



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102000571 A

(43) 申请公布日 2011.04.06

(21) 申请号 201010527074.2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007.03.30

B01J 23/68 (2006.01)

(30) 优先权数据

B01J 35/10 (2006.01)

107329/06 2006.04.10 JP

B01J 37/02 (2006.01)

107330/06 2006.04.10 JP

C07D 301/10 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

200780001737.3 2007.03.30

(71) 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 仲代克己 山田聪一郎 松本隆直

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张平元

权利要求书 1 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

环氧乙烷制造用催化剂及其制造方法、以及
环氧乙烷的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种环氧乙烷制造用催化剂，该催化剂用于由乙烯制造环氧乙烷，其至少包括银 (Ag)、铯 (Cs)、铼 (Re) 和载体，其中特别是选择性得到了改善。该环氧乙烷制造用催化剂用于由乙烯制造环氧乙烷，其至少包括银 (Ag)、铯 (Cs)、铼 (Re) 和载体；其中，根据需要，在载体上负载碱金属作为前处理，然后再将 Ag、Cs 和 Re 负载在该载体上，从而得到该催化剂，作为所述载体，使用的是比表面积为 $0.6 \sim 3.0\text{m}^2/\text{g}$ 、且硅 (Si) 和钠 (Na) 的含量的重量比以 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 换算值计为 $2 \sim 50$ 的载体，相对于载体的每 $1\text{m}^2/\text{g}$ 的所述比表面积，所述 Re 的含量（以载体为基准）为 $170 \sim 600\text{ppm}$ ，且所述 Cs/Re 的摩尔比为 $0.3 \sim 19$ 。

1. 一种环氧乙烷制造用催化剂,该催化剂用于由乙烯制造环氧乙烷,其至少包括银 (Ag)、锂 (Li)、铯 (Cs)、铼 (Re) 和载体;其中,
作为所述载体,使用的是比表面积为 $0.6 \sim 3.0\text{m}^2/\text{g}$ 的载体,
相对于载体重量, Li 含量为 $400 \sim 1000\text{ppm}$ 。
2. 权利要求 1 的环氧乙烷制造用催化剂,其中,作为前处理,使载体负载锂 (Li),然后再将 Ag、Cs 和 Re 负载在该载体上,从而得到该催化剂。
3. 权利要求 1 或 2 的催化剂,其中,银含量占催化剂总重量的 $5 \sim 40$ 重量%。
4. 一种催化剂的制造方法,该方法是至少包括银 (Ag)、锂 (Li)、铯 (Cs)、铼 (Re) 和载体的权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的催化剂的制造方法,其中,所述 Ag 的负载操作分 2 次以上进行,催化剂中含有的至少一部分量的 Cs 和 Re 是在 Ag 的最后的负载操作时负载的。
5. 一种环氧乙烷的制造方法,其中,在权利要求 1 ~ 3 中任一项所述催化剂的存在下,对乙烯进行氧化。

环氧乙烷制造用催化剂及其制造方法、以及环氧乙烷的制造方法

[0001] 本申请是申请日为 2007 年 3 月 30 日、申请号为 200780001737.3、发明名称为“环氧乙烷制造用催化剂及其制造方法、以及环氧乙烷的制造方法”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及环氧乙烷制造用催化剂及其制造方法、以及环氧乙烷的制造方法。

背景技术

[0003] 用于从乙烯制造环氧乙烷的催化剂的主要成分是银 (Ag), 银负载在载体上。工业上, 对于作为催化剂主成分的 Ag 添加碱金属、铯 (Cs) 等元素作为助催化剂, 以提高催化剂性能 (专利文献 1)。

[0004] 关于碱金属的作用效果, 报道了如下效果: 存在于载体上、中和载体的酸电离常数的效果, 或者存在于 Ag 表面来调整 Ag 的催化作用的效果; 但详细情况尚不清楚。另一方面, 关于 Cs, 其在催化剂中的存在位点、作为助催化剂的作用机制尚不明确, 但其必须与碱金属共存才能作为助催化剂发挥作用 (专利文献 2)。

[0005] 载体一般是以 α -氧化铝为主成分, α -氧化铝是对原料粉末、粘合剂、气孔形成剂的混合物进行烧结而制造的。这样制造的载体通常含有硅 (Si)、钠 (Na) 等杂质作为杂质, 其中, Si 含量以 SiO_2 换算值计为 0.1 ~ 几十重量%、Na 含量以 Na_2O 换算值计为 0.01 ~ 几个重量%。

[0006] 有报道称: 载体中的 Si、Na 量对于由 Ag、碱金属、载体构成但不含 Cs 的催化剂的性能有很大影响 (专利文献 3 和 4)。因此, 有必要控制 α -氧化铝原料粉末、粘合剂、气孔形成剂中的 Si、Na 量, 来调整载体中的 Si、Na 量。此外, 在含 Cs 催化剂方面, 报道了将 Ag 含量限定为 20 重量%以上的催化剂 (专利文献 5 和 6)。

[0007] 专利文献 1: 特开平 9-150058 号公报

[0008] 专利文献 2: 特开昭 63-126552 号公报

[0009] 专利文献 3: 特开昭 63-116743 号公报

[0010] 专利文献 4: 特开平 1-123629 号公报

[0011] 专利文献 5: 特开平 3-207447 号公报

[0012] 专利文献 6: W02005-097318 号公报

发明内容

[0013] 本发明要解决的课题

[0014] 本发明人等以提供至少包括 Ag、Cs、Re 和载体, 或者至少包括 Ag、Li、Cs、Re 和载体的改进的环氧乙烷制造用催化剂为目标, 进行了深入研究, 结果取得了以下认识。

[0015] (1) 以往, 当催化剂由大表面积载体、Ag、Cs、Re 构成时, 载体中的 Si、Na 成分一般不影响 Re 作为助催化剂的性质。然而, 如果将载体中的 Si 成分与 Na 成分之比限定在一定

范围,竟然意外地能够提高 Re 的助催化作用,获得选择性显著改善的催化剂。

[0016] (2) 通过使用比表面积大的载体并且提高催化剂中的 Li 含量,意外地获得了保持高选择性且催化剂寿命显著改善的催化剂。

[0017] 解决问题的方法

[0018] 基于上述认识从而完成了本发明,本发明包括一组相关联的发明,各发明的要点如下。

[0019] 第 1 发明基于上述的认识 (1),其要点是:一种环氧乙烷制造用催化剂,该催化剂用于由乙烯制造环氧乙烷,其至少包括银 (Ag)、铯 (Cs)、铼 (Re) 和载体;其中,根据需要,在载体上负载碱金属作为前处理,然后再将 Ag、Cs 和 Re 负载在该载体上,从而得到该催化剂,作为所述载体,使用的是比表面积为 $0.6 \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、且 Si 和 Na 的含量的重量比以 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 换算值计为 $2 \sim 50$ 的载体,相对于载体的每 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 的所述比表面积,所述 Re 的含量(以载体为基准)为 $170 \sim 600 \text{ ppm}$,且所述 Cs/Re 的摩尔比为 $0.3 \sim 19$ 。

[0020] 第 2 发明基于上述认识 (1) 并进行更深入研究的结果,其要点是:一种环氧乙烷制造用催化剂,其用于由乙烯制造环氧乙烷,其至少包括银 (Ag)、铯 (Cs)、铼 (Re) 和载体;其中,根据需要,在载体上负载碱金属作为前处理,然后再将 Ag、Cs 和 Re 负载在该载体上,从而得到该催化剂,作为所述载体,使用的是比表面积为 $0.6 \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、且存在 $\text{pKa}5.0$ 以下的酸电离常数的载体,相对于载体的每 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 的所述比表面积,所述 Re 的含量(以载体为基准)为 $170 \sim 600 \text{ ppm}$,且所述 Cs/Re 的摩尔比为 $0.3 \sim 19$ 。

[0021] 本发明的其它要点在于:一种催化剂的制造方法,该方法是至少包括银 (Ag)、铯 (Cs)、铼 (Re) 和载体的第 1 发明的催化剂的制造方法,其中,所述 Ag 的负载操作分 2 次以上进行,催化剂中含有的至少一部分量的 Cs 和 Re 是在 Ag 的最后的负载操作时负载的。

[0022] 本发明的其它要点还在于:一种催化剂的制造方法,该方法是至少包括银 (Ag)、铯 (Cs)、铼 (Re) 和载体的第 2 发明的催化剂的制造方法,其中,所述 Ag 的负载操作分 2 次以上进行,催化剂中含有的至少一部分量的 Cs 和 Re 是在 Ag 的最后的负载操作时负载的。

[0023] 本发明的其它要点还在于:一种环氧乙烷的制造方法,其中,在第 1 发明的催化剂的存在下,对乙烯进行氧化。

[0024] 本发明的其它要点还在于:一种环氧乙烷的制造方法,其中,在第 2 发明的催化剂的存在下,对乙烯进行氧化。

[0025] 第 3 发明基于上述认识 (2),其要点是:一种环氧乙烷制造用催化剂,该催化剂用于由乙烯制造环氧乙烷,其至少包括银 (Ag)、锂 (Li)、铯 (Cs)、铼 (Re) 和载体;其中,作为所述载体,使用的是比表面积为 $0.6 \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 的载体,相对于载体重量, Li 含量为 $400 \sim 1000 \text{ ppm}$ 。

[0026] 本发明的其它要点在于:一种催化剂的制造方法,该方法是至少包括银 (Ag)、锂 (Li)、铯 (Cs)、铼 (Re) 和载体的第 3 发明的催化剂的制造方法,其中,所述 Ag 的负载操作分 2 次以上进行,催化剂中含有的至少一部分量的 Cs 和 Re 是在 Ag 的最后的负载操作时负载的。

[0027] 本发明的其它要点还在于:一种环氧乙烷的制造方法,其中,在第 3 发明的催化剂的存在下,对乙烯进行氧化。

[0028] 发明效果

[0029] 根据第 1 发明和第 2 发明,提供至少包括 Ag、Cs、Re 和载体的、特别是选择性得到改善的环氧乙烷制造用催化剂。此外,根据第 3 发明,提供至少包括 Ag、Li、Cs、Re 和载体的、特别是催化剂寿命得到改善的环氧乙烷制造用催化剂。

具体实施方式

[0030] 以下,对本发明进行详细说明。

[0031] < 第 1 发明的催化剂 >

[0032] 第 1 发明的环氧乙烷制造用催化剂至少包括 Ag、Cs、Re 和载体,作为优选方式,还含有 Li。

[0033] 作为上述载体,可以列举出氧化铝、碳化硅、氧化钛、氧化锆、氧化镁等多孔耐火材料,但主成分为 α -氧化铝的材料特别合适。这些多孔耐火材料是对原料粉末、粘合剂、气孔形成剂的混合物进行烧结而制造的,其中含有 Si 成分和 Na 成分作为杂质。Si 含量以 SiO_2 换算值计通常为 0.5 ~ 7.0 重量%,优选为 1.8 ~ 7.0 重量%;Na 含量以 Na_2O 换算值计通常为 0.05 ~ 0.50 重量%,优选为 0.16 ~ 0.45 重量%。上述的 Si 成分和 Na 成分的含量范围是从提高催化剂选择性的角度考虑而确定的值。

[0034] 在第 1 发明中,使用表面积大且 Si 成分与 Na 成分之比在一定范围的载体,即,比表面积为 $0.6 \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、Si 和 Na 的含量的重量比以 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 换算值计为 2 ~ 50 的载体。当使用满足这样条件的载体时,可以提高 Re 的助催化作用,获得选择性显著改善的催化剂。

[0035] 特别是从保持催化剂选择性等催化剂寿命的观点考虑,载体的比表面积优选为 $0.8 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$,更优选为 $1.2 \sim 1.6 \text{ m}^2/\text{g}$;特别是从提高催化剂选择性的观点考虑,Si 和 Na 的含量的重量比 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 换算值) 优选为 6 ~ 27。而且,所述比表面积是采用 B. E. T. 法测定的值。

[0036] 关于催化剂载体用多孔耐火材料特别是 α -氧化铝,比表面积、杂质含量不同的各种等级的制品已经商品化。因此,在第 1 发明中,可以从市售的多孔耐火材料中选择满足上述性质的制品,将其用作载体。此外,载体中的 Si 成分和 Na 成分的含量可以通过用适当浓度的酸水溶液对载体进行清洗来调节。

[0037] 银含量通常占催化剂总重量的 5 ~ 40 重量%,从改善催化剂寿命的效果的观点考虑,优选为 15 ~ 30 重量%。与现有公知的催化剂一样,Cs 含量相对于催化剂总重量通常为 10 ~ 10000ppm,优选为 50 ~ 5000ppm。

[0038] Cs 含量依赖于后述的 Re 含量,必须在 Cs/Re 摩尔比为 0.3 ~ 19 的范围。Cs/Re 摩尔比优选为 1.7 ~ 4.5,更优选为 2.2 ~ 4.5。Cs/Re 摩尔比小于 0.3 或大于 19 时,改善催化剂选择性的效果均不充分。

[0039] 此外,Re 含量依赖于所使用的载体的比表面积,相对于载体的每 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 的所述比表面积(嵌入到催化剂中之前的载体的比表面积),所述 Re 含量为 170 ~ 600ppm,优选为 200 ~ 500ppm,更优选为 250 ~ 450ppm。Re 含量小于 $170 \text{ ppm}/(\text{m}^2/\text{g})$ 或者超过 $600 \text{ ppm}/(\text{m}^2/\text{g})$ 时,改善催化剂选择性的效果不充分。

[0040] 在第 1 发明中,可以根据需要在上述载体上负载碱金属作为前处理。从进一步提高催化剂性能的观点考虑,这种载体前处理是值得推荐的。这里,前处理是指在负载银化合

物之前进行的碱金属的负载处理。作为在前处理中使用的碱金属,通常使用 Li 和 / 或 Cs, 优选使用 Li 和 Cs。而且,上述“Cs/Re 摩尔比”中的 Cs,是指在后处理(负载 Ag、Re 和 Cs 的处理)中负载于催化剂上的 Cs 含量。后处理中负载于催化剂上的 Cs 被认为与 Re 一起存在于 Ag 的表面。

[0041] Li 和 Cs 的用量以前处理后载体中的 Li 或 Cs 含量计通常为 100 ~ 1000ppm。Li 含量优选为 400 ~ 1000ppm,更优选为 550 ~ 1000ppm,特别优选为 585 ~ 1000ppm。Cs 含量优选为 100 ~ 500ppm。当载体中的 Li 和 Cs 含量小于 100ppm 时,改善催化剂寿命的效果不充分;而当其超过 1000ppm 时,效果已不能再提高,因而并不经济。而且,这里使用的 Cs 直接负载于载体上,在这一点上其与上述后处理中的 Cs 是不同的。因为如前所述,后处理中的 Cs 被认为与 Re 一起附着于 Ag 上。

[0042] 在第 1 发明的环氧乙烷制造用催化剂中,从改善催化剂寿命的效果的观点考虑,Li/Re 摩尔比通常为 6 ~ 63,优选为 25 ~ 63,更优选为 35 ~ 63,特别优选为 37 ~ 63;Li/Ag 重量比通常为 0.0007 ~ 0.0073,优选为 0.0029 ~ 0.0073,更优选为 0.0040 ~ 0.0073,特别优选为 0.0043 ~ 0.0073。

[0043] 前述前处理中的碱金属(Li 和 Cs)的负载,可以按照以往公知的方法使用水溶性碱金属化合物进行。作为上述碱金属化合物,例如可以列举出硝酸盐、氢氧化物、卤化物、碳酸盐、碳酸氢盐、草酸盐、羧酸盐等,特别优选碳酸盐。它们可以根据含量以适当浓度的水溶液的形式使用。

[0044] 在前述后处理中,使用如下制得的催化剂含浸液是简便的:在银络合物溶液中溶解水溶性的 Re 化合物和水溶性的 Cs 化合物,并根据需要再溶解水溶性的 Li 化合物。

[0045] 作为用于银络合物溶液的 Ag 化合物,可以列举出氧化银、硝酸银、碳酸银、醋酸银、草酸银等;作为胺,可以列举出氨、吡啶、丁胺等一元胺;乙醇胺等醇胺;乙二胺、1,3-丙二胺等多元胺。作为水溶性的 Re 化合物,可以列举出卤化铼、羟基卤化铼、铼酸盐、过铼酸盐等。作为水溶性的 Cs 化合物,可以列举出与前处理中的相同的化合物,但优选硝酸盐或氢氧化物。催化剂含浸液中的上述各成分的浓度,可以根据各成分的含量适当地确定。

[0046] 作为前处理步骤中的含浸方法,可以列举出将载体浸渍在溶液中的方法,或者向载体喷洒溶液的方法。作为干燥处理,可以列举出如下方法等:含浸处理后,将载体与残余溶液分开,然后减压干燥或者通过加热处理进行干燥。作为加热处理,可以列举出利用空气、氮气等非活性气体或过热水蒸气的方法。加热温度通常为 100 ~ 300℃,优选为 130 ~ 270℃。

[0047] 作为后处理步骤中的含浸方法,可以列举出与上述相同的方法。含浸后的加热处理,应测定 Ag 在载体上析出的必要温度和时间来实施。优选选择下述条件,所述条件使得银以尽量均匀且微细颗粒的形式存在于载体上。加热处理可以使用加热的空气(或氮气等非活性气体)或过热水蒸气来进行。加热温度通常为 130 ~ 300℃,加热时间通常为 5 ~ 30 分钟。

[0048] 采用本发明的催化剂制造方法可以容易地获得 Ag 负载率高的催化剂,例如 Ag 负载率为 15 ~ 30 重量%(以催化剂为基准)的催化剂,其中本发明的催化剂制造方法即下述方法:Ag 的负载操作分 2 次以上进行,催化剂中含有的至少一部分量的 Cs 和 Re 是在 Ag 的最后的负载操作时负载的。从催化性能的观点考虑,优选一半以上量的 Cs 和 Re 是在 Ag

的最后的负载操作时负载的。Ag 的最后的负载操作时负载的 Cs 和 Re 的量更优选为 Cs 和 Re 的量的 3/4 以上,最好为 Cs 和 Re 的量的全部。此外,对于 Cs 和 Re 以外的成分也是一样的。根据本发明的催化剂的制造方法,Cs、Re 等在 Ag 的最后的负载操作时与 Ag 一起负载,而采用在 Ag 的最后的负载操作后,与该操作相独立地进行 Cs、Re 等的负载的方法时,催化剂的性能降低。

[0049] 使用第 1 发明的环氧乙烷制造用催化剂的环氧乙烷制造方法,可以按照公知的条件进行。反应压力通常为 0 ~ 3.5MPaG;反应温度通常为 180 ~ 350℃,优选为 200 ~ 300℃。作为反应原料气的组成,一般使用乙烯 1 ~ 40 容量%与分子态氧 1 ~ 20 容量%的混合气体,此外,一般可以存在一定比例(例如 1 ~ 70 容量%)的稀释剂,例如甲烷、氮气等非活性气体。作为含分子态氧的气体,通常使用空气或工业用氧。另外,向反应原料气中加入例如 0.1 ~ 50ppm 左右的卤化烃作为反应调整剂,这样可以防止催化剂中形成热点,而且可以大幅改善催化剂性能、特别是选择性。

[0050] < 第 2 发明的催化剂 >

[0051] 第 2 发明的环氧乙烷制造用催化剂,用于由乙烯制造环氧乙烷,其至少包括银(Ag)、铯(Cs)、铼(Re)和载体;其中,根据需要,在载体上负载碱金属作为前处理,然后再将 Ag、Cs 和 Re 负载在该载体上,从而得到该催化剂,作为所述载体,使用的是比表面积为 $0.6 \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 且存在 $\text{pKa}5.0$ 以下的酸电离常数的载体,相对于载体的每 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 的所述比表面积,所述 Re 的含量(以载体为基准)为 170 ~ 600ppm,且所述 Cs/Re 的摩尔比为 0.3 ~ 19。即,第 2 发明限定了酸电离常数,来代替第 1 发明中对载体所做的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比的限定,在这一点上,其与第 1 发明不同。而且,与限定 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比的情况相同,通过上述对酸电离常数的限定同样可以提高 Re 的助催化作用。

[0052] 第 2 发明中限定的适当的酸电离常数是指 $\text{pKa}5.0$ 以下的强度,且具有以甲基红为指示剂的显色反应。此外,酸电离常数的强度在 $\text{pKa}3.2$ 以下时,如果是引起弱显色反应程度的量,则不会影响催化剂的选择性,但如果该量增加至引起强显色反应的程度,则会使催化剂的选择性降低,因此并非优选。 $\text{pKa}3.2$ 以下的酸电离常数是指具有以甲基黄为指示剂的显色反应。此外,不优选 $\text{pKa}7.3$ 以上的碱电离常数,这是指用溴百里酚蓝可以呈现显色反应。

[0053] 可以通过基于指示剂法的显色反应容易地判断载体表面的酸碱性(昭和 41 年 4 月 26 日,产业图书株式会社发行,田部浩三和竹下常一著《酸碱催化剂》161 页;昭和 61 年 5 月 1 日,讲谈社发行,催化学会编《催化讲座别卷催化剂实验手册》170 页;昭和 59 年 6 月 25 日,丸善株式会社发行,日本化学会编《化学便览基础篇》第 3 版,II-342 页)。

[0054] 此外,酸电离常数的值可以通过下述方法求出:用正丁胺等碱对通过上述指示剂显色的试样进行滴定。通常,通过目测来判定指示剂显色反应和碱滴定反应的终点是完全可行的。

[0055] < 第 3 发明的催化剂 >

[0056] 第 3 发明的环氧乙烷制造用催化剂至少包括银(Ag)、锂(Li)、铯(Cs)、铼(Re)和载体。在这一点上,其与第 1 发明的优选方式的催化剂是相同的。

[0057] 在第 3 发明中,使用的是比表面积为 $0.6 \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 的载体。在这一点上与第 1 发明中使用的载体相同。第 1 发明中限定的载体中的 Si 成分和 Na 成分之比($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)是

优选条件,而非必要条件。关于载体的其它条件与第 1 发明相同。

[0058] 在第 3 发明中,催化剂的 Li 含量相对于载体重量为 400 ~ 1000ppm。该 Li 含量是第 1 发明中作为优选范围记载的值。第 1 发明中限定的 Cs 和 Re 的含量以及 Cs/Re 摩尔比是优选条件,而非必要条件。关于催化剂成分的其它条件,与第 1 发明相同。此外,第 3 发明的催化剂的制造方法和使用方法也与第 1 发明相同。

[0059] 实施例

[0060] 以下,通过实施例更详细地说明本发明,但本发明只要不脱离其要点,则不受这些实施例的限制。而且,以下各例中使用的物性的测定方法如下所述。此外,“实施例”和“比较例”中的标记“A”表示这些例子与前述第 1 发明相关;而标记“B”表示与前述第 3 发明相关。

[0061] (1) 比表面积:

[0062] 采用 B. E. T. 法测定。氮的吸附在 77K 下进行,采用 BET 1 点法算出比表面积。

[0063] (2) 载体中的 Si 和 Na 含量:

[0064] 将试样粉碎,然后将其压制成型,利用荧光 X 射线分析法进行测定。

[0065] (3) 前处理载体和催化剂中的 Cs、Re 和 Li 含量:

[0066] 用硝酸抽提出上述成分,采用原子吸收法测定 Cs 和 Li,采用 ICP 发光法测定 Re。

[0067] (4) 催化剂中的 Ag 含量:

[0068] 用硝酸抽提出 Ag,采用电位差滴定法进行测定。

[0069] (5) 载体的酸、碱度:

[0070] 如下测定载体的酸、碱度。即,将载体于 120°C 下干燥 3 小时,冷却后,将其添加至干燥的甲苯中。再向其中添加数滴溶于甲苯中的指示剂(0.001 重量%),充分振荡,然后静置。然后,对于每一种指示剂考察是否有显色反应。

[0071] 实施例 1A:

[0072] (1) 载体的酸、碱度的测定:

[0073] 对 α -氧化铝载体(表面积 1.0m²/g、吸水率 35.7 重量%、SiO₂ 3.0 重量%、Na₂O 0.35 重量%、SiO₂/Na₂O 重量比为 9,形状为 8mm ϕ × 8mm 的环状)进行酸碱度的测定。

[0074] 使用 pKa 为 3.2 以下的甲基黄未出现红色的显色反应,而使用 pKa 为 5.0 以下的甲基红则显示出红色的显色反应。此外,使用 pKa 为 7.3 以上的溴百里酚蓝未出现蓝色的显色反应。由以上可知,上述载体具有 3.2 < pKa ≤ 5.0 的酸电离常数,不具有 pKa ≥ 7.3 的碱电离常数。

[0075] (2) 载体的前处理:

[0076] 将 100g 上述 α -氧化铝载体浸渍在溶解有 0.156g 碳酸铯(Cs₂CO₃)和 1.69g 碳酸锂(Li₂CO₃)的 200mL 水溶液中,除去残余的液体,然后将其在 150°C 的过热水蒸气中加热 15 分钟,流速为 2m/秒,从而制备含浸有 Li 和 Cs 成分的载体。载体中的 Li 含量为 500ppm, Cs 含量为 230ppm。表 1 中示出了所使用的载体的物性。

[0077] (3) 银胺络合物溶液的制备:

[0078] 将 322g 硝酸银(AgNO₃)溶于 1.4L 水中,将 192g 草酸钾一水合物(K₂C₂O₄·H₂O)溶于 1.6L 水中,将它们于热水浴中加热至 60°C,并在此过程中将它们缓慢混合,得到白色沉淀草酸银(Ag₂C₂O₄)。通过过滤回收沉淀物,用蒸馏水洗涤,得到含水草酸银(含水量 23.3

重量%)。将 375g 这样获得的含水草酸银缓慢添加到下述溶液中并使之溶解,制备银胺络合物溶液,所述溶液由 103g 乙二胺、28.1g 1,3-丙二胺、和 133g 水构成。

[0079] (4) Ag 催化剂的制备:

[0080] 向 12.7g 上述获得的银胺络合物溶液中加入 0.6mL 硝酸铯 (CsNO_3) 浓度为 5.54 重量%的水溶液、0.6mL 过铼酸铵 (NH_4ReO_4) 浓度为 3.05 重量%的水溶液、2.1mL 水,得到了含浸溶液。对于这样获得的含浸溶液,在旋转蒸发器中于减压条件下将其加热至 40°C ,将其含浸在 30g 含浸有 Li 和 Cs 的 α -氧化铝载体中。然后将该含浸载体在 200°C 的过热水蒸气中加热 15 分钟,流速为 2m/秒,从而得到催化剂。该催化剂中 Ag、Cs、Re、Li 的含量(以载体为基准)分别为 13.6 重量%(以催化剂为基准表示为 12.0 重量%)、980ppm、420ppm、500ppm。

[0081] (5) 乙烯的氧化反应

[0082] 将上述制备的 Ag 催化剂粉碎到 6~10 目,将其中的 3mL 填充到内径 7.5mm 的 SUS 制反应管中,以 GHSV4300 小时⁻¹、压力 0.7MPaG 的条件通过反应气(乙烯 30%、氧气 8.5%、氯乙烯 1.5ppm、二氧化碳 6.0%、余量为氮气),进行反应。调节反应温度,使得单位催化剂体积、单位时间的环氧乙烷产量(STY)为 0.25kg-EO/h·L-cat。随评价时间增加,对环氧乙烷的选择性先升高再降低。表 3 和表 4 示出了催化剂成分和催化性能。而且,对环氧乙烷的选择性是以乙烯为基准表示的。此外,表 3 和表 4 中的“Cs*/Re”的 Cs*/表示在后处理中催化剂所负载的 Cs 含量。此外,催化剂性能的“劣化速度”表示相对于累积环氧乙烷(EO)1000kg-EO/L-cat 的选择性下降,单位为“%/EO1000”。

[0083] 实施例 2A~12A 和比较例 1A~11A

[0084] 按实施例 1A 的方式进行前处理,不同的是:使用具有表 1 和表 2 所示物性的载体,并改变碳酸锂和碳酸铯的量,使得前处理时 Li 和 Cs 的含量如表 3 和表 4 所示。然后,制备与实施例 1A 中的组成相同的“银胺络合物溶液”,但在实施例 1A 的“Ag 催化剂的制备”时,改变硝酸铯和过铼酸铵的浓度,制得 Cs 和 Re 含量如表 3 和表 4 所示的催化剂。而且,任何一种催化剂中的 Ag 含量(以载体为基准)均为 13.6 重量%。然后,使用各种催化剂与实施例 1A 同样地进行乙烯氧化反应。表 3 和表 4 示出了催化剂成分和催化剂性能。

[0085]

[表 1]

	显色反应						
	比表面积 :S A (m ² /g)	Si 含量 (SiO ₂ 换算值) (wt%)	Na 含量 (Na ₂ O换算值) (wt%)	SiO ₂ /Na ₂ O (重量比)	pKa ≤ 3.2	pKa ≤ 5.0	7.3 ≤ pKa
实施例 1A	1.0	3.0	0.35	9	-	++	-
实施例 2A	1.0	3.1	0.26	12	-	++	-
实施例 3A	1.0	5.9	0.23	26	+	++	-
实施例 4A	1.4	5.5	0.38	14	+	++	-
实施例 5A	1.4	2.7	0.38	7	-	++	-
实施例 6A	1.4	5.8	0.25	23	+	+++	-
实施例 7A	1.4	3.7	0.27	14	+	+++	-
实施例 8A	1.4	2.8	0.25	11	+	+++	-
实施例 9A	1.4	3.7	0.27	14	+	+++	-
实施例 10A	1.4	3.1	0.1	31	+	+++	-
实施例 11A	1.4	1.0	0.22	4	-	+	-
实施例 12A	1.4	3.7	0.27	14	+	+++	-

显色反应(-: 无、+: 弱、++: 有、+++: 强)

[0086]

[表 2]

	显色反应						
	比表面积 : S A (m ² /g)	Si 含量 (SiO ₂ 换算值) (wt%)	Na 含量 (Na ₂ O换算值) (wt%)	SiO ₂ /Na ₂ O (重量比)	pKa ≤ 3.2	pKa ≤ 5.0	7.3 ≤ pKa
比较例 1A	1.4	6.1	0.09	68	++	+++	-
比较例 2A	1.4	0.2	0.36	0.6	-	-	-
比较例 3A	1.1	0.1	0.12	0.5	-	+	-
比较例 4A	1.4	3.7	0.27	14	+	+++	-
比较例 5A	1.4	2.8	0.25	11	+	+++	-
比较例 6A	1.4	0.2	0.36	11	-	-	-
比较例 7A	1.4	0.2	0.36	0.6	-	-	-
比较例 8A	1.4	6.1	0.09	0.6	++	+++	-
比较例 9A	1.4	6.1	0.09	68	++	+++	-
比较例 10A	1.4	6.1	0.09	68	++	+++	-
比较例 11A	1.4	6.1	0.09	68	++	+++	-

显色反应(-: 无、+: 弱、++: 有、+++: 强)

[0087]

[表 3]

	催化剂成分(浓度:以载体为基准)										催化剂性能			
	Li (ppm)			Cs (ppm)			Re (ppm)	Re/SA (ppm)/(m ² /g)	Cs*/Re (摩尔比)	总 Li/Re (摩尔比)	总 Li/Ag (重量比)	最高选择性 (%)	反应温度 (°C)	劣化速度
	前处理	后处理	合计	前处理	后处理	合计								
	500	0	500	230	750	980	420	420	2.5	32	0.0037	86.5	249	29
实施例 1A	500	0	500	230	750	980	420	420	2.5	32	0.0037	86.5	249	29
实施例 2A	500	0	500	230	750	980	420	420	2.5	32	0.0037	86.1	256	24
实施例 3A	500	0	500	230	750	980	420	420	2.5	32	0.0037	86.1	259	34
实施例 4A	500	0	500	340	750	1090	420	300	2.5	32	0.0037	86.1	251	24
实施例 5A	500	0	500	340	750	1090	420	300	2.5	32	0.0037	85.9	249	21
实施例 6A	500	0	500	340	750	1090	420	300	2.5	32	0.0037	85.9	249	24
实施例 7A	500	0	500	340	910	1250	320	230	4.0	42	0.0037	85.8	251	-
实施例 8A	500	0	500	340	750	1090	420	300	2.5	32	0.0037	85.7	253	11
实施例 9A	500	0	500	340	750	1090	520	370	2.0	26	0.0037	85.5	251	-
实施例 10A	500	0	500	340	750	1090	420	300	2.5	32	0.0037	85.5	249	20
实施例 11A	500	0	500	340	750	1090	420	300	2.5	32	0.0037	85.4	256	16
实施例 12A	500	0	500	340	600	940	420	300	2.0	32	0.0037	84.7	249	-

[0088]

[表 4]

	催化剂成分(浓度: 以载体为基准)										催化剂性能			
	Li (ppm)		Cs (ppm)			Re (ppm)	Re/SA (ppm)/(m ² /g)	Cs*/Re (摩尔比)	总 Li/Re (摩尔比)	总 Li/Ag (重量比)	最高选择性 (%)	反应温度 (°C)	劣化速度	
	前处理	后处理	合计	前处理	后处理									合计
	后处理	合计	前处理	后处理	合计	前处理	后处理	合计	前处理	后处理	合计	前处理	后处理	合计
比较例 1A	500	0	500	340	750	1090	420	300	2.5	32	0.0037	83.4	251	20
比较例 2A	500	0	500	340	750	1090	420	300	2.5	32	0.0037	80.8	237-251	-
比较例 3A	500	0	500	230	750	980	420	380	2.5	32	0.0037	81.5	265	-
比较例 4A	500	0	500	340	750	1090	210	150	5.0	64	0.0037	81.9	234	-
比较例 5A	500	0	500	340	450	790	0	0	-	-	0.0037	81.6	217	-
比较例 6A	500	0	500	340	750	1090	0	0	-	-	0.0037	81.9	224	-
比较例 7A	500	0	500	340	450	790	0	0	-	-	0.0037	80.8	227	-
比较例 8A	500	0	500	340	750	1090	0	0	-	-	0.0037	79.8	239	-
比较例 9A	500	0	500	340	450	790	0	0	-	-	0.0037	81.3	217	-
比较例 10A	500	0	500	340	750	1090	0	0	-	-	0.0037	81.6	224	-
比较例 11A	500	0	500	340	910	1250	0	0	-	-	0.0037	81.3	232	23

[0089] 由上述的表 1 ~ 表 4 可知：

[0090] (1) 在包含 Ag、Cs、Re 和载体的催化剂中，在满足下述条件的实施例 1A ~ 12A 中，

最高选择性为 84.7 ~ 86.5%，其中，所述条件为：使用的载体的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比为 2 ~ 50（或存在 $\text{pKa}5.0$ 以下的酸电离常数）；相对于每 $1\text{m}^2/\text{g}$ 载体比表面积，Re 的含量（以载体为基准）为 170 ~ 600ppm； Cs^*/Re 摩尔比为 0.3 ~ 19。

[0091] (2) 特别是在使用的载体的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比为 6 ~ 27、 Cs^*/Re 摩尔比为 2.2 ~ 4.5 的实施例 1A ~ 8A 中，最高选择性高达 85.7 ~ 86.5%，可知上述范围是更优选的。

[0092] (3) 与实施例 1A ~ 12A 的情况相比，载体的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比在 2 ~ 50 的范围之外的比较例 1A ~ 3A 中，最高选择性低，为 80.8 ~ 83.4%，由此可知：为了提高催化剂的选择性，载体的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比必须在上述范围内。而且，载体的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比在或不在 2 ~ 50 的范围时，选择性之差用最大值来比较的话为 3.1%，这是非常大的。

[0093] (4) 与实施例 1A ~ 12A 的情况相比，相对于每 $1\text{m}^2/\text{g}$ 载体比表面积的 Re 含量（以载体为基准）不在 170 ~ 600ppm 范围的比较例 4A，其最高选择性低，为 81.9%。由此可知：为了提高催化剂的选择性，Re 含量必须在上述范围内。

[0094] (5) 比较例 5A ~ 11A 表明：对于不含 Re 的催化剂而言，载体的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比对催化剂的选择性基本上没有效果。即，在载体的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比在 2 ~ 50 的范围内（即 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比为 11）的比较例 5A 和 6A 中，对 Cs 含量进行了最优化后的结果是：最高选择性为 81.9%。与此相对，在载体的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比为 0.6 的比较例 7A 和 8A 中，对 Cs 含量进行了最优化后的结果是：最高选择性为 80.8%，而在载体的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比为 68 的比较例 9A ~ 11A 中，对 Cs 含量进行了最优化后的结果是：最高选择性为 81.6%；载体的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比不在 2 ~ 50 的范围内的催化剂的选择性为 80.8 ~ 81.6%。即，载体的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比在或不在 2 ~ 50 的范围时，选择性之差用最大值来比较的话为 0.3%，该值非常小，仅为含 Re 催化剂的 1/10，可知其基本上没有效果。

[0095] 实施例 1B：

[0096] (1) 载体的前处理

[0097] 按与实施例 1A 类似的操作进行，不同的是：使用表面积 $1.4\text{m}^2/\text{g}$ 、吸水率 41.6 重量%、 SiO_2 2.8 重量%、 Na_2O 0.25 重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比为 11、形状为 $8\text{mm}\phi \times 8\text{mm}$ 的环状 α -氧化铝载体，并改变碳酸锂和碳酸铯的量，使得前处理时 Li 和 Cs 的含量如表 6 所示，从而制备了含浸有 Li 和 Cs 成分的载体。载体中的 Li 含量为 600ppm，Cs 含量为 340ppm。表 5 中示出了所使用的载体的物性。

[0098] (2) 银胺络合物溶液的制备：

[0099] 按与实施例 1A 相同的操作进行，制备银胺络合物溶液。

[0100] (3) Ag 催化剂的制备：

[0101] 按与实施例 1A 相同的操作进行，得到催化剂。该催化剂中 Ag、Cs、Re、Li 的含量（以载体为基准）分别为 13.6 重量%（以催化剂为基准表示时为 12.0 重量%）、1090ppm、420ppm、600ppm。

[0102] (4) 乙烯的氧化反应：

[0103] 按与实施例 1A 相同的操作进行反应。表 6 示出了催化剂成分和催化剂性能。表 6 中各项的含义与表 3 和表 4 相同。

[0104] 实施例 2B ~ 6B 和比较例 1B ~ 8B：

[0105] 首先，如实施例 1B 那样获得 Li/Cs 含量如表 6 所示的载体，不同的是：在实施例 1B

的“载体的前处理”中使用具有表 5 所示特性的载体,并改变碳酸锂和碳酸铯的量,使得前处理时 Li 和 Cs 的含量如表 6 所示。然后,制备与实施例 1B 中组成相同的“银胺络合物溶液”,但在实施例 1B 所述的“Ag 催化剂的制备”步骤中,改变硝酸铯和过铼酸铵的浓度,制得 Cs 和 Re 含量如表 6 所示的催化剂。此时,对于后处理中进一步负载 Li 的例子,在“Ag 催化剂的制备”步骤中,添加一定量的硝酸锂 (LiNO_3)。而且,任何一种催化剂中的 Ag 含量(以载体为基准)均为 13.6 重量%。然后,使用各种催化剂与实施例 1B 同样地进行乙烯氧化反应。表 6 中示出了催化剂成分和催化剂性能。

[0106] 实施例 7B:

[0107] 首先,如实施例 1B 那样获得 Li/Cs 含量如表 6 所示的载体,不同的是:在实施例 1B 的“载体的前处理”中使用具有表 5 所示特性的 α -氧化铝载体(吸水率 34.6 重量%),并改变碳酸锂和碳酸铯的量,使得前处理时 Li 和 Cs 的含量如表 6 所示。然后,制备与实施例 1B 中组成相同的“银胺络合物溶液”,按如下要领分 2 次进行了 Ag 的负载操作。

[0108] (第 1 次 Ag 负载操作)

[0109] 向 12.7g 上述获得的银胺络合物溶液中加入 1.3mL 水,得到含浸溶液。对于这样获得的含浸溶液,在旋转蒸发器中于减压条件下将其加热至 40°C ,将其含浸在 30g 含浸有 Li 和 Cs 的 α -氧化铝载体中。然后将该含浸载体在 200°C 的过热水蒸气中加热 15 分钟,流速为 2m/秒。

[0110] (第 2 次 Ag 负载操作)

[0111] 向 12.7g 上述获得的银胺络合物溶液中加入 0.5mL 硝酸铯 (CsNO_3) 浓度为 9.97 重量%的水溶液、0.5mL 过铼酸铵 (NH_4ReO_4) 浓度为 5.75 重量%的水溶液、0.2mL 硝酸锂 (LiNO_3) 浓度为 10.1 重量%的水溶液以及 0.2mL 水,得到含浸溶液。对于这样获得的含浸溶液,在旋转蒸发器中于减压条件下将其加热至 40°C ,将其含浸在完成了第 1 次 Ag 负载操作的上述载体中。然后将该含浸载体在 200°C 的过热水蒸气中加热 15 分钟,流速为 2m/秒,从而得到催化剂。该催化剂中 Ag、Cs、Re、Li 的含量(以载体为基准)分别为 26.2 重量%(以催化剂为基准表示时为 20.8 重量%)、1500ppm、530ppm、660ppm。使用该催化剂与实施例 1B 同样地进行乙烯氧化反应。表 6 中示出了催化剂成分和催化剂性能。

[0112] [表 5]

	载体			
	比表面积 :SA (m ² /g)	Si 含量 (SiO ₂ 换算值) (wt%)	Na 含量 (Na ₂ O换算值) (wt%)	SiO ₂ /Na ₂ O (重量比)
实施例 1B	1.4	2.8	0.25	11
实施例 2B	1.4	2.8	0.25	11
实施例 3B	1.4	2.8	0.25	11
实施例 4B	1.4	2.8	0.25	11
实施例 5B	1.4	2.8	0.25	11
实施例 6B	1.0	3.1	0.26	12
实施例 7B	1.4	3.7	0.27	14
比较例 1B	1.4	2.8	0.25	11
比较例 2B	1.4	2.8	0.25	11
比较例 3B	1.4	2.8	0.25	11
比较例 4B	1.4	2.8	0.25	11
比较例 5B	1.4	2.8	0.25	11
比较例 6B	1.4	2.8	0.25	11
比较例 7B	1.0	3.1	0.26	12
比较例 8B	1.0	3.1	0.26	12

[0113]

[0114]

[表 6]

	催化剂成分的浓度(以载体为基准)											催化剂性能			
	Li (ppm)			Cs (ppm)				Re (ppm)	Re/SA (ppm)/(m ² /g)	Cs*/Re (摩尔比)	总 Li/Re (摩尔比)	总 Li/Ag (重量比)	最高选择性 (%)	反应温度 (°C)	劣化速度
	前处理	后处理	合计	前处理	后处理	合计									
	前处理	后处理	合计	前处理	后处理	合计	Re	Re/SA	Cs*/Re	总 Li/Re	总 Li/Ag	最高选择性	反应温度	劣化速度	
实施例 1B	600	0	600	340	750	1090	420	300	2.5	38	0.0044	86.2	244	4.8	
实施例 2B	500	60	560	340	750	1090	420	300	2.5	36	0.0041	85.3	250	8.7	
实施例 3B	500	170	670	340	750	1090	420	300	2.5	43	0.0049	85.4	243	9.1	
实施例 4B	500	230	730	340	750	1090	420	300	2.5	47	0.0054	86.0	248	8.5	
实施例 5B	500	0	500	340	750	1090	420	300	2.5	32	0.0037	85.5	247	11.0	
实施例 6B	500	0	500	230	750	980	420	420	2.5	32	0.0037	86.1	256	24.0	
实施例 7B**	570	90	660	350	1150	1500	530	380	3.0	33	0.0025	86.3	228	2.5	
比较例 1B	0	60	60	340	750	1090	420	300	2.5	4	0.0004	84.0	256	33.0	
比较例 2B	0	170	170	340	750	1090	420	300	2.5	11	0.0012	83.4	257	80.0	
比较例 3B	500	0	500	340	450	790	0	-	-	-	0.0037	81.4	219	4.0	
比较例 4B	500	0	500	340	750	1090	0	-	-	-	0.0037	81.7	228	-	
比较例 5B	600	0	600	340	450	790	0	-	-	-	0.0044	81.3	217	-	
比较例 6B	600	0	600	340	750	1090	0	-	-	-	0.0044	81.5	227	-	
比较例 7B	500	0	500	230	450	680	0	-	-	-	0.0037	81.6	229	-	
比较例 8B	600	0	600	230	450	680	0	-	-	-	0.0044	81.6	228	-	

(**): 以催化剂为基准, Ag 含量: 20.8 重量%

[0115] 由上述的表 5 和表 6 可知:

[0116] (1) 在包含 Ag、Li、Cs、Re 的载体中, 在 Li 含量(以载体为基准)合计在 400 ~

1000ppm 范围内的实施例 1B ~ 6B 中,最高选择性为 85.3 ~ 86.2%、劣化速度为 4.8 ~ 24.0。与此相对,在 Li 含量不在上述范围内的比较例 1B 和 2B 中,最高选择性为 83.4 ~ 84.0%、劣化速度为 33.0 ~ 80.0,选择性下降了 2.1%、劣化速度达到 6.9 倍。即,由此可知:将 Li 含量限定在上述范围内,可以稳定催化剂寿命。

[0117] (2) 特别是在 Li 含量(以载体为基准)合计在 550 ~ 1000ppm 范围内的实施例 1B ~ 4B 中,最高选择性为 85.3 ~ 86.2%、劣化速度为 4.8 ~ 9.1。与此相对,在 Li 含量不在上述范围内的比较例 5B 和 6B 中,最高选择性为 85.5 ~ 86.1%、劣化速度为 11.0 ~ 24.0,劣化速度达到 2.3 倍。即,由此可知:将 Li 含量限定在上述范围内,可以稳定催化剂寿命。

[0118] (3) 此外,对于实施例 1B ~ 5B 与比较例 3B ~ 6B、或者实施例 6B 与比较例 7B、8B,如表 5 所示,在催化剂中使用的载体相同,而且 Li 含量合计均在 400 ~ 1000ppm 的范围内,其不同在于是否含有 Re。前者的选择性分别为 85.3 ~ 86.2%和 81.3 ~ 81.7%,后者的选择性分别为 86.1%和 81.6%,可知含 Re 催化剂的选择性高。即,由此可知:当使用比表面积为 0.6 ~ 3.0m²/g 的载体、且锂含量相对于催化剂总重量为 400 ~ 1000ppm 时,Re 的添加对于提高催化剂的选择性是有效的。

[0119] (4) 在分 2 次进行 Ag 负载操作从而提高了 Ag 负载率的实施例 7B 中,催化剂劣化速度为 2.5,催化寿命显著改善。