



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013120981/04, 11.10.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.10.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
11.10.2010 CN 201010511515.X;
11.10.2010 CN 201010511561.X

(43) Дата публикации заявки: 20.11.2014 Бюл. № 32

(45) Опубликовано: 10.11.2015 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: CN101279959 А, 08.10.2008, WO 2004/01316 А1, 12.02.2004, RU 2256656 С2, 20.07.2005, RU 2259362 С2, 27.08.2005, CN 101314596 А, 03.12.2008

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 13.05.2013

(86) Заявка РСТ:
CN 2011/001703 (11.10.2011)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2012/048529 (19.04.2012)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городиский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ЛИ Хуа (CN),
ЛИНЬ Минь (CN),
У. Сяоцзюй (CN),
ВАН Вэй (CN),
ХЭ Чицзянь (CN),
ГАО Цзицзао (CN),
ШУ Синтянь (CN),
ВАНЬ Шуанхуа (CN),
ЧЖУ Бинь (CN)

(73) Патентообладатель(и):

ЧАЙНА ПЕТРОЛЕУМ ЭНД КЕМИКАЛ
КОРПОРЕЙШН (CN),
ХУНАНЬ ЧАНЛИН ПЕТРОКЕМИКАЛ
САЙЕНС ЭНД ТЕКНОЛОДЖИ
ДИВЕЛОПМЕНТ КО., ЛТД. (CN),
РИСЕРЧ ИНСТИТЬЮТ ОФ
ПЕТРОЛЕУМ ПРОСЕССИНГ,
СИНОПЕК (CN)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛЕНОКСИДА ЭПОКСИДИРОВАНИЕМ ОЛЕФИНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения алкиленоксида эпоксирированием олефина. Предложенный способ содержит стадии: (1) в условиях первого эпоксирирования олефина в присутствии первого твердого катализатора первый смешанный поток, содержащий растворитель, олефин и H₂O₂, подвергают эпоксирированию в одном или нескольких реакторах с неподвижным слоем и/или в одном или нескольких реакторах с подвижным слоем до тех пор, пока превращение H₂O₂ не достигнет

50%-95%, затем, необязательно, реакционную смесь, полученную на стадии (1), подвергают разделению, чтобы получить первый поток, не содержащий H₂O₂, и второй поток, содержащий непрореагировавший H₂O₂, и олефин вводят во второй поток, чтобы получить второй смешанный поток, или, необязательно, олефин вводят в реакционную смесь, полученную на стадии (1), чтобы получить второй смешанный поток; (2) в условиях второго эпоксирирования олефина реакционную смесь, полученную на стадии (1),

или второй смешанный поток, полученный на стадии (1), и второй твердый катализатор вводят в один или несколько реакторов с суспендированным слоем для проведения эпоксирирования до тех пор, пока суммарное превращение H_2O_2 не достигнет 98% или более, при условии, что указанный способ получения алкиленоксида эпоксирированием олефина имеет селективность в отношении алкиленоксида 90% или более. Технический результат - объединение

реактора с суспендированным слоем с реактором с неподвижным слоем и/или с реактором с подвижным слоем позволяет преодолеть низкое превращение H_2O_2 в случае, когда используют только реактор с неподвижным слоем и/или реактор с подвижным слоем, и низкую селективность в отношении целевого алкиленоксида в случае, когда используют только реактор с суспендированным слоем. 9 з.п. ф-лы, 2 табл., 8 пр.

R U
2 5 6 7 7 4 9
C 2

R U
2 5 6 7 7 4 9
C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 567 749** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
C07D 301/12 (2006.01)
C07D 303/04 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2013120981/04, 11.10.2011**

(24) Effective date for property rights:
11.10.2011

Priority:

(30) Convention priority:
11.10.2010 CN 201010511515.X;
11.10.2010 CN 201010511561.X

(43) Application published: **20.11.2014 Bull. № 32**

(45) Date of publication: **10.11.2015 Bull. № 31**

(85) Commencement of national phase: **13.05.2013**

(86) PCT application:
CN 2011/001703 (11.10.2011)

(87) PCT publication:
WO 2012/048529 (19.04.2012)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**LI Khua (CN),
LIN' Min' (CN),
U. Sjaotszjuj (CN),
VAN Vehj (CN),
KhEh Chitszjan' (CN),
GAO Tszitszao (CN),
ShU Sintjan' (CN),
VAN' Shuankhua (CN),
ChZhU Bin' (CN)**

(73) Proprietor(s):

**ChAJNA PETROLEUM EhND KEMIKAL
KORPOREJShN (CN),
KhUNAN' ChANLIN PETROKEMIKAL
SAJENS EhND TEKNOLODZhI
DIVELOPMENT KO., LTD. (CN),
RISERCh INSTIT'JuT OF PETROLEUM
PROSESSING, SINOPEK (CN)**

(54) **METHOD OF PRODUCING ALKYLENE OXIDE BY OLEFIN EPOXIDATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing alkylene oxide by olefin epoxidation. The disclosed method comprises the following steps: (1) in a first olefin epoxidation condition, in the presence of a first solid catalyst, a first mixed stream containing a solvent, an olefin and H₂O₂ is subjected to epoxidation in one or more fixed bed reactors and/or one or more moving bed reactors until the conversion of H₂O₂ reaches 50%-95%, then, optionally, the reaction mixture obtained at step (1) is subjected to separation to obtain a first stream free of H₂O₂ and a second stream containing unreacted H₂O₂, and the olefin is fed into the second stream to produce a second mixed stream, or optionally, the olefin is fed into the reaction mixture

obtained at step (1) to produce a second mixed stream; (2) in a second olefin epoxidation condition, the reaction mixture obtained at step (1) or the second mixed stream obtained at step (1) and a second solid catalyst are fed into one or more slurry bed reactors to conduct epoxidation until the total conversion of H₂O₂ reaches 98% or more, under the condition that said method of producing alkylene oxide by olefin epoxidation has selectivity for the alkylene oxide of 90% or more.

EFFECT: combining the slurry bed reactor with the fixed bed reactor and/or the moving bed reactor enables to overcome the disadvantage of low conversion of H₂O₂ when only the fixed bed reactor and/or the moving bed reactor is used, and the low selectivity for the target alkylene oxide when only the slurry bed reactor is used.

10 cl, 2 tbl, 8 ex

C 2
2 5 6 7 7 4 9
R U

R U
2 5 6 7 7 4 9
C 2

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Данное изобретение относится к способу получения алкиленоксида эпоксицированием олефина. В частности, данное изобретение относится к способу получения низшего (C_{2-4}) алкиленоксида эпоксицированием олефина.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

В настоящее время пропиленоксид получают во всем мире гидрохлориновым способом и способом совместного окисления. Гидрохлориновый способ должен быть постепенно исключен из-за проблемы загрязнения окружающей среды. Способ совместного окисления, как представляется, трудно развить до более крупных масштабов из-за ограниченного применения его побочных продуктов. Следовательно, производство пропиленоксида лимитируется, главным образом, указанными способами получения. В последние годы появился новый путь получения пропиленоксида. Согласно этому новому пути пропилен эпоксицируют окислителем H_2O_2 при катализе силикатом титана до превращения в пропиленоксид. Этот путь имеет такие преимущества, как мягкие условия реакции и благоприятный для окружающей среды способ без загрязнения, и поэтому становится новой "зеленой" (отвечающей требованиям защитников окружающей среды) технологией получения пропиленоксида.

CN1671678A раскрывает способ эпоксицирования с использованием двух реакторов с неподвижным слоем, где первый реактор является изотермическим реактором с неподвижным слоем, а второй реактор является реактором с термически изолированным неподвижным слоем. Недостаток этого способа заключается в том, что превращение H_2O_2 , используемого в реакции, является неполным и непрореагировавший H_2O_2 будет разлагаться в разделительной колонне с образованием кислорода, который является причиной беспокойства в отношении безопасности и даже взрыва при плохом обращении.

CN1449392A раскрывает способ получения алкиленоксида с пероксидированным соединением. В этом способе алкиленоксид получают при взаимодействии олефина и пероксидированного соединения по меньшей мере в двух реакторах, соединенных последовательно (в каждый из реакторов загружают часть катализатора) в присутствии катализатора и растворителя. Согласно этому способу пероксидированное соединение подают только в первый реактор и никакого свежего пероксидированного соединения не добавляют в последующий один или несколько реакторов, в каждый из которых неизрасходованное пероксидированное соединение из предшествующего реактора подают так, чтобы полностью превратить H_2O_2 в реакции. Реактор, используемый в этом способе, является реактором с неподвижным слоем или реактором с подвижным слоем. Согласно этому способу используют по меньшей мере два реактора, предпочтительно три реактора, соединенных последовательно. К недостаткам этого способа относятся следующие: при использовании двух реакторов минимум превращение H_2O_2 все еще является неполным, при использовании более двух реакторов, соединенных последовательно, стоимость устройства будет заметно возрастать и период реакции во множестве реакторов, соединенных последовательно, является продолжительным и неконтролируемых факторов в способе реакции становится больше.

Следовательно, в предшествующем уровне техники есть насущная потребность разработать способ получения алкиленоксида эпоксицированием олефина, который обеспечивал бы полное превращение H_2O_2 , используемого в реакции, и имел бы высокую селективность в отношении целевого алкиленоксида (например, пропиленоксида).

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Цель данного изобретения - исправить недостатки низкого превращения H_2O_2 и низкой селективности в отношении целевого алкиленоксида (например, пропиленоксида) в реакции предшествующего уровня техники и предоставить способ получения алкиленоксида эпоксицированием олефина, где указанный способ имеет высокое превращение H_2O_2 в реакции и высокую селективность в отношении получаемого целевого алкиленоксида (например, пропиленоксида).

Для достижения цели данного изобретения данное изобретение предоставляет способ получения алкиленоксида эпоксицированием олефина, где указанный способ содержит стадии:

(1) в условиях первого эпоксицирования олефина в присутствии первого твердого катализатора первый смешанный поток, содержащий растворитель, олефин и H_2O_2 , подвергают эпоксицированию в одном или нескольких реакторах с неподвижным слоем и/или в одном или нескольких реакторах с подвижным слоем до тех пор, пока превращение H_2O_2 не достигнет 50%-95%,

затем,

необязательно, реакционную смесь, полученную на стадии (1), подвергают разделению, чтобы получить первый поток, не содержащий H_2O_2 , и второй поток, содержащий непрореагировавший H_2O_2 , и олефин вводят во второй поток, чтобы получить второй смешанный поток, или,

необязательно, олефин вводят в реакционную смесь, полученную на стадии (1), чтобы получить второй смешанный поток;

(2) в условиях второго эпоксицирования олефина реакционную смесь, полученную на стадии (1), или второй смешанный поток, полученный на стадии (1), и второй твердый катализатор вводят в один или несколько реакторов с суспендированным слоем для проведения эпоксицирования до тех пор, пока суммарное превращение H_2O_2 не достигнет 98% или более, при условии, что указанный способ получения алкиленоксида эпоксицированием олефина имеет селективность в отношении алкиленоксида (например, пропиленоксида) 90% или более.

В одном аспекте способа получения алкиленоксида эпоксицированием олефина по данному изобретению молярное отношение растворителя, олефина и H_2O_2 4-15:0,5-5:1.

В одном аспекте способа получения алкиленоксида эпоксицированием олефина по данному изобретению указанным растворителем является вода, ацетонитрил, спирт, имеющий 1-6 атомов углерода, или их смесь.

В одном аспекте способа получения алкиленоксида эпоксицированием олефина по данному изобретению условия первого эпоксицирования олефина в указанном реакторе с неподвижным слоем включают температуру 30-90°C, давление 0,5-4,5 МПа, объемную скорость первого смешанного потока 0,1-7 ч⁻¹ и рН 5-9,5.

В одном аспекте способа получения алкиленоксида эпоксицированием олефина по данному изобретению условия первого эпоксицирования олефина в указанном реакторе с подвижным слоем включают температуру 30-90°C, давление 0,5-4,5 МПа, время 0,2-10 ч и рН 5-9,5.

В одном аспекте способа получения алкиленоксида эпоксицированием олефина по данному изобретению условия второго эпоксицирования олефина в указанном реакторе с суспендированным слоем включают температуру 30-90°C, давление 0,5-4,5 МПа, время 0,2-10 ч и используемое количество твердого катализатора 3-10 частей по массе

на 100 частей по массе реакционной смеси, полученной на стадии (1), или второго смешанного потока, полученного на стадии (1).

В одном аспекте способа получения алкиленоксида эпоксицированием олефина по данному изобретению указанным первым твердым катализатором является катализатор, имеющий силикат титана в качестве активного компонента, и указанным вторым твердым катализатором является силикат титана.

В одном аспекте способа получения алкиленоксида эпоксицированием олефина по данному изобретению указанный способ дополнительно содержит то, что реакционную смесь, полученную на стадии (1), подвергают разделению, чтобы получить первый поток, не содержащий H_2O_2 , и второй поток, содержащий непрореагировавший H_2O_2 , и олефин вводят во второй поток, чтобы получить второй смешанный поток, где на 100 частей по массе непрореагировавшего H_2O_2 количество олефина, вводимого во второй поток, составляет 100-200 частей по массе.

В одном аспекте способа получения алкиленоксида эпоксицированием олефина по данному изобретению олефин вводят в реакционную смесь, полученную на стадии (1), чтобы получить второй смешанный поток, где на 100 частей по массе непрореагировавшего H_2O_2 в реакционной смеси, полученной на стадии (1), 100-200 частей по массе олефина вводят в реакционную смесь, полученную на стадии (1).

В одном аспекте способа получения алкиленоксида эпоксицированием олефина по данному изобретению указанный олефин выбран из группы, состоящей из этилена, пропилена, 1-бутена, изобутена, цис-2-бутена, транс-2-бутена и их смесей.

Способ по данному изобретению объединяет по меньшей мере один реактор с суспендированным слоем по меньшей мере с одним реактором с неподвижным слоем и/или по меньшей мере одним реактором с подвижным слоем с тем, чтобы преодолеть недостатки низкого превращения H_2O_2 в том случае, когда используют только реактор с неподвижным слоем и/или реактор с подвижным слоем, и низкой селективности в отношении целевого алкиленоксида (например, пропиленоксида) в случае, когда используют только реактор с суспендированным слоем. В дополнение, в предпочтительном варианте осуществления данного изобретения нет необходимости использовать много реакторов, соединенных последовательно, с тем, чтобы снизить стоимость оборудования и сократить период выработки.

НАИЛУЧШИЙ ОБРАЗ ДЕЙСТВИЙ ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Данное изобретение относится к способу получения алкиленоксида эпоксицированием олефина, где указанный способ содержит стадии:

(1) в условиях первого эпоксицирования олефина в присутствии первого твердого катализатора первый смешанный поток, содержащий растворитель, олефин и H_2O_2 , подвергают эпоксицированию в одном или нескольких реакторах с неподвижным слоем и/или в одном или нескольких реакторах с подвижным слоем до тех пор, пока превращение H_2O_2 не достигнет 50%-95%,

затем,

необязательно, реакционную смесь, полученную на стадии (1), подвергают разделению, чтобы получить первый поток, не содержащий H_2O_2 , и второй поток, содержащий непрореагировавший H_2O_2 , и олефин вводят во второй поток, чтобы получить второй смешанный поток, или,

необязательно, олефин вводят в реакционную смесь, полученную на стадии (1), чтобы получить второй смешанный поток;

(2) в условиях второго эпоксицирования олефина реакционную смесь, полученную на стадии (1), или второй смешанный поток, полученный на стадии (1), и второй твердый катализатор вводят в один или несколько реакторов с суспендированным слоем для проведения эпоксицирования до тех пор, пока суммарное превращение H_2O_2 не достигнет 98% или более, при условии, что указанный способ получения алкиленоксида эпоксицированием олефина имеет селективность в отношении алкиленоксида (например, пропиленоксида) 90% или более.

Сочетание реактора с суспендированным слоем с реактором с неподвижным слоем и/или с реактором с подвижным слоем позволяет полностью превращать H_2O_2 , используемый в реакции, имеет очень малую вероятность побочной реакции и сохраняет относительно высокую селективность в отношении целевого алкиленоксида (например, пропиленоксида). В дополнение, согласно данному изобретению нет необходимости использовать много реакторов, соединенных последовательно, с тем, чтобы снизить стоимость оборудования и сократить период выработки.

Согласно данному изобретению превращение H_2O_2 на стадии (1), суммарное превращение H_2O_2 и селективность в отношении целевого алкиленоксида (например, пропиленоксида) рассчитывают следующим образом:

$$\text{Превращение } H_2O_2 \text{ на стадии (1)} = \frac{\text{Молярное количество } H_2O_2, \text{ превращенного на стадии 1}}{\text{Молярное количество } H_2O_2, \text{ поданного на стадии 1}} \times 100\% \quad (I)$$

$$\text{Суммарное превращение } H_2O_2 = \frac{\text{Суммарное молярное количество превращенного } H_2O_2}{\text{Суммарное молярное количество поданного } H_2O_2} \times 100\% \quad (II)$$

$$\text{Селективность в отношении целевого алкиленоксида} = \frac{\text{Молярное количество полученного целевого алкиленоксида}}{\text{Суммарное молярное количество полученного алкиленоксида}} \times 100\% \quad (III)$$

где молярное количество H_2O_2 , молярное количество целевого алкиленоксида (например, пропиленоксида) и суммарное молярное количество полученного алкиленоксида могут быть измерены способами, хорошо известными специалистам в этой области. Например, молярное количество H_2O_2 может быть измерено иодометрией и молярное количество целевого алкиленоксида (например, пропиленоксида) и суммарное молярное количество полученного алкиленоксида могут быть измерены хроматографическим методом с внутренним стандартом.

Согласно данному изобретению реактор с неподвижным слоем является реактором, широко используемым в промышленности. Под термином "реактор с неподвижным слоем" подразумевают устройство, где реакция происходит пока жидкость течет через слой, сформированный неподвижными твердыми материалами. В реакторе с неподвижным слоем катализатор закреплен в реакторе и не смешивается с реагентами и, следовательно, побочные реакции не склонны происходить при использовании реактора с неподвижным слоем. Селективность в отношении целевого алкиленоксида (например, пропиленоксида) может быть гарантирована, но существующей проблемой является относительно низкое превращение H_2O_2 .

Согласно данному изобретению реактор с подвижным слоем является реактором,

который позволяет осуществлять непрерывную подачу и выгрузку в способе реакции газ-твердая фаза или в способе реакции жидкость-твердая фаза. В реакторе с подвижным слоем обратное смешивание реакционных материалов является небольшим и поэтому побочные реакции не склонны происходить при использовании реактора с подвижным
5 слоем. Селективность в отношении целевого алкиленоксида (например, пропиленоксида) может быть гарантирована, но существующей проблемой является относительно низкое превращение H_2O_2 .

Согласно данному изобретению реактор с суспендированным слоем является реактором, в котором маленькие частицы твердого катализатора суспендированы в
10 жидкой среде. Суспензионный реактор имеет значительное обратное смешивание реакционных материалов. После реакции катализатор обычно следует отделять от реакционных материалов для повторного использования. В реакторе с суспендированным слоем катализатор и реакционные материалы смешиваются друг с
15 другом и поэтому превращение H_2O_2 является относительно высоким. Однако благодаря обратному смешиванию имеется возможность для протекания побочных реакций, что имеет результатом низкий выход целевого алкиленоксида (например, пропиленоксида).

Согласно данному изобретению в указанном первом смешанном потоке содержания растворителя, олефина и H_2O_2 могут изменяться в широких пределах. В одном варианте
20 осуществления в указанном первом смешанном потоке молярное отношение растворителя, олефина и H_2O_2 4-15:0,5-5:1.

В другом варианте осуществления в указанном первом смешанном потоке молярное отношение растворителя, олефина и H_2O_2 равно 4-10:0,5-4:1.

В другом варианте осуществления в указанном первом смешанном потоке молярное
25 отношение растворителя, олефина и H_2O_2 равно 4-10:2-4:1.

В другом варианте осуществления в указанном первом смешанном потоке молярное отношение растворителя, олефина и H_2O_2 равно 5-8:0,5-1:1.

В другом варианте осуществления в указанном первом смешанном потоке молярное
30 отношение растворителя, олефина и H_2O_2 равно 6-8:0,5-0,8:1.

В варианте осуществления указанный первый смешанный поток может также содержать поверхностно-активное вещество. В варианте осуществления на основе общей массы указанного первого смешанного потока содержание указанного
35 поверхностно-активного вещества равно 0,1-1 мас.%. Указанное поверхностно-активное вещество может быть растворимым в масле поверхностно-активным веществом и/или растворимым в воде поверхностно-активным веществом, например, Span 80 и/или Tween 80.

Поверхностно-активное вещество добавляют к реакционной системе так, чтобы сформировать эмульсию. Поэтому растворимость олефина, такого как пропилен, в
40 реакционной системе увеличивается, в результате чего увеличивается скорость реакции, тем временем совместимость между полученным целевым алкиленоксидом (например, пропиленоксидом) и эмульсией увеличивается, скорость диффузии целевого алкиленоксида (например, пропиленоксида) на поверхности катализатора увеличивается, время нахождения на поверхности катализатора уменьшается, побочные реакции
45 замедляются, селективность реакции улучшается и срок службы катализатора увеличивается.

Согласно данному изобретению растворители являются такими, которые хорошо известны специалисту в этой области. В варианте осуществления указанным

растворителем может быть вода, ацетонитрил, спирт, имеющий 1-6 атомов углерода, или их смесь. Указанным спиртом, имеющим 1-6 атомов углерода, может быть метанол, этанол, пропанол и его изомеры, бутанол и его изомеры, пентанол и его изомеры. В варианте осуществления растворителем является растворитель, содержащий метанол, такой как водный раствор метанола. В варианте осуществления растворителем является метанол.

Согласно данному изобретению условия реакции в указанном реакторе с неподвижным слоем могут изменяться в широких пределах. В варианте осуществления условия реакции в указанном реакторе с неподвижным слоем включают температуру 30-90°C, давление 0,5-4,5 МПа, объемную скорость первого смешанного потока 0,1-7 ч⁻¹ и рН 5-9,5. В другом варианте осуществления условия реакции в указанном реакторе с неподвижным слоем включают температуру 40-80°C, давление 0,6-3 МПа, объемную скорость первого смешанного потока 0,4-4 ч⁻¹ и рН 5,5-7. В другом варианте осуществления условия реакции в указанном реакторе с неподвижным слоем включают температуру 35-85°C, давление 1-4 МПа, объемную скорость первого смешанного потока 0,5-6 ч⁻¹ и рН 5-7.

Согласно данному изобретению условия реакции в указанном реакторе с подвижным слоем могут изменяться в широких пределах. В варианте осуществления условия реакции в указанном реакторе с подвижным слоем включают температуру 30-90°C, давление 0,5-4,5 МПа, время реакции 0,2-10 ч и рН 5-9,5. В другом варианте осуществления условия реакции в указанном реакторе с подвижным слоем включают температуру 40-80°C, давление 0,6-3 МПа, время реакции 1-5 ч и рН 5,5-7. В другом варианте осуществления условия реакции в указанном реакторе с подвижным слоем включают температуру 35-85°C, давление 1-4 МПа, время реакции 1-8 ч и рН 5-7.

Согласно данному изобретению условия реакции в указанном реакторе с суспендированным слоем могут изменяться в широких пределах. В варианте осуществления условия реакции в указанном реакторе с суспендированным слоем включают температуру 30-90°C, давление 0,5-4,5 МПа, время 0,2-10 ч и используемое количество твердого катализатора 3-10 частей по массе на 100 частей по массе реакционной смеси, полученной на стадии (1), или второго смешанного потока, полученного на стадии (1). В другом варианте осуществления температура 40-80°C, давление 0,6-3 МПа, время 0,4-4 ч и используемое количество твердого катализатора 4-9 частей по массе на 100 частей по массе реакционной смеси, полученной на стадии (1), или второго смешанного потока, полученного на стадии (1). В другом варианте осуществления температура 35-85°C, давление 1-4 МПа, время 1-8 ч и используемое количество твердого катализатора 5-8 частей по массе на 100 частей по массе реакционной смеси, полученной на стадии (1), или второго смешанного потока, полученного на стадии (1).

Согласно данному изобретению не существует какого-либо конкретного ограничения видов первого твердого катализатора, используемого в реакторе с неподвижным слоем и/или в реакторе с подвижным слоем и второго твердого катализатора, используемого в реакторе с суспендированным слоем. В варианте осуществления указанным первым твердым катализатором может быть катализатор, имеющий силикат титана в качестве активного компонента, и указанным вторым твердым катализатором может быть силикат титана. При использовании в реакторе с неподвижным слоем, необходимо придать форму титановому силикатному катализатору, так чтобы сформованный катализатор был подходящим для реактора с неподвижным слоем. Способ придания

формы хорошо известен специалисту в этой области. Например, порошок силиката титана, тетраметоксисилан, золь диоксида кремния, поливиниловый спирт, порошок *sesbania* и вода могут быть равномерно смешаны. Полученную смесь экструдуют чтобы сформировать в виде частиц. Полученные сформированные частицы добавляют к водному раствору NaOH. Полученный раствор нагревают до 80-90°C в течение 5-10 ч. После фильтрования твердую фазу получают, промывают, пока она не станет нейтральной, сушат и обжигают, чтобы получить формованный катализатор, который является подходящим для реактора с неподвижным слоем. Температура сушки и обжига может быть в пределах 100-600°C. Время сушки и обжига может быть в пределах 2-5 ч.

В варианте осуществления данного изобретения, данный способ дополнительно содержит то, что реакцию смесь, полученную на стадии (1), подвергают разделению, чтобы получить первый поток, не содержащий H₂O₂, и второй поток, содержащий непрореагировавший H₂O₂; олефин вводят во второй поток, чтобы получить второй смешанный поток, и затем второй смешанный поток вводят в реактор с суспендированным слоем для проведения реакции, где первый поток, не содержащий H₂O₂, содержит олефин и алкиленоксид, такой как пропиленоксид, и второй поток, содержащий непрореагировавший H₂O₂, дополнительно содержит растворитель и воду. Предпочтительно в случае, когда данный способ дополнительно содержит вариант осуществления, в котором реакцию смесь, полученную на стадии (I), подвергают разделению, в указанном первом смешанном потоке молярное отношение растворителя, олефина и H₂O₂ равно 5-8:0,5-1:1. Разделение реакционной смеси, полученной на стадии (I), позволяет избежать происходящего в реакторе с суспендированным слоем разрушения циклической структуры целевого алкиленоксида (например, пропиленоксида), полученного в реакторе с неподвижным слоем и/или в реакторе с подвижным слоем. Поэтому образование побочных продуктов уменьшается и селективность в отношении целевого алкиленоксида (например, пропиленоксида) может быть дополнительно повышена. Количество вводимого олефина может изменяться в широких пределах. В варианте осуществления на 100 частей по массе непрореагировавшего H₂O₂ количество олефина, вводимого во второй поток, равно 100-200 частей по массе. В другом варианте осуществления на 100 частей по массе непрореагировавшего H₂O₂ количество олефина, вводимого во второй поток, равно 100-150 частей по массе.

В варианте осуществления данного изобретения данный способ дополнительно содержит то, что олефин вводят в реакцию смесь, полученную на стадии (I), чтобы получить второй смешанный поток. Предпочтительно в случае, когда данный способ дополнительно содержит вариант осуществления, в котором олефин вводят в реакцию смесь, полученную на стадии (I), чтобы получить второй смешанный поток, в указанном первом смешанном потоке молярное отношение растворителя, олефина и H₂O₂ равно 5-8:0,5-1:1. Количество олефина, вводимого в реакцию смесь, полученную на стадии (I), может изменяться в широких пределах. В варианте осуществления на 100 частей по массе непрореагировавшего H₂O₂ в реакционной смеси, полученной на стадии (I), 100-200 частей по массе олефина вводят в реакцию смесь, полученную на стадии (I). В варианте осуществления на 100 частей по массе непрореагировавшего H₂O₂ в реакционной смеси, полученной на стадии (I), 100-150 частей по массе олефина вводят в реакцию смесь, полученную на стадии (I).

Согласно данному изобретению олефин является олефином, имеющим 2-4 атома углерода, включая этилен, пропилен и бутен и его изомеры. В варианте осуществления указанным олефином является этилен. В варианте осуществления указанным олефином является пропилен. В варианте осуществления указанным олефином является бутен, включая 1-бутен, изобутен, цис-2-бутен и транс-2-бутен. В конкретном варианте осуществления данного изобретения, указанным олефином является пропилен.

Согласно способу по данному изобретению на стадии (I) один или несколько реакторов с неподвижным слоем и/или один или несколько реакторов с подвижным слоем могут быть использованы.

В варианте осуществления число реакторов с неподвижным слоем равно 1, 2, 3, 4, 5 или 6.

В варианте осуществления число реакторов с подвижным слоем равно 1, 2, 3, 4, 5 или 6.

В варианте осуществления более чем один реактор с неподвижным слоем могут быть соединены последовательно. В варианте осуществления более чем один реактор с неподвижным слоем могут быть соединены параллельно. В варианте осуществления более чем один реактор с неподвижным слоем могут быть соединены при сочетании последовательного и параллельного соединения.

В варианте осуществления более чем один реактор с подвижным слоем могут быть соединены последовательно. В варианте осуществления более чем один реактор с подвижным слоем могут быть соединены параллельно. В варианте осуществления более чем один реактор с подвижным слоем могут быть соединены при сочетании последовательного и параллельного соединения.

В варианте осуществления один или несколько реакторов с неподвижным слоем и один или несколько реакторов с подвижным слоем могут быть использованы в сочетании. Более чем один из реакторов, используемых в сочетании, могут быть соединены последовательно, параллельно или при сочетании последовательного и параллельного соединения.

Согласно способу по данному изобретению на стадии (2) один или несколько реакторов с суспендированным слоем могут быть использованы.

В варианте осуществления число реакторов с суспендированным слоем равно 1, 2, 3, 4, 5 или 6.

В варианте осуществления более чем один реактор с суспендированным слоем может быть соединено последовательно. В варианте осуществления более чем один реактор с суспендированным слоем может быть соединено параллельно. В варианте осуществления более чем один реактор с суспендированным слоем может быть соединено при сочетании последовательного и параллельного соединения.

В варианте осуществления на стадии (1) используют один реактор с неподвижным слоем и на стадии (2) используют один реактор с суспендированным слоем.

В варианте осуществления на стадии (1) используют один реактор с подвижным слоем и на стадии (2) используют один реактор с суспендированным слоем.

В варианте осуществления на стадии (1) используют два реактора с неподвижным слоем, соединенные последовательно, и на стадии (2) используют один реактор с суспендированным слоем.

В варианте осуществления на стадии (1) используют два реактора с подвижным слоем, соединенные последовательно, и на стадии (2) используют один реактор с суспендированным слоем.

В варианте осуществления на стадии (1) используют три реактора с неподвижным

слоем, соединенные последовательно, и на стадии (2) используют один реактор с суспендированным слоем.

В варианте осуществления на стадии (1) используют три реактора с подвижным слоем, соединенные последовательно, и на стадии (2) используют один реактор с суспендированным слоем.

Далее приведены конкретные примеры для дополнительного пояснения данного изобретения. Однако сфера действия данного изобретения не ограничивается этими примерами.

Сформованный титановый силикатный катализатор, который используют в следующих примерах, получали следующим образом:

100 частей по массе порошка силиката титана (Hunan Jianchang Petrochemical Co., Ltd. China, HTS) и 10 частей по массе тетраметоксисилана равномерно смешивали. Затем к этой смеси добавляли 5 частей по массе золя диоксида кремния (имеющего содержание диоксида кремния 30 мас.%), 2 части по массе поливинилового спирта (коммерчески доступного от Sanming Dinghui Chemical Trading Co., Ltd., Model 2099), 1 часть по массе порошка *sesbania* и 50 частей по массе воды. Полученную смесь равномерно перемешивали, экструдировали для придания формы и разрезали на формованные частицы. Формованные частицы затем сушили при 70°C в течение 4 ч. Полученные формованные тела имели размер 2 мм × 2 мм.

100 г указанных формованных тел помещали в 500 мл трехгорлую колбу, в которую добавляли 200 мл 20 мас.% водного раствора NaOH. Полученную смесь нагревали до 90°C при перемешивании и выдерживали в течение 6 ч. После фильтрования твердую фазу получали, промывали деионизированной водой до нейтральности, сушили при 120°C в течение 3 ч и обжигали при 550°C в течение 3 ч, чтобы получить формованный титановый силикатный катализатор.

Пример 1

(1) Полученный, как указано выше, формованный титановый силикатный катализатор загружали в реактор с неподвижным слоем (приобретенный у Penglai Luhao Chemical Machinery Co., Ltd.) с нагрузкой катализатора 15 мл. Первый смешанный поток, содержащий пропилен, метанол и H₂O₂, вводили в реактор с неподвижным слоем, где в указанном первом смешанном потоке молярное отношение метанола, пропилена и H₂O₂ было 4:4:1. Условия реакции включали следующее: температура была 35°C, давление было 1 МПа, объемная скорость первого смешанного потока была 0,5 ч⁻¹ и рН первого смешанного потока (доведенного водным аммиаком) был 5. Количество H₂O₂ в смеси после реакции измеряли иодометрией и превращение H₂O₂ рассчитывали по указанному выше уравнению (1). Результат показан в таблице 1. Количество пропиленоксида, полученного на стадии (1), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом и суммарное количество алкиленоксида, полученного на стадии (1), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом.

(2) Реакционную смесь, полученную на стадии (1), и порошок силиката титана (Hunan Jianchang Petrochemical Co., Ltd. HTS) в пропорции 100 частей по массе реакционной смеси, полученной на стадии (1), и 5 частей по массе порошка силиката титана вводили в реактор с суспендированным слоем (приобретенный у Tianjin Aozhan Technology Co., Ltd.), чтобы провести эпоксидование. Температура реакции была 85°C, давление было 4 МПа и время было 1 ч. Количество H₂O₂ в смеси после реакции измеряли иодометрией, количество пропиленоксида, полученного на стадии (2), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом и суммарное количество

алкиленоксида, полученного на стадии (2), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом. Суммарное превращение H_2O_2 и селективность в отношении пропиленоксида рассчитывали по указанным выше уравнениям (II) и (III). Результаты показаны в таблице 1.

5 Сравнительный пример 1

Пропиленоксид получали таким же образом, как в примере 1, за исключением того, что на стадии (2) реакционную смесь, полученную на стадии (1), вводили в реактор с неподвижным слоем, который был таким же, как используемый на стадии (1), где катализатором был полученный, как указано выше, формованный титановый
10 силикатный катализатор, и его нагрузка была 15 мл: условия реакции включали следующее: температура была $35^\circ C$, давление было 1 МПа, объемная скорость была $0,5 \text{ ч}^{-1}$ и рН смешанного потока (доведенного водным аммиаком) был 5. Результаты показаны в таблице 1.

15 Сравнительный пример 2

Пропиленоксид получали таким же образом, как в примере 1, за исключением того, что на стадии (1) первый смешанный поток, содержащий пропилен, метанол и H_2O_2 , вводили в реактор с суспендированным слоем, который был таким же, как используемый на стадии (2), где в указанном первом смешанном потоке молярное отношение метанола,
20 пропилена и H_2O_2 было 4:4:1; молярное отношение указанного первого смешанного потока и порошка силиката титана (Hunan Jianchang Petrochemical Co., Ltd. HTS) было 100 частей по массе: 5 частей по массе; температура реакции была $85^\circ C$, давление было 4 МПа и время было 1 ч. Результаты показаны в таблице 1.

Пример 2

25 (1) Полученный, как указано выше, формованный титановый силикатный катализатор загружали в реактор с неподвижным слоем (приобретенный у Penglai Luhao Chemical Machinery Co., Ltd.) с нагрузкой катализатора 15 мл. Первый смешанный поток, содержащий пропилен, метанол и H_2O_2 , вводили в реактор с неподвижным слоем, где
30 в указанном первом смешанном потоке молярное отношение метанола, пропилена и H_2O_2 было 10:3:1. Условия реакции включали следующее: температура реакции была $75^\circ C$, реакционное давление было 4 МПа, объемная скорость первого смешанного потока была 6 ч^{-1} и рН первого смешанного потока (доведенного водным аммиаком) был 9,5. Количество H_2O_2 в смеси после реакции измеряли иодометрией и превращение
35 H_2O_2 рассчитывали по указанному выше уравнению (1). Результат показан в таблице 1. Количество пропиленоксида, полученного на стадии (1), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом, и суммарное количество алкиленоксида, полученного на стадии (1), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом.

40 (2) Реакционную смесь, полученную на стадии (1), и порошок силиката титана (Hunan Jianchang Petrochemical Co., Ltd. HTS) в пропорции 100 частей по массе реакционной смеси, полученной на стадии (1), и 8 частей по массе порошка силиката титана вводили в реактор с суспендированным слоем (приобретенный у Tianjin Aozhan Technology Co., Ltd.), чтобы провести эпоксицирование. Температура реакции была $40^\circ C$, реакционное
45 давление было 1,5 МПа и время было 8 ч. Количество H_2O_2 в смеси после реакции измеряли иодометрией, количество пропиленоксида, полученного на стадии (2), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом и суммарное количество алкиленоксида, полученного на стадии (2), определяли хроматографическим

методом с внутренним стандартом. Суммарное превращение H_2O_2 и селективность в отношении пропиленоксида рассчитывали по указанным выше уравнениям (II) и (III). Результаты показаны в таблице 1.

Пример 3

5 (1) Полученный, как указано выше, формованный титановый силикатный катализатор загружали в реактор с неподвижным слоем (приобретенный у Penglai Luhao Chemical Machinery Co., Ltd.) с нагрузкой катализатора 15 мл. Первый смешанный поток, содержащий пропилен, метанол и H_2O_2 , вводили в реактор с неподвижным слоем, где
10 в указанном первом смешанном потоке молярное отношение метанола, пропилена и H_2O_2 было 8:0,8:1. Условия реакции включали следующее: температура реакции была $50^\circ C$, реакционное давление было 3 МПа, объемная скорость первого смешанного потока была 5 ч^{-1} и рН первого смешанного потока (доведенного водным аммиаком) был 6. Количество H_2O_2 в смеси после реакции измеряли иодометрией и превращение
15 H_2O_2 рассчитывали по указанному выше уравнению (1). Результат показан в таблице 1. Количество пропиленоксида, полученного на стадии (1), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом и суммарное количество алкиленоксида, полученного на стадии (1), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом.

20 (2) Реакционную смесь, полученную на стадии (1), вводили в разделительную колонну для отделения H_2O_2 , чтобы получить первый поток без H_2O_2 и второй поток, содержащий непрореагировавший H_2O_2 . Содержание непрореагировавшего H_2O_2 во втором потоке измеряли иодометрией.

25 (3) Второй поток (в который добавляли пропилен) и порошок силиката титана (Hunan Jianchang Petrochemical Co., Ltd. HTS) в пропорции 100 частей по массе второго потока (во второй поток на 100 частей по массе непрореагировавшего H_2O_2 добавляли 150 частей по массе пропилена) и 6 частей по массе порошка силиката титана вводили в реактор с суспендированным слоем (приобретенный у Tianjin Aozhan Technology Co.,
30 Ltd.), чтобы провести эпоксидование. Реакционный поток доводили водным аммиаком до рН 6. Температура реакции была $45^\circ C$, реакционное давление было 2 МПа и время реакции было 3 ч. Количество H_2O_2 в смеси после реакции измеряли иодометрией, количество пропиленоксида, полученного на стадии (3), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом и суммарное количество алкиленоксида, полученного на стадии (3), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом. Суммарное превращение H_2O_2 и селективность в отношении пропиленоксида рассчитывали по указанным выше уравнениям (II) и (III). Результаты показаны в таблице 1.

Пример 4

40 (1) Полученный, как указано выше, формованный титановый силикатный катализатор загружали в реактор с неподвижным слоем (приобретенный у Penglai Luhao Chemical Machinery Co., Ltd.) с нагрузкой катализатора 15 мл. Первый смешанный поток, содержащий пропилен, метанол и H_2O_2 , вводили в реактор с неподвижным слоем, где
45 в указанном первом смешанном потоке молярное отношение метанола, пропилена и H_2O_2 было 6:1:1. Условия реакции включали следующее: температура реакции была $40^\circ C$, реакционное давление было 2,5 МПа, объемная скорость первого смешанного потока была 2 ч^{-1} и рН первого смешанного потока (доведенного водным аммиаком)

был 6. Количество H_2O_2 в смеси после реакции измеряли иодометрией и превращение H_2O_2 рассчитывали по указанному выше уравнению (1). Результат показан в таблице 1. Количество пропиленоксида, полученного на стадии (1), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом, и суммарное количество алкиленоксида, полученного на стадии (1), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом.

(2) Указанную реакционную смесь (в которую добавляли пропиленоксид) и порошок силиката титана (Hunan Jianchang Petrochemical Co., Ltd. China, HTS) в пропорции 100 частей по массе реакционной смеси, полученной на стадии (1) (в реакционную смесь на 100 частей по массе непрореагировавшего H_2O_2 добавляли 100 частей по массе пропилена), и 6 частей по массе порошка силиката титана вводили в реактор с суспендированным слоем (приобретенный у Tianjin Aozhan Technology Co., Ltd.), чтобы провести эпоксидование. Температура реакции была $55^\circ C$, реакционное давление было 2,3 МПа и время реакции было 5,5 ч. Количество H_2O_2 в смеси после реакции измеряли иодометрией, количество пропиленоксида, полученного на стадии (2), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом, и суммарное количество алкиленоксида, полученного на стадии (2), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом. Суммарное превращение H_2O_2 и селективность в отношении пропиленоксида рассчитывали по указанным выше уравнениям (II) и (III). Результаты показаны в таблице 1.

№	Превращение H_2O_2 на стадии (1)	Суммарное превращение H_2O_2	Селективность в отношении пропиленоксида
Пример 1	50,1%	98,5%	95,6%
Сравнительный пример 1	50,1%	90,2%	99,0%
Сравнительный пример 2	87%	99,7%	87,2%
Пример 2	78%	98,4%	96,2%
Пример 3	60%	99,5%	99,1%
Пример 4	70%	98,2%	95,4%

Из данных таблицы 1 видно, что сочетание реактора с неподвижным слоем и реактора с суспендированным слоем могло повышать суммарное превращение H_2O_2 , уменьшать вероятность побочных реакций и иметь относительно высокую селективность в отношении пропиленоксида. При сравнении примера 1 со сравнительными примерами 1-2 видно, что сочетание реактора с неподвижным слоем и реактора с суспендированным слоем могло преодолевать недостатки низкого превращения H_2O_2 в случае использования только реактора с неподвижным слоем и низкой селективности в отношении пропиленоксида в случае использования только реактора с суспендированным слоем. К тому же, не было необходимости использовать много реакторов, соединенных последовательно, что позволяет снизить стоимость оборудования.

Пример 5

(1) Катализатор порошок силиката титана (Hunan Jianchang Petrochemical Co., Ltd. HTS) загружали в реактор с подвижным слоем (приобретенный у Chengdu YonTon Machinery Factory). Первый смешанный поток, содержащий пропилен, метанол и H_2O_2 , вводили в реактор с подвижным слоем, где в указанном первом смешанном потоке молярное отношение метанола, пропилена и H_2O_2 было 10:4:1 и концентрация катализатора в указанном первом смешанном потоке была 5 мас.%. Условия реакции

включали следующее: температура была 35°C, давление было 1 МПа, время было 8 ч и рН первого смешанного потока (доведенного водным аммиаком) был 5. Количество H_2O_2 в смеси после реакции измеряли иодометрией, и превращение H_2O_2 рассчитывали по указанному выше уравнению (1). Результат показан в таблице 2. Количество пропиленоксида, полученного на стадии (1), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом, и суммарное количество алкиленоксида, полученного на стадии (1), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом.

(2) Реакционную смесь, полученную на стадии (1), и порошок силиката титана (Hunan Jianchang Petrochemical Co., Ltd. HTS) в пропорции 100 частей по массе реакционной смеси, полученной на стадии (1), и 5 частей по массе порошка силиката титана вводили в реактор с суспендированным слоем (приобретенный у Tianjin Aozhan Technology Co., Ltd.), чтобы провести эпоксидование. Температура реакции была 85°C, давление было 4 МПа и время было 1 ч. Количество H_2O_2 в смеси после реакции измеряли иодометрией, количество пропиленоксида, полученного на стадии (2), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом, и суммарное количество алкиленоксида, полученного на стадии (2), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом. Суммарное превращение H_2O_2 и селективность в отношении пропиленоксида рассчитывали по указанным выше уравнениям (II) и (III). Результаты показаны в таблице 2.

Сравнительный пример 3

Пропиленоксид получали таким же образом, как в примере 5, за исключением того, что на стадии (2) реакционную смесь, полученную на стадии (1), вводили в реактор с подвижным слоем, который был таким же как используемый на стадии (1), где концентрация катализатора в реакционной смеси была 5 мас.%; условия реакции включали следующее: температура была 35°C, давление было 1 МПа, время реакции было 2 ч и рН смешанного потока (доведенного водным аммиаком) был 5. Результаты показаны в таблице 2.

Сравнительный пример 4

Пропиленоксид получали таким же образом, как в примере 5, за исключением того, что на стадии (1) первый смешанный поток, содержащий пропилен, метанол и H_2O_2 , вводили в реактор с суспендированным слоем, который был таким же, как используемый на стадии (2), где в указанном первом смешанном потоке молярное отношение метанола, пропилена и H_2O_2 было 10:4:1; концентрация катализатора в указанном первом смешанном потоке была 5 мас.%; температура была 835°C, давление было 4 МПа и время было 1. Результаты показаны в таблице 2.

Пример 6

(1) Катализатор порошок силиката титана (Hunan Jianchang Petrochemical Co., Ltd. HTS) загружали в реактор с подвижным слоем (приобретенный у Chengdu YonTon Machinery Factory). Первый смешанный поток, содержащий пропилен, метанол и H_2O_2 , вводили в реактор с подвижным слоем, где в указанном первом смешанном потоке молярное отношение метанола, пропилена и H_2O_2 было 4:2:1 и концентрация катализатора в указанном первом смешанном потоке была 5 мас.%. Условия реакции включали следующее: температура реакции была 75°C, реакционное давление было 4 МПа, время было 2 ч и рН первого смешанного потока (доведенного водным аммиаком) был 9,5. Количество H_2O_2 в смеси после реакции измеряли иодометрией и превращение H_2O_2 рассчитывали по указанному выше уравнению (1). Результат показан в таблице

2. Количество пропиленоксида, полученного на стадии (1), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом и суммарное количество алкиленоксида, полученного на стадии (1), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом.

5 (2) Реакционную смесь, полученную на стадии (1), и порошок силиката титана (Hunan Jianchang Petrochemical Co., Ltd. HTS) в пропорции 100 частей по массе реакционной смеси, полученной на стадии (1), и 8 частей по массе порошка силиката титана вводили в реактор с суспендированным слоем (приобретенный у Tianjin Aozhan Technology Co., Ltd.), чтобы провести эпокси́дирование. Температура реакции была 40°C, реакционное
10 давление было 1,5 МПа, и время реакции было 8 ч. Количество H_2O_2 в смеси после реакции измеряли иодометрией, количество пропиленоксида, полученного на стадии (2), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом, и суммарное количество алкиленоксида, полученного на стадии (2), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом. Суммарное превращение H_2O_2 и селективность в
15 отношении пропиленоксида рассчитывали по указанным выше уравнениям (II) и (III). Результаты показаны в таблице 2.

Пример 7

(1) Катализатор порошок силиката титана (Hunan Jianchang Petrochemical Co., Ltd. HTS) загружали в реактор с подвижным слоем (приобретенный у Chengdu YonTon Machinery Factory). Первый смешанный поток, содержащий пропилен, метанол и H_2O_2 ,
20 вводили в реактор с подвижным слоем, где в указанном первом смешанном потоке молярное отношение метанола, пропилена и H_2O_2 было 6:0,5:1 и концентрация катализатора в указанном первом смешанном потоке была 5 мас.%. Условия реакции
25 включали следующее: температура реакции была 50°C, реакционное давление было 3 МПа, время было 5 ч и рН первого смешанного потока (доведенного водным аммиаком) был 6. Количество H_2O_2 в смеси после реакции измеряли иодометрией и превращение H_2O_2 рассчитывали по указанному выше уравнению (1). Результат показан в таблице
30 2. Количество пропиленоксида, полученного на стадии (1), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом и суммарное количество алкиленоксида, полученного на стадии (1), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом.

(2) Реакционную смесь, полученную на стадии (1), вводили в разделительную колонну для отделения H_2O_2 , чтобы получить первый поток без H_2O_2 и второй поток,
35 содержащий непрореагировавший H_2O_2 . Содержание непрореагировавшего H_2O_2 во втором потоке измеряли иодометрией.

(3) Второй поток (в который добавляли пропилен) и порошок силиката титана (Hunan Jianchang Petrochemical Co., Ltd. HTS) в пропорции 100 частей по массе второго потока (во второй поток на 100 частей по массе непрореагировавшего H_2O_2 добавляли 150
40 частей по массе пропилена) и 5 частей по массе порошка силиката титана вводили в реактор с суспендированным слоем (приобретенный у Tianjin Aozhan Technology Co., Ltd.), чтобы провести эпокси́дирование. Реакционный поток доводили водным аммиаком до рН 9,5. Температура реакции была 45°C, реакционное давление было 2 МПа и время
45 реакции было 3 ч. Количество H_2O_2 в смеси после реакции измеряли иодометрией, количество пропиленоксида, полученного на стадии (3), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом, и суммарное количество алкиленоксида, полученного на стадии (3), определяли хроматографическим методом

с внутренним стандартом. Суммарное превращение H_2O_2 и селективность в отношении пропиленоксида рассчитывали по указанным выше уравнениям (II) и (III). Результаты показаны в таблице 2.

Пример 8

5 (1) Катализатор порошок силиката титана (Hunan Jianchang Petrochemical Co., Ltd. HTS) загружали в реактор с подвижным слоем (приобретенный у Chengdu YonTon Machinery Factory). Первый смешанный поток, содержащий пропилен, метанол и H_2O_2 , вводили в реактор с подвижным слоем, где в указанном первом смешанном потоке
10 молярное отношение метанола, пропилена и H_2O_2 было 5:1:1 и концентрация катализатора в указанном первом смешанном потоке была 5 мас.%. Условия реакции включали следующее: температура реакции была $40^\circ C$, реакционное давление было 2,5 МПа, время было 5,5 ч и рН первого смешанного потока (доведенного водным аммиаком) был 6. Количество H_2O_2 в смеси после реакции измеряли иодометрией и
15 превращение H_2O_2 рассчитывали по указанному выше уравнению (1). Результат показан в таблице 2. Количество пропиленоксида, полученного на стадии (1), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом, и суммарное количество алкиленоксида, полученного на стадии (1), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом.

20 (2) Реакционную смесь, полученную на стадии (1), (в которую добавляли пропилен) и порошок силиката титана в пропорции 100 частей по массе реакционной смеси, полученной на стадии (1), (в реакционную смесь на 100 частей по массе непрореагировавшего H_2O_2 добавляли 100 частей по массе пропилена) и 6 частей по
25 массе порошка силиката титана (Hunan Jianchang Petrochemical Co., Ltd. HTS) вводили в реактор с суспендированным слоем (приобретенный у Tianjin Aozhan Technology Co., Ltd.), чтобы провести эпоксицирование. Температура реакции была $55^\circ C$, реакционное давление было 2,3 МПа и время реакции было 5,5 ч. Количество H_2O_2 в смеси после
30 реакции измеряли иодометрией, количество пропиленоксида, полученного на стадии (2), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом, и суммарное количество алкиленоксида, полученного на стадии (2), определяли хроматографическим методом с внутренним стандартом.

35 Суммарное превращение H_2O_2 и селективность в отношении пропиленоксида рассчитывали по указанным выше уравнениям (II) и (III). Результаты показаны в таблице 2.

№	Превращение H_2O_2 на стадии (1)	Суммарное превращение H_2O_2	Селективность в отношении пропиленоксида
Пример 5	50,5%	98,2%	95,3%
Сравнительный пример 3	50,5%	89,9%	98,7%
Сравнительный пример 4	87,5%	99,4%	86,7%
Пример 6	78,6%	98,1%	96,0%
Пример 7	60,3%	99,2%	98,8%
Пример 8	70,5%	97,9%	95,1%

45 Из данных таблицы 2 видно, что сочетание реактора с подвижным слоем и реактора с суспендированным слоем могло повышать суммарное превращение H_2O_2 , уменьшать вероятность побочных реакций и иметь относительно высокую селективность в отношении пропиленоксида.

При сравнении примера 5 со сравнительными примерами 3-4 видно, что сочетание

реактора с подвижным слоем и реактора с суспендированным слоем могло преодолевать недостатки низкого превращения H_2O_2 в случае использования только реактора с подвижным слоем и низкой селективности в отношении пропиленоксида в случае использования только реактора с суспендированным слоем. К тому же, не было необходимости использовать много реакторов, соединенных последовательно, что позволяет снизить стоимость оборудования.

В целом, способ по данному изобретению объединяет по меньшей мере один реактор с суспендированным слоем по меньшей мере с одним реактором с неподвижным слоем и/или по меньшей мере с одним реактором с подвижным слоем так, чтобы преодолеть недостатки низкого превращения H_2O_2 в случае использования только реактора с неподвижным слоем и/или реактора с подвижным слоем и низкой селективности в отношении целевого алкиленоксида в случае использования только реактора с суспендированным слоем. К тому же, согласно данному изобретению нет необходимости использовать много реакторов, соединенных последовательно, что позволяет снизить стоимость оборудования и сократить производственный период.

Формула изобретения

1. Способ получения алкиленоксида эпоксицированием олефина, где указанный способ содержит стадии:

(1) в условиях первого эпоксицирования олефина в присутствии первого твердого катализатора первый смешанный поток, содержащий растворитель, олефин и H_2O_2 , подвергают эпоксицированию в одном или нескольких реакторах с неподвижным слоем и/или в одном или нескольких реакторах с подвижным слоем до тех пор, пока превращение H_2O_2 не достигнет 50%-95%,

затем,

необязательно, реакционную смесь, полученную на стадии (1), подвергают разделению, чтобы получить первый поток, не содержащий H_2O_2 , и второй поток, содержащий непрореагировавший H_2O_2 , и олефин вводят во второй поток, чтобы

получить второй смешанный поток, или

необязательно, олефин вводят в реакционную смесь, полученную на стадии (1), чтобы получить второй смешанный поток;

(2) в условиях второго эпоксицирования олефина реакционную смесь, полученную на стадии (1), или второй смешанный поток, полученный на стадии (1), и второй твердый катализатор вводят в один или несколько реакторов с суспендированным слоем для проведения эпоксицирования до тех пор, пока суммарное превращение H_2O_2 не достигнет 98% или более, при условии, что указанный способ получения алкиленоксида эпоксицированием олефина имеет селективность в отношении алкиленоксида 90% или более.

2. Способ по п.1, где молярное отношение растворителя, олефина и H_2O_2 равно 4-15:0,5-5:1.

3. Способ по п.1, где указанным растворителем является вода, ацетонитрил, спирт, имеющий 1-6 атомов углерода, или их смесь.

4. Способ по п.1, где условия первого эпоксицирования олефина в указанном реакторе с неподвижным слоем включают температуру 30-90°C, давление 0,5-4,5 МПа, объемную скорость первого смешанного потока 0,1-7 ч⁻¹ и рН 5-9,5.

5. Способ по п.1, где условия первого эпоксицирования олефина в указанном реакторе

с подвижным слоем включают температуру 30-90°C, давление 0,5-4,5 МПа, время 0,2-10 ч и рН 5-9,5.

5 6. Способ по п.1, где условия второго эпоксидирования олефина в указанном реакторе с суспендированным слоем включают температуру 30-90°C, давление 0,5-4,5 МПа, время 0,2-10 ч и используемое количество второго твердого катализатора 3-10 частей по массе на 100 частей по массе реакционной смеси, полученной на стадии (1), или второго смешанного потока, полученного на стадии (1).

10 7. Способ по п.1, где указанным первым твердым катализатором является катализатор, имеющий силикат титана в качестве активного компонента, и указанным вторым твердым катализатором является силикат титана.

15 8. Способ по п.1, где указанный способ дополнительно содержит то, что реакционную смесь, полученную на стадии (1), подвергают разделению, чтобы получить первый поток, не содержащий H_2O_2 , и второй поток, содержащий непрореагировавший H_2O_2 , и олефин вводят во второй поток, чтобы получить второй смешанный поток, где на 100 частей по массе непрореагировавшего H_2O_2 количество олефина, вводимого во второй поток, составляет 100-200 частей по массе.

20 9. Способ по п.1, где указанный способ дополнительно содержит то, что олефин вводят в реакционную смесь, полученную на стадии (1), чтобы получить второй смешанный поток, где на 100 частей по массе непрореагировавшего H_2O_2 в реакционной смеси, полученной на стадии (1), 100-200 частей по массе олефина вводят в реакционную смесь, полученную на стадии (1).

25 10. Способ по п.1, где указанный олефин выбран из группы, состоящей из этилена, пропилена, 1-бутена, изобутена, цис-2-бутена, транс-2-бутена и их смесей.

30

35

40

45