



(21)申請案號：108137040

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 15 日

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

B01J35/04 (2006.01)

B01J35/10 (2006.01)

(30)優先權：2018/10/15

歐洲專利局

18200481.2

(71)申請人：德商巴斯夫歐洲公司 (德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：卡波夫 安德列 KARPOV, ANDREY (RU)；凱內瑪 馬可 奧斯卡 KENNEMA, MARCO OSKAR (CH)；杜伊卡特茲 尼可拉斯 DUYCKAERTS, NICOLAS (BE)；沃斯朵夫 克里斯敦 WALSDORFF, CHRISTIAN (DE)；巴爾拓許 克里斯敦 BARTOSCH, CHRISTIAN (DE)；楚爾克 猶根 ZUEHLKE, JUERGEN (DE)；羅梅羅 拉瓦爾 米格爾 安捷爾 ROMERO VALLE, MIGUEL ANGEL (MX)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 201226056A

WO 2018/029189A

審查人員：侯鈺玲

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：7 共 53 頁

(54)名稱

藉由乙烯氣相氧化產製環氧乙烷之方法

(57)摘要

一種藉由乙烯氣相氧化產製環氧乙烷的方法，包含：在有利於獲得包含至少 2.7 體積%環氧乙烷的反應混合物條件下將包含氣態乙烯及氣態氧的進料引導通過個別成形催化劑體的填充物，其中每一成形催化劑體包含沉積在耐火載體之上的銀，其特徵在於相對於成形催化劑體總重量至少 20 重量%含量的銀；1.6 至 3.0 m<sup>2</sup>/g 範圍的 BET 表面積；第一面側表面、第二面側表面及具有從第一面側表面延伸至第二面側表面的複數個通道的圓周表面；及均勻的多葉瓣橫截面；及最長直接擴散途徑 d，2d 為 0.7 至 2.4 mm 範圍，其中最長擴散途徑 d 係定義為從成形催化劑體幾何表面至成形催化劑體結構內的點的最短距離，對該點而言最短距離為所有點當中最大者。該方法容許增加催化劑活性及/或穩定性而同時在高產率下維持或增加選擇性。

A process for producing ethylene oxide by gas-phase oxidation of ethylene, comprising: directing a feed comprising gaseous ethylene and gaseous oxygen through a packing of individual shaped catalyst bodies, under conditions conducive to obtain a reaction mixture containing at least 2.7 vol.-% of ethylene oxide, wherein each shaped catalyst body comprises silver deposited on a refractory support and is characterized by a content of at least 20 wt.-% of silver, relative to the total weight of the shaped catalyst body; a BET surface area in the range of 1.6 to 3.0 m<sup>2</sup>/g; a first face side surface, a second face side surface and a circumferential surface with a plurality of passageways extending from the first face side surface to the second face side surface; and a uniform multilobed cross-section; and a longest direct diffusion pathway d, with 2d being in the range of 0.7 to 2.4 mm, wherein the longest diffusion pathway d is defined as the shortest

distance from the geometric surface of the shaped catalyst body to a point inside the structure of the shaped catalyst body for which point the shortest distance is the largest among all points. The process allows for increased activity and/or stability of the catalyst while maintaining or increasing selectivity at high productivity.

指定代表圖：

符號簡單說明：

A-1:中央通道與相鄰外通道之間的距離

A-2:二個相鄰外通道之間的距離

B:通道與圓周表面之間的距離

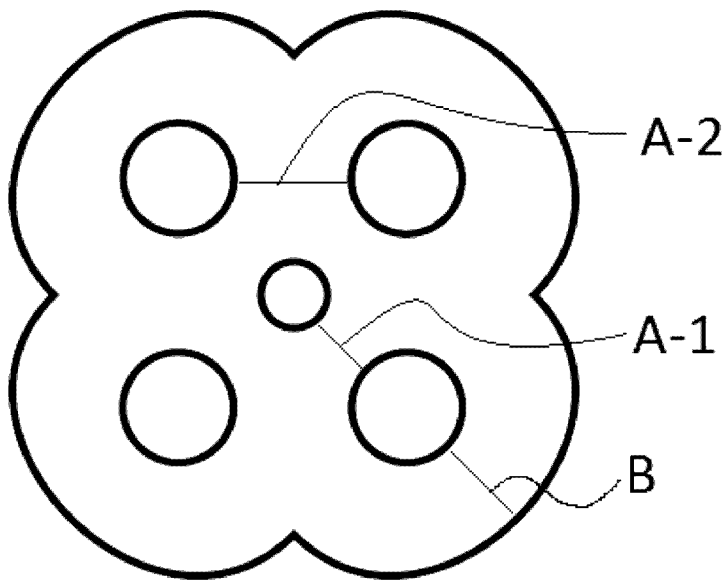


圖 1a

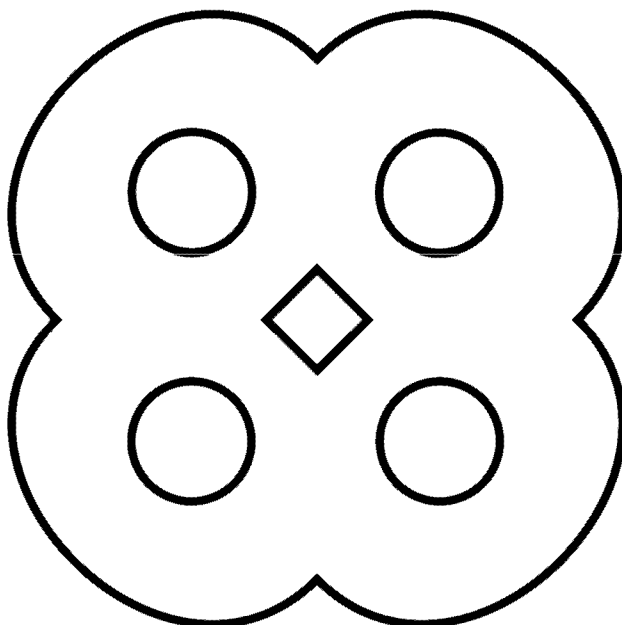


圖 1b



I845551

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 藉由乙烯氣相氧化產製環氧乙烷之方法

【英文發明名稱】 Process for producing ethylene oxide by gas-phase oxidation of ethylene

## 【中文】

一種藉由乙烯氣相氧化產製環氧乙烷的方法，包含：在有利於獲得包含至少2.7體積%環氧乙烷的反應混合物條件下將包含氣態乙烯及氣態氧的進料引導通過個別成形催化劑體的填充物，其中每一成形催化劑體包含沉積在耐火載體之上的銀，其特徵在於相對於成形催化劑體總重量至少20重量%含量的銀；1.6至3.0 m<sup>2</sup>/g範圍的BET表面積；第一面側表面、第二面側表面及具有從第一面側表面延伸至第二面側表面的複數個通道的圓周表面；及均勻的多葉瓣橫截面；及最長直接擴散途徑d，2d為0.7至2.4 mm範圍，其中最長擴散途徑d係定義為從成形催化劑體幾何表面至成形催化劑體結構內的點的最短距離，對該點而言最短距離為所有點當中最大者。該方法容許增加催化劑活性及/或穩定性而同時在高產率下維持或增加選擇性。

## 【英文】

A process for producing ethylene oxide by gas-phase oxidation of ethylene, comprising: directing a feed comprising gaseous ethylene and gaseous oxygen through a packing of individual shaped catalyst bodies, under conditions conducive to obtain a reaction mixture containing at least 2.7 vol.-% of ethylene oxide, wherein each shaped catalyst body comprises silver deposited on a refractory support and is characterized by a content of at least 20 wt.-% of silver, relative to the total weight of

the shaped catalyst body; a BET surface area in the range of 1.6 to 3.0 m<sup>2</sup>/g; a first face side surface, a second face side surface and a circumferential surface with a plurality of passageways extending from the first face side surface to the second face side surface; and a uniform multilobed cross-section; and a longest direct diffusion pathway  $d$ , with  $2d$  being in the range of 0.7 to 2.4 mm, wherein the longest diffusion pathway  $d$  is defined as the shortest distance from the geometric surface of the shaped catalyst body to a point inside the structure of the shaped catalyst body for which point the shortest distance is the largest among all points. The process allows for increased activity and/or stability of the catalyst while maintaining or increasing selectivity at high productivity.

【指定代表圖】 圖1a及1b

【代表圖之符號簡單說明】

- A-1 中央通道與相鄰外通道之間的距離
- A-2 二個相鄰外通道之間的距離
- B 通道與圓周表面之間的距離

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 藉由乙烯氣相氧化產製環氧乙烷之方法

【英文發明名稱】 Process for producing ethylene oxide by gas-phase oxidation of ethylene

### 【技術領域】

【0001】 本發明關於一種藉由乙烯氣相氧化產製環氧乙烷之方法。

### 【先前技術】

【0002】 環氧乙烷被大量生產，且主要作為產製數種工業化學品的中間體。乙烯工業氧化成環氧乙烷時，使用包含銀的非均相催化劑。為了進行非均相催化氣相氧化，通常使含氧氣體諸如空氣或純氧與乙烯的混合物通過設置在反應器中的複數個管，反應器中填充成形催化劑體的填充物。

【0003】 催化劑性能的特徵在於轉化、選擇性、活性、催化劑活性長壽，及機械穩定性。再者，反應器管中性能的特徵在於管體積中催化劑的填充密度及催化劑床兩端的壓降。例如，「轉化」已被定義為進料到反應器中進行反應的乙烯或氧氣的百分比。選擇性是將乙烯轉化而產生所欲環氧乙烷的莫耳分率。環氧乙烷選擇性與乙烯轉化率的乘積等於環氧乙烷產率，或轉化成環氧乙烷的乙烯進料百分比。

【0004】 「活性」通常表示為在特定反應條件及進料速率下每小時每催化劑體積產製的環氧乙烷重量。對給定進料速率、反應器溫度、催化劑床體積或重量、表面積等，反應系統活性愈低則單位時間產製產物愈少。若反應系統活性低，系統商業價值將會低。低活性甚至可能使高選擇性方法在商業上不可行。活性及選擇性也可以根據時空產率(space-time-yield)來討論。

【0005】 在一些例子中，根據一段時間內於特定恆定溫度下環氧烷產製量來量測活性。或者，可以根據維持產製特定恆定量環氧烷所需溫度來量測活性。反應系統的使用壽命為反應物可以通過反應系統期間觀察到可接受活性或選擇性的時間長度。

【0006】 失活(Deactivation)是指永久失去活性，亦即，無法回復的降低活性。如上所述，藉由提高溫度可增加活性，但是需要在較高溫度下操作以維持特殊活性就代表失活。此外，當反應係在較高溫下進行時，催化劑有更快地失去活性的趨勢。

【0007】 為了令人滿意，催化劑不僅必須具有足夠的活性並且催化系統提供可接受的選擇性，但是催化劑還必須表現最小的使用壽命或穩定性。當用完催化劑時，通常必須關閉反應器並且部分拆除以移除用過的催化劑。這導致時間及生產率的損失。此外，必須更換催化劑並回收銀，或在可能的情況下使其再生。

【0008】 即使在活性及選擇性有微小改進，在較長時間維持活性及選擇性都會在方法效率方面帶來巨大的好處。

【0009】 相較於不具有相同高銀濃度的類似催化劑，含有高含量銀，諸如例如至少20重量%銀的催化劑，通常能夠提高催化劑的活性及/或穩定性。US 5,187,140揭示用於乙烯環氧化的催化劑，該催化劑在具有高表面積及高孔洞體積的載體上包含高銀含量。遺憾的是，增加銀含量雖然提高催化劑活性，可能導致選擇性損失。

【0010】 為經濟目的，較佳以最大產率及最高選擇性操作烯烴氧化物產製廠。為了使產率最大化，必須增加催化劑的工作速率，通常藉由提高反應器出口處在固定烯烴氧化物濃度下的流速，亦即氣體空間時速(GHSV)及/或改變反應器出口內烯烴氧化物濃度藉由調整烯烴及氧的轉化而達成。增加產率最常見程

序是調整反應器出口的烯烴氧化物濃度。一般而言，調整出口濃度藉由提高催化劑溫度，從而增加烯烴及氧的轉化而達成。然而，藉由增加反應器出口內烯烴氧化物含量，方法選擇性顯著減少，抵消所欲的產率增加。

【0011】 據上所述，尋求不僅展現增進活性也維持或增加選擇性的催化劑。一種影響選擇性的可能性在於催化劑體幾何形狀的變化。

【0012】 WO 2012/091898 A2敘述可用於烯烴環氧化的催化劑，其包含具有至少三個具有波狀形狀及複數個通道的葉瓣(lobes)的載體。

【0013】 US 2015/0119590 A1敘述適合藉由乙烯氧化產製環氧乙烷的銀催化劑，其包含呈五洞圓柱體 $\alpha$ -氧化鋁載體。

【0014】 US 4,837,194敘述用於產製環氧乙烷的催化劑，其包含呈被七個縱向孔刺穿的圓柱體形式的 $\alpha$ -氧化鋁載體。

【0015】 WO 2009/114411 A2敘述用於環氧化烯烴的幾何成形固體載體，其具有較佳小於2.5 mm的薄壁。

【0016】 CN 102688784 A敘述用於適合烯烴環氧化的銀催化劑的氧化鋁載體，其包含具有中央通道的圓柱形基材，其中氧化鋁載體進一步包含至少三個部分圓柱形小葉。

### 【發明內容】

【0017】 本發明目的為提供用於產製環氧乙烷的高產率方法，其容許增加催化劑活性及/或穩定性而同時維持或增加選擇性。

【0018】 該目的藉由提供以乙烯氣相氧化產製環氧乙烷的方法而達成，其包含在有利於獲得包含至少2.7體積%環氧乙烷的反應混合物條件下將包含氣態乙烯及氣態氧的進料引導通過個別成形催化劑體的填充物，其中每一成形催化劑體包含沉積在耐火載體之上的銀，其特徵在於

相對於成形催化劑體總重量至少20重量%含量的銀；及  
1.6至3.0 m<sup>2</sup>/g範圍的BET表面積。

**【0019】** 一個具體實例中，每一成形催化劑體的特徵在於  
最長直接擴散途徑 $d$ ， $2d$ 為0.7至2.4 mm範圍，其中最長擴散途徑 $d$ 係定義為  
從成形催化劑體幾何表面至成形催化劑體結構內的點的最短距離，對該點而言  
最短距離為所有點當中最大者。

**【0020】** 一個具體實例中，每一成形催化劑體的特徵在於  
第一面側表面、第二面側表面及具有從第一面側表面延伸至第二面側表面  
的複數個通道的圓周表面；及  
均勻的多葉瓣橫截面。

**【0021】** 成形催化劑體可由最長直接擴散途徑 $d$ 定義，其中 $2d$ ( $2d$ 也稱為  
「厚度」)為0.7至2.4，較佳0.7至2.2 mm，0.7至2.1 mm或0.7至2.0 mm，更佳0.8  
至2.4 mm，0.8至2.2 mm，0.8至2.1 mm或0.8至1.8 mm，又更佳1.4至2.4 mm，諸  
如1.7至2.2 mm或1.8至2.1 mm的範圍，其中最長直接擴散途徑 $d$ 係定義為從成形  
催化劑體幾何表面至成形催化劑體結構內的點的最短距離2倍的距離，對該點而  
言最短距離為所有點當中最大者。要理解，最長直接擴散途徑為嚴格的幾何用  
語。當反應物種類及/或產物種類通過複雜孔洞空間時，其實際擴散途徑通常遠  
比直線途徑長。

**【0022】** 成形催化劑體具有均勻的多葉瓣橫截面，亦即具有例如三葉形、  
四葉形或五葉形外部形狀多葉形(「苜蓿葉形(cloverleaf fashion)」)的橫截面。因  
此，成形催化劑體的特徵在於多葉瓣形狀，是指代表圓柱體結構，其具有複數  
個空隙空間(例如凹槽或溝槽)，沿著圓柱體高度在圓柱體周圍延伸。通常，空隙  
空間實質上等距地設置於圓柱體圓周。

**【0023】** 不希望受理論的束縛，據信雖然乙烯通常容易地從催化劑孔洞進



出，但是較大體積的環氧乙烷會花顯著更長時間進行擴散。在如此長時間的暴露下，環氧乙烷可能會受到催化劑誘導而進行非所欲的連續反應，從而降低方法的總體選擇性。

**【0024】** 由於其獨特形狀，本發明方法所用成形催化劑體具有明確厚度。為了讓環氧乙烷快速擴散，有利地提供成形催化劑體，其中孔洞體積主要靠近成形催化劑體的幾何表面，讓環氧乙烷更快地穿出孔洞且避免催化劑體內長擴散途徑。考慮內通道橫截面面積、高度及數目(若有的話)，成形催化劑體的幾何表面係由成形催化劑體的外部巨觀尺寸所定義。內通道是延伸穿過催化劑體的巨觀孔或管道，通常具有大於0.1 mm的直徑。

**【0025】** 本文中，厚度係定義為距離最長直接擴散途徑 $d$ 的二倍，該距離是從成形催化劑體的幾何表面(或「外表面」)至成形催化劑體結構內的點的最短距離，對該點而言最短距離為所有點當中最大者。因此，最長直接擴散途徑 $d$ 是首先藉由確定催化劑體總體積內離最接近的相鄰幾何表面最遠的點(或者，換言之，「體內最遠的」)。從幾何表面至該點的最短距離係定義為「最長直接擴散途徑」。就此而言，「幾何表面」可為催化劑體圓周表面或通過該體的內通道表面(當然，該內通道表面與催化劑體外部流體連接)，其表面更接近。

**【0026】** 例如，球體內離最接近的相鄰幾何表面最遠的點為球體中心。從中心至幾何表面最短距離等於球體半徑，因此，二倍半徑(或直徑)相當於球體「厚度」。對中空圓柱體成形催化劑(具有大於其壁厚的高度)而言，位於圓周表面與中心孔(內通道)表面中間的點，其與面側表面的距離至少為一半壁厚，為離最接近的相鄰幾何表面最遠的點。因此，「厚度」通常相當於中空圓柱體的壁厚。對扁平中空圓柱體成形催化劑(具有小於其壁厚的高度)而言，成形催化劑體的「厚度」相當於其高度。

**【0027】** 對具有複數個內通道催化劑體而言，必須考慮通道之間，或通道

與催化劑體圓周表面之間的壁厚，如附圖1所示。

【0028】 限制成形催化劑體的尺寸或厚度通常會導致填充物密度增加及增加對流過填充物氣體的阻力。如此所造成壓降的增加必須被克服，以迫使反應氣體混合物通過催化劑填充物。

【0029】 因此，本發明方法所用成形催化劑體具有延伸穿過固體催化劑的通道。

【0030】 在中空圓柱體成形催化劑的情況下，限制壁厚會受到限制，因為過度減少壁厚會降低催化劑體的機械穩定性及抗碎強度。具有較低抗碎強度及較高磨損的催化劑體在處理、運輸及安裝到商業反應器期間傾向於產生更多破碎催化劑體及更多催化劑細粉。此等破碎催化劑體及催化劑細粉在正常操作期間於商業反應器中造成壓降增加，因此是不利的。實際上，具有極薄壁的幾何形狀僅適用於孔隙率有限的催化劑，其機械強度因為其低孔隙率而增加。然而，此種較低孔隙率將對氧化速率造成不利影響。

【0031】 成形催化劑體具有第一面側表面、第二面側表面及具有從第一面側表面延伸至第二面側表面的複數個通道的圓周表面。由於成形體橫截面顯示出較大的自由表面積，因此對氣體流動的阻力較小，因此壓降較小。

【0032】 成形催化劑體具有均勻的多葉瓣橫截面。具有均勻的多葉瓣橫截面的成形催化劑體的特徵在於圓柱體結構，其具有複數個空隙空間(例如凹槽或溝槽)，沿著圓柱體高度在圓柱體周圍延伸。

【0033】 平行於圓柱體高度及第一面側表面或第二面側表面的軸線基本上是垂直的，但可以偏離達30°角度，例如達10°或20°角度。

【0034】 成形催化劑體通道可具有任何技術上可行的幾何形狀，諸如橢圓形、多邊形或針墊形橫截面。例如，橢圓形橫截面可選自圓形及卵形(ovals)。例如，多邊形橫截面可選自矩形及正方形。應理解針墊形橫截面包含向內彎曲的

邊緣，亦即彎曲至針墊形的中心。較佳的針墊形橫截面可具有正方形的形狀，其所有四個邊緣都向正方形的中心彎曲。

**【0035】** 一個具體實例中，成形催化劑體的通道係以圓形方式設置，每一葉瓣分配一個通道，其中相鄰通道彼此之間基本上等距佈置。本文中，應理解用語「以圓形方式」是指通道的中心位於連接通道中心的圓的圓周上。

**【0036】** 較佳地，成形催化劑體包含圍繞中央通道設置的外通道，每一葉瓣分配一個外通道，其中相鄰外通道基本上彼此之間等距設置，且外通道基本上與中央通道等距設置。

**【0037】** 在此具體實例中，相鄰外通道基本上彼此之間等距設置，較佳以圓形方式設置。本文中，應理解用語「以圓形方式」是指外通道中心位於連接外通道中心的圓的圓周上。同樣的，外通道基本上與中央通道等距設置。應理解「基本上等距」是指等距，除了製造載體方法固有的不可避免的波動和偏差以外。一般而言，基本上等距是指相鄰外通道之間的平均距離或外通道與中央通道之間的平均距離的差異分別不大於10%，較佳不大於5%，最佳不大於3%。

**【0038】** 較佳地，多葉瓣結構的橫截面具有基本上等邊、等角多邊形形狀，橢圓形區段(segments)附接至每一側。在此情況下，分配至葉瓣的外通道橫截面部分位於橢圓形區段內且部分位於多邊形內。用語「橫截面」是指垂直於圓柱體中央軸的橫截面。

**【0039】** 較佳地，每一橢圓形區段相對於從多邊形中心延伸至附接橢圓形區段的多邊形側中間的一條線是鏡像對稱，該線將一個外通道一分為二。應理解，外通道被分成相同面積的兩半，較佳為相同面積及形狀的兩半。較佳的具體實例中，橢圓形區段為圓形區段，較佳具有基本上相同尺寸。

**【0040】** 橢圓形區段較佳橫越其所附接的側面並在多邊形的拐角處相遇。這產生多葉瓣形狀，其具有個別葉瓣以及留置、頂端的葉瓣間間隙。

【0041】 較佳的具體實例中，成形催化劑體具有 $n$ 重旋轉對稱性，其中 $n$ 為外通道數目。此種通道配置允許基本上均勻的壁厚，特別是當通道對稱地位於每一葉瓣中時。

【0042】 較佳地，每一通道的橫截面面積獨立地在 $0.5$ 至 $13.0 \text{ mm}^2$ 範圍。較佳地，中央通道具有的橫截面面積略小於外通道的橫截面面積。較佳地，中央通道具有橫截面面積 $a_1$ ，每一外通道具有橫截面面積 $a_2$ ，且 $a_1$ 對 $a_2$ 的比率在 $0.15$ 至 $1.0$ 範圍，較佳在 $0.25$ 至 $0.45$ 範圍，或較佳在 $0.5$ 至 $0.9$ 範圍，更佳在 $0.6$ 至 $0.8$ 範圍。經發現，此種配置在限制壁厚的同時允許高機械穩定性。較佳地，每一外通道的 $a_2$ 相同。

【0043】 較佳地，通道的總橫截面面積對成形催化劑體的橫截面面積的比率在 $0.12$ 至 $0.35$ 範圍，更佳在 $0.15$ 至 $0.3$ 範圍。應理解，通道的總橫截面面積是指通道的橫截面面積的總和。應理解，成形催化劑體的橫截面面積是指面側的圓周線包圍的表面積。成形催化劑體的橫截面面積包含通道的橫截面面積。據上所述，通道的總橫截面面積對成形催化劑體的橫截面面積的比率反映成形催化劑體的橫截面面積中通道面積佔比。

【0044】 較佳的具體實例中，外通道具有橢圓形橫截面且中央通道具有多邊形、針墊形-成形或橢圓形橫截面。較佳地，外通道具有基本上相同的橫截面。特佳地，所有通道具有橢圓形橫截面，特別是圓形橫截面。

【0045】 較佳的具體實例中，成形催化劑體具有均勻的三葉瓣結構，其具有圍繞中央通道設置的三個外通道。特佳地，成形催化劑體具有 $3$ 重旋轉對稱性。中央通道的形狀可能偏離 $3$ 重旋轉對稱性。然而，較佳地，中央通道的形狀是 $3$ 重旋轉對稱性的一部分。因此，較佳地，三個外通道具有基本上相同、對稱橫截面，其經設置使得其中心點形成等邊三角形，在其中心設置中央通道。

【0046】 在另一較佳具體實例中，成形催化劑體具有均勻的四葉瓣結構，

其具有圍繞中央通道設置的四個外通道。特佳地，成形催化劑體具有4重旋轉對稱性。中央通道的形狀可能偏離4重旋轉對稱性。然而，較佳地，中央通道的形狀是4重旋轉對稱性的一部分。因此，較佳地，四個外通道具有基本上相同、對稱橫截面，其經設置使得其中心點形成正方形，在其中心設置中央通道。

【0047】 特佳的具體實例，通道具有圓形橫截面且以梅花圖案設置。

【0048】 另一較佳具體實例中，成形催化劑體具有均勻的五葉瓣結構，其具有圍繞中央通道設置的五個外通道。特佳地，成形催化劑體具有5重旋轉對稱性。中央通道形狀可能偏離5重旋轉對稱性。然而，較佳地，中央通道形狀為5重旋轉對稱性的一部分。因此，較佳地，五個外通道具有基本上相同、對稱橫截面，其經設置使得其中心點形成等邊五邊形，在其中心設置中央通道。

【0049】 較佳地，二相鄰通道之間的最短距離A，亦即二相鄰通道之間的壁厚，為0.6至1.3 mm，較佳0.7至1.2 mm，更佳0.8至1.1 mm或0.7至1.0 mm範圍。應理解，外通道為中央通道以及彼此之間的相鄰者。每一外通道與圓周表面之間的最短距離B，亦即每一外通道與圓周表面之間的壁厚，為1.1至1.8 mm，較佳1.2至1.7 mm，更佳1.3至1.6 mm或1.4至1.7 mm範圍。最短距離A與B的定義提供最小壁厚，容許成形催化劑體高穩定性。再者，提供最大壁厚以避免長擴散途徑。

【0050】 本文中定義的「厚度」，亦即 $2d$ ，也可以相對於最短距離A或B表示，以較大者為準。表達方式「 $\max(A, B)$ 」用於表示A或B的值，以較大者為準。在這方面，本發明方法所用成形催化劑體的厚度較佳為 $1.1 \max(A, B)$ 至 $1.4 \max(A, B)$ 範圍(1.1至1.4倍的 $\max(A, B)$ )，更佳 $1.15 \max(A, B)$ 至 $1.35 \max(A, B)$ ，諸如 $1.20 \max(A, B)$ 至 $1.30 \max(A, B)$ 。特佳的具體實例，成形催化劑體的「厚度」滿足以下(i)及(ii)二者：(i)厚度為以下範圍：0.7至2.4，較佳0.7至2.2 mm，0.7至2.1 mm或0.7至2.0 mm，特別是0.8至2.4 mm，0.8至2.2 mm，0.8至2.1 mm或0.8至

1.8 mm，又更佳1.4至2.4 mm，諸如1.7至2.2 mm或1.8至2.1 mm；及(ii)厚度為以下範圍：1.1 max(A, B)至1.4 max(A, B)，更佳1.15 max(A, B)至1.35 max(A, B)，諸如1.20 max(A, B)至1.30 max(A, B)。

**【0051】** 具體實例中，本發明方法所用成形催化劑體為複數個，例如3至5個、較佳4個縱向上相交的基本上相同中空圓柱體的形狀，該中空圓柱體形成對稱的多葉瓣體，其芯可以是固體或包含中央通道。

**【0052】** 如果成形催化劑體為三個縱向上相交基本上相同中空圓柱體的形狀，則成形催化劑體為對稱三葉瓣體。如果成形催化劑體為四個縱向上相交基本上相同中空圓柱體的形狀，則成形催化劑體為對稱四葉瓣體。如果成形催化劑體為五個縱向上相交基本上相同中空圓柱體的形狀，則成形催化劑體為對稱五葉瓣體。

**【0053】** 應理解，用語「中空圓柱體」關於由外圓柱體及內溝道(inner channel)界定的三維體，外圓柱體及內溝道具有相同軸以及與外圓柱體及內溝道共同軸垂直的二個基底。外圓柱體較佳為基本上圓形圓柱體。基底之間沿著軸的距離定義中空圓柱體的高度。中空圓柱體基本上相同且在縱向上相交，亦即平行於外圓柱體及內溝道的共同軸，以苜蓿葉形形成對稱多葉瓣體。中空圓柱體每一內溝道在對稱多葉瓣體的每個葉瓣形成一個通道。

**【0054】** 視相交中空圓柱體數目及相交程度而定，相交中空圓柱體在其內接合部之間留下由中空圓柱體外表面界定的中央腔。此中央腔或芯可為實心(「填滿的」)或包含中央通道。中央通道的存在與否，以及其尺寸及形狀不一定由空心圓柱體的相交來確定，而是可以根據以下具體實例選擇。

**【0055】** 個別中空圓柱體較佳具有基本上均勻的壁厚，最大壁厚較佳不比最小壁厚超過15%。最小壁厚較佳為1.1至2.0 mm，較佳1.2至2.0 mm，更佳1.3至1.9 mm範圍，諸如1.4至1.8 mm或1.4至1.7 mm。應理解，中空圓柱體的壁厚是

指著外圓柱體及內溝道之間的距離。

【0056】 個別中空圓柱體的外直徑較佳為3.0至5.0 mm，更佳3.5至4.5 mm，諸如3.6至4.4 mm，特別是3.7至4.3 mm或3.8至4.3 mm。

【0057】 多葉瓣結構具有垂直於具有外接圓直徑 $d_{cc}$ 的圓柱體高度的橫截面。「外接圓」是指其中完全包含多葉瓣橫截面的最小圓。較佳地，橫截面具有內切圓直徑 $d_{ic}$ 除以外接圓直徑 $d_{cc}$ 的商至多為0.9，較佳在0.65至0.85範圍及最佳在0.7至0.8，或0.65至0.8範圍，諸如0.7至0.8。「內切圓」是指可在多葉瓣橫截面內繪製最大可能的圓。在此範圍內 $d_{ic}$ 除以 $d_{cc}$ 的商可得到平衡幾何表面積及機械強度的葉瓣尺寸。

【0058】 外接圓直徑 $d_{cc}$ 通常為以下範圍：5至80 mm，較佳5至20 mm，特別是5至10 mm，最佳8.0至9.5 mm，諸如8.2至9.2 mm。通常，成形體直徑 $d_{cc}$ 除以高度 $h$ 的商為以下範圍：0.25至2.0，較佳0.5至1.5，且更佳0.75至1.25，例如0.80至1.20或最佳0.90至1.15，諸如1.0至1.15。在此範圍內的 $d_{cc}/h$ 值允許特別有利的成形催化劑體性質，特別是關於壓降。

【0059】 應理解，成形體的高度 $h$ (等於圓柱體高度)是指沿著圓柱體中央軸的二個面側之間的距離。圓柱體高度較佳為6至12 mm範圍，更佳為7至11 mm範圍，最佳為8.0至10.0 mm範圍，諸如8.0至9.0 mm。

【0060】 較佳的催化劑體形狀允許將幾何體積/幾何表面( $SA_{geo}/V_{geo}$ )比率擴大超過簡單圓柱形或球體形所能達成者。幾何表面積 $SA_{geo}$ 及幾何體積 $V_{geo}$ 係在考慮橫截面面積、高度及內通道數目之下衍生自成形催化劑體的外部巨觀尺寸。換句話說，催化劑主體的幾何體積 $V_{geo}$ 是具有相同外部尺寸的固體多瓣結構的體積減去通道體積。換言之，催化劑體的幾何體積 $V_{geo}$ 為具有相同外部尺寸的固體多葉瓣結構體積減去通道所佔據的體積。同樣的，幾何表面積 $SA_{geo}$ 由圓周表面、第一及第二面側表面以及定義通道表面組成。第一及第二面側表面分別

為面側圓周線包圍的表面積減去通道的橫截面面積。定義通道的表面為襯裡通道表面積。

【0061】 較佳地，成形催化劑體的幾何表面 $SA_{geo}$ 除以成形催化劑體的幾何體積 $V_{geo}$ 的商為至少 $1.1 \text{ mm}^{-1}$ 且最大 $10 \text{ mm}^{-1}$ 。較佳地， $SA_{geo}$ 除以 $V_{geo}$ 的商為 $1.15 \text{ mm}^{-1}$ 至 $5.0 \text{ mm}^{-1}$ 範圍，更佳為 $1.2 \text{ mm}^{-1}$ 至 $2.0 \text{ mm}^{-1}$ 範圍，最佳為 $1.3$ 至 $1.45$ ，或 $1.3$ 至 $1.6 \text{ mm}^{-1}$ 範圍。在此範圍內的 $SA_{geo}$ 除以 $V_{geo}$ 的商可以使反應氣體與催化劑表面更好的接觸，有利於反應物轉化及限制內擴散現象，從而提高反應選擇性。

【0062】 較佳的成形催化劑體具有高機械穩定性。較佳地，成形催化劑體具有至少 $50 \text{ N}$ 的側抗碎強度。用語「側抗碎強度」是指在成形催化劑體最弱壓力點使其斷裂所需之力。基於本發明的目的，側抗碎強度為在圓柱形體高度與扁平平行板平行下，使位於兩個扁平平行板之間的成形催化劑體破裂的力。

【0063】 藉由汞孔率法測定的催化劑的BET表面積及多孔性基本上有助於發生催化性反應的活性表面積。為了有效地利用催化劑體的內表面，進料氣體必須通過孔洞擴散以到達內表面，並且反應產物必須從那些表面擴散並擴散出催化劑體。催化性能受催化劑孔洞結構影響。

【0064】 成形催化劑體的特徵在於BET表面積為 $1.6$ 至 $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳 $1.8$ 至 $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳 $2.0$ 至 $2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ，最佳 $2.3$ 至 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍。BET方法是表面科學一種標準的眾所周知的方法，並且是廣泛使用的方法，用於藉由氣體分子的物理吸附來量測固體的表面積。除非另有說明，否則BET表面根據本文的DIN ISO 9277確定。

【0065】 成形催化劑體的孔隙率可進一步由其Hg孔洞體積特徵化。較佳地，成形催化劑體的總汞孔洞體積為 $0.2 \text{ mL/g}$ 至 $0.6 \text{ mL/g}$ ，較佳 $0.25 \text{ mL/g}$ 至 $0.5 \text{ mL/g}$ ，特佳 $0.3 \text{ mL/g}$ 至 $0.4 \text{ mL/g}$ ，由汞孔率法確定。汞孔率法是使用Micrometrics AutoPore IV 9500汞孔率計( $140$ 度接觸角、 $485 \text{ dynes/cm}$  Hg表面張力、 $60000 \text{ psia}$



最大頭壓)進行。本文中，除非另外說明，Hg孔隙率係根據DIN 66133確定。據信在此範圍內的Hg孔洞體積允許獲得的環氧乙烷暴露於催化劑的有利持續時間。

**【0066】** 較佳地，成形催化劑體具有多模態(multimodal)孔洞尺寸分佈，其中至少一個孔洞尺寸分佈最大在0.1至3.0  $\mu\text{m}$ 範圍。較佳地，成形催化劑體至少40%總汞孔洞體積源自直徑在0.1至3.0  $\mu\text{m}$ 範圍的孔洞。更佳50%至90%，特別是50%至80%成形催化劑體的總孔洞體積源自直徑在0.1至3.0  $\mu\text{m}$ 範圍的孔洞。較佳地，成形催化劑體進一步具有至少一個孔洞尺寸分佈最大8.0至100  $\mu\text{m}$ 範圍。較佳最多50%成形催化劑體的總汞孔洞體積源自直徑8.0至100  $\mu\text{m}$ 的孔洞。更佳10%至50%，特別是20%至40%成形催化劑體的總汞孔洞體積源自直徑8.0至100  $\mu\text{m}$ 的孔洞。據信，此種多模態孔洞尺寸分佈是有利的，因為得以達成高催化劑選擇性、活性及耐用性。

**【0067】** 孔洞尺寸分佈進一步特徵例如可為高解析度電腦斷層掃描(CT)，或聚焦離子束(FIB)斷層掃描或掃描電子顯微鏡(SEM)。藉由此等方法收集的數據(包含平均孔洞尺寸)可能與汞孔率法獲得的不同。據上所述，可以使用不同的技術彼此互補並獲得成形體孔洞結構的全貌。

**【0068】** 成形催化劑體包含沉積在多孔性耐火載體上的銀。催化劑包含高濃度銀，相對於成形催化劑體總重量通常至少20重量%。較佳地，成形催化劑體相對於成形催化劑體總重量具有含量至少22重量%，更佳至少23重量%，最佳至少25重量%。

**【0069】** 例如，催化劑相對於成形催化劑體總重量可包含20至45%重量%銀。較佳的催化劑相對於成形催化劑體總重量包含22至35重量%銀，更佳23至30重量%銀，例如25至30重量%。在此範圍的銀含量得以在製備成形催化劑體的活性、穩定性及成本效益之間達到有利平衡。本文中所用銀的含量關於分析成形

催化劑體所獲得實際值。實際值可能略偏離根據催化劑製造方法參數計算的目標值。

**【0070】** 催化劑的容積密度(bulk density)通常遠高於例如商業上用於生產環氧乙烷的管式反應器中的填充密度。當在具有39 mm內直徑的反應器管中測量時，成形催化劑體的填充密度較佳至少700 g/L，更佳750至1200 g/L，特別是800至1000 g/L。當在具有39 mm內直徑的反應器管中測量時，每升填充本發明催化劑管式反應器的銀密度，亦即填充銀密度通常為至少140 g/L，例如至少180 g/L，較佳至少200 g/L，特別是至少220 g/L。每升管式反應器的銀密度，亦即填充銀密度，可以將填充催化劑密度乘催化劑體的銀含量而計算。

**【0071】** 除了銀以外，成形催化劑體可包含一或多種促進種類。促進種類代表相較於不含該組分的催化劑在一或多種催化劑的催化性質提供改良的組分。促進種類可為任何為此技藝習知可改良銀催化劑的催化性質的種類。催化性質的實例包含可操作性(對失控的抵抗力)、選擇性、活性、周轉率及催化劑壽命。

**【0072】** 成形催化劑體可包含促進量的過渡金屬或二或多種過渡金屬的混合物。適合的過渡金屬可包含例如元素週期表IIIB(釷基)、IVB(鈦基)、VB(鈮基)、VIB(鉻基)、VIIB(錳基)、VIIIB(鐵、鈷、鎳基)、IB(銅基)、以及IIB(鋅基)的元素以及其組合。更典型地，過渡金屬為早期過渡金屬，亦即來自IIIB、IVB、VB或VIB族的金屬，例如鈉、鉍、鉬、鎢、錒、鉻、鈦、鋳、鈮、鈹或其組合。在一個具體實例中，過渡金屬促進劑的存在總量以相對於成形催化劑體總重量的金屬表示為150 ppm至5000 ppm，通常為225 ppm至4000 ppm，最通常為300 ppm至3000 ppm。

**【0073】** 在所列過渡金屬促進劑中，銻(Re)是用於乙烯環氧化高選擇性催化劑特別有效的促進劑。成形催化劑體中銻組分可為任何適合形式，但是更典

型地是一種或多種含銻化合物(例如氧化銻)或錯合物。

【0074】 較佳地，成形催化劑體相對於成形催化劑體總重量包含400至2000 ppm重量銻。較佳地，成形催化劑體相對於成形催化劑體總重量包含560至1700 ppm重量銻，更佳610至1500 ppm重量銻，最佳700至1400 ppm重量銻，例如740至1300 ppm重量銻。

【0075】 一些具體實例中，成形催化劑體可包含促進量的鹼金屬或二或多種鹼金屬的混合物。適合的鹼金屬促進劑包含例如鋰、鈉、鉀、銣、銿或其組合。鹼金屬例如鉀的量以相對於成形催化劑體總重量的鹼金屬表示典型範圍為50 ppm至5000 ppm，更典型為300 ppm至2500 ppm，最典型為500 ppm至1500 ppm。鹼金屬的量由以下所述多孔性耐火載體的鹼金屬量及浸漬溶液的鹼金屬量決定。

【0076】 特佳為重鹼金屬如銿(Cs)或銣(Rb)與輕鹼金屬如鋰(Li)、鈉(Na)及鉀(K)之組合。

【0077】 銿為特佳的鹼金屬促進劑。較佳地，成形催化劑體相對於成形催化劑體總重量包含260至1750 ppm重量銿。較佳地，成形催化劑體相對於成形催化劑體總重量包含400至1500 ppm重量銿，更佳530至1500 ppm重量銿，最佳600至1330 ppm重量銿，例如730至1330 ppm重量銿。

【0078】 較佳地，成形催化劑體包含至少二種輕鹼金屬，選自鈉、鉀及鋰。最佳地，成形催化劑體包含鈉、鉀及鋰。

【0079】 較佳地，成形催化劑體相對於成形催化劑體總重量包含40至1170 ppm重量鉀。較佳地，成形催化劑體包含100至400 ppm重量鉀，最佳140至250 ppm重量鉀。鉀量由以下所述多孔性耐火載體的鉀量及浸漬溶液的鉀量決定。

【0080】 較佳地，成形催化劑體相對於成形催化劑體總重量包含100至2000 ppm重量鋰。較佳地，成形催化劑體包含150至1500 ppm重量鋰，最佳300

至750 ppm重量鋰。鋰量由以下所述多孔性耐火載體的鋰量及浸漬溶液的鋰量決定。

**【0081】** 較佳地，成形催化劑體相對於成形催化劑體總重量包含10至1000 ppm重量鈉。較佳地，成形催化劑體包含20至500 ppm重量鈉，最佳30至250 ppm重量鈉。鈉量由以下所述多孔性耐火載體的鈉量及浸漬溶液的鈉量決定。

**【0082】** 成形催化劑體也可包含IIA族鹼土金屬或二或多種IIA族鹼土金屬的混合物。適合的鹼土金屬促進劑包含例如鈹、鎂、鈣、鋇及鋇或其組合。鹼土金屬促進劑的用量類似鹼金屬或過渡金屬促進劑所用者。

**【0083】** 成形催化劑體也可包含促進量的主族元素或二或多種主族元素的混合物。適合的主族元素包含元素週期表中IIIA族(硼基)至VIIA(鹵基)的任何元素。例如，成形催化劑體可包含促進量的硫、磷、硼、鹵素(例如氟)、鎵或其組合。

**【0084】** 成形催化劑體也可包含促進量的稀土金屬或二或多種稀土金屬的混合物。稀土金屬包含具有原子序57-103的任何元素。此等元素的一些實例包含鐳(La)、鈰(Ce)及釷(Sm)。稀土金屬促進劑的用量類似過渡金屬促進劑所用者。

**【0085】** 應理解，本文中用來描述催化劑的數值關於藉由分析成形催化劑體獲得的數值。實際值可能略偏離由催化劑製造方法參數計算的目標值。

**【0086】** 成形催化劑體包含多孔性耐火載體。可以使用為技藝習知的任何耐火載體。適合的耐火載體實例描述於EP 0902726、EP 1478458、EP 1675678、EP 3254756、WO 2004/101144、WO 2007/021472、WO 2008/054654、WO 2009/029414、WO 2010/008920、WO 2011/153390A1、WO 2012/143557A1、WO 2012/143559A1、WO 2013/077839A1或US 2018/0021755。

**【0087】** 較佳地，耐火載體為氧化鋁載體。氧化鋁載體通常包含高比例 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，例如以載體總重量計至少90重量%，較佳至少95重量%，最佳至少97.5

重量%。

【0088】 本發明方法所用成形催化劑體係可得自以下步驟：

i) 較佳在減壓下用銀浸漬溶液浸漬具有BET表面積在1.4至2.5 m<sup>2</sup>/g範圍的耐火載體；及視需要使經浸漬耐火載體乾燥；以及

ii) 使經浸漬耐火載體經受煅燒方法；

其中步驟i)及ii)係視需要使用。

【0089】 為了獲得具有高銀含量的成形催化劑體，重複步驟i)及ii)數次。在該情況下，應理解在第一(或隨後至倒數第二)浸漬/煅燒循環之後獲得的中間體產物包含一部分目標Ag總量及/或促進劑濃度。然後，中間體產物再度經銀浸漬溶液浸漬及經煅燒而產生目標Ag及/或促進劑濃度。

【0090】 氧化鋁物載體可包含雜質諸如鈉、鉀、鐵、二氧化矽、鎂、鈣、鋅，其量以載體總重量計為100至10000 ppm。

【0091】 可以使用任何此技藝中習知的浸漬方法。適合的浸漬方法實例描述於例如WO2013/066557或WO2018/044992。較佳地，浸漬在小於250毫巴的壓力，更佳在小於100毫巴的壓力進行。

【0092】 可使用為此技藝習知的任何煅燒方法。適合的煅燒方法實例描述於US 5,504,052、US 5,646,087、US 7,553,795、US 8,378,129、US 8,546,297、US2014/0187417、EP 1893331或WO2012/140614。

【0093】 多孔性耐火載體的特徵可在於其BET表面積、總孔洞體積及孔洞尺寸分佈，由汞侵入(mercury intrusion)及其吸水性量測。假設載體特定範圍的BET表面積、總孔洞體積及孔洞尺寸分佈以及載體特定範圍的吸水性為較佳，以便提供總體改良催化劑，其提供高選擇性但仍具有高側抗碎強度。

【0094】 多孔性耐火載體的BET表面積較佳為1.4至2.5 m<sup>2</sup>/g，更佳1.7至2.3 m<sup>2</sup>/g，最佳至少1.8 m<sup>2</sup>/g，例如1.9至2.2 m<sup>2</sup>/g範圍。除非另外說明，本文中BET

表面係根據DIN ISO 9277確定。

【0095】 成形催化劑體的BET表面通常高於多孔性耐火載體的BET表面積。成形催化劑體的BET表面積為1.6至3.0 m<sup>2</sup>/gm，較佳1.8至2.8 m<sup>2</sup>/g，更佳2.0至2.6 m<sup>2</sup>/g，最佳至少2.3 m<sup>2</sup>/g，例如2.3至2.5 m<sup>2</sup>/g範圍。

【0096】 例如，當製備耐火載體時藉由混合二種不同尺寸的 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子(參考例如EP 0 902 726 B1或WO 2011/153390 A2)或藉由改變煅燒溫度可調整多孔性耐火載體的BET表面積。如WO 2012/143559 A1所述，使用具有佔位功能(placeholder function)的有機添加劑可以增加孔隙率，從而獲得與所用原料的晶粒尺寸直接相關的尺寸分佈。用於製備載體材料的額外方法描述於WO 2012/143559 A1及WO 2012/143557 A1。

【0097】 耐火載體是否適合具有例如使用銀浸漬溶液浸漬而沉積在其上的活性催化劑組分(諸如銀)，耐火載體的吸水性是指標。過低吸水性顯示一般浸漬水溶液無法以所希望程度滲透耐火載體孔洞，且浸漬可能不足以在成形催化劑體內獲得所欲量的活性催化劑組分。另一方面，過高吸水性可能造成機械強度不佳。一般而言，吸水性值與藉由汞侵入確定的載體總孔洞體積密切相關。然而，具有小通道(例如通道小於1.5 mm)的催化劑成形體可能在載體的吸水性與總孔洞體積之間顯示明顯的偏差，因為一部分水可能被通道保留。

【0098】 當吸水性比由汞侵入確定的總孔洞體積大5%時，將基於由汞侵入確定的總孔洞體積來浸漬載體。一些具體實例中，較佳基於吸水性或基於由汞侵入確定的總孔洞體積僅浸漬一部分載體。

【0099】 耐火載體的吸水性例如可為0.35至0.70 mL/g(mL水/克載體)，較佳0.38至0.65 mL/g，最佳0.41至0.60 mL/g範圍。吸水性是指在80毫巴真空量測的真空冷水吸收量。將約100 g載體(「起始載體重量」)置入旋轉燒瓶，用去離子水覆蓋載體，使旋轉蒸發器以約30 rpm旋轉來確定真空冷水吸收量。接著，施用80

毫巴真空3分鐘，將水及載體轉移至玻璃漏斗，使載體保持於漏斗中約5分鐘並偶爾搖動，以確保附著的水順著漏斗流下。為載體秤重(「最終載體重量」)。使最終載體重量減起始載體重量，然後將此差值除以起始載體重量可計算吸水性。

【0100】 載體吸水性(mL水/克載體)與載體BET表面積(m<sup>2</sup>載體/克載體)的比率為0.18至0.33 mL/m<sup>2</sup>範圍，較佳為0.20至0.30 mL/m<sup>2</sup>範圍。

【0101】 耐火載體通常可藉由將適合的前驅物材料壓片或使適合的前驅物材料經過模具擠製，隨後使擠製物乾燥及煅燒而獲得。根據以上具體實例修改模具開口的橫截面。

【0102】 擠製模具可包含基體及心軸，其中基體基本上確定分佈在圓柱體外圍空隙空間的形式、尺寸及位置，而心軸基本上確定通道的形式、尺寸及位置。

【0103】 本發明成形催化劑體的幾何形狀是由擠製裝置的理想幾何形狀定義，經由擠製裝置擠製催化劑前驅物模具。通常，雖然基本上具有以上所述幾何性質，擠製物的幾何形狀與擠製裝置的理想幾何形狀略有不同。因為形成 $\alpha$ 氧化鋁所需高溫及擠製物冷卻而收縮，形狀的絕對尺寸一般而言略低於擠製物尺寸。收縮程度視施用煅燒溫度而定。因此，應例行調整擠製模具尺寸以因應後續煅燒步驟期間擠製物的收縮。

【0104】 通常，通道軸呈平行。然而，成形催化劑體可能沿著其z軸(高度)稍微彎曲或扭曲。通道橫截面形狀可能與上述完美的幾何形狀略有不同。當獲得大量成形體時，少數成形催化劑體的單一通道可能會封閉。通常，由於產製方法之故，成形催化劑體在xy平面上的面側或多或少不平坦，而不平滑。對所有成形催化劑體而言，成形體的高度(成形體在z方向的長度)通常並不完全相同，而是構成以平均高度作為其算術平均值的分佈。

【0105】 將仍濕潤的擠製物切成所欲長度。較佳地，以基本上垂直於擠製

物圓周表面的角度切擠製物。為了減少與擠製裝置理想幾何形狀不欲的偏差，可替代地以相對於垂直於擠製物圓周表面的角度最大為 $30^\circ$ (諸如 $10^\circ$ 或 $20^\circ$ )的傾斜角度來切擠製物。

**【0106】** 擠製方法及/或進一步的擠製物加工(例如切割步驟)所產生與理想幾何形狀的像差，通常也會存在於本發明的成形催化劑體，基本上不會減低有利的幾何功效。本領域技術人員理解，由於某種程度上所有產製方法固有的不精確性，根本不可能獲得完美的幾何形狀。

**【0107】** 因為本發明催化劑係藉由浸漬耐火載體而獲得，耐火載體的幾何形狀大致上決定了催化劑體的幾何形狀。然而，浸漬方法可能造成最終催化劑形狀與耐火載體的微小偏差。例如，載體的外露邊緣及表面在機械應力諸如一般浸漬方法會包含的翻轉(tumbling)可能經歷某種程度的磨損。此外，雖然少量銀沉積在載體孔洞內及內表面，少量銀沉積在載體外表面上，特別是在圓周及通道的凹入面積。然而一般而言，相對於耐火載體的線性幾何尺寸，催化劑及耐火載體的線性幾何尺寸的偏差不會大於15%或大於10%，諸如大於5%，。

**【0108】** 為此技藝習知的適合浸漬耐火載體的任何銀浸漬溶液可供使用。銀浸漬溶液典型地包含在乙二胺中的草酸銀或氧化銀與草酸的組合。適合的浸漬溶液描述於EP 0 716 884 A2、EP 1 115 486 A1、EP 1 613 428 A1、US 4,731,350、WO 2004/094055 A2、WO 2009/029419 A1、WO 2015/095508 A1、US 4,356,312、US 5,187,140、US 4,908,343、US 5,504,053及WO 2014/105770 A1。

**【0109】** 任何為此技藝習知的浸漬方法可供使用。適合的實例浸漬方法描述於WO 2013/066557。

**【0110】** 可以僅用一次浸漬完成催化劑與相對量之所有所欲金屬的所欲組成物。或者，浸漬步驟i)可包含多重交替的浸漬及乾燥步驟。第一浸漬步驟中的浸漬溶液包含例如銀及促進劑，例如銻及/或銻。額外的促進劑諸如鎢、鋰、



及/或硫可例如包含於第二或後續浸漬步驟所用的銀浸漬溶液。

【0111】 經浸漬耐火載體經受煨燒方法ii)。為此技藝習知的任何煨燒方法可供使用。適合的煨燒方法實例描述於US 5,504,052、US 5,646,087、US 7,553,795、US 8,378,129、US 8,546,297、US 2014/0187417、EP 1893331或WO 2012/140614。

【0112】 煨燒方法通常在爐中進行。爐的類型沒有特別限制。例如，可以使用固定循環空氣爐、旋轉圓柱爐或輸送爐。煨燒方法的持續時間通常為5分鐘至20小時範圍，較佳為5分鐘至30分鐘範圍。煨燒方法的溫度通常為200 °C至800 °C範圍。

【0113】 根據尺寸對成形催化劑體或其前驅物進行分類並僅使用一部分適合的寸尺可能是有利的。此種分類可以在煨燒之後或在產製方法期間的另一適合時間點進行。可使用適合的篩來達成分類。可將大於或小於所欲尺寸的成形體作為返回材料回收至方法的適合位置。在回收之前，可能較佳使返回材料經受進一步的加工步驟，諸如研磨步驟。

【0114】 藉由乙烯的氣相氧化產製環氧乙烷的方法，包含使乙烯與氧氣在如上所述的成形催化劑體存在下反應。

【0115】 已發現，催化劑的物理特徵，特別是催化劑體的BET表面積、孔洞尺寸分佈及形狀，對催化劑選擇性具有顯著正面影響。當催化劑以高工作速率即高水平產製烯烴氧化物操作時，此效果特別顯著。

【0116】 根據本發明的方法在有利於獲得包含至少2.7體積%環氧乙烷的反應混合物之條件下進行。換言之，環氧乙烷出口濃度(反應器出口處的環氧乙烷濃度)為至少2.7體積%。環氧乙烷出口濃度較佳為2.8至4.0體積%範圍，更佳為2.9至3.5體積%範圍。

【0117】 視選擇的反應器類型而定，例如反應器的尺寸/橫截面面積、催

化劑的形狀及尺寸，GHSV(氣體空間時速)較佳為800至10,000/h範圍，較佳為2,000至8,000/h範圍，更佳為2,500至6,000/h範圍，最佳為4,500至5,500/h，所示值係以催化劑體積計。

【0118】 根據進一步具體實例，本發明也關於經由如上揭示的利用氧氣藉乙烯的氣相氧化來製備環氧乙烷(EO)的方法，其中量測的EO-時空產率為大於 $250 \text{ kg}_{\text{EO}}/(\text{m}^3_{\text{cat}}\text{h})$ ，較佳的EO-時空產率大於 $280 \text{ kg}_{\text{EO}}/(\text{m}^3_{\text{cat}}\text{h})$ ，更佳的EO-時空產率大於 $300 \text{ kg}_{\text{EO}}/(\text{m}^3_{\text{cat}}\text{h})$ 。較佳地，EO-時空產率量測為小於 $500 \text{ kg}_{\text{EO}}/(\text{m}^3_{\text{cat}}\text{h})$ ，更佳地，EO-時空產率為小於 $350 \text{ kg}_{\text{EO}}/(\text{m}^3_{\text{cat}}\text{h})$ 。

【0119】 環氧化可藉由為本領域技術人員已知的方法進行。可以使用可用於先前技術的環氧乙烷製備方法的反應器；例如，外部冷卻的殼-管式反應器(cf. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, vol. A-10, pp. 117-135, 123-125, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987)或具有鬆散催化劑床及冷卻管的反應器，例如描述於DE-A 3414717、EP 0082609及EP-A 0339748的反應器。

【0120】 環氧化較佳在至少一個管式反應器中，較佳在殼-管式反應器中進行。就商業規模而言，乙烯環氧化較佳在包含數千個管的多管反應器中進行。將催化劑填充到管中，將其置入裝填有冷卻劑的殼體中。在商業應用中，內管直徑通常在20至40 mm範圍，參見例如US 4,921,681) 或大於40 mm範圍，參見例如WO2006 / 102189)。

【0121】 為了從乙烯及氧氣製備環氧乙烷，可以在例如DE-A 2521906、EP-A 0 014 457、DE-A 2300512、EP-A 0 172 565、DE-A 2454972、EP-A 0 357 293、EP-A 0 266 015、EP-A 0 085 237、EP-A 0 082 609及EP-A 0 339 748中所述的傳統反應條件下進行反應。惰性氣體諸如氮氣或在反應條件下為惰性的氣體，例如蒸氣、甲烷以及視需要的反應調節劑，例如鹵化烴諸如氯乙烷、氯乙烯或1,2-二氯乙烷可以額外地混合到包含乙烯及分子氧的反應氣體。

【0122】 反應氣體的氧含量在不存在爆炸性氣體混合物的範圍內是有利的。用於製備環氧乙烷的反應氣體的合適組成物，以反應氣體的總體積計，可以例如包含10至80體積%，較佳20至60%體積，更佳25至50體積%，特佳為25至40體積%的乙烯。反應氣體的氧含量，以反應氣體的總體積計，在不大於10體積%，較佳不大於9體積%，更佳不大於8體積%，特佳不大於7.5體積%的範圍內是有利的。

【0123】 反應氣體較佳包括以反應氣體總重量計0至15 ppm重量的量，較佳0.1至8 ppm重量的量的含氯反應調節劑諸如氯乙烷、氯乙烯或1,2-二氯乙烷。其餘的反應氣體通常包含烴諸如甲烷以及惰性氣體諸如氮氣。此外，反應氣體中也可以包含其它材料諸如蒸氣、二氧化碳或稀有氣體。

【0124】 進料(即進料到反應器的氣體混合物)中二氧化碳濃度一般視催化劑選擇性及二氧化碳去除設備的效率而定。進料中的二氧化碳濃度相對於進料總體積較佳至多3體積%，更佳小於2體積%，最佳小於1體積%。US 6,452,027 提供二氧化碳去除設備的實例。

【0125】 上述反應混合物的每一組分可視需要地具有少量雜質。乙烯可以例如以適合於根據本發明的氣相氧化的任何純度使用。適合的純度包含，但不限於，一般具有至少99%純度的「聚合物等級」乙烯，及一般具有小於95%純度的「化學品等級」乙烯。雜質一般特別包含乙烷、丙烷及/或丙烯。

【0126】 乙烯經反應或氧化成環氧乙烷通常在提高催化劑溫度之下進行。催化劑溫度較佳為150至350 °C範圍，更佳為180至300 °C，特佳為190至280 °C且特別佳為200至280 °C。環氧乙烷出口濃度的調整藉由增加催化劑溫度從而增加乙烯及氧氣轉化而達成。催化劑溫度可藉由位於催化劑床側的熱偶而確定。如本文所用者，催化劑溫度或催化劑床溫度被視為催化劑粒子重量平均溫度。

【0127】 根據本發明的反應(氧化)較佳在5至30巴範圍的壓力進行。除非另外陳述，本文中所有壓力為絕對壓力。氧化更佳在5至25巴，諸如10巴至20巴且特別是14巴至20巴範圍的壓力進行。因此，本發明也提供一種如上所述的方法，其中氧化是在14巴至20巴範圍的壓力進行。

【0128】 由乙烯及氧氣製備環氧乙烷可以有利地在循環方法進行。每一次循環後，從產物氣體流移除新形成的環氧乙烷及在反應中形成的副產物。剩餘氣體流經補充所需量的乙烯、氧氣及反應調節劑，再導入反應器。從產物氣體流分離環氧乙烷以及其後製處理可藉由先前技術常用方法進行(參考Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, vol. A-10, pp. 117-135, 123-125, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 30 1987)。

#### 【圖式簡單說明】

##### 【0129】

藉由附圖及後續實施例將更詳細地描述本發明。

圖1a及1b顯示本發明成形催化劑體的示意性例示橫截面。

圖2a、2b及2c顯示根據圖1a的成形催化劑體的示意性橫截面。圖2d顯示根據本發明催化劑的成形催化劑體橫截面內的距離代表圖式，與確定最長直接擴散途徑相關。

圖3顯示根據圖1a成形催化劑體的示意性側視圖。

圖4顯示較佳的耐火載體孔洞尺寸分佈。

圖5及圖6顯示根據本發明較佳的成形催化劑體的孔洞尺寸分佈。

圖7顯示用於提供本發明成形催化劑體的載體橫截面。

#### 【實施方式】

【0130】 關於圖1a及1b，成形催化劑體具有等距設置圍繞中央通道的4個外通道且具有4重旋轉對稱性。根據圖1a，4個外通道及中央通道具有圓形橫截面。根據圖1b，4個外通道具有圓形橫截面且中央通道具有正方形橫截面。

【0131】 為了說明目的，圖1a顯示中央通道與相鄰外通道之間的距離A-1以及二個相鄰外通道之間的距離A-2。此外，圖1a顯示通道與圓周表面之間的距離B。距離A-2及距離B基本上相等。

【0132】 圖2a及2b顯示根據圖1a成形催化劑體的示意性橫截面。橫截面係衍生自具有複數個空隙空間的圓柱體結構。橫截面具有基本上等邊、等角多邊形形狀，其橢圓形區段附接至每一側。

【0133】 圖2a中，基本上等邊、等角多邊形P的側面由虛線表示。橢圓形段E橫穿它們所連接的側面並在多邊形P的拐角處相遇。

【0134】 圖2b中，外接圓及內切圓由虛線表示。

【0135】 圖2c及2d說明確定催化劑2.5最長直接擴散途徑：當T點沿著從中央通道至圓周凹口的線移動時，至圓周表面的距離Z減少，而至中央通道的距離X增加。至外通道的距離Y最小。Y及Z的圖形交點相當於最長直接途徑d。圖2d中，虛線表示Y = Z的點，因此表示最長擴散途徑d。

【0136】 圖3顯示根據圖1a成形催化劑體的示意性側視圖，其中橫截面以虛線顯示。指出成形催化劑體的高度h。

【0137】 圖4顯示耐火載體D的孔洞尺寸分佈，由汞孔率法確定。在x-軸上繪製孔洞尺寸直徑[ $\mu\text{m}$ ]。在y-軸上繪製對數微分侵入[mL/g]。

【0138】 圖5顯示催化劑2.4的孔洞尺寸分佈，由汞孔率法確定。在x-軸上繪製孔洞尺寸直徑[ $\mu\text{m}$ ]。在y-軸上繪製對數微分侵入[mL/g]。

【0139】 圖6顯示催化劑2.5的孔洞尺寸分佈，由汞孔率法確定。在x-軸上繪製孔洞尺寸直徑[ $\mu\text{m}$ ]。在y-軸上繪製對數微分侵入[mL/g]。

【0140】 圖7顯示由電腦斷層獲得載體Q橫截面的掃描。

實施例

方法及材料

方法

【0141】 方法1-壓降的實驗量測

【0142】 壓降係數 $\xi$ 與壓降成正比，且定義為

$$\xi = \frac{\Delta p}{H} \cdot d_k \cdot \frac{2}{\rho \cdot w^2}$$

其中壓降 $\Delta p$ (帕斯卡)，填充物高度 $H$ (米)，恆定參考長度 $d_k$ (0.01米)，平均氣體密度 $\rho$  (kg/m<sup>3</sup>)以及平均表面氣體速度 $w$ (m/s)。

【0143】 可使用以下均衡函數描述壓降係數 $\xi$ ：

$$\xi = a + \frac{b}{Re_{dk10}}$$

其中雷諾數 $Re_{dk10}$ 定義為

$$Re_{dk10} = \frac{w \cdot d_k \cdot \rho}{\eta}$$

其中氣體動力黏度 $\eta$  (帕斯卡·秒)。藉由線性迴歸從實驗值獲得參數 $a$ 及 $b$ 。環氧乙烷方法中適合的雷諾數在5,000與6,000之間，例如5,500。

【0144】 方法2-壓降模擬

【0145】 由數值流模擬計算壓降與催化劑形狀之間的相關性，完全解決催化劑床之間空間中的流動問題。該過程由三個連續步驟組成。首先，建立床的幾何形狀。為此目的，使用任何CAD程式建立單一成形催化劑體的CAD(電腦輔助設計(模型))。此確定催化劑的形狀(例如圓柱體、環形、多葉瓣等)。內直徑通常為技術反應器(39.5 mm)的管子用作容積材料的外部容器。將數位容器的幾何形狀及數位催化劑的幾何形狀兩者都輸入到模擬程式中，該程式可以使用牛頓運動方程式計算成形催化劑體在填充到容器中時的配置。壓降的計算是在環境溫度下的空氣及不同的氣體空間速度(GHSV，氣體空間時速)下進行。來自科學

文獻的在1巴恆定操作壓力及20°C溫度下的值用於氣體的熱力學及傳輸性質。用於計算雷諾數的參考長度定義為0.01米。

【0146】 方法3-汞孔率法

【0147】 使用Micrometrics AutoPore IV 9500汞孔隙度計(140度接觸角，485 dynes/cm汞表面張力，60000 psia最大頭壓)進行汞孔率測定。汞孔隙率根據DIN 66133確定。

【0148】 方法4-BET表面積

【0149】 根據DIN ISO 9277確定BET表面積。

【0150】 方法5-吸水性

【0151】 吸水性是指真空冷水吸收量。將約100 g載體(「起始載體重量」)置入旋轉燒瓶，用去離子水覆蓋載體，及使旋轉蒸發器以約30 rpm旋轉來確定真空冷水吸收量。接著，施用80毫巴真空3分鐘，將水及載體轉移至玻璃漏斗，及使載體保持於漏斗中約5分鐘並偶爾搖動，以確保附著的水順著漏斗流下。

【0152】 為載體秤重(「最終載體重量」)。使最終載體重量減起始載體重量，然後將此差值除以起始載體重量可計算吸水性。

【0153】 方法6-側抗碎強度

【0154】 使用Zwick Röhl(Ulm)供應的「Z 2.5/T 919」類型裝置來確定側抗碎強度，壓模尺寸：12.7 mm × 12.7 mm。基於25個隨機選擇的成形體量測來計算平均值。沿著二方向進行四葉瓣量測-沿著側面及沿著對角線。在沿著對角線量測中，沿著軸穿過第一外通道、中央通道及與第一外通道相對的第二外通道的軸施力。在沿著側面的量測中，沿著每一穿過二外通道的二軸施力。

【0155】 方法7-填充物管密度

【0156】 藉由將催化劑成形體填充入內直徑39 mm的玻璃管中至標記1L內管體積的標記器來確定填充物管密度。

【0157】 方法8-幾何量測

【0158】 使用精度0.01 mm的游標尺量測幾何尺寸。記載25個隨機選擇的成形體的平均值。

【0159】 或者，使用3D電腦斷層掃描(CT)X射線掃描來測量幾何尺寸。使用Phoenix Nanotom M(General Electric)收集CT數據，掃描時間= 1 h，150kV / 80 $\mu$ A，解析度= 21.67 $\mu$ m/ Voxel尺寸。在本發明的申請專利範圍的範圍內，此方法是用於複雜形狀的幾何測量的較佳方式。提供的結果為28個隨機選擇的成形體的平均值。

【0160】 方法9-幾何表面及幾何體積的模擬

【0161】 用任何CAD程式建立單一成形催化劑體的CAD(電腦輔助設計)模型，以計算幾何表面及幾何體積。

【0162】 方法10-銀含量分析

【0163】 將成形催化劑體壓碎並粉碎以獲得均質的樣本。將300至700 mg粉碎的催化劑體稱重到滴定儀(888 Titrande, Metrohm)中。使樣本在沸騰溫度下與10 mL的65% $\text{HNO}_3$ : $\text{H}_2\text{O}$ (1:1)的混合物接觸。將獲得的混合物用150 mL的 $\text{H}_2\text{O}$ 稀釋，並使用銀電極用0.1M的硫氰酸銨溶液滴定。

【0164】 耐火載體

【0165】 耐火載體為氧化鋁載體且包含Si、Ca、Mg、Na、K及Fe作為化學雜質。耐火載體的性質如以下表1所示。由EXACER s.r.l. (Via Puglia 2 /4, 41049 Sassuolo (MO), Italy)獲得以下批號的載體：



A	COM 84/13
B	COM 63/17 86/17S
C	Bimal 889
D	Q888
E	Q901
F	Q902
G	Q903
H	Q904
I	Q905
K	Q908
L	Q907
M	Q909C
N	Q909L
O	Q910
P	Q920
Q	COM 48/18

【0166】 載體A具有 $\text{Si}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 400 \text{ ppm}$ 、 $\text{Ca}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 200 \text{ ppm}$ 、 $\text{Mg}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 100 \text{ ppm}$ 、 $\text{Na}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 80 \text{ ppm}$ 、 $\text{K}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 60 \text{ ppm}$ 、 $\text{Fe}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 200 \text{ ppm}$ 。載體B至P具有 $\text{Si}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 500 \text{ ppm}$ 、 $\text{Ca}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 400 \text{ ppm}$ 、 $\text{Mg}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 200 \text{ ppm}$ 、 $\text{Na}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 100 \text{ ppm}$ 、 $\text{K}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 185 \text{ ppm}$ 、 $\text{Fe}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 100 \text{ ppm}$ 。載體Q具有 $\text{Si}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 450 \text{ ppm}$ 、 $\text{Ca}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 350 \text{ ppm}$ 、 $\text{Mg}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 130 \text{ ppm}$ 、 $\text{Na}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 100 \text{ ppm}$ 、 $\text{K}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 150 \text{ ppm}$ 、 $\text{Fe}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 150 \text{ ppm}$ 。

【0167】 載體A具有雙峰孔洞尺寸分佈，其中第一對數微分孔洞體積分佈峰在 $1.2 \mu\text{m}$ ，第二對數微分孔洞體積分佈峰在 $49 \mu\text{m}$ 。載體B至Q具有較小孔洞的雙峰孔洞尺寸分佈，第一對數微分孔洞體積分佈峰在 $0.4$ 至 $0.6 \mu\text{m}$ 範圍，第二對數微分孔洞體積分佈峰在 $17$ 至 $30 \mu\text{m}$ 範圍。

【0168】 除了載體H及載體L的中央通道以外，耐火載體所有通道的橫截面具有圓形。載體H及載體L的中央通道的橫截面為針墊形。

【0169】 表1

	A <sup>1</sup>	B <sup>1</sup>	C <sup>1</sup>	D	E	F	G	H	I	K	L	M	N	O	P	Q	
形狀	四葉瓣																
通道	環																
幾何	1	1	1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
外接圓直徑d <sub>cc</sub> [mm]	8.0	9.7	8.4	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	9.1	9.0	8.5	8.5	7.3	8.85	8.72	
內切圓直徑d <sub>ic</sub> [mm]	8.0	9.7	8.4	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	5.7	5.9	6.46	
商d <sub>ic</sub> / d <sub>cc</sub>	1	1	1	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.71	0.72	0.76	0.76	0.78	0.67	0.74	
高度h [mm]	7.9	9.7	8.5	8.5	8.5	8.5	8.4	8.6	8.1	8.0	8.3	7.6	9.8	6.7	9.0	8.5	
商d <sub>cc</sub> / h	1.01	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00	1.01	0.99	1.05	1.14	1.08	1.12	0.87	1.09	0.98	1.03	
4個外通道直徑 [mm]	-	-	-	1.3	1.4	1.4	1.5	1.4	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.55	1.6	
中央通道直徑 [mm]	2.6	2.9	2.8	0.9	1.0	1.3	0.8	1.4 <sup>2</sup>	0.9	1.1	1.3 <sup>2</sup>	0.9	0.9	0.8	1.3	1.0	
距離A [mm]	-	-	-	1.0	0.9	0.75	0.95	0.8	0.9	1.05	0.95	0.9	0.9	0.75	0.9	0.9	
距離B [mm]	2.7	3.4	2.8	1.5	1.45	1.45	1.4	1.45	1.4	1.45	1.5	1.4	1.4	1.3	1.3	1.4	
外通道之間距離 [mm]	-	-	-	1.64	1.60	1.55	1.51	1.55	1.52	1.79	1.79	1.52	1.52	1.33	1.77	1.47	
中央通道與外通道之間距離 [mm]	-	-	-	1.0	0.9	0.75	0.95	0.8	0.9	1.05	0.95	0.9	0.9	0.75	0.9	0.9	
厚度 (2d)	2.7	3.4	2.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.82	1.88	
通道總橫截面面積對成形催化劑體橫截面面積的比率	0.11	0.09	0.11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.19	n.d.	
幾何表面積SA <sub>geo</sub> [mm <sup>2</sup> ]	353	518	397	459	471	478	470	n.d.	459	n.d.	n.d.	435	538	n.d.	543	n.d.	
幾何體積V <sub>geo</sub> [mm <sup>3</sup> ]	355	652	418	358	349	345	340	n.d.	327	n.d.	n.d.	307	395	n.d.	357	n.d.	
商SA <sub>geo</sub> / V <sub>geo</sub> [mm <sup>-1</sup> ]	0.99	0.79	0.95	1.28	1.35	1.39	1.38	n.d.	1.40	n.d.	n.d.	1.42	1.36	n.d.	1.52	n.d.	
物理性質																	

形狀	A <sup>1</sup>	B <sup>1</sup>	C <sup>1</sup>	D	E	F	G	H	I	K	L	M	N	O	P	Q
	環			四葉瓣												
通道	1	1	1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
BET表面積 [m <sup>2</sup> /g]	0.71	2.02	1.95	2.03	2.06	2.04	1.98	1.98	1.99	2.07	2.08	2.06	2.06	2.08	2.09	1.95
吸水量 [mL/g]	0.46	0.55	0.55	0.59	0.58	0.58	n.d. <sup>6</sup>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.58	0.57	0.62	0.56	0.57
總Hg孔洞體積 [mL/g]	0.45	0.59	0.52	0.56	0.53	0.52	0.55	0.54	0.53	0.53	0.58	0.51	0.51	0.54	0.54	0.53
第一對數微分峰 [μm] <sup>4</sup>	1.5	0.6	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
第二對數微分峰 [μm] <sup>4</sup>	46	17	21	26-30	22	22	27	22	24	20	24	23	23	25	25	30
具有直徑0.1至3 μm的孔洞百分比 [%] <sup>5</sup>	46	64	n.d.	54	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	56	55
載體密度 [g/L] <sup>3</sup>	700	588	621	579	564	555	568	558	571	539	520	559	561	597	540	577
沿著對角線的側抗碎強度 [N]	98	74	50	70	51	52	55	40	54	58	57	42	56	46	60	76
沿著側的側抗碎強度 [N]	n.d.	n.d.	n.d.	92	74	62	73	41	77	75	60	77	99	68	93	111
壓降數據 <sup>3</sup>																
a	n.d.	n.d.	n.d.	22.3	19.8	22.3	21.1	20.7	20.0	17.3	18.6	21.7	21.6	33.0	18.5	19.7
b	n.d.	n.d.	n.d.	3,980	5,169	2,809	2,128	2,718	1,994	2,078	1,640	3,726	2,332	4,062	1,373	2,354
在Re = 5,500 [%]的相對壓降係數 <sup>7</sup>	n.d.	n.d.	n.d.	100	90	99	93	92	88	77	82	97	96	146	82	87

<sup>1</sup> 參考實例

<sup>2</sup> 針墊形橫截面；直徑=通道橫截面圓周上二點之間最長可能距離

<sup>3</sup> 以直徑39 mm的管量測

<sup>4</sup> 對數微分峰=對數微分孔洞體積分佈峰

<sup>5</sup> 以總Hg孔洞體積計

<sup>6</sup> n.d. = 不確定

<sup>7</sup> 相對於載體D

**【0170】 實施例1-壓降模擬**

**【0171】** 由上述方法2額外計算改變催化劑體幾何形狀引起的壓降。應理解，該計算是基於所有催化劑體具有完全相同高度的假設(而工業生產的成形催化劑體的高度經受在平均高度附近的高度分佈)。檢查以下幾何形狀：

**【0172】** 1-1：幾何形狀相當於具有高度8.0 mm、直徑8.0 mm及內直徑2.6 mm的理想圓柱體

**【0173】** 1-2：幾何形狀相當於具有高度8.0 mm、直徑8.0 mm、具有圓柱形橫截面及直徑1.22 mm的7個通道的圓柱體(一個通道位於中央，其餘在直徑4.39 mm的圓上規則地間隔，與圓柱體的圓周同心)；根據US 4,837,194的實例1至8。

**【0174】** 1-3：幾何相當於載體I，除了高度為7.5 mm

**【0175】** 1-4：幾何相當於載體M，除了高度為8.5 mm

**【0176】** 1-5：幾何相當於載體N，除了高度為9.5 mm

**【0177】** 1-6：幾何相當於載體P

**【0178】** 1-7：幾何基本上相當於載體Q

**【0179】** 1-8：幾何形狀相當於高度14.05 mm、外直徑8.5 mm、一個具有圓柱形橫截面及內直徑1.24 mm的中央通道及以及根據US 2015/0045565的圖2和圖3計算的圓形邊緣的四葉形。

【0180】 表2

	1-1 *	1-2 *	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8 *
形狀	中空圓柱體	7-孔圓柱體	四葉瓣	四葉瓣	四葉瓣	四葉瓣	四葉瓣	四葉瓣
SA <sub>geo</sub> [mm <sup>2</sup> ]	355	498	431	477	524	543	528	504
V <sub>geo</sub> [mm <sup>3</sup> ]	359	339	303	343	383	357	364	649
SA <sub>geo</sub> / V <sub>geo</sub> [mm <sup>-1</sup> ]	0.99	1.47	1.42	1.39	1.37	1.52	1.45	0.78
% (SA <sub>geo</sub> / V <sub>geo</sub> ) **	100%	149%	144%	141%	138%	154%	147%	79%
壓降 [Pa·m <sup>-1</sup> ] ***	5,292	5,275	4,440	4,352	4,120	3,711	3,998	3,614
相較於1-1的相對壓降 [%]	100%	99.7%	83.9%	82.2%	77.8%	70.1%	75.5%	68.3%

\* 參考實施例 \*\* 以實施例1-1的SA<sub>geo</sub> / V<sub>geo</sub> 比率計 \*\*\* 在2.0 m/s, Re = 5,221

【0181】 具有7孔圓柱體結構的成形催化劑體1-2\*與具有四葉瓣結構的成形催化劑體1-3、1-4、1-5、1-6、1-7相較於1-1\*及1-8\*具有成形催化劑體幾何表面SA<sub>geo</sub>除以成形催化劑體幾何體積V<sub>geo</sub>的有利的商。具有四葉瓣結構的成形催化劑體1-3、1-4、1-5、1-6、1-7及1-8相較於成形催化劑體1-1\*及1-2\*引起顯著較低壓降。

【0182】 實施例2-製備成形催化劑體

【0183】 使用銀浸漬溶液浸漬表1揭示的耐火載體來製備根據以下表3及4的成形催化劑體。載體得自於EXACER s.r.l. (Via Puglia 2/4, 41049 Sassuolo (MO), 義大利), 如以上提供的批號。

【0184】 表3：催化劑組成物(Ag含量以總催化劑的重量百分數表示, 摻雜劑值以總催化劑的ppm重量表示)

實施例	載體	Ag <sub>CAT</sub> [wt-%]	Li <sub>CAT</sub> [ppm]	S <sub>CAT</sub> [ppm]	W <sub>CAT</sub> [ppm]	C <sub>SCAT</sub> [ppm]	Re <sub>CAT</sub> [ppm]	K <sub>ADD</sub> *** [ppm]	K <sub>CAT</sub> **** [ppm]
2.2	A	15.2 * / 14.7 **	190	14	200	425	450	51	102
2.3	B	29.1 * / 26.8 **	486	36	556	979	1190	99	229
2.4	D	30.9 * / 29.3 **	470	35	540	950	1150	105	232
2.5	Q	29.1 * / 28.3 **	482	36	551	973	1178	100	205

\* 計算值, \*\* 分析Ag值; 所有促進劑值為計算值;

\*\*\* 應理解K<sub>ADD</sub>是指浸漬期間添加的鉀量, 不包含浸漬前包含於氧化鋁載體中的鉀量;

\*\*\*\* 應理解K<sub>CAT</sub>是指催化劑中總鉀量

表4：催化劑的物理性質

催化劑	2.2	2.3	2.4	2.5
	比較	比較	本發明	本發明
載體	A	B	D	Q
載體形狀	中空圓柱體	中空圓柱體	四葉瓣	四葉瓣
載體中孔數目	1	1	5	5
<b>物理性質</b>				
BET表面積 [m <sup>2</sup> /g]	0.95	2.4	2.4	2.5
總 Hg 孔洞體積 [ml/g]	0.34	0.35	0.33	0.39
1 <sup>st</sup> 對數微分峰 [μm]	1.7	0.7	0.7	0.6
2 <sup>nd</sup> 對數微分峰 [μm]	40	15	17	255
0.1 to 3 μm的孔洞相對於總汞孔洞體積的百分比 [%]	45	62	58	52
39 mm管中催化劑密度 [g/L]	826	876	838	906
39 mm管中Ag密度 [g/L]	126 * 121 **	255 * 235 **	259 * 246 **	264 * 256 **
側抗碎強度 [N]				
- 沿著最長對角線	n.d. ***	97	80	108
- 沿著側			114	142

\* 計算值      \*\* 分析值      \*\*\* n.d. =不確定

#### 【0185】 2.1 產製銀錯合物溶液

【0186】 將783 kg乙二胺含量為59重量%的乙二胺水溶液泵入攪拌反應器1。接著，在攪拌下用94 kg去離子水稀釋乙二胺溶液。接著，加入26.6 kg的0.95重量% KOH溶液以形成水性KOH/乙二胺溶液。將溶液冷卻至低於20 °C的溫度。然後，在攪拌及冷卻下於180分鐘內將300 kg草酸二水合物(純度 ≥ 99.6 %)逐步加入攪拌反應器1，以將反應溫度控制在20至25°C範圍。添加草酸二水合物結束後，加入最後一部分草酸二水合物造成的溫度曲線達到最大值，停止冷卻，在接下來60分鐘進一步攪拌反應混合物，以形成草酸/乙二胺水溶液。

【0187】 接著，將1113 kg草酸/乙二胺水溶液從攪拌反應器1倒入攪拌反應器2。將反應介質冷卻至低於20 °C的溫度。然後，在攪拌及冷卻下於225分鐘內加入500 kg氧化銀粉末(來自Ames Goldsmith，化學組成顯示如下)以將反應溫度控制在20至25 °C範圍。添加銀氧化物結束後，加入最後一部分銀氧化物造成的

溫度曲線達到最大值，停止冷卻，在接下來3小時在攪拌下於約25 - 30 °C溫度範圍加熱反應混合物，以形成Ag錯合物水性懸浮液。

【0188】 所用銀氧化物為Ames Goldsmith販售。其化學組成如下所述：

呈Ag <sub>2</sub> O的銀含量	≥ 99.90%
濕氣含量	≤ 0.20%
氯化物	≤ 15 ppm
硝酸鹽	≤ 100 ppm
碳酸鹽	≤ 0.25%
硫酸鹽	≤ 20 ppm
銅	≤ 20 ppm
鐵	≤ 20 ppm
鉛	≤ 20 ppm
鎳	≤ 20 ppm
鈉	≤ 50 ppm
其它微量金屬	≤ 20 ppm

【0189】 接著，使反應混合物通過過濾單位SUPRADisc® II KS 100 Depth Filter Modules(可自Pall Corporation, Port Washington, USA獲得)而獲得銀浸漬溶液，以除去少量不溶的固體。所得銀浸漬溶液密度為1.530 g/mL及銀含量為29.5 wt-%。

【0190】 2.2. 製備以比較載體A為基礎的催化劑

【0191】 將174.3 g表1所列載體A置入2L玻璃燒瓶。將燒瓶附接至設定在80毫巴真空壓力下的旋轉蒸發器。將旋轉蒸發器系統設定在30 rpm的旋轉速度。使105.98 g根據實施例2.1製備的銀錯合物溶液與1.3722 g促進劑溶液I、2.0583 g促進劑溶液II及2.5033 g促進劑溶液III混合。將硝酸鋰(FMC，99.3%)及硫酸銨(Merck，99.4%)溶於去離子水中而製成促進劑溶液I，以達成2.85重量% Li含量及0.21重量%S含量。將鎢酸(HC Starck，99.99%)溶於去離子水及將氫氧化銫溶於水(HC Starck，50.42%)而製成促進劑溶液II，以達成4.25重量%目標Cs含量及2.0重量%W含量。將過錒酸銨(Engelhard，99.4%)溶於去離子水而製成促進劑溶液

III，以達成3.7重量%Re含量。對包含銀錯合物溶液、促進劑溶液I、II及III的合併浸漬溶液攪拌5分鐘。在80毫巴真空下於15分鐘內將合併浸漬溶液加至載體A上。加入合併浸漬溶液之後，旋轉蒸發器系統持續在真空下另外旋轉15分鐘。將經浸漬載體置於在室溫及大氣壓力中的裝置中1小時，每15分鐘溫和地混合一次。使經浸漬材料在290°C及23 m<sup>3</sup>/h流動氮氣的煅燒爐中煅燒10分鐘，產生最終催化劑2.2。

【0192】 2.3. 製備以比較載體B為基礎的催化劑。

【0193】 步驟2.3.1.製備含Ag中間體

【0194】 將585 kg表1所列販售的 $\alpha$ -氧化鋁載體B置入具有1.8 m<sup>3</sup>體積的真空翻轉混合器。在50毫巴減壓及0.5轉/分鐘的旋轉速率下，用468 kg根據實施例2製備的Ag錯合物溶液浸漬載體。在室溫下浸漬4小時。然後破壞真空，將經浸漬載體轉送至帶式煅燒爐。根據WO2012/140614所述的煅燒參數，在氮氣流及290°C的溫度下在帶式煅燒爐上進一步加熱經浸漬材料，以形成含Ag中間體產物。

【0195】 步驟2.3.2. 製備最終催化劑

【0196】 將328 kg根據實施例2.1製備的Ag錯合物溶液與13.23 kg含Li及S的促進劑溶液I、14.37 kg含Cs及W的促進劑溶液II以及24.93 kg含Re的促進劑溶液III混合，以形成Ag浸漬溶液。

【0197】 將LiNO<sub>3</sub>及(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶於水中形成具有2.85重量%Li含量及0.21重量%S含量的溶液以製備促進劑溶液I。將CsOH及H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>溶於水中形成具有5.3重量%Cs含量及3.0重量%W含量的溶液以製備促進劑溶液II。將NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>溶於水中形成具有3.7重量%Re含量的溶液以製備促進劑溶液III。

【0198】 在50毫巴減壓及0.5轉/分鐘的旋轉速率下，用357 kg的Ag浸漬溶液浸漬634 kg根據步驟2.3.1製備的含Ag中間體。在室溫下浸漬3小時。然後破壞真空，將經浸漬載體轉送至帶式煅燒爐。根據WO2012/140614所述的煅燒參數，



在氮氣流及290°C的溫度下在帶式煅燒爐上進一步加熱經浸漬材料，以形成最終環氧乙烷催化劑2.3。

**【0199】** 2.4. 製備以載體D為基礎的催化劑

**【0200】** 步驟 2.4.1. 製備含Ag的中間體

**【0201】** 將174 g表1所列載體D置入2L玻璃燒瓶。將燒瓶附接至設定在80毫巴真空壓力下的旋轉蒸發器。將旋轉蒸發器系統設定在30 rpm的旋轉速度。在30毫巴真空下於15分鐘內將149.2 g根據實施例2.1製備的銀錯合物溶液加至載體D上。在添加銀錯合物溶液之後，使旋轉蒸發器系統在真空下另持續旋轉15分鐘。將經浸漬載體置於在室溫及大氣壓力中的裝置中1小時，每15分鐘溫和地混合一次。使經浸漬材料在290°C及23 m<sup>3</sup>/h流動氮氣的煅燒爐中煅燒12分鐘，產生含Ag的中間體產物。

**【0202】** 步驟2.4.2. 製備具有表3及4所列性質的最終催化劑2.1

**【0203】** 將213 g根據步驟2.4.1製備的含Ag中間體產物置入2L玻璃燒瓶。將燒瓶附接至設定在80毫巴真空壓力下的旋轉蒸發器。將旋轉蒸發器系統設定在30 rpm的旋轉速度。使112.52 g根據步驟3.1製備的銀錯合物溶液與4.0728 g促進劑溶液I、4.4454 g促進劑溶液II及7.6761 g促進劑溶液III混合。將硝酸鋰(FMC, 99.3%)及硫酸銨(Merck, 99.4%)溶於去離子水中而製成促進劑溶液I，以達成2.85重量% Li含量及0.21重量%S含量。將鎢酸(HC Starck, 99.99%)溶於去離子水及將氫氧化銫溶於水(HC Starck, 50.42%)而製成促進劑溶液II，以達成5.28重量%目標Cs含量及3.0重量%W含量。將過錳酸銨(Engelhard, 99.4%)溶於去離子水而製成促進劑溶液III，以達成3.7重量% Re含量。對包含銀錯合物溶液、促進劑溶液I、II及III的合併浸漬溶液攪拌5分鐘。在80毫巴真空下於15分鐘內將合併浸漬溶液加至含銀中間體產物2.4.1上。加入合併浸漬溶液之後，旋轉蒸發器系統持續在真空下另外旋轉15分鐘。將經浸漬載體置於在室溫及大氣壓力中的

裝置中1小時，每15分鐘溫和地混合一次。使經浸漬材料在290°C及23 m<sup>3</sup>/h流動氮氣的煅燒爐中煅燒10分鐘，產生最終催化劑2.4。

【0204】 2.5. 製備以載體Q為基礎的催化劑。

【0205】 根據步驟2.3.1及2.3.2製備具有表3及4所列化學組成及性質的催化劑2.5，其中以本發明載體Q取代比較載體B，並且調整促進劑溶液的量以獲得表3顯示的目標組成物。

【0206】 實施例3-催化劑測試

【0207】 3.1.在迷你工廠中測試具有不同粒子尺寸的壓碎催化劑

【0208】 環氧化反應在由不銹鋼製成內直徑6 mm、長度2.2 m的垂直放置的測試反應器中進行。使用在加熱架中所含熱油在特定溫度下加熱反應器。以下所有溫度均指熱油的溫度。反應器中裝有29克惰性滑石球(1.0-1.6 mm)，然後填充篩選至所需粒子尺寸的壓碎催化劑，然後再次填充9 g惰性滑石球(1.0-1.6 mm)。入口氣體以「一次通過」操作模式引入反應器的頂部。

【0209】 將催化劑2.2.a及催化劑2.3.a篩選成0.5- 0.9 mm的粒子尺寸。將催化劑2.2.b及催化劑2.3.b篩選成2-3.15 mm的粒子尺寸。催化劑2.2.a及2.2.b的填充量為34.9 g。催化劑2.2.a的填充體積為31.1 ml。催化劑2.2.b的填充體積為43.9 ml。催化劑2.3.a及2.3.b的填充量為33.5 g。催化劑2.3.a的填充體積為31.1 ml。催化劑2.3.b的填充體積為39.3 ml。

【0210】 催化劑在由20體積%乙烯、4體積%氧氣、1體積%CO<sub>2</sub>及控制在2.5 ppm體積(ppmv)的二氯甲烷(EC)組成的入口氣體中調理，其中餘量為甲烷，總氣體流速為152.7 NI/h，壓力約為15巴。催化劑2.2.a及2.2.b的測試期間調理溫度為250 °C，時間為61小時。催化劑2.3.a及2.3.b的測試期間調理溫度為245 °C，時間為108小時。

【0211】 在調理相至235°C之後，降低評估催化劑2.2.a及2.2.b期間的溫

度，同時維持EC濃度在2.5 ppmv。調理相至225°C之後降低評估催化劑2.3.a及2.3.b期間的溫度，EC濃度減少至1.5 ppmv。

【0212】 然後，對所有測試催化劑而言，逐漸將入口氣體組成改變為35體積%乙烯、7體積%氧氣、1體積%CO<sub>2</sub>，餘量為甲烷且總氣體流速為147.9 NI/h。調整測試期間的溫度，使選定的成對催化劑(2.2.a/2.2.b或2.3.a/ 2.3.b)在出口氣體中達到可相比的環氧乙烷(EO)濃度。在每一種選擇的條件下，調整EC濃度使選擇性最適化。

【0213】 催化劑測試結果顯示於表5。

表5：測試反應結果

催化劑	粒子尺寸 [mm]	催化劑 體積 ume [mL]	EO出口 濃度 [體積-%]	EO選擇 性 [%]	溫度 [°C]	流條件階段的 時間[d]	工作速率 [kgEO/(m <sup>3</sup> <sub>cat</sub> h)]
2.2.a	0.5 - 0.9	31.1	2.73	91.3	245	13	250
2.2.b	2.0 - 3.15	43.9	2.73	91.0	243	13	178
2.2.a	0.5 - 0.9	31.1	2.0	91.6	238	21	180
2.2.b	2.0 - 3.15	43.9	2.0	91.4	237	21	128
2.2.a	0.5 - 0.9	31.1	3.07	90.9	250	27	280
2.2.b	2.0 - 3.15	43.9	3.07	90.9	247	27	198
2.3.a	0.5 - 0.9	31.1	3.04	89.9	232	41	280
2.3.b	2.0 - 3.15	39.3	3.04	89.3	235	41	222

【0214】 測試結果顯示，對具有15重量%的Ag含量及0.95 m<sup>2</sup>/g的BET表面積(在可比較的EO出口濃度2.0-3.072體積%的測試範圍內)的催化劑2.2.a/2.2.b，選擇性差異為≤0.3%。另一方面，對具有29重量%的Ag含量及2.4 m<sup>2</sup>/g的BET表面積的催化劑2.3.a/2.3.b而言，選擇性差異為0.6%。因此，粒子尺寸的增加對具有29重量%的Ag含量及2.4 m<sup>2</sup>/g的BET表面積的催化劑具有更明顯的負面影響。

【0215】 3.2. 在先導廠測試催化劑體

【0216】 環氧化反應在由不銹鋼製成內直徑44 mm、長度12.8 m的垂直放置的測試反應器中進行。反應器配備位於反應器中心外直徑為8 mm的熱偶。使用反應器架中所含加壓水調節反應器溫度。使用沿著反應器長度均勻分佈的五

個不同位置的熱偶量測催化劑溫度。以下所有溫度均指五次量測的平均催化劑溫度。將催化劑體(在第一次測試中為14.5 kg的比較催化劑2.3，在第二次測試中為16.3 kg的本發明催化劑2.5)裝入反應器中，以提供高度為11.9 m的催化劑床。將0.65 m的惰性陶瓷球填充在催化劑床的頂部。

【0217】 將催化劑在55至60 Nm<sup>3</sup>/h的反應氣體及25至30 Nm<sup>3</sup>/h的氮氣的混合物中、平均催化劑溫度為255至260°C及反應器出口壓力為約15巴的條件下處理約36小時。反應氣體包含35至40體積%的乙烯、6.5至7.5體積%的氧氣、0.4至0.8體積%的二氧化碳、0.5至4體積%的氮氣、0.1至0.3體積%的乙烷、0.15-0.25%體積的水、約1 ppm的氯乙烯及作為餘量氣體的甲烷。另外，在調節期間將1.7至2.0 ppm的氯乙烷計量加入進料中。

【0218】 隨後，使催化劑溫度降至約235至240 °C，氮氣流量逐漸降至0 Nm<sup>3</sup>/h，反應氣體流量逐漸增加而將GHSV調節至4800 h<sup>-1</sup>。然後，調節溫度以將工作速率控制在280 kg(EO)/m<sup>3</sup>(cat)h或控制EO出口濃度為2.97體積%。使含氯組分(氯乙烷、氯乙烯及氯甲烷)的濃度最適化，以達成最高可能的選擇性。

【0219】 催化劑測試結果顯示於表6。

【0220】 表6：測試反應結果

	實施例	2.3 比較	2.5 本發明
	形狀	環	四葉瓣
	通道	1	5
累積EO產製	性能		
100 t(EO)/m <sup>3</sup> (cat)	催化劑溫度[°C]	243	232
	選擇性[%]	86.0	87.5
300 t(EO)/m <sup>3</sup> (cat)	催化劑溫度[°C]	245	235
	選擇性[%]	87.6	89.1
500 t(EO)/m <sup>3</sup> (cat)	催化劑溫度[°C]	245	237
	選擇性[%]	87.4	89.1
700 t(EO)/m <sup>3</sup> (cat)	催化劑溫度[°C]	245	239
	選擇性[%]	87.5	89.7
900 t(EO)/m <sup>3</sup> (cat)	催化劑溫度[°C]	247	240
	選擇性[%]	87.5	90.0

【0221】 測試結果顯示，在所有產製速率下，催化劑2.5相較於催化劑2.3具有較低的催化劑溫度及較高的選擇性。

## 【符號說明】

### 【0222】

- A-1 中央通道與相鄰外通道之間的距離
- A-2 二個相鄰外通道之間的距離
- B 通道與圓周表面之間的距離
- E 橢圓形區段
- P 多邊形
- X 至中央通道的距離
- Y 至外通道的距離
- Z 至圓周表面的距離
- T 點
- h 成形觸媒體的高度

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】一種藉由乙烯氣相氧化產製環氧乙烷的方法，包含：

在有利於獲得包含至少2.7體積%環氧乙烷的反應混合物條件下將包含氣態乙烯及氣態氧的進料引導通過個別成形催化劑體的填充物，其中每一成形催化劑體包含沉積在耐火載體之上的銀，其特徵在於

- 相對於該成形催化劑體總重量至少20重量%含量的銀；
- 1.6至3.0 m<sup>2</sup>/g範圍的BET表面積；
- 第一面側表面、第二面側表面及具有從該第一面側表面延伸至該第二面側表面的複數個通道的圓周表面；及
- 均勻的多葉瓣橫截面；及
- 最長直接擴散途徑d，2d為0.7至2.4 mm範圍，其中該最長擴散途徑d係定義為從該成形催化劑體的幾何表面至該成形催化劑體結構內的點的最短距離，對該點而言最短距離為所有點當中最大者。

【第2項】根據申請專利範圍第1項的方法，其中該成形催化劑體的填充物具有至少140 g/L的填充銀密度。

【第3項】根據申請專利範圍第2項的方法，其中該成形催化劑體的填充物具有至少180 g/L的填充銀密度。

【第4項】根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中進料中二氧化碳濃度相對於進料總體積為最多3體積%的二氧化碳。

【第5項】根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中進行該方法以達成大於250 kg<sub>EO</sub>/(m<sup>3</sup><sub>cat</sub>h)的EO-時空產率。

【第6項】根據申請專利範圍第5項的方法，其中進行該方法以達成大於280 kg<sub>EO</sub>/(m<sup>3</sup><sub>cat</sub>h)的EO-時空產率。

【第7項】根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中該成形催化劑體具有0.2

mL/g至0.6 mL/g的總汞孔洞體積，由汞侵入量測確定。

【第8項】根據申請專利範圍第7項的方法，其中該催化劑具有多模態孔洞尺寸分佈，其中第一孔洞尺寸分佈最大值在0.1至3.0  $\mu\text{m}$ 範圍且第二孔洞尺寸分佈最大值在8.0至100  $\mu\text{m}$ 範圍，其中該成形催化劑體的至少40%總汞孔洞體積源自具有0.1至3.0  $\mu\text{m}$ 直徑範圍的孔洞。

【第9項】根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中該多葉瓣體的橫截面具有內切圓直徑除以外接圓直徑的商最大為0.9。

【第10項】根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中該成形催化劑體包含複數個圍繞中央通道設置的外通道，每一葉瓣分配一個外通道，其中相鄰外通道基本上彼此之間等距設置，且該外通道基本上與該中央通道等距設置。

【第11項】根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中該多葉瓣體為包含中央通道的四葉瓣體。

【第12項】根據申請專利範圍第11項的方法，其中該中央通道具有橫截面面積 $a_1$ ，每一該外通道具有橫截面面積 $a_2$ ，且 $a_1$ 對 $a_2$ 的比率在0.15至1.0範圍。

【第13項】根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中該成形催化劑體相對於該成形催化劑體總重量包含400至2000 ppm重量的銻。

【第14項】根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中該成形催化劑體相對於該成形催化劑體總重量包含260至1750 ppm重量的銻。

【第15項】根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中該耐火載體為氧化鋁載體。

【發明圖式】

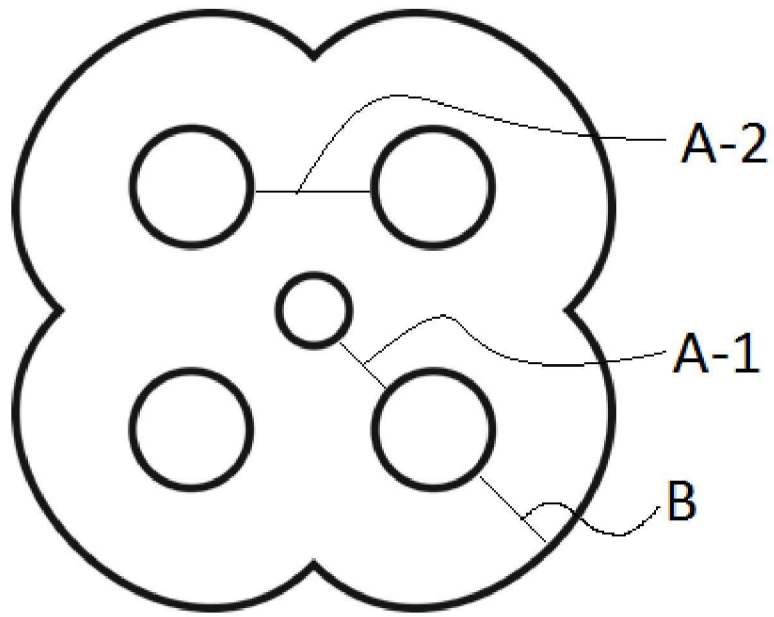


圖 1a

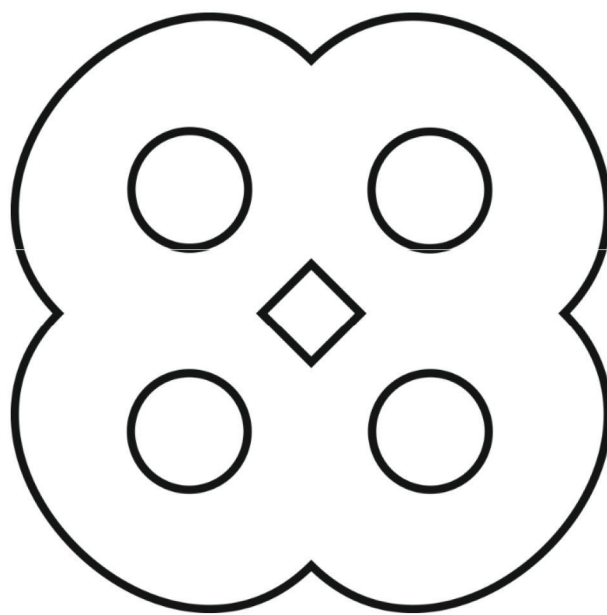


圖 1b



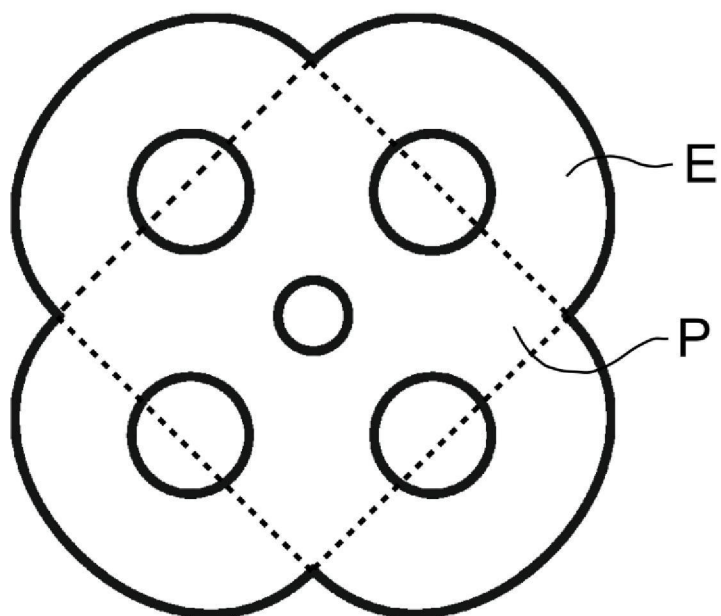


圖2a

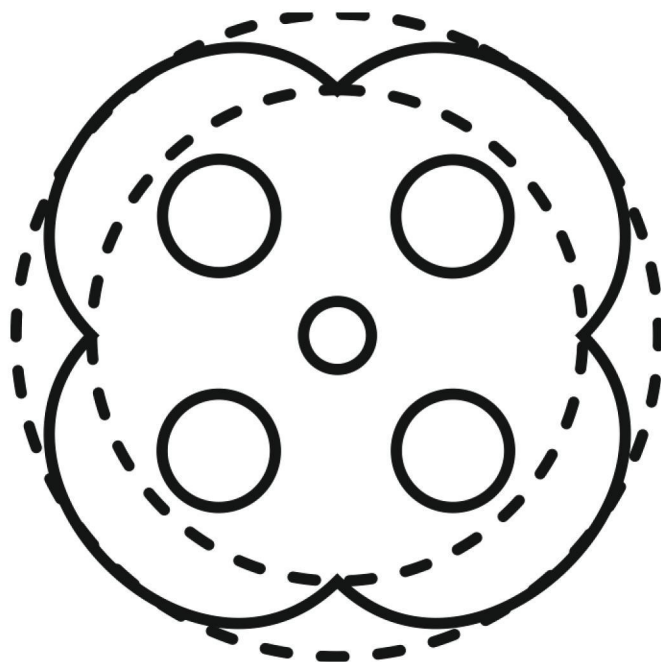


圖2b

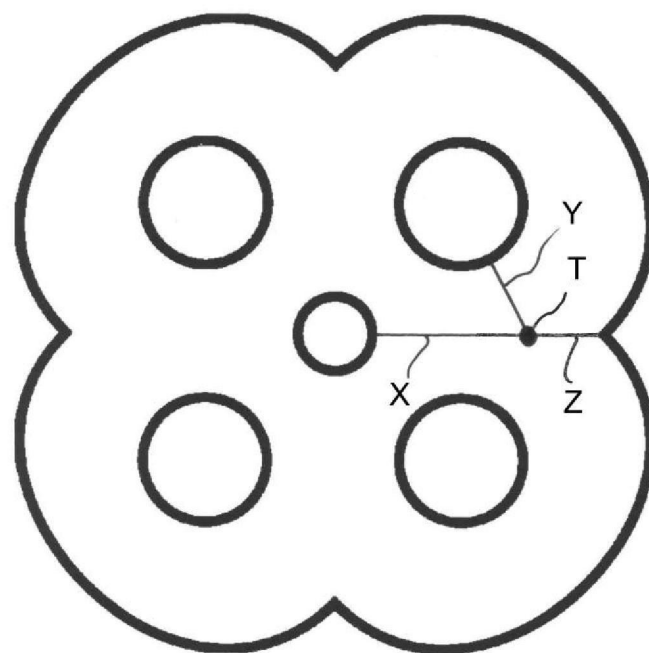


圖2c

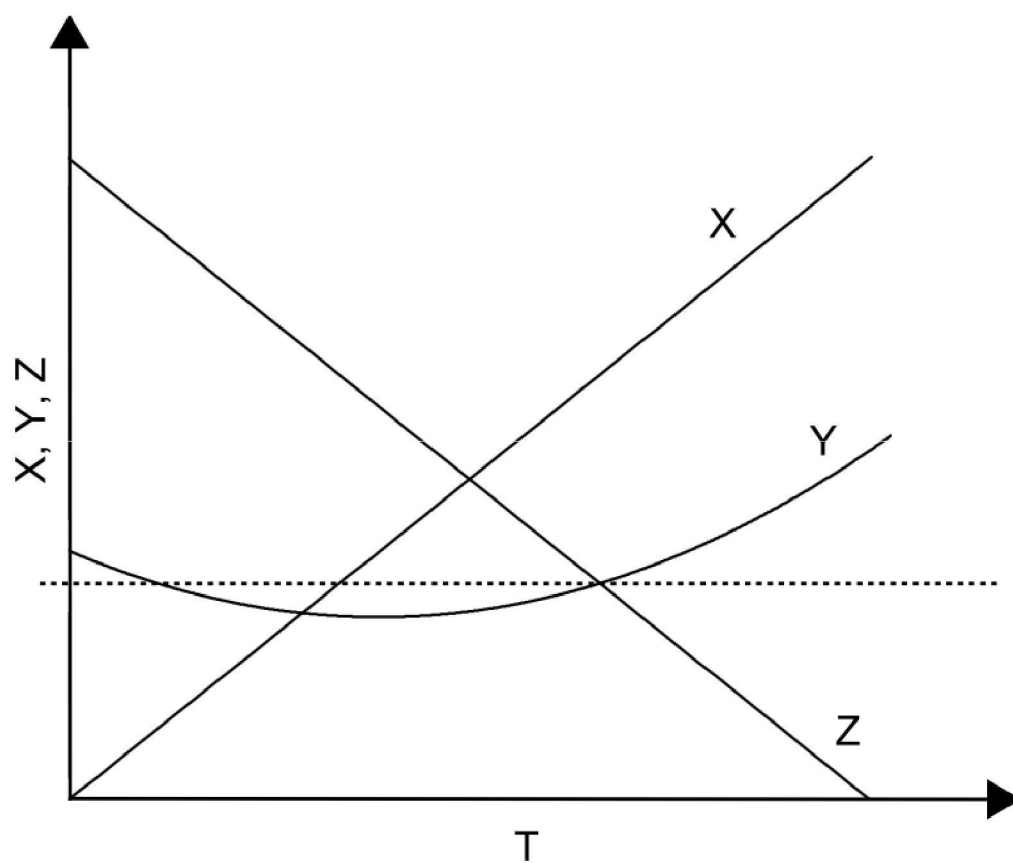


圖2d

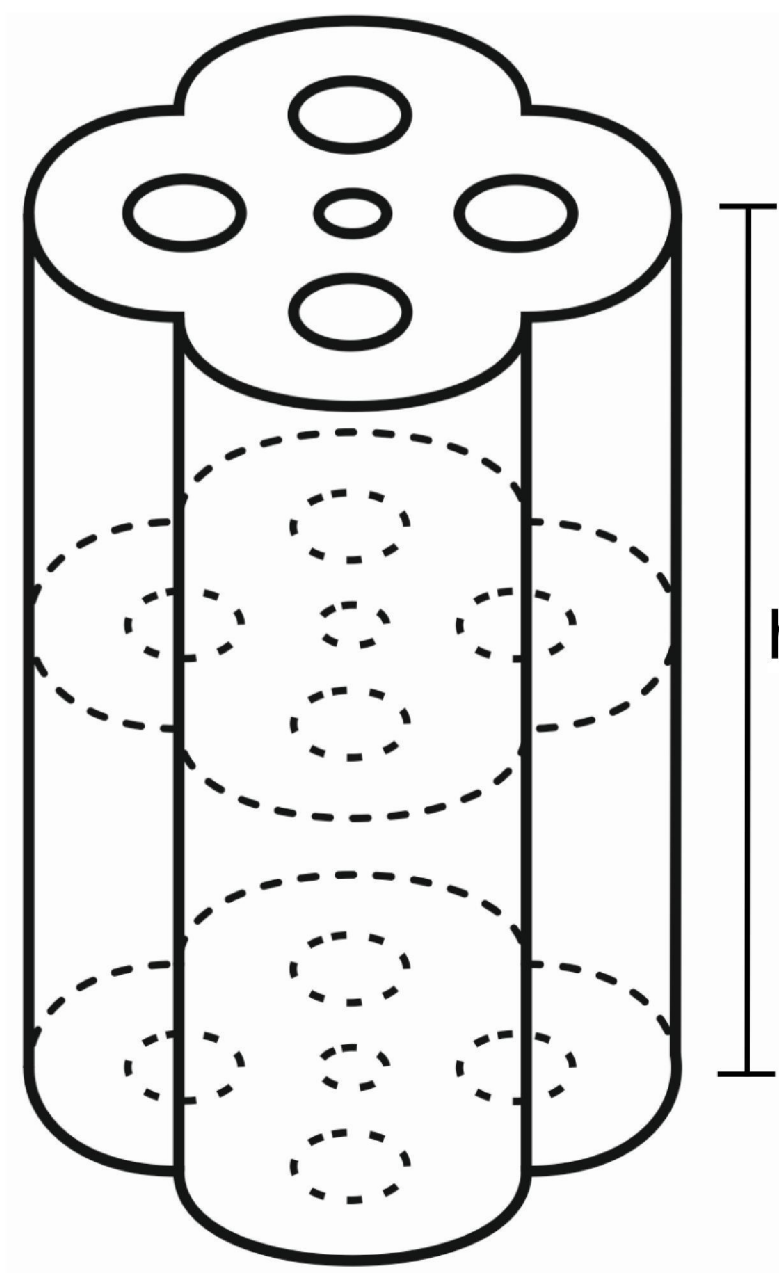


圖3

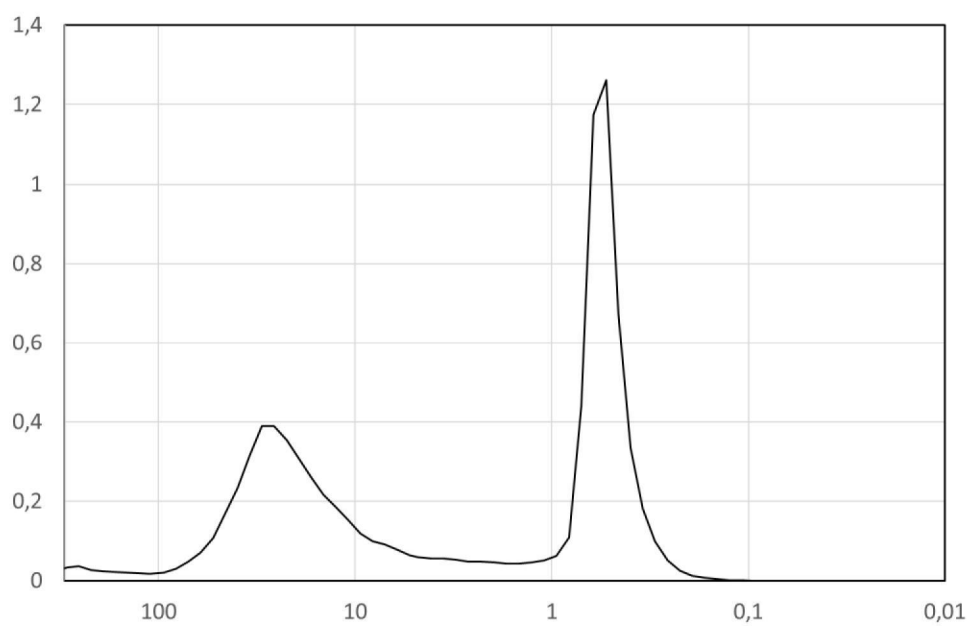


圖4

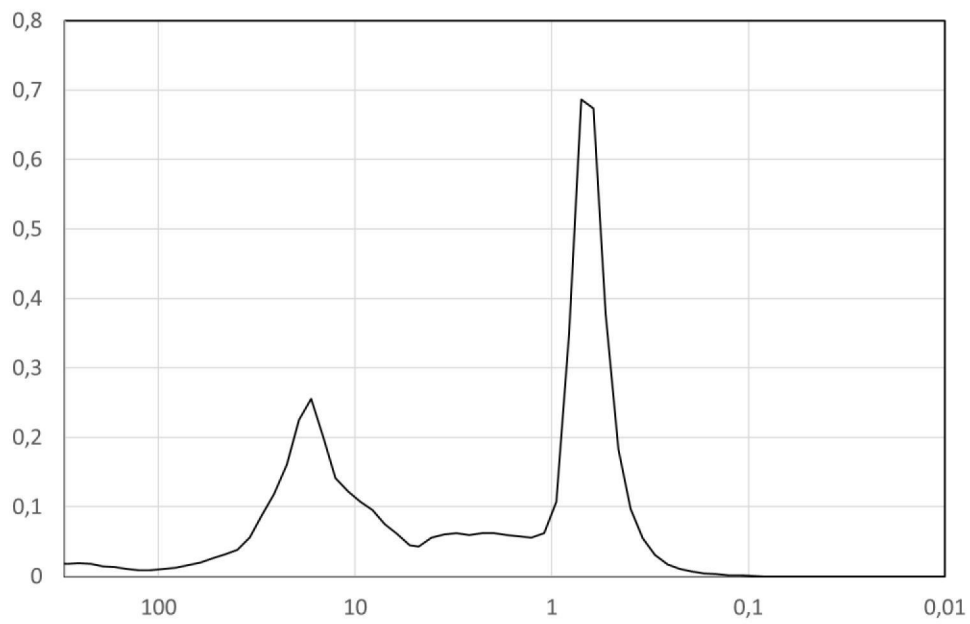


圖5

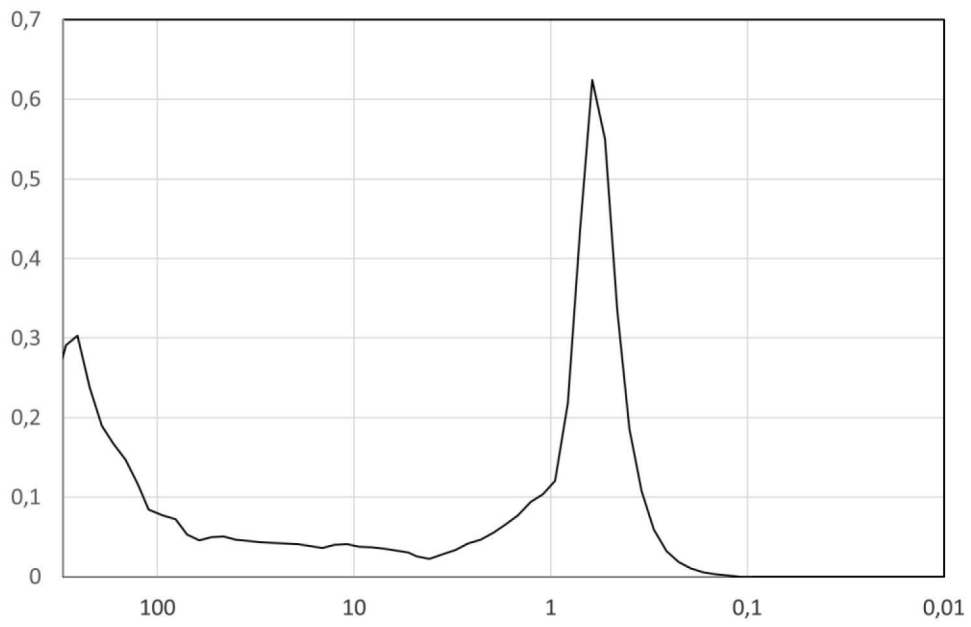


圖6

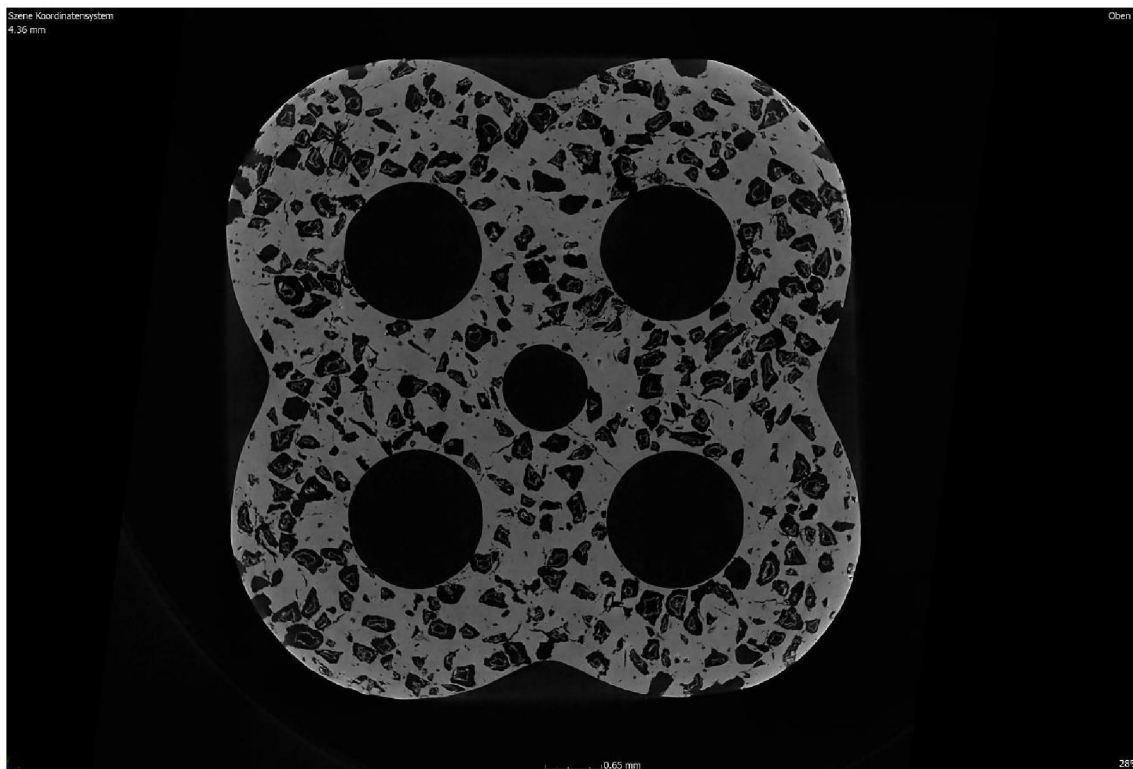


圖7