

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：97116877,

※ 申請日期：97.5.7.

※IPC 分類：B01J

CO7D 301/10, (2006.01)
CO7C 29/10,
23/04,
23/68,
27/00

一、發明名稱：(中文/英文)

製備烯烴氧化物、1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯或烷醇胺之方法

A PROCESS FOR THE PRODUCTION OF AN OLEFIN OXIDE, A 1,2-DIOL, A 1,2-DIOL ETHER, A 1,2-CARBONATE, OR AN ALKANOLAMINE

二、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

ZEESTRATEN, ALBERTUS WILHELMUS JOANNES

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

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

馬克 麥圖茲

MATUSZ, MAREK

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年05月09日；60/916,967

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備烯烴氧化物、1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯或烷醇胺之方法。

【先前技術】

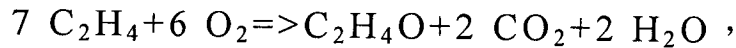
在烯烴環氧化反應中，在環氧化條件下使含有烯烴及氧氣之反應器饋料與催化劑接觸。使烯烴與氧氣反應以形成烯烴氧化物。產物混合物產生含有烯烴氧化物及典型上含有未反應之反應器饋料及燃燒產物的。

二氧化碳為環氧化過程中之副產物且可存在於反應器饋料中。在環氧化方法之工業操作下，環氧化反應器饋料係藉由將新鮮氧氣及烯烴添加至再循環氣流中而形成，該再循環氣流除未反應及再循環之氧氣及烯烴外包含大量二氧化碳、水及其他氣體。

烯烴氧化物可與水反應形成1,2-二醇，與二氧化碳反應形成1,2-碳酸酯，與醇反應形成1,2-二醇醚或與胺反應形成烷醇胺。因此，1,2-二醇、1,2-碳酸酯、1,2-二醇醚及烷醇胺可以多步驟方法製備，該方法最初包含烯烴環氧化且隨後用水、二氧化碳、醇或胺使所形成之烯烴氧化物轉化。

長久以來已知使用基於銀之催化劑來催化環氧化烯烴。眾所周知，習知基於銀之環氧化催化劑以低選擇率提供烯烴氧化物。舉例而言，當將習知催化劑用於乙烯環氧化時，對環氧乙烷之選擇率(表示為所轉化之乙烯的分率)未

達到6/7或85.7莫耳%限度以上之值。因此，基於以下反應方程式之化學計量，長期認為此限度為此反應之理論最大選擇率：



參見Kirk-Othmer之*Encyclopedia of Chemical Technology*，第3版，第9卷，1980年，第445頁。

然而，新型基於銀之催化劑對烯烴氧化物製備更具選擇性。當將新型催化劑用於乙烯環氧化時，對環氧乙烷之選擇率可達到所提及之6/7或85.7莫耳%限度以上之值。該等高度選擇性環氧化催化劑已自US-4766105及US-4761394得知。然而，對於給定環氧乙烷產率而言，與習知環氧化催化劑相比，高度選擇性環氧化催化劑採用較高反應溫度，且其展現比習知環氧化催化劑大之催化劑鈍化速率。

選擇率為產生所要之烯烴氧化物所轉化之烯烴的分率。當催化劑老化時，所轉化之烯烴的分率通常隨時間而降低且為維持烯烴氧化物製備之恆定水平，可升高反應溫度。然而，此溫度升高會不利地影響轉化為所要烯烴氧化物之選擇率。

選擇率在很大程度上決定著環氧化方法之經濟吸引力。舉例而言，環氧化方法選擇率改良1%即可大體上降低大規模環氧乙烷生產設備之年運作成本。此外，活性及選擇率在可接受之值下維持愈久，則催化劑填料可在反應器中保持愈久且獲得產物愈多。選擇率、活性的相當適度之改

良以及選擇率及活性之長期維持產生方法效率上之實質收益。

國際專利申請案 WO 2004/078737 論述當反應器饋料含有相對於總反應器饋料而言小於 2 莫耳%之二氧化碳時，在製備環氧乙烷期間高度選擇性環氧化催化劑之效能得到改良。

需要找尋一種方法來進一步改良環氧化方法，例如在製備烯烴氧化物時改良高度選擇性環氧化催化劑之選擇率同時還改良該催化劑之穩定性。

【發明內容】

本發明提供一種烯烴環氧化之方法，該方法包含使包含烯烴、氧氣及二氧化碳之反應器饋料與包含載體及沈積於該載體上之銀、銻促進劑、第一共促進劑及第二共促進劑之催化劑接觸；其中：

該二氧化碳係以按總環氧化反應器饋料計至多 3 莫耳%之量存在於該反應器饋料中；

該第一共促進劑係選自硫、磷、硼及其混合物；且

該第二共促進劑係選自鎢、鉬、鉻及其混合物。

本發明亦提供一種製備 1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯或烷醇胺之方法，該方法包含藉由根據本發明之烯烴環氧化之方法獲得烯烴氧化物及使該烯烴氧化物轉化為 1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯或烷醇胺。

【實施方式】

根據本發明，已發現可藉由使含有相對於總反應器饋料

而言為至多3莫耳%之量的二氧化碳之烯烴環氧化反應器饋料與包含銀、銻促進劑、第一共促進劑及第二共促進劑之高度選擇性環氧化催化劑接觸，來獲得催化劑穩定性(尤其選擇率穩定性)以及初始選擇率之較大改良及其他益處。

通常，環氧化催化劑為載體催化劑。載體可選自廣泛範圍之材料。該等載體材料可為天然或人造無機材料且其包括碳化矽、黏土、浮石、沸石、木炭及鹼土金屬碳酸鹽，諸如碳酸鈣。較佳為耐火載體材料，諸如氧化鋁、氧化鎂、氧化鋯、二氧化矽及其混合物。最佳載體材料為 α -氧化鋁。

載體之表面積相對於載體之重量而言可適當地為至少 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳至少 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳至少 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 且尤其至少 $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ；且表面積相對於載體之重量而言可適當地為至多 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳至多 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳至多 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 且尤其至多 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 。應瞭解如本文所用之"表面積"係指如藉由如Journal of the American Chemical Society 60 (1938)第309-316頁中所述之B.E.T. (Brunauer、Emmett及Teller)方法所測定之表面積。尤其當高表面積載體為視情況另外包含二氧化矽、鹼金屬及/或鹼土金屬組份之 α 氧化鋁載體時，高表面積載體提供改良之效能及操作穩定性。

載體之吸水率可適當地為至少 0.2 g/g ，較佳至少 0.25 g/g ，更佳至少 0.3 g/g ，最佳至少 0.35 g/g ；且吸水率可適當地為至多 0.85 g/g ，較佳至多 0.7 g/g ，更佳至多 0.65

g/g，最佳至多0.6 g/g。載體之吸水率可在0.2至0.85 g/g之範圍內，較佳在0.25至0.7 g/g之範圍內，更佳為0.3至0.65 g/g，最佳為0.3至0.6 g/g。鑒於藉由浸漬更有效地將金屬及促進劑沈積於載體上，較高吸水率可能有利。然而，在較高吸水率下，載體或由其製備之催化劑可能具有較低抗壓強度。如本文所用，認為根據ASTM C20量測吸水率且將吸水率表示為相對於載體重量而言可吸收至載體之孔隙中之水的重量。

載體可在催化劑成份沈積於載體上之前洗滌，以移除可溶性殘餘物。另外，可洗滌用以形成載體之材料(包括燃畢材料(burnout material))，以移除可溶性殘餘物。該等載體描述於以引用的方式併入本文中之US-B-6368998及WO-A2-2007/095453中。另一方面，亦可成功地使用未洗滌之載體。載體之洗滌通常在可有效地自載體移除大多數可溶性及/或可離子化材料之條件下發生。

洗滌液可為(例如)水、包含一或多種鹽之水溶液或水性有機稀釋劑。包含於水溶液中之合適鹽可包括(例如)銨鹽。合適銨鹽可包括(例如)硝酸銨、草酸銨、氟化銨及羧酸銨，諸如乙酸銨、檸檬酸銨、檸檬酸氫銨、甲酸銨、乳酸銨及酒石酸銨。合適鹽亦可包括其他類型之硝酸鹽，諸如鹼金屬硝酸鹽，例如硝酸鋰、硝酸鉀及硝酸鈉。存在於水溶液中之全部鹽的合適量可為至少0.001% w，尤其至少0.005% w，更尤其至少0.01% w且至多10% w，尤其至多1% w，例如0.03% w。可能包括或可能不包括之合適有機

稀釋劑為(例如)甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、四氫呋喃、乙二醇、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二甲基甲醯胺、丙酮或甲基乙基酮中之一或多者。

在此項技術中已知銀催化劑之製備且該等已知方法可適用於製備可實施於本發明之催化劑。在載體上沈積銀之方法包括用含有陽離子銀及/或錯合銀之銀化合物浸漬載體或載體主體，且進行還原以形成金屬銀顆粒。關於該等方法之進一步說明，可參考以引用的方式併入本文中之US-A-5380697、US-A-5739075、US-A-4766105及US-B-6368998。適當地，可使用銀分散液(例如銀溶膠)，而將銀沈積於載體上。

將陽離子銀還原為金屬銀可在乾燥催化劑之步驟期間完成，以便使還原本身不需要獨立之方法步驟。若含銀浸漬溶液包含還原劑，例如草酸鹽、乳酸鹽或甲醛，則可能為此情況。

明顯的催化活性係藉由使用相對於催化劑之重量而言銀含量為至少10 g/kg之催化劑來獲得。較佳地，催化劑包含數量為10至500 g/kg、更佳50至450 g/kg(例如105 g/kg，或120 g/kg，或190 g/kg，或250 g/kg，或350 g/kg)之銀。如本文所用，除非另外說明，否則將催化劑之重量視為包括載體及催化組份(例如銀、銻促進劑、第一及第二共促進劑及其他元素(若存在))之重量的催化劑之總重量。

用於本發明之催化劑另外包含銻促進劑組份。可將銻促進劑沈積於載體上之形式對本發明而言並不重要。舉例而

言，銻促進劑可適當地作為氧化物或氧陰離子(例如作為銻酸鹽或過銻酸鹽)以鹽或酸形式提供。

根據相對於催化劑重量之元素總量而計算，銻促進劑可以至少0.01毫莫耳/公斤、較佳至少0.1毫莫耳/公斤、更佳至少0.5毫莫耳/公斤、最佳至少1毫莫耳/公斤、尤其至少1.25毫莫耳/公斤、更尤其至少1.5毫莫耳/公斤之量存在。根據相對於催化劑重量之元素總量而計算，銻促進劑可以至多500毫莫耳/公斤、較佳至多50毫莫耳/公斤、更佳至多10毫莫耳/公斤之量存在。

用於本發明之催化劑另外包含第一共促進劑組份。第一共促進劑可選自硫、磷、硼及其混合物。第一共促進劑尤其較佳包含硫元素。

用於本發明之催化劑另外包含第二共促進劑組份。第二共促進劑組份可選自鎢、鉬、鉻及其混合物。第二共促進劑組份尤其較佳包含鎢及/或鉬，尤其鎢之元素。可將第一共促進劑及第二共促進劑組份沈積於載體上之形式對本發明而言並不重要。舉例而言，第一共促進劑及第二共促進劑組份可適當地作為氧化物或氧陰離子(例如作為鎢酸鹽、鉬酸鹽或硫酸鹽)以鹽或酸形式提供。

根據相對於催化劑重量之元素總量(亦即，硫、磷及/或硼之總量)而計算，第一共促進劑可以至少0.2毫莫耳/公斤、較佳至少0.3毫莫耳/公斤、更佳至少0.5毫莫耳/公斤、最佳至少1毫莫耳/公斤、尤其至少1.5毫莫耳/公斤、更尤其至少2毫莫耳/公斤之總量存在。根據相對於催化劑重量

之元素總量而計算，第一共促進劑可以至多50毫莫耳/公斤、較佳至多40毫莫耳/公斤、更佳至多30毫莫耳/公斤、最佳至多20毫莫耳/公斤、尤其至多10毫莫耳/公斤、更尤其至多6毫莫耳/公斤之總量存在。

根據相對於催化劑重量之元素總量(亦即，鎢、鉬及/或鉻之總量)而計算，第二共促進劑組份可以至少0.1毫莫耳/公斤、較佳至少0.15毫莫耳/公斤、更佳至少0.2毫莫耳/公斤、最佳至少0.25毫莫耳/公斤、尤其至少0.3毫莫耳/公斤、更尤其至少0.4毫莫耳/公斤之總量存在。根據相對於催化劑重量之元素總量而計算，第二共促進劑可以至多40毫莫耳/公斤、較佳至多20毫莫耳/公斤、更佳至多10毫莫耳/公斤、最佳至多5毫莫耳/公斤之總量存在。

在一實施例中，第一共促進劑與第二共促進劑之莫耳比率可大於1。在此實施例中，第一共促進劑與第二共促進劑之莫耳比率較佳可為至少1.25，更佳為至少1.5，最佳為至少2，尤其為至少2.5。第一共促進劑與第二共促進劑之莫耳比率可為至多20，較佳為至多15，更佳為至多10。

在一實施例中，銻促進劑與第二共促進劑之莫耳比率可大於1。在此實施例中，銻促進劑與第二共促進劑之莫耳比率較佳可為至少1.25，更佳至少1.5。銻促進劑與第二共促進劑之莫耳比率可為至多20，較佳至多15，更佳至多10。

在一實施例中，催化劑包含相對於催化劑之重量而言大於1毫莫耳/公斤之量的銻促進劑，且沈積於載體上之第一

共促進劑及第二共促進劑之總量根據相對於催化劑重量之元素總量(亦即，硫、磷、硼、鎢、鉬及/或鉻之總量)而計算，可為至多3.8毫莫耳/公斤。在此實施例中，第一共促進劑及第二共促進劑之總量較佳可為每公斤催化劑至多3.5毫莫耳，更佳至多3毫莫耳。在此實施例中，第一共促進劑及第二共促進劑之總量較佳可為每公斤催化劑至少0.1毫莫耳，更佳至少0.5毫莫耳，最佳至少1毫莫耳。

催化劑較佳可另外包含沈積於載體上之其他元素。適當其他元素可為氮、氟、鹼金屬、鹼土金屬、鈦、鉛、鋳、釩、鉍、鈦、鉭、鈮、鎳及鎳以及其混合物中之一或多者。鹼金屬較佳係選自鋰、鉀、鈉及銣。鹼金屬最佳為鋰、鉀及/或銣。鹼土金屬較佳係選自鈣、鎂及鋇。較佳地，根據相對於催化劑重量之元素總量而計算，其他元素可以0.01至500毫莫耳/公斤、更佳0.05至100毫莫耳/公斤之總量存在於催化劑中。其他元素可以任何形式提供。舉例而言，鹼金屬或鹼土金屬之鹽或氫氧化物係合適的。舉例而言，鋰化合物可為氫氧化鋰或硝酸鋰。

在一實施例中，催化劑較佳可另外包含沈積於載體上之鉀促進劑。尤其當用於製備催化劑之載體含有低含量之可浸出鉀時，額外鉀促進劑係較佳的。舉例而言，當載體含有相對於載體重量而言小於85 ppmw、適當至多80 ppmw、更適當至多75 ppmw、最適當至多65 ppmw(相同基準)之量的硝酸可浸出鉀時，額外鉀促進劑尤其較佳。當載體含有相對於載體重量而言小於40 ppmw、適當至多35

ppmw、更適當至多 30 ppmw 之量的水可浸出鉀時，額外鉀促進劑尤其較佳。在此實施例中，根據相對於催化劑重量之所沈積之鉀總量而計算，鉀促進劑可以至少 0.5 毫莫耳/公斤、較佳至少 1 毫莫耳/公斤、更佳至少 1.5 毫莫耳/公斤、最佳至少 1.75 毫莫耳/公斤之量沈積。基於相同基準，鉀促進劑可以至多 20 毫莫耳/公斤、較佳至多 15 毫莫耳/公斤、更佳至多 10 毫莫耳/公斤、最佳至多 5 毫莫耳/公斤之量沈積。基於相同基準，鉀促進劑可以 0.5 至 20 毫莫耳/公斤、較佳 1 至 15 毫莫耳/公斤、更佳 1.5 至 7.5 毫莫耳/公斤、最佳 1.75 至 5 毫莫耳/公斤範圍內之量沈積。如下文所述，尤其當在反應饋料含有低含量之二氧化碳之條件下操作時，根據此實施例製備之催化劑可展現催化劑之選擇率、活性及/或穩定性之改良。

在一實施例中，催化劑較佳可含有使得催化劑之水可萃取鉀之量相對於催化劑重量而言可為至少 1.25 毫莫耳/公斤、適當至少 1.5 毫莫耳/公斤、更適當至少 1.75 毫莫耳/公斤(相同基準)之量的鉀。適當地，催化劑可含有至多 10 毫莫耳/公斤、更適當至多 7.5 毫莫耳/公斤、最適當至多 5 毫莫耳/公斤(相同基準)之量的水可萃取鉀。適當地，催化劑可含有 1.25 至 10 毫莫耳/公斤、更適當 1.5 至 7.5 毫莫耳/公斤、最適當 1.75 至 5 毫莫耳/公斤(相同基準)範圍內之量的水可萃取鉀。水可萃取鉀之來源可源自於載體及/或催化組份。將催化劑中水可萃取鉀之量視為可自催化劑中萃取之水可萃取鉀之量。萃取涉及將 2 公克催化劑樣品藉由在

100°C下在每份25公克之去離子水中加熱5分鐘來萃取3次且藉由使用已知方法(例如原子吸收光譜法)來測定合併之萃取物中鉀之量。

如本文所用，除非另外說明，否則將存在於催化劑中之鹼金屬之量及存在於載體中之水可浸出組份之量視為可在100°C下用去離子水自催化劑或載體中萃取之鹼金屬或水可浸出組份之量。萃取法涉及將10公克催化劑或載體樣品藉由在100°C下在每份20毫升之去離子水中加熱5分鐘來萃取3次且藉由使用已知方法(例如原子吸收光譜法)來測定合併之萃取物中之相關金屬。

如本文所用，除非另外說明，否則將存在於催化劑中之鹼土金屬之量及存在於載體中之酸可浸出組份之量視為可在100°C下用去離子水中之10% w硝酸自催化劑或載體萃取之鹼土金屬或酸可浸出組份之量。萃取法涉及將10公克催化劑或載體樣品藉由與每份100 ml之10% w硝酸一起沸騰30分鐘(1 atm.，亦即101.3 kPa)來萃取且藉由使用已知方法(例如原子吸收光譜法)來測定合併之萃取物中之相關金屬。參考以引用的方式併入本文中之US-A-5801259。

儘管本發明之環氧化方法可以多種方式進行，但較佳以氣相法進行，亦即通常在填充床中使反應器饋料以氣相形式與以固體材料形式存在之催化劑接觸的方法。一般該方法係以連續法進行。

本發明方法之反應器饋料包含烯烴、氧氣及一定量之二氧化碳。用於本發明之環氧化方法之烯烴可為任何烯烴，

諸如芳族烯烴(例如苯乙烯);或二烯烴(不論共軛與否),例如1,9-癸二烯或1,3-丁二烯。通常,烯烴為單烯烴,例如2-丁烯或異丁烯。烯烴較佳為單- α -烯烴,例如1-丁烯或丙烯。最佳烯烴為乙烯。適當地,可使用烯烴之混合物。

存在於反應器饋料中之烯烴之量可在廣泛範圍內選擇。通常,存在於反應器饋料中之烯烴的量相對於總反應器饋料而言為至多80莫耳%。較佳地,基於相同基準,其在0.5至70莫耳%、尤其1至60莫耳%之範圍內。如本文所用,將反應器饋料視為與催化劑接觸之組合物。

本發明之環氧化方法可基於空氣或基於氧氣,參見"Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology",第3版,第9卷,1980年,第445-447頁。在基於空氣之方法中,將空氣或富含氧氣之空氣用作氧化劑之來源,而在基於氧氣之方法中,將高純度(至少95莫耳%)或極高純度(至少99.5莫耳%)氧氣用作氧化劑之來源。關於基於氧氣之方法的進一步說明,可參考以引用的方式併入本文中之US-6040467。目前大多數環氧化設備係基於氧氣的且此係本發明之較佳實施例。

存在於反應器饋料中之氧氣之量可在廣泛範圍內選擇。然而,實際上,氧氣一般係以避免可燃狀態之量應用。所用之氧氣的量通常在總反應器饋料之1至15莫耳%、更通常2至12莫耳%之範圍內。

為保持在可燃狀態以外,當烯烴之量增加時可降低存在於反應器饋料中之氧氣的量。實際之安全操作範圍以及反

應器饋料組成亦視諸如反應溫度及壓力之反應條件而定。

本發明之優點在於，當在含有銀、銻促進劑、第一共促進劑及第二共促進劑之催化劑存在下在使得反應器饋料含有低含量之二氧化碳之加工條件下進行環氧化方法時，可觀察到初始選擇率及選擇率穩定性得到出乎意料的改良。在烯烴氧化物製程中，典型環氧化反應器饋料通常包含相對於總反應器饋料而言超過4莫耳%之量的二氧化碳。本發明之方法係在反應器饋料中之二氧化碳的量相對於總反應器饋料而言為至多3莫耳%、較佳小於2.5莫耳%、更佳小於2莫耳%、最佳小於1.5莫耳%、尤其小於1.2莫耳%、更尤其小於1莫耳%、最尤其至多0.75莫耳%之條件下進行。在本發明之常規實施中，存在於反應器饋料中之二氧化碳之量相對於總反應器饋料而言為至少0.1莫耳%，或至少0.2莫耳%，或至少0.3莫耳%。

相對於所要烯烴氧化物形成而言，反應改質劑可存在於反應器饋料中以提高選擇率，抑制烯烴或烯烴氧化物至二氧化碳及水之不當氧化。許多有機化合物，尤其有機鹵化物及有機氮化合物可用作反應改質劑。亦可使用氮氧化物、有機硝基化合物(諸如硝基甲烷、硝基乙烷及硝基丙烷)、胼、胍或氨。通常認為在烯烴環氧化操作條件下，含氮反應改質劑為硝酸鹽或亞硝酸鹽之前驅體，亦即其為所謂之形成硝酸鹽或亞硝酸鹽之化合物。關於含氮反應改質劑之進一步說明，可參考以引用的方式併入本文中之EP-A-3642及US-A-4822900。

有機鹵化物，尤其有機溴化物且更尤其有機氯化物為較佳之反應改質劑。較佳有機鹵化物為氯代烴或溴代烴。更佳地，其係選自氯甲烷、氯乙烷、二氯乙烷、二溴乙烷、氯乙烯或其混合物之群。最佳反應改質劑為氯乙烷、氯乙烯及二氯乙烷。

合適氮氧化物具有通式 NO_x ，其中 x 在1至2之範圍內，且包括(例如) NO 、 N_2O_3 及 N_2O_4 。合適有機氮化合物為硝基化合物、亞硝基化合物、胺類、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。在較佳實施例中，硝酸鹽或亞硝酸鹽形成化合物(例如，氮氧化物及/或有機氮化合物)與有機鹵化物(尤其有機氯化物)一起使用。

當在反應器饋料中以例如相對於總反應器饋料而言至多0.1莫耳%(例如 0.01×10^{-4} 至0.01莫耳%)之小數量使用時，反應改質劑通常係有效的。尤其當烯烴為乙烯時，反應改質劑較佳係以相對於總反應器饋料而言為 0.1×10^{-4} 至 500×10^{-4} 莫耳%、尤其 0.2×10^{-4} 至 200×10^{-4} 莫耳%之量存在於反應器饋料中。

除烯烴、氧氣及反應改質劑以外，反應器饋料還可含有一或多種可選組份，諸如惰性氣體及飽和烴。惰性氣體(例如氮氣或氬氣)可以30至90莫耳%、通常40至80莫耳%之量存在於反應器饋料中。合適飽和烴類為甲烷及乙烷。若存在飽和烴，則其可以相對於總反應器饋料而言達80莫耳%、尤其達75莫耳%之量存在。其通常係以至少30莫耳%、更通常至少40莫耳%之量存在。可將飽和烴添加至反

應器饋料中以提高氧氣易燃性極限。

環氧化方法可使用選自廣泛範圍之反應溫度進行。較佳地，反應溫度在150至325°C之範圍內，更佳在180至300°C之範圍內。

環氧化方法較佳在1000至3500 kPa範圍內之反應器入口壓力下進行。"GHSV"或氣體每小時空間速度為在正常溫度及壓力(0°C, 1 atm, 亦即101.3 kPa)下每小時通過一個單位體積填充催化劑之氣體的單位體積。較佳地，當環氧化方法為涉及填充催化劑床之氣相方法時，GHSV在1500至10000 NI/(l.h)之範圍內。較佳地，該方法係以每小時每立方公尺催化劑製備0.5至10千莫耳烯烴氧化物、尤其每小時每立方公尺催化劑製備0.7至8千莫耳烯烴氧化物之範圍內(例如每小時每立方公尺催化劑製備5千莫耳烯烴氧化物)之工作率進行。如本文所用，工作率為每小時每單位體積催化劑所製備之烯烴氧化物的量且選擇率為相對於所轉化之烯烴莫耳量而言所形成之烯烴氧化物之莫耳量。適當地，該方法係在產物混合物中之烯烴氧化物分壓在5至200 kPa範圍內(例如11 kPa、27 kPa、56 kPa、77 kPa、136 kPa及160 kPa)之條件下進行。應瞭解如本文所用之術語"產物混合物"係指自環氧化反應器之出口回收之產物。

所製備之烯烴氧化物可藉由使用此項技術中已知之方法自產物混合物中回收，例如藉由自反應器出口流中吸收烯烴氧化物於水中且視情況藉由蒸餾自水溶液中回收烯烴氧化物。至少一部分含有烯烴氧化物之水溶液可應用於隨後

之過程中以使烯烴氧化物轉化為1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯或烷醇胺。

可使環氧化製程中製得之烯烴氧化物轉化為1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯或烷醇胺。因為本發明產生用於製備烯烴氧化物之更有吸引力之方法，所以其同時產生包含製備本發明之烯烴氧化物及隨後使用所獲得之烯烴氧化物製備1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯及/或烷醇胺的更有吸引力之方法。

向1,2-二醇或1,2-二醇醚之轉化可包含(例如)適當地使用酸性或鹼性催化劑使烯烴氧化物與水反應。舉例而言，為主要製備1,2-二醇及較少1,2-二醇醚，可在液相反應中在酸催化劑(例如以總反應混合物計0.5-1.0% w之硫酸)存在下，在50-70°C下在1巴之絕對壓力下，或在氣相反應中在130-240°C及20-40巴之絕對壓力下，較佳在不存在催化劑之情況下使烯烴氧化物與10倍莫耳過量之水反應。如此大量之水的存在可有利於選擇性地形成1,2-二醇且可對反應放熱起吸收作用，從而有助於控制反應溫度。若降低水之比例，則反應混合物中1,2-二醇醚之比例升高。因此所產生之1,2-二醇醚可為二醚、三醚、四醚或更多元醚。可供選擇的1,2-二醇醚可能藉由以醇替換至少一部分水，藉由用醇，尤其一級醇(諸如甲醇或乙醇)使烯烴氧化物轉化來製備。

可藉由使烯烴氧化物與二氧化碳反應使烯烴氧化物轉化為相應1,2-碳酸酯。若需要，則可隨後藉由使1,2-碳酸酯

與水或醇反應以形成1,2-二醇來製備1,2-二醇。關於適用方法，可參考以引用的方式併入本文中之US-6080897。

向烷醇胺之轉化可包含(例如)使烯烴氧化物與氨反應。為有利於單烷醇胺之製備通常使用無水氨。關於適用於使烯烴氧化物轉化為烷醇胺之方法，可參考(例如)以引用的方式併入本文中之US-A-4845296。

1,2-二醇及1,2-二醇醚可用於多種工業應用中，例如用於食物、飲料、煙草、化妝品、熱塑性聚合物、可固化樹脂系統、清潔劑、傳熱系統等領域。1,2-碳酸酯可用作稀釋劑，尤其用作溶劑。烷醇胺可用於(例如)處理("脫硫")天然氣。

除非另外指定，否則本文所提及之低分子量有機化合物(例如烯烴、1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯、烷醇胺及反應改質劑)通常具有至多40個碳原子，更通常為至多20個碳原子，尤其為至多10個碳原子，更尤其為至多6個碳原子。如本文所界定，碳原子數量(亦即碳數)之範圍包括對於該等範圍之界限所指定之數量。

在大體地描述了本發明後，可藉由參考以下實例獲得進一步理解，除非另外說明，否則該等實例僅為說明之目的而提供而不意欲限制本發明。

實例

實例1-儲備銀溶液之製備：

此實例描述用於製備實例2中之催化劑A之儲備銀浸漬溶液的製備。

藉由以下程序製備銀-胺-草酸鹽儲備溶液：

在5公升不鏽鋼燒杯中，將415 g試劑級氫氧化鈉溶解於2340 ml去離子水中，且將溫度調節至50°C。

在4公升不鏽鋼燒杯中，將1699 g高純度"Spectropure"硝酸銀溶解於2100 ml去離子水中，且將溫度調節至50°C。

在攪拌下將氫氧化鈉溶液緩慢添加至硝酸銀溶液中，同時維持溶液溫度為50°C。將此混合物攪拌15分鐘。藉由按需要添加氫氧化鈉溶液使溶液之pH值維持在10以上。

將水自混合步驟中所產生之沈澱移除且量測含有鈉及硝酸根離子之水的電導率。將數量等於所移除之量的新鮮去離子水添加回銀溶液中。將溶液在40°C下攪拌15分鐘。重複該過程直至所移除之水的電導率小於90微姆歐/公分為止。隨後添加1500 ml新鮮去離子水。以約100 g之增量添加630 g高純度二水合草酸。將溫度維持在40°C(±5°C)下且在添加最後130 g二水合草酸期間監控溶液之pH值以確保pH值在延長之時段內不降至7.8以下。將水自此混合物中移除以留下高度濃縮之含銀漿料。將草酸銀漿料冷卻至30°C。

添加699 g 92重量%之乙二胺(8%去離子水)，同時維持溫度不大於30°C。將最終溶液用作儲備銀浸漬溶液以用於製備催化劑A。

實例2-催化劑之製備：

催化劑A：

催化劑A係藉由以下程序製備：向296.7 g比重為1.545 g/ml之儲備銀溶液中添加0.2723 g於2 g 1:1之乙二胺/水中

之高鉻酸鉍、0.0759 g溶解於2 g 1:1之氨/水中之偏鉬酸鉍、0.1299 g溶解於2 g水中之單水合硫酸鉍及0.3194 g溶解於水中之單水合氫氧化鉍。添加額外之水以將溶液之比重調節至1.528 g/ml。將100 g所得溶液與0.2727 g 50% w 氫氧化鉍溶液混合，從而製備最終浸漬溶液。將含有30 g 載體A中空圓柱體(參見以下表I)之容器抽空至20 mm Hg歷時1分鐘且當在真空下時，將最終浸漬溶液添加至載體A中，隨後釋放真空且使載體接觸液體歷時3分鐘。隨後將經浸漬之載體A在500 rpm下離心2分鐘以移除過量液體。將經浸漬之載體A置放於振動式震盪器中且在250°C下在以速率16.2 Nl/h流動的空氣中乾燥7分鐘，從而產生催化劑A。

催化劑A之最終組成包含以下各項(基於孔隙體積浸漬而計算)：17.2% w 銀；2毫莫耳Re/公斤；0.6毫莫耳W/公斤；2毫莫耳S/公斤；19毫莫耳Li/公斤；及5.6毫莫耳Cs/公斤。該等值係相對於催化劑之重量。

表 I

載體A特徵	
表面積(m ² /g)	0.75
吸水率(%)	47.2
裝填密度(kg/m ³)	837
α氧化鋁含量(%)	98.4
硝酸可浸出物，ppmw：	
Na	116
K	87
Ca	567
Al	607
Mg	81
SiO ₂	1474

催化劑 B：

以與催化劑 A 類似之方式使用載體 B 製備催化劑 B。催化劑 B 之最終組成包含以下各項(基於孔隙體積浸漬而計算)：17.2% w 銀；2 毫莫耳 Re/公斤；0.6 毫莫耳 W/公斤；15 毫莫耳 Li/公斤；及 3.8 毫莫耳 Cs/公斤。該等值係相對於催化劑之重量。

以上催化劑之鉅量為對於催化劑之初始選擇率效能而言最佳之鉅量。

表 II

載體 B 特性	
表面積(m ² /g)	0.73
吸水率(%)	49
裝填密度(kg/m ³)	811
α 氧化鋁含量(%)	98.4
硝酸可浸出物, ppmw:	
Na	121
K	86
Ca	549
Al	648
Mg	71
SiO ₂	1146

實例 3-催化劑之測試：

將催化劑用於自乙烯及氧氣製備環氧乙烷。為進行此製備，將 3 至 5 g 壓碎催化劑樣品裝入不鏽鋼 U 形管中。將每一管子浸於熔融金屬浴(熱介質)中且將末端與氣流系統連接。調節所用之催化劑的重量及入口氣體流速以得到如針對未壓碎催化劑所計算為 3300 NI/(l.h) 之氣體每小時空間速度。入口氣體壓力為 1550 kPa(絕對壓力)。

在啟動之前，將催化劑在280°C下用11.4莫耳%氧氣、7莫耳%二氧化碳與81.6莫耳%氮氣之氣體混合物預處理3小時。隨後將反應器冷卻至240°C且引入測試氣體混合物。在"單流式(once-through)"操作中，初始氣體混合物穿過催化劑床且由30體積%之乙烯、8體積%之氧氣、5體積%之二氧化碳、57體積%之氮氣及1.0至4.0百萬分率(以體積計)(ppmv)之氯乙烷組成。在催化劑之測試期間，調節溫度以便在出口氣流中獲得3.09體積%之恆定環氧乙烷含量。改變氯乙烷之量以獲得最大選擇率。使催化劑A另外經受使氯乙烷減少至零歷時24小時之條件，在此期間將溫度改變至260°C。對於催化劑A而言，將初始氣體混合物用於測試運作之最初10天。對於催化劑B而言，將初始氣體混合物用於測試運作之最初18天。在此初始測試期間之後，將氣體混合物改變為含有30體積%之乙烯、8體積%之氧氣、1體積%之二氧化碳、61體積%之氮氣及1.0至4.0百萬分率(以體積計)(ppmv)之氯乙烷，使其維持於測試運作之其餘部分。

在催化劑之測試期間，調節溫度以便在出口氣流中達到3.09體積%之恆定環氧乙烷含量。改變氯乙烷之量以獲得最大選擇率。在操作之2至3週之間，一旦在氣體混合物中二氧化碳之量降低至1莫耳%(相對於總氣體混合物而言)之後過程平衡，即量測在此生產率水平下之初始效能數據。隨時間量測其他選擇率及溫度值以獲得催化劑穩定性數據。

如自表 III 中之數據所觀察，與使用催化劑 B 之比較性環氧化方法相比，在相同環氧乙烷製備水平下，本發明之使用催化劑 A 之環氧化方法展現初始選擇率及選擇率穩定性得到出乎意料的改良。

表 III

催化劑	初始選擇率 (%)	初始溫度 (°C)	選擇率 (%) 運作時間=86天 [Δ %S]	溫度 (°C) 運作時間=86天 [Δ °C]	選擇率 (%) 運作時間=229天 [Δ %S]	溫度 (°C) 運作時間=229天 [Δ °C]	選擇率 (%) 運作時間=386天 [Δ %S]	溫度 (°C) 運作時間=386天 [Δ °C]
A*)	91	245	91 [0]	252 [7]	89 [-2]	262 [17]	88.4 [-2.6]	266 [21]
B**)	89.7	245	88.8 [-0.9]	250 [5]	87.2 [-2.5]	256 [11]	***	***

*) 本發明之方法
 **) 比較性方法
 ***) 數據無法得到

實例 4：

催化劑 C 係使用載體 C 製備且具有以下之最終組成(基於孔隙體積浸漬而計算)：17.5% w 銀；2 毫莫耳 Re/公斤；0.6 毫莫耳 W/公斤；2 毫莫耳 S/公斤；19 毫莫耳 Li/公斤；2 毫莫耳 K/公斤；及 3.8 毫莫耳 Cs/公斤。該等值係相對於催化劑之重量。使用高錳酸鉍、偏錳酸鉍、硫酸鉍、氫氧化鋰、硝酸鉀及氫氧化鉍來製備催化劑 C。

表 IV

載體 C 特性	
表面積(m ² /g)	0.73
吸水率(%)	47.8
裝填密度(kg/m ³)	838
α 氧化鋁含量(%)	98.4
硝酸可浸出物, ppmw:	
Na	131
K	83
Ca	533
Al	655
Mg	74
SiO ₂	1456

用 12.24 kg 呈中空圓柱體形式之完整催化劑顆粒裝填管狀中試反應器(pilot reactor)，該中空圓柱體具有 8 mm 之標稱外徑、1 mm 之標稱內徑及 8 mm 之標稱長度。經 17 小時將環繞管狀反應器之冷卻劑(水)自 40°C 加熱至 220°C 且將 GHSV 為 1100 NI/l/h 之 N₂ 氣流引入反應器管中。一旦冷卻劑溫度達到 220°C，即將乙烯添加至反應器饋料氣體中且

使之達到25體積%。在達到所要之乙烯濃度之後，將空氣引入反應器饋料中以引發乙烯與氧氣形成環氧乙烷之反應。基本上在將空氣引入反應器中之同時引入氯乙烷且使之達到2-2.5 ppmv之濃度。在隨後6小時之操作期間，提高空氣饋給速率直至在反應器入口達到4.0體積%之氧氣濃度。當增加氧氣時，將冷卻劑溫度升高至235°C，引入二氧化碳且使之達到0.8體積%，且使總流速增加至3320 NI/l/h之GHSV。整個實驗期間使反應器之入口壓力維持為241 psig。引入總計每公斤催化劑0.15公克氯乙烷。對於隨後之17小時而言，將氯乙烷減少至1.4 ppmv且使所有其他條件保持恆定為3320 NI/l/h之GHSV、235°C冷卻劑溫度、241 psig入口壓力及25:4:0.8之乙烯/氧氣/二氧化碳組成。在隨後之7小時期間，將乙烯自25體積%升高至35體積%，將氧氣自4.0體積%升高至7.5體積%且將氯乙烷自1.4 ppmv升高至1.91 ppmv。使所有其他氣流及組成保持恆定。在此步驟結束時，將冷卻劑溫度調節至227°C以在反應器出口獲得2.7體積%之環氧乙烷濃度。在接下來之24小時期間，將氯乙烷濃度升高至2.05 ppmv以獲得最佳催化劑選擇率。在啟動過程結束時(亦即在步驟6期間)，在228°C之溫度下選擇率為90.3%。變動反應器條件的詳情展示於表V中。

表 V

步驟	溫度, °C	GHSV, NI/l/h	O ₂ , %	C ₂ H ₄ , %	CO ₂ , %	氯乙烷, ppmv	時間, h
1	40至220	1100	0	0	0	0	17
2	220	1100	0	25	0	0	1
3	220至235	1100至3320	0至4	25	0-0.8	2至2.5	6
4	235	3320	4	25	0.8	1.4	17
5	235至227	3320	4至7.5	25至35	0.8	1.4至1.91	7
6	228	3320	7.5	35	0.8	2.05	24

在啟動過程及初始環氧化製備期間，可將乙烯之量維持在恆定水平且可使用不同之量，例如乙烯之量可為25莫耳%、35莫耳%或40莫耳%。氧氣之量可在易燃性極限內變化。步驟4之時間長短可自1至30小時變化，對於較高製備水平而言較短時段可為較佳。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種烯烴環氧化之方法，其包含使包含烯烴、氧氣及二氧化碳之反應器饋料與包含載體及沈積於該載體上之銀、銻促進劑、第一共促進劑及第二共促進劑之催化劑接觸；其中

該二氧化碳係以按總環氧化反應器饋料計至多3莫耳%之量存在於該反應器饋料中；

該第一共促進劑係選自硫、磷、硼及其混合物；且

該第二共促進劑係選自鎢、鉬、鉻及其混合物；

一種製備1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯或烷醇胺之方法。

六、英文發明摘要：

A process for the epoxidation of an olefin comprising contacting a reactor feed comprising an olefin, oxygen, and carbon dioxide, with a catalyst comprising a carrier and, deposited on the carrier, silver, a rhenium promoter, a first co-promoter, and a second co-promoter; wherein the carbon dioxide is present in the reactor feed in a quantity of at most 3 mole percent based on the total epoxidation reactor feed; the first co-promoter is selected from sulfur, phosphorus, boron, and mixtures thereof; and the second co-promoter is selected from tungsten, molybdenum, chromium, and mixtures thereof; a process for preparing a 1,2-diol, a 1,2-diol ether, a 1,2-carbonate, or an alkanolamine.

十、申請專利範圍：

1. 一種烯烴環氧化之方法，該方法包含使包含烯烴、氧氣及二氧化碳之反應器饋料與包含載體及沈積於該載體上之銀、銻促進劑、第一共促進劑及第二共促進劑之催化劑接觸；其中：
 - 該二氧化碳係以按總環氧化反應器饋料計至多3莫耳%之量存在於該反應器饋料中；
 - 該第一共促進劑係選自硫、磷、硼及其混合物；且
 - 該第二共促進劑係選自鎢、鉬、鉻及其混合物。
2. 如請求項1之方法，其中二氧化碳之量按總環氧化反應器饋料計小於2莫耳%，尤其小於1.2莫耳%，更尤其為按總環氧化反應器饋料計至多0.75莫耳%。
3. 如請求項1或2之方法，其中二氧化碳之量按總環氧化反應器饋料計在0.2至小於1.5莫耳%之範圍內，尤其按總環氧化反應器饋料計在0.3至小於1莫耳%之範圍內。
4. 如請求項1或請求項2-3中任一項之方法，其中該烯烴包含乙烯。
5. 如請求項1或請求項2-4中任一項之方法，其中該第二共促進劑包含鎢。
6. 如請求項1或請求項2-4中任一項之方法，其中該第二共促進劑包含鉬。
7. 如請求項1或請求項2-6中任一項之方法，其中該第一共促進劑包含硫。
8. 如請求項1或請求項2-7中任一項之方法，其中該催化劑

進一步包含選自以下者之另一元素：氮、氟、鹼金屬、鹼土金屬、鈦、鉛、鋳、鈇、鉍、鈳、鉭、鉭、鎳、鎳、鎳、鎳、鎳、鎳、鎳、鎳及其混合物。

9. 如請求項1或請求項2-8中任一項之方法，其中該催化劑具有相對於該催化劑之重量而言在1.25至10毫莫耳/公斤範圍內、尤其相對於該催化劑之重量而言在1.5至7.5毫莫耳/公斤範圍內之量的水可萃取鉀。
10. 如請求項1或請求項2-9中任一項之方法，其中該催化劑進一步包含沈積於該載體上之相對於該催化劑之重量而言至少0.5毫莫耳/公斤、尤其相對於該催化劑之重量而言至少1.5毫莫耳/公斤之量的鉀促進劑。
11. 如請求項1或請求項2-10中任一項之方法，其中該鉀促進劑係以相對於該催化劑之重量而言在0.1至50毫莫耳/公斤範圍內之量存在。
12. 如請求項1或請求項2-11中任一項之方法，其中該鉀促進劑與該第二共促進劑之莫耳比率大於1，尤其為至少1.5。
13. 如請求項1或請求項2-12中任一項之方法，其中該第一共促進劑係以相對於該催化劑之重量而言在0.2至50毫莫耳/公斤範圍內之量存在，且該第二共促進劑係以相對於該催化劑之重量而言在0.1至40毫莫耳/公斤範圍內之量存在。
14. 如請求項1或請求項2-13中任一項之方法，其中該第一共促進劑與該第二共促進劑之莫耳比率大於1，尤其為至

少 1.5，更尤其為至少 2。

15. 一種製備 1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯或烷醇胺之方法，其包含使烯烴氧化物轉化為該 1,2-二醇、該 1,2-二醇醚、該 1,2-碳酸酯或該烷醇胺，其中該烯烴氧化物已藉由如請求項 1 或請求項 2-14 中任一項之製備烯烴氧化物之方法來製備。

七、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：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)