

發明專利說明書 200728294

(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： 95141797

※ 申請日期： 95.12.20

※IPC 分類：C07D 7/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製備烯烴氧化物或可衍生自烯烴氧化物之化學品之方法

A PROCESS FOR THE PREPARATION OF AN OLEFIN OXIDE OR A
CHEMICAL DERIVABLE FROM AN OLEFIN OXIDE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商蜆殼國際研究所

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 8 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 傑洛 威廉 伯克
BOLK, JEROEN WILLEM
2. 艾洛斯塞斯 尼可拉斯 瑞尼 伯斯
BOS, ALOUISIUS NICOLAAS RENEE
3. 韋恩 艾洛 伊文斯
EVANS, WAYNE ERROL
4. 約翰 羅伯 洛克米爾
LOCKEMEYER, JOHN ROBERT
5. 保羅 麥可 馬可里斯特
MCALLISTER, PAUL MICHAEL
6. 伯納杜斯 法蘭西寇斯 約瑟 瑪莉 雷瑪克
RAMAKERS, BERNARDUS FRANCISCUS JOSEF MARIE
7. 多明尼克 馬利 瑞克
REKERS, DOMINICUS MARIA
8. 馬提斯 約夫 保羅 史拉帕克
SLAPAK, MATHIAS JOZEF PAUL

國 籍：(中文/英文)

1. 荷蘭 THE NETHERLANDS
2. 荷蘭 THE NETHERLANDS
3. 美國 U.S.A.
4. 美國 U.S.A.
5. 美國 U.S.A.
6. 荷蘭 THE NETHERLANDS
7. 荷蘭 THE NETHERLANDS
8. 荷蘭 THE NETHERLANDS

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；2005年12月22日；60/752,974

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】

本發明係關於一種用於烯烴環氧化之方法。本發明亦係關於一種用於製備可衍生自烯烴氧化物之化學品之方法。詳言之，該化學品可為1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯或烷醇胺。

【先前技術】

環氧乙烷及其他烯烴氧化物為重要之工業化學品，其用作製造諸如乙二醇、丙二醇、乙二醇醚、碳酸乙二酯、乙醇胺及清潔劑之化學品的原料。一種用於製造烯烴氧化物之方法為藉由烯烴環氧化，亦即將烯烴以氧予以催化性部分氧化而得到烯烴氧化物。如此所製造之烯烴氧化物可與水、醇、二氧化碳或胺反應，以產生1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯或烷醇胺。該1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯或烷醇胺之產生通常係與烯烴氧化物之製造分開進行，在任何情況下該兩種製程一般在獨立反應器中進行。

在烯烴環氧化過程中，使含有烯烴及氧之饋料通過保持在特定反應條件下之反應區中所含之催化劑床。市售環氧化反應器通常為殼管式熱交換器形式，其中複數個大體平行伸長、相當狹小之管子內填充有成形之催化劑顆粒以形成填料床，且其中該殼含有冷卻劑。無論所用環氧化催化劑之類型為何，在商業操作中內部管徑常常在20至40 mm範圍內，且每個反應器之管子數目可在數千範圍內變化，例如高達12,000個。

烯烴環氧化通常係以相對低之烯烴轉化率及氧轉化率進行。通常應用未轉化烯烴及氧之再循環以增強該方法之經濟性。通常該饋料另外包含大量所謂壓載氣體以有助於爆炸極限以外之操作。壓載氣體包括飽和烴，詳言之為甲烷及乙烷。因此，再循環通常涉及對大量包括未轉化烯烴、未轉化氧及壓載氣體之製程物料流之處理。在烯烴環氧化工廠中通常應用之再循環物料流處理亦相當複雜，因為其涉及到烯烴氧化物回收、二氧化碳移除、水移除及再增壓。使用壓載氣體不僅會增加處理成本，亦會降低環氧化反應速率。

環氧化催化劑通常在成形之載體材料上含有催化活性物質，通常為第11族金屬(詳言之為銀)及促進劑組份。成形之載體材料通常經仔細選擇以滿足(例如)強度及耐磨性、表面積及孔隙率之要求。成形載體材料通常係藉由將所選無機材料燒結直至達到其具有所要性質之程度而製得。

在環氧化期間，催化劑會有效能衰減，此本身代表催化劑之活性及形成所要烯烴氧化物之選擇性的損失。回應於活性之損失，環氧化反應溫度可加以升高以使得烯烴氧化物之生產率得以保持。市售反應器之操作一般就反應溫度而言有其限制，且當已達到適當溫度限制時必須中斷烯烴氧化物之製造，以便將原有之環氧化催化劑裝料換成新鮮裝料。

若能有改良之環氧化方法及改良之環氧化反應器，將具有極大價值。

【發明內容】

本發明提供如此之改良環氧化方法及改良環氧化反應器。本發明之實施例利用包含複數個微通道(下文中為"製程微通道")之反應器。該等製程微通道可經調適以便在該等微通道內可進行環氧化反應且視情況進行其他過程，且使得其與適於含有熱交換流體之通道(下文中為"熱交換通道")處於熱交換關係。包含製程微通道之反應器在本文中係藉由使用術語"微通道反應器"來稱呼。如本文中所用之術語"第11族"係指元素週期表中之第11族。

在一實施例中，本發明提供一種用於烯烴環氧化之方法，其包含：

- 在環氧化催化劑存在之情況下使包含烯烴及氧之饋料發生反應，藉此形成包含烯烴氧化物及二氧化碳之第一混合物，
- 將該第一混合物驟冷，及
- 使該經驟冷之第一混合物轉化以形成包含烯烴氧化物及1,2-碳酸酯之第二混合物。

通常，該方法包含藉由與熱交換流體之熱交換將該第一混合物驟冷。

在一較佳實施例中，本發明提供一種用於烯烴環氧化之方法，其包含：

- 在一微通道反應器之一或多個製程微通道之第一區中所含有之環氧化催化劑存在的情況下使包含烯烴及氧之饋料發生反應，藉此形成包含烯烴氧化物及二氧化碳之第一混

合物，

- 在定位於該第一區下游之該或該等製程微通道之第一中間區中將該第一混合物驟冷，及
- 在定位於該第一中間區下游之該或該等製程微通道之第二區中使該經驟冷之第一混合物轉化，以形成包含烯烴氧化物及1,2-碳酸酯之第二混合物。

在該第二混合物係至少部分地作為氣相而形成之情況下，該方法可另外包含使至少一部分包含烯烴氧化物及1,2-碳酸酯之第二混合物冷凝，該冷凝可較佳在定位於該第二區下游之該或該等製程微通道之第三區中進行。在該第二混合物包含至少部分呈氣相之水時，該方法可另外包含較佳在該第三區中使至少一部分存在於該第二混合物中之該水冷凝。

在另一實施例中，本發明提供一種用於製備1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯或烷醇胺之方法，該方法包含：

- 在環氧化催化劑存在之情況下使包含烯烴及氧氣之饋料發生反應，藉此形成包含烯烴氧化物及二氧化碳之第一混合物，
- 將該第一混合物驟冷，
- 使該經驟冷之第一混合物轉化以形成包含烯烴氧化物及1,2-碳酸酯之第二混合物，及
- 使用水、醇、二氧化碳或胺使該第二混合物轉化以形成該1,2-二醇、該1,2-二醇醚、該1,2-碳酸酯或該烷醇胺。

較佳以水使該第二混合物轉化以形成該該1,2-二醇。

【實施方式】

根據本發明，進行烯烴氧化且以至少一部分所產生之烯烴氧化物使同時形成之二氧化碳轉化。視情況使包含未轉化烯烴氧化物及1,2-碳酸酯之液體(通常含水)混合物冷凝。就其組成而言，剩餘氣態物料流可包含未轉化乙烯及氧氣，適於再循環。一優勢為相較於以習知烯烴環氧化方法處理產物流及再循環流而言，可降低處理該等物料流之複雜性，因為其消除對於(例如)烯烴氧化物回收單元及二氧化碳移除單元之需要。

可採用任何類型之反應器，且該方法之步驟可在多個設備中進行。例如，一或多個殼管式熱交換反應器、攪拌槽反應器、微通道反應器、氣泡柱或冷凝裝置可用於替代微通道反應器或作為微通道反應器之補充加以採用。本發明因此涵蓋在該等方法中多種類型之反應器或冷凝裝置之使用，或複數個反應器或冷凝裝置之使用。在理解催化劑可能為或可不為微粒形式或吾人熟知之成形體形式的基礎上，可採用如本文中所述之反應條件及催化劑類型。另一方面，較佳自在該等方法中採用如本文中所述之具有製程微通道之微通道反應器之益處中獲利。

使用根據本發明之較佳實施例的微通道反應器可導致下列優勢中之一或多者：在製程微通道內進行烯烴環氧化可實現在該等相同製程微通道內之驟冷，及使同時形成之二氧化碳與至少一部分所產生之烯烴氧化物進行轉化，以及視情況冷凝包含未轉化烯烴氧化物及1,2-碳酸酯之液體(通

常含水)混合物。在製程微通道內之驟冷可減少諸如醛及羧酸之副產物的形成。驟冷亦可增加環氧化製程饋料中之烯烴氧化物及氧之總量，且消除對壓載氣體之需要或減少環氧化製程饋料中的壓載氣體之量。

適用於本發明之微通道反應器及其操作已在 WO-A-2004/099113、WO-A-01/12312、WO-01/54812、US-A-6440895、US-A-6284217、US-A-6451864、US-A-6491880、US-A-6666909、US-6811829、US-A-6851171、US-A-6494614、US-A-6228434及 US-A-6192596 中描述，該等案以引用之方式併入本文中。如在該等參照案中所述之製造微通道反應器、裝載催化劑及操作之方法通常可適用於本發明之實施。

參看圖 1，微通道反應器 100 可包含一製程頂蓋 102、複數個製程微通道 104 及一製程腳座 108。該製程頂蓋 102 為流體提供一流入製程微通道 104 中之過道。該製程腳座 108 為流體提供一自製程微通道 104 流出之過道。

一微通道反應器中所含之製程微通道數可極大。例如，該數目可多達 10^5 個，或甚至多達 10^6 個或多達 2×10^6 個。通常，製程微通道數可為至少 10 個或至少 100 個，或甚至至少 1000 個。

該等製程微通道通常平行排列，例如其可形成一平面微通道陣列。該等製程微通道可具有至少一多達 15 mm 之高度或寬度之內部尺寸，例如 0.05 至 10 mm，尤其為 0.1 至 5 mm，更尤其為 0.5 至 2 mm。高度或寬度之另一內部尺寸可

為(例如)0.1至100 cm，尤其為0.2至75 cm，更尤其為0.3至50 cm。該等製程微通道之長度可為(例如)1至500 cm，尤其為2至300 cm，更尤其為3至200 cm或5至100 cm。

微通道反應器100另外包含與製程微通道104進行熱交換接觸之熱交換通道(未在圖1中展示)。該等熱交換通道亦可為微通道。該微通道反應器經調適以便使熱交換流體可自熱交換頂蓋110經由熱交換通道流至熱交換腳座112。該等熱交換通道可經對準以提供相對於製程微通道104中之流動而言在並流、逆流或(較佳)交叉流方向上之流動。該交叉流方向係如箭頭114及116所示。

該等熱交換通道可具有至少一多達15 mm之高度或寬度之內部尺寸，例如0.05至10 mm，尤其為0.1至5 mm，更尤其為0.5至2 mm。高度或寬度之另一內部尺寸可為(例如)0.1至100 cm，尤其為0.2至75 cm，更尤其為0.3至50 cm。該等熱交換通道之長度可為(例如)1至500 cm，尤其為2至300 cm，更尤其為3至200 cm或5至100 cm。

製程微通道104與最近相鄰熱交換通道之間間距可處於0.05 mm至5 mm、尤其0.2至2 mm之範圍內。

在本發明之一些實施例中，提供第一熱交換通道及第二熱交換通道，或第一熱交換通道、第二熱交換通道及第三熱交換通道，或甚至多達第五熱交換通道或甚至更多熱交換通道。因此，在此等情況下存在複數個熱交換通道組，且因此可存在複數個熱交換頂蓋110及熱交換腳座112，藉以該等熱交換通道組可適於自熱交換頂蓋110接收熱交換

流體且將熱交換流體傳遞至熱交換腳座112中。

製程頂蓋102、製程腳座108、熱交換頂蓋110、熱交換腳座112、製程微通道104及熱交換通道可獨立地由任何提供足夠強度、尺寸穩定性及熱轉移特徵之結構材料製成，以允許根據本發明之方法之操作。合適之結構材料包括(例如)鋼(例如不銹鋼及炭鋼)、蒙乃爾合金(monel)、鈦、銅、玻璃及聚合物組合物。熱交換流體之種類對於本發明並不重要，且該熱交換流體可選自多種種類。合適之熱交換流體包括蒸汽、水、空氣及油。在包括複數個熱交換通道組之本發明實施例中，該等熱交換通道組可以不同熱交換流體或以具有不同溫度之熱交換流體進行操作。

根據本發明之微通道反應器可包含複數個包含一或多個製程微通道及一或多個熱交換通道之重複單元。現參看圖2，其展示一典型重複單元及其操作。

製程微通道210具有一上游端220及一下游端230，且可包含一第一區240，該區可含有催化劑(未畫出)，例如環氧化催化劑。第一區240可與第一熱交換通道250進行熱交換接觸，允許製程微通道210之第一區240與第一熱交換通道250之間的熱交換。該重複單元可包含第一饋料通道260，其經由一或多個第一孔280終止於第一區240中。通常一或多個第一孔280可定位於相對於另一第一孔280之下游。在操作期間，包含烯烴及氧氣之饋料可經由上游端220中一開口及/或經由第一饋料通道260及一或多個第一孔280進入製程微通道210之第一區240中。

製程微通道210可包含一可適於或可不適於含有催化劑之第二區340。如本文中所述，第二區340可含有或可不含催化劑。第二區340係定位於第一區240之下游。第二區340可與第二熱交換通道350進行熱交換接觸，允許製程微通道210之第二區340與第二熱交換通道350之間的熱交換。該重複單元可包含第二饋料通道360，其經由一或多個第二孔380終止於第二區340中。在操作期間，饋料可自製程微通道210中之上游及經由第二饋料通道360及一或多個第二孔380進入第二區340中。通常一或多個第二孔380可定位於相對於另一第二孔380之下游。第二區340適於供烯烴氧化物至1,2-碳酸酯之轉化使用。在操作期間經由第二饋料通道360及一或多個第二孔380進入之饋料可包含(例如)水或二氧化碳。催化劑亦可經由第二饋料通道360及一或多個第二孔380饋入。若需要，則可能存在具有一或多個第二孔(未畫出)之第二饋料通道獨立組(未畫出)，以適於饋料及催化劑之獨立饋入。

第一及第二饋料通道260或360與第一及第二孔280或380組合，藉以一或多個第一或第二孔280或380分別定位於另一第一或第二孔280或380之下游，以允許對反應物之補充。反應物之補充為本發明之一些實施例中的特徵。

製程微通道210可包含一中間區440，其定位於第一區240之下游及第二區340之上游。中間區440可與第三熱交換通道450進行熱交換接觸，允許製程微通道210之中間區440與第三熱交換通道450之間的熱交換。中間區440適於

藉由與第三熱交換通道450中之熱交換流體之熱交換來驟冷在第一區240中獲得且自第一區240接收之烯烴氧化物。在存在複數個(例如兩個或三個或四個)第三熱交換通道450之情況下，可以若干階段達成驟冷。該複數個第三熱交換通道450可適於含有具有不同溫度之熱交換流體，詳言之以便在中間區440之下游方向上，與含有具有較低溫度之熱交換流體的第三熱交換通道450發生熱交換。

在一些實施例中，製程微通道210可包含一位於第二區340下游之第三區(未畫出)，及視情況之一位於第二區340下游及第三區上游之第二中間區(未畫出)。第三區可與第四熱交換通道(未畫出)進行熱交換接觸，允許製程微通道210之第三區與第四熱交換通道之間的熱交換。

饋料通道可為微通道。其可具有至少一多達15 mm之高度或寬度之內部尺寸，例如0.05至10 mm，尤其為0.1至5 mm，更尤其為0.5至2 mm。高度或寬度之另一內部尺寸可為(例如)0.1至100 cm，尤其為0.2至75 cm，更尤其為0.3至50 cm。該等饋料通道之長度可為(例如)1至250 cm，尤其為2至150 cm，更尤其為3至100 cm或5至50 cm。

製程微通道區之長度可彼此獨立地根據(例如)所需熱交換容量或該區中可含有之催化劑量而進行選擇。該等區之長度較佳為至少1 cm，或至少2 cm，或至少5 cm。該等區之長度較佳為至多250 cm，或至多150 cm，或至多100 cm，或至多50 cm。該等區之其他尺寸係由製程微通道210之相應尺寸所支配。

本發明之微通道反應器可使用已知技術來製造，例如習知機械加工、雷射切割、成型、衝壓及蝕刻以及其組合。本發明之微通道反應器可藉由形成其中特徵經移除以允許流通之薄片而製造。藉由使用已知技術，例如擴散黏結、雷射焊接、冷焊、擴散釐焊及其組合，可將該等薄片之堆疊進行組裝以形成一積體裝置。本發明之微通道反應器包含適當之頂蓋、腳座、閥門、管線及其他特徵以控制反應物之輸入、產物之輸出及熱交換流體之流動。該等者未在圖式中顯示，但其可由熟習此項技術者容易地提供。亦存在其他熱交換設備(未圖示)，其用於饋料之溫度控制，尤其用於在饋料或饋料組份進入製程微通道前將其加熱，或用於產物之溫度控制，尤其用於在產物已離開製程微通道後將其驟冷。如此之其他熱交換設備可與微通道反應器整合在一起，但其更通常地將為獨立設備。該等者未在圖式中顯示，但其可由熟習此項技術者容易地提供。可例如藉由使用環氧化製程之反應熱用於加熱饋料組份或用於其他加熱目的來應用熱整合。

通常，在環氧化反應條件下，環氧化催化劑為固體催化劑。該環氧化催化劑及任何其他適當固體催化劑可藉由任何已知技術裝置於製程微通道之指定區中。該等催化劑可在製程微通道之指定區中形成填料床，且/或其可在製程微通道之指定區的至少一部分壁上形成塗層。熟習此項技術者將理解該塗層將定位於製程微通道之內壁上。另外，該等催化劑中之一或多者可為可置於製程微通道之指定區

中之插入物上的塗層形式。塗層可藉由任何沈積方法來製備，諸如薄塗法或氣相沈積。在一些實施例中，該環氧化催化劑在環氧化條件下可能不為固體催化劑，在此情況下該環氧化催化劑可與環氧化饋料之一或多種組份一同饋至製程微通道之指定區，且可隨環氧化反應混合物穿過該等製程微通道。

可用於本發明之環氧化催化劑通常為包含一或多種第11族金屬之催化劑。第11族金屬可選自由銀及金組成之群。該第11族金屬較佳包含銀。詳言之，根據銀金屬之重量相對於第11族金屬總重量(按金屬計)而計算，第11族金屬含量為至少90 %w之銀，其更尤其為至少95 %w，例如至少99 %w或至少99.5 %w。通常，環氧化催化劑另外包含一或多種促進劑組份。更通常，環氧化催化劑包含第11族金屬、一或多種促進劑組份及額外之一或多種包含一或多種其他元素之組份。在一些實施例中，環氧化催化劑可包含載體材料，在該材料上可沈積第11族金屬、任意促進劑組份及任意包含一或多種其他元素之組份。合適促進劑組份及包含一或多種其他元素之合適組份及合適載體材料可如下文中所描述。

在一實施例中，一種在一微通道反應器之一或多個製程微通道中裝置環氧化催化劑之方法包含將分散於基本上無水之稀釋劑中之該環氧化催化劑分散體系引入該或該等製程微通道中，及移除該稀釋劑。

該基本上無水之稀釋劑可為液體，或其可呈氣體形式。

如本文中所示，對於液體稀釋劑，"基本上無水"意謂該稀釋劑之水含量相對於該稀釋劑重量而言為至多 20 %w，尤其至多 10 %w，更尤其至多 5 %w，例如至多 2 %w，或甚至至多 1 %w，或至多 0.5 %w。詳言之，對於氣體稀釋劑，"基本上無水"意謂存在於製程微通道中時該稀釋劑處於露點溫度以上。相較於應用含水稀釋劑之情況，該稀釋劑中大體上或完全無液態水使得催化劑能夠在裝置期間更佳地維持其在形態、組成及性質中之一或多個方面之完整性。合適之基本上無水之液體稀釋劑包括有機稀釋劑，例如烴、鹵化烴、醇、酮、醚及酯。合適之醇包括(例如)甲醇及乙醇。可存在於該液體稀釋劑中之催化劑的量相對於該催化劑與該液體稀釋劑之總重量而言可處於 1 至 50 %w、尤其 2 至 30 %w 之範圍內。

合適之基本上無水之氣相稀釋劑包括(例如)空氣、氮氣、氫氣及二氧化碳。可存在於該氣相稀釋劑中之催化劑的量按照該催化劑重量相對於該氣相稀釋劑體積而計算可處於 10 至 500 g/l、尤其 22 至 300 g/l 之範圍內。

存在於分散體系中之環氧化催化劑可藉由粉碎習知之成形催化劑且繼而視情況加以篩分而獲得。存在於分散體系中之該催化劑之粒徑通常為如此以便使 d_{50} 處於 0.1 至 100 μm 、尤其 0.5 至 50 μm 之範圍內。如本文中所示稱為 " d_{50} " 之平均粒徑係如藉由 Horiba LA900 粒徑分析儀量測，且表示存在大於及小於該所述平均粒徑之顆粒的相等球當量體積時之顆粒直徑。該量測方法包括藉由超音處理來分散顆

粒，由此使次級顆粒分解為初級顆粒。持續該超音處理直至 d_{50} 值無進一步可察覺之變化，當使用 Horiba LA900 粒徑分析儀時此通常需要 5 分鐘超音處理。較佳地，該環氧化催化劑包含具有如此之尺寸以便使其穿過一具有大小為製程微通道最小尺寸之至多 50%、尤其至多 30% 之開口的篩之顆粒。

習知之成形環氧化催化劑通常包含經分散於成形載體材料上的第 11 族金屬、一或多種促進劑組份及視情況之一或多種包含其他元素之組份。就第 11 族金屬、促進劑組份及包含其他元素之組份之量而言，合適載體材料、合適促進劑組份、合適之包含其他元素之組份及合適催化劑組合物可如下文中所描述。

另外，且較佳地，存在於分散體系中之環氧化催化劑係如本文中所述來製備。

可將該催化劑分散體系引入，以便在一或多個製程微通道之指定區中形成催化劑填充床，或另外以便使該等區之至少一部分壁為催化劑所覆蓋。在前者情況下，在引入該催化劑分散體系之前，可先將一支撐設備(例如篩或級配微粒材料)置於該或該等製程微通道之指定區的下流部分中，以支撐該催化劑且防止其進一步向下流移動。在後者情況下，可在組裝製程微通道之前或之後將催化劑沈積於製程微通道壁上，或催化劑可存在於經置於製程微通道之指定區中的插入物上。

存在於製程微通道之第一區中之第 11 族金屬總量對於本

發明並不重要，且可在廣泛範圍內進行選擇。通常，第11族金屬之總量可在10至500 kg/m³反應器體積之範圍內，更通常在50至400 kg/m³之範圍內，尤其在100至300 kg/m³之範圍內，其中反應器體積係由製程微通道為環氧化催化劑、填料床之存在及/或壁上環氧化催化劑之存在所佔據部分之橫截面積及總長度而界定的總體積。為避免疑義，如此所定義之反應器體積不包括不包含環氧化催化劑之製程微通道的部分。在其中饋料包含總量為至少50莫耳%之烯烴及氧氣的本發明之實施例中，第11族金屬之總量可在5至250 kg/m³反應器體積之範圍內，更通常在20至200 kg/m³之範圍內，尤其在50至150 kg/m³之範圍內，其中反應器體積如上文中定義。

在一實施例中，本發明提供一種製備微粒環氧化催化劑之方法，該方法包含沈積第11族金屬及一或多種促進劑組份於具有一孔徑分佈以便使具有0.2至10 μm範圍內之直徑之孔隙為總孔隙體積之至少70%的微粒載體材料上。

用於本發明之載體材料可為天然或人工無機材料，且其可包括耐火材料、碳化矽、黏土、沸石、炭及鹼土金屬碳酸鹽，例如碳酸鈣。較佳為耐火材料，諸如氧化鋁、氧化鎂、氧化鋯及二氧化矽。最佳材料為α-氧化鋁。通常，載體材料包含相對於載體重量而言為至少85 %w、更通常至少90 %w、尤其至少95 %w之α-氧化鋁，往往包含高達99.9 %w之α-氧化鋁。α-氧化鋁之其他組份可包含(例如)二氧化矽、鹼金屬組份(例如鈉及/或鉀組份)及/或鹼土金屬組份

(例如鈣及/或鎂組份)。

載體材料之表面積相對於載體重量而言可適當地為至少 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳為至少 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳為至少 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，且尤其為至少 $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ；且該表面積相對於載體重量而言可適當地為至多 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳為至多 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，且尤其為至多 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 。如本文中所用之"表面積"係理解為係關於如藉由 *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938)第309-316頁中所述之B.E.T. (Brunauer, Emmett and Teller)方法測定之表面積。高表面積載體材料，尤其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 -氧化鋁時，提供改良效能及操作穩定性。

該載體材料之吸水率通常在 0.2 至 0.8 g/g 之範圍內，較佳在 0.3 至 0.7 g/g 之範圍內。較高吸水率可有利於更有效地沈積第11族金屬、促進劑沈積及包含一或多種元素之組份。如本文中所用之吸水率係根據ASTM C20量測，且將吸水率表示為相對於載體重量而言可吸收至載體孔隙中之水的重量。

微粒載體材料可具有一孔徑分佈以便使具有 0.2 至 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 範圍內之直徑之孔隙為總孔隙體積之至少70%。如此相對狹窄之孔徑分佈可有助於催化劑之活性、選擇性及耐久性中之一或多者。耐久性可與維持催化劑活性及/或維持選擇性有關。如本文中所用之孔徑分佈及孔隙體積係如使用 Micromeretics Autopore 9200型(130° 接觸角，汞具有 0.473 N/m 之表面張力，且對汞壓縮進行校正)藉由達 $3.0 \times 10^8 \text{ Pa}$

之壓力的壓汞法(mercury intrusion)來量測。

較佳地，該孔徑分佈係如此以便使具有0.2至10 μm 範圍內之直徑之孔隙為總孔隙體積之75%以上，尤其80%以上，更佳85%以上，最佳90%以上。通常，孔徑分佈係如此以便使具有0.2至10 μm 範圍內之直徑之孔隙為總孔隙體積之99.9%以下，更通常為99%以下。

較佳地，該孔徑分佈係如此以便使具有0.3至10 μm 範圍內之直徑之孔隙為具有0.2至10 μm 範圍內之直徑的孔隙所佔之孔隙體積的75%以上，尤其為80%以上，更佳85%以上，最佳90%以上，尤其高達100%。

通常，該孔徑分佈係如此以便使具有小於0.2 μm 之直徑之孔隙為總孔隙體積之10%以下，尤其為5%以下。通常，具有小於0.2 μm 之直徑之孔隙為總孔隙體積之0.1%以上，更通常為0.5%以上。

通常，該孔徑分佈係如此以便使具有大於10 μm 之直徑之孔隙為總孔隙體積之20%以下，尤其為10%以下，更尤其為5%以下。通常，具有大於10 μm 之直徑之孔隙為總孔隙體積之0.1%以上，尤其為0.5%以上。

包含一或多種經分散於載體材料上之第11族金屬的環氧化催化劑在該第11族金屬含量相對於該催化劑重量而言為至少10 g/kg時展現明顯之催化活性。該催化劑較佳含量為50至500 g/kg、更佳100至400 g/kg之第11族金屬。

促進劑組份可包含一或多種選自銻、鎢、鉬、鉻及其混合物之元素。該促進劑組份較佳包含作為其元素之一的

銻。

該促進劑組份通常可以按照元素(亦即銻、鎢、鉬及/或鉻)總量相對於第11族金屬重量而計算為至少0.05毫莫耳/kg、更通常至少0.5毫莫耳/kg及較佳至少1毫莫耳/kg之量存在於環氧化催化劑中。該促進劑組份可以按照元素總量相對於第11族金屬重量而計算為至多250毫莫耳/kg、較佳至多50毫莫耳/kg、更佳至多25毫莫耳/kg之量存在。該促進劑組份可得以沈積之形式對本發明並不重要。例如，該促進劑組份可適當地作為氧化物或作為氧陰離子(例如，作為銻酸鹽、高銻酸鹽或鎢酸鹽)，以鹽或酸之形式提供。

當環氧化催化劑包含含銻促進劑組份時，銻通常可以按照元素量相對於第11族金屬重量而計算為至少0.5毫莫耳/kg、更通常至少2.5毫莫耳/kg及較佳至少5毫莫耳/kg、尤其至少7.5毫莫耳/kg之量存在。基於相同算法，銻通常係以至多25毫莫耳/kg、較佳至多15毫莫耳/kg、更佳至多10毫莫耳/kg、尤其至多7.5毫莫耳/kg之量存在。

另外，當環氧化催化劑包含含銻促進劑組份時，該催化劑可較佳包含銻共促進劑，作為沈積於載體上之其他組份。該銻共促進劑可適當地選自包含選自鎢、鉻、鉬、硫、磷、硼及其混合物之元素的組份。該銻共促進劑較佳係選自包含鎢、鉻、鉬、硫及其混合物之組份。該銻共促進劑尤其較佳包含鎢作為元素。

該銻共促進劑通常可以按照元素(亦即鎢、鉻、鉬、

硫、磷及/或硼之總量)相對於第11族金屬重量而計算為至少0.05毫莫耳/kg、更通常至少0.5毫莫耳/kg及較佳至少2.5毫莫耳/kg之總量存在。基於相同算法，該銻共促進劑可以至多200毫莫耳/kg、較佳至多50毫莫耳/kg、更佳至多25毫莫耳/kg之總量存在。該銻共促進劑可得以沈積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氧陰離子(例如，作為硫酸鹽、硼酸鹽或鉬酸鹽)，以鹽或酸之形式提供。

環氧化催化劑較佳包含第11族金屬、促進劑組份及包含其他元素之組份。適當之其他元素可選自氮、氟、鹼金屬、鹼土金屬、鈦、鉛、鋅、釩、鉍、鈦、鈮、鈳、鎳及鍍及其混合物之群。鹼金屬較佳係選自鋰、鉀、銣及銻。鹼金屬最佳為鋰、鉀及/或銻。鹼土金屬較佳係選自鈣及鎂。通常，該其他元素係以按照元素相對於第11族金屬重量而計算為0.05至2500毫莫耳/kg、更通常0.25至500毫莫耳/kg之總量存在於該環氧化催化劑中。該等其他元素可以任何形式提供。例如，鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽為合適。

如本文中所示，存在於環氧化催化劑中之鹼金屬的量被認為係在其可使用去離子水於100°C下自該環氧化催化劑中得以萃取之範圍內的量。該萃取方法包含藉由在100°C下於每份為20 ml之去離子水中加熱5分鐘將10公克催化劑樣品萃取三次，及藉由使用已知方法(例如原子吸收光譜)在經組合萃取物中測定相關金屬。

如本文中所示，存在於環氧化催化劑中之鹼土金屬的量

被認為係在其可使用去離子水中之10 %w硝酸於100°C下自該環氧化催化劑中得以萃取之範圍內的量。該萃取方法包含藉由與每份為100 ml之10 %w硝酸一起蒸煮30分鐘(1 atm，亦即101.3 kPa)來對10公克催化劑樣品進行萃取，及藉由使用已知方法(例如原子吸收光譜)在經組合萃取物中測定相關金屬。參考US-A-5801259，該案以引用之方式併入本文中。

用於於載體材料上沈積第11族金屬、該或該等促進劑組份及該或該等包含其他元素之組份的方法在此項技術中為已知，且該等方法可應用於本發明之實施中。可參考US-A-5380697、US-A-5739075、EP-A-266015及US-B-6368998，該等案以引用之方式併入本文中。該等方法適當地包括以包含陽離子第11族金屬-胺錯合物及還原劑之液體混合物浸漬微粒載體材料。

本發明係關於用於烯烴環氧化之方法，其包含使包含烯烴及氧氣之饋料在一微通道反應器之一或多個製程微通道中所含有的如上文所述之環氧化催化劑存在的情況下發生反應。

用於本發明之烯烴可為芳族烯烴，例如苯乙烯；或共軛或非共軛之二烯烴，例如1,9-癸二烯或1,3-丁二烯。可使用烯烴混合物。通常，該烯烴為單烯烴，例如2-丁烯或異丁烯。該烯烴較佳為單 α 烯烴，例如1-丁烯或丙烯。最佳之烯烴為乙烯。

用於本發明之環氧化製程之饋料包含烯烴及氧氣。如本

文中所用，對於一製程之饋料應理解為代表饋入其中發生所述製程之製程微通道區中的反應物及其他組份之總和。一些饋料組份可經由製程微通道210之上游端220中的一開口饋至環氧化製程中。一些饋料組份可經由第一饋料通道260及一或多個第一孔280饋入。例如，烯烴富集饋料組份可經由製程微通道之上游端中的開口饋入，而氧氣富集饋料組份可經由第一饋料通道及該或該等第一孔饋入。或者，氧氣富集饋料組份可經由製程微通道之上游端中的開口饋入，而烯烴富集饋料組份可經由第一饋料通道及該或該等第一孔饋入。特定饋料組份可經由製程微通道之上游端中的開口且經由第一饋料通道及該或該等第一孔饋入。例如，烯烴可部分經由製程微通道之上游端中的開口饋入，且部分經由第一饋料通道及該或該等第一孔饋入。又例如，氧氣可部分經由製程微通道之上游端中的開口饋入，且部分經由第一饋料通道及該或該等第一孔饋入。

有機鹵化物可作為反應改質劑存在於饋料中，以便相對於烯烴氧化物之所要形成而言提高選擇性，抑制烯烴或烯烴氧化物至二氧化碳及水之非所要的氧化過程。該有機鹵化物可作為液體或蒸汽饋入。該有機鹵化物可經由製程微通道210之上游端220中的一開口或經由第一饋料通道260及一或多個第一孔280與其他饋料組份分別饋入或一同饋入。經由複數個第一孔饋入有機鹵化物之一態樣為，沿著環氧化催化劑之長度有機鹵化物之含量可增加，由此可根據EP-A-352850之教示來控制環氧化催化劑之活性及/或選

擇性，該案以引用之方式併入本文中。例如，當使用含銻環氧化催化劑時，該環氧化催化劑之活性可沿著該環氧化催化劑之長度而增強。此可允許相較於饋入氧氣及烯烴之區域而言在氧氣或烯烴空乏之區域中對環氧化催化劑之利用更佳。

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氯烴或溴烴。其更佳係選自由氯甲烷、氯乙烷、二氯化乙烯、二溴化乙烯、氯乙烯或其混合物之群。氯乙烷及二氯化乙烯為最佳。

除有機鹵化物外，可採用有機或無機氮化合物作為反應改質劑，但此通常為次佳。應認為在環氧化製程之操作條件下，含氮反應改質劑為硝酸鹽或亞硝酸鹽之前驅體(例如參考EP-A-3642及US-A-4822900，該等案以引用之方式併入本文中)。可採用有機氮化合物及無機氮化合物。合適有機氮化合物為硝基化合物、亞硝基化合物、胺、硝酸鹽及亞硝酸鹽，例如硝基甲烷、1-硝基丙烷或2-硝基丙烷。合適無機氮化合物為(例如)氮氧化物、肼、胘或氮。合適之氮氧化物具有通式 NO_x ，其中 x 處於1至2之範圍內，且包括(例如) NO 、 N_2O_3 及 N_2O_4 。

有機鹵化物及有機或無機氮化合物在以較低總濃度(例如相對於總饋料而言為至多0.01莫耳%)使用時，作為反應改質劑通常係有效的。該有機鹵化物較佳係以相對於總饋料而言為至多 50×10^{-4} 莫耳%、尤其至多 20×10^{-4} 莫耳%、更尤其至多 15×10^{-4} 莫耳%且相對於總饋料而言為較佳至少

0.2×10^{-4} 莫耳%、尤其至少 0.5×10^{-4} 莫耳%、更尤其至少 1×10^{-4} 莫耳%之濃度存在。

除烯烴、氧氣及有機鹵化物外，饋料可另外包含一或多種其他組份，例如飽和烴(作為壓載氣體)、惰性氣體及二氧化碳。該或該等其他組份可經由製程微通道210之上游端220中的一開口或經由第一饋料通道260及一或多個第一孔280與其他饋料組份分別饋入或一同饋入。

饋料中之烯烴濃度可在一廣泛範圍內選擇。通常，饋料中之烯烴濃度相對於總饋料而言將為至多80莫耳%。基於相同算法，其較佳將處於0.5至70莫耳%、尤其1至60莫耳%之範圍內。

饋料中之氧氣濃度可在一廣泛範圍內選擇。通常，所應用之氧氣濃度將處於總饋料之1至15莫耳%、更通常2至12莫耳%之範圍內。

飽和烴包含(例如)甲烷及乙烷。除非在本文中另外說明，否則飽和烴可以相對於總饋料而言為至多80莫耳%、尤其至多75莫耳%之量存在，且通常其係以基於相同算法為至少30莫耳%、更通常至少40莫耳%之量存在。

二氧化碳可存在於饋料中，此係因為其係由於烯烴及/或烯烴氧化物之非所要的氧化而形成，且其因此可存在於再循環物料流中所存在之饋料組份中。二氧化碳通常對催化劑活性具有不利影響。二氧化碳之量相對於總饋料而言有利地為(例如)低於2莫耳%，較佳低於1莫耳%，或在0.2至1莫耳%之範圍內。

惰性氣體包括例如氮氣或氫氣。除非在本文中另外說明，否則惰性氣體可以30至90莫耳%、通常40至80莫耳%之濃度存在於饋料中。

本發明之環氧化方法可為基於空氣或基於氧氣的，參看 "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology"，第3版，第9卷，1980，第445-447頁。在基於空氣之方法中，採用空氣或富含氧氣之空氣作為氧化劑源；而在基於氧氣之方法中，採用高純度(至少95莫耳%)氧氣作為氧化劑源。目前多數環氧化工廠係基於氧氣的，且在本發明之特定實施例的實施中其為較佳。本發明之其他實施例的優勢在於可將空氣作為氧化劑源饋入製程中。

可使用選自一廣泛範圍之反應溫度來進行環氧化製程。該反應溫度較佳處於150至340°C之範圍內，更佳在180至325°C之範圍內。通常，存在於第一熱交換通道中之熱轉移液體可具有通常低於該反應溫度0.5至10°C之溫度。

該環氧化製程較佳在如於製程微通道210之上游端220處量測處於1000至3500 kPa範圍內的壓力下進行。

離開含有環氧化催化劑之製程微通道區之烯烴氧化物係包含在可進一步包含未反應烯烴、未反應氧氣及其他諸如二氧化碳之反應產物的反應混合物中。通常，在反應產物中烯烴氧化物之含量一般處於1至25莫耳%、更通常2至20莫耳%、尤其2至5莫耳%之範圍內。

在一實施例中，該環氧化製程包含使包含相對於總饋料而言總量為至少50莫耳%之烯烴及氧氣的饋料發生反應。

在該實施例中，烯烴及氧氣可以相對於總饋料而言為至少80莫耳%、尤其至少90莫耳%、更尤其至少95莫耳%且相對於總饋料而言通常為至多99.5莫耳%、尤其至多99莫耳%之總量存在於饋料中。烯烴與氧氣之莫耳比可處於3至100、尤其4至50、更尤其5至20之範圍內。飽和烴及惰性氣體可大體上不存在。如本文中所示，在該內容中"大體上不存在"意謂饋料中之飽和烴之量相對於總饋料而言為至多10莫耳%、尤其至多5莫耳%、更尤其至多2莫耳%，且饋料中之惰性氣體之量相對於總饋料而言為至多10莫耳%、尤其至多5莫耳%、更尤其至多2莫耳%。在該特定實施例中，可應用特定製程條件以便使環氧化反應混合物中之烯烴氧化物之量處於4至15莫耳%、尤其5至12莫耳%(例如6至10莫耳%)之範圍內。如本文中所述較佳將該包括烯烴氧化物之環氧化反應混合物加以驟冷。

在本發明之實施中，包括烯烴氧化物及二氧化碳之反應產物通常係藉由與熱交換流體之熱交換而驟冷。通常，可將包括烯烴氧化物之反應產物的溫度降至至多250°C、更通常至多225°C、較佳在20至200°C範圍內、更佳在50至190°C範圍內、尤其在80至180°C範圍內之溫度。該驟冷可導致在50至200°C、尤其70至160°C範圍內之溫度降低。根據本發明用於烯烴環氧化之方法較佳包含：

如上文所述，在一微通道反應器之一或多個製程微通道210之第一區240中所含有之環氧化催化劑存在的情況下使包含烯烴及氧氣之饋料發生反應，藉此形成包含烯烴氧

化物及二氧化碳之第一混合物；

以如上文所述之相同方式，在定位於第一區240下游之該或該等製程微通道210之中間區440中藉由與熱交換流體之熱交換將該第一混合物驟冷，及

在定位於中間區440下游之該或該等製程微通道210之第二區340中使該經驟冷之第一混合物轉化，以形成包含烯烴氧化物及1,2-碳酸酯之第二混合物。

由經驟冷之包含烯烴氧化物及二氧化碳之第一混合物形成包含烯烴氧化物及1,2-碳酸酯之第二混合物的轉化通常包含使至少一部分存在於第一混合物中之烯烴氧化物與至少一部分存在於第一混合物中之二氧化碳反應以形成1,2-碳酸酯。通常，存在於第一混合物中之二氧化碳為環氧化反應中共形成之二氧化碳。存在於第一混合物中之二氧化碳的莫耳量相對於每莫耳存在於該第一混合物中之烯烴氧化物而言可處於0.01至1莫耳%、尤其0.02至0.8莫耳%、更尤其0.05至0.6莫耳%之範圍內。通常，至少50莫耳%、尤其至少80莫耳%、更尤其至少90莫耳%之二氧化碳經轉化，例如至少98莫耳%，且在本發明之實施中，通常至多99.9莫耳%者經轉化。可將額外之二氧化碳饋至第二區中，但此通常並非為一較佳實施例。

用於烯烴氧化物與二氧化碳之轉化的合適催化劑可為(例如)在苯乙烯/二乙烯苯共聚物基質上包含鹵化第四磷基團或鹵化第四銨基團之樹脂，其中該鹵化物可尤其為氯化物或溴化物。用於該轉化之該等催化劑自T. Nishikubo, A.

Kameyama, J. Yamashita及M. Tomoi, *Journal of Polymer Science, Pt. A. Polymer Chemist*, 31, 939-947 (1993)中已知，該參考文獻以引用之方式併入本文中。更合適之催化劑包含固定於固體載體上之金屬鹽，其中該金屬鹽可包含選自元素週期表第三週期第2族、第四週期第2族及第4-12族、第五週期第2族、第4-7族、第12族及第14族以及第六週期第2族及第4-6族之金屬的陽離子，且其中該載體含有第四銨、第四磷、第四砷、第四銻或第四銻陽離子，該陽離子可藉由通式為 $-(\text{CH}_2-\text{O}-)_m-(\text{CH}_2)_n-$ 之間隔基團與該載體主鏈分開，其中 m 及 n 為整數，例如當 m 為0時， n 為至多10，例如1、2、3或6；且當 m 為1時， n 為1至8，例如2或4。該金屬鹽可尤其為選自由鎂、鈣、鋅、鈷、鎳、錳、銅及錫中選出之一或多者之鹵化物、乙酸鹽、月桂酸鹽、硝酸鹽及硫酸鹽，例如溴化鋅、碘化鋅、乙酸鋅或溴化鈷。用於固定該金屬鹽之固體載體可為(例如)二氧化矽、二氧化矽-氧化鋁或沸石，或其可為具有聚苯乙烯/二乙烯基苯共聚物主鏈或基於二氧化矽之聚合主鏈之樹脂(諸如在聚矽氧烷中)或其中併入經季化乙烯基吡啶單體之樹脂。用於烯烴氧化物與二氧化碳之轉化的其他合適催化劑為(例如)鹵化第四磷、鹵化第四銨及特定金屬鹵化物。一實例為碘化甲基三丁基磷。更合適地，該等催化劑包含經鹵化氫中和之有機鹼，其中該有機鹼具有大於8之 pK_a 且包含含有一或多個具有至少一個自由電子對之氮原子及/或磷原子的碳基化合物。該鹵化氫可為溴化氫或碘化氫。該

等具有大於8之 pK_a 之有機鹼的實例為2-第三丁基亞胺基-2-二乙基胺基-1,3-二甲基全氫化-1,3,2-二氮雜磷素本身或聚苯乙烯上者、1,1,3,3-四甲基胍及三乙醇胺。在此內容中，術語"經中和"意謂該有機鹼與該鹵化氫已按相對於彼此之間的一定量進行反應，以使得反應產物之水溶液將基本上為中性，亦即具有6與8之間的pH值。

另一用於烯烴氧化物與二氧化碳之轉化的合適催化劑包含基於混合物為10至90莫耳%之有機鹼及基於混合物為10至90莫耳%之該有機鹼與鹵化氫反應所得之鹽，其中該有機鹼包含含有一或多個具有至少一個自由電子對之氮原子及/或磷原子的碳基化合物，且具有足夠高而使其能夠在反應條件下鍵結二氧化碳之 pK_a 。該鹵化氫可為溴化氫或碘化氫。該等具有鍵結二氧化碳之能力之有機鹼的實例為2-第三丁基亞胺基-2-二乙基胺基-1,3-二甲基全氫化-1,3,2-二氮雜磷素本身或聚苯乙烯上者、1,1,3,3-四甲基胍及三乙醇胺。示範性催化劑可以莫耳比為約6.6:4.71:1之1,1,3,3-四甲基胍、碘化氫及三氧化鉬為基礎。當在水及二氧化碳存在的情況下使用該等催化劑時，所形成之1,2-碳酸酯可在原位至少經部分轉化為相應1,2-二醇。

當作為固體材料存在於反應條件下時，該催化劑可藉由已知方法及可適用方法裝置於該或該等製程微通道之第二區中，該等方法包括(例如)填充至少一部分第二區以形成一填料床，或例如藉由薄塗法以催化劑覆蓋第二區之至少一部分壁。如上文中所闡述，關於環氧化催化劑之裝置的

某些方法，可按照類似之方式適用於該等催化劑。使用作為固體材料存在於反應條件下之催化劑係次佳的。在其中催化劑於反應條件下自身呈液體之實施例中，該催化劑可經由第二饋料通道及該或該等第二孔，適當地與包含水、醇、二氧化碳及/或胺之饋料一同饋至該或該等製程微通道之第二區中。當該轉化為熱轉化時，溫度可處於100至300°C、尤其150至250°C之範圍內。當該轉化為催化轉化時，溫度可處於30至200°C、尤其50至150°C之範圍內。水、醇、二氧化碳及胺之總量與烯烴氧化物之莫耳比可大於10，例如至多20或至多30。然而，如上文中所述，本發明之一益處為當水、醇、二氧化碳及胺之總量與烯烴氧化物的莫耳比保持為相對較低時，可達成對於溫度之足夠控制，即使對於所要產物之選擇率可能變得較低亦然。水、醇、二氧化碳及胺之總量與烯烴氧化物之莫耳比可為至多10，尤其在1至8、更尤其1.1至6(例如1.2至4)之範圍內。饋至製程微通道之第二區中的饋料可包含相對於該饋料總重量而言總量為至少60 %w、尤其至少80%w、更尤其至少90 %w(例如至少95 %w)之烯烴氧化物以及水、醇、二氧化碳及胺。如上文中描述在第二饋料通道處所量測，壓力可處於500至3500 kPa之範圍內。可對反應條件進行選擇，以便使烯烴氧化物之轉化率為至少50莫耳%，尤其至少80莫耳%，更尤其至少90莫耳%，例如至少95莫耳%。用於烯烴氧化物轉化之合適醇可為甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、1-丁醇及2-丁醇。甲醇為較佳之醇。可使用醇之混

合物及水與一或多種醇之混合物。用於烯烴氧化物至烷醇胺之轉化的合適胺可為氨或第一胺或第二胺。合適之第一胺為(例如)甲胺、乙胺、1-丙胺、2-丙胺及1-丁胺。合適之第二胺為(例如)二甲胺、二乙胺、乙基甲基胺、甲基(1-丙基)胺、二(2-丙基)胺及二(1-丁基)胺。可使用醇之混合物、胺之混合物及水與一或多種醇或一或多種胺之混合物。

可先對包括烯烴氧化物及二氧化碳之環氧化反應混合物之溫度進行控制，然後使烯烴氧化物進入該或該等製程微通道之第二區中，以便使烯烴氧化物及二氧化碳可採用所要溫度而轉化為1,2-碳酸酯。因此，該或該等製程微通道可另外包含一位於第一區下游及第二區上游之中間區，該中間區適於控制烯烴氧化物之溫度。詳言之，該反應器可另外包含一或多個適於與該等製程微通道之中間區進行熱交換之第三熱交換通道。

在第二混合物係作為氣相而形成之實施例中，該方法可另外包含使至少一部分包含烯烴氧化物及1,2-碳酸酯之第二混合物通常在該或該等製程微通道之第三區中冷凝，該第三區經定位於該第二區下游。通常，使至少一部分第二混合物冷凝包含藉由與熱交換流體之熱交換而移除熱。如上文所述，該熱交換流體通常可存在於第四熱交換通道中。通常，存在於第二混合物中之烯烴氧化物及1,2-碳酸酯總量的至少50莫耳%、尤其至少80莫耳%、更尤其至少90莫耳%經冷凝，例如至少98莫耳%，且在本發明之實施

中，通常至多99.9莫耳%經冷凝。較佳地，在第二混合物包含至少部分呈氣相之水的情況下，該方法可另外包含通常在第三區中使至少一部分存在於第二混合物中之該水冷凝。通常，存在於第二混合物中之水(若存在)為環氧化反應中共形成之水。存在於第二混合物中之水的莫耳量相對於每莫耳存在於第二混合物中之烯烴氧化物及1,2-碳酸酯之總量而言可處於0.01至1莫耳%、尤其0.02至0.8莫耳%、更尤其0.05至0.6莫耳%之範圍內。通常，存在於第二混合物中之水總量的至少50莫耳%、尤其至少80莫耳%、更尤其至少90莫耳%經冷凝，例如至少98莫耳%，且在本發明之實施中，通常至多99.9莫耳%經冷凝。

烯烴氧化物及1,2-碳酸酯可使用習知方法及習知設備，以習知方式加以分離及處理，或可並非如此。然而應理解，本發明之實施消除了對於應用一或多種習知方法之需要及/或對於裝置至少一部分習知設備之需要且/或習知設備之容量可減低。分離系統可提供烯烴氧化物自任何未轉化烯烴、任何未轉化氧氣、任何壓載氣體及二氧化碳中之分離。諸如水之水性萃取流體可用於分離該等組份。含有烯烴氧化物之經富集萃取流體可經進一步處理以回收烯烴氧化物。所產生之烯烴氧化物可自經富集萃取流體例如藉由蒸餾或萃取而回收。包含任何未轉化烯烴、任何未轉化氧氣、任何壓載氣體及任何二氧化碳且其中烯烴氧化物含量低之混合物可經萃取以至少部分地移除二氧化碳。所得的低二氧化碳含量之混合物可加以壓縮、乾燥且再循環以

作為本發明之環氧化製程的饋料組份。

在本發明之環氧化製程中所產生之烯烴氧化物可藉由習知方法而轉化為1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯或烷醇胺。

轉化為1,2-二醇或1,2-二醇醚可包含(例如)以熱方法或藉由使用可為酸性催化劑或鹼性催化劑之催化劑使環氧乙烷與水反應。例如，對於主要製造1,2-二醇且較次要製造1,2-二醇醚而言，烯烴氧化物可在酸性催化劑(例如基於總反應混合物為0.5至1.0 %w之硫酸)存在情況下，在50至70°C及100 kPa絕對壓力下與十倍莫耳濃度之過量水發生液相反應；或較佳在無催化劑存在情況下，在130至240°C及2000至4000 kPa絕對壓力下發生氣相反應。該大量水之存在可有利於1,2-二醇之選擇性形成，且可充當反應放熱之散熱物質，有助於控制反應溫度。若水之比例降低，則反應混合物中1,2-二醇醚之比例升高。由此所產生之1,2-二醇醚可為二醚、三醚、四醚或後續醚。可藉由以醇(尤其為第一醇，諸如甲醇或乙醇)取代至少一部分水來使烯烴氧化物轉化，從而製備可選1,2-二醇醚。

藉由使烯烴氧化物與二氧化碳反應，可使烯烴氧化物轉化為另外之1,2-碳酸酯。若須要，則可藉由隨後使1,2-碳酸酯與水或醇反應以形成1,2-二醇，從而製備1,2-二醇。關於適用方法，參考US-A-6080897，該案以引用之方式併入本文中。

轉化為烷醇胺可包含使烯烴氧化物與胺(諸如氨、烷基

胺或二烷基胺)反應。可使用無水氨或氨水。無水氨通常用於協助單烷醇胺之製造。關於適用於使烯烴氧化物轉化為烷醇胺之方法，可參考例如US-A-4845296，該案以引用之方式併入本文中。

1,2-二醇及1,2-二醇醚(例如乙二醇、1,2-丙二醇及乙二醇醚)可用於多種工業應用，例如用在食品、飲料、煙草、化妝品、熱塑性聚合物、固化樹脂系統、清潔劑、熱轉移系統等領域中。1,2-碳酸酯(例如碳酸乙二酯)可用作稀釋劑，尤其用作溶劑。舉例而言，乙醇胺可用於天然氣之處理(脫硫)。

除非另外指定，否則本文中所提及之有機化合物，例如烯烴、醇、1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯、乙醇胺及有機鹵化物，通常具有至多40個碳原子，更通常至多20個碳原子，尤其至多10個碳原子，更尤其至多6個碳原子。通常，該等有機化合物具有至少一個碳原子。如本文中定義，碳原子數(亦即碳數)之範圍包括對範圍界限指定之數目。

下列實例意欲說明本發明之優勢而不意欲不當地限制本發明之範疇。

實例

該預示實例描述可如何實施本發明之一實施例。

一微通道反應器將包含製程微通道、第一熱交換微通道、第二熱交換微通道、第三熱交換微通道、第一饋料通道及第二饋料通道。該等製程微通道將包含一上游端、一

第一區、一第一中間區及一第二區。

第一區將適於與在第一熱交換微通道中流動之熱交換流體進行熱交換。第一饋料微通道將經由第一孔終止於製程微通道之第一區中。該等第一孔將以大致相等之距離朝向第一區之下游方向自微通道之上游端定位至第一區長度之三分之二，且在垂直方向上該等孔將以大致相等之距離大致越過製程微通道之整個寬度而定位。第二孔將以類似方式相對於第二區而定位，且將連接第二饋料微通道與該等製程微通道之第二區。第二熱交換微通道將包含一組適於與第二區進行熱交換之第二熱交換微通道，以便在第二區中維持一選定之溫度。第三熱交換微通道將包含兩組適於與第一中間區進行熱交換之第三熱交換微通道，以便在第一中間區之下游部分中將達成相較於在第一中間區之上游部分中更低之溫度。

根據本發明，第一區將包含包括經沈積於微粒載體材料上之銀、銻、鎢、鉍及鋰的環氧化催化劑。該微粒載體材料將為具有 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 之表面積、 0.4 ml/g 之總孔隙體積及特定孔徑分佈(該孔徑分佈使得具有 0.2 至 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 範圍內之直徑之孔隙為總孔隙體積之 95% 且具有 0.3 至 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 範圍內之直徑之孔隙為具有 0.2 至 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 範圍內之直徑的孔隙所佔之孔隙體積的 92% 以上)的 α 氧化鋁。

該微通道反應器將根據自WO-A-2004/099113及其中所引用之參考文獻已知的方法而組裝。該載體材料將藉由薄塗法而沈積於製程微通道之第一區的壁上。隨後將對製程

微通道進行組裝，且在組裝後將藉由使用自 US-A-5380697 本身已知之方法沈積銀、銻、鎢、鉍及鋰於該載體材料上。

作為替代性選擇，該微通道反應器將無需預先之薄塗便加以組裝，且在組裝後第一區將由微粒環氧化催化劑所填充，該催化劑將藉由對可自 CRI Catalyst Company, Houston, Texas, USA 獲得之市售 HS-PLUS 環氧化催化劑進行研磨及篩分而製備。

在任一替代方法中，將藉由與在第一熱交換微通道中流動之熱交換流體之熱交換而在 220°C 下加熱第一區，同時經由定位於製程微通道之上游端處的一開口饋入乙烯。氧氣與氯乙烷之混合物(以體積計 3 ppm)將經由饋料通道饋入。氧氣與乙烯之莫耳比將為 1:1。離開第一區且進入製程微通道之第一中間區的混合物將在該第一中間區中以兩個步驟被初始驟冷至 150°C 之溫度且隨後驟冷至 80°C 之溫度。乙烯及氧氣之溫度及饋料速率將經調整以便使乙烯之轉化率為 97 莫耳%。接著，將調整氧氣與氯乙烷之混合物中氯乙烷之量，以便優化對環氧乙烷之選擇性。

離開第一中間區且進入第二區之包含環氧乙烷及二氧化碳之經驟冷混合物將在第二區中於碘化甲基三丁基磷水溶液存在之情況下發生反應，以形成包含環氧乙烷及碳酸乙二酯之混合物。該碘化甲基三丁基磷水溶液將經由第二孔進入第二區中。藉由與在第二熱交換微通道中流動之熱交換流體的熱交換使第二區中之溫度維持在 80°C 下。

包含環氧乙烷及碳酸乙二酯之混合物可加以分離以提供環氧乙烷及碳酸乙二酯，其可分別進行純化。可使用水使經純化之環氧乙烷及視情況經純化之碳酸乙二酯轉化以生成乙二醇。

【圖式簡單說明】

圖1展示一微通道反應器及其主要構成之示意圖。

圖2展示一包含製程微通道及熱交換通道之重複單元及其在用於本發明之實施時之操作之典型實例的示意圖。本發明之微通道反應器可包含複數個該等重複單元。

【主要元件符號說明】

100	微通道反應器
102	製程頂蓋
104	製程微通道
108	製程腳座
110	熱交換頂蓋
112	熱交換腳座
114	箭頭
116	箭頭
210	製程微通道
220	上游端
230	下游端
240	第一區
250	第一熱交換通道
260	第一饋料通道

280	第一孔
340	第二區
350	第二熱交換通道
360	第二饋料通道
380	第二孔
440	中間區
450	第三熱交換通道

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種改良之環氧化方法及一種改良之環氧化反應器。本發明利用一種包含複數個微通道之反應器。該等製程微通道可經調適以便在該等微通道中可進行環氧化且視情況進行其他過程，且使其與適於含有熱交換流體之通道處於熱交換關係。包含該等製程微通道之反應器係稱為"微通道反應器"。本發明提供一種用於烯烴環氧化之特定方法及一種用於製備可衍生自烯烴氧化物之化學品的方法。

六、英文發明摘要：

95747797

TH3186

A PROCESS FOR THE PREPARATION OF AN OLEFIN OXIDE OR A CHEMICAL DERIVABLE FROM AN OLEFIN OXIDE

Abstract of the Invention

The present invention relates to an improved epoxidation process and an improved epoxidation reactor. The present invention makes use of a reactor which comprises a plurality of microchannels. Such process microchannels may be adapted such that the epoxidation and optionally other processes can take place in the microchannels and that they are in a heat exchange relation with channels adapted to contain a heat exchange fluid. A reactor comprising such process microchannels is referred to as a "microchannel reactor". The invention provides a certain process for the epoxidation of an olefin and a process for the preparation of a chemical derivable from an olefin oxide.

號: 5045087 117077	國外相應案: <input checked="" type="checkbox"/> 見申請書 <input type="checkbox"/> 其他:		
份數: 1	<input type="checkbox"/> 改中文 Title	<input type="checkbox"/> 則§17 但書	字數:
<input checked="" type="checkbox"/> 原文說明書檔名: p:\Foreign Spec\		-filing	存儲人:
審稿者:	代表圖:	化學式:	

十、申請專利範圍：

1. 一種用於烯烴環氧化之方法，該方法包含：
 - 在環氧化催化劑存在之情況下使包含烯烴及氧之饋料發生反應，藉此形成包含該烯烴氧化物及二氧化碳之第一混合物，
 - 將該第一混合物驟冷，及
 - 使該經驟冷之第一混合物轉化以形成包含該烯烴氧化物及1,2-碳酸酯之第二混合物。
2. 如請求項1之方法，該方法包含：
 - 在一微通道反應器之一或多個製程微通道之第一區中所含有之環氧化催化劑存在的情況下，使包含烯烴及氧之饋料發生反應，藉此形成包含該烯烴氧化物及二氧化碳之第一混合物，
 - 在定位於該第一區下游之該或該等製程微通道之第一中間區內將該第一混合物驟冷，及
 - 在定位於該第一中間區下游之該或該等製程微通道之第二區內使該經驟冷之第一混合物轉化，以形成包含該烯烴氧化物及1,2-碳酸酯之第二混合物。
3. 如請求項1或2之方法，其中該環氧化催化劑包含相對於該催化劑重量而言為50至500 g/kg之第11族金屬。
4. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該環氧化催化劑包含經沈積於一載體材料中之銀。
5. 如請求項4之方法，其中該催化劑包含一或多種選自銻、鎢、鉬、鉻及其混合物之元素作為促進劑組份，且

另外包含一或多種選自鋰、鉀及鈉之鹼金屬。

6. 如請求項4或5之方法，其中該載體材料為氧化鋁，具有相對於該載體重量而言至少為 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 且至多為 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 之表面積，且具有之孔徑分佈使 0.2 至 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 範圍內之直徑之孔隙為總孔隙體積之80%以上。
7. 如請求項1至6中任一項之方法，其中該饋料包含相對於總饋料而言總量為至少50莫耳%之該烯烴及氧。
8. 如請求項7之方法，其中該饋料包含相對於總饋料而言總量為80至99.5莫耳%之該烯烴及氧。
9. 如請求項1至8中任一項之方法，其中該饋料包含相對於總饋料而言量為至多5莫耳%之飽和烴，且該饋料包含相對於總饋料而言量為至多5莫耳%之惰性氣體。
10. 如請求項9之方法，其中該飽和烴之量相對於總饋料而言為至多2莫耳%，且該惰性氣體之量相對於總饋料而言為至多2莫耳%。
11. 如請求項1至10中任一項之方法，其中該驟冷包含使該第一混合物之溫度降至至多 250°C 之溫度。
12. 如請求項11之方法，該驟冷包含使該第一混合物之溫度降至處於 20 至 200°C 範圍內之溫度。
13. 如請求項12之方法，該驟冷包含使該第一混合物之溫度降至處於 50 至 190°C 範圍內之溫度。
14. 如請求項1至13中任一項之方法，其中該方法包含藉由與熱交換流體之熱交換進行驟冷。
15. 如請求項1至14中任一項之方法，其中該方法包含藉由

與複數個具有不同溫度之熱交換流體之熱交換以多個階段進行驟冷。

16. 如請求項1至15中任一項之方法，其中存在於該第一混合物中之二氧化碳的莫耳量相對於每莫耳存在於該第一混合物中之該烯烴氧化物而言可處於0.01至1莫耳之範圍內。
17. 如請求項16之方法，其中存在於該第一混合物中之二氧化碳的莫耳量相對於每莫耳存在於該第一混合物中之該烯烴氧化物而言可處於0.02至0.8莫耳之範圍內。
18. 如請求項1至17中任一項之方法，其中使該經驟冷之第一混合物轉化以形成該第二混合物包含以存在於該第一混合物中之至少80莫耳%之該二氧化碳使烯烴氧化物轉化以形成1,2-碳酸酯。
19. 如請求項18之方法，其中使存在於該第一混合物中之至少90莫耳%的該二氧化碳轉化。
20. 如請求項1至19中任一項之方法，其中使該經驟冷之第一混合物轉化以形成該第二混合物包含在選自下列者之催化劑存在的情況下，以二氧化碳使烯烴氧化物轉化為該1,2-碳酸酯：
 - 在苯乙烯/二乙烯苯共聚物基質上包含鹵化第四磷基團或鹵化第四銨基團之樹脂；
 - 包含固定於一固體載體上之金屬鹽的催化劑，其中該金屬鹽包含選自元素週期表第三週期第2族、第四週期第2族及第4-12族、第五週期第2族、第4-7族、第12

族及第14族以及第六週期第2族及第4-6族之金屬的陽離子，且其中該載體含有第四銻、第四鏷、第四砷、第四銻或第四銻陽離子，該陽離子可藉由通式為 $-(\text{CH}_2-\text{O})_m-(\text{CH}_2)_n-$ 之間隔基團與該載體主鏈分開或可並非如此，其中 m 及 n 為整數，當 m 為0時， n 為至多10，且當 m 為1時， n 為1至8；

- 鹵化第四鏷、鹵化第四銻及金屬鹵化物；
- 包含經鹵化氫中和之有機鹼的催化劑，其中該有機鹼具有大於8之 pK_a 且包含含有一或多個具有至少一個自由電子對之氮原子及/或磷原子的碳基化合物，及
- 包含基於該混合物為10至90莫耳%之有機鹼及基於該混合物為10至90莫耳%之該有機鹼與鹵化氫反應所得之鹽的催化劑，其中該有機鹼包含含有一或多個具有至少一個自由電子對之氮原子及/或磷原子的碳基化合物，且具有足夠高而使其能夠在該反應條件下鍵結二氧化碳之 pK_a 。

21. 如請求項20之方法，其中：

- 該金屬鹽為選自由鎂、鈣、鋅、鈷、鎳、錳、銅及錫中選出之一或多者之鹵化物、乙酸鹽、月桂酸鹽、硝酸鹽及硫酸鹽之金屬鹽，或
- 用於固定該金屬鹽之該固體載體係選自二氧化矽-氧化鋁、沸石、具有聚苯乙烯/二乙烯基苯共聚物主鏈或基於二氧化矽之聚合主鏈之樹脂，及其中併入經季化乙烯基吡啶單體之樹脂；或

- 該催化劑為碘化甲基三丁基鎘；或
 - 該有機鹼係選自2-第三丁基亞胺基-2-二乙基胺基-1,3-二甲基全氫化-1,3,2-二氮雜磷素本身或聚苯乙烯上者、1,1,3,3-四甲基胍及三乙醇胺。
22. 如請求項1至21中任一項之方法，其中使該經驟冷之第一混合物轉化以形成該第二混合物乃包括在30至200°C範圍內之溫度下以二氧化碳使烯烴氧化物轉化為該1,2-碳酸酯。
23. 如請求項22之方法，其中該溫度係處於50至150°C之範圍內。
24. 如請求項1至23中任一項之方法，其中使該經驟冷之第一混合物轉化以形成該第二混合物乃包括在500至3500 kPa範圍內之壓力下以二氧化碳使烯烴氧化物轉化為該1,2-碳酸酯。
25. 如請求項1至24中任一項之方法，該方法包含：
- 形成至少部分呈氣相之該第二混合物，及
 - 使至少一部分包含該烯烴氧化物及該1,2-碳酸酯之該第二混合物冷凝。
26. 如請求項2及25之方法，該方法包含使至少一部分該第二混合物在一定位於該第二區下游之該或該等製程微通道之第三區中冷凝。
27. 如請求項25或26之方法，該方法包含使存在於該第二混合物中之該烯烴氧化物及該1,2-碳酸酯總量之至少80莫耳%者冷凝。

28. 如請求項27之方法，該方法包含使存在於該第二混合物中之該烯烴氧化物及該1,2-碳酸酯總量之至少90莫耳%者冷凝。
29. 如請求項25至28中任一項之方法，該方法包含：
- 形成該第二混合物以便使其包含至少部分呈氣相之水，及
 - 使存在於該第二混合物中之至少一部分該水冷凝。
30. 如請求項26及29之方法，該方法包含在該第三區中使水冷凝。
31. 如請求項29或30之方法，該方法包含使存在於該第二混合物中之該水總量之至少80莫耳%者冷凝。
32. 如請求項31之方法，該方法包含使存在於該第二混合物中之該水總量之至少90莫耳%者冷凝。
33. 一種用於製備1,2-二醇、1,2-二醇醚、1,2-碳酸酯或烷醇胺之方法，該方法包含：
- 藉由如請求項1至32中任一項之方法使包含烯烴及氧之饋料發生反應，以形成包含烯烴氧化物及1,2-碳酸酯之第二混合物，及
- 使用水、醇、二氧化碳或胺使該第二混合物轉化以形成該1,2-二醇、該1,2-二醇醚、該1,2-碳酸酯或該烷醇胺。
34. 如請求項33之方法，其中以水使該第二混合物轉化以形成該1,2-二醇。

十一、圖式：

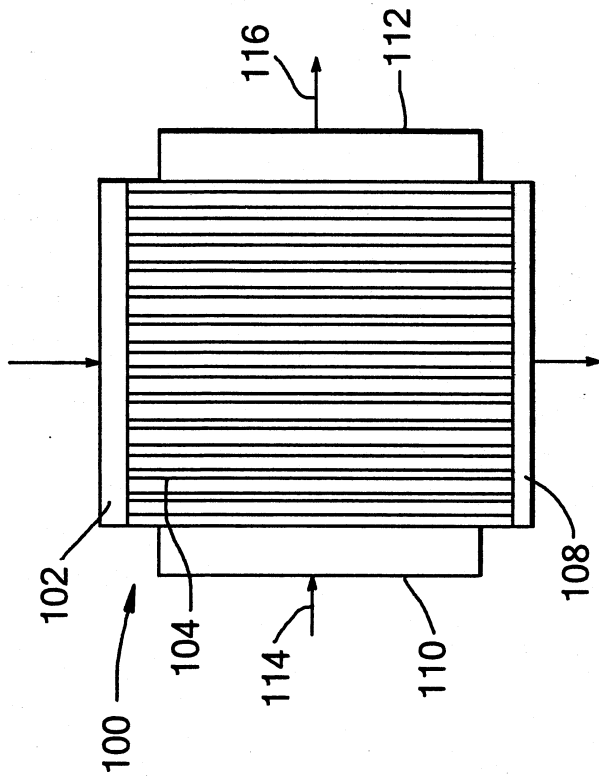


圖1

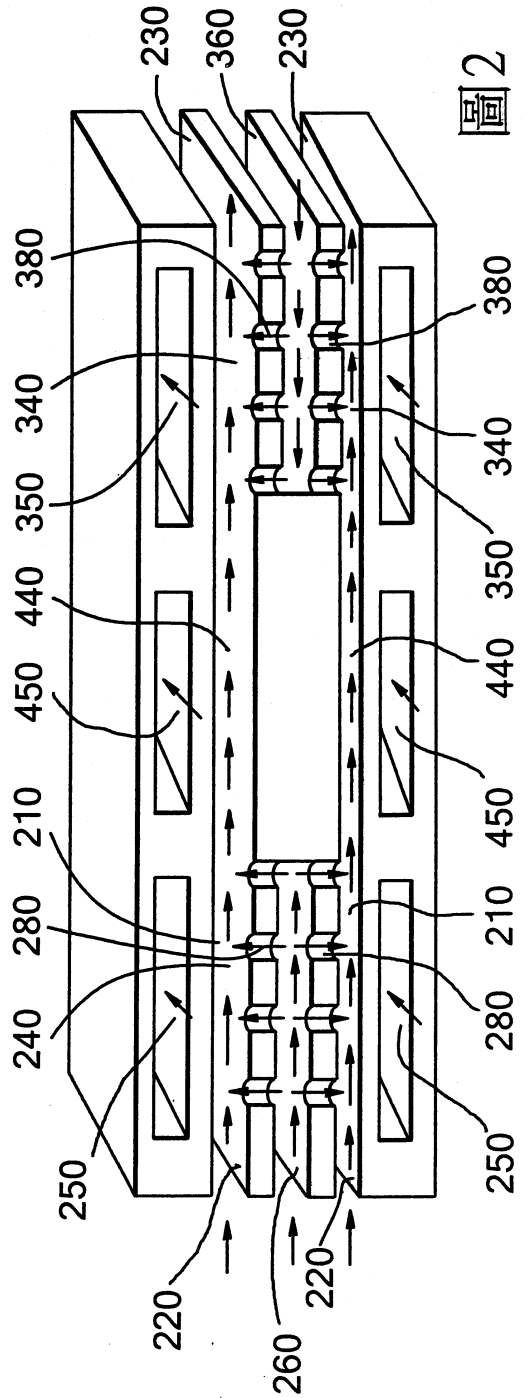


圖2

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

210	製程微通道
220	上游端
230	下游端
240	第一區
250	第一熱交換通道
260	第一饋料通道
280	第一孔
340	第二區
350	第二熱交換通道
360	第二饋料通道
380	第二孔
440	中間區
450	第三熱交換通道

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)