

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 23/90

B01J 29/50



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 02140553.0

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1177644C

[22] 申请日 1997.6.30 [21] 申请号 02140553.0
分案原申请号 97195997.8

[30] 优先权

[32] 1996. 7. 1 [33] US [31] 60/021,013

[32] 1996. 7. 11 [33] US [31] 08/679,605

[32] 1996. 9. 20 [33] US [31] 60/026,590

[32] 1996. 9. 20 [33] US [31] 60/026,591

[71] 专利权人 陶氏化学公司

地址 美国密执安州

[72] 发明人 R·G·鲍曼 J·J·马吉

H·W·克拉克 G·E·哈特维尔

J·L·沃麦克 S·R·巴里

审查员 许俊

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程伟

权利要求书 1 页 说明书 48 页

[54] 发明名称 催化剂的再生方法

[57] 摘要

将有三或更多碳原子的烯烃(如丙烯)用氧直接氧化成烯烃氧化物(如环氧丙烷)的方法和催化剂。该方法涉及在氢气和催化剂存在下使烯烃与氧气在反应条件下接触。所述催化剂包括金、至少一种促进剂金属和含钛载体。优选地,所述促进剂金属选自元素周期表第1族、第2族、镧系稀土和锕系金属及其组合。适用的载体包括二氧化钛、硅钛酸盐、促进剂金属钛酸盐、分散在硅石上的钛和促进剂金属硅酸盐。

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

权 利 要 求 书

1. 一种再生催化剂组合物的方法，所述催化剂组合物包含金，至少一种选自元素周期表第IA族、第IIA族、铜系稀土金属和钨系金属的促进剂金属，和含钛载体，条件是所述组合物不包括钨并且所述组合物不包括负载于第IIA族金属促进剂钛酸盐上的金，所述方法包括在含有氢气和/或氧气和可选的惰性气体的再生气存在下，在150℃和500℃之间的温度下加热所述失活的催化剂。

2. 权利要求1的再生方法，其中再生气中氢气和/或氧气的浓度在2%至100%摩尔的范围内。

3. 权利要求1的方法，其中向所述再生气中加入水。

4. 一种再生催化剂组合物的方法，所述催化剂组合物包含金，至少一种选自元素周期表第IA族、第IIA族、铜系稀土金属和钨系金属的促进剂金属，和含钛载体，条件是所述组合物不包括钨并且所述组合物不包括负载于第IIA族金属促进剂钛酸盐上的金，所述方法包括在水存在下，在150℃和500℃之间的温度下加热所述失活的催化剂。

说明书

催化剂的再生方法

本发明是在美国标准和技术研究院 (National Institute of Standards and Technology) 给予的资助号 70NANB5H1143 下由美国政府支持完成的。美国政府在本发明中有某些权利。

本申请要求以 1996 年 7 月 1 日申请的 US No. 60/021013、1996 年 9 月 20 日申请的 US No. 60/026590 和 1996 年 9 月 20 日申请的 US No. 60/026591 为优先权。本申请是 1996 年 7 月 11 日申请的 US No. 08/679605 的部分继续申请，该申请也要求以 1996 年 7 月 1 日申请的 US No. 60/021013 为优先权。

技术领域

本发明涉及用氧将烯烃（如丙烯）直接氧化成烯烃氧化物（如环氧丙烷）的方法和催化剂。

背景技术

烯烃氧化物（如环氧丙烷）用于使醇烷氧基化形成聚醚多元醇（如聚丙烯聚醚多元醇），已发现其在聚氨酯和合成弹性体的生产中有重要的应用价值。烯烃氧化物在亚烷基二醇（如丙二醇和二亚丙基二醇）和链烷醇胺（如异丙醇胺）的生产中也是重要的中间体，这些产品适用作溶剂和表面活性剂。

工业上通过公知的氯代醇法生产环氧丙烷，其中使丙烯与氯的水溶液反应生成丙氯仲醇的混合物。用过量的碱使丙氯仲醇脱去氯化氢产生环氧丙烷。该方法的缺点是产生低浓度的盐物流。（见 K. Weissermel 和 H. J. Arpe, 《工业有机化学 (Industrial Organic Chemistry)》，第 2 版，VCH 出版社，New York, NY, 1993, 264-265 页。）

烯烃氧化的另一公知路线依赖于氧原子从有机过氧化氢或过氧羧酸转移至烯烃。在此氧化路线的第一步骤中，过氧化物产生物如异丁烷或乙醛自动被氧气氧化生成过氧化物如叔丁基过氧化氢或过乙酸。典型地在过渡金属催化剂（包括钛、钒、钼和其它重金属化合物

或配合物)存在下,用此化合物使烯烃环氧化。该方法的缺点是与所产生的烯烃氧化物一起产生等摩尔量的联产品例如醇(如叔丁醇)或酸(如乙酸),这些联产品的价值必须在市场中获得(《工业有机化学》,引述同上,265-269页)。

虽然用银催化剂使乙烯被分子氧直接氧化成环氧乙烷已商业化,但公知类似的丙烯的直接氧化对烯烃氧化物表现出低选择性。不利地产生大量的丙烯醛和含氧的 C_{1-3} 副产品(见《工业有机化学》,引述同上,264页)。以 US4 007 135 和 US 4 845 253 为代表的一些专利教导使用金属促进的银催化剂用于用氧将丙烯氧化成环氧丙烷。其中所公开的金属促进剂是金、铍、镁、钙、钡、锶和稀土镧系元素。这些促进的银催化剂也对烯烃氧化物表现出低选择性。

此外,EP-A1-709 360 公开了在氢和催化剂存在下用氧将不饱和烃如丙烯氧化成环氧化物如环氧丙烷的方法。教导将金沉积在二氧化钛(优选锐钛矿型的结晶二氧化钛)上,再固定于载体如硅石或氧化铝上,作为催化剂组合物。该催化剂在较高温度下操作时表现出较低的烯烃氧化物选择性和低效率的氢消耗。此外,该催化剂的运行时间短。

WO-A1-96/02323 公开了在氢和催化剂存在下用氧将烯烃(包括丙烯)氧化成烯烃氧化物的方法。催化剂是含有至少一种铂族金属和可选的选自金、铁、钴、镍、镱和银的金属的钛或钒硅质岩。在该方法中烯烃氧化物的产率低。

鉴于以上情况,化学工业仍需要通过氧与 C_3 或更高级烯烃反应直接生产环氧丙烷和更高级烯烃氧化物的有效途径。发现这样一种方法能在经济有利的烯烃转化率下同时取得对烯烃氧化物的高选择性将代表超过现有技术的显著进步。为了工业上可行,这种方法还需要催化剂具有长寿命。

US 4 839 327 和 US 4 937 219 公开了一种组合物,包括固定在碱土金属氧化物或二氧化钛或二氧化钛与碱土金属氧化物的复合氧化物上的颗粒尺寸小于约 $500\text{\AA}$ 的金颗粒。这种组合物的制备涉及将金化合物沉积在碱土金属氧化物、二氧化钛或复合氧化物上,然后焙烧形

成颗粒尺寸小于约 500Å 的金属金。该专利未提及制备烯烃氧化物的方法。

发明内容

本发明是直接由烯烃和氧制备烯烃氧化物的新方法。该方法包括使有至少三个碳原子的烯烃与氧在氢和催化剂存在下在足以产生相应的烯烃氧化物的工艺条件下接触。本发明方法中使用的独特催化剂包括金、至少一种促进剂金属和含钛载体。

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烯烃氧化物。意外地发现，本发明方法以非常高的选择性产生烯烃氧化物。本发明方法中产生很少量的部分或完全燃烧产物如丙烯醛和二氧化碳，而它们在许多现有技术方法中的量很大。有重要意义的是，本发明方法可在高温下操作，特别地在高于约 120℃ 的温度下操作，同时仍保持对烯烃氧化物的高选择性。在较高温度下操作利于从生成热提供蒸汽。因此，可将本发明方法并入总的工业设计中，其中由蒸汽衍生的热用于驱动其它工艺，如使烯烃氧化物与水分离。由于产生水作为该方法的联产品，作为另一优点，本发明方法的氢效率（由水与烯烃氧化物之摩尔比测量）也很好。最有利地是，该方法在其优选实施方案中表现出很好的烯烃转化率。

另一方面，本发明是一种独特的催化剂组合物，包括金、至少一种促进剂金属和含钛载体。所述促进剂金属选自第 IA 族、第 IIA 族、稀土镧系金属和钪系金属以及其组合。以下条件适用：本发明的组合物不包括金负载于第 IIA 族促进剂金属的钛酸盐上。

本发明的新组合物可有效地用于上述将有三或更多碳原子的烯烃直接氧化成相应的烯烃氧化物的方法中。除了活性和对烯烃氧化物的高选择性之外，该催化剂具有的寿命长。作为另一优点，当催化剂部分或完全耗尽时，该催化剂易于再生。因此，这种独特的催化剂用于催化丙烯和更高级烯烃直接氧化成它们对应的烯烃氧化物具有非常理想的性能。

具体实施方式

本发明的新方法包括使有三或更多碳原子的烯烃与氧气在氢气和环氧化催化剂存在下在足以制备相应的烯烃氧化物的工艺条件下接

触。在一优选实施方案中，使用一种稀释剂，如后面详细描述。烯烃、氧气、氢气和可选的稀释剂的相对摩尔量可以是足以制备所要烯烃氧化物的任何量。在本发明的优选实施方案中，所用烯烃是 C_{3-12} 烯烃，它转化成相应的 C_{3-12} 烯烃氧化物。在更优选的实施方案中，所用烯烃是 C_{3-8} 烯烃，它转化成相应的 C_{3-8} 烯烃氧化物。在最优选的实施方案中，所述烯烃是丙烯，所述烯烃氧化物是环氧丙烷。

本发明方法中所用的新催化剂包括金、至少一种促进剂金属和含钛载体。在该方法的优选实施方案中，所述促进剂金属选自元素周期表第IA族、第IIA族、稀土镧系元素和钪系金属，所述元素周期表参见《CRC化学和物理手册》，第75版，CRC出版社，1994-1995。也可使用上述金属的混合物。

含有三或更多碳原子的任何烯烃均可用于本发明方法。优选单烯烃，但含两或更多烯属不饱和键的化合物如二烯烃也可使用。烯烃可以是仅含碳和氢原子的简单烃；或者，所述烯烃可以在任何碳原子上被惰性取代基取代。本文所用术语“惰性”要求取代基在本发明方法中基本上非活性。适合的惰性取代基包括但不限于卤、醚、酯、醇和芳烃部分，优选氯， C_{1-12} 醚、酯和醇部分和 C_{6-12} 芳烃部分。适用于本发明方法的烯烃的非限制性例子包括丙烯、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，和类似的甲基戊烯、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，包括优选的1-辛烯，以及其它更高级烯烃的类似物；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、烯丙基氯、烯丙基醇、烯丙基醚、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。优选地，所述烯烃是未取代或取代的 C_{3-12} 烯烃，更优选未取代或取代的 C_{3-8} 烯烃。最优选地，烯烃为丙烯。上述许多烯烃可商购；其它的可用本领域技术人员公知的方法制备。

本发明方法中烯烃的用量可在很宽的范围内改变，只要产生相应的烯烃氧化物即可。一般地，烯烃的用量取决于具体的工艺特征，例如

包括反应器的设计、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用于具体工艺特征的烯烃浓度范围。典型地，按摩尔量计，使用相对于氧过量的烯烃，因为该条件增加烯烃氧化物的产率。按照本文中公开的，烯烃的量按烯烃、氧气、氢气和可选的稀释剂的总摩尔数计典型地大于约 1%、优选大于约 10%、更优选大于约 20% 摩尔。典型地，烯烃的量按烯烃、氧气、氢气和可选的稀释剂的总摩尔数计小于约 99%、优选小于约 85%、更优选小于约 70% 摩尔。

本发明方法还需要氧气。任何氧气源均可接受，包括空气和基本上纯的分子氧。其它氧源也可适用，包括臭氧和氮的氧化物如氧化亚氮。优选分子氧。氧的用量可在很宽的范围内改变，只要其量足以提供要求的烯烃氧化物即可。通常每摩尔烯烃氧的摩尔数小于 1。在这些条件下，对烯烃氧化物的选择性增加，同时对燃烧产物如二氧化碳的选择性降至最小。优选地，按烯烃、氢气、氧气和可选的稀释剂的总摩尔数计，氧的量大于约 0.01%、更优选大于约 1%、最优选大于约 5% 摩尔。优选地，按烯烃、氢气、氧气和可选的稀释剂的总摩尔数计，氧的量小于约 30%、更优选小于约 25%、最优选小于约 20% 摩尔。对于烯烃-氢气-氧气混合物，氧气浓度高于约 20% 摩尔可能落入可燃范围内。

本发明方法还需要氢气。在无氢气的情况下，催化剂的活性显著降低。任何氢源均可用于本发明方法，包括例如烃和醇的脱氢得到的分子氢。在本发明的另一实施方案中，氢气可在烯烃氧化方法中就地产生，例如通过链烷烃如丙烷或异丁烷、或醇如异丁醇脱氢。或者，氢可用于产生催化剂-氢化物配合物或催化剂-氢配合物，它们可为本发明方法提供必需的氢。

该方法中可使用任何量的氢，只要其量足以产生烯烃氧化物即可。适合的氢气量按烯烃、氢气、氧气和可选的稀释剂的总摩尔数计典型地大于约 0.01%、优选大于约 0.1%、更优选大于约 3% 摩尔。适合的氢气量按烯烃、氢气、氧气和可选的稀释剂的总摩尔数计典型地小于

约 50%、优选小于约 30%、更优选小于约 20%摩尔。

除以上试剂之外，在反应混合物中使用稀释剂可能是理想的，但其使用是可选的。由于本发明方法是放热的，所以稀释剂利于提供除去和消耗生成热的手段。此外，稀释剂扩大了反应物不可燃的浓度范围。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方法的进行方式。例如，如果该方法在气相进行，则适用的气态稀释剂包括但不限于氮、氦、氩、甲烷、二氧化碳、水蒸汽及其混合物。这些气体绝大多数对于本发明方法基本上是惰性的。二氧化碳和水蒸汽可能未必是惰性的，但可表现出有益的促进作用。如果该方法在液相进行，则稀释剂可以是氧化稳定且热稳定的任何液体。适用的液体稀释剂的例子包括氯代芳烃，优选氯代苯如氯苯和二氯苯；氯化脂族醇，优选 C_{1-10} 氯化链烷醇如氯丙醇；以及液态聚醚、聚酯和聚醇。

如果使用稀释剂，则稀释剂的量按烯烃、氧气、氢气和可选的稀释剂的总摩尔数计典型地大于约 0、优选大于约 0.1%、更优选大于约 15%摩尔。稀释剂的量按烯烃、氧气、氢气和稀释剂的总摩尔数计典型地小于约 90%、优选小于约 80%、更优选小于约 70%摩尔。

以上公开的烯烃、氧气、氢气和稀释剂的浓度是基于本文所公开的反应器设计和工艺参数的。本领域技术人员知道非本文所公开的浓度可适用于该方法的其它各种工业方法中。

有益地用于本发明方法中的独特催化剂包含金、至少一种促进剂金属和含钛载体。金可以离散的金颗粒和/或混合的金-促进剂金属颗粒形式存在。金可以在 0 至+3 范围内的零价态或正价态存在，如通过 X-射线吸收光谱或 X-射线光电子光谱测量的。典型地，金颗粒或混合的金-促进剂金属颗粒的平均尺寸（或直径）为约 $10\text{\AA}$ 或更大，通过透射电子显微镜（TEM）测量。可发现较小尺寸的金和/或金-促进剂金属分散在载体的表面。优选地，金的平均颗粒尺寸大于约 $10\text{\AA}$ ，更优选大于约 $12\text{\AA}$ ，最优选大于约 $25\text{\AA}$ 。优选地，金的平均颗粒尺寸小于约 $500\text{\AA}$ ，更优选小于约 $200\text{\AA}$ ，最优选小于约 $100\text{\AA}$ 。

含钛载体可为各种形式。钛主要以正氧化态存在，如通过 X-射线光电光谱和 X-射线吸收光谱测量的。更优选地，钛以约+2 或更高的氧化态存在，最优选以约+3 至约+4 氧化态存在。可适用于本发明催化剂中的含钛载体的非限制性例子包括下面所述的那些。不含所需促进剂金属的下述含钛载体必须被处理以将促进剂金属掺入载体之中或之上。已经含有促进剂金属的载体可能需要或不需要额外促进剂金属加入载体中。

a. 二氧化钛

非晶形和结晶二氧化钛可适用作含钛载体。结晶态包括锐钛矿型、金红石型和板钛矿型。包括在此类中的是包括负载于硅石上的二氧化钛的复合材料。

b. 促进剂金属的钛酸盐

包括促进剂金属的钛酸盐的化学计量和非化学计量化合物也可适用作所述催化剂载体。促进剂金属的钛酸盐可以是结晶形或非晶形的。其非限制性例子包括第IA族、第IIA族、铜系和钪系金属的钛酸盐。优选地，所述促进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，以及铟、镱、钪和铀的钛酸盐。

c. 硅钛酸盐

结晶和非晶形硅钛酸盐（优选多孔的）也适用作载体。硅钛酸盐有由 SiO_4^{4-} 形成的骨架结构，其中部分硅原子被钛取代。在多孔硅钛酸盐的骨架结构内，存在规则或不规则的孔和/或通道。也可能存在空腔，称为笼。这些孔可以是隔离的或相互连通的，它们可以是一、二、或三维的。这些孔更优选是微孔或中孔或其某种组合。本文中微孔有在约 $4\text{\AA}$ 至约 $20\text{\AA}$ 范围内的孔径（或在非圆形正交截面的情况下的临界尺寸），而中孔的孔径或临界尺寸在大于约 $20\text{\AA}$ 至约 $200\text{\AA}$ 的范围内。微孔和中孔的总体积优选占总孔体积的约 70%或更高，更优选占总孔体积的约 80%或更高。余量的孔体积将包括大孔，其孔径大于约 $200\text{\AA}$ 。大孔包括颗粒或晶粒之间的空隙。

测量吸附等温线和孔体积可得到多孔硅钛酸盐的孔径（或临界尺

寸)、孔尺寸分布和表面积。典型地,用 77K 的氮或 88K 的氩作为吸附介质,用任何适用的吸附分析仪如 Micromeritics ASAP 2000 仪器,对粉末形式的硅钛酸盐进行测量。微孔体积的测量由直径在约 4Å 至约 20Å 范围内的孔的吸附体积推导。类似地,中孔体积的测量由直径大于约 20Å 至约 200Å 范围内的孔的吸附体积推导。由吸附等温线的形状,可定量地确定孔隙度的类型,例如微孔或大孔。此外,孔隙度增加可用表面积的增加来校正。用 Charles N. Satterfield 在《工业中的多相催化剂 (Heterogeneous Catalysis in Practice) 》, McGraw-Hill Book Company, New York, 1980, 106-114 页中所述的等式可由该数据计算孔径(或临界尺寸),该文献并入本文供参考。

此外,可通过 X-射线衍射法(XRD)鉴定结晶多孔硅钛酸盐,或者通过将感兴趣的物料的 XRD 图与已公开的标准比较或通过分析单晶的 XRD 图以确定骨架结构,和(如果存在孔)孔的几何形状和孔尺寸。

适用于本发明方法的多孔硅钛酸盐的非限制性例子包括多孔非晶形硅钛酸盐;多孔层状硅钛酸盐;结晶微孔硅钛酸盐,如钛硅质岩-1(TS-1)、钛硅质岩-2(TS-2)、 β -硅钛酸盐(Ti-beta)、硅钛酸盐 ZSM-12(Ti-ZSM-12)和硅钛酸盐 ZSM-48(Ti-ZSM-48);以及中孔硅钛酸盐,如 Ti-MCM-41。

TS-1 的孔结构包括两个相互连接的、大致圆柱形的、直径约 5Å 的 10-环孔。10-环孔由总共十个四面体(SiO_4^{4-} 和 TiO_4^{4-})形成。钛硅质岩及其特征 XRD 图已报道在 US4 410 501 中,该文献引入本文供参考。TS-1 可商购,但也可按 US4 410 501 中所述方法合成。以下文献(引入本文供参考)报道了其它制备方法:A. Tuel,《沸石(Zeolites)》,1996, 16, 108-117; S. Gontier 和 A. Tuel,《沸石》,1996, 16, 184-195; A. Tuel 和 Y. Ben Taarit,《沸石》,1993, 13, 357-364; A. Tuel, Y. Ben Taarit 和 C. Naccache,《沸石》,1993, 13, 454-461; A. Tuel 和 Y. Ben Taarit,《沸石》,1994, 14, 272-281; 以及 A. Tuel 和 Y. Ben Taarit,《微孔材料(Microporous Materials)》,1993, 1, 179-189。

10

TS-2 的孔结构包括一个三维的 10-环微孔体系。TS-2 可按以下参考文献（引入本文供参考）中所述的方法合成：J. Sudhakar Reddy 和 R. Kumar, 《沸石》, 1992, 12, 95-100; J. Sudhakar Reddy 和 R. Kumar, 《催化杂志 (Journal of Catalysis)》, 1991, 130, 440-446; 和 A. Tuel 和 Y. Ben Taarit, 《应用催化剂 A (Applied Catal. A)》, General, 1993, 102, 69-77。

Ti-beta 的孔结构包括两个相互连接的 12-环、大致圆柱形的直径约 7Å 的孔。β-硅钛酸盐的结构和制备已描述在以下参考文献（引入本文供参考）中：WO 94/02245 (1994) ; M. A. Camblor, A. Corma 和 J. H. Perez-Pariente, 《沸石》, 1993, 13, 82-87; 和 M. S. Rigutto, R. de Ruiter, J. P. M. Niederer 和 H. van Bakkum, 《催化剂表面科学研究 (Stud. Surf. Sci. Cat.)》, 1994, 84, 2245-2251。

Ti-ZSM-12 的孔结构包括一个一维 12-环尺寸为 5.6×7.7Å 的通道体系，如 S. Gontier 和 A. Tuel (引述同上) 所述，引入本文供参考。

Ti-ZSM-48 的孔结构包括一个一维 12-环尺寸为 5.3×5.6Å 的通道体系，如以下参考文献中所述：R. Szostak, 《分子筛手册 (Handbook of Molecular Sieves)》, Chapman & Hall, New York, 1992, 551-553 页。关于 Ti-ZSM-48 的制备和性能的有关参考文献包括 C. B. Dartt, C. B. Khouw, H. X. Li 和 M. E. Davis, 《微孔材料》, 1994, 2, 425-437; 和 A. Tuel 和 Y. Ben Taarit, 《沸石》, 1996, 15, 164-170。上述参考文献均引入本文供参考。

Ti-MCM-41 是与硅铝酸盐 MCM-41 同晶形的六方体相。MCM-41 中的通道是一维的，直径在约 28Å 至 100Å 范围内。Ti-MCM-41 可如以下引入本文供参考的文献中所述制备：S. Gontier 和 A. Tuel, 《沸石》, 1996, 15, 601-610; 和 M. D. Alba, Z. Luan 和 J. Klinowski, 《物理化学杂志 (J. Phys. Chem.)》, 1996, 100, 2178-2182。

硅钛酸盐的硅与钛之原子比 (Si/Ti) 可以是在本发明方法中提供活性和选择性环氧化催化剂的任何比例。一般，有利的 Si/Ti 原子比等于或大于约 5/1，优选等于或大于约 10/1。一般，有利的 Si/Ti 原

子比等于或小于约 200/1, 优选等于或小于约 100/1。应注意本文所定义的 Si/Ti 原子比意指包括骨架钛和骨架外钛之总和的本体比例。在 Si/Ti 比高时, 例如约 100/1 或更高时, 可能几乎没有骨架外的钛, 本体比基本上对应于骨架比。

在本发明的一个优选实施方案中, 硅钛酸盐基本上无结晶二氧化钛, 例如作为骨架外氧化钛或作为加入的载体存在。可用拉曼光谱检测结晶二氧化钛的存在。锐钛矿型二氧化钛在约 147cm^{-1} 处出现强尖的拉曼特征峰。金红石型二氧化钛在约 448cm^{-1} 和约 612cm^{-1} 处出现峰。板钛矿型二氧化钛 (通常仅作为天然矿石存在) 在约 155cm^{-1} 处出现特征峰。金红石型和板钛矿型峰的强度比锐钛矿型的 147cm^{-1} 峰的强度低。在本发明的优选实施方案中, 基本不存在锐钛矿、金红石和板钛矿型二氧化钛的拉曼峰。当催化剂在上述波数基本未出现可检测出的峰时, 则估计低于约 0.02% 重量的催化剂以结晶二氧化钛形式存在。拉曼光谱可在任何适用的激光拉曼光谱仪上得到, 该光谱仪装有例如在 514.5nm、532nm 和/或 785nm 有激发线且有约 90 至 100mW 激光能的氩离子激光器。

d. 分散在硅石上的钛

另一种适用于本发明催化剂的载体包括分散于硅石上的钛。该载体可商购, 或者可通过后面描述的方法制备。该载体的优选形式描述在与本发明同时申请的美国专利申请 No. ____ (代理机构的案卷号 C-42 637E) 中, 发明人是: Howard W. Clark, Joseph J. Maj, Robert G. Bowman, Simon R. Bare 和 George E. Hartwell, 该共同待审专利申请引入本文供参考。

在上述优选的载体中, 钛离子基本上以无规状态分散于硅石的表面。术语“基本上”意指多于约 80% 重量的钛以无规状态存在。优选大于约 85%、甚至更优选大于约 90%、最优选大于约 95% 重量的钛以无规状态存在。此结果意味着典型地小于约 20%、优选小于约 15%、甚至更优选小于约 10%、最优选小于约 5% 重量的钛在载体中以有规结晶形式存在, 具体地以结晶二氧化钛形式存在。因此, 在其典型形式

中，载体基本上无结晶二氧化钛，在其最优选形式中，根本无结晶二氧化钛。在另一优选实施方案中，金颗粒优选与无规钛相联而非与可能存在的任何结晶态二氧化钛相联。可用 HR-TEM 和能量分散 X-射线分析 (EDX) 反映金颗粒与钛的关系。

无规状态的钛离子可与其它钛离子隔离，或者，这些钛离子可在二维单层网络的小域内通过氧化物键与其它钛离子相连。无论其实际的拓扑学如何，无规状态不显示有规的周期性结晶度。在本发明的另一方面，与八面体配位相反，钛离子优选占据基本上四或五-重配位或其变形的位。但在其最广义的概念中，无规状态的钛不限于任何特定的拓扑或配位。

无规钛状态可通过高分辨率透射电子显微镜 (HR-TEM) 和/或拉曼光谱法 (如后面所述) 与本体结晶二氧化钛相区别。此外，无规状态不显示显著的 X-射线衍射 (XRD) 图。但 X-射线衍射 (XRD) 在检测结晶二氧化钛时不灵敏。因此，无本体结晶态二氧化钛的 XRD 图特征不表明载体中不存在这些状态。紫外-可见光漫反射光谱 (UV-VIS DRS) 提供了可区分无规钛状态和结晶二氧化钛的第三种分析技术。典型地，HR-TEM、拉曼或 UV-VIS DRS 之任一均可用于鉴定无规状态。优选两或多种方法鉴定无规状态。此外，钛的 K-边 X 射线吸收近边结构 (K-edge X-Ray Absorption Near Edge Structure) (XANES) 光谱可以补充方式与 HR-TEM、拉曼和/或 UV-VIS DRS 一起用于鉴定无规状态。还注意到钛的 L_2 -边和 L_3 -边 XANES 和氧的 K-边 XANES 光谱可提供与上述技术一致并与无规状态和结晶二氧化钛之间的差别一致的附加数据。

任何高分辨率透射电子显微镜均可用于反映本发明的催化剂或载体。术语“高分辨率”意指分辨率在原子晶格的水平。因此，仪器的点-点分辨率应为至少 $2\text{\AA}$ 或更好。优选的此类催化剂和载体表现出不能分辨出规则的图形，图象与无规状态一致。相反，含有结晶二氧化钛的催化剂或载体表现出被约 $3.5\text{\AA}$ (对锐钛矿型) 和约 $3.25\text{\AA}$ (对金红石型) 分开的晶格平面图象。

拉曼光谱对结晶二氧化钛的存在也灵敏，如前面(c)部分中所述。本文所公开的载体中，基本不存在锐钛矿、金红石和板钛矿型二氧化钛的拉曼峰。

此类载体的 UV-VIS DRS 光谱可在设计用于此用途的任何仪器上获得，例如在 200 至 800nm 扫描的 DRS 光谱仪 Model UV-3101 PC。该光谱包括由于氧至钛的电荷转移产生的在约 300nm 区域内的卷积谱带，在约 525nm 区域内金颗粒的米氏散射，和金颗粒散射或所用催化剂试样上出现的有机部分的吸收所致的其它谱带。可通过非线性最小二乘方拟合法将该光谱解卷积成其各组分。电荷转移区特别有用，其分析已由 S. Klein 等人在《催化杂志》，163, 489-491(1996)中描述。含有无规钛的本发明新催化剂或载体在约 310nm 或更短的波长出现电荷转移谱带。相反，含有结晶二氧化钛的催化剂或载体在约 315nm 或更长的波长出现电荷转移谱带。例如，纯锐钛矿型和金红石型二氧化钛分别在 359nm 和 395nm 出现峰。

钛的 K-边 XANES 也适用于区别无规钛相态与锐钛矿型和金红石型二氧化钛。XANES 光谱的测量如后面所述。锐钛矿型和金红石型钛均在 Ti K-边 XANES 中出现三个峰。当仪器以透射方式运行并用零能设在 4 966.0eV 的内部金属钛标准校正时，锐钛矿型和金红石型均在约 +2.9、+5.9 和 +8.3eV 出现三个峰。在锐钛矿型和金红石型中，钛配位是畸变的八面体。相反，本发明的无规钛状态在约 +4.6 $\pm$ 1.2 eV、优选 +4.6 $\pm$ 0.3 eV 基本上出现单一峰。无规状态的钛配位看起来好象近似四或五-重配位。

任何硅石均可用于所述载体，只要它适合于活性催化剂组合物即可。硅石可以是非晶形的或结晶的。优选的硅石被表面羟基化。适合的硅石的非限制性例子包括煅制硅石、硅胶、沉淀硅石、沉淀硅胶、硅质岩及其混合物。优选地，硅石的表面积大于约 15m²/g，更优选大于约 20 m²/g，最优选大于约 25 m²/g。更优选地，硅石的表面积小于约 800 m²/g，最优选小于约 600 m²/g。

硅石上的钛负荷可以是产生本发明方法中活性催化剂的任何量。典

型地，按硅石的重量计，钛负荷大于约 0.02%重量，优选大于约 0.1%重量。典型地按硅石的重量计，钛负荷小于约 20%重量，优选小于约 10%重量。

在获得上述无规钛状态中将钛沉积在硅石上的方法是重要的。S. Srinivasan 等人，《催化杂志》，131, 260-275(1991)和 R. Castillo 等人，《催化杂志》，161, 524-529(1996)中给出了本文所用制备方法的描述，这些文献引入本文供参考。一般地，用可与硅石上的表面羟基反应的钛化合物浸渍硅石载体。典型地，使含反应性钛化合物的溶液在温和条件如约 0 至约 50℃之间的温度下在约环境压力下与硅石接触约 30 分钟至约 24 小时。适合的反应性钛化合物的非限制性例子包括醇钛，如异丙醇钛、丙醇钛、乙醇钛和丁醇钛；硫酸钛，羟硫酸钛，卤化钛，优选氯化钛；以及羧酸钛，优选草酸钛；和卤化有机钛，如二氯·二环戊二烯合钛，和其它二氯有机茂钛。优选地，使用醇钛。溶剂可以是能溶解所述反应性钛化合物的任何溶剂，例如脂族醇、脂肪烃和芳烃，和水（适当时）。载体与含反应性钛化合物接触后，将载体在约 0 至约 150℃、优选约 50 至约 150℃的温度下在真空中或在空气或惰性气体如氮气、氩气或氦气的气流中干燥。然后，可在不焙烧或进一步处理的情况下使用载体。或者干燥后，可将载体在空气或惰性气体如氮或氩气中焙烧至约 100℃和 800℃之间的温度，优选约 100℃和约 650℃之间的温度。

另一种沉积钛的方法是气相法。可使挥发性钛化合物如氯化钛、丙醇钛或异丙醇钛载于惰性气体如氮、氩或氦气流中通过硅石载体。可将钛化合物加热至挥发或使之汽化进入惰性气流中。该过程中可将硅石载体加热。然后，可在不焙烧或进一步处理的情况下使用载体。或者，可将载体在空气或惰性气体如氮或氩气中焙烧至约 100℃和 800℃之间的温度，优选约 100℃和约 650℃之间的温度。

e. 分散在促进剂金属硅酸盐上的钛

另一种适用于本发明催化剂的载体包括分散在促进剂金属硅酸盐上的钛。可使用化学计量和非化学计量的包括促进剂金属硅酸盐的化

合物。任何非晶形或晶形促进剂金属硅酸盐均适用。优选的促进剂金属硅酸盐包括第IA族、第IIA族、镧系稀土和铜系金属的硅酸盐及其组合。优选的促进剂金属硅酸盐的非限制性例子包括硅酸镁、硅酸钙、硅酸钡、硅酸铈和硅酸镨。钛可以与前面(d)部分中所述的方法相似的方式分散在促进剂金属硅酸盐上。可用如前面(d)部分中所述的分析方法鉴定分散的钛的相态。

f. 载体的混合物

本发明催化剂中可使用前面所述载体 a-e 的任何组合或混合物。

含钛载体 (a-f) 上的金负荷可以是产生本发明催化剂的任何量。一般地, 金负荷按金和载体的总重量计大于约 0.01% 重量。优选金负荷大于约 0.03%、更优选大于约 0.05% 重量。一般地, 金负荷低于约 20% 重量。优选金负荷低于约 10.0%、更优选低于约 5.0% 重量。

金组分可通过本领域已知的任何方法沉积或负载于载体上提供在本发明方法中具有活性和选择性的环氧化催化剂。已知沉积方法的非限制性例子包括浸渍、离子交换和沉淀沉积。优选的沉积方法公开在 S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda 和 Y. Nakahara, “在钛和镁氧化物上高分散的金的制备 (Preparation of Highly Dispersed Gold on Titanium and Magnesium Oxide)”, 《催化剂的制备 (Preparation of Catalysts)》V, G. Poncelet, P. A. Jacobs, P. Grange 和 B. Delmon 编辑, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1991, p. 695ff. 中, 该文献引入本文供参考。该方法涉及使载体与水溶性金化合物的水溶液在足以使金化合物沉淀在载体上的温度和 pH 下接触。也可使用非水溶液。之后, 在与上述参考文献不同的本发明优选方法中, 所述金/载体复合材料不用洗或用优选不多于 100ml 洗液/g 复合材料稍洗。然后, 在足以使金基本上还原成平均颗粒尺寸在约 10 和约 500Å 之间的金属金的温度下焙烧或还原所述复合材料。

对于水溶液, 可使用任何水溶性金化合物, 例如氯金酸、氯金酸钠、氯金酸钾、氰化金、氰化金钾和二乙胺三氯化金酸是适用的。典型地,

水溶性金化合物的摩尔浓度在约 0.01M 至所述水溶性金化合物的饱和点的范围内，优选约 0.005M 至约 0.5M。用任何适用的碱如第 IA 族金属的氢氧化物或碳酸盐，优选氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾、氢氧化铯和碳酸铯，将金化合物水溶液的 pH 调至约 5 和约 11 之间，优选在约 6 和约 9 之间。将要求量的载体加入溶液中，或者相反；如需要，再调节 pH。之后，在约 20℃ 和约 80℃ 之间的温度下在空气中将混合物搅拌约 1 至约 24 小时。结束时，回收固体，可选地用水洗，该水可选地含有一或多种促进剂金属盐，优选 pH 在约 5 和约 11 之间。之后，将固体在约 80℃ 和约 120℃ 之间的温度下在空气中干燥。然后在约 250℃ 和 800℃ 之间的温度下，将固体在空气下焙烧、或在还原气氛如氢气中焙烧、或在惰性气氛如氮气中加热约 1 至约 24 小时。

用于本发明方法的催化剂要求含有至少一种促进剂金属。在本发明氧化方法中增加催化剂产率的化合价在 +1 和 +7 之间的任何金属离子均可用作促进剂金属。有助于增加催化剂产率的因素包括增加烯烃转化率、增加对烯烃氧化物的选择性、降低水的产率和增加催化剂寿命。适合的促进剂金属的非限制性例子包括元素周期表第 1 至 12 族的金属，以及稀土镧系和锕系元素，所述元素周期表参见《CRC 化学和物理手册》，第 75 版，CRC 出版社，1994。优选地，促进剂金属选自元素周期表第 IA 族金属，包括锂、钠、钾、铷和铯；第 IIA 族金属，包括铍、镁、钙、锶和钡；镧系稀土金属，包括铈、镨、钆、铽、钇、镱、镱、铟和镱；和锕系金属，特别是钍和铀。更优选地，促进剂金属为镁、钙、钡、铷、镱、铈、钾、铷、铯或其混合物。

在另一优选实施方案中，促进剂金属排除钼，甚至更优选地，促进剂金属排除第 VIII 族金属，具体地是指铁、钴、镍、钨、铑、钯、铱、铱和铂。本文中“排除”意指第 VIII 族金属的总浓度按总催化剂组合物计低于约 0.01% 重量，优选低于约 0.005% 重量。

沉积在载体上的促进剂金属的总量按催化剂的总重量计典型地大于约 0.01%、优选大于约 0.10%、更优选大于约 0.15% 重量。沉积在

载体上的促进剂金属的总量按催化剂的总重量计一般小于约 20%、优选小于约 15%、更优选小于约 10%重量。本领域技术人员将认识到使用促进剂金属钛酸盐或硅酸盐时，促进剂金属的重量百分率可更高，如高达约 80%重量。

如需要，促进剂金属可与金颗粒同时沉积于含钛载体上，或者在沉积金之前或之后在分开的沉积步骤中沉积于含钛载体上。或者，可在加入钛之前、之后或同时，将促进剂金属沉积在前体形式的催化剂上。典型地，由含有可溶性促进剂金属盐的水或有机溶液沉积促进剂金属。有适当溶解度的促进剂金属的任何盐均可使用；例如金属的硝酸盐、羧酸盐和卤化物是适用的，优选硝酸盐。如使用有机溶剂，可使用任何有机溶剂，包括例如醇、酯、酮、脂肪烃和芳烃。通常，在使载体与金溶液接触所用的条件相类似的条件下，使载体与促进剂金属盐的溶液接触。促进剂金属沉积后，洗涤是可选的，但如果过度洗涤，可能滤掉催化剂的至少部分促进剂金属。然后，以与前面对金沉积所描述的相似方式进行在空气下或在还原气氛下焙烧或在惰性气体中加热。

可选地，本发明的催化剂可与第二载体一起挤出、或与第二载体粘结、或负载于第二载体上，第二载体如硅石、氧化铝、硅铝酸盐、氧化镁、二氧化钛、碳或其混合物。第二载体可起到改善催化剂物性如强度或耐磨性的作用或使催化剂颗粒粘结在一起。一般地，第二载体的量按催化剂和第二载体的总重量计在约 0 至约 95%重量的范围内。应注意，虽然本发明的催化剂可与作为第二载体的二氧化钛物理地混合或与其一起挤出或与其粘结，但在优选实施方案中，该催化剂基本上无锐钛矿型二氧化钛，更优选无结晶二氧化钛，如前面所述。但如果用二氧化钛作为第二载体，应注意其存在可能干扰催化剂的分析鉴定。在此特殊情况下，对催化剂的分析应在无第二载体的情况下进行。

本发明方法可在适用于气相或液相法的任何传统设计的反应器中进行。这些设计概括地包括间歇、固定床、迁移床、流化床、移动床、滴液床和管壳式反应器，以及连续和间歇流和摆动式反应器设计。优

选地，该方法在气相中进行，反应器设计成有传热部件用于去除生成热。设计用于这些用途的优选反应器包括流化床和移动床反应器，以及由多个并联连接并交替使用的催化剂床构造的摆动式反应器。

本文所述直接氧化的工艺条件可在不可燃和可燃区域改变。但认识到区分烯烃、氢气和氧气的不可燃和可燃混合物的条件是有益的。因此，可绘制或参考相图，对于任何给定工艺的温度和压力，示出反应物组成（如使用，包括稀释剂）的可燃和不可燃范围。当该方法在后面说明的更优选温度和压力下操作时，相信前面所说明的更优选反应混合物位于可燃区域之外。不过，如本领域技术人员所设计的，在可燃区域内操作是可能的。

通常，该方法在高于约环境温度（视为 20℃）、优选高于约 70℃、更优选高于约 120℃ 的温度下进行。通常，该方法在低于约 250℃、优选低于约 225℃、更优选低于约 200℃ 的温度下进行。优选地，压力在约大气压至约 400psig (2758 kPa)、更优选约 150 psig (1034 kPa) 至约 250 psig (1724 kPa) 的范围内。

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确定。对于气相法，烯烃的气时空速 (GHSV) 可在很宽的范围内改变，但典型地为大于约 10ml 烯烃/ml 催化剂/小时 (hr^{-1})，优选大于约 100 hr^{-1} ，更优选大于约 1 000 hr^{-1} 。典型地，烯烃的 GHSV 小于约 50 000 hr^{-1} ，优选小于约 35 000 hr^{-1} ，更优选小于约 20 000 hr^{-1} 。类似地，对于液相法，烯烃组分的重时空速 (WHSV) 可在很宽的范围内改变，但典型地大于约 0.01g 烯烃/g 催化剂/小时 (hr^{-1})，优选大于约 0.05 hr^{-1} ，更优选大于约 0.1 hr^{-1} 。典型地，烯烃的 WHSV 小于约 100 hr^{-1} ，优选小于约 50 hr^{-1} ，更优选小于约 20 hr^{-1} 。氧、氢和稀释剂组分的气时空速和重时空速可根据所需的相对摩尔比由烯烃的空速确定。

当有至少三个碳原子的烯烃在氢气和如上所述催化剂存在下与氧气接触时，以良好的产率产生相应的烯烃氧化物（环氧化物）。最优选生产的烯烃氧化物是环氧丙烷。

27

本发明方法中烯烃的转化率可根据所用的具体工艺条件改变，这些工艺条件包括具体的烯烃、温度、压力、摩尔比和催化剂的形式。对于本发明，术语“转化率”定义为反应形成产物的烯烃的摩尔百分率。一般地，转化率随温度和压力增加而增加，随空速增加而下降。典型地，达到大于约 0.1% 摩尔的烯烃转化率。优选烯烃转化率大于约 0.2% 摩尔，更优选大于约 1.5% 摩尔。

同样，对烯烃氧化物的选择性可根据所用的具体工艺条件改变。对于本发明，术语“选择性”定义为生成特定的产物（理想地为烯烃氧化物）所反应的烯烃的摩尔百分率。一般地，对烯烃氧化物的选择性随温度增加而降低，随空速增加而增加。本发明方法以意外高的选择性产生烯烃氧化物。典型地，本发明中对烯烃氧化物的选择性大于约 80%、优选大于约 90%、更优选大于约 94% 摩尔。甚至在 165℃，对环氧丙烷的选择性也很高，在约 85% 和约 95% 摩尔之间。

有利地是，本发明方法中氢效率是令人满意的。一些附加的氢可直接燃烧生成水。因此，实现尽可能低的水/烯烃氧化物摩尔比是理想的。在本发明方法中，水/烯烃氧化物摩尔比典型地大于约 2/1，但小于约 15/1，优选小于约 10/1，更优选小于约 7/1。

本发明催化剂表现出寿命长的迹象。本文所用术语“寿命”意指从氧化方法开始至再生后的催化剂已失去足够的活性而使催化剂无用特别是工业上无用之时所测量的时间。作为其长寿命的证据，该催化剂的活性保持很长时间而未失活。典型地，在固定床反应器中已实现在催化剂不失活的情况下大于约 125 小时的运行时间。优选的再生之间的运行时间取决于反应器的设计，可从迁移床反应器的几分钟至固定床反应器的几个月改变。作为其长寿命的另一证据，本发明催化剂可在不明显损失催化剂活性或选择性的情况下多次再生。

当其活性降至不能接受的低水平时，本发明的催化剂可容易地再生。本领域技术人员公知的任何催化剂再生方法均可用于本发明催化剂，只要可以使该催化剂对本文所述的氧化方法重新具有活性即可。一种适用的再生方法包括在约 150℃ 和约 500℃ 之间的温度下在含有

氢气和/或氧气和可选的惰性气体的再生气体气氛下加热失活的催化剂。优选的再生温度在约 200℃ 和约 400℃ 之间。再生气中氢气和/或氧气的量可以是有效地再生催化剂的任何量。优选地，氢气和/或氧气构成再生气的约 2% 至约 100% 摩尔。一种可选择的再生催化剂组合物的方法，包括在说存在下，在 150℃ 和 500℃ 之间的温度下加热所述失活的催化剂。适用的惰性气体是非反应性的，例如包括氮气、氦气和氩气。催化剂再生的时间可在短至约 2 分钟至长达几小时的范围内，例如在较低的再生温度下约 20 小时。在另一实施方案中，利于将水加入再生气中，其量优选在约 0.01 至约 100% 摩尔的范围内。

结合以下实施例可使本发明更清楚，这些实施例仅用于说明本发明的应用。考虑到本文所公开的本发明的说明或实施，本发明的其它实施方案对于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率给出。

Si/Ti = 100 的钛硅质岩 TS-1 的制备

称取原硅酸四乙酯 (Fisher TEOS, 832.5g)，加入 4 升的不锈钢烧杯中，用氮气吹洗 30 分钟。通过注射器将正丁醇钛 (DuPont, $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4$) 注入该硅酸酯中。加入到 TEOS 中的正丁醇钛的重量是 14.07g，通过差值推断。形成透明的黄色溶液。将该溶液在氮气下加热搅拌约 3 小时。温度从 50℃ 变为 130℃。然后将溶液在冰浴中冷却。

称取 40% 重量的氢氧化四丙铵 (TPAOH, 710.75g) 溶液加入聚乙烯瓶中，加盖并放入冰浴中。在搅拌器的剧烈搅拌下，将 TPAOH 滴入冷却的 TEOS 溶液中。已加入一半 TPAOH 之后，TEOS 溶液是混浊的并开始稠化。5 分钟之内溶液完全冻结。此时加入其余的 TPAOH，用抹刀将凝胶打碎，再继续搅拌。加入去离子水 (354g)，使溶液升至室温。5 小时后，固体已大部分溶解，再加入去离子水 (708g)。继续搅拌过夜，得到不含固体的黄色透明合成凝胶。

将合成凝胶倒入 1 加仑 (3.785 升) 不锈钢高压釜中并密封。将高压釜加热至 120℃，然后逐渐至 160℃，并在此温度下保持 6 天。反应器中的内容物始终搅拌。反应周期结束时，将高压釜冷却，回收乳白色悬浮液。回收固体，洗涤，离心分离，再悬浮在去离子水中。将固

71
体滤出，在室温下干燥，缓慢加热至 550℃，并在此温度下焙烧 8 小时。通过 XRD 测量，确定该固体有 MFI 结构。拉曼光谱未显示任何结晶二氧化钛。通过 X-射线荧光 (XRF) 测量，Si/Ti 原子比为 100。钛硅质岩的产量为 106g。

实施例 1. 环氧化催化剂的制备

将如上制备的 Si/Ti 原子比为 100 的钛硅质岩 TS-1 (10.042g) 加入氯金酸 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液 (0.4829g 在 50ml 水中) 中。加入碳酸钠将 pH 调至 7 和 8 之间。加入硝酸镁 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.97g)，再加碳酸钠直到 pH 在 7 和 8 之间。所用碳酸钠的总量为 0.62g。将混合物搅拌过夜。滤出固体产品，滤饼用 150ml 水洗 3 遍。湿滤饼在 100℃ 干燥 2 小时。干燥的固体经 8 小时加热至 400℃，然后在空气中 400℃ 焙烧 5 小时，得到包括负载于 TS-1 上的金的环氧化催化剂。通过中子活化分析 (NAA) 测量催化剂的组成如下：Au 1.07%、Si 41.0%、Ti 0.77%、Mg 0.21% 和 Na 0.31% (% 重量)。通过 TEM 测量，金的平均颗粒尺寸为 35Å。

实施例 2. 丙烯氧化成环氧丙烷

在丙烯直接氧化成环氧丙烷中试验实施例 1 的环氧化催化剂。将该催化剂 (5cc) 装入有氮、氧、氢和丙烯流的 10cc 固定床连续流动反应器中。总流量为 150cc/分钟 (或 GHSV 1800 hr^{-1})。进料组成为 5.0% 摩尔氢气、10.5% 摩尔氧气、53.6% 摩尔丙烯、其余为氮气。丙烯、氧气和氮气均使用纯气流；氢气与氮气混合成 20 H_2 /80 He (v/v) 混合物。压力为大气压；反应器温度在 50℃ 至 165℃ 的范围内。产品用在线气相色谱法 (Chrompak™ Porapak™ S 柱, 25m) 分析，结果示于表 1 中。

26

表 1 用负载于 TS-1 (Si/Ti =100) 上的金将丙烯 (PP) 直接氧化成环氧丙烷 (PO) ^a

时间 (hr)	T(°C)	PP 转化率 (mol%)	PO 选择性 (mol%)	H ₂ O/PO
0.5	50	0.008	57.1	—
1	50	0.019	84.8	—
3	50	0.064	96.8	—
7	50	0.123	98.3	5.59
11	50	0.164	99.3	2.85
14	50	0.160	99.0	2.88
19.5	60	0.211	98.8	3.40
22	70	0.287	98.3	4.06
24	80	0.366	97.6	4.67
40	80	0.200	97.5	5.26
60	90	0.180	96.1	7.74
73	110	0.264	91.8	12.20
119 ^b	110	0.128	95.0	8.32
140	120	0.108	93.5	8.85
176 ^c	150	0.289	88.2	20.50
208	165	0.423	84.6	18.00
258	165	0.444	86.0	13.17
275	165	0.446	85.5	15.27

a. 进料流 (mol%) : 5.0%H₂, 10.5%O₂, 53.6%丙烯, 平衡量的氮气; 总流量 150 cc/分钟; 大气压

b. 在 119hr 流量增至 300cc/分钟。

c. 在 176hr 流量增至 400cc/分钟。

可见包括负载于 TS-1 (Si/Ti =100) 上的金和镁的组合物能催化

7

丙烯直接氧化成环氧丙烷。温度增加活性增加，在 110℃ 丙烯的转化率增加了 0.20%。对环氧丙烷的选择性达到超过 99% 的最大值。

Si/Ti = 27 的钛硅质岩 TS-1 的制备

称取原硅酸四乙酯 (Fisher TEOS, 1250g)，加入 3 升的 Erlenmeyer 烧瓶中，用氮气吹洗 30 分钟。通过注射器将正丁醇钛 (DuPont, $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4$, 51.2g) 注入剧烈搅拌的 TEOS 中。将烧瓶放入 50℃ 的水浴中，搅拌 1 小时，在氮气下静置约 60 小时。

称取 40% 重量的氢氧化四丙铵 (Sachem TPAOH, 1069.7g) 溶液加入在 2 升烧杯中的去离子水 (540g) 中并在冰浴中冷却。TEOS 也在冰浴中冷却。当两溶液均冷却至低于 10℃ 时，将 TEOS 溶液移至装有搅拌器的 4 升不锈钢烧杯中。利用加料漏斗滴加 TPAOH 溶液。经 5 小时加完，形成黄色透明的合成凝胶。

将合成凝胶倒入 1 加仑不锈钢高压釜中并密封。将高压釜加热至 100℃ 2 小时，然后加热至 140℃ 2 小时，再至 160℃ 6 天。反应器中的内容物始终搅拌。反应周期结束时，将高压釜冷却，回收乳白色悬浮液。回收固体，洗涤，离心分离，再悬浮在去离子水中。洗涤重复三遍直到洗水的 pH 低于 9。将固体在 65℃ 下干燥过夜形成白色滤饼，将其粉碎至通过 20 目筛。将固体经 8 小时加热至 500℃，然后在 500℃ 空气中焙烧 2 小时。通过 XRD 确定该固体有 MFI 结构。拉曼光谱显示出锐钛矿型二氧化钛 (钛总重量的约 50%)。通过 XRF 测量，Si/Ti 原子比为 27。产量为 175.5g。

实施例 3(a) 和 3(b)。催化剂的制备和在丙烯氧化成环氧丙烷中评价

如下制备两种催化剂。将氯金酸溶于水 (50g) 中。搅拌下将如上制备的 Si/Ti 原子比为 27 的 TS-1 加入该溶液中。在试样 3(a) 中加入碳酸钠。在试样 3(b) 中加入碳酸钠和硝酸钼。将混合物搅拌 1 小时。向每个混合物中加入碳酸钠将 pH 调至 7.0 和 7.6 之间。将溶液搅拌 1.0 小时，如需要再用碳酸钠调节 pH。将混合物搅拌过夜。从每个试样中滤出固体产品，滤饼用水 (每次 150ml) 洗 3 遍。固体在 110℃ 空

气中干燥 1 小时，稍微粉碎以粉碎大颗粒，然后在 120℃ 空气中焙烧 3 小时。然后，经 8 小时将固体加热至 400℃，并在 400℃ 保持 5 小时。之后，将固体冷却至 350℃ 1 小时，再冷却至室温，得到包括负载于 TS-1 上的金的催化剂。每种催化剂所用试剂的量被列出如下。

实施例 3(a)：氯金酸，0.217g；TS-1，10.040g；碳酸钠，0.218g；

实施例 3(b)：氯金酸，0.134g；TS-1，5.054g；硝酸铒，1.048g；碳酸钠，0.596g。

金颗粒的平均尺寸，实施例 3(a) 为 30Å，实施例 3(b) 为 35Å。两种催化剂的金负荷均为约 0.7% 重量。铒负荷为 6.5% 重量，通过 XRF 确定。TEM 显示出混合的金-铒颗粒及金和铒的颗粒分散在硅石的表面。

以与实施例 2 中相似的方式在丙烯氧化成环氧丙烷中评价催化剂，结果示于表 2 中。

表 2 在 Au/TS-1 催化剂上将丙烯 (PP) 直接氧化成环氧丙烷 (PO)

a

实施例	金属促进剂	T (°C)	生产的时间 (hr)	PP 转化率 (mol%)	PO 选择性 (mol%)
3(a)	Na	70	15	0.09	97.5
"	"	110	18	0.25	95.6
"	"	140	130	0.40	92.0
3(b)	Na, Er	70	15	0.15	98.2
"	"	110	18	0.44	96.7
"	"	140 ^b	130	0.45	92.0

a. 进料流 (mol%)：10% H_2 ，10% O_2 ，30%丙烯，平衡量的氮气；总流量 150 cc/分钟；大气压；催化剂 3(a)，10cc；催化剂 3(b)，5cc。

b. 在 140℃ 流量增至 200cc/分钟。

可见两种催化剂均催化丙烯直接氧化成环氧丙烷。当实施例 3(a) 与实施例 3(b) 在相同工艺条件下比较时，可见有铒促进剂的催化剂在大致相同的选择性下有较高的转化率。在实施例 3(b) 中，在 96.7% 的

环氧丙烷选择性下转化率达 0.44%。

实施例 4. 再生催化剂的评价

从反应器中取出用过的实施例 3(a)和 3(b)的催化剂，放入 400℃ 的热空气箱中，每 30 分钟搅拌一次，共 2 小时，得到再生的催化剂，在丙烯氧化成环氧丙烷中评价，结果示于表 3，实施例 3(a)-1 和 3(b)-1。将催化剂在 220℃ 含 10%氧的氧/氮混合气中第二次再生，然后冷却至 130℃，在氧化方法中评价，结果示于表 3，实施例 3(a)-2 和 3(b)-2。将催化剂在 250℃ 含 10%氧的氧/氮混合气中第三次再生，然后冷却至 130℃，在氧化方法中评价，结果示于表 3，实施例 3(a)-3 和 3(b)-3。将铈促进的催化剂在氧/氮混合气中加热至 385℃ 过夜，在氧化方法中评价，结果示于表 3，实施例 3(b)-4。

表 3 在丙烯直接氧化成环氧丙烷中使用再生催化剂^a

实施例	温度(℃)	生产的时间(hr)	PP 转化率(mol%)	PO 选择性(mol%)
3(a)-1	110	2	0.18	91
"	110	8	0.16	93
	110	12	0.15	93
"	130	24	0.20	92
3(a)-2	130	4	0.20	94
3(a)-3	130	4	0.24	90
3(b)-1	110	2	0.58	97
"	110	8	0.30	97
"	110	12	0.22	97
"	130	24	0.27	96
3(b)-2	130	4	0.28	95
3(b)-3	130	4	0.26	89
3(b)-4	130	0.5	0.83	90
"	130	3.5	0.53	92
"	130	8	0.46	93

a. 进料流 (mol%) : 10% H_2 , 10% O_2 , 30%丙烯, 平衡量的氮气; 总流量 150 cc/分钟; 大气压

表 3 中可见, 第四次再生的催化剂仍在高环氧丙烷选择性下表现出高活性。

实施例 5. 催化剂的制备和环氧化方法

用表 4 中的试剂量以与实施例 1 相似的方式制备包含负载于 TS-1 (Si/Ti=27) 上的金的三种催化剂 (A、B、C)。

表 4. 用于催化剂制备的试剂量

试剂	A (g)	B (g)	C (g)
$HAuCl_4 \cdot 3H_2O$	0.1056	0.2089	0.4483
TS-1 (Si/Ti=27)	10.00	10.00	10.01
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	2.00	2.00	2.00
Na_2CO_3	0.18	0.38	0.56

如实施例 2 在丙烯的直接氧化中评价催化剂 A、B 和 C, 结果示于表 5 中。

表 5. 丙烯的直接氧化, 用 Au/TS-1 催化剂

催化剂	PP 转化率 (mol%)	PO 选择性 (mol%)
A ^a	0.09	95.2
B ^a	0.15	92.9
C ^a	0.19	92.7
C ^b	0.87	92.0

a. 催化剂, 5cc; 进料流 (mol%) : 10% H_2 , 10% O_2 , 30%丙烯, 平衡量的氮气; 110°C, 大气压, 流量 250 cc/分钟。

b. 在 375°C 空气中焙烧 3 小时的催化剂 (8cc)。

进料流 (mol%) : 6.5% H_2 , 6.5% O_2 , 35%丙烯, 平衡量的氮气; 90°C, 185psia (1276kPa), 流量 943 cc/分钟。

在表 5 中可见: 在恒定的温度、压力和流量下, 随着金负荷增加,

丙烯的转化率也增加。还可见随着压力增加，丙烯转化率显著增加。在所示工艺条件下选择性大致恒定地保持在大于 90%。

实施例 6 (a-j)

如下制备 10 种催化剂：将氯金酸 (1.4526g) 溶于水 (500.0cc) 中。将总溶液分成 10 份，每份 50cc。将 TS-1 载体 (Si/Ti=31) 粉碎至大于 60 目。将 TS-1 以表 6 中所示的量加入 50.0cc 的金溶液中，所得悬浮液在室温搅拌约 30 分钟。将促进剂金属盐以表 6 中所示的量加入每个混合物中，将混合物搅拌 1 小时。

表 6. 催化剂制备

实施例 6	TS-1, g	除 Na 之外的促进剂 (g)
a	5.04	无
b	5.01	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5050g)
c	5.00	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.4648g)
d	5.04	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (0.5128g)
e	5.03	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.8472g)
f	5.02	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.8859g)
g	5.05	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.9022g)
h	5.03	$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.8887g)
i	5.03	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.9023g)
j	5.03	$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.9152g)

加入碳酸钠直到 pH 为 7.6，将混合物搅拌 1 小时。如需要，再加入碳酸钠使 pH 升至 7.6。将混合物搅拌过夜，然后使其在室温下放置经过周末。过滤该混合物。滤出的物料用水洗，然后在 120℃ 空气中干燥，然后在空气中经 8 小时使温度升至 400℃，在 400℃ 保持 5 小时。用 150cc/分钟的 30% 丙烯、10% 氧气、10% 氢气和平衡量的氦气流在丙烯氧化中试验每种催化剂 (5cc)。结果示于表 7 和 8 中。

表 7. PP 转化率/PO 选择性 (mol%) ^{a, b}

T (°C)	生产的 时间 Hr	Ex. 6a (仅 Na)	Ex. 6b (Mg)	Ex. 6c (Ca)	Ex. 6d (Ba)	Ex. 6e (La)
100	5.5	0.03/88.2	0.162/97.1	0.159/96.1	0.048/95.2	0.005/0.0
110	8.5	0.106/96.0	0.211/93.1	0.182/96.2	0.08/94.5	0.032/83.1
140	101.5	0.101/94.7	0.235/88.4	0.195/89.4	0.144/92.5	0.011/78.3
145	120.0	0.113/94.8	0.229/88.4	0.232/90.2	0.182/87.7	0.009/79.0
150	126.5	0.139/94.6	0.275/87.5	0.270/91.0	0.206/85.6	0.014/82.8
155	130.5	0.162/93.8	0.304/85.5	0.327/88.7	0.252/85.9	0.018/78.9

a. PP=丙烯；PO=环氧丙烷

b. 进料：30%丙烯，10% H_2 ，10% O_2 ，平衡量的氮气；流量=150 cc/分钟；大气压

表 7 续. PP 转化率/PO 选择性 (mol%) ^{a, b}

T (°C)	生产的时 间 Hr	Ex. 6f (Pr)	Ex. 6g (Eu)	Ex. 6h (Dy)	Ex. 6i (Er)	Ex. 6j (Lu)
100	5.5	0.013/57.7	0.004/0.0	0.019/78.6	0.078/88.8	0.224/96.6
110	21.5	0.020/92.9	0.015/88.2	0.023/92.9	0.108/97.4	0.187/97.2
120	25.5	0.013/85.7	0.016/88.2	0.028/90.0	0.135/97.2	0.246/96.7
130	43.5	0.018/91.7	0.022/87.5	0.040/93.1	0.187/96.6	0.326/95.7
140	93.5	0.026/91.1	0.029/84.4	0.052/90.8	0.233/95.6	0.440/89.9
140 ^b	118.5	—	—	—	0.082/97.2	0.186/88.1
145	124.5	0.026/92.7	0.031/87.7	0.067/82.6	0.120/96.9	0.282/86.6
150	141.5	0.031/92.3	0.038/87.3	0.085/86.4	0.191/93.8	0.342/86.3
155	143.0	0.041/92.9	0.041/87.2	0.102/85.5	0.211/93.8	0.439/84.3

a. PP=丙烯；PO=环氧丙烷

b. 进料：30%丙烯，10% H_2 ，10% O_2 ，平衡量的氮气；最高 140℃，流量为 150 cc/分钟；在 140℃ 下实施例 6i 和 6j 中的流量升至 500cc/分钟；大气压

表 8. 水/环氧丙烷摩尔比^a

T (°C)	生产的 时间 Hr	Ex. 6a (仅 Na)	Ex. 6b (Mg)	Ex. 6c (Ca)	Ex. 6d (Ba)	Ex. 6e (La)
100	5.5	23.05	7.17	8.38	12.39	—
110	8.5	3.93	5.70	7.90	14.92	12.22
140	101.5	7.35	7.33	9.86	9.34	29.33
145	120	7.24	7.63	9.50	11.21	32.60
150	126.5	7.40	8.23	10.87	12.44	35.13
155	130.5	6.61	9.09	10.84	12.30	36.11

a. 进料：30%丙烯，10% H_2 ，10% O_2 ，平衡量的氮气；流量=150 cc/分钟；大气压

表 8 续. 水/环氧丙烷摩尔比^{a, b}

T (°C)	生产的 时间 Hr	Ex. 6f (Pr)	Ex. 6g (Eu)	Ex. 6h (Dy)	Ex. 6i (Er)	Ex. 6j (Lu)
100	5.5	85.40	—	44.45	8.16	5.97
110	21.5	11.15	8.50	16.15	5.88	5.92
120	25.5	20.50	16.60	19.44	5.87	6.60
130	43.5	16.18	12.64	19.89	6.99	8.74
140	93.5	12.71	9.83	22.06	7.54	13.73
140 ^b	118.5	—	—	—	8.82	33.12
145	124.5	12.47	16.00	21.32	7.64	13.5
150	141.5	16.35	17.39	19.80	7.35	16.55
155	143	9.77	18.04	21.50	7.81	13.68

a. 进料：30%丙烯，10% H_2 ，10% O_2 ，平衡量的氮气

b. 最高 140°C，流量为 150 cc/分钟；在 140°C 下实施例 6i 和 6j 中的流量升至 500cc/分钟；大气压

在表 7 和 8 中可见，含有负载于 TS-1 上的金和第 2 族或稀土镧系

36
金属的催化剂对于丙烯氧化成环氧丙烷是活性催化剂。

实施例 7 (a-d)

如下制备五种催化剂：将氯金酸 (1.4539g) 溶于水 (500.0cc) 中。制备每个催化剂试样使用 50cc 金溶液。将 TS-1 载体 (Si/Ti=31, 大于 60 目) 按以下量加入金溶液中：(a) 5.03g；(b) 5.03g；(c) 5.03g；和 (d) 5.05g。所得悬浮液在室温搅拌约 1 小时。用以下碳酸盐之一将溶液的 pH 调至 7.6：(a) 碳酸锂；(b) 碳酸钾；(c) 碳酸铷；和 (d) 碳酸铯。将混合物搅拌 1 小时，然后如需要，再加入碳酸盐使 pH 升至 7.6。将混合物在室温搅拌过夜。过滤该混合物，滤出的物料用水 (150cc) 洗，然后在 120℃ 空气中干燥，然后在空气中经 8 小时使温度升至 400℃，在 400℃ 保持 5 小时。用 150cc/分钟的 30% 丙烯、10% 氧气、10% 氮气和平衡量的氮气流在丙烯氧化中试验每种催化剂 (5cc)。结果示于表 9 和 10 中。

表 9. PP 转化率/PO 选择性 (mol%) ^{a, b, c}

T (°C)	生产的时 间 Hr	CE1 (NH ₄)	Ex. 7a (Li)	Ex. 7b (K)	Ex. 7c (Rb)	Ex. 7d (Cs)
100	4.5	.060/73.0	.014/82.8	.048/92.1	.039/90.4	.039/90.4
110	7.5	.095/78.4	.064/95.5	.120/96.9	.070/94.6	.099/95.7
110	24	.075/67.3	.042/95.1	.075/97.1	.055/95.7	.070/98.1
120	28	.099/68.7	.041/96.7	.092/96.4	.072/95.6	.093/96.9
120	48.5	.074/72.2	.026/99.9	.090/96.5	.071/95.3	.091/97.4
130	54	.122/56.1	.034/95.8	.122/96.1	.101/95.0	.125/96.2
130	69	.119/54.0	.030/95.2	.131/96.0	.111/94.9	.128/96.2
130	71.5	.061/68.7*				
140	73	.086/65.1*	.039/95.1	.163/95.2	.135/94.2	.179/95.8
145	79	.131/61.6*	.037/94.9	.194/94.6	.163/93.4	.222/95.3
145	93.5	.105/56.0*	.035/94.7	.198/94.6	.178/93.8	.226/95.4
150	99.5	.163/58.8*	.040/93.1	.225/94.4	.203/93.1	.273/94.9
155	105		.045/92.8	.250/94.1	.230/92.3	.320/94.2
160	117.5		.050/92.3	.290/93.6	.270/89.0	.366/93.7
165	122.5		.053/93.1	.323/92.8	.297/91.3	.465/92.9
170	143.5		.061/93.0	.364/90.0	.331/88.3	.479/91.8
175	149		.074/84.9	.405/88.9	.369/86.7	.539/91.2

- a. PP=丙烯；PO=环氧丙烷
- b. 进料：30%丙烯，10%H₂，10%O₂，平衡量的氮气；流量=150 cc/分钟；大气压
- c. 星号指对于铵物料由于产生较多水，流量增至 500cc/分钟。

表 10. H₂O/PO 摩尔比^{a, b}

T (°C)	生产的 时间 Hr	CE1 (NH ₄)	Ex. 7a (Li)	Ex. 7b (K)	Ex. 7c (Rb)	Ex. 7d (Cs)
100	4.5	38.29	50.38	12.71	8.92	10.72
110	7.5	28.78	8.90	5.49	7.43	5.90
110	24	40.95	8.62	3.47	7.35	4.45
120	28	48.57	10.28	6.05	5.80	5.42
120	48.5	60.97	13.21	6.97	8.11	5.98
130	54	94.93	14.52	6.60	7.60	5.32
130	69	98.42	15.2	7.33	6.64	5.31
130	71.5	40.80*				
140	73	47.74*	11.54	6.67	6.64	5.23
145	79	56.81*	13.64	6.95	6.74	5.58
145	93.5	64.88*	12.33	7.40	7.52	6.09
150	99.5	64.00*	16.59	8.16	6.73	5.68
155	105		16.80	8.04	7.79	5.84
160	117.5		13.81	7.82	8.88	6.67
165	122.5		11.97	9.51	7.79	6.46
170	143.5		10.08	9.90	9.84	9.45
175	149		11.87	11.43	11.24	10.56

a. 进料：30%丙烯，10%H₂，10%O₂，平衡量的氮气；流量=150 cc/分钟；大气压

b. 星号指对于铵物料由于产生较多水，流量增至 500cc/分钟。

在表 9 和 10 中可见，包含负载于多孔硅钛酸盐上的金和可选的第 1 族促进剂金属的催化剂对于用氧使丙烯氧化成环氧丙烷的方法是活性催化剂。

对比例 1 (CE1)

如实施例 7 制备催化剂，但使用 5.05g TS-1 和用碳酸铵调节 pH。

37

不使用促进剂金属。如实施例 7 在丙烯的氧化中试验该催化剂，结果示于表 9 和 10 中。当实施例 6 (a-j) 和实施例 7 (a-d) 与对比例 1 比较时，可断定催化剂中存在促进剂金属增加环氧丙烷的选择性并显著降低水的产生。在某些实例中，转化率也增加。对比试验中金浓度为 1.28wt%。比较起来，实施例 6 (a-j) 和 7 (a-d) 的金属促进的催化剂中金含量较低。因此，在这些实施例中使用促进剂金属导致金更有效地利用。

在下面的实施例 8 中，如下记录钛的 K-边 XANES 光谱。Ti K-边 XANES 数据收集在国家同步加速器光源 (National Synchrotron Light Source) (NSLS) 的光束线 X19A 上。该单色仪是有 Si (111) 晶体的 NSLS 回飞棒型平晶单色仪。用镜子将水平和垂直光束聚焦而在试验笼内的焦点位置形成约 1mm×1mm 光束尺寸。0.4mm 的白光束缝用于增加分辨率。在 100 至 300mA 的射束电流下用 2.583 GeV 的电子能量操作该同步加速器。通过解调第二 Si (111) 单色仪的晶体至最大强度的 75%排斥光束中的较高和声。用离子室监控入射束的强度，该离子室是射束管的组成部分，并连续地用氦气吹扫。用氦气冲洗的 Lytle 原位池将 X-射线吸收光谱记录为荧光产额光谱。不使用荧光过滤器，但梭拉狭缝在应有的位置。试样室放在邻近射速管的端部以使空气吸收最少并在 Ti K-边的相对低能量 (4.996 keV) 下散射。所有的催化剂试样均用 Lytle 原位池装置测量，其中催化剂粉末压成自支持的 1 英寸直径的圆片 (所用的典型参数: 0.3-0.4 g 催化剂, 3500 Kg, 5 分钟.)。

该仪器以透射方式运行。钛箔用于如下校准能量。金属钛的 K-边峰的一级微商的第一最大值设在 4 966.0 eV。相对于该 4 966.0 eV 校准点 (其定为零能) 测量试样能量。

作为与拉曼测量技术的相互校正，在 XANES 分析之前将一些试样在含 20% (体积) 氧的氧/氦混合气中在 500℃ 加热。由于 Lytle 池中热电偶的位置，相信实际催化剂的温度应比设置点低 50℃。处理后，用纯氦气吹扫该池使被氧吸收的 X-射线最少。

实施例 8

78

按照 S. Srinivasan 等人在《催化杂志》131, 260-275(1991)中所述方法, 但不将钛-硅石复合材料加热至高于 200℃ 的温度, 制备包含分散于硅石上的钛的载体。使用硅石粉硅石。载体的中子活化分析 (NAA) 表明: Ti 2.84% 和 Si 44%。载体的表面积为 300 m²/g。拉曼和 Ti K-边 XANES 检测表明该载体无结晶态二氧化钛。相对于设置在 4966.0 eV 的内部金属钛标准, Ti K-边 XANES 在 +4.8eV 出现一峰。将金沉积在载体上, 方法如下: 将氯金酸 (0.04 g) 溶于水 (100ml) 中。在 80℃ 用碳酸钠将溶液的 pH 调至 7.5。然后加入载体 (1.0g) 并搅拌。将混合物冷却至室温, 加入硝酸镁 (0.1g)。将混合物在室温下搅拌过夜。滤出固体物料, 水洗一遍。将固体在空气中经 8 小时加热至 400℃, 并在该温度下保持 3 小时焙烧。然后将固体冷却至室温。

NAA 分析其组成如下 (% 重量): 2.86% Ti、45.0% Si、0.25% Au、0.54% Mg 和 0.33% Na。HR-TEM 显示无有规结构的结晶二氧化钛。拉曼光谱显示无结晶二氧化钛的峰。通过 HR-TEM 测量, 金的平均颗粒尺寸为 27Å。

将该催化剂 (1g) 装入有氮、氧、氢和丙烯进料的 10cc 固定床连续流动反应器中。进料组成为 30%丙烯、7%氢气、7%氧气、其余为氮气。丙烯/氢气之摩尔比为 4.2; 丙烯/氧气之比为 4.2; 氢气/氧气之比为 1.0。丙烯、氧气和氮气均使用纯气流; 氢气与氮气混合成 20 H₂/80 He (v/v) 混合物。总流量为 2400cc/hr。压力为大气压; 反应器温度为 135℃。产品用在线气相色谱法 (Chromapak™ Porapak™ S, 25m) 和在线质谱法分析。

该催化剂在 145℃、20 小时的操作时间里表现出 92%摩尔环氧丙烷选择性和 2%摩尔的丙烯转化率。在 92%摩尔环氧丙烷选择性下最大转化率为 3.3%摩尔, 仅可检测出的副产物是二氧化碳和水。该催化剂在 20 小时内的效率大于 0.58 mmol/g cat-hr, 最大值为 1.0mmol/g cat-hr。20 小时内输出的环氧丙烷浓度大于 0.6%摩尔, 最大值为 1%。

实施例 9

在手套箱中, 将乙醇钛 (1.14g, Ti(O-Et)₄ (~20%Ti 在乙醇中),

来自 Aldrich) 溶解于己烷 (20.8g) 中。将所得溶液加入硅石 (11.1g, 40/60 筛目的 Cabot Cab-O-Sil-EH5 煅制硅石)。该硅石已预先润湿, 在 110℃ 干燥, 在 500℃ 焙烧。摇动该混合物, 使之静置 10 分钟。在室温真空下在旋转蒸发器上除去溶剂和挥发分 1 小时。残余物在真空下加热至 100℃, 在 100℃ 旋转约 1 小时, 然后冷却至室温, 得到本发明的载体。

将氯金酸 (0.1040g) 溶于水 (400cc) 中, 加热至 70℃, 制备金溶液。用碳酸钠将金溶液的 pH 调至 7.5。迅速加入载体 (5.017g) 并在 70℃ 剧烈搅拌。再用碳酸钠将 pH 调至 7.5。将混合物在 70℃ 搅拌 1 小时, 同时使 pH 保持在 7.5, 然后冷却至室温。滤出固体。将固体加入 pH 7.5 (由 Na_2CO_3) 的水 (200cc) 中, 搅拌 5 分钟。滤出固体, 通过使空气通过多孔玻璃滤料上的固体在室温下干燥 1 小时。在空气中在 1 小时内从室温至 100℃ 焙烧; 在 100℃ 保持 1 小时; 然后在 8 小时内加热至 400℃ 并在 400℃ 保持 4 小时, 得到本发明的催化剂。

NAA 分析其组成如下 (% 重量): 0.106% Au、0.48% Na、1.96% Ti、43.2% Si; 未检测出镁。拉曼光谱 (532nm 激发) 或 HR-TEM 显示无结晶二氧化钛。金的平均颗粒尺寸为 15Å。UV-VIS DRS (新催化剂) 在 309.9nm 出现峰。Ti K-边 XANES 在 +4.70eV 出现一单峰。

在丙烯的氧化中试验该催化剂 (2.01g, 7.5cc), 结果示于表 3 中。用过的催化剂如下第一次再生。用氧 (10mol%) / 氮混合气冲洗催化剂直到在质谱仪上检测不到丙烯。然后在 150cc/分钟流量的氧/氮混合气中将催化剂在 45 分钟内从 140℃ 加热至 350℃, 然后在 350℃ 保持 2 小时。在该气体混合物中将催化剂冷却至 120℃。在氧化法中试验该再生后的催化剂, 结果示于表 3 中。如下第二次再生催化剂。用氧 (10mol%) / 氮混合气冲洗催化剂直到在质谱仪上检测不到丙烯。然后在 150cc/分钟流量的氧/氮混合气中将催化剂在 1 小时内从 120℃ 加热至 350℃, 然后在约 15 分钟内加热至 370℃, 并在 370℃ 保持 1 小时。在该氧/氮混合气中将催化剂冷却至 350℃, 并在 350℃ 保持 4 小时。在该氧/氮混合气中将催化剂冷却至 120℃, 再在氧化法中试验,

40

结果示于表 11 中。

表 11 % PO Sel / % PP Conv (H_2O/PO)^{a, b}

时间 (hr)	T (°C)	% PO Sel	% PP Conv	H_2O/PO
0.1	100	96.0	0.156	7.02
0.9	100	96.4	0.213	3.79
1.7	120	94.4	0.293	3.67
2.5	120	94.1	0.245	4.54
3.3	120	94.3	0.233	4.30
14.5	120	94.2	0.138	6.37
16.9	140	91.5	0.254	6.96
第一次再生后：				
0.1	120	92.1	0.257	7.66
0.9	120	94.1	0.259	4.44
1.7	120	93.8	0.194	5.08
15.3	120	94.4	0.145	6.28
第二次再生后：				
0.1	120	89.8	0.185	10.0
0.9	120	93.5	0.254	5.58
1.7	120	94.0	0.215	5.60
2.5	120	94.0	0.215	5.44
4.1	120	94.5	0.184	5.25
13.7	120	93.3	0.112	7.39
15.3	140	88.8	0.206	8.08

a. %PP Conv = %摩尔丙烯转化率

%PO Sel = %摩尔对环氧丙烷的选择性

H_2O/PO = 水与环氧丙烷之摩尔比

b. 进料：30%PP，10%氧气，11%氮气，平衡量的氦气，

总流量 150 cc/分钟，大气压

可见，含有负载于用乙醇钛制备的载体上的金和钠的实施例 8 的催化剂是对丙烯直接氧化成环氧丙烷有活性的催化剂。

实施例 10

将氯金酸 (0.1055g) 溶于水 (400cc) 中，加热至 70℃，制备金溶液。用碳酸钠将 pH 调至 7.5。迅速加入实施例 9 的载体 (5.035g) 并在 70℃ 剧烈搅拌。再用碳酸钠将 pH 调至 7.5。将硝酸镁 (0.50g) 加入该溶液中并用碳酸钠调节 pH。将混合物在 70℃ 搅拌 1 小时，同时使 pH 保持在 7.5，然后冷却至室温。滤出固体。将固体加入为 pH 7.5 (由 Na_2CO_3) 的水 (200cc) 中，搅拌 5 分钟。滤出固体，使空气通过多孔玻璃滤料上的固体在室温下干燥 1 小时。在空气中 1 小时内从室温至 100℃ 焙烧；在 100℃ 保持 1 小时；然后在 8 小时内加热至 400℃ 并在 400℃ 保持 4 小时，得到本发明的催化剂。

NAA 分析其组成如下 (% 重量)：0.207% Au、0.53% Mg、0.17% Na、1.94% Ti、42.0% Si。拉曼光谱 (532nm 激发) 显示无结晶二氧化钛。UV-VIS DRS (新催化剂) 在 306.4nm 出现峰。Ti K-边 XANES 在 +4.67eV 出现一单峰。

在丙烯的氧化中试验该催化剂 (2.01g, 7.5cc)，结果示于表 12 中。催化剂如实施例 9 中所述再生两次，再在氧化方法中试验，结果示于表 12 中。

42

表 12 % PO Sel / % PP Conv/ (H₂O/PO) ^{a, b}

时间 (hr)	T (°C)	% PO Sel	% PP Conv	H ₂ O/PO
0.3	100	97.5	0.363	5.15
1.1	100	97.8	0.306	4.76
1.9	120	91.7	0.409	6.18
2.7	120	94.1	0.345	6.71
3.5	120	91.9	0.334	6.89
14.7	120	94.2	0.172	9.65
17.1	140	84.3	0.279	12.17
第一次再生后：				
0.3	120	91.5	0.461	6.91
1.1	120	93.9	0.354	6.88
1.9	120	92.9	0.301	7.62
15.5	120	92.9	0.153	10.18
第二次再生后：				
0.3	120	91.9	0.549	6.74
1.1	120	91.3	0.390	7.42
1.9	120	93.2	0.315	8.00
2.7	120	92.8	0.252	8.72
4.3	120	93.4	0.244	8.46
13.9	120	93.9	0.167	11.39
15.5	140	82.8	0.276	13.80

a. %PP Conv = %摩尔丙烯转化率

%PO Sel = %摩尔对环氧丙烷的选择性

H₂O/PO = 水与环氧丙烷之摩尔比

b. 进料：30%PP，10%氧气，11%氢气，平衡量的氮气，

总流量 150 cc/分钟，大气压

可见，含有负载于用乙醇钛制备的载体上的金、钠和镁的实施例 10

66

的催化剂实现了对环氧丙烷的高选择性、良好的丙烯转化率高氢效率。

实施例 11

如实施例 9 制备载体，但用溶解于异丙醇 (24.0g) 中的异丙醇钛 (1.34g) 代替溶解于己烷中的乙醇钛。如实施例 9 将金沉积于载体上，但使用氯金酸 (0.1050g) 和载体 (5.045g)。

NAA 分析其组成如下 (% 重量) : 0.098% Au、0.43% Na、1.89% Ti、42.0% Si；未检测出镁。拉曼光谱 (532nm 激发) 和 HR-TEM 显示无结晶二氧化钛。金的平均颗粒尺寸为 15Å。UV-VIS DRS (新催化剂) 在 301.5nm 出现峰。Ti K-边 XANES 在 +4.42eV 出现一峰。

在丙烯氧化中试验该催化剂 (2.0g, 7.5cc)，结果示于表 13 中。用过的催化剂如实施例 9 中所述再生两次，再在氧化方法中试验，结果示于表 13 中。

44

表 13 % PO Sel / % PP Conv/(H₂O/PO)^{a, b}

时间 (hr)	T (°C)	% PO Sel	% PP Conv	H ₂ O/PO
0.5	100	97.3	0.292	3.68
1.3	100	96.5	0.226	3.55
2.1	120	95.3	0.327	3.98
2.9	120	95.5	0.298	3.84
3.7	120	95.2	0.281	3.95
14.9	120	94.9	0.182	4.82
17.3	140	92.6	0.309	5.49
第一次再生后：				
0.5	120	92.2	0.366	3.85
1.3	120	94.9	0.279	4.07
2.1	120	94.8	0.245	4.27
15.7	120	94.4	0.146	6.59
第二次再生后：				
0.5	120	90.7	0.359	4.29
1.3	120	94.2	0.267	4.69
2.1	120	94.7	0.236	5.05
2.9	120	94.9	0.213	4.86
4.5	120	94.1	0.196	5.69
14.1	120	93.9	0.143	7.36
15.7	140	91.7	0.257	6.13

a. %PP Conv = %摩尔丙烯转化率

%PO Sel = %摩尔对环氧丙烷的选择性

H₂O/PO = 水与环氧丙烷之摩尔比

b. 进料：30%PP，10%氧气，11%氢气，平衡量的氮气，

总流量 150 cc/分钟，大气压

可见，含有负载于用异丙醇钛制备的载体上的金和钠的实施例 11

的催化剂实现了对环氧丙烷的极好选择性、良好的丙烯转化率和极好的氢效率。

实施例 12

以实施例 10 中所述的方式将金沉积在实施例 11 的载体 (5.045g) 上。用氯金酸 (0.1044g) 制备金溶液，并将硝酸镁 (0.49g) 加入该混合物中。

NAA 分析其组成如下 (% 重量) : 0.210% Au、0.48%Mg、0.14% Na、1.85% Ti、41.2% Si。拉曼光谱 (532nm 激发) 显示无结晶二氧化钛。DRS (新催化剂) 在 298.1nm 出现峰。Ti K-边 XANES 在 +4.66eV 出现一峰。

在丙烯氧化中试验该催化剂 (2.00g, 7.5cc)，结果示于表 14 中。用过的催化剂如实施例 9 中所述再生两次，再在氧化方法中试验，结果示于表 14 中。

表 14 % PO Sel / % PP Conv / (H₂O/PO) ^{a, b}

时间 (hr)	T (°C)	% PO Sel	% PP Conv	H ₂ O/PO
0.7	100	96.5	0.452	4.12
1.5	100	96.1	0.374	4.55
2.3	120	91.4	0.482	6.48
3.1	120	90.6	0.366	6.53
3.9	120	92.6	0.324	6.65
15.1	120	92.8	0.209	8.29
17.5	140	85.2	0.326	12.14
第一次再生后：				
0.7	120	90.3	0.510	6.44
1.5	120	89.9	0.398	7.00
2.3	120	92.2	0.344	7.78
15.9	120	92.5	0.192	9.80
第二次再生后：				
0.7	120	90.3	0.504	7.10
1.5	120	92.0	0.400	7.24
2.3	120	89.1	0.368	7.59
3.1	120	88.8	0.323	7.81
4.7	120	92.7	0.271	8.57
14.3	120	91.9	0.198	9.73
15.9	140	77.8	0.336	12.68

a. %PP Conv = %摩尔丙烯转化率

%PO Sel = %摩尔对环氧丙烷的选择性

H₂O/PO = 水与环氧丙烷之摩尔比

b. 进料：30%PP，10%氧气，11%氢气，平衡量的氮气，

总流量 150 cc/分钟，大气压

可见，含有负载于用异丙醇钛制备的载体上的金、钠和镁的实施例

12 的催化剂实现了对环氧丙烷的极好选择性、良好的丙烯转化率和良好的氢效率。

实施例 13 (A-E)

用二氧化钛 (锐钛矿型) 载体和表 15 中所列的试剂量如下制备五种催化剂。将氯金酸溶于水 (100g) 中。加入二氧化钛 (Degussa P25) 并搅拌。加入促进剂并搅拌。加入碳酸钠直到 pH 在 7.0 和 7.6 之间。将混合物搅拌过夜。滤出固体, 用水洗三遍, 在 120℃ 干燥过夜。将试样在 120℃ 至 400℃ 空气中焙烧 4 小时, 并在 400℃ 保持 5 小时。

表 15. 实施例 13 的试剂

Ex	Au 化合物 (g)	TiO ₂ (g)	促进剂 (Pr)	促进剂的量 (g)	Na ₂ CO ₃ (g)
A	0.2185	10.01	Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	1.9707	0.25
B	0.2165	10.04	Ba(NO ₃) ₂	2.0680	0.25
C	0.2190	10.01	La(NO ₃) ₃ · H ₂ O	2.0297	0.40
D	0.2180	10.03	Er(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	2.0020	0.40
E	0.2183	10.01	Lu(NO ₃) ₃ · xH ₂ O	2.0102	0.40

在用氧使丙烯氧化成环氧丙烷中试验这些催化剂, 结果示于表 16 中。

68

表 16. 用氧将丙烯 (PP) 氧化成环氧丙烷 (PO)^a

时间(hr)	Ex. 13	Pr	T(°C)	% PO Sel	% PP Conv	H ₂ O/PO
0.07	A	Ca	50	87.8	0.203	13.42
0.30	B	Ba	50	95.9	.0419	6.45
0.52	C	La	50	94.6	0.370	8.07
0.75	D	Er	50	96.6	0.134	20.11
0.75	E	Lu	50	99.3	0.113	23.68
1.48	A	Ca	50	86.8	0.278	10.75
再生 1						
0.08	D	Er	110	51.1	0.231	20.55
0.32	E	Lu	110	56.9	0.350	13.76
0.55	A	Ca	110	63.8	0.370	11.49
0.78	B	Ba	110	50.1	0.156	37.78
1.02	C	La	110	47.6	0.134	52.57
再生 2						
0.10	A	Ca	80	89.4	1.960	1.28
0.47	A	Ca	80	91.9	0.756	3.91
0.73	A	Ca	80	91.2	0.543	5.54
1.05	A	Ca	80	89.6	0.430	7.32
1.27	A	Ca	80	87.9	0.330	9.81
1.80	A	Ca	80	84.3	0.219	16.14
2.03	B	Ba	80	80.8	0.123	29.93
2.27	C	La	80	82.1	0.110	38.60
2.50	D	Er	80	75.4	0.160	12.48
2.73	E	Lu	80	76.4	0.131	13.46
再生 3						
0.10	A	Ca	80	89.6	1.923	1.37
0.37	A	Ca	80	92.8	0.800	3.53
1.10	B	Ba	80	85.6	0.233	14.15
1.33	C	La	80	85.3	0.209	18.43
1.58	D	Er	80	79.3	0.234	9.55
1.82	E	Lu	80	78.9	0.182	11.22
2.05	A	Ca	80	80.8	0.171	19.65
再生 4						
0.10	A	Ca	80	91.0	1.436	1.81
0.35	B	Ba	80	87.2	0.595	5.10
0.58	C	La	80	87.2	0.510	6.74
0.82	D	Er	80	89.4	0.320	9.39
1.05	E	Lu	80	83.7	0.238	13.45
再生 5						
0.10	A	Ca	80	90.9	1.466	1.75
0.33	B	Ba	80	89.4	0.702	4.26
0.57	C	La	80	88.2	0.579	6.06
0.80	D	Er	80	88.4	0.311	9.72
1.03	E	Lu	80	84.7	0.251	12.94

a. 进料：40%PP，10%O₂，10%H₂，平衡量的 He；流量 150 cc/分钟；5cc 催化剂；大气压。

如下面所述将催化剂再生四次，每次再生后在氧化方法中试验，结果示于表 16 中。

再生 1: 将催化剂在氧 (20%) / 氮混合气中加热至 300℃。在 300℃ 下开始使氢 (20%) / 氮混合气通过催化剂 30 分钟以产生水。将催化剂冷却至 110℃, 再在氧化方法中试验。

再生 2: 将催化剂在氧 (10%) / 氮混合气中以 10℃/hr 的速度加热至 300℃, 在 300℃ 下保存经过周末, 然后冷却至 80℃。在 80℃ 开始进料。

再生 3: 将催化剂在氧 (10%) / 氮混合气中以 50℃/hr 的速度加热至 300℃, 在 300℃ 下保存过夜, 然后冷却至 80℃。在 80℃ 开始进料。

再生 4: 将催化剂在氧 (10%) / 氮混合气中加热至 350℃, 再冷却至 80℃。在 80℃ 下用含有氧 (10%) 和水 (2%) 的氮混合气冲洗。然后停止加水, 在 80℃ 开始进料。

再生 5: 将催化剂在含有氧 (10%) 和水 (2%) 的氮气中加热至 350℃, 再冷却至 80℃。然后停止加水, 在 80℃ 开始进料。

在表 16 中可见, 由负载于含二氧化钛载体上的金和第 2 族或稀土金属促进剂制备的催化剂对于丙烯直接氧化成环氧丙烷有活性和选择性。该催化剂可再生多次。

实施例 14

如下制备三个催化剂试样 (A-C)。将氯金酸 (1.501g) 溶于水 (1 L) 中制备金溶液。在搅拌下将二氧化钛 (10g, Degussa P25) 加入金溶液 (150ml) 中。将表 17 中所示的促进剂金属溶解于水 (50ml) 中, 在搅拌下加入所述金/二氧化钛混合物中。用碳酸钠滴定该混合物至 pH 7.5, 搅拌 2 小时。滤出固体, 用水 (100ml) 洗三遍。试样 A 在 110℃ 烘箱中干燥。试样 B 和 C 在 60℃ 空气中干燥。将这些试样在小管式炉中在表 17 中所列的气氛中焙烧。焙烧过程是在 8 小时内从室温至 400℃ 并在 400℃ 保持 5 小时。

表 17. 实施例 14 的试剂

Ex.	促进剂 (Pr)	促进剂的量 (g)	处理 ^{a, b}
CE2	未加 (NH ₄)	0.0	O ₂
A	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	2.0	O ₂
B	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	2.0	H ₂
C	Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	2.0	H ₂

a. O₂ 在氧 (20mol%) / 氮混合气中焙烧。

b. H₂ 在氢 (5mol%) / 氮混合气中焙烧。

在用氧将丙烯氧化成环氧丙烷中试验这些催化剂，结果示于表 18 中。

表 18. % PO Sel / % PP Conv / (H₂O/PO)^{a, b}

Ex.	% PO Sel.	% PP Conv.	H ₂ O/PO
CE2	93.7	0.782	9.05
A	97.0	3.750	0.63
B	99.7	2.380	0.68
C	99.9	2.050	—

a. %PO Sel = %摩尔对环氧丙烷的选择性

%PP Conv = %摩尔丙烯转化率

H₂O/PO = 水与环氧丙烷之摩尔比

b. 进料：30%PP，10%氧气，10%氢气，平衡量的氮气；10cc 催化剂；60℃；大气压；当质谱仪显示最高 PO 产出时取 GC 试样。

由表 18 可见，含有负载于二氧化钛载体上的金和第 2 族促进剂金属并通过在氧或氢气下焙烧制备的催化剂对于丙烯直接氧化成环氧丙烷有活性和选择性。

对比试验 2

如实施例 14 制备催化剂，但未加入促进剂金属并用碳酸铵调节 pH。如表 17 所示在氧气下焙烧催化剂。在用氧将丙烯氧化成环氧丙烷中试

验该催化剂，结果示于表 18 中。实施例 14 与对比试验 2 对比时，可见含有促进剂金属的负载于二氧化钛上的金催化剂的活性和选择性明显高于无促进剂金属的类似催化剂。

实施例 15

用过的实施例 14B 的催化剂试样 (10cc) 在 230℃ 再生，然后在 80℃ 和 98psia 下再在丙烯氧化方法中试验，结果示于表 19 中。将该催化剂在氧 (10%)、水 (1%) 和平衡量氮的混合气中加热至 230℃，然后冷却至 110℃，进行第二次再生。停止加氧和水，用氮气冲洗催化剂直到除去水。将催化剂在氮气中冷却至 80℃。使丙烯 (28%)、氧气 (7%) 和平衡量的氮气流开始通过该催化剂直到流量稳定。然后将进料换成丙烯 (28%)、氧气 (7%)、氢气 (7%) 和平衡量的氮气，再在氧化方法中试验该催化剂，结果示于表 19 中。

表 19. % PO Sel / % PP Conv/ (H₂O/PO)

时间 (hr)	T (°C)	P (psia)	% PO Sel.	% PP Conv.	H ₂ O/PO
第一次再生后： ^a					
0.15	80	98	95.9	1.452	2.58
0.30	80	98	95.7	1.036	3.48
0.58	80	98	93.5	0.601	5.97
第二次再生后： ^b					
0.15	80	204	93.1	1.506	1.06
0.30	80	204	95.5	0.671	2.34
0.45	80	204	94.1	0.448	3.58
1.05	80	204	88.2	0.216	7.01

- a. 进料：26.5%丙烯 (PP)，7%氧气，7%氢气，平衡量的氮气；
总流量 708cc/分钟；676kPa
- b. 进料：28%丙烯 (PP)，7%氧气，7%氢气，平衡量的氮气；
总流量 1170cc/分钟；1407kPa。

由表 19 可见，再生后的包含负载于二氧化钛载体上的金和镁的催化剂实现了良好的活性和对环氧丙烷的高选择性。

实施例 16

在手套箱中用异丙醇钛 (4.62g) 的异丙醇 (44g) 溶液浸渍硅石 (PQ CS1040-E, 1/16" 挤出物) 试样 (49.67g)，所述硅石已在氮气中焙烧至 300℃。浸渍过的物料在手套箱内的烧瓶中在室温下保持 1 小时。然后使烧瓶与旋转蒸发器相连；在室温真空下除去溶剂和挥发分。残余物在真空中加热至 50℃ 并保持 1 小时；然后至 80℃ 并保持 1 小时；最后至 100℃ 并在真空中保持 2 小时。将该物料-即包括分散于硅石上的钛的载体冷却至室温。

将氯金酸 (0.40g) 的水 (1000ml) 溶液加热至 60℃；用碳酸钠将 pH 调至 8.0，将溶液冷却至室温。将所述含钛载体 (25g) 加入到该金溶液中，在大气压下在旋转蒸发器上混合过夜。所得催化剂用 pH 8 的水 (300ml) 洗，在 110℃ 干燥。将催化剂在空气中焙烧 3 小时至 550℃ 并在 550℃ 保持 1 小时，然后冷却至室温。

用降流反应器在用氧将丙烯氧化中试验该催化剂 (25cc, 10.45g)。在加压下试验该催化剂，并再生 20 次，仍有活性。使用后，通过 NAA 检查三个催化剂试样；从催化剂床的不同点 [床顶指反应器的入口] 取样，如表 20 所示。

表 20. 催化剂组成 (%重量)

试样 ID	%Si	%Ti	%Au	%Na
顶	43.4 $\pm$ 1	1.57 $\pm$ 0.03	0.39 $\pm$ 0.01	0.22 $\pm$ 0.01
中	43.3 $\pm$ 1	1.51 $\pm$ 0.03	0.38 $\pm$ 0.01	0.22 $\pm$ 0.01
底	44.5 $\pm$ 1	1.52 $\pm$ 0.03	0.38 $\pm$ 0.01	0.21 $\pm$ 0.01

由表 20 可见，该催化剂在 20 次循环后仍保持稳定的组成，不管在催化剂床中的位置如何。

在前 10 个循环期间，催化剂在不同温度、流量和压力下使用，并在 350℃ 至 400℃ 再生。然后对于另 10 个循环，用以下再生和试验方案在 120℃ 试验该催化剂。用 O₂ (7%) / 氮混合气冲洗催化剂直到在质

谱仪上检测不到丙烯。在 200psi (1379kPa) 的压力下流量为 2000cc/分钟。用泵向进料中加水 (0.44%)。在氧 (7%) / 水 (0.44%) / 氦混合气中在约 28 分钟内将催化剂加热至 400℃ (近似速率为 600℃/小时)；在 400℃ 保持 30 分钟；然后以约 30 分钟内尽可能快地冷却至 120℃。停止加水。进料换成丙烯 (30%)、氧气 (7%) 和氦气 (余量) 进行 8 分钟。在 200psi (1379kPa) 的压力下总流量为 2000cc/分钟。再将进料换成丙烯 (30%)、氧气 (7%)、氢气 (7%) 和氦气 (余量)。在 PO 产出的峰处 (H₂ 开始后 ~5 分钟) 和 60 分钟后取 GC 试样，对于某些再生的催化剂过夜后取 GC 试样。经过所有的试验循环，该催化剂仍保持活性和选择性，如表 21 中循环 11 至 20 所示。

表 21. 多次再生和试验循环^a

再生 循环#	%PP Conv (5 分钟)	%PO Sel (5 分钟)	H ₂ O/PO (5 分钟)	%PP Conv (60 分 钟)	%PO Sel (60 分 钟)	H ₂ O/PO (60 分钟)	%PP Conv (~600 分 钟)	%PO Sel (~600 分钟)	H ₂ O/PO (~600 分钟)
11	2.00	94.4	2.28	0.70	94.8				
12	1.99	95.3	2.18	0.73	95.0				
13	1.96	95.8	2.23	0.86	95.9		0.32	97.6	10.40
14	2.29	93.7	1.72	0.87	95.0	5.62			
15	2.51	94.4	1.83	0.82	95.6	5.28			
16	2.48	94.7	1.95	0.89	95.8	6.99	0.28	99.9	12.34
17	2.52	94.4	1.95	0.86	95.5	6.66			
18	2.33	94.5	2.01	0.88	95.5	7.18			
19	2.55	94.5	1.97	0.87	95.6				
20	2.36	94.5	1.97	0.85	95.5	7.58			

a. 温度 = 120℃，流量 = 2000 cc/分钟，25cc 催化剂，压力 = 200psi (1379kPa)，进料 = 30% 丙烯、7% 氧气、7% 氢气、平衡量的氦气。