



(21) 申請案號：105100688

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 11 日

(51) Int. Cl. : C07D301/19 (2006.01)

(30) 優先權：2015/01/14 歐洲專利局 15151039.3

(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：波茲 大衛 BOLZ, DAVID (DE) ; 威德厚 侯格 WIEDERHOLD, HOLGER (DE)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：2 共 27 頁

(54) 名稱

製造環氧丙烷與烷基三級丁基醚的整合方法

INTEGRATED PROCESS FOR MAKING PROPENE OXIDE AND AN ALKYL TERT-BUTYL ETHER

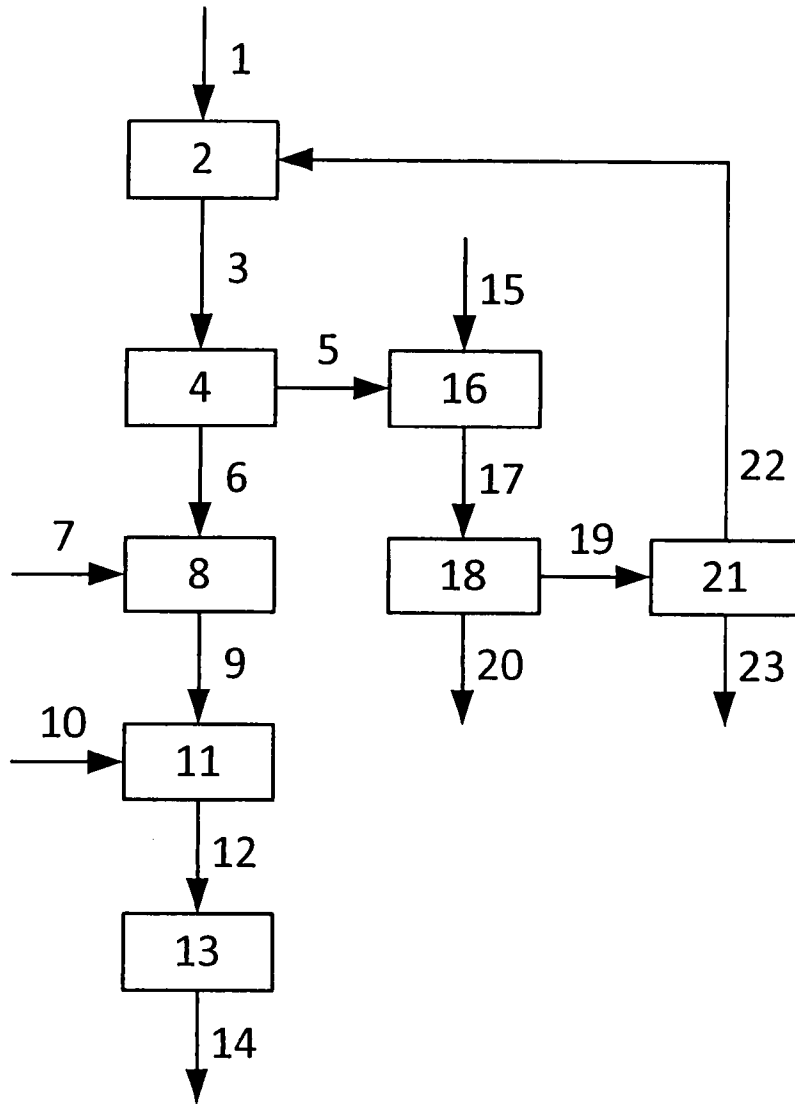
(57) 摘要

製造環氧丙烷與烷基三級丁基醚的整合方法包含使包含異丁烷之進料流脫氫以提供包含異丁烯和氫之流且將此流分成基本上由氫組成之流和包含異丁烯之流；在固態酸觸媒存在下使該包含異丁烯之流的部份或全部與烷醇反應以提供烷基三級丁基醚；使該基本上由氫組成之流的部份或全部與氧反應而提供包含過氧化氫之流；且在環氧化觸媒存在下使包含過氧化氫之流的部份或全部與丙烯反應以提供環氧丙烷。

An integrated process for making propene oxide and an alkyl tert-butyl ether comprises dehydrogenating a feed stream comprising iso-butane to provide a stream comprising iso-butene and hydrogen and separating this stream into a stream consisting essentially of hydrogen and a stream comprising iso-butene; reacting a part or all of the stream comprising iso-butene with an alkanol in the presence of a solid acid catalyst to provide an alkyl tert-butyl ether; reacting a part or all of the stream consisting essentially of hydrogen with oxygen, providing a stream comprising hydrogen peroxide; and reacting a part or all of the stream comprising hydrogen peroxide with propene in the presence of an epoxidation catalyst to provide propene oxide.

指定代表圖：

圖 1



符號簡單說明：

1 . . . 包含異丁烷之  
進料流 S1

2 . . . 異丁烷之脫氫  
步驟

3 . . . 包含異丁烯和  
氫之流 S2

4 . . . 異丁烯和氫之  
分離步驟

5 . . . 包含異丁烯之  
流 S4

6 . . . 基本上由氫組  
成之流 S3

7 . . . 氧

8 . . . 氫與氧反應以  
提供過氧化氫之步驟

9 . . . 包含過氧化氫  
之流 S6

10 . . . 丙烯

11 . . . 過氧化氫與  
丙烯反應以提供環氧  
丙烷之步驟

12 . . . 包含環氧丙  
烷之流 S7

13 . . . 環氧丙烷之  
分離步驟

14 . . . 環氧丙烷

15 . . . 烷醇

16 . . . 異丁烯與烷  
醇之反應步驟

17 . . . 包含烷基三  
級丁基醚之流 S5

18 . . . 烷基三級丁  
基醚之分離步驟

19 . . . 包含未經反  
應之異丁烷的流 S8

20 . . . 烷基三級丁  
基醚

21 . . . 未經反應之  
異丁烷的分離步驟

22 . . . 包含多於 80  
重量%之異丁烷的流  
S9

23 . . . 基本上由 1-  
丁烯組成之流 S10

201700465

## 發明摘要

※申請案號：105100688

※申請日：105年01月11日

※IPC分類：C07D301/19 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

製造環氧丙烷與烷基三級丁基醚的整合方法

Integrated process for making propene oxide and an alkyl tert-butyl ether

● 【中文】

製造環氧丙烷與烷基三級丁基醚的整合方法包含使包含異丁烷之進料流脫氫以提供包含異丁烯和氫之流且將此流分成基本上由氫組成之流和包含異丁烯之流；在固態酸觸媒存在下使該包含異丁烯之流的部份或全部與烷醇反應以提供烷基三級丁基醚；使該基本上由氫組成之流的部份或全部與氧反應而提供包含過氧化氫之流；且在環氧化觸媒存在下使包含過氧化氫之流的部份或全部與丙烯反應以提供環氧丙烷。

● 【英文】

An integrated process for making propene oxide and an alkyl tert-butyl ether comprises dehydrogenating a feed stream comprising iso-butane to provide a stream comprising iso-butene and hydrogen and separating this stream into a stream consisting essentially of hydrogen and a stream comprising iso-butene; reacting a part or all of the stream comprising iso-butene with an alkanol in the presence of a solid acid catalyst to provide an alkyl tert-butyl ether; reacting a part or all of the stream consisting essentially of hydrogen with oxygen, providing a stream comprising hydrogen peroxide; and reacting a part or all of the stream comprising hydrogen peroxide with propene in the presence of an epoxidation catalyst to provide propene oxide.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第(1)圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

- 1：包含異丁烷之進料流 S1
- 2：異丁烷之脫氫步驟
- 3：包含異丁烯和氫之流 S2
- 4：異丁烯和氫之分離步驟
- 5：包含異丁烯之流 S4
- 6：基本上由氫組成之流 S3
- 7：氧
- 8：氫與氧反應以提供過氧化氫之步驟
- 9：包含過氧化氫之流 S6
- 10：丙烯
- 11：過氧化氫與丙烯反應以提供環氧丙烷之步驟
- 12：包含環氧丙烷之流 S7
- 13：環氧丙烷之分離步驟
- 14：環氧丙烷
- 15：烷醇
- 16：異丁烯與烷醇之反應步驟
- 17：包含烷基三級丁基醚之流 S5
- 18：烷基三級丁基醚之分離步驟
- 19：包含未經反應之異丁烷的流 S8
- 20：烷基三級丁基醚
- 21：未經反應之異丁烷的分離步驟
- 22：包含多於 80 重量%之異丁烷的流 S9
- 23：基本上由 1-丁烯組成之流 S10

**【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)

製造環氧丙烷與烷基三級丁基醚的整合方法

Integrated process for making propene oxide and an alkyl tert-butyl ether

## 【技術領域】

本發明係關於一種製造環氧丙烷與烷基三級丁基醚的整合方法，其使該進料之材料能有效率地使用且同時允許環氧丙烷對烷基三級丁基醚產物的比在廣範圍變化。

## 【先前技術】

環氧丙烷和甲基三級丁基醚 (MTBE) 之偶合製造 (coupled production) 係由使用所謂之哈爾康 (Halcon) 方法的先前技藝得知，該方法中異丁烷係以空氣氧化成三級丁基氫過氧化物，該三級丁基氫過氧化物然後在鉬酸鹽觸媒存在下與丙烯反應以獲得環氧丙烷和三級丁醇。三級丁醇進一步與甲醇反應以獲得 MTBE。然而，此一偶合製造 (其中二種產物皆以基本上固定之比被獲得) 在該二種產物之市場需求與此產物比不相符時具有缺點。因為近年來對於環氧丙烷之需求比對於 MTBE 之需求更快速成長，由丙烯和過氧化氫製造環氧丙烷的 HPPO 方法已經發展以作為用於製造環氧丙烷之獨立方法。然而，比藉由哈爾康方法之環氧丙烷和 MTBE 的偶合製造相比，藉由該 HPPO 方

法之 MTBE 和環氧丙烷的不同的生產線需要更多之原料。

### 【發明內容】

本發明之發明人現在已發現以過氧化氫為基礎之環氧丙烷的製造與 MTBE 製造的整合途徑，該途徑與該哈爾康方法類似，降低原料消耗，但同時在二產物之生產比方面仍有彈性。

本發明之主題因此是一種製造環氧丙烷與烷基三級丁基醚的整合方法，其包含下列步驟：

- a) 使包含異丁烷之進料流 S1 脫氫的步驟，其提供包含異丁烯和氫之流 S2；
- b) 將流 S2 分成基本上由氫組成之流 S3 和包含異丁烯之流 S4 的分離步驟；
- c) 在固態酸觸媒存在下使流 S4 的部份或全部與烷醇反應的步驟，其提供包含烷基三級丁基醚之流 S5；
- d) 將該烷基三級丁基醚由流 S5 分離的分離步驟；
- e) 使流 S3 的部份或全部與氧反應的步驟，其提供包含過氧化氫之流 S6；
- f) 在環氧化觸媒存在下使流 S6 的部份或全部與丙烯反應的步驟，其提供環氧丙烷之流 S7；及
- g) 將環氧丙烷由流 S7 分離的分離步驟。

### 【圖式簡單說明】

圖 1 顯示該整合方法之具體例的流程圖，其中步驟 a) 之進料流另外包含正丁烷且基本上由 1-丁烯組成之流被獲得以作為另外的產物。

圖 2 顯示該整合方法之具體例的流程圖，其另外包含使正丁烷異構化成為異丁烷以提供該進料流至步驟 a)。

### 【實施方式】

在本發明之整合方法的步驟 a) 中，使包含異丁烷之進料流 S1 脫氫以提供包含異丁烯和氫之流 S2。

進料 S1 可以是藉由蒸餾，由液化石油氣或由催化性加氫裂解之低沸點產物所分離的丁烷部份或異丁烷部份。較佳地，藉由使正丁烷異構化成為異丁烷的另外步驟以提供進料流 S1。使正丁烷異構化成為異丁烷的適合方法係由該先前技藝得知且可取得許可，諸如 UOP 之 Butamer™ 方法。在該 Butamer™ 方法中，異構化較佳是在 180 至 220°C 之溫度及 15 至 30 巴之壓力，藉由使含有丁烷和氫之氣流與支撐在氧化鋁上且以氯化物活化之鉑觸媒以 0.5 至 2 之莫耳比接觸而進行。該反應係藉由使該氣流通過觸媒固定床上而進行。較佳添加氯化之有機化合物至該氣流以維持該觸媒之氯化物活化。

由該異構化反應所得之產物流較佳被分成正丁烷和異丁烷部份，使正丁烷之部份或全部再循環至該異構化方法且該異丁烷部份或該異丁烷部份和非經循環之正丁烷部份的混合物被提供以作為流 S1。可以藉由蒸餾使該產物流



分離成正丁烷和異丁烷部份。調節蒸餾分離之分離效率或改變正丁烷部份（其經循環至異構化）對正丁烷部份（其與流 S1 通至步驟 a））的比視需要允許調節進料流 S1 之異丁烷對正丁烷的比。

使包含異丁烷之流脫氫以提供包含異丁烯和氫之流的合適方法係由該先前技藝得知且可取得許可，諸如 CB&I Lummus 之 Catofin™方法或 UOP 之 Oleflex™方法。異丁烷之脫氫可在 500 至 700°C 之溫度和 0.1 至 2.5 巴之壓力且於脫氫觸媒存在下進行。適合之脫氫觸媒是氧化鉻（其係支撐在氧化鋁上且以鹼金屬活化之氧化鉻，用在該 Catofin™方法中）以及鉑（其係以錫和鹼金屬促進、支撐在氧化鋁上，用在 Oleflex™方法中）。該 Catofin™方法係利用數個絕熱固定床反應器進行，該等絕熱固定床反應器係以在吸熱之脫氫與利用空氣之放熱的觸媒再生之間的平行交替反應器操作的方式被操作。在該 Catofin™方法中，脫氫較佳係在 580 至 660°C 和 0.1 至 0.6 巴進行。該 Oleflex™方法係利用一系列之絕熱移動床反應器來操作，其中在各反應器之間有氣體加熱及外部觸媒再生。在該 Oleflex™方法中，脫氫較佳係在 550 至 650°C 及 1.0 至 2.5 巴進行。

在本發明之整合方法的步驟 b) 中，在步驟 a) 中獲得之流 S2 被分成基本上由氫組成之流 S3 和包含異丁烯之流 S4。流 S2 較佳被冷卻且壓縮以冷凝烴，而提供富含氫之氣相形式之流 S3。該氣相可進一步被純化，較佳是藉

由變壓式吸附。藉由變壓式吸附之氫的純化方法由該先前技藝得知的。經冷凝之烴類可作為流 S4 通至步驟 c)。在較佳具體例中，該經冷凝之烴類係藉由蒸餾純化，該蒸餾移除作為塔頂產物之具有少於 4 個碳原子的烴類及作為塔底產物之具有多於 4 個碳原子之烴類，以提供基本上由具有 4 個碳原子之烴類組成的流 S4。

在本發明之整合方法的步驟 c) 中，在步驟 b) 中獲得之流 S4 的一部份或全部係在固態酸觸媒存在下與烷醇反應以提供包含烷基三級丁基醚的流 S5。該烷醇較佳是甲醇以提供甲基三級丁基醚 (MTBE) 或是乙醇以提供乙基三級丁基醚 (ETBE) 且最佳是甲醇。

該固態酸觸媒較佳是酸性離子交換樹脂，更佳是具有磺酸基團之樹脂。適合之離子交換樹脂是磺酸化之苯酚/醛縮合物和芳香族乙烯基化合物之共寡聚物。用於製備該共寡聚物之芳香族乙烯基化合物的實例是：苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、乙烯基乙基苯、甲基苯乙烯、乙烯基氯苯、乙烯基二甲苯及二乙烯基苯。較佳地，該酸性離子交換樹脂是苯乙烯和二乙烯基苯之磺酸化共聚物。該樹脂可能是凝膠樹脂或巨多孔性樹脂。適合之離子交換樹脂是市售之 Duolite® C20 和 C26、Amberlyst® 15 和 35、Amberlite® IR 120 和 200、Dowex® 50 和 Lewatit® SPC 118 SPC 108、K2611、K2621 和 OC 1501，以 Amberlyst® 15、Amberlyst® 35 和 Lewatit® K2621 為較佳的。該離子交換樹脂之孔隙體積較佳是 0.3 至 0.9 ml/g，尤其是 0.5

至 0.9 ml/g。該樹脂之粒度較佳是 0.3 mm 至 1.5 mm，尤其是 0.5 mm 至 1.0 mm。

該反應較佳係在固定床反應器中進行。當該烷醇是甲醇時，該反應最佳係在二階段中進行，亦即，在第一階段中使用填充液體之固定床反應器且在第二階段中使用反應性蒸餾塔進行。

在第一階段中，流 S4 較佳係在 20 至 110°C（更佳是 25 至 70°C）之溫度及 0.5 至 5 MPa（更佳在 0.7 至 2 MPa）之壓力與甲醇反應，且選擇溫度和壓力以保持液態反應混合物。在流 S4 中甲醇對異丁烯之莫耳比較佳是 10:1 至 1:1，更佳是 5:1 至 1.1:1 且最佳是 1.8:1 至 1.2:1。第一階段最佳係利用二或三個串聯之固定床反應器進行，其中第一反應器係在 35 至 70°C 操作且第二和隨意之第三反應器係在 25 至 50°C 操作。選擇在第一階段中之滯留時間以提供接近甲醇、異丁烯和 MTBE 之化學平衡的組成，較佳達到多於 94%（更佳是多於 96%）之異丁烯轉化率。在第一階段中可以使用管束反應器和絕熱固定床反應器。

在第二階段中，在第一階段中所形成之反應混合物係在反應性蒸餾塔中進一步反應，在該反應性蒸餾塔包含設置在反應區中之酸性離子交換樹脂，在 0.5 至 1.5 MPa（較佳 0.75 至 1.0 MPa）之壓力和在反應區中 50°C 至 90°C（較佳是 55°C 至 70°C）之溫度、在 0.5 與 1.5 之間（較佳在 0.7 至 0.9 之間）的迴流比下操作。該迴流比是指回到該塔之餾出物流對經移除之餾出物流的比。該反應性蒸

餾塔較佳在該反應區上方及下方具有分離區。在該反應區上方之分離區較佳具有 5 至 20 個理論板，尤其是 10 至 15 個理論板。在該反應區下方之分離區較佳具有 12 至 36 個理論板，尤其是 20 至 30 個理論板。在第一階段中所形成之反應混合物較佳被饋至反應區下方之反應性蒸餾塔，較佳是在該反應區下方之 3 至 13 且更佳為 4 至 10 個理論板。在該反應區中，該離子交換樹脂可能被整合在結構化填料中（例如由 EP 0 428 265 得知的 KataMax® 填料、由 EP 0 396 650 得知的 KataPak® 填料或 MultiPak® 填料）中。可選擇地，彼可能被聚合至成形體上，如在 US 5,244,929 中描述的。較佳是使用 KataMax® 填料。較佳選擇離子交換樹脂之量以達成以該反應性蒸餾塔之進料中的異丁烯含量為基準計，75 至 99%（較佳是 85 至 98% 且更佳是 95 至 97%）之異丁烯轉化率。

在本發明之整合方法之步驟 d) 中，該烷基三級丁基醚係由步驟 c) 中所提供之流 S5 分離出以作為反應產物。該烷基三級丁基醚較佳係藉由蒸餾由流 S5 分離出。當該烷醇是甲醇且步驟 c) 係在如上述之二階段中進行時，步驟 d) 可與步驟 c) 整合，因為由第一階段和該反應性蒸餾塔之反應區所得之反應混合物係在反應區下方之分離區中分離以提供 MTBE 作為該反應性蒸餾塔之底部產物且在該反應區上方之分離區中被分離以提供甲醇和 C4 烴類之混合物作為該反應性蒸餾塔之塔頂產物。

在步驟 d) 之較佳具體例中，包含異丁烷之流 S8 係

另外被分離且由此流 S8 將包含多於 80 重量%異丁烯之流 S9 分離出且再循環至步驟 a)。流 S8 和 S9 之分離可藉由在該先前技藝得知的方法(諸如蒸餾、萃取性蒸餾或萃取)進行。當該烷醇是甲醇且步驟 c)係在如上述之二階段中進行時,流 S8 被獲得以作為該反應性蒸餾塔之塔頂產物。甲醇較佳在液-液萃取中藉由以水溶液萃取而由此塔頂產物分離出。該水溶液較佳具有至少 8(最佳 8 至 12)之 pH。該 pH 可藉由添加鹼(較佳是氫氧化鈉)得以調節。該萃取可以在混合器及沉降器中或在萃取塔中進行且較佳在逆流操作之萃取塔中進行。該萃取塔較佳具有 2 至 25 且更佳具有 5 至 15 個理論板且較佳是在 10 至 90°C 之溫度及足以使 C4 烴類維持液相之壓力下操作。水溶液對該反應性蒸餾塔之塔頂產物的質量比較佳是 1:5 至 1:40。若在步驟 a)中使用基本上由異丁烷組成之進料流 S1,則如上述之由流 S8 萃取出甲醇將提供包含多於 80 重量%異丁烷的流 S9,其可被再循環至步驟 a),隨意地有進一步之純化諸如乾燥。

在本發明之整合方法之步驟 e)中,基本上由氫組成之流 S3 的一部份或全部係與氧反應,而提供包含過氧化氫之流 S6。另外的氫可被饋至步驟 e)以使步驟 e)中之製造容量與步驟 a)至 d)之製造容量脫鉤。

在已知為過氧化氫直接合成中,流 S3 可在液態反應介質中貴金屬觸媒存在下與氧反應。該貴金屬觸媒較佳是經支撐之觸媒,而氧化鋁、矽石、二氧化鈦、二氧化鋯、

沸石和活性碳是較佳的撐體。該貴金屬觸媒可以是經懸浮之觸媒或較佳是固定床觸媒。該貴金屬觸媒較佳包含鈀作為貴金屬，其隨意地與鉑、金或銀結合，而具有 Pd:Pt 之重量比大於 4 的鈀和鉑的結合是最佳的。可以使用純氧、空氣或富含氧之空氣形態的氧。較佳以不可燃之氣體組成物進行直接合成。為此目的，可以添加惰性氣體諸如氫或二氧化碳。較佳以含有至多 6 體積%之氫且最佳 3 至 5 體積%之氫的氣體混合物進行直接合成。該氣體混合物較佳含有 10 至 50 體積%之氧且最佳 15 至 45 體積%之氧。流 S3 及氧較佳分開地分散在該液態反應介質中且惰性氣體可被添加至流 S3 或該氧進料之任一者。該液態反應介質可以是水性、水性-有機或有機反應介質且較佳基本上由醇或醇與水之混合物組成，該醇最佳是甲醇。該液態反應介質較佳包含  $10^{-6}$  至  $10^{-2}$  mol/l (較佳包含  $10^{-5}$  至  $10^{-3}$  mol/l 且最佳包含  $10^{-5}$  至  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l) 之量的鹵化物 (更佳是碘化物或溴化物且最佳是溴化物) 以抑制過氧化氫因該貴金屬觸媒而分解。該液態反應介質較佳進一步包含 0.0001 至 0.5 mol/l 且較佳 0.001 至 0.1 mol/l 之量之  $pK_a$  小於 3 的強酸，以改良過氧化氫之形成的選擇率，而硫酸、磷酸、硝酸及甲烷磺酸是較佳的。該過氧化氫之直接合成較佳係在以泡塔 (bubble column) 型式操作之固定床反應器中進行，而流 S3、氧和隨意之惰性氣體被分散在觸媒固定床下方。

在較佳具體例中，流 S3 係在蔥醌方法中與氧反應，

而提供 20 至 75 重量%之過氧化氫水溶液。該蒽醌方法使用包含至少一種 2-烷基蒽醌、2-烷基四氫蒽醌或二者之混合物（以下稱為醌類）、以及至少一種用於溶解該醌及該氫醌之溶劑的作用溶液（working solution）。該 2-烷基蒽醌較佳是 2-乙基蒽醌（EAQ）、2-戊基蒽醌（AAQ）或 2-（4-甲基戊基）-蒽醌 IHAQ 且更佳是 EAQ 與 AAQ 及 / 或 IHAQ 之混合物，其中具有乙基之醌類的莫耳分率是 0.05 至 0.95。該作用溶液較佳進一步包含對應之 2-烷基四氫蒽醌類，且 2-烷基四氫蒽醌類加上 2-烷基四氫蒽醌類相對 2-烷基蒽醌類加上 2-烷基蒽醌類之比係較佳藉由調節在該蒽醌方法中使用之氫化及再生步驟的條件以保持在 1 至 20 之範圍。該作用溶液較佳包含具有 9 或 10 個碳原子之烷基苯類的混合物作為用於蒽醌類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）、四丁基脲（TBU）及 N-辛基己內醯胺之極性溶劑作為用於蒽醌類之溶劑的混合物，DiBC、MCA 和 TOP 為較佳的且 TOP 為最佳的。

該蒽醌方法是循環方法，其包含氫化階段（其中流 S3 係在氫化觸媒存在下與作用溶液反應以轉化該醌之至少一部份成對應之氫醌）、隨後之氧化階段（其中含有氫醌之經氫化的作用溶液與氧反應以形成過氧化氫和醌）、及萃取階段（其中過氧化氫利用水由該經氧化之作用溶液萃取出以提供過氧化氫之水溶液形式之流 S6，而該經萃取之作用溶液被返回至該氫化階段以完成反應循環）。

在該氫化階段中，該作用溶液係在非均質之氫化觸媒存在下與流 S3 反應。在反應期間，該醜類之全部或一部份被轉化成對應之氫醜類。由該用於蔥醜循環方法之先前技藝得知之全部氫化觸媒可在該氫化階段中作為觸媒。含有鈀作為主成份之貴金屬觸媒是較佳的。該觸媒可以作為固定床觸媒或作為懸浮的觸媒且懸浮的觸媒可以是非經載持的觸媒（諸如鈀黑）、或經載持之觸媒，以經懸浮載持之觸媒為較佳的。除了沸石、BaSO<sub>4</sub> 或聚矽氧烷類之外，還可使用 SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和彼等之混合氧化物以作為用於固定床觸媒或經載持懸浮之觸媒，以 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 之混合氧化物是較佳的。也可使用表面以該貴金屬塗覆之整塊或蜂窩狀模造物形式的觸媒。可以在攪拌槽反應器、管式反應器、固定床反應器、迴路反應器或氣升（air-lift）反應器進行氫化，該等反應器可配備用於分配流 S3 於該作用溶液中的裝置，諸如靜態混合器或噴嘴。較佳地，使用如由 WO 02/34668 得知之管式反應器，其具有再循環和用於注射流 S3 於該反應器進料中的 Venturi 噴嘴。氫化係在 20 至 100°C（較佳 45 至 75°C）之溫度和 0.1 MPa 至 1 MPa（較佳 0.2 MPa 至 1 MPa）之壓力進行。該氫化較佳被實施以使基本上全部之氫（其與流 S3 一同被導入該氫化反應器）在單次通過該反應器中被消耗。較佳選擇流 S3 與饋至該氫化反應器之作用溶液的比以轉化 30 至 80% 之該醜類成對應之氫醜類。若使用 2-烷基蔥醜類和 2-烷基四氫蔥醜類之混合物，則較佳選擇



流 S3 與作用溶液之比以致僅該 2-烷基四氫蔥醌類被轉化成氫醌類且該 2-烷基蔥醌類保持該醌形式。

在該氧化階段中，該經氫化之作用溶液係與含氧之氣體（較佳與空氣或與富氧之空氣）反應。所有由該先前技藝已知之用於該蔥醌方法的氧化反應器可用於該氧化，並流操作之泡塔是較佳的。該泡塔可以不含內部裝置，但較佳含有填料或篩選板形式之分配裝置，最佳含有與內部冷卻器結合之篩選板。氧化係在 30 至 70°C（較佳係在 40 至 60°C）之溫度進行。氧化較佳係利用過量之氧進行以轉化多於該氫醌之 90%（較佳多於 95%）成該醌形式。

在該萃取階段中，含有經溶解之過氧化氫的經氧化的作用溶液係以水溶液萃取以提供過氧化氫水溶液及基本上不含有過氧化氫之經萃取且氧化之作用溶液。去離子水（其可隨意含有用於使過氧化氫穩定、調節 pH 及／或防腐蝕之添加劑）較佳用於萃取該過氧化氫。萃取較佳係在逆流連續萃取塔中進行，篩選塔為最佳。藉由萃取獲得之過氧化氫水溶液可直接被使用以作為流 S6 或可藉由在低壓下餾出水而濃縮以提供流 S6。藉由萃取獲得之過氧化氫水溶液也可被純化，此較佳藉由以溶劑（其較佳是包含在該作用溶液中之溶劑）清洗而進行。

蔥醌方法較佳包含至少一種用於使該作用溶液再生之另外階段，其中在該方法中形成之副產物被轉化回醌類。再生係藉由以氧化鋁或氫氧化鈉處理經氫化之作用溶液（此較佳使用該循環方法之支流）來進行。除了經氫化之

作用溶液的再生之外，經萃取且氧化之作用溶液還可在支流中使用氧化鋁、氫氧化鈉或有機胺來再生。適合用於蔥醌之再生方法之作用溶液的方法係由該先前技藝得知。

本發明之整合方法的步驟 f) 中，流 S6 之一部份或全部係在環氧化觸媒存在下與丙烯反應，以提供包含環氧丙烷之流 S7。丙烯可以具有丙烷之技術級混合物（其較佳含有 0.1 至 15 體積%之丙烷）的形式被使用。均質及非均質之環氧化觸媒可在步驟 f) 中被使用。適合用於使流 S6 與丙烯反應以形成環氧丙烷之環氧化觸媒和反應條件係由該先前技藝得知。適合之均質環氧化觸媒是具有多牙氮配位基（尤其是 1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮雜環壬烷配位基）之錳錯合物，如由 WO 2011/063937 得知。其他適合的均質環氧化觸媒是非均質聚鎢酸鹽類和非均質聚鉬酸鹽類，尤其是聚鎢磷酸鹽，如由 US 5,274,140 得知的。適合之非均質環氧化觸媒是含有鈦原子在矽晶格位置上的鈦沸石。

較佳地，使用鈦矽質岩（titanium silicalite）觸媒，較佳是具有 MFI 或 MEL 晶體結構者，且最佳地使用如 EP 0 100 119 A1 得知之具有 MFI 結構的鈦矽質岩-1 觸媒。較佳利用顆粒、擠出體或成形體形狀之成形觸媒形式的鈦矽質岩觸媒。為供該成形方法，該觸媒可以含有 1 至 99% 之黏合劑或載體材料，在該環氧化所利用之反應條件下不與過氧化氫或該環氧化物反應之所有黏合劑和載劑材料是適合的，矽石是較佳的黏合劑。直徑 1 至 5 mm 之擠出體較佳被使用以作為固定床觸媒。利用鈦矽質岩之環氧

化較佳係在甲醇溶劑中進行。該甲醇溶劑可以是技術級甲醇、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。該環氧化較佳係在 30 至 80°C（更佳是在 40 至 60°C）之溫度及 0.5 至 50 MPa（更佳是在 1.5 至 3.5 MPa）之壓力進行。該環氧化較佳係在固定床反應器中藉由使包含丙烯、過氧化氫和甲醇之混合物通過該觸媒固定床上而進行。該固定床反應器較佳係配備冷卻裝置且以液態冷媒冷卻。在此反應器內之溫度輪廓較佳被維持以使該冷卻裝置之冷媒溫度是至少 40°C 且在該觸媒床內之最高溫度是最高 60°C，較佳是 55°C。該環氧化反應混合物較佳係以向下流動模式通過該觸媒床，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。該表面速度係定義為體積流動速率/觸媒床之截面積的比。另外，較佳使該反應混合物以 1 至 20 h<sup>-1</sup>（較佳是 1.3 至 15 h<sup>-1</sup>）之每小時的液體空間速度通過該觸媒床。特佳是要使該觸媒床在該環氧化反應期間維持在滴流床狀態。在該環氧化反應期間用於維持該滴流床狀態之適合條件被揭示於 WO 02/085873 之第 8 頁第 23 行至第 9 頁第 15 行中。相對該過氧化氫，丙烯較佳被過量利用，以達成高的過氧化氫轉化率，丙烯對過氧化氫之莫耳比係較佳在 1.1 至 30 範圍選擇。該甲醇溶劑較佳係用在該環氧化中，其量相對流 S6 之量係 0.5 至 20 之重量比。所利用之觸媒量可以在寬限度內改變且較佳被選擇以致在 1 分鐘至 5 小時內在所利用之環氧化反應條件下達成多於 90%（較

佳多於 95%) 之過氧化氫消耗。最佳地，在反應溫度時接近丙烯之蒸氣壓的壓力，使用過量之丙烯（其提供包含二液相（富甲醇相和富丙烯之液相）之反應混合物），利用維持在滴流床狀態之觸媒固定床進行該環氧化反應。二或多個固定床反應器可並聯或串聯地被操作以能在該環氧化觸媒之再生時連續地操作該環氧化方法。該環氧化觸媒之再生可藉由下列方式進行：煨燒、以經加熱之氣體（較佳是含氧氣體）處理或溶劑洗劑、較佳在 WO 2005/000827 中描述之週期性再生。

在本發明之整合方法之步驟 g) 中，環氧丙烷係由步驟 f) 中所提供之流 S7 分離以作為反應產物。環氧丙烷可藉由蒸餾或萃取性蒸餾，使用由該先前技藝得知之方法，由流 S7 分離。較佳地，在由流 S7 移除大部份之該非經反應之丙烯的壓力釋放階段之後，藉由蒸餾由流 S7 分離環氧丙烷。當在步驟 f) 中使用甲醇溶劑且流 S7 包含甲醇時，則該蒸餾較佳係在至少二塔中進行，其中操作第一塔以提供含有 20 至 60% 之流 S7 所含之甲醇的粗製丙烯塔頂產物且藉由至少另一蒸餾進一步純化該塔頂產物。該塔頂產物較佳藉由以下步驟進一步純化：蒸餾出其餘的丙烯和丙烷，接著萃取性蒸餾，最佳係使用 WO 2004/048355 之用於另外移除羰基化合物的萃取性蒸餾方法。

若在步驟 b) 中所得之流 S4 的僅一部份係在步驟 c) 中與烷醇反應，流 S4 之其餘者可作為不同反應之進料。較佳地，基本上由異丁烷組成之進料流 S1 被用在步驟

a) 中且沒有饋至步驟 b) 之流 S4 的部份被使用以作為用於催化部份氧化轉化異丁烷成為甲基丙烯酸之進料。異丁烯氧化成甲基丙烯酸較佳係在二個氣相氧化階段中經由作為中間物之甲基丙烯醛而進行。在第一階段中，異丁烯較佳係在 300 至 420°C 之溫度和 1 至 5 巴之壓力，於鉬鈹混合氧化物觸媒（其可利用鐵、鈷、鎳、銻、鎢和鹼金屬之至少一者來促進）存在下與氧反應。較佳地，使用具有如 EP 267 556 第 3 頁第 19 至 33 行中所述之組成的觸媒。該反應較佳係藉由使包含異丁烯、氧、水及惰性氣體（其中異丁烯:O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:惰性氣體之體積比為 1:0.5-5:1-20:3-30，較佳為 1:1-3:2-10:7-20）之氣流通過觸媒固定床上而進行。該惰性氣體較佳是氮、二氧化碳、甲烷或氮和二氧化碳之混合物。在第二階段中，甲基丙烯醛較佳係在 250 至 350°C 之溫度和 1 至 3 巴之壓力，於經鹼金屬促進之磷鉬酸觸媒（其另外可利用銅、鈳、砷和銻來促進）存在下與氧反應。較佳地，使用具有如 EP 376 117 之第 2 頁第 50 行至第 3 頁第 21 行中描述之組成的觸媒。該觸媒較佳以固定床形式被利用。該反應較佳係藉由使包含甲基丙烯醛、氧、水及惰性氣體（其中異丁烯: O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:惰性氣體之體積比為 1:1-5:2-20:3-30，較佳為 1:1-4:3-10:7-18）之氣流通過觸媒固定床上而進行。在較佳具體例中，第一階段之反應產物流被直接饋至第二階段以作為進料，隨意地伴隨添加另外之氧及／或惰性氣體。甲基丙烯酸和甲基丙烯醛較佳係藉由濃縮、吸收或二者之結合，由第二階段之反

應產物氣體分離，且經分離之甲基丙烯醛較佳返回至第二階段之入口。在甲基丙烯酸和甲基丙烯醛之分離後殘留之殘餘氣體可進行燃燒且該燃燒氣體可返回至第一或第二階段之入口以提供該惰性氣體之全部或一部份。

在本發明之整合方法的具體例中，步驟 a) 之進料流 S1 包含正丁烷。在步驟 a) 中，正丁烷之脫氫後將產生 1-丁烯、順式-2-丁烯、反式-2-丁烯和 1,3-丁二烯且流 S4 除了包含異丁烯之外，也將包含這些混合物。1,3-丁二烯較佳係在步驟 c) 中反應流 S4 之前由流 S4 移除。1,3-丁二烯可藉由選擇性萃取（較佳使用 N-甲基吡咯啉酮，最佳如在 US6,337,429 中描述的）由流 S4 被移除。可選擇地，1,3-丁二烯可藉由部份氫化（較佳使用 DE 31 43 647 之方法和 DE 195 24 971 之反應器構造）來移除。在另一較佳具體例中，包含 1-丁烯之流 S8 係在步驟 d) 中被分離且由此流，基本上由 1-丁烯組成之流 S10 被分離出。流 S8 較佳基本上由 C4 烴類組成且可藉由以已知方法（諸如蒸餾、萃取性蒸餾或萃取，如在以上進一步描述的）分離該烷基三級丁基醚和非經反應之烷醇而由流 S5 獲得。流 S8 可在第一精餾步驟中被分成基本上由 1-丁烯、異丁烯和低沸點烴類組成之塔頂產物和基本上含有全部的正丁烷、順式-2-丁烯和反式-2-丁烯而與流 S8 一同饋送之底部產物。第一精餾步驟可在精餾塔中進行，該精餾塔具有多於 100 個且較佳具有 150 至 200 個理論板，在 0.4 至 1.0 MPa（較佳 0.5 至 0.7 MPa）之壓力及 35 至 80°C（較佳

40 至 65°C) 之溫度操作。第一精餾步驟之塔頂產物可在第二精餾步驟中分成含有異丁烯和較低沸點烴類而可被再循環至步驟 a) 以作為流 S9 的塔頂產物和基本上由 1-丁烯組成之作為流 S10 的底部流。第二精餾步驟可在精餾塔中進行，該精餾塔具有多於 100 個且較佳 150 至 200 個理論板，在 30 至 60 之迴流比操作。流 S10 可被使用以作為在聚乙烯 (LLDPE 或 HDPE) 和乙烯-丙烯共聚物之製備中的共單體或用於製備 2-丁醇、環氧丁烷或戊醛的原料。第一精餾步驟之底部產物可被使用以作為用於烯烴寡聚之進料以製備具有 8、12、16、20 或更多個碳原子之烯烴類，這些烴類之用途是作為用於製造 C9 和 C13 醇類 (其用於製造塑化劑)、C13、C17 和 C21 醇類 (其用於製造去汙劑和高純度 C16+石蠟烴類) 的原料。適合用於烯烴寡聚的方法係由 Hydrocarbon Process., Int. Ed. (1986) 65 (2. Sect. 1) 31-33 頁得知為 OCTOL 方法。

圖 1 顯示用於本發明之整合方法的具體例的流程圖，其中進料 S1 (其除了包含異丁烷之外也包含正丁烷) 被饋至該脫氫步驟 (2)。脫氫提供包含異丁烯和氫之流 S2 (3)。由於正丁烷存在於流 S1 中，流 S2 也包含直鏈丁烯類 (1-丁烯、順式-2-丁烯和反式-2-丁烯)。流 S2 也包含未經反應之異丁烷和正丁烷。流 S2 (3) 係在分離步驟 (4) 中分成基本上由氫組成之流 3 (6) 和包含異丁烯之流 S4 (5)。除了異丁烯之外，流 S4 也包含該直鏈丁烯類及未經反應之異丁烷和正丁烷。基本上由氫組成之流

S3 (6) 在步驟 (8) 中與氧 (7) 反應以提供包含過氧化氫之流 S6 (9)。步驟 (8) 較佳是蔥醌方法，其使用空氣作為氧來源且提供過氧化氫水溶液形式之流 S6。流 S6 (9) 係在步驟 (11) 中與丙烯 (10) 反應以提供包含環氧丙烷之流 S7 (12)。步驟 (11) 較佳係利用成形之鈦矽質岩觸媒於甲醇溶劑中使用固定床反應器來進行。在隨後之分離步驟 (13) 中，環氧丙烷 (14) 係由流 S7 (12) 分離。流 S4 (5) 係在步驟 (16) 中於固態酸觸媒存在下與烷醇 (15) 反應，而提供包含烷基三級丁基醚之流 S5 (17)。該烷醇較佳是甲醇，以提供包含甲基三級丁基醚之流 S5 (17)。在隨後之分離步驟 (18) 中，該烷基三級丁基醚 (20) 係由流 S5 (17) 分離且包含未經反應之異丁烷和烷醇之流 S8 (19) 被獲得。除了未經反應之異丁烷之外，流 S8 也含有未經反應之正丁烷和該直鏈丁烯類。在另一分離步驟 (21) 中，流 S8 (19) 進一步被分成包含多於 80 重量%之異丁烷而再循環至該脫氫步驟 (2) 之流 S9 (22)、基本上由 1-丁烯組成之流 S10 (23)、及未在圖 1 中顯示之包含烷醇、正丁烷、順式-2-丁烯和反式-2-丁烯的一或多流。

圖 2 顯示本發明之整合方法的具體例的流程圖，其另外包含使正丁烷異構化成為異丁烷的步驟以提供該進料流至步驟 a)。包含正丁烷之進料流 (24) 被饋至將正丁烷異構化成為異丁烷的步驟 (25) 以提供包含正丁烷和異丁烷的混合物 (26)。較佳地，進料流 (24) 基本上由正丁



烷組成且混合物 (26) 包含具有在步驟 (25) 中使用之溫度下所建立之平衡比的正丁烷和異丁烷。在隨後分離步驟 (27) 中，正丁烷係由混合物 (26) 分離且再循環至將正丁烷異構化成為異丁烷的步驟 (25) 以提供包含異丁烷之進料流 S1 (1)。在此具體例中，正丁烷較佳盡可能地在步驟 (27) 中被完全分離以提供基本上不含正丁烷且不含直鏈丁烯類的流 S4 (5)、S5 (17) 和 S8 (19)。

相比於分別製造烷基三級丁基醚與環氧丙烷的方法，本發明之整合方法比較節省原料，因為本案使用藉由異丁烷脫氫所得的氫而製造用於環氧丙烷製備中之過氧化氫。與 MTBE 和環氧丙烷之偶合製造的哈爾康方法相比，本發明之整合方法之優點是在改變三級丁基醚和環氧丙烷之製造比方面提供甚好之彈性。若使用除了包含異丁烷之外也包含正丁烷之進料流，則本發明之整合方法也提供 1-丁烯作為有價值之產物。在包含使正丁烷異構化成為異丁烷的步驟的具體例中，三級丁基醚、1-丁烯和環氧丙烷之生產比可以藉由改變進料流 S1 中異丁烷對正丁烷之比而甚至更彈性地改變。

#### 【符號說明】

- 1：包含異丁烷之進料流 S1
- 2：異丁烷之脫氫步驟
- 3：包含異丁烯和氫之流 S2
- 4：異丁烯和氫之分離步驟

- 5：包含異丁烯之流 S4
- 6：基本上由氫組成之流 S3
- 7：氧
- 8：氫與氧反應以提供過氧化氫之步驟
- 9：包含過氧化氫之流 S6
- 10：丙烯
- 11：過氧化氫與丙烯反應以提供環氧丙烷之步驟
- 12：包含環氧丙烷之流 S7
- 13：環氧丙烷之分離步驟
- 14：環氧丙烷
- 15：烷醇
- 16：異丁烯與烷醇之反應步驟
- 17：包含烷基三級丁基醚之流 S5
- 18：烷基三級丁基醚之分離步驟
- 19：包含未經反應之異丁烷的流 S8
- 20：烷基三級丁基醚
- 21：未經反應之異丁烷的分離步驟
- 22：包含多於 80 重量%之異丁烷的流 S9
- 23：基本上由 1-丁烯組成之流 S10
- 24：包含正丁烷之進料流
- 25：使正丁烷異構化成為異丁烷的步驟
- 26：包含正丁烷和異丁烷的流
- 27：正丁烷和異丁烷之分離步驟
- 28：包含正丁烷之再循環流

## 申請專利範圍

1. 一種製造環氧丙烷與烷基三級丁基醚的整合方法，其包含

- a) 使包含異丁烷之進料流 S1 (1) 脫氫的步驟 (2)，其提供包含異丁烯和氫之流 S2 (3)；
- b) 將流 S2 (3) 分成基本上由氫組成之流 S3 (6) 和包含異丁烯之流 S4 (5) 的分離步驟 (4)；
- c) 在固態酸觸媒存在下使流 S4 (5) 的部份或全部與烷醇 (15) 反應的步驟 (16)，其提供包含烷基三級丁基醚之流 S5 (17)；
- d) 將該烷基三級丁基醚 (20) 由流 S5 (17) 分離的分離步驟 (18)；
- e) 使流 S3 (6) 的部份或全部與氧 (7) 反應的步驟 (8)，其提供包含過氧化氫之流 S6 (9)；
- f) 在環氧化觸媒存在下使流 S6 (9) 的部份或全部與丙烯 (10) 反應的步驟 (11)，其提供包含丙烷之流 S7 (12)；以及
- g) 將環氧丙烷 (14) 由流 S7 (12) 分離的分離步驟 (13)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該烷醇 (15) 是甲醇。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中包含未反應之異丁烷的流 S8 (19) 在步驟 d) 中被分離，包含多於 80 重量%之異丁烷的流 S9 (22) 係由該流 S8 (19) 分

離且該流 S9 (22) 再循環至步驟 a) 。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中至步驟 a) 之進料流 S1 包含正丁烷，包含 1-丁烯的流 S8 (19) 係在步驟 d) 中分離且基本上由 1-丁烯組成之流 S10 (23) 係由該流 S8 (19) 分離。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中至步驟 a) 之進料流 S1 包含正丁烷且其中 1,3-丁二烯係在彼於步驟 c) 中反應之前由流 S4 (5) 分離。

6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其包含使正丁烷異構化成為異丁烷的額外步驟 (25)，其提供進料流 S1 至步驟 a) 。

7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之方法，其中以蔥醌方法行步驟 e)，其提供 20 至 75 重量%之過氧化氫水溶液作為流 S6。

8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之方法，其中使用矽酸鈦觸媒作為步驟 f) 中之環氧化觸媒。

9. 如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之方法，其中將額外之氫饋至步驟 e) 。

圖式

圖 1

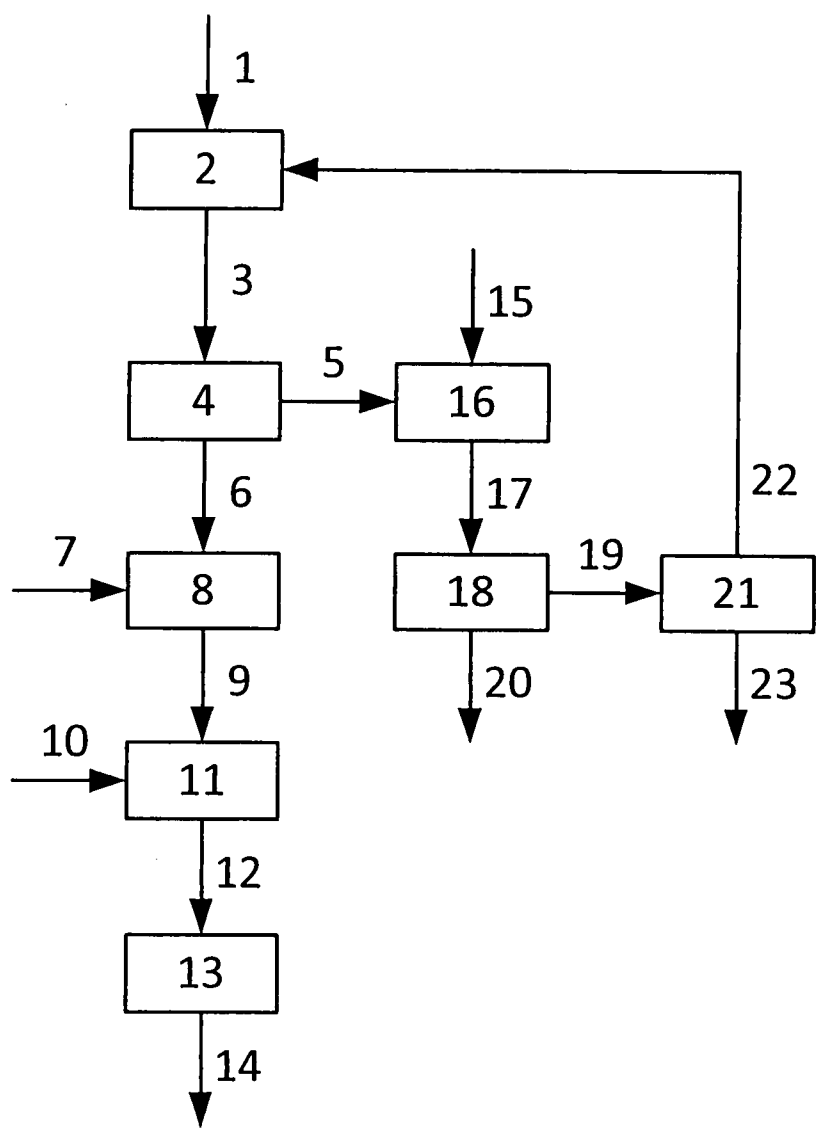
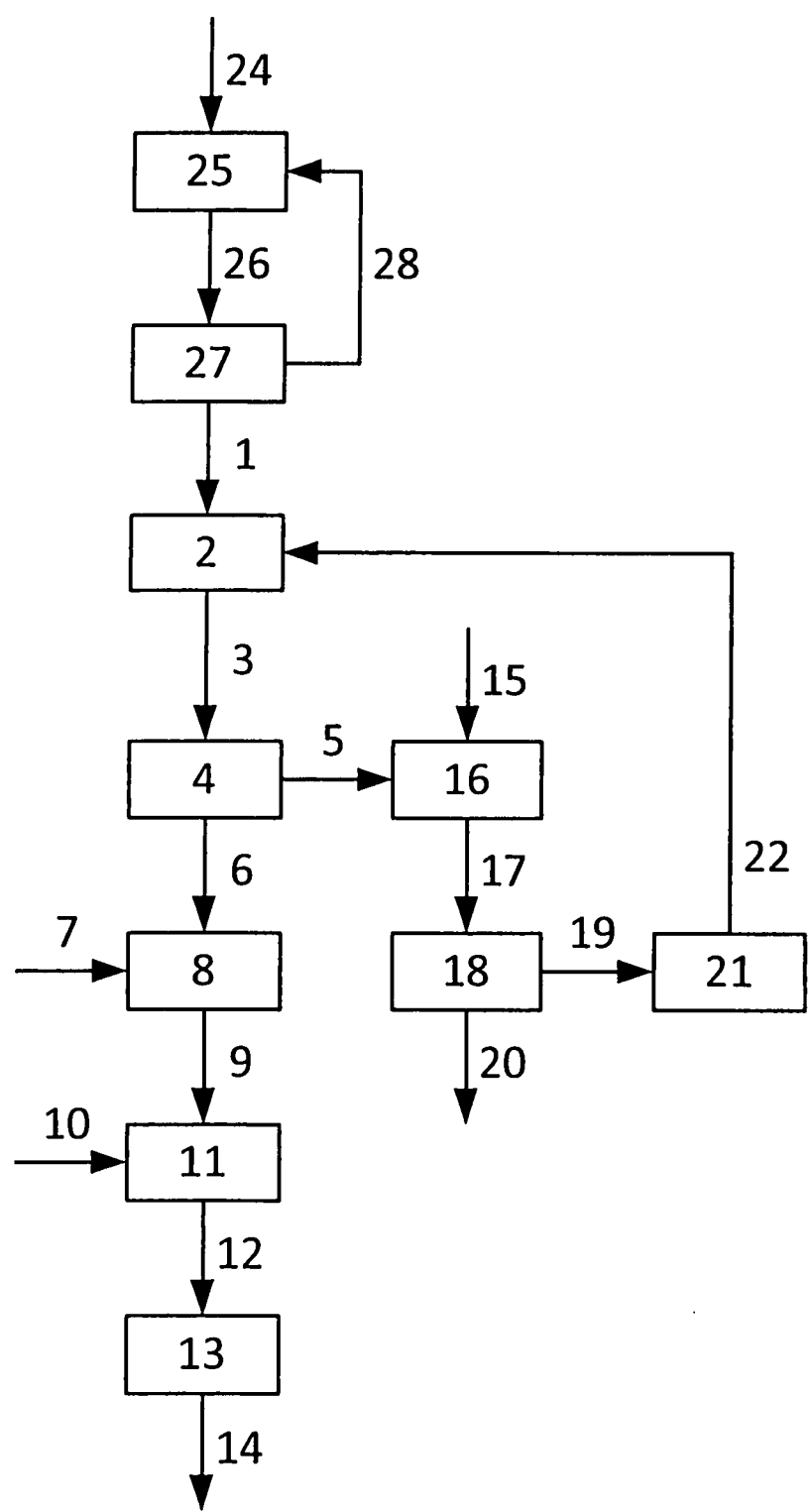


圖 2



## 申請專利範圍

1. 一種製造環氧丙烷與烷基三級丁基醚的整合方法，其包含
  - a) 使包含異丁烷之進料流 S1 (1) 脫氫的步驟 (2)，其提供包含異丁烯和氫之流 S2 (3)；
  - b) 將流 S2 (3) 分成基本上由氫組成之流 S3 (6) 和包含異丁烯之流 S4 (5) 的分離步驟 (4)；
  - c) 在固態酸觸媒存在下使流 S4 (5) 的部份或全部與烷醇 (15) 反應的步驟 (16)，其提供包含烷基三級丁基醚之流 S5 (17)；
  - d) 將該烷基三級丁基醚 (20) 由流 S5 (17) 分離的分離步驟 (18)；
  - e) 使流 S3 (6) 的部份或全部與氧 (7) 反應的步驟 (8)，其提供包含過氧化氫之流 S6 (9)；
  - f) 在環氧化觸媒存在下使流 S6 (9) 的部份或全部與丙烯 (10) 反應的步驟 (11)，其提供包含丙烷之流 S7 (12)；以及
  - g) 將環氧丙烷 (14) 由流 S7 (12) 分離的分離步驟 (13)。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該烷醇 (15) 是甲醇。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中包含未反應之異丁烷的流 S8 (19) 在步驟 d) 中被分離，包含多於 80 重量%之異丁烷的流 S9 (22) 係由該流 S8 (19) 分離

且該流 S9 (22) 再循環至步驟 a) 。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中至步驟 a) 之進料流 S1 包含正丁烷，包含 1-丁烯的流 S8 (19) 係在步驟 d) 中分離且基本上由 1-丁烯組成之流 S10 (23) 係由該流 S8 (19) 分離。

5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中至步驟 a) 之進料流 S1 包含正丁烷且其中 1,3-丁二烯係在彼於步驟 c) 中反應之前由流 S4 (5) 分離。

6. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其包含使正丁烷異構化成為異丁烷的額外步驟 (25)，其提供進料流 S1 至步驟 a) 。

7. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中以蔥醌方法行步驟 e)，其提供 20 至 75 重量%之過氧化氫水溶液作為流 S6。

8. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中使用矽酸鈦觸媒作為步驟 f) 中之環氧化觸媒。

9. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中將額外之氫饋至步驟 e) 。