



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006101078/04, 11.06.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.06.2004(30) Конвенционный приоритет:
18.06.2003 EP 03013761.6

(43) Дата публикации заявки: 27.07.2007

(45) Опубликовано: 10.12.2008 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EP 1190770 A1, 27.03.2002. RU 2205181 C1, 27.05.2003. WO 02/14297 A1, 21.02.2002. JP 03-114536 A, 15.05.1991. M.G.CLERICI ET AL "Synthesis of propylene oxide from propylene and hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicalite", Journal of Catalysis, vol.129, № 1, may 1991.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
18.01.2006(86) Заявка РСТ:
EP 2004/006304 (11.06.2004)(87) Публикация РСТ:
WO 2005/000827 (06.01.2005)Адрес для переписки:
101000, Москва, М.Златоустинский пер., 10,
кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", пат.пов.
И.А.Веселицкой, рег. № 11

(72) Автор(ы):

ХАС Томас (DE),
БРАССЕ Клаудиа (DE),
ВЁЛЛЬ Вольфганг (DE),
ХОФЕН Вилли (DE),
ЙЭГЕР Бернд (DE),
ШТОХНИОЛЬ Гuido (DE),
УЛЬРИХ Норберт (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ДЕГУССА АГ (DE),
УДЕ ГМБХ (DE)

(54) СПОСОБ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПРОПЕНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к улучшенному способу непрерывного эпоксидирования пропена пероксидом водорода в присутствии титаново-силикалитного катализатора и метанольного растворителя, в котором катализатор периодически регенерируют путем промывки метанолом при температуре, равной не менее 100°C, и реакцию

эпоксидирования между двумя стадиями регенерации проводят в течение периодов времени, составляющих более 300 ч. Технический результат - использование регенерированного катализатора в течение длительного периода времени при обеспечении постоянной конверсии и селективности по продукту в процессе эпоксидирования. 10 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C07D 301/12 (2006.01)*C07D 303/04* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006101078/04, 11.06.2004**(24) Effective date for property rights: **11.06.2004**(30) Priority:
18.06.2003 EP 03013761.6(43) Application published: **27.07.2007**(45) Date of publication: **10.12.2008 Bull. 34**(85) Commencement of national phase: **18.01.2006**(86) PCT application:
EP 2004/006304 (11.06.2004)(87) PCT publication:
WO 2005/000827 (06.01.2005)Mail address:
**101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., 10,
kv.15, "EVROMARKPAT", pat.pov.
I.A.Veselitskoj, reg. № 11**

(72) Inventor(s):

**KhAS Tomas (DE),
BRASSE Klaudia (DE),
VELL' Vol'fgang (DE),
KhOFEN Villi (DE),
JEhGER Bernd (DE),
ShTOKhNIOL' Guido (DE),
UL'RIKh Norbert (DE)**

(73) Proprietor(s):

**DEGUSSA AG (DE),
UDE GMBKh (DE)****(54) METHOD OF PROPANE EPOXIDATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: improved is method of continuous propane epoxidation with hydrogen peroxide in presence of titanium-silicalitic catalyst and methanol solvent, in which catalyst is periodically regenerated by washing with methanol at temperature not less than 100°C, reaction of

epoxidation between two regeneration stages is carried out during time intervals constituting more than 300 h.

EFFECT: use of regenerated catalyst during long period of time ensuring constant conversion and selectivity on product in process of epoxidation.

11 cl, 4 ex

Настоящее изобретение относится к улучшенному способу непрерывного эпокси́дирования пропена пероксидом водорода в присутствии титаново-силикалитного катализатора и метанольного растворителя, в котором катализатор периодически регенерируют путем промывки метанолом и реакцию эпокси́дирования между двумя

5 стадиями регенерации проводят в течение периодов времени, составляющих более 300 ч.
Уровень техники

Эпокси́дирование пропена пероксидом водорода с использованием титаново-силикалитного катализатора известно из EP-A 0100118 и в публикации M.G.Clerici et al., Journal of Catalysis, Vol.129, pages 159 to 167. M.G.Clerici et al. раскрыто, что в этой реакции во время ее проведения каталитическая активность снижается во времени и что силикалит титана можно регенерировать путем промывки растворителями при температуре, немного превышающей температуру реакции. Подходящими растворителями являются метанол и растворитель, который используется в реакции. Также утверждается, что свежий и регенерированный катализаторы обладают сходными

10 активностью и физико-химическими характеристиками. Однако не приведена информация о дезактивации катализаторов, которые регенерируют путем промывки растворителями.
В JP-A 03-114536 описана регенерация титаново-силикалитного катализатора, который дезактивировался во время реакции эпокси́дирования путем промывки растворителем при температуре, которая на 5-150°C выше температуры, используемой при реакции эпокси́дирования. В примерах 4 и 5 раскрыта регенерация катализатора, который используется для эпокси́дирования аллилхлорида, проводимая путем промывки метанолом при температуре 70° и 85°C. Не приведена информация о дезактивации катализаторов, которые регенерируют путем промывки растворителями.

В EP-A1190770 раскрыт способ регенерации силикалита титана, который использован в качестве катализатора эпокси́дирования, путем промывки растворителем, содержащим источник ионов аммония и/или ионов щелочных металлов, при температуре не ниже 150°C. Присутствие ионов аммония или щелочных металлов в промывочном растворителе приводит к тому, что после возобновления реакции регенерированные катализаторы быстрее приобретают высокую селективность по эпоксиду. Однако не приведена информация о дезактивации катализаторов, которые регенерируют путем промывки растворителями. Применение растворителя, содержащего ионы аммония или щелочных металлов, также обладает тем недостатком, что становится более затруднительным извлечение растворителя из сточных растворов, применявшихся при регенерации.

В EP-A 1190770 также указано, что, если пропен эпокси́дируют и температура реакции повышается для компенсации дезактивации катализатора при одновременном поддержании постоянного давления, то такое повышение температуры приводит к снижению селективности по пропену оксиду. Для поддержания постоянной селективности по пропену оксиду следует при повышении температуры повышать давление так, чтобы поддерживать постоянную концентрацию пропена в реакционной смеси. Поэтому способ эпокси́дирования, раскрытый в EP-A 1190770, обладает тем недостатком, что постоянную селективность по продукту можно обеспечить, только если постоянно регулировать содержание пропена в реакционной смеси.

Авторы настоящей заявки исследовали способы регенерации титаново-силикалитных катализаторов, которые применялись для эпокси́дирования пропена, путем их промывки растворителем, и исследовали применение таких регенерированных катализаторов при непрерывном эпокси́дировании пропена в течение длительных периодов времени. При этих исследованиях обнаружен ранее неизвестный эффект, заключающийся в том, что регенерированные катализаторы часто теряют каталитическую активность намного быстрее, чем свежеприготовленный катализатор, хотя начальная активность и селективность, а также физико-химические характеристики регенерированного катализатора и свежего катализатора были практически одинаковыми.

Поэтому необходимо улучшение способа непрерывного эпокси́дирования пропена пероксидом водорода и титаново-силикалитным катализатором с регенерацией

катализатора путем промывки растворителем такое, чтобы регенерированный катализатор можно было бы использовать между стадиями регенерации в течение более длительного периода времени и одновременно устранить недостатки, известные из EP-A 1190770.

Объект изобретения

5 Эта задача решена с помощью способа непрерывного эпоксицирования пропена пероксидом водорода в присутствии титаново-силикалитного катализатора и метанольного растворителя, в котором катализатор периодически регенерируют на стадии регенерации путем промывки метанолом и в котором регенерацию катализатора проводят при температуре не ниже 100°C и эпоксицирование между двумя стадиями регенерации
10 проводят в течение не менее 300 ч.

Согласно изобретению неожиданно было обнаружено, что способ, предлагаемый в настоящем изобретении, позволяет проводить непрерывную реакцию эпоксицирования с использованием регенерированного катализатора в течение длительного периода времени, и что высокая селективность катализатора обеспечивается вскоре после стадии
15 регенерации без необходимости прибавления источников ионов аммония или щелочных металлов, и что способ эпоксицирования можно осуществлять с практически постоянной конверсией и селективностью по продукту путем повышения температуры реакции для компенсации дезактивации катализа без необходимости регулирования давления, при котором проводится реакция.

20 Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к улучшенному способу непрерывного эпоксицирования пропена пероксидом водорода в присутствии титаново-силикалитного катализатора и метанольного растворителя, в котором катализатор периодически регенерируют путем промывки метанолом и реакцию эпоксицирования между двумя
25 стадиями регенерации проводят в течение периодов времени, составляющих более 300 ч.

По экономическим соображениям при осуществлении способа в промышленном масштабе пропен предпочтительно использовать не в чистом виде, а в виде смеси технической чистоты с пропаном, которая, как правило, содержит от 1 до 15 об.% пропана. В реакцию эпоксицирования пропен можно подавать в жидкой, а также
30 газообразной форме.

Пероксид водорода предпочтительно использовать в виде водного раствора при содержании пероксида водорода, равном от 1 до 90 мас.%, предпочтительно - от 10 до 80 мас.% и особенно предпочтительно - от 30 до 70 мас.%. Пероксид водорода можно использовать в виде имеющегося в продаже стабилизированного раствора. Также
35 подходящими являются нестабилизированные водные растворы пероксида водорода, такие как получаемые в антрахиноновом способе получения пероксида водорода. Также можно использовать растворы пероксида водорода в метаноле, которые получают по реакции водорода с кислородом в присутствии катализатора на основе благородного металла в метанольном растворителе.

40 Силикалиты титана представляют собой кристаллические титансодержащие цеолиты преимущественно состава $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$, где x равно от 0,001 до 0,05, обладающие кристаллической структурой MFI или MEL. Такие катализаторы можно получить, например, способом, описанным в US-A 4410501. Титаново-силикалитный катализатор предпочтительно использовать в виде формованного катализатора, находящегося в виде
45 гранул, экструдатов или формованных материалов. Для проведения формования катализатор может содержать от 1 до 99% связующего или носителя, и подходящими являются все материалы связующих и носителей, которые не вступают в реакцию с пероксидом водорода и эпоксидом в условиях проведения реакции, использующихся при эпоксицировании. В качестве катализаторов с неподвижным слоем предпочтительно
50 использовать экструдаты диаметром от 1 до 5 мм.

Метанольный растворитель, использующийся в реакции эпоксицирования, предпочтительно содержит более 90 мас.% метанола, а более предпочтительно - более 97 мас.% метанола. Метанольным растворителем предпочтительно является метанол

технической чистоты, поток растворителя, извлеченный при обработке реакционной смеси, использовавшейся при эпоксицировании, или смесь их обоих.

Пероксид водорода, пропен и метанол можно загружать в реактор для эпоксицирования в виде независимо загружаемых материалов или два или большее количество этих

5 загружаемых материалов можно смешать до введения в реактор.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения для регулирования селективности катализатора в реактор для эпоксицирования загружают дополнительное основание, предпочтительно - аммиак. Основание можно прибавить

10 Прибавление основания может происходить при постоянной скорости. Альтернативно, основание можно прибавлять к одному из загружаемых в реактор материалов в таком количестве, чтобы поддерживать постоянное значение pH загружаемого потока, к которому прибавлено основание.

В реакции эпоксицирования пропен предпочтительно использовать в избытке

15 относительно пероксида водорода, чтобы обеспечить значительный расход пероксида водорода, и отношение количества молей пропена к количеству молей пероксида водорода предпочтительно выбирать в диапазоне от 1,1 до 30. Растворитель - метанол при эпоксицировании предпочтительно использовать в массовом отношении к количеству

20 раствора пероксида водорода, равном от 0,5 до 20. Количество используемого катализатора может меняться в широких пределах, и его предпочтительно выбирать таким, чтобы при использованных условиях проведения реакции эпоксицирования расход пероксида водорода, превышающий 90%, предпочтительно превышающий 95%, устанавливался за время, составляющее от 1 мин до 5 ч.

Во время эпоксицирования давление в реакторе обычно поддерживается равным от 0,5

25 до 5 МПа, предпочтительно от 1,5 до 3,5 МПа.

Эпоксицирование пропена обычно проводят при температуре, равной от 30 до 80°C, предпочтительно - от 40 до 60°C.

Эпоксицирование предпочтительно проводить в реакторе с неподвижным слоем путем пропускания смеси, содержащей пропен, пероксид водорода и метанол, над неподвижным

30 слоем катализатора. Реактор с неподвижным слоем предпочтительно снабжать охлаждающими устройствами и охлаждать жидким хладагентом. Температурный режим в этом реакторе предпочтительно поддерживать таким, чтобы температура хладагента в охлаждающих устройствах была не ниже 40°C и максимальная температура в слое катализатора была не выше 60°C, предпочтительно 55°C.

При использовании реактора с неподвижным слоем реакционную смесь эпоксицирования предпочтительно пропускать через слой катализатора в виде

35 нисходящего потока, предпочтительно с поверхностной скоростью, равной от 1 до 100 м/ч, более предпочтительно от 5 до 50 м/ч, наиболее предпочтительно - от 5 до 30 м/ч. Поверхностная скорость определяется как отношение (объемная скорость

40 потока)/(поперечное сечение слоя катализатора). Кроме того, предпочтительно пропускать реакционную смесь через слой катализатора при часовой объемной скорости жидкости (ЧОСЖ), равной от 1 до 20 ч⁻¹, предпочтительно - от 1,3 до 15 ч⁻¹. Во время реакции эпоксицирования особенно предпочтительно поддерживать слой катализатора в режиме орошения. Условия, подходящие для поддержания режима орошения во время

45 реакции эпоксицирования, раскрыты в WO 02/085873 от стр.8, строка 23 до стр.9, строка 15.

Для обеспечения протекания эпоксицирования в непрерывном режиме при загрузке и/или регенерации катализатора эпоксицирования два или большее количество проточных реакторов при необходимости могут эксплуатироваться параллельно или последовательно

50 указанным выше образом.

Во время непрерывного окисления пропена титаново-силикалитный катализатор медленно теряет каталитическую активность. Когда активность катализатора становится ниже необходимого уровня, реакцию эпоксицирования останавливают и катализатор регенерируют путем промывки растворителем - метанолом при температуре не ниже

100°C. Регенерацию предпочтительно проводить при температуре, равной от 100 до 200°C, в течение периода времени, составляющего от 0,5 до 48 ч, более предпочтительно от 2 до 24 ч и наиболее предпочтительно от 4 до 10 ч.

5 Если используется неподвижный слой катализатора, то катализатор предпочтительно регенерировать внутри реактора эпоксицирования без его извлечения из реактора путем пропускания потока метанольного растворителя через неподвижный слой катализатора. Поток метанольного растворителя предпочтительно пропускать через слой катализатора в виде нисходящего потока и наиболее предпочтительно регулировать скорость потока так, чтобы в слое катализатора поддерживался режим орошения. Условия, подходящие для
10 поддержания режима орошения, раскрыты в WO 02/085873 от стр.8, строка 23 до стр.9, строка 15.

Регенерацию можно проводить при постоянной температуре или при использовании температурной программы. Если регенерируют неподвижный слой катализатора, то пропускание метанольного растворителя через неподвижный слой предпочтительно
15 начинать при температуре, используемой для реакции эпоксицирования. Затем температуру повышают не менее чем до 100°C и температуру поддерживают равной не ниже 100°C в течение времени, необходимого для проведения регенерации. Затем температуру повторно снижают до температуры, используемой для реакции эпоксицирования. В заключение поток метанола останавливают или регенерацию
20 возобновляют, начиная загрузку пропена и пероксида водорода в реактор. При такой температурной программе повышение и понижение температуры предпочтительно проводить со скоростью, равной от 5 до 30 К/ч.

Во время регенерации растворителем - метанолом давление поддерживают таким, чтобы основная часть метанольного растворителя находилась в жидком состоянии.
25 Необходимое давление можно обеспечить, как собственное давление пара, путем испарения части метанольного растворителя или путем подачи инертного газа, такого как азот.

Если неподвижный слой катализатора регенерируют путем пропускания потока метанольного растворителя через неподвижный слой катализатора, то по меньшей мере
30 часть растворителя, который пропускают через неподвижный слой катализатора, можно без предварительной очистки повторно использовать для регенерации катализатора. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения растворитель - метанол пропускают через неподвижный слой катализатора без повторного использования в течение периода времени, составляющего от 2 до 30% от времени, затраченного на
35 регенерацию. Затем весь растворитель - метанол, который пропускают через неподвижный слой катализатора, возвращают на регенерацию, образуя замкнутый контур промывки катализатора метанолом для оставшегося времени регенерации. В этом варианте осуществления настоящего изобретения количество метанола, необходимое для регенерации катализатора, существенно уменьшается.

40 Растворитель - метанол, используемый для регенерации катализатора, предпочтительно содержит более 90% метанола и менее 10% воды и более предпочтительно - более 97 мас.% метанола и менее 3% воды. Растворитель - метанол предпочтительно является метанолом технической чистоты, растворителем, извлеченным при обработке реакционной смеси, использовавшейся при эпоксицировании, или смесью
45 обоих.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения реакционную смесь после проведения реакции эпоксицирования обрабатывают с помощью последовательности операций, включающей стадию сброса давления, удаления части
50 пропена, с последующим предварительным разделением, при котором смесь, полученная на стадии сброса давления, разделяется на головной продукт, содержащий пропен, пропенксид и меньшую часть метанола, содержащегося в смеси, и остаточный продукт, содержащий значительную часть метанола, содержащегося в смеси, воду и высококипящие побочные продукты. Остаточный продукт, полученный на стадии предварительного

разделения, затем направляют на стадию гидрирования и гидрированный поток направляют на стадию дистилляции и получают головной продукт, содержащий более 90 мас.% и более предпочтительно - 97 мас.% метанола. Этот головной продукт предпочтительно использовать в качестве метанольного растворителя для регенерации катализатора.

Использованный метанол, полученный на стадии регенерации катализатора, можно направить на стадию способа для обработки реакционной смеси реакции эпоксицирования с целью извлечения содержащегося в ней метанола. Если для обработки реакционной смеси реакции эпоксицирования применяется предпочтительный вариант осуществления, описанный в предыдущем абзаце, то метанольный растворитель, который использовался для регенерации катализатора, предпочтительно направлять или на стадию гидрирования, или на последующую стадию дистилляции.

После регенерации катализатора путем промывки растворителем - метанолом непрерывное эпоксицирование пропена возобновляют и до проведения следующей стадии регенерации эпоксицирование проводят в течение периода времени, равного не менее 300 ч. Предпочтительно, если между стадиями регенерации эпоксицирование проводят в течение периода времени, равного от 500 до 8000 ч, более предпочтительно - в течение периода времени, равного от 1000 до 4000 ч, и наиболее предпочтительно - в течение периода времени, равного от 1500 до 2500 ч. Отношение периода времени, используемого для эпоксицирования между двумя стадиями регенерации, к длительности стадии регенерации предпочтительно составляет не менее 100 и более, предпочтительно - от 100 до 300.

Между двумя стадиями регенерации реакцию эпоксицирования предпочтительно проводить так, чтобы поддерживалась в основном постоянная конверсия пероксида водорода. В этом контексте выражение "в основном постоянная" означает, что при данной загрузке реагентов конверсия пероксида водорода меняется не более чем на 2%. Однако если загрузка реагентов меняется для обеспечения иной производительности, то конверсия пероксида водорода может меняться более чем на 2%, но после этого она должна поддерживаться при значении, отклоняющемся от нового значения не более чем на 2%. Для поддержания в основном постоянной конверсии пероксида водорода при снижении активности катализатора вследствие дезактивации необходимо регулировать параметры реакции, такие как температура или давление. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения давление во время эпоксицирования поддерживается постоянным, а для компенсации дезактивации катализатора и поддержания в основном постоянной конверсии пероксида водорода температура повышается со скоростью, равной 0,025 К/ч или менее.

Приведенные ниже примеры иллюстрируют способ, предлагаемый в настоящем изобретении, и улучшения по сравнению с предшествующим уровнем техники, обеспечиваемые способом, предлагаемым в настоящем изобретении.

Примеры

Силикалит титана использовали в виде экструдатов диаметром 2 мм, сформованных с помощью золя диоксида кремния в качестве связующего, как это описано в примере 5 в EP-A 1138387.

Использовали H_2O_2 в виде раствора концентрации 60 мас.%, приготовленного из водного раствора, полученного на стадии экстракции антрахинонового способа путем выпаривания воды, и не подвергнутого дополнительной очистке. До загрузки для эпоксицирования значение pH 60 мас.% раствора H_2O_2 довели до 4,5 с помощью 10 мас.ч./млн аммиака. Значения pH измеряли с помощью стеклянного электрода без коррекции.

Продукты реакции анализировали с помощью газовой хроматографии и конверсию H_2O_2 определяли окислительно-восстановительным титрованием. Селективность катализатора по H_2O_2 рассчитывали как отношение количества образовавшегося пропеноксида к количеству подвергнутого превращению H_2O_2 .

Пример 1 (сравнительный пример)

Эпоксидирование пропена проводили непрерывно в трубчатом реакторе объемом 300 мл, диаметром 10 мм и длиной 4 м, снабженном охлаждающим кожухом. Реактор заполняли титаново-силикалитным катализатором в виде экструдатов диаметром 2 мм, изготовленных с помощью золя диоксида кремния в качестве связующего, как это описано в примере 5 в EP-A 1138387. Реактор эксплуатировали в режиме нисходящего потока. Оборудование дополнительно включало 2 питающие емкости и насосы для жидких исходных веществ и сосуд для сбора реакционной смеси с разделением жидкости и газа. Температуру реакции регулировали с помощью циркулирующего через охлаждающий кожух водного хладагента и температуру хладагента регулировали термостатом. Давление в реакторе поддерживали равным 2,5 МПа абс. с помощью газообразного азота и регулятора давления. Питательные емкости заполняли метанолом, 60 мас.% раствором H_2O_2 и жидким пропенем. Массовый поток, создаваемый питающими насосами, регулировали так, чтобы концентрация пропена в подаваемом потоке составляла 43 мас.%, концентрация метанола в подаваемом потоке составляла 43 мас.% и концентрация H_2O_2 в подаваемом потоке составляла 8,4 мас.% при суммарном потоке, составляющем 0,35 кг/ч. Температуру охлаждающего кожуха вначале устанавливали равной 41°C. Начальная конверсия H_2O_2 составляла 96% при селективности катализатора по H_2O_2 , равной 88%. В течение 2500 ч проведения эпоксидирования температуру хладагента повышали до 50°C, чтобы поддерживать постоянную конверсию H_2O_2 , равную 95%. Через 2500 ч протекания реакции селективность катализатора по H_2O_2 снижалась до 85%. Смесь продуктов содержала 2,7 мол.% метоксипропанолов и 2,5 мол.% 1,2-пропиленгликоля в пересчете на количество пропеноксида.

Через 2500 ч загрузку реактора останавливали и катализатор регенерировали путем загрузки в реактор 0,35 кг/ч 1 мас.% водного раствора пероксида водорода в режиме нисходящего потока в течение периода времени, равного 4 ч, при температуре, равной 50°C.

После завершения регенерации повторно проводили загрузку реакционной смеси, описанной выше, и эпоксидирование продолжали так, как это описано выше, при начальной температуре охлаждающего кожуха, равной 41°C. После протекания реакции в течение 48 ч конверсия H_2O_2 составляла 95,5% при селективности катализатора по H_2O_2 , равной 87%. Смесь продуктов содержала 2,6 мол.% метоксипропанолов и 1,9 мол.% 1,2-пропиленгликоля в пересчете на количество пропеноксида.

Пример 2 (сравнительный пример)

Эпоксидирование пропена проводили так, как описано в примере 1.

Через 2500 ч загрузку реактора останавливали и катализатор регенерировали так, как описано в EP-A 0790075, путем подачи в реактор 10 л/ч (в пересчете на нормальные температуру и давление) газообразного азота в режиме нисходящего потока в течение периода времени, равного 24 ч, при температуре, равной 250°C.

После завершения регенерации эпоксидирование продолжали так, как это описано в примере 1. После протекания реакции в течение 48 ч конверсия H_2O_2 составляла 95,2% при селективности катализатора по H_2O_2 , равной 87%. Смесь продуктов содержала 2,6 мол.% метоксипропанолов и 2,1 мол.% 1,2-пропиленгликоля в пересчете на количество пропеноксида.

Пример 3 (сравнительный пример)

Эпоксидирование пропена проводили так, как описано в примере 1.

Через 2500 ч загрузку реактора останавливали и катализатор регенерировали путем загрузки в реактор 0,35 кг/ч чистого метанола в режиме нисходящего потока в течение периода времени, равного 4 ч, при температуре, равной 71°C.

После завершения регенерации эпоксидирование продолжали так, как это описано в примере 1. После протекания реакции в течение 48 ч конверсия H_2O_2 составляла 93,8% при селективности катализатора по H_2O_2 , равной 89%. Смесь продуктов содержала 2,2 мол.% метоксипропанолов и 1,0 мол.% 1,2-пропиленгликоля в пересчете на количество

пропеноксида.

После завершения стадии регенерации температуру хладагента необходимо было повысить до 49°C в течение периода времени, равного 271 ч, чтобы поддерживать постоянную конверсию H₂O₂ при эпоксирировании. После протекания реакции в течение 5 271 ч конверсия H₂O₂ составляла 93,9% при селективности катализатора по H₂O₂, равной 88%. Смесь продуктов содержала 2,5 мол.% метоксипропанолов и 1,7 мол.% 1,2-пропиленгликоля в пересчете на количество пропеноксида.

Пример 4

Эпоксирирование пропена проводили так, как описано в примере 1.

10 Через 2500 ч загрузку реактора останавливали и катализатор регенерировали путем загрузки в реактор 0,35 кг/ч чистого метанола в режиме нисходящего потока в течение периода времени, равного 4 ч, при температуре, равной 150°C.

После завершения регенерации эпоксирирование продолжали так, как это описано в примере 1. После протекания реакции в течение 58 ч конверсия H₂O₂ составляла 95,8% 15 при селективности катализатора по H₂O₂, равной 90%. Смесь продуктов содержала 2,1 мол.% метоксипропанолов и 0,9 мол.% 1,2-пропиленгликоля в пересчете на количество пропеноксида.

После завершения стадии регенерации температуру хладагента необходимо было повысить до 44°C в течение периода времени, равного 328 ч, чтобы поддерживать 20 постоянную конверсию H₂O₂ при эпоксирировании. После протекания реакции в течение 328 ч конверсия H₂O₂ составляла 94,9% при селективности катализатора по H₂O₂, равной 90%. Смесь продуктов содержала 1,9 мол.% метоксипропанолов и 1,0 мол.% 1,2-пропиленгликоля в пересчете на количество пропеноксида.

Пример 4 показывает, что путем выбора растворителя и температуры согласно 25 настоящему изобретению можно значительно увеличить время использования регенерированного катализатора при эпоксирировании пропена до того момента, когда потребуется новая регенерирующая обработка. В примере 4 температуру проведения реакции за период времени длительностью 270 ч потребовалось повысить на 3 K (0,035 K/ч) для компенсации снижения активности катализатора, тогда как в примере 3 за более 30 короткий период времени длительностью 230 ч температуру потребовалось повысить на 8 K (0,035 K/ч), что указывает на меньшее снижение активности катализатора во времени, если эпоксирирование осуществляется способом, предлагаемым в настоящем изобретении.

Эти результаты также показывают, что путем выбора растворителя и температуры 35 согласно настоящему изобретению после регенерации в течение непродолжительного периода времени, равного 58 ч, обеспечивается более высокая селективность катализатора по H₂O₂ и образование меньших количеств побочных продуктов, метоксипропанолов и 1,2-пропиленгликоля без необходимости прибавления добавок в промывочный растворитель, как это описано в EP-A 1190770.

40 Пример 4 показывает, что в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, низкое содержание побочных продуктов после регенерации катализатора поддерживается в течение более длительного периода времени, тогда как регенерация при более низкой температуре приводит к увеличению содержания побочных продуктов, если 45 регенерированный катализатор используется в течение длительного периода времени, как это можно видеть из примера 3. Это показывает, что в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, селективность регенерированного катализатора снижается в меньшей степени.

В способе, предлагаемом в настоящем изобретении, высокую селективность также можно поддерживать путем повышения температуры проведения реакции для компенсации 50 дезактивации катализатора без необходимости повышения давления, как это требуется для способа, описанного в EP-A 1190770. Это облегчает регулирование реакции, поскольку не требуется измерять количество пропена в жидкой фазе реакционной смеси, тогда как в способе, описанном в EP-A 1190770, такое измерение необходимо для регулирования

давления с целью поддержания постоянной концентрации пропена.

Формула изобретения

5 1. Способ непрерывного эпоксидирования пропена пероксидом водорода в присутствии титаново-силикалитного катализатора и метанольного растворителя, в котором катализатор периодически регенерируют на стадии регенерации путем промывки метанольным растворителем, характеризующийся тем, что регенерацию катализатора проводят при температуре не ниже 100°C и эпоксидирование между двумя стадиями регенерации проводят в течение периодов времени, составляющих не менее 300 ч.

10 2. Способ по п.1, в котором эпоксидирование между двумя стадиями регенерации проводят в течение периодов времени, равных от 500 до 8000 ч.

3. Способ по п.1 или 2, в котором после регенерации катализатора температуру реакции эпоксидирования повышают со скоростью, равной 0,025 К/ч или менее, для компенсации дезактивации катализатора и поддержания в основном постоянной конверсии пероксида водорода.

4. Способ по п.1, в котором катализатор регенерируют при температуре, равной от 100 до 200°C в течение периода времени, равного от 0,5 до 48 ч.

5. Способ по п.1, в котором отношение периода времени, использующегося для эпоксидирования между двумя стадиями регенерации, к длительности стадии регенерации составляет не менее 100.

6. Способ по п.1, в котором применяется катализатор эпоксидирования с неподвижным слоем и эпоксидирование проводят путем пропускания смеси, содержащей пропен, пероксид водорода и метанол, над неподвижным слоем катализатора.

7. Способ по п.6, в котором катализатор регенерируют путем пропускания потока метанольного растворителя через неподвижный слой катализатора, характеризующийся тем, что по меньшей мере часть метанольного растворителя, который пропускают через неподвижный слой катализатора, используют для регенерации катализатора повторно без предварительной очистки.

8. Способ по п.6 или 7, в котором метанольный растворитель пропускают через неподвижный слой катализатора в режиме нисходящего потока.

9. Способ по п.6, в котором поток метанольного растворителя поддерживают в режиме орошения.

10. Способ по п.1, в котором катализатор регенерируют потоком метанольного растворителя, полученным при обработке реакционной смеси реакции эпоксидирования.

35 11. Способ по п.1, в котором метанольный растворитель, который применяется для регенерации катализатора, направляют на стадию способа для обработки реакционной смеси реакции эпоксидирования.

40

45

50