



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111718313 A

(43)申请公布日 2020.09.29

(21)申请号 202010209026.2

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2020.03.23

C07D 303/04(2006.01)

(66)本国优先权数据

C07D 301/12(2006.01)

201910223498.0 2019.03.22 CN

B01J 29/89(2006.01)

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

申请人 中国石油化工股份有限公司青岛安
全工程研究院
中国石油大学(华东)

(72)发明人 姜杰 阎子峰 文松 冯俊杰
徐伟

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限
公司 11283

代理人 刘兵 戴香芸

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

TS-1法制备环氧丙烷的方法

(57)摘要

本发明涉及环氧丙烷制备领域,公开了一种TS-1法制备环氧丙烷的方法。该方法以丙烯和过氧化氢为原料,以硅钛分子筛TS-1为催化剂进行环氧化反应,制备环氧丙烷,所述环氧化反应包括以尾气中氧气含量为8体积%分为依次进行的n个阶段,n为大于等于2的整数,该方法包括控制各阶段在下述条件下进行:醇水比M为0.1-50、体积空速S为0.1-22h⁻¹、反应温度T为283-423K、反应压力P为0.01-4MPa、反应物料的pH值X为4-11根据本发明的方法,并通过控制反应的醇水比M、体积空速S、反应温度T、反应压力P、反应物料的pH值满足一定关系,从而降低过氧化氢分解副反应的发生,提高主反应选择性,控制反应尾气中的氧含量,降低装置的爆炸风险。

1. 一种TS-1法制备环氧丙烷的方法,该方法以丙烯和过氧化氢为原料,以硅钛分子筛TS-1为催化剂进行环氧化反应,制备环氧丙烷,其特征在于,所述环氧化反应包括以尾气中氧气含量为8体积%分为依次进行的n个阶段,n为大于等于2的整数,该方法包括控制各阶段在下述条件下进行:

醇水比M为0.1-50、体积空速S为0.1-22h⁻¹、反应温度T为283-423K、反应压力P为0.01-4MPa、反应物料的pH值X为4-11。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,该方法包括控制第1阶段的环氧化反应在下述条件一下进行:

(1) 醇水比M为0.1-50、体积空速S为0.1-22h⁻¹、反应温度T为283-423K、反应压力P为0.01-4MPa、反应物料的pH值X为4-11;并且

(2) 基于如下公式(1)计算得到的 $y_1 \leq 8\%$:

$$y_1 = a_1 M^b S^c T^d P^e X^f / 100 \quad (1)$$

其中, $a_1 = 2.77 \times 10^{-25}$, $b = -0.955$, $c = 8.8$, $d = 0.378$, $e = 0.0894$, $f = 3.80$;

控制第n阶段的环氧化反应在下述条件二下进行:

(3) 醇水比M为0.1-50、体积空速S为0.1-22h⁻¹、反应温度T为283-423K、反应压力P为0.01-4MPa、反应物料的pH值X为4-11;并且

(4) 基于如下公式(2)计算得到的 $y_n \leq 8\%$:

$$y_n = a_n M^b S^c T^d P^e X^f / 100 \quad (2)$$

其中, $a_n = a_{(n-1)} \times p_n / y_{(n-1)}$, p_n 为尾气中氧气含量, $a_1 = 2.77 \times 10^{-25}$, $b = -0.955$, $c = 8.8$, $d = 0.378$, $e = 0.0894$, $f = 3.80$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,醇水比M为1-30;体积空速S为0.5-15h⁻¹;反应温度T为303-393K;反应压力P为0.5-3MPa;反应物料的pH值X为5-10。

4. 根据权利要求1-3中任意一项所述的方法,其中,所述醇水比M的调整步长为0.1-2,调整幅度 $\leq 15\%$ 。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中,所述醇水比M的调整步长为0.1-1,调整幅度 $\leq 15\%$ 。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中,所述醇水比M的调整步长为0.4-0.6,调整幅度 $\leq 15\%$ 。

7. 根据权利要求1-6中任意一项所述的方法,其中,所述体积空速S的调整步长为0.08-0.12h⁻¹,调整幅度 $\leq 50\%$ 。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中,所述体积空速S的调整步长为0.05-0.5h⁻¹,调整幅度 $\leq 50\%$ 。

9. 根据权利要求1-8中任意一项所述的方法,其中,所述反应物料的pH值X的调整步长为0.2-1。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中,所述反应物料的pH值X的调整步长为0.5-0.6。

11. 根据权利要求1-10中任意一项所述的方法,其中,所述反应温度T的调整步长为0.3-2°C。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述反应温度T的调整步长为0.4-0.6°C。

13. 根据权利要求1-12中任意一项所述的方法,其中,先调整醇水比M、体积空速S和反

应物料的pH值。

14. 根据权利要求1-13中任意一项所述的方法,其中,在调整醇水比M、体积空速S、反应温度T、反应压力P、反应物料的pH值X中的一种或多种后,稳定反应5h以上。

TS-1法制备环氧丙烷的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及环氧丙烷制备领域,具体涉及一种TS-1法制备环氧丙烷的方法。

背景技术

[0002] 环氧丙烷是仅次于聚丙烯的丙烯第二大衍生物,环氧丙烷下游产业链发展潜力巨大。当前环氧丙烷的工业生产主要有氯醇法和共氧化法两种工艺,氯醇法生产工艺存在设备腐蚀严重,Cl₂消耗量大,生产中产生大量的废水和废渣。共氧化法流程长、投资大、副产品量大且出路受到制约。随着绿色化工理念的不断深入,经济性高、环境友好的环氧丙烷生产技术需求迫切。因此,近年来采用过氧化氢法制备环氧丙烷的技术正在不断发展和完善。

[0003] CN1103765C提出了采用活性氧化物如过氧化氢或有机过氧化物,在钛硅分子筛或二氧化硅负载的二氧化钛等非均相催化剂上,将丙烯液相氧化成环氧丙烷。CN101223152A中描述了一种环氧丙烷制备方法,使用丙烯与过氧化氢在催化剂存在下反应已生成包含环氧丙烷、未反应的丙烯和氧的混合物,完成环氧丙烷分离后,将丙烯和氧气的混合物通过贵金属催化剂使其中的氧气与氢气发生还原反应。该技术确立了过氧化氢法制备环氧丙烷的基本工艺路线。CN106008404A、CN101314596B等披露了过氧化氢氧化丙烯制环氧丙烷反应工艺的原料及助剂配比。CN101274922B明确了过氧化氢氧化丙烯所用钛硅分子筛的晶体结构、吸附性能等物理性质。

[0004] 该工艺过程的主要安全风险来自于过氧化氢分解副反应,其生成的氧气在尾气中经丙烯回收流程后被提浓,易形成爆炸性混合气体。但是,以往的技术主要关注TS-1法环氧丙烷生产工艺的催化剂技术、反应工艺以及产物分离技术,未涉及对反应过程安全风险的控制。

发明内容

[0005] 在TS-1法制备环氧丙烷过程中,以钛硅分子筛为催化剂,以丙烯、过氧化氢为反应原料,甲醇为溶剂,其中发生的反应如下:

[0006] 主反应: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2+\text{H}_2\text{O}_2\rightarrow\text{环氧丙烷}+\text{H}_2\text{O}$

[0007] 主要副反应: $2\text{H}_2\text{O}_2\rightarrow 2\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$

[0008] 过氧化氢分解副反应生成的氧气,在反应尾气中经丙烯回收流程后被提浓,如无有效的控制手段,易形成爆炸性混合气体。过氧化氢分解反应与丙烯环氧化反应是竞争反应,反应选择性受多因素影响,机理复杂,尾气中的氧含量难以预测与控制。

[0009] 针对上述以钛硅分子筛为催化剂、过氧化氢氧化丙烯制环氧丙烷工艺,需要降低过氧化氢分解副反应的发生,提高主反应选择性,控制反应尾气中的氧含量,降低装置的爆炸风险。

[0010] 为了实现上述目的,本发明提供一种TS-1法制备环氧丙烷的方法,该方法以丙烯和过氧化氢为原料,以硅钛分子筛TS-1为催化剂进行环氧化反应,制备环氧丙烷,其中,所述环氧化反应包括以尾气中氧气含量为8体积%分为依次进行的n个阶段,n为大于等于2的

整数,该方法包括控制第1阶段的环氧化反应在下述条件一下进行:

[0011] (1) 醇水比M为0.1-50、体积空速S为 $0.1-22\text{h}^{-1}$ 、反应温度T为283-423K、反应压力P为0.01-4MPa、反应物料的pH值X为4-11;并且

[0012] (2) 基于如下公式(1)计算得到的 $y_1 \leq 8\%$:

$$[0013] \quad y_1 = a_1 M^b S^c T^d P^e X^f / 100 \quad (1)$$

[0014] 其中, $a_1 = 2.77 \times 10^{-25}$, $b = -0.955$, $c = 8.8$, $d = 0.378$, $e = 0.0894$, $f = 3.80$;

[0015] 控制第n阶段的环氧化反应在下述条件二下进行:

[0016] (3) 醇水比M为0.1-50、体积空速S为 $0.1-22\text{h}^{-1}$ 、反应温度T为283-423K、反应压力P为0.01-4MPa、反应物料的pH值X为4-11;并且

[0017] (4) 基于如下公式(2)计算得到的 $y_n \leq 8\%$:

$$[0018] \quad y_n = a_n M^b S^c T^d P^e X^f / 100 \quad (2)$$

[0019] 其中, $a_n = a_{(n-1)} \times p_n / y_{(n-1)}$, p_n 为尾气中氧气含量, $a_1 = 2.77 \times 10^{-25}$, $b = -0.955$, $c = 8.8$, $d = 0.378$, $e = 0.0894$, $f = 3.80$ 。

[0020] 优选地,醇水比M为1-30;体积空速S为 $0.5-15\text{h}^{-1}$;反应温度T为303-393K;反应压力P为0.5-3MPa;反应物料的pH值X为5-10。

[0021] 优选地,所述醇水比M的调整步长为0.1-2,调整幅度 $\leq 15\%$ 。

[0022] 优选地,所述醇水比M的调整步长为0.1-1,调整幅度 $\leq 15\%$ 。

[0023] 优选地,所述醇水比M的调整步长为0.4-0.6,调整幅度 $\leq 15\%$ 。

[0024] 优选地,所述体积空速S的调整步长为 $0.08-0.12\text{h}^{-1}$,调整幅度 $\leq 50\%$ 。

[0025] 优选地,所述体积空速S的调整步长为 $0.05-0.5\text{h}^{-1}$,调整幅度 $\leq 50\%$ 。

[0026] 优选地,所述反应物料的pH值X的调整步长为0.2-1。

[0027] 优选地,所述反应物料的pH值X的调整步长为0.5-0.6。

[0028] 优选地,所述反应温度T的调整步长为 $0.3-2^\circ\text{C}$ 。

[0029] 优选地,所述反应温度T的调整步长为 $0.4-0.6^\circ\text{C}$ 。

[0030] 优选地,先调整醇水比M、体积空速S和反应物料的pH值。

[0031] 优选地,在调整醇水比M、体积空速S、反应温度T、反应压力P、反应物料的pH值X中的一种或多种后,稳定反应5h以上。

[0032] 通过上述技术方案,本发明针对以钛硅分子筛为催化剂的过氧化氢氧化丙烯制备环氧丙烷工艺,提供了一种TS-1法制备环氧丙烷的方法,通过对关键反应参数,如体积空速、反应温度、醇水比等的调整,降低过氧化氢分解副反应的发生,提高主反应选择性,降低装置的爆炸风险。该方法预测精度高,控制简便,适用于辅助连续制备环氧丙烷工艺的参数调整。

具体实施方式

[0033] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0034] 在本发明中,“调整步长”指的是针对参数进行单次调整时的调整量,“调整幅度”

指的是针对参数进行单次调整时,调整后的参数值相对于调整前的参数值的变化幅度;反应压力P为绝对压力。

[0035] 本发明提供的TS-1法制备环氧丙烷的方法,该方法以丙烯和过氧化氢为原料,以硅钛分子筛TS-1为催化剂进行环氧化反应,制备环氧丙烷,其中,所述环氧化反应包括以尾气中氧气含量为8体积%分为依次进行的n个阶段,n为大于等于2的整数,该方法包括控制第1阶段的环氧化反应在下述条件一下进行:

[0036] (1) 醇水比M为0.1-50、体积空速S为 $0.1-22\text{h}^{-1}$ 、反应温度T为283-423K、反应压力P为0.01-4MPa、反应物料的pH值X为4-11;并且

[0037] (2) 基于如下公式(1)计算得到的 $y_1 \leq 8\%$:

$$[0038] \quad y_1 = a_1 M^b S^c T^d P^e X^f / 100 \quad (1)$$

[0039] 其中, $a_1 = 2.77 \times 10^{-25}$, $b = -0.955$, $c = 8.8$, $d = 0.378$, $e = 0.0894$, $f = 3.80$;

[0040] 控制第n阶段的环氧化反应在下述条件二下进行:

[0041] (3) 醇水比M为0.1-50、体积空速S为 $0.1-22\text{h}^{-1}$ 、反应温度T为283-423K、反应压力P为0.01-4MPa、反应物料的pH值X为4-11;并且

[0042] (4) 基于如下公式(2)计算得到的 $y_n \leq 8\%$:

$$[0043] \quad y_n = a_n M^b S^c T^d P^e X^f / 100 \quad (2)$$

[0044] 其中, $a_n = a_{(n-1)} \times p_n / y_{(n-1)}$, p_n 为尾气中氧气含量, $a_1 = 2.77 \times 10^{-25}$, $b = -0.955$, $c = 8.8$, $d = 0.378$, $e = 0.0894$, $f = 3.80$ 。

[0045] 在本发明中,“以尾气中氧气含量为8体积%分为依次进行的n个阶段”指的是在反应过程中,每当尾气中氧气含量到达8体积%,即表示反应进入下一个阶段。也就是说,当尾气中氧气含量为8体积%以上时,即通过调整反应的参数,使得尾气中氧气含量降低,从而不达到尾气的爆炸极限,保证装置安全运行。

[0046] 通过本发明的方法,可以控制反应尾气中的氧气含量,使得装置保持平稳运行状态,控制爆炸风险。

[0047] 在本发明中,上述系数a-f的是在大量体积空速、反应温度、反应压力、醇水比、pH值等参数对尾气氧含量等安全参数影响的研究基础上,通过数学模型回归得出。

[0048] 在本发明中,上述制备方法的使用条件包括:醇水比M为0.1-50、体积空速S为 $0.1-22\text{h}^{-1}$ 、反应温度T为283-423K、反应压力P为0.01-4MPa、反应物料的pH值X为4-11;优选地,醇水比M为1-30;体积空速S为 $0.5-15\text{h}^{-1}$;反应温度T为303-393K;反应压力P为0.5-3MPa;反应物料的pH值X为5-10。另外,在本发明的制备方法中,反应的溶剂为甲醇。通过在上述条件下应用本发明的制备方法,可以在反应进行过程中简便快捷地进行反应条件的控制,从而合理控制尾气氧含量,防止装置中产生爆炸性气体。

[0049] 作为上述醇水比例例如可以为:0.1、0.5、1、1.5、2、3、4、5、6、8、10、12、15、18、20、22、25、28、30、32、34、36、38、40、42、44、46、48和50等。

[0050] 作为上述体积空速S例如可以为: 0.1h^{-1} 、 0.5h^{-1} 、 1h^{-1} 、 1.5h^{-1} 、 2h^{-1} 、 3h^{-1} 、 4h^{-1} 、 5h^{-1} 、 6h^{-1} 、 8h^{-1} 、 10h^{-1} 、 12h^{-1} 、 15h^{-1} 、 18h^{-1} 、 20h^{-1} 和 22h^{-1} 等。

[0051] 作为上述反应温度T例如可以为:283K、293K、303K、313K、323K、333K、353K、373K、383K、393K、403K、413K和423K等。

[0052] 作为上述反应压力P例如可以为:0.01MPa、0.1MPa、0.5MPa、0.8MPa、1MPa、1.5MPa、

1.8MPa、2.0MPa、2.5MPa、2.8MPa、3MPa、3.5MPa、3.8MPa和4MPa等。

[0053] 作为上述pH值X例如可以为:4、4.5、4.8、5、5.5、5.8、6.0、6.5、6.8、7.0、7.5、7.8、8.0、8.5、8.8、9.0、9.5、9.8、10.0、10.6、10.8和11等。

[0054] 在本发明的方法中,可以通过调整醇水比M、体积空速S、反应温度T、反应压力P、反应物料的pH值X中的一种或多种,使得基于如下公式(1)计算得到的 $y_1 \leq 8\%$ 或者基于如下公式(2)计算得到的 $y_n \leq 8\%$ 。

[0055] 在本发明中,单次调整中调整的参数数量可以没有特别的限定,例如可以调整一个或多个参数。为了使调整后的 y_1 或者 y_n 为目标值,可以调整2个以上的参数,从而达到控制氧含量的目的。

[0056] 例如,从调整容易度和控制精确度的角度考虑,优选先调整醇水比M、体积空速S和反应物料的pH值X三个参数,具体的调整顺序没有特别的限定,达到所需的氧含量即可,例如可以依次调整反应物料的pH值X、体积空速S、醇水比M。

[0057] 作为本发明中调整醇水比M的制备方法,从调整的简便性和调整后 y_1 或者 y_n 的改变量的角度考虑,优选地,所述醇水比M的调整步长为0.1-2,优选为0.1-1,更优选为0.4-0.6,例如0.5,调整幅度 $\leq 15\%$ 。具体地,调整醇水比M可以通过调整甲醇流量的方式进行。

[0058] 作为本发明中调整体积空速S的制备方法,从调整的简便性和调整后 y_1 或者 y_n 的改变量的角度考虑,优选地,所述体积空速S的调整步长为 $0.05-0.5h^{-1}$,优选为 $0.08-0.12h^{-1}$,调整幅度 $\leq 50\%$ 。

[0059] 作为本发明中调整反应物料的pH值X的制备方法,从调整的简便性和调整后 y_1 或者 y_n 的改变量的角度考虑,优选地,所述反应物料的pH值X的调整步长为0.2-1,优选为0.5-0.6,例如0.5。

[0060] 根据本发明的优选实施方式,如果调整上述醇水比M、体积空速S和反应物料的pH值X三个参数不能得到所需的含氧量,则需要通过调整反应温度T进行进一步调整。

[0061] 作为本发明中调整反应温度T的制备方法,从调整的简便性和调整后的改变量的角度考虑,优选地,所述反应温度T的调整步长为 $0.3-2^{\circ}C$,优选为 $0.4-0.6^{\circ}C$,例如 $0.5^{\circ}C$ 。

[0062] 根据本发明的优选实施方式,在调整醇水比M、体积空速S、反应温度T、反应压力P、反应物料的pH值X中的一种或多种后,稳定反应5h以上,优选为8-12h。通过运行5h以上,反应可以达到稳定运行状态。

[0063] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0064] 实施例1

[0065] 利用TS-1法制备环氧丙烷,以甲醇为溶剂,体积空速S为 $15h^{-1}$,操作压力P为3.5MPa。初设醇水比M为30、反应温度T为383K、pH值X为10.6,利用下述公式(1)计算参数 y_1 :

$$[0066] \quad y_1 = a_1 M^b S^c T^d P^e X^f / 100 \quad (1)$$

[0067] 其中, $a_1 = 2.77 \times 10^{-25}$, $b = -0.955$, $c = 8.8$, $d = 0.378$, $e = 0.0894$, $f = 3.80$;

[0068] 计算得到的 y_1 为12.5%,运行10h稳定后的尾气氧含量为13.2体积%,不能满足装置安全运行要求的条件。

[0069] 实施例2

[0070] 利用TS-1法制备环氧丙烷,甲醇为溶剂,体积空速S为 $15h^{-1}$,操作压力P为3.5MPa。初设醇水比M为30、反应温度T为383K、pH值X为10.6,利用实施例1中的公式(1)求得 y_1 为

12.5%。

[0071] 首先调整pH至6.8,利用实施例1中的公式求得 y_1 为3.9%。

[0072] 在调整后pH为6.8的条件下运行10h稳定后尾气氧含量为4.3体积%,满足装置安全运行要求的条件。

[0073] 实施例3

[0074] 利用TS-1法制备环氧丙烷,甲醇为溶剂,体积空速 S 为 15h^{-1} ,操作压力 P 为3.5MPa。初设醇水比 M 为30、反应温度 T 为383K、pH值 X 为10.6,利用实施例1中的公式(1)求得 y_1 为12.5%。

[0075] 首先调整pH至10,利用实施例1中的公式求得 y_1 为10.1%;继续调整空速至 22h^{-1} ,利用实施例1中的公式求得 y_1 为8.7%;继续调整醇水比至34,利用实施例1中的公式求得 y_1 为7.5%。

[0076] 在调整后醇水比为34、空速为 22h^{-1} 、pH为10的条件下运行10h稳定后尾气氧含量为7.1体积%,满足装置安全运行要求的条件。

[0077] 实施例4

[0078] 利用TS-1法制备环氧丙烷,甲醇为溶剂,体积空速 S 为 15h^{-1} ,操作压力 P 为3.5MPa。初设醇水比 M 为30、反应温度为383K、pH值 X 为6.8,利用实施例1中的公式求得 y_1 为3.9%,运行10h稳定后尾气氧含量为4.3体积%。装置运行1000h后,测得尾气氧含量升高至8.9体积%。

[0079] 基于如下公式(2)计算得到的 y_2 (即 $n=2$ 的情况):

$$[0080] \quad y_2 = a_2 M^b S^c T^d P^e X^f / 100 \quad (2)$$

[0081] 其中, $a_2 = a_1 \times p_2 / y_1$, p_2 为尾气中氧气含量, $a_1 = 2.77 \times 10^{-25}$, $b = -0.955$, $c = 8.8$, $d = 0.378$, $e = 0.0894$, $f = 3.80$ 。

[0082] 求得 $a_2 = 5.73 \times 10^{-25}$,利用该 a_2 值将pH调整至6.0,计算得到 y_2 为4.8%。

[0083] 在调整后pH为6.0的条件下运行10h稳定后尾气氧含量为5.0体积%,满足装置安全运行要求的条件。

[0084] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。