



(21)申請案號：099112280

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 20 日

(51)Int. Cl. : C07D301/10 (2006.01)

C07D301/36 (2006.01)

C07D303/04 (2006.01)

(30)優先權：2009/04/21 美國

61/171,248

(71)申請人：陶氏科技投資公司 (美國) DOW TECHNOLOGY INVESTMENTS LLC (US)
美國

(72)發明人：張麗萍 ZHANG, LIPING (US)；漢史塔克 威廉 H HENSTOCK, WILLIAM H. (US)；宋華利 SOO, HWAILI (US)

(74)代理人：桂齊恆；閻啟泰

(56)參考文獻：

US 2004/0198993A1

US 2007/0032670A1

審查人員：官速貞

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：6 共 60 頁

(54)名稱

以高效率催化劑隨其老化時製備環氧烷之簡化方法

SIMPLIFIED METHOD FOR PRODUCING ALKYLENE OXIDES WITH A HIGH EFFICIENCY CATALYST AS IT AGES

(57)摘要

本發明顯示及描述一種利用高效率銀催化劑操作環氧烷製備方法之簡化方法。該方法藉由交替改變該反應溫度及整體氯化有效性參數說明隨催化劑老化所發生之催化劑活性下降。

A simplified method of operating an alkylene oxide production process that utilizes a high efficiency silver catalyst is shown and described. The method accounts for declining catalyst activity that occurs as the catalyst ages by making alternating changes to the reaction temperature and an overall chloriding effectiveness parameter.

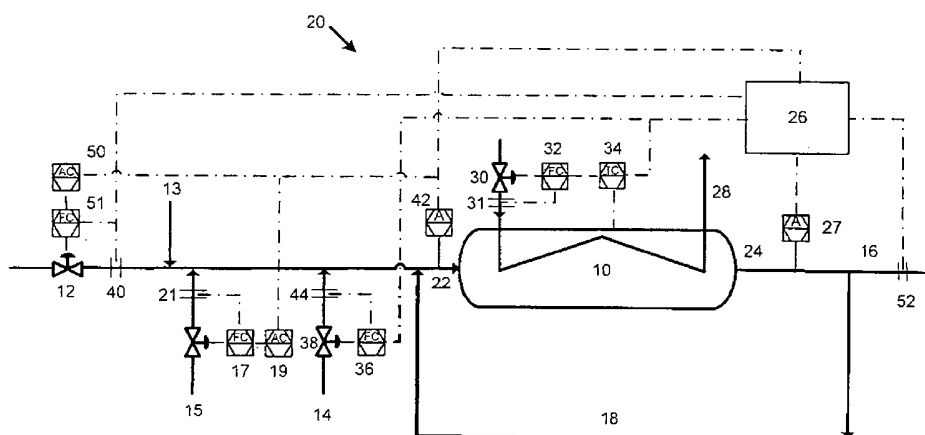


圖1

10 . . . 反應器

12 . . . 進料流或乙
烯進料或控制閥13 . . . 壓載氣體或
稀釋劑14 . . . 氣相促進劑
進料

15 . . . 氧進料

16 . . . 淨產物流

17 . . . 氧流量控制
器

18 . . . 再循環流

19 . . . 分析控制器
20 . . . 方法
21 . . . 氧流量計
22 . . . 反應器進料
流
24 . . . 反應器產物
流或反應器出口流或
反應器流出物
26 . . . 控制器
27 . . . 流出物濃度
分析儀
28 . . . 冷卻劑系統
30 . . . 控制閥
31 . . . 流量計
32 . . . 冷卻劑流量
控制器
34 . . . 反應溫度控
制器
36 . . . 氣相促進劑
流量控制器
38 . . . 控制閥
40 . . . 烯烴進料流
量計
42 . . . 反應器進料
濃度分析儀
44 . . . 氣相促進劑
進料流量計
50 . . . 分析控制器
51 . . . 流量控制器
52 . . . 淨產物流量
計

六、發明說明：

【相關申請案之交互參照】

本申請案主張 2009 年 4 月 21 日申請之美國臨時專利申請案第 61/171,248 號之權利，將該案之全文以引用方式併入本文中。

【發明所屬之技術領域】

本揭示內容一般關於製造環氧烷之方法，更具體言之，關於一種利用高效率催化劑隨該催化劑老化操作環氧烷製備方法之簡化方法。

【先前技術】

環氧烷因多種功用而聞名。例如，環氧乙烷係用於製備乙二醇、非離子性界面活性劑、甘醇醚、乙醇胺及聚乙烯聚醚多元醇。乙二醇係用作汽車冷卻劑、防凍劑及用於製備聚酯纖維及樹脂中。環氧丙烷係用於製備聚胺基甲酸酯聚合物應用中所用之丙二醇及聚丙烯聚醚多元醇。

已知可經由烯烴之催化環氧化在氧的存在下利用銀基催化劑製備環氧烷。此等方法中所用之慣用銀基催化劑一般提供相對較低之效率或“選擇性”(即較低反應烯烴百分率轉化成該所需環氧烷)。在特定示範性方法中，在乙烯之環氧化中利用慣用催化劑時，以乙烯之轉化分率所表達形成環氧乙烷之理論最大效率未達到 $6/7$ 或 85.7% 極限以上之值。因此，基於下列反應式之化學計量法，此極限早已被視為係此反應之理論最大效率：



參照 Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 第 4 版, 第 9 期, 1994, 第 926 頁。

特定"高效率"或"高選擇性"之現代銀基催化劑係對環氧烷之製備具高度選擇性。例如, 在乙烯之環氧化中利用特定現代催化劑時, 形成環氧乙烷之理論最大效率可達 6/7 或 85.7%極限以上之值, 其指(例如)88%或 89%或以上。如本文所用, 術語"高效率催化劑"及"高選擇性催化劑"係指可以大於 85.7%之效率由對應烯屬烴及氧製備環氧烷之催化劑。高效率催化劑之實際觀測效率在基於方法變數、催化劑老化等之特定條件下可落在 85.7%以下。然而, 若該催化劑在其壽命期間任一點, 例如在任一組下文實施例中所述之反應條件下, 或藉將改變每小時之氣體空間速度所獲得之兩種不同的氧轉化率所觀測到之較低效率外推至零氧轉化率之極限情況可達到至少 85.7%之效率, 則可將其視為高效率催化劑。此等高效率催化劑可包含銀、銻、至少一種其他金屬及視情況選用之銻協同促進劑作為其活性組分, 且該等高效率催化劑係揭示於 EP0352850B1 及數個後續專利公告案中。"促進劑", 有時稱為"抑制劑"或"緩和劑", 係指藉由增加所需形成環氧烷之速率及/或相較於所需形成環氧烷, 抑制烯烴或環氧烷非所需地氧化成二氧化碳及水的方式提高催化劑性能之材料。如本文所用, 術語"協同促進劑"係指與促進劑組合時可增加促進劑之促進作用的材料。此外, 促進劑亦可稱為"摻雜劑"。在彼等可提供高效率之促

進劑的情況下，可使用“高效率摻雜劑”或“高選擇性摻雜劑”等術語。

“促進劑”可為在製備催化劑期間導入該等催化劑中之材料(固相促進劑)。此外，“促進劑”亦可為導入環氧化反應器進料中之氣態材料(氣態促進劑)。在實例中，可將有機鹵化物氣相促進劑連續加入該環氧化反應器進料中以增加該催化劑效率。對於銀基乙烯環氧化催化劑，任一商業方法普遍需要固相及氣相促進劑。

所有環氧烷製備方法中所用之銀基催化劑在正常操作期間易遭遇老化相關之性能降低並需週期性地更換之。老化本身係以該催化劑活性之降低顯現且其本身亦可以效率降低方式顯現。通常，催化劑活性降低時，反應溫度增加以維持固定環氧烷製備速率。該反應溫度可增加直到其達到設計極限或變得不合意地高，或該效率可能變得不合意地低，在此時點，催化劑被視為壽命終了且必須更換或再生之。目前工業慣例係在催化劑之可用壽命終了時排放並更換之。回收銀並由所排放之催化劑回收促進劑。

慣用催化劑相對於該進料中之氣相促進劑濃度係具有相對平坦之效率曲線，即該效率在寬廣之促進劑濃度範圍內幾乎不變(即效率變化相對於進料中氣相促進劑濃度之變化係小於約 0.1%/ppmv)，且此不變實質上不因延長操作催化劑期間反應溫度之改變而有變化。然而，慣用催化劑相對於進料中之氣相促進劑濃度具有近線性之活性下降曲線，即隨進料中氣相促進劑濃度之增加，溫度必須增加或環氧烷製備速率將降低。因此，利用慣用觸媒時，為獲得

最適效率可將進料中氣相促進劑之濃度選擇在可在相對較低之操作溫度下維持最大效率之值。一般，該氣相促進劑濃度可在慣用催化劑之整個壽命期間實質上保持固定。另一方面，可調整反應溫度以獲得所需製備速率，不因最適氣相促進劑濃度而對效率有任何實質影響。

相反地，高效率催化劑隨氣相促進劑濃度移離提供最高效率之值時傾向呈現隨該濃度變化之相對陡峭的效率曲線(即在偏離效率最大化濃度下操作時，效率變化相對於氣相促進劑濃度之變化至少約 $0.2\%/ppmv$)。因此，當既定反應溫度及催化劑老化之反應器壓力及進料氣體組成保持不變時，促進劑濃度之小變化可能導致效率顯著改變且在特定氣相促進劑濃度(或進料速率)下，效率呈現明顯最大值，即最適值。此外，若反應溫度改變(例如)以補償催化劑活性之降低，則該效率曲線及最適氣相促進劑濃度傾向隨反應溫度強烈變化並因此受到顯著作用(即在偏離所選溫度之效率最大化促進劑濃度下操作時，效率變化相對於反應溫度之改變為至少約 $0.1\%/^{\circ}C$)。此外，經銻促進之高效率催化劑隨進料中氣相促進劑濃度之增加已呈現顯著活性提高，即隨進料中氣相促進劑濃度之增加，溫度必須降低或製備速率將增加。因此，對於慣用催化劑，環氧烷製備速率一般係藉由調整反應溫度所控制，然而對於高效率催化劑，可調整氣相促進劑濃度及/或反應溫度來控制速率。

為解決反應溫度及氣相促進劑濃度對高效率催化劑之效率的強烈作用，已提出利用溫差先計算新氣相促進劑濃度。每當改變反應溫度時，可使氣相促進劑濃度改變(美國

專利案第 7,193,094 號；歐洲專利案第 1,458,699 號)。然而，此技術增加方法及自動操作所需之控制的複雜度。其亦導致氣相促進劑消耗過度或不足並增加該方法對反應溫度紊亂之靈敏度。其亦需瞭解溫度與效率間之數學關係，該關係可能係不易獲得或需高價獲得的。最後，該方法僅考慮到最適促進劑濃度隨溫度變化而無考慮下列事實：該最適促進劑濃度亦可隨其他方法變數如催化劑老化而變。因此，對解決上述問題之方法有所需求。

【發明內容】

根據一態樣，提供一種藉使含有烯屬烴、氧及至少一種有機氯化物之進料氣體於高效率銀催化劑上反應以產生含有環氧烷之反應產物以製造環氧烷之方法。該進料氣體具有整體催化劑氯化有效性且該反應係在反應溫度下進行。該方法包括以交替順序改變該進料氣體之整體催化劑氯化有效性與反應溫度而使該整體催化劑氯化有效性與反應溫度中之一者改變時，該整體催化劑氯化有效性與反應溫度中之另一者保持在實質固定值達一段所選時間。在特定說明性具體實施例中，以交替順序改變該整體催化劑氯化有效性及反應溫度之步驟包括改變該整體催化劑氯化有效性與反應溫度中所交替之一者以回應該反應產物中所選環氧烷濃度之降低或所選環氧烷產率之降低。

【實施方式】

如下所討論般，本發明揭示內容提供一種利用高效率

催化劑隨該催化劑老化操作製造環氧烷之方法之簡化方法。該方法包括以交替順序改變該整體氯化有效性及反應溫度以補償催化劑活性因老化所造成之降低。

定義催化劑及方法性能相關特定術語係有益於幫助瞭解本發明揭示內容。在固定床反應器中催化劑之“活性”一般係定義為該反應器中每單位催化劑體積形成所需產物之反應速率。該活性係與可用活性部位之總數目及各部位之反應速率有關。活性部位之數目可以數種方式減少。例如，其可因銀粒子凝聚而減少，其降低銀可反應之表面積。其亦可因中毒，例如與該反應器進料中之微量硫化化合物反應而減少。活性部位之數目亦可因與正常方法成分反應，如因與該方法流中之氯化物化合物反應而形成對環氧化反應無活性之氯化銀化合物而減少。若至少部分活性部位之反應速率獨立於活性部位總數目地下降(如由於局部中毒)，則活性亦將下降。為補償活性下降以維持既定製備速率，必須改變特定反應條件以增加該等可用活性部位之整體製備速率。例如，經常提高反應溫度以提供該等活性部位更多能量以達此目的。“活性”可以多種方式量化，一方式為該反應器出口流中所含之環氧烷的莫耳百分率相對於該入口流中所含者(該入口流中環氧烷之莫耳百分率一般(但非必然)接近零百分率)同時將該反應溫度維持實質固定；另一方式為維持既定環氧烷製備速率所需之溫度。在許多情況下，活性係在一段時間內依據特定固定溫度下所產生之環氧烷莫耳百分率所量得。或者，可量得隨持續製備特定固定莫耳百分率之環氧烷(如環氧乙烷)之所需溫度，其他既定條件

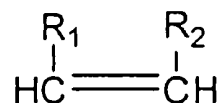
如壓力及該進料中之總莫耳數而變之活性。

環氧化之“效率”(與“選擇性”同義)係指形成特定產物之已轉化或反應烯烴之相對量(以分率或百分率表示)。例如，“形成環氧烷之效率”係指以形成環氧烷之已轉化或反應烯烴的莫耳數計之百分率。一種催化劑可用壽命之度量係反應物可通過該反應系統之時間長度，按照所有相關因素在此段時間期間可獲得可接受之生產率。環氧烷之“產率”係指該方法所製備之環氧烷淨莫耳數除以在任一既定時間內餵入該方法中之烯烴的淨莫耳數。

圖 1 說明一種製造環氧烷之方法 20。方法 20 包括反應器 10，其包含具有催化劑床置於其內之管狀容器。雖然以平坦定向描繪於圖 1 中，但反應器 10 之商業具體實施例係一般為直立定向。烯烴(即烯屬烴)進料流 12(其亦可包含飽和烴(如乙烷)之不純物)係與氧進料 15 及氣相促進劑進料 14 組合以定義最接近反應器入口之反應器進料流 22。反應器產物流 24 包括環氧烷(“AO”)產物加上副產物(如 CO_2 、 H_2O 及小量飽和烴)、未反應烯烴、氧及惰性物。在商業方法中，環氧烷產物伴隨部分水產物係在環氧烷回收單元(未顯示)中由反應器產物流 24 移除。必要時，亦可提供再循環流 18 以再循環未反應烯烴及氧，在該情況下亦提供淨產物流 16。然而，若提供再循環流 18，較佳係提供清洗管線以減少不純物及/或副產物如氫及乙烷之累積。此外，商業方法亦包括二氧化碳去除步驟，該步驟係在再循環流 18 與新鮮進料組合並進入反應器 10 處之上游完成。

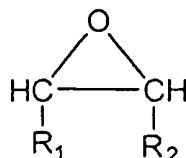
含有烯烴進料流 12 之烯烴可為任一烯烴，包括芳族烯

烴及二烯烴，不管共軛與否。然而，較佳烯烴係具有下式之單烯烴：



其中 R_1 及 R_2 係個別選自氫及具有 1 至 6 個碳原子之烷基組成之群。以丙烯 ($\text{R}_1=\text{CH}_3, \text{R}_2=\text{H}$) 及乙烯 ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$) 為較佳並以乙烯為最佳。

對應地，反應器產物流 24 中之較佳環氧烷係具有下式：



其中 R_1 及 R_2 係個別選自氫及具有 1 至 6 個碳原子之烷基組成之群。以環氧丙烷 ($\text{R}_1=\text{CH}_3, \text{R}_2=\text{H}$) 及環氧乙烷 ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$) 為最佳並以環氧乙烷為特佳。

氧進料 15 可包含實質純氧或空氣。若使用純氧，亦可包含壓載氣體或稀釋劑 13 如氮或甲烷以將氧濃度維持在可燃性考量所容許之最大值以下。反應器進料流 22 中之氧濃度可在寬廣範圍內變化，且實際上，可燃性一般係氧濃度之限制因素。一般，反應器進料流 22 中之氧濃度將為至少約一(1)莫耳百分率，較佳係至少約二(2)莫耳百分率。該氧濃度一般將不超過約十五(15)莫耳百分率，較佳係不超過約十二(12)莫耳百分率。壓載氣體 13(如氮或甲烷)一般為反應器進料流 22 之總組成物的約 50 莫耳%至約 80 莫耳%。甲烷壓載氣體優於氮之原因係由於甲烷之較高熱容量而使其

有助於循環中較高氧濃度之使用並因此改善活性及效率。

反應器進料流 22 中之烯烴濃度可在寬廣範圍內變化。然而，其較佳係至少約十八(18)莫耳百分率，更佳係至少約二十(20)莫耳百分率。反應器進料流 22 中之烯烴濃度較佳係不大於約 50 莫耳%，更佳係不大於約 40 莫耳%。

當二氧化碳存在時，其在反應器進料流 22 中之濃度對反應器 10 中所用之催化劑的效率、活性及/或安定性有大負面作用。二氧化碳係以反應副產物形式產生並亦可隨其他入口反應氣體以不純物形式導入。在商業乙烯環氧化方法中，連續移除至少部分二氧化碳以將其濃度控制在循環中可接受值。反應器進料 22 中之二氧化碳濃度一般為反應器進料 22 之總組成物之不超過約 5 莫耳%，較佳係不超過約 3 莫耳%，極佳係不超過約 2 莫耳%。水亦可以較佳為 0 至不超過約二(2)莫耳百分率之濃度存在於進料氣體中。

氣相促進劑一般係提高製備該所需環氧烷之方法 20 之效率及/或活性之化合物。較佳氣相促進劑包括有機氯化物。該氣相促進劑更佳係至少一種選自氯甲烷、氯乙烷、二氯乙烷、氯乙烯及其混合物組成之群。最佳係以氯乙烷及二氯乙烷作為氣相促進劑進料(流 14)。利用氯代烴氣相促進劑作為實例，咸信該促進劑提高該所需環氧烷之方法 20 之性能(如效率及/或活性)的能力係視該氣相促進劑(例如)藉由沈積特定氯物種(如原子氯或氯離子)於催化劑上氯化反應器 10 中催化劑之表面的程度而定。然而，咸信缺乏氯原子之烴係由該催化劑中去除氯化物並因此減損該氣相促進劑所提供之整體性能提高量。此現象之討論可見於

Berty, "Inhibitor Action of Chlorinated Hydrocarbons in the Oxidation of Ethylene to Ethylene Oxide", *Chemical Engineering Communications*, 第 82 卷(1989),第 229-232 頁及 Berty, "Ethylene Oxide Synthesis", *Applied Industrial Catalysis*, 第 I 卷(1983),第 207-238 頁。咸信烴類化合物,如乙烷或丙烷在去除催化劑中之氯化物係特別有效的。然而,咸信烯烴如乙烯及丙烯亦可用於去除催化劑中之氯化物。此等烴中部分亦可以不純物形式導入乙烯進料 12 中或可因其他原因(如再循環流 18 之使用)而存在。一般,乙烷存在時,其在反應器進料 22 中之較佳濃度係 0 至約 2 莫耳%。考慮到反應器進料流 22 中氣相促進劑及氯化物去除烴之競爭作用,方便地將"整體催化劑氯化有效性值"定義為代表。至於有機氯化物氣相促進劑,該整體催化劑氯化有效性可定義為無因次量 Z^* 並以下式表示:

$$(1) \quad Z^* = \frac{\text{氯乙烷當量(ppmv)}}{\text{乙烷當量(莫耳\%)}}$$

其中氯乙烷當量係在反應器進料流 22 中所存在之有機氯化物的濃度下可提供與該進料流 22 中之有機氯化物實質相同之催化劑氯化有效性之以 ppmv(等同於 ppm 莫耳)表示的氯乙烷濃度;乙烷當量係在該反應器進料流 22 中之含非氯化物烴之濃度下可提供與該反應器進料流 22 中之含非氯化物烴實質相同的催化劑去氯化有效性之以莫耳%表示的乙烷濃度。

若氯乙烷係反應器進料流 22 中唯一存在的氣態含氯化

物促進劑，該氯乙烷當量(即式(1)之分子)係以 ppmv 表示的氯乙烷濃度。若單獨使用其他含氯促進劑(特別係氯乙烯、氯甲烷或二氯乙烷)或與氯乙烷組合使用之，該氯乙烷當量係以 ppmv 表示的氯乙烷濃度加上其他氯態含氯化物促進劑之濃度(相較於氯乙烷，經其作為促進劑之有效性效修正)的總和。非氯乙烷促進劑之相對有效性可以實驗方式藉以其他促進劑取代氯乙烷並測定獲得與氯乙烷所提供相同程度之催化劑性能所需濃度量得。另外說明若反應器入口處之二氯乙烷的所需濃度為 0.5ppmv 以產生 1ppmv 氯乙烷所提供之催化劑性能之當量有效性，則 1ppmv 二氯乙烷之氯乙烷當量將為 2ppmv 氯乙烷。對於 1ppmv 二氯乙烷及 1ppmv 氯乙烷之假設性進料， Z^* 之分子中的氯乙烷當量則將為 3ppmv。另一實例係已發現特定催化劑氯甲烷具有比氯乙烷少約 10 倍之氯化有效性。因此，對於此等催化劑，以 ppmv 表示之既定氯甲烷濃度的氯乙烷當量為 0.1x(以 ppmv 表示之氯甲烷濃度)。亦已發現對於特定催化劑，氯乙烯具有與氯乙烷相同之氯化有效性。因此，對於此等催化劑，以 ppmv 表示之既定氯乙烯濃度之氯乙烷當量為 1.0x(以 ppmv 表示之氯乙烯濃度)。當反應器進料流 22 中存在兩種以上之含氯促進劑時(其經常係發生在商業乙烯環氧化方法的情況)，該整體氯乙烷當量係所存在之各別含氯促進劑之對應氯乙烷當量的總和。實例係對於 1ppmv 二氯乙烷、1ppmv 氯乙烷及 1ppmv 氯乙烯之假設性進料， Z^* 之分子中的氯乙烷當量將為 $2 \times 1 + 1 + 1 \times 1 = 4\text{ppmv}$ 。

乙烷當量(即式(1)之分母)係反應器進料流 22 中以莫耳

%表示之乙烷濃度加上可有效由該等催化劑中去除氯化物之其他烴相對於乙烷經其去氯化有效性修正之濃度。乙烯相較於乙烷之相對有效性可以實驗方式藉由測定該入口氣乙烷當量濃度量得，其中該入口氣乙烷當量濃度相較於具有相同乙烯濃度但特定氯乙烷當量濃度且不含乙烷之相同進料可提供含有乙烯及乙烷之進料相同程度之催化劑性能。另外說明若對於含有 30.0 莫耳%之乙烯濃度及 0.30 莫耳%之乙烷濃度之進料組成，發現 6.0ppmv 之氯乙烷當量之值可提供與具有類似進料組成但缺乏乙烷之 3.0ppmv 氯乙烷當量相同程度的催化劑性能，則 30.0 莫耳%乙烯之乙烷當量將為 0.30 莫耳%。對於具有 30.0 莫耳%乙烯及 0.1 莫耳%乙烷之典型入口反應器進料 22，乙烷當量則將為 0.4 莫耳%。對於具有 30.0 莫耳%乙烯及 0.3 莫耳%乙烷之入口反應器進料 22，乙烷當量則將為 0.6 莫耳%。另一種說明係已發現特定催化劑甲烷具有小於乙烷約 500 倍之去氯化有效性。因此，對於此等催化劑，甲烷之乙烷當量係 $0.002x$ (以莫耳%表示之甲烷濃度)。對於具有 30.0 莫耳%乙烯、50 莫耳%甲烷及 0.1 莫耳%乙烷之入口反應器進料 22，乙烷當量將為 0.5 莫耳%。不同於乙烷及乙烯之烴的相對有效性可以實驗方式來測量，藉由測定對含有感興趣之烴進料在進料中之其濃度、於進料中兩種不同之乙烷濃度下，達成相同催化劑性能所需之氯乙烷的入口當量濃度。若發現烴化合物具有極小之去氯化作用並亦以低濃度存在，則可忽略其對 Z^* 計算中之乙烷當量濃度的貢獻。

因此，鑒於上述關係，在反應器進料流 22 包含乙烯、

氯乙烷、二氯乙烷、氯乙烯及/或乙烷之情況下，方法 20 之整體催化劑氯化有效性值可定義如下：

$$(2) \quad Z^* = \frac{(ECL + 2*EDC + VCL)}{(C_2H_6 + 0.01*C_2H_4)}$$

其中 ECL、EDC 及 VCL 分別為反應器進料流 22 中以 ppmv 表示之氯乙烷(C_2H_5Cl)、二氯乙烷($Cl-CH_2-CH_2-Cl$)及氯乙烯($H_2C=CH-Cl$)的濃度。 C_2H_6 及 C_2H_4 分別係反應器進料流 22 中以莫耳%表示之乙烷及乙烯的濃度。重要地係該氣態含氯促進劑及該烴去氯化物種之相對有效性亦可在欲用於該方法中之反應條件下量得。如下將討論般， Z^* 較佳係隨催化劑老化而變化以補償催化劑活性之降低。然而， Z^* 較佳係保持在不大於約 20 之值且其最佳係不大於約 15。 Z^* 較佳係至少約 1。

雖然該氣態含氯促進劑可以單一物種形式供應，但與該催化劑接觸後，可能形成其他物種而於氣相中產生混合物。因此，若該等反應氣體如經由再循環流 18 再循環，將在反應器入口處發現物種混合物。具體言之，入口處之再循環反應氣體可包含氯乙烷、氯乙烯、二氯乙烷及/或氯甲烷，即使僅將氯乙烷或二氯乙烷供應至系統中。計算 Z^* 時必須考慮氯乙烷、氯乙烯及二氯乙烷之濃度。

入口氣體(環氧烷、氧及壓載氣體)及氣相促進劑混合在一起的順序不重要且其可同時或依序混合。該方法之氣態組分的混合順序可基於方便性及/或安全理由作選擇。例如，基於安全理由，一般係在壓載氣體之後才加入氧。然

而，當將反應器進料流 22 導入反應器 10 之固態催化劑中時，該氣相促進劑應已存在於該反應器進料流 22 中。

在圖 1 之具體實施例中，反應器 10 係固定床反應器。然而，可使用任一適合反應器，例如固定床管式反應器、連續攪拌槽反應器 (CSTR) 及流體化床反應器，其中多種係為彼等熟諳此技者所熟知且不必詳細描述於此。彼等熟諳此技者亦可容易地決定再循環未反應進料或使用單程系統或藉由使用系列配置之反應器以利用連續反應增加乙烯轉化率之需要性。所選特定操作模式通常係以方法經濟決定。該環氧化反應一般係放熱。因此，提供冷卻劑系統 28 (如具有冷卻劑流體如熱傳流體或沸水之冷卻套管或液壓迴路) 以調整反應器 10 之溫度。該熱傳流體可為數種熟知熱傳液體中之任一者，如四氫化萘 (1,2,3,4-四氫萘)。在經沸水冷卻之反應器中，將冷卻劑如液態水導入反應器之冷卻側，最常見為殼側。隨其流過該冷卻側，水由方法側移除熱且部分水蒸發成水蒸氣。冷卻劑以水與水蒸氣之混合物形式離開該反應器之冷卻側。離開該反應器之水蒸氣係藉由其去除熱的方式冷凝並再循環回到冷卻劑側之入口。反應器中冷卻劑之溫度係由水之沸點決定，因此其係由其操作壓力決定。該壓力係藉由排氣閥控制，該排氣閥由離開該反應器冷卻側之水蒸氣-水混合物釋放部分壓力。一般，利用密閉迴路控制器藉由自動調整排氣閥以維持保持所需溫度之所需壓力的方式調整冷卻劑溫度。

反應溫度一般係經選擇以提供環氧乙烷之所需產率，但其將如下所見般係經調整以說明催化劑老化。應注意：

術語”反應溫度”、“環氧化溫度”或”環氧化反應溫度”係指任何直接或間接指示該催化劑床溫度之所選溫度。在特定具體實施例中，該反應溫度可為催化劑床中特定位置處之催化劑床溫度。在其他具體實施例中，該反應溫度可為沿一或多維催化劑床尺寸(如沿著長度)所完成數個催化劑床溫度測量之數字平均。在額外具體實施例中，該反應溫度可為反應器出口氣體溫度。在另外具體實施例中，該反應溫度可為反應器冷卻劑出口溫度。在其他具體實施例中，該反應溫度可為反應器冷卻劑入口溫度。

該環氧化反應係在較佳至少約 200°C，更佳係至少約 210°C 且最佳係至少約 220°C 之溫度下進行。反應溫度較佳係不超過 300°C，且反應溫度更佳係不超過約 290°C。反應溫度最佳係不超過約 280°C。反應器壓力係基於所需質量速度及生產率而選擇且其範圍一般係從約 5atm(506 kPa)至約 30atm(3.0 MPa)。每小時之氣體空間速度(GHSV)較佳係大於約 3000 小時⁻¹，更佳係大於約 4,000 小時⁻¹，最佳係大於約 5,000 小時⁻¹。

反應器 10 包含高效率銀催化劑。一般，該高效率銀基催化劑係受載催化劑。該支撐物(亦已知為”載體”)可選自種類繁多之惰性支撐材料。此等支撐材料可為天然或人造無機材料且其包括碳化矽、黏土、浮石、沸石、木炭及鹼土金屬碳酸鹽，如碳酸鈣。較佳者係耐火支撐材料，如氧化鋁、氧化鎂、氧化鋯及砂石。最佳支撐材料係 α -氧化鋁。在例示性具體實施例中，銀係沈積在該催化劑載體上如同一或多種固體促進劑般，該等固態促進劑係另外討論於下。

製備適合用於環氧乙烷催化劑之支撐物的熟知方法有多種。此等方法中部分方法係描述於(例如)美國專利案第 4,379,134 號;第 4,806,518 號;第 5,063,195 號;第 5,384,302 號、美國專利申請案第 20030162655 號及類似專利案中。例如,至少 95%純度之 α -氧化鋁支撐物可藉由調配(混合)原料、擠壓、乾燥及高溫煅燒的方式製得。在此情況下,起始原料通常包括一或多種具有不同性質之 α -氧化鋁粉、可以黏合劑形式加入以提供物理強度之黏土型材料及用於混合物中以及在煅燒步驟期間將其去除後提供所需孔隙度之燃盡材料(通常為有機化合物)。製成載體中之不純物含量係由所用原料之純度及煅燒步驟期間其之揮發程度決定。常見不純物可包括矽石、鹼金屬及鹼土金屬氧化物和微量之含金屬及/或非金屬添加劑。另一種製備具有特別適合環氧乙烷催化劑使用之性質的載體之方法包括視情況混合矽酸鋁及水鋁土氧化鋁(AlOOH)及/或 γ -氧化鋁,以含有酸性組分及鹵化物陰離子(較佳係氟陰離子)之混合物使該等氧化鋁膠溶以提供已膠溶鹵化氧化鋁,形成(例如藉由擠壓或壓榨)已膠溶鹵化氧化鋁以提供成型膠溶鹵化氧化鋁,乾燥該成型膠溶鹵化氧化鋁以提供所需成型氧化鋁並煅燒該乾成型氧化鋁以提供視情況經改質之 α -氧化鋁載體之丸狀物。

曾使用具有極高純度(換言之,至少 98 重量%之 α -氧化鋁)之氧化鋁,任何剩餘組分係矽石、鹼金屬氧化物(例如氧化鈉)及微量之其他含金屬及/或非金屬添加劑或不純物。同樣地,曾使用純度較低(換言之,約 80 重量%之 α -氧化鋁)之氧化鋁,剩餘物為非晶質及/或晶質氧化鋁及其他

鋁氧化物、矽石、矽石氧化鋁、莫來石、多種鹼金屬氧化物(例如，氧化鉀及氧化銻)、鹼土金屬氧化物、過渡金屬氧化物(例如，氧化鐵及氧化鈦)及其他金屬和非金屬氧化物中之一或多者。此外，用於製備載體之材料可包括已知可用於改善催化劑性能之化合物，例如銻(如銻酸鹽)及鉬。

在特佳具體實施例中，該支撐材料包括至少約 80 重量 %之 α -氧化鋁及低於約 30ppm(以重量計)之酸可瀝取鹼金屬， α -氧化鋁之重量百分率及酸可瀝取鹼金屬之濃度皆係以載體重量計所算得，其中該酸可瀝取鹼金屬係選自鋰、鈉、鉀及其混合物。

如上文所述般製得之 α -氧化鋁載體較佳係具有至少約 0.5 平方米/克，更佳係至少約 0.7 平方米/克之比表面積。該表面積一般小於約 10 平方米/克，更佳係小於約 5 平方米/克。該 α -氧化鋁載體較佳係具有至少約 0.3 立方厘米/克，更佳係約 0.4 立方厘米/克至約 1.0 立方厘米/克之孔隙體積及約 1 至約 50 微米之中值空隙直徑。可使用多種載體形態，包括丸狀物、圓筒、具有一或多個縱軸開口之圓筒、厚片、小片、薄片、團粒、環狀物、圓球、車輪、鞍環及具有星狀內部及/或外部表面之環體。在較佳具體實施例中，高純度 α -氧化鋁較佳包括顆粒，其中許多顆粒具有至少一個實質平坦之主要表面並具有層狀或小板形態。在更佳具體實施例中，該等顆粒近似六角板形狀(部分顆粒具有兩或多個平坦表面)，其中至少 50%(以數量計)具有小於約 50 微米之主要尺寸。在較佳具體實施例中， α -氧化鋁載體包含矽酸鋯(鋯石)，實質上以矽酸鋯形式存在於製成載體

中，更佳係以載體之重量所算得高達約 4 重量%之量存在。

本發明用於製備環氧烷，例如環氧乙烷或環氧丙烷之催化劑可以上述載體藉以一或多種銀化合物之溶液浸漬該載體而使銀沈積在整個載體孔隙上並如技術中所熟知般還原該銀化合物的方式製得。參見(例如)Liu 等人之美國專利案第 6,511,938 號及 Thorsteinson 等人之美國專利案第 5,187,140 號，將其以引用方式併入本文中。

一般，該載體係經催化量之銀浸漬，其係任何可催化烯屬烴與氧或含氧氣體直接氧化形成對應環氧烷之銀量。在製造此催化劑時，該載體一般係經一或多種銀化合物溶液浸漬(一或多次)而足使該銀以該催化劑之重量計大於約 5 重量%，大於約 10 重量%，大於約 15 重量%，大於約 20 重量%，大於約 25 重量%，較佳係大於約 27 重量%，更佳係大於約 30 重量%之量受載於該載體上。一般，受載於載體上之銀量以該催化劑之重量計係小於約 70 重量%，更佳係小於約 50 重量%。

雖然製成催化劑中銀之粒徑係重要的，但較佳範圍不窄。適合之銀粒徑可在約 10 至約 10,000 埃之直徑範圍內。較佳銀粒徑係在大於約 100 至小於約 5,000 埃之直徑範圍內。希望該銀相對均勻地分散在整個氧化鋁載體內及/或氧化鋁載體上。

彼等熟諳此技者已知多種已知促進劑，換言之與特定催化材料(例如銀)組合存在時係有利於催化劑性能之一或多個態樣或者用於促進該催化劑製造所需產物(例如環氧乙烷或環氧丙烷)之能力的材料。一般不將此等促進劑本身視

為催化材料。此等促進劑在催化劑中之存在性已顯示有助於一或多種對催化劑性能之有益作用，例如提高所需產物之製備速率或量，降低達到適合反應速率之所需溫度，降低非所需反應之速率及量等。競爭反應同時發生在反應器中，而決定該整個方法之有效性的關鍵因素係控制優於此等競爭反應之度量。稱為所需反應之促進劑之材料可為另一反應，例如燃燒反應之抑制劑。重要的是該促進劑對整個反應之作用係有利於有效製備所需產物，例如環氧乙烷。一或多種存在於催化劑中之促進劑的濃度可視對催化劑性能之所需作用、特定催化劑之其他組分、載體之物理及化學特徵及環氧化反應條件而在寬廣範圍內變化。

促進劑至少有兩種類型：固態促進劑及氣態促進劑。該等固態及/或氣體促進劑係以促進量提供。特定催化劑組分之”促進量”係指一組分量，其相較於不含該組分之催化劑可有效運轉以提供一或多種催化劑之催化性質的改善。催化性質之實例特別包括可操作性(抗失控性)、效率、活性、轉化率、安定性及產率。熟諳此技者應瞭解個別催化性質中之一或多者可藉由”促進量”提高，而其他催化性質可能提高或可能無提高或甚至可能減低。進一步瞭解不同催化性質可在不同操作條件下獲得提高。例如，在一組操作條件下具有較高效率之催化劑可在活性而非效率顯示出改善之不同組之條件下操作且環氧乙烷工廠之操作員將有意地改變操作條件以利用特定催化性質，甚至在犧牲其他催化性質的情況下藉由考慮原料成本、能量成本、副產物去除成本及類似因素最大化利益。

該等促進劑所提供之促進作用可藉由許多變數如(例如)反應條件、催化劑製備技術、該支撐物之表面積及孔隙結構和表面化學性質、催化劑之銀及共同促進劑含量、其他陽離子及陰離子在催化劑上之存在性。其他活化劑、安定劑、促進劑、增強劑或其他催化劑改良劑之存在性亦可影響該等促進作用。

熟知用於製備環氧乙烷之觸媒的固態促進劑實例包括鉀、銣、銇、銻、硫、錳、鉬及鎢之化合物。在製造環氧乙烷之反應期間，促進劑在催化劑上之特定形式可能未知。固態促進劑組成物及其特徵之實例以及摻入該等促進劑以作為催化劑之一部分之方法係描述於 Thorsteinson 等人之美國專利案第 5,187,140 號，特別係在第 11 至 15 列、Liu 等人之美國專利案第 6,511,938 號、Chou 等人之美國專利案第 5,504,053 號、Soo 等人之美國專利案第 5,102,848 號、Bhasin 等人之美國專利案第 4,916,243 號、第 4,908,343 號及第 5,059,481 號和 Lauritzen 等人之美國專利案第 4,761,394 號、第 4,766,105 號、第 4,808,738 號、第 4,820,675 號及第 4,833,261 號，將該等案以引用方式併入本文中。該等固態促進劑一般係在使用催化劑之前以化學化合物形式加入其中。如本文所用般，術語“化合物”係指特定元素與一種或多種不同元素藉由表面及/或化學鍵結，如離子性及/或共價及/或配位鍵結組合。術語“離子性”或“離子”係指帶電荷之化學部分；“陽離子性”或“陽離子”係正電，而“陰離子性”或“陰離子”係負電。術語“氧陰離子性”或“氧陰離子”係指含有至少一個氧原子與另一元素組合之帶負電荷部分。氧陰

離子因此係含氧陰離子。應瞭解真空中無離子存在，但發現當以化合物形式加入該催化劑中時可與電荷平衡相對離子組合。一旦在該催化劑中，該促進劑的形式並非總是已知且該促進劑可在製備該催化劑期間無添加相對離子地存在。例如，以氫氧化鉀製成之催化劑可經分析以使製成催化劑中包含鉀但無氫氧化物。同樣地，化合物如鹼金屬氧化物，例如氧化鉀或過渡金屬氧化物，例如 MoO_3 雖然不是離子性，但可在催化劑製備期間或使用時轉化成離子性化合物。為了容易瞭解，不管該等固態催化劑在反應條件下催化劑中之形式，其將指陽離子及陰離子。

製備於該載體上之催化劑可包含鹼金屬及/或鹼土金屬作為陽離子促進劑。鹼金屬及/或鹼土金屬之示範例係鋰、鈉、鉀、銣、鉀、銻、鎂、鈣、鋇及鋇。其他陽離子促進劑包括第 3b 族金屬離子，包括鑰系金屬。在某些情況下，該促進劑如美國專利案第 4,916,243 號所述般包含陽離子混合物，例如鉀及至少一種其他鹼金屬之混合物以獲得協同效率提高，將該案以引用方式併入本文中。注意：週期表在此應參考 Ohio 之 Cleveland 的 Chemical Rubber Company 所出版之 CRC Handbook of Chemistry and Physics，第 46 版，黑色外皮內。

製成催化劑中之鹼金屬促進劑的濃度不窄並可在寬廣範圍內變化。賦予其他載體及催化劑性質之特定催化劑的最適鹼金屬促進劑濃度將視性能特徵，如催化劑效率、催化劑老化速率及反應溫度而定。

製成催化劑中之鹼金屬濃度(以陽離子(例如鉀)之重量

計)可從約 0.0005 變化至 1.0 重量%，較佳係從約 0.005 變化至 0.5 重量%。陽離子促進劑在該載體或催化劑之表面上之較佳沈積或存在量一般係在約 10 與約 4000ppm 之間，佳係約 15 與約 3000ppm 之間，更佳係在約 20 與約 2500ppm 之間(以總載體材料所算得之陽離子重量計)。以總載體材料之重量計，陽離子促進劑之量經常最適合在約 50 與約 2000ppm 之間。當該鹼金屬銻陽離子與其他陽離子一起以混合物形式使用時，為達成所需性能，銻相對於任何其他鹼金屬及鹼土金屬陽離子(若使用)的比不窄並可在寬廣範圍內變化。銻相對於其他陽離子促進劑之比可從約 0.0001:1 變化至 10,000:1，較佳係從約 0.001:1 變化至 1,000:1。

本發明可使用之部分陰離子促進劑的實例包括鹵化物，例如氟化物及氯化物和週期表第 3b 至 7b 及 3a 至 7a 族之原子序為 5 至 83 之異於氧之元素的氧陽離子。對於某些應用而言，較佳係氮、硫、錳、鉭、鉬、鎢及銻之陽陰離子中之一或多者。

適合用於本發明催化劑之陰離子促進劑或改質劑之類型包括(僅以實例方式)氧陰離子如硫酸根 SO_4^{-2} 、磷酸根，例如 PO_4^{-3} 、鈦酸根如 TiO_3^{-2} 、鉭酸根，例如 $\text{Ta}_2\text{O}_6^{-2}$ 、鉬酸根，例如 MoO_4^{-2} 、釩酸根，例如 $\text{V}_2\text{O}_4^{-2}$ 、鉻酸根，例如 CrO_4^{-2} 、鋯酸根，例如 ZrO_3^{-2} 、多磷酸根、錳酸根、硝酸根、氯酸根、溴酸根、硼酸根、矽酸根、碳酸根、鎢酸根、硫代硫酸根、銻酸根及類似物。鹵化物亦可存在，包括氟化物、氯化物、溴化物及碘化物。

公認許多陰離子具有錯合化學並可以一或多種形式存

在，例如钼酸鹽及偏钼酸鹽；及多種鉬酸鹽氧陰離子如 MoO_4^{-2} 及 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{-6}$ 和 $\text{Mo}_2\text{O}_7^{-2}$ 。該等氧陰離子亦可包括含混合金屬之氧陰離子，包括多氧陰離子結構。例如，錳及鉬可形成混合金屬氧陰離子。同樣地，不管以陰離子性、陽離子性、元素或共價形式提供之其他金屬皆可進入陰離子性結構中。

雖然氧陰離子或氧陰離子之前驅物可用於浸漬載體之溶液中，初始存在之特定氧陰離子或前驅物可在製備該催化劑之條件期間及/或使用期間轉化成另一形式。該元素實際上可轉化成陽離子性或共價形式。在許多情況下，分析技術可能不足以精確鑑別所存在之物種。本發明不欲受使用期間最終存在於催化劑上之精確物種所限制。

對於特定高效率催化劑，最佳促進劑包含銻，其可以多種形式，例如以金屬、共價化合物、陽離子或陰離子形式提供。提供較高效率及/或活性之銻物種不確定並可為所加之組分或催化劑製備期間或用作催化劑期間所產生者。銻化合物之實例包括銻鹽如鹵化銻、氧鹵化銻、銻酸鹽、過銻酸鹽、銻之氧化物及酸。然而，亦適合使用鹼金屬高銻酸鹽、高銻酸銨、鹼土金屬高銻酸鹽、高銻酸銀、其他高銻酸鹽及七氧化二銻。當七氧化二銻 Re_2O_7 溶於水時，其水解成過銻酸 HReO_4 或過銻化氫。基於本專利說明書之目的，因此七氧化二銻可被視為過銻酸鹽，換言之 ReO_4 。類似化學可以其他金屬如鉬及鎢呈現。

本發明可使用之另一種促進劑類型包括錳化合物。在許多情況下，錳組分可提高催化劑之活性、效率及/或安定

性。提供較高活性、效率及/或安定性之錳物種不確定並可為所加之組分或催化劑製備期間或用作催化劑期間所產生者。錳組分包括(但不限於)乙酸錳、硫酸錳銨、檸檬酸錳、二硫磺酸錳、草酸錳、硝酸錳、硫酸錳及錳酸根陰離子，例如過錳酸根陰離子及類似物。為安定特定浸漬溶液中之錳組分，可能必須添加螯合化合物如乙二胺四乙酸(EDTA)或其適合鹽。

陰離子促進劑之量可寬廣地變化，例如以催化劑之總重量計由約 0.0005 變化至 2 重量%，較佳係由約 0.001 變化至 0.5 重量%。使用時，銻組分經常以催化劑之總重量計銻之重量所算得至少約 1ppmw，比方至少約 5ppmw，例如約 10 至 2000ppmw，經常在 20 與 1000ppmw 之間之量提供。

使用本發明之催化劑的促進劑亦可屬含有至少一種氧化還原半反應對成員之效率提高鹽的類型，其中該半反應對可在反應條件下形成氧化還原半反應對之氣態效率提高成員之氣態含氮組分的存在下用於環氧化方法中。術語“氧化還原半反應”在本文中係定義為半反應，像彼等標準還原或氧化電位(亦為已知之標準或單一電極電位)之表所呈現之化學式中所見者，(例如)”Handbook of Chemistry”, N.A.Lange 著，McGraw-Hill Book Company, Inc, 第 1213-1218 頁(1961)或”CRC Handbook of Chemistry and Physics”, 第 65 版，CRC Press, Inc., Boca Raton, Fla., 第 D155-162 頁(1984)所見類型者。術語“氧化還原半反應對”係指在此等半反應式中經歷氧化或還原之原子對、分子對或離子對或其混合物。此等如氧化還原半反應對之術語在

本文中係用於包括彼等提供所需性能提高而非發生之化學機制之物質類型的成員。當與催化劑如半反應對成員之鹽結合時，此等化合物較佳係陰離子為氧陰離子，較佳係多價原子之氧陰離子之鹽；換言之，氧所鍵結之陰離子的原子當鍵結於不同原子時可以不同價態存在。如本文所用般，術語“鹽”不指結合或鍵結於固態催化劑之鹽的陰離子及陽離子組分，而僅指兩組分在反應條件下係以某一形式存在於催化劑中。雖然亦可操作鈉、鉀及鉍，但較佳陽離子為鉀且較佳陰離子為硝酸根、亞硝酸根及其他可在環氧化條件下進行取代或其他化學反應並形成硝酸根陰離子之陰離子。較佳鹽包括 KNO_3 及 KNO_2 ，以 KNO_3 為最佳。

將氧化還原半反應對成員之鹽以足以提高該環氧化反應之效率之量加入該催化劑中。該精確量將視此等變數如所用氧化還原半反應之氣態效率提高成員及其濃度、氣相中其他組分之濃度、該催化劑中銀之含量、該支撐物之表面積、該等方法條件，例如空間速度及溫度和支撐物之形態而變。或者，亦可加入適合的前驅物化合物而使所需量之氧化還原半反應對成員之鹽在環氧化條件下，特別係經由與氣相反應組分中之一或多者反應而形成於該催化劑中。然而，以陽離子形式算得所加效率提高鹽或其前驅物之適合濃度範圍以該催化劑之總重量計一般為約 0.01 至約 5 重量%，較佳係約 0.02 至約 3 重量%。最佳係加入約 0.03 至約 2 重量%之量的鹽。

氧化還原半反應對之較佳氣相效率提高成員係含有可以兩種以上之價態存在之元素(較佳係氮)與另一元素(較佳

為氧)之化合物。可在反應條件下產生氧化還原半反應對成員之氣態組分通常為含氮氣體，如(例如)一氧化氮、二氧化氮及/或四氧化二氮、肼、羥基胺或氨、硝基烷烴(例如，硝基甲烷)、硝基芳族化合物(例如，硝基苯)、N-硝基化合物及腈(例如乙腈)。欲用於此等催化劑中之含氮氣態促進劑之量係足以提高該性能，如該催化劑之活性及特別係該催化劑之效率之量。含氮氣態促進劑之濃度係由所用氧化還原半反應對成員之特定效率提高鹽及其濃度、進行氧化之特定烯及其他因素，包括入口反應氣體中之二氧化碳含量決定。例如，美國專利案第 5504053 揭示含氮氣態促進劑為 NO(一氧化氮)時，適合濃度為約 0.1 至約 100ppm(以氣流之體積計)。

雖然在某些情況下，較佳係在反應系統中使用相同半反應對成員，換言之，與催化劑有關之效率提高鹽促進劑及進料流中之氣態促進劑成員兩者，如(例如)硝酸鉀及一氧化氮之較佳組合，但在所有情況下不需要此即可達成令人滿意之結果。在該相同系統中亦可使用其他組合，如 $\text{KNO}_2/\text{N}_2\text{O}_3$ 、 KNO_3/NO_2 、 $\text{KNO}_3/\text{N}_2\text{O}_4$ 、 KNO_2/NO 、 KNO_2/NO_2 。在某些情況下，鹽及氣態成員可見於不同半反應中，其中該等半反應係代表整個反應之一系列半反應式中之第一個及最後一個反應。

視欲使用之固態催化劑的組成而定，可使用如技術中所熟知之一或多種可產生至少一種氧化還原半反應對之效率提高成員的氣態組分作為氣態促進劑。可產生氧化還原半反應對之效率提高成員之較佳氣態組分較佳係含氮組

分。參見(例如), Liu 等人之美國專利案第 6,511,938 號, 特別係在第 16 列,第 48 至 67 行和第 17 列,第 28 行和 Notermann 之美國專利案第 4,994,589 號, 特別係第 17 列, 第 10-44 行, 將該等案各以引用方式併入本文中。如本文所用般,術語”鹽”不指結合或鍵結於該固態催化劑之鹽的陰離子及陽離子組分, 而僅指兩組分在反應條件下係以某一形式存在於該催化劑中。

或者, 亦可加入適合前驅物化合物而使所需量之氧化還原半反應對成員之鹽在環氧化條件下, 特別係經由與氣相反應組分中之一或多者反應而形成於該催化劑中。該效率提高促進劑之前驅物的適合濃度範圍係與該鹽相同。

希望銀及一或多種固態促進劑相對均勻地分散在載體上。沈積銀催化材料及一或多種促進劑之較佳方法包括:(1) 以含有溶劑或溶解劑、銀錯合物及一或多種促進劑之溶液浸漬根據本發明載體且(2)之後處理該經浸漬載體以轉化該銀化合物並使銀及該(等)促進劑沈積在該載體之外部及內部孔隙表面上。銀及促進劑沈積一般係藉於較高溫度下加熱含溶液載體以蒸發該載體內之液體並使銀及促進劑沈積在內部及外部載體表面上的方式完成。加熱步驟之溫度係高得足以將任何銀化合物還原成金屬銀。載體之浸漬係較佳銀沈積技術, 因為其利用銀比塗佈方法更有效率, 後者一般無法使大量銀沈積在該載體之內部表面上。此外, 經塗佈催化劑更易因機械磨損而損失銀。

可使用熟知方法分析沈積在該氧化鋁載體上之銀和固態促進劑之量。熟諳此技者可使用(例如)物質平衡以決定此

等沈積組分中任一者之量。或者，任何適合用於決定元素組成之分析技術，如 X-射線螢光(XRF)皆可用於測定沈積組分之量。

如技術中已知，當反應在催化劑上進行一段時間，該催化劑最終開始“老化”並喪失活性，其一般意味可用於催化所需反應之活性部位的數目減少。一般增加反應溫度以增加該反應速率並補償活性之下降而使該氣相促進劑濃度無實質變化。對於慣用催化劑，此方法一般係可接受的，因為該催化劑之最適促進劑濃度實質上不隨反應溫度而變(即最適促進劑濃度之變化相對於反應溫度之改變相當小。因此，催化劑效率不因溫度改變而顯著變差且無伴隨氣相促進劑濃度之變化)。然而，對於本文所述類型之高效率催化劑，最適效率係溫度相依性。此外，效率與整體氯化有效性間之關係(即效率相對於有效性之曲線)係溫度相依性。再者，反應速率係隨氯化程度而變。因此，特定方法如彼等描述於美國專利案第 7,193,094 號中者係利用同時操作反應溫度及氣相促進劑濃度。然而，此方法將複雜度導入該方法之操作和控制中並可能導致或加劇方法擾亂之作用。

已發現若整體氯化有效性之變化維持在特定值內，形成環氧烷之效率與有效性間之關係相當平坦，然而反應速率隨氣相氯化程度之變化而單調地改變。因此，可交替改變氣相促進劑濃度及反應溫度以補償活性之減低而無實質影響效率。較佳係在將該反應器入口烯屬烴濃度保持在實質固定值時進行該等變化。參考圖 2，描述描繪一種以老化之高效率催化劑操作環氧烷製備方法之簡化方法的流程

圖。根據該方法，反應器 10 係操作在初始溫度 T_1 及初始整體氯化有效性 Z_1^* (步驟 1010) 下。在較佳具體實施例中， T_1 及 Z_1^* 係經選擇以在所需環氧乙烷製備速率下提供最大效率。隨該催化劑老化，環氧乙烷之產率最終將開始下降。若進料速率、壓力及組成無改變，反應器出口流 24 中之環氧乙烷莫耳百分率及環氧乙烷之產率將下降。因此，在時間 t_1 時，該整體氯化有效性係由 Z_1^* 增加至 Z_2^* (如藉由增加氣相促進劑進料流 14 中氯乙烷之流量或降低該反應器進料中乙烷或其他去氯化組分之濃度) 並將反應溫度維持在 T_1 (步驟 1012) 下，較佳係將反應器進料中之烯屬烴濃度保持在實質固定值。 Z^* 之變化將增加反應速率而使該環氧乙烷產率增加，至多使效率輕微降低，較佳係不超過 0.5%，更佳係不超過 0.4%，最佳係不超過 0.3%。該方法係維持在 T_1 及 Z_2^* 下，直到時間 t_2 觀測到催化劑活性進一步降低時 (如以反應器流出物環氧乙烷濃度及/或環氧乙烷產率之降低顯示)。在時間 t_2 時，該反應溫度 T 係由 T_1 增加至 T_2 (如藉由降低冷卻迴路 28 中之冷卻劑流率或藉由增加沸水冷卻系統中之汽鼓壓力) 並將該整體催化劑氯化有效性維持在 Z_2^* (步驟 1014)。反應溫度之增加將增加反應速率 (傾向使環氧乙烷產率增加)，至多使效率些微下降，較佳係不超過 0.5%，更佳係不超過 0.4%，最佳係不超過 0.3%。

隨持續操作該方法時，該催化劑持續老化。在時間 t_3 時，觀測到催化劑活性進一步降低且該整體氯化有效性值係由 Z_2^* 增加至 Z_3^* ，而該反應溫度係維持在 T_2 下 (步驟 1016)。該反應速率再次增加而效率降低不超過上述 t_1 所造

成之 Z^* 變化量。活性進一步下降後，在時間 t_4 時，反應溫度由 T_2 增加至 T_3 ，而 Z^* 維持在 Z_3^* 。一般進行交替 Z^* 及 T 以回應活性變化之方法直到達到方法限制(如該反應溫度於其最大可容許限制)且無法再獲得所需環氧烷產率或效率不合算地低。在該時點，令反應器 10 停工並更換該催化劑或再生之。

Z^* 或 T_1 之變化間的時間間隔(即 t_2-t_1 , t_3-t_2)可相同或不同。此外，其可經預選或可藉由其他指示催化劑活性降低之方法變化決定。在較佳具體實施例中，反應器出口流 24 中環氧烷之濃度及/或環氧烷之產率係經測定且該濃度及/或產率之變化係用於決定何時改變 Z^* 或 T 。根據該具體實施例，所觀測到用於決定何時改變 T 及 Z^* 之環氧烷濃度變化較佳係小於約 0.5 莫耳%，更佳係小於約 0.4 莫耳%，最佳係小於約 0.3 莫耳%。所觀測到用於決定何時改變 T 或 Z^* 之環氧烷濃度變化較佳係大於 0 莫耳%，更佳係大於約 0.1 莫耳%，最佳係大於約 0.2 莫耳%。

該等時間間隔 t_2-t_1 , t_3-t_2 等亦可基於催化劑老化作選擇。一種催化劑老化之度量係環氧烷之總產量(以質量計，如利用公制仟噸"kt")除以反應器 10 中填充催化劑之反應器體積(如以立方米表示)。另一種催化劑老化之度量係環氧烷之總產量(以莫耳計)除以塞入催化劑之反應器體積。根據此具體實施例，在可能相同或不同之催化劑老化間隔下以交替順序改變 Z^* 及 T 。以質量計，用於決定何時改變 T 或 Z^* 之催化劑老化間隔較佳係小於約 1.5kt 環氧烷/立方米催化劑，更佳係小於約 1.0kt 環氧烷/立方米催化劑，極佳係小於

約 0.5kt 環氧烷/立方米催化劑，更佳係小於約 0.25kt 環氧烷/立方米催化劑。該等催化劑老化間隔較佳係大於約 0.05kt 環氧烷/立方米催化劑，0.1kt 環氧烷/立方米催化劑，更佳係大於約 0.2kt 環氧烷/立方米催化劑。運轉結束時，該總催化劑老化較佳係小於約 10kt 環氧烷/立方米催化劑，更佳係小於約 8kt 環氧烷/立方米催化劑，最佳係小於約 5kt 環氧烷/立方米催化劑。

在上節中，該時間間隔係以環氧烷之累積產量表達，通常以 kt/立方米為單位而非以時間之實際單位(如天數)發表。該累積產量可容易地由正常方法變數算得。為計算該累積產量，必須知道該催化劑的體積、方法氣體流過該催化劑經標準條件修正之流率、每次通過(轉化)所產生之環氧烷量、欲製備之特定環氧烷的分子量及在此等條件下之操作時間。因為此等變數中部分變數可因正常方法變化或故意改變反應器操作條件而隨時間改變，通常係計算相對短時間(如一小時)之累積產量(在此等時間期間，條件本質上係相同的)，然後加總各此等較短時間之累積產量以獲得該總累積產量。

圖 2 中所述之 Z^* 及 T 的變化一般具有足以使反應速率增加至獲得所需環氧烷產率(及/或流出物濃度)之所需程度之量。 Z^* 及 T 之增量在不同時間間隔 t_2-t_1 、 t_3-t_2 等下可相同或不同。各變數之變化可以階段變化方式進行或其相對於時間或催化劑老化可為線性或非線性。然而，在任何既定間隔下 Z^* 之變化量較佳係小於約 5，更佳係小於約 3，更佳係小於約 2，極佳係小於約 1，最佳係不超過約 0.5。在任

何既定間隔下反應溫度之變化量較佳係小於約 15°C ，更佳係小於約 10°C ，最佳係小於約 5°C 。環氧烷方法之效率較佳係大於約 85.7%。運轉結束時之效率較佳係不小於約 80%。該催化劑結束運轉時，反應器出口流 24 中環氧烷之濃度較佳係至少約 1.0 莫耳%，更佳係至少約 1.5 莫耳%，最佳係至少約 2.0 莫耳%。反應器產物流 24 中環氧烷之濃度較佳係不超過約 6.0 莫耳%，更佳係不超過約 4.0 莫耳%。

參照圖 3，提供一種藉由乙烯、氧及氯乙烷氣相促進劑在高效率催化劑上反應以製備環氧乙烷之簡化方法的例示性說明。上圖係該整體氯化有效性 Z^* 且下圖為該反應溫度。該催化劑係上述類型之高效率經銻促進之銀催化劑。x 軸代表以 $\text{kt}/\text{立方米}$ 表示之環氧乙烷的累積產量除以該催化劑體積所表達之催化劑老化。

如該圖所指示般，提供新鮮催化劑並在 230°C 之溫度及 3.0 之整體氯化有效性值 Z^* 下開始進行反應。在具體實施例中，起初條件係經選擇以提供形成環氧乙烷之效率在所需環氧乙烷製備速率之最大值的最適條件。該催化劑已製備約 0.21kt 環氧乙烷/立方米催化劑之後，觀測到環氧乙烷產率(及/或流出物環氧乙烷濃度)下降且 Z^* 由 3.0 增加至 3.5，而該反應溫度係保持在 230°C 下且反應器入口乙烯濃度保持固定。當將 Z^* 稍微移離其最適(效率最大化)值時，此改變恢復環氧乙烷之產率。不過，因為操作 Z^* 之範圍，效率變化相對小。

在另一段時間流逝之後，該催化劑以額外 0.21kt 環氧乙烷/立方米催化劑老化並觀測到環氧乙烷產率及/或流出

物環氧乙烷濃度下降。在此時點，該反應溫度係由約 230°C 增加至約 233.5°C ，藉此恢復該環氧乙烷產率。此變化導致效率與 Z^* 間之關係改變而使 Z^* 處於或稍低於其最適值。然而，因為操作 Z^* 之範圍，該效率變化又係相對小。

如圖 3 所示般持續交替改變反應溫度及 Z^* 之方法直到該催化劑在約 3.2 kt 環氧乙烷/立方米催化劑達到運轉終點。如圖 3 指示，改變 Z^* 七(7)次，每次改變包括約 0.5 之階段變化。同樣地，改變反應溫度七(7)次，每次改變包含約 3.5°C 之階段變化。在圖 3 中，交替改變係以均勻之催化劑老化增量(即約 0.21 kt 環氧乙烷/立方米)進行且該反應溫度及 Z^* 階段之大小在整個運轉過程中固定。然而，該催化劑老化增量可隨該階段變化量改變。此外，雖然圖 3 先改變 Z^* ，但可改為先改變反應溫度。

在圖 3 中，以階段變化方式交替改變 Z^* 及反應溫度。然而，可以動力學不同方式，如藉由相對於時間及/或催化劑老化線性改變 Z^* 及反應溫度或藉由相對於時間及/或催化劑老化非線性地改變之而逐步完成該等改變。參照圖 4，描繪另一種使 Z^* 及反應溫度交替改變之方法。在圖 4 中，上圖係 Z^* 且下圖係反應溫度。如在圖 3 之方法中，對於反應器 10 中之新鮮催化劑，初始反應條件係經選擇以在所需環氧乙烷產率下提供最大效率。在該催化劑老化至約 0.21 kt 環氧乙烷/立方米催化劑之後，觀測到環氧乙烷產率下降。在此時點， Z^* 以隨催化劑老化線性變化的方式逐漸增加(如藉由增加氣相促進劑進料流 14 中氯乙烷之流率或藉由降低該反應器進料中乙烷或其他去氯化組分之濃度)且將該反應溫

度保持固定於其初始值 230°C 。該烯屬烴之濃度較佳係保持在實質固定值。 Z^* 之第一次改變係約 0.5 並在約 0.21 kt 環氧乙烷/立方米催化劑之催化劑老化期內完成，產生約 2.4 立方米催化劑/kt 環氧乙烷之斜率($\Delta Z^*/\Delta$ 老化)。

一旦催化劑老化達到約 0.42 kt 環氧乙烷/立方米催化劑，反應溫度在約 0.21 kt 環氧乙烷/立方米催化劑之催化劑老化期內從 230°C 增加至約 233.5°C ，而 Z^* 保持固定在約 3.5，產生約 16.7°C^* 立方米催化劑/kt 環氧乙烷之斜率($\Delta T/\Delta$ 老化)。在該時點， Z^* 在 0.21 kt 環氧乙烷/立方米催化劑之時間內另外增加 0.5，而該反應溫度係保持固定在約 233.5°C 下。持續進行方法直到催化劑在約 3.5kt /立方米下運轉結束。在圖 4 中，一旦變數(T 或 Z^*)完成改變，另一變數在實質相同時間開始增加。然而，可進行該方法而使 Z^* 或反應溫度在介於該等變數開始變化間之時間不變。此外，任一變數之改變速率或各改變之總程度在催化劑運轉期間如在變化間之間隔般可改變。

如上所討論般，除了有機氯化物氣相促進劑之外，可使用一或多種可產生至少一種氧化還原半反應對之效率提高成員之氣態組分作為氣相促進劑。在特定較佳之具體實施例中，使用含氮氣相促進劑及有機氯化物氣相促進劑。

不希望受任何特定理論限制，咸信當將氣態含氮促進劑導入含有氣態含氮促進劑之反應器中時，該固態催化劑及其他原料，如烯屬烴及氧係藉由影響催化劑表面上直接影響催化劑效率之含氮物種量改善該催化劑之整體性能。如上所提般，含氮物種亦提高效率。兩種物種皆具有最適

濃度，其係藉由對效率及/或活性及/或安定性之促進作用、反應部位之堵塞及系統中所存在之各種物種間之二次反應的增進或抑制之間的平衡決定。此外，然而咸信對於含有氧化還原半反應對成員之效率提高鹽之催化劑，此等二次反應之存在性導致該氣態含氮促進劑之最適條件與含氮促進劑間的相關性。因此，已發現該含氮氣相促進劑相對於有機氯化物氣相促進劑之體積比對既定系統之性能可具有顯著影響。再者，該氣態促進劑之有效量(在製造環氧乙烷方法期間，催化劑中實際參與反應之量)不必與導入該入口進料之促進劑的實際量相同。例如，含氮效率提高氣相促進劑之有效量係視壓力、二氧化碳之量、操作溫度及催化劑性質如催化劑老化而定。此外，可用作氣態促進劑之不同化合物具有不同程度之有效性。

特定氣態含氮促進劑之有效性係由其於該催化劑中產生氧化還原半反應對之含活性氮及氧成員的能力決定。因此，較佳係以實驗方式測定欲用於該方法中之氣態促進劑的有效性。對於含氮效率提高氣態促進劑，利用一氧化氮(NO)作為測量其他含氮化合物之相對有效性的標準化合物。該反應器壓力對含氮促進劑之有效性亦具有影響力並因此必須考慮之。可將變數 N^* 定義為含氮促進劑之整體有效性的度量：

$$(3) \quad N^* = \text{一氧化氮當量 (ppmv)} (P_{\text{inlet}} / 2300 \text{ kPa})$$

其中 P_{inlet} 係以仟帕斯卡表示反應器入口之絕對壓力。

若 NO 係反應器入口中所存在之唯一氣態含氮促進劑， N^* 係以 ppmv 表示之入口 NO 濃度乘以仟帕斯卡表示之入口壓力(絕對)除以 2300 kPa。當單獨使用另一含氮促進劑或與 NO 結合使用之時，一氧化氮當量係以 ppmv 表示之 NO 濃度加上其他氣態含氮促進劑之濃度(經其相對於 NO 作為促進劑之有效性修正)乘以以仟帕斯卡表示之入口壓力(絕對)除以 2300 kPa。非 NO 促進劑之相對有效性可以實驗方式藉以其他促進劑取代 NO 並測定獲得與 NO 所提供相同程度之催化劑性能之所需濃度量得。另外說明若反應器入口處 NH_3 之所需濃度係 1.5ppmv 以產生 1ppmv NO 所提供之催化劑性能的當量有效性，則 1 ppmv NH_3 之一氧化氮當量將為 0.67 ppmv NO。對於 1 ppmv NH_3 及 1 ppmv NO 之假設性進料， N^* 則為 $(1+0.67\text{ppmv})$ 乘以仟帕斯卡表示之入口壓力(絕對)除以 2300 kPa。測定氣態含氮促進劑之相對有效性時，必須使用與彼等製造環氧乙烷之方法所用者相同之入口條件，因為相對有效性可稍視進料中其他氣體之濃度及溫度而定。

雖然 Z^* 係視進料氣體中所存在之特定烴的濃度而定，但 N^* 不視烴物種在該反應器中所指範圍內之濃度而定。不希望受任何特定理論限制，咸信該等烴物種去除該催化劑表面上所存在之含氮物種的效率比其去除該催化劑表面上所存在之含氯物種的效率低。

當利用有機氯化物及含氮氣相促進劑時，較佳係最適化兩氣態促進劑之入口濃度。該等濃度可經選擇以最適化下列催化劑性能度量中之一或多者：效率、活性(溫度)、效

率老化或活性(溫度)老化。因此，數種最適條件可視何種催化劑性能態樣對使用者具有最大價值而存在。曾發現該催化劑之最適性能係視兩種氣態促進劑之濃度而定，換言之，部分促進劑組合導致遠比其他者高之效率、活性或較慢老化。在較佳具體實施例中， N^*/Z^* 之比係小於或等於約 1。然而，對於壽命開始時具有小於約 1% 之平均二氧化碳濃度之催化劑，特別係該催化劑之高絕對效率及低效率老化偏好範圍從約 0.1 至約 0.6 之 N^*/Z^* 。對於每立方英尺之催化劑產生超過 70,000 英磅之環氧乙烷的舊催化劑(1.1kt/立方米)，高效率及較低效率老化係偏好從約 0.4 至約 1.0 之 N^*/Z^* 比。

在圖 2 之改良版具體實施例中， N^*/Z^* 比係基於上述考量而經選擇並隨 Z^* 之增加而維持不變。因此，在實施例中， N^*/Z^* 之預選比係經選擇並用於決定進入反應器 10 之含氮促進劑的濃度(及流率)。然後將 N^* 設定在初始值 N_1^* 而使 N_1^*/Z_1^* 等於預選比(如 1.0)。在步驟 1012 中， Z^* 係由 Z_1^* 變化至 Z_2^* 。因此， N_1^* 然後變成 N_2^* 而使 $N_2^*/Z_2^* = N_1^*/Z_1^* =$ 預選比。 N^* 係經進一步調整以與後續對 Z^* 之調整一致而維持該預選比。如上所提般，可在必要時於反應器運轉期間調整 N^*/Z^* 之預選比。然而，一般， Z^* 之改變將藉由對應改變 N^* 以達到某預選比的方式完成。

本文所述方法可用於開放迴路或密閉迴路方法中。在圖 1 所繪之密閉迴路系統的實例中，提供控制器 26，其接收反應器出口流 24 上之流出物濃度分析儀 27、反應器進料濃度分析儀 42、烯烴進料流量計 40、氣相促進劑進料流量

計 44 及淨產物流量計 52 的輸出。控制器 26 較佳係應用在電腦化控制系統中並亦包括 CPU 及記憶體以及最終用於調整控制閥 30 及 38 之輸出。基於所接收之輸出，控制器 26 測定反應器流出物 24 中環氧烷之莫耳百分率及反應器進料 22 之整體氯化有效性(如 Z^*)。

控制器亦接收源自分析儀 42 之反應器進料流 22 中氯化烴如氯乙烷、氯乙烯及二氯乙烷的濃度數據以及反應器進料流中乙烯、乙烷及任何其他非氯化烴之濃度。然後該濃度數據用於計算該整體氯化有效性(如 Z^*)。控制器 26 亦可接收反應器流出物 24 中環氧烷之莫耳百分率及/或環氧烷之產率的使用者輸入設定值。基於使用者輸入設定值及源自分析儀 27 之數據，控制器 26 測定流出物 24 中環氧烷之濃度及/或環氧烷之產率是否在使用者輸入設定值之預定範圍內。當該環氧烷濃度及/或產率落在預定範圍之外時，控制器 26 係以上述交替方式調整反應溫度或氣相促進劑之流率(以改變 Z^*)。為調整氣相促進劑之流率，控制器 26 重設氣相促進劑流量控制器 36 之設定值，其中該氣相促進劑流量控制器 36 接收源自流量計 44 之流量數據並操作控制閥 38 以控制流量。為調整反應溫度，控制器 26 調整反應溫度控制器 34 之設定值。反應溫度控制器 34 接收源自反應器熱電偶之溫度訊號並提供重設冷卻劑流量控制器 32 之設定值(或沸水冷卻系統中汽鼓壓力控制器之設定值)之輸出。冷卻劑流量控制器 32 接收源自流量計 31 之冷卻劑流量數據並調整冷卻劑控制閥 30 以改變冷卻劑流率並進行溫度改變。

如圖 1 所示般，亦可提供分析控制器 50 以調節反應器進料 22 中之烯烴濃度。在該說明性實例中，分析控制器 50 接收源自分析儀 42 指示反應器進料 22 中烯烴含量之組成數據。分析控制器 50(其可具有反應器進料流 22 中之烯烴濃度的使用者輸入設定值)，然後重設流量控制器 51 之設定值，其中流量控制器 51 係接收源自流量計 40 之流量數據並操作控制閥 12 以控制新鮮烯烴進料之流量。分析控制器 19 接收源自分析儀 42(或另一分析儀)指示反應器進料 22 中氧含量之組成數據。然後，分析控制器 19 重設氧流量控制器 17(其可為氣流式控制器)之設定值，其中該氧流量控制器 17 接收源自氧流量計 21 之數據。控制器 17、19、32、34、36 及 50 可為類比式或數位式並可應用在電腦化分散控制系統中。該說明性控制流程僅係例示性且不欲限制本發明之範疇。

本文所用方法可以一組電腦可讀取指令具體化，該等指令係儲存在電腦可讀取媒介如磁碟或電腦硬驅動機上以供控制器 26 使用。控制器 26 可以多種方式應用，但較佳係使用電腦控制系統。

實施例 1

令實驗室管式反應器裝有高效率經來促進之銀催化劑，該催化劑係在操作 100 與 135 天之間老化。將包含乙烯、氧及氯乙烷之進料餵入該反應器中並測定反應器流出物中環氧乙烷之濃度。更具體言之，將 0.75 克 30-50 網目之經銻催化的高效率催化劑裝載於含有 3.05 釐米內徑之不銹鋼管的微反應器中。該反應器初始係操作在下列日平均

反應器入口組成下： 8.8 ± 0.1 莫耳 %O₂、 34.3 ± 0.3 莫耳 %C₂H₄、 0.61 ± 0.1 莫耳 %C₂H₆、 1.51 ± 0.02 莫耳 %CO₂ 及剩餘 N₂。該日平均反應器壓力係 1345 ± 20 kPa(絕對)且進料混合物之流率為 157.4 ± 0.8 標準 cc/分鐘(參考 0°C 及 1atm)。

在 5.9 ± 0.2 ppmv 之氯乙烷下，對應 Z*係 6.1 ± 0.5 。可觀測到交替改變整體氯化有效性(Z*)及反應溫度對效率及流出物中環氧乙烷之濃度的作用。該效率可藉由測量入口及出口乙烯及環氧乙烷濃度並利用此等值計算轉化成環氧乙烷之乙烯百分率測得。然而，在特定商業方法中，可能不易精確獲得乙烯消耗量之直接測量值，因此，在下列方法中，利用環氧乙烷及二氧化碳之增加量間接測定乙烯消耗量。

在環氧乙烷之氣相製備中，每莫耳由於該反應之化學計量所產生之環氧乙烷而使總莫耳數有損失。為說明此損失，如下計算”收縮因子”(SF)：

$$(4) \quad SF = (200 + \%EO_{inlet}) / (200 + \%EO_{outlet})$$

其中”%EO_{inlet}”係反應器入口處之環氧乙烷的莫耳百分率且”%EO_{outlet}”係反應器出口處之環氧乙烷的莫耳百分率。基於收縮因子，如下計算環氧乙烷濃度之變化(ΔEO)：

$$(5) \quad \Delta EO = SF * (\%EO_{outlet}) - \%EO_{inlet}$$

如下算得二氧化碳濃度之變化：

$$(6) \quad \Delta CO_2 = SF * (\%CO_2_{outlet}) - \%CO_2_{inlet}$$

其中 "%CO₂ outlet" 係反應器出口處之 CO₂ 的莫耳百分率且 "%CO₂ inlet" 係反應器入口處之 CO₂ 的莫耳百分率。然後如下算得效率：

$$(7) \quad \text{效率} = [\Delta \text{EO} / (\Delta \text{EO} + 0.5 * \Delta \text{CO}_2)] * 100$$

式(7)之分母反映下列事實：產生每莫耳之環氧乙烷對應消耗一莫耳之乙烯，而產生每莫耳之二氧化碳對應於消耗 0.5 莫耳之乙烯。因此，式(7)之分母有效地代表乙烯之消耗量且分子有效地代表環氧乙烷之產生量。

圖 5A 描繪反應溫度(上圖，左邊刻度)及入口 Z*(下圖，右邊刻度)隨以催化劑操作天數表示之催化劑老化而變。圖 5B 描繪對於圖 5A 中所示之反應溫度及 Z* 值之效率數據(上圖，左邊刻度)及反應器流出物中環氧乙烷之莫耳百分率(下圖，右邊刻度)。如圖 5A 及 5B 指示般，對於操作之前五天(即由催化劑老化 100 天至 105 天)，反應溫度係約 244°C-245°C 且整體氯化有效性值 Z* 係約 6.0-6.4。在此時點，反應器流出物中環氧乙烷之濃度係從約 1.3-1.35 莫耳%，而效率係從約 88.5% 至約 88.8%。

在約第 107 天，反應溫度增加約 5°C，而 Z* 實質上保持固定。因此，反應器流出物中環氧乙烷之濃度增加至約 1.5 莫耳%。效率輕微下降至約 88.0-88.4% 之間。效率下降不大係因為在所用 Z* 值範圍內效率對 Z* 之相對平坦的反應。因此，反應溫度之增加增加環氧乙烷之產率，但對效率僅具有小作用。

如圖 5B 所示般，隨催化劑持續老化，反應器流出物中環氧乙烷之濃度及/或環氧乙烷產率開始下降，最終在約第 132 天達到約 1.3 莫耳%之值。為增加反應速率，整體氯化有效性值 Z^* 係增加至約 7.0(圖 5A)並將反應器入口乙烯濃度保持固定。因此，反應器流出物中環氧乙烷之濃度增加至約 1.42 莫耳%。該變化結果係催化劑效率輕微增加至約 89%。反應器係操作在該新溫度及 Z^* 下，直到反應器流出物中環氧乙烷濃度(或環氧乙烷產率)降低至需進一步調整之點，屆時再次增加反應溫度。此實施例說明反應溫度及整體氯化有效性可以交替方式改變以達到所需環氧乙烷產率並避免實質效率損失。

實施例 2

在實驗工場中，管式反應器係裝有高效率經銻促進之銀催化劑。將含有乙烯、氯乙烷及氧之進料餵入反應器中。達到穩定態操作之後，進料組成係：8.5 莫耳% O_2 、1.5 莫耳% CO_2 、40 莫耳% C_2H_4 、0.6 莫耳% C_2H_6 、2.5ppmv 氯乙烷及剩餘 N_2 。該對應整體氯化有效性值 Z^* 係 2.5。該反應器入口壓力係 295psig。反應溫度(以入口冷卻劑溫度所量得)係 $231^\circ C$ 且每小時之入口氣體空間速度係 5400 小時^{-1} 。收集三個後續催化劑老化間隔(在表 1 中以"運轉天數"表示)之溫度、氣相促進劑濃度(入口 ECL)、流出物環氧乙烷濃度、 ΔEO (如上所定義)及效率數據。效率值係基於上述式(4)-(7)所算得。

表 1

	運轉 天數	T(°C)	入口 ECL ppmv	Δ EO (莫耳%)	效率%
平均	29 至 34	231.0	2.5	21.7	87.5
標準偏差		0.1	0.2	0.04	0.3
平均	38 至 43	231.0	2.8	2.21	87.4
標準偏差		0.1	0.2	0.04	0.2
平均	51 至 53	233.5	2.8	2.18	87.3
標準偏差		0.1	0.2	0.03	0.3

在第一段操作期(第 29-34 天)，環氧乙烷之流出物濃度下降至 2.17 莫耳%，稍微低於目標值 2.2 莫耳%。由第 35 至 37 天，觀測到活性下降。因此，在第二段操作期中，整體氯化有效性係藉由進料中氯乙烷之濃度由 2.5ppmv 增加至 2.8ppmv 且反應溫度保持固定在 231°C 下而增加。該改變將流出物中環氧乙烷濃度增加至約 2.21 莫耳%並使效率產生微幅降低(約 0.1%)。在第 44 天與第 50 天之間觀測到活性下降。因此，在第三段操作期中，反應溫度增加至約 233.5°C 且氯乙烷之濃度保持固定在 2.8ppmv。催化劑生產率再次維持在本質固定值並損失些微效率。在商業工場中，在環氧乙烷製備速率中兩(2)百分率之相對變化被視為可接受的。

對照實施例

本實施例說明老化對最適整體氯化有效性值 Z^* 之作用。高壓反應器係裝有 70 毫升之高效率經銻促進之銀催化劑，該催化劑包含 34.17%Ag、469ppm Cs、301ppm Re、

103ppm SO_4 及 117ppm Mn。該初始反應器進料組成係 30 莫耳 % C_2H_4 、8 莫耳 % O_2 、3 莫耳 % CO_2 、0.9 莫耳 % C_2H_6 且該初始整體氯化有效性值 Z^* 係 4。該反應壓力係 275psig(1997 kPa)且反應溫度係 240°C 。每小時之氣體空間速度係 6400 小時^{-1} 。在三天試車期之後，調整氯乙烷濃度以評估 Z^* 之作用。

圖 6A 描繪效率(上圖，左邊刻度)及 Z^* 數據(下圖，右邊刻度)隨催化劑老化而變。圖 6B 描繪該方法之流出物環氧乙烷之濃度(上圖，左邊刻度)及 Z^* 值數據(下圖，右邊刻度)。在第 9 天，整體氯化有效性值 Z^* 係由約 3.5 變化至約 2.5(在固定溫度下)，導致效率增加約 2%。效率隨 Z^* 降低而增加之事實指示 3.5 之 Z^* 係高於其在催化劑運轉早期之效率最大化值。然而，隨持續運轉，催化劑持續老化。在第 24 天， Z^* 增加回到其約 3.5 之初始值。然而，效率保持實質固定，指示 $Z^*=3.5$ 係催化劑運轉晚期之效率最大化值。因此，最適整體氯化有效性係催化劑老化相依性且本文所述方法說明此老化相依性並將催化劑維持在接近其真實操作最適條件。

已呈現之先前描述僅用於說明及描述本發明方法及系統之例示性實施例。其不欲全面地或限制本發明於任何所揭示精確形式上。彼等熟諳此技者將了解：可在不悖離本發明範疇下進行各種改變並可以等效物替換其元件。此外，可在不悖離必要範疇下進行許多改良以使特定情況或材料適合本發明教示。因此，希望本發明不限於所揭示作為預期用於進行本發明之最佳模式的特定具體實施例，但

本發明將包括所有落在申請專利範圍之範疇內的具體實施例。除了可在不悖離本發明精神或範疇下特別解釋及說明之外，還可實施之。本發明範疇僅受下列申請專利範圍所限制。

【圖式簡單說明】

現參考圖式，詳細顯示說明性具體實施例。雖然圖式代表部分具體實施例，但該等圖式不必按尺寸比例且為更加瞭解及解釋本發明，特定特徵可能被誇大、移動或部分隔開。此外，本文所提出之具體實施例係例示性且不希望將該等申請專利範圍完全或者限定或限制在該等圖式所示或上列實施方式所揭示之精確形式及組態。

圖 1 係描繪藉由環氧化烯烴製造環氧烷之方法之方法流程圖；

圖 2 係描繪操作圖 1 方法之簡化方法之具體實施例的流程圖；

圖 3 係描繪交替階段改變藉由環氧化乙烯製備環氧乙烷之方法之整體催化劑氯化有效性參數及反應溫度之圖；

圖 4 係描繪交替斜線(線性)改變藉由環氧化乙烯製備環氧乙烷之方法之整體催化劑氯化有效性參數及反應溫度之圖；

圖 5A 係描繪藉由環氧化乙烯製造環氧乙烷之方法之反應溫度、整體氯化有效性參數及催化劑老化間之關係圖；

圖 5B 係描繪藉由環氧化乙烯製造環氧乙烷之方法之催化劑效率及反應器流出物環氧乙烷濃度和催化劑老化間之

關係圖；

圖 6A 係描繪藉由環氧化乙烯製造環氧乙烷之方法之催化劑效率、整體催化劑氯化參數及催化劑老化間之關係圖；

圖 6B 係描繪藉由環氧化乙烯製造環氧乙烷之方法之反應器流出物環氧乙烷濃度、整體氯化有效性參數和催化劑老化間之關係圖。

【主要元件符號說明】

- 10 反應器
- 12 進料流或乙烯進料或控制閥
- 13 壓載氣體或稀釋劑
- 14 氣相促進劑進料
- 15 氧進料
- 16 淨產物流
- 17 氧流量控制器
- 18 再循環流
- 19 分析控制器
- 20 方法
- 21 氧流量計
- 22 反應器進料流
- 24 反應器產物流或反應器出口流或反應器流出物
- 26 控制器
- 27 流出物濃度分析儀
- 28 冷卻劑系統
- 30 控制閥

31	流 量 計
32	冷 卻 劑 流 量 控 制 器
34	反 應 溫 度 控 制 器
36	氣 相 促 進 劑 流 量 控 制 器
38	控 制 閥
40	烯 烴 進 料 流 量 計
42	反 應 器 進 料 濃 度 分 析 儀
44	氣 相 促 進 劑 進 料 流 量 計
50	分 析 控 制 器
51	流 量 控 制 器
52	淨 產 物 流 量 計
1010	步 驟
1012	步 驟
1014	步 驟
1016	步 驟
1018	步 驟

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：99112280

(09D 30/36) (2006.01)

※ 申請日：99.4.20

※IPC 分類：

(09D 30/36) (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

(09D 30/36) (2006.01)

以高效率催化劑隨其老化時製備環氧烷之簡化方法

SIMPLIFIED METHOD FOR PRODUCING ALKYLENE
OXIDES WITH A HIGH EFFICIENCY CATALYST AS
IT AGES

二、中文發明摘要：

本發明顯示及描述一種利用高效率銀催化劑操作環氧烷製備方法之簡化方法。該方法藉由交替改變該反應溫度及整體氯化有效性參數說明隨催化劑老化所發生之催化劑活性下降。

三、英文發明摘要：

A simplified method of operating an alkylene oxide production process that utilizes a high efficiency silver catalyst is shown and described. The method accounts for declining catalyst activity that occurs as the catalyst ages by making alternating changes to the reaction temperature and an overall chloriding effectiveness parameter.

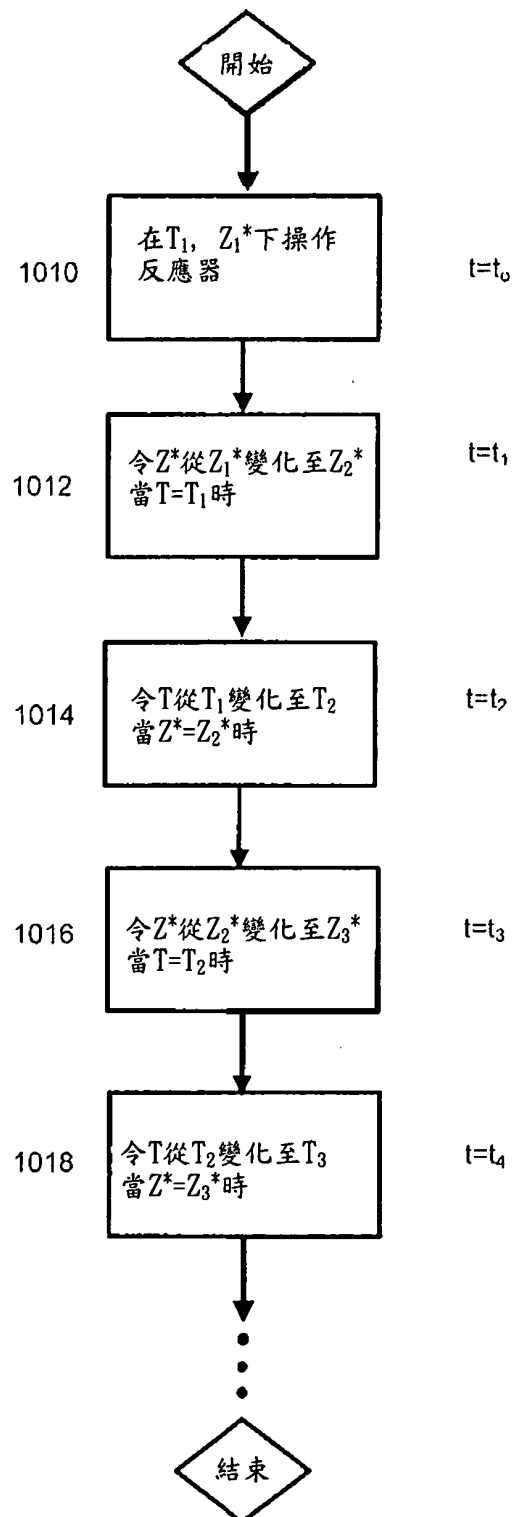


圖2

圖3

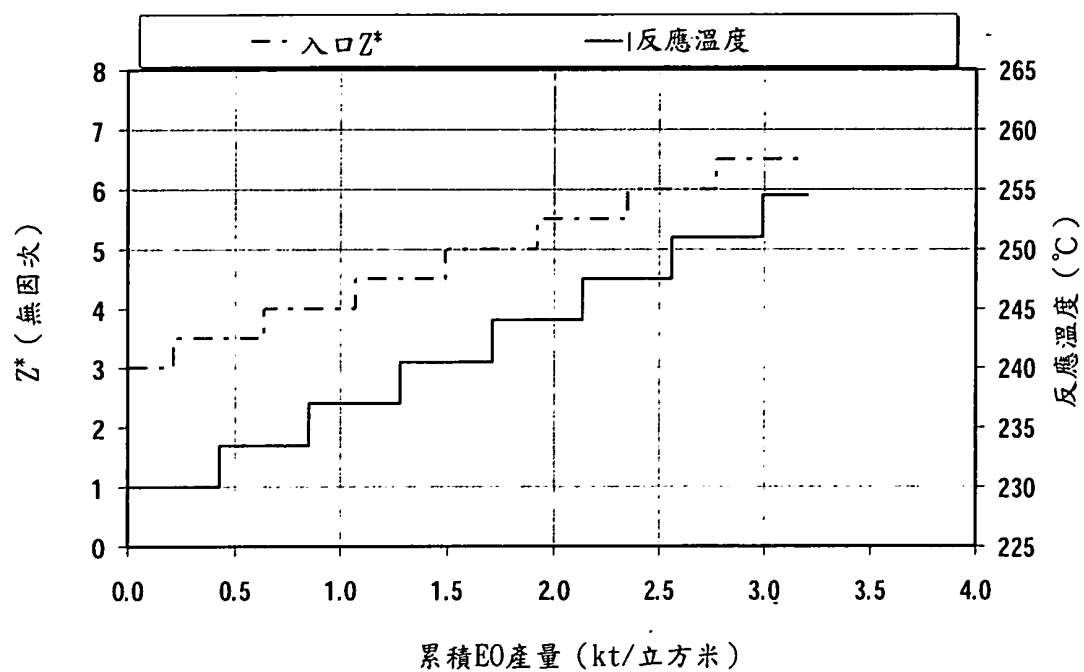
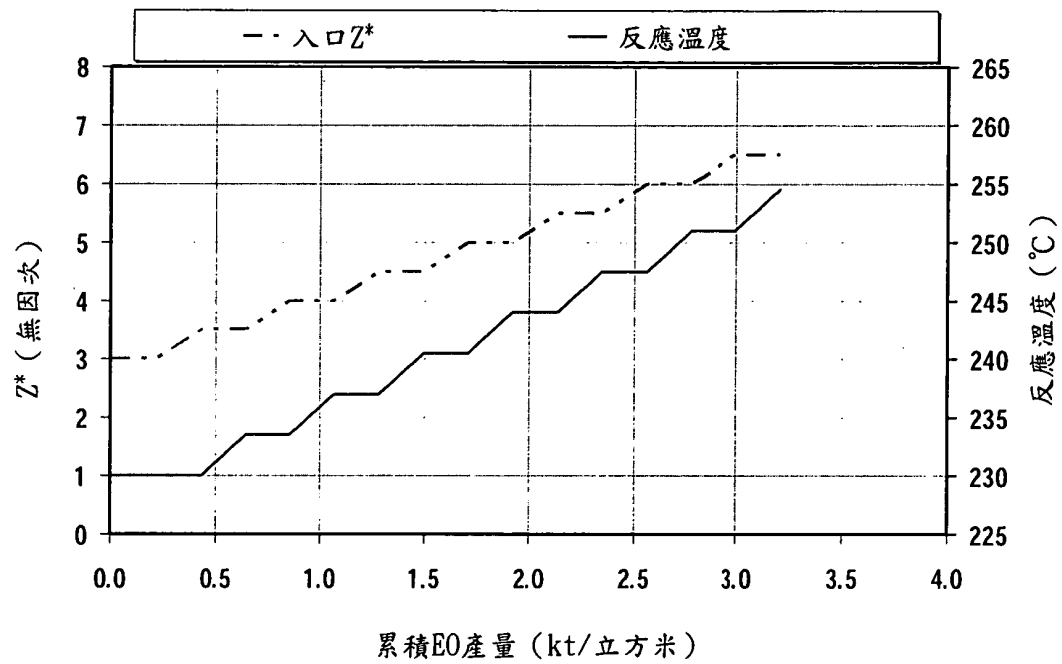
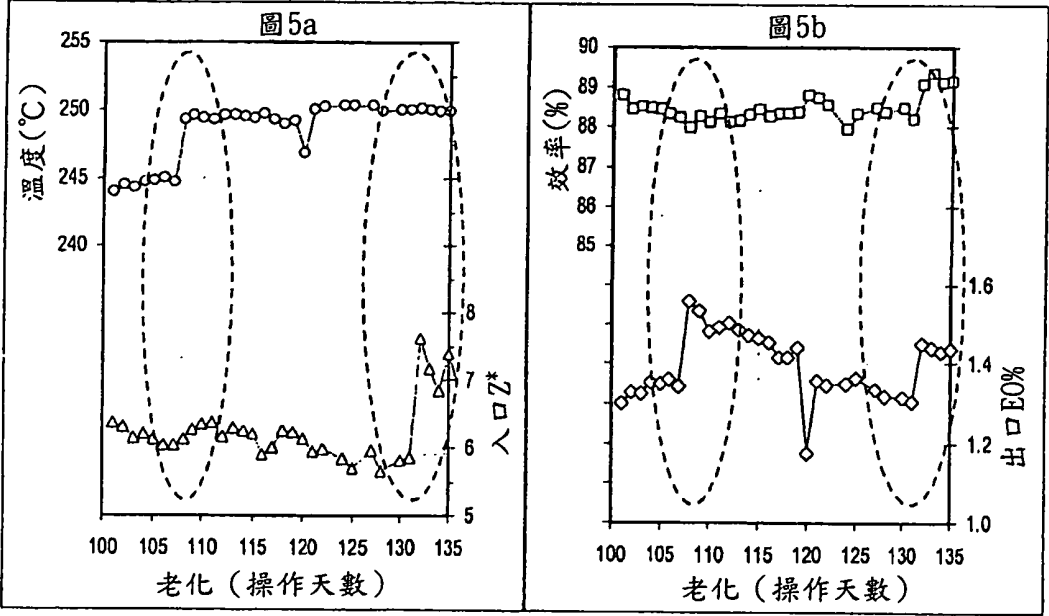
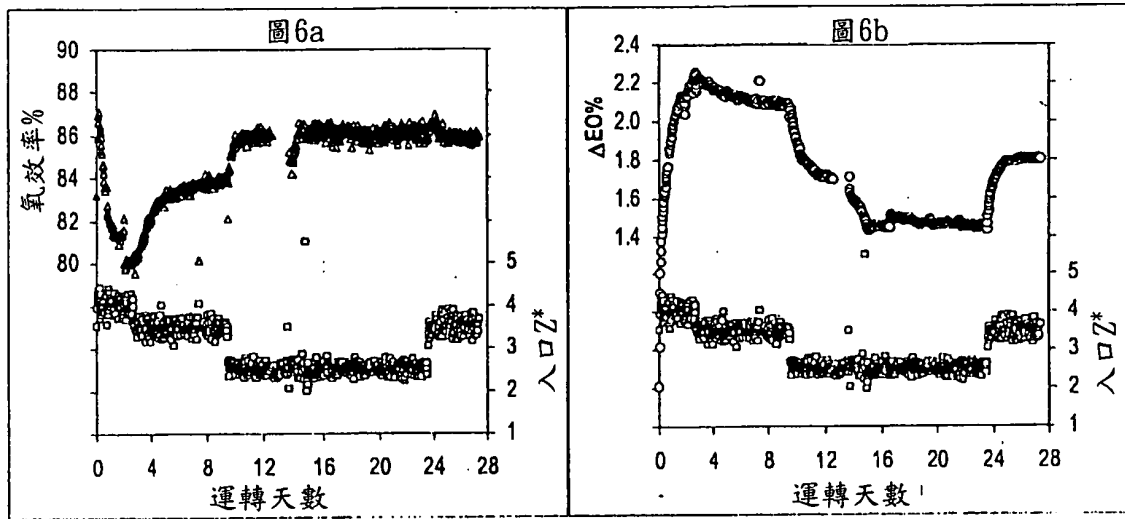
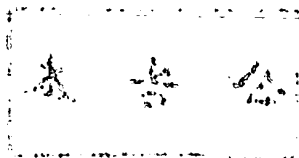


圖4









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：

- 10 反應器
- 12 進料流或乙烯進料或控制閥
- 13 壓載氣體或稀釋劑
- 14 氣相促進劑進料
- 15 氧進料
- 16 淨產物流
- 17 氧流量控制器
- 18 再循環流
- 19 分析控制器
- 20 方法
- 21 氧流量計
- 22 反應器進料流
- 24 反應器產物流或反應器出口流或反應器流出物
- 26 控制器
- 27 流出物濃度分析儀
- 28 冷卻劑系統
- 30 控制閥
- 31 流量計
- 32 冷卻劑流量控制器
- 34 反應溫度控制器
- 36 氣相促進劑流量控制器
- 38 控制閥

- 40 烯烴進料流量計
- 42 反應器進料濃度分析儀
- 44 氣相促進劑進料流量計
- 50 分析控制器
- 51 流量控制器
- 52 淨產物流量計

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

七、申請專利範圍：

1.一種藉使含有烯屬烴、氧及至少一種有機氯化物之進料氣體於高效率銀催化劑上反應以產生含有環氧烷之反應產物以製造環氧烷之方法，其中該進料氣體具有一整體催化劑氯化有效性且該反應係在反應溫度下進行，該方法包括：

選擇性降低反應產物中之環氧烷濃度及該環氧烷之產率中之至少一者；

以交替順序改變該整體催化劑氯化有效性及反應溫度而使該整體催化劑氯化有效性與反應溫度中之一者改變時，該整體催化劑氯化有效性與反應溫度中之另一者維持在實質固定值達一段所選時間，其中以交替順序改變該整體催化劑氯化有效性及反應溫度之步驟包括改變該整體催化劑氯化有效性與反應溫度中之一者以回應所選擇該反應產物中環氧烷之濃度與該環氧烷之產率中至少一者之降低。

2.如申請專利範圍第1項之製造環氧烷之方法，其中以交替順序改變該整體催化劑氯化有效性及反應溫度之步驟包括使該整體催化劑氯化有效性維持在實質固定第一整體催化劑氯化有效性值達第一段所選時間，令該反應溫度維持在實質固定第一反應溫度值達第二段所選時間並使該整體催化劑氯化有效性在第一段所選時間屆滿時由該實質固定第一整體催化劑氯化有效性值增加至實質固定第二整體催化劑氯化有效性值，其中該第一段時間係不同於該第二段時間。

3.如申請專利範圍第 1 項之製造環氧烷之方法，其中以交替順序改變該整體催化劑氯化有效性及反應溫度之步驟包括使該反應溫度維持在實質固定第一反應溫度值達第一段所選時間，令該整體催化劑氯化有效性維持在實質固定第一整體催化劑氯化有效性值達第二段所選時間並使該反應溫度在第一段所選時間屆滿時由該實質固定第一反應溫度值增加至實質固定第二反應溫度值，其中該第一段時間係不同於該第二段時間。

4.如申請專利範圍第 1 項之製造環氧烷之方法，其中該反應產物中所選環氧烷濃度之降低係小於 0.5 莫耳%。

5.如申請專利範圍第 1 項之製造環氧烷之方法，其中以交替順序改變該整體催化劑氯化有效性及反應溫度之步驟包括以相當於小於 1.0kt 環氧烷/立方米催化劑的催化劑老化增量之間隔改變該整體催化劑氯化有效性與反應溫度中之一交替者。

6.如申請專利範圍第 1 項之製造環氧烷之方法，其中該整體催化劑氯化有效性值係以下式表示：

$$Z^* = \frac{\text{氯乙烷當量(ppmv)}}{\text{乙烷當量(莫耳\%)}}$$

其中該氯乙烷當量係在進料氣體中至少一種有機氯化物之濃度下可提供該進料氣體中該至少一種有機氯化物實質相同的催化劑氯化有效性之以 ppmv 表示的氯乙烷總濃度；且

該乙烷當量係在該進料氣體中含非氯化物之烴的濃度

下可提供與該進料氣體中含非氯化物之烴實質相同的去氯化有效性之以莫耳百分率表示的乙烷總濃度。

7.如申請專利範圍第 6 項之製造環氧烷之方法，其中該至少一種有機氯化物係選自氯乙烷、二氯乙烷及氯乙烯組成之群，且該氯乙烷當量具有下式：

$$\text{氯乙烷當量 (ppmv)} = \text{ECL} + 2\text{EDC} + \text{VCL}$$

其中 ECL 係該進料氣體中以 ppmv 表示之氯乙烷濃度，EDC 係該進料氣體中以 ppmv 表示之二氯乙烷濃度，及 VCL 係該進料氣體中以 ppmv 表示之氯乙烯濃度。

8.如申請專利範圍第 6 項之製造環氧烷之方法，其中在該進料氣體中含非氯化物之烴包含至少一種選自乙烯及乙烷組成之群且該乙烷當量具有下式：

$$\text{乙烷當量 (莫耳百分率)} = \text{C}_2\text{H}_6 + 0.01\text{C}_2\text{H}_4$$

其中 C_2H_6 係該進料氣體中以莫耳百分率表示之乙烷濃度，且

C_2H_4 係該進料氣體中以莫耳百分率表示之乙烯濃度。

9.如申請專利範圍第 6 項之製造環氧烷之方法，其中以交替順序改變該整體催化劑氯化有效性及反應溫度之步驟包括使該整體催化劑氯化有效性及反應溫度交替地增加，其中該催化劑氯化有效性之增加係以小於 5.0 之 Z^* 增量所完成且反應溫度之增加係以小於 10°C 之增量完成。

10.如申請專利範圍第 1 項之製造環氧烷之方法，其中

該進料氣體具有至少一種含氮促進劑之整體有效性且當該進料氣體中之該整體氮化有效性改變時，該至少一種含氮促進劑之整體有效性亦改變。

八、圖式：

(如次頁)