



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102459211 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 26

(21) 申请号 201080025705. 9

(22) 申请日 2010. 06. 09

(30) 优先权数据

09162254. 8 2009. 06. 09 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 12. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/058065 2010. 06. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/142714 DE 2010. 12. 16

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 G·希贝尔 T·莫伊雷尔 G·泰斯

D·科弗尔 F·罗索夫斯基

(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.

C07D 301/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

CA 2089982 A1, 1993. 08. 21, 说明书第 3 页、第 6 页、第 9-12 页.

US 5173469 A, 1992. 12. 22, 说明书第 2 栏.

CN 87107194 A, 1988. 07. 27, 全文.

CN 1048338 A, 1991. 01. 09, 全文.

审查员 赵冬梅

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

结构化催化剂床在制备环氧乙烷中的用途

(57) 摘要

本发明涉及一种通过使乙烯与氧气在至少一种含银催化剂存在下反应而制备环氧乙烷的方法, 其中该反应在具有催化剂填充床的反应器中进行, 该催化剂填充床具有至少两个层 (i) 和 (ii) 并且在层 (i) 中的催化剂银含量低于层 (ii) 中的催化剂银含量。该催化剂填充床优选具有另一层 (a), 反应混合物在层 (i) 和 (ii) 之前与层 (a) 接触。根据本发明, 层 (a) 中的催化剂银含量高于层 (i) 中的催化剂银含量。

1. 一种通过使乙烯与氧气在至少一种含银催化剂存在下反应而制备环氧乙烷的方法，其中所述反应在具有催化剂填充床的反应器中进行，所述催化剂填充床具有至少两个层 (i) 和 (ii) 并且在层 (i) 中的催化剂银含量低于层 (ii) 中的催化剂银含量，其中所述反应混合物在与层 (ii) 接触之前与层 (i) 接触。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中层 (i) 和层 (ii) 各自占整个催化剂填充床的至少 10%。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中层 (i) 占整个催化剂填充床的 40-70%。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中层 (ii) 占整个催化剂填充床的 20-60%。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中催化剂填充床具有另一层 (a)，所述反应混合物在层 (i) 和 (ii) 之前与层 (a) 接触并且层 (a) 中的催化剂银含量高于层 (i) 中的催化剂银含量。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中层 (a) 不超过整个催化剂填充床的 10%。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中在所述方法的整个运行时间内在所述催化剂填充床各层中存在催化剂银含量的梯度。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中层 (i) 中的催化剂银含量比层 (ii) 中的催化剂银含量低 5-15%。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中各层中所用催化剂中的至少一种包含铈。

结构化催化剂床在制备环氧乙烷中的用途

[0001] 本发明涉及一种通过使乙烯与氧气在至少一种含银催化剂存在下反应而制备环氧乙烷的方法,其中该反应在具有催化剂填充床的反应器中进行,该催化剂填充床具有至少两个层 (i) 和 (ii) 并且在层 (i) 中的催化剂银含量低于层 (ii) 中的催化剂银含量。

[0002] 作为重要的基础化学品的环氧乙烷在工业上通过乙烯借助氧气在含银催化剂存在下氧化而制备。为此,通常使用其上已借助合适方法施加有催化活性的金属银的负载型催化剂。

[0003] 环氧乙烷的制备通常使用银浓度为 15-30 重量%银的负载型银催化剂(在 Al_2O_3 上的 Ag) 进行。该催化剂除了银外可以包含其他活性金属。

[0004] 使用具有例如促进剂梯度且包含不同活性或选择性的催化剂层的结构化催化剂床的方法由现有技术已知。

[0005] JP-A 56005471 例如描述了一种制备环氧乙烷的方法,其中使用沿催化剂床长度负载不同量的碱金属的含碱金属的银催化剂,从而使得沿该床存在碱金属浓度梯度。在该催化剂床的上端,即在反应气体进入的位置,银催化剂的碱金属含量根据该文献应低于该催化剂床的另一端,即反应气体离开该反应器的位置。因为该银催化剂的碱金属掺杂导致催化剂在形成环氧乙烷时的活性降低和选择性增加,所以反应气体混合物在通过该反应器时与选择性渐增且活性渐减的银催化剂接触。

[0006] EP 0557833A1 公开了高选择性和高活性催化剂在结构化催化剂床中的组合。描述了一种通过借助氧气在含银和促进剂的催化剂存在下氧化乙烯而制备环氧乙烷的方法,其中在组合催化剂床中使用至少两种不同选择性和活性的银催化剂。

[0007] EP 0428845A1 公开了一种在单一催化剂成型体内具有银梯度的催化剂。

[0008] WO 2004/078711 公开了一种制备环氧乙烷的方法,该方法在降低的 CO_2 浓度下操作。使用高选择性和高活性结构化催化剂床。

[0009] 科学出版物“Oxidation of ethylene to ethylene oxide:catalyst deactivation in an industrial run(乙烯到环氧乙烷的氧化:工业操作中的催化剂失活)”,Montrasi 等,Applied Catalysis(1983),5(3),359-369 描述了有关工业 EO 催化剂沿反应管失活的研究。

[0010] 在由现有技术已知的方法中,催化剂活性在催化剂在生产操作中的整个操作时间上连续降低。在优化阶段之后,该催化剂达到其最大/最佳选择性,随后在进一步操作过程中再次降低。为了维持特定的生产输出(操作速率),因此通常在生产操作过程中提高温度。该操作模式的缺点是为了维持生产输出必需连续提高温度,以补偿达到最大选择性之后催化剂选择性的持续降低。

[0011] 催化剂研究的目的是尽可能长时间地保持低的催化剂操作温度一其为失活的影响因素,从而在尽可能长的时间期间达到最高可能选择性。

[0012] 由该现有技术出发,本发明的目的是提供一种工业制备环氧乙烷的方法,该方法显示出催化剂具有高的长期稳定性。

[0013] 根据本发明,该目的通过一种通过使乙烯与氧气在至少一种含银催化剂存在下反

应而制备环氧乙烷的方法实现,其中该反应在具有催化剂床的反应器中进行,该催化剂床具有至少两个层(i)和(ii)并且在层(i)中的催化剂银含量低于层(ii)中的催化剂银含量。

[0014] 根据本发明,乙烯与氧气的反应在至少一种含银催化剂存在下在具有催化剂床的反应器中进行,该催化剂床具有至少两个层(i)和(ii)。根据本发明,层(i)和(ii)包含银催化剂。在本文中层(i)中的催化剂银含量低于区域(ii)中的催化剂银含量。

[0015] 根据本发明,催化剂填充床还可以包含其他层(iii)、(iv)、(v)、(vi)等,它们包含银催化剂。在本文中层(x)中的催化剂银含量优选在每种情况下高于层(x-1)中的催化剂银含量。催化剂填充床优选具有层(i)和(ii)。

[0016] 对本发明而言,催化剂填充床的各层在反应器中的排列应使得层(i)比层(ii)更靠近反应器入口,而层(ii)又比层(iii)更靠近反应器入口等等。因此,反应混合物在反应过程中在层(ii)之前流过层(i),又在层(iii)之前流过层(ii)等等。因此,各自在层(x)之前流过层(x-1)。

[0017] 已经发现使用沿着催化剂填充床(在气流的流动方向上)具有催化剂的银浓度增加(银梯度)的含银催化剂的多区填充床使得与100%纯催化剂相比可以使结构化催化剂床的活性提高或稳定化。对本发明而言,银梯度是银浓度的连续或不连续变化。

[0018] 若在结构化催化剂床中组合两种或更多种催化剂,则当银浓度在反应器中沿气流增加时实现了改进。在催化剂床包含层(i)和(ii)的情况下,选择性与包含在层(i)中的具有更低银含量的催化剂成正比,其中活性惊人地由包含在催化剂填充床的层(ii)中的催化剂决定。因此,取决于所用催化剂,例如催化剂床中仅50%的层(ii)就足以获得与包含相同催化剂的100%纯催化剂填充床的相同高活性。层(i)的存在同样导致与由层(ii)构成的100%纯催化剂床相比更高的选择性。因此,在本发明方法中使用结构化催化剂填充床显著提高了活性。

[0019] 当然还可以在本发明的组合催化剂床中使用银催化剂的各种混合物。例如可以制备根据本发明组合的银催化剂床以使得在最简单的情况下各种催化剂的两个或更多个层相互叠置地位于催化剂管中。

[0020] 因此,根据本发明,反应混合物在反应过程中在与层(ii)和其中所含催化剂接触之前与层(i)和其中所含催化剂接触。

[0021] 因此,本发明在另一实施方案中提供了一种通过使乙烯与氧气在至少一种如上所述的含银催化剂存在下反应而制备环氧乙烷的方法,其中反应混合物在与层(ii)接触之前与层(i)接触。

[0022] 对本发明而言,优选催化剂填充床的层(i)和(ii)各自占整个催化剂填充床的至少10%,特别优选整个催化剂床的至少20%,尤其是整个催化剂床的至少30%。

[0023] 因此,本发明在另一实施方案中提供了一种通过使乙烯与氧气在至少一种如上所述的含银催化剂存在下反应而制备环氧乙烷的方法,其中层(i)和层(ii)各自占整个催化剂填充床的至少10%。

[0024] 对本发明而言,层(i)和(ii)可以占整个催化剂填充床的大致相等比例。然而,层(i)和(ii)同样可以占整个催化剂床的不同比例。

[0025] 例如,在本发明的实施方案中,层(i)可以占整个催化剂床的40-70%,优选整个

催化剂床的 45-65%，尤其是整个催化剂床的 50-60%。

[0026] 因此，本发明在另一实施方案中提供了一种通过使乙烯与氧气在至少一种如上所述的含银催化剂存在下反应而制备环氧乙烷的方法，其中层 (i) 占整个催化剂床的 40-70%。

[0027] 在本发明的另一实施方案中，层 (ii) 例如可以占整个催化剂填充床的 20-60%，优选整个催化剂填充床的 25-50%，尤其是整个催化剂填充床的 30-40%。

[0028] 因此，根据另一实施方案，本发明提供了一种通过使乙烯与氧气在至少一种如上所述的含银催化剂存在下反应而制备环氧乙烷的方法，其中层 (ii) 占整个催化剂填充床的 20-60%。

[0029] 除了如上所述的层 (i)、(ii)、(iii) 等外，该催化剂填充床可以具有其他层。这些层可以包含含银催化剂。然而，催化剂填充床同样可以具有不包含任何含银催化剂，即例如仅包含惰性材料的其他层。

[0030] 在本发明的实施方案中，除了层 (i)、(ii)、(iii) 等外，优选除了层 (i) 和 (ii) 外，催化剂填充床包含含有含银催化剂的在先层 (a)，其中该层比层 (i) 更靠近反应器入口且层 (a) 中的催化剂银含量高于层 (i) 中的催化剂银含量。

[0031] 因此，层 (a) 和其中所含催化剂与反应混合物在反应过程中在反应混合物与层 (i) 和其中所含催化剂接触之前接触。

[0032] 因此，本发明在另一实施方案中提供了一种通过使乙烯与氧气在至少一种如上所述的含银催化剂存在下反应而制备环氧乙烷的方法，其中催化剂填充床具有另一层 (a)，反应混合物在层 (i) 和 (ii) 之前与层 (a) 接触并且层 (a) 中的催化剂银含量高于层 (i) 中的催化剂银含量。

[0033] 该在先层 (a) 可以用作“防护床”以保护在后层，尤其是层 (i)，因为在 E0 生产设备操作过程中失活尤其发生在反应器的前部气体入口层中。

[0034] 根据本发明，层 (a) 优选不超过整个催化剂填充床的 10%，尤其是不超过整个催化剂床的 8%，特别优选不超过整个催化剂填充床的 6%。

[0035] 对本发明而言，除了层 (a)、(i) 和 (ii) 外，催化剂床优选不具有任何包含含银催化剂的其他层。然而，催化剂填充床在该实施方案中可以具有不包含含银催化剂的其他层。

[0036] 因此，本发明在另一实施方案中提供了一种通过使乙烯与氧气在至少一种如上所述的含银催化剂存在下反应而制备环氧乙烷的方法，其中层 (a) 不超过整个催化剂填充床的 10%。

[0037] 根据本发明，优选各层中的催化剂银含量在该方法的运行时间内不改变，即催化剂的老化优选不导致银含量改变。

[0038] 因此，本发明在另一实施方案中提供了一种通过使乙烯与氧气在至少一种如上所述的含银催化剂存在下反应而制备环氧乙烷的方法，其中在该方法的整个运行时间中在该催化剂床的各层中存在催化剂银含量的梯度。

[0039] 根据本发明，包含在催化剂填充床的各层中的催化剂就其银含量而言不同。在本发明范围内，层 (x-1) 中的催化剂银含量可以比层 (x) 中的催化剂银含量低 5-15%。因此，层 (i) 中的催化剂银含量优选比层 (ii) 中的催化剂银含量低 5-15%；层 (i) 中的催化剂银含量尤其比层 (ii) 中的催化剂银含量低 8-12 重量%，特别优选层 (i) 中的催化剂银含

量比层 (ii) 中的催化剂银含量低 9-11 重量%。

[0040] 因此,本发明在另一实施方案中提供了一种通过使乙烯与氧气在至少一种如上所述的含银催化剂存在下反应而制备环氧乙烷的方法,其中层 (i) 中的催化剂银含量比层 (ii) 中的催化剂银含量低 5-15 重量%。

[0041] 例如,包含催化剂填充床的层 (i) 中的催化剂具有的银含量为 10-20 重量%,优选 12-18 重量%,尤其是 13 重量%、14 重量%、15 重量%、16 重量%或 17 重量%。

[0042] 包含在催化剂填充床的层 (ii) 中的催化剂例如具有 20-40 重量%,优选 22-30 重量%,尤其是 23 重量%、24 重量%、25 重量%、26 重量%、27 重量%、28 重量%或 29 重量%的银含量。

[0043] 根据本发明,包含在层 (a) 中的催化剂例如可以具有与包含在层 (ii) 中的催化剂相同的银含量。因此,包含在催化剂填充床的层 (ii) 中的催化剂例如具有 20-40 重量%,优选 22-30 重量%,尤其是 23 重量%、24 重量%、25 重量%、26 重量%、27 重量%、28 重量%或 29 重量%的银含量。

[0044] 根据本发明,包含在催化剂填充床的各层中的催化剂除了银以外还可以包含其他活性金属和促进剂。

[0045] 在本发明方法中,可以将适合由乙烯和氧气制备环氧乙烷的所有含银负载型催化剂用作银催化剂。作为载体材料,原则上可以使用任何在环氧乙烷合成条件下稳定的多孔材料,例如活性碳、铝氧化物、二氧化钛、二氧化锆或二氧化硅或其他陶瓷组合物。

[0046] 载体颗粒的几何形状通常不太重要;然而,载体颗粒应有利地具有允许反应气体在非常大比例的载体颗粒内外表面上不受阻地扩散的形状,这些表面被可以任选掺杂有添加剂的催化活性银颗粒涂敷。

[0047] 本发明方法所用银催化剂的催化活性成分,即银和任何加入的掺杂剂,可以通过现有技术的所有浸渍和沉积方法施加,以产生用于制备环氧乙烷的银催化剂,其中这些方法可以包括一个或多个浸渍和煅烧步骤。作为举例可以提到如 DE-A 2300512, DE-A 2521906, EP-A 14457, EP-A 85237, EP-A 384312, DE-A 2454972, DE-A 3321895, EP-A 229465, DE-A 3150205, EP-A 172565 和 EP-A 357293 中所公开的银催化剂制备方法。例如影响银催化剂的活性、选择性和操作寿命的添加剂(已知为促进剂)对可以用于本发明方法中的银催化剂的掺杂原则上不受任何限制,即可以使用现有技术中用于掺杂银催化剂的所有促进剂。作为这类促进剂,特别可以提到碱金属和碱土金属氢氧化物或盐以及周期表(按照 1985 年 IUPAC 建议的备忘录)第 6 和 7 过渡族元素的化合物,尤其是元素钨、钼和/或铼的化合物。

[0048] 促进剂的盐的阴离子同样不受任何限制,例如所有卤离子,尤其是氟离子、氯离子,羧酸根,硝酸根,含硫阴离子如硫酸根或硫化物,磷酸根,氰根,氢氧根,碳酸根或杂多酸的阴离子,尤其是周期表第 6 和 7 过渡族元素的杂多酸的阴离子,特别优选钨、钼和/或铼的杂多酸的阴离子可以是这些盐的阴离子。

[0049] 作为可以用于本发明方法中的促进剂掺杂银催化剂的实例,可以提到 DE-A 2300512, DE-A 2521906, EP-A 14457, DE-A 2454972, EP-A 172565, EP-A 357293, EP A 266015, EP-A 11356, EP-A 85237, DE-A 2560684 和 DE-A 2753359 的银催化剂。

[0050] 除了银外,该催化剂优选包含铼和至少一种其他金属作为促进剂。因此,本发明在

另一实施方案中提供了一种通过使乙烯与氧气在至少一种如上所述的含银催化剂存在下反应而制备环氧乙烷的方法,其中用于各层中的催化剂中的至少一种包含铯。

[0051] 根据本发明,各层中所用多种或全部催化剂也可以包含铯。

[0052] 上面作为举例提到的文献中所公开的具有其中所示银和促进剂含量且通过其中所示浸渍、干燥、银分解和煅烧方法生产的银催化剂都可以非常成功地用于本发明方法中。因此,所用具体催化剂的类型对本发明方法的成功与否并不重要,重要的仅是使用银含量不同的催化剂的组合床这一手段。只有借助该手段才可以实现上述优点,例如延长有关银催化剂的操作寿命。

[0053] 环氧乙烷可以通过使用本身常规的方法借助根据本发明组合的银催化剂的催化剂床用氧气直接氧化乙烯而生产。为此可以使用所有可以用于现有技术的环氧乙烷生产方法中的反应器,例如工业上常用的外部冷却的壳管式反应器(参见 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry;第5版;第A10卷;第117-135,123-125页;VCH Verlagsgesellschaft;Weinheim 1987)以及具有松散催化剂床和冷却管的反应器,例如 DE-A 3414717,EP-A 82609 和 EP-A 339748 中所述反应器。为了生产组合的催化剂填充床,通常以所需顺序依次将各种催化剂引入相关反应器中。

[0054] 为了借助本发明的催化剂填充床由乙烯和氧气制备环氧乙烷,可以在例如如 DE-A 2521906, EP-A 14457, DE-A 2300512, EP-A 172565, DE-A 2454972, EP-A 357293, EP-A 266015, EP-A 85237, EP-A 82609 和 EP-A-339748 所述的常规反应条件下操作。可以额外将惰性气体如氮气或在反应条件下呈惰性的气体,例如蒸汽、甲烷,以及任选的反应调节剂(抑制剂),例如卤代烃如乙基氯、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。反应气体的氧含量有利地在其中不存在爆炸性气体混合物的范围内。用于制备环氧乙烷的反应气体的合适组合物例如可以包含约 30 体积%乙烯,约 7 体积%氧气,0.5-5ppm 含氯反应调节剂如乙基氯、氯乙烯或二氯乙烷,余量的反应气体通常可以由烃类如甲烷或乙烷或惰性气体如氮气构成。此外,反应气体可以进一步包含其他物质如水蒸气、二氧化碳或稀有气体。氧化通常在 165-300°C 的温度下进行。

[0055] 由乙烯和氧气制备环氧乙烷可以有利地以循环方法进行。此时将反应气体混合物循环通过反应器并在每次通过之后将新形成的环氧乙烷以及在反应中形成的副产物从产物气流中取出,在用所需量的乙烯、氧气和反应调节剂补充之后将产物气流再循环到反应器中。由产物气流分离环氧乙烷及其后处理可以通过现有技术的常规方法进行(参见 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry;第5版;第A10卷;第117-135,123-125页;VCH Verlagsgesellschaft;Weinheim 1987)。

[0056] 以下借助实施例说明本发明。

实施例

[0057] 使用包含 8.6 重量%银的催化剂 A 和包含 18.6 重量%银的催化剂 B。

[0058] 催化剂组成:

[0059]

组成	催化剂 A	催化剂 B
银 (重量%)	8.6	18.6
锂 (重量 ppm)	190	190
硫 (重量 ppm)	14	14
钨 (重量 ppm)	200	200
铈 (重量 ppm)	460	460
铈 (重量 ppm)	310	310

[0060] 将例如可以由 Süd-Chemie, Noritake, CeramTec 或 Industrieg Bitossi 得到的多孔氧化铝用作催化剂 A 和 B 各自的载体材料。

[0061] 所用催化剂 A 和 B 通过例如如 EP-A 266015 所公开的常规方法生产。

[0062] 将由 DIN 1.4541 类型的不锈钢制成的圆柱形双壁反应器用作管式反应器。由内壁界定的管的内径 (反应空间) 为 6mm。内壁的壁厚为 1mm。外壁和内壁之间的距离为 3.5mm。外壁的厚度为 3.2mm。

[0063] 使来自 Wacker Chemie AG, Munich 的传热油 AP 100 **Silikonöl** 作为控温介质通过 (在约 15l/min 的泵送速率下) 两个壁之间的中间空间。管式反应器长度为 2200mm。在管式反应器的下端以入口温度 T_w^{\wedge} 供入传热油并由底部向上流动而流出各壁之间的空间。

[0064] 由底部向上将反应空间按如下装料:

[0065] -9g 球直径为 1.0-1.6mm 的惰性滑石球 (来自 CeramTec 的滑石 C220) 的后床; 床长度为约 21.2cm;

[0066] -32g 粒度为 0.6-0.9mm 的压碎催化剂的填充床; 床长度为约 110cm; 和

[0067] -29g 球直径为 1.0-1.6mm 的惰性滑石球 (来自 CeramTec 的滑石 C220) 的预备床; 床长度为约 70.7cm。

[0068] 反应空间在其剩余长度上是空的。

[0069] 使组成如下的反应气体起始混合物由底部向上通过反应空间:

[0070] -35 体积% 乙烯,

[0071] -7 体积% 分子氧,

[0072] -1 体积% 二氧化碳,

[0073] -0.15 体积% 水

[0074] -2-6 体积 ppm 乙基氯 (调节剂), 和

[0075] -平衡至 100 体积% 的甲烷。

[0076] 反应气体混合物在进入反应空间时的入口压力为 16 绝对巴。将反应气体起始混合物预热至 130°C 的温度。反应气体起始混合物通过约 110cm 长压碎催化剂床的空速为 4750h⁻¹。选择并连续调节 T_w^{\wedge} 以使反应气体混合物在离开反应空间时的环氧乙烷含量总是为 2.7 体积%。反应气体起始混合物的乙基氯含量随运行时间而增加, 因而在操作过程中的所有时间确保形成环氧乙烷目标产物的最大选择性。

[0077] 在 300 小时操作的运行阶段之后,得到下列试验结果:

[0078] E1 :100%催化剂 A : $T_w^\lambda = 238.4^\circ\text{C}$;

[0079] 乙基氯含量 :3.0 体积 ppm ;

[0080] $S^{\text{eth}} = 85.9\text{mol}\%$ 。

[0081] E2 :100%催化剂 B : $T_w^\lambda = 230.9^\circ\text{C}$;

[0082] 乙基氯含量 :2.6 体积 ppm ;

[0083] $S^{\text{eth}} = 84.3\text{mol}\%$ 。

[0084] E3 :33 重量%催化剂 A(层 (i))/67 重量%催化剂 B(层 (ii)) :

[0085] $T_w^\lambda = 232.6^\circ\text{C}$;

[0086] 乙基氯含量 :2.6 体积 ppm ;

[0087] $S^{\text{eth}} = 85.3\text{mol}\%$ 。

[0088] 可见与具有较高银含量的催化剂 B 相比,在催化剂填充床中具有不同银组成的催化剂 1(较低比例的银):2(较高比例的银)的重量比导致基本相同的活性和显着增加的选择性。