



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201105643 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：099115164

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 12 日

(51)Int. Cl. : C07D301/12 (2006.01)

C07D301/36 (2006.01)

C07D303/04 (2006.01)

(30)優先權：2009/05/12 美國

61/177,415

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

陶氏化學公司(美國) THE DOW CHEMICAL COMPANY (US)

美國

(72)發明人：坎普 菲利普 KAMPE, PHILIP (DE)；瑞斯奇 彼得 RESCH, PETER (DE)；秦蘇茵 CHIN, SOO YIN (MY)；巴斯勒 彼得 (DE)；慕勒 厄立區 (DE)；史津德勒 古滋 彼得 (DE)；高貝爾 漢斯 喬治 (DE)；泰勒斯 裘勤 亨利克 TELES, JOAQUIM HENRIQUE (PT)；古力 凱 GUMLICH, KAI (DE)；葛拉斯勒 湯馬士 (DE)；巴圖斯奇 克里斯坦 BARTOSCH, CHRISTIAN (DE)；傑可畢那斯 理查察 JACUBINAS, RICHARD (US)；威登巴哈 梅諾夫 WEIDENBACH, MEINOLF (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：8 共 88 頁

(54)名稱

製造環氧丙烷之方法

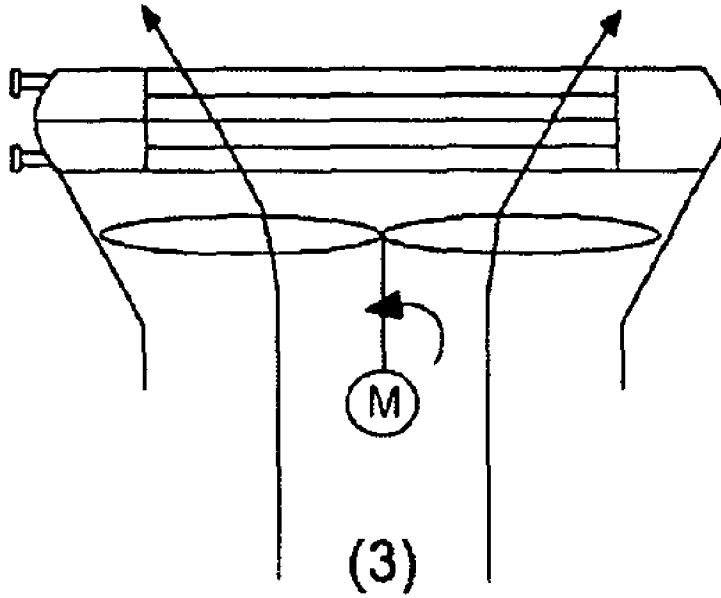
PROCESS FOR PRODUCING PROPYLENE OXIDE

(57)摘要

本發明係關於一種製造環氧丙烷之方法，其包含：使丙烯與過氧化氫在催化劑存在下反應，得到包含環氧丙烷、未反應之丙烯及氧氣之混合物(GI)；自混合物(GI)分離環氧丙烷，得到包含丙烯及氧氣之混合物(GII)；及將氫氣添加至混合物(GII)中且藉由與氫氣在包含呈元素及/或氧化形式之銅於載體上的催化劑存在下反應而使混合物(GII)中所含之氧氣至少部分地還原，其中以整個催化劑計且按 CuO 計算，銅係以 30wt.%至 80wt.%之量存在於該載體上。

(2)

(1)



1：饋入混合物

2：獲得產物流

3：空氣

M：螺旋槳



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201105643 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 02 月 16 日

-
- (21)申請案號：099115164 (22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 12 日
- (51)Int. Cl. : C07D301/12 (2006.01) C07D301/36 (2006.01)
C07D303/04 (2006.01)
- (30)優先權：2009/05/12 美國 61/177,415
- (71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)
德國
陶氏化學公司(美國) THE DOW CHEMICAL COMPANY (US)
美國
- (72)發明人：坎普 菲利普 KAMPE, PHILIP (DE)；瑞斯奇 彼得 RESCH, PETER (DE)；秦
蘇茵 CHIN, SOO YIN (MY)；巴斯勒 彼得 (DE)；慕勒 厄立區 (DE)；史津德
勒 古滋 彼得 (DE)；高貝爾 漢斯 喬治 (DE)；泰勒斯 裘勤 亨利克 TELES,
JOAQUIM HENRIQUE (PT)；古力 凱 GUMLICH, KAI (DE)；葛拉斯勒 湯馬
士 (DE)；巴圖斯奇 克里斯坦 BARTOSCH, CHRISTIAN (DE)；傑可畢那斯 理
察 JACUBINAS, RICHARD (US)；威登巴哈 梅諾夫 WEIDENBACH, MEINOLF
(DE)
- (74)代理人：陳長文
- 申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：8 共 88 頁
-

(54)名稱

製造環氧丙烷之方法

PROCESS FOR PRODUCING PROPYLENE OXIDE

(57)摘要

本發明係關於一種製造環氧丙烷之方法，其包含：使丙烯與過氧化氫在催化劑存在下反應，得到包含環氧丙烷、未反應之丙烯及氧氣之混合物(GI)；自混合物(GI)分離環氧丙烷，得到包含丙烯及氧氣之混合物(GII)；及將氫氣添加至混合物(GII)中且藉由與氫氣在包含呈元素及/或氧化形式之銅於載體上的催化劑存在下反應而使混合物(GII)中所含之氧氣至少部分地還原，其中以整個催化劑計且按 CuO 計算，銅係以 30wt.%至 80wt.%之量存在於該載體上。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種藉由在催化劑存在下用過氧化氫使丙烯環氧化來製造環氧丙烷之方法，其中藉由將氮氣添加至混合物(GII)中且與氮氣在包含呈元素及/或氧化形式之銅於載體上的催化劑存在下反應而使製程中所得之包含丙烯及氧氣的混合物(GII)進行還原反應以便還原氧氣，其中以整個催化劑之重量計且按CuO計算，銅以30 wt.%至80 wt.%之量存在於載體上。

【先前技術】

使包含例如氧氣、烯烴化合物及其他含碳化合物(諸如烴)之氣體混合物中之氧氣濃度降低的方法已自先前技術獲知。

DE 101 55 470 A1描述一種藉由回收未反應之丙烯經丙烯環氧化來合成環氧丙烷之方法，其中如下自環氧丙烷合成之廢氣流之至少一部分中回收丙烯：(i)向廢氣流中添加氮氣，(ii)壓縮及(iii)冷凝所得氣流，(iv)讓氣流進行氣體滲透，及(v)分離。在冷凝期間，將包含丙烯、氮氣及氧氣之氣流與液流分離且饋入氣體滲透。添加氮氣以求獲得由具有低含量氧氣之氣體滲透保留物產生的氣流。從而，避免形成可燃混合物。

EP 0 719 768 A1描述一種回收廢氣流中所含之烯烴及氧氣的方法，該廢氣流獲自烯烴與過氧化氫之催化反應。在此分離方法中，使廢氣流與吸收劑(諸如異丙醇)接觸。為

避免可燃氣體混合物，須添加如甲烷之惰性氣體。

K. Dehmel, University of Hamburg, Department of Physics, 1999年10月之畢業論文中揭示可藉由在催化劑(亦即矽酸鎂載體上之氧化銅)存在下使用氫氣催化氫化氧氣而使氫氣、 CF_4 及二氧化碳之氣體混合物不含氧氣。此文獻未揭示自包含烯烴及氧氣之氣體混合物中移除氧氣。

US 6,204,218 B1揭示用於純化物流之催化劑及方法。所用催化劑在其活性組合物中包含0.05重量%至1.0重量%之至少一種元素週期表第10族金屬或金屬化合物，及0.05重量%至1.0重量%之至少一種元素週期表第11族金屬或金屬化合物(其中第11族金屬與第10族金屬之重量比為0.95至1.05)，以及作為載體之含 SiO_2 催化劑載體。此催化劑可用於自物流中移除炔烴、二烯烴及/或單不飽和烴或氧氣之方法中。

US 6,069,388揭示一種自烯烴選擇性分離氫氣或分離氫氣與一氧化碳之方法。此分離係藉由使混合物與氧氣在催化劑上於足以使氫氣氧化形成水同時抑制反應性不飽和烴反應之條件下接觸來達成。該催化劑含有至少一種來自元素週期表之IB族、IIB族、IIIB族、IVB族、VB族、VIB族、VIIB族及VIII族的金屬或金屬氧化物。為氧化欲處理之混合物中所存在之氫氣，向此混合物中添加氧氣的量小於與氫氣且視情況與任何一氧化碳反應所需之化學計量之量。在第二步驟中，使殘餘一氧化碳在水煤氣轉移反應中與水反應，得到二氧化碳及氫氣，且使任何殘餘氫氣與所

存在之活性不飽和烴之一小部分反應。

US 4,869,883揭示一種用於大批量氫氣、但不使用氫氣或其他還原氣體之惰性氣體純化劑。所揭示之三步驟方法使用銅、氧化銅及分子篩吸附劑自惰性氣體進料中依序移除氧氣、氫氣、一氧化碳、二氧化碳及水。使大批量惰性氣流中存在之氧氣與大批量惰性氣流中存在之一氧化碳及氫氣在含還原態銅之催化劑存在下於150°C至250°C之溫度下反應，形成二氧化碳及水。使來自此步驟之未反應之一氧化碳及氫氣與含氧化銅之催化劑中的氧組分於150°C至250°C之溫度下反應，形成二氧化碳、水及還原態銅。藉由吸附劑、較佳分子篩吸附劑吸附來移除水及二氧化碳。

WO 2008/023051 A1揭示一種自富含氫氣之含烯烴之氣體混合物中排除氧氣、氮氧化物、乙炔及/或二烯烴的方法。氣體混合物進一步包含氫氣、一或多種烯烴(而非二烯烴)及視情況存在之其他組分，且在反應區中與催化劑接觸，其中該催化劑包含硫化亞銅(I)。

DE 19 29 977揭示一種純化烯烴之方法，其包含：使包含烯烴(例如乙烯及丙烯)之氣相混合物與包含氧化銅(CuO)之催化性塊體接觸，隨後可用包含氧氣之氣體使該催化性塊體再生。藉由與氧化亞銅(I)反應以獲得呈元素形式之銅及水而自該氣體混合物中移除氫氣。藉由用氧氣處理呈元素形式之銅再次形成氧化銅(II)。

DE 32 28 023 A1揭示一種自包含5體積%至15體積%氧氣之氣體混合物獲得烴之方法，其中烴吸附於適合吸附劑

上。吸附前，藉由催化還原反應減少氧氣之量。在此還原反應中，使用含銅量小於5重量%的銅催化劑。

US 5,446,232揭示另一種移除煙氣體中之氧氣的方法。用此方法可將含有約0.01莫耳%至約10莫耳%氧氣之氫氣、煙或鹵代煙氣體中的氧氣移除。藉由使該氣體與霍佳催化劑(hopcalite catalyst)接觸來達成氧氣移除。藉由與混合物中存在之煙反應形成水及二氧化碳來移除氧氣。催化劑為CuO與MnO₂之混合物。

WO 2004/033598 A1描述一種自包含氧氣、至少一種烯烴、氫氣、一氧化碳及視情況存在之至少一種炔烴之氣體混合物中移除氧氣的方法，其中氣體混合物中氧氣:氫氣之比為1體積份氧氣比至少5體積份氫氣，亦即氧氣與氫氣之體積比須小於或等於0.2。因此，WO 2004/033598 A1之實例9及10揭示氧氣:氫氣之莫耳比為0.0034，亦即氫氣:氧氣之莫耳比為294之氣流，且實例11及12揭示氧氣:氫氣之比為0.0052，亦即氫氣:氧氣之莫耳比為192之氣流。該方法包含使氣體混合物在反應區中與催化劑在足以氧化至少一部分氫氣及至少一部分一氧化碳、但不顯著氫化至少一種烯烴之條件下接觸。催化劑包含至少一種選自由元素週期表第10族及第11族組成之群的金屬，該金屬或該金屬之氧化物係負載於氧化物載體上，限制條件為若催化劑包含負載於氧化物載體上之至少一種第10族金屬或金屬氧化物，則該催化劑亦包含錫，且限制條件為若催化劑包含至少一種第11族金屬或金屬氧化物，則氧化物載體為沸石。

適用於WO 2004/033598 A1之方法的氣體混合物通常獲自煙之蒸汽裂解、石蠟原料之脫氫反應、甲醇向烯烴之轉化及煙之自熱裂解。有利的是，WO 2004/033598 A1之方法能夠自含有低含量氧氣(諸如2000 ppm或2000 ppm以下)之氣體混合物、尤其具有低濃度氧氣及高濃度氫氣(諸如至少10體積%氫氣或例如大於40體積%之氫氣)之氣體混合物中移除氧氣。

在WO 01/51475 A1中，揭示一種處理包含烯烴及氧氣之混合物的方法，其中藉由非蒸餾方法自混合物中移除氧氣。根據此文獻，可藉由燃燒或藉由使氧氣與至少一種適合之化合物反應或藉由此等方法之組合來移除氧氣。在亞鉻酸銅催化劑存在下使混合物中存在之氧氣燃燒。與氧氣反應之至少一種適合之化合物為烷烴。烷烴與氧氣進行氧化脫氫反應，產生相應烯烴。WO 01/51475 A1未揭示自包含丙烯之混合物中移除氧氣的方法，其中添加氫氣且使氧氣與氫氣在催化劑存在下反應產生水。

因此，先前技術一方面描述諸如脫氫製程之工業製程，其中所得氣體混合物含有的氧氣、氫氣、烯烴及視情況存在之烷烴之相互比率基本上不同於自環氧化反應(諸如丙烯環氧化)獲得之氣體混合物。另一方面，先前技術描述的催化劑不滿足自環氧化反應(諸如丙烯環氧化)所得之氣體混合物中移除氧氣的特定要求。

此外，先前技術中所述之吸附技術的主要缺陷為，在丙烯吸附期間，因氧氣濃度增加而達到丙烯/氧氣混合物之

爆炸範圍。因此，為避免製程風險，須建構高度耐壓之用於吸附技術之裝置，從而使成本增高，此又使得總體製程在經濟上不合需要。或者或另外，須添加至少一種適合之惰性氣體，此又引起該等其他化合物之額外成本。此外，基於反應性吸附之已知方法，尤其就氧氣吸附而言，需要定期再生吸附劑。

因此，本發明之一目的為提供一種製造環氧丙烷之方法，其中自直接或間接獲自丙烯環氧化反應之氣體混合物中有效移除氧氣。

本發明之另一目的為提供製造環氧丙烷之方法之處理步驟中所用的催化劑，在該處理步驟中，自氣體混合物中有效移除氧氣。

本發明之另一目的為在製造環氧丙烷之方法中提供一種處理步驟，在該處理步驟中自包含氧氣及丙烯之氣體混合物中有效移除氧氣，其中避免吸附製程之缺陷。

本發明之另一目的為在製造環氧丙烷之方法中提供一種處理步驟，在該處理步驟中，在使丙烯因氫化所致之損失降至最低的反應條件下、藉由特定調適之催化劑與特定調適之氫氣添加而自包含氧氣及丙烯之氣體混合物中有效移除氧氣。

【發明內容】

本發明提供一種製造環氧丙烷之方法，其包含：

- (I) 使丙烯與過氧化氫在催化劑存在下反應，得到包含環氧丙烷、未反應之丙烯及氧氣之混合物(GI)；

(II) 自混合物(GI)中分離環氧丙烷，得到包含丙烯及氧氣之混合物(GII)；

(III) 將氫氣添加至混合物(GII)中，且藉由與氫氣在包含呈元素及/或氧化形式之銅於載體上的催化劑存在下反應而使混合物(GII)中所含之氧氣至少部分地還原，其中以整個催化劑計且按CuO計算，銅以30 wt.%至80 wt.%之量存在於載體上。

根據一較佳實施例，本發明亦提供一種製造環氧丙烷之方法，其包含：

(I) 使丙烯與過氧化氫在鈦矽質岩(titanium silicalite)催化劑，較佳鈦矽質岩-1(TS-1)催化劑存在下反應，得到包含8 wt.%至13 wt.%之環氧丙烷、2 wt.%至7 wt.%之未反應之丙烯、0.01 wt.%至1 wt.%之丙烷及0.02 wt.%至0.5 wt.%之氧氣的混合物(GI)；

(II) 自混合物(GI)中分離環氧丙烷，視情況在至少一個中間步驟後，得到包含85 wt.%至97.5 wt.%丙烯、0.5 wt.%至10 wt.%丙烷及2.5 wt.%至5 wt.%氧氣之混合物(GII)，各以混合物(GII)總重量計；

(III) 將氫氣添加至混合物(GII)中，且藉由與氫氣在包含呈元素及/或氧化形式之銅及至少一種促進劑於矽酸鎂載體上的催化劑存在下反應而使混合物(GII)中所含之氧氣至少部分地還原，該催化劑之BET表面積根據DIN 66131測定為20 m²/g至300 m²/g，且其銅含量以催化劑總重量計且按CuO計算為40 wt.%至50 wt.%，獲得具

有至多 150 ppm 之氧氣含量的混合物 (GIII)；

(IV) 自混合物 (GIII) 中分離丙烯，且將具有至多 10 ppm 之較佳氧氣含量之分離之丙烯再引入 (I) 中，

其中在 (III) 中，還原反應係在 190°C 至 400°C，更佳 200°C 至 350°C 且更佳 200°C 至 300°C 之溫度下及 10 至 20 巴 (bar) 範圍內之壓力下進行，且其中在 (III) 中，氫氣之添加量應使得氫氣與氧氣之莫耳比在 0.3:1 至 3.5:1 之範圍內。

【實施方式】

根據本發明，提供一種製造環氧丙烷之方法，其包含：

- (I) 使丙烯與過氧化氫在催化劑存在下反應，得到包含環氧丙烷、未反應之丙烯及氧氣之混合物 (GI)；
- (II) 自混合物 (GI) 中分離環氧丙烷，得到包含丙烯及氧氣之混合物 (GII)；
- (III) 將氫氣添加至混合物 (GII) 中，且藉由與氫氣在包含呈元素及/或氧化形式之銅於載體上的催化劑存在下反應而使混合物 (GII) 中所含之氧氣至少部分地還原，其中以整個催化劑計且按 CuO 計算，銅以 30 wt.% 至 80 wt.% 之量存在於載體上。

步驟 (I)

根據本發明方法之步驟 (I)，使丙烯與過氧化氫在催化劑存在下反應。

較佳在至少一種溶劑中進行環氧化反應。較佳溶劑之實例尤其為：

- 水；

- 醇，較佳為低級醇，更佳為具有少於6個碳原子之醇，例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇及戊醇；
- 二醇或多元醇，較佳具有少於6個碳原子之二醇或多元醇；
- 醚，諸如乙醚、四氫呋喃、二噁烷、1,2-二乙氧基甲烷、2-甲氧基乙醇；
- 酯，諸如乙酸甲酯、乙酸乙酯或丁內酯；
- 醯胺，諸如二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮；
- 酮，諸如丙酮或甲基乙基酮；
- 腈，諸如乙腈、丙腈或丁腈；
- 及上述化合物中之兩者或兩者以上之混合物。

若在包含水之溶劑混合物中進行環氧化反應，其中水可原樣及/或經由例如過氧化氫水溶液引入，則較佳混合物包含甲醇及水，或乙醇及水，或甲醇、乙醇及水，甲醇與水之混合物尤佳。溶劑混合物更佳基本上由甲醇及水組成。根據其他實施例，溶劑混合物包含至少一種腈及水，較佳包含乙腈及水，此混合物更佳基本上由水及乙腈組成。

根據(I)之反應可分一個、兩個、三個或三個以上步驟進行。反應較佳分一個、兩個或三個步驟，更佳分一或兩個步驟且尤佳分兩個步驟進行。

因此，本發明亦關於如上文所述之方法，其中在(I)中，使丙烯與過氧化氫在催化劑存在下反應，得到包含環氧丙

烷、未反應之丙烯及氧氣之混合物(GI)，較佳在甲醇及/或甲醇/水混合物作為溶劑存在下分兩個反應步驟進行反應，獲得包含環氧丙烷、未反應之丙烯及氧氣，較佳另外包含甲醇及水之混合物(GI)。

在乙腈或乙腈/水混合物用作溶劑或溶劑混合物之狀況下，本發明亦關於如上文所述之方法，其中在(I)中，使丙烯與過氧化氫在催化劑存在下反應，得到包含環氧丙烷、未反應之丙烯及氧氣之混合物(GI)，較佳在乙腈及/或乙腈/水混合物作為溶劑存在下分一個或兩個反應步驟進行反應，獲得包含環氧丙烷、未反應之丙烯及氧氣，較佳另外包含乙腈及水之混合物(GI)。

根據另一較佳實施例，本發明方法在(I)中、在兩個後繼反應步驟之間包含至少一個(諸如一個、兩個、三個或三個以上)，較佳一或兩個，更佳一個中間分離步驟。

因此，本發明方法在(I)中較佳包含至少下列順序之步驟(i)至(iii)：

- (i) 使丙烯與過氧化氫反應，得到包含環氧丙烷、未反應之丙烯且較佳另外包含甲醇及水之混合物；
- (ii) 自步驟(i)所產生之混合物中分離未反應之過氧化氫；
- (iii) 使已於步驟(ii)中分離出之過氧化氫與丙烯反應，得到包含環氧丙烷之混合物。

本發明方法之步驟(I)除包含步驟(i)及(iii)之外，亦可包含至少一個另外之反應步驟，且除步驟(ii)之外，亦可包含至少一個另外之分離步驟。根據一較佳實施例，製程步

驟(I)由此等三個步驟(i)、(ii)及(iii)組成。

關於步驟(i)及(iii)，不存在有關如何進行反應的特定限制。

因此，一個反應步驟可依分批模式或半連續模式或連續模式進行，且另一反應步驟獨立地依分批模式或半連續模式或連續模式進行。根據一甚至更佳之實施例，步驟(i)與(iii)均依連續模式進行。

步驟(i)及(iii)中之環氧化反應係在至少一種催化劑存在下，較佳在至少一種沸石催化劑存在下進行。

沸石已知為結晶鋁矽酸鹽，其具有有序通道及籠形結構且含有較佳小於約0.9 nm之微孔。該等沸石之網狀結構係由經共用氧橋連接之 SiO_4 及 AlO_4 四面體組成。已知結構之概述可見於例如W. M. Meier, D. H. Olson及Ch. Baerlocher, 「Atlas of Zeolite Structure Types」, Elsevier, 第5版, Amsterdam 2001中。

不存在鋁且矽酸鹽構架中之一部分Si(IV)已由鈦Ti(IV)置換的沸石亦已知。除矽及鈦之外，該等材料可另外包含諸如鋁、鋯、錫、鐵、鈷、鎳、鎵、鋅、硼或少量氟之額外元素。在沸石催化劑中，沸石之一部分或所有鈦可由鈳、鋯、鉻或鈮或其兩者或兩者以上之混合物置換。鈦及/或鈳、鋯、鉻或鈮對矽與鈦及/或鈳及/或鋯及/或鉻及/或鈮之總量的莫耳比通常在0.01:1至0.1:1之範圍內。最佳使用矽酸鹽構架中之一部分Si(IV)已由鈦置換之沸石，亦即鈦沸石。

鈦沸石，尤其具有MFI型晶體結構之鈦沸石及製備其之可能方式描述於例如WO 98/55228、EP 0 311 983 A2、EP 0 405 978 A1或EP 0 200 260 A2中。

已知具有MFI結構之鈦沸石可經由特定X射線繞射圖且亦可經由紅外(IR)區域中位於約 960 cm^{-1} 處之晶格振動帶鑑別，且從而不同於鹼金屬鈦酸鹽或結晶及非晶形 TiO_2 相。

可尤其提及含鈦、含鋇、含碲、含釩、含鉻、含鈮、含鋯沸石，其具有五環(pentasil)型沸石結構，尤其可在X射線結晶學上指定為以下結構之類型：ABW、ACO、AEI、AEL、AEN、AET、AFG、AFI、AFN、AFO、AFR、AFS、AFT、AFX、AFY、AHT、ANA、APC、APD、AST、ASV、ATN、ATO、ATS、ATT、ATV、AWO、AWW、BCT、BEA、BEC、BIK、BOG、BPH、BRE、CAN、CAS、CDO、CFI、CGF、CGS、CHA、CHI、CLO、CON、CZP、DAC、DDR、DFO、DFT、DOH、DON、EAB、EDI、EMT、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、FAU、FER、FRA、GIS、GIU、GME、GON、GOO、HEU、IFR、ISV、ITE、ITH、ITW、IWR、IWW、JBW、KFI、LAU、LEV、LIO、LOS、LOV、LTA、LTL、LTN、MAR、MAZ、MEI、MEL、MEP、MER、MMFI、MFS、MON、MOR、MSO、MTF、MTN、MTT、MTW、MWW、NAB、NAT、NEES、NON、NPO、OBW、OFF、OSI、OSO、PAR、PAU、PHI、PON、RHO、RON、RRO、

RSN、RTE、RTH、RUT、RWR、RWY、SAO、SAS、SAT、SAV、SBE、SBS、SBT、SFE、SFF、SFG、SFH、SFN、SFO、SGT、SOD、SSY、STF、STI、STT、TER、THO、TON、TSC、UEI、UFI、UOZ、USI、UTL、VET、VFI、VNI、VSV、WEI、WEN、YUG及ZON，以及上述結構中兩者或兩者以上之混合結構。此外，具有ITQ-4、SSZ-24、TTM-1、UTD-1、CIT-1或CIT-5結構之含鈦沸石亦可設想用於本發明方法中。此外，可提及之含鈦沸石為具有ZSM-48或ZSM-12結構之含鈦沸石。

出於本發明之目的，較佳使用具有MFI結構、MEL結構、MFI/MEL混合結構或MWW結構之Ti沸石。更佳尤其為通常稱作「TS-1」、「TS-2」、「TS-3」之含Ti沸石催化劑以及與 β -沸石同形之具有架狀結構之Ti沸石。極尤佳使用具有TS-1或TS-2結構及Ti-MWW結構，甚至更佳具有TS-1結構之沸石催化劑。

催化劑(尤佳鈦沸石催化劑且更佳具有TS-1或Ti-MWW結構之鈦沸石催化劑)的使用形式可呈粉末、顆粒、微球體、具有例如丸形、圓柱形、輪形、星形、球形等形狀的成形體形式，或呈擠出物(諸如具有例如1至10 mm、更佳1至7 mm且更佳1至5 mm之長度，以及0.1至5 mm、更佳0.2至4 mm及尤佳0.5至2 mm之直徑的擠出物)形式。為增加擠出物之容積密度，較佳用基本上由惰性氣體組成之氣流切割離開擠壓機之塊狀物。

在(I)中使用TS-1催化劑之特定狀況中，如上文所述使用

甲醇或甲醇/水混合物作為溶劑。

在(I)中使用Ti-MWW催化劑之特定狀況中，可如上文所述使用甲醇或甲醇/水混合物作為溶劑。更佳使用腈，甚至更佳使用乙腈(視情況與至少一種其他適合溶劑(諸如水)混合)作為溶劑。

最佳使用TS-1或Ti-MWW催化劑，其係如下製造：首先形成微球體，例如根據EP 0 200 260 A2形成之微球體，且接著使該等微球體成型以獲得成形體，較佳如上文所述之擠出物。

根據此等各成型或成形方法加工催化劑粉末以得到成形體(諸如微球體、擠出物、顆粒、球丸及其類似成形體)時，可使用至少一種額外黏合劑及/或至少一種黏稠劑及/或至少一種造孔劑。在本發明之環氧化反應中使用催化劑之前，可適當地預處理催化劑。在催化劑用作負載型催化劑之狀況下，可較佳使用惰性(亦即不與過氧化氫、丙烯及環氧丙烷反應)之載體。

步驟(i)及(iii)中之反應較佳依懸浮模式、流體化床模式或固定床模式進行，最佳依固定床模式進行。

在本發明方法中，可在步驟(i)及(iii)中使用相同或不同類型之反應器。從而，一個反應步驟可在等溫或絕熱反應器中進行，而另一個反應步驟獨立地在等溫或絕熱反應器中進行。如此所用之術語「反應器」包含單個反應器、至少兩個串聯連接之反應器、至少兩個並聯操作之反應器或多個反應器(其中至少兩個反應器串聯耦接且其中至少兩

個反應器並聯操作)之串接。根據一較佳實施例，本發明之步驟(i)在至少兩個並聯操作之反應器中進行，且本發明之步驟(iii)在單個反應器中進行。

上述各反應器，尤其根據較佳實施例之反應器，可依下流式或上流式操作模式操作。

在反應器依下流式模式操作之狀況下，較佳使用固定床反應器，其較佳為管式、多管式或多板式反應器，其最佳裝備有至少一個冷卻夾套。在此狀況下，環氧化反應在30°C至80°C之溫度下進行且將反應器中之溫度分佈維持於一定水準以使冷卻夾套中之冷卻介質之溫度為至少40°C且催化劑床中之最高溫度為60°C。在下流式操作反應器之狀況下，可選擇反應條件，諸如溫度、壓力、進料速率及起始物質之相對量，以使反應在單一相中，更佳在單一液相中，或在包含例如兩相或三相之多相系統中進行。關於下流式操作模式，尤佳在包含富含過氧化氫之含甲醇水性液相及富含烯烴之有機液相(較佳為富含丙烯相)之多相反應混合物中進行環氧化反應。環氧化反應甚至更佳依下流式及滴流床操作模式進行。

在反應器依上流模式操作之狀況下，較佳使用固定床反應器。進一步較佳係在步驟(i)中使用至少兩個固定床反應器，且在步驟(iii)中使用至少一個反應器。根據另一實施例，步驟(i)中所用之至少兩個反應器係串聯連接或並聯操作，更佳係並聯操作。一般而言，必需以諸如冷卻夾套之冷卻構件裝備至少一個步驟(i)及/或(iii)中所用之反應器，

以至少部分移除各別反應器中反應所產生之熱。尤佳係在步驟(i)中使用至少兩個並聯連接且可交替操作之反應器。在反應器依上流模式操作之狀況下，步驟(i)中之兩個或兩個以上並聯連接之反應器尤佳為管式反應器、多管式反應器或多板式反應器，更佳為多管式反應器，且尤佳為殼管式反應器，其包含多個管，諸如1至20,000個，較佳係10至10,000個，更佳係100至8000個，更佳係1000至7000個且尤佳3000至6000個管。為使環氧化反應所用之催化劑再生，可自各別反應步驟之操作中取出並聯連接之反應器中之至少一者且再生此反應器中所存在之催化劑，其中至少一個反應器在連續製程期間始終可供每個步驟之一或多種起始物質反應利用。

對於用於冷卻上述裝備有冷卻夾套之反應器中之反應介質的冷卻介質，無特定限制存在。尤佳者為油、醇、液體鹽或水，諸如河水、半鹼水及/或海水，在各狀況下，其較佳可取自(例如)位於使用本發明反應器及本發明方法之化學工廠附近的河流及/或湖泊及/或海洋，且在藉由過濾及/或沈降對懸浮物質進行任何必要適當移除之後，未經進一步處理即可直接用於冷卻反應器。較佳環繞閉路輸送之二次冷卻水係尤其適用於冷卻目的。此二次冷卻水一般本質為去離子或脫礦質水，較佳已添加至少一種防污劑於其中。此二次冷卻水更佳係在本發明反應器與(例如)冷卻塔之間循環。同樣較佳為(例如)在至少一個逆流式熱交換器中經(例如)河水、半鹼水及/或海水逆冷卻之二次冷卻

水。

在步驟(iii)中，尤佳係使用軸式反應器，更佳使用連續操作之軸式反應器，且尤佳使用連續操作之絕熱軸式反應器。根據本發明，亦可使用兩個或兩個以上之此等反應器，諸如兩個、三個或四個串聯耦接或並聯耦接(更佳係並聯耦接)之此等反應器。

因此，本發明亦關於如上文所述之方法，其中在步驟(i)中，使用至少兩個各具有1至20,000個內管且依上流式模式連續操作之殼管式反應器，該等反應器係並聯操作，且其中在步驟(iii)中，使用依上流式模式連續操作之一個絕熱軸式反應器或兩個絕熱軸式反應器。反應更佳係在至少一個此等反應器中，更佳係在步驟(i)之至少兩個反應器中，且更佳係在步驟(i)及(iii)所用之所有反應器中進行以使各別反應器中存在單一液相。甚至更佳，在步驟(i)及(iii)所用之各反應器中，環氧化反應所用之催化劑係用作固定床反應器，其中催化劑為鈦沸石催化劑，更佳為TS-1或Ti-MWW催化劑且甚至更佳為TS-1催化劑。

視作為固定床催化劑使用之催化劑的具體特徵而定，可能需要使用至少一種額外之惰性化合物以保持催化劑(例如呈成形體形式(諸如擠出物或其類似者)之催化劑)呈固定床狀態。因此可將由至少一種惰性化合物組成或基本上由至少一種惰性化合物組成之至少一層成形體安置於催化劑層下方或上方或下方與上方，從而形成例如夾層結構。此概念亦可應用於水平安置之反應器。在此情況下，術語

「惰性化合物」係指不參與使用惰性化合物之反應器中所進行之反應的化合物。對於本發明之環氧化反應，較佳惰性化合物為例如塊滑石、經高溫焙燒之 α 型氧化鋁、碳化物、矽化物、氮化物、氧化物、磷酸鹽、陶瓷、非酸性玻璃、適合金屬(諸如 1.4541 型或 1.4571 型鋼)。關於成形體之幾何形狀，不存在特定限制，只要催化劑保持固定床狀態即可。可使用諸如球丸、球體、圓柱體及其類似者之成形體。直徑較佳為 2 至 35 mm，更佳為 3 至 30 mm，且更佳為 4 至 10 mm。

在本發明之方法中使用呈水溶液形式之過氧化氫，其中過氧化氫含量一般為 1 wt.% 至 90 wt.%，較佳為 10 wt.% 至 70 wt.%，更佳為 10 wt.% 至 60 wt.%。具有 20 wt.% 至小於 50 wt.% 過氧化氫之溶液尤佳。

根據本發明之另一實施例，可使用粗過氧化氫水溶液。可使用藉由用基本上純水萃取混合物所獲得之溶液作為粗過氧化氫水溶液，其中該混合物由稱作蔥醌法之方法產生(參見例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry，第 5 版，第 3 卷(1989)，第 447-457 頁)。在此方法中，通常藉由自操作溶液中萃取來分離所形成之過氧化氫。可用基本上純水進行此萃取，且獲得粗過氧化氫水溶液。根據本發明之一實施例，此粗溶液未經進一步純化即可使用。

為製備使用較佳之過氧化氫，可使用例如蔥醌法，實際上全世界生產之過氧化氫皆利用此法產生。蔥醌法之概述提供於「Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry」，

第5版，第3卷(1989)，第447至457頁中。

同樣可設想如下獲得過氧化氫：藉由陽極氧化使硫酸轉化為過氧化二硫酸，同時在陰極處析出氫氣。接著使過氧化二硫酸水解，經由過氧化單硫酸產生過氧化氫及硫酸，從而再獲得硫酸。

當然，亦可自元素製備過氧化氫。

在本發明之方法中使用過氧化氫之前，可脫除例如市售過氧化氫溶液之不需要離子。可設想之方法尤其為例如US 5,932,187、DE 42 22 109、A1或US 5,397,475中所述之方法。同樣可藉助於在容納至少一種具有流動截面積 F 及高度 H 之非酸性離子交換劑床之裝置中進行離子交換來自過氧化氫溶液中移除至少一種存在於過氧化氫溶液中之鹽，該離子交換劑床之高度 H 小於或等於 $2.5 \cdot F^{1/2}$ ，尤其小於或等於 $1.5 \cdot F^{1/2}$ 。出於本發明之目的，原則上可使用包含陽離子交換劑及/或陰離子交換劑之所有非酸性離子交換劑床。亦可在一個離子交換劑床中以混合床之形式使用陽離子交換劑及陰離子交換劑。在本發明之一較佳實施例中，僅使用一種類型之非酸性離子交換劑。更佳使用鹼性離子交換，尤佳使用鹼性陰離子交換劑，且尤其更佳使用弱鹼性陰離子交換劑。

根據步驟(i)之反應器中之反應較佳在使得過氧化氫轉化率為至少80%，更佳為至少85%，且更佳為至少90%之反應條件下進行。反應器中之壓力一般在10至30巴，更佳在15至25巴之範圍內。冷卻水之溫度較佳在20°C至70°C，更

佳在25°C至65°C，且尤佳在30°C至60°C之範圍內。

根據本發明之較佳實施例(根據該較佳實施例，步驟(i)中之反應器為固定床反應器)，由此所獲得之產物混合物基本上由環氧丙烷、未反應之丙烯、甲醇、水及過氧化氫及視情況存在之丙烷組成。

根據一較佳實施例，自步驟(i)獲得之產物混合物具有：以產物混合物總重量計，55 wt.%至75 wt.%，尤佳60 wt.%至70 wt.%範圍內之甲醇含量；以產物混合物總重量計，5 wt.%至25 wt.%，尤佳10 wt.%至20 wt.%範圍內之水含量；以產物混合物總重量計，5 wt.%至20 wt.%，尤佳8 wt.%至15 wt.%範圍內之環氧丙烷含量；及以產物混合物總重量計，1 wt.%至10 wt.%，尤佳1 wt.%至5 wt.%範圍內之丙烯含量。

根據步驟(ii)，自步驟(i)所產生之混合物中分離未反應之過氧化氫。此分離基本上可藉由各種適合方法進行。較佳藉由蒸餾、使用至少一個蒸餾塔進行此分離。將獲自步驟(i)所用之至少一個反應器、較佳至少兩個反應器之包含未反應之丙烯、環氧丙烷、甲醇、水及未反應之過氧化氫的反應混合物引入蒸餾塔中。蒸餾塔較佳在1至10巴，更佳1至5巴，更佳1至3巴且更佳1至2巴(諸如1、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9或2巴)之頂部壓力下操作。根據一尤佳實施例，蒸餾塔具有5至60個，較佳10至50個，且尤佳15至40個理論級。

根據另一較佳實施例，將獲自(i)之反應混合物饋入(ii)

之蒸餾塔中塔頂下方2至30個理論級，較佳10至20個理論級處。

獲自步驟(i)之產物混合物的溫度較佳在40°C至60°C，更佳在45°C至55°C之範圍內。產物混合物在饋入(ii)之蒸餾塔中之前，較佳在至少一個熱交換器中加熱至50°C至80°C，更佳60°C至70°C範圍內之溫度。

獲自步驟(i)之產物流較佳使用(至少部分地使用)步驟(ii)之蒸餾塔底部物流進行加熱。從而，改良總體環氧化製程之熱整合。根據一較佳實施例，使用獲自(ii)所用之蒸餾塔之50%至100%、更佳80%至100%及尤佳90%至100%之底部物流將獲自(i)之產物流自45°C至55°C範圍內之溫度加熱至65°C至70°C範圍內之溫度。

在(ii)之蒸餾塔之頂部，獲得基本上由環氧丙烷、甲醇、氧氣及未反應之丙烯組成之物流。在塔頂處，獲得水含量為至多0.5 wt.%，較佳為至多0.4 wt.%且更佳為至多0.3 wt.%且過氧化氫含量為至多100 ppm，較佳為至多20 ppm且更佳為至多10 ppm之混合物，各以塔頂處所獲得之混合物總重量計。此物流之氧氣含量較佳為0.01 wt.%至1 wt.%，更佳為0.03 wt.%至0.75 wt.%且更佳為0.05 wt.%至0.5 wt.%。

在蒸餾塔底部，獲得基本上由甲醇、水及未反應之過氧化氫組成之物流。在塔底處，獲得丙烯含量為至多50 ppm，較佳為至多10 ppm且更佳為至多5 ppm，且環氧丙烷含量為至多50 ppm，較佳為至多20 ppm且更佳為至多10

ppm之混合物，各以塔底處所獲得之混合物總重量計。

因此，視各別觀點而定，根據步驟(ii)之蒸餾分離可描述成例如分離未反應之過氧化氫或者描述成分離環氧丙烷。

根據本發明之一較佳實施例，步驟(ii)中所用之蒸餾塔之蒸發器至少部分地使用頂部物流(Td)之至少一部分操作。較佳使用該頂部物流(Td)之5%至60%，更佳15%至50%且尤佳20%至40%操作步驟(ii)之蒸餾塔之蒸發器。此頂部物流(Td)最佳在本發明之環氧化方法的下游處理步驟中獲得，其中在至少一個蒸餾步驟中自包含水及至少55 wt.%甲醇，更佳包含水及至少一種在指定壓力下沸點溫度低於甲醇且低於水之化合物(諸如醛(諸如乙醛及/或丙醛)或其他化合物(諸如二氧戊環))及至少60 wt.%甲醇的混合物中分離甲醇以獲得包含至少85 wt.%甲醇及至多10 wt.%水之混合物(M1)及包含至少90 wt.%水之混合物(M2)。

根據另一較佳實施例，(ii)中所用之蒸餾塔係組態為具有至少一個側排出口，較佳一個側排出口之隔板式塔。較佳，隔板式塔較佳具有20至60個，更佳具有30至50個理論級。

隔板式塔上端之入口與出口部分組合區域較佳占塔理論級總數之5%至50%、更佳15%至30%，入口部分之增濃段較佳占5%至50%，更佳15%至30%，入口部分之汽提段較佳占15%至70%，更佳占20%至60%，出口部分之汽提段較佳占5%至50%，更佳15%至30%，出口部分之增濃段較佳

占15%至70%，更佳20%至60%，且塔下端之入口與出口部分組合區域較佳占5%至50%，更佳15%至30%，各以塔理論級總數計。

入口(獲自(i)之產物混合物經入口饋入塔中)及側排出口(一部分甲醇，較佳0%至50%、更佳1%至40%、更佳5%至30%且尤佳10%至25%甲醇作為中沸物(intermediate boiler)經由側排出口排出且更佳直接饋回至步驟(i)中)亦宜安置於塔中相對於理論級位置之不同高度上。入口較佳位於高於或低於側排出口1至25個、更佳5至15個理論級之位置處。

本發明方法中所用之隔板式塔較佳組態為容納隨機填料或規則填料之填料塔或為盤式塔。舉例而言，可使用具有 $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 至 $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ，較佳約 $250 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 至 $750 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 之比表面積的薄片金屬或篩網式填料作為規則填料。該填料提供高分離效率以及每個理論級之低壓降。

在上文提及之塔組態中，經隔板分隔之塔區域(由入口部分之增濃段、出口部分之汽提段、入口部分之汽提段及出口部分之增濃段，或其一部分組成)具備規則填料或隨機填料。隔板在此等區域中可為絕熱的。

可使用隔板式塔上之壓差作為熱力調節參數。執行蒸餾的塔頂壓力宜為1至10巴，較佳為1至5巴，更佳為1至3巴且更佳為1至2巴，諸如1、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9或2巴。

執行蒸餾的溫度範圍則為較佳 65°C 至 100°C ，更佳 70°C

至 85°C。在塔底處量測蒸餾溫度。

在使用該種隔板式塔之狀況下，在(ii)之蒸餾塔之頂部獲得基本上由環氧丙烷、甲醇、氧氣及未反應之丙烯組成之物流。在塔頂處，獲得水含量為至多 500 ppm，較佳為至多 400 ppm 且更佳為至多 300 ppm，且過氧化氫含量為至多 50 ppm，較佳為至多 20 ppm 且更佳為至多 10 ppm 之混合物，各以塔頂處獲得之混合物總重量計。此外，所獲得之頂部物流之丙烯含量為 15 wt.% 至 35 wt.%，較佳為 20 wt.% 至 30 wt.% 且更佳為 20 wt.% 至 25 wt.%；環氧丙烷含量為 50 wt.% 至 80 wt.%，較佳為 55 wt.% 至 75 wt.%，且尤佳為 60 wt.% 至 70 wt.%；且甲醇含量為 5 wt.% 至 20 wt.%，更佳為 7.5 wt.% 至 17.5 wt.% 且尤佳為 10 wt.% 至 15 wt.%，各以頂部物流之總重量計。此頂部物流之氧氣含量較佳為 0.01 wt.% 至 1 wt.%，更佳為 0.03 wt.% 至 0.75 wt.% 且更佳為 0.05 wt.% 至 0.5 wt.%。

在蒸餾塔之側排出口，獲得基本上由甲醇及水組成之物流。在蒸餾塔之側排出口，獲得甲醇含量為至少 95 wt.%，較佳為至少 96 wt.% 且更佳為至少 97 wt.%，且水含量為至多 5 wt.%，較佳為至多 3.5 wt.% 且更佳為至多 2 wt.% 之混合物，各以蒸餾塔之側排出口獲得之混合物總重量計。

在蒸餾塔底部，獲得基本上由甲醇、水及未反應之過氧化氫組成之物流。在塔底處，獲得丙烯含量為至多 50 ppm，較佳為至多 10 ppm 且更佳為至多 5 ppm，且環氧丙

烷含量為至多 50 ppm，較佳為至多 20 ppm 且更佳為至多 10 ppm 之混合物，各以塔底處獲得之混合物總重量計。

可將隔板式塔之側面排出之物流的至少一部分作為溶劑再循環至本發明方法之步驟(i)中。側排出口排出之物流中較佳至少 90%，更佳至少 95% 再循環至步驟(i)中。

因此，本發明係關於如上文所述之方法，其中(ii)中所用之蒸餾塔之側排出口排出之物流中至少 90% 再循環至步驟(i)中。

接著將蒸餾塔，較佳隔板式蒸餾塔排出之基本上由甲醇、水及未反應之過氧化氫組成的底部物流饋入步驟(iii)之反應器中。底部物流在引入反應器中之前較佳經由例如單段冷卻或二段冷卻加以冷卻，較佳冷卻至 20°C 至 40°C 之溫度，更佳冷卻至 30°C 至 40°C 之溫度。更佳另將新鮮丙烯直接添加至步驟(iii)之反應器中，或添加至獲自(ii)之底部物流中之後再引入步驟(iii)之反應器中。或者或另外，可添加新鮮過氧化氫。

步驟(iii)之此反應的選擇率就過氧化氫而言較佳在 64% 至 99% 之範圍內，更佳在 72% 至 90% 之範圍內，且尤佳在 75% 至 87% 之範圍內。

步驟(i)至(iii)之總製程選擇率就過氧化氫而言較佳在 78% 至 99% 之範圍內，更佳在 88% 至 97% 之範圍內，且尤佳在 90% 至 96% 之範圍內。

過氧化氫總轉化率較佳為至少 99.5%，更佳為至少 99.6%，更佳為至少 99.7% 且尤佳為至少 99.8%。

獲自步驟 (iii) 之反應混合物較佳具有 50 wt.% 至 90 wt.%、更佳 60 wt.% 至 85 wt.% 且尤佳 70 wt.% 至 80 wt.% 之甲醇含量 (以反應混合物之總重量計)。以反應混合物之總重量計，水含量較佳在 5 wt.% 至 45 wt.% 之範圍內，更佳在 10 wt.% 至 35 wt.% 之範圍內，且尤佳在 15 wt.% 至 25 wt.% 之範圍內。以反應混合物之總重量計，環氧丙烷含量較佳在 1 wt.% 至 5 wt.% 之範圍內，更佳在 1 wt.% 至 4 wt.% 之範圍內，且尤佳在 1 wt.% 至 3 wt.% 之範圍內。以反應混合物之總重量計，丙烯含量較佳在 0 wt.% 至 5 wt.% 之範圍內，更佳在 0 wt.% 至 3 wt.% 之範圍內，且尤佳在 0 wt.% 至 1 wt.% 之範圍內。

獲自步驟 (iii) 之反應器的產物混合物可作為混合物 (GI) 饋入本發明方法之步驟 (II) 中。另外，可將獲自步驟 (ii) 之蒸餾塔頂部之物流的至少一部分與獲自步驟 (iii) 之反應器的產物混合物合併，得到混合物 (GI)，接著饋入本發明方法之步驟 (II) 中。或者，可將獲自步驟 (iii) 之反應器的產物混合物與步驟 (ii) 之蒸餾塔之頂部物流的至少一部分分別饋入步驟 (II) 中，後面的實施例較佳，其中兩個物流視作構成混合物 (GI)。

因此，根據本發明之一較佳實施例，饋入本發明方法之步驟 (II) 中的混合物 (GI) 包含 2 wt.% 至 20 wt.%、更佳 5 wt.% 至 15 wt.% 且更佳 8 wt.% 至 13 wt.% 之環氧丙烷；1 wt.% 至 10 wt.%、更佳 1.5 wt.% 至 8 wt.% 且更佳 2 wt.% 至 7 wt.% 之丙烯；及 0.005 wt.% 至 3 wt.%、更佳 0.01 wt.% 至 2

wt.%且更佳0.02 wt.%至0.5 wt.%之氧氣。甲醇含量較佳在40 wt.%至80 wt.%之範圍內，更佳在50 wt.%至75 wt.%之範圍內且更佳在60 wt.%至70 wt.%之範圍內。

步驟(II)

根據本發明方法之步驟(II)，自混合物(GI)中分離環氧丙烷，得到包含丙烯及氧氣之混合物(GII)。

根據(II)之分離可藉由各種適合方法進行。最佳藉由蒸餾進行分離。

根據步驟(II)之分離較佳在至少一個蒸餾塔中，更佳在一個蒸餾塔中進行。此蒸餾塔較佳具有5至40個，更佳具有10至35個，且尤佳具有15至30個理論級。

蒸餾塔較佳在1至5巴，更佳在1至4巴，更佳在1至3巴且更佳在1至2巴(諸如1、1.1、1.2、1.3、1.4、1.4、1.6、1.7、1.8、1.9或2巴)之頂部壓力下操作。

根據本發明，在蒸餾塔頂部獲得的混合物(GII)包含至少80 wt.%、更佳至少85 wt.%、更佳85 wt.%至97.5 wt.%之丙烯以及0.5 wt.%至7 wt.%、更佳0.5 wt.%至2.5 wt.%、更佳0.5 wt.%至小於2.5 wt.%、更佳0.5 wt.%至2 wt.%且更佳0.5 wt.%至1.5 wt.%之氧氣。

在本發明方法之一較佳實施例中，在步驟(II)中獲得且進行本發明方法之步驟(III)的混合物(GII)基本上不含氫氣，基本上不含CF₄或基本上不含此等氣體之混合物。(GII)較佳含有少於100 ppm、更佳少於50 ppm且更佳少於10 ppm之此等氣體。甚至更佳，(GII)中就此等氣體而言的

含量低於熟習此項技術者所知之一般分析方法的偵測極限。

在本發明方法之情況下，丙烯可以化學級丙烯形式引入步驟(i)或步驟(iii)中或步驟(i)與(iii)中，化學級丙烯中存在于丙烷且丙烯與丙烷之體積比為約97:3至約95:5。在使用化學級丙烯之狀況下，以混合物(GII)總重量計，混合物(GII)可另外包含至多15 wt.%、較佳5 wt.%至10 wt.%之丙烷。

因此，根據本發明之一較佳實施例，獲自(II)且饋入(III)中之混合物(GII)包含至少80 wt.%、更佳至少85 wt.%、更佳85 wt.%至97.5 wt.%之丙烯；0.1 wt.%至15 wt.%、更佳0.1 wt.%至12 wt.%且更佳0.1 wt.%至10 wt.%之丙烷；及0.1 wt.%至7 wt.%，諸如0.1 wt.%至小於0.5 wt.%、較佳0.1 wt.%至0.45 wt.%、更佳0.15 wt.%至0.4 wt.%或例如0.5 wt.%至7 wt.%、較佳0.75 wt.%至6 wt.%、更佳1.0 wt.%至5 wt.%之氧氣。

因此，本發明之方法尤其適用於自丙烯含量大於75 wt.%，尤其遠大於75 wt.%(諸如至少80 wt.)，較佳為85 wt.%至97.5 wt.%之混合物中移除氧氣。

混合物(GII)更佳基本上不含易氧化之額外化合物一氧化碳。(GII)含有較佳少於100 ppm、更佳少於50 ppm且更佳少於10 ppm之一氧化碳。

本發明方法之步驟(II)中所用之蒸餾塔的蒸發器至少部分地使用(Td)之至少一部分來操作，(Td)描述於上文中。

根據本發明之另一實施例，饋入步驟(II)中之至少一個進料流係用獲自步驟(II)中所用之蒸餾塔的底部物流加熱。

根據本發明之一實施例，將獲自步驟(II)之(GII)饋入步驟(III)中。此製程較佳在獲自步驟(II)之(GII)具有0.5 wt.%至7 wt.%範圍內，更佳0.75 wt.%至6 wt.%範圍內且更佳1.0 wt.%至5 wt.%範圍內之氧氣含量的狀況下進行。

根據另一實施例，獲自步驟(II)之(GII)饋入步驟(III)之前，進行至少一個適合之中間步驟。使(GII)之氧氣濃度增加之中間步驟尤佳。此製程較佳在獲自步驟(II)之(GII)具有0.1 wt.%至小於0.5 wt.%範圍內，更佳0.1 wt.%至0.45 wt.%範圍內且更佳0.15 wt.%至0.40 wt.%範圍內之氧氣含量的狀況下進行。此等混合物之氧氣含量經增加較佳使得饋入步驟(III)中之混合物的氧氣含量在0.5 wt.%至7 wt.%範圍內，更佳在0.75 wt.%至6 wt.%範圍內，且更佳在1.0 wt.%至5 wt.%之範圍內。

根據本發明之一較佳實施例，此中間步驟包含壓縮、冷卻及冷凝獲自(II)之氣流(GII)，更佳由壓縮、冷卻及冷凝獲自(II)之氣體流(GII)組成。獲自(II)之氣流(GII)較佳以1至10個(諸如1、2、3、4、5、6、7、8、9或10個)壓縮級數自1至5巴之壓力壓縮至15至20巴之壓力。驚人地發現，此中間步驟可將獲自(II)之(GII)中所包含的大部分甲醇及/或大部分丙烯分離，其中此分離係藉由冷凝、較佳在35°C至45°C之冷凝溫度下冷凝而達成。驚人地發現，(GII)中可能

含有的以 (GII) 之總重量計例如 0.1 wt.% 至 5.0 wt.% 之量的甲醇 (該甲醇係由該冷凝獲得) 具有如此低的氧氣濃度以致其未經進一步純化即可再循環至製程中，例如作為本發明之步驟 (i) 及 / 或 (iii) 之溶劑或溶劑混合物之一部分。此外，驚人地發現，藉由該冷凝獲得之丙烯具有如此低的氧氣濃度以致其未經進一步純化即可再循環至製程中，例如作為本發明之步驟 (i) 及 / 或 (iii) 之起始物質。

因此，本發明亦關於如上文所述之方法，其中在步驟 (II) 與 (III) 之間，對獲自 (II) 之混合物 (GII) 進行至少一個中間壓縮步驟，其中將 (GII) 之壓力自 1 至 5 巴之值增加至 15 至 20 巴之值。

因此，本發明亦關於如上文所述之方法，其中在步驟 (II) 與 (III) 之間，對獲自 (II) 之混合物 (GII) 進行至少一個壓縮步驟，其中將 (GII) 之壓力自 1 至 5 巴之值增加至 15 至 20 巴之值，且其中藉由至少一個冷卻及冷凝步驟至少部分地分離甲醇。

因此，本發明亦關於如上文所述之方法，其中在步驟 (II) 與 (III) 之間，對獲自 (II) 之混合物 (GII) 進行至少一個壓縮步驟，其中將 (GII) 之壓力自 1 至 5 巴之值增加至 15 至 20 巴之值，且其中藉由至少一個冷卻及冷凝步驟分離甲醇，且其中如此所獲得之甲醇流具有足夠低之氧氣含量以允許分離之甲醇流再循環至步驟 (i) 及 / 或 (iii) 中。

因此，本發明亦關於如上文所述之方法，其中在步驟 (II) 與 (III) 之間，對獲自 (II) 之混合物 (GII) 進行至少一個壓

縮步驟，其中將(GII)之壓力自1至5巴之值增加至15至20巴之值，且其中藉由至少一個冷卻及冷凝步驟至少部分地分離丙烯。

因此，本發明亦關於如上文所述之方法，其中在步驟(II)與(III)之間，對獲自(II)之混合物(GII)進行至少一個壓縮步驟，其中將(GII)之壓力自1至5巴之值增加至15至20巴之值，且其中藉由至少一個冷卻及冷凝步驟分離丙烯，且其中如此所獲得之丙烯流具有足夠低之氧氣含量以允許分離之甲醇流再循環至步驟(i)及/或(iii)中。

因此，本發明亦關於如上文所述之方法，其中在步驟(II)與(III)之間，對獲自(II)之混合物(GII)進行至少一個壓縮步驟，其中將(GII)之壓力自1至5巴之值增加至15至20巴之值，且其中藉由至少一個冷卻及冷凝步驟至少部分地分離甲醇及丙烯。

因此，本發明亦關於如上文所述之方法，其中在步驟(II)與(III)之間，對獲自(II)之混合物(GII)進行至少一個壓縮步驟，其中將(GII)之壓力自1至5巴之值增加至15至20巴之值，且其中藉由至少一個冷卻及冷凝步驟分離甲醇及丙烯，且其中如此所獲得之甲醇流及丙烯流具有足夠低之氧氣含量以允許分離之甲醇流及丙烯流再循環至步驟(i)及/或(iii)中。

因此，本發明亦關於如上文所述之方法，其中進行(III)之混合物(GII)包含0.5 wt.%至7 wt.%、較佳0.75 wt.%至6 wt.%且更佳1.0 wt.%至5 wt.%之氧氣；80 wt.%至97.5

wt.%、更佳 85 wt.%至 97.5 wt.%之丙烯；及 0.1 wt.%至 20 wt.%、較佳 0.2 wt.%至 15 wt.%、更佳 0.5 wt.%至 10 wt.%之丙烷，各以混合物(GII)總重量計。

步驟(III)

根據本發明方法之步驟(III)，混合物(GII)中所含之氧氣係藉由向混合物(GII)中添加氫氣且與氫氣在包含呈元素形式及/或氧化形式之銅於載體上的催化劑存在下反應來至少部分地還原，其中以整個催化劑計且按CuO計算，銅以 30 wt.%至 80 wt.%之量存在於載體上。

已驚人地發現，在適合條件下可使用包含呈元素形式及/或氧化形式之銅於載體上的催化劑(其中以整個催化劑計且按CuO計算，銅以 30 wt.%至 80 wt.%之量存在於載體上)作為在丙烯存在下，較佳亦在丙烷存在下用氫氣還原氧氣之催化劑。

一般而言，已發現在適合條件下可使用此類型催化劑作為在不飽和化合物(較佳為烯烴)存在下，較佳亦在對應於不飽和化合物之飽和化合物(較佳為對應於烯烴之烷烴，諸如對應於丙烯之丙烷)存在下用氫氣還原氧氣之催化劑。

根據一較佳實施例，(III)中所用之催化劑在至少一種適合之催化劑載體上包含呈元素形式及/或氧化形式之銅。作為催化劑載體，應提及氧化物載體或任何其他適合之載體。氧化物載體最佳。作為氧化物載體，以下物較佳：氧化矽、氧化鋯、氧化鋁、氧化鈮、氧化鈦、氧化鎂、氧化

鋅、氧化鋁、氧化鈣、氧化錫、黏土或其類似物、諸如沸石之分子篩、諸如鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽之適合矽酸鹽，或此等氧化物中之兩者或兩者以上之混合物。載體可為非晶形、結晶體，或非晶形與結晶體。此外，載體可具有多孔結構或包含至少一個多孔域，其中多孔結構或至少一個多孔域可包含微孔；中孔；大孔；微孔及中孔；微孔及大孔；中孔及大孔；或微孔、中孔及大孔。載體最佳為對於(III)之還原反應具有惰性之載體。

在本發明方法之一較佳實施例中，(III)中所用之催化劑載體為包含矽、氧及至少一種選自由鹼金屬及鹼土金屬組成之群之元素(較佳為鹼土金屬且最佳為鎂)的無機物質。

根據另一較佳實施例，載體包含選自鹼金屬矽酸鹽及鹼土金屬矽酸鹽之群，較佳選自鹼土金屬矽酸鹽的惰性金屬矽酸鹽。

因此，本發明係關於如上文所述之方法，其中(III)中所用之包含呈元素形式及/或氧化形式之銅的催化劑包含鹼土金屬矽酸鹽載體。

根據另一較佳實施例，本發明係關於如上文所述之方法，其中鹼土金屬矽酸鹽載體包含矽酸鎂。

以載體總重量計，(III)中所用催化劑之催化劑載體更佳包含至少90 wt.%、更佳至少95 wt.%、更佳至少96 wt.%、更佳至少97 wt.%、更佳至少98 wt.%且更佳至少99 wt.%之矽酸鎂。催化劑載體尤佳基本上由矽酸鎂組成。

因此，本發明係關於如上文所述之方法，其中在(III)所

用之催化劑中，載體為(理想化)式 $MgSiO_3$ 之矽酸鎂。

(III)中所用之包含呈元素形式及/或氧化形式之銅的催化劑包含如上文所述之載體，較佳為矽酸鹽，更佳為鹼土金屬矽酸鹽，更佳為包含矽酸鎂之鹼土金屬矽酸鹽，更佳為矽酸鎂。

因此，本發明係關於如上文所述之方法，其中(III)中所用之催化劑為催化劑載體，該載體包含至少90 wt.%之矽酸鎂，較佳基本上由矽酸鎂組成。

呈煅燒狀態之催化劑的BET表面積根據DIN 66131測定較佳在 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 之範圍內，更佳在 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 之範圍內，更佳在 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $350\text{ m}^2/\text{g}$ 之範圍內，更佳在 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $320\text{ m}^2/\text{g}$ 之範圍內且更佳在 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 之範圍內。一般而言，此等範圍係針對(III)中所用之新鮮催化劑。尤其對於本發明步驟(III)之連續操作型反應而言，發現本發明之新鮮催化劑之BET表面積在反應過程中變化。通常，BET表面積在反應過程中減少。舉例而言，發現在200小時或200小時以上(諸如500小時或500小時以上或1000小時或1000小時以上)之反應期後，BET表面積將低於 $100\text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳在 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 之範圍內，更佳在 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 之範圍內，諸如在 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 之範圍內。

驚人地發現，根據本發明所用之的催化劑(新鮮催化劑，BET表面積在上述範圍內)在200小時或200小時以上(諸如500小時或500小時以上或1000小時)之該等反應期

後，雖然其BET表面積在反應過程中變化且甚至可能顯著變化，但亦展現優良特徵。鑒於催化劑之BET表面積對催化劑之催化特徵具有顯著影響的熟知事實，本文展示用於本發明方法之催化劑的優良性能。

因此，本發明催化劑之此有利長期特徵進一步使得使用具有較低BET表面積(諸如低於 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ (諸如 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 或 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $50 \text{ m}^2/\text{g}$)之上述較低範圍內之BET表面積)之新製催化劑或必要時經適當預老化之催化劑成為可能。可進一步設想，作為新製(且經煅燒)之催化劑，步驟(III)中使用的催化劑具有低於 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ (諸如 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 或 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $50 \text{ m}^2/\text{g}$)之上述較低範圍內之BET表面積。

因此，本發明亦描述包含呈元素形式及/或氧化形式之銅於載體上之催化劑的用途，其中以整個催化劑計且按CuO計算，銅以30 wt.%至80 wt.%之量存在於載體上，該催化劑用於改良較佳連續操作型反應的長期操作時間，其中包含丙烯及氧氣之混合物中所含的氧氣係藉由向該混合物中添加氫氣、在該催化劑存在下還原。

所達成之尤佳操作時間為至少200小時，較佳為至少500小時，更佳為至少1000小時。術語「操作時間」係指所用催化劑無需置換或無需進行再生製程之時間。

較佳使用呈成形形式之本發明催化劑。較佳幾何形狀為例如球丸、環狀球丸、球體(諸如緻密或空心球體)、圓柱體、圓錐體、錐台、股線(諸如星狀股線或嵌齒輪狀股

線)。較佳幾何形狀之平均直徑較佳為0.5至10 mm，更佳為1至8 mm且尤佳為3至6 mm。

最佳幾何形狀為球體及圓柱體，且尤佳者為圓柱體。較佳，至多5 wt.%之圓柱體具有小於3 mm之直徑，且至多5 wt.%之圓柱體具有大於6 mm之直徑。

因此，呈元素形式或呈氧化形式或呈元素形式與氧化形式之銅較佳負載於載體上，該載體較佳為如上文所述之載體，更佳為矽酸鹽載體且尤其為矽酸鎂載體，以使最終經煅燒之催化劑的BET表面積根據DIN 66131測定最佳在200 m²/g至300 m²/g之範圍內。

根據一尤佳實施例，銅為(III)所用催化劑中唯一具有催化活性之金屬。

除銅之外，(III)中所用之催化劑進一步包含至少一種選自元素週期表第1族、第2族、第3族、第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第10族、第11族或第12族(新IUPAC命名法)之促進劑。至少一種促進劑較佳係選自由以下組成之群：Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、V、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn及此等元素中之一或多者之混合物。

因此，本發明亦關於如上文所述之方法，其中本發明方法之步驟(III)中所用之催化劑包含呈元素形式及/或氧化形式之銅且進一步包含至少一種選自元素週期表第1族、第2族、第3族、第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第10族、第11族或第12族(新IUPAC命名法)之促進

劑，該催化劑較佳負載於矽酸鹽上，最佳負載於矽酸鎂上。

一般而言，本發明之步驟(III)所用之催化劑中所包含之呈元素及/或氧化形式之銅的量為30 wt.%至80 wt.%，較佳為30 wt.%至70 wt.%，更佳為35 wt.%至60 wt.%，更佳為40 wt.%至50 wt.%，各以包含呈元素及/或氧化形式之銅及視情況存在之至少一種促進劑於載體(較佳為矽酸鹽，更佳為矽酸鎂)上之整個催化劑計且按CuO計算。

若至少一種選自如上文所述之群的促進劑存在於步驟(III)所用之催化劑中，則如上文所述之至少一種促進劑之總量較佳少於10 wt.%，更佳少於6 wt.%，最佳少於4 wt.%，各以包含呈元素及/或氧化形式之銅及至少一種促進劑之整個催化劑計且按相應氧化物計算。

根據甚至更佳之實施例，(III)中所用之催化劑除含Cu之外亦含有至少一種選自由Cr、Zn及Ba組成之群的元素。

根據一較佳實施例，按氧化鋇(BaO)計算，本發明方法之步驟(III)中所用之催化劑具有少於4 wt.%、更佳少於3 wt.%、最佳少於2.5 wt.%且更佳少於2 wt.%之鋇含量，各以催化劑之總重量計。

根據一較佳實施例，按氧化鉻(Cr_2O_3)計算，本發明方法之步驟(III)中所用之催化劑具有少於4 wt.%、更佳少於3 wt.%、最佳少於2.5 wt.%、更佳少於2 wt.%且更佳少於1 wt.%之鉻含量，各以催化劑之總重量計。

根據一較佳實施例，按氧化鋅(ZnO)計算，本發明方法

之步驟(III)中所用之催化劑具有少於4 wt.%、更佳少於3 wt.%、最佳少於2.5 wt.%、更佳少於2 wt.%且更佳少於1.5 wt.%之鋅含量，各以催化劑之總重量計。

根據一更佳實施例，按如上文所定義之相應氧化物計算，本發明方法之步驟(III)中所用之催化劑具有總計少於8 wt.%、更佳少於6 wt.%、更佳少於5 wt.%、更佳少於4 wt.%、更佳0.1 wt.%至3 wt.%且尤其1 wt.%至3 wt.%之Ba、Cr及Zn含量，各以催化劑之總重量計。

因此，本發明亦關於如上文所述之方法，其中步驟(III)中所用之催化劑具有少於2 wt.%之鋇含量、少於2 wt.%之鉻含量及至多1.5 wt.%之鋅含量，各按如上文所定義之相應氧化物計算且以催化劑之總重量計。

較佳用於本發明方法之步驟(III)中的催化劑具有少於5 wt.%、較佳少於4 wt.%且更佳少於3 wt.%之較佳損耗量。在本發明之情況下，磨損值係根據ASTM D 4058-81測定。

此外，較佳用於本發明方法之步驟(III)中的催化劑具有大於5 N、較佳大於6 N且更佳大於7 N之較佳抗壓強度。在本發明之情況下，抗壓強度係在測試裝置Z2.5(Zwick Company)上測定。

因此，在本發明之一較佳態樣中，在如上文所述之方法的步驟(III)中較佳使用具有少於3 wt.%之較佳損耗量及大於5公斤之較佳抗壓強度的催化劑。

催化劑之平均容積密度較佳在 0.3 g/cm^3 至 2 g/cm^3 之範圍

內，更佳在 0.6 g/cm^3 至 1.2 g/cm^3 之範圍內。

本發明方法之步驟(III)中所用的催化劑可藉由一般技術者已知之製備該等催化劑之任何方法獲得。

舉例而言，該等催化劑可如下獲得：使前驅化合物自溶液或分散液中共沈澱，將載體物質浸沒於載體上所存在之金屬之前驅化合物的溶液或分散液中，乾式摻合催化劑中所存在之金屬氧化物等，較佳隨後乾燥、煅燒及/或還原。

在一較佳實施例中，可用於本發明方法之步驟(III)中的催化劑係藉由將鹼土金屬溶液(較佳為鎂鹽溶液，尤佳為硝酸鎂溶液)添加至宜具有強鹼性之鹼金屬矽酸鹽溶液(較佳為水玻璃溶液)中而使載體物質(例如鹼土金屬矽酸鹽，較佳為矽酸鎂)沈澱來製備，欲反應之鹽溶液之比率宜經選擇以使沈澱物含有按鹼土金屬及矽之氧化物(較佳 MgO 及 SiO_2)計算呈所需莫耳比之鹼土金屬及矽酸鹽(較佳鎂及矽酸鹽)。鹼土金屬溶液與鹼金屬矽酸鹽溶液反應(較佳為鎂鹽溶液與水玻璃溶液反應)獲得之沈澱物較佳為X射線非晶形沈澱物。

接著宜在攪拌下，將銅及(必要時)其他組分(尤佳為鋅、鉻及/或鉕)以其鹽溶液形式，較佳以其硝酸鹽溶液形式添加至所得載體物質懸浮液中，較佳添加至矽酸鎂懸浮液中。可在添加此金屬鹽溶液之前或之後將沈澱劑計量添加至此混合物中，但宜與金屬鹽溶液同時引入沈澱裝置中。所用沈澱劑一般為鹼金屬之氫氧化物、碳酸鹽或碳酸氫鹽

之水溶液。使用碳酸鈉或碳酸鉀溶液作為沈澱劑尤佳。可在室溫下、在高溫下或在沸點下進行沈澱。其宜在30°C至70°C下達成。

在製備根據本發明使用之催化劑中，亦可使用如下方法：使載體物質(較佳為矽酸鎂)與其他催化劑組分分別沈澱，且在乾燥之前或之後混合所得沈澱物，但使所述催化劑組分沈澱於所沈澱之載體物質(較佳為矽酸鎂)上的上述程序較佳。

在使用鹼金屬氫氧化物溶液作為沈澱劑製備含鋅催化劑中，當然需要確保所沈澱之氫氧化鋅不因添加過量鹼金屬氫氧化物而以鋅酸鹽形式再溶解。在製備含鉻催化劑中，較佳使用水溶性鉻(III)鹽作為起始物質。

以此方式獲得之催化劑組分的通常化學上不純沈澱物包含所沈澱之金屬組分之微溶氫氧化物、碳酸鹽、氫氧化物及鹼式鹽與預先沈澱之載體物質(較佳為矽酸鎂混合物)之混合物，該沈澱物之組成視所用沈澱劑而定。

所沈澱之催化劑組分可以習知方式(例如藉由過濾或離心)自液相中分離，且洗滌及乾燥。乾燥溫度一般為80°C至200°C，較佳為100°C至160°C，尤其為110°C至130°C。乾燥後，一般在200°C至500°C下鍛燒催化劑。為製備催化劑成形物，宜將經鍛燒之催化劑原料與成形助劑(諸如石墨或硬脂酸)充分混合，且接著壓製得到所需成形物。

上述所有催化劑特性(諸如BET表面積或其類似特性)係針對經鍛燒狀態之催化劑。

催化劑在用於本發明方法之步驟(III)中之前，可在高溫下於氫氣流中還原。氫氣較佳呈氫氣與惰性氣體(諸如氮氣或氬氣)之氣體混合物形式使用。通常在150°C至250°C下進行催化劑還原。在還原中，可用氫氣還原之金屬組分若直接接觸還原劑或藉由擴散接觸還原劑則還原成金屬。可根據本發明使用之催化劑可呈粉末形式或呈成形物形式用於反應。

根據本發明之一較佳實施例，如上文所述製備之催化劑在其用於步驟(III)中之前不暴露於氫氣流。

在極佳之實施例中，用於本發明方法之步驟(III)中的催化劑係根據EP 0 427 062 A2中所揭示之方法，較佳根據第3頁第4至38行，尤其根據實例催化劑2，第4頁第41至50行來製備。

根據本發明方法之步驟(III)，使獲自(II)之包含氧氣之混合物(GII)視情況在如上文所述之至少一個中間步驟後與氫氣反應。

驚人地發現在(III)中，可藉由將氫氣:氧氣之莫耳比調節為小於5:1、較佳小於或等於4.5:1、更佳小於或等於4.0:1、更佳小於或等於3.5:1之值而自(GII)中有效移除氧氣。氫氣:氧氣莫耳比更佳在0.1:1至4.5:1之範圍內，更佳在0.2:1至4.0:1之範圍內，更佳在0.3:1至3.5:1之範圍內。

根據本發明之一實施例，氫氣:氧氣之莫耳比較佳為0.4:1至3.0:1，更佳為0.5:1至3.0:1，更佳為0.6:1至2.0:1且更佳為0.7:1至1.5:1。

根據本發明之另一實施例，氫氣:氧氣之莫耳比較佳為1.5:1至4.0:1，更佳為2.0:1至4.0:1，更佳為2.0:1至3.5:1且更佳為2.5:1至3.5:1。

因此發現可在較低濃度之氫氣存在下達成氧氣之移除。由於自(GII)有效移除氧氣，所以(III)中氫氣之轉化率為至少30%，更佳為至少40%，更佳為至少50%，更佳為至少60%且更佳為至少70%。

本發明步驟(III)之氧氣轉化率較佳為至少90%，更佳為至少95%，更佳為至少97%，更佳為至少98%且更佳為至少99%。

(GII)中之氧氣與氫氣在步驟(III)中之反應較佳在0.1至100巴，更佳在0.5至50巴，更佳在0.6至30巴之壓力下進行。

在工業規模中，發現10至100巴範圍內之壓力為較佳的，壓力較佳為10至80巴，更佳為10至60巴，更佳為10至40巴，更佳為10至20巴。

進行(III)中之反應的溫度較佳為至少100°C，更佳為至少125°C，更佳為至少150°C，且更佳為至少175°C。因此，進行(III)中之反應的較佳溫度範圍為100°C至500°C，較佳為150°C至400°C，更佳為175°C至350°C，更佳為175°C至300°C，且更佳為175°C至250°C。

進行本發明方法之步驟(III)的反應器及各別反應條件較佳經選擇以使催化劑床中之最高溫度較佳低於350°C，更佳低於300°C，更佳低於250°C。一般技術者已知執行本發

明方法之步驟(III)的方式以在催化劑床中獲得所需反應溫度而不獲得比所提及之溫度高之溫度。舉例而言，可用複數個熱元件量測催化劑床中之最高溫度。在本發明方法之步驟(III)中使用管式反應器的狀況下，較佳沿催化劑床之軸線置放熱元件且熱元件及/或圍繞之熱套管之直徑可較佳小於所用反應器之直徑的三分之一。

因此，(III)中之反應較佳在0.1至100巴之壓力及至少100°C(諸如100°C至400°C)之溫度下進行，更佳在10至20巴之壓力及至少175°C之溫度下進行。根據本發明之一尤佳實施例，(III)中之反應在10至80巴之壓力及175°C至350°C之溫度下進行，更佳在10至60巴之壓力及175°C至350°C之溫度下進行，更佳在10至40巴之壓力及175°C至300°C之溫度下進行，且更佳在10至20巴之壓力及175°C至250°C之溫度下進行。

如所指出，可藉由任何適合方法，例如經由適合內部冷卻構件或適合外部冷卻構件或適合內部冷卻構件與外部冷卻構件組合來將溫度保持於所需範圍內，其中可使用任何適合之冷卻介質或冷卻介質混合物。此外，可例如經由冷卻介質之流速及/或冷卻介質之流動方向來適當選擇指定冷卻介質進入冷卻構件時與該冷卻介質離開該冷卻構件時之間的溫度差。

驚人地發現特定反應條件以及使用包含呈元素及/或氧化形式之銅及視情況存在之至少一種促進劑的催化劑會使丙烯轉化率極低。丙烯轉化為丙烷及/或諸如二氧化碳之

副產物的轉化率較佳小於5%，更佳小於4%，更佳小於3%，更佳小於2%且更佳小於1%，且甚至更佳小於0.5%。

氫氣可呈純或基本上純氫氣形式添加至混合物(GII)中。或者，氫氣可呈氫氣與至少一種其他化合物(最佳為惰性化合物)之混合物形式添加至(GII)中。如在此特定情況下所用之術語「惰性化合物」係指在本發明之步驟(III)中不與氫氣反應的化合物或與氫氣反應的程度可忽略(相較於氫氣與氧氣之反應)且因此對根據(III)之反應基本上無影響的化合物。該等惰性化合物之實例為氫氣、氫氣、甲烷、乙烷、丙烷、丙烯、水或其類似者。在此情況下，可設想使用丙烯、丙烷及水之混合物，其獲自適合丙烷脫氫法，該丙烷脫氫法視情況包含脫氫後之至少一個下游處理步驟。最佳將氫氣呈純或基本上純化合物形式添加至(GII)中。在使用基本上由氫氣及水組成之混合物的狀況下，以混合物之總重量計，該混合物之水含量可在0.1 wt.%至15 wt.%，諸如1 wt.%至10 wt.%或5 wt.%至10 wt.%之範圍內。可使用呈蒸汽及/或液體狀之水。

可在一個、兩個、三個或三個以上反應器中進行(III)之反應，該等反應器中之兩者或兩者以上視情況串聯耦接及/或並聯操作。可將饋入反應器中之混合物(GII)在饋入反應器中之前與氫氣及/或包含氫氣及至少一種其他化合物(最佳為惰性化合物)之混合物混合。或者及/或另外，可將氫氣或氫氣與至少一種其他化合物(最佳為惰性化合物)之混合物的各別物流分別饋入反應器中。

根據本發明方法之一較佳實施例，使進入反應器中之進料流在饋入反應器中之前達到至少 100°C 之溫度，更佳達到 100°C 至 300°C 之溫度，更佳達到 150°C 至 300°C 之溫度，且更佳達到 175°C 至 250°C 之溫度。

舉例而言，其裝置可用於本發明方法之步驟(III)之反應的某些可設想之替代方案列舉如下：

根據一替代方案，可在林德型(Linde-type)等溫反應器中進行(III)之反應，其中殼室填充有如上文所述之固定床催化劑且(GII)及氫氣或含氫氣之混合物之物流依下流或上流模式，更佳依下流模式通過固定床。使至少一種冷卻劑通過反應器之冷卻旋管。可使用水及/或油作為冷卻劑。若使用水作為冷卻劑，則其可隨通過旋管後用於產生蒸汽。

根據另一替代方案，可在用空氣作為冷卻介質進行操作之熱交換器中進行(III)之反應，其中可設想垂直或水平組態，其中將冷卻空氣吸入裝置中或壓至裝置中(參見圖1至4)。根據此實施例，管中填充有催化劑，且經由外室進行冷卻。

根據另一替代方案，可在逆向混合而不直接冷卻反應混合物之絕熱固定床軸式反應器中進行(III)之反應(參見圖5)。根據此實施例，將進料在饋入反應器中之前以使絕熱溫度升高低於所選臨界值(例如至多 100°C ，較佳至多 90°C ，更佳至多 80°C 且更佳至多 70°C)之方式與產物流之至少一部分混合。

根據另一替代方案，可在管束式反應器中進行(III)之反應。就管束式反應器而言，可設想之反應器設計係描述於例如 DE 202 19 277 U1、DE 202 19 278 U1或 DE 202 19 279 U1 中。

視本發明方法之特定需要而定，可適當組合至少兩種上述裝置。可組合至少兩個軸式反應器(諸如兩個或三個或三個以上軸式反應器)，或組合至少兩個熱交換器(諸如兩個或三個或三個以上熱交換器)，或組合至少兩個林德型等溫反應器(諸如兩個或三個或三個以上林德型等溫反應器)。必要時，亦可將至少一個軸式反應器與至少一個熱交換器組合，或將至少一個軸式反應器與至少一個林德型等溫反應器組合，或將至少一個熱交換器與至少一個林德型等溫反應器組合。若組合兩個或兩個以上裝置，則可將至少兩個裝置串聯耦接及/或將至少兩個裝置並聯耦接。若將兩個或兩個以上裝置串聯耦接且至少兩個裝置大體上互不相同，則可自由選擇(GII)隨步驟(III)後所饋入之反應器類型。若例如將軸式反應器與熱交換器串聯耦接，則可首先將(GII)饋入軸式反應器中，接著將其產物流至少部分地饋入熱交換器中。亦可首先將(GII)饋入熱交換器中，接著將產物流至少部分地饋入軸式反應器中。若例如將軸式反應器與林德型反應器串聯耦接，則可首先將(GII)饋入軸式反應器中，接著將其產物流至少部分地饋入林德型反應器中。亦可首先將(GII)饋入林德型反應器中，接著將產物流至少部分地饋入軸式反應器中。若例如將林德型反應器

與熱交換器串聯耦接，則可首先將(GII)饋入林德型反應器中，接著將其產物流至少部分地饋入熱交換器中。亦可首先將(GII)饋入熱交換器中，接著將產物流至少部分地饋入林德型反應器中。

根據另一替代方案，將混合物(GII)饋入至少兩個串聯耦接之固定床軸式反應器(諸如兩個、三個、四個或四個以上串聯耦接之固定床軸式反應器，更佳兩個或三個串聯耦接之固定床軸式反應器且尤佳三個串聯耦接之固定床軸式反應器)之串接中(參見圖7)。

因此，本發明亦關於如上文所述之方法，其中(III)中之氧氣還原係在至少兩個串聯耦接之反應器、較佳軸式反應器、更佳固定床軸式反應器、更佳兩個或三個固定床軸式反應器且尤佳三個固定床軸式反應器中進行。

根據一替代方案，至少兩個軸式反應器裝備有外部或內部冷卻器件。根據另一較佳之替代方案，至少一個軸式反應器，較佳所有軸式反應器係設計成絕熱反應器。關於此較佳實施例，更佳在至少一個離開指定反應器之產物流已離開反應器之後加以冷卻。離開指定反應器之各產物流更佳在饋入下一個反應器中及/或饋入本發明方法之另一步驟中之前加以冷卻。

根據任何適合之方法對物流進行冷卻。尤佳經由至少一個熱交換器進行冷卻。或者及/或另外，欲饋入指定反應器中之物流可在饋入反應器中之前，藉由添加另一物流(諸如尤佳為包含氫氣之物流)加以冷卻或達到所需溫度。

因此，根據本發明之此實施例，將離開本發明方法之步驟(II)的混合物(GII)在饋入至少兩個串聯耦接之固定床軸式反應器串接的第一反應器中之前加熱至 100°C 至 300°C ，更佳 150°C 至 300°C 且更佳 150°C 至 250°C 之溫度。將包含氫氣之物流(較佳基本上由氫氣組成之物流)添加至(GII)中後，再饋入該第一反應器中。

氫氣之添加量最佳調節成使得氫氣:氧氣之莫耳比小於5，較佳小於或等於4.5，更佳小於或等於4.0，更佳小於或等於3.5，更佳小於或等於3.0。更佳，氫氣:氧氣之莫耳比在0.1:1至4.5:1之範圍內，更佳在0.2:1至4.0:1之範圍內，更佳在0.3:1至3.5:1之範圍內，更佳在0.4:1至3.0:1之範圍內，更佳在0.5:1至3.0:1之範圍內，更佳在0.6:1至2.0:1之範圍內，且更佳在0.7:1至1.5:1之範圍內。

第一反應器中之反應壓力及溫度較佳調節成使得第一反應器中之絕熱溫度升幅不超過 100°C ，較佳不超過 90°C ，更佳不超過 80°C 且更佳不超過 70°C 。最佳，第一反應器中進行反應之壓力在10至100巴之範圍內，更佳在10至80巴之範圍內，更佳在10至60巴之範圍內，更佳在10至40巴之範圍內，且更佳在10至20巴之範圍內。

接著將離開第一反應器之產物流饋入串接之第二反應器中。產物流在饋入第二反應器中之前，較佳達到 100°C 至 300°C ，更佳 150°C 至 300°C 且更佳 150°C 至 250°C 之溫度。必要時，將包含氫氣之物流，較佳基本上由氫氣組成之物流添加至離開第一反應器之產物流中。氫氣之添加量最佳

調節成使得氫氣:氧氣之莫耳比小於5，較佳小於或等於4.5，更佳小於或等於4.0，更佳小於或等於3.5，更佳小於或等於3。更佳，氫氣:氧氣之莫耳比在0.1:1至4.5:1之範圍內，更佳在0.2:1至4.0:1之範圍內，更佳在0.3:1至3.5:1之範圍內，更佳在0.4:1至3.0:1之範圍內，更佳在0.5:1至3.0:1之範圍內，更佳在0.6:1至2.0:1之範圍內，且更佳在0.7:1至1.5:1之範圍內。因此，若離開第一反應器之產物流包含較佳範圍內之量的氫氣，則無需再添加包含氫氣之物流。

第二反應器中之反應壓力及溫度較佳調節成使得第二反應器中之絕熱溫度升幅不超過100°C，較佳不超過90°C，更佳不超過80°C且更佳不超過70°C。最佳，在第二反應器中進行反應之壓力在10至100巴之範圍內，更佳在10至80巴之範圍內，更佳在10至60巴之範圍內，更佳在10至40巴之範圍內，且更佳在10至20巴之範圍內。

根據本發明方法之步驟(III)中需要自(GII)移除之氧氣量，可能需要將離開串接之第二反應器之產物流饋入至少一個其他反應器中。串接較佳包含三個或四個串聯耦接之反應器，更佳包含三個串聯耦接之反應器。

因此，接著將離開第二反應器之產物流饋入串接之第三反應器中。產物流在饋入第三反應器中之前，較佳達到100°C至300°C，更佳150°C至300°C且更佳150°C至250°C之溫度。必要時，將包含氫氣之物流，較佳係基本上由氫氣組成之物流添加至離開第二反應器之產物流中。氫氣之添

加量最佳係經調節而使氫氣:氧氣之莫耳比小於5，較佳小於或等於4.5，更佳小於或等於4.0，更佳小於或等於3.5，更佳小於或等於3。更佳係，氫氣:氧氣之莫耳比在0.1:1至4.5:1之範圍內，更佳在0.2:1至4.0:1之範圍內，更佳在0.3:1至3.5:1之範圍內，更佳在0.4:1至3.0:1之範圍內，更佳在0.5:1至3.0:1之範圍內，更佳在0.6:1至2.0:1之範圍內，且更佳在0.7:1至1.5:1之範圍內。因此，若離開第二反應器之產物流包含較佳範圍內之量的氫氣，則無需再添加包含氫氣之物流。

第三反應器中之反應壓力及反應溫度較佳係經調節而使第二反應器中之絕熱溫度升幅不超過100°C，較佳不超過90°C，更佳不超過80°C且更佳不超過70°C。最佳，第三反應器中進行反應之壓力係在10至100巴之範圍內，更佳在10至80巴之範圍內，更佳在10至60巴之範圍內，更佳在10至40巴之範圍內，且更佳在20至40巴之範圍內。

根據一較佳替代方案，將混合物(GII)饋入單個反應器中，更佳饋入單個管式反應器中，更佳饋入單個多管式反應器中，且更佳饋入單個固定床多管式反應器中。單個固定床多管式反應器更佳係裝備有適合冷卻構件以至少部分移除反應器中反應所產生之熱。更佳係移除至少65%之反應熱。更佳移除65%至95%、更佳70%至90%且更佳75%至85%之反應熱。因此，驚人地發現其足以移除僅一部分之反應熱，最佳75%至85%之反應熱。可使用所有適合之冷卻劑。尤佳者為油、醇、液體鹽或水，諸如河水、半鹼水

及/或海水，在各狀況下，其較佳可取自(例如)位於使用本發明反應器及本發明方法之化學工廠附近的河流及/或湖泊及/或海洋，且在藉由過濾及/或沈降對懸浮物質進行任何必要適當移除之後，可未經進一步處理即直接用於冷卻目的，其中以油尤佳。

在使用上述單個反應器之狀況下，進料中氫氣:氧氣之莫耳比較佳係在1.5:1至4.0:1之範圍內，更佳在2.0:1至4.0:1之範圍內，更佳在2.0:1至3.5:1之範圍內且更佳在2.5:1至3.5:1之範圍內。

在使用上述單個反應器的狀況下，無需反應器串接及中間冷卻。驚人地發現，在氫氣:氧氣之低莫耳比(最佳為2.5:1至3.5:1)下可使用單個反應器(最佳為多管式固定床反應器)有效移除氧氣，其中須在較低溫度(最佳為200°C至300°C)及較低壓力(最佳為10至20巴)下移除僅一部分之反應熱(最佳75%至85%)。

一般而言，可將兩個或兩個以上反應器並聯使用。最佳為至少兩個反應器並聯，從而當第一反應器中之催化劑已失活至不合需要之程度時，可使製程連續進行。在此狀況下，中止此反應器中之反應而在並聯反應器中之至少一個第二反應器中繼續反應，其中反應進行的方式與第一反應器中之方式相同。同時，使第一反應器之失活催化劑在第一反應器內部或外部適當再生。

將至少一個反應器與指定反應器並聯連接的此可能性亦可應用於其他上述替代方案之各反應器。就上述反應器串

接而言，舉例而言，串聯耦接之反應器中至少一者可具有至少一個並聯對應者。

因此，根據本發明之此實施例(其中使用單個反應器，更佳使用單個管式反應器，更佳使用單個固定床管式反應器且更佳使用單個固定床多管式(或管束式)反應器)，將離開本發明方法之步驟(II)的混合物(GII)加熱至100°C至300°C、更佳150°C至300°C且更佳150°C至250°C之溫度。包含氫氣之物流，較佳基本上由氫氣組成之物流在饋入該第一反應器中之前添加至(GII)中。此外，該等管束式反應器較佳為殼管式反應器，其包含多個管，諸如5至100個，較佳100至800個，更佳400至600個管且另外包含的該殼體較佳為熱夾套。較佳使至少一種適合之熱傳遞介質通過殼管式反應器，較佳通過熱夾套，從而允許藉由加熱(諸如在反應混合物通過各管之前加熱容納催化劑之管)或藉由冷卻(諸如在反應混合物流經各管且反應發生時進行冷卻)將管內溫度調節至一或多個所需值。根據本發明使用之殼管式反應器最佳安裝成使得各管呈直立狀態。一般而言，可使反應混合物依上流模式或依下流模式通過各管。反應混合物最佳依下流模式通過各管。使用管束式反應器的該氫化反應通常依連續模式進行。

因此，本發明亦關於如上文所述之方法，其中步驟(III)中之反應為連續反應，且其中該反應在至少一個，較佳恰好一個包含400至600個管及熱夾套之管束式反應器中進行，且其中至少一個反應器依下流模式操作。

驚人地發現，作為系統固有化合物之甲醇的存在，較佳少量甲醇的存在會藉由形成二氧化碳來增強氧氣之轉化率。因此，離開串接之最後一個反應器(較佳為第四或第三或第二反應器，更佳為第四或第三反應器，更佳為第三反應器)或離開單個反應器之產物流具有至多800 ppm(諸如500 ppm)、至多400 ppm、至多300 ppm或至多200 ppm之氧氣含量。

離開串接之最後一個反應器或離開單個反應器之產物流可另外包含水。水若存在，則水含量較佳為至多10 wt.%、較佳至多7 wt.%且更佳至多5 wt.%，各以產物流之重量計。在此狀況下，較佳對離開串接之最後一個反應器或離開單個反應器之產物流進行冷卻以使至少一部分水冷凝且從而自產物流中分離。使至少一部分水冷凝後，物流具有較佳至多0.5 wt.%、更佳至多0.4 wt.%之水含量。

可能已分離水之視情況經冷卻的產物流接著作為本發明方法中之混合物(GIII)獲得。

因此，本發明亦關於如上文所述之方法，其中(III)產生之混合物(GIII)具有至多800 ppm之氧氣含量。根據另一較佳實施例，(GIII)具有至多150 ppm之氧氣含量。

驚人地發現，就由丙烯環氧化反應產生特定組合物且對其執行本發明方法之步驟(III)而言，使用特定催化劑可讓步驟(III)中之穩定反應持續至少100小時、較佳至少150小時且更佳至少200小時之時段。如在此情況下所用之術語「穩定」係指一種連續製程，其中獲自(III)之混合物

(GIII)的氧氣含量在整個期間不高於800 ppm或150 ppm之優選值。

此外驚人地發現，流出物(亦即獲自串接之最後一個反應器(較佳為第二、第三或第四反應器，更佳為第三或第四反應器且更佳為第三反應器)的產物流或獲自單個反應器之產物流)中所包含之能量可有效地用於使混合物(GII)在饋入第一反應器中之前至少部分地達到100°C至300°C、更佳150°C至300°C且更佳150°C至250°C之所需溫度。

因此，本發明亦提供一種有效熱整合方法，其中獲自(III)之產物流有效地用於使(III)之進料流達到適用於進行(III)中之反應的較佳溫度。

因此，本發明亦關於如上文所述之方法，其中至少部分地使用離開最後一個串聯耦接之反應器的混合物將混合物(GII)至少部分地加熱至150°C到250°C範圍內之溫度。

因此，本發明亦關於如上文所述之方法，其中至少部分地使用離開單個反應器之混合物將混合物(GII)至少部分地加熱至150°C至250°C範圍內之溫度。

在本發明之方法開始進行的狀況下，可藉由支撐式熱交換器(例如電熱交換器)將混合物(GII)加熱至較佳溫度，一旦最佳的連續操作製程運作且用於使(GII)達到較佳溫度之熱交換器由獲自(III)之產物流驅動時，則不再需要該支撐式熱交換器。

因此，根據本發明之一較佳實施例，獲自(III)之液態或氣態(更佳氣態)混合物(GIII)包含70 wt.%至95 wt.%、更佳

75 wt.%至95 wt.%且更佳85 wt.%至95 wt.%之丙烯；1 wt.%至20 wt.%、更佳2 wt.%至15 wt.%且更佳5 wt.%至15 wt.%之丙烷；及至多800 ppm，諸如至多400 ppm或至多300 ppm或至多200 ppm或至多150 ppm之氧氣。

步驟(III)之催化劑負載量較佳在10至1,000 g(O₂)/(kg(催化劑)*h)之範圍內，更佳在50至750 g(O₂)/(kg(催化劑)*h)之範圍內，且更佳在50至500 g(O₂)/(kg(催化劑)*h)之範圍內。

在用於步驟(III)之反應的催化劑失活的狀況下，其可由新鮮製備之催化劑置換。較佳使失活催化劑適當再生。此外，可使一部分失活催化劑再生且殘餘部分由新鮮製備之催化劑置換。若步驟(III)之反應連續進行較佳，則一旦催化劑失活便中止反應器中之反應且在至少一個並聯反應器中繼續進行反應而不中斷或基本上不中斷反應。若依懸浮模式使用催化劑，則可適當分離失活催化劑且使其適當再生。若依固定床模式使用催化劑，則可將其適當分離且使其在反應器外部於適合裝置中再生。雖然所有適合之再生技術皆可再活化失活催化劑達所需程度，較佳達到使其效能與新鮮製備之催化劑相比差不多或完全復原之程度，但使用下列再生製程，其包含至少一個下列步驟，最佳包含所有下列步驟(aa)至(cc)，且其基本上由所有下列步驟(aa)至(cc)組成。

(aa)用適合惰性氣體，較佳用氮氣淨化容納失活催化劑之反應器或裝置，歷時足以自反應器中基本上完全移除

丙烯，歷時較佳在0.1至48小時範圍內，更佳在1至10小時範圍內，且更佳在1至5小時範圍內。在淨化反應器開始時，反應器可具有其中反應進行之溫度。或者，反應器可在淨化前冷卻或加熱至所需溫度。

(bb)用包含氧氣之氣體混合物，更佳用基本上由氧氣及至少一種諸如氮氣及/或二氧化碳之惰性氣體組成的氣體混合物處理催化劑。氣體混合物之氧氣含量較佳為0.1 vol.%至30 vol.%。用包含氧氣之氣體混合物處理的時間較佳在0.2至72小時範圍內，更佳在1.3至60小時範圍內，更佳在2.4至52小時範圍內。以下更佳：

(aaa) 首先用基本上由氧氣及至少一種惰性氣體組成之氣體混合物處理失活催化劑，歷時0.1至24小時，更佳0.3至20小時，更佳0.4至16小時，且更佳0.5至12小時，其中氣體混合物之氧氣含量較佳在0.1 vol.%至5 vol.%之範圍內，更佳在0.3 vol.%至5 vol.%之範圍內且更佳在0.5 vol.%至5 vol.%之範圍內，諸如約0.5 vol.%、1 vol.%、2 vol.%、3 vol.%、4 vol.%或5 vol.%；及

(bbb) 用基本上由氧氣及至少一種惰性氣體組成之氣體混合物處理該經處理之催化劑，歷時0.1至48小時，更佳1至40小時且更佳2至36小時，其中氣體混合物之氧氣含量高於(aaa)中所用之氣體混合物之氧氣含量，其中此含量較佳在5 vol.%以上至30 vol.%之範圍內，更佳在6 vol.%至30

vol.%之範圍內，更佳在10 vol.%至30 vol.%之範圍內且更佳在10 vol.%至25 vol.%之範圍內，諸如約10 vol.%、15 vol.%、17.5 vol.%、20 vol.%、22.5 vol.%或25 vol.%。

(cc)用惰性氣體或至少兩種惰性氣體之混合物淨化反應器。較佳惰性氣體為氮氣。步驟(cc)最佳在步驟(bb)後進行以自反應器中移除至少一部分，更佳基本上全部氧氣。

在須改變指定再生步驟中及/或兩個再生步驟之間溫度的狀況下，可連續或逐步或連續且逐步升高或降低溫度，其中可適當選擇各別溫度勻變率(temperature ramp)。一般而言，使用每分鐘0.01°C至20°C之溫度勻變率。

若進行至少兩個上述再生步驟，則其較佳依指定順序進行。

再生製程更佳至少包含(aa)，其中淨化氣體甚至更佳基本上由氮氣組成。

再生製程更佳至少包含：(aa)，其中淨化氣體基本上由氮氣組成；(bb)，其中甚至更佳執行(aaa)及(bbb)且其中在(aaa)中使用基本上由氧氣及至少一種惰性氣體組成且氧氣含量為2 vol.%至5 vol.%之氣體混合物且在(bbb)中使用基本上由氧氣及至少一種惰性氣體組成且氧氣含量為5 vol.%以上至20 vol.%之氣體混合物。

再生方法更佳基本上由以下組成：(aa)，其中淨化氣體基本上由氮氣組成；(bb)，其中甚至更佳執行(aaa)及

(bbb)，且其中在(aaa)中使用基本上由氧氣及至少一種惰性氣體組成且氧氣含量為2 vol.%至5 vol.%之氣體混合物且在(bbb)中使用基本上由氧氣及至少一種惰性氣體組成且氧氣含量為5 vol.%以上至20 vol.%之氣體混合物；(cc)，其中淨化氣體基本上由氫氣組成；及(dd)，其中還原氣體甚至更佳基本上由氫氣組成。

驚人地發現在本發明方法之步驟(III)中，僅形成極少量之二氧化碳。因此，在饋入步驟(II)中之混合物(GII)包含約0.1 wt.%二氧化碳之狀況下，獲自步驟(III)之混合物較佳包含至多2.0 wt.%、更佳至多1.9 wt.%且更佳至多1.8 wt.%之二氧化碳。

另外發現例如本發明方法之步驟(III)亦可應用於須自包含至少一種不同於丙烯之烯烴及氧氣之氣體混合物中有效移除氧氣的製程。該等氣體混合物可為例如包含乙烯及氧氣之混合物且由乙烯與氧氣或攜氧化合物之環氧化製程產生。因此，本發明亦關於一種自包含氧氣及烯烴(較佳為乙烯)之氣體混合物中移除氧氣的方法，其係藉由對此混合物執行處理步驟而達成，其中此混合物中所包含之氧氣藉由與氫氣在包含呈元素及/或氧化形式之銅及視情況存在之至少一種選自上述之群之促進劑負載於適合載體上(較佳負載於矽酸鎂上)的催化劑存在下反應來至少部分地還原。銅及至少一種促進劑之量描述如上。必要時，本發明方法之其他步驟亦可應用於或適用於此等氣體混合物。

步驟(IV)

獲自本發明方法之步驟(III)的混合物(GIII)可進一步處理及/或用作適合化學製程之進料流。較佳處理(GIII)，其中甚至更佳自(GIII)中分離丙烯。可使用分離之丙烯作為例如適合製程之進料流。更佳將自(GIII)中分離之丙烯作為進料流再引入本發明方法之步驟(I)中。

因此，本發明亦關於如上文所述之方法，該方法另外包含

(IV)自(III)所產生之混合物(GIII)中分離丙烯且將分離之丙烯再引入(I)中。

可根據任何適合之方法在(IV)中進行分離。較佳，在(IV)中使用至少一個蒸餾塔藉由蒸餾自(GIII)中分離丙烯。最佳使用一個蒸餾塔。

(IV)中之蒸餾較佳使用較佳具有20至200個、更佳具有50至150個且更佳具有70至120個理論級之蒸餾塔，在16至35巴之範圍內，更佳在20至35巴之範圍內且更佳在20至30巴之範圍內的壓力下進行，該壓力係於塔頂處量測。最佳在蒸餾塔之側排出口處獲得丙烯。

獲自(IV)，最佳獲自(IV)中所用之蒸餾塔的丙烯流包含以丙烯流之總重量計至少95 wt.%、更佳至少96 wt.%之丙烯。另外，獲自(IV)之丙烯流可包含至多5 wt.%、較佳至多4 wt.%之丙烷。在(GIII)含有水及視情況存在之甲醇的狀況下，獲自(IV)之丙烯流中包含遠低於1 wt.%之量的此類化合物。

獲自(IV)之丙烯流最佳包含至多50 ppm、更佳至多40

ppm、更佳至多 30 ppm、更佳至多 20 ppm 且更佳至多 10 ppm 之氧氣。更佳在自 (GIII) 中分離之丙烯流中未偵測到痕量之氧氣。由於此丙烯流較佳作為進料流再循環至本發明方法之步驟 (I) 中，因此本發明提供一種整合之方法，其中再循環丙烯，且同時藉由自再循環丙烯流中實質上移除氧氣而有效防止 (I) 中之反應混合物之氧氣濃度增加。

連同上文關於步驟 (III) 所述之熱整合方法，就熱整合而言以及就化合物再循環而言，本發明從而提供一種高度整合之方法。

根據本發明之一較佳實施例，提供製造環氧丙烷之方法，該方法包含

- (I) 使丙烯與過氧化氫在催化劑存在下反應，得到包含 8 wt.% 至 13 wt.% 之環氧丙烷、2 wt.% 至 7 wt.% 之未反應之丙烯、0.01 wt.% 至 1 wt.% 之丙烷及 0.02 wt.% 至 0.5 wt.% 之氧氣的混合物 (GI)；
- (II) 自混合物 (GI) 中分離環氧丙烷，視情況在中間步驟後，得到包含 85 wt.% 至 90 wt.% 丙烯、5 wt.% 至 10 wt.% 丙烷及 3 wt.% 至 5 wt.% 氧氣之混合物 (GII)，各以混合物 (GII) 總重量計；
- (III) 藉由將氫氣添加至混合物 (GII) 中且與氫氣在包含呈元素及/或氧化形式之銅及至少一種促進劑於矽酸鎂載體上之催化劑存在下反應而至少部分地還原混合物 (GII) 中所包含之氧氣，該催化劑的 BET 表面積根據 DIN 66131 測定為 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 且銅含量以催化劑總重

量計為 40 wt% 至 50 wt.%，得到具有至多 800 ppm 之較佳氧氣含量之混合物 (GIII)；

(IV) 自 (III) 所產生之混合物 (GIII) 中分離丙烯且將具有至多 10 ppm 之較佳氧氣含量的分離之丙烯再引入 (I) 中，

其中在 (III) 中，還原反應較佳在 175°C 至 250°C 之溫度下及 10 至 20 巴範圍內之壓力下進行，且其中在 (III) 中，氫氣的添加量應使得氫氣與氧氣之莫耳比在 0.3:1 至 3.5:1 之範圍內。

雖然並非較佳，但亦可將包含丙烯及氧氣之混合物引入本發明方法之步驟 (III) 中，該等混合物獲自包含至少一個下列步驟的丙烯環氧化製程：

- (a) 使丙烯與過氧化氫在固定床管束式反應器中反應。較佳使用 TS-1 催化劑作為催化劑，且較佳使用甲醇作為溶劑。過氧化氫溶液較佳為水溶液且藉由蔥醌法獲得且具有約 40 wt.% 之過氧化氫濃度。使用前，可用例如氫將過氧化氫溶液調節至約 4.5 之 pH 值。反應器較佳針對下流模式組態。反應混合物可呈兩個液相形式存在，其中一個液相富含丙烯，另一液相富含水。此外，反應器操作應使得催化劑維持於滴流床狀態。
- (b) 反應混合物離開反應器後饋入閃蒸塔或預蒸發器中。預蒸發器較佳具有最多 5 個理論級。預蒸發器可組態成使得獲自 (a) 之進料中所包含之環氧丙烷至少 99% 自頂部餾出且獲自 (a) 之進料中所包含之水至少 99% 經底部離開預蒸發器。

- (c) 接著將(b)中獲自頂部之氣態產物饋入部分冷凝器中。冷凝產物包含例如環氧丙烷、甲醇及視情況存在之丙烯。氣態產物包含丙烯及視情況存在之少量丙烷及/或氧氣及/或環氧丙烷。可用甲醇例如依逆流模式洗滌氣流。可將包含丙烯、氧氣及丙烷之物流作為進料流饋入本發明方法之步驟(III)中。
- (d) 可對獲自(c)之包含丙烯、丙烷及氧氣之物流進行適當處理，諸如吸收處理，其中將丙烯及丙烷吸收於適合吸收劑(諸如甲醇)中。殘餘氧氣可用諸如惰性氣體之適合氣體稀釋。脫吸的丙烯(含氧氣及視情況存在之丙烷)可作為進料流饋入本發明方法之步驟(III)中。
- (e) 將獲自(b)的底部產物(包含例如水、未反應之過氧化氫及視情況存在之其他高沸點化合物)饋入氫化步驟中。

本發明亦一般性描述負載型銅催化劑之用途，就如上文所定義之較佳實施例而言，其一般用於還原氣體混合物中，較佳獲自環氧化反應之氣體混合物中，尤其獲自丙烯環氧化之氣體混合物中所包含之氧氣。

因此，本發明包括下列實施例：

1. 一種製造環氧丙烷之方法，其包含
 - (I) 使丙烯與過氧化氫在催化劑存在下反應，得到包含環氧丙烷、未反應之丙烯及氧氣之混合物(GI)；
 - (II) 自混合物(GI)中分離環氧丙烷，得到包含丙烯及

氧氣之混合物(GII)；

(III)將氫氣添加至混合物(GII)中且藉由與氫氣在包含呈元素及/或氧化形式之銅於載體上的催化劑存在下反應而使混合物(GII)中所包含之氧氣至少部分地還原，其中以整個催化劑計且按CuO計算，銅以30 wt.%至80 wt.%之量存在於載體上。

2. 如實施例1之方法，其中在(III)所用之催化劑中，以整個催化劑計且按CuO計算，銅以40 wt.%至50 wt.%之量存在。
3. 如實施例1或2之方法，其中(III)中所用之催化劑載體為一種無機物質，其包含矽、氧及至少一種選自由鹼金屬及鹼土金屬組成之群之元素。
4. 如實施例1至3中任一例之方法，其中以載體總重量計，載體包含至少99 wt.%之矽酸鎂。
5. 如實施例1至4中任一例之方法，其中銅為(III)所用之催化劑中唯一具有催化活性之金屬。
6. 如實施例1至4中任一例之方法，其中(III)中所用之催化劑進一步包含至少一種選自由以下組成之群的促進劑：Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、V、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn及其混合物。
7. 如實施例1至6中任一例之方法，其中在(I)中，使丙烯與過氧化氫在含鈦之沸石催化劑存在下且在作為溶劑之甲醇存在下反應。

8. 如實施例1至7中任一例之方法，其中該混合物(GII)另外包含丙烷。
9. 如實施例8之方法，其中混合物(GII)包含1.0 wt.%至5 wt.%之氧氣、85 wt.%至97.5 wt.%之丙烯及0.5 wt.%至10 wt.%之丙烷，各以混合物(GII)之總重量計。
10. 如實施例1至9中任一例之方法，其中在(III)中，氫氣的添加量應使得氫氣與氧氣之莫耳比在0.1:1至4.5:1之範圍內。
11. 如實施例1至10中任一例之方法，其中在(III)中，還原反應係在100°C至500°C、較佳175°C至250°C之溫度及0.1至100巴、較佳10至20巴之壓力下進行。
12. 如實施例1至11中任一例之方法，其中至少部分地使用(III)所產生之混合物(GIII)將混合物(GII)至少部分地加熱至150°C至300°C之溫度。
13. 如實施例1至12中任一例之方法，其中(III)所產生之混合物(GIII)具有至多800 ppm之氧氣含量。
14. 如實施例1至13中任一例之方法，其中至少步驟(III)係以連續操作製程進行，其中操作時間為至少200小時，較佳為至少500小時，更佳為至少1000小時。
15. 如實施例1至14中任一例之方法，其另外包含
(IV)自(III)所產生之混合物(GIII)中分離丙烯且將分離之丙烯再引入(I)中。
16. 如實施例1至15中任一例之方法，其中在步驟(II)與(III)之間，將混合物(GII)自1至5巴之壓力壓縮至15至

20巴之壓力。

17. 如實施例1至16中任一例之方法，其包含

(I) 使丙烯與過氧化氫在鈦矽質岩催化劑，較佳在鈦矽質岩-1(TS-1)催化劑存在下反應，得到包含8 wt.%至13 wt.%之環氧丙烷、2 wt.%至7 wt.%之未反應之丙烯、0.01 wt.%至1 wt.%之丙烷及0.02 wt.%至0.5 wt.%之氧氣的混合物(GI)；

(II) 自混合物(GI)中分離環氧丙烷，視情況在至少一個中間步驟後，得到包含85 wt.%至97.5 wt.%丙烯、0.5 wt.%至10 wt.%丙烷及1.0 wt.%至5 wt.%氧氣之混合物(GII)，各以混合物(GII)之總重量計；

(III) 將氫氣添加至混合物(GII)中且藉由與氫氣在包含呈元素及/或氧化形式之銅及至少一種促進劑於矽酸鎂載體上之催化劑存在下反應而使混合物(GII)中所包含之氧氣至少部分地還原，該催化劑之BET表面積根據DIN 66131測定為20 m²/g至300 m²/g，且銅含量以催化劑總重量計且按CuO計算為40 wt.%至50 wt.%，獲得具有至多800 ppm之氧氣含量的混合物(GIII)；

(IV) 自混合物(GIII)中分離丙烯且將具有至多10 ppm之較佳氧氣含量的分離之丙烯再引入(I)中，

其中在(III)中，還原反應係在175°C至250°C之溫度下及10至20巴範圍內之壓力下進行，且其中在(III)中，氫氣的添加量應使得氫氣與氧氣之莫耳比在0.3:1至

3.5:1之範圍內。

本發明方法係由下列實例說明。

實例

丙烯環氧化(例示性)

在20巴之壓力下，在甲醇流(299公克/小時)存在下，用74.7公克/小時粗過氧化氫水溶液(40 wt.%)使由54.5公克/小時化學級丙烯(96 wt.%)組成之物流環氧化。在100 g TS-1催化劑存在下進行環氧化。在99.8%之過氧化氫轉化率下，以過氧化氫計，環氧丙烷之產率為93.2%。TS-1催化劑呈平均直徑為約1.5 mm且平均長度為約5 mm的股線形式，該等股線由中孔非晶形矽石基質(約25 wt.%)中所含之作為催化活性物質之鈦矽質岩-1(約75 wt.%)組成。依等溫固定床模式在約50°C之平均床溫度下進行環氧化。

在具有40個塔盤之蒸餾塔中自主要反應產物分離輕質組分、甲醇及水。在1.1巴之頂部壓力下，獲得蒸餾塔之頂部物流，得到含有83 wt.%丙烯、12 wt.%丙烷、0.6 wt.%氧氣、3.3 wt.%甲醇及1 wt.%水之物流(17.5公克/小時)。自蒸餾塔底部獲得環氧丙烷、甲醇及水。

製備銅催化劑

根據EP 0 427 062 A2之實例(催化劑2，第4頁第41至50行)製備銅催化劑。

氫化(第一實例；非工業規模設計)

所用設備包含用於定量氣體之質量流量控制器及用於定量液體之HPLC泵。在具有18 mm內徑及600 mm長度之反

應管中、在丙烯、水及甲醇存在下、藉由氫氣轉化來對氧氣進行連續還原。電加熱固定床反應器。經由加熱夾套中之熱電偶控制溫度。反應器填充有33 g呈3 mm×5 mm片狀物形式之上述銅催化劑。在催化劑上方及下方，以等份之惰性材料(直徑為1.5至2.5 mm之塊滑石球體)填充殘餘容積。因此，催化劑床位於反應管中心。經由反應器出口處之調節閥將壓力設定為15巴。為避免冷凝，加熱引入反應器之管及自反應器引出之管(溫度約100°C)。藉由氣相層析分析進入反應器之氣流及反應器流入物。

使用含有95.5 wt.%丙烯、0.6 wt.%丙烷、2.9 wt.%氧氣、0.8 wt.%甲醇及0.2 wt.%水之物流作為含有丙烯及氧氣之物流進行氫化。該物流用作基本上可如下獲得之物流的實例：進行類似於如上文所述之環氧化的環氧化反應，隨後進行例如中間步驟，如本發明之上下文中所述之使氧氣含量增加之中間步驟。

藉由通過反應器之惰性區段，將此物流(50標準升/小時)預加熱至設定為215°C之加熱夾套之溫度。

達成至少99.7%之氧氣轉化率，對應於反應器流出物之100 ppm之氧氣含量。氫氣轉化率高於73%，丙烯轉化率(因氫化成丙烷)為約0.9%。

如圖8中所示，反應穩定的期限超過200小時，且整個期間的轉化率值優良。

在1250小時的總運作時間後，移除催化劑且在Z2.5裝置(Zwick Company)上使用0.5 N之初測試力(亦稱作「預負

載」、「小負載」或德語「Vorkraft」)、10毫米/分鐘之初測試力速度(「Vorkraft-Geschwindigkeit」)及1.6毫米/分鐘之測試速度(德語「Prüfgeschwindigkeit」)量測其抗壓強度。量測反應器之第一半(進料側)與第二半(出料側)中之片狀物,其皆展示20 N之抗壓強度(10次單獨量測之平均值)。所用催化劑之BET表面積經發現介於45 m²/g與50 m²/g之間,相比而言,新鮮使用之催化劑之BET表面積為295 m²/g。

氫化(第二實例,工業規模設計)

在具有552個管之管束式反應器中、在丙烯、水及甲醇存在下、藉由氫氣轉化來對氧氣進行連續還原。管長4 m且內徑為34 mm。反應器安裝成直立狀態,反應介質在管內以下流方向流動。藉由熱傳遞介質冷卻反應器之殼側。在開始反應前,藉由熱傳遞介質將反應器加熱至約180°C之溫度。經由兩個反應器管中之多個熱電偶、藉由反應器管側之入口及出口中及反應器殼側之入口及出口中之熱電偶控制溫度。各反應管填充有2.59公斤呈3 mm×5 mm片狀物形式之上述銅催化劑,產生3.4公尺高度之反應床。在催化劑床上方0.5 m高度及催化劑床下方0.1 m高度處用惰性材料(直徑為1.5至2.5 mm之塊滑石球體)填充殘餘容積。經由反應器出口處之調節閥將壓力設定為15.5巴。反應器之入口溫度為約187°C,出口溫度為約196°C。將殼側之熱傳遞介質溫度維持於約194°C。

藉由進行類似於如上文所述之環氧化的環氧化反應獲得

之含有 92.6 wt.% 丙烯、3.7 wt.% 丙烷、0.3 wt.% 氧氣及 2.8 wt.% 甲醇的 11.6 噸/小時之含有丙烯及氧氣之氣流首先在 16.1 巴之壓力及 37.3°C 之溫度下進行部分冷凝。分離液相後，獲得 3.1 噸/小時之含有 92.9 wt.% 丙烯、2.8 wt.% 丙烷、1.4 wt.% 氧氣及 1.0 wt.% 甲醇之氣流。此物流在進入上述反應器之前與 11.6 公斤/小時氫氣流(工業級，純度 >99.5%)及 308 公斤/小時水流(呈蒸汽狀)在靜態混合器中混合。

達成至少 90.2 之氧氣轉化率，對應於反應器流出物之 800 ppm 之氧氣含量。氫氣轉化率為 28%，丙烯轉化率(因氫化成丙烷)低於 1%。

【圖式簡單說明】

圖 1：展示可用於(III)中之反應的熱交換器。混合物(GII)經由(1)饋入熱交換器中，經由(2)獲得產物流。空氣(3)係壓縮饋入水平組態之裝置中。彎箭頭表示螺旋槳(M)之旋轉方向。進料所通過之管容納催化劑。

圖 2：展示可用於(III)中之反應的熱交換器。混合物(GII)經由(1)饋入熱交換器中，經由(2)獲得產物流。空氣(3)係抽入水平組態之裝置中。彎箭頭表示螺旋槳(M)之旋轉方向。進料所通過之管容納催化劑。

圖 3：展示可用於(III)中之反應的熱交換器。混合物(GII)經由(1)饋入熱交換器中，經由(2)獲得產物流。空氣(3)係抽入垂直組態之裝置中。彎箭頭表示螺旋槳(M)之旋轉方向。進料所通過之管容納催化劑。

圖 4：展示可用於(III)中之反應的熱交換器。混合物(GII)經由(1)饋入熱交換器中，經由(2)獲得產物流。空氣(3)係壓縮饋入垂直組態之裝置中。彎箭頭表示螺旋槳(M)之旋轉方向。進料所通過之管容納催化劑。

圖 5：展示逆向混合而不直接冷卻反應混合物之可用於(III)中之反應的絕熱固定床軸式反應器。混合物(GII)係作為進料流(1)饋入反應器(2)中，自該反應器(2)獲得產物流(3)。自(3)中分離出一部分(4)，獲得一部分(5)，將(5)在熱交換器(6)中冷卻且隨後與進料流(1)逆向混合。

圖 6：展示三個串聯耦接之絕熱固定床軸式反應器(1)、(3)及(5)之串接及用於中間冷卻之熱交換器(2)及(4)及用於最終冷卻之熱交換器(6)。(GII)係作為進料流(7)饋入第一反應器(1)中。自用於最終冷卻之熱交換器獲得產物流(8)。

圖 7：展示引入含氧氣之物流(O)的絕熱固定床反應器(R)。物流(O)在饋入反應器中之前與氫氣(H)混合。在熱交換器(E)中使用基本上不含氧氣之反應器流出物(P)加熱物流(O)。當在(R)中以連續製程開始反應時，無流出物可用於加熱物流(O)。出於此目的，在電熱交換器(C)中電加熱(O)。

圖 8：展示在反應器出口處所量測之丙烯、丙烷、氧氣之體積分數與操作時間的關係，其為藉由與氫氣反應而使混合物GII中所包含之氧氣還原之實例2的實驗結果。在圖8中，符號▲ ◇ ●代表反應器輸出流中之組分氧氣、丙烷及

丙烯以 vol.% 表示之濃度，如由氣相層析所量測，且 TOS 代表在用新鮮催化劑起動後所量測之「運作時間」。

【主要元件符號說明】

1	饋入混合物 / 進料流 / 絕熱固定床軸式反應器 / 第一反應器
2	獲得產物流 / 反應器 / 熱交換器
3	空氣 / 產物流 / 絕熱固定床軸式反應器
4	一部分 / 熱交換器
5	一部分 / 絕熱固定床軸式反應器
6	熱交換器
7	進料流
8	產物流
C	電熱交換器
E	熱交換器
H	氫氣
M	螺旋槳
O	含氧氣之物流
P	反應器流出物
R	絕熱固定床反應器

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： 99115164

※申請日： 99. 5. 12

※IPC 分類： C01D 3/12 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C01D 3/36 (2006.01)

製造環氧丙烷之方法

C01D 3/34

PROCESS FOR PRODUCING PROPYLENE OXIDE

(2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種製造環氧丙烷之方法，其包含：使丙烯與過氧化氫在催化劑存在下反應，得到包含環氧丙烷、未反應之丙烯及氧氣之混合物(GI)；自混合物(GI)分離環氧丙烷，得到包含丙烯及氧氣之混合物(GII)；及將氫氣添加至混合物(GII)中且藉由與氫氣在包含呈元素及/或氧化形式之銅於載體上的催化劑存在下反應而使混合物(GII)中所含之氧氣至少部分地還原，其中以整個催化劑計且按CuO計算，銅係以30 wt.%至80 wt.%之量存在於該載體上。

三、英文發明摘要：

A process for producing propylene oxide comprising reacting propene with hydrogen peroxide in the presence of a catalyst to give a mixture (GI) comprising propylene oxide, unreacted propene, and oxygen; separating propylene oxide from mixture (GI) to give a mixture (GII) comprising propene and oxygen; and adding hydrogen to mixture (GII) and reducing the oxygen comprised in mixture (GII) at least partially by reaction with hydrogen in the presence of a catalyst comprising copper in elemental and/or oxidic form on a support, wherein copper is present on the support in an amount of 30 to 80 wt.-% based on the whole catalyst and calculated as CuO.

七、申請專利範圍：

1. 一種製造環氧丙烷之方法，其包含
 - (I) 使丙烯與過氧化氫在催化劑存在下反應，得到包含環氧丙烷、未反應之丙烯及氧氣之混合物(GI)；
 - (II) 自混合物(GI)中分離環氧丙烷，得到包含丙烯及氧氣之混合物(GII)；
 - (III) 將氫氣添加至混合物(GII)中且藉由與氫氣在包含呈元素及/或氧化形式之銅於載體上的催化劑存在下反應而使混合物(GII)中所包含之氧氣至少部分地還原，其中以該整個催化劑計且按CuO計算，銅係以30 wt.%至80 wt.%之量存在於該載體上。
2. 如請求項1之方法，其中在(III)所用之該催化劑中，以該整個催化劑計且按CuO計算，銅以40 wt.%至50 wt.%之量存在。
3. 如請求項1或2之方法，其中(III)中所用之該催化劑之載體為一種無機物質，其包含矽、氧及至少一種選自由鹼金屬及鹼土金屬組成之群之元素。
4. 如請求項1或2中任一項之方法，其中以該載體之總重量計，該載體包含至少99 wt.%之矽酸鎂。
5. 如請求項1或2中任一項之方法，其中銅為(III)所用之該催化劑中唯一具有催化活性之金屬。
6. 如請求項1或2中任一項之方法，其中(III)中所用之該催化劑進一步包含至少一種選自由以下組成之群的促進劑：Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、

- V、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn及其混合物。
7. 如請求項1或2中任一項之方法，其中在(I)中，使丙烯與過氧化氫在含鈦之沸石催化劑存在下且在作為溶劑之甲醇存在下反應。
 8. 如請求項1或2之方法，其中該混合物(GII)另外包含丙烷。
 9. 如請求項8之方法，其中該混合物(GII)包含1.0 wt.%至5 wt.%之氧氣、85 wt.%至97.5 wt.%之丙烯及0.5 wt.%至10 wt.%之丙烷，各情況皆以該混合物(GII)之總重量計。
 10. 如請求項1或2中任一項之方法，其中在(III)中，氫氣的添加量應使得氫氣與氧氣之莫耳比在0.1:1至4.5:1之範圍內。
 11. 如請求項1或2中任一項之方法，其中在(III)中，該還原反應係在100°C至500°C、較佳175°C至250°C之溫度及0.1至100巴、較佳10至20巴之壓力下進行。
 12. 如請求項1或2中任一項之方法，其中至少部分地使用(III)所產生之該混合物(GIII)以將該混合物(GII)至少部分地加熱至150°C至300°C之溫度。
 13. 如請求項1或2中任一項之方法，其中(III)所產生之該混合物(GIII)具有至多800 ppm之氧氣含量。
 14. 如請求項1或2中任一項之方法，其中至少步驟(III)係以連續操作製程進行，其中操作時間為至少200小時，較佳為至少500小時，更佳為至少1000小時。

15. 如請求項1或2中任一項之方法，其另外包含

(IV)自(III)所產生之混合物(GIII)中分離丙烯且將該分離之丙烯再引入(I)中。

16. 如請求項1或2中任一項之方法，其中在步驟(II)與(III)之間，將混合物(GII)自1至5巴之壓力壓縮至15至20巴之壓力。

17. 如請求項1或2中任一項之方法，其包含

(I) 使丙烯與過氧化氫在鈦矽質岩(titanium silicalite)催化劑，較佳在鈦矽質岩-1(TS-1)催化劑存在下反應，得到包含8 wt.%至13 wt.%之環氧丙烷、2 wt.%至7 wt.%之未反應之丙烯、0.01 wt.%至1 wt.%之丙烷及0.02 wt.%至0.5 wt.%之氧氣的混合物(GI)；

(II) 自混合物(GI)中分離環氧丙烷，視情況在至少一個中間步驟後，得到包含85 wt.%至97.5 wt.%丙烯、0.5 wt.%至10 wt.%丙烷及1.0 wt.%至5 wt.%氧氣之混合物(GII)，在各情況下以該混合物(GII)之總重量計；

(III) 將氫氣添加至混合物(GII)中且藉由與氫氣在包含呈元素及/或氧化形式之銅及至少一種促進劑於矽酸鎂載體上之催化劑存在下反應而使混合物(GII)中所包含之氧氣至少部分地還原，該催化劑之BET表面積根據DIN 66131測得為20 m²/g至300 m²/g，且銅含量以該催化劑總重量計且按CuO計算為40 wt.%至50 wt.%，獲得具有至多800 ppm之氧氣含量之混合物

(GIII)；

(IV) 自混合物(GIII)中分離丙烯且將該具有至多 10 ppm 之較佳氧氣含量的分離之丙烯再引入(I)中，

其中在(III)中，該還原反應係在 175°C 至 250°C 之溫度下及 10 至 20 巴範圍內之壓力下進行，且其中在(III)中，氫氣的添加量應使得氫氣與氧氣之莫耳比在 0.3:1 至 3.5:1 之範圍內。

八、圖式：

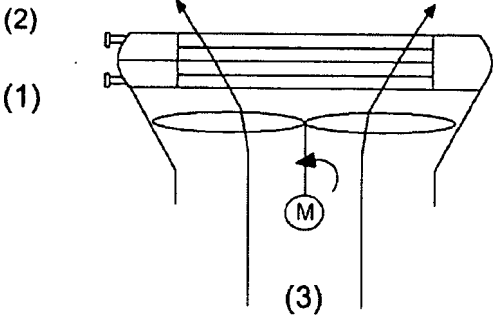


圖1

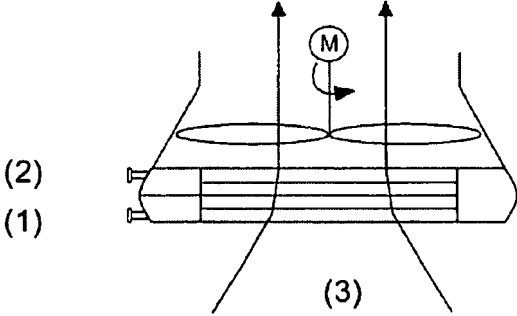


圖2

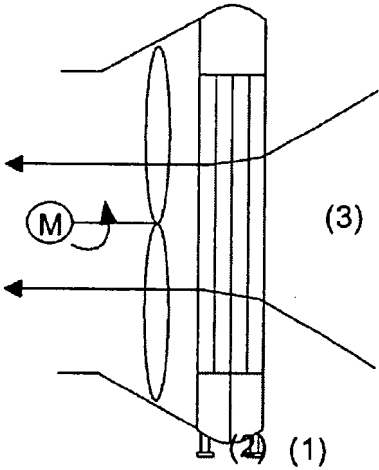


圖 3

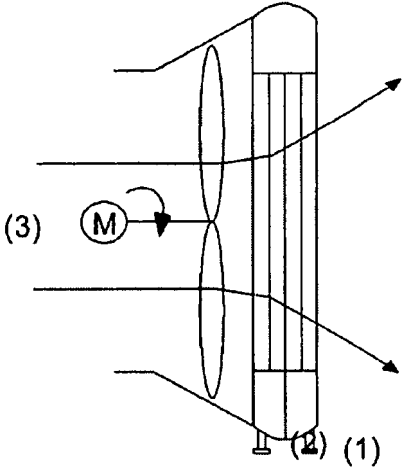


圖4

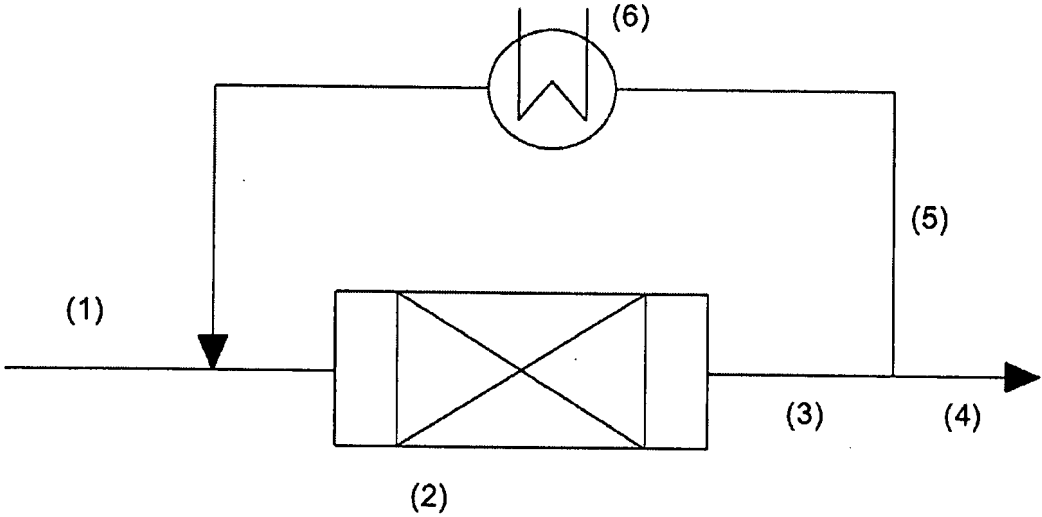


圖5

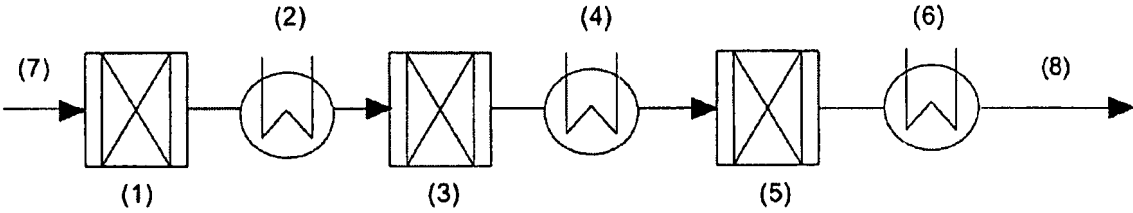


圖 6

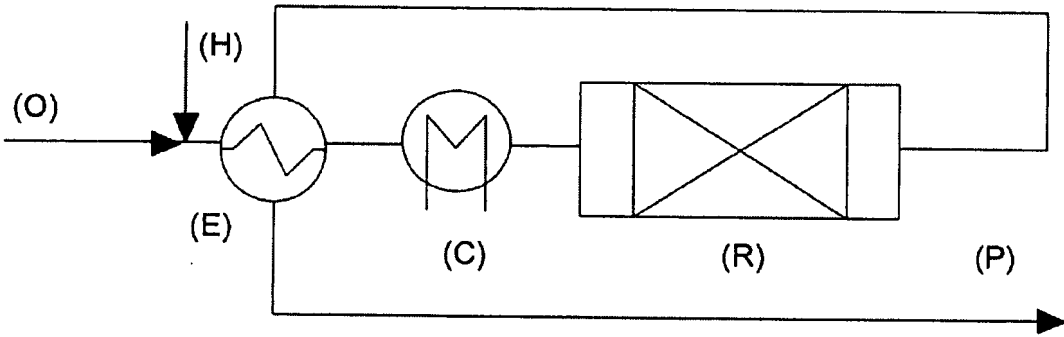


圖 7

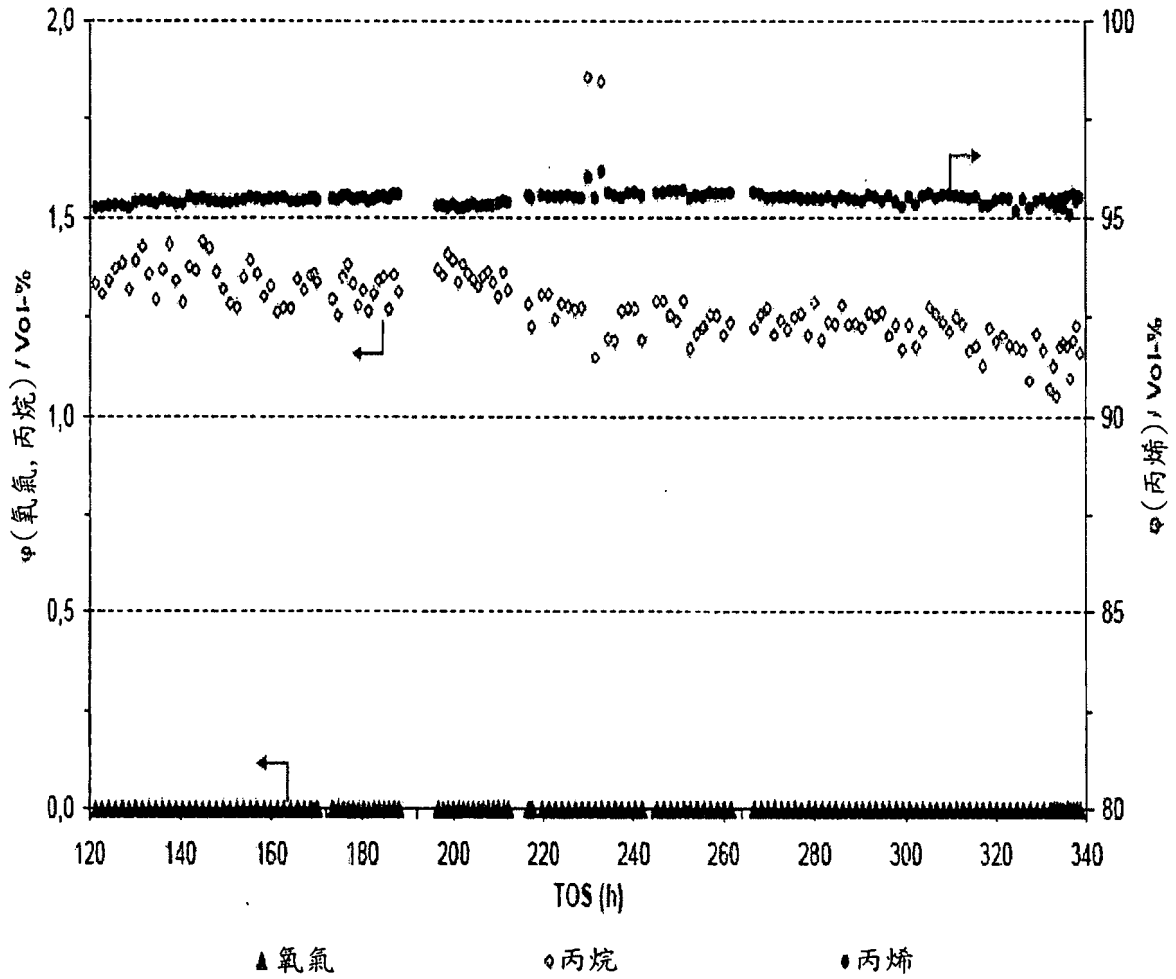


圖 8

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	饋入混合物
2	獲得產物流
3	空氣
M	螺旋槳

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)