



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106955744 B

(45)授权公告日 2019.09.27

(21)申请号 201610010169.4

(22)申请日 2016.01.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106955744 A

(43)申请公布日 2017.07.18

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

(72)发明人 王辉 李金兵 曹淑媛 汤之强

高立新 薛茜 孙向华 何学勤

李秀聪

(74)专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限公司 11372

代理人 刘烽 桑胜梅

(51)Int.Cl.

B01J 32/00(2006.01)

B01J 21/04(2006.01)

B01J 23/68(2006.01)

C07D 301/10(2006.01)

C07D 303/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 103816940 A,2014.05.28,

CN 104275212 A,2015.01.14,

CN 104707592 A,2015.06.17,

CN 103816940 A,2014.05.28,

CN 1762579 A,2006.04.26,

CN 103357439 A,2013.10.23,

CN 102133544 A,2011.07.27,

US 2006281631 A1,2006.12.14,

US 2007037991 A1,2007.02.15,

US 7825062 B2,2010.11.02,

审查员 崔皎洁

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

烯烃环氧化用银催化剂的 α -氧化铝载体及其制备与应用

(57)摘要

本发明涉及一种烯烃环氧化用银催化剂的 α -氧化铝载体及其制备方法,通过在载体的制备过程中加入适宜重量比例的三水铝石和潞铝石制得的 α -氧化铝载体具有较高的比表面积和孔体积。本发明还涉及由该 α -氧化铝载体制成的银催化剂及其在乙烯环氧化生产环氧乙烷中的应用,该银催化剂用于乙烯环氧化生产环氧乙烷中,兼具较高的活性和选择性。

1. 一种烯烃环氧化用银催化剂的 α -氧化铝载体,其为 α -氧化铝载体前体混合物经成型、干燥和焙烧制得,所述 α -氧化铝载体前体混合物包含:

组分a,三水 α - Al_2O_3 ;

组分b,拟薄水铝石;

组分c,重碱土金属化合物;

组分d,氟化合物;

组分e,粘结剂;以及

水;

其中,所述三水 α - Al_2O_3 为三水铝石和潞铝石;所述三水铝石与潞铝石的重量比为(1.5-6):1;

所述 α -氧化铝载体前体混合物按固体组分a-d总重量计的组成如下:

组分 a, 三水 α - Al_2O_3 5.0 %-90.0 %;

组分 b, 拟薄水铝石 5.0 %-85.0 %;

组分 c, 重碱土金属化合物 0.1 %-8.0 %;

组分 d, 氟化合物 0.1 %-10.0 %;

组分e,粘结剂;以及

余量的水。

2. 根据权利要求1所述的 α -氧化铝载体,其特征在于,所述 α -氧化铝载体前体混合物按固体组分a-d总重量计的组成如下:

组分 a, 三水 α - Al_2O_3 40.0%-80.0%;

组分 b, 拟薄水铝石 15.0%-50.0%;

组分 c, 重碱土金属化合物 0.1%-4.0%;

组分 d, 氟化合物 0.2%-6.0%;

组分e,粘结剂;以及

余量的水。

3. 根据权利要求1或2所述的 α -氧化铝载体,其特征在于,

所述重碱土金属化合物选自重碱土金属的氧化物、硫酸盐、碳酸盐、硝酸盐和草酸盐中的一种或多种;

所述氟化合物选自氟化氢、氟化铝、氟化铵、氟化镁和冰晶石中的一种或多种;

所述粘结剂与水的重量比为1:(1-10);所述粘结剂选自柠檬酸、硝酸、甲酸、乙酸、丙酸和盐酸中的一种或多种。

4. 根据权利要求3所述的 α -氧化铝载体,其特征在于,所述重碱土金属为锶和/或钡。

5. 根据权利要求1或2所述的 α -氧化铝载体,其特征在于,所述载体的抗压强度为50-350N/粒;比表面积为0.5-3.0 m^2/g ;孔容为0.4-1.2 ml/g ;吸水率 $\geq 30\%$ 。

6. 一种如权利要求1-5中任意一项所述的 α -氧化铝载体的制备方法,其包括:

步骤S1,将组分a-d混合形成固体混合物;

步骤S2,将组分e和水与固体混合物混合,制得 α -氧化铝载体前体混合物;

步骤S3,将 α -氧化铝载体前体混合物进行成型,并干燥、焙烧,制得 α -氧化铝载体。

7. 根据权利要求6所述的制备方法, 其特征在于, 在步骤S3中, 所述干燥的温度为60-120℃; 所述焙烧的温度为1200-1600℃; 所述焙烧的时间为5-25h。

8. 一种烯烃环氧化用银催化剂, 其基于催化剂的总重量计包含如下组分:

组分1, 如权利要求1-5中任意一项所述的 α -氧化铝载体或如权利要求6或7所述方法制备的 α -氧化铝载体;

组分 m, 银元素	10%-40%;
组分 n, 碱金属元素	5-2000ppm;
组分 o, 碱土金属元素	5-20000ppm;
组分 p, 铈元素	50-10000ppm; 以及任选的
组分 q, 铈的共助剂中的金属元素	≤ 2000 ppm。

9. 一种如权利要求8所述的银催化剂的制备方法, 其为将如权利要求1-5中任意一项所述的 α -氧化铝载体或如权利要求6或7所述方法制备的 α -氧化铝载体浸渍在含银化合物和助剂的溶液中, 后经活化热处理制得; 所述助剂选自碱金属助剂、碱土金属助剂、铈助剂和任选的铈的共助剂。

10. 一种烯烃环氧化生产环氧乙烷的方法, 所述烯烃在权利要求8所述的银催化剂或权利要求9所述方法制备的银催化剂的存在下进行环氧化反应, 所述烯烃选自苯乙烯、丙烯、乙烯和1,3-丁二烯中的一种或多种。

烯烃环氧化用银催化剂的 α -氧化铝载体及其制备与应用

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂载体和催化剂制备技术领域,具体涉及一种烯烃环氧化用银催化剂的 α -氧化铝载体及其制备与应用。

背景技术

[0002] 在烯烃环氧化生产环氧化合物反应中,在一定的反应条件下,含有烯烃和氧气的反应混合气在催化剂的作用下反应生产环氧化合物及少量的二氧化碳、水等副产物。其中活性、选择性和稳定性是银催化剂的主要性能指标。活性是指环氧乙烷生产过程达到一定反应负荷时所需的反应温度,反应温度越低,催化剂的活性越高;选择性是指反应中乙烯转化成环氧乙烷的摩尔数和乙烯的总反应摩尔数之比;稳定性则表示为活性和选择性的下降速率,下降速率越小催化剂的稳定性越好。

[0003] 环氧乙烷作为环氧化合物中的一种,可以在银催化剂的作用下,以乙烯和氧气作为反应气得到。迄今为止,银催化剂仍然是工业上乙烯环氧化生产环氧乙烷(EO)的唯一有效催化剂,银催化剂载体通常由耐高温的 α -氧化铝组成。

[0004] 制备银催化剂的 α -氧化铝载体的材料一般包括: α -氧化铝粉末和/或其前驱体;粘结剂,用于缩短将颗粒粘结在一起的烧结时间;可热分解烧尽材料,用于充当孔道形成材料;润滑剂,有利于载体成型;助剂,用于改善 α -氧化铝载体和/或银催化剂的性能。一般来说,制备 α -氧化铝载体的方法是将这些原料进行混料、捏合,然后根据不同形状的成型坯体成型,最后经过高温烧结制成 α -氧化铝载体。 α -氧化铝载体对银催化剂有着非常重要的作用,如:提高活性组分的分散性;减少活性组分的用量,降低成本;增加有效的比表面积,提供合适的孔体积;改善催化剂的热稳定性。特别是 α -氧化铝载体的比表面积和孔体积,由于乙烯环氧化生产环氧乙烷反应是强放热反应,它们对银催化剂的性能起着尤为重要的作用。如 α -氧化铝载体的比表面积过低,则不利于活性组分在载体上的均匀分散;如 α -氧化铝载体的孔体积过低,则不利于催化反应过程反应物或者生成物及时吸脱附,而且还会导致反应产生的热量不能及时带走,局部温度过高,造成银催化剂性能降低甚至失活。

[0005] 现有技术大部分通过可热分解烧尽材料、助剂来改善 α -氧化铝载体的比表面积及孔体积,但是能够同时改善其比表面积和孔体积的现有技术较少。因此,目前急需研究开发一种具有良好的比表面积和孔体积的烯烃环氧化用银催化剂的 α -氧化铝载体。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是针对上述现有技术的不足,提供一种烯烃环氧化用银催化剂的 α -氧化铝载体,该 α -氧化铝载体兼具良好的比表面积和孔体积。本发明还提供了一种上述 α -氧化铝载体的制备方法,该方法在载体制备过程中同时添加适宜重量比例的三水铝石和潞铝石,所制备的 α -氧化铝载体的比表面积和孔体积都较高。将由上述 α -氧化铝载体制备的银催化剂用于乙烯环氧化生产环氧乙烷,催化剂活性和选择性能够同时得到改善。

[0007] 为此,本发明第一方面提供了一种烯烃环氧化用银催化剂的 α -氧化铝载体,其为 α -氧化铝载体前体混合物经成型、干燥和焙烧制得,所述 α -氧化铝载体前体混合物包含:

[0008] 组分a,三水 α - Al_2O_3 ;

[0009] 组分b,拟薄水铝石;

[0010] 组分c,重碱土金属化合物;

[0011] 组分d,氟化合物;

[0012] 组分e,粘结剂;以及

[0013] 水;

[0014] 其中,所述三水氧化铝包括三水铝石和潞铝石;所述三水铝石与潞铝石的重量比为(1-8):1。

[0015] 根据本发明,所述 α -氧化铝载体前体混合物按固体组分a-d总重量计的组成如下:

组分 a, 三水 α - Al_2O_3	5.0%-90.0% (重量);
组分 b, 拟薄水铝石	5.0%-85.0% (重量);
组分 c, 重碱土金属化合物	0.1%-8.0% (重量);
组分 d, 氟化合物	0.1%-10.0% (重量);
组分 e, 粘结剂; 以及	
余量的水。	

[0017] 在本发明的一些实施例中,所述 α -氧化铝载体前体混合物按固体组分a-d总重量计的组成如下:

组分 a, 三水 α - Al_2O_3	40.0%-80.0% (重量);
组分 b, 拟薄水铝石	15.0%-50.0% (重量);
组分 c, 重碱土金属化合物	0.1%-4.0% (重量);
组分 d, 氟化合物	0.2%-6.0% (重量);
组分 e, 粘结剂; 以及	
余量的水。	

[0020] 根据本发明,所述重碱土金属化合物包括重碱土金属的氧化物、硫酸盐、碳酸盐、硝酸盐和草酸盐中的一种或几种;优选所述重碱土金属为锶和/或钡。

[0021] 在本发明的一些实施例中,所述氟化合物包括氟化氢、氟化铝、氟化铵、氟化镁和冰晶石中的一种或多种。

[0022] 在本发明的另一些实施例中,所述粘结剂与水的重量比为1:(1-10);所述粘结剂包括柠檬酸、硝酸、甲酸、乙酸、丙酸和盐酸中的一种或多种。

[0023] 根据本发明,所述载体的抗压强度为50-350N/粒;比表面积为0.5-3.0 m^2/g ;孔容为0.4-1.2 ml/g ;吸水率 $\geq 30\%$ 。

[0024] 本发明第二方面提供了一种如本发明第一方面所述的 α -氧化铝载体的制备方法,其包括:

[0025] 步骤S1,将组分a-d混合形成固体混合物;

[0026] 步骤S2,将组分e和水与固体混合物混合,制得 α -氧化铝载体前体混合物;

[0027] 步骤S3,将 α -氧化铝载体前体混合物进行成型,并干燥、焙烧,制得 α -氧化铝载体。

[0028] 在本发明的一些实施例中,在步骤S3中,所述干燥的温度为60-120℃;所述焙烧的温度为1200-1600℃;所述焙烧的时间为5-25h。

[0029] 本发明第三方面提供了一种烯烃环氧化用银催化剂,其基于催化剂的总重量计包含如下组分:

[0030] 组分1,如本发明第一方面所述的 α -氧化铝载体或如本发明第二方面所述方法制备的 α -氧化铝载体;

组分 m, 银元素 10%-40% (重量);

组分 n, 碱金属元素 5-2000ppm (重量);

[0031] 组分 o, 碱土金属元素 5-20000ppm (重量);

组分 p, 铈元素 50-10000ppm (重量); 以及任选的

组分 q, 铈的共助剂中的金属元素 ≤ 2000 ppm (重量)。

[0032] 本发明第四方面提供了一种如本发明第三方面所述的银催化剂的制备方法,其将为如本发明第一方面所述的 α -氧化铝载体或如本发明第二方面所述方法制备的 α -氧化铝载体浸渍在含银化合物和助剂的溶液中,后经过活化热处理制得。所述助剂包括碱金属助剂、碱土金属助剂、铈助剂和任选的铈的共助剂。

[0033] 本发明第五方面提供了一种烯烃环氧化生产环氧乙烷的方法,所述烯烃在本发明第三方面所述的银催化剂或本发明第四方面所述方法制备的银催化剂的存在下进行环氧化反应,所述烯烃包括苯乙烯、丙烯、乙烯和1,3-丁二烯中的一种或多种。

具体实施方式

[0034] 为使本发明更加容易理解,下面将结合实施例来详细说明本发明,这些实施例仅起说明性作用,并不局限于本发明的应用范围。

[0035] 鉴于现有的银催化剂载体不能同时兼具良好的比表面积和孔体积,本发明的发明人对烯烃环氧化生产环氧乙烷所用银催化剂的 α -氧化铝载体进行了进一步研究,发现同时使用三水铝石和拜耳石制备 α -氧化铝载体,并控制它们的加入重量比例在适宜的范围内,制备出的 α -氧化铝载体的比表面积和孔体积都较高,而由此载体制备的银催化剂用于乙烯环氧化生产环氧乙烷时,催化剂活性和选择性能够同时得到改善。本发明正是基于上述发现作出的。

[0036] 本发明第一方面所涉及的烯烃环氧化用银催化剂的 α -氧化铝载体是由含重量比为(1-8):1的三水铝石与拜耳石的 α -氧化铝载体前体混合物经成型、干燥和焙烧制得,其中 α -氧化铝的重量含量为90% (重量) 以上。所述 α -氧化铝载体的抗压强度为50-350N/粒;比表面积为0.5-3.0m²/g;孔容为0.4-1.2ml/g;吸水率 $\geq 30\%$ 。

[0037] 在本发明的一些实施例中,优选所述三水铝石与拜耳石的重量比为(1.5-6):1。

[0038] 根据本发明的一些具体实施方式,本发明第二方面所涉及的如本发明第一方面所涉及的 α -氧化铝载体的制备方法包括以下步骤:

[0039] (1) 制备具有如下组成的固体混合物:

[0040] 组分a,占固体混合物总重量为5.0%-90.0% (重量) 的三水氧化铝;

- [0041] 组分b,占固体混合物总重量为5.0%–85.0% (重量)的拟薄水铝石;
- [0042] 组分c,占固体混合物总重量为0.1%–8.0% (重量)的重碱土金属化合物;
- [0043] 组分d,占固体混合物总重量为0.1%–10.0% (重量)的氟化合物;
- [0044] (2) 向步骤(1)中所得固体混合物中加入组分e粘结剂和水制得 α -氧化铝载体前体混合物;
- [0045] (3) 将步骤(2)得到的 α -氧化铝载体前体混合物进行捏合、成型、干燥、焙烧,得到 α -氧化铝载体。
- [0046] 上述载体的制备方法中,步骤(1)所述的固体混合物中,除上述a–d这几种组分外,还可以包括可热分解烧尽材料和润滑剂;所述可热分解燃尽材料包括聚乙烯、聚丙烯、石油焦、碳粉和石墨中的一种或多种;所述润滑剂优选凡士林。
- [0047] 上述载体的制备方法中,优选所述三水氧化铝占固体混合物总重量的40.0%–80.0% (重量);优选所述拟薄水铝石占固体混合物总重量的15.0%–50.0% (重量);优选所述重碱土金属化合物占固体混合物总重量的0.1%–4.0% (重量);优选所述氟化合物占固体混合物总重量的0.2%–6.0% (重量)。
- [0048] 为了提高 α -氧化铝载体的强度,本发明在制备 α -氧化铝载体过程中加入了重碱土金属化合物,所述重碱土金属化合物为锶和/或钡的化合物;所述锶和/或钡的化合物包括锶和/或钡的氧化物和锶和/或钡对应的盐中的一种或多种;所述锶和/或钡对应的盐包括锶和/或钡的硫酸盐、碳酸盐、硝酸盐和草酸盐中的一种或多种。
- [0049] 上述载体的制备方法中,氧化铝水合物(三水氧化铝、拟薄水铝石)受热脱水转化成过渡相氧化铝,当达到一定焙烧温度时,过渡相氧化铝向 α -氧化铝转变。
- [0050] 上述载体的制备方法中,氟化合物的加入能够促进氧化铝晶相转变过程,消除不必要的微孔,减少0.1 μ m以下的细孔,提高银催化剂的选择性。本发明所述的氟化合物包括氟化氢、氟化铝、氟化铵、氟化镁和冰晶石中的一种或多种。
- [0051] 上述载体的制备方法中,粘结剂能够与固体混合物中的拟薄水铝石生成铝溶胶,把各组分粘结在一起,成为可挤出成型的膏状物。根据本发明,所述粘结剂与水的重量比为1:(1–10);优选所述粘结剂包括柠檬酸、硝酸、甲酸、乙酸、丙酸和盐酸中的一种或多种。
- [0052] 本发明中对粘结剂的用量没有特别的限制,其用量以能够与固体混合物中的拟薄水铝石生成铝溶胶从而与各组分粘合起来形成可挤出成型的膏状物为准。
- [0053] 本发明所述用语“水”如无特殊说明,均指去离子水。
- [0054] 本发明中固体混合物和粘结剂溶液的添加之间不需要按次序加入,例如固体混合物中的氟化物可以与粘结剂溶液一起在最后才加入固体混合物中。
- [0055] 为了将混合物混合均匀,本发明将混合物进行了捏合,捏合在捏合机中进行,捏合时间为5–90min。将混合物捏合充分后,可以将载体制成一定形状,包括球形、块形、圆柱形、多孔圆柱形、拉西环形、三叶草形、蜂窝形等,所述的成型在成型机中进行。为了便于挤出成型物,可以在固体混合物中加入成型助剂,成型助剂包括凡士林、石墨、石蜡、植物油中的一种或多种。然后把成型物干燥,所述干燥在60–120℃下进行,将成型物中含水量控制在10%以下。为了得到具有合适特性的 α -氧化铝载体,本发明将干燥后的成型物焙烧,所述焙烧的温度为1200–1600℃;所述焙烧的时间为5–25h。
- [0056] 本发明第三方面所涉及的烯烃环氧化用银催化剂是基于本发明第一方面所涉及

的 α -氧化铝载体或如本发明第二方面所涉及的方法制备的 α -氧化铝载体制得的,除了该 α -氧化铝载体外,所述银催化剂中还含有银元素、碱金属元素、碱土金属元素、铈元素以及任选的铈的共助剂中的金属元素。

[0057] 上述银催化剂中,所述碱金属选自锂、钠、钾、铷和铯中的至少一种;所述碱土金属选自钙、镁、锶和钡中的至少一种。

[0058] 根据本发明的一些实施例,基于催化剂的总重量计,所述银催化剂中银元素的含量为10%-40%(重量);碱金属元素的含量为5-2000ppm(重量);碱土金属元素的含量为5-20000ppm(重量);铈元素的含量为50-10000ppm(重量);铈的共助剂中的金属元素的含量 $\leq$ 2000ppm(重量)。

[0059] 本发明所述用语“任选的”是指含有或不含有,亦指加入或不加入。

[0060] 本发明中以“ $\leq$ ”限定范围的组分,是指可任选的或选择性的加入的组分。例如,“铈的共助剂中的金属元素 $\leq$ 2000ppm(重量)”表示铈的共助剂为任选加入组分,并且其加入量为 $0 \leq$ 铈的共助剂中的金属元素 $\leq$ 2000ppm(重量)。

[0061] 本发明所述用语“铈的共助剂”也称为“铈助剂的共助剂”。

[0062] 本发明第四方面所涉及的银催化剂的制备方法为采用常规方式制备,即将 α -氧化铝载体经过含银化合物和助剂的溶液浸渍,后经活化热处理制得。所述助剂包括碱金属助剂、碱土金属助剂、铈助剂和任选的铈的共助剂。

[0063] 本发明所述助剂可以在浸渍银之前、同时或之后施加到载体上,也可以在银化合物被还原以后浸渍在载体上。本发明所述助剂用来提高银催化剂的催化性能。

[0064] 本发明可以通过采用多次浸渍的方法制备具有相对高的银含量的银催化剂。

[0065] 上述催化剂的制备方法中,所述铈助剂选自高铈酸、高铈酸铈和高铈酸铵中的至少一种;所述铈的共助剂选自钨酸、钨酸铈、钼酸、钼酸铵和硫酸铈中的至少一种。

[0066] 本发明第五方面所涉及的烯烃环氧化生产环氧乙烷的方法包括将烯烃置于反应装置中在上述的银催化剂或上述方法制备的银催化剂的存在下进行环氧化反应,所述反应装置可以为任何可以进行环氧化反应的装置;所述烯烃包括苯乙烯、丙烯、乙烯和1,3-丁二烯中的一种或多种。

[0067] 本发明中 α -氧化铝载体的物性以及银催化剂的性能的检测方法如下:

[0068] 载体的比表面积根据国际测试标准ISO-9277采用氮气物理吸附BET方法测定。例如,可以使用美国康塔公司NOVA2000e型氮气物理吸附仪测定载体的比表面积。

[0069] 载体的孔隙率、孔容及孔结构分布采用压汞法测定。例如,可以使用美国麦克公司AutoPore9510型压汞仪测定载体的孔容。

[0070] 载体的侧压强度,例如,可以采用大连化工研究设计院产DL II型智能颗粒强度测定仪,随机选取30粒载体样品,测定径向压碎强度后取平均值得到。

[0071] 本发明中所用术语“吸水率”是指单位质量的载体饱和吸附水的体积,单位是mL/g。测定方法如下:首先称取一定量载体(假定其质量为 m_1),在沸水中煮1h后将载体取出竖立在含水量适中的湿纱布上脱除载体表面多余的水分,最后称量吸附水后的载体的质量(假定为 m_2),按以下公式计算载体的吸水率。

[0072] 吸水率 = $(m_2 - m_1) / m_1 / \rho_{\text{水}}$

[0073] 其中 $\rho_{\text{水}}$ 是测定温度、大气压下水的密度。

[0074] 催化剂性能的测定：本发明中涉及的各种银催化剂用实验室微型反应器（以下简称“微反”）评价装置测试其初始活性和选择性。微反评价装置中使用的反应器是内径4mm的不锈钢管，反应管置于加热套中。催化剂的装填体积为1mL，下部有惰性填料，使催化剂床层位于加热套的恒温区。

[0075] 本发明采用的催化剂活性和选择性的测定条件如表1：

[0076] 表1催化剂活性和选择性的测定条件

[0077]

反应气体组成 (mol%)					反应压力 (MPa)	空速 (h)	反应器出口 EO 浓度(mol%)	时空产率 (gEO/mL Cat./h)
乙烯 (C ₂ H ₄)	氧 (O ₂)	二氧化碳 (CO ₂)	致稳气 (N ₂)	抑制剂 二氯乙烷				
28.0±1.0	7.4±0.2	<8.0	余量	适量	2.1	3000-7000	1.5-3.0	100-388

[0078] 当稳定达到上述反应条件后连续测定反应器入、出口气体组成。测定结果进行体积收缩校正后按以下公式计算选择性S：

$$[0079] \quad S = \frac{\Delta EO}{\Delta EO + 0.5 \times \Delta CO_2} \times 100\%$$

[0080] 其中， ΔEO 是反应器出口气与进口气中环氧乙烷浓度差， ΔCO_2 是反应器出口气与进口气中二氧化碳浓度差，取10组以上试验数据的平均数作为当天的试验结果。

[0081] 根据本发明，在载体制备过程中同时加入适宜重量比例的三水铝石和湃铝石，经过高温焙烧后制得的载体同时兼具较为理想的比表面积和孔体积。与现有技术相比，采用本发明提供的载体制成的银催化剂对乙烯环氧化生产环氧乙烷的反应兼具有活性高和选择性好的优点。

[0082] 实施例

[0083] 实施例1：

[0084] (1) 载体的制备：称取427.0g三水铝石、71.0g湃铝石、102.0g拟薄水铝石、10.0g氟化铵、4.0g硫酸钡，放入混料器中混合均匀，转入到捏合机中，加入稀硝酸（硝酸：水=1：3，重量比，硝酸的密度为1.07g/cm³）直至捏合成可挤出成型的膏状物，将膏状物放入挤条机中，挤成五孔柱状物，在60-120℃下烘干24h以上，使游离含水量降低到10%以下，然后将干燥好的五孔柱状物放入天然气窑炉中焙烧，焙烧温度为1300℃，恒温焙烧10h，最后冷却至室温，得到 α -氧化铝载体。该实施例 α -氧化铝载体的相关物理性能数据见表2。

[0085] (2) 催化剂的制备：在带搅拌的玻璃烧瓶中加入60.0g乙二胺、22.0g乙醇胺、75.0g去离子水、草酸银，保持混合溶液温度在-5至10℃，使草酸银全部溶解，控制草酸银的加入量，使混合液中银含量为24wt%，然后向混合溶液加入0.6g硝酸铯、0.5g醋酸锶、0.8g高铈酸铵，再加入去离子水使溶液总质量达到400g，混合均匀制成浸渍溶液待用。取上述制备的载体20g，将其放入能抽真空的玻璃容器中，倒入配好的浸渍溶液，完全浸没载体即可，抽真空至低于10mmHg，保持约15min，接着沥滤去掉多余的溶液。最后将浸渍过的载体样品放置在320℃的空气中加热3min，冷却，即制成银催化剂。

[0086] (3) 催化剂性能评价：使用微型反应器评价装置在所述工艺条件下测定制成的催

化剂样品的催化性能,反应开始后第10天的试验结果列于表3。

[0087] 实施例2:

[0088] (1) 载体的制备:称取398.0g三水铝石、100.0g湃铝石、102.0g拟薄水铝石、10.0g氟化铵、7.0g硫酸钡,放入混料器中混合均匀,转入到捏合机中,加入稀硝酸(硝酸:水=1:3,重量比,硝酸的密度为 $1.07\text{g}/\text{cm}^3$)直至捏合成可挤出成型的膏状物,将膏状物放入挤条机中,挤成五孔柱状物,在60-120℃下烘干24h以上,使游离含水量降低到10%以下,然后将干燥好的五孔柱状物放入天然气窑炉中焙烧,焙烧温度为1350℃,恒温焙烧10h,最后冷却至室温,得到 α -氧化铝载体。该实施例 α -氧化铝载体的相关物理性能数据见表2。

[0089] (2) 催化剂的制备同实施例1。

[0090] (3) 催化剂的性能评价同实施例1,微反评价结果列于表3。

[0091] 实施例3:

[0092] (1) 载体的制备:称取356.0g三水铝石、142.0g湃铝石、102.0g拟薄水铝石、15.0g氟化铵、7.0g硫酸钡,放入混料器中混合均匀,转入到捏合机中,加入稀硝酸(硝酸:水=1:3,重量比,硝酸的密度为 $1.07\text{g}/\text{cm}^3$)直至捏合成可挤出成型的膏状物,将膏状物放入挤条机中,挤成五孔柱状物,在60-120℃下烘干24h以上,使游离含水量降低到10%以下,然后将干燥好的五孔柱状物放入天然气窑炉中焙烧,焙烧温度为1250℃,恒温焙烧10h,最后冷却至室温,得到 α -氧化铝载体。该实施例 α -氧化铝载体的相关物理性能数据见表2。

[0093] (2) 催化剂的制备同实施例1。

[0094] (3) 催化剂的性能评价同实施例1,微反评价结果列于表3。

[0095] 实施例4:

[0096] (1) 载体的制备:称取299.0g三水铝石、199.0g湃铝石、102.0g拟薄水铝石、10.0g氟化铵、3.5g硫酸钡,放入混料器中混合均匀,转入到捏合机中,加入稀硝酸(硝酸:水=1:3,重量比,硝酸的密度为 $1.07\text{g}/\text{cm}^3$)直至捏合成可挤出成型的膏状物,将膏状物放入挤条机中,挤成五孔柱状物,在60-120℃下烘干24h以上,使游离含水量降低到10%以下,然后将干燥好的五孔柱状物放入天然气窑炉中焙烧,焙烧温度为1250℃,恒温焙烧10h,最后冷却至室温,得到 α -氧化铝载体。该实施例 α -氧化铝载体的相关物理性能数据见表2。

[0097] (2) 催化剂的制备同实施例1。

[0098] (3) 催化剂的性能评价同实施例1,微反评价结果列于表3。

[0099] 对比例1:

[0100] (1) 载体的制备:称取498.0g三水铝石、102.0g拟薄水铝石、10.0g氟化铵、4.0g硫酸钡,放入混料器中混合均匀,转入到捏合机中,加入稀硝酸(硝酸:水=1:3,重量比,硝酸的密度为 $1.07\text{g}/\text{cm}^3$)直至捏合成可挤出成型的膏状物,将膏状物放入挤条机中,挤成五孔柱状物,在60-120℃下烘干24h以上,使游离含水量降低到10%以下,然后将干燥好的五孔柱状物放入天然气窑炉中焙烧,焙烧温度为1300℃,恒温焙烧10h,最后冷却至室温,得到 α -氧化铝载体。该对比例 α -氧化铝载体的相关物理性能数据见表2。

[0101] (2) 催化剂的制备同实施例1。

[0102] (3) 催化剂的性能评价同实施例1,微反评价结果列于表3。

[0103] 对比例2:

[0104] (1) 载体的制备:称取166.0g三水铝石、332.0g湃铝石、102.0g拟薄水铝石、10.0g

氟化铵、4.0g硫酸钡,放入混料器中混合均匀,转入到捏合机中,加入稀硝酸(硝酸:水=1:3,重量比,硝酸的密度为 $1.07\text{g}/\text{cm}^3$)直至捏合成可挤出成型的膏状物,将膏状物放入挤条机中,挤成五孔柱状物,在60-120℃下烘干24h以上,使游离含水量降低到10%以下,然后将干燥好的五孔柱状物放入天然气窑炉中焙烧,焙烧温度为1300℃,恒温焙烧10h,最后冷却至室温,得到 α -氧化铝载体。该对比例 α -氧化铝载体的相关物理性能数据见表2。

[0105] (2) 催化剂的制备同实施例1。

[0106] (3) 催化剂的性能评价同实施例1,微反评价结果列于表3。

[0107] 表2载体的物性

[0108]

载体来源	比表面积 (m^2/g)	孔容 (ml/g)	压碎强度 (N/粒)	吸水率 (%)
实施例1	1.69	0.54	257	56.1
实施例2	1.76	0.54	303	54.0
实施例3	1.96	0.57	271	56.4
实施例4	2.01	0.56	230	54.7
对比例1	1.21	0.47	119	53.4
对比例2	1.37	0.50	198	53.7

[0109] 表3催化剂的性能

[0110]	催化剂来源	选择性 (%)	反应温度 (°C)
	实施例 1	84.2	225.0
	实施例 2	83.6	223.9
	实施例 3	85.3	232.6
	实施例 4	84.8	228.1
	对比例 1	82.2	233.8
[0111]	对比例 2	82.6	233.5

[0112] 通过对比表2、表3数据可以看出,加入适宜重量比例的三水铝石和湃铝石制备的 α -氧化铝载体同时具有较高的比表面积和孔体积,并且由此载体制备的银催化剂在乙烯环氧化生产环氧乙烷反应中具有较高的活性和选择性。

[0113] 应当注意的是,以上所述的实施例仅用于解释本发明,并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述,但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇,而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改,以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例,但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例,相反,本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。