

公 告 本

申請日期	86. 1. 30
案 號	86101063
類 別	C07D 303/04

A4
C4
Int. Cl⁶

448166

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明名稱	中 文	丙烯至丙烯氧化物之汽相氧化作用
	英 文	VAPOR PHASE OXIDATION OF PROPYLENE TO PROPYLENE OXIDE
二、發明人	姓 名	(1) 倫蓋瑟米·比柴 (2) 安德魯 P. 肯 (3) 安 M. 蓋富奈
	國 籍	(1) 印度 (2) (3) 美國
	住、居所	(1) 美國賓州西卻斯特·富爾大路207號 (2) 美國賓州伊格瓦爾·布蘭酒大路5109號 (3) 美國賓州西卻斯特·寇柏蘭德學校路805號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商·阿可化學技術公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國德拉瓦州格林維爾肯耐特公路4001號238室格林維爾路口
	代 表 人 姓 名	約翰 M. 華格納

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

448166

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權
 1996,1,31 08/595,007

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明領域

本發明係關於使用分子氧特別支載銀催化劑於氣相將丙烯直接氧化成環氧丙烷之方法。

發明背景

藉分子氧將乙烯直接氧化成環氧乙烷為眾所周知，事實上，該方法目前用於商業生產環氧乙烷。此等用途之典型催化劑含有金屬銀或離子銀選擇性以多種促進劑及活性劑改質。大部分催化劑含有多孔惰性撐體或載劑，銀及促進劑沈積其上。於支載銀催化劑存在下直接氧化乙烯之綜論提供於 Sachtler et al. in Catalyst Reviews: Science and Engineering, 23 (1&2), 127-149 (1981)。

然而，眾所周知最適合生產環氧乙烷之催化劑及反應條件於直接氧化高碳烯烴如丙烯時不具有可相媲美的選擇性。最希望有可比較目前之選擇性，以更高選擇性提供環氧丙烷之氣相直接氧化法。

發明概述

本發明提供一種環氧化丙烯之方法，包括於 180°C 至 350°C 之溫度接觸：

(i) 一種進料流包括丙烯，其包含氧氣體、有機鹵化物、二氧化碳及選擇性氮氧化物物種與；

(ii) 一種經支載的銀催化劑包括

(a) 由鹼土金屬碳酸鹽所構成之惰性耐火固體撐體；

(b) 催化有效量之銀；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (2)

(c)促進用量之鉀鹽，其包括鉀陽離子及氮氣陰離子或其前驅物；及

(d)促進用量之鉬促進劑。

本發明之特佳具體例中，鉀鹽包括鉀陽離子及選自硝酸根，亞硝酸根及其它可進行置換或其它化學反應而於環氧化條件下形成硝酸根及／或亞硝酸根陰離子之陰離子。本發明之另一具體例中經支載銀觸媒包括鉬氧陰離子之鉀鹽如鉬酸鉀等。此等鹽可同時作為促進劑成分(c)及(d)。

出乎意外地發現即使進料流不存在有任何氮氧化物物種如NO，也可達成高環氧丙烷選擇性。

欲達成最高環氧丙烷選擇性，要緊地製程之操作方式係經由進料流與經支載銀催化劑於200℃至300℃之溫度接觸；該進料流包括2至50 v%丙烯，2至10 v%氧，50至500 ppm脂族氯化物，及5至25 v%二氧化碳；而該經支載銀催化劑包括選自碳酸鈣，碳酸鋇，及碳酸鋇之鹼土金屬碳酸鹽，25至60 wt%銀，0.5至3 wt%(呈鉀陽離子計算)硝酸鉀，及0.05至2.5 wt%(呈Mo計算)衍生自鉬氧陰離子化合物之鉬促進劑。另外包括鉀陽離子及鉬氧陰離子之鉀鹽可用來替代硝酸鉀及鉬促進劑。

本發明之一大優點為其選擇性高，因此可提供相對高產率環氧丙烷。此外該方法可長時間連續操作而觸媒活性並無顯著劣化。

發明之詳細說明

本發明係關於一種氣相氧化丙烯成環氧丙烷之方法，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (3)

以及於含氧氣體及特殊類別經支載銀催化劑存在下進行環氧化方法。

本發明使用之撐體材料係選自數種含碳酸鹽載劑材料之一。所用碳酸鹽為含陽離子之無機碳酸鹽，該陽離子為鹼土金屬離子，特別鈣、鋇、鎂或鋇，而以鈣、鋇及鋇最佳。此等碳酸鹽可提供特高環氧丙烷選擇性且發現出乎意外地優於其它撐體材料。適當碳酸鹽撐體例如述於加拿大專利案1,282,772。本發明之載劑可呈多種形式存在。一個具體例中，載劑為其中碳酸鹽乃撐體之主要（亦即至少50%重量比）或較佳大體唯一成分（亦即撐體主要係由一種或多種鹼土金屬碳酸鹽組成）。本發明之其它具體例中，無機撐體材料與固體基質亦即由更習知撐體材料如氧化鋁（較佳 α -氧化鋁）組成之次撐體或次結構體併用。後述類型撐體可使用碳酸鹽材料被覆於次結構體或次撐體之各個相當小顆粒上或被覆於具有蜂窩狀結構的三度空間主幹之較大單位上。

本發明中以顆粒型碳酸鹽撐體材料為佳，特別當用做撐體之唯一或主要成分時尤為如此。適用於本發明之碳酸鹽材料商品可呈粉末獲得，其可藉習知方法轉成較佳顆粒型，包含加拿大專利1,282,772所述方法。（容後詳述）隨後碳酸鹽撐體可浸漬或被覆以含銀化合物溶液，其後還原成元素銀。

另外，如下述，粉末碳酸鹽撐體材料可合併適當含銀溶液，如習知用於浸漬固體撐體之溶液而形成漿液或糊。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

水

五、發明說明 (4)

然後此種材料可展布於適當表面上及於適當溫度例如於500℃乾燥及煨燒。如此獲得碳酸鹽撐體具有銀呈元素態支載其上。然後撐體可浸漬以鉀鹽及／或鉬促進劑溶液，隨後乾燥。至於替代之道，鉀鹽及／或鉬促進劑可溶解於（用來與碳酸鹽材料形成塗覆糊或漿液的相同）含銀浸漬溶液。

碳酸鹽撐體材料於摻混銀、鉀鹽及／或鉬促進劑前或之後可成形為成形複合體適用於製造環氧丙烷。複合體可藉任何適當技術形成。例如可經由將撐體材料壓縮成具有所需構型之模具而形成複合體。顆粒大小可選擇適合形成複合體者，通常主要尺寸係於約0.001至約5毫米之範圍。

當使用經被覆催化劑亦即碳酸鹽材料被覆於次結構體上之催化劑時，粉狀或粒狀碳酸鹽材料漿液可與撐體材料顆料混合，隨後乾燥。如同前述主要或唯一碳酸鹽撐體材料，經被覆催化劑也可使用銀化合物，或銀化合物、鉀鹽及鉬促進劑，或銀化合物與鉀鹽，或銀化合物與鉬促進劑之溶液形成漿液，接著適當乾燥與煨燒。

碳酸鹽撐體材料之表面積通常於0.6至約14 m²/g較佳約1.5至10 m²/g之範圍。然而，表面積高於14 m²/g之碳酸鹽撐體材料也可有效達成本發明。表面積係藉習知B.E.T.方法使用Brunauer, Emmett and Teller in J. Am. Chem. Soc. 60, 309-16 (1938)所述氮或氬測量。

本發明使用之載體材料通常描述為多孔或微孔，典型具有水孔隙容積約0.05至0.80 cc/g。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (5)

經支撐的銀催化劑典型呈形狀及大小不規則的各別顆粒使用。對主要或唯一碳酸鹽撐體及碳酸鹽被覆撐體皆為真。然而，某些情況下，撐體特別碳酸鹽被覆撐體可具有特殊形狀及大小，對用於碳酸鹽之次撐體特別為真。典型地次撐體被成形為可用於管形反應器的大小與構型之聚集體或“丸粒”。此等丸粒可藉習知擠塑及燒製技術成形。丸粒通常於約 2 mm 至約 15 mm，較佳約 3 mm 至約 12 mm 大小範圍。大小選擇符合所用反應器類型。通常於固定床反應器用途中，約 3 mm 至約 10 mm 範圍之大小最適合典型商用管形反應器。可用於本發明之載體聚集體形狀可有廣泛變化且可為習知於非均質催化劑業界之任一種形狀。

出乎意外地發現唯有經由仔細選擇經支載會催化劑組成才能獲得所需環氧丙烷產物之特高選擇性。催化劑不僅需含有鹼土金屬碳酸鹽撐體及銀同時也需含有鉀鹽及鉬促進劑或另外鉬氧陰離子之鉀鹽。撐體可呈主要為或絕對為碳酸鹽存在，定各為碳酸鹽撐體。含此種撐體之對應催化劑定名為碳酸鹽支載催化劑。當碳酸鹽被覆於基質或次撐體或與基質或次撐體併存時，撐體定名為碳酸鹽被覆撐體；而當撐體用於完整催化劑時，催化劑定名為“碳酸鹽被覆催化劑”。如此處使用，被覆一詞並非暗示該種物質必須於第二物質上形成一層或包封，僅表示此種材料的製造過程。

碳酸鹽-及碳酸鹽被覆撐體可如前述製備或購得。本發明之碳酸鹽支撐催化劑可藉任一種方法製備，包括將銀

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

及／或鉀鹽如硝酸鉀呈可溶形及／或鉬促進劑呈可溶形引至撐體。銀引至碳酸鹽撐體之標準方法係藉浸漬法，其中可溶鹽溶液或銀錯合物（其數量足夠將需要量之銀沈積於載劑上）溶解於適當溶劑或“錯合／增溶劑”。溶液可用來浸漬撐體或載劑，係將載劑浸漬於含銀浸漬溶液並形成糊狀混合物或漿液。然後乾燥及煨燒漿液，將混合物放置於約100至約120℃之烘箱或爐內0.5至6小時，然後混合物於約250至約600℃之溫度又加熱1至6小時。此種程序完成碳酸鹽／銀混合物之乾燥，去除揮發成分俾將存在的銀還原成其元素態。

所需鉀鹽可於各別浸漬步驟呈浸漬溶液引至催化劑。再度可藉任一種浸漬多孔材料的已知方式進行。方便地可將催化劑材料放置於容器，容器抽真空隨後引進鹽溶液進行。另外撐體可噴灑或噴濺浸漬溶液。然後使過量溶液排乾或於適當溫度真空蒸發去除溶劑。然後催化劑於中溫例如120℃烘箱內乾燥半小時至5小時。此種過程稱為“依次”或“連續”製法。碳酸鹽支載催化劑也可藉“同時”或“重合”製法製備。使用此種方法鉀鹽包含於用來浸漬碳酸鹽撐體的含銀化合物溶液。

碳酸鹽被覆催化劑係經由使用含碳酸鹽漿液被覆適當次結構體或次撐體材料，較佳氧化鋁，最佳 α -氧化鋁製備。可僅含碳酸鹽，該種情況下，碳酸鹽被覆撐體又如前述處理生產銀、或銀及鉀硝酸鹽、或亞硝酸鹽碳酸鹽被覆催化劑。另外碳酸鹽／銀化合物漿液、或碳酸鹽銀化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(7)

／鉀鹽漿液、或碳酸鹽／銀化合物／鉬促進劑漿液、或碳酸鹽／銀化合物／鉀鹽／鉬促進劑漿液可以依序或重合程序生產。如此，於依序程序中，適當次撐體材料之顆粒或丸粒例如 α -氧化鋁被覆以碳酸鹽材料及可溶鹽或銀錯合物溶解於錯合／增溶劑漿液。隨後顆粒或丸粒排乾及於約 250°C 至約 600°C 之溫度烘箱內煨燒約3分鐘至約4小時，加熱時間係與使用溫度成反比。然後催化劑以前述方式浸漬以鉀鹽溶液，接著鉬促進劑溶液，然後乾燥。碳酸鹽被覆撐體也可藉重合程序形成，其中碳酸鹽／銀化合物／鉀鹽／鉬促進劑漿液用來被覆適當次撐體顆粒或丸粒。排乾後，催化劑於前述藉依次程序製備碳酸鹽被覆催化劑之溫度及時間乾燥。用來形成於溶劑或錯合／增溶劑之含銀浸漬溶液的特殊銀鹽或錯合物，並無特殊限制，可使用任一種業界已知之銀鹽或化合物其皆可溶於溶劑或錯合／增溶劑而不會與溶劑或錯合增溶劑反應形成非期望產物。如此銀可呈氧化物或鹽引至溶劑或錯合／增溶劑，例如硝酸鹽、碳酸鹽或羧酸鹽如乙酸鹽、丙酸鹽、丁酸鹽、草酸鹽、丙二酸鹽、蘋果酸鹽、順丁烯二酸鹽、乳酸鹽、檸檬酸鹽、酞酸鹽通常為高碳脂肪酸之銀鹽等。

多種溶劑或錯合／增溶劑適用於形成含銀浸漬溶液。除適當溶解銀或銀轉成可溶形外，適當溶劑或錯合增溶劑需方便與隨後步驟去除，藉洗滌、蒸發或氧化程序等去時。較佳錯合／增溶劑也可提供銀於催化劑成品至基於催化劑總重約25至約60%銀之程度。也通常較佳溶劑或錯合增

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

溶劑方便與水溶混，原因為水溶液的使用方便。適用於製備含銀溶液之溶劑或錯合／增溶劑材料例如醇類含二醇類如乙二醇、胺類（含烷醇胺類及烷基二胺類）及羧酸類如乳酸及此等材料之水性混合物。

典型地含銀溶液係經由將銀溶解於適當溶劑或錯合增溶劑如水、仲乙基二胺、草酸、氧化銀及單乙醇胺混合物製備。然後溶液與撐體顆粒混合及排乾。隨後適當乾燥顆粒。

如前述，浸漬後銀浸漬載劑顆粒經處理而將銀鹽或錯合物轉成銀金屬因此銀沈積於撐體表面。如此處使用，應用於撐體之“表面”一詞不僅包含載劑外表面也包含內表面，亦即界定撐體顆粒之孔隙及內部表面。可使用還原劑如氫或肼處理經浸漬顆粒及／或於升溫烘烤而分解銀化合物及還原銀成其金屬自由態進行。某些增溶劑如烷醇胺類、烷二胺類等也可作為還原劑。

一旦催化劑使用鉀鹽及鉬促進劑改質後獲得適用於本發明方法之碳酸鹽支載銀催化劑之另一方法，係由各個硝酸鹽或其它水溶鹽共同沈澱碳酸銀及鹼土金屬碳酸鹽，如美國專利2,825,701所述（併述於此，以供參考）。例如含銀碳酸鹽撐體之製法係經由製備含銀鹽如硝酸銀及鹼土金屬鹽如硝酸鈣較佳其耳比為1:1至1:4之水溶液，於攪拌中逐滴添加鹼金屬碳酸鹽如碳酸鉀於水溶液形成碳酸鹽與鹼土金屬碳酸鹽之共同沈澱。隨後共同沈澱經洗滌、脫水，浸漬鉬促進劑及／或鉀鹽及／或與還原劑或煨燒等處理而

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (9)

還原銀成金屬自由態。此等額外步驟之順序若有所需可改變。共同沈澱可被覆或沈積於前述專利案所述的不同粒狀多孔耐火材料。

雖然至少催化有效量之銀需存在於催化劑成品（表示提供丙烯以可測量方式轉成環氧丙烷之數量），銀濃度較佳基於催化劑總重為約2%至70%重量比。更加銀濃度係於約25至60 wt%。

發現經支載銀催化劑內存在有某些特定鉀鹽可顯著促進催化劑周圍丙烯環氧化催化劑之效率。陰離子需為氮氧陰離子（亦即含氮及氧原子之陰離子）如硝酸根及亞硝酸根或其前驅物（亦即可於環氧化或催化劑製備條件下進行置換或其它化學反應並形成氮氧陰離子之陰離子）。硝酸鉀（ KNO_3 ）為較佳鉀鹽。

效率促進鉀鹽可藉任一種已知方式引至催化劑。如此，銀及鉀鹽之浸漬及沈積可如前述同時或依次進行。較佳方法為依次浸漬撐體，其中最初引進含銀溶液接著乾燥含銀撐體及加熱及／或化學還原銀。然後此種撐體浸漬鉀鹽溶液。前述依次浸漬程序當存在有鉍促進劑時較佳獲得一種更快速斷裂且於流上1000分鐘內可達成穩態的催化劑。

（容後詳述）也較佳於以鉀鹽浸漬前將鉍促進劑引至催化劑。當進料流不含NO或其它氮氧化物物種時也希望依次浸漬。但本發明之另一較佳具體例中，鉀鹽及鉍促進劑同時使用鉍氧陰離子之鉀鹽如鉍酸鉀引進。

欲進行重合浸漬，鉀鹽必須可溶於用於銀浸漬溶液的

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(10)

相同溶劑或錯合增溶液。較佳依次程序中首先添加銀，任何可溶解銀之溶劑其既不與銀反應也不由撐體中滲濾銀之溶劑皆適合。一般以水溶液為佳，但也可使用有機液體如醇。將鉀鹽引至固體撐體之適當程序為業界眾所周知。

所需鉀鹽以足夠提供經支載銀催化劑比較未含鉀鹽催化劑之一種或多種催化性質（例如選擇性，活性，轉化率，安定性，產率）改良的數量（此處稱為「促進用量」）。正確用量將依據下列變因決定，例如用於環氧化程序的氮氧化物物種及其濃度，進料流內其它成分濃度，催化劑之銀含量，撐體表面積，製程條件例如空間速度及溫度及撐體形狀。然而通常呈陽離子計算添加鉀鹽至適當濃度基於催化劑總重為約0.15至約5%，較佳0.5至約3%重量比。最佳鹽之添加量為約1.5至約2.5 wt% K。

出乎意外地發現添加促進用量之鉍（亦即，比較未含鉍催化劑可提供一種或多種催化性質改良之有效量）製含鉀鹽經支載銀催化劑可改良還氧丙烷選擇性。使用鉍觀察得之促進程度顯著超過鉍以外之過渡金屬引進催化劑之程度。還氧化操作條件下促進劑之正確型態位置。相儀鉍促進劑未呈元素形存在於催化劑上，原因為促進劑係呈離子鹽化合物及／或錯合物形式施於催化劑，一般用來還原銀成金屬銀的還原條件不足以還原鉍成元素態。

相儀沈積於撐體或存在於催化劑之促進劑係呈混料形，最佳呈含氧或含氧陰離子化合物形。最佳具體例中促進劑係呈陽陰離子形亦即含氧陰離子形施用於催化劑。可適

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(11)

當施用之鉬陰離子範例包含鉬酸根、二鉬酸根、三聚鉬酸根，其它異-及雜多鉬酸根、鉬代磷酸根等。陰離子可經由多種非陰離子材料如氧化物如 MoO_3 等以及其它物料例如鉬之磁酸鹽、硫酸鹽、鹵化物、氧鹵化物、羥鹵化物、氫氧化物、硫化物等進行反應性溶解製備。如前述使用鉬氧陰離子之鉀鹽（例如鉬酸鉀）可避免需要利用不同化合物來引進所需鉀鹽及鉬促進劑。

載劑係以鉬促進劑離子、鹽、化合物，及／或錯合物浸漬。可於催化劑之其它成分添加之同時或之前及／或之後進行。較佳鉬促進劑及鹽係於鉀鹽添加前滲混於催化劑。

促進劑化合物存在於或沈積於撐體或催化劑之較佳數量，基於經支載的銀催化劑總重為約0.05至2.5 wt% Mo（呈元素測量，而與促進劑之形式無關。於前述範圍所得效果隨特殊性質及特性改變，例如反應條件，催化劑製備技術，表面積及所用撐體之孔隙結構及表面化學性質，催化劑之銀含量及催化劑之鉀含量。

本說明書及申請專利範圍中存在有所述及所請促進用量之鉬，並未排除使用其它活化劑，促進劑，增強劑，安定劑，改良劑等。然而出乎意外地發現本發現於無其它促進劑如鍊存在下，也可以相當高效率操作。

本催化劑製備中使用的促進劑化合物，鹽類，及／或錯合物為可溶解於適當溶劑之鉬化合物，鹽類，及／或錯合物。較佳溶劑為含水溶劑。更佳溶劑為用來沈積銀及鉀

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(12)

鹽的相同溶劑。較佳促進劑化合物為鉬之氧陰離子化合物，較佳鉍及鹼金屬氧陰離子，如鉬酸鉀，鉬酸鈾，鉬酸鈷，鉬酸鉍，鉬酸鋰，鉬酸鈉等。

丙烯及含氧氣體（亦即包括分子氧之氣體）置於反應器內，與前述催化劑共存於可有效完成丙烯之至少部分還氧化反應之條件下。典型還氧化條件包含反應器之反應區段內部溫度約180至350℃（更佳200至300℃）及壓力約1至約30大氣壓。入口壓力可低抵96.5至517 KPa表計壓力（14至75 psig）。欲達成對還氧化物的滿意的高度選擇性，要緊地，送至反應器之進料流含有二氧化碳及有機鹵化物（容後詳述），氣態氮氧化物物種（容後詳述）可選擇性經由將該物種引至含丙烯（新鮮及／或循環）及分子氧之進料流而供應至反應器內之反應區段。

進料流需含有機鹵化物，選擇性丙烯以外之鹵化烴如飽和鹵化烴。進料流另外需含有二氧化碳；發現與先前技術之預期相反，存在有二氧化碳可實質改良本方法所得環氧丙烷之選擇性。

適合選擇性引進進料流的氮氧化物物種範例包含NO，NO₂，N₂O₄，N₂O₃或任一種於環氧化條件下可形成前述氣體之一，特別NO及NO₂的氣態物質，及前述任一種，特別NO與CO，PH₃，SO₃及SO₂中之一種或多種之混合物其中之任一者。NO為最佳氮氧化物物種。然而，出乎意外地發現進料流內毋須包含此等氮氧化物物種，原因為即使未添加也可達成高度環氧丙烷選擇性，特別於具體例中催化劑係

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(13)

經由依次浸漬法(於鉀鹽之前引進鉬促進劑及銀)製備。

氣態氮氧化物物種之存在量(若存在時)並無特殊限制。最佳量部分係由所用特殊鉀鹽及其濃度及前述其它會影響鉀鹽之最佳量之因素決定。典型地,環氧化丙烯之氮氧化物物種之適當濃度,於使用氮氣做為壓載物時為約0.1至約2000 ppm體積比。當NO用於丙烯之環氧化反應時,較佳濃度為約5至2000 ppm更佳20至500 ppm體積比,而使用N₂壓載物。然而如前述氮氧化物物種濃度可大體為零。

反應使用之"含氧氣體"可定義為包含純分子氧,原子氧,任何於環氧化條件下可存在的原子或分子氧衍生的過渡基團,另一種氣態物質與前述任一種可於環氧化條件下形成的物質之混合物。此等含氧氣體典型呈空氣,市售純氧或於環氧化條件下可呈氣態存在並形成分子氧的其它物質引至反應器。

供應至反應區段之氣態成分或反應物及催化劑共同置於環氧化條件下的反應器區域通常於引至反應器之前合併。然而,若有所需,此等成分另外可分開或以不同組合引進。如此具有前述特殊組成的進料流可於各別成分進入反應器區段之前或之時形成。本發明方法及催化劑使用的反應器可為業界已知任何類型。若干可用於本發明之反應器參數之簡短說明呈示如下。

除丙烯及氧(及選擇性氮氧化物物種)外,進料流也需含有性能增強性有機鹵化物(較佳脂族鹵化物例如烷基鹵)。有機鹵化物較佳為揮發性化合物,亦即於反應器區

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

段之溫壓條件下呈氣態存在。有機鹵化物之正常沸點於大氣壓下最佳低於約 100°C 。以含1至10個碳原子之化合物為佳。最佳脂族鹵化物為氯化物物種。脂族鹵化物一詞包含飽和及未飽和鹵化物，例如二氯甲烷，氯乙烷，氯乙烯，氯甲烷及二氯甲烷。較佳使用氯乙烷作為有機鹵化合物。可使用不同有機鹵化物混合物。有機鹵化物用量可隨多種因素而異，包含接受氧化之丙烯濃度，特殊鉀鹽及氮氧化物物種及其濃度，及前述其它影響鉀鹽及氮氧化物物種最佳量之因素。然而氧化丙烯之有機鹵化物適當濃度範圍典型係占進料流之約0.1至約2,000 ppm，更佳約50至500 ppm體積比。此外烴特別飽和烴如甲烷，丙烷或乙烷可含於進料流。進料流也可含有壓載物或烯釋劑如氮氣或其它惰氣，特別當使用空氣作為含氧氣體時。也可存在不等量水蒸氣。

二氧化碳為本發明之環氧化方法進料流中之另一種必要成分。存在有某種限度範圍內之二氧化碳可提供環氧丙烷選擇性驚人地改良。選擇性合理促進通常見於進料流時用1至30 v% CO_2 ，以5至25 v% CO_2 為佳。

最適合之進料流成分存在量示於下表

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

成分	v% (或 ppm) 供丙烯氧化
丙烯	約 2 至 約 50%
氧	約 2 至 約 10%
有機鹵化物	約 0.1 至 約 2000 ppm, 更佳約 50 至 500 ppm
氮氧化物物種	0 至 約 2,000 ppm
丙烯以外之烴	0 至 約 5%
二氧化碳	1 至 30%, 更佳 5 至 25%
氮或其它壓載物氣體	差額

雖然本發明可使用任何大小與類型之氣相環氧化反應器，包含業界已知之固定床及流化床反應器，但預期本發明最廣泛用於標準固定床，多管形反應器，如今日用作環氧乙烷反應器者。通常包含壁冷式及絕熱或非壁冷式反應器。管長度於約 1.52 至 約 18.3 m (約 5 至 約 60 呎) 之範圍，但經常與約 4.57 至 約 137 m (約 15 至 約 45 呎) 之範圍。管子內徑由約 12.7 至 約 63.5 mm (約 0.5 至 約 2.5 吋)，預期典型由約 20.3 至 約 38.1 mm (約 0.8 至 約 1.5 吋)。可使用多根管填充以催化劑並聯排於適當殼內。GHSV 通常於約 500 至 約 10,000 hr^{-1} 之範圍。典型 GHSV 值係於約 800 至 約 3,000 hr^{-1} ，壓力於約 101 至 約 3040 KPa (約 1 至 約 30 大氣壓) 常見約 111 至 約 507 KPa (約 1.1 至 約 5 大氣壓) 之範圍。接觸時間需足夠轉換 0.5 至 70% 較佳 5 至 30% 丙烯。

實例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

號

五、發明說明 (16)

適用於本發明方法之經支載銀催化劑之較佳製法如下：
 步驟 I：放置 0.47 l (16 盎司) 廣口瓶內含鐵弗龍被覆攪棒於攪拌板。添加 41.12 g 仲乙基二胺之瓶內接著加入 40.80 g 蒸餾水。徹底混合然後緩慢加入 41.20 g 草酸及任其完全溶解。緩慢加入 71.20 g 氧化銀 (I) 並任其完全溶解。加入 14.40 g 乙醇胺及 1.20 g 鉬酸二銨鹽並徹底混合。添加 15.0 g 蒸餾水及 51.4 碳酸鈣。加入 10 顆混合石，燒瓶加蓋及置於球磨機上 4 小時，於 100℃ 乾燥 1 小時然後於 300℃ 煨燒 4 小時。

步驟 II：將步驟 I 所得固體研磨成粉末。添加 160 ml 蒸餾水至 500 mL 一頸圓底瓶。溶解 6.2 g 硝酸鉀於水然後加入 120 g 得自步驟 I 之研磨固體。於旋轉蒸發器上混合 20 分鐘然後施加真空及加熱至 60℃。持續旋轉蒸發至燒瓶內容物顯然乾燥為止。所得固體於 110℃ 乾燥 2 小時。然後所得催化劑造粒及過篩成 14×30 篩目。

實例 1

根據本發明製備包括碳酸鈣摻體 54% Ag，2% K (呈硝酸鉀添加) 及 0.5% Mo (呈鉬酸，二銨鹽添加) 之經支載銀催化劑。經支載銀催化劑 (2 cc) 載於管形反應器及於如下操作條件下試驗：10% 丙烯，5% 氧，200 ppm 氯乙烷，75 ppm 氧化氮，10% 二氧化碳及差額為氮氣，GHSV = 1200 hr⁻¹，207 KPa 表計壓力 (30 psig) 總壓，245℃。獲得丙烯轉化率 3.2%，環氧丙烷選擇性 58-59%。

實例 2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明（17）

重覆實例 I 但丙烯濃度降至 5%，二氧化碳濃度增至 20% 及溫度降至 240℃。獲得丙烯轉化率 4.5% 及環氧丙烷選擇性 59-61%。

比較例 3-4

此等例驗證由經支載的銀催化劑刪除鉬促進劑的不良影響。製備包括碳酸鈣撐體 43% Ag 及 1.7% K（呈硝酸鉀添加）之催化劑。然後催化劑（2 cc）載於管形反應器並於下述操作條件下試驗：10% 丙烯，5% 氧，50 ppm 氯乙烷，200 ppm 氧化氮及差額為氮氣，GHSV = 1200 hr⁻¹，207 KPa 表計壓力（30 psig）總壓，250℃。獲得丙烯轉化率 11% 而環氧丙烷選擇性僅 33%。

製備包括碳酸鈣撐體 54% Ag，2% K（呈硝酸鉀添加）及 0.5% Mo（呈鉬酸，二鉍鹽添加）之第二經支撐銀催化劑。然後銀催化劑於前述不含鉬催化劑所述操作條件下試驗。丙烯轉化率為 11.2%，環氧丙烷選擇性為 39.5%。甚至添加少量鉬至催化劑於可媲美試驗條件下可顯然增高環氧化物選擇性至顯著程度。根據本發明經由添加二氧化碳至反應器進料混合物可進一步改良選擇性。

比較例 5

包括碳酸鈣撐體 52% Ag 及 2.1% K（呈 KNO₃ 添加）但不含鉬之經支載銀催化劑（2 cc）於實例 1 之試驗條件下試驗。丙烯轉化率為 5.1%；環氧丙烷選擇性為 50-52%（顯著低於實例 1 使用含鉬支載銀催化劑之觀察值）。

比較例 6

五、發明說明 (18)

含鉬酸鉀之經支載銀催化劑如下製備。伸乙基二胺 (5.14 g) 蒸餾水 (5.17 g)，草酸二水合物 (5.15 g)，氧化銀 (I) (8.94 g)，乙醇胺 (1.87 g)，鉬酸鉀 (0.779 g) 於蒸餾水 (1.88 g) 與碳酸鈣 (6.45 g) 合併於含 5 顆陶瓷石之 4 盎司瓶內。燒瓶密封並置於球磨機 4 小時。然後所得混合物於 110℃ 加熱 1 小時；隨後溫度以 10℃/min 升高至至多 300℃ 並於 300℃ 維持 3 小時。如此所得固體研磨成粉末，造粒及過篩至 14×30 篩目。所得經支載催化劑含有 51 wt% Ag, 1.6 wt% K 及 1.8 wt% Mo。

前述催化劑載於管形反應器及於下述操作條件下試驗：10% 丙烯，5% 氧，50 ppm 氯乙烷，200 ppm 氧化氮，差額為氮氣；GHSV = 1200 hr⁻¹；207 KPa 表計壓力 (30 psig) 總壓，250℃。獲得丙烯轉化率為 13% 而環氧丙烷選擇性 40%。根據本發明於進料流滲混 1 至 30 v% 二氧化碳預期 PO 選擇性進一步改良。

實例 7

本例驗證進料流存在有 NO 或其它氮氧化物物種並非達成顯然較高環氧丙烷選擇性所需。根據本發明製備包括碳酸鈣撐體 53% Ag, 1.1% K (呈硝酸鉀添加) 及 0.54% Mo (呈鉬酸二鉍鹽添加) 之經支載銀催化劑。催化劑 (2 cc) 載於管形反應器及於下述操作條件下試驗：10 v% 丙烯，5 v% 氧，200 ppm 氯乙烷，10 v% 二氧化碳，差額為氮氣；GHSV = 1200hr⁻¹，207 KPa 表計壓力 (30 psig) 總壓，245℃。獲得丙烯轉化率 2.8% 而環氧丙烷選擇性 58%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱： 丙烯至丙烯氧化物之汽相氧化作用)

使用支載於鹼土金屬碳酸鹽上且含有鉀鹽(如硝酸鉀)及鉬促進劑之銀催化劑，於一氣相氧化方法中將丙烯轉化成環氧丙烷。鉀鹽及鉬促進劑可藉由使用鉬氧陰離子之鉀鹽而同時供應。經由於進料流內同時包含二氧化碳及有機鹵化物可大為增進製程效率。進料流毋需含有氮氧化物種(如NO)來達成高環氧丙烷選擇性。

英文發明摘要(發明之名稱： VAPOR PHASE OXIDATION OF PROPYLENE TO PROPYLENE OXIDE)

Propylene is converted to propylene oxide in a vapor phase oxidation process employing a silver catalyst supported on an alkaline earth metal carbonate and containing both a potassium salt such as potassium nitrate and a molybdenum promoter. The potassium salt and the molybdenum promoter may be simultaneously supplied by the use of a potassium salt of a molybdenum oxyanion. The efficiency of the process is greatly enhanced through the simultaneous inclusion of carbon dioxide and an organic halide in the feedstream. The feedstream need not contain a nitrogen oxide species such as NO to attain high propylene oxide selectivity.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

第86101063號專利申請案申請專利範圍修正本

1. 一種丙烯環氧化方法，其包括令下列於 180°C 至 350°C 之溫度下相接觸：
 - (i) 一種進料流，其包括丙烯、含氧氣體、有機鹵化物及二氧化碳，以及
 - (ii) 一種經支載的銀催化劑，其包括
 - (a) 由鹼土金屬碳酸鹽所構成之惰性耐火固體撐體；
 - (b) 催化有效量之銀；
 - (c) 促進用量之鉀鹽，其包括鉀陽離子及氮氣陰離子或其前驅物；及
 - (d) 促進用量之鉬促進劑。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該氮氣陰離子為硝酸根。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該鉀鹽為硝酸鉀。
4. 如申請專利範圍第1、2或3項之方法，其中鉀鹽之存在量，基於經支載的銀催化劑之總重，以鉀陽離子來計算，係為0.5至3%重量比。
5. 如申請專利範圍第1、2或3項之方法，其中鉬促進劑之存在量係足夠提供基於經支載的銀催化劑之總重，由0.05至2.5重量%之Mo者。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中鉬促進劑係衍生自鉬之氧陰離子化合物。
7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該鉬氧陰離子化合物

六、申請專利範圍

係選自於銨鉬酸鹽、鹼金屬鉬酸鹽、銨二鉬酸鹽、鹼金屬二鉬酸鹽及此等之混合物。

- 8.如申請專利範圍第1、2或3項之方法，其中該經支載的銀催化劑係經由依次浸漬程序而予以製備者，其中於使用鉀鹽浸漬惰性耐火固體撐體之前，將銀及鉬促進劑浸漬於惰性耐火固體撐體上。
- 9.如申請專利範圍第1項之方法，其中該鹼土金屬碳酸鹽係選自於鋇、鈣、鋇之碳酸鹽及此等之混合物。
- 10.如申請專利範圍第9項之方法，其中該惰性耐火固體撐體包括碳酸鈣。
- 11.如申請專利範圍第1項之方法，其中該惰性耐火固體撐體主要係由鹼土金屬碳酸鹽所構成。
- 12.如申請專利範圍第1項之方法，其中該有機鹵化物為脂族氯化物。
- 13.如申請專利範圍第12項之方法，其中該脂族氯化物係選自於二氯乙烷、氯乙烷、氯乙烯、氯甲烷、二氯甲烷、四氯化碳、氯仿及此等之混合物。
- 14.如申請專利範圍第1項之方法，其中該進料流額外包括選自NO、NO₂、N₂O₃、N₂O₄及此等之混合物之氮氧化物物種。
- 15.如申請專利範圍第1項之方法，其中該進料流額外包括5至2000 ppm的NO。
- 16.如申請專利範圍第1項之方法，其中該進料流具有不含氮氧化物物種之特徵。

六、申請專利範圍

- 17.如申請專利範圍第1項之方法，其中該經支載的銀催化劑，基於經支載銀催化劑的總重，包括25至60重量%的銀。
- 18.如申請專利範圍第1項之方法，其中該二氧化碳於進料流內之存在濃度為5至25體積%。
- 19.如申請專利範圍第1項之方法，其中該進料流係於GHSV為800至3000 hrs^{-1} 及壓力為1.1至5大氣壓下與經支載的銀催化劑接觸。
- 20.如申請專利範圍第1項之方法，其中該進料流係於200至300°C之溫度下與經支載的銀催化劑接觸，該進料流包括2至50體積%的丙烯、2至10體積%的氧、5至2000 ppm的脂族氯化物及1至30體積%的二氧化碳。
- 21.一種丙烯環氧化方法，其包括令下列於180°C至350°C之溫度下相接觸：
- (i)一種進料流，其包括丙烯、含氧氣體、有機鹵化物及二氧化碳與
 - (ii)一種經支載的銀催化劑，其包括
 - (a)由鹼土金屬碳酸鹽所構成之惰性耐火固體撐體；
 - (b)催化有效量之銀；
 - (c)促進用量之鉀鹽，其包括鉀陽離子及鉬氧陰離子。
- 22.如申請專利範圍第21項之方法，其中該鉬氧陰離子為鉬酸根、二鉬酸根、三聚鉬酸根或鉬代磷酸根。
- 23.如申請專利範圍第21項之方法，其中該鹼土金屬碳酸鹽係選自於鋁、鈣、鋇之碳酸鹽及此等之混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

- 24.如申請專利範圍第23項之方法，其中該惰性耐火固體撐體包括碳酸鈣。
- 25.如申請專利範圍第21項之方法，其中該惰性耐火固體撐體主要係由鹼土金屬碳酸鹽所構成。
- 26.如申請專利範圍第21項之方法，其中該有機鹵化物為脂族氯化物。
- 27.如申請專利範圍第26項之方法，其中該脂族氯化物係選自於二氯乙烷、氯乙烷、氯乙烯、氯甲烷、二氯甲烷、四氯化碳、氯仿及此等之混合物。
- 28.如申請專利範圍第21項之方法，其中該進料流額外包括選自NO、NO₂、N₂O₃、N₂O₄及此等之混合物之氮氧化物物種。
- 29.如申請專利範圍第21項之方法，其中該進料流額外包括5至2000 ppm的NO。
- 30.如申請專利範圍第21項之方法，其中該進料流具有不含氮氧化物物種之特徵。
- 31.如申請專利範圍第21項之方法，其中該經支載的銀催化劑，基於經支載銀催化劑的總重，包括25至60重量%的銀。
- 32.如申請專利範圍第21項之方法，其中該二氧化碳於進料流內之存在濃度為5至25體積%。
- 33.如申請專利範圍第21項之方法，其中該進料流係於GHSV為800至3000 hrs⁻¹及壓力為1.1至5大氣壓下與經支載的銀催化劑接觸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

- 34.如申請專利範圍第21項之方法，其中該進料流係於200至300°C之溫度下與經支載的銀催化劑接觸，該進料流包括2至50體積%的丙烯、2至10體積%的氧、5至2000 ppm的脂族氯化物及1至30體積%的二氧化碳。
- 35.一種可用於丙烯之氣相環氧化反應之經支載的銀催化劑，其包括鹼土金屬碳酸鹽撐體，25至60重量%的銀，0.5至3重量%(以鉀陽離子來計算)之選自硝酸鉀及亞硝酸鉀之鹽，及0.05至2.5重量%(以Mo來計算)之鉬促進劑。
- 36.如申請專利範圍第35項之經支載的銀催化劑，其中該鉬促進劑係衍生自鉬之氧陰離子化合物。
- 37.如申請專利範圍第35或36項之經支載的銀催化劑，其中該鉬之氧陰離子化合物為鉬酸、二鉬酸、三聚鉬酸或鉬代磷酸之銨鹽或鹼金屬鹽。
- 38.一種可用於丙烯之氣相環氧化反應之經支載的銀催化劑，其包括鹼土金屬碳酸鹽撐體，25至60重量%的銀，及0.5至3重量%(以鉀陽離子來計算)之包括鉀陽離子及鉬氧陰離子之鉀鹽。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

第86101063號專利申請案申請專利範圍修正本

1. 一種丙烯環氧化方法，其包括令下列於 180°C 至 350°C 之溫度下相接觸：
 - (i) 一種進料流，其包括丙烯、含氧氣體、有機鹵化物及二氧化碳，以及
 - (ii) 一種經支載的銀催化劑，其包括
 - (a) 由鹼土金屬碳酸鹽所構成之惰性耐火固體撐體；
 - (b) 催化有效量之銀；
 - (c) 促進用量之鉀鹽，其包括鉀陽離子及氮氣陰離子或其前驅物；及
 - (d) 促進用量之鉬促進劑。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該氮氣陰離子為硝酸根。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該鉀鹽為硝酸鉀。
4. 如申請專利範圍第1、2或3項之方法，其中鉀鹽之存在量，基於經支載的銀催化劑之總重，以鉀陽離子來計算，係為0.5至3%重量比。
5. 如申請專利範圍第1、2或3項之方法，其中鉬促進劑之存在量係足夠提供基於經支載的銀催化劑之總重，由0.05至2.5重量%之Mo者。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中鉬促進劑係衍生自鉬之氧陰離子化合物。
7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該鉬氧陰離子化合物