

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

B01J 23/20

B01J 23/50 B01J 23/68

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97195014.8

[43]公开日 1999年6月16日

[11]公开号 CN 1219892A

[22]申请日 97.10.21 [21]申请号 97195014.8

[30]优先权

[32]96.10.25 [33]US[31]08/736,997

[86]国际申请 PCT/US97/18927 97.10.21

[87]国际公布 WO98/18551 英 98.5.7

[85]进入国家阶段日期 98.11.27

[71]申请人 科学设计公司

地址 美国新泽西

[72]发明人 N·瑞兹卡拉

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

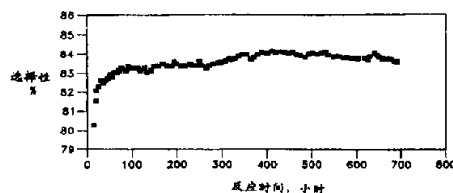
代理人 孙 爱

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 铈或钼改进的银催化剂

[57]摘要

提供一种氧化乙烯制备环氧乙烷的不含有钯的银催化剂,它含有一种由一种碱金属组分、铈或钼组分和一种硫组分所组成的促进剂。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种氧化乙烯制备环氧乙烷的不含有钨的催化剂,它包括负载在固体载体上的银, 并且含有一种由(1)碱金属和(2)铈或钽组分所组成的促进剂组合物, 和一种硫组分。
2. 权利要求 1 的催化剂, 含有一种铈组分和一种铈组分。
3. 权利要求 1 的催化剂, 含有一种铈和一种钽组分。
4. 权利要求 1 的催化剂, 含有促进量的氟。

说明书

铈或钽改进的银催化剂

发明的背景

发明领域

本发明是涉及一种铈和铈或钽促进的乙烯氧化制备环氧乙烷的催化剂和催化剂的制备方法。

现有技术

环氧乙烷的制备方法，是采用一种固体催化剂如银，它是由银负载在载体上所组成的，使乙烯与分子氧进行气相氧化反应。为了提高银催化剂制备环氧乙烷的效果和效率，人们已经取得了重大的进展。美国专利 US5051395 对先前的研究工作作了全面的分析。

在本领域众多的现有技术中，美国专利 US4007135(也可见英国专利 UK1491447)指出了各种不同制备环氧乙烷和氧化丙烯的银催化剂，它含有促进量的铜、金、镁、锌、镉、汞、镱、钙、铈、钽、钼、钨、铬、钒，和/或优选的钡，大量稳定的任何预载体作为杂质或粘合剂(第2栏第1-15行)；制备氧化丙烯的银催化剂，它含有至少一种促进量的促进剂，选自锂、钾、钠、铷、铯、铜、金、镁、锌、镉、镱、钙、铈、钽、钼、钨、铬、钒，和钡，大量稳定的任何预载体作为杂质或粘合剂(第2栏第16-34行)；以及制备环氧乙烷或氧化丙烯的银催化剂，它含有(a)促进量的钠、铈、铷和/或钾，和(b)镁、镱、钙和/或促进量的钡(第3栏第5-8行)。有关铈的催化剂没有给出实施例。

美国专利 US5057481 和 US49908343 涉及到含有铈和一种3b族和7b族元素的氧离子的环氧乙烷银催化剂。但是也没有提及到铈。

美国专利 US3888889 公开了适用于由丙烯制备氧化丙烯的催化剂，它由经一种选自5b族和6b族元素的化合物改性的单质银所组成。其中有

铈，并给出了经五氯化铈和五氟化铈改性的单质银催化剂的实施例。虽然提及了采用载体，但是没有给出实施例。也没有提及到铈的使用。

欧洲专利公开号 EP0266015 涉及的是经钨促进的负载型银催化剂，在其中所罗列的一系列可能的助催化剂中，提到了铈。但是没有给出铈促进的催化剂的实施例。

在众多令人迷惑的文献中，有许多是相互矛盾的，本申请人发现了一种新颖的促进环氧乙烷制备的催化剂。

发明的概述

本发明涉及一种改进的负载型环氧乙烷催化剂，它含有一种由一种碱金属组分优选为铯与一种铈或钽组分、一种硫组分和非必须的一种氟组分所组成的促进剂组合物，以及催化剂的制备方法。

附图说明

所附的图 1 是本发明催化剂的反应选择性随时间的关系曲线

详细说明

在本发明优选制备的催化剂中，含有金属银的重量百分比可高达 30%，分散在一种多孔性难溶载体的表面上和孔隙中。银含量高于催化剂总重量的 20%，催化剂效果好，但催化剂的成本高，而这是不必要的。优选金属银的含量约为催化剂总重量的 5-20%，特别优选金属银的含量为 8-15%。

本发明的催化剂除含有银之外，还含有一种碱金属优选为铯的促进剂组分。碱金属促进剂的含量和浸渍方法，优选采用的是公开在美国专利 US3962136 中含量和浸渍方法。

本发明催化剂的关键是提供一种铈或钽促进剂组分，以 Nb 或 Ta 表示，它以占催化剂总重量的 5-300 ppm 数量浸渍在催化剂之中。

本发明的关键还在于提供作为促进剂组分的硫，它是采用浸渍如硫酸铯、硫酸铵等硫酸盐溶液的方法而添加到催化剂载体中。美国专利

US4766105 公开了硫促进剂的用途，如第 10 栏第 53-60 行所述，可参见其说明书。合适的硫（以硫元素表示）含量，为催化剂总重量的 5-300 ppm。

本发明的催化剂基本上不含有钨。

优选的催化剂还含有一种氟促进剂，氟元素的含量为催化剂总重量的 10-300 ppm。氟化铵、碱金属氟化物和氟化铌或氟化钽可以采用。

对于铌或钽组分，以何种铌或钽的化合物进行添加，并不重要。适用的铌酸盐有五卤化铌如 NbF_5 、 NbCl_5 ，六氟合铌酸铵等。类似的含钽化合物也是适用的。实际上，可溶于浸渍溶液的任何含铌化合物或含钽化合物，都可获得等价的结果。

催化剂可采用含有氧化铝、氧化硅、氧化硅-氧化铝或者其混合物的载体来制得。优选的载体是那些主要含有 α -氧化铝的物质，特别是那些含有可高达约 15 wt%氧化硅的物质。尤其优选的载体，其孔隙度约为 0.1-1.0 cc/g，优选约为 0.2-0.7 cc/g。优选的载体还具有相对较低的表面积，例如，采用 BET 法测定，其表面积约为 0.2-2.0 m^2/g ，优选为 0.4-1.6 m^2/g ，最优选为 0.5-1.3 m^2/g 。参见 J. A. Chem. Soc. 60, 3098~16 (1938)。孔隙度采用汞孔度计法测定；参见 Drake and Ritter “Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.” 17, 787 (1945)。孔隙和孔径分布可由其表面积和测定的孔隙度，通过计算得到。

考虑到环氧乙烷的工业化生产，载体最好是制成为具有规则形状的颗粒、球状、环状等。最好是，载体颗粒具有与搁置催化剂的反应管内径相近的范围在 3-10 mm 的“等价直径”，优选范围为 4-8 mm。“等价直径”即作为载体颗粒的球状颗粒的直径，在一定的容积内它具有相同的外表面积（即忽略颗粒孔隙内部的表面积）。

优选地，银的添加是通过采用将载体置入银/胺浸渍溶液浸润或采用初始湿法技术而实现的。含银溶液经吸附、毛细现象作用和/或真空作用，渗入到载体的孔隙之中。是采用一次性浸渍还是采用连续浸渍，是否采用中间干燥，部分地取决于溶液中所含银盐的浓度。为了获得银含量在优选范围内的催化剂，合适的浸渍溶液通常含有 5-50 wt% 的金属银。当

然，所采用的准确浓度，还取决于其它的因素，如所希望的银的含量、载体的性质、液体的粘度和含银化合物的溶解性。

所选定载体的浸渍是以传统的方法进行。将载体物质放置在含银的溶液中，直到所有的溶液均被载体所吸收。优选的用来浸渍多孔载体的含银的溶液的量，不超过填满多孔载体的孔体积所需的量。

所述的浸渍溶液，其特征在于它为一种银/胺溶液，优选的浸渍溶液在美国专利 US3702259 中有详细的记载，可作参考。一种或多种金属促进剂，最优选为铯，以及浸渍方法公开在美国专利 US3962136 中，可优先采用。

可采用现有的预沉积方法、共沉积方法和后沉积方法，对各种促进剂进行沉积。

经过浸渍作用之后，分离过量的浸渍溶液，并对经银和促进剂浸渍的载体进行煅烧或活化。在本发明的优选的实施例中，煅烧是采用 1996 年 4 月 2 日授权的美国专利 US5504052 和 1996 年 1 月 16 日申请的申请号为 No. 08/587 中所公开的方法进行的，可供参考。煅烧是采用对浸渍的载体进行加热而实现的，优选是以一定的升温速率，加热到温度范围为 200-500 °C，维持足够的时间，使所含的银转化为金属银，并分解有机物质，并作为挥发性物质除去。

在整个过程中，经浸渍的载体是放置在高于 300 °C 的惰性气氛中的。不希望受理论所束缚，在 300 °C 和更高的温度下，有相当量的氧被吸附到银的主体之中，而它对于催化剂的性能有不利的影晌。本发明中采用惰性气氛，主要是使催化剂中不再含有氧。

另一种可行的煅烧方法，是在不高于 300 °C 的温度下，优选为不高于 250 °C，在空气气流中对催化剂进行加热。

采用本发明方法制备的催化剂，对于乙烯和分子氧的气相氧化反应制备环氧乙烷，具有更好的反应性能，特别是具有更好的稳定性。通常反应温度约为 150-400 °C，优选为 200-300 °C，反应压力的范围为 0.5-35 巴。反应的进料混合物中含有 0.5-20% 的乙烯和 3-15% 的氧，余量为比较惰性的物质如氮气、二氧化碳、甲烷、乙烷、氩气等。每程反应中通常只有部

分乙烯在催化剂上发生反应，分离所希望的环氧乙烷产物，并除去适当的纯蒸汽和二氧化碳以防止惰性气体和 / 或副产物不可控地累积，然后将未反应的物质重新输送到进行氧化反应的反应器中。

下述的实施例将对本发明作详细的说明。

实例 1

采用下列的组分（重量份数）制备含银溶液：

氧化银 - 834 份

草酸 - 442 份

乙二胺 - 415 份

除离子水 - 2808 份

在室温下将氧化银与水混合，随后分批加入草酸。搅拌混合物 15 分钟，此时黑色的氧化银悬浮物变为灰色 / 褐色的草酸银。过滤混合物，并用 3 升的除离子水对固体进行洗涤。

将其中含有经洗涤固体的容器置入冰槽中并对其进行搅拌，同时缓慢地加入乙二胺和水，以维持反应温度低于 33 °C。当所有的乙二胺和水添加完毕，在室温下过滤溶液。澄清的滤液用作制备催化剂的银 / 胺储备溶液。

本实例采用的载体由 Norton Company 购得，它主要由外形为 5/16 英寸圆柱的 α -氧化铝所组成。载体的表面积为 $0.65 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容为 0.3 cc/g ，平均孔径为 1.5。取 185 份的该银溶液，与下列的物质进行混合：

1. 2.86 份的 CsOH 溶液 (Cs 在水溶液中的浓度为 8%)，
2. 3.6 份的六氟合铈酸铵，(在水溶液中的浓度为 2.25%)，和
3. 1.6 份的硫酸氢铵，(S 在水溶液中的浓度为 1%)。

搅拌混合物使之均匀混合，然后加入 400 份的载体。湿的催化剂混合 10 分钟，然后对其进行煅烧。

煅烧过程，含银化合物的分解，是采用加热催化剂至银盐的分解温度而实现的。它是通过采用在可控气氛下具有多个加热区的加热炉中进行加热而实现的。在常压下，催化剂放置在传送带上输送到加热炉中。当催化剂从一个加热区进入下一个加热区时，温度逐渐升高。当催化剂流经七

个加热区，温度升高到 400 ℃。传送带经加热区后，接着通过冷却区，逐渐冷却催化剂至温度低于 100 ℃。在加热炉中总的停留时间为 22 分钟。加热炉中的气氛可通过调节不同加热区中氮气的流速而进行控制。

实例 2-9

采用上述的含银溶液和载体，制备其它的催化剂。实例 10-11 为对比例，其中不含有铈或钽组分。在实例 2-3 中，五氯化铈替代浸渍溶液中的六氟合铈酸铵。在实例 4 中，采用草酸铈替代六氟合铈酸铵。在实例 5-6 中，采用五氯化铈替代六氟合铈酸铵，但在实例 7 中采用的为六氟合铈酸铵。在实例 8-9 中，分别采用的为五氯化铈和七氟合钽酸钽。下述的表 1 所示为促进剂浸渍溶液的组成和煅烧条件。

催化剂的评价是在反应管中采用盐浴加热的方法进行的。气体混合物中含有 15% 的乙烯、7% 的氧气和 78% 主要为氮气和二氧化碳的惰性气体，以 300 p.s.i.g. 的速率流经催化剂，以获得 160 Kg/h.m³ 催化剂的环氧乙烷，温度如表所示。催化剂的评价结果请见表 1。

表 1

实例	促进剂组成 ppm				煅烧气 氛	选择性 %	温度 ℃
	Nb/Ta	Cs	F	S			
1	70 ⁽²⁾	750	86	34	N ₂	84.0	240
2	100 ⁽²⁾	600	175	34	N ₂	83.8	240
3	70 ⁽²⁾	535	0	34	N ₂	83.8	232
4	100 ⁽²⁾	600	0	34	N ₂	83.0	242
5	100 ⁽²⁾	600	102	34	N ₂	83.1	232
6	100 ⁽²⁾	600	102	34	空气	83.0	240
7	70 ⁽²⁾	750	86	34	空气	83.2	242
8	80 ⁽²⁾	560	0	34	N ₂	84.0	235
9	75 ⁽¹⁾	560	135	34	N ₂	83.5	234
10	0	300	0	0	空气	81.5	225
11	0	600	0	0	N ₂	76.9	257

(1) Ta

(2) Nb

在上述条件下,对实例 8 的催化剂进行评价 700 小时。附图 1 为实例 8 的催化剂评价结果的曲线图。如图所示,经长时间的评价之后,催化剂仍非常地稳定。相反,不含铌或钽的类似催化剂在长时间的评价过程中,则表现为显著地下降。

从上述的结果可以看出:

1. 向 Ag/Cs/S 催化剂中添加铌或钽,可提高催化剂的选择性,由 81.5-82% 提高到 84.0%。

2. 向 Ag/Cs/S 催化剂中添加铌或钽,可提高催化剂的稳定性。

3. 尽管铌或钽的存在可提高催化活性,特别是催化剂的稳定性,但在惰性气氛中煅烧的催化剂比在空气中煅烧的同样组成的催化剂,具有更好的催化性能。

4. 没有必要使铌或钽带有氧离子, 甚至阴离子。任何可溶的铌或钽都具有催化效果。

图1

