



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101142018 B

(45) 授权公告日 2011.06.08

(21) 申请号 200680008891.9

C07D 301/10 (2006.01)

(22) 申请日 2006.02.17

B01J 37/26 (2006.01)

(30) 优先权数据

60/654,487 2005.02.21 US

(56) 对比文件

US 5015614 A, 1991.05.14, 说明书第4栏第41-58行.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.09.19

CN 1060839 A, 1992.05.06, 说明书第22页最后一段, 说明书第21页9-15行, 说明书第27页第8行至第30页第5行的相关内容.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/005609 2006.02.17

CN 85104661 A, 1987.07.08, 实施例4.

(87) PCT申请的公布数据

W02006/091478 EN 2006.08.31

朱洪法著. 催化剂载体制备及应用技术
1. 石油工业出版社, 2002, P266, P318, P321.

(73) 专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

审查员 潘慧

(72) 发明人 L·I·鲁宾施泰因 R·C·耶茨

(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 11038

代理人 龙传红

(51) Int. Cl.

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 23/50 (2006.01)

B01J 23/68 (2006.01)

B01J 37/06 (2006.01)

C01F 7/42 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

烯烃环氧化方法、用于该方法的催化剂、用于制备该催化剂的载体和用于制备该载体的方法

(57) 摘要

提供了一种可用于制备烯烃环氧化催化剂的载体, 该载体由包括铝金属的酸蒸煮的方法获得。还提供了一种包含沉积在所述载体上的银组分的烯烃环氧化催化剂。还提供了一种使用该催化剂的烯烃环氧化方法和使用环氧烷烃制备 1,2-二醇、1,2-二醇醚或链烷醇胺的方法。

1. 一种制备 α -氧化铝载体的方法,所述方法包括:
 - a. 将铝酸蒸煮以得到过渡氧化铝,其中包括将铝酸蒸煮以得到氧化铝溶胶和将所述氧化铝溶胶转化成过渡氧化铝粉末的步骤;
 - b. 形成包含所述过渡氧化铝的糊剂;
 - c. 由所述糊剂形成包含过渡氧化铝的载体颗粒;和
 - d. 在超过 900℃ 的温度下将所述载体颗粒煅烧。
2. 权利要求 1 所述的方法,其中所述糊剂由包含氧化铝溶胶和过渡氧化铝粉末的混合物形成,和其中所述氧化铝溶胶和所述过渡氧化铝粉末由包括酸蒸煮铝的方法获得。
3. 权利要求 2 所述的方法,其中过渡氧化铝粉末与氧化铝溶胶的重量比为 1000 : 500-1000 : 850。
4. 权利要求 1 所述的方法,其中铝包括铝线。
5. 权利要求 1 所述的方法,其中酸包括乙酸。
6. 权利要求 1 所述的方法,其中在 900-1400℃ 的温度下将所述载体颗粒煅烧。
7. 权利要求 6 所述的方法,其中在 900-1200℃ 的温度下将所述载体颗粒煅烧。
8. 权利要求 7 所述的方法,其中该方法另外包括将含氟物质掺入所述载体。
9. 一种包含 α -氧化铝的载体,所述载体可由权利要求 1-8 任一项的方法获得。
10. 一种可由包括酸蒸煮铝的方法获得的包含 α -氧化铝的载体。
11. 权利要求 9 或 10 所述的载体,其中所述载体是氟化物矿化的载体。
12. 权利要求 9 或 10 所述的载体,其中所述载体包含具有特征为层状的形态的粒状基质。
13. 权利要求 9 或 10 所述的载体,该载体适合用作烯烃环氧化方法中使用的催化剂的载体。
14. 一种用于烯烃环氧化的催化剂,其包含沉积在权利要求 9 的载体上的银组分。
15. 权利要求 14 所述的催化剂,其中所述催化剂另外包含 IA 族金属组分。
16. 权利要求 14 所述的催化剂,其中所述催化剂另外包括高选择性掺杂剂,所述掺杂剂包含铈、钼、铬和钨中的一种或多种。
17. 权利要求 14 所述的催化剂,其中所述催化剂另外包含铈组分、或者铈组分和铈共同促进剂。
18. 一种烯烃环氧化方法,所述方法包括以下步骤:

将包含烯烃和氧气的进料与包含沉积在包含 α -氧化铝的载体上的银组分的催化剂接触;和

制备包含环氧烷烃的产品混合物,其中所述载体由权利要求 1-8 任一项的方法获得。
19. 权利要求 18 所述的方法,其中烯烃包括乙烯。
20. 一种制备 1,2- 二醇、1,2- 二醇醚或链烷醇胺的方法,其包括:

将包含烯烃和氧气的进料与包含沉积在包含 α -氧化铝的载体上的银组分的催化剂接触;

制备包含环氧烷烃的混合物;和

将环氧烷烃转化成 1,2- 二醇、1,2- 二醇醚或链烷醇胺,其中所述载体由权利要求 1-8 任一项的方法获得。

烯烃环氧化方法、用于该方法的催化剂、用于制备该催化剂的载体和用于制备该载体的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种催化剂、用于制备该催化剂的载体和制备该催化剂和载体的方法。本发明还涉及一种使用该催化剂的烯烃环氧化方法。本发明还涉及使用如此制得的环氧烷烃制备 1,2- 二醇、1,2- 二醇醚或链烷醇胺的方法。

背景技术

[0002] 在烯烃环氧化中,在环氧化条件下将包含烯烃和氧源的进料与催化剂接触。使烯烃与氧气反应以形成环氧烷烃。得到的产品混合物包含环氧烷烃和典型地未反应的进料以及燃烧产物(包括二氧化碳)。可以使由此制得的环氧烷烃与水反应以形成 1,2- 二醇、与醇反应以形成 1,2- 二醇醚或者与胺反应以形成链烷醇胺。因此,可以在最初包括烯烃环氧化并且然后用水、醇或胺将形成的环氧烷烃转化的多步骤方法中产生 1,2- 二醇、1,2- 二醇醚和链烷醇胺。

[0003] 烯烃环氧化催化剂通常由沉积在典型地包含 α -氧化铝的载体上的银和通常与其一起沉积的一种或多种另外的元素组成。这类催化剂一般通过包括用包含银组分的溶液浸渍或涂覆载体颗粒的方法制备。载体一般通过以下方式制备:由包含载体材料或其前体的捏塑体或糊剂形成颗粒,并且在高温下、一般在超过 900°C 的温度下将颗粒煅烧。

[0004] 可以基于在烯烃环氧化中操作的选择性、活性和稳定性来评价含银的催化剂的性能。选择性是得到所需的环氧烷烃的转化烯烃的摩尔分数。当催化剂老化时,反应烯烃的分数通常随着时间减小。为了保持所需的恒定的环氧烷烃生产水平,通常提高反应温度。但是,提高温度造成对所需环氧烷烃的反应选择性降低。另外,用于反应器中的设备典型地可以承受仅仅达到一定程度的温度。因此,当反应温度达到不适合于反应器的温度时可能必须终止反应。因此,在保持可接受的环氧烷烃生产水平的同时可以将选择性保持在高水平下并且可以在可接受的低反应温度下进行环氧化的时间越长、可以在反应器中保持催化剂进料的时间越长并且获得更多的产品。

[0005] 这些年来,许多努力已经致力于改进烯烃环氧化催化剂的性能。这些努力旨在提高初始活性和选择性和提高稳定性能-即催化剂对与老化相关的性能下降的抵抗性。在某些情形下,通过改变催化剂的组成而寻求改进。在另一些情形下,通过改变制备催化剂的方法(包括改变载体的组成和获得载体的方法)而寻求改进。

[0006] 反映出这些努力的是,现代的银-基催化剂除了银之外还可以包含一种或多种高选择性掺杂剂例如包含铯、钨、铬或钼的组分。高选择性催化剂公开于例如 US-A-4,761,394 和 US-A-4,766,105 中,这些文献在此引入作为参考。US-A-4,766,105 和 US-A-4,761,394 公开了可以将铯用作含银催化剂中的另外组分,其效果是提高烯烃环氧化的初始选择性。EP-A-352850 也教导了那时新开发的用碱金属和铯组分促进的包含负载在氧化铝载体上的银的催化剂具有非常高的选择性。

[0007] 就改进制备催化剂的方法的努力而言,在此引入作为参考的 US-B-6,368,998 表

明在沉积银之前用水洗涤载体得到了具有改进的初始性能的催化剂。

[0008] 尽管已经获得了一些改进,但希望进一步改进烯烃环氧化催化剂的性能。

[0009] 发明内容

[0010] 本发明提供一种制备载体的方法,所述方法包括:将铝酸蒸煮以获得过渡氧化铝,其中包括将铝酸蒸煮以得到氧化铝溶胶和将所述氧化铝溶胶转化成过渡氧化铝粉末的步骤;形成包含所述过渡氧化铝的糊剂;由所述糊剂形成包含过渡氧化铝的载体颗粒;和在超过 900℃ 的温度下将所述载体颗粒煅烧。

[0011] 本发明还提供一种包含 α -氧化铝的载体,该载体可通过本发明的方法获得。本发明还提供一种包含 α -氧化铝的载体,该载体可由包括 酸蒸煮铝的方法获得。

[0012] 本发明还提供一种用于烯烃环氧化的催化剂,所述催化剂包含沉积在包含 α -氧化铝的载体上的银组分,其中该载体可由本发明的方法获得。本发明还提供一种烯烃环氧化方法,所述方法包括以下步骤:将包含烯烃和氧气的进料与包含沉积在包含 α -氧化铝的载体上的银组分的催化剂接触;和制备包含环氧烷烃的产品混合物,其中所述载体可由本发明的方法获得。本发明还提供一种制备 1,2- 二醇、1,2- 二醇醚或链烷醇胺的方法,所述方法包括将环氧烷烃转化成 1,2- 二醇、1,2- 二醇醚或链烷醇胺,其中所述环氧烷烃通过本发明的烯烃环氧化方法获得。

具体实施方式

[0013] 本发明的催化剂载体通过包括酸蒸煮铝的方法制备。相对于使用不同载体制备而其它相同的催化剂而言,使用由其中将铝进行酸蒸煮的方法得到的载体根据本发明制备的催化剂在烯烃环氧化中显示出意想不到性能改进。在优选的实施方案中,本发明的载体是氟矿化的载体。

[0014] 作为本发明的结果获得的改进性能从改进的初始活性、改进的初始选择性、改进的活性稳定性和改进的选择性稳定性的一个或多个来看是明显的。初始选择性是指在催化剂使用的初始阶段中获得的最大选择性,在该阶段中催化剂缓慢但稳定地显示出渐增的选择性直到选择性达到最大选择性,该最大选择性被称为初始选择性。通常但不必限于在催化剂床层上的累积环氧烷烃产量总计例如 0.15kTon/m³ 催化剂床层、特别地总计 0.1kTon/m³ 催化剂床层之前达到初始选择性。

[0015] 如前所述,载体颗粒的形成涉及铝金属的酸蒸煮。铝优选为铝线、铝薄板的形式或者提供较大的铝均匀蒸煮潜能的其它形状或形式。

[0016] 优选的蒸煮介质包含足以在蒸煮体系中避免零电荷状态的强度的含水酸。因此,当在 20℃ 下测量时,优选的蒸煮介质可以具有低于 5、特别为 1-4 的 pH。优选的酸还具有在随后的干燥或煅烧步骤期间分解 或汽化的阴离子。因此,优选是有机酸。可接受的酸包括乙酸、柠檬酸、硝酸和磷酸。特别优选是乙酸。

[0017] 蒸煮体系中酸的浓度并不特别重要。但是,在高的酸浓度下,反应可能过度,这可能导致使蒸煮容器过压的大量氢气。在低浓度下,出于经济原因反应速率可能过慢。因此,0.5-10wt%、特别地 2-4wt% 的酸浓度是典型的。特别优选浓度为 3wt% 的乙酸。

[0018] 蒸煮所需的时间可以基于铝源的尺寸以及酸强度和浓度而变化。典型地,蒸煮进行 15-40 小时。希望蒸煮在足够高以提供适当的粘度而实现蒸煮和足够低以避免危险的温

度下进行。因此,蒸煮便利地在 50-110°C、特别地 75-90°C 的温度下进行。

[0019] 一旦使所有金属蒸煮,则在各种实施方案中可能希望提高由酸蒸煮得到的氧化铝溶胶的结晶度。可以通过搅拌溶胶同时将温度保持在 50-110°C、特别为 75-90°C 下 1-5 天、特别为 2-3 天而提高结晶度。

[0020] 氧化铝溶胶将通常含有 10wt% 氧化铝(折干计算)、3wt% 乙酸和作为剩余物的去离子水;但是设想具有不同浓度和组成的氧化铝溶胶。将氧化铝溶胶干燥以获得过渡氧化铝粉末。干燥方法并不特别关键,并且可接受地采用多种方法。喷雾干燥以及大批干燥随后研磨是可接受的方法。在 300-400°C 温度下的喷雾干燥是合适的。

[0021] 此后使过渡氧化铝粉末形成载体颗粒。形成载体颗粒可以包括成形和由本发明设想的本领域已知的那些形状(包括球形和圆柱形)。在优选的实施方案中,将过渡氧化铝粉末挤出以形成载体颗粒。在这些优选的实施方案中,在挤出之前便利地将过渡氧化铝粉末转化成捏塑体或糊剂。通常将过渡氧化铝与有助于形成糊剂和/或有助于挤出的组合物混合。优选的这类组合物是氧化铝溶胶,希望如上所述制备的氧化铝溶胶作为过渡氧化铝粉末的中间体。希望地,过渡氧化铝粉末与氧化铝溶胶的重量比高达 1000 : 500,特别地高达 1000 : 600,更特别地高达 1000 : 650,并且甚至更特别地高达 1000 : 700。希望地,过渡氧化铝粉末与氧化铝溶胶的重量比低至 1000 : 850,特别地低至 1000 : 800,并且更特别地低至 1000 : 750。特别希望的过渡氧化铝粉末与氧化铝溶胶的重量比为 1000 : 730。据信氧化铝溶胶的挤出鉴别至少部分归因于其作为胶溶剂的作用。其它可接受的挤出助剂包括,但不限于酸(包括硝酸、乙酸和柠檬酸)、有机挤出助剂(包括甲基纤维素、PVA 和硬脂醇)及其组合。在载体颗粒形成期间还可以使用粘合剂。

[0022] 将本发明的载体颗粒经受通常超过 900°C、典型地超过 1000°C、特别地超过 1100°C、并且通常高达 1400°C、特别地高达 1300°C 并且更特别地高达 1200°C 的高温煅烧以将过渡氧化铝转化成 α -氧化铝。尽管煅烧必须在足以形成 α -氧化铝的温度下进行,但本发明另外与进行煅烧的方式无关。因此,本发明设想了本领域已知的煅烧中的变化例如保持在一个温度下一段时间和然后在第二时间段过程中将温度升至第二温度。煅烧进行足够的时间以获得所希望的表面积,较长的时间得到具有较低表面积的颗粒。2 小时是煅烧方法的典型时间。

[0023] 在该高温煅烧之前,设想了可以将载体颗粒经历低温干燥步骤和/或低温煅烧。这可以是例如当在一个位置或者通过一个实体制得载体但是在另一个位置或者通过另一个实体制得最终催化剂的情形。该低温干燥步骤和/或低温煅烧可以通过本领域已知的任何方法进行,并且这些方法的温度和时间长度可以变化。例如,在 110-140°C 下低温干燥超过 10 小时与在 190°C 下干燥 6-7 小时同样是所需的。可接受的低温煅烧还可以在 400-750°C、希望地为 550-700°C 的温度下进行 30 分钟-5 小时,希望地为 1-2 小时。

[0024] 在某些实施方案中,制备本发明的载体的方法还包括将如下文中进一步描述的含氟物质掺入载体并且将该组合物煅烧,当将该组合物煅烧时该物质能够释放氟化物。这类载体被便利地称为氟化物矿化的载体。优选地,在掺入氟之后进行的任何煅烧在小于 1200°C、更优选小于 1100°C 下进行。优选地,任何这类煅烧在大于 900°C、更优选大于 1000°C 下进行。如果温度充分大于 1200°C,则过量的氟化物可能逸出载体。

[0025] 在这些范围内,引入含氟物质的方式没有限制,并且本领域已知的将含氟物质

掺入载体的那些方法（和由其获得的那些氟化物矿化的载体）可用于本发明。例如，US-A-3,950,507 和 US-A-4,379,134 公开了制备氟化物矿化的载体的方法并且在此引入作为参考。

[0026] 关于制备载体的方法中掺入含氟物质的时间点而言，本发明也不受限制。因此，在形成载体颗粒之前可以将含氟物质与过渡氧化铝粉末物理混合。例如，可以采用包含含氟物质的溶液处理过渡氧化铝粉末。可以将该组合物共同研磨和然后形成成为载体颗粒。也可以在高温煅烧之前例如通过真空浸渍将氟掺入载体颗粒。根据该方法可以使用导致在溶液中存在氟离子的溶剂和含氟物质的任何组合。

[0027] 在另一种合适的方法中，可以在形成 α -氧化铝之后将含氟物质加入载体颗粒。在这类方法中，可以便利地以与银和其它促进剂相同的方式例如通过浸渍、典型地真空浸渍掺入含氟物质。此后可以优选在小于 1200°C 下将载体颗粒进行煅烧。

[0028] 在某些实施方案中，载体可以包含、和优选包含具有特征为层状或薄片状（该术语可以互换使用）的形态的粒状基质。同样地，在至少一个方向上尺寸大于 0.1 微米的颗粒具有至少一个基本平坦的主表面这类颗粒可以具有两个或多个平坦的主表面。在本发明的典型实施方案中，可以使用具有所述薄片状结构并且通过例如本文中描述的氟化物矿化制备的载体。

[0029] 可以根据本发明使用的含氟物质是当掺入本发明的载体时当优选在小于 1200°C 下煅烧时能够释放典型地为氟化氢形式的氟化物的那些物质。优选的含氟物质当在 900°C-1200°C 的温度下进行煅烧时能够释放氟化物。本领域已知的这类含氟物质可以根据本发明使用。合适的含氟物质包括有机和无机物质。合适的含氟物质包括离子、共价和极性共价化合物。合适的含氟物质包括 F_2 、三氟化铝、氟化铵、氢氟酸和二氯二氟甲烷。

[0030] 含氟物质通常以一定的量使用，从而使得包含沉积在氟化物矿化的载体上的银的催化剂当用于结合本发明定义的烯烃环氧化方法中时显示出比沉积在不具有层状或薄片状形态但其它相同的非-氟化物矿化的载体上的类似催化剂当用于其它相同的方法中时更大的选择性。典型地，作为相对于向其中掺入含氟物质的载体材料的重量所使用的元素氟的重量计算，加入载体中的含氟物质的量至少为 0.1wt%，并且通常不大于 5.0wt%。优选地，含氟物质以不小于 0.2wt%、更优选不小于 0.25wt% 的量使用。优选地，含氟物质以不大于 3.0wt%、更优选不大于 2.5wt% 的量使用。这些量是指最初加入的物质的量，并且不必反映可能最终存在于成品载体中的任何物质的量。

[0031] 除了上述的之外，可根据本发明使用的载体通常不受限制。典型地，基于载体的重量，合适的载体包含至少 85wt%、更典型地至少 90wt%、特别为至少 95wt% 的 α -氧化铝，一般为至多 99.9wt% 的 α -氧化铝。载体可以另外包含二氧化硅、碱金属例如钠和 / 或钾、和 / 或碱土金属例如钙和 / 或镁。

[0032] 就表面积、吸水率或其它性能而言，合适的载体也不受限制。相对于载体的重量，载体的表面积可以适宜地为至少 0.1m²/g，优选至少 0.3m²/g，更优选至少 0.5m²/g，并且特别为至少 0.6m²/g；并且相对于载体的重量，表面积可以适宜地为至多 10m²/g，优选至多 5m²/g，并且特别地至多 3m²/g。这里使用的“表面积”被理解为涉及通过如 Journal of the American Chemical Society 60(1938) 309-316 页中描述的 B. E. T. (Brunauer、Emmett 和 Teller) 方法测量的表面积。高表面积载体，特别是当它们是任选地另外包含二氧化硅、碱

金属和 / 或碱土金属的 α -氧化铝载体时,提供了改进的性能和操作稳定性。但是,当表面积非常大时,载体可能具有较低的压碎强度。

[0033] 相对于载体的重量,载体的吸水率可以适宜地为至少 0.2g/g,优选至少 0.3g/g。相对于载体的重量,载体的吸收率可以适宜地为至多 0.8g/g,优选至多 0.7g/g。鉴于通过浸渍使银和如果存在的另一些元素更有效地沉积在载体上,较高的吸收率可能是有利的。但是,在较高的吸水率下,载体或由其制得的催化剂可能具有较低的压碎强度。在此使用的吸水率被认为是根据 ASTM C20 测量,并且吸水率被表示为相对于载体重量可以被吸收到载体孔隙中的水的重量。

[0034] 根据本发明,催化剂包含沉积在根据本发明制备的载体上的银组分。该催化剂可以另外包含和优选包含高选择性掺杂剂。该催化剂可以另外包含和优选包含 IA 族金属组分。

[0035] 该催化剂包含银作为催化活性组分。通常通过使用相对于催化剂重量作为元素重量计算数量为至少 10g/kg 的银而获得明显的催化活性。优选地,催化剂包含数量为 50-500g/kg 的银,更优选 100-400g/kg 的银,例如 105g/kg、或 120g/kg、或 190g/kg、或 250g/kg 或者 350g/kg 的银。

[0036] 除了银之外,催化剂可以包含一种或多种高选择性掺杂剂。包含高选择性掺杂剂的催化剂从 US-A-4,761,394 和 US-A-4,766,105 中获知,这些专利在此引入作为参考。高选择性掺杂剂可以包含例如包含铈、钼、铬和钨的一种或多种的组分。作为全部催化剂上的元素(例如铈、钼、钨和 / 或铬)计算,高选择性掺杂剂可以 0.01-500mmol/kg 的总量存在。铈、钼、铬或钨可以适宜地作为氧化物或者作为氧阴离子例如作为高铈酸根、钼酸根和戊酸根以盐或酸形式提供。高选择性掺杂剂可以足以提供具有如本文中公开的高选择性掺杂剂含量的催化剂的数量用于本发明中。特别优选除了银之外催化剂,还包含铈组分,并且更优选还包含铈共同促进剂。铈共同促进剂选自钨、钼、铬、硫、磷、硼、它们的化合物及它们的混合物。

[0037] 当催化剂包含铈组分时,相对于催化剂的重量作为元素的量计算,铈通常以至少 0.1mmol/kg 的数量存在,更典型地至少 0.5mmol/kg,和优选至少 1mmol/kg,特别地至少 1.5mmol/kg。铈典型地以至多 5mmol/kg 的数量存在,优选至多 3mmol/kg,更优选至多 2mmol/kg,和特别地至多 1.5mmol/kg。再次,其中将铈提供给载体的形式对本发明而言并不重要。例如,铈可以适宜地作为氧化物或作为氧阴离子例如作为铈酸根或高铈酸根以盐或酸形式提供。

[0038] 如果存在的话,相对于催化剂的重量,基于相关元素即钨、钼、铬、硫、磷和 / 或硼的总量计,铈共同促进剂的优选数量为 0.1-30mmol/kg。其中将铈共同促进剂提供给载体的形式对本发明而言并不重要。例如,铈共同促进剂可以适宜地作为氧化物或作为氧阴离子以盐或酸形式提供。

[0039] 适宜地,催化剂还可以包含 IA 族金属组分。IA 族金属组分典型地包括锂、钾、铷和铯中的一种或多种。优选地,IA 族金属组分是锂、钾和 / 或铯。最优选地,IA 族金属组分包括铯或者铯与锂的组合。典型地,相对于催化剂的重量作为元素的总量计算,IA 族金属组分以 0.01-100mmol/kg 的数量存在于催化剂中,更典型地为 0.50-50mmol/kg,更典型地为 1-20mmol/kg。其中将 IA 族金属提供给载体的形式对本发明而言并不重要。例如,IA 族金

属可以适宜地作为氢氧化物或盐提供。

[0040] 这里使用的存在于催化剂中的 IA 族金属的数量被认为是可以在 100℃ 下用去离子水从催化剂中提取的尽可能多的数量。提取方法包括通过在 100℃ 下在 20mL 份额的去离子水中将其加热 5 分钟而将 10g 催化剂样品提取 3 次和通过使用已知的方法例如原子吸收光谱测量合并的提取物中相关的金属。

[0041] 催化剂的制备（包括掺入银、高选择性掺杂剂和 IA 族金属）方法是本领域已知的，并且这些已知方法适用于制备可根据本发明使用的催化剂。制备催化剂的方法包括用银化合物浸渍载体并且进行还原以形成金属银颗粒。可以参照例如 US-A-5,380,697、US-A-5,739,075、EP-A-266015、US-B-6,368,998、WO-00/15333、WO-00/15334 和 WO-00/15335，这些文献在此引入作为参考。

[0042] 可以在其中将催化剂干燥的步骤期间实现阳离子银到金属银的还原，使得还原本身不需要单独的工艺步骤。如果浸渍溶液包含还原剂例如草酸盐的话，就可以是这种情形。该干燥步骤适宜地在至多 300℃，优选至多 280℃，更优选至多 260℃ 的温度下，并且适宜地在至少 200℃，优选至少 210℃，更优选至少 220℃ 的温度下适宜地进行至少 1 分钟、优选至少 2 分钟的时间，并且适宜地为至多 60 分钟，优选至多 20 分钟，更优选至多 15 分钟，并且更优选至多 10 分钟。

[0043] 尽管本环氧化方法可以以多种方式进行，但优选将其作为气相方法而进行，即其中典型地在固定床中在环氧化条件下将气相进料与作为固体材料存在的催化剂接触。环氧化条件是在其下进行环氧化的条件（特别是温度和压力）的那些组合。一般而言，该方法作为连续方法例如包括固定床、管式反应器的典型工业方法而进行。

[0044] 典型的工业反应器具有多根通常彼此平行设置的细长管。尽管管道的尺寸和数目可以随反应器而变化，但用于工业反应器中的典型管道将具有 4-15 米的长度和 1-7 厘米的内径。适宜地，所述内径足以容纳催化剂。通常，在工业规模的操作中，本发明的方法可以包括至少 10kg 数量的催化剂，例如至少 20kg，通常为 10^2 - 10^7 kg，更通常 10^3 - 10^6 kg。

[0045] 用于本环氧化方法中的烯烃可以是任何烯烃，例如芳族烯烃如苯乙烯、或者共轭或非共轭的二烯烃例如 1,9-癸二烯或 1,3-丁二烯。也可以使用烯烃混合物。典型地，烯烃是单烯烃例如 2-丁烯或异丁烯。优选地，烯烃是单- α -烯烃，例如 1-丁烯或丙烯。最优选的烯烃是乙烯。

[0046] 进料中的烯烃浓度可以在宽的范围内选择。典型地，相对于全部进料，进料中的烯烃浓度将为至多 80mol%。希望地，以相同的基准计，其将为 0.5-70mol%，特别为 1-60mol%。这里使用的进料被认为是与催化剂接触的组合物。

[0047] 本环氧化方法可以是空气基或氧气基的，参见“Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”，第 3 版，9 卷，1980，445-447 页。在空气基方法中，将空气或者富含氧气的空气用作氧化剂源，而在氧气基方法中将高纯度（通常至少 95mol%）氧气用作氧化剂源。目前，大多数环氧化装置是氧气基的并且这是本发明的优选实施方案。

[0048] 进料中的氧气浓度可以在宽的范围内选择。但是在实践中，通常以避免易燃状态的浓度施用氧气。典型地，施用的氧气浓度将为全部进料的 1-15mol%，更典型地为 2-12mol%。

[0049] 为了保持在易燃状态之外，当烯烃浓度增加时可以降低进料中的氧气浓度。实际

的安全操作范围与进料组成一起取决于反应条件例如反应温度和压力。

[0050] 反应调节剂可以存在于进料中以提高选择性、抑制相对于所希望的环氧烷烃形成而言不希望的烯烃或环氧烷烃到二氧化碳和水的氧化。许多有机化合物,尤其是有机卤化物和有机氮化合物可用作反应调节剂。同样可以使用氮氧化物、肼、羟胺或氨。通常认为在烯烃环氧化操作条件下含氮的反应调节剂是硝酸酯或亚硝酸酯的前体,即它们是所谓的形成硝酸酯或亚硝酸酯的化合物(参见例如 EP-A-3642 和 US-A-4822900,其在此引入作为参考)。

[0051] 有机卤化物是优选的反应调节剂,特别是有机溴化物,更特别是有机氯化物。优选的有机卤化物是氯代烃或溴代烃,并且优选选自氯甲烷、氯乙烷、二氯乙烷、二溴乙烷、氯乙烯或其混合物。最优选的有机卤化物是氯乙烷和二氯乙烷。

[0052] 合适的氮氧化物具有通式 NO_x , 其中 x 为 1-2, 并且包括例如 NO 、 N_2O_3 和 N_2O_4 。合适的有机氮化合物是硝基化合物、亚硝基化合物、胺、硝酸酯和亚硝酸酯,例如硝基甲烷、1-硝基丙烷或 2-硝基丙烷。在优选的实施方案中,形成硝酸酯或亚硝酸酯的化合物例如氮氧化物和/或有机氮化合物与有机卤化物、特别是有机氯化物一起使用。

[0053] 当以低浓度例如相对于全部进料至多为 0.1mol%、例如 0.01×10^{-4} –0.01mol% 用于进料中时,反应调节剂通常是有效的。特别地当烯烃是乙烯时,优选反应调节剂以相对于全部进料为至多 50×10^{-4} mol%、特别为至多 20×10^{-4} mol%、更特别为至多 15×10^{-4} mol% 的浓度存在于进料中,并且优选相对于全部进料至少为 0.2×10^{-4} mol%, 特别为至少 0.5×10^{-4} mol%, 更特别为至少 1×10^{-4} mol%。

[0054] 除了烯烃、氧气和反应调节剂之外,进料可以包含一种或多种任选的组分例如惰性气体和饱和烃。惰性气体例如氮气或氩气可以以相对于全部进料为 30–90mol%、典型地为 40–80mol% 的浓度存在于进料中。进料可以包含饱和烃。合适的饱和烃是甲烷和乙烷。如果饱和烃存在,则它们可以以相对于全部进料为至多 80mol%、特别地至多 75mol% 的量存在。通常它们可以以至少 30mol%、更通常至少 40mol% 的量存在。可以将饱和烃加入进料中以提高氧气可燃性极限。

[0055] 可以采用从宽的范围中选择的环氧化条件(包括温度和压力)来进行环氧化方法。通常反应温度为 150–340°C,更通常为 180–325°C。反应温度可以逐渐升高或者以多个步骤升高,例如以 0.1–20°C、特别为 0.2–10°C、更特别为 0.5–5°C 的步骤升高。反应温度的总增量可以为 10–140°C,更典型地为 20–100°C。反应温度通常可以从使用新鲜催化剂时的 150–300°C、更典型地为 200–280°C 的水平升高至催化剂由于老化而活性降低时的 230–340°C、更典型地为 240–325°C 的水平。

[0056] 环氧化方法通常在 1000–3500kPa 的反应器入口压力下进行。“GHSV”或气时空速是在正常的温度和压力(0°C, 1atm 即 101.3kPa)下每小时通过 1 单位体积的填充催化剂的气体的单位体积。通常,当环氧化方法是涉及固定催化剂床的气相方法时, GHSV 为 1500–10000Nl/(1. h)。

[0057] 二氧化碳是环氧化方法中的副产物,并且因此可能存在于进料中。由于与未转化的烯烃和/或氧气一起从产品混合物中回收并且再循环,因此二氧化碳可能存在于进料中。这里使用的术语“产品混合物”被理解是指从环氧化反应器的出口回收的产品。典型地,避免相对于全部进料而言在进料中超过 25mol%、优选通常超过 10mol% 的二氧化碳

浓度。相对于全部进料,进料中优选的二氧化碳浓度为 0.5-1mol%。但是,在进料中不存在二氧化碳的条件下进行的方法在本发明的范围内。

[0058] 可以通过采用本领域已知的方法例如通过在水中吸收来自产品混合物的环氧烷烃并且任选地通过蒸馏从水溶液中回收环氧烷烃而将制得的环氧烷烃从产品混合物中回收。可以将至少部分含有环氧烷烃的水溶液用于随后将环氧烷烃转化成 1,2- 二醇、1,2- 二醇醚或链烷醇胺的方法中。用于这类转化的方法不受限制,和可以采用本领域已知的那些方法。转化成 1,2- 二醇或 1,2- 二醇醚可以包括例如适宜地使用酸性或碱性催化剂使环氧烷烃与水反应。例如,为了制得主要的 1,2- 二醇和较少的 1,2- 二醇醚,可以在液相反应中在酸催化剂例如基于全部反应混合物为 0.5-1.0% w 的硫酸存在下在 50-70℃ 下在 1 巴绝压下,或者在气相反应中在 130-240℃ 和 20-40 巴绝压下,优选在不存在催化剂的情况下,将环氧烷烃与 10 倍摩尔过量的水反应。如果水的比例降低,则 1,2- 二醇醚的比例增加。由此制得的 1,2- 二醇醚可以是二醚、三醚、四醚或者随后的醚。替代地,可以通过用醇代替至少一部分水而用醇(特别是伯醇例如甲醇或乙醇)将环氧烷烃转化而制备 1,2- 二醇醚。

[0059] 转化成链烷醇胺可以包括将环氧烷烃与胺例如氨、烷基胺或二烷基胺反应。可以使用无水或含水氨。典型地使用无水氨以有利于制备单烷醇胺。对于可用于将环氧烷烃转化成链烷醇胺的方法,可以参照例如 US-A-4,845,296,其在此引入作为参考。

[0060] 1,2- 二醇和 1,2- 二醇醚可用于大量工业应用中,例如用于食品、饮料、烟草、化妆品、热塑性聚合物、可固化树脂体系、洗涤剂、传热体系等领域。链烷醇胺可以例如用于天然气的处理(“脱硫”)。

[0061] 除非另外说明,这里提及的有机化合物例如烯烃、1,2- 二醇、1,2- 二醇醚、链烷醇胺、有机氮化合物和有机卤化物典型地具有至多 40 个碳原子,更典型地至多 20 个碳原子,特别为至多 10 个碳原子,更特别为至多 6 个碳原子。这里定义的碳原子数目(即碳数)的范围包括这些范围的界限规定的数值。

[0062] 已经总体描述了本发明,通过参考以下实施例可以获得进一步的理解,除非另外说明,这些实施例仅仅出于解释的目的而提供并且不打算成为限制。

[0063] 实施例 1

[0064] 通过在搅拌下将铝线在 3wt% 的乙酸溶液中蒸煮而获得过渡氧化铝粉末。在蒸煮过程期间,温度保持在 70-95℃。在 30 小时之后,所有金属被蒸煮。此后在搅拌下再将该体系保持在 70-95℃ 的温度下 3 天以提高结晶度。然后将氧化铝溶胶喷雾干燥以得到过渡氧化铝粉末。

[0065] 在共混机中将过渡氧化铝粉末与可如上所述获得的氧化铝溶胶组合 10 分钟以形成可挤出的糊剂。将该过渡氧化铝粉末和氧化铝溶胶(以重量计 10% 氧化铝)以 1000 : 730 的重量比使用。

[0066] 将该糊剂挤出成圆柱体,将该圆柱体在 190℃ 下干燥 6 小时。然后在旋转煅烧炉中在 600℃ 下将圆柱体煅烧 60 分钟。

[0067] 通过将 19.58g 氟化铵溶于 480g 蒸馏水中制备浸渍溶液。氟化铵的数量通过以下方式确定:

[0068]

$$F \times m_{\text{氧化铝}} \left[\frac{\text{wt}\% \text{NH}_4\text{F}}{100 - \text{wt}\% \text{NH}_4\text{F}} \right]$$

[0069] 其中 F 是至少为 1.5 的系数。水的数量通过以下方式确定：

[0070] $F \times m_{\text{氧化铝}} \times \text{WABS}$

[0071] 其中 $m_{\text{氧化铝}}$ 是过渡氧化铝起始材料的质量，wt% NH_4F 是使用的氟化铵的重量百分比，WABS 是过渡氧化铝的吸水率 ($\text{g H}_2\text{O/g 氧化铝}$)。系数“F”足够大以提供使得氧化铝能够完全浸没的过量浸渍溶液。

[0072] 将 320g 以上获得的过渡氧化铝载体圆柱体抽空至 20mmHg3 分钟，并且在真空下的同时将最终的浸渍溶液加入到该载体圆柱体中。释放真空并且使载体圆柱体与液体接触 5 分钟。然后在 500rpm 下将浸渍的载体圆柱体离心分离 2 分钟以除去过量的液体。在流动的氮气中在 120℃ 下将浸渍的过渡氧化铝圆柱体干燥 10 小时。

[0073] 然后使干燥的浸渍过渡氧化铝载体经受煅烧步骤。将 25g 干燥的浸渍过渡氧化铝载体圆柱体置于第一个高温氧化铝坩锅中。将约 50g 氧化钙置于直径比第一个坩锅大的第二个高温氧化铝坩锅中。将包含浸渍的过渡氧化铝载体圆柱体的高温氧化铝坩锅置于含有氧化钙的第二个高温氧化铝坩锅中，并且然后用直径小于第二个坩锅并且直径大于第一个坩锅的第三个高温氧化铝坩锅盖住，以使得浸渍的过渡氧化铝载体圆柱体氧化铝被第三个坩锅和氧化钙锁住。将该组件置于冷的室温熔炉中。在 30 分钟内将熔炉的温度从室温升至 800℃。然后将该组件保持在 800℃ 下 30 分钟并且然后在 40 分钟内加热至 1200℃。然后将该组件保持在 1200℃ 下 1 小时。然后使熔炉冷却并且从该组件中取出氧化铝。

[0074] 由此获得的载体（载体 A）具有表 1 中所述的性能。该载体具有特征为层状或薄片状类型的形态的粒状基质。

[0075] 表 1

[0076] 载体的性能

[0077]

			载体 A	
性能	吸水率 (g/g)	表面积 (m^2/g)	0.53	0.71

[0078] 在 5 升不锈钢烧杯中，将 415g 试剂等级的氢氧化钠溶于 2340mL 去离子水中。将溶液的温度调节至 50℃。在 4 升不锈钢烧杯中，将 1699g 硝酸银溶于 2100mL 去离子水中。将溶液的温度调节至 50℃。在搅拌下将氢氧化钠溶液缓慢加入到硝酸银溶液中，同时将温度保持在 50℃。将所得的浆液搅拌 15 分钟。根据需要，通过加入 NaOH 溶液将溶液的 pH 保持在 10 以上。采用清洗过程，该过程包括通过使用滤棒除去液体随后用等体积的去离子水替换除去的液体。重复该清洗过程直到滤液的电导率降至 90 微 mho/cm 以下。在完成最后的清洗循环之后加入 1500mL 去离子水，随后以 100g 的增量加入 630g 草酸二水合物 (4.997mol)，同时将溶液搅拌并且保持在 40℃ ($\pm 5^\circ\text{C}$) 下。在加入最后 130g 草酸二水合物期间监控溶液的 pH 以确保其不会长时间降至 7.8 以下。用滤棒将水从溶液中除去并且将浆液冷却至小于 30℃。将 732g92% 的乙二胺缓慢加入溶液。在该加入期间将温度保持低于 30℃。使用刮刀以手动搅拌该混合物直到存在足够的液体以进行机械搅拌。将最终溶液用作原料银浸渍溶液。

[0079] 通过将 145.0g 比重为 1.550g/cc 的原料银溶液与在 $\sim 2\text{g l} : 1\text{EDA}/\text{H}_2\text{O}$ (乙二胺/水) 中 0.0944g NH_4ReO_4 (高铼酸铵) 的溶液、溶于 $\sim 2\text{g l} : 1$ 氨/水中的 0.0439g 偏钨酸铵和溶于水中的 0.1940g LiNO_3 (硝酸锂) 混合而制备用于制备催化剂 A 的浸渍溶液。加入另外的水以将溶液的比重调节至 1.507g/cc。将该掺杂的溶液与 0.0675g 44.62% CsOH (氢氧化铯) 溶液混合。该最终浸渍溶液用于制备催化剂 A。将 30g 载体 A 抽空至 20mmHg 1 分钟,并且在真空下的同时将最终浸渍溶液加入载体 A,然后释放真空并且使载体与液体接触 3 分钟。然后在 500rpm 下将浸渍的载体 A 离心分离 2 分钟以除去过量的液体。将浸渍的载体 A 粒料置于振动的振动器中并且在流动的空气中在 250°C 下干燥 5.5 分钟。最终的催化剂 A 组成为 18.3% Ag、400ppmCs/g 催化剂、1.5 $\mu\text{mol Re/g}$ 催化剂、0.75 $\mu\text{mol W/g}$ 催化剂和 12 $\mu\text{mol Li/g}$ 催化剂。

[0080] 使用催化剂 A 以由乙烯和氧气制备环氧乙烷。为此,将 3.829g 压碎的催化剂 A 装入不锈钢 U-形管中。然后将该管浸入熔融的金属浴 (热介质) 中并且将端部连接在气体流动系统上。调节使用的催化剂重量和入口气体流量以得到根据未压碎的催化剂计算的 3300Nl (1. h) 的气时空速。将气体流量调节至 16.9Nl/h。入口气体压力为 1370kPa。

[0081] 在包括启动的整个试验进程期间以“一次通过”操作通过催化剂床的气体混合物是 30% v 乙烯、8% v 氧气、2.0% v 二氧化碳、61.5% v 氮气和 2.0–6.0 份/百万体积 (ppmv) 的氯乙烷。

[0082] 对于催化剂 A,初始反应器温度为 190°C,使该温度在 10°C / 每小时的速率下攀升至 220°C,并且然后进行调节以获得所希望的恒定水平的环氧乙烷产量,该产量便利地作为反应器出口的环氧乙烷分压或者产品混合物中环氧乙烷摩尔百分比测量。

[0083] 在对于环氧乙烷分压为 41kPa 的环氧乙烷产量下,催化剂 A 在 250°C 的温度下提供了多至 90.4% 的初始选择性。将催化剂选择性保持高于 87% 直到实现 0.62kT/m³ 的累积环氧乙烷产量。

[0084] 比较例

[0085] 使用一种可从 Criterion 获得并且不是根据本发明制备的工业 γ -氧化铝挤出物—AX300。

[0086] 通过将 14.14g 氟化铵溶于 485.1g 蒸馏水中制备浸渍溶液,如实施例 1 中描述的那样确定氟化铵的数量和蒸馏水的数量。

[0087] 将 231g AX300 γ -氧化铝挤出物抽空至 20mmHg 3 分钟,并且在真空下的同时将最终的浸渍溶液加入载体圆柱体。释放真空并且使载体圆柱体与液体接触 5 分钟。然后在 500rpm 下将浸渍的载体圆柱体离心分离 2 分钟以除去过量的液体。在流动的氮气中在 120°C 下将浸渍的过渡氧化铝圆柱体干燥 10 小时。

[0088] 将由此获得的 25g 干燥的浸渍过渡氧化铝载体圆柱体经受实施例 1 中描述的煅烧步骤。

[0089] 由此获得的载体 (载体 B) 具有表 2 中所述的性能。该载体具有特征为层状或薄片状类型的形态的粒状基质。

[0090] 表 2

[0091] 载体的性能

[0092]

			载体 B	
性能	吸水率 (g/g)	表面积 (m^2/g)	0.70	0.75

[0093] 将实施例 1 中描述的原料银浸渍溶液用于制备催化剂 B。通过将 145.0g 原料银溶液与在 $\sim 2\text{g l} : 1\text{EDA}/\text{H}_2\text{O}$ (亚乙基二胺 / 水) 中的 $0.0756\text{gNH}_4\text{ReO}_4$ (高铼酸铵) 溶液、溶于 $\sim 2\text{g l} : 1$ 氨 / 水中的 0.0352g 偏钨酸铵和溶于水中的 0.1555gLiNO_3 (硝酸锂) 混合而制备用于制备催化剂 B 的浸渍溶液。加入额外的水以将溶液的比重调节至 1.507g/cc 。将该掺杂的溶液与 $0.0406\text{g}45.4\% \text{CsOH}$ (氢氧化铯) 溶液混合。该最终浸渍溶液用于制备催化剂 B。将 30g 载体 B 抽空至 20mmHg 1 分钟, 并且在真空下的同时将最终浸渍溶液加入载体 B, 然后释放真空并且使载体与液体接触 3 分钟。然后在 500rpm 下将浸渍的载体 B 离心分离 2 分钟以除去过量的液体。将浸渍的载体 B 颗粒置于振动的振动器中并且在流动的空气中在 250°C 下干燥 5.5 分钟。最终的催化剂 B 组成为 $22.83\% \text{Ag}$ 、 300ppmCs/g 催化剂、 $1.5\mu\text{molRe/g}$ 催化剂、 $0.75\mu\text{molW/g}$ 催化剂和 $12\mu\text{molLi/g}$ 催化剂。

[0094] 使用催化剂 B 以由乙烯和氧气制备环氧乙烷。为此, 将 2.58g 压碎的催化剂 B 装入不锈钢 U- 形管中。然后将该管浸入熔融的金属浴 (热介质) 中并且将端部连接在气体流动系统上。调节使用的催化剂的重量和入口气体流量以得到根据未压碎的催化剂计算的 $3300\text{Nl}(1.\text{h})$ 的气时空速。将气体流量调节至 16.9Nl/h 。入口气体压力为 1370kPa 。

[0095] 在包括启动的整个试验进程期间以“一次通过”操作通过催化剂床的气体混合物是 $30\% \text{v}$ 乙烯、 $8\% \text{v}$ 氧气、 $2.0\% \text{v}$ 二氧化碳、 $61.5\% \text{v}$ 氮气和 $2.0\text{--}6.0$ 份 / 百万体积 (ppmv) 的氯乙烷。

[0096] 对于催化剂 B, 初始反应器温度为 190°C , 使该温度在 $10^\circ\text{C} / \text{每小时}$ 的速率下攀升至 220°C , 并且然后进行调节以获得所希望的恒定水平的环氧乙烷产量。在对于环氧乙烷分压为 41kPa 的环氧乙烷产量下, 催化剂 B 在 268°C 的温度下提供了多至 88.4% 的初始选择性。催化剂选择性保持高于 87% 直到实现 0.16kT/m^3 的累积环氧乙烷产量。