(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103608106 B
(45)授权公告日 2016.03.09

(21)申请号 201280028678.X

(22)申请日 2012.04.13

(30)优先权数据
11162378.1 2011.04.14 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.12.11

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2012/051836 2012.04.13

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2012/140616 DE 2012.10.18

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港

(72)发明人 T·罗森达尔 T·莫伊雷尔
C·K·杜布纳 J·齐尔克

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 刘金辉 林柏楠

(51)Int.Cl.
B01J 21/00(2006.01)
B01J 23/50(2006.01)
C07D 301/10(2006.01)

(56)对比文件
CN 86104383 A,1987.02.04,
US 4410453 A,1983.10.18,
US 2008081920 A1,2008.04.03,

审查员 马芳

权利要求书1页 说明书17页

(54)发明名称

用于制备氧化乙烯的含锌催化剂

(57)摘要

一种制备用于制备氧化乙烯且包含施加于载体的银和锌的催化剂的方法，其中所述方法至少包括如下步骤：(i)提供载体，(ii)通过使载体与至少一种包含至少一种锌化合物的混合物G1接触而将10-1500ppm锌施加于来自步骤(i)的载体，施加的锌量以元素计算且相对于来自步骤(i)的载体的总重量，(iii)干燥和/或煅烧在步骤(ii)中获得的载体，(iv)通过使载体与至少一种包含至少一种银化合物的混合物G2接触而将银施加于经干燥的和/或煅烧的载体。

CN 103608106 B

1. 一种制备包含施加于载体的银和锌的催化剂的方法，其中所述方法至少包括：

(i) 提供载体，

(ii) 通过使载体与至少一种包含至少一种锌化合物的混合物 G1 接触而将锌以在每种情况下以元素计算且基于根据 (i) 的载体的总重量为 10-1500ppm 的量施加于根据 (i) 的载体，

(iii) 干燥和 / 或煅烧根据 (ii) 获得的载体，

(iv) 通过使载体与至少一种包含至少一种银化合物的混合物 G2 接触而将银施加于根据 (iii) 经干燥的和 / 或煅烧的载体。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述催化剂至少包含基于催化剂的总重量且以元素计算为 50-1000ppm 的铼作为助催化剂。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中在步骤 (iv) 中铼通过用额外包含至少一种铼化合物的混合物 G2 浸渍而将铼施加于根据 (iii) 的经干燥的和 / 或煅烧的载体。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中所述载体为氧化铝载体。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中所述载体具有根据 DIN ISO 9277 测定为 0.5-1.5m^2/g 的 BET 表面积。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中所述载体具有双峰孔隙分布。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中混合物 G1 包含乙酸锌和乙二胺。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中在 (ii) 中锌以元素计算且基于根据 (i) 的载体的总重量为 50-1250ppm 的量施加于载体。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中根据 (i) 提供的载体额外包含 1-1000ppm 锌和 1-10000ppm 锆，在每种情况下以元素计算且基于根据 (i) 的载体的总重量。

10. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中所述催化剂额外包含至少一种选自元素周期表第 IA、VIB、VIIB 和 VIA 族的元素的其他助催化剂。

11. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中所述催化剂包含以元素计算且基于催化剂的总重量为 5-35 重量％的银。

12. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其进一步包括：

(v) 干燥和 / 或煅烧根据 (iv) 得到的载体。

13. 一种用于制备氧化乙烯的催化剂，其至少包含施加于载体的银和锌，通过根据权利要求 1 或 2 的方法得到。

14. 一种由乙烯制备氧化乙烯的方法，包括在根据权利要求 13 的催化剂存在下氧化乙烯。

15. 根据权利要求 13 的催化剂作为用于通过氧化乙烯而由乙烯制备氧化乙烯的催化剂的用途。

用于制备氧化乙烯的含锌催化剂

[0001] 本发明涉及一种制备用于制备氧化乙烯的包含施加于载体的银和锌的催化剂的方法，以及可通过该方法制备或通过该方法制备的催化剂。此外，本发明涉及一种由乙烯制备氧化乙烯的方法，该方法包括在该催化剂存在下氧化乙烯。

[0002] 氧化乙烯是一种重要的基础化学品且在工业上通常通过借助氧气在含银催化剂存在下直接氧化乙烯而制备。通常使用其中将催化活性金属银借助合适方法施加于其的经负载的催化剂。作为载体材料，原则上可以使用各种多孔材料如活性炭、二氧化钛、氧化锆或二氧化硅或陶瓷组合物或这些材料的混合物。通常将 α－氧化铝用作载体。关于乙烯直接氧化的公开内容的实例为 DE-A-2300512、DE-A2521906、EP-A-0014457、DE-A-2454972、EP-A-0172565、EP-A-0357293、EP-A-0266015、EP-A-0011356、EP-A-0085237、DE-C2-2560684 和 DE-A-2753359。

[0003] 除了作为活性组分的银以外，这些催化剂通常包含助催化剂以改善催化性能。助催化剂的实例为碱金属化合物和／或碱土金属化合物。一些文献教导了过渡金属如钨或钼的使用。特别优选的用于影响催化剂的活性和／或选择性的助催化剂为铼。包含铼和／或其他过渡金属助催化剂与碱金属化合物和／或碱土金属化合物的组合的催化剂由于其高选择性而优选在工业上使用。对本发明而言，选择性为反应而形成氧化乙烯的乙烯的摩尔百分数。活性在其他不变的条件如温度、压力、气体量、催化剂量等下由反应器出口处的氧化乙烯浓度表征。离开反应器的出口料流中的氧化乙烯浓度越高，催化剂的活性越高。实现特定氧化烯浓度所需的温度越低，活性越高。

[0004] 为了实现高选择性，碱金属和载体的组成的组合必须彼此准确匹配以获得具有非常好性能的催化剂。

[0005] 因此，例如 US4,410,453 描述了一种包含施加于含锌载体的银的催化剂，其中在载体的制备中锌以氧化锌形式用作载体添加剂。在这里，公开了将以氧化物计算且基于载体的总重量为约 4 重量％至 30 重量％的锌加入用于载体的原料。该加料在所用煅烧条件下导致锌尖晶石的形成。催化剂既不包含铼也不包含其他助催化剂。以该方式形成的催化剂显示出选择性为 60-70%。

[0006] US4,007,135 同样描述了一种包含施加于载体的银的催化剂，其中金属助催化剂（包括锌在内）与银一起施加于载体。

[0007] 由现有技术出发，本发明的目的为提供一种制备用于环氧化乙烯的新催化剂的方法以及可通过该方法制备或通过该方法制备并具有有利的活性和／或选择性的新催化剂。

[0008] 根据本发明，该目的由一种制备包含施加于载体的银和锌的催化剂的方法以及一种通过该方法制备或可通过该方法制备的催化剂实现，其中所述方法至少包括：

[0009] (i) 提供载体，

[0010] (ii) 通过使载体与至少一种包含至少一种锌化合物的混合物 G1 接触而将锌以在每种情况下以元素计算且基于根据 (i) 的载体的总重量为 10-1500ppm 的量施加于根据 (i) 的载体，

[0011] (iii) 干燥和／或煅烧根据 (ii) 获得的载体，

[0012] (iv) 通过使载体与至少一种包含至少一种银化合物的混合物 G2 接触而将银施加于经干燥的和 / 或煅烧的载体。

[0013] 此外，本发明描述用于制备氧化乙烯的催化剂本身，其中所述催化剂包含载体和施加于该载体的银和锌且锌以在每种情况下以元素计算且基于载体的总重量为 10-1500ppm 的量施加于载体。

[0014] 令人惊奇地发现其中将 10-1500ppm 锌施加于载体且其中锌与银一起而不是在分开的步骤，尤其是前述步骤中施加于载体的含锌催化剂显示出特别有利的性能。尤其是催化剂在氧化乙烯的制备中显示出有利的起始选择性和 / 或选择性。对本发明而言，术语“起始选择性”为在起初 80 个小时的操作过程中转化为氧化乙烯的乙烯的摩尔百分数。

[0015] 步骤 (i)

[0016] 在本发明方法的步骤 (i) 中提供的载体的合适材料的实例为氧化铝、二氧化硅、碳化硅、二氧化钛、氧化锆及其混合物，其中优选氧化铝。

[0017] 在一个优选实施方案中，因此，本发明提供如上所述的方法或可通过该方法制备或通过该方法制备的催化剂，其中所述载体为氧化铝载体。此外，本发明还描述了如上所述的催化剂本身，其中所述载体为氧化铝载体。

[0018] 就此而言所用术语 ″氧化铝 ″ 包括所有可能的结构如 α-、γ- 或 θ- 氧化铝。在一个优选实施方案中，载体为 α- 氧化铝载体。

[0019] 在另一优选实施方案中，α- 氧化铝具有至少 75% 的纯度，优选至少 80% 的纯度，更优选至少 85% 的纯度，更优选至少 90% 的纯度。例如，α- 氧化铝具有至少 98%、至少 98.5% 或至少 99% 的纯度。

[0020] 术语 α- 氧化铝因此还包括包含其他组分，尤其是选自锆、碱金属、碱土金属、硅、锌、镓、铪、硼、氟、铜、镍、锰、铁、铈、钛、铬和其中两种或更多种的混合物的组分的 α- 氧化铝。

[0021] α- 氧化铝可以任何合适形式，例如以元素形式或以一种或多种化合物形式包含各组分。如果 α- 氧化铝以化合物形式包含一种或多种组分，则其以氧化物或混合氧化物形式包含所述组分。

[0022] 就其他组分的量而言，其他组分的总含量优选小于 25 重量 %，更优选小于 20 重量 %，更优选小于 15 重量 %，更优选小于 10 重量 %，基于载体的总重量且以铝和氧以外的元素的总和计算。

[0023] 如果载体包含例如硅，则其基于载体的总重量且以元素计算优选包含 50-10000ppm，更优选 100-5000ppm，更优选 1000-2800ppm 的硅。

[0024] 在一个本发明特别优选的实施方案中，载体为 α- 氧化铝载体，其中 α- 氧化铝具有至少 85% 的纯度和包含 50-10000ppm，更优选 100-5000ppm，更优选 1000-2800ppm 的硅。

[0025] 如果载体包含例如碱金属，则其基于载体的总重量且以元素计算优选包含这些的总量不大于 2500ppm，更优选总量为 10-1500ppm，更优选总量为 50-1000ppm。

[0026] 在一个优选实施方案中，载体包含至少一种碱金属，尤其是钠和 / 或钾。

[0027] 因此，本发明还提供如上所述的方法和可通过该方法制备或通过该方法制备的催化剂，其中所述载体包含至少一种碱金属，尤其是钠和 / 或钾。此外，本发明还描述了如上所述的催化剂本身，其中所述载体包含至少一种碱金属，尤其是钠和 / 或钾。

[0028] 如果载体包含钠，则其基于载体的总重量且以元素计算优选包含 10-1500ppm，更优选 10-1000ppm，更优选 10-800ppm，更优选 10-500ppm 的钠，其中所有碱金属的总量如上所述优选为 10-2500ppm。

[0029] 如果载体包含钾，则其基于载体的总重量且以元素计算优选包含不大于 1000ppm，更优选不大于 500ppm，更优选不大于 200ppm，例如为 10-200ppm 的钾，其中所有碱金属的总量如上所述优选为 10-2500ppm。

[0030] 在本发明的一个优选实施方案中，载体包含 10-1500ppm 的钠和不大于 1000ppm 的钾。

[0031] 在另一实施方案中，载体包含至少一种碱土金属。如果载体包含至少一种碱土金属，则其优选额外包含至少如上所述的碱金属。

[0032] 如果载体包含至少一种碱土金属，则其基于载体的总重量且以元素计算优选包含的碱土金属的总量不大于 2500ppm，例如为 1-2500ppm，更优选 10-1200ppm，更优选 100-800ppm。本文所用表述“碱土金属的总量”指任选地包含于载体中的所有碱土金属的总和，基于载体的总重量且以元素计算。

[0033] 在本发明的一个实施方案中，载体包含至少一种选自钙和镁的碱土金属。

[0034] 如果载体包含例如钙，则其基于载体的总重量且以元素计算优选包含 10-1500ppm，更优选 20-1000ppm，更优选 30-500ppm 的钙。

[0035] 如果载体包含例如镁，则其基于载体的总重量且以元素计算优选包含不大于 800ppm，优选 1-500ppm，更优选 1-250ppm，更优选 1-150ppm 的镁。

[0036] 因此，本发明还提供如上所述的制备催化剂的方法和如上所述可通过该方法制备的催化剂，其中载体包含不大于 800ppm 的镁和 10-1500ppm 的钙，在每种情况下基于载体的总重量且以元素计算。本发明同样提供如上所述的催化剂本身，其中载体包含不大于 800ppm 的镁和 10-1500ppm 的钙，在每种情况下基于载体的总重量且以元素计算。

[0037] 载体特别优选包含 10-1500ppm 的钠，不大于 1000ppm 的钾，不大于 800ppm 的镁和 10-1500ppm 的钙，在每种情况下基于载体的总重量且以元素计算。

[0038] 对本发明而言，特别优选载体包含锆。如果载体包含锆，则其以金属计算且基于载体的总重量优选包含 1-10000ppm，更优选 10-8000ppm，更优选 50-6000ppm，特别优选 50-5000ppm 的锆。

[0039] 除了在步骤 (ii) 中施加于载体的锌以外，根据 (i) 提供的载体本身，尤其是 α-氧化铝载体可包含锌作为其他组分。如果载体包含锌作为其他组分，则其以元素计算且基于载体的总重量包含不大于 1000ppm，优选不大于 250ppm，更优选 1-250ppm 的锌。

[0040] 因此，本发明还提供如上所述的方法和可通过该方法制备或通过该方法制备的催化剂，其中根据 (i) 提供的载体包含 1-1000ppm 锌和 1-10000ppm 锆，在每种情况下以元素计算且基于载体的总重量。

[0041] 在替换优选实施方案中，根据 (i) 提供的载体不包含任何锌。

[0042] 如果载体包含选自镓、铪、硼、氟、铜、镍、锰、铁、铈、钛和铬的其他组分，则其优选包含这些组分各自的量不大于 500ppm，在每种情况下以金属计算且基于载体的总重量。

[0043] 根据本发明使用的载体优选包含的 BET 表面积根据 DIN ISO9277 测定为 0.1-5m^2/g，更优选 0.1-2m^2/g，更优选 0.5-1.5m^2/g，更优选 0.7-1.3m^2/g，更优选 0.7-1.2m^2/g，特别优

选 0.7-1.0m^2/g。

[0044] 因此，本发明还提供如上所述的制备催化剂的方法和可通过该方法制备的催化剂，其中载体具有的 BET 表面积根据 DIN ISO9277 测定为 0.1-5m^2/g，更优选 0.1-2m^2/g，更优选 0.5-1.5m^2/g，更优选 0.7-1.3m^2/g，更优选 0.7-1.3m^2/g，更优选 0.7-1.2m^2/g，特别优选 0.7-1.0m^2/g。本发明同样提供如上所述的催化剂本身，其中载体具有的 BET 表面积根据 DIN ISO9277 测定为 0.1-5m^2/g，更优选 0.1-2m^2/g，更优选 0.5-1.5m^2/g，更优选 0.7-1.3m^2/g，更优选 0.7-1.3m^2/g，更优选 0.7-1.2m^2/g，特别优选 0.7-1.0m^2/g。

[0045] 此外，根据本发明的载体优选具有直径为 0.1-100 μm 的孔隙，其中孔隙分布可为单峰或多峰，例如双峰、三峰或四峰的。载体优选具有双峰孔隙分布。载体更优选具有峰最大值为 0.1-10 μm 和 15-100 μm，优选 0.1-5 μm 和 17-80 μm，更优选 0.1-3 μm 和 20-50 μm，更优选 0.1-1.5 μm 和 20-40 μm 的双峰孔隙分布。孔隙直径通过 Hg 孔度法 (DIN66133) 测定。上文所用表述“峰最大值为 0.1-10 μm 和 15-100 μm 的双峰孔隙分布”意指两个峰最大值之一为 0.1-10 μm 且另一峰最大值为 15-100 μm。

[0046] 因此，本发明还提供如上所述的制备催化剂的方法和可通过该方法制备的催化剂，其中载体具有多峰孔隙分布，优选双峰孔隙分布，更优选至少包含通过 Hg 孔度法根据 DIN66133 测定直径为 0.1-10 μm 的孔隙和孔隙直径为 15-100 μm 的孔隙的双峰孔隙分布。本发明同样提供如上所述的催化剂本身，其中所述载体具有多峰孔隙分布，优选双峰孔隙分布，更优选至少包含通过 Hg 孔度法根据 DIN66133 测定孔隙直径为 0.1-10 μm 的孔隙和孔隙直径为 15-100 μm 的孔隙的双峰孔隙分布。

[0047] 载体的几何形状通常较不重要，但是载体应有利以允许反应气体不受阻地扩散至载体的涂覆有银颗粒和任选地涂覆有其他助催化剂的绝大部分的催化活性外表面或内表面区域的颗粒形式存在。此外，必须通过选择的载体的几何形状确保沿着整个反应器长度非常低的压降。

[0048] 在一个优选实施方案中，载体以成型体使用，例如作为挤出物、中空挤出物、星形挤出物、球、环或中空环。催化剂优选以中空环的形式使用。成型体通常具有约 2.5mm 至 12mm，优选约 3mm 至 10mm 的体积当量直径。术语“体积当量直径”表示具有与所考虑成型体相同的体积的球的直径。

[0049] 载体优选为具有中空体的几何形状的成型体。特别优选具有如下几何形状（外径 × 长 × 内径，在每种情况下以 mm 表示）的圆柱体：5×5×2、6×6×3、7×7×3、8×8×3、8×8.5×3、8×8.5×3.5、8.5×8×3.5、8.5×8×3、9×9×3、9.5×9×3、9.5×9×3.5。所示各长度包括 ±0.5mm 范围内的容差。

[0050] 载体的吸水率优选通过真空冷水吸入 (vacuum cold water uptake) 测定为 0.35-0.65ml/g，优选 0.42-0.52ml/g。

[0051] 通常而言，合适的本发明催化剂载体可以通过混合氧化铝与水或另一合适液体，与烧尽 (burn-out) 材料或成孔剂和至少一种粘合剂而制备。合适成孔剂例如为纤维素和纤维素衍生物，例如甲基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素，或聚烯烃如聚乙烯和聚丙烯，或天然烧尽材料如磨碎核桃壳。

[0052] 选择成孔剂使得它们在所选择的氧化铝的煅烧中的炉温下完全烧尽，而得到最终的 α - 氧化铝载体。重要的是它们完全烧尽，这是因为由于对孔隙的孔隙率和形状有非常

重要的影响。合适粘合剂和挤出助剂例如描述于 EP0 496 386 B2。可提及例如含有硝酸或乙酸的氧化铝凝胶，纤维素如甲基纤维素、乙基纤维素、羧乙基纤维素，或硬脂酸甲酯或硬脂酸乙酯，聚烯烃氧化物，蜡等。

[0053] 可使通过混合形成的糊通过挤出呈所需形状。挤出助剂可以用于辅助挤出方法。

[0054] 在成型之后，通常将如上所述获得的成型体任选地干燥的和煅烧而得到根据 (i) 的氧化铝载体。煅烧通常在 1200-1600℃的温度下进行。通常在煅烧之后以合适方式洗涤氧化铝载体以除去可溶性组分。

[0055] 合适载体可以例如由 NorPro Co 获得。

[0056] 步骤 (ii)

[0057] 在步骤 (ii) 中，通过使载体与至少一种包含至少一种锌化合物的混合物 G1 接触而将锌以在每种情况下以元素计算且基于上述载体的总重量为 10-1500ppm 的量施加于根据 (i) 的载体。

[0058] 混合物 G1 优选以在至少一种溶剂中的溶液，尤其是在水中的溶液包含至少一种锌化合物。至少一种锌化合物优选选自氯化锌、硝酸锌、乙酸锌、溴化锌、碘化锌、碳酸锌、氢氧化锌、草酸锌和乙酰丙酮酸锌。混合物 G1 可进一步包含络合剂如乙醇胺、EDTA、1,3- 或 1,2- 丙二胺、乙二胺和 / 或碱金属草酸盐。

[0059] 尤其是 G1 不包含任何银和 / 或任何银化合物。

[0060] 在一个本发明特别优选的实施方案中，混合物 G1 包含乙酸锌、乙二胺和优选至少一种溶剂，其中更优选溶剂为水。

[0061] 因此，本发明还提供制备包含施加于载体的银和锌的催化剂的方法和通过该方法制备或可通过该方法制备的催化剂，其中该方法至少包括：

[0062] (i) 提供载体，

[0063] (ii) 通过使载体与至少一种包含乙酸锌和乙二胺的混合物 G1 接触而将锌以在每种情况下以元素计算且基于根据 (i) 的载体的总重量为 10-1500ppm 的量施加于根据 (i) 的载体，

[0064] (iii) 干燥和 / 或煅烧根据 (ii) 获得的载体，

[0065] (iv) 通过使载体与至少一种包含至少一种银化合物的混合物 G2 接触而将银施加于经干燥的和 / 或煅烧的载体。

[0066] 施加原则上可通过任何合适方法进行，例如通过浸渍载体和任选地随后的干燥。施加特别优选通过真空浸渍在室温下进行。在真空浸渍中，优选首先将载体在不大于 500 毫巴的压力下，更优选在不大于 250 毫巴的压力下，特别优选在不大于 30 毫巴的压力下处理 (真空处理)。这特别优选在 1-80℃的温度，更优选在 3-50℃的温度下，更优选在 5-30℃的温度下，特别优选在室温下进行。真空处理优选进行至少 1 分钟，优选至少 5 分钟，更优选 5 分钟至 120 分钟，尤其是 10 分钟至 45 分钟，特别优选 15 分钟至 30 分钟。

[0067] 在真空处理之后，使混合物 G1 与载体接触。G1 优选为溶液，且该溶液在减压下滴加或喷雾施加，优选喷雾施加。施加优选借助喷嘴进行。浸渍在不大于 500 毫巴的压力下，更优选在不大于 250 毫巴的压力下，特别优选在不大于 30 毫巴的压力下进行。在浸渍过程中，优选使在减压下预处理的载体保持移动，优选通过旋转浸渍容器，以确保混合物 G1 在载体上的非常均匀的分布。

[0068] 就在(ii)中施加于载体的锌的量而言，在(ii)中，如上所述优选锌以元素计算且基于载体的总重量为10-1500ppm，更优选50-1250ppm，特别优选150-1100ppm的量施加于载体。

[0069] 根据(ii)的施加还可以在大于一个步骤中进行，例如在2、3或4个步骤中进行。在各个单独步骤之间，可使载体在每种情况下任选地干燥和/或煅烧。如果根据(ii)的施加在大于一个步骤中进行，则在所有步骤之后施加于载体的锌的总量如上所述同样为10-1500ppm。

[0070] 步骤(iii)

[0071] 在施加之后，使载体干燥和/或煅烧。

[0072] 干燥原则上可通过本领域熟练技术人员已知的任何方法进行。

[0073] 对本发明而言，干燥优选在2-200℃的温度下进行。尤其是干燥借助真空处理进行。就此而言术语“真空处理”意指使载体在不大于500毫巴的压力下，更优选在不大于250毫巴的压力下，特别优选在不大于30毫巴的压力下抽空。真空处理优选在2-50℃的温度，更优选在5-30℃的温度下，特别优选在室温下进行。真空处理可以在恒定温度下进行。此外，包括其中在真空处理过程中温度连续或不连续变化的实施方案。

[0074] 真空处理进行至少1分钟，优选至少5分钟，更优选5分钟至120分钟，尤其是10分钟至45分钟，特别优选10分钟至20分钟。

[0075] 如果载体在步骤(iii)中煅烧，则该煅烧优选在150-1500℃，优选200-1250℃，特别优选220-1100℃的温度下进行。煅烧可在一个阶段中进行或在至少两个阶段中进行。就此而言在多个阶段中煅烧意指在各自煅烧阶段之间使催化剂冷却至0-50℃的温度，优选室温。单独煅烧阶段的温度可以彼此相同或不同。单独煅烧阶段的温度优选相差至少700℃。如果例如在(iii)中进行两个煅烧步骤，则第一煅烧步骤优选在150-400℃，更优选200-350℃，特别优选220-300℃的温度下进行。第二煅烧步骤优选700-1500℃，优选800-1200℃，特别优选900-1100℃的温度下进行。

[0076] 至少一个煅烧阶段的煅烧时间通常为至少5分钟或更长，例如为5分钟至24小时或为10分钟至12小时，其中如果进行多个煅烧阶段，则各自阶段的煅烧时间可以彼此相同或不同。

[0077] 在各个阶段中的煅烧可以独立地在恒定温度下进行；此外，包括其中在煅烧时间内温度连续或不连续变化的实施方案。

[0078] 优选使载体在步骤(iii)中煅烧，其中煅烧特别优选在两个煅烧阶段中进行。

[0079] 煅烧可在适合该目的的任何气体气氛下进行，例如在惰性气体或惰性气体和至多21体积%氧气的混合物下进行。可提及的惰性气体为例如氮气、氩气、氦气、蒸汽、二氧化碳和上述惰性气体的组合。如果煅烧在惰性气体中进行，则特别优选氮气。在替换优选的实施方案中，使用空气和/或贫空气。如果煅烧在至少两个煅烧阶段，优选两个煅烧阶段中进行，则单独阶段的煅烧可以在不同气体气氛下进行。煅烧优选在两个煅烧阶段中在空气和/或贫空气下进行。

[0080] 对本发明而言，所用术语贫空气是指具有0.1-19体积%的氧气含量和81-99.9体积%的氮气含量的空气。

[0081] 此外，煅烧优选在马弗炉、旋转炉、对流炉和/或带式煅烧炉中进行。如果煅烧在

至少两个阶段，优选两个阶段中进行，则煅烧优选在不同炉中进行，例如第一次在对流炉或带式煅烧炉中进行且第二个煅烧步骤在马弗炉中进行。

[0082] 在步骤（iii）中，特别优选使载体首先在220-350℃的温度下优选在空气中煅烧5分钟至2小时，优选5分钟至1小时，非常特别优选10分钟至20分钟，其中该煅烧特别优选在对流炉中进行。在另一优选实施方案中，在步骤（iii）中，使以该方式获得的经煅烧的载体在第二煅烧步骤中在900-1100℃的温度下优选在空气中煅烧10分钟至12小时，优选2小时至11小时，非常特别优选5小时至10小时，其中该煅烧特别优选在马弗炉中进行。

[0083] 因此，本发明还提供制备包含施加于载体的银和锌的催化剂方法以及通过该方法制备或可通过该方法制备的催化剂，其中所述方法至少包括：

[0084] （i）提供载体，

[0085] （ii）通过使载体与至少一种包含至少一种锌化合物的混合物G1接触而将锌以在每种情况下以元素计算且基于根据（i）的载体的总重量为10-1500ppm的量施加于根据（i）的载体，

[0086] （iii）任选地干燥根据（ii）获得的载体和煅烧任选地经干燥的根据（ii）获得的载体，其中所述煅烧包括：

[0087] （aa）在220-350℃的温度下煅烧任选地经干燥的载体，优选煅烧5分钟至2小时，其中煅烧优选在空气中进行且该煅烧特别优选在对流炉中进行，

[0088] （bb）在900-1100℃的温度下煅烧根据煅烧步骤中的（aa）获得的载体，优选煅烧10分钟至12小时，其中煅烧优选在空气中进行且该煅烧特别优选在马弗炉中进行，

[0089] （iv）通过使载体与至少一种包含至少一种银化合物的混合物G2接触而将银施加于任选地经（IV）干燥、煅烧的载体。

[0090] 步骤（iv）

[0091] 将银施加于根据（iii）获得的载体如上所述通过使载体与至少一种包含至少一种银化合物的混合物G2接触而进行。

[0092] 就将银施加于载体而言，其中将银以合适的方式施加于载体的所有方法通常是合适的。优选将至少一种包含至少一种银化合物的混合物G2通过浸渍或喷雾或混合方法施加于载体。可提及例如DE-A2300512、DE-A2521906、EP-A14457、EP-A85237、EP-A384312、DE-A2454972、DE-A3321895、EP-A229465、DE-A3150205、EP-A172565和EP-A357293中所公开的银催化剂的制备方法。

[0093] 银的施加特别优选通过真空浸渍在室温下进行。在真空浸渍中，优选首先将如上所述的载体在不大于500毫巴的压力下，更优选在不大于250毫巴的压力下，特别优选在不大于30毫巴的压力下处理。这特别优选在1-80℃的温度，更优选在3-50℃的温度下，更优选在5-30℃的温度下，特别优选在室温下进行。真空处理优选进行至少1分钟，优选至少5分钟，更优选5分钟至120分钟，尤其是10分钟至45分钟，特别优选15分钟至30分钟。

[0094] 在真空处理之后，至少使混合物G2与载体接触。混合物G2优选滴加或喷雾施加，优选喷雾施加。施加优选借助喷嘴进行。浸渍优选在不大于500毫巴的压力下，更优选在不大于250毫巴的压力下，特别优选在不大于30毫巴的压力下进行。在浸渍过程中，优选使在减压下预处理的载体在浸渍容器中保持移动，例如借助旋转，以确保混合物G2在载体上的非常均匀的分布。

[0095] 混合物G2优选以至少一种银化合物形式包含银。银化合物优选作为溶液，尤其是作为在水中的溶液施加。因此，G2还优选包含至少一种溶剂，优选水。为了获得呈可溶形式的银化合物，可将络合剂如乙醇胺、EDTA、1,3-或1,2-丙二胺、乙二胺和/或碱金属草酸盐（可同时还作为还原剂）加入银化合物，例如氧化银(I)或草酸银(I)。银特别优选以银-胺化合物形式，尤其是以银-乙二胺化合物形式施加。

[0096] 在一个优选实施方案中，G2因此包含至少一种络合剂，尤其是乙醇胺、EDTA、1,3-或1,2-丙二胺和/或乙二胺。

[0097] 如果G2包含至少一种络合剂，则G2包含至少部分呈银配合物形式的银。特别优选G2包含至少部分呈银-乙二胺化合物形式的银。G2特别优选包含水、银-乙二胺、草酸盐和任选地乙二胺。

[0098] 因此，本发明还提供如上所述的方法，其中G2包含水和银-乙二胺。本发明同样提供可通过该方法制备或通过该方法制备的催化剂。

[0099] 尤其是G2既不包含金属锌也不包含锌化合物。

[0100] 就在(iv)中施加于载体的银的量而言，银如上所述优选以以元素计算且基于催化剂的总重量为1-50重量%，更优选5-35重量%，特别优选10-25重量%的量施加于载体。

[0101] (iv)中的施加还可以在大于一个步骤中进行，例如在2、3或4个步骤中进行。在各个单独步骤之间，可使载体任选地干燥和/或煅烧。如果根据(iv)的施加在大于一个步骤中进行，则在所有步骤之后施加于载体的银的总量同样如上所述以元素计算且基于催化剂的总重量为1-50重量%，更优选5-35重量%，特别优选10-25重量%。

[0102] 银施加之后可为至少一个后处理步骤，例如干燥步骤，例如一个、两个或更多个干燥步骤。干燥通常在2-200℃的温度下进行。后处理步骤优选借助如上所述的真空处理干燥。该抽空优选在不大于500毫巴的压力下，更优选在不大于250毫巴的压力下，特别优选在不大于30毫巴的压力下进行。真空处理优选在2-50℃的温度，更优选在5-30℃的温度下，特别优选在室温下进行。真空处理进行至少1分钟，优选至少5分钟，更优选5分钟至120分钟，尤其是10分钟至45分钟，特别优选10分钟至20分钟。

[0103] 银的施加和任选地至少一个干燥步骤之后优选为至少一个煅烧步骤。

[0104] 因此，本发明还提供如上所述的方法和可通过该方法制备或通过该方法制备的催化剂，其中所述方法进一步包括：

[0105] (v)干燥和/或煅烧根据(iv)的载体。

[0106] 如果在步骤(v)中进行煅烧，则该煅烧优选在150-750℃，优选200-500℃，特别优选220-350℃的温度下进行，其中煅烧时间通常为至少5分钟或更长，例如为5分钟至24小时或为10分钟至12小时。

[0107] 煅烧时间特别优选5分钟至3小时。煅烧可以在恒定温度下进行；此外，包括其中在煅烧时间内温度连续或不连续变化的实施方案。

[0108] 煅烧可如上所述在适合该目的的任何气体气氛下进行，例如在惰性气体或惰性气体和至多21体积%氧气的混合物下进行。作为惰性气体，可提及例如氮气、氩气、氦气、二氧化碳、蒸汽和上述惰性气体的组合。如果煅烧在惰性气体中进行，则特别优选氮气。在替换优选的实施方案中，使用空气和/或贫空气。此外，煅烧优选在马弗炉、旋转炉、对流炉和/或带式煅烧炉中进行。

[0109] 助催化剂

[0110] 除了银和锌以外，催化剂优选包含至少一种助催化剂。优选通过浸渍或喷雾或混合方法将该至少一种助催化剂施加于载体。

[0111] 就至少一种助催化剂施加的时间点而言，其可在上述根据步骤 (v) 的煅烧之后施加。作为替换，可将至少一种助催化剂与银化合物一起施加于载体。

[0112] 因此，本发明包括其中将至少一种助催化剂，即例如 5 种不同助催化剂、4 种不同助催化剂、3 种不同助催化剂、2 种不同助催化剂或一种助催化剂施加于载体且然后仅将以该方式处理的载体如上所述煅烧而得到根据本发明的催化剂的实施方案。

[0113] 同样包括其中将助催化剂在步骤 (ii) 中，在步骤 (ii) 之前或在步骤 (ii) 和 / 或 (iii) 之后施加的实施方案。同样可将至少一种助催化剂在步骤 (iv) 之后施加。

[0114] 此外，包括其中将至少一种助催化剂的一部分仅在根据 (iv) 的银施加之后施加于载体且其余部分与银同时在 (iv) 中施加的实施方案。

[0115] 对本发明而言，至少一种助催化剂优选与银同时在步骤 (iv) 中施加。在这里，至少一种助催化剂可以以另一溶液 G2' 施加于载体。助催化剂优选与银一起施加。在这种情况下，G2 进一步包含至少一种助催化剂。

[0116] 如果催化剂包含至少一种助催化剂，则在制备催化剂的本发明方法中，该至少一种助催化剂优选以化合物形式，例如以配合物形式或以盐形式，例如以卤化物形式，例如以氟化物、溴化物或氯化物形式，或以羧酸盐、硝酸盐、硫酸盐或硫化物、磷酸盐、氰化物、氢氧化物、碳酸盐形式或作为盐或杂多酸施加于载体。

[0117] 铼作为助催化剂

[0118] 催化剂特别优选包含铼作为助催化剂。铼优选与银一起在本发明方法的步骤 (iv) 中施加。铼特别优选作为化合物，例如作为卤化物、卤氧化物、氧化物或作为酸施加。此外，在本发明制备方法中，可将铼以铼的杂多酸的盐形式，例如作为铼酸盐或高铼酸盐使用。

[0119] 因此，本发明还提供如上所述的方法和可通过该方法制备或通过该方法制备的催化剂，其中该催化剂包含铼作为助催化剂且铼在步骤 (iv) 中通过用额外包含至少一种铼化合物的混合物 G2 浸渍而施加于根据 (iii) 的经干燥的和 / 或煅烧的载体。

[0120] 如果将铼用作助催化剂，则其优选作为选自高铼酸铵、氯化铼 (III)、氯化铼 (V)、氟化铼 (V)、氧化铼 (VI) 和氧化铼 (VII) 的化合物施加。对本发明而言，铼特别优选作为高铼酸铵施加于载体。

[0121] 就铼量而言，催化剂基于催化剂的总重量且以元素计算优选包含 50-1000ppm，更优选 100-800ppm，更优选 200-600ppm，特别优选 250-450ppm 的铼。

[0122] 因此，本发明还提供如上所述的方法和可通过该方法制备或通过该方法制备的催化剂，其中该催化剂包含铼作为助催化剂，优选基于催化剂的总重量且以元素计算为 50-1000ppm。本发明同样描述了如上所述的催化剂本身，其中该催化剂包含铼作为助催化剂，优选基于催化剂的总重量且以元素计算为 50-1000ppm。

[0123] 其他助催化剂

[0124] 在一个特别优选的实施方案中，催化剂额外包含至少一种其他助催化剂。该其他助催化剂尤其选自元素周期表第 IA、VIB、VIIB 和 VIA 族的元素，特别优选选自钨、锂、硫、铯、铬、锰、钼和钾。

[0125] 因此，本发明还提供如上所述的方法和可通过该方法制备或通过该方法制备的催化剂，其中该催化剂额外包含至少一种选自元素周期表第 IA、VIB、VIIB 和 VIA 族的元素，优选选自钨、锂、硫、铯、铬、锰、钼和钾的其他助催化剂。

[0126] 在一个特别优选的实施方案中，催化剂额外包含铯、锂、钨和硫作为助催化剂。

[0127] 如果催化剂包含至少一种其他助催化剂，则其基于催化剂的总重量且以元素总和计算优选包含的这些其他助催化剂的总量为 10-2000ppm，优选 10-1700ppm，更优选在每种情况下为 50-1500ppm，特别优选在每种情况下为 80-1200ppm。

[0128] 如果如上所述催化剂包含钨作为助催化剂，则钨优选作为钨化合物施加于载体。在这里，原则上可使用任何合适的钨化合物。例如钨以钨酸盐或钨酸形式施加。

[0129] 如果如上所述催化剂包含锂作为助催化剂，则锂优选作为锂化合物施加于载体。在这里，原则上可使用任何合适的锂化合物。锂优选以硝酸锂形式施加。

[0130] 如果如上所述催化剂包含铯作为助催化剂，则铯优选作为铯化合物施加于载体。在这里，原则上可使用任何合适的铯化合物。铯优选以氢氧化铯形式施加。

[0131] 如果如上所述催化剂包含硫作为助催化剂，则硫优选作为硫化合物施加于载体。在这里，原则上可使用任何合适的硫化合物。硫优选以硫酸铵形式施加。

[0132] 在施加之前优选将至少一种其他助催化剂，更优选至少一种其他助催化剂化合物溶于合适溶液，优选水。然后优选使载体用所得包含一种或多种其他助催化剂的溶液浸渍。如果要加入多种其他助催化剂，则这些可一起或分开在一个浸渍步骤中或在多个浸渍步骤中施加于载体。就包含一种或多种其他助催化剂的溶液而言，这可以任何合适的方式制备。例如，助催化剂可各自分开溶于溶液中，且随后可将所得各自包含助催化剂的溶液用于浸渍。同样可将两种或更多种其他助催化剂一起溶于溶液中且随后将所得溶液用于浸渍。此外，可将所得包含至少一种助催化剂的溶液在浸渍之前合并并将所得包含所有助催化剂的溶液施加于载体。

[0133] 如果例如至少使用铼作为助催化剂和铯、钨、锂、硫作为其他助催化剂，则在一个特别优选的实施方案中制备至少一种包含铯和钨的溶液，包含锂和硫的另一溶液和包含铼的又一溶液。将溶液在分开的浸渍步骤中施加于载体或将溶液在施加之前合并成一种溶液且仅然后用于浸渍。溶液或合并的溶液优选与 G2 一起施加。

[0134] 溶液特别优选与包含至少一种银化合物的溶液合并而得到混合物 G2。因此，G2 特别优选包含至少一种银化合物、至少一种铼化合物、至少一种铯化合物、至少一种锂化合物、至少一种钨化合物和任选地其他助催化剂，在每种情况下呈化合物形式。

[0135] 因此，本发明还提供如上所述的方法和可通过该方法制备的催化剂，其中该催化剂额外包含至少一种选自元素周期表第 IA、VIB、VIIB 和 VIA 族的元素，优选选自钨、锂、硫、铯、铬、锰、钼和钾的其他助催化剂且优选将至少一种其他助催化剂在步骤 (iv) 中通过用额外包含至少一种助催化剂的混合物 G2 浸渍而施加于经干燥的和 / 或煅烧的载体。

[0136] 在一个特别优选的实施方案中，催化剂包含 150-450ppm 铼，10-300ppm 钨，50-700ppm 铯，50-300ppm 锂和 5-150ppm 硫。

[0137] 因此，本发明还提供如上所述的方法和可通过该方法制备的催化剂，其中所述催化剂包含作为助催化剂的 150-450ppm 铼和作为其他助催化剂的至少 10-300ppm 钨，50-700ppm 铯，50-300ppm 锂和 5-150ppm 硫。

[0138] 用于制备氧化乙烯的方法

[0139] 本发明催化剂和可通过本发明方法得到的催化剂特别合适作为用于由乙烯制备氧化乙烯（包括乙烯的氧化）的催化剂。实现了高选择性，尤其是有利的起始选择性和良好的活性。

[0140] 因此，根据另一方面，本发明还提供一种由乙烯制备氧化乙烯的方法，该方法包括在如上所述用于制备氧化乙烯的催化剂存在下氧化乙烯。

[0141] 此外，本发明还提供如上所述的催化剂在制备氧化乙烯中的用途。

[0142] 根据本发明，环氧化可以通过本领域熟练技术人员已知的所有方法进行。在这里，可使用可在现有技术的氧化乙烯制备方法中使用的所有反应器，例如外部冷却的管壳式反应器（参见 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry，第 5 版，第 A-10 卷，第 117-135 页，123-125，VCH-Verlagsgesellschaft，Weinheim1987）或具有疏松催化剂床和冷却管的反应器，例如描述于 DE-A 3414717、EP-A 0 082 609 和 EP-A 0 339 748 中的反应器。环氧化优选在至少一种管式反应器，优选在管壳式反应器中进行。

[0143] 为了由乙烯和氧气制备氧化乙烯，根据本发明可在常规反应条件下进行反应，例如如 DE 25 21 906 A1、EP 0 014 457 A2、DE 2 300 512 A1、EP 0 172 565 A2、DE 24 54 972 A1、EP 0 357 293 A1、EP 0 266 015 A1、EP 0 085 237 A1、EP 0 082 609 A1 和 EP 0 339 748 A2 所述。可额外将惰性气体如氮气或在反应条件下呈惰性的气体如蒸汽、甲烷以及任选地反应调节剂，例如卤化物，烃如乙基氯、乙烯基氯或 1,2- 二氯乙烷混入包含乙烯和分子氧的反应气体中。反应气体的氧气含量有利地处于不存在爆炸性气体混合物的范围内。用于制备氧化乙烯的反应气体的合适组成可例如包含基于反应气体的总体积为 10-80 体积 %，优选 20-60 体积 %，更优选 25-50 体积 %，特别优选 30-40 体积 % 的乙烯。反应气体的氧气含量有利地基于反应气体的总体积不大于 10 体积 %，优选不大于 9 体积 %，更优选不大于 8 体积 %，非常特别优选不大于 7 体积 %。

[0144] 反应气体优选包含 0-15ppm，优选 0.1-8ppm 的含氯反应调节剂如乙基氯、乙烯基氯或二氯乙烷。反应气体的其余部分通常包含烃如甲烷或惰性气体如氮气。此外，在反应气体中还可包含其他物质如蒸汽、二氧化碳或稀有气体。

[0145] 反应混合物的上述组分可任选地各自具有少量杂质。乙烯可例如以任何适合用于根据本发明的气相氧化的纯度使用。合适纯度包括但不限于通常具有至少 99% 的纯度的“聚合物级”乙烯和通常具有小于 95% 的低纯度的“化学级”乙烯。杂质通常尤其包括乙烷、丙烷和 / 或丙烯。

[0146] 将乙烯反应或氧化为氧化乙烯通常在升高的温度下进行。优选温度为 150-350℃，更优选 180-300℃，更优选 190-280℃，特别优选 200-280℃。因此，本发明还提供如上所述的方法，其中氧化在 180-300℃，优选 200-280℃的温度下进行。

[0147] 根据本发明的反应（氧化）优选在 5-30 巴的压力下进行。氧化更优选在 5-25 巴的压力下，优选在 10-20 巴的压力下，尤其是在 14-20 巴的压力下进行。因此，本发明还提供如上所述的方法，其中氧化在 14-20 巴的压力下进行。

[0148] 氧化优选以连续方法进行。如果反应连续进行，则 GHSV（气时空速）取决于所选择的反应器的类型如反应器的尺寸 / 截面面积、催化剂的形状和大小优选 800-10000/h，优选 2000-6000/h，更优选 2500-5000/h，其中所示各数值基于催化剂体积。

[0149] 由乙烯和氧气制备氧化乙烯可以有利地以循环方法进行。这里，将反应混合物与新形成的氧化乙烯以及在每个通程之后由产物气体料流中取出的在反应中形成的副产物和在已经补充有所需量的乙烯、氧气和反应调节剂之后重新引入反应中的其余部分一起循环通过反应器。氧化乙烯与产物气体料流的分离以及其后处理可通过现有技术的常规方法进行（参见 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry，第 5 版，第 A-10 卷，第 117-135 页，123-125，VCH-Verlagsgesellschaft，Weinheim1987）。

[0150] 本发明特别优选的实施方案显示在下文中，包括由明确回引所给出的组合得到的实施方案：

[0151] 1. 一种制备包含施加于载体的银和锌的催化剂的方法，其中该方法至少包括

[0152] (i) 提供载体，

[0153] (ii) 通过使载体与至少一种包含至少一种锌化合物的混合物 G1 接触而将锌以在每种情况下以元素计算且基于根据 (i) 的载体的总重量为 10-1500ppm 的量施加于根据 (i) 的载体，

[0154] (iii) 干燥和 / 或煅烧根据 (ii) 获得的载体，

[0155] (iv) 通过使载体与至少一种包含至少一种银化合物的混合物 G2 接触而将银施加于经干燥的和 / 或煅烧的载体。

[0156] 2. 根据实施方案 1 的方法，其中所述催化剂至少包含铼作为助催化剂，优选 50-1000ppm，基于催化剂的总重量且以元素计算。

[0157] 3. 根据实施方案 2 的方法，其中在步骤 (iv) 中铼通过用额外包含至少一种铼化合物的混合物 G2 浸渍而将铼施加于根据 (iii) 的经干燥的和 / 或煅烧的载体。

[0158] 4. 根据实施方案 1-3 中任一个的方法，其中所述载体为氧化铝载体，优选 α - 氧化铝载体。

[0159] 5. 根据实施方案 4 的方法，其中所述氧化铝载体为纯度基于 α - 氧化铝为至少 85% 的 α - 氧化铝载体。

[0160] 6. 根据实施方案 5 的方法，其中所述氧化铝载体包含基于载体的总重量且以元素计算为 10-1500ppm 的钙。

[0161] 7. 根据实施方案 5 或 6 的方法，其中所述氧化铝载体包含基于载体的总重量且以元素计算为不大于 800ppm，优选 1-500ppm 的镁。

[0162] 8. 根据实施方案 5-7 中任一个的方法，其中所述氧化铝载体包含基于载体的总重量且以元素计算为不大于 1000ppm 的钾。

[0163] 9. 根据实施方案 5-8 中任一个的方法，其中所述氧化铝载体包含基于载体的总重量且以元素计算为 10-1500ppm 的钠。

[0164] 10. 根据实施方案 5-9 中任一个的方法，其中所述氧化铝载体包含基于载体的总重量且以元素计算为 50-10000ppm，更优选 100-5000ppm，更优选 1000-2500ppm 的硅。

[0165] 11. 根据实施方案 5-10 中任一个的方法，其中所述氧化铝载体包含基于载体的总重量且以元素计算为 1-10000ppm 的锆。

[0166] 12. 根据实施方案 1-11 中任一个的方法，其中所述载体具有根据 DIN ISO9277 测定为 0.5-1.5m^2/g 的 BET 表面积。

[0167] 13. 根据实施方案 1-12 中任一个的方法，其中所述载体具有双峰孔隙分布，优选

至少包含通过 Hg 孔度法根据 DIN66133 测定孔隙直径为 0.1-10 μm 的孔隙和孔隙直径为 15-100 μm 的孔隙的双峰孔隙分布。

[0168] 14. 根据实施方案 1-13 中任一个的方法，其中混合物 G1 包含乙酸锌和乙二胺。

[0169] 15. 根据实施方案 1-14 中任一个的方法，其中在 (ii) 中锌以元素计算且基于根据 (i) 的载体的总重量为 50-1250ppm 的量施加于载体。

[0170] 16. 根据实施方案 1-15 中任一个的方法，其中根据 (i) 提供的载体额外包含 1-1000ppm 锌和 1-10000ppm 锆，在每种情况下以元素计算且基于根据 (i) 的载体的总重量。

[0171] 17. 根据实施方案 1-16 中任一个的方法，其中所述催化剂额外包含至少一种选自元素周期表第 IA、VIB、VIIB 和 VIA 族的元素，优选选自钨、锂、硫、铯、铬、锰、钼和钾的其他助催化剂，其中在步骤 (iv) 中所述至少一种助催化剂优选通过用额外包含至少一种助催化剂的混合物 G2 浸渍而施加于根据 (iii) 经干燥的和 / 或煅烧的载体。

[0172] 18. 根据实施方案 1-17 中任一个的方法，其中所述催化剂包含 150-450ppm 铼，10-300ppm 钨，50-700ppm 铯，50-300ppm 锂和 5-150ppm 硫。

[0173] 19. 根据实施方案 1-18 中任一个的方法，其中所述催化剂包含以元素计算且基于催化剂的总重量为 5-35 重量 % 的银。

[0174] 20. 根据实施方案 1-19 中任一个的方法，其进一步包括 ：

[0175] (v) 干燥和 / 或煅烧根据 (iv) 的载体。

[0176] 21. 一种用于制备氧化乙烯的催化剂，其至少包含施加于载体的银和锌，可通过根据或通过根据实施方案 1-20 中任一个的方法得到。

[0177] 22. 一种由乙烯制备氧化乙烯的方法，包括在根据实施方案 21 的催化剂存在下氧化乙烯。

[0178] 23. 根据实施方案 21 的催化剂作为用于通过氧化乙烯而由乙烯制备氧化乙烯的催化剂的用途。

[0179] 本发明在下文中通过实施例说明。

实施例

[0180] 1. 制备本发明催化剂的一般性方法

[0181] 1.1 所用载体

[0182] 所用双峰 α - 氧化铝载体具有中空环几何形状 (6.10mm×6.31mm×2.87mm) 的，包含 400ppmCa、60ppmNa、2200ppmSi、5000ppm 锆、200ppm 锌和小于 50ppm 铁、镁、钾，具有 0.89m^2/g 的 BET 表面积并且在减压下冷水吸收率为 0.47ml/g。

[0183] 1.2 制备锌配合物溶液和将锌配合物溶液施加于载体

[0184] 将载体用包含溶于水的乙酸锌和乙二胺的锌配合物溶液浸渍。为此，首先将 180.2g 乙二胺与 180.2g 水一起置于 500ml 未用惰性气体冲洗的搅拌装置中，并借助冰水冷却至 10℃。随后将 250.1g 水合乙酸锌缓慢加入并再搅拌 2 小时同时冷却。这得到 611.78g 具有 12.2 重量 % 锌的质量比例的锌配合物溶液。

[0185] 浸渍借助真空浸渍进行。为此，首先将 α - 氧化铝载体在 6 毫巴的压力和 22℃的温度下在旋转蒸发器上抽空并随后滴加锌配合物溶液。随后将经浸渍的载体在减压下再旋转 15 分钟。然后使载体在室温和大气压力下放置在设备中 1 小时并每隔 15 分钟轻柔混合。

[0186] 在用锌浸渍之后，将载体在空气中在 280℃下煅烧约 12 分钟以使配合物溶液的有机组分分解并使金属沉积于载体上。在冷却至室温之后，将以该方式用锌预处理的载体转移至马弗炉中并在 8 小时内加热至 1000℃，然后在 1000℃下煅烧 2 小时。在 2 小时之后，将该载体在该炉中冷却至室温。

[0187] 1.3 制备银配合物溶液

[0188] 将 1.5L 水置于容器中并在搅拌下加入 550g 硝酸银并使其完全溶解于其中。在该时间内将溶液加热至 40℃。将 402.62g 氢氧化钾溶液 (47.8%) 与 1.29L 水混合。随后加入 216.31g 草酸并使其完全溶解，将该溶液加热至 40℃。随后将草酸钾溶液借助计量泵在约 45 分钟内加入硝酸银溶液 (40℃)(体积流速 = 约 33ml/min)。在加料完成之后，将所得溶液在 40℃下再搅拌 1 小时。将沉淀的草酸银滤出并将所得滤饼用 1L 部分的水 (约 10L) 洗涤直到其不含钾和硝酸根 (借助导电率测量对洗涤物测定 ；对于该目的而言，不含钾和硝酸根意指导电率 <40 μ S/cm)。尽可能完全地将水从滤饼中除去并且测定滤饼的残留水分。得到 620g 具有 20.80% 的水含量的草酸银。

[0189] 将 309.7g 乙二胺借助冰浴冷却至约 10℃并分小部分加入 247.9g 水。在水的加入完成之后，将 620g 所得湿润的草酸银 (对应于 491.0g 干草酸银) 在约 30 分钟内分小部分加入。将该混合物在室温下搅拌过夜并随后将残余物离心分离出。残留透明溶液的 Ag 含量通过折射法测定且密度借助 10ml 量筒测定。

[0190] 所得溶液包含以元素计算为 29.35 重量 % 的银且具有 1.536g/ml 的密度。

[0191] 1.4 包含银和助催化剂的溶液的制备的一般性方法

[0192] 将如方法 1.3 中所述制备的草酸银溶液置于容器中。向其中加入锂和硫的水溶液 (硝酸锂和 $(NH_4)_2SO_4$)、钨和铯的水溶液 (H_2WO_4和 CsOH) 和铼 (高铼酸铵) 的水溶液并将溶液搅拌 5 分钟。

[0193] 1.5 将溶液施加至载体

[0194] 120g 根据一般性方法 1.2(参见表 1) 经锌浸渍的载体置于旋转蒸发器上并在 6 毫巴下抽空。使载体预抽空约 10 分钟。

[0195] 将根据一般性方法 1.4 获得的溶液经 15 分钟滴于载体并且随后使经浸渍的载体再在减压下旋转 15 分钟。然后在室温和大气压力下将载体置于装置中 1 小时并且每隔 15 分钟轻柔混合。

[0196] 1.6 煅烧经浸渍的载体

[0197] 将经浸渍的载体在 283 ℃下在 8.3m^3空气 / 小时下在对流炉 (HORO，型号 129ALV-SP，目录编号 ：53270) 中处理 12 分钟。

[0198] 银和助催化剂的量对所制备的所有催化剂而言相同。

[0199] 1.7 环氧化

[0200] 环氧化在实验室反应器中进行，该反应器包括内径为 6mm 且长为 2200mm 的垂直不锈钢反应管。反应管提供有夹套并借助流经夹套的具有温度 T 的热油加热。为了达到非常好的逼近，油的温度对应于反应管中的温度和因此的反应温度。将反应管用惰性滑石球 (1.0-1.6mm) 由底部向上填充至 212mm 的高度，然后用 38.2g 粒度为 0.5-0.9mm 压碎催化剂填充至 1100mm 的高度，然后用惰性滑石球 (1.0-1.6mm) 填充至 707mm 的高度。进料气体由顶部进入反应器并且其再在通过催化剂床之后在较低端离开。

[0201] 进料气体包含35体积％乙烯、7体积％氧气和1体积％CO_2(EC(氯化乙烯)调节)。在开始时，将2.5ppmEC用于启动。取决于催化剂和性能，EC浓度每隔24小时提高至8ppm的最大值。进料气体的其余部分包括甲烷。试验在15巴的压力和4750/h的气时空速(GHSV)和250kgEO/(m^3(cat)×h)的时空产率下进行。

[0202] 将反应温度根据2.7％的给定氧化乙烯废气浓度调节。为了就选择性和转化率而言优化催化剂，将2.2-8.0ppm氯化乙烯加入进料气体作为调节剂。

[0203] 离开反应器的气体借助在线MS分析。选择性由分析结果测定。

[0204] 实施例1

[0205] 将170g根据1.1的载体根据方法1.2用1.6560g锌配合物溶液(12.2重量％Zn)和78.26g水浸渍。在制备催化剂和添加根据1.4的溶液之前，再次测定载体的水吸收率。这次新测得的水吸收率为0.471ml/g并用于计算制备根据1.4的溶液所需的量。

[0206] 将如下量用于制备根据一般性方法1.4的溶液：

[0207] 89.9527g银草酸盐溶液(28.62％Ag)，

[0208] 1.1127g包含2.85％锂和0.21％硫的溶液，

[0209] 3.3228g包含1.00％钨和1.75％铯的溶液，

[0210] 1.6630g包含3.1％铼的溶液，

[0211] 0.7699g水。

[0212] 随后将根据一般性方法1.2得到的载体根据方法1.5和1.6转化为催化剂。随后根据一般性方法1.7测试包含以元素计算且基于载体的总重量为1000ppm的施加于载体的锌的所得催化剂。结果显示于表1。

[0213] 实施例2

[0214] 将170g根据1.1的载体根据方法1.2用0.7019g锌配合物溶液(12.2重量％Zn)和79.29g水浸渍。在制备催化剂和添加根据1.4的溶液之前，再次测定载体的水吸收率。这次新测得的水吸收率为0.458ml/g并用于计算量。

[0215] 将如下量用于制备根据一般性方法1.4的溶液：

[0216] 88.8843g银草酸盐溶液(28.93％Ag)，

[0217] 1.1062g包含2.85％锂和0.21％硫的溶液，

[0218] 3.3236g包含1.00％钨和1.75％铯的溶液，

[0219] 1.2561g包含4.1％铼的溶液，

[0220] 0.2401g水。

[0221] 随后将根据一般性方法1.2得到的载体根据方法1.5和1.6转化为催化剂。随后根据一般性方法1.7测试包含以元素计算且基于载体的总重量为500ppm的在用银浸渍之前施加于载体的锌的所得催化剂。结果显示于表1。

[0222] 实施例3

[0223] 将170g根据1.1的载体根据方法1.2用0.4156g锌配合物溶液(12.2重量％Zn)和79.50g水浸渍。在制备催化剂和添加根据1.4的溶液之前，再次测定载体的水吸收率。这次新测得的水吸收率为0.471ml/g并用于计算量。

[0224] 将如下量用于制备根据一般性方法1.4的溶液：

[0225] 89.9042g银草酸盐溶液(28.62％Ag)，

[0226] 1.1233g 包含 2.85% 锂和 0.21% 硫的溶液，

[0227] 3.3230g 包含 1.00% 钨和 1.75% 铯的溶液，

[0228] 1.6600g 包含 4.1% 铼的溶液，

[0229] 0.8947g 水。

[0230] 随后将根据一般性方法 1.2 得到的载体根据方法 1.5 和 1.6 转化为催化剂。随后根据一般性方法 1.7 测试包含以元素计算且基于载体的总重量为 250ppm 的在用银浸渍之前施加于载体的锌的所得催化剂。结果显示于表 1。

[0231] 实施例 4（非本发明）

[0232] 将 140g 根据 1.1 的载体根据方法 1.2 用 72.2723g 锌配合物溶液 (12.2 重量 %Zn) 和 6.4738g 水浸渍。在制备催化剂和添加根据 1.4 的溶液之前，再次测定载体的水吸收率。这次新测得的水吸收率为 0.435ml/g 并用于计算量。

[0233] 将如下量用于制备根据一般性方法 1.4 的溶液：

[0234] 74.6531g 银草酸盐溶液 (29.35%Ag)，

[0235] 1.0018g 锂和硫 (2.85% 来自硝酸锂的锂和 0.21% 来自 $(NH_4)_2SO_4$的硫）的水溶液，

[0236] 1.4966g 钨和铯 (2.00% 来自 H_2WO_4的钨和 3.50% 来自 CsOH 的铯）的水溶液，

[0237] 1.1365g(4.1% 来自高铼酸铵的铼）的水溶液铼。

[0238] 随后将根据一般性方法 1.2 得到的载体根据方法 1.5 和 1.6 转化为催化剂。随后根据一般性方法 1.7 测试包含在以元素计算且基于载体的总重量为 5 重量 % 的用银浸渍之前施加于载体的锌的所得催化剂。结果显示于表 1。

[0239] 实施例 5（非本发明）

[0240] 催化剂根据一般性方法 1.5 至 1.6 制备，额外将 0.6835g 锌配合物溶液 (12.2 重量 %Zn) 和 0.6408g 水加入如 1.4 中所述的浸渍溶液。使用 140g 水吸收率为 0.47ml/g 的载体。

[0241] 不进行根据一般性方法 1.2 至 1.3 的用锌在先浸渍和煅烧。

[0242] 除了 0.6835g 锌配合物溶液 (12.2 重量 %Zn) 和 0.6408g 水以外，将如下量用于制备根据一般性方法 1.4 的溶液：

[0243] 88.9344g 银草酸盐溶液 (28.93%Ag)，

[0244] 1.1113g 包含 2.85% 锂和 0.21% 硫的溶液，

[0245] 3.3216g 包含 1.00% 钨和 1.75% 铯的溶液，

[0246] 1.6631g 包含 3.1% 铼的溶液。

[0247] 随后根据一般性方法 1.7 测试包含以元素计算且基于载体的总重量为 500ppm 的与银和其他助催化剂一起施加于载体的锌的所得催化剂。结果显示于表 1。

[0248] 实施例 6（非本发明）

[0249] 催化剂根据一般性方法 1.5 至 1.6 制备。不进行根据一般性方法 1.2 至 1.3 的用锌浸渍。

[0250] 将如下量用于制备根据一般性方法 1.4 的溶液：

[0251] 59.4199g 银草酸盐溶液 (29.04%Ag)，

[0252] 0.7841g 包含 2.85% 锂和 0.21% 硫的溶液，

[0253] 1.1751g 包含 2.00% 钨和 3.50% 铯的溶液，

[0254] 1.1749g 包含 3.1% 铼、4.9638g 水的溶液。

[0255] 将 100g 水吸收率为 0.47ml/g 的载体根据方法 1.5 和 1.6 用该溶液处理。随后将所得催化剂根据一般性方法 1.7 测试。结果示于表 1 和图 1 中。

[0256] 结果

[0257] 根据实施例 1-6 的催化剂的组成：催化剂包含 14.8%Ag、190ppmLi、14ppmS、200ppmW、350ppmCs、310ppmRe 和所示不同量锌。

[0258] 可显示出用锌配合物溶液浸渍载体并随后在用银浸渍之前煅烧对起始选择性具有正面影响。与未用锌浸渍的催化剂相比，锌的加入在其他基本相同的催化行为下导致高达 3.3% 的更好“运行开始 (start of run)”选择性。当锌浓度太高或将锌与催化剂的其他组分同时施加，则催化剂的选择性显著降低 (实施例 4 和 5)。

[0259] 表 1 :实施例 1 至 6 的催化结果

[0260]

	锌源	运行开始时选择性 /%	温度 /℃
实施例 1	配合物溶液 1000ppm	88.4%	237
实施例 2	配合物溶液 500ppm	88.1%	239
实施例 3	配合物溶液 250ppm	87.5%	237
实施例 4	配合物溶液 5%	79.5%	229
实施例 5	配合物溶液 500ppm	82.9%	236
实施例 6	----------	85.1%	238