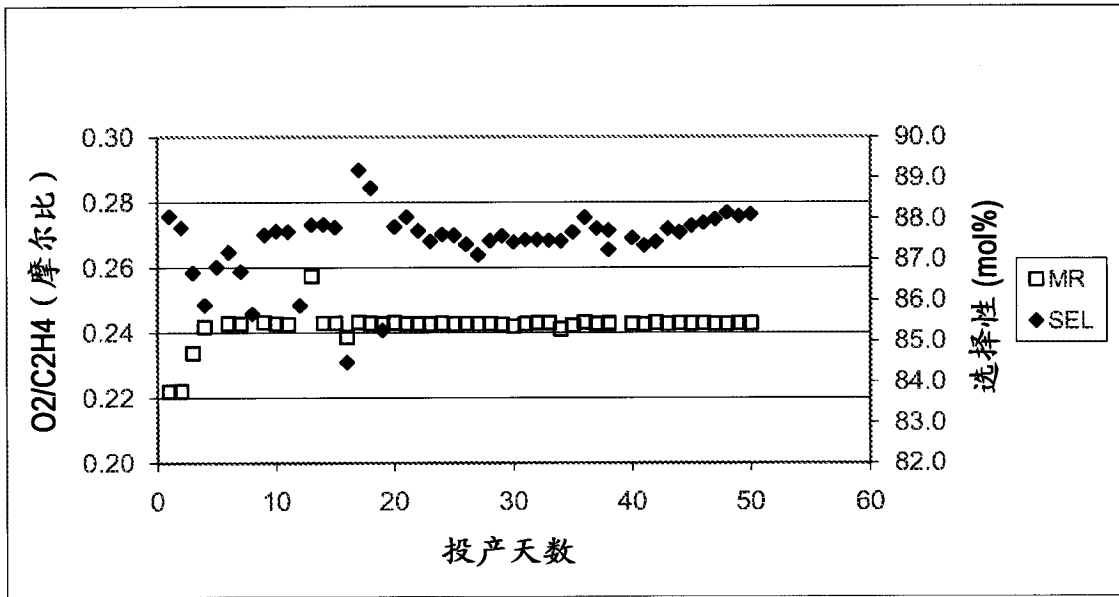


图6A

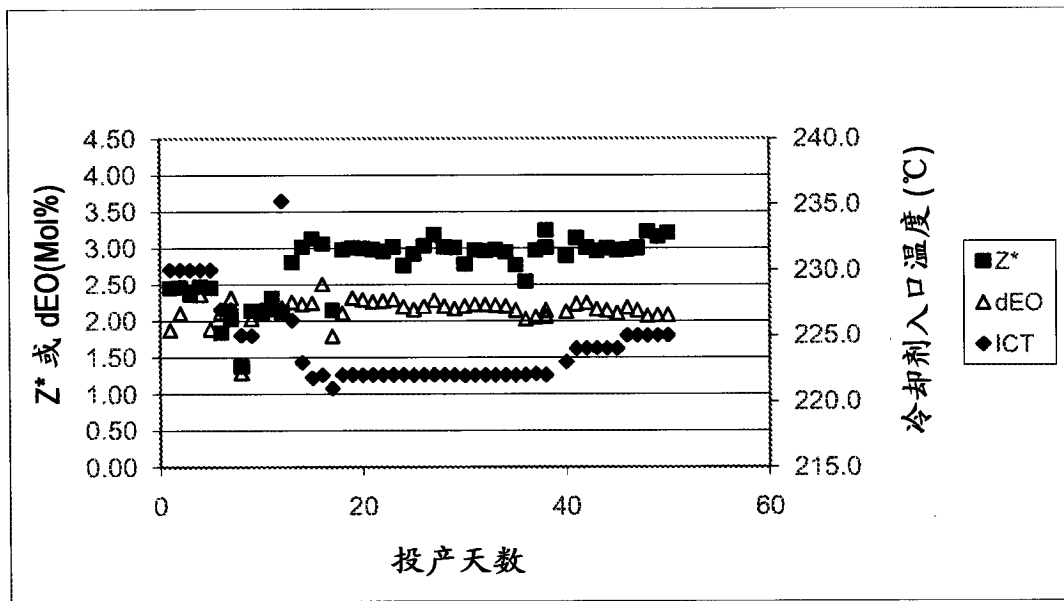


图6B

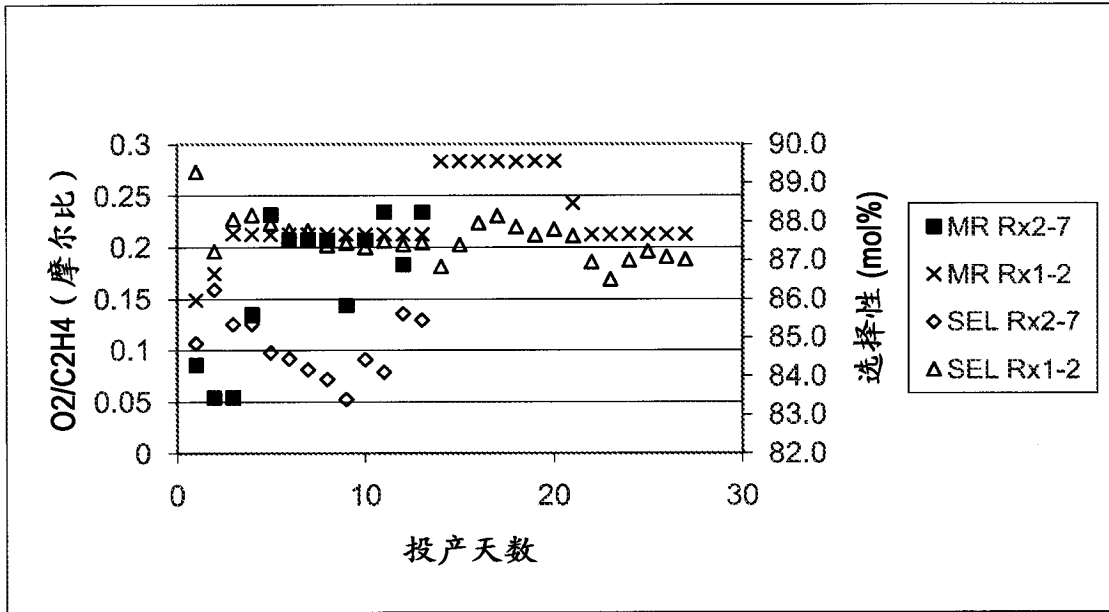


图7A

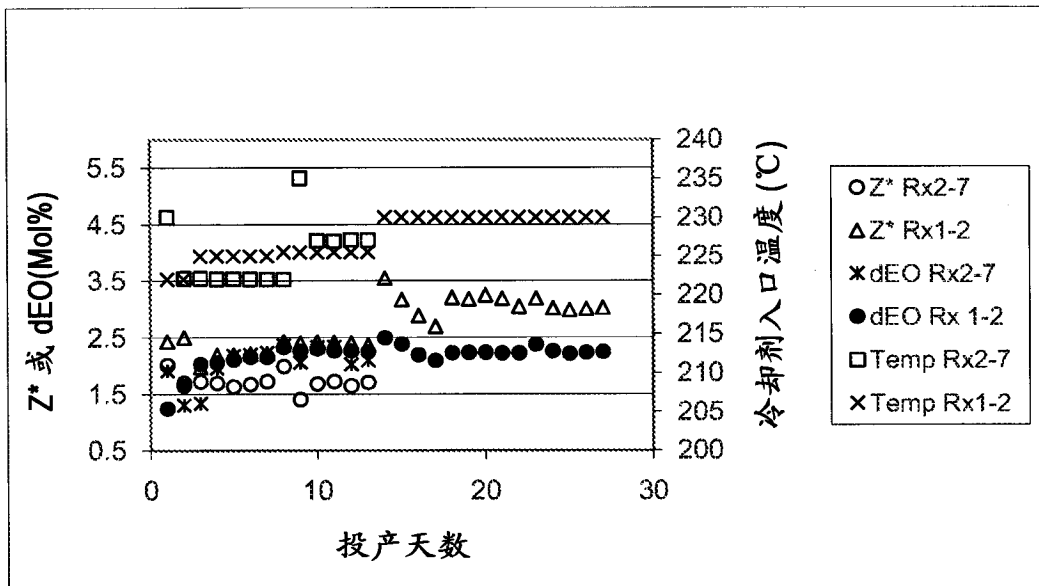


图7B

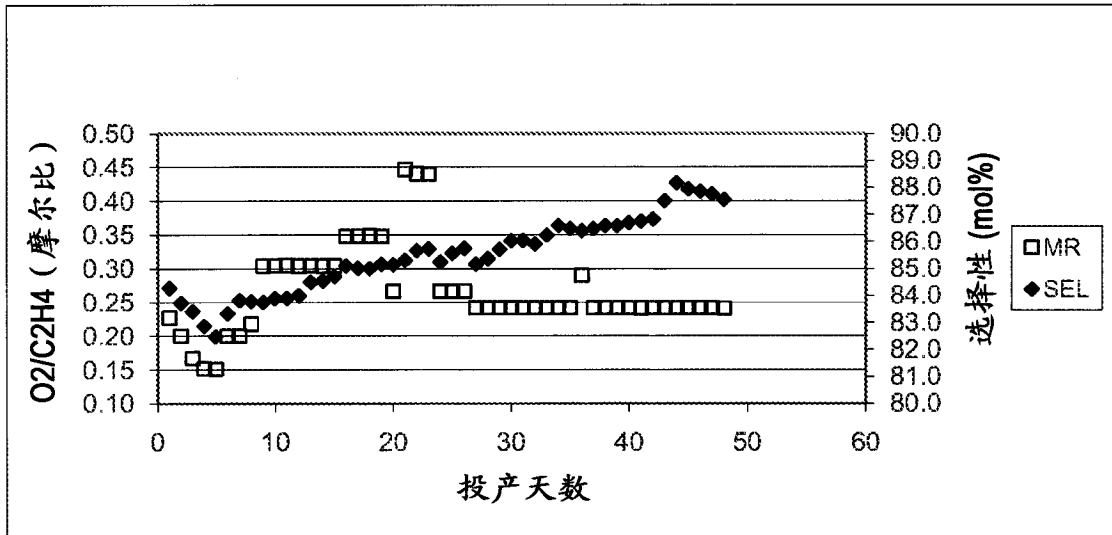


图8A

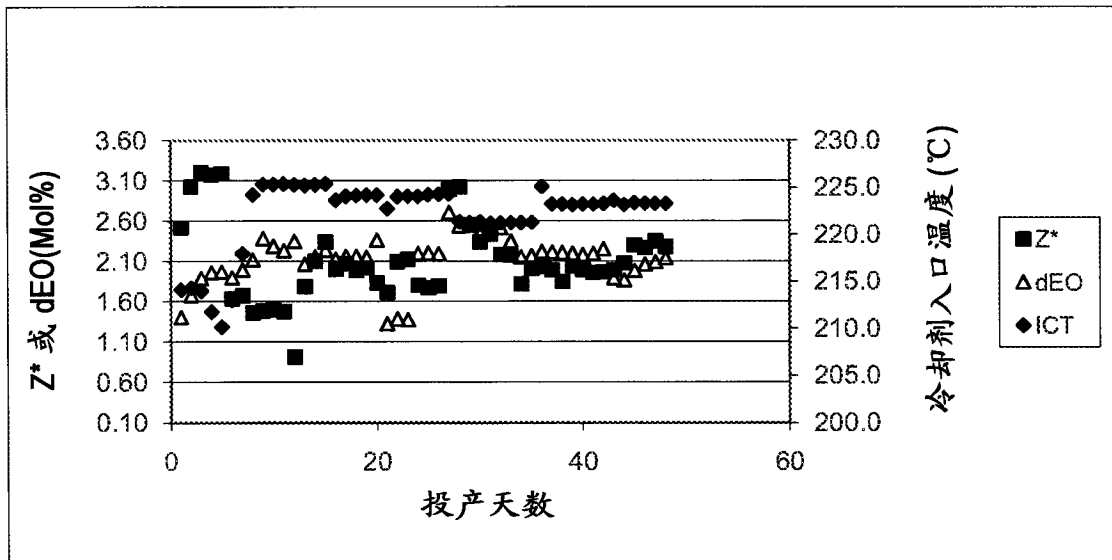


图8B

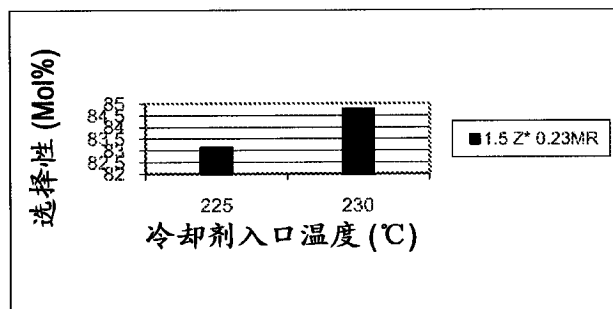


图9A

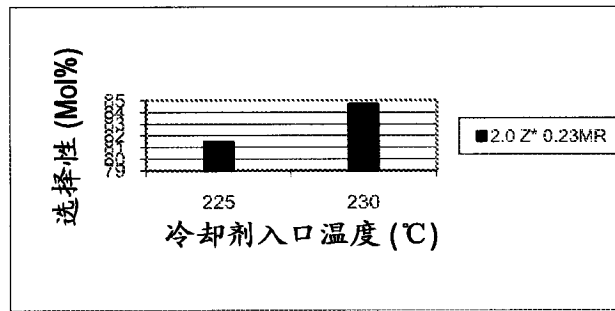


图9B

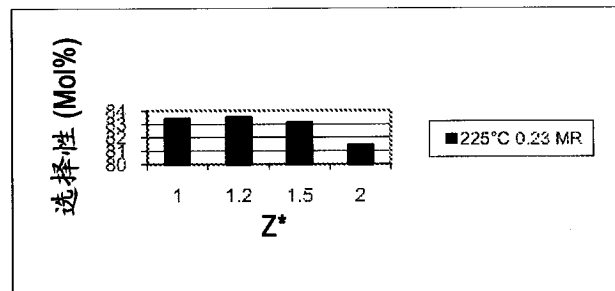


图9C

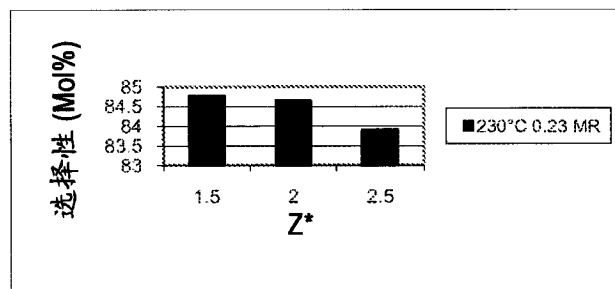


图9D

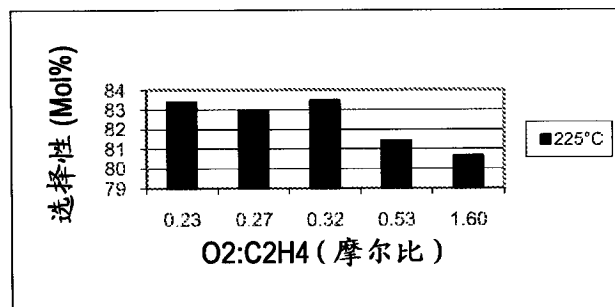


图9E

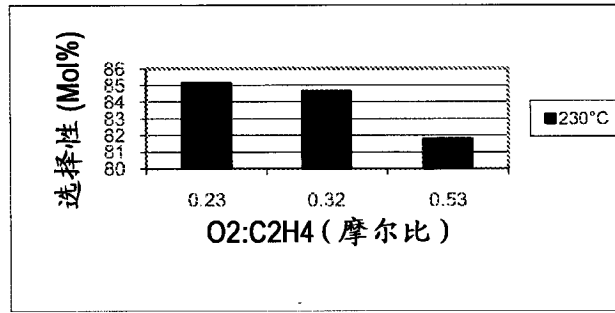


图9F

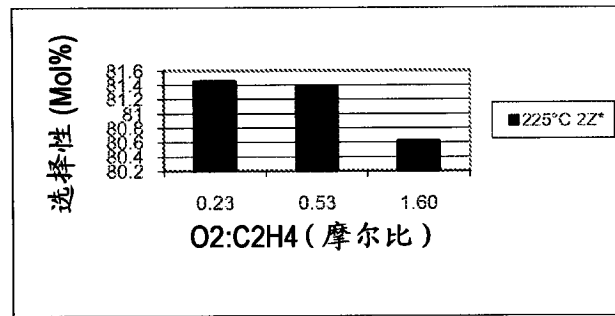


图9G

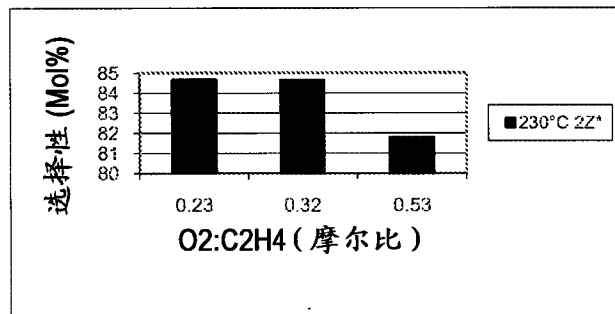


图9H



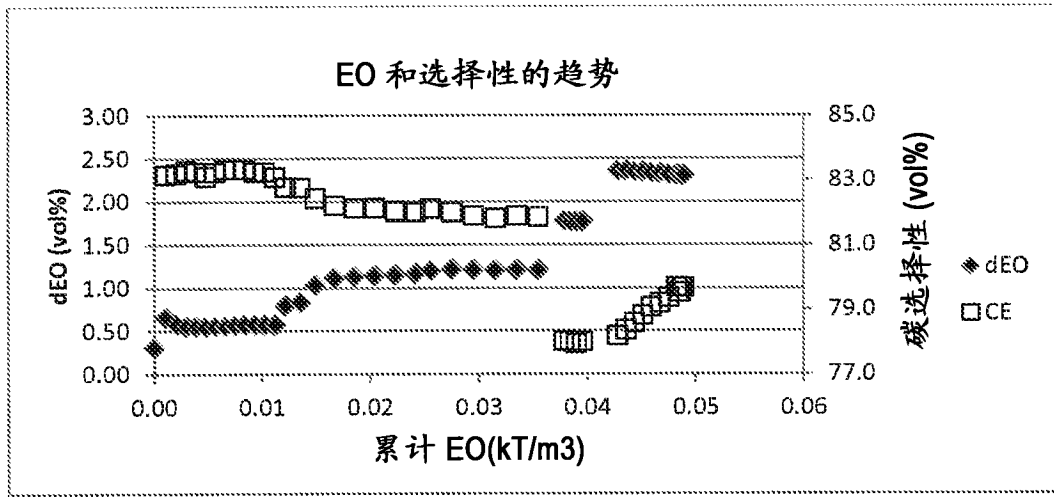


图10A

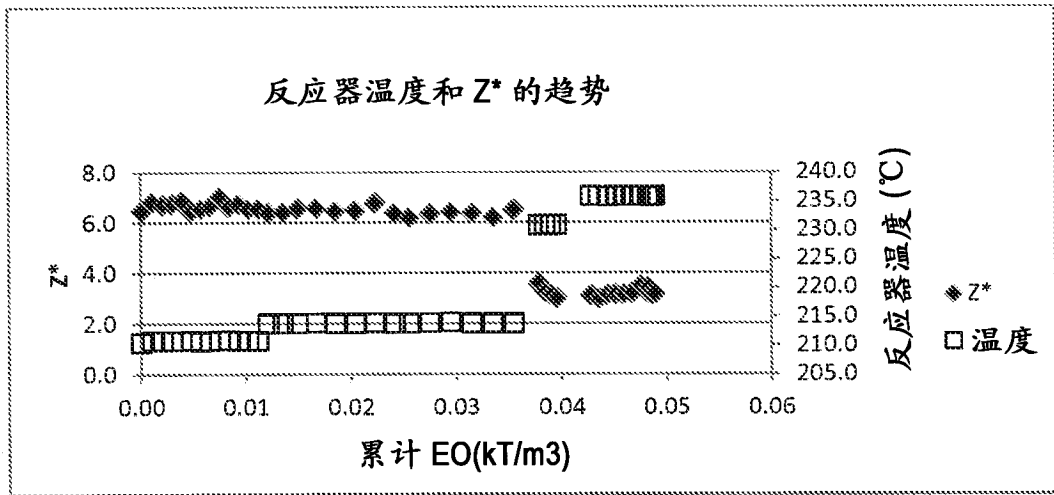


图10B

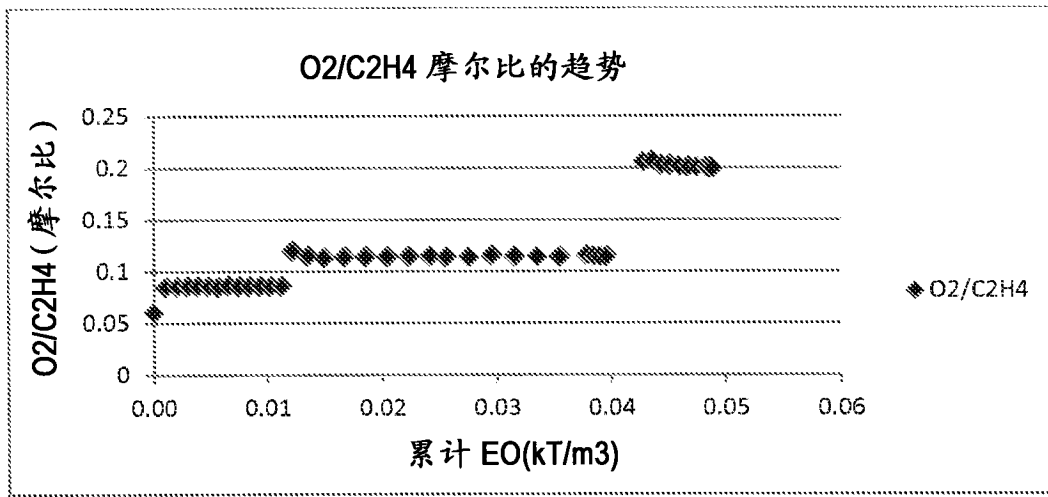


图10C