

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07D301/10
B01J 23/50 B01J 23/66
B01J 27/055



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98803929. X

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 5 日 [11] 授权公告号 CN 1126750C

[22] 申请日 1998.4.7 [21] 申请号 98803929. X [30] 优先权 [32] 1997. 4. 14 [33] US [31] 08/837,116 [86] 国际申请 PCT/US98/06916 1998.4.7 [87] 国际公布 WO98/46584 英 1998.10.22 [85] 进入国家阶段日期 1999.10.13 [71] 专利权人 科学设计公司 地址 美国新泽西州 [72] 发明人 N·里兹卡勒 R·克雷恩 S·米尔尼 审查员 曾武宗	[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利 商标事务所 代理人 孙 爱
权利要求书 1 页 说明书 7 页	

[54] 发明名称 环氧乙烷催化剂
[57] 摘要

本发明提供一种用于乙烯氧化成环氧乙烷反应的银催化剂，含有由碱金属组分、硫组分和氟组分组成的助催化剂组合物，本催化剂基本不含铈和过渡金属。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种用于乙烯氧化成环氧乙烷反应的催化剂，包括负载于固体载体上的银且含有基本由(1)不超过800 ppm量的碱金属组分，(2)5-300 ppm量的硫组分和(3)10-300 ppm量的氟组分组成的助催化剂组合物，所述催化剂基本不含铈和过渡金属组分。

2. 按权利要求1的催化剂，其中碱金属组分是铯。

3. 按权利要求2的催化剂，其中铯组分的量是400-800 ppm。

4. 按权利要求1的催化剂，其中载体是 α -氧化铝。

5. 权利要求1的催化剂，包括5-20%（重）的银。

6. 生产环氧乙烷的方法，包括在权利要求1的催化剂存在下将乙烯与分子氧进行反应。

环氧乙烷催化剂

发明背景

本发明涉及一种由沉积于如 α -氧化铝载体上的银、碱金属如铯、氟和硫组成的用于乙烯氧化成环氧乙烷反应的催化剂，和使用该催化剂生产环氧乙烷的方法。

先有技术描述

环氧乙烷的生产方法包括使用一种负载于如氧化铝载体上的含银催化剂进行乙烯与分子氧的气相氧化反应。许多科学家一直致力于改进环氧乙烷生产所用催化剂的有效性和效率。美国专利 5, 051, 395 对科学家的这些先期工作作了详尽分析。

此方面的许多早期论述有美国专利 4, 007, 135(亦可参见 UK 1, 491, 447), 该专利述及用于生产环氧乙烷和环氧丙烷的包括助催化量铜、金、镁、锌、镉、汞、铟、钙、铈、钽、钼、钨、铬、钒和/或优选钡的各种银催化剂, 其含量超过预制载体中存在的任何固态物如杂质和接合剂(第 2 栏 1-15 行), 生产环氧丙烷所用银催化剂包括助催化量的至少一种选自锂、钾、钠、铷、铯、铜、金、镁、锌、镉、铟、钙、铈、钽、钼、钨、铬、钒和钡的助催化剂, 其含量超过预制载体中存在的任何固态物如杂质和接合剂(第 2 栏 16-34 行), 以及用于生产环氧乙烷和环氧丙烷的包括 (a) 助催化量的钠、铯、铷和/或钾及 (b) 助催化量的镁、铟、钙、和/或优选钡的银催化剂。

美国专利 5, 057, 481 和相关专利 4, 908, 343 涉及包括铯和 3b 到 7b 族元素含氧阴离子的银类环氧乙烷催化剂。

美国专利 3, 888, 889 描述了由经 5b 和 6b 族元素化合物改性的单质银组成的适用于丙烯氧化成环氧丙烷反应的催化剂。虽然提及载体的使用, 但未见实例。未提及铯的使用。

欧洲专利 0 266 015 讨论了由铯和一长列可能的共用助催化剂助

催化的负载型银催化剂。

美国专利 5, 102, 848 讨论了适用于生产环氧乙烷的催化剂, 包括一种浸渍银的载体, 载体上还有至少一种阳离子助催化剂如铯及一种包括 (i) 硫酸盐阴离子、(ii) 氟化物阴离子和 (iii) 元素周期表内 3b 到 6b 族元素的含氧阴离子的助催化剂。鉴于其超出了权利要求的催化剂范围, 为比较起见, 该专利在第 21 和 22 栏中示出了由负载于载体上的 Ag / Cs / S / F 组成的催化剂 NO. 6, 铯的量为 1096 ppm。

以纷乱和庞大的有许多矛盾的参考文献为背景, 本申请人已发现一种用于生产环氧乙烷的新型和改进的催化剂。

发明简述

本发明涉及一种改进的负载型银类环氧乙烷催化剂, 其中含有由用量要求严格的碱金属组分优选铯与硫组分和氟组分一起组成的助催化剂组合物, 并且涉及催化剂的制备方法和应用, 本催化剂基本不含铼和过渡金属组分。

发明详述

本发明的优选催化剂, 以沉积于多孔型耐高温载体的表面上和所有孔穴内的金属表示, 可含有高达约 30% (重) 的银。银含量高于总催化剂量的 20% 虽然效果较好, 但是会导致催化剂费用无谓上升。优选银含量 (以金属表示) 约为总催化剂重量的 5-20%, 特别优选银含量为 8-15%。

除银外, 本发明催化剂还含有由一定量碱金属、硫和氟组成的用量要求严格的助催化剂组合物。按催化剂重量为基准, 碱金属助催化剂组分的临界量 (以碱金属表示) 不超过 800 ppm, 按催化剂重量为基准, 优选催化剂含有 400-800 ppm, 更优选 500-700 ppm 的碱金属。虽然锂、钠、钾、铷及其混合物也可采用, 但优选铯。采用诸如美国专利 3, 962, 136 中描述的浸渍工艺将铯组分加入到催化剂中最为便利。

本发明实际方案中还必须提供硫作为助催化剂组分。硫组分可以硫酸盐如硫酸铯、硫酸铵等形式加入催化剂载体浸渍液中。美国专利 4, 766, 105 描述了硫助催化剂的应用, 例如第 10 栏 53-60 行所列, 此公开内容并入本专利作为参考。按照本发明, 以催化剂重量为基准, 硫的基本用

量（以元素硫表示）为 5-300 ppm。

按催化剂重量为基准，本催化剂还含有 10-300 ppm 的氟助催化剂（以元素氟表示）作为必要组分。可使用氟化铵、碱金属氟化物等。

用包括氧化铝、氧化硅、硅铝氧化物或其组合形式的载体来制备催化剂。优选的载体是主要含 α -氧化铝的载体，特别是含高达约 15% 氧化硅的载体。特别优选的载体具有约 0.1-1.0 cc/g 且优选约 0.2-0.7 cc/g 的孔隙度。优选载体还具有较低的表面积，即经 BET 方法（参见美国化学会会志 . 60, 3098-16 (1938)）测定的表面积约 0.2-2.0 m²/g，优选为 0.4-1.6 m²/g，更优选为 0.5-1.3 m²/g。采用水银孔度仪方法（参见 Drake 和 Ritter, "Ind. Eng. Chem. anal. Ed.," 17, 787 (1945)）测定孔隙度。由表面积和表观孔隙度尺寸确定孔径和孔径分布。

为应用于工业化生产环氧乙烷用途，载体最好制成规则形状的粒、球、环等。载体颗粒最好具有从 3-10 nm 范围且优选 4-8 nm 范围的“当量直径”，此范围内的颗粒通常适合于放置催化剂的管内径。“当量直径”是具有与所用催化剂颗粒相同外表面（不计颗粒孔穴内的表面）与体积之比的球的直径。

优选通过将载体浸渍于银 / 胺浸渍液或通过初湿技术来使银负载于载体。含银液通过吸附、毛细管作用和/或真空渗透到载体的孔穴内。采用一次性浸渍或多次浸渍，有或没有中间干燥步骤，部分取决于溶液中的银盐浓度。为使催化剂的银含量达到优选范围内，适宜的浸渍液一般含从 5-50%（重）的银（以金属表示）。当然，在各种影响因素中，所采用的确切浓度将取决于预期的银浓度、载体的性质、液体的粘度和银化合物的溶解度。

选定的载体以常规方式实现浸渍。载体材料置于银溶液中直到全部溶液被载体吸附。浸渍多孔型载体所用银溶液的量优选不超过填满多孔型载体的孔体积所必须的量。

如前面所指出，浸渍液表征为银 / 胺溶液，优选完全按美国专利 3, 702, 259 所描述，所公开内容并入本专利作为参考。对于铯组分来说，

最好采用美国专利 3, 962, 136 描述的浸渍工艺。

已知的各种助催化剂的先沉积、共沉积和后沉积先有工艺均可采用。

浸渍过程后，分离出所有过量的浸渍液，并将用银和助催化剂或助催化剂组浸渍后的载体焙烧或活化。在本发明最优选的实施方案中，是按 1996 年 4 月 2 日授权的共通转让美国专利 5, 504, 052 和 1996 年 1 月 16 日申请的未决申请序号 08 / 587, 281 中所描述的方法进行焙烧，上述专利所公开的内容并入本专利作为参考。通过将浸渍后的载体加热，优选以渐增速率加热至 200-500℃ 进行焙烧，焙烧时间应足以使所含银转化为银金属且足以分解有机物料并以挥发物形式将其除去。

在整个步骤中，浸渍后的载体处于 300℃ 以上时，要保持在惰性气氛下。虽然不希望受理论束缚，但据信，在 300℃ 及以下的温度下，会有大量氧吸附到银块中，对催化剂特性产生不良影响。本发明所采用的惰性气氛是一些基本不含氧的气体。

另外一种焙烧方法是将催化剂在温度不超过 300℃，优选不超过 250℃ 的空气流中加热。

发明的催化剂性能，特别是稳定性得以改进，用于通过乙烯与氧的气相氧化反应生产环氧乙烷的过程。此类过程常用的反应温度是约 150℃ 到 400℃，通常约为 200℃ 到 300℃，反应压力为从 0.5 到 35 巴范围内。反应进料混合物含 0.5 到 20% 乙烯和 3 到 15% 氧气，剩余差额包括较惰性物料，诸如包括氮气、二氧化碳、甲烷、氩气等物质。通常每通过一次催化剂仅有一部分乙烯发生反应，在分离出所期望的环氧乙烷产物并移出用于防止难控制的惰性物和/或副产物积累的适当吹洗料流和二氧化碳后，未反应的物料再回到氧化反应器中。

下面的实施例例示说明本发明。

实施例 1

用下列组分制备银溶液

(重量份数):

氧化银 —— 834 份

草酸 —— 442 份

去离子水 —— 2808 份

乙二胺 —— 415 份

室温下，将氧化银与水混合，然后逐步加入草酸。搅拌混合物 15 分钟，此时氧化银的黑色悬浮液颜色已变为草酸银的灰 / 棕色。将混合物过滤，固体用 3 升去离子水洗涤。

装有洗涤后固体的容器放入冰浴中并搅拌，同时缓慢加入乙二胺和水（以 72% / 28% 的混合物形式），以维持反应温度低于 33℃。乙二胺/水混合物全部加完后，室温下过滤溶液。澄清滤液用作催化剂制备过程的银/胺原料溶液。

实施例所用载体从 Norton 公司获得，主要由 α -氧化铝制成，为 5/16 英寸的柱型。载体的表面积为 0.65 m² / g，孔体积为 0.3cc / g，且平均孔径为 1.5。对于实施例 1 而言，约 185 份银溶液与下列化合物混合：

1. 1.89 份 CsOH 溶液，（8% Cs（重）的水溶液）；
2. 1.03 份氟化铵，（3% F（重）的水溶液）；和
3. 1.6 份硫酸氢铵，（1% S（重）的水溶液）。

搅拌混合物以确保均匀性，然后加入到 400 份载体中。湿催化剂混合 10 分钟后进行焙烧。实施例 2-16（表 1）按实施例 1 所述的相同步骤来制备，不同之处是调整样品 Cs、S 和 F 溶液的用量，以使助催化剂达到理想水平。

通过将催化剂加热到银盐分解温度实施焙烧步骤，即银化合物的沉积步骤。通过在一个有若干加热区的炉内，于受控气氛下加热的方式达到焙烧目的。将催化剂装载到传送带上，室温下送入炉内。当催化剂从某一区移至下一区时，温度逐渐升高。当催化剂通过第七加热区时，温度升至 400℃。经过加热区后，传送带通过一个冷却区，将催化剂的温度逐渐冷却到 100℃ 以下。炉内的总停留时间为 22 分钟。通过在炉内的不同加热区使用氮气流来控制炉内气氛。在某些情况下，如下表所示，实施焙烧时采用空气气氛。

在一个用盐浴加热的管内进行催化剂试验。含 15% 乙烯、7% 氧气和 78% 惰性气体（主要是氮气和二氧化碳）的混合气体以 300 psig 的压力通过

催化剂, 调整反应温度使环氧乙烷的产率达到 $160\text{Kg} \cdot \text{M}^{-3} (\text{催化剂}) \cdot \text{小时}^{-1}$, 所用温度列于表中。

催化剂试验结果总结归纳在表 1 中。

表 1

实施例	助催化剂组成 ppm			焙烧气氛	选择性%	温度℃
	Cs	F	S			
1*	330	67	34	N ₂	81.5	219
2*	300	0	0	空气	81.5	225
3*	311	0	0	N ₂	81.8	235
4*	333	67	0	N ₂	81.9	221
5	589	181	34	N ₂	83.3	228
6*	598	0	0	N ₂	76.9	257
7*	379	181	34	空气	78.3	223
8	491	181	34	空气	80.7	231
9	681	125	34	N ₂	83.4	240
10	666	181	34	空气	83.1	246

* 比较例

表 1 (续)

实施例	助催化剂组成 ppm			焙烧气氛	选择性%	温度℃
	Cs	F	S			
11*	885	125	34	N ₂	81.0	250
12	687	125	68	N ₂	83.5	246
13*	661	400	24	N ₂	82.7	259
14*	1055	400	34	N ₂	80.8	245
15*	676	125	200	N ₂	80.9	243
16*	1039	125	200	N ₂	82.7	251

* 比较例

比较例 2 是样品 Ag / Cs 的情况, 催化剂的选择性为 81.5%。在比较例 1、3 和 4 中, 当单独加入 F 或 S, 或者两种助催化剂以低于最佳值的量同时加入时, 该性能并未得到改进。实施例 5 和 9 中, 所有助催化剂均以最佳值加入, 得到优异的性能。实施例 13-16 中, F 和 S 的量超出最佳值, 所得结果较差。实施例 9 的高选择性不应看作仅与 Cs 的含量高有关, 因为当 Cs 的浓度增加到 600 ppm 的水平时, 若没有最佳量的 F 和 S 同时存在, 催化剂的选择性和活性会很差, 参见实施例 6。

实际上, S 和 F 同时存在对 Cs 的最佳值有很大影响。在 Ag / Cs 催化剂的情况下, Cs 的最佳量是 300 ppm。比较例 2 和 6 中, Cs 含量较高, 导致活性和选择性较低。加入 S 和 F 使得 Cs 的加入量较高时, 该性能没有损失, 参见比较例 7、8 和 10。试验数据表明 S 和 F 能使选择性提高到 83.5%, 参见实施例 5、9 和 12。从表中很清楚地看出, 600 ppm 是新的最佳浓度, 若 Cs 浓度更高, 即高于 700 ppm 时, 会导致性能下降, 参见实施例 11、14 和 16。

试验数据进一步表明, 优选的焙烧方法是将催化剂在惰性气氛中加热, 参见实施例 9 和 10。