



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103831106 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 04

(21) 申请号 201210472003. 6

(22) 申请日 2012. 11. 20

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司北京化
工研究院

(72) 发明人 孙欣欣 林强 李贤丰 李秀聪

王淑娟 代武军 崔宝林

(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限

公司 11372

代理人 吴大建 刘华联

(51) Int. Cl.

B01J 23/68 (2006. 01)

C07D 301/10 (2006. 01)

C07D 303/04 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种银催化剂的制备方法及应用

(57) 摘要

本发明涉及一种银催化剂的制备方法及应用,在制备方法中增加还原剂化学液态还原过程,浸渍过程有必要可重复,该方法最终制成所述银催化剂有更好的选择性以及催化剂的长期稳定性。本发明还提供了所述银催化剂用于乙烯环氧化生产环氧乙烷的方法。

1. 一种银催化剂的制备方法,包括以下步骤:
 - a) 将含有银化合物、有机胺、铈化合物、基于钼、钨或铬元素的化合物中的一种或几种、碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物的溶液浸渍氧化铝载体;
 - b) 加入还原剂,真空浸渍一段时间后沥滤;
 - c) 在空气或惰性气体中对步骤 b) 得到的样品进行干燥,干燥温度为 100 ~ 900℃;
 - d) 用步骤 a) 配置的溶液浸渍经步骤 c) 得到的样品;
 - e) 在空气或惰性气体中对步骤 d) 样品进行活化,活化温度为 200 ~ 500℃;得到所述的银催化剂。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,将得到的银催化剂再重复进行上述步骤 a)-e) 的处理。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,步骤 a) 所述银化合物选自草酸银、硝酸银或氧化银。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,步骤 a) 所述的有机胺选自以下化合物中的一种或几种:吡啶、丁胺、乙二胺、1,3-丙二胺或乙醇胺。
5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,步骤 a) 所述的碱金属选自锂、钠、钾、铷、铯中的一种或几种,优选为锂、钠、钾、铷、铯中的两种或三种。
6. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,步骤 a) 所述的碱土金属选自铍、镁、钙、锶、钡中的一种或几种。
7. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,步骤 b) 所述的还原剂选自以下化合物中的一种或几种:NaBH₄、N,N-二甲基甲酰胺、乙二醇、过氧化氢、1,5-戊二醇、柠檬酸钠或丙二醇。
8. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,步骤 c) 所述的干燥温度为 100 ~ 500℃。
9. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,步骤 e) 所述的活化温度为 230 ~ 350℃。
10. 一种利用根据权利要求 1-9 中任一项所述的方法制备的催化剂将乙烯氧化成环氧乙烷的方法,包括在固定床或管式反应器中在所述方法制备得到的催化剂的存在下使乙烯与氧发生气相氧化以制备环氧乙烷。

一种银催化剂的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂领域,具体涉及一种银催化剂制备方法及其在乙烯氧化生产环氧乙烷中的应用。

背景技术

[0002] 银催化剂的研究已有 70 多年的历史,催化剂的性能一直在不断提高。可提供生产环氧乙烷用催化剂技术的公司主要有英荷壳牌公司 (Shell)、美国科学设计公司 (SD)、美国联合碳化学公司 (UCC) 和日本触媒化学株式会社 (NSKK) 等公司。为了提高催化剂的活性、选择性和稳定性,从而不断提高生产的经济性,可以在载体、助剂体系、制备工艺和反应工艺条件等方面进行改进,近十年,各家研发公司对银催化剂的研究主要集中在载体制备方法 & 反应工艺条件优化等方面,本发明对银催化剂的改进集中在制备方法上。

[0003] Shell 公司的专利 CN87105142 涉及催化剂的制备方法中助剂种类的优选,所述催化剂包括银、铈组分和铈共促进剂,所述方法包括:在载体上沉积银之前或同时,在载体上沉积铈共促进剂,和在载体上沉积银之后在载体上沉积铈组分,优选的铈共促进剂是钨,催化剂选择性得到改善。

[0004] SD 公司的专利 CN89106410.9 介绍了银催化剂的制备方法,包括以下步骤:载体上负载 3-25wt% 银;将浸过的载体活化成催化剂;用含碱金属助剂溶液浸渍活化催化剂,然后再活化成活性催化剂,活化条件为用惰性气体吹扫足够长时间,在 500-700℃ (如约 600℃) 加热 0.25-1.5 小时;冷却上述催化剂至室温,同时继续用惰性气体吹扫,催化剂的活性得到改进。

[0005] UCC 公司的专利 CN94194042.X 涉及了银催化剂的制备方法,通过用一种酸的银盐浸渍一种多孔载体;对浸渍后的载体在含氧气气氛中活化,第一段温度范围为 150 ~ 200℃,时间少于 1 小时,第二段温度范围自 200℃ 以上至 300℃,时间少于 1 小时,第三段温度范围自 300℃ 以上至 400℃,时间少于 1 小时,最后的第四段加热温度范围自 400℃ 以上至 500℃ 进行多级活化;接着用一种碱金属(最好是铯)的无水乙醇溶液对该载体进行再次浸渍,并用乙醇溶液进行洗涤和快速干燥以制得每公斤催化剂中含有有效量碱金属的最终催化剂,催化剂的选择性和稳定性均得到改进。

[0006] DOW 化学公司专利 EP0226234(A1) 涉及在载体粉末或者成型载体上负载银的制备方法,该方法包括用含锡化合物还原银,该方法可以成功在粉末载体和成型载体上负载银,并且银粒相对均匀。但是专利没有涉及环氧乙烷的催化反应性能。

[0007] 此外,载体的制备方法、组成、孔分布等方面的专利也有报道,专利 US20100191006 涉及载体孔分布改进的烯炔环氧化催化剂,指出该载体具有至少两种孔径分布(即至少两种孔分布模式),且各个孔径分布具有不同的平均孔径和不同的最大浓度孔径,所述催化剂还包含催化有效量的银、促进量(助催化量)的铈和促进量(助催化量)的一种或多种碱金属。

[0008] 尽管上述方向都取得了一定的改进,但出乎意料的发现当对现有的制备方法进行

改进时,能进一步改善催化剂的选择性、活性及稳定性。

发明内容

[0009] 本发明涉及乙烯环氧化生产环氧乙烷的催化剂,当催化剂制备方法进行优化时,得到能改善选择性、活性及稳定性的催化剂。

[0010] 本发明所述催化剂的制备方法包括如下步骤:

[0011] 一种银催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0012] a) 将含有银化合物、有机胺、铯化合物、基于钼、钨或铬元素的化合物中的一种或几种、碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物的溶液浸渍氧化铝载体;

[0013] b) 加入还原剂,真空浸渍一段时间后沥滤;

[0014] c) 在空气或惰性气体中对步骤 b) 得到的样品进行干燥,干燥温度为 100℃ ~ 900℃,优选为 100℃ ~ 500℃;

[0015] d) 用步骤 a) 配置的溶液浸渍经步骤 c) 得到的样品;

[0016] e) 在空气或惰性气体中对步骤 d) 样品进行活化,活化温度优选为 200 ~ 500℃,优选为 230 ~ 350℃;

[0017] 得到所述的银催化剂。

[0018] 将得到的银催化剂再重复进行上述步骤 a) - e) 的处理。

[0019] 在上述制备方法中,进一步包括:

[0020] 步骤 a) 所述银化合物选自草酸银,硝酸银或氧化银。

[0021] 步骤 a) 所述的有机胺选自以下化合物中的一种或几种:吡啶、丁胺、乙二胺、1, 3- 丙二胺或乙醇胺。

[0022] 步骤 a) 所述的碱金属选自锂、钠、钾、铷、铯中的一种或几种,优选为锂、钠、钾、铷、铯中的两种或三种。

[0023] 步骤 a) 所述的碱土金属选自铍、镁、钙、锶、钡中的一种或几种。

[0024] 步骤 b) 所述的还原剂选自以下化合物中的一种或几种:NaBH₄、N, N- 二甲基甲酰胺、乙二醇、过氧化氢、1, 5- 戊二醇、柠檬酸钠或丙二醇等还原剂。

[0025] 步骤 c) 所述的干燥温度优选为 100 ~ 500℃。

[0026] 步骤 e) 所述的活化温度优选为 230 ~ 350℃。

[0027] 本发明所述的真空度为小于 10mmHg,浸渍时间为 10-60 分钟。

[0028] 本发明还提供了一种乙烯氧化成环氧乙烷的方法,包括在固定床或管式反应器中,在所述方法制备得到的催化剂的存在下,将乙烯与氧发生气相氧化制备环氧乙烷。

[0029] 本发明的氧化铝载体可以呈本领域常见的形式,例如环形、球形、柱形或多孔柱形,优选外径为 5-9mm,小孔直径为 1-2mm 的多孔蜂窝状或外径为 5-9mm、内径为 2-5mm 的单孔圆环状颗粒。

[0030] 载体可采用工业 α - 三水氧化铝和假一水氧化铝及碱土金属盐制成。具体而言,载体制备方法与专利 CN101007287A 及 CN1009437B 中报道的相同。

[0031] 本发明的银催化剂采用上述结构的载体制备。本发明的银催化剂可按上述步骤制备,其中活性组分银的添加可通过传统的浸渍法,采用将载体浸没于含有乙二胺和乙醇胺的银胺络合溶液中,之后沥滤除去多余溶液并经热处理而实现。本发明所述的银化合物选

自硝酸银、氧化银、草酸银等银的前驱体化合物,优选草酸银。

[0032] 本发明所述的空气或惰性气体为氮气、氩气等气流,活化时间为 2 分钟以上。

[0033] 本发明还提供了一种乙烯氧化成环氧乙烷的方法,所述方法包括在发明所述的催化剂存在的情况下,在固定床、管式反应器中,乙烯与氧发生气相氧化。

[0034] 本发明的各种银催化剂用实验室微型反应器(以下简称“微反”)评价初始催化反应性能和稳定性。微反评价装置使用的反应器是内径 4mm 的不锈钢反应管,反应管置于加热套中。催化剂装填体积 1ml(12-18 目),下部有惰性填料,使催化剂床层位于加热套的恒温区。

[0035] 本发明所述的银催化剂性能包括活性、选择性和稳定性。所谓活性是指环氧乙烷生产过程达到一定反应负荷时所需的反应温度。反应温度越低,催化剂的活性越高。所谓选择性是指反应中乙烯转化成环氧乙烷的摩尔数和乙烯的总反应摩尔数之比。所谓稳定性则表示为活性和选择性的下降速率,下降速率越小催化剂的稳定性越好,本发明用累计生产 100 吨环氧乙烷(EO)的升高的温度表示。

[0036] 本发明采用的催化活性和选择性的标准评价条件如下(实际的反应条件见实施例说明):

[0037]

反应气体组成	mol%
乙烯(C ₂ H ₄)	30.0±2.5
氧(O ₂)	7.2±0.5
二氧化碳(CO ₂)	<3.0
置稳气(N ₂)	余量
抑制剂 1,2-二氯乙烷	0.3-2.0ppmv
反应压力	1.8MPa
空速	4500-7000h ⁻¹
反应器出口尾气中环氧乙烷(EO)的浓度	1.8-2.5%

[0038] 当在一定操作空速条件下,当反应稳定下来,并达到上述反应条件后,连续测定反应器入口和出口气体组成。测定结果进行体积收缩校正后按以下公式计算选择性(S):

$$[0039] \quad S = \frac{\Delta EO}{\Delta EO + 0.5 \times \Delta CO_2} \times 100\%$$

[0040] 其中 ΔEO 是反应器出、入口环氧乙烷浓度差,取十组以上实验数据的平均数作为当天的实验结果。

具体实施方式

[0041] 本发明采用下面的实施例作进一步说明,但本发明的范围并不局限于下述实施例的情况。

[0042] 载体

[0043] 选取工业生产载体进行催化剂的制备,选取载体的比表面积为 1.22m²/g,吸水率

为 54.30%，孔体积为 0.58ml/g。

[0044] 催化剂制备

[0045] 实施例 1

[0046] 在带搅拌的玻璃烧瓶中加入 19 份乙二胺,7 份乙醇胺,30 份去离子水。搅拌的同时把银含量为 62.6% 的草酸银 41 份缓慢加入混合液中,保持溶液温度在 0-15℃,使草酸银全部溶解后待用。

[0047] 加入 0.10 份氢氧化铯、0.09 份碳酸锶、0.01 份氢氧化铷、0.02 氢氧化锂、0.01 份钼酸、0.01 份硫酸铵、0.07 份高铈酸及去离子水,使溶液总质量达到 100g,所得溶液混合均匀待用。

[0048] 取工业生产载体 10g,置于可抽真空的容器中,抽真空至 10mmHg 以下,把上述配置的含银浸渍液浸分成两份,一份浸没载体,保持 30 分钟,然后加入过氧化氢 5ml,还原过程持续 30min,沥滤除去多余的溶液,然后在 160℃ 的空气流中干燥一段时间,冷却后待用,标记为预备样。

[0049] 然后采用上述配置的另一份浸渍液对预备样进行浸渍,真空浸渍后沥干,然后在 300℃ 的空气流活化 5 分钟,制备得到催化剂 1。

[0050] 实施例 2

[0051] 还原剂为乙二醇,其他条件同实施例 1,制备得到催化剂 2。

[0052] 实施例 3

[0053] 还原剂为 N,N-二甲基甲酰胺,其他条件同实施例 1,制备得到催化剂 3。

[0054] 实施例 4

[0055] 把实施例 1 的步骤重复一次,得到催化剂 4。

[0056] 对比例 1

[0057] 在带搅拌的玻璃烧瓶中加入 19 份乙二胺,7 份乙醇胺,30 份去离子水。搅拌的同时把银含量为 62.6% 的草酸银 41 份缓慢加入混合液中,保持溶液温度在 0-15℃,使草酸银全部溶解后待用。

[0058] 加入 0.10 份氢氧化铯、0.09 份碳酸锶、0.01 份氢氧化铷、0.02 氢氧化锂、0.01 份钼酸、0.01 份硫酸铵、0.07 份高铈酸及去离子水,使溶液总质量达到 100g,所得溶液混合均匀待用。

[0059] 取工业生产载体 10g,置于可抽真空的容器中,抽真空至 10mmHg 以下,把上述配置的含银浸渍液浸没载体,保持 30 分钟,沥滤除去多余的溶液,然后在 300℃ 的空气流中加热 5 分钟,制备得到对比样 1。

[0060] 对比例 2

[0061] 把对比例 1 的步骤重复一次,得到对比样 2。

[0062] 将实施例 1-4 和对比样 1-2 的催化剂在如前所述的气体组成和空速 7000h^{-1} 、反应器出口环氧乙烷浓度为 2.5% (摩尔) 的反应条件下对比评价,结果见下表 2。

[0063] 表 2 催化剂 1-4 和对比样 1-2 的微反评价结果

样品	评价第 3 天		评价第 14 天		评价第 30 天		稳定性
	反应温度 (°C)	选择性 (%)	反应温度 (°C)	选择性 (%)	反应温度 (°C)	选择性 (%)	$\Delta T^{\circ}C$ /100tEO
催化剂 1	214.7	82.0	216.7	82.3	217.9	82.8	3.2
催化剂 2	214.0	82.2	214.5	82.5	215.6	83.1	1.6
催化剂 3	214.7	82.5	216.1	82.7	217.1	83.0	2.4
催化剂 4	213.5	81.9	215.3	82.2	215.5	82.8	2.0
对比样 1	219.1	82.0	223.1	82.4	224.4	82.8	5.3
对比样 2	227.2	82.3	229.3	82.9	231.4	83.1	4.2

[0064]

[0065] 由表 2 中可以看出, 催化剂 1-4 的初期反应温度及长期反应温度均低于对比样, 因此催化剂 1-4 的活性高于对比样 1 和 2; 催化剂 1-4 累计生产 100 吨环氧乙烷 (EO) 时升高的温度低于对比样 1 和 2, 稳定性得到改进; 同时低温选择性也有所改进, 因此本实施例中的催化剂 1-4 的性能好于对比样 1 和 2。