



(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 I523689 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：100108896

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 16 日

(51)Int. Cl. : *B01J29/89 (2006.01)**B01J37/02 (2006.01)**C07D301/12 (2006.01)*

(30)優先權：2010/03/25 美國

61/317,390

(71)申請人：陶氏全球科技公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)

美國

(72)發明人：克瑞普頓 漢娜 L CRAMPTON, HANNAH L. (US)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

CN 101005893A

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 16 頁

(54)名稱

使用預處理環氧催化劑製備環氧丙烷之方法

PROCESS FOR PRODUCING PROPYLENE OXIDE USING A PRETREATED EPOXIDATION CATALYST

(57)摘要

本發明係關於一種藉由一氧化劑在一預處理催化劑的存在下環氧化丙烯以製備環氧丙烷之方法；其中該催化劑包含一具有 MFI 結構之活化鈦矽質岩(TS-1)催化劑；且其中該催化劑已藉由甲醇預處理活化而形成該預處理催化劑。該預處理 TS-1 催化劑可無添加額外甲醇地用於環氧化丙烯反應中；且該預處理催化劑具有與使用大量過量甲醇之 TS-1 催化劑相等之活性。

A process for preparing propylene oxide by epoxidizing propylene with an oxidant in the presence of a pretreated catalyst; wherein the catalyst comprises an activated titanium silicalite with MFI structure (TS-1) catalyst; and wherein the catalyst has been activated by pretreatment with methanol to form the pretreated catalyst. The pretreated TS-1 catalyst may be used in the epoxidizing propylene reaction with no additional methanol added; and the pretreated catalyst has equivalent activity to TS-1 catalyst used with large excesses of methanol.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100108896

※申請日：

100. 3. 16

※IPC 分類：

B01J 21/02 (2006.01)

37/02 (2006.01)

C07D 301/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

使用預處理環氧催化劑製備環氧丙烷之方法

PROCESS FOR PRODUCING PROPYLENE OXIDE
USING A PRETREATED EPOXIDATION CATALYST

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種藉由一氧化劑在一預處理催化劑的存在下環氧化丙烯以製備環氧丙烷之方法；其中該催化劑包含一具有 MFI 結構之活化鈦矽質岩(TS-1)催化劑；且其中該催化劑已藉由甲醇預處理活化而形成該預處理催化劑。該預處理 TS-1 催化劑可無添加額外甲醇地用於環氧化丙烯反應中；且該預處理催化劑具有與使用大量過量甲醇之 TS-1 催化劑相等之活性。

三、英文發明摘要：

A process for preparing propylene oxide by epoxidizing propylene with an oxidant in the presence of a pretreated catalyst; wherein the catalyst comprises an activated titanium silicalite with MFI structure (TS-1) catalyst; and wherein the catalyst has been activated by pretreatment with methanol to form the pretreated catalyst. The pretreated TS-1

14-5-81
catalyst may be used in the epoxidizing propylene reaction with no additional methanol added; and the pretreated catalyst has equivalent activity to TS-1 catalyst used with large excesses of methanol.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種藉使丙烯與過氧化物化合物於一預處理鈦矽質岩環氧催化劑的存在下反應以製備環氧丙烷之方法。

【先前技術】

在環氧丙烷的製備中，先前技術之慣用製程包括丙烯與過氧化氫反應以產生環氧丙烷。該方法通常係在一或多個階段中進行。例如，美國專利案第 6,479,680 號；第 6,849,162 號；第 6,867,312 號；第 6,881,853 號；第 6,884,898 號；第 6,960,671 號；第 7,173,143 號；第 7,332,634 號；第 7,378,536 號；及第 7,449,590 號(將其等全部以引用方式併入本文中)揭示一種利用過氧化氫在諸如鈦矽質岩催化劑之催化劑及諸如甲醇之溶劑的存在下製備環氧丙烷之方法。

先前技術環氧丙烷製造方法之問題係關於使用甲醇作為製程之溶劑。雖然甲醇係過氧化物反應為獲高活性之必要反應組分，但一般係使用大量過量(例如，50-90 重量百分率)之甲醇以確保該反應混合物保持為一液相。例如，Clerici 等人，“Epoxidation of Lower Olefins with Hydrogen Peroxide and Titanium Silicalite”，Journal of Catalysis, 1993, 140, 71-83 揭示一種代表鈦矽質岩/過氧化氫環氧製程之方法，在一實例中甲醇之使用量係近 97%。如先前技術方法中所述般，過量甲醇之使用導致反應期間形成單一相；且

該先前技術製程具有形成副產物，例如由甲醇與水反應所形成之副產物的困擾，其中該等副產物因甲醇而與環氧丙烷溶於有機相中。大量甲醇的使用亦產生對環氧丙烷製造設備之大塔槽及純化商業規模製成產物之高能量消耗量的需求。

先前技術製程之問題可藉由降低甲醇濃度或由反應混合物中完全去除甲醇解決。然而，在丙烯之環氧反應中，降低或消除已知製程中之甲醇濃度係產生一具兩液相之反應系統，其導致較低之環氧丙烷產率、較低對環氧丙烷之過氧化氫(H_2O_2)選擇性及/或較長反應時間。

Zhang 等人, "Effects of Organic Solvent Addition on the Epoxidation of Propene Catalyzed by TS-1", "Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2007, 92(1), 49-54" 討論將含甲醇之溶劑混合物用於環氧化丙烯。Zhang 等人揭示如藉由熱重量分析(TGA)及孔洞體積分析所測得，以其他溶劑諸如 CCl_4 、甲苯或 1,2-二氯乙烷置換 Zhang 等人系統中近 24% 之甲醇導致選擇性增加且催化劑孔洞之阻塞降低。Zhang 等人系統之甲醇與 1,2-二氯乙烷之混合物提供 60% 之總甲醇組合物，其抑制 H_2O_2 之分解；並抑制環氧丙烷反應形成丙二醇及丙二醇單甲基醚並相較於僅使用甲醇保持 H_2O_2 轉化率。然而，雖然 Zhang 等人描述利用溶劑混合物增加反應之選擇性，但總溶劑使用量形成單相反應條件。因此，使用溶劑混合物之先前技術製程仍使用高量甲醇及/或單一液相。

簡言之，上列先前技術中所述已知方法之缺點包括下列各者：

(1) 先前技術製程使用高量甲醇；並因此必須自產物中分離出該高量甲醇並再利用之。此產生高製程能量使用量及相關高成本。

(2) 先前技術製程使用第一分離步驟，其中溶劑及未反應反應物係經回收及再利用。此在蒸餾塔底部需使用高溫，其因此整個蒸餾塔需使用高溫。任何蒸餾塔進料中之水皆保持與該等蒸餾塔中之產物接觸；並因此該可用水提供與產物反應形成非所需副產物之機會。

因此希望提供一種不具有上列先前技術製程之問題並可在解決所有上列問題並保持高催化劑活性之反應條件下操作之方法。

【發明內容】

本發明提供一種環氧丙烷製備方法，其相較於先前已知製程實質上無使用甲醇作為溶劑。

本發明係關於一種藉由一氧化劑於一預處理催化劑的存在下環氧化丙烯以製備環氧丙烷之方法；其中該催化劑包含一具有 MFI 結構之活化鈦矽質岩 (TS-1) 催化劑；且其中該催化劑已藉由甲醇預處理活化而形成該預處理催化劑。該預處理 TS-1 催化劑可用於環氧化丙烯反應中且在該環氧化丙烯之反應期間無添加額外甲醇至該反應混合物中作為溶劑；且相較於根據先前技術已知製程與大量過量作為溶

劑之甲醇組合使用之未經預處理 TS-1 催化劑，本發明預處理催化劑具有同等活性。

在一實施例中，本發明包括一種改良 TS-1 催化劑，其包含在使用該改良催化劑之前已經甲醇處理並視情況風乾之 TS-1 催化劑。在將該催化劑用於環氧化丙烯以形成環氧丙烷之反應中之前，該催化劑係經改良，即經甲醇處理。藉由甲醇預處理 TS-1 催化劑使所得預處理 TS-1 催化劑經活化且準備好用於丙烯環氧反應製程中。該丙烯反應組合物中不需額外溶劑，其將促進兩液相之形成。

本發明係優於彼等使用 50 重量百分率(重量%)或更多甲醇之先前技術，因為自反應混合物中分離及隔離出環氧化物係獲得幫助。去除作為溶劑之甲醇導致兩液相之形成，可在反應後將其傾析出而獲得一富含環氧化物之有機相。本發明係優於先前技術製程，因藉由甲醇預處理該催化劑，然後在本發明製程中利用該改良催化劑可獲得較高 H_2O_2 對環氧丙烷之選擇性、較高環氧丙烷產率及較高環氧丙烷相對於副產物之選擇性。

本發明系統之優勢包括環氧丙烷因溶離分解所致之損失降低且分離之能量成本降低並同時保持快速反應時間。本發明亦以該反應中副產物之形成降低至少 80% 而呈現一優於使用 50 重量%或更多量之甲醇作為溶劑之反應器組合物的優勢。

本發明另一優勢係因使用甲醇作為反應混合物之溶劑時不必分離出、回收及/或再利用甲醇而具有較低之設備成

本及較低能量使用量。

【實施方式】

本發明之一廣用實施例包括一種用於製備環氧丙烷之方法，其包括以一氧化劑在一預處理催化劑的存在下環氧化丙烯；其中該預處理催化劑包含一具有 MFI 結構之活化鈦矽質岩 (TS-1) 催化劑；且其中該催化劑已藉由一足以活化該催化劑並形成該預處理催化劑之有效量之甲醇預處理而活化。

該製備用於本發明之活化催化劑之方法包括以甲醇預處理 TS-1 催化劑。該預處理步驟包括(例如)令 TS-1 催化劑與甲醇在使用該催化劑之前使甲醇鍵結至 TS-1 催化劑之條件下反應之步驟。

適用於本發明方法之催化劑包括已知鈦矽質岩催化劑。用於本發明方法之 TS-1 催化劑可選自市售催化劑諸如獲自(例如)Süd Chemie, Polimeri Europa 或 Clean Science 之 TS-1。或者，該等 TS-1 催化劑可藉由任何已知方法諸如彼等(例如)美國專利第 4,410,501 號中所述者製成。

在本發明之另一實施例中，可使用其他鈦矽酸鹽諸如具 MEL 或中間 MFI/MEL 結構之鈦矽質岩及源自含鈦並具有 BEA 結構之 β 沸石之鈦矽質岩。一般稱為 TS-2、TS-3、Ti-MCM-22、Ti-MWW、ZSM-48 及 ZMS-12 之其他含鈦沸石催化劑亦可用於製備本發明方法之催化劑。

本發明中所用 TS-1 催化劑之濃度一般係從約 0.1 重量

百分率(重量%)至約 50 重量%；較佳係從約 0.1 重量%至約 25 重量%；更佳係從約 1 重量%至約 10 重量%。

適用於本發明之甲醇包括市售之已知甲醇化合物諸如獲自 Fisher Scientific 之甲醇。

用於預處理 TS-1 催化劑之甲醇(MeOH)量一般係按約 0.1:1 MeOH:TS-1 至約 100:1 MeOH:TS-1，較佳係約 1:1 MeOH:TS-1 至約 100:1 MeOH:TS-1，更佳係約 1:1 MeOH:TS-1 至約 50:1 MeOH:TS-1，最佳係約 5:1 MeOH:TS-1 至約 10:1 MeOH:TS-1 之 MeOH 相對於 TS-1 催化劑之莫耳比。

如以紅外(IR)光譜法及 TGA 所測得並基於各 Ti 分子鍵結兩個 MeOH 分子之理論，與甲醇化學鍵結之鈦於 TS-1 催化劑中的分率(至少一部分)一般係約 50%至約 200%，較佳係約 100%至約 200%，更佳係約 150%至約 200%。

預處理該催化劑之製程包括(例如)使 TS-1 催化劑與甲醇在約 -20°C 至約 60°C，較佳係約 0°C 至約 60°C，更佳係約 25°C 至約 60°C 之溫度下接觸。該接觸步驟可藉由已知方法及設備諸如機械攪拌、流過填充催化劑床或浸泡在容器中及類似方法進行。

該接觸步驟可進行一段足以使甲醇鍵結至 TS-1 催化劑之預定時間，諸如(例如)一般約 1 分鐘至約 24 小時，較佳係約 5 分鐘至約 1 小時，更佳係約 30 分鐘至約 1 小時。

接觸步驟後，可自過量甲醇中分離出該預處理催化劑。可使用任何技術中已知之分離方法諸如過濾、離心、

蒸發、傾析及類似方法。

視情況可在過濾該催化劑之前或之後乾燥所隔離之預處理催化劑。可使用任何技術中已知之乾燥方法，諸如藉由流動空氣、放置於乾燥器中或有或無空氣存在下放置於溫度低於約 65°C 之烘箱中進行。

隔離預處理催化劑後，該預處理催化劑可用於環氧化丙烯以形成環氧丙烷之製程中。

如上述般，本發明預處理催化劑產物較佳包含至少一部分化學鍵結於該催化劑之鈦原子之甲醇。如藉由 IR 光譜法在 950-970 厘米⁻¹之頻率(視 TS-1 催化劑晶體尺寸而定)下所測得並基於各 Ti 分子可鍵結兩個甲醇分子之理論，與甲醇化學鍵結之鈦於 TS-1 催化劑中的分率一般係約 50%至約 200%，較佳係約 100%至約 200%，更佳係約 150%至約 200%。

MeOH 於 Ti 上之化學吸附致使 Ti-O 伸展之頻率朝較高波數偏移。該化學吸附亦可藉由材料於 TGA 中近 400°C 下釋出獲得證實。視情況亦可有非化學鍵結但可留存於催化劑孔洞中之甲醇存在。此並無於 IR 光譜中所指範圍處見到且在 TGA 中近 65°C 下釋出。

上述預處理催化劑可用於一藉由丙烯與氧化劑，諸如過氧化氫在製備環氧丙烷之反應條件下反應以氧化丙烯之本發明方法中；其中此氧化反應(在此亦稱為環氧反應)係藉由經甲醇預處理之 TS-1 催化劑催化，其中該 TS-1 催化劑已如上述般藉由甲醇預處理活化。

適用於本發明環氧方法中之丙烯包括任何技術中已知之丙烯化合物諸如獲自 Sigma Aldrich 之市售丙烯。或者，丙烯可藉由已知方法製成。

用於該環氧製程之丙烯濃度一般係從約 10 重量%至約 90 重量%；較佳係從約 20 重量%至約 80 重量%；更佳係從約 30 重量%至約 70 重量%。

適用於本發明丙烯環氧製程之氧化劑包括已知氧化劑化合物，諸如過氧化化合物如氫過氧化物，包括(例如)獲自 Fisher Scientific 之市售過氧化氫。可使用之其他氫過氧化物實例包括(但不限於)第三丁基氫過氧化物、乙基苯氫過氧化物、乙醯基過氧化物、苯甲醯基過氧化物、甲基乙基酮過氧化物、異丙苯過氧化物及其組合。

在本發明一實施例中，丙烯之環氧反應較佳可利用過氧化氫進行。此製程之優勢係避免形成副產物及/共同形成產品。

該環氧製程中所用氧化劑之濃度一般係約 1 重量%至約 30 重量%，較佳係約 1 重量%至約 15 重量%且更佳係約 1 重量%至約 7 重量%。

該丙烯環氧製程一般包括(例如)該丙烯與氧化劑在一從約 0°C 至約 60°C，較佳係從約 10°C 至約 50°C，更佳係從約 25°C 至約 45°C 之溫度下混合。該混合步驟可藉由已知方法及設備，諸如攪拌批次反應器、塞流反應器、連續攪拌槽反應器、流體化床反應器、環形反應器或管式反應器及類似設備進行。

混合步驟後，該所得環氧丙烷可自該反應混合物中回收。可使用任何技術上已知之回收方法諸如傾析、萃取、蒸發或蒸餾及類似方法。

隔離該環氧丙烷後，該環氧丙烷可另外用作各種製程諸如用於製造塗料及複合物之中間產物。

在由丙烯製造環氧丙烷之製程中，該製程步驟可包括下列步驟：添加反應物，在催化劑的存在下混合該等反應物，自該催化劑中分離出反應物、自該反應混合物中分離出丙烯並視情況再利用未反應之丙烯及/或溶劑。

本發明方法之一些優勢包括(例如)(1)於製造環氧丙烷產物時不需或不用任何甲醇；無使用甲醇可有助於分離及隔離出所需環氧丙烷產物；(2)環氧丙烷產物之產率增加，維持環氧丙烷之產率並同時降低環氧丙烷至副產物之損失；(3)甲醇副產物之生產降低，因此提供較純之環氧丙烷產物；及(4)使用甲醇作為反應混合物之溶劑時，因不需分離出、回收及/或再利用甲醇而具有較低之設備成本及較低能量使用量。

實例

下列實例及對照實例另外詳細說明本發明，但不應理解為限制其範圍。除非另外指示，所有份數及百分率係以重量計。除非另外指明，所有所用儀器及化學品係市售物。

在下列實例中，使用各種術語及表示法，諸如(例如)"GC"代表氣相色層分析法；"PO"代表環氧丙烷；"雙相"

意指除了反應混合物中可能存在之任何固相或氣相外所存在之兩液相。

在下列實例中，使用包括下列各者之標準分析設備及方法：

氣相色層分析法(GC)係在具有 JP 7682 系列注射器及火焰離子化偵測器之 HP 6890 系列 G1530A GC 上進行。

過氧化氫之量係利用 0.01 當量濃度(N)硫代硫酸鈉進行碘滴定分析。過氧化氫之濃度係如下算得：百萬分之過氧化氫份數(ppm)=(所用滴定劑之毫升數(ml))(0.01N)(17000)/克之樣品。利用具有 DM140 感測器之 Mettler Toledo DL5xV2.3 滴定器進行滴定。

實例 1

部分 A-TS-1 催化劑之預處理

TS-1 催化劑(6.90 克)與 MeOH(50 毫升)在 25°C 下攪拌 1 小時。該催化劑係經 0.45 微米濾紙真空過濾並在乾燥器中風乾。依此方式製得之所得 TS-1 催化劑於下文中將稱為”預處理 TS-1 催化劑”。

部分 B-利用該預處理 TS-1 催化劑進行環氧丙烷製程

將丙烯(363.10 克，可獲自 Sigma Aldrich)及上述部分 A 中所製得之預處理 TS-1 催化劑(7.173 克，Si/Ti= $\sim$ 30)加入一具有不銹鋼冷卻盤管、熱電偶、機械攪拌器、加料漏斗、具有氣體洗滌器之 N₂ 沖洗及迴流冷凝器/冷指組合之 750 毫升加套玻璃反應器中。將 32 重量%水性(aq.)過氧化氫(80.02

克)裝入加料漏斗中，然後在使該丙烯/催化劑混合物處於 25.5℃後將其緩慢地加入該反應器中。以 600rpm 攪拌該混合物並利用冷卻盤管將反應保持在近 25℃。

300 分鐘後，使反應器內容物平均地流入兩個 250 毫升離心管中，然後在 3000rpm 及 0℃下離心 30 分鐘。將液體自該催化劑傾析注入分離漏斗中並分別收集所得有機相及水相。

藉由 GC 分析有機相及水相並以硫代硫酸鈉滴定測量過氧化物之剩餘量。

雖然本揭示內容包括一有限數目之實施例，但本發明範圍應僅受所附申請專利範圍限制而不受本文實施例限制，因為其他具有本揭示內容益處者之實施例對彼等熟諳此者而言係可用的。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種用於製備環氧丙烷之方法，其包括以氧化劑在經預處理含鈦沸石催化劑的存在下環氧化丙烯；其中該經預處理催化劑包含具有 MFI 結構之活化鈦矽質岩(TS-1)催化劑，其包含在將該 TS-1 催化劑用於丙烯環氧反應之前經甲醇預處理之預處理含鈦沸石催化劑，該經甲醇預處理係在從約 -20°C 至約 60°C 之溫度以甲醇與 TS-1 催化劑之莫耳比為約 0.1:1 的甲醇:TS-1 催化劑至 100:1 的甲醇:TS-1 催化劑處理約 1 分鐘至約 24 小時，以及在低於 65°C 的溫度空氣乾燥。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中至少一部分甲醇化學鍵結至該 TS-1 催化劑；且其中與甲醇化學鍵結之鈦於鈦矽質岩-1 中之分率為約 50%至約 200%。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該預處理催化劑係以固體活化催化劑形式與過量甲醇分離且其中該預處理催化劑在氧化反應中保持其反應性。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氧化劑包括過氧化物化合物。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其包括自該預處理催化劑分離出過量甲醇之步驟。

6. 一種適用於製備環氧丙烷之組合物，其包含下列各者之反應混合物：(a)丙烯；(b)過氧化物化合物；及(c)經預處理含鈦沸石催化劑；其中該經預處理含鈦沸石催化劑包括具有 MFI 結構之活化鈦矽質岩(TS-1)催化劑；且其中

該經預處理含鈦沸石催化劑已藉由在從約 -20°C 至約 60°C 之溫度以甲醇與 TS-1 催化劑之莫耳比為約 0.1:1 的甲醇:TS-1 催化劑至 100:1 的甲醇:TS-1 催化劑的甲醇預處理約 1 分鐘至約 24 小時，以及在低於 65°C 的溫度空氣乾燥而活化形成該預處理含鈦沸石催化劑。

八、圖式：

無