

# 公告本

|      |                      |
|------|----------------------|
| 申請日期 | 84.12.8              |
| 案 號  | 84113104             |
| 類 別  | C07C41/05, B61J20/10 |

303357

A4  
C4

303357

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

|        |               |                                                                |
|--------|---------------|----------------------------------------------------------------|
| 一、發明名稱 | 中 文           | 沸石狀鈦矽酸鹽催化的環氧作用之改良方法                                            |
|        | 英 文           | IMPROVED PROCESS FOR TITANIUM SILICALITE-CATALYZED EPOXIDATION |
| 二、發明人  | 姓 名           | (1) 蓋 L. 克羅可<br>(2) 約翰 G. 拉傑克                                  |
|        | 國 籍           | 美 國                                                            |
|        | 住、居所          | (1) 美國德拉瓦州維明頓市利德吉路1514號<br>(2) 美國賓州得文市克洛維利路669號                |
| 三、申請人  | 姓 名<br>(名稱)   | 美商·阿可化學技術公司                                                    |
|        | 國 籍           | 美 國                                                            |
|        | 住、居所<br>(事務所) | 美國德拉瓦州格林維爾肯耐特公路4001號238室<br>格林維爾路口二                            |
|        | 代 表 人<br>姓 名  | 約翰 M. 華格納                                                      |



(由本局填寫)

|        |  |
|--------|--|
| 承辦人代碼： |  |
| 大類：    |  |
| IPC分類： |  |

B6

美 國（地區） 申請專利，申請日期：                  案號：                  ，☐有 ☐無主張優先權

1994, 11, 16              08/340700

1995, 2, 28                08/396319

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

有關微生物已寄存於：\_\_\_\_\_，寄存日期：\_\_\_\_\_，寄存號碼：\_\_\_\_\_

## 五、發明說明( 1 )

### 發明領域

本發明係關於提高烯烴環氧化反應之效率之方法。特別本發明係有關於一種環氧化方法，其中沸石狀鈦矽酸鹽於過氧化氫及低濃度非鹼性鹽存在下，用來催化對應於起始烯烴之環氧化物之生成。

### 發明背景

眾所周知烯烴屬化合物使用過氧化氫之過氧化反應可藉某些含鈦原子之合成沸石有效催化(例如參見美國專利4,833,260)。雖然對期望的環氧化物之選擇性通常高，但美國專利4,824,976提示當環氧化反應於質子性介質(如水或醇)進行時，出現的非選擇性開環反應可經由於反應前或於反應中使用適當酸中和劑處理觸媒加以抑制。中和劑據稱可中和觸媒表面上容易促成副產物生成的酸基。根據該專利案，中和可使用水溶性鹼性物質達成，水溶性鹼性物質係選自強鹼如NaOH及KOH及弱鹼如NH<sub>4</sub>OH，Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，NaHCO<sub>3</sub>，Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>及類似的鉀及鋰鹽包含K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，KHCO<sub>3</sub>，LiHCO<sub>3</sub>及K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>，含1至10個碳原子之羧酸之鹼鹽及／或鹼土鹽，及含1至10個碳原子之鹼及／或鹼土醇酸鹽。

### 發明概述

發明人今日出乎意外的發現經由於低濃度非鹼性鹽存在下，進行沸石狀鈦矽酸鹽催化的環氧化反應，對環氧化物的選擇性可明顯改善，而不會對過氧化氫轉化速率產生不利的影響。鑑於業界認知此種結果乃出人意外者，如美

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明( 2 )

國專利 4,824,976 可證，業界認為沸石狀鈦矽酸鹽必需使用鹼性物質或矽烷化反應處理，俾促進環氧化物選擇性。又，先前報告於環氧化反應過程中存在有相當高濃度非鹼性鹽(如氯化鋰及硝酸鈉)會降低某些烯烴之環氧化物反應速率，也對環氧反應選擇性產生不良影響【(參見 Clerici et al., J. Catalysis 140, 71-83 (1993))】。如此，發現此等鹽類可以低濃度真正用於提高使用沸石狀鈦矽酸鹽觸媒之環氧化物產率乃出乎意外者。

本發明提供一種環氧化烯烴之方法，包括烯烴與環氧化氫於反應區段，與沸石狀鈦矽酸鹽觸媒、及可有效改良對環氧化物之選擇性之數量之非鹼性鹽存在下反應。

發明之詳細說明

本發明用做氧化劑之過氧化氫  $H_2O_2$  可由適當來源獲得，包含例如使用空氣或其它分子氧來源自動氧化第二醇類。適當第二醇類包含脂族醇如異丙醇及環己醇，及芳族醇如  $\alpha$ -甲基苯甲醇及蒽氫醌(包含烷基取代蒽氫醌)。如此生產的粗反應產物可直接用於本發明之環氧化方法，或若有所需，於使用前經純化，分餾，濃縮，離子交換或以其他方式處理。例如呈自動氧化反應副產物生成的酮可全體或部份藉蒸餾(酮之揮發性相當高)或使用水抽取(若酮大體不與水溶混或不溶於水)由過氧化氫分離。過氧化氫另外可於原地生產，例如於反應區段於可有效同時完成第二醇之自動氧化反應及烯烴環氧化反應之條件下，組合氧，第二醇，烯烴，沸石狀鈦矽酸鹽及非鹼性鹽。概略而言，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(3)

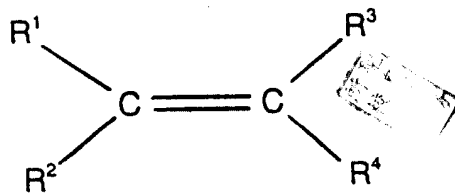
期望於反應區段內於液相使用1至20重量%之過氧化氫初濃度。

本發明方法中環氧化之烯屬未飽和基質較佳為含2至10個碳原子及至少一個烯屬未飽和官能基(亦即, 碳-碳雙鍵)之有機化合物且可為環系、分支、或直鏈脂族烯烴。烯烴內可存在多於一個碳-碳雙鍵; 因此可使用二烯, 三烯及其他多未飽和基質。

適用於本發明方法之烯烴範例包含乙烯, 丙烯, 丁烯類, 丁二烯, 戊烯類, 異戊間二烯, 1-己烯, 3-己烯, 1-庚烯, 1-辛烯, 二異丁烯, 1-壬烯, 丙烯之三聚物及四聚物, 環戊烯, 環己烯, 環庚烯, 環辛烯, 環辛二烯, 二環戊二烯, 亞甲基環丙烷, 亞甲基環戊烷, 亞甲基環己烷, 乙烯基環己烷, 及乙烯基環己烯。

烯烴混合物可經環氧化, 而所得環氧化混合物可呈混合形式使用或分離成不同的環氧化物成份使用。

本發明方法特別可用於具如下之通式C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯烴之環氧化反應。



其中R¹, R², R³及R⁴為相同和相異且是選自氫及C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>烷基(選擇使烯烴內之碳原子總數不超過10)。

本發明方法也適用於環氧化含脂族烴基以外之官能基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 4 )

之烯烴。例如碳-碳雙鍵可以  $-\text{COOH}$ ， $-\text{CO}_2\text{R}_1$ ， $-\text{CN}$ ，或  $-\text{OR}$  基取代，其中 R 為烷基，環烷基，或芳基，芳烷基取代基。上示結構式中之基團  $\text{R}^1$ ， $\text{R}^2$ ， $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  可含芳基，芳烷基，鹵原子，硝基，磺酸基，氰基，羰基（例如酮，醛），羥基，羧基（例如酯，酸），或醚基。此等類型之烯烴範例包含烯丙醇，苯乙烯，烯丙氯，烯丙基甲基醚，烯丙基苯基醚，甲代丙烯酸甲酯，丙烯酸，丙烯酸甲酯，1,2-苯乙烯等。

過氧化氫相對於烯烴數量並無特殊限制，但最適合烯烴：過氧化氫之莫耳比，於烯烴含有一個未飽和基時由約 100:1 至 1:10。烯烴內烯屬未飽和基對過氧化氫之莫耳比更佳於 1:2 至 10:1 之範圍。

可用於本方法之環氧化步驟做為觸媒之沸石狀鈦矽酸鹽，包括沸石類，其中鈦取代分子篩晶格主鏈中之部份矽原子。此種物質為業界眾所周知。

特佳沸石狀鈦矽酸鹽包含分子篩，俗名為“TS-1”（具有類似 ZSM-5 鋁矽酸鹽沸石之 MF1 形態），“TS-2”（具有類似 ZSM-11 鋁矽酸鹽沸石之 MEL 形態），及“TS-3”（如比利時專利 1,001,038 所述）。也適合使用具有主鏈結構與沸石  $\beta$  之形態相同之含鈦分子篩。沸石狀鈦矽酸鹽於晶格主鏈內除鈦及氧化矽外，未含非氧元素，但可存在有小量硼，鐵，鋁等。

適用於本發明方法之沸石狀鈦矽酸鹽觸媒通常具有對應實驗式  $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$  之組成，此處  $x$  為 0.0001 至 0.500

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

## 五、發明說明 ( )

。更佳  $x$  值為 0.01 至 0.125。沸石狀鈦矽酸鹽晶格主鏈中之 Si : Ti 莫耳比較佳由 9.5 : 1 至 99 : 1 (更佳由 9.5 : 1 至 60 : 1)。使用相對富鈦之沸石狀鈦矽酸鹽也合所需。

沸石用量並無特殊限制，但必須足夠大體於相當短時間內完成所需環氧化反應。沸石之最佳數量將依據多種因素決定，包括反應溫度，烯烴反應性及濃度，過氧化氫濃度，有機溶劑類別及濃度，及觸媒活性，反應器或反應系統 (亦即分批或連續) 類型。分批式或漿液反應中，例如觸媒用量典型例為 0.001 至 10 克 / 莫耳烯烴。固定床或填塞床系統中，觸媒之最佳用量受流過固定床之反應物之流速影響；典型地例使用約 0.05 至 2.0 千克過氧化氫 / 千克觸媒 / 小時。液相反應混合物中之鈦濃度通常為約 10 至 10,000 ppm。

觸媒可呈粉末，丸粒，微球，擠製，單晶或任何其他物理形式使用。使用黏結劑 (共同凝膠) 或撐體併用沸石狀鈦矽酸鹽較佳。經支撐或黏結的觸媒可藉業界一般已知沸石觸媒之有效製法製造。較佳，黏結劑或撐體大體非酸性且不會催化過氧化氫之非選擇性分解或環氧化物之開環反應。

黏結劑及撐體範例包含氧化鈦，氧化矽，氧化鋁，氧化矽-氧化鋁，氧化矽-氧化鈦，氧化矽-氧化鈦，氧化矽-氧化鎂，氧化矽-氧化鋯，氧化矽-氧化鍍，及氧化矽與其他耐火氧化物之三元組合物。也可使用黏土，如蒙脫土，高嶺土，皂土，脫水高嶺土，dickites，nacrites 及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 6 )

ananxites。沸石狀鈦矽酸鹽：黏結劑或撐體之比限於99：1至1：99但較佳於5：95至80：20之範圍。

本發明方法之關鍵特點為存在有非鹼性鹽。雖然實現本方法之環氧化物選擇性改良之正確機轉未知，但相信非鹼性鹽以有利的方式與沸石狀鈦矽酸鹽觸媒交互作用，因而抑制非期望的副反應如環氧化開環反應。一個具體例中，沸石狀鈦矽酸鹽使用非鹼性鹽前處理（亦即於環氧化反應前）。一種適當前處理方法，包括形成觸媒於非鹼性鹽於適當鹽溶劑（如水及或醇）之稀溶液之漿液，並於20℃至100℃溫度攪拌漿液經歷可有效將足量非鹼性鹽攪混入沸石狀鈦矽酸鹽孔隙之時間。隨後利用過濾、離心或傾析等適當手段由漿液分離觸媒，若有所需洗滌，然後選擇性乾燥去除殘餘溶劑。另一種前處理方法中，合成的沸石狀鈦矽酸鹽浸漬以非鹼性鹽溶液，然後煅燒。但較佳具體例中，非鹼性鹽係於環氧化反應過程中與觸媒分開引進反應區段。例如非鹼性鹽適合溶於過氧化氫進料，其典型亦含相當極性溶劑如水，醇及／或酮。於連續製法中，非鹼性鹽於進入反應區段之進料之濃度可視需要定期調整，俾獲得最佳反氧化結果。例如較佳使用恆定鹽濃度，以間歇間隔引進鹽，或隨時間之經過增減鹽濃度。

鹽為酸之質子被金屬陽離子或其相當物（如 $\text{NH}_4^+$ ）置換時生成的化合物。供本發明之用之適當鹽包含非鹼性物質及包括陰離子和陽離子較佳選自銨（ $\text{NH}_4$ ）鹼金屬（特別Li，Na，K）及鹼土金屬。較佳陰離子包含但非僅限於鹵（特別

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

組

## 五、發明說明( 7 )

Cl及Br)，硝酸( $\text{NO}_3$ )，硫酸( $\text{SO}_4$ )陰離子及含磷，含砷，含銻及含錫之酸之陰離子，例如磷酸根，砷酸根及錫酸根。其它陰離子如甲酸根，乙酸根，碳酸氫根等、根據陽離子而定也可使用，但所得鹽特性必須為非鹼性。適合使用之非鹼性鹽範例包含氯化鋰，溴化鋁，氯化鈉，溴化鈉，硝酸鋰，硝酸鈉，硝酸鉀，硫酸鋰，硫酸鈉，硫酸鉀，鋰，鎂，鈣，鋇及銨乙酸鹽(及其他羧酸之非鹼性鹽，特別 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 羧酸之非鹼性鹽)。較佳使用非鹼性鹽之混合物或組合物。較佳非鹼性鹽可溶於環氧化反應混合物(典型的包括過氧化氫，溶劑及烯烴)之液相。本發明內容中「非鹼性」表示一種物質當溶解於0.1N濃度(或若溶解至飽和，若最大可能濃度小於0.1N)於水於25℃，獲得溶液之pH小於8(更佳小於7.1)但較佳大於4。一個具體例中，使用大體中性鹽。

本發明之具體例中使用含磷、銻、砷及錫之含氧酸之非鹼性鹽及此等元素之含水氧化物。此等含氧酸及含水氧化物可為有機或無機包括例如磷酸，亞磷酸，麟酸，亞麟酸，錫酸，砷酸，銻酸等。特例有磷酸二氫銨，磷酸二氫鈉，磷酸二氫鉀，焦磷酸二氫二鈉及(膦基參(亞甲基))三麟酸，胺基三亞甲基麟酸，(1-羥亞乙基)二麟酸，及(伸乙基二膦基)四亞甲基麟酸等之鹼金屬鹽及銨鹽，及類似的錫，砷及銻化合物。

特別合意之本發明之具體例包括選擇一種非鹼性鹽，其與沸石狀鈦矽酸鹽觸媒合併使用時不僅可促進環氧化物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 8 )

選擇性，同時也可於第二醇氧化產生過氧化氫供環氧化反應使用過程中，作為過氧化氫安定劑。換言之，非鹼性鹽可於第二醇氧化過程中引進，然後於過氧化氫流中向前攜帶至烯烴環氧化步驟。磷之含氧酸之非鹼性鹽特別可供此目的之用，特別可整合重金屬離子如鐵，銅，鈷及鉻離子之化合物。

欲避免過氧化氫轉換速率不必要的減慢，於反應區段內於液相之非鹼性鹽濃度通常不大於0.02M。低於0.00001M通常極少或未見環氧化物選擇性增減。所用非鹼性鹽最佳濃度將依據多種因素決定，包括例如非鹼性鹽的化學成份，溫度，溶劑，空間速度等，但可經由例行實驗方便決定。概略而言，於液相環氧化反應混合物中之非鹼性鹽濃度希望維持於約1至1000 ppm。

環氧化反應溫度較佳由0℃至100℃（更佳由40℃至80℃），發現可於合理的短時間內完成烯烴選擇性轉化成環氧化物，而過氧化氫極少有非選擇性分解。通常較佳進行反應，俾達成儘可能高的過氧化氫轉化率，較佳至少50%更佳至少90%最佳至少99%其與合理的選擇性符合一致。最佳反應溫度受多種因素，包括觸媒濃度及活性，基質反應性，反應物濃度及所用溶劑類別影響。反應時間或停留時間約10分鐘至48小時，依據前述變因而定，典型地合所需。反應較佳於大氣壓或於升壓（典型於1至100大氣壓）進行。一般而言希望維持反應成份呈液體混合物。例如當烯烴如丙烯使用時，於大氣壓下的沸點低於環氧化溫度，故

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

## 五、發明說明( 9 )

較佳使用足夠於液相中維持所需丙烯濃度之超大氣壓。

本發明之環氧化反應可使用適當類型的反應容器或裝置如固定床，運輸床，攪拌漿液或CSTR反應器以分批、連續或半連續方式進行。通常也適合使用過氧化氫進行金屬催化環氧化反應之已知方法。如此，反應物可一次或依序組合。例如，過氧化氫及或烯烴可增量加至反應區段。

環氧化反應可於適當溶劑存在下進行，俾溶解或分散反應物，輔助溫度控制。適當溶劑包含但非僅限於水，醇類(特別C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>脂族醇類如甲醇及異丙醇)，酮類(特別C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>酮類如丙酮)，及此等溶劑之混合物。

一旦環氧化反應進行至所需轉化程度時，環氧化產物可使用任何適當技術如分段蒸餾，抽取蒸餾，液-液抽取，結晶等由反應混合物分離及回收。藉任何適當方法如過濾(例如當使用漿液反應器時)由環氧化反應混合物分離後，回收的沸石狀鈦矽酸鹽可以經濟方式再度用於隨後的環氧化反應。如此再度使用前，若有所需，觸媒可再度使用非鹼性鹽處理。若觸媒以固定床使用，則呈流形式由環氧化區段撤出的環氧化產物大體不含觸媒，觸媒停留於環氧化區段內。同理，任何未反應的烯烴或過氧化氫可經分離及循環或以其他方式拋棄。本方法之某些具體例中，若環氧化物以連續基礎生產，則希望定期或恆定再生全部或部分用過的觸媒以維持最佳活性及選擇性。適當再生技術為眾所周知且包含例如煅燒及溶劑處理。再生也包含使用非鹼性鹽再度處理及再度浸漬。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 10 )

由前文說明，業界人士容易確定本發明之主要特點，且未背離其精髓可做出本發明之各種變化及修改而適應多種用途條件及具體例。

實例比較例 1

已經分餾而去除丙酮之異丙醇氧化產物，利用異丙醇 86g 與 50% 過氧化氫水液 14g 組合模擬。利用碘滴定法發現氧化產物含有 6.87wt% 過氧化氫。氧化產物 (33g; 0.067 mol  $H_2O_2$ ) 及 TS-1 沸石狀鈦矽酸鹽觸媒 0.37g 饋至 120ml 不銹鋼巴爾反應器內，且配合頭，頭含有一根浸漬管接到丙烯汽缸，熱偶，壓力計及洩壓閥。加入丙烯 (32mL; 0.39 mol)，隨後反應器浸沒於預熱油浴中。反應溫度於 55℃ 維持 1 小時。反應器移至冰浴並於 5℃ 通風。氧化產物以碘滴定，並藉氣相層析分析獲得如下結果：

過氧化氫 % 轉化率 94

選擇性 (基於  $H_2O_2$  %)

環氧化丙烷 74

丙酮 8

溶劑分解產物 18

比較例 2

異丙醇氧化產物係經由組合異丙醇 43g，甲醇 43g 及 50% 過氧化氫水液 14g 模擬；氧化產物含有 6.75wt%  $H_2O_2$ 。氧化產物 33g TS-1 沸石狀鈦矽酸鹽觸媒 0.37g 及氯化鋰 0.0029g 如比較例 1 所述反應，獲得下列結果：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 11 )

|            |    |
|------------|----|
| 過氧化氫 % 轉化率 | 99 |
|------------|----|

|                     |  |
|---------------------|--|
| 選擇性 (基於 $H_2O_2$ %) |  |
|---------------------|--|

|       |    |
|-------|----|
| 環氧化丙烷 | 93 |
|-------|----|

|    |   |
|----|---|
| 丙酮 | 1 |
|----|---|

|        |   |
|--------|---|
| 溶劑分解產物 | 6 |
|--------|---|

比較例 3

使用乙酸鋰二水合物 0.0025g 替代氯化鋰重複實施例

2。獲得下列結果：

|            |    |
|------------|----|
| 過氧化氫 % 轉化率 | 99 |
|------------|----|

|                     |  |
|---------------------|--|
| 選擇性 (基於 $H_2O_2$ %) |  |
|---------------------|--|

|       |    |
|-------|----|
| 環氧化丙烷 | 91 |
|-------|----|

|    |   |
|----|---|
| 丙酮 | 2 |
|----|---|

|        |   |
|--------|---|
| 溶劑分解產物 | 7 |
|--------|---|

實例 2 及 3 驗證與預期相反，非鹼性鹽如氯化鋰用於改良沸石狀鈦矽酸鹽環氧化觸媒之選擇性如同乙酸鋰般有效（美國專利 4,824,976 提示之鹼性物質之一）。

實例 4 - 6

使用 0.3g TS-1 沸石狀鈦矽酸鹽觸媒及不同的非鹼性鹽進行如實例 2 所示之額外環氧化反應。列舉的濃度為非鹼性鹽於氧化產物之濃度。

|             |                  |                |             |
|-------------|------------------|----------------|-------------|
| <u>實例編號</u> | 4                | 5              | 6           |
| 非鹼性鹽        | $Na_2SO_4$ (114) | $LiNO_3$ (106) | $NaCl$ (87) |
| (ppm)       |                  |                |             |
| 過氧化氫 % 轉化率  | 99               | 96             | 99          |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 12 )

選擇性 (基於  $H_2O_2\%$ )

|        |    |    |    |
|--------|----|----|----|
| 環氧化丙烷  | 89 | 90 | 87 |
| 丙酮     | 1  | 1  | 2  |
| 溶劑分解產物 | 10 | 9  | 11 |

前述結果顯示多種含非鹼性陰離子之鹼金屬鹽可以低濃度用於促進對環氧化物的選擇性。

比較例 7 - 9

使用美國專利 4,824,976 所述之某些非鹼性物質替代本發明方法使用之非鹼性鹽，重覆實例 4 - 6。概略而言，對環氧化丙烷之選擇性約略相等，而無論是否使用添加劑。

| 實例編號  | 7                | 8            | 9            |
|-------|------------------|--------------|--------------|
| 非鹼性鹽  | $Na_2HPO_4$ (61) | $NaOAc$ (36) | $NaOH$ (740) |
| (ppm) |                  |              |              |

|            |    |    |    |
|------------|----|----|----|
| 過氧化氫 % 轉化率 | 92 | 96 | 97 |
|------------|----|----|----|

選擇性 (基於  $H_2O_2\%$ )

|        |    |    |    |
|--------|----|----|----|
| 環氧化丙烷  | 90 | 90 | 89 |
| 丙酮     | 3  | 2  | 2  |
| 溶劑分解產物 | 7  | 8  | 8  |

實例 10 - 11

使用乙酸鎂及乙酸鉍做非鹼性鹽，重覆實例 4 - 6。雖然此等鹽大體為中性或微酸性，與比較例 8 使用的鹼性乙酸鈉相反，但獲得可相媲美的環氧化反應結果。鑑於美國專利 4,824,976 之教示 (必需使用鹼性物質來改良環氧化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 13 )

物選擇性)，此種結果為出乎意外者。

| 實例編號                                   | 10                         | 11                       |
|----------------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 非鹼性鹽                                   | Mg(OAc) <sub>2</sub> (213) | NH <sub>4</sub> OAc (82) |
| (ppm)                                  |                            |                          |
| 過氧化氫%轉化率                               | 96                         | 96                       |
| 選擇性(基於H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> %) |                            |                          |
| 環氧化丙烷                                  | 87                         | 91                       |
| 丙酮                                     | 2                          | 2                        |
| 溶劑分解產物                                 | 11                         | 7                        |

## 比較例12

已經分餾而去除丙酮且以甲醇稀釋之異丙醇氧化產物，係經由組合異丙醇43g，甲醇43g，50%過氧化氫水液14g，乙酸0.60g及甲酸0.15g(模擬)。以碘滴定測得氧化產物含6.88wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。氧化產物(33g；0.065mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)及TS-1沸石狀鈦矽酸鹽觸媒0.37g如比較例1所述獲得如下結果：

|                                        |    |
|----------------------------------------|----|
| 過氧化氫%轉化率                               | 99 |
| 選擇性(基於H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> %) |    |
| 環氧化丙烷                                  | 79 |
| 丙酮                                     | 2  |
| 溶劑分解產物                                 | 19 |

## 實例13

重覆比較例12，但硝酸鋰(0.0038g；114ppm)加至氧化產物。

|          |    |
|----------|----|
| 過氧化氫%轉化率 | 99 |
|----------|----|

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 14 )

選擇性 (基於  $H_2O_2\%$ )

|        |    |
|--------|----|
| 環氧化丙烷  | 88 |
| 丙酮     | 2  |
| 溶劑分解產物 | 10 |

添加非鹼性鹽導致環氧化物選擇性提高 9 點，但比較例 11 觸媒活性並無所損。

## 實例 14-20

使用磷酸二氫鉍或鈉做為非鹼性鹽，進行一系列分批丙烯環氧化反應。反應器之液體進料 33g 含有 82% 異丙醇，15% 水，3% 過氧化氫，0.2% 乙酸，及 0.025% 甲酸。所用觸媒為粉末型 TS-1 沸石狀鈦矽酸鹽 0.20g。所得結果示於表 1，證實當存在有非鹼性鹽時，對環氧化丙烷之選擇性，比較未添加非鹼性鹽之對照回合 (實例 14) 明顯改良。出乎意外生成的開環副產物量減少，儘管磷酸鹽之特性略為酸性。通常環氧化物之開環反應係因酸性物質的存在而促進。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

A7  
B7

## 五、發明說明 ( 15 )

表 1

| 實例                                   | 14       | 15                                                     | 16                                                     | 17                                                     | 18                                     | 19                                      | 20                                     |
|--------------------------------------|----------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|
| 非鹼性鹽<br>(ppm)                        | 無<br>--- | (NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>26 | (NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>61 | (NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>61 | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>62 | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>120 | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>66 |
| 溫度, °C                               | 60       | 60                                                     | 60                                                     | 60                                                     | 58                                     | 58                                      | 66                                     |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 轉化率, % | 85       | 85                                                     | 95                                                     | 91                                                     | 83                                     | 87                                      | 94                                     |
| 選擇性, %                               |          |                                                        |                                                        |                                                        |                                        |                                         |                                        |
| 環氧化丙烷                                | 83       | 90                                                     | 91                                                     | 93                                                     | 91                                     | 90                                      | 92                                     |
| 丙酮                                   | 4.5      | 5.0                                                    | 4.5                                                    | 4.4                                                    | 4.9                                    | 5.1                                     | 4.8                                    |
| 丙二醇                                  | 4.5      | 1.4                                                    | 0.7                                                    | 0.7                                                    | 0.7                                    | 0.5                                     | 0.9                                    |
| 丙二醇異丙醚                               | 2.6      | 1.0                                                    | 0.6                                                    | 0.6                                                    | 0.8                                    | 0.6                                     | 1.3                                    |
| 氧                                    | 0        | 0.4                                                    | 0.7                                                    | 0.6                                                    | 0.8                                    | 0.8                                     | 0.5                                    |

四、中文發明摘要(發明之名稱：沸石狀鈦矽酸鹽催化的環氧作用之改良方法)

藉沸石狀鈦矽酸鹽催化之烯烴環氧化方法之選擇性，可經由於少量非鹼性鹽如氯化鋰，硝酸鈉，硫酸鉀及磷酸二氫鉍存在下進行環氧化反應改良。例如當過氧化氫與丙烯反應生成環氧化丙烷時，當低濃度非鹼性鹽加至過氧化氫進料時，環氧化丙烷之非選擇性開環反應受到抑制。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

英文發明摘要(發明之名稱：IMPROVED PROCESS FOR TITANIUM SILICALITE-CATALYZED EPOXIDATION)

The selectivity of an olefin epoxidation process catalyzed by titanium silicalite is improved by performing the epoxidation in the presence of minor amounts of nonbasic salts such as lithium chloride, sodium nitrate, potassium sulfate, and ammonium dihydrogen phosphate. For example, when hydrogen peroxide is reacted with propylene to form propylene oxide, non-selective ring-opening reactions of the propylene oxide are suppressed when low concentrations of a nonbasic salt are added to the hydrogen peroxide feed.



## 六、申請專利範圍

第84113104號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：85年11月

1. 一種環氧化烯烴之方法，包括烯烴與過氧化氫於反應區段，於沸石狀鈦矽酸鹽觸媒及可有效改良對環氧化物之選擇性之數量之非鹼性鹽存在下反應。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該非鹼性鹽係選自銨與鹼金屬鹵化物、銨與鹼金屬硝酸鹽、銨與鹼金屬硫酸鹽，銨與甲酸或乙酸之鎂鹽及含磷含氧酸之銨與鹼金屬鹽。
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該非鹼性鹽包括選自銨、鋰、鈉、鉀及選自Cl, Br, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, 陰陽子。
4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該非鹼性鹽係選自氯化鋰，硫酸鈉，硝酸鋰，乙酸鎂，乙酸銨，磷酸二氫銨及磷酸二氫鈉。
5. 如申請專利範圍第1, 2, 3或4項之方法，其中該反應係於0℃至100℃之溫度進行。
6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該溫度係由40℃至80℃。
7. 如申請專利範圍第1, 2, 3或4項之方法，其中該反應係於液相進行。
8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該液相包括選自水，C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>醇類，C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>酮類及其混合物之溶劑。
9. 如申請專利範圍第1, 2, 3或4項之方法，其中該

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

組

## 六、申請專利範圍

沸石狀鈦矽酸鹽觸媒具有 MFI, MEL 或  $\beta$  沸石之形態。

10. 如申請專利範圍第 1, 2, 3 或 4 項之方法, 其中該烯烴為  $C_2-C_{10}$  脂族烯烴。

11. 如申請專利範圍第 10 項之方法, 其中該  $C_2-C_{10}$  脂族烯烴為丙烯。

12. 如申請專利範圍第 1, 2, 3 或 4 項之方法, 其中該沸石狀鈦矽酸鹽觸媒具有對應於化學式  $xTiO_2: SiO_2$  之組呈, 其中  $x$  為 0.01 至 0.125。

13. 如申請專利範圍第 1, 2, 3 或 4 項之方法, 其中該沸石狀鈦矽酸鹽觸媒係呈固定床用於反應區段。

14. 如申請專利範圍第 1, 2, 3 或 4 項之方法, 其中該沸石狀鈦矽酸鹽觸媒係呈漿液用於反應區段。

15. 如申請專利範圍第 1, 2, 3 或 4 項之方法, 其中該鹽係以 0.00001M 至 0.02M 濃度存在於液體介質。

16. 如申請專利範圍第 1, 2, 3 或 4 項之方法, 其中該非鹼性鹽係於沸石狀鈦矽酸鹽觸媒引進反應區段內前, 與沸石狀鈦矽酸鹽觸媒組合。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂