



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105792932 A

(43)申请公布日 2016.07.20

(21)申请号 201480066823.2

(22)申请日 2014.12.01

(30)优先权数据

13196259.9 2013.12.09 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.06.07

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2014/066466 2014.12.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/087194 EN 2015.06.18

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 J·J·扎克泽斯基 M·博施

C·K·杜布纳 C·巴托施

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 27/047(2006.01)

B01J 23/68(2006.01)

B01J 23/02(2006.01)

B01J 23/36(2006.01)

C07D 301/10(2006.01)

权利要求书1页 说明书14页

(54)发明名称

链烯烃环氧化用催化剂

(57)摘要

本发明涉及一种在载体上包含银、铈、铈、锂、钨和硫的链烯烃环氧化用催化剂。此外，本发明涉及一种生产该催化剂的方法和该催化剂在将链烯烃氧化成氧化烯中的用途。此外，本发明涉及一种由乙烯制备氧化乙烯的方法，包括在所述催化剂存在下用氧气氧化乙烯。

1. 一种在载体上包含银、铈、铈、铈、铈和硫的链烯烃环氧化用催化剂,其中铈已经作为硫/铈原子比为150ppm或更小的铈化合物沉积于载体上。
2. 根据权利要求1的催化剂,其中所述载体为氧化铝载体。
3. 根据权利要求1或2的催化剂,其中所述载体为纯度至少85%的 α -氧化铝。
4. 根据权利要求1-3中任一项的催化剂,其中所述载体具有双峰孔度分布。
5. 根据权利要求1-3中任一项的催化剂,其中所述载体具有的双峰孔度分布至少包括孔径为0.1-15 μm 的孔和孔径为15-100 μm 的孔。
6. 根据权利要求1-5中任一项的催化剂,其中所述载体具有的BET表面积为0.6-1.3 m^2/g 。
7. 根据权利要求1-6中任一项的催化剂,在载体上以10-25重量%的量包含银,以150-450ppm的量包含铈,以100-600ppm的量包含铈,以50-300ppm的量包含铈,以80-250ppm的量包含铈且以5-150ppm的量包含硫,其中铈已经作为硫/铈原子比为150ppm或更小的铈化合物沉积于载体上。
8. 根据权利要求1-7中任一项的催化剂,包含至少一种选自钠、钾、铷、铯、铈、钙、锶、钡、锰、钼、钨、铬、锡及其两种或更多种的混合物的其他促进剂。
9. 一种生产链烯烃环氧化用催化剂的方法,包括将银、铈、铈、铈、铈和硫沉积于载体上,其中铈必须作为硫/铈原子比为150ppm或更小的铈化合物沉积于载体上。
10. 根据权利要求9的方法,进一步包括干燥步骤。
11. 根据权利要求9或10的方法,进一步包括在270-295 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下煅烧。
12. 由乙烯制备氧化乙烯的方法,包括在根据权利要求1-8中任一项的催化剂存在下氧化乙烯。
13. 根据权利要求1-8中任一项的催化剂在环氧化链烯烃中的用途。

链烯烃环氧化用催化剂

[0001] 本发明涉及一种在载体上包含银、铈、铈、铈、铈和硫的链烯烃环氧化用催化剂。此外,本发明涉及一种生产该催化剂的方法和该催化剂在将链烯烃氧化成氧化烯中的用途。此外,本发明涉及一种由乙烯制备氧化乙烯的方法,包括在所述催化剂存在下用氧气氧化乙烯。

[0002] 发明背景

[0003] 氧化乙烯是重要的基础化学品且通常通过在含银催化剂存在下用氧气直接氧化乙烯而以工业规模制备。这些催化剂通常包含已经借助合适方法沉积于载体材料上的金属银和其他元素。作为载体,原则上可以使用各种多孔材料,如活性炭、二氧化钛、二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。

[0004] 除了作为活性组分的银外,这些催化剂通常包含用于改进催化性能的促进剂(WO 2007/122090, WO 2010/123856)。促进剂的实例是碱金属化合物和/或碱土金属化合物。一些文献教导使用过渡金属如钴(EP 0 480 538)、钨或钼。对于影响催化剂的活性和选择性特别优选的促进剂是铈(EP 0 266 015)。在工业中由于其高选择性而优选使用与碱金属化合物和/或碱土金属化合物组合的包含铈和/或其他过渡金属促进剂的催化剂。选择性例如在氧化乙烯的情况下为反应形成氧化乙烯的乙烯摩尔百分数。催化剂的活性通常由在其他方面恒定的条件,例如温度、压力、气体通过量、催化剂量等下反应器出口处的氧化乙烯浓度表征。反应器输出料流中氧化乙烯浓度越高,催化剂活性越高。实现预定氧化乙烯浓度所要求的温度越低,活性越高。

[0005] 使用负载型银催化剂将乙烯直接氧化成氧化乙烯例如描述于DE-A-2300512, DE-A-2521906, EP-A-0014457, DE-A-2454972, EP-A-0172565, EP-A-0357293, EP-A-0266015, EP-A-0011356, EP-A-0085237, DE-A-2560684和DE-A-2753359中。

[0006] EP 1 613 428 B1描述了使用对于催化剂总重量以至多1.5mmol/kg或对于载体的BET表面积以0.0015mmol/m²的量含有铈的催化剂由乙烯生产氧化乙烯。EP 2 152 411 A2描述了使用由硫、磷、硼或其混合物、钨、钼、铬构成的促进剂和共促进剂,从而使沉积于载体上的共促进剂的量相对于载体重量为至多3.8mmol/kg。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明的目的是要提供链烯烃环氧化用新型催化剂,它们显示出有利的活性和/或选择性。

[0009] 因此,发现了在载体上包含银、铈、铈、铈、铈和硫的链烯烃环氧化用新型催化剂,其中钨作为具有非常低硫/钨原子比的钨化合物沉积于载体上。尽管硫是用于氧化乙烯催化剂中的已知促进剂,但在催化剂生产过程中使用低硫或无硫的钨化合物提供的催化剂具有改进的催化剂活性和选择性,即使在该生产方法过程中分开加入硫作为促进剂。

[0010] 发明详述

[0011] 本发明的一个实施方案是一种在载体上包含银、铈、铈、铈、铈和硫的链烯烃环氧化用催化剂,其中钨已经作为硫/钨原子比为150ppm或更小的钨化合物沉积于载体上。

[0012] 本发明催化剂包含载体。适合本发明的载体可以通过由现有技术已知的方法生

产。实例是描述于US 2009/0198076 A1, WO 2006/133187, WO03/072244, US 2005/0096219 A1和EP 0 496 386 B2中的方法。

[0013] 合适载体材料的实例是氧化铝, 二氧化硅, 碳化硅, 二氧化钛, 二氧化锆及其混合物, 优选氧化铝。在优选实施方案中, 本发明相应地提供了其载体为氧化铝载体的催化剂。

[0014] 本文所用术语氧化铝包括所有可以想到的结构, 如 α -、 γ -或 θ -氧化铝。在优选实施方案中, 载体为 α -氧化铝载体。本发明相应地还提供了一种其中载体为 α -氧化铝的催化剂。

[0015] 在进一步优选的实施方案中, α -氧化铝具有的纯度为至少75重量%, 优选至少80重量%, 更优选至少85重量%, 更优选至少90重量%, 更优选至少98重量%, 更优选至少98.5重量%, 特别优选至少99重量%。

[0016] 术语 α -氧化铝相应地还包括包含其他成分, 例如选自锆、碱金属、碱土金属、硅、锌、镓、钪、硼、氟、铜、镍、锰、铁、钕、钛、铬的元素和这些元素的化合物以及还有这些元素和/或其化合物中两种或更多种的混合物的 α -氧化铝。

[0017] 适合本发明的催化剂通常可以通过将氧化铝、氢氧化铝、氢氧化氧化铝、烷氧基化铝和/或其混合物与水 and 任选有机溶剂以及还有燃尽材料或成孔剂和至少一种粘合剂混合而生产。合适的成孔剂是具有一定粒度分布的有机固体材料, 该粒度分布决定了有机材料在煅烧步骤过程中转化成气态产物之后在载体中留下的空腔尺寸。典型实例是纤维素和纤维素衍生物如甲基纤维素、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燃尽材料如磨碎的胡桃壳。选择成孔剂以使得它们在选择用于煅烧的炉温下在氧化铝中完全燃尽而形成成品 α -氧化铝载体。合适的粘合剂或挤出助剂例如描述于EP 0 496 386 B2中。作为举例可以提到具有硝酸或乙酸, 纤维素, 例如甲基纤维素、乙基纤维素或羧甲基纤维素或硬脂酸甲酯或硬脂酸乙酯, 聚烯烃氧化物, 蜡和类似物质的氧化铝凝胶。

[0018] 可以通过挤出将通过混合形成的糊制成所需形状。为了辅助挤出过程, 可以使用挤出助剂。

[0019] 在成型之后通常将如上所述得到的成型体任选干燥并煅烧而得到氧化铝载体。煅烧通常在1200-1600°C的温度下进行。通常在煅烧之后洗涤氧化铝载体以除去可溶性成分。

[0020] α -氧化铝可以包含任何合适形式的其他成分, 例如作为元素和/或呈一种或多种化合物形式。若 α -氧化铝包含一种或多种呈化合物形式的成分, 则它例如作为氧化物或混合氧化物包含这些。适合本发明的载体因此还包括包含至少一种选自如下的其他成分的 α -氧化铝: 二氧化硅、氧化钠、氧化钾、氧化钙和氧化镁, 氧化镍、氧化镓、氧化钪、氧化铜、氧化铁及其混合物。

[0021] 对于其他成分的量, 其他成分的总量基于载体的总重量优选小于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%, 更优选小于5重量%, 更优选小于2重量%, 更优选小于1.5重量%, 特别优选小于1重量%。

[0022] 若载体包含例如碱金属, 则它优选基于载体的总重量且作为元素计算以10-2500ppm, 更优选10-1000ppm, 更优选50-850ppm的总量包含这些。在一个实施方案中, 载体包含至少一种选自钠和钾的碱金属。若载体包含例如钠, 则它优选基于载体的总重量且作为元素计算以10-1500ppm, 更优选10-800ppm, 更优选10-500ppm的量包含此。若载体包含例如钾, 则它优选基于载体的总重量且作为元素计算以10-1000ppm, 更优选10-500ppm, 更优

选10-300ppm的量包含此。在本发明的实施方案中,载体例如以10-1500ppm的量包含钠且以10-1000ppm的量包含钾。

[0023] 因此,本发明还描述了一种其载体基于载体的总重量且在每种情况下作为元素计算以10-1500ppm的量包含钠且以10-1000ppm的量包含钾,特别优选以10-500ppm的量包含钠且以10-300ppm的量包含钾的催化剂。

[0024] 若载体包含例如碱土金属,则它优选基于载体的总重量且作为元素计算以至多2500ppm,例如10-2500ppm,更优选10-1200ppm,更优选10-700ppm的总量包含这些。在一个实施方案中,载体包含至少一种选自钙和镁的碱土金属。若载体包含例如钙,则它优选基于载体的总重量且作为元素计算以10-1500ppm,更优选10-1000ppm,更优选10-500ppm的量包含此。若载体包含例如镁,则它优选基于载体的总重量且作为元素计算以10-800ppm,更优选10-500ppm,更优选10-250ppm的量包含此。

[0025] 因此,本发明还描述了一种其载体以10-800ppm的量包含镁且以10-1500ppm的量包含钙的催化剂,在每种情况下基于载体的总重量且作为元素计算。载体特别优选例如以10-1500ppm的量包含钠,以10-1000ppm的量包含钾,以10-800ppm的量包含镁且以10-1500ppm包含钾,在每种情况下基于载体的总重量且作为元素计算。

[0026] 若载体包含例如硅,则它优选基于载体的总重量且作为元素计算以50-10000ppm,更优选50-5000ppm,更优选50-600ppm的量包含此。

[0027] 对本发明优选的载体例如是纯度至少为90%且包含50-10000ppm硅,10-1500ppm钠和总共10-2500ppm碱土金属的 α -氧化铝,在每种情况下作为元素计算且基于载体的总重量。载体优选包含钙和/或镁作为碱土金属。特别优选纯度至少为98重量%且包含50-5000ppm硅,10-800ppm钠和总共10-700ppm碱土金属的 α -氧化铝,在每种情况下作为元素计算且基于载体的总重量。

[0028] 用于本发明催化剂的载体优选具有的BET表面积按照标准ISO 9277中所述方法测定为 $0.1-5\text{m}^2/\text{g}$,更优选 $0.1-2\text{m}^2/\text{g}$,更优选 $0.5-1.5\text{m}^2/\text{g}$,更优选 $0.6-1.3\text{m}^2/\text{g}$,特别优选 $0.6-1.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0029] 此外,用于本发明催化剂的载体优选具有的孔具有 $0.1-100\mu\text{m}$ 的直径,其中孔度分布可以是单峰或多峰的,例如双峰、三峰或四峰的。载体优选具有双峰孔度分布。载体更优选具有双峰孔度分布,该分布在 $0.1-10\mu\text{m}$ 和 $15-100\mu\text{m}$,优选 $0.1-5\mu\text{m}$ 和 $17-80\mu\text{m}$,更优选 $0.1-3\mu\text{m}$ 和 $20-50\mu\text{m}$,更优选 $0.1-1.5\mu\text{m}$ 和 $20-40\mu\text{m}$ 的范围内具有最大峰值。孔径通过Hg孔隙率测定法(如标准DIN 66133:1993-06中所述)测定。如上所用术语“在 $0.1-10\mu\text{m}$ 和 $15-100\mu\text{m}$ 的范围内具有最大峰值的双峰孔度分布”表示两个最大峰值之一在 $0.1-10\mu\text{m}$ 的范围内且另一最大峰值在 $15-100\mu\text{m}$ 的范围内。

[0030] 因此,本发明还描述了一种其载体具有双峰孔度分布的催化剂,优选具有的双峰孔度分布至少包括通过Hg孔隙率测定法测定孔径为 $0.1-15\mu\text{m}$ 的孔和孔径为 $15-100\mu\text{m}$ 的孔。

[0031] 载体的几何形状通常不太重要,但载体应有利地呈允许反应气体无阻碍地扩散到涂有催化活性银颗粒和任选其他促进剂的外表面积和载体的内表面积的非常大部分的颗粒形式。载体的选定几何形状应确保在整个反应器长度上非常小的压降。在优选实施方案中,将载体用作成型体,例如用作挤出物、中空挤出物、星形挤出物、球、环或中空环。载体优选为具有中空体几何形状的成型体。特别优选具有下列几何形状(外径 $\times$ 长度 $\times$ 内径,在每

种情况下记录为mm)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。所示各长度容许±0.5mm范围内的公差。

[0032] 根据本发明,还可以以由所述成型体中一种或多种得到的压碎催化剂材料形式使用该催化剂。

[0033] 载体的吸水率通过真空冷水吸收测定例如为0.35-0.65ml/g,优选0.42-0.52ml/g。

[0034] 本发明催化剂包含银作为活性金属。该催化剂基于催化剂的总重量且作为元素计算可以以例如5-35重量%,尤其是10-30重量%,优选10-25重量%的量包含银。银优选可以以盐或银配合物的银化合物形式沉积于载体上。优选将银化合物作为溶液,尤其作为水溶液施加。为了得到可溶形式的银化合物,还可以将配位剂如乙醇胺、EDTA、1,3-或1,2-丙二胺、乙二胺和/或碱金属草酸盐以合适形式加入银化合物,例如氧化银(I)或草酸银(I)中并且该配位剂还可以同时用作还原剂。银特别优选以银-胺化合物,特别优选银-乙二胺化合物形式施加。

[0035] 此外,本发明催化剂包含一种或多种其他元素作为促进剂。对本发明而言,促进剂为催化剂的成分,借助其实现一种或多种催化性能,例如选择性、活性、转化率和/或操作寿命与不包含该成分的催化剂相比的改善。优选在反应条件下化学稳定且不催化任何不希望的反应的化合物。促进剂基于催化剂的总重量且作为元素总和计算通常以10-3000ppm的总量和各自以5-1500ppm的量,更优选各自以10-1300ppm的量,特别优选各自以50-1300ppm的量使用。促进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、氟化物、溴化物或氯化物形式,或者以羧酸盐、硝酸盐、硫酸盐或硫化物、磷酸盐、氰化物、氢氧化物、碳酸盐、氧化物、草酸盐形式或作为杂多酸的盐,例如以铈的杂多酸盐形式施加于载体上。

[0036] 本发明催化剂包含铈作为促进剂。该催化剂基于催化剂的总重量且作为元素计算可以以50-600ppm,更优选100-450ppm,更优选150-400ppm的量包含铈。铈优选作为化合物,例如作为卤化物、卤氧化物、氧化物、铈酸盐、高铈酸盐或者作为酸施加。合适铈化合物的实例是高铈酸铵、氯化铈(III)、氯化铈(V)、氟化铈(V)、氧化铈(VI)和氧化铈(VII)。对本发明而言,铈特别优选作为高铈酸铵施加于载体上。

[0037] 本发明催化剂包含铈作为促进剂。该催化剂基于催化剂的总重量且作为元素计算可以以20-850ppm,尤其是100-600ppm的量包含铈。铈优选作为铈化合物施加于载体上。这里原则上可以使用任何合适的铈化合物。铈优选以氢氧化铈的形式施加。

[0038] 本发明催化剂包含锂作为促进剂。该催化剂基于催化剂的总重量且作为元素计算可以以10-450ppm,尤其是50-300ppm的量包含锂。锂优选作为锂化合物施加于载体上。这里原则上可以使用任何合适的锂化合物。锂优选以硝酸锂的形式施加。

[0039] 本发明催化剂包含硫作为促进剂。该催化剂基于催化剂的总重量且作为元素计算可以以5-300ppm,尤其是5-150ppm的量包含硫。硫优选作为硫化合物施加于载体上。这里原则上可以使用任何合适的硫化合物。硫优选以硫酸铵的形式施加。

[0040] 本发明催化剂包含钨作为促进剂。实际上钨几乎仅以钨酸盐形式发现,这包括钨锰铁矿(同晶 FeWO_4 和 MnWO_4 的固体混合物)、白钨矿(CaWO_4)和钨铅矿(PbWO_4)。钨矿通过机械和磁力方法浓集且浓集物通过用NaOH熔化而浸蚀。将冷却的熔体用水浸滤,得到钨酸钠溶

液,在酸化时含水 WO_3 从该溶液中沉淀。 WO_3 (无水)为黄色固体(熔点 $1200^{\circ}C$)且具有立方三氧化铼结构的轻微扭曲形式。许多钨氧化物是已知的,包括 WO_3 和 WO_2 以及其他非化学计量氧化物。 WS_2 和 WS_3 化合物通常在自然中发现,但水合 W_2S_5 、无水 W_2S_5 以及包括 W_2S_3 和 WS_4 在内的其他几种是已知的。它们可以通过直接合并各元素、通过在 H_2S 中加热 WO_3 或者通过用硫和碳酸钾熔化 WO_3 而制备。R.P.Singh Gaur(JOM 2006,第58卷,第9期,第45-49页)教导了钨的典型自然来源(如白钨矿)含有显著量的硫(例如至多2.0重量%)且在由该矿精炼三氧化钨的工艺过程中,使用含硫化合物如 $NaHS$ 来除去少量钼。钠杂质使用伯或仲胺的硫酸盐除去。由该信息可以得出的结论是可以预期在市售钨酸中存在硫且这些含硫化合物的性质可以是硫化物、氢硫化物、多硫化物、多氢硫化物、亚硫酸盐、硫酸盐及其混合物。S.Prasad(Can.J.Chem.1981,第59卷,第563-565页)公开了阴离子 $(WO_4)^{2-}$ 可以与 H_2S 反应而形成氧代-硫代钨酸根如 $(WO_3S)^{2-}$ 、 $(WO_2S_2)^{2-}$ 和 $(WOS_3)^{2-}$ 和/或硫代钨酸根阴离子 $(WS_4)^{2-}$ 。硫代钨酸根结构部分可以以 WS_3 、 $(WS_4)^{2-}$ 、 $(W_2S_7)^{2-}$ 、 $(W_4S_{13})^{2-}$ 或 $(W_4S_{15})^{4-}$ 的形式或其混合物存在。这表明钨酸中的硫也可以来自钨酸暴露于空气中所含硫化合物。

[0041] 该催化剂基于催化剂的总重量且作为元素计算可以以10-600ppm,更优选50-400ppm,更优选80-250ppm的量包含钨。根据本发明,钨必须作为化合物,例如作为卤化物、氢氧化物、草酸盐、氧化物、钨酸盐或作为酸施加,它们具有的硫/钨原子比为150ppm或更小,优选100ppm或更小,更优选50ppm或更小,甚至更优选10ppm或更小。合适钨化合物的实例是钨氧化物如氧化钨(VI)、钨酸、多钨酸钠、仲钨酸铵、磷钨酸以及钨的任何其他杂多酸,它们可市购或者可以通过已知方法制备。对本发明而言,钨特别优选作为钨酸施加于载体上。

[0042] 在特别优选的实施方案中,本发明催化剂在载体上以10-25重量%的量包含银,以150-450ppm的量包含铼,以100-600ppm的量包含铈,以50-300ppm的量包含锂,以80-250ppm的量包含钨且以5-150ppm的量包含硫,所有量基于催化剂的总重量且作为元素计算,其中钨已经作为硫/钨比为150ppm或更小的钨化合物沉积于载体上。

[0043] 在另一实施方案中,本发明催化剂如上所述包含银、铼、铈、锂、钨和硫且还包含至少一种其他促进剂,例如5、4、3或2种其他促进剂或一种其他促进剂。现有技术中已知的所有可以作为至少一种其他促进剂。该至少一种其他促进剂优选选自钠、钾、铷、铯、铍、镁、钙、锶、钡、锰、钼、镉、铬、锡及其两种或更多种的混合物。该催化剂特别优选包含至少一种选自铬、锰、钼、锡的其他促进剂及其两种或更多种的混合物。

[0044] 在施加之前优选将促进剂,更优选促进剂化合物溶于合适溶剂中,优选溶于水中。然后又选将载体用包含一种或多种促进剂的所得溶液浸渍。若要加入多种促进剂,则这些可以在单一浸渍步骤中或在多个浸渍步骤中一起或分开施加于载体上。对于包含促进剂中一种或多种溶液,这可以以任何合适方式生产。例如,可以将促进剂各自分开溶于一种溶液中并且随后可以将每种情况下包含一种促进剂的所得溶液用于浸渍。同样可以将两种或更多种促进剂一起溶于溶液中并随后将所得溶液用于浸渍。此外,可以将包含至少一种促进剂的所得溶液在浸渍之前合并并将包含所有促进剂的所得溶液施加于载体上。

[0045] 若例如至少将钨、铈、锂、硫和铼用作促进剂,则在特别优选的实施方案中生产至少一种包含铈的溶液、包含钨的另一溶液、包含锂和硫的另一溶液、包含铼的另一溶液。将这些溶液在分开的浸渍步骤中施加于载体上或者在施加之前将它们合并以形成一种溶液

并仅在此时用于浸渍。这些溶液优选一起施加,更优选与作为银-胺化合物,优选作为银-乙二胺化合物包含银的混合物一起施加于载体上。

[0046] 对于银的施加,这可以借助用于生产制备氧化乙烯用银催化剂的现有技术中的所有浸渍和沉积方法施加于载体上,这些方法可以包括一个或多个浸渍和煅烧步骤。银催化剂的合适生产方法例如公开于DE-A 23005112,DE-A 2521906,EP-A 0 014 457,EP-A 0 085 237,EP-A 0 0384 312,DE-A2454927,DE-A 3321895,EP-A 0 229 465,DE-A 3150205,EP-A 0 172 565和EP-A 0 357 293中。

[0047] 银可以分开或者与一种或多种促进剂一起施加。优选将包含银和至少一种促进剂的混合物施加于载体上,例如通过浸渍、喷雾或混合方法。促进剂和银的施加顺序通常可以随意选择,即包括其中将银和促进剂同时施加于载体上的实施方案。同样包括其中将银和促进剂在不同步骤中施加于载体上的实施方案,其中各步骤的顺序通常可以随意选择。此外,包括其中在施加银之前或之后将部分促进剂施加于载体上并将剩余部分与银同时施加的实施方案。优选将银和促进剂同时施加于载体上。

[0048] 本发明的另一实施方案是一种生产链烯烃环氧化用催化剂的方法,包括将银、铈、铈、铈、铈和硫沉积于载体上,其中铈必须作为硫/铈原子比为150ppm或更小的铈化合物沉积于载体上。

[0049] 施加原则上可以通过任何合适的方法进行,例如通过浸渍载体进行。施加优选通过在室温下真空浸渍而进行。在真空浸渍中,优选首先将载体在不超过500毫巴,更优选不超过250毫巴,特别优选不超过50毫巴的压力下且优选在2-50℃,更优选5-30℃的温度下,特别优选在室温下处理。真空处理例如进行至少1分钟,优选至少5分钟,更优选5-120分钟,尤其是10-45分钟,特别优选15-30分钟的时间。在真空处理之后,将该至少一种溶液,例如包含银、铈和锡的混合物或该至少一种包含至少一种其他促进剂的溶液,优选包含银、铈和锡以及该至少一种其他促进剂的混合物施加于载体上。优选滴上或喷雾上,优选喷雾上该溶液。此时优选借助喷嘴进行施加。在施加之后优选将载体进一步抽空。抽空优选在不超过500毫巴,更优选不超过250毫巴,特别优选不超过50毫巴的压力下且优选在2-50℃,更优选5-30℃的温度下,特别优选在室温下进行。真空处理进行例如至少1分钟,优选至少5分钟,更优选5-120分钟,尤其是10-45分钟,特别优选10-20分钟的时间。

[0050] 将银、铈、铈、铈、铈和硫以及任选其他促进剂施加于载体上之后可以进行至少一个后处理步骤,例如1、2或更多个干燥步骤。干燥通常在2-200℃的温度下进行。后处理步骤是借助例如如上所述的真空处理进行干燥。

[0051] 因此,本发明的另一实施方案是一种生产链烯烃环氧化用催化剂的方法,包括将银、铈、铈、铈、铈和硫沉积于载体上以及干燥步骤,其中铈必须作为硫/铈原子比为150ppm或更小的铈化合物沉积于载体上。

[0052] 载体材料优选在施加银、铈、铈、铈、铈和硫以及任选其他促进剂之后,任选在干燥步骤之后煅烧。煅烧优选在150-750℃,优选200-500℃,更优选220-350℃,更优选250℃至小于300℃,特别优选270-295℃的温度下进行,煅烧时间通常为至少5分钟或更长,例如5分钟至24小时或10分钟至12小时。煅烧时间特别优选为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过程中连续或不连续改变温度的实施方案。

[0053] 煅烧可以在任何适合该目的的气体气氛下进行,例如在惰性气体或惰性气体和

10ppm至21体积%氧气的混合物中进行。可以提到的惰性气体例如为氮气、氩气、二氧化碳、氦气以及上述惰性气体的混合物。若在惰性气体中进行煅烧,则特别优选氮气。在替换的优选实施方案中,使用空气和/或贫空气。

[0054] 此外,施加优选在马弗炉、对流炉、回转炉和/或带式煅烧炉中进行。

[0055] 因此,本发明的另一实施方案是一种生产链烯烃环氧化用催化剂的方法,包括将银、铈、铈、铈、铈、铈和硫沉积于载体上以及干燥步骤和煅烧,优选在270-295℃的温度下煅烧,其中铈必须作为硫/铈原子比为150ppm或更小的铈化合物沉积于载体上。

[0056] 在本发明的优选实施方案中,将通过上述方法得到的浸渍有银、铈、铈、铈、铈和硫的具有温度 T_0 的载体材料在多步法中煅烧。该方法至少包括下列步骤:

[0057] (1)在至少30K/min,优选30-150K/min,更优选30-80K/min,甚至更优选40-75K/min的加热速率下将浸渍的载体材料由温度 T_0 加热至温度 T_1 ;

[0058] (2)将已经加热至温度 T_1 的载体材料保持在温度 T_2 下,其中 T_2 优选为 $0.95T_1-1.1T_1$;

[0059] (3)将已经在温度 T_2 下保持的载体材料冷却至温度 T_3 ,其中 T_3 不超过60℃。

[0060] 若在浸渍中,尤其是在特别优选的一步浸渍中在大于 T_0 的温度下得到浸渍的载体材料,则根据本发明首先将其冷却至温度 T_0 。

[0061] 原则上可以想到温度 T_0 至多为35℃,例如至多30℃。温度 T_0 优选为5-20℃,更优选10-15℃。

[0062] 在优选实施方案中,温度 T_0 根据本发明应使得所得浸渍的载体材料在根据本发明以至少30K/min的加热速率在步骤(1)中加热之前不必进行预干燥。

[0063] 因此,本发明优选提供了如下一种方法,其中通过上述方法得到的浸渍有银、铈、铈、铈、铈和硫以及任选其他促进剂的载体材料在以至少30K/min的加热速率加热之前不经受大于35℃,优选大于30℃,更优选大于25℃,更优选大于20℃的温度。

[0064] 在本发明煅烧方法的步骤(1)中,将在温度 T_0 下提供的浸渍的载体材料在至少30K/min的加热速率下加热。

[0065] 可以想到至多150K/min,例如至多100K/min或80K/min的加热速率。步骤(1)中的加热速率优选为30-150K/min,更优选30-80K/min,甚至更优选40-75K/min。

[0066] 在本发明煅烧方法的步骤(1)中,将载体材料由温度 T_0 加热至温度 T_1 。

[0067] 根据本发明,加热进行至适合煅烧浸渍的载体材料的温度 T_1 。在这里原则上可以想到至多350℃,例如至多340℃或至多330℃或至多320℃或至多310℃或至多300℃的温度 T_1 。优选的最小温度 T_1 为约250℃。因此,可以想到在250-310℃或250-300℃范围内的温度 T_1 。然而,根据本发明已经发现可以设定低于300℃的煅烧温度。因此,本发明提供了如上所述的方法,其中温度 T_1 小于300℃,优选小于或等于299℃。

[0068] 根据本发明,温度 T_1 优选为250-295℃,更优选260-295℃,更优选270-295℃,更优选270-290℃,例如270-285℃,275-290℃或275-285℃。

[0069] 对于其中实现本发明加热速率的方式原则上没有限制。优选使存在于温度 T_0 下的载体材料在加热过程中与气体接触,进一步优选借助该气体加热载体材料且该气体因此具有允许将载体材料加热至温度 T_1 的温度。

[0070] 对于与载体材料接触以加热载体材料的气体的化学组成原则上没有限制。因此可以想到该气体包含氧气,能够举例提及的是该气体至多100体积%或至多25体积%的氧气

含量。例如还可以想到使用空气。还可以想到低氧气含量,例如氮气和空气的混合物,例如贫空气。可以提及该气体至多20体积%或至多15体积%或至多10体积%或至多5体积%或至多1体积%的氧气含量。对本发明而言,特别优选使用惰性气体或两种或更多种惰性气体的混合物作为加热用气体,其中氧气含量优选小于10ppm,更优选5-9ppm。作为惰性气体例如可以提到氮气、二氧化碳、氩气和/或氦气。对本发明而言,特别优选将氮气用作惰性气体。

[0071] 因此,本发明提供了如上所述的方法,其中步骤(1)中的加热通过使载体材料与惰性气体 I_1 接触而进行。

[0072] 本发明优选提供了如上所述的方法,其中步骤(1)中的加热通过使载体材料与包含小于10ppm,优选5-9ppm氧气的惰性气体 I_1 接触而进行。

[0073] 本发明更优选提供了如上所述的方法,其中步骤(1)中的加热通过使载体材料与惰性气体 I_1 接触而进行,其中惰性气体为氮气且惰性气体包含小于10ppm,优选5-9ppm的氧气。

[0074] 表述“包含小于10ppm,优选5-9ppm氧气的惰性气体 I_1 ”在这里是指包含惰性气体 I_1 和氧气的气体混合物,其中小于10ppm或5-9ppm的氧气含量涉及气体混合物的氧气含量且惰性气体 I_1 可以为两种或更多种惰性气体的混合物。

[0075] 对本发明而言,在步骤(1)中的加热过程中与载体材料接触的气体非常特别优选为工业级氮气,优选由空气分馏得到,其通常以99.995-99.9999的量包含氮气,以6-8ppm的量包含氧气和痕量稀有气体。

[0076] 原则上选择在加热过程中与载体材料接触的气体的温度以使得本发明的加热速率成为可能并且可以使载体材料达到温度 T_1 。载体材料在步骤(1)中的加热过程中接触的气体优选具有 $T_1-1.1 T_1$,更优选 $T_1-1.07 T_1$,更优选 $T_1-1.05 T_1$ 的温度。

[0077] 载体材料与气体在步骤(1)中的接触原则上可以以任何所需方式进行,只要确保对载体材料实现本发明的加热速率。就此而言,特别优选使载体材料与气体料流,优选惰性气体 I_1 的料流接触,即使该气体通过载体材料。这里基本选择气体的体积流速以使得实现本发明的加热速率。具体而言,选择气体的体积流速以使得通过与载体材料接触的气体的温度和体积流速的组合实现本发明的加热速率。体积流速特别优选为2500-5000 m^3/h ,尤其是3200-4500 m^3/h 。

[0078] 在优选实施方案中,本发明提供了如上所述的方法,其中使惰性气体 I_1 ,优选氮气通过待加热的载体材料,其中 I_1 优选包含小于10ppm,更优选5-9ppm的氧气, I_1 优选具有 $T_1-1.1 T_1$ 的温度且 I_1 优选以2500-5000 m^3/h ,更优选3200-4500 m^3/h 的体积流速流过载体材料。

[0079] 在载体材料按照步骤(1)的加热过程中,加热速率可以恒定或者可以改变,只要确保由温度差(T_1-T_0)除以加热所需总时间计算的总加热速率为至少30K/min,优选30-80K/min,更优选30-75K/min,更优选30-70K/min即可。在整个加热操作过程中的加热速率有选为至少30K/min,更优选30-80K/min,更优选30-75K/min,更优选30-70K/min。

[0080] 本发明加热速率的可能范围例如为35-80K/min或40-75K/min或40-70K/min或45-70K/min或50-70K/min或55-70K/min或60-70K/min或65-70K/min。

[0081] 在本发明煅烧方法的步骤(2)中,已经加热至温度 T_1 的载体材料在加热之后,优选

直接在加热之后,维持在适合本发明煅烧目的温度 T_2 下。这里优选温度 T_2 在温度 T_1 的范围内。特别优选温度 T_2 在 $0.95-1.1 T_1$ 的范围内,例如 $0.95-1.05 T_1$ 、 $0.96-1.04 T_1$ 、 $0.97-1.03 T_1$ 、 $0.98-1.02 T_1$ 或 $0.99-1.01 T_1$ 。优选选择温度 T_2 以使得小于 300°C ,优选小于或等于 299°C 。

[0082] 将载体材料保持在温度 T_2 下还包括其中 T_2 的值在保持时间过程中不恒定,而是在上述限度内变化的实施方案。本发明因此还尤其包括其中在两个或更多个在上述限度 T_2 内的不同温度下进行保持的实施方案。

[0083] 将载体材料保持在温度 T_2 下的时间原则上没有任何限制。对本发明而言,优选在步骤(2)中将载体保持在温度 T_2 下达1-15分钟,优选2-10分钟,更优选3-5分钟的时间。

[0084] 对于在步骤(2)中实现根据本发明的保持的方式原则上没有限制。在温度 T_2 下保持的过程中,优选使载体材料与处于允许载体材料维持在温度 T_2 下的温度的气体接触。

[0085] 对于与载体材料接触以将载体材料保持在温度 T_2 下的气体的化学组成原则上没有限制。因此,例如可以想到的是该气体包含氧气,例如该气体的氧气含量为至多100体积%或至多25体积%是可能的。还可以想到例如使用空气。还可以想到更低含量的氧气,例如可以想到氮气和空气的混合物,例如贫空气。可以提到的该气体的氧气含量为至多20体积%或至多15体积%或至多10体积%或至多5体积%或至多1体积%。对本发明而言,特别优选使用惰性气体或者两种或更多种惰性气体的混合物作为保持在温度 T_2 下的气体,其中氧气含量优选小于10ppm,更优选5-9ppm。作为惰性气体,可以举例提及氮气、二氧化碳、氩气和氦气。对于本发明而言特别优选使用氮气作为惰性气体。

[0086] 因此,本发明提供了如上所述的方法,其中按照步骤(2)的保持通过使载体材料与惰性气体 I_2 接触而进行。

[0087] 本发明优选提供了如上所述的方法,其中在步骤(2)中的保持通过使载体材料与包含小于10ppm,优选5-9ppm氧气的惰性气体 I_2 接触而进行。

[0088] 本发明更优选提供了如上所述的方法,其中在步骤(2)中的保持通过使载体材料与惰性气体 I_2 接触而进行,其中惰性气体为氮气且惰性气体包含小于10ppm,优选5-9ppm的氧气。

[0089] 表述“包含小于10ppm,优选5-9ppm氧气的惰性气体 I_2 ”在这里是指包含惰性气体 I_2 和氧气的气体混合物,其中小于10ppm或5-9ppm的氧气含量是指气体混合物的氧气含量且惰性气体 I_2 可以为两种或更多种惰性气体的混合物。

[0090] 对本发明而言,载体材料在步骤(2)中的保持过程中接触的气体非常特别优选为工业级氮气,优选由空气分馏得到,其通常以99.995-99.9999体积%的量包含氮气,以6-8ppm的量包含氧气和痕量稀有气体。

[0091] 基本选择载体材料在步骤(2)中的保持过程中接触的气体的温度以使得根据本发明的保持温度成为可能。载体材料在步骤(2)中的保持过程中接触的气体优选具有 $T_2-1.1 T_2$,更优选 $T_2-1.07 T_2$,更优选 $T_2-1.05 T_2$,例如 $T_2-1.04 T_2$ 或 $T_2-1.03 T_2$ 或 $T_2-1.02 T_2$ 或 $T_2-1.01 T_2$ 的温度。

[0092] 载体材料与气体在步骤(2)中的接触原则上可以以任何所需方式进行,只要确保实现载体材料在温度 T_2 下根据本发明的保持。就此而言,特别优选使载体材料与气体料流,优选惰性气体 I_1 的料流接触,即使该气体通过载体材料。这里基本选择气体的体积流速以

使得实现载体材料在温度 T_2 下根据本发明的保持。具体而言,选择气体的体积流速以使得通过与载体材料接触的气体的温度和体积流速的组合实现载体在温度 T_2 下根据本发明的保持。体积流速特别优选为 $1000-3000\text{m}^3/\text{h}$,更优选 $1500-2000\text{m}^3/\text{h}$ 。

[0093] 在优选实施方案中,本发明提供了如上所述的方法,其中使惰性气体 I_2 ,优选氮气通过待在步骤(2)中保持在温度 T_2 下的载体材料,其中 I_2 优选包含小于10ppm,更优选5-9ppm的氧气, I_2 优选具有 $T_2-1.05\ T_2$ 的温度且 I_2 优选以 $1000-3000\text{m}^3/\text{h}$,更优选 $1500-2000\text{m}^3/\text{h}$ 的体积流速流过载体。

[0094] 优选但不必要的是对本发明而言将惰性气体 I_1 用作惰性气体 I_2 ,其中如上所述 I_2 的体积流速可以不同于 I_1 的体积流速和/或 I_2 的温度可以不同于 I_1 的温度。

[0095] 在本发明煅烧方法的步骤(3)中,将已经保持在温度 T_2 下的载体材料在保持之后,优选直接在保持之后冷却至温度 T_3 。对于 T_3 的值原则上没有特殊限制。对本发明而言,优选温度 T_3 不超过 60°C 。

[0096] 对于其中在步骤(3)中实现本发明冷却的方式原则上没有限制。在冷却至温度 T_3 的过程中,优选使载体材料与具有允许将载体材料冷却至温度 T_3 的温度的气体接触。

[0097] 对于与载体材料接触以将载体材料冷却至温度 T_3 的气体的化学组成原则上没有限制。因此例如可以想到将例如用于步骤(1)或(2)中的惰性气体用作气体。对本发明而言,特别优选将氧气含量为至少5体积%,优选至少10体积%,更优选至少15体积%,更优选至少20体积%的气体用作冷却至温度 T_3 的气体。根据本发明尤其将空气用于进行步骤(3)中的冷却。

[0098] 在本发明方法中,载体材料在步骤(3)中优选以 $30-80\text{K}/\text{min}$,优选 $40-60\text{K}/\text{min}$,更优选 $45-55\text{K}/\text{min}$ 的冷却速率冷却。

[0099] 以此方式得到的已煅烧和冷却载体材料可以在步骤(3)之后立即用作催化剂或者可以以合适方式储存。

[0100] 对于用于上述煅烧方法的设备基本没有限制,只要确保根据本发明在步骤(1)中的加热,优选还有根据本发明在步骤(2)中的保持,优选还有根据本发明在步骤(3)中的冷却可以如上所述进行。根据本发明,优选其中连续进行至少步骤(1)中的加热,优选步骤(1)中的加热和步骤(2)中的保持以及还有步骤(3)中的冷却的实施方案。特别优选就步骤(1)而言,优选至少就步骤(1)和(2)而言在带式煅烧炉中进行本发明方法。

[0101] 对于施加促进剂的时间而言,它们还可以在上述煅烧之后施加。还可以将促进剂与银化合物一起施加于载体上。

[0102] 因此,本发明包括如下实施方案,其中将至少一种其他促进剂,即例如5种不同的其他促进剂、4种不同的其他促进剂、3种不同的其他促进剂、2种不同的其他促进剂或1种不同的其他促进剂施加于载体上并仅随后如上所述煅烧以此方式处理的载体而得到本发明催化剂。

[0103] 本发明进一步提供了一种由乙烯制备氧化乙烯的方法,包括在链烯烃环氧化用催化剂存在下氧化乙烯,该催化剂在载体上包含银、铈、铈、铈、铈和硫,其中铈已经作为硫/铈原子比为150ppm或更小的铈化合物沉积于载体上。

[0104] 此外,本发明还提供了在载体上包含银、铈、铈、铈、铈和硫的链烯烃环氧化用催化剂的用途,其中铈已经作为硫/铈原子比为150ppm或更小的铈化合物沉积于载体上。

[0105] 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。这里可以使用可以用于现有技术的氧化乙烯生产方法中的所有反应器,例如外部冷却的壳/管式反应器(参见Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第5版,第A-10卷,第117-135,123-125页,VCH-Verlagsgesellschaft,Weinheim 1987),或者具有松散催化剂床和冷却管的反应器,例如DE-A 3414717,EP 0082609和EP-A 0339748中所述反应器。环氧化优选在至少一个管式反应器中,优选在壳/管式反应器中进行。本发明催化剂可以单独使用或者与其他催化剂一起用于组合或结构化催化剂床中。

[0106] 由乙烯和氧气制备氧化乙烯根据本发明可以在例如如DE 25 21 906A1,EP 0 014 457 A2,DE 2 300 512 A1,EP 0 172 565 A2,DE 24 54 972A1,EP 0 357 293 A1,EP 0 266 015 A1,EP 0 085 237 A1,EP 0 082 609A1和EP 0 339 748 A2所述的反应条件下进行。可以额外将惰性气体如氮气或在反应条件下呈惰性的诸如水蒸气和甲烷的气体以及任选反应调节剂,例如烃类或有机卤化物如乙基氯、氯乙烯或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在其中不存在爆炸性气体混合物的范围内。制备氧化乙烯的反应气体的合适组成例如基于反应气体的总体积可以包含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基于反应气体的总体积有利地不超过10体积%,优选不超过9体积%,更优选不超过8体积%,非常特别优选不超过7体积%。

[0107] 反应气体优选以0.01-100ppm,优选0.1-25ppm的量包含含氯反应调节剂如乙基氯、甲基氯、氯乙烯或二氯乙烷或其混合物。反应气体的其余部分通常包含烃类如甲烷或其他惰性气体如氮气。此外,反应气体还可以包含其他材料如水蒸气、二氧化碳或稀有气体。

[0108] 反应混合物的上述成分可以任选包含少量杂质。乙烯例如可以以适合本发明环氧化的任何纯度使用。合适的纯度包括但不限于聚合物级乙烯,其通常具有的纯度为至少99%,以及化学级乙烯,其具有通常小于95%的更低纯度。杂质通常主要包括乙烷、丙烷和/或丙烯。

[0109] 环氧化优选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,本发明还提供了一种如上所述的方法,其中氧化在180-300℃,优选200-280℃的温度下进行。

[0110] 氧化优选在5-30巴的压力下进行。氧化更优选在5-25巴,优选10-20巴,尤其是14-20巴的压力下进行。因此,本发明还提供了一种如上所述的方法,其中氧化在14-20巴的压力下进行。

[0111] 氧化优选以连续方法进行。若该反应连续进行,则使用的GHSV(气时空速)作为所选反应器类型,例如反应器尺寸/横截面积,催化剂形状和尺寸的函数优选为800-10000/h,优选2000-6000/h,更优选2500-5000/h,其中数字基于催化剂体积。

[0112] 由乙烯和氧气制备氧化乙烯可以有利地以循环方法进行。这里使反应混合物循环通过反应器,新形成的氧化乙烯和在反应中形成的副产物在每次通过之后从产物气流中除去并将产物料流在补充所需量的乙烯、氧气和反应调节剂之后再次供入反应器中。氧化乙烯与产物气流的分离及其后处理可以通过现有技术的传统方法进行(参见Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第5版,第A-10卷,第117-135,123-125页,VCH-Verlagsgesellschaft,Weinheim 1987)。

[0113] 本发明下面借助实施例说明。

实施例

[0114] 1.生产本发明催化剂的通用方法

[0115] 1.1所用氧化铝载体

[0116] 将具有环形几何形状和下表1中总结的性能的双峰 α -氧化铝载体用于所有实施例。除了原子比外,“ppm”在本发明的整个说明书中应指重量ppm。

[0117] 表1:载体材料特性

[0118]	环形几何形状(mm)	8.0×8.5×2.35
	BET(m²/g)	0.8
	吸水率(ml/g)	0.45
	Hg-孔隙率测定法: 2个最大峰值(μm)	1; 60
[0119]	Ca(ppm)	<600
	Fe(ppm)	<250
	K(ppm)	<400
	Mg(ppm)	<200
	Na(ppm)	<600
	Si(ppm)	<900
	Ti(ppm)	<100
	Zn(ppm)	<100
	Zr(ppm)	<100

[0120] 1.1.生产银配合溶液

[0121] 在恒定搅拌下将550g硝酸银完全溶于1.5L水中并将该溶液温热至40℃。将402g KOH(47.8%)与1.29L水混合。将216.3g草酸的分开溶液加入该KOH溶液中,然后温热至40℃。然后借助计量泵在45分钟内将草酸钾溶液加入硝酸银溶液中(体积流速约33mL/min)并将该溶液在40℃下搅拌大约1小时。然后将沉淀的草酸银过滤并将所得滤饼分批用1L水洗涤,直到滤饼不含钾和硝酸根(总共约10L)。通过使空气流经过滤器设备而从滤饼除去水并测量滤饼的水含量。通常得到620g水含量为20.8%的滤饼。

[0122] 将乙二胺(306g)在冰浴中冷却至约10℃并小分批地加入245g水。在加水结束后,在30分钟内将484.7g(仍潮湿)的草酸银加入乙二胺/水混合物中。将该混合物在室温下搅拌过夜并经由离心除去任何未溶材料。以折射计法测定银含量并测定密度。

[0123] 所得溶液含有29.35重量%银且密度为1.536g/mL。

[0124] 1.2.生产银和促进剂溶液

[0125] 向188.67g根据步骤1.1.的银配合溶液中加入1.37g通过将28.44g硝酸锂(FMC, 99.3%)和0.87g硫酸铵(Merck, 99.4%)溶于72.43g水中制备的溶液中,然后加入2.05g由9.40g氢氧化铯在水中构成的溶液(HC Starck, 48%)和2.72g在88.26g水中的钨酸H₂WO₄(HC Starck, 99.99%, 硫/钨(S/W)原子比为0.31或180ppm)。最后加入1.90g通过将5.91g高铈酸铵(Engelhard, 99.4%)溶于94.01g水中制备的溶液。将合并的溶液搅拌5分钟。

[0126] 1.3.用银和促进剂溶液浸渍载体

[0127] 将173g载体材料(根据表1)放入旋转蒸发器中并在80毫巴的真空压力下抽空约10分钟。

[0128] 在真空下再15分钟内将步骤1.2.中所述银和促进剂溶液滴加入载体中,然后旋转额外15分钟。然后将浸渍的载体在室温和常压下放置1小时,每15分钟轻微混合。

[0129] 1.4.煅烧浸渍的载体

[0130] 在8.3m³/h流动氮气下载煅烧炉(Company HORO,129 ALV-SP型,制造号为53270)中将浸渍的载体在290℃下煅烧12分钟。

[0131] 1.5.环氧化

[0132] 环氧化反应在垂直放置的内径为6mm且长度为2.2m的不锈钢制测试反应器中进行。该反应器使用含于加热夹套中的热油在规定温度下加热。将反应器用惰性滑石球(1.0-1.6mm)填充到212mm的高度,然后用碎裂催化剂(粒度0.5-0.9mm)填充到1100mm的高度,然后再次用额外707mm惰性滑石球(1.0-1.6mm)填充。将惰性气体引入反应器顶部。

[0133] 惰性气体由35体积%乙烯、7体积%氧气、1体积%CO₂和2.5ppm氯乙烯(EC)调节剂构成,甲烷用作余量。反应在15巴的压力和4750h⁻¹的GHSV下于250kg E0/m³催化剂h的操作速率下进行。

[0134] 调节反应温度以使得在出口气流中得到的氧化乙烯(E0)浓度为2.7%。在操作100小时(即在启动阶段的过程中)、300小时(即在稳定阶段的过程中)和500小时(即在稳定阶段过后)之后测量温度和选择性。在操作反应器的过程中,将EC调节剂在2.2-7.4ppm之间改变以使催化剂性能就选择性和活性而言最大化。

[0135] 2.生产的催化剂

[0136] 2.1.对比例1(非本发明)

[0137] 如上所述在步骤1.1.-1.4.中制备173g催化剂以形成氧化乙烯催化剂。用于步骤1.2.中的钨酸具有的S/W原子比为180ppm。

[0138] 所生产的催化剂含有15.5重量%银,380ppm铈,400ppm钼,190ppm锂,200ppm钨和14ppm硫。

[0139] 如上面在pt.1.5.下所示在测试反应器中测试该催化剂。结果示于表2中。

[0140] 2.2.实施例2(本发明)

[0141] 如上所述在步骤1.1.-1.4.中制备173g催化剂以形成氧化乙烯催化剂。用于步骤1.2.中的钨酸具有的S/W原子比为31ppm。

[0142] 所生产的催化剂含有15.5重量%银,380ppm铈,400ppm钼,190ppm锂,200ppm钨和14ppm硫。

[0143] 如上面在pt.1.5.下所示在测试反应器中测试该催化剂。结果示于表2中。

[0144] 2.3.实施例3(本发明)

[0145] 如上所述在步骤1.1.-1.4.中制备173g催化剂以形成氧化乙烯催化剂。用于步骤1.2.中的钨酸具有的S/W原子比为0ppm。

[0146] 所生产的催化剂含有15.5重量%银,380ppm铈,400ppm钼,190ppm锂,200ppm钨和14ppm硫。

[0147] 如上面在pt.1.5.下所示在测试反应器中测试该催化剂。结果示于表2中。

[0148] 表2:

[0149]

	对比例 1: 在 H_2WO_4 中 S/W 为 180ppm		实施例 2: 在 H_2WO_4 中 S/W 为 31ppm		实施例 3: 在 H_2WO_4 中 S/W 为 0ppm	
时间	温度	选择性	温度	选择性	温度	选择性
100h	231.3 °C	87.2 %	227.3 °C	85.8 %	227.3 °C	85.8 %
300h	243.2 °C	89.9 %	239.2 °C	90.1 %	239.2 °C	90.1 %
500h	245.8 °C	90.3 %	241.8 °C	90.7 %	241.7 °C	90.8 %

[0150] 结果表明实施例2和3的催化剂相对于对比例1的催化剂显示出更好的活性(即更低的操作温度)和选择性。必须注意的是所有催化剂相对于催化剂总重量含有14ppm硫且唯一的不同是在所用钨酸的硫含量上(见上面的pt.1.2.)。