

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480024193.9

[51] Int. Cl.

B01J 23/68 (2006.01)

B01J 37/06 (2006.01)

C07D 301/10 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 21/12 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 9 月 27 日

[11] 公开号 CN 1838991A

[22] 申请日 2004.6.2

[21] 申请号 200480024193.9

[30] 优先权

[32] 2003.8.22 [33] US [31] 60/497,452

[86] 国际申请 PCT/US2004/017103 2004.6.2

[87] 国际公布 WO2005/023418 英 2005.3.17

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.22

[71] 申请人 联合碳化化学及塑料技术公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 E·M·索尔斯坦森 M·M·巴辛

A·C-Y·刘 J·G·塞拉芬

S·R·塞耶德莫尼尔 H·索奥

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程 伟

权利要求书 2 页 说明书 38 页

[54] 发明名称

改进的氧化铝载体和用于制造烯化氧的银基
催化剂

[57] 摘要

适用于制备在制造例如环氧乙烷的烯化氧时具有优异催化性能的催化剂的改进载体。该载体如下获得：a) 用至少一种选自碱金属硅酸盐和碱土金属硅酸盐的改性剂浸渍预成型 α -氧化铝载体；b) 干燥所述浸渍载体；和 c) 煅烧所述干燥载体。任选在被常规催化材料和/或助催化剂材料浸渍之前，洗涤该载体。

1. 用于烯烃的汽相环氧化的催化剂的改性载体的制备方法，其包括：

- a) 用至少一种选自碱金属硅酸盐和碱土金属硅酸盐的改性剂浸渍预成型 α -氧化铝载体；
- b) 干燥所述浸渍载体；和
- c) 煅烧所述干燥载体。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述改性剂选自硅酸钠、硅酸锂和硅酸钾或它们的混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述改性剂是具有化学计量 $\text{Na}_2\text{O}-2.6 \text{ SiO}_2$ 的硅酸钠。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述干燥在不超过大约 250°C 的温度下进行，持续时间为所述浸渍之后的至少前两个小时。

5. 烯烃的汽相环氧化用的催化剂的制备方法，其包括：

- a) 用至少一种选自碱金属硅酸盐和碱土金属硅酸盐的改性剂浸渍预成型 α -氧化铝载体；
- b) 干燥所述浸渍载体；
- c) 煅烧所述干燥载体；和
- d) 在所述干燥载体上沉积银催化材料。

6. 根据权利要求 5 所述的方法，其中在所述预成型 α -氧化铝上沉积至少一种提高效率的助催化剂。

7. 根据权利要求 6 所述的方法，其中所述提高效率的助催化剂选自至少一种碱金属、碱土金属或原子序数为 5 至 83 并选自元素周期表的族 3b 至 7b 和 3a 至 7a 的除氧外的元素的含氧阴离子。

8. 根据权利要求 6 所述的方法，其中所述提高效率的助催化剂是

氧化还原半反应对应的成员的盐。

9. 根据权利要求 6 所述的方法，其中所述提高效率的助催化剂是铈组分。

10. 根据权利要求 1 或 5 所述的方法，其中所述烯烃是乙烯。

11. 通过下述方法制备的用于烯烃的汽相环氧化的催化剂的改性载体，该方法包括：

- a) 用至少一种选自碱金属硅酸盐和碱土金属硅酸盐的改性剂浸渍预成型 α -氧化铝载体；
- b) 干燥所述浸渍载体；和
- c) 煅烧所述干燥载体。

12. 通过下述方法制备的用于烯烃的汽相环氧化的新型催化剂，该方法包括：

- a) 用至少一种选自碱金属硅酸盐和碱土金属硅酸盐的改性剂浸渍预成型 α -氧化铝载体；
- b) 干燥所述浸渍载体；
- c) 煅烧所述干燥载体；和
- d) 在所述干燥载体上沉积银催化材料。

13. 根据权利要求 1 所述的方法，其中预成型 α -氧化铝载体含有片状体/含氟化物型氧化铝，其含有至少 95 重量%的 α -氧化铝，具有独特的连锁型片状体形态，和至少大约 0.5 平方米/克的表面积、至少大约 0.5 立方厘米/克的孔体积和大约 1 至 25 微米的中值孔径。

14. 根据权利要求 13 所述的方法，其中改性剂是具有化学计量 Na_2O -2.6 SiO_2 的硅酸钠。

15. 根据权利要求 1 或 13 所述的方法，其中在煅烧之后洗涤所述改性载体。

改进的氧化铝载体和用于制造烯化氧的银基催化剂

交叉参考声明

本申请要求 2003 年 8 月 22 日提交的美国临时申请 60/497,452 的权益。

发明领域

本发明涉及用于负载银基催化剂 (silver-based catalyst) 时具有合适性质的氧化铝载体的制造方法。本发明还涉及使用本发明的方法制得的氧化铝载体, 并涉及在存在负载在这种氧化铝载体上的银基催化剂的情况下进行的环氧化反应。

发明背景

通过氧或含氧气体与乙烯在高温和存在含银催化剂的情况下反应进行的例如环氧乙烷的烯化氧的制造是成熟和公知的工艺。例如, 1936 年 5 月 12 日的美国专利 2,040,782 描述了在含有一类含金属的助催化剂的银催化剂存在的情况下通过氧与乙烯的反应来制造环氧乙烷。在 1937 年 5 月 18 日的重发行美国专利 20,370 中, Leforte 公开了可以通过使烯烃在存在银催化剂的情况下直接与分子氧结合来实现氧化烯烃的形成。(在 Kirk-Othmer 的化工技术百科全书 (Encyclopedia of Chemical Technology), 第四版 (1994) 卷 9, 页 915 至 959 中找到一种对环氧乙烷的优异论述, 包括对常用制造步骤的详述)。

催化剂是将乙烯直接氧化以制造环氧乙烷时最重要的要素。这种催化剂有一些公知的基本组分: 活性催化剂金属 (通常是如上所述的银); 合适的载体/载物 (例如 α -氧化铝); 和助催化剂, 所有这些都起到提高催化剂性能的作用。由于催化剂在环氧乙烷制造中的重要性, 已经花费了许多努力来提高制造环氧乙烷时的催化剂效率。

在用于提高基于这类载体制备的催化剂性能的载体/载物制造过程中二氧化硅或某些硅酸盐的使用和/或添加是公知的而且公开在一些现有技术参考文献中：例如美国专利 4,272,443、4,428,863、4,575,494、4,645,754、4,769,358、5,077,256、5,100,859、6,281,370、6,313,325 和 6,579,825、WO 97/46317 和美国专利申请 2003/00092922 A1。然而，应该指出，这些参考文献没有公开或提出本发明中发现的内容——使用本发明要求保护的硅酸盐进行后成形，即对预成型载体进行额外处理以进一步提高使用这种载体制得的银基催化剂的性能。

常使用一些术语描述烯烃环氧化所用的催化体系的一些参数。例如，“转化率”是指加入反应器中的烯烃进行反应的摩尔百分比。在反应过程中转化成不同化学实体的烯烃总量中，转化成相应环氧烷（alkylene epoxide）的摩尔百分比被称作该过程的“效率”（其与“选择性”同义）。效率百分比乘以转化率百分比的乘积（除以 100% 以便从 %² 转化成 %）是“收率”百分比，也就是加入的烯烃转化成相应氧化物的摩尔百分比。

可以通过多种方式量化催化剂的“活性”，一种是在反应器温度基本保持恒定的同时，相对于入口流，反应器出口流中所含的环氧烷的摩尔百分比（入口流中的环氧烷摩尔百分比通常但不是必须为 0%），另一种是保持给定的环氧烷制造速率所需的温度。也就是说，在许多情况下，经过一定时间，以特定恒定温度下产生的环氧烷摩尔百分比来测量活性。或者，可以作为根据维持环氧烷特定的恒定摩尔百分比生产所需的温度的函数来测量活性。反应系统的有效寿命是反应剂可以通过反应系统的时间长度，在此期间对所有相关因素都获得操作者认为可以接受的结果。

此处所用的去活是指活性和/或效率的永久损耗，也就是无法恢复的活性和/或效率降低。如上所述，可以通过提高温度来提高环氧烷产品的生产，但是为保持特定生产率而在较高温度下操作的需要会表现出去活作用。使用越高的反应器温度，活性和/或效率去活就进行得越快。催化剂的“稳定性”与去活速率（也就是效率和/或活性

降低的速率)成反比。较低的效率和/或活性下降速率通常是合意的。

被视为令人满意的催化剂必须具有可接受的活性和效率,并且催化剂还必须具有充足的稳定性,这样其就具有足够长的有效寿命。当催化剂效率和/或活性降到不可接受的低水平,通常,反应器必须停止运转并部分拆卸以去除催化剂。这导致时间、生产率和材料,例如银催化剂材料和氧化铝载体的损耗。此外,催化剂必须更换,且银必须回收,或在可能的情况下再生。即使催化剂能够原地再生,生产通常也必须中断一段时间。最好的情况是,催化剂的更换或再生额外消耗了生产时间以处理催化剂,最坏的情况是,要求以相关成本更换催化剂。因此,非常需要找到延长催化剂有效寿命的方法。

在大规模工业生产中,有效寿命方面即使很小的改进也是重要的,因此,需要获得具有更好的稳定性以及可接受的效率的载体和所得催化剂(以及它们的获得方法)。

发明概述

本发明一方面涉及提供更好的活性和/或效率稳定性和可接受的初始效率和活性的氧化铝载体,以及制备这种载体以提高已经成型和烧结的载体性能的方法。更具体而言,本发明涉及进一步改进在用于制造烯化氧(例如环氧乙烷)的催化剂中使用的载体的后处理方法的原理。相应地,本发明提供了烯烃的汽相环氧化用的催化剂的改性载体的制备方法,包括:a)用至少一种选自碱金属硅酸盐和碱土金属硅酸盐的改性剂浸渍预成型 α -氧化铝载体;b)干燥所述浸渍载体;和c)煅烧所述干燥载体。

本发明的另一方面是任选洗涤改性载体以获得更多优点。

本发明的又一方面是按照本文公开的方法制备的改性载体和基于该载体的催化剂。也可以任选加入本领域公知的提高效率的助催化剂来制备本发明的改进催化剂。

本发明的另一方面是使用由本发明的改性载体制成的催化剂制造烯化氧,例如环氧乙烷,的方法。

尽管本发明并不限于任何理论,但认为对上述改性的机制的可能

解释是改性剂与预成型 α -氧化铝载体中所含的微小氧化铝粒子表面反应，并因此影响微小氧化铝粒子表面的一种或多种性质，例如粗糙度、结晶度、化学组成，等等，且基本不会改变预成型 α -氧化铝载体的形态、孔体积和/或孔径分布和在一些情况下的表面积。由于该机制，被认为可以在已经煅烧好并优选已经具有合意的形态、表面积、孔体积和/或孔径分布的氧化铝上进行本发明的任何改性，从而改良预成型 α -氧化铝载体表面以提供更好的效率、活性和/或稳定性。本发明的另一特征是预成型 α -氧化铝载体可以是可照原样（也就是不按照本发明进行改性）用作载体的材料，例如，预成型 α -氧化铝载体可以包括适合用作银基环氧化催化剂载体的材料。

发明详述

如上所述，本发明提供了形成催化剂载体的方法，包括用至少一种选自碱金属硅酸盐和碱土金属硅酸盐的改性剂浸渍预成型 α -氧化铝载体以提供浸渍的预成型 α -氧化铝载体；将浸渍的预成型 α -氧化铝载体干燥以提供干燥的浸渍氧化铝；并将干燥的浸渍氧化铝煅烧以提供改性氧化铝载体。

预成型 α -氧化铝载体包括氧化铝，也就是，其可以基本仅含氧化铝（仅有不可避免的或少量杂质）或与一种或多种其它材料结合。

对按照本发明的这一方面使用的氧化铝没有限制，可以包括适用于制造载体的任何类型的氧化铝，这些材料是公知的和广泛应用的。例如，用于制造银基催化剂（该催化剂例如用于制造环氧烷）载体的氧化铝，已经在专利文献中进行了详尽的描述（一些早期的专利包括，例如，美国专利 2,294,383、3,172,893、3,332,887、3,423,328 和 3,563,914，它们完全经此引用并入本文）。已经使用具有非常高纯度的氧化铝，也就是至少 98 重量%的 α -氧化铝，剩余组分是二氧化硅、碱金属氧化物（例如氧化钠）和痕量的其它含金属和/或含非金属的添加剂或杂质。类似地，已经使用低纯度氧化铝，也就是大约 80 重量%的 α -氧化铝，剩余部分是一种或多种无定形和/或结晶氧化铝和其它氧化铝、二氧化硅、二氧化硅氧化铝、富铝红柱石、各种碱金属

氧化物（例如氧化钾和氧化铯）、碱土金属氧化物、过渡金属氧化物（例如氧化铁和氧化钛）和其它金属和非金属氧化物。此外，用于制造载体的金属可以包括已知用于改进催化剂性能的化合物，例如铈（例如铈酸盐）和钼。

术语“预成型 α -氧化铝载体”被认为包括通过进行（在氧化铝或含氧化铝的组合物上）任何包括至少一次煅烧在内的任何次序的处理获得的任何材料，也就是，术语“预成型 α -氧化铝载体”包括市售的许多预成型 α -氧化铝载体材料中的任何一种。因此，本发明的方法包括，例如，使用预成型 α -氧化铝载体材料作为原材料并用改性剂浸渍载体，然后干燥并煅烧的方法；以及包括煅烧氧化铝以形成预成型 α -氧化铝载体，然后用改性剂浸渍该预成型 α -氧化铝载体，然后干燥并煅烧的方法。

如上所述，可以如下进行本发明的改性——在基本不改变预成型 α -氧化铝载体的形态、表面积、孔体积、孔径分布和/或堆积密度的情况下影响微小氧化铝粒子的表面性质。由此，当按照本发明对具有对载体合意的形状、形态、表面积、孔体积、孔径分布和堆积密度的预成型 α -氧化铝载体进行改性时，改性氧化铝载体的所得形状、形态、表面积、孔体积、孔径分布和堆积密度对作为载体同样合意。因此，预成型 α -氧化铝载体优选具有对于氧化铝载体合意的形状、形态、表面积、孔体积、孔径分布和堆积密度形状。

对于预成型 α -氧化铝载体合适的形状因此包括任何对于载体已知的多种形状，包括，颗粒、厚块、小块、丸片、环状、球体、车轮状、具有适用于固定床反应器的尺寸和星形内和/或外表面的圆环。常规的商业固定床环氧乙烷反应器通常是多个装有催化剂的平行拉长管（在合适的壳中），其外径为大约 1 至 3 英寸，长 15-45 英尺。在这种固定床反应器中，合意的是使用制成直径大约 0.1 英寸至大约 0.8 英寸的圆形载体，例如，球体、丸片、环状物、片状物和类似物。

可用作本发明的预成型 α -氧化铝载体的材料的典型例子包括 Süd Chemie, Inc., Louisville, Ky., 制造的氧化铝载体和 Saint-Gobain NorPro Corp., Akron, Ohio 制造的氧化铝载体。

在制造具有合意性质（例如，具有合意形态、表面积、孔体积和/或孔径分布）的预成型 α -氧化铝载体的许多已知方法中，一种方法包括将氧化铝粉末（优选 α -氧化铝粉末）成型（例如，通过挤出或压制）以提供成型氧化铝，然后煅烧提供预成型 α -氧化铝载体丸粒。

另一制造具有合意性质的预成型 α -氧化铝载体的已知方法包括将氧化铝（优选 α -氧化铝）与粘合剂混合以提供混合物，将该混合物成型（例如，通过挤出或压制）以提供成型混合物，然后煅烧成型混合物以提供预成型 α -氧化铝载体丸粒。

该方法的预成型 α -氧化铝载体优选具有下列孔径分布，其中：

小于 20 体积%（更优选 0 至 5%）的孔具有小于 0.1 微米的直径；

5 至 30 体积%（更优选，5 至 20%）的孔具有 0.1 至 0.5 微米的直径；

7 至 30 体积%（更优选，10 至 25%）的孔具有 0.5 至 1.0 微米的直径；

超过 10 体积%（更优选，10 至 40%）的孔具有 1.0 至 10 微米的直径；

超过 20 体积%（更优选，30 至 55%）的孔具有 10 至 100 微米的直径；且

4 至 20 体积%（更优选，6 至 20%）的孔具有至少 100 微米的直径。

另一制备具有合适性质的预成型 α -氧化铝载体的已知方法包括将勃姆石氧化铝和/或 γ -氧化铝胶溶于含卤化物阴离子（优选氟化物阴离子）的酸性混合物中以提供卤化氧化铝，将卤化氧化铝成型（例如，通过挤出或压制）以提供成型卤化氧化铝，将成型卤化氧化铝干燥以提供干燥的成型氧化铝，并将干燥的成型氧化铝煅烧以提供预成型 α -氧化铝载体丸粒。当使用如本段上面所述制备的预成型 α -氧化铝载体时，重要的是，在用至少一种改性剂浸渍之前煅烧已经用含卤化物阴离子的酸性混合物胶溶的氧化铝，因为卤化物对于形成预成型 α -氧化铝载体中的 α -氧化铝片状体（platelet）是必须的。如果在胶溶勃姆石氧化铝和/或 γ -氧化铝之后，没有先煅烧卤化氧化铝就用至少

一种改性剂浸渍卤化氧化铝,那么该至少一种改性剂会消除部分或几乎所有的卤化物阴离子,这样随后就不能有助于形成 α -氧化铝片状体。

由此方法制成的预成型 α -氧化铝载体(也就是,在按照本发明用至少一种改性剂浸渍之前)优选具有至少大约 0.7 平方米/克(更优选大约 0.7 平方米/克至大约 10 平方米/克)的比表面积、至少大约 0.5 立方厘米/克(更优选大约 0.5 立方厘米/克至大约 2.0 立方厘米/克)的孔体积,至少 98 重量%的 α -氧化铝纯度、大约 1 至大约 50 微米的中值孔径。预成型 α -氧化铝载体优选包括具有薄层状或片状形态(其接近六方形片状体的形状)的粒子,各个粒子具有至少一个基本平的主表面(有些粒子有两个或多个平面),其中至少 50% (按数量计)具有小于大约 50 微米的主要尺寸。用至少一种选自碱金属硅酸盐和碱土金属硅酸盐的改性剂浸渍通过如上所述的任何适宜的方法获得的预成型 α -氧化铝载体。这种浸渍可以通过任何适宜的方法进行。一种优选的浸渍预成型 α -氧化铝载体的方法是将至少一种改性剂溶于溶剂以形成浸渍溶液,用浸渍溶液真空浸渍预成型 α -氧化铝载体。或者,可以在载体上形成含有至少一种改性剂的溶液、乳液或浆料的涂层。

按照本发明优选的浸渍组合物包括至少一种溶解的,优选溶于水的碱金属硅酸盐。对于水溶液,不同的碱金属硅酸盐已知在不同的溶剂中各自具有不同的溶度范围,因此,所用的特定碱金属硅酸盐的溶度控制了碱金属硅酸盐的浓度选择范围。浸渍组合物可以进一步含有一种和多种其它材料,例如,助催化剂、稳定剂、表面活性剂或类似物。

如上所述,按照本发明的第一方面,在用至少一种选自碱金属硅酸盐和碱土金属硅酸盐的改性剂浸渍预成型 α -氧化铝载体之后,将浸渍的预成型 α -氧化铝载体干燥。干燥优选在不超过 250°C 的温度下进行,持续时间至少为浸渍之后的前两个小时。这种干燥可以通过任何合适的方式进行,例如将氧化铝置于干燥器中或例如,在用或不用湿度控制和/或吹气的情况将氧化铝置于环境条件(例如,室温)下,

或任何其它进行干燥的处理。本发明并不限于任何特定的干燥方法，并且本发明的这一方面包括此处所述的所有方法，其中只要求实现干燥，而无论干燥如何实现。优选的是，在浸渍之后的至少前两个小时，氧化铝温度优选不超过 250℃。干燥优选以受控方式进行，优选包括控制湿度，以在预成型 α -氧化铝载体上实现改性剂的均匀分布。

在干燥炉中进行的干燥处理的具体代表性实施方式中，在干燥炉中用大约 2 至 12 小时，最优选大约 4 至 6 小时将温度缓慢升至大约 100℃至大约 250℃的最大值，最优选大约 150℃的最大值，然后在接下来的 1/2 小时至 2 小时内冷却回室温，由此进行干燥。例如，合适干燥次序的典型例子包括将浸渍的预成型 α -氧化铝载体置于干燥炉中并将温度缓慢升至最高不超过 150℃，并在此温度保持合适的时间长度，例如 2 至 12 小时。作为另一例子，合适的干燥次序的不同的具体代表例子包括在第一个 45 至 75 分钟，优选 60 分钟内将温度从室温升至大约 50℃，在接下来的 45 至 75 分钟，优选 60 分钟内将温度从大约 50℃升至大约 75℃，在接下来的 45 至 75 分钟，优选 60 分钟内将温度从大约 75℃升至大约 100℃，在接下来的 45 至 90 分钟，优选 60 分钟内将温度从 100℃升至大约 150℃，在大约 150℃保持接下来的 45 至 75 分钟，优选 60 分钟，然后在接下来的 45 至 75 分钟内冷却回室温。另一可能的干燥次序的具体典型例子包括较高的最大温度，其包括在第一个 45 至 75 分钟内将温度从室温升至大约 60℃，在接下来的 20 至 30 分钟内将温度从大约 60℃升至大约 90℃，在接下来的 45 至 75 分钟内将温度从 90℃升至 150℃，在接下来的 50 至 80 分钟内将温度从 150℃升至 250℃，然后冷却回室温。

然后，将已经用至少一种含有至少一种碱金属硅酸盐和/或至少一种碱土金属硅酸盐的改性剂浸渍并干燥的预成型 α -氧化铝载体煅烧。如果在煅烧之前没有将浸渍的预成型 α -氧化铝载体干燥，那么该至少一种碱金属硅酸盐和/或至少一种碱土金属硅酸盐在预成型 α -氧化铝载体上的分布会不那么均匀和/或以较低的总量存在。换言之，本发明的干燥使得至少一种碱金属硅酸盐和/或至少一种碱土金属硅酸盐的分布更加均匀，并在煅烧干燥的浸渍氧化铝时降低或避免了至

少一种碱金属硅酸盐和/或至少一种碱土金属硅酸盐的损耗。

干燥的浸渍氧化铝的煅烧通过将干燥的浸渍氧化铝的温度升高一段时间来实现。对干燥的浸渍氧化铝施加的最高温度优选为至少 800°C，更优选至少 1200°C。

合适煅烧的例子包括将浸渍并干燥的载体置于煅烧炉中并在第一个 45 至 75 分钟，优选大约 60 分钟内将温度从室温升至大约 500°C，在大约 500°C 保持接下来的 45 至 75 分钟，优选大约 60 分钟，在接下来的 45 至 75 分钟，优选大约 60 分钟内将温度从大约 500°C 升至大约 800°C，在大约 800°C 保持接下来的 45 至 75 分钟，优选大约 60 分钟，在接下来的 45 至 75 分钟，优选大约 60 分钟内将温度从大约 800°C 升至大约 1200°C，在大约 1200°C 保持接下来的 90 至 150 分钟，优选大约 120 分钟，然后经过接下来的 8 至 12 个小时，优选大约 10 个小时基本直线冷却至 150°C，然后将载体从炉中取出并使其冷却至例如室温。在某些情况下，已经观察到，在高于 1200°C，例如 1400°C 和更高的温度下煅烧会产生老化得更缓慢的最终催化剂，因此有时优选煅烧至如此较高的温度（例如，1400°C）。

尽管本发明无论如何不受任何特定理论的约束，但是认为，在煅烧过程中，至少一种碱金属硅酸盐和/或至少一种碱土金属硅酸盐可以与氧化铝表面反应，特别是在改性剂浸渍溶液中存在相对较高浓度（例如 2 重量%）的改性剂（也就是至少一种碱金属硅酸盐和/或至少一种碱土金属硅酸盐）时尤为如此。在用硅酸钠改性剂浸渍 α -氧化铝的情况下，这种反应被认为会导致氧化铝中产生 Na-Al-Si-O 化合物，例如霞石（ NaAlSiO_4 ）。霞石的存在被认为意味着已经发生了本段中之前提到的反应，然而，已经发现，无论改性载体中是否存在霞石，都能获得良好的性能（也就是活性、效率和老化性能）。如果在用硅酸钠浸渍 α -氧化铝后进行的煅烧过程中的温度为大约 1400°C，还会形成三斜霞石相。

在用至少一种选自碱金属硅酸盐和碱土金属硅酸盐的改性剂浸渍之后进行的煅烧结束后，该至少一种碱金属硅酸盐和/或至少一种碱土金属硅酸盐的存在量优选为改性氧化铝载体总重量的大约 0.01

至大约 5.0 重量%。当该至少一种改性剂是硅酸钠时，在用改性剂浸渍后进行的煅烧结束之后，硅酸钠更优选为大约 0.5 至大约 2.0 重量%。

如上所述，本发明的改性不会明显影响未改性氧化铝的形态和其它结构性质，尽管本发明并不限于此。例如，改性氧化铝载体的形态通常与预成型 α -氧化铝载体(也就是，在用至少一种改性剂浸渍之前)极其相似；改性氧化铝载体的中值孔径通常不低于预成型 α -氧化铝载体中值孔径的 80%。

按照本发明进行的改性可以影响或几乎不影响比表面积。改性氧化铝载体的表面积通常不小于预成型 α -氧化铝载体比表面积的大约 80%，有时超过大约 90%，有时超过 95%。

如上所述，优选在被催化材料和/或助催化剂材料浸渍之前，洗涤按照本发明制成的改性氧化铝载体。

按照本发明的一种优选的洗涤方法，使用索格利特萃取器洗涤改性载体。索格利特萃取器是本领域技术人员公知的，并且基本包括可以放置改性氧化铝载体的柱，在其下方是加热至蒸发的萃取剂(例如水)供应，在此萃取剂在柱中向上移动并经过载体进入冷凝器。在冷凝器中冷凝的萃取剂下落到载体中，由此使载体中充满萃取剂。当萃取剂溢出时，其被虹吸管吸回萃取剂供应中。在按照本发明的这种萃取中，萃取剂优选含有水和/或一种或多种胺，且优选萃取进行时间为大约 0.2 至大约 144 小时，最优选大约 12 小时。

按照本发明的其它优选洗涤方法，可以用水和/或草酸胺溶液和/或其它溶剂浸渍改性氧化铝载体，然后干燥(例如在大约 25℃至大约 200℃，例如大约 120℃)，或者焙烧(例如，在大约 100℃至大约 1000℃，例如大约 500℃)。

在这种洗涤过程中可以去除改性氧化铝载体上所含的至少一部分任何过量的碱金属阳离子、碱金属硅酸盐、碱土金属阳离子和/或碱土金属硅酸盐。已经观察到，如果存在霞石相，则其通常不会在该洗涤过程中被大量去除，而存在的三斜霞石相容易在该洗涤过程中大量去除。

本发明的任何载体都可以被至少一种催化材料以及任选的至少一种助催化剂浸渍。或者，可以通过施用含有至少一种催化材料和/或至少一种助催化剂的溶液、乳液或浆料以在载体上形成至少一种催化材料和/或至少一种助催化剂的涂层。

各种用至少一种催化材料（优选还有至少一种助催化剂，其与催化材料同时或依任何次序浸渍）浸渍载体的方法是已知的。

例如，如本领域所公知的，可以用一种或多种银化合物的溶液浸渍载体，从而制备银催化剂。可以与银浸渍同时、在银浸渍之前和/或在银浸渍之后浸渍一种或多种助催化剂。在制造这种催化剂时，用一种或多种银化合物溶液浸渍（一次或多次）载体，该溶液足以使载体上负载的银的量优选为催化剂重量的大约 1%至大约 70%，更优选为催化剂重量的大约 10%至大约 40%。

催化材料颗粒大小不是必须在很窄的范围内。在银催化材料中，合适的颗粒大小可以是大约 100 至大约 10,000 埃。

有多种已知的助催化剂，也就是与特定的催化材料例如银结合时有利于催化剂性能的一个或多个方面或者以其它方式促进催化剂制造所需产物（例如环氧乙烷或环氧丙烷）的能力的材料。这些助催化剂本身通常不被看成催化材料。这些助催化剂在催化剂中的存在表现出对催化剂性能有一种或多种有利的影响，例如，提高所需产物的生产速率或产量，降低达到合适的反应速率所需的温度，降低不需要的反应的速率或量，等等。在反应器中同时发生竞争反应，并且决定总体工艺效率的关键因素是对照反应（control one）的测量结果压倒这些竞争反应。被称作所需反应助催化剂的材料可以是另一反应（例如燃烧反应）的抑制剂。重要的是助催化剂对总反应的作用有利于所需产物（例如环氧乙烷）的有效生产。一种或多种助催化剂在催化剂中的存在浓度可以在很大的范围内变动，这取决于所需的对催化剂性能的影响，特定催化剂的其它组分以及环氧化反应条件。

有至少两种助催化剂——固体助催化剂和气体助催化剂。固体助催化剂在催化剂使用之前作为载体的一部分或作为加入的活性催化剂金属组分的一部分加到催化剂中。在制造环氧乙烷的反应过程中，

催化剂上的具体助催化剂形式可能是未知的。当固体助催化剂作为活性催化材料（例如银）的一部分加入时，助催化剂可以与该材料同时加入，或者在该金属沉积在载体或载物上之后加入。用于制造环氧乙烷的催化剂的公知固体助催化剂的例子包括钾、铷、铯、铊、硫、锰、钼、钨和它们的混合物。

相反，气体助催化剂是与汽相反应剂例如乙烯和氧一起加入用于制造烯化氧（例如环氧乙烷）的反应器中的气相化合物或它们的混合物。这些助催化剂进一步提高了给定催化剂的性能，可以与固体助催化剂协同或在固体助催化剂之外发挥作用。常用的是气体抑制剂（含氯化合物）和/或一种或多种能够产生氧化还原半反应的至少一种提高效率的成员（efficiency-enhancing member）的气体组分，它们都是本领域公知的。能够产生氧化还原半反应的提高效率的成员（member）的优选气体组分是含氮组分。

固体助催化剂或改性剂通常在催化剂使用之前作为化学化合物加到催化剂中。此处所用的术语“化合物”是指特定元素通过表面和/或化学链接，例如离子和/或共价和/或配位链接，与一种或多种其它元素的结合。术语“离子型”或“离子”是指带电荷的化学部分；“阳离子型”或“阳离子”是带正电荷，“阴离子型”或“阴离子”是带负电荷。术语“含氧阴离子型(oxyanionic)”或“含氧阴离子(oxyanion)”是指含有至少一个与另一元素结合的氧原子的带负电荷部分。含氧阴离子因此是含有氧的阴离子。要理解的是，离子在真空中不存在，但是被发现在作为化合物加入催化剂中时与电荷平衡的相反离子结合。

一旦在催化剂中，助催化剂的形式通常是未知的，而且在催化剂制备过程中不加入相反离子的情况下也可以存在助催化剂。例如，对由氢氧化铯制成的催化剂进行分析，在最终催化剂中含有铯，而没有其相反离子氢氧根。类似地，碱金属氧化物，例如氧化铯，和过渡金属氧化物，例如 MoO_3 ，之类的化合物尽管不是离子型的，但可以在催化剂制备或使用过程中转化成离子化合物。为了易于理解，以阳离子和阴离子来表示固体助催化剂，而不考虑它们在反应条件下在催化剂中的形式。

合意的是，催化材料与任选的一种或多种固体助催化剂相对均匀地分散在改性载体上。沉积银催化材料和一种或多种助催化剂的优选程序包括：（1）用含有溶剂或增溶剂、银配合物和一种或多种助催化剂的溶液在载体上浸渍本发明的多孔改性氧化铝载体，和（2）此后处理浸渍载体以便将银盐转化成银金属并使银和助催化剂沉积到载体的外部和内部孔表面上。为了再现性，在浸渍溶液的使用和再使用中，载体应该优选不含不适量的在催化剂制备或使用中可溶于浸渍溶液和/或提供给催化剂的助催化剂交换的离子，从而有效获得提供所需催化剂改进的助催化剂量。如果载体含有这样的离子，应该通过标准化学技术（例如沥滤或洗涤）去除这些离子，否则它们必须在催化剂制备过程中予以考虑。银和助催化剂沉积通常是如下实现的：在升高的温度下加热载体以蒸发载体中的液体并实现银和助催化剂在内部和外部载体表面上的沉积。载体浸渍是优选的银沉积技术，因为其中银的利用效率高于涂布程序，后者通常不能在载体的内表面上实现大量的银沉积。此外，涂布的催化剂更容易由于机械摩擦而产生银损耗。

当催化材料是银时，用于浸渍载体的银溶液优选包括在溶剂或配合剂/增溶剂中的银化合物，例如现有技术中公开的银溶液。所用的特定银化合物可以选自例如银配合物、硝酸盐、氧化银、或羧酸银，例如乙酸银、草酸银、柠檬酸银、邻苯二甲酸银、乳酸银、丙酸银、丁酸银和更高级脂肪酸盐。与胺配合的氧化银是优选用于本发明的银形式。

可以使用多种溶剂或配合剂/增溶剂在浸渍介质中将银溶解至所需浓度。公开的适用于此目的的包括乳酸（授予 Aries 的美国专利 2,477,436 和授予 DeMaio 的 3,501,417）；氨（授予 West 等的美国专利 2,463,228）；醇，例如乙二醇（授予 Endler 等的美国专利 2,825,701 和授予 Wattimina 的 3,563,914）；以及胺和胺的水性混合物（授予 Schwarz 的美国专利 2,459,896；授予 Wattimina 的 3,563,914 和授予 Benisi 的 3,215,750；授予 Nielsen 等 3,702,259；和授予 Cavitt 的 4,097,414、4,374,260 和 4,321,206）。

通常,溶于银浸渍溶液的银化合物的量高于每次浸渍后最终催化剂上的最终量。例如, Ag_2O 可以溶于草酸和乙二胺的溶液直至大约 30 重量%的程度。这种溶液在大约 0.7 立方厘米/克孔隙率的 α -氧化铝载体上的真空浸渍通常产生含有占催化剂总重量的大约 25 重量%的银的催化剂。因此,如果需要获得银负载量高于大约 25 或 30%和更高的催化剂,通常必须在用和不用助催化剂的情况下对载体进行至少两次和更多次的连续银浸渍,直至在载体上沉积所需量的银。优选使用两次和多次浸渍制造本发明的催化剂。在一些情况下,银盐在后一浸渍溶液中的浓度高于在第一浸渍溶液中的浓度。例如,如果催化剂中需要大约 30%的总银浓度,第一次浸渍可以在载体上沉积例如大约 10 重量%的低量银,然后用第二次银浸渍沉积剩余的 20 重量%。在其它情况下,在每次浸渍中沉积的银量大致相同。通常,为了在每次浸渍中实现等量沉积,后面的浸渍溶液中的银浓度需要高于初次浸渍溶液的浓度。在其它情况下,在初次浸渍中沉积在载体上的银量高于在随后的浸渍中沉积的量。可以在每次浸渍之后都进行焙烧或其它程序以使银不可溶。

改性氧化铝载体表面上的催化材料和任选的助催化剂的浸渍或沉积通常可以任何顺序进行。因此,催化材料和助催化剂的浸渍和沉积可以同时或连续进行,也就是可以在将催化材料加入载体之前、期间或之后沉积一种或多种助催化剂。当使用一种以上助催化剂时,它们可以同时或连续沉积。

可以使用一种或多种含有催化材料和/或助催化剂的溶液按照同时或连续沉积的公知程序进行催化材料对载体的浸渍。在银催化剂的情况下,对于浸渍之后的同时沉积,对浸渍改性载体进行热或化学处理以便将银化合物还原成银金属并将助催化剂沉积在催化剂表面上。

对于连续沉积,首先用催化材料或助催化剂(取决于所用次序)浸渍改性载体,然后如上所述进行热或化学处理。然后进行至少一次二次浸渍和相应的热或化学处理以制造含有银和助催化剂的最终催化剂。

在每次用催化材料和/或助催化剂浸渍改性氧化铝载体之后,将

浸渍载体与残余的未吸收溶液分离。这可以如下方便地实现：排干过量的浸渍介质，或者使用分离技术，例如过滤或离心分离。然后通常热处理（例如焙烧）浸渍载体以实现催化材料，例如银金属化合物，（在多数情况下是配合物）的分解并还原成金属形式以及助催化剂的沉积。这种焙烧可以在大约 100℃至大约 900℃，优选大约 200℃至大约 700℃的温度下进行足够的时间直至将几乎所有的盐例如银盐都转化成金属例如银金属。尽管在该工艺中建议使用大范围的加热期来热处理浸渍载体（例如，美国专利 3,563,914 建议加热 300 秒以下以干燥，但是不要焙烧至将催化材料还原；美国专利 3,702,259 公开了在 100℃至 375℃加热 2 至 8 小时以还原催化剂中的银盐；美国专利 3,962,136 提出对于相同温度范围加热 1/2 至 8 小时），唯一重要的是将还原时间与温度相联系使得基本完成还原反应，例如银盐几乎完全还原成金属。为此合意地使用连续或逐步加热程序。优选将催化材料连续焙烧较短时间，例如不超过 1/2 小时，并且这样可有效地制造本发明的催化剂。当进行一次以上焙烧时，每次焙烧中的焙烧条件不必相同。

热处理可以在空气中进行，或者可以使用二氧化碳、蒸汽、氮气或其它气氛。用于进行这种热处理的设备可以使用这些气体的静态气氛或流动气氛以实现还原，但流动气氛优选得多。

有时合意的是，避免使用强酸或碱溶液，它们会侵蚀改性载体并沉积可能会对催化剂性能产生负面影响的杂质。与该专利同样描述的高焙烧温度、短停留时间程序结合的英国专利 2,043,481（其完全经此引用并入本文）的优选浸渍程序尤为有利于将这种催化剂污染减至最小。与高纯度载体结合使用的助催化剂盐可以使人使用较低的温度和短停留时间。

溶剂和/或配合剂、催化材料、热处理条件和改性氧化铝载体的特定选择可以在不同程度上影响载体上所得银粒子的颗粒大小范围。

在用银浸渍 α -氧化铝载体的合适方法的具体例子中，将所需量的配合剂，例如乙二胺（优选高纯级），与蒸馏水混合。然后，在环境温度（大约 23℃）下向溶液中缓慢加入二水合草酸（试剂级），同时

连续搅拌。在添加草酸的过程中，由于反应放热，溶液温度通常升至大约 40℃。然后将氧化银粉末（Metz Corporation）加入二胺-草酸盐-水溶液中，同时将溶液温度保持在大约 40℃以下。最后，添加单乙醇胺、碱金属盐水溶液和蒸馏水完成溶液。所得溶液的比重通常为大约 1.3 至 1.4 克/毫升。

在合适方法的另一例子中，将银盐例如碳酸银、草酸银、乙酸银、丙酸银、乳酸银、柠檬酸银或新癸酸银和配合剂例如三乙醇胺、乙二胺、氨基乙醇胺、或丙二胺溶解以制备水溶液，用该水溶液浸渍载体，将浸渍载体干燥，然后在一个或多个步骤中或连续温度变化或程序中热处理干燥载体以使金属银以微粒形式沉积在载体内表面和外表面上。如果使用硝酸银作为银盐，如果使用胺，必须小心确保硝酸银的存在量足够低以避免与这种胺结合时的爆炸。除非另行说明，本说明书中的同族元素符号与按照 IUPAC 1988 标志法（IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry (IUPAC 无机化学命名法) 1960, Blackwell Publ. London）的元素周期表中的定义相同。此处，例如，族 IV、V、VIII、XIV 和 XV 分别对应于 Deming 标志法（Chemical Rubber Company 的 Handbook of Chemistry & Physics（化学&物理手册），48 版）的族 IVb、Vb、IIIa、IVa 和 Va，和 IUPAC 1970 标志法（Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第二版，卷 8，页 94）的族 IVa、Va、IIIb、IVb 和 Vb。

本领域中已知多种可与特定催化材料和反应联用的助催化剂。按照本发明，特别优选的助催化剂是铯（例如，铯酸盐离子）。当使用铯助催化剂时，铯的量优选为大约 10 至大约 10,000ppm，更优选大约 100 至大约 1,000ppm（例如对于含有 1-2%硅酸钠改性剂的改性氧化铝载体，铯的合适量是大约 350ppm）。更优选地，在许多情况下，除铯之外还提供铷助催化剂，以及任选进一步包括硫酸铷和/或铊。其它合适的助催化剂包括其它碱金属，例如锂、钠、钾和铷，和碱土金属，例如钡。合适助催化剂的其它例子包括卤化物，例如氟化物和氯化物，和美国专利 5,504,053（其完全经此引用并入本文）中公开的元素周期表的族 III-VII 和 XIII-XVII 中除氧外原子序数为 5 至 83

的元素的含氧阴离子（例如，氮、硫、锰、钽、钼、钨和铼的一种或多种含氧阴离子）。此外，在美国专利 4,908,343 和 5,057,481 中以及美国专利 4,908,343 和 5,057,481 中描述的“现有技术”中公开了更合适的助催化剂，其完全经此引用并入本文。

为了易于理解，助催化剂通常以阳离子助催化剂，例如碱金属和碱土金属，和阴离子助催化剂的形式进行描述。碱金属氧化物或 MoO_3 之类的化合物，尽管不是离子型的，但可以在催化剂制备或使用过程中转化成离子化合物。无论是否发生这种转化，它们在此处有时被称作阳离子或阴离子类，例如碱金属或钼酸盐。

当催化剂含有铼助催化剂时，可以以各种形式提供铼组分，例如作为金属、作为共价化合物、作为阳离子或作为阴离子。铼化合物的例子包括卤化铼、氧卤化铼、铼酸盐、高铼酸盐、铼氧化物和铼的酸。此外，类似地，可以适当地使用碱金属高铼酸盐、碱土金属高铼酸盐、高铼酸银、其它高铼酸盐和七氧化二铼。七氧化二铼 Re_2O_7 ，当溶于水时，水解成高铼酸 HReO_4 或高铼酸氢。由此，对于本说明书，七氧化二铼被看成高铼酸盐，也就是 ReO_4^- 。例如钼和钨的其它金属可以表现出类似的化学性质。

至于上述含氧阴离子助催化剂，美国专利 4,908,343 公开了使用至少一种铯盐与一种或多种碱金属和碱土金属盐的混合物作为助催化剂的催化剂。在美国专利 4,908,343 中，铯盐的阴离子包括含氧阴离子，优选原子序数为至少 15 至 83 并选自元素周期表（Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio, 在 CRC Handbook of Chemistry and Physics 中发布，46 版，在封底内）的族 3b 至 7b（包括 3b 和 7b 在内）的除氧外的元素的多价含氧阴离子。在美国专利 4,908,343 中，存在的碱金属和/或碱土金属盐包括至少一种原子序数为 9 至 53（包括 9 和 53 在内）的卤化物，和原子序数为 (i) 7 或 (ii) 15 至 83（包括 15 和 83 在内）的除氧外的元素的含氧阴离子，该氧以外的元素选自元素周期表的族 3a 至 7a（包括 3a 和 7a 在内）和 3b 至 7b（包括 3b 和 7b 在内）。通常，催化剂含有至少一种与族 3b 至 7b 的元素的含氧阴离子不同的阴离子。

在美国专利 5,057,481 中,公开了作为助催化剂的铯盐混合物,其中至少一种是其阴离子为含氧阴离子的铯盐,该含氧阴离子优选为原子序数为 21 至 75 并选自元素周期表 (Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio,在 CRC Handbook of Chemistry and Physics 中发布,46 版,在封底内) 的族 3b 至 7b (包括 3b 和 7b 在内) 的元素的多价含氧阴离子。铯的其它阴离子可以是卤化物,和/或原子序数为 (i) 7 或 (ii) 15 至 83 并选自元素周期表的族 3b 至 7b (包括 3b 和 7b 在内) 和 3a 至 7a (包括 3a 和 7a 在内) 的除氧外的元素的含氧阴离子。通常,该催化剂含有至少一种与族 3b 至 7b 的元素的含氧阴离子不同的阴离子。该催化剂可以含有其它碱金属和碱土金属组分,它们可以以氧化物、氢氧化物和/或盐的形式提供。由于通常使用含铯组分和其它碱金属和碱土金属组分作为溶剂中的增溶组分,会发生电荷饱和部分的混合。因此,使用硫酸铯和钼酸钾制成的催化剂还含有钼酸铯和硫酸钾。

在美国专利 4,908,343 中公开的适合作为催化剂中的碱金属和碱土金属的相反离子的含氧阴离子的类型,或在美国专利 5,057,481 中公开的适合作为催化剂中的铯的相反离子的阴离子类型包括,例如,硫酸根 SO_4^{2-} 、磷酸根,例如 PO_4^{3-} 、锰酸根,例如 MnO_4^{2-} 、钛酸根,例如 TiO_3^{2-} 、钽酸根,例如 $\text{Ta}_2\text{O}_6^{2-}$ 、钼酸根,例如 MoO_4^{2-} 、钒酸根,例如 $\text{V}_2\text{O}_4^{2-}$ 、铬酸根,例如 CrO_4^{2-} 、锆酸根,例如 ZrO_3^{2-} 、多磷酸根、硝酸根、氯酸根、溴酸根、钨酸根、硫代硫酸根、铈酸根或类似离子。卤化物离子包括氟化物、氯化物、溴化物和碘化物。公认的是,许多阴离子具有配合物化学性并可以以一种或多种形式存在,例如,锰酸根 (MnO_4^{2-}) 和高锰酸根 (MnO_4^{-1}); 原钒酸根和偏钒酸根; 和各种钼酸根含氧阴离子,例如 MoO_4^{2-} 、 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 和 $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ 。尽管在用于浸渍载体的溶液中使用含氧阴离子、或含氧阴离子前体,但在催化剂制备条件过程中和/或在使用过程中最初存在的特定含氧阴离子或前体可能转化成另一形式,其可以是盐或甚至氧化物,例如与催化剂中存在的其它金属的混合氧化物,中的阴离子。在许多情况下,分析技术不足以精确鉴定存在的物类,而且含氧阴离子的特征不能被认

为限制了使用过程中催化剂中最终存在的物类（相反，提出含氧阴离子是为如何制造催化剂提供指导）。

特别优选的阴离子助催化剂包括硫酸根和铈、钼和/或钨的含氧阴离子。可适当使用的硫的阴离子例子包括硫酸根、亚硫酸根、亚硫酸氢根、硫酸氢根、磺酸根、过硫酸根、硫代硫酸根、连二硫酸根、连二亚硫酸根、卤代硫酸根例如氟代硫酸根等等。优选使用的化合物是硫酸铵和碱金属硫酸盐。可适当使用的钼和钨的阴离子的例子包括钼酸根、钼酸氢根（dimolybdate）、仲钼酸根、其它异-和杂多钼酸根，等等；和钨酸根、仲钨酸根、偏钨酸根、其它异-和杂-多钨酸根，等等。优选的是硫酸根、钼酸根和钨酸根。

本发明中可用的另一类助催化剂包括锰组分。在许多情况下，锰组分可以提高催化剂的活性、效率和/或稳定性。对提供提高的活性、效率和/或稳定性的确切锰物类的识别并不总是确定的，其可以是在催化剂制备过程中或在催化剂使用过程中加入或生成的组分。锰组分可以选自乙酸锰、硫酸锰铵、柠檬酸锰、连二硫酸锰、草酸锰、硝酸锰、硫酸锰、高锰酸根离子、锰酸根离子，和类似物。这些锰组分优选与配合剂例如四乙酸乙二胺（EDTA）共存，其优选在接下来的煅烧过程中烧尽。

助催化剂的适宜量可以在各种特定助催化剂中在领域技术人员已知的很大范围内变动。

按照特定的用催化材料和助催化剂浸渍载体的方法，进行初次浸渍以便用催化元素或化合物浸渍载体，然后进行二次浸渍，其中用催化材料（元素和/或化合物）和一种或多种助催化剂同时浸渍载体。例如，进行这两次浸渍的适宜顺序包括：（1）使含有 15-45 重量%银，优选 25-30 重量%银的溶液真空浸入载体中 1-20 分钟，该溶液的制备如下——（a）将乙二胺（高纯级）与蒸馏水混合，（b）在环境条件下将二水合草酸（试剂级）缓慢加入乙二胺水溶液中，此时发生放热反应且溶液温度升至大约 40℃，（c）缓慢添加氧化银，和（d）添加单乙醇胺（无 Fe 和 Cl）；然后（2）排干过量的浸渍溶液；然后（3）任选用与上述银浸渍溶液相同但不含氧化银或单乙醇胺的溶液，也就

是乙二胺、水和草酸的溶液，漂洗浸有银的载体，以便降低在焙烧时有时会产生催化剂外表面上的大（夹杂）银粒子量；（4）通过浸渍管的出口活栓排出过量的漂洗液大约 2 至 10 分钟，优选大约 5 分钟；然后（5）在热空气中使用带式焙烧炉在大约 400 至 600℃，优选大约 500℃焙烧浸有银的载体大约 1 至 10 分钟，优选大约 2.5 分钟，空气流为大约 40 至 90SCFH/英寸²，优选大约 66SCFH/英寸²；然后（6）用含有银和助催化剂的第二浸渍溶液浸渍浸有银的载体 1-20 分钟，第二浸渍溶液的制备如下——（a）将乙二胺（高纯级）与蒸馏水混合，（b）在环境条件下将二水合草酸（试剂级）缓慢加入乙二胺水溶液中，此时发生放热反应且溶液温度升至大约 40℃，（c）缓慢添加氧化银，（d）添加单乙醇胺（无 Fe 和 Cl）；（e）添加一种或多种助催化剂和(NH₄)₂H₂（EDTA）；（7）然后排干过量浸渍溶液；然后（8）任选用与上述第二浸渍溶液相同但不含氧化银的溶液，也就是乙二胺、单乙醇胺、任选的助催化剂、任选的(NH₄)₂H₂（EDTA）、水和草酸的溶液，漂洗浸有银和助催化剂的载体；（9）通过浸渍管的出口活栓排出过量的漂洗液大约 2 至 10 分钟，优选大约 5 分钟；然后（10）在热空气中使用带式焙烧炉在大约 400 至 600℃，优选大约 500℃焙烧浸有银和助催化剂的载体大约 1 至 10 分钟，优选大约 2.5 分钟，空气流为 40 至 90 SCFH/英寸²，优选 66 SCFH/英寸²。

如上所述，本发明的载体特别适用于通过相应亚烷基特别是乙烯与分子氧和/或一种或多种其它含氧化合物的汽相环氧化来制备环氧烷。进行环氧化反应的反应条件是公知的，而且在现有技术中进行了详尽的描述。这适用于下述反应条件，例如温度、压力、停留时间、反应剂浓度、气相稀释剂（例如氮气、甲烷和 CO₂）、气相抑制剂（例如氯乙烷、氯乙烯和二氯化乙烯）、添加剂和/或其它气体助催化剂（例如，Law 等在美国专利 2,279,469 和 2,279,470 中公开的那些，例如氮氧化物和生成氮氧化物的化合物），氧化还原半反应对的一种或多种提高效率的气态成员（member）（参看美国专利 5,504,053，其完全经此引用并入本文）或类似物。乙烯环氧化是剧烈的放热反应，并且乙烯燃烧生成 CO₂ 和 H₂O 的反应热是环氧乙烷形成反应的 12 倍。迅速

有效地去除来自催化剂和气相的反应热是非常重要的，因为如果不这样的话，就会促使环氧乙烷进一步氧化，从而导致选择性降低。

本发明使用的催化剂的助催化剂也可以是包含氧化还原半反应对的成员（member）的至少一种提高效率的盐的类型，其在存在能够在反应条件下形成氧化还原半反应对的提高效率的气态成员（member）的气体组分的情况下用于环氧化过程。术语“氧化还原半反应”此处是指与在标准还原或氧化电位（也称作标准或单电极电位）的表中列出的反应式中找到的那些反应类似的半反应，具有在例如“Handbook of Chemistry（化学手册）”，N.A. Lange, Editor, McGraw-Hill Book Company, Inc., 页 1213-1218（1961）或“CRC Handbook of Chemistry and Physics（CRC 化学和物理手册）”，65 版，CRC Press, Inc., Boca Raton, Fla., 页 D155-162（1984）中找到的类型。术语“氧化还原半反应对”是指在这种半反应式中进行氧化或还原的原子对、分子对或离子对或它们的混合物。“氧化还原半反应对”之类的术语在此包括提供所需的性能增强的那类物质中的成员，而不是发生该化学作用的机制。优选地，这些化合物，作为半反应对的成员（member）的盐与催化剂联用时，是阴离子为含氧阴离子，优选多价原子的含氧阴离子，的盐；也就是说，与氧键接的阴离子的原子键接到异类原子上时能够存在不同的价态。此处所用的术语“盐”并不意味着该盐的阴离子和阳离子组分在固体催化剂中相连或键接，而只是意味着在反应条件下这两种组分都以一定的形式存在于催化剂中。钾是优选的阳离子，也可以使用钠、铷和铯，而且优选的阴离子是硝酸根、亚硝酸根和能够在环氧化条件下进行置换或其它化学反应并形成硝酸根阴离子的其它阴离子。优选的盐包括 KNO_3 和 KNO_2 ，其中 KNO_3 最优选。

氧化还原半反应对的成员（member）的盐以足以提高环氧化反应效率的量加入催化剂中。精确的量取决于如下变量：例如所用氧化还原半反应的提高效率的气态成员（member）及其浓度，气相中的其它组分的浓度、催化剂中的银含量、载体的表面积、工艺条件，例如空速和温度，和载体形态。或者，还可以加入合适的前体化合物，

从而在环氧化条件下,尤其是通过与一种或多种气相反应组分反应以在催化剂中形成所需量的氧化还原半反应的成员(member)的盐。然而,通常加入的提高效率的盐或其前体的适宜浓度范围,以阳离子计算,为催化剂总重量的大约 0.01 至大约 5 重量%,优选大约 0.02 至大约 3 重量%。最优选盐的加入量为大约 0.03 至大约 2 重量%。

氧化还原半反应的优选的提高效率的气态成员(member),是含有能够以两种以上的价态存在的元素,优选氮和另一优选为氧的元素,的化合物。能够在反应条件下制造氧化还原半反应的成员(member)的气体组分通常是含氮气体,例如氧化一氮、氧化氮和/或四氧化二氮、肼、羟胺或氨、含有 1-4 个碳原子的硝基烷(例如硝基甲烷)、硝基芳族化合物(尤其是硝基苯)、和 N-硝基化合物、腈(例如乙腈)。这些催化剂中使用的含氮的气体助催化剂的量是足以提高催化剂性能的量,例如提高催化剂活性,特别是催化剂效率。含氮的气体助催化剂的浓度是通过下列因素确定的:所用氧化还原半反应的成员(member)的特定提高效率的盐及其浓度、特定的进行氧化的烯烃、和包括入口反应气体中的二氧化碳量在内的其它因素。例如,美国专利 5504053 公开了当含氮的气体助催化剂是 NO(氧化一氮)时,合适的浓度按体积计是气流的大约 0.1 至大约 100ppm。

尽管在某些情况下优选在反应体系中使用相同半反应的成员(member),也就是,与催化剂联用的提高效率的盐助催化剂和进气流中的气体助催化剂成员,例如,优选的是硝酸钾和氧化一氮的组合,但这并非在所有情况下都是获得令人满意的结果所必须的。也可以在相同体系中使用其它组合形式,例如 $\text{KNO}_2/\text{N}_2\text{O}_3$ 、 KNO_3/NO_2 、 $\text{KNO}_3/\text{N}_2\text{O}_4$ 、 KNO_2/NO 、 KNO_2/NO_2 。在某些情况下,盐和气体成员可以在代表总反应中的一系列半反应式中的第一个和最后一个反应的不同半反应中找到。

无论如何,以助催化量(promoting amount)提供固体和/或气体助催化剂。此处所用的术语催化剂某一组分的“助催化量”是指与不含所述组分的催化剂相比,有效提高催化剂的一种或多种催化性能的该组分的量。催化性能的例子尤其包括,操作性(抗失控性)、选择

性、活性、转化率、稳定性和收率。本领域技术人员可以理解的是，可以通过“助催化量”增强一种或多种催化性能，同时其它催化性能可以得到或未得到增强或甚至降低。进一步理解的是，可以在不同操作条件下增强不同的催化性能。例如，在一组操作条件下具有增强的选择性的催化剂可以在另一组不同的条件下运作，此时改进表现在活性而非选择性方面，并且环氧乙烷工厂的操作人员可以有意改变操作条件以利用（甚至在以损害其它催化性质为代价的情况下）某些催化性质来使综合考虑进料成本、能源成本、副产物去除成本和类似因素时的收益最大化。

助催化剂提供的助催化作用受到许多变量的影响，例如，反应条件、催化剂制备技术、载体的表面积和孔结构和表面化学性质、催化剂中存在的银和其它助催化剂的浓度、和催化剂中其它阳离子和阴离子的存在。其它活化剂、稳定剂、助催化剂、增强剂或其它催化剂改进剂的存在也会影响助催化作用。

本领域技术人员容易确定，循环利用未反应的进料或使用单程系统或使用连续设置的反应器进行连续反应来提高乙烯转化率的合意性。通常由工艺经济性来决定所选的特定操作模式。

本发明可用于在任何合适反应器中的环氧化反应，例如固定床反应器和流化床反应器，许多这样的反应器都是本领域技术人员公知的并且不需要在本文中详细描述。

可以例如在大约 200℃至大约 300℃的温度和根据所需质量速度和生产率在大约 5 大气压至大约 30 大气压之间不等的压力下，将含有乙烯和氧的进料流连续加入含催化剂的反应器中，由此进行乙烯向环氧乙烷的转化。在大型反应器中的停留时间通常约为 0.1-5 秒。可以通过含氧流向该反应供应氧，例如空气或商业氧，或富氧空气）。使用常规方法从反应产物中分离并回收制成的环氧乙烷。

此处公开的催化剂可以在本领域技术人员公知的差别很大的工艺条件下引用。然而，为了确定标准的条件组，在这些条件下可以比较使用特定催化剂获得的活性、效率、稳定性和其它因素，本文称作“标准乙烯环氧化工艺条件”的标准工艺条件组如下：

乙烯环氧化工艺条件

使用具有内部气体循环的标准逆向混合高压釜（back-mixed autoclave）或单程管式反应器进行催化剂测试。根据所用工艺条件，可以改变乙烯、氧和气相改性剂/助催化剂进料浓度。使用两种情况进行阐述：空气工艺条件，其模拟商业空气型环氧乙烷工艺中使用的典型条件，在此使用空气提供分子氧；和氧工艺条件，其模拟商业氧气型环氧乙烷工艺中的典型条件，在此加入纯氧作为氧源。每种情况提供了不同的效率，但是，对于几乎所有情况，规则是用空气作为氧气进料时，使用较少量的氧和乙烯，它们会产生比使用纯氧作氧源时低大约 2 至 5 个百分点的环氧乙烷效率。使用 Chemical Engineering Progress（化学工程进展）卷 70，No.5，页 78-84，1984 中 J.M. Berty 的名为“Reactor for Vapor Phase-Catalytic Studies（用于汽相催化研究的反应器）”的论文的图 2 中描述的公知的逆向混合的底部搅拌“Magnetdrive”高压釜作为反应器之一。入口条件包括下列：

表 1: 乙烯环氧化工艺条件

组分	氧工艺条件-I 摩尔%	氧工艺条件-II 摩尔%	氧工艺条件-III 摩尔%	空气工艺条件-I 摩尔%	空气工艺条件-II 摩尔%	空气工艺条件-III 摩尔%
乙烯	30.0	30.0	30.0	10.0	11.0	11.0
氧	8.0	8.0	8.0	6.0	7.0	7.0
乙烷	0.5	0.5	0.5	0.25	0.24	0.07
二氧化碳	3.0	3.0	0.0	6.0	5.5	5.5
氮	气体余额	气体余额	气体余额	气体余额	气体余额	气体余额
每百万份氯乙 烷的份数	对效率而言最佳 的份数	对效率而言最佳的 份数	对效率而言最佳的 份数	3.5ppm	3.5ppm	2.5ppm
每百万份氧化 一氮的份数	无	无	对效率而言最佳的 份数	无	无	无
反应器类型	CSTR	CSTR	CSTR	管式	CSTR	CSTR
催化剂的量	80cc	40cc	40cc	0.5 克	80cc	80cc
总出口流速	22.6 SCFH	11.3 SCFH	11.3 SCFH	180 cc/分钟	22.6 SCFH	22.6 SCFH

使压力保持恒定大约 200-275psig，并使总出口流保持在大约 11.3 SCFH 或 22.6SCFH。SCFH 是指在标准温度和压力（也就是 0°C 和一个大气压）下每小时的立方英尺。调节氯乙烷浓度以保持最大效率。通常获得作为描述催化性能的响应的温度（°C）和催化剂效率。乙烯环氧化工艺条件中的高压釜使用的催化剂测试程序包括：在逆向混合高压釜中加入 40 或 80 立方厘米催化剂，并注明催化剂重量。将逆向混合高压釜在 10 或 20SCFH 的氮气流中加热至大约反应温度，同时鼓风机在 1500rpm 下运作。然后中断氮气流，并将上述进料流加入反应器中。将总气体出口流调节至 11.3 或 22.6SCFH。在接下来的几个小时内调节温度以提供所需的出口环氧乙烷。可通过调节氯乙烷获得最佳的效率。监测出口环氧化物浓度以确保催化剂达到其最高的稳态性能。定期调整氯乙烷，由此获得催化剂催化成环氧乙烷的效率和去活速率（温度上升和/或效率损耗）。

乙烯环氧化工艺条件中的管式反应器使用的催化剂试验程序如下：用研钵和研杵压碎大约 5 克催化剂，然后筛分至 30/50 U.S. 标准目。从该筛分材料中，取 0.5 克加入由 0.25 英寸外径的不锈钢（壁厚 0.035 英寸）制成的微型反应器。使用玻璃棉将催化剂固定就位。将反应器管安装到加热的黄铜块上，其对面放置一个热电偶。将该黄铜块装在绝缘盒中。使进料气在 200 psig 的压力下通过加热的催化剂。在标准压力和室温下调节并记录反应器流。

按照上述程序，记录催化剂效率的单次测试结果的标准偏差为大约 0.5%效率单位。按照上述程序，记录催化剂活性的单次测试结果的标准偏差为大约 2°C。当然，标准偏差取决于设备质量和用于进行测试的技术的精确性，并因此会变化。此处所述的测试结果被认为在上述这些标准偏差之内。

在确定活性和效率时，工艺和催化剂应当在稳定状态条件下。当稳定状态条件达到时，它们通常可被迅速确定。

表 II 中详细描述了载体原材料的性质和它们的改性细节。表 III 列出了一些改性载体的洗涤细节。表 IV 列出在载体上的催化剂制备的详情，包括催化剂组成。

改性载体制备

用碱金属硅酸盐溶液（参看表 II）真空浸渍一定量的 α -氧化铝。将碱金属硅酸盐溶液加入玻璃或不锈钢容器中，该容器配有适合在真空下浸渍载体用的活栓。合适的含有浸渍溶液的分液漏斗穿过橡皮塞插入浸渍容器顶部。将含有载体的浸渍容器抽空至大约 1 至 2 英寸的水银柱压力（绝对的）达 10 至 30 分钟，此后打开分液漏斗与浸渍容器之间的活栓，由此使浸渍溶液缓慢加入载体中。当所有溶液都进入浸渍容器（大约 15 秒）后，释放真空并使压力回到大气压。溶液添加完成后，载体仍然在环境条件下在浸渍溶液中浸 10 至 30 分钟，然后用 10 至 30 分钟排出过量溶液。

将浸渍载体以单层形式放在不锈钢网盘上，然后将其放入干燥箱，由此将浸渍载体干燥。使用升温程序缓慢干燥浸渍载体（参看表 II）。干燥之后，使干燥箱停止工作，打开门，开始快速冷却，或者在某些情况下，使样品放置过夜冷却。或者，使用控制湿度的炉在相当条件下干燥浸渍载体（参看表 II）。

然后将浸渍和干燥的载体在置于高温电炉中的一个或多个陶瓷盘上煅烧，并进行热处理（表 II 中给出）。温度缓慢上升至最大煅烧温度，并在此保持 2 至 4 小时。在完成温度安排后，关闭电炉。在某些情况下，打开门，开始快速冷却。将所得载体称重，并计算碱金属硅酸盐的负载量（结果列在表 II 中）。或者，使用大型设备制造更大量的载体，并用相当的温度程序在烧气的隧道窑中煅烧载体。

改性载体洗涤

使用若干方法洗涤改性载体。首先，将所得载体分成两半并置于两个 40cc 索格利特萃取器中，使得不超过萃取器的填充极限（参看表 III）。将每一萃取器顶部与具有用 Teflon 带包裹的毛玻璃接头的末端开口式水冷凝器相连。然后用位于所得接点的三齿夹钳支承萃取器和冷凝器。接下来，将 110 毫升去离子蒸馏水加入两个配衡圆底烧瓶中，这些烧瓶随后与具有也用 Teflon 带包裹的毛玻璃接头的萃取器的底部相连，接下来，用从冷凝器底部流入并从顶部流出的缓慢稳定水流填充并清洗冷凝器。然后将装配好的萃取器下降直至圆底烧瓶位于合适

的加热罩中。然后将烧瓶敞开的上部和萃取器靠下的 2/3 都用铝箔包裹。接下来，调节加热罩上的热量，直至水开始沸腾，然后保持以便从冷凝器顶端提供稳定的 5 秒滴注。洗涤周期，即萃取器内部的水位超过填充容积极限（其随后激活虹吸过程以通过虹吸管将水从萃取器中排空）所需的时间，大约每 15 分钟完成一次或 1 小时完成 4 次。在经过 12 小时或大约 48 次洗涤周期后，关闭电源并将装置从加热罩上取下，从而去除热量。然后在圆底烧瓶内部的水停止沸腾后，切断流入冷凝器中的水。

收集烧瓶及其内容物并称重。然后将萃取器与冷凝器分离，并取出湿载体并称重。接下来，将湿载体转移到两个 4×22×1 厘米不锈钢丝网盘上并在 110℃ 烘干大约 3 小时。干燥之后，将所得洗涤和干燥过的载体称重，并计算载体质量变化（列在表 III 中）。

在第二次洗涤处理中，将 250 克蒸馏水、259 克乙二胺、259 克二水合草酸、95 克单乙醇胺和额外的 423 克蒸馏水混合制备溶液，用该溶液真空浸渍煅烧改性载体。在真空下（1-2 英寸绝对水银柱压力）按照与改性载体制备中给出的方式相同的方式用溶液浸渍载体。沥干之后，在空气中焙烧载体。将其以单层形式铺在两个不锈钢丝网盘上，然后将其放在不锈钢网带上并输送通过 2"×2" 正方形加热区达 2.5 分钟。使热空气以 266 标准立方英尺/小时（SCFH）的速度向上穿过不锈钢网带和载体粒子周围，由此将加热区保持在 500℃。在加热区焙烧后，将洗涤过的载体在开放空气中冷却至室温。在第三次洗涤处理中，用蒸馏的室温水真空浸渍改性载体。将浸有水的载体分 1-2 层置于陶瓷盘上并在设定在 9 英寸绝对水银柱压力下的真空炉中干燥 4 小时。每次都使用新的水溶液将整个过程再重复两次。

表 II：载体后处理

载体	A	B	C	D	E	F	G
起始载体	AA	AA	AA	AA	AA	BB	BB
孔体积, 立方厘米/克	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.67	0.67
堆积密度, 克/立方厘米	0.518	0.518	0.518	0.518	0.518	0.557	0.557
表面积, 平方米/克	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	0.86	0.86
重量, 克	77.70		155.64	90.84	41.37	2745	100.01
浸渍溶液							
碱金属硅酸盐溶液	14% NaOH+ 27%SiO ₂	无	14% NaOH+ 27%SiO ₂	11% K ₂ O+ 24%SiO ₂	11% K ₂ O+ 24%SiO ₂	14% NaOH+ 27%SiO ₂	14% NaOH+ 27%SiO ₂
溶液重量, 克	5.13		10.26	3.49	0.80	187.5	7.5
加入的水, 克	145.79		289.76	171.51	79.21	5000	200.0
干燥							
最高温度, °C	250		150	90	90	120	150
时间, 小时	0.5		0.7	0.9	0.9	1.9	0.7
煅烧							
最高温度, °C	1200		1200	1200	1200	1400	1400
时间, 小时	2		2	2	2	4 隧道窑	4
改性载体, 克	78.45		157.03	91.28	41.45		100.21
总沉积量, 克	0.75		1.39	0.44	0.08		0.20
沉积的质量 %	0.953		0.883	0.478	0.19		0.20
表面积, 平方米/克	1.08		1.04	1.25	1.25	0.74	0.74
洗涤?	否	否	是	是	是	否	是

表 II：载体后处理（续）

载体	H	I	J	K	L	M	N
起始载体	CC	BB	BB	DD	EE	EE	EE
孔体积，立方厘米/克	0.65 -0.67	0.67	0.67	0.60	0.68	0.68	0.68
堆积密度，克/立方厘米	0.549- 0.559	0.557	0.557		0.605	0.605	0.605
表面积，平方米/克	0.97- 1.04	0.86	0.86	0.82	1.12	1.12	1.12
重量，克		111.74	111.63		98.28	98.33	64.30
浸渍溶液							
碱金属硅酸盐溶液	无	14% NaOH+ 27%SiO ₂	14% NaOH+ 27%SiO ₂	14% NaOH+ 27%SiO ₂	14% NaOH+ 27%SiO ₂	14% NaOH+ 27%SiO ₂	无
溶液重量，克		7.37	7.36		7.89	25.58	
加入的水，克		192.65	192.66		210.00	209.99	
干燥							
最高温度，℃		150	150	150	120	120	
时间，小时		0.7	0.7	4 (控制湿度)	1.9	1.9	
煅烧							
最高温度，℃		1400	1400	1400	1400	1400	
时间，小时		4	4	4	4	4	
改性载体，克		112.31	112.14		98.93	100.38	
总沉积量，克		0.57	0.51		0.65	2.05	
沉积的质量%		0.51	0.45	0.5(目标)	0.66	2.04	
表面积，平方米/克					0.91	0.79	
洗涤？	否	否	是	是	否	否	否

表 III：后处理后的洗涤

载体	C	D	E	G	J	K
起始载体	AA	AA	AA	BB	BB	DD
孔体积， 立方厘米/克	0.72	0.72	0.72	0.67	0.67	0.60
堆积密度， 克/立方厘米	0.518	0.518	0.518	0.557	0.557	
表面积，平方米/克	1.13	1.13	1.13	0.86	0.86	0.82
洗涤						
改性载体重量，克	42.65	42.28	35.43	100.21	90.17	120.34
洗涤类型	索格利特	索格利特	索格利特	真空	真空	真空
洗涤溶剂	水	水	水	草酸胺	草酸胺	水
洗涤溶剂，克	110	110	110	228	228	248.19
洗涤时间，小时	12	12	12	0.25	0.25	0.25
干燥温度，℃	110	110	110	500	500	120
干燥时间，小时	3	3	3	2.5 分钟	2.5 分钟	4
干燥载体，克	42.35	42.04	35.33	101.07	90.98	120.34
载体质量变化，克	-0.30	-0.24	-0.10	0.86	0.81	0.00

催化剂制备

用典型地含有 30 重量%氧化银、18 重量%草酸、17 重量%乙二胺、6 重量%单乙醇胺和 27 重量%蒸馏水的第一浸渍银溶液真空浸渍所得载体（参看表 IV）。第一浸渍溶液通常如下制备（1）将 1.14 份乙二胺（高纯级）与 1.75 份蒸馏水混合；（2）将 1.16 份二水合草酸（试剂级）缓慢加入乙二胺水溶液中，使溶液温度不超过 40℃，（3）缓慢添加 1.98 份氧化银，和（4）添加 0.40 份单乙醇胺（无 Fe 和 Cl）。

将载体浸渍在尺寸合适的玻璃或不锈钢筒形容器中，该容器配有适合在真空下浸渍载体用的活栓。合适的用于容纳浸渍溶液的分液漏斗穿过橡皮塞插入浸渍容器顶部。将含有载体的浸渍容器抽空至大约 1 至 2” 绝对水银柱压力达 10 至 30 分钟，此后打开分液漏斗与浸渍容器之间的活栓，由此使浸渍溶液缓慢加入载体中。具体溶液组成列在表 IV 中。当所有溶液都进入浸渍容器（大约 15 秒）后，释放真空并使压力回到大气压。溶液添加完成后，载体仍然在环境条件下在浸渍溶液中浸 5 至 30 分钟，然后用 10 至 30 分钟排出过量溶液。

然后如下焙烧浸有银的载体以还原催化剂表面的银。将浸渍载体

以单层形式铺在不锈钢网盘上，然后将其放在不锈钢带（螺旋编织）上并输送通过 2"×2" 正方形加热区达 2.5 分钟，或对较大的带操作使用相当的条件。使热空气以 266 标准立方英尺/小时（SCFH）的速度向上穿过不锈钢带和催化剂粒子周围，由此将加热区保持在 500°C。在加热区焙烧后，将催化剂在开放空气中冷却至室温并称重（结果列在表 IV 中）。

接下来，用含有草酸银胺溶液和助催化剂的第二银浸渍溶液真空浸渍浸有银的载体。第二浸渍溶液由第一次浸渍排出的所有溶液加上新制的第一溶液等分试样构成，或者使用新制溶液。在搅拌的同时添加助催化剂（以水溶液或纯净形式）（以表 IV 所列的向上的数字顺序）。

与第一次浸渍类似地进行的第二次浸渍的浸渍、漂洗和焙烧步骤。

再次称重浸渍两次的载体，也就是最终催化剂，并根据第二次浸渍后载体的重量增加来计算银的重量百分比和助催化剂的浓度（结果列在表 IV 中）。然后将最终催化剂用于乙烯环氧化反应，其结果列在表 V、VI、VII 和 VIII 中。

表 IV：催化剂制备

催化剂号	1	2	3	4
第一次浸渍				
改性载体 ID	A	B	C	D
载体, 克	62.33	62.60	34.33	35.08
草酸银胺溶液, 克	180	174	100	102
溶液中 Ag 的重量, %	27.71	26.50	26.50	26.50
溶液密度, g/cc	1.50	1.45	1.45	1.45
1 st 银负载量, 克	17.41	19.06	9.67	8.41
银负载, %	21.8	23.3	22.0	19.3
第二次浸渍				
草酸银胺溶液, 克	180	173	100	102
助催化剂溶液 1	(NH ₄) ₂ EDTA 0.4g EDTA/g	(NH ₄) ₂ EDTA 0.4g EDTA/g	(NH ₄) ₂ EDTA 0.4g EDTA/g	(NH ₄) ₂ EDTA 0.4g EDTA/g
助催化剂溶液 1, g	0.3164	0.2855	0.1726	0.3600
助催化剂溶液 2	Mn(NO ₃) ₂ 0.1536g Mn/g	Mn(NO ₃) ₂ 0.1536g Mn/g	Mn(NO ₃) ₂ 0.1536g Mn/g	K ₂ MnEDTA 0.06g Mn 0.085g K/g
助催化剂溶液 2, g	0.0795	0.0703	0.0426	0.4582
助催化剂溶液 3	CsOH 0.4391g Cs/g	CsOH 0.4391g Cs/g	CsOH 0.4391g Cs/g	KNO ₃ 0.3867g K/g
助催化剂溶液 3, g	0.2403	0.2149	0.1310	0.5607
助催化剂溶液 4	Cs ₂ SO ₄ 0.0661g Cs/g	Cs ₂ SO ₄ 0.0661g Cs/g	Cs ₂ SO ₄ 0.0661g Cs/g	
助催化剂溶液 4, g	1.682	1.511	0.9137	
助催化剂溶液 5	NH ₄ ReO ₄ 0.6873g Re/g	NH ₄ ReO ₄ 0.6873g Re/g	NH ₄ ReO ₄ 0.6873g Re/g	
助催化剂溶液 5, g	0.1540	0.1387	0.0846	
2 nd 银负载量, 克	16.14	17.96	8.66	7.84
总银负载量, %	34.9	37.0	34.7	31.5
助催化剂 1, ppm	Cs,728	Cs,757	Cs,721	K, 1428
助催化剂 2, ppm	SO ₄ ,135	SO ₄ ,141	SO ₄ ,133	Mn, 153
助催化剂 3, ppm	Re,356	Re,372	Re,356	
助催化剂 4, ppm	Mn,41	Mn,42	Mn,40	

表 IV： 催化剂制备（续）

催化剂号	5	6	7	8	9
第一次浸渍					
改性载体 ID	E	F	G	H	I
载体, 克	30.20	120.20	75.00		100.22
草酸银胺溶液, 克	90	375	443		444
溶液中 Ag 的重量, %	26.50	25.13	25.13		26.80
溶液密度, g/cc	1.45	1.50	1.45		1.48
1 st 银负载量, 克	7.29	29.70	17.60		25.56
银负载, %	19.5	19.8	19.0		20.3
第二次浸渍					
草酸银胺溶液, 克	90	367	443		444
助催化剂溶液 1	(NH ₄) ₂ EDTA 0.4g EDTA/g	(NH ₄) ₂ EDTA 0.4g EDTA/g	(NH ₄) ₂ EDTA 0.4g EDTA/g	(NH ₄) ₂ EDTA	(NH ₄) ₂ EDTA 0.4g EDTA/g
助催化剂溶液 1, g	0.3145	1.0090	1.2785		1.2320
助催化剂溶液 2	K ₂ MnEDTA 0.06g Mn 0.085g K/g	Mn(NO ₃) ₂ 0.1536g Mn/g	Mn(NO ₃) ₂ 0.1536g Mn/g	Mn(NO ₃) ₂	Mn(NO ₃) ₂ 0.1536g Mn/g
助催化剂溶液 2, g	0.3981	0.2488	0.3173		0.3070
助催化剂溶液 3	KNO ₃ 0.3867g K/g	Cs ₂ SO ₄ 0.7346g Cs/g	Cs ₂ SO ₄ 0.7346g Cs/g	Cs ₂ SO ₄	Cs ₂ SO ₄ 0.7346g Cs/g
助催化剂溶液 3, g	0.4892	0.2148	0.2864		0.2759
助催化剂溶液 4		CsOH 0.068g Cs/g	CsOH 0.068g Cs/g	CsOH	CsOH 0.068g Cs/g
助催化剂溶液 4, g		0.7807	0.8470		0.1272
2 nd 银负载量, 克	6.69	29.15	17.80		24.11
总银负载量, %	31.5	32.9	32.0	32.7	33.1
助催化剂 1, ppm	K, 1410	Cs, 709	Cs, 368	Cs, 552	Cs, 348
助催化剂 2, ppm	Mn, 151	SO ₄ , 132	SO ₄ , 104	SO ₄ , 150	SO ₄ , 99
助催化剂 3, ppm		Mn, 39	Mn, 67	Mn, 94	Mn, 64

表 IV： 催化剂制备（续）

催化剂号	10	11	12	13	14
第一次浸渍					
改性载体 ID	J	K	L	M	N
载体, 克	71.90	66.70	82.79	67.57	64.56
草酸银胺溶液, 克	365	368	259	298	263
溶液中 Ag 的重 量, %	28.70	25.95	25.47	25.47	26.26
溶液密度, g/cc	1.46	1.47	1.48	1.48	1.48
1 st 银负载量, 克	26.62	17.41	17.35	13.38	16.24
银负载, %	27.0	20.7	17.3	16.5	20.1
第二次浸渍					
草酸银胺溶液, 克	365	367	259	298	263
助催化剂溶液 1	(NH ₄) ₂ EDTA 0.4g EDTA/g	(NH ₄) ₂ EDTA 0.4g EDTA/g	Cs ₂ SO ₄ 0.1005g Cs/g	Cs ₂ SO ₄ 0.1005g Cs/g	Cs ₂ SO ₄ 0.1005g Cs/g
助催化剂溶液 1, g	0.8574	0.9958	2.0478	2.4974	1.8948
助催化剂溶液 2	Mn(NO ₃) ₂ 0.1536g Mn/g	Mn(NO ₃) ₂ 0.1536g Mn/g	Na ₂ SO ₄ 0.0450g Na /g	Na ₂ SO ₄ 0.0450g Na /g	Na ₂ SO ₄ 0.0450g Na /g
助催化剂溶液 2, g	0.2122	0.2478	2.3342	2.8465	2.1598
助催化剂溶液 3	Cs ₂ SO ₄ 0.7346g Cs/g	Cs ₂ SO ₄ 0.7346g Cs/g			
助催化剂溶液 3, g	0.1916	0.2134			
助催化剂溶液 4	CsOH 0.068g Cs/g	CsOH 0.068g Cs/g			
助催化剂溶液 4, g	0.0874	0.7763			
2 nd 银负载量, 克	7.84	16.21	16.32	12.31	15.39
总银负载量, %	32.4	33.5	28.9	27.5	32.9
助催化剂 1, ppm	Cs, 276	Cs, 354	Cs, 436	Cs, 435	Cs, 440
助催化剂 2, ppm	SO ₄ , 78	SO ₄ , 96	Na, 223	Na, 222	Na, 225
助催化剂 3, ppm	Mn, 47	Mn, 64			

实施例 1-5

在实施例 1-5 中，在表 I 所示的条件下测试催化剂 1-5 以显示各种后处理载体改性对催化剂活性、效率和寿命的影响。对比催化剂 2 没有加碱金属硅酸盐或洗涤。

表 V：经过一定时间的催化性能

催化剂	1	2 对比	3	4	5
载体	A	B	C	D	E
工艺条件	氧-I	氧-II	氧-II	氧-III	氧-III
最初参数：	2ppm ECl; 8 天	2ppm ECl; 2 天	2ppm ECl; 4 天	6ppm ECl; 9ppmNO; 9 天	6ppm ECl; 9ppmNO; 10 天
最终参数：	2ppm ECl; 60 天	2ppm ECl; 26 天	2ppm ECl; 24 天	8ppm ECl; 10ppmNO; 18 天	6ppm ECl; 14ppmNO; 24 天
最初出口 EO (%)	1.85	1.59	1.51	2.00	2.00
最初温度 (°C)	240	240	240	251	258
最终出口 EO (%)	1.50	0.61	1.30	2.00	2.00
最终温度 (°C)	250	240	240	253	247
最初效率 (%)	81.5	84.4	85.5	84.3	81.3
最终效率 (%)	81.5	82.9	86.2	83.1	83.5
天数	52	24	20	9	14
EO(%) / 天	-0.007	-0.041	-0.011		
温度(°C) / 天				+0.133	-0.829
Eff.(%) / 天	+0.000	-0.063	+0.035	-0.133	+0.157

实施例 6

在表 I 给出的空气工艺条件-I 下在微型反应器中测试在用硅酸钠处理过但没有洗涤的载体上制备的半克催化剂 6。在恒定的 1.40 摩尔%的出口环氧乙烷产率下，催化剂 6 的最初选择性为 79.2%，但在每立方英尺催化剂（对所有丸粒进行测量）产生 20,000 磅 EO 之后，升至最大值 80.2%。最初温度为 258°C，但每立方英尺催化剂产生 5,000 磅 EO 时，温度降至 254°C。在最大效率下温度为 256°C。在产生 25,000 磅

EO 后，将乙烷进料降至 0，并将氯乙烷降至 1.2ppm。在这些条件下，当每立方英尺催化剂产生的 EO 从 25,000 升至 45,000 磅时，效率从 80.2 降至 79.9%，温度从 263℃ 升至 264℃。

实施例 7-8

在洗涤过的改性载体 G 上制备催化剂 7。与催化剂 7 类似地制备对比催化剂 8，只是载体没有用硅酸钠改性。表 VI 概括了在表 I 所列的空气工艺条件-II 下制造 1.4%出口 EO 的性能。

表 VI：经过一定时间的催化剂性能

	效率%			温度℃		
	5 Mlb EO/CF	25 Mlb EO/CF	45 Mlb EO/CF	5 Mlb EO/CF	25 Mlb EO/CF	45 Mlb EO/CF
催化剂 7	77.6	77.4	77.0	249	250	253
对比催化剂 8	79.5	77.8	75.0	241	254	263

实施例 9-11

表 VII 对比了在空气工艺条件-II 和 1.4 摩尔%的恒定出口环氧乙烷下催化剂 9-11 的最初性能。催化剂 9 没有经过洗涤处理，但是在此作为洗涤过的催化剂的对比。在操作 7 天后，或在每立方英尺催化剂产生大约 2,000 磅 EO 后，显示结果。

表 VII：洗涤效果

催化剂	载体	洗涤处理	效率% @ 1.4%出口 EO	温度℃ @ 1.4%出口 EO
9	I	无	74.5	265
10	J	胺/草酸盐/水； 500℃焙烧	77.5	255
11	K	三倍的水洗涤； 120℃干燥	76.7	244

实施例 12-14

表 VIII 对比了在空气工艺条件-III 和 1.4 摩尔%的出口 EO 下催化剂 12-14 的性能。对比催化剂 14 没有经过载体的硅酸钠改性。

表 VIII： 催化剂性能

催化剂	载体	天数	效率%	温度℃
12	L	8	78.20	253.0
		58	76.76	260.5
13	M	8	76.44	256.7
对比 14	N	8	73.73	267.1