



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105367460 B

(45)授权公告日 2017. 11. 03

(21)申请号 201410424895.1

C07C 317/14(2006.01)

(22)申请日 2014.08.26

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105367460 A

CN 103787931 A, 2014.05.14,

CN 102558150 A, 2012.07.11,

CN 103787933 A, 2014.05.14,

CN 103787932 A, 2014.05.14,

(43)申请公布日 2016.03.02

(73)专利权人 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

专利权人 中国石油化工股份有限公司石油  
化工科学研究院

Ravinder S. Reddy等.Sulfoxidation of  
Thioethers using Titanium Silicate  
Molecular Sieve Catalysts.《J. CHEM.  
SOC., CHEM. COMMUN.》.1992,(第2期),第84-85  
页.

(72)发明人 史春风 林民 朱斌

Sahid Hussain 等.Borax-catalyzed and  
pH-controlled selective oxidation of  
organic sulfides by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: an  
environmentally clean protoco.  
《Eur.J.Org.Chem.》.2009,第3319-3322页.

(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 刘国平 顾映芬

审查员 靳贝贝

(51)Int.Cl.

C07C 315/02(2006.01)

C07C 317/04(2006.01)

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

一种硫醚氧化方法

(57)摘要

本发明公开了一种硫醚氧化方法,包括向固定床反应器中连续送入一种液体混合物,使所述液体混合物在氧化反应条件下流过催化剂床层,以与装填在催化剂床层中的钛硅分子筛接触反应,所述液体混合物含有硫醚、至少一种氧化剂以及可选的至少一种溶剂,其中,该方法还包括在氧化剂转化率和/或目标氧化产物选择性下降至一定程度时,提高硫醚的重时空速直至氧化剂转化率和/或目标氧化产物选择性升高至满足要求。本发明的方法即使长周期连续运转,也能将氧化剂转化率和/或目标产物选择性维持在较高的范围内,从而有效地延长作为催化剂的钛硅分子筛的单程使用寿命,降低再生频率,延长装置的稳定运行时间。本发明的方法简便易行,利于工业化生产应用。

1. 一种硫醚氧化方法,该方法包括向固定床反应器中连续送入一种液体混合物,使所述液体混合物在氧化反应条件下流过催化剂床层,以与装填在所述催化剂床层中的钛硅分子筛接触反应,所述液体混合物含有硫醚、至少一种氧化剂以及可选的至少一种溶剂,所述氧化剂为过氧化物,所述硫醚为二甲基硫醚和/或苯甲硫醚,其中,该方法还包括在满足条件1和/或满足条件2时,提高硫醚的重时空速直至氧化剂转化率 $C'$ 升高至满足条件3和/或目标氧化产物选择性 $S'$ 升高至满足条件4:

条件1、某一时间 $t$ 下的氧化剂转化率 $C_t$ 与初始氧化剂转化率 $C_0$ 的比值 $C_t/C_0$ 为 $0.85 \leq C_t/C_0 < 1$ ;

条件2、某一时间 $t$ 下的目标氧化产物选择性 $S_t$ 与初始目标氧化产物选择性 $S_0$ 的比值 $S_t/S_0$ 为 $0.85 \leq S_t/S_0 < 1$ ;

条件3、氧化剂转化率 $C'$ 与初始氧化剂转化率 $C_0$ 的比值 $C'/C_0$ 为 $0.9 \leq C'/C_0 \leq 1$ ;

条件4、目标氧化产物选择性 $S'$ 与初始目标氧化产物选择性 $S_0$ 的比值 $S'/S_0$ 为 $0.9 \leq S'/S_0 \leq 1$ 。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,条件1中, $C_t/C_0 < 0.9$ ;条件2中, $S_t/S_0 < 0.9$ 。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,硫醚的初始重时空速为 $0.01-50h^{-1}$ ,以 $0.01-2h^{-1}$ /天的幅度提高硫醚的重时空速。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述催化剂床层包括第一催化剂床层和第二催化剂床层,以液体混合物的流动方向为基准,所述第一催化剂床层位于所述第二催化剂床层的上游,所述第一催化剂床层装填的钛硅分子筛与所述第二催化剂床层装填的钛硅分子筛相同或不同。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中,所述第一催化剂床层装填的钛硅分子筛为空心钛硅分子筛,所述空心钛硅分子筛为MFI结构的钛硅分子筛,该钛硅分子筛的晶粒为空心结构,该空心结构的空腔部分的径向长度为5-300纳米,且该钛硅分子筛在 $25^\circ C$ 、 $P/P_0=0.10$ 、吸附时间为1小时的条件下测得的苯吸附量为至少70毫克/克,该钛硅分子筛的低温氮吸附的吸附等温线和脱附等温线之间存在滞后环;

所述第二催化剂床层装填的钛硅分子筛为钛硅分子筛TS-1。

6. 根据权利要求4或5所述的方法,其中,所述第一催化剂床层装填的钛硅分子筛与所述第二催化剂床层装填的钛硅分子筛的重量比为1-20:1。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述第一催化剂床层装填的钛硅分子筛与所述第二催化剂床层装填的钛硅分子筛的重量比为2-10:1。

8. 根据权利要求4或5所述的方法,其中,所述液体混合物流过第一催化剂床层的表观速度为 $v_1$ ,流过第二催化剂床层的表观速度为 $v_2$ , $v_1 < v_2$ 。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中, $v_2/v_1=1.5-10$ 。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中, $v_2/v_1=2-5$ 。

11. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述液体混合物流过第一催化剂床层的表观速度为 $v_1$ ,流过第二催化剂床层的表观速度为 $v_2$ , $v_1 < v_2$ 。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中, $v_2/v_1=1.5-10$ 。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中, $v_2/v_1=2-5$ 。

14. 根据权利要求4或5所述的方法,其中,所述液体混合物在第一催化剂床层中的停留

时间为 $T_1$ ,在催化剂床层中的总停留时间为 $T$ , $T_1/T=0.3-0.95$ 。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中, $T_1/T=0.5-0.9$ 。

16. 根据权利要求8所述的方法,其中,所述液体混合物在第一催化剂床层中的停留时间为 $T_1$ ,在催化剂床层中的总停留时间为 $T$ , $T_1/T=0.3-0.95$ 。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中, $T_1/T=0.5-0.9$ 。

18. 根据权利要求1、4和5中任意一项所述的方法,其中,至少部分所述催化剂为经再生的以钛硅分子筛作为催化剂的反应装置的卸出剂,所述卸出剂为氨肟化反应装置的卸出剂、羟基化反应装置的卸出剂和环氧化反应装置的卸出剂中的一种或多种。

19. 根据权利要求8所述的方法,其中,至少部分所述催化剂为经再生的以钛硅分子筛作为催化剂的反应装置的卸出剂,所述卸出剂为氨肟化反应装置的卸出剂、羟基化反应装置的卸出剂和环氧化反应装置的卸出剂中的一种或多种。

20. 根据权利要求14所述的方法,其中,至少部分所述催化剂为经再生的以钛硅分子筛作为催化剂的反应装置的卸出剂,所述卸出剂为氨肟化反应装置的卸出剂、羟基化反应装置的卸出剂和环氧化反应装置的卸出剂中的一种或多种。

21. 根据权利要求1、4和5中任意一项所述的方法,其中,该方法还包括向所述液体混合物中送入至少一种碱,所述碱的送入量使得与所述催化剂接触的混合物的pH值处于6.5-9的范围内。

22. 根据权利要求8所述的方法,其中,该方法还包括向所述液体混合物中送入至少一种碱,所述碱的送入量使得与所述催化剂接触的混合物的pH值处于6.5-9的范围内。

23. 根据权利要求14所述的方法,其中,该方法还包括向所述液体混合物中送入至少一种碱,所述碱的送入量使得与所述催化剂接触的混合物的pH值处于6.5-9的范围内。

24. 根据权利要求18所述的方法,其中,该方法还包括向所述液体混合物中送入至少一种碱,所述碱的送入量使得与所述催化剂接触的混合物的pH值处于6.5-9的范围内。

25. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述硫醚与所述氧化剂的初始摩尔比为0.1-50:1。

26. 根据权利要求1、3-5和25中任意一项所述的方法,其中,所述氧化剂为过氧化氢、叔丁基过氧化氢、过氧化异丙苯、环己基过氧化氢、过氧乙酸和过氧丙酸中的一种或两种以上。

27. 根据权利要求1所述的方法,其中,催化剂床层内的温度为0-120°C;以表压计,所述固定床反应器内的压力为0-5MPa。

## 一种硫醚氧化方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种硫醚氧化方法。

### 背景技术

[0002] 亚砷类物质是重要的含硫化合物,如二甲基亚砷(DMSO)是一种含硫有机化合物,常温下为无色透明液体,具有高极性、高吸湿性、可燃和高沸点非质子等特性。二甲基亚砷溶于水、乙醇、丙酮、乙醚和氯仿,是极性强的惰性溶剂,广泛用作溶剂和反应试剂。并且,二甲基亚砷具有很高的选择性抽提能力,可用作烷烃与芳香烃分离的提取溶剂,例如:二甲基亚砷可用于芳烃或丁二烯的抽提,在丙烯腈聚合反应中作为加工溶剂和抽丝溶剂,作为聚氨酯的合成溶剂及抽丝溶剂,作为聚酰胺、氟氯苯胺、聚酰亚胺和聚砷的合成溶剂。同时,在医药工业中,二甲基亚砷不仅可以直接作为某些药物的原料及载体,而且还能起到消炎止痛、利尿、镇静等作用,因此常作为止痛药物的活性组分添加于药物中。另外,二甲基亚砷也可作为电容介质、防冻剂、刹车油、稀有金属提取剂等。

[0003] 目前,亚砷一般采用硫醚氧化法制得,可以使用的氧化剂包括硝酸、过氧化物和臭氧等。

[0004] 在采用氧化剂(特别是过氧化物)将硫醚氧化时,如果使用钛硅分子筛作为催化剂,能够提高氧化剂的转化率和目标氧化产物的选择性。但是随反应时间的延长,钛硅分子筛的催化活性会呈下降趋势,导致氧化剂转化率和目标氧化产物选择性明显降低。当反应在固定床反应器中进行时,由于钛硅分子筛催化活性降低,需要将钛硅分子筛在反应器内或反应器外进行再生,导致反应器停工,从而影响生产效率并提高装置的运行成本。

[0005] 经再生的催化剂重新投入运行时,特别是经反应器内再生后重新投入运行时,催化剂的活性波动较大,需要很长时间才能稳定,导致目标氧化产物选择性降低,这不仅会降低装置的运转效率,而且还需要后续分离纯化工序对操作条件进行调整,增加了操作的复杂性;同时,还需要结合提高反应温度等操作来实现反应的平稳运行,但这些措施往往会加速催化剂失活。

[0006] 因此,对于以钛硅分子筛作为催化剂的硫醚氧化反应而言,如何延长作为催化剂的钛硅分子筛的单程使用寿命,降低再生频率是提高生产效率并降低运行成本的关键环节之一。

### 发明内容

[0007] 本发明旨在解决以钛硅分子筛作为催化剂的硫醚氧化反应存在的上述不足,提供一种硫醚氧化方法,该方法即使长周期连续运转也能将氧化剂转化率和/或目标氧化产物选择性稳定在较高水平,从而有效地延长钛硅分子筛的单程使用寿命,降低再生频率。

[0008] 本发明提供了一种硫醚氧化方法,该方法包括向固定床反应器中连续送入一种液体混合物,使所述液体混合物在氧化反应条件下流过催化剂床层,以与装填在所述催化剂床层中的钛硅分子筛接触反应,所述液体混合物含有硫醚、至少一种氧化剂以及可选的至

少一种溶剂,其中,该方法还包括在满足条件1和/或满足条件2时,提高硫醚的重时空速直至氧化剂转化率 $C'$ 升高至满足条件3和/或目标氧化产物选择性 $S'$ 升高至满足条件4:

[0009] 条件1、某一时间 $t$ 下的氧化剂转化率 $C_t$ 与初始氧化剂转化率 $C_0$ 的比值 $C_t/C_0$ 为 $0.85 \leq C_t/C_0 < 1$ ;

[0010] 条件2、某一时间 $t$ 下的目标氧化产物选择性 $S_t$ 与初始目标氧化产物选择性 $S_0$ 的比值 $S_t/S_0$ 为 $0.85 \leq S_t/S_0 < 1$ ;

[0011] 条件3、氧化剂转化率 $C'$ 与初始氧化剂转化率 $C_0$ 的比值 $C'/C_0$ 为 $0.9 \leq C'/C_0 \leq 1$ ;

[0012] 条件4、目标氧化产物选择性 $S'$ 与初始目标氧化产物选择性 $S_0$ 的比值 $S'/S_0$ 为 $0.9 \leq S'/S_0 \leq 1$ 。

[0013] 根据本发明的方法,即使长周期连续运转,也能将氧化剂转化率和目标产物选择性维持在较高的范围内,从而有效地延长作为催化剂的钛硅分子筛的单程使用寿命,降低催化剂的再生频率,延长装置的稳定运行时间,提高装置的运行效率。并且,本发明的方法简便易行,利于工业化生产应用。

### 具体实施方式

[0014] 本发明提供了一种硫醚氧化方法,该方法包括向固定床反应器中连续送入一种液体混合物,使所述液体混合物在氧化反应条件下流过催化剂床层,以与装填在所述催化剂床层中的钛硅分子筛接触反应,所述液体混合物含有硫醚、至少一种氧化剂以及可选的至少一种溶剂。

[0015] 本发明中,“至少一种”表示一种或两种以上;“可选的”表示含或不含。

[0016] 根据本发明的方法,所述硫醚可以为各种含有-S-键的化合物,优选所述硫醚选自碳原子数为2-18的硫醚,更优选为二甲基硫醚或苯甲硫醚。

[0017] 根据本发明的方法,所述氧化剂可以为常见的各种能够将硫醚氧化的物质。本发明的方法特别适用于以过氧化物作为氧化剂来氧化硫醚的场合,这样能够显著提高过氧化物的有效利用率。所述过氧化物是指分子结构中含有-O-O-键的化合物,可以选自过氧化氢、有机过氧化物和过酸。所述有机过氧化物是指过氧化氢分子中的一个或两个氢原子被有机基团取代而得到的物质。所述过酸是指分子结构中含有-O-O-键的有机含氧酸。本发明中,所述氧化剂的具体实例可以包括但不限于:过氧化氢、叔丁基过氧化氢、过氧化异丙苯、环己基过氧化氢、过氧乙酸和过氧丙酸。优选地,所述氧化剂为过氧化氢,这样能够进一步降低分离成本。

[0018] 所述过氧化氢可以为本领域常用的以各种形式存在的过氧化氢。从进一步提高根据本发明的方法的安全性的角度出发,根据本发明的方法优选使用以水溶液形式存在的过氧化氢。根据本发明的方法,在所述过氧化氢以水溶液形式提供时,所述过氧化氢水溶液的浓度可以为本领域的常规浓度,例如:20-80重量%。浓度满足上述要求的过氧化氢的水溶液可以采用常规方法配制,也可以商购得到,例如:可以为能够商购得到的30重量%的双氧水、50重量%的双氧水或70重量%的双氧水。

[0019] 所述氧化剂的用量可以为常规选择,没有特别限定。一般地,硫醚与氧化剂的初始摩尔比可以为0.1-50:1。在目标氧化产物为亚砷(如二甲基亚砷)时,硫醚(如二甲基硫醚)与氧化剂的初始摩尔比可以为0.2-10:1,如为0.5-2:1。可以将装置稳定之后,硫醚与氧化

剂之间的摩尔比作为初始摩尔比。

[0020] 根据本发明的方法,钛硅分子筛是钛原子取代晶格骨架中一部分硅原子的一类沸石的总称,可以用化学式 $x\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 表示。本发明对于钛硅分子筛中钛原子的含量没有特别限定,可以为本领域的常规选择。具体地, $x$ 可以为0.0001-0.05,优选为0.01-0.03,更优选为0.015-0.025。

[0021] 根据本发明的方法,所述钛硅分子筛可以为常见的具有各种拓扑结构的钛硅分子筛,例如:所述钛硅分子筛可以选自MFI结构的钛硅分子筛(如TS-1)、MEL结构的钛硅分子筛(如TS-2)、BEA结构的钛硅分子筛(如Ti-Beta)、MWW结构的钛硅分子筛(如Ti-MCM-22)、MOR结构的钛硅分子筛(如Ti-MOR)、TUN结构的钛硅分子筛(如Ti-TUN)、二维六方结构的钛硅分子筛(如Ti-MCM-41、Ti-SBA-15)和其它结构的钛硅分子筛(如Ti-ZSM-48)等。所述钛硅分子筛优选选自MFI结构的钛硅分子筛、MEL结构的钛硅分子筛和BEA结构的钛硅分子筛,更优选为MFI结构的钛硅分子筛。

[0022] 根据本发明的方法,所述钛硅分子筛优选为空心钛硅分子筛,这样能够获得进一步延长的催化剂单程使用寿命,同时还能获得更好的催化效果,获得更高的产物选择性。所述空心钛硅分子筛为MFI结构的钛硅分子筛,该钛硅分子筛的晶粒为空心结构,该空心结构的空腔部分的径向长度为5-300纳米,且该钛硅分子筛在25℃、 $P/P_0=0.10$ 、吸附时间为1小时的条件下测得的苯吸附量为至少70毫克/克,该钛硅分子筛的低温氮吸附的吸附等温线和脱附等温线之间存在滞后环。所述空心钛硅分子筛可以商购得到(例如商购自中国石化湖南建长石化股份有限公司的牌号为HTS的分子筛),也可以根据CN1132699C中公开的方法制备得到。

[0023] 根据本发明的方法,所述钛硅分子筛装填在固定床反应器的催化剂床层中,从而与所述液体混合物接触。所述催化剂床层的数量可以为一个或多个。在催化剂床层的数量为多个时,可以为位于一个固定床反应器的不同区域,也可以位于多个固定床反应器中。

[0024] 在本发明的一种实施方式中,所述催化剂床层含有第一催化剂床层和第二催化剂床层,以所述液体混合物的流动方向为基准,所述第一催化剂床层位于所述第二催化剂床层的上游,即所述液体混合物先流过第一催化剂床层,再流过第二催化剂床层。所述第一催化剂床层与所述第二催化剂床层中装填的钛硅分子筛的种类可以为相同,也可以为不同。优选地,所述第一催化剂床层装填的钛硅分子筛为空心钛硅分子筛。更优选地,所述第一催化剂床层装填的钛硅分子筛为空心钛硅分子筛,所述第二催化剂床层装填的钛硅分子筛为钛硅分子筛TS-1,这样不仅能够进一步延长钛硅分子筛的单程使用寿命,而且能进一步提高产物选择性。

[0025] 在所述催化剂床层含有第一催化剂床层和第二催化剂床层时,所述第一催化剂床层中装填的钛硅分子筛与所述第二催化剂床层中装填的钛硅分子筛的重量比可以为1-20:1,优选为2-10:1。

[0026] 在所述催化剂床层含有第一催化剂床层和第二催化剂床层时,所述液体混合物流过第一催化剂床层和第二催化剂床层的表观速度可以为相同,也可以为不同。优选地,所述液体混合物流过第一催化剂床层的表观速度为 $v_1$ ,流过第二催化剂床层的表观速度为 $v_2$ ,其中, $v_1 < v_2$ ,这样能够进一步延长钛硅分子筛的单程使用寿命。更优选地, $v_2/v_1=1.5-10$ 。进一步优选地, $v_2/v_1=2-5$ 。

[0027] 本发明中,所述表观速度是指单位时间内通过催化剂床层全程的液体混合物的质量流量(以kg/s计)与催化剂床层的某一横截面的面积(以 $m^2$ 计)的比值。一般地,可以将单位时间内送入固定床反应器的液体混合物的质量作为“单位时间内通过全部催化剂床层的液体混合物的质量流量”。液体混合物在第一催化剂床层中的表观速度一般可以在 $0.05-100\text{kg}/(m^2 \cdot s)$ 的范围内。

[0028] 可以采用各种方法来调节所述液体混合物在第一催化剂床层和第二催化剂床层中的表观速度。例如,可以通过选择催化剂床层的横截面积来调节液体混合物的表观速度。具体地,可以使所述第一催化剂床层的横截面积大于所述第二催化剂床层的横截面积,从而使得 $v_1 < v_2$ ,优选使得 $v_1/v_2$ 为 $1.5-10$ ,更优选使得 $v_1/v_2$ 为 $2-5$ 。根据预期的表观速度来确定催化剂床层的横截面积的方法是本领域技术人员所公知的,本文不再详述。

[0029] 在所述催化剂床层含有第一催化剂床层和第二催化剂床层时,所述液体混合物在第一催化剂床层中的停留时间为 $T_1$ ,在催化剂床层中的总停留时间为 $T$ ,优选地, $T_1/T=0.3-0.95$ 。更优选地, $T_1/T=0.5-0.9$ ,这样能够获得更好的反应效果。

[0030] 在所述催化剂床层含有第一催化剂床层和第二催化剂床层时,所述第一催化剂床层和第二催化剂床层各自可以含有一个或多个催化剂床层。在第一催化剂床层和/或第二催化剂床层含有多个催化剂床层时,多个催化剂床层之间可以为串联连接,也可以为并联连接,还可以为串联与并联的组合,例如:将多个催化剂床层分为多组,每组内的催化剂床层为串联连接和/或并联连接,各组之间为串联连接和/或并联连接。所述第一催化剂床层和所述第二催化剂床层可以设置在同一反应器的不同区域,也可以设置在不同的反应器中。

[0031] 在采用钛硅分子筛作为催化剂的各种反应(一般指非硫醚氧化反应)装置中,如氨肟化反应、羟基化反应和环氧化反应装置中,通常在装置运行一段时间之后,催化剂的催化活性下降,需要进行器内或器外再生,当即使进行再生也很难获得满意的活性时,需要将催化剂从装置中卸出(即,更换催化剂),而卸出的催化剂(即,卸出剂或废催化剂)目前的处理方法通常是堆积掩埋,一方面占用了宝贵的土地资源和库存空间,另一方面钛硅分子筛生产成本较高,直接废弃不用也造成了极大的浪费。

[0032] 本发明的发明人在研究过程中发现,如果将这些卸出剂进行再生,将得到的再生剂作为本发明方法中使用的催化剂,仍然能够获得高的催化活性。

[0033] 因此,根据本发明的方法,至少部分钛硅分子筛为经再生的以钛硅分子筛作为催化剂的反应装置的卸出剂。所述卸出剂可以为从各种使用钛硅分子筛作为催化剂的装置中卸出的卸出剂,例如可以为从氧化反应装置中卸出的卸出剂。所述氧化反应可以为各种氧化反应,例如所述卸出剂可以为氨肟化反应装置的卸出剂、羟基化反应装置的卸出剂和环氧化反应装置的卸出剂中的一种或两种以上,具体可以为环己酮氨肟化反应装置的卸出剂、苯酚羟基化反应装置的卸出剂和丙烯环氧化反应装置的卸出剂中的一种或两种以上。

[0034] 将卸出剂进行再生的条件没有特别限定,可以根据卸出剂的来源进行适当的选择,例如:高温焙烧和/或溶剂洗涤。

[0035] 经再生的卸出剂的活性根据其来源而有所不同。一般地,经再生的卸出剂的活性可以为其在新鲜时的活性(即,新鲜剂的活性)的 $5-95\%$ 。优选地,经再生的卸出剂的活性可以为其在新鲜时的活性的 $10-90\%$ ,更优选为其在新鲜时的活性的 $10-60\%$ 。在经再生的卸

出剂的活性为其在新鲜时的活性的10-60%时,不仅能够获得令人满意的目标氧化产物选择性,而且能够获得进一步提高的氧化剂有效利用率和进一步延长的钛硅分子筛单程使用寿命。进一步优选地,经再生的卸出剂的活性为其在新鲜时的活性的30-55%。所述新鲜钛硅分子筛的活性一般为95%以上。

[0036] 所述活性通过以下方法测定:分别将经再生的卸出剂和新鲜剂用作环己酮氨肟化反应的催化剂,该氨肟化反应的条件为:催化剂(以钛硅分子筛计)、36重量%的氨水(以 $\text{NH}_3$ 计)、30重量%的双氧水(以 $\text{H}_2\text{O}_2$ 计)、叔丁醇和环己酮按质量比1:7.5:10:7.5:10,在大气压力下于80℃反应2h。分别计算以经再生的卸出剂和新鲜剂为催化剂时环己酮的转化率,并将其作为经再生的卸出剂和新鲜剂的活性,其中,环己酮的转化率=[(加入的环己酮的摩尔量-未反应的环己酮的摩尔量)/加入的环己酮的摩尔量] $\times$ 100%。

[0037] 在至少部分催化剂为经再生的反应装置卸出剂时,以所述催化剂的总量为基准,经再生的反应装置卸出剂的含量优选为5重量%以上。根据本发明的方法,即使全部催化剂为经再生的反应装置卸出剂时,仍然能够获得较高的催化活性。

[0038] 根据本发明的方法,所述钛硅分子筛可以为钛硅分子筛原粉,也可以为成型钛硅分子筛,优选为成型钛硅分子筛。成型钛硅分子筛一般含有作为活性成分的钛硅分子筛和作为粘结剂的载体,其中,钛硅分子筛的含量可以为常规选择。一般地,以所述成型钛硅分子筛的总量为基准,钛硅分子筛的含量可以为5-95重量%,优选为10-95重量%,更优选为70-95重量%;所述载体的含量可以为5-95重量%,优选为5-90重量%,更优选为5-30重量%。所述成型钛硅分子筛的载体可以为常规选择,如氧化铝和/或氧化硅。制备所述成型钛硅分子筛的方法是本领域所公知的,本文不再详述。所述成型钛硅分子筛的颗粒大小也没有特别限定,可以根据具体形状进行适当的选择。具体地,所述成型钛硅分子筛的平均粒径可以为4-5000微米,优选为5-2000微米,如40-1000微米。所述平均粒径为体积平均粒径,可以采用激光粒度仪测定。

[0039] 根据本发明的方法,所述液体混合物优选还含有至少一种溶剂。所述溶剂可以为各种既能够溶解硫醚和氧化剂或促进二者混合,又能够溶解目标氧化产物的液体物质。一般地,所述溶剂可以选自水、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 的醇、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_8$ 的酮和 $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ 的腈。所述溶剂的具体实例可以包括但不限于:水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、叔丁醇、异丁醇、丙酮、丁酮和乙腈。优选地,所述溶剂选自水和 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 的醇。更优选地,所述溶剂为甲醇和/或水。

[0040] 所述溶剂的用量可以根据硫醚和氧化剂的用量进行适当的选择。一般地,所述溶剂与所述硫醚的初始摩尔比可以为0.1-100:1,优选为0.2-80:1。可以将装置稳定运行之后溶剂与硫醚之间的摩尔比作为初始摩尔比。

[0041] 根据本发明的方法,在目标氧化产物为亚砷(例如:二甲基亚砷)时,优选还包括向所述液体混合物中送入至少一种碱性物质,所述碱性物质的添加量使得该液体混合物pH值处于6.5-9的范围内,这样能够获得更好的反应效果。更优选地,所述碱性物质的添加量使得所述液体混合物的pH值处于7-8.5的范围内。在与钛硅分子筛接触的液体混合物的pH值在6.5以上(或者为7以上)时,如果使用碱,进一步提高该液体混合物的pH值,仍然能够获得上述效果。所述液体混合物的pH值是指在25℃且1标准大气压下,测定的该液体原料的pH值。

[0042] 本文中,所述碱性物质是指其水溶液的pH值为大于7的物质。所述碱性物质的具体



实例可以包括但不限于：氨（即， $\text{NH}_3$ ）、胺、季铵碱和 $\text{M}^1(\text{OH})_n$ （其中， $\text{M}^1$ 为碱金属或碱土金属， $n$ 为与 $\text{M}^1$ 的化合价相同的整数）。

[0043] 作为所述碱性物质，氨可以以液氨的形式引入，也可以以水溶液形式引入，还可以以气体的形式引入。作为水溶液形式的氨（即，氨水）的浓度没有特别限定，可以为常规选择，例如1-36重量%。

[0044] 作为所述碱性物质，胺是指氨上的氢部分或全部被烃基取代形成的物质，包括一级胺、二级胺和三级胺。所述胺具体可以为式I所示的物质和/或 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{11}$ 的杂环胺，

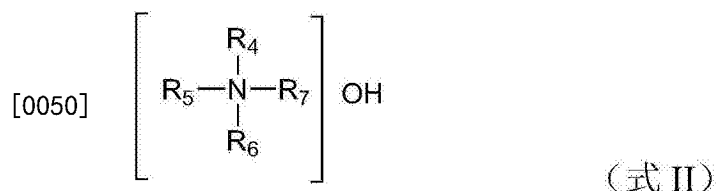


[0046] 式I中， $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 和 $\text{R}_3$ 各自可以为H或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 的烃基（如 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 的烷基），且 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 和 $\text{R}_3$ 不同时为H。本文中， $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 的烷基包括 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 的直链烷基和 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$ 的支链烷基，其具体实例可以包括但不限于：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基和正己基。

[0047] 胺的具体实例可以包括但不限于：甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、正丙胺、二正丙胺、三正丙胺、异丙胺、二异丙胺、正丁基胺、二正丁基胺、三正丁基胺、仲丁基胺、二异丁基胺、三异丁基胺、叔丁基胺、正戊胺、二正戊胺、三正戊胺、新戊胺、异戊胺、二异戊胺、三异戊胺、叔戊胺、正己胺和正辛胺。

[0048] 所述杂环胺是指环上具有氮原子且该氮原子上具有孤对电子的化合物。所述杂环胺例如可以为取代或未取代的吡咯、取代或未取代的四氢吡咯、取代或未取代的吡啶、取代或未取代的六氢吡啶、取代或未取代的咪唑、取代或未取代的吡唑、取代或未取代的喹啉、取代或未取代的二氢喹啉、取代或未取代的四氢喹啉、取代或未取代的十氢喹啉、取代或未取代的异喹啉以及取代或未取代的嘧啶中的一种或多种。

[0049] 作为所述碱性物质，季铵碱具体可以为式II所示的物质，



[0051] 式II中， $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 和 $\text{R}_7$ 各自可以为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 的烃基（如 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 的烷基）。所述 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 的烷基包括 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 的直链烷基和 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$ 的支链烷基，其具体实例可以包括但不限于：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、异戊基、叔戊基和正己基。

[0052] 所述季铵碱的具体实例可以包括但不限于：四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵（包括四正丙基氢氧化铵和四异丙基氢氧化铵）、四丁基氢氧化铵（包括四正丁基氢氧化铵、四仲丁基氢氧化铵、四异丁基氢氧化铵和四叔丁基氢氧化铵）和四戊基氢氧化铵。

[0053] 作为所述碱性物质， $\text{M}^1(\text{OH})_n$ 为碱金属的氢氧化物或碱土金属的氢氧化物，例如可以为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁、氢氧化钡和氢氧化钙。

[0054] 根据本发明的方法，所述碱性物质可以直接使用，也可以将所述碱性物质配制成溶液后使用。可以将碱性物质与氧化剂以及任选地溶剂混合后送入固定床反应器中，所述

混合可以在反应器外进行,也可以在反应器内进行,没有特别限定。

[0055] 根据本发明的方法,在满足条件1和/或满足条件2时,提高硫醚的重时空速直至氧化剂转化率 $C'$ 升高至满足条件3和/或目标氧化产物选择性 $S'$ 升高至满足条件4:

[0056] 条件1、某一时间 $t$ 下的氧化剂转化率 $C_t$ 与初始氧化剂转化率 $C_0$ 的比值 $C_t/C_0$ 为 $0.85 \leq C_t/C_0 < 1$ ;

[0057] 条件2、某一时间 $t$ 下的目标氧化产物选择性 $S_t$ 与初始目标氧化产物选择性 $S_0$ 的比值 $S_t/S_0$ 为 $0.85 \leq S_t/S_0 < 1$ ;

[0058] 条件3、氧化剂转化率 $C'$ 与初始氧化剂转化率 $C_0$ 的比值 $C'/C_0$ 为 $0.9 \leq C'/C_0 \leq 1$ ;

[0059] 条件4、目标氧化产物选择性 $S'$ 与初始目标氧化产物选择性 $S_0$ 的比值 $S'/S_0$ 为 $0.9 \leq S'/S_0 \leq 1$ 。

[0060] 在满足上述条件1和/或条件2时提高硫醚的重时空速,能够使原本呈现下降趋势将氧化剂转化率和/或目标氧化产物选择性长时间维持在较高水平。

[0061] 在获得令人满意的装置稳定运行时间的前提下,从进一步延长钛硅分子筛的单程使用寿命的角度出发,条件1中, $C_t/C_0 < 0.9$ ;条件2中, $S_t/S_0 < 0.9$ 。

[0062] 本发明中,氧化剂转化率 = (参与反应的氧化剂的摩尔数/加入的氧化剂的摩尔数)  $\times 100\%$ ;

[0063] 目标氧化产物选择性 = (得到的反应混合物中目标氧化产物的摩尔数/参与反应的硫醚的摩尔数)  $\times 100\%$ ;

[0064] 其中,参与反应的氧化剂的摩尔数 = 加入的氧化剂的摩尔数 - 得到的反应混合物中剩余的氧化剂的摩尔数;

[0065] 参与反应的硫醚的摩尔数 = 加入的硫醚的摩尔数 - 得到的反应混合物中剩余的硫醚的摩尔数。

[0066] 根据本发明的方法,可以在满足条件1和条件2中的一者或两者时,提高硫醚的重时空速。具体地,可以在满足条件1时,提高硫醚的重时空速;也可以在满足条件2时,提高硫醚的重时空速;还可以在满足条件1和条件2时,提高硫醚的重时空速。可以在满足条件3和条件4中的一者或两者时,停止提高硫醚的重时空速。具体地,可以在满足条件3时,停止提高硫醚的重时空速;也可以在满足条件4时,停止提高硫醚的重时空速;还可以在满足条件3和条件4时,停止提高硫醚的重时空速。从进一步氧化剂的转化率和目标氧化产物的选择性的角度出发,优选在满足条件1或者条件2时,提高硫醚的重时空速,在满足条件3和条件4时,停止提高硫醚的重时空速。

[0067] 可以通过在反应过程中连续监测从固定床反应器中输出的反应混合物的组成来确定氧化剂转化率 $C_t$ 和 $C'$ 以及目标氧化产物选择性 $S_t$ 和 $S'$ 。

[0068] 本发明中,初始氧化剂转化率 $C_0$ 和初始目标氧化产物选择性 $S_0$ 由固定床反应器稳定运行后,从固定床反应器输出的首批反应混合物的组成确定。例如,可以将固定床反应器稳定运行0.5-10小时以内得到的反应混合物作为首批反应混合物。

[0069] 可以采用常规方法测定从固定床反应器中输出的反应混合物的组成,例如气相色谱法。

[0070] 根据本发明的方法,尽管在满足条件1和/或满足条件2时,提高硫醚的重时空速直至氧化剂转化率 $C'$ 升高至满足条件3和/或目标氧化产物选择性 $S'$ 升高至满足条件4即可,

但是优选以 $0.01-2\text{h}^{-1}$ /天的幅度提高硫醚的重时空速,这样能够获得更长的装置稳定运行时间。更优选地,以 $0.02-1\text{h}^{-1}$ /天的幅度提高硫醚的重时空速。

[0071] 根据本发明的方法,硫醚的初始重时空速随装置的开工条件而定。优选地,硫醚的初始重时空速为 $0.01-50\text{h}^{-1}$ ,这样一方面更有利于实际操作,另一方面还能获得更长的装置稳定性运行时间。更优选地,硫醚的初始重时空速为 $0.05-20\text{h}^{-1}$ ,如 $0.5-10\text{h}^{-1}$ 。根据本发明的方法,在反应前期,可以较低的幅度提高硫醚的重时空速;在反应后期,可以较高的幅度提高硫醚的重时空速。硫醚的初始重时空速是指装置实现稳定运行时硫醚的重时空速,以催化剂床层中全部钛硅分子筛的总量为基准。

[0072] 根据本发明的方法,在满足条件3和/或满足条件4时,停止提高硫醚的重时空速并将硫醚的重时空速保持为升高后的数值。

[0073] 根据本发明的方法,可以通过提高液体混合物中硫醚的含量来提高硫醚的重时空速。在提高硫醚的重时空速时,其余物料的重时空速一般保持不变。

[0074] 根据本发明的方法,所述氧化反应条件随目标氧化产物而定。一般地,催化剂床层内的温度可以为 $0-120^{\circ}\text{C}$ ,优选为 $20-80^{\circ}\text{C}$ ;以表压计,固定床反应器内的压力可以为 $0-5\text{MPa}$ ,优选为 $0.1-3\text{MPa}$ 。根据本发明的方法,在所述催化剂床层为多个时,例如前文所述的第一催化剂床层和第二催化剂床层,多个催化剂床层的反应条件可以相同也可以不同。从操作便利性的角度出发,多个催化剂床层的反应条件相同。

[0075] 根据本发明的方法还可以包括将从固定床反应器中输出的反应混合物进行分离,以得到目标氧化产物(如亚砷)以及未反应的反应物。将反应混合物进行分离的方法可以为本领域的常规选择,没有特别限定。分离出的未反应的反应物可以循环使用。

[0076] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0077] 以下实施例和对比例中,所用试剂均为市售的分析纯试剂。

[0078] 以下实施例和对比例中,压力均为表压。

[0079] 以下实施例和对比例中,所用的钛硅分子筛TS-1按照Zeolites,1992,Vol.12:943-950中描述的方法制备,其氧化钛含量为2.5重量%;所用的空心钛硅分子筛为购自湖南建长石化股份有限公司的牌号为HTS的空心钛硅分子筛,其氧化钛含量为2.5重量%。

[0080] 以下实施例和对比例中,如未特别说明,所使用的钛硅分子筛为新鲜钛硅分子筛。

[0081] 以下对比例和实施例,采用气相色谱来分析得到的反应液中各成分的含量,在此基础上分别采用以下公式来计算氧化剂转化率、氧化剂有效利用率以及亚砷选择性:

[0082] 氧化剂转化率 = (参与反应的氧化剂的摩尔数/加入的氧化剂的摩尔数)  $\times 100\%$ ;

[0083] 氧化剂有效利用率 = (得到的反应混合物中亚砷的摩尔数/参与反应的氧化剂的摩尔数)  $\times 100\%$ ;

[0084] 亚砷选择性 = (得到的反应混合物中亚砷的摩尔数/参与反应的硫醚的摩尔数)  $\times 100\%$ ,

[0085] 其中,参与反应的氧化剂的摩尔数 = 加入的氧化剂的摩尔数 - 得到的反应混合物中剩余的氧化剂的摩尔数,

[0086] 参与反应的硫醚的摩尔数 = 加入的硫醚的摩尔数 - 得到的反应混合物中剩余的硫醚的摩尔数。

[0087] 以下实施例4、12-15和17采用以下方法测定催化剂的活性：

[0088] 将催化剂、36重量%的氨水(以 $\text{NH}_3$ 计)、30重量%的双氧水(以 $\text{H}_2\text{O}_2$ 计)、叔丁醇和环己酮按质量比=1:7.5:10:7.5:10混合后在大气压力下于80℃搅拌反应2h后,将反应物过滤,用气相色谱法对得到的液相的组成进行分析,采用以下公式计算环己酮的转化率并将其作为该催化剂的活性,

[0089] 环己酮的转化率(%) = [(加入的环己酮的摩尔量 - 未反应的环己酮的摩尔量) / 加入的环己酮的摩尔量] × 100%。

[0090] 实施例1-17用于说明本发明的方法。

[0091] 实施例1

[0092] 将催化剂(为体积平均粒径为500 $\mu\text{m}$ 的球形催化剂,催化剂中钛硅分子筛TS-1的含量为85重量%,氧化硅的含量为15重量%,密度为0.79g/cm<sup>3</sup>)装填在固定床反应器中,形成催化剂床层,其中,催化剂床层的数量为1层,催化剂床层的高径比为10。

[0093] 将二甲基硫醚、作为氧化剂的过氧化氢(以40重量%的双氧水的形式提供)和作为溶剂的丙酮混合形成液体混合物,将所述液体混合物从底部送入固定床反应器中并流过催化剂床层。其中,二甲基硫醚与过氧化氢的初始摩尔比为2:1,二甲基硫醚与丙酮的初始摩尔比为1:10,二甲基硫醚的初始重时空速为0.5h<sup>-1</sup>。催化剂床层内的温度为35℃,反应过程中将固定床反应器内的压力控制为1.8MPa。

[0094] 反应过程中连续监测从反应器中输出的反应混合物的组成,在氧化剂转化率 $C_t$ 与初始(反应进行到0.5小时时取样测定)氧化剂转化率 $C_0$ 的比值 $C_t/C_0$ 为 $0.85 \leq C_t/C_0 < 0.9$ 、或者二甲基亚砷选择性 $S_t$ 与初始二甲基亚砷选择性 $S_0$ 的比值 $S_t/S_0$ 为 $0.85 \leq S_t/S_0 < 0.9$ 时,以0.02-1h<sup>-1</sup>/天的幅度提高二甲基硫醚的重时空速(其余物料的重时空速保持不变),直至氧化剂转化率 $C'$ 与初始氧化剂转化率 $C_0$ 的比值 $C'/C_0$ 为 $0.9 \leq C'/C_0 \leq 1$ ,二甲基亚砷选择性 $S'$ 与初始二甲基亚砷选择性 $S_0$ 的比值 $S'/S_0$ 为 $0.9 \leq S'/S_0 \leq 1$ 时,停止提高二甲基硫醚的重时空速并保持为升高后的数值。

[0095] 进行560小时的反应,反应结束时二甲基硫醚的重时空速为2.5h<sup>-1</sup>。反应0.5小时和560小时得到的氧化剂转化率、氧化剂有效利用率和二甲基亚砷选择性在表1中列出。

[0096] 对比例1

[0097] 采用与实施例1相同的方法氧化二甲基硫醚,不同的是,反应过程中不改变二甲基硫醚的重时空速。反应0.5小时和360小时得到的结果在表1中列出。

[0098] 实施例2

[0099] 采用与实施例1相同的方法氧化二甲基硫醚,不同的是,还向固定床反应器中送入氨水(浓度为25重量%),以将由二甲基硫醚、双氧水和丙酮形成的液体混合物的pH值调节为7.0。进行580小时的反应,反应结束时二甲基硫醚的重时空速为2.1h<sup>-1</sup>。反应0.5小时和580小时得到的结果在表1中列出。

[0100] 实施例3

[0101] 采用与实施例1相同的方法氧化二甲基硫醚,不同的是,催化剂中的钛硅分子筛TS-1用等装填量的空心钛硅分子筛代替(催化剂的密度为0.71g/cm<sup>3</sup>)。进行580小时的反应,反应结束时二甲基硫醚的重时空速为2.0h<sup>-1</sup>。反应0.5小时和580小时得到的结果在表1中列出。

[0102] 实施例4

[0103] 采用与实施例1相同的方法氧化二甲基硫醚,不同的是,催化剂为从环己酮氨肟化反应过程卸出的成型催化剂(为体积平均粒径为 $500\mu\text{m}$ 的球形催化剂)进行再生而得到的,该催化剂含有85重量%的钛硅分子筛TS-1和15重量%的二氧化硅,再生条件为:在 $550^\circ\text{C}$ 下于空气气氛中焙烧4h。再生后催化剂的活性为50%,其在新鲜时的活性为95%。进行600小时的反应,反应结束时二甲基硫醚的重时空速为 $2.0\text{h}^{-1}$ 。反应0.5小时和600小时得到的结果表1中列出。

[0104] 实施例5

[0105] 采用与实施例1相同的方法将二甲基硫醚氧化,不同的是,催化剂的总装填量不变,但是催化剂包括与实施例1相同的催化剂(以下称为C1)和与实施例3相同的催化剂(以下称为C2),C2与C1的重量比为5:1,并且以物料在反应器中的流动方向为基准,C2位于C1的上游(即,液体混合物先流过C2,再流过C1)。进行680小时的反应,反应结束时二甲基硫醚的重时空速为 $2.3\text{h}^{-1}$ 。反应0.5小时680小时得到的结果在表1中列出。

[0106] 实施例6

[0107] 采用与实施例5相同的方法氧化二甲基硫醚,不同的是,C1和C2的装填量不变的条件下,C1位于C2的上游(即,液体混合物先流过C1再流过C2)。进行580小时的反应,反应结束时二甲基硫醚的重时空速为 $2.4\text{h}^{-1}$ 。反应0.5小时580小时得到的结果在表1中列出。

[0108] 实施例7

[0109] 采用与实施例5相同的方法氧化二甲基硫醚,不同的是,催化剂总装填量不变的条件下,使C2与C1的重量比为8:1。进行680小时的反应,反应结束时二甲基硫醚的重时空速为 $2.4\text{h}^{-1}$ 。反应0.5小时680小时得到的结果在表1中列出。

[0110] 实施例8

[0111] 采用与实施例5相同的方法氧化二甲基硫醚,不同的是,催化剂总装填量不变的条件下,使C2与C1的重量比为20:1。进行620小时的反应,反应结束时二甲基硫醚的重时空速为 $2.3\text{h}^{-1}$ 。反应0.5小时620小时得到的结果在表1中列出。

[0112] 实施例9

[0113] 采用与实施例5相同的方法氧化二甲基硫醚,不同的是,催化剂总装填量不变的条件下,使C2与C1的重量比为2:1。进行680小时的反应,反应结束时二甲基硫醚的重时空速为 $2.2\text{h}^{-1}$ 。反应0.5小时680小时得到的结果在表1中列出。

[0114] 实施例10

[0115] 采用与实施例5相同的方法氧化二甲基硫醚,催化剂总装填量不变的条件下,使C2与C1的重量比为1:1。进行600小时的反应,反应结束时二甲基硫醚的重时空速为 $2.4\text{h}^{-1}$ 。反应0.5小时600小时得到的结果在表1中列出。

[0116] 实施例11

[0117] 采用与实施例5相同的方法氧化二甲基硫醚,催化剂总装填量不变的条件下,使C2与C1的重量比为1:2。进行580小时的反应,反应结束时二甲基硫醚的重时空速为 $2.3\text{h}^{-1}$ 。反应0.5小时580小时得到的结果在表1中列出。

[0118] 表1

	反应时间 (h)	氧化剂转化率 (%)	氧化剂有效利用率 (%)	二甲基亚砷选择性 (%)
实施例 1	0.5	92	92	94
	560	85	83	85
对比例 1	0.5	92	92	94
	360	71	71	77
实施例 2	0.5	93	93	94
	580	86	84	85
实施例 3	0.5	94	93	95
	580	87	84	86
实施例 4	0.5	91	95	92
	600	84	88	85
实施例 5	0.5	95	93	97
	680	88	85	90
实施例 6	0.5	96	90	92
	580	89	81	85
实施例 7	0.5	95	93	96
	680	88	84	87
实施例 8	0.5	96	92	95
	620	89	84	86
实施例 9	0.5	95	93	96
	680	88	85	89
实施例 10	0.5	94	92	94
	600	87	83	85
实施例 11	0.5	93	92	93
	580	86	83	84

[0119]

[0120] 将实施例1与对比例1进行比较可以看出,采用本发明的方法能够将氧化剂转化率和二甲基亚砷选择性长时间维持在较高水平,从而有效地延长作为催化剂的钛硅分子筛的单程使用寿命。

[0121] 将实施例1与实施例2进行比较可以看出,通过将反应混合物的pH值调节为处于6.5-9的范围内,能够获得更高的二甲基亚砷选择性。

[0122] 将实施例1、3和5-11进行比较可以看出,将以钛硅分子筛TS-1作为活性组分的催化剂和以空心钛硅分子筛作为活性组分的催化剂组合使用,并且将以空心钛硅分子筛作为活性组分的催化剂设置在以钛硅分子筛TS-1作为活性组分的催化剂的上游,能够进一步延长催化剂的单程使用寿命,从而延长装置的稳定运行时间和有效运行时间,并进一步提高目标氧化产物选择性。

[0123] 实施例12-16涉及以下四种催化剂。

[0124] C3:从丙烯环氧化反应过程卸出的成型空心钛硅分子筛(为体积平均粒径为200 $\mu\text{m}$ 的球形催化剂,密度为0.67g/cm<sup>3</sup>)进行再生而得到的,该催化剂含有85重量%的空心钛硅分子筛和15重量%的氧化硅,再生条件为:在570 $^{\circ}\text{C}$ 下于空气气氛中焙烧4h。再生后催化剂的活性为30%(其在新鲜时的活性为96%)。

[0125] C4:从丙烯环氧化反应过程卸出的成型钛硅分子筛TS-1(为体积平均粒径为200 $\mu\text{m}$ 的球形催化剂,密度为0.73g/cm<sup>3</sup>)进行再生而得到的,该催化剂含有85重量%的钛硅分子筛TS-1和15重量%的氧化硅,再生条件为:在570 $^{\circ}\text{C}$ 下于空气气氛中焙烧4h。再生后催化剂的活性为30%(其在新鲜时的活性为95%)。

[0126] C5:形成C2的新鲜成型空心钛硅分子筛。

[0127] C6:形成C1的新鲜成型钛硅分子筛TS-1。

[0128] 实施例12

[0129] 本实施例采用变径固定床反应器,其中,变径固定床反应器具有两个不同内径的催化剂床层,两个催化剂床层之间为锥形的内径过渡区,其中不装填催化剂。以液体混合物在反应器中的流动方向为基准,将位于上游的催化剂床层称为第一催化剂床层,将位于下游的催化剂床层称为第二催化剂床层。第一催化剂床层与第二催化剂床层的内径的比值为5:1。

[0130] 第一催化剂床层中装填催化剂C3,在第二催化剂床层中装填催化剂C4,其中,C3与C4的重量比为10:1。

[0131] 将二甲基硫醚、作为氧化剂的过氧化氢(以30重量%的双氧水形式提供)、作为溶剂的甲醇和氨水(浓度为24重量%)混合形成液体混合物,将所述液体混合物从底部送入固定床反应器中并依次流过第一催化剂床层和第二催化剂床层。其中,二甲基硫醚与过氧化氢的初始摩尔比为1:1,二甲基硫醚与甲醇的初始摩尔比为1:20,氨水的用量将由二甲基硫醚、双氧水和甲醇形成的液体混合物的pH值调节为7.5,二甲基硫醚的初始重时空速为 $2.0\text{h}^{-1}$ 。第一催化剂床层和第二催化剂床层内的温度均为 $50^{\circ}\text{C}$ ,反应过程中将固定床反应器内的压力控制为1.0MPa。

[0132] 反应过程中连续监测从反应器中输出的反应混合物的组成,在氧化剂转化率 $C_t$ 与初始(反应进行到2小时时取样测定)氧化剂转化率 $C_0$ 的比值 $C_t/C_0$ 为 $0.85 \leq C_t/C_0 < 0.9$ 、或者二甲基亚砷选择性 $S_t$ 与初始二甲基亚砷选择性 $S_0$ 的比值 $S_t/S_0$ 为 $0.85 \leq S_t/S_0 < 0.9$ 时,以 $0.05\text{-}1\text{h}^{-1}/\text{天}$ 的幅度提高二甲基硫醚的重时空速(其余物料的重时空速保持不变),直至氧化剂转化率 $C'$ 与初始氧化剂转化率 $C_0$ 的比值 $C'/C_0$ 为 $0.9 \leq C'/C_0 \leq 1$ ,二甲基亚砷选择性 $S'$ 与初始二甲基亚砷选择性 $S_0$ 的比值 $S'/S_0$ 为 $0.9 \leq S'/S_0 \leq 1$ 时,停止提高二甲基硫醚的重时空速并保持为升高后的数值。

[0133] 进行920小时的反应,反应结束时二甲基硫醚的重时空速为 $9.2\text{h}^{-1}$ 。反应2小时和920小时得到的氧化剂转化率、氧化剂有效利用率和二甲基亚砷选择性在表2中列出。

[0134] 实施例13

[0135] 采用与实施例12相同的方法氧化二甲基硫醚,不同的是,在C3和C4的装填量不变的条件下,在等径固定床反应器中先装填C3,再装填C4,以使液体混合物先流过C3,再流过C4,其中,等径固定床反应器中的第一催化剂床层和第二催化剂床层的内径均与实施例12的变径固定床反应器中的第一催化剂床层的内径相同。

[0136] 进行800小时的反应,反应结束时二甲基硫醚的重时空速为 $9.8\text{h}^{-1}$ 。反应2小时和800小时得到的二甲基亚砷选择性和氧化剂有效利用率在表2中列出。

[0137] 实施例14

[0138] 采用与实施例12相同的方法氧化二甲基硫醚,不同的是,在C3和C4的装填量不变的条件下,在变径固定床反应器中先装填C3,再装填C4,以使液体混合物先流过C3,再流过C4,其中,使用的变径固定床反应器中的第一催化剂床层的内径与实施例12的变径固定床反应器中的第二催化剂床层的内径相同,使用的变径固定床反应器中的第二催化剂床层的内径与实施例12的变径固定床反应器中的第一催化剂床层的内径相同。

[0139] 进行720小时的反应,反应结束时二甲基硫醚的重时空速为 $10.4\text{h}^{-1}$ 。反应2小时和720小时得到的二甲基亚砷选择性和氧化剂有效利用率在表2中列出。

[0140] 实施例15

[0141] 采用与实施例12相同的方法氧化二甲基硫醚,不同的是,第一催化剂床层与第二催化剂床层的内径的比值为2:1(第二催化剂床层与实施例12中的第二催化剂床层相同),第一催化剂床层中装填催化剂C3,在第二催化剂床层中装填催化剂C4,其中,C3与C4的重量比为5:1(催化剂的总装填量与实施例12相同)。

[0142] 进行920小时的反应,反应结束时二甲基硫醚的重时空速为 $9.6\text{h}^{-1}$ 。反应2小时和920小时得到的二甲基亚砷选择性和氧化剂有效利用率在表2中列出。

[0143] 表2

	反应时间 (h)	氧化剂转化率 (%)	氧化剂有效利用率 (%)	二甲基亚砷选择性 (%)	
[0144]	实施例 12	2	93	96	94
		920	88	90	87
	实施例 13	2	91	94	93
		800	85	85	84
	实施例 14	2	90	94	91
		720	82	82	82
	实施例 15	2	94	97	95
		920	88	91	88

[0145] 实施例16

[0146] 本实施例采用变径固定床反应器,其中,变径固定床反应器具有两个不同内径的催化剂床层,两个催化剂床层之间为锥形的内径过渡区,其中不装填催化剂。以液体混合物在反应器中的流动方向为基准,将位于上游的催化剂床层称为第一催化剂床层,将位于下游的催化剂床层称为第二催化剂床层。第一催化剂床层与第二催化剂床层的内径的比值为4:1。

[0147] 第一催化剂床层中装填催化剂C5,在第二催化剂床层中装填催化剂C6,其中,C5与C6的重量比为8:1。

[0148] 将二甲基硫醚、作为氧化剂的过氧乙酸、作为溶剂的丙酮和氨水(24重量%)混合形成液体混合物,将所述液体混合物送入固定床反应器中并依次流过第一催化剂床层和第二催化剂床层。其中,二甲基硫醚与过氧乙酸的初始摩尔比为1:1.2,二甲基硫醚与丙酮的初始摩尔比为1:50,氨水的用量将由二甲基硫醚、过氧乙酸和丙酮形成的液体混合物的pH值调节为8.0,二甲基硫醚的初始重时空速为 $10\text{h}^{-1}$ 。第一催化剂床层和第二催化剂床层内的温度为 $40^{\circ}\text{C}$ ,反应过程中将固定床反应器内的压力保持为2.5MPa。

[0149] 反应过程中连续监测从反应器中输出的反应混合物的组成,在氧化剂转化率 $C_t$ 与初始(反应进行到2小时时取样测定)氧化剂转化率 $C_0$ 的比值 $C_t/C_0$ 为 $0.85 \leq C_t/C_0 < 0.9$ 、或者二甲基亚砷选择性 $S_t$ 与初始二甲基亚砷选择性 $S_0$ 的比值 $S_t/S_0$ 为 $0.85 \leq S_t/S_0 < 0.9$ 时,以 $0.02\text{-}1\text{h}^{-1}/\text{天}$ 的幅度提高二甲基硫醚的重时空速(其余物料的重时空速保持不变),直至氧化剂转化率 $C'$ 与初始氧化剂转化率 $C_0$ 的比值 $C'/C_0$ 为 $0.9 \leq C'/C_0 \leq 1$ ,二甲基亚砷选择性 $S'$ 与初始二甲基亚砷选择性 $S_0$ 的比值 $S'/S_0$ 为 $0.9 \leq S'/S_0 \leq 1$ 时,停止提高二甲基硫醚的重时空速并保持为升高后的数值。



[0150] 进行900小时的反应,反应结束时二甲基硫醚的重时空速为 $48\text{h}^{-1}$ 。反应2小时和900小时得到的氧化剂转化率、氧化剂有效利用率和二甲基亚砷选择性在表3中列出。

[0151] 表3

	反应时间 (h)	氧化剂转化率 (%)	氧化剂有效利用率 (%)	二甲基亚砷选择性 (%)
[0152] 实施例 16	2	94	93	92
	900	87	85	83

[0153] 实施例17

[0154] 本实施例中使用的催化剂为将从苯酚羟基化反应过程卸出的成型钛硅分子筛TS-1 (为体积平均粒径为 $850\mu\text{m}$ 的球形催化剂) 进行再生而得到的,该催化剂含有80重量%的钛硅分子筛TS-1和20重量%的氧化硅,再生条件为:在 $570^\circ\text{C}$ 下于空气气氛中焙烧4h。再生后催化剂的活性为40% (其在新鲜时的活性为95%)。

[0155] 将催化剂装填在固定床反应器中,形成催化剂床层,其中,催化剂床层的数量为1层,催化剂床层的高径比为20。

[0156] 将苯甲硫醚、作为氧化剂的叔丁基过氧化氢、作为溶剂的甲醇和吡啶混合后送入固定床反应器中并流过催化剂床层。其中,苯甲硫醚与叔丁基过氧化氢的初始摩尔比为1:1.5,苯甲硫醚与甲醇的初始摩尔比为1:80,吡啶的用量将由苯甲硫醚、叔丁基过氧化氢和甲醇形成的液体混合物的pH值调节为8.5,苯甲硫醚的初始重时空速为 $2.0\text{h}^{-1}$ 。催化剂床层内的温度为 $50^\circ\text{C}$ ,反应过程中将固定床反应器内的压力保持为2.5MPa。

[0157] 反应过程中连续监测从反应器中输出的反应混合物的组成,在氧化剂转化率 $C_t$ 与初始(反应进行到2小时时取样测定)氧化剂转化率 $C_0$ 的比值 $C_t/C_0$ 为 $0.85 \leq C_t/C_0 < 0.9$ 、或者苯甲亚砷选择性 $S_t$ 与初始苯甲亚砷选择性 $S_0$ 的比值 $S_t/S_0$ 为 $0.85 \leq S_t/S_0 < 0.9$ 时,以 $0.05\text{--}1\text{h}^{-1}$ /天的幅度提高苯甲硫醚的重时空速(其余物料的重时空速保持不变),直至氧化剂转化率 $C'$ 与初始氧化剂转化率 $C_0$ 的比值 $C'/C_0$ 为 $0.9 \leq C'/C_0 \leq 1$ ,苯甲亚砷选择性 $S'$ 与初始苯甲亚砷选择性 $S_0$ 的比值 $S'/S_0$ 为 $0.9 \leq S'/S_0 \leq 1$ 时,停止提高苯甲硫醚的重时空速并保持为升高后的数值。

[0158] 进行800小时的反应,反应结束时苯甲硫醚的重时空速为 $6.5\text{h}^{-1}$ 。反应2小时和800小时得到的氧化剂转化率、氧化剂有效利用率和苯甲亚砷选择性在表4中列出。

[0159] 表4

	反应时间 (h)	氧化剂转化率 (%)	氧化剂有效利用率 (%)	苯甲亚砷选择性 (%)
[0160] 实施例 17	2	94	94	93
	800	87	85	84

[0161] 实施例4、12-15和17的结果证实,即使使用卸出剂作为催化剂,本发明的方法也能够获得较好的反应效果,而且能够获得更高的氧化剂有效利用率,实现了废弃催化剂的有效再利用。