

92117447

92-6-26

發明專利說明書

200401773

(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：92117447

※申請日期：92.6.26

※IPC 分類：C07D 30/10

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觸媒及製程

A METHOD FOR THE START-UP OF AN EPOXIDATION PROCESS, A
CATALYST 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)

荷蘭商蠅殼國際研究所

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 1 人)

姓 名：(中文/英文)

威尼 安羅 伊凡斯

WAYNE ERROL EVANS

住居所地址：(中文/英文)

美國德州瑞治文市活潑廣場1019號

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

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

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；60/392,499

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；60/392,499

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.

☐ 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。

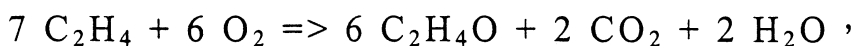
玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種烯烴環氧化製程之起始方法，該方法包括銀質高度選擇環氧化觸媒與含有機鹵化物之進料接觸。本發明也關於一種烯烴環氧化製程，該製程係包括本發明起始方法。

【先前技術】

遠早已知在銀質觸媒上進行烯烴之催化氧化可產生對應烯烴氧化物。慣用銀質觸媒可以眾所周知低選擇性提供烯烴氧化物。例如，將慣用觸媒用於環氧化乙烯時，朝環氧乙烷之選擇性無法達到高於6/7或85.7莫耳%極限之值，其中該選擇性係表示成乙烯之轉化比率。因此，以下列反應式之化學計量法為基礎，此極限長久以來被視為是此反應之理論最大選擇性



參考Kirk-Othmer的化學技術百科全書，第3版，第9卷，1980年，第445頁。

選擇性係主要決定環氧化製程之經濟吸引力。例如，環氧化製程之選擇性改善1%實質上可降低大規模環氧乙烷工廠之年操作成本。

環氧化製程所製造之烯烴氧化物可與水、醇或胺反應，形成1,2-二醇、1,2-二醇醚或醇胺。因此，1,2-二醇、1,2-二醇醚及醇胺可在包括烯烴環氧化及以水、醇或胺轉化所形成烯烴氧化物之多重步驟製程中製得。任何環氧化製程

選擇性的改善也可降低整個1,2-二醇、1,2-二醇醚或醇胺製造製程之年操作成本。

現代銀質環氧化觸媒係高度選擇朝向產生烯烴氧化物。將現代觸媒用在環氧化乙烯時，朝環氧乙烷之選擇性可達到高於6/7或85.7莫耳%參考極限之值。除銀之外，此類高度選擇觸媒包含提高選擇性之摻雜劑，其係選自銻、鉬、鎢及硝酸鹽-或亞硝酸鹽-形成化合物，參考，例如US-A-4761394及US-A-4766105。

可將反應改良劑，例如有機鹵化物加入環氧化製程之進料中以增加選擇性(參考，例如EP-A-352850、US-A-4761394及US-A-4766105)。相對於希望形成環氧乙烷，此反應改良劑利用迄今無法解釋之機制壓制乙烯或環氧乙烷氧化至二氧化碳及水之不想要的氧化作用。EP-A-352850教導在固定氧轉化程度及特定反應條件組下隨進料中有機鹵化物之濃度而變之選擇性是最佳的。

在環氧化製程起始相期間，觸媒經歷所謂"穿透相"，期間氧的轉化率非常高，選擇性相當低，即使有反應改良劑存在，而且不易控制環氧化製程。因轉化率下降使商業起始可能需要長時間，因此更容易將反應控制在程度吸引人的選擇性上。不消說有改善起始時間及使觸媒在高度選擇性下操作之經濟動機。

US-A-5155242係關於使用慣用觸媒之環氧化製程起始方法。在此專利文章中揭示一種獲改善之起始程序，其中慣用觸媒係在有機鹵化物的存在中低於反應器操作溫度之溫

度下經歷預浸泡期。

US-A-4874879係關於使用高度選擇觸媒之環氧化製程起始方法。在此專利文章中揭示一種獲改善之起始程序，其中高度選擇觸媒係在有機鹵化物的存在中低於反應器操作溫度之溫度下經歷預浸泡期。

WO-95/05896提出一種銀質觸媒，其包含所選量之氯化物以作為另一種組份。此類觸媒具有優於無此氯化物之觸媒的較佳起始特性。

【發明內容】

意外地發現使用高度選擇觸媒之環氧化製程起始方法可藉已預先浸泡之高度選擇觸媒與進料氣體接觸獲得明顯改善，其中該進料氣體不含有機鹵化物或含低濃度有機鹵化物。低濃度一般係低於觸媒可呈現最佳選擇性之濃度。應了解藉由此舉動可由觸媒汽提掉大部分的有機鹵化物，並且發現相對於預浸泡後直接進行製程而無先從觸媒中汽提掉有機鹵化物的例子，這可使觸媒在接下來的製程階段中正常烯烴氧化物製造期間具有較高選擇性。

因此，本發明提供一種烯烴環氧化製程之起始方法，該方法包括

- 以有機鹵化物預浸泡銀質高度選擇環氧化觸媒，並
- 令進料以超過16小時多達200小時之時間通過該已預先浸泡觸媒，其中該進料不含有機鹵化物或以相對於總進料之鹵素含量為基準算得，其包含濃度至多為 2×10^{-4} 莫耳%之有機鹵化物。

本發明也提供一種適合烯烴環氧化之觸媒，該觸媒包含銀及提高選擇性摻雜劑並可藉一方法獲得，其中該方法包括

- 以有機鹵化物預浸泡已沈積在載體上之組合物，其中該組合物包含銀及提高選擇性摻雜劑，並
- 令進料以一段超過16小時多達200小時之時間通過該已預先浸泡之組合物，其中該進料不含有機鹵化物或以相對於總進料之鹵素含量為基準算得，其包含濃度至多為 2×10^{-4} 莫耳%之有機鹵化物。

在本發明較佳具體實施例中，其中起始方法是環氧化製程的一部分。在此具體實施例中，本發明也提供一種烯烴環氧化製程，該製程包括下列步驟

- (a) 以有機鹵化物預浸泡銀質高度選擇環氧化觸媒，並
- (b) 令進料以超過16小時多達200小時之時間通過該已預先浸泡觸媒，其中該進料不含有機鹵化物或以相對於總進料之鹵素含量為基準算得，其包含濃度至多為 2×10^{-4} 莫耳%之有機鹵化物，並
- (c) 接著令該觸媒與含有烯烴、氧及有機鹵化物之進料接觸，其中以相對於總進料之鹵素含量為基準算得，該有機鹵化物之濃度至少比步驟(b)所應用之濃度高 0.2×10^{-4} 莫耳%。

本發明也提供一種製造1,2-二醇、1,2-二醇醚或醇胺之製程，其包括將烯烴氧化物轉化成1,2-二醇、1,2-二醇醚或醇胺，其中該烯烴氧化物已藉一種根據本發明烯烴環氧化製程獲得。

【實施方式】

雖然本發明可以許多方式實施，但較佳係如氣相製程般實施之，即一種氣相進料與以固體材料形式存在之觸媒，一般在位於反應器內之填充床中接觸的製程，其中該反應器一般為管式反應器。在商業規模的操作中，本發明製程經常含量為至少10公斤，例如至少20公斤，經常在 10^2 至 10^7 公斤範圍，較頻繁地是在 10^3 至 10^6 公斤範圍之觸媒。一般，此製程係如連續製程般進行。反應器一般係裝有熱交換設備以加熱或冷卻觸媒。如本文所用，進料係被視為與觸媒接觸之組合物。如本文所用，觸媒溫度或觸媒床的溫度係被認為是觸媒粒子的重量平均溫度。

如本文所用，高度選擇銀質觸媒一般是一種觸媒，其新鮮操作時可在乙烯之氣相環氧化中零氧轉化率時呈現至少6/7或85.7%之理論選擇性， S_0 。更特定言之，此理論選擇性可在 260°C 之反應溫度下獲得。特定觸媒之 S_0 值可在氣體每時空間速度範圍中，特別在 260°C 之溫度下操作該觸媒以形成對應所用氣體每時空間速度範圍之選擇性值及氧轉化率值範圍獲得。然後將所獲得之選擇性值外推回到零氧轉化率時之理論選擇性， S_0 。如本文所用，選擇性是產生烯烴氧化物之烯烴轉化比率。

一般，高度選擇銀質觸媒是一種經支撐觸媒。該載體係選自範圍寬廣之惰性載體材料。此類載體材料可為天然或人工無機材料，其包括碳化矽、黏土、浮石、沸石、木炭及鹼土金屬碳酸鹽，如碳酸鈣。較佳係耐火載體材料，如氧化鋁、氧化鎂、氧化鋯及矽石。最佳載體材料是 α -氧化

鋁。

載體材料最好是多孔的，較佳係具有至多20平方米/克，特別是從0.05至20平方米/克由B.E.T.方法所量得之表面積。更佳係載體的B.E.T.表面積係在0.1至10範圍內，特別是從0.1至3.0平方米/克。如本文所用，B.E.T.表面積被認為可藉Brunauer, Emmet及Teller於J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-316中所描述之方法量得。

一般，除銀之外，高度選擇銀質觸媒包含IA族金屬及一或多種選自銻、鉬、鎢及硫酸鹽-、硝酸鹽-或亞硝酸鹽-形成化合物之提高選擇性摻雜劑。銀係適合以總觸媒計10至500克/公斤之量存在。IA族金屬以及提高選擇性之摻雜劑各可以從0.01至500毫莫耳/公斤之量存在，其中該存在量係以總觸媒計以元素(銻、鉬、鎢、IA族金屬、硫或氮)形式算得。硫酸鹽-形成化合物適合為硫酸鹽，例如IA族金屬之硫酸鹽。硝酸鹽-或亞硝酸鹽-形成化合物及硝酸鹽-或亞硝酸鹽-形成化合物之特選係定義於下文中。IA族金屬最好係選自鋰、鉀、鈉及銣。銻、鉬、鎢或硫酸鹽-、硝酸鹽-或亞硝酸鹽-形成化合物可能適合以氧陰離子形態，例如過銻酸鹽、鉬酸鹽、鎢酸鹽、硫酸鹽、硝酸鹽或亞硝酸鹽以鹽或酸形態提供。

特佳係除銀之外還包含銻之銀質觸媒。此類觸媒係由US-A-4761394及US-A-4766105得知，將這些以引用方式併入本文中。大體上，他們在載體材料上係包含銀、銻或其化合物、另一種金屬或其化合物和視情況選用之銻共同-促

進劑，其中該銻共同-促進劑可選自硫、磷、硼及其化合物中之一或多種。更特別地，另一種金屬係選自IA族金屬、IIA族金屬、鉬、鎢、鉻、鈦、鉛、鋅、釩、鉍、鈦、鉭、鉬、銻及鍺和其混合物組成之群。另一種金屬最好是選自IA族金屬如鋰、鉀、鈉和銣及/或選自IIA族金屬如鈣及鎂。最佳係其為鋰、鉀及/或銣。其中銻、另一種金屬或銻共同-促進劑可以氧陰離子形態，鹽或酸形態提供。

以總觸媒計以元素形態計算時，這些觸媒組份之較佳量為：

- 從10至500克/公斤之銀，
- 從0.01至50毫莫耳/公斤之銻，
- 各從0.1至500毫莫耳/公斤之另一種或多種金屬，及若存在，
- 各從0.1至30毫莫耳/公斤之銻共同-促進劑或多種共同-促進劑。

觸媒之製備為已知技術，而且可將已知方法應用在本發明中。製備觸媒之方法包括以銀化合物及其他觸媒組成份浸漬載體並完成還原以形成金屬性銀粒子。可參考，例如US-A-4761394、US-A-4766105、US-A-5380697、US-A-5739075、US-B1-6368998、US-2002/0010094 A1、WO-00/15333、WO-00/15334及WO-00/15335，將這些以引用方式併入本文中。適合用於本發明之觸媒是，例如可由CRI觸媒公司購得之S-879、S-881及S-882觸媒。

本發明可應用在新觸媒以及由於工廠停機曾經歷較長孤

立期之老化觸媒。

用於環氧化製程之烯烴可為任何烯烴如芳族烯烴，例如苯乙烯，或二烯烴，不論是否共軛，例如1,9-癸二烯或1,3-丁二烯。典型地，烯烴是單烯烴，例如2-丁烯或異丁烯。此烯烴最好是單- α -烯烴，例如1-丁烯或丙烯。最佳烯烴是乙烯。

環氧化製程可能是以空氣為基質或以氧為基質的，參見Kirk-Othmer的化學技術百科全書，第3版，第9卷，1980年，第445-447頁。在以空氣為基質之製程中係使用空氣或富含氧之空氣作為氧化劑來源，然而在以氧為基質之製程中係使用高純度(>95莫耳%)氧作為氧化劑來源。目前大部分環氧化工廠是以氧為基質的，而且這是一個本發明較佳具體實施例。

氧一般係以避免可燃轄域之濃度應用在環氧化製程中。當烯烴濃度改變時可調整進料中之氧濃度以便保持在可燃轄域外。實際安全操作範圍隨進料組合物也視環氧化條件如觸媒溫度及壓力而定。

特別地，作為反應改良劑之有機鹵化物是一種有機溴化物，更特別地是一種有機氯化物。較佳有機鹵化物是氯烴類或溴烴類。更佳係他們是選自氯甲烷、氯乙烷、二氯乙烷、二溴乙烷、氯乙烯及其混合物組成之群。最佳反應改良劑是氯乙烷及二氯乙烷。

雖然有機鹵化物可以單一化合物形式供應，但與觸媒接觸後，可能形成多種可作為反應改良劑之化合物，而且應

用循環時，其可能存在於進料中。例如，將氯乙烷應用在環氧乙烷製程中時，進料實際上可包含氯乙烷、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係使用硝酸鹽-或亞硝酸鹽-形成化合物，如氮氧化物及/或有機氮化合物與有機鹵化物，特別是有機氯化物一起作為反應改良劑。適合的氮氧化物係通式為 NO_x 之氮氧化物，其中 x 係指氧原子數目相對於氮原子數目之比例，其範圍係從1至2。這些氮氧化物包括，例如 NO 、 N_2O_3 及 N_2O_4 。適合的有機氮化合物是硝基化合物、亞硝基化合物、胺、硝酸鹽及亞硝酸鹽，例如硝基甲烷、1-硝基丙烷或2-硝基丙烷。也可使用聯胺、羥基胺或氨。在烯烴環氧化操作條件下，經常將含氮反應改良劑視為是硝酸鹽或亞硝酸鹽之前驅物，即他們是所謂的硝酸鹽-或亞硝酸鹽-形成化合物(參考，如EP-A-3642、US-A-4822900)。

在環氧化製程中，進料可包含一或多種選用組份，如二氧化碳、惰性氣體及飽和烴類。二氧化碳是環氧化製程之副產物。但是，二氧化碳一般對觸媒活性有不利作用，因此一般應避免高濃度之二氧化碳。惰性氣體可為，例如氮氣或氬氣或其混合物。適合的飽和烴類為丙烷及環丙烷，特別是甲烷及乙烷。可將飽和烴類加入進料中以增加氧可燃極限。

將新觸媒應用在環氧化製程中時，曾發現在進行起始方法之前令這些觸媒處於高溫並有吹拂氣體通過以預處理這

些觸媒係可用於某些例子中。吹拂氣體一般是惰性氣體，例如氮氣或氫氣，或含氮氣及/或氫氣之混合物。高觸媒溫度將大部分已用於觸媒製造之有機氮化合物轉化成含氮氣體，其中此含氮氣體係被掃入氣流中並由觸媒除去。而且，任何水分可由觸媒中除去。典型地，將觸媒裝入反應器中時，可利用冷媒加熱器將觸媒的溫度提升至200至250℃並使氣流通過觸媒。舊觸媒之起始方法可能或不需要使用吹拂氣體，但經常使用之。這些程序之其他細節可在US-A-4874879中找到，將該案以引用方式併入本文中。

如上文所示般，本發明實施例包括以有機鹵化物預浸泡觸媒，然後觸媒與若有，含低濃度有機鹵化物之進料接觸等步驟。

觸媒之預浸泡可藉觸媒與含有有機鹵化物之進料接觸完成。只為了清楚，下文將以"預浸泡相"一詞表示此製程步驟。在預浸泡相中，以有機鹵化物之鹵素含量為基準算得與觸媒接觸之有機鹵化物量一般至多為100毫莫耳/公斤觸媒，較普遍地是在0.01至50毫莫耳/公斤觸媒範圍，特別是從0.05至20毫莫耳/公斤觸媒，更特別地是從0.1至10毫莫耳/公斤觸媒。相對於總進料以鹵素之莫耳數算得進料中有機鹵化物之濃度至少為 1.5×10^{-4} 莫耳%，較普遍地是至少 2×10^{-4} 莫耳%，特別是至少 2.5×10^{-4} 莫耳%。進料中有機鹵化物之濃度相對於總進料係，例如多達0.1莫耳%，例如相對於總進料以鹵素之莫耳數算得係多達0.01莫耳%。較佳係緩慢地加入有機鹵化物，一般以數小時的時間，例如以1至30

小時的時間，較普遍地是2至20小時的時間。但是，這些時間及濃度對本發明不重要，可應用較高或較低值之濃度及時間。一般，進料中有機鹵化物的濃度如下文所描述般在預浸泡相期間係高於接下來的汽提相期間。預浸泡相期間，觸媒溫度一般至多為270°C，較佳係在180至265°C範圍，更佳係在200至260°C範圍內，包括200及260°C。典型地，反應器入口壓力至多為4000仟帕絕對，較普遍地是至多3500仟帕，最普遍地是至多2500仟帕絕對。典型地，反應器入口壓力至少為500仟帕絕對。"GHSV"或氣體每時空間速度是在正常溫度及壓力(0°C，1 atm，即101.3仟帕)下每小時通過一單位填充觸媒體積之單位氣體體積。當本發明係如包含填充觸媒床之氣相製程般實施時，預浸泡相之GHSV最好係在500至10000牛頓公升/(公升·時)範圍內。

預浸泡相之後，接下來令不含有機鹵化物或包含低濃度有機鹵化物之進料通過觸媒。當本發明係利用裝有循環迴路之反應器實施，而且此製程步驟中無使用任何外來有機鹵化物來源時，循環流的存在性使進料仍包含有機鹵化物。相對於總進料以鹵素含量為基準算得，有機鹵化物之低濃度至多為 2×10^{-4} 莫耳%，較普遍地是其至多為 1.5×10^{-4} 莫耳%。實施本發明時，有機鹵化物之低濃度在相同基準上經常至少為 0.01×10^{-4} 莫耳%。此步驟可被視為製程之汽提相，而且只為了清楚，下文將以"汽提相"一詞表示此製程步驟。汽提相期間，觸媒溫度一般至多為270°C，較佳係在200至265°C範圍，更佳係在220至260°C之範圍，包括220及260°C

在內。典型地，反應器入口壓力至多為4000仟帕絕對，較普遍地是至多2500仟帕，最普遍地是至多2500仟帕絕對。典型地，反應器入口壓力至少為500仟帕絕對。當本發明係如包含填充觸媒床之氣相製程般實施時，汽提相之GHSV最好係在500至10000牛頓公升/(公升·時)之範圍內。典型地，這些條件可能保持20至60小時的時間。典型地，離開預浸泡相時，反應器入口壓力及GHSV無改變。

在汽提相期間，進料最好包含一或多種選自烯烴、氧、二氧化碳、惰性氣體及附加反應改良劑如硝酸鹽-或亞硝酸鹽-形成化合物之組份。但是，本發明不將汽提相期間進料中這些附加組份中之一或多種的存在性視為是必要的。

在特定具體實施例中，其中在汽提相之前，起始方法係包含如下數個步驟。首先，觸媒可與進料接觸，其中該進料包含烯烴及視情況選用之飽和烴，特別是乙烯及選用甲烷。然後如上文所述般，將有機鹵化物加入進料中以開啟預浸泡相。當加入所需量之有機鹵化物時，將氧加入進料中。或者，第一次加入有機鹵化物至進料同時或之後立刻將氧加入進料中。在添加氧之數分鐘內，開啟環氧化反應。

在前段特定具體實施例之此階段中，藉將烯烴、飽和烴(選用)、有機鹵化物及氧加入進料中，進料一般含量為5至70莫耳%，較普遍地從10至50莫耳%之烯烴；量為0至70莫耳%，較普遍地從10至60莫耳%之飽和烴；及量為0.5至15莫耳%，較普遍地從1至12莫耳%之氧。應用此特定具體實施例的優點是烯烴氧化物的形成熱可幫助控制觸媒溫度。

相較於在製程後面階段中正常烯烴氧化物製造期間之進料組合物，起始期間最好應用較低氧濃度及較低烯烴濃度之進料。進料中較低氧濃度及較低烯烴濃度將降低氧轉化程度，因此有利於觸媒中熱點之避免而且可更容易控制製程。

汽提相之後，進料中有機鹵化物的濃度一般係增加至可實踐以高選擇性製造烯烴氧化物之值，特別是烯烴氧化物之選擇性為其最佳值之值。相對於總進料以鹵素之莫耳數算得，進料中有機鹵化物濃度之增加量至少為 0.2×10^{-4} 莫耳%，一般至少為 0.5×10^{-4} 莫耳%，特別是至少 1×10^{-4} 莫耳%，更特別地至少 2×10^{-4} 莫耳%。只為了清楚，下文將以“後汽提相”表示汽提相後之環氧化製程相，即完成正常烯烴氧化物製造之製程相。在後汽提相中，本發明可利用環氧化製程技術中已知方法實施。可參考，例如US-A-4761394、US-A-4766105、US-B1-6372925、US-A-4874879及US-A-5155242，將這些以引用方式併入本文中。

在後汽提相中，觸媒溫度一般係在180至260°C範圍，較普遍地係在200至255°C範圍。這些溫度是特別適合的，只要觸媒實質上尚未處於與老化有關之性能下降中。此老化本身係以觸媒活性下降呈現。當觸媒活性呈現下降時，可增加觸媒溫度以補償活性的下降。觸媒溫度最後可增加至，例如多達325°C之溫度，一般係在270至300°C範圍內。一般而言，觸媒溫度可增加到其變成不希望地高，在此時間點觸媒被認為是處於其壽命終點並需要更換。

在後汽提相中，這些組份在進料中的濃度係如下文所述

般可在寬廣範圍內選擇。

典型地，進料中烯烴濃度相對於總進料係在5至70莫耳%範圍內，特別是從10至50莫耳%。必要時，可在觸媒壽命期限增加烯烴濃度，藉此可改善觸媒已老化之操作相的選擇性(參考，US-B1-6372925，將該案以引用方式併入本文中)。

典型地，氧的濃度係在1至15莫耳%範圍內，較普遍地佔總進料之2至10莫耳%。

典型地，環氧化製程期間及其起始時進料中二氧化碳之濃度相對於總進料應避免過量20莫耳%，較佳係過量10莫耳%，更佳係過量5莫耳%。相對於總進料，可使用如1莫耳%般低或更低之二氧化碳濃度。惰性氣體可以0.5至95莫耳%之濃度存在於進料中。在以空氣為基質之製程中，惰性氣體可以30至90莫耳%，一般從40至80莫耳%之濃度存在於進料中。在以氧為基質之製程中，惰性氣體可以0.5至30莫耳%，一般從1至15莫耳%之濃度存在於進料中。若飽和烴類是存在的，他們可以相對於總進料多達70莫耳%之量，一般是從10至60莫耳%之量存在。

相對於總進料以鹵素之莫耳數算得，進料中有機鹵化物的濃度至少為 1×10^{-4} 莫耳%，較普遍地至少 1.5×10^{-4} 莫耳%，特別是至少 2×10^{-4} 莫耳%，更特別地至少 2.5×10^{-4} 莫耳%。有機鹵化物以低濃度用於進料時，例如相對於總進料多達0.1莫耳%，例如相對於總進料以鹵素之莫耳數算得多達0.01莫耳%時，其一般作為反應改良劑是有效的。特別是當烯

煙為乙烯時，相對於總進料以鹵素之莫耳數算得有機鹵化物最好多達 50×10^{-4} 莫耳%，特別是多達 30×10^{-4} 莫耳%，更特別地多達 10×10^{-4} 莫耳%之濃度存在於進料中。應用含氮之反應改良劑時，他們可以低濃度存在於進料中，例如相對於總進料以氮之莫耳數算得多達0.1莫耳%，例如從 0.01×10^{-4} 至0.01莫耳%。特別是當烯煙為乙烯時，相對於總進料由氮之莫耳數算得，含氮之反應改良劑最好係以 0.05×10^{-4} 至 50×10^{-4} 莫耳%，特別是從 0.2×10^{-4} 至 30×10^{-4} 莫耳%，更特別地是從 0.5×10^{-4} 至 10×10^{-4} 莫耳%之濃度存在於進料中。

在後汽提相中任何時候皆可調整進料中有機改良劑的濃度以便達到形成烯煙氧化物之最佳選擇性。

在後汽提相中，其他反應條件係選自如下文所列寬廣範圍。反應器入口壓力一般至多為4000仟帕絕對，較普遍地至多3500仟帕絕對，最普遍地至多2500仟帕絕對。典型地，反應器入口壓力是至少500仟帕絕對。當環氧化製程係如包含填充觸媒床之氣相製程般進行時，GHSV的範圍係從1500至10000牛頓公升/(公升·時)。典型地，離開汽提相時，反應器入口壓力及GHSV將無改變。工作速率最好在每立方米觸媒每小時產生0.5至10仟莫耳烯煙氧化物之範圍內，特別是每立方米觸媒每小時產生0.7至8仟莫耳烯煙氧化物，例如每立方米觸媒每小時產生5仟莫耳烯煙氧化物。如本文所用，工作速率是每單位觸媒體積每小時產生之烯煙氧化物量，選擇性是相對於烯煙所轉化之莫耳量所形成烯

烴氧化物之莫耳量。

所產生之烯烴氧化物可利用技術上已知方法由反應器產物中回收，例如以水吸收反應器出口流之烯烴氧化物並視情況藉蒸餾回收水溶液之烯烴氧化物。至少一部分含烯烴氧化物之水溶液可應用在接下來將烯烴氧化物轉化成1,2-二醇或1,2-二醇醚的製程中。

本發明環氧化製程中所製得之烯烴氧化物可轉化成1,2-二醇、1,2-二醇醚或醇胺。當本發明產生一種更有吸引力之烯烴氧化物製造製程時，同樣地產生一種更有吸引力之製程，其包括根據本發明製造烯烴氧化物，接著將所獲得之烯烴氧化物用於製造1,2-二醇、1,2-二醇醚及/或醇胺。

1,2-二醇或1,2-二醇醚之轉化可包括，例如適當地利用酸性或鹼性觸媒使烯烴氧化物與水反應。例如，為製造大量1,2-二醇及少量1,2-二醇醚，烯烴氧化物可在液相反應中酸觸媒，如以總反應混合物為基準，0.5-1.0重量%之硫酸的存在下及50-70°C和1巴絕對壓力下，或在氣相反應中130-240°C及20-40巴絕對壓力下，最好在無觸媒的存在下與10倍莫耳過量之水反應。若降低水之比例，反應混合物中1,2-二醇醚的比例增加。因此產生之1,2-二醇醚可能是二-醚、三-醚、四-醚或隨後醚。或者，1,2-二醇醚可藉醇，特別是一級醇如甲醇或乙醇轉化烯烴氧化物，藉醇取代至少部分水製得。

醇胺之轉化可包括，例如烯烴氧化物與氨反應。可使用無水或水性氨，雖然一般使用無水氨以有利於單醇胺的製造。對於可應用在烯烴氧化物至醇胺之轉化方法，可參考

，例如US-A-4845296，將該案以引用方式併入本文中。

1,2-二醇及1,2-二醇醚可用於種類繁多之工業應用中，例如食品、飲料、煙草、化妝品、熱塑性聚合物、可硬化樹脂系統、清潔劑、熱轉移系統等範疇中。醇胺可用於，例如天然氣的處理("脫臭")。

除非另外說明，本文所提之有機化合物，例如烯烴、1,2-二醇、1,2-二醇醚及反應改良劑一般至多具有40個碳原子，較普遍地至多20個碳原子，特別是至多10個碳原子，更特別地至多6個碳原子。如本文所定義般，碳原子數目(即碳數)範圍係包含範圍極限所列數目。

下列實例將說明本發明，但不限制本發明範圍。

實例

將如US-A-4766105中所定義 α -氧化鋁載體上包含銀、銻及鉍之觸媒用在下列實驗中。

將4.2克碎觸媒樣品裝入管式微反應器中。觸媒在反應器中215°C下GHSV為820牛頓公升/公升·時之氮氣流裏加熱40小時。將觸媒溫度增加至225°C，將送入觸媒之氮氣更換成乙烯/二氧化碳/氮氣混合物之進料，接著將氯乙烷加入進料中。然後將氧加入進料中。在所得進料中氧/乙烯/二氧化碳/氮氣之體積比為4：15：4：77。進料中氯乙烷的濃度為2.6 ppmv (即 $2.6 \times 10^{-4}\%$ ，相對於總進料以氯之莫耳數算得)。GHSV是3300牛頓公升/公升·時。反應器入口壓力為1530仟帕絕對。這些條件係保持2小時。

然後如表I中所示令觸媒變換反應條件。

表 I

步驟	運轉時間	觸媒溫度 (°C)	進料中之氯 乙烷(ppmv)	時間(時)
1*)	1	225	2.6	2
2	3	235	2.6	2
3	5	**))	2.6	8
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	67	250	1.2***)	2
12	69	250	1.8	2
13	71	250	2.2	2
14	73	<250**)	2.2	20
15	93	<250**)	2.6	16
16	109	<250**)	3.0	10
17	119	<250**)	2.6	保持
*)溫度增加至運轉時間1開始時所定義之225°C **)調整觸媒溫度以便反應器出口流中獲得並保持3.1體積% 之環氧乙烷；步驟14-16包含反應器出口流中固定環氧乙烷 含量(3.1體積%)下選擇性之最佳化 ***)進料組成變成體積比為8/30/2/60之氧/乙烯/二氧化碳/ 氮氣				

觸媒溫度在步驟17開始時為246°C，選擇性為86.5莫耳%。

伍、中文發明摘要：

本案係關於一種烯烴環氧化之起始方法，其中該方法製程係包括

- (a) 以有機鹵化物預浸泡銀質高度選擇環氧化觸媒，並
- (b) 令進料以超過16小時多達200小時之時間通過該已預先浸泡觸媒，其中該進料不含有機鹵化物或以相對於總進料之鹵素含量為基準算得，其包含濃度至多為 2×10^{-4} 莫耳%之有機鹵化物；

及一種適合烯烴環氧化之觸媒，該觸媒可藉該方法獲得，及一種烯烴環氧化製程，而該烯烴環氧化製程係包含該方法，並且其中該觸媒接著與含烯烴、氧及有機鹵化物之進料接觸，其中以相對於總進料之鹵素含量為基準算得，該有機鹵化物之濃度至少比步驟(b)所應用之濃度高 0.2×10^{-4} 莫耳%。

陸、英文發明摘要：

A method for the start-up of a process for the epoxidation of an olefin, which method process comprises (a) pre-soaking a silver-based highly selective epoxidation catalyst with an organic halide, and (b) passing over the pre-soaked catalyst a feed which is free of organic halide or which comprises an organic halide at a concentration of at most 2×10^{-4} mole-%, calculated on the basis of the halogen content relative to the total feed, for a period of more than 16 hours up to 200 hours;

a catalyst suitable for the epoxidation of an olefin, which catalyst is obtainable by the said method; and

a process for the epoxidation of an olefin, which process comprises the said method and wherein subsequently the catalyst is contacted with a feed comprising the olefin, oxygen and an organic halide wherein the concentration of the organic halide is at least 0.2×10^{-4} mole-% higher than the concentration applied in step (b), calculated on the basis of the halogen content relative to the total feed.

拾、申請專利範圍：

1. 一種烯烴環氧化製程之起始方法，該方法製程包括
 - 以有機鹵化物預浸泡銀質高度選擇環氧化觸媒，並
 - 令進料以超過16小時多達200小時之時間通過該已預先浸泡之觸媒，其中該進料不含有機鹵化物或以相對於總進料之鹵素含量為基準算得，其包含濃度至多為 2×10^{-4} 莫耳%之有機鹵化物。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中除包含銀之外，該觸媒包含IA族金屬及一或多種選自銻、鉬、鎢及硫酸鹽-、硝酸鹽-或亞硝酸鹽-形成化合物之提高選擇性的摻雜劑。
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中除包含銀之外，該觸媒於載體材料上係包含銻或其化合物、另一種金屬或其化合物和視情況選用之銻共同-促進劑，其中該另一種金屬係選自IA族金屬、IIA族金屬、鉬、鎢、鉻、鈦、鉛、鋅、釩、鉭、鈷、鈹、鈳、鎳、鎳及鍺和其混合物組成之群，而該銻共同-促進劑可選自硫、磷、硼及其化合物中之一或多種。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該有機鹵化物包含一或多種氯烴類或溴烴類。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該觸媒係藉該觸媒與有機鹵化物在範圍從180至265°C，較佳係範圍從200至260°C，包含兩極限溫度在內之溫度下接觸預浸泡之，其中以有機鹵化物之鹵素含量為基準算得，該有機鹵

化物的量係在0.01至50毫莫耳/公斤觸媒範圍內，特別是從0.05至20毫莫耳/公斤觸媒，更特別是從0.1至10毫莫耳/公斤觸媒。

6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該通過已預先浸泡觸媒之進料係包含有機鹵化物，以相對於總進料之鹵素含量為基準算得其濃度係在 0.01×10^{-4} 至至多 1.5×10^{-4} 莫耳%之範圍內。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該時間係在20至60小時範圍內。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中當進料通過該已預先浸泡觸媒時，該溫度是至高 270°C ，特別是在200至 265°C 範圍內。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該通過已預先浸泡觸媒之進料包含烯烴，特別是乙烯，視情況選用之飽和烴及氧，其中烯烴量係在5至70莫耳%範圍內，特別是從10至50莫耳%；飽和烴量係在0至70莫耳%範圍內，特別是從10至60莫耳%；而且氧量係在0.5至15莫耳%範圍內，特別是從1至12莫耳%。
10. 一種適合烯烴環氧化之觸媒，該觸媒包含銀及提高選擇性之摻雜劑並可由一種方法獲得，其中該方法包括
 - 以有機鹵化物預浸泡一種含有銀及提高選擇性之摻雜劑沈積在載體上之組合物，並
 - 令進料以超過16小時多達200小時之時間通過該已預先浸泡之組合物，其中該進料不含有機鹵化物或以相對

於總進料之鹵素含量為基準算得，其包含濃度至多為 2×10^{-4} 莫耳%之有機鹵化物。

11. 一種烯烴環氧化之製程，該製程包括下列步驟

- (a) 以有機鹵化物預浸泡銀質高度選擇環氧化觸媒，及
- (b) 令進料以超過16小時多達200小時之時間通過該已預先浸泡之觸媒，其中該進料不含有機鹵化物或以相對於總進料之鹵素含量為基準算得，其包含濃度至多為 2×10^{-4} 莫耳%之有機鹵化物，並
- (c) 接著令該觸媒與含烯烴、氧及有機鹵化物之進料接觸，其中以相對於總進料之鹵素含量為基準算得，該有機鹵化物的濃度至少比步驟(b)所應用之濃度高 0.2×10^{-4} 莫耳%。

12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中以相對於總進料之鹵素含量為基準算得，步驟(c)中該有機鹵化物的濃度至少比步驟(b)所應用之濃度高 1×10^{-4} 莫耳%。

13. 如申請專利範圍第11項之方法，其中在步驟(c)中該進料係包含有機鹵化物，其濃度使烯烴氧化物之選擇性為其最佳值。

14. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該烯烴為乙烯。

15. 一種製造1,2-二醇、1,2-二醇醚或醇胺之方法，其包括將烯烴氧化物轉化成1,2-二醇、1,2-二醇醚或醇胺，其中該烯烴氧化物已藉一種根據申請專利範圍第11項之烯烴環氧化製程獲得。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()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：