



(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 I510476 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 01 日

(21) 申請案號：100144811 (22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 06 日
 (51) Int. Cl. : C07D301/10 (2006.01) C07B41/00 (2006.01)
 (30) 優先權：2010/12/15 美國 61/423,238
 (71) 申請人：陶氏科技投資公司 (美國) DOW TECHNOLOGY INVESTMENTS LLC (US)
 美國
 (72) 發明人：巴司魯 阿朗 G BASRUR, ARUN G. (IN) ; 杜普 拉文德拉 R TUPE, RAVINDRA
 R. (IN) ; 宋華利 SOO, HWAILI (US) ; 辛門 保羅 V HINMAN, PAUL V. (US)
 (74) 代理人：閻啟泰；林景郁
 (56) 參考文獻：
 CN 1437590A WO 2010123842A1
 審查人員：陳成寶
 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：10 共 62 頁

(54) 名稱

以高效能催化劑起始一製造環氧烷烴製程的方法

METHOD OF STARTING-UP A PROCESS OF PRODUCING AN ALKYLENE OXIDE USING A HIGH-EFFICIENCY CATALYST

(57) 摘要

描述一種起始高效能環氧烷烴催化劑之方法。將包含烯屬烴、氧氣及至少一種有機氯化物之饋料氣體引至催化劑。在特定之催化劑老化階段內將氧氣與烯屬烴之莫耳比、反應溫度及總氯化有效度調節至特定值範圍。

A method for starting-up a high efficiency alkylene oxide catalyst is described. A feed gas comprising an alkylene, oxygen, and at least one organic chloride is introduced to the catalyst. The molar ratio of oxygen to alkylene, reaction temperature, and overall chloriding effectiveness are adjusted to specified ranges of values within a specified catalyst aging period.

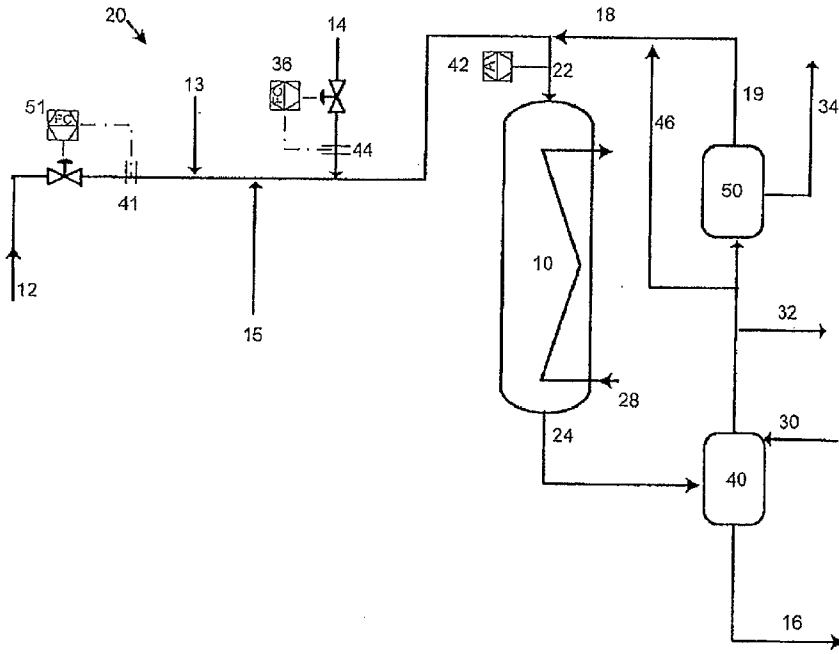


圖1

- 10 . . . 反應器
- 12 . . . 烯烴饋料流
- 13 . . . 壓載氣體
- 14 . . . 氣相促進劑
饋料
- 15 . . . 氧氣饋料
- 16 . . . 淨產物流
- 18 . . . 再循環流
- 19 . . . 塔頂流
- 20 . . . 製造環氧烷
烴之製程
- 22 . . . 反應器饋料
流
- 24 . . . 反應器產物
流
- 28 . . . 冷卻劑系統
- 30 . . . 水流
- 32 . . . 排放管線
- 34 . . . 二氧化碳流
- 40 . . . 環氧烷烴吸
收器
- 46 . . . 旁流
- 50 . . . CO₂ 移除單
元

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100/44811

※申請日：100.12.6

※IPC 分類：

C07D301/10
C07B41/50

(2006.01)

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

以高效能催化劑起始一製造環氧烷烴製程的方法

METHOD OF STARTING-UP A PROCESS OF PRODUCING
AN ALKYLENE OXIDE USING A HIGH-EFFICIENCY
CATALYST

二、中文發明摘要：

描述一種起始高效能環氧烷烴催化劑之方法。將包含烯屬烴、氧氣及至少一種有機氯化物之饋料氣體引至催化劑。在特定之催化劑老化階段內將氧氣與烯屬烴之莫耳比、反應溫度及總氯化有效度調節至特定值範圍。

三、英文發明摘要：

A method for starting-up a high efficiency alkylene oxide catalyst is described. A feed gas comprising an alkylene, oxygen, and at least one organic chloride is introduced to the catalyst. The molar ratio of oxygen to alkylene, reaction temperature, and overall chloriding effectiveness are adjusted to specified ranges of values within a specified catalyst aging period.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 10：反應器
- 12：烯烴饋料流
- 13：壓載氣體
- 14：氣相促進劑饋料
- 15：氧氣饋料
- 16：淨產物流
- 18：再循環流
- 19：塔頂流
- 20：製造環氧烷烴之製程
- 22：反應器饋料流
- 24：反應器產物流
- 28：冷卻劑系統
- 30：水流
- 32：排放管線
- 34：二氧化碳流
- 40：環氧烷烴吸收器
- 46：旁流
- 50：CO₂ 移除單元

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

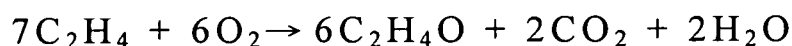
六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大體而言係關於製造環氧烷烴之製程，且更特定言之係關於一種使用高效能催化劑起始製造環氧烷烴製程之方法。

【先前技術】

已知在氧氣存在下使用基於銀之催化劑，經由烯烴之催化環氧化來製造環氧烷烴。此等製程中所用之習知的基於銀之催化劑典型地提供相對較低之效能或「選擇性」（亦即，已反應烯屬烴轉化為所需環氧烷烴之百分比較低）。在某些例示性製程中，當在乙烯環氧化中使用習知催化劑時，生成環氧乙烷之理論最大效能（以所轉化乙烯之分數表示）未達到高於 6/7 或 85.7% 極限之值。因此，長期將此極限視為此反應之理論最大效能，此係依據以下反應方程式之化學計算量：



參考 Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 第 4 版, 第 9 卷期, 1994, 第 926 頁。

某些「高效能 (high efficiency)」或「高選擇性 (high selectivity)」的基於銀之現代催化劑對環氧烷烴製造具有高選擇性。舉例而言，當在乙烯環氧化中使用某些現代催化劑時，生成環氧乙烷之理論最大效能可達到高於 6/7 或

85.7%極限之值，其係指例如等於或超過 88%或 89%。如本文所用，術語「高效能催化劑」及「高選擇性催化劑」係指能夠自相應烯屬烴及氧氣以大於 85.7%之效能製得環氧烷烴的催化劑。在特定條件下，依據製程變數、催化劑年齡等，對高效能催化劑觀察到之實際效能可降至 85.7%以下。然而，若催化劑能夠達成至少 85.7%之效能，則將其視為高效能催化劑。此等高效催化劑（其可包含銀、銻、至少另一金屬及視情況選用之銻共促進劑作為其活性組分）揭示於 EP0352850B1 及若干後續專利公開案中。「促進劑（Promoter）」（有時稱作「抑制劑（inhibitor）」或「緩和劑（moderator）」）係指藉由提高所需之環氧烷烴形成速率及/或相對於所需之環氧烷烴形成來抑制烯烴或環氧烷烴不合需要地氧化為二氧化碳及水來增強催化劑性能（performance）之物質。如本文所用，術語「共促進劑（co-promoter）」係指當與促進劑組合時提高促進劑之促進作用的物質。另外，促進劑亦可稱作「摻雜劑（dopant）」。在提供高效能之彼等促進劑的情況下，可使用術語「高效能摻雜劑」或「高選擇性摻雜劑」。

「促進劑」可為在製備催化劑期間引入催化劑中之物質（固相促進劑）。另外，「促進劑」亦可為引入環氧化反應器饋料中之氣態物質（氣相促進劑）。在一個實例中，可將有機鹵化物氣相促進劑連續添加至環氧化反應器饋料中以提高催化劑效能。對於基於銀之乙烯環氧化催化劑，在任何商業製程中均典型地需要固相促進劑與氣相促進

劑。

在長久操作催化劑期間，在恆定環氧烷烴生產率下，相對於饋料中之氣相促進劑濃度，習知催化劑具有相對平坦的效能曲線，亦即在寬促進劑濃度範圍內，效能幾乎不變（亦即，在恆定環氧烷烴生產率下，相對於饋料中之氣相促進劑濃度變化，效能變化小於 $0.1\%/ppm$ ），且此不變性實質上不隨反應器溫度改變而改變（亦即，在恆定環氧烷烴生產率下，相對於反應器溫度變化，效能變化小於 $0.1\%/^{\circ}C$ ）。然而，相對於饋料中之氣相促進劑濃度，習知催化劑具有幾乎線性之活性下降曲線，亦即，隨著饋料中之氣相促進劑濃度提高，必須提高溫度，否則環氧烷烴生產率將降低。

相比之下，當使濃度離開提供最高效能之值時，高效能催化劑傾向於顯示隨氣相促進劑濃度而變之相對較陡效能曲線（亦即，當遠離效能最大化濃度來操作時，相對於氣相促進劑濃度變化，效能變化為至少 $0.2\%/ppm$ ）。因此，促進劑濃度之小變化亦可引起顯著效能變化，且對於既定反應溫度及催化劑年齡，在氣相促進劑之某些濃度（或饋料速率）下，效能顯示顯著最大值，亦即最佳值。此外，效能曲線及最佳氣相促進劑濃度傾向於與反應器溫度非常相關，因此在反應器溫度變化時受到顯著影響，例如以便補償催化劑活性降低（亦即，對於所選溫度，當遠離使效能最大化之促進劑濃度操作時，相對於反應器溫度變化，效能變化可為至少約 $0.1\%/^{\circ}C$ ）。另外，隨著饋料中氣相促

進劑濃度提高，高效能催化劑已顯示顯著活性提高，亦即，隨著饋料中氣相促進劑濃度提高，必須降低溫度，否則生產率將提高。

高效能催化劑之性能可顯著受起始環氧烷烴製造之製程條件的影響。在某些情況下，起始條件選擇不良可阻止催化劑達成其在其他情況下將能夠達成之性能。另外，起始條件之動態變化亦可影響催化劑性能。因此，已需要起始高效能環氧烷烴催化劑之方法。

【發明內容】

提供一種用於起始環氧烷烴製造製程之方法。該製程包含使包含烯屬烴、氧氣及至少一種有機氯化物之饋料氣體在高效能銀催化劑上反應，得到包含環氧烷烴之反應產物。起始方法包含提供包含烯屬烴、氧氣及至少一種有機氯化物之饋料氣體，其中該饋料氣體具有由下式表示之總氯化有效度：

$$Z^* = \frac{\text{氯乙烷當量 (ppmv)}}{\text{乙烷當量 (莫耳\%)}}$$

其中，氯乙烷當量為提供與饋料氣體中至少一種有機氯化物在饋料氣體中至少一種有機氯化物之濃度下實質上相同之催化劑氯化有效度的氯乙烷總濃度 (ppmv)，且乙烷當量為提供與饋料氣體中非含氯烴在饋料氣體中非含氯烴的濃度下實質上相同之去氯有效度的乙烷總濃度 (莫耳%)。饋料氣體之 Z^* 值介於 1.0 至 5.0 之範圍內。起始方法

進一步包含使饋料氣體在高效能銀催化劑上在反應溫度下反應，使得在反應器首次運作之後不大於 0.03 kT 環氧烷烴 /m³ 催化劑之催化劑老化階段內，反應溫度為 215°C 至 240°C，且饋料氣體中氧氣與烯屬烴之莫耳比為至少 0.2，從而得到包含起始濃度之環氧烷烴的反應產物。

亦提供一種用於製造環氧烷烴之方法，其藉由使烯屬烴、氧氣及至少一種有機氯化物在高效能銀催化劑上反應。該方法包含使包含烯屬烴、氧氣及至少一種有機氯化物之饋料氣體在高效能銀催化劑上在反應溫度及總氯化有效度下反應得到包含環氧烷烴之反應產物，使得該製程具有饋料氣體中之氧氣與烯屬烴之莫耳比及生成環氧烷烴之第一效能，生成環氧烷烴之第一效能小於生成環氧烷烴之所需效能。調節至少一個製程參數，使得生成環氧烷烴之製程效能自第一效能提高至第二效能。該至少一個製程參數係選自由以下組成之群：饋料氣體中氧氣與烯屬烴之莫耳比、反應器溫度及總氯化有效度。在調節步驟之後，饋料氣體中氧氣與烯屬烴之莫耳比為至少 0.2，反應溫度為 215°C 至 240°C，且總氯化有效度係以 Z* 表示且為 1.0 至 5.0，其中 Z* 係如下表示：

$$Z^* = \frac{\text{氯乙烷當量 (ppmv)}}{\text{乙烷當量 (莫耳\%)}}$$

其中氯乙烷當量為提供與饋料氣體中至少一種有機氯化物在饋料氣體中至少一種有機氯化物之濃度下實質上相

同之催化劑氯化有效度的氯乙烷總濃度 (ppmv)，且乙烷當量為提供與饋料氣體中非含氯烴在饋料氣體中非含氯烴的濃度下實質上相同之去氯有效度的乙烷總濃度 (莫耳%)。

【實施方式】

現參看圖式，詳細展示了說明性具體實例。儘管該等圖式表示一些具體實例，但圖式未必符合比例且某些特徵可經放大、移除或部分地取截面以更好地說明及解釋本發明。此外，本文闡述之具體實例為例示性的且並不意欲為詳盡的或以其他方式將申請專利範圍限制或限定於圖式中所示且以下【實施方式】中所揭示之精確形式及組態。

如下文所討論，本發明提供一種在藉由使烯屬烴、氧氣及至少一種有機氯化物在催化劑上反應來製造環氧烷烴之製程中起始高效能銀催化劑之方法。該方法涉及以下組合：饋料氣體中氧氣與烯屬烴之比率的所選值、反應溫度及總氯化有效度，及在反應器首次運作後在某一催化劑老化階段內達成所選值。如本文所用，「首次運作 (first on-stream)」一詞係指在不產生環氧烷烴之階段後老化或新鮮高效能銀催化劑開始產生環氧烷烴之時點。「起始 (start-up)」一詞係指在催化劑未經受包含烯屬烴、至少一種有機氯化物及氧氣之反應混合物之階段後當老化或新鮮催化劑首次經受此反應混合物時開始之製程。當製程達至穩態時，亦即當一或多個相關變數達至持續、恆定之值或波動不超過所選最大量時，典型地將起始視為完成。

本發明亦提供一種在藉由使烯屬烴、氧氣及至少一種

有機氯化物在催化劑上反應來製造環氧烷烴之製程中復原高效能銀催化劑之性能的方法。該方法涉及將至少一個選自由以下組成之群的製程參數調節至本文所述之某些值：饋料氣體中氧氣與烯屬烴之莫耳比、反應溫度及總氯化有效度 (Z^*)。

為有助於理解本發明，適用的是關於催化劑及製程性能定義某些術語。固定床反應器中催化劑之活性一般定義為反應器中每單位催化劑體積之生成所需產物之反應速率。活性涉及可用活性位點之總數與各位點之反應速率。「活性 (Activity)」可以許多方式定量，一種方式為相對於入口流，反應器輸出流中所含之環氧烷烴之莫耳% (入口流中環氧烷烴之莫耳% 典型地 (但未必) 接近 0%)，同時使反應器溫度維持實質上恆定；且另一方式為需要溫度維持環氧烷烴製造之既定速率。在許多情況下，於一段時間內就在特定恆溫下產生之環氧烷烴的莫耳% 而言來量測活性。或者，給定諸如壓力及饋料中總莫耳數之其他條件，可隨保持產生特定恆定莫耳% 之環氧烷烴 (諸如環氧乙烷) 所需之溫度而變來量測活性。

環氧化「效能」(與「選擇性」同義) 係指形成特定產物之已轉化或已反應烯烴之相對量 (呈分數或百分比形式)。舉例而言，「生成環氧烷烴之效能」係指形成環氧烷烴之已轉化或已反應烯烴的百分比 (以莫耳濃度計)。環氧烷烴之「產率 (yield)」係指對於任何既定時間段由該製程產生之環氧烷烴之淨莫耳數除以饋入該製程中之烯

煙之淨莫耳數。

術語「環氧烷烴製造參數」在本文中用以描述關於環氧烷烴製造程度之變數。環氧烷烴製造參數之實例包括（不限於）環氧烷烴濃度、環氧烷烴產率、環氧烷烴生產率、環氧烷烴生產率/催化劑體積、烯屬烴轉化率及氧氣轉化率。因此，環氧烷烴濃度涉及環氧烷烴生產率，此係因為生產率可藉由成倍提高環氧烷烴濃度及淨產物流動速率來獲得。環氧烷烴生產率/催化劑體積可藉由將生產率除以催化劑床體積來測定。氧氣及烯屬烴轉化率與環氧烷烴製造效能相關。

如此項技術中已知，隨著反應在催化劑上進行一段時間，催化劑最終開始「老化」且失去活性，其典型地意謂可用於催化所需反應之活性位點數目減少。催化劑老化之一種量度為以質量計之環氧烷烴總產量（例如使用量度性千噸「kT」）除以催化劑填充之反應器體積（例如呈立方公尺形式）。催化劑老化之另一量度為以莫耳濃度計之環氧烷烴總產量除以催化劑填充之反應器體積。如本文所用，術語「新鮮催化劑」意謂尚未老化或老化量不大於 0.02 kT 環氧烷烴/立方公尺催化劑之催化劑。術語「新鮮催化劑」包括尚未暴露於活性環氧化饋料氣體之催化劑。然而，該術語亦包括且較廣泛地指尚未老化超過 0.02 kT 環氧烷烴/立方公尺催化劑之老化臨限的催化劑。術語「催化劑老化階段」係指在兩個時點之間發生的催化劑年齡之增量性變化。當催化劑具有初始年齡 A_i 且老化至後續年齡 A_{i+1} 時，

催化劑老化階段為 $A_{i+1}-A_i$ 。換言之，「催化劑老化階段」為兩個時點之間製造的環氧烷烴之增量性量除以催化劑填充之反應器體積。

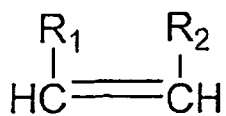
圖 1 說明用於製造環氧烷烴之製程 20。製程 20 包括反應器 10，該反應器 10 包含管狀容器與安置於其中之催化劑床。烯烴（亦即烯屬烴）饋料流 12（其亦可包括諸如乙烷之飽和烴作為雜質）與壓載氣體 13、氧氣饋料 15 及氣相促進劑饋料 14 合併以界定最接近於反應器入口之反應器饋料氣體入口流 22。反應器產物流 24 包括環氧烷烴（「AO」）產物加副產物（例如 CO_2 、 H_2O 及少量飽和烴及有機氯化物產物）、未反應之烯烴、未反應之有機氯化物、氧氣及惰性物。將水流 30 添加至環氧烷烴吸收器 40 中以自反應器產物流 24 吸收環氧烷烴產物。淨產物流 16 包含水及環氧烷烴，且隨後將環氧烷烴與水分離。

本文所述之製程不限於特定反應器或冷卻劑流組態，且圖 1 中所描繪者僅為例示性的。舉例而言，反應器 10 可包括逆流或平行流氣態饋料及冷卻劑方向。又，將各種饋料組分（烯屬烴、氧氣、壓載氣體、氣態促進劑）引入製程 20 中之順序及其引入製程 20 中之個別點可不同於圖 1 中所示者。實際商業環氧烷烴製程可在圖 1 中所示之單元 10、40 及 50 之間具有不同流連接，且所描繪之連接僅為例示性的。

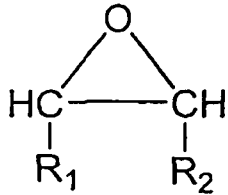
必要時，亦可提供再循環流 18 以將廢料減到最少且增加節省，此係因為再循環未反應之反應物可減少供應至反

應器 10 之新鮮「構成 (make up)」饋料 (例如新鮮烯屬烴、氧氣及壓載氣體) 之量。圖 1 中描繪適合再循環系統之一個實施例。如圖中所示，環氧烷烴吸收器 40 產生包含未反應之烯烴、飽和烴雜質或副產物及二氧化碳之塔頂氣流。在 CO₂ 移除單元 50 (例如 CO₂ 洗滌器) 中移除二氧化碳且使其在二氧化碳流 34 中離開 CO₂ 移除單元 50。使來自單元 50 之塔頂流 19 與 CO₂ 移除單元 50 旁流 46 合併以界定再循環流 18。使再循環流 18 與烯烴饋料 12、壓載氣體 13、氧氣饋料 15 及氣相促進劑饋料 14 合併以界定反應器饋料流 22。亦設置排放管線 32 以便移除飽和烴雜質 (例如乙烷)、惰性物 (諸如氫氣) 及/或副產物 (以及二氧化碳) 以防止其累積於反應器饋料 22 中。

構成烯烴饋料流 12 之烯烴可為任何烯烴，包括芳族烯烴及二烯烴 (無論共軛或未共軛)。然而，較佳烯烴為具有下式之單烯烴：



其中，R₁ 及 R₂ 個別地選自由氫及具有 1 至 6 個碳原子之烷基組成之群。丙烯 (R₁=CH₃, R₂=H) 及乙烯 (R₁=R₂=H) 為更佳，且乙烯為最佳。相應地，反應器產物流 24 中之較佳環氧烷烴具有下式：



其中， R_1 及 R_2 個別地選自由氫及具有 1 至 6 個碳原子之烷基組成之群。環氧丙烷 ($R_1=CH_3$, $R_2=H$) 及環氧乙烷 ($R_1=R_2=H$) 為更佳，且環氧乙烷為最佳。

氧氣饋料 15 可包含實質上純氧氣或空氣。若使用純氧氣，則亦可包括諸如氮氣或甲烷之壓載氣體或稀釋劑 13 以將氧氣濃度維持在可燃性考慮所允許之最大含量以下。反應器饋料流 22 中之氧氣濃度可在寬範圍內變化，且實際上，可燃性一般為氧氣濃度之限制因素。一般而言，反應器饋料 22 中之氧氣濃度將為至少一 (1) 莫耳% 且較佳為至少二 (2) 莫耳%。氧氣濃度一般將不超過十五 (15) 莫耳%，較佳不超過十二 (12) 莫耳%，且甚至更佳不超過八 (8) 莫耳%。壓載氣體 13 (例如氮氣或甲烷) 一般為反應器饋料流 22 之總組成之 50 莫耳% 至 80 莫耳%。因為甲烷壓載氣體之熱容量較高，因此其有助於在循環中使用較高氧氣濃度，因此改良活性與效能，所以甲烷壓載氣體優於氮氣。

反應器饋料流 22 中之烯烴濃度可在寬範圍內變化。然而，其較佳為至少十五 (15) 莫耳% 且更佳為至少二十 (20) 莫耳%。反應器饋料流 22 中之烯烴濃度較佳不大於 50 莫耳%，且更佳不大於 40 莫耳%。

當反應器饋料流 22 中存在二氧化碳時，其濃度對反應器 10 中所用之催化劑的效能、活性及/或穩定性具有較大不

良影響。二氧化碳作為反應副產物產生且亦可與其他入口反應氣體一起作為雜質引入。在商業乙烯環氧化製程中，連續移除二氧化碳之至少部分以將其循環中的濃度控制在可接受之含量。反應器饋料 22 中之二氧化碳濃度一般不超過反應器饋料 22 之總組成的 5 莫耳%，較佳不超過 3 莫耳%且甚至更佳不超過 2 莫耳%。水亦為反應副產物，且可以較佳為 0 莫耳%至不超過三（3）莫耳%之濃度存在於饋料氣體中。

氣相促進劑一般為增強製程 20 製造所需環氧烷烴之效能及/或活性的化合物。較佳氣相促進劑包括有機氯化物。更佳地，氣相促進劑為選自由氯甲烷、氯乙烷、二氯乙烷、氯乙烯及其混合物組成之群的至少一者。氯乙烷及二氯乙烷為最佳。使用氯烴氣相促進劑作為一實例，咸信促進劑針對所需環氧烷烴增強製程 20 之性能（例如效能及/或活性）的能力視氣相促進劑氯化反應器 10 中催化劑表面（例如藉由使諸如原子氯或氯離子之特定氯物質沉積於催化劑上或催化劑上方之氣相中）的程度而定。然而，咸信缺乏氯原子之烴自催化劑剝離氯離子，因此有損於氣相促進劑所提供之綜合性能增強。此現象之討論可見於 Berty, 「Inhibitor Action of Chlorinated Hydrocarbons in the Oxidation of Ethylene to Ethylene Oxide,」 *Chemical Engineering Communications*, 第 82 卷(1989), 229-232 及 Berty, 「Ethylene Oxide Synthesis,」 *Applied Industrial Catalysis*, 第 I 卷(1983), 207-238。咸信諸如乙烷或丙烷之

石蠟化合物尤其有效地自催化劑剝離氯離子。然而，亦咸信諸如乙烯及丙烯之烯烴用以自催化劑剝離氯離子。一些此等烴亦可以雜質形式引入乙烯饋料 12 中或可因其他原因（諸如使用再循環流 18）而存在。典型地，反應器饋料 22 中乙烷（當存在時）之較佳濃度為 0 莫耳%至 2 莫耳%。考慮到反應器饋料流 22 中氣相促進劑與非鹵化、非促進烴之競爭作用，宜定義「總催化劑氯化有效度值」，其表示氣相物質在催化劑氯化中之淨作用。在有機氯化物氣相促進劑之情況下，總催化劑氯化有效度可定義為無量綱量 Z^* 且由下式表示：

$$(1) \quad Z^* = \frac{\text{氯乙烷當量 (ppmv)}}{\text{乙烷當量 (莫耳\%)}}$$

其中氯乙烷當量為提供與反應器饋料流 22 中存在之有機氯化物在饋料流 22 中有機氯化物之濃度下實質上相同之催化劑氯化有效度的氯乙烷濃度 (ppmv)；且乙烷當量為提供與反應器饋料流 22 中非含氯烴在反應器饋料流 22 中非含氯烴的濃度下實質上相同之催化劑去氯有效度的乙烷濃度 (莫耳%)。

若氯乙烷為反應器饋料流 22 中存在的唯一氣態含氯促進劑，則氯乙烷當量（亦即方程 (1) 中之分子）為氯乙烷濃度 (ppmv)。若單獨使用或與氯乙烷聯合使用其他含氯促進劑（尤其為氯乙烯、氯甲烷或二氯乙烷），則氯乙烷當量為氯乙烷濃度 (ppmv) 加上其他氣態含氯促進劑之濃

度（針對其與氯乙烷相比作為促進劑之有效度經校正）。非氯乙烷促進劑之相對有效度可以實驗方式藉由用其他促進劑替代氯乙烷及確定獲得與氯乙烷所提供之催化劑性能相同程度所需的濃度來量測。作為進一步說明之方式，若需要反應器入口處二氯乙烷之濃度為 0.5 ppmv 以實現就催化劑性能而言與 1 ppmv 氯乙烷所提供相等之有效度，則 1 ppmv 二氯乙烷之氯乙烷當量應為 2 ppmv 氯乙烷。對於 1 ppmv 二氯乙烷及 1 ppmv 氯乙烷之假定饋料，則 Z^* 之分子中之氯乙烷當量將為 3 ppmv。作為另一實例，已發現對於某些催化劑，氯甲烷之氯化有效度為氯乙烷之約十分之一。因此，對於此等催化劑，既定濃度之氯甲烷的氯乙烷當量 (ppmv) 為 $0.1 \times (\text{氯甲烷濃度 (ppmv)})$ 。亦已發現，對於某些催化劑，氯乙烯具有與氯乙烷相同之氯化有效度。因此，對於此等催化劑，既定濃度之氯乙烯的氯乙烷當量 (ppmv) 為 $1.0 \times (\text{氯乙烯濃度 (ppmv)})$ 。當反應器饋料流 22 中存在超過兩種含氯促進劑時（在商業乙烯環氧化製程中常見之情況），總氯乙烷當量為所存在之各個別含氯促進劑之相應氯乙烷當量的總和。作為實例，對於 1 ppmv 二氯乙烷、1 ppmv 氯乙烷及 1 ppmv 氯乙烯之假定饋料， Z^* 之分子中之氯乙烷當量應為 $2 \times 1 + 1 + 1 \times 1 = 4$ ppmv。

乙烷當量（亦即方程式 (1) 中之分母）為反應器饋料流 22 中之乙烷濃度（莫耳%）加上有效自催化劑移除氯離子之其他烴的濃度（針對其相對於乙烷之去氯有效度經校正）。乙烯較之乙烷之相對有效度可以實驗方式藉由與具

有相同乙烯濃度，但具有特定氯乙烷當量濃度且無乙烷之相同饋料相比測定包含乙烯與乙烷之饋料提供相同程度之催化劑性能的入口氯乙烷當量濃度來量測。作為進一步說明之方式，若用包含 30.0 莫耳%乙烯濃度及 0.30 莫耳%乙烷濃度之饋料組成物，發現 6.0 ppm 氯乙烷當量之含量提供與用類似饋料組成但缺乏乙烷之情況下 3.0 ppm 氯乙烷當量相同程度之催化劑性能，則 30.0 莫耳%乙烯之乙烷當量將為 0.30 莫耳%。對於具有 30.0 莫耳%乙烯及 0.3 莫耳%乙烷之入口反應器饋料 22，乙烷當量則為 0.6 莫耳%。作為另一說明，已發現對於某些催化劑，甲烷之去氯有效度為乙烷之約五百分之一。因此，對於此等催化劑，甲烷之乙烷當量為 $0.002 \times (\text{甲烷濃度}(\text{mol}\%))$ 。對於具有 30.0 莫耳%乙烯及 0.1 莫耳%乙烷之假定入口反應器饋料 22，乙烷當量則為 0.4 莫耳%。對於具有 30.0 莫耳%乙烯、50 莫耳%甲烷及 0.1 莫耳%乙烷之入口反應器饋料 22，乙烷當量則為 0.5 莫耳%。除乙烷及乙烯外之煙的相對有效度可以實驗方式藉由測定包含相關煙之饋料在饋料中之其濃度下達成與饋料中兩種不同濃度乙烷下相同之催化劑性能所需之入口氯乙烷當量濃度來量測。若發現煙化合物具有極小去氯作用且亦以低濃度存在，則其對 Z^* 計算中之乙烷當量濃度之貢獻可忽略。

因此，考慮到前述關係，在反應器饋料流 22 包括乙烯、氯乙烷、二氯乙烷、氯乙烯、乙烷且無甲烷之情況下，製程 20 之總催化劑氯化有效度值可如下定義：

$$(2) \quad Z^* = \frac{(ECL + 2 * EDC + VCL)}{(C_2H_6 + 0.01 * C_2H_4)}$$

其中 ECL、EDC 及 VCL 分別為反應器饋料流 22 中氯乙烷 (C_2H_5Cl)、二氯乙烷 ($Cl-CH_2-CH_2-Cl$) 及氯乙烯 ($H_2C=CH-Cl$) 之濃度 (ppmv)。 C_2H_6 及 C_2H_4 分別為反應器饋料流 22 中乙烷及乙烯之濃度 (莫耳%)。重要的在於，氣態含氯促進劑與煙去氯物質之相對有效度亦在製程中所使用之反應條件下量測。較佳將 Z^* 維持在不大於 20 且最佳不大於 15 之水準。 Z^* 較佳為至少 1。

儘管氣態含氯促進劑可以單一物質形式供應，但在與催化劑接觸時可形成其他物質，從而產生氣相混合物。因此，若反應氣體諸如經由再循環流 18 再循環，則將在反應器入口處發現物質混合物。詳言之，即使僅將氯乙烷或二氯乙烷供應至系統，在入口處之再循環反應氣體仍可含有氯乙烷、氯乙烯、二氯乙烷及氯甲烷。在計算 Z^* 時必須考慮氯乙烷、氯乙烯、氯甲烷及二氯乙烷之濃度。

將入口氣體 (環氧烷烴及氧氣及壓載氣體) 及氣相促進劑混合在一起之順序並非關鍵，且其可同時混合或依次混合。為了方便性及/或安全性原因，可選擇該製程之氣態組分的混合順序。舉例而言，出於安全性原因，氧氣一般在壓載氣體之後添加。然而，當反應器饋料流 22 引至反應器 10 中之固體催化劑時，氣相促進劑應存在於反應器饋料流 22 中。

在圖 1 之具體實例中，反應器 10 為固定床反應器。然而，可使用任何適合之反應器，例如固定床管狀反應器、連續攪拌槽反應器（CSTR）及流體床反應器，其中多種為熟習此項技術者所熟知且在本文中無需詳述。熟習此項技術者亦可輕易確定再循環未反應之饋料，或採用單通道系統，或藉由採用串聯排列之反應器來使用連續反應以提高乙烯轉化率的必要性。所選特定操作模式通常藉由過程經濟學規定。環氧化反應一般放熱。因此，設置冷卻劑系統 28（例如具有冷卻劑流體（諸如傳熱流體或沸水）之冷卻套管或液壓迴路）以調節反應器 10 之溫度。傳熱流體可為若干熟知傳熱流體中任一者，諸如萘滿（1,2,3,4-四氫萘）。在用沸水冷卻之反應器中，將冷卻劑以液態水形式引入反應器之冷卻側，最通常引入殼側。當水流經冷卻側時，其自製程側移除熱，且一些水蒸發成蒸汽。冷卻劑以水與蒸汽之混合物形式離開反應器之冷卻側。離開反應器之蒸汽因其熱被移除而冷凝，且再循環回至冷卻劑側之入口。反應器中冷卻劑之溫度係由水之沸點決定，而水之沸點又由其操作壓力決定。藉助於排氣閥來控制壓力，該排氣閥因離開反應器之冷卻側之蒸汽-水混合物而排出一些壓力。典型地，使用閉環控制器藉由自動調節排氣閥以維持保持所需溫度必需之壓力來調節冷卻劑溫度。在較佳為至少 200 °C、更佳為至少 210 °C 且最佳為至少 220 °C 之溫度下進行環氧化反應。不超過 300 °C 之反應器溫度為較佳，且不超過 290 °C 之反應器溫度為更佳。不超過 280 °C 之反應器溫度為

最佳。反應器壓力係依據所需質量速度及生產力來選擇且一般介於 5 atm (506 kPa) 至 30 atm (3.0 MPa) 之範圍內。氣體每小時空間速度 (gas hourly space velocity; GHSV) 較佳大於 3000 h^{-1} , 更佳大於 $4,000\text{ h}^{-1}$ 且最佳大於 $5,000\text{ h}^{-1}$ 。

反應器 10 包括高效能銀催化劑。一般而言, 高效之基於銀之催化劑為負載型催化劑。支撐物 (support) (亦稱作「載體 (carrier)」) 可選自各種惰性支撐材料。此等支撐材料可為天然或人造無機材料, 且其包括碳化矽、黏土、浮石、沸石、木炭及鹼土金屬碳酸鹽, 諸如碳酸鈣。較佳為耐火支撐材料, 諸如氧化鋁、氧化鎂、氧化鋯及二氧化矽。最佳支撐材料為 α -氧化鋁。在一個例示性具體實例中, 銀與一或多種固體促進劑一起沉積於催化劑載體上, 該等固體促進劑在下文進一步討論。

存在許多熟知之製備適用於環氧乙烷催化劑之支撐物的方法。一些此等方法描述於例如美國專利 4,379,134; 4,806,518; 5,063,195; 5,384,302、美國專利申請案 20030162655 及其類似專利中。舉例而言, 可藉由混配 (混合) 原材料、擠壓、乾燥及高溫煅燒來製備至少 95% 純度之 α -氧化鋁支撐物。在此情況下, 起始原材料通常包括一或多種具有不同性質之 α -氧化鋁粉末、可作為黏合劑添加以提供物理強度之黏土型材料, 及用於混合物中以及在煅燒步驟期間在移除後提供所需孔隙率之燃耗材料 (通常為有機化合物)。藉由所用原材料之純度及其在煅燒步驟期間之揮發程度來確定成品載體中之雜質含量。常見雜質可包

括二氧化矽、鹼金屬氧化物及鹼土金屬氧化物，及痕量含金屬及/或非金屬之添加劑。製備具有尤其適於環氧乙烷催化劑使用之性質之載體的另一方法包含視情況混合矽酸鋁與水鋁礦氧化鋁 (AlOOH) 及/或 γ -氧化鋁；用含有酸性組分及鹵陰離子（較佳為氟陰離子）之混合物使氧化鋁膠溶以提供膠溶鹵化氧化鋁；使該膠溶鹵化氧化鋁成形（例如藉由擠壓或壓製）以提供成形膠溶鹵化氧化鋁；乾燥該成形膠溶鹵化氧化鋁以提供乾燥之成形氧化鋁；及煅燒該乾燥之成形氧化鋁以提供視情況改質之 α -氧化鋁載體之球粒。

已採用純度極高之氧化鋁，亦即至少 98 wt% 之 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）及痕量的其他含金屬及/或含非金屬之添加劑或雜質。同樣地，已採用純度較低之氧化鋁，亦即 80 wt% 之 α -氧化鋁，其餘為非晶型氧化鋁及/或結晶氧化鋁及其他氧化鋁、二氧化矽、二氧化矽氧化鋁、富鋁紅柱石（mullite）、各種鹼金屬氧化物（例如氧化鉀及氧化鈉）、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中一或多者。另外，用於製造載體之材料可包含已知用於改良催化劑性能之化合物，例如銻（諸如銻酸鹽）及鉬。

在一個尤其較佳具體實例中，支撐材料包含至少 80 重量% α -氧化鋁及以重量計小於百萬分之三十的可用酸浸出之鹼金屬， α -氧化鋁之重量百分比及可用酸浸出之鹼金

屬之濃度係以載體重量計，其中可用酸浸出之鹼金屬係選自鋰、鈉、鉀及其混合物。

如上文所述製備之 α -氧化鋁載體的比表面積較佳為至少 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，且更佳為至少 $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 。表面積典型地小於 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ，且較佳小於 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。 α -氧化鋁載體之孔隙體積較佳為至少 $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，且更佳為 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 至 $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 且中值孔徑為 1 微米至 50 微米。可使用多種載體形態，包括球粒、圓柱體、具有一或多個縱向軸開口之圓柱體、塊體、小片 (tablet)、片、集結粒 (pellet)、環、球體、貨車輪狀物、鞍形環及具有星形內表面及/或外表面之圓環。在一個較佳具體實例中，高純度 α -氧化鋁較佳包括如下粒子，其中許多具有至少一個實質上平坦之主表面，且具有層狀 (lamellate) 或板狀 (platelet) 形態。在一個更佳具體實例中，粒子接近於六邊形板片形狀 (一些粒子具有兩個或超過兩個平坦表面)，其中至少 50% (以數目計) 具有小於 50 微米之主要尺寸。在一個較佳具體實例中， α -氧化鋁載體包含矽酸鋁 (鋁石)，其實質上以矽酸鋁形式存在於成品載體中，以載體重量計算，其量更佳為至多 4 重量%。

用於製造環氧烷烴 (例如環氧乙烷或環氧丙烷) 之本發明催化劑可用上述載體如下製備：以一或多種銀化合物之溶液浸漬載體、遍及載體之孔隙沉積銀及如此項技術中所熟知來還原銀化合物。例如參看 Liu 等人，美國專利第 6,511,938 號及 Thorsteinson 等人，美國專利第 5,187,140 號。

一般而言，以催化量之銀浸漬載體，催化量之銀為能夠催化用氧氣或含氧氣體將烯屬烴直接氧化為相應環氧烴的任何量之銀。在製造此類催化劑時，典型地用一或多種足以使銀以大於 5 重量%、大於 10 重量%、大於 15 重量%、大於 20 重量%、大於 25 重量%、較佳大於 27 重量%及更佳大於 30 重量%之量（以催化劑之重量計）負載於載體上之銀化合物溶液浸漬載體（一或多次）。以催化劑之重量計，負載於載體上之銀的量典型地小於 70 重量%，且更佳小於 50 重量%。

儘管成品催化劑中之銀粒度為重要的，但範圍並不窄。適合之銀粒度可在 10 埃至 10,000 埃直徑之範圍內。較佳銀粒度範圍為大於 100 埃至小於 5,000 埃直徑。需要銀相對均一地分散於氧化鋁載體內部、各處及/或其上。

如熟習此項技術者所知，存在多種已知促進劑，亦即，在與特定催化材料（例如銀）組合存在時有益於催化劑性能之一或多個方面或以其他方式起作用以促進催化劑製造所需產物（例如環氧乙烷或環氧丙烷）之能力的材料。此等促進劑自身一般不被視作催化物質。已顯示催化劑中存在此等促進劑有助於對催化劑性能之一或多種有利影響，例如增強所需產物之生產率或生產量、降低達成適合反應速率所需之溫度、減小不當反應之速率或量等。在反應器中同時發生競爭反應，且決定總製程之有效度的關鍵因素為支配反應勝於此等競爭反應之量度。稱作所需反應之促進劑的物質可為另一反應（例如燃燒反應）之抑制劑。重

要的是，促進劑對總反應之影響有利於所需產物（例如環氧乙烷）之有效製造。催化劑中所存在之一或多種促進劑之濃度可視以下因素而在寬範圍內變化：對催化劑性能之所需影響、特定催化劑之其他組分、載體之物理及化學特徵，及環氧化反應條件。

存在至少兩種類型促進劑—固體促進劑及氣態促進劑。固體及/或氣態促進劑係以促進量提供。催化劑之某一組分之「促進量 (promoting amount)」係指該組分有效工作以當與不含該組分之催化劑相比時向該催化劑提供一或多種催化性質改良的量。催化性質之實例尤其包括可操作性（抗失控性 (resistance to run-away)）、效能、活性、轉化率、穩定性及產率。熟習此項技術者應瞭解，一或多種個別催化性質可因「促進量」而增強，而其他催化性質可能增強或可能不會增強或甚至可能減小。應進一步瞭解，不同催化性質可在不同操作條件下得到增強。舉例而言，在一組操作條件下效能增強之催化劑可在顯示出活性改良而非效能改良之一組不同條件下操作，且環氧乙烷工廠之操作者應有意地改變操作條件以利用某些催化性質（甚至以其他催化性質為代價），以便藉由考慮原料成本、能量成本、副產物移除成本及其類似因素使利益最大化。

促進劑所提供之促進作用可受許多變數影響，諸如反應條件、催化劑製備技術、支撐物之表面積及孔隙結構及表面化學性質、催化劑之銀及共促進劑含量、催化劑上所存在之其他陽離子及陰離子之存在。其他活化劑、穩定劑、

促進劑、增強劑或其他催化劑改良劑之存在亦可影響促進作用。

用以製造環氧乙烷之催化劑之熟知固體促進劑的實例包括鉀、銣、銇、銻、硫、錳、鉬及鎢化合物。在製造環氧乙烷之反應期間，催化劑上促進劑之特定形式可能未知。固體促進劑組成物及其特徵以及併有該等促進劑作為催化劑之部分之方法的實例係描述於 Thorsteinson 等人，美國專利第 5,187,140 號，尤其第 11 欄至第 15 欄；Liu 等人，美國專利 6,511,938；Chou 等人，美國專利第 5,504,053 號；Soo 等人，美國專利第 5,102,848 號；Bhasin 等人，美國專利第 4,916,243、4,908,343 號及第 5,059,481 號；及 Lauritzen，美國專利第 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。固體促進劑一般在催化劑使用之前以化合物形式添加至催化劑中。如本文所用，術語「化合物 (compound)」係指特定元素與一或多種不同元素藉由表面及/或化學鍵結（諸如離子鍵結及/或共價鍵結及/或配位鍵結）而成之組合。為易於理解，不論固體促進劑在反應條件下於催化劑中之形式如何，將根據陽離子及陰離子來提及固體促進劑。

載體上製備之催化劑可含有鹼金屬及/或鹼土金屬作為陽離子促進劑。例示性鹼金屬及/或鹼土金屬為鋰、鈉、鉀、銣、銇、銻、銹、鎂、鈣、鋁及銀。其他陽離子促進劑包括 3b 族金屬離子，包括過渡系金屬。在一些情況下，如在美國專利第 4,916,243 號中所述，促進劑包含陽離子混合物（例如

銻與至少一種其他鹼金屬)，以獲得協同效能增強。注意，在本文中提及週期表(Periodic Table)將為提及由 Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio 出版、在 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 第 46 版, 封底內頁之週期表。

成品催化劑中鹼金屬促進劑之濃度不窄且可在寬範圍內變化。特定催化劑之最佳鹼金屬促進劑濃度將視性能特徵，諸如催化劑效能、催化劑老化速率及反應溫度而定。

成品催化劑中之鹼金屬濃度(以陽離子(例如銻)之重量計)可自 0.0005 wt% 至 1.0 wt%，較佳自 0.005 wt% 至 0.5 wt% 變化。以陽離子重量計，以總載體物質計算，沉積或存在於載體或催化劑表面上之陽離子促進劑之較佳量一般處於 10 ppm 與 4000 ppm 之間，較佳處於 15 ppm 與 3000 ppm 之間，且更佳處於 20 ppm 與 2500 ppm 之間。以總載體物質之重量計，在 50 ppm 與 2000 ppm 之間的陽離子促進劑量經常為最佳。當鹼金屬銻陽離子與其他陽離子混合使用時，銻與任何其他鹼金屬陽離子及鹼土金屬陽離子(若為達成所需性能而使用)之比率不窄且可在寬範圍內變化。銻與其他陽離子促進劑之重量比可自 0.0001:1 至 10,000:1，較佳自 0.001:1 至 1,000:1 變化。

可用於本發明之一些陰離子促進劑的實例包括鹵離子，例如氟離子及氯離子，及週期表之 3b 至 7b 族及 3a 至 7a 族中原子序數為 5 至 83 之元素(除氧以外)的氧陰離子(oxyanion)。氮、硫、錳、鉍、鉬、鎢及銻之氧陰離子中之一或多者對於一些應用可能為較佳。

適用於本發明之催化劑的陰離子促進劑或改質劑之類型包含（僅舉例而言）氧陰離子，諸如硫酸根 $[\text{SO}_4]^{-2}$ ；磷酸根，例如 $[\text{PO}_4]^{-3}$ ；鈦酸根，例如 $[\text{TiO}_3]^{-2}$ ；鉭酸根，例如 $[\text{Ta}_2\text{O}_6]^{-2}$ ；鉬酸根，例如 $[\text{MoO}_4]^{-2}$ ；釩酸根，例如 $[\text{V}_2\text{O}_4]^{-2}$ ；鉻酸根，例如 $[\text{CrO}_4]^{-2}$ ；鋯酸根，例如 $[\text{ZrO}_3]^{-2}$ ；多磷酸根；錳酸根；硝酸根；氯酸根；溴酸根；硼酸根；矽酸根；碳酸根；鎢酸根；硫代硫酸根；鈾酸根及其類似物。亦可存在鹵離子，包括氟離子、氯離子、溴離子及碘離子。

應充分認識到，許多陰離子具有複雜化學且可以一或多種形式存在，例如原釩酸根及偏釩酸根；及各種鉬酸根氧陰離子，諸如 $[\text{MoO}_4]^{-2}$ 及 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{-6}$ 及 $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{-2}$ 。氧陰離子亦可包括混合之含金屬氧陰離子，包括多氧陰離子結構。舉例而言，錳及鉬可形成混合型金屬氧陰離子。類似地，以陰離子、陽離子、元素或共價形式提供之其他金屬均可進入陰離子結構中。

對於某些高效催化劑，最佳促進劑包含銻，其可以各種形式提供，例如金屬、共價化合物、陽離子或陰離子（包括（不限於）氧陰離子）。提供增強之效能及/或活性的銻物質並不確定，且可能為所添加之組分或在催化劑製備期間或在作為催化劑使用期間所產生之組分。銻化合物之實例包括諸如鹵化銻、鹵氧化銻之銻鹽、銻酸鹽、過銻酸鹽、銻之氧化物及酸。然而，亦宜利用鹼金屬過銻酸鹽、過銻酸銨、鹼土金屬過銻酸鹽、過銻酸銀、其他過銻酸鹽及七氧化二銻（rhenium heptoxide）。七氧化二銻 Re_2O_7 在溶解

於水中時水解成過鉈酸 HReO_4 或過鉈酸氫鹽。因此，為達成本說明書之目的，可將七氧化二鉈視為過鉈酸鹽，亦即 ReO_4 。諸如鉬及鎢之其他金屬可顯示類似化學。

可用於本發明之另一類別促進劑包括錳組分。在許多情況下，錳組分可增強催化劑之活性、效能及/或穩定性。提供增強之活性、效能及/或穩定性的錳物質並不確定，且可能為所添加之組分或在催化劑製備期間或在作為催化劑使用期間所產生之組分。錳組分包括（但不限於）乙酸錳、硫酸錳銨、檸檬酸錳、二硫磺酸錳（manganese dithionate）、乙二酸錳、硝酸錳、硫酸錳，及錳酸根陰離子（例如過錳酸根陰離子），及其類似物。為穩定化某些浸漬溶液中之錳組分，可能必需添加螯合化合物，諸如乙二胺-四乙酸（EDTA）或其適合的鹽。

以催化劑之總重量計，陰離子促進劑之量可廣泛變化，例如自 0.0005 wt% 至 2 wt%，較佳自 0.001 wt% 至 0.5 wt% 變化。以鉈重量計算，以催化劑之總重量計，鉈組分當使用時經常以至少 1 ppmw，比如至少 5 ppmw，例如 10 ppmw 至 2000 ppmw，經常在 20 ppmw 與 1000 ppmw 之間之量提供。

需要銀及一或多種固體促進劑相對均一地分散於載體上。可採用熟知方法來分析沉積於氧化鋁載體上之銀及固體促進劑之量。熟習技術者可採用例如物質平衡來測定此等所沉積組分中任一者之量。或者，可採用測定元素組成之任何適合之分析技術（諸如 X 射線螢光（XRF））來測

定所沉積組分之量。

如先前所提及，已發現起始條件之選擇可能對本文所述類型之高效能銀催化劑的性能具有顯著影響。圖 2 中描繪一種起始環氧烷烴製造中所用之新鮮或老化高效能銀催化劑的方法。在起始之前，催化劑未經受烯屬烴與氧氣之反應組合且未產生環氧烷烴。在某些較佳方法中，首先預處理催化劑（步驟 202）以增強其活性。任何已知預處理方法均可用於步驟 202 中。典型方法包括使催化劑在所選溫度或溫度範圍下經受一或多種惰性氣體（例如氮氣、甲烷及/或烯屬烴）歷時一段時間。

在步驟 204 中，藉由調節冷卻劑迴路 28 中傳熱介質之流量及/或溫度將反應器 10 中之催化劑提高至環氧化反應溫度（亦即足以起始環氧化反應之溫度）。因為環氧化尚未開始，所以傳熱介質將熱轉移至催化劑且必須處於高於所需反應溫度之溫度下。應注意，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催化劑床溫度之任何所選溫度。在某些具體實例中，反應溫度可為在催化劑床特定位置處之催化劑床溫度。在其他具體實例中，反應溫度可為沿一或多個催化劑床尺寸（例如沿長度）進行之若干催化劑床溫度量測之數字平均值。在其他具體實例中，反應溫度可為反應器出口氣體溫度。在其他具體實例中，反應溫度可為反應器入口冷卻劑溫度或出口溫度。步驟 204 中之環氧化溫度一般將為至少 150°C。

在步驟 206 中，使反應器 10 中之催化劑經受烯屬烴、

氧氣及至少一種有機氯化物之反應混合物。在步驟 208 中，將反應溫度調節至一般為 215°C 至 240°C 及更佳為 225°C 至 235°C 之範圍內。

在步驟 210 中，將氧氣與烯屬烴之莫耳比調節至至少 0.2 之值。可以許多方式調節該比率。在一個實施例中，提高氧氣饋料速率 15（或基於空氣之製程中之空氣），同時保持烯屬烴饋料速率 12 恆定。在另一實施例中，降低烯屬烴饋料速率 12，同時保持氧氣饋料速率 15 恆定。在另一實施例中，氧氣饋料速率 15 與烯屬烴饋料速率 12 均提高，其中氧氣提高程度大於烯屬烴。在其他實施例中，氧氣饋料速率 15 提高且烯屬烴饋料速率 12 降低。在某些具體實施例中，將氧氣與烯屬烴之比率調節至不大於 0.35 之值。

在步驟 212 中，將總催化劑氯化值 Z^* 調節至較佳為 1.0 至 5.0、更佳為 1.0 至 3.5 且更佳在 1.0 至 2.5 之間的值。可藉由調節至少一種有機氯化物饋料速率 14、烯屬烴饋料速率 12 及/或再循環速率 18 來調節 Z^* 。

步驟 208、210 及 212 較佳在反應器 10 首次運作後之固定催化劑老化階段內實現。圖 2 中之最上方水平虛線表示當首次產生環氧烷烴時，因此當反應器 10 首次運作時之點。在某些實施例中，使用淨產物流 16 中環氧烷烴之首次量測結果來確定反應器 10 何時首次運作。步驟 208、210 及 212 較佳在製程首次運作之後，在 0.03 kT 環氧烷烴/ m^3 催化劑之催化劑老化階段內，更佳在不遲於 0.02 kt 環氧烷烴/ m^3 催化劑之催化劑年齡時，且甚至更佳在不遲於 0.018

104.9.4

kt 環氧烷烴/m³ 催化劑時實現。另外，在某些較佳具體實例中，進行步驟 210，使得在製程首次運作後不超過 5 小時之階段內，氧氣與烯屬烴之莫耳比為至少 0.15。

在圖 2 中，將針對反應溫度、氧氣/烯屬烴莫耳比及 Z* 之調節描繪為在反應器 10 首次運作之後發生。然而，步驟 208、210 及 212 中之反應溫度、氧氣/烯屬烴莫耳比及 Z* 之任何或所有調節均可在反應器 10 首次進行運作的點之前實現。另外，步驟 208、210 及 212 可以任何相對順序進行。圖 2 中所示之順序僅為例示性的。各步驟亦可以多種方式進行，包括（不限於）步進變化（step change）、勻變變化、非線性變化及各自之組合。

在某些較佳具體實例中，在完成步驟 208、210 及 212 之後，繼續起始製程且進行其他製程調節以達成目標環氧烷烴製造參數（諸如反應產物中之環氧烷烴濃度）之所需值。一旦環氧烷烴製造參數已達至目標值且距目標值之波動不超過 5%，較佳距目標值不超過 3%、更佳不超過 2% 且甚至更佳不超過 1%，一般將起始視為完成。在某些具體實例中，進行氧氣與烯屬烴之莫耳比調節直至環氧烷烴製造參數實質上等於目標值為止。在其他具體實例中，進行氧氣與烯屬烴之莫耳比調節直至環氧烷烴製造參數波動不超過預選量為止。在其他具體實例中，在製程首次運作之後，進行莫耳比調節不長於 10 日、較佳不長於 7 日且更佳不長於 5 日。

在某些實施例中，一旦氧氣與烯屬烴之莫耳比為至少

0.2，即進一步提高該莫耳比以向目標值推動環氧烷烴製造參數。然而，較佳調節該比率直至環氧烷烴製造參數達至環氧烷烴製造參數之目標值為止。在其他實施例中，提高該比率直至環氧烷烴製造參數波動不超過預選量為止。在某些具體實例中，預選量為目標值之 5%，較佳為目標值之 3%，更佳為目標值之 2%，且甚至更佳為目標值之 1%。在目標環氧烷烴製造參數為反應產物中之環氧烷烴濃度的具體實例中，目標值較佳為至少 0.5 莫耳%，更佳為至少 0.8 莫耳%，更佳為至少 1.0 莫耳%且甚至更佳為至少 1.5 莫耳% 環氧烷烴。

在其他具體實例中，進行氧氣與烯屬烴之莫耳比調節直至生成環氧烷烴之製程效能為至少 85%，較佳為至少 87%，更佳為至少 88% 為止。

除非伴隨壓載饋料 13 增加，否則在步驟 210 中提高氧氣與烯屬烴比率將提高反應器饋料 22 中之氧氣濃度。氧氣濃度一般將不超過十五 (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%。壓載氣體 13 (例如氮氣或甲烷) 一般為反應器饋料流 22 之總組成之 50 莫耳%至 80 莫耳%。因為甲烷壓載氣體之熱容量較高，因此其有助於在循環中使用較高氧氣濃度，因此改良活性與效能，所以甲烷壓載氣體優於氮氣。

在某些具體實例中，選擇預選之最大氧氣濃度，其不大於將在主要製程條件 (「氧氣可燃性濃度」) 下與反應器饋料 22 之組分形成可燃混合物之氧氣量。在其他具體實

例中，最大氧氣濃度不大於氧氣可燃性濃度之預定義百分比（例如最大氧氣濃度不大於氧氣可燃性濃度之 95% 且較佳不大於氧氣可燃性濃度之 90%）。在某些其他具體實例中，最大氧氣濃度及/或氧氣可燃性濃度係基於至少一個選自由以下組成之群的變數來確定：反應溫度、壓力、反應器饋料 22 中之烯屬烴濃度、環氧烷烴濃度、壓載氣體濃度及二氧化碳濃度。

在完成步驟 208 之後，可進一步調節反應溫度以將環氧烷烴製造參數提高至所選目標值。然而，由此等進一步調節產生之反應溫度較佳為 215°C 至 240°C 且更佳為 225°C 至 235°C。類似地，在完成步驟 212 之後，可進一步調節總氯化催化劑有效度以將環氧烷烴製造參數提高至所選目標值。然而，由此等調節產生之 Z^* 值較佳為 1.0 至 5.0，更佳為 1.0 至 3.5 且更佳為 1.0 至 2.5。如先前所提及，本文所述類型之高效能催化劑生成環氧烷烴的效能可對反應溫度變化或總催化劑氯化有效度變化敏感。因此，在某些較佳具體實例中，對溫度與總催化劑氯化有效度進行協調調節以實現環氧烷烴製造參數之所需變化。在一個具體實例中，將冷卻劑溫度用作反應溫度之指示，且根據以下關係調節冷卻劑溫度及總催化劑氯化有效度：

$$(6) Z^* = (T_{rx} - T_o) / S_o$$

其中， T_{rx} 為反應器冷卻劑入口溫度（°C），

T_0 為方程式 (6) 之溫度軸截距，其藉由外推 Z^* 相對於 T_{rx} 之圖至 $Z^* = 0$ 來測定，且

S_0 為關聯入口冷卻劑溫度之變化與 Z^* 之相應變化的斜率。

前述關係之有效度一般視溫度軸截距之值 T_0 及斜率 S_0 而定。前述方程式所適合之 T_0 值較佳為 205°C 至 220°C ，更佳為 208°C 至 218°C ，且甚至更佳為 211°C 至 217°C 。由此等進一步調節產生之反應溫度較佳為 215°C 至 240°C 且更佳為 225°C 至 235°C 。斜率 S_0 之較佳值介於 5 至 8 之範圍內。5.5 至 7.5 之斜率值更佳，且 6.0 至 6.5 之值更佳。6.25 之斜率為尤其較佳。

亦已發現，圖 2 之變數調節宜用以復原效能不良之催化劑而無需停工。根據該方法，調節至少一個製程參數以提高生成環氧烷烴之製程效能。該至少一個製程參數係選自由氧氣與烯屬烴之莫耳比、反應溫度及 Z^* 組成之群。在調節步驟之後，氧氣與烯屬烴之莫耳比為至少 0.2（及較佳為至少 0.2），反應溫度為 215°C 至 240°C ，且 Z^* 為 1.0 至 5.0。在一個較佳具體實例中，在調節步驟之後， Z^* 為 1.0 至 3.5。在一個更佳具體實例中，在調節步驟之後， Z^* 為 1.0 至 2.5。在一個較佳具體實例中，在調節步驟之後，反應溫度為 225°C 至 235°C 。在另一較佳具體實例中，在調節步驟之後， Z^* 為 1.0 至 2.5 且反應溫度為 225°C 至 235°C 。在某些例示性具體實例中，調節步驟包含將反應溫度自 215°C 至 240°C 之範圍外的值調節至在該範圍內之值，且較佳包含將

反應溫度自 225°C 至 235°C 之範圍外的值調節至在 225°C 至 235°C 之範圍內的值。

在其他例示性具體實例中，調節步驟包含將 Z^* 自 1.0 至 5.0 之範圍外的值調節至在該範圍內之值，且較佳包含將 Z^* 自 1.0 至 3.5 之範圍外的值調節至在 1.0 至 3.5 之範圍內的值。在其他具體實例中，調節步驟包含將 Z^* 自 1.0 至 2.5 之範圍外的值調節至在 1.0 至 2.5 之範圍內的值。

在其他例示性具體實例中，調節步驟包含將氧氣與乙烯之莫耳比自小於 0.2 之值調節至大於 0.2 之值，且更佳包含將氧氣與乙烯之莫耳比自小於 0.2 之值調節至介於 0.2 至 0.35 之範圍內的值。

參考圖 3，描繪一種使環氧烷烴 (AO) 製造中所用之高效能催化劑復原的方法。根據該方法，在步驟 302 中藉由使饋料 22 在氧氣與烯屬烴之第一莫耳比、第一反應溫度 (T_1) 及第一總氯化有效度 Z^*_1 下反應產生環氧烷烴來操作製程 20。在步驟 302 中，生成環氧烷烴之觀察效能 E_1 小於所需或目標效能 $E_{\text{所需}}$ (E_{desired})。在步驟 304 中，確定反應溫度是否在 215°C 至 240°C 之範圍內。若溫度在該範圍內，則使方法進入步驟 308。否則，將溫度調節至 T_2 ，其中 T_2 處於 215°C 至 240°C 之範圍內。在某些較佳具體實例中，若反應溫度不在 225°C 至 235°C 之範圍內，則在步驟 304 中將其調節至該範圍內之值。在其他較佳具體實例中，在步驟 304 期間，進一步確定第一反應溫度 T_1 及第一總氯化有效度 Z^*_1 是否按照上述方程式 (6) 之關係。若其不按照該

關係，則在步驟 304 中，將基於第一總氣化有效度 Z^*_1 及方程式 (6) 之關係將反應溫度調節至第二反應溫度 T_2 。

在步驟 308 中，確定氧氣與烯屬烴之初始莫耳比 (MR_1) 是否為至少 0.2。若該比率為至少 0.2，則使方法進入步驟 312。否則，將莫耳比調節至至少 0.2。在步驟 310 中，較佳將氧氣與烯屬烴之莫耳比調節為不超過 0.35。在步驟 308 之某些較佳具體實例中，若氧氣與烯屬烴之莫耳比不為至少 0.3，則將其調節至至少該值。在步驟 308 之某些具體實例中，將莫耳比調節至至少 0.2 之第一值及至少 0.2 之第二值，其中第二值大於第一值。

在步驟 312 中，確定 Z^* 是否為 1.0 至 5.0。若 Z^* 在此範圍內，則不採取行動且在步驟 316 中將製程效能調節至 E_2 。否則，將 Z^* 調節至 1.0 至 5.0 之值。在步驟 312 之某些較佳具體實例中，若 Z^* 不在 1.0 至 3.5 之範圍內，則調節其處於該範圍內。在步驟 312 之某些其他較佳具體實例中，若 Z^* 不在 1.0 至 2.5 之範圍內，則調節其處於該範圍內。在其他較佳具體實例中，根據方程式 (6) 之關係將 Z^* 調節至第二值。步驟 306、310 及 314 可以許多不同順序及方式進行，包括步進變化、勻變變化、非線性變化及各自之組合。

實施例

以下實施例說明本文所述之起始及催化劑復原方法之各種具體實例的作用。在若干實施例中，反應產物之特徵在於烯屬烴（在此情況下為乙烯）氧化物製造參數「 δEO 」 (δEO)，亦稱作「dEO」或「 ΔEO 」。對於既定的

環氧乙烷之反應器入口濃度 EO_{inlet} (EO_{inlet})，及環氧乙烷之反應產物濃度 EO_1 ，參數 ΔEO 如下關聯反應產物中之環氧乙烷濃度：

$$(7) \text{收縮因子 (Shrink Factor; SF)} = (200 + C_{EO_{\text{inlet}}}) / (200 + C_{EO_1})$$

$$(8) \Delta EO \% = SF * C_{EO_1} - C_{EO_{\text{inlet}}}$$

「收縮因子 (Shrink Factor)」表示因產生環氧乙烷煙而發生之淨體積減小。舉例而言，在產生環氧乙烷之情況下，對於每一莫耳所產生之環氧乙烷，淨減少 0.5 莫耳總氣體，從而使得體積流動速率相應減小。

實施例 1

在起始時，將包含 20 莫耳% 乙烯、0.3 莫耳% 乙烷、5 莫耳% 氧氣、0.9 莫耳% CO_2 、1.1 ppmv 氯乙烷及其餘氮氣之饋料氣體引至負載於試驗工廠反應器中之高效能銻促進銀催化劑且投入運作 45 日。試驗工廠反應器管具有 0.113 ft^3 之體積。在起始時，氧氣與乙烯之莫耳比為 0.25。起始入口冷卻劑溫度 (ICT) 為 227°C，且起始 Z^* 為 2.2。在運作第 3 日 (0.6 klb/ft^3 (0.010 kT/m^3) 累積環氧乙烷產量)，氧氣濃度升至 5.5 莫耳%，乙烯濃度升至 35 莫耳%，乙烷濃度升至 0.6 莫耳%， CO_2 濃度升至 1.5 莫耳%，且氯乙烷濃度升至 1.8 ppmv。ICT 升至 231°C。維持此溫度及 0.158 之氧氣與乙烯莫耳比直至運作第 7 日為止 (1.9 klb/ft^3 (0.030

kT/m³) 累積 EO 產量)。在運作第 8 日 (2.3 klb/ft³ (0.037 kT/m³) 累積 EO 產量)，氧氣濃度升至 8.2 莫耳%，且乙烯濃度經調節至 30 莫耳%。乙烷濃度保持在 0.6 莫耳%，且 CO₂ 濃度經調節至 1.6 莫耳%。所得氧氣與乙烯莫耳比為 0.27。亦在運作第 8 日，將 ICT 調節至 225-235°C 之間以維持 dEO 為 2.2 莫耳%，且使用上述方程式 (6) 調節 Z* 以在 ICT 下達成最好的可能效能。

圖 4A-4B 中提供實施例 1 之結果。如圖 4A 所示，在第 2 日及第 3 日莫耳比降至 0.2 且在第 3.5 日與第 8 日之間降至 0.15-0.16。為 89.7% 之生成環氧乙烷之效能在運作第 8 日穩定降至 85.4%。在第 9 日，氧氣與乙烯之莫耳比提高至 0.27。以 0.27 之莫耳比運作 40 日之後 (13.6 klb/ft³ (0.218 kT/m³) 累積 EO 產量)，效能提高至 87.5%。在第 4-9 日之間，溫度升至 232°C，且在第 20 日降至 222°C。在第 20 日之後，在第 38 日溫度穩定提高至 230°C。將 Z* 保持在 2.2 直至第 8 日為止，接著在第 10 日降至 1.4。在第 10 日之後，在運作第 15 日 Z* 提高至 2.6，且在第 41 日進一步提高至 3.0。在 2.2% ΔEO 下進行運作。在整個運作中，壓力為 290 psig 且總氣體流動速率為 595 scfh。圖 4B 中展示 ΔEO、Z* 及 ICT 之趨勢。因此，圖 4A-B 說明在起始期間將氧氣與乙烯之莫耳比降至 0.20 以下之不利影響。

實施例 2 (比較)

將包含乙烯、氧氣及氯乙烷之饋料氣體饋至負載於管體積為 0.0866 ft³ 之試驗工廠反應器中之高效能銻促進銀催

化劑。反應器壓力為 295 psig，且總饋料氣體流動速率為 435 scfh。運作第 1 日開始時之饋料組成為 5 莫耳%氧氣、0.3 莫耳% CO₂、16 莫耳% 乙烯、0.6 莫耳% 乙烷及 1.64 ppmv ECl。氧氣與乙烯之運作開始莫耳比為 0.3。初始起始溫度為 220°C，且溫度隨後在整個運作中維持在 215°C 下。在整個運作中，Z* 典型地為 1.6-1.7。藉由提高饋料中之乙烯濃度，在運作第 3 日時，氧氣與乙烯莫耳比降至 0.16，且在運作第 6 日時，該比率進一步降至 0.14。Z* 及溫度值展示於圖 5B 中。在整個運作中， Δ EO 典型地為 1.63%。在運作中稍後階段，饋料組成為 35 莫耳% 乙烯、0.6 莫耳% 乙烷、5 莫耳% 氧氣及 0.6 莫耳% CO₂，ECL 濃度典型地介於 1.4-1.5 ppmv 之範圍內且其餘為氮氣。

如圖 5A 中所示，運作開始效能為 87.8% 且在第 2 日提高至 89%。在第 2 日，氧氣與乙烯之莫耳比降至 0.2。莫耳比接著在第 3 日降至 0.17 且在第 6 日降至 0.15，且效能降至 86 莫耳%。反應器在第 6 日、第 12 日及第 20 日跳脫。典型地，反應器跳脫後之回收產生一些效能益處。然而，在第 6 日之跳脫後，效能降至 84.6%。在各跳脫之後，選擇性顯示改良但向下回降之一些嘗試，咸信此可歸因於氧氣與乙烯之低莫耳比。

實施例 3

將包含 27 莫耳% 乙烯、0.6 莫耳% 乙烷、6.0 莫耳% 氧氣、1.1 莫耳% CO₂ 及 2.1 ppmv 氯乙烷之饋料氣體引至負載於管體積為 0.098 ft³ 之試驗工廠反應器中之高效能銻促進銀催

化劑。反應器壓力為 295 psig，且總饋料氣體流動速率為 680 scfh。在運作開始時，反應溫度為 230°C，且歷時運作前 5 日。在第 6-10 日，溫度為 226°C，且在第 13-38 日，溫度為 222°C。在整個運作中， Δ EO 典型地為 2.2%。自運作第 6 日起（2.0 klb/ft³ (0.032 kT/m³) 累積 EO 產量），饋料組成為 35 莫耳% 乙烯、8.5 莫耳% 氧氣、1% CO₂ 及 0.6 莫耳% 乙烷。結果展示於圖 6A-6B 中。

在運作第 1 日，氧氣與乙烯之莫耳比為 0.22。在第 3 日，莫耳比升至 0.23，且在第 5 日，莫耳比升至 0.24。反應器在第 4、7、8、14、17 及 23 日跳脫。然而，在整個運作中，不會不利地影響性能，且效能保持在等於或超過 87.4%，咸信其可歸因於氧氣與乙烯之莫耳比維持在至少 0.2。

實施例 4

將包含乙烯、氧氣及氯乙烷之饋料氣體引入負載於試驗工廠反應器中之高效能銻促進銀催化劑。用不同之氧氣與乙烯起始莫耳比進行兩種不同運作。結果展示於圖 7A-7B 中。

以為 0.15 之氧氣與乙烯之起始莫耳比進行首次運作（以圖 7A-7B 中之「Rx1-2」鑑別），該起始莫耳比係在運作第 1 日達到（0.2 klb/ft³ (0.003 kT/m³) 累積 EO 產量）。此時之饋料組成為 40 莫耳% 乙烯、0.6 莫耳% 乙烷、6 莫耳% 氧氣、2.0 莫耳% CO₂ 及 2.4 ppmv ECl，其餘為氮氣。藉由將氧氣濃度逐漸提高至 8.5 莫耳%，莫耳比在第 2 日升至

0.17 (0.5 klb/ft³ (0.008 kT/m³) 累積 EO 產量) 且在第 3 日升至 0.21 (0.8 klb/ft³ (0.013 kT/m³) 累積 EO 產量)。在第 14 至 20 日之間，藉由降低乙烯濃度使饋料中之氧氣與乙烯莫耳比提高至 0.28。初始起始反應溫度為 222°C，且 Z* 之初始起始值為 2.4。在第 3 日，反應溫度提高至 225°C 且 Z* 降至 2.3。在第 13 日，反應溫度提高至 230°C，且 Z* 提高至 3.1。此後效能一致地保持超過 87.0% 歷時接下來 16 日運作。初始反應溫度為 222°C 且初始 Z* 為 2.4。

以介於 0.05 與 0.1 之間的氧氣與乙烯之起始莫耳比進行第二次運作 (以圖 7A-7B 中之「Rx2-7」鑑別)，且保持於彼處歷時 3 日運作 (0.7 klb/ft³ (0.011 kT/m³) 累積 EO 產量)。在第 4 日，莫耳比升至 0.13，且自第 5 日起，莫耳比提高至 0.20。饋料組成為 35 莫耳% 乙烯、0.3 莫耳% 乙烷及 1 莫耳% CO₂。氧氣濃度在 1.9-3.0 莫耳% 之間歷經運作前 3 日且稍後在運作第 5 日提高至 7.2 莫耳%。初始反應溫度為 230°C，且初始 Z* 為 2.0。在第 2 日，反應溫度降至 222°C，且自第 2-8 日 Z* 降至 1.7。效能最初為 84.8%，接著降至 83.4%。在將氧氣與乙烯之莫耳比調節至 0.2 之後，效能提高至 85.5%。對於兩次運作， Δ EO 均為 2.1%。儘管兩次運作之莫耳比最終相當，但運作 1 最終達成較高效能，咸信其可歸因於其相對較快地達成至少 0.2 之氧氣與乙烯之莫耳比，以及其反應溫度及 Z* 值。

實施例 5

將包含乙烯、氧氣及氯乙烷之饋料氣體引入負載於管

體積為 0.183 ft^3 之試驗工廠反應器中之高效能銻促進銀催化劑。在起始開始時，饋料組成為 5 莫耳%氧氣、1 莫耳% CO_2 、25 莫耳%乙烯、0.6 莫耳%乙烷及 2.9 ppmv ECl 。起始 ICT 為 214°C 。初始起始 Z^* 為 3.0，且初始起始氧氣與乙烯莫耳比為 0.20。 Z^* 之起始值不符合方程式 (6)，該方程式在 214°C 之 ICT 下產生 0.3 之 Z^* 值。反應器壓力為 260 psig，且總饋料氣體流量為 890 scfh。以自動溫度控制操作反應器。在運作第 3-5 日之間，氧氣與乙烯莫耳比為 0.15，其藉由將乙烯濃度逐漸提高至 33 莫耳%來達成。此後，在運作第 9 日與第 23 日之間，藉由將饋料中之乙烯濃度降至 25 莫耳%使氧氣與乙烯莫耳比提高至 0.2，接著藉由提高氧氣濃度及降低乙烯濃度逐漸提高至 0.43。自運作第 24 日起，饋料組成實質上為 30 莫耳%乙烯、7.3 莫耳%氧氣、1.3 莫耳% CO_2 及 0.6 莫耳%乙烷。在第 8 日，ICT 升至 225°C 且隨後維持在 223°C 與 225°C 之間。 Z^* 典型地接近於 2.0。結果展示於圖 8A-8B 中。

催化劑開始因溫度及 Z^* 之不良選擇而具有低選擇性。將氧氣與乙烯莫耳比降至 0.15 會進一步劣化效能直至運作第 5 日。使溫度及 Z^* 恢復至適當值，同時維持氧氣與乙烯之莫耳比大於 0.2 會產生效能改良。咸信氧氣與乙烯之莫耳比臨時提高至 0.43 之值（藉由降低乙烯濃度）產生效能改良，其係在莫耳比向下回降至 0.24 之後見到。此實施例說明生成環氧烷烴之效能可藉由將製程自初始條件（其中氧氣與烯屬烴之莫耳比、反應溫度及 Z^* 中至少一者處於其至

少 0.2、215°C 至 240°C 及 1.0 至 5.0 之個別較佳範圍外) 調節至第二條件 (其中氧氣與乙烯之莫耳比、反應溫度及 Z^* 各自處於其個別前述較佳範圍內) 來改良。

實施例 6

將包含乙烯、氧氣及氯乙烷之饋料氣體引入負載有高效能銻促進銀催化劑之連續攪拌槽反應器中。進行各種運作，其中改變溫度、 Z^* 或氧氣與乙烯之莫耳比，同時保持其他兩個變數恆定。結果展示於圖 9A-9H 中。各圖中所示之製程變數值概括於下表 1 中：

圖	氧氣與乙烯之莫耳比	反應溫度 (T°C)	Z^*
9A	0.23	225、230	1.5
9B	0.23	225、230	2.0
9C	0.23	225°C	1.0、1.2、1.5、2.0
9D	0.23	230°C	1.5、2.0、2.5
9E	0.23、0.27、0.32、0.53、1.60	225°C	1.0-2.0
9F	0.23、0.32、0.53	230°C	1.0-2.0
9G	0.23、0.53、1.60	225°C	2.0
9H	0.23、0.32、0.53	230°C	2.0

圖 9C-9D 中呈現之資料表明當莫耳比為 0.23 時在 1.5 及 2 之 Z^* 下在 230°C 下相對於 225°C 實現較好效能。在恆定溫度及莫耳比下提高 Z^* 似乎對效能具有不利影響。圖 9G 及圖 9H 中之資料表明在 230°C 之溫度下比在 225°C 之溫度下，莫耳比 0.23 達成更好效能。

實施例 7

將包含 35 體積% 乙烯、3 體積% 至 4 體積% 氧氣、0 體積% 至 1 體積% 二氧化碳及 0.4 體積% 乙烷之饋料氣體饋至

含有 40 cm^3 高效能銻促進銀催化劑之羅特貝瑞反應器 (Rotoberty reactor) 中。氣體每小時空間速度為 6700 h^{-1} 。反應器壓力為 285 psig 。 Z^* 初始值為 6.5 。初始反應溫度 (ICT) 介於 210°C 至 213.8°C 之範圍內。氧氣與乙烯之莫耳比初始值介於 0.085 至 0.114 之範圍內。維持初始條件直至累積環氧乙烷產量 (自起始) 為 0.036 kT/m^3 為止。所得的生成環氧乙烷之效能為 81.8% ，且 ΔEO 為 1.21 體積%。

此時，將製程調節至第二條件，其中反應溫度提高至 230°C ， Z^* 降至 3.5 ，且饋料氣體組成略微調節至 35 體積% 乙烯、 4 體積% 氧氣及 1.25 體積% 二氧化碳，從而得到為 0.11 之氧氣與乙烯之莫耳比。維持第二條件直至累積環氧乙烷產量 (自起始) 達至 0.0415 kT/m^3 為止。

接著將製程調節至第三條件，其中反應溫度提高至 235°C ，且饋料氣體組成經調節至 30 體積% 乙烯、 0.4 體積% 乙烷、 1.5 體積% 二氧化碳及 6 體積% 氧氣。其他製程參數保持在與第二條件中相同之值。所得之氧氣與乙烯之莫耳比為 0.2 。

圖 10A-10C 中描繪前述製程調節之結果。各圖提供累積環氧乙烷製造資料。如各圖所表明，在將製程調節至第三條件之後，在 0.0423 kT/m^3 之累積環氧乙烷生產率下觀察到 2.35 體積% 之 ΔEO 值及 78.1% 之生成環氧乙烷之效能。製程接著顯示連續改良，其中生成環氧乙烷之效能自 78.1% 提高至 79.5% 且 ΔEO 實質上保持在 2.31 體積% 下直至累積環氧乙烷產量達至 0.049 kt/m^3 為止，之後停止該製程。

【圖式簡單說明】

圖 1 為描繪藉由在高效能催化劑上進行烯烴環氧化來製造環氧烷烴之製程之一具體實例的製程流程圖；

圖 2 為描繪起始高效能環氧烷烴催化劑之方法之一具體實例的流程圖；

圖 3 為描繪復原高效能環氧烷烴催化劑性能之方法之一具體實例的流程圖；

圖 4A 為描繪在用高效能催化劑製造環氧乙烷之實驗製程中降低及隨後提高氧氣與乙烯之起始莫耳比對生成環氧乙烷之效能的影響之圖；

圖 4B 為描繪圖 4A 之實驗製程之入口冷卻劑溫度、總氯化有效度 (Z^*) 及 ΔEO 資料的圖；

圖 5A 為描繪在用高效能催化劑製造環氧乙烷之實驗製程中降低氧氣與乙烯之起始莫耳比對生成環氧乙烷之效能的影響之圖；

圖 5B 為描繪圖 5A 之實驗製程之入口冷卻劑溫度、總氯化有效度 (Z^*) 及 ΔEO 資料的圖；

圖 6A 為描繪在用高效能催化劑製造環氧乙烷之實驗製程中維持氧氣與乙烯之高起始莫耳比對生成環氧乙烷之效能的影響之圖；

圖 6B 為描繪圖 6A 之實驗製程之入口冷卻劑溫度、總氯化有效度 (Z^*) 及 ΔEO 資料的圖；

圖 7A 為描繪在兩個用高效能催化劑製造環氧乙烷之實驗製程中氧氣與乙烯之相對較低及相對較高起始莫耳比對

生成環氧乙烷之效能的影響之圖；

圖 7B 為描繪圖 7A 之實驗製程之入口冷卻劑溫度、總氯化有效度 (Z^*) 及 ΔEO 資料的圖；

圖 8A 為描繪在製造環氧乙烷之實驗製程中復原高效能催化劑之方法的選擇性 (效能) 及氧氣與乙烯之莫耳比的圖；

圖 8B 為描繪圖 8A 之實驗製程之入口冷卻劑溫度、總氯化有效度 (Z^*) 及 ΔEO 資料的圖；

圖 9A 為描繪在為 1.5 之總催化劑氯化值 Z^* 及為 0.23 之饋料氣體中氧氣與乙烯之莫耳比下，入口冷卻劑溫度對高效能環氧乙烷催化劑生成環氧乙烷之效能的影響之圖；

圖 9B 為描繪在為 2.0 之總催化劑氯化值 Z^* 及為 0.23 之饋料氣體中氧氣與乙烯之莫耳比下，入口冷卻劑溫度對高效能環氧乙烷催化劑生成環氧乙烷之效能的影響之圖；

圖 9C 為描繪在 225°C 之入口冷卻劑溫度及為 0.23 之饋料氣體中氧氣與乙烯之莫耳比下，變化之總催化劑氯化值 Z^* 對高效能環氧乙烷催化劑生成環氧乙烷之效能的影響之圖；

圖 9D 為描繪在 230°C 之入口冷卻劑溫度及為 0.23 之饋料氣體中氧氣與乙烯之莫耳比下，變化之總催化劑氯化值 Z^* 對高效能環氧乙烷催化劑生成環氧乙烷之效能的影響之圖；

圖 9E 為描繪在 225°C 之入口冷卻劑溫度及在 1.0-2.0 範圍內之可變總催化劑氯化值 Z^* 下，變化之氧氣與乙烯之莫

耳比對高效能環氧乙烷催化劑生成環氧乙烷之效能的影響之圖；

圖 9F 為描繪在 230°C 之反應器冷卻劑入口溫度及在 1.0-2.0 範圍內之可變總催化劑氯化值 Z^* 下，變化之氧氣與乙烯之莫耳比對高效能環氧乙烷催化劑生成環氧乙烷之效能的影響之圖；

圖 9G 為描繪在 225°C 之入口冷卻劑溫度及為 2.0 之總催化劑氯化值 Z^* 下，變化之氧氣與乙烯之莫耳比對高效能環氧乙烷催化劑生成環氧乙烷之效能的影響之圖；

圖 9H 為描繪在 230°C 之入口冷卻劑溫度及為 2.0 之總催化劑氯化值 Z^* 下，變化之氧氣與乙烯之莫耳比對高效能環氧乙烷催化劑生成環氧乙烷之效能的影響之圖；

圖 10A 為描繪因圖 10B 及圖 10C 中所描繪之可變變化而以各種累積環氧乙烷工作速率製造環氧乙烷之製程中高效能環氧乙烷催化劑生成環氧乙烷之效能及 ΔEO 的圖；

圖 10B 為描繪在圖 10A 之製程中在各種累積環氧乙烷工作速率下總催化劑氯化有效度 (Z^*) 及入口冷卻劑溫度之圖；且

圖 10C 為描繪在圖 10A 之製程中在各種累積環氧乙烷工作速率下氧氣與乙烯之比率的圖。

【主要元件符號說明】

10：反應器

12：烯烴饋料流

13：壓載氣體

- 14：氣相促進劑饋料
- 15：氧氣饋料
- 16：淨產物流
- 18：再循環流
- 19：塔頂流
- 20：製造環氧烷烴之製程
- 22：反應器饋料流
- 24：反應器產物流
- 28：冷卻劑系統
- 30：水流
- 32：排放管線
- 34：二氧化碳流
- 40：環氧烷烴吸收器
- 46：旁流
- 50：CO₂ 移除單元
- 202：預處理（活化）催化劑
- 204：調節傳熱介質溫度及流動速率以獲得環氧化反應
溫度
- 206：將烯屬烴、氧氣（或空氣）及有機氯化物之反應
混合物引至催化劑
- 208：將反應溫度調節至約 215°C 至約 240°C
- 210：將氧氣/烯屬烴莫耳比調節至至少約 0.2
- 212：將 Z* 自約 1.0 調節至約 5.0
- 302：使饋料氣體在 MR₁、T₁、Z*₁ 下反應以在 E₁ < E

所需下產生 AO

304：確定反應溫度在 215°C 至 240°C 之範圍內

306：將溫度調節至 T_2 以使 $215^{\circ}\text{C} \leq T_2 \leq 240^{\circ}\text{C}$

308：確定氧氣與烯屬烴之初始莫耳比 (MR_1) 是否為
至少 0.2

310：將 MR 調節至 MR_2 以使 $MR_2 \geq 0.2$

312： $1.0 \leq Z^*_1 \leq 5.0$

314：將 Z^* 調節至 Z^*_2 以使 $1.0 \leq Z^*_2 \leq 5.0$

316： $E = E_2$ ，且 $E_2 > E_1$

七、申請專利範圍：

1. 一種用於起始環氧烷烴製造製程之方法，環氧烷烴製造製程包含使包含烯屬烴、氧氣及至少一種有機氯化物之饋料氣體在高效能銀催化劑上反應得到包含環氧烷烴之反應產物，該起始方法包含：

提供包含烯屬烴、氧氣及至少一種有機氯化物之饋料氣體，其中饋料氣體具有由下式表示之總氯化有效度：

$$Z^* = \frac{\text{氯乙烷當量 (ppmv)}}{\text{乙烷當量 (莫耳\%)}}$$

其中氯乙烷當量為提供與饋料氣體中至少一種有機氯化物在饋料氣體中至少一種有機氯化物之濃度下實質上相同之催化劑氯化有效度的氯乙烷總濃度 (ppmv)，乙烷當量為提供與饋料氣體中非含氯烴在饋料氣體中非含氯烴的濃度下實質上相同之去氯有效度的乙烷總濃度 (莫耳%)，且饋料氣體之 Z^* 值介於 1.0 至 5.0 之範圍內；

使饋料氣體在高效能銀催化劑上在反應溫度下反應，使得在反應器首次運作之後不大於 0.03 kT 環氧烷烴/ m^3 催化劑之催化劑老化階段內，反應溫度為 215°C 至 240°C，且饋料氣體中氧氣與烯屬烴之莫耳比為至少 0.2，從而得到包含起始濃度之環氧烷烴的反應產物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包含選擇反應產物中之目標環氧烷烴濃度，及維持至少 0.2 之氧氣與烯屬烴之莫耳比直至反應產物中環氧烷烴之起始濃度實質上等於反應產物中環氧烷烴之目標濃度為止。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中進行維持饋料氣

體中至少 0.2 之氧氣與烯屬烴之莫耳比的步驟直至製程生成環氧烷烴之效能為至少 85% 為止。

4. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中進行維持饋料氣體中至少 0.2 之氧氣與烯屬烴之莫耳比的步驟直至反應產物中環氧烷烴之起始濃度為至少 1.5 莫耳% 為止。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中調節反應溫度與總氣化有效度之步驟包含根據以下關係調節反應溫度及 Z^* 中至少一者：

$$Z^* = (T_{rx} - T_o) / S_o$$

其中， T_{rx} 為反應器冷卻劑入口溫度 ($^{\circ}\text{C}$)，

T_o 為溫度軸截距，其藉由外推 Z^* 相對於 T_{rx} 之圖至 $Z^* = 0$ 來計算，且

S_o 為關聯入口冷卻劑溫度之變化與 Z^* 之相應變化的斜率。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在反應器首次運作後不大於 0.02 kT 環氧烷烴/ m^3 催化劑之催化劑老化階段內，反應溫度為 225°C 至 235°C 。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在反應器首次運作後不超過 5 小時之內，饋料氣體中氧氣與烯屬烴之莫耳比為至少 0.15。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在反應器首次運作後不大於 0.02 kT 環氧烷烴/ m^3 催化劑之催化劑老化階段內，饋料氣體中氧氣與烯屬烴之莫耳比不超過 0.35。

9. 一種用於製造環氧烷烴之方法，其藉由使烯屬烴、氧

氣及至少一種有機氯化物在高效能銀催化劑上反應，該方法包含：

使包含烯屬烴、氧氣及至少一種有機氯化物之饋料氣體在高效能銀催化劑上在反應溫度及總氯化有效度下反應得到包含環氧烷烴之反應產物，使得製程具有饋料氣體中之氧氣與烯屬烴之莫耳比及生成環氧烷烴之第一效能，生成環氧烷烴之第一效能係小於生成環氧烷烴之所需效能；

調節至少一個製程參數，使得生成環氧烷烴之製程的效能自第一效能提高至第二效能，其中至少一個製程參數係選自由以下組成之群：饋料氣體中氧氣與烯屬烴之莫耳比、反應器溫度及總氯化有效度，在調節步驟之後，饋料氣體中氧氣與烯屬烴之莫耳比為至少 0.2，反應溫度為 215 °C 至 240 °C，總氯化有效度係以 Z^* 表示且為 1.0 至 5.0，且 Z^* 係如下表示：

$$Z^* = \frac{\text{氯乙烷當量 (ppmv)}}{\text{乙烷當量 (莫耳\%)}}$$

其中氯乙烷當量為提供與饋料氣體中至少一種有機氯化物在饋料氣體中至少一種有機氯化物之濃度下實質上相同之催化劑氯化有效度的氯乙烷總濃度 (ppmv)，且乙烷當量為提供與饋料氣體中非含氯烴在饋料氣體中非含氯烴的濃度下實質上相同之去氯有效度的乙烷總濃度 (莫耳%)。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中至少一個製程參數包括反應溫度，且調節反應溫度之步驟包含將反應溫度自 225 °C 至 235 °C 之範圍外的值調節至 225 °C 至 235 °C 之範圍內的值。

11.如申請專利範圍第9項之方法，其中至少一個製程參數包括饋料氣體中氧氣與烯屬烴之莫耳比，且調節饋料氣體中氧氣與烯屬烴之莫耳比的步驟包含將莫耳比自小於0.2之第一值調節至至少0.2之第二值。

12.如申請專利範圍第9項之方法，其中生成環氧烷烴之第二效能為至少85%。

13.如申請專利範圍第9項之方法，其中在調節步驟之後，饋料氣體中氧氣與烯屬烴之莫耳比不超過0.35。

14.如申請專利範圍第9項之方法，其中至少一個製程參數包括 Z^* ，且調節 Z^* 之步驟包含將 Z^* 自1.0至5.0之範圍外的第一值調節至1.0至5.0之範圍內的第二值。

15.如申請專利範圍第9項之方法，其中至少一個製程參數包括饋料氣體中氧氣與烯屬烴之莫耳比、反應溫度及 Z^* ，調節饋料氣體中氧氣與烯屬烴之莫耳比的步驟包含將莫耳比自小於0.2之第一值調節至至少0.2之第二值，調節反應溫度之步驟包含將反應溫度自 215°C 至 240°C 之範圍外的第一值調節至 215°C 至 240°C 之範圍內的第二值，且調節 Z^* 之步驟包含將 Z^* 自1.0至5.0之範圍外的第一值調節至1.0至5.0之範圍內的第二值。

八、圖式：

(如次頁)

公告本

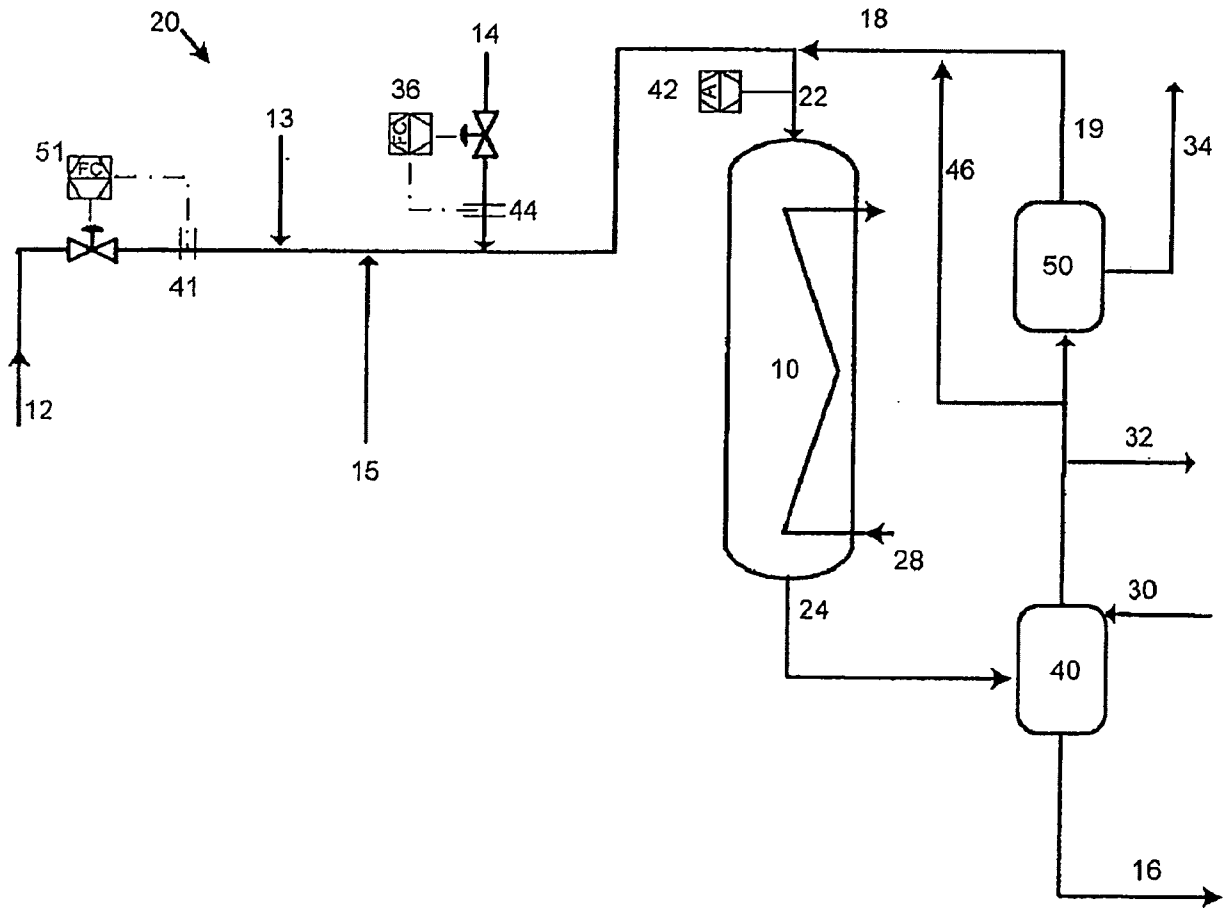


圖 1

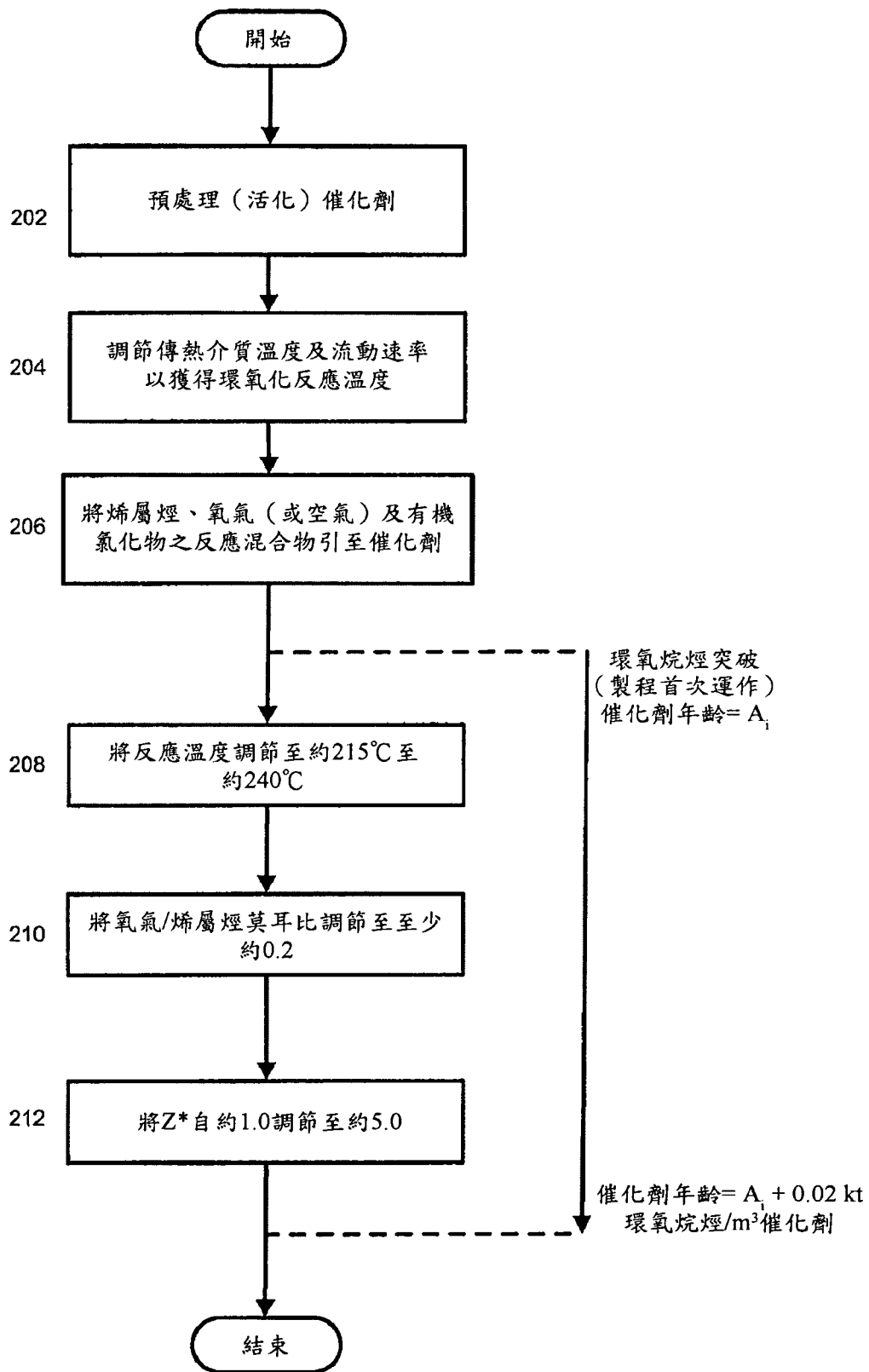


圖2

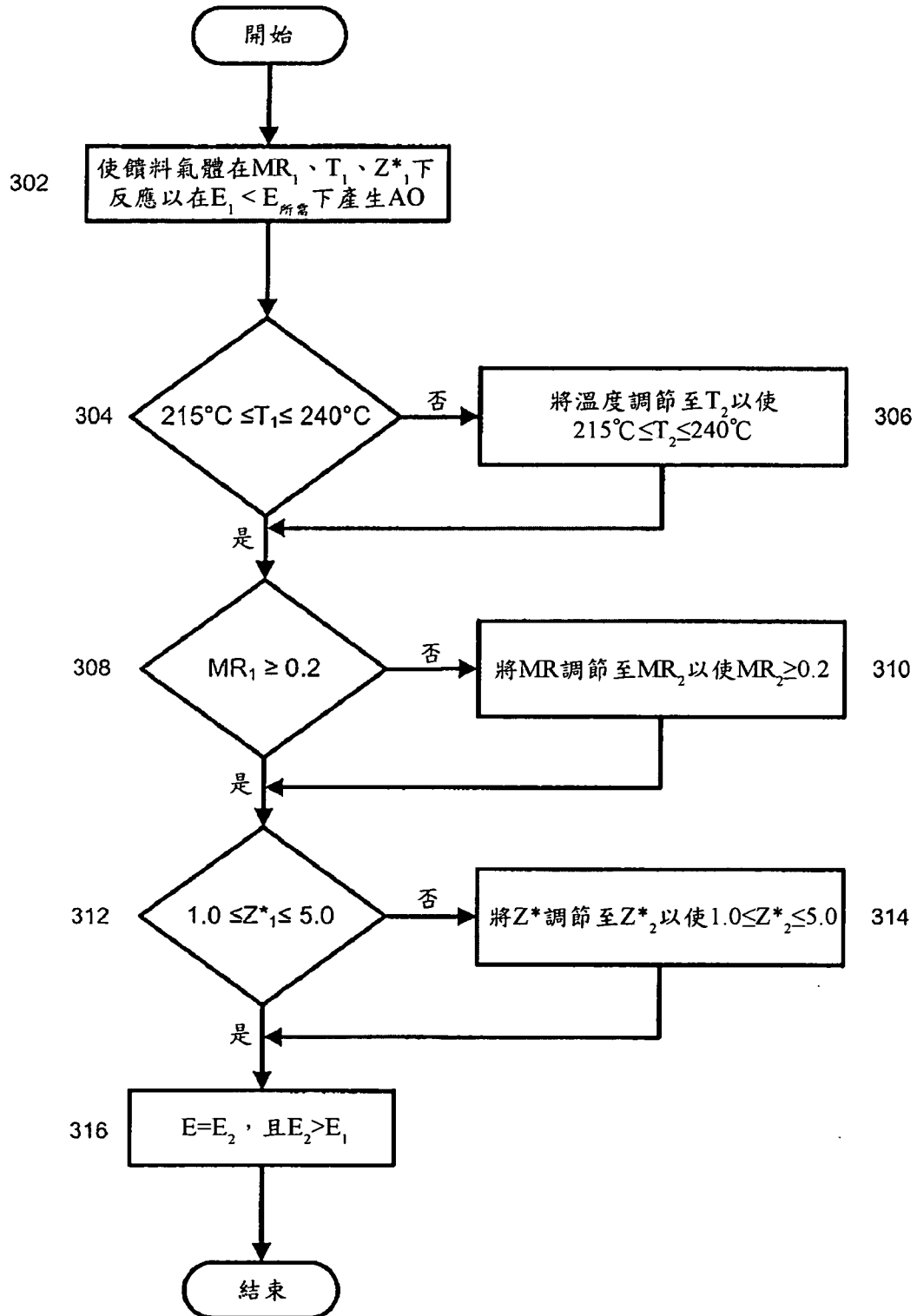


圖3

圖 4A

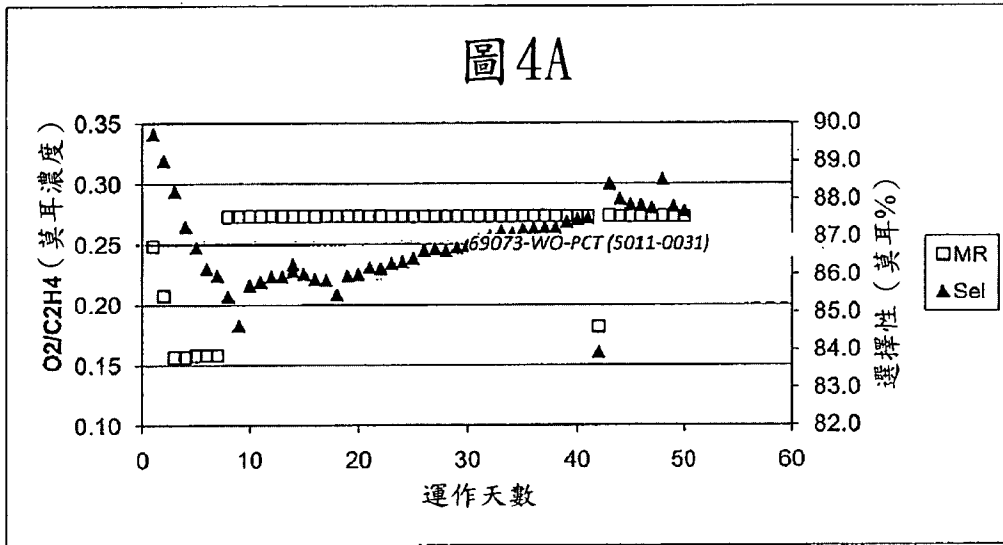


圖 4B

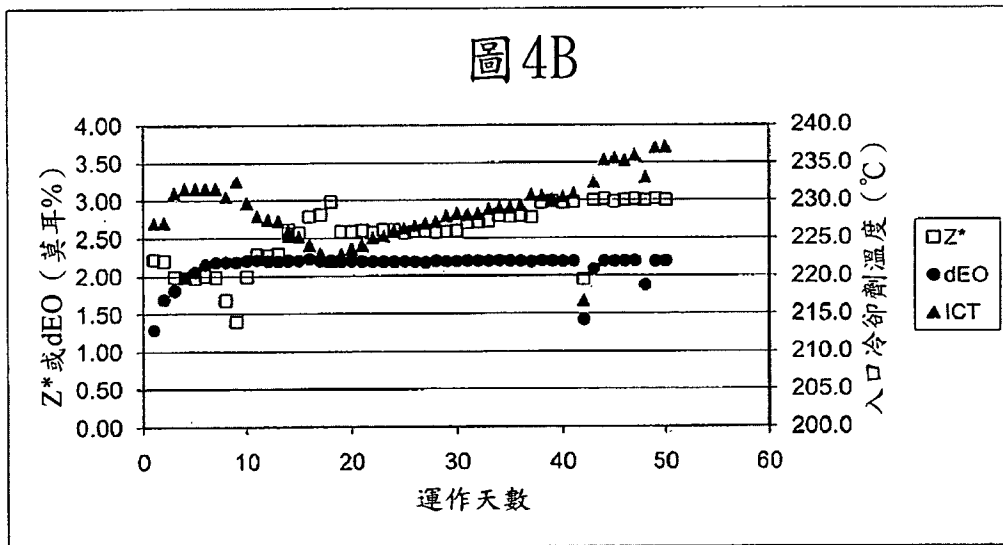


圖 5A

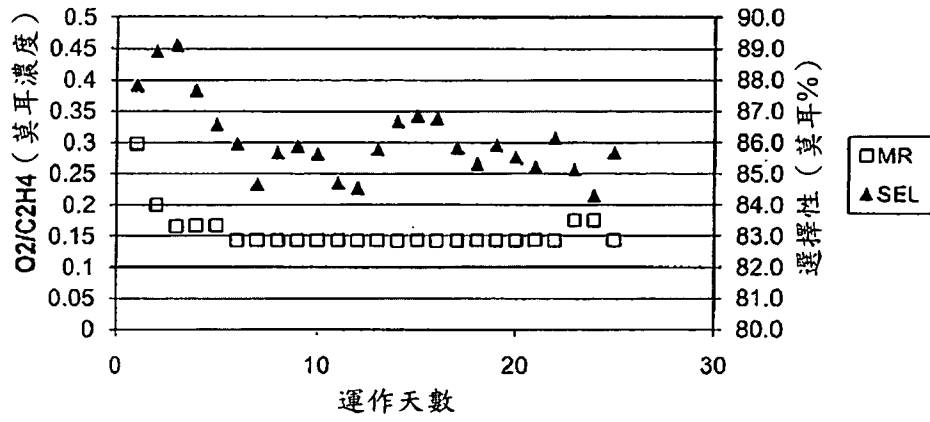


圖 5B

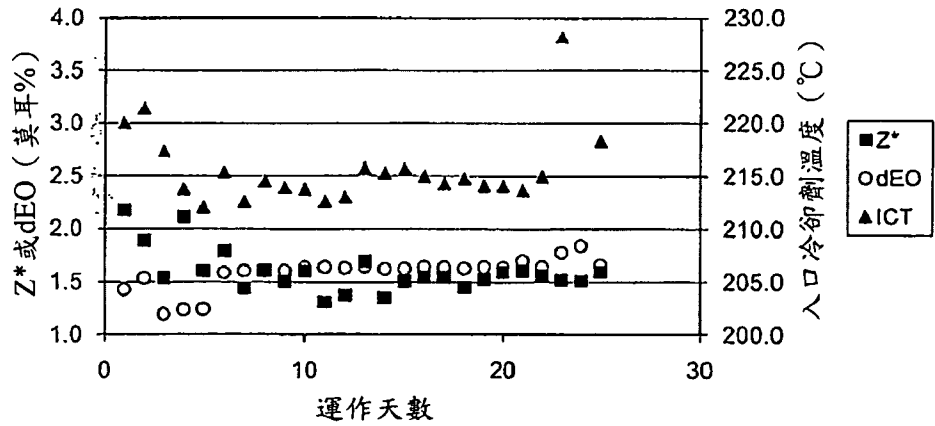


圖 6A

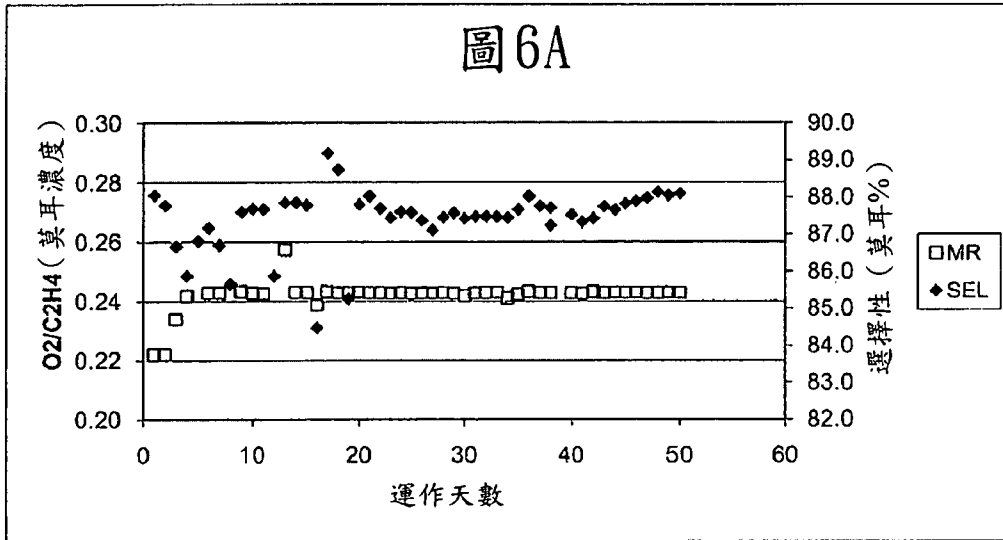


圖 6B

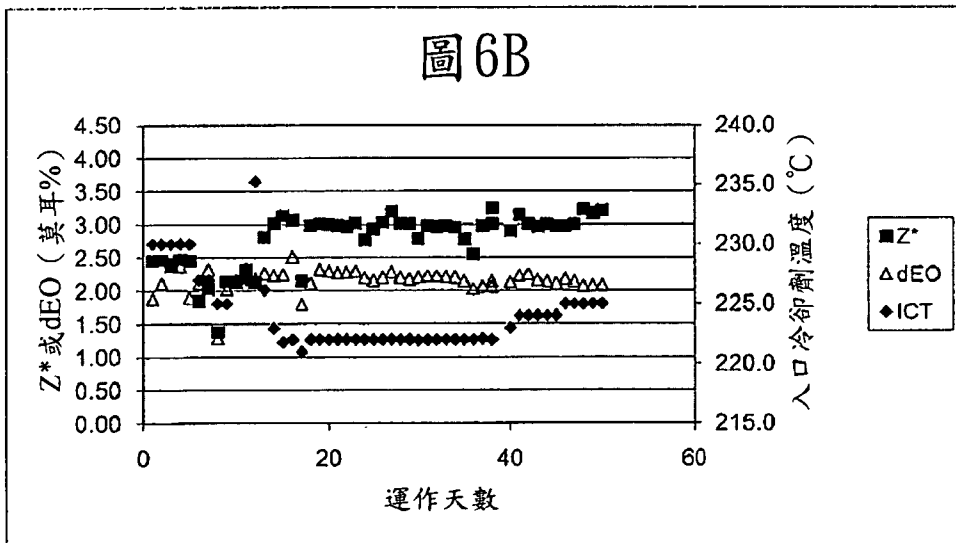


圖7A

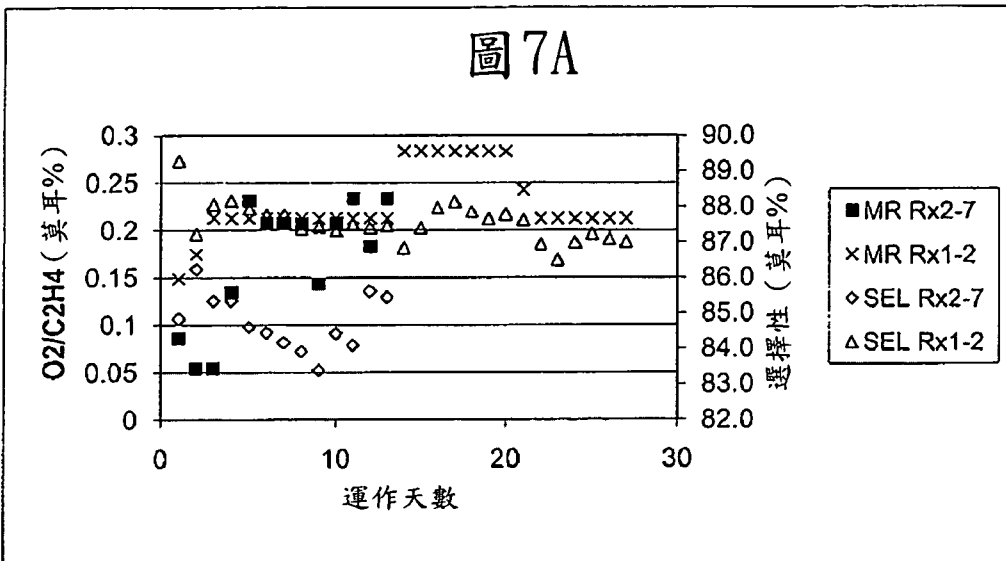


圖7B

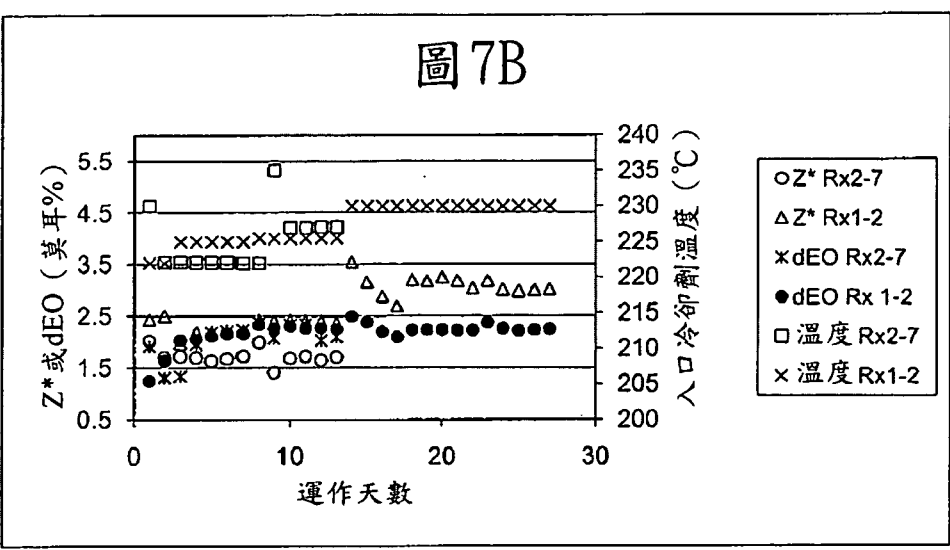


圖 8A

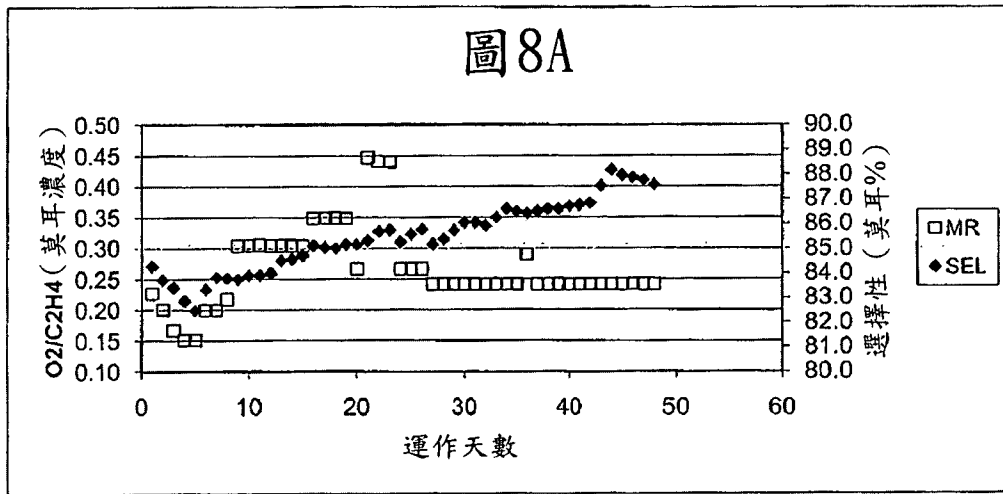
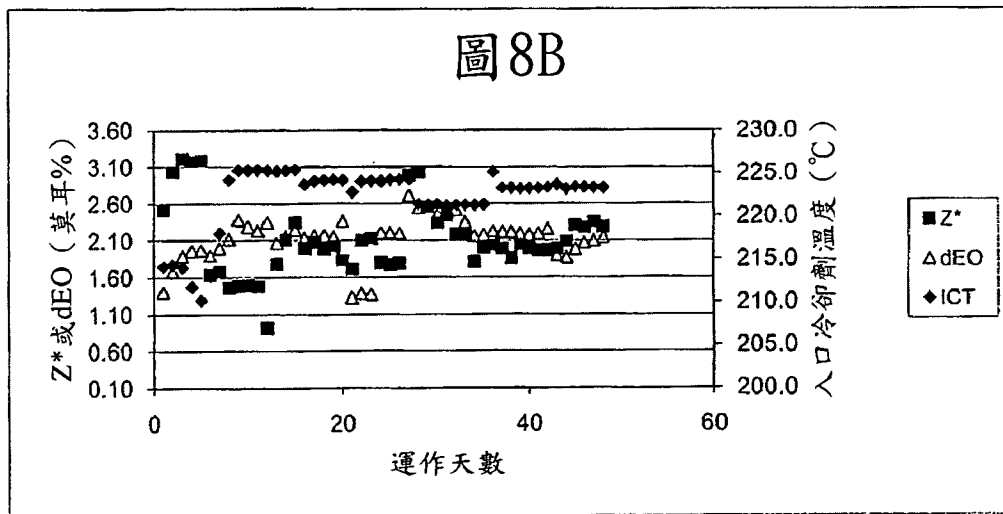


圖 8B



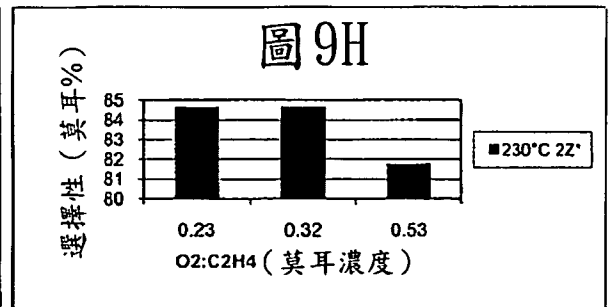
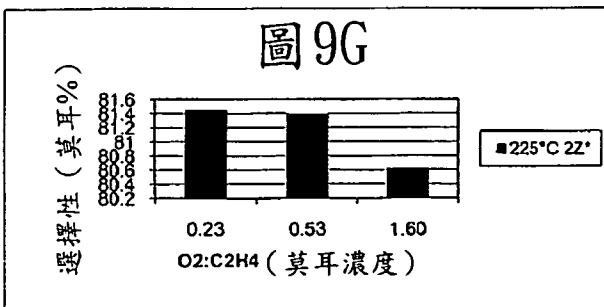
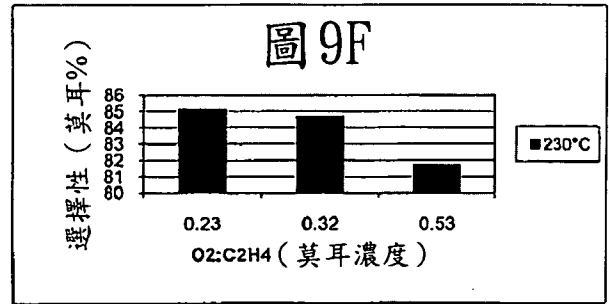
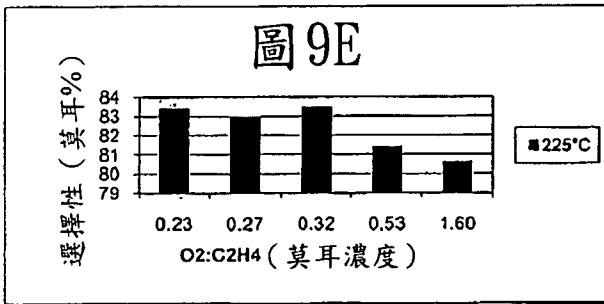
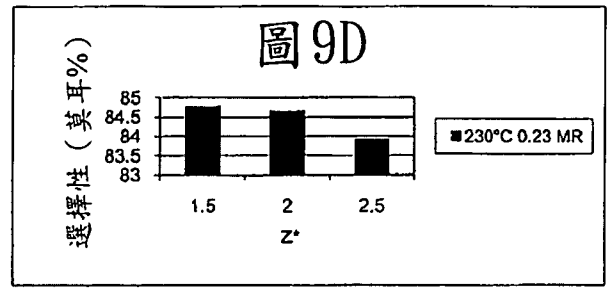
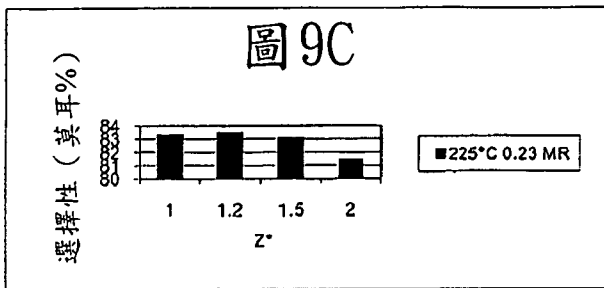
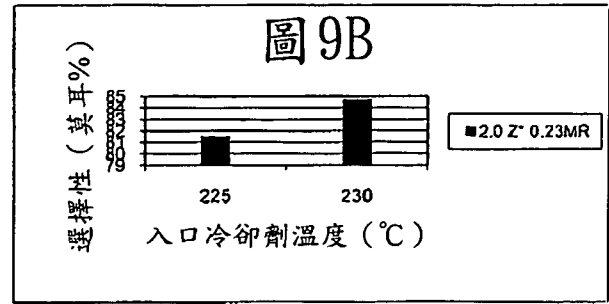
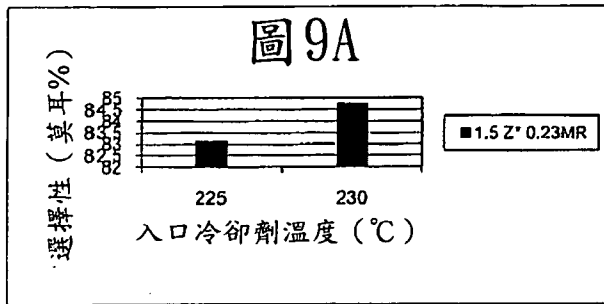


圖10A：EO及選擇性之趨勢

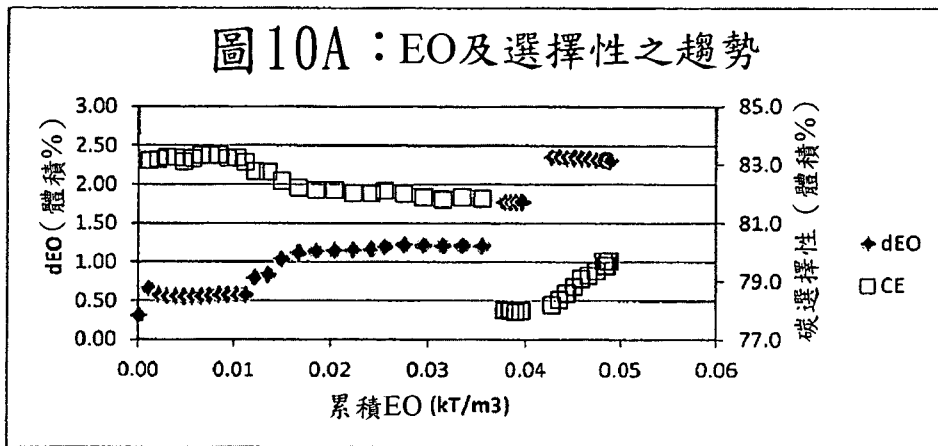


圖10B：反應器溫度及Z*之趨勢

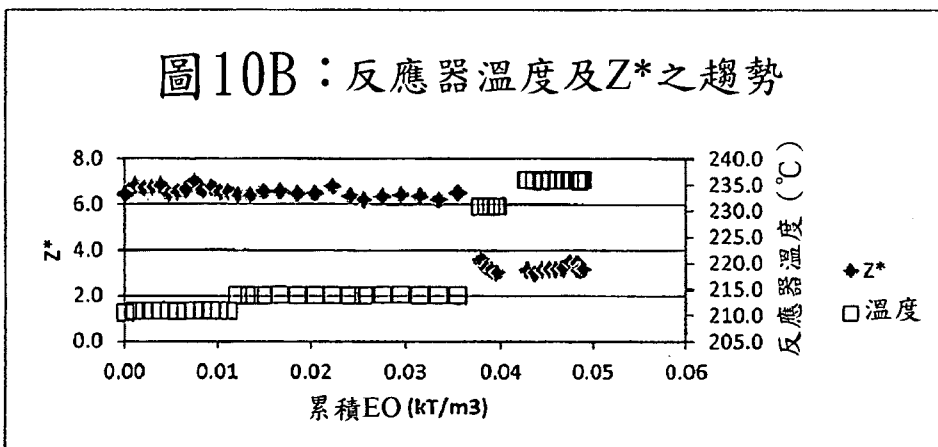


圖 10C : O_2/C_2H_4 莫耳比之趨勢

