

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B01J 23/52

B01J 23/66 B01J 35/10

C07D301/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00806486.5

[43]公开日 2002年5月1日

[11]公开号 CN 1347340A

[22]申请日 2000.4.18 [21]申请号 00806486.5

[30]优先权

[32]1999.4.23 [33]DE [31]19918431.3

[86]国际申请 PCT/EP00/03491 2000.4.18

[87]国际公布 WO00/64582 德 2000.11.2

[85]进入国家阶段日期 2001.10.19

[71]申请人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72]发明人 M·维斯贝克 C·施尔德 G·韦格纳

G·维斯梅尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 王其灏

权利要求书 1 页 说明书 22 页 附图页数 1 页

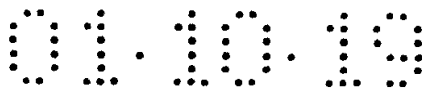
[54]发明名称 用于选择性氧化烃的含有贵金属和钛的表面改性混合氧化物

[57]摘要

本发明涉及一种用于制备含有混合氧化物的组合物的方法,该混合氧化物含有金微粒和/或银微粒、含钛和含硅的混合氧化物,并且已以这样一种方式进行表面改性,以致该组合物在其表面载带选自如下的基团:硅烷基团、含氟烷基基团或含氟芳基基团;本发明还涉及根据这种方法生产的组合物,以及所述组合物在有氧和还原剂存在下于选择性烃氧化中的应用。催化活性组合物具有恒定的选择性和产率。

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

知识产权出版社出版



权 利 要 求 书

1、一种含有金和/或银微粒、氧化钛和含硅载体的载带组合物，其特征在于组合物表面载带选自如下的基团：硅烷基团、硅芳基团、含氟烷基基团或含氟芳基基团。

5 2、根据权利要求1所述的载带组合物，其特征在于用烷基硅基团、芳基硅基团，含氟烷基基团或含氟芳基基团，在载带组合物表面上涂布50%以上OH基团。

10 3、根据权利要求1-2中之一或多个权利要求所述的载带组合物，其特征在于该组合物含有选自IUPAC 1985周期系统的第3、4、5、8、13、14和15族的附加外加氧化物或外加氧化物混合物。

4、一种根据权利要求1所述载带组合物的生产方法，其特征在于处理含硅载体和/或载带组合物的表面。

5、根据权利要求4所述的方法，其特征在于用有机硅化合物和/或含氟有机化合物进行表面处理。

15 6、根据权利要求4-5中之一或多个权利要求所述的方法，其特征在于以硅氧烷、硅氮烷、二硅烷和/或氯硅烷或这些化合物的组合用作有机硅化合物。

20 7、根据权利要求4-6中之一或多个权利要求所述的方法，其特征在于载体在表面处理之前进行水处理，然后除去过量的水和可能的盐。

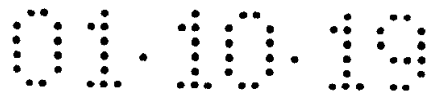
8、根据权利要求4-7中之一或多个权利要求所述的方法，其特征在于在非水溶剂中或在有机溶剂和水的混合物中用金涂布含硅的表面改性载体。

25 9、根据权利要求3-8中之一或多个权利要求所述的方法，其特征在于另外使用一种或多种各自可溶的促进剂前体化合物。

10、根据权利要求1-3中之一或多个权利要求所述的载带组合物在有氧和还原剂存在下对炔氧化的应用。

11、根据权利要求10所述的应用，其特征在于炔是非饱和炔。

30 12、根据权利要求10所述的应用，其特征在于将丙烯氧化成环氧丙烷。



说明书

用于选择性氧化烃的含有贵金属和钛的表面改性混合氧化物

5 本发明涉及一种生产组合物的方法，该组合物含有金和/或银微粒及含钛和硅的已表面改性的混合氧化物，还涉及采用这种方法可生产的组合物，以及涉及这种组合物在有氧和还原剂存在下选择性氧化烃的方法中的应用。催化活性组合物具有不变的高选择性和产率。

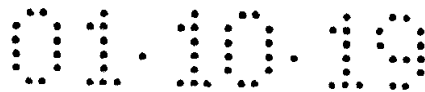
10 采用分子氧将乙烯直接氧化得到环氧乙烷是人们熟知的，而且已用于工业上以气相生产环氧乙烷。这种应用的典型催化剂含有可能用各种促进剂或活化剂附加改性的金属银或离子银。大多数这样的催化剂含有多孔的惰性催化剂载体，其表面积很小，例如像 α 氧化铝，在其上已涂布银和促进剂。Sachtler 等人在《催化评论：科学与工程》(Catalysis Reviews: Science & Engineering), 23(1-2), 127-149(1981)中编译了一篇有关在载带银的催化剂存在下直接氧化乙烯
15 的评论。

人们还知道，已证明有利于环氧乙烷生产的这些银催化剂和反应条件，在直接氧化更高级链烯烃，例如丙烯时没有得到比较好的结果 (US 5 763 630, US 5 703 254, US 5 760 254)，并且环氧丙烷选择性达到至多 50%。一般地，使用分子氧直接氧化这些更高级链烯烃的反应通常在低于 200℃ 的气相中是不进行的，甚至在催化剂存在下也是如此，因为这些产物的连续反应常常比加入的链烯烃本身的氧化进行得快，所以选择性生产对氧化作用敏感的氧化产物，例如环氧化物是困难的。另一个问题源于在更高级链烯烃中存在的烯丙基的氧化灵敏性。
20

25 由于这种原因，工业生产环氧丙烷目前只是使用液相方法。

目前，世界上 50% 环氧丙烷是采用“氯乙醇法”生产的，而另外 50% 是采用“环氧乙烷法”生产的，其趋势还在不断增加。

在氯乙醇法 (Weissermel 等人，工业有机化学 (Industrielle organische Chemie), 第 4 版, Weinheim, 1994 年, 第 288-289 页) 中，首先让丙烯与 HOCl (水和氯) 反应生成氯乙醇，然后用碱从中除去 HCl 而生成环氧丙烷。该方法成本高，当适当优化时，则具有高选择性 (> 90%)，并且转化率也提高。但氯乙醇法以无价值的氯化钙或
30



氯化钠溶液形式损失氯，以及相关的高盐含量废水很早就使研究人员寻求无氯的氧化系统。

环氧乙烷法 (Weissermel 等人, 工业有机化学, 第 4 版, Weinheim, 1994 年, 第 289-291 页) 中, 使用有机化合物代替无机氧化剂 HOCl 将氧转移到丙烯。这种间接的环氧化作用基于在液相中如过氧化氢之类的有机过氧化物能够选择性地将它们过氧化物的氧转移到链烯烃中, 从而生成环氧化物。这种反应将过氧化氢转化成醇, 将过氧羧酸转化成酸。过氧化氢是由相应的烃通过空气或分子氧的自动氧化作用得到的。间接氧化作用的一个严重缺陷是环氧丙烷的价值在经济上依赖于联产物的市场价值, 以及氧化剂生产的高成本。

目前还没有在气相中直接氧化丙烯得到环氧丙烷的工业方法。

已知的催化剂中有金微粒涂布到由在硅基体上分散的钛中心组成的载体上 (WO 98 00415 A1; WO 98 00414 A1; EP 0 827 779 A1)。采用浸渍, 接着煅烧方法所得到的所有这些材料随着时间而失活 (典型地半寿命是 5-50 小时), 因此不能大规模地用于工业生产的工厂。

其他的已知催化剂中有金微粒涂布在具有确定孔结构的微孔结晶网状硅酸盐上, 其中硅四面体位点被钛同形取代 (例如 TS-1、TS-2、Ti 沸石, 例如 β -Ti、Ti-ZSM-48 或含有钛的中孔分子筛, 例如像 Ti-MCM-41 或 Ti-HMS) (WO 98 00413 A1)。尽管所有这些金硅质岩或金沸石结构具有良好的选择性时, 但烃转化速率, 特别是, 催化剂使用寿命完全不适用于化学工业。

所描述的催化剂制备方法在催化剂活性与使用寿命方面是非常不能令人满意的。使用低活性催化剂操作的工业方法需要大量的反应器。低的催化剂使用寿命需要在再生段有停止生产的时间, 或需要设计冗余的高成本设备。因此, 希望研制可达到高水平活性与极佳选择性和工业使用寿命的催化剂。

因此, 本发明的一个目的是提供一种使用低成本固体催化剂, 用气体氧化剂选择性氧化烃的工艺简单的催化气相方法, 该方法可将非常高的选择性和工业可使用的催化剂的使用寿命与高产率和低成本结合起来。

本发明的另一个目的是提供具有较长使用寿命的催化剂。

本发明的另一个目的是提供可生产具有较长使用寿命催化剂的

方法。

根据本发明，使用含有金和/或银微粒、氧化钛和含硅载体的载带组合物可以达到这些目的，其特征在于该组合物表面具有选自硅烷基团、硅芳基团、含氟烷基基团或含氟芳基基团。

5 本发明的载带组合物在载体材料上含有金和/或银。对于催化活性态，金和/或银主要以元素金属存在(采用 X-射线吸收光谱分析)。很小比例的金和/或银也可以更高的氧化态存在。根据 TEM 显微照片，最大比例的金和/或银以纳米级金和/或银束形式处在载体材料表面。金微粒的直径最好是 0.5-50 纳米，优选地是 0.5-15 纳米，特别
10 优选地是 0.5-10 纳米。银微粒的直径最好是 0.5-100 纳米，优选地是 0.5-40 纳米，特别优选地是 0.5-20 纳米。

金浓度的范围应该是 0.001-4 重量%，优选地是 0.001-2 重量%，特别优选地是 0.005-1.5 重量% 金。

15 银浓度的范围应该是 0.005-20 重量%，优选地是 0.01-15 重量%，特别优选地是 0.1-10 重量% 银。

金和/或银浓度高于所指出的范围并不增加催化活性。基于经济的原因，贵金属含量应该是达到最大催化剂活性所需要的最小量。

20 氧化钛和/或钛/硅混合氧化物的晶体结构在原则上是可自由选择的，但是，无定形变型和结晶锐钛矿和/或 Si-O-Ti 混合氧化物变型是优选的。氧化钛不需要以纯组分存在，但也可以取复合材料形式，例如与其他氧化物组合(例如钛酸盐)。就我们所知，并且不希望以任何方式限制本发明，特别是与二氧化硅和/或无机硅酸盐化学结合的钛中心应是催化活性中心。我们还设想，在活性催化剂中，钛以氧化物形式[例如-Si-O-Ti(=O)-O-Si-]与二氧化硅或硅酸盐结合。

25 如果氧化钛含量 > 4-6 摩尔%，这些材料的催化活性明显地不能随总氧化钛的含量以线性方式增加。这就给我们提示，不是所有钛中心都具有同样的催化活性。概括地，希望生产一种具有最大可能活性的催化剂，其活性可用一定重量催化剂的每单位时间选择性生成的氧化产物度量。钛原子是催化惰性的，或它有利于不希望的副反应，例
30 如氢的燃烧或有利于生成其他不希望的氧化产物，这种钛原子的存在可导致催化剂系统的催化剂不具有最佳的活性。

本发明的含硅载体材料有利地由 50%，优选地 75%，特别优选

地 > 90% 硅的氧化物形态组成。除了二氧化硅和硅酸盐之外，本发明的含硅载体材料还可以含有其他氧化物，例如氧化铝、氧化锆等。具有大比表面积和高比例表面硅烷醇基团的含硅载体材料是优选使用的材料。比表面积应该是至少 $1 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，优选地是 $25-700 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。

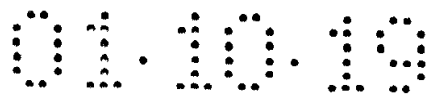
5 优选的含硅载体材料是合成生产的多孔二氧化硅，例如硅胶、沉淀二氧化硅、沉淀硅胶、硅质岩等及其混合物。这样合成生产的二氧化硅的生产方法在《二氧化硅和硅酸盐的胶体化学》(The Colloid Chemistry of Silica and Silicates) (R. G. Iler, 康奈尔大学出版社, 纽约, 美国, 1955 年, 第 IV 章) 中已描述过。这些二氧化硅实例是热解二氧化硅, 该二氧化硅是通过四氯化硅或四氟化硅与氢和氧
10 反应得到的 (例如 Cabot 公司的 Cab-o-sils 或 Degussa 公司的 Aerosils)。

已知作为分子筛的结晶硅铝酸盐和硅质岩, 例如八面沸石、发光沸石、沸石、ZSM-3、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-18、ZSM-20、
15 镁碱沸石、MCM-22、MCM-41、MCM-48、MCM-56 等也可以用作含硅载体材料。也可以使用天然存在的结晶硅酸盐, 特别是蛇纹石(硅酸镁)、粘土矿物, 例如锂蒙脱石(硅酸锂/镁)、高岭土、膨润土, 和云母矿物, 例如金云母(铝/镁/钾硅质岩)或类似矿物。

所指出的含硅载体材料中, 合成生产的无定形二氧化硅和/或硅
20 质岩是特别优选的。SiO_x 含量 > 90% 的含硅载体材料是特别优选的。

除了钛之外, 本发明的组合物还可以含有其他外加氧化物, 即所谓的促进剂, 它们来自 IUPAC 周期系 (1985) 第 5 族, 例如钒、铌和钽, 优选地是钽; 第 3 族, 优选地是钪; 第 4 族, 优选地是锆; 第 8 族, 优选地是铁; 第 15 族, 优选地是铋; 第 13 族, 优选地是铝、硼、铊
25 和第 14 族金属, 优选地是锗。

这些促进剂大部分以均匀形式, 即相对小的生成区域结构存在。加入的促进剂“M”一般是以分散形式存在于有机/无机混合材料中, 并且有利地通过元素-O-Si 键结合。这些材料的化学组成变化范围可以很宽。以氧化硅计, 促进剂元素的比例是 0-10 摩尔%, 优选地是
30 0-4 摩尔%。当然, 也可以使用两种或多种不同的促进剂。优选地使用在特定溶剂中溶解的促进剂前体化合物形式的促进剂, 例如促进剂盐和/或有机-促进剂化合物和/或有机/无机促进剂化合物。



该促进剂可以提高该组合物的催化活性，也可以增加在烃催化氧化的反应中组合物的使用寿命。

干燥状态时本发明的组合物为可采用下述经验式 (I) 近似地描述 (没有考虑改性后在表面上生成的基和可能未完全反应的基团):



SiO_x 和 TiO_y 不仅表示氧化硅和氧化钛，而且还表示元素硅和钛之间真正的混合氧化物。M 是促进剂，优选地是 Ta、Fe、Sb、V、Nb、Zr、Al、B、Tl、Y、Ge 或它们的组合，E 表示金和/或银 (贵金属)，而 x、y 和 z 表示使 Si、Ti 和 M 价态饱和实际需要的氧数。

10 上述组合物 (I) 变化范围可以很宽。以氧化硅计，氧化钛的比例是 0.1-10 摩尔%，优选地是 0.5-8.0 摩尔%，特别优选地是 1.0-5.0 摩尔%。以氧化硅计， MO_z 比例是 0-12 摩尔%。以无贵金属的组合物计，E 的比例是 0.001-15 重量%。在金的情况下，这个比例优选地是 0.001-2 重量%，在银的情况下，优选地是 0.01-15 重量%。

15 贵金属可以以前体化合物形式，例如盐或有机配合物或化合物，以已知的方式，例如采用沉淀、溶液浸渍、早期润湿、喷洒、胶体、CVD 方式涂布到含钛材料上。

为了达到长的催化剂使用寿命，本发明组合物要进行表面改性。表面改性可在涂布贵金属前和后进行。

20 根据本发明，改性具体是指往载带组合物的表面涂布选自硅烷基团、硅芳基团，含氟烷基基团，或含氟芳基基团，这些基团通过共价键或配位键与表面上的官能团 (例如 OH 基团) 结合。但是，任何其他表面改性明确地包括在本发明的范围内。

25 优选地使用有机硅和/或含氟的有机硅或有机化合物进行改性，其中有机硅化合物是优选的。

30 可以考虑的有机硅化合物 (烷基硅、芳基硅等) 包括本技术领域的技术人员已知的任何甲硅烷基化剂，例如有机硅烷、有机甲硅烷胺、有机甲硅烷酰胺及其衍生物、有机硅氮烷、有机硅氧烷和其他有机硅化合物，当然，它们也可以组合使用。有机硅化合物也明确地包括由硅和部分氟化或全氟化的有机残基制备的化合物。

烷基是指本技术领域的技术人员已知的有 1-50 个碳原子的任何直链或支链烷基，例如甲基、乙基、正-丙基、异-丙基、正-丁

- 基、异-丁基、叔丁基、正-戊基、异-戊基、新-戊基、己基，还包括同系物，为清楚简捷起见，此处未列出同系物，这些基反过来本身可被取代。可考虑的取代基是卤素、硝基，或烷基或烷氧基，以及环烷基或芳基，例如苯甲酰基、三甲基苯基、乙苯基、氯甲基、氯乙基和
- 5 硝基甲基。这里术语烷基明确地还包括环烷基和烷芳基，例如环己烷、苯甲基、乙烯基苯甲基、苯甲酰基。甲基、乙基、正-丙基、异-丙基、正-丁基、异-丁基、叔丁基和苯甲酰基都是优选的。在所指出的烷基中，一个、两个或多个，或所有 C 原子可以用 Si 原子、O 原子或 S 原子替换，其中作为实例可以提到硅氧烷。
- 10 芳基是指本技术领域技术人员已知的有 6-14 个碳原子的任何单环或多环芳基，例如苯基、萘基、茚基，反过来，它们本身可被取代。可考虑的取代基是卤素、硝基，羟基，或指出的烷基或芳基，例如溴苯基、氯苯基、甲苯基和硝基苯基。
- 15 甲基、乙基、丙基、叔-丁基、甲氧基、乙氧基、环己基、苯甲酰基、苯基、萘基、氯苯基、甲苯基和硝基苯基是优选的。
- 本技术领域的技术人员将卤素指定是氟、氯、溴或碘，而氟、氯和溴是优选的。
- 20 有机硅烷的特定实例是三烷基硅烷、二卤代二烷基硅烷、硝基三烷基硅烷、卤代三烷基硅烷、卤代二烷基芳基硅烷、二烷氧基烷基卤代硅烷、烷基芳基卤代硅烷、三烷氧基卤代硅烷、二烷基芳基卤代硅烷、烷基二芳基硅烷、芳基二烷基硅烷、二芳基硅烷、三芳基硅烷和全氟化烷基-或芳基烷氧基硅烷。
- 25 有机甲硅烷胺的特定实例是 N-三烷基甲硅烷基咪唑、N-三烷基甲硅烷基二烷基胺、N-三烷基甲硅烷基吡咯、N-三烷基甲硅烷基吡咯烷、N-三烷基甲硅烷基吡啶和五氟苯基二烷基甲硅烷胺。
- 30 有机甲硅烷酰胺及其衍生物的特定实例是 N, O-双-三烷基甲硅烷基乙酰胺、N, O-双-三烷基甲硅烷基三卤乙酰胺、N-三烷基甲硅烷基乙酰胺、N-烷基-N-三烷基甲硅烷基乙酰胺、N-烷基-N-三烷基甲硅烷基三卤乙酰胺和 N-烷基-N-三烷基甲硅烷基全卤烷基酰胺。
- 有机硅氮烷的特定实例是六烷基二硅氮烷、七烷基二硅氮烷、1, 1, 3, 3-四烷基二硅氮烷、1, 3-双(卤代烷基)四烷基二硅氮烷、1, 3-二芳基-1, 1, 3, 3-四烷基二硅氮烷和 1, 3-二芳基四烷基二硅氮烷。其

他含硅化合物实例是 N-烷氧基-N, O-双三烷基甲硅烷基三卤乙酰胺、N-烷氧基-N, O-双三烷基甲硅烷基氨基甲酸酯、N, O-双三烷基甲硅烷基氨基磺酸酯、三烷基甲硅烷基三氟甲烷磺酸酯和 N, N'-双三甲基甲硅烷基脲。

5 优选的烷基硅基团是六甲基二硅烷、六甲基二硅氧烷、六甲基二硅氮烷和 N-甲基-N-三甲基甲硅烷基三氟乙酰胺。

含氟的亚烷基和亚芳基是指任何描述的有至少一个氟取代基的烷基和芳基，特别是有一、二、三、四、五、六、七、八和九个氟取代基的烷基或芳基，或全氟化的烷基或芳基。六氟-2-甲基异丙醇、
10 1-氟-3-氟异丙醇、3-氟-4-氟苯甲酰氟、2-氟-4-氟苯甲酸、氟代-和溴代五氟乙烷、溴代全氟庚烷、六氟戊二酸或五氟苯甲酰氟或全氟辛基三乙氧基硅烷是特别优选使用的。

优选地，10%以上，特别优选地 50%以上，非常特别优选地 80%以上的载带组合物表面上的官能团(例如 OH 基团)涂布了硅烷基团、硅芳基团，含氟烷基基团或含氟芳基基团。
15

通过疏水涂布表面可有目的地调整本发明载带组合物的表面极性。

尽管本发明载带组合物的形态和粒度变化范围显然很宽，但我们已发现，使用有高表面积为 $> 20 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，优选地 $> 50 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的均匀混合氧化物是特别有利的。这种载带组合物的特征在于它的化学组成的化学适应性，例如金属性质、金属含量和烷基含量，以及为了防止失活/结块，通过处理表面可对催化剂活性、选择性和使用寿命有目的地进行控制。
20

所指出的目的还可采用一种生产含有金和/或银微粒、氧化钛和含硅载体的载带组合物方法达到，该方法的特征在于对含硅载体和/或载带组合物的表面进行处理。
25

根据本发明，所述处理特别地是指往载带组合物表面涂布选自硅烷基团、硅芳基团，含氟烷基或含氟芳基，其中该基团通过共价键或配位键与表面上的官能团(例如 OH 基团)结合。但是，任何其他表面改性明确地包括在本发明的范围内。
30

优选地，用有机硅化合物和/或含有氟的有机硅或有机化合物进行处理，其中有机硅化合物是优选的。

5 可以考虑的有机硅化合物是本技术领域技术人员已知的任何甲硅烷化剂，例如有机硅烷、有机甲硅烷胺、有机甲硅烷酰胺及其衍生物、有机硅氮烷和其他有机硅化合物，它们当然也可以组合使用。有机硅化合物也明确地包括硅的化合物和部分氟化或全氟化的有机残基。

10 有机硅烷的特定实例是氯代三甲基硅烷、二氯二甲基硅烷、氯溴代二甲基硅烷、硝基三甲基硅烷、氯代三甲基硅烷、碘代二甲基丁基硅烷、氯代二甲基苯基硅烷、氯代二甲基硅烷、二甲基-正-丙基氯硅烷、二甲基异丙基氯硅烷、叔-丁基二甲基氯硅烷、三丙基氯硅烷、
15 二甲基辛基氯硅烷、三丁基氯硅烷、三己基氯硅烷、二甲基乙基氯硅烷、二甲基十八烷基氯硅烷、正-丁基二甲基氯硅烷、溴甲基二甲基氯硅烷、氯甲基二甲基氯硅烷、3-氯丙基二甲基氯硅烷、二甲氧基甲基氯硅烷、甲苯基氯硅烷、三乙氧基氯硅烷、二甲基苯基氯硅烷、甲
20 苯基乙烯基氯硅烷、苯甲基二甲基氯硅烷、二苯基氯硅烷、二苯基甲基氯硅烷、二苯基乙烯基氯硅烷、三苯甲基氯硅烷和 3-氟基丙基二甲基氯硅烷。

20 有机甲硅烷胺的特定实例是 N-三甲基甲硅烷基二乙胺、五氟苯基二甲基甲硅烷胺，其中包括 N-三甲基甲硅烷基咪唑、N-叔-丁基二甲基甲硅烷基咪唑、N-二甲基乙基甲硅烷基咪唑、N-二甲基-正-丙基甲硅烷基咪唑、N-二甲基异丙基甲硅烷基咪唑、N-三甲基甲硅烷基二
25 甲基胺、N-三甲基甲硅烷基吡咯、N-三甲基甲硅烷基吡咯烷、N-三甲基甲硅烷基吡啶和 1-氟基乙基(二乙基氨基)二甲基硅烷。

25 有机甲硅烷酰胺及其衍生物的特定实例是 N, O-双三甲基甲硅烷基乙酰胺、N, O-双三甲基甲硅烷基三氟乙酰胺、N-三甲基甲硅烷基乙酰胺、N-甲基-N-三甲基甲硅烷基乙酰胺、N-甲基-N-三甲基甲硅烷基三氟乙酰胺、N-甲基-N-三甲基甲硅烷基七氟丁酰胺、N-(叔-丁基二
30 甲基甲硅烷基)-N-三氟乙酰胺和 N, O-双(二乙基氨基甲硅烷基)三氟乙酰胺。

30 有机硅氮烷的特定实例是六甲基二硅氮烷、七甲基二硅氮烷、1, 1, 3, 3-四甲基二硅氮烷、1, 3-双(氯甲基)四甲基二硅氮烷、1, 3-二乙基-1, 1, 3, 3-四甲基二硅氮烷和 1, 3-二苯基四甲基二硅氮烷。

其他有机硅化合物的实例是N-甲氧基-N, O-双三甲基甲硅烷基三氟乙酰胺、N-甲氧基-N, O-双三甲基甲硅烷基氨基甲酸酯、N, O-双三甲基甲硅烷基氨基磺酸酯、三甲基甲硅烷基三氟甲烷磺酸酯和N, N'-双三甲基甲硅烷基脲。

- 5 氟化有机硅化合物的实例是全氟辛基三乙氧基硅烷、全氟戊基三乙氧基硅烷或全氟戊基三丁氧基硅烷。

优选的甲硅烷化剂是六甲基二硅氮烷、六甲基二硅氧烷、N-甲基-N-(三甲基甲硅烷基)-2, 2, 2-三氟乙酰胺 MSTFA 和三甲基氯硅烷。

- 10 为了增加表面的 OH 基团，还可以让该催化剂在甲硅烷化之前进行水处理。水处理是指，在甲硅烷化方法步骤之前，让催化剂与液态水或饱和氯化铵水溶液和/或硝酸铵溶液进行接触，或与多价阳离子（例如 Ca^{2+} 或 La^{3+} 水溶液）进行离子交换，例如催化剂悬浮于处理介质中，然后干燥（例如在 300°C ），或催化剂在 $> 100^\circ\text{C}$ ，优选地在 $150-450^\circ\text{C}$ 条件下用蒸汽处理 1-6 小时。特别优选地催化剂在 $200-450^\circ\text{C}$ 15 下用蒸汽处理 2-5 小时。然后除去过量的水。使用的水或盐水溶液也可以采用喷洒浸渍法加到催化剂载体中。使用模制载体材料时，喷洒浸渍法是特别优选的。

- 20 可以考虑的含氟有机化合物是本技术领域技术人员已知的任何烷基和芳基，它们具有至少一个氟取代基，特别是有一、二、三、四、五、六、七、八和九个氟取代基的烷基或芳基，或全氟化烷基和芳基。六氟-2-甲基异丙醇、1-氟-3-氟异丙醇、3-氟-4-氟苯甲酰氯、2-氟-4-氟苯甲酸、氯-和溴代五氟乙烷、溴五氟庚烷、六氟戊二酸或五氟苯甲酰氯是特别优选使用的。

本发明载带组合物的处理顺序没有任何限制。

- 25 制备方法可以按照如下方式进行：将氧化钛涂布在氧化硅上，接着涂布金和/或银，再进行表面处理，或钛和金和/或银中心可以同时施加到含硅的载体上，再进行表面处理，或钛、金和硅组分同时在共缩聚反应中进行反应，再进行表面处理，或钛和硅组分同时在共缩聚反应中进行反应，涂布金，再进行表面处理，或钛中心与二氧化硅化 30 学结合，表面处理，紧接着涂布金和/或银。

例如采用上清液饱和（浸渍）法由钛前体化合物在含硅载体材料上就地得到氧化钛，和/或使用相应于载体吸附容量的溶剂量（早期润

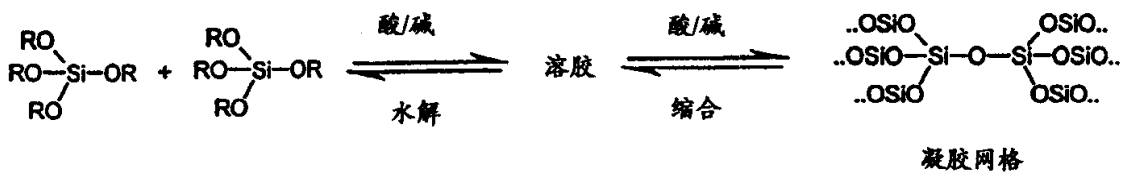
湿)、沉淀(沉积沉淀)、蒸汽沉积, 和采用溶胶/凝胶法涂布氧化钛, 以及采用胶体法、喷洒或蒸汽冷凝同样很好地涂布氧化钛。在饱和法的情况下, 有利地使用能与表面硅烷醇基团反应的钛前体化合物。

5 可能在碱存在下, 通过在含硅载体上用二茂钛氯化物接枝也可就地得到氧化钛。在这种情况下, $(\eta^5-C_5H_2)_2TiCl_2$ 与端部的表面硅烷醇基团反应。在接枝后, 进行干燥和煅烧, $(=SiO)_3TiOH$ 配合物可能生成主要的钛物种。在下一个步骤中, 含钛载体材料涂布以金和/或银。

10 由现有技术知道作为催化钛物种的合适钛前体化合物, 例如可溶的钛盐(像钛的卤化物、硝酸盐、硫酸盐、无机或有机酸的钛盐和钛酸酯)。

15 钛衍生物, 例如钛酸四烷基酯, 它有 C_1-C_6 烷基基团, 像甲基、乙基、正-丙基、正-丁基、异丁基、叔丁基等, 或其他有机钛物种, 例如乙酰基丙酮酸氧钛、二环二甲基丙烯基二氯化钛是优选使用的。正钛酸四-正-丁酯、乙酰基丙酮酸钛、二茂钛二氯化物和四氯化钛是

20 通过合适的 Si 和 Ti 前体同时聚合, 例如共缩聚反应得到无定形干凝胶或气凝胶, 或通过水热合成得到结晶混合氧化物沸石, 硅质岩等, 产生 Si-O-Ti 基团也是很有利的。溶胶/凝胶法基于水解的胶状的溶解金属组分混合物(溶胶)的缩聚作用, 生成无定形的三维网格(凝胶)。下面反应流程图用来说明该方法:



25 相应载体材料的合适前体组合是例如硅和/或钛的醇盐。典型的 H_2O :可水解 Si(Ti)物种的摩尔比例如是 0.5-32, 优选地是 0.5-3。合适的催化剂载体材料, 例如热解二氧化硅 Aerosil 或 Cab-o-sils 可以悬浮于或分散于胶体二氧化硅溶胶中。附加的可缩合多官能分子, 例如像单体或聚合的乙二醇、金属氯化物或类似化合物也可以用于有目的的“材料设计”。类似水解的烷氧基金属化合物, 这些聚合物

可以均匀地加入凝胶网格中。往溶胶相(已分散相)加入疏水有机溶剂,例如有八个以上碳原子的单官能脂族醇,致使生成乳液(分散的溶胶相和均匀的乳状液),因此提供了进一步加工材料的机会。

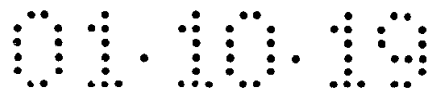
事实上所有金属、半金属或非金属氧化物的凝胶是已知的,它们中许多都适合生产干凝胶和气凝胶。溶胶/凝胶法使得有可能尤其制备极均匀的 $\text{SiO}_x/\text{TiO}_y$ 混合氧化物。在高钛含量(> 15 重量%)条件下,由于优选的 Ti-O-Ti 均缩合反应而形成了区域结构,其中由纯 TiO_2 所知道的八面体 Ti 配位作用是占优势的。在稀的系统情况下,“ SiO_x 中的 TiO_y ” (< 7 重量% 钛)出现了均匀的,即无区域结构的 Ti 分布,其中 Ti 也占住由硅所取的四配位。这些中心或许是提到的催化活性中心(位点-分离中心)。

我们发现,如果将催化活性的金属中心加入确定的孔结构中,可以提高所描述的多相催化中的选择性,特别是活性。以这种方式可以抑制副反应。用贵金属(金和/或银)涂布后,用均匀的共缩聚反应得到的 $\text{SiO}_x/\text{TiO}_y$ 混合氧化物制得有高活性、选择性的氧化催化剂。在表面处理之后,这样的系统具有工业上可应用的催化剂使用寿命,其寿命达数月及数月以上,还具有极佳的选择性。

我们还惊奇地发现,基于溶胶/凝胶的催化剂系统,在有或没有模板化合物的情况下,由适当的硅、钛和附加促进剂前体的碱或酸催化水解、缩合和胶凝作用(共缩聚作用),在表面处理之后得到高选择性和活性的氧化催化剂。二氧化硅晶格中加入的钛的外来氧化物和已经描述的促进剂大量地以均匀形式存在,即没有什么生成区域结构。加入的元素在无定形混合氧化物中呈高度分散存在,并且大部分通过元素-O-Si 键与无机聚合物结合。在溶胶/凝胶方法生产过程中这些无定形混合氧化物的化学组成变化范围非常宽。让以这种方式得到的催化剂在氧化反应之前与有机甲硅烷化试剂接触是特别优选的。这些所得到的基于 SiO_x 的无定形的或在水热合成后的结晶混合氧化物是极佳的、高选择性的氧化还原催化剂。

在涂布金和/或银以及表面处理之后,溶胶/凝胶法提供出本发明的微孔或大孔的载带组合物。

但是,所要求的表面极性不仅可以通过使载带组合物与有机甲硅烷化试剂接触来调整,而且还可以更有利地通过例如 $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ 类



型，或 $\text{RTi}(\text{OR}')_3$ 类型的烷基(芳基)硅烷和/或含氟的烷基(芳基)硅烷的水解得到烷基(芳基)-改性的硅胶或含钛硅胶来调整。通过选择在硅上的烷基、亚烷基或芳基 R 可以调整硅胶微粒孔中与表面上的疏水或亲油性质。这种类型的硅胶是金属催化剂的合适基体。

5 合适硅、钛和促进剂物种的共缩聚是生产本发明载带组合物的另外的优选方法。合适的 Si、Ti 和促进剂物种在原则上是本技术领域技术人员已知的任何合适的化合物，它们可以用作相应氧化物或氢氧化物的前体。这里，可以在含水系统中或在有机系统中进行缩聚作用。

10 除了硅胶，二氧化硅溶胶和水玻璃，适用的硅物种是正硅酸四烷基酯，例如正硅酸四甲酯、正硅酸四乙酯。用三烷氧基硅物种，例如像三烷氧基甲基硅烷和/或三烷氧基苯基硅烷和/或三烷氧基氯硅烷，部分或全部取代一定比例的正硅酸四烷基酯，从而可以有目的地调整表面极性。除了单体醇盐之外，聚合物系统，例如像聚(二乙氧基硅烷)、聚(二乙氧基硅烷 s-丁基铝酸酯)等可同样好的使用。

15 以类似的方式，优选地使用钛盐(例如卤化钛、硝酸钛、硫酸钛、六氟钛酸铵)作为合适的钛物种。此外，钛衍生物，如钛酸四烷基酯，其烷基为 C_1 - C_6 烷基基团，例如甲基、乙基、正-丙基、正-丁基、异丁基、叔丁基，或其他有机钛物种，例如乙酰基丙酮酸氧钛、二环二甲基丙烯基二氯化钛也是优选使用的。正钛酸四-正-丁酯是另一种优选的钛组分。如果用三烷氧基钛物种，例如三烷氧基苯基钛取代少量的正钛酸四烷基酯，可以附加地调整表面极性。除了单体醇盐之外，聚合物系统，例如像聚(二乙氧基硅氧烷/钛酸乙酯)、聚(钛酸辛二酯)等可同样好的使用。

20 类似地，适合作为促进剂氧化物，特别是氧化钽、氧化铌、氧化铁和氧化铝的前体或源的任何促进剂衍生物也是适合的。尽管可以使用任何盐，例如像卤化物、硝酸盐和氢氧化物，但这些金属的醇盐，例如乙醇盐、丙醇盐等都是优选的。

25 还可以使用 Si、Ti 和促进剂、Si 和 Ti、Si 和促进剂、Ti 和促进剂或 Si 和促进剂的共沉淀产物或共-凝胶作为起始试剂。

30 采用基于水玻璃的方法(例如在离子交换之后，在酸性条件下水解硅酸钠水溶液)，或采用将硅酸转移到有机溶剂中，然后在这种介

质中，通过选择性的酸性、中性或碱性催化缩合的方法，所生产的产品是特别合适的，尤其对于大规模工业应用更是如此。

所述的产品(水玻璃)是达到本发明目的所需的另外的优选原料。

5 我们惊奇的发现，对于烷基和亚烷基的催化氧化，该载带组合物的催化活性和使用寿命比迄今已知催化剂系统的催化活性和使用寿命高几个数量级。

因此，应用本发明的用于烃氧化的载带组合物是达到所提出目的的另一方法，这也是本发明的另一目的。

10 根据本发明的应用在原则上可以应用于任何烃。烃术语是指未饱和或饱和烃如链烯烃或链烷，它们还可以含有杂原子如 N、O、P、S 或卤素。待氧化的有机组分可以是非环的、单环的、双环的或多环的，可以是单链烯烃、二链烯烃或多链烯烃。在有两个或多个双键的有机组分的情况下，双键可以共轭和非共轭形式存在。优选氧化的烃是生成这样氧化产物的那些烃，该烃具有足够低的分压，以便能够从催化剂中连续除去产物。具有 2-20，优选地 2-10 个碳原子的未饱和或饱和烃是优选的，特别是乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、异丁烷、异丁烯、1-丁烯、2-丁烯、顺-2-丁烯、反-2-丁烯、1,3-丁二烯、戊烯、戊烷、1-己烯、1-己烷、己二烯、环己烯、苯。

20 这里，载带组合物可以以任何所希望的物理形式用于氧化反应，例如磨细粉末、球状微粒、丸、挤出物、颗粒等。

优选的应用是在有本发明的载带组合物的存在下氧与氢的气相反应。这种应用由链烯烃选择性地得到环氧化物，由饱和仲烃选择性得到酮、由饱和叔烃选择性得到醇。取决于所用的原料，催化剂使用寿命达数月或更长。

烃、氧、氢和任选的稀释气体的相对摩尔比的变化范围很宽。

30 以烃、氧、氢和稀释气体总摩尔数计，加入烃的摩尔量的变化范围很宽。以加入的氧计(以摩尔计)，优选地使用过量的烃。烃含量典型地是高于 1 摩尔%，而小于 60 摩尔%。使用的烃含量优选地是 5-35 摩尔%，特别优选地是 10-30 摩尔%。随着烃含量升高，产率也提高，而氢燃烧降低。

可以各种不同的形式使用氧，例如分子氧、空气和氮氧化物。分

子氧是优选的。以烃、氧、氢和稀释气体总摩尔数计，氧的摩尔含量变化范围可以很宽。相对于烃，优选地使用摩尔不足的氧。优选地使用 1-6 摩尔%，特别优选地是 6-15 摩尔% 氧。随着氧含量升高，产率也提高。基于安全，氧含量应该选择小于 20 摩尔%。

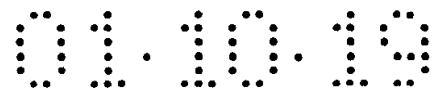
5 在没有氢的情况下，本发明的载带组合物仅仅具有非常低的活性和选择性。在温度直到 180℃，在没有氢时产率是非常低的，而在温度高于 200℃ 时，生成了大量二氧化碳以及部分氧化产物。可以使用任何已知的氢源，例如像烃和醇脱氢反应得到的分子氢。在本发明另外的实施方案中，还可以在上游反应器中就地生产氢，例如通过丙烷
10 或异丁烷或醇(例如像异丁醇)脱氢。氢也可以配合物物种，如催化剂/氢配合物加入反应系统中。以烃、氧、氢和稀释气体总摩尔数计，氢摩尔含量的变化范围可以很宽。典型的氢含量高于 0.1 摩尔%，优选地是 5-80 摩尔%，特别优选地是 10-65 摩尔%。随着氢含量升高，产率也增加。

15 除了主要需要的上述原料气体之外，还可任选使用稀释气体，例如氮、氩、氙、甲烷、二氧化碳或类似的不活泼气体。也可以使用所述惰性组分的混合物。加入惰性组分对于消散放热氧化反应中释放的热量以及从安全技术观点来看都是有利的。如果本发明的方法以气相方式进行，优选地使用气态稀释组分如像氮、氩、氙、甲烷，还可能
20 用水蒸气和二氧化碳。水蒸气和二氧化碳尽管不完全是惰性的，但它们在非常低的浓度(< 2 体积%)下具有有利效果。在本发明以液相方式实施时，通常选择耐氧化的和热稳定的惰性液体(例如醇、聚醇、聚醚、卤化烃)。

25 本发明载带组合物也适合在液相中用于氧化烃。不仅在有机过氧化氢(R-OOH)存在下，液相链烯烃在所述催化剂上可高选择性地转化成环氧化物，而在氧和氢存在下，液相链烯烃在所述催化剂上也可高选择性地转化成环氧化物。

30 我们曾发现上述的选择性氧化反应对催化剂结构是高度敏感的。纳米分散的金和/或银微粒存在于载带组合物中时，观察到选择性氧化产物的产率提高。

金和/或银与氧化钛在空间上紧密协同(周边界面)是特别有效的，即在使用含钛的无定形或结晶混合氧化物载带材料，例如



SiO_x/TiO_y 混合氧化物时，可得到在氧和氢存在下极佳的环氧化作用
催化剂。通过加入少量的促进剂，例如外来金属，特别是通过加入钽
和/或铁和/或锑和/或铝，还可进一步提高金/二氧化钛/二氧化硅催
5 化剂的活性和催化剂使用寿命。根据本发明的表面处理最终使工业上
应用的催化剂的使用寿命达数月。这些混合氧化物可以工业规模生
产，没有加工问题，成本也很有利。

在下述实施例中，通过催化剂的制备和催化试验反应说明本发明的
特点。

当然，本发明并不受到下述实施例的限制。

10

实施例

催化剂试验方案(试验方案)

15

使用内径 10 毫米与长度 20 厘米的金属管式反应器，采用控温油
浴控制温度。使用一组四个质量流控制器(烃、氧、氢、氮)，将原料
气体加入该反应器。加入 0.5 克粉状催化剂，在 150℃ 和 3 巴超压下
20 反应。原料气体经计量从顶部加入反应器。标准的催化剂装载量是 4
升/克催化剂/小时。实例性选择丙烯作为“标准烃”。选用富氮气流
进行氧化反应，下面总是指标准气体组成：N₂/H₂/O₂/C₃H₆ =
15/63/10/12%。采用气相色谱定量分析反应气体。采用气相色谱，
使用组合的 FID/TCD 法分离单个反应产物，其中气体通过三根毛细管
柱：

FID:HP-Innowax, 内径 0.32 毫米，长度 60 米，薄膜厚度 0.25
微米。

TCD: 柱串联连接

HP-Plot Q, 内径 0.32 毫米，长度 30 米，薄膜厚度 20 微米

25

HP-Plot Molsieve 5A, 内径 0.32 毫米，长度 30 米，薄膜
厚度 12 微米。

实施例 1

这个实施例描述制备由氧化硅和氧化钛组成的无定形催化剂载
体的方法，该载体涂布以金微粒，然后进行表面改性。

30

26 克四乙氧基硅烷(120 毫摩尔)(TEOS, Acros, 98%)放入 22.5 毫
升异丙醇中，混合在一起，再混入 2.25 克 0.1N HCl，然后搅拌 2 小
时。往这种溶液中计量滴加 1.06 克四丁氧基钛(3.1 毫摩

尔)(Acros, 98%), 再搅拌 15 分钟。向该均匀的溶液混入 23 毫升 2 % NH₃ 水溶液。在约 5 分钟后达到凝胶点的该溶液放置 10 小时, 然后开始在标准压力下在 120℃ 干燥 1 小时, 然后在真空(50 毫巴)下干燥约 20 小时, 再在 300℃ 煅烧 3 小时。

5 在搅拌下, 把 2.5 克该材料与 0.5 克 1, 1, 1, 3, 3, 3-六甲基二硅氮烷(3 毫摩尔)(Merck)加入无水己烷中, 在 60℃ 搅拌 2 小时, 固体经过滤, 再用 50 毫升己烷洗涤, 然后在真空下于 120℃ 干燥 5 小时。重复进行甲硅烷基化的表面改性。

10 将 4 克含钛载体加入 35 毫升甲醇中, 再加入在 5 毫升甲醇中的 70 毫克 HAuCl₄(0.178 毫摩尔)(Merck), 用 1.1 毫升 2N K₂CO₃ 将其 pH 调节到 8, 搅拌 30 分钟, 加入 4 毫升柠檬酸一钠溶液, 用 2N K₂CO₃ 将其 pH 再调节到 8, 然后混合物搅拌 120 分钟。分离固体, 用每份为 40 毫升水洗涤 3 次, 在 120℃ 与标准压力下干燥 10 小时, 再在 350℃ 煅烧 3 小时。金/钛/硅催化剂的金含量是 0.52 重量%(ICP 分析)。

15 根据该试验方案的试验, 在不变的 P0 选择性为 94% 的条件下, 300 小时静态丙烯转化率可达到 1.5%。

实施例 2

20 该实施例描述制备由硅、钛和钽的氧化物组成的无定形催化剂载体的方法, 该载体经表面改性, 然后涂布金。催化剂制备是与实施例 1 类似的方式进行的, 但在加四丁氧基钛之后 60 分钟, 该均匀溶液中加入 765 毫克(1.86 毫摩尔)Ta(OEt)₅(Chempur), 搅拌 15 分钟并以与实施例 1 类似的方式进行胶凝加工和改性。

25 根据该试验方案的试验, 在不变的 P0 选择性为 94% 条件下, 300 小时静态丙烯转化率可达到 2.2%。

实施例 3

30 该实施例描述制备由硅、钛和钽的氧化物组成的无定形催化剂载体的方法, 该载体经表面改性, 然后涂布金。催化剂制备是与实施例 2 类似的方式进行的, 但在甲硅烷基化之前, 用蒸汽在 300℃ 处理涂布金的催化剂载体 3 小时, 接着在 300℃ 下干燥 2 小时, 最后以与实施例 1 类似的方式进行甲硅烷基化。

根据该试验方案的试验, 在不变的 P0 选择性为 94% 的条件下,

200 小时静态丙烯转化率可达到 2.4%。

实施例 4

该实施例描述制备由硅和钛的氧化物组成的疏水的无定形催化剂载体的方法，该载体涂布金微粒，然后进行表面改性。催化剂制备是以与实施例 1 类似的方式进行的，但用三乙氧基甲基硅烷(Merck)代替 5 摩尔 % TEOS。选择均匀的煅烧温度 230℃。

根据该试验方案的试验，在不变的 PO 选择性为 94% 的条件下，300 小时静态丙烯转化率可达到 1.9%。

实施例 5

10 该实施例描述制备由硅和钛的氧化物组成的催化剂载体的方法，该载体经表面改性，然后涂布金。用二茂钛二氯化物浸渍二氧化硅得到含 Si 和 Ti 催化剂载体。

将 20 克 Aerosil 380(Degussa)悬浮于 150 毫升饱和氯化铵溶液中，在 50℃ 搅拌 3 小时，过滤后，用每份 50 毫升水洗涤 3 次，再在 15 120℃ 干燥 3 小时，然后在 300℃ 煅烧 3 小时。

1568 毫克二茂钛二氯化物(Merck)溶于 300 毫升氯仿中，加入 10 克无水 Aerosil 380(Degussa, 热解二氧化硅, 380 米²/克)，该混合物搅拌 30 分钟，再加入 1867 毫克三乙胺，该混合物搅拌 120 分钟，真空过滤，然后用 50 毫升氯仿洗涤，再在 120℃ 氮气下干燥 3 小时，20 然后在 300℃ 煅烧 3 小时，与在 500℃ 煅烧 1 小时。

将 2 克含钛载体加入 20 毫升己烷中，再加入 0.4 克六甲基二硅氮烷，该混合物在 60℃ 搅拌 120 分钟，分离后在 120℃ 干燥 10 小时。

加入 64 毫升四氯金酸甲醇溶液(1.25 克 Au/升)，加 4 克含钛材料，用 1.0 毫升 K₂CO₃(2N)将其 pH 调节到 8，然后搅拌 30 分钟，再 25 加入 4 毫升柠檬酸一钠溶液，用 2N K₂CO₃将 pH 调节到 pH8，该混合物搅拌 120 分钟，再分离固体，然后用每份 40 毫升水洗涤 3 次，在 150℃ 干燥 2 小时，再在 350℃ 煅烧 5 小时。

根据该试验方案的试验，在不变的 PO 选择性为 93% 的条件下，300 小时静态丙烯转化率可达到 2.1%。

30 实施例 6

该实施例描述制备由硅和钛的氧化物组成的催化剂载体的方法，该载体经表面改性，然后涂布金。用四异丙氧基钛浸渍二氧化硅

得到含 Si 和 Ti 催化剂载体。

5 以与实施例 5 类似的方式，用氯化铵溶液处理 70 克 Aerosil 380。在搅拌下加入 50 克 Aerosil 380 (Degussa, 热解二氧化硅, 380 米²/克)、2.2 克四异丙氧基钛 (7.7 毫摩尔) (Merck)、1.6 克乙酰基丙酮酸酯和 200 毫升无水异丙醇，均化 30 分钟，过滤固体，再悬浮于 50 毫升异丙醇中以便洗涤，然后搅拌 10 分钟，再过滤。重复这个洗涤过程。该固体在氮气下于 120℃ 进行干燥，再在 300℃ 煅烧 3 小时，在 500℃ 煅烧 1 小时。

10 将 2 克含钛材料加入 20 毫升己烷中，然后加入 0.2 克 (1.2 毫摩尔) 六甲基二硅氮烷，该混合物在 60℃ 搅拌 120 分钟，经分离后在 120℃ 干燥 10 小时。

15 加入 70 毫升四氯金酸甲醇溶液 (0.7 克 Au/升)，再加 5 克含钛材料，用 1.0 毫升 K₂CO₃ (2N) 将其 pH 调节到 8，然后该混合物搅拌 30 分钟，再加入 2 毫升柠檬酸一钠溶液，用 2N K₂CO₃ 将 pH 调节到 pH8，该混合物搅拌 120 分钟，再分离固体，然后用每份 20 毫升水洗涤 4 次，在 150℃ 干燥 2 小时，再在 350℃ 煅烧 3 小时。该催化剂含有 0.6 重量% 金 (ICP)。

根据该试验方案的试验，在不变的 PO 选择性为 93% 的条件下，300 小时静态丙烯转化率可达到 1.8%。

20 实施例 7: 对比实施例

该实施例描述制备由硅和钛的氧化物组成的催化剂载体的方法，该载体涂布金微粒。用乙酰基丙酮酸氧钛浸渍二氧化硅得到含 Si 和 Ti 催化剂载体。

25 30 克 Aerosil 200 (热解二氧化硅, Degussa, 200 米²/克) 悬浮于 250 毫升无水甲醇中，并加入 0.98 克乙酰基丙酮酸氧钛，在室温下搅拌 2 小时。该悬浮液在旋转干燥器中蒸发至干，然后该固体在 130℃ 进行干燥，再在 600℃ 空气流下煅烧 3 小时。

30 将 0.16 克四氯金酸溶解于 500 毫升蒸馏水中，用 2N 氢氧化钠将其 pH 调节到 8.8，加热到 70℃，然后加入 10 克上述含钛的二氧化硅，再搅拌 1 小时。以这种方式，金以氢氧化物形式固定在含钛的二氧化硅表面上。过滤其固体，用 30 毫升蒸馏水洗涤，再在 120℃ 干燥 10 小时，然后在 400℃ 空气中煅烧 3 小时。根据 IPC 分析，该催化剂含

有 0.45 重量% 金。

根据该试验方案的试验，在不变的 PO 选择性为 92% 的条件下，20 分钟后丙烯转化率可达到 2.3%，在 100 分钟后丙烯转化率达到 1.5 摩尔%，在 4 小时后丙烯转化率达到 1.0 摩尔%，而在 10 小时后丙烯转化率达到 0.5 摩尔%。进一步随着时间推移，催化剂会失活。

实施例 8

该实施例描述制备由硅和钛的氧化物组成的催化剂载体的方法，该载体进行表面处理，然后涂布金。与实施例 1 对比，采用酸催化的共缩聚作用，可得到含 Si 和 Ti 催化剂载体。

在 9.15 克 TEOS (44 毫摩尔, Merck) 在 100 毫摩尔乙醇中的溶液中加入 0.65 克四异丙氧基钛 (2.3 毫摩尔)，再计量滴加 2 毫升 8N HCl。在密闭的聚丙烯杯中进行水解、缩合和胶凝 3 天。在室温下干燥 3 天之后，以 0.1K/分加热速率将凝胶加热到 340K，保持这个温度达 4 小时，以相同的加热速率加热到 530K，为煅烧再保持 5 小时。以 2K/分冷却到室温。

在搅拌下加入 2.5 克含钛材料与 1 克六甲基二硅氮烷于无水己烷中，在 60℃ 搅拌 2 小时，固体经过滤后，用 50 毫升己烷洗涤，在 120℃ 真空下干燥。

加入 40 毫升四氯金酸甲醇溶液 (0.70 克 Au/升)，再加 3 克含钛催化剂载体，用 1.0 毫升 K_2CO_3 (2N) 将混合物 pH 调节到 8，然后搅拌 30 分钟，再加入 2 毫升柠檬酸一钠溶液，用 2N K_2CO_3 将 pH 调节到 pH8，该混合物搅拌 120 分钟，再分离固体，然后用每份 20 毫升甲醇洗涤 3 次，在 150℃ 干燥 2 小时，再在 300℃ 煅烧 3 小时。该催化剂含有 0.6 重量% 金 (ICP)。

根据该试验方案的试验，在不变的 PO 选择性为 93% 的条件下，100 小时静态丙烯转化率可达到 1.5%。

实施例 9

该实施例描述制备由硅和钛的氧化物组成的结晶钛硅质岩催化剂载体的方法，该载体进行表面处理，然后涂布金。采用水热合成方法得到含 Si 和 Ti 的催化剂载体。

在氩气下加入 275.5 克 TEOS (1.32 摩尔) (Merck) 和 95.4 克 0.05

N HCl, 在室温下搅拌 1 小时, 接着冷却到 0℃, 再在 3 小时内慢慢滴加溶于 66.2 克异丙醇(Merck, 分析级)中的 11.25 克(33 毫摩尔)四丁氧基钛(Merck)。微黄色溶液含有少量固体, 但这些固体接着再溶解。在另外 30 分钟内, 该溶液调整到室温(20℃), 在 3 分钟内滴加 22 克 20% 四丙基氢氧化铵溶液(Sachen)。在 5 分钟之后达到胶凝点。在放置 10 小时之后, 该料分批转移到特氟隆衬里的压力釜中, 以便在 170℃ 水热合成 24 小时。该料用 30 毫升异丙醇洗涤 3 次, 在 110℃ 干燥, 再在氮气流下缓慢加热(10℃/分)到 560℃, 并在氮气流下于 560℃ 保持 1 小时, 然后在 560℃ 空气下煅烧 10 小时。

10 在搅拌下加入 2.5 克煅烧的材料与 1 克六甲基二硅氮烷到无水己烷中, 在 60℃ 搅拌 2 小时, 固体经过滤后, 用 50 毫升己烷洗涤, 再在 120℃ 真空下干燥。

加入 40 毫升四氯金酸甲醇溶液(0.70 克 Au/升), 再加 3 克含钛的结晶催化剂载体, 用 1.0 毫升 K_2CO_3 (2N) 将混合物 pH 调节到 8, 然后搅拌 30 分钟, 再加入 2 毫升柠檬酸一钠溶液, 用 2N K_2CO_3 将 pH 调节到 pH8, 该混合物搅拌 120 分钟, 再分离固体, 然后用每份 20 毫升水洗涤 4 次, 在 150℃ 干燥 2 小时, 再在 350℃ 煅烧 3 小时。该催化剂含有 0.6 重量% 金(ICP)。

20 根据该试验方案的试验, 在不变的 PO 选择性为 93% 的条件下, 200 小时静态丙烯转化率可达到 1.5%。

实施例 10

选择反-2-丁烯代替丙烯作为未饱和烃。由硅、钛、钽的氧化物和金属金组成的无定形催化剂用于部分氧化反-2-丁烯。以与实施例 2 类似方式制备催化剂。

25 根据该试验方案的试验, 在不变的 2,3-环氧丁烷选择性为 91% 的条件下, 100 小时静态反-2-丁烯转化率可达到 2.0%。

实施例 11

30 选择环己烷代替丙烯作为未饱和烃。由硅、钛、钽的氧化物和金属金组成的无定形催化剂用于部分氧化环己烷。以与实施例 2 类似方式制备催化剂。

根据该试验方案的试验, 在环氧己烷选择性为 90% 的条件下, 100 小时静态环己烷转化率可达到 1.8%。

实施例 12

选择 1,3-丁二烯代替丙烯作为未饱和烃。由硅、钛、钽的氧化物和金属金组成的无定形催化剂用于部分氧化 1,3-丁二烯。以与实施例 2 类似方式制备催化剂。

- 5 根据该试验方案的试验，在环丁烷选择性为 85% 的条件下，100 小时静态丁二烯转化率可达到 0.7%。

实施例 13

10 该实施例描述制备由硅、钛、钽的氧化物和金属金组成的无定形催化剂载体的方法，该载体涂布银微粒，然后进行表面改性。以与实施例 2 类似的方式生产催化剂载体。该催化剂载体用银微粒，而不用金涂布。

15 在搅拌下，在室温把 10 克催化剂载体加到 787 毫克硝酸银（以加入载体计，5 重量% 银）在 100 毫升水中的溶液中。该悬浮液在室温下搅拌 1 小时，分离固体。再用 20 毫升水洗涤一次。湿固体在 120 °C 干燥 3 小时，然后在 250 °C 空气中煅烧 2 小时，再在 350 °C 煅烧 5 小时。

根据该试验方案的试验，在不变的 PO 选择性为 94% 的条件下，50 小时静态丙烯转化率可达到 0.4%。

催化剂的研究

20 例如采用所谓 DRIFTS 光谱可以证实表面涂层。DRIFTS（漫反射红外傅里叶变换光谱）是一种用于结构表征固体表面上的官能团和被吸附物的充分确定的振动谱。由 G.Mestl, H. Knözinger 在《多相催化手册》（Handbook of Heterogeneous Catalysis），第 2 卷，第 539 页及续页（VCH, Weinheim, 1977）中的文章和其中所列文献，都可以看到有关多相催化方法的原理描述和某些应用实例。

把相应的样品储存在 200 °C 干燥盒中达数小时，在其热的状态下转移到惰性气体池中，在没有进一步与空气接触（为了避免样品表面再吸附水）的情况下对它们进行 DRIFTS 光谱研究，从而可以表征本发明催化剂材料在未甲硅烷基化和已甲硅烷基化状态下的状态。

30 图 1 显示甲硅烷基化和未甲硅烷基化两种材料的 DRIFTS 光谱，这些样品是根据实施例 1 制备的。用六甲基二硅氮烷进行的甲硅烷基化，导致在未甲硅烷基化材料表面上存在的端基团 SiOH 实际完全转

变，并且可用谱图中 3740cm^{-1} 尖锐带所确定。在甲硅烷基化材料的谱图中，在 3000 cm^{-1} 附近明显的带归因于来自甲硅烷基化剂的烃涂层 (CH_3 基团)。未甲硅烷基化材料还含有烃基，它们可能源于用于生产载体的溶胶/凝胶过程(这些烃基显然没有在温度 200°C 的材料处理中完全热分解)。

5

说明书附图

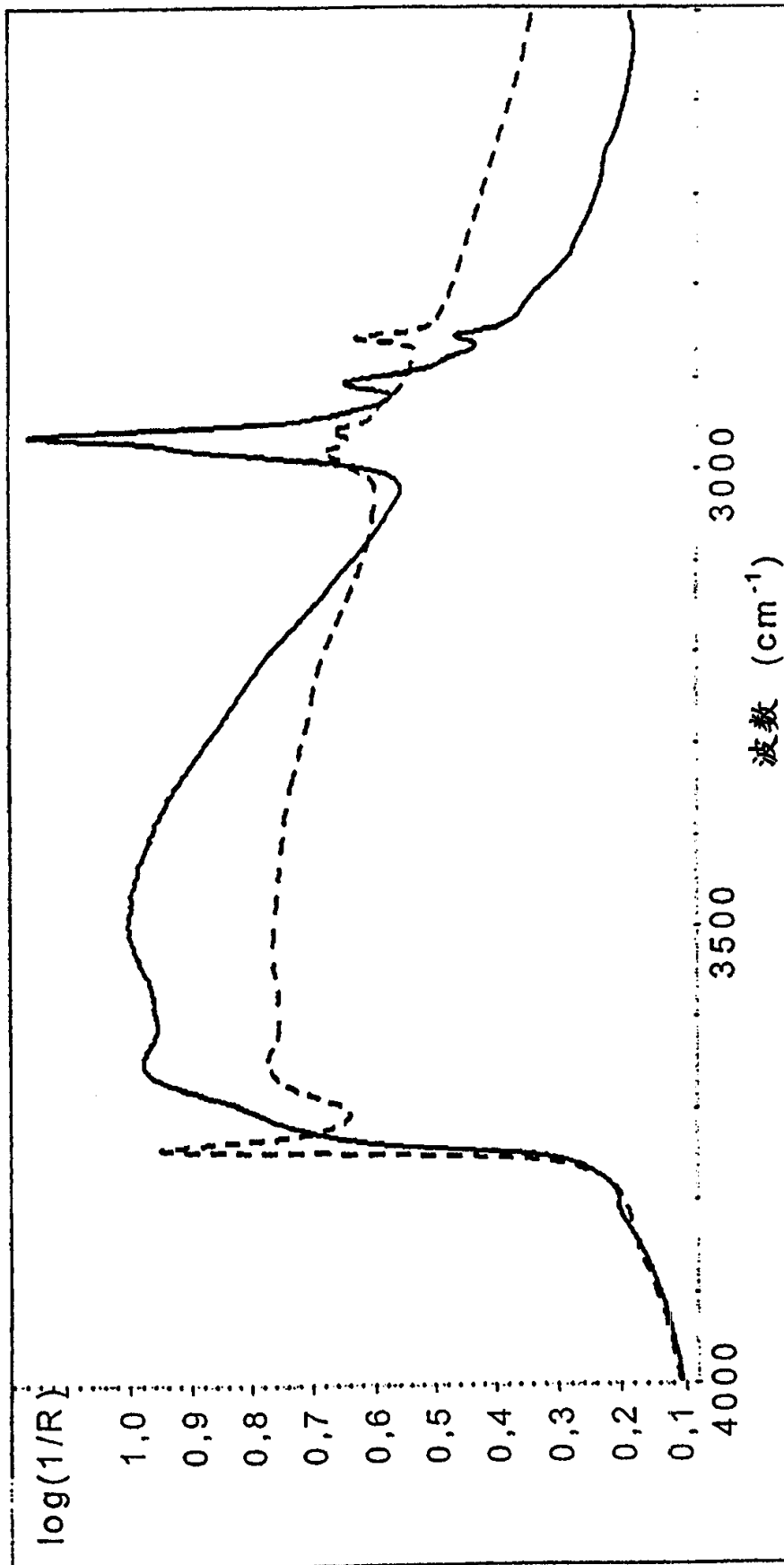


图 1