

公告本

408034

申請日期	87.12.14
案 號	87120768
類 別	B01J 23/66, C01D 301/10

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

408034

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	用於生產環氧乙烷的銀觸媒、其製法及生產環氧乙烷的方法
	英 文	Silver Catalyst for Production of Ethylene Oxide, Method for Production thereof, and Method for Production of Ethylene Oxide
二、發明 創作人	姓 名	桐木 正晴 高田 旬
	國 籍	日本
	住、居所	日本國神奈川縣藤澤市善行團地5-10-504 日本國神奈川縣橫濱市旭區今宿西町215-5
三、申請人	姓 名 (名稱)	日本觸媒股份有限公司
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市中央區高麗橋4丁目1番1號
	代 表 人 姓 名	會田 健二

裝

訂

線

408034

(由本局填寫)

承辦人代碼：

A6

大類：

B6

IPC分類：

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期：12/16/1997案號：9-345978，☒有 ☐無主張優先權
 日本 12/16/1997 9-345979 v

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(3)

(2000 年 4 月修正)

性、選擇率及使用壽命之銀觸媒，並使得能在一長時間高選擇率下生產環氧乙烷。

本發明之另一個目的是提供一種用於製備上述銀觸媒之方法。

本發明之更另一個目的是在提供一種利用上述銀觸媒來生產環氧乙烷之方法。

發明要旨

前述目的之達成係藉由一銀觸媒來達成，而該觸媒被意欲用於乙烯之氣相氧化反應生產環氧乙烷，該反應在下述條件下自反應開始起至 240 小時之期間後，氧黏附於觸媒上之量總共不多於每莫耳銀之 2 莫耳 %。

(氣相氧化反應之條件)

反應管：由不銹鋼製成，其內徑被測知為 25 mm 而長度為 6000 mm

觸媒裝載量：2.2 升

反應壓力：15 kg/cm²G

反應溫度：達到乙烯轉化率為 11 莫耳 % 所需之溫度

進給氣之組成：2 體積 % 之乙烯，8 體積 % 之氧氣，7 體積 % 之二氧化碳，0.1 體積 % 之乙烷，2.0 ppm 之二氯乙烷以及至少一選自由甲烷、氮氣及氬氣之惰性氣體

氣體之氣體每小時空間速度：6500 hr⁻¹

上述目的之達成係藉由製備一用於生產環氧乙烷之觸媒的方法來完成，而該方法包含將一其上具有銀沈積之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 ()

發明領域

本發明關於一種用於生產環氧乙烷的銀觸媒、一種用於生產該觸媒之方法、以及一種用於生產環氧乙烷之方法。特別地關於一種具有優異觸媒活性、選擇率、使用壽命以及能在長時間高選擇率下生產環氧乙烷的銀觸媒、一種用於生產該觸媒之方法、以及利用此銀觸媒生產環氧乙烷的方法。

相關技藝之描述

利用在一銀觸媒存在下與一含氧分子氣體進行乙烯之催化氣相氧化反應來生產環氧乙烷被廣泛以一商業化規模加以實施。關於被用於催化氣相氧化反應的該銀觸媒，有以觸媒覆蓋載體，利用在載體上沈積觸媒，及在其中使用反應促進劑的許多發明被申請專利。

雖然，該銀觸媒提出至今已被改良而有高程度之選擇率，但因為依照環氧乙烷之生產規模，即使選擇率增加 1% 亦具一高經濟效益，而這使得發展一具更高選擇率之銀觸媒仍有其需求性。同樣地，對於銀觸媒使用壽命或耐久性之改善亦具有高度商業意義。

銀觸媒效率變質之機制並未被完全闡明。能有效地改善銀觸媒使用壽命之方法亦未見諸於已知技藝。

在環氧乙烷商業化規模之生產中，係利用在一銀觸媒存在下，與一含氧分子氣體，進行乙烯之催化氣相氧化反應 (catalytic vapor phase oxidation)。習慣上為了達到改

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

善選擇率之目的，會在一反應區中導入一例如氣相有機氯化物之進給氣體(例如二氯乙烯)，其量一般約介於 0.1 至 10 ppm 之範圍。然而，在實行之現況上，此類有機氯化物使用之延長，會使得該觸媒功能下降，並終而縮短該觸媒之使用壽命。

發明人針對此造成變質之問題努力研究，雖然對其中機制明白闡述仍有不足，但業已顯示出該反應氣體中有機氯化物黏著或吸附至該觸媒上會使該觸媒變劣。本發明因此一理解而更完善。

進一步會發現，該氯之黏著或吸附於上述觸媒能藉由將該觸媒表面經一有機氮化物處理而有效地被防止。此一理解使本發明更加完善。

在將一載體浸漬於一銀化物溶液，因而在該載體上形成銀沈積而製備觸媒之程序中，實施一有機胺[例如，乙醇胺、1,3-二胺丙烷(1,3-propanediamine)、乙二胺(ethylenediamine)、或醯胺]之使用，已是公知之技術(如 US-A-4769358、JP-A-47-11467、JP-B-59-29291、JP-B-05-29501、JP-A-62-114654 等所揭示)

然而，藉由利用這些實施所得之觸媒，要在銀化物溶液中要求該有機胺之導入是不利的。當該載體經浸漬而被乾燥煅燒時，在完成觸媒中該有機胺會裂解、揮發、未留下殘餘物。因此，經討論得知，該等實施是不能有效地防止該觸媒對氯之黏著及吸附的。

因此，本發明之目的是在提供一種具有優異催化活

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

(2000 年 4 月修正)

性、選擇率及使用壽命之銀觸媒，並使得能在一長時間高選擇率下生產環氧乙烷。

本發明之另一個目的是提供一種用於製備上述銀觸媒之方法。

本發明之更另一個目的是在提供一種利用上述銀觸媒來生產環氧乙烷之方法。

發明要旨

前述目的之達成係藉由一銀觸媒來達成，而該觸媒被意欲用於乙烯之氣相氧化反應生產環氧乙烷，該反應在下述條件下自反應開始起至 240 小時之期間後，氧黏附於觸媒上之量總共不多於每莫耳銀之 2 莫耳 %。

(氣相氧化反應之條件)

反應管：由不銹鋼製成，其內徑被測知為 25 mm 而長度為 6000 mm

觸媒裝載量：2.2 升

反應壓力：15 kg/cm²G

反應溫度：達到乙烯轉化率為 11 莫耳 % 所需之溫度

進給氣之組成：2 體積 % 之乙烯，8 體積 % 之氧氣，7 體積 % 之二氧化碳，0.1 體積 % 之乙烷，2.0 ppm 之二氯乙烷以及至少一選自由甲烷、氮氣及氬氣之惰性氣體

氣體之氣體每小時空間速度：6500 hr⁻¹

上述目的之達成係藉由製備一用於生產環氧乙烷之觸媒的方法來完成，而該方法包含將一其上具有銀沈積之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(4)

觸媒導入一有機氮化物來達成。

上述目的之達成係利用一環氧乙烷之生產方法，其中該方法包含在上述銀觸媒存在下，以一含氧分子氣體來進行乙烯之氣相氧化反應。

上述目的之達成係利用一用於生產環氧乙烷之銀觸媒，其中該觸媒內含一有機氮化物。

上述目的之達成係利用一用於生產環氧乙烷之觸媒的製備方法，包含下列步驟：

(a)藉由在一內含銀鹽之水漿中添加有一胺類錯合物水溶液而製備一銀-胺類錯合物水溶液，(b)將一多孔性載體浸漬於該銀-胺類錯合物水溶液，接著使該被浸漬於該水溶液之載體經一熱處理，(c)以一有機氮化物溶液浸漬該被熱處理之多孔性載體，接著，將該被浸漬有該溶液之載體乾燥，且進一步(d)使該因而被導入有該有機氮化物之載體被浸漬於一鹼金屬溶液，接著將該溼的被浸漬載體乾燥。

上述目的係藉由一用於生產環氧乙烷之方法而被進一步達成，其中該方法包含在上述銀觸媒存在下與一含氧分子氣體進行乙烯之氣相氧化反應。

本發明之銀觸媒具有高活性、高選擇率及優異之使用壽命，因此，能在長時間高選擇率下生產環氧乙烷。

此銀觸媒在經濟觀點上提供有高度地利益，其原因在其延長了觸媒更換之間隔致使大大降低了該觸媒成本，以及因而降低該生產環氧乙烷之成本。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

較佳實施例之詳細說明

特定地，本發明之觸媒效率的估算係藉由以一外部加熱元件預先加熱一不銹鋼反應管(內徑為 25 mm 而長度為 6000 mm)至一低於反應溫度之溫度(約比反應溫度低 50°C 以內)，並以 2.2 升之銀觸媒充填該反應管來估算，一應用於此反應管之進給氣體包含 20 體積%乙烯、8 莫耳%氧氣，7 體積%二氧化碳、0.1 體積%乙烷、2.0 ppm 二氯乙烯及至少一選自甲烷、氮氣和氬氣之惰性氣體，在 15 kg/cm²G 之壓力，6500 hr⁻¹ 之每小時氣體空間速度下，逐漸增加該反應管溫度，使得在供給該進給氣 192 小時(8 天)後，乙烯之轉化率能達到 11 莫耳%。接著，將該反應管之溫度維持在一定程度而使乙烯轉化率保持在 11 莫耳%，並使該反應在該反應溫度下進行 240 小時(10 天)，隨後自該反應管中移出該觸媒並量測該觸媒上之氯沈積量。

在這裏有關"自該反應開始起 240 小時"之表示係意指從乙烯轉化率達到 11 莫耳%之時間起算 240 小時之期間。

附帶地，乙烯之轉化率與環氧乙烷之選擇率藉由將該從反應管流出之反應氣體經氣相層析分析而測得。

本發明中之銀觸媒具有一比容量，使得在經上述條件下所進行之乙烯的氣相氧化反應從反應開始起至 240 小時之期間後，每莫耳銀之氯沈積不多於 2 莫耳%，優選地，不多於 1.5 莫耳%，以及特別優選地不多於 1 莫耳%。該銀觸媒具有前述那樣的低氯沈積量而在催化活性、選擇率

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()
6

及使用壽命具優異性，因此，清楚表示出在一長時間下具一明顯之催化效率。

於本發明中被視為觸媒上的氮沈積量，是藉由如下步驟而獲得，其中係在反應完全後，將該反應管中之觸媒區分成 5 個實質上相等部份(在該反應管長度方向依序地被均分成 5 觸媒層)，將這些部份依序地自該反應管移出，以一螢光 X-射線分析儀測量在該觸媒之該部份上的氮沈積量，將該因而被測知之 5 測量值加以平均，並將該平均值報告為在整個觸媒上之氮沈積總量。

用於螢光 X-射線分析之條件

使用燈泡：Cr

光譜結晶(Spectral crystal)：EDDT

分析光譜(Analytical spectrum)： $k\alpha$ ， $2\theta = 64.94$

該氮在觸媒特定部份沈積量之測量，係先藉由研磨該部份觸媒之一部份並以押出成型使所得粉末具有一規定之形態而製得一用於分析之樣品，再分析該樣品，且將分析之結果參照預先以一已知量之氯化鉀浸漬之未變化觸媒所形成之一校正曲線而加以分類。

該觸媒被用於將乙烯氣相氧化而生產環氧乙烷，該反應從反應開始起至 240 小時後氮沈積於觸媒上之量總共不多於每莫耳銀之 2 莫耳%。該觸媒之製備係藉由將已沈積有銀之載體導入一有機氮化物所製成。該有機氮化物之導入能藉由許多方法來達成。例如，浸漬、沈浸、噴灑及混合。

五、發明說明 ()
7

該有機氮化物之典型例子例如醯胺化合物能在此被引用。在醯胺化合物中，有利地，甲醯胺、丙醯胺、丙二醯胺(malonamide)、2-羥基丙醯胺(lactamide)及碳醯胺(Urea)被使用。這些有機氮化物能被單獨地使用或是以二個或多個所組成之混合物形式來使用。

合適地，該有機氮化物在該觸媒中之含量，即氮原子(N)對銀原子(Ag)之原子比(N:Ag)範圍介於 0.00005:1 至 0.5:1 間，優選地介於 0.0001:1 至 0.1:1 間，特別優選地介於 0.0005:1 至 0.05:1 間。若此含量過小，該觸媒對於防止氯的沈積上，將只能產生不充足的效果。相反地，若該含量過大，該觸媒之起始選擇率將變成無法忍受的低。

該有機氮化物之導入能藉由，係在製備該銀觸媒過程中的一適當階段，以添入此有機氮化物的標準方法而基本地被達成。特定地，該有機氮化物之導入，例如依 JP-A-62-111,654 中所揭示而滿意地被達成，例如，被還原之金屬銀以微量粒子形式沈澱在一載體之內表面及外表面之過程中合適地加入該化合物，該沈澱係依包含下列步驟之程序而發生，其中將一被表示為 α -氧化鋁之多孔性無機載體浸漬於一溶有銀鹽(例如，硝酸銀、碳酸銀、醋酸銀或草酸銀)和一錯合物形成劑(例如，一乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺)之水溶液，乾燥該已浸漬之載體，接著將該被乾燥載體以一溫度不超過 400°C 之空氣流熱處理，優選地不超過 300°C。

五、發明說明 (8)

雖然，用於實現將該有機氮化物導入之典型方法將被描述如下，但本發明不需要因添加方式而被區分。在此， α -氧化鋁被用作為載體是為方便而作的假設。

(1) α -氧化鋁被浸漬於一由溶有乙醇胺之草酸銀水漿所形成之水溶液，接著被乾燥，並於一空氣流中被熱處理。分別地，上述 α -氧化鋁被浸漬於一將醯胺化合物溶於水中所形成之水溶液接著被乾燥。隨後，該 α -氧化鋁被浸漬於一碳酸鉍之乙醇溶液，除去過量溶液，在氮氣中被乾燥而得到一含醯胺化合物之銀觸媒(實驗 1 參照之)。

(2) α -氧化鋁被浸漬於一溶有一醯胺化合物之水溶液，在例如 120°C 下加熱 5 小時而被乾燥。分別地，上述 α -氧化鋁被浸漬於一由乙醇胺溶於草酸銀水漿所分別製備而形成之水溶液，接著其被經過一熱處理。例如，該被浸漬之 α -氧化鋁在 90°C 下被加熱 1 小時，接著藉由一熱空氣乾燥器之空氣流在 200°C 下加熱 10 分鐘且進一步在 300°C 下加熱 10 分鐘。隨後，此 α -氧化鋁被沈浸於一碳酸鉍乙醇溶液，去除過量溶液，在氮氣流中被乾燥而得到一含醯胺化合物之銀觸媒。附帶地，該用於乾燥之氮氣流溫度優選地避免超過 20°C。

(3) α -氧化鋁被浸漬於一將一溶於水的醯胺化合物添加並溶於一草酸銀水漿，並進一步添入乙醇胺使其溶解在一起所形成之溶液。隨後，該被浸漬之 α -氧化鋁被熱處理。例如，該被浸漬之 α -氧化鋁在 90°C 下加熱 1 小時，接著藉由在一熱空氣乾燥器之空氣流中 200°C 下加熱 10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

分鐘且進一步在 300℃ 下加熱 10 分鐘。隨後，此 α -氧化鋁被沈浸於一碳酸銫乙醇溶液，去除過量溶液，在氮氣流中乾燥而得到一含醯胺化合物之銀觸媒。附帶地，該浸漬溫度及該乾燥之氮氣流溫度優選地避免超過 20℃。

(4) α -氧化鋁被浸漬於一由添加乙二醯二胺(oxamide)水溶液及碳酸銫(carbonate cesium)水溶液至一草酸銀水漿，並進一步添入乙醇胺使其溶解在一起所形成之溶液。接著，該被浸漬之 α -氧化鋁被熱處理。例如，在 90℃ 下加熱 1 小時接著藉由一熱空氣乾燥器所得之一開放空氣(open air)在 200℃ 下加熱 10 分鐘且進一步在 300℃ 下加熱 10 分鐘而得到一含醯胺化合物之銀觸媒。

(5) α -氧化鋁被浸漬於一由將乙醇胺溶於一草酸銀水漿中所形成之溶液，接著經一熱處理。此熱處理之實行，例如，在 90℃ 下，接著藉由一熱空氣乾燥器所得之空氣流在 200℃ 下加熱 10 分鐘且進一步在 300℃ 下加熱 10 分鐘來進行。隨後，上述之 α -氧化鋁被浸漬於一由將一醯胺化合物和碳酸銫溶於水中所形成之水溶液，接著例如在 120℃ 下加熱 5 小時而被乾燥得到一含醯胺化合物之觸媒。

(6) α -氧化鋁被浸漬於一由將乙醇胺溶於一草酸銀水漿中所形成之溶液接著經一熱處理。此熱處理之實行，例如，在 90℃ 下加熱 1 小時，接著藉由一熱空氣乾燥器所得之一開放空氣在 200℃ 下加熱 10 分鐘且進一步在 300℃ 10 分鐘來進行。隨後，上述之 α -氧化鋁被浸漬於一碳酸銫乙醇溶液，去除過量溶液，接著在一氮氣流中被乾燥。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

該乾燥期間所使用之氮氣流溫度優選地避免超過 20℃。最後，上述之 α -氧化鋁被浸漬於一醯胺化合物水溶液，在例如 120℃ 下加熱 5 小時而被乾燥得到一含醯胺化合物之銀觸媒。

在上述 (2) 至 (4) 之方法中，當該熱處理是在該開放空氣中進行時，例如，先在 200℃ 下而進一步在 300℃ 下，該相當種類之醯胺化合物有可能被分散至其等無法被沈積或難以調整其沈積量之程度。在方法 (5) 中，想要在觸媒上達成均一地鉍沈積以作為一反應促進劑可能變為困難，其原因是該所使用之溶劑要求需具有對該鉍(鹼金屬)之高溶解性且該乾燥亦要求在一高溫度下進行。在方法 (6) 中，該觸媒上形成均一地鉍沈積或其沈積量之調整可能變為困難，其原因是該預先沈積於該觸媒上之碳酸鉍，在當該 α -氧化鋁載體被浸漬於該醯胺水溶液中時不可避免地會造成溶解。

相反地，在方法 (1) 之案例中，該鉍(鹼金屬)能被均一地分散並沈積在該觸媒上，是由於 α -氧化鋁是被預先製作來承載銀及一醯胺化合物於其上，隨後上述 α -氧化鋁載體被浸入含鉍與低溶解度溶劑(例如，乙醇)之溶液中，且因而能導致鉍之吸附並進一步能在一低溫下移除該溶劑。

藉由上述方法有可能獲得銀觸媒，其允許在上述條件進行乙烯氣相氧化反應從開始至共約 240 小時的時間後，氯黏附至觸媒上的量減至每莫耳銀之 0.1 莫耳%。使用該銀觸媒，氯黏附的量之範圍介於 0.1 至 2 莫耳%，優選地

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

介於 0.1 至 1.5 莫耳%，更優選地介於 0.1 至 1 莫耳%(每莫耳銀)，且該銀觸媒之使用能使環氧乙烷在一高選擇率且長時間下被連續地產生。

於本發明中，該銀觸媒導入有一有機氮化物於其中，係藉由下述步驟而加以製備：(a)藉由在一含銀鹽之水漿中添加一胺類錯合物水溶液而製備一銀-胺類錯合物水溶液 (b)將一多孔性載體浸漬於該銀-胺類錯合物水溶液，接著使該被浸漬該水溶液之載體經過一熱處理，(c)以一有機氮化物水溶液浸漬該被熱處理之多孔性載體，接著將該被浸漬有該溶液之載體乾燥，以及(d)使該因而被導入該有機氮化物之載體浸漬於一鹼金屬溶液，接著將該溼的已浸漬載體乾燥。

這裏所使用之銀鹽、胺類錯合物形成劑、多孔載體及鹼金屬鹽是一般在製備用於生產環氧乙烷之觸媒時所常採用的。該銀鹽之典型例子例如硝酸銀、醋酸銀、草酸銀能在此被引用。該胺類型式之錯合物形成劑之典型例子例如一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺能在此被引用。該多孔載體之典型例子 α -氧化鋁能在此被引用。在 α -氧化鋁中， α -氧化鋁利用 BET 法所測得之比表面積介於 0.1 至 5 m^2/g 之範圍，優選地介於 0.2 至 3 m^2/g ，視孔隙度 (apparent porosity) 介於 25 至 70%。該鹼金屬鹽之典型例子例如碳酸鉀能被引用。

該載體所承載銀之量為 5 至 25 重量%，優選地為 5 至 20 重量%，更優選地為 5 至 18 重量%(以該觸媒總重量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

爲基準)。根據本發明，一鹼金屬經常被導入該銀觸媒而作爲一促進劑，其導入量爲 0.0004 至 0.04 重量%，優選地爲 0.0008 至 0.02 重量%，更優選地爲 0.001 至 0.01 重量%(以每公斤完成觸媒之銀爲基準)。在鹼金屬中，鉀是最合適的。

在此，上述步驟(a)至(d)藉由引用草酸銀作爲一銀鹽，乙醇胺作爲一胺類錯合物形成劑， α -氧化鋁作爲一多孔載體，碳酸鉀作爲一鹼金屬鹽，以及一醃胺化合物作爲一有機氮化物而更特定地被描述如下。

步驟(a)

藉由在一內含草酸銀並使該草酸銀完全溶解之水漿中添入乙醇胺而製備銀-胺類錯合物水溶液。關於該乙醇胺量對草酸銀量的比例，乙醇胺使用量比例之範圍大約介於每莫耳銀 1 至 2 莫耳間。而該內含草酸銀之水漿，雖然是以水作爲溶劑，但亦能另添入一醇類，例如甲醇。

步驟(b)

在步驟(a)所得之銀-胺類錯合物水溶液被用於浸漬 α -氧化鋁。爲了讓此浸漬更有效率地進行，該 α -氧化鋁優選地被預先加熱。在浸漬完成之後，該被浸漬之 α -氧化鋁一般在不超過 100°C 之溫度下，藉由蒸發而移除相當程度之水份。接著， α -氧化鋁被熱處理促使銀沈澱以作爲所謂之活化處理。

上述活化處理能藉由一般製作生產環氧乙烷觸媒之方法來實行。例如 JP-A-62-114654 所揭示的，該活化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

(activation)能藉由將 α -氧化鋁在空氣流中，以一連續之步驟或分二段之步驟從常溫加熱至 400°C 來達成，優選地從常溫至 300°C 。特定地，此加熱能藉由使用一熱空氣乾燥器而被滿意地實行，其操作是以被加熱之空氣來加熱該載體，例如在 200°C 下加熱 10 分鐘且更進一步在 300°C 加熱 10 分鐘。

步驟(c)

藉由將一醯胺化合物溶於一溶劑而製備一醯胺化合物溶液，優選地該溶劑為水或是一水和醇類(例如乙醇)之混合物。此醯胺化合物溶液被用以浸漬該經步驟(b)熱處理之 α -氧化鋁，該被浸漬之 α -氧化鋁被適當地加熱而加以乾燥。

步驟(d)

藉由將碳酸鉍溶於一溶劑而製備一含鉍溶液，優選地該溶劑為一醇類，例如乙醇。步驟(c)所得之 α -氧化鋁被浸入該溶液，接著優選地以一惰性氣體流乾燥而得到一含醯胺化合物之銀觸媒。

本發明之銀觸媒能藉由任何如下之方法而不同地被獲得。

(1) α -氧化鋁被浸漬於一醯胺化合物水溶液並加以乾燥，例如在 120°C 下加熱 5 小時。分別地，上述 α -氧化鋁被浸漬於一水溶液，其中分別地該溶液係藉由將乙醇胺溶於草酸銀水漿來製備，接著再經過一熱處理，例如，在 90°C 加熱 1 小時，接著，再利用一熱空氣乾燥器所得之空氣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

流，在 200℃ 加熱 10 分鐘且進一步在 300℃ 加熱 10 分鐘來進行。隨後，此 α -氧化鋁被浸入一碳酸鉍的乙醇溶液，去除過量溶液，接著在一氮氣流中乾燥而得到一含醯胺化合物之銀觸媒。該用於乾燥之氮氣流溫度優選地避免超過 20℃。

(2) α -氧化鋁被浸漬於一溶液，該溶液之製備係利用將一醯胺化合物水溶液添加至一草酸銀水漿中，進一步再添入乙醇，並將其溶解在一起。 α -氧化鋁被浸漬於所得溶液，接著經過一熱處理。此熱處理之實行，例如在 90℃ 下加熱 1 小時接著利用在由一熱空氣乾燥器所得之空氣流中於 200℃ 下加熱 10 分鐘且進一步於 300℃ 下加熱 10 分鐘。

(4) α -氧化鋁被浸漬於一溶液接著經過一熱處理，該溶液之獲得係藉由將乙醇胺溶於一草酸銀水漿中來達成。此熱處理之實行，例如，在 90℃ 下加熱 1 小時，接著在一利用熱空氣乾燥器所得之空氣流中，於 200℃ 下加熱 10 分鐘且進一步於 300℃ 下加熱 10 分鐘。隨後，上述 α -氧化鋁被浸漬於一溶有一醯胺之碳酸鉍水溶液，接著被乾燥得到一含醯胺化合物銀觸媒，該乾燥例如在 120℃ 下加熱 5 小時。

(5) α -氧化鋁被浸漬於一由將乙醇胺溶於一草酸銀水漿中所形成之溶液，接著經過一熱處理。此熱處理之實行，例如，在 90℃ 下加熱 1 小時，接著藉由在一熱空氣乾燥器所得之空氣流中，於 200℃ 下加熱 10 分鐘且進一步

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

於 300°C 下加熱 10 分鐘。隨後，上述 α -氧化鋁被浸漬於一溶有碳酸鉍之乙醇溶液，去過量溶液，接著在一氮氣流中被乾燥。此例中，該使用溫度優選地避免超過 20°C。隨後，上述 α -氧化鋁被浸漬於一醃胺水溶液並被乾燥而得到一含醃胺之銀觸媒，例如在 120°C 下加熱 5 小時而加以乾燥。

在上述 (1) 至 (3) 之方法中，當該熱處理是在該開放空氣中進行時，例如先在 200°C 再進一步於 300°C 下，該相當種類之醃胺化合物有可能被分散至無法導入或難以調整該導入量之程度。在方法 (4) 中，想要在觸媒上達成均一地鉍沈積以作為促進劑可能變為困難，其原因是所使用之溶劑要求需具有對該鉍(鹼金屬)之高溶解性且該乾燥亦要求在一高溫下進行。在方法 (5) 中，鉍在該觸媒上之沈積或其沈積量之調整可能變為困難，其原因是該預先沈積於該觸媒上之碳酸鉍，當該 α -氧化鋁載體被浸漬於該醃胺水溶液中時，不可避免地會溶解。

相反地，本發明之方法能在該觸媒上沈積鉍並能形成均一地沈積，其原因是該 α -氧化鋁在浸入一由鉍及低溶解度溶劑(例如，乙醇)所形成的溶液之前，先在 α -氧化鋁上沈積有銀和醃胺化合物，且因而使鉍吸附至該 α -氧化鋁上，隨後該被浸漬之 α -氧化鋁在低溫下被移出溶劑。

附帶地，該 α -氧化鋁被作為一多孔載體，且優選地利用 BET 法所得之比表面積範圍介於 0.1 至 5 m²/g，優選地介於 0.2 至 3 m²/g，以及一視孔隙度(apparent porosity)

五、發明說明 (16)

範圍介於 25 至 70%，優選地介於 35 至 70%。

本發明中該銀觸媒適合用於乙烯氣相氧化反應生產環氧乙烷。此乙烯之氣相氧化反應能藉由任何習知技藝之方法，以本發明之觸媒替代使用而達成。

普通用於一商業化規模生產之標準條件，即，反應溫度之範圍介於 150° 至 300°C，優選地介於 180° 至 280°C；反應壓力之範圍介於 2 至 40 kg/cm²G，優選地介於 10 至 30 kg/cm²G；以及空間速度之範圍介於 1000 至 30000 hr⁻¹(STP)，優選地介於 3000 至 8000 hr⁻¹(STP)。關於該通過觸媒之進給氣的組成，在此方法中係使用 0.5 至 30 體積%之乙烯，5 至 30 體積%之二氧化碳，及其餘為惰性氣體，例如，氮氣、氬氣或水蒸氣以及更進一步使用一低碳氫化合物，例如，甲烷或乙烷，及作為一反應起始劑之 0.1 至 10 ppm(體積)有機氯化物，如二氯乙烷(ethylene dichloride)或氯乙烷(ethyl chloride)能被適用。

該含氧分子氣體之典型例子，例如空氣、氧氣及富空氣能在此被引用。

該於工作例和控制例中所提及之轉化率及選擇率是利用下列式子計算而得。

轉化率(%)=[(反應之乙烯莫耳數)/(在進給氣中乙烯之莫耳數)]×100

選擇率(%)=[(乙烯轉化成環氧乙烷之莫耳數)/(反應之乙烯之莫耳數)]×100

五、發明說明 (17)

在此，本發明將藉由參照如下工作實施例作更特定地描述。該 "L" 表示 "liter；公升"。

實施例 1

[觸媒之製備]

關於本發明之觸媒(觸媒 A)

在一含 420 g 草酸銀之水漿中，以一水浴保持該草酸銀溶液於低溫，並被添加入 360 g 之乙醇胺。該所得之水溶液被用以浸漬一已被預先加熱至 80°C 之 α -氧化鋁載體(其具有 55% 之視孔隙度，及 0.70 m²/g 之 BET 比表面積)，且該被浸漬之載體在 90°C 下被加熱 1 小時。該因而被獲得之複合物在 200°C 下被加熱 10 分鐘且進一步地在 300°C 加熱 10 分鐘，其中係利用一多孔帶式熱空氣乾燥器，以 0.5 m/s 之速率進給空氣來達成。分別地藉由將 244 g 乙二醯二胺溶於水中製備一乙二醯二胺水溶液，且其被用於浸漬該 α -氧化鋁載體，經過上述處理後之載體在 120°C 下加熱 5 小時而加以乾燥。之後，該被處理之 α -氧化鋁載體被浸入含 1.16 g 碳酸鉀之 158 ml 保證級乙醇的溶液中，並在 20°C 下保持 3 小時。隨後，該溼的載體被移出過量溶液溶液並以 50 L/min 之乾燥氮氣持續吹掃 5 小時而製得觸媒 A。該溫度避免超過 20°C。該觸媒中之銀含量和鉀含量分別為 13.5 重量%及每公斤觸媒 3.51×10^{-3} 克當量。

控制例

五、發明說明 (18)

用於比較之觸媒(觸媒 B)

該觸媒 B 之製備藉由忠實地依循該觸媒 A 之製備程序來進行，係使用將 0.244 g 乙二醯二胺溶於水中所得之乙二醯二胺水溶液浸漬該被處理之 α -氧化鋁載體，並在 120°C 下加熱 5 小時以乾燥該被浸漬載體。分別地，該觸媒中銀含量為 13.5 重量%及鉍含量為每公斤觸媒 3.51×10^{-3} 克當量。

[效率之估算]

一不銹鋼反應管被提供有一外部加熱元件，並測知具 25 mm 之內徑和 6000 mm 之長度，且裝載有 2.2 L 之觸媒 A(或觸媒 B)樣品。此反應管被保持在 15 kg/cm²G 之反應壓力下，將一包含 20 體積%之乙烯、8 體積%之氧氣、7 體積%之二氧化碳、0.1 體積%之乙烷、2.0 ppm 之二氯乙烯及其餘為甲烷、氮氣和氬氣所組成的進給氣以 6500 hr⁻¹ 之空間速度導入。該反應管因而被逐漸加溫使得在該進給氣供應 8 天之後，乙烯之轉化率達到 11 莫耳%。當該反應溫度被升至 234°C 時，該乙烯之轉化率達到 11 莫耳%。附帶地，當該反應開始時，反應溫度為 190°C。隨後，該反應在該反應溫度下連續進行 10 天以維持乙烯轉化率 11 莫耳%。事實上，此時該乙烯轉化率沒有變化即意指該反應溫度被保持在 234°C。

當該反應完成之後，將該反應管中之觸媒床區分成實質上相等的 5 個部份，該部份依序由該反應管取出。該觸媒之該部份利用螢光 X-射線分析儀(購自 Rigaku Denki

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

kogyo Co., Ltd.之"IKF-3063")來測試氮黏附至該觸媒的量。該 5 個部份所得之結果被加以平均，該所得之平均值被報告為整個觸媒黏附氮之總量。

該氮(每莫耳銀)黏附至該觸媒 A 及觸媒 B 之量如下：

觸媒 A：0.3 莫耳%

觸媒 B：3.0 莫耳%

[該觸媒 A 及該觸媒 B 效率之比較]

如上述之效率估算的方法，分別地該反應由反應開始計算而連續進行 50 天及 1 年。該反應溫度被調整以維持乙烯轉化率在 11 莫耳%。連續反應 50 天及連續反應 1 年之選擇率差及反應溫度差如下：

觸媒 A：

選擇率差=-0.5 莫耳%

反應溫度差=+2°C

觸媒 B：

選擇率差=-2.0 莫耳%

反應溫度差=+5°C

該觸媒 A，為達到乙烯轉化率經 1 年之反應後仍被保持在 11 莫耳%之目的，其所需反應溫度只比經 50 天之反應的溫度增加 2°C，而其選擇率與經 50 天之反應相比只下降 0.5 莫耳%。相反地，該觸媒 B，為達到乙烯轉化率經 1 年之反應後仍被保持在 11 莫耳%之目的，其所需反應溫度比經 50 天之反應的溫度增加 5°C，而其選擇率與經 50 天之反應相比下降 2 莫耳%。

五、發明說明 (20)

由此結果會注意到，該觸媒 A 與該用於比較之觸媒 B(常用產品)相比而具有一滿意地使用壽命並經一長時期仍能具有高選擇性。

實施例 2-6

依循實施例 1 製備觸媒 A 之程序來製備觸媒，其中分別地使用丙醯胺(propionamide)、甲醯胺(formamide)、2-羥基丙醯胺(乳酸醯胺；lactamide)及碳醯胺(尿素；Urea)替代乙二醯二胺(oxamide)，而其等之使用量如表 1 所示。銀含量與鉍含量分別地為 13.5 重量%與 3.51×10^{-3} 克當量/公斤-觸媒。

利用如實施例 1 中估算效率的方法，能測知經 240 小時反應後氮黏附至該觸媒之量。

該利用這些觸媒的反應，藉由與實施例 1 中比較觸媒 A 與觸媒 B 效率的相同方式，連續反應 50 天及 1 年，並得到經 50 天反應與 1 年反應之選擇率差及反應溫度差。

該實驗結果和實施例 1 使用乙二醯二胺所得之結果一起被表示於表 1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

表 1

實施例	醯胺化合物種類	添加量(g)	原子含量比 (N/Ag)	氮黏附量 (每莫耳銀中莫耳%)	觸媒性質變化	
					選擇率 (莫耳%)	溫度 (°C)
1	乙二醯二胺	0.244	0.002	0.3	-0.5	+2
2	丙醯胺	1.213	0.006	0.5	-0.5	+2
3	甲醯胺	0.747	0.006	0.9	-0.6	+2
4	丙二醯胺	0.847	0.006	1.0	-0.7	+3
5	2-羥基 丙醯胺	1.478	0.006	1.1	-0.8	+4
6	碳醯胺	0.499	0.006	1.0	-0.7	+3
控制例	無	-	-	3.0		+5

性質變化：

反應溫度：

(為保持經 1 年反應之乙烯轉化率為 11 莫耳%所要求之反應溫度) - (為保持經 50 天反應之乙烯轉化率為 11 莫耳%所要求之反應溫度)

選擇率：

(經 1 年反應之環氧乙烷選擇率) - (經 50 天反應之環氧乙烷選擇率)

408034

A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱：

) 用於生產環氧乙烷的銀觸媒、其製法及生產環氧乙烷的方法

本發明提出一種用於藉由在特定條件下以乙烯之氣相氧化反應生產環氧乙烷的觸媒，在該特定條件下於該反應開始起240小時之後，氯黏附至該觸媒上之量不多於每莫耳銀之2莫耳%，一種用於製備上述觸媒之方法，以及一種用於在該觸媒存在下與一含氧分子氣體進行乙烯之氣相氧化反應而生產環氧乙烷之方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：

) SILVER CATALYST FOR PRODUCTION OF ETHYLENE OXIDE, METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, AND METHOD FOR PRODUCTION OF ETHYLENE OXIDE BACKGROUND OF THE INVENTION

A catalyst for the production of ethylene oxide by the vapor phase oxidation of ethylene under specific conditions such that an amount of chlorine suffered to adhere thereto is not more than 2 mol % per mol of silver after the duration of the reaction caused under the specific conditions has totaled 240 hours from the start of the reaction, a silver catalyst for the production of ethylene oxide which incorporates therein an organic nitrogen compound, methods for the production of the catalysts mentioned above, and a method for the production of ethylene oxide by the gaseous-phase oxidation of ethylene with a molecular oxygen-containing gas in the presence of such a catalyst.

訂

線

六、申請專利範圍

1.一種用於由乙烯之氣相氧化反應生產環氧乙烷的銀觸媒，該反應在下述條件下自反應開始起240小時後，氯黏附至該觸媒上的量，不多於每莫耳銀之2莫耳%，該氣相氧化反應之條件如下：

反應管係由不銹鋼所製成，其內徑測知為25 mm而長度為6000 mm；

觸媒裝載量為2.2升；

反應壓力為15 kg/cm²G；

反應溫度為乙烯轉化率達到11莫耳%所需之溫度；

進給氣之組成包含2體積%之乙烯，8體積%之氧氣，7體積%之二氧化碳，0.1體積%之乙烷，2.0 ppm之二氯乙烷以及至少一選自由甲烷、氮氣及氬氣之惰性氣體；以及氣體之氣體每小時空間速度為6500 hr⁻¹。

2.如申請專利範圍第1項的觸媒，其中該氯黏附至該觸媒的量介於0.1至1.5莫耳%之範圍。

3.如申請專利範圍第1項的觸媒，其中所使用的一載體為 α -氧化鋁，該載體上承載銀的量之範圍介於該觸媒之總重量的2至25重量%，以及該載體上進一步承載一鹼金屬的量介於每公斤完成觸媒重量的0.0004至0.04克當量之範圍。

4.如申請專利範圍第3項的觸媒，其中該鹼金屬為鉍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

六、申請專利範圍

1.一種用於由乙烯之氣相氧化反應生產環氧乙烷的銀觸媒，該反應在下述條件下自反應開始起240小時後，氯黏附至該觸媒上的量，不多於每莫耳銀之2莫耳%，該氣相氧化反應之條件如下：

反應管係由不銹鋼所製成，其內徑測知為25 mm而長度為6000 mm；

觸媒裝載量為2.2升；

反應壓力為15 kg/cm²G；

反應溫度為乙烯轉化率達到11莫耳%所需之溫度；

進給氣之組成包含2體積%之乙烯，8體積%之氧氣，7體積%之二氧化碳，0.1體積%之乙烷，2.0 ppm之二氯乙烷以及至少一選自由甲烷、氮氣及氬氣之惰性氣體；以及氣體之氣體每小時空間速度為6500 hr⁻¹。

2.如申請專利範圍第1項的觸媒，其中該氯黏附至該觸媒的量介於0.1至1.5莫耳%之範圍。

3.如申請專利範圍第1項的觸媒，其中所使用的一載體為 α -氧化鋁，該載體上承載銀的量之範圍介於該觸媒之總重量的2至25重量%，以及該載體上進一步承載一鹼金屬的量介於每公斤完成觸媒重量的0.0004至0.04克當量之範圍。

4.如申請專利範圍第3項的觸媒，其中該鹼金屬為鉍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

六、申請專利範圍

5.如申請專利範圍第3項的觸媒，其中該載體之BET比表面積介於 0.1 至 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 之範圍，以及視孔隙度介於25至70%之範圍。

6.一種用於製備環氧乙烷的方法，包含在如申請專利範圍第1項至第5項中任一項之銀觸媒存在下，與一含氧分子氣體進行乙烯之氣相氧化反應。

7.一種用於生產環氧乙烷的銀觸媒，其導入有一醯胺化合物，且以氮原子(N)：銀原子(Ag)之原子比介於 $0.00005:1$ 至 $0.5:1$ 之間範圍的被導入。

8.如申請專利範圍第7項的觸媒，其中該醯胺化合物係為至少一選自由甲醯胺、丙醯胺、乙二醯二胺、丙二醯胺、2-羟基丙醯胺及碳醯胺所組成之族群。

9.一種製備一用於生產環氧乙烷之觸媒的方法，包含如下步驟，

(a)利用在一內含銀鹽之水漿中添加一胺類錯合物水溶液而製得一銀-胺類錯合物水溶液；

(b)將一多孔性載體浸漬於該銀-胺類錯合物水溶液，接著，使該被浸漬於該水溶液之載體經一熱處理；

(c)以一有機氮化物溶液浸漬該被熱處理之多孔性載體，接著，將該被浸漬於該溶液之載體乾燥；進一步以及

六、申請專利範圍

(d)使該因而被導入有該有機氮化物之載體被浸漬於一鹼金屬溶液，接著，將該溼的被浸漬載體加以乾燥。

10.如申請專利範圍第9項的方法，其中該有機氮化物之含量，氮原子(N)：銀原子(Ag)之原子比介於0.00005：1至0.5：1之範圍。

11.如申請專利範圍第9項的方法，其中該有機氮化物為一醯胺化合物。

12.如申請專利範圍第11項的方法，其中該醯胺化合物係為至少一選自由甲醯胺、丙醯胺、乙二醯二胺、丙二醯胺、2-羥基丙醯胺及碳醯胺所組成之族群。

13.如申請專利範圍第9項的方法，其中一載體為 α -氧化鋁，該載體上承載銀的量之範圍介於該觸媒總重量之2至25重量%，以及

該載體上進一步承載鹼金屬的量介於每公斤之完成觸媒重量的0.0004至0.04克當量之範圍。

14.如申請專利範圍第9項至第13項中任一項的方法，其中該載體之BET比表面積介於0.1至5 m²/g之範圍以及視孔隙度介於25至70%之範圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

六、申請專利範圍

15.一種用於製備環氧乙烷的方法，包含在如申請專利範圍第7或8項之銀觸媒存在下，與一含氧分子氣體進行乙烯之氣相氧化反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線