



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108368073 A

(43)申请公布日 2018.08.03

(21)申请号 201680068836.2

J·舍梅尔 M·多普费尔

(22)申请日 2016.11.01

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

(30)优先权数据

代理人 于辉

15196528.2 2015.11.26 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2018.05.24

C07D 301/12(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/076268 2016.11.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/089074 EN 2017.06.01

(71)申请人 赢创德固赛有限公司

地址 德国埃森

申请人 蒂森克虏伯工业解决方案股份公司

(72)发明人 M·帕斯卡利 M·巴尔茨

M·布伦德尔 R·雅恩

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

烯烃环氧化的方法

(57)摘要

在通过在含有钛沸石的固定床环氧化催化剂上在甲醇溶剂中使烯烃与过氧化氢连续反应而使烯烃环氧化的方法中,所述过氧化氢为由通过蒽醌法制备的过氧化氢水溶液,所述过氧化氢水溶液与甲醇混合以得到进料混合物,并其与固定床环氧化催化剂接触之前过滤该进料混合物。

1. 烯烃的环氧化方法,通过使烯烃与过氧化氢在甲醇溶剂中在含有钛沸石的固定床环氧化催化剂上连续反应,特征在于所使用的过氧化氢为由蒽醌法制备的过氧化氢水溶液,所述过氧化氢水溶液与甲醇混合以得到进料混合物,并且在与固定床环氧化催化剂接触之前将所述进料混合物过滤。

2. 权利要求1的方法,其中所述过氧化氢水溶液与至少50%的用于使所述烯烃和过氧化氢反应的甲醇混合。

3. 权利要求1或2的方法,其中将所述进料混合物通过平均孔径为0.1-50 μm 的过滤介质过滤。

4. 权利要求1-3中任一项的方法,其中所述过滤介质选自芳族聚酰胺聚合物、聚烯烃、聚酰胺、氟化聚合物和烧结的金属。

5. 权利要求1-4中任一项的方法,其中所述烯烃为丙烯。

6. 权利要求1-5中任一项的方法,其中在与所述固定床环氧化催化剂接触前将过滤的进料混合物与所述烯烃混合。

7. 权利要求1-6中任一项的方法,其中将所述固定床环氧化催化剂放置在垂直布置的管束反应器的管中,并将过滤的进料混合物通过液体分配器的孔分配到所述管的顶部。

8. 权利要求7的方法,其中所述过滤的进料混合物在被分配到所述管的顶部之前与所述烯烃组合。

9. 权利要求7的方法,其中所述过滤的进料混合物和所述烯烃通过两个独立的液体分配器的孔被分配到所述管的顶部。

10. 权利要求1-9中任一项的方法,其中所述进料混合物用包含过滤介质和所述过滤介质上游的气体分离器的过滤器过滤,并且所述气体分离器用惰性气体吹扫。

11. 权利要求10的方法,其中所述过滤器包括温度传感器、压力传感器和与倾泄容器连接的安全阀,并且当所述过滤器中的温度或压力超过预设安全限值时,所述安全阀打开以清空所述过滤器。

烯烃环氧化的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及通过使烯烃与过氧化氢在甲醇溶剂中在固定床环氧化催化剂上连续反应使烯烃环氧化的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 由EP 0 100 119 A1已知由固定床钛硅沸石催化剂催化的烯烃与过氧化氢的液相环氧化。该反应通常在甲醇溶剂中进行以实现高反应速率和产物选择性。如WO 99/28029、WO 01/10855和EP 1 085 017 A1中所述,通过使包含烯烃、过氧化氢和甲醇的混合物通过环氧化催化剂的固定床而实现了连续的环氧化。

[0004] 发明概述

[0005] 现已发现,在使用来自蒽醌法的过氧化氢水溶液的这种连续环氧化的延伸操作过程中,会在所述催化剂上形成沉积物,这些沉积物不会通过用甲醇溶剂洗涤或加热的常规催化剂再生步骤而被除去。这些沉积物降低催化剂活性并可能导致催化剂固定床中的液体分布不均,从而导致固定床中温度分布不均匀,这损害了环氧化物的选择性。当使用管束式反应器并且包含过氧化氢和甲醇的混合物通过液体分配器的孔分配到这些管中时,类似的沉积物会在孔处形成或积聚,并且由于沉积物而堵塞的孔可能会导致液体不均地分配到各个管中。

[0006] 进一步发现,通过将过氧化氢溶液与甲醇混合并在将其用于环氧化反应之前过滤所得混合物可以减少或避免形成这种沉积物。

[0007] 因此,本发明的主题是通过使烯烃与过氧化氢在甲醇溶剂中在包含钛沸石的固定床环氧化催化剂上连续反应来使烯烃环氧化的方法,其中使用的过氧化氢是通过蒽醌法制得的过氧化氢水溶液,所述过氧化氢水溶液与甲醇混合得到进料混合物,该进料混合物在与固定床环氧化催化剂接触之前过滤。

[0008] 本发明的详细说明

[0009] 在本发明的方法中,烯烃在含有钛沸石的固定床环氧化催化剂上在甲醇溶剂中与过氧化氢反应。

[0010] 所述烯烃优选为无支链烯烃,更优选为无支链的C2-C6烯烃。所述烯烃可以被取代,例如在烯丙基氯中。最优选,所述烯烃是丙烯。丙烯可以与丙烷混合使用,优选丙烷与丙烯的摩尔比为0.001-0.15,更优选为0.08-0.12。

[0011] 本发明方法中使用的过氧化氢是通过蒽醌法制备的过氧化氢水溶液。所述蒽醌法使用包含至少一种2-烷基蒽醌、2-烷基四氢蒽醌或两者的混合物(在下文中称为醌类)和至少一种溶解所述醌和氢醌的溶剂的工作溶液。所述2-烷基蒽醌优选为2-乙基蒽醌(EAQ)、2-戊基蒽醌(AAQ)或2-(4-甲基戊基)蒽醌(IHAQ),更优选EAQ与AAQ和/或IHAQ的混合物,其中带有一个乙基的醌的摩尔份数为0.05-0.95。所述工作溶液优选进一步包含相应的2-烷基四氢蒽醌,并且通过调节所述蒽醌法中所使用的氢化和再生步骤的条件,优选将2-烷基四氢蒽醌加上2-烷基四氢蒽醌与2-烷基蒽醌加上2-烷基蒽醌的比例保持在1-20的范围内。所述工作溶液优选包含具有9或10个碳原子的烷基苯的混合物作为蒽醌的溶剂,和至少

一种选自二异丁基甲醇 (DiBC)、甲基环己基乙酸酯 (MCA)、磷酸三辛酯 (TOP)、四丁基脲 (TBU) 和N-辛基己内酰胺作为蒽氢醌的溶剂, 优选DiBC、MCA和TOP, 最优选TOP。

[0012] 蒽醌法是一种循环工艺, 包括氢化阶段 (其中氢气在加氢催化剂存在下与工作溶液反应以将至少部分醌转化为相应的氢醌)、随后的氧化阶段 (其中含有氢醌的氢化的工作溶液与氧反应以形成过氧化氢和醌), 以及萃取阶段 (其中用水从氧化的工作溶液中萃取过氧化氢以提供过氧化氢的水溶液, 萃取的工作溶液返回到所述氢化阶段以完成一个反应循环)。

[0013] 在所述氢化阶段, 工作溶液与氢气在非均相氢化催化剂的存在下反应。在该反应过程中, 全部或部分醌被转化为相应的氢醌。现有技术中已知的用于所述蒽醌循环过程的所有氢化催化剂都可用作所述氢化阶段的催化剂。优选以钯为主要成分的贵金属催化剂。所述催化剂可以用作固定床催化剂或作为悬浮的催化剂, 悬浮的催化剂可以是无载体的催化剂如钯黑或载体催化剂, 优选悬浮的载体催化剂。 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 及其混合氧化物以及沸石、 BaSO_4 或聚硅氧烷可用作固定床催化剂或负载型悬浮催化剂的载体材料, 优选 TiO_2 和 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 混合氧化物。也可以使用表面涂有贵金属的整体或蜂窝成型体形式的催化剂。氢化可以在搅拌釜反应器、管式反应器、固定床反应器、环管反应器或气升式反应器中进行, 所述反应器可以配有用于在工作溶液中分配氢的装置, 如静态混合器或注射喷嘴。优选使用由W0 02/34668中已知的具有再循环的管式反应器和用于将氢注入到反应器进料中的Venturi喷嘴。氢化在20-100°C、优选45-75°C的温度和0.1MPa至1MPa、优选0.2MPa至0.5MPa的压力下进行。所述氢化优选以如下方式进行: 基本上所有被引入到氢化反应器中的氢都在单程通过所述反应器的过程中被消耗。优选选择进料到所述氢化反应器中的氢气和在工作溶液之间的比例以将30-80%的醌转化成相应的氢醌。如果使用2-烷基蒽醌和2-烷基四氢蒽醌的混合物, 则优选选择氢气与工作溶液之间的比例使得只有2-烷基四氢蒽醌被转化成氢醌, 而2-烷基蒽醌保持醌形式。

[0014] 在所述氧化阶段, 所述氢化的工作溶液与含氧气体反应, 优选与空气或富氧空气反应。现有技术中已知的用于蒽醌工艺的所有氧化反应器均可用于所述氧化反应, 优选并流操作的鼓泡塔。所述鼓泡塔可以不含内部装置, 但优选含有填料或筛板形式的分配装置, 最优选筛板与内部冷却器的组合。氧化在30-70°C、优选40-60°C的温度下进行。优选用过量的氧进行氧化以将超过90%、优选超过95%的氢醌转化为醌形式。

[0015] 在所述萃取阶段, 所述含有溶解的过氧化氢的氧化的工作溶液用水溶液萃取以提供过氧化氢水溶液和基本上不含过氧化氢的萃取的氧化的工作溶液。优选使用可任选含有用于稳定过氧化氢、调节pH和/或腐蚀保护的添加剂的去离子水来萃取过氧化氢。用于从所述工作溶液中萃取过氧化氢的水溶液优选包含浓度为50-500重量ppm的磷酸。萃取优选在逆流连续萃取塔中进行, 最优选筛板塔。通过萃取获得的过氧化氢水溶液可以直接用于环氧化, 或者可以通过在减压下蒸馏掉水而浓缩, 优选浓缩至40-70重量%的浓度。通过萃取获得的过氧化氢水溶液也可以被纯化, 优选通过用溶剂 (优选包含在所述工作溶液中的溶剂) 洗涤来纯化。

[0016] 蒽醌法优选包含至少一个用于再生所述工作溶液的附加阶段, 其中在该过程中形成的副产物被转化回醌类。通过用氧化铝或氢氧化钠处理氢化的工作溶液来进行再生, 优选使用所述循环工艺的一个侧流进行。除了氢化的工作溶液的再生之外, 萃取的氧化工作

溶液可以在侧流中用氧化铝、氢氧化钠或有机胺再生。从现有技术已知用于葱醌法再生所述工作溶液的合适方法。

[0017] 在本发明的方法中,烯烃在甲醇溶剂中与过氧化氢反应。甲醇可以使用工业级甲醇、在环氧化反应混合物后处理中回收的溶剂流、或两者的混合物。所述甲醇可以包含少量的其它溶剂,例如乙醇,其中所述其它溶剂的量优选小于2重量%。相对于过氧化氢水溶液的重量,所述甲醇溶剂优选以0.5-20的重量比用于所述环氧化。

[0018] 所述烯烃优选以1.1:1至30:1,更优选2:1至10:1,最优选3:1至5:1的烯烃与过氧化氢的摩尔比使用。所述环氧化反应优选在30-80°C,更优选40-60°C的温度下进行。所述环氧化反应优选在比反应温度下烯烃的蒸气压高的压力下进行,以保持所述烯烃溶解在所述甲醇溶剂中或作为独立的液相存在。如EP 0 230 949 A2中所述,所述环氧化反应优选在添加氨的情况下进行以提高环氧化物选择性。基于过氧化氢的重量,氨的添加量优选为100-3000ppm。

[0019] 当所述烯烃为丙烯时,所述环氧化反应中的压力优选为1.9-5.0MPa,更优选2.1-3.6MPa,最优选2.4-2.8MPa。在整个环氧化反应过程中,丙烯的用量优选足够过量以保持富含丙烯的附加液相。在高压下使用过量的丙烯提供了高反应速率和过氧化氢转化率,同时对环氧丙烷具有高选择性。

[0020] 所述烯烃在包含钛沸石的固定床环氧化催化剂上与过氧化氢连续反应。合适的钛沸石在硅晶格位置上含有钛原子。优选使用钛硅沸石催化剂,优选具有MFI或MEL晶体结构。最优选使用由EP 0 100 119 A1已知的具有MFI结构的钛硅沸石1催化剂。所述钛硅沸石催化剂优选用作颗粒、挤出物或成型体形式的成型催化剂。所述成型催化剂可以含有1-99%的粘合剂或载体材料,所有合适的粘合剂和载体材料在所述环氧化反应条件下都不与过氧化氢或与环氧丙烷反应,优选二氧化硅作为粘合剂。直径为1-5mm的挤出物优选用作固定床催化剂。所用催化剂的量可以在很宽的范围内变化,其优选选择所用催化剂的量使得在所用环氧化反应条件下在1分钟至5小时内过氧化氢的消耗量超过90%,优选超过95%。

[0021] 所述环氧化优选在固定床反应器中通过将包含烯烃、过氧化氢和甲醇的混合物通过包含成型钛硅沸石催化剂的固定床而进行。所述固定床反应器优选配有冷却装置并用液体冷却介质冷却。当所述烯烃为丙烯时,优选保持该反应器内的温度分布使得所述冷却装置的冷却介质温度为至少40°C,且催化剂床内的最高温度最高为60°C,优选为55°C。所述环氧化反应混合物优选以下流模式通过所述催化剂床,优选具有1-100m/h,更优选5-50m/h,最优选5-30m/h的表面速度。表面速度定义为体积流量/催化剂床横截面的比率。此外,优选使所述反应混合物以1-20h⁻¹,优选1.3-15h⁻¹的液时空速(LHSV)通过所述催化剂床。特别优选在所述环氧化反应过程中将催化剂床保持在滴流床状态。在WO 02/085873的第8页第23行至第9页第15行中公开了在环氧化反应过程中保持滴流床状态的合适条件。当所述烯烃为丙烯时,所述环氧化反应最优选以在接近反应温度下的丙烯蒸气压的压力下维持在滴流床状态的催化剂固定床、使用过量丙烯(其提供包含两个液相-富甲醇相和富丙烯液相的反应混合物)实施。两个或更多个固定床反应器可以并联或串联操作,以便当再生环氧化催化剂时能够连续使所述环氧化过程运转。所述环氧化催化剂的再生可以通过煅烧,用加热气体,优选含氧气体处理,或通过溶剂洗涤来进行,优选通过WO 2005/000827中所述的周期性再生来进行。不同的再生方法也可以结合使用。

[0022] 在本发明的方法中,将过氧化氢水溶液与甲醇混合得到进料混合物,并在该进料混合物与所述固定床环氧化催化剂接触之前过滤该进料混合物。所述进料混合物可以包含所述环氧化反应中使用的全部或部分甲醇。优选,将过氧化氢水溶液与至少50%用于使所述烯烃与过氧化氢反应的甲醇混合,更优选与至少80%的甲醇反应,以提供过滤的进料混合物。

[0023] 所述进料混合物优选通过平均孔径为0.1-50 μm ,更优选1-50 μm 的过滤介质过滤。可以使用任何对过氧化氢和甲醇足够稳定并且不促进过氧化氢分解的过滤介质。优选使用由芳族聚酰胺聚合物、聚烯烃、聚酰胺、氟化聚合物、烧结金属或其组合制成的过滤介质。合适的过滤介质可从3M和Pall商购获得。最优选,所述过滤介质由聚丙烯或商品名为**Nomex®**的1,3-二氨基苯和苯-1,3-二甲酸的聚酰胺制成。

[0024] 过滤后的进料混合物优选在与固定床环氧化催化剂接触之前与烯烃混合。混合可以通过在进料管线中或在专用混合器如静态混合器中通过湍流进行。也可以通过使过滤的进料混合物、所述烯烃和任选的其它进料流通过布置在所述固定床环氧化催化剂上游的惰性固体层例如玻璃珠层来实现混合。

[0025] 在本发明的一个优选实施方案中,将所述固定床环氧化催化剂置于竖直布置的管束式反应器的管中,并将经过滤的进料混合物通过液体分配器的孔分配至这些管的顶部。如上所述,优选选择进料流和反应条件以保持催化剂床处于滴流床状态。合适的液体分配器从现有技术中已知并可商购。

[0026] 如果所得混合物包含单一液相,则可在过滤之前将烯烃加入到所述过氧化氢水溶液和甲醇的进料混合物中。或者,所述过滤的进料混合物可以在被分配到所述管的顶部之前与烯烃组合。在进一步的替代方案中,所述过滤的进料混合物和烯烃可以通过两个独立的液体分配器的孔分配到管的顶部,当烯烃的用量超过其在过滤的进料混合物中的溶解度时,这是优选的。用于将两种液体分别分配到管束反应器的反应管的合适液体分配器由现有技术已知,例如从WO 2005/025716中已知。

[0027] 所述进料混合物优选包含过滤介质和所述过滤介质上游的气体分离器的过滤器过滤。所述气体分离器用惰性气体吹扫。合适的惰性气体是氮气、惰性气体、二氧化碳及其混合物,优选氮气。所述惰性气体的用量足以保持吹扫气体中氧气浓度小于5体积%。用于吹扫所述气体分离器的惰性气体的量可以通过测量吹扫气体中的氧气浓度来调节。使用用惰性气体吹扫的气体分离器防止了在过滤器中形成可燃相,含有氧气的气体通过过氧化氢分解而形成。

[0028] 用于过滤所述进料混合物的过滤器优选包括温度传感器、压力传感器和与倾泄容器(dump vessel)连接的安全阀,并且当过滤器中的温度或压力超过预设的安全限值时,所述安全阀打开以排空过滤器。过滤器内温度或压力的合适安全限值为75 $^{\circ}\text{C}$ 和5MPa。倾泄容器优选含有包含过氧化氢稳定剂的水溶液。当过滤器中的温度或压力超过安全限值时,通过安全阀清空所述过滤器,防止过滤器中过氧化氢分解失控,其可能导致过滤器套管破裂并随后释放甲醇。清空所述过滤器内容物到含有过氧化氢稳定剂的倾泄容器中将通过过氧化氢分解到可防止所述分解失控的水平,所述分解失控可导致大量的氧气和甲醇蒸气的易燃混合物。

[0029] 通过所述环氧化反应形成的烯烃氧化物可以通过现有技术已知的方法如通过蒸

馏或萃取蒸馏与环氧化反应混合物分离。当所述烯烃是丙烯时,环氧丙烷优选在压力释放阶段之后通过蒸馏与所述环氧化反应混合物分离,所述压力释放阶段除去大部分未反应的丙烯。所述蒸馏优选在至少两个塔中进行,操作第一塔以提供含有20-60%包含在所述环氧化反应混合物中的甲醇的粗环氧丙烷塔顶产物,并通过至少一个额外的蒸馏来进一步纯化所述塔顶产物。所述塔顶产物优选通过蒸馏除去残留的丙烯和丙烷,随后进行萃取蒸馏而进一步纯化,最优选使用W0 2004/048355的萃取蒸馏方法以进一步除去羰基化合物。

实施例

[0030] 实施例1

[0031] 在管束反应器中,在甲醇溶剂中将丙烯用过氧化氢连续环氧化,在所述管式反应器的管内布置有成形钛硅沸石催化剂固定床。将液态丙烯和甲醇与过氧化氢水溶液的混合物通过液体分配器的孔分别分配到所述管的顶部,以在固定床中提供滴流。所述混合物通过将甲醇和70重量%的通过蒽醌法制成的过氧化氢水溶液以5:1的重量比混合而获得。运转3个月后,在所述液体分配器中观察到白色沉淀物,且在另外3个月的操作后,观察到了分配过氧化氢和甲醇的混合物的孔口被堵塞。

[0032] 实施例2

[0033] 重复实施例1,但将所述过氧化氢和甲醇的混合物通过标称孔径为1 μ m的由聚丙烯制成的过滤器过滤,然后将其通过液体分配器。在运转的12个月期间,在液体分配器中没有观察到沉淀物,且没有发生孔堵塞。