

發明專利說明書 200412343

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92100180 ※IPC分類：C07D303/02

※申請日期：92年01月06日

壹、發明名稱：

(中文) 環氧丙烷之製造方法

(英文) プロピレンオキサイドの製造方法

貳、發明人(共1人)

發明人 1

姓名：(中文) 辻純平

(英文) 辻純平

住居所地址：(中文) 日本國千葉縣市原市有秋台西一—九—〇—
二五

(英文)

參、申請人(共1人)

申請人 1

姓名或名稱：(中文) 住友化學工業股份有限公司

(英文) 住友化学工業株式会社

住居所地址：(中文) 日本國大阪市中心區北浜四丁目五番三三號
(或營業所) (英文) _____

國籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN

代表人：(中文) 1.米倉弘昌

(英文) _____

捌、聲明事項

■主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1.日本 _____ ； 2002/01/08 ； 2002-001164

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於環氧丙烷之製造方法。更詳言之，本發明係關於具有優異特徵為：得不併產苯乙烯將丙烯環氧化轉化成所期之環氧丙烷，且構成於環氧化所用之氧載劑之異丙苯可重複使用，並防止經由於氫解步驟所用之固體觸媒中毒之活性降低，且觸媒壽命亦可長期維持之環氧丙烷之製造方法。

【先前技術】

習知將乙烯之氫過氧化物氧化作為氧載劑之用之丙烯，製得環氧丙烷及苯乙烯之過程為哈爾康(聯產環氧丙烷)法(Halcon process)。若根據此方法，因環氧丙烷必然同時副產苯乙烯，自僅選擇製得環氧丙烷之觀點是不足的。

【內容】

〔發明之揭示〕

本發明之目的係提供具有優異特徵為：得不併產苯乙烯將丙烯環氧化轉化成所期之環氧丙烷，且構成於環氧化所用之氧載劑之異丙苯可重複使用，並防止經由於氫解步驟所用之固體觸媒中毒之活性降低，且觸媒壽命亦可長期維持之環氧丙烷之製造方法。

即本發明係關於一種環氧丙烷之製造方法，其特徵為包含以下步驟之環氧丙烷之製造方法，係將供給至氫解步

(2)

驟之對異丙基苄醇中之有機酸濃度設為200重量ppm以下；

氧化步驟：經由氧化異丙苯製得異丙苯過氧化氫步驟

環氧化步驟：將於氧化步驟製得之異丙苯過氧化氫與丙烯於液相中存在固體觸媒下反應製得環氧丙烷及對異丙基苄醇步驟

氫解步驟：於環氧化步驟製得之對異丙基苄醇經由氫解製得異丙苯，將該異丙苯作為氧化步驟之原料再循環至氧化步驟之步驟。

[用以實施發明之最佳形態]

氧化步驟係經由氧化異丙苯製得異丙苯過氧化氫之步驟。異丙苯之氧化一般係經由空氣或氧濃縮空氣等含氧氣體自動氧化。此氧化反應可不用添加劑實施，亦可使用鹼之類的添加劑。反應溫度通常為50~200℃，反應壓力通常自大氣壓5MPa之間。若為使用添加劑之氧化法，鹼係用NaOH、KOH之類的鹼金屬化合物，或鹼土類金屬化合物或Na₂CO₃、NaHCO₃之類的鹼金屬碳酸鹽或氫及(NH₄)₂CO₃、鹼金屬碳酸銨鹽等。

環氧化步驟係將氧化步驟製得之異丙苯過氧化氫與丙烯於液相中存在固體觸媒下使其反應製得環氧丙烷及對異丙基苄醇之步驟。

以高獲率及高選擇率下製得目的物之觀點，觸媒以由含鈦矽氧化物所成之觸媒為宜。此類觸媒含有與矽氧化物

(3)

化學性鍵結之鈦，所謂鈦－二氧化矽觸媒為宜。可例舉二氧化矽載體附載鈦化合物者，用共沉法或溶膠法與矽氧化物複合者，或含鈦之沸石化合物等。

本發明中作為環氧化步驟之原料物質之用的異丙苯過氧化氫，可為稀薄或稠化之精製物或非精製物。

環氧化反應係將丙烯與異丙苯過氧化氫於觸媒接觸進行之。反應得於使用溶劑之液相中實施。溶劑係反應時之溫度及壓力源之液體，且對於反應體及生成物實質性應為惰性者。溶劑可為由用於氫過氧化物溶液中存在物質所成者。例如異丙苯過氧化氫為由該原料之異丙苯所成之混合物時，尤以不添加溶劑，可將此取代溶劑。其他，有用之溶劑可例舉芳族單環式化合物（例如苯、甲苯、氯苯、鄰二氯苯）及鏈烷烴（例如辛烷、癸烷、十二烷）等。

環氧化反應溫度一般為 $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，以 $25\sim 200^{\circ}\text{C}$ 為宜。壓力為將反應混合物保持於液體狀態故以充足之壓力為宜。一般壓力為 $100\sim 10000\text{kPa}$ 者為有利。

固體觸媒以使用淤漿狀或固定床之形狀為有利。大規模之工業性操作時以使用固定床為宜。得用間歇法、半連續法或連續法實施。將含反應原料之液體流通固定床時，自反應帶區域流出之液狀混合物，可完全不含觸媒或實質性不含者。

本發明將供給至氫解步驟之對異丙基苄醇中之有機酸之濃度須為 200 重量 ppm 以下，以 50ppm 為。該有機酸之總濃若超過該範圍，無法實現上述本發明之效果。又，該有

(4)

機酸之總濃度可根據離子色譜分析法、氣體色譜分析法等算出。有機酸可例示具有羧基者，甲酸、乙酸、丙酸、苯酸等羧酸或草酸、丙二酸等二羧酸、乳酸等羧酸等。

將供給至氫解步驟之對異丙基苄醇中之有機酸之濃度控制於該範圍之方法，可用蒸餾、水或鹼水溶液餾出等實施。鹼水溶液可使用與上述相同之鹼之水溶液，但以鹼金屬氫氧化物、鹼土類金屬氫氧化物之水溶為宜。又，自氧化步驟經過環氧化步驟，有機過氧化物之分解反應係產生有機酸之主要原因。

本發明氫解步驟係將環氧化步驟製得之對異丙基苄醇經由氫解製得異丙苯，將該異丙苯作為氧化步驟原料至氧化步驟之再循環步驟。即經由氫解再生與氧化步驟所用之異丙苯相同者。通常氫解反應，係將對異丙基苄醇與氫於觸媒接觸進行之。反應得於使用溶劑之液相或氣相中實施。溶劑對於反應體及生成物實質性應為惰性者。溶劑可為由用於對異丙基苄醇溶液中存在物質所成者。例如對異丙基苄醇，為與生成物之異丙苯所成之混合物時，尤以不添加溶劑，亦可將此取代溶劑。其他，有用之溶劑可例舉鏈烷烴（例如辛烷、癸烷、十二烷），或芳族單環式化合物（例如苯、乙苯、甲苯）等。氫解反應溫度一般為0~500℃，以30~400℃為宜。一般壓力為100~10000kPa者有利。氫解反應使用淤漿或固定床形狀之觸媒得利於實施。觸媒可使用具有氫化能之任一觸媒。觸媒可例舉鈷、鎳、鈮等8-10族金屬系觸媒，銅、鋅等11-12族金屬系觸媒，

(5)

但以抑制副產物之觀點以使用銅系觸媒為宜。銅系觸媒可例舉鎳－銅、銅－鉻、銅－鋅、銅－鉻－鋅、銅－二氧化矽、銅－鋁等及含此類之化合物。本發明之方法得用間歇法、半連續法或連續法實施。將含反應原料之液體或氣體流通固定床時，自反應帶區域流出之液狀混合物，可完全不含觸媒或實質性不含者。

【實施方式】

實施例

以下根據實施例說明本發明。

實施例 1

將含 25 重量 % 之對異丙基苳醇之異丙苯溶液，與氫同時流通填充銅鉻觸媒之反應器使其反應。此時，異丙苯溶液中之甲酸及乙酸之總濃度為 10 重量 ppm。對對異丙基苳醇之氫之莫耳比為 8，異丙苯溶液之 LHSV = 1.5 小時⁻¹，反應壓力用為 1 MPa - G (表壓)。於對異丙基苳醇反應所生成者僅異丙苯。結果示於表 1。

實施例 2

除將於反應所用之異丙苯溶液中之甲酸及乙酸之總濃度為 40 重量 ppm 以外，其餘進行同於實施例 1 之方法。結果示於表 1。

(6)

實施例 3

除將於反應所用之異丙苯溶液中之甲酸及乙酸之總濃度為 100 重量 ppm 以外，其餘進行同於實施例 1 之方法。結果示於表 1。

比較例

除將於反應所用之異丙苯溶液中之甲酸及乙酸之總濃度為 300 重量 ppm 以外，其餘進行同於實施例 1 之方法。結果示於表 1。

表 1

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1
有機機濃度 (重量 ppm)	10	40	100	300
CMA 轉化率 * (%)	99.9	99.8	99.5	98.0

* CMA 轉化率 (%) = (原料中對異丙基苄醇之濃度 - 反應液中對異丙基苄醇之濃度) / 原料中對異丙基苄醇之濃度 x 100

[產業上之可利用性]

如上說明根據本發明，係可提供不併產苯乙烯將丙烯環氧化可轉化成環氧丙烷，且構成於環氧化所用之氧載劑之異丙苯可重複使用，並防止經由於氫解步驟所用之固體觸媒中毒之活性降低，且觸媒壽命亦可長期維持，具有優異特徵之環氧丙烷之製造方法。

肆、中文發明摘要

發明之名稱：環氧丙烷之製造方法

於包含以下步驟之環氧丙烷之製造方法，係將供給至氫解步驟之對異丙基苄醇中有機酸之濃度設為200重量ppm以下。

氧化步驟：經由氧化異丙苯製得異丙苯過氧化氫

環氧化步驟：由含異丙苯過氧化氫之異丙苯溶液與過剩之丙烯，於液相中存在固體觸媒下反應製得環氧丙烷及對異丙基苄醇

氫解步驟：固體觸媒之存在下將環氧化步驟製得之對異丙基苄醇經由氫解製得異丙苯，將該異丙苯作為氧化步驟之原料再循環至氧化步驟。

伍、英文發明摘要

發明之名稱：

(7)

1. 一種環氧丙烷之製造方法，其特徵為包含以下步驟之環氧丙烷之製造方法，係將供給至氫解步驟之對異丙基苄醇中之有機酸濃度設為200重量ppm以下；

氧化步驟：經由氧化異丙苯製得異丙苯過氧化氫之步驟

環氧化步驟：由含異丙苯過氧化氫之異丙苯溶液與過剩之丙烯於液相中、存在固體觸媒下反應製得環氧丙烷及對異丙基苄醇之步驟

氫解步驟：於固體觸媒之存在下環氧化步驟製得之對異丙基苄醇經由氫解製得異丙苯，將該異丙苯作為氧化步驟之原料再循環至氧化步驟之步驟。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中對異丙基苄醇中之有機酸濃度為50重量ppm以下。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中氫解步驟之固體觸媒係銅系觸媒。

4. 如申請專利範圍第2項之方法，其中氫解步驟之固體觸媒係銅系觸媒。

- 陸、（一）、本案指定代表圖為： 無
（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明： 無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：