

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07B 61/00

C07D301/02 C07D303/04

B01J 23/84 B01J 23/88

B01J 23/16 B01J 23/70



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02129733.9

[43] 公开日 2003 年 4 月 2 日

[11] 公开号 CN 1406909A

[22] 申请日 2002.8.9 [21] 申请号 02129733.9

[30] 优先权

[32] 2001.8.10 [33] DE [31] 10139531.0

[71] 申请人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 U·詹森 A·韦格纳

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 余颖

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 烃的环氧化方法

[57] 摘要

本发明涉及一种烃的环氧化方法。该方法包括：至少两种元素的混合物存在于 BET 表面积小于 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的载体上的条件下，至少一种烃与氧或空气或一氧化氮或其他氧化剂反应，所述至少两种元素选自：Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, Sb, Bi 和 Se。本发明还涉及一种适用于烃类环氧化的催化剂。此类催化剂包含至少两种元素的混合物，并位于 BET 表面积小于 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的载体上，所述至少两种元素选自：Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, Sb, Bi 和 Se。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

1. 一种烃的环氧化方法, 包括: (c) 至少两种元素的混合物存在于 BET 表面积小于 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的载体上的条件下, (a) 至少一种烃与(b) 氧或空气或一氧化二氮或其他气态氧化剂反应, 所述至少两种元素选自: Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb,

5 Ta, Cr, Mo, W, Re, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, Sb, Bi 和 Se。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 所述载体的 BET 表面积小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 所述载体包含 Al_2O_3 。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, (a)中所述的烃选自: 丙烯和丁烯。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, (c)中所述的混合物选自: CoFe, CoRe, CoCr,

10 CoNi, NiCr, Co-Fe, Co-Re, Co-Cr, Co-Ni, Ni-Cr, Sb-Fe, Co-Fe-Ag, Co-Pb-Ag, Ni-Pb-Ag, Ni-Co-Ag, Co-Fe-Sr-Ag, Co-Pb-Sr-Ag, Co-Pb-Fe-Ag, Co-Cs-Fe-Ag, Co-Cs-Pb-Ag, Co-Ba-Bi-Ag, Ni-Pb-Fe-Ag, Ni-Cs-Fe-Ag, Ni-Cs-Pb-Ag, Ni-Ba-Fe-Ag, Ni-Ba-Pb-Ag, Ni-Co-Sr-Ag, Ni-Co-Fe-Ag, Eu-Er-Pb-W, Mo-Pb-Sr-Ag, Fe-Pb-Sr-Ag, Fe-Pb-Sr-Re, Fe-Mo-Sr-Ag, Cr-Sr-Re-Ag, Cr-Fe-Re-Ag, Cr-Fe-Sr-Ag, 15 Cr-Fe-Pb-Ag, Cr-Fe-Mo-Pb, Co-Fe-Sr-Ag, Co-Cr-Re-Ag, Co-Cr-Pb-Re, Co-Cr-Pb-Sr, Co-Cr-Mo-Ag, Co-Cr-Fe-Sr, Co-Cr-Fe-Pb, Co-Cr-Fe-Mo, Co-K-Pb-Ag, Co-Nd-Pb-Ag, Co-Fe-Pb-Ag, Co-Fe-K-Ag, Co-Cs-Pb-Ag, Co-Cs-Fe-Ag 和 SbFe。

6. 一种烃环氧化催化剂, 所述催化剂包含位于 BET 表面积小于 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的载体上的至少两种元素的混合物, 所述元素选自: Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb,

20 Ta, Cr, Mo, W, Re, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, Sb, Bi 和 Se。

7. 根据权利要求 6 所述的催化剂, 所述至少两种元素的混合物选自: CoFe, CoRe, CoCr, CoNi, NiCr 和 SbFe。

烃的环氧化方法

发明背景

本发明涉及一种烃的环氧化方法。该方法包括：至少两种元素的混合物存在于 BET 表面积小于 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的载体上的条件下，至少一种烃与氧反应，所述至少两种元素选自：Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, Sb, Bi 和 Se。本发明还涉及一种适用于烃类环氧化的催化剂。此类催化剂包含后文所述至少两种元素的混合物，并位于 BET 表面积小于 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的载体上，所述至少两种元素选自：Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, Sb, Bi 和 Se。

环氧化合物是聚氨酯工业的重要原料。环氧化合物的制备有多种方法，其中有些已放大到产业规模。目前，工业上如 EP-A2-933130 所述，通过含银催化剂存在下用空气或含分子氧的气体直接氧化乙烯来制造环氧乙烷。要工业化生产长链环氧化合物，一般采用液相的过氧化氢或次氯酸盐作为氧化剂。EP-A1-0930308 用经离子交换的钛硅沸石作为与上述两种氧化剂联用的催化剂。

美国专利 5,623,090 等公开了另一类氧化催化剂，它们能在气相将丙烯氧化成相应的环氧化物。其中，以锐钛矿石上的金作为催化剂，以氧作为氧化剂，且反应需在氢存在下进行。该系统的特点在于其超高的丙烯氧化选择性(即 $S>95\%$)。但是，其缺点在于转化率低，催化剂易失活。

对于丙烯或更高级烯烃的选择性直接气相氧化，该文献只公开了金和银，对其他活性组分则言之不详。

由于已知催化剂在催化丙烯直接氧化成环氧丙烷的活性和选择性方面都不尽如人意，因此人们一直在试图寻找可替代已知含银和含金催化剂的其他活性组分。一项重要前提是：氧化反应不能进行完全至形成相应的酸或醛或酮。相反，适当的氧化反应应终止于环氧化物阶段。

文献中已有记载的是 IUPAC1986 年元素周期表中第 3-10 族或 14-16 族元素组成的混合物。

例如，多种载体上的铁、钴和镍混合物被用于氨的制造。在众多的相关文献中，本发明仅例举 M.Appl. [《印度化学工程》，1987，7-29]。此外，已知的还有铁和钴的混合物，并认为其适用于将环己烷氧化成己二酸，可参考例如美国专利 5,547,905。但是该文献并没有涉及环氧化物的形成。

本发明出人意料地发现：采用不同元素的混合物，可用氧或空气直接氧化丙烯得到环氧丙烷。其中的不寻常之处在于氧化反应保持在环氧化物阶段而没有生成相应的酸、酮或醛。

发明概述

5 本发明提供了一种烃的环氧化方法。该方法包括：(c) 至少两种元素的混合物存在于 BET 表面积小于 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的载体上的条件下，(a) 至少一种烃与(b) 氧或空气或一氧化二氮或其他气态氧化剂(优选氧气)反应。所述元素的形式可以是元素或其化合物。

10 本发明还涉及合适的烃环氧化催化剂。此类环氧化催化剂包括：(i) 至少两种以下元素的混合物：Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, Sb, Bi 和 Se, (ii) 并位于 BET 表面积小于 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的载体上。所述元素可以元素或化合物的形式存在。

详细描述

15 本发明中，“烃”包括不饱和烃和饱和烃，例如烯烃和烷烃，其中还可以含有 N, O, P, S 或卤素原子之类杂原子。可用本发明方法氧化的有机烃可以是单环、二环或多环，可以是单烯、二烯或多烯。如果有机烃组分含有两个或两个以上双键，这些双键可以是共轭的也可以是非共轭的。较好的是，待用本发明方法氧化的烃可在足够低的分压下形成氧化产物，即该分压低至能够在反应温度下令产物不断从催化剂中分离出去。

20 本发明优选含 2—20 个碳原子的饱和或不饱和烃，3-10 个碳原子的更好。具体地说，优选的烃是：丙烯，丙烷，异丁烷，异丁烯，1-丁烯，2-丁烯，顺-2-丁烯，反-2-丁烯，1,3-丁二烯，戊烯，戊烷，1-己烯，己烷，己二烯，环己烯，苯等。

25 本发明所用的氧可以是多种形式的，适合的形式包括：分子氧，空气和一氧化二氮等。优选分子氧。

用作本发明环氧化催化剂的至少两种元素的混合物优选以下元素的二元混合物：Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, Sb, Bi 和 Se。

30 在所述元素混合物中加入常用促进剂或减速剂或许会较好，例如碱土金属和/或碱金属离子，例如一种或多种碱土金属和/或碱金属和/或银的氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐、氯化物，可参考 EP-A1-0933130, P4, 第 39 行等，即美国专利 6,087,299

的同族专利。

混合物中不同元素和促进剂的含量约为活性成分总量的 0-100%，以 0.01-99.99% 为佳，0.1-99.9% 更好，混合物中所有元素的总量为 100%。促进剂的优选含量是活性成分总重的约 0.001-35%。

- 5 本发明优选的元素混合物包含：CoFe, CoRe, CoCr, CoNi, NiCr, Co-Fe, Co-Re, Co-Cr, Co-Ni, Ni-Cr, Sb-Fe, Co-Fe-Ag, Co-Pb-Ag, Ni-Pb-Ag, Ni-Co-Ag, Co-Fe-Sr-Ag, Co-Pb-Sr-Ag, Co-Pb-Fe-Ag, Co-Cs-Fe-Ag, Co-Cs-Pb-Ag, Co-Ba-Bi-Ag, Ni-Pb-Fe-Ag, Ni-Cs-Fe-Ag, Ni-Cs-Pb-Ag, Ni-Ba-Fe-Ag, Ni-Ba-Pb-Ag, Ni-Co-Sr-Ag, Ni-Co-Fe-Ag, Eu-Er-Pb-W, Mo-Pb-Sr-Ag, Fe-Pb-Sr-Ag, 10 Fe-Pb-Sr-Re, Fe-Mo-Sr-Ag, Cr-Sr-Re-Ag, Cr-Fe-Re-Ag, Cr-Fe-Sr-Ag, Cr-Fe-Pb-Ag, Cr-Fe-Mo-Pb, Co-Fe-Sr-Ag, Co-Cr-Re-Ag, Co-Cr-Pb-Re, Co-Cr-Pb-Sr, Co-Cr-Mo-Ag, Co-Cr-Fe-Sr, Co-Cr-Fe-Pb, Co-Cr-Fe-Mo, Co-K-Pb-Ag, Co-Nd-Pb-Ag, Co-Fe-Pb-Ag, Co-Fe-K-Ag, Co-Cs-Pb-Ag, Co-Cs-Fe-Ag 和 SbFe。

- 适合作为本发明环氧化催化剂的上述元素混合物的载体是 BET 表面积小于 15 200m²/g 的化合物，以小于 100 m²/g 为佳，小于 10 m²/g 更好，小于 1 m²/g 最好。较好的是，所述载体包含选自以下所述的化合物：Al₂O₃, SiO₂, CeO₂ 和 TiO₂。当然，这些化合物必须满足以上适合作为本发明载体的 BET 表面积要求。

较好的是，所述载体的孔隙度为 20-60% (按载体的体积计算)，最好是 30-50%。

- 20 载体的粒径取决于气相氧化反应的条件。一般说来，粒径以反应器直径的 1/10-1/20 为宜。

载体的比表面积按照常规用《美国化学协会杂志》(1938, 60, 309(DIN66131)) 中 Brunauer, Emmet 和 Teller 的方法测定。载体的孔隙度用水银孔隙率检测计测定，载体表面上元素颗粒的粒径用电子显微镜和 X 射线衍射仪来测定。

- 25 载体上所述元素的浓度一般为 0.001-50wt% (以元素与载体的总重为基准)，优选 0.001-20wt%，最好是 0.01-10wt%。

- 在载体上形成元素颗粒的方法不止一种。合适的方法例如：EP-B-0709360 (美国专利 5,623,090 的同族专利) 第 3 页第 38 行起所述的沉积-沉淀法，溶液浸渍法，初湿法 (incipient wetness)，胶体法，喷射化学气相沉积法 (CVD) 和物理气相沉积 30 法 (PVD)。

初湿法即将含有可溶性元素的溶液加到载体材料上，载体上溶液的体积小于或等于载体的孔隙体积。这样，宏观地看，载体仍是干的。各种可溶解元素前体

的溶剂都可用初湿法,合适的例如:水,醇,冠醚,酯,酮,卤代烃等。

较好的是,用含有所述元素离子的溶液将载体浸透,然后干燥和还原。而且,所述溶液可包含本领域已知可提高所述元素其盐溶解度,改变所述元素氧还电势和/或 pH 的组分。具体地说,有氨,胺,二胺,羟胺和酸,例如 HCl, HNO₃,

5 H₂SO₄, H₃PO₄。

1. 浸渍可采用初湿法,但不限于这一方法,可包含以下步骤:

用一种元素形成单涂层,和/或用另一种元素形成多涂层,

在一步中用部分或全部元素形成单涂层,

在一步中或连续的多步中,用数种元素形成多涂层,

10 在一步中或分多步,交替地用多种元素形成多涂层。

2. 在约 40-200℃,常压或低压下干燥步骤 1 所得含有活性成分的载体。常压下,该过程可在空气或惰性气体(例如 Ar, N₂, He 等)中进行。干燥时间为 2-24 小时,以 4-8 小时为佳。

3. 先在惰性气体中,然后在含氧气体中煅烧步骤 2 所得催化剂前体,或者
15 完全在含氧气体中煅烧。气流中氧浓度以 0-21vol.%为宜(以气流总体积为基准),以 5-15 vol.%为佳。煅烧温度根据元素混合物来调整,因此,一般为 400-600℃,以 450-550℃,尤其是 500℃为佳。

4. 在含氢氮气中,高温下还原步骤 2 和/或 3 所得的催化剂前体。氢浓度为 0-100vol.%(以气流总体积为基准),以 0-25 vol.%为佳,5 vol.%更好。还原温度需
20 根据元素混合物来调整,一般在 100-600℃之间。

通常,环氧化过程在气相中,在以下条件下进行:

相对于烃、氧和可能有的稀释气体的总摩尔数的所用烃的摩尔数,以及各组份的相对比例有一个较宽的可变范围。这些摩尔数和摩尔比取决于烃/氧混合物的起爆极限。本发明方法可在起爆极限以上进行,也可在其以下进行。

25 以采用相对于氧而言(摩尔数)过量的烃为佳。氧气中烃的浓度一般要么低于等于 2mol.%,要么高于等于 78mol.%(以气流的总摩尔数为基准)。若在起爆极限以下进行,优选的烃浓度是 0.5-2mol%,若在起爆极限以上进行,则优选的浓度范围是 78-99mol.%.尤其好的分别是 1-2mol.%和 78-90mol.%。

氧占烃、氧和稀释气体总摩尔数的比例可变范围较宽。较好的是,氧的摩尔
30 数相对于烃而言显得不足。用氧的优选范围是 1-21mol.%,最好是 5-21mol.%(以气流的总摩尔数为基准)。

除烃和氧之外,还可以使用稀释气体,例如氮气,氦气,氩气,甲烷,二氧

化碳，一氧化碳或其他基本呈惰性的类似气体，还可以采用上述惰性组分的混合物。加入惰性组分的好处在于可带走放热性氧化反应过程中放出的热量，并利于安全考虑。如果有稀释气体存在，气体混合物仍可采用符合非稀释烃/氧混合物爆炸极限的组成。

5 烃与催化剂的接触时间为 5-60 秒。

反应温度一般为 120-300℃，优选 180-250℃。

以下实施例是对以上所述本发明方法的详细描述，但并不限制本发明的范围。本领域熟练技术人员不难发现，可以采用后文所述过程的已知变通形式。除非另作说明，所有温度都是摄氏度，所有百分比都是重量百分比。

10 实施例

实施例 1:

将 2.468g 硝酸钴溶于 3ml 水中。将该溶液加入 10g Al_2O_3 中，让其被 Al_2O_3 吸收。所得固体在 100℃，在真空干燥室内 15mmHg 干燥 4 小时。

15 将 0.042g 镍酸溶于 4.5ml 水中。让以上所得固体充分吸收该溶液，并在真空干燥室内，15mmHg、100℃干燥过夜。

最后，以上所得固体在含 10vol.%氢气的 60l/h 氮气流中 500℃还原 12 小时。

还原后，取 10g 以上所得催化剂进行试验：在连续运作的固定床反应器中，停留时间 20 秒，反应气体含 79vol.%丙烯和 21vol.%氧。内部温度为 230℃时，排出气流中的 PO 浓度约为 60ppm。

20 实施例 2:

将 2.468g 硝酸钴溶于 3ml 水中。让 10g Al_2O_3 充分吸收该溶液。所得固体在在真空干燥室内，15mmHg、100℃干燥 4 小时。

将 0.202g 硝酸铬溶于 4.5ml 水中。让以上所得固体充分吸收该溶液，并在真空干燥室内，15mmHg、100℃干燥过夜。

25 最后，以上所得固体在含 10vol.%氢气的 60l/h 氮气流中 500℃还原 8 小时。

还原后，取 10g 以上所得催化剂进行试验：在连续运作的固定床反应器中，停留时间 20 秒，反应气体含 79vol.%丙烯和 21vol.%氧。内部温度为 215℃时，排出气流中的 PO 浓度约为 90ppm。

实施例 3:

30 将 1.298g 硝酸钴溶于 4ml 水中。让 10g Al_2O_3 充分吸收该溶液。所得固体在在真空干燥室内，15mmHg、100℃干燥 4 小时。

将 2.02g 硝酸铬溶于 4ml 水中。让以上所得固体充分吸收该溶液，并在真空干燥室内，15mmHg、100℃干燥过夜。

最后，以上所得固体在含 10vol.%氢气的 60l/h 氮气流中 500℃还原 8 小时。

- 还原后，取 10g 以上所得催化剂进行试验：在连续运作的固定床反应器中，
5 停留时间 20 秒，反应气体含 79vol.%丙烯和 21vol.%氧。内部温度为 220℃时，
排出气流中的 PO 浓度约为 40ppm。

实施例 4:

将 1.303g 硝酸镍溶于 4ml 水中。让 10g Al_2O_3 充分吸收该溶液。所得固体在在真空干燥室内，15mmHg、100℃干燥 4 小时。

- 10 将 1.299g 硝酸钴溶于 4.5ml 水中。让以上所得固体充分吸收该溶液，并在真空干燥室内，15mmHg、100℃干燥过夜。

最后，以上所得固体在含 10vol.%氢气的 60l/h 氮气流中 500℃还原 8 小时。

- 还原后，取 10g 以上所得催化剂进行试验：在连续运作的固定床反应器中，
停留时间 20 秒，反应气体含 79vol.%丙烯和 21vol.%氧。内部温度为 225℃时，
15 排出气流中的 PO 浓度约为 40ppm。

实施例 5:

将 0.13g 硝酸镍溶于 4.5ml 水中。让 10g Al_2O_3 充分吸收该溶液。所得固体在在真空干燥室内，15mmHg、100℃干燥 4 小时。

- 20 将 2.468g 硝酸钴溶于 4ml 水中。让以上所得固体充分吸收该溶液，并在真空干燥室内，15mmHg、100℃干燥过夜。

最后，以上所得固体在含 10vol.%氢气的 60l/h 氮气流中 500℃还原 8 小时。

还原后，取 10g 以上所得催化剂进行试验：在连续运作的固定床反应器中，
停留时间 20 秒，反应气体含 79vol.%丙烯和 21vol.%氧。内部温度为 225℃时，
排出气流中的 PO 浓度约为 35ppm。

实施例 6:

将 2.475g 硝酸镍溶于 3.0ml 水中。让 10g Al_2O_3 充分吸收该溶液。所得固体在在真空干燥室内，15mmHg、100℃干燥 4 小时。

将 0.202g 硝酸铬溶于 4.5ml 水中。让以上所得固体充分吸收该溶液，并在真空干燥室内，15mmHg、100℃干燥过夜。

- 30 最后，以上所得固体在含 10vol.%氢气的 60l/h 氮气流中 500℃还原 8 小时。
还原后，取 10g 以上所得催化剂进行试验：在连续运作的固定床反应器中，

停留时间 20 秒，反应气体含 79vol.% 丙烯和 21vol.% 氧。内部温度为 200℃ 时，排出气流中的 PO 浓度约为 310ppm。

实施例 7:

将 2.468g 硝酸钴溶于 3ml 水中。让 10g Al_2O_3 充分吸收该溶液。所得固体在
5 在真空干燥室内，15mmHg、100℃ 干燥 4 小时。

将 0.19g 硝酸铁溶于 4.5ml 水中。让以上所得固体充分吸收该溶液，并在真空干燥室内，15mmHg、100℃ 干燥过夜。

最后，以上所得固体在含 10vol.% 氢气的 60l/h 氮气流中 500℃ 还原 8 小时。

还原后，取 10g 以上所得催化剂进行试验：在连续运作的固定床反应器中，
10 停留时间 20 秒，反应气体含 79vol.% 丙烯和 21vol.% 氧。内部温度为 225℃ 时，排出气流中的 PO 浓度约为 45ppm。

实施例 8:

将 0.129g 硝酸钴溶于 4.5ml 水中。让 10g Al_2O_3 充分吸收该溶液。所得固体在在真空干燥室内，15mmHg、100℃ 干燥 4 小时。

15 将 2.475g 硝酸镍溶于 3ml 水中。让以上所得固体充分吸收该溶液，并在真空干燥室内，15mmHg、100℃ 干燥过夜。

最后，以上所得固体在含 10vol.% 氢气的 60l/h 氮气流中 500℃ 还原 8 小时。

还原后，取 10g 以上所得催化剂进行试验：在连续运作的固定床反应器中，停留时间 20 秒，反应气体含 79vol.% 丙烯和 21vol.% 氧。内部温度为 215℃ 时，
20 排出气流中的 PO 浓度约为 15ppm。

实施例 9:

将 0.646g 氯化铈溶于 4.5ml 乙醇中。让 10g Al_2O_3 充分吸收该溶液。所得固体在在真空干燥室内，15mmHg、100℃ 干燥 4 小时。

25 将 1.9g 硝酸铁溶于 3.5ml 水中。让以上所得固体充分吸收该溶液，并在真空干燥室内，15mmHg、100℃ 干燥过夜。

最后，以上所得固体在含 10vol.% 氢气的 60l/h 氮气流中 500℃ 还原 8 小时。

还原后，取 10g 以上所得催化剂进行试验：在连续运作的固定床反应器中，停留时间 20 秒，反应气体含 79vol.% 丙烯和 21vol.% 氧。内部温度为 225℃ 时，排出气流中的 PO 浓度约为 30ppm。

30 实施例 10-50:

实施例 10—50 所用的催化剂用初湿法制得。用表 1 所列的起始物制备元素的水溶液。所述溶液包含每升水 52.6g 表 1 中标记为前体的纯元素,和每升水 5.26g 表 1 中标记为促进剂的纯元素。

表 1:

起始物	作用	元素符号
硝酸钴(II)	前体	Co
硝酸铬(III)	前体	Cr
硝酸铁(III)	前体	Fe
四水合七钼酸氨	前体	Mo
硝酸铅(II)	前体	Pb
硝酸锶	前体	Sr
氧化铼(VII)	前体	Re
硝酸银	前体	Ag
硝酸铯	促进剂	Cs
硝酸钕(III)	促进剂	Nd
硝酸钾	促进剂	K
硝酸铋	前体	Bi
硝酸镍(II)	前体	Ni
硝酸钡	促进剂	Ba
硝酸铕	促进剂	Eu
硝酸铒(III)	促进剂	Er
偏钨酸钠	前体	W

5 根据一种具体催化剂所需的元素数量,至多 5 种元素的水溶液通过微量注射泵计量后加入一个 2ml 的玻璃容器中。玻璃容器中溶液的总体积为 450ml。表 2 中,“组成”为相应元素水溶液占玻璃容器中溶液总体积的分数。然后向该溶液混合物中加入 1g Al₂O₃。待该溶液混合物完全被 Al₂O₃ 吸收后,所得材料在真空烘箱内于 100℃、200mbar 干燥过夜。然后,所得材料在空气中于 500℃干燥 4
10 小时。最后,将催化剂加入固定床反应器,于 200℃,在流速为 0.08l/h 的氢、氮混合气流(10%氢气)中调理 4 小时。200℃,常压下,含 24%丙烯,4.5%氧气和 71.5%空气(以上百分比为占气体总体积的分数)气流以 0.35l/h 的流速从催化剂上流过。用气相层析测定排出气流中的环氧丙烷的含量。表 2 中的“PO%得率”指环氧丙烷占排出气流总量的分数。

15

表 2:

实施例	组成	PO%得率
10	Co0,3333Fe0,3333Ag0,3333	0.002804
11	Co0,3333Pb0,3333Ag0,3333	0.012592
12	Ni0,3333Pb0,3333Ag0,3333	0.006409
13	Ni0,3333Co0,3333Ag0,3333	0.006942
14	Co0,25Fe0,25Sr0,25Ag0,25	0.004742
15	Co0,25Pb0,25Sr0,25Ag0,25	0.012488

16	Co _{0,25} Pb _{0,25} Fe _{0,25} Ag _{0,25}	0.013624
17	Co _{0,25} Cs _{0,25} Fe _{0,25} Ag _{0,25}	0.011009
18	Co _{0,25} Cs _{0,25} Pb _{0,25} Ag _{0,25}	0.005510
19	Co _{0,25} Ba _{0,25} Bi _{0,25} Ag _{0,25}	0.002667
20	Ni _{0,25} Pb _{0,25} Fe _{0,25} Ag _{0,25}	0.006396
21	Ni _{0,25} Cs _{0,25} Fe _{0,25} Ag _{0,25}	0.018402
22	Ni _{0,25} Cs _{0,25} Pb _{0,25} Ag _{0,25}	0.002536
23	Ni _{0,25} Ba _{0,25} Fe _{0,25} Ag _{0,25}	0.003577
24	Ni _{0,25} Ba _{0,25} Pb _{0,25} Ag _{0,25}	0.003900
25	Ni _{0,25} Co _{0,25} Sr _{0,25} Ag _{0,25}	0.002614
26	Ni _{0,25} Co _{0,25} Fe _{0,25} Ag _{0,25}	0.005089
27	Eu _{0,25} Er _{0,25} Pb _{0,25} W _{0,25}	0.008260
28	Mo _{0,25} Pb _{0,25} Sr _{0,25} Ag _{0,25}	0.001332
29	Fe _{0,25} Pb _{0,25} Sr _{0,25} Ag _{0,25}	0.001852
30	Fe _{0,25} Pb _{0,25} Sr _{0,25} Re _{0,25}	0.002056
31	Fe _{0,25} Mo _{0,25} Sr _{0,25} Ag _{0,25}	0.004513
32	Cr _{0,25} Sr _{0,25} Re _{0,25} Ag _{0,25}	0.002423
33	Cr _{0,25} Fe _{0,25} Re _{0,25} Ag _{0,25}	0.001870
34	Cr _{0,25} Fe _{0,25} Sr _{0,25} Ag _{0,25}	0.002024
35	Cr _{0,25} Fe _{0,25} Pb _{0,25} Ag _{0,25}	0.002467
36	Cr _{0,25} Fe _{0,25} Mo _{0,25} Pb _{0,25}	0.003148
37	Co _{0,25} Fe _{0,25} Mo _{0,25} Pb _{0,25}	0.001221
38	Co _{0,25} Cr _{0,25} Re _{0,25} Ag _{0,25}	0.002484
39	Co _{0,25} Cr _{0,25} Pb _{0,25} Re _{0,25}	0.001226
40	Co _{0,25} Cr _{0,25} Pb _{0,25} Sr _{0,25}	0.001912
41	Co _{0,25} Cr _{0,25} Mo _{0,25} Ag _{0,25}	0.001843
42	Co _{0,25} Cr _{0,25} Fe _{0,25} Sr _{0,25}	0.002225
43	Co _{0,25} Cr _{0,25} Fe _{0,25} Pb _{0,25}	0.001821
44	Co _{0,25} Cr _{0,25} Fe _{0,25} Mo _{0,25}	0.002499
45	Co _{0,25} K _{0,25} Pb _{0,25} Ag _{0,25}	0.006633
46	Co _{0,25} Nd _{0,25} Pb _{0,25} Ag _{0,25}	0.003476
47	Co _{0,25} Fe _{0,25} Pb _{0,25} Ag _{0,25}	0.005896
48	Co _{0,25} Fe _{0,25} K _{0,25} Ag _{0,25}	0.008485
49	Co _{0,25} Cs _{0,25} Pb _{0,25} Ag _{0,25}	0.006147
50	Co _{0,25} Cs _{0,25} Fe _{0,25} Ag _{0,25}	0.008464

虽然以上对本发明进行了具体的描述,但不应将其视为对本发明范围的具体限定,相反,根据本发明的构思,在其范围还存在着许多变通形式。

A PROCESS FOR THE EPOXIDATION OF HYDROCARBONS

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

The present invention relates to a process for the epoxidation of hydrocarbons. This process comprises reacting at least one hydrocarbon with oxygen or air or nitrous oxide or other gaseous oxidants, in the presence of a mixture comprising at least two elements selected from the group consisting of Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, Sb, Bi and Se, on a support with a BET surface area of less than 200 m²/g. The present invention also relates to catalysts suitable for the epoxidation of hydrocarbons, wherein the catalyst comprises a mixture comprising at least two metals selected from the group consisting of Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, Sb, Bi and Se, on a support with a BET surface area of less than 200 m²/g.