

發明專利說明書

200602123

(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：94110667

※申請日期：94.3.20

※IPC 分類：B01J 23/66

一、發明名稱：(中文/英文)

製備觸媒之方法、彼等觸媒及其用途

A PROCESS FOR PREPARING A CATALYST, THE CATALYST, AND A
USE OF THE CATALYST

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商蠅殼國際研究所

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

代表人：(中文/英文)

亞伯特斯 威爾海莫斯 強司 希史崔坦

ZEESTRATEN, ALBERTUS WILHELMUS JOANNES

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭海牙市卡爾文拜蘭特倫30號

CAREL VAN BYLANDTLAAN 30 2596 HR THE HAGUE
THE NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 約翰 羅伯特 洛克瑪雅

LOCKEMEYER, JOHN ROBERT

2. 藍道 克雷頓 葉堤

YEATES, RANDALL CLAYTON

國 籍：(中文/英文)

1.-2.均美國 U.S.A.

四、聲明事項：

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

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2004年04月01日；60/558,439

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於製備高選擇性烯烴環氧化作用觸媒之方法、彼等觸媒本身及其中使用彼等觸媒之用於環氧化烯烴之方法。

【先前技術】

在烯烴環氧化作用中，使用銀基觸媒使烯烴與氧反應以形成烯烴環氧化物。烯烴氧化物可與水、醇或胺反應以形成1,2-二醇、1,2-二醇醚或烷醇胺。因此，1,2-二醇、1,2-二醇醚及烷醇胺可以多步驟方法產生，該方法包含烯烴環氧化作用及以水、醇或胺轉化所形成之烯烴氧化物。

習知之銀基觸媒已眾所周知地以低選擇性提供烯烴氧化物。又，在正常運作中觸媒經受與老化相關之效能下降。老化藉由觸媒活性降低表現出來。通常，當觸媒活性降低表現出來時，增加反應溫度以補償活性降低。可增加反應溫度直至其變得不合需要地高，在該時間點下認為觸媒處於其使用期末且將需要交換。

近幾年來已投入許多努力以改良環氧化作用觸媒之效能，例如關於其起始活性及選擇性及關於其穩定性效能（意即其對抗與老化相關之效能下降之抗性）。在某些情況下，已在改良之觸媒組合物中發現解決方案。

舉例而言，新型銀基觸媒對於烯烴氧化物產生具有高選擇性。如US-A-4761394及US-A-4766105中所揭示，該等所謂的高選擇性觸媒可包含銀作為其活性組份及一或多種

高選擇性促進劑，例如包含銻之組份及銻共促進劑。

特定言之，高選擇性觸媒在正常運轉中經受與老化相關之效能下降且其傾向於較習知觸媒更頻繁地進行交換。不言而喻自經濟觀點來看非常需要盡可能地延長高選擇性觸媒之使用期。

【發明內容】

本發明提供在承載體上製備包含銀、銻組份及銻共促進劑之觸媒之方法，該方法包含：

- 在將銀沉積至承載體上之前或同時，將銻共促進劑沉積至承載體上，及
- 在將銀沉積至承載體上之後，將銻組份沉積至承載體上。

本發明亦提供包含沉積於承載體上之銀、銻組份及銻共促進劑之觸媒，該觸媒可以根據本發明之製備觸媒之方法獲得。

本發明亦提供藉由在以根據本發明之製備觸媒方法可獲得之觸媒存在下使烯烴與氧反應來製備烯烴氧化物之方法。

本發明亦提供使用烯烴氧化物製造1,2-烷二醇、1,2-烷二醇醚或1,2-烷醇胺之方法，其包含將烯烴氧化物轉化成1,2-烷二醇、1,2-烷二醇醚或1,2-烷醇胺，其中烯烴氧化物已以根據本發明之製備烯烴氧化物之方法獲得。

【實施方式】

當根據本發明製備觸媒時，對比於當藉由將銻共促進劑

與銻組份同時沉積至承載體上來製備觸媒時所獲得之效能，達成觸媒效能中之優點。例如，該優點可於改良之觸媒活性及改良之對抗效能下降之抗性(尤其是活性及選擇性)中發現。

US-A-4766105討論可在添加銀的同時、之前或之後、或在添加銻共促進劑的同時、之前或之後沉積銻的可能性。US-A-4766105敘述在其他實例中可於承載體上發現銻及銻共促進劑且在觸媒上發現銻。應瞭解由於在添加銀的同時、之前或之後將銻沉積至承載體上，因而可在觸媒上發現銻。US-A-4766105中無任何內容提出或教示將銀、銻及銻共促進劑沉積至承載體上之順序有可能影響觸媒效能。

用於本發明中之承載體可基於範圍廣泛之材料。該等材料可為天然或人造無機材料且其可包括耐火材料、碳化矽、黏土、沸石、木炭及諸如碳酸鈣之鹼土金屬碳酸鹽。較佳者為諸如氧化鋁、氧化鎂、氧化鋯及二氧化矽之耐火材料。最佳材料為 α -氧化鋁。承載體相對於承載體重量通常包含至少85重量%、更典型地為90重量%、尤其為95重量%的 α -氧化鋁，通常高達99.9重量%的 α -氧化鋁。 α -氧化鋁承載體之其他組份例如可包含二氧化矽、諸如鈉及/或鉀組份之鹼金屬組份、及/或諸如鈣及/或鎂組份之鹼土金屬組份。

承載體之表面積相對於承載體重量可適當地為至少0.1平方公尺/公克、較佳為至少0.3平方公尺/公克、更佳為至少0.5平方公尺/公克且尤其為至少0.6平方公尺/公克；且表

面積相對於承載體重量可適當地為至多 10 平方公尺/公克、較佳為至多 5 平方公尺/公克且尤其為至多 3 平方公尺/公克。應瞭解本文所用之"表面積"係關於由 Journal of the American Chemical Society 60(1938)第 309-316 頁中所描述之 B.E.T.(Brunauer, Emmett 及 Teller)方法所測定之表面積。高表面積之承載體提供改良之運作效能及穩定性，尤其是當其為視情況另外包含二氧化矽、鹼金屬及/或鹼土金屬組份之 α -氧化鋁承載體時。

承載體之水吸收度通常在 0.2 至 0.8 公克/公克之範圍內，較佳在 0.3 至 0.7 公克/公克之範圍內。鑒於銀及另外元素(若存在)藉由浸漬更有效地沉積至承載體上，其有利於較高之水吸收度。然而，在較高之水吸收度下，承載體或自其中製造之觸媒可具有較低之抗壓強度。如本文所使用，認為已根據 ASTM C20 量測了水吸收度，且將水吸收度表示為相對於承載體重量可吸收至承載體孔隙中的水重量。

承載體通常為煨燒(意即燒結)承載體，較佳為成型體形式，其尺寸通常係由其預定沉積於其中的反應器之尺度來決定。然而，通常發現使用粒子非常便利，諸如使用粉狀粒子、梯形體、圓柱體、鞍狀體、球狀體、環狀體及其類似形式之成型體。圓柱體可為實心或中空、直線狀或彎曲，且其長度與橫截面尺度可大致相同且為 5 至 15 毫米。

若在將觸媒成份沉積至承載體上之前洗滌承載體，則可提高觸媒效能。另一方面，未經洗滌之承載體亦可成功使用。適用於洗滌承載體之方法包含用熱去礦物質水以連續

方式洗滌承載體，直至排出水之電導率不再降低。去礦物質水之適當溫度在80至100°C之範圍內，例如90°C或95°C。或者，可以鹼且隨後以水洗滌承載體。可參考US-B-6368998，其以引用的方式併入本文中。

洗滌係用以自承載體移除可溶性殘餘物，尤其是可作為承載體之硝酸可萃取性組份進行量測的可溶性殘餘物。用於量測硝酸可萃取性組份含量之方法包括藉由將10公克之承載體樣品與100毫升份的10重量%硝酸一起煮沸30分鐘(1個大氣壓，意即101.3千帕)來進行萃取，及藉由使用諸如原子吸收光譜法之已知方法於經組合萃取物中測定相關組份。參考US-A-5801259，其以引用的方式併入本文中。用於本發明中之承載體或更典型地用於製備用於自烯烴及氧製備烯烴氧化物之銀基觸媒的承載體相對於承載體重量通常具有以百萬分率計(ppmw)之如下硝酸可萃取性組份含量(金屬或SiO₂之重量)：

鈉：少於500 ppmw，較佳少於400 ppmw，及/或

鉀：少於150 ppmw，較佳少於100 ppmw，及/或

鈣：少於400 ppmw，較佳少於300 ppmw，及/或

鋁：少於1100 ppmw，較佳少於800 ppmw，及/或

矽酸鹽：少於1000 ppmw，較佳少於800 ppmw。

若承載體為煅燒承載體(尤其為 α -氧化鋁承載體)，則再煅燒承載體可為降低承載體之硝酸可萃取性組份含量之替代方法。適當地，煅燒作用係藉由將承載體前驅體於1000至1600°C、較佳為1200°C至1500°C之範圍內的溫度下加熱

來進行，通常持續1至50小時且更典型地為10至40小時之時期。適當地，再煅燒作用可藉由在與煅燒作用中相類似之溫度下加熱承載體且持續類似時期來進行。再煅燒條件之嚴格程度較佳略遜於煅燒條件，例如其中溫度低出50°C或100°C及/或時間更短。煅燒作用或再煅燒作用中所應用之氣氛並不關鍵。舉例而言，可應用諸如氮或氫之惰性氣氛，或可應用諸如空氣或空氣與氮之混合物的含氧氣氛。

其中，在一較佳實施例中，可在將觸媒成份沉積至承載體上之前將鹼(下文稱為"第一鹼")沉積至承載體上。第一鹼適當地具有25°C下量測於水中至多3.5之 pK_b ， pK_b 較佳至多為2，更佳至多為1。適當之第一鹼可為氫氧化物，例如氫氧化鋰或通常為四甲基氫氧化銨或四乙基氫氧化銨的氫氧化四級銨；或通常為甲醇鋰或三甲醇鋁之烷醇鹽。第一鹼之量可為高達1000毫莫耳/公斤承載體，例如在0.5至500毫莫耳/公斤承載體之範圍內，較佳在1至100毫莫耳/公斤之範圍內，更佳在5至50毫莫耳/公斤之範圍內，例如10、14、20或30毫莫耳/公斤。

熟練者應瞭解鹼可為具有多個鹼性官能基之多元鹼。舉例而言，鹼可為二鹼性或三鹼性。多元鹼性化合物之鹼特性可使用一個以上之 pK_b 值加以規定。如本文中所使用，應瞭解在多元鹼性化合物之狀況下具有所規定 pK_b 之鹼的莫耳數包括具有所規定 pK_b 值之鹼性官能基的總毫莫耳數。

可藉由以含有足量第一鹼之溶液浸漬承載體將第一鹼沉

積至該承載體上。在浸漬之後，可將承載體在通常至多 300°C、較佳至多 250°C、更佳至多 200°C 之溫度下且適當地在至少 20°C、較佳至少 50°C、更佳至少 80°C 之溫度下進行乾燥，適當地持續至少 1 分鐘、較佳至少 2 分鐘之時期且適當地持續至多 60 分鐘、較佳至多 30 分鐘，更佳至多 15 分鐘之時期。可考慮應用更嚴格之條件(高達如上文所述之煅燒條件)補充或代替用於乾燥之所述條件。

本文所述之浸漬溶液之體積可為使承載體浸漬至已達到承載體微濕點的體積。或者，可使用更大體積且可(例如)藉由傾析或離心自該濕承載體移除過剩溶液。其中，浸漬溶液可包含諸如甲醇或乙醇之醇性稀釋劑，或其可為水性。此包括可使用混合稀釋劑。

此項技術中已知之銀基觸媒之製備及已知方法適用於製備根據本發明之觸媒。將銀沉積至承載體上之方法包括以含有陽離子銀之銀化合物浸漬承載體及執行可形成金屬銀粒子之還原作用。例如可參考 US-A-5380697、US-A-5739075、EP-A-266015 及 US-B-6368998，該等 US 專利案以引用的方式併入本文中。一般而言，在本發明之正常實施中，在將銀金屬沉積至承載體上之前或同時將銻共促進劑沉積至承載體上，且在將至少一部分銀金屬沉積至承載體上之後將銻組份沉積至承載體上。

將陽離子銀還原為金屬銀之還原作用可於其中乾燥觸媒之步驟中實現，因而使得還原作用不需要獨立的製程步驟。若含銀浸漬溶液包含諸如下文實例中所述之草酸鹽之

還原劑，則可為以上狀況。該乾燥步驟適當地在至多 300°C、較佳至多 280°C、更佳至多 260°C 之反應溫度下且適當地在至少 200°C、較佳至少 210°C、更佳至少 220°C 之反應溫度下進行，適當地持續至少 1 分鐘、較佳至少 2 分鐘之時期且適當地持續至多 20 分鐘、較佳至多 15 分鐘、更佳至多 10 分鐘之時期。

其中，在一較佳實施中，含銀浸漬溶液包含附加鹼(下文稱為"第二鹼")，通常為具有 25°C 下所量測之至多 3.5、較佳至多 2、更佳至多 1 之 pK_b 的鹼。適當之第二鹼可為氫氧化物，例如氫氧化鋰或通常為四甲基氫氧化銨或四乙基氫氧化銨之氫氧化四級銨；或通常為甲醇鋰或三甲醇鋁之烷醇鹽。浸漬溶液之 pH 值較佳為至少 13.2，更佳為至少 14，尤其為至少 14.5。如本文中所使用，"pH 值"為 20°C 下所量測之 pH 值。量測 pH 值可不同於真實 pH 值，因為經量測 pH 值之溶液的介質可不為水性。可將第二鹼以 1 至 1000 毫莫耳/公斤承載體之範圍內、較佳在 5 至 500 毫莫耳/公斤之範圍內、更佳在 10 至 100 毫莫耳/公斤之範圍內的量(例如 50 或 75 毫莫耳/公斤)添加至浸漬溶液中。

第二鹼可與或不與第一鹼相同。可獨立於是否將第一鹼沉積至承載體上而將第二鹼沉積至承載體上。可獨立於是否將第二鹼沉積至承載體上而將第一鹼沉積至承載體上。

藉由使用相對於觸媒重量至少為 10 公克/公斤的觸媒銀含量獲得可觀之觸媒活性。觸媒較佳包含相對於觸媒重量

其量為50至500公克/公斤、更佳為100至400公克/公斤、例如105公克/公斤或120公克/公斤或190公克/公斤或250公克/公斤或350公克/公斤的銀。銀化合物可以足以及在單次銀沉積中提供具有本文所揭示之銀含量之觸媒的量用於浸漬溶液中。在該種狀況下，可在單次銀沉積之前或同時沉積銻共促進劑且可在沉積銀之後沉積銻組份。

特定言之在具有相對高之銀含量(例如基於全部觸媒在150至500公克/公斤、尤其為200至400公克/公斤之範圍內)之觸媒的製備中，應用多次銀沉積可能是有利的。可將銀以三份或三份以上且較佳地以兩份來沉積。舉例而言，一部分銀可與銻共促進劑之沉積一起沉積，且另一部分可與銻組份之沉積一起沉積。或者，一份銀可與銻共促進劑之沉積一起沉積，第二份銀可進行沉積，且隨後第三份銀可與銻組份一起沉積。又或者，一部分銀可與銻共促進劑之沉積一起沉積，第二份可與銻組份之沉積一起沉積，且第三份可與另外銻組份之沉積一起沉積。在不希望為理論所束縛之情況下，咸信在其中與一部分銀沉積的同時沉積摻雜劑(例如銻組份及/或銻共促進劑)之實施例中，與獨立於銀沉積進行沉積相比將達成摻雜劑於承載體上更為有利之分佈。該等實施例因此較佳，因為其將得到更好之觸媒。可經各種沉積來分配銀，使得在各沉積中使用相同銀濃度之銀溶液。然而，較佳的是在後次沉積中使用較前次沉積具有更高銀濃度之銀溶液。

以相對於觸媒重量之銻量計算，銻組份通常可以至少

0.01毫莫耳/公斤、更典型地為至少0.1毫莫耳/公斤且較佳為至少0.5毫莫耳/公斤的量存在。以相對於觸媒重量之銻量計算，銻組份可以至多50毫莫耳/公斤、較佳至多10毫莫耳/公斤、更佳至多5毫莫耳/公斤的量存在。可沉積至承載體上之銻組份之形式對本發明並不重要。例如，銻組份可適當地作為氧化物或作為鹽或酸形式之氧陰離子提供，例如作為銻酸鹽或高銻酸鹽。銻組份可以足以提供具有本文所揭示之銻組份含量之觸媒的量用於本發明中。

銻共促進劑可適當地選自包含一或多種鎢、鉻、鉬、硫、磷、硼及其混合物之組份。銻共促進劑較佳係選自包含一或多種鎢、鉻、鉬、硫及其混合物之組份。尤其較佳的是銻共促進劑包含鎢組份。

以相對於觸媒重量之元素(即全部鎢、鉻、鉬、硫、磷及/或硼)計算，銻共促進劑通常可以至少0.01毫莫耳/公斤、更典型地為至少0.1毫莫耳/公斤且較佳為至少0.5毫莫耳/公斤的總量存在。銻共促進劑可以基於相同基礎至多50毫莫耳/公斤、較佳至多10毫莫耳/公斤、更佳至多5毫莫耳/公斤的總量存在。在本發明之實施中，在沉積銻組份之前將至少一部分銻共促進劑沉積至承載體上。可沉積至承載體上之銻共促進劑之形式對本發明並不重要。例如，其可適當地作為氧化物或作為鹽或酸形式之氧陰離子提供，例如作為硫酸鹽、硼酸鹽或鉬酸鹽。銻共促進劑可以足以提供具有本文所揭示之銻共促進劑含量之觸媒的量用於本發明中。

觸媒較佳包含銀、銻組份、銻共促進劑及包含另外元素之組份。合格之另外元素可選自下列各物之群：氮、氟、鹼金屬、鹼土金屬、鈦、鉛、鋳、釩、鉍、鈦、鉭、鈮、鎳、鎳及鍍及其混合物。鹼金屬較佳係選自鋰、鉀、銣及銶。鹼金屬最佳為鋰、鉀及/或銶。鹼土金屬較佳係選自鈣及鎂。以基於觸媒重量之元素計算，另外元素通常以0.01至500毫莫耳/公斤、更典型地為0.05至100毫莫耳/公斤的總量存在於觸媒中。當可能時，包含另外元素之組份可適當地作為氧化物或作為鹽或酸形式之氧陰離子提供，例如作為硫酸鹽、硝酸鹽、亞硝酸鹽、硼酸鹽或鉬酸鹽。鹼金屬或鹼土金屬之鹽是適當的。包含另外元素之組份可以足以提供具有本文所揭示之另外元素含量之觸媒的量用於本發明中。可在銀沉積之前、同時或之後；在銻組份沉積之前、同時或之後；及/或在銻共促進劑沉積之前、同時或之後將包含另外元素之組份沉積至承載體上。

觸媒之鹼金屬組份含量通常影響觸媒在自烯烴及氧製備烯烴氧化物中的效能。在一態樣中，效能可與失控反應條件以外運作觸媒之能力(即總體氧轉化率及局部非常高之觸媒溫度)相關。在以相對於觸媒重量之銻量計算、具有少於1.5毫莫耳/公斤、尤其少於1毫莫耳/公斤之銻組份含量的觸媒之某些相關實施例中，可以高於關於活性及選擇性之最佳觸媒效能所需量的量(例如，以700 ppmw代替500 ppmw，其係以相對於觸媒重量之銻重量計)應用銻組份，如此失控反應條件更加易於避免。

如本文中所使用，認為存在於觸媒中之鹼金屬的量為在100°C下以去離子水可自觸媒萃取之鹼金屬量。萃取方法包括藉由在100°C下於20毫升份之去離子水中加熱10公克之觸媒樣品持續5分鐘來萃取觸媒樣品三次，及藉由使用諸如原子吸收光譜法之已知方法於經組合萃取物中測定相關金屬。

如本文中所使用，認為存在於觸媒中之鹼土金屬的量為在100°C下以去離子水中之10重量%硝酸自觸媒萃取之鹼土金屬量。萃取方法包括藉由將10公克之觸媒樣品與100毫升份之10重量%硝酸一起煮沸30分鐘(1個大氣壓，意即101.3千帕)來進行萃取，及藉由使用諸如原子吸收光譜法之已知方法於經組合萃取物中測定相關金屬。參考US-A-5801259，其以引用的方式併入本文中。

儘管本發明之環氧化製程可以多種方式進行，但較佳的是作為氣相製程進行，意即其中原料以氣相形式與通常處於填充床中之作為固體材料存在之觸媒相接觸的製程。該製程通常作為連續製程進行。

用於本發明之環氧化製程中之烯烴可為任何烯烴，諸如芳族烯烴如苯乙烯或二烯烴(無論是否共軛)如1,9-癸二烯或1,3-丁二烯。烯烴通常為諸如2-丁烯或異丁烯之單烯烴。烯烴較佳為諸如1-丁烯或丙烯之單- α -烯烴。最佳烯烴為乙烯。

原料中之烯烴濃度可於廣泛範圍內進行選擇。原料中之烯烴濃度相對於全部原料通常將為至多80莫耳%。其基於

相同基礎較佳將在0.5至70莫耳%、尤其為1至60莫耳%之範圍內。如本文中所未使用，認為原料為與觸媒相接觸之組合物。

本發明之環氧化製程可基於空氣或基於氧，參見 "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology"，第3版，第9卷，1980，第445-447頁。在基於空氣之製程中使用空氣或經氧濃化之空氣作為氧化劑源，而在基於氧之製程中使用高純度(至少95莫耳%)氧作為氧化劑源。目前大多數環氧化作用設備皆基於氧且此為本發明之一較佳實施例。

原料中之氧濃度可於廣泛範圍內進行選擇。然而，實務上通常以避免可燃狀態之濃度使用氧。所用之氧濃度通常將在全部原料之1至15莫耳%、更典型地為2至12莫耳%之範圍內。

為保持處於可燃狀態以外，當烯烴濃度增加時可降低原料中之氧濃度。實際之安全運作範圍以及原料組合物亦取決於諸如反應溫度及壓力之反應條件。

有機鹵化物可作為反應改質劑存在於原料中，其係用於增加選擇性、抑制相對於烯烴氧化物之所要形成作用而言不合需要的形成二氧化碳及水的烯烴或烯烴氧化物之氧化作用。有機鹵化物尤其為有機溴化物且更尤其為有機氯化物。較佳之有機鹵化物為含氯烴或含溴烴。其更佳係選自下列各物之群：氯甲烷、氯乙烷、二氯乙烷、二溴乙烷、氯乙烯或其混合物。最佳者為氯乙烷及二氯乙烷。

當有機鹵化物相對於全部原料以低濃度用於原料中時

(例如至高達0.01莫耳%)，其通常有效作為反應改質劑。尤其當烯烴為乙烯時，較佳的是有機鹵化物以相對於全部原料為至多 50×10^{-4} 莫耳%、尤其為至多 20×10^{-4} 莫耳%、更尤其為至多 15×10^{-4} 莫耳%且相對於全部原料較佳為至少 0.2×10^{-4} 莫耳%、尤其為至少 0.5×10^{-4} 莫耳%、更尤其為至少 1×10^{-4} 莫耳%之濃度存在於原料中。

除烯烴、氧及有機鹵化物之外，原料亦可含有一或多種可選組份，例如二氧化碳、惰性氣體及飽和烴。二氧化碳為環氧化製程中之副產物。然而，二氧化碳通常對觸媒活性具有不利效應。通常避免相對於全部原料的原料中之二氧化碳濃度超過25莫耳%，較佳避免超過10莫耳%。可使用相對於全部原料低至1莫耳%或更低(例如0.5莫耳%)之二氧化碳濃度。諸如氮或氫之惰性氣體可以30至90莫耳%、通常為40至80莫耳%之濃度存在於原料中。適當之飽和烴為甲烷及乙烷。若存在飽和烴，則其可以相對於全部原料高達80莫耳%、尤其高達75莫耳%的量存在。其通常以至少30莫耳%、更通常為至少40莫耳%的量存在。可將飽和烴添加至原料中以增加氧可燃性極限。

環氧化製程可使用選自廣泛範圍之反應溫度來進行。反應溫度較佳在150至340°C之範圍內，更佳地在180至325°C之範圍內。

為降低觸媒之鈍化效應，可逐漸或以複數個步驟提高反應溫度，例如以0.1至20°C、尤其為0.2至10°C、更尤其為0.5至5°C之步驟。反應溫度之總體增加可在10至140°C、

更典型地為20至100°C之範圍內。反應溫度通常可自150至300°C、更典型地為200至280°C之範圍內之等級(當使用新鮮觸媒時)上升至230至340°C、更典型地為240至325°C之範圍內之等級(當觸媒由於老化因而活性降低時)。

環氧化製程較佳在1000至3500千帕之範圍內的反應器入口壓力下進行。"GHSV"或氣體每小時空間速度為在正常溫度及壓力(0°C, 1個大氣壓, 即101.3千帕)下每小時傳經一單位體積之填充觸媒的單位體積氣體。當環氧化製程為包括填充觸媒床之氣相製程時, GHSV較佳在1500至10000 Nl/(l.h)之範圍內。該製程較佳以每小時每立方英尺觸媒產生0.5至10千莫耳烯烴氧化物、尤其為每小時每立方英尺觸媒產生0.7至8千莫耳烯烴氧化物之範圍內之工作速率進行, 例如每小時每立方英尺觸媒產生5千莫耳烯烴氧化物。

可藉由使用此項技術中已知之方法自反應混合物回收所產生之烯烴氧化物, 例如藉由於水中吸收來自反應器出口之烯烴氧化物且視情況藉由蒸餾自水溶液回收烯烴氧化物。可將至少一部分含有烯烴氧化物之水溶液用於隨後將烯烴氧化物轉化成1,2-二醇、1,2-二醇醚或烷醇胺之製程中。

可將環氧化製程中所產生之烯烴氧化物轉化成1,2-二醇、1,2-二醇醚或烷醇胺。

形成1,2-二醇或1,2-二醇醚之轉化作用例如可包含適當地使用酸性或鹼性觸媒使烯烴氧化物與水反應。舉例而

言，為主要製造1,2-二醇及較少之1,2-二醇醚，可在50-70°C及100千帕絕對壓力下、在酸觸媒(例如基於全部反應混合物0.5-1.0重量%之硫酸)存在下於液相反應中、或者在130-240°C及2000-4000千帕絕對壓力下於氣相反應中(較佳不存在觸媒)將烯烴氧化物與十倍莫耳過量之水反應。若水部份降低，則反應混合物中之1,2-二醇醚部份增加。如此產生之1,2-二醇醚可為二醚、三醚、四醚或隨後之醚。替代1,2-二醇醚可藉由以醇置換至少一部分水而以諸如甲醇或乙醇之醇(尤其主要為醇)轉化烯烴氧化物來製備。

形成烷醇胺之轉化作用可包含使烯烴氧化物與諸如氨、烷基胺或二烷基胺之胺反應。可使用無水氨或含水氨。通常使用無水氨以有利於產生單烷醇胺。對於適用於將烯烴氧化物轉化成烷醇胺之方法而言，例如可參考US-A-4845296，其以引用的方式併入本文中。

1,2-二醇及1,2-二醇醚可用於多種工業應用中，例如用於食品、飲料、菸草、化妝品、熱塑性聚合物、固化樹脂系統、清潔劑、熱傳遞系統等領域中。例如，烷醇胺可用於處理("脫硫")天然氣。

除非另有規定，否則本文所提及之有機化合物(例如烯烴、1,2-二醇、1,2-二醇醚、烷醇胺及有機鹵化物)通常具有至多40個碳原子，更典型地為至多20個碳原子，尤其為至多10個碳原子，更尤其為至多6個碳原子。如本文中所定義，碳原子數目(意即碳數目)之範圍包括對範圍界限規定之數目。

已對本發明作出概述，可藉由參考下列實例來獲得進一步之瞭解，除非另有規定，否則該等實例僅係用於說明目的且並不意欲具有限制性。

實例

表I展現用於製備如此等實例中所述之觸媒之承載體I的特性及幾何組態之相關資訊。承載體II表示用於本發明中之另一適當承載體。

表 I

	承載體I	承載體II
特性		
水吸收度(%)	46.5	50.4
整體填料密度(公斤/立方英尺)	843	788
ASTM損耗量(%)	14.7	16.5
平均平板抗壓強度(N)	130	180
表面積(平方英尺/公克)	0.77	0.78
幾何組態		
標稱尺寸(毫米)	8	8
平均長度(毫米)	7.7	7.7
長度範圍(毫米)	6.6-8.6	6.6-8.6
直徑(毫米)	8.6	8.6
孔徑(毫米)	1.02	1.02
長度/外徑之比率	0.90	0.90

觸媒製備

觸媒 A(用於對照)：

以兩個浸漬步驟製備觸媒 A：第一步驟包括以銀且不以摻雜劑進行浸漬，第二步驟包括以銀及摻雜劑進行浸漬。首先以 204 公克比重為 1.53 公克/毫升之銀溶液浸漬大約 120 公克承載體 I。不將摻雜劑添加至銀溶液中。將承載體 I 於 20 毫米汞柱下抽空 1 分鐘且在真空下將浸漬溶液添加至承

載體I中，接著釋放真空且允許載體與液體接觸3分鐘。接著將經浸漬之承載體I於500 rpm下離心2分鐘以移除過量液體。隨後，將經浸漬之承載體I置於振動震盪器中且在250°C下於流動空氣中乾燥7分鐘。所得之經乾燥觸媒A前驅體含有大約17重量%之銀。接著以第二種溶液浸漬經乾燥之觸媒A前驅體，該溶液係藉由將191.0公克比重為1.53公克/毫升之銀儲備溶液與0.2915公克NH₄ReO₄於2公克1:1 EDA/H₂O中之溶液、溶解於2公克1:1氨/水中之0.0678公克偏錳酸銨及溶解於水中之0.3747公克LiNO₃相混合來製得。添加額外之水將溶液比重調整至1.48公克/毫升。將50公克該經摻雜溶液與0.1397公克45.4重量%之CsOH溶液混合。使用此最終浸漬溶液製備觸媒A。將含有30公克觸媒A前驅體之燒瓶於20毫米汞柱下抽空1分鐘且在真空下添加最終浸漬溶液，接著釋放真空且允許前驅體與液體接觸3分鐘。接著將經浸漬之前驅體於500 rpm下離心2分鐘以移除過量液體。隨後，將觸媒A置於振動震盪器中且在250°C下於以217 Nml/分鐘之速率流動的空氣中乾燥7分鐘。最終觸媒A之組成為27.3% Ag、550 ppm Cs/公克觸媒、2.4微莫耳Re/公克觸媒、0.60微莫耳W/公克觸媒及12微莫耳Li/公克觸媒。

觸媒B(根據本發明)：

以兩個浸漬步驟製備觸媒B：第一步驟包括以銀及錳摻雜劑進行浸漬，第二步驟包括以銀及其它摻雜劑進行浸漬。首先將偏錳酸銨(0.0639公克)溶解於1公克33重量%之

乙二胺/水混合物中。將此溶液添加至200公克比重為1.523公克/毫升之銀溶液中。以此銀溶液浸漬承載體I，接著根據用於觸媒A前驅體之程式來將其離心且乾燥。所得之經乾燥觸媒B前驅體含有大約16.6重量%之銀。接著以第二種溶液浸漬經乾燥之觸媒B前驅體，該溶液係藉由將200公克比重為1.523公克/毫升之銀儲備溶液與0.2906公克 NH_4ReO_4 於1公克1:1 EDA/ H_2O 中之溶液及溶解於1公克水中之0.3735公克 LiNO_3 相混合來製得。添加額外之水將溶液比重調整至1.49公克/毫升。將50公克該經摻雜溶液與0.1416公克44.6重量%之 CsOH 溶液混合。使用此最終浸漬溶液製備觸媒B。將含有30公克觸媒B前驅體之燒瓶於20毫米汞柱下抽空1分鐘且在真空下將最終浸漬溶液添加至觸媒B前驅體中，接著釋放真空且允許前驅體與液體接觸3分鐘。接著將經浸漬之觸媒B前驅體於500 rpm下離心2分鐘以移除過量液體，且隨後將其置於振動震盪器中且在 250°C 下於以217 Nml/分鐘之速率流動的空氣中乾燥7分鐘。最終觸媒B之組成為27.3% Ag、560 ppm Cs/公克觸媒、2.4微莫耳Re/公克觸媒、0.60微莫耳W/公克觸媒及12微莫耳Li/公克觸媒。

觸媒測試

測試觸媒A及B自含有乙烯及氧的原料產生環氧乙烷之能力。為完成此操作，將含有5.29公克銀的壓碎觸媒樣品各自裝載至6.4毫米(1/4英尺)不銹鋼U型管反應管中。將該管沉浸於熔融金屬浴(熱介質)中且將其埠與氣流系統相

連。調整所用觸媒重量及入口氣流速率以提供 3300 NI/(1.h)之氣體每小時空間速度，其係以未壓碎之觸媒計算。入口氣體壓力為 1550 千帕。在測試前將觸媒於 225°C 下以氮處理 2 小時。測試氣體混合物以"一次穿過"運轉來穿過由 30 體積%之乙烯、8 體積%之氧、5 體積%之二氧化碳、57 體積%之氮及以體積計百萬分之 1.5 至 6.0(ppmv)之氯乙烷所組成的觸媒床。調整氯乙烷濃度以獲得最大選擇性。調整溫度以達成反應器出口中 3.1 體積%之環氧乙烷濃度。

觸媒之起始效能、以莫耳%計之選擇性及以°C計之活性報告於表 II 中。活性為反應器出口中之環氧乙烷濃度為 3.1 體積%時所處之溫度；較低之溫度表示較高之活性。起始效能反映當觸媒在測試起始兩週內迅速移動時的效能等級。

亦在繼續運轉中量測活性及選擇性。在 0.6 千噸/立方英尺及 1.4 千噸/立方英尺觸媒之環氧乙烷累積產量之後所獲得之結果亦報告於表 II 中。

表 II

	選擇性，莫耳%	活性，°C
觸媒A*)		
起始效能	89.0	246
0.6千噸/立方英尺下之效能	88.0	264
1.4千噸/立方英尺之效能	81.0	278
觸媒B**)		
起始效能	87.5	248
0.6千噸/立方英尺下之效能	87.0	254
1.4千噸/立方英尺下之效能	79.5	268
*)用於對照		
**)根據本發明		

使觸媒 A 與觸媒 B 相比較，表明當在兩個浸漬步驟之間對摻雜劑添加進行定序時可在具有可觀起始選擇性的同時維持起始觸媒活性。

在 0.6 千噸/立方英尺及 1.4 千噸/立方英尺之累積環氧乙烷產量下所獲得之觸媒 A 及 B 之效能資料表示觸媒 B 於穩定性方面提供優於觸媒 A 之優點。自表 II 中之資料顯然可見活性穩定性之改良。

儘管已根據當前較佳實施例描述了本發明，但熟習此項技術者可能進行合理之變化及修正。該等變化及修正屬於所述發明及附加專利申請範圍之範疇內。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種在一承載體上製備包含銀、銻組份及銻共促進劑之觸媒之方法，該方法包含：

- 在將銀沉積至該承載體上之前或同時，將該銻共促進劑沉積至該承載體上，及

- 在將銀沉積至承載體上之後，將該銻組份沉積至承載體上；

彼等觸媒；及一種藉由在彼等觸媒存在下使烯烴與氧反應來製備烯烴氧化物之方法。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種在一承載體上製備包含銀、銻組份及銻共促進劑之觸媒之方法，該方法包含：
 - 在將銀沉積至該承載體上之前或同時，將該銻共促進劑沉積至該承載體上，及
 - 在將銀沉積至該承載體上之後，將該銻組份沉積至該承載體上。
2. 如請求項1之方法，其中該銻共促進劑係選自包含鎢、鉻、鉬、硫、磷、硼之一或多者及其混合物、尤其為鎢之組份。
3. 如請求項1或2之方法，其中以相對於該觸媒重量之銻量計算、該銻係以0.01至50毫莫耳/公斤、尤其為0.1至10毫莫耳/公斤之範圍內的量來沉積。
4. 如請求項1至3中任一項之方法，其中以相對於該觸媒重量之元素計算、該銻共促進劑係以0.01至50毫莫耳/公斤、尤其為0.1至10毫莫耳/公斤之範圍內的總量來沉積。
5. 如請求項1至4中任一項之方法，其中銀係相對於該觸媒重量以100至400公克/公斤之範圍內的量來沉積。
6. 一種包含沉積於一承載體上之銀、銻組份及銻共促進劑的觸媒，該觸媒可以如請求項1至5中任一項之製備觸媒之方法獲得。
7. 一種製備烯烴氧化物之方法，其藉由在可以如請求項1至5中任一項之製備觸媒之方法獲得之觸媒存在下使烯

烴與氧反應。

8. 一種使用烯烴氧化物製造1,2-烷二醇、1,2-烷二醇醚或1,2-烷醇胺之方法，其包含將烯烴氧化物轉化成1,2-烷二醇、1,2-烷二醇醚或1,2-烷醇胺，其中該烯烴氧化物已以如請求項7之製備烯烴氧化物之方法製得。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

● 八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)