

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-524785
(P2012-524785A)

(43) 公表日 平成24年10月18日(2012.10.18)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C07D 301/10	C07D 301/10	4 C04 8
C07D 303/04	C07D 303/04	4 H03 9
C07B 61/00	C07B 61/00	300

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2012-507296 (P2012-507296)	(71) 出願人	508168701 ダウ テクノロジー インベストメンツ リミテッド ライアビリティー カンパニー
(86) (22) 出願日	平成22年4月20日 (2010.4.20)		—
(85) 翻訳文提出日	平成23年12月19日 (2011.12.19)		アメリカ合衆国, ミシガン 48674, ミッドランド, ダウ センター 2020
(86) 國際出願番号	PCT/US2010/031668	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(87) 國際公開番号	W02010/123842	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(87) 國際公開日	平成22年10月28日 (2010.10.28)	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(31) 優先権主張番号	61/171,248	(74) 代理人	100093665 弁理士 蜂谷 厚志
(32) 優先日	平成21年4月21日 (2009.4.21)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高効率触媒を用いたアルキレンオキシド簡易製造方法

(57) 【要約】

高効率銀触媒を利用するアルキレンオキシド生産プロセスを運転する簡易方法を示し、記載する。本方法は、触媒経時劣化により起こる触媒活性の低下を、反応温度および全体的塩化効力パラメーターを交互に変更することによって補う。

【選択図】図 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルキレン、酸素および少なくとも 1 種の有機塩化物を含む供給ガスを高効率銀触媒上で反応させてアルキレンオキシドを含む反応生成物を得ることによる、アルキレンオキシドを製造する方法であって、前記供給ガスは全体的触媒塩化効力を有し、前記反応はある反応温度で行われ、

反応生成物中のアルキレンオキシド濃度およびアルキレンオキシド收量の少なくとも一方の減少を選択すること；

全体的触媒塩化効力および反応温度のうちの一方が変更されると、全体的触媒塩化効力および反応温度のもう一方が選択された期間にわたって実質的に一定の値に維持されるよう

10

に全体的触媒塩化効力および反応温度を交互順に変更することを含み、この場合、全体的触媒塩化効力および反応温度を交互順に変更する工程は、反応生成物中のアルキレンオキシド濃度およびアルキレンオキシド收量の少なくとも一方の選択された減少に応じて全体的触媒塩化効力および反応温度の一方を変更することを含む方法。

【請求項 2】

全体的触媒塩化効力および反応温度を交互順に変更する工程は、全体的触媒塩化効力を実質的に一定の第 1 の全体的触媒塩化効力値に第 1 の選択された期間にわたって維持すること、反応温度を実質的に一定の第 1 の反応温度値に第 2 の選択された期間にわたって維持すること、および第 1 の選択された期間の終了時に全体的触媒塩化効力を実質的に一定の第 1 の全体的触媒塩化効力値から実質的に一定の第 2 の全体的触媒塩化効力値まで上昇させることを含み、この場合、第 1 の期間は第 2 の期間とは異なる、請求項 1 に記載のアルキレンオキシド製造方法。

20

【請求項 3】

全体的触媒塩化効力および反応温度を交互順に変更する工程は、反応温度を実質的に一定の第 1 の反応温度値に第 1 の選択された期間にわたって維持すること、全体的触媒塩化効力を実質的に一定の第 1 の全体的触媒塩化効力値に第 2 の選択された期間にわたって維持すること、および第 1 の選択された期間の終了時に反応温度を実質的に一定の第 1 の反応温度値から実質的に一定の第 2 の反応温度値まで上昇させることを含み、この場合、第 1 の期間は第 2 の期間とは異なる、請求項 1 に記載のアルキレンオキシド製造方法。

30

【請求項 4】

反応生成物中のアルキレンオキシド濃度の選択された減少が約 0.5 モル % 未満である、請求項 1 に記載のアルキレンオキシド製造方法。

【請求項 5】

全体的触媒塩化効力および反応温度を交互順に変更する工程が、触媒 1 m³ 当たりアルキレンオキシド約 1.0 k t 未満の触媒経時劣化増分に対応する間隔で全体的触媒塩化効力および反応温度を交互に一方を変更することを含む、請求項 1 に記載のアルキレンオキシド製造方法。

40

【請求項 6】

全体的触媒塩化効力値が式：

$$Z' = \text{塩化工チル当量 (ppmv)} / \text{エタン当量 (モル\%)}$$

(式中、塩化工チル当量は、供給ガス中の少なくとも 1 種の有機塩化物の濃度で供給ガス中の少なくとも 1 種の有機塩化物の実質的に同じ触媒塩化効力を与える塩化工チルの ppmv 単位での総濃度であり；

エタン当量は、供給ガス中の非塩化物含有炭化水素の濃度で供給ガス中の非塩化物含有炭化水素と実質的に同じ脱塩素効力を与えるエタンのモル % 単位での総濃度である) によって表される、請求項 1 に記載のアルキレンオキシド製造方法。

【請求項 7】

少なくとも 1 種の有機塩化物が、塩化工チル、二塩化工チレンおよび塩化ビニルからなる群から選択され、塩化工チル当量が下式：

50

塩化工チル当量 (p p m v) = E C L + 2 E D C + V C L

(式中、 E C L は、 p p m v 単位での供給ガス中の塩化工チル濃度であり、 E D C は、 p p m v 単位での供給ガス中の二塩化工チレン濃度であり、 V C L は、 p p m v 単位での供給ガス中の塩化ビニル濃度である)

を有する、請求項 6 に記載のアルキレンオキシド製造方法。

【請求項 8】

供給ガス中の非塩化物含有炭化水素が、エチレンおよびエタンからなる群から選択される少なくとも 1 種を含み、エタン当量が下式 :

$$\text{エタン当量 (モル\%)} = C_2H_6 + 0.01C_2H_4$$

(式中、 C₂H₆ はモル % 単位での供給ガス中のエタン濃度であり、

C₂H₄ はモル % 単位での供給ガス中のエチレン濃度である)

を有する、請求項 6 に記載のアルキレンオキシド製造方法。

【請求項 9】

全体的触媒塩化効力および反応温度を交互順に変更する工程は、全体的触媒塩化効力および反応温度を交互に上昇させることを含み、この場合、触媒塩化効力の上昇が約 5.0 未満の Z^{*} 増分で行われ、反応温度の上昇が約 10 未満の増分で行われる、請求項 6 に記載のアルキレンオキシド製造方法。

【請求項 10】

Z^{*} が約 2.0 未満である、請求項 6 に記載のアルキレンオキシド製造方法。

【請求項 11】

アルキレンオキシドがエチレンオキシドであり、アルキレンがエチレンである、請求項 1 に記載のアルキレンオキシド製造方法。

【請求項 12】

有機塩化物が、二塩化工チレン、塩化工チルおよび塩化ビニルから選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載のアルキレンオキシド製造方法。

【請求項 13】

高効率銀触媒がレニウム促進剤を含む、請求項 1 に記載のアルキレンオキシド製造方法。

【請求項 14】

触媒経時劣化が触媒 1 m³ 当たりアルキレンオキシド約 1.0 k t 未満である、請求項 1 に記載のアルキレンオキシド製造方法。

【請求項 15】

全体的触媒塩化効力および反応温度を交互順に変更する工程が、供給ガス中の少なくとも 1 種の有機塩化物の濃度および反応温度を交互順に変更することを含む、請求項 1 に記載のアルキレンオキシド製造方法。

【請求項 16】

全体的触媒塩化効力および反応温度を交互順に変更する工程が、全体的触媒塩化効力と、反応器冷却剤液の流速および反応器蒸気冷却剤の圧力から選択される 1 つを交互順に変更することを含む、請求項 1 に記載のアルキレンオキシド製造方法。

【請求項 17】

供給ガスが少なくとも 1 種の窒素含有促進剤をさらに含む、請求項 1 に記載のアルキレンオキシド製造方法。

【請求項 18】

供給ガスが少なくとも 1 種の窒素含有促進剤の全体的効力を有し、供給ガスにおける全体的塩化効力が変更されると、少なくとも 1 種の窒素含有促進剤の全体的効力が変更される、請求項 17 に記載のアルキレンオキシド製造方法。

【請求項 19】

少なくとも 1 種の窒素含有促進剤の全体的効力が式 :

$$N^* = \text{一酸化窒素当量 (p p m v)} * (P_{inlet} / 2,300 \text{ kPa})$$

(式中、 P_{inlet} はキロパスカル単位での反応器入口圧力であり、一酸化窒素当量は、

10

20

30

40

50

少なくとも 1 種の窒素含有促進剤と実質的に同じ促進効力を与える ppmv 単位での一酸化窒素濃度である)

によって表される、請求項 18 に記載のアルキレンオキシド製造方法。

【請求項 20】

少なくとも 1 種の窒素含有促進剤の全体的効力と全体的塩化効力との比率を選択することをさらに含み、この場合、全体的塩化効力が変更されると、選択された比率を維持するために、少なくとも 1 種の窒素含有促進剤の全体的効力が変更される、請求項 19 に記載のアルキレンオキシド製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本願は、2009年4月21日出願の米国仮出願第 61/171,248 号の利益を主張するものであり、この仮出願の全ては引用することにより本明細書の一部とされる。

【0002】

本開示内容は、一般的に、アルキレンオキシドの製造方法に関し、さらに詳しくは、触媒経時劣化についての高効率触媒を用いたアルキレンオキシド製造プロセスを実施する簡易方法に関する。

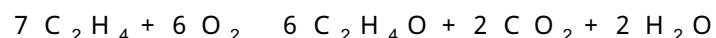
【背景技術】

【0003】

アルキレンオキシドは、多様な効用で知られている。例えば、エチレンオキシドは、エチレングリコール、非イオン性界面活性剤、グリコールエーテル、エタノールアミンおよびポリエチレンポリエーテルポリオールを製造するために使用される。エチレングリコールは、自動車用冷却剤としてや、不凍液として使用され、ポリエステル繊維および樹脂の製造においても使用される。プロピレンオキシドは、プロピレングリコールやポリプロピレンポリエーテルポリオールを生産するために使用され、そしてこれらはポリウレタンポリマー用途に使用される。

【0004】

銀系触媒を用いた酸素存在下でのオレフィンの触媒的エポキシ化によるアルキレンオキシドの製造は知られている。そのような方法に使用される従来の銀系触媒は、一般に、比較的低い効率または「選択性」を与える（すなわち、所望のアルキレンオキシドへと変換される反応アルキレンの割合は低い）。ある特定の典型的な方法では、エチレンのエポキシ化において従来の触媒を使用する場合には、エチレンオキシドへの理論上最大の効率（変換されたエチレンの割合として表される）は、6/7 または 85.7% 限界を上回る値には達しない。そのため、以下の反応方程式の化学量論に基づいて、この限界がこの反応の理論上最大の効率であると長年にわたって考えられてきた。



Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology、第 4 版、第 9 卷、1994 年、926 頁参照。

【0005】

ある特定の「高効率」または「高選択性」最新銀系触媒は、アルキレンオキシド生産に対して選択性が高い。例えば、エチレンのエポキシ化においてある特定の最新触媒を使用する場合には、エチレンオキシドへの理論上最大の効率は、6/7 または 85.7% 限界を上回る値に達することができ、例えば、88%、または 89%、またはそれ以上ともいわれる。本明細書において、「高効率触媒」および「高選択性触媒」という用語は、85.7% を上回る効率で、対応するアルキレンと酸素からアルキレンオキシドを生産することが可能な触媒を指す。高効率触媒の観察される実際の効率は、ある特定の条件下ではプロセス変数、触媒経時劣化などに基づいて 85.7% を下回ることがある。しかしながら、触媒の寿命の間の任意の時点において、例えば、下に実施例において記載する任意の一連の反応条件下では、またはガスの 1 時間当たりの空間速度をゼロ酸素変換の極限状態

10

20

30

40

50

に変更することによって得られる2つの異なる酸素変換で観察される低い方の効率を推定することによって、触媒が少なくとも85.7%の効率を達成することが可能である場合には、その触媒は高効率触媒であると考えられる。そのような高効率触媒は、それらの活性成分として銀、レニウム、少なくとも1種のさらなる金属、所望により、レニウム助促進剤を含んでなり得、E P 0 3 5 2 8 5 0 B 1やいくつかの後続の特許公報において開示されている。「促進剤」は、「阻害剤」または「調節剤」と呼ばれることもあり、所望のアルキレンオキシド形成に向かう速度を増大させることおよび/または所望のアルキレンオキシド形成に対して、オレフィンまたはアルキレンオキシドの二酸化炭素および水への望ましくない酸化を抑制することのいずれかによって触媒の性能を向上させる材料を指す。本明細書において、「助促進剤」という用語は、促進剤と組み合わせた場合に、促進剤の促進効果を増大させる材料を指す。加えて、促進剤は、「ドーパント」と呼ばれることもある。高効率を与える促進剤の場合には、「高効率ドーパント」または「高選択性ドーパント」という用語も使用され得る。

10

【0006】

「促進剤」は、触媒の調製の間に触媒に導入される材料である場合がある（固相促進剤）。加えて、「促進剤」は、エポキシド化反応器供給物に導入される気体状材料である場合もある（気相促進剤）。一例において、有機ハロゲン化物の気相促進剤は、触媒効率を高めるために、エポキシド化反応器供給物に連続して添加してよい。銀系エチレンエポキシド化触媒については、いかなる商業的方法においても固体促進剤および気相促進剤の両方が一般に必要とされる。

20

【0007】

アルキレンオキシド生産プロセスに使用される全ての銀系触媒は、通常の運転中に経時劣化による性能低下を受け、それらの触媒は定期的に交換する必要がある。経時劣化は、触媒の活性の低下によって明らかになり、効率の低下によって明らかになることもある。通常、触媒活性の低下が起こると、一定のアルキレンオキシド生産速度を維持するために反応温度を上昇させる。反応温度は、設計限界に達するかまたは望ましくなく高くなるか、あるいは効率が望ましくなく低くなり得るまで上昇させ得る（その時点において触媒はその寿命の終わりにあると考えられ、交換するかまたは再生させる必要があると思われる）。現在の業界の慣行では、触媒がその耐用期間を終えると触媒を排出し交換する。銀は回収され、促進剤は排出された触媒から回収され得る。

30

【0008】

従来の触媒は、供給物中の気相促進剤濃度に対して比較的平坦な効率曲線を有し、すなわち、効率は促進剤濃度の広範囲にわたってほぼ不变であり（すなわち、供給物中の気相促進剤濃度の変化に対する効率の変化は約0.1% / ppmv未満である）、触媒の長期運転中に反応温度が変化してもこの不变性は実質的に変わらない。しかしながら、従来の触媒は、供給物中の気相促進剤濃度に対してほぼ線形の活性低下曲線を有し、すなわち、供給物中の気相促進剤濃度を増加させる場合には、温度を上昇させる必要がありまたはアルキレンオキシド生産速度が減速する。そのため、従来の触媒を使用する場合には、最適な効率のために、供給物中の気相促進剤濃度は、比較的低い運転温度で最大効率を維持することができるレベルで選択することができる。一般に、気相促進剤濃度は、従来の触媒の全寿命期間を通して実質的に同じ状態のままであり得る。一方で、非最適の気相促進剤濃度である理由から、効率に実質的な影響を与えずに所望の生産速度を得るために、反応温度を調整してもよい。

40

【0009】

対照的に、高効率触媒は、気相促進剤濃度の関数として、最も高い効率を与える値から濃度が離れるにつれて比較的急勾配の効率曲線を示す傾向がある（すなわち、効率を最大にする促進剤濃度から離れて運転する場合には、気相促進剤濃度の変化に対する効率の変化は少なくとも約0.2% / ppmvである）。このように、促進剤濃度の小さな変化により著しい効率変化が起こり得るが、ある反応温度および触媒経時劣化に対して反応器の圧力および供給ガス組成に変化がない場合には、効率は、気相促進剤のある特定の濃度（

50

または供給速度)で、明らかな最大、すなわち、最適を示す。さらに、効率曲線および最適気相促進剤濃度は、反応温度の強い関数である傾向があり、そのため、例えば、触媒活性の低下を補うために反応温度を変更するならば、それらは著しく影響を受ける(すなわち、選択された温度に対して効率を最大にする促進剤濃度から離れて運転する場合には、反応温度の変化に対する効率の変化は少なくとも約0.1%/であり得る)。加えて、レニウムにより促進される高効率触媒は、供給物中の気相促進剤濃度の増加に伴って著しい活性増加を示した、すなわち、供給物中の気相促進剤濃度を増加させる場合には、温度を低下させる必要がありまたは生産速度が増大する。そのため、従来の触媒では、一般に、反応温度を調整することによってアルキレンオキシドの生産速度を制御するが、一方、高効率触媒では、気相促進剤濃度および/または反応温度を調整して生産速度を制御し得る。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

高効率触媒の効率に及ぼす反応温度および気相促進剤濃度の強い影響に対処するために、特異な温度を使用して新たな気相促進剤濃度をまず計算することが提示された。反応温度を変化させると必ず気相促進剤濃度に変更が加えられる(米国特許第7,193,094号; 欧州特許第1,458,699号)。しかしながら、この技術は、プロセスと、自動運転に必要な制御の複雑性を増大させる。また、この技術では気相促進剤の消費過剰または不足も起こり得、反応温度における外乱に対するプロセスの感度も高まり得る。また、この技術は、温度と効率の数学的関係の知識も必要とし、それは、得るには困難でありまたは費用がかかるかもしれない。最後に、この方法は、温度に伴う最適促進剤濃度の変動のみを考慮に入れるが、最適促進剤濃度が、触媒経時劣化などの他のプロセス変数の関数でもあり得るという事実は考慮に入れない。よって、前述の問題に対処するプロセスが必要である。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

一態様に従えば、アルキレンオキシドを含んでなる反応生成物を得るために、アルキレン、酸素および少なくとも1種の有機塩化物を含んでなる供給ガスを高効率銀触媒上で反応させることによってアルキレンオキシドを製造するための方法が提供される。供給ガスは、全体的触媒塩化効力を有し、反応は、ある反応温度で行われる。その方法は、全体的触媒塩化効力および反応温度のうちの一方が変更されると、全体的触媒塩化効力および反応温度のもう一方が選択された期間にわたって実質的に一定の値に維持されるように供給ガスの全体的触媒塩化効力および反応温度を交互順に変更することを含む。ある特定の例示的実施形態では、全体的触媒塩化効力および反応温度を交互順に変更する工程は、反応生成物中のアルキレンオキシド濃度の選択された減少またはアルキレンオキシド収量の選択された減少に応じて全体的触媒塩化効力および反応温度の一方を交互に変更することを含む。

30

【0012】

ここで図面を参照し、例示的実施形態を詳細に示す。図面によりいくつかの実施形態を示すが、それらの図面は必ずしも一定の比例に拡大縮小しておらず、本発明をより詳しく例示し説明するために、ある特定の特徴を拡大、省略または部分断面化している場合がある。さらに、本明細書に記載する実施形態は典型的なものであり、網羅するものではなくあるいは特許請求の範囲を、図面に示し以下の詳細な説明に開示する正確な形態および配置に限定するものでもない。

40

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】オレフィンをエポキシド化することによるアルキレンオキシド作製プロセスの実施形態を示すプロセスフロー図である。

【図2】図1のプロセスを運転するための簡易方法の実施形態を示すフローチャートであ

50

る。

【図3】エチレンをエポキシド化することによるエチレンオキシド作製プロセスについての全体的触媒塩化効力パラメーターおよび反応温度の交互のステップ変化を示すグラフである。

【図4】エチレンをエポキシド化することによるエチレンオキシド作製プロセスについての全体的触媒塩化効力パラメーターおよび反応温度の交互のランプ(線形)変化を示すグラフである。

【図5A】エチレンをエポキシド化することによるエチレンオキシド作製プロセスについての反応温度、全体的塩化効力パラメーターおよび触媒経時劣化の関係を示すグラフである。

【図5B】エチレンをエポキシド化することによるエチレンオキシド作製プロセスについての触媒効率および反応器流出物エチレンオキシド濃度および触媒経時劣化の関係を示すグラフである。

【図6A】エチレンをエポキシド化することによるエチレンオキシド作製プロセスについての触媒効率、全体的触媒塩化パラメーターおよび触媒経時劣化の関係を示すグラフである。

【図6B】エチレンをエポキシド化することによるエチレンオキシド作製プロセスについての反応器流出物エチレンオキシド濃度、全体的塩化効力パラメーターおよび触媒経時劣化の関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

下に論じるように、本開示内容は、触媒経時劣化についての高効率触媒を用いたアルキレンオキシド製造プロセスを実施する簡易方法を提供する。そのプロセスは、経時劣化による触媒活性の低下を補うために、全体的塩化効力および反応温度を交互順に変更することを含む。

【0015】

本開示内容を理解しやすくするために、触媒およびプロセス性能に関する特定の用語を定義することは有益である。固定床反応器内での触媒の「活性」は、一般的に、反応器内の単位触媒体積当たりの目的生成物への反応速度として定義される。活性は、利用可能な活性部位の総数と各部位の反応速度の両方と関連する。活性部位の数はいくつかの方法により減らすことができる。例えば、銀粒子の合着により活性部位を減らすことができ、それにより反応に利用可能な銀の表面積が減少する。また、被毒によって、例えば、反応器供給物中で微量の硫黄化合物と反応させることによって活性部位を減らすこともできる。また、活性部位の数は、通常のプロセス成分と反応させることによって、例えば、プロセス流中で塩化化合物と反応させ、エポキシド化反応に対して不活性の塩化銀化合物を形成することなどによって減らすこともできる。活性部位の総数とは関係なく、活性部位の少なくとも一部について反応速度が低下する場合(例えば、局部的な被毒による)にも活性は低下する。ある生産速度を維持するために活性低下を補うには、ある特定の反応条件を、利用可能な活性部位の全体的生産速度を増大させるように変える必要がある。例えば、この目的で、活性部位へより多くのエネルギーを提供するために反応温度を上げることが多い。「活性」は、複数の方法で定量することができ、1つは、反応温度を実質的に一定に維持しながら、反応器の出口流に含まれるアルキレンオキシドの、入口流中のものに対するモル%(入口流中のアルキレンオキシドのモル%は、一般に、必ずしもそうではないが、ほぼゼロ%に等しい)であり；もう1つは、あるアルキレンオキシド生産速度を維持するために必要な温度である。多くの場合において、活性は、ある期間にわたって、ある特定の一定温度で生産されたアルキレンオキシドのモル%によって測定される。あるいは、圧力および供給物中の総モル数などの他の条件を与えれば、活性は、ある特定の一定モル%のアルキレンオキシド、例えば、エチレンオキシドなどの生産を維持するために必要な温度の関数として測定し得る。

【0016】

10

20

30

40

50

エポキシド化の「効率」は、「選択性」と同義語であり、特定の生成物を形成する変換または反応を受けたオレフィンの相対量（分数としてまたは百分率で）を指す。例えば、「アルキレンオキシドへの効率」とは、アルキレンオキシドを形成する変換または反応を受けたオレフィンのモル基準での割合を指す。触媒の耐用期間の1つの尺度は、反応物を反応系に通すことができる時間の長さであり、その間に、全ての関連因子を考慮して許容生産性は得られる。アルキレンオキシドの「収量」とは、任意の期間にプロセスによって生産されたアルキレンオキシドの正味のモル数をプロセスに供給されたオレフィンの正味のモル数で割った値を指す。

【0017】

図1は、アルキレンオキシドを作製するためのプロセス20を例示している。プロセス20は、管状容器を含む反応器10を含み、その容器中には触媒床が配置されている。図1では水平配向で示しているが、反応器10の商業的実施形態は、一般に、垂直に配向されている。オレフィン（すなわち、アルキレン）供給流12（不純物として飽和炭化水素、例えば、エタンなども含み得る）は、酸素供給物15および気相促進剤供給物14と合流し、反応器入口に最も近い反応器供給流22を定めている。反応器生成物流24は、アルキレンオキシド（「AO」）生成物に加えて、副生物（例えば、CO₂、H₂Oおよび少量の飽和炭化水素）、未反応のオレフィン、酸素および不活性物質を含む。商業的方法では、アルキレンオキシド生成物は少しの水生成物と一緒に、アルキレンオキシド回収ユニット（示していない）で反応器生成物流24から除去される。必要に応じて、未反応のオレフィンおよび酸素を再循環するために、再循環流18も準備してよく、その場合には、純生成物流16も準備する。しかしながら、再循環流18を準備する場合には、アルゴンおよびエタンなどの不純物および/または副生物の蓄積を低減するために、バージラインを準備することが好ましい。加えて、商業的方法は二酸化炭素除去工程も含み、その工程は、再循環流18が新たな供給物と合流し反応器10に入る場所の上流で行われる。

10

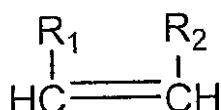
20

30

【0018】

オレフィンを含んでなるオレフィン供給流12は、共役しているか否かを問わず、芳香族オレフィンおよびジ-オレフィンを含む任意のオレフィンであってよい。しかしながら、好ましいオレフィンは、下式：

【化1】



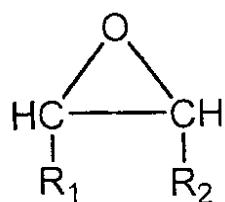
（式中、R₁およびR₂は、個々に、水素および1~6個の炭素原子を有するアルキルラジカルからなる群から選択される）

を有するモノ-オレフィンである。プロピレン（R₁ = CH₃、R₂ = H）およびエチレン（R₁ = R₂ = H）がより好ましく、エチレンが最も好ましい。

それに応じて、反応器生成物流24中の好ましいアルキレンオキシドは、式：

40

【化2】



（式中、R₁およびR₂は、個々に、水素および1~6個の炭素原子を有するアルキルラジカルからなる群から選択される）

のものである。プロピレンオキシド（R₁ = CH₃、R₂ = H）およびエチレンオキシド（

50

$R_1 = R_2 = H$) が最も好ましく、エチレンオキシドがとりわけ好ましい。

【 0 0 1 9 】

酸素供給物 1 5 は、実質的に純粋な酸素または空気を含んでいてよい。純粋な酸素を使用する場合には、酸素濃度を、可燃性の考慮により許される最大レベルより低く維持するために、窒素またはメタンなどのバラストガスまたは希釀液 1 3 を含めてよい。反応器供給流 2 2 中の酸素濃度は、広範囲にわたって変動し得、実際に、可燃性は、一般的に、酸素濃度の制限因子である。一般的に、反応器供給物 2 2 中の酸素濃度は、少なくとも約 1 モル%、好ましくは少なくとも約 2 モル% であろう。酸素濃度は、一般的に、約 15 モル% 以下、好ましくは約 12 モル% 以下であろう。バラストガス 1 3 (例えば、窒素またはメタン) は、一般的に、反応器供給流 2 2 の全組成の約 50 モル% ~ 約 80 モル% である。窒素と比べてメタンバラストガスが好ましい 1 つの理由は、その熱容量が高いことから、メタンはサイクルにおいてより高い酸素濃度の使用を容易にし、そのため、活性と効率の両方を向上させることである。

10

【 0 0 2 0 】

反応器供給流 2 2 中のオレフィン濃度は、広範囲にわたって変動し得る。しかしながら、その濃度は、好ましくは少なくとも約 18 モル%、より好ましくは少なくとも約 20 モル% である。反応器供給流 2 2 中のオレフィン濃度は、好ましくは約 50 モル% 以下であり、より好ましくは約 40 モル% 以下である。

【 0 0 2 1 】

反応器供給流 2 2 中の二酸化炭素濃度は、存在する場合には、反応器 1 0 内で使用する触媒の効率、活性および / または安定性に大きな有害作用を及ぼす。二酸化炭素は反応副生物として生成し、また、不純物として他の入口反応ガスとともに導入され得る。商業的エチレンエボキシド化プロセスでは、サイクルにおいて許容されるレベルに二酸化炭素の濃度を制御するために、二酸化炭素の少なくとも一部が連続除去される。反応器供給物 2 2 中の二酸化炭素濃度は、一般的に、反応器供給物 2 2 の全組成の約 5 モル% 以下、好ましくは約 3 モル% 以下、さらに好ましくは約 2 モル% 以下である。水はまた、供給ガス中に、好ましくは 0 ~ 約 2 モル% 以下である濃度で存在していてもよい。

20

【 0 0 2 2 】

気相促進剤は、一般的に、所望のアルキレンオキシドを生産するためのプロセス 2 0 の効率および / または活性を向上させる化合物である。好ましい気相促進剤には、有機塩化物が含まれる。より好ましくは、気相促進剤は、塩化メチル、塩化エチル、二塩化エチレン、塩化ビニル、およびその混合物からなる群から選択される少なくとも 1 種である。気相促進剤供給物 (流れ 1 4) としては、塩化エチルおよび二塩化エチレンが最も好ましい。例としてクロロ炭化水素気相促進剤を使用することで、所望のアルキレンオキシドについてのプロセス 2 0 の性能 (例えば、効率および / または活性) を向上させる促進剤の能力は、気相促進剤が反応器 1 0 中の触媒の表面を、例えば、触媒上に原子状塩素または塩化物イオンなどの特定の塩素種を被着することによって、塩素化する程度に依存すると考えられる。しかしながら、塩素原子のない炭化水素は、触媒から塩化物を取り去り、そのため、気相促進剤によってもたらされる全体的性能向上を損なうと考えられる。この現象についての考察は、Berty, "Inhibitor Action of Chlorinated Hydrocarbons in the Oxidation of Ethylene to Ethylene Oxide," Chemical Engineering Communications, 第 82 巻 (1989 年) 、 229 ~ 232 頁および Berty, "Ethylene Oxide Synthesis," Applied Industrial Catalysis, 第 I 巻 (1983 年) 、 207 ~ 238 頁において見出すことができる。パラフィン系化合物、例えば、エタンまたはプロパンなどは、触媒から塩化物を取り去るのにとりわけ有効であると考えられる。しかしながら、オレフィン、例えば、エチレンおよびプロピレンなども、触媒から塩化物を取り去るよう作用すると考えられる。これらの炭化水素のいくつかのものは、不純物としてもエチレン供給物 1 2 中に導入され得るしまたは他の理由 (再循環流 1 8 の使用など) でも存在し得る。一般に、反応器供給物 2 2 中の好ましいエタン濃度は、存在する場合には、 0 ~ 約 2 モル% である。反応器供給流 2 2 中の気相促進剤と塩化物除去性炭化水素の競合効果を考えれば、触媒

30

40

50

のハロゲン化（または塩化）における促進気相種および非促進気相種の正味の効果を表す「全体的触媒塩化効力値」を定義することが便宜である。有機塩化物気相促進剤の場合、全体的触媒塩化効力は、無次元量 Z^* として定義することができ、下式：

$$(1) Z^* = \text{塩化工チル当量 (ppmv)} / \text{エタン当量 (モル\%)}$$

（式中、塩化工チル当量は、供給流 2 2 中の有機塩化物の濃度で反応器供給流 2 2 中に存在する有機塩化物の実質的に同じ触媒塩化効力を与える塩化工チルの ppmv 単位での濃度（これは ppm モルに相当する）であり；エタン当量は、反応器供給流 2 2 中の非塩化物含有炭化水素の濃度で反応器供給流 2 2 中の非塩化物含有炭化水素の実質的に同じ触媒脱塩素効力を与えるモル% 単位でのエタンの濃度である）

によって表される。

10

【0023】

塩化工チルが、反応器供給流 2 2 中に存在する唯一の気体状塩化物含有促進剤である場合には、塩化工チル当量（すなわち、式 (1) の分子）は、 ppmv 単位での塩化工チルの濃度である。他の塩素含有促進剤（具体的には、塩化ビニル、塩化メチルまたは二塩化エチレン）を単独でまたは塩化工チルとともに使用する場合には、塩化工チル当量は、 ppmv 単位での塩化工チルの濃度と他の気体状塩化物含有促進剤の濃度（塩化工チルと比べて促進剤としてのそれらの効力に対して補正した値）の合計である。非塩化工チル促進剤の相対的効力は、塩化工チルを他の促進剤と置き換え、塩化工チルによってもたらされる触媒性能の同じレベルを得るのに必要な濃度を決定することによって実験的に測定することができる。さらなる例示として、1 ppmv 塩化工チルによってもたらされる触媒性能に関して同等の効力を実現するのに必要な、反応器入口における二塩化エチレンの濃度が 0.5 ppmv である場合には、1 ppmv 二塩化エチレンに対する塩化工チル当量は 2 ppmv 塩化工チルであろう。1 ppmv 二塩化エチレンおよび 1 ppmv 塩化工チルの仮定の供給物では、 Z^* の分子の塩化工チル当量は 3 ppmv であろう。さらなる例として、ある特定の触媒では塩化メチルが塩化工チルの約 10 倍低い塩化効力を有することが見出されている。そのため、そのような触媒では ppmv 単位でのある塩化メチル濃度に対する塩化工チル当量は $0.1 \times (ppmv \text{ 単位での塩化メチル濃度})$ である。ある特定の触媒では、塩化ビニルが塩化工チルと同じ塩化効力を有することも見出されている。そのため、そのような触媒では ppm 单位でのある塩化ビニル濃度に対する塩化工チル当量は $1.0 \times (ppmv \text{ 単位での塩化ビニル濃度})$ である。3 種以上の塩素含有促進剤が反応器供給流 2 2 中に存在する場合（商業的エチレンエポキシド化プロセスにおいてよくあるケース）には、全体的塩化工チル当量は、存在する個々の塩素含有促進剤に対する塩化工チル当量の合計である。例として、1 ppmv 二塩化エチレン、1 ppmv 塩化工チルおよび 1 ppmv 塩化ビニルの仮定の供給物では、 Z^* の分子の塩化工チル当量は $2^* 1 + 1 + 1^* 1 = 4 ppmv$ であろう。

20

【0024】

エタン当量（すなわち、式 (1) の分母）は、反応器供給流 2 2 中のモル% 単位でのエタン濃度に、エタンと比べて脱塩素についてのそれらの効力に対して補正した、触媒から塩化物を除去するのに有効な他の炭化水素の濃度を加えたものである。エタンと比べたエチレンの相対的効力は、同じエチレン濃度を有するが特定の塩化工チル当量濃度を有しエタンを含まない同じ供給物と比べて、エチレンおよびエタンの両方を含んでなる供給物の触媒性能の同じレベルを与える入口塩化工チル当量濃度を決定することによって実験的に測定することができる。さらなる例示として、エチレン濃度 30.0 モル% およびエタン濃度 0.30 モル% を含んでなる供給物組成を用い、6.0 ppmv 塩化工チル当量レベルによって、同様の供給物組成を有するがエタンを含まない 3.0 ppmv 塩化工チル当量と同じレベルの触媒性能がもたらされることが分かる場合には、30.0 モル% エチレンのエタン当量は 0.30 モル% であろう。30.0 モル% エチレンおよび 0.1 モル% エタンを含む典型的な入口反応器供給物 2 2 では、エタン当量は 0.4 モル% となる。30.0 モル% エチレンおよび 0.3 モル% エタンを含む入口反応器供給物 2 2 では、エタン当量は 0.6 モル% となる。別の例示として、ある特定の触媒ではメタンはエタンの約

30

40

50

500倍低い脱塩素効力を有することが見出されている。よって、そのような触媒ではメタンのエタン当量は $0.002 \times (\text{モル \% 単位でのメタン濃度})$ である。30.0モル%エチレン、50モル%メタンおよび0.1モル%エタンを含む入口反応器供給物22では、エタン当量は0.5モル%となる。エタンおよびエチレン以外の炭化水素の相対的効力は、供給物中のエタンの2つの異なる濃度で、対象となる炭化水素を供給物中にその濃度で含んでなる供給物で同じ触媒性能を達成するのに必要な入口塩化工チル当量濃度を決定することによって実験的に測定することができる。炭化水素化合物について、脱塩素効果が非常に小さく、また、低濃度で存在することが分かる場合には、Z*算出におけるエタン当量濃度へのその寄与はごくわずかであろう。

【0025】

10

よって、前述の関係を考えれば、反応器供給流22がエチレン、塩化工チル、二塩化工チレン、塩化ビニルおよび/またはエタンを含む場合では、プロセス20の全体的触媒塩化効力値は、下式：

$$(2) Z^* = (E C L + 2^* E D C + V C U) / (C_2 H_6 + 0.01^* C_2 H_4)$$

(式中、ECL、EDCおよびVCLは、反応器供給流22中の、塩化工チル($C_2 H_5 C_1$)、二塩化工チレン($C_1 - C H_2 - C H_2 - C_1$)、および塩化ビニル($H_2 C = C H - C_1$)それぞれのppmv単位での濃度である。 $C_2 H_6$ および $C_2 H_4$ は、反応器供給流22中の、エタンおよびエチレンそれぞれのモル%単位での濃度である)

のとおり定義することができる。気体状塩素含有促進剤および炭化水素脱塩素性種の相対的効力は、プロセスにおいて用いられる反応条件下で測定されることも重要である。下に論じるように、Z*は、触媒活性の低下を補うために、触媒経時劣化につれて変更することが好ましい。しかしながら、Z*は、約20以下であり、最も好ましくは約15以下であるレベルに維持することが好ましい。Z*は好ましくは少なくとも約1である。

20

【0026】

気体状塩素含有促進剤は、触媒と接触することで、単一種として供給され得るが、他の種は気相中で生成し、混合物となり得る。それゆえに、反応ガスが、例えば、再循環流18によるなど再循環される場合には、種の混合物は反応器の入口で見られるであろう。特に、塩化工チルまたは二塩化工チレンだけは系に供給されるが、入口における再循環の反応ガスは、塩化工チル、塩化ビニル、二塩化工チレンおよびまたは塩化メチルを含み得る。塩化工チル、塩化ビニルおよび二塩化工チレンの濃度は、Z*の算出において考慮に入れなければならない。

30

【0027】

入口ガス(アルキレン、酸素およびバラストガス)および気相促進剤を混ぜ合わせる順序は重要ではなく、それらを同時に混ぜてもまたは逐次に混ぜてもよい。プロセスの気体状成分の混合順序は、便宜上および/または安全上の理由で選択してよい。例えば、酸素は、安全上の理由で、一般的に、バラストガスの後に添加する。しかしながら、気相促進剤は、反応器10において固体触媒に導入されるため、それは反応器供給流22中に存在するべきである。

【0028】

40

図1の実施形態では、反応器10は固定床反応器である。しかしながら、任意の好適な反応器、例えば、固定床管型反応器、連続攪拌槽型反応器(CSTR)および流動床反応器を使用してよく、それらの幅広い種類のものが当業者には周知であり、本明細書において詳細に記載する必要はない。未反応の供給物を再循環することの望ましさ、またはシングルパス系を採用することの望ましさ、または直列配置型反応器を採用することによってエチレン変換を増加させるために逐次反応を用いることの望ましさも、当業者ならば容易に判断することができる。選択する特定の運転モードは、通常、プロセス経済学によって決まる。エポキシ化反応は、一般的に発熱を伴う。そのため、反応器10の温度を調節するために、冷却系28(例えば、冷却ジャケットまたは熱伝導流体もしくは沸騰水などの冷却剤液を用いる油圧回路)を準備する。熱伝導流体は、いくつかの周知の熱伝導流体のいずれであってもよい(テトラリン(1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン)など

50

)。沸騰水で冷却する反応器では、冷却剤を反応器の冷却側、最も一般的にはシェル側に液体水として導入する。その水は、冷却側を流れるため、プロセス側から熱を除去し、その水の一部は気化して蒸気となる。冷却剤は反応器の冷却側に水と蒸気の混合物として存在する。反応器に存在する蒸気は、それから熱を除去することにより凝縮され、再循環され冷却剤側の入口に戻る。反応器中の冷却剤の温度は、その水の沸点により決定され、沸点は反応器が作動する圧力によって決定される。圧力は通気弁によって制御し、通気弁により反応器の冷却側に存在する蒸気・水混合物から圧力をいくらか排出する。一般に、閉ループ制御装置を使用し、所望の温度を維持するのに必要な圧力を維持するように通気弁を自動的に調整することによって冷却剤温度を調節する。

【0029】

10

反応温度は、一般的に、エチレンオキシドの所望の収量が得られるように選択するが、以下で分かるように、反応温度は、触媒経時劣化を補うように調整される。注目すべきは、「反応温度」、「エポキシ化温度」または「エポキシ化反応温度」という用語は、触媒床温度を直接または間接的に示す任意の選択温度(群)を指すということである。ある特定の実施形態では、反応温度は触媒床の特定の位置における触媒床温度であり得る。他の実施形態では、反応温度は、1以上の触媒床寸法に沿って(例えば、長さに沿って)行った数回の触媒床温度測定の数値平均であり得る。さらなる実施形態では、反応温度は反応器出口ガス温度であり得る。さらなる実施形態では、反応温度は反応器冷却剤出口温度であり得る。他の実施形態では、反応温度は反応器冷却剤入口温度であり得る。

【0030】

20

エポキシ化反応は、好ましくは少なくとも約200、より好ましくは少なくとも約210、最も好ましくは少なくとも約220である温度で行われる。300以下の反応温度が好ましく、約290以下の反応温度がより好ましい。約280以下の反応温度が最も好ましい。反応器圧力は、所望の質量速度および生産性に基づいて選択され、一般的に約5気圧(506kPa)~約30気圧(3.0MPa)の範囲に及ぶ。ガスの1時間当たりの空間速度(GHSV)は、好ましくは約3000時間⁻¹より速く、より好ましくは約4,000時間⁻¹より速く、最も好ましくは約5,000時間⁻¹より速い。

【0031】

30

反応器10は、高効率の銀触媒を含む。一般的に、高効率銀系触媒は担持触媒である。担持体(「担体」としても知られる)は、幅広い不活性担持材料から選択し得る。そのような担持材料は天然または人工無機材料であってよく、それらには、炭化ケイ素、粘土、軽石、ゼオライト、炭およびアルカリ土類金属炭酸塩、例えば、炭酸カルシウムなどが含まれる。好ましいのは耐火性担持材料、例えば、アルミナ、マグネシア、ジルコニアおよびシリカなどである。最も好ましい担持材料は-Alミナである。1つの典型的実施形態では、銀は1種以上の固体促進剤と同様に触媒担持体上に被着され、これらの固体促進剤は下にさらに論じる。

【0032】

40

エチレンオキシド触媒での使用に好適な担持体を調製する多くの周知の方法がある。そのような方法のいくつかは、例えば、米国特許第4,379,134号；同第4,806,518号；同第5,063,195号；同第5,384,302号、米国特許出願第20030162655号などにおいて記載されている。例えば、少なくとも95%純度のアルファ-Alミナ担持体は、原材料を配合(混合)し、押し出し、乾燥させ、高温焼成することによって調製することができる。この場合、出発原材料は、通常、異なる特性を有する1種以上のアルファ-Alミナ粉末、物理的強度を与えるための結合剤として添加し得る粘土型材料、および焼成工程の間のその除去後に望ましい多孔性を与えるために混合物に使用されるバーンアウト材料(a burnout material)(通常、有機化合物)を含む。完成した担持体中の不純物のレベルは、使用した原材料の純度および焼成工程の間のそれらの揮発の程度によって決まる。一般的な不純物には、シリカ、アルカリおよびアルカリ土類金属酸化物ならびに微量の金属および/または非金属含有添加物が含まれ得る。エチレンオキシド触媒使用のために特に好適な特性を有する担持体を調製するための別の方法は、

50

所望によりケイ酸ジルコニウムをベーマイトアルミナ (AlOOH) および / またはガンマ - アルミナと混合すること、解膠されたハロゲン化アルミナを提供するために、酸性成分およびハロゲン化物アニオン (好ましくはフッ化物アニオン) を含有する混合物でアルミナを解膠すること、成形された解膠ハロゲン化アルミナを提供するために、(例えば、押出しましたは圧縮により) 解膠されたハロゲン化アルミナを成形すること、乾燥させた成形アルミナを提供するために、成形された解膠ハロゲン化アルミナを乾燥させること、および所望により変性させたアルファ - アルミナ担体の小球を提供するために、乾燥させた成形アルミナを焼成することを含む。

【0033】

非常に高い純度を有するアルミナ、すなわち、少なくとも 98 重量 % アルファ - アルミナが採用されており、残りの成分はシリカ、アルカリ金属酸化物 (例えば、酸化ナトリウム) ならびに微量の他の金属含有および / もしくは非金属含有添加物または不純物である。同じく、より低い純度のアルミナ、すなわち、約 80 重量 % のアルファ - アルミナが採用されており、残りは 1 種以上の非晶質および / または結晶質アルミナおよび他のアルミナ酸化物、シリカ、シリカアルミナ、ムライト、様々なアルカリ金属酸化物 (例えば、酸化カリウムおよび酸化セシウム)、アルカリ土類金属酸化物、遷移金属酸化物 (例えば、酸化鉄および酸化チタン)、ならびに他の金属および非金属酸化物である。加えて、担体を作製するために使用される材料は、触媒性能を向上させることで知られている化合物、例えば、レニウム (レナートなど) およびモリブデンを含んでいてよい。

【0034】

とりわけ好ましい実施形態では、担持材料は、少なくとも約 80 重量 % の - アルミナおよび約 30 重量 ppm 未満の酸溶出性アルカリ金属を含んでなり、- アルミナの重量 % および酸溶出性アルカリ金属の濃度は担体の重量に対して計算され、この場合、酸溶出性アルカリ金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、およびその混合物から選択される。

【0035】

以上に記載したように調製したアルファ - アルミナ担体は、好ましくは、少なくとも約 0.5 m² / g、より好ましくは少なくとも約 0.7 m² / g の比表面積を有する。表面積は、一般に、約 1.0 m² / g 未満、好ましくは約 5 m² / g 未満である。アルファ - アルミナ担体は、好ましくは、少なくとも約 0.3 cm³ / g、より好ましくは約 0.4 cm³ / g ~ 約 1.0 cm³ / g の細孔容積および約 1 ~ 約 50 ミクロンの中央孔径を有する。小球、シリンダー、1 以上の縦軸方向の開口部を有するシリンダー、チャンク、タブレット、ピース、ペレット、リング、球、ワゴンホイール、サドルリングならびに星形の内部表面および / または外部表面を有するトロイドを含む種々の担体形態を使用し得る。好ましい実施形態では、高純度アルファ - アルミナは、好ましくは、多くが少なくとも 1 つの実質的に平坦な主要表面を有している、層板またはプレートレット (platelet) 形態を有する粒子を含む。より好ましい実施形態では、粒子は六角板の形に近く (一部の粒子は 2 つ以上の平坦な表面を有する)、その少なくとも 50 % (数で) は約 50 ミクロン未満の主要寸法を有する。好ましい実施形態では、アルファ - アルミナ担体はケイ酸ジルコニウム (ジルコン) を含んでなり、このケイ酸ジルコニウムは、完成した担体中に実質的にケイ酸ジルコニウムとして、より好ましくは、担体の重量に対して計算される約 4 重量 % までの量で存在する。

【0036】

アルキレンオキシド、例えば、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの生産用の本発明の触媒は、前述の担体を用いて、当技術分野で周知のように、1 種以上の銀化合物の溶液で担体を含浸し、担体の細孔全体に銀を被着し、銀化合物を還元することによって調製し得る。例えば、Liu, et al.、米国特許第 6,511,938 号および Thorsteinson et al.、米国特許第 5,187,140 号 (引用することにより本明細書の一部とされる) 参照。

【0037】

10

20

30

40

50

一般的に、担体には、触媒量の銀（酸素または酸素含有ガスによるアルキレンの対応するアルキレンオキシドへの直接酸化を触媒することが可能な銀の任意の量である）を含浸する。そのような触媒を作製する際には、担体を、一般に、触媒の重量に基づき約5重量%より多い、約10重量%より多い、約15重量%より多い、約20重量%より多い、約25重量%より多い、好ましくは約27重量%より多い、より好ましくは約30重量%より多い量で担体上に銀を担持させるのに十分な1種以上の銀化合物溶液で含浸する（1回以上）。一般に、担体上への銀担持量は、触媒の重量に基づき約70重量%未満、より好ましくは約50重量%未満である。

【0038】

完成した触媒における銀粒子サイズは重要であるが、好ましい範囲は限られていない。好適な銀粒子サイズは、直径約10～10,000オングストロームの範囲内であり得る。好ましい銀粒子サイズは、直径約100オングストロームより大きく約5,000オングストロームより小さい範囲にわたる。銀はアルミナ担体の内部に、全体におよび／または上に比較的均一に分散されていることが望ましい。

10

【0039】

当業者には公知のように、種々の公知の促進剤、すなわち、特定の触媒材料、例えば、銀と組み合わせて存在する場合に、触媒性能の1以上の側面に有利であるかあるいは目的生成物、例えば、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを作製する触媒の能力を促進するように作用する材料が存在する。そのような促進剤は、それ自体は、一般的に、触媒材料とは考えられていない。触媒中のそのような促進剤の存在は、触媒性能に対する1以上の有益な効果、例えば、目的生成物の生産の速度または量を増大させること、好適な反応速度を達成するために必要な温度を低下させること、望まない反応の速度または量を減少させることなどに寄与することが示してきた。競合する反応は反応器中で同時に起こり、プロセス全体の効力を決定する際の重要な因子は、これらの競合反応に対して有する制御の尺度である。望ましい反応の促進剤と呼ばれる材料は、別の反応、例えば、燃焼反応の阻害剤であり得る。重要なことは、反応全体に対する促進剤の効果が、目的生成物、例えば、エチレンオキシドの効率的生産に有利であることである。触媒中に存在する1種以上の促進剤の濃度は、触媒性能に対する所望の効果、特定の触媒の他の成分、担体の物理的および化学的性質、ならびにエポキシド化反応条件に応じて広範囲にわたって変動し得る。

20

【0040】

少なくとも2種類の促進剤・固体促進剤および気体状促進剤がある。固体および／または気体状促進剤は促進量で提供される。触媒のある特定成分の「促進量」とは、前記成分を含まない触媒と比べてその触媒の触媒特性の1以上において改善を与えるように効果的に働く成分の量を指す。触媒特性の例としては、とりわけ、操作性（暴走耐性）、効率、活性、変換、安定性および収量が挙げられる。「促進量」によって個々の触媒特性の1以上を向上させ得る一方で、他の触媒特性を向上させ得るかもしくは向上させ得ないまたは低下さえし得ることが当業者には理解される。さらに、異なる運転条件で異なる触媒特性を向上させ得ることも理解される。例えば、一連の運転条件で向上した効率を有する触媒は、異なる一連の条件でも運転し得るが、この場合、改善は効率ではなく活性に現われ、エチレンオキシドプラントのオペレーターは、原料コスト、エネルギーコスト、副生物除去コストなどを考慮に入れることによって利益を最大にするために、他の触媒特性を犠牲にしてでもある特定の触媒特性を利用するように運転条件を意図的に変えるであろう。

30

【0041】

促進剤によってもたらされる促進効果は、例えば、反応条件、触媒調製技術、担持体の表面積および細孔構造および表面化学的特性、触媒の銀および助促進剤含量、触媒上に存在する他のカチオンおよびアニオンの存在などの複数の変数によって影響を受け得る。他の活性剤、安定剤、促進剤、向上剤または他の触媒改良剤の存在も促進効果に影響を及ぼし得る。

40

【0042】

50

エチレンオキシドを生産するために使用される触媒用の周知の固体促進剤の例としては、カリウム、ルビジウム、セシウム、レニウム、硫黄、マンガン、モリブデンおよびタンゲステンの化合物が挙げられる。エチレンオキシドを作製するための反応の間に、触媒上の促進剤の特定の形は知りえない。固体促進剤組成物の例およびそれらの特徴ならびに触媒の一部として促進剤を組み込むための方法は、Thorsteinson et al.、米国特許第5,187,140号、特に第11欄～第15欄、Liu, et al.、米国特許第号6,511,938、Chou et al.、米国特許第5,504,053号、Soo, et al.、米国特許第5,102,848号、Bhasin, et al.、米国特許第4,916,243号、同第4,908,343号および同第5,059,481号、ならびにLauritzen、米国特許第4,761,394号、同第4,766,105号、同第4,808,738号、同第4,820,675号および同第4,833,261号（全ては引用することにより本明細書の一部とされる）に記載されている。固体促進剤は、一般的に、その使用の前に化学的化合物として触媒にて添加される。本明細書において、「化合物」という用語は、表面結合および/または化学結合、例えば、イオン結合および/または共有結合および/または配位結合などによる特定の元素と1種以上の異なる元素との組合せを指す。「イオン性」または「イオン」という用語は、電荷を帯びた化学的部分を指し；「カチオン性」または「カチオン」は正であり、「アニオン性」または「アニオン」は負である。「オキシアニオン性」または「オキシアニオン」という用語は、少なくとも1個の酸素原子を別の元素と組み合わせて含有する負の電荷を帯びた部分を指す。従って、オキシアニオンは、酸素含有アニオンである。イオンは、真空では存在せず、触媒に化合物として添加されると電荷平衡を保つ対イオンと一緒に見出されると理解される。いったん触媒中に存在すれば、促進剤の形は必ずしも知られているとは限らず、促進剤は、触媒の調製の間に添加された対イオンなしに存在し得る。例えば、水酸化セシウムで作られた触媒は、完成した触媒中にセシウムを含むが水酸化物は含まないと分析することができる。同様に、アルカリ金属酸化物、例えば、酸化セシウム、または遷移金属酸化物、例えば、 MnO_3 などの化合物は、イオン性ではないが、触媒調製の間にまたは使用中にイオン性化合物へと変換することができる。理解を容易にするために、固体促進剤は、反応条件下での触媒中のそれらの形にかかわらず、カチオンおよびアニオンの観点から言及する。

【0043】

担体上に調製された触媒は、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属をカチオン促進剤として含んでよい。典型的なアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムである。他のカチオン促進剤としては、ランタン系列金属を含む第3b族金属イオンが挙げられる。場合によっては、促進剤は、米国特許第4,916,243号（引用することにより本明細書の一部とされる）に記載されているように、相乗的効率向上を得るために、カチオン、例えば、セシウムと少なくとも1種の他のアルカリ金属との混合物を含んでなる。本明細書における周期表への言及は、CR C Handbook of Chemistry and Physics、第46版（裏表紙の内側）において、the Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohioにより刊行されたものに対して行うものとすることは留意すべきである。

【0044】

完成した触媒中のアルカリ金属促進剤の好ましい濃度は、限られておらず、広範囲にわたって変動し得る。特定の触媒に対する最適アルカリ金属促進剤濃度は、他の担体および触媒特性を考えれば、性能特性、例えば、触媒効率、触媒経時劣化速度および反応温度などに依存するであろう。

【0045】

完成した触媒中のアルカリ金属の（カチオン、例えば、セシウムの重量に基づき）濃度は、約0.0005重量%から1.0重量%まで、好ましくは約0.005重量%から0.5重量%まで変動し得る。担体または触媒の表面上に被着されるまたは存在するカチオン促進剤の好ましい量は、一般的に、担体材料全体に対して計算されるカチオンの、約1

10

20

30

40

50

0～約4000重量ppm、好ましくは約15～約3000重量ppmの間、より好ましくは約20～約2500重量ppmの間にある。担体材料全体の約50～約2000重量ppmの間のカチオン促進剤量が最も好ましい場合が多い。アルカリ金属セシウムカチオンを他のカチオンとの混合物で使用する場合、望ましい性能を得るための、セシウムと任意の他のアルカリ金属およびアルカリ土類金属カチオン（群）（使用する場合）との比率は、限られておらず、広範囲にわたって変動し得る。セシウムと他のカチオン促進剤との重量比率は、約0.0001：1から10,000：1まで、好ましくは約0.001：1から1,000：1まで変動し得る。

【0046】

本発明に関して使用し得るいくつかのアニオン促進剤の例としては、ハロゲン化物、例えば、フッ化物および塩化物、ならびに周期表の第3b族～第7b族および第3a族～第7a族の原子番号5～83を有する酸素以外の元素のオキシアニオンが挙げられる。一部の適用には、窒素、硫黄、マンガン、タンタル、モリブデン、タンゲステンおよびレニウムのオキシアニオンの1種以上が好ましい。

10

【0047】

本発明の触媒での使用に好適なアニオン促進剤または変性剤の種類には、ほんの一例として、スルファート、 SO_4^{2-} 、ホスファート、例えば、 PO_4^{3-} 、チタナート、例えば、 TiO_3^{2-} 、タンタラート、例えば、 $\text{Ta}_2\text{O}_6^{2-}$ 、モリブダート、例えば、 MoO_4^{2-} 、バナダート、例えば、 $\text{V}_2\text{O}_4^{2-}$ 、クロマート、例えば、 CrO_4^{2-} 、ジルコナート、例えば、 ZrO_3^{2-} 、ポリホスファート、マンガナート、ニトラート、クロラート、ブロマート、ボラート、シリカート、カルボナート、タンゲスター、チオスルファート、セラート(cerates)などのようなオキシアニオンが含まれる。フッ化物、塩化物、臭化物およびヨウ化物を含むハロゲン化物が存在してもよい。

20

【0048】

多くのアニオンは、錯体化学的性質を有し、1以上の形態、例えば、オルトバナダートおよびメタバナダート；ならびに MoO_4^{2-} 、および $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ および $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ などの様々なモリブデン酸オキシアニオンで存在し得ることは十分に認識されている。オキシアニオンにはまた、ポリオキシアニオン構造を含む混合金属含有オキシアニオンも含まれ得る。例えば、マンガンおよびモリブデンは、混合金属オキシアニオンを形成することができる。同様に、他の金属は、アニオン形態、カチオン形態、元素形態または共有結合形態のいずれで与えられていても、アニオン性構造の一部となり得る。

30

【0049】

オキシアニオンまたはオキシアニオンの前駆体は、担体を含浸する溶液に使用し得るが、触媒調製状態の間および/または使用の間に、最初に存在する特定のオキシアニオンまたは前駆体を別の形態へと変換させることも可能である。実際に、元素はカチオン形態または共有結合形態へと変換され得る。多くの場合において、分析技術は、存在する種を正確に同定するには十分ではないであろう。本発明は、使用の間に触媒上に最終的に存在し得る正確な種によって限定されるものではない。

30

【0050】

ある特定の高効率触媒を用いる場合、最も好ましい促進剤はレニウムを含んでなり、そのレニウムは、様々な形態で、例えば、金属として、共有結合化合物として、カチオンとしてまたはアニオンとして与えることができる。向上した効率および/または活性を与えるレニウム種は不明であるが、添加された成分または触媒の調製の間にまたは触媒として使用する間に発生するものであり得る。レニウム化合物の例としては、ハロゲン化レニウム、オキシハロゲン化レニウム、レニウム酸塩、過レニウム酸塩などのレニウム塩、レニウムの酸化物およびレニウムの酸が挙げられる。しかしながら、アルカリ金属ペルレナート、過レニウム酸アンモニウム、アルカリ土類金属ペルレナート、過レニウム酸銀、他のペルレナートおよび七酸化レニウムも、適切に利用することができる。七酸化レニウム、 Re_2O_7 は、水に溶解すると、加水分解して、過レニウム酸、 HReO_4 または過レニウム酸水素になる。従って、本明細書の目的のために、七酸化レニウムは、ペルレナート、

40

50

すなわち、 ReO_4 であると考えることができる。同様の化学は、モリブデンおよびタンゲステンなどの他の金属によって示すことができる。

【0051】

本発明に関して使用し得る促進剤のもう1つの種類には、マンガン成分が含まれる。多くの例において、マンガン成分は、触媒の活性、効率および/または安定性を向上させることができる。向上した活性、効率および/または安定性を与えるマンガン種は不明であるが、添加された成分または触媒の調製の間にまたは触媒として使用する間に発生するものであり得る。マンガン成分としては、限定されるものではないが、酢酸マンガン、硫酸アンモニウムマンガン、クエン酸マンガン、ジチオン酸マンガン、シュウ酸マンガン、硝酸第一マンガン、硫酸第一マンガンおよびマンガン酸アニオン、例えば、過マンガン酸アニオンなどが挙げられる。ある特定の含浸溶液中でマンガン成分を安定させるためには、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)またはその好適な塩などのキレート化合物を添加することが必要であり得る。

10

【0052】

アニオン促進剤の量は、例えば、触媒の総重量に基づき約0.0005重量%から2重量%まで、好ましくは約0.001重量%から0.5重量%まで大きく変動し得る。使用する場合には、レニウム成分は、触媒の総重量に基づきレニウムの重量として計算された、少なくとも約1ppmw、少なくとも約5ppmwぐらい、例えば、約10~2000ppmw、多くの場合20~1000ppmwの間の量で与える場合が多い。

20

【0053】

本発明に関して使用する触媒用の促進剤はまた、反応条件下でレドックス半反応対の効率向上性気体状構成員の構成が可能な気体状窒素含有成分の存在下でエポキシド化プロセスにおいて使用されるレドックス半反応対の一員である少なくとも1種の効率向上性塩を含んでなる種類のものであってよい。「レドックス半反応」という用語は、本明細書において、例えば、"Handbook of Chemistry", N. A. Lange編、McGraw-Hill Book Company, Inc., 1213~1218頁(1961年)または"CRC Handbook of Chemistry and Physics", 第65版、CRC Press, Inc., Boca Raton, Fla., D155~162頁(1984年)において見出される種類の、標準または単極電位としても知られている標準還元または酸化電位の表に示された反応式において見出されるもののような半反応を意味するよう定義される。「レドックス半反応対」という用語は、そのような半反応反応式において酸化または還元を受ける原子、分子もしくはイオンまたはその混合物の対を指す。レドックス半反応対のような用語は、本明細書において、生じる化学機構ではなく所望の性能向上を与える物質の種類の構成員を含むように用いられる。好ましくは、そのような化合物は、半反応対の構成員の塩として触媒と会合する場合には、アニオンが、オキシアニオン、好ましくは多価原子のオキシアニオンである塩である;すなわち、酸素が結合しているアニオンの原子は、異種原子と結合する場合には、異なる原子価状態で存在することが可能である。本明細書において、「塩」という用語は、塩のアニオン成分およびカチオン成分が固体触媒中で会合または結合していることを示しておらず、両方の成分が反応条件下で触媒中に何らかの形態で存在することを示すにすぎない。カリウムは好ましいカチオンであるが、ナトリウム、ルビジウムおよびセシウムも使用可能であり得、好ましいアニオンは硝酸アニオン、亜硝酸アニオンおよび置換または他の化学反応を受けることが可能であり、エポキシド化条件下で硝酸アニオンを形成することが可能である他のアニオンである。好ましい塩としては、 KNO_3 および KNO_2 が挙げられ、最も好ましいのは KNO_3 である。

30

【0054】

レドックス半反応対の一員である塩は、エポキシド化反応の効率を向上させるのに十分な量で触媒に添加される。正確な量は、使用するレドックス半反応の効率向上性気体状構成員およびその濃度、気相中の他の成分の濃度、触媒中に含まれる銀の量、担持体の表面積、プロセス条件、例えば、空間速度および温度、ならびに担持体の形態などの変数によって変動する。あるいは、レドックス半反応対の一員である塩の所望の量が、エポキシド

40

50

化条件下で、とりわけ、1種以上の気相反応成分との反応によって、触媒中に形成されるように、好適な前駆体化合物を添加してもよい。しかしながら、一般的に、カチオンとして計算される、添加する効率向上性塩またはその前駆体の好適な濃度範囲は、触媒の総重量に基づき約0.01～約5重量%、好ましくは約0.02～約3重量%である。最も好ましくは、前記塩は約0.03～約2重量%の量で添加される。

【0055】

レドックス半反応対の好ましい効率向上性気体状構成員は、3以上の原子価状態で存在することが可能な元素、好ましくは窒素と別の元素（好ましくは酸素である）を含有する化合物である。反応条件下でレドックス半反応対の一員を作ることが可能な気体状成分は、一般的に、窒素含有ガス、例えば、一酸化窒素、二酸化窒素および/または四酸化二窒素、ヒドラジン、ヒドロキシルアミンまたはアンモニア、ニトロパラフィン（例えば、ニトロメタン）、ニトロ芳香族化合物（例えば、ニトロベンゼン）、N-ニトロ化合物、およびニトリル（例えば、アセトニトリル）などである。これらの触媒において使用されるべき窒素含有気体状促進剤の量は、性能、例えば、触媒の活性、特に触媒の効率などを向上させるのに十分な量である。窒素含有気体状促進剤の濃度は、使用するレドックス半反応対の一員である特定の効率向上性塩およびその濃度、酸化を受ける特定のアルケンによって、ならびに入口反応ガス中の二酸化炭素の量を含む他の因子によって決定される。例えば、米国特許第号5504053号には、窒素含有気体状促進剤がNO（一酸化窒素）である場合には、好適な濃度は、ガス流の約0.1～約100容量ppmであることが開示されている。

10

20

30

40

50

【0056】

一部の場合では、反応系において同じ半反応対の構成員、すなわち、供給流中の、触媒と会合した効率向上性塩促進剤および気体状促進剤構成員の両方を、例えば、硝酸カリウムおよび一酸化窒素の好ましい組合せで使用することが好ましいが、これは、満足できる結果を達成するために、全ての場合において必要なわけではない。他の組合せ、例えば、 $\text{KNO}_2 / \text{N}_2\text{O}_3$ 、 $\text{KNO}_3 / \text{NO}_2$ 、 $\text{KNO}_3 / \text{N}_2\text{O}_4$ 、 KNO_2 / NO 、 $\text{KNO}_2 / \text{NO}_2$ なども同じ系で使用し得る。場合によっては、前記塩および気体状構成員は、反応全体の一連の半反応式中の最初の反応と最後の反応を表す異なる半反応において見出しえる。

【0057】

当技術分野では周知のように、使用する固体触媒の組成に応じて、レドックス半反応対の少なくとも1種の効率向上性構成員を生み出すことが可能な1種以上の気体状成分を、気体状促進剤として使用し得る。レドックス半反応対の効率向上性構成員を生み出すことが可能な好ましい気体状成分は、好ましくは窒素含有成分である。例えば、Liu, et al.、米国特許第6,511,938号、特に第16欄、48～67行目および第17欄、28行目、ならびにNotermann、米国特許第4,994,589号、特に第17欄、10～44行目（各々は引用することにより本明細書の一部とされる）参照。本明細書において、「塩」という用語は、塩のアニオン成分およびカチオン成分が固体触媒中で会合または結合していることを示しておらず、両方の成分が反応条件下で触媒中に何らかの形態で存在することを示すにすぎない。

【0058】

あるいは、レドックス半反応対の一員である塩の所望の量が、エポキシド化条件下で、とりわけ、1種以上の気相反応成分との反応によって、触媒中に形成されるように、好適な前駆体化合物を添加してもよい。効率向上性促進剤の前駆体の好適な濃度範囲は塩の場合と同じである。

【0059】

銀および1種以上の固体促進剤は、担体上に比較的均一に分散されていることが望ましい。銀触媒材料および1種以上の促進剤を被着するための好ましい手順は、（1）本発明による担体を、溶媒または可溶化剤、銀複合体および1種以上の促進剤を含んでなる溶液で含浸することおよび（2）その後、銀化合物を変換し担体の外部および内部細孔表面への銀および促進剤（群）の被着を果たすために、含浸した担体を処理すること：を含む。

銀および促進剤の被着は、一般的に、溶液を含んでいる担体を昇温で加熱し、担体内で液体を蒸発させ内部および外部担体表面への銀および促進剤の被着を果たすことによって成し遂げられる。加熱工程の温度は、任意の銀化合物を金属銀へ還元できるほど十分に高い。担体の含浸は、コーティング手法より効率的に銀を利用する事から、銀の被着に好ましい技術である（コーティング手法は、一般的に、担体の内部表面への実質的な銀被着を果たすことができない）。加えて、コーティングされた触媒は、機械的摩耗による銀損失をより受けやすい。

【0060】

アルミナ担体上に被着された銀および固体促進剤の量を分析するために、周知の方法を採用することができる。当業者は、これらの被着成分のいずれかの量を決定するために、例えば、物質収支を採用し得る。あるいは、被着された成分の量を決定するために、元素組成を決定するための任意の好適な分析技術、例えば、蛍光X線（XRF）などを採用してよい。

10

【0061】

当技術分野で公知のように、反応は触媒上である期間にわたって行われるため、触媒はやがて「経時劣化」と失活が始まる。これは、一般に、所望の反応を触媒するために利用可能な活性部位の数が減少するということを意味する。一般に、気相促進剤濃度を実質的に変更せずに、反応速度を増大させ活性の低下を補うために、反応温度が高められる。従来の触媒では、触媒の最適促進剤濃度は、反応温度に関して実質的に不变である（すなわち、反応温度の変化に対する最適促進剤濃度の変化は比較的小さい。そのため、触媒効率は、温度変化によってあまり損なわれず、同時に気相促進剤濃度も変化しない）ため、このアプローチが一般に許容される。しかしながら、本明細書において記載する種類の高効率触媒の場合、最適効率は温度に依存する。加えて、効率と全体的塩化効力の関係（すなわち、効率対効力曲線）は温度に依存する。さらに、反応速度は、塩化レベルの関数である。そのため、米国特許第7,193,094号に記載されているもののような特定のプロセスは反応温度および気相促進剤濃度の同時操作を利用する。しかしながら、このアプローチはプロセスの運転および制御を複雑化させ、プロセス外乱の影響を引き起こしまたは悪化させる可能性がある。

20

【0062】

全体的塩化効力の変化がある特定の値の範囲内で維持される場合には、アルキレンオキシドへの効率と効力の関係は比較的平坦であるのに対し反応速度は気相塩化レベルの変化とともに単調に変化することが分かっている。結果として、気相促進剤濃度および反応温度に交互に変更を加えて、効率に実質的に影響を及ぼすことなく活性低下を補うことができる。好ましくは、反応器入口アルキレン濃度を実質的に一定の値に保ちながら変更を加える。図2に関しては、経時劣化に伴う高効率触媒を用いたアルキレンオキシド生産プロセスを運転する簡易方法を示すフローチャートを記載している。その方法に従えば、反応器10は、初期温度T₁および初期全体的塩化効力Z₁*で運転される（工程1010）。好ましい実施形態では、T₁およびZ₁*は、所望のエチレンオキシド生産速度で最大効率を与えるように選択される。触媒経時劣化について、アルキレンオキシドの収量は、やがて減少し始める。供給速度、圧力および組成が変更されなかった場合には、反応器出口流24中のアルキレンオキシドのモル%およびアルキレンオキシドの収量は減少する。そのため、時間t₁において、全体的塩化効力は、（例えば、気相促進剤供給流14中の塩化工チルの流れを増加させることによってまたは反応器供給物中のエタンまたは他の脱塩素成分の濃度を減少させることによって）Z₁*からZ₂*まで高められ、一方で反応温度はT₁に維持され（工程1012）、好ましくは反応器供給物中のアルキレン濃度は実質的に一定の値に保たれる。Z*が変化することにより、反応速度が増大し、アルキレンオキシド収量が増加する傾向がある一方で、効率は、せいぜい、好ましくは0.5%以下、より好ましくは0.4%以下、最も好ましくは0.3%以下のわずかな低下を受けるくらいである。プロセスは、（例えば、反応器流出物アルキレンオキシド濃度のおよび/またはアルキレンオキシド収量の減少に現われるように）触媒活性のさらなる低下が観察される

30

40

50

時間 t_2 まで T_1 および Z_2^* に維持される。時間 t_2 において、反応温度 T は、(例えば、冷却回路 28 中の冷却剤の流速を低下させることによってまたは沸騰水冷却系内の蒸気ドラム圧力を増加させることによって) T_1 から T_2 まで高められ、一方で全体的触媒塩化効力は Z_2^* に維持される (工程 1014)。反応温度が上昇することにより、反応速度が増大する (アルキレンオキシド収量が増加する傾向がある) 一方で、効率は、せいぜい、好ましくは 0.5% 以下、より好ましくは 0.4% 以下、最も好ましくは 0.3% 以下のわずかな低下を受けるくらいである。

【 0063 】

プロセスが稼動し続けると、触媒は経時劣化し続ける。時間 t_3 において、触媒活性のさらなる低下が観察され、全体的塩化効力値は、 Z_2^* から Z_3^* まで高められ、一方で反応温度は T_2 に維持される (工程 1016)。この場合も、反応速度が増大すると、効率は、 t_1 において行った Z^* の変更について上に記載した量以下で低下する。活性のさらなる低下後、時間 t_3 において、反応温度は T_2 から T_3 まで高められ、一方で Z^* は Z_3^* に維持される。活性変化に応じて交互に起こる Z^* および T の処理は、一般的に、プロセス限界 (例えば、反応温度がその最大許容限界にある) に達し、所望のアルキレンオキシド収量がもはや得られなくなるまで、または効率が不経済に低くなるまで行われる。その時点において、反応器 10 は停止され、触媒は交換されるかまたは再生される。

10

【 0064 】

Z^* または T の変更の時間間隔 (すなわち、期間) (すなわち、 $t_2 - t_1$ 、 $t_3 - t_2$) 20 じは、同じであっても異なっていてもよい。加えて、それらの時間間隔は、予め選択してもよくまたは触媒活性低下を示す他のプロセス変化によって決めてよい。1つの好ましい実施形態では、反応器出口流 24 中のアルキレンオキシドの濃度および / またはアルキレンオキシドの収量を決定し、その濃度および / または収量の変化を用いて、 Z^* または T を変更する時期を決定する。その実施形態に従えば、 T および Z^* を変更する時期を決定するために用いる、観察されたアルキレンオキシド濃度変化は、好ましくは約 0.5 モル % より小さく、より好ましくは約 0.4 モル % より小さく、最も好ましくは約 0.3 モル % より小さい。 T または Z^* を変更する時期を決定するために用いる、観察されたアルキレンオキシド濃度変化は、好ましくは 0 モル % より大きく、より好ましくは約 0.1 モル % より大きく、最も好ましくは約 0.2 モル % より大きい。

20

【 0065 】

時間間隔 $t_2 - t_1$ 、 $t_3 - t_2$ などは、触媒経時劣化に基づいて選択してもよい。触媒経時劣化の1つの尺度は、質量基準でのアルキレンオキシド総生産量 (例えば、メートル法のキロトン「 $k t$ 」を用いる) を反応器 10 の触媒充填反応器容積 (例えば、立方メートル単位で) で割った値である。触媒経時劣化の別の尺度は、モル基準でのアルキレンオキシド総生産量を触媒充填反応器容積で割った値である。この実施形態に従えば、 Z^* および T の変更は、同じであっても異なっていてもよい触媒経時劣化間隔で交互順に行われる。質量基準において、 T または Z^* のいずれかを変更する時期を決定するために用いる触媒経時劣化間隔は、好ましくはアルキレンオキシド約 1.5 $k t / m^3$ 触媒より小さく、より好ましくはアルキレンオキシド約 1.0 $k t / m^3$ 触媒より小さく、さらに好ましくはアルキレンオキシド約 0.5 $k t / m^3$ 触媒より小さく、一層好ましくはアルキレンオキシド約 0.25 $k t / m^3$ 触媒より小さい。触媒経時劣化間隔は、好ましくはアルキレンオキシド約 0.05 $k t / m^3$ 触媒より大きく、アルキレンオキシド約 0.1 $k t / m^3$ 触媒、より好ましくはアルキレンオキシド約 0.2 $k t / m^3$ 触媒より大きい。ラン終了時の総触媒経時劣化は、好ましくはアルキレンオキシド約 1.0 $k t / m^3$ 触媒より少なく、より好ましくはアルキレンオキシド約 0.8 $k t / m^3$ 触媒より少なく、最も好ましくはアルキレンオキシド約 0.5 $k t / m^3$ 触媒より少ない。

30

【 0066 】

上のパラグラフでは、時間間隔は、アルキレンオキシドの累積生産量によって表している (実際の時間単位、例えば、日などではなく $k t / m^3$ の単位で報告されることが多い)。累積生産量は、標準プロセス変数から容易に計算することができる。累積生産量を計

40

50

算するためには、触媒体積、標準条件に補正を行った触媒上でのプロセスガスの流速、1パス(変換)当たりのアルキレンオキシド生産量、生産する特定のアルキレンオキシドの分子量、およびこれらの条件での運転時間を知ることが必要である。これらの変数のいくつかは、標準プロセス変動、または反応器運転条件の意図的变化のいずれかによって経時に変化し得るため、一連の比較的短い期間(その期間中、条件は基本的に一定である(例えば、1時間など))についての累積生産量を計算し、その後、これらの短い期間それについての累積生産量を合計して、総累積生産量を得ることが一般的である。

【0067】

図2に記載した Z^* およびTの変化は、一般的に、アルキレンオキシドの望ましい収量(および/または流出物濃度)を得るのに必要な程度に反応速度を増大するのに十分な大きさのものである。 Z^* およびTの増分は、様々な時間間隔 $t_2 - t_1$ 、 $t_3 - t_2$ などにおいて同じであっても異なっていてもよい。どちらの変数の変更も、ステップ変化として行ってよく、時間または触媒経時劣化に対して線形または非線形であってもよい。しかしながら、任意の間隔における Z^* の変化の大きさは、好ましくは約5より小さく、より好ましくは約3より小さく、一層好ましくは約2より小さく、さらに好ましくは約1より小さく、最も好ましくは約0.5以下である。任意の間隔における反応温度の変化の大きさは、好ましくは約1.5より小さく、より好ましくは約1.0より小さく、最も好ましくは約5より小さい。アルキレンオキシドについてのプロセスの効率は、好ましくは85.7%より高い。ラン効率の最後は、好ましくは約80%以上である。触媒のラン中、反応器出口流24中のアルキレンオキシドの濃度は、好ましくは少なくとも約1.0モル%、より好ましくは少なくとも約1.5モル%、最も好ましくは少なくとも約2.0モル%である。反応器生成物流24中のアルキレンオキシドの濃度は、好ましくは約6.0モル%以下、より好ましくは約4.0モル%以下である。

10

20

30

40

【0068】

図3に関しては、高効率触媒上でエチレン、酸素および塩化工チル気相促進剤を反応させることによってエチレンオキシドを生産する簡易方法の典型的例示が提供されている。上のグラフは全体的塩化効力、 Z^* であり、下のグラフは反応温度である。触媒は、これまでに記載した種類の高効率の、レニウムにより促進される銀触媒である。x軸は、エチレンオキシドの累積生産量を触媒体積で割った値(単位 $k\ t / m^3$)として表される触媒の経時劣化を表している。

【0069】

図に示されるように、新しい触媒が提供され、反応は初期に温度230および全体的塩化効力値、 $Z^* 3.0$ で行われる。1つの実施形態では、初期条件は、エチレンオキシドへの効率が所望のエチレンオキシド生産速度で最大である最適の条件を与えるように選択される。触媒によってエチレンオキシド約 $0.21\ k\ t / m^3$ 触媒が生産されると、エチレンオキシド収量(および/または流出物エチレンオキシド濃度)の減少が観察され、 Z^* は3.0から3.5まで高められる一方で、反応温度は230に保たれ、反応器入口エチレン濃度は一定に保たれる。この変更によって、エチレンオキシドの収量はもとに戻るが、 Z^* はその最適(効率を最大にする)値からわずかに離れる。しかし、 Z^* を操作する範囲から、効率変化は比較的小さい。

【0070】

さらなる期間が経過すると、触媒はさらにエチレンオキシド $0.21\ k\ t / m^3$ 触媒で経時劣化し、エチレンオキシド収量および/または流出物エチレンオキシド濃度の減少が観察される。この時点において、反応温度は約230から約233.5まで高められ、それによってエチレンオキシド収量はもとに戻る。この変更によって、効率と Z^* の関係は、 Z^* がその最適値であるかまたはその最適値をわずかに下回るようになる。しかしながら、 Z^* を操作する範囲から、この場合も効率変化は比較的小さい。

【0071】

図3に示されるように、反応温度および Z^* を交互に変更するプロセスは、触媒がエチレンオキシド約 $3.2\ k\ t / m^3$ 触媒でランの終わりに達するまで継続する。図3が示す

50

とおり、 Z^* は7回の変更が行われ、各変更は約0.5のステップ変化を含む。同様に、反応温度は7回の変更が行われ、各変更は約3.5のステップ変化を含む。図3では、交互の変更は一定の触媒経時劣化増分（すなわち、エチレンオキシド約0.21 k t / m³）で行われ、反応温度ステップおよび Z^* ステップの大きさは、ランを通じて一定である。しかしながら、触媒経時劣化増分は、ステップ変化の大きさと同様に変更してよい。加えて、図3では Z^* を最初に変更しているが、代わりに反応温度を最初に変更することもできた。

【0072】

図3では、 Z^* および反応温度を交互に変更することはステップ変化として行われている。しかしながら、それらの変更は、動的に異なる方法で（例えば、時間および/または触媒経時劣化に対して Z^* および反応温度を線形的に変更することによってあるいは時間および/または触媒経時劣化に対してそれらを非線形的に変更することによってなど）より漸進的に行ってよい。図4に関しては、 Z^* および反応温度を交互に変更する別の方法を示している。図4では、上のグラフは Z^* であり、下のグラフは反応温度である。図3の方法と同じように、反応器10では新しい触媒を用い、初期反応条件は、所望のエチレンオキシド収量で最大効率を与えるように選択される。触媒がエチレンオキシド約0.21 k t / m³触媒に経時劣化すると、エチレンオキシド収量の減少が観察される。この時点において、 Z^* は（例えば、気相促進剤供給流14中の塩化エチルの流速を増大させることによってまたは反応器供給物中のエタンまたは他の脱塩素成分の濃度を減少させることによって）触媒経時劣化とともに線形的に変化するように漸進的に高められ、一方で反応温度はその初期値230に一定に保たれる。アルキレンの濃度は、好ましくは実質的に一定の値に保たれる。 Z^* の最初の変更は、約0.5であり、エチレンオキシド約0.21 k t / m³触媒の触媒経時劣化期間にわたって行われ、傾き（ Z^* / 経時劣化）約2.4 m³触媒 / k t エチレンオキシドを与える。

10

20

20

30

40

50

【0073】

一度エチレンオキシド約0.42 k t / m³触媒の触媒経時劣化に達すると、反応温度はエチレンオキシド約0.21 k t / m³触媒の触媒経時劣化期間にわたって230から約233.5まで高められ、一方で Z^* は約3.5に一定に保たれ、傾き（T / 経時劣化）約16.7 * m³触媒 / k t エチレンオキシドを与える。その時点において、 Z^* はエチレンオキシド0.21 k t / m³触媒の期間にわたってさらに0.5高められ、一方で反応温度は約233.5に一定に保たれる。そのプロセスは、触媒が約3.2 k t / m³でランの終わりに達するまで継続される。図4では、一度一方の変数（Tまたは Z^* ）の変更が完了したら、もう一方の変数の増加が実質的に同時に開始される。しかしながら、そのプロセスは、 Z^* も反応温度も変数の変更開始間の一時期に変更されないように行うことができた。加えて、両方の変数の変化の割合、または各変化の全体的程度は、変更の間隔同様に触媒ラン中に変更することができた。

【0074】

これまでに論じたように、有機塩化物気相促進剤に加えて、レドックス半反応対の少なくとも1種の効率向上性構成員を生み出すことが可能な1種以上の気体状成分を、気相促進剤として採用してよい。ある特定の好ましい実施形態では、窒素含有気相促進剤と有機塩化物気相促進剤の両方を使用する。

【0075】

特定の理論に縛られるものではないが、気体状窒素含有促進剤は、気体状塩素含有促進剤、固体触媒および他の原材料、例えば、アルキレンおよび酸素などとともに反応器に導入される場合に、触媒の効率に直接影響を及ぼす触媒表面上の窒素含有種の量に作用することによって触媒の全体的性能を向上させると考えられる。これまでに記述したように、塩素含有種も効率を向上させる。両方の種は、効率および/または活性および/または安定性に対する促進効果、反応部位の遮断、ならびに系に存在する様々な種間での二次反応の促進または阻害の間のバランスによって決定される最適濃度を有する。しかしながら、加えて、これらの二次反応の存在によって、気体状窒素含有促進剤の最適量と、レドック

ス半反応対の一員である効率向上性塩を含んでなる触媒用の塩素含有促進剤との間の相関関係がもたらされると考えられる。よって、窒素含有気相促進剤と有機塩化物気相促進剤の体積比は、与えられた系の性能に大きな影響を与え得ることが見出されている。さらに、気体状促進剤の有效量（エチレンオキシド作製プロセス中に触媒における反応に実際に関与する量）は、必ずしも入口供給物に導入される促進剤の実際の量と同じではない。例えば、窒素含有効率向上性気相促進剤の有效量は、圧力、二酸化炭素の量、運転温度および触媒経時劣化などの触媒特性に依存する。加えて、気体状促進剤として使用し得る異なる化合物は異なるレベルの効力を有する。

【0076】

特定の気体状窒素含有促進剤の効力は、触媒においてレドックス半反応対の活性窒素および酸素含有構成員を生み出すその能力によって決定される。結果として、プロセスにおいて使用されるべき気体状促進剤の効力を実験的に決定することが好ましい。窒素含有効率向上性気体状促進剤の場合、一酸化窒素（NO）を標準化合物として使用し、それに対して他の窒素含有化合物の相対的効力を測定する。反応器圧力もまた、窒素含有促進剤の効力に影響を与え、そのため、反応器圧力も考慮に入れる必要がある。窒素含有促進剤の全体的効力の尺度として、変数 N^* :

$$(3) N^* = \text{一酸化窒素当量 (ppmv)} \times (P_{\text{inlet}} / 2300 \text{ kPa})$$

（式中、 P_{inlet} はキロパスカル単位での反応器入口における絶対圧力である。

を定義し得る。

【0077】

NOが、反応器入口中に存在する唯一の気体状窒素含有促進剤である場合には、 N^* は、ppmv 単位での入口 NO 濃度にキロパスカル単位での入口圧力（絶対圧力）を乗じ、2300 kPa で割った値である。別の窒素含有促進剤を単独でまたは NO とともに使用する場合には、一酸化窒素当量は、ppmv 単位での NO 濃度と他の気体状窒素含有促進剤の濃度（NO と比べて促進剤としてのその効力に対して補正した）を加えた値 × キロパスカル単位での入口圧力（絶対圧力）を 2300 kPa で割った値である。非 NO 促進剤の相対的効力は、NO を他の促進剤と置き換え、NO によってもたらされる触媒性能の同じレベルを得るのに必要な濃度を決定することによって実験的に測定することができる。さらなる例示として、1 ppmv NO によってもたらされる触媒性能に関して同等の効力を実現するのに必要な、反応器入口における NH₃ の濃度が 1.5 ppmv である場合には、1 ppmv NH₃ に対する一酸化窒素当量は 0.67 ppmv NO であろう。1 ppmv NH₃ および 1 ppmv NO の仮定の供給物では、 N^* は、(1 + 0.67 ppmv) × キロパスカル単位での入口圧力（絶対圧力）を 2300 kPa で割った値であろう。相対的効力は供給物中の他のガスの濃度や温度に多少依存し得ることから、気体状窒素含有促進剤の相対的効力を決定する際には、エチレンオキシドを作製するためのプロセスにおいて用いるものと同じ入口条件を用いることが必要である。

【0078】

Z^* は、供給ガス中に存在する特定の炭化水素の濃度に依存しているが、一方 N^* は特定の範囲内において反応器中の炭化水素種の濃度には依存しない。特定の理論に縛られるものではないが、炭化水素種は、触媒表面上に存在する塩素含有種の除去におけるそれらの効力と比べて、触媒表面上に存在する窒素含有種の除去においては効果が低いと考えられる。

【0079】

有機塩化物および窒素含有気相促進剤の両方を使用する場合には、両方の気体状促進剤の入口濃度を最適化することが好ましい。濃度は、以下の触媒性能尺度の 1 以上を最適化するように選択することができる：効率、活性（温度）、効率経時劣化または活性（温度）経時劣化。よって、ユーザーにとって最大の価値を有する触媒性能の側面によっていくつかの最適量が存在し得る。触媒の最適性能は、両方の気体状促進剤濃度に依存することが見出されている、すなわち、いくつかの促進剤組合せは、他のものよりずっと高い効率、活性、またはより遅い経時劣化をもたらす。好ましい実施形態では、 N^* / Z^* の比率は

10

20

30

40

50

約 1 以下である。しかしながら、平均二酸化炭素濃度約 1 % 未満の寿命初期の触媒の場合、約 0.1 ~ 約 0.6 の範囲に及ぶ N^*/Z^* が、特に触媒の高絶対効率および低い効率経時劣化のために好ましい。触媒 1 立方フィート当たり 70,000 ポンドを上回るエチレンオキシド (1.1 k t / m³) を生産した古くなった触媒の場合、約 0.4 ~ 約 1.0 の N^*/Z^* 比率が、高効率およびより低い効率経時劣化のために好ましい。

【 0 0 8 0 】

図 2 の実施形態の改良型では、 N^*/Z^* の比率は、前述の考慮すべき事柄に基づいて選択され、 Z^* は高められるがその比率は維持される。よって、1 つの実施において、 N^*/Z^* の予め選択された比率を選択し、その値を用いて反応器 10 中への窒素含有促進剤の濃度（および流速）を決定する。次いで、 N^* を初期値、 N_1^* に設定し、それによって、 N_1^*/Z_1^* が予め選択された比率（例えば、1.0）に等しいようにする。工程 1012 では、 Z^* を Z_1^* から Z_2^* へ変更する。結果として、 N^* を、その後、 N_2^* に変更し、それによって、 $N_2^*/Z_2^* = N_1^*/Z_1^*$ = 予め選択された比率とする。 N^* は、予め選択された比率を維持するために、 Z^* のその後の調整と対応してさらに調整する。これまでに述べたように、 N^*/Z^* の予め選択された比率は、必要に応じて、反応器ラン中に調整してもよい。しかしながら、一般的に、 Z^* の変更は、ある予め選択された比率を達成するための N^* の対応する変更を伴うであろう。

10

【 0 0 8 1 】

本明細書において記載する方法は、開ループまたは閉ループプロセスに使用することができる。図 1 に示す、閉ループ系の一例では、制御装置 26 が提供され、この制御装置は、反応器出口流 24 における流出物濃度分析器 27、反応器供給物濃度分析器 42、オレフィン供給流量計 40、気相促進剤供給流量計 44 および純生産物流量計 52 からインプットを受ける。制御装置 26 は、コンピューターによる制御システムにより実行されるとが好ましく、この制御装置は、CPU およびメモリーを備え、さらに制御弁 30 および 38 を調整するために最後に用いられるアウトプットも含む。受けたインプットに基づいて、制御装置 26 は、反応器流出物 24 中のアルキレンオキシドのモル% および反応器供給物 22 についての全体的塩化効力（例えば、 Z^* ）を決定する。

20

【 0 0 8 2 】

制御装置 26 は、分析器 42 から反応器供給流 22 中の塩化工チル、塩化ビニルおよび二塩化工チレンなどの塩素化炭化水素の濃度データだけでなく、反応器供給流中のエチレン、エタンおよび任意の他の非塩素化炭化水素の濃度データも受ける。濃度データは、その後、全体的塩化効力（例えば、 Z^* ）を計算するために用いられる。制御装置 26 はまた、反応器流出物 24 中のアルキレンオキシドのモル% および / またはアルキレンオキシドの収量についてユーザーが入力した設定値も受けることができる。ユーザーが入力した設定値および分析器 27 からのデータに基づいて、制御装置 26 は、流出物 24 中のアルキレンオキシドの濃度および / またはアルキレンオキシドの収量が、ユーザーが入力した設定値の所定の範囲内であるかどうかを判定する。アルキレンオキシド濃度および / または収量が所定の範囲からはずれているときには、制御装置 26 は、これまでに記載した交互様式で（ Z^* を変更するために）反応温度または気相促進剤の流速を調整する。気相促進剤の流速を調整するために、制御装置 26 は、気相促進剤流量制御装置 36 の設定値をリセットする。この流量制御装置は、流量計 44 から流量データを受け、制御弁 38 を操作して流量を制御する。反応温度を調整するために、制御装置 26 は、反応温度制御装置 34 の設定値を調整する。反応温度制御装置 34 は、反応器熱電対から温度信号を受け、冷却剤流量制御装置 32 の設定値（または沸騰水冷却系内の蒸気ドラム圧力制御装置の設定値）をリセットするアウトプットを与える。冷却剤流量制御装置 32 は、流量計 31 から冷却剤流量データを受け、冷却剤制御弁 30 を調整して冷却剤流速を変更し温度変化をもたらす。

30

【 0 0 8 3 】

図 1 に示されるように、分析器制御装置 50 は、反応器供給物 22 中のオレフィン濃度を調節するために準備してよい。例示した例では、分析器制御装置 50 は、分析器 42 か

40

50

ら組成データを受け、反応器供給物22中のオレフィンの量を示す。分析器制御装置50（これは反応器供給流22中のオレフィン濃度についてユーザーが入力した設定値を有する場合もある）は、その後、流量制御装置51の設定値をリセットする。この流量制御装置は、流量計40から流量データを受け、制御弁12を操作して新しいオレフィン供給物の流量を制御する。分析器制御装置19は、分析器42（または独立した分析器）から組成データを受け、反応器供給物22中の酸素の量を示す。分析器制御装置19は、その後、酸素流量制御装置17（これは空気流量制御装置である場合もある）の設定値をリセットする。この流量制御装置は、酸素流量計21からデータを受ける。制御装置17、19、32、34、36および50は、アナログ式であってもデジタル式であってもよく、コンピューターによる分散制御システムにより実行され得る。例示した制御方式は、単に典型的なものに過ぎず、本発明の範囲を限定するものではない。

10

【0084】

本明細書において使用する方法は、制御装置26により使用する磁気ディスクまたはコンピューターハードドライブなどのコンピューター可読媒体に保存されている一連のコンピューター可読命令において具体化し得る。制御装置26は、複数の方法で実行し得るが、コンピューター制御システムの使用が好ましい。

【実施例】

【0085】

実施例1

実験用管型反応器に、高効率の、レニウムにより促進される銀触媒を充填し、その触媒を運転の100～135日の間に経時劣化させる。エチレン、酸素および塩化工チルを含んでなる供給物をその反応器に供給し、反応器流出物中のエチレンオキシドの濃度を決定する。さらに詳しくは、0.75gの30～50メッシュの、レニウムにより促進される高効率触媒を、3.05mm内径ステンレス鋼管を備えた極小反応器に詰め込む。反応器は、初期に以下の1日平均反応器入口組成で運転する：8.8±0.1モル%O₂、34.3±0.3モル%C₂H₄、0.61±0.1モル%C₂H₆、1.51±0.02モル%C O₂、残りN₂。1日平均反応器圧力は1345±20kPa（絶対圧力）であり、供給混合物流速は157.4±0.8sccm（Standard cc per minute）（0および1気圧での参考値）である。

20

【0086】

対応するZ^{*}は、5.9±0.2ppmv塩化工チルにおいて6.1±0.2である。効率（効率）および流出物中のエチレンオキシドの濃度に対する、全体的塩化効率（Z^{*}）および反応温度を交互に変更することの効果を観察する。効率は、入口および出口のエチレン濃度ならびにエチレンオキシド濃度を測定し、これらの値を用いてエチレンオキシドへ変換されたエチレンの割合を計算することによって決定することができる。しかしながら、ある特定の商業的方法では、エチレン消費の直接測定値を正確に得ることが難しい場合がある。そのため、次の方法では、エチレンオキシドおよび二酸化炭素の量の増加を用いて、消費されたエチレンの量を間接的に決定する。

30

【0087】

エチレンオキシドの気相生産では、反応の化学量論により生成されたエチレンオキシドの各モルに対して総モル数に損失がある。この損失を計上するために、「シュリンク係数(shrink factor)」(SF)を以下のとおり計算する。

40

$$(4) SF = (200 + \% EO_{入口}) / (200 + \% EO_{出口})$$

【0088】

（式中、「% EO入口」は、反応器入口におけるエチレンオキシドのモル%であり、「% EO出口」は、反応器出口におけるエチレンオキシドのモル%である）。シュリンク係数に基づいて、エチレンオキシド濃度（EO）の変化を以下のとおり計算する。

$$(5) EO = SF^* (\% EO_{出口}) - \% EO_{入口}$$

【0089】

二酸化炭素濃度の変化は以下のとおり計算する。

50

$$(6) CO_2 = SF^* (\% CO_2 \text{出口}) - \% CO_2 \text{入口}$$

(式中、「% CO₂出口」は、反応器出口における CO₂のモル%であり、「% CO₂入口」は、反応器入口における CO₂のモル%である)。次いで、効率を以下のとおり計算する。

$$(7) \text{効率} = [EO / (EO + 0.5^* CO_2)] * 100$$

【0090】

式(7)の分母は、生成されたエチレンオキシドの各モルが消費されたエチレンの1モルに相当し、一方、生成された二酸化炭素の各モルが消費されたエチレンの0.5モルに相当するという事実を反映している。よって、式(7)の分母は、消費されたエチレンの量を事実上表し、分子は生成されたエチレンオキシドの量を事実上表している。

10

【0091】

図5Aは、反応温度(上のグラフ、左のスケール)および入口Z^{*}(下のグラフ、右のスケール)を触媒経時劣化の関数として示し、触媒経時劣化は触媒運転日数によって表している。図5Bは、図5Aに示した反応温度およびZ^{*}値についての効率データ(上のグラフ、左のスケール)および反応器流出物中のエチレンオキシドのモル%(下のグラフ、右のスケール)を示している。図5Aおよび図5Bに示されるように、運転の(すなわち、触媒経時劣化100日~105日から)最初の5日間では、反応温度は約244~245であり、全体的塩化効力値、Z^{*}は、約6.0~6.4である。この時点において、反応器流出物中のエチレンオキシドの濃度は、約1.3~1.35モル%であり、一方、効率は、約88.5%~約88.8%である。

20

【0092】

107日頃に、反応温度は約5上昇する一方で、Z^{*}は実質的に一定のままである。結果として、反応器流出物中のエチレンオキシドの濃度は約1.5モル%まで増加する。効率は、約88.0~88.4%の間まで少し低下している。採用したZ^{*}値の範囲のZ^{*}に対する効率の応答が比較的平坦であることから、効率の低下は小さい。よって、反応温度の上昇によりエチレンオキシドの収量は増加するが、効率に対して及ぼす影響はわずかである。

20

【0093】

図5Bに示されるように、触媒は経時劣化し続けるため、反応器流出物中のエチレンオキシドの濃度および/またはエチレンオキシド収量は低下し始め、最終的には132日頃に約1.3モル%の値に達する。反応速度を増大させるために、全体的塩化効力値Z^{*}を約7.0まで高めている(図5A)が、一方、反応器入口エチレン濃度は一定に保っている。結果として、反応器流出物中のエチレンオキシドの濃度は約1.42モル%まで増加する。その変更の結果として触媒効率は約89%まで少し高まる。反応器流出物中のエチレンオキシド濃度(またはエチレンオキシド収量)が減少しさらなる調整が必要になるまで(その時点において反応温度を再び上昇させる)、反応器を新たな温度およびZ^{*}で運転する。この実施例は、反応温度および全体的塩化効力を交互様式で変更して、実質的な効率損失を回避しながら望ましいエチレンオキシド収量を達成することができることを示している。

30

【0094】

実施例2

パイロットプラント用管型反応器に、高効率の、レニウムにより促進される銀触媒を充填する。エチレン、塩化工チルおよび酸素を含んでなる供給物を反応器に供給する。定常状態の運転に達した後、供給物組成は: 8.5モル% O₂、1.5モル% CO₂、4.0モル% C₂H₄、0.6モル% C₂H₆、2.5 ppmv 塩化工チル、残りN₂である。対応する全体的塩化効力値Z^{*}は2.5である。反応器入口圧力は295 psigである。反応温度(入口冷却剤温度で測定)は231であり、入口ガスの1時間当たりの空間速度は5400時間⁻¹である。温度、気相促進剤濃度(入口ECL)、流出物エチレンオキシド濃度、EO(上に定義したとおりである)および効率データは、後の3つの触媒経時劣化間隔(表1の「稼動日数」欄に表している)で収集する。効率値は、上に示した式(4)

40

50

～(7)に基づいて計算している。

【0095】

【表1】

表1

稼動日数	T (°C)	入口ECL ppmv	△EO	効率%
			(モル%)	
平均	29～34	231.0	2.5	87.5
標準偏差		0.1	0.2	0.3
平均	38～43	231.0	2.8	87.4
標準偏差		0.1	0.2	0.2
平均	51～53	233.5	2.8	87.3
標準偏差		0.1	0.2	0.3

10

20

30

40

50

【0096】

第1の運転期間(29～34日)では、エチレンオキシドの流出物濃度は2.17モル%まで低下し、2.2モル%の目標をわずかに下回っている。35日から37日まで、活性低下が観察される。結果として、第2の運転期間では、供給物中の塩化工チルの濃度を2.5ppmvから2.8ppmvまで増加させることによって、全体的塩化効力は高められるが、一方、反応温度は231に一定に保たれる。この変化により流出物中のエチレンオキシド濃度は約2.21モル%まで増加し、効率のわずかな低下がもたらされる(約0.1%)。活性低下は44～50日の間に観察される。そのため、第3の運転期間では、反応温度が約233.5まで高められるが、一方、塩化工チルの濃度は2.8ppmvに一定に保たれる。この場合も、触媒生産性は基本的に一定値に維持され、効率の損失はほとんどない。商業プラントでは、エチレンオキシド生産速度の2%の相対変動が許容されると考えられる。

【0097】

比較例

この実施例では、最適全体的塩化効力値、 Z^* に対する経時劣化の影響を実証する。オートクレーブ反応器に、70mlの高効率の、レニウムにより促進される銀触媒を充填する。この触媒は、34.17% Ag、469ppm Cs、301ppm Re、103ppm SO₄および117ppm Mnを含んでなる。初期反応器供給物組成は、30モル%C₂H₄、8モル%O₂、3モル%CO₂、0.9モル%C₂H₆であり、初期全体的塩化効力値 Z^* は4である。反応温度は275psig(1997kPa)であり、反応温度は240である。ガスの1時間当たりの空間速度は6400時間⁻¹である。3日の試運転期間の後、 Z^* の影響を評価するために、塩化工チル濃度を調整する。

【0098】

図6Aは、効率(上のグラフ、左のスケール)および Z^* データ(下のグラフ、右のスケール)を触媒経時劣化の関数として示している。図6Bは、プロセスについての流出物エチレンオキシド濃度(上のグラフ、左のスケール)および Z^* データ(下のグラフ、右のスケール)を示している。9日目に、全体的塩化効力値、 Z^* を(一定の温度で)約3.5から約2.5へ変更し、その結果、効率の約2%の増加が生じている。 Z^* の低下に伴って効率が増加するという事実により、3.5の Z^* は、触媒ランの初期においてその効率を最大にする値を上回っていることが分かる。しかしながら、ランが続くと、触媒は経時劣化し続ける。24日目に、 Z^* を高めてその初期値約3.5に戻す。しかしながら、効率は実質的に一定のままであり、 $Z^* = 3.5$ が触媒ランの後半で効率を最大にする値であることが分かる。よって、最適全体的塩化効力は触媒経時劣化に依存しているが、本明細書において記載する方法は、この経時劣化依存を補い、触媒をその真の運転最適条件により近く維持する。

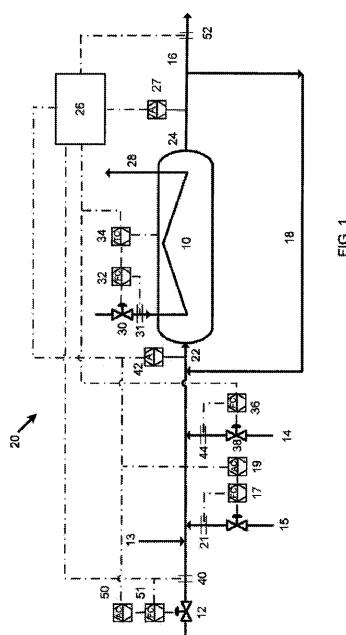
50

【 0 0 9 9 】

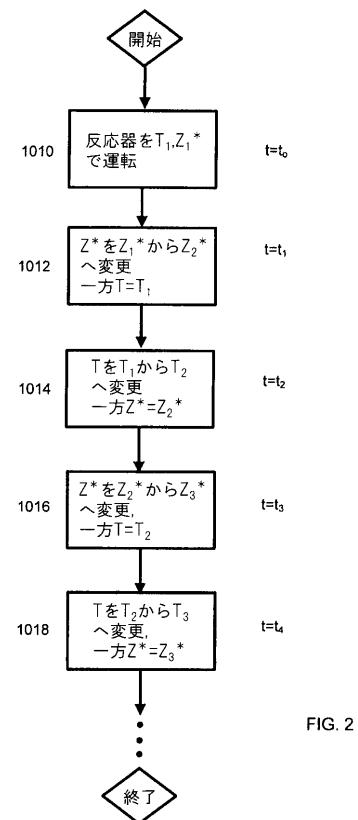
上記の記載は、本発明の方法およびシステムの典型的な実施形態を例示し記載するためだけに示した。それは網羅するものではなくまたは本発明を開示する任意の正確な形態に限定するものでもない。本発明の範囲を逸脱することなく、様々な変更を加えることができ、その要素の代わりに等価物を用いることができる。従って、本発明は、本発明を実施するために考えられる最良の形態として開示された特定の実施形態に限定されず、本発明は、特許請求の範囲の範囲に入る全ての実施形態を含むものとする。本発明は、その精神または範囲を逸脱することなく、具体的に説明し例示するものとは別な方法で実施することができる。本発明の範囲は、以下の特許請求の範囲によってのみ限定される。

10

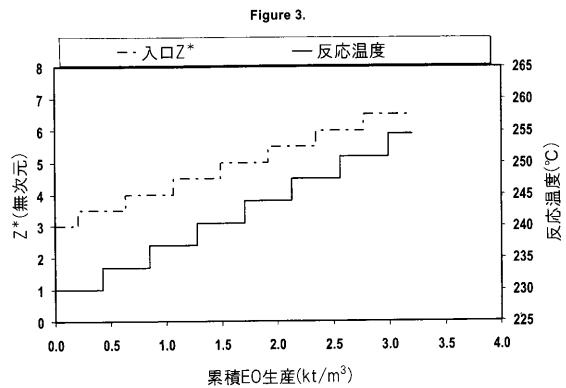
〔 図 1 〕



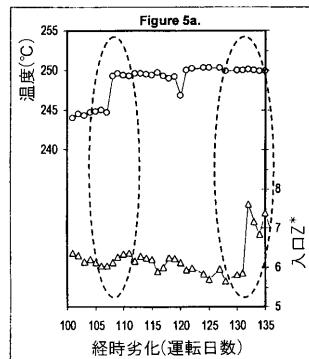
【図2】



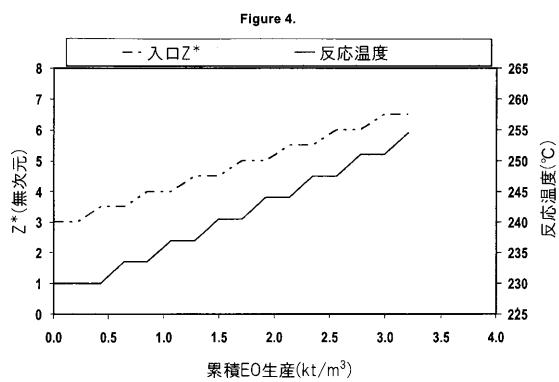
【図3】



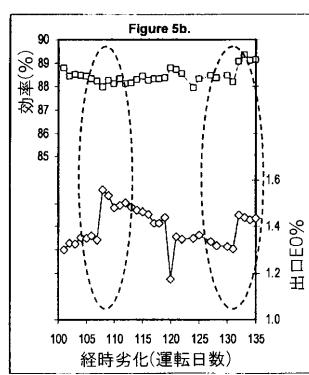
【図5 A】



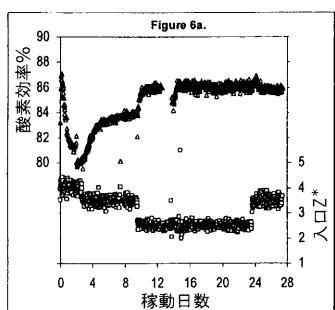
【図4】



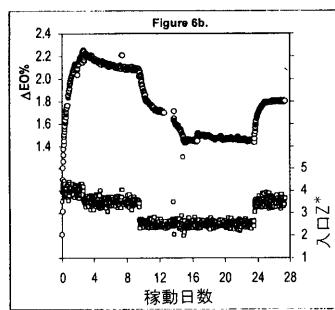
【図5 B】



【図6 A】



【図6 B】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2010/031668															
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07D301/10 ADD.																	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D																	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																	
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">WO 2005/035513 A1 (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC [US]; ZHANG LIPING [US]; SOO HWAILI [US]; S) 21 April 2005 (2005-04-21) the whole document</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-20</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 2004/198993 A1 (MATUSZ MAREK [US] ET AL) 7 October 2004 (2004-10-07) the whole document</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-20</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">CA 1 286 687 C (UNION CARBIDE CORP [US]) 23 July 1991 (1991-07-23) the whole document</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-20</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 5 770 746 A (COOKER BERNARD [US] ET AL) 23 June 1998 (1998-06-23) the whole document</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-20</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 2005/035513 A1 (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC [US]; ZHANG LIPING [US]; SOO HWAILI [US]; S) 21 April 2005 (2005-04-21) the whole document	1-20	X	US 2004/198993 A1 (MATUSZ MAREK [US] ET AL) 7 October 2004 (2004-10-07) the whole document	1-20	X	CA 1 286 687 C (UNION CARBIDE CORP [US]) 23 July 1991 (1991-07-23) the whole document	1-20	X	US 5 770 746 A (COOKER BERNARD [US] ET AL) 23 June 1998 (1998-06-23) the whole document	1-20
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	WO 2005/035513 A1 (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC [US]; ZHANG LIPING [US]; SOO HWAILI [US]; S) 21 April 2005 (2005-04-21) the whole document	1-20															
X	US 2004/198993 A1 (MATUSZ MAREK [US] ET AL) 7 October 2004 (2004-10-07) the whole document	1-20															
X	CA 1 286 687 C (UNION CARBIDE CORP [US]) 23 July 1991 (1991-07-23) the whole document	1-20															
X	US 5 770 746 A (COOKER BERNARD [US] ET AL) 23 June 1998 (1998-06-23) the whole document	1-20															
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.															
* Special categories of cited documents: . "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the International filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed																	
"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family																	
Date of the actual completion of the international search 8 July 2010		Date of mailing of the international search report 15/07/2010															
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gavriliu, Daniela															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2010/031668

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005035513	A1	21-04-2005	BR PI0414766 A CA 2540563 A1 CN 1860109 A EP 1670776 A1 RU 2360908 C2 US 2007032670 A1	28-11-2006 21-04-2005 08-11-2006 21-06-2006 10-07-2009 08-02-2007
US 2004198993	A1	07-10-2004	NONE	
CA 1286687	C	23-07-1991	NONE	
US 5770746	A	23-06-1998	AU 8018998 A BR 9810264 A CA 2286977 A1 CN 1260788 A DE 69805067 D1 DE 69805067 T2 WO 9858920 A1 EP 0989976 A1 ES 2175722 T3 JP 2002504911 T	04-01-1999 12-09-2000 30-12-1998 19-07-2000 29-05-2002 12-12-2002 30-12-1998 05-04-2000 16-11-2002 12-02-2002

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,S,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 リッピン チャン

アメリカ合衆国, テキサス 77566, レイク ジャクソン, アロー・ヘッド ドライブ 306

(72)発明者 フワイリ スー

アメリカ合衆国, ウエストバージニア 25314, チャールストン, イースト リッジ ロード 116

(72)発明者 ウィリアム ヘンストック

アメリカ合衆国, ウエストバージニア 25314, チャールストン, スプリング ロード 903

F ターム(参考) 4C048 AA01 BB01 CC01 XX02 XX05

4H039 CA63 CC40