



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I803550 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：107145587 (22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl. : **B01J37/02 (2006.01)** **B01J23/50 (2006.01)**
B01J35/10 (2006.01) **C07D301/10 (2006.01)**

(30)優先權：2017/12/28 美國 62/611177

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

(72)發明人：格羅霍爾 丹尼爾 GROHOL, DANIEL (US)；塞納克 湯馬士 Z SRNAK, THOMAS
Z. (US)；特維 凱西 L TWAY, CATHY L. (US)；艾塞斯 喬治 L ATHENS,
GEORGE L. (US)；艾森馬卡爾 凱爾 R ESSENMACHER, KYLE R. (US)；西伯
特 蓋瑞 M SEABOLT, GARY M. (US)；蒙羅 提姆 D MUNRO, TIM D. (US)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

| | | | |
|----|----------------|----|---------|
| TW | 201829058A | US | 5734068 |
| US | 2014/0100379A1 | | |

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：6 共 35 頁

(54)名稱

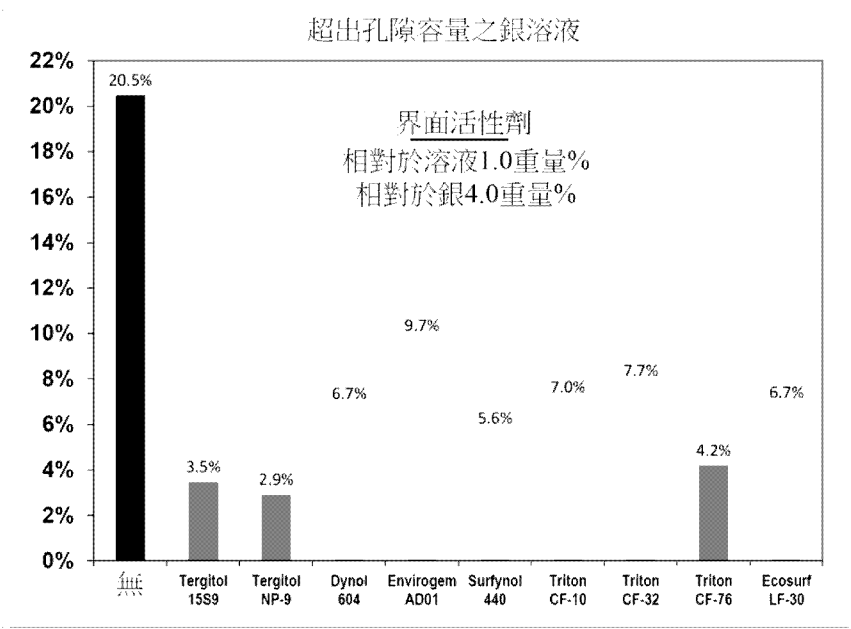
用於製備環氧化催化劑之方法

(57)摘要

一種用於製備用以將乙烯氧化成環氧乙烷 (EO) 之含銀催化劑之方法，其包含以下步驟：提供具有孔隙之支撐體；提供含銀浸漬溶液；向所述浸漬溶液中添加一定量之界面活性劑；使所述支撐體與所述含界面活性劑的浸漬溶液接觸；及在將銀固定於載體上之前以優先移除未含於所述孔隙中之浸漬溶液之方式移除至少一部分之所述浸漬溶液。所述界面活性劑之使用使得在所述催化劑合成期間所述銀浸漬溶液自所述載體外部之瀝出得以改善。結果，合成所述 EO 催化劑所必需之含銀浸漬溶液之量減少多達 15% 而不降低所述催化劑效能。

A process for preparing a silver-containing catalyst for the oxidation of ethylene to ethylene oxide (EO) including the steps of: providing a support having pores; providing a silver-containing impregnation solution; adding an amount of surfactant to the impregnation solution; contacting the support with the surfactant-containing impregnation solution; and removing at least a portion of the impregnation solution prior to fixing the silver upon the carrier in a manner which preferentially removes impregnation solution not contained in the pores. The use of the surfactant results in improved drainage of the silver impregnation solution from the carrier exteriors during the catalyst synthesis. As a result, the amount of silver-containing impregnation solution necessary for the synthesis of the EO catalyst was reduced by up to 15 % without reducing the catalyst performance.

指定代表圖：



【圖1】



I803550

公告本
【發明摘要】**【中文發明名稱】** 用於製備環氧化催化劑之方法**【英文發明名稱】** PROCESS FOR PREPARING AN EPOXIDATION CATALYST**【中文】**

一種用於製備用以將乙烯氧化成環氧乙烷（EO）之含銀催化劑之方法，其包含以下步驟：提供具有孔隙之支撐體；提供含銀浸漬溶液；向所述浸漬溶液中添加一定量之界面活性劑；使所述支撐體與所述含界面活性劑的浸漬溶液接觸；及在將銀固定於載體上之前以優先移除未含於所述孔隙中之浸漬溶液之方式移除至少一部分之所述浸漬溶液。所述界面活性劑之使用使得在所述催化劑合成期間所述銀浸漬溶液自所述載體外部之瀝出得以改善。結果，合成所述 EO 催化劑所必需之含銀浸漬溶液之量減少多達 15% 而不降低所述催化劑效能。

【英文】

A process for preparing a silver-containing catalyst for the oxidation of ethylene to ethylene oxide (EO) including the steps of: providing a support having pores; providing a silver-containing impregnation solution; adding an amount of surfactant to the impregnation solution; contacting the support with the surfactant-containing impregnation solution; and removing at least a portion of the impregnation solution prior to fixing the silver upon the carrier in a manner which preferentially removes impregnation solution not contained in the pores. The use of the surfactant results in improved drainage of the silver impregnation solution from the carrier exteriors during the catalyst synthesis. As a result, the amount of silver-containing impregnation

solution necessary for the synthesis of the EO catalyst was reduced by up to 15 % without reducing the catalyst performance.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】用於製備環氧化催化劑之方法

【英文發明名稱】PROCESS FOR PREPARING AN EPOXIDATION CATALYST

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種用於製備環氧化催化劑之製程。更特定言之，本發明係關於一種用於製備適用於烯烴環氧化反應之含銀催化劑之製程。

【先前技術】

【0002】在氧氣及銀類催化劑存在下經由乙烯之催化環氧化來生產環氧乙烷係已知的。一般而言，環氧化反應包含使含有至少乙烯及氧氣之進料與所負載的含銀催化劑接觸而導致產生對應的環氧乙烷（EO）的步驟。已知用於產生EO之市售催化劑包含負載於氧化鋁支撐體上的銀粒子。此類催化劑典型地藉由用含銀浸漬溶液浸漬由多孔氧化鋁製得之載劑支撐體，繼而加熱處理（有時稱為「焙烤」）經浸漬的支撐體來製備。高表面張力不合需要地引起過量銀浸漬溶液附著於所形成之載體顆粒材料之外表面上。

【0003】支撐體之外表面上所存在之過量銀浸漬溶液引起若干與催化劑製備相關成本及催化劑效能有關之不合需要的結果。在催化劑產生期間，會在浸漬設備之催化劑加工設備下游中損失一部分過量溶液，導致銀損失、設備積垢及催化劑生產設備可靠性降低及運行時間減少。當催化劑係利用煅燒步驟（其中藉由將氣態物料流傳遞通過催化劑床或層來對催化劑顆粒進行熱處理）製得的時，在催化劑載體顆粒外表面上存在過量浸漬溶液會特別成問題。若催化劑煅燒步驟係利用網帶進行，過量溶液會轉移至所述帶，導致開口經銀沈積物堵

塞。此類堵塞會導致氣體流量降低，潛在地影響煅燒過程之品質及後續最終催化劑品質。因此，此類積垢需要停止合成過程且清潔。在煅燒過程期間不被移除之附著於多孔氧化鋁載體之表面之浸漬溶液會聚結至氧化鋁表面上之相對較大銀粒子中。此等銀聚結物具有較低表面積，導致其無催化活性，且因此作為用於 EO 或其它生產之催化劑效率低。。

【0004】 因此減少在浸漬過程期間附著於載體之含銀溶液之超出量將係合乎需要的。

【0005】 已發現，向銀浸漬溶液中添加多種界面活性劑可以提高在催化劑合成期間其自載體外部瀝出。結果，用於合成 EO 催化劑所消耗之含銀溶液之量減少多達 15%而不降低催化劑效能。雖然所述改善在更複雜載體形狀（諸如五環）之情況下最明顯，但在更典型形狀（比如標準單環）載體之情況下向浸漬溶液添加界面活性劑亦產生效益。

【0006】 另外，使用界面活性劑可以降低的外表面銀聚結來傳遞 EO 催化劑，由於灰塵及碎片形成減少，煅燒後催化劑處理可以得到簡化。因為已知在催化劑負載期間且在催化過程期間生成灰塵會提高壓降，使用界面活性劑可能進一步改善 EO 催化過程中之銀利用，且由於整個反應器管板中壓降更一致且設備周轉時間更短，其亦可能引起設備效能提高。

【發明內容】

【0007】 本發明之一個實施例係針對用於製備用以將乙烯氧化成環氧乙烷（EO）之含銀催化劑之製程，其包含以下步驟：

- (a) 提供具有孔隙之支撐體；
- (b) 提供含銀浸漬溶液；

(c) 向浸漬溶液中添加一定量之界面活性劑；

(d) 使支撐體與含界面活性劑的浸漬溶液接觸；

(e) 在後續催化劑製備步驟之前以優先移除未含於孔隙中之浸漬溶液之方式移除至少一部分之銀浸漬溶液。

【0008】 在另一實施例中，用於製備含銀催化劑之製程可包含另外步驟：

(f) 以足以形成適用於烯烴之環氧化之含銀催化劑之時間及溫度焙烤（例如煨燒）來自步驟（e）之經浸漬的催化劑支撐體構件至少一次。

【0009】 在另一實施例中，步驟（e）中之銀溶液之超出量之選擇性移除手段可包含僅允許使用重力使經浸漬的催化劑支撐體構件瀝乾。

【0010】 在另一實施例中，步驟（e）中之選擇性移除手段可包含離心，其用於離心經浸漬的催化劑支撐體構件以移除未含於支撐體孔隙中之至少一部分之浸漬後的溶液。

【0011】 在一視情況選用之實施例中，可至少再一次重複浸漬步驟（d）及/或移除步驟（e），持續一段足以進一步移除含於催化劑支撐體構件中之銀浸漬溶液的時間。

【0012】 在另一實施例中，在焙烤步驟（f）之前可進行至少兩次移除步驟（e）。移除步驟（e）有利地以足以自外表面移除銀溶液且在催化劑支撐體之孔隙中為支撐體提供更均勻分佈的銀粒度的離心力及持續時間段進行。

【0013】 在另外其他實施例中，上述步驟（a）至（f）中之任何一或多者可視情況視需要重複任何數目次，且足以控制催化劑支撐體之孔隙中沈積銀之量。

【0014】 在另一實施例中，支撐體具有具有第一尺寸範圍之第一組支撐體孔隙及具有第二尺寸範圍之至少第二組支撐體孔隙，其中所述第二尺寸範圍小於所述第一尺寸範圍，且其中，相比於含於多孔多模態催化劑支撐體之至少第

二組孔隙中之銀浸漬溶液，移除步驟(e)優先移除多孔多模態催化劑支撐體之第一組支撐體孔隙中所含之銀浸漬溶液。

【0015】 本申請案中亦提供一種用於經藉由本發明之製程所製備之環氧乙烷催化劑自包括乙烯及氧氣之進料來生產環氧乙烷的反應系統。

【圖式簡單說明】

【0016】 圖式展示本發明之非限制性實施例，其中：

圖 1 為顯示以 1 重量%添加之各種界面活性劑在允許自支撐體瀝出過量銀浸漬溶液方面之有效性的圖示。

圖 2 為顯示各種界面活性劑在減少 EO 催化劑合成中所用之銀浸漬溶液之量及金屬銀之量方面之有效性的圖示。

圖 3 為顯示以 0.1 重量%添加之各種界面活性劑在允許自支撐體瀝出過量銀浸漬溶液方面之有效性的圖示。

圖 4 為顯示各種界面活性劑在減少 EO 催化劑合成中所用之銀浸漬溶液及金屬銀之量方面之有效性的圖示。

圖 5 為使用 1.0 重量%之各種界面活性劑製備之催化劑之效能的圖示。

圖 6 為使用 0.1 重量%之各種界面活性劑製備之催化劑之效能的圖示。

【實施方式】

【0017】 本文中「催化劑」意謂增加化學反應之速率的物質。

【0018】 在環氧化反應中，乙烯與氧氣或含氧氣體在反應器中在負載型含銀催化劑存在下反應形成環氧乙烷。環氧化反應可由環氧化反應之術語「活性」、「選擇性」及/或「產率」表徵。

【0019】舉例而言，環氧化反應之「選擇性」（與「效率」同義）係指形成對應的環氧乙烷產物之經轉換或經反應乙烯的相對量（以分數或百分比形式）。術語「效率」及「選擇性」在本文中可互換使用。舉例而言，「環氧乙烷之效率」係指形成環氧乙烷之經轉化或經反應之烯烴以莫耳計的百分比。環氧乙烷之「產率」係指對於任何給定時間段由製程產生之環氧乙烷的淨莫耳數除以進料至製程中之乙烯的淨莫耳數。

【0020】催化劑之「活性」（例如在固定床反應器中）一般定義為在反應器中相對於每單位催化劑體積朝向所需產物之反應速率。活性與催化劑上可用的活性位點之總數目及各位點之反應速率兩者相關。

【0021】此外，環氧化反應之「活性」可以多種方式定量，一種方式為反應器之出口物料流中所含有之環氧乙烷之莫耳百分數相對於反應器之入口流中之環氧乙烷莫耳百分比（入口流中烯烴氧化物的莫耳百分比典型地但未必接近百分之零）同時反應器溫度保持大體上恆定；且另一種方式為維持給定速率之環氧乙烷生產所需的溫度。在一些情況下，經一段時間針對特定恆定溫度下所生產之環氧乙烷之莫耳百分比來量測活性。替代地，環氧化反應之「活性」可作為，在給定其他條件（諸如壓力及進料中之總莫耳數）下，維持特定速率之生產環氧乙烷所需之溫度的函數來量測。

【0022】「促進劑」，有時被稱作「抑制劑」或「緩和劑」係指促進催化劑效能之材料，藉由增加所需的形成環氧乙烷之速率及/或相對於所需的環氧乙烷之形成，抑制不合需要的乙烯或環氧乙烷氧化至二氧化碳及水。

【0023】術語「反應溫度」、「環氧化溫度」或「環氧化反應溫度」係指直接或間接指示反應器之催化劑床溫度的任何所選溫度。在某些實施例中，反應溫度可為催化劑床中特定位置處之催化劑床溫度。在其他實施例中，反應溫度可為沿著一或多個催化劑床維度（例如沿著長度）進行量測之幾個催化劑床

溫度量測值之平均數值。在另外的實施例中，反應溫度可為反應器出口氣體溫度。在其他實施例中，反應溫度可為反應器入口或出口冷卻劑溫度。

【0024】 如本文中所使用，術語「反應產物」包含未反應進料組分及作為化學反應之結果而產生之彼等組分兩者。在環氧乙烷生產製程中，例如，「反應產物」包括環氧乙烷產物；及（若存在）任何副產物（諸如二氧化碳）及/或未反應進料組分（諸如乙烯、氧氣及/或氯化物）。

【0025】 本文中「銀負載量」意謂銀催化劑基於經煅燒催化劑之重量百分比或重量分數。可藉由 X 射線螢光、滴定或本領域中熟習此項技術者已知之其他手段（中子活化分析（Neutron activation analysis, NAA））測定銀負載量。

【0026】 「銀粒度」在本文中係指如藉由動態脈衝 CO 化學吸附法、掃描電子顯微術（scanning electron microscopy, SEM）或本領域中熟習此項技術者已知之其他手段所量測之以奈米為單位的平均粒度。

【0027】 動態脈衝 CO 化學吸附法允許確定曝露銀位點且係基於 CO 在經氧化的銀表面產生 CO₂ 之反應。可藉由以下表達式測定 CO 滴定實驗中之平均粒度直徑：

$$d = \frac{\sigma_{Ag}}{N_A} \frac{6}{\rho_{Ag}} \frac{n_{Ag}}{n_{CO_2}}$$

其中 σ_{Ag} 係銀原子之平均原子表面密度， ρ_{Ag} 係銀之密度， N_A 係亞佛加厥數（Avogadro's number）， n_{Ag} 係樣品上存在之銀原子之莫耳數且 n_{CO_2} 係所產生之 CO₂ 之總莫耳數。表面原子與吸收氣體之間的化學計量比視為等於 1。

【0028】 關於催化劑支撐體之「多模態孔隙尺寸分佈」在本文中意謂一種支撐體，其中孔隙尺寸為藉由本領域中熟習此項技術者已知之方法（諸如汞壓孔率測定法）測定之具有至少兩種不同模型的連續機率分佈。

【0029】 關於催化劑支撐體之「雙模態孔隙尺寸分佈」在本文中意謂具有

兩種不同模態之孔隙之孔隙尺寸之連續機率分佈。

【0030】 關於粒度之術語「控制 (control/controlling)」在本文中意謂主要利用浸漬溶液中之銀濃度結合浸漬、煅燒及選擇性移除手段以提供具有所需粒度的銀粒子。

【0031】 本發明之一個實施例係針對用於製備用以將乙烯氧化成環氧乙烷 (EO) 之含銀催化劑之製程，其包含以下步驟：

- (a) 提供具有孔隙之支撐體；
- (b) 提供含銀浸漬溶液；
- (c) 向浸漬溶液中添加一定量之界面活性劑；
- (d) 使支撐體與含界面活性劑的浸漬溶液接觸；
- (e) 在將銀固定於載體上之前以優先移除未含於孔隙中之浸漬溶液之方式移除至少一部分之銀浸漬溶液。

【0032】 對於各實施例，應理解，界面活性劑可在製備浸漬溶液之任何階段添加，包含較佳實施例，其在浸漬溶液已經以其他方式完成之後添加界面活性劑。

【0033】 本發明之所得銀類催化劑適用於環氧化乙烯以形成環氧乙烷，以及其他潛在用途。

【0034】 本發明之用於製備銀類催化劑的廣泛通用程序至少包含以下步驟：製備適用於浸漬多孔支撐體構件的包括含銀組分之浸漬溶液；使支撐體構件與所製備之浸漬溶液接觸且浸漬支撐體構件；及隨後以優先移除尚未進入支撐體之孔隙之溶液之方式自支撐體移除至少一部分之浸漬後的浸漬溶液。

【0035】 在一個較佳實施例中，本發明之製程可包含，例如，一個五步過程，其包含以下步驟：

- (a) 提供具有孔隙之支撐體；

(b) 提供含銀浸漬溶液；

(c) 向浸漬溶液中添加一定量之界面活性劑；

(d) 使支撐體與含界面活性劑的浸漬溶液接觸；

(e) 在將銀固定於載體上之前以優先移除未含於孔隙中之浸漬溶液之方式
移除至少一部分之銀浸漬溶液；及

(f) 焙烤（例如煅燒）來自步驟（e）之多孔催化劑支撐體構件，以化學還
原含銀溶液組分至金屬銀且使其沈積在多孔催化劑支撐體構件之內表面及外表
面上以形成催化劑。

【0036】 在其他實施例中，本發明之方法可包含一個浸漬步驟或一連串之
兩個或更多個浸漬步驟。來自浸漬步驟之經浸漬的支撐體可隨後藉由諸如離心
步驟之移除手段來處理或經歷諸如離心步驟之移除手段，後接煅燒步驟。本發
明製程之浸漬、離心或焙烤步驟中之任一者可進行一次或必要時，且在一些實
施例中，任何或所有步驟可進行兩次或更多次。

【0037】 在本發明之製程之另一實施例中，其中催化劑經歷串聯之一連串
之第一浸漬步驟、第一離心步驟及第一煅燒步驟，後接串聯之一連串之第二浸
漬步驟、第二離心步驟及第二煅燒步驟。此類步驟可以重複多次。作為製程之
結果，催化劑基本上經歷兩次或更多次一系列浸漬、離心及煅燒步驟以產生催
化劑產物。

【0038】 在另一實施例中，本發明之用於製備用以烯烴之環氧化之含銀催
化劑的製程可包含以下步驟：

(a) 提供具有至少兩個模態之孔隙尺寸分佈之多孔多模態支撐體；

(b) 提供用於浸漬多孔多模態支撐體之孔隙之含界面活性劑含銀浸漬溶液；

(c) 使用來自步驟（b）之浸漬溶液浸漬多孔多模態支撐體，以提供具有第
一量之浸漬溶液的多孔多模態支撐體；

(d) 自多孔多模態支撐體離心浸漬後的含銀溶液；

(e) 焙烤來自步驟 (d) 之經浸漬的多孔多模態支撐體；

(f) 使用來自步驟 (b) 之浸漬溶液或使用不同浸漬溶液浸漬多孔多模態支撐體，以提供具有第二量之浸漬溶液之多孔多模態支撐體；

(g) 自來自步驟 (f) 之多孔多模態支撐體離心含銀浸漬溶液，以提供具有殘餘在支撐體孔隙中之第三量之浸漬溶液的多孔多模態支撐體；及

(h) 以足以形成適用於烯烴之環氧化之含銀催化劑之時間及溫度焙烤來自步驟 (g) 之經浸漬的多孔多模態支撐體；且其中離心步驟 (d) 及 (g) 在不同離心條件下進行。

【0039】 在又一實施例中，經浸漬離心的催化劑可經歷在相同或不同溫度下之兩個依序煅燒步驟，亦即第一煅燒步驟依序後接第二煅燒步驟，以提供催化劑產物。同樣，上述步驟 (e) 及 (h) 中之煅燒步驟可使用不同溫度、氣體流量及/或氣體組成。

【0040】 在以上實施例中之任一者中，溶液移除之程度可為移除支撐體之外表面上所存在之浸漬後的含界面活性劑及銀溶液之至少百分之 40 (%)、至少 50%、至少 70% 或至少 90%。進一步，在具有多模態孔隙之實施例中，溶液自表面及第一 (亦即較大) 組孔隙移除之程度可為至少 20%、30%、50% 或 80%。在另一實施例中，可移除多孔多模態支撐體之外表面上及至少第一組支撐體孔隙中所存在之含界面活性劑及銀浸漬溶液之多達 100%

【0041】 用於製備根據本發明之催化劑的製程開始於提供待使用浸漬溶液浸漬之多孔支撐體 (亦稱為「支撐體」) 的第一步驟。本文所描述之催化劑製備製程可應用於不同類型之支撐體，包含具有多模態孔隙尺寸分佈之支撐體 (諸如雙模態支撐體)，及經由浸漬技術製備之其他催化劑。多模態支撐體包含具有至少兩個不同孔隙模態之支撐體。一般而言，本發明之多孔多模態支撐體

可具有具有第一尺寸範圍之至少第一組支撐體孔隙及具有第二尺寸範圍之至少第二組支撐體孔隙，其中第二組支撐體孔隙之第二尺寸範圍小於第一組支撐體孔隙之第一尺寸範圍。一般而言，支撐體中之孔隙尺寸將在 0.01 μm 至 100 μm 範圍內。

【0042】 對於具有具有至少兩個不同範圍之孔隙尺寸之孔隙的多孔支撐體，第一組（亦即具有較大孔隙尺寸之組）孔隙尺寸可有利地在，在一個實施例中，約 3 μm 至約 100 μm 範圍內，且在另一實施例中，約 5 μm 至約 50 μm 範圍內，且第二組支撐體孔隙可在，在一個實施例中，約 0.01 μm 至約 3 μm 範圍內，且在另一實施例中，約 0.01 μm 至約 1 μm 範圍內。

【0043】 支撐體可以包括任何已知多孔耐火結構或支撐體材料，只要所選擇的任何種多孔耐火材料在使用支撐體之應用中所使用之化學品及加工條件存在下為相對惰性或以有利方式表現即可。

【0044】 支撐體可選自各種支撐體材料，包含例如天然或人工無機支撐體材料，諸如碳化矽、黏土、浮石、沸石、炭及鹼土金屬碳酸鹽（諸如碳酸鈣）及其混合物。其他實施例可包含耐火支撐體材料，諸如氧化鋁、氧化鎂、氧化鋯及二氧化矽；及其混合物。在一個較佳實施例中，支撐體材料可為 α -氧化鋁。在一個例示性實施例中，銀沈積在 α -氧化鋁催化劑支撐體上且視情況一或多種促進劑亦可沈積在所述催化劑上。

【0045】 用於支撐體之材料可在存在或不存在黏合劑之情況下使用。當使用黏合劑時，其可為例如無機類材料。

【0046】 通常，多孔支撐體藉由熟知方法製備。舉例而言，幾個熟知的製備適合用於烯烴氧化催化劑之支撐體之方法描述於 WO 2013/148417 A1；及美國專利第 4,379,134 號；第 4,806,518 號；第 5,063,195 號；第 5,384,302 號；及第 6,831,037 號，其以引用之方式併入本文中。

【0047】舉例而言，可藉由混配（混合）原材料、擠出、乾燥及高溫煅燒製備至少 95%純度之 α -氧化鋁支撐體。在此情況下，起始原材料通常包含一或多種具有不同特性之 α -氧化鋁粉末；可作為黏合劑添加以提供物理強度之黏土類材料；及用於混合中以及在煅燒步驟期間移除其之後提供所需孔隙度及/或孔隙尺寸分佈之燃耗材料（通常有機化合物）。成品支撐體中雜質之含量由所用原材料之純度及在煅燒步驟期間雜質之揮發程度決定。常見雜質可包含二氧化矽、鹼金屬氧化物及鹼土金屬氧化物及痕量之含金屬及/或非金屬之添加劑。

【0048】氧化鋁可具有極高級別的純度，亦即至少 98 重量百分比或重量% (wt%) α -氧化鋁，任何其餘組分為二氧化矽、鹼金屬氧化物（例如氧化鈉）及痕量之其他含金屬及/或含非金屬添加劑或雜質。同樣，氧化鋁可具有較低純度，亦即 80 wt% α -氧化鋁，餘量為以下中之一或多者：非晶形及/或結晶氧化鋁及其他氧化鋁氧化物、二氧化矽、二氧化矽氧化鋁、富鋁紅柱石、各種鹼金屬氧化物（例如氧化鉀及氧化銻）、鹼土金屬氧化物、過渡金屬氧化物（例如氧化鐵及氧化鈦）及其他金屬及非金屬氧化物。此外，用於製備支撐體之材料可包括預期反應之促進劑，例如銻（諸如銻酸鹽）及鋇。

【0049】 α -氧化鋁支撐體之孔隙體積可為，在一個實施例中，至少 0.3 立方公分每克 (cm^3/g)，且在另一個實施例中約 0.4 cm^3/g 至約 2.0 cm^3/g ；孔徑可在約 0.1 微米至約 50 微米範圍內。

【0050】 α -氧化鋁支撐體之比表面積可為，在一個實施例中，至少約 0.5 平方公尺每克 (m^2/g)，且在另一個實施例中至少約 0.7 m^2/g 。 α -氧化鋁支撐體之表面面積，在一個實施例中小於約 10 m^2/g ，且在另一個實施例中小於約 5 m^2/g 。

【0051】適用於本發明之 α -氧化鋁支撐體可具有任何適合形狀。支撐體之例示性形狀包含丸、塊、錠、片、顆粒、環、球、車輪、具有星形內表面及/或外表面之環面及類似者。

【0052】支撐體可具有適合用於反應器中之任何尺寸。舉例而言，在具有複數個填充有催化劑之 1 吋至 3 吋（2.5 cm 至 7.5 cm）外徑及 15 至 45 呎（4.5 m 至 13.5 m）長之並聯細長管（在適合之殼層中）的固定床環氧乙烷反應器中，合乎需要的是使用具有圓形形狀，諸如球、顆粒、環、交叉分割環、五環、錠及類似者，具有 0.1 吋（0.25 cm）至 0.8 吋（2 cm）之直徑的 α -氧化鋁載體。

【0053】適用於本發明之浸漬溶液可以係任何在液體介質中之奈米粒子之懸浮液，因為此類懸浮液將得益於附著於支撐體之外表面之液體的減少或消除。較佳浸漬溶液包含含銀浸漬溶液。然而在一個實施例中，可使用雙金屬系統，其可包含銀及另一金屬（諸如銅或金），典型地僅銀浸漬至支撐體中。用於浸漬支撐體之銀浸漬溶液包括諸如溶劑或錯合/助溶劑之浸漬介質中的銀組分，如美國專利第 5,187,140 號中所揭示，其以引用之方式併入本文中。

【0054】本發明中所使用之特定銀組分可選自例如以下：銀錯合物、硝酸鹽、氧化銀或羧酸銀（諸如乙酸銀、草酸銀、檸檬酸銀、鄰苯二甲酸銀、乳酸銀、丙酸銀、丁酸銀及高級脂肪酸銀鹽）；及其混合物。在另一實施例中，與胺錯合之氧化銀可為可用於本發明之實施中的銀形式。

【0055】可使用各種溶劑或錯合/助溶劑以在浸漬介質或溶液中溶解包含上文所描述之較佳銀組分之奈米粒子至所需濃度。溶劑可為任何習知溶劑或本領域中已知之任何錯合/助溶劑，只要所述溶劑或錯合/助溶劑可以使銀組分在浸漬溶液中溶解至所需濃度，且溶劑或錯合/助溶劑不會不利地影響催化劑之效能特性。所述適合於此目的之溶劑或錯合/助溶劑中可包含例如乳酸（如揭示於美國專利第 2,477,436 號及第 3,501,417 號中）；氨（如揭示於美國專利第 2,463,228 號中）；醇，諸如乙二醇（如揭示於美國專利第 2,825,701 號及第 3,563,914 號中）；及胺及胺之水性混合物（如揭示於美國專利第 2,459,896 號；第 3,563,914 號；第 3,215,750 號；第 3,702,259 號；第 4,097,414 號；第 4,374,260 號；及第 4,321,206

號中)，其均以引用之方式併入本文中。本發明之浸漬溶液中亦可用使用上文之溶劑或錯合/助溶劑中之兩者或更多者之組合。

【0056】 用於本發明之界面活性劑可以係能夠降低銀浸漬溶液與支撐體表面之間之表面張力的任何材料，其不過度地干擾後續催化劑製造加工步驟或最終催化劑效能。適合的用於各種應用之熟知的幾類界面活性劑之實例包含但不限於：壬基苯酚乙氧基化物、烷基多葡萄糖苷、磷酸酯、二級醇烷氧基化物、烷基苯基氧二磺酸鹽、低泡沫界面活性劑、硫酸鹽及磺酸鹽。可適用於本發明之可商購化合物包含：TERGITOL™ 15S9、TERGITOL™ NP-9、TRITON™ CF-10、TRITON™ CF-32、TRITON™ CF-76及ECOSURF™ LF 30（均來自陶氏化學公司（Dow Chemical Company）；DYNOL™ 604及Surfynol® 440（皆來自贏創工業（Evonik Industries））；及ENVIROGEM® AD01（來自Air Products）。

【0057】 亦設想可一起使用兩種或更多種界面活性劑。

【0058】 界面活性劑應以減少支撐體之外表面上及/或具有較大孔隙尺寸之至少第一組孔隙中殘留之溶液之量的量添加。通常建議界面活性劑應以溶液之0.05重量%、較佳0.1重量%至多達2重量%、更佳1重量%的量添加。界面活性劑之所需量可能視溶液中銀（或其他奈米粒子）之濃度而定。對於含銀溶液，建議界面活性劑以，相對於所用之每單位銀，0.1 wt%至8 wt%、較佳約2 wt%至6 wt%之界面活性劑的量添加（例如若溶液含有26 wt%銀，則建議待添加至溶液中之界面活性劑之量可為約4重量%）。認為，相對於不使用界面活性劑，低於此等建議量之界面活性劑之量仍將改善非所需浸漬溶液之移除，但所述改善將較小。預期大於此等建議量之界面活性劑之量亦將改善非所需浸漬溶液之移除，但隨著界面活性劑之量增加，預期其相對有效性會降低。亦預期，對於不同界面活性劑、所用之界面活性劑之組合或浸漬溶液組成，最有效界面活性劑百分比之範圍將不同。通常，用含有呈能夠催化烯烴藉由氧氣或含氧氣體定

向氧化至對應的烯烴氧化物之量之銀的浸漬溶液浸漬支撐體。在此類催化劑之製備中，可典型地將支撐體浸漬（一或多次），以允許所需量之銀沈積在支撐體上。

【0059】通常，溶解在銀浸漬溶液中之銀組分之量大於每次浸漬最終提供在成品催化劑上之銀組分之量。舉例而言， Ag_2O 可以在草酸及乙二胺溶液中溶解大致[約]30 wt%之程度。此類溶液真空浸漬至約 0.7 cc/g 孔隙度之 α -氧化鋁支撐體上導致催化劑含有按催化劑之全部重量計約 25 wt%之銀。因此，為獲得銀負載量大於約 25 wt%、大於約 30 wt%或更多的催化劑，有必要使用具有或不具有促進劑之銀溶液對支撐體進行至少兩次或更多次依序浸漬，直至在支撐體上沈積所需量之銀。可使用兩次或更多次浸漬製造本發明之催化劑以在所得催化劑中獲得所需銀負載量。

【0060】眾所周知，浸漬之次數、每次浸漬所用之溶液濃度及煅燒條件係可用於微調所得催化劑中之銀粒度的因素。舉例而言，在後面的浸漬溶液中銀鹽之濃度可比在第一次浸漬溶液中的高。在其他例子中，在各浸漬步驟期間可使用大致相等之銀濃度。在其他情況中，在最初浸漬中可使用比在後續浸漬中更高的銀濃度。每次浸漬可後接焙烤或其他步驟，以使得銀不可溶。

【0061】除界面活性劑之外，可向浸漬溶液中添加各種視情況選用之化合物或添加劑，其包含例如一或多種促進劑、鹼金屬、鹼土金屬及氧陰離子，及其混合物。在一個實施例中，促進劑可以係在催化劑製備期間引入至催化劑中的材料（例如固相促進劑，本文中亦稱為「催化劑促進劑」）。在另一替代實施例中，促進劑可以係引入至環氧化反應器進料中的氣體（氣相促進劑）。在一個實例中，可向環氧化反應器進料中連續添加有機鹵化物氣相促進劑，以提高催化劑效率及/或選擇性。對於銀類乙烯環氧化催化劑，典型地在催化過程期間使用固相及氣相促進劑。

【0062】 必要時可使用適合鹼金屬促進劑組分用於形成浸漬溶液。舉例而言，鹼金屬促進劑組分可包含可溶於所使用之特定溶劑或助溶劑且與浸漬溶液中其他組分相容的所有彼等促進劑。因此，可使用鹼金屬之無機及有機組分，諸如硝酸鹽、鹵化物、氫氧化物、硫酸鹽及羧酸鹽。如所說明，鹼土金屬鹽，諸如鋇、鈣及鎂之鹽，可以容易地溶解在浸漬溶液中且沈積在根據本發明之製程之支撐體上。

【0063】 使用銀及促進劑浸漬或沈積支撐體表面之順序視情況選用。因此，銀及鹽之浸漬及沈積可同時或依序進行，亦即可在添加銀之前、期間或之後使促進劑沈積至支撐體。促進劑可一起或依序沈積。舉例而言，可首先沈積鹽中之一或多者，接著同時或依序沈積銀及另外的或其他的鹽。

【0064】 可根據熟知的同時或依序沈積程序，利用一或多種含有銀及促進劑之溶液進行催化劑支撐體之浸漬。對於同時沈積，在浸漬之後處理經浸漬的支撐體（例如藉由施加熱或化學處理）以化學還原銀組分至銀金屬且使鹽沈積在催化劑表面上。

【0065】 對於依序沈積，支撐體最初用銀或促進劑（視所採用之順序而定）浸漬且隨後如上文所描述地處理。其後接著第二浸漬步驟及對應的熱或化學處理，以產生含有銀及促進劑之成品催化劑。

【0066】 在本發明之一個實施例中，一或多種促進劑與銀同時添加。在另一實施例中，在最後的銀浸漬步驟中向催化劑中添加一或多種促進劑。

【0067】 浸漬溶液之所有組分典型地在能夠製備有效浸漬溶液之溫度下經混合且分散於容器中。舉例而言，在混合上文組分期間，溫度一般可為，在一個實施例中，約環境溫度（23°C）至約 70°C，且在另一實施例中約環境溫度至約 50°C。經選擇之界面活性劑可經優化用於所需浸漬溫度。

【0068】 本發明之浸漬溶液之製備及/或其任何步驟可為分批或連續製

程。用於製備浸漬溶液之製程及設備類型可為本領域中已知的任何習知製程或設備。舉例而言，混合容器用於摻合或混合上文組分：銀組分、溶劑及視情況任何其他合乎需要的添加劑，諸如促進劑。

【0069】 一般而言，用於沈積銀催化材料及任何其他添加劑（諸如促進劑）之步驟包含：用包括溶劑或助溶劑、銀錯合物及必要時一或多種促進劑之溶液浸漬根據本發明之多孔氧化鋁支撐體。支撐體浸漬一般為用於銀沈積之較佳技術，因為其在銀之利用方面比乾式塗佈程序更有效，乾式塗佈程序一般不能實現大量銀沈積於支撐體之內表面上。此外，經乾式塗佈之催化劑更容易因機械磨損而發生銀損失。

【0070】 用於將浸漬溶液夾帶至支撐體中之製程及設備類型可為本領域中已知的任何習知浸漬製程或設備。舉例而言，使用容器盛裝支撐體，所述支撐體待飽和有上文所描述之浸漬溶液，且將浸漬溶液傳遞通過容器中之支撐體。為確保載體孔隙之完全填充的特別適用的技術在將載體曝露於浸漬溶液之前利用施加真空來抽空載體孔隙。

【0071】 如本文所使用之「表面積」係指如藉由 BET (Brunauer、Emmett 及 Teller) 方法藉由氮氣所測定之支撐體之表面積，如《美國化學學會雜誌 (Journal of the American Chemical Society)》60 (1938) 第 309 - 316 頁中所描述，所述參考文獻以引用之方式併入本文中。「總孔隙體積」意謂支撐體之孔隙體積且典型地藉由汞壓孔率測定法測定。本文中所報告之量測結果使用描述於以下中的方法：Webb 及 Orr，《細粒技術中之分析方法 (Analytical Methods in Fine Particle Technology)》(1997)，第 155 頁，其以引用之方式併入本文中，使用壓汞法至 60,000 psia，使用 Micromeritics Autopore IV 9520，其以引用之方式併入本文中，假設接觸角 130° ，汞之表面張力 0.485 N/M。「孔隙度」為材料之非固體體積與總體積之比例。本領域中熟習此項技術者可使用如藉由汞壓孔率測定法或

第16頁，共 28 頁(發明說明書)

水吸收量測之總孔隙體積來估算開口孔隙率。儘管無關催化重要性，但將不使用此等技術測定閉合空隙。換言之，孔隙度定義為樣品之可進入的空隙體積（未佔據空間）除以總體積。

【0072】 在多孔催化劑支撐體經浸漬溶液填充之後（在本文中亦被稱作「經浸漬的支撐體」），任何未吸收至支撐體之孔隙中的浸漬溶液在本文中被稱作「未經浸漬溶液」。此可包含在支撐體之周圍及外表面上的溶液。已經浸漬或吸收至催化劑支撐體之孔隙中之溶液在本文中稱為「浸漬後的溶液」。本發明之特徵為在獨立步驟中自經浸漬的支撐體移除大部分之未經浸漬溶液（若存在）及至少一部分之浸漬後的溶液。

【0073】 舉例而言，在每次用含銀浸漬溶液浸漬催化劑支撐體之後，合乎需要的是，藉由採用諸如過濾、瀝出或離心之習知分離方法將其餘、額外或過量的未經浸漬溶液與整個經浸漬的支撐體分離。舉例而言，可自經浸漬的支撐體瀝出未經浸漬溶液，亦即未浸漬溶液與整個支撐體之外表面物理上分離。作為另一實例，在使用離心作為分離手段時，在操作條件下使用離心以使未經浸漬溶液與整個經浸漬催化劑之外表面分離。一般言之，最常使用瀝乾將任何過量未經浸漬溶液與經浸漬的支撐體分離。

【0074】 對於其中支撐體具有兩個或更多個不同範圍之孔隙尺寸之孔隙的實施例，則在上文所描述之任何分離方法之後，經浸漬的支撐體可經歷第二移除方法以自具有較大孔隙尺寸之經浸漬的支撐體之支撐體孔隙選擇性地且物理上移除至少一部分之浸漬後的溶液。較佳地，此第二移除方法包括離心。

【0075】 在本發明中，當使用離心作為移除手段時，可選擇離心條件以自整個催化劑之表面且自催化劑支撐體之某些孔隙（亦即具有較大孔隙尺寸之孔隙）選擇性移除浸漬後的溶液。離心步驟將瀝乾步驟（若使用）中未移除之過量未經浸漬浸漬溶液與催化劑支撐體之表面分離，且將浸漬後的溶液與催化劑

支撐體之某些孔隙分離。通常，對於進行本發明之離心步驟考慮之重要因素可包含例如離心之旋轉速度（r.p.m.）、離心半徑、時間及溫度。旋轉速度及離心半徑決定相對離心力（relative centrifugal force，RCF）。RCF可使用以下等式等式（1）計算：

$$RCF = 1.12R_c \left(\frac{r.p.m.}{1000} \right)^2 \quad \text{等式 (1)}$$

其中 R_c 為離心半徑（mm）且 r.p.m. 為以轉/分鐘為單位之轉速。

離心力可自以下等式計算：

$$F_c = m\omega^2 R_c = h\pi r^2 \rho \omega^2 R_c \quad \text{等式 (2)}$$

其中 m 為孔隙內所存在之液體之質量， ω 為角速度， r 為孔隙之半徑， h 為孔隙中所存在之液體之高度， R_c 為離心半徑， ρ 為液體密度。孔隙內之液體之高度由表面張力與重力之間之平衡決定：

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{r\rho g} \quad \text{等式 (3)}$$

其中 θ 為接觸角。

【0076】 為選擇性地自具有較大孔隙尺寸之孔隙移除溶液，離心力應等於對應的孔隙之毛細管力。毛細管力藉由以下等式計算：

$$F_{\text{毛細管}} = h\gamma \cos \theta \quad \text{等式 (4)}$$

【0077】 總而言之，藉由將毛細管力與離心力匹配來測定移除位於特定尺寸之孔隙內之溶液的最佳 RCF。基於此得到以下關係：

$$RCF = 0.1 \left(\frac{\gamma \cos \theta}{\pi r^2 \rho} \right) \quad \text{等式 (5)}$$

等式(5)中所表達之物理特性為溫度相關且因此可能影響離心過程之效率。

【0078】 為進一步說明利用上文等式（5）之本發明，在所述等式中可使用以下特性：對於浸漬液體之特性， $\gamma=7.28 \times 10^{-2}$ N/m； $\theta=85^\circ$ ；及 $\rho=1493$ kg m⁻³，

且假設孔隙之尺寸在 1,000 μm 至 1 μm 範圍內，離心力 (RCF) 可為例如約 0.1 至 1,500,000。

【0079】 離心時間可為，例如，在一個實施例中約 1 分鐘 (min) 至約 20 min，且在另一實施例中約 5 min 至約 10 min。進行離心時之溫度可為一個因素，因為其可能決定孔隙內之浸漬溶液之特性及其與支撐體相互作用之方式。可在任何合適的溫度下進行離心；例如在不會過高以致溶液在離心機中蒸發或分解，或不會過低以致流體不可流動的溫度下進行，亦即溶液應保持充分為流體的且具有藉由離心可自支撐體移除之必需的流變性。在一個一般實施例中，例如，離心溫度可為約 20°C 至約 80°C。在一個實施例中，例如，在實施例中本文所描述之類型之銀胺草酸鹽溶液可在約 20°C 至約 40°C 的溫度下離心。

【0080】 本發明之離心步驟及/或其任何步驟可為分批製程；且用於所述製程之設備可為本領域中熟習此項技術者所熟知的任何離心及輔助設備。

【0081】 本發明製程之離心步驟係重要的，因為離心使過量未經浸漬浸漬溶液與催化劑支撐體之表面分離且使至少一部分之浸漬後的溶液與催化劑支撐體中之特定尺寸範圍之孔隙分離。以此方式，離心步驟結合浸漬溶液之調節使得能夠藉由調節孔隙中之銀之濃度以匹配孔隙內之可用表面積來控制支撐體中之各類型之孔隙之銀粒度。藉由選擇離心速度以提供恰當離心力及離心時間，控制何種孔隙模態保持充滿銀浸漬溶液且因此控制最終銀粒度及銀粒子在支撐體內之位置係可能的。

【0082】 離心步驟之附加益處為離心可減少留在支撐體顆粒之外表面上之銀溶液且減少或甚至防止在煅燒之後在顆粒表面上形成銀殼。假設在操作期間外部上之過量銀自催化劑脫落，引起細粒聚積及壓降增加。此外，在煅燒之前移除過量銀溶液使溶液得以回收，且使得能夠在催化劑生產過程中更好地利用銀，降低生產成本。

【0083】 以此方式生產催化劑之另外優點為相對於目前先進技術之催化劑可具有總體較低的銀負載量，而不損失產率。應瞭解，此較低銀負載量可以降低生產此類催化劑之成本。此外，較低的銀負載量及減少外部顆粒之銀沈積可能：（1）引起較少的孔隙堵塞且因此減少催化劑中之擴散障壁，且（3）減少在進一步催化劑處理期間之後續銀損失。

【0084】 在上文的離心步驟之後，所得離心支撐體一般在高溫下經熱處理（亦即焙烤）以蒸發支撐體內之液體；且實現銀金屬鹽分解且還原至金屬銀，從而實現銀及促進劑（若存在）沈積至支撐體內表面及外表面上。

【0085】 可使用各種熱處理氛圍來加熱經浸漬/經離心的支撐體。舉例而言，可在空氣或諸如氮氣氛圍之惰性氛圍中加熱支撐體。當在氧化環境中進行熱處理時，所述熱處理可被稱作「煨燒」。

【0086】 通常，將經銀溶液浸漬的支撐體在大氣壓或低氣壓下熱處理以移除所存在之溶劑且在銀及支撐體表面上沈積（分解或不分解）促進劑物種（若存在）。可以足以移除過量溶劑且將基本上全部銀鹽轉化至銀金屬之溫度及時間段進行熱處理。舉例而言，可將經浸漬/離心的支撐體在，在一個實施例中約 100°C 至約 900°C，且在另一實施例中約 200°C 至約 700°C 的溫度下加熱一段足以使基本上全部銀鹽轉化（亦即化學還原）至銀金屬的時間。舉例而言，焙烤步驟可進行一段約 2 min 至約 12 小時（hr）之時間。另外，焙烤步驟可有利地在空氣下進行（在此情況下術語「煨燒」通常用於描述所述過程）但亦可使用其他氣體，如本領域中通常已知。

【0087】 一般而言，溫度愈高，化學還原所需時間愈短。舉例而言，在約 400°C 至約 900°C 之溫度下，可在約 1 min 至約 5 min 內實現銀物種化學還原至金屬銀。在本領域中已建議熱處理經浸漬的支撐體之其他時間段。舉例而言，美國專利第 3,563,914 號建議將經浸漬的支撐體加熱小於 300 秒以乾燥但不焙烤，

以化學還原催化劑；美國專利第 3,702,259 號揭示將經浸漬的支撐體在 100°C 至 375°C 之溫度下加熱 2 小時至 8 小時，以化學還原催化劑中之銀鹽；且美國專利第 3,962,136 號建議在自 100°C 至 375°C 之溫度下 4 小時至 8 小時；以上專利均以引用之方式併入本文中。儘管在本發明中可使用各種加熱時間段，較佳地化學還原時間與溫度相關，使得實現銀鹽基本上完全化學還原至金屬銀。出於此目的，合乎需要地使用連續或逐步加熱程序。較佳地，催化劑之連續焙烤持續一段較短時間，諸如不長於 4 小時，且可有效地在本發明之催化劑之製造中進行。當使用多於一個焙烤步驟時，在各焙烤步驟中之焙烤條件不必相同。

【0088】 本發明之焙烤或煨燒步驟及/或其任何其他步驟可為分批或連續製程。包含加熱經浸漬的多孔支撐體之本發明製程之步驟可使用任何習知加熱元件進行。舉例而言，用於此熱處理之設備可包含靜態或流動氣體氛圍以實現化學還原。

【0089】 由上述製備製程產生適用於選擇性將乙烯氧化成環氧乙烷的高效含銀環氧化催化劑。催化劑包括沈積在多孔支撐體上之至少一種催化物種；其中所述至少一種催化物種為銀；且其中在成品催化劑中沈積在支撐體上之銀具有受控的平均粒度。

【0090】 由本發明之製程所產生之高效催化劑之活性組分可包含銀作為催化物種、銻作為促進劑，視情況銻作為助促進劑，及視情況其他金屬。

【0091】 在於加熱區域中烘烤之後，可稱重經銀浸漬的催化劑；且基於相對於浸漬前材料之重量增加；假設溶劑及前驅材料完全移除，可計算支撐體上之銀之重量（重量%銀）。

【0092】 當所需催化物種包括銀時，通常，負載於支撐體上之 wt% 銀濃度可取決於浸漬溶液中之銀濃度、支撐體之孔隙體積及所使用之浸漬步驟之個數。通常，浸漬應合乎需要地足以使適當量之銀提供於支撐體上。舉例而言，

按催化劑之重量計，負載於支撐體上銀之量可為，在一個實施例中，大於約 5 wt%；在另一具體實施例中，大於約 10 wt%；在另一實施例中，大於約 15 wt%；在又一實施例中，大於約 20 wt%；在另一實施例中，大於約 25 wt%；在又一實施例中，大於約 27 wt%；且在另一實施例中，大於約 30 wt%的量。按催化劑之重量計，結合支撐體所提供之銀之量通常，在一個實施例中，小於約 70 wt%，且在另一實施例中，小於約 50 wt%。參見例如 US 2014/0371470 A1，其以引用之方式併入本文中。

【0093】 在其他實施例中，支撐體上之 wt%銀可為例如，在一個實施例中，約 5 wt%至約 70 wt%；在另一實施例中，約 5 wt%至約 50 wt%；在另一實施例中，約 15 wt%至約 40 wt%；且在又一實施例中，約 15 wt%至約 35 wt%。然而，在此等實施例中，支撐體上之所得 wt%銀已超過所需程度。在催化劑製備期間使用界面活性劑引起更優化的 wt%銀。

【0094】 藉由本發明之製程製備之所得催化劑在支撐體之較小及較大孔隙中具有呈所需尺寸銀粒子，足以提供改善的總體催化劑效能。儘管銀粒度在成品催化劑中係重要的，銀粒度可包含廣泛範圍。舉例而言，適合銀粒度可以在直徑約 10 埃 (Å) 至約 10,000 Å 範圍內。典型地，在一個實施例中，銀粒度可在直徑大於約 100 Å 至小於約 5,000 Å 範圍內。合乎需要的是，銀及任何促進劑（若使用）相對均勻地分散在整個氧化鋁支撐體內及/或在氧化鋁支撐體上。藉由本發明之製程，在整個支撐體中銀粒子亦具有相對均勻的粒度，亦即相對窄的粒度分佈。

【0095】 沈積在支撐體上之銀金屬之粒度係所使用之催化劑製備程序之函數。因此，溶劑及/或錯合劑、銀鹽、熱處理條件及催化劑支撐體之特定選項可能不同程度地影響所得銀粒子之尺寸。

【0096】 根據本發明之催化劑可視情況包含一或多種促進劑或輔助促進

劑。舉例而言，用於銀類環氧化催化劑之已知促進劑除銻之外可包含但不限於鉬、鎢、硫、鋰、鈉、錳、銻及銻。銻、鉬或鎢可適當地以氧陰離子形式提供，例如作為呈鹽或酸形式之過銻酸鹽、鉬酸鹽或鎢酸鹽。促進劑之實例、其特徵及作為催化劑之部分摻入促進劑之方法描述於美國專利第 5,187,140 號，特別第 11 欄至第 15 欄；第 6,511,938 號；第 5,504,053 號；第 5,102,848 號；第 4,916,243 號；第 4,908,343 號；第 5,059,481 號；第 4,761,394 號；第 4,766,105 號；第 4,808,738 號；第 4,820,675 號；及第 4,833,261 號中；所有專利均以引用之方式併入本文中。

【0097】 當使用促進劑及/或輔助促進劑時其可呈不同濃度，例如，在一個實施例中，約 0 wt% 至約 1.0 wt%；在另一實施例中，約 0.0005 wt% 至約 1.0 wt%；且在另一實施例中，約 0.005 wt% 至約 0.5 wt%。

【0098】 一般而言，本發明製程可用於氧化烯烴化合物至氧化產物。其中有利地使用本發明催化劑之最終用途的一個實施例可為將乙烯環氧化成環氧乙烷。典型地基於在環氧化反應期間催化劑之選擇性、活性及穩定性來評估催化劑在此類環氧化反應中之效能。「穩定性」典型地係指在使用特定批次之催化劑期間，亦即當累積產生更多環氧乙烷時，選擇性及/或活性如何變化。

【0099】 舉例而言，在如上文所描述地製備銀類負載型催化劑之後，催化劑可用於環氧化乙烯以形成環氧乙烷之製程，如 US 2014/0323295 A1 中所揭示，其以引用之方式併入本文中。環氧化乙烯之反應過程亦描述於例如美國專利第 6,511,938 號及第 5,057,481 號中；及 Kirk-Othmer，《化學技術百科 (Encyclopedia of Chemical Technology)》，第 4 版 (1994) 第 9 卷，第 915-959 頁中；其以引用之方式併入本文中。

【0100】 典型地，環氧化反應合乎需要地在氣相中進行，且使包括乙烯及氧氣之進料與本發明之環氧化催化劑接觸。通常，在所需反應器內，催化劑以固體材料存在，且更特定言之可以填充床形式存在。催化劑之用量可為任何適

含量且將視應用而定。在一個實施例中，可例如在連續製程中藉由向含有催化劑之反應器中連續引入含有乙烯及氧氣或含氧氣體之進料流，來進行乙烯至環氧乙烷之轉化。使用習知方法自反應產物分離且回收所得環氧乙烷。

【0101】用於使用本文所述之催化劑將乙烯轉化至環氧乙烷的反應器可具有多種反應器類型，包含管式固定床反應器、連續攪拌釜反應器（continuous stirred tank reactor, CSTR）及流化床反應器，各種類型已為本領域中熟習此項技術者所熟知且無需在本文中詳細描述。

【0102】氧氣可以含氧物料流形式，諸如空氣或呈市售氧氣形式或呈富氧空氣形式，供應至反應中。反應器進料流中之氧氣濃度可在廣泛範圍內不同，且在實踐中，可燃性通常為氧氣濃度之限制因素。通常，反應器進料中之氧氣濃度應為至少一（1）莫耳%，較佳為至少二（2）莫耳%且再更佳為至少四（4）莫耳%。氧氣濃度通常應不超過十五（15）莫耳%，較佳不超過十二（12）莫耳%，且甚至更佳不超過九（9）莫耳%。

【0103】反應器進料流中之乙烯濃度可在廣泛範圍內不同。然而，其較佳為至少十八（18）莫耳%且更佳至少二十（20）莫耳%。反應器進料流中之乙烯濃度較佳不超過 50 莫耳%且更佳不超過 40 莫耳%。

【0104】通常，在約 180°C 至約 315°C 之溫度下且在約大氣壓至約 35 巴範圍內之反應器壓力下進行環氧化反應。氣體每小時空間速度（gas hourly space velocity, GHSV）可大於約 3,000 h⁻¹。在大規模含催化劑的反應器中滯留時間通常近似為約 0.5 秒至約 2.5 秒。通常視所需質量速度及產率而採用上文環氧化製程條件。

實例

【0105】以下實施例進一步更詳細地說明本發明但不應被理解為限制其範圍。

【0106】 使用「雙浸」浸漬製程製備環氧乙烷催化劑。在此製程中，用含銀溶液真空浸漬多孔 α -氧化鋁載體隨後烘焙。比較實例經設計以模擬當前實踐，其中不使用界面活性劑。在本發明實例中，在浸漬步驟之前，在溶液中溶解 0.1 或 1.0 wt% 之界面活性劑。

【0107】 針對此研究中所製備之所有催化劑，原樣使用氧化鋁載體(Norpro A-LAP-C1-5，獲自聖戈班集團 (Saint Gobain Corporation)；表面積 1.29 m²/g，孔隙體積 0.70 cm³/g)。向真空燒瓶中裝入載體顆粒，在上部藉由含有垂直通孔及真空側臂之聚四氟乙烯 (Teflon) 塞密封。將分液漏斗之玻璃排放管插入垂直孔中且藉由具有橡膠密封膠圈之壓合接頭保持定位以確保良好密封。藉由經由浸沒在冰水中之收集器連接之機械泵，以 70 托 (torr) 抽空氧化鋁載體 15 分鐘。將含銀浸漬溶液，諸如如美國專利申請公開案第 2009/177000 號中之「催化劑製備 (Catalyst Preparation)」所描述地製備之銀-胺-草酸鹽溶液，其含有 0, 0.1% 或 1.0% 界面活性劑，倒入分液漏斗，同時連至真空燒瓶之真空管線關閉。隨後打開分液漏斗上之活栓，使浸漬溶液覆蓋經抽空的氧化鋁載體顆粒。隨後打破真空至大氣壓且允許顆粒浸泡 15 分鐘。

【0108】 在浸泡之後，打開真空燒瓶之底部活栓，允許過量含銀浸漬溶液自催化劑顆粒瀝出 10 分鐘。隨後將濕催化劑顆粒置放於線網籃中且插入經預熱至 500°C 之馬弗爐 (muffle furnace) 中，其中催化劑顆粒經烘焙 5 分鐘。

【0109】 第二浸漬重複真空浸漬步驟，不同之處在於促進劑前驅體首先溶解在含銀浸漬溶液中。

由氧化鋁載體拾取之銀浸漬溶液之減少

【0110】 為確定各種界面活性劑在減少銀浸漬溶液之使用方面之有效性，乾燥 α 氧化鋁載體在其藉由含界面活性劑的溶液浸漬之前及浸漬及瀝乾之後稱重。載體理論上應吸收之銀溶液之量自其所量測之比孔容及溶液之密度已

知。如圖 1 中所見，在所有情況下，殘留之銀浸漬溶液之量高於在所有情況下之理論量。當浸漬溶液不含有任何界面活性劑時，催化劑載體之超出理論量之殘留溶液之量為約 20%，而在界面活性劑存在下，殘留之相同溶液之量在 2.9% 與 9.7% 之間之範圍內。無界面活性劑時催化劑顆粒上殘留之銀溶液之量與存在界面活性劑時催化劑顆粒上殘留之銀溶液之量之間的差值表示過量浸漬溶液之回收得到改善，允許其潛在地再使用用於後續浸漬。因為使用界面活性劑不完全消除額外孔隙銀溶液之滯溜，仍存在進一步改善製程之可能，例如藉由組合界面活性劑之使用與離心或藉由組合不同濃度之不同類型之界面活性劑。

【0111】相對於不使用界面活性劑製備之催化劑，使用各種界面活性劑之催化劑合成中之改善的含銀溶液利用率經計算及繪製在圖 2 中。在此曲線中，經界面活性劑改性的催化劑具有改善的溶液及銀利用率，例如 TERGITOL™s 及 TRITON™ CT-76 (圖 1) 在載體孔隙體積內皆具有最低溶液攝入 (圖 1)。在所有催化劑中銀溶液之減少值始終比對應的銀金屬減少值大 1.4 至 1.8 倍。吾人認為，觀測到之銀溶液之減少與金屬銀之減少之間之差異係由於在焙烤期間在無界面活性劑比較實例中過量銀溶液損失。

【0112】接下來，將氧化鋁載體用含有 0.1% 界面活性劑量之銀溶液浸漬，且亦計算催化劑支撐體上所殘留之超出理論體積之溶液量 (圖 3)。

【0113】相比於在前述一組量測結果中之約 20% (圖 1)，不使用界面活性劑時，藉由載體殘留之銀溶液超出孔隙容量之量為約 16.5% (圖 3)。差值可能由與稱重濕潤催化劑相關聯之實驗誤差產生，所述濕潤催化劑可能在處理及轉移期間失去一些外部殘留之 HEC 溶液。然而，兩個值皆顯示，需要改善銀浸漬溶液之利用率。

【0114】相對於不使用界面活性劑時之溶液拾取，由使用 0.1% 界面活性劑造成之銀溶液拾取之減少顯示於圖 4 中。相對於不使用界面活性劑，由使用 0.1%

界面活性劑造成之催化劑上所收集之銀量的減少顯示於同一圖中。乾燥催化劑上之金屬銀使用之表觀減少的值小於含銀溶液使用之減少的值，如在使用 1% 界面活性劑製備之催化劑串中所觀測到。同樣，此等相當系統性的差異可能由未使用界面活性劑製備之催化劑之焙烤期間的含銀溶液損失造成。

使用界面活性劑製備之 EO 催化劑之催化效能

【0115】 需要製備 EO 催化劑期間含銀浸漬溶液之改善的利用率，以降低催化劑成本且增加焙烤吞吐量。為使降低成本體現價值，相對於在合成期間未使用界面活性劑之催化劑，EO 催化劑之效能不應受損。

【0116】 經界面活性劑改性的催化劑之催化效能使用 Rotoberty™ 反應器量測。向各 Rotoberty 反應器中裝入等量 45 mL 之催化劑。監測兩個輸出參數作為催化劑效能之量度：產物流中環氧乙烷之產生速率及轉化乙烯前驅體至環氧乙烷之碳效率。對於各實例以相同方式計算此等參數。在高效能催化劑中，此等量皆最大。

【0117】 圖 5 顯示各種經界面活性劑改性的催化劑之碳效率之曲線，對於用 1 wt.% 界面活性劑製備之幾種催化劑而言，碳效率隨釋放的 EO 而變。經 1% TERGITOL™ 15S9 及 1% TERGITOL™ NP-9 改性的催化劑呈現顯示出比不含界面活性劑的催化劑略微高的效能。三種催化劑之間之表觀差異相對較小且相對效能值可能在量測誤差之容限內。然而，此等催化劑中之相似效能特徵係藉由不同量之銀實現：不使用任何界面活性劑製備之 EO 催化劑含有約 11.1 g 之銀，而兩個經 TERGITOL™ 改性的催化劑僅含有約 9.6 g，亦即大致少 13% 的銀。

【0118】 其他經界面活性劑改性的催化劑之效能呈現出按 Surfynol®>DYNOL™>TRITON™ CF76 順序降低。前者兩個催化劑之效能可能處於在催化劑溶液中無界面活性劑之比較實例之誤差之容限內。如在兩個經 TERGITOL™ 改性的催化劑之情況中，含於其催化劑中之銀之量低於不使用任何

界面活性劑之比較實例中之銀含量。

【0119】亦測定使用 0.1%界面活性劑製備之 EO 催化劑之效能特徵（圖 6）。在此等催化劑中，相對效能似乎按以下順序降低：TRITON™ CF32>ENVIROGEM® AD01>TRITON™ CF-10>無界面活性劑>TERGITOL™ 15S9>ECOSURF™ LF-30。彼此相鄰之催化劑之間之效能差異相當小，但效能譜圖之相對端之催化劑之間之差值不可忽略。

【0120】此等結果表明，相對於使用標準方法製備之催化劑，具有較少銀之催化劑可以提供等效或改善的效能。必需另外的測試以證明，隨著運行時間推移，使用較少銀不會帶來較差效能。

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種用於製備適用於將乙烯氧化成環氧乙烷（EO）之含銀催化劑之方法，其包括以下步驟：

（a）提供具有孔隙之支撐體；

（b）提供含銀浸漬溶液；

（c）向所述浸漬溶液中添加一定量之界面活性劑，其中所述界面活性劑以所述浸漬溶液中之銀的 0.4 重量%至 4.0 重量%之量添加至所述浸漬溶液中；

（d）使所述支撐體與所述含界面活性劑的浸漬溶液接觸；

（e）在將銀固定於載體上之前以優先移除未含於所述孔隙中之浸漬溶液之方式移除至少一部分之所述浸漬溶液。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述的方法，另外包括如下另外的步驟：

（f）將來自步驟（e）之經浸漬的催化劑支撐體構件以足以形成適用於烯烴之環氧化之含銀催化劑的時間及溫度焙烤至少一次。

【第3項】如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中優先移除的步驟（e）使用離心機進行。

【第4項】如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中優先移除的步驟（e）藉由允許使用重力使所述經浸漬的催化劑支撐體構件瀝乾進行。

【第5項】如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述浸漬步驟（d）進行兩次或更多次；且其中所述移除步驟（e）在兩種或更多種不同方法條件下進行兩次或更多次。

【第6項】如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述支撐體包括 α -氧化鋁且具有具有第一尺寸範圍之第一組支撐體孔隙及具有第二尺寸範圍之至少第二組支撐體孔隙，其中所述第二尺寸範圍小於所述第一尺寸範圍，且其中相

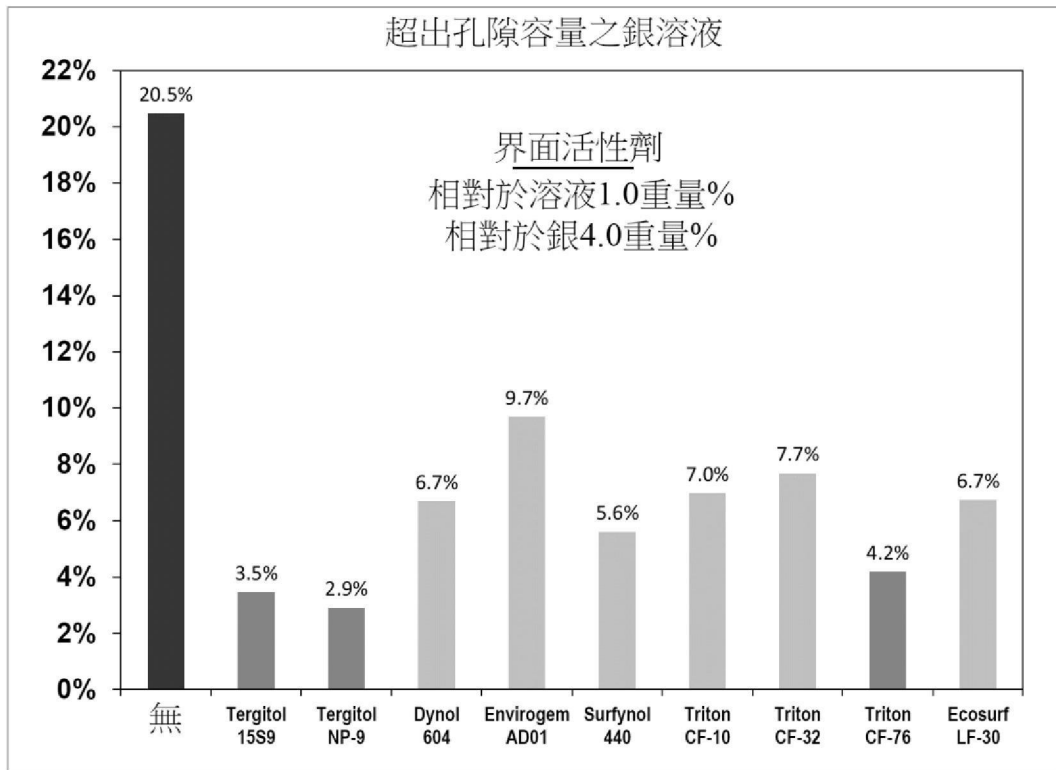
較於多孔多模態催化劑支撐體之所述至少第二組孔隙中所含之銀浸漬溶液，所述移除步驟(e)優先移除多孔多模態催化劑支撐體之所述第一組支撐體孔隙中所含之銀浸漬溶液，且其中所述支撐體之所述第一組孔隙之所述第一孔隙尺寸範圍為約3微米至約200微米；且其中所述支撐體之所述第二組孔隙之所述第二孔隙尺寸範圍為約0.01微米至約3微米。

【第7項】如申請專利範圍第1項所述的方法，其中所述界面活性劑為以下中之一或多者：壬基苯酚乙氧基化物、烷基多葡糖苷、磷酸酯、二級醇烷氧基化物、烷基苯基氧二磺酸鹽、低泡沫界面活性劑、硫酸鹽或磺酸鹽。

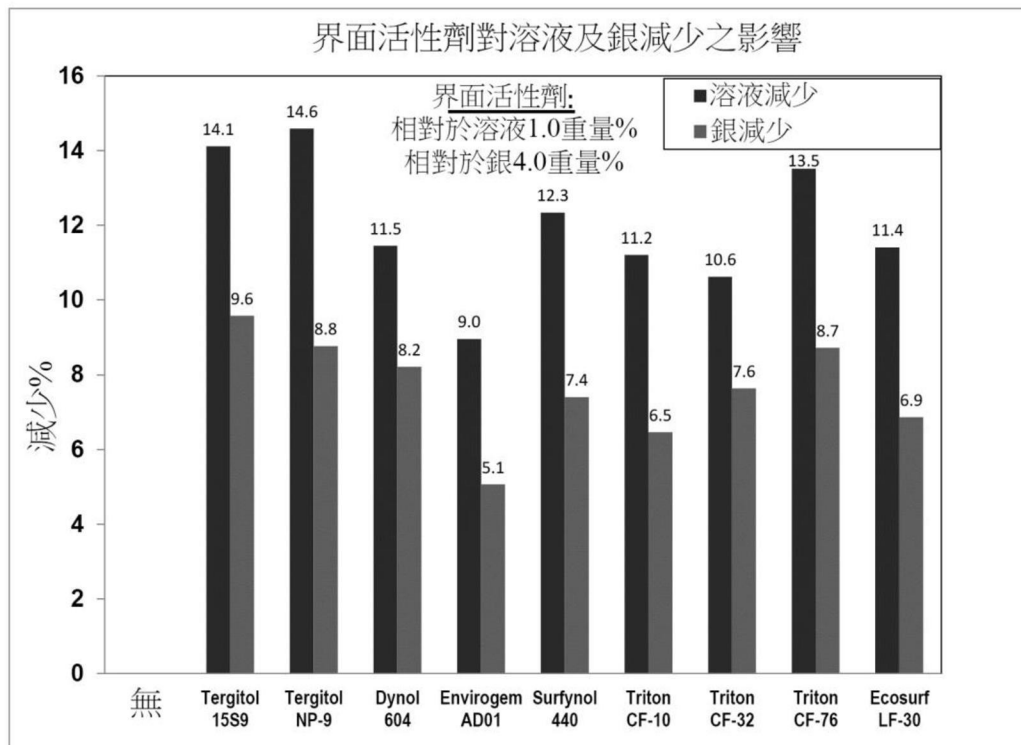
【第8項】如申請專利範圍第1項所述的方法，其中所述含銀浸漬溶液另外包括一或多種促進劑。

【第9項】如申請專利範圍第1項所述的方法，其中按所述多孔支撐體之總重量計，在所述多孔支撐體上提供至少10重量%之銀負載量。

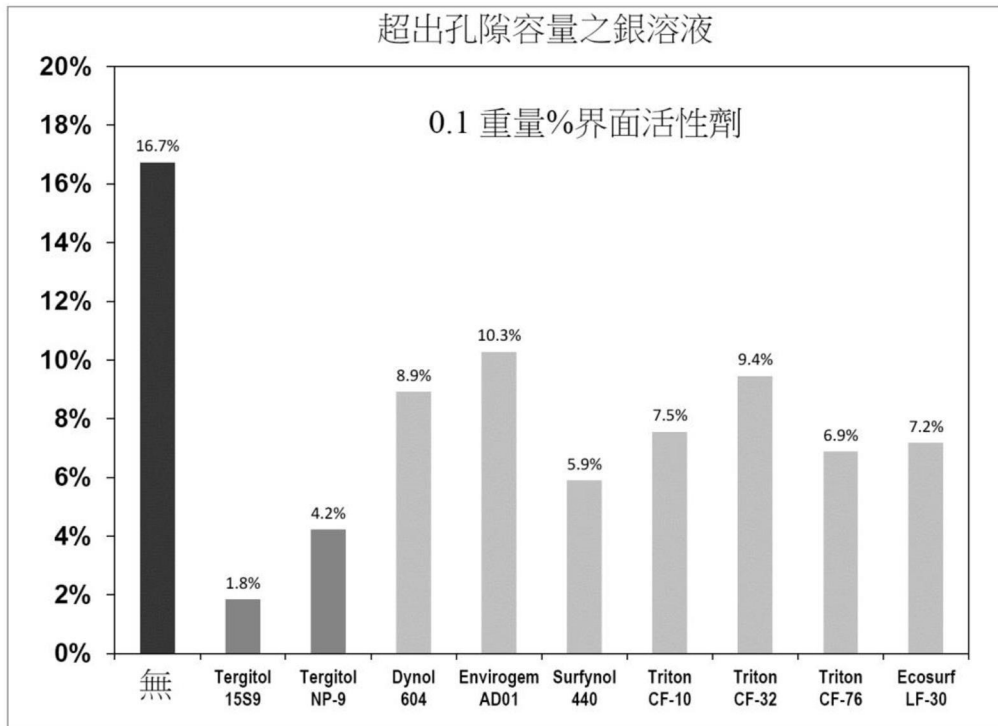
【發明圖式】



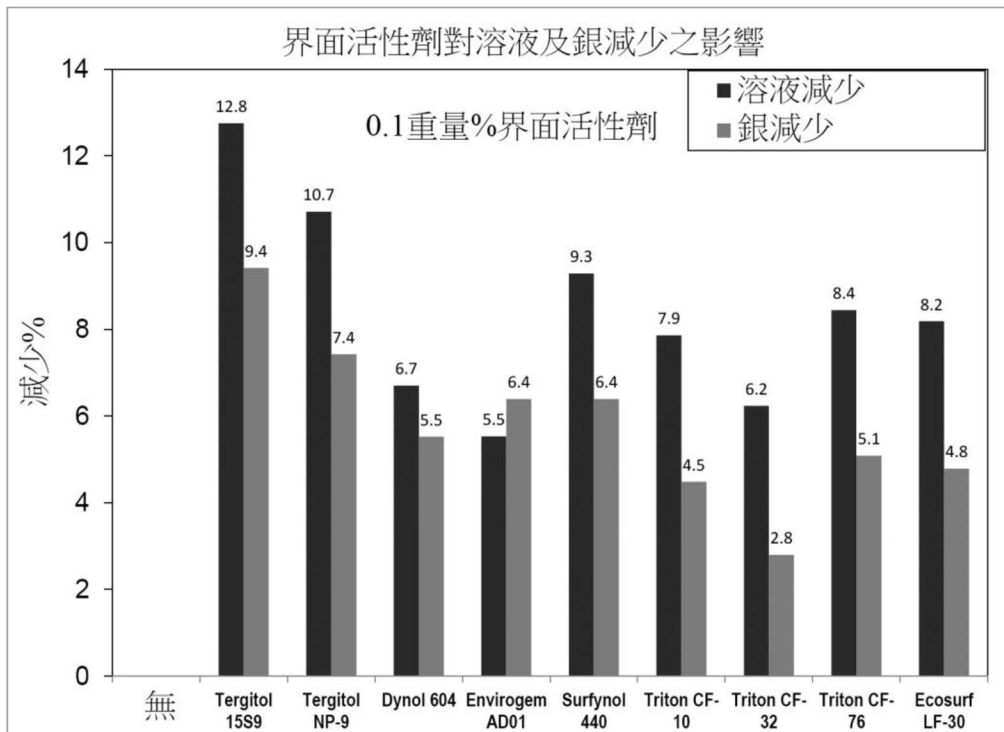
【圖1】



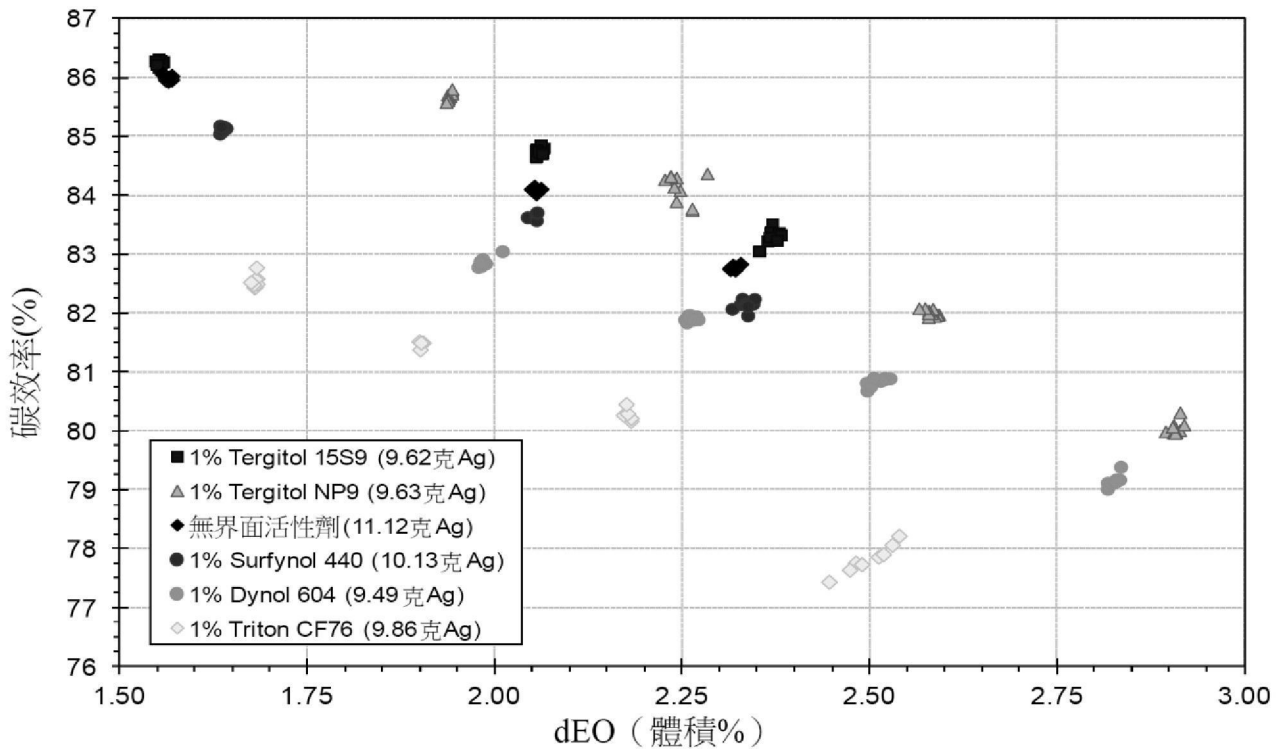
【圖2】



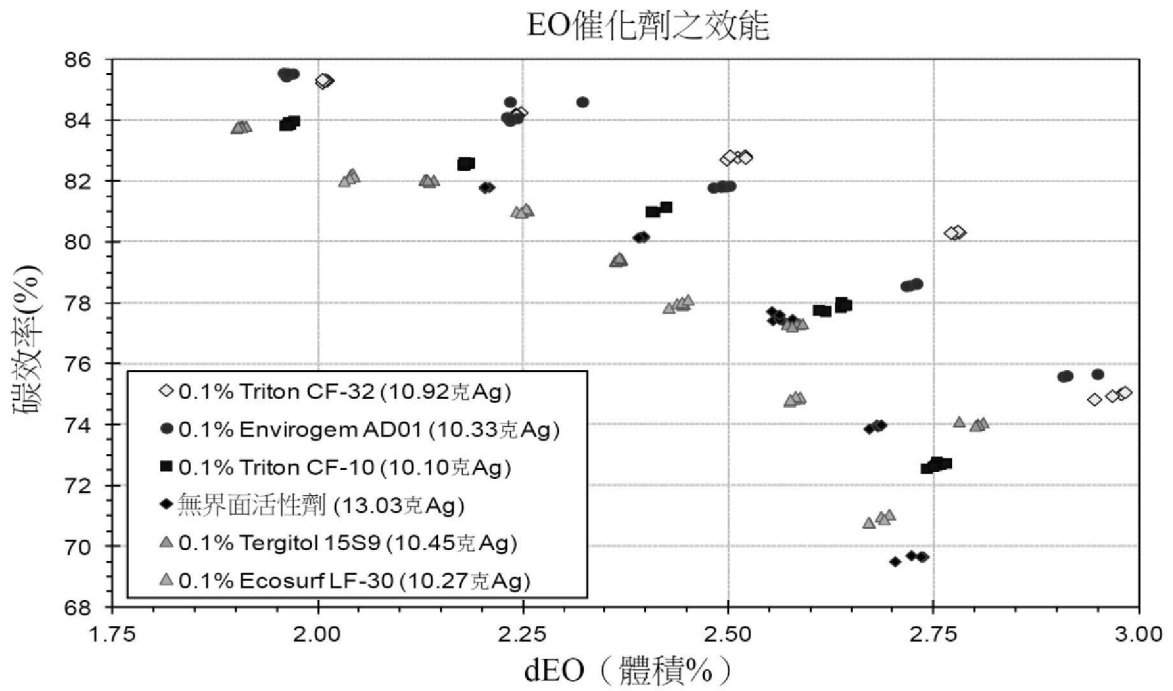
【圖3】



【圖4】



【圖5】



【圖6】