



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I481599 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：099112279

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 20 日

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

C07D303/04 (2006.01)

(30)優先權：2009/04/21 美國

61/171,284

(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)；劉 亞伯特 C LIU, ALBERT C. (US)；哈本休斯
麥可 HABENSCHUSS, MICHAEL (US)

(74)代理人：桂齊恆；閻啟泰

(56)參考文獻：

TW 200521121A

US 2004/0014999A1

US 2009/0069583A1

WO 03/044002A1

審查人員：方冠岳

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：7 共 64 頁

(54)名稱

以高效率催化劑達成且維持特定環氧烷製備參數之改良方法

IMPROVED METHOD OF ACHIEVING AND MAINTAINING A SPECIFIED ALKYLENE OXIDE
PRODUCTION PARAMETER WITH A HIGH EFFICIENCY CATALYST

(57)摘要

本發明顯示及描述一種操作環氧烷製備方法以達成且維持所需環氧烷製備參數之改良方法。該方法包括調整整體催化劑氯化有效性參數或反應溫度中之一者以獲得該所需環氧烷製備參數。

A improved method of operating an alkylene oxide production process to achieve and maintain a desired alkylene oxide production parameter is shown and described. The method comprises adjusting one of an overall catalyst chloriding effectiveness parameter or reaction temperature to obtain the desired alkylene oxide production parameter.

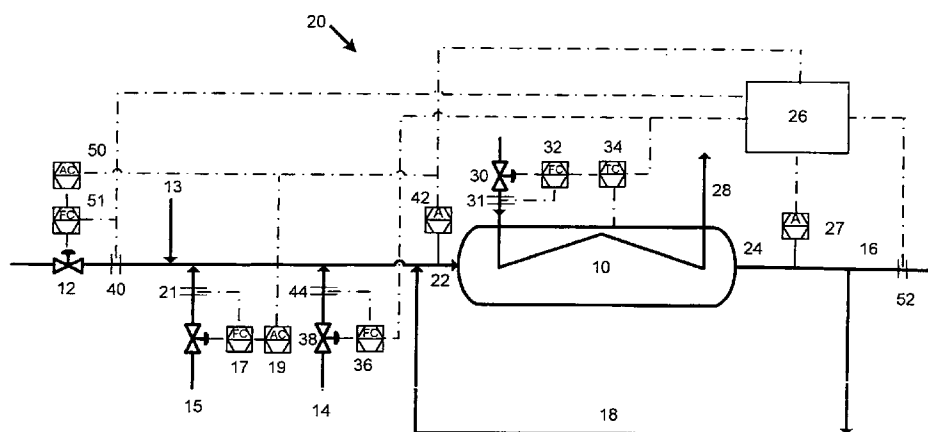


圖 1

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

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： 99112279

※申請日： 99.4.20

※IPC 分類：

(09D) 3/00 (2006.01)

(09D) 3/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

以高效率催化劑達成且維持特定環氧烷製備參數之改良方法

IMPROVED METHOD OF ACHIEVING AND MAINTAINING A
SPECIFIED ALKYLENE OXIDE PRODUCTION PARAMETER
WITH A HIGH EFFICIENCY CATALYST

二、中文發明摘要：

本發明顯示及描述一種操作環氧烷製備方法以達成且維持所需環氧烷製備參數之改良方法。該方法包括調整整體催化劑氯化有效性參數或反應溫度中之一者以獲得該所需環氧烷製備參數。

三、英文發明摘要：

A improved method of operating an alkylene oxide production process to achieve and maintain a desired alkylene oxide production parameter is shown and described. The method comprises adjusting one of an overall catalyst chloriding effectiveness parameter or reaction temperature to obtain the desired alkylene oxide production parameter.

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

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。

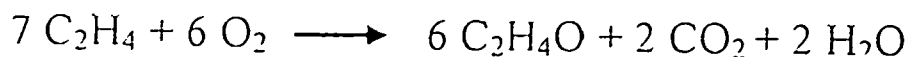
【發明所屬之技術領域】

本揭示內容一般關於一種製造環氧烷之方法，更具體言之，關於一種利用高效率催化劑操作環氧烷製備方法以達成特定環氧烷製備速率之改良方法。

【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)。在一實例中，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。

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，不因非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)。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，既定反應溫度及催化劑老化之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%/°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。

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，不管該烷氧烷製備速率為何，該方法皆希望最大化效率。在許多情況下，希望在特定環氧烷製備速率下操作該方法(例如)以最小化對下游單元(如烷基二醇製備單元)之進料速率紊亂。因此，對解決上述問題之方法有所需求。

【發明內容】

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製造環氧烷之方法。該方法係操作在初始整體催化劑氯化有效性值與初始反應溫度下以產生初始環氧烷製備參數值。所需環氧烷製備參數值係經選擇，選自該進料氣體之整體催化劑氯化有效性值及反應溫度之參數係經調整並將該整體催化劑氯化有效性值與反應溫度中之另一者維持在實質固定值以產生所需環氧烷製備參數值。較佳係在所選範圍內調整該整體催化劑氯化有效性值，且較佳係在所選範圍內調整該反應溫度。

【實施方式】

如下所討論般，本發明揭示內容提供一種藉由調整整體氯化有效性參數或反應溫度達成且維持所需環氧烷製備參數，如環氧烷產率、環氧烷反應器產物濃度、烯屬烴轉化率、氧轉化率或環氧烷製備速率。如將解釋般，該方法之使用可更容易地調整環氧烷製備參數而無顯著偏離最佳初始操作條件，其(無限制地)包括最適操作條件。

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)並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。

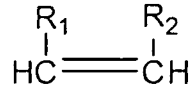
環氧化之“效率”(與“選擇性”同義)係指形成特定產物之已轉化或反應烯烴之相對量(以分率或百分率表示)。例如，“形成環氧烷之效率”係指以形成環氧烷之已轉化或反應烯烴的莫耳數計之百分率。一種催化劑可用壽命之度量係反應物可通過該反應系統之時間長度，按照所有相關因素在此段時間期間可獲得可接受之生產率。環氧烷之“產率”係指該方法所製備之環氧烷淨莫耳數除以在任一既定時間內餵入該方法中之烯烴的淨莫耳數。

本文係利用術語“環氧烷製備參數”來描述有關環氧烷

製備程度之變數。環氧烷製備參數之實例(無限制地)包括環氧烷濃度、環氧烷產率、環氧烷製備速率、環氧烷製備速率/催化劑體積、烯屬烴轉化率及氧轉化率。因此，該環氧烷濃度係指該環氧烷製備速率，因為該製備速率可藉由乘以該環氧烷濃度及淨產物流率獲得。該環氧烷製備速率/催化劑體積可藉由該製備速率除以該催化劑床體積測得。氧及烯屬烴之轉化率係指以該效率製備環氧烷。

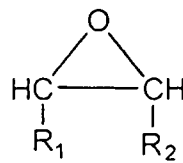
圖 1 說明一種製造環氧烷之方法 20。方法 20 包括反應器 10，其包含具有催化劑床置於其內之管狀容器。雖然以平坦定向描繪於圖 1 中，但反應器 10 之商業具體實例係一般為直立定向。烯烴(即烯屬烴)進料流 12(其亦可包含飽和烴(如乙烷)之不純物)係與氧進料 15 及氣相促進劑進料 14 組合以定義最接近反應器入口之反應器進料流 22。反應器出口流 24 包括環氧烷(“AO”)產物加上副產物(如 CO_2 、 H_2O 及小量飽和烴)、未反應烯烴、氧及惰性物。在商業方法中，環氧烷產物伴隨部分水產物係在環氧烷回收單元(未顯示)中由反應器出口流 24 移除。必要時，亦可提供再循環流 18 以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，反應器出口流 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 ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$) 為較佳並以環氧乙烷為最佳。

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一可接受值。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%。水亦可存在於進料氣體中且可以較佳為 0 至不超過約二(2)莫耳百分率之濃度存在。

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。咸信煙類化合物，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，咸信烯煙如乙烯及丙烯亦可用於去除催化劑中之氯化物。此等煙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煙之競爭作用，方便地將”整體催化劑氯化有效性值”定義為代表氯化該催化劑時氣相物種之淨作用。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 中之不含氯煙之濃度下可提供與該反應器進料流 22 中之不含氯煙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)。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。一實例係對於 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 $2^*1 + 1 + 1^*1 = 4\text{ppmv}$ 。

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

之其他煙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氯乙烷當量濃度量得，其中該入口氯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%乙烯及 0.1 莫耳%乙烷之假設性入口反應器進料 22，乙烷當量則將為 0.4 莫耳%。對於具有 30.0 莫耳%乙烯、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煙的相對有效性可以實驗方式藉由測定含有感興趣煙之進料於該進料中兩種不同之乙烷濃度下以其在進料中之濃度達成相同催化劑性能量得。若發現煙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。 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。

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。在額外具體實例中，該反應

溫度可為反應器出口氣體溫度。在另外具體實例中，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、氧化鋯及矽石。最佳支撐材料係 α -氧化鋁。在例示性具體實例中，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。常見不純物可包括砂石、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，任何剩餘組分係砂石、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、砂石、砂石氧化鋁、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。在較佳具體實例中， α -氧化鋁載體包含矽酸鋁(鋁石)，實質上以矽酸鋁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、銻、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 欄、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，以氫氧化銻製成之催化劑可經分析以使製成催化劑中包含銻但無氫氧化物。同樣地，化合物如鹼金屬氧化物，例如氧化銻或過渡金屬氧化物，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、銻、鉍、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，例如銻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，封底內頁。

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(例如銻)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，鉍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。鉍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、鉍酸根及類似物。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，例如釩酸鹽及偏釩酸鹽；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。

特定高效率催化劑包含至少一種氧化還原半反應對成員之效率提高鹽，其中該半反應對係在反應條件下可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。不偏好將此類型之催化劑及環氧化方法與本文所揭示及主張之製造環氧烷的方法及方法聯用。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。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，如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、鉍及鉍，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 為最常使用。

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，環氧烷之產率係視烯烴消耗速率及競爭副反應之速率而定。對於慣用催化劑，所需環氧烷製備速率可藉由改變反應溫度而無實質損失效率地達成。然而，以高效率催化劑進行此一調整時，效率一般係視整體催化劑氯化有效性及反應溫度而定。因此，將增加烯烴消耗速率之改變可藉由對應降低效率的方式完成。一般希望最大化效率以最小化原料消耗及非所需副產物(二氧化碳及

水)之產生。因為效率隨整體催化劑氯化有效性及反應溫度而變，一般必須改變兩變數以獲得所需環氧乙烷製備參數。圖 2 說明此現象。該圖式描繪在藉由改變氯乙烷之入口濃度所獲得之三種不同反應溫度(245°C、250°C及 255°C)及四種不同之整體催化劑氯化有效性參數 Z^* (2.9、3.8、4.7 及 5.7，如圖 2 中以正方形表示)下操作高效率經銻促進之銀催化劑的反應器出口環氧乙烷濃度及效率(選擇性)數據。所有三種溫度皆使用相同 Z^* 值，但為簡化僅有 245°C 之圖標示 Z^* 值。該等溫度由該圖左上方往該圖之右下方增加且各曲線一般係拋物線。因此，在 4.7 之 Z^* 值下，約 1.4 莫耳%之出口環氧乙烷濃度係在 89.8%之效率下反應溫度為 245°C 時達到。然而，對於相同反應器出口環氧乙烷濃度，當溫度增加至 250°C 時，效率下降至約 89.0%並當溫度增加至 255°C 時，效率進一步下降至約 88.0%。如該圖亦說明，若在 245°C 下以 1.4 莫耳%之環氧乙烷反應器出口濃度操作，希望將環氧乙烷之量增加至約 1.7 莫耳%，簡單增加 Z^* 至 5.7 而無增加反應溫度將產生所需產率。然而，效率將下降至約 88.5%。因此，特定已知方法如彼等美國專利案第 7,193,094 號中所述者強調每次改變反應溫度時，同時改變整體催化劑氯化有效性之必要性。

曾發現在整體催化劑氯化有效性及反應溫度之特定範圍內，效率與反應溫度間以及效率與整體催化劑氯化有效性間之關係係相對平坦，而反應速率隨氣相氯化程度單調地改變。因此，對於既定催化劑活性並在整體催化劑氯化有效性值及反應溫度之特定範圍內，可調整及維持環氧乙烷

製備參數如反應器出口流 24 中環氧烷之濃度，而無因調整該整體催化劑氯化有效性或反應溫度中之一者並保持其他變數固定而實質損失效率。較佳係調整反應溫度或整體催化劑氯化有效性並將該反應器入口烯屬烴濃度保持在實質固定值，極佳係亦使該環氧烷製備方法操作在實質固定方法條件下。該固定方法條件係至少一種選自壓力、反應器入口氧濃度、反應器入口二氧化碳濃度及每小時之氣體空間速度組成之群之變數保持在實質固定值。在例示性具體實例中，此等變數中之各者保持在實質固定值。

一種用於達成且維持所需環氧烷產率之改良方法的具體實例係說明於圖 3 中。根據該方法，選擇較佳初始操作條件，包括環氧烷製備參數之初始值(其在圖 3 中係反應器出口環氧烷濃度(C_{AO1}))、初始反應溫度(T_1)及初始整體氯化有效性值(Z_1^*)。根據所選變數獲得較佳初始效率(E_1)。在圖 3 所說明之具體實例中，先選擇初始環氧烷製備速率及環氧烷之對應初始反應器出口濃度(C_{AO1})(步驟 1010)。或者，可選擇所需環氧烷出口濃度 C_{AO1} 而無選擇目標製備速率。然而，若選擇目標製備速率，可由標準溫度及壓力($T=273.15^\circ\text{K}$ ， $P=1\text{ atm}$)下所選環氧烷製備質量流率 F_{AO} 及總入口體積流率(V)算得。根據一種方法，先如下計算以莫耳百分率表示之環氧烷濃度變化($\Delta AO\%$)：

$$(3) \quad \Delta AO \% = (F_{AO}/MW_{AO})(RT/P)(100/V)$$

其中 MW_{AO} 係環氧烷之分子量(如環氧乙烷為 44.05 克/

莫耳)且 R 為理想氣體常數。基於 $\Delta AO\%$ 及環氧烷之反應器入口濃度 ($C_{AO \text{ Inlet}}$)，然後可同時解出下列兩式以獲得莫耳百分率表示之環氧烷的出口濃度 (C_{AO1})

$$(4) \quad \text{收縮因子 (SF)} = (200 + C_{AO \text{ Inlet}}) / (200 + C_{AO1})$$

$$(5) \quad \Delta AO = SF * C_{AO1} - C_{AO \text{ Inlet}}$$

該”收縮因子”代表由於該環氧烷之製備所造成之淨體積降低量。例如，至於環氧乙烷之製備，對於每莫耳製得之環氧乙烷，淨降低量為 0.5 莫耳之總氣體而使體積流率對應降低。

基於環氧烷之初始反應器出口濃度 (C_{AO1})，於步驟 1012 中選擇初始反應溫度 (T_1) 及整體催化劑氯化有效性參數值 (Z_1^*)。或者，在步驟 1010 中，可選擇 T_1 及 Z_1^* 中之一者並在步驟 1012 中基於步驟 1010 中所選之 T_1 及 Z_1^* 中之一者選擇 T_1 及 Z_1^* 中之另一者。在任一情況下，較佳係基於較佳初始操作條件選擇 C_{AO1} 、初始反應溫度 T_1 及初始整體催化劑氯化有效性參數 Z_1^* 之組合。在具體實例中，較佳初始操作條件係經選擇以在固定溫度、反應器入口烯屬烴濃度及固定方法條件下將效率相對於反應器出口環氧烷濃度之一次導數 ($\partial E / \partial C_{AO}$) 維持在特定範圍內。該固定方法條件係至少一種選自壓力、反應器入口氧濃度、反應器入口二氧化碳濃度及每小時之氣體空間速度組成之群之變數保持在固定值者。在較佳具體實例中，該固定方法條件係壓力、反應器入口氧濃度、反應器入口二氧化碳濃度及每小時之氣體

空間速度中之各者保持固定之條件。在另一具體實例中，該較佳操作條件係經選擇以提供高於環氧化溫度下之效率最大化環氧烷濃度的反應器出口環氧烷濃度(C_{AO1})。在另一具體實例中，該較佳操作條件係經選擇以提供高於相同反應溫度下之效率最大化整體氯化有效性值的整體氯化有效性值。在另一具體實例中，該初始整體催化劑氯化有效性值 Z_1^* 及初始反應溫度 T_1 係經選擇以最大化在所需反應器出口環氧烷濃度 C_{AO1} 下形成環氧烷之效率。亦可使用其他最適方法及其他選擇較佳初始操作條件之方法。例如，不管反應器出口 24 中環氧烷之濃度為何，希望將方法 20 操作在既定所選初始反應溫度 T_1 之最大催化劑效率下。此外，效率最大化方案可藉由操作在最小可獲得反應溫度(基於冷卻劑迴路 28 之容量)並藉由選擇獲得最大效率之 Z_1^* 值的方式選擇。或者，不管效率為何(受限於反應器可承受之最大溫度)，可最大化反應器出口環氧烷濃度。可用如前所述之技術選擇 T_1 及 Z_1^* 並另外討論於下。

在步驟 1010 及 1012 中選擇較佳初始操作條件(C_{AO1} 、 T_1 、 Z_1^* 、 E_1)之後，然後若希望調整環氧烷製備參數(如環氧烷製備速率及/或反應器出口中環氧烷之濃度)，選擇新值(濃度 C_{AO2})(步驟 1014)。為了達到所需值，選擇 Z^* 或反應溫度作為將操作之變數。若選擇 Z^* ，在步驟 1018 中將 Z^* 由 Z_1^* 變成 Z_2^* (如藉由增加流 14 中有機氯化物氣相促進劑之流量)並將 T_1 保持固定。若選擇反應溫度 T ，在步驟 1020 中將溫度由 T_1 變成 T_2 (如藉由降低冷卻迴路 28 中冷卻劑之流率或藉由增加沸水冷卻系統中之汽鼓壓力)並將 Z^* 保持固

定。若希望增加環氧烷之產量，將在步驟 1018 中增加 Z^* 或在步驟 1020 中增加 T 。相反地，若希望降低環氧烷之產量，將在步驟 1018 中降低 Z^* 或在步驟 1020 中降低 T 。操作 T 或 Z^* 時，較佳係使環氧烷製備方法操作在實質固定之反應器入口烯屬烴濃度下，另外較佳係亦使該方法操作在至少一種選自壓力、反應器入口氧濃度、反應器入口二氧化碳濃度及每小時之氣體空間速度組成之群之變數保持在實質固定值之實質固定方法條件下。在例示性具體實例中，此等變數中之各者係保持在實質固定值。

因此，相較於如彼等美國專利案第 7,193,094 號中所述之方法，圖 3 之方法可避免同時操作反應溫度及氣相促進劑濃度所涉及之複雜度，同時操作係將複雜度導入方法之操作及控制中並可能導致或加劇方法紊亂之作用。

圖 3 中所述 Z^* 及 T 之變化量一般足以改變反應速率至獲得所需環氧烷產率(及/或反應器出口濃度)之所需程度。步驟 1018 所完成之 Z^* 改變(即 ΔZ^*)較佳係不大於約 2，更佳係不大於約 1.5，極佳係不大於約 1.3，最佳係不大於約 1.0。步驟 1020 所完成之反應溫度 T 的改變(即 ΔT)較佳係不大於約 10°C ，更佳係不大於約 7°C ，極佳係不大於約 5°C ，最佳係不大於約 2°C 。在特定具體表現中，步驟 1018 中之 Z^* 及步驟 1020 中之 T 的變化使效率改變(ΔE)，該效率改變較佳係不大於約 1.0%，更佳係不大於約 0.5%，最佳係不大於約 0.3%。

如上所指，方法 20 較佳係經操作以確保該催化劑效率相對於整體催化劑氯化有效性及反應溫度保持相對平坦。

為確保在此區域內操作， Z^* 及 T 較佳係維持在個別所選範圍內。因此， Z^* 較佳將維持在不大於約 20，最佳係不大於約 15 之值。 Z^* 較佳係至少約 1。此外，反應溫度較佳係至少約 200°C，更佳係至少約 210°C，最佳係至少約 220°C。較佳係不超過 300°C 之反應溫度，更佳係不超過約 290°C 之反應溫度。最佳係不超過約 280°C 之反應溫度。

如技術中已知，催化劑之老化可能因許多機制而影響其活性。參照 Bartholomew, C.H., "Mechanisms of Catalyst Deactivation", *Applied Catalysis, A: General* (2001), 212(1-2), 17-60。當活性改變時，效率、 Z^* 與反應溫度間之關係亦改變。因此，圖 3 之方法較佳係在可提供實質固定催化劑活性之相對窄的催化劑老化範圍內完成。然而，可使用新鮮、壽命中段及已老化催化劑。催化劑老化可以多種方式表達，如運轉天數或累積產物輸出比(如以公制仟噸"kt"表示)除以所填充反應器體積(如以立方米表示)。本文所述方法係在老化較佳不大於約 10 kt 環氧烷/立方米催化劑，更佳係不大於約 8 kt 環氧烷/立方米催化劑，極佳係不大於約 6 kt 環氧烷/立方米催化劑，最佳係不大於約 4 kt 環氧烷/立方米催化劑之催化劑上進行。

如上所提，在圖 3 方法之步驟 1012 中，初始反應溫度(T_1)及初始整體催化劑氯化有效性值(Z_1^*)較佳係經選擇以獲得較佳初始操作條件。現將描述選擇較佳初始操作條件(如 T_1 、 Z_1^* 、 C_{AO1} 、 E_1)之方法。經由說明，用於說明該方法之環氧烷製備參數係烷氧烷濃度 C_{AO} 。然而，可使用其他環氧烷製備參數。

根據第一例示性具體實例， T_1 及 Z_1^* 係經選擇以對應效率相對於所選值之範圍內之反應器出口環氧烷濃度的斜率。該斜率係當 Z^* 在固定溫度下改變並將反應器入口烯屬烴濃度保持固定和操作在固定方法條件下時效率相對於反應器出口環氧烷濃度的斜率。該固定方法條件係至少一種選自反應器入口氧濃度、反應器入口二氧化碳濃度、反應器壓力及每小時之氣體空間速度組成之群之變數保持固定之條件。在較佳具體實例中，固定方法條件係此等變數中之各者保持固定之條件。該斜率較佳係不大於約 -1% 效率/莫耳%環氧烷，更佳係不大於約 -1.5% 效率/莫耳%環氧烷，極佳係不大於約 -2% 效率/莫耳%環氧烷。該斜率較佳係至少約 -5% 效率/莫耳%環氧烷，更佳係至少約 -4.5% 效率/莫耳%環氧烷，極佳係至少約 -4% 效率/莫耳%環氧烷。特佳係約 -3% 效率/莫耳%環氧烷之斜率。參照圖 7A，描繪一種應用該例示性具體實例之方法。根據該方法，在步驟 802 中，第一所選反應溫度 T_1 係選擇至少約 200°C，更佳係至少約 210°C，最佳係至少約 220°C 之環氧化反應溫度。 T_1 較佳係不大於約 300°C，更佳係不大於約 290°C，最佳係不大於約 280°C。在步驟 804 中，第一組效率與 C_{AO} 數據係如上述由改變 Z^* 並測量 C_{AO} 和測定各種 Z^* 值下的效率，同時將反應溫度保持在第一所選反應溫度 T_1 下並將反應器入口烯屬烴濃度常數保持在固定方法條件下所產生。

在步驟 806 中，由相鄰對之效率值與 C_{AO} 值所定義之線性斜率(即 $\Delta E/\Delta C_{AO}$)係在 T_1 下測得。在步驟 808 中， C_{AO1} 之值係經選擇，其中 $\Delta E/\Delta C_{AO}$ 對應於上述斜率 $(\partial E/\partial C_{AO})_T$ 。

然後 Z_1^* 可基於 $\Delta E/\Delta C_{AO}$ 之所選值由集得數據(如藉由內推法)測得。

根據另一例示性具體實例，該較佳初始操作條件係經選擇以提供小於最大效率之效率。在較佳應用中，初始反應器出口環氧烷濃度 (C_{AO1}) 係選擇大於該效率最大化濃度。參照圖 7B，描繪一種應用該例示性具體實例之方法。根據該方法，在步驟 902 中，如上述具體實例所述般選擇 T_1 。在步驟 904 中，以與上述圖 7A 之步驟 804 相同方式測定效率值。在步驟 906 中，測定 T_1 之最大效率值並測定對應效率最大化 Z^* 及 C_{AO} 值 (Z_{max}^* 及 $C_{AO\ max}$)。在說明性實例中，最大效率值係由效率相對於 Z^* 及/或 C_{AO} 之集得數據繪圖並經圖表及/或數字測定(如經由曲線擬合、模型化及/或內推法)最大效率 Z_{max}^* 及/或 $C_{AO\ max}$ 。在步驟 908 中，決定基於 Z^* 之效率最大化值 (Z_{max}^*) 選擇 Z^* 或基於 C_{AO} 之效率最大化值(即 $C_{AO\ max}$) 先選擇反應器出口環氧烷濃度 C_{AO1} 。若選擇後者方法， C_{AO1} 係選擇大於步驟 910 之 $C_{AO\ max}$ 。 C_{AO1} 較佳係比 $C_{AO\ max}$ 大至少約 1%(即至少約 $1.01C_{AO\ max}$)，更佳係比 $C_{AO\ max}$ 大至少約 5%，極佳係比 $C_{AO\ max}$ 大至少約 10%。 C_{AO1} 較佳係比 $C_{AO\ max}$ 大不超過約 25%(即不超過約 $1.25C_{AO\ max}$)，更佳係比 $C_{AO\ max}$ 大不超過約 20%，極佳係比 $C_{AO\ max}$ 大不超過約 15%。基於 C_{AO1} 之所選值，然後可由集得數據測定達到 C_{AO1} 之所需 Z_1^* 值。

若 C_{AO} 不用於測定 Z_1^* ，則在步驟 912 中， Z^* 係選擇大於 Z^* 之效率最大化值(即 Z_{max}^*)。 Z^* 較佳係比 Z_{max}^* 大至少約 1%(即至少約 $1.01Z_{max}^*$)，更佳係比 Z_{max}^* 大至少約 5%，更

佳係比 $Z^*_{\max}$ 大至少約 10%。 Z^* 較佳係比 $Z^*_{\max}$ 大不超過約 25%(即不超過 $1.25Z^*_{\max}$)，更佳係比 $Z^*_{\max}$ 大不超過約 20%，極佳係比 $Z^*_{\max}$ 大不超過約 15%。 Z_1^* 及 T_1 之選擇將決定 C_{AO1} 。

再次參照圖 3，根據另一例示性具體實例，在步驟 1010 中選擇所需初始環氧烷製備速率或出口濃度(C_{AO1})， T 及 Z^* 之較佳初始值(即 T_1 、 Z_1^*)係經選擇以在環氧烷之所需初始反應器出口濃度 C_{AO1} 下獲得最大(最適)效率。如圖 2 所示，已發現在固定溫度下改變 Z^* (並亦將反應器入口烯屬烴濃度保持固定且操作在固定方法條件下)時，效率與環氧烷濃度間之關係定義具有向下開口拋物線形狀之曲線且增加反應溫度使該拋物線向下並朝右偏移。在固定溫度下(並亦將反應器入口烯屬烴保持固定且操作在固定方法條件下)增加 Z^* 使該方法沿效率相對於環氧乙烷曲線朝增加環氧乙烷濃度的方向移動。如上所提，該固定方法條件係反應器入口氧濃度、反應器入口二氧化碳濃度、反應器壓力及每小時之氣體空間速度中至少一者保持固定之條件。更佳係此等變數中之各者保持固定。亦已發現在環氧烷製備速率之範圍內，反應溫度與整體催化劑氯化有效性值之最適(效率最大化)組合係由一條正切於該系列之上述拋物線狀曲線之線所定義，其中該等拋物線狀曲線係定義各種溫度下效率與環氧烷濃度間之關係。因此，對於既定反應器入口烯屬烴濃度及及固定方法條件(如上所定義)，所選環氧烷濃度係對應於反應溫度與整體氯化有效性之效率最大化組合。換言之，該環氧烷濃度係對應於該正切線上之點及對應於該效

率相對於環氧烷濃度拋物線之溫度，其中該線係正切於該所選環氧烷濃度。該所選環氧烷濃度亦在特定濃度下對應於 Z^* 之特定效率最大化值。再次參照圖 2，該所指正切線係在約 1.4 莫耳 % 之環氧乙烷及約 89.8 % 之效率與 245°C (左上方) 拋物線相交。因此，對於 1.4 莫耳 % 之環氧乙烷濃度，該最適效率將為 89.8 %，最適溫度將為約 245°C 且最適 Z^* 將微大於 4.7。

必要時，該最適溫度及整體氯化有效性值可藉由環氧烷濃度相對於溫度及對應於用於構成正切線之點之整體氯化有效性值之圖內推或外推所測得。用於構成正切線之整體氯化有效性值本身亦可由實際實驗數據內推或外推以定義相關效率相對於環氧烷濃度曲線之正切點處之溫度與整體氯化有效性值 Z^* 組合。

與特定高效率銀催化劑在多個溫度下所產生之效率相對於環氧烷濃度曲線相交之正切線的斜率經常不大於約 -1 % 效率 / 莫耳 % 環氧烷，更常不大於約 -1.5 % 效率 / 莫耳 % 環氧烷，極常係不大於約 -2 % 效率 / 莫耳 % 環氧烷。該斜率經常為至少約 -5 % 效率 / 莫耳 % 環氧烷，更常為至少約 -4.5 % 效率 / 莫耳 % 環氧烷，極常為至少約 -4 % 效率 / 莫耳 % 環氧烷。最常見者為約 -3 % 效率 / 莫耳 % 環氧烷之斜率。但不同地，在圖 3 之步驟 1012 中， T_1 及 Z_1^* 較佳係經選擇而使一次導數 (即在固定溫度、固定反應器入口烯屬烴濃度及固定方法條件下改變 Z^* 時之 "斜率" 或 $(\partial E / \partial C_{A0})$) 落在上述範圍內。該固定方法條件係至少一種選自反應器入口氧及二氧化碳濃度、反應器壓力及每小時之氣體空間速度組成之群之變數保持固

定之條件，更佳係一種此等變數中之各者保持固定之條件。此外，較佳係在步驟 1018 及 1020 中完成 Z^* 及 T 之變化而使在該所選 Z^* 及溫度下，形成環氧烷之效率係根據函數在固定溫度下隨環氧烷之反應器出口濃度而變，其中該函數在所選溫度及 Z^* 下具有一次導數(斜率)，該導數較佳係不大於約 1%效率/莫耳%環氧烷，更佳係不大於約 0%效率/莫耳%環氧烷，極佳係不大於約 -1%效率/莫耳%環氧烷。在所選溫度及 Z^* 下之斜率較佳係至少約 -8%效率/莫耳%環氧烷，更佳係至少約 -7%效率/莫耳%環氧烷，極佳係至少約 -5%效率/莫耳%環氧烷。在較佳具體實例中， Z^* (步驟 1018)及 T (步驟 1020)之變化使形成環氧烷之效率改變不同於最適效率之量，較佳係不大於約 0.5%，更佳係不大於約 0.4%，最佳係不大於約 0.3%。

如上所討論，在較佳具體實例中，初始反應溫度 T_1 及初始整體催化劑氯化有效性 Z_1^* 係藉由最適化方法選擇，其中該最適化方法包括在所需環氧烷製備參數(如反應器出口環氧烷濃度)下最大化方法 20 之效率及環氧烷濃度。圖 7C 提供一種完成該最適化之例示性方法。根據該方法，在兩個溫度(T_1 及 T_2)及各溫度至少三個整體催化劑氯化有效性值(Z_1^* 、 Z_2^* 、 Z_3^*)下收集效率數據(E)及反應器出口環氧烷濃度數據(C_{AO})(步驟 1030)，其對兩溫度中之各者可為相同或不同。該反應器入口烯屬烴濃度較佳係保持固定且當溫度及 Z^* 改變時，較佳係使用固定方法條件。該固定方法條件係如上所述。當 Z^* 在三個值 Z_1^* 、 Z_2^* 、 Z_3^* 中變化時，各溫度下 E 與 C_{AO} 間之關係係以二次多項式模型化，藉此在 E

相對於 C_{AO} 之圖上產生兩個拋物線(步驟 1032), 其中高溫(T_2)拋物線係向下偏移至低溫(T_1)拋物線之左邊。然後測定正切於兩拋物線(如 $E=m(C_{AO})+b$, 其中 m 係斜率, b 係 y -截距)之線(步驟 1034)並測定各拋物線之正切點的兩個反應器出口環氧烷濃度(C_{AO1T} 及 C_{AO2T})(步驟 1036), 就如 Z^* 在正切點之對應值(Z_{1T}^* 及 Z_{2T}^*)(步驟 1036)。可能必須插入步驟 1030 之 Z_1^* 、 Z_2^* 、 Z_3^* 等值之間以獲得 Z_{1T}^* 及 Z_{2T}^* 。對於環氧烷之初始所選反應器出口濃度 C_{AO3} , 可如下計算反應溫度及整體氣化有效性之最適值:

$$(6) \quad T_{opt} = T_1 + [(T_2 - T_1) / (C_{AO2T} - C_{AO1T})]^* (C_{AO3} - C_{AO1T}) \quad (\text{步驟 1038})$$

$$(7) \quad Z_{opt}^* = Z_{1T}^* + [(Z_{2T}^* - Z_{1T}^*) / (C_{AO2T} - C_{AO1T})]^* (C_{AO3} - C_{AO1T}) \quad (\text{步驟 1040})$$

T_{opt} 及 Z_{opt}^* 則可用於圖 3 方法之步驟 1012 中作為 T_1 及 Z_1^* 。

本文所述方法可用於開放迴路或密閉迴路方法中。在圖 1 所描繪之密閉迴路系統之實例中, 提供接收源自反應器出口濃度分析儀 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 之輸出的控制器 26。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 之整體催化劑氣化有效性(如 Z^*)。

控制器 26 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。然後將該濃度數據用於計算該整體催化劑氯化有效性(如 Z^*)。控制器 26 亦可接收反應器出口 24 中環氧烷之莫耳百分率(C_{AO})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 測定反應器出口 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 係調整反應溫度或氣相促進劑之流率(以改變 Z^*)以獲得所需環氧烷濃度或產率。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 (或沸水冷卻系統之情況下之汽鼓壓力控制器)之設定值的輸出。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。該說明性控制方案僅係例示性且不欲限制本發明範疇。

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

此實施例說明調整整體催化劑氯化有效性以獲得所需環氧乙烷濃度而無改變反應溫度。重為 55.2 克之 70cc 高效率經銻促進之銀催化劑的樣品係在實驗室高壓反應器中運轉。起始進料組成係 7.0 莫耳 % O_2 、30.0 莫耳 % C_2H_4 、2.8ppmv 氯乙烷、0.60 莫耳 % C_2H_6 、1.0 莫耳 % CO_2 及剩餘 N_2 。該起始反應溫度係 $235^\circ C$ 且壓力為 2006 kPa(絕對)。總反應器入口進料氣流為 7.82 標準公升/分鐘(參照 $0^\circ C$ 及 1atm)。

整體催化劑氯化有效性 Z^* 係利用下式算得：

$$(8) \quad Z^* = \frac{\text{氯乙烷 (ppmv)}}{(0.01 * \text{莫耳 \% } C_2H_4 + \text{莫耳 \% } C_2H_6)}$$

從測試第 5 天至第 9 天，氯乙烷之進料濃度係在 1.8 與

3.2ppmv 間變化，而所有其他反應條件係保持固定。因此， Z^* 由 2.0 變化至 3.5。圖 4 顯示在各條件下達到穩定態後催化劑效率(選擇性)相對於環氧乙烷反應器出口濃度(上方曲線)及 Z^* (下方曲線)之變化。點 A 代表在效率相對於環氧乙烷濃度曲線上該曲線之一次導數(斜率)為約 -3%效率/%環氧乙烷之點，其被視為代表約 2.05 莫耳%之反應器出口環氧乙烷濃度之溫度與 Z^* 的最適組合。隨環氧乙烷之出口濃度改變(藉於特定反應溫度下調整 Z^*)，效率將根據上方曲線改變。在約 1.93 莫耳%之環氧乙烷出口濃度下，溫度與 Z^* 之最適組合如上方虛線所指將產生約 86.0%之效率。然而，若將 Z^* 調整至 2.1 而無改變反應溫度以達成 1.93 莫耳%之環氧乙烷濃度，實際效率將為約 85.7%，損失(離最適值之偏差)僅約 0.3%。相同地，在約 2.24 莫耳%之所選環氧乙烷出口濃度下， Z^* 與反應溫度之最適組合將產生約 84.9%之效率。然而，若將 Z^* 變成 3.4 而無改變反應溫度以將 C_{AO} 調整至 2.24 莫耳%，實際效率將為約 84.7%，損失(離最適值之偏差)僅約 0.2%。因此，在此實施例中，可利用 Z^* 調整環氧乙烷生產率而亦無調整溫度且無引起超過 0.3%之效率損失，此說明可藉由調整 Z^* 而無改變反應溫度且無任何實質效率損失的方式調整及維持環氧乙烷製備速率。

實施例 2

此實施例顯示第 17-21 天持續操作之後，上述實施例所述之方法之操作。在此實施例中，反應溫度係 245°C 且氯乙烷之入口濃度係由 2.3 變化至 3.6ppmv 且所有實施例 1 中所述之其他反應條件係保持固定。所得數據係呈現於表 1 中：

表 1

老化 天	入口 ECL ppm	入口 Z^*	出口 EO %	效率 %
17	2.3	2.6	2.14	84.8
18	2.3	2.5	2.10	84.8
19	3.6	4.0	2.45	84.6
20	3.6	4.0	2.45	84.5
21	3.2	3.5	2.33	84.6

如表 1 指示，氯乙烷濃度由 2.3ppmv 調整至 3.6ppmv 係使 Z^* 由 2.6 變化至 4.0 並將環氧乙烷出口濃度由 2.14 莫耳%增加至 2.45 莫耳%。效率(選擇性)對 Z^* 之改變相對不靈敏，僅改變 0.3%。因此，在所選方法條件下，可利用 Z^* 調整環氧乙烷出口濃度而不需調整反應溫度且無明顯效率損失。

實施例 3

此實施例說明調整 Z^* 或 T 以控制環氧乙烷生產率之方法對已老化催化劑之適用性。乙烯、氧及氯乙烷係在 245°C 之溫度下於已老化約 330 天之高效率經銻促進之銀催化劑上反應。該催化劑包含 29.4 重量%之 Ag 並以 1000ppm Cs、504ppm Re、195ppm SO_4 及 41ppm Mn 之目標調配物製備於具有下列性質之 α -氧化鋁上：

表面積	0.88 平方米/克
總孔隙體積	0.566cc/克
吸水率	53.1%

具有 29.5 釐米內徑之管式反應器係裝入深度為 7.62 米 (4081.8 克) 之此催化劑。該進料組成係 7.0 莫耳 % O_2 、30.0 莫耳 % C_2H_4 、3.0 莫耳 % CO_2 及 0.15 莫耳 % C_2H_6 。反應器壓力係 2100 kPa(絕對)且每小時之氣體空間速度係 4700 小時⁻¹。改變氯乙烷濃度以產生 3.5、4.4 及 5.3 之 Z^* 值並測定環氧乙烷出口濃度及對應效率。所觀測數據點係以 "x" 顯示於圖 5 中並擬合成二次方程式以產生圖 5 所示之拋物線。圖 5 上之點 A 代表效率相對於環氧乙烷濃度曲線上該曲線之一次導數(斜率)為約 -3% 效率/莫耳 % 環氧烷之點。所指示之數據點的催化劑老化範圍係 331-335 天。如圖 5 指示, Z^* 從約變化至約 5.3 以將環氧乙烷出口濃度由 1.7 莫耳 % 調整至 2.1 莫耳 % 而產生偏離最適值(如上方虛線所指示)不超過約 0.3% 之效率。

實施例 4

此實施例說明利用反應溫度調整環氧乙烷出口濃度並將壽命中段催化劑之 Z^* 保持固定。將量為 0.75 克之 30-50 篩孔尺寸之高效率經銻促進之銀催化劑置於 3.05 釐米(ID) 不銹鋼管式反應器中。將含有 O_2 (8.8 莫耳 %)、 C_2H_4 (34.3 莫耳 %)、氯乙烷(5.9 ppmv)、 C_2H_6 (0.61 莫耳 %)、 CO_2 (1.5 莫耳 %) 及剩餘 N_2 之進料氣體餵入反應器中。反應器壓力係 1406 kPa(絕對)且進料混合物流率係 158 標準 cc/分鐘(參照 0°C 及 1 atm)。該對應整體催化劑氯化有效性 Z^* 係 6.1。圖 6 顯示在第 107 天將反應溫度由約 245°C 增加至約 250°C 之前數天和之後數天, 隨莫耳百分率表示之出口環氧乙烷濃度而變的目平均效率。該虛線具有近 -3% 效率/莫耳 % 環氧烷之斜率

且該等線間之垂直距離代表約 0.3% 之效率(選擇性)損失。

如圖 6 所示，出口環氧乙烷濃度係從約 1.33 莫耳%變化至約 1.55 莫耳%以回應溫度變化且效率由約 88.5%變化至約 88.0%。因此，此實施例說明可改變反應溫度以獲得所需環氧乙烷出口濃度而無改變整體催化劑氯化有效性參數 Z^* 且無引起顯著效率損失。

實施例 5

如上所討論，本文所述方法可使用之環氧乙烷製備參數包括氧轉化率。此實施例說明在固定溫度下調整整體催化劑氯化有效性(Z^*)以達到所需氧轉化率值。

根據該實施例， α -氯化率支撐之銀催化劑係利用鉍、鈉、鋰、銻、硫酸鹽及錳化合物作為促進劑所製得。將此催化劑樣品裝入管式反應器中，該反應器係經構型而使一部分反應器出口氣體在加入新鮮進料組分之後再循環回到反應器入口。啟動反應器並在前 24 天使該催化劑操作在一系列方法條件下。因自反應器出口再循環而使多種含 Cl 物種可能存在於進料流中，利用下式可計算整體催化劑氯化有效性 Z^* ：

$$(9) \quad Z^* = (ECL + 2 * EDC + VCL) / (C_2H_6 + 0.01 * C_2H_4)$$

其中 ECL、EDC 及 VCL 分別為反應器進料流中以 ppmv 表示之氯乙烷、二氯乙烷及氯乙烯的濃度， C_2H_6 及 C_2H_4 分別係反應器進料流中以莫耳%表示之乙烷及乙烯的濃度。

在運轉之第 25 天與第 30 天之間，維持下列條件：35.0

莫耳%乙烯、8.5 莫耳%氧、1.1 莫耳%二氧化碳、0.6 莫耳%乙烷之入口進料濃度；230.0°C之入口冷卻劑溫度；2140 kPa 絕對(295 psig)之入口壓力；及 5100(小時⁻¹)之每小時之氣體空間速度。在第 25 天，整體催化劑氯化有效性值 Z^* 係 2.9。在 23.0%之氧轉化率下，所觀測效率為 88.4%。

接下來經過三天的操作，氧轉化率下降至 22.3%。因此，為了恢復 23.0%之目標氧轉化率，在第 29 天調整氯乙烷之進料速率以將整體催化劑氯化有效性值 Z^* 增加至 3.1。此改變結果使氧轉化率增加至 23.2%且效率係 88.3%。

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例，但本發明將包括所有落在申請專利範圍之範圍內的具體實例。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例。雖然圖式代表部分具體實例，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 係描繪藉於高效率催化劑上環氧化烯烴以製造環氧烷之方法之具體實例的方法流程圖；

圖 2 係一系列描繪在三種不同溫度及四種不同整體催化劑氯化有效性參數值下催化劑效率(選擇性)與反應器出口環氧乙烷濃度間之關係曲線；

圖 3 係描繪操作圖 1 之方法以達成且維持所需環氧烷製備速率及反應器出口環氧烷濃度之方法之具體實例的流程圖；

圖 4 係描繪改變整體氯化有效性參數值對高效率催化劑之效率及在以高效率催化劑製造環氧乙烷之例示性方法中由於整體催化劑氯化有效性之改變所造成該方法由最適條件偏離之作用圖；

圖 5 係描繪在利用高效率催化劑製造環氧乙烷之例示性方法中改變整體催化劑氯化有效性參數值對催化劑選擇性(效率)之作用圖；

圖 6 係描繪在利用高效率催化劑製造環氧乙烷之例示性方法中改變反應(入口冷卻劑)溫度對催化劑效率之作用圖；

圖 7A 係描繪選擇環氧烷製備方法之較佳初始操作條件之第一例示性方法的流程圖；

圖 7B 係描繪選擇環氧烷製備方法之較佳初始操作條件之第二例示性方法的流程圖；及

圖 7C 係描繪藉於環氧烷之所選反應器出口濃度下，最大化形成該環氧烷之效率，最適化以高效率催化劑進行之環氧烷製備方法的方式，選擇環氧烷製備方法之較佳初始操作條件之第三例示性方法的流程圖。

【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
802	步驟
804	步驟
806	步驟
808	步驟
902	步驟
904	步驟
906	步驟
908	步驟
910	步驟
912	步驟
1010	步驟
1012	步驟
1014	步驟
1016	步驟
1018	步驟
1020	步驟

- 1030 步 驟
- 1032 步 驟
- 1034 步 驟
- 1036 步 驟
- 1038 步 驟
- 1040 步 驟
- A 點 A

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，該方法包括：

在初始整體催化劑氯化有效性值及初始反應溫度下操作該方法以產生環氧烷製備參數之初始值；

選擇所需環氧烷製備參數值；並

調整選自整體催化劑氯化有效性值之所選範圍內之整體催化劑氯化有效性及反應溫度之所選範圍內之反應溫度中之一者，並將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以產生所需環氧烷製備參數。

2.如申請專利範圍第1項之製造環氧烷之方法，其中調整步驟包括在反應溫度之所選範圍內調整該反應溫度，並將該整體催化劑氯化有效性值維持在實質該初始整體催化劑氯化有效性值。

3.如申請專利範圍第1項之製造環氧烷之方法，其中調整步驟包括在整體氯化有效性值之所選範圍內調整該整體氯化有效性值，並將該反應溫度維持在實質該初始反應溫度。

4.如申請專利範圍第1項之製造環氧烷之方法，其中當該整體催化劑氯化有效性係在整體催化劑氯化有效性值之所選範圍內，該反應溫度係在反應溫度之所選範圍內，且該總氯化有效性係在實質固定溫度、實質固定反應器入口烯屬烴濃度及實質固定方法條件下變化，該方法具有根據函數隨該反應產物中環氧烷之濃度變化之形成環氧烷的效

率，且該函數之斜率範圍係從約 1%效率/莫耳%環氧烷至約 -8%效率/莫耳%環氧烷。

5.如申請專利範圍第 1 項之製造環氧烷之方法，其中該方法具有隨該反應溫度及該反應產物中之環氧烷濃度變化之最適效率，且當該整體催化劑氯化有效性係在整體催化劑氯化有效性值之所選範圍內且該反應溫度係在反應溫度之所選範圍內時，調整選自該整體催化劑氯化有效性與該反應溫度中之一者之步驟係產生偏離該最適效率變化不超過約 0.5%之形成環氧烷的效率。

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不含氯之烴的濃度下可提供與該進料氣體中不含氯之烴實質相同的去氯化有效性之以莫耳%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不含氯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：

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

其中 C_2H_6 係該進料氣體中以莫耳%表示之乙烷濃度，且

C_2H_4 係該進料氣體中以莫耳%表示之乙烯濃度。

9.如申請專利範圍第 1 項之製造環氧烷之方法，其中該方法另外包括選擇初始環氧烷製備參數值並選擇該初始反應溫度和該初始整體催化劑氯化有效性值以在該所選初始環氧烷製備參數值下獲得形成環氧烷之最大效率。

10.如申請專利範圍第 1 項之製造環氧烷之方法，其中當改變選自整體氯化有效性與反應溫度中之至少一者時，該方法在固定反應器入口烯屬烴濃度及固定方法條件下具有反應溫度與整體氯化有效性之環氧烷效率最大化組合，且該最大化效率係根據線性關係隨反應產物中環氧烷之濃度而改變，該線性關係具有範圍從約 -1% 形成環氧烷之效率 / 莫耳% 環氧烷至約 -5% 形成環氧烷之效率 / 莫耳% 環氧烷之斜率，且調整步驟產生形成環氧烷的效率，該效率係偏離該線性關係所定義之效率變化不大於 0.5% 之量。

八、圖式：

(如次頁)

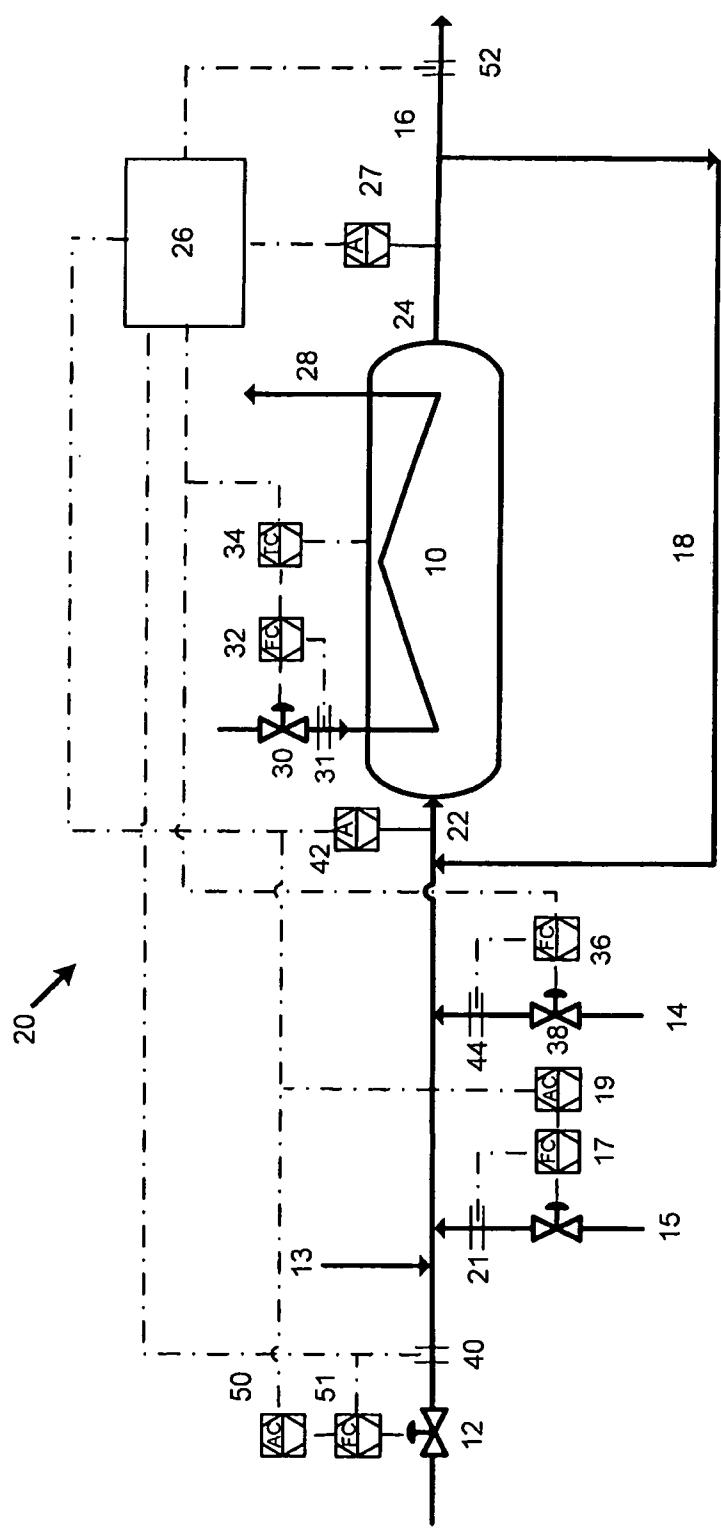


圖 1

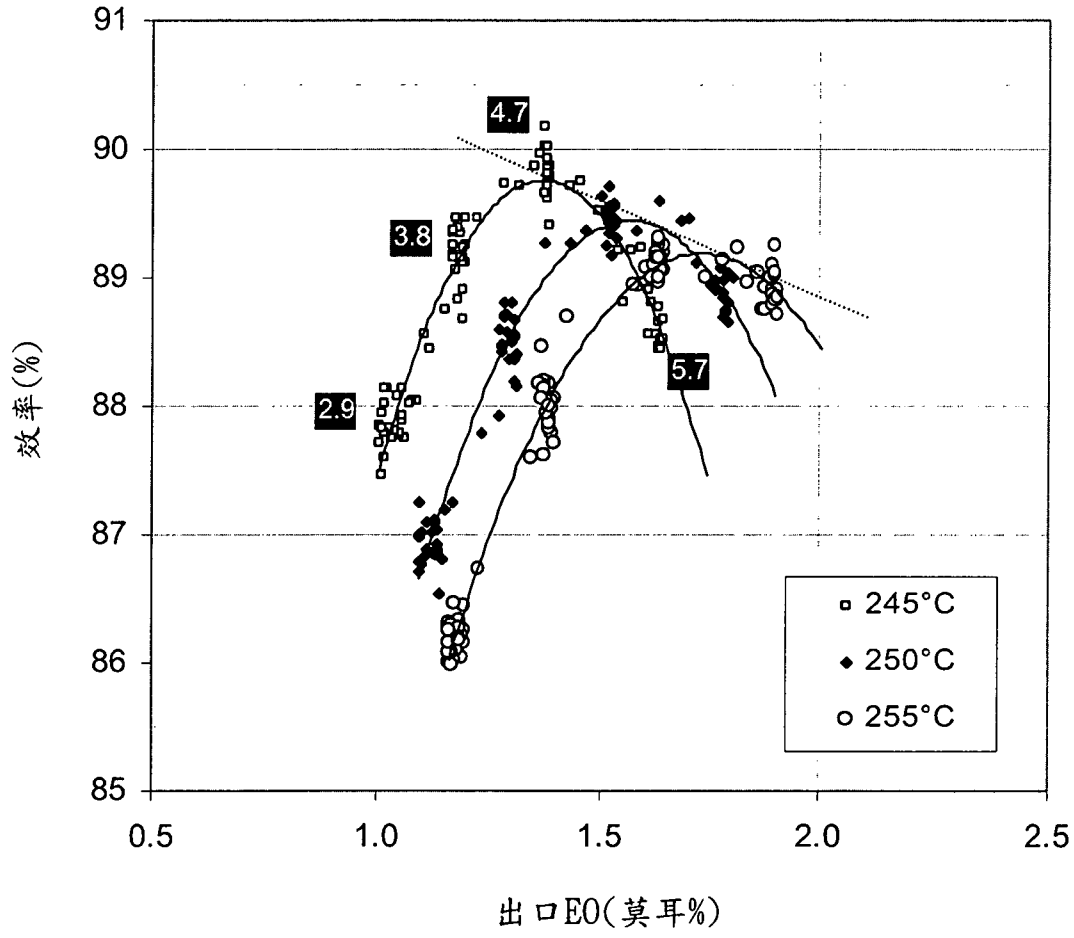


圖2

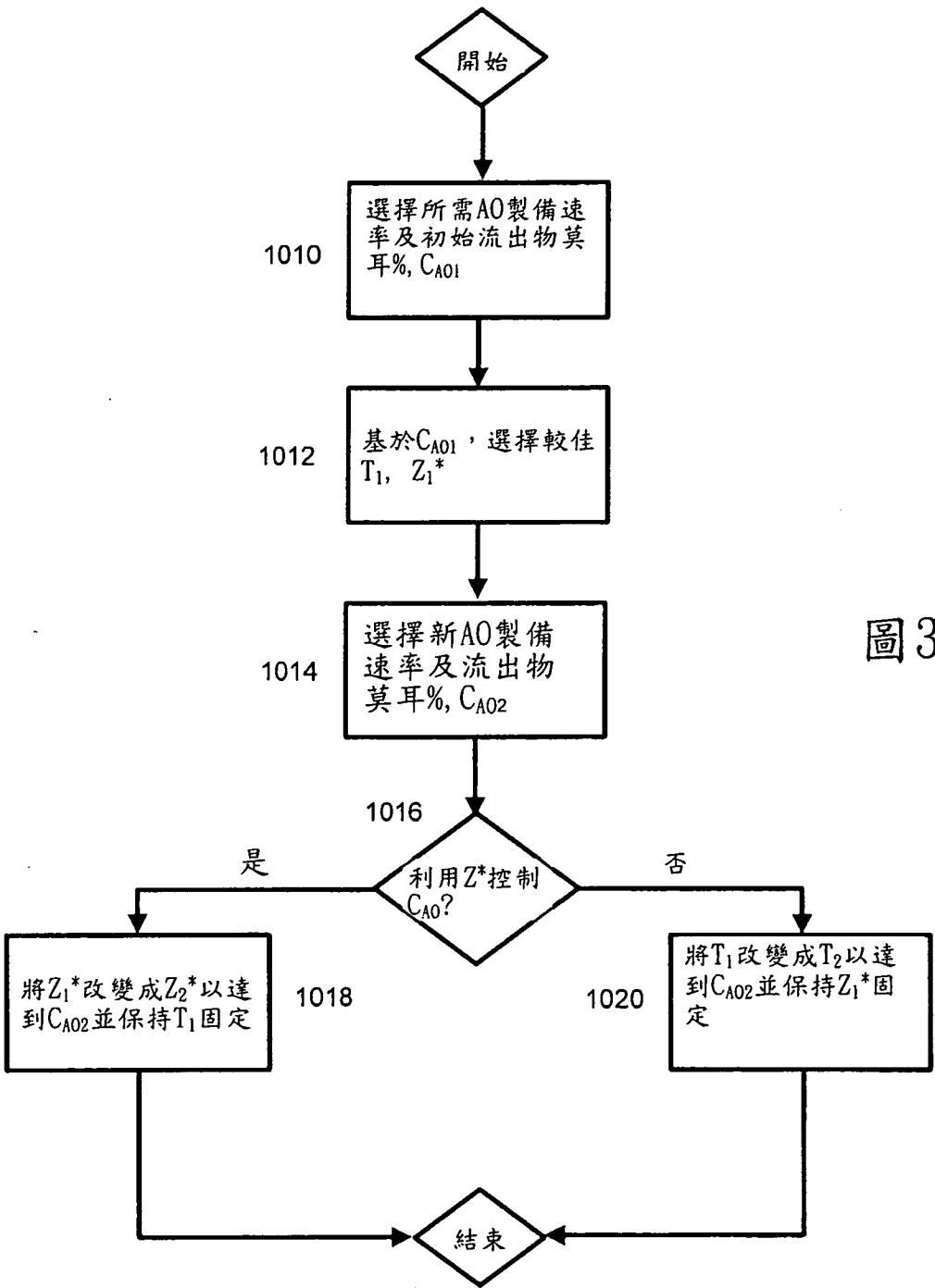


圖 3

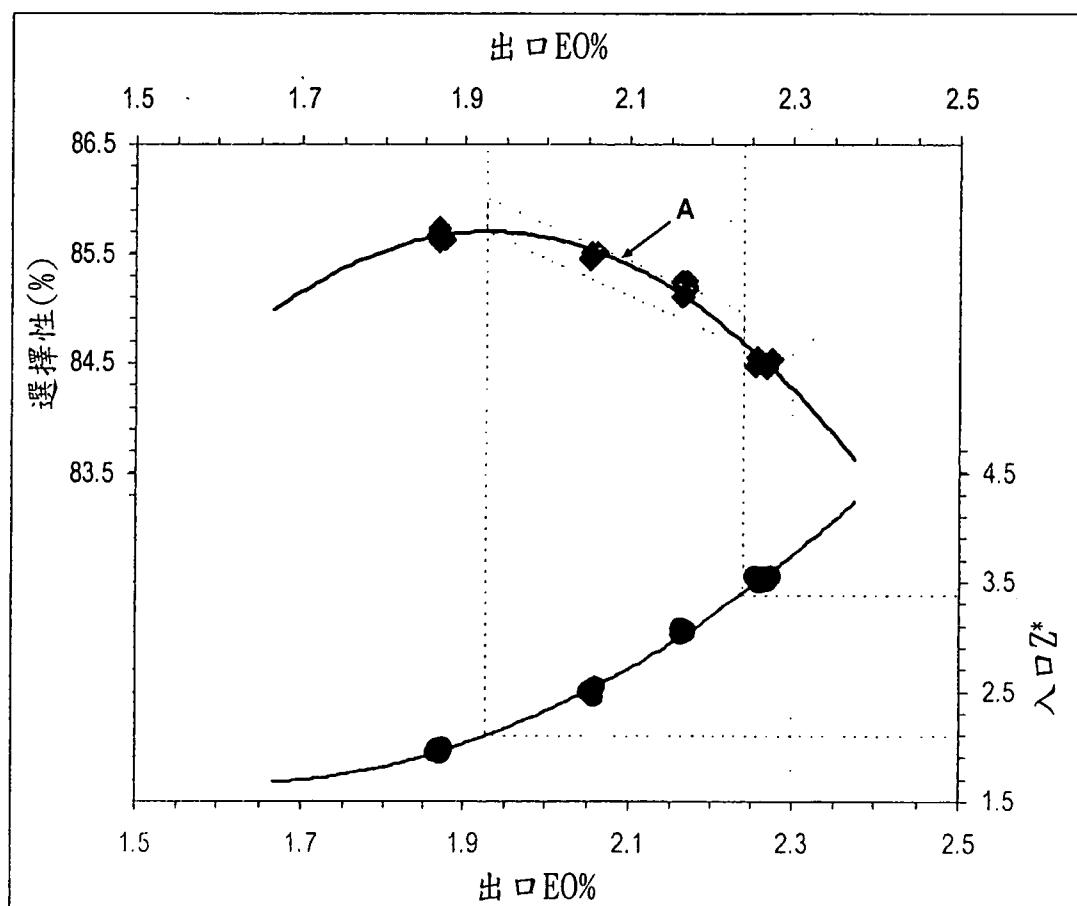


圖4

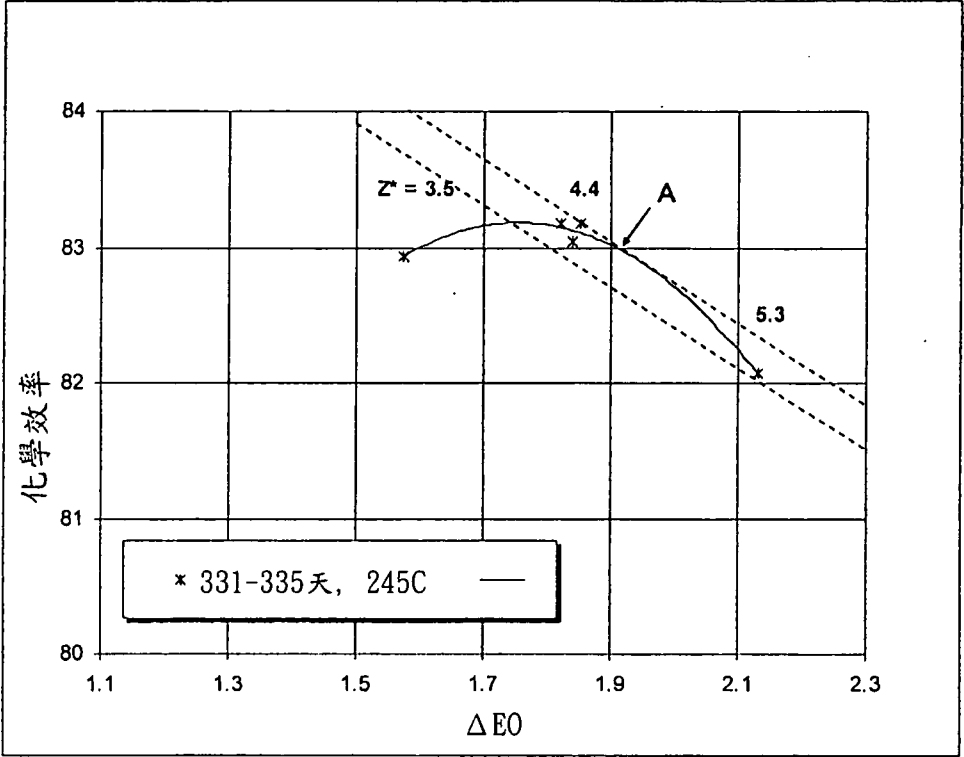


圖5

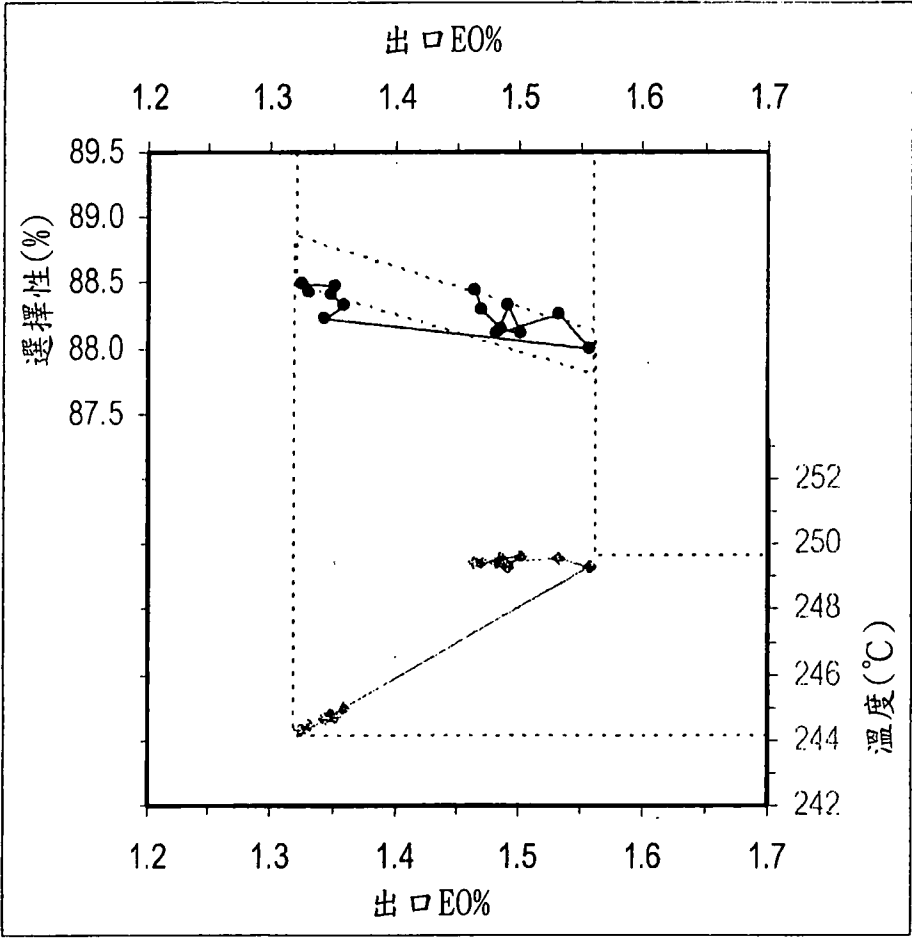


圖6

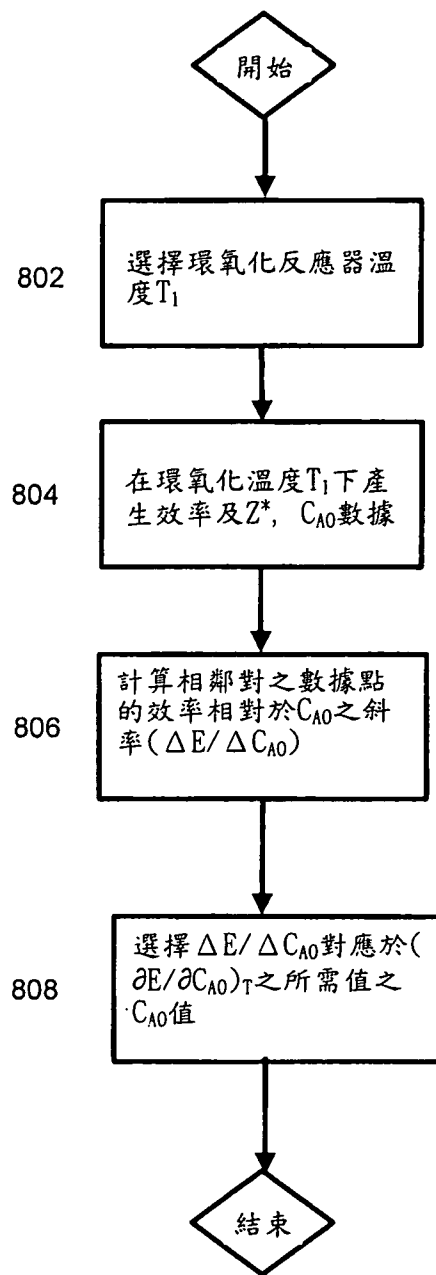
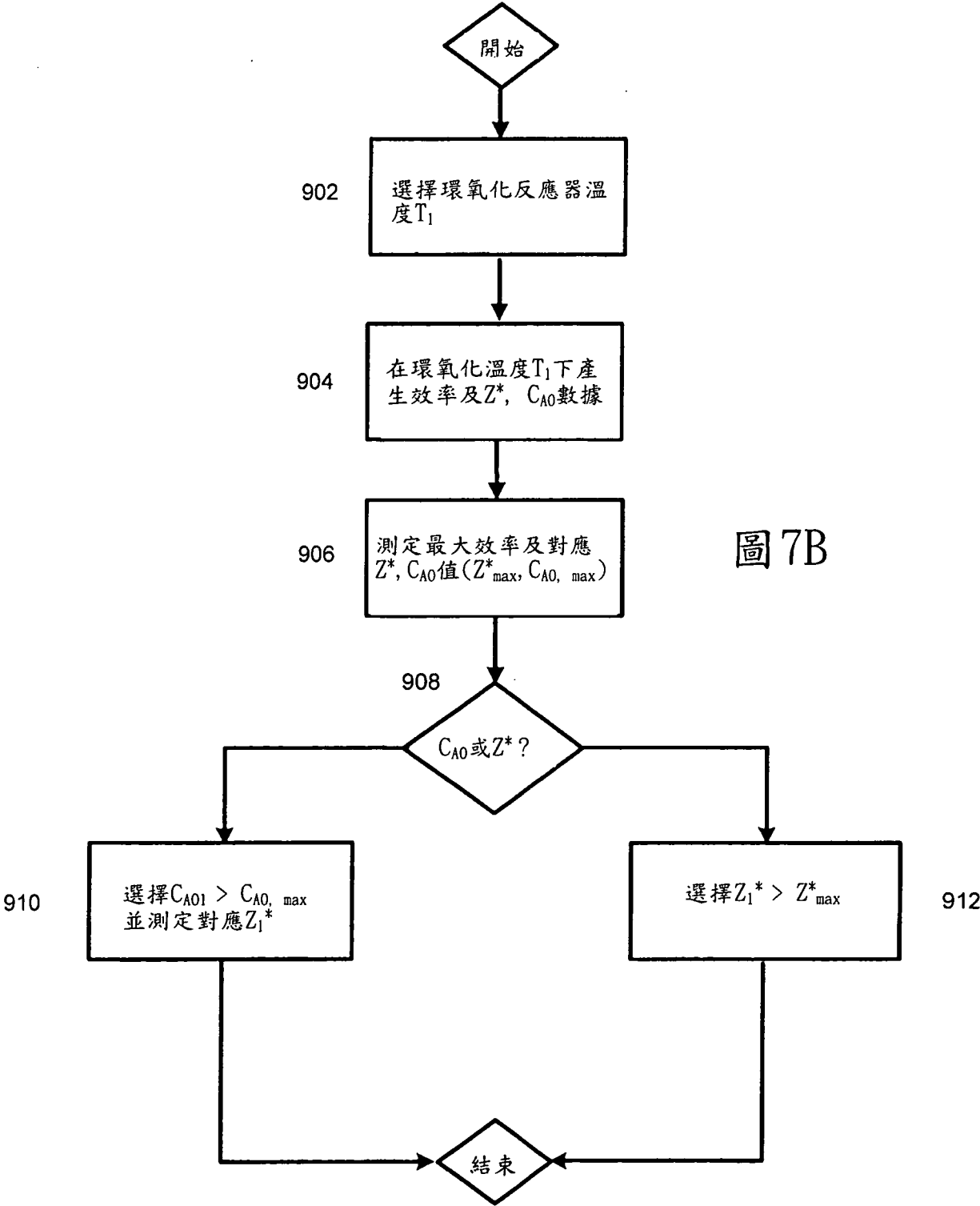


圖 7A



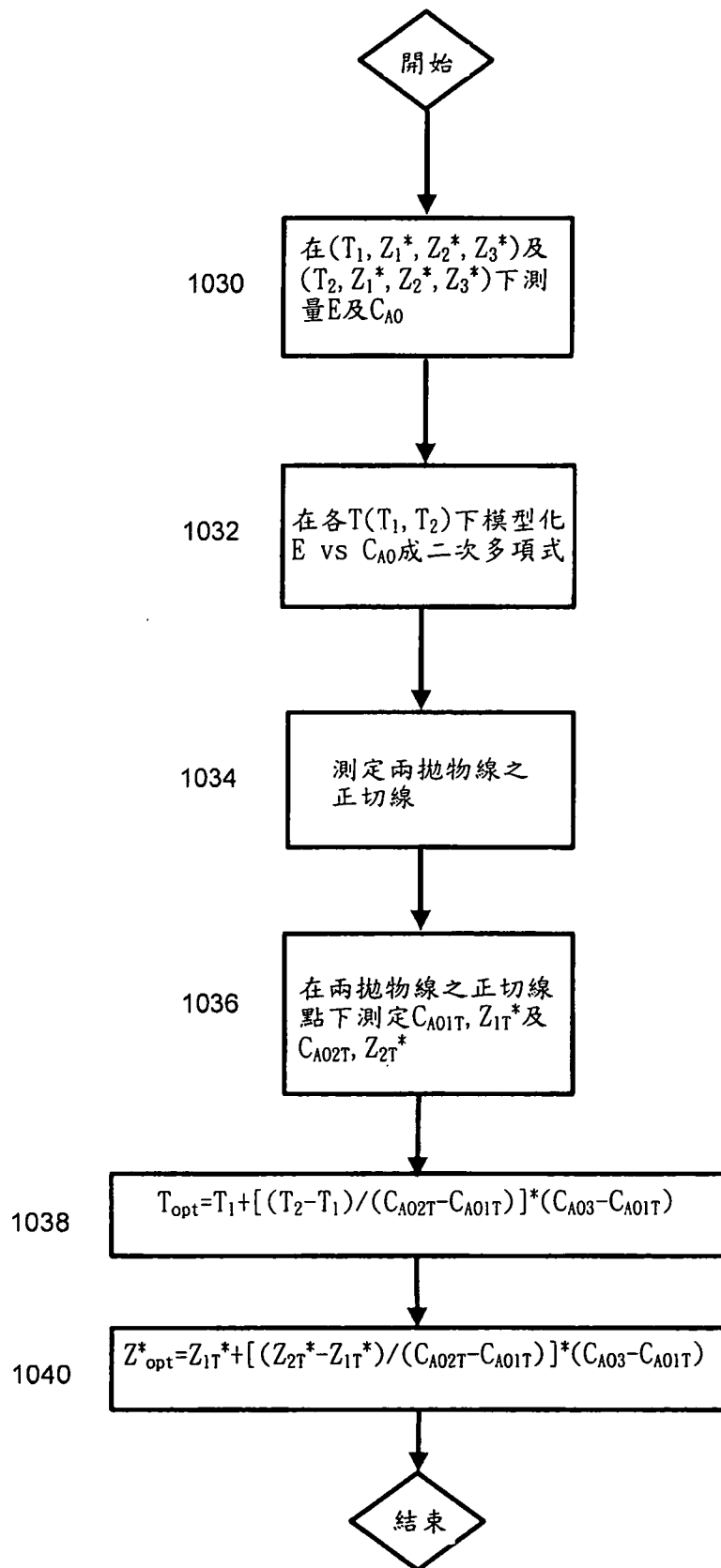


圖 7C