



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201730168 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：105139267

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 29 日

(51)Int. Cl.：

C07D301/12 (2006.01)

C07D301/32 (2006.01)

B01J29/89 (2006.01)

C07D303/04 (2006.01)

(30)優先權：2015/12/02

歐洲專利局

15197582.8

(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：伯恩哈德 麥克 BERNHARD, MAIK (DE)；迪茨 漢斯克利斯汀 DIETZ, HANS-CHRISTIAN (DE)；史契特 法蘭茲 SCHMIDT, FRANZ (DE)；帕斯卡利 馬希亞斯 PASCALY, MATTHIAS (DE)；沃爾 武夫崗 WOELL, WOLFGANG (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

丙烯之環氧化方法

PROCESS FOR THE EPOXIDATION OF PROPENE

(57)摘要

丙烯之環氧化方法中之步驟包含在甲醇存在下，以過氧化氫加以環氧化丙烯，分離未經處理的環氧丙烷和溶劑混合物，使用對於乙醛具反應性的化合物，對未經處理的環氧丙烷進行萃取蒸餾處理，令溶劑混合物和萃取蒸餾的塔底產物氫化，藉蒸餾和添加酸，自氫化的混合物回收甲醇，並將回收的甲醇循環至環氧反應，使用具 2 至 6 個碳原子的二胺基烷作為反應化合物得減少與甲醇循環至環氧化步驟的強鹼性烷基胺的量。

In a process for the epoxidation of propene comprising the steps of epoxidizing propene with hydrogen peroxide in the presence of methanol, separating a crude propene oxide and a solvent mixture, extractive distillation of the crude propene oxide using a compound reactive to acetaldehyde, hydrogenating the solvent mixture and the bottoms product of the extractive distillation, recovering methanol from the hydrogenated mixture by distillation with acid addition, and recycling the recovered methanol to the epoxidation reaction, the use of a diaminoalkane having from 2 to 6 carbon atoms as reactive compound reduces the amount of strongly basic alkyl amines recycled with the methanol to the epoxidation step.

發明摘要

※申請案號：105139267

※申請日：105 年 11 月 29 日

※IPC 分類：

C07D 301/12 (2006.01)

C07D 301/32 (2006.01)

B01J 29/89 (2006.01)

C07D 303/04 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

丙烯之環氧化方法

Process for the epoxidation of propene

【中文】

丙烯之環氧化方法中之步驟包含在甲醇存在下，以過氧化氫加以環氧化丙烯，分離未經處理的環氧丙烷和溶劑混合物，使用對於乙醛具反應性的化合物，對未經處理的環氧丙烷進行萃取蒸餾處理，令溶劑混合物和萃取蒸餾的塔底產物氫化，藉蒸餾和添加酸，自氫化的混合物回收甲醇，並將回收的甲醇循環至環氧反應，使用具 2 至 6 個碳原子的二胺基烷作為反應化合物得減少與甲醇循環至環氧化步驟的強鹼性烷基胺的量。

【英文】

In a process for the epoxidation of propene comprising the steps of epoxidizing propene with hydrogen peroxide in the presence of methanol, separating a crude propene oxide and a solvent mixture, extractive distillation of the crude propene oxide using a compound reactive to acetaldehyde, hydrogenating the solvent mixture and the bottoms product of the extractive distillation, recovering methanol from the hydrogenated mixture by distillation with acid addition, and recycling the recovered methanol to the epoxidation reaction, the use of a diaminoalkane having from 2 to 6 carbon atoms as reactive compound reduces the amount of strongly basic alkyl amines recycled with the methanol to the epoxidation step.

【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)

丙烯之環氧化方法

Process for the epoxidation of propene

【技術領域】

[0001] 本發明係關於在鈦矽沸石固定床觸媒存在下，以過氧化氫加以環氧化丙烯之法。

【先前技術】

[0002] 由 EP 0 100 119 A1 已經知道在鈦矽沸石固定床觸媒存在下，以過氧化氫加以環氧化丙烯。在鈦沸石觸媒存在下，丙烯與過氧化氫之反應通常在甲醇溶劑中進行以達到高反應速率和產物選擇性。藉此反應提供之未經處理的環氧丙烷含有殘留的甲醇溶劑和在反應中形成的揮發性副產物及處理物，特別是醛類甲醛、乙醛和丙醛和與其甲醇和 1,2-丙二醇之縮醛，及甲酸甲酯。

[0003] 大部分的環氧丙烷進一步與聚醚多元醇（其作為製造聚胺甲酸酯的單體）反應。就此目的，環氧丙烷須具高純度，含有低於 200 ppm 的水、低於 100 ppm 的甲醇和低於 50 ppm 的乙醛。難藉簡單的蒸餾自環氧丙烷移除甲醇和乙醛。在含有超過 98 mol%環氧丙烷的混合物中，這些化合物基本上具有與環氧丙烷相同的揮發性。因

此，經由常規蒸餾不易達成蒸餾純化至低含量的甲醇和乙醛。

[0004] EP 0 004 019 A2 揭示純化環氧化物或包含含羰基化合物之環氧化物混合物之方法，其中環氧化物進料至蒸餾塔中段且含有一或數個未經取代的 NH_2 基團之化合物進料至高於環氧化物的進料點。具 2 至 5 個碳原子的 1,2-二胺基烷經揭示特別適用且實例 6 描述反-2,3-環氧丁烷的苯溶液之純化使用乙二胺作為含有一或數個未經取代的 NH_2 基團之化合物。

[0005] WO 2004/048355 揭示自未經處理的環氧丙烷移除甲醇和乙醛之方法，此在單一蒸餾塔中藉萃取蒸餾進行，其中含未經取代的 NH_2 基團且能夠與乙醛在蒸餾條件下反應之化合物另於未經處理的環氧丙烷的進料點處或上方進料。含水的聯胺溶液較佳地作為額外進料的化合物。水為特別佳的萃取溶劑。此方法提供適用於製造聚醚多元醇之高純度的環氧丙烷。

[0006] WO 2004/048355 無關於在使用水作為萃取溶劑時，能夠在蒸餾條件下與乙醛反應的 1,2-二胺基烷或 1,3-二胺基烷之建議。已經知道脂族醛與烷基胺的胺或亞胺不適用且被水迅速水解形成醛和胺。相同情況發生於咪唑啉和其烷基衍生物。因此，基於 1,2-二胺基烷和 1,3-二胺基烷與乙醛之反應產物朝向水或被水迅速水解之不安定性的一般知識，嫻於此技術者不會預期當使用水作為萃取溶劑時，這些化合物可用於 WO 2004/048355 的方法中。

[0007] WO 2004/029032 指出在含鈦沸石觸媒存在，在包含低於 100 wppm 的鹼金屬、鹼土金屬和此鹼之具有 pK_B 低於 4.5 的強鹼或陽離子和至少 100 wppm 之此鹼之具有 pK_B 低於 4.5 的弱鹼或陽離子之含水的反應混合物中，以過氧化氫進行烯烴之環氧化反應。限制鹼金屬、鹼土金屬和強鹼的量以降低或防止觸媒的長期去活化，而弱鹼之存在改良了過氧化物的選擇性且未影響觸媒的長期活性。

[0008] WO 2004/048354 指出自含鈦沸石觸媒存在下的烯烴與過氧化氫之環氧化反應的反應混合物回收溶劑流，其中回收的溶劑流循環至環氧化步驟之前，經處理以含有低於 50 wppm 的氮（有機氮化合物形式），以降低因為溶劑的循環所造成之觸媒的去活化。此溶劑處理較佳地為以無機酸、羧酸或酸性離子交換機進行之酸處理。

[0009] WO 2004/048354 的例子描述一種丙烯之環氧化方法，其包含步驟：

在甲醇溶劑和鈦沸石環氧化觸媒存在下，丙烯與過氧化氫反應以提供反應混合物，

自反應混合物分離未經處理的環氧丙烷（包含環氧丙烷和甲醇）和溶劑混合物（包含甲醇、水和過氧化氫），

令未經處理的環氧丙烷在萃取蒸餾塔中進行萃取蒸餾，使用 1.5 重量%之含水的聯胺溶液作為萃取溶劑以提供經純化的環氧丙烷（塔頂產物）和包含水和甲醇之塔底產物，

令自反應混合物分離的溶劑混合物與來自萃取蒸餾的塔底產物合併，

令合併的混合物進行催化性氫化反應，

在蒸餾塔板中分離氫化混合物以提供回收的甲醇（塔頂產物），添加乙酸至蒸餾，及

令回收的甲醇循環至環氧化反應。

【發明內容】

[0010] 已發現，不同於自亞胺和咪唑啉的已知性質所預期者，WO 2004/048355 中所提及之自未經處理的環氧丙烷移除甲醇和乙醛可藉由使用水作為萃取溶劑和具 2 至 6 個碳原子的二胺基烷作為與乙醛反應的化合物而成功地進行。亦已發現，相較於使用聯胺的含水溶液，在 WO 2004/048354 之方法中使用此合併可降低氫化混合物中的烷基胺含量。此降低與甲醇循環至環氧化步驟之強鹼性烷基胺的量，此改良了環氧化觸媒的長期安定性並降低額外方式（如以酸性離子交換機進行額外處理）自循環的甲醇進一步移除氫化化合物的需求。此亦使得甲醇之循環添加較少的酸至蒸餾以回收甲醇，此減少用於甲醇回收之蒸餾塔底部和再沸器的酸蝕。

[0011] 本發明的標的因此是一種丙烯之環氧化方法，其包含步驟

a) 令丙烯與過氧化氫在甲醇溶劑和鈦沸石環氧化觸媒存在下反應以提供反應混合物，

- b) 自步驟 a) 的反應混合物分離未經處理的環氧丙烷，其包含 15 至 97 重量%的環氧丙烷、2 至 84 重量%的甲醇和乙醛，及包含甲醇、水和過氧化物之溶劑混合物，
- c) 令未經處理的環氧丙烷在步驟 b) 中在萃取蒸餾塔中進行萃取蒸餾，使用水作為萃取溶劑以提供塔頂產物形式之經純化的環氧丙烷及包含水和甲醇的塔底產物，
- d) 令步驟 b) 中分離之溶劑混合物和步驟 c) 的塔底產物進行催化性氫化反應以形成氫化的溶劑混合物，
- e) 於至少一個蒸餾塔板中分離氫化的溶劑混合物以提供塔頂產物形式之回收的甲醇，令酸添加至氫化的溶劑混合物中或添加至至少一個蒸餾塔板，和
- f) 令步驟 e) 之回收的甲醇循環至步驟 a) 。

【實施方式】

[0012] 本發明之方法包含步驟 a) 令丙烯與過氧化氫在甲醇溶劑和鈦沸石環氧化觸媒存在下反應以提供反應混合物。此丙烯可含有丙烷，較佳地，丙烷對丙烯的莫耳比由 0.001 至 0.15 且更佳地由 0.08 至 0.12。過氧化氫可以含水溶液使用，較佳地含有 30 至 75 重量%的過氧化氫，且更佳地由 40 至 70 重量%。較佳地，使用藉蔥醌法製得

之含水的過氧化氫溶液。丙烯對過氧化氫的莫耳比較佳地由 1.1:1 至 30:1，更佳地為 2:1 至 10:1 且最佳地為 3:1 至 5:1。甲醇溶劑可為工業級甲醇、自環氧化反應混合物處理回收的溶劑流或二者之混合物。此甲醇可包含次要量的其他溶劑，如乙醇，相對於含水的過氧化氫溶液的量，此其他溶劑的量較佳地低於 2 重量%。甲醇溶劑較佳的使用重量比為 0.5 至 20。

[0013] 步驟 a) 的環氧化反應較佳地在高於丙烯在反應溫度之蒸汽壓的壓力進行以使得烯烴溶於甲醇溶劑中或以分離的液相存在。壓力較佳地由 1.9 至 5.0 MPa，更佳為 2.1 至 3.6 MPa，且最佳為 2.4 至 2.8 MPa。丙烯較佳地過量足以及在環氧化反應期間內使得額外的液相中維持增濃的丙烯。於高壓使用過量的丙烯提供高反應速率和過氧化氫轉化率且同時提供對於環氧丙烷的高選擇性。此反應較佳地於 20 至 80°C，更佳地 25 至 60°C 進行。

[0014] 步驟 a) 之環氧化反應在鈦沸石環氧化觸媒存在中進行。適當的鈦沸石含有在矽晶格位置上的鈦原子。較佳地，使用鈦矽沸石觸媒，較佳地使用 MFI 或 MEL 晶體結構。最佳地，使用自 EP 0 100 119 A1 已知之具 MFI 結構的鈦矽沸石 1 觸媒。此鈦矽沸石觸媒較佳地以粒、壓出粒或成型體之成型的觸媒使用。成型可藉先前技術已知用於使鈦矽沸石粉末成型的任何方法進行。較佳地，成型的鈦矽沸石觸媒係藉壓出法製得，其中鈦矽沸石粉末之可捏和物、液體、黏合劑或黏合劑先質、及任意的加工添加

劑壓經鑄模，切割形成的長條，乾燥成粗坯體及鍛燒形成壓出粒。成型的鈦矽沸石觸媒因此較佳地為壓出粒形式，較佳地具有圓柱形，其中圓柱形底部邊緣可任意地經圓化。此成型觸媒的圓柱較佳地具有 1 至 5mm 的直徑和 2 至 7mm 的長度。此壓出粒較佳地包含氧化矽黏合劑。可用於壓出法之用於氧化矽黏合劑之適當的黏合劑先質為熔凝或沉澱矽石、矽石溶膠、聚矽氧樹脂或聚矽氧油（如聚二甲基矽氧烷）、和四烷氧基矽烷（如四乙氧基矽烷）。成型可以經鍛燒的鈦矽沸石粉末或以沸石網絡中仍含有模板分子之未經鍛燒的鈦矽沸石粉末進行。當成型以未經鍛燒的鈦矽沸石粉末進行時，觸媒在成型之後經鍛燒以自沸石網絡移除模板。觸媒用量可在寬限制內變化且較佳地經選擇以使得在所用環氧化反應條件下 1 分鐘至 5 小時之內的過氧化氫消耗超過 90%，較佳地超過 95%。

[0015] 此環氧化反應較佳地在固定床反應器中藉由令包含丙烯、過氧化氫和甲醇之混合物通過包含成型的鈦矽沸石觸媒之固定床進行。此固定床反應器較佳地配備冷卻裝置並以液態冷卻介質冷卻。較佳地，使用包含複數個並聯的反應管及包封反應管之卻護套的管束反應器。此管束反應器較佳地包含 5000 至 20000 個並聯的反應管，更佳地包含 7500 至 15000 個並聯的反應管。較佳地，此反應管具有較佳為 2 至 5cm，更佳為 2.5 至 4cm 內徑的截面。較佳地，此管束反應器的所有反應管具有相同的內徑。此反應管具有較佳地 5 至 18m，更佳地 10 至 15m 的

長度。觸媒固定床較佳地延伸超過反應管長度的 70%，更佳地延伸超過反應管長度的 90 至 98%。較佳地，沿著觸媒固定床長度的溫度分佈經調整以使得沿著觸媒固定床長度的 70 至 98%，較佳地 80 至 95% 的反應溫度變化在低於 5°C 的範圍內，較佳地在 0.5 至 3°C 的範圍內。此環氧化反應混合物較佳地以下流模式通過觸媒床，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 的表面速度通過。表面速度定義為體積流率/觸媒截面的比。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 的液體時空速度（LHSV）通過觸媒床。特別佳地令在環氧化反應期間內令觸媒床維持滴流床狀態。在環氧化反應期間內維持滴流床狀態之適當的條件揭示於 WO 02/085873 第 8 頁 23 行至第 9 頁 15 行。當烯烴為丙烯時，環氧化反應最佳地以維持滴流床狀態的觸媒固定床進行，其壓力接近丙烯於反應溫度的蒸汽壓，使用過量的丙烯提供包含兩種液相（甲醇增濃相和丙烯增濃液相）的反應混合物。當環氧化觸媒再生時，二或更多個固定床反應器可以同時或先後操作以連續操作環氧化方法。環氧化觸媒之再生可藉鍛燒、以熱氣處理（較佳地以含氧的氣體處理）或藉溶劑清洗進行，較佳地藉 WO 2005/000827 中描述的週期性再生進行。亦可合併不同的再生方法。

[0016] 較佳的具體實施例中，在步驟 a) 中添加氨，氨對過氧化氫初量的重量比由 0.0001 至 0.003。氨較佳地添加至反應的進料流，較佳地添加至甲醇溶劑。

[0017] 本發明之方法的步驟 b) 中，自步驟 a) 的反應混合物分離未經處理的環氧丙烷，其包含 15 至 97 重量 % 的環氧丙烷、2 至 84 重量 % 的甲醇和乙醛，及包含甲醇、水和過氧化物之溶劑混合物。較佳地，步驟 a) 的反應混合物接受減壓且藉減壓形成的丙烯蒸汽經再壓縮和冷卻以藉凝結回收丙烯。壓縮的丙烯蒸汽進較佳地進料至丙烯蒸餾塔並分離成包含未反應的丙烯之塔頂產物和含有沸點高於丙烯的化合物（如環氧丙烷）和甲醇溶劑之塔底產物。包含未反應的丙烯之塔頂產物可循環至環氧化反應。塔頂產物可與減壓之後留下的液體混合物合併。減壓之後留下的液體混合物較佳地藉由在預分離塔中蒸餾而分離，提供未經處理的環氧丙烷作為塔頂產物和溶劑混合物作為塔底產物。預分離塔較佳地經操作以提供包含在減壓之後留在液相中之所含甲醇之 20 至 60% 的塔頂產物。預分離塔較佳地在汽提區段具有 5 至 20 個理論分離塔板及在淨化區段具有低於 3 個理論分離塔板且最佳地以無迴餾且無淨化區的形式操作以儘量減少環氧丙烷在預分離塔中的停留時間。預分離塔較佳地在 0.16 至 0.3 MPa 的壓力操作。較佳地，自預分離塔的塔頂產物凝結環氧丙烷和甲醇，丙烯自丙烯汽提塔中所得的凝結物汽提，提供未經處理的環氧丙烷作為塔底產物，其基本上無丙烯。未經處理的環氧丙烷較佳地包含以重量計為 4 至 4000 ppm 的乙醛。未經處理的環氧丙烷亦可包含其他醛和酮（如甲醛、丙醛和丙酮）及這些醛與甲醇或 1,2-丙二醇的縮醛（如二

甲氧基甲烷、1,1-二甲氧基乙烷、1,1-二甲氧基丙烷、4-甲基-1,3-二氧戊環、2,4-二甲基-1,3-二氧戊環和 2-乙基-4-甲基-1,3-二氧戊環。未經處理的環氧丙烷亦包含其他溶劑，如乙醇或水。或信藉環氧丙烷開環產物的氧化性裂解形成乙醛和甲醛。未經處理的環氧丙烷亦可包含其他溶劑，如乙醇或水。

[0018] 本發明之方法的步驟 c) 中，在步驟 b) 中分離之未經處理的環氧丙烷在萃取蒸餾塔中進行萃取蒸餾，使用水作為萃取溶劑，得到經純化的環氧丙烷作為塔頂產物及包含水和甲醇的塔底產物。選自具 2 至 6 個碳原子的二胺基烷之反應化合物自高於未經處理的環氧丙烷的進料點以進料流添加至萃取蒸餾塔或直接添加至萃取蒸餾塔的方式添加至萃取蒸餾。此反應化合物較佳地含有被二或三個碳原子隔開的兩個胺基。此反應化合物較佳地選自 1,2-二胺基乙烷、1,2-二胺基丙烷和 1,3-二胺基丙烷且最佳地為 1,2-二胺基乙烷。進料至蒸餾塔之反應化合物的量較佳地經選擇，使得反應化合物相對於乙醛的莫耳比在 0.5 至 10 的範圍內，更佳地由 3 至 8。使用此量的反應化合物提供羰基化合物有效地轉化成高沸點化合物及提工乙醛和其他羰基化合物含量低的環氧丙烷。同時，藉反應化合物與環氧丙烷之反應而形成的副產物可維持於低量。

[0019] 萃取蒸餾在萃取蒸餾塔中進行。萃取蒸餾塔可為包含不連續塔板（如篩塔板或泡罩塔板）的塔板塔。萃取蒸餾塔亦可為填充塔或隨機填充及結構化填充二者，

如可以使用金屬網填充物。萃取蒸餾塔亦可合併具有不連續塔板的區域和具填充物的區域。萃取蒸餾塔通常亦包含至少一個塔頂凝結器和至少一個塔再沸器。萃取蒸餾塔具有至少兩個進料點，在萃取蒸餾塔中段之用於未經處理的環氧丙烷進料的進料點 A 和用於萃取溶劑進料之高於進料點 A 的進料點 B。進料點定義萃取蒸餾塔的三个區段，介於塔底和進料點 A 之間的汽提區、介於進料點 A 和進料點 B 之間的萃取區和介於進料點 B 和萃取蒸餾塔頂部之間的精餾區。較佳地，所用蒸餾塔在汽提區具有 10 至 30 個理論塔板之分離效能，在萃取區具有 15 至 40 個理論塔板之分離效能，在精餾區具有 20 至 60 個理論塔板之分離效能，即，進料點 B 較佳地位於進料點 A 上方 15 至 40 個理論分離塔板且萃取蒸餾塔頂部下方之 20 至 60 個理論分離塔板處。

[0020] 未經處理的環氧丙烷進料至萃取蒸餾塔的進料點 A 而萃取溶劑進料至萃取蒸餾塔的進料點 B。萃取溶劑較佳地包含超過 80 重量%的水，更佳地包含超過 90 重量%的水。較佳地，萃取溶劑除了水以外不含其他溶劑。萃取溶劑的進料量較佳地使得萃取溶劑相對於未經處理的環氧丙烷進料中之甲醇含量的質量比係由 0.01 至 1，更佳地由 0.03 至 0.2。使用此萃取溶劑量提供甲醇和具低含量甲醇的環氧丙烷的有效萃取且同時避免環氧丙烷在萃取蒸餾塔中之水解。反應化合物可於進料點 B、進料點 A 或介於進料點 A 和 B 之間之額外的進料點 C 進料至萃取蒸餾

塔。較佳地，反應化合物自進料點 B 與含水的萃取溶劑摻混進料至萃取蒸餾塔。

[0021] 本發明的另一具體實施例中，未經處理的環氧丙烷與含水鹼溶液混合，在混合物進料至萃取蒸餾之前，所得混合物於 20 至 100°C 的溫度反應 1 至 60 分鐘。含水的鹼溶液較佳地為氫氧化鈉、氫氧化鉀、或碳酸鈉的含水溶液。最佳的是含有 0.1 至 56 重量%的氫氧化鈉之含水的氫氧化鈉溶液。含水的鹼溶液量較佳經選擇，使得與含水的鹼溶液一起引入的氫氧離子相對於未經處理的環氧丙烷中所含之甲酸甲酯的量之莫耳比在 1.1 至 4 的範圍內。未經處理的環氧丙烷與含水鹼溶液反應藉由水解反應而未經處理的環氧丙烷中所含的甲酸甲酯轉化成甲醇和甲酸鹽。本發明的此具體實施例所得之經純化的環氧丙烷之甲酸甲酯含量減低。較佳地，含水的鹼溶液的量經選擇，以使得所得之經純化的環氧丙烷中之甲酸甲酯的含量低於以重量計之 100 ppm。

[0022] 在本發明之方法的步驟 d) 中，步驟 b) 中分離的溶劑混合物和步驟 c) 的塔底產物進行催化性氫化反應以形成氫化溶劑混合物。步驟 b) 中分離的溶劑混合物和步驟 c) 的塔底產物可分別進料至催化性氫化反應或可較佳地在進行催化性氫化反應之前合併。

[0023] 此催化性氫化反應較佳地於 0.5 至 30 MPa，更佳地由 1 至 25 MPa 且最佳地由 1 至 5 MPa 的氫分壓進行。溫度較佳地由 80 至 180°C，更佳地由 90 至 150°C。

此催化性氫化反應在氫化觸媒，較佳地非均相氫化觸媒，存在下進行。Raney 鎳和 Raney 鈷可作為氫化觸媒。較佳地，使用包含選自由 Ru、Rh、Pd、Pt、Ag、Ir、Fe、Cu、Ni 和 Co 所組成之群組中之一或多種金屬載於觸媒載體上之經負載的觸媒。此金屬較佳地為鉑、鈀、銥、釷或鎳且最佳地為釷或鎳。此觸媒載體可為在氫化反應條件下為惰性且不會受損的任何固體。適當的觸媒載體是活性碳、氧化物 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 和 Al_2O_3 、及包含矽、鋁、鈦和鋯中之至少二者之混合的氧化物。活性碳較佳地作為用於經負載的金屬觸媒之觸媒載體。此觸媒載體較佳地經成型，如球、丸、錠、粒或壓出粒。較佳者是具 0.5 至 5mm，特別是 1 至 3mm 直徑及 1 至 10mm 長度的壓出粒。此經負載的金屬觸媒較佳地包含 0.01 至 60 重量%的金屬。經負載的貴金屬觸媒較佳地包含 0.1 至 5%的金屬。經負載的鎳和鈷觸媒較佳地包含 10 至 60%的金屬。經負載的金屬觸媒可藉此技術已知的方法製得，較佳地藉由將觸媒載體浸以金屬鹽及之後將金屬鹽還原成催化活性金屬。適當之經負載的金屬觸媒可自市面取得，例如得自 Clariant，商品名 NISAT® 及得自 Evonik，商品名 Noblyst®。

[0024] 催化性氫化反應將未反應的過氧化氫轉化成水且將步驟 a) 的副產物 1-氫過氧基-2-丙醇和 2-氫過氧基-1-丙醇轉化成 1,2-丙二醇且避免在後續的處理階段因過氧化物分解反應而形成副產物。氫化反應亦將醛和酮副產物

轉化成對應的醇。取決於反應條件，縮醛亦可被甲醇或1,2-丙二醇加以氫化。將步驟 b) 中分離的溶劑混合物和步驟 c) 的塔底產物二者進料至催化性氫化反應令人訝異地在氫化的溶劑混合物中提供低含量的揮發性烷基胺，如三甲胺、乙基二甲胺或二乙基甲胺，甚至當氨在步驟 a) 中添加時亦然。不希望為理論所限，本發明者咸信這是因為二胺基烷和其反應產物與醇在還原性胺化反應中的反應性高於氨並因此而藉甲醛和乙醛與氨的還原性胺化反應而形成揮發性烷基胺之故。

[0025] 本發明之方法的步驟 e) 中，步驟 d) 中得到之氫化的溶劑混合物在至少一個蒸餾階段分離，提供回收的甲醇為塔頂產物。酸添加至氫化的溶劑混合物，此發生於在進料至蒸餾或進料至至少一個蒸餾階段之前，較佳進料至第一蒸餾階段。當酸添加至蒸餾階段，較佳地，其進料點高於用於氫化的溶劑混合物之進料點並低於塔頂。此酸亦可添加至蒸餾塔的迴流流。最佳地，氫化的溶劑混合物在兩個連續的蒸餾階段分離，自兩個階段提供回收的甲醇為塔頂產物，在將此酸進料至第一個蒸餾階段之前，將此酸進料至氫化的溶劑混合物。此二個蒸餾階段較佳地在第二階段中以較高壓力操作，且來自第二階段的塔頂產物蒸汽用於加熱第一階段的塔底蒸發器以節省能量。

[0026] 較佳地，此酸的添加量在回收的甲醇中提供以重量計低於 50 ppm 的氮（有機氮化合物形式）。此酸可為無機酸，如硝酸、硫酸、氫氯酸、磷酸或過氯酸；磺

酸，如甲磺酸；或羧酸，如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一酸、十二酸、草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、順丁烯二酸或反丁烯二酸。較佳者是硫酸和磷酸，最佳者是硫酸。有機氮化合物形式的氮的量可以氮的總量和無機氮化合物形式的氮量之間的差定出。氮的總量可藉 DIN 53625 中描述的 Kjeldahl 方法定出。回收的甲醇通常不含氮以外的無機化合物，因此，無機氮化合物形式的氮的量可藉酸化的樣品偵測銨離子之離子層析法定出。

[0027] 較佳地，回收甲醇之後所剩之塔底產物中的表觀 pH 由 1.8 至 5.0，更佳為 1.9 至 4.0 之方式添加酸。此處所謂表觀 pH 是指以配備經含水的緩衝溶液校正之 pH 感知玻璃電極的 pH 計於 20°C 測定的值。使得表觀 pH 維持在這些範圍內，提供烷基胺含量低之回收的甲醇且同時降低或防止蒸餾設備的酸蝕。

[0028] 由於使用所提出的二胺基烷代替聯胺作為步驟 c) 的反應化合物降低步驟 d) 中得到之氮化的溶劑混合物中之揮發性烷基胺的濃度，所以相較於使用聯胺的 WO 2004/048354 之方法所須的酸量，此時可以使用較少的酸量進行步驟 e)。此降低蒸餾設備的酸蝕，及步驟 e) 中所須的酸量及回收甲醇之後留在塔底產物中所含的鹽量。

[0029] 本發明之方法的步驟 f) 中，步驟 e) 之回收的甲醇循環至步驟 a)。步驟 e) 之回收的甲醇可直接循

環至步驟 a)。或者，步驟 e) 之回收的甲醇全數或部分可作為自來自步驟 a)、步驟 b) 或此二步驟的廢氣流吸收丙烯的吸收劑且回收的甲醇載入丙烯循環至步驟 a)。

[0030] 較佳的具體實施例中，步驟 e) 之回收的甲醇在循環至步驟 a) 之前，通過酸性離子交換床。可使用強酸性離子交換劑和弱酸性離子交換劑二者。較佳者是含有 SO_3H 基的強酸性離子交換劑和含有 COOH 基的弱酸性離子交換劑。此酸性離子交換劑較佳地基於有機聚合物（如交聯的聚苯乙烯）、或有機無機混合聚合物（如聚矽氧烷）。此酸性離子交換劑可為凝膠類固體或巨孔固體。較佳地，兩個離子交換床並聯排列以使得離子交換劑再生且未中斷甲醇之處理。

[0031] 當相較於 WO 2004/048354 的先前技術方法，步驟 e) 中添加的酸量未實質上減少時，使用所提出的二胺基烷代替聯胺作為步驟 c) 中的反應化合物將會降低回收的甲醇中之揮發性烷基胺的濃度。此將導致處理回收的甲醇之離子交換器的投產時間增長，即，離子交換器所須的再生頻率較低，此降低用於再生之化學品的消耗。

本發明之方法的步驟 a) 至 f) 較佳地連續進行。

[0032] 實例

[0033] 實例 1，二胺對丙醛之反應性

[0034] 60 g 環氧丙烷、35 g 甲醇和 0.1 g 丙醛之混合物置於配備迴流凝結器的槽中並在氮氣氛下加熱至迴流。混合物開始沸騰 5 分鐘之後，添加在 5 g 水中的二胺溶

液，選擇二胺的量，使得二胺對丙醛的莫耳比如表 1 所示。再迴流 7 分鐘之後，排放樣品並藉 GC 分析丙醛轉化率。以聯胺、乙醇胺和環己二胺代替二胺進行比較用實驗。表 1 彙整測試的胺和莫耳比及測得的丙醛轉化率。表 1 中所列結果指出具 2 至 6 個碳原子的二胺基烷對於醛轉化成高沸點產物意外地有效，即使實質量的水存在時亦然。

表 1

添加的胺基化合物	莫耳比1.1時的丙醛轉化率	莫耳比2.2時的丙醛轉化率
聯胺*	92	n.d.
1,2-二胺基乙烷	80	87
1,2 二胺基丙烷	85	88
1,3 二胺基丙烷	84	90
1,6 二胺基己烷	59	71
乙醇胺*	44	n.d.
環己胺*	29	n.d.

*非根據本發明
n.d. = 未測定

[0035] 實例 2，1,2-二胺基乙烷對乙醛之反應性

[0036] 以 1,2-二胺基乙烷和聯胺重複實例 1 比較，將含有 50.1 重量%環氧丙烷、44.7 重量%甲醇、5.2 重量%水、175 ppm 乙醛和 60 ppm 丙醛之混合物置於槽中。就二胺對（乙醛+丙醛）之莫耳比為 2.3，在使用 1,2-二胺基乙烷的實驗中觀察到乙醛轉化率為 88%且丙醛轉化率為

33%，在使用聯胺的比較用實驗中觀察到乙醛轉化率為 85%且丙醛轉化率為 23%。就二胺對（乙醛+丙醛）之莫耳比為 4.6，在使用 1,2-二胺基乙烷的實驗中觀察到乙醛轉化率為 96%且丙醛轉化率為 29%，在使用聯胺的比較用實驗中觀察到乙醛轉化率為 98%且丙醛轉化率為 29%。結果證實 1,2-二胺基乙烷所具有之對於乙醛的反應性類似於聯胺，即使當實質量的水存在時亦然。

[0037] 實例 3，丙烯之含氧化反應，萃取蒸餾未經處理的環氧丙烷並添加聯胺作為反應化合物（比較例）

[0038] 丙烯在試驗設備反應器中在配備冷卻護套的反應管中環氧化。10 升壓出的鈦矽沸石觸媒之觸媒固定床配置於反應管中。包含 40 重量%丙烯、7.7 重量%過氧化氫、3.3 重量%水、49 重量%甲醇和 80 ppm 氨之混合物進料至反應管頂端並以滴流模式通過觸媒固定床。藉引入氨而將反應器中的壓力維持於 2.6 MPa。反應器中的溫度維持基本上恆定於 25 至 60℃範圍內，在環氧化反應期間內調整溫度以使得過氧化氫的轉化率基本上維持恆定於 97%。

[0039] 離開反應器之反應混合物減壓至 0.25 MPa 的壓力且經減壓的液體進料至蒸餾的預分離塔，提供包含環氧丙烷、甲醇、殘留的丙烯和乙醛之塔頂產物及包含甲醇、水和未反應的過氧化氫之塔底產物。環氧丙烷和甲醇自預分離塔的塔頂產物凝結而丙烯在丙烯汽提塔中自所得的凝結物氣提，提供未經處理的環氧丙烷為塔底流，其含

有 52 重量%的環氧丙烷、44 重量%的甲醇和 260 ppm 的乙醛。

[0040] 未經處理的環氧丙烷以 3870 g/h 的速率進料至具有 60 個理論塔板的萃取蒸餾塔的塔板 42 (自頂部起算)。200 g/h 之 0.3 重量%的聯胺水合物之水溶液進料至萃取蒸餾塔的塔板 15 (自頂部起算)。得到經純化的環氧丙烷為塔的塔頂產物，其含有 5 ppm 甲醇和 50 ppm 乙醛。

[0041] 萃取蒸餾塔的塔底產物與自預分離塔得到的塔底產物合併並在滴流床反應器中進行連續氫化反應。此反應器具有 21 的內部空間並填以含有 50 重量%的鎳之壓出的鎳氫化反應觸媒。此氫化反應於 90°C 和 1.5 MPa 於 30 Nl/h 的氫流率進行。所得氫化的溶劑混合物平均包含 49 ppm 三甲胺、97 ppm 乙基二甲胺和 48 ppm 二乙基甲胺，此藉 GC 分析測得。

[0042] 氫化的溶劑混合物經減壓並以連續操作的方式於 0.5 MPa 進料至具有 20 個理論塔板的第一甲醇蒸餾塔的塔板 14 (自頂部起算)。此氫化的溶劑混合物以 7 kg/h 的速率進料。得到 2 kg/h 之第一回收的甲醇流為塔底產物，其含有 96 重量%甲醇和 4 重量%水。此塔底產物進料至於 1.0 MPa 連續操作之具有 30 個理論塔板的第二甲醇蒸餾塔。得到 4.5 kg/h 的第二回收甲醇流為塔頂產物，其含有 96 重量%甲醇和 4 重量%水。在氫化的溶劑混合物進料至第一甲醇蒸餾塔之前，10 重量%含水硫酸添加

至氫化的溶劑混合物中，以使得第二甲醇蒸餾的塔底產物具有 2.21 的表觀 pH。第一回收的甲醇流具有 18 ppm 的總氮含量，第二回收的甲醇流為 34 ppm，總氮含量係以氮分析儀藉燃燒樣品及測定所形成的氮分子而測得。

[0043] 合併第一和第二甲醇蒸餾塔的塔頂產物且合併之回收的甲醇流通過兩個並聯的離子交換塔（各含有 3.5 l 的 DOWEX™ Marathon™ C 離子交換樹脂）之一。在離子交換器之後，表觀 pH 提高至高於 6.0 的值時，回收的甲醇流通至其他離子交換塔且所用離子交換塔經再生處理。離子交換器的平均循環時間為 190 h。

[0044] 實例 4，丙烯之環氧化反應，萃取蒸餾未經處理的環氧丙烷並添加 1,2-二胺基乙烷作為反應化合物

[0045] 重複實例 3，但將 200 g/h 2.1 重量%的乙二胺溶液進料至萃取塔代替含水的聯胺水合物溶液。10 重量%的含水硫酸添加至氫化的溶劑混合物以使得第二甲醇蒸餾的塔底產物的表觀 pH 為 2.15。

[0046] 得到經純化的環氧丙烷作為萃取蒸餾塔的塔頂產物，其含有低於 5 ppm 甲醇和低於 50 ppm 乙醛。此氫化的溶劑混合物平均含有低於 1 ppm 的三甲胺、低於 10 ppm 的乙基二甲胺和低於 10 ppm 的二乙基甲胺。第一回收的甲醇流具有 2.5 ppm 的總氮含量，第二回收的甲醇流則為 9.5 ppm。離子交換器的循環時間為 650 h。

[0047] 實例 3 和 4 證實使用二胺基烷代替聯胺作為反應化合物以移除乙醛，導致氫化步驟中之揮發性胺的形

成減少及降低回收的甲醇中的氮含量，亦提高用於處理回收的甲醇所用之離子交換器的投展時間。

[0048] 實例 5、6 和 7，丙烯之環氧化反應，萃取蒸餾未經處理的環氧丙烷並添加 1,2-二胺基乙烷作為反應化合物

[0049] 重複實例 4，但含水硫酸添加至氫化的溶劑混合物的量減低，維持第二甲醇蒸餾的塔底產物中之表觀 pH 為 2.58、3.03 或 3.13。表 2 彙整維持的表觀 pH 及第一和第二回收的甲醇流中的總氮含量。

表 2

維持的 表觀 pH	第一回收的甲醇流中的 氮(ppm)	第二回收的甲醇流中的 氮(ppm)
2.58	5	15
3.03	11	23
3.13	9	22

[0050] 實例 3 和 4 證實使用二胺基烷代替聯胺得以降低防止氮和揮發性胺被帶到回收的甲醇中而所添加的酸量，此同時降低蒸餾設備的酸蝕。

申請專利範圍

1. 一種丙烯之環氧化方法，其包含步驟

- a) 令丙烯與過氧化氫在甲醇溶劑和鈦沸石環氧化觸媒存在下反應以提供反應混合物，
- b) 自步驟 a) 的反應混合物分離未經處理的環氧丙烷，其包含 15 至 97 重量%的環氧丙烷、2 至 84 重量%的甲醇和乙醛，及包含甲醇、水和過氧化物之溶劑混合物，
- c) 令未經處理的環氧丙烷在步驟 b) 中在萃取蒸餾塔中進行萃取蒸餾，使用水作為萃取溶劑以提供塔頂產物形式之經純化的環氧丙烷及包含水和甲醇的塔底產物，
- d) 令步驟 b) 中分離之溶劑混合物和步驟 c) 的塔底產物進行催化性氫化反應以形成氫化的溶劑混合物，
- e) 於至少一個蒸餾塔板中分離氫化的溶劑混合物以提供塔頂產物形式之回收的甲醇，令酸添加至氫化的溶劑混合物中或添加至至少一個蒸餾塔板，和
- f) 令步驟 e) 之回收的甲醇循環至步驟 a) ，

其中在步驟 c) 中，令選自具 2 至 6 個碳原子的二胺基烷之反應化合物以連同流至萃取蒸餾塔之進料流之方式、或自高於未經處理的環氧丙烷的進料點之進料點處直接流至萃取蒸餾塔之方式添加至蒸餾中。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中反應化合物選自由 1,2-二胺基乙烷、1,2-二胺基丙烷和 1,3-二胺基丙烷所組成之群組。

3.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中反應化合物是 1,2-二胺基乙烷。

4.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中令反應化合物餵送至摻有萃取溶劑的萃取蒸餾塔。

5.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中令步驟 b) 中分離的溶劑混合物和步驟 c) 中的塔底產物在使其進行步驟 d) 之催化性氫化反應前合併。

6.如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其中未經處理的環氧丙烷包含以重量計之 4 至 4000 ppm 的乙醛。

7.如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之方法，其中反應化合物對乙醛的莫耳比係由 0.5 至 10。

8.如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之方法，其中萃取溶劑相對於未經處理的環氧丙烷進料中之甲醇含量的質量比係由 0.01 至 1。

9.如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之方法，其中在步驟 e) 中，係以使回收甲醇之後所剩之塔底產物中的表觀 pH 由 1.8 至 5.0 之方式添加酸。

10.如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之方法，其中在步驟 e) 中添加硫酸。

11.如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之方法，其

中步驟 f) 包含令步驟 e) 之回收的甲醇在循環至步驟 a) 之前，通過酸性離子交換樹脂床。

12. 如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之方法，其中在步驟 a) 中，以氨對過氧化氫的初量之重量比為 0.0001 至 0.003 的量添加氨。

13. 如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之方法，其中連續進行步驟 a) 至 f)。