



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 10 087 T2 2007.03.08**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 453 605 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 10 087.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/24339**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 748 279.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/011454**

(86) PCT-Anmeldetag: **31.07.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **13.02.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.09.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **22.03.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.03.2007**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 33/00** (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

B01J 23/48 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 29/04 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

C07D 301/10 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

309345 P 01.08.2001 US

(73) Patentinhaber:

Dow Global Technologies, Inc., Midland, Mich., US

(74) Vertreter:

**Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner,
Patentanwälte, 51429 Bergisch Gladbach**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:

**BARTON, G., David, Midland, MI 48640, US;
HARTWELL, E., George, Midland, MI 48642, US;
CLARK, W., Howard, Lake Jackson, TX 77566, US;
BOWMAN, G., Robert, Midland, MI 48640, US;
KUPERMAN, Alex, Orinda, CA 94563, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR STANDZEITVERLÄNGERUNG EINES HYDROOXIDATIONSKATALYSATORS**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Erhöhung der Lebensdauer eines Hydrooxidationskatalysators.

[0002] Hydrooxidationskatalysatoren finden in Hydrooxidationsverfahren Verwendung, die die Oxidation von organischen Verbindungen, wie etwa Kohlenwasserstoffen, durch Sauerstoff in Gegenwart von Wasserstoff beinhalten, um partiell oxidierte organische Verbindungen, wie etwa partiell oxidierte Kohlenwasserstoffe, zu bilden. Ein wichtiges Hydrooxidationsverfahren beinhaltet die partielle Oxidation eines Olefins, wie etwa Propylen, mit Sauerstoff in Gegenwart von Wasserstoff, um ein Olefinoxid, wie etwa Propylenoxid, zu bilden. Olefinoxide, wie etwa Propylenoxid, werden unter anderem verwendet, um Alkohole zu alkoxylieren, um Polyetherpolyole, wie etwa Polypropylenpolyetherpolyole, zu bilden, die wesentliche Verwendung bei der Herstellung von Polyurethanen und synthetischen Elastomeren finden. Ein anderes wichtiges Hydrooxidationsverfahren beinhaltet die partielle Oxidation eines Alkans, wie etwa Propan oder Isobutan, mit Sauerstoff in Gegenwart von Wasserstoff, um nützliche partiell oxidierte Kohlenwasserstoffe, wie etwa Aceton bzw. t-Butanol, zu bilden.

[0003] Die Hydrooxidation von Olefinen zu Olefinoxiden wurde in verschiedenen internationalen Patentveröffentlichungen, z.B. WO 97/34692, WO 98/00413, WO 98/00414, WO 98/00415 und WO 00/59632, beschrieben. Dieser Stand der Technik offenbart Hydrooxidationskatalysatoren, die Gold auf einem titanhaltigen Träger, wie etwa Titandioxid, Titanosilicat oder Titan verteilt auf einem Träger, enthalten. US 5,939,569 erweitert das Konzept der Olefinhydrooxidation auf Katalysatoren, die Gold auf Zirconiumdioxid-Trägern enthalten. In ähnlicher Art und Weise offenbaren internationale Patentveröffentlichungen WO 99/00188, WO 00/35893 und WO 00/07964 Katalysatoren, die Silber auf einem titanhaltigen Träger enthalten, für die Hydrooxidation von Olefinen zu Olefinoxiden. Andere Referenzen, wie etwa WO 96/02323 und WO 97/47386 offenbaren einen Katalysator, der ein Platingruppenmetall oder ein Edelmetall enthält, das auf Titan- oder Vanadiumsilicalit abgeschieden ist, für die Hydrooxidation von Olefinen zu Olefinoxiden. Ebenso offenbaren Referenzen, wie etwa WO 97/25143, Katalysatoren, die eine Lanthanid-Seltenerde auf Titan- oder Vanadiumsilicalit für die Hydrooxidation von Olefinen zu Olefinoxiden. Wie in internationalen Patentveröffentlichungen WO 98/00414 und WO 00/59632 gelehrt, kann der Hydrooxidationskatalysator optional ein oder mehrere Promotermetalle, ausgewählt z.B. aus Gruppe-1-, Gruppe-2- den Lanthaniden-Seltenerden- und den Actinidenmetallen des Periodensystems, enthalten.

[0004] Zusätzlicher Stand der Technik, wie etwa EP-A1-0,709,360 und US 5,623,090 offenbaren einen Katalysator, der Gold enthält, das auf Titandioxid oder Titanoxid, das auf Siliciumdioxid verteilt ist, enthält, für die Hydrooxidation eines Alkans, wie etwa Isobutan oder Propan, um einen partiell oxygenierten Kohlenwasserstoff, wie etwa t-Butanol bzw. Aceton, zu bilden.

[0005] Obwohl Hydrooxidationskatalysatoren annehmbare Aktivität in den Anfangsstufen des Hydrooxidationsverfahrens zeigen, zeigen diese Katalysatoren im Allgemeinen eine Abnahme in der Aktivität im Verlauf der Zeit. Zu einem gewissen Zeitpunkt sinkt die Katalysatoraktivität auf ein inakzeptables Niveau und es muss Abhilfe gesucht werden, um die Katalysatoraktivität auf ein annehmbares Niveau zu steigern. Ein solches Hilfsmittel beinhaltet die Erhöhung der Temperatur des Hydrooxidationsverfahrens, was im Allgemeinen die katalytische Aktivität erhöht und den Umsatz des Kohlenwasserstoffreaktanten erhöht. Eine Erhöhung der Prozesstemperatur kann jedoch zu einer nachteiligen Abnahme in der Selektivität für das gewünschte partiell oxygenierte Produkt, wie etwa einen Alkohol, ein Keton, Aldehyd oder Olefinoxid, führen. Des Weiteren kann das Erhöhen der Prozesstemperatur zu einer erhöhten Deaktivierungsgeschwindigkeit durch eine erhöhte Metallsintergeschwindigkeit oder durch nachteilige Veränderungen an den aktiven Stellen des Katalysators oder in dem Katalysatorträger führen. Wenn das Erhöhen der Prozesstemperatur ein unzureichendes Hilfsmittel ist, kann die Abschaltung des Hydrooxidationsverfahrens für eine getrennte Katalysatorregenerations- oder -austauschmaßnahme erzwungen werden. Prozessunterbrechung ist im Allgemeinen aus der Perspektive der höheren Kosten und niedrigeren Produktivität unerwünscht. Ein Standardkatalysatorregenerationsverfahren beinhaltet Erwärmen des deaktivierten Katalysators für mehrere Stunden bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Regenerationsgases, wie etwa eines sauerstoffhaltigen Gases. Die Regenerationstemperatur ist typischer Weise höher als die Hydrooxidationsverfahrenstemperatur; entsprechend macht die Zeit und Energie, die benötigt wird, um den Katalysator zwischen der Hydrooxidationsstufe und der Regenerationsstufe und zurück im Kreislauf zu führen, häufige Regeneration unerwünscht. Als ein weiterer Nachteil muss die Prozessapparatur gestaltet sein, um die höhere Regenerationstemperatur auszuhalten. Mit jedem Regenerationszyklus kann ein Prozentsatz der Katalysatoraktivität unwiederbringbar verloren gehen, bis zu einem gewissen Zeitpunkt die Katalysatorlebensdauer erschöpft ist und der Katalysator ersetzt werden muss.

[0006] In Anbetracht des Obigen wäre es erwünscht, die Verfahren zur Erhöhung der Lebensdauer eines Hydroxidationskatalysators zu verbessern. Kürzlich offenbarte bestimmter Stand der Technik, dargestellt durch internationale Patentveröffentlichungen WO 99/43431 und WO 00/64582, Modifikationsbehandlungen des Katalysatorträgers mit Silylierungsmitteln zum Zwecke der Erhöhung der Katalysatorlebensdauer. Es wird gelehrt, dass die Silylierung des Trägers zu irgendeinem Zeitpunkt vor oder nach Fixierung der Gold- oder Silberteilchen auf dem Träger durchgeführt wird. Nachteiligerweise wird die Silylierung als ein zusätzlicher Verfahrensschritt in der Katalysatorsynthese bereitgestellt. Eine Vielzahl von Silylierungsmitteln ist offenbart, einschließlich organischen Silanen, organischen Silylaminen, organischen Silazanen und organischen Silylamiden; aber nachteiligerweise sind viele der offenbarten Silylierungsmittel teuer oder schwierig zu handhaben. Als ein weiterer Nachteil zeigten die hergestellten Katalysatoren niedrige Aktivität, was den Vorteil der längeren Katalysatorlebensdauer aufhebt. Außerdem machen die zuvor erwähnten Referenzen keine Aussage in Bezug auf hydroxyfunktionalisierte und/oder carboxyfunktionalisierte Silylierungsmittel.

[0007] In Anbetracht des Obigen wäre es erwünscht, ein Verfahren zur Erhöhung der Lebensdauer eines Hydroxidationskatalysators während annehmbare Niveaus an katalytischer Aktivität und Selektivität beibehalten werden, zu entdecken. Es wäre noch erwünschter, wenn das Verfahren zur Erhöhung der Katalysatorlebensdauer nicht nur annehmbare Niveaus an katalytischer Aktivität und Selektivität beibehalten würde, sondern auch eine hohe Wasserstoffeffizienz bereitstellen würde, wie durch ein niedriges Molverhältnis von Wasser zu hergestelltem oxidiertem Produkt gemessen. Von unserer Seite ist ein Molverhältnis von Wasser zu oxidiertem Produkt von weniger als 4/1 ein erstrebenswertes Ziel. Es wäre sogar noch erwünschter, wenn das Verfahren zur Erhöhung der Katalysatorlebensdauer leicht zu implementieren und preiswert wäre. Schließlich wäre es am wünschenswertesten, wenn das Verfahren zur Erhöhung der Katalysatorlebensdauer in die Synthese des Hydroxidationskatalysators selbst integriert werden könnte, so dass keine zusätzlichen Gerätschaften oder zusätzliche Verfahrensschritte, wie etwa Vorbehandlung des Katalysatorträgers oder Nachbehandlung des synthetisierten Katalysators, nötig wären, um die Steigerung des Lebensdauer zu bewirken. Von unserer Seite wäre es erwünscht, wenn das Verfahren zur Erhöhung der Katalysatorlebensdauer mit Abscheidungen von katalytischem Metall aus wässriger Lösung kompatibel wäre.

[0008] Diese Erfindung stellt eine neues Verfahren zur Verlängerung der Lebensdauer eines Hydroxidationskatalysators bereit. Für die Zwecke dieser Erfindung soll ein Hydroxidationskatalysator mindestens ein katalytisches Metall enthalten, das auf einem Katalysatorträger abgeschieden ist, wobei der Katalysator fähig ist, ein Hydroxidationsverfahren, vorzugsweise den Umsatz eines Kohlenwasserstoffs mit Sauerstoff in Gegenwart von Wasserstoff, um einen partiell oxidierten Kohlenwasserstoff zu bilden, zu katalysieren. Das neue Verfahren dieser Erfindung, das die Katalysatorlebensdauer verlängert, umfasst In-Berührung-Bringen des Katalysatorträgers des Hydroxidationskatalysators mit einer hydroxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung, einer carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung oder einer Mischung aus hydroxy- und carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindungen wie in Anspruch 1 definiert. In dem Verfahren dieser Erfindung wird das In-Berührung-Bringen des Katalysatorträgers mit der hydroxyfunktionalisierten und/oder carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung unter Kontaktbedingungen durchgeführt, die ausreichend sind, um die Lebensdauer des Hydroxidationskatalysators zu erhöhen.

[0009] Das einzigartige Verfahren dieser Erfindung verlängert vorteilhafterweise die Lebensdauer eines Hydroxidationskatalysators, vorzugsweise eines Hydroxidationskatalysators, der Gold, Silber oder Mischungen davon auf einem titanhaltigen Träger enthält. Noch vorteilhafterweise verlängert das einzigartige Verfahren dieser Erfindung die Katalysatorlebensdauer, während annehmbare Katalysatoraktivität und -selektivität beibehalten werden und während gute Wasserstoffeffizienz des Hydroxidationsverfahrens beibehalten wird. Sogar noch vorteilhafterweise ist das einzigartige Verfahren dieser Erfindung, das die Katalysatorlebensdauer verlängert, leicht zu implementieren und kosteneffektiv, insofern, als dass das Verfahren eine einfache Kontaktstufe mit mindestens einem leicht erhältlichen und preisgünstigen Additiv, nämlich einer hydroxyfunktionalisierten und/oder carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung, beinhaltet. In einer bevorzugteren Ausführungsform dieser Erfindung wird das In-Berührung-Bringen der hydroxyfunktionalisierten und/oder carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung mit dem Katalysatorträger während der Synthese des Hydroxidationskatalysators selbst, am meisten bevorzugt während der Abscheidung des (der) katalytischen Metallkomponente(n) auf dem Katalysatorträger bewirkt. In diesem Aspekt ist das Verfahren der Erfindung mit Abscheidungen von katalytischem Metall aus wässriger Lösung kompatibel. Wenn diese bevorzugtere Art und Weise durchgeführt wird, wird der Vorteil der erhöhten Katalysatorlebensdauer ohne spezielle Gerätschaften und ohne zusätzliche Prozessstufen, wie etwa eine separate Vorbehandlung des Katalysatorträgers oder eine separate Nachbehandlung des synthetisierten Katalysators, erhalten. In einer anderen am meisten bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung enthält das Organosiliciumreagenz ferner einen oder mehrere Promotoren. In dieser am meisten bevorzugten Ausführungsform kann das Organosiliciumreagenz vorteilhafterweise

in einer oder mehreren Funktionen wirken, speziell, um die Katalysatorlebensdauer zu erhöhen, um bei der Abscheidung des (der) katalytischen Metalls(e) auf dem Träger zu helfen und um einen Promotor, der fähig ist, die Katalysatorproduktivität zu erhöhen, wie hiernach definiert, zu liefern. Alle die zuvor erwähnten Vorteile machen das Verfahren dieser Erfindung in einzigartiger Art und Weise zur Erhöhung der Lebensdauer eines Hydroxidationskatalysators attraktiv.

[0010] In einem zweiten Aspekt, wie in Anspruch 15 definiert, stellt diese Erfindung eine Hydroxidationskatalysatorzusammensetzung bereit, die ein katalytisches Metall, ausgewählt aus Gold, Silber, den Platingruppenmetallen, den Lanthaniden-Seltenerden und Kombinationen daraus, auf einem Träger enthält, wobei der Träger mit einer hydroxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung, einer carboxyfunktionalisierten Siliciumverbindung oder einer Mischung von hydroxyfunktionalisierten oder carboxyfunktionalisierten Siliciumverbindungen in Berührung gebracht worden ist.

[0011] Die zuvor erwähnte Katalysatorzusammensetzung wird günstigerweise in einem Hydroxidationsverfahren, vorzugsweise einem Hydroxidationsverfahren, worin ein Kohlenwasserstoff, bevorzugter ein Alkan oder ein Olefin, mit Sauerstoff in Gegenwart von Wasserstoff in Berührung gebracht wird, um einen partiell oxidierten Kohlenwasserstoff, vorzugsweise einen Alkohol, ein Aldehyd, Keton, Olefinoxid oder eine Carbonsäure zu bilden, eingesetzt. Die Zusammensetzung dieser Erfindung, die eine hydroxyfunktionalisierte und/oder carboxyfunktionalisierte Organosiliciumverbindung auf dem Katalysatorträger enthält, zeigt vorteilhafterweise erhöhte Katalysatorlebensdauer im Vergleich zu ähnlichen Katalysatoren, die nicht die zuvor erwähnte Organosiliciumverbindung enthalten.

[0012] In noch einem anderen Aspekt umfasst diese Erfindung ein neues Hydroxidationsverfahren, wie in Anspruch 18 definiert, das In-Berührung-Bringen eines Kohlenwasserstoffs mit Sauerstoff in Gegenwart von Wasserstoff und in Gegenwart eines einzigartigen Hydroxidationskatalysators unter Bedingungen, die ausreichend sind, um einen partiell oxidierten Kohlenwasserstoff herzustellen, umfasst. Der einzigartige Katalysator, der in diesem Verfahren verwendet wird, enthält ein katalytisches Metall, ausgewählt aus Gold, Silber, den Platingruppenmetallen, den Lanthaniden-Seltenerden und Kombinationen davon, auf einem Träger, wobei der Träger mit einer hydroxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung, einer carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung oder einer Mischung von hydroxyfunktionalisierten und carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindungen in Berührung gebracht worden ist.

[0013] Das neue Hydroxidationsverfahren dieser Erfindung erzeugt nützliche partiell oxidierte Kohlenwasserstoffe, wie etwa Aldehyde, Ketone, Alkohole, Olefinoxide und Carbonsäuren. Vorteilhafterweise zeigt der einzigartige Hydroxidationskatalysator, der in diesem Hydroxidationsverfahren eingesetzt wird, annehmbare Aktivität, Selektivität und Wasserstoffeffizienz und verbesserte Lebensdauer im Vergleich mit Katalysatoren des Standes der Technik.

[0014] In einem der neuen Prozesse dieser Erfindung wird ein Verfahren zur Erhöhung der Lebensdauer eines Hydroxidationskatalysators, der einen Katalysatorträger und ein oder mehrere katalytische Metallkomponenten darauf abgeschieden enthält, bereitgestellt. Der Begriff "Hydroxidationskatalysator" soll bedeuten, dass der Katalysator ein Hydroxidationsverfahren, vorzugsweise ein Verfahren, worin ein Kohlenwasserstoff mit Sauerstoff in Gegenwart von Wasserstoff in Berührung gebracht wird, um einen partiell oxidierten Kohlenwasserstoff, wie etwa einen Alkohol, ein Aldehyd, ein Olefinoxid, ein Keton und/oder eine Carbonsäure, zu bilden, katalysieren kann.

[0015] Der zuvor erwähnte neue Prozess dieser Erfindung, der die Katalysatorlebensdauer verbessert, umfasst In-Berührung-Bringen des Katalysatorträgers des Hydroxidationskatalysators mit einer hydroxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung, einer carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung oder einer Mischung von hydroxyfunktionalisierten und carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindungen unter Kontaktbedingungen, die ausreichend sind, um die Katalysatorlebensdauer zu erhöhen, wie in Anspruch 1 definiert. Der neue Prozess dieser Erfindung verlängert vorteilhafterweise die Katalysatorlebensdauer im Vergleich zur Lebensdauer eines Katalysators, dessen Träger keinen Kontakt mit diesen Organosiliciumverbindungen hatte. Außerdem verlängert das Verfahren die Katalysatorlebensdauer während noch gute katalytische Aktivität und Selektivität beibehalten wird und während gute Wasserstoffeffizienz in dem Hydroxidationsverfahren beibehalten wird.

[0016] Zur Klarheit der Erklärung werden hiernach verschiedene Definitionen dargeboten. Für die Zwecke dieser Erfindung soll "Katalysatorlebensdauer" als die Zeit definiert werden, die vom Start des Hydroxidationsverfahrens bis zu der Zeit zu welcher der Katalysator nach Regeneration ausreichend Aktivität verloren hat,

um den Katalysator nutzlos, vorzugsweise kommerziell nutzlos, zu machen, verstrichen ist. Wie hierin verwendet, soll "Katalysatoraktivität" im Sinne von Umsatz definiert werden, d. h. es ist der Mol- oder Gewichtsprozentsatz an Reaktant, vorzugsweise Kohlenwasserstoffreaktant, wie etwa Alkan oder Olefin, in dem Hydrooxidationszufuhrstrom, der zu Produkten umgesetzt wird. Wie hierin verwendet soll "Selektivität" als der Mol- oder Gewichtsprozentsatz von umgesetztem Reaktant, vorzugsweise Kohlenwasserstoffreaktant, definiert werden, der ein spezifisches oxidiertes Produkt, wie etwa Alkohol, Aldehyd, Keton, Olefinoxid oder Carbonsäure, bildet. Außerdem wird Wasser als ein Nebenprodukt dieses Verfahrens entweder während der partiellen Oxidation des Kohlenwasserstoffs mit Sauerstoff oder durch die Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff gebildet. Demgemäß soll die "Wasserstoffeffizienz" des Hydrooxidationsverfahrens anhand des Verhältnisses von mol gebildetem Wasser zu mol gebildetem oxidiertem Produkt gemessen werden.

[0017] In einem anderen Aspekt, wie in Anspruch 15 definiert, stellt diese Erfindung eine neue Hydrooxidationskatalysatorzusammensetzung bereit, die ein katalytisches Metall, ausgewählt aus Gold, Silber, den Platingruppenmetallen, den Lanthaniden-Seltenerden und Kombinationen davon, auf einem Träger enthält. In diesem Aspekt ist der Träger mit einer hydroxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung, einer carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung oder einer Mischung von hydroxyfunktionalisierten und carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindungen in Berührung gebracht worden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Katalysatorzusammensetzung enthält der Katalysatorträger einen titanhaltigen Träger. In einer bevorzugteren Ausführungsform der Katalysatorzusammensetzung enthält der Katalysator Gold, Silber oder eine Kombination von Gold und Silber, abgeschieden auf einem titanhaltigen Träger.

[0018] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung wird die hydroxyfunktionalisierte und/oder carboxyfunktionalisierte Organosiliciumverbindung mit dem Katalysatorträger gleichzeitig mit der Abscheidung des (der) katalytischen Metalls(e), z. B. Gold, Silber oder Mischungen davon, auf dem Katalysatorträger in Berührung gebracht. In einer anderen bevorzugteren Ausführungsform umfasst das In-Berührung-Bringen der hydroxyfunktionalisierten und/oder carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung mit dem Katalysatorträger ein Imprägnierverfahren, das den Fachleuten wohl bekannt ist.

[0019] In noch einem anderen Aspekt, wie in Anspruch 18 definiert, stellt diese Erfindung ein neues Hydrooxidationsverfahren bereit, das In-Berührung-Bringen eines Kohlenwasserstoffs mit Sauerstoff in Gegenwart von Wasserstoff und in Gegenwart des zuvor erwähnten neuen Hydrooxidationskatalysators unter Bedingungen umfasst, die ausreichend sind, um einen partiell oxidierten Kohlenwasserstoff herzustellen. Der neue Katalysator, wie zuvor erwähnt, enthält ein katalytisches Metall, ausgewählt aus Gold, Silber, den Platingruppenmetallen, Lanthaniden-Seltenerden und Kombinationen davon, auf einem Träger, wobei der Träger mit einer hydroxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung, einer carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung oder einer Mischung von hydroxyfunktionalisierten und carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindungen in Berührung gebracht wird. Dieses neue Verfahren kann vorteilhaft verwendet werden, um nützliche partiell oxidierte Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Aldehyde, Alkohole, Ketone, Olefinoxide und/oder Carbonsäuren, herzustellen.

[0020] Allgemein ausgedrückt enthält der Hydrooxidationskatalysator, der von dem einzigartigen synthetischen Verfahren dieser Erfindung Nutzen zieht, einen Katalysatorträger, wie hiernach und in Anspruch 1 definiert, auf dem ein oder mehrere katalytische Metalle verteilt sind. Jeder von diesen Katalysatorträgern und jedes katalytische Metall ist geeigneterweise vorhanden, vorausgesetzt, der daraus synthetisierte Katalysator zeigt Aktivität in einem Hydrooxidationsverfahren, insbesondere einem Verfahren, worin ein Kohlenwasserstoff mit Sauerstoff in Gegenwart von Wasserstoff in einen partiell oxidierten Kohlenwasserstoff umgewandelt wird. Nicht beschränkende Beispiele für geeignete Hydrooxidationskatalysatoren sind in den folgenden Referenzen beschrieben: WO 96/02323, WO 97/25143, WO 97/47386, WO 97/34692, WO 98/00413, WO 98/00414, WO 98/00415, WO 99/00188, WO 00/59632, WO 00/35893, WO 00/07964, ebenso wie EP-A1-0,709,360 und US 5,623,090. In einer bevorzugten Form des Katalysators ist der Träger ein titanhaltiger Träger. In einer bevorzugten Form des Katalysators ist das katalytische Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Gold, Silber, den Platingruppenmetallen, den Lanthaniden-Seltenerden und Kombinationen daraus. Die Platingruppenmetalle umfassen Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin. Die Lanthaniden-Seltenerden umfassen Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium. Das katalytische Metall kann in irgendeiner Oxidationsstufe, die für das spezifische Metall zur Verfügung steht, vorliegen, so lange der daraus erzeugte Katalysator Aktivität in einem Hydrooxidationsverfahren zeigt. Typische Oxidationsstufen umfassen den nullwertigen metallischen Zustand und jede positive Oxidationsstufe im Bereich von größer als 0 bis +3, wie z. B. mithilfe von Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) bestimmt. Das katalytische Metall kann als Ionen oder geladene Cluster und/oder als diskrete metallische Teilchen und/oder als gemischte Teilchen

von katalytischem Metall und Promotormetall und/oder als Atome oder Cluster von Atomen, die auf der Oberfläche des Trägers verteilt sind, vorliegen. Die Metalle in dem Träger, wie Titan, liegen typischerweise in einer positiven Oxidationsstufe (nicht metallisch) vor.

[0021] Die Beladung des katalytischen Metalls auf dem Träger kann breit variieren, vorausgesetzt, dass der Katalysator in einem Hydrooxidationsverfahren aktiv ist. Im Allgemeinen ist die Gesamtbeladung von katalytischem(n) Metall(en) größer als 10 Teile pro Million, bezogen auf Gewicht, und vorzugsweise größer als 0,010 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Hydrooxidationskatalysators. Bevorzugter ist die Gesamtbeladung von katalytischem(n) Metall(en) größer als 0,01 und am meisten bevorzugt größer als 0,03 Gew.-%. Im Allgemeinen ist die Gesamtbeladung an katalytischem(n) Metall(en) kleiner als 10, vorzugsweise kleiner als 5,0 und bevorzugter kleiner als 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Hydrooxidationskatalysators.

[0022] Optional kann der Hydrooxidationskatalysator ferner mindestens einen Promotor enthalten, der als irgendein Metall oder metallisches Ion definiert ist, der die Produktivität des Katalysators verbessert. Faktoren, die zur gesteigerten Produktivität beitragen, umfassen z. B. erhöhten Umsatz des Kohlenwasserstoffreaktanten, erhöhte Selektivität für partiell oxidiertes Produkt, abnehmende Produktivität für Wasser und erhöhte Katalysatorlebensdauer. Vorzugsweise ist der Promotor ausgewählt aus den Gruppe-1-, Gruppe-2-, den Lanthaniden-Seltenerden- und Actinidenmetallen und Kombinationen davon. Bevorzugter umfassen die Gruppe-1-Metalle Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium. Bevorzugter umfassen die Gruppe-2-Metalle Magnesium, Calcium, Strontium und Barium. Bevorzugter umfassen die Lanthaniden Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium; und bevorzugter umfassen die Actiniden Thorium und Uran. Am meisten bevorzugt ist der Promotor ausgewählt aus Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium, Magnesium, Calcium, Barium, Erbium, Lutetium und Kombinationen davon. Man bemerke, dass die Lanthaniden-Seltenerden als katalytische Metalle fungieren können, wenn im Wesentlichen kein anderes katalytisches Metall in dem Katalysator vorhanden ist, wie in WO 97/25143 gelehrt. Alternativ können die Lanthaniden-Seltenerden betrachtet werden, dass sie als Promotoren fungieren, wenn andere primäre katalytische Metalle, wie etwa Silber und Gold, in dem Katalysator vorhanden sind, wie z. B. in WO 98/00414 gelehrt.

[0023] Die Gesamtmenge an Promotormetall(en), die auf den Katalysator geladen wird, ist im Allgemeinen größer als 0,001 und vorzugsweise größer als 0,01 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators. Die Gesamtmenge von Promotormetall(en), die auf den Katalysator geladen wird, ist im Allgemeinen kleiner als 20 und vorzugsweise kleiner als 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators. Die Fachleute werden erkennen, dass, wenn ein Promotormetalltitanat oder Promotormetallsilicat als die Promotorquelle eingesetzt wird, der Gewichtsprozentsatz an Promotormetall viel höher sein kann, z. B. so hoch wie 80 Gew.-%.

[0024] Der Katalysatorträger kann irgendeine der unten definierten Formen annehmen, vorausgesetzt, dass das (die) katalytischen) Metalle) und irgendwelche optionalen Promotoren darauf befestigt werden können, und vorausgesetzt, dass der daraus synthetisierte Katalysator Hydrooxidationsaktivität zeigt. Nicht beschränkende Beispiele für Träger umfassen amorphe und kristalline Kieselsäuren, wie etwa Silicalit oder MCM-41; Aluminiumoxide; Metallosilicate, wie etwa Aluminosilicate und Titanosilicate; Promotormetallsilicate, wie etwa die Silicate von Gruppe-1-, Gruppe-2-, den Lanthaniden- und Actinidenelementen. Bevorzugte Träger umfassen titanhaltige Träger und Zirconiumdioxid, wie in den folgenden Patentveröffentlichungen beschrieben: WO 96/02323, WO 97/34692, WO 97/47386, WO 98/00413, WO 98/00414, WO 98/00415, WO 00/59632, US 5,623,090, US 5,939,569, WO 99/00188 und WO 00/35893. Bevorzugtere titanhaltige Träger umfassen poröse kristalline Titanosilicate des Standes der Technik, wie etwa TS-1, TS-2, Ti-beta, Ti-MCM-41 und Ti-MCM-48, ebenso wie stöchiometrische und nichtstöchiometrische kristalline und amorphe Promotormetalltitanate. Vorzugsweise ist das Promotormetalltitanat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Magnesiumtitanat, Calciumtitanat, Bariumtitanaten, Strontiumtitanat, Natriumtitanat, Kaliumtitanat und den Titanaten von Erbium, Lutetium, Thorium und Uran. Als eine weitere Alternative können amorphe und kristalline Titanoxide, einschließlich der Anatas-, Rutil- und Brookitphasen von Titandioxid, geeigneterweise als der titanhaltige Träger verwendet werden.

[0025] In solchen Fällen, wo Titan an einem Träger befestigt ist, kann die Titanbeladung irgendeine Beladung sein, die einen aktiven Hydrooxidationskatalysator ergibt. Typischerweise ist die Titanbeladung größer als 0,02 Gew.-%, vorzugsweise größer als 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Trägers. Typischerweise ist die Titanbeladung kleiner als 20 Gew.-% und vorzugsweise kleiner als 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Trägers.

[0026] Das Silicium/Titan-Atomverhältnis (Si:Ti) der zuvor erwähnten Titanosilicat-Träger kann irgendein Verhältnis sein, das einen aktiven Hydroxidationskatalysator bereitstellt. Ein im Allgemeinen vorteilhaftes Si:Ti-Atomverhältnis ist gleich oder größer als 5:1, vorzugsweise gleich oder größer als 10:1. Ein im Allgemeinen vorteilhaftes Si:Ti-Atomverhältnis ist gleich oder kleiner als 500:1, vorzugsweise gleich oder kleiner als 100:1.

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform des titanhaltigen Trägers besitzt der Träger eine Vielzahl von (zwei oder mehr) Titankoordinationsumgebungen, was in einer Vielzahl von Titanspezies resultiert, wie in WO 00/59632 gelehrt. Dieses modifizierte Titanosilicat enthält ein quasikristallines Material mit einem MFI-Strukturcode, wie mithilfe von Röntgenbeugung (XRD) bestimmt, und besitzt eine Vielzahl von Titanspezies, wie mithilfe von XPS und/oder UV/VIS-Reflexionsspektroskopie (UV/VIS DRS) bestimmt. Ein anderer bevorzugter titanhaltiger Träger enthält eine desorganisierte Phase von Titan, das auf einem Trägermaterial, vorzugsweise Siliciumdioxid, verteilt ist. Die desorganisierte Phase von Titan zeigt keine organisierte periodische Kristallinität und kann von organisierter (kristalliner) Phase in der Masse, wie etwa kristallinem Titandioxid, durch eine oder mehrere analytische Techniken, wie etwa hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie (HR-TEM), Röntgenbeugung (XRD) und Raman-Spektroskopie, unterschieden werden. Ein bevorzugter Träger, der Titan mit desorganisierter Phase enthält, und seine Synthese sind in internationaler Patentveröffentlichung WO 98/00415 beschrieben. Ein anderer bevorzugter Träger, der Titan mit desorganisierter Phase enthält, und seine alternativen Methoden zur Herstellung sind in WO 00/59632 beschrieben. Vorzugsweise enthält die desorganisierte Titanphase auch eine Vielzahl von Titankoordinationsumgebungen.

[0028] Jede Kombination oder Mischung von titanhaltigen Trägern, die hierin oben beschrieben ist, kann auch zum Vorteil in dem Katalysator dieser Erfindung eingesetzt werden.

[0029] Der Katalysatorträger kann irgendeine Form haben, die für Katalysatorpartikel geeignet ist, z. B. Perlen, Pellets, Kugeln, Waben, Monolithe, Extrudate und Folien. Optional kann der Katalysatorträger mit einem zweiten Träger extrudiert, daran gebunden oder darauf gestützt sein, um die Katalysatorpartikel miteinander zu verbinden und/oder die Festigkeit des Katalysators oder die Abriebfestigkeit zu verbessern. Z. B. kann es erwünscht sein, einen dünnen Film aus dem Katalysatorträger, z. B. einem titanhaltigen Träger, auf einem zweiten Träger, der die Form einer Perle, eines Pellets oder Extrudats hat, herzustellen. Der zweite Träger ist typischerweise im Verfahren inert und muss kein Katalysatormetall enthalten. Geeignete zweite Träger umfassen Kohlenstoff und irgendein feuerfestes Oxid, wie etwa Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Aluminosilicate; Keramiken, einschließlich keramischen Carbiden und Nitriden; und metallische Träger. Wenn ein zweiter Träger verwendet wird, reicht die Menge an zweitem Träger im Allgemeinen von mehr als 0 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das kombinierte Gewicht des Katalysators und des zweiten Trägers.

[0030] Es gibt keine Beschränkung in Bezug auf das Verfahren zur Einbringung des (der) katalytischen Metalls(e) und irgendwelcher optionalen Promotormetalle auf den Katalysatorträger, vorausgesetzt, dass der erzeugte Katalysator Aktivität in einem Hydroxidationsverfahren zeigt. Nicht beschränkende Beispiele für geeignete Herstellungsverfahren umfassen Imprägnierung, Abscheidung-Ausfällung, Sprühtrocknung, Ionenaustausch, Dampfphasenabscheidung und Fest-Fest-Reaktion. Imprägnierung und Abscheidung-Ausfällung sind etwas bevorzugt. Bei der Herstellung von einem der am meisten bevorzugten Katalysatoren, der Gold auf einem titanhaltigen Träger enthält, werden die Synthesebedingungen typischerweise ausgewählt, um die Reduktion von oxidiertem Gold zu metallischem Gold zu minimieren. Details der Abscheidung oder Imprägnierung von oxidiertem Gold auf einem titanhaltigen Träger sind in WO 00/59632 ausgeführt.

[0031] Die Abscheidungen von katalytischem Metall und Promotormetall, die durch Imprägnierung oder Abscheidung-Ausfällung erfolgen, werden vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von -10°C bis 100°C durchgeführt. Jede Verbindung, die das katalytische Metall enthält, kann verwendet werden, um die Lösung oder Suspension zur Imprägnierung oder Abscheidung-Ausfällung, je nach Fall, herzustellen. Für die am meisten bevorzugten Goldkatalysatoren umfassen geeignete Goldverbindungen Chlorogoldsäure, Natriumchloraurat, Kaliumchloraurat, Goldcyanid, Kaliumgoldcyanid, Goldacetat, Diethylamingoldsäuretrichlorid, Alkylgoldhalogenide, vorzugsweise Alkylgoldchloride, und Alkaliaurate, wie etwa Lithiumaurat, Natriumaurat, Kaliumaurat, Rubidiumaurat und Caesiumaurat. Organogoldverbindungen können auch eingesetzt werden. Zur Herstellung der Silberkatalysatoren umfassen geeignete Verbindungen Silbernitrat und Silbercarboxylate, wie etwa Silberoxalat und Silberlactat. Irgendein Salz des Promotormetalls kann verwendet werden, z. B. die Promotormetallhalogenide, wie etwa die Fluoride, Chloride und Bromide; Promotornitrate, -borate, -silicate, -sulfate, -phosphate, -carbonate und -carboxylate, insbesondere die -acetate, -oxylate, -cinnamate, -lactate, -maleate und -citrate, ebenso wie jede Mischung der zuvor erwähnten Salze. Geeignete Lösungsmittel für die Abscheidung(en) umfassen, sind aber nicht beschränkt auf Wasser und organische Lösungsmittel, wobei die letz-

teren Alkohole (z. B. Methanol, Ethanol und Isopropanol), Ester, Ketone und aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe umfassen. Mischungen von Wasser und organischen Lösungsmitteln können auch eingesetzt werden. Typischerweise reicht, wo das (die) katalytische(n) Metalle und optional Promotor(en) auf den Träger abgeschieden werden, die Molarität der löslichen Verbindung des katalytischen Metalls oder der Promotorverbindung von 0,0001 M bis zum Sättigungspunkt der Verbindung, vorzugsweise von 0,0005 M bis 0,5 M. Wenn eine wässrige Lösung verwendet wird, kann der pH der Lösung auf irgendeinen Wert zwischen 5 und 14, vorzugsweise mit einer Base, ausgewählt aus z. B. Carbonaten, Boraten, Carboxylaten, Hydroxiden, Silicaten und Mischungen davon, eingestellt werden. Die Lösung kann auch kationische und/oder anionische Additive, die die Stabilisierung von oxidierten Spezies, vorzugsweise oxidierten Goldspezies, begünstigen, enthalten. Geeignete Additive in dieser Hinsicht umfassen bestimmte Promotormetallionen (z. B. Li^+ , Mg^{2+} und La^{3+}), ebenso wie Halogenide, Sulfate, Phosphate, Carbonate, Borate und Carboxylate (z. B. Acetate, Lactate, Citrate, Maleate und Cinnamate) und Mischungen von irgendwelchen der zuvor erwähnten Additive. Nach der Abscheidung wird der Träger, der das (die) katalytische(n) Metall(e) und optional Promotor(en) enthält, typischerweise unter Luft bei einer Temperatur zwischen 20°C und 120°C getrocknet, um das Lösungsmittel zu entfernen. Zusätzliche Details dieser Art von Abscheidung sind in WO 00/59632 gegeben.

[0032] Falls notwendig, kann das (die) Promotormetall(e) auf dem Träger gleichzeitig mit dem katalytischen Metall oder alternativ in einem separaten Schritt entweder vor oder nachdem das katalytische Metall abgeschieden wird, abgeschieden werden. Falls notwendig, kann das (die) Promotormetall(e) auf dem bevorzugten titanhaltigen Träger gleichzeitig mit dem Titan oder alternativ in einem separaten Schritt entweder bevor oder nachdem das Titan zugegeben wird, abgeschieden werden. Für die Zwecke dieser Diskussion wird das Wort "Abscheiden" alle Verfahren der Abscheidung-Ausfällung, des Ionenaustauschs und der Imprägnierung umfassen. Alternativ kann das Promotormetall auf einer Vorläuferform des Katalysators abgeschieden werden, bevor das Titan zugegeben wird, oder nachdem es zugegeben wird, oder gleichzeitig mit dem Titan. Nachdem das Promotormetall abgeschieden wurde, ist Waschen optional und, falls es durchgeführt wird, enthält die Waschflüssigkeit vorzugsweise Salze der gewünschten Promotormetalle.

[0033] In dem einzigartigen Verfahren dieser Erfindung wird die Lebensdauer eines Hydroxidationskatalysators verbessert, indem der Katalysatorträger mit einer hydroxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung, einer carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung oder einer Mischung aus hydroxyfunktionalisierten und carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung in Berührung gebracht wird. Es sollte erkannt werden, dass eine einzelne Organosiliciumverbindung auch sowohl Hydroxy- als auch Carboxyfunktionalitäten enthalten kann. Die hydroxyfunktionalisierte Organosiliciumverbindung kann irgendeine sein, die Silicium, ein oder mehrere organische Einheiten, die an Silicium gebunden sind, und ein oder mehrere Hydroxyeinheiten, die an Silicium oder die organische Einheit gebunden sind, enthält. Geeignete hydroxyfunktionalisierte Organosiliciumverbindungen umfassen Organosilane, Organosiliconate, hydroxyfunktionalisierte Organosilane, hydroxyfunktionalisierte Organosiloxane, hydroxyfunktionalisierte Organosilazane, hydroxyfunktionalisierte Organosilylamine und hydroxyfunktionalisierte Organosilylamide. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die hydroxyfunktionalisierte Organosiliciumverbindung durch die folgende Formel dargestellt:



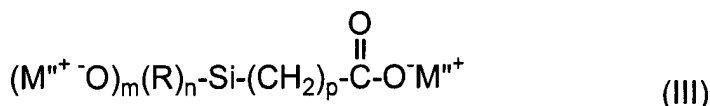
worin jedes R unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ -Alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ -Aryl-, $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ -Hydroxyalkyl- und $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ -Hydroxyaryleinheiten; jedes M^+ unabhängig voneinander ein anorganisches oder organisches Ion mit einer Ladung von +1, vorzugsweise H^+ oder ein Gruppe-1-Kation, ist; x eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 4 ist; y eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 3 ist; die Summe (x + y) 4 entspricht, unter der Voraussetzung, dass, wenn y = 0 und x = 4 ist, dann mindestens eine R-Einheit hydroxyfunktionalisiert ist, und mit der zusätzlichen Voraussetzung, dass, wenn kein R hydroxyfunktionalisiert ist, dann mindestens ein M^+ gleich H^+ ist. Nicht beschränkende Beispiele für geeignete hydroxyfunktionalisierte Organosiliciumverbindungen, die die zuvor erwähnte Formel erfüllen, umfassen Natriummethylsiliconat, Trimethylsilanol, Triethylsilanol, Triphenylsilanol, 2-(Trimethylsilyl)ethanol, t-Butyldimethylsilanol, Diphenylsilanol und Trimethylsilylpropargylalkohol. Eine andere bevorzugte hydroxysubstituierte Organosiliciumverbindung kann durch die folgende Formel dargestellt werden:



worin jedes R' unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ -Alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ -Aryl-, $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ -Hydroxyalkyl und $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ -Hydroxyaryleinheiten; jedes $\text{M}^{+\text{ }-\text{O}}$ unabhängig voneinander ein anorganisches oder organisches Ion mit einer Ladung von +1, vorzugsweise H^+ oder ein Gruppe-1-Ion, ist; jedes v und v' unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist; jedes w und w' unabhängig voneinander eine

ganze Zahl von 0 bis 2 ist; die Summe ($v + w$) = 3 ist; die Summe ($v' + w'$) = 3 ist, unter der Voraussetzung, dass, wenn w oder w' gleich 0 ist und v bzw. v' gleich 3 ist, dann mindestens eine R'-Einheit, die mit dem v bzw. v' in Verbindung steht, hydroxyfunktionalisiert ist, und mit der zusätzlichen Voraussetzung, dass, wenn v oder v' gleich 0 ist, dann mindestens eines von M bzw. M' gleich H^+ ist. Geeignete hydroxyfunktionalisierte Organosiloxane, die durch die zuvor erwähnte Formel dargestellt werden können, umfassen 1,3-Bis(hydroxybutyl)tetramethyldisiloxan und 1,3-Bis(hydroxyethyl)tetramethyldisiloxan. Andere geeigneter hydroxyfunktionalisierte Organosiliciumverbindungen umfassen silylierte Zucker, wie etwa N-(3-Triethoxysilylpropyl)gluconamid. Am meisten bevorzugt ist das organische Siliconat Natriummethylsiliconat.

[0034] Die carboxyfunktionalisierte Organosiliciumverbindung kann irgendeine sein, die Silicium, ein oder mehrere organische Einheiten und ein oder mehrere Carboxyeinheiten enthält. Entweder die Säure oder die Salzform der Carboxyeinheit ist annehmbar. Typischerweise ist die Carboxyfunktionalität in diesen Organosiliciumverbindungen an der Organokomponente angeordnet; jedoch können auch Carboxyfunktionalitäten, die an Silicium gebunden sind, geeigneterweise eingesetzt werden. Carboxyfunktionalisierte Organosiliciumverbindungen umfassen ohne Beschränkung carboxyfunktionalisierte Organosilane, carboxyfunktionalisierte Organosilanole, carboxyfunktionalisierte Organosiliconate, carboxyfunktionalisierte Organosiloxane, carboxyfunktionalisierte Organosilazane, carboxyfunktionalisierte Organosilylamine und carboxyfunktionalisierte Organosilylamide. Nicht beschränkende Beispiele für carboxyfunktionalisierte Organosiliciumverbindungen umfassen 1,3-Bis-3-carboxypropyltetramethyldisiloxan, 2-(trimethylsilyl)essigsäure, 3-Trimethylsilylpropionsäure und Salze (z. B. Alkalisalze) der zuvor erwähnten Verbindungen. Eine bevorzugte carboxyfunktionalisierte Organosiliciumverbindung kann durch die folgende Formel dargestellt werden:



worin jedes M^n unabhängig voneinander ein anorganisches Ion oder ein organischer Rest mit einer Ladung von +1, vorzugsweise H^+ , ein Gruppe-1-Kation oder ein R-Rest, wie hiernach aufgeführt, ist; jedes R unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus C_1 - C_{15} -Alkyl-, C_1 - C_{15} -Aryl-, C_1 - C_{15} -Hydroxyalkyl- und C_1 - C_{15} -Hydroxyaryleinheiten; m und n jeweils ganze Zahlen von 0 bis 3 sind, so dass die Summe von $m + n$ gleich 3 ist, und p eine ganze Zahl von 1 bis 15 ist. Eine sogar noch bevorzugtere carboxyfunktionalisierte Organosiliciumverbindung ist 1,3-Bis-3-carboxypropyltetramethyldisiloxan.

[0035] Besonders vorteilhafte hydroxyfunktionalisierte oder carboxyfunktionalisierte Organosiliciumverbindungen enthalten drei chemisch unterschiedliche Komponenten; die Siliciumeinheit, mindestens eine Hydroxy- oder Carboxyeinheit und zusätzlich mindestens ein Promotorkation, wobei geeignete Promotoren oben beschrieben sind. Während man nicht an diese Theorie gebunden sein möchte, wird geglaubt, dass die Siliciumeinheit die Steigerung der Katalysatorlebensdauer unterstützt, während das Promotorkation hilft, die hohe Katalysatoraktivität und Selektivität beizubehalten. Es wird auch geglaubt, dass die Hydroxy- oder Carboxyfunktionalität bei der Abscheidung der Ionen des katalytischen Metalls, z. B. Gold, Silber, Platingruppenmetallionen, auf dem Träger hilft. Geeignete Methylsiliconate und das Natriumsalz von 2-(Trimethylsilyl)essigsäure sind beispielhaft für bevorzugte hydroxy- und carboxyfunktionalisierte Organosiliciumverbindungen, die diese Dreifachfunktionalität gewährleisten.

[0036] Die Menge an hydroxyfunktionalisierter oder carboxyfunktionalisierter Organosiliciumverbindung, die in dem Verfahren dieser Erfindung verwendet wird, kann über einen breiten Bereich variiert werden, so lange der daraus hergestellte Katalysator eine verlängerte Lebensdauer im Vergleich zu einem ähnlichen Katalysator, worin die Organosiliciumverbindung nicht eingesetzt wird, zeigt. Normalerweise werden mehr als 0,005 mol und vorzugsweise mehr als 0,1 mol hydroxy- oder carboxyfunktionalisierte Organosiliciumverbindung pro mol katalytisches Metall, das in dem Katalysator vorhanden ist, verwendet. Normalerweise werden weniger als 20 mol, vorzugsweise weniger als 10 mol hydroxy- oder carboxyfunktionalisierte Organosiliciumverbindung pro mol katalytisches Metall, das in dem Katalysator vorhanden ist, verwendet.

[0037] Die Behandlung zur Verlängerung der Lebensdauer wird bewirkt, indem der Katalysatorträger mit der hydroxyfunktionalisierten oder carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung vor, während oder nach Zugabe des (der) katalytischen Metalls(e) und des (der) Promotors(en) in Berührung gebracht wird. In einer am meisten bevorzugten Ausführungsform wird der Träger mit der hydroxy- oder carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung gleichzeitig mit der Abscheidung des (der) katalytischen Metalls(e) und irgendwelcher optionalen Promotoren in Berührung gebracht. Die hydroxyfunktionalisierte oder carboxyfunktionalisierte Organosiliciumverbindung kann als ein Gas, eine reine Flüssigkeit oder in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst bereitgestellt werden. Geeignete Lösungsmittel umfassen z. B. Wasser, Alkohole, wie etwa Methanol, Ethanol

und 2-Propanol; Ketone, wie etwa Aceton und Methylethylketon; Ether, wie etwa Di(isopropyl)ether und Tetrahydrofuran; Ester, wie etwa Ethylacetat; und Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie etwa Toluol und Xylol. Normalerweise wird die Organosiliciumverbindung in Lösung, typischerweise in einer Konzentration im Bereich von 0,01 M bis zum Sättigungspunkt der Organosiliciumverbindung, der typischerweise kleiner als 5 M ist, bereitgestellt. Das In-Berührung-Bringen des Trägers mit der Organosiliciumverbindung kann bei einer Temperatur im Bereich von -10°C zum Siedepunkt von irgendeinem Lösungsmittel, das vorhanden ist, durchgeführt werden. Vorzugsweise ist die Kontakttemperatur größer als -5°C . Vorzugsweise ist die Kontakttemperatur kleiner als 100°C . Die Kontaktzeit variiert in Abhängigkeit von dem speziellen Träger und der speziellen eingesetzten hydroxy- oder carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung ebenso wie von der speziellen Kontakttemperatur. Im Allgemeinen ist eine Behandlungszeit im Bereich von 30 s bis zu 2 h ausreichend.

[0038] Nach Abscheidung des (der) katalytischen Metalls(e) und irgendwelcher Promotormetalle und Zusätze und nach In-Berührung-Bringen des Trägers mit der Organosiliciumverbindung kann der so synthetisierte Katalysator ohne weitere Behandlung verwendet werden. Alternativ kann der so synthetisierte Katalysator unter Luft calciniert oder in einer inerten Atmosphäre, wie etwa Stickstoff, erhitzt werden. Die Calciner-/Erwärmungstemperatur hängt von der speziellen Probe ab, kann aber von 100°C bis 800°C , vorzugsweise von 120°C bis 750°C variiert werden. Wenn Gold als das katalytische Metall verwendet wird, dann wird die Temperatur vorzugsweise ausgewählt, um die Reduktion von oxidiertem Gold zu metallischem Gold zu minimieren. Als Alternative kann der so synthetisierte Katalysator vor Verwendung konditioniert werden. Die Konditionierung umfasst Erwärmen des Katalysators z. B. in dem Oxidationsreaktor unter einer Atmosphäre, die ein Inertgas, wie etwa Helium, und optional ein oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus Kohlenwasserstoffen (z. B. einem Alkan oder dem zu oxidierende Olefin), Wasserstoff und Sauerstoff enthält, bei einer Temperatur zwischen Umgebungstemperatur, angenommen als 21°C , und 600°C .

[0039] Der zuvor erwähnte Katalysator ist in Hydrooxidationsverfahren, vorzugsweise solchen, die in internationalen Patentveröffentlichungen WO 98/00413, WO 98/00414, WO 98/00415, WO 99/00188 und WO 00/59632 beschrieben sind, nützlich. In dem Hydrooxidationsverfahren wird ein Kohlenwasserstoffreaktant, wie etwa ein Alkan oder ein Olefin, mit Sauerstoff in Gegenwart von Wasserstoff und dem Hydrooxidationskatalysator und optional einem Verdünnungsmittel in Berührung gebracht, um einen partiell oxidierten Kohlenwasserstoff, wie etwa einen Alkohol, ein Aldehyd, Keton, Olefinoxid und/oder eine Carbonsäure, zu liefern. In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Alkan verwendet, um einen Alkohol oder ein Keton herzustellen. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird ein Olefin eingesetzt, um ein Olefinoxid herzustellen. Vorzugsweise ist der Kohlenwasserstoff ein C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoff. Bevorzugter ist der Kohlenwasserstoff ein Olefin mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen, einschließlich Monoolefinen, Diolefinen und Olefinen, die mit verschiedenen organischen Einheiten substituiert sind. Noch bevorzugter sind C_3 - C_8 -Olefine; das am meisten bevorzugte Olefin ist Propylen. Typischerweise ist die Menge an Kohlenwasserstoffreaktant in dem Zufuhrstrom größer als 1, vorzugsweise größer als 10 und bevorzugter größer als 20 Mol-%, bezogen auf die gesamten Mole von Kohlenwasserstoffreaktant, Sauerstoff, Wasserstoff und optionalem Verdünnungsmittel. Typischerweise ist die Menge an Kohlenwasserstoffreaktant kleiner als 99, vorzugsweise kleiner als 85 und bevorzugter kleiner als 70 Mol-%, bezogen auf die gesamten Mole von Kohlenwasserstoffreaktant, Sauerstoff, Wasserstoff und optionalem Verdünnungsmittel. Vorzugsweise ist die Menge an Sauerstoff an dem Zufuhrstrom größer als 0,01, bevorzugter größer als 1 und am meisten bevorzugt größer als 5 Mol-%, bezogen auf die gesamten Mole von Kohlenwasserstoffreaktant, Wasserstoff, Sauerstoff und optionalem Verdünnungsmittel. Vorzugsweise ist die Menge an Sauerstoff kleiner als 30, bevorzugter kleiner als 25 und am meisten bevorzugt kleiner als 20 Mol-%, bezogen auf die gesamten Mole von Kohlenwasserstoffreaktant, Wasserstoff, Sauerstoff und optionalem Verdünnungsmittel. Geeignete Mengen von Wasserstoff in dem Zufuhrstrom sind typischerweise größer als 0,01, vorzugsweise größer als 0,1 und bevorzugter größer als 3 Mol-%, bezogen auf die gesamten Mole an Kohlenwasserstoffreaktant, Wasserstoff, Sauerstoff und optionalem Verdünnungsmittel. Geeignete Mengen an Wasserstoff sind typischerweise kleiner als 50, vorzugsweise kleiner als 30 und bevorzugter kleiner als 20 Mol-%, bezogen auf die gesamten Mole von Kohlenwasserstoffreaktant, Wasserstoff, Sauerstoff und optionalem Verdünnungsmittel.

[0040] Das Verdünnungsmittel kann irgendein Gas oder irgendeine Flüssigkeit sein, die das Verfahren dieser Erfindung nicht behindert. In einem Gasphasenprozess umfassen geeignete gasförmige Verdünnungsmittel, sind aber nicht beschränkt auf Helium, Stickstoff, Argon, Methan, Kohlendioxid, Dampf und Mischungen daraus. In einem Flüssigphasenprozess kann das Verdünnungsmittel jede oxidationsstabile und thermisch stabile Flüssigkeit sein. Geeignete flüssige Verdünnungsmittel umfassen chlorierte Aromaten, vorzugsweise chlorierten Benzolen, wie etwa Chlorbenzol und Dichlorbenzol; chlorierte aliphatische Alkohole, vorzugsweise chlorierte C_1 - C_{10} -Alkanole, wie etwa Chlorpropanol, ebenso wie flüssige Polyether, Polyester und Polyalkohole. Falls verwendet ist die Menge an Verdünnungsmittel in dem Zufuhrstrom typischerweise größer als 0, vorzugs-

weise größer als 0,1 und bevorzugter größer als 15 Mol-%, bezogen auf die gesamten Mole von Kohlenwasserstoffreaktant, Sauerstoff, Wasserstoff und optionalem Verdünnungsmittel. Die Menge an Verdünnungsmittel ist typischerweise kleiner als 90, vorzugsweise kleiner als 80 und bevorzugter kleiner als 70 Mol-%, bezogen auf die gesamten Mole an Kohlenwasserstoffreaktant, Sauerstoff, Wasserstoff und Verdünnungsmittel.

[0041] Das Hydrooxidationsverfahren kann in einem Reaktor jeder konventionellen Bauart, der für Gas- oder Flüssigphasenprozesse geeignet ist, durchgeführt werden. Im Allgemeinen wird das Verfahren bei einer Temperatur durchgeführt, die größer als Umgebungstemperatur, angenommen als 20°C, und kleiner als 250°C ist. Da Katalysatoren, die nach dem Verfahren dieser Erfindung hergestellt werden, vorteilhafterweise geringe Mengen an Wasser erzeugen, kann das Hydrooxidationsverfahren bei Temperaturen durchgeführt werden, die höher sind als die, die in vielen Hydrooxidationsverfahren des Standes der Technik verwendet werden. Vorzugsweise ist die Temperatur größer als 70°C, bevorzugter größer als 120°C. Vorzugsweise ist die Temperatur niedriger als 225°C. Betrieb bei höheren Temperaturen stellt Dampfüberschüsse aus der erzeugten Wärme bereit. Daher kann das Hydrooxidationsverfahren in eine Gesamtanlagenplanung integriert werden, wobei die Wärme, die aus dem Dampf stammt, verwendet wird, um zusätzliche Verfahren, wie etwa die Trennung der partiell oxidierten Produkte von Wasser, zu betreiben.

[0042] In einem bevorzugten Betrieb reicht der Druck des Hydrooxidationsverfahren von Atmosphärendruck bis 400 psig (2.758 kPa), bevorzugter von 150 psig (1.034 kPa) bis 250 psig (1.724 kPa). Bei einem Gasphasenprozess kann die stündliche Gasraumgeschwindigkeit (GHSV) des Kohlenwasserstoffreaktanten über einen breiten Bereich variieren, ist aber typischerweise größer als 10 ml Kohlenwasserstoffreaktant pro ml Katalysator pro Stunde (h^{-1}), vorzugsweise größer als 100 h^{-1} und bevorzugter größer als 1.000 h^{-1} . Typischerweise ist die GHSV des Kohlenwasserstoffreaktanten kleiner als 50.000 h^{-1} , vorzugsweise kleiner als 35.000 h^{-1} und bevorzugter kleiner als 20.000 h^{-1} . Die stündlichen Gasraumgeschwindigkeiten von Sauerstoff, Wasserstoff und den Verdünnungsmittelkomponenten können aus der Raumgeschwindigkeit des Kohlenwasserstoffreaktanten unter Berücksichtigung der gewünschten relativen Molverhältnisse bestimmt werden.

[0043] In dem Verfahren dieser Erfindung kann die Aktivität des Katalysators anhand des "Umsatzes von Kohlenwasserstoffreaktant" gemessen werden, wobei der Begriff als der Mol- oder Gewichtsprozentsatz von Kohlenwasserstoffreaktant in dem Zufuhrstrom, der reagiert, um Produkte zu bilden, definiert ist. Im Allgemeinen ist der Umsatz von Kohlenwasserstoffreaktant, der erreicht wird, größer als 0,25 Mol-%, vorzugsweise größer als 1,0 Mol-% und bevorzugter größer als 2,0 Mol-%. Vorteilhafterweise ist die Selektivität für partiell oxidierte Produkte, wie etwa Olefinoxid, bei den zuvor erwähnten Umsätzen hoch. Die "Selektivität" ist als der Mol- oder Gewichtsprozentsatz von umgesetztem Kohlenwasserstoff definiert, der ein spezifisches partiell oxidiertes Produkt, wie etwa Alkohol, Keton oder Olefinoxid, bildet. Im Allgemeinen wird, wenn der Kohlenwasserstoffreaktant ein Olefin ist, eine Selektivität für Olefinoxid erreicht, die größer als 60 Mol-%, vorzugsweise größer als 70 Mol-%, bevorzugter größer als 80 Mol-% und in vielen Fällen am meisten bevorzugt größer als 90 Mol-% ist.

[0044] Als ein weiterer Vorteil wird eine akzeptable Wasserstoffeffizienz in dem Hydrooxidationsverfahren dieser Erfindung erreicht. Wasserstoffeffizienz wird als das Verhältnis von mol erzeugtem Wasser zu mol erzeugtem oxygeniertem Produkt gemessen. Wasserstoffeffizienz kann optimiert werden, indem ein Molverhältnis von Wasser zu oxygeniertem Produkt, z. B. Olefinoxid, erreicht wird, das so niedrig wie möglich ist. In dem Verfahren dieser Erfindung ist das Molverhältnis von Wasser zu oxygeniertem Produkt typischerweise größer als 2:1, aber kleiner als 10:1 und bevorzugter kleiner als 5:1.

[0045] Die Produktivität des Katalysators dieser Erfindung ist auch günstigerweise hoch, der Begriff "Produktivität" ist für die Zwecke dieser Erfindung als kg gebildetes partiell oxidiertes Kohlenwasserstoffprodukt pro kg Katalysator pro Stunde definiert. In dem Verfahren dieser Erfindung ist die Produktivität typischerweise größer als 30 g oxidiertes Produkt pro kg Kat-h, vorzugsweise größer als 50 g oxidiertes Produkt pro kg Kat-h und bevorzugter größer als 100 g oxidiertes Produkt pro kg Kat-h.

[0046] Wenn die Aktivität des Hydrooxidationskatalysators auf ein unannehmbar niedriges Niveau gesunken ist, kann der Katalysator mithilfe verschiedener Maßnahmen regeneriert werden. Ein Verfahren kann das Erwärmen des deaktivierten Katalysators bei einer Temperatur zwischen 150°C und 500°C in einem Regenerationsgas, das Wasserstoff, Sauerstoff, Wasser oder Mischungen davon und optional ein Inertgas enthält, bei einer Temperatur vorzugsweise zwischen 200°C und 400°C umfassen. Geeignete Inertgase sind nichtreaktiv und umfassen z. B. Stickstoff, Helium und Argon. Vorzugsweise macht die Gesamtmenge an Wasserstoff, Sauerstoff, Wasser oder Mischungen daraus 2 bis 100 Mol-% des Regenerationsgases, einschließlich optionalem Inertgas, aus.

[0047] Die Erfindung wird weiter durch eine Erwägung der folgenden Beispiele, die als rein exemplarisch für die Verwendung der Erfindung vorgesehen sind, verdeutlicht. Andere Ausführungsformen der Erfindung werden den Fachleuten aus einer Erwägung dieser Spezifikation oder der Durchführung der Erfindung, wie sie hierin offenbart ist, ersichtlich.

Beispiel 1

[0048] Ein Titanosilicat-Träger, der eine Vielzahl von Titanspezies enthält, wurde wie in Beispiel 7 von WO 00/59632 beschrieben hergestellt.

[0049] Ein Katalysator, der oxidiertes Gold, eine hydroxyfunktionalisierte Organosiliciumverbindung und den zuvor erwähnten titanhaltigen Träger enthielt, wurde wie folgt hergestellt. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wurde Caesiumhydroxid (0,34 g, 50-gew.-%ige wässrige Lösung) zu entionisiertem Wasser (20,04 g) gegeben. Die Lösung wurde 5 min gerührt, dann wurde Fumarsäure (0,108 g) zu der Lösung gegeben. Die Lösung wurde 10 min gerührt, bis die Säure vollständig gelöst war. Danach wurde Natriummethylsiliconat (0,35 g, 30-gew.-%ige wässrige Lösung) zu der Lösung, die die Fumarsäure und das Caesiumsalz enthielt, gegeben, und die resultierende Lösung wurde 5 min gerührt. Tetrachlorogoldsäure (0,0008 g) wurde unter Rühren zu der Lösung gegeben. Die Lösung wurde bei Zugabe des Goldsalzes hellgelb, wurde aber nach 10-minütigem Rühren klar. Das Titanosilicat (5,0 g als große Stücke) wurde 1 h unter Vakuum in einem Kolben, der an einen Rotationsverdampfer angeschlossen und in einem Wasserbad bei 80°C angeordnet war, erhitzt. Das Titanosilicat wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt und mit der goldhaltigen Lösung (7,5 g) unter dynamischem Vakuum imprägniert. Während er sich am Rotationsverdampfer befand, wurde der Kolben bei Raumtemperatur unter Vakuum 2 h rotiert. Danach wurde das imprägnierte Titanosilicat unter Vakuum 4 h bei 80°C erhitzt und dann wurde der Kolben auf Raumtemperatur abgekühlt, um den Katalysator dieser Erfindung zu erhalten. Der Katalysator hatte eine weiße Farbe, die das Vorhandensein von oxidiertem Gold anzeigt.

[0050] Der Katalysator wurde in der Hydrooxidation von Propylen, um Propylenoxid zu bilden, wie folgt untersucht. Der Katalysator (3 g) wurde in einen kontinuierlichen Strömungsreaktor (0,5 Inch (12,5 mm) Durchmesser × 12 Inch (30 cm) Länge) mit Festbett eingefüllt und wie folgt aktiviert. Bei 140°C wurde der Katalysator unter Helium 5 h erhitzt, dann unter einem Strom von Propylen und Wasserstoff 10 min erhitzt, dann wurde Sauerstoff zugegeben. Die Zusammensetzung des Zufuhrstroms war 35 % Propylen, 10 % Sauerstoff, 10 % Wasserstoff und 45 % Helium. Propylen, Sauerstoff und Helium wurden als reine Ströme verwendet; Wasserstoff wurde mit Helium in einer Mischung von 20 H₂/80 He (v/v) gemischt. Der Gesamtstrom betrug 1.500 Standard-cm³ pro min (sccm). Nachdem 1 h lang eine konstante Geschwindigkeit der Propylenoxidherstellung erhalten wurde, wurde die Temperatur in 15°C-Intervallen bis zu der Betriebstemperatur erhöht. Betriebsdruck betrug 225 psig. Produkte wurden unter Verwendung von Online-Gaschromatographie (Chrompack™ Poraplot™ S Säule, 25 m) analysiert. Die Propylenoxidproduktivität ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Hydrooxidation von Propylen zu Propylenoxid

Temperatur	150°C		160°C		170°C	
Zeit im Strom (h)	3 h	15 h	20 h	39 h	46 h	65 h
Beispiel 1 ^a Produktivität (g PO pro kg Kat-h) ^b	150	160	226	250	338	336
Vergleichsbeispiel 1 ^a Produktivität (g PO pro kg Kat-h) ^b	146	128	169	155	197	174

^a Zufuhrstromzusammensetzung: 35 % Propylen, 10 % Sauerstoff, 10 % Wasserstoff, 45 % Helium; Gesamtstrom 1.500 sccm; 225 psig

^b Produktivität angegeben als g Propylenoxid (PO) pro kg Katalysator pro h (g PO pro kg Kat-h)

[0051] Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die Propylenoxid(PO)-Produktivität von 150 g PO/kg Kat-h bei 150°C und 3 h im Strom auf 336 g PO/kg Kat-h bei 170°C und 65 h im Strom stetig anstieg. Es wurde auch beobachtet, dass die PO-Selektivität bei 150°C 97,5 Mol-% und das H₂O/PO-Molverhältnis 3,2/1 betrug.

Vergleichsexperiment 1

[0052] Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass die Behandlung mit Natriummethylsiliconat bei der Katalysatorherstellung weggelassen wurde. Der Vergleichskatalysator wurde in der Hydrooxidation von Propylen in der in Beispiel 1 beschriebenen Art und Weise mit den Ergebnissen, die in Tabelle 1 gezeigt sind, untersucht. Es war ersichtlich, dass die Propylenoxid(PO)-Produktivität innerhalb des Durchgangs von 146 g PO pro kg Kat-h bei 150°C und 3 h im Strom über 197 g PO pro kg Kat-h bei 170°C und 46 h im Strom bis zu 174 g PO pro kg Kat-h bei 170°C und 65 h im Strom variierte. Bei 150°C wurde eine Selektivität für Propylenoxid von 97,0 Mol-% und ein H₂O/PO-Molverhältnis von 2,7/1 erreicht. Wenn Beispiel 1 mit Vergleichsexperiment 1 verglichen wurde, war ersichtlich, dass der Katalysator der Erfindung, der mit der hydroxysubstituierten Organosiliciumverbindung behandelt wurde, eine wesentlich höhere Propylenoxidproduktivität über einen längeren Zeitraum als der Vergleichskatalysator, der nicht behandelt war, erreichte. Selektivitäten für Propylenoxid und Wasserstoffeffizienz, wie anhand des Molverhältnisses von Wasser zu Propylenoxid gemessen, waren in beiden Experimenten vergleichbar.

Beispiel 2

[0053] Ein Katalysator, der oxidiertes Gold, eine carboxyfunkionalisierte Organosiliciumverbindung und den titanhaltigen Träger aus Beispiel 1 enthielt, wurde wie folgt hergestellt. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wurden Caesiumhydroxid (0,29 g, 50-gew.-%ige wässrige Lösung) zu entionisiertem Wasser (19,85 g) gegeben. Die Lösung wurde 5 min gerührt, dann wurde 1,3-Bis(2-carboxypropyl)tetramethyldisiloxan (0,143 g) zugegeben. Die Lösung wurde 10 min gerührt. Tetrachlorogoldsäure (0,007 g) wurde unter Rühren zu der Lösung gegeben. Das Titanosilicat (5,0 g in großen Stücken) wurde 1 min unter Vakuum in einem Kolben, der an einen Rotationsverdampfer angeschlossen und in einem Wasserbad bei 80°C angeordnet war, erhitzt. Das Titanosilicat wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt und mit der goldhaltigen Lösung (7,5 g) unter dynamischem Vakuum imprägniert. Während er sich am Rotationsverdampfer befand, wurde der Kolben bei Raumtemperatur unter Vakuum 2 h rotiert. Danach wurde das imprägnierte Titanosilicat unter Vakuum 1 h bei 80°C erhitzt und dann wurde der Kolben auf Raumtemperatur abgekühlt, um den Katalysator dieser Erfindung zu erhalten. Der Katalysator hatte eine weiße Farbe, die das Vorhandensein von oxidiertem Gold anzeigte.

[0054] Der Katalysator wurde in der Hydrooxidation von Propylen, um Propylenoxid zu bilden, wie folgt untersucht. Der Katalysator (2 g) wurde in einen kontinuierlichen Strömungsreaktor (0,5 Inch (12,5 mm) Durchmesser × 12 Inch (30 cm) Länge) mit Festbett eingefüllt und wie folgt aktiviert. Bei 140°C wurde der Katalysator unter Helium 2 h erhitzt, dann unter einem Strom von Propylen und Wasserstoff 10 min erhitzt, dann wurde Sauerstoff zugegeben. Die Zusammensetzung des Zufuhrstroms war 20 % Propylen, 10 % Sauerstoff, 10 % Wasserstoff und 60 % Helium. Propylen, Sauerstoff und Helium wurden als reine Ströme verwendet; Wasserstoff wurde mit Helium in einer Mischung von 20 H₂/80 He (v/v) gemischt. Der Gesamtstrom betrug 160 Standard-cm³ pro min (sccm). Nachdem 1 h lang eine konstante Geschwindigkeit der Propylenoxidherstellung erhalten wurde, wurde die Temperatur in 10°C-Intervallen bis zu der Betriebstemperatur erhöht. Betriebsdruck betrug 15 psig. Produkte wurden unter Verwendung von Online-Gaschromatographie (Chrompack™ Poraplot™ S Säule, 25 m) analysiert. Die Propylenoxidproduktivität ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2. Hydrooxidation von Propylen zu Propylenoxid

Temperatur (°C)	150°C		160°C		170°C	
Zeit im Strom (h)	27 h	37 h	38 h	47 h	48 h	52 h
Beispiel 2 ^a Produktivität (g PO pro kg Kat-h) ^b	10,7	10,6	13,5	13,8	22,0	22,3
Vergleichsbeispiel 2 ^a Produktivität (g PO pro kg Kat-h) ^b	8,5	7,7	10,6	9,6	16,1	14,7

^a Zufuhrstromzusammensetzung: 20 % Propylen, 10 % Sauerstoff, 10 Wasserstoff, 60 % Helium; Gesamtstrom 160 sccm; 15 psig

^b Produktivität angegeben als g Propylenoxid (PO) pro kg Katalysator pro h (g PO pro kg Kat-h)

[0055] Aus Tabelle 2 war ersichtlich, dass die Produktivität von Propylenoxid von einem Wert von 10,7 g

PO/kg Kat-h bei 150°C und 27 h im Strom bis zu einem Wert von 22,0 g PO/kg Kat-h bei 180°C und 48 h im Strom stetig anstieg. Des weiteren wurden bei 150°C eine Selektivität für Propylenoxid von 99 Mol-% und ein H₂O/PO-Molverhältnis von 3,6/1 erreicht.

Vergleichsexperiment 2

[0056] Beispiel 2 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass die Behandlung mit 1,3-Bis(2-carboxypropyl)tetramethyldisiloxan bei der Katalysatorherstellung weggelassen wurde. Der Vergleichskatalysator wurde in der Hydrooxidation von Propylen in der in Beispiel 2 beschriebenen Art und Weise mit den in Tabelle 2 gezeigten Ergebnissen wiederholt. Es ist ersichtlich, dass die katalytische Aktivität in Abwesenheit von Organosiliciumverbindung innerhalb des Durchgangs variierte. Eine Produktivität von 8,5 g PO/kg Kat-h wurde bei 150°C und 27 h im Strom erreicht. Eine Produktivität von 16,1 g PO/kg Kat-h wurde bei 180°C und 48 h im Strom erreicht. Des weiteren wurden bei 150°C eine Selektivität für Propylenoxid von 99 Mol-% und ein H₂O/PO-Molverhältnis von 3,6/1 erreicht. Wenn Beispiel 2 mit Vergleichsexperiment 2 verglichen wurde, war ersichtlich, dass der Katalysator dieser Erfindung, der mit der carboxysubstituierten Organosiliciumverbindung behandelt war, eine höhere Propylenoxidproduktivität für einen längeren Zeitraum als der Vergleichskatalysator, der nicht behandelt war, erreichte. Selektivitäten für Propylenoxid und Wasserstoffeffizienz, wie anhand des Molverhältnisses von Wasser zu Propylenoxid gemessen, waren in beiden Experimenten vergleichbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verlängern der Lebensdauer eines Hydrooxidationskatalysators, enthaltend wenigstens ein katalytisches Metall auf einem Katalysatorträger, wobei das Verfahren In-Kontakt-Bringen des Hydrooxidationskatalysatorträgers mit einer hydroxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung, einer carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung oder einer Mischung aus hydroxyfunktionalisierten und carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindungen umfasst, wobei das In-Kontakt-Bringen vor, während oder nach der Zugabe des (der) katalytischen Metalls (Metalle) und optional eines oder mehrerer Promotoren unter Bedingungen, die ausreichen, um die Katalysatorlebensdauer zu verlängern, durchgeführt wird, wobei der Katalysatorträger ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus amorphen und kristallinen Siliciumdioxiden, Aluminiumoxiden, Metallosilicaten, Promotormetallsilicaten, Zirconiumdioxid, kristallinen und amorphen Promotormetalltitanaten und/oder amorphen und kristallinen Titanoxiden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das katalytische Metall ausgewählt ist aus Gold, Silber, den Platingruppenmetallen, den Seltenerden-Lanthaniden und Mischungen daraus.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Katalysator außerdem einen oder mehrere Promotoren, ausgewählt aus Gruppe 1, Gruppe 2, den Seltenerden-Lanthaniden, den Actiniden und Mischungen daraus, enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei der Promotor ausgewählt ist aus Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Magnesium, Calcium, Barium, Erbium, Lutetium und Mischungen daraus.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Träger ein titanhaltiger Träger ist, der ausgewählt ist aus Titandioxid, Titanosilicaten, auf Siliciumdioxid verteiltem Titan, Promotormetalltitanaten, auf Promotormetallsilicaten verteiltem Titan und Mischungen daraus.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Katalysator außerdem ein Additiv enthält, ausgewählt aus Promotormetallhalogeniden, Sulfaten, Phosphaten, Carbonaten, Boraten, Carboxylaten und Mischungen daraus.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die hydroxyfunktionalisierte Organosiliciumverbindung durch die folgende Formel dargestellt wird: $(R)_x-Si-(O^-M^+)_y$, worin jedes R unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C₁₋₁₅-Alkyl-, C₁₋₁₅-Aryl-, C₁₋₁₅-Hydroxyalkyl- und C₁₋₁₅-Hydroxyaryleinheiten; jedes M unabhängig voneinander ausgewählt ist aus H⁺ und anorganischen und organischen Kationen mit einer Ladung von +1; x eine ganze Zahl ist, die von 1 bis 4 reicht; y eine ganze Zahl ist, die von 0 bis 3 reicht, und $(x + y) = 4$; unter der Voraussetzung, dass, wenn $y = 0$ und $x = 4$, dann wenigstens eine R-Einheit hydroxyfunktionalisiert ist, und unter der weiteren Voraussetzung, dass, wenn kein R hydroxyfunktionalisiert ist, dann wenigstens ein M⁺ gleich H⁺ ist.

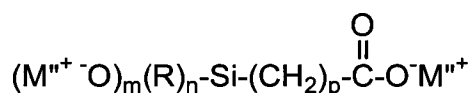
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die hydroxyfunktionalisierte Organosiliciumverbin-

ung durch die folgende Formel dargestellt wird: $(M^{+}O)_w(R')_vSi-O-Si(R')_{v'}(O^{-}M^{+})_{w'}$, worin jedes R' unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C₁₋₁₅-Alkyl-, C₁₋₁₅-Aryl-, C₁₋₁₅-Hydroxyalkyl- und C₁₋₁₅-Hydroxyaryleinheiten; jedes M⁺ gleich H⁺ oder ein anorganisches oder organisches Ion mit einer Ladung von +1 ist; jedes v und v' unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist; jedes w und w' unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist, die Summe (v + w)=3; die Summe (v' + w')=3, unter der Voraussetzung, dass, wenn w oder w' gleich 0 ist, bzw. v oder v' gleich 3 ist, dann wenigstens eine R'-Einheit, die mit v bzw. v' in Zusammenhang steht, hydroxyfunktionalisiert ist, und unter der weiteren Voraussetzung, dass, wenn v oder v' gleich 0 ist, dann wenigstens ein M oder M' gleich H⁺ ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die hydroxyfunktionalisierte Organosiliciumverbindung ausgewählt ist aus Natriummethylsiliconat, Trimethylsilanol, Triethylsilanol, Triphenylsilanol, 2-(Trimethylsilyl)ethanol, tert.-Butyldimethylsilanol, Diphenylsilanol, 1,3-Bis(hydroxybutyl)tetramethyldisiloxan, N-(3-Triethoxysilylpropyl)gluconamid und Trimethylsilylpropargylalkohol.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die carboxyfunktionalisierte Organosiliciumverbindung ausgewählt ist aus 1,3-Bis-3-carboxypropyltetramethyldisiloxan, 2-Trimethylsilylessigsäure, 3-Trimethylsilylpropionsäure und Salzen der zuvor genannten Verbindungen.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die carboxyfunktionalisierte Organosiliciumverbindung durch die folgende Formel dargestellt wird:



worin jedes Mⁿ unabhängig voneinander ein anorganisches Ion oder ein organischer Rest mit einer Ladung von +1 ist; R unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C₁₋₁₅-Alkyl-, C₁₋₁₅-Aryl-, C₁₋₁₅-Hydroxyalkyl- und C₁₋₁₅-Hydroxyaryleinheiten; m und n jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl sind, die von 0 bis 3 reicht, so dass die Summe von m + n gleich 3 ist, und p eine ganze Zahl ist, die von 1 bis 15 reicht.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Menge an hydroxyfunktionalisierter oder carboxyfunktionalisierter Organosiliciumverbindung, die verwendet wird, von mehr als 0,005 mol bis zu weniger als 20 mol pro mol katalytisches Metall auf dem Träger reicht.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei der Träger mit einer Lösung, die die Organosiliciumverbindung in einer Konzentration enthält, die von 0,01 M bis zu weniger als 5 M reicht, für eine Zeit, die von 30 s bis zu 2 h reicht, in Kontakt gebracht wird und wobei optional das In-Kontakt-Bringen des Trägers mit der Organosiliciumverbindung gleichzeitig mit der Ablagerung des (der) katalytischen Metalls (Metalle) durchgeführt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei das In-Kontakt-Bringen des Trägers mit der Organosiliciumverbindung bei einer Temperatur größer als -10°C und kleiner als 100°C durchgeführt wird.

15. Zusammensetzung, enthaltend ein katalytisches Metall, ausgewählt aus Gold, Silber, den Platingruppenmetallen, den Lanthanidenmetallen und Mischungen daraus, und optional einen oder mehrere Promotor(en) auf einem titanhaltigen Träger, wobei der Träger mit einer hydroxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung, einer carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung oder einer Mischung aus hydroxyfunktionalisierten und carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindungen in Kontakt gebracht worden war, wobei der Träger ausgewählt ist aus Titandioxid, Titanosilicaten, auf Siliciumdioxid verteiltem Titan, Promotormetall-titanaten, auf Promotormetallsilicaten verteiltem Titan und Mischungen daraus.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, wobei das katalytische Metall oxidiertes Gold ist, der titanhaltige Träger ein Titanosilicat oder auf Siliciumdioxid verteiltes Titan ist und wobei der Träger eine Vielzahl von Titankoordinationsumgebungen aufweist und der Katalysator optional außerdem ein oder mehrere Promotorelemente enthält, ausgewählt aus Gruppe 1, Gruppe 2, den Seltenerden-Lanthaniden, den Actiniden und Kombinationen daraus.

17. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 oder 16, wobei das Promotorelement ausgewählt ist aus Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Magnesium, Calcium, Barium, Erbium, Lutetium und Mischungen daraus.

18. Verfahren zum Herstellen eines partiell oxidierten Kohlenwasserstoffs, umfassend das In-Kontakt-Bringen eines Kohlenwasserstoffes mit Sauerstoff in Gegenwart von Wasserstoff und einem Hydroxidationskatalysator, enthaltend wenigstens ein katalytisches Metall auf einem Katalysatorträger, wobei das In-Kontakt-Bringen unter Reaktionsbedingungen durchgeführt wird, die ausreichen, um einen partiell oxidierten Kohlenwasserstoff herzustellen, wobei der Katalysator außerdem dadurch charakterisiert ist, dass der Katalysatorträger vor Verwendung mit einer hydroxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung, einer carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindung oder einer Mischung aus hydroxyfunktionalisierten und carboxyfunktionalisierten Organosiliciumverbindungen in Kontakt gebracht wird, wobei der Träger wie in Anspruch 1 definiert wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei der Kohlenwasserstoff ein Olefin ist und der partiell oxidierte Kohlenwasserstoff ein Olefinoxid ist und wobei der Katalysator Gold, Silber oder eine Kombination daraus und optional wenigstens ein Promotorelement, das ausgewählt ist aus Gruppe 1, Gruppe 2, den Seltenerden-Lanthaniden, den Actiniden und Kombinationen daraus, auf einem titanhaltigen Träger enthält.

20. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19, wobei das Olefin Propylen ist und das Olefinoxid Propylenoxid ist und wobei optional das Gold überwiegend oxidiertes Gold ist und der titanhaltige Träger eine Vielzahl von Titankoordinationsumgebungen aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen