



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I752935 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：106101432

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 16 日

(51)Int. Cl. : C07D301/12 (2006.01)

B01J29/00 (2006.01)

B01J10/00 (2006.01)

(30)優先權：2016/01/19 歐洲專利局

16151786.7

(71)申請人：德商贏創運營有限公司 (德國) EVONIK OPERATIONS GMBH (DE)

德國

德商蒂森克虜伯工業解決方案公司 (德國) THYSSENKRUPP INDUSTRIAL
SOLUTIONS AG (DE)

德國

(72)發明人：史契特 法蘭茲 SCHMIDT, FRANZ (DE) ; 道斯 尼可 DAUTH, NICO (DE) ; 帕
斯卡利 馬希亞斯 PASCALY, MATTHIAS (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 1684904A

審查人員：魏鳳鳳

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 19 頁

(54)名稱

環氧化烯烴的方法

(57)摘要

於溶劑之存在下以過氧化氫環氧化烯烴的方法中，其中包含烯烴、水性過氧化氫溶液及溶劑之混合物係連續地通過包含鈦沸石之環氧化觸媒固定床，螯合劑係在水性過氧化氫溶液與溶劑混合之前加至水性過氧化氫溶液中以降低或預防觸媒上沈積物的形成及液體分佈器孔口的阻塞。

In a process for the epoxidation of an olefin with hydrogen peroxide in the presence of a solvent, where a mixture comprising olefin, an aqueous hydrogen peroxide solution and a solvent is continuously passed through a fixed bed of an epoxidation catalyst comprising a titanium zeolite, addition of a chelating agent to the aqueous hydrogen peroxide solution before mixing it with solvent reduces or prevents formation of deposits on the catalyst and blocking of orifices of a liquid distributor.

發明摘要

※申請案號：106101432

※申請日：106 年 01 月 16 日

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

環氧化烯烴的方法

Process for the epoxidation of an olefin

【中文】

於溶劑之存在下以過氧化氫環氧化烯烴的方法中，其中包含烯烴、水性過氧化氫溶液及溶劑之混合物係連續地通過包含鈦沸石之環氧化觸媒固定床，螯合劑係在水性過氧化氫溶液與溶劑混合之前加至水性過氧化氫溶液中以降低或預防觸媒上沈積物的形成及液體分佈器孔口的阻塞。

【英文】

In a process for the epoxidation of an olefin with hydrogen peroxide in the presence of a solvent, where a mixture comprising olefin, an aqueous hydrogen peroxide solution and a solvent is continuously passed through a fixed bed of an epoxidation catalyst comprising a titanium zeolite, addition of a chelating agent to the aqueous hydrogen peroxide solution before mixing it with solvent reduces or prevents formation of deposits on the catalyst and blocking of orifices of a liquid distributor.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

環氧化烯烴的方法

Process for the epoxidation of an olefin

【技術領域】

本發明係關於環氧化烯烴的方法，其中包含烯烴、過氧化氫及溶劑的混合物係連續地通過包含鈦沸石之環氧化觸媒固定床。

【先前技術】

將烯烴以過氧化氫藉固定床矽酸鈦觸媒催化之液相環氧化作用已由 EP 0 100 119 A1 得知。此反應通常於甲醇溶劑中進行以達到高反應率及產物選擇性。如同 WO 99/28029、WO 01/10855 及 EP 1 085 017 A1 所述地，連續性環氧化作用係藉將包含烯烴、過氧化氫及甲醇的混合物通過環氧化觸媒固定床而達成。

EP 757 045 A1 教示，在其中烯烴與過氧化氫於含鈦分子篩觸媒及鹽之存在下反應的環氧化方法中，觸媒當其因為過氧化氫的非選擇性分解而老化以致產生氧的趨勢可藉由添加螯合劑而反制。聚膦酸以及其鹼金屬、鹼土金屬及銨鹽可作為螯合劑。EP 757 045 A1 揭示於連續攪拌槽反應器中使用含 TS-1 矽酸鈦之擠出物進行之丙烯的環氧

化作用，其中胺基三伸甲基膦酸係加至含 2.5 重量%過氧化氫、73 重量%異丙醇、24 重量%水、0.2 重量%甲醇、0.29 重量%乙酸及 0.1 重量%甲酸之進料流中。

【發明內容】

如今已發現，在此連續性環氧化作用的長期操作期間，沈積物可於觸媒上形成，其不能藉由一般以溶劑清洗或加熱的觸媒再生步驟移除。這些沈積物降低觸媒活性且造成觸媒固定床中之液體不良分佈，導致固定床中不均勻的溫度概況而削弱了對環氧化物的選擇性。當使用管束反應器且包含過氧化氫及溶劑的混合物經由液體分佈器的孔口分佈至管時，類似的沈積物可形成或累積於孔口，且因沈積物所致之孔口阻塞可導致液體不良分佈至個別管。

進一步已發現，此沈積物之形成可藉將螯合劑在水性過氧化氫溶液與溶劑混合之前加至水性過氧化氫溶液中而降低或避免。

因此本發明的主題為於溶劑之存在下以過氧化氫環氧化烯烴的方法，其中過氧化氫係以水性過氧化氫溶液形式使用，螯合劑係在水性過氧化氫溶液與溶劑混合之前加至水性過氧化氫溶液中，且包含烯烴、溶劑、及添加螯合劑之過氧化氫的混合物係連續地通過包含鈦沸石之環氧化觸媒固定床。

【實施方式】

本發明方法中，包含烯烴、過氧化氫及溶劑的混合物係連續地通過包含鈦沸石之環氧化觸媒固定床。

烯烴較佳地為無支鏈烯烴，更佳地為無支鏈 C2-C6 烯烴。烯烴可經取代，例如烯丙基氯。最佳地，烯烴為丙烯。丙烯可與丙烷混合使用，丙烷與丙烯之莫耳比較佳地由 0.001 至 0.15 且更佳地由 0.08 至 0.12。

本發明方法中所用之過氧化氫為水性過氧化氫溶液。水性過氧化氫溶液較佳地具有 20 至 85 重量%、更佳地 40 至 70 重量%之過氧化氫濃度。水與過氧化氫之組含量較佳地高於 95 重量%，更佳地高於 99 重量%。水性過氧化氫溶液較佳地包含磷酸或磷酸之鹼金屬或銨鹽，且最佳地包含 50 至 1000 重量 ppm 濃度之磷酸。水性過氧化氫溶液亦可包含焦磷酸或焦磷酸之鹼金屬或銨鹽。

水性過氧化氫溶液較佳地藉蒽醌法製得。蒽醌法使用工作液，該工作液包含至少一種 2-烷基蒽醌、2-烷基四氫蒽醌或二者之混合物（在下文稱之為醌）及至少一種用於將醌及氫醌溶解之溶劑。2-烷基蒽醌較佳地為 2-乙基蒽醌（EAQ）、2-戊基蒽醌（AAQ）或 2-（4-甲基戊基）-蒽醌（IHAQ）且較佳地為 EAQ 與 AAQ 及/或 IHAQ 之混合物，其中帶有乙基之醌的莫耳分率為 0.05 至 0.95。工作液較佳地進一步包含相應之 2-烷基四氫蒽醌且 2-烷基四氫蒽醌加上 2-烷基四氫蒽醌與 2-烷基蒽醌加上 2-烷基蒽醌的比值較佳地藉調整蒽醌法中所用之氫化調件及再生步驟而保持在 1 至 20 的範圍內。工作液較佳地包含具

有 9 或 10 個碳原子之烷基苯（作為供蒽醌用之溶劑）及至少一種選自二異丁基甲醇（DiBC）、乙酸甲基環己酯（MCA）、磷酸三辛酯（TOP）、四丁脲（TBU）及 N-辛基己內醯胺之極性溶劑（作為供蒽氫醌用之溶劑）的混合物，以 DiBC、MCA 及 TOP 較佳，且以 TOP 最佳。

蒽醌法為循環法，包含氫化階段，其中氫與工作液於氫化觸媒之存在下反應以將至少一部分的醌轉化成相應之氫醌；隨後之氧化階段，其中含氫醌之氫化工作液與氧反應以形成過氧化氫及醌；及萃取階段，其中以水將過氧化氫由氧化之工作液中萃取出以得過氧化氫水性溶液，再將萃取之工作液返回氫化階段以完成反應循環。

氫化階段中，將工作液與氫於不勻相氫化觸媒之存在下反應。反應期間，所有或一部分的醌轉化相應之氫醌。先前技藝中已知之用於蒽醌循環法的所有氫化觸媒均可作為氫化階段中的觸媒。以含有鈀作為主要組份的貴金屬觸媒較佳。觸媒可以固定床觸媒或以懸浮觸媒形式使用且懸浮觸媒可為無受載觸媒諸如鈀黑、或受載觸媒，以懸浮受載觸媒較佳。 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 及其混合氧化物、以及沸石、 BaSO_4 或聚矽氧烷可作為用於固定床觸媒或受載懸浮觸媒之載體材料，以 TiO_2 及 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 混合氧化物較佳。整體型或蜂窩型成形體形式的觸媒，其表面塗覆貴金屬，亦可使用。氫化反應可於攪拌槽反應器、管反應器、固定床反應器、環管反應器或氣升式反應器中進行，這些反應器可備有供將氫分佈於工作液中的裝置諸如靜態混合

器或注射噴嘴。較佳地使用由 WO 02/34668 已知之管反應器，其具有再循環及文氏噴嘴（Venturi nozzle）以供將氫注入反應器進料中。氫化反應於 20 至 100°C、較佳地 45 至 75°C 之溫度、及 0.1 MPa 至 1 MPa、較佳地 0.2 MPa 至 0.5 MPa 之壓力進行。氫化反應較佳地以引入氫化反應器中的所有氫均實質地以一次通過反應器中消耗的方式進行。送至氫化反應器中之氫與工作液的比值較佳地選擇將 30 至 80 % 的醯轉化成相應之氫醯者。如果使用 2-烷基蒽醯及 2-烷基四氫蒽醯的混合物，則氫與工作液的比值較佳地選擇僅將 2-烷基四氫蒽醯轉化成氫醯而 2-烷基蒽醯保留醯形式者。

氧化階段中，將氫化之工作液與含氧氣體反應，較佳地與空氣或富集氧的空氣反應。先前技藝中已知之用於蒽醯法的所有氧化反應器均可用於氧化，以並流操作的氣泡塔較佳。氣泡塔可不含內部裝置，但較佳地含有襯墊或篩板形式的分佈裝置，最佳地為篩板與內部冷卻器的組合。氧化反應係於 30 至 70°C、較佳地 40 至 60°C 之溫度進行。氧化反應較佳地以過量的氧進行以將多於 90 %、較佳地多於 95 % 的氫醯轉化成醯形式。

萃取階段中，將含已溶過氧化氫之氧化工作液以水性溶液萃取以得水性過氧化氫溶液及實質地不含過氧化氫之萃取氧化工作液。較佳地使用去離子水（其可隨意地含有用於使過氧化氫安定化、調節 pH 及/或防腐蝕的添加劑）以萃取過氧化氫。用以由工作液中萃取過氧化氫的水性溶

液較佳地包含 50 至 500 重量 ppm 濃度的磷酸。萃取作用較佳地於逆流連續萃取塔中進行，以篩板塔最佳。藉萃取法所得之水性過氧化氫溶液可直接地用於環氧化或可藉將水於減壓下蒸餾出而濃縮，較佳地濃縮成 40 至 70 重量%之濃度。藉萃取法所得之水性過氧化氫溶液亦可純化，較佳地藉以溶劑清洗予以純化，該溶劑較佳地為包含於工作液中的溶劑。

蒽醌法較佳地包含至少一個用於將工作液再生的額外階段，其中該法中形成的副產物反轉化成醌。再生作用係藉將氫化之工作液以氧化鋁或氫氧化鈉進行，較佳地使用側流至循環法中。除了氫化工作液之再生外，萃取之氧化工作液亦可使用氧化鋁、氫氧化鈉或有機胺於側流中再生。於蒽醌法上用於將工作液再生的適當方法已由先前技藝中得知。

本發明方法中，烯烴係與過氧化氫於溶劑中反應。適當者為於所選擇之反應條件下未氧化或僅被過氧化氫小程度地氧化且以大於 10 重量%的量溶於水中的所有溶劑。以完全地與水互溶的溶劑較佳。適當溶劑為醇類諸如甲醇、乙醇或三級丁醇；二醇類諸如乙二醇、1,2-丙二醇或1,3-丙二醇；環醚類諸如四氫呋喃、二噁烷或環氧丙烷；二醇醚類諸如乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚或丙二醇單甲基醚；酮類諸如丙酮或 2-丁酮；及腈類諸如乙腈及丙腈。較佳地，溶劑為甲醇溶劑。甲醇溶劑可為工業級甲醇、由環氧化反應混合物之操作中回收的

甲醇溶劑流或二者的混合物。甲醇溶劑可包含小量的其他溶劑諸如乙醇，此其他溶劑的量較佳地小於 2 重量%。相對於水及過氧化氫的結合重量，溶劑較佳地以 0.5 至 20 之重量比用於環氧化反應中。

烯烴較佳地以烯烴對過氧化氫由 1.1:1 至 30:1、更佳地 2:1 至 10:1 且最佳地 3:1 至 5:1 之莫耳比使用。環氧化反應較佳地於 20 至 80°C、更佳地於 25 至 60°C 之溫度進行。環氧化反應較佳地於高於烯烴蒸氣壓之壓力、於保持烯烴溶於溶劑中或以個別液相形式呈現的反應溫度進行。如同 EP 0 230 949 A2 所述地，環氧化反應較佳地添加氨進行以改善環氧化物選擇性。氨較佳地以佔過氧化氫重量之自 100 至 3000 ppm 的量加入。

當烯烴為丙烯時，環氧化反應中的壓力較佳地為 1.9 至 5.0 MPa、更佳地為 2.1 至 3.6 MPa 且最佳地為 2.4 至 2.8 MPa。丙烯較佳地以足以在整個環化反應中保持富含丙烯之額外液相的過量使用。於高壓使用過量丙烯可提供高反應率及過氧化氫轉化率且同時提供對環氧丙烷之高選擇性。

包含烯烴、過氧化氫及溶劑的混合物係連續地通過包含鈦沸石之環氧化觸媒固定床。適當鈦沸石於矽晶格位置上含有鈦原子。較佳地使用矽酸鈦觸媒，以具有 MFI 或 MEL 結晶結構較佳。最佳地為使用如同於 EP 0 100 119 A1 中已知之具有 MFI 結構的矽酸鈦 1 觸媒。矽酸鈦觸媒較佳地以顆粒、擠出物或成型體形式之成型觸媒使用。成

型觸媒可含有 1 至 99%黏合劑或載體材料，於用於環氧化反應之反應條件下不與過氧化氫或環氧丙烷反應的所有黏合劑或載體材料均適當，以矽石為較佳的黏合劑。直徑 1 至 5 mm 的擠出物較佳地用於作為固定床觸媒。觸媒之使用量可在廣泛範圍內變化且較佳地選擇能使過氧化氫的消耗率於所用環氧化反應條件下於 1 分鐘至 5 小時內達到多於 90%、較佳地多於 95%者。

環氧化反應較佳地於備有冷卻工具且以液體冷卻媒介冷卻的固定床反應器中進行。當烯烴為丙烯時，沿著觸媒固定床長度的溫度概況較佳地予以調整至保持沿著觸媒固定床之 70 至 98 %、較佳地 80 至 95 %長度的反應溫度小於 5 °C 的範圍內、較佳地由 0.5 至 3 °C 的範圍內。送進冷卻工具中的冷卻媒介溫度較佳地調整至比觸媒固定床最大溫度低 3 至 13 °C 的值。環氧化反應混合物較佳地以降流模式通過觸媒床，較佳地以 1 至 100 m/h、更佳地 5 至 50 m/h、最佳地 5 至 30 m/h 的表觀速度通過。表觀速度經定義為體積流量/觸媒床橫切面的比值。此外，較佳地反應混合物以 1 至 20 h⁻¹、較佳地 1.3 至 15 h⁻¹ 之每小時液體空間速度（LHSV）通過觸媒床。尤佳地在環氧化反應期間保持觸媒床於滴流床狀態。用於在環氧化反應期間保持觸媒床於滴流床狀態的適當條件揭示於 WO 02/085873 第 8 頁第 23 行至第 9 頁第 15 行。當烯烴為丙烯時，環氧化反應最佳地以保持於滴流床狀態的觸媒固定床、於接近丙烯蒸氣壓的壓力、於反應溫度、使用過

量丙烯（其提供包含兩個液相的反應混合物，溶劑富集相及丙烯富集液相）進行。二或多個固定床反應器可並聯或串聯操作以在當環氧化觸媒再生時能連續地操作環氧化過程。環氧化觸媒的再生可藉煅燒法、藉以加熱氣體處理、較佳地以含氧氣體處理或藉溶劑清洗、較佳地藉 WO 2005/000827 中所述之周期性再生法進行。亦可組合不同的再生法。

本發明方法中，螯合劑係在水性過氧化氫溶液與溶劑混合之前加至水性過氧化氫溶液中。螯合劑較佳地在水性過氧化氫溶液與用於將烯烴與過氧化氫反應之至少 50% 溶劑、更佳地與至少 80% 溶劑混合之前加入。原則上，可經由兩個配位原子配位至 Fe^{3+} 鐵的任何化合物均可作為螯合劑。較佳地，使用羥基羧酸，亦即同一或鄰近碳原子上含有羧酸基及羥基的化合物，聚羧酸，亦即包含至少兩個羧酸基的化合物，或聚膦酸，亦即包含至少兩個膦酸的化合物，或羥基羧酸、聚羧酸或聚膦酸之鹼金屬或銨鹽作為螯合劑。以聚膦酸及其鹼金屬及銨鹽尤佳，且以聚膦酸最佳，適當的羥基羧酸及聚羧酸螯合劑為蘋果酸、葡萄糖酸、酒石酸、檸檬酸、草酸、琥珀酸、亞胺基二琥珀酸、 β -丙胺酸二乙酸、甲基甘胺酸二乙酸、氨基三乙酸及乙二胺四乙酸。適當聚膦酸螯合劑為 1-羥基乙烷-1,1-二膦酸（HEDP）、胺基-參（伸甲基膦酸）（ATMP）、乙二胺四（伸甲基膦酸）（EDTMP）及二伸乙三胺五（伸甲基膦酸）（DTPMP），以 HEDP 最佳。螯合劑較佳地以每莫耳

過氧化氫 10^{-7} 至 10^{-2} mol 整合劑的量加入。

在水性過氧化氫溶液與溶劑混合之前將整合劑加至水性過氧化氫溶液中可降低或預防難溶性沈積物於鈦沸石環氧化觸媒上形成，該難溶性沈積物會降低觸媒活性且可導致液體於觸媒固定床中的不良分佈。其亦可降低或預防用於將水性過氧化氫分佈至管束反應器（供環氧化反應用）之管的液體分佈器之孔口阻塞，該孔口阻塞將導致液體不良分佈至個別管。將整合劑加入尤其有效於預防因起始材料中之金屬雜質引起的沈積物形成，諸如金屬氫氧化物及水性氧化物的沈積物或金屬磷酸鹽的沈積物。

由溶劑與添加整合劑之水性過氧化氫溶液混合形成的混合物較佳地在與固定床環氧化觸媒接合之前先與烯烴混合。混合可於進料管路中或於專用型混合器諸如靜態混合器中藉紊流進行。混合亦可藉將混合物、烯烴及隨意地其他進料流通過配置在固定床環氧化觸媒上游的惰性固體層諸如玻璃諸層而達成。

本發明之較佳實施態樣中，固定床環氧化觸媒係置於垂直排列式管束反應器的管中，整合劑係在水性過氧化氫流與溶劑流混合以形成混合流之前加至水性過氧化氫流中，且該混合流係經由液體分佈器之孔口分佈至該管的頂部。諸流之流速及反應條件較佳地予以選擇以保持觸媒床於如上所述之滴流床狀態。適當之液體分佈器於先前技藝中已知且為市面可得。混合流可在將其分佈至管頂部之前先與烯烴結合，此在如果由混合流與烯烴結合所得之混合

物形成單一液相時較佳。另外，混合流及烯烴可經由兩個個別液體分佈器的孔口分佈至管的頂部，此在當烯烴以超過其於混合流中之溶解度的量使用時較佳。用於將兩種液體分別分佈至管束反應器之反應管的適當液體分佈器已於技藝中例如由 WO 2005/025716 中得知。

藉環氧化反應形成之氧化烯烴可藉先前技藝中已知之方法諸如藉蒸餾法或萃取蒸餾法由環氧化反應混合物中分離出。當烯烴為丙烯且溶劑為甲醇溶劑時，環氧丙烷較佳地於移除大部分未反應丙烯的壓力釋放階段後藉蒸餾法由環氧化反應混合物中分離出。蒸餾法較佳地於至少兩個塔中進行，第一塔之操作可得粗製環氧丙烷塔頂產物，其含有環氧化反應中所含之 20 至 60% 甲醇，再進一步將塔頂產物藉至少一次額外蒸餾予以純化。塔頂產物較佳地藉將餘留丙烯及丙烷蒸餾出，其後進行萃取蒸餾，最佳地使用 WO 2004/048355 之用於額外移除羰基化合物的萃取蒸餾法予以進一步純化。

實例

實例 1（比較）

將含 436 mg/kg 氯化鐵（III）（150 mg/kg Fe^{3+} ）之 500 g 57 重量%水性過氧化氫溶液與由 1900 g 甲醇、150 g 水及 850 mg 氨組成之甲醇溶劑混合。固狀物沈澱，將其過濾、乾燥及稱重。乾燥沈澱物重 226 mg。

實例 2

重覆實例 1，但將 50 g 1 重量 % HEDP 水性溶液在水性過氧化氫溶液與甲醇溶劑混合之前加至水性過氧化氫溶液中。固狀物沈澱，將其過濾、乾燥及稱重。乾燥沈澱物重 39 mg。

此實例證實將螯合劑加至水性過氧化氫溶液中可強烈地降低沈澱物由鐵鹽雜質中形成。

實例 3（比較）

重覆實例 2，但 HEDP 水性溶液係在水性過氧化氫溶液與甲醇溶劑混合之後加入以取代將其加至水性過氧化氫溶液中。固狀物沈澱，將其過濾、乾燥及稱重。乾燥沈澱物重 135 mg。

此實例證實螯合劑在水性過氧化氫溶液與溶劑混合之後加入比螯合劑在水性過氧化氫溶液與溶劑混合之前加至水性過氧化氫溶液中較為無效。

實例 4（比較）

重覆實例 2，但 HEDP 水性溶液係在甲醇溶劑與水性過氧化氫溶液混合之前加至甲醇溶劑中以取代將其加至水性過氧化氫溶液中。固狀物沈澱，將其過濾、乾燥及稱重。乾燥沈澱物重 130 mg。

此實例證實將螯合劑加至溶劑中比將螯合劑加至水性過氧化氫溶液中較為無效。

實例 5

重覆實例 2，但將 875 mg 檸檬酸加至水性過氧化氫溶液中以取代將 HEDP 水性溶液加入。固狀物沈澱，將其過濾、乾燥及稱重。乾燥沈澱物重 118 mg。

實例 6（比較）

重覆實例 1 且以含 572 mg/kg 硝酸鋁（III）單水合物（72.5 mg/kg Al^{3+} ）之水性過氧化氫溶液取代氯化鐵（III）。固狀物沈澱，將其過濾、乾燥及稱重。乾燥沈澱物重 67 mg。

實例 7

重覆實例 6，但將 50 g 1 重量% HEDP 水性溶液在水性過氧化氫溶液與甲醇溶劑混合之前加至水性過氧化氫溶液中。無固狀物沈澱。

此實例證實將螯合劑加至水性過氧化氫溶液中可避免沈澱物由鋁鹽雜質中形成。

實例 8（比較）

將含 436mg/kg 氯化鐵（III）（150 mg/kg Fe^{3+} ）之 500 g 57 重量%水性過氧化氫溶液與由 1900 g 乙腈、150 g 水及 850 mg 氨之乙腈溶劑混合。固狀物沈澱，將其過濾、乾燥及稱重。乾燥沈澱物重 27 mg。

實例 9

重覆實例 8，但將 50 g 1 重量% HEDP 水性溶液在水性過氧化氫溶液與乙腈溶劑混合之前加至水性過氧化氫溶液中。固狀物沈澱，將其過濾、乾燥及稱重。乾燥沈澱物重 23 mg。

實例 10（比較）

重覆實例 1，但使用由 1900 g 乙醇、150 g 水及 850 mg 氮組成之乙醇溶劑取代甲醇溶劑。固狀物沈澱，將其過濾、乾燥及稱重。乾燥沈澱物重 123 mg。

實例 11

重覆實例 10，但將 50 g 1 重量% HEDP 水性溶液在水性過氧化氫溶液與乙醇溶劑混合之前加至水性過氧化氫溶液中。固狀物沈澱，將其過濾、乾燥及稱重。乾燥沈澱物重 77 mg。

實例 12（比較）

重覆實例 1，但使用由 1900 g 2-丙醇、150 g 水及 850 mg 氮組成之 2-丙醇溶劑取代甲醇溶劑。固狀物沈澱，將其過濾、乾燥及稱重。乾燥沈澱物重 57 mg。

實例 13

重覆實例 12，但將 50 g 1 重量 % HEDP 水性溶液在水性過氧化氫溶液與 2-丙醇溶劑混合之前加至水性過氧化氫溶液中。固狀物沈澱，將其過濾、乾燥及稱重。乾燥沈澱物重 48 mg。

實例 8 至 13 證實將螯合劑加至水性過氧化氫溶液中可降低沈澱物在不同型式之溶劑由鐵鹽雜質中形成。

申請專利範圍

1. 一種於溶劑之存在下以過氧化氫環氧化烯烴的方法，其中過氧化氫係以水性過氧化氫溶液形式使用，螯合劑係在水性過氧化氫溶液與溶劑混合之前加至水性過氧化氫溶液中，該螯合劑為聚膦酸或其鹼金屬或銨鹽，且包含烯烴、溶劑、及添加螯合劑之過氧化氫的混合物係連續地通過包含鈦沸石之環氧化觸媒固定床；

其中該聚膦酸係選自由以下所組成之群組：1-羥基乙烷-1,1-二膦酸（HEDP）、胺基-參（仲甲基膦酸）（ATMP）、乙二胺四（仲甲基膦酸）（EDTMP）及二仲乙三胺五（仲甲基膦酸）（DTPMP）；且

其中該溶劑係選自由以下所組成之群組：甲醇、乙醇、三級丁醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、四氫呋喃、二噁烷、環氧丙烷、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、丙二醇單甲基醚、丙酮、2-丁酮、乙腈及丙腈。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該水性過氧化氫溶液係與至少 50%之用於將烯烴與過氧化氫反應之溶劑混合。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該螯合劑係以每莫耳過氧化氫 10^{-7} 至 10^{-2} mol 螯合劑的量加入。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該烯烴為丙烯。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該溶劑為甲

醇溶劑。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該混合物係通過包含氨之環氧化觸媒固定床。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該混合物包含佔過氧化氫重量自 100 至 3000 ppm 之量的氨。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該固定床環氧化觸媒係置於垂直排列式管束反應器的管中，螯合劑係在水性過氧化氫流與溶劑流混合以形成混合流之前加至水性過氧化氫流中，且該混合流係經由液體分佈器之孔口分佈至該管的頂部。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該混合流係在分佈至該管頂部之前先與該烯烴結合。

10. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該混合流及該烯烴係經由兩個個別液體分佈器的孔口分佈至該管的頂部。