



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

B01J 23/66 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

B01J 37/10 (2006.01)

C07D 301/10 (2006.01)

C07C 29/10 (2006.01)

C07C 213/04 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004128458/04, 25.02.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.02.2003(30) Конвенционный приоритет:
25.02.2002 US 60/360,060

(43) Дата публикации заявки: 10.04.2005

(45) Опубликовано: 27.12.2008 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 4908343 A, 13.03.1990. EP 0480538
A, 15.04.1992. RU 2126296 C1, 20.02.1999. WO
9740932 A, 06.11.1997. US 4845296 A,
04.07.1989. US 5063195 A, 05.11.1991. US
4761394 A, 02.08.1988.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
27.09.2004(86) Заявка РСТ:
US 03/05902 (25.02.2003)(87) Публикация РСТ:
WO 03/072246 (04.09.2003)Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

ЛОКМЕЙЕР Джон Роберт (US),
ЙЕТС Рэндалл Клейтон (US),
ШИМАНСКИ Томас (US),
РЕМУС Дональд Джеймс (US),
ГЕРДЕС Уилльям Херман (US)

(73) Патентообладатель(и):

ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ МААТСХАППИЙ
Б.В. (NL)

(54) КАТАЛИЗАТОР И СПОСОБ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к катализатору для
эпоксидирования олефинов. Описан катализатор,
который содержит носитель и серебро, нанесенное
на носитель, в количестве по меньшей мере 10 г/кг
по отношению к массе катализатора, где носитель
имеет удельную площадь поверхности по меньшей
мере 1,4 м²/г и такое распределение пор по
размеру, что поры с диаметрами в интервале от 0,2

до 10 мкм составляют более 85% общего объема
пор, и такие поры вместе образуют объем пор по
меньшей мере 0,27 мл/г по отношению к массе
носителя; способ получения катализатора и способ
эпоксидирования олефина, включающий
взаимодействие олефина с кислородом в
присутствии указанного катализатора. Технический
результат - высокая активность и селективность
катализатора. 5 н. и 16 з.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

B01J 23/66 (2006.01)**B01J 35/10** (2006.01)**B01J 37/10** (2006.01)**C07D 301/10** (2006.01)**C07C 29/10** (2006.01)**C07C 213/04** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2004128458/04**, **25.02.2003**(24) Effective date for property rights: **25.02.2003**(30) Priority:
25.02.2002 US 60/360,060(43) Application published: **10.04.2005**(45) Date of publication: **27.12.2008 Bull. 36**(85) Commencement of national phase: **27.09.2004**(86) PCT application:
US 03/05902 (25.02.2003)(87) PCT publication:
WO 03/072246 (04.09.2003)

Mail address:
129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj

(72) Inventor(s):

LOKMEJER Dzhon Robert (US),
JETS Rehndall Klejton (US),
SHIMANSKI Tomas (US),
REMUS Donal'd Dzhejms (US),
GERDES Uill'jam Kherman (US)

(73) Proprietor(s):

SHell INTERNEhShNL RISERCh MAATSKhAPPIJ
B.V. (NL)

(54) **CATALYST AND METHOD OF ITS APPLICATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: catalyst contains carrier and silver, applied on carrier, in amount of at least, 10 g/kg with respect to catalyst weight, where carrier has specific surface area of at least 1.4 m²/g and such pore distribution by size, that pores with diameter in interval from 0.2 to

10 mcm constitute more than 85% of general pore volume, and such pores together form pore volume of at least 0.27 ml/g with respect to carrier weight; method of catalyst obtaining and method of olefin epoxidation, which includes interaction of olefin with oxygen in presence of said catalyst.

EFFECT: high activity and selectivity of catalyst.

21 cl, 2 tbl, ex

Предпосылки создания изобретения

Настоящее изобретение относится к катализатору и к применению катализатора в эпоксидировании олефинов.

В эпоксидировании олефинов характеристики катализатора могут быть оценены на основе селективности, активности и стабильности работы. Селективность представляет собой процентное содержание превращенного олефина, дающего требуемый олефиноксид. Так как катализатор стареет, процентное содержание превращенного олефина обычно снижается со временем, и для поддержания постоянного уровня получения олефиноксида температура реакции увеличивается. Однако это отрицательно влияет на селективность превращения в требуемый олефиноксид. Кроме того, используемое оборудование может выдерживать температуры только до некоторого уровня, так что необходимо прекращать реакцию, когда температура реакции будет достигать уровня, неприемлемого для реактора. Таким образом, чем дольше селективность может поддерживаться на высоком уровне, и эпоксидирование может проводиться при приемлемо низкой температуре, тем дольше загрузка катализатора может содержаться в реакторе, и тем больше получается продукта. Довольно умеренные улучшения в поддержании селективности в течение длительных периодов времени дают очень большие дивиденды в плане эффективности способа.

Катализаторы эпоксидирования олефинов содержат компонент серебра обычно с одним или более других элементов, соосажденных с ним на носителе. Носители обычно получают из термостойкого оксида, такого как α -глинозем, и было установлено, что в общем случае высокая чистота коррелирует с лучшими свойствами. Однако также было установлено, например, что присутствие незначительных количеств примесей в носителе, таких как щелочные металлы и некоторые формы диоксида кремния, имеет полезный эффект.

Интуитивно можно также считать, что чем больше площадь поверхности носителя, тем больше площадь, доступная для отложения серебра, и поэтому более эффективно серебро, нанесенное на него. Однако установлено, что обычно этого не происходит, и в современных катализаторах имеется тенденция использовать носитель с удельной площадью поверхности менее $1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Краткое описание изобретения

Настоящее изобретение показывает, что картина относительно площади поверхности носителя является значительно более усложненной, чем было сначала определено, так как было установлено, что природа пористости носителя, в частности, распределение пор по размеру и объем пор, обеспечиваемый порами, которые имеют размер пор в определенном интервале, играют значительную роль. На основании этого можно получить катализаторы эпоксидирования олефинов с превосходной активностью, селективностью и необычайно длительным сохранением активности и уровня стабильности. Носители, имеющие предпочтительное распределение пор по размеру, могут быть получены из состоящих из частиц материалов, частицы которых имеют специальные размеры.

Настоящее изобретение относится к катализатору, который содержит носитель и серебро, нанесенное на носитель, где носитель имеет удельную площадь поверхности по меньшей мере $1 \text{ м}^2/\text{г}$ и такое распределение пор по размеру, что поры с диаметрами в интервале от 0,2 до 10 мкм составляют более 80% общего объема пор, и такие поры вместе обеспечивают объем пор не менее 0,27 мл/г по отношению к массе носителя.

Настоящее изобретение относится также к способу получения катализатора, включающему:

а) выбор носителя, который имеет удельную площадь поверхности не менее $1 \text{ м}^2/\text{г}$ и такое распределение пор по размеру, что поры с диаметром в интервале от 2 до 10 мкм составляют более 80% общего объема пор, и такие поры вместе обеспечивают объем пор по меньшей мере 0,27 мл/г по отношению к массе носителя; и

б) нанесение серебра на носитель.

Настоящее изобретение также относится к способу получения катализатора, включающему нанесение серебра на носитель, где носитель получен способом, который

включает образование смеси, содержащей:

а) от 50 до 90 мас.% первого состоящего из частиц α -оксида алюминия в котором средний размер частиц (d_{50}) от более 10 до 100 мкм; и

5 б) от 10 до 50 мас.% второго состоящего из частиц α -оксида алюминия, имеющего 0.50 от 1 до 10 мкм; где мас.% относится к общей массе α -оксида алюминия в смеси; и обжиг смеси с формованием носителя. В варианте, среди прочего, смесь может быть формована в формованные тела, и формованные тела обжигают с формованием носителя. Когда формованные тела формуют экструзией, может быть желательно ввести в смесь традиционные выгораемые материалы и/или экструзионные добавки и водную жидкость, например воду.

10 Кроме того, настоящее изобретение относится к способу эпоксидирования олефинов, включающему взаимодействие олефина с кислородом в присутствии катализатора, который содержит носитель и серебро, нанесенное на носитель, причем носитель имеет удельную площадь поверхности по меньшей мере $1 \text{ м}^2/\text{г}$ и такое распределение пор по 15 размеру, что поры с диаметрами в интервале от 0,2 до 10 мкм составляют более 80% общего объема пор, и такие поры вместе обеспечивают размер пор по меньшей мере 0,27 мл/г по отношению к общей массе носителя.

Настоящее изобретение также предусматривает способ эпоксидирования олефинов, включающий взаимодействие олефина с кислородом в присутствии катализатора, который 20 получен способом, предусматривающим нанесение серебра на носитель, где носитель получен способом, включающим образование смеси, содержащей: а) от 50 до 90 мас.% первого состоящего из частиц α -глинозема, имеющего средний размер частиц (d_{50}) от более 10 до 100 мкм; и б) от 10 до 50 мас.% второго состоящего из частиц α -глинозема, имеющего d_{50} от 1 до 10 мкм;

25 где мас.% относится к общей массе α -глинозема в смеси; и обжиг смеси с формованием носителя. В варианте, среди прочего, смесь может быть сформована в формованные тела, и формованные тела обжигают с формованием носителя. Когда формованные тела формуют экструзией, может быть желательно ввести в смесь традиционные выгораемые материалы и/или экструзионные добавки и водную жидкость, например воду.

30 Настоящее изобретение также относится к способу применения олефиноксида для получения 1,2-диола, простого эфира 1,2-диола или алифатического аминспирта, содержащему превращение олефиноксида в 1,2-диол, простой эфир 1,2-диола или алифатический аминспирт, где олефиноксид получен способом эпоксидирования олефина в соответствии с данным изобретением.

35 В соответствии с описанием данного изобретения при максимизации числа пор, имеющих диаметр в интервале 0,2-10 мкм, особенно, при минимизации числа пор, имеющих диаметр более 10 мкм, катализатор имеет преимущество над катализаторами, которые получают с носителями, которые имеют значительное число пор, имеющих диаметр более 10 мкм.

40 Подробное описание изобретения

Термин "удельная площадь поверхности", как использовано здесь, относится к площади поверхности, определяемой методом БЭТ (BET) (Брунауэра-Эммета-Теллера), как описано в Journal of the American Chemical Society, 60 (1938), pp. 309-316.

45 Как использовано здесь, водопоглощение определяется в соответствии с ASTM C393, и водопоглощение выражается как масса воды, которая может поглощаться порами носителя, по отношению к массе носителя.

Распределение пор по размеру может быть определено традиционным устройством определения проникновения ртути, в котором жидкую ртуть нагнетают в поры носителя. Более высокое давление требуется для нагнетания ртути в более мелкие поры, и 50 измерение приращений давления соответствует приращениям объема в порах, в которые проникла ртуть, и отсюда размеру пор в объеме приращения. Как использовано здесь, распределение пор по размеру и объем пор определяются при проникновении ртути при давлении $3,0 \times 10^8 \text{ Па}$ с использованием прибора Micromeritics Autopore, модель 9200

(угол смачивания 130° , ртуть с поверхностным натяжением $0,473 \text{ Н/м}$, и коррекция приложенного сжатия ртути).

Средний размер пор, обозначенный здесь как " d_{50} ", определяется прибором измерения размера частиц Horiba LA900 и представляет собой диаметр частицы, при котором имеются
 5 равные сферические эквивалентные объемы частиц больше и частиц меньше, чем установленный средний размер частиц. Метод включает диспергирование частиц ультразвуковой обработкой, таким образом, разрушая вторичные частицы до первичных частиц. Указанная обработка ультразвуком продолжается до тех пор, пока не отмечается
 10 отсутствие дополнительного изменения значения d_{50} , что обычно требует 5 мин обработки ультразвуком при использовании прибора определения размера частиц Horiba LA900.

Как использовано здесь, объем пор (мл/г), удельная площадь поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$) и водопоглощение (г/г) определяются по отношению к массе носителя, если не указано иное.

Обычно распределение пор по размеру является таким, что поры с диаметрами менее
 15 $0,2 \text{ мкм}$ составляют менее 10% общего объема пор. Обычно распределение пор по размеру является таким, что поры с диаметрами более 10 мкм составляют менее 20%, в частности менее 15%, общего объема пор. Предпочтительно, распределение пор по размеру является таким, что поры с диаметрами в интервале от $0,2$ до 10 мкм составляют более 80%, более предпочтительно, более 85%, наиболее предпочтительно, более 90%, общего
 20 объема пор; поры с диаметрами более 10 мкм составляют менее 12%, в частности, менее 10%, более предпочтительно, менее 5%, общего объема пор; и поры с диаметрами менее $0,2 \text{ мкм}$ составляют менее 7%, в частности, самое большое 5%, и более предпочтительно, самое большое 4%, общего объема пор.

Часто распределение пор по размеру является таким, что поры с диаметрами в
 25 интервале от $0,2$ до 10 мкм составляют менее 99,9%, более часто, менее 99%, общего объема пор; поры с диаметрами более 10 мкм составляют более $0,1\%$, более часто, более $0,5\%$ общего объема пор; и поры с диаметрами менее $0,2 \text{ мкм}$ составляют более $0,1\%$, более часто, более $0,5\%$, общего объема пор.

Обычно поры с диаметрами в интервале от $0,2$ до 10 мкм обеспечивают объем пор не
 30 менее $0,28 \text{ мл/г}$, в частности, по меньшей мере $0,3 \text{ мл/г}$, более предпочтительно, по меньшей мере $0,35 \text{ мл/г}$. Обычно поры с диаметрами в интервале от $0,2$ до 10 мкм обеспечивают объем пор самое большое $0,8 \text{ мл/г}$, обычно самое большое $0,7 \text{ мл/г}$, в частности, самое большое $0,6 \text{ мл/г}$, более предпочтительно, самое большое $0,56 \text{ мл/г}$. В предпочтительном варианте поры с диаметрами в интервале от $0,2$ до 10 мкм
 35 обеспечивают объем пор в интервале от $0,35$ до $0,45 \text{ мл/г}$.

Общий объем пор носителя может варьироваться в широких пределах. Обычно общий объем пор составляет не менее $0,28 \text{ мл/г}$, в частности, не менее $0,30 \text{ мл/г}$, более предпочтительно, не менее $0,35 \text{ мл/г}$. Обычно общий объем пор составляет самое большое $0,8 \text{ мл/г}$, и, более обычно, он составляет самое большое $0,7 \text{ мл/г}$, в частности, самое
 40 большое $0,6 \text{ мл/г}$, более предпочтительно, самое большое $0,56 \text{ мл/г}$. В предпочтительном варианте общий объем пор носителя находится в интервале от $0,35$ до $0,45 \text{ мл/г}$.

Удельная площадь поверхности носителя составляет по меньшей мере $1 \text{ м}^2/\text{г}$. Обычно удельная площадь поверхности составляет самое большое $2,9 \text{ м}^2/\text{г}$. Предпочтительно, удельная площадь поверхности находится в интервале от 1 до $2,6 \text{ м}^2/\text{г}$, более
 45 предпочтительно, от $1,4$ до $2,6 \text{ м}^2/\text{г}$, наиболее предпочтительно, от $1,6$ до $2,2 \text{ м}^2/\text{г}$, например, от $1,6$ до $2,0 \text{ м}^2/\text{г}$ или от $1,8$ до $2,2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Водопоглощение носителя составляет обычно по меньшей мере $0,3 \text{ г/г}$, чаще, по меньшей мере $0,35 \text{ г/г}$. Часто водопоглощение составляет самое большое $0,8 \text{ г/г}$, более
 50 часто, самое большое $0,7 \text{ г/г}$ или самое большое $0,55 \text{ г/г}$. Предпочтительно, водопоглощение носителя находится в интервале от $0,035$ до $0,7 \text{ г/г}$, например, $0,39 \text{ г/г}$ или $0,41 \text{ г/г}$, или любое значение в интервале от $0,35$ до $0,55 \text{ г/г}$, в частности, $0,38$ - $0,5 \text{ г/г}$ или $0,40$ - $0,55 \text{ г/г}$ или $0,48$ - $0,55 \text{ г/г}$. Более высокое водопоглощение и более высокий общий объем пор являются предпочтительными с точки зрения более

эффективного нанесения серебра и других элементов (если вообще требуется) на носитель пропиткой. Однако при более высоком водопоглощении и более высоком общем объеме пор носитель или выполненный с ним катализатор могут иметь более низкую прочность на раздавливание.

5 Носитель может быть выполнен на основе широкого ряда материалов. Такими материалами могут быть природные или искусственные неорганические материалы, и они могут включать огнеупорные материалы, карбид кремния, глины, цеолиты, древесный уголь и карбонаты щелочноземельных металлов, например, карбонат кальция.

Предпочтительными являются огнеупорные материалы, такие как оксид алюминия, оксид магнезии, диоксид циркония и диоксид кремния. Наиболее предпочтительным материалом является α -глинозем. Обычно носитель содержит по меньшей мере 85 мас.%, более обычно, 90 мас.%, в частности, 95 мас.%, α -оксида кремния, часто, до 99,9 мас.% α -оксида кремния.

15 Носители обычно могут быть получены обжигом мелкодисперсных минеральных компонентов при повышенных температурах до тех пор, пока частицы не спекаются вместе. В общем случае обжиг продолжается до тех пор, пока частицы не соединяются вместе либо при образовании узлов соединения от любого дополнительного соединительного материала, либо спеканием, но, предпочтительно, не в точке, в которой водопоглощение носителя снижается.

20 Водопоглощение носителя может подходяще регулироваться при использовании так называемых выгораемых материалов, и, предпочтительно, использовать выгораемый материал при осуществлении данного изобретения. Выгораемые материалы хорошо известны в технике (см., например, FFY Wang (Ed.), "Treatise on Materials Science and Technology", volume 9 (New York, 1976), pp.79-81 или J.S. Reed, "Introduction to the Principles of Ceramic Processing", (New York, 1988), стр.152 и следующие). Выгораемые материалы могут также использоваться для обеспечения сохранности структуры в процессе сырой, т.е. неотожженной, фазы получения носителя, например, фазы, в которой формируются формованные тела, например, экструзией. Выгораемые материалы удаляются в процессе обжига. Использование выгораемых материалов также обеспечивает более полное спекание без слишком большого снижения водопоглощения носителя. 30 Выгораемыми материалами обычно являются окончательно разделенные органические материалы, которые улетучиваются или сгорают, оставляя насколько можно небольшой остаток. Выбор выгораемого материала не рассматривается не является критичным для данного изобретения. Выгораемые материалы могут быть выбраны из группы из углеводов, 35 гамов, муки, протеинов, лигнинов, смол, восков, спиртов и сложных эфиров.

Также является общепринятым использовать связующий материал, т.е. материал, который снижает длительность времени спекания, используемого для соединения частиц вместе, и, предпочтительно, использовать такой связующий материал при осуществлении данного изобретения. Является также преимуществом то, что связующий материал также 40 образует покрытие на, по меньшей мере, части поверхности носителя, что делает поверхность носителя более восприимчивой. Подходящие связующие материалы рассмотрены далее.

Было установлено, что подходяще глиноземные носители для использования в данном изобретении могут быть получены способом, который включает образование смеси, 45 содержащей:

а) от 50 до 90 мас.% первого состоящего из частиц α -оксида алюминия, имеющего d_{50} от более 10 до 100 мкм, в частности, от 11 до 60 мкм, более предпочтительно, от 12 до 40 мкм;

50 б) от 10 до 50 мас.% второго состоящего из частиц α -оксида алюминия, имеющего d_{50} от 1 до 10 мкм, в частности, от 2 до 6 мкм; и, предпочтительно, в дополнение

с) связующий материал;

где мас.% относится к общей массе α -оксида алюминия в смеси; и затем формование смеси в формованные тела, и обжиг формованных тел обычно при температуре от 1250 до

1500°C с формованием носителя.

Настоящий способ получения глиноземных носителей также хорошо подходит для получения носителей для использования в данном изобретении с точки зрения тщательной подгонки крупных и мелких частиц α -оксида алюминия компонентов. Мелкодисперсный глинозем легко коммерчески доступен, или он может быть легко получен, например, 5 измельчением более грубых материалов и рассевом. В варианте более мелкие частицы могут быть получены из более крупных частиц измельчением, и измельченные и неизмельченные частицы затем комбинируются. В другом варианте желаемая смесь крупных и мелких частиц может быть получена измельчением относительно крупных 10 частиц в такой степени, что смесь частиц имеет желаемое бимодальное распределение частиц по размеру.

Обычно первый мелкодисперсный α -глинозем используется в количестве от 65 до 75 мас.% по отношению к общей массе α -глинозема в смеси. Обычно второй мелкодисперсный α -оксида алюминия используется в количестве от 25 до 35 мас.% по 15 отношению к общей массе α -оксида алюминия в смеси.

В частности, когда носителем является носитель из α -оксида алюминия носитель, в частности, содержащий не менее 80 мас.%, 90 мас.% или 95 мас.% α -оксида алюминия, предпочтительно, связующий материал основан на содержащей диоксид кремния композиции, содержащей ингибитор кристаллизации, ингибирующий образование 20 кристаллических содержащих диоксид кремния композиций. Также, предпочтительно, связующий материал обеспечивает нанесение некристаллического соединения, содержащего диоксид кремния, на поверхность носителя.

Обычно композиции, содержащие диоксид кремния, для использования в качестве связующего материала содержат соединение аморфного диоксида кремния, которым 25 может быть, например, золь кремнекислоты, осажденный диоксид кремния, аморфный диоксид кремния или аморфный силикат щелочного металла или алюмосиликат. Обычно композиции, содержащие диоксид кремния, для использования в качестве связующего материала могут также содержать гидратированный оксид алюминия. Ингибитором кристаллизации, который наиболее традиционно вводится, является соединение 30 щелочного металла, в частности, водорастворимая соль, такая как натриевая или калиевая соль.

Подходящий связующий материал может содержать смесь бемита, силиката аммония или золя кремнекислоты и водорастворимой натриевой соли. Подобные эффекты могут 35 быть достигнуты введением традиционных керамических связующих, входящих в рецептуры с содержанием алюмосиликатов и компонента щелочного металла.

Когда носителем является носитель из α -оксида алюминия носитель, более предпочтительно, содержащий по меньшей мере 80 мас.%, 90 мас.% или 95 мас.% α -оксида алюминия, предпочтительно, связующий материал основан на:

40 а) от 1 до 10 мас.%, в частности, 2-5 мас.%, гидрата оксида алюминия, рассчитанного как оксид алюминия по отношению к массе α -оксида алюминия;

б) от 0,1 до 1 мас.%, в частности, 0,2-0,8 мас.%, соединения аморфного диоксида кремния, как определено ранее, рассчитанного как оксид кремния по отношению к массе α -оксида алюминия;

45 в) от 0,01-0,5 мас.%, в частности, 0,05-0,3 мас.%, соединения щелочного металла, рассчитанного как оксид щелочного металла по отношению к массе α -оксида алюминия.

В предпочтительном варианте глиноземный носитель имеет содержание глинозема не менее 95 мас.% и может быть получен способом, который содержит образование смеси, содержащей:

50 а) от 65 до 75 мас.% по отношению к общей массе α -оксида алюминия в смеси первого состоящего из частиц α -оксида алюминия, имеющего d_{50} от 10 до 60 мкм, в частности от 12 до 40 мкм;

б) от 25 до 35 мас.% по отношению к общей массе α -оксида алюминия в смеси второго

мелкодисперсного α -глинозема, имеющего d_{50} от 2 до 6 мкм;

с) от 2 до 5 мас.% гидрата оксида алюминия, рассчитанного как оксид алюминия, по отношению к общей массе α -оксида алюминия в смеси;

d) от 0,2 до 0,8 мас.% соединения аморфного диоксида кремния, как определено ранее, рассчитанного как оксид кремния, по отношению к общей массе α -оксида алюминия в смеси; и

е) от 0,05 до 0,3 мас.% соединения щелочного металла, рассчитанного как оксид щелочного металла, по отношению к общей массе α -оксида алюминия в смеси;

и затем формование смеси в формованные тела и обжиг формованных тел при температуре от 1250 до 1500°C с формованием носителя.

В предпочтительном варианте гидратом оксида алюминия является бемит, хотя также могут использоваться гиббсит, байерит или диаспор.

Подходящими щелочными металлами являются, например, литий, натрий и калий или их комбинация. Подходящими соединениями щелочных металлов являются, например, карбонаты щелочных металлов, ацетаты щелочных металлов, формиаты щелочных металлов, нитраты щелочных металлов и их комбинации. Обычно общее атомное отношение кремния к щелочному металлу находится в интервале от 1 до 10, более обычно, 2-8, например, 6. Считается, что общее атомное отношение кремния к щелочному металлу относится к общему содержанию щелочного металла и общему содержанию кремния носителя, которые включает любой щелочной металл и любой кремний, которые могут присутствовать в носителе, иные, чем в связующем материале.

Также, предпочтительно, частицы носителя получают в виде формованных тел, размер которых вообще определяется размерами реактора, в котором они должны наноситься. Обычно, однако, установлено, что удобно использовать частицы, такие как формованные тела, в виде порошкообразных частиц, трапециевидных тел, цилиндров, седел, сфер, тороидов и т.п. Цилиндры могут быть сплошными или полыми, прямыми или изогнутыми, и они могут иметь размеры своей длины и поперечного сечения примерно одинаковыми и от 5 до 10 мм.

Формованные тела могут быть формованы из смеси любым подходящим способом формования, таким как распыление, сушка распылением, агломерация или прессование, но, предпочтительно, они формируются экструзией смеси. Для применяемых способов ссылка может быть сделана на, например, US-A-5145824, US-A-5512530, US-A-5384302, US-A-5100859 и US-A-5733842, которые приведены здесь в качестве ссылки. Для облегчения таких способов формования, в частности экструзии, смесь может быть подходяще компаундирована с экструзионными добавками в количестве до примерно 30 мас.%, и предпочтительно, от 2 до 25 мас.%, по отношению к общей массе смеси. Экструзионные добавки (также называемые термином "технологические добавки") известны в технике (см., например, "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 4th edition, Volume 5, стр. 610 и следующие). Подходящими экструзионными добавками могут быть, например, вазелин, гидрогенизированное масло, синтетический спирт, синтетический сложный эфир, гликоль, полиолефиноксид или полиэтиленгликоль. Выгораемые материалы обычно применяют в количестве до 30 мас.%, в частности, от 2 до 25 мас.%, по отношению к массе смеси. Борная кислота также может быть введена в смесь, например, в количестве до 0,5 мас.%, более обычно, в количестве от 0,01 до 0,5 мас.%. Эффектом присутствия борной кислоты может быть сниженное содержание выщелачиваемых ионов щелочного металла в носителе после обжига. Достаточное количество воды может быть введено в смесь, чтобы сделать смесь экструзируемой (под термином "масса смеси", как использовано здесь, понимается масса всей смеси, но исключая массу любой добавленной воды).

Формованные тела сушат и обжигают при температуре, достаточно высокой для обеспечения того, чтобы частицы оксида алюминия соединялись вместе при спекании и/или при образовании узлов соединения, образованных от связующего материала, если он введен в смесь. Обычно сушка может иметь место в интервале от 20 до 400°C, и,

предпочтительно, от 30 до 300°C, обычно в течение периода времени до 100 ч и, предпочтительно, от 5 мин до 50 ч. Обычно сушку проводят до такой степени, что смесь содержит менее 2 мас.% воды. Обычно обжиг может иметь место в интервале от 1250 до 1500°C, обычно от 1250 до 1470°C, предпочтительно, от 1300 до 1450°C, более

5 предпочтительно, от 1300 до 1440°C, обычно в течение периода времени до примерно 5 ч, и предпочтительно, от 2 до 4 ч. Сушка и обжиг могут проводиться в любой атмосфере, такой как воздух, азот или гелий или их смеси. Предпочтительно, особенно когда формованные тела содержат органический материал, обжиг, по меньшей мере, частично или полностью проводится в окислительной атмосфере, такой как атмосфера, содержащая

10 кислород.
Было обнаружено, что характеристики катализатора могут быть улучшены, если носитель промывают для удаления растворимых остатков перед нанесением других ингредиентов катализатора на носитель. С другой стороны, непромытые носители также могут успешно использоваться. Используемый способ промывки носителя включает

15 промывку носителя непрерывным образом горячей деминерализованной водой до тех пор, пока электрическая проводимость вытекающей воды не будет дальше снижаться. Подходящая температура деминерализованной воды находится в интервале 80-100°C, например, 90°C или 95°C. Ссылка может быть сделана на WO 00/15333 и US-B-6368998, которые приводятся здесь в качестве ссылки.

20 Обычно катализатор данного изобретения содержит серебро в качестве каталитически активного металла. Заметную каталитическую активность получают при использовании содержания серебра катализатора по меньшей мере 10 г/кг, в частности, по меньшей мере 50 г/кг, по отношению к массе катализатора. Получение катализаторов известно в

25 технике, и известные способы применяются для получения катализатора данного изобретения. Способы получения катализатора включают пропитку носителя соединением серебра и проведение восстановления с образованием металлических серебряных частиц. Ссылка может быть сделана, например, на US-A-5380697, US-A-5739075, US-B-6368998, US-2002/001094 A1, EP-A-266015, WO-00/15333, WO-00/15334 и WO-00/15335, которые приводятся здесь в качестве ссылки.

30 Пропитка может включать пропитку раствором, pH которого имеет значение выше 12, например, 13 или 13,2, или выше. Это может быть достигнуто добавлением основания к пропитываемому раствору, например, гидроксида лития, гидроксида цезия или гидроксида тетраалкиламмония, такого как гидроксид тетраметиламмония или гидроксид тетраэтиламмония, в достаточном количестве. В зависимости от состава пропитываемого

35 раствора количество основания в интервале от 20 до 70 ммоль/кг катализатора, например 30, 40, 50 или 60 ммоль/кг катализатора, может быть достаточным для получения достаточно высокого pH.

40 Восстановление катионного серебра до металлического серебра может быть осуществлено в ходе стадии, на которой катализатор сушат, так что восстановление как таковое не требует отдельной стадии способа. Это может быть в случае, если пропитывающий раствор содержит восстановитель, например оксалат, как описано в примерах далее.

45 Катализатор, предпочтительно, содержит серебро и другой элемент или его соединение. Приемлемые дополнительные элементы могут быть выбраны из группы, содержащей азот, серу, фосфор, бор, фтор, металлы группы IA, металлы группы IIA, рений, молибден, вольфрам, хром, титан, гафний, цирконий, ванадий, таллий, торий, тантал, ниобий, галлий и германий и их смеси. Предпочтительно, металлы группы IA выбраны из лития, калия, рубидия и цезия. Наиболее предпочтительно, металлом группы IA является литий, калий и/или цезий. Предпочтительно, металлы группы IIA выбраны из кальция и бария.

50 Когда возможно, дополнительный элемент может быть подходяще предусмотрен в качестве оксианиона, например, как сульфат, борат, перренат, молибдат или нитрат в солевой или кислотной форме.

Предпочтительно использовать носитель данного изобретения в получении

высокоселективного катализатора. Высокоселективные серебросодержащие катализаторы могут содержать помимо серебра один или более представителей из рения, молибдена, вольфрама, металла группы IA и нитрат- или нитритобразующего соединения, каждый из которых может присутствовать в количестве от 0,01 до 500 ммоль/кг, рассчитанном как элемент (рений, молибден, вольфрам, металл группы IA или азот) на общий катализатор. Нитрат- или нитритобразующие соединения и частный выбор нитрат- или нитритобразующих соединений определены далее. Нитрат- или нитритобразующим соединением является, в частности, нитрат металла группы IA или нитрит металла группы IA. Рений, молибден, вольфрам или нитрат- или нитритобразующее соединение могут быть подходяще предусмотрены как оксианион, например, как перренат, молибдат, вольфрамат или нитрат, в солевой или кислотной форме.

Особенно предпочтительными являются высокоселективные катализаторы, которые содержат рений помимо серебра. Такие катализаторы известны из EP-A-266015, US-A-4761394 и US-A-4766105, которые приводятся здесь в качестве ссылки. В широком смысле они содержат серебро, рений или его соединение, дополнительный элемент (как определено ранее, в частности вольфрам, молибден и/или металл группы IA, в частности, литий и/или цезий), иной, чем рений или его соединение, и, необязательно, сопромотор рения. Сопромотор рения может быть выбран из одного или более представителей из серы, фосфора, бора и их соединений.

Предпочтительные количества компонентов катализаторов при расчете как элемент по отношению к массе катализатора составляют следующее:

- серебро - от 10 до 500 г/кг;
- рений - от 0,01 до 50 ммоль/кг (если присутствует);
- дополнительный элемент или элементы (если присутствуют) - каждый от 0,1 до 500 ммоль/кг; и
- сопромотор рения - от 0,1 до 30 ммоль/кг (если присутствует).

Что касается серебра, то данный металл присутствует, предпочтительно, в количестве от 50 до 500 г/кг, более предпочтительно, 50-400 г/кг, в частности, 50-250 г/кг, например, 105 г/кг или 120 г/кг, или 145 г/кг, или 191 г/кг, или 200 г/кг. Рений

может, предпочтительно, присутствовать в количестве от 0,1 до 10 ммоль/кг, например, 2 ммоль/кг, или 3 ммоль/кг, или 5 ммоль/кг. Дополнительный элемент или элементы могут каждый присутствовать в предпочтительном количестве от 0,5 до 100 ммоль/кг. Например, вольфрам обычно может присутствовать в количестве в интервале от 0,5 до 20 ммоль/кг, таком как 1 ммоль/кг или 1,5 ммоль/кг, или 5 ммоль/кг, или 15 ммоль/кг; молибден может обычно присутствовать в количестве в интервале от 1 до 40 ммоль/кг, таком как 2,3 ммоль/кг или 12 ммоль/кг, или 25 ммоль/кг; и щелочной металл может каждый обычно присутствовать в количестве от 5 до 100 ммоль/кг. Подходящие количества для лития составляют, например, 5 ммоль/кг или 10 ммоль/кг, или 22,2 ммоль/кг, или 30 ммоль/кг, или 40 ммоль/кг, или 50 ммоль/кг. Подходящие количества для цезия составляют, например, 5 ммоль/кг или 5,3 ммоль/кг, или 5,4 ммоль/кг, или 7,2 ммоль/кг, или 10,3 ммоль/кг, или 10,5 ммоль/кг, или 33 ммоль/кг, или 47 ммоль/кг.

Хотя настоящий способ эпоксидирования может быть осуществлен многими путями, он, предпочтительно, осуществляется как газофазный способ, т.е. способ, в котором питание контактирует в газовой фазе с катализатором, который присутствует как твердый материал обычно в уплотненном слое. Обычно способ осуществляют как непрерывный способ.

Олефином для использования в настоящем способе эпоксидирования может быть любой олефин, такой как ароматический олефин, например стирол, или диолефин, либо сопряженный, либо нет, например 1,9-декадиен или 1,3-бутадиен. Обычно олефином является моноолефин, например, 2-бутен или изобутилен. Предпочтительно, олефином является моно- α -олефин, например 1-бутен или пропилен. Наиболее предпочтительным олефином является этилен.

Концентрация олефина в питании может быть выбрана в широком интервале. Обычно

концентрация олефина в питании составляет самое большое 80 мол.% по отношению к общему количеству питания. Предпочтительно, она находится в интервале от 0,5 до 70 мол.%, в частности, от 1 до 60 мол.%, на той же основе. Как использовано здесь, питанием считается композиция, которая контактирует с катализатором.

5 Настоящий способ эпоксидирования может быть воздухосодержащим или кислородсодержащим (см., например, "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3th edition, Volume 9, 1980, pp. 445-447). В воздухосодержащем способе воздух или воздух, обогащенный кислородом, используют в качестве источника окислителя, тогда как в кислородсодержащем способе высокочистый (не менее 95 мол.%) кислород используют в качестве источника окислителя. В настоящее время большая часть установок эпоксидирования являются кислородсодержащими, и это является предпочтительным вариантом настоящего изобретения.

Концентрация кислорода в питании может быть выбрана в широком интервале. Однако на практике кислород обычно применяют в концентрации, которая позволяет избежать огнеопасных условий. Обычно применяемая концентрация кислорода находится в интервале от 1 до 15 мол.%, более обычно, от 2 до 12 мол.%, от общего питания.

Для того чтобы остаться за пределами огнеопасного режима, концентрация кислорода в питании может быть снижена, когда концентрация олефина увеличивается. Фактические условия безопасной работы зависят вместе с составом питания также от условий реакции, таких как температура и давление реакции.

Реакционный модификатор может присутствовать в питании для увеличения селективности, подавляя нежелательное окисление олефина или олефиноксида до диоксида углерода и воды, по отношению к желаемому образованию олефиноксида. Многие органические соединения, особенно, органические галоидные соединения и органические азотные соединения, могут быть использованы в качестве реакционного модификатора. Также могут использоваться оксиды азота, гидразин, гидроксилламин или аммиак. Это часто означает, что в рабочих условиях эпоксидирования олефинов азотсодержащими реакционными модификаторами являются предшественники нитратов или нитритов, т.е. они являются так называемыми нитрат- или нитритобразующими соединениями (см., например, EP-A-3642 и US-A-4822900, которые приводятся здесь в качестве ссылки).

Органические галогениды являются предпочтительными реакционными модификаторами, в частности органические бромиды, и особенно органические хлориды. Предпочтительными органическими галогенидами являются хлоруглеводороды или бромуглеводороды. Более предпочтительно, они выбраны из группы, содержащей метилхлорид, этилхлорид, этилендихлорид, этилендибромид, винилхлорид или их смесь. Наиболее предпочтительными реакционными модификаторами являются этилхлорид и этилендихлорид.

Подходящие оксиды азота имеют общую формулу NO_x , в которой x находится в интервале от 1 до 2, и включают, например, NO , N_2O_3 и N_2O_4 . Подходящими органическими азотными соединениями являются нитросоединения, нитрозосоединения, амины, нитраты и нитриты, например нитрометан, 1-нитропропан или 2-нитропропан. В предпочтительных вариантах нитрат- или нитритобразующие соединения, например оксиды азота и/или органические азотные соединения, используются вместе с органическим галогенидом, в частности органическим хлоридом.

Реакционные модификаторы являются обычно эффективными, когда используются в низкой концентрации в питании, например, до 0,1 мол.%, по отношению к общему питанию, например, от $0,01 \times 10^{-4}$ до 0,01 мол.%. В частности, когда олефином является этилен, предпочтительно, реакционный модификатор присутствует в питании при концентрации от $0,1 \times 10^{-4}$ до 50×10^{-4} мол.%, в частности, от $0,3 \times 10^{-4}$ до 30×10^{-4} мол.%, по отношению к общему питанию.

В дополнение к олефину, кислороду и реакционному модификатору питание может содержать один или более необязательных компонентов, таких как диоксид углерода,

инертные газы и насыщенные углеводороды. Диоксид углерода является побочным продуктом в способе эпоксидирования. Однако диоксид углерода обычно имеет ухудшающее влияние на активность катализатора. Обычно избегают концентрацию диоксида углерода в питании свыше 25 мол.%, предпочтительно, свыше 10 мол.%, по отношению к общему питанию. Такая низкая концентрация диоксида углерода, как 1 мол.% или ниже по отношению к общему питанию, может использоваться. Инертные газы, например, азот или аргон, могут присутствовать в питании в концентрациях от 30 до 90 мол.%, обычно, от 40 до 80 мол.%. Подходящими насыщенными углеводородами являются метан и этан. Если насыщенные углеводороды присутствуют, они могут присутствовать в количестве до 80 мол.% по отношению к общему питанию, в частности, до 75 мол.%. Часто они присутствуют в количестве по меньшей мере 30 мол.%, более предпочтительно, по меньшей мере 40 мол.%. Насыщенные углеводороды могут вводиться в питание для того, чтобы увеличить предел кислородной огнеопасности.

Способ эпоксидирования может быть осуществлен при использовании температур реакции, выбранных из широкого интервала. Предпочтительно, температура реакции находится в интервале от 150 до 325°C, более предпочтительно, в интервале от 180 до 300°C.

Способ эпоксидирования, предпочтительно, осуществляют при давлении на входе реактора в интервале от 1000 до 3500 кПа. "GHSV" или среднечасовая скорость подачи газа (СЧСПГ) представляет собой единицу объема газа при нормальных температуре и давлении (0°C, 1 атм, т.е. 101,3 кПа), проходящую через одну единицу объема уплотненного катализатора в час. Предпочтительно, когда способ эпоксидирования является газофазным способом, включающим уплотненный каталитический слой, СЧСПГ находится в интервале от 1500 до 10000 нл/ч. Предпочтительно, способ осуществляют с рабочей скоростью в интервале от 0,5 до 10 кмоль полученного олефиноксида на 1 м³ катализатора в час, в частности, 0,7-8 кмоль полученного олефиноксида на 1 м³ катализатора в час, например, 5 кмоль полученного олефиноксида на 1 м³ катализатора в час. Как использовано здесь, рабочая скорость представляет собой количество полученного олефиноксида на единицу объема катализатора в час, и селективность представляет собой мольное количество образованного олефиноксида по отношению к мольному количеству превращенного олефина.

Полученный олефиноксид может быть извлечен из реакционной смеси при использовании способов, известных в технике, например, абсорбированием олефиноксида из выпускного потока реактора в воде и необязательным извлечением олефиноксида из водного раствора дистилляцией. По меньшей мере, часть водного раствора, содержащего олефиноксид, может быть использована в последующем процессе для превращения олефиноксида в 1,2-диол или простой эфир 1,2-диола.

Олефиноксид, полученный в способе эпоксидирования, может быть превращен в 1,2-диол, простой эфир 1,2-диола или алифатический аминоспирт. Поскольку данное изобретение ведет к более перспективному способу получения олефиноксида, оно одновременно ведет к более перспективному способу, который предусматривает получение олефиноксида в соответствии с изобретением и последующее использование полученного олефиноксида в получении 1,2-диола, простого эфира 1,2-диола и/или алифатического аминоспирта.

Превращение в 1,2-диол или простой эфир 1,2-диола может предусматривать, например, взаимодействие олефиноксида с водой с подходящим использованием кислотного или щелочного катализатора. Например, для получения преимущественно 1,2-диола и в меньшей степени простого эфира 1,2-диола олефиноксид может взаимодействовать с десятикратным мольным избытком воды в жидкофазной реакции в присутствии кислотного катализатора, например, 0,5-1,0 мас.% серной кислоты по отношению к общей реакционной смеси при 50-70°C при 1 бар абсолютного давления или в газофазной реакции при 130-240°C и 20-40 бар абсолютного давления, предпочтительно, в отсутствие катализатора. Если пропорция воды снижается, пропорция простых эфиров

1,2-диола в реакционной смеси увеличивается. Полученными таким образом простыми эфирами 1,2-диола могут быть простой диэфир, простой триэфир, простой тетраэфир или последующий простой эфир. Альтернативно простые эфиры 1,2-диола могут быть получены превращением олефиноксида со спиртом, в частности, с первичным спиртом,

5 таким как метанол или этанол, при замене, по меньшей мере, части воды спиртом.

Превращение в алифатический аминспирт может включать, например, взаимодействие олефиноксида с аммиаком. Может использоваться безводный или водный аммиак, хотя обычно используется безводный аммиак для благоприятного получения моноалканоламина. Для методов, используемых в превращении олефиноксида в алифатический аминспирт, ссылка может быть сделана, например, на US-A-4845296,

10 который приводится здесь в качестве ссылки.

1,2-диол и простой эфир 1,2-диола могут быть использованы в большом ряде промышленных применений, например в областях пищевой, напитков, табачной, косметики, термопластичных полимеров, систем отверждающихся смол, детергентов,

15 систем с тепловым переходом и т.д. Алифатический аминспирт может использоваться, например, в переработке ("облагораживании") природного газа.

Если не указано иное, низкомолекулярные органические соединения, указанные здесь, например олефины, 1,2-диолы, простые эфиры 1,2-диола, алифатические аминспирты и реакционные модификаторы, имеют обычно самое большое 40 углеродных атомов, более

20 обычно, самое большое 20 углеродных атомов, в частности, самое большое 10 углеродных атомов, более предпочтительно, самое большое 6 углеродных атомов. Как определено здесь, интервалы чисел углеродных атомов (т.е. число углерода) включают числа, определенные для пределов интервалов.

С учетом описанного в общем плане изобретения дополнительное понимание может быть получено при ссылке на последующие примеры, которые приводятся только в целях иллюстрации и не предназначены для ограничения, если не указано иное.

Примеры

Получение носителей

Носитель (обозначенный далее как "носитель А") получают при смешении следующих

30 ингредиентов:

1. 67,4 массовых частей (мас.ч.) α -оксид алюминия с d_{50} 29 мкм;
2. 29 мас.ч. α -глинозема с d_{50} 3 мкм;
3. 3 мас.ч. оксида алюминия (в форме бемита);
4. 0,5 мас.ч. диоксида кремния (в форме золя кремнекислоты, стабилизированного

35 аммиаком); и

5. 0,1 мас.ч. оксида натрия (в форме ацетата натрия).

К данной смеси добавляют 5 мас.% (по отношению к массе смеси вазелина), 9 мас.% (по отношению к массе смеси) выгораемого материала и 0,1 мас.% (по отношению к массе смеси) борной кислоты. Затем добавляют воду (примерно 30 мас.% по отношению к массе смеси) в таком количестве, чтобы сделать смесь экструдированной, и указанную смесь

40 затем экструдировать с формованием формованных тел в виде полых цилиндров, которые составляют примерно 8 мм в диаметре и 8 мм в длину. Цилиндры затем сушат и обжигают в обжиговой печи при 1425°C в течение 4 ч в воздушной среде с получением носителя А. Что касается операций, проводимых в получении данного носителя, то ссылка может быть

45 сделана на US-A-5100859.

В целях сравнения второй носитель (далее "носитель В") получают таким же способом, как носитель А, за исключением того, что используют 14 мас.% выгораемого материала вместо 9 мас.%.

Третий носитель (далее "носитель С") получают таким же способом, как носитель А, за

50 исключением того, что:

- используют 20 мас.ч. α -оксида алюминия с d_{50} 3 мкм вместо 29 мас.ч.;
- используют 76,4 мас.ч. α -оксида алюминия с d_{50} 16 мкм вместо α -оксида алюминия с d_{50} 28 мкм;

- используют 8 мас.% выгораемого материала вместо 9 мас.%; и
- используют 14 мас.% (по отношению к массе смеси) вазелина вместо 5 мас.%.

В целях сравнения получают α -оксид алюминия в соответствии со способом, описанным в примере 1 US-A-5100859, (далее "носитель D").

- 5 Носители имеют характеристики, как показано в таблице 1. Распределение пор по размеру определено как объемная фракция (об.%) и объем (мл/г) пор, имеющих диаметры в определенных интервалах (<0,2 мкм, 0,2-10 мкм и >10 мкм), по отношению к общему объему пор. "Объем пор" представляет общий объем пор.

10	Носитель	Удельная площадь поверхности (м ² /г)	Водопоглощение (г/г)	Объем пор (мл/г)	ТАБЛИЦА 1 Распределение пор по размеру		
					<0,2 мкм (об.%)	0,2-10 мкм (об.% мл/г)	>10 мкм (об.%)
15	A	2,04	0,42	0,41	5	92; 0,37	3
	B*)	2,11	0,49	0,42	9	72; 0,30	19
15	C	2,51	0,55	0,56	3	95; 0,53	2
	D*)	0,73	0,40	0,40	<1	64; 0,26	26
*) сравнительный							

20 Получение катализаторов

Исходный серебро-амин-оксалатный раствор получают по следующей методике:

415 г гидроксида натрия реактивной чистоты растворяют в 2340 мл деионизованной воды с регулированием температуры при 50°C.

- 25 1699 г нитрата серебра высокой чистоты "Spectropure" растворяют в 2100 мл деионизованной воды с регулированием температуры при 50°C.

Раствор гидроксида натрия медленно добавляют к раствору нитрата серебра с перемешиванием при поддержании температуры раствора 50°C. Данную смесь перемешивают в течение 15 мин, затем температура снижается до 40°C.

- 30 Воду отделяют от осадка, полученного на стадии смешения, и определяют проводимость воды, в которой содержатся ионы натрия и нитрата. Количество свежей деионизованной воды, равное удаленному количеству, добавляют снова к раствору серебра. Раствор перемешивают 15 мин при 40°C. Процедуру повторяют до тех пор, пока проводимость удаленной воды не станет меньше 90 мкОм/см. Затем добавляют 1500 мл свежей деионизованной воды.

- 35 630 г высокочистого дигидрата щавелевой кислоты добавляют порциями приблизительно по 100 г. Температуру поддерживают при 40°C, и pH поддерживается выше 7,8.

- 40 Из указанной смеси удаляют воду с получением высококонцентрированной серебросодержащей суспензии. Сереброоксалатную суспензию охлаждают до 30°C.

Добавляют 699 г 92 мас.% этилендиамина (8% деионизованной воды) при поддержании температуры не выше 30°C. В полученном растворе содержится приблизительно 27-33 мас.% серебра.

- 45 Достаточное количество 45 мас.% водного гидроксида цезия и воды добавляют к указанному раствору с получением конечного катализатора, имеющего содержание 14,5 мас.% серебра и цезия, что обеспечивает оптимальную селективность. Фактическое содержание цезия указано далее в таблице 2.

- 50 Носители A, B и D, полученные, как указано под заголовком "Получение носителей", пропитывают пропитывающим раствором и сушат надлежащим образом с получением катализатора A (согласно изобретению), катализатора B (для сравнения) и катализатора D (для сравнения), соответственно.

Образец носителя приблизительно 30 г помещают на 1 мин в вакуум при 25 мм рт.ст. при температуре окружающей среды. Затем приблизительно 50 г пропитывающего

раствора вводят с погружением носителя, и вакуум поддерживают при 25 мм рт.ст. еще 3 мин. Вакуум затем сбрасывают и избыток пропитывающего раствора удаляют с предшественника катализатора центрифугированием при 500 об/мин в течение двух минут. Предшественник катализатора затем сушат при встряхивании при 250°C в течение 5,5 мин в токе воздуха.

Катализаторы используют для получения этиленоксида из этилена и кислорода. Для выполнения указанного 1,5-2 г измельченного катализатора загружают в U-образную трубку из нержавеющей стали. Трубку погружают в ванну расплавленного металла (теплоноситель) и концы соединяют с газоподающей системой. Массу используемого катализатора и скорость газового потока на входе (0,28 нл/мин) регулируют с получением среднечасовой скорости подачи газа 6800 нл/ч, как рассчитано для неизмельченного катализатора в массе. Давление газа на входе составляет 1530 кПа.

Газовая смесь, пропущенная через каталитический слой в операции "сразу-через" в ходе полного цикла испытаний, включая запуск, состоит из 25 об.% этилена, 7 об.% кислорода, 5 об.% диоксида углерода, 63 об.% азота и 2,0-6,0 ч./млн об. этилхлорида.

Начальная температура реактора составляет 180°C, и температуру линейно повышают со скоростью 10°C/ч до 220°C и затем регулируют так, чтобы достигнуть постоянного содержания этиленоксида 1,5 об.% в выходящем газовом потоке при концентрации этилхлорида 2,5 ч./млн об. Эффективные данные при указанном уровне превращения обычно получаются, когда катализатор находится на потоке суммарно в течение не менее 1-2 дней.

Начальные значения характеристик для селективности и температуры приведены ниже в таблице 2. Более низкая температура, необходимая для получения некоторого содержания этиленоксида в выходящем газовом потоке, является характерной для более высокой активности катализатора.

ТАБЛИЦА 2			
Катализатор	Содержание цезия (ммоль/кг)	Селективность (%)	Температура (°C)
A ^{*)}	5,4	82,5	224
B ^{**)}	5,3	81,9	232
D ^{**)}	3,0	81,9	240
*) изобретение			
**) сравнительный			

Дополнительные катализаторы могут быть получены пропиткой отдельных образцов носителя С, так что дополнительные катализаторы содержат на 1 кг катализатора, например, 191 г серебра, 3 ммоль рения, 1,5 ммоль вольфрама, 10,5 ммоль цезия и 40 ммоль лития или 200 г серебра, 5 ммоль рения, 5 ммоль вольфрама, 7,2 ммоль цезия и 22,2 ммоль лития, или 145 г серебра, 2 ммоль рения, 2,3 ммоль молибдена, 10,3 ммоль цезия и 30 ммоль лития. Указанные катализаторы могут использоваться для получения этиленоксида из этилена и кислорода.

Формула изобретения

1. Катализатор для эпоксидирования олефинов, содержащий носитель и серебро, нанесенное на носитель, в количестве по меньшей мере 10 г/кг по отношению к массе катализатора, где носитель имеет удельную площадь поверхности по меньшей мере 1,4 м²/г и такое распределение пор по размеру, что поры с диаметрами в интервале от 0,2 до 10 мкм составляют более 85% общего объема пор, и такие поры вместе образуют объем пор по меньшей мере 0,27 мл/г по отношению к массе носителя.

2. Катализатор по п.1, который содержит нанесенными на носитель помимо серебра один или более элементов, выбранных из группы, состоящей из азота, серы, фосфора, бора, фтора, металлов группы IА, металлов группы IIА, рения, молибдена, вольфрама, хрома, титана, гафния, циркония, ванадия, таллия, тория, тантала, ниобия, галлия и германия и их смесей.

3. Катализатор по п.1 или 2, который содержит нанесенными на носитель помимо

серебра один или более представителей из рения, молибдена, вольфрама, металлов группы IA и нитрат- или нитритобразующего соединения.

4. Катализатор по п.2, в котором металлы группы IA выбраны из лития, калия, рубидия и цезия.

5. Катализатор, содержащий носитель и серебро, нанесенное на носитель, в количестве по меньшей мере 10 г/кг по отношению к массе катализатора, а также рений или соединение рения в количестве от 0,01 до 500 ммоль/кг, рассчитанном как элемент по отношению к массе катализатора, причем носитель имеет удельную площадь поверхности по меньшей мере 1 м²/г и такое распределение пор по размеру, что поры с диаметром в интервале от 0,2 до 10 мкм составляют более 85% общего объема пор, и такие поры вместе образуют объем пор по меньшей мере 0,27 мл/г по отношению к массе носителя.

6. Катализатор по п.5, содержащий рений или соединение рения в количестве от 0,01 до 50 ммоль/кг, рассчитанном как элемент по отношению к массе катализатора.

7. Катализатор по п.5 или 6, дополнительно содержащий элемент, выбранный из вольфрама, молибдена и/или металла группы IA.

8. Катализатор по п.5 или 6, дополнительно содержащий сопромотор рения, выбранный из одного или более представителей из серы, фосфора, бора и их соединений.

9. Катализатор по любому из пп.1, 2, 4-6, где носитель имеет такое распределение пор по размеру, что поры с диаметрами в интервале от 0,2 до 10 мкм составляют более 85% общего объема пор, и такие поры вместе образуют объем пор по меньшей мере 0,28 мл/г по отношению к массе носителя; поры с диаметрами более 10 мкм составляют менее 15% общего объема пор; и поры с диаметрами менее 0,2 мкм составляют менее 10% общего объема пор.

10. Катализатор по любому из пп.1, 2, 4-6, в котором носитель имеет такое распределение пор по размеру, что поры с диаметрами в интервале от 0,2 до 10 мкм составляют более 90% общего объема пор, и такие поры вместе образуют объем пор по меньшей мере 0,3 мл/г по отношению к массе носителя; поры с диаметрами более 10 мкм составляют менее 10% общего объема пор; и поры с диаметрами менее 0,2 мкм составляют менее 7% общего объема пор.

11. Катализатор по любому из пп.1, 2, 4-6, в котором носитель имеет общий объем пор в интервале от 0,28 до 0,8 мл/г и удельную площадь поверхности самое большое 2,9 м²/г, в частности, носитель имеет общий объем пор в интервале от 0,3 до 0,7 мл/г и удельную площадь поверхности в интервале от 1,4 до 2,6 м²/г.

12. Катализатор по любому из пп.1, 2, 4-6, в котором носитель содержит по меньшей мере 95 мас.% α -оксида алюминия, и носитель имеет водопоглощение в интервале от 0,3 до 0,8 г/г и удельную площадь поверхности в интервале от 1,4 м²/г до 2,6 м²/г.

13. Катализатор по любому из пп.1, 2, 4-6, в котором серебро нанесено на носитель в количестве от 50 до 500 г/кг, в частности, 50-400 г/кг, более предпочтительно, 50-250 г/кг, по отношению к массе катализатора.

14. Катализатор по любому из пп.1, 2, 4-6, в котором носитель содержит связующий материал, который основан на содержащей диоксид кремния композиции, включающей ингибитор образования кристаллических композиций, содержащих диоксид кремния.

15. Катализатор по п.14, в котором носитель имеет содержание оксида алюминия по меньшей мере 95 мас.%, и в котором связующий материал основан на гидрате оксида алюминия, соединении аморфного диоксида кремния и соединении щелочного металла.

16. Способ получения катализатора по любому из пп.1-15, включающий нанесение, по меньшей мере, серебра на носитель, в количестве по меньшей мере 10 г/кг по отношению к массе катализатора и, при необходимости, одного или более дополнительного элемента, выбранного из группы, состоящей из азота, серы, фосфора, бора, фтора, металлов группы IA, металлов группы IIA, рения, молибдена, вольфрама, хрома, титана, гафния, циркония, ванадия, тантала, тория, тантала, ниобия, галлия и германия и их смесей.

17. Способ по п.16, в котором носитель получен способом, который включает образование смеси, содержащей

а) от 50 до 90 мас.% первого состоящего из частиц α -оксида алюминия, имеющего средний размер частиц (d_{50}) от более 10 до 100 мкм; и

б) от 10 до 50 мас.% второго состоящего из частиц α -оксида алюминия, имеющего средний размер частиц (d_{50}) от 1 до 10 мкм;

5 причем мас.% берут по отношению к общей массе α -оксида алюминия в смеси; и обжиг смеси с формованием носителя.

18. Способ по п.17, в котором носитель имеет содержание оксида алюминия по меньшей мере 95 мас.%, смесь содержит

10 а) от 65 до 75 мас.% по отношению к общей массе α -оксида алюминия в смеси первого состоящего из частиц α -глинозема, имеющего средний размер частиц (d_{50}) от 11 до 60 мкм;

б) от 25 до 35 мас.% по отношению к общей массе α -оксида алюминия в смеси второго состоящего из частиц α -оксида алюминия, имеющего средний размер частиц (d_{50}) от 2 до 6 мкм;

15 с) от 2 до 5 мас.% гидрата оксида алюминия, рассчитанного как оксид алюминия, по отношению к общей массе α -оксида алюминия в смеси;

д) от 0,2 до 0,8 мас.% соединения аморфного диоксида кремния, рассчитанного как оксид кремния, по отношению к общей массе α -оксида алюминия в смеси; и

20 е) от 0,05 до 0,3 мас.% соединения щелочного металла, рассчитанного как оксид щелочного металла, по отношению к общей массе α -оксида алюминия в смеси;

и смесь формуют в формованные тела, и формованные тела обжигают при температуре от 1250 до 1500°C.

19. Способ эпоксидирования олефина, включающий взаимодействие олефина с кислородом в присутствии катализатора по любому из пп.1-15 или в присутствии катализатора, который получен способом по любому из пп.16-18.

25 20. Способ по п.19, в котором олефином является этилен.

21. Способ использования олефиноксида для получения 1,2-диола, простого эфира 1,2-диола или аминокспирта, включающий превращение олефиноксида в 1,2-диол, простой эфир 1,2-диола или алифатический аминокспирт, в котором олефиноксид получают

30 способом эпоксидирования олефина по п.19 или 20.

35

40

45

50