

公告本

397830

申請日期	85.1.4
案 號	85100038
類 別	C07D 303/00

A4
C4

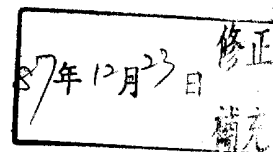
(以上各欄由本局填註)

397830

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	環氧化作用之整體性方法
	英 文	Integrated process for epoxidation
二、發明 創作人	姓 名	1. 約翰 C. 瓊比二世 (John C. Jubin, Jr.) 2. 蓋 L. 克羅可 (Guy L. Crocco) 3. 約翰 G. 傑克 (John G. Zajacek)
	國 籍	1-3 皆屬美國
三、申請人	住、居所	1. 美國賓州 19382 西茄斯特市 蘇屋 144 號 2. 美國德拉威爾州 19808 威明頓市 瑞德路 1514 號 3. 美國賓州 19333 迪文市 克羅維利路 669 號
	姓 名 (名稱)	艾可化學技術股份有限公司 ARCO Chemical Technology, L.P.
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國德拉威爾州 19807 格林維爾肯尼路 4001 號 238 室
	代 表 人 姓 名	瑪格瑞特 M. 布屈南 (Margaret M. Buchanan)

85100038



A6

B6

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

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
1995年 1月 4日 08/368,175

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)

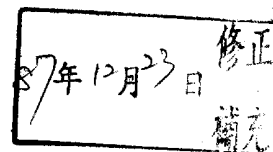
裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

85100038



A6
B6

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

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
1995 年 1 月 4 日 08/368,175

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

本發明係關於製備環氧化物之整體性方法。特定言之，本發明係關於環氧化之方法，其中經由去除環氧化反應混合物中之環氧化物所取得之粗醇流用以稀釋在環氧化步驟中用作過氧化氫源之濃縮氧化劑流。

發明背景

業已開發許多製備環氧化物之不同方法。其中一涉及使用特定鈦矽質岩(titanium silicalite)物質催化經由過氧化氫之烯烴氧化作用。此方法已揭述於，例如，USP4,833,260，其揭示丙烯轉化成環氧丙烷之程序(實例35)。異丙醇/水混合物於135℃下與氧化反應以取得含過氧化氫之混合物。直接使用此混合物於以鈦矽質岩催化之丙烯環氧化中而未干擾處理或分離。

USP5,384,418揭示製備環氧化物之整體性方法，其亦使用衍生自異丙醇之過氧化氫於以鈦矽質岩催化之環氧化反應中，但教示在用於環氧化反應前自異丙醇氧化劑去除實質上所有之丙酮為有利的。另，該專利建議衍生自被去除之丙酮之氫化作用的異丙醇可被用以稀釋異丙醇氧化劑以使環氧化反應器中達到所需之 H_2O_2 濃度。在特定條件下，希望在環氧化期間保持相對稀釋之(亦即1-10重量%)最大過氧化氫濃度，因較高之濃度會產生較差之環氧化物選擇性。

吾等目前已意想不到的發現藉由去除環氧化反應器排出之反應物混合物中之環氧化物所得之粗醇流亦可用於

五、發明說明(2)

稀釋進料至反應器之過氧化氫之目的中。〈此結果係令人驚訝的，因已知以鈦矽質岩催化之環氧化反應對痕量雜質之存在敏感〉。例如，USP4,824,976顯示添加特定鹼性物質至以鈦矽質岩催化之環氧化混合物中有助於使所要環氧化物以酸催化之非選擇性環環反應達最小之程度。上述粗醇流典型除了異丙醇及水外，含有可測得量之相對重(高沸點)有機酸，二醇等。預期使用此粗醇流稀釋進料至環氧化反應器之過氧化氫會導致環氧化物較差之產率。然而，吾等目前發現在實施如此之稀釋時，相較於使用純化過或精煉過之異丙醇時對環氧化物之選擇性產生少量或無損失。

發明概述

本發明提供整體性之環氧化方法，包含：

- (a) 液相中使 C_3-C_4 二級醇與分子氧反應以形成包含 C_3-C_4 二級醇，對應於 C_3-C_4 二級醇之 C_3-C_4 脂族酮及過氧化氫之氧化劑混合物；
- (b) 由氧化劑混合物分離出實質上所有的 C_3-C_4 酮以提供濃縮之含過氧化氫流，其包含 C_3-C_4 二級醇，過氧化氫及少於1重量百分比之 C_3-C_4 酮；
- (c) 在鈦矽質岩觸媒及稀釋劑存在下使濃縮之含過氧化氫流與 C_2-C_4 烯烴反應以形成環氧化反應物，其包含對應於 C_2-C_4 烯烴之 C_2-C_4 環氧化物，水及 C_3-C_4 二級醇；
- (d) 自環氧化反應混合物分離出實質上所有之 C_2-C_4

五、發明說明(3)

環氧化物，以形成粗醇流，其包含水， C_3-C_4 二級醇及少於1重量百分比之 C_2-C_4 環氧化物；及(e)再循環至少一部分之粗醇流作為步驟(c)中稀釋劑之至少一部分。

圖式簡單說明

圖1說明本發明方法適當具體例之圖式。

發明詳述

適用之 C_3-C_4 二級醇包括異丙醇(異丙基醇)及第二丁醇(第二丁基醇)。

二級醇與適當來源如空氣之分子氧(二氧)反應產生氧化劑混合物，其典型含有過量之二級醇，由二級醇氧化且具有如該醇相同烴架構之 C_3-C_4 酮(如丙酮或2-丁酮)，過氧化氫及水。有待氧化之起始物可除了醇以外含少量之酮及/或水。例如，使用水及異丙醇之共沸液(87.2重量%異丙醇，12.2重量%水)係有利的。在一具體中，氧化劑進料包含5-20重量%之水，80至95重量%之異丙醇，少於1重量%之甲醇，及少於3重量%之丙酮。大體而言，調整氧化條件以產生包含40至90重量百分比之二級醇，自約5至25重量百分比之過氧化氫，5至35重量百分比之丙酮及0至35重量百分比之水之氧化劑混合物。完成二級醇之部分轉化(如自5至50%)以使未反應之二級醇在環氧化過程中可被用作過氧化氫及烴烴之載體或溶劑。典型約0.25小時至4小時之停留，阻滯或反應時間於本發明已足夠。氧化可為未經催化或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

五、發明說明(4)

經催化(例如,經由引進少量之過氧化物或氫過氧化物如第三丁基氫過氧化物)。使用自50至200℃之溫度(更佳,自100至180℃)送到合理之氧化速度大體上是適當的。進料氣體(其可包括惰性稀釋劑氣體如氧以外之氮)中氧分壓之較佳範圍為1至250psia(更佳,5至50psia;最佳,10至30psia)分壓。氧化反應區中總壓力應足以使反應混合物之成分保持液相(通常50psia至1000psia是足夠的)。可使用維持在不同溫度及壓力之各種氧化反應區。醇氧化可使用,例如,連續式攪拌槽反應器(CSTR)以連續方式進行。

在使用於本方法之環氧化步驟前,酮自氧化劑混合物中實質上被分離或去除。可使用任一適合此目的之習知分離方法或技術,包括分餾程序。

然而,氧化劑混合物較佳經分餾因而酮呈塔頂流自氧化劑混合物蒸發及去除。經由如此程序得到之濃縮含過氧化氫流因此可包含底部物部分。經由應用熱及/或減(次大氣)壓有助於如此之分餾。例如,可使用底部物溫度90-125℃及壓力5-30psia將丙酮去除。所產生濃縮之含過氧化氫流之酮濃度因而應少於1重量百分比(更佳,少於0.5重量百分比)。為減低具過氧特性之任一酮/過氧化氫加成物之累積,此分離最佳在分子氧氧化後直接進行。如此,自氧化劑區排出之氧化劑混合物較佳在未干擾儲存或停留之情況下進入蒸餾塔中。為從氧化劑混合物中完成快速且完全之丙酮去除,較佳亦取塔頂二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

五、發明說明(5)

級醇及／或水之一部分。例如在一具體例中，塔頂流可包含10至80莫耳％之酮，15至60莫耳％之二級醇，及5至30莫耳％之水。然而，為了安全上之考量，必須小心防止底部物部分中過度濃縮過氧化氫，也防止塔頂流中含有任一可測得量之過氧化氫。蒸餾步驟中之停留時間亦重要。該停留時間必須使分子氧氧化過程中足以完成所產生任一酮／過氧化氫反應產物大量之運轉或之後使脂族酮過氧化物之含量少於全部之0.5重量百分比。然而，過度之停留時間應避免以防止過氧化氫之過度分解。本發明之較佳具體例中，在90至130℃（更佳，100至120℃）下使用停留時間10至45分鐘（更佳，15至30分鐘）。此等條件下，已發現可容易地達成酮所需之去除及任一存在之酮過氧化物之轉化且兼具氧化劑混合物中過氧化氫最小量之損失（<2%）。改善之結果可藉由謹慎地使蒸餾塔不易起化學變化及／或處理氧化劑混合物達成以去除或抵銷可能催化過氧化氫之分解或酮過氧化物之形成之任一物質。萃取蒸餾技術亦可有利地使用。其他在未使所含之過氧化氫大量損失之情況下可降低氧化劑混合物之酮含量的分離程序亦可使用，包括，例如，吸收，逆流萃取，膜分離等。使用多重階段之分步分離技術特別適合。

自氧化劑去除酮導致過氧化氫濃度之增加。濃縮之過氧化氫流因此典型含有自5至30重量百分比之 H_2O_2 ；本發明之一具體例中，該流包含多於10重量百分比之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

編

五、發明說明(6)

H_2O_2 。

本發明方法之環氧化步驟中，濃縮之含過氧化氫流與 C_2-C_4 烯烴接觸且在自 $25^\circ C$ 至 $120^\circ C$ (更佳， $40^\circ C$ 至 $80^\circ C$) 之溫度下催化有效量之鈦矽質碳使物質轉化成所要之環氧化物。稀釋劑亦存在，其中使用去除環氧化反應混合物之環氧化物後所回收之粗醇流作為該稀釋劑之至少一部分。該稀釋劑之剩餘部分，若有的話，可為新鮮之二級醇，藉由氫化自氧化劑混合物去除之酮所得之二級醇，或不同之適當共溶劑如甲醇。較佳，稀釋劑主要包含(如， $\geq 70\%$)粗醇流。所用稀釋劑之量較佳足以提供自 1 至 10 重量百分比之過氧化氫濃度，其相對於過氧化氫，二級醇，水及額外進料至環氧化區之成分(烯烴除外)之總重量。引進足夠之稀釋劑以使過氧化氫濃度在相對於未稀釋之濃縮含過氧化氫流中 H_2O_2 濃度之相對基礎上被降低至少 10%(更佳至少 20%)。

適當之 C_2-C_4 烯烴包括乙烯，丙烯，1-丁烯，異丁烯，2-丁烯等。

相對於過氧化氫量之烯烴量並不是關鍵性的，但烯烴：過氧化氫之莫耳比例可適當地自約 100:1 至 1:10。烯烴對過氧化氫之莫耳比例更佳在自 1:2 至 10:1 (最佳，1:1 至 6:1) 之範圍內。

本發明方法之一具體例中，環氧化反應器之進料(待環氧化之烯烴除外)包含 1 至 10 重量百分比之過氧化氫，50 至 80 重量百分比之二級醇，及 10 至 35 重量百分比之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

發

五、發明說明(7)

水。儘管相對高比例之水存在於如此具體例中，環氧化物選擇性驚人的高且兼具最小量環氧化物水解為二醇。

於本方法環氧化步驟中用作觸媒之鈦矽質岩包含沸石型物質一類，其中在分子篩之晶格結構中以鈦取代以一部分之矽原子。如此之物質為該技藝所熟知。特別較佳之鈦矽質岩包括常稱作"TS-1"(具有類似ZSM-5矽酸鋁沸石之MF1拓撲學)，"TS-2"(具有類似ZSM-11矽酸鋁沸石之MEL拓撲學)及"TS-3"(如比利時專利第1,001,038號所述)之分子篩類。亦適合使用的是具類質同形於沸石具它(zeolite, beta)之框架結構之含鈦分子篩。鈦矽質岩較佳在鈦與矽之外)不含非氧原子於晶格框架中，雖然少量硼，鐵，鋁，鎳等可存在。

適合用於本發明方法之環氧化觸媒具對應於下列實驗式 $x\text{TiO}_2 : (1-x)\text{SiO}_2$ 之組成，其中 x 介於0.0001與0.500之間。更佳， x 之值係自0.01至0.125。鈦矽質岩之晶格框架中Si:Ti之莫耳比例較佳自9.5:1至99:1(最佳，自9.5:1至60:1)。較佳使用相對含鈦豐富之矽質岩。

所用觸媒量並非關鍵性的，但必須足以在可實施之短時間內實質完成所需之環氧化反應。觸媒之最佳量視許多因素而定，包括反應溫度，烯烴反應性及濃度，過氧化氫濃度，有機溶劑之類型及濃度以及觸媒活性及所用反應器或反應系統之型式(亦即，批次式'vs'連續式)。然而，一般於批次式環氧化反應中，觸媒量為每莫耳烯

五、發明說明(8)

煙使用自0.001至10克。固定床系統中，觸媒之最佳量為通過固定床之反應物流速所影響(大體而言，自1至100莫耳 H_2O_2 / 公斤觸媒·小時)。

觸媒可以粉末，顆粒，微球，擠製，整塊或任何其他適當之物理形式使用。黏結劑(共-凝膠)或載體與鈦矽質岩併用為有利的。經負載或黏結之觸媒一般可藉由業界已知對沸石觸媒有效之方法製備。較佳，黏結劑或載體必須是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。

觸媒可以鹼性物質或矽烷化劑處理以降低表面酸度，如USP4,937,216中所述。

環氧化反應溫度較佳自25℃至120℃(更佳，自40℃至80℃)，其在本發明方法中已發現足以在合理之短時間內且兼具過氧化氫最小量之非選擇性分解下完成選擇性轉化烯烴為環氧化物。一般進行反應以儘可能達成較高之過氧化氫轉化為有利的，較佳至少50%，更佳至少90%，最佳至少99%，其與合理之選擇性一致。最佳反應溫度在其他因素中為觸媒濃度及活性，基質反應性，反應物濃度，及所用溶劑類型所影響，一般自約10分鐘至48小時之反應或停留時間為適當的，端視上述變數而定。反應較佳在大氣壓或高壓下(一般，介於1至100大壓之間)進行。一般，使反應成分保持呈液體混合物較佳。例如，使用大氣壓下沸點較環氧化溫度低之烯烴如丙烯時，應使用足以維持所需濃度之丙烯於液相之過大氣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

壓(superatmospheric pressure)。例如在約60℃之反應溫度下，壓力維持在約190-22psig為有利的。

本發明之環氧化步驟可使用任一適當型式之反應容器或裝置如固定床，運輸床，攪拌漿液，或CSTR反應器，以批次式，連續式或半連續式方式進行。通常使用過氧化氫進行以金屬催化之環氧化反應之已知方法亦適合使用。如此，反應物可一次或依次合併。例如，濃縮之含過氧化氫流，稀釋劑，及／或烯烴可以遞增方式或在不同點添加於反應區內。然而，控制各種成分之添加使未反應之過氧化氫在反應區內各點不超過10重量%為有利的。

在藉由任一適當方法如過濾(例如使用漿液反應器時)自環氧化反應混合物分離出鈦矽質岩觸媒後，所回收之鈦矽質岩觸媒可經濟地再用於後續之環氧化反應中。觸媒被部署於固體床形式時，自環氧化區取出之環氧化產物流必須不含觸媒，同時觸媒被保留於環氧化區內。在連續製備環氧化物之本發明方法特定具體例中，較佳定期或時常地再生所有或一部分之所用觸媒以保持最佳活性及選擇性。已熟知適當之再生技術及包括，例如，煅燒及溶劑處理。

當烯烴與過氧化氫已反應至所需轉化程度，包含水， C_2-C_4 環氧化物及 C_3-C_4 二級醇之所得環氧化反應混合物再經處理以自該混合物中實質分離出所有之環氧化物以形成包含水， C_3-C_4 二級醇及少於1重量百分比

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明(10)

之 $C_2 - C_4$ 環氧化物之粗醇流。如此之分離最易藉由蒸餾機構(如分餾)達成因二級醇可被選擇以使其沸點較所產生環氧化物實質上高及因而易於呈底部物部分回收。因烯烴沸點一般低於環氧化物及二級醇，任一環氧化反應中未反應之烯烴亦可經由蒸餾輕易地由如此之混合物中去除。特定具體例中，過量之烯烴可經由驟分餾與過氧化物一同去除。之後利用分餾或濃縮將烯烴自環氧化物中分離出。其他具體例中，烯烴首先由環氧化反應混合物中去除，接著是環氧化物。例如，當烯烴為丙烯時，在約 275psig 之壓力下較佳儘可能多之丙烯由塔頂蒸餾出，同時不超過約 115℃ 之底部物溫度及約 10 分鐘之阻滯時間。之後，環氧化物(如環氧丙烷)連同任一殘留烯烴可由塔頂蒸餾出；達成如此蒸餾之適當條件可為，例如，底部物溫度約 115℃ 及壓力約 35psig。

如此所得之粗醇流之後再循環至少一部分用作環氧化步驟之稀釋劑。本發明之重要優點為不需進一步純化或加工粗醇流以得到令人滿意之結果。然而，較佳去除環過程中所形成過量之任一 $C_3 - C_4$ 酮副產物；如此之去除可例如藉由分餾達到。若非所有的粗醇流被用作稀釋劑，剩餘部分可再循環用作二級醇氧化步驟之進料流。

氫化步驟中，由氧化劑混合物分離出之酮藉由在過渡金屬氫化觸媒之存在下與氫反應而轉化回對應二級醇。使用過渡金屬觸媒及氫氣，藉由催化氫化使脂族酮如丙酮及 2-丁酮轉化成其對應二級脂族醇之方法為已知。

五、發明說明 (11)

氫化觸媒之過渡金屬最佳為鈀，鉑，銻（例如是銅銻鐵礦），銦，鎳或銻。若水存在，使用雷氏鎳或以鉑促進之鎳特別有利。氫化反應適合於液相或蒸汽相中進行。

氫化過程中選擇溫度，氫壓力，及觸媒濃度以在可實施之短時間內（亦即約15分鐘至12小時）使酮大量（亦即，至少80%，及更佳至少96%）轉化為二級酮而未過度還原酮，最佳氫化條件視選用之觸媒類型及酮之反應性而定，但可由熟習該技藝人士基於有關酮氫化之已知技藝以最少之實驗容易地決定。一般，溫度自約20℃至175℃及氫氣壓力自約0.5至100大氣壓為適用的。較佳，H₂對酮之莫耳比例自約1:1至4:1。所用觸媒量較佳足以使重量每小時空間速度自0.1至10克酮／克觸媒·小時。

氫化步驟可使用任一適當反應容器或裝置以批次式，半批次式，連續式或半連續式進行，其中酮與過渡金屬氫化觸媒及氫密切接觸。一般觸媒本質為不均質時，固定床或漿液型式反應器特別方便使用。細流床系統（trickle bed system）亦可使用。

圖1說明本發明之整體性環氧化方法之一個具體例，其中丙烯經催化環氧化產生環氧丙烷。包含二級醇之流經由管線1通入醇氧化區2，其中二級醇部分與分子氧反應形成包含過氧化氫，酮及過量二級醇之氧化劑混合物。分子氧由經管線3引進之空氣或純或稀釋之O₂提供。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

分

五、發明說明(12)

含過氧化氫，酮及二級醇之氧化劑混合物經管線4自區2通入氧化劑蒸餾區5。於5中，使氧化劑混合物進行分餾。酮自塔頂取出(有時與一部分二級醇一同)及經管線7進入氧化區6。含過氧化氫及二級醇之底部物部分(亦即濃縮之含過氧化氫流)經管線8攜帶用於環氧化中。

待環氧化之烯烴經管線9及10進料至環氧化區。在圖1所示之特定具體例中，管線8及19在不同於管線9之點亦進料至管線10中。然而，各種其他將各種進料流引進環氧化區11之方法為可行的，例如，管線8及19之內容物可在進入管線10之前在共通管線中合併。另，烯烴，粗醇流，及濃縮之含過氧化氫流可分別直接引進環氧化區中。本發明引進各種反應成分至環氧化區之順序因此不是關鍵性的，前提為淨效用為以粗醇流稀釋濃縮之含過氧化氫流(其中含於過氧化區中之液相內所有點之 H_2O_2 濃度較佳少於10重量百分比)。

鈦矽質岩觸媒較佳呈固定床鋪設於區11，雖然漿液構形亦可使用。烯烴，濃縮之含過氧化氫流及粗醇流在所要求反應溫度下，於區11內維持與鈦矽質岩接觸足夠之時間以轉化至少一部分之烯烴為對應之 C_3-C_4 環氧化物，因此消耗大部分或所有之過氧化氫及產生水為其產物。如此產生之環氧化反應混合物經管線12通至烯烴回收區13，其中未反應之烯烴藉由適當裝置如蒸餾分離及經管線14及10再循環至環氧化區11。剩餘之環氧化反應混合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(13)

物經管線15至環氧化物純化區16，其中環氧丙烷經由管線17藉由適當裝置如蒸餾分離及去除。自環氧化反應混合物去除環氧化物及未反應之烯烴產生包含異丙醇及較重物質如水，酸，二醇等(若有，少許環氧丙烷除外)之粗醇流。若需要，進行中間或額外純化以降低在環氧化過程中由二級醇形成為副產物之C₃-C₄酮(若有)含量。粗醇流經管線18自環氧化物純化區16運輸。所有或部分之該粗醇流可經管線19引回環氧化區11中，任一剩餘部分經管線21攜入醇純化區20中。

本發明方法可與US申請系列號碼 (1994年12月28日申請，代理人目錄號碼01-2318A)所述之環氧化劑氧回收方法協力操作。粗醇流可與來自環氧化區之烯烴／氧沖洗用氣接觸以吸收烯烴，同時加入惰性氣體如甲烷以防止可燃性含氧氣體組成物之形成。含被吸收烯烴之粗醇流之後再循環及於環氧化劑中作為稀釋劑。

氧化劑蒸餾區5之塔頂流經管線7通入氫化區6，其中該流於適當氫化觸媒如經負載之鎳或以鉬促進之雷氏鎳(其較佳呈固定床鋪約於區6內)存在下與氫(經管線22引進)反應以轉化至少一部分及較佳實質所有(如超過95%)之酮回二級醇。若需要，自區6取出之氫化流可經管線23於醇純化區20內進一步純化或另，可直接通回醇氧化區2。

操作醇純化區20以使純化之二級醇(或醇與水之共沸液)自塔頂取出及含有至少一部分環氧化過程中自環氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(14)

化氫產生為共產物之水以及較重環氧化副產物之水性流呈底部物部分產生及經管線24去除。經純化之二級醇或其共沸液經管線25及1回至醇氧化區2。補充之二級醇可經管線26引進經純化之二級醇流中。

由上述，熟習該技藝人士可容易地確定本發明之基本特性，且在未偏離精髓及其範圍下，可對本發明作各種改變及修正以適合各種用途，條件及具體例。

實例

丙烯環氧化之含過氧化氫進料經由合併820克異丙醇，120克水，60克 H_2O_2 (50%於水)，5.0克水性醋酸銨(1重量%溶液)，2.0克醋酸及0.26克甲酸製得。環氧化反應於60℃及250 psig下使用丙烯(5當量)於2.0克TS-1鈦矽質岩觸媒上進行，該觸媒係填入於含60cc石英片之3/8"不銹鋼管中。含過氧化氫進料以70毫升/小時之速度引進。經由氣體層體及碘還原滴定法分析產物顯示99%過氧化氫轉化，對環氧丙烷之選擇性89%，對開環產物(二醇，二醇醚)之選擇性6%，及對氧之選擇性5%。環氧丙烷及過量丙烯經蒸餾去除。含80%異丙醇，18%水，2%開環產物及15ppm NH_4^+ 之蒸餾底部物被用作下一實例中之再循環進料(粗醇流)。

經合併46克異丙醇，27克 H_2O_2 (50%水性溶液)，0.37克醋酸，及0.13克甲酸製得額外進料以類似經蒸餾去除丙酮後之異丙醇氧化劑混合物。藉碘還原滴定法含18.45% H_2O_2 之進料被用作下實例中之新鮮氧化劑。

五、發明說明(15)

實例 1

裝配有內溫度計套管及浸漬管(連結之丙烯圓筒)之 Parr反應器以24.0克上述再循環進料, 9.0克上述新鮮氧化劑(0.0488莫耳 H_2O_2), 0.45克 TS-1 鈦矽質岩觸媒, 及0.348克1%水性醋酸銨溶液(5.0×10^{-5} mol; 34ppm NH_4^+)進料。反應器以氮氣充滿及而後以16毫升丙烯(0.20莫耳)進料。將反應器半浸漬於油浴中及於56℃下攪拌反應混合物1小時。反應器冷卻至18℃及而後使開口於氣體袋中。分析袋中氧及有機產物。剩餘溶液經氣體層析及碘還原滴定法分析。過氧化氫轉化為98%。選擇性為環氧丙烷88%, 丙酮6%, 氧3%及開環產物(校正再循環進料中開環產物之初濃度後)3%。儘管使用粗再循環進料作為稀釋劑, 對所要環氧化物產物之選擇性基本上與使用新鮮氧化劑(見下列比較例5及6)所觀察者相同。

實例 2

使用0.121克1%水性醋酸銨溶液(1.6×10^{-5} 莫耳; 11ppm NH_4^+)及14毫升(0.17莫耳)丙烯, 重覆實例1。過氧化氫轉化為98%。選擇性為環氧丙烷86%, 丙酮5%, 氧2%及開環產物7%。

實例 3

使用0.413克1%水性醋酸鈉溶液(5.0×10^{-5} 莫耳; 47ppm Na^+)取代醋酸銨, 重覆實例2。過氧化氫轉化為97%。選擇性為環氧丙烷87%, 丙酮5%, 氧3%及開環產

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (16)

物 5%。

實例 4

使用 0.816 克 1% 水性硝酸鋰溶液 (1.2×10^{-4} 莫耳; 27 ppm Li) 取代醋酸銨，重覆實例 2。過氧化氫轉化為 94%。選擇性為環氧丙烷 84%，丙酮 4%，氧 2%，及開環產物 10%。

比較例 5

本實例證實使用環氧化反應之流作為稀釋劑之本發明方法提供相當於使用新鮮異丙醇氧化劑所得之環氧化物選擇性。新鮮氧化劑混合物經合併 67 克異丙醇，10 克 H_2O_2 ，23 克水，0.20 克醋酸及 0.025 克甲酸製得。氧化劑混合物經碘還原滴定法含 5.11% H_2O_2 。裝配有內溫度計套管及浸漬管（連結至丙烯圓筒）之 Parr 反應器以 33.0 克新鮮氧化劑混合物 (0.050 莫耳 H_2O_2)，0.45 克 TS-1 鈦矽質岩，及 0.435 克 1% 水性醋酸銨溶液 (5.6×10^{-5} 莫耳; 39 ppm NH_4^+) 進料。反應器以氮氣充滿及以 20 毫升丙烯 (0.25 莫耳) 進料。將反應器半浸漬於油浴中及於 $53^\circ C$ 下攪拌 1 小時。將反應器冷卻至 $18^\circ C$ 及開口於氣體袋中。過氧化氫之轉化為 95%。選擇性為環氧丙烷 89%，丙酮 5%，氧 2%，及開環產物 3%。

比較例 6

使用 0.298 克 1% 水性醋酸銨溶液 (3.9×10^{-5} 莫耳; 27 ppm NH_4^+)，重覆比較例 5。過氧化氫轉化為 94%。選擇性為環氧丙烷 87%，丙酮 6%，氧 1% 及開環產物 6%。

四、中文發明摘要(發明之名稱：

環氧化作用之整體性方法

經由整體性方法製得環氧化物，其包含二級醇之分子氧氧化，酮副產物之分離，及於鈦矽質岩(titanium silicalite)觸媒及稀釋劑存在下烯烴之環氧化作用，其中經由去除環氧化產物混合物中之環氧化物所取得之粗醇流用作稀釋劑。儘管使用粗醇流，其典型包含水，有機酸及二醇，可實現對環氧化物如環氧丙烷之過選擇性。

英文發明摘要(發明之名稱：Integrated process for epoxidation)

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

Epoxides are produced by an integrated process involving molecular oxygen oxidation of a secondary alcohol, separation of the ketone by-product, and epoxidation of an olefin in the presence of a titanium silicalite catalyst and a diluent, wherein a crude alcohol stream obtained by removing epoxide from the epoxidation product mixture serves as the diluent. Despite use of the crude alcohol stream, which typically comprises water, organic acids and glycols, high selectivities to epoxides such as propylene oxide are realized.

六、申請專利範圍

第 8510038 號「環氧化作用之整體性方法」專利案

(89 年 2 月修正)

修正
補充 本 89 年 3 月 2 日

六 申請專利範圍

1. 一種整體性環氧化方法，包含

- (a) 於液相中使 C_3-C_4 二級醇與分子氧反應形成含 C_3-C_4 二級醇，對應於 C_3-C_4 二級醇之 C_3-C_4 脂族酮，及過氧化氫之氧化劑混合物；
- (b) 從氧化劑混合物分離出實質上所有之 C_3-C_4 酮以提供濃縮之含過氧化氫流，其包含 C_3-C_4 二級醇，過氧化氫，及少於 1 重量百分比之 C_3-C_4 酮；
- (c) 於鈦矽質岩觸媒及稀釋劑存在下使濃縮之含過氧化氫流與 C_2-C_4 烯烴反應形成含對應 C_2-C_4 烯烴之 C_2-C_4 環氧化物，水及 C_3-C_4 二級醇之環氧化反應混合物；
- (d) 從環氧化反應混合物分離出實質所有之 C_2-C_4 環氧化物以形成粗醇流，其包含水， C_3-C_4 二級醇，及少於 1 重量百分比之 C_2-C_4 環氧化物；

及

- (e) 再循環至少一部分之粗醇流用作步驟 (c) 中稀釋劑之至少一部分。

2. 如申請專利範圍第 1 項之整體性環氧化方法，其中由步驟 (b) 氧化劑混合物分離出之 C_3-C_4 酮進一步被氫化為 C_3-C_4 二級醇。

六、申請專利範圍

第 8510038 號「環氧化作用之整體性方法」專利案

(89 年 2 月修正)

修正
補充 本 89 年 3 月 2 日

六 申請專利範圍

1. 一種整體性環氧化方法，包含

- (a) 於液相中使 C_3-C_4 二級醇與分子氧反應形成含 C_3-C_4 二級醇，對應於 C_3-C_4 二級醇之 C_3-C_4 脂族酮，及過氧化氫之氧化劑混合物；
- (b) 從氧化劑混合物分離出實質上所有之 C_3-C_4 酮以提供濃縮之含過氧化氫流，其包含 C_3-C_4 二級醇，過氧化氫，及少於 1 重量百分比之 C_3-C_4 酮；
- (c) 於鈦矽質岩觸媒及稀釋劑存在下使濃縮之含過氧化氫流與 C_2-C_4 烯烴反應形成含對應 C_2-C_4 烯烴之 C_2-C_4 環氧化物，水及 C_3-C_4 二級醇之環氧化反應混合物；
- (d) 從環氧化反應混合物分離出實質所有之 C_2-C_4 環氧化物以形成粗醇流，其包含水， C_3-C_4 二級醇，及少於 1 重量百分比之 C_2-C_4 環氧化物；

及

- (e) 再循環至少一部分之粗醇流用作步驟 (c) 中稀釋劑之至少一部分。

2. 如申請專利範圍第 1 項之整體性環氧化方法，其中由步驟 (b) 氧化劑混合物分離出之 C_3-C_4 酮進一步被氫化為 C_3-C_4 二級醇。

六、申請專利範圍

- 3.如申請專利範圍第 2 項之整體性環氧化方法，其中氫化於 20 至 175℃之溫度，0.5 至 100 大氣壓之氫氣壓力下，氫化觸媒之存在下進行，該觸媒包含選自鈀，鉑，鈦，鉻，銻及鎳之過渡金屬。
- 4.如申請專利範圍第 1 項之整體性環氧化方法，其中 C₂-C₄ 烯烴為丙烯。
- 5.如申請專利範圍第 4 項之整體性環氧化方法，其中步驟 (c) 中丙烯：過氧化氫之莫耳比例為 1:2 至 10:1。
- 6.如申請專利範圍第 4 項之整體性環氧化方法，其中較過氧化氫過量之丙烯存在於步驟 (c) 中及過量丙烯自步驟 (c) 之後及步驟 (b) 之前之環氧化反應混合物分離出。
- 7.如申請專利範圍第 4 項之整體性環氧化方法，其中 C₃-C₄ 二級醇為異丙醇。
- 8.如申請專利範圍第 4 項之整體性環氧化方法，其中濃縮之含過氧化氫流包含 5 至 30 重量百分比之過氧化氫。
- 9.如申請專利範圍第 4 項之整體性環氧化方法，其中稀釋劑存在量足以提供少於 10 重量百分比之過氧化氫濃度，其係以步驟 (c) 中濃縮之含過氧化氫流及稀釋劑之總重量計。
- 10.如申請專利範圍第 9 項之整體性環氧化方法，其中稀釋劑存在量足以提供步驟 (c) 中過氧化氫濃度至少於 10 重量百分比，其係以濃縮之含過氧化氫流及稀釋劑之總重量計。

六、申請專利範圍

- 11.如申請專利範圍第4項之整體性環氧化方法，其中鈦矽質岩具 MFI, MEL, 或沸石貝它拓撲學 (zeolite beta topology)。
- 12.如申請專利範圍第4項之整體性環氧化方法，其中鈦矽質岩具對應下列化學式之組成： $x\text{TiO}_2:(1-x)\text{SiO}_2$ ，式中 x 為 0.01 至 0.125。
- 13.如申請專利範圍第4項之整體性環氧化方法，其中鈦矽質岩以固定床之形式鋪設。
- 14.如申請專利範圍第4項之整體性環氧化方法，其中鈦矽質岩與載體併用。
- 15.如申請專利範圍第4項之整體性環氧化方法，其中分離步驟(b)經蒸餾完成，因而實質上所有之 $\text{C}_3\text{-C}_4$ 酮自氧化劑混合物中呈塔頂流被蒸發及去除。
- 16.如申請專利範圍第4項之整體性環氧化方法，其中(a)在自 50°C 至 200°C 之溫度下進行。
- 17.如申請專利範圍第4項之整體性環氧化方法，其中步驟(c)在自 25°C 至 120°C 之溫度下進行。
- 18.如申請專利範圍第4項之整體性環氧化方法，其步驟(a)在自 5 至 50psia 之氧分壓下進行。
- 19.如申請專利範圍第1至18項中任一項之整體性環氧化方法，包含
 - (a)於液相中，自 50°C 至 200°C 之溫度下使異丙醇與分子氧反應形成包含異丙醇，丙酮，及過氧化氫之氧化劑

六、申請專利範圍

混合物；

- (b)將氧化劑混合物蒸餾，因而實質上所有丙酮自氧化劑混合物中呈塔頂流被蒸發及去除，以提供濃縮之含過氧化氫流，及少於 1 重量百分比之丙酮；
- (c)在自 25℃至 120℃之溫度下，鈦矽質岩觸媒與稀釋劑之存在下使濃縮之含過氧化氫流與丙烯反應形成包含水，環氧丙烷及異丙醇之環氧化反應混合物；
- (d)經蒸餾自環氧化反應混合物分離出實質所有之環氧丙烷以形成底部物流，其包含水，異丙醇及少於 1 重量百分比之環氧丙烷；
- (e)再循環至少一部分之底部物流用作步驟(c)中稀釋劑之至少一部分；
- (f)使分離自步驟(b)中氧化劑混合物之丙酮氫化為異丙醇；及
- (g)自步驟(f)再循環至少一部分之異丙醇用於步驟(a)中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

第1圖

公告本

397830

85/00038

