



(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 I585080 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 01 日

(21) 申請案號：104124077

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 24 日

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

B01J29/89 (2006.01)

C07D303/04 (2006.01)

(30) 優先權：2014/07/29

歐洲專利局

14178860.4

(71) 申請人：贏創德固賽有限責任公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)

德國

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：史達克諾爾 蓋得 STOCHNIOL, GUIDO (DE)；沃爾 武夫崗 WOELL,
WOLFGANG (DE)；史契特 法蘭茲 SCHMIDT, FRANZ (DE)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW 201201910A

CN 103586069A

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 19 頁

(54) 名稱

烯烴之環氧化的方法

PROCESS FOR THE EPOXIDATION OF AN OLEFIN

(57) 摘要

一種烯烴之環氧化的方法(其中包含烯烴、過氧化氫、水和甲醇且水對甲醇之重量比低於 1 的混合物通過包含成形的矽酸鈦觸媒的觸媒固定床)，在此方法中，藉由以包含水和 25 至 45 重量%之甲醇的調節液調節乾燥觸媒而減少觸媒破裂。

In a process for the epoxidation of an olefin, where a mixture comprising olefin, hydrogen peroxide, water and methanol with a weight ratio of water to methanol of less than 1 is passed through a catalyst fixed bed comprising a shaped titanium silicalite catalyst, catalyst breakage is reduced by conditioning the dry catalyst with at least one conditioning liquid comprising water and from 25 to 45% by weight methanol.

發明摘要

※申請案號：104124077

※申請日：104年07月24日

※IPC分類：
C07D301/12(2006.01)
B01J29/89(2006.01)
C07D303/04(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

烯烴之環氧化的方法

Process for the epoxidation of an olefin

● 【中文】

一種烯烴之環氧化的方法(其中包含烯烴、過氧化氫、水和甲醇且水對甲醇之重量比低於 1 的混合物通過包含成形的矽酸鈦觸媒的觸媒固定床)，在此方法中，藉由以包含水和 25 至 45 重量%之甲醇的調節液調節乾燥觸媒而減少觸媒破裂。

● 【英文】

In a process for the epoxidation of an olefin, where a mixture comprising olefin, hydrogen peroxide, water and methanol with a weight ratio of water to methanol of less than 1 is passed through a catalyst fixed bed comprising a shaped titanium silicalite catalyst, catalyst breakage is reduced by conditioning the dry catalyst with at least one conditioning liquid comprising water and from 25 to 45 % by weight methanol.

【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)

烯烴之環氧化的方法

Process for the epoxidation of an olefin

【技術領域】

本發明係關於一種烯烴之環氧化的方法，其使用配置在觸媒固定床中之成形的矽酸鈦觸媒。

【先前技術】

由 EP 100 119 A1 得知在矽酸鈦觸媒存在下利用過氧化氫將烯烴類環氧化。該環氧化反應係在液相中進行，且甲醇最後已被證明是較佳的溶劑且提供高反應速率及環氧化物之選擇率。

對於技術上的使用，較佳利用該矽酸鈦觸媒以作為配置在觸媒固定床中之成形的觸媒。製備成形的矽酸鈦觸媒的方法通常利用黏合劑和煅燒步驟且配置乾燥成形的矽酸鈦觸媒。

利用過氧化氫和配置在觸媒固定床中之成形的矽酸鈦將烯烴環氧化的先前技藝方法通常開始於乾燥之經擠出的觸媒，且在沒有任何預先調節該觸媒下，使含烯烴和過氧化氫於甲醇溶劑中的混合物通過該觸媒床上，如在 WO 00/76989、EP 1 085 017 A1 或 EP 1 247 805 A1 中揭示

的。WO 97/47614 描述在開始該環氧化反應之前，利用甲醇溶劑清洗該固定床觸媒。

WO 98/55228 揭示一種藉由在 250 至 800°C 下煅燒使沸石觸媒再生的方法和該經再生之沸石觸媒用於烯烴類之環氧化的用途。WO 98/55228 之再生方法包含在惰性氣流中冷卻該經煅燒之觸媒的步驟且該文件教導要緩慢冷卻，因為快速冷卻可能不利地影響該觸媒之機械硬度。該文件另外教導：在用於進一步反應之反應器的重新啟動期間，該經再生之乾燥成形的觸媒的快速沖洗可能負面地影響該觸媒之機轉。WO 98/55228 在上下文中建議將至多 20 體積%之量的液體之蒸氣添加至在該冷卻步驟中使用之惰性氣流，且教導水、醇類、醛類、酮類、醚類、酸類、酯類、腈類和烴類是合適的，且以水和醇為較佳。

【發明內容】

本發明之發明人現在已觀察到：乾燥之經擠出的觸媒與甲醇或富含甲醇之環氧化反應進料的接觸會導致擠出體之斷裂，而當用在觸媒固定床時，導致觸媒效率降低。本發明人已進一步觀察到：若該乾燥之經擠出的觸媒首先與具有低甲醇含量的水性介質接觸且該甲醇含量之後增加至在該環氧化反應進料中之水平時，則會減少觸媒破裂。

本發明之主題因此是烯烴之環氧化的方法，其包含以下步驟：

- a) 提供乾燥成形的矽酸鈦觸媒；

b) 使該觸媒與包含多於 60 重量%之水和少於 40 重量%之甲醇的第一調節液接觸以提供經調的觸媒；

c) 隨意地，在步驟 b)後，使該觸媒與至少一種甲醇含量比該第一調節液之甲醇含量高的額外調節液接觸；及

d) 使包含烯烴、過氧化氫、水和甲醇之混合物通過包含該經調節之觸媒的觸媒固定床，其中水對甲醇的重量比少於 1；

其中該調節液之至少一者包含水和 25 至 45 重量%之甲醇，而水和甲醇之結合量係至少 95 重量%。

在本發明之方法的步驟 a)中，配置乾燥成形的矽酸鈦觸媒。為本發明之目的，乾燥的觸媒是一種基本上不含有水或包含羥基之極性有機溶劑的觸媒。特別地，乾燥的觸媒含有少於 10 重量%之水和包含羥基之極性有機溶劑，較佳少於 5 重量%。該乾燥的觸媒可能藉由煅燒步驟獲得，在該步驟中該觸媒被加熱至高於 200°C 之溫度，較佳加熱至 400 至 1000°C 之溫度，以移除揮發性或有機之可分解成分。該乾燥的觸媒或者可能藉由用過之觸媒(較佳是已用在環氧化反應中的觸媒)的熱再生而獲得。熱再生可藉由讓用過之觸媒處於 200 至 600°C 之溫度，較佳於 250 至 500°C 之溫度而進行。熱再生較佳係在使氣流通過該觸媒上之情況下進行以移除揮發性成分。該氣流可以是惰性氣體(諸如氮或水蒸氣)，或可以是含氧之氣流(諸如空氣)或耗盡氧之空氣以藉由氧化移除沉積物。該乾燥成形之矽酸鈦觸媒較佳係在 0 至 100°C 溫度下配置在步驟 a)

中。

為本發明之目的，成形之矽酸鈦觸媒是藉由使矽酸鈦粉末成形以形成較大粒子或物體(較佳具有實質均勻之幾何形狀)而獲得之觸媒。可以藉由任何由使矽酸鈦粉末成形之先前技藝得知之方法進行成形。較佳地，藉由擠出方法製備該成形的矽酸鈦觸媒，在該擠出方法中，矽酸鈦粉末、液體、黏合劑或黏合劑先質、及隨意之加工用添加劑的可揉合質體被加壓通過一模具，形成之條狀物被切割，乾燥成生坯，及煨燒以形成擠出體。該成形之矽酸鈦觸媒因此較佳呈擠出體型式，較佳為圓柱形狀，其中該圓柱體之端緣可能隨意地是圓的。此種成形之觸媒的圓柱體較佳直徑為 1 至 5 mm 且長度為 2 至 7 mm。該擠出體較佳包含矽石黏合劑。適合於在擠出方法中可用之矽石黏合劑的黏合劑先質是煙矽石或沉澱矽石、矽石溶膠、聚矽氧樹脂或聚矽氧油(諸如聚二甲基矽氧烷類)、及四烷氧基矽烷類(諸如四乙氧基矽烷)。可以利用經煨燒之矽酸鈦粉末或利用仍含有模板分子於沸石構架內之未煨燒之矽酸鈦粉末來進行成形。當利用未經煨燒之矽酸鈦粉末進行成形時，在成形後煨燒該觸媒以由該沸石構架移除該模板。

該矽酸鈦較佳具有 MFI 或 MEL 晶體結構及組成 $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ ，其中 x 是 0.001 至 0.05。製作此類矽酸鈦之方法係由該先前技藝得知，例如 US 4,410,501 及 EP 814 058 得知。

該乾燥成形的矽酸鈦觸媒較佳被配置在觸媒固定床

中，該觸媒固定床係在本發明之方法之步驟 d) 中用於使烯烴與過氧化氫反應。該乾燥成形之矽酸鈦觸媒可以藉由將乾燥成形之矽酸鈦觸媒填充於反應器中以形成觸媒固定床而配置在該觸媒固定床中，或可以藉由已用在本發明之方法的步驟 d) 中的觸媒固定床的熱再生而配置。

在本發明之方法的步驟 b) 中，該乾燥成形之矽酸鈦觸媒係與包含多於 60 重量%之水且少於 40 重量%之甲醇的第一調節液接觸以提供經調節之觸媒。該第一調節液較佳包含多於 70 重量%之水和少於 30 重量%之甲醇，更佳是至少 75 重量%之水和不多於 25 重量%之甲醇，且最佳是不包含任何甲醇。較佳地，該第一調節液除了包含水和甲醇之外，並不含有任何額外溶劑。除了包含水之外並不含有甲醇或額外溶劑的第一調節液的使用具有以下優點：並無溶劑必須由該第一調節液回收，且存在於該乾燥成形之矽酸鈦觸媒中之精細粒子由於煨燒或熱再生而將在步驟 b) 中被移除且不妨礙溶劑由調節液回收。該第一調節液可能含有鹼類或鹽類以中和該觸媒之酸性位址且改良在步驟 d) 中之環氧化物形成之選擇率。適合於此種酸性位址之中和作用的鹼類和鹽類係由先前技藝諸如 EP 230 949、EP 712 852 和 EP 757 043 得知。

在一較佳具體例中，本發明之方法在步驟 b) 之後進一步包含步驟 c)，其中該觸媒係與至少一種甲醇含量比該第一調節液之甲醇含量高的額外調節液接觸。該額外調節液除了含有水和甲醇之外，較佳並不含有額外溶劑。

至少一種該調節液包含水及 25 至 45 重量%之甲醇，而水和甲醇之結合量是至少 95 重量%。此意思是該第一調節液或至少一種該額外調節液或該第一調節液和至少一種該額外調節液二者滿足這些條件。較佳地，至少一種該調節液包含水和 25 至 40 重量%之甲醇。含有此一含量之甲醇和對應量之水的調節液的使用減少該成形的觸媒的破裂，該破裂據相信是由於甲醇吸附在該矽酸鈦上所引起之溫度上升。若乾燥成形的觸媒係與包含多於 40 重量%之甲醇的第一調節液接觸，甲醇吸附所引起之溫度上升將導致觸媒破裂，且包含不多於 25 重量%之甲醇的第一調節液的使用對於避免觸媒破裂是特別有效的。若該觸媒首先與不含有或含有少於 25 重量%之甲醇的調節液接觸，後來使用之額外調節液的甲醇含量可能是較高的且至高到 45 重量%之甲醇。然而，該觸媒必須在進行步驟 d)之前以含有至少 25 重量%之甲醇的調節液處理至少一次，以減少觸媒破裂，該破裂是因為由步驟 d)之混合物吸附甲醇所引起之溫度上升。

當將該乾燥成形之矽酸鈦觸媒配置在該觸媒固定床中，在步驟 b)中該第一調節液較佳通過該觸媒固定床。並且，在步驟 c)中，該額外調節液較佳通過該觸媒固定床。在一較佳具體例中，該額外調節液係通過該觸媒固定床且該額外調節液之甲醇含量由該第一調節液之甲醇含量開始提升至多於 50 重量%。較佳地，提升額外調節液之甲醇含量直至達到與在本發明之方法之步驟 d)中使用者相同之

水對甲醇的重量比例。持續地或以在各步驟之間每次甲醇含量變化不多於 25 重量%之方式逐步改變以進行該額外調節液之甲醇含量的提升。較佳地，逐步改變係以每次甲醇含量變化不多於 10 重量%之方式來改變。該額外調節液之甲醇含量較佳以平均改變率(每小時重量%)為通過該觸媒固定床之額外調節液的體積流率對該觸媒固定床的體積之比值的 1 至 50 倍之方式提升。該平均改變率(每小時重量%)更佳是該比值的 1 至 20 倍，且最佳是該比值的 1 至 10 倍。例如，當該觸媒固定床之體積是 1 m^3 且額外調節液之體積流率是 $2 \text{ m}^3/\text{h}$ ，該甲醇含量之平均變化率最佳是每小時 2 至 20 重量%。對於每次變化 10 重量%之方式的逐步改變，此意指每 0.5 至 5 小時逐步改變一次。為本發明之目的，該觸媒固定床之體積應意指該觸媒固定床所佔據之幾何體積，包含該觸媒粒子或物體本身所佔有之體積和觸媒粒子或物體之內及之間的空隙體積。限制甲醇含量之逐步變化的步驟大小及限制該平均變化率(每小時重量%)將限制甲醇在該矽酸鈦上之吸附熱所造成之溫度提升且降低該成形之觸媒的裂痕形成和斷裂危機。

該額外調節液較佳以 0.1 至 500 h^{-1} ，更佳以 0.2 至 50 h^{-1} 且最佳以 1 至 20 h^{-1} 之每小時液體空間速度(LHSV)通過該觸媒固定床。

在本發明之方法的步驟 b)和 c)中，該調節液之溫度較佳維持在 0 至 100°C ，更佳在 20 至 100°C 之範圍內。當該調節液通過該觸媒固定床時，該觸媒固定床較佳是在步驟

b)和 c)中被冷卻。此種冷卻允許在較高之甲醇含量的平均變化率下進行步驟 c)。在步驟 b)和 c)中之壓力較佳係在 0.1 至 5 MPa，更佳在 1 至 50 MPa 之範圍內。在步驟 b)和 c)中，較佳選擇壓力以使甲醇之沸點比調節液之最高溫度至少 10°C，更佳至少 20°C。最佳地，步驟 b)和 c)係在與步驟 d)約相同之壓力下進行。

在本發明之方法的步驟 d)中，包含烯烴、過氧化氫、水和甲醇之混合物通過包含該經調節之觸媒的觸媒固定床。在此混合物中，水對甲醇之重量比低於 1，較佳低於 0.25 且最佳低於 0.01 至 0.2。

該烯烴較佳是一種未分支之烯烴，更佳是未分支之 C2-C6 烯烴。該烯烴可經取代，例如在氯丙烯中的情況。最佳地，該烯烴是丙烯。丙烯可與丙烷混合使用，較佳相對於丙烯和丙烷之總和，丙烷含量為 1 至 20 體積%。

過氧化氫係以具有過氧化氫含量為 1 至 90 重量%，較佳 10 至 80 重量%且更佳 30 至 70 重量%的水溶液形式使用。該過氧化氫可以市售之穩定化溶液形式使用。由一種製造過氧化氫之蒽醌方法所得之未經穩定化之過氧化氫水溶液也是合適的。也可使用過氧化氫在甲醇中之溶液，該溶液係藉由在貴金屬觸媒存在下在甲醇溶劑中使氫與氧反應而獲得。

該甲醇較佳是技術級甲醇、在該環氧化反應混合物之後處理時所回收之溶劑流或二者之混合物。

烯烴、過氧化氫和甲醇可以獨立進料的形式導入該觸

媒固定床中，或這些進料之一或多者可能在導入該觸媒固定床之前被混合。

較佳地，將額外之鹼(較佳是氨)饋入至該觸媒固定床以控制該觸媒之選擇率。該鹼可能分開地添加至該反應器或與以上進料之一者摻混而添加至該反應器。該鹼之添加可以在固定速率下進行。或者，該鹼可被添加至該等進料之一者中，其量是要在經添加該鹼之進料流中維持固定的 pH。

該烯烴相對該過氧化氫較佳係以過量的形式利用，以達成過氧化氫之明顯消耗，烯烴對過氧化氫的莫耳比較佳選擇在 1.1 至 30 之範圍內。甲醇用量相對過氧化氫之量的重量比較佳地是 1 至 50。

環氧化反應通常係在 30 至 80°C 之溫度下，較佳在 40 至 60°C 之溫度下進行。在該觸媒固定床內之壓力維持在 0.1 至 5 MPa。若該烯烴是丙烯，該壓力較佳是 1.5 至 3.5 MPa，且更佳是保持為在該反應溫度下之純丙烯蒸氣壓的 1.0 至 1.5 倍的壓力。

較佳選擇該反應物進料速率和比值、該反應溫度和該觸媒固定床之長度以使過氧化氫轉化率多於 90%，較佳多於 95%。

該觸媒固定床較佳配備冷卻裝置且以液態冷媒來冷卻。較佳維持在該觸媒固定床內之溫度輪廓以使該冷卻裝置之冷媒溫度是至少 40°C 且在該觸媒固定床內之最高溫度不高於 60°C，較佳不高於 55°C。

包含烯烴、過氧化氫、水和甲醇之混合物較佳以降流模式，較佳以 1 至 100 m/h，更佳以 5 至 50 m/h，最佳以 5 至 30 m/h 之表面速度通過該觸媒固定床。該表面速度定義為體積流率/該觸媒固定床之截面積的比。另外，較佳使該混合物以 1 至 20 h⁻¹，較佳以 1.3 至 15 h⁻¹ 之每小時液體空間速度(LHSV)通過該觸媒固定床。特佳是要使該觸媒床在該環氧化反應期間維持於滴流床狀態。適合在該環氧化反應期間維持該滴流床狀態之條件係揭示在 WO 02/085873 中之第 8 頁第 23 行至第 9 頁第 15 行。

藉由任何由用於以過氧化氫後處理烯烴之環氧化的反應混合物的先前技藝已知的方法，可以後處理在本發明之方法的步驟 d) 中獲得之反應混合物。較佳地，藉由將未經轉化之烯烴與環氧化物產物分離以後處理該混合物而提供包含水和甲醇作為主成分之流，且在甲醇由此流分離之前，在步驟 c) 中使用之額外調節液與此流結合。

在環氧化期間，矽酸鈦觸媒可能緩慢地喪失催化活性。因此，當該觸媒之活性降至某一水平以下時，該環氧化反應較佳被中斷且該觸媒被再生。為要在變換或再生該觸媒時，能連續地操作該環氧化方法，可能並聯地或串聯地操作二或多個觸媒固定床。

在一較佳具體例中，藉由在至少 100°C 之溫度下以甲醇溶劑清洗以再生該觸媒。在 100 至 200°C 之溫度下進行再生 0.5 至 48 小時，更佳 2 至 24 小時且最佳 4 至 10 小時。較佳在該觸媒固定床內藉由使甲醇溶劑流通過該觸媒

固定床以再生該觸媒。較佳地，該甲醇溶劑流係以降流模式通過該觸媒固定床且最佳地調節該流率以在該觸媒固定床中保持滴流。

可在固定溫度下或使用溫度安排計畫以實施以甲醇溶劑清洗之再生。當該甲醇溶劑通過該固定床時，較佳在該環氧化反應所用之溫度下開始再生。然後溫度提升到至少 100°C 且在至少 100°C 之溫度下維持該進行再生所需之時間。之後，該溫度降回用於環氧化之溫度。最後，停止該甲醇流，且藉由開始將該包含烯烴、過氧化氫、水和甲醇之混合物饋入至該觸媒固定床而重新開始該環氧化。在此一溫度安排計畫中，較佳以 5 K/h 至 30 K/h 之速率進行溫度之提升和下降。

當藉由使甲醇溶劑流通過該觸媒固定床以再生該觸媒時，至少一部分之該通過該觸媒固定床的甲醇溶劑可在無預先純化的情況下再使用以再生該觸媒。較佳地，在沒有再使用的情況下，該甲醇溶劑通過該觸媒固定床的時間為再生所用之時間的 2% 至 30%。之後，所有通過該觸媒固定床的甲醇溶劑返回該再生，以在其餘之再生時間產生以甲醇溶劑清洗該觸媒之密閉迴路。這明顯地減少再生該觸媒所需之甲醇量。

用於再生該觸媒之甲醇溶劑較佳包含多於 90 重量%之甲醇和少於 10 重量%之水且更佳多於 97 重量%之甲醇和少於 3 重量%之水。該甲醇溶劑較佳是技術級甲醇、在該環氧化反應混合物之後處理中所回收之溶劑流或二者之

混合物。

或者，可能藉由將該觸媒加熱到 200 至 600°C 之溫度，較佳 250 至 500°C 之溫度以熱再生該觸媒。較佳在該觸媒固定床內藉由加熱該觸媒固定床且使包含 0.1 至 20 體積%之氧的氣流通過該觸媒固定床而再生該觸媒。該氣流較佳是含有至多 10 體積%之其他惰性氣體(諸如氫)之氧和氮的混合物。較佳以 1 至 100 K/h 之速率將該觸媒固定床加熱至該再生溫度，維持在該再生溫度下達 1 至 500 h，且以 1 至 100 K/h 之速率冷卻，同時使該氣流通過該觸媒固定床。在此種熱再生之後，進行本發明之方法的步驟 b)及隨意的 c)，以在步驟 d)中重新開始環氧化之前，調節該藉由熱再生所乾燥之觸媒。

以下實例闡明在使乾燥成形之矽酸鈦觸媒與具有高甲醇含量之液體接觸之前調節該觸媒的益處。

【實施方式】

實例 1：

與甲醇接觸。

本實驗係在圓柱形恆溫槽中進行，該恆溫槽具有內徑 3 公分、配置在該槽中心及槽底上方 3 公分之熱元件及在槽底之液體入口。將 15 克之直徑 2 至 4 毫米且長 2 至 5 毫米的乾燥矽酸鈦擠出體放置在此槽中以配置觸媒固定床。該槽恆溫至 28°C，且以氮沖洗該觸媒固定床 15 分鐘。然後，以 50 毫升/分鐘之速率將 75 毫升之甲醇導引

經過該液體入口以使該觸媒固定床完全浸入液體中。在 30 分鐘後，該甲醇被引流出，且該觸媒固定藉由以 90°C 之氮流沖洗而乾燥。然後該觸媒由該槽移出，且破裂之擠出體被分離出且秤重。表 1 給予以該熱元件所記錄之最大溫度提升及破裂之擠出體的重量分率。

實例 2：

與水接觸之後再與甲醇接觸

使用如實例 1 中之相同的槽且使用如實例 1 中相同之觸媒固定床。然後，以 50 毫升/分鐘之速率將 75 毫升之水導引經過該液體入口。在 30 分鐘後，該水被引流出且以 50 毫升/分鐘之速率將 75 毫升之甲醇導引經過該液體入口。在另外的 30 分鐘後，該甲醇被引流出，且該觸媒固定被乾燥且如實例 1 中進一步被處理。表 1 給予以該熱元件所記錄之最大溫度提升及破裂之擠出體的重量分率。

實例 3：

以水調節且以在各步驟之間以每次甲醇含量變化 50% 的方式逐步增加。

重覆實例 2，但在以水處理與以甲醇處理之間，該觸媒依相同方式以含有 50 重量%之水和 50 重量%之甲醇的混合物處理。

實例 4：

以水調節且以在各步驟之間以每次甲醇含量變化 25% 的方式逐步增加。

重覆實例 3，但在以水處理與以甲醇處理之間，該觸依序地以含有 25、50 及 75 重量%之甲醇而其餘為水之混合物處理。

實例 5：

以水調節且以在各步驟之間以每次甲醇含量變化 10% 的方式逐步增加。

重覆實例 4，但以含有 10、20、30、40、50、60、70、80 及 90 重量%之甲醇而其餘為水之混合物處理。

實例 6：

與含有 50 重量%之甲醇的水和甲醇的混合物接觸。

重覆實例 1，使用含有 50 重量%之甲醇的水和甲醇的混合物代替純甲醇。

實例 7：

與含有 25 重量%之甲醇的水和甲醇的混合物接觸。

重覆實例 6，使用含有 25 重量%之甲醇的水和甲醇的混合物。

實例 8：

以水以及含有 25 重量%之甲醇的水和甲醇的混合物

調節。

重覆實例 3，但使用含有 75 重量%之水和 25 重量%之甲醇的混合物代替含有 50 重量%之水和 50 重量%之甲醇的混合物。

實例 9：

以含有 25 重量%之甲醇的水和甲醇的混合物調節。

重覆實例 2，但使用含有 75 重量%之水和 25 重量%之甲醇的混合物代替水。

表1
最高溫度提升和破裂之擠出體的重量分率

實例	液體之甲醇含量(重量%)	最高溫度提升(K)	破裂之擠出體的重量分率(%)
1*	100	18	75
2*	0/100	7	88
3*	0/50/100	2	82
4	0/25/50/75/100	1	19
5	0/10/20/30/40/50/60/ 70/80/90/100	2	1
6*	50	9	82
7	25	5	27
8	0/25/100		53
9	25/100		73

* 非根據本發明

申請專利範圍

1. 一種烯烴之環氧化的方法，其包含以下步驟：
 - a) 提供乾燥成形的矽酸鈦觸媒；
 - b) 使該觸媒與包含多於 60 重量%之水和少於 40 重量%之甲醇的第一調節液接觸以提供經調節的觸媒；
 - c) 隨意地，在步驟 b)後，使該觸媒與至少一種甲醇含量比該第一調節液之甲醇含量高的額外調節液接觸；及
 - d) 使包含烯烴、過氧化氫、水和甲醇之混合物通過包含該經調節之觸媒的觸媒固定床，其中水對甲醇的重量比少於 1；

其中該調節液之至少一者包含水和 25 至 45 重量%之甲醇，而水和甲醇之結合量係至少 95 重量%。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟 a) 中，將該乾燥成形的矽酸鈦觸媒配置於該固定床中。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中在步驟 b) 中，該第一調節液係通過該觸媒固定床。
4. 如申請專利範圍第 2 或 3 項之方法，其中在步驟 c) 中，該額外調節液係通過該觸媒固定床。
5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中額外調節液係通過該觸媒固定床，且該額外調節液之甲醇含量係由該第一調節液之甲醇含量開始提升至多於 50 重量%，且此提升是持續的或以在各步驟之間每次甲醇含量變化不多於 25 重量%之方式來逐步改變。
6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該額外調節

液之甲醇含量係以平均改變率(每小時重量%)為通過該觸媒固定床之額外調節液的體積流率對該觸媒固定床的體積之比值的 1 至 50 倍之方式提升。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟 b) 中，該第一調節液包含至少 75 重量%之水和不多於 25 重量%之甲醇。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟 b)和 c)中，該調節液之溫度係維持在 0 至 100°C 範圍內。

9. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該觸媒固定係在步驟 b)和 c)中冷卻。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟 b)和 c)中，壓力是在 0.1 至 5 MPa 範圍內。

11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該成形的矽酸鈦觸媒係呈擠出體形式。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該擠出體為直徑 2 至 5 mm 及長度 2 至 7 mm 的圓柱形狀。

13. 如申請專利範圍第 11 或 12 項之方法，其中該擠出體包含矽石黏合劑。

14. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟 d) 中，水對甲醇之重量比率低於 0.25。

15. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟 d) 中，該烯烴是丙烯。