

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92108010

※ 申請日期：92 4 8 ※IPC 分類：(01) 34/00 (2006.01)

壹、發明名稱：(中文/英文)

環氧乙烷觸媒

ETHYLENE OXIDE CATALYST

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 23/04 (2006.01)

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商科技設計公司

SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC.

代表人：(中文/英文)

T. W. 陶爾

T. W. TOWELL

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐澤西州小渡口市工業大道 49 號

49 INDUSTRIAL AVENUE, LITTLE FERRY, NJ 07643-1910,

U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國

U.S.A.

參、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 納比爾 利茲卡拉

NABIL RIZKALLA

2. 艾爾洛 伯恩

ERRROL BORN

3. 查爾斯 W. 蘇勞夫

CHARLES W. ZULAUF

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國紐澤西州利夫瓦市非利特路 415 號

415 FALETTI CIRCLE, RIVERVALE, NJ 07675, U.S.A.

2. 美國紐澤西州海賽市長綠街 210 號

210 EVERGREEN STREET, HILLSIDE, NJ 07642, U.S.A.

3. 美國紐澤西州林肯公園市賽卡莫道 25 號

25 SYCAMORE AVENUE, LINCOLN PARK, NJ 07035, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

1.-3. 美國 U.S.A.

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 美國；2002 年 04 月 08 日；10/118,192

2.

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2002 年 04 月 08 日；10/118,192

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於乙烯轉變成環氧乙烷之氧化作用之銀觸媒，及尤其係關於觸媒載體、或具有改良之性質致使包含該載體之觸媒具有增進之效用之載體之製備。

【先前技術】

用於環氧乙烷之製造之方法包括乙烯與分子氧，使用由在載體諸如鋁氧上之銀構成之固體觸媒，之汽相氧化作用。已具有由許多工作者改良用於製造環氧乙烷之銀觸媒之有效性及效率之努力。美國專利5,051,395號提供許多先前工作者之此等努力之分析。

美國專利第3,962,136號、第4,010,115號及第4,012,425號敘述鹼金屬促進劑諸如鉀以改良銀環氧乙烷觸媒之用途。

於此領域中之多種先前教導中者係美國專利第4,007,135號(亦參見英國專利第1,491,447號)，其多方面地教導用於環氧乙烷及環氧丙烷之製造之銀觸媒(其係由，除了任何以不能移動之形式如雜質或水泥存在於預成型之載體中以外，促進數量之銅、金、鎂、鋅、鎳、汞、鋇、鈣、銨、鉍、鉬、鎢、鉻、釩、及/或較佳地鉍構成)(第2欄，第1-15行)、用於環氧丙烷之製造之銀觸媒(其包含，除了任何以不能移動之形式如雜質或水泥存在於預成型之載體中以外，促進數量之至少一種自鋰、鉀、鈉、銣、鉍、銅、金、鎂、鋅、鎳、汞、鋇、鈣、銨、鉍、鉬、鎢、鉻、釩及鉍選出之促進劑)(第2欄，第16-34行)、以及用於製造環氧乙烷或環氧丙烷之銀

觸媒(其包含(a)促進數量之鈉、鉍、銻、及/或鉀，及(b)於促進數量之鎂、鋇、鈣及/或較佳地鋇)(第3欄，第5-8行)。

美國專利第5,057,481號、及相關之第4,908,343號係關於由鉍及III B至VII B族元素之含氧陰離子構成之銀環氧乙烷觸媒。

美國專利第3,888,889號敘述適合於丙烯轉變為環氧丙烷之氧化作用之觸媒，該觸媒係由元素銀構成，該元素銀係由來自VB及VIB族之元素之化合物修飾。雖然提及載體之使用，但是無實例。未提及鉍之使用。

歐洲專利第0 266 015號及美國專利第4,766,105號處理以銻、及長之表列之可能輔促進劑促進之載體銀觸媒。

美國專利第5,102,848號處理適合於環氧乙烷之製造之觸媒，該觸媒包含以銀浸漬之載體(於其上亦具有至少一種陽離子促進劑諸如鉍)、及促進劑，該促進劑包含(i)硫酸根陰離子、(ii)氟陰離子、及(iii)週期表之III B至VIB族(包括)之元素之含氧陰離子。

美國專利第5,486,628號敘述以鹼金屬、銻及稀土金屬或鑄系金屬成分促進之銀觸媒。

美國專利第5,011,807號係關於一種環氧乙烷觸媒，該觸媒係由在鋁氧載體上之銀、鹼金屬、過渡金屬、及硫構成。

在過去，於銀環氧乙烷觸媒之製備中載體之選擇已係固體無機材料諸如以鋁氧、矽石、或鈦氧為基礎之化合物、或其等之組合。 α -鋁氧(Alpha alumina)，其可包含矽石，已係特別較佳之載體。

多項專利已專注於此等載體之預處理，以改良其之應用。例如，美國專利第5,102,848號顯示於觸媒成分之沉積之前，重複之 α -鋁氧載體以90°C去離子水洗滌。於同一專利中，載體亦係以於25°C之HF溶液洗滌。於兩種案例中，皆無載體洗滌對於觸媒之安定性之效應之宣稱或顯示。

其後美國專利第6,103,916號相似地顯示，於環氧乙烷觸媒製備中於催化成分之沉積之前，重複地以90°C水洗滌 α -鋁氧載體。

先前技藝已揭示，鈉或鋰之存在對於銀觸媒之性能將具有極深之效應。然而，關於此等二種鹼金屬之效應，不同專利之申請專利範圍並不一致。

關於鈉對於銀觸媒之催化性能之效應，先前技藝已係不一致的。例如，數種專利已揭示，於載體之表面上最少數量之鈉之存在之重要性：

1. 美國專利第4,740,493號陳述，載體應具有至少50ppm之可溶性鈉離子，見申請專利範圍第1及5項。
2. 美國專利第4,414,135號於其之申請專利範圍第1項中陳述，包含(除了銻以外)至少1,000ppm鈉之觸媒之利益。
3. 歐洲專利第0247 414 B2號於其之申請專利範圍第1項中揭示，具有包含至少0.08%及至多2%鈉之載體之必備之條件。此外，其教導，銀浸漬溶液亦應包含鈉，連同鉀或銻。

對照地，下列專利之申請專利範圍已揭示降低表面鈉之數量之重要性：

1. 美國專利第4,368,144號陳述，較佳之功能係以包含不超過0.07%鈉之載體獲得。
2. 世界智慧財產權組織專利(WO)第00/15333號、第15334號、第15335號揭示，載體之性質經由使用沸騰之去離子水以降低可離子化之(ionizable)物種之濃度(尤其鈉及矽石之濃度)而改良。該等專利揭示，降低鈉及矽石之濃度至少5%係較佳的。

於較佳之鈉移除方法中，載體係重複地沉浸於沸騰之水中。

3. 美國專利第6,103,916號、歐洲專利第0937 498A1號宣稱，當載體係經由於純水中沸騰直到水電阻係數係超過10,000歐姆厘米($\Omega \cdot \text{cm}$)而洗滌時，觸媒性能係改良。

已重複地提及鋰作為可加入以改良觸媒之選擇性之鹼金屬之實例。其係已連同鈉、鉀、銣及鉍提及，而鉍係如較佳之促進劑鹼金屬提及。然而，於少數案例中，鋰係加入鉍中作為輔促進劑，例如美國專利第4,272,443號、美國專利第4,278,562號、美國專利第4,212,772號及歐洲專利第0384 312 B1號。而且，歐洲專利第0624 398 B1號揭示鋰之添加至銀浸漬溶液中，連同其他促進劑：鉍、鎢及鈉(實例2)。

若干專利已顯示，於彼等對於觸媒之性能之效應中，鋰與鈉係相似的：

1. 美國專利第4,916,243號揭示，使用鉍鹽與任何之其他鹼金屬之鹽之組合。
2. 美國專利第4,820,675號揭示，使用鉍鹽與任何之其他鹼金屬之鹽之組合。鋰之添加至鉍中係以鈉之添加而

增大(第7欄，及實例7-28，第25欄)。

3. 美國專利第4,212,772號表示，關於彼等對於觸媒之壽命、及選擇性之影響，鋰與鈉係相等的，及彼等於所有比例之混合物提供有利之影響(第2欄第49行)。

4. 世界智慧財產權組織專利第00/15333號、第15334號、第15335號揭示，經由自其之表面移除"可離子化之物種"而改良載體。此等可離子化之物種包括鈉、鉍及鋰。

於使用之前以鋰處理載體係已知的及係已揭示於下列案例中：

1. 美國專利第5,705,661號揭示，載體係經由以鋰及鉍之浸漬而預處理，其限制條件為至少100ppm鋰將係存在於成品觸媒中。該預處理係以將載體沉浸於包含碳酸鋰及碳酸鉍之水溶液中，接著乾燥為基礎。

2. 歐洲專利第0716 884 B1號揭示，預沉積至少一種鹼金屬(鋰、鉀、或鉍)之預摻雜劑之較佳選擇。該預摻雜程序包括真空浸漬該載體歷時3分鐘，然後於至多1000°C之溫度乾燥該載體。預摻雜劑之數量係於10至5000ppm之範圍內。

3. 美國專利第3,563,913號及第3,563,914號敘述， α -鋁氧於銀浸漬之前，以鋰化合物諸如氫氧化鋰之預浸漬接著乾燥。

4. 世界智慧財產權組織專利第00/15333號建議，除了數種其他方法以外，洗滌及離子交換以降低可離子化之物種之濃度，特定言之矽酸鹽。提及氫氧化四乙基銨、

乙酸鉍、碳酸鋰及乙酸鋇作為洗滌及離子交換溶液之實例。不具有顯示以鋰處理之實例及該揭示未提及、或建議利用可選擇之鋰鹽之可能性。

世界智慧財產權組織專利第00/15333號、第15334號、第15335號揭示，自載體之表面移除之可離子化之物種(尤其矽酸鹽)係可溶於可溶解鈉之相同溶液中。因此，鈉之溶解化作用速率之測量係其他離子之溶解化作用之直接測量(世界智慧財產權組織專利第00/15335號，第4頁，第1行)。

【發明內容】

發明摘述

儘管於先前技藝中無數之有時不一致之教導，但是已發現，於預處理方法中已移除表面鈉及以鋰部份取代之載體對於觸媒提供改良之性能，尤其較高之安定性。此係相當不同於先前技藝，其處理鈉與鋰之效應如兩種分別之問題。

詳細說明

鈉於載體之表面上之濃度可係較高或較低於在表面下之層者。此表面鈉之數量可係受主體之組成影響，及亦可係黏合材料之組成及載體之煅燒參數之函數。由於活性銀粒子係僅沉積於載體之表面上，因此表面之化學影響銀之功能及對於觸媒之性能具有極深之效應。

本發明人等已發現，當於預處理步驟中，於載體之表面上之鈉離子係以鋰離子部份地取代時，用於環氧乙烷製造之最後觸媒性能係巨大地增進。

以鋰取代鈉產生具有鋰離子及係完全，或部份地，除去其

之鈉之表面。該處理之通常目標係移除至少25%之表面鈉及至少部份地以鋰取代其。移除至少50%之表面鈉係較佳的，及移除至少90%之於表面上之鈉，並且以至多10 ppm(適合地1-10 ppm)鋰取代其係最佳的。

本發明之一種另外之特徵係控制自表面移除之矽化合物之數量，即對照於先前技藝，鈉移除不是經由相似之矽溶解化作用及移除而達成，此係重要的。矽係如黏合材料加入及其之移除弱化載體。本發明人等已發現，矽酸鹽之移除不助成於催化性能中之改良。

矽石及矽酸鹽係載體之組成之重要成分。載體主要係由鋁氧、矽石、及/或矽酸鋁粒子製造，其等係成型成為顆粒及於高溫度煅燒。矽石，或矽酸鹽，係加入黏合材料中，該黏合材料維持此等粒子於最後之粒化之形狀。因此預期，載體之表面將包含矽化合物，及載體預處理不應實質上移除此種黏合材料，即鈉之移除及取代不應與矽化合物之可比較之移除相關連，此係本發明之一項特性。

視製造而定，於載體中之矽化合物之數量可廣闊地變動。

本發明人等已發現，不同於先前技藝之教導，於表面鈉之移除速率與矽酸鹽之移除速率之間不具有關係。實際上，本發明人等已發現，以於高溫度之延長之洗滌，移除之矽/鈉之比例增加及不具有固定之值，如係於先前技藝中宣稱。本發明人等已發現，此比例可係經由降低鋰處理之溫度而減少，即於鋰處理之較低溫度僅移除最低數量之矽酸鹽。此造成於溶液中移除之矽/鈉之較低比例。因此，根據本發明，於

低於 100°C 之溫度進行載體預處理係重要的，較佳係低於 80°C 及載體預處理溫度低於 70°C 係最佳的。根據本發明，進行載體處理以使移除之材料之矽/鈉重量比例係低於約5.0係有利的，及較佳係低於約2.0。此係與先前技藝之程序顯著地不同，於先前技藝之程序中移除之材料之矽/鈉比例時常係超過10。

使用純水以移除表面鈉造成表面矽之重大部份之移除。以純水，定為目標之鈉移除值係僅當水係於(或接近於)其之沸點時方達成。於此溫度，大數量之矽酸鹽係亦移除。在另一方面，當純水係於重大地較低於 100°C 之溫度使用時，鈉移除係相當受限制的及不達到指定之目標，縱然於重複之洗滌歷時數小時之後亦然。於是僅以水之載體處理對於製造改良之載體不是有效的。

對於本發明之處理，未經處理之載體之表面鈉離子之濃度係重要之目標。此種濃度係經由載體製造商使用"酸-可瀝濾物試驗"而測定。於標準化之酸可瀝濾物試驗中，載體樣本係於30%硝酸溶液中消化歷時短時間期間。於生成之溶液中之鈉、鉀、鈣及矽濃度係經由原子吸收光譜光度測定法，Varian AA-110，於空氣/乙炔火焰中分別使用589.0奈米及766.5奈米之波長而測定。或者，定量化係經由將溶液吸引進入感應地耦合之電漿光譜光度計，光譜分析EOP ICP而進行。使用以同時測定鋁、矽、鈉及鉀之波長分別係394.40奈米、212.41奈米、589.59奈米、及766.46奈米。以表面鈉濃度為基準，本發明之目的係移除至少25%，較佳係至少50%

及最佳係至少 90% 之鈉及以至多 10ppm 鋰(較佳係 5 至 10ppm 鋰)取代移除之鈉。

自表面移除之鈉之數量係經由於預處理中使用之溶液之分析而測量。

載體預處理可係經由有效之任何方法而達成。用於舉例說明之目的，下列方法係對於達成預處理目的之可實施之方法：

1. 於包含鋰鹽之溶液中加熱載體。繼續加熱處理，直到於處理溶液中偵測到定為目標之鈉濃度為止。
2. 攪拌於包含鋰鹽於室溫或於提高之溫度之溶液中之載體。繼續混合，直到於處理溶液中偵測到定為目標之鈉濃度為止。
3. 將於室溫或於提高之溫度之鋰溶液泵送通過包含受處理之載體之床。
4. 以鋰溶液真空浸漬載體，然後以水洗滌該載體。

就大體而論，將二種或多種之上述方法組合於一處理中，係較佳的。

適合於預處理之溶劑係其對於溶解使用之鋰鹽及亦對於溶解移除之鈉離子(但無矽酸鹽陰離子之同時發生之過量移除)之能力之函數。對於預處理，通常之溶劑如水、醇、或彼等之混合物係適合的。

鋰之相對離子(鹽之陰離子)不於載體之表面留下殘基(該殘基將干擾催化之功能)，係重要的。適合之鋰鹽之實例係氯化鋰、碳酸鋰、硝酸鋰、甲酸鋰、及氫氧化鋰。適合於預處理之溶液係 0.001N(當量濃度)至 1.0N 鋰鹽水溶液。使用

0.005N至0.5N鋰鹽溶液係較佳的，及使用0.01N至0.1N鋰鹽溶液係最佳的。

本發明人等亦已發現，為了最適之催化之性能，鋰不應取代超過一定比例之移除之鈉。因此，鋰應取代不超過50%之移除之鈉(以莫耳為基準)，係較佳的。倘若鋰取代係限制於不超過25%之移除之鈉，則係最佳的。就大體而論，成品觸媒將包含低於10 ppm鋰。

於以鋰預處理之後，將載體乾燥俾能自載體之細孔移除溶劑，以為了以銀溶液之浸漬而準備。然而，於乾燥步驟之前或之後，於將其使用於觸媒之製備之前以純溶劑洗滌經處理之載體，係重要的。

於以鋰溶液之預處理之結束，載體之細孔將包含溶液，該溶液包含鋰及鈉、及自載體表面移除之其他物種。將載體乾燥將導致此等物質之沉積及將污染該表面。因此，於鋰處理之後以純溶劑洗滌載體將致使降低表面污染之數量及將導致改良之性能。於最後之清洗中，可使用弱鋰溶液以取代純溶劑。

本發明之鈉移除處理係不同於種種預摻雜或預浸漬處理諸如，例如，於歐洲專利第0 716 884號中敘述。於先前之程序中，鋰摻雜劑係添加至載體表面及，除了表面鈉以外，於該表面上沉積。於本發明中，鈉之取代及其之移除係重要的。

將載體乾燥可係於真空中或於大氣壓力下達成。載體係於低於400°C之溫度，及較佳係於低於200°C之溫度乾燥。載體

最佳係加熱至比溶劑之沸點較高 $0-50^{\circ}\text{C}$ 之溫度，直到於細孔中之溶劑係蒸發為止。

由於本發明提供下列獨特之利益，因此本發明係較佳的：

1. 鈉移除之效率：

於本發明中之鈉移除之速率係比先前技藝之水洗滌較有效率。

2. 鈉移除之定為目標之水準：

本發明對於鈉移除設定目標。此定為目標之水準係與表面濃度成比例，如由酸可瀝濾物試驗表示。關於此點，不同之載體對於鈉移除將具有不同之目標。水，如於先前技藝中使用，對於鈉移除具有受限制之容量，及將不能以可實施之程序移除定為目標之數量。

3. 受控制之鋰沉積：

先前技藝揭示，以鋰處理而無同時發生之鈉移除之載體處理。此導致於載體之表面上之鹼金屬之過度豐富，其將干擾銀之沉積及將影響觸媒之安定性。本發明經由於以鋰沉積之同時發生之自細孔移除鈉而避免此種嚴重之缺點。

4. 未黏合之鹼金屬之移除：

於先前技藝之少數案例中，當載體係以鋰作為預摻雜劑處理時，其於處理之後不洗滌。於乾燥之後，於細孔內之溶液中之鋰鹽及鈉鹽係沉積於該表面上。此等大數量之未黏合之鹽將干擾觸媒功能。本發明於鋰預處理之後提供洗滌步驟，以移除大部份之未黏合之離子。未黏合之離子係未黏合於載體表面之特定位置，及倘若留置於細孔中將致使鹽沉積於表

面上之離子。

5. 避免矽酸鹽之移除：

本發明避免於鈉移除同時發生之矽化合物之過量移除。矽酸鹽對於載體之強度係有用的，及彼等之移除不助成較佳之觸媒性能。

6. 較低之乾燥溫度：

先前技藝揭示，載體之乾燥溫度可係至多 1000°C ，較佳係至多 600°C 。此種高乾燥溫度將導致鈉離子自表面下之位置移動至表面，導致不良之催化性能。本發明揭示，很較低之乾燥溫度之選擇，以避免鈉之移動。

7. 觸媒安定性之證實

本發明提供比較實例，其等具體化申請專利範圍之改良之性能，尤其經預處理之載體之安定性。

本發明之觸媒係以對於製造環氧乙烷具有較高之性能安定性及較高之選擇性為特徵。如將係於實例中舉例說明，此等觸媒之安定性係優越於具有於銀浸漬步驟中添加之鋰成分之觸媒、以未經處理之載體、僅以水處理之載體、或以鋰預處理而無同時發生之鈉移除之載體製造之觸媒。

較佳之載體係主要包含 α -鋁氧者，特定言之係包含至多約15%矽石者。特別較佳之載體具有約0.1 - 1.0立方厘米/克及較佳約0.2 - 0.7立方厘米/克之多孔性。較佳之載體亦具有相對地低之表面積，即約0.2 - 2.0米²/克，較佳係0.4 - 1.6米²/克及最佳係0.5 - 1.3米²/克，如由BET方法測定。參見J. Am. Chem. Soc. 60, 3098 - 16(1938)。多孔性係經由汞多孔

計方法測定：參見Drake及Ritter, Ind. Eng. Chem. anal. Ed., 17, 787(1945)。細孔及細孔直徑分布係自表面積及視細孔性測量而測定。

對於在商業之環氧乙烷製造應用中之用途，載體良好地係形成為有規則形狀之顆粒、球體、環、及其他。良好地，載體粒子可具有於3 - 12毫米之範圍內之當量直徑，及較佳係於4 - 10毫米之範圍內，其等通常係與其中安置觸媒之管之內徑相容的。當量直徑係具有與使用之載體粒子相等之外表面(即忽視於粒子之細孔之內之表面)對於體積比例之球體之直徑。

較佳之觸媒係根據本發明製備，包含以重量計至多約30%之銀，該銀係以金屬表示、沉積於表面上及於整個之多孔性耐火載體之細孔中。以重量計高於總觸媒之20%之銀含量係有效的，但造成不必要地昂貴之觸媒。以金屬表示，以總觸媒之重量為基準之約5 - 20%之銀含量係較佳的，而8 - 15%之銀含量係特別較佳的。

除了銀以外，本發明之觸媒亦包含促進劑，特別係決定性數量之鹼金屬促進劑成分。以鹼金屬表示，以觸媒重量為基準，鹼金屬促進劑之數量係不超過3000ppm；以觸媒重量為基準，較佳地觸媒包含400 - 1500ppm，更佳地500 - 1200ppm鹼金屬。較佳地，該鹼金屬係鉍，雖然亦可使用鋰、鉀、鈉及其等混合物。

視需要，本發明之實務亦係硫作為促進之觸媒成分之供應。硫成分可係如硫酸鹽添加至觸媒載體浸漬溶液中，例如硫

酸銨、硫酸銨、及其類似物。美國專利4,766,105號敘述硫促進劑之使用，例如於第10欄，第53-60行，及此揭示係以提及之方式併入本文。當使用時，以觸媒之重量為基準，於以重量計5-300 ppm數量之硫之數量(如元素表示)係較佳的。

以觸媒之重量為基準，觸媒亦可如元素表示之以重量計10-300 ppm之數量包含氟促進劑。可使用氟化銨、鹼金屬氟化物、及其類似物。

較佳地，銀係經由載體之沉浸入銀/胺浸漬溶液中或經由初期之潤濕技術而添加至載體。含銀之液體經由吸收、毛細管作用及/或真空而滲透進入載體之細孔中。部分地視銀鹽於溶液中之濃度而定，可使用單一之浸漬或一系列之浸漬，具有或不具有中間之乾燥。為了獲得具有於較佳範圍內之銀含量之觸媒，適合之浸漬溶液通常將包含5-50%銀，如金屬表示。使用之精確之濃度將視，除了其他因素以外，期望之銀含量、載體之本質、液體之黏度、及銀化合物之溶度而定。

經預處理之載體之浸漬係以習用之方式達成。將載體置於銀溶液中，直到所有之溶液係由載體吸收為止。最佳地，將乾燥經預處理之載體置於真空中，然後將銀溶液引進。真空係僅當所有之載體之顆粒係以溶液塗佈時、或當液體液面係足夠以覆蓋使用之載體之數量時移除。此確保載體之所有之細孔係已以浸漬溶液充滿。

浸漬溶液，如已表示，係以銀/胺溶液為特徵，較佳係諸如於美國專利3,702,259號中完整地敘述者，其之揭示係以

提及之方式併於本文。

於浸漬之後，任何過量之浸漬溶液係分離出，及載體(經以銀及促進劑浸漬)係煅燒或活化。於本發明之最佳實務中，煅燒係如於1996年4月2日頒布之共同讓渡之美國專利5,504,052號及於1996年1月16日提出之同在申請中之專利申請案序號08/587,281號中敘述而進行，該等文件之揭示係以提及之方式併於本文。煅燒係經由加熱經浸漬之載體，較佳係以逐漸之速率加熱，至於200 - 500°C之範圍內之溫度歷時足夠以將包含之銀鹽轉化為銀金屬及將有機物質分解及移除彼等如揮發性物質之時間而達成。

於整個程序之期間，經浸漬之載體視需要係維持於惰性大氣中而同時其係高於300°C。雖然不希望受理論束縛，但是咸信於300°C及較高之溫度，氧係以實質之數量吸收入銀之主體中，於其中其對於觸媒特性具有不利之效應。於本發明中視需要使用之惰性大氣係實質上不含氧者。

煅燒之一種可選擇之方法係於不超過300°C，較佳係不超過270°C，之溫度之空氣流中加熱觸媒。

對於環氧乙烷經由乙烯與分子氧之汽相氧化作用之製造，根據本發明製備之觸媒具有改良之性能，尤其安定性。此等通常包括約150°C至400°C(通常係約200°C至300°C)之反應溫度、及於0.5至35巴之範圍內之反應壓力。反應物進料混合物包含0.5至20%乙烯及3至15%氧，而餘額包含相對地惰性之材料，包括物質諸如氮、二氧化碳、甲烷、乙烷、氫及其類似物。每次通過觸媒，通常僅一部份之乙烯反應，及

於需要之環氧乙烷產物之分離、及適合之沖洗流及二氧化碳之移除以避免惰性物質及/或副產物之不受控制之積聚之後，未反應之物質係返回至氧化反應器。

【實施方式】

下列實例舉例說明本發明。

實例 - 1

a. 銀/胺錯合物之儲備溶液之製備：

銀溶液係使用下列成分而製備(份數係以重量計)：

氧化銀 - 834 份

草酸 - 442 份

去離子水 - 2808 份

伸乙二胺 - 415 份

於室溫將氧化銀與水混合，接著草酸之逐漸添加。攪拌混合物歷時15分鐘及於此時，氧化銀之黑色懸浮液之顏色已轉變成草酸銀之灰/褐顏色。過濾該混合物及以3升之去離子水洗滌固體。

將樣本置於冰浴中及攪拌，同時將伸乙二胺及水(如66%/34%混合物)緩慢地加入，俾能維持反應溫度低於33℃。於所有之伸乙二胺/水混合物之添加後，於室溫將溶液過濾。清澈之濾液係作為觸媒製備之銀/胺儲備溶液使用。

b. 促進劑添加：

以伸乙二胺/水之66/34混合物稀釋清澈之儲備溶液。此外，將氫氧化鉍及硫酸氫鉍加入稀釋之銀溶液中，俾能製備包含11%銀、40 ppm硫、及800 ppm鉍之觸媒。

c. 觸媒浸漬：

將載體之150克樣本置於壓力容器中然後曝露於真空，直到壓力係降低至50毫米汞柱為止。將200毫升之已調節好之銀/促進劑溶液引進入燒瓶中，同時其仍然係於真空下。容許容器之壓力升高至大氣壓力，及搖動其之內容物歷時數分鐘。將觸媒自溶液分離出，及其現在係適合於煅燒。

d. 觸媒煅燒：

銀之煅燒、沉積係經由加熱觸媒至銀鹽之分解溫度而引發。此係經由於受控制之大氣中之於具有數個加熱區之爐而達成。將觸媒裝載於移動帶上，該帶以周圍溫度進入爐中。當觸媒自一加熱區移動至下一個加熱區時，溫度逐漸升高。當觸媒移動通過七個加熱區時，溫度升高至400°C。於加熱區之後，該帶移動通過冷卻區，其逐漸冷卻觸媒至低於100°C之溫度。於爐中之總滯留時間係22分鐘。

e. 觸媒測試：

將觸媒於一不鏽鋼管中測試，該管係經由熔化鹽浴而加熱。將包含15%乙烯、7%氧、及78%惰性物質(主要係氮及二氧化碳)之氣體混合物以300表讀磅每平方吋(p.s.i.g.)之壓力流動通過觸媒。最初，調節反應之溫度，俾能獲得160公斤每小時每米³觸媒之環氧乙烷生產力。於約一星期之以此種低操作速率之測試之後，將反應之溫度升高以提高環氧乙烷生產力至330公斤每小時每米³觸媒。

使用之載體係實質上由 α -鋁氧製造及具有下列規格之低鈉載體：

表 - 1

載體	水吸收 毫升/克	表面分析(ppm)： (酸 - 可瀝濾物試驗)	
		鈉	鉀
A	31.1	81	41
B	31.6	57	49
C	30.4	89	5
D	33.4	46	12
E	33.6	78	14

實例 - 2

此實例顯示，於表面鈉之溶解速率與矽酸鹽之溶解速率之間不具有關係：

步驟1. 將載體 - A之300克樣本置於壓力容器中然後曝露於真空，直到壓力係降低至50毫米汞柱為止。將1500毫升之0.02N碳酸鋰於水中之溶液引進入燒瓶中，同時其仍然係於真空下。當已將所有溶液加入時，容許容器之壓力升高至大氣壓力，及其之內容物係於全回流之條件下沸騰。此步驟之預處理時間係15分鐘。

步驟2. 將溶液移出及將1500毫升之沸騰之0.02N碳酸鋰於水中之溶液加入燒瓶中及重新開始混合物之沸騰歷時另外之15分鐘。重複此步驟另外再兩次循環。

步驟3. 於自最後循環移除鋰溶液之後，將1500毫升之去離子水加入載體中及重新開始混合物之沸騰。重複此種水洗滌一次。

稱重該六個液體樣本，及對於彼等之可溶性鹽之含量分析

，以評估移除之鈉及矽之數量(表 - 2)：

表 - 2

循環號次	自載體移除之鹽 (ppm)		移除之 矽/鈉之比例
	矽	鈉	
1	373.3	110.0	3.4
2	378.2	57.6	6.6
3	383.7	44.2	8.7
4	194.5	15.0	12.9
5	57.8	4.5	12.9
6	42.0	2.5	16.5

如由以上之結果顯示，於來自載體之鈉移除與矽移除之間不具有關係。

實例 - 3

除了於處理中僅使用去離子水以外，重複實例 - 2之相同程序。增加回流之期間，以補償於移除定為目標之鈉數量中純水之受限制之容量。收集之溶液之分析顯示下列(表 - 3)：

表 - 3

循環號次	自載體移除之鹽 (ppm)		移除之 矽/鈉之比例
	矽	鈉	
1	21.6	10.8	2
2	21.7	5.79	3.76
3	19.03	3.9	4.91
4	40.5	5.05	8.02
5	23.95	2.15	11.14
6	28.1	2.14	13.16
7	19.34	1.28	15.16

此實例亦證實，於移除之鈉與矽酸鹽之間不具有關係。其亦顯示，若無同時發生之大數量之矽酸鹽之移除，則水不能移除期望水準之鈉。

實例 - 4

本實例係設計以舉例說明，對於定為目標之鈉移除，移除之矽酸鹽之數量可係經由控制處理之溫度而控制。

步驟1：將具有81ppm表面鈉之載體 - A之300克樣本置於壓力容器中然後曝露於真空，直到壓力係降低至50毫米汞柱為止。將1500毫升之氯化鋰溶液(於水中之0.02N LiCl)引入燒瓶中，同時其仍然係於真空下。當已將所有溶液加入時，容許容器之壓力升高至大氣壓力，及於室溫混合其之內容物歷時15分鐘。將溶液稱重及分析。

步驟2：將溶液移出，及將1500毫升之新之LiCl於水中之溶液加入燒瓶中及於室溫重新開始混合歷時另外之15分鐘。將溶液稱重及分析。合計於最後二步驟中萃取之鈉及鋰之數量及使用其等以計算自載體移除之總數量。重複步驟2如需要之多次，以達成定為目標之鈉移除，80 ppm鈉。

步驟3：於最後之鋰處理之後，以於室溫之去離子水洗滌載體。

步驟4、5、6：於 45、65、85、及100°C重複步驟1 - 3之相同程序。此等處理係接著以於室溫之去離子水洗滌載體。結果係摘述於表 - 4中。

表 - 4

實例	使用於鈉 移除之溶 液	處理溫 度°C	總時間 (小時)*	移除之鈉 (ppm)	移 除 之 矽(ppm)	矽/鈉 比例
4a	水	100	16	61.89	225.3	3.64
4b	0.02N LiCl	25	3.5	61.8	1.8	0.03
4c	0.02N LiCl	45	1.75	80.85	9.2	0.11
4d	0.02N LiCl	65	0.75	80.76	17.73	0.22
4e	0.02N LiCl	85	0.75	82.43	32.96	0.4
4f	0.02N LiCl	100	0.25	82.50	45.48	0.55

* 移除定為目標之數量之鈉(80 ppm)所需要之總時間(小時)

如經由表 - 4中之結果顯示，縱然以過量之接觸時間，單獨之水之使用對於鈉移除係相當無效的及造成過量之矽移除。

實例 - 5

此實例係設計以顯示，矽酸鹽之大量移除影響載體之強度。本發明係設計以移除最低數量之矽酸鹽並保持載體之物理特性：

步驟1：將300克之載體 - A以相似於實例 - 2中之方法處理。於低溫度，水對於溶解表面離子具有很低之容量。因此，於此實例中使用沸騰之去離子水。水係每15分鐘移除及係以新之批量之去離子水取代。縱然於100°C，水對於移除定為目標之鈉水準仍然具有受限制之容量。於20個循環之後，移除之鈉及矽之數量分別係74及454 ppm。

步驟2：將300克之載體 - A以相似於步驟1之方法處理。

使用氯化鋰溶液(0.02N)以取代去離子水。於此步驟中程序係於45°C進行，於此低溫度鋰溶液對於移除鈉係相當有效率的。於7個循環之後，移除之鈉及矽之數量分別係81及9 ppm。

步驟3：對於此實例之步驟1及2中之經處理之載體，試驗彼等之壓碎強度(硬度)。使用於試驗之儀器係CHATILLON(型式UTSM)。下列之表舉例說明，由於表面矽酸鹽之過量移除，因此以去離子水之洗滌已弱化載體。對照地，鋰處理未影響載體之強度(表 - 5)：

表 - 5

載體	移除之鈉 (ppm)	移除之矽 (ppm)	壓碎強度 磅
未經處理之樣本	0	0	22
以水洗滌之載體	74	454	18.9
以LiCl處理之載體	81	9	21.4

步驟4：對於此實例之步驟1及2中之經處理之載體，試驗彼等之擦耗。使用於擦耗試驗之方法依循ASTM D-4058-81：

"用於觸媒及觸媒載體之擦耗及磨耗之標準試驗方法"

試驗之結果顯示，於標準之30分鐘試驗之後，以去離子水洗滌之後對於擦耗之損失係較高。此係，由於表面矽酸鹽之過量移除，因此水洗滌已弱化載體之指示。對照地，鋰處理未影響載體之強度，表 - 6：

表 - 6

載體	移除之鈉 (ppm)	移除之矽 (ppm)	擦耗之損失 %
未經處理之樣本	0	0	8.6
以水洗滌之載體	74	454	10.2
以LiCl處理之載體	81	9	8.4

實例 - 6

此實例之目的係顯示，不具有矽酸鹽之過量移除之鋰處理程序對於移除表面鈉之效率。此效率致使於室溫進行處理，其亦協助降低比例矽/鈉，變成可能的：

步驟1. 將載體 - A之300克樣本置於壓力容器中然後曝露於真空，直到壓力係降低至50毫米汞柱為止。將1500毫升之溶液引進入燒瓶中，同時其仍然係於真空下。當已將所有溶液加入時，容許容器之壓力升高至大氣壓力，及於室溫混合其之內容物歷時15分鐘。將溶液稱重及分析。

步驟2. 將溶液移出，及將1500毫升新之鋰於水中之溶液加入燒瓶中及於室溫重新開始混合歷時另外之15分鐘。將溶液稱重及分析。合計於最後二步驟中萃取之鈉及鋰之數量及使用其等以計算自載體移除之總數量。

重複步驟2如需要之多次，以達成定為目標之鈉移除。

步驟3. 於自最後循環移除溶液之後，將1500毫升之去離子水加入載體中及於室溫混合歷時另外之15分鐘，以確保於細孔中之溶液不含萃取之鹽。亦對於此水溶液分析其之鹽含量。

使用如於表 - 7中表示之不同之鋰鹽，重複該實驗：

表 - 7

實例	使用於 鈉移除之溶液	處理溫度 °C	總時間(小時)*	移除之鈉 (ppm)	移除之矽 (ppm)	矽/鈉 比例
6a (比較)	水	100	16	61.89	225.3	3.64
6b	0.02N Li ₂ CO ₃	25	3.5	58.6	2	0.03
6c	0.02N LiCl	25	3.5	61.8	1.8	0.03
6d	0.02N LiNO ₃	25	3.5	55.2	1.7	0.03

證實，於低溫度，移除之矽/鈉之比例係重大地較低及矽移除係降至最低。

實例 - 7

使用1500毫升之0.01N碳酸鋰於水中之溶液，真空浸漬載體 - A之300克樣本，如於實例 - 2中。然後將載體及液體轉移至一具有夾套之加料漏斗中，然後容許鋰溶液通過載體之床循環。溶液以約15升每小時之速率不斷地流動至漏斗之頂部。該溶液亦以相同之速率自漏斗之底部排洩出，及溶液於漏斗之內之高度係維持於載體之高度之上約1吋。容許熱液體通過夾套循環以維持其之溫度於85 - 90°C。於1小時之後，將溶液排洩出及收集以用於分析。

然後於鋰處理之結束，以熱去離子水處理相同之載體樣本，以洗滌留在載體之細孔內之任何溶液。容許於90°C之熱水以相似於鋰處理步驟之程序通過漏斗循環。於另外1小時之結束，將水排洩出及收集以用於分析。經處理之載體係經由將其置於150°C之爐中歷時10小時而乾燥。

鋰溶液之分析顯示，第一次排洩出之鋰溶液已自載體之表面移除65ppm鈉。分析第二次溶液顯示，其包含鋰及鈉，及於預處理中移除之鈉之總數量已達到75ppm。

實例 - 8(比較)

以完全相同於實例 - 7中之處理，以去離子水處理載體 - A之300克樣本。移除之鈉之總數量係19.5ppm。

實例 - 9

於65°C以0.02N氫氧化鋰於水中之溶液處理載體 - B之300克樣本。程序係完全相同於在實例 - 4d中報導者。然後以於室溫之1500毫升去離子水洗滌經處理之載體二次。每個之水洗滌循環持續歷時30分鐘及於處理之結束將載體於150°C乾燥。

實例 - 10

於65°C以0.02N氫氧化鋰於水中之溶液處理載體 - C之300克樣本。程序係完全相同於在實例 - 4d中報導者。然後以於室溫之1500毫升去離子水洗滌經處理之載體二次。每個之水洗滌循環持續歷時30分鐘及於處理之結束將載體於150°C乾燥。

實例 - 11

於65°C以0.02N硝酸鋰於水中之溶液處理載體 - D之300克樣本。程序係完全相同於在實例 - 4d中報導者。然後以於室溫之1500毫升去離子水洗滌經處理之載體二次。每個之水洗滌循環持續歷時30分鐘及於處理之結束將載體於150°C乾燥。

對於在實例9 - 11中收集之溶液分析鈉及矽，以評估移除之鹽之數量。結果係摘述於表 - 8中：

表 - 8

實例	載體	自載體移除之鹽(ppm)		移除之 矽/鈉之比例
		矽	鈉	
9	B	425	90.5	4.5
10	C	661	95	6.9
11	D	78	134	0.6

實例 - 12

實例12 - a: 使用載體 - A及0.1N之LiCl於水中之溶液重複實例 - 6，及該處理係於室溫進行。移除之鈉之數量係91 ppm。

實例12 - b: 使用載體 - A及於45°C之0.02N之LiNO₃於水中之溶液重複實例 - 6。移除之鈉之數量係79 ppm。

經處理之載體(12 - a 及12 - b)之表面係使用X射線光發射光譜儀(XPS)而分析。亦分析未處理之載體(載體 - A)之表面以用於比較。

分析條件

儀器	物理電子量子2000掃描XPS
X射線來源	單色Al K _α
分析領域	1.4毫米× 0.2毫米
發射(Take-off)角	45度
電荷中和作用	低能量電子及離子溢流(flood)

結果

表 - 9 原子濃度(原子%)

載體	處理	移 除 之 鈉	表面濃度(XPS)	
			鈉	矽
載體 - A	未處理	0	1.7	3.4
載體 12 - a	於 25°C 之 0.1N 之 LiCl	91	1.0	3.25
載體 12 - b	於 45°C 之 0.02N 之 LiNO ₃	79	0.8	3.4

此實例舉例說明，基於XPS分析，鋰預處理對於移除定為目標之數量之鈉而不改變矽之表面濃度係有效率的。

實例 13 - 15

使用經處理之載體之選擇之樣本，以製備用於乙烯之環氧化作用之載體銀觸媒。因此，依循於實例1中之程序之精確細節，於製備中使用下列載體之150克之樣本。於煅燒之後，以高操作速率(330公斤環氧乙烷(EO)/米³/小時)試驗該等觸媒，以測定彼等之相對安定性(表 - 10)：

表 - 10

實例號碼	載體	於100小 時之選擇 性	於200小 時之選擇 性	於300小 時之選擇 性	於400小 時之選擇 性	於500小 時之選擇 性	於600小 時之選擇 性
13比較	A(未 處理)	80.8	80.7	80.1	79.5	79.4	
14	4c	80.1	80.1	80.2	80.2	80.0	80.1
15	4f	80.2	80.2	80.2	80.0	80.0	80.0

證實，使用未處理之載體之觸媒係比以根據本發明處理之載體製備者較不安定。

實例 - 16

除了其僅包含二個鋰處理循環及於處理之結束不以水洗滌以外，重複實例 - 2。

乾燥經處理之載體(載體 - 16)之分析顯示，溶液已移除129ppm鈉及乾燥載體包含57ppm鋰。

於依循於實例1中之程序之精確細節之銀觸媒製備中，使用載體 - 16之150克樣本。於煅燒之後，以高操作速率(330公斤環氧乙烷/米³/小時)試驗該觸媒，以測定其之相對安定性。表 - 11摘述試驗之結果及將其與實例 - 15之結果比較。於後者案例中，載體於鋰處理之後係以水洗滌。

表 - 11

實例 號碼	載 體	於載體 中之鋰 ppm	於100 小時 之選 擇性	於200 小時 之選 擇性	於300 小時 之選 擇性	於400 小時 之選 擇性	於500 小時 之選 擇性	於600 小時 之選 擇性
16	16	29		80.8	80.5	79.5	78.5	
15	4f	3.5	80.2	80.2	80.2	80.0	80.0	80.0

此實例顯示，較高之觸媒性能安定性僅需要有限數量之鋰。較高之鋰濃度產生較低之安定性觸媒。因此，於載體預處理之後，移除於細孔中之鋰及於載體之表面上僅留下有限數量之鋰，即至多10ppm鋰，係重要的。

實例 - 17

如於實例 - 2中，使用1500毫升之0.02N碳酸鋰於水中之溶液真空浸漬載體 - A之300克樣本。然後將載體及液體轉移至一具有夾套之加料漏斗中，及容許鋰溶液通過載體之床循

環。溶液以約15升每小時之速率不斷地流動至漏斗之頂部。該溶液亦以相同之速率自漏斗之底部排洩出，及溶液於漏斗之內之高度係維持於載體之高度之上約1吋。容許25°C液體通過夾套循環以維持其之溫度於固定之室溫。於2小時之後，將溶液排洩出及收集以用於分析。

然後於鋰處理之結束，以去離子水處理相同之載體樣本二次，以洗滌留在載體之細孔內之任何溶液。容許於室溫之水以相似於鋰處理步驟之程序通過漏斗循環。經處理之載體係經由將其置於150°C之爐中歷時10小時而乾燥。對於乾燥載體分析其之鋰含量。

鋰溶液之分析顯示，第一次排洩出之鋰溶液已自載體之表面移除40ppm鈉及12ppm矽。乾燥載體之分析顯示，其包含5.2ppm鋰。

伍、中文發明摘要：

本發明係關於一種環氧乙烷觸媒及其製備，該觸媒係由沉積於鋁氧載體上之銀構成，該載體係已處理以移除至少25%之表面鈉離子，並以至多10 ppm之鋰離子取代該移除之鈉離子。

陸、英文發明摘要：

The invention relates to an ethylene oxide catalyst comprised of silver deposited on an alumina carrier which has been treated to remove at least 25% of the surface sodium ions and replace the removed sodium ions with up to 10ppm of lithium ions and to the preparation thereof.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

98年11月6日修 正本

拾、申請專利範圍：

1. 一種製備用於環氧乙烷之製造之觸媒之方法，該觸媒係由承載於鋁氧載體上之銀構成，該載體起初於表面上係包含鈉及矽酸鹽離子，其改良之處為該方法包含在於低於 100°C 之溫度下以鋰鹽水溶液進行之載體之預處理中，移除至少25%之於該載體之表面上之鈉離子，並以至多10ppm之鋰離子部分地取代該移除之鈉離子，乾燥該載體，及隨後沈積銀及促進劑於該經預處理及經乾燥的載體之表面上。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該載體係於低於 80°C 之溫度下以鋰鹽水溶液處理。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該載體係於低於 70°C 之溫度下以鋰鹽水溶液處理。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該經處理之載體於其之使用於觸媒製備中之前係以水洗滌。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中於該鈉離子移除之期間，該矽之移除係維持於低於有害地影響該載體結構特性之水準。
6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中該移除之矽/鈉之重量比例係5.0或較小。