



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101336135 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 09

(21) 申请号 200680052343. 6

C07D 301/10 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 12. 20

C07C 29/10 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 41/02 (2006. 01)

60/752, 974 2005. 12. 22 US

C07C 213/04 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2008. 08. 05

EP 0568407 A1, 1993. 11. 03, 权利要求 1-7, 实施例 1.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/062398 2006. 12. 20

US 5739075 A, 1998. 04. 14, 实例催化剂 A, 图 1.

(87) PCT申请的公布数据

W02007/076392 EN 2007. 07. 05

WO 2005/097318 A1, 2005. 10. 20, 权利要求 1, 6-8, 实施例 .

(73) 专利权人 国际壳牌研究有限公司

审查员 王晓明

地址 荷兰海牙

(72) 发明人 R·A·弗拉尼托 M·毛图斯

(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 11038

代理人 王长青

(51) Int. Cl.

B01J 23/68 (2006. 01)

B01J 23/96 (2006. 01)

B01J 38/48 (2006. 01)

C22B 7/00 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 19 页

(54) 发明名称

再利用来自供体废环氧化催化剂的铈的方法

(57) 摘要

再利用来自供体废环氧化催化剂的铈的方法, 该方法包括: 提供包含废的含铈的环氧化催化剂的供体, 该供体具有大于或等于 0. 16kT/m³ 废环氧化催化剂的累积环氧烷生产量; 使该供体与含水液体接触以生产贫铈供体和含提取的铈的含水提取物; 分离该含水提取物和贫铈供体; 和使用该提取的铈在随后工艺中作为铈源。

1. 再利用来自供体废环氧化催化剂的铈的方法,该方法包括:
提供包含废的含铈的环氧化催化剂的供体,该供体具有大于或等于 $0.16\text{kT}/\text{m}^3$ 废环氧化催化剂的累积环氧烷生产量;
使该供体与含水液体接触以生产贫铈供体和含提取的铈的含水提取物;
分离该含水提取物和贫铈供体;和
使用该提取的铈在随后工艺中作为铈源。
2. 权利要求 1 的方法,还包括从含水提取物中分离提取的铈以生产回收的铈。
3. 权利要求 2 的方法,包括通过选自升华、蒸馏、浓缩及它们的组合的工序,从含水提取物中除去稀释剂。
4. 权利要求 2 的方法,包括使含水提取物通过树脂床和从树脂床中收集回收的铈。
5. 权利要求 1 的方法,还包括在受体上沉积提取的铈以形成环氧化催化剂或环氧化催化剂前体。
6. 权利要求 5 的方法,包括使受体与包含含水提取物的沉积混合物接触。
7. 权利要求 2 或 3 的方法,包括在受体上沉积回收的铈以形成环氧化催化剂或环氧化催化剂前体。
8. 权利要求 5 或 6 的方法,其中受体包括用于制备再生的环氧化催化剂的废环氧化催化剂。
9. 权利要求 1-6 任一项的方法,其中供体具有大于或等于 $0.2\text{kT}/\text{m}^3$ 废环氧化催化剂的累积环氧烷生产量。
10. 权利要求 9 的方法,其中供体具有大于或等于 $0.7\text{kT}/\text{m}^3$ 废环氧化催化剂的累积环氧烷生产量。
11. 权利要求 10 的方法,其中供体具有大于或等于 $1\text{kT}/\text{m}^3$ 废环氧化催化剂的累积环氧烷生产量。
12. 权利要求 1-6 任一项的方法,其中含水液体选自:
水;含选自盐、酸、碱和过氧化物的一种或多种添加剂的含水液体;和它们的混合物。
13. 权利要求 1-6 任一项的方法,其中含水液体由水组成。
14. 权利要求 8 的方法,还包括基于受体废环氧化催化剂的重量,以大于或等于 $0.2\text{wt}\%$ 的量沉积银。
15. 权利要求 14 的方法,其中基于受体废环氧化催化剂的重量,以大于或等于 $1.0\text{wt}\%$ 的量沉积银。
16. 权利要求 15 的方法,其中基于受体废环氧化催化剂的重量,以大于或等于 $5\text{wt}\%$ 的量沉积银。
17. 权利要求 16 的方法,其中基于受体废环氧化催化剂的重量,以大于或等于 $12\text{wt}\%$ 的量沉积银。
18. 权利要求 5 或 6 的方法,其中受体包括用于制备新鲜环氧化催化剂的载体材料。
19. 权利要求 18 的方法,还包括基于新鲜环氧化催化剂的重量,在受体上以大于或等于 $10\text{g}/\text{kg}$ 的量沉积银。
20. 权利要求 1-6、14 和 19 任一项的方法,包括:
在第一提取条件下,使一定重量的供体与第一等份的含水液体接触,所述第一提取条

件从供体中提取第一部分铌,产生第一提取的供体和含第一量提取的铌的第一含水提取物;和

在另外的提取条件下,使第一提取的供体与一个或多个等份的含水液体接触,所述另外的提取条件产生含一个或多个附加量提取的铌的一个或多个附加的含水提取物。

21. 权利要求 20 的方法,其中第一等份和一个或多个等份包含与供体重量基本上相同重量的含水液体。

22. 权利要求 1-6、14、19 和 21 任一项的方法,其中提取的铌的总量为在供体上最初存在的铌的总量的 75wt%或更多。

23. 权利要求 22 的方法,其中提取的铌的总量为在供体上最初存在的铌的总量的 85wt%或更多。

24. 权利要求 5、6、14 或 21 的方法,还包括沉积适量的一种或多种再生用铌共促进剂组分,所述组分选自钨、铬、钼、硫、磷、硼及它们的混合物。

25. 权利要求 18 的方法,还包括沉积适量的一种或多种铌共促进剂组分,所述组分选自钨、铬、钼、硫、磷、硼及它们的混合物。

26. 权利要求 5、6、14 或 21 的方法,还包括在受体上沉积适量的一种或多种再生用另外的元素,所述元素选自氮、氟、碱金属、碱土金属、钛、铅、锆、钒、铈、钽、钼、铌、镓、锗及它们的混合物。

27. 权利要求 18 的方法,还包括在受体上沉积适量的一种或多种另外的元素,所述元素选自氮、氟、碱金属、碱土金属、钛、铅、锆、钒、铈、钽、钼、铌、镓、锗及它们的混合物。

28. 权利要求 5、6、14 或 21 的方法,还包括在受体上沉积适量的一种或多种再生用碱金属,所述碱金属选自锂、钾、铯及它们的混合物。

29. 权利要求 18 的方法,还包括在受体上沉积适量的一种或多种碱金属,所述碱金属选自锂、钾、铯及它们的混合物。

30. 权利要求 5、6、14、19、21、25、27 或 29 的方法,还包括在于受体上沉积适量铌之前洗涤受体。

31. 环氧化一种或多种烯烃的方法,该方法包括:

按照权利要求 5、6、14、19、21、25、27 或 29 的方法制备环氧化催化剂;和在所述环氧化催化剂存在下使含一种或多种烯烃的原料反应。

32. 权利要求 31 的方法,其中一种或多种烯烃包括乙烯。

33. 生产 1,2- 二醇、1,2- 二醇醚、1,2- 碳酸酯或链烷醇胺的方法,该方法包括:

通过权利要求 31 的环氧化烯烃的方法获得环氧烷;和

将环氧烷转化成 1,2- 二醇、1,2- 二醇醚、1,2- 碳酸酯或链烷醇胺。

再利用来自供体废环氧化催化剂的铯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及再利用来自供体废环氧化催化剂的铯的方法。

背景技术

[0002] 铯是一种极其昂贵的贵金属。铯具有广泛的用途。铯的一种用途是作为环氧化催化剂上的促进剂。

[0003] 美国专利 5739075 (' 075 专利) 描述了适合于制备环氧乙烷的含银催化剂的制备方法。该方法在多孔耐火载体上沉积许多材料, 其中包括银和促进量的铯。' 075 专利还描述了可被增溶以供沉积在载体上的铯化合物。参见第 13 栏 11. 2-32。

[0004] 遗憾的是, 环氧化催化剂易于性能下降, 这表现为环氧化催化剂活性的损失和在形成所需的环氧烷中选择性的损失。环氧化反应温度可随活性损失而增加, 以便环氧烷的生产速度得到维持。商业反应器的操作通常受到反应温度的限制。当达到可用的温度极限时, 环氧烷的生产速度下降或者环氧烷的生产被中断, 以使用新鲜的进料更换已有的环氧化催化剂进料。含铯的催化剂的新鲜进料非常昂贵。

[0005] 已经进行了一些尝试来再生环氧化催化剂。例如, 美国专利 4529714 描述了在制备环氧乙烷中所使用的含银载体催化剂的再生方法, 该方法包括用含钾、铷或铯组分与还原剂的溶液处理失活的催化剂。

[0006] 仍然需要降低在环氧化催化剂上使用铯作为促进剂组分的成本。

发明内容

[0007] 本发明提供再利用来自含废环氧化催化剂的供体的铯的方法。

[0008] 本发明还提供制备环氧化催化剂的方法, 该催化剂包含从含废环氧化催化剂的供体中回收的铯。

[0009] 本发明提供再利用来自供体废环氧化催化剂的铯的方法, 该方法包括: 提供包含废的含铯的环氧化催化剂的供体, 该供体具有大于或等于 0.16 千吨 ("kT")/m³ 废环氧化催化剂的累积环氧烷生产量; 使该供体与含水液体接触以生产贫铯供体和含提取的铯的含水提取物; 分离该含水提取物和贫铯供体; 和使用该提取的铯在随后工艺中作为铯源。

[0010] 本发明还提供环氧化一种或多种烯烃的方法, 该方法包括在根据本发明制备的环氧化催化剂存在下, 使含一种或多种烯烃的原料反应。

[0011] 本发明还提供生产 1,2- 二醇、1,2- 二醇醚、1,2- 碳酸酯或链烷醇胺的方法, 该方法包括将环氧烷转化成 1,2- 二醇、1,2- 二醇醚、1,2- 碳酸酯或链烷醇胺, 其中通过在根据本发明制备的环氧化催化剂存在下, 环氧化一种或多种烯烃的方法获得环氧烷。

具体实施方式

[0012] 本申请提供一种方法, 用于降低在环氧化催化剂上使用铯作为促进剂组分的成本。

[0013] 在一个实施方案中,该方法有利地回收并再利用来自供体废环氧化催化剂的铈。

[0014] 在一个实施方案中,含来自铈回收工艺中的含水提取物的沉积混合物用于在受体(donee)上沉积提取的铈。在这一实施方案中,受体可以是新鲜的载体材料或废环氧化催化剂。

[0015] 在一个实施方案中,将提取的铈从铈回收方法过程中生产的含水提取物中分离。分离的铈(称为“回收的铈”)可用于各种目的。在一个实施方案中,回收的铈是一种独立的产品。在一个实施方案中,回收的铈用于生产沉积混合物,以在受体上沉积回收的铈。在一个实施方案中,受体可以是新鲜的载体材料或废环氧化催化剂。

[0016] 该方法的优点是,它可降低处置洗涤废环氧化催化剂所使用的含水液体的需求,从而降低处置和环境成本。

[0017] 该方法的方法的优点还在于降低获得新鲜铈或新鲜的含铈催化剂的成本。

[0018] 废环氧化催化剂

[0019] 可使用本申请的铈回收方法,从各种废的含铈环氧化催化剂中回收铈。在一个实施方案中,废环氧化催化剂包括含基础量的一种或多种第 11 族金属的载体材料。在一个有利的实施方案中,第 11 族金属是银。在一个实施方案中,废环氧化催化剂包括以下所述的一种或多种:铈,铈共促进剂,和 / 或一种或多种另外的元素,如以下所述的。

[0020] 术语“掺杂剂”在本文中有时集体地用于指代在受体载体材料或受体废环氧化催化剂上沉积的铈、一种或多种第 11 族金属、一种或多种铈共促进剂和任何另外的元素。

[0021] 通常,环氧化催化剂在环氧化反应条件下为固体。在环氧化反应已经进行长的时间段之后,环氧化催化剂变为废催化剂。此处所使用的“废”环氧化催化剂是指具有大于或等于 0.16 千吨 (“kT”)/m³ 废环氧化催化剂的累积环氧烷生产量的环氧化催化剂。

[0022] 环氧化催化剂的活性和 / 或选择性通常随着累积的环氧烷生产量的增加而下降。在一个实施方案中,累积的环氧烷生产量大于或等于 0.2kT/m³ 废环氧化催化剂。在一个实施方案中,累积的环氧烷生产量大于或等于 0.3kT/m³ 废环氧化催化剂。在一个实施方案中,累积的环氧烷生产量大于或等于 0.45kT/m³ 废环氧化催化剂。在一个实施方案中,累积的环氧烷生产量大于或等于 0.7kT/m³ 废环氧化催化剂。在一个实施方案中,累积的环氧烷生产量大于或等于 1kT/m³ 废环氧化催化剂。

[0023] 在一些实施方案中,废环氧化催化剂是当新鲜时,在初始条件下显示出初始活性和初始选择性的催化剂,和废环氧化催化剂显示出一种或多种性能的下降,这些性能的下降选自:(a) 与在初始条件下的初始选择性相比,选择性下降大于或等于 2%,和 (b) 与在初始条件下的初始活性相比,活性下降大于或等于 10%。在本发明的上下文中,长期使用不是催化剂可能变废的唯一原因。例如,废环氧化催化剂可中毒或者以其它方式失活。在有利的实施方案中,废环氧化催化剂具有降低的活性和 / 或选择性,这是因为相对大的累积环氧烷生产量所致。

[0024] 在特别的实施方案中,与在初始条件下的初始选择性相比,废环氧化催化剂显示出选择性下降大于或等于 5%。在另一实施方案中,与在初始条件下的初始选择性相比,废环氧化催化剂显示出选择性下降大于或等于 8%。在另一实施方案中,与在初始条件下的初始选择性相比,废环氧化催化剂显示出选择性下降大于或等于 10%。

[0025] 一旦环氧化催化剂变废,则废环氧化催化剂可进行本申请的铈回收方法。

[0026] - 铈的回收方法

[0027] 在本申请中,有时针对铈回收方法使用措辞“提取”或其衍生的措辞。使用措辞“提取”或其衍生的措辞仅仅为了方便。除非另有说明,使用措辞“提取”或其衍生的措辞不应当解释为限制利用其回收铈的方法。

[0028] 铈的回收方法包括提供含适量铈的供体废环氧化催化剂,使该供体废环氧化催化剂与适量的含水液体在足够高的温度下接触,其时间段足以产生贫铈供体和含提取的铈的含水提取物。该工序可例如重复 1 次或更多次。

[0029] 在一个实施方案中,来自铈回收工艺的一个或多个含水提取物的组合物包含最初存在于供体上的铈量的主要部分。在一个实施方案中,来自铈回收工艺的一个或多个含水提取物的组合物包含大于或等于 75wt% 最初存在于供体上的铈量。在一个实施方案中,来自铈回收工艺的一个或多个含水提取物的组合物包括大于或等于 85wt% 最初存在于供体上的铈量。

[0030] 通常在高温下使供体与含水液体接触。所述高温通常足以促进从供体催化剂中回收铈。在一个实施方案中,含水液体仅仅是水。在一个实施方案中,所述高温为大于或等于 50°C。在一个实施方案中,所述高温为小于或等于 100°C。加热混合物,其时间段有效地从供体中回收至少一部分铈且产生含提取的铈的含水提取物。

[0031] 允许加热的混合物冷却。合适的冷却温度足够低,以安全地分离含水提取物与贫铈供体。在一个实施方案中,冷却温度为小于或等于 60°C。在一个实施方案中,冷却温度为小于或等于 55°C。在一个实施方案中,冷却温度为小于或等于 50°C。

[0032] 一旦充分地冷却加热的混合物,则回收含水提取物。在一个实施方案中,简单地从贫铈供体中淋析含水提取物。取决于水的体积和所需的回收率%,可重复该工序。

[0033] 在一个实施方案中,回收铈所使用的含水液体的重量基本上与从中回收铈的供体的重量相同。在这一实施方案中,可能需要进行多次提取。这一实施方案要求更多时间和劳力进行 1 : 1w/w 的提取。然而,该实施方案的优点是,3 次 1 : 1w/w 的提取通常可在相对浓缩的含水提取物内回收大多数(如果不是全部的话)最初存在于供体上的铈。

[0034] 在一个实施方案中,使用过量的含水液体。合适的用量可以变化。例如,过量可以是大于或等于 2 : 1w/w 的含水液体与供体废环氧化催化剂之比。在这一实施方案中,较少的提取次数回收相对大量的铈,但产生更稀的提取物。这一实施方案因此是不够优选的实施方案,因为它要求更多的设备和劳力处理更多的稀释剂。

[0035] 合适的含水液体仅仅包含水。合适的含水液体也可包含添加剂。合适的添加剂包括例如盐、酸、碱、过氧化物、有机稀释剂和类似物。

[0036] 包含在水溶液内的合适的盐包括例如铵盐和碱金属的卤化物盐。

[0037] 合适的铵盐包括例如硝酸铵、乙酸铵、羧酸铵、草酸铵、柠檬酸铵、氟化铵及它们的组合物。合适的盐也可包括其它类型的硝酸盐,例如碱金属硝酸盐如硝酸锂。合适的碱金属卤化物盐包括例如氯化钠、溴化钠、碘化钠、氯化钾、溴化钾、碘化钾、氯化锂、溴化锂、碘化锂、氯化铯、溴化铯、碘化铯、氯化铷、溴化铷、碘化铷及它们的组合物。

[0038] 包含在含水液体内的合适的有机稀释剂包括例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、四氢呋喃、乙二醇、乙二醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二甲基甲酰胺、丙酮或甲乙酮中的一种或多种。

[0039] 合适的酸包括例如硝酸、碳酸、酰卤、硫酸、羧酸、柠檬酸、乳酸、草酸、乙酸及它们的组合物。合适的碱的实例包括例如碱金属氢氧化物、氢氧化铵、烷基氢氧化铵及它们的组合物。合适的碱金属氢氧化物包括例如氢氧化铯、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化钠及它们的组合物。

[0040] 在一个实施方案中,含水液体是硝酸铵水溶液。在有利的实施方案中,含水液体仅仅是水。在含水液体仅仅是水的情况下,水可有利地为去离子水。

[0041] 从供体废环氧化催化剂中回收铯的方法可以是间歇法。在一个实施方案中,该方法是连续提取法。在一个实施方案中,使用逆流提取进行该方法。本领域的技术人员会意识到这种工序的许多合适的变体。

[0042] 在一个实施方案中,在含水提取物内存在的提取的铯用作随后工艺中的铯源。在一个实施方案中,从含水提取物中分离提取的铯以生产回收的铯,和回收的铯在随后的工艺中用作铯源。

[0043] - 分离提取的铯以生产回收的铯

[0044] 为了生产回收的铯,可通过使用任何合适的分离方法,从含水提取物中分离提取的铯。在一个实施方案中,通过使含水提取物与离子交换树脂床接触,从含水提取物中分离提取的铯。在另一实施方案中,可例如通过选自升华、蒸馏、浓缩及它们的组合的方法除去含水提取物的含水部分。仅仅为了阐述的目的,以下将更详细地描述前述方法。

[0045] - 使含水提取物与离子交换树脂床接触

[0046] 在一个实施方案中,含水提取物通过离子交换树脂床,和通过用合适的试剂洗涤树脂床分离回收的铯。合适的试剂包括例如酸性水溶液。在酸性水溶液中使用的合适的酸的实例包括例如硝酸、硫酸、盐酸及它们的混合物。

[0047] 若含水提取物为酸性,或若添加酸使得含水提取物为酸性,则可方便地中和含水提取物,获得可溶性铯盐形式的回收的铯。可溶性铯盐包括例如高铯酸铵、高铯酸锂、高铯酸铯及它们的组合物。

[0048] - 升华和 / 或蒸馏含水提取物

[0049] 在一个实施方案中,可通过升华和 / 或蒸馏含水提取物,以除去提取物中的含水部分生产氧化铯。参见,例如 Kirk-Othmer, Concise Encyclopedia of Chemical Technology (第4版,1999) pp. 1759-1760,其在此通过参考引入。在这一方法中获得的氧化铯非常纯且可用于各种应用中。

[0050] 在一个实施方案中,用水增溶通过升华和 / 或蒸发获得的氧化铯形成高铯酸。在一个实施方案中,用碱增溶通过升华和 / 或蒸发获得的氧化铯形成可溶性高铯酸盐。

[0051] - 浓缩或蒸发含水提取物

[0052] 在一个实施方案中,通过浓缩除去含水提取物中的含水部分。例如,可通过蒸发除去含水提取物中的含水部分,生产所需浓度的铯、高铯酸或可溶性高铯酸盐。在一个实施方案中,分析浓缩或蒸发的含水提取物中的铯和其它组分。

[0053] - 含水提取物和 / 或回收的铯的用途

[0054] 使用铯回收方法回收的铯可用于各种应用中。不管铯是在含水提取物中的提取的铯还是回收的铯,都是如此。如上所见,回收的铯可以是各种形式。实例包括氧化铯和 / 或含铯、高铯酸或可溶性高铯酸盐的溶液。

[0055] 在一个实施方案中,回收的铈用作单独的产品。作为单独的产品,回收的铈和 / 或含回收的铈的溶液可例如销售给铈供应商以供在多种应用中使用。

[0056] 在一个实施方案中,回收的铈和 / 或含回收的铈的溶液可用于制备超级合金和 / 或超级合金用的保护涂层。在构建使用过程中置于高温下的组件中,使用超级合金和 / 或超级合金用的保护涂层。这种组件的实例是各类涡轮机。参见例如标题为“High-temperature-resistant component and process for producing the high-temperature-resistant component (抗高温组件和生产抗高温组件的方法)”的美国专利 7005015,其在此通过参考引入。

[0057] - 制备环氧化催化剂

[0058] 在一个实施方案中,含水提取物本身是沉积混合物或者用于制备在载体上沉积铈的沉积混合物。在一个实施方案中,载体是废环氧化催化剂。在另一个实施方案中,载体是用于新鲜环氧化催化剂的载体材料。在这一实施方案中,提取的铈沉积在受体上,且不需要从含水提取物中分离提取的铈。这一实施方案的优点是不需要加工或处置来自含水提取物的稀释剂,因为该稀释剂用作沉积混合物的整体的一部分。

[0059] 在一个实施方案中,沉积混合物包括含回收的铈的含水液体。

[0060] 在一个实施方案中,除了提取和 / 或回收的铈以外,沉积混合物还有利地还包含一种或多种第 11 族的金属。在有利的实施方案中,第 11 族金属是银。

[0061] 在一个实施方案中,沉积混合物进一步包含选自附加的新鲜铈、第 11 族金属、铈共促进剂、另外的元素及它们的混合物的一种或多种组分。在一个实施方案中,沉积混合物包括含提取的铈、银、一种或多种铈共促进剂和 / 或一种或多种另外的元素的含水提取物。

[0062] 在提取和 / 或回收的铈用于制备新鲜的环氧化催化剂的情况下,掺杂剂的沉积将产生环氧化催化剂,其催化有效地催化烯烃和氧气转化产生环氧烷。在提取和 / 或回收的铈用于再生受体废环氧化催化剂的情况下,沉积掺杂剂将产生再生的环氧化催化剂,与受体废环氧化催化剂相比,该催化剂显示出包括增加的选择性和增加的活性的一种或多种改进。

[0063] 以下将更详细地描述沉积混合物和沉积方法。

[0064] - 沉积方法

[0065] 合适的沉积方法包括例如浸渍和离子交换等。合适的浸渍方法包括例如真空浸渍法和孔体积浸渍法。在一个实施方案中,沉积方法是浸渍法。在一个实施方案中,沉积方法是真空浸渍法。

[0066] 可在环氧化反应器内部或外部进行铈的回收方法和 / 或沉积方法。在一个实施方案中,使用逆流提取进行铈的回收方法。

[0067] - 任选地洗涤受体废环氧化催化剂

[0068] 在提取或回收的铈将沉积在受体废环氧化催化剂上的情况下,不需要但可能希望在沉积之前洗涤受体废环氧化催化剂。洗涤受体废环氧化催化剂通常在有效地从受体废环氧化催化剂中除去大部分可溶性掺杂剂和 / 或可电离的物质并产生洗涤过的受体废环氧化催化剂的条件下进行。

[0069] 在一个实施方案中,来自洗涤供体废环氧化催化剂的含水提取物可与银或银沉积混合物组合生产组合的沉积混合物。在一个实施方案中,这一组合的沉积混合物用于沉积

提取的铈和银到供体废环氧化催化剂上,从而产生再生的环氧化催化剂。

[0070] 再次参照洗涤工序,洗涤试剂可以是含水液体。在一个实施方案中,含水液体包含一种或多种添加剂例如盐。包含在含水液体内的合适的盐包括例如铵盐。合适的铵盐包括例如硝酸铵、乙酸铵、羧酸铵、草酸铵、柠檬酸铵、氟化铵及它们的组合物。合适的盐也可包括其它类型的硝酸盐,例如碱金属硝酸盐如硝酸锂。在一个实施方案中,含水液体包含一种或多种有机稀释剂。包含在含水液体内的合适的有机稀释剂包括例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、四氢呋喃、乙二醇、乙二醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二甲基甲酰胺、丙酮、甲乙酮或它们的混合物的一种或多种。

[0071] 在一个实施方案中,含水液体仅仅是水。在另一实施方案中,含水液体是硝酸铵水溶液。

[0072] 在洗涤受体的情况下,可在任何合适的温度下进行洗涤。在一个实施方案中,在高温下,例如在 30-100℃ 的温度下洗涤受体。在一个实施方案中,所述高温为 35-95℃。洗涤可包括使受体与含水液体接触一段时间。

[0073] 接触时间不是关键的,只要接触时间足以从受体中除去可溶性掺杂剂和 / 或可电离的物质即可。在一个实施方案中,接触时间可以是小于或等于 24 小时。在一个实施方案中,接触时间可以是小于或等于 10 小时。在一个实施方案中,接触时间可以是小于或等于 5 小时。在一个实施方案中,接触时间可以是大于或等于 1 小时。在一个实施方案中,接触时间可以是大于或等于 0.25 小时。在一个实施方案中,接触时间可以是大于或等于 0.05 小时。

[0074] 在该接触时间过去之后,除去含从受体中浸提的材料的液体。可重复洗涤例如 2 或 3 次,直到流出物的组成没有变化。可以处理和 / 或分离和 / 或纯化流出物,以便可在随后的加工中使用在流出物内存在的第 11 族金属和铈。若洗涤受体,则可在进一步处理之前,通过在足以除去残留的洗涤溶液的温度和时间下加热,以干燥洗涤过的受体。

[0075] 干燥洗涤过的受体不是必需的。然而,通常在 100-300℃ 的温度下进行干燥一段时间。干燥时间段不是关键的。在一个实施方案中,干燥时间为小于或等于 10 小时。在一个实施方案中,干燥时间为小于或等于 5 小时。在一个实施方案中,干燥时间为大于或等于 0.25 小时。在一个实施方案中,干燥时间为大于或等于 0.05 小时。在一个实施方案中,在流动的空气内,在催化剂烘箱中,在 250℃ 下干燥催化剂 15 分钟。

[0076] 在一个实施方案中,将适量受体粒料加入到过量的硝酸铵溶液中形成浆液。基于硝酸铵溶液的总重量,合适的硝酸铵溶液具有大于或等于 0.001wt% 的硝酸铵浓度。基于相同的基准,合适的硝酸铵溶液具有小于或等于 85wt% 的硝酸铵浓度。在有利的实施方案中,基于相同的基准,硝酸铵溶液具有 0.03wt% 的硝酸铵浓度。

[0077] 在高温下加热所得浆液。合适的温度包括例如 80-90℃。在一个实施方案中,维持下述高温一段时间。合适的时间段例如是大于或等于 1 小时。在一个实施方案中,在处置之前干燥受体粒料。在一个实施方案中,将受体粒料加入到新鲜的过量硝酸铵溶液中,并再次在高温下,例如在 80-90℃ 下加热。再次维持该温度一段时间。之后,滗析硝酸铵溶液,并在室温(通常 15-25℃)下,将受体粒料浸泡在另一过量的硝酸铵溶液内。在一个实施方案中,重复室温处理。

[0078] 在沉积一种或多种掺杂剂之前,干燥受体不是必要的。在一个实施方案中,如前所

述,干燥洗涤过的受体。

[0079] 然后可使用本领域已知的方法,在受体上沉积一种或多种掺杂剂。可参考 US-A-5380697、US-A-5739075、EP-A-266015 和 US-B-6368998,其在此通过参考引入。在一个实施方案中,该方法包括用含第 11 族金属阳离子-胺络合物和还原剂的液体混合物浸渍粒状载体材料。

[0080] - 在受体上沉积提取或回收的铈

[0081] 在一个实施方案中,回收的铈沉积在选自新鲜催化剂载体材料和废环氧化催化剂中的受体上。受体可能包含或可能不包含基础量的铈。在受体是新鲜催化剂载体材料的情况下,受体可能不包含基础量的铈。在受体是废环氧化催化剂的情况下,受体可能包含基础量的铈。可在沉积其它掺杂剂之前、同时或之后在受体上沉积提取或回收的铈。在提取或回收的铈和第 11 族金属均沉积的情况下,通常形成环氧化催化剂。在仅仅沉积提取或回收的铈的情况下,通常形成环氧化催化剂的催化剂前体。

[0082] - 通用工序

[0083] 在一个实施方案中,使受体与沉积混合物接触,所述沉积混合物包括在从一种或多种供体废环氧化催化剂或者受体环氧化催化剂本身回收铈的过程中生产的含水提取物。在另一实施方案中,受体与使用回收的铈制备的回收铈的沉积混合物接触,所述回收的铈在铈的回收方法过程中从回收的含水提取物分离出来。在沉积混合物接触受体一段时间之后,除去稀释剂或液体组分,从而在受体上留下至少一部分提取或回收的铈。

[0084] 用于回收的铈的合适的沉积混合物通常包括在液体内溶解或分散的回收的铈。合适的液体可包括例如来自供体或受体废环氧化催化剂的含水提取物。合适的液体也可包括例如水或含水有机稀释剂。合适的含水有机稀释剂如以上针对洗涤工序所述的一样。回收的铈可沉积的形式对于本发明来说不是关键的。例如,回收的铈可合适地以氧化物或盐或酸形式的氧阴离子例如铈酸根或高铈酸根提供。沉积回收的铈的有利的溶液是高铈酸铵溶液。

[0085] 在特别的实施方案中,在除去液体组分之前,回收的铈的沉积混合物可保持与受体接触一段接触时间。接触时间的长短不是关键的。合适的接触时间如以上针对洗涤工序所述的一样。

[0086] 在一个实施方案中,受体被抽真空一段时间,之后与此处所述的一种或多种沉积混合物接触。在一个实施方案中,受体被抽真空到小于 760mmHg(大气压)。在一个实施方案中,受体被抽真空到小于或等于 250mmHg。在一个实施方案中,受体被抽真空到小于或等于 200mmHg。在一个实施方案中,受体被抽真空到大于或等于 1mmHg。在一个实施方案中,受体被抽真空到大于或等于 5mmHg。在一个实施方案中,受体被抽真空到大于或等于 10mmHg。有利地,受体被抽真空到大于或等于 20mmHg。

[0087] 在一个实施方案中,在受体被抽真空之后,使沉积混合物与受体接触。在一个实施方案中,在维持真空的同时使受体与沉积混合物接触。在这一实施方案中,在受体与沉积混合物接触之后,解除真空。

[0088] - 在用于新鲜环氧化催化剂的载体材料上沉积提取或回收的铈

[0089] 在受体是制备新鲜环氧化催化剂用载体材料的情况下,在载体材料上沉积的提取或回收的铈的量通常产生小于或等于 250mmol/kg 新鲜的环氧化催化剂的铈总量。在一个

实施方案中,铈的总量为小于或等于 50mmol/kg 新鲜的环氧化催化剂。在一个实施方案中,铈的总量为小于或等于 25mmol/kg 新鲜的环氧化催化剂。在一个实施方案中,铈的总量为小于或等于 15mmol/kg 新鲜的环氧化催化剂。在一个实施方案中,铈的总量为小于或等于 10mmol/kg 新鲜的环氧化催化剂。

[0090] - 在受体废环氧化催化剂上沉积提取或回收的铈

[0091] 在受体是废环氧化催化剂的情况下,为再生废环氧化催化剂而沉积的组分通常被称为“附加”组分或者称为“再生用”组分。这一表示将区别附加或再生用组分与最初存在于废环氧化催化剂上的任何基础量的相同组分。

[0092] 在受体是废环氧化催化剂的情况下,受体可能包含或可能不包含基础量的铈。为了沉积再生用提取或回收的铈,可维持受体与沉积混合物接触,其接触时间段足以用沉积混合物浸渍受体废环氧化催化剂的孔,从而产生中间受体。具体的接触时间段通常对于浸渍来说不是关键的。合适的接触时间段为大于或等于 0.1 分钟。典型的接触时间段为大于或等于 30 秒。实践中,接触时间通常为大于或等于 1 分钟。在一个实施方案中,接触时间段为大于或等于 3 分钟。

[0093] 在接触时间段到期之后,可使用任何已知的方法,使中间受体与液体组分分离。例如,可简单地从中间受体滗析或排放液体组分。为了更快速的分离,可通过机械设备除去液体组分。合适的机械设备包括摇动和离心等。可允许中间受体干燥或者可将其暴露于干燥条件下。

[0094] 沉积在废环氧化催化剂上的铈,不管来自何种铈源,有时称为“再生用铈”。基于再生的环氧化催化剂的重量,再生用铈的量通常为大于或等于 0.1mmol/kg。在一个实施方案中,基于相同的基准,再生用铈的量为大于或等于 2mmol/kg。在一个实施方案中,基于相同的基准,再生用铈的量为小于或等于 50mmol/kg。在一个实施方案中,基于相同的基准,再生用铈的量为小于或等于 20mmol/kg。

[0095] 可进行 1 次以上例如 2 次或 3 次沉积,以实现沉积所需量的再生用铈。

[0096] - 沉积第 11 族金属

[0097] 受体可能包含或可能不包含基础量的一种或多种第 11 族金属。在受体是生产新鲜环氧化催化剂用载体材料的情况下,受体通常不包含基础量的一种或多种第 11 族金属。在受体是废环氧化催化剂的情况下,受体通常包含基础量的一种或多种第 11 族金属。

[0098] 一种或多种第 11 族金属可选自银、金及它们的组合物。在一个实施方案中,第 11 族金属包括银。

[0099] - 在新鲜的环氧化催化剂上沉积第 11 族金属

[0100] 当基于新鲜环氧化催化剂的重量,第 11 族金属的含量为大于或等于 10g/kg(这通过硝酸蒸煮和银滴定来测量)时,新鲜的环氧化催化剂显示出明显的催化活性。在一个实施方案中,基于相同的基准,第 11 族金属的含量为大于或等于 50g/kg。在一个实施方案中,基于相同的基准,第 11 族金属的含量为大于或等于 100g/kg。在一个实施方案中,基于相同的基准,第 11 族金属的含量为小于或等于 500g/kg。在一个实施方案中,基于相同的基准,第 11 族金属的含量为小于或等于 400g/kg。

[0101] - 在废环氧化催化剂上沉积第 11 族金属

[0102] 在受体是废环氧化催化剂和第 11 族金属是银的情况下,基于废环氧化催化剂的

重量,沉积在受体上的附加的银量通常大于或等于 0.2wt%。在一个实施方案中,基于相同的基准,沉积的附加的银为大于或等于 0.5wt%。在一个实施方案中,基于相同的基准,沉积的附加的银为大于或等于 1wt%。在一个实施方案中,基于相同的基准,沉积的附加的银为大于或等于 5wt%。在一个实施方案中,基于相同的基准,沉积的附加的银为大于或等于 8wt%。在一个实施方案中,基于相同的基准,沉积的附加的银为大于或等于 10wt%。在一个实施方案中,基于相同的基准,沉积的附加的银为大于或等于 12wt%。

[0103] - 第 11 族的通用沉积工序

[0104] 在一个实施方案中,在沉积一种或多种第 11 族金属或第 11 族金属阳离子组分的同时或随后,在受体上沉积铈。若沉积第 11 族金属阳离子组分,则至少一部分第 11 族金属阳离子组分被还原。

[0105] 可通过使受体与第 11 族金属的沉积混合物接触,在受体上沉积一种或多种第 11 族金属。合适的第 11 族沉积混合物包括含分散的第 11 族金属的液体,例如第 11 族金属的溶胶。该方法包括例如通过蒸发除去液体,而在受体上留下一种或多种第 11 族金属。在有利的实施方案中,沉积混合物是含一种或多种第 11 族金属的化合物或络合物的溶液。

[0106] 在有利的实施方案中,第 11 族金属是银,和沉积混合物是银沉积混合物。在这一实施方案中,银沉积混合物通常是含一种或多种银化合物或银络合物的溶液。

[0107] 可进行 1 次以上例如 2 次或 3 次沉积,以实现所需量的一种或多种第 11 族金属的沉积。第 11 族金属的沉积混合物可包含添加剂,例如分散剂和稳定剂。可在除去液体之后,例如通过在 100-300°C,特别是 150-250°C 下,在惰性氛围内,例如在氮气或氩气内,或者在含氧氛围内,例如空气或含氧气和氩气的混合物内加热,除去这些添加剂。

[0108] 可以通过使受体与含液体和第 11 族金属阳离子组分的第 11 族阳离子沉积混合物接触,在受体上沉积一种或多种第 11 族金属阳离子组分。除去第 11 族阳离子沉积混合物的液体组分。可在第 11 族阳离子沉积混合物之前、同时或之后采用还原剂。

[0109] 通常,第 11 族阳离子沉积混合物可包含第 11 族金属阳离子组分和还原剂,在此情况下,可同时实现除去液体与进行至少一部分第 11 族金属阳离子组分的还原。这种沉积可进行 1 次以上例如 2 次或 3 次,以实现沉积所需量的第 11 族金属阳离子。第 11 族金属阳离子包括例如未络合或络合的第 11 族金属盐,特别是第 11 族金属阳离子-胺的络合物。

[0110] 在除去液体组分之后,可在 100-900°C,特别是 150-300°C 的温度下,在惰性氛围内,例如在氮气或氩气中,或者在含氧氛围内,例如空气或含氧气和氩气的混合物内,加热浸渍的受体。加热通常实现至少一部分第 11 族金属阳离子-胺络合物的还原。第 11 族金属阳离子-胺络合物的实例是与单胺或二胺(特别是 1,2- 烷二胺)络合的第 11 族金属阳离子。合适的胺的实例是乙二胺、1,2- 丙二胺、2,3- 丁二胺、乙醇胺和氢氧化铵。可使用更高的胺,例如三胺、四胺和五胺。还原剂的实例是草酸盐、乳酸盐和甲醛。

[0111] 关于含第 11 族金属阳离子-胺络合物和还原剂的第 11 族阳离子沉积混合物的另外的细节,可参考 US-A-5380697、US-A-5739075、EP-A-266015 和 US-B-6368998,其在此通过参考引入。

[0112] 特别有利的银沉积混合物包括例如含附加的银金属阳离子-胺络合物的溶液。在实施例 2 中描述了有利的银金属阳离子-胺络合物的制备。

[0113] 使银沉积混合物与受体接触。接触时间可以变化。合适的接触时间包括例如大于

或等于 1 分钟。在一个实施方案中,接触时间为小于或等于 24 小时。温度和压力可以变化。

[0114] 在有利的实施方案中,如前所述给受体抽真空,之后使其与第 11 族沉积混合物接触。在这一实施方案中,可以缩短接触时间。温度可以是最高 95°C。在一个实施方案中,温度范围为 10-80°C。

[0115] 作为替代方案,或者另外,可通过本领域已知的气相沉积技术,在受体上沉积一种或多种第 11 族金属。

[0116] - 沉积一种或多种铯共促进剂

[0117] 受体可能包含或者可能不包含基础量的一种或多种铯共促进剂。

[0118] - 在新鲜的环氧化催化剂用的载体材料上沉积一种或多种铯共促进剂

[0119] 在一个实施方案中,可在新鲜的环氧化催化剂用的载体材料上沉积一种或多种铯共促进剂。

[0120] 基于新鲜的环氧化催化剂的总重量,在新鲜的环氧化催化剂用的载体材料上沉积的铯共促进剂量通常产生总量大于或等于 0.01mmol/kg 的铯共促进剂。在一个实施方案中,基于相同的基准,在载体材料上沉积的铯共促进剂的量通常产生总量大于或等于 0.1mmol/kg 的铯共促进剂。在一个实施方案中,基于相同的基准,在载体材料上沉积的铯共促进剂的量通常产生总量大于或等于 0.2mmol/kg 的铯共促进剂。

[0121] 在一个实施方案中,基于相同的基准,在载体材料上沉积的铯共促进剂的量通常产生总量小于或等于 200mmol/kg 的铯共促进剂。在一个实施方案中,基于相同的基准,在载体材料上沉积的铯共促进剂的量通常产生总量小于或等于 50mmol/kg 的铯共促进剂。在一个实施方案中,基于相同的基准,在载体材料上沉积的铯共促进剂的量通常产生总量小于或等于 25mmol/kg 的铯共促进剂。

[0122] - 在废环氧化催化剂上沉积一种或多种再生用铯共促进剂

[0123] 在受体是废环氧化催化剂的情况下,使受体再生。在这一实施方案中,受体废环氧化催化剂可能包含基础量的铯共促进剂。在这一实施方案中,再生方法可在受体上沉积附加量的一种或多种再生用铯共促进剂。

[0124] 合适的再生用铯共促进剂可以选自含从钨、铬、钼、硫、磷、硼及它们的混合物中选择的元素的组分。优选地,再生用铯共促进剂选自含钨、铬、钼、硫及它们的混合物的组分。有利地,再生用铯共促进剂包含钨。沉积钨用的有利的共促进剂沉积混合物包括钨酸铵溶液。

[0125] 在受体是废环氧化催化剂的情况下,基于再生的环氧化催化剂的总重量,在受体废环氧化催化剂上沉积的每一种再生用铯共促进剂的量通常为大于或等于 0.01mmol/kg。在一个实施方案中,基于相同的基准,沉积的每一种再生用铯共促进剂的量为大于或等于 0.1mmol/kg。在一个实施方案中,基于相同的基准,沉积的每一种再生用铯共促进剂的量为小于或等于 40mmol/kg。在一个实施方案中,基于相同的基准,沉积的每一种再生用铯共促进剂的量为小于或等于 20mmol/kg。当再生用铯共促进剂是钼时,基于相同的基准,沉积的再生用钼的量可以是小于或等于 10mmol/kg。

[0126] - 沉积一种或多种另外的元素

[0127] 也可在受体上沉积一种或多种另外的元素。受体可能包含或可能不包含基础量的一种或多种另外的元素。

[0128] 合适的另外的元素可选自氮、氟、碱金属、碱土金属、钛、钪、锆、钒、铈、钽、铋、铌、镓、锗及它们的混合物。优选碱金属选自钠、锂、钾、铷、铯及它们的混合物。最优选碱金属选自锂、钾、铯及它们的混合物。优选地，碱土金属选自钙、钡、镁及它们的混合物。

[0129] 可沉积任何形式的另外的元素。例如，碱金属盐和 / 或碱土金属盐是合适的。合适的液态的另外的元素的沉积混合物包含含在液体内溶解或分散的一种或多种另外的元素的组分。合适的含水液体和沉积工序如以上针对铈所述的一样。在有利的实施方案中，沉积一种或多种碱金属和 / 或一种或多种碱土金属的另外的元素的沉积混合物是金属氢氧化物溶液。

[0130] 可在沉积其它掺杂剂之前、同时或之后，进行含另外的元素的组分的沉积。可在受体上沉积的各种另外的元素的量如下所述。除非另有说明，此处所使用的在环氧化催化剂内存在的碱金属的量被视为迄今为止可在 100°C 下用去离子水从环氧化催化剂中回收的量。提取方法涉及通过在 100°C 下，在每份 20ml 的去离子水中加热 5 分钟，提取 10g 环氧化催化剂的样品 3 次，并通过使用已知的方法，例如原子吸收光谱，测定在组合的提取物内的相关金属。

[0131] 除非另有说明，此处所使用的在环氧化催化剂内存在的碱土金属量被视为迄今为止可在 100°C 下，在去离子水中，用 10wt% 硝酸从环氧化催化剂中提取的量。提取方法涉及通过用每份 100ml 的 10wt% 硝酸煮沸 30 分钟 (1atm, 即 101.3kPa)，提取 10g 催化剂样品，并通过使用已知的方法，例如原子吸收光谱，测定在组合的提取物内的相关金属。例如在 US-A-5801259 中公开了合适的提取和测量工序，其在此通过参考引入。

[0132] - 在新鲜的环氧化催化剂上沉积一种或多种另外的元素

[0133] 在受体是制备新鲜环氧化催化剂用的载体材料的情况下，通常沉积一种或多种另外的元素，从而基于新鲜环氧化催化剂的重量，产生大于或等于 0.25mmol/kg 的总量。在一个实施方案中，基于相同的基准，沉积一种或多种另外的元素，产生小于或等于 100mmol/kg 的总量。可通过任何形式提供另外的元素。

[0134] - 在废环氧化催化剂上沉积一种或多种再生用另外的元素

[0135] 在受体是废环氧化催化剂的情况下，除锂以外，再生用另外的元素量可以大于或等于 1mmol/kg 再生的环氧化催化剂。在一个实施方案中，基于相同的基准，再生用另外的元素量小于或等于 50mmol/kg。

[0136] 当再生用另外的元素包括一种或多种碱金属时，基于相同的基准，除锂以外的再生用碱金属的总量通常大于或等于 0.1mmol/kg。在一个实施方案中，基于相同的基准，除锂以外的再生用碱金属的总量通常大于或等于 0.2mmol/kg。在一个实施方案中，基于相同的基准，除锂以外的再生用碱金属的总量通常小于或等于 50mmol/kg。在一个实施方案中，基于相同的基准，除锂以外的再生用碱金属的总量通常小于或等于 30mmol/kg。

[0137] 在锂用作再生用碱金属的情况下，基于相同的基准，再生用锂的总量为 1mmol/kg。在一个实施方案中，基于相同的基准，再生用锂的总量为小于或等于 100mmol/kg。

[0138] 在沉积再生用铯的情况下，基于相同的基准，再生用铯的量为大于或等于 0.1mmol/kg。在一个实施方案中，基于相同的基准，再生用铯的量为大于或等于 0.2mmol/kg。在一个实施方案中，基于相同的基准，再生用铯的量为大于或等于 1mmol/kg。在一个实施方案中，基于相同的基准，再生用铯的量为小于或等于 50mmol/kg。在一个实施方案中，基

于相同的基准,再生用铈的量为小于或等于 30mmol/kg。在一个实施方案中,基于相同的基准,再生用铈的量为小于或等于 10mmol/kg。

[0139] 在添加再生用碱土金属的情况下,基于相同的基准,有利的再生用碱土金属的量大于或等于 1mmol/kg。在一个实施方案中,基于相同的基准,再生用碱土金属的量为小于或等于 100mmol/kg。

[0140] 在载体材料上沉积掺杂剂的方法是本领域已知的,和这种方法可应用到本发明方法的实施上。可参考 US-A-5380697、US-A-5739075、EP-A-266015 和 US-B-6368998,其在此通过参考引入。合适地,这种方法包括用含第 11 族金属阳离子-胺络合物和还原剂的液体混合物浸渍粒状载体材料。

[0141] -再生的环氧化催化剂显示出增加的选择性、增加的活性或二者的组合

[0142] 在受体是废环氧化催化剂的情况下,再生方法产生显示出增加的选择性、增加的活性或其组合的再生环氧化催化剂。此处所使用的选择性是相对于转化的烯烃量所形成的环氧烷的量,以摩尔%表达。

[0143] 有利地,与受体废环氧化催化剂的选择性相比,再生的环氧化催化剂显示出大于或等于 1 摩尔%的选择性增加。在一个实施方案中,基于相同的基准,再生的环氧化催化剂显示出大于或等于 5 摩尔%的选择性增加。在一个实施方案中,基于相同的基准,再生的环氧化催化剂显示出大于或等于 7 摩尔%的选择性增加。更有利地,基于相同的基准,再生的环氧化催化剂显示出大于或等于 10 摩尔%的选择性增加。甚至更有利地,基于相同的基准,再生的环氧化催化剂显示出大于或等于 12 摩尔%的选择性增加。

[0144] 在一个实施方案中,与受体废环氧化催化剂相比,再生的环氧化催化剂显示出活性的增加。与受体废环氧化催化剂的生产温度相比,通过产生给定量环氧烷所要求的温度(“生产温度”)下降来证明再生的环氧化催化剂的活性增加。生产温度下降 5°C 与活性增加 5°C 相同。

[0145] 在一个实施方案中,与受体废环氧化催化剂的生产温度相比,再生的环氧化催化剂的生产温度下降大于或等于 2°C。在一个实施方案中,基于相同的基准,再生的环氧化催化剂的生产温度下降大于或等于 3°C。在一个实施方案中,基于相同的基准,再生的环氧化催化剂的生产温度下降大于或等于 4°C。在一个实施方案中,基于相同的基准,再生的环氧化催化剂的生产温度下降大于或等于 5°C。在一个实施方案中,基于相同的基准,所述生产温度下降大于或等于 8°C。在一个实施方案中,基于相同的基准,所述生产温度下降大于或等于 9°C。

[0146] 在一个实施方案中,基于相同的基准,再生的环氧化催化剂的生产温度下降小于或等于 40°C。在一个实施方案中,基于相同的基准,再生的环氧化催化剂的生产温度下降小于或等于 20°C。在一个实施方案中,基于相同的基准,再生的环氧化催化剂的生产温度下降小于或等于 15°C。在一个实施方案中,基于相同的基准,再生的环氧化催化剂的生产温度下降小于或等于 12°C。在一个实施方案中,基于相同的基准,再生的环氧化催化剂的生产温度下降小于或等于 10°C。

[0147] 可在早期再生后紧接着再次使用环氧化催化剂之后,连续数次再生废环氧化催化剂。在完成再生工艺之后,可在再生的环氧化催化剂存在下,使用任何合适的方法使含烯烃与氧气的原料反应。

[0148] 载体材料

[0149] 不管受体是新鲜的载体材料还是废环氧化催化剂,环氧化催化剂均包含载体材料。载体材料可以是天然或人工的无机材料,且可包括耐火材料、碳化硅、粘土、沸石、木炭和碱土金属碳酸盐,例如碳酸钙。在有利的实施方案中,载体材料包括一种或多种耐火材料。合适的耐火材料的实例包括例如氧化铝、氧化镁、氧化锆和二氧化硅。在有利的实施方案中,载体材料是 α -氧化铝。在这一实施方案中,相对于载体的重量,载体材料通常包括至少 85wt%、更通常至少 90wt%、特别是至少 95wt% 的 α -氧化铝,常常最多 99.9wt% 的 α -氧化铝。 α -氧化铝的其它组分可包括例如二氧化硅、碱金属组分例如钠和 / 或钾组分、和 / 或碱土金属组分例如钙和 / 或镁组分。

[0150] 相对于载体的重量,载体材料的表面积可合适地为至少 $0.1\text{m}^2/\text{g}$,优选至少 $0.3\text{m}^2/\text{g}$,更优选至少 $0.5\text{m}^2/\text{g}$,和特别是至少 $0.6\text{m}^2/\text{g}$;和相对于载体的重量,表面积可合适地为最多 $10\text{m}^2/\text{g}$,优选最多 $5\text{m}^2/\text{g}$,和特别是最多 $3\text{m}^2/\text{g}$ 。此处所使用的“表面积”要理解为是指通过如 *Journal of the American Chemical Society* 60(1938)pp.309-316 中所述的 B. E. T. (Brunauer, Emmett 和 Teller) 方法测定的表面积。高表面积的载体材料,特别是当该载体材料是任选地还含二氧化硅、碱金属和 / 或碱土金属组分的 α -氧化铝时,提供改进的性能和操作稳定性。

[0151] 载体材料的吸水性通常在 $0.2\text{--}0.8\text{g/g}$ 范围内,优选在 $0.3\text{--}0.7\text{g/g}$ 范围内。较高的吸水性可能有利于更有效地沉积一种或多种掺杂剂。此处所使用的吸水性根据 ASTM C20 来测量,和吸水性表达为相对于载体的重量可吸收到载体孔内的水的重量。

[0152] 粒状载体材料的孔度分布可使得直径范围为 $0.2\text{--}10$ 微米的孔占总的孔体积的至少 70%。这种相对窄的孔度分布可有助于催化剂的活性、选择性和寿命的一种或多种。寿命可以是针对维持催化剂的活性和 / 或维持选择性。使用 Micrometrics Autopore 9200 型号 (130° 接触角,表面张力为 0.473N/m 的水银,和采用针对水银压缩的校正),通过水银侵入到 $3.0 \times 10^8\text{Pa}$ 的压力来测量此处所使用的孔度分布和孔体积。

[0153] 在有利的实施方案中,孔度分布使得直径范围为 $0.2\text{--}10$ 微米的孔占总的孔体积的大于 75%,特别是大于 80%,更优选大于 85%,最优选大于 90%。通常孔度分布使得直径范围为 $0.2\text{--}10$ 微米的孔占总孔体积的小于 99.9%,更通常小于 99%。

[0154] 在有利的实施方案中,孔度分布使得直径范围为 $0.3\text{--}10$ 微米的孔占直径范围为 $0.2\text{--}10$ 微米的孔内包含的孔体积的大于 75%,特别是大于 80%,更优选大于 85%,最优选大于 90%,特别是最多 100%。

[0155] 通常,孔度分布使得直径小于 0.2 微米的孔占总的孔体积的小于 10%,特别是小于 5%。直径小于 0.2 微米的孔通常占总的孔体积的大于 0.1%,更通常大于 0.5%。

[0156] 通常,孔度分布使得直径大于 10 微米的孔占总的孔体积的小于 20%,特别是小于 10%,更特别是小于 5%。直径大于 10 微米的孔通常占总的孔体积的大于 0.1%,特别是大于 0.5%。

[0157] 通常,直径范围为 $0.2\text{--}10$ 微米的孔提供至少 0.25ml/g 的孔体积,特别是至少 0.3ml/g ,更特别是至少 0.35ml/g 。通常,直径范围为 $0.2\text{--}10$ 微米的孔提供最多 0.8ml/g 的孔体积,更通常最多 0.7ml/g ,特别是最多 0.6ml/g 。

[0158] - 环氧化方法

[0159] 可使用新鲜或再生的环氧化催化剂催化环氧化工艺。可按照许多方式进行环氧化方法。在一个实施方案中,环氧化方法是气相法,即其中通常在填充床内原料在气相内与以固体材料形式存在的环氧化催化剂接触的方法。通常环氧化方法是连续法。

[0160] 在环氧化方法中使用的烯烃可以是任何烯烃。合适的烯烃包括芳族烯烃,例如苯乙烯,或无论共轭与否的二烯烃,例如 1,9-癸二烯或 1,3-丁二烯。通常,烯烃是单烯烃,例如 2-丁烯或异丁烯。在一个实施方案中,烯烃是单- α -烯烃,例如 1-丁烯或丙烯。在有利的实施方案中,烯烃是乙烯。

[0161] 环氧化工艺的原料内烯烃的浓度可在宽范围内选择。通常,相对于总的原料,原料内烯烃的浓度为小于或等于 80mol%。在一个实施方案中,相对于总的原料,烯烃的浓度为 0.5-70mol%。在一个实施方案中,相对于总的原料,烯烃的浓度为 1-60mol%。此处所使用的原料被视为与环氧化催化剂接触的组合物。

[0162] 环氧化方法可以是空气基或氧气基方法,参见“Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”,第 3 版,Vol. 9,1980,pp. 445-447。在空气基方法中,空气或富含氧气的空气用作氧化剂源,而在氧气基方法中,高纯度(大于或等于 95mol%)氧气用作氧化剂源。

[0163] 原料内的氧气浓度可在宽的范围内选择。然而,在实践中,氧气通常以避免可燃范围的浓度使用。通常,所采用的氧气浓度为全部原料的 1-15mol%,更通常为 2-12mol%。

[0164] 为了维持在可燃范围以外,当烯烃的浓度增加时,原料内氧气的浓度可下降。实际的安全操作范围取决于原料的组成,还取决于反应条件,例如反应温度和反应压力。

[0165] 反应调节剂可存在于原料内用以增加选择性,相对于所需的环氧烷的形成,抑制非所需的烯烃或环氧烷氧化成二氧化碳和水。许多有机化合物,特别是有机卤化物和有机氮化合物,可用作反应调节剂。也可使用氮氧化物、肼、羟胺、氨或其组合。在不将本申请局限于理论的情况下,通常认为在烯烃环氧化的操作条件下,含氮的反应调节剂是硝酸根或亚硝酸根的前体,即它们是所谓的硝酸根或亚硝酸根形成化合物(参见例如 EP-A-3642 和 US-A-4822900,其在此通过参考引入)。

[0166] 在有利的实施方案中,反应调节剂是有机卤化物。合适的有机卤化物包括例如有机溴化物和有机氯化物。在有利的实施方案中,有机卤化物是氯烃或溴烃。在特别有利的实施方案中,反应调节剂选自甲基氯、乙基氯、二氯乙烷、二溴乙烷、氯乙烯及它们的混合物。在特别有利的实施方案中,反应调节剂是乙基氯和二氯乙烷。

[0167] 合适的氮氧化物具有通式 NO_x , 其中 x 在 1-2 范围内,和包括例如 NO 、 N_2O_3 和 N_2O_4 。合适的氮化合物是硝基化合物、亚硝基化合物、胺、硝酸盐和亚硝酸盐。实例包括硝基甲烷、1-硝基丙烷或 2-硝基丙烷。在有利的实施方案中,硝酸根或亚硝酸根形成化合物,例如氮氧化物和 / 或有机氮化合物与有机卤化物、特别是有机氯化物一起使用。

[0168] 当相对于全部原料,在原料内以例如最多 0.1mol%、例如 0.01×10^{-4} - $0.01\text{mol}\%$ 的浓度使用时,反应调节剂通常是有效的。在其中烯烃是乙烯的有利的实施方案中,反应调节剂以 0.1×10^{-4} - $50 \times 10^{-4}\text{mol}\%$ 的浓度存在于原料内。在另一有利的实施方案中,相对于全部原料,反应调节剂以 0.3×10^{-4} - $30 \times 10^{-4}\text{mol}\%$ 的浓度存在于原料内。

[0169] 除了烯烃、氧气和反应调节剂以外,原料还可含有一种或多种任选的组分,例如二氧化碳、惰性气体和饱和烃中的一种或多种。二氧化碳是环氧化方法的副产物。然而,二氧

化碳通常对催化剂的活性具有负面影响。通常,避免相对于全部原料内二氧化碳的浓度超过 25mol%。在有利的实施方案中,避免相对于全部原料内二氧化碳的浓度超过 10mol%。相对于全部原料,可以使用低至 1mol%或更低的二氧化碳浓度。

[0170] 惰性气体例如氮气或氩气可存在于原料内,其浓度为 30-90mol%,通常为 40-80mol%。

[0171] 可存在于原料内的合适的饱和烃包括例如甲烷和乙烷。若存在饱和烃,则相对于全部原料,它们的存在量可以是小于或等于 80mol%。在有利的实施方案中,相对于全部原料,饱和烃的存在量为小于或等于 75mol%。通常相对于全部原料,饱和烃的存在量为大于或等于 30mol%,更通常大于或等于 40mol%。可将饱和烃加入到原料中,以便增加氧气的可燃极限。

[0172] 可使用选自宽泛范围的反应温度进行环氧化方法。有利的反应温度范围为 150-325°C。在特别有利的实施方案中,反应温度范围为 180-300°C。

[0173] 有利地,在范围为 1000-3500kPa 的反应器进口压力下进行环氧化方法。“GHSV”或气时空速是每小时在 1 单位体积的填充催化剂上流过的在标准温度和压力 (0°C, 1atm, 即 101.3kPa) 下的单位体积气体。有利地,当环氧化方法是涉及填充催化剂床的气相法时,GHSV 的范围为 1500-10000N l(1. h)。

[0174] 有利地,在 0.5-10kmol 所产生的环氧烷 /m³ 催化剂 / 小时的工作速率下进行该方法。在一个实施方案中,在 0.7-8kmol 所产生的环氧烷 /m³ 催化剂 / 小时的工作速率下进行该方法。在一个实施方案中,在例如 5kmol 所产生的环氧烷 /m³ 催化剂 / 小时的工作速率下进行该方法。此处所使用的工作速率是所产生的环氧烷量 / 单位体积的催化剂 / 小时,和选择性是相对于转化的烯烃的摩尔量所形成的环氧烷的摩尔量。

[0175] 可通过使用本领域已知的方法,例如通过在水中吸收来自反应物出口物流的环氧烷,和任选的通过蒸馏从水溶液中回收环氧烷,从而从反应混合物中回收所产生的环氧烷。可在随后将环氧烷转化成 1,2- 二醇或 1,2- 二醇醚的工艺中采用至少一部分含环氧烷的水溶液。

[0176] - 将环氧烷转化成 1,2- 二醇、1,2- 二醇醚或链烷醇胺

[0177] 可通过常规的方法将在环氧化方法中生产的环氧烷转化成 1,2- 二醇、1,2- 二醇醚、1,2- 碳酸酯或链烷醇胺。

[0178] 转化成 1,2- 二醇或 1,2- 二醇醚可包括例如在热工艺中,或者通过使用催化剂(它可以是酸性催化剂或碱性催化剂),使环氧乙烷与水反应。例如,为了主要制备 1,2- 二醇和少量 1,2- 二醇醚,可在液相反应中,在酸催化剂例如基于全部反应混合物 0.5-1.0wt% 硫酸存在下,在 50-70°C 下,在 100kPa 的绝对压力下,或者在气相反应中,在 130-240°C 和 2000-4000kPa 的绝对压力下,优选在不存在催化剂的情况下,使环氧烷与 10 倍摩尔过量的水反应。存在如此大量的水可有利于选择性形成 1,2- 二醇且可充当反应放热的散热器,从而辅助控制反应温度。若降低水的比例,则在反应混合物内 1,2- 二醇醚的比例增加。如此生产的 1,2- 二醇醚可以是二醚、三醚、四醚或随后的醚。替代地,可通过用醇替代至少一部分水,通过用醇,特别是伯醇例如甲醇或乙醇,转化环氧烷制备 1,2- 二醇醚。

[0179] 可通过使环氧烷与二氧化碳反应,将环氧烷转化成相应的 1,2- 碳酸酯。视需要,

可随后通过使 1,2- 碳酸酯与水或醇反应形成 1,2- 二醇,来制备 1,2- 二醇。关于可用的方法,可参考 US-A-6080897,其在此通过参考引入。

[0180] 1,2- 二醇和 1,2- 二醇醚,例如乙二醇、1,2- 丙二醇和乙二醇醚可用于多种工业应用中,例如用于食品、饮料、烟草、化妆品、热塑性聚合物、可固化树脂体系、洗涤剂、传热体系等领域内。1,2- 碳酸酯例如,碳酸亚乙酯可用作稀释剂,特别是用作溶剂。乙醇胺可例如用于处理天然气(“脱硫”)。

[0181] 除非另有说明,此处提及的有机化合物,例如烯烃、醇、1,2- 二醇、1,2- 二醇醚、1,2- 碳酸酯、乙醇胺和有机卤化物,通常具有最多 40 个碳原子,更通常最多 20 个碳原子,特别是最多 10 个碳原子,更特别是最多 6 个碳原子。正如此处定义的,碳原子数(即碳数)或其它参数的数值范围包括该范围极限规定的数值。

[0182] - 合适的反应器

[0183] 可在任何合适的反应器内进行环氧化方法、铈回收方法和掺杂剂沉积方法。合适的反应器包括例如一个或多个微通道反应器、管壳式换热器反应器、搅拌罐反应器、泡罩塔或缩合装置。本发明包括使用这些反应器或缩合装置,或者在这些方法中使用多个反应器或缩合装置。

[0184] 有利的反应器包括例如管壳式换热器形式的反应器和微通道反应器。在一个实施方案中,在管壳式换热器反应器的反应管内进行该方法。在一个实施方案中,在环氧化反应器中进行该方法。这一方面不需要从环氧化反应器中除去环氧化催化剂,和在再生之后,催化剂可停留在原地以供用于由烯烃和氧气生产环氧烷的另外的时间段过程中使用。

[0185] 下述实施例拟阐述本发明的优点且不打算过度地限制本发明的范围,本发明的范围通过权利要求来定义。

[0186] 实施例 1

[0187] 洗涤废催化剂

[0188] 使用下述工序洗涤废环氧化催化剂,以生产洗涤过的废环氧化催化剂。在废环氧化催化剂包含铈的情况下,洗液可用作含铈的含水提取物。未洗涤或洗涤过的废环氧化催化剂也适合于用作受体以供沉积从供体废环氧化催化剂中回收的铈。

[0189] 将 140g 废环氧化催化剂加入到 202g 0.03wt% 硝酸铵溶液中。使温度升高到 85°C 并保持在 85±5°C 下 1 小时。滗析受体废环氧化催化剂的粒料,并在流动的空气中在 250°C 下干燥 15 分钟。将该粒料加入到新鲜的 200g 0.03wt% 硝酸铵部分内,并在 87.5°C (±5°C) 下加热 1 小时。滗析硝酸铵溶液,并在室温下将粒料浸泡在 200g 0.03wt% 硝酸铵溶液中。再次重复室温处理。最后,在 250°C 下干燥粒料 15 分钟。这一工序将从各废环氧化催化剂中除去大多数可溶性掺杂剂并产生洗涤过的废环氧化催化剂。

[0190] 实施例 2

[0191] 制备原料银溶液

[0192] 制备原料银的浸渍溶液。在 5 升的不锈钢烧杯内,将 415g 试剂级氢氧化钠溶解在 2340ml 去离子水内。调节溶液的温度到 50°C。在 4 升不锈钢烧杯内将 1699g 硝酸银溶解在 2100ml 去离子水内。调节溶液的温度到 50°C。在搅拌下,将氢氧化钠溶液缓慢地加入到硝酸银溶液中,同时维持温度在 50°C。搅拌所得浆液 15 分钟。视需要,通过添加氢氧化钠溶液,维持溶液的 pH 在 10 以上。使用液体除去工序,该工序包括通过使用过滤器棒除去液

体,接着用等体积的去离子水替代除去的液体。重复这一液体除去工序,直到滤液的导电率下降到 90micro-mho/cm 以下。在完成最后的液体除去循环之后,添加 1500ml 去离子水,接着以 100g 递增地添加 630g 二水合草酸 (4.997mol),同时搅拌并维持溶液在 40°C (±5°C)。在添加最后 130g 二水合草酸的过程中,监控溶液的 pH,以确保 pH 不会长时间段地下降到 7.8 以下。采用过滤器棒从溶液中除去水,并冷却浆液到小于 30°C。将 732g 92wt% 的乙二胺 (EDA) 缓慢地加入到该溶液中。在这一添加过程中,维持温度在 30°C 以下。使用刮刀手动搅拌混合物,直到存在足够的液体以机械搅拌该混合物。

[0193] 实施例 3

[0194] 在实施例 3 和 4 中采用使用期限已经超过 1 年的供体废环氧化催化剂。该供体废环氧化催化剂具有大于或等于 0.16kT/m³ 废环氧化催化剂的累积的环氧烷生产量。用固定量的水煮沸固定量的供体废环氧化催化剂,并使贫铼供体与含水提取物分离。分析该提取物,并以回收的铼与在废环氧化催化剂上最初存在的铼的总量之比的形式计算铼的浓度与回收率。

[0195] 在第一工序中,在 100g 一份的水中煮沸 100g 供体废环氧化催化剂。将 100g 催化剂 (含有 27.9mg Re) 置于烧杯内,并添加 100g 去离子水。将水煮沸,并继续煮沸 5 分钟。然后允许烧杯冷却到 50-60°C,并从催化剂粒料中滗析液体。这一工艺重复总计 3 次。在下表中列出了数据:

[0196]

提取物 No.	Re (回收的 mg)	组合的 Re 回收率 (%)	组合的提取物浓度 (mg/cc)	回收的提取物, g
1	17.4	62.3	0.28	58
2	7.82	90.3 (提取物 1+2)	0.155	85
3	2.47	99.1 (提取物 1+2+3)	0.104	85

[0197] 用水提取三次产生大于 99% 的铼回收率。

[0198] 实施例 4

[0199] 在第二工序中,将 100g 实施例 3 的催化剂 (含有 27.9mg Re) 置于烧杯内,并添加 200g 去离子水。将水煮沸,并继续煮沸 5 分钟。然后允许烧杯冷却到 50-60°C,并从催化剂粒料中滗析液体。分析含水提取物,并以回收的铼与在废环氧化催化剂上最初存在的铼的总量之比计算铼的浓度与回收率。

[0200] 下表中列出了数据。

[0201]

提取物 No.	Re (回收的 mg)	组合的 Re 回收率 (%)	组合的提取物浓度 (mg/cc)	回收的提取物, g
1	20.27	72.6	0.137	148

[0202] 使用较大量的水提取产生较高的回收率,但得到更稀的提取液。

[0203] 预示 (prophetic) 例

[0204] 预示例 5

[0205] 制备含实施例 3 的含水提取物的组合的沉积混合物

[0206] 蒸发实施例 3 的含水提取物,并用氢氧化铵溶液处理,生产在 2g25%氢氧化铵内含 0.02g NH_4ReO_4 的铼沉积混合物。

[0207] 通过混合铼沉积混合物与下述物质来制备再生废环氧化催化剂用的组合的沉积混合物:150g 比重为 1.6g/cc 的银原料溶液;0.06g 溶解在 2g 1:1 氨水/水内的偏钨酸铵;和 0.2g 溶解在水中的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。添加附加的水,以调节溶液的比重为 1.5g/cc。混合 50g 所得溶液与 0.2g 50wt% CsOH 溶液,从而产生组合的沉积混合物。

[0208] 预示例 6

[0209] 使用实施例 5 的组合的沉积混合物再生废环氧化催化剂

[0210] 对两种受体废环氧化催化剂的粒料进行再生工艺。受体废环氧化催化剂具有大于或等于 $0.16\text{kt}/\text{m}^3$ 废环氧化催化剂的累积的环氧烷生产量。

[0211] 废环氧化催化剂之一(催化剂 A)包含用银、铷和铯掺杂的 α -氧化铝。另一废环氧化催化剂(催化剂 B)包含用银、铷、钨、铯和铷掺杂的 α -氧化铝。废催化剂 A 的银含量为小于或等于 15wt%,这通过硝酸蒸煮和银滴定来测定。在洗涤之后,废催化剂 A 中提取的铯含量为 70。

[0212] 将 30g 洗涤过的废催化剂 A 的粒料抽真空到 20mmHg 保持 1 分钟,并在真空下,将实施例 5 的组合的沉积混合物加入到该粒料中。解除真空,并允许所得抽真空的废催化剂 A 的粒料与组合的沉积混合物接触 3 分钟,从而产生中间催化剂 A。然后在 500rpm 下离心中间催化剂 A 的粒料 2 分钟,以除去过量的液体。将所得的中间催化剂 A 的离心过的粒料置于振动的摇动器内并在流动的空气中干燥,从而产生再生催化剂 A。

[0213] 测定再生催化剂 A 粒料的最终组成。基于再生催化剂 A 的总重量,再生的催化剂 A 的粒料包含大于 20wt% 的 Ag,和大于 600ppm 提取的 Cs/g 再生的催化剂。如上所述测定再生催化剂 A 的粒料中银和提取的铯含量。与废催化剂 A 相比,再生催化剂 A 的粒料还包含增加量的铷、钨和铷。

[0214] 性能测试

[0215] 试验工序

[0216] 测试各种催化剂以测定其催化性能,例如选择性和活性。

[0217] 在下述实施例中使用时下述试验工序。粉碎催化剂到 14-20 目的粒度。将 3-5g 粉碎的催化剂加载在 1/4 英寸的不锈钢 U 形管内。将该管浸渍在熔融金属浴(加热介质)内,并将末端与气体流动体系相连。调节所使用的催化剂的重量和入口气体流量,得到特定的气时空速,单位为标准升/升/小时 ($\text{Nl}/\text{l}/\text{h}$),这相对于未粉碎的催化剂来计算。当催化剂的填充密度和银的负载量变化时,加载在试验反应器内的催化剂量将变化。

[0218] 预示例 7

[0219] 废催化剂 A 的测试

[0220] 使用以上所述的试验工序,测试为生产再生催化剂 A 而再生的废环氧化催化剂由含乙烯和氧气的原料生产环氧乙烷的能力。气时空速为 3300 标准升/升/小时 ($\text{Nl}/\text{l}/\text{h}$),这相对于未粉碎的催化剂来计算。催化剂的负载为 5g 以下。气体流量为 17 $\text{Nl}/\text{l}/\text{h}$ 。入口

气体压力为 1550kPa。在预示例 8 中给出了结果。

[0221] 预示例 8

[0222] 测试再生催化剂 A

[0223] 使用以上所述的试验工序,使测试气体混合物通过催化剂床。该测试气体混合物为 30v% 的乙烯、8v% 的氧气、5v% 的二氧化碳、57v% 的氮气和百万分之 2.5 体积份 (ppmv) 的乙基氯。温度保持在 245°C 恒定 4 小时,然后相对催化剂进行调节,以便稳定并实现基于测试气体的总体积为 3.1v% 的环氧乙烷 (EO) 生产量。催化剂的负载为 4g。气体流量为 17N l/1/h。入口气体压力为 1550kPa。废催化剂 A 与再生催化剂 A 的活性^oC 基本上相同。再生催化剂 A 的选择性比废催化剂 A 高 12%。

[0224] 预示例 9

[0225] 制备含提取的铼的新鲜环氧化催化剂的组合沉积混合物的制备

[0226] 蒸发实施例 3 的含水提取物,并用氢氧化铵溶液处理,产生含在 2g 25% 氢氧化铵内仅仅 0.05g 以下 NH_4ReO_4 的铼沉积混合物。

[0227] 通过混合该铼沉积混合物与以下物质来制备新鲜废环氧化催化剂用的组合的沉积混合物:50.0g 比重为 1.6g/cc 的银原料溶液;0.01g 溶解在 1g 1:1 氨水/水内的偏钨酸铵;和 0.05g 溶解在水中的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。添加附加的水,以调节溶液的比重为 1.5g/cc。混合 50.0g 所得溶液与 0.1g 50wt% CsOH 溶液,从而产生用于制备新鲜环氧化催化剂的组合的沉积混合物。

[0228] 预示例 10

[0229] 使用实施例 9 的组合的沉积混合物,制备新鲜环氧化催化剂

[0230] 在这一实施例中所使用的新鲜载体的吸水性为 50cc/100g。将 30g α -氧化铝粒料抽真空到 20mmHg 保持 1 分钟,并在真空下,将实施例 9 的组合的沉积混合物加入到粒料中。然后解除真空,并允许所得的抽真空的 α -氧化铝粒料与组合的沉积混合物接触 3 分钟,从而产生中间的新鲜环氧化催化剂。然后在 500rpm 下离心中间的新鲜环氧化催化剂的粒料 2 分钟以除去过量的液体。将所得的中间新鲜的环氧化催化剂的离心粒料置于振动的摇荡器内并在流动的空气中干燥,从而产生新鲜的环氧化催化剂。

[0231] 测定新鲜的环氧化催化剂的最终组成。基于新鲜环氧化催化剂的总重量,新鲜的环氧化催化剂包含 18wt% 的 Ag。新鲜的环氧化催化剂还产生超过 500ppm 的提取的 Cs/g 新鲜环氧化催化剂。如上所述测定新鲜的环氧化催化剂中的银和提取的铯含量。新鲜的环氧化催化剂还包含有效量的铼、钨和锂。

[0232] 预示例 11

[0233] 测试新鲜的环氧化催化剂

[0234] 使用以上所述的试验工序,测试预示例 10 制备的新鲜环氧化催化剂由含乙烯和氧气的原料生产环氧乙烷的能力。在 250°C 的温度,新鲜的环氧化催化剂显示出大于或等于 85% 的选择性。

[0235] 本领域的技术人员会意识到可对前述说明作出许多改进。此处所述的实施方案仅仅是阐述且不应被视为限制本发明,本发明的范围通过权利要求来定义。