

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 23/52

B01J 21/06 B01J 29/04

C07D301/04 C07D301/10



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00806981.6

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1122566C

[22] 申请日 2000.4.7 [21] 申请号 00806981.6
[30] 优先权
[32] 1999. 4. 8 [33] US [31] 60/128,394
[86] 国际申请 PCT/US00/09419 2000.4.7
[87] 国际公布 WO00/59632 英 2000.10.12
[85] 进入国家阶段日期 2001.10.30
[71] 专利权人 陶氏环球技术公司
地址 美国密执安州
[72] 发明人 A·库伯曼 R·G·鲍曼
H·W·卡拉克 G·E·哈特维尔
B·J·舒伊曼
H·E·图恩斯特拉 G·R·梅玛
审查员 许 俊

[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 5 页 说明书 37 页

[54] 发明名称 用氧化金催化剂使烯烃加氢氧化成
为氧化烯烃的方法

[57] 摘要

用于使有三或更多碳原子的烯烃如丙烯加氢氧化形成氧化烯烃如环氧丙烷的方法和催化剂。所述方法涉及在氢和催化剂存在下在反应条件下使烯烃与氧接触。所述催化剂包含分散在含钛载体之上的氧化金，所述载体优选为有多种钛配位环境的载体，例如接枝在硅钛酸盐上的钛。在良好的烯烃转化率下对氧化烯烃的选择性较高。所述催化剂有效地利用氢气，而且寿命长。

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

1. 一种氧化烯烃的制备方法，包括使有至少三个碳原子的烯烃在氢和任选的稀释剂存在下、在包括负载于含钛载体之上的氧化金的催化剂存在下与氧接触，其中存在于所述催化剂中金大于 30 重量% 为氧化金。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述烯烃为 C_{3-12} 单烯烃或二烯烃。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述金以基于所述催化剂的总重大于 0.001 且小于 20 重量% 的量负载于所述载体之上。

4. 权利要求 1 的方法，其中存在于所述催化剂中金大于 50 重量% 为氧化金。

5. 权利要求 1 的方法，其中存在于所述催化剂中金大于 70 重量% 为氧化金。

6. 权利要求 1 的方法，其中所述含钛载体包括硅钛酸盐，任选地所述硅钛酸盐的硅/钛原子比在 1: 1 至 500: 1 的范围内。

7. 权利要求 6 的方法，其中所述硅钛酸盐有 MFI 晶体结构。

8. 权利要求 1 的方法，其中所述含钛载体包括分散于氧化硅上的钛。

9. 权利要求 1 的方法，其中所述含钛载体包含多种钛配位环境。

10. 权利要求 1 至 5、8、或 9 之任一的方法，其中所述含钛载体是通过以下方法制备：

(a) 使倍半硅氧烷钛配合物或所述配合物的混合物分散在氧化硅上；或

(b) 使醇钛和助催化剂金属醇盐的混合物分散在氧化硅载体上，然后焙烧所述载体；或

(c) 使钛-硅氧烷单体、二聚体、聚合物或其混合物分散在氧化硅载体上，然后焙烧所述载体，其中所述钛-硅氧烷单体由下式表示：



其中 R^1 、 R^2 、和 R^3 独立地选自烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、和

卤基部分； x 为 0 至 3 范围内的整数； y 为 0 至 3 范围内的整数；所述钛-硅氧烷二聚体和聚合物可由上式表示，但 R^3 还可以是选自以下的重复单元：



其中 R^2 、 R^3 、和 y 定义同上；或

(d) 使含钛聚合物分散在氧化硅载体之上，然后焙烧所述载体，其中所述含钛聚合物是由钛、硅、和 $-(CR_2)_z$ 基骨架组成的有机含钛聚合物，其中 z 在 1 至 20 的范围内，每个 R 独立地选自烷基、芳基、烷氧基、或卤基。

11. 权利要求 1 的方法，其中所述含钛载体选自氧化钛、助催化剂金属钛酸盐、和分散在助催化剂金属硅酸盐上的钛。

12. 权利要求 1 的方法，其中所述钛载荷基于所述载体的重量大于 0.02 重量% 且小于 20 重量%。

13. 权利要求 1 的方法，其中所述催化剂被束缚在第二载体之上，所述第二载体选自氧化硅、硅铝酸盐、氧化钛、氧化镁、碳、及其混合物。

14. 权利要求 1 的方法，其中所述催化剂为珠粒、切粒、球、蜂窝、整体、挤出物、或薄膜形式，或权利要求 13 的方法，其中所述催化剂负载于珠粒、切粒、球、蜂窝、整体、挤出物、或薄膜形式的第二载体之上。

15. 权利要求 1 的方法，其中所述催化剂还包含至少一种助催化剂，所述助催化剂选自银、IA 族、IIA 族、铜系稀土和铜系元素及其组合。

16. 权利要求 1 的方法，其中所述助催化剂选自银、镁、钙、钡、锂、钠、钾、铷、铯、铕、镱、及其组合。

17. 权利要求 1 的方法，其中所述方法在高于 20°C 且低于 300°C 的温度、常压和 400psig (2758kPa) 之间的压力、任选地在气相中烯烃的气时空速大于 10 且小于 $50\,000\text{ h}^{-1}$ 的情况下进行。

18. 权利要求 1 的方法，其中在气相中在氢气和可选的稀释剂存

在下、在包含负载于含钛载体之上的氧化金的催化剂存在下使丙烯与氧气接触,所述接触在高于 20℃ 且低于 300℃ 的温度、常压和 400psig (2758kPa) 之间的压力、和大于 10 且小于 50 000 h⁻¹ 的烯烃的气时空速下进行,以制备环氧丙烷。

19. 一种组合物,包括负载于含钛载体之上的氧化金,其中所述催化剂中大于 30 重量%的金为氧化金。

20. 权利要求 19 的组合物,条件是所述组合物不包括负载于松散二氧化钛之上的氧化金。

21. 权利要求 19 的组合物,其中所述金的载荷基于所述催化剂的总重量大于 0.001 且小于 20 重量%。

22. 权利要求 19 的组合物,其中所述催化剂中大于 50 重量%的金为氧化金。

23. 权利要求 19 的组合物,其中所述催化剂中大于 70 重量%的金为氧化金。

24. 权利要求 19 的组合物,其中如果存在金粒子,则所述粒子的平均粒度小于 1nm。

25. 权利要求 19 的组合物,其中所述催化剂还包含至少一种助催化剂,所述助催化剂选自银、IA 族、IIA 族、镧系稀土和铜系元素及其组合。

26. 权利要求 25 的组合物,其中助催化剂的总浓度基于所述催化剂的总重量大于 0.01 且小于 20 重量%。

27. 权利要求 19 的组合物,其中所述含钛载体为硅钛酸盐,任选地其中硅/钛原子比在 1: 1 至 500: 1 的范围内,任选地所述硅钛酸盐有 MFI 晶体结构。

28. 权利要求 19 的组合物,其中所述含钛载体包括分散在氧化硅上的钛。

29. 权利要求 19 的组合物,其中所述载体含有多种钛配位环境。

30. 权利要求 19 至 26、28、或 29 之任一的组合物,其中所述含钛载体是通过以下方法制备:

(a) 使倍半硅氧烷钛配合物或所述配合物的混合物分散在氧化硅上；或

(b) 使钛和助催化剂金属醇盐的混合物分散在氧化硅载体上，然后焙烧所述载体；或

(c) 使钛-硅氧烷单体、二聚体、聚合物或其混合物分散在氧化硅载体上，然后焙烧所述载体，其中所述钛-硅氧烷单体由下式表示：



其中 R^1 、 R^2 、和 R^3 独立地选自烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、和卤基部分； x 为 0 至 3 范围内的整数； y 为 0 至 3 范围内的整数；所述钛-硅氧烷二聚体和聚合物可由上式表示，但 R^3 还可以是选自以下的重复单元：



其中 R^2 、 R^3 、和 y 定义同上；或

(d) 使含钛聚合物分散在氧化硅载体之上，然后焙烧所述载体，其中所述含钛聚合物是钛、硅、和 $-(CR_2)_z$ -部分的骨架组成，其中 z 为 1 至 20 范围内的整数，每个 R 独立地选自烷基、芳基、烷氧基、或卤基。

31. 权利要求 19 的组合物，其中所述含钛载体选自氧化钛、助催化剂金属钛酸盐、和分散在助催化剂金属硅酸盐上的钛。

32. 权利要求 19 的组合物，其中所述钛载荷基于所述载体的重量大于 0.02 重量% 且小于 20 重量%。

33. 权利要求 19 的组合物，其中所述组合物与第二载体一起挤出、被束缚在第二载体之上、或负载于第二载体之上，其中所述第二载体选自氧化硅、氧化铝、硅铝酸盐、氧化钛、氧化镁、碳、及其混合物。

34. 权利要求 19 的组合物，其中所述催化剂为珠粒、切粒、球、蜂窝、整体、挤出物、或薄膜形式，或权利要求 33 的组合物，其中所述催化剂负载于珠粒、切粒、球、蜂窝、整体、挤出物、或薄膜形式的第二载体之上。

35. 权利要求 19 的组合物，其中所述催化剂是通过这样的方法制

备,所述方法包括:在足以使氧化金至金属金的还原最小化从而使得所述催化剂中大于 30 重量%的金为氧化金的条件下,通过浸渍或沉积沉淀使含有包含氧化金的金化合物的 pH 在 7 和 14 之间的水溶液和/或有机溶液之一或之二分散在含钛载体上,任选地使选自助催化剂金属的卤化物、磷酸盐、硫酸盐、硼酸盐、碳酸盐、羧酸盐及其混合物的一或多种添加剂分散在所述载体上。

36. 权利要求 19 所述催化剂的制备方法,包括在足以使氧化金至金属金的还原最小化从而使得所述催化剂中大于 30 重量%的金为氧化金的条件下通过浸渍或沉积沉淀使包含氧化金的金化合物分散在含钛载体上。

37. 权利要求 36 的方法,其中使一或多种阴离子添加剂分散在所述载体上,或使助催化剂和阴离子添加剂的混合物分散在所述载体上。

38. 一种组合物,包括以多种钛配位环境为特征的含钛载体。

39. 权利要求 38 的组合物,其中所述含钛载体是以 MFI 晶体结构为特征的硅钛酸盐。

40. 权利要求 38 或 39 的组合物,其中所述载体是通过包括使钛-硅氧烷单体、二聚体、或聚合物分散在氧化硅载体之上、然后焙烧所述载体的方法制备,其中所述钛-硅氧烷单体由下式表示:



其中 R^1 、 R^2 、和 R^3 独立地选自烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、和卤基部分; x 为 0 至 3 范围内的整数; y 为 0 至 3 范围内的整数;所述钛-硅氧烷二聚体和聚合物由上式表示,但 R^3 还可以是选自以下的重复单元:



其中 R^2 、 R^3 、和 y 定义同上。

用氧化金催化剂使烯烃加氢氧化成为氧化烯烃的方法

技术领域

本发明涉及在氢存在下用氧气使烯烃如丙烯加氢氧化(hydro-oxidation)成为氧化烯烃如环氧丙烷的方法和催化剂。

背景技术

氧化烯烃如环氧丙烷用于使醇烷氧基化形成聚醚型多元醇，它们在聚氨酯和合成弹性体的生产中效用很大。氧化烯烃也是适用作溶剂和表面活性剂的烷撑二醇如丙二醇和链烷醇胺如异丙醇胺生产中的重要中间体。

工业上通过公知的氯代醇法生产环氧丙烷，其中丙烯与氯的水溶液反应产生丙氯醇的混合物。用过量的碱使所述氯醇脱去氯化氢产生环氧丙烷。该方法产生低浓度的盐水流。（参见 K. Weissermel and H.J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 2nd ed., VCH Publishers, Inc., New York, NY, 1993, pp. 264-265.）

氧化烯烃的另一公知合成路线依靠氧原子从有机过氧化氢或过氧羧酸转移至烯烃。该氧化路线的第一步，用氧使过氧化物发生剂如异丁烷、乙苯或乙醛自氧化形成过氧化物如过氧化氢叔丁基、过氧化氢乙苯、或过乙酸。典型地在过渡金属催化剂（包括钛、钒、钼、和其它金属化合物或配合物）存在下用所述过氧化物使烯烃环氧化。该方法的缺点是在产生氧化烯烃的同时也产生等摩尔量的联产品例如醇（如叔丁醇或甲基苯基原醇）或酸（如乙酸）。联产品如叔丁醇和乙酸必须循环利用或者必须市场中捕获其价值。其它联产品必须进一步加工成有商业价值的产品；例如，甲基苯基原醇必须脱水形成苯乙烯。（*Industrial Organic Chemistry*, *ibid.*, pp. 265-269.）

近来报道了在氢和催化剂存在下用氧使烯烃如丙烯直接氧化产生氧化烯烃如环氧丙烷，如 EP-A1-0 709 360 中所述。据教导所述催化剂包括沉积在二氧化钛优选结晶锐钛矿相上的超细金属金粒子。该

催化剂显示出寿命短的缺点。此外，在高于约 100℃ 的温度下操作时，该催化剂表现出低的氧化烯烃选择性和产生较多的水。

其它加氢氧化法是已知的，例如如 W098/00413 和 W098/00415 中所述，其中烯烃如丙烯在氢和催化剂存在下与氧反应，所述催化剂包括沉积在硅钛酸盐载体上的金或沉积在包含分散在氧化硅上的无组织相钛的载体上的金。W098/00414 描述了一种类似方法，其中所述催化剂包括沉积在含钛载体之上的金和助催化剂金属如第 1 族、第 2 族或镧系稀土金属。这些参考文献的催化剂与 EP-A1-0 709 360 的催化剂相比，在烯烃选择性相当的情况下寿命更长且氢效率更好。W098/00414 的催化剂还表现出比 EP-A1-0 709 360 的催化剂更高的活性。不过，活性、寿命和氢效率的改进仍不理想。

发明内容

本发明涉及在氢存在下由烯烃和氧直接制备氧化烯烃的新加氢氧化法。该方法包括使有 3 或更多碳原子的烯烃在氢和催化剂存在下在足以产生相应氧化烯烃的工艺条件下与氧接触。本发明方法中采用的独特催化剂包括分散在含钛载体之上的氧化金。术语“氧化金”意指所述金以非金属态金即大于 0 的一或更多正氧化态的金形式存在。可适当地采用任何可确定氧化金的存在的现代分析方法（例如 X-射线光电子能谱法）或分析方法的组合。

本发明的新方法适用于直接由氧和有三或更多碳原子的烯烃生产氧化烯烃。意外地，本发明方法在高操作温度下在持续时间周期内以高活性和高选择性生产氧化烯烃。本发明方法中产生少量的部分和完全燃烧产物如丙烯醛和二氧化碳。重要的是本发明方法可在比现有技术方法更高的温度下操作，具体地在高于约 130℃ 至约 300℃ 的温度下操作。在较高的温度下操作有利于由产生的热量提供水蒸汽。因此，本发明方法可并入工厂的总设计中，用所述水蒸汽产生的热量驱动其它工艺，例如使氧化烯烃与水分离，水是所述加氢氧化法的联产品。更有利地，在本发明方法的优选实施方案中，与现有技术的方法相比，通过产生的水与氧化烯烃之摩尔比度量的氢效率显著改善。例如，在优选实施方案中，在高操作温度下在持续时间周期内可获得低于约

10: 1 的水与氧化烯烃之摩尔比。甚至更有利地, 在优选实施方案中, 所述方法在至少约 100 小时的时间周期内获得改善的烯烃转化率而几乎没有钝化作用。最有利地, 所述方法可用比现有技术方法更低的金载荷进行。

另一方面, 本发明涉及一种独特的催化剂组合物, 包括分散在含钛载体上的氧化金。如前面所述, 所述氧化金包括非金属金, 即以大于 0 的一或多种氧化态表征的金。

本发明的新组合物可有效地用于上述加氢氧化法, 使有三或更多碳原子的烯烃转化成相应的氧化烯烃。除活性和对氧化烯烃的高选择性之外, 在优选实施方案中, 本发明的新催化剂更有效地利用氢, 且表现出比现有技术催化剂明显更长的寿命。此外, 本发明催化剂在比现有技术方法更高的操作温度下获得此高性能。在更高的温度下操作产生可用于运转相关的或下游工艺的水蒸汽。另一优点是本发明催化剂可在比现有技术方法更低的金载荷下操作。金载荷低带来有利的经济利益。因此, 这种独特的催化剂用于使丙烯和较高级烯烃氧化成其相应的氧化烯烃的方法中具有非常理想的性能。

一优选实施方案中, 本发明催化剂可有利地通过浸渍技术制备, 与涉及沉积-沉淀的现有技术制备方法相比, 使工业制备大大简化。浸渍法有利地避免处理大量含金溶液且不需仔细地控制 pH。

具体实施方式

本发明的新加氢氧化法包括使有三或更多碳原子的烯烃在氢和环氧化催化剂存在下在足以制备相应的氧化烯烃的工艺条件下与氧接触。可选地, 所述方法中可使用稀释剂。烯烃、氧、氢、和可选的稀释剂的相对摩尔量可以是足以制备所要氧化烯烃的任何量。在本发明的优选实施方案中, 所述烯烃为 C_{3-12} 烯烃, 使之转化成相应的 C_{3-12} 氧化烯烃。在更优选的实施方案中, 所用烯烃为 C_{3-8} 烯烃, 使之转化成相应的 C_{3-8} 氧化烯烃。在最优选实施方案中, 所述烯烃为丙烯, 所述氧化烯烃为环氧丙烷。

本发明环氧化法中所用的新催化剂包括分散在含钛载体上的氧化金。所述氧化金表征为有大于 0 的正氧化态或正氧化态的组合。换言之

之，所述氧化金为非金属金。本领域技术人员知道金属金（或元素金）的氧化态为 0。

一优选实施方案中，所述含钛载体包括接枝在硅钛酸盐上的钛，如后面详述。另一优选实施方案中，所述含钛载体包括分散在载体上的钛，通过包括使含钛单体、二聚体、聚合物或其混合物分散在载体之上的方法制备。另一优选实施方案中，所述含钛载体包括分散在氧化硅上的钛，通过包括使钛-硅氧化物单体、二聚体、聚合物或其混合物分散在载体之上的方法制备。另一优选实施方案中，本发明催化剂不包括沉积在松散的二氧化钛之上的氧化金。

再另一优选实施方案中，所述催化剂还包括助催化剂金属，定义为增强所述催化剂的性能的任何金属或金属离子。更优选地，所述助催化剂金属选自银、元素周期表 IA 族、IIA 族、铜系稀土和铜系元素。再另一优选实施方案中，所述含钛载体通过包括使含有助催化剂金属醇盐和醇钛的混合物分散于氧化硅之上的方法制备。

含有三或更多碳原子的任何烯烃或此类烯烃的混合物均可用于本发明方法。单烯烃是适用的，含有两或更多烯键的化合物如二烯烃也适用。所述烯烃可以是仅含碳和氢原子的简单烃；所述烯烃也可在任何碳原子上被惰性取代基取代。本文所用术语“惰性”要求所述取代基在本发明方法中基本上不反应。适用的惰性取代基包括但不限于卤化物、醚、酯、醇、和芳烃部分；优选氯、 C_{1-12} 醚、 C_{1-12} 酯、和 C_{1-12} 醇部分、和 C_{6-12} 芳烃部分。适用于本发明方法的烯烃的非限制性实例包括丙烯、1-丁烯、2-丁烯、2-甲基丙烯、1-戊烯、2-戊烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、1-己烯、2-己烯、3-己烯、和类似地甲基戊烯、乙基丁烯、庚烯、甲基己烯、乙基戊烯、丙基丁烯、辛烯的各种异构体，优选包括 1-辛烯、和其它更高的类似物；以及丁二烯、环戊二烯、二环戊二烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、二乙烯基苯、烯丙醇、烯丙醚、烯丙基乙基醚、丁酸烯丙酯、乙酸烯丙酯、烯丙基苯、烯丙基苯基醚、烯丙基丙基醚、和烯丙基茴香醚。优选所述烯烃为未取代或取代的 C_{3-12} 烯烃，更优选未取代或取代的 C_{3-8} 烯烃。最优选所述烯

烃为丙烯。上述烯烃许多可商购；其它可通过本领域技术人员已知的化学方法制备。

烯烃的用量可在很宽的范围内改变，只要在所述方法中产生相应的氧化烯烃。一般地，烯烃的用量与具体的工艺特征有关，包括例如反应器的设计、具体的烯烃、及经济和安全方面的考虑。本领域技术人员知道如何确定适合于特定工艺特征的烯烃浓度范围。按照本文的公开，基于烯烃、氧、氢、和可选的稀释剂的总摩尔量，烯烃的量典型地大于 1、优选大于 10、更优选大于 20%（摩尔）。典型地，烯烃的量小于 99、优选小于 85、更优选小于 70%（摩尔），基于烯烃、氧、氢、和可选的稀释剂的总摩尔量。

本发明方法还需要氧。任何氧源均可接受，包括空气或基本上纯的分子氧。也可使用其它氧源，包括臭氧和氮的氧化物如氧化亚氮。优选分子氧。氧的用量可在宽范围内改变，只要其量足以产生要求的氧化烯烃。通常进料流中每摩尔烯烃的氧的摩尔数小于 1。基于烯烃、氢、氧、和可选的稀释剂的总摩尔量，氧的量优选大于 0.01、更优选大于 1、最优选大于 5%（摩尔）。优选氧的量小于 30、更优选小于 25、最优选小于 20%（摩尔），基于烯烃、氢、氧、和可选的稀释剂的总摩尔量。高于约 20%（摩尔），则氧的浓度可能落入烯烃-氢-氧混合物的可燃范围内。

本发明方法还需要氢。不存在氢的情况下，所述催化剂的活性显著下降。任何氢源均可用于本发明方法，包括例如烃和醇的脱氢作用所得分子氢。本发明一可选实施方案中，可在所述烯烃氧化反应器中现场产生氢，例如通过使链烷烃如丙烷或异丁烷或醇如异丁醇脱氢。或者可用氢产生催化剂-氢根配合物或催化剂-氢配合物，提供本发明方法所需的氢。

本发明方法可使用任何量的氢，只要其量足以产生所述氧化烯烃。基于烯烃、氢、氧、和可选的稀释剂的总摩尔量，氢的适用量典型地大于 0.01、优选大于 0.1、更优选大于 3%（摩尔）。氢的适用量典型地小于 50、优选小于 30、更优选小于 20%（摩尔），基于烯烃、氢、

氧、和可选的稀释剂的总摩尔量。

除以上试剂之外，稀释剂与所述反应物一起使用可能是理想的，但其使用是可任选的。由于本发明方法是放热的，稀释剂有益于去除和消散产生的热量。此外，所述稀释剂使所述反应物不易燃的浓度范围扩大。所述稀释剂可以是不抑制本发明方法的任何气体或液体。所选的具体稀释剂取决于所述方法的进行方式。例如，如果所述方法在气相中进行，则适用的气态稀释剂包括但不限于氮气、氦气、氩气、甲烷、二氧化碳、水蒸汽、及其混合物。这些气体多数对本发明方法是基本上惰性的。如果所述方法在液相中进行，则所述稀释剂可以是任何氧化稳定和热稳定的液体。适用的液体稀释剂的例子包括脂族醇，优选 C_{1-10} 脂族醇如甲醇和叔丁醇；氯化脂族醇，优选 C_{1-10} 氯化链烷醇如氯丙醇；氯化烃，优选 C_{1-10} 氯化烃如二氯乙烷和氯化苯包括氯苯和二氯苯；芳烃，优选 C_{6-15} 芳烃如苯、甲苯、和二甲苯；醚，优选 C_{2-20} 醚，包括四氢呋喃和二噁烷；以及液态聚醚、聚酯和多元醇。

如果在气相中使用稀释剂，则稀释剂的量典型地大于 0、优选大于 0.1、更优选大于 15%（摩尔），基于烯烃、氧、氢和稀释剂的总摩尔量。如果在气相中使用稀释剂，则稀释剂的量典型地小于 90、优选小于 80、更优选小于 70%（摩尔），基于烯烃、氧、氢和稀释剂的总摩尔量。如果在液相中使用液体稀释剂（或溶剂），则液体稀释剂（或溶剂）的量典型地大于 0、优选大于 5%（重），基于烯烃和稀释剂的总重。如果在液相中使用液体稀释剂，则液体稀释剂的量典型地小于 99、优选小于 95%（重），基于烯烃和稀释剂的总重。

以上所公开的烯烃、氧、氢、和稀释剂的浓度适用于本文所公开的反应器设计和工艺参数。本领域技术人员知道本文所公开的以外的浓度可能适用于该方法的其它各种工程实现。

本发明加氢氧化法中利于使用的独特催化剂包括负载于含钛载体之上的金，特征在于金以氧化金或等效术语非金属金形式存在。氧化金定义为有大于 0 的氧化态或氧化态组合的任何金物种。可采用能确定所述金的氧化态或其相对量的任何现代分析技术，包括例如 X-射线

光电子能谱法(XPS)。XPS数据可用后面所述特征和条件收集在Kratos Axis 165 XPS仪器或PHI 5400 XPS仪器或任何等效仪器上。所述催化剂的一些实施方案中,特别是存在有机配体的那些催化剂中,X-射线可能诱导一部分氧化金还原。在这些情况下,通过XPS测量的氧化金的百分率可能低于所述催化剂中实际的百分率。除XPS之外,可用高分辨率透射式电子光谱法(HR-TEM)分析存在或不存在金属金粒子。为此,可使用点-点分辨率为2埃或更高分辨率的任何高分辨率透射式电子显微镜。也可利用在紫外-可见光漫反射分光计(UV-VIS DRS)例如通过525nm区域扫描的DRS Model UV-3101PC上测量的米氏散射分析存在或不存在金属金。所述催化剂基本上为白色或颜色很弱时,在所述米氏散射区基本上未观察到高于背景的峰,或者最多可观察到极弱的峰。这些观察结果与不存在或基本上不存在金属金一致。金元素分析可确定金的存在,其它技术未显示存在金属金粒子时暗示为氧化金。优选所述金的氧化态在大于0至约+3的范围内。相反,金属金的氧化态为0。

典型地,所述氧化金占总金含量的大于30%(重)。优选所述氧化金占总金含量的大于50%、更优选大于70%(重)。在最优选实施方案之一中,所述催化剂主要包括氧化金,意指大于总金含量的90%被氧化。另一最优选实施方案中,所述催化剂包括大于95%(重)的氧化金。

如果存在金属金,对其绝对量或粒度无限制;但前面已说明氧化金相对于金属金的典型和优选量。存在金属金时,金属金的平均粒度典型地小于150nm,甚至更典型地小于50nm,通过HR-TEM测量。在优选实施方案中,基本上不存在金属金,这似乎与所述加氢氧化法中氢效率更好(水与氧化烯烃之摩尔比低)相关。所述催化剂基本上不含金属金且所述载体为白色时,所述催化剂典型地为白色或者颜色很淡。

所述载体上的金载荷可以是在本发明方法中产生活性催化剂的任何量。一般地,所述金载荷基于催化剂的总重大于约0.001%(重)

(10ppm)，优选大于0.005、更优选大于0.01%（重）。一般地，所述金载荷基于催化剂的总重小于20、优选小于10、更优选小于5.0%（重）。在一优选实施方案中，所述方法利于在金载荷小于0.5%（重）、更优选小于0.1%（重）下进行。

所述含钛载体可采取各种形式。优选所述载体中的钛基本上以非金属钛形式存在。所述载体本身可以是例如可使钛固定于其上的任何材料，包括非晶形或结晶氧化硅，如硅质岩(silicalite)或MCM-41；氧化铝；金属硅酸盐，如硅铝酸盐和硅钛酸盐；助催化剂金属硅酸盐，如第1和2族、镧系和铜系元素的硅酸盐；和其它耐火氧化物等载体材料。适用于本发明加氢氧化法的其它含钛载体包括现有技术的多孔结晶硅钛酸盐，如TS-1、TS-2、Ti-β、Ti-MCM-41、和Ti-MCM-48，以及化学计量和非化学计量的助催化剂金属钛酸盐。所述助催化剂金属钛酸盐也可以是结晶或非晶形的。其非限制性例子包括第1族、第2族、镧系和铜系金属的钛酸盐。优选所述助催化剂金属钛酸盐选自钛酸镁、钛酸钙、钛酸钡、钛酸锶、钛酸钠、钛酸钾、及铋、镱、钽、和铀的钛酸盐。作为另一种可选方案，非晶形和结晶氧化钛包括二氧化钛的锐钛矿、金红石和板钛矿相也适合用作所述含钛载体。

所述含钛载体可以是结晶、准结晶、或非晶态的，可含有规则或不规则排列的不相连或互连的微孔和/或中孔。本文所用术语“微孔”意指孔径（或在非圆形垂直横截面情况下的临界尺寸）在4埃至20埃的范围内，而术语“中孔”意指孔径或临界尺寸在大于20埃至500埃的范围内。

钛固定于所述载体的情况下，所述钛载荷可以是产生本发明方法中活性催化剂的任何量。典型地，基于载体的重量，所述钛载荷大于0.02%（重），优选大于0.1%（重）。典型地，基于载体的重量，所述钛载荷小于20%（重），优选小于10%（重）。

一优选实施方案中，所述含钛载体有多个（两个或更多）钛配位环境，产生多种钛物种。所述配位环境涉及键的数量和与钛之键的几何形状。用于硅钛酸盐时，所述配位环境可包括骨架和非骨架钛。作为

解释，结晶硅钛酸盐有由 SiO_4 四面体构造的三维结构，称为“骨架”，其中每个氧原子桥接两个硅原子。骨架钛定义为已取代骨架硅的钛原子。相反，非骨架钛定义为典型地通过氧桥与所述骨架相连的钛原子/离子。所述非骨架钛在骨架上的结合方式无限制。从极弱的相互作用（弱的库仑相互作用）至全配价（固着或接枝）键范围内的任何类型的结合均可接受。因此，包括沉积、分散、和接枝模式。适合的金属-载体相互作用的详述可见 B. Delmon, “Preparation of Solid Catalysts”, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 2, G. Ertl, H. Knozinger, and J. Weitkamp, eds., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany, 1997, pp. 264-286. 另一方面，此优选载体中的钛（不管是骨架钛还是非骨架钛）不限于任何特定位置的配位作用，只要多个配位位置。诸如四面体、三角双锥、正方锥体、八面体、及其扭曲变形等配位作用均可接受。有相同配位作用的两或多种变形也可满足所述多种配位类型，例如两种不同类型的四面体配位作用，如通过后面所述分析技术测定。含有非骨架和可选地骨架钛的载体的非限制性实例包括封留在载体材料如硅酸盐或金属硅酸盐（例如硅钛酸盐）骨架上的氧化钛（或其它含离散钛的组合物）；以离子或离子簇形式沉积在载体材料如耐火氧化物或金属硅酸盐（例如硅钛酸盐）骨架上的钛；和接枝在骨架结构上的钛优选非金属钛，如接枝在硅酸盐或硅钛酸盐骨架上的钛。

现已发现一种新的改性硅钛酸盐，是更优选用于本发明方法的含钛载体。此改性硅钛酸盐包括通过 X-射线衍射（XRD）测定有 MFI 结构的准结晶材料，通过例如 XPS 和/或 US-VIS DRS 测定有多种钛物种。据信至少一种钛物种为接枝钛，但该理论不以任何方式限制本发明的组合物或方法。

所述硅钛酸盐载体的硅/钛原子比（Si:Ti）可以是提供本发明方法中活性和选择性环氧化催化剂的任何比例。Si:Ti 原子比一般利于等于或大于约 5: 1，优选等于或大于约 10: 1。Si:Ti 原子比一般利于等于或小于约 500: 1，优选等于或小于约 100: 1。

在某些方面，所述新的改性硅钛酸盐的合成类似于 TS-1 的制备，其描述在 US4 410 501 和 J. Thangaraj et al., Journal of Catalysis, 130, 1991, pg. 1 中；但与现有技术相反，此合成产生有两或多种钛物种的硅钛酸盐。沿着类似的路线，所述反应混合物包括水、钛源、氧化硅源、和胺或季铵化合物形式的模板剂。几乎任何氧化硅源均适用，包括原硅酸四烷基酯优选原硅酸四乙酯或简单煅制或沉淀氧化硅，但优选不含钠离子的氧化硅。钛源是任何可水解钛化合物，优选选自四醇钛，更优选四乙醇钛、四正丁醇钛或四异丙醇钛；和卤氧化钛如氯氧化钛。所述钛和氧化硅的另一来源是混合钛和氧化硅的复合材料，如负载于氧化硅上的钛或氧化钛，或氧化硅和氧化钛的共凝胶。所述三烷基胺优选为三(C₁₋₁₅烷基)胺，如三乙胺、三丙胺和三正丁胺。所述季铵化合物可以是氢氧化四烷基铵或卤化四烷基铵，如氢氧化四乙铵、氢氧化四丙铵、氢氧化四正丁铵、和相应的卤化物等。所述反应混合物中，氧化硅与钛之摩尔比可在 1: 1 至 1 000: 1 的范围内，优选 10: 1 至 200: 1，更优选 20: 1 至 150: 1。水与氧化硅之摩尔比可在 15: 1 至 500: 1 的范围内，优选 20: 1 至 200: 1，更优选 30: 1 至 100: 1。胺或季铵模板剂与氧化硅之摩尔比可在 0.1: 1 至 4: 1 的范围内，优选 0.4: 1 至 1.0: 1。在优选的合成中，使氧化硅源和钛源混合，并使所得混合物冷却至在 0℃ 和 -6℃ 之间、优选 -4℃ 的温度。然后将所述冷却的混合物迅速（典型地在不搅拌的情况下）加入同样冷的含模板剂的溶液中。然后使所得合成混合物的温度升高，使所述合成在水热条件下、更具体地在高压釜中在 110 和 220℃ 之间的温度下在自生压力下进行 1 至 10 天。或者，所述合成可在常压下在较低温度（优选 70 至 110℃）下进行 1 至 20 天。

回收所述新硅钛酸盐的方法之一是用超离心法分离所述合成混合物产生固体，可漂洗和干燥（例如冷冻干燥）得到所述新硅钛酸盐产品。另一适用的回收方法是用离心法分离所述合成混合物，将所述离心分离所得液体在 50 和 110℃ 之间的温度下加热从中除去挥发性化合物如醇和胺。然后，将所得液体用酸如硝酸或盐酸（0.01-5.0M）处

理直至开始沉淀。然后再将所述液体离心分离收集所述新硅钛酸盐产品。第三种回收方法是用无机酸处理所述新硅钛酸盐产品的水悬浮液将 pH 调至 7 和 9 之间；然后将所述酸处理过的混合物离心分离收集所述硅钛酸盐产品。第四种回收方法涉及将所述合成混合物离心分离收集结晶固体，然后用酸例如 0.01-5.0M 的硝酸或盐酸洗涤。所述洗涤可重复进行，一般在 23 和 90℃ 之间的温度下进行。通过任何回收方法收集的固体产品典型地在约环境温度（视为 21℃）和 110℃ 之间的温度下干燥，然后在空气下在 480 和 750℃ 之间的温度下焙烧 2 至 12 小时，得到本发明的新改性硅钛酸盐载体。

如上所述制备的新硅钛酸盐通过粉末 XRD 测定有 MFI 型斜方结构。与某些已知的 TS-1 材料相反，通过例如 XPS 测定，所述新的硅钛酸盐含有多种钛物种。一个 XPS 峰出现在约 460eV 处，此钛为低配价或骨架物种。第二个 XPS 峰出现在约 458eV 处，归因于更高配价的非骨架钛物种。第二物种似乎不是结晶二氧化钛，因为典型地 X-射线衍射分析未显示所述材料中存在松散的结晶二氧化钛。或者，可通过 UV-VIS DRS 分析所述钛物种或配位环境。用此方法，一个峰出现在约 255nm 处，归因于骨架或低配价钛。在大于约 270nm 处发现至少一个峰，归因于高配价的非骨架钛。据信所述第二钛物种是接枝在 MFI 骨架上的钛形式的；但此理论不以任何方式约束本发明。骨架与非骨架（或接枝）钛物种之各处比例都可接受。典型地，骨架与非骨架钛物种之比可在 95%（摩尔）骨架至约 95%（摩尔）非骨架内改变。也可能存在所述骨架和/或非骨架型以外的其它钛物种。所述新材料的平均晶体大小典型地在 20nm 至 1μm 的范围内。

另一类优选的含钛载体包括分散在载体材料优选氧化硅之上的无组织相钛。所述无组织相钛未表现出有组织的周期结晶性，可通过一或多种现代分析技术如 HR-TEM、XRD 和拉曼光谱区别于松散的有组织（结晶）相如结晶二氧化钛。UV-VIS DRS 和钛 K 边 X-射线吸收近边结构光谱也可用于辨别无组织相和有组织或结晶相。含有无组织钛相的优选载体描述在 WO 98/00415 中。更优选地，通过例如 XPS 和/或

UV-VIS DRS 测定, 所述无组织钛相还含有多种钛配位环境。

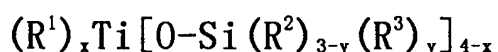
所述包含无组织钛的载体的制备中, 一般在 0 和 50℃ 之间的温度下在经常压下用钛化合物浸渍起始载体 30 分钟至 24 小时。适用的钛化合物的非限制实例包括醇钛如异丙醇钛、丙醇钛、乙醇钛、和丁醇钛; 硫酸钛、含氧硫酸钛、卤化钛优选氯化钛; 羧酸钛, 如草酸钛和乙酰丙酮铬钛; 和卤化有机钛, 如二氯化二茂钛和其它二氯化有机茂钛。也可使用醇钛和助催化剂金属醇盐优选碱土金属醇盐例如醇钡的混合物。溶于溶剂如乙醇中的醇钛和助催化剂金属醇盐的混合物可商购自例如 Gelest, Inc., 一起沉积在氧化硅上。对于混合醇盐, 溶液中钛和助催化剂醇盐的量可改变; 因此, 可根据需要改变助催化剂与钛之原子或重量比。或者, 可使混合钛-助催化剂金属配合物如 $\text{Li}[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4]$ 沉积在氧化硅上。这些真实的混合配合物中, 助催化剂和钛的量是固定的, 助催化剂与钛之比不能改变。

适用于制备所述无组织钛相的其它钛化合物包括有机和无机的含钛单体、二聚体、和聚合物, 以及被与钛离子键合的部分如烷氧基官能化的碳基聚合物, 可商购自例如 Gelest, Inc.. 适用的碳基含钛聚合物的非限制实例包括聚钛酸二丁酯和聚钛酸辛二醇酯。

优选地, 适用于制备所述无组织钛相的钛化合物包括无机和有机的含钛和硅的单体、二聚体和聚合物, 更优选含钛和硅的氧化物的单体、二聚体和聚合物。这种材料为本领域公知。所述有机钛单体、二聚体或聚合物可以是以由 Si、Ti 和 $-(\text{CR}_2)_z-$ 部分组成的主链为特征的任何化合物, 其中所述 $-(\text{CR}_2)_z-$ 基桥连 Si 原子、Ti 原子、或 Si 和 Ti 原子 (例如 $-\text{Si}-(\text{CR}_2)_z-\text{Si}-$ 、 $-\text{Ti}-(\text{CR}_2)_z-\text{Ti}-$ 、和 $-\text{Si}-(\text{CR}_2)_z-\text{Ti}-$), z 为 1 至 20 范围内的整体, 每个 R 独立地选自烷基、芳基、烷氧基、和卤基, 优选 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 烷氧基、和氯基。悬挂于所述 Si 和 Ti 原子的侧基是有机基团, 优选为低级烷基和/或烷氧基和/或芳基和/或芳氧基形式。同样, 所述钛-硅氧烷可以是以由 Si、Ti 和 O 原子组成的主链为特征的任何聚合物。所述氧原子桥连 Si 原子、Ti 原子、或 Si 和 Ti 原子 (例如 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 、 $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-$ 、和 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}-$)。悬

挂于所述 Si 和 Ti 原子的侧基是有机基团, 优选为低级烷基和/或烷氧基和/或芳基和/或芳氧基形式。所述钛-硅氧烷聚合物可以是线型、支化、或交联结构的, 所述钛通过 Si-O-Ti-O-Si 键部分交联。钛-硅氧烷聚合物如 US5 759 945 中所述的那些特别适用。所述含钛聚合物如钛-硅氧烷可商购自例如 Gelest, Inc.。主链中有-O-和-(CR₂)_z-基的混合的含 Ti 和 Si 的聚合物也适用。

更优选地, 上述含钛单体可由下式表示:



其中 R¹、R²、和 R³ 独立地选自烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、和卤基部分, 优选 C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₂₀ 烷氧基、C₆₋₂₀ 芳基、C₆₋₂₀ 芳氧基、和氯基部分; x 为 0 至 3 范围内的整数; y 为 0 至 3 范围内的整数。同样, 所述优选的含钛二聚体和聚合物也可由上式表示, 但 R³ 还可选自以下部分:



其中 R²、R³、和 y 可选自前面所定义的所有内容。注意 R³ 为重复基团。如果 R³ 重复一次, 则该式代表所述二聚体; 如果 R³ 重复两或多次, 则该式代表所述聚合物。适用的含钛单体的非限制实例包括四(三甲基甲硅烷氧基)钛、四(三乙基甲硅烷氧基)钛、四(三乙氧基甲硅烷氧基)钛、四(三叔丁氧基甲硅烷氧基)钛等。适用的含钛聚合物的非限制实例包括二乙氧基硅氧烷-钛酸乙酯共聚物。

可适用于浸渍在载体上形成无组织钛相的其它含钛化合物包括 M. Crocker et al., Chemical Communications, 1997, pp. 2411-2412 和 M. Crocker 等在 US5 750 741 中公开的倍半硅氧烷钛配合物。此外, 上述含钛化合物、配合物、单体、二聚体和聚合物的任何混合物也可有利地浸渍在载体上, 甚至更优选地可提供多种钛配位环境。

所述钛化合物可以纯态、从气相中、或从溶剂中施于所关心的载体上。如果使用溶剂, 它可以是能溶解所述含钛化合物的任何溶剂, 包括例如脂族醇、脂族和芳族烃、和水(如果适合的话)。所述起始载体与含有所述含钛化合物的溶液接触之后, 在 0 和 150℃ 之间、优选

50 和 150℃ 之间的温度下在真空或空气或惰性气体如氮气、氢气或氦气的气流中使载体干燥。然后在不焙烧或进一步处理的情况下使用所述载体。或者在干燥之后，可使载体在空气或惰性气体如氮气或氦气中焙烧至 100 和 1000℃ 之间、优选 100 和 800℃ 之间的温度。

上述含钛载体的任何组合或混合物可用于本发明催化剂中。

所述含钛载体可制成适用于催化剂粒的任何形状，例如珠粒、切粒、球、蜂窝、整体、挤出物、和薄膜。可选地，所述含钛载体可与用于使催化剂粒子粘合在一起和/或改善催化剂的强度或耐磨性的第二载体一起挤出、被束缚在所述第二载体之上、或负载于所述第二载体之上。例如，在珠粒、切粒或挤出物形式的第二载体上制备所述含钛载体的薄膜可能是理想的。所述第二载体典型地在所述方法中惰性，不必含钛。适用的第二载体包括碳和任何耐火氧化物如氧化硅、氧化铝、硅铝酸盐；陶瓷包括碳化物和氮化物陶瓷；以及任何金属载体。一般地，第二载体的量基于所述催化剂和第二载体之总重在 0 至 95%（重）的范围内。

使氧化金结合至所述含钛载体之上的方法无限制，只要所产生的催化剂在本发明加氢氧化方法中表现出活性。适用的制备方法的非限制实例包括沉积-沉淀、浸渍、喷雾干燥、离子交换、气相沉积、和固-固反应。沉积-沉淀和浸渍稍优选。整个制备过程中，典型地这样选择条件以使氧化金至金属金的还原最小。在沉积-沉淀法中，通常使所述含钛载体与含有金化合物的溶液在足以使氧化金化合物结合至载体之上的温度和 pH 下接触。所述合成条件可随数个参数改变，例如金化合物的性质、溶液中金化合物的浓度、其它离子如氯离子、钠离子和硅酸根离子的性质和浓度；载体、pH、温度、所选的碱、和接触时间。浸渍法中，用含有氧化金化合物的溶液、悬浮液或胶体润湿所述载体至初湿点或根据需要至更小或更大湿度的点。所述浸渍条件也可随着例如具体金化合物、其在溶液或悬浮液中的浓度、特定的载体、和浸渍温度而改变。需要时可用多次浸渍处理所述载体。

所述沉积-沉淀和浸渍技术（或离子交换技术，如果使用的话）的

温度通常在环境温度（视为 21℃）至 100℃ 的范围内，但其它温度也可能适用。可用任何金化合物制备所述沉积-沉淀和浸渍方法或离子交换法（如果使用的话）所用金溶液或悬浮液。适用的金化合物的非限制实例包括氯金酸、氯金酸钠、氯金酸钾、氰化金、氰化金钾、乙酸金、三氯化二乙胺金酸、卤化烷基基金（优选氯化烷基基金）和碱金属金酸盐如金酸锂、金酸钠、金酸钾、金酸铷、和金酸铯。也可使用有机金化合物。适用的溶剂包括但不限于水和有机溶剂，后者包括醇（例如甲醇、乙醇和异丙醇）、酯、酮、和脂族和芳族烃。也可使用水与有机溶剂的混合物。典型地，使用溶液时，可溶性金化合物的摩尔浓度在 0.0001M 至所述可溶性金化合物的饱和点的范围内，优选 0.0005 至 0.5M。如果使用含有氧化金盐的水溶液，则所述溶液的 pH 可调至 5 和 14 之间的任何值，优选选自例如碳酸盐、硼酸盐、羧酸盐、氢氧化物、硅酸盐、及其混合物的碱。可选地，所述溶液可含有利于稳定氧化金物种的阳离子和/或阴离子添加剂，包括例如某些助催化剂金属离子（例如 Li^+ 、 Mg^{+2} 和 La^{+3} ），以及卤离子、硫酸根离子、磷酸根离子、碳酸根离子、硼酸根离子、和羧酸根离子，如乙酸根、乳酸根、柠檬酸根、马来酸根、肉桂酸根、及其混合物。

为说明给出适用于制备包括负载于含多种钛物种的含钛载体之上的氧化金的优选催化剂组合物的沉积-沉淀合成。此描述仅用于说明而不应解释为限制可用于制备本发明催化剂的合成方法。使所述含钛载体与可溶性金化合物例如氯金酸的水溶液接触。典型地用任何适合的碱如氢氧化钠、碳酸钠、硅酸钠、乙酸钠、碳酸钾、氢氧化铯、碳酸锂、碳酸铯、碳酸铷或其混合物将 pH 调至 5 和 14 之间。所述 pH 这样选择以促进金离子与所述载体的反应，优选使之最优化。优选 pH 大于 7 且小于 14。将所述混合物在空气下在 20 和 80℃ 之间的温度下搅拌 1 至 24 小时。此周期结束时，回收固体，用水洗涤，所述水可选地含有一或多种助催化剂金属的盐。然后在空气下在 20 和 120℃ 之间的温度下使所述固体干燥。

作为另一说明性实例，给出适用于制备包括负载于有多种钛物种的

含钛载体之上的氧化金的优选催化剂组合物的浸渍合成。此描述不应解释为限制本文所述方法。该方法中，可用可溶性金化合物例如氯金酸的水溶液浸渍所述含钛载体。典型地用任何适合的碱（如前面关于沉积-沉淀法所提及的）将 pH 调至 5 和 14 之间。优选 pH 大于 7 且小于 14。或者，可用有机溶剂例如醇或水与有机溶剂的混合物制备所述浸渍溶液。所用金化合物和/或其它盐不必完全溶解于所述溶剂中；可使用悬浮液。然后，在空气下在 20 和 120℃ 之间的温度下使所述固体干燥除去所述溶剂。

如此合成的催化剂可在不进一步处理的情况下使用。可选地，可将所合成的催化剂在空气下焙烧或在惰性气氛如氮气中加热。所述焙烧/加热温度取决于特定的试样，但可在 100 至 800℃、优选 120 至 750℃ 的范围内改变。优选这样选择所述温度以使氧化金至金属金的还原最小化。作为一种可选方案，可在使用前调理所合成的催化剂。所述调理包括例如在所述氧化反应器中在包括惰性气体如氮气和可选的一或多种选自烃（例如待氧化烯烃）、氢气和氧气的化合物的气氛下在约环境温度（视为 21℃）和 600℃ 之间的温度下加热所述催化剂。

可选地，本发明催化剂可含有助催化金属或助催化金属的组合。能增强所述催化剂在本发明氧化方法中的性能的任何金属或金属离子或其组合都可用作助催化金属。对增强性能有贡献的因素包括但不限于烯烃的转化率提高、对所述氧化烯烃的选择性提高、水的产率减少、和催化剂寿命提高。典型地，所述助催化金属离子的化合价在+1至+7+的范围内；但也可能存在金属物质。适用的助催化金属的非限制实例包括元素周期表第1至12族金属、以及稀土镧系和锕系金属，参见CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed., CRC Press, 1994。所述助催化金属优选选自：银；第1族金属，包括锂、钠、钾、铷、和铯；第2族金属，包括铍、镁、钙、锶、和钡；镧系稀土金属，包括镨、镆、钹、铈、钐、铒、钆、铽、镱、铟、铪、铌、和钽；和锕系金属，特别是钍和铀。更优选所述助催化金属选自银、镁、钙、钡、铉、镭、铯、钠、钾、铷、铯、及其组

合。优选所述助催化剂金属不包括钯，更优选所述助催化剂金属不包括第 VIII 族金属，具体地不包括铁、钴、镍、钨、铈、钼、铪、铌和铂。这里所用术语“不包括”意指所述第 VIII 族金属的总浓度基于总催化剂组合物低于 0.01%（重）、优选低于 0.005%（重）。

如果使用一或多种助催化剂金属，则助催化剂金属的总量基于所述催化剂的总重一般大于 0.001%（重）、优选大于 0.01%（重）。助催化剂金属的总量基于所述催化剂的总重一般小于 20%（重）、优选小于 15%（重）。

需要时，可使所述助催化剂金属与所述钛同时、或者在所述钛之前或之后的单独步骤中沉积至所述含钛载体之上。需要时，可使所述助催化剂金属与所述金同时、或者在沉积金之前或之后的单独步骤中沉积至所述含钛载体之上。此论述中所用术语“沉积”包括所有沉积-沉淀、离子交换、和浸渍方法。或者，可使所述助催化剂金属在加钛之前、之后、或与钛同时沉积至前体形式的催化剂上。典型地，所述助催化剂金属从含有助催化剂金属和可选的有助于稳定氧化金物种的其它添加剂（如前面所述）的水或有机溶液或悬浮液中沉积。可使用所述助催化剂金属的任何盐；例如金属卤化物如氟化物、氯化物和溴化物；硝酸盐、硼酸盐、硅酸盐、硫酸盐、磷酸盐、碳酸盐、和羧酸盐，特别是乙酸盐、草酸盐、肉桂酸盐、乳酸盐、马来酸盐、柠檬酸盐。上述盐的混合物也可使用。如果使用有机溶剂，则可以是任何已知的各类有机溶剂，包括例如醇、酯、酮、脂族和芳族烃。通常使所述载体在所述载体与金溶液接触所用的条件类似的条件下与所述助催化剂金属盐溶液接触。所述助催化剂金属沉积之后，可选地进行洗涤；如果进行洗涤，则所述洗液优选含有所要助催化剂金属的盐。然后，可选地以与前面关于金沉积所述相类似的方式进行在空气下焙烧、或在惰性气体中加热、或在所述氧化反应器中调理；但合成后任何后处理的工艺条件优选这样选择以使氧化金至金属金的还原最小化。

本发明方法可在适用于气相或液相法的任何常规设计的反应器中进行。这些设计广义地包括间歇式、固定床、迁移床、流化床、移动

床、喷淋床、和管壳式反应器，以及连续和间歇流动和摇摆式反应器设计。可使烯烃、氢和氧一起接触。或者，所述方法可分步进行，其中使所述催化剂先与氧接触，然后再使所述氧化催化剂与丙烯和氢气的混合物接触。优选所述方法在气相中进行，所述反应器设计成有传热部件用于除去产生的热量。设计用于这些用途的优选反应器包括固定床、管壳式、流化床、和移动床反应器，以及由多个交替使用的并联催化剂床构造的摇摆式反应器。

本文所述氧化的工艺条件可在不易燃和易燃范围内相当大地改变。但认识到区分所述烯烃、氢和氧的不易燃和易燃混合物的条件是有益的。因此，可制作或查阅组成图，示出任何给定工艺温度和压力下反应物组合物（包括稀释剂，如果使用的话）的易燃和不易燃范围。据信所述方法在下面规定的更优选温度和压力下操作时，前面所述更优选的反应物混合物位于所述易燃范围之外。不过，按本领域技术人员的设计，也可在易燃范围内操作。

通常，所述方法在高于约环境温度（视为 21°C ）、优选高于 70°C 、更优选高于 130°C 的温度下进行。所述方法通常在低于 300°C 、优选低于 260°C 的温度下进行。所述压力通常在约大气压至 400psig （ 2758kPa ）的范围内，优选 100psig （ 690kPa ）至 300psig （ 2069kPa ）。

在流动反应器中，反应物的停留时间和反应物与催化剂之摩尔比由空速决定。对于气相法，所述烯烃的气时空速（GHSV）可在宽范围内改变，但典型地大于 10ml 烯烃/ml 催化剂/hr （ h^{-1} ），优选大于 100h^{-1} ，更优选大于 1000h^{-1} 。所述烯烃的 GHSV 典型地小于 50000h^{-1} ，优选小于 35000h^{-1} ，更优选小于 20000h^{-1} 。而且，对于气相法，所述进料流的总气时空速（GHSV）可在宽范围内改变，但典型地大于 10ml 气体/ml 催化剂/hr （ h^{-1} ），优选大于 100h^{-1} ，更优选大于 1000h^{-1} 。所述进料流的 GHSV 典型地小于 50000h^{-1} ，优选小于 35000h^{-1} ，更优选小于 20000h^{-1} 。同样，对于液相法，所述烯烃组分的重时空速（WHSV）可在宽范围内改变，但典型地大于 0.01g 烯烃/g 催化剂/hr （ h^{-1} ），

优选大于 0.05h^{-1} ，更优选大于 0.1h^{-1} 。所述烯烃的 WHSV 典型地小于 100h^{-1} ，优选小于 50h^{-1} ，更优选小于 20h^{-1} 。所述氧、氢、和稀释剂组分的气时空速和重时空速可考虑所要的相对摩尔比由烯烃的空速确定。

有至少 3 个碳原子的烯烃在氢和本文所述催化剂存在下与氧接触时，以良好的产率产生相应的氧化烯烃（环氧化物）。优选的氧化烯烃是环氧丙烷。

本发明方法中烯烃转化率可随所用的特定工艺条件包括特定的烯烃、温度、压力、摩尔比、和催化剂的形式而改变。对于本发明而言，术语“转化率”定义为反应形成产品的烯烃的摩尔百分率。典型地，达到大于 0.25%（摩尔）的烯烃转化率。优选所述烯烃转化率大于 1.0%（摩尔）、更优选大于 1.5%（摩尔）、最优选大于 2.0%（摩尔）。

对氧化烯烃的选择性可能随所用的特定工艺条件而改变。对于本发明而言，术语“选择性”定义为形成特定产品（理想地为所述氧化烯烃）的反应烯烃的摩尔百分率。本发明方法以意外高的选择性产生氧化烯烃。典型地对氧化烯烃的选择性大于 70、优选大于 80、更优选大于 90%（摩尔）。

以 g 环氧丙烷/kg 催化剂/hr（g PO/kg cat-h）度量的所述催化剂的产率与所用的特定催化剂和工艺条件如温度、压力和进料速度有关。所述产率典型地大于 30 g PO/kg cat-h，优选大于 50 g PO/kg cat-h，更优选大于 100 g PO/kg cat-h。

有利地，本发明方法中氢效率很高。更具体地，水：氧化烯烃之摩尔比典型地大于约 1: 1，但小于约 30: 1，优选小于约 10: 1。

在优选实施方案中，本发明催化剂表现出改善的长寿命的迹象。本文所用术语“寿命”意指从所述氧化过程开始至所述再生后的催化剂已失去足够的活性使所述催化剂无用特别是工业上无用的时的时间。作为其长寿命的证据，所述催化剂长时间保持活性而几乎未钝化。典型地，在固定床反应器中已实现大于 40 小时的运转时间无催化剂钝化。优选可实现大于 100 小时的运转时间无催化剂钝化。在更优选的

实施方案中，本发明催化剂已运转超过 400 小时几乎无钝化。再生之间的优选运转时间与反应器设计有关，可从迁移床反应器的数分钟至固定床反应器的几个月的范围内改变。

在优选实施方案中，本发明催化剂的活性已降至不能接受的低水平时，可容易地使所述催化剂再生。本领域技术人员已知的任何催化剂再生方法均可用于本发明催化剂，只要使所述催化剂对于本文所述氧化方法再活化。一种适用的再生方法包括在 150 和 500℃ 之间的温度下在含有氧气、氢气、水、或其混合物、和可选的惰性气体的再生气氛下加热所述钝化催化剂。优选的再生温度在 200 和 400℃ 之间。再生气中氧气、氢气和/或水的量可以是有效地使所述催化剂再生的任何量。优选所述氧气、氢气或水占所述再生气的 2 至 100% (摩尔)。适用的惰性气体是不反应的，包括例如氮气、氮气和氩气。催化剂再生的时间可短达 2 分钟至长达几小时，例如在较低再生温度下 20 小时。

结合以下实施例更清楚地说明本发明，这些实施例只是本发明应用的举例说明。根据本文所公开的本发明的说明书或实施，本发明的其它实施方案对本领域技术人员是显而易见的。除非另有说明，所有百分率均基于摩尔百分数。

实施例中所报道的 X-射线光电子光谱典型地在 Kratos Axis 165 或 PHI 5400 XPS 仪器上获得。典型地，所述 Kratos Axis 仪器的操作参数如下：X-射线源，单色 Al K α (210W, 14kV, 15mA；分析仪通能，80eV (全谱光谱)，20 或 40eV (高分辨率光谱)；发射角，90°；透镜模式，混合型；孔口，对于碳带上的试样为缝 (3×10mm)，对于 Al 托架上的试样为 2mm 直径；Iris, 50；分析面积 (16-84%信号水平)，600(x)×220 μ (y)，未校准，1.5mm 直径；泛射电子枪条件：灯丝电流，2.0A；电荷平衡，3.25V；偏压，1.0V。所述 PHI 5400 仪器的操作参数如下：X-射线源，镁 K α (225W, 15kV, 15mA；分析仪通能，89eV (全谱光谱)，17.8eV (高分辨率光谱)；发射角，45°；透镜模式，3: 1 放大倍率；孔口，缝 (10×3mm) (3×1mm 分析面积)；Iris, 50；不使用泛射电子枪。将粉末试样涂抹在双侧导电的碳带上

或将粉末试样压入铝质试样架的盲孔(直径3mm)中制备试样。在Si(2p)和Au(4f)光谱区记录光谱。用Si(2p)光谱校准结合能以计算分析过程中发生的表面电荷。松散的金在84.0和87.7eV处显示出4f线,所述7:2和5:2的自旋轨道双峰的理论强度比为4:3。

实施例 1

用原硅酸四乙酯(TEOS)、正丁醇钛和氢氧化四丙铵(TPAOH)在含水反应混合物中制备纳米级硅钛酸盐晶体,所述混合物有以下摩尔组成:1.0 SiO₂:0.015 TiO₂:35 H₂O:0.33 TPA。将含有5:1的TEOS和异丙醇的溶液在剧烈搅拌下加入TPAOH(20wt%)溶液中。搅拌20分钟后,将四正丁醇钛的无水异丙醇(1:5)溶液在剧烈搅拌下缓慢加入所述第一溶液中。将该透明溶液搅拌1小时,然后缓慢加入冷却的去离子水。将所述合成混合物在搅拌下于170℃和自生压力下封闭在高压釜中4天。以2000RPM离心3小时回收结晶固体。将结晶固体用盐酸(0.1M)洗两遍,用去离子水洗涤,在70℃下干燥2小时。然后将固体在空气中于550℃下焙烧8小时。通过TEM测量所述产品硅钛酸盐包括平均粒度为100nm的斜方晶体,通过粉末XRD测定有MFI结构类型。未发现松散的二氧化钛。Si:Ti原子比为90:1。Ti-XPS在460和458eV处出现两个钛峰,分别为81%低配位(骨架)和19%高配位(接枝)钛。

用架空搅拌将氯金酸(HAuCl₄·3H₂O, 0.171g)加入去离子水(171ml)中。将所得黄色溶液在水浴中加热至71℃(pH2.4)。用碳酸钠(0.5N)将pH调至8.5,然后在71℃下搅拌80分钟。溶液变为无色,测量pH为8.97。在搅拌下将硝酸镁(0.236g)加入所述溶液中,5分钟后pH为8.6。停止搅拌,将装有所述溶液的烧杯在冷水浴中放置20分钟。在24℃下测得该溶液的pH为9.12。将所制备的硅钛酸盐(5g)在剧烈的架空搅拌下加入所述金溶液中。将该悬浮液搅拌2小时;测得pH为8.29。滤出固体,用去离子水(185ml)洗涤。然后将固体如下焙烧:在流动空气中在30分钟内从室温加热至110℃,在110℃保持12小时,在5小时内从110℃加热至700℃,在700

℃保持 10 小时，得到本发明催化剂。

该催化剂的颗粒边缘有淡粉色，通过 HR-TEM 测定基本上无金属金。通过米氏散射观察到小峰。通过 XPS 与 HR-TEM 组合测定，金基本上以氧化金形式存在。通过中子活化分析 (NAA) 测定的元素分析结果 (基于重量) 如下: 0.024% Au, 51% Si, 0.79% Ti, 0.23% Na, 0.016% K, 0.12% Mg。

如下在丙烯至环氧丙烷的加氢氧化中测试所述催化剂。将催化剂 (2g) 装入连续流动的固定床反应器 [0.5 in (12.5mm) 直径 × 12 in (30cm) 长] 中，如下活化。在 140℃ 下，将催化剂在氮气下加热 5 小时，然后在丙烯和氢气流下加热 10 分钟，再加入氧气。进料流的组成为 10% 氢气、10% 氧气、20% 丙烯、和余量的氮气。丙烯、氧气和氮气以纯气流形式使用；氢气以 20H₂/80He (v/v) 与氮气混合。环氧丙烷恒速之后，生产 1 小时，温度以 15℃ 的间隔升至操作温度。操作压力为常压。产品用在线气相色谱 (Chrompack™ Poraplot™ S column, 25m) 或质谱法分析。

在 186℃ 和 1.74 秒 (GHSV 2069h⁻¹) 的停留时间下运转 68 小时后，所述催化剂的丙烯转化率为 1.5%，环氧丙烷 (PO) 选择性为 90%，产率为 35g PO/kg cat-h，水: PO 之摩尔比为 3.3: 1。

实施例 2

用原硅酸四乙酯、正丁醇钛和氢氧化四丙铵 (TPAOH) 模板剂在含水反应混合物中制备纳米级硅钛酸盐晶体，所述混合物有以下摩尔组成: 1.0 SiO₂: 0.025 TiO₂: 356H₂O: 0.235 TPAOH。所述反应混合物这样制备: 先在不锈钢容器中在惰性气体气氛下使原硅酸四乙酯与正丁醇钛混合，然后在 80℃ 下加热 3 小时。所得混合物和 TPAOH (40wt%) 溶液都在冰浴中冷却至 5℃。将所述 TPAOH 溶液在剧烈搅拌下缓慢加入所述醇盐混合物中产生凝胶。将冷去离子水加入所述凝胶中，使凝胶升至室温。使该凝胶老化 10 小时，然后装入不锈钢高压釜中，在 160℃ 和 300psig (2068kPa) 下加热 6 天。然后使高压釜冷却，将内容物以 2 000rpm 离心 3 小时得到半透明白色固体。将此固体抛弃，

将来自所述离心分离的液体在 80℃ 加热 5 小时，从所述液体中除去乙醇和残余的胺。使该液体冷却至室温，用硝酸（2M）将其 pH 从 12 调至 7。形成悬浮液。将该悬浮液以 2 000rpm 离心 30 分钟得到白色准结晶固体。将此固体在 80℃ 下干燥 12 小时，然后在空气中于 550℃ 下焙烧 8 小时得到硅钛酸盐载体。通过 HR-TEM 可见，该产品为不规则形状的厚片，平均粒度为 80nm。粉末 XRD 图显示有 MFI 型斜方结构。通过 XRD 未发现松散的二氧化钛。Si: Ti 原子比为 46: 1。Ti-XPS 在 460 和 458eV 处出现两个钛峰，分别为 61%低配位（骨架）和 39%高配位（接枝）钛。

用架空搅拌将氯金酸（0.171g）加入去离子水（171ml）中。将所得黄色透明溶液在水浴中加热至 70℃，pH 为 2.4。用碳酸钠（pH 0.5N）将 pH 调至 8.6。溶液变为无色。将溶液在 70℃ 下搅拌 75 分钟。测得 pH 为 9.03。添加硝酸镁（0.236g）时，5 分钟后 pH 变为 8.64。停止搅拌，将装有所述溶液的烧杯在冷水浴中放置 25 分钟。在 21℃ 下测得该溶液的 pH 为 9.11。在架空搅拌下，将所制备的硅钛酸盐（5g）加入所述溶液中，将所得混合物搅拌 2 小时。随时加入碳酸钠（0.5N）以使 pH 保持在 8。2 小时后在 21℃ 下测得 pH 为 8.54。滤出固体，用去离子水（185ml）洗涤。然后将固体如下焙烧：在流动空气中在 30 分钟内从室温加热至 110℃，在 110℃ 保持 12 小时，在 5 小时内从 110℃ 加热至 700℃，在 700℃ 保持 10 小时，得到本发明催化剂。

通过 HR-TEM 测定该催化剂（白色）基本上无金属金。未观察到米氏散射。通过 XPS 测定，金基本上以氧化金形式存在。通过 NAA 测定的元素分析结果（基于重量）如下：0.015%Au，47%Si，1.35%Ti，0.46%Na，和 0.14%Mg。

以实施例 1 中所述方式在丙烯至环氧丙烷的加氢氧化中评价催化剂（2g）。在 192℃ 和 1.71 秒（GHSV 2105h⁻¹）的停留时间下运转 450 小时后，所述催化剂的丙烯转化率为 1.5%，P₀ 选择性为 92%，产率为 37g P₀/kg cat-h，水：P₀ 之摩尔比为 4.0: 1，反应器出口管中有 0.33%（重）P₀。

实施例 3

用架空搅拌将氯金酸 (0.171g) 加入去离子水 (171ml) 中。将所得黄色透明溶液在水浴中加热至 71℃, pH 为 2.36。用碳酸钠 (0.5N) 将 pH 调至 8.63。溶液变为无色。将溶液在 71℃ 下搅拌 80 分钟。测得 pH 为 8.85。添加硝酸镁 (0.237g) 时, 在 71.7℃ 下 5 分钟后 pH 变为 8.64。停止搅拌, 将装有所述溶液的烧杯在冷水浴中放置 20 分钟。在 21℃ 下测得该溶液的 pH 为 9.13。在架空搅拌下加入实施例 1 的硅钛酸盐 (5g), 继续搅拌 2 小时。在 20℃ 下 pH 变为 8.37。滤出固体, 用去离子水 (185ml) 洗涤。将固体以实施例 2 中所述方式焙烧得到本发明催化剂。该催化剂仅有很暗淡的颜色, 表明金基本上被氧化。以实施例 1 中所述方式在丙烯至环氧丙烷的加氢氧化中评价催化剂 (2g)。在 163℃ 和 1.83 秒 ($\text{GHSV } 1967\text{h}^{-1}$) 的停留时间下运转 21 小时后, 所述催化剂的丙烯转化率为 2.0%, P0 选择性为 89%, 产率为 49g P0/kg cat-h, 水: P0 之摩尔比为 3.15: 1, 反应器出口管中有 0.44% (重) P0, 钝化极小。在峰活性 (运转 6 小时) 下, 该催化剂的转化率为 2.6%, 选择性为 88.5%, 产率为 61g P0/kg cat-h, 水: P0 之摩尔比为 3.7: 1, 反应器出口管中有 0.54% (重) P0。

实施例 4

用架空搅拌将氯金酸 (0.171g) 加入去离子水 (171ml) 中。将所得黄色透明溶液在水浴中加热至 70℃, pH 为 2.37。用碳酸铷 (1N) 将 pH 调至 8.67。溶液变为无色。将溶液在 69℃ 下搅拌 2 小时。pH 变为 9.1。添加硝酸镁 (0.116g) 时, 在 66.1℃ 下 5 分钟后 pH 变为 8.94。停止搅拌, 将装有所述溶液的烧杯在冷水浴中放置 20 分钟。在 17.9℃ 下用碳酸铷溶液将 pH 调至 9.54。在架空搅拌下加入实施例 2 的硅钛酸盐 (5g)。将混合物搅拌 2 小时。在 21.8℃ 下测得 pH 为 8.2。滤出固体, 用去离子水 (100ml) 洗涤。将固体以实施例 2 中所述方式焙烧得到本发明催化剂。通过 NAA 元素分析结果 (基于重量) 如下: 0.050% Au, 46% Si, 1.22% Ti, 1.6% Rb, 0.010% K 和 0.0028% Na。该催化剂仅有很暗淡的颜色, 表明金基本上被氧化。

在丙烯至环氧丙烷的加氢氧化中评价催化剂(2g)。在180℃和1.76秒($\text{GHSV } 2045\text{h}^{-1}$)的停留时间下运转120小时后,所述催化剂的丙烯转化率为2.5%,PO选择性为91%,产率为60g PO/kg cat-h,水:PO之摩尔比为4.0:1,反应器出口管中有0.53%(重)PO,钝化极小。

在230psia(1586kPa)下的压力容器中用20%丙烯、7.5%氧气、7.5%氢气和余量氮气的进料在丙烯至环氧丙烷的加氢氧化中评价该催化剂(3g)。在190℃和2.33秒的停留时间下运转15小时后,所述催化剂的丙烯转化率为1.8%,PO选择性为92%,产率为270g PO/kg cat-h。

实施例5

在架空搅拌下将氯金酸(0.088g)加入去离子水(85.5ml)中。将所得黄色透明溶液在水浴中加热至72℃(pH为2.18)。用碳酸铷(1N)水溶液将pH调至8.59。溶液变为无色。将混合物在69.5℃下搅拌80分钟。pH变为9.13。停止搅拌,将装有所述溶液的烧杯放在冷水浴中。在23.3℃下溶液的pH变为9.43。在架空搅拌下加入实施例1的硅钛酸盐(2.5g),将所得混合物搅拌2小时。pH不断下降,因而加入附加的碳酸铷溶液使pH保持在约8。在21℃下最终pH值为8.31。滤出固体,用去离子水(90ml)洗涤。将固体以实施例2中所述方式焙烧得到本发明催化剂。通过XPS测定,氧化金占总金含量的46%(重)。

如实施例1中所述在丙烯至环氧丙烷的加氢氧化中评价催化剂(2g)。在180℃和1.76秒($\text{GHSV } 2045\text{h}^{-1}$)的停留时间下运转120小时后,所述催化剂的丙烯转化率为2.2%,PO选择性为90%,产率为53g PO/kg cat-h,水:PO之摩尔比为6.6:1,反应器出口管中有0.46%(重)PO。

实施例6

在架空搅拌下,用去离子水(153.9ml)进一步稀释包含氯金酸(0.171g)和去离子水(171ml)的溶液。将所得浅黄色透明溶液在水浴中加热至72.7℃(pH为2.79)。用碳酸铷(1N)将pH调至8.68。溶液变为无色。将溶液在75.7℃下搅拌80分钟。pH变为8.78。添加

硝酸镁(0.141g)时,在76℃下5分钟后pH变为8.47。停止搅拌,将装有所述溶液的烧杯在冷水浴中放置20分钟。在24.3℃下pH值为9.18。在架空搅拌下加入实施例1的硅钛酸盐(3g),将混合物搅拌2小时。pH不断下降,因此加入碳酸铷溶液使pH保持在约8。2小时后在20.7℃下测得pH值为8.03。滤出固体,用去离子水(90ml)洗涤。将固体以实施例2中所述方式焙烧得到本发明催化剂。通过NAA元素分析结果(基于重量)如下:0.011%Au, 47%Si, 1.12%Ti, 0.93%Rb, 0.090%Mg和0.0052%Na。该催化剂仅有很暗淡的颜色,表明金基本上被氧化。

以实施例1中所述方式在丙烯至环氧丙烷的加氢氧化中评价催化剂(2g)。在200℃和1.69秒($\text{GHSV } 2130\text{h}^{-1}$)的停留时间下运转120小时后,所述催化剂的丙烯转化率为1.8%,PO选择性为89%,产率为42g PO/kg cat-h,水:PO之摩尔比为3.8:1,反应器出口管中有0.39%(重)PO。

实施例7

将有盖的14L不锈钢容器用干氮气吹扫15分钟。将原硅酸四乙酯(11276g)移至该容器中。在剧烈搅拌下将丁醇钛(236.4g)加至所述硅酸酯中。将所得溶液在连续搅拌和氮气吹扫下加热至91℃,并保持在此温度下,总加热时间为2小时。然后使该溶液在冰浴中2小时冷却至1.9℃。将低碱含量(小于20ppm Na)的氢氧化四丙铵(9874g, 40wt%TPAOH)水溶液放入16加仑的聚丙烯容器中。在搅拌下将去离子(5814g)加入所述TPAOH溶液中。将该容器放在冰浴中。使所述TPAOH溶液泵送通过浸泡在干冰-丙酮浴(t 为约-25℃)的外部SS 1/4in. (.6cm)盘管以实现更快的冷却和更好的温度控制。使该溶液冷却至-4℃。将所述冷醇盐溶液以150ml/min的速度泵入所述16加仑的容器中。加入约1/2所述醇盐溶液后,所述混合物的温度缓慢升至-2℃。最后,在搅拌下向混合物中加去离子水(5432g)。最终混合物的温度为8.2℃。将混合物在室温下搅拌18小时。

在不锈钢高压釜中在200rpm搅拌下进行水热合成。将高压釜加热

至 160℃，在该温度下保持 4 天。然后使反应器冷却至室温，将产品从反应器中泵出。所述产品包含与其余混合物分离的大量有机层。用硝酸（1.5N）将所述含水乳状液的 pH 调至约 8.7，在 3000rpm 下离心分离回收产品。使固体再分散于去离子水中，再离心分离。所得固体在 110℃ 下干燥 12 小时，然后在鼓风炉中焙烧。将所述材料在 5 小时内加热至 550℃，然后在 550℃ 下加热 5 小时。粉末 XRD 分析显示所述材料为纯 MFI 型相。Ti-XPS 显示有 87% 低配位和 13% 高配位钛。

将氢氧化铯（0.296g, 50wt%）水溶液加至去离子水（19.85g）中。所得溶液的 pH 为 12.6。在搅拌下使三水合乙酸钠（0.128g）溶解于所述 CsOH 中。溶液的 pH 变为 12.5。将三水合四氯金酸（0.008g）加至所述溶液中，搅拌使之溶解。溶液的 pH 保持不变。将前面制备的硅钛酸盐载体（5g, 2mm 粒子）放入 250ml 圆底烧瓶中。使该烧瓶与旋转蒸发器相连，抽吸至 30mmHg。将所述硅钛酸盐在真空下于 80℃ 加热 1 小时，然后冷却至室温。在真空和室温下用所述金溶液（7.63g）缓慢地浸渍所述硅钛酸盐 2 小时。最后，将浸渍后的材料在真空下于 80℃ 加热 2.3 小时。所述催化剂仅有暗淡的颜色，表明所述金基本上被氧化。

将所述催化剂（2g）装入 0.5in.（12.5mm）ID SS 固定床连续流动反应器中。将所述催化剂在氦气流下于 140℃ 加热 4 小时，然后在丙烯和氢气流下加热约 10 分钟，最后向所述进料中加氧气。丙烯、氧气和氦气均以纯气流形式使用；氢气以 20: 80（v/v）与氦气混合。进料流的组成为 10% 氢气、10% 氧气、20% 丙烯、和余量的氦气。操作压力保持在 10psig（69kPa）。产品用在线气相色谱（Chrompack Poraplot S column, 25m）或质谱法分析。在 190℃ 和 1.72 秒的停留时间下运转 58 小时后，所述催化剂的丙烯转化率为 3.5%，环氧丙烷选择性为 92.6%，环氧丙烷产率为 35g /kg cat-h，水：PO 之摩尔比为 4.5: 1。运转 82 小时后观察到同样的性能。

实施例 8

在搅拌下将氢氧化钾（0.27g）加入去离子水（79.45g）。在搅拌

下使三水合乙酸钠 (1.43g) 溶于上述溶液。将三水合四氯金酸 (0.08g) 加至所述溶液中, 搅拌使之溶解, 30 分钟后形成 pH 为 12.3 的透明溶液。将包括实施例 7 的硅钛酸盐与 18% (重) 氧化硅粘合形成的 1/8in. (0.32cm) 挤出物的载体 (40g) 放入 500ml 圆底烧瓶中。使该烧瓶与旋转蒸发器相连, 抽吸至 30mmHg。将所述硅钛酸盐在真空下于 80℃ 加热 1.5 小时。使烧瓶冷却至室温, 并在室温下保持 30 分钟。在真空和室温下用所述金溶液 (38.24g) 缓慢地浸渍所述硅钛酸盐 2 小时。将浸渍后的材料在真空下于 80℃ 加热 2.25 小时得到本发明催化剂。所述催化剂仅有暗淡的颜色, 表明所述金基本上被氧化。

除 WHSV 为 11.3h^{-1} 和压力为 215psig (1482kPa) 之外, 以实施例 7 中所述方式在丙烯至环氧丙烷的加氢氧化中评价所述催化剂 (20g)。产品用在线质谱法分析。在 160℃ 下运转 20 小时后, 所述催化剂的丙烯转化率为 1.45%, 环氧丙烷选择性为 97%, 水: PO 之摩尔比为 6.2: 1。运转 70 小时后, 丙烯转化率为 1.25%, 环氧丙烷选择性为 96%, 水: PO 之摩尔比为 8.1: 1。

实施例 9

将实施例 7 中所得结晶硅酸钛 (3g) 在空气中于 550℃ 下焙烧 4 小时, 冷却至室温。制备含乙酸钠 (0.17g 在 15g 乙醇中) 的乙醇溶液。向该溶液中加入含氯金酸 (0.015g 在 10g 乙醇中) 的乙醇溶液。用所得溶液浸渍所述硅酸钛使之初湿。使所述浸渍后的硅酸盐风干, 得到包括负载于含钛载体之上的氧化金的催化剂。所述催化剂为白色, 表明催化剂含氧化金。通过 HR-TEM 或 XPS 未发现金属金。通过 XPS 未发现氧化金。说明所述金载荷极低, 氧化金的 XPS 信号一般很弱。

以实施例 1 中所述方式在丙烯至环氧丙烷的加氢氧化中评价所述催化剂 (2g), 进料流如下: 丙烯 (35%)、氢气 (10%)、氧气 (10%) 和余量的氮气。在 15psig (103kPa)、200sccm 的总流量、和 200℃ 的温度下, 丙烯转化率为 2.3%, 对环氧丙烷的选择性为 88%。

实施例 10

将如实施例 7 中制备的结晶硅酸钛 (15g) 在空气中于 600℃ 下焙

烧 8 小时，冷却至室温。制备含乙酸钠（0.20g 在 25g 甲醇中）的甲醇溶液，向该溶液中加入含氯金酸（0.06g 在 5g 甲醇中）的第二甲醇溶液。用所得溶液浸渍所述硅酸钛使之初湿。使所述浸渍后的硅酸盐在真空烘箱中干燥 30 分钟，然后在所述烘箱中于 60℃ 下加热 1 小时，得到包括负载于含钛载体之上的金的催化剂。HR-TEM 显示金粒很少。米氏散射显示出弱的金属金谱带。通过 XPS 测定，所述总金含量的 40%（重）被氧化。

以类似于实施例 1 的方式在丙烯至环氧丙烷的加氢氧化中评价所述催化剂（3.0g）。进料流包括：丙烯（35%）、氢气（10%）、氧气（10%）和余量的氮气。工艺条件为：225psig（1551kPa），总流量为 1 500 标准立方厘米/分钟（sccm）。在 170℃ 的温度下，丙烯转化率为 1.5%，对环氧丙烷的选择性为 99%，水：PO 之摩尔比为 3.2：1。

实施例 11

在冰浴中使原硅酸四乙酯（50g）冷却至 5℃ 以下，在搅拌下加入四乙醇钛（IV）（0.51g）。向此冷混合物中以不导致可见固相的速度缓慢滴加氢氧化四丙铵（TPAOH，43.9g；40%水）的冷（低于 5℃）溶液和水（43.5g）。加完所述 TPAOH 溶液之后，使混合物在转动摇床上于室温下水解 24 小时。然后将水解的悬浮液在 95℃ 加热 64 小时。结晶后，将悬浮液以 16 400rpm 离心 2 小时，滗去液体，回收固相。使固相再分散于淡水中，将悬浮液如前所述离心分离。此漂洗过程重复 3 遍。使所得纯化的悬浮液冷冻干燥得到粉末，通过 XRD 鉴定为 MFI 结构的硅钛酸盐。晶体大小为平均 46-60nm。XPS 在 460 和 458eV 处出现峰，分别归因于骨架和接枝钛。

在架空搅拌下将氯金酸（0.069g）加入去离子水（68.5ml）中。将所得黄色透明溶液在水浴中加热至 70℃（pH 为 2.30）。用碳酸钠（0.5N）水溶液将 pH 调至 8.60。溶液变为无色。将混合物在 73.8℃ 下搅拌 80 分钟。pH 变为 9.10。将六水合硝酸镁（0.096g）加入所述溶液中。搅拌 5 分钟之后，在 72.7℃ 下 pH 为 8.73。然后停止搅拌，将装有所述溶液的烧杯在冷水浴中放置约 20 分钟。在 20.1℃ 下溶液

的 pH 变为 9.26。在架空搅拌下加入硅钛酸盐 (2.0g)，将所得混合物搅拌 2 小时。pH 不断下降，因而加入附加的碳酸钠溶液使 pH 保持在约 8。在 21.1℃ 下最终 pH 值为 8.22。滤出固体，用去离子水 (90ml) 洗涤。将固体以实施例 2 中所述方式焙烧得到本发明催化剂。所述催化剂仅有暗淡的颜色，表明其中所含金基本上被氧化。

以实施例 1 中所述方式在丙烯至环氧丙烷的加氢氧化中评价所述催化剂，但操作温度为 180℃，压力为 10psig (69kPa)，停留时间为 1.76 秒 ($\text{GHSV } 2045\text{h}^{-1}$)。在这些操作条件下，所述催化剂的丙烯转化率为 2.0%，环氧丙烷选择性为 89.9%， $\text{H}_2\text{O}:\text{PO}$ 之摩尔比为 4.7:1，环氧丙烷产率为 54g PO/kg cat-h。

实施例 12

在 1-丁烯至氧化 1-丁烯的加氢氧化中评价实施例 4 的催化剂。所述加氢氧化如实施例 1 中进行，但进料流包括 30%1-丁烯、8%氧气、8%氢气和余量的氮气。在 170℃、常压和 $150\text{cm}^3/\text{min}$ 的总流量下，初始 1-丁烯转化率为 0.7%，氧化 1-烯烃选择性为 86%。运转 20 小时时，转化率为 0.3%，氧化 1-丁烯选择性为 85%。

实施例 13

在丁二烯的加氢氧化中评价催化剂 (2g)，所述催化剂包括负载于含 8%氧化硅粘合剂的 1/8in. (.32cm) 硅酸钛挤出物之上的氧化金。通过以下沉积-沉淀法使金沉积。在架空搅拌下将氯金酸 (9.48g) 加入去离子水 (9.55kg) 中。将所得黄色透明溶液加热至 73℃ (pH 为 2.39)。用碳酸铷 (1N) 水溶液将 pH 调至 8.67。溶液变为无色。将混合物在 72.1℃ 下搅拌 2 小时。pH 变为 8.96。将六水合硝酸镁 (6.15g) 加入溶液中。搅拌 5 分钟之后，在 71.9℃ 下 pH 变为 8.74。然后，停止搅拌，在恒定搅拌下使溶液冷却 12 小时。在 22.8℃ 下溶液的 pH 变为 9.16。用 1N 碳酸铷溶液将 pH 调至 9.6。在架空搅拌下加入所述硅钛酸盐挤出物 (280g)，将所得混合物搅拌 8 小时。在 27.2℃ 下最终 pH 值为 7.96。滤出固体，在 pH=9.4 下用 500ml 碳酸铷溶液洗涤。将固体在鼓风炉中如下焙烧得到本发明催化剂：在 30 分钟内从

室温加热至 110℃，在该温度保持 4 小时，然后以 5 小时内加热至 700℃，在 700℃下保持 5 小时。

以类似于实施例 1 中所述方式在丁二烯的加氢氧化中评价催化剂。进料包括 1, 3-丁二烯 (20%)、氧气 (10%)、氢气 (10%)、作为内部标准的丙烷 (4.2mol%)、和余量的氮气。通过气相色谱证明生成一氧化 1, 3-丁二烯。在较低温度下运转约 6 小时并在 140℃下用氮气吹扫 12 小时之后，在 280℃的床温下测试所述催化剂。工艺条件和结果示于表 1 中。

表 1 1, 3-丁二烯 (BD) 至一氧化 1, 3-丁二烯 (BO) 的加氢氧化^{a, b}

运转时间 min	BD 转化率 mol%	BO 选择性 mol%
35	4.2	83.5
55	3.4	84.4
75	2.9	83.4

(a) 进料流 (mol%)：1, 3-丁二烯 (20%)、氧气 (10%)、氢气 (10%)、丙烷 (4.2%)、余量的氮气；200℃；常压；停留时间，3 秒 (GHSV 1 200h⁻¹)

(b) 假定 BD 和 BO 的 GC 响应因子相同。CO₂ 的响应因子为 BD 的 1.365 倍。

实施例 14

使钡和钛醇盐的混合物 (Gelest, Inc., Tullytown, PA; DBAT150, 12.51g 含 6.7-7.0wt%钡和 2.3-2.5wt%钛的 0.5M 溶液) 溶于异丙醇 (200ml) 中。将已在 300℃下焙烧过的氧化硅 (PQ HP321, 30.2g) 加入所述溶液中，将所得混合物搅拌过夜。在 35℃、真空下经 1 小时除去所述溶剂。固体残余物在 110℃下干燥 5 小时，在空气中经 5 小时从 110℃焙烧至 600℃，并在 600℃保持 4 小时，得到含钛载体。

使氯金酸 (0.1514g) 溶于水 (320ml) 中。将溶液加热至 70℃，用碳酸钠将 pH 调至 8.0。然后使溶液冷却至室温。将所述含钛载体 (6.29g) 加至所述金溶液中。溶液的 pH 下降；加入碳酸钠使 pH 保

持在 7.5。将混合物搅拌 1 小时。滤出固体，用水（100ml，pH7.5）漂洗，过滤。漂洗后的固体在 110℃ 下干燥 5 小时，然后在空气中 5 小时内从 110℃ 加热至 425℃，然后在 425℃ 保持 4 小时，得到本发明催化剂。通过 NAA 测定的元素分析结果（基于重量）为：940ppm Au；0.97%Ti；1290ppm Na；2.40% Ba。所述催化剂含有一些粒度为 3.5nm 的金粒子。在 HR-TEM 上用能量色散 X 射线光谱法(EDS)发现所述 3.5nm 金粒子，所述催化剂还含有小于 1nm 的金。通过 XPS 测量，约 30%(重)的金被氧化。

以实施例 1 中所述方式在丙烯至环氧丙烷的加氢氧化中评价所述催化剂，用在线质谱法分析。所述过程在 150℃ 下运转约 4 小时；然后在 425℃ 下在氧气（20vol%）、水（1vol%）和余量氮气的混合物下使所述催化剂再生。第一次再生之后，在 150℃ 下运转所述加氢氧化约 5 小时，然后在 450℃ 下在氧气、水和氮气的混合物下第二次再生所述催化剂。第二次再生之后，在 150℃ 下在所述加氢氧化法中评价所述催化剂，结果示于表 2 中。

表 2 丙烯（PP）至环氧丙烷（PO）的加氢氧化^a

温度 ℃	运转时间 (h)	PP 转化率 (mol%)	PO 选择性 (mol%)
140	0.4	1.6	96
140	1.8	0.80	95
140	2.3	0.83	95
再生 425			
140	0.4	2.1	97
140	1.5	1.3	97
140	4.0	1.2	97
再生 450			
150	0.5	2.0	96
150	1.5	1.5	96
150	4.0	1.4	96

a. 进料流 (mol%): 20%丙烯, 10%氧气, 10%氢气, 余量的氮气;
150℃, 常压, GHSV 960h⁻¹

实施例 15

使描述为二乙氧基硅氧烷-钛酸乙酯共聚物的钛硅氧烷聚合物 (Gelest, Inc., Tullytown, PA; PSITI-019, 22.43g 含 19.1-19.6% 硅和 2.1-2.3% 钛) 溶于异丙醇 (150ml) 中。将氧化硅 (PQ HP321; 20.3g, 已在 300℃ 下焙烧过) 加入所述溶液中, 将所得混合物搅拌过夜。在 35℃、真空下在旋转蒸发器上除去所述溶剂。将固体残余物在真空下加热至 100℃, 并在 100℃ 保持 1 小时。将所述材料在 110℃ 下干燥 5 小时, 然后在空气中经 5 小时从 110℃ 焙烧至 600℃, 并在 600℃ 保持 4 小时, 得到含钛载体。

使氯金酸 (0.1503g) 溶于水 (350ml) 中。将溶液加热至 70℃; 用碳酸钠将 pH 调至 8.0; 使溶液冷却至室温。将所述含钛载体 (6.03g) 加至所述金溶液中。溶液的 pH 下降; 加入碳酸钠使 pH 保持在 7.5。将混合物搅拌 1 小时。滤出固体, 用水 (100ml, pH7.5) 漂洗, 再过滤。将固体在 110℃ 下干燥 5 小时, 然后在空气中 5 小时内从 110℃ 加热至 425℃, 然后在 425℃ 保持 4 小时。将固体从炉中取出, 然后在 300℃ 下返回炉中, 在 1 小时内加热至 425℃, 然后在 425℃ 保持 2 小时, 得到本发明催化剂。元素分析结果 (基于重量) 为: 610ppm Au; 1.50%Ti; 4700ppm Na。所述催化剂含有粒度为 3.5nm 的金粒子。在 HR-TEM 上用 EDS 发现所述 3.5nm 金粒子, 所述催化剂还含有小于 1nm 的金。通过 XPS 测量, 氧化金占总金含量的 40% (重)。

以实施例 1 中所述方式在丙烯至环氧丙烷的加氢氧化中评价所述催化剂。所述过程在 150℃ 下运转约 4 小时; 然后在 425℃ 下在氧气 (20vol%)、水 (1vol%) 和余量氮气的混合物下使所述催化剂再生。第一次再生之后, 在 150℃ 下运转所述加氢氧化约 5 小时, 然后在 450℃ 下在氧气、水和氮气的混合物下第二次再生所述催化剂。第二次再生之后, 在 150℃ 下在所述加氢氧化法中评价所述催化剂, 结果示于表 3 中。

表 3 丙烯 (PP) 至环氧丙烷 (PO) 的加氢氧化^a

温度 ℃	运转时间 (h)	PP 转化率 (mol%)	PO 选择性 (mol%)
140	0.4	1.5	96
140	1.8	0.97	96
140	2.3	0.95	96
再生 425			
140	0.4	1.7	97
140	1.5	1.1	96
140	4.0	0.66	96
再生 450			
150	0.5	1.7	96
150	1.5	1.2	96
150	4.0	0.95	96

a. 进料流 (mol%): 20%丙烯, 10%氧气, 10%氢气, 余量的氮气;
150℃, 常压, GHSV 960h⁻¹

实施例 16

使氯金酸 (0.1513g) 和硝酸钡 (0.3037g) 溶于水 (350ml) 中。将所得溶液加热至 70℃; 用碳酸钠将 pH 调至 7.0; 使溶液冷却至室温。将与实施例 15 中所用相同的含钛载体 (6.05g) 加至所述金和钡的溶液中。溶液的 pH 下降; 加入碳酸钠使 pH 保持在 7.0。将混合物搅拌 1 小时。滤出固体, 用水 (100ml, pH7.5) 漂洗, 再过滤。将固体在 110℃ 下干燥 5 小时, 然后在空气中 5 小时内从 110℃ 加热至 425℃, 然后在 425℃ 保持 4 小时。将固体从炉中取出, 然后在 300℃ 下返回炉中, 在 1 小时内加热至 425℃, 然后在 425℃ 保持 2 小时, 得到本发明催化剂。元素分析结果为: 3200ppm Au; 1.47%Ti; 1550ppm Na; 1.95% Ba。通过 XPS 测量, 氧化金占总金含量的 42% (重)。HE-TEM 显示出一些平均粒度为 5.0nm 的金属金粒子和许多约 1.5nm 的粒子。

以实施例 1 中所述方式在丙烯至环氧丙烷的加氢氧化中评价所述催

化剂。所述过程在 150℃ 下运转约 4 小时；然后在 425℃ 下在氧气（20vol%）、水（1vol%）和余量氮气的混合物下使所述催化剂再生。第一次再生之后，在 150℃ 下运转所述加氢氧化约 4 小时，然后在 450℃ 下在氧气、水和氮气的混合物下第二次再生所述催化剂。第二次再生之后，在 150℃ 下在所述加氢氧化法中评价所述催化剂，结果示于表 4 中。

表 4 丙烯（PP）至环氧丙烷（PO）的加氢氧化^a

温度 ℃	运转时间 (h)	PP 转化率 (mol%)	PO 选择性 (mol%)
140	0.4	2.2	95
140	1.8	1.4	96
140	2.3	1.2	96
再生 425			
140	0.4	3.4	97
140	1.5	2.1	97
140	4.0	1.4	96
再生 450			
150	0.5	3.1	96
150	1.5	2.3	96
150	4.0	1.7	96

a. 进料流 (mol%)：20%丙烯，10%氧气，10%氢气，余量的氮气；
150℃，常压，GHSV 960h⁻¹

实施例 17

用已在 300℃ 下干燥的氧化硅粉末（PQ-HP-420 氧化硅；50.0g）制备含钛载体。冷却至室温后，在空气中将所述氧化硅粉末移至 2L 旋转蒸发器烧瓶中。在真空下使所述氧化硅粉末在旋转蒸发器上轻轻地旋转 5 分钟。在氮气手套箱中，使四（三甲基甲硅烷氧基）钛（Gelest, 2.60g）溶于异丙醇（300.0g）中，将所得溶液移至加料漏斗中，密封。在真空下将所述四（三甲基甲硅烷氧基）钛溶液加至所述氧化硅

粉末中，所得混合物在真空下再保持 5 分钟。然后使氮气通过所述烧瓶约 16 小时。施加真空在 40℃ 下 1 小时，然后在 85℃ 1 小时以除去溶剂。回收的固体在空气中于隔焰炉中经 5 小时从室温焙烧至 800℃，然后在 800℃ 保持 5 小时，冷却至室温，得到本发明含钛载体。

使氯金酸 (0.150g)、硝酸锂 (0.160g) 和硝酸镁 (0.30g) 溶于去离子水 (350g) 中。将所得溶液加热至 70℃，同时滴加碳酸锂水溶液 (0.10M) 将 pH 调至 7.8。使所得溶液冷却至室温；pH 升至 8.3。然后将所述含钛溶液 (5.0g) 加至所述溶液中。将所述烧瓶在圆盘摇动器上回荡 90 分钟，同时用碳酸锂水溶液 (0.5M) 将 pH 调至 7.5。用有 Whatman 纸#3 的 Buchner 漏斗滤出固体。将固体用水漂洗 (40ml, 用碳酸锂使 pH 为 7.00-8.00)，再用甲醇 (80.0ml) 漂洗。过滤持续 30 分钟。将固体放入 60℃ 真空烘箱中 3 小时得到本发明催化剂。该催化剂为白色至浅蓝色，不焙烧，而在真空干燥后使用。通过 NAA 测定的元素分析结果 (基于重量) 如下：0.037%Au, 0.56%Ti, 0.017%Na, 0.23%Mg。XPS 显示有 66% (重) 氧化金。Ti-XPS 显出有 92% 低配位和 8% 高配位钛。

用表 5 所示工艺条件在丙烯至环氧丙烷的加氢氧化中评价该催化剂 (2.0g)，结果示于表 5 中。

表 5 丙烯 (PP) 至环氧丙烷 (PO) 的加氢氧化^{a, b}

T ℃	运转时间 (h)	PP 转化率 mol%	PO 选择性 mol%	g PO/kg- cat-h	H ₂ O/PO
180	9	0.90	88	26	3.8
“	18	1.06	89	32	3.4
“	36	1.20	91	36	3.0
“	72	1.40	91	41	3.0
190	80	1.57	89	46	3.4
“	110	1.55	89	46	3.3
“	168 ^b	1.24	90	112	2.7

a. 除非另有说明，进料流 (mol%) 为：20% 丙烯、10% 氧气、10%

氢气、余量的氮气；常压；GHSV 3000h⁻¹。

b. 在 168 小时时，进料流 (mol%) 为：33%丙烯、10%氧气、10%氢气、余量的氮气；常压；GHSV 6000h⁻¹。

实施例 18

将如实施例 7 中所述制备的含钛载体 (30g) 在空气中于 575℃ 下焙烧 8 小时，冷却至室温。制备包含氯金酸 (0.035g) 和乙酸钠 (0.5) 的甲醇 (35g) 溶液。将试样在室温下真空干燥直至自由流动，然后在真空下加热至 100℃ 2 小时产生本发明催化剂。

以实施例 1 中所述方式在丙烯至环氧丙烷的加氢氧化中评价该催化剂 (30g)，但总流量为 15.0L/min；压力为 210psig (1448kPa)；反应器的壳温为 160℃。在环氧丙烷的选择性为 96% 下得到 3.2% 的丙烯转化率。

实施例 19

在冰浴中使原硅酸四乙酯 (50g) 冷却至 5℃ 以下，在搅拌下加入四乙醇钛 (IV) (1.37g)。向该冷混合物中，加入氢氧化四丙铵 (TPAOH, 43.9g；40%水溶液) 和水 (43.5g) 的冷 (低于 5℃) 溶液。在搅拌下加入约 15 滴所述 TPAOH/水混合物后，所述溶液稍微混浊。然后在剧烈搅拌下经 5 分钟的时间将剩余的 TPAOH/水混合物迅速加入所述 TEOS/Ti 混合物中，然后所述溶液很快变清，表明不存在固相。继续搅拌直至所述混合物的温度达到室温，然后使混合物在室温下于转动摇床上水解 24 小时。然后将水解的悬浮液在 95℃ 加热 64 小时。结晶后，将悬浮液以 16 400rpm 离心 2 小时，滗去液体回收固相。使固相再分散于淡水中，将悬浮液如上所述离心分离。此漂洗过程重复 3 遍。使所得纯化悬浮液冷冻干燥得到粉末，通过 XRD 鉴定为 MFI 结构的硅钛酸盐。晶体大小平均 40-60nm。XPS 在 460 和 458eV 出现峰，分别归因于骨架和接枝钛。