

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： P2117462

※ 申請日期： P2.6.26 ※IPC 分類： C090301/10

壹、發明名稱：(中文/英文)

環氧化製程之起始方法及烯烴環氧化之方法

A METHOD FOR THE START-UP OF AN EPOXIDATION PROCESS
AND A PROCESS FOR THE EPOXIDATION OF AN OLEFIN

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商蜆殼國際研究所

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V.

代表人：(中文/英文)

亞伯特斯 威爾海莫斯 強司 希史崔坦

ALBERTUS WILHELMUS JOANNES ZEESTRATEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭海牙市卡爾文拜蘭特倫 30 號

CAREL VAN BYLANDTLAAN 30 2596 HR THE HAGUE
THE NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

參、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 威尼 安羅 伊凡斯

WAYNE ERROL EVANS

2. 約翰 羅伯特 洛基米爾

JOHN ROBERT LOCKEMEYER

3. 多明尼克斯 馬力亞 瑞克司

DOMINICUS MARIA REKERS

4. 阿芮 貞 鐵 拉

AREND JAN TE RAA

5. 希伊司 沃敏克

THIJS WERMINK

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國德州瑞治文市活潑廣場 1019 號

1019 LIVELY COURT, RICHMOND, TEXAS 77469, U.S.A.

2. 美國德州糖地市史東尼霧大道 3403 號

3403 STONEY MIST DRIVE, SUGAR LAND, TEXAS 77479, U.S.A

3. 荷蘭阿姆斯特丹市拜修爾斯路 3 號

BADHUISWEG 3, NL-1031 CM AMSTERDAM,
THE NETHERLANDS

4. 荷蘭海牙市科尼基尼格特 23 號

KONINGINNEGRACHT 23, 2514 AB THE HAGUE,
THE NETHERLANDS

5. 荷蘭海牙市科尼基尼格特 23 號

KONINGINNEGRACHT 23, 2514 AB THE HAGUE,
THE NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

1.、2. 均美國 U.S.A

3.-5. 均荷蘭 THE NETHERLANDS

肆、聲明事項：

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，其日期為： 年 月 日。

本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 美國；2002年06月28日；60/392,679

2.

3.

4.

5.

主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2002年06月28日；60/392,679

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

3.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

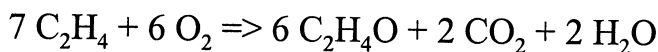
玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關烯烴環氧化製程之起始方法，該方法係使用以銀為主的高選擇度環氧化觸媒。本發明亦有關於烯烴環氧化之方法，該方法包括本發明之起始方法。

【先前技術】

長期以來，已知在以銀為主的觸媒上使烯烴觸媒環氧化生成對應的氧化烯烴。習知以銀為主的觸媒對於氧化烯烴具有眾所皆知的低選擇度。例如，當使用習知觸媒環氧化乙烯時，將對於氧化乙烯的選擇度表示成經轉化之乙烯的分率，無法達到高於6/7或85.7莫耳%的極限值。因此，此極限已長期被視為以反應方程式的化學計量為基準之本反應的理論最大選擇度。



參見 Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol. 9, 1980, p. 445。

選擇度會大幅決定環氧化製程之經濟上的吸引力。例如，提高百分之一的環氧化製程之選擇度實質上可減少大型氧化乙烯工廠的年操作成本。

由環氧化製程所製造的氧化烯烴可和水、醇或胺反應形成1,2-二醇、1,2-二醇醚或烷醇胺。因此，1,2-二醇、1,2-二醇醚和烷醇胺可在包括烯烴環氧化及利用水、醇或胺使所形成之氧化烯烴轉化的多步製程中製造。任何提升該環氧化製程之選擇度亦可減少製造1,2-二醇、1,2-二醇醚或烷醇胺之

總製程的年操作成本。

最新以銀為主的環氧化觸媒為對於氧化烯烴之製造具有高選擇度者。當使用該最新觸媒於環氧化乙烯時，對於氧化乙烯的選擇度可達到高於所述之6/7或85.7莫耳%的極限值。這類高選擇度觸媒除了銀以外，還包括選擇度增強摻雜劑，其可選自銻、鉬、鎢及形成硝酸鹽或亞硝酸鹽的化合物，參見如美國專利申請案第4761394號及第4766105號。

可將反應改良劑，例如有機鹵化物，添加到環氧化製程的進料中，以提高其選擇度(參見如歐洲專利申請案第352850號、美國專利申請案第4761394號及第4766105號，上述案以引用的方式併入本文中)。相對於所期望生成的氧化烯烴，該反應改良劑係藉由至今仍未解釋的機構來抑制烯烴或氧化烯烴變成二氧化碳和水的非期望氧化反應。歐洲專利申請案第352850號教示在固定氧轉化程度和既定反應條件下，選擇度的最佳值為進料中有機鹵化物濃度的函數。

在環氧化製程之初始階段期間，觸媒會經歷所謂的"失效階段"，在此階段期間，氧的轉化率極高，而甚至在反應改良劑的存在下，選擇度也非常低，且該環氧化製程難以控制。如此一來，可能要花費長時間來起始商用環氧化製程以降低其轉化率，以便於能更容易地將該反應控制在選擇度具有吸引力的程度上。而對於縮短起始時間以及使觸媒操作在高選擇度與最小延遲的經濟刺激係自不待言。

美國專利申請案第5155242號係有關起始環氧化製程，其中係使用習知觸媒。在此專利文獻中，係揭示一種改良的

起始步驟，其中係將該習知觸媒於存在有機鹵化物且低於反應器的操作溫度下，進行預浸過程。

美國專利申請案第4874879號係有關起始環氧化製程，其中係使用高選擇度觸媒。在此專利文獻中，係揭示一種改良的起始步驟，其中係將該高選擇度觸媒於存在有機鹵化物且低於反應器的操作溫度下，進行預浸過程。此步驟在某種程度上可減少與起始時間有關的問題。然而，仍要經歷數天使觸媒通過失效階段。這會導致如上文中所述之氧化烯烴製造的大量損失。

WO95/05896提出以銀為主的觸媒，其含有以選定量的氯化物作為其他成分。此種觸媒具有超越不含有氯化物之觸媒的改善起始特性。

【發明內容】

本發明係提供烯烴環氧化製程之起始方法，該方法包括

- 一使觸媒床與含氧進料在高於 260°C 的觸媒床溫度下最多接觸150小時，該觸媒床含有以銀為主的高選擇度環氧化觸媒，或含有陽離子型的銀觸媒前驅物，及
- 一隨後使該觸媒床溫度最多降低至 260°C 的值。

在本發明之較佳具體實施例中，其中該起始方法為環氧化製程的一部分。在這類具體實施例中，本發明亦提供烯烴環氧化之方法，該方法包括

- 一使觸媒床與含氧進料在高於 260°C 的觸媒床溫度下最多接觸150小時，該觸媒床含有以銀為主的高選擇度環氧化觸媒，或含有陽離子型的銀觸媒前驅物，及

—隨後使該觸媒床溫度最多降低至260°C的值並且使該觸媒與含有烯烴及氧的進料接觸。

本發明亦提供製造1,2-二醇、1,2-二醇醚或烷醇胺之方法，包括使氧化烯烴轉化為1,2-二醇、1,2-二醇醚或烷醇胺，其中該氧化烯烴係得自本發明之烯烴環氧化之方法。

【實施方式】

根據本發明，起始使用高選擇度觸媒之環氧化製程可藉由使失效階段期間的觸媒與含氧進料在高於260°C的溫度下進行接觸而大幅改善。此係使起始步驟的持續時間從數天減少至數小時，同時在失效階段期間，於烯烴額外存在下，該觸媒能以高選擇度製造氧化烯烴。此外，在失效階段期間，在高於260°C及氧的存在下，會提高觸媒的選擇度。再者，如此一來不再需要預浸過程，以至於起始操作會變得不再那麼複雜。

這些發現為先前技術所意想不到者，先前技術係教示由於發生高溫會導致高的氧轉化率、低選擇度、操作困難及短觸媒壽命，因此通常應避免高的觸媒溫度。美國專利申請案第5646087號係教示當以銀為主的觸媒受到高溫時，應避免氧的存在，並表示威信在250°C和更高的溫度下，氧會被大量吸收到大部分的銀之中，而對於該觸媒特性有不利的影響。WO 95/05896教示極高的氧轉化率會產生更難以控制之極"熱"的起始作用。美國專利申請案第5155242號教示極高的氧轉化率會導致觸媒中的熱點，而由於燒結則會縮短該觸媒的壽命。

美國專利申請案第4874879號之實施例係有關起始商業規模之環氧化製程。在此實施例中，反應器的冷卻劑溫度最初為450°F (232°C)的溫度，後來為480°F (249°C)的溫度。如所揭示者，525°F (274°C)的觀測最高觸媒溫度極有可能只是小部分觸媒床的溫度(亦即局部"熱點"，其係於起始環氧化反應之後立刻發生，已為吾人所熟知的現象)。相對較低的冷卻劑溫度可確保此為短時間的溫度歷程以及就整個觸媒床來看不會經歷這樣的溫度歷程。

雖然可用許多方式實施本發明，但係以氣相製程實施為較佳，亦即使氣相進料和以固體材料存在之觸媒接觸的製程，該觸媒典型位於安置在反應器中的填充床，該反應器可為管式反應器。在商業規模的操作中，常見到本發明的方法可能需要至少10 kg，例如至少20 kg，常見為在 10^2 至 10^7 kg範圍內，更常見為在 10^3 至 10^6 kg範圍內之觸媒的量。一般而言，該方法係以連續製程進行。反應器典型配備有熱交換設備，以加熱或冷卻觸媒。如本文中所使用者，進料係視為與觸媒接觸之組合物。如本文中所使用者，觸媒溫度或觸媒床溫度係視為觸媒粒子之重量平均溫度。

如本文中所使用者，高選擇度以銀為主的觸媒通常為剛操作時，在乙烯氣相環氧化反應中，能表現出至少6/7或85.7%之零氧轉化率下的理論選擇度 S_0 。更詳言之，此理論選擇度可以在260°C的反應溫度下達到。特別是在260°C的溫度下，在每小時之氣體空間速度的範圍內，藉由操作觸媒可發現已知觸媒的 S_0 值，而得到對應於每小時之氣體空間速

度的範圍之選擇度值和氧轉化率值的範圍。然後將所發現的選擇度值外推回零氧轉化率下的理論選擇度 S_0 。如本文中所使用者，選擇度為經轉化之烯烴生成氧化烯烴的分率。

一般而言，高選擇性以銀為主的觸媒為受載觸媒。其載體可選自範圍廣泛的惰性載體材料。此種載體材料可為天然或人造的無機材料，包括碳化矽、黏土、浮石、沸石、木炭及鹼土金屬碳酸鹽，例如碳酸鈣。較佳為耐火載體材料，例如氧化鋁、氧化鎂、氧化鋯及氧化矽。最佳之載體材料為 α -氧化鋁。

載體材料較佳為多孔且較佳具有由B.E.T法所測得最大為 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ，特別是 0.05 至 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 的表面積。更佳的載體B.E.T表面積在 0.1 至 10 ，特別是 0.1 至 $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 的範圍內。如本文中所使用者，該B.E.T表面積係視為由Brunauer、Emmet及Teller在J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-316所述之方法所測得。

一般而言，高選擇性以銀為主的觸媒除了銀以外，還包括IA族金屬，及選自銻、鉬和鎢之一或多種選擇度增強摻雜劑。銀係適合佔總觸媒量之 10 至 $500 \text{ g}/\text{kg}$ 的量存在。IA族金屬以及選擇度增強摻雜劑，可分別以佔總觸媒量之元素(銻、鉬、鎢或IA族金屬)計算得到 0.01 至 $500 \text{ mmol}/\text{kg}$ 的量存在。IA族金屬較佳係選自鋰、鉀、鈷和銻。銻、鉬或鎢可以鹽或酸形式的含氧陰離子(例如過銻酸根、鉬酸根或鎢酸根)適當地加以提供。

較佳係避免在高選擇度的觸媒表面上具有高的銀密度(亦即相對於載體表面積之銀的量)，以減少銀的接觸燒結。不

希望受到理論的約束，威信當觸媒受到高溫時，可能會發生觸媒表面上銀的接觸燒結，而導致觸媒壽命縮短。相對於載體表面積之銀的量典型最多為 0.22 g/m^2 ，更典型最多為 0.2 g/m^2 。在本發明的正常實施中，相對於載體表面積之銀的量常見至少為 0.01 g/m^2 ，更常見至少為 0.02 g/m^2 。

除了銀以外，還包括銻之以銀為主的觸媒為特別偏好者。此種觸媒係由美國專利申請案第4761394號和第4766105號已知，上述案以引用的方式併入本文中。大體而言，這些觸媒在載體材料上，包括銀、銻或其化合物，其他金屬或其化合物，及視需要選自硫、磷、硼及其化合物之一或多種的銻共促進劑。更詳言之，其他金屬係選自IA族金屬、IIA族金屬、鉬、鎢、鉻、鈦、鉛、鋳、釩、鉍、鈷、鈷、鉍、鉍、鎳和鎳及其混合物之組群。其他金屬較佳為選自IA族金屬(例如鋰、鉀、銣和銣)及/或選自IIA族金屬(例如鈣和鎂)。最佳為鋰、鉀及/或銣。可能的話，以鹽或酸形式的含氧陰離子提供銻、其他金屬或銻共促進劑，。

當以佔總觸媒量之元素計算時，這些觸媒成分的較佳量為：

- 10至500 g/kg的銀，
- 0.01至50 mmole/kg的銻，
- 分別為0.1至500 mmole/kg的其他金屬或金屬，及如果存在的話，
- 分別為0.1至30 mmole/kg的銻共促進劑或共促進劑。

製備該觸媒在此項技術中係已知者，且已知方法可應用

典型係以避開可燃區的濃度來應用氧氣。可使進料中的氧濃度隨著烯烴濃度改變而調整，以便保持在可燃區的範圍外。實際的安全操作範圍取決於進料組合物以外，亦取決於環氧化條件，例如觸媒溫度及壓力。

作為反應改良劑的有機鹵化物，特別是有機溴化物，而更特別的是有機氯化物。較佳的有機鹵化物為含氯烴或含溴烴。更佳者係選自氯甲烷、氯乙烷、二氯乙烷、二溴乙烷、氯乙烯或其混合物之組群者。最佳之反應改良劑為氯乙烷和二氯乙烷。

儘管有機鹵化物可以單一化合物提供，然而根據所接觸的觸媒，可形成作為反應改良劑，及如果應用循環時可存在於進料中的各種化合物。例如，當氯乙烷運用在氧化乙烯製程時，該進料實際上可包括氯乙烷、氯乙烯、二氯乙烷及氯甲烷。

在較佳具體實施例中，係使用有機鹵化物作為單一反應改良劑。在其他具體實施例中，形成硝酸鹽或亞硝酸鹽的化合物(例如氮氧化物及/或有機氮化合物)係與有機鹵化物(特別是有機氯化物)一起使用作為反應改良劑。適合的氮氧化物為通式 NO_x 者，其中 x 表示氧原子數對氮原子數的比，在1至2的範圍內。這些氮氧化物包括例如 NO 、 N_2O_3 和 N_2O_4 。適合的有機氮化合物為硝基化合物、亞硝基化合物、胺、硝酸鹽和亞硝酸鹽，例如硝基甲烷、1-硝基丙烷或2-硝基丙烷。同樣可使用聯胺、羥胺或氨。在烯烴操作條件下，含氮反應改良劑常視為硝酸鹽或亞硝酸鹽之前驅物，亦即其

為所謂之形成硝酸鹽或亞硝酸鹽的化合物(參見歐洲專利申請案第3642號、美國專利申請案第4822900號，上述案以引用的方式併入本文中)。

進料可含有一或多種視需要的成分，例如二氧化碳、惰性氣體及飽和烴。二氧化碳為環氧化製程中的副產物。然而，二氧化碳對於觸媒活性通常具有不利的影響，因此典型係避免高濃度的二氧化碳。該惰性氣體可為例如氮或氫或其混合物。適合的飽和烴為丙烷及環丙烷，特別是甲烷及乙烷。可將飽和烴添加到進料中，以增加氧的可燃極限。

當使用新鮮觸媒時，在某些情況中，於進行起始方法之前將這些觸媒預熱可能會有用，該起始方法係使觸媒受到高溫並利用掃掠氣體通過整個觸媒。該掃掠氣體典型為惰性氣體，例如氮或氫或含有氮及/或氫之混合物。高的觸媒溫度會將大部分可用來製造該觸媒的有機氮化合物轉化為被掃除在氣流中且從該觸媒移除的含氮氣體。此外，可從該觸媒移除任何水分。典型而言，將觸媒裝載於反應器中時，利用冷卻劑加熱器使觸媒溫度上升到200至250°C，並且使氣流通過整個觸媒。已用觸媒的起始作用可需要或可不需使用掃掠氣體，但可能經常使用。此等步驟之進一步詳述可見於美國專利申請案第4874879號，該案以引用的方式併入本文中。

如上文中所指出者，實施本發明包括使觸媒與含氧進料在高於260°C的溫度下接觸的步驟。此步驟可視為該製程的失效階段，只是為了清楚起見，後文中將該製程之此步驟

稱為"失效階段"。典型而言，觸媒溫度最高為300°C，較佳為260至290°C，更佳為265至280°C的範圍內。典型而言，可使高於260°C的觸媒溫度維持0.25至100小時，較佳為0.5至40小時，更佳為1至30小時，特別是2至20小時，例如小於10小時。一般而言，相對較短的時間為較佳，因為這樣將會縮短起始方法所需要的時間，而且也會傾向於導致在失效階段後的觸媒更具有活性。

可用於失效階段中的進料可為任何含氧進料，其可為純氧或是可包括在主要條件下為惰性或非惰性的額外成分。該進料適合為氧和惰性氣體(例如氫、氮及氬或飽和烴)之混合物。此種混合物可為，例如空氣、富氧空氣或空氣/甲烷混合物。進料中氧的量較佳為相對於總進料量，在0.5至30% v，特別是1至25% v，更特別是1.5至15% v的範圍內。該惰性及非惰性成分可在其可為上文中所述之環氧化製程的進料成分之中加以選擇，而這些成分可存在的量可在如後文中所述的範圍內。例如，該進料可包括烯烴，此情形中，該烯烴將至少部分轉化為對應的環氧化物。如此一來，係有利於生成有價值的產物而且氧化烯烴之生成熱可幫助達到和控制期望溫度。在失效階段中存在烯烴的另一項優點為可藉由監測烯烴轉化率來監測觸媒選擇度的改善：例如在連續製程中，遞減率的穩定化表示選擇度的改善接近完成。

因此，在失效階段期間，進料除了氧以外，還可包括選自烯烴、二氧化碳、惰性氣體及反應改良劑(例如有機鹵化物)、視需要額外存在之形成硝酸鹽或亞硝酸鹽的化合物之

一或多種成分。然而，在失效階段期間，於進料中存在一或多種這些額外成分並不視為本發明之必要者。

在失效階段期間，反應器入口壓力典型最大為4000 kPa，更典型最大為3500 kPa絕對壓力，最典型最大為2500 kPa絕對壓力。該反應器入口壓力典型至少為1000 kPa絕對壓力。"GHSV"或每小時之氣體空間速度為每小時通過一單位體積的填充觸媒之標準溫壓下(0°C，1 atm，亦即101.3 kPa)單位體積的氣體。當以包含填充觸媒床的氣相製程實施本發明時，在失效階段中的GHSV較佳為500至10000 NI/(l.h)的範圍內。

在特定具體實施例中，起始方法尤其可包括以下在失效階段前的幾個步驟。首先，可使觸媒與含有烯烴及視需要之飽和烴(特別是乙烯及視需要之甲烷)的進料，在最高為260°C的溫度，較佳為200至250°C範圍內的溫度下進行接觸。接著可將有機鹵化物添加到該進料中。隨後可將氧添加到該進料中。在添加氧的數分鐘內，可起始該環氧化反應。典型而言，在將氧添加到該進料之前，可使全部觸媒與有機鹵化物接觸。此乃表示當觸媒作為位於反應器中的填充床時，有機鹵化物在將氧添加到該進料之前，係足以在該反應器出口流中偵測到。在較佳具體實施例中，可將氧和有機鹵化物同時添加到該進料中，而實際上排除了預浸過程，並且使得起始方法歷時較短且較不複雜。

在前一段之特定具體實施例的這個階段中，將烯烴、飽和烴(視需要)、有機鹵化物和氧添加到進料中，該進料典型包括5至70莫耳%，更典型為10至50莫耳%量的烯烴；0至70

莫耳%，更典型為10至60莫耳%量的飽和烴；及0.5至15莫耳%，更典型為1至12莫耳%量的氧。與正常氧化烯烴產量期間的製程之後面階段中的進料組合物相比，進料中較低的氧濃度及較低的烯烴濃度可有利於應用在失效階段之前及該階段期間。進料中較低的氧濃度及較低的烯烴濃度會降低氧轉化程度，因此有利於更適當地避免觸媒中的熱點且可更容易地控制該製程。相對於總進料量，以鹵素含量為基準計算，有機鹵化物的濃度典型係維持在 0.05×10^{-4} 至 50×10^{-4} 莫耳%，特別是 0.2×10^{-4} 至 30×10^{-4} 莫耳%，特別是 0.5×10^{-4} 至 20×10^{-4} 莫耳%。進料中有機鹵化物的量可表示為相對於進料中之烴量的相對量Q，如後文中所說明者。一般而言，Q值在 0.2×10^{-6} 至 200×10^{-6} ，特別是 1×10^{-6} 至 100×10^{-6} ，更特別是 5×10^{-6} 至 60×10^{-6} 的範圍內。本發明的一項優點為有機鹵化物的濃度在失效階段期間可相對較高，以至於當進入失效階段或離開失效階段時，可不需改變該濃度。例如，在失效階段期間，相對於總進料量，以鹵素含量為基準計算，該有機鹵化物的濃度可至少為 1×10^{-4} 莫耳%，特別是 1×10^{-4} 至 30×10^{-4} 莫耳%，更特別是 1.5×10^{-4} 至 20×10^{-4} 莫耳%，此情形中，Q值典型可至少為 3×10^{-6} ，特別是 3×10^{-6} 至 100×10^{-6} ，更特別是 5×10^{-6} 至 60×10^{-6} 。

在失效階段之後，使觸媒溫度降低至最高為 260°C 的值。只是為了清楚起見，本文中將失效階段之後的環氧化製程階段稱為"失效後階段"。在失效後階段中，可利用環氧化製程技術中的已知方法實施本發明。可參考例如美國專利申請案第4761394號、第4766105號、美國專利第B1-6372925號、

美國專利申請案第 4874879 號及第 5155242 號，上述案以引用的方式併入本文中。

典型而言，在失效後階段期間，觸媒溫度在 180 至 260°C 的範圍內，更典型在 200 至 255°C 的範圍內。此等溫度係特別適合，只要觸媒實質上仍不會受到與老化有關的效能衰減即可。此種老化係本身藉由觸媒活性降低而表現出來。當觸媒活性顯然降低時，可提高觸媒溫度以補償活性降低。該觸媒溫度最終可升高至高於 260°C 的值，例如達到 325°C 的溫度，典型在 270 至 300°C 的範圍內。一般而言，可升高觸媒溫度直到變成非期望的高溫為止，於該溫度點時，該觸媒被視為其壽命終點而需要被交換。

在失效後階段期間，進料中的成分濃度可選自廣泛的範圍內，如後文中所述者。

典型而言，進料中的烯烴濃度相對於總進料量，在 5 至 70 莫耳%，特別是 10 至 50 莫耳%的範圍內。必要時，在觸媒壽命期間可提高烯烴濃度，藉此可提高觸媒已老化之操作階段中的選擇度(參見美國專利第 B1-6372925 號，該案以引用的方式併入本文中)。

典型而言，氧的濃度佔總進料量之 1 至 15 莫耳%，更典型為 2 至 12 莫耳%的範圍內。

典型而言，在環氧化製程及其起始期間，相對於總進料量，應避免進料中二氧化碳的濃度超過 20 莫耳%，較佳為避免超過 10 莫耳%，更佳為避免超過 5 莫耳%。可使用相對於總進料量，像 1 莫耳%一樣低或更低濃度的二氧化碳。惰性

氣體可在進料中以0.5至95莫耳%的濃度存在。在以空氣為主的製程中，惰性氣體可在進料中以30至90莫耳%，典型為40至80莫耳%的濃度存在。在以氧為主的製程中，惰性氣體可在進料中以0.5至30莫耳%，典型為1至15莫耳%的濃度存在。如果飽和烴存在，該飽和烴可相對於總進料量以達到70莫耳%的量，典型為10至60莫耳%之範圍內的量存在。

當相對於總進料量，以鹵素含量為基準計算，以進料中的低濃度(例如達到0.1莫耳%，如 0.01×10^{-4} 至0.01莫耳%)使用有機鹵化物時，有機鹵化物通常可有效作為反應改良劑。特別是當該烴為乙烯時，有機鹵化物較佳為相對於總進料量，以鹵素含量為基準計算，在進料中以 0.05×10^{-4} 至 50×10^{-4} 莫耳%，特別是 0.2×10^{-4} 至 30×10^{-4} 莫耳%，更特別是 0.5×10^{-4} 至 20×10^{-4} 莫耳%的濃度存在。如果存在含氮改良劑的話，係以上述之相同量及其範圍施用含氮改良劑，但是要以氮含量為基準計算。

反應改良劑之相對量Q為存在於進料中的反應改良劑之活性物種的有效克分子量對的存在於進料中的烴之有效克分子量的比率，兩種克分子量均以相同單位表示，例如表示為以總進料量為基準的莫耳%。

當反應改良劑為鹵素化合物時，為了計算反應改良劑之活性物種的有效克分子量及Q值的目的，活性物種數視作為存在的鹵素原子數，當反應改良劑為形成硝酸鹽或亞硝酸鹽的化合物時，活性物種數則視為存在的氮原子數。這意味著例如1莫耳的二氯乙烷係提供2莫耳的活性物種，換言

之，所有存在的氯原子係形成活性物種。另一方面，甲基化合物之反應改良劑(例如氯甲烷及溴甲烷)為較差反應者，因此2至5莫耳，特別是2.5至3.5莫耳，適當為3莫耳的甲基化合物可視作係提供1莫耳的活性物種。此數目可藉由常規實驗加以測定及確認，不希望受到理論的約束，咸信此數目越高則討論中的甲基化合物對於分裂出討論中的雜原子(例如氯原子或氮原子)具有越差的能力。因此，例如當進料含有 2×10^{-4} 莫耳%的氯乙烷、 3×10^{-4} 莫耳%的氯乙烯、 1×10^{-4} 莫耳%的二氯乙烷及 1.5×10^{-4} 莫耳%的氯甲烷時，該反應改良劑之活性物種的有效克分子量可總共計算為 $(2 \times 10^{-4} \times 1) + (3 \times 10^{-4} \times 1) + (1 \times 10^{-4} \times 2) + (1.5 \times 10^{-4} \times \frac{1}{3}) = 7.5 \times 10^{-4}$ 莫耳%。

換言之，存在於進料中的反應改良劑之活性物種的有效克分子量可藉由使存在於進料中之每個反應改良劑的克分子量與係數相乘，再將乘法運算的結果相加來計算，其中每個係數代表討論中的反應改良劑之每個分子存在的活性雜原子數，該活性雜原子特別是鹵素原子及/或氮原子，如果是甲基化合物之反應改良劑的係數可在 $\frac{1}{5}$ 至 $\frac{1}{2}$ ，更典型為 $\frac{1}{3.5}$ 至 $\frac{1}{2.5}$ 的範圍內，且適當為 $\frac{1}{3}$ 。

存在於進料中的烴類包括存在的烯烴及任何飽和烴。存在於進料中的烴類被視作具有從觸媒表面移除/脫除反應改良劑的能力，而該烴類具有此種能力的程度可能因不同烴類而異。為了解釋這些差異(相對於乙烯)，在克分子量相加計算該烴類的有效克分子量之前，將存在的每個烴類之克分子量與係數相乘。本文中，根據定義，乙烯的係數是1；

甲烷的係數可在0.1至0.5，或是更小，例如下降到0，更典型為0.2至0.4的範圍內；乙烷的係數可在50至150，更典型為70至120的範圍內；長鏈烴(亦即至少具有3個碳原子者)的係數可在10至10000，更典型為50至2000的範圍內。此類係數可藉由常規實驗加以測定及確認，不希望受到理論的約束，咸信此係數越高則討論中的烴具有越好的形成自由基能力。相對於乙烯而言，甲烷、乙烷、丙烷和環丙烷的適當係數分別為0.3、85、1000和60。例如，當進料含有30莫耳%的乙烯、40莫耳%的甲烷、0.4莫耳%的乙烷及0.0001莫耳%的丙烷時，該烴類的有效克分子量可總共計算為 $(30 \times 1) + (40 \times 0.3) + (0.4 \times 85) + (0.0001 \times 1000) = 76.1$ 莫耳%。

請注意在沒有存在其他烴類的情況下，由乙烯製造氧化乙烯時，該烴類的有效克分子量等於實際克分子量，添加乙烷或長鏈烴至乙烯進料會顯著提供有效克分子量，反之卻只有相當少的貢獻來自所添加的任何甲烷。在某些具體實施例中，可將甲烷的係數當作是0，例如由於方便的原因，因此忽略掉甲烷的影響。

適合的Q值至少為 0.2×10^{-6} ，特別是至少為 1×10^{-6} ，更特別是至少為 2×10^{-6} 。適合的Q值最大為 200×10^{-6} ，特別是最大為 100×10^{-6} ，更特別是最大為 60×10^{-6} 。

在失效後階段的任何時候，可調整Q值以達到對於氧化烯烴生成的最佳選擇度。就實施而言，Q值可藉由調整存在於進料中反應改良劑的量而加以調整，然而不改變進料中的烴濃度。

如上文中所指出者，在失效後階段中，例如為了補償與觸媒老化有關的活性降低，可提高觸媒溫度。藉由將Q值與觸媒溫度改變成比例調整，可減少或甚至防止由於溫度改變導致最佳選擇度的偏差。因此，當觸媒溫度從 T_1 改變至 T_2 時，根據下式可將Q值從 Q_1 改變至實質上的 Q_2 ，

$$Q_2=Q_1+B(T_2-T_1),$$

式中B表示常數因子，單位為 $(^{\circ}\text{C})^{-1}$ ，其大於0。適合的B值可藉由常規實驗加以測定及確認。B值典型在 0.01×10^{-6} 至 1×10^{-6} ，特別是 0.1×10^{-6} 至 0.5×10^{-6} 的範圍內。特別是當結合用於實例計算如上文中已知的反應改良劑之活性物種的有效克分子數及烴類之有效克分子數中所採用的數值和係數一起使用時，適合的B值相當於 0.22×10^{-6} 。

最好使用對於氧化烯烴生成之選擇度為最佳的Q值在觸媒溫度 T_1 下的失效後階段中操作。當為此種情形時，在使用觸媒溫度 T_2 及根據式(I)所計算之 Q_2 值時，該環氧化製程會繼續在最佳選擇度之下進行，但不一定為相同的選擇度。

在失效後階段中，其他反應條件可選自廣大的範圍，如後文所提出者。反應器入口壓力典型最大為4000 kPa，更典型最大為3500 kPa絕對壓力，最典型最大為2500 kPa絕對壓力。該反應器入口壓力典型至少為1000 kPa絕對壓力。當以包含填充觸媒床的氣相製程實施本發明時，該GHSV較佳為500至10000 $\text{NI}/(\text{l.h})$ 的範圍內。典型而言，當離開失效階段時，壓力和GHSV不會改變。工作速率較佳為每小時每 m^3 的觸媒製造0.5至10 kmole的氧化烯烴，特別是每小時每 m^3 的觸媒製造0.7

至 8 kmole 的氧化烯烴，例如每小時每 m^3 的觸媒製造 5 kmole 的氧化烯烴。如本文中所使用者，工作速率為每小時每單位體積的觸媒所製造之氧化烯烴的量，而選擇度為生成之氧化烯烴的克分子量對轉化之烯烴的克分子量的比例。

所製造的氧化烯烴可利用此項技術中的已知方法從反應器的產物中回收，例如藉由在水中從反應器的出口流吸收氧化烯烴及視需要藉由蒸餾從水溶液回收氧化烯烴。含有氧化烯烴之水溶液的至少一部分可應用在將氧化烯烴轉化為 1,2-二醇或 1,2-二醇醚的後續製程中。

本發明之環氧化製程中所製造的氧化烯烴可轉化為 1,2-二醇、1,2-二醇醚或烷醇胺。由於本發明得到更具吸引力的烯烴製造方法，因此同時得到包括根據本發明製造烯烴及後續使用所得氧化烯烴製造 1,2-二醇、1,2-二醇醚及/或烷醇胺之更具吸引力的方法。

轉化為 1,2-二醇或 1,2-二醇醚可包括，例如適當利用酸性或鹼性觸媒使氧化烯烴與水反應。例如，對於主要製造 1,2-二醇及少量製造 1,2-二醇醚而言，可使氧化烯烴在酸性觸媒存在下(例如以反應混合物總量為基準，0.5 至 1.0 %w 的硫酸)，於 50 至 70°C 及 1 bar 的絕對壓力，在液相反應中，與十倍莫耳過量的水反應，或是在沒有觸媒的情況下，於 130 至 240°C 及 20 至 40 bar 的絕對壓力，在氣相反應中，與十倍莫耳過量的水反應。如果水的比例降低，則反應混合物中 1,2-二醇醚的比例會增加。以此方式所製造的 1,2-二醇醚可能為二醚、三醚、四醚或後續醚 (subsequent ether)。或者，可利用醇取代至

少一部分的水，藉由轉化氧化烯烴與醇(特別是一級醇，例如甲醇或乙醇)來製備1,2-二醇醚。

轉化為烷醇胺可包括，例如使氧化烯烴與氨反應。儘管典型使用無水氨係有利於製造單烷醇胺，但仍可使用無水氨或氨水。關於可應用於將氧化烯烴轉化為烷醇胺的方法，可參考例如美國專利申請案第4845296號，該案以引用的方式併入本文中。

1,2-二醇和1,2-二醇醚可使用在各式各樣的工業應用，例如食品、飲料、菸草、化妝品、熱塑性聚合物、硬化樹脂系、清潔劑、熱傳系統等領域中。烷醇胺可使用於，例如處理("脫臭")天然氣。

除非另外詳細說明，否則本文中所述之有機化合物(例如烯烴、1,2-二醇、1,2-二醇醚及反應改良劑)，典型具有最多為40個碳原子，更典型最多為20個碳原子，特別是最多為10個碳原子，更特別是最多為6個碳原子。如本文中所定義者，碳原子數(亦即碳數)的範圍包含限定該範圍所指定的數目。

下列實施例係用來說明本發明，而非用以限制本發明之範疇。

實施例1至3(實施例1和2係根據本發明；實施例3作為比較用)

如美國專利申請案第4766105號所定義之觸媒，包括在 α -氧化鋁上的銀、銻和鈹，係用於下列實驗中。

三個相同的管式微反應器分別裝有4.2 g的碎觸媒樣品。將反應器中的觸媒在GHSV為820 NI/h.的氮氣流下，於215°C加

熱經過40小時。該觸媒溫度升高至225°C，饋入該觸媒之氮氣由乙烯/二氧化碳/氮氣混合物所取代，隨後將氯乙烷添加到進料中。接著將氧氣添加到進料中。所得進料中氧氣/乙烯/二氧化碳/氮氣體積比總計為4:15:4:77。進料中的氯乙烷濃度為2.6 ppmv (亦即以相對於總進料量的氯莫耳數計算為 2.6×10^{-4} 莫耳%)。相對量Q為 8.7×10^{-6} 。GHSV為3300 NI/l.h.。反應器入口壓力為1530 kPa絕對壓力。使這些條件維持2小時。

然後使每個觸媒經歷如下表所示之溫度。

步驟	運轉時數	觸媒溫度(°C)	進料中的氯乙烷 (ppmv)	時間 (h)
1*)	1	225	2.6	2
2	3	235	2.6	2
3	5	**)	2.6	8

*)溫度升高至225°C定義為運轉時數1之起始。
**)調整觸媒溫度以便在反應器出口流中得到並維持3.1 %v的氧化乙烯。

從運轉時數13開始，使觸媒經歷如後文所具體說明的不同溫度和進料組成。

實施例1(根據本發明)涉及在270°C加熱5小時(參考後文的步驟14)如下：

步驟	運轉時數	觸媒溫度(°C)	進料中的氯乙烷 (ppmv)	時間 (h)
4	13	245	2.4	1
5	14	248	2.1	1
6	15	250	1.8	1
7	16	253	1.5	1
8	17	255	1.2	1
9	18	258	1.0	1
10	19	260	0.9	2
11	21	263	0.9	2
12	23	265	0.9	2
13	25	268	0.9	2
14	27	270	0.9	5
15	32	250	1.2*)	2
16	34	250	1.8	2
17	36	250	2.2	2
18	38	<250**)	2.2	20
19	58	<250**)	2.6	16
20	74	<250**)	3.0	10
21	84	<250**)	2.6	保持

*)進料組成改變為氧氣/乙烯/二氧化碳/氮氣體積比為8/30/2/60

**)調整觸媒溫度以便在反應器出口流中維持3.1 %v的氧化乙烯；步驟12至14涉及在反應器出口流中之固定氧化乙烯含量(3.1 %v)下的選擇度最佳化。

實施例2(根據本發明)除了在步驟4至14中使用3.0 ppmv的氯乙烷濃度以外，係如同實施例1加以實施。

實施例3(作為比較用)涉及在260°C加熱48小時(參考後文的步驟14)如下：

步驟	運轉時數	觸媒溫度(°C)	進料中的氯乙烷 (ppmv)	時間 (h)
4	13	245	2.4	1
5	14	248	2.1	1
6	15	250	1.8	1
7	16	253	1.5	1
8	17	255	1.2	1
9	18	258	1.0	1
10	19	260	0.9	48
11至17	67	如同實施例1之步驟15至21		

在實施例1和2之步驟21及實施例3之步驟17中，此三種觸媒展現出相似效能的選擇度及活性，因為在這些實施例中，相同的觸媒溫度(大約246°C)和進料中相同的氯乙烷濃度會導致近乎相似的工作速率及選擇度(大約86.5莫耳%)。

參考圖1。該圖表示在實施例1和特別是實施例2(於較高的氯乙烷濃度下)之中，在運轉時數27至運轉時數43的時程中，會高於標的氧化乙烯產量，從運轉時數43起接著為標的產量(在這些實施例中，標的氧化乙烯係表示為反應器出口流中3.1%v的氧化乙烯)。在實施例3的運轉時數69至81中，實質上小於上述對應之高於標的氧化乙烯產量，而在運轉

伍、中文發明摘要：

一種烯烴環氧化製程之起始方法，該方法包括：

—使觸媒床與含氧進料在高於 260°C 的觸媒床溫度下最多接觸150小時，該觸媒床含有以銀為主的高選擇度環氧化觸媒，或含有陽離子型的銀觸媒前驅物，及

—隨後使該觸媒床溫度最多降低至 260°C 的值，及

一種烯烴環氧化之方法，該方法包括：

—使觸媒床與含氧進料在高於 260°C 的觸媒床溫度下最多接觸150小時，該觸媒床含有以銀為主的高選擇度環氧化觸媒，或含有陽離子型的銀觸媒前驅物，及

—隨後使該觸媒床溫度最多降低至 260°C 的值並且使該觸媒與含有烯烴及氧的進料接觸。

陸、英文發明摘要：

A method for the start-up of a process for the epoxidation of an olefin, which method comprises

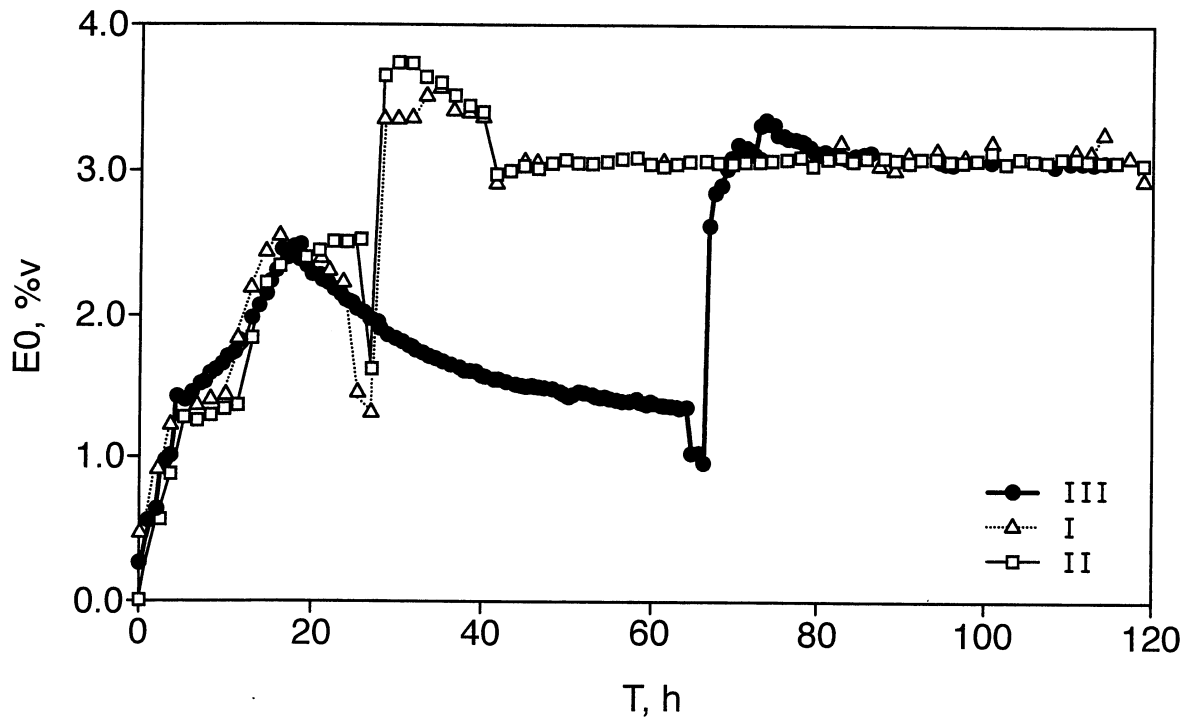
- contacting a catalyst bed comprising a silver-based highly selective epoxidation catalyst, or a precursor of the catalyst comprising the silver in cationic form, with a feed comprising oxygen at a temperature of the catalyst bed above 260 °C for a period of at most 150 hours, and
- subsequently decreasing the temperature of the catalyst bed to a value of at most 260 °C, and

a process for the epoxidation of an olefin, which process comprises

- contacting a catalyst bed comprising a silver-based highly selective epoxidation catalyst, or a precursor of the catalyst comprising the silver in cationic form, with a feed comprising oxygen at a temperature of the catalyst bed above 260 °C for a period of at most 150 hours, and
- subsequently decreasing the temperature of the catalyst bed to a value of at most 260 °C and contacting the catalyst with the feed comprising the olefin and oxygen.

拾壹、圖式：

圖 1



柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

至本發明。製備觸媒之方法包括用銀化合物與其他觸媒成分浸漬載體，並且進行還原以形成金屬銀粒子。可參考例如美國專利申請案第 4761394 號、第 4766105 號、第 5380697 號、第 5739075 號、美國專利第 B1-6368998 號、美國專利第 2002/0010094 A1 號、WO 00/15333、WO 00/15334 及 WO 00/15335，上述案以引用的方式併入本文中。用於本發明之適合的觸媒，例如 S-879、S-881 和 S-882 觸媒，可購自 CRI 觸媒公司。

本發明可應用在新鮮觸媒，以及因工廠停工已經歷長期封存時間的老化觸媒。

本發明也可應用在觸媒前驅物。觸媒前驅物意指含有未還原(亦即陰離子型)的銀以及另外含有用以得到還原後的期望高選擇度觸媒之所需成分的受載組合物。在此情形中，必須於接觸含氧進料時，在高於 260°C 的溫度下進行還原。

用於環氧化製程中的烯烴可為任何烯烴，例如芳香族烯烴(如苯乙烯)，或是共軛與否之二烯烴(如 1,9-癸二烯或 1,3-丁二烯)。典型而言，該烯烴為單烯烴，例如 2-丁烯或異丁烯。該烯烴較佳為單- α -烯烴，例如 1-丁烯或丙烯。最佳之烯烴為乙烯。

環氧化製程可以空氣為主或是以氧為主，參見 Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol. 9, 1980, p. 445-447。在以空氣為主的製程中，使用空氣或富氧空氣作為氧化劑來源，而在以氧為主的製程中，使用高純度(>95 莫耳%)的氧作為氧化劑來源。目前大部分的環氧化工廠係以氧為主者，此為本發明之較佳具體實施例。

時數81處才開始出現標的產量。圖1亦表示實施例3中，在260°C下48小時的失效階段期間，需要觸媒以穩定在主要環境下(從運轉時數19至27)的氧化乙烯產量，而在這些運轉時數期間，氧化乙烯產量實質上係低於標的產量，反之，在實施例1和2中，對應期間僅持續5小時(在270°C)。如此一來，與實施例3相比，結果實施例1和2有較高的氧化乙烯總產量：運轉時數120下，實施例1和2中的累積氧化乙烯產量為大約24 T/m³觸媒，但是在實施例3中為大約19 T/m³觸媒。

【圖式簡單說明】

圖1表示如後文實施例1("I")、實施例2("II")及實施例3("III")中所觀察到之相對於總出口流，在反應器出口流("EO, %v")中的氧化烯烴濃度(%v)，其為運轉時數("T, h")的函數。

拾、申請專利範圍：

1. 一種乙烯環氧化製程之起始方法，該方法包括
 - 使填充觸媒床與含氧進料在高於260°C的觸媒床溫度下最多接觸150小時，該觸媒床含有以銀為主的環氧化觸媒、或含有陽離子型銀的觸媒前驅物，其中該觸媒除了銀以外，還包括IA族金屬，及選自銻、鉬和鎢之一或多種選擇度增強摻雜劑，及
 - 隨後使該觸媒床溫度最多降低至260°C的值。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中在載體材料上，該觸媒除了銀以外，還包括銻或其化合物，選自IA族金屬、IIA族金屬、鉬、鎢、鉻、鈦、鉛、鋳、釩、鉭、鈷、鈹、鈳、鎳、鎳和鍍及其混合物之組群之其他金屬或其化合物，及視需要選自硫、磷、硼及其化合物之一或多種的銻共促進劑。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該高於260°C的溫度在260至290°C，特別是265至280°C的範圍內。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該觸媒溫度係維持在260°C以上1至30小時，特別是2至20小時。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中與該觸媒在高於260°C的溫度下接觸之該進料包括5至70莫耳%，特別是10至50莫耳%量的乙烯；若有的話，為0至70莫耳%，特別是10至60莫耳%量的飽和烴；及0.5至15莫耳%，特別是1至12莫耳%量的氧。
6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中進料還包括相對於總進料量，以鹵素含量為基準計算，在 1×10^{-4} 至 30×10^{-4} 莫耳%，

特別是 1.5×10^{-4} 至 20×10^{-4} 莫耳 % 範圍內之濃度的有機鹵化物，特別是含氯烴。

7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中將氧和有機鹵化物同時添加到該進料中。
8. 一種乙烯環氧化之方法，該方法包括
 - 使觸媒床與含氧進料在高於 260°C 的觸媒床溫度下最多接觸 150 小時，該觸媒床含有以銀為主的高選擇度環氧化觸媒，或含有陽離子型的銀觸媒前驅物，及
 - 隨後使該觸媒床溫度最多降低至 260°C 的值並且使該觸媒與含有乙烯及氧的進料接觸。
9. 如申請專利範圍第10項之方法，其中含有該乙烯及氧之該進料復包括有機氯化物及視需要之形成硝酸鹽或亞硝酸鹽的化合物。
10. 一種製造 1,2-二醇、1,2-二醇醚或烷醇胺之方法，包括使氧化烯烴轉化為 1,2-二醇、1,2-二醇醚或烷醇胺，其中該氧化烯烴係得自如申請專利範圍第8或9項之乙烯環氧化之方法。