

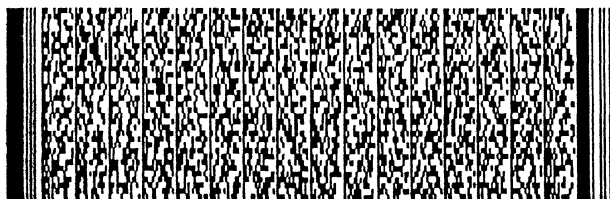
申請日期： 91-08-01	案號： 91117255
類別： 607D 30/08	

(以上各欄由本局填註)

公告本

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	自烯類製備及分離烯氧化物之方法	548273
	英文	A process for the preparation and isolation of alkene oxides from alkenes	
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 史估曼 2. 魯爾羅	
	姓名 (英文)	1. Gunter SCHUMMER 2. Christoph ZURLO	
	國籍	1. 德國 2. 德國	
	住、居所	1. 德國克潘城布魯斯街106號(Brusseler StraBe 106, 50171 Kerpen, Germany) 2. 德國利佛可生城合魯德街12號(Holunderweg 12, 51375 Leverkusen, Germany)	
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 德商拜耳廠股份有限公司	
	姓名 (名稱) (英文)	1. Bayer Aktiengesellschaft	
	國籍	1. 德國	
	住、居所 (事務所)	1. 德國利佛可生城拜耳工業區D 51368 (D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany)	
	代表人 姓名 (中文)	1. 白羅夫／羅勞斯	
	代表人 姓名 (英文)	1. Dr. Rolf Braun/Dr. Klaus Reuter	



548273

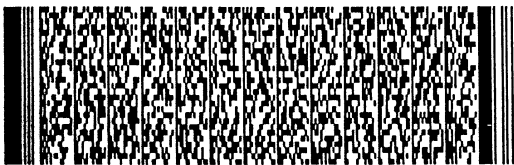
申請日期：

案號：

類別：

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	3. 武那爾 4. 韋斯貝 5. 韋格那
	姓 名 (英文)	3. Helmut WOYNAR 4. Markus WEISBECK 5. Gerhard WEGENER
	國 籍	3. 德國 4. 德國 5. 德國
	住、居所	3. 德國朵曼根城阿活街7號(Ahornweg 7, 41540 Dormagen, Germany) 4. 德國庫恩城布希街66號(Buschfeldstraße 66, 51067 Köln, Germany) 5. 德國馬特曼城漢德街14號(Handelstr. 14, 40822 Mettmann, Germany)
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	
		

548273

申請日期：

案號：

類別：

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	6. 哈蘭貝
	姓 名 (英文)	6. Kaspar HALLENBERGER
	國 籍	6. 德國
	住、居所	6. 德國利佛可生城韋瓦格街44號(Vincent-van-Gogh-Str. 44, 51375 Leverkusen, Germany)
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	



一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
德國 DE	2001/08/02	10137826.2	有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐熟習該項技術者易於獲得, 不須寄存。

五、發明說明 (1)

發明背景

本發明關於一種催化部分氧化烴之方法，其係於氧及至少一種還原劑存在下進行。本方法包含使反應物通過含觸媒之層，且接著通過含水性吸收劑之下游層，在此處部分氧化的烴經定量地吸收。

於分子氧及還原劑存在下進行烴的催化氣相部分氧化反應係為已知，且揭示於例如德國專利 DE-A1-199 59 525、DE-A1-100 23 717、美國專利 US-B-5,623,090、WO-98/00413-A1、WO-98/00415-A1、WO-10 98/00414-A1、WO-00/59632-A1、歐洲專利 EP-A1-0827779、WO-99/43431-A1。含有尤其是毫微級金顆粒之組合物用作本案之觸媒。

然而，有關自反應物及二級產物(如上述，於還原劑存在下，藉部分氧化反應製得)選擇性分離部分氧化產物之方法尚未揭示。

純化烯氧化物之方法(例如吸附、吸收、濃縮等)理論上為已知。

為了純化烯氧化物(例如環氧丙烷)，例如可使用固態吸附劑，例如活性碳或沸石。

美國專利第 4,692,535 號揭示例如藉著與活性碳接觸而自環氧丙烷分離高分子量聚(氧化丙烯)。

美國專利第 4,187,287、5,352,807 號及歐洲專利 EP-A1 0 736 528 揭示藉著與固態活性碳處理而自烯氧

五、發明說明 (2)

化物(例如環氧丙烷及環氧丁烷)分離許多有機污染物。

然而，與分子氧及還原劑之催化氣相直接氧化反應之部分氧化產物的選擇性分離作用並未揭示。

同樣地，並未揭示由不可壓縮的氣體(例如煙、
5 氧、氫、稀釋氣體及另一方面為水、水蒸氣)及特別是酸性二級產物(例如尤其是羧酸及/或醛)所組成混合物之部分氧化產物的選擇和定量分離作用。

在環氧乙烷合成之商業化製程中(自乙烯及分子
10 氧，不使用還原劑)，較佳的製程參數包含徹底地超於200°C之溫度及大於15巴之反應壓力。環氧乙烷(作為部分氧化產物)係以80-85%之選擇率製得。由於乙烯較佳的全氧化反應之緣故，使用具高溫及高壓之極端的製程參數，幾乎專有地製造出二氧化碳及水作為幾乎唯一的二級產物。藉由水中之吸收作用，環氧化物與二氧
15 化碳自進料專有地分離。

因此，在乙烯直接氧化反應之例子中，除了環氧化物及二氧化碳以外，製造出很少其他部分氧化的烴類，例如尤其是醛、酮、酸、酯或醚(可永久地降低吸收水之pH)，因而大大地降低環氧化物於水中之安定性。

20 來自與分子氧及還原劑之催化氣相直接氧化反應所引起的環氧化物(例如環氧丙烷)選擇吸收作用並未揭示。

在另一方面，氧/氫混合物之部分氧化反應係在140

五、發明說明 (3)

至 210°C 之溫度範圍內進行，因而其遠低於上述僅使用氧且無額外還原劑(例如氫)之部分氧化反應的溫度。

於使用氧與還原劑之方法中，<<210°C 之低溫代表幾乎沒有全氧化反應發生，因此，僅微量的二氧化碳形成。然而，替代二氧化碳，產物混合物除了環氧化物為主要產物外，尚含有許多其他的部分氧化產物，例如低濃度之醛、酮、酸、酯及醚。這些二級產物可降低水性系統中之 pH，因而降低環氧化物之安定性(請參照 Y. Pocker 等人，J. Am. Chem. Soc.，1980，102，7725-7732：A Nuclear Magnetic Resonance Kinetic and Product Study of the Ring Opening of Propylene Oxide (環氧丙烷開環之核磁共振動力及產物研究))。因此，有偏見認為於酸性二級產物存在下，不能以工業規模進行水中之吸收作用。

再者，於氧與還原劑存在下選擇性氧化烴之公開申請案僅獲致小於 10% 之低烴轉化率。全部方法係以極大量的循環氣體，以工業規模進行。自大量氣體(例如 98 體積%由烴、氫、氧、水、乙醛、丙醛、丙酮、醋酸、甲醛等組成之氣體)分離出非常少量的有效產物(例如 2 體積%之烴氧化物)是非常昂貴的。因此，所述選擇性部分氧化反應法之經濟可行性係關鍵性地基於有效產物分離之成本而決定。

五、發明說明（4）

發明概述

本發明之目的為提供一種連續合成環氧化物之方法，其係於氧與還原劑存在下，藉著烴之部分催化氣相氧化反應，接著為藉著於/自水中之吸收/解吸作用連續

5 定量分離部分氧化產物而進行。

本發明之另一目的為提供一種可獲致高的烯類全轉化率之方法。

本發明之另一目的為提供一種部分氧化的烴僅可能定量及連續地分離之方法。

10 根據本發明，此等目的係藉由一種催化部分氧化烴之方法而達成，該方法包含(a)使反應混合物通過含觸媒之層，其中該反應混合物含有一或多種烴、氧及至少一種還原劑，以及於含水且位於該含觸媒層下游之吸收層中吸收部分氧化的烴。

15

圖式簡單說明

圖式係為說明根據本發明部分氧化烴(例如丙烯)至烴氧化物(例如環氧丙烷)之總方法的流程圖。

20 說明詳述

應瞭解此中使用之烴一詞代表不飽和或飽和的烴，例如烯烴或烷類(亦可含雜原子，例如 N、O、P、S 或鹵原子)。欲氧化之有機成分可為無環、單環、雙環或

五、發明說明 (5)

多環，且可為單烯烴、二烯烴或聚烯烴。

在具有二或多個雙鍵之烴的例子中，雙鍵可為共軛或非共軛的。烴(氧化反應產物較佳自其形成)為產生具分壓充分低的氧化產物之烴，以致於能夠連續地自觸媒
5 移除產物。較佳使用具 2 至 20 個(較佳為 2 至 12 個)碳原子之不飽和及飽和的烴，且更佳地包含例如乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、異丁烷、異丁烯、1-丁烯、2-丁烯、順-2-丁烯、反-2-丁烯、1,3-丁二烯、戊烯、戊烷、1-己烯、己烯、己烷、己二烯、環己烯、苯等化合物。

10 可使用廣泛種類形式之氧。例如，適於本發明之氧可以分子氧、空氣及/或氮氧化物存在。分子氧為較佳。

氮尤其是欲用作本發明還原劑之適合的化合物。可使用任何已知來源之氮，例如純氮、裂解爐氮、合成氣
15 或來自烴和醛脫氮反應之氮。在本發明之另外的具體實施例中，氮亦可在上游反應器中例如藉由丙烷或異丁烷或醇類(例如異丁醇)之脫氮反應而原位製得。氮亦可引入反應系統作為絡合物鍵結的物質(例如觸媒/氮絡合物)。

20 除了上述之必要的反應氣體外，稀釋氣體亦可含於反應混合物中。適合的稀釋氣體之實例包含例如氮、氫、氫、甲烷、二氧化碳、一氧化碳等化合物或主要為氣體之類似的氣體。亦可能使用所述惰性成分之混合

五、發明說明(6)

物。考量熱(在放熱的氧化反應中釋放)傳送且鑒於安全的觀點，添加惰性成分通常是有利的。倘若根據本發明之方法係在氣相中進行，則較佳使用氣態稀釋劑成分，例如氮、氬、氫、甲烷及可能地為水蒸汽及二氧化碳。

- 5 雖然水蒸汽及二氧化碳不完全為惰性的，但其通常在低濃度下(小於總反應氣體組合物之 2 體積%)具正面的效果。

煙、氧、還原氣體(尤其是氫)及視需要選用的稀釋氣體之比例可在廣泛界限內改變。

- 10 氧較佳存在範圍為進料或循環氣體組合物之 1 至 30 莫耳%，更佳為 5 至 25 莫耳%。

- 較佳使用過量煙(相對於所用之氧，以莫耳為基準)。煙濃度通常大於 1 莫耳%且小於 96 莫耳%。係使用煙濃度範圍較佳為 5 至 90 莫耳%，更佳為 20 至 85
15 莫耳%。還原劑之莫耳比例及用量(尤其是氫比例)，相對於煙、氧、還原劑及稀釋氣體之總莫耳數，可在廣泛界限內改變。典型的還原劑濃度為大於 0.1 莫耳%，較佳為 2 至 80 莫耳%，更佳為 3 至 70 莫耳%。

- 於支持材料(含有金屬氧化物及氧化矽)上含貴重金屬顆粒(具直徑小於 51 毫微米)之組合物係有利地且較
20 佳地用作本發明之觸媒。

金及/或銀較佳用作貴重金屬顆粒。金顆粒較佳具直徑範圍為 0.3 至 10 毫微米，較佳為 0.9 至 9 毫微米，

五、發明說明 (7)

最佳為 1.0 至 8 毫微米。銀顆粒較佳具直徑範圍為 0.5 至 50 毫微米，較佳為 0.5 至 20 毫微米，最佳為 0.5 至 15 毫微米。

較佳使用雜化支持材料作為觸媒支持材料，例如揭示於德國專利 DE-A1-199 59 525 及 DE-A1-100 23 717 中(所揭示者合併於本案以供參考)。

在本發明範圍內之有機-無機雜化材料通常為有機改質之玻璃，其較佳係在溶膠-凝膠法中，經由可溶性前驅體化合物之水解作用及縮合反應而製得，並且在網絡中含有不可水解之終端及/或架橋的有機基團。此類材料及其製法揭示於例如德國專利 DE-A1-199 59 525 及 DE-A1-100 23 717 中(所揭示者合併於本案以供參考)。

於支持材料上產生金顆粒通常係根據揭示於例如美國專利第 5,623,090 號、WO-98/00413-A1、WO-98/00415-A1、WO-98/00414-A1、WO-00/59632-A1、歐洲專利 EP-A1-0 827 779 及 WO-99/43431-A1 中之方法(所揭示者合併於本案以供參考)。適合的方法包含例如：沉積-沉澱作用、共沉澱作用、溶液中浸漬作用、初濕法、膠質法、濺鍍法、CVD、PVD 及微乳化作用。

CVD：化學氣體沉積

PVD：物理氣體沉積

五、發明說明(8)

初濕法、溶劑浸漬作用以及以貴重金屬前驅體浸漬支持材料且接著立即藉由流化床技術噴霧乾燥之組合係揭示於例如德國專利 DE-A1-199 59 525 及 DE-A1-100 5 23 717 中(所揭示者合併於本案以供參考)。這些方法特別有利。

支持材料亦可含有部分金屬作為促進劑，這些金屬為根據 IUPAC 週期系統(1985)之第 5 族(例如釩、鈮及鉭)、第 3 族(較佳為釷)、第 4 族(較佳為鋳)、第 8 族(較佳為 Fe)、第 15 族(較佳為銻)、第 13 族(較佳為鋁、硼及銻)及自第 14 族(較佳為鍺)之金屬以及第 1 及 2 族(較佳為鈉及/或鉍及/或鎂及/或鈣)。額外的金屬(促進劑)通常以氧化物形式存在。

根據本發明含貴重金屬之組合物可在溫度 $>10^{\circ}\text{C}$ 下，較佳在範圍為 80 至 230°C ，更佳在範圍為 120 至 210°C 下使用。在較高溫下，蒸汽可在連接的工廠中製得而作為能量載體。在熟練的製程管理下，蒸汽可用以處理產物。

氧化反應較佳係在高反應壓力下進行。較佳地，反應壓力大於 1 巴，更佳為 2-30 巴。

觸媒負載可在廣泛的界限內改變。較佳使用每毫升觸媒每小時為 0.5 至 100 升氣體(進料或循環氣體)之觸媒負載，且更佳使用每毫升觸媒每小時為 2 至 50 升氣

五、發明說明 (9)

體。

於氫存在下之煙的部分氧化反應中，通常產生作為產物之水(合併對應的選擇性氧化產物)。

令人驚訝地，連續地自反應混合物中分離部分氧化
5 產物(於氧及還原劑存在下，以直接氧化反應製得)是可能的，甚至於酸性二級產物存在下，藉著在水中之選擇性吸收作用，而不分解或產生這些吸收產物之另外的產物是可能的。

根據本發明，水係用作較佳的吸收劑。

10 在一些例子中，吸收劑亦可含添加劑，例如提高部分氧化的煙之溶解度(即溶解促進劑)或抑制可能地受到酸性或鹼性二級產物催化之部分氧化產物與水的進一步反應(即安定劑)。

供完成"溶解促進劑"功能之適合的添加劑包含尤其是官能化的煙，例如低碳醇、酮及醚。
15

供完成"安定劑"功能之適合的添加劑包含例如鹼、酸、緩衝系統及/或鹽類。在一些例子中，於具反應性的典型二級產物(例如醛及/或羧酸)存在下，提高 pH 至例如定值 7-9 造成水性介質中環氧化物之安定性明顯提
20 高。

藉由提高壓力及/或降低溫度以及藉由加熱及/或降壓，有助於水中之煙氧化物吸收作用。

煙氧化物吸收作用較佳係在反應壓力(例如在壓力

五、發明說明 (10)

為 5 至 30 巴)下發生。接著在減壓下進行接續的煙氧化物解吸作用。就經濟的理由而言，必須在較容易的煙氧化物解吸作用(在低壓下)與接續的氣體壓縮作用之成本間取得妥協。係使用吸收作用與解吸作用間之壓差為 5 ≤30 巴，更佳為 <25 巴。

根據本發明全製程之一個具體實施例之流程圖說明於圖式中。在圖式中，係說明於氧及氫存在下，丙烯部分氧化為環氧丙烷，以及於/自水中之連續的吸收/解吸作用。

10 在圖式中，形成反應混合物之進料流 1 供給至反應器 2，通過熱交換器 3，接著至吸收器(即吸收塔)4。緊接著吸收器 4 者為鼓風機 5，其係使受到吸收器 4 脫除部分氧化產物之氣流再循環。當離開吸收器 4 時，水或其他富含環氧丙烷之水性媒介進入貯存器 6(作為系統之擴充容器)中，同時貯存器中之內容物經泵送通過熱交換器 7 且進入解吸器(即解吸塔)8。環氧丙烷濃度出現之增濃區 9 係位於解吸器 8 之上方。自增濃區，環氧丙烷進入貯存槽 10。新鮮水及/或二級產物 11 係自解吸器 8 移除，且循環回到吸收器 4。廢水在出入口 12 離開。

20 於例如丙烯與氧/氫混合物之催化部分氧化期間，可得到由例如 1.5 體積%環氧丙烷、0.1 體積%丙醛、0.1 體積%乙醛、0.1 體積%丙酮、0.02 體積%醋酸及 0.05 體積%丙二醇組成之反應混合物。環氧丙烷實際上可定

五、發明說明 (11)

量地及連續地根據圖式分離。

於反應氣流中之有機部分氧化產物係於水中定量地被吸收。在反應壓力下之整個反應氣流有利地經由具大量塔盤的吸收塔自底部通過，而水則逆流地自頂部流向

5 底部。

已脫除部分氧化產物之氣流較佳係藉由例如鼓風機或其他適合的裝置(且視情況地，於藉由例如乾燥而進一步純化後)而再循環至反應器以供重複反應。此氣流係由大體上由未反應的烴、還原劑、氧及視需要選用的
10 稀釋氣體組成。當使用具移動部件之鼓風機時，必須理解，理論上總是有稍微增加的爆炸風險。於壓縮機中之爆炸風險在某些場合中可藉由添加少量水蒸汽而降低。

藉由使用此循環模式之操作，以一般的反應產物分離，可獲致實質上提高的總轉化率。藉著在水中之吸收
15 作用濃縮反應產物可大大地降低烴分離之處理成本。

吸收塔係有利地於逆流下操作，即反應氣體混合物自塔的底部流向頂部，且水以逆流方式自塔的頂部流向底部。此逆流吸收法係連續地且較佳在反應壓力下進行。特佳的操作模式為吸收器壓力為 3 至 20 巴，且吸
20 收溫度為 15 至 50°C。在例如溫度為 20°C 下，使用冷卻水或鹽水處理介質作為冷卻介質。

富含環氧丙烷及其他部分氧化產物的水接著通入例如貯存器(在低於反應壓力下且充當擴充容器，以使供

五、發明說明 (12)

給貯存器內容物之泵對著壓力擋板泵送至系統壓力(0.5-10 巴)低於反應器及吸收器中壓力之區域)。在此，低沸成分(例如環氧丙烷、乙醛、丙醛及酮)部分地解吸。解吸法較佳仍進一步藉著在熱交換器中加熱裝載的水混合物而提高。在此，溫度為 60 至 150°C 是適合的。

在許多例子中，環氧丙烷之濃縮作用係直接地在解吸塔上方之增濃區發生。

自其他高揮發性部分氧化產物之環氧丙烷的分離作用係在下游精密蒸餾區中發生。

10 於部分氧化反應期間產生的熱量有利地用於工廠區解吸作用，例如當操作反應器作為循環蒸發器以供解吸塔使用時。

根據本發明，使丙烯氧化為環氧丙烷係為最佳。

本發明之特有性質得藉由以下實施例利用試驗反應說明。

以下實例進一步說明本發明之細節。本發明(於前述揭示所提出者)不受這些實例限制其精神或範圍。熟悉本技藝之人士將容易地瞭解可使用以下程序之條件變化。除了另外指明外，否則所有的溫度為°C，且所有的百分比為重量百分比。

實例

於水中連續吸收催化製備的粗環氧丙烷及二級產物

五、發明說明 (13)

與接續的解吸作用之試驗所使用的程序(試驗程序)如下：

使用具內徑為 15 毫米及長度為 100 公分之金屬管式反應器，並且以油恆溫器保持溫度固定。反應器設有
5 供應反應氣體用之一組四個質量流調節器(煙、氧、氫、氮)。供進行氧化反應之氣流在以下說明書中通常稱為標準氣體組合物，係選擇：
包含 $H_2/O_2/C_3H_6$ ：60/10/30 體積%。

為了進行反應，最初在 $160^{\circ}C$ 及 3 巴下，引入 60
10 克具活性物質含量為 20%之模製物件(2x2 毫米擠壓物)。活性物質負載為 10 升氣體/(克活性物質 x 小時)。丙烯例如用作煙。當使用丙烯作為煙時，觸媒生產率為 400 克環氧丙烷/(公斤活性物質 x 小時)。接著使用熱交換器使反應氣流冷卻至 $35^{\circ}C$ ，並且在系統壓力下通入
15 下游之逆流吸收器(即具內徑為 20 毫米及長度為 100 公分之金屬管；填充 3x3 網狀金屬絲環)。水(800 克/小時)逆著氣流自頂部流至底部。裝載有機物之水通入擴充貯存器。混合物自此處通入熱交換器，在此加熱至 $95^{\circ}C$ ，且壓力係於保持在 $100^{\circ}C$ 之解吸器(具內徑為 20 毫
20 米及長度為 100 公分之金屬管；填充 3x3 網狀金屬絲環)的壓力保留閥之下游處，降至大氣壓力。

迴流比為例如 5-20。低沸成分(尤其由環氧丙烷、丙醛、酮、乙醛組成)通入塔的頂部，冷凝，並且在冷

五、發明說明（14）

卻至 5°C 之貯存容器中冷凝。

反應氣體係藉由反應器下游(樣品 1)及吸收器頂部(樣品 2)之氣體色層分析儀(GC)而分析(組合的 FID/WLD 法，其中氣體通過三個毛細管柱)。在貯存器上游(樣品 5 3)及解吸塔底部(樣品 4)處，使用氣體色層分析儀(FID；FFAP 塔)分析裝載有機物之水。亦使用具 FID 之氣體色層分析儀分析冷卻的貯存容器之內容物(樣品 5)。FID 為火焰離子化檢測器；WLD 為熱傳導檢測器。

10 觸媒製備：

本實例首先說明粉狀的具催化活性有機-無機雜化材料(由含矽和鈦之有機-無機雜化材料與使用初濕法塗覆金顆粒(0.04重量%)之自由氫化矽烷單元所組成)之製法。接著，細分散的粉狀觸媒轉化為擠壓物。

15 最初引入184.29克之甲基三甲氧基矽烷(1.35莫耳)及25.24克之三乙氧基矽烷(153.6毫莫耳)。將44.79克之對-甲苯磺酸(0.1N)添加至此，接著亦添加17.14克之四丙氧基鈦(溶解於40克乙醇中)。經12小時之老化時間後，每次使用200毫升己烷清洗凝膠二次，接著在RT下
20 乾燥2小時以及在空氣中120°C下乾燥8小時。

以5克0.16%強度之 $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (於甲醇中)浸漬10.1克經乾燥的溶膠-凝膠材料，伴隨攪拌(初濕)，在空氣流中之RT下乾燥，接著在120°C下乾燥8小時，且接

五、發明說明 (15)

著在氮氛圍下(400°C)調節5小時。依此方式製備之具催化活性有機-無機雜化材料含有0.04重量%的金。

擠壓物之形成：

- 5 8.5 克之有機-無機雜化材料(根據上述觸媒製法合成)密切地與 5 克二氧化矽溶膠(Levasil, 拜耳廠股份有限公司, 300 平方公尺/克, 30 重量%SiO₂於水中)及 1.0 克 SiO₂ 粉末(Ultrasil VN3, Degussa)混合 2 小時。將 2 克矽酸鈉溶液(Aldrich)添加至製得之塑料中, 密切地使
- 10 混合物均質 5 分鐘, 接著在擠壓機中模製為 2 毫米之鑄帶(strand)。依此方式製備之鑄帶首先在室溫下乾燥 8 小時, 接著在 120°C 下乾燥 5 小時, 最後在氮氛圍下(400°C)調節 4 小時。機械上穩定的模製物件具有高耐側壓性。
- 15 經調節的 2x2 毫米模製物件係於氫存在下丙烯與分子氧之環氧化反應中, 用作觸媒。

實例 1：

- 20 總反應氣體組合物(反應後之進料)(在反應器出口進行分析; 於吸收器前; 樣品 1)在反應器出口處含有 1.5 體積%環氧丙烷、2.5 體積%水及 0.05 體積%二級產物(含乙醛、丙醛、丙酮、醋酸)。反應氣體在反應壓力下(3 巴)自底部通入完全地填充網狀金屬絲環(3x3 毫米)之

五、發明說明 (16)

逆流吸收器中。使未吸收的氣體之壓力回到吸附器頂部之氣壓，並且藉由氣體色層分析儀分析。環氧丙烷及部分氧化產物(製為二級產物)之濃度在此處係低於檢測界限。可濃縮的有機化合物之吸附法幾乎定量地進行。

- 5 裝載部分氧化產物的水在熱交換器中加熱至 95℃，並且減壓進入解吸塔(解吸塔在側向入口點具溫度為 100℃)。以迴流比為 1：10，在塔的頂部產生溫度為 45℃。冷卻至 5℃之容器含有 70 體積%之有機化合物及 30 體積%之水。就有機化合物而言，係由>94 體積%之
- 10 環氧丙烷、2 體積%之丙醛、1 體積%之乙醛及微量的丙酮和丁二酮所組成。塔的底部不含環氧丙烷或乙醛或丙醛。僅可偵測出微量甘油。

大體上，於反應氣體中發現之>95 體積%環氧丙烷可以單一行程分離。

15

實例 2：

除了解吸塔中之迴流比為 1：15 外，其餘實例 2 與實例 1 相同。

- 以迴流比為 1：15，在塔的頂部產生溫度為 40℃。
- 20 冷卻至 5℃之容器含有 78 體積%之有機化合物及 22 體積%之水。就有機化合物而言，係由 94 體積%之環氧丙烷、2 體積%之丙醛、1 體積%之乙醛及微量的丙酮和丁二酮所組成。塔的底部不含環氧丙烷或乙醛或丙醛。僅

五、發明說明（17）

可偵測出微量甘油及羧酸。

大體上，於反應氣體中發現之 94 體積%環氧丙烷可以單一行程分離。

5 實例 3：

實例 3 係進行與實例 1 相同之方法，但反應器及吸收器之系統壓力為 5 巴。

以迴流比為 1：10，在塔的頂部產生溫度為 40°C。冷卻至 5°C 之容器含有 90 體積%之有機化合物及 10 體積%之水。就有機化合物而言，係由 92 體積%之環氧丙烷、2 體積%之丙醛、1.1 體積%之乙醛及微量的丙酮和丁二酮所組成。塔的底部不含環氧丙烷或乙醛或丙醛。僅可偵測出微量甘油及羧酸。

大體上，於反應氣體中發現之 93 體積%環氧丙烷可以單一行程分離。

實例 4：

實例 4 係進行與實例 1 相同之方法，但在吸收器後之未反應的進料氣體係使用鼓風機循環至反應器。

20 反應氣體於通過吸收器後(在解吸器頂部之下游)具有以下組成(以體積計)：58% H_2 、8.5% O_2 、27.5% C_3H_6 、0.2%水、0.005%環氧丙烷及 0.001%乙醛。利用鼓風機使此氣體循環至反應器。

五、發明說明（18）

反應氣體(在反應器出口進行分析；於吸收器前；樣品 1)在反應器出口處含有 1.4 體積%環氧丙烷、2.1 體積%水及 0.05 體積%二級產物(含乙醛、丙醛、丙酮、醋酸)。

- 5 雖然為了說明之目的，本發明已於以上詳述，然而應瞭解此細節僅用以說明之目的，且本案得由熟悉本技藝之人士施以變化，然皆不脫本發明之精神及範圍，其僅受限於如附申請專利範圍。

裝
訂
線

五、發明說明 (19)

圖式簡單說明

圖式係為說明根據本發明部分氧化烴(例如丙烯)至烴氧化物(例如環氧丙烷)之總方法的流程圖。

5 圖式之代號說明

- 1 進料流
- 2 反應器
- 3 熱交換器
- 4 吸收器
- 10 5 鼓風機
- 6 貯存器
- 7 熱交換器
- 8 解吸器
- 9 增濃區
- 15 10 貯存槽
- 11 新鮮水及/或二級產物
- 12 出入口

20

四、中文發明摘要（發明之名稱：

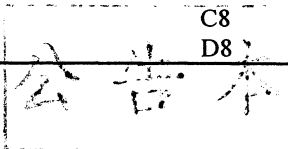
自烯類製備及分離烯氧化物之方法

)

本發明提供一種催化部分氧化烴之方法，其包含使含有烴、氧及至少一種還原劑之反應混合物通過含觸媒之層，且接著通過含水性吸收劑之層(位於該含觸媒層下游)，在此處部分氧化的烴經定量地吸收。

英文發明摘要（發明之名稱： A process for the preparation and isolation of)
alkene oxides from alkenes

The present invention provides a process for catalytic partial oxidation of hydrocarbons, comprising passing a reaction mixture comprising the hydrocarbons, oxygen and at least one reducing agent through a layer which contains a catalyst, and then through a layer (located downstream of the catalyst-containing layer) which contains an aqueous absorption agent, in which the partially oxidized hydrocarbons are absorbed quantitatively.



六、申請專利範圍

1.一種催化部分氧化烴之方法，其包含：

(a)使反應混合物通過含觸媒層，其中該反應混合物含有(1)一或多種烴、(2)氧及(3)至少一種還原劑，及

(b)於位於該含觸媒層下游之層中吸收部分氧化的烴，其中該層含有定量地吸收該部分氧化的烴之水性吸收劑。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，尚包含：

(c)於(b)中吸收該部分氧化的烴後，使反應氣體再循環回到(a)，俾與該含觸媒層反應。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中(b)該部分氧化的烴之吸收作用係於不可壓縮的氣體存在下進行。

4.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該不可壓縮的氣體係選自由氧、氫及其混合物組成之群。

5.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中於(a)該烴之部分氧化作用中形成的熱量係於由特別是水中之吸收作用與自水之解吸作用所組成的處理程序期間整合地利用。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該吸收劑包含水。

7.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中水之 pH 係藉添加鹼及/或緩衝系統而保持固定於 4-9 之範圍內。

六、申請專利範圍

- 8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中經吸收的部分
氧化產物係藉由解吸塔分離為輕質成分及重質成分。
- 9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該解吸作用係
以部分壓力釋放及在 70-150°C 範圍之高溫下發生。



圖

