



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119212951 A

(43) 申请公布日 2024.12.27

(21) 申请号 202380035766.0

(22) 申请日 2023.03.15

(30) 优先权数据

2022-071921 2022.04.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/010034 2023.03.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/210199 JA 2023.11.02

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 的场元志

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 车文

(51) Int.Cl.

C01B 33/20 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

C07D 301/19 (2006.01)

B01J 29/89 (2006.01)

C01B 37/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

按照条约第19条修改的权利要求书1页

(54) 发明名称

含钛的硅氧化物的制造方法、环氧化物的制造方法和含钛的硅氧化物

(57) 摘要

一种环氧化物的制造方法,其中,所述环氧化物的制造方法使用具有规定浓度的盐的含钛的硅氧化物催化剂。

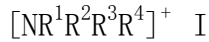
1. 一种含钛的硅氧化物,其中,所述含钛的硅氧化物满足条件1~条件5的全部:

条件1:平均孔径为10 Å以上;

条件2:总孔体积的80%以上具有5 Å~200 Å的孔径;

条件3:总孔体积为0.2cm³/g以上;

条件4:该含钛的硅氧化物是使用由式I表示的季铵离子作为模板剂,然后通过溶剂提取操作将该模板剂除去而得到的,



(在式I中,R¹表示C_{2~36}的烃基,R²~R⁴各自独立地表示C_{1~6}的烃基);

条件5:盐S的质量相对于该含钛的硅氧化物中的钛原子的质量之比为0.004~10,盐S为选自由铵盐、碱金属盐和碱土金属盐构成的组中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的含钛的硅氧化物,其中,所述铵盐为氯化铵。

3. 权利要求1或2所述的含钛的硅氧化物的应用,其中,所述含钛的硅氧化物用于由烯烃制造环氧化物。

4. 一种制造含钛的硅氧化物的方法,其中,所述制造含钛的硅氧化物的方法包含下述工序:

将硅源、模板剂和溶剂混合而得到包含硅氧化物和模板剂的固体的工序(原料混合工序);

从原料混合工序中得到的固体中除去模板剂而得到包含硅氧化物的固体的工序(模板剂除去工序);

通过使在模板剂除去工序中得到的固体与甲硅烷基化剂接触,从而得到包含甲硅烷基化的硅氧化物的个体的工序(甲硅烷基化工序);

将钛引入体系内的工序(钛引入工序);

将盐S或其前体引入到体系内或从体系内除去,从而调节盐S或其前体相对于体系内的钛原子的质量的摩尔浓度的工序,其中,盐S为选自由铵盐、碱金属盐和碱土金属盐构成的组中的至少一种(盐浓度调节工序)。

5. 一种制造环氧化物的方法,其中,所述制造环氧化物的方法包含:在权利要求1或2所述的含钛的硅氧化物的存在下,使烯烃与氢过氧化物反应的工序。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中,所述烯烃为丙烯。

7. 根据权利要求5或6所述的方法,其中,所述氢过氧化物为氢过氧化枯烯。

含钛的硅氧化物的制造方法、环氧化物的制造方法和含钛的硅氧化物

技术领域

[0001] 本发明涉及含钛的硅氧化物的制造方法、在该含钛的硅氧化物的存在下由烯烃制造环氧化物的方法以及该含钛的硅氧化物。

背景技术

[0002] 在催化剂的存在下,由氢过氧化物和烯烃制造环氧化物的方法是众所周知的。作为在该方法中使用的催化剂,例如在专利文献1中记载了含钛的硅氧化物。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:CN102807537B

发明内容

[0006] 发明所要解决的问题

[0007] 期望在由烯烃和氢过氧化物生成环氧化物的反应中能够以高收率制造环氧化物的方法。

[0008] 用于解决问题的手段

[0009] 本发明涉及以下内容,但不限于此。

[0010] [1]一种含钛的硅氧化物,其中,所述含钛的硅氧化物满足条件1~条件5的全部:条件1:平均孔径为10 Å以上;条件2:总孔体积的80%以上具有5 Å~200 Å的孔径;条件3:总孔体积为0.2cm³/g以上;条件4:该含钛的硅氧化物是使用由式I表示的季铵离子作为模板剂,然后通过溶剂提取操作将该模板剂除去而得到的, $[NR^1R^2R^3R^4]^+ I^-$ (在式中,R¹表示C_{2~36}的烷基,R²~R⁴各自独立地表示C_{1~6}的烷基);条件5:盐S的物质量相对于该含钛的硅氧化物中的钛原子的物质量之比为0.004~10,盐S为选自由铵盐、碱金属盐和碱土金属盐构成的组中的至少一种。

[0011] [2]根据[1]所述的含钛的硅氧化物,其中,所述铵盐为氯化铵。

[0012] [3][1]或[2]所述的含钛的硅氧化物的应用,其中,所述含钛的硅氧化物用于由烯烃制造环氧化物。

[0013] [4]一种制造含钛的硅氧化物的方法,其中,所述制造含钛的硅氧化物的方法包含下述工序:将硅源、模板剂和溶剂混合而得到包含硅氧化物和模板剂的固体的工序(原料混合工序);从在原料混合工序中得到的固体中除去模板剂而得到包含硅氧化物的固体的工序(模板剂除去工序);通过使在模板剂除去工序中得到的固体与甲硅烷基化剂接触,从而得到包含甲硅烷基化的硅氧化物的个体的工序(甲硅烷基化工序);将钛引入体系内的工序(钛引入工序);将盐S或其前体引入到体系内或从体系内除去,从而调节盐S或其前体相对于体系内的钛原子的物质量的摩尔浓度的工序,其中,盐S为选自由铵盐、碱金属盐和碱土金属盐构成的组中的至少一种(盐浓度调节工序)。

[0014] [5]一种制造环氧化物的方法,其中,所述制造环氧化物的方法包含:在[1]或[2]所述的含钛的硅氧化物的存在下,使烯烃与氢过氧化物反应的工序。

[0015] [6]根据[5]所述的方法,其中,所述烯烃为丙烯。

[0016] [7]根据[5]或[6]所述的方法,其中,所述氢过氧化物为氢过氧化枯烯。

[0017] 发明效果

[0018] 根据本发明的一个方式,提供一种在由烯烃和氢过氧化物生成环氧化物的反应中以高收率制造环氧化物的方法等。

具体实施方式

[0019] 定义

[0020] 在本说明书中,术语“溶液”不仅包含均匀液体,也包含胶体状、悬浮状的混合物,还包含气液混合物。

[0021] 在本说明书中,术语“ α -烯烃”是指在 α 位具有碳-碳不饱和双键的烃。

[0022] 在本说明书中,术语“ $C_{X\sim Y}$ 的烃基”是指碳原子数 $X\sim Y$ 的烃基。

[0023] 在本说明书中,所公开的所有的数如果是与“约”或“大致”这样的词相关联地使用,则为近似值。它们可以在1%、2%、5%或有时在10%~20%的范围内变动。在公开了伴有下限 R^L 和上限 R^U 的数值范围的情况下总是具体地公开了包含在该范围内的任意数。特别是,具体地公开了范围内的下述数。 $R=R^L+k*(R^U-R^L)$ (其中, k 是以1%递增的1%至100%的范围内的变量,即, k 为1%、2%、3%、4%、5%、 \dots 、50%、51%、52%、 \dots 、95%、96%、97%、98%、99%或100%)。此外,还具体公开了由上述记载的两个 R 的数所定义的任意的数值范围。

[0024] 表示数值范围的“下限~上限”的记载表示“下限以上且上限以下”,“上限~下限”的记载表示“上限以下且下限以上”。即,这些记载表示包含下限和上限的数值范围,但在一个方式中,可以排除上限和下限中的一者或两者,即,“下限~上限”可以表示“大于下限且小于等于上限”、“大于等于下限且小于上限”或“大于下限且小于上限”。同样地,“xx以上”也可以表示“大于xx”,“xx以下”也可以表示“小于xx”。

[0025] 含钛的硅氧化物

[0026] 在本说明书中,含钛的硅氧化物是指将多孔硅酸盐(SiO_2)的Si的一部分替换为Ti而得到的化合物。该化合物具有由-Si-O-Ti表示的键。

[0027] 本发明的含钛的硅氧化物满足条件1~条件5的全部。

[0028] 条件1是平均孔径为10 Å以上。

[0029] 条件2是总孔体积的80%以上具有5 Å~200 Å的孔径。

[0030] 条件3是总孔体积为0.2cm³/g以上。在此,总孔体积是指每1g含钛的硅氧化物的孔体积。

[0031] 关于条件1~条件3的测定,能够使用氮气、氩气等气体的物理吸附法,通过通常的方法进行测定。例如,按照实施例记载的方法进行测定。

[0032] 从扩散性的观点考虑,平均孔径优选为20 Å以上。从有效面积的观点考虑,优选总孔体积的90%以上具有5 Å~200 Å的孔径。另外,优选总孔体积为0.5cm³/g以上。

[0033] 条件4是该含钛的硅氧化物是使用由式I表示的季铵离子作为模板剂(模板),然后

通过溶剂提取操作将该模板剂除去而得到的。

[0034] $[\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]^+$ I

[0035] (在式中, R^1 表示 $\text{C}_{2\sim 36}$ 的烃基, $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ 各自独立地表示 $\text{C}_{1\sim 6}$ 的烃基)。

[0036] 关于条件4, 与该含钛的硅氧化物的制造方法的记载(特别是原料混合工序、模板剂除去工序)等一起详细地进行说明。

[0037] 条件5是盐S的物质质量相对于该含钛的硅氧化物中的钛原子的物质质量之比为0.004~10, 盐S为选自铵盐、碱金属盐和碱土金属盐构成的组中的至少一种。在此, 铵盐中不仅包含狭义的铵离子(NH_4^+)与阴离子的盐, 还包含取代铵离子($[\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]^+$)与阴离子的盐。优选盐S为取代或未取代的铵盐, 更优选为取代或未取代的氯化铵, 进一步优选为未取代的氯化铵。关于上述的比, 其下限优选为0.01以上, 更优选为0.1以上。另外, 关于上述的比, 其上限为4以下, 更优选为1以下。

[0038] 关于条件5, 与该含钛的硅氧化物的制造方法的记载(特别是盐浓度调节工序)等一起详细地进行说明。

[0039] 制造方法

[0040] 本发明的一个方式的含钛的硅氧化物的制造方法包含: 原料混合工序、模板剂除去工序、甲硅烷基化工序、钛引入工序和盐浓度调节工序。

[0041] 原料混合工序

[0042] 原料混合工序为将硅源、模板剂和溶剂混合而得到包含硅氧化物和模板剂的固体的工序, 有时也称为工序A。

[0043] “硅源”是指硅氧化物和硅氧化物前体。硅氧化物前体是指通过使硅氧化物前体与水反应从而使硅氧化物前体的一部分或全部成为硅氧化物的化合物。

[0044] 作为上述硅氧化物的例子, 可以列举无定形二氧化硅。作为上述硅氧化物前体的例子, 可以列举: 烷氧基硅烷、烷基三烷氧基硅烷、二烷基二烷氧基硅烷和1,2-双(三烷氧基甲硅烷基)烷烃。作为烷氧基硅烷的例子, 可以列举: 原硅酸四甲酯、原硅酸四乙酯和原硅酸四丙酯。作为烷基三烷氧基硅烷的例子, 可以列举: 三甲氧基(甲基)硅烷。作为二烷基二烷氧基硅烷, 可以列举: 二甲氧基二甲基硅烷。作为硅源, 可以使用单一的硅源, 也可以组合使用多种硅源。

[0045] 在使用硅氧化物前体作为硅源的情况下, 优选在工序A中使用水作为溶剂的一部分或全部。将硅氧化物前体与水混合时, 该硅氧化物前体的一部分或全部变为硅氧化物。

[0046] 模板剂是指能够在含钛的硅氧化物中形成孔结构的物质。作为模板剂, 可以优选使用具有由式I表示的季铵离子的季铵化合物。

[0047] $[\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]^+$ I

[0048] (在式I中, R^1 表示 $\text{C}_{2\sim 36}$ 的烃基, $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ 各自独立地表示 $\text{C}_{1\sim 6}$ 的烃基。)

[0049] 在式I中, R^1 为 $\text{C}_{2\sim 36}$ 的烃基, 既可以为直链状, 也可以为支链状, 既可以为脂肪族, 也可以为芳香族。优选为 $\text{C}_{10\sim 22}$ 的烃基。 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ 各自独立地为 $\text{C}_{1\sim 6}$ 的烃基, 优选为脂肪族, 既可以为直链状, 也可以为支链状。更优选 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ 全部为甲基。

[0050] 作为由式I表示的季铵离子的例子, 可以列举: 四乙基铵、四丙基铵、四丁基铵、癸基三甲基铵、十二烷基三甲基铵、十六烷基三甲基铵、十八烷基三甲基铵、二十烷基三甲基铵、二十二烷基三甲基铵、苄基三甲基铵等阳离子。

[0051] 作为包含由式I所示的季铵离子的化合物的例子,可以列举:四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、癸基三甲基氢氧化铵、癸基三甲基氯化铵、癸基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基氢氧化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基氢氧化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基氢氧化铵、十八烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基溴化铵、二十烷基三甲基氢氧化铵、二十烷基三甲基氯化铵、二十烷基三甲基溴化铵、二十二烷基三甲基氢氧化铵、二十二烷基三甲基氯化铵和二十二烷基三甲基溴化铵等。

[0052] 在溶剂的存在下实施硅源与模板剂的混合。作为溶剂的例子,可以列举:水、醇等。作为醇的例子,可以列举:甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇。也可以混合使用两种以上的溶剂。

[0053] 通过经过工序A,能够得到包含硅氧化物和模板剂的固体。通常,在工序A中包含溶剂除去工序。可以通过过滤、倾析、干燥、离心分离、它们的组合等将所得到的包含硅氧化物和模板剂的固体取出。工序A的混合优选在0°C~300°C下实施30分钟~1000小时。在一个方式中,可以在20°C~100°C下实施混合,也可以在溶剂的沸点下实施混合,也可以在20°C~60°C下实施混合,也可以在20°C~40°C下实施混合。在一个方式中,可以用30分钟~24小时实施混合,也可以用2小时~24小时实施混合。另外,可以在混合中实施搅拌。

[0054] 模板剂去除工序

[0055] 模板剂去除工序为从工序A中得到的固体中除去模板剂而得到包含硅氧化物的固体的工序,有时也称为工序B。通过实施工序B,能够得到不含模板剂或实质上不含模板剂的固体。

[0056] 在工序B中得到的固体中的模板剂的含量优选为10质量%以下,更优选为1质量%以下。

[0057] 模板剂的除去可以通过在空气下在300°C~800°C下对包含模板剂的固体进行煅烧、或者通过进行溶剂提取来实现。优选通过提取除去模板剂。

[0058] Whitehurst等人报道了利用溶剂提取模板剂的技术(参见美国专利5143879号公报)。溶剂只要是能够溶解用作模板剂的化合物的溶剂即可,通常可以使用在常温下为液态的C_{1~12}的化合物、或两种以上的这些化合物的混合物。作为合适的溶剂的例子,可以列举:醇、酮、非环状醚和环状醚、以及酯。作为醇的例子,例如可以列举:甲醇、乙醇、乙二醇、丙二醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇和辛醇。作为酮的例子,可以列举:丙酮、二乙基酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮。作为醚的例子,可以列举:二异丁基醚和四氢呋喃。作为酯的例子,可以列举:乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯和丙酸丁酯。

[0059] 作为溶剂的例子,从模板剂的溶解能力(溶解能)的观点考虑,在模板剂为包含季铵离子的化合物的情况下,优选醇,其中更优选甲醇。溶剂相对于包含模板剂的固体的质量比通常为1~1000,优选为5~300。为了提高提取效果,可以在这些溶剂中添加酸或它们的盐。作为所使用的酸的例子,可以列举盐酸、硫酸、硝酸和氢溴酸等无机酸;或者甲酸、乙酸、丙酸等有机酸。作为它们的盐的例子,可以列举:碱金属盐、碱土金属盐和铵盐。所添加的酸或它们的盐在溶剂中的浓度优选为30质量%以下,更优选为15质量%以下。

[0060] 作为模板剂的除去方法的例子,可以列举:将溶剂和包含模板剂的固体充分混合,然后通过过滤、倾析、干燥、离心分离、它们的组合等方法将液相部分分离的方法。可以将该操作反复进行多次。另外,也可以通过将含有模板剂的固体填充到柱等容器中,并且使提取溶

剂流通的方法来提取模板剂。提取温度优选为0℃~200℃,更优选为20℃~100℃。在提取溶剂的沸点低的情况下,可以以加压的方式进行提取。

[0061] 对于通过提取处理而得到的溶液中的模板剂,可以根据需要对其实施离子交换等处理,由此能够进行回收并作为工序A的模板剂再利用。另外,同样地,提取溶剂也可以通过通常的蒸馏操作等进行纯化后再利用。

[0062] 甲硅烷基化工序

[0063] 甲硅烷基化工序为通过使工序B中得到的固体与甲硅烷基化剂接触而得到包含甲硅烷基化的硅氧化物的固体的工序,有时也称为工序C。通过实施工序C,在工序B中得到的固体中所含的硅氧化物被甲硅烷基化。

[0064] 甲硅烷基化可以利用使气态的甲硅烷基化剂与在工序B中得到的固体接触并反应的气相法进行,也可以通过在溶剂中使甲硅烷基化剂与固体接触并反应的液相法进行。在本发明的一个方式中,优选液相法。通常,在利用液相法进行甲硅烷基化的情况下,在工序C中优选使用烃作为溶剂。在利用液相法进行甲硅烷基化时,可以其后进行干燥。

[0065] 甲硅烷基化剂为对固体具有反应性的硅化合物,在硅上键合有可水解基团。作为键合在硅上的可水解基团的例子,可以列举:氢、卤素、烷氧基、乙酰氧基、氨基。在甲硅烷基化剂中,键合在硅上的可水解基团优选为1个。另外,选自由烷基、乙烯基等烯基;苯基等芳基;卤代烷基和甲硅烷氧基等构成的组中的至少一个以上的基团键合在硅上。

[0066] 作为甲硅烷基化剂的例子,可以列举:有机硅烷、有机甲硅烷基胺、有机甲硅烷基酰胺及其衍生物、以及有机硅氮烷。

[0067] 作为有机硅烷的例子,可以列举:氯三甲基硅烷、二氯二甲基硅烷、氯溴二甲基硅烷、硝基三甲基硅烷、氯三乙基硅烷、碘二甲基丁基硅烷、氯二甲基苯基硅烷、氯二甲基硅烷、二甲基正丙基氯硅烷、二甲基异丙基氯硅烷、叔丁基二甲基氯硅烷、三丙基氯硅烷、二甲基辛基氯硅烷、三丁基氯硅烷、三己基氯硅烷、二甲基乙基氯硅烷、二甲基十八烷基氯硅烷、正丁基二甲基氯硅烷、溴甲基二甲基氯硅烷、氯甲基二甲基氯硅烷、3-氯丙基二甲基氯硅烷、二甲氧基甲基氯硅烷、甲基苯基氯硅烷、甲基苯基乙烯基氯硅烷、苄基二甲基氯硅烷、二苯基氯硅烷、二苯基甲基氯硅烷、二苯基乙烯基氯硅烷、三苄基氯硅烷、甲氧基三甲基硅烷、二甲氧基二甲基硅烷、三甲氧基甲基硅烷、乙氧基三甲基硅烷、二乙氧基二甲基硅烷、三乙氧基甲基硅烷、三甲氧基乙基硅烷、二甲氧基二乙基硅烷、甲氧基三乙基硅烷、乙氧基三乙基硅烷、二乙氧基二乙基硅烷、三乙氧基乙基硅烷、甲氧基三苯基硅烷、二甲氧基二苯基硅烷、三甲氧基苯基硅烷、乙氧基三苯基硅烷、二乙氧基二苯基硅烷、三乙氧基苯基硅烷、二氯四甲基二硅氧烷、3-氰基丙基二甲基氯硅烷、1,3-二氯-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷和1,3-二甲氧基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷。

[0068] 作为有机甲硅烷基胺的例子,可以列举:N-(三甲基甲硅烷基)咪唑、N-(叔丁基二甲基甲硅烷基)咪唑、N-(二甲基乙基甲硅烷基)咪唑、N-(二甲基正丙基甲硅烷基)咪唑、N-(二甲基异丙基甲硅烷基)咪唑、N-(三甲基甲硅烷基)-N,N-二甲基胺、N-(三甲基甲硅烷基)-N,N-二乙基胺、N-(三甲基甲硅烷基)吡咯、N-(三甲基甲硅烷基)吡咯烷、N-(三甲基甲硅烷基)哌啶、1-氰基乙基(二乙基氨基)二甲基硅烷和五氟苯基二甲基甲硅烷基胺。

[0069] 作为有机甲硅烷基酰胺及其衍生物的例子,可以列举:N,0-双(三甲基甲硅烷基)乙酰胺、N,0-双(三甲基甲硅烷基)三氟乙酰胺、N-(三甲基甲硅烷基)乙酰胺、N-甲基-N-(三

甲基甲硅烷基)乙酰胺、N-甲基-N-(三甲基甲硅烷基)三氟乙酰胺、N-甲基-N-(三甲基甲硅烷基)七氟丁酰胺、N-(叔丁基二甲基甲硅烷基)-N-三氟乙酰胺和N,0-双(二乙基氢甲硅烷基)三氟乙酰胺。

[0070] 作为有机硅氮烷的例子,可以列举:1,1,1,3,3,3-六甲基二硅氮烷、七甲基二硅氮烷、1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、1,3-双(氯甲基)-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷和1,3-二苯基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷。

[0071] 作为甲硅烷基化剂的其它例子,可以列举:N-甲氧基-N,0-双(三甲基甲硅烷基)三氟乙酰胺、N-甲氧基-N,0-双(三甲基甲硅烷基)氨基甲酸酯、N,0-双(三甲基甲硅烷基)氨基磺酸酯、三氟甲磺酸三甲基甲硅烷基酯和N,N'-双(三甲基甲硅烷基)脲。

[0072] 优选的硅烷化剂为有机硅氮烷,更优选为1,1,1,3,3,3-六甲基二硅氮烷。

[0073] 通过使在工序B中得到的包含硅氧化物的固体与甲硅烷基化剂接触,硅氧化物被甲硅烷基化。推测在包含硅氧化物的固体的至少一部分中在表面的OH基上引入甲硅烷基而被疏水化,但本发明并不限于该理论。

[0074] 钛引入工序

[0075] 钛引入工序是向体系内引入钛的工序,有时也称为工序D。体系内是指含钛的硅氧化物的制造方法中的反应体系内,例如,是指工序A之前、工序A内、工序A与工序B之间、工序B内、工序B与工序C之间、工序C内以及工序C之后的体系内。

[0076] 通过向体系内引入钛,将硅氧化物与钛源混合,从而在硅氧化物中引入由-Si-O-Ti表示的键。

[0077] 可以通过使硅氧化物与钛源在液相中混合并接触而将钛引入硅氧化物中,也可以通过使包含钛源的气体与硅氧化物混合并接触而将钛引入硅氧化物中。

[0078] 在液相中实施混合的情况下,作为溶剂的例子,可以列举:水、醇等,例如能够使用在工序A中使用的上述的溶剂。作为混合温度的例子,可以列举0°C~60°C。作为混合时间的例子,可以列举1分钟~24小时。

[0079] 在气相中实施混合的情况下,能够将钛源气化并进行混合。作为混合温度的例子,可以列举100°C~500°C。作为混合时间的例子,可以列举1分钟~24小时。混合可以在常压下实施,也可以在例如10kPa~1000kPa(绝对压力)下实施。

[0080] 可以在工序A之前、工序A内、工序A与工序B之间、工序B内、工序B与工序C之间、工序C内以及工序C之后的任一时机引入钛。钛的引入也可以在前述的时机中的两个以上的时机进行。

[0081] 优选在开始工序C之前引入钛,更优选在选自由工序A之前、工序A内、以及工序B与工序C之间构成的组中的至少一个以上的时机引入钛,进一步优选在工序A之前或工序A内引入钛。

[0082] 在工序A之前引入钛的情况下,在工序A的混合前将钛源与硅源、模板剂或溶剂混合。

[0083] 在工序A内引入钛的情况下,在工序A内将硅源、钛源和模板剂混合。

[0084] 可以在工序A结束之后且在工序B开始之前,通过使在工序A中得到的固体与钛源接触来引入钛。

[0085] 可以在工序B结束之后且在工序C开始之前,通过使在工序B中得到的固体与钛源

接触来引入钛。

[0086] 作为钛源的例子,可以列举:烷氧基钛、螯合型钛络合物、卤化钛和含钛的硫酸盐。作为烷氧基钛的例子,可以列举:钛酸四甲酯、钛酸四乙酯、钛酸四丙酯、钛酸四异丙酯、钛酸四丁酯、钛酸四异丁酯、钛酸四(2-乙基己酯)和钛酸四(十八烷基)酯。作为螯合型钛络合物的例子,可以列举:乙酰丙酮氧钛(IV)和二异丙氧基二乙酰丙酮钛(IV)。作为卤化钛的例子,可以列举:四氯化钛、四溴化钛和四碘化钛。作为含钛的硫酸盐的例子,可以列举硫酸氧钛。

[0087] 盐浓度调节工序

[0088] 盐浓度调节工序是将盐S或其前体引入到体系内或从体系内除去,从而调节盐S或盐S的前体相对于体系内的钛原子的物质质量的摩尔浓度的工序,有时也称为工序E。体系内是指含钛的硅氧化物的制造方法中的反应体系内,例如是指工序A之前、工序A内、工序A与工序B之间、工序B内、工序B与工序C之间、工序C内以及工序C之后的体系内。盐S为选自自由铵盐、碱金属盐和碱土金属盐构成的组中的至少一种。在此,铵盐中不仅包含狭义的铵离子(NH_4^+)与阴离子的盐,还包含取代铵离子($[\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]^+$)与阴离子的盐。

[0089] 可以根据所期望的目标物的组成适当调节体系内的盐S或其前体的浓度,优选能够以盐S的摩尔浓度相对于含钛的硅氧化物中的钛原子的物质质量之比为0.004~10的方式进行调节。

[0090] 作为将盐S或其前体引入到体系内或从体系内除去的方法,优选以下的方法,但并不限于此。

[0091] 向工序A、工序B和/或工序C的原料中引入盐S或其前体的方法

[0092] 作为引入的方法的例子,可以列举在各工序的原料中加入盐S并进行混合的方法。也可以将通过在各工序的原料中加入多种盐S的前体并当场进行反应,从而引入所生成的盐。另外,该引入也可以在多个工序中实施。

[0093] 从体系内的反应溶液中除去上述盐或其前体的方法

[0094] 作为除去的方法的例子,可以列举选自过滤、蒸馏、分流、重结晶、升华法、色谱、离子交换、吸附分离以及提取分离、以及它们的任意组合中的方法。另外,该除去也可以在多个工序中实施。

[0095] 向工序A、工序B和/或工序C中得到的固体中引入上述盐的方法

[0096] 作为引入的方法的例子,可以列举:通过孔隙填充法在该固体中引入将盐S或其前体溶解于甲醇、乙醇等醇溶剂和/或水中而得到的溶液的浸渗法、将该固体浸渍于该溶液中而引入的浸渍法、将该溶液喷雾引入到该固体中的喷雾法、使含有盐S或其前体气化而得到的蒸气(vapor)或盐S或其前体的气体与该固体接触的方法等。也可以通过在此时加入多种盐S前体并在当场进行反应,并引入所生成的盐。另外,该引入也可以在多个工序中实施。

[0097] 在工序A、工序B、工序C中得到的固体中除去盐S或其前体的方法

[0098] 作为除去的方法的例子,可以列举在高温、减压或其双方的环境中通过升华法或热分解除去的方法、利用粒度差的筛分、离心分离、气流分级等。另外,也可以使用通过使对盐S或其前体的溶解度高的溶剂与该固体接触来除去该固体中的盐S或其前体的方法。此时,作为预处理,可以实施将盐S或其前体转换为容易溶解于特定溶剂的盐的预处理。另外,该除去也可以在多个工序中实施。

[0099] 盐的种类

[0100] 盐是指来自酸的阴离子(阴离子)与来自碱的阳离子(阳离子)离子键合的化合物。适合本发明的目的盐S为以下的阳离子和阴离子的任意的组合:该阳离子为选自铵离子($[\text{NR}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8]^+$; $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ 各自独立地表示 $\text{C}_{1\sim 6}$ 的烃基或H)、碱金属离子(特别是 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+)和碱土金属离子(特别是 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+})中的一种或多种。该阴离子为选自卤化物离子(特别是 Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、硝酸根离子(NO_3^-)、硫酸根离子(SO_4^{2-})、磷酸根离子(PO_4^{3-})、氢氧离子(OH^-)、碳酸根离子(CO_3^{2-})、碳酸氢根离子(HCO_3^-)、有机酸根离子(RCOO^- ; R为 $\text{C}_{1\sim 6}$ 的烃基或H)、醇盐离子(RO^- ; R为 $\text{C}_{1\sim 6}$ 的烃基)中的一种或多种。作为本发明的盐S的例子,可以列举以下的阳离子和阴离子的任意的组合:阳离子为选自铵离子(NH_4^+)、钠离子(Na^+)中的一种或多种,阴离子为选自氯化物离子(Cl^-)、甲酸根离子(HCOO^-)、乙酸根离子(CH_3COO^-)中的一种或多种。另外,作为盐S的更具体的例子,可以列举:氯化铵(NH_4Cl)、甲酸铵(HCOONH_4)和乙酸钠(CH_3COONa)。

[0101] 盐的前体的种类

[0102] 盐的前体是指形成盐的阴离子和阳离子以及处于生成该阴离子或阳离子前的阶段的化合物。作为适合本发明的目的的生成阳离子的前体化合物的例子,可以列举:选自烷基铵($\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$; $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 各自独立地为烷基或H,上述烷基优选为 $\text{C}_{1\sim 6}$ 的烃基)、烷基硅氮烷($\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$; $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 各自独立地为烷基甲硅烷基、烷基、或H,至少一个为甲硅烷基)、金属的氨络合物、氨脒、碱金属(特别是Li、Na、K、Rb、Cs)和碱土金属(特别是Mg、Ca、Sr、Ba)中的一种或多种。作为适合本发明的目的的生成阴离子的前体化合物的例子,可以列举:选自卤化氢(特别是HCl、HBr、HI)、硝酸(HNO_3)、硫酸根离子(H_2SO_4)、磷酸(H_3PO_4)、碳酸(H_2CO_3)、有机酸(RCOOH ; R为烷基或H,所述烷基优选为 $\text{C}_{1\sim 6}$ 的烃基)、金属醇盐($(\text{RO})_n\text{M}$; R为烷基或H,所述烷基优选为 $\text{C}_{1\sim 6}$ 的烃基; M为碱金属或碱土金属,优选为选自Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba中的一种或多种, n为1或2)中的一种或多种。

[0103] 含钛的硅氧化物的用途

[0104] 本发明的含钛的硅氧化物可以用作有机化合物的氧化反应、例如烯烃的环氧化反应的催化剂,特别优选用于使烯烃与氢过氧化物反应而制造环氧化物。

[0105] 供于环氧化反应的烯烃可以为非环烯烃、单环烯烃、二环烯烃或三环以上的多环烯烃,可以为单烯烃、二烯烃或多烯烃。在烯烃的分子内具有2个以上的双键的情况下,这些双键可以为共轭键或者也可以为非共轭键。优选 $\text{C}_{2\sim 60}$ 的烯烃。烯烃可以具有取代基。对于这样的烯烃的例子,可以列举:乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、1-己烯、2-己烯、3-己烯、1-辛烯、1-癸烯、苯乙烯和环己烯。在烯烃中可以存在与氢原子或碳原子、或它们两者一起含有氧原子、硫原子或氮原子的取代基,作为这样的烯烃的例子,可以列举:烯丙醇、巴豆醇和烯丙基氯。作为二烯烃的例子,可以列举:丁二烯和异戊二烯。作为优选的烯烃的例子,可以列举 α -烯烃。作为特别优选的烯烃的例子,可以列举丙烯。

[0106] 作为供于环氧化反应的丙烯的制造方法的例子,没有特别限制,可以列举石脑油、乙烷的裂解;减压轻油的流化催化裂化;丙烷的脱氢;乙烯与2-丁烯的歧化;使甲醇或二甲醚转化的MTO(甲醇制烯烃)反应;使一氧化碳与氢反应的费托(FT)合成法;异丙醇的脱水等。也可以使用例如通过以植物为原料制造的生物乙醇和/或异丙醇而得到丙烯的方法;使用了二氧化碳或生物质的FT合成法;催化裂化废塑料类的方法等减轻对环境的负荷的方法

所制造丙烯作为上述环氧化反应的基质。

[0107] 作为氢过氧化物的例子,可以列举:有机氢过氧化物。有机氢过氧化物为具有式 III 的化合物。

[0108] $R-O-O-H$ III

[0109] (在式 III 中,R为烃基。)

[0110] 有机氢过氧化物与烯烃反应而生成环氧化物和羟基化合物。式 III 中的 R 优选为 $C_{3\sim 20}$ 的烃基,更优选为 $C_{3\sim 10}$ 的烃基。既可以为直链状,也可以为支链状,既可以为脂肪族,也可以为芳香族。作为有机氢过氧化物的例子,可以列举:叔丁基过氧化氢、1-苯基乙基过氧化氢和氢过氧化枯烯。以下,有时将氢过氧化枯烯简称为 CMHP。

[0111] 使用 CMHP 作为有机氢过氧化物时,所得到的羟基化合物为 2-苯基-2-丙醇。该 2-苯基-2-丙醇经过脱水反应和氢化反应而生成枯烯。以下,有时将枯烯简称为 CUM。此外,通过将 CUM 氧化,能够再次得到 CMHP。从这样的观点考虑,优选使用 CMHP 作为用于环氧化反应的有机氢过氧化物。

[0112] 环氧化反应可以使用溶剂、稀释剂或它们的混合物在液相中实施。溶剂和稀释剂必须在反应时的温度和压力下为液体,并且对反应物和产物实质上为惰性。在将 CMHP 在作为其原料的 CUM 的存在下供于环氧化反应的情况下,可以将 CUM 作为溶剂而不特别添加溶剂。

[0113] 环氧化反应温度通常为 $0^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$, 优选为 $25^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 的温度。环氧化反应压力可以为足以使反应相保持在液态的状态下的压力,通常优选为 $100\text{kPa} \sim 10000\text{kPa}$ 。

[0114] 在环氧化反应结束之后,可以从含钛的硅氧化物中分离含有所需产物的液态混合物。接着,可以通过适当的方法对液态混合物进行纯化。作为纯化方法和例子,可以列举:蒸馏、提取和洗涤。溶剂和未反应的烯烃可以进行再循环而再利用。

[0115] 使用通过本发明的一个方式制造的含钛的硅氧化物作为催化剂的反应可以以浆料或固定床的形式进行,在大规模的工业操作的情况下优选使用固定床。在使用通过本发明的一个方式制造的含钛的硅氧化物作为催化剂的情况下,可以为粉体,也可以为成型体。在利用固定床反应的情况下,含钛的硅氧化物优选为成型体。本反应可以通过间歇式、半连续法或连续法实施。

[0116] 实施例

[0117] 以下,通过实施例对本发明的一个方式进行更详细的说明。

[0118] 实施例 1

[0119] (1) 原料混合工序和钛引入工序

[0120] 对通过具有水:甲醇=72:28 的混合比(质量比)的混合溶剂稀释至 16 质量%的浓度的十六烷基三甲基氢氧化铵(CTAH)(以 16 质量%浓度的溶液的量计为 125 质量份)进行搅拌,在搅拌的同时在室温下向其中滴加了钛酸四异丙基酯 1.9 质量份和 2-丙醇 4.5 质量份的混合溶液。在滴加结束后搅拌了 30 分钟,然后在搅拌的同时滴加了原硅酸四甲酯 38 质量份。然后,在室温下继续搅拌 3 小时,并过滤出了所产生的固体。在减压、 70°C 下对所得到的固体进行干燥,从而得到了白色固体 34.8 重量份。十六烷基三甲基氢氧化铵、原硅酸四甲酯和钛酸四异丙酯分别为模板剂、硅源和钛源。

[0121] 在所得到的白色固体 15 质量份中加入水使得水分含量达到 1.3 质量份,并充分地

进行了混合。然后,对所得到的混合物进行了压缩成型。将所得到的成型体粉碎,对所得到的粉碎物进行过筛,从而得到了粒径为1.0mm~2.0mm的包含模板剂的成型体分级品10重量份。

[0122] (2) 模板剂去除工序

[0123] 将上述得到的成型体20g填充到了垂直设置的内径30mm(鞘管外径8mm)、高度27cm的圆筒状玻璃制柱中。此时,成型体的填充长度为6.3cm。然后,依次从柱的下部向上通入了以下3种溶液。首先,在柱温25℃下,以通液速度=3.5g/分钟通入了141g的甲醇。接着,在柱温38℃下,以通液速度=3.0g/分钟通入了326g的甲醇和8g的浓盐酸(氯化氢含量36质量%)的混合溶液。接着,在柱温38℃下,以通液速度=3.5g/分钟通入了190g的甲醇,其后,在将柱冷却至25℃的同时以通液速度=3.5g/分钟通入了126g的甲醇。然后,从柱下部抽出了柱内的包含模板剂和甲醇的溶液。

[0124] 接着,以柱温75℃、通液速度=2.8g/分钟向柱通入47g的甲苯,然后,在将柱温升温至90℃的同时通入了157g的甲苯。由此,用甲苯置换了在模板剂除去工序结束时残留于柱内的上述混合液。然后,从柱下部抽出了柱内的甲苯。然后,在柱温120℃下以50NmL/分钟流速使氮气在柱内从柱下部向上流动,确认到液体从柱上部的馏出停止后,变更为150NmL/分钟的流速,合计使氮气流通2小时,从而干燥了成型体。由此得到了固体8g。

[0125] (3) 甲硅烷基化工序

[0126] 将在模板剂除去工序中得到的固体8g、三甲基甲硅烷基氯化物8g、甲苯80g混合,并进行了1.5小时的加热回流。自然冷却后,过滤出了固体。用80g甲苯对所得到的固体清洗两次,在120℃、10mmHg下进行2小时的减压干燥,由此得到了固体11g。

[0127] (4) 盐浓度调节工序

[0128] 在甲硅烷基化工序中得到的固体10g中加入溶解有氯化铵0.03g的甲醇溶液100g,并在室温下搅拌了1小时。利用旋转蒸发器在40℃、50mmHg下对溶剂进行了减压除去,然后在60℃、10mmHg下干燥2小时,由此得到了含钛的硅氧化物10g。

[0129] 催化剂性能评价通过以下记载的方法进行。

[0130] (5) 催化剂性能的评价

[0131] 用间歇式反应装置(蒸压装置)评价经过上述(1)~(4)的工序得到的含钛的硅氧化物的性能。将含钛的硅氧化物0.5g、以25质量%的浓度使CMHP溶解于CUM的溶液(以下称为25质量%CMHP/CUM)60g和丙烯33g供给至蒸压装置,在自生压力下、反应温度100℃、反应时间1.5小时(包含升温时间在内)进行了反应。反应结果示于表1中。

[0132] 以如下方式求出表中的“CMHP转化率”、“PO选择率”和“PGs(聚丙二醇类)选择率”。

[0133] • CMHP转化率(%)= $M_1/M_2 \times 100$

[0134] M_0 :原料CMHP摩尔量

[0135] M_1 :反应后的液体中的CMHP摩尔量

[0136] M_2 :进行了反应的CMHP摩尔量

[0137] 在此, $M_2=M_0-M_1$

[0138] • PO选择率(%)= $M_{PO}/M_2 \times 100$

[0139] M_{PO} :所生成的PO摩尔量

[0140] 在此, $M_{PO} = M_2 - (M_{ph} + M_{ac} + M_{pg} + 2 \times M_{dpg} + 3 \times M_{tpg})$

[0141] M_{ph} : 所生成的苯酚摩尔量

[0142] M_{ac} : 所生成的苯乙酮摩尔量

[0143] M_{pg} : 所生成的丙二醇摩尔量

[0144] M_{dpg} : 所生成的二丙二醇摩尔量

[0145] M_{tpg} : 所生成的三丙二醇摩尔量

[0146] • PGs选择率(%) = $M_{PGs} / M_2 \times 100$

[0147] M_{PGs} : 所生成的PGs摩尔量

[0148] 在此, $M_{PGs} = M_{pg} + 2 \times M_{dpg} + 3 \times M_{tpg}$

[0149] (6) 孔结构的评价

[0150] 为了评价经过上述(1)~(4)的工序而得到的含钛的硅氧化物的孔结构, 使用Microtrac BEL公司制造的BELSORP MINI X, 在120°C下进行2小时真空加热脱气的预处理, 然后进行含钛的硅氧化物的氮吸附测定, 通过基于BJH法的孔分布计算而求出了平均孔径、总孔体积和5 Å ~ 200 Å的合计孔体积。另外, 求出了5 Å ~ 200 Å的合计孔体积相对于总孔体积之比。将孔结构示于表2中。

[0151] 实施例2~5以及比较例1和2

[0152] 对于实施例2~5以及比较例1和2, 关于上述(1)、(2)和(3)的工序以及(5)和(6)的评价通过与实施例1同样的方法进行了实施。关于上述(4)的工序, 除了如表1所记载那样改变氯化铵添加量以外, 通过与实施例1同样的方法进行了实施。

表 1

	氯化铵添加量(g)	氯化铵/Ti摩尔比(-)	CMHP 转化率(%)	PO 选择率(%)	PGs 选择率(%)
实施例 1	0.027	0.199	83.10	98.62	1.01
实施例 2	0.001	0.004	83.95	98.17	1.21
[0153] 实施例 3	0.005	0.040	82.90	98.27	1.14
实施例 4	0.134	0.997	82.40	98.81	0.89
实施例 5	0.535	3.989	83.58	98.78	0.93
比较例 1	0.000	-	83.40	98.00	1.43
比较例 2	2.675	19.945	46.13	98.76	0.85

表 2

	平均孔径(Å)	总孔体积(ml/g)	5 Å ~ 200 Å的合计孔体积(%)	5 Å ~ 200 Å的合计孔体积相对于总孔体积之比(%)
实施例 1	24.2	1.05	1.02	97.1
[0154] 实施例 2	24.5	1.09	1.04	95.4
实施例 3	24.4	1.12	1.05	93.8
实施例 4	24.2	1.11	1.05	94.6
实施例 5	23.4	1.01	0.95	94.1
比较例 1	24.5	1.11	1.04	93.7
比较例 2	20.3	0.85	0.81	95.3

[0155] 实施例6和7

[0156] 对于实施例6和7,关于上述(1)、(2)和(3)的工序以及(5)和(6)的评价通过与实施例1同样的方法进行了实施。关于上述(4)的工序,将表1中记载的盐的种类(氯化铵)和浓度按照表3中记载的方式进行变更,除此以外,通过与实施例1同样的方法进行了实施。

表 3

	盐的种类	盐的添加量(g)	盐/Ti 摩尔比(-)	CMHP 转化率 (%)	PO 选择率 (%)	PGs 选择率 (%)	
[0157]	实施例 6	甲酸铵	0.032	0.199	81.84	98.47	1.18
	实施例 7	乙酸钠	0.041	0.199	83.41	99.05	0.50

表 4

	平均孔径(Å)	总孔体积 (ml/g)	5 Å~200 Å的合计孔体积 (%)	5 Å~200 Å的合计孔体积相对于总孔体积之比 (%)	
[0158]	实施例 6	24.6	1.07	0.99	92.5
	实施例 7	24.1	1.08	1.01	93.5

[0159] 产业实用性

[0160] 本发明的一个方式的含钛的硅氧化物的制造方法可以应用于能够在由烯烃和氢过氧化物生成环氧化物的反应中使用的催化剂的制造,通过该方法得到的含钛的硅氧化物例如能够作为催化剂用于环氧丙烷的制造。

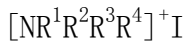
1. (修改后) 一种含钛的硅氧化物, 其中, 所述含钛的硅氧化物满足条件1~条件5的全部:

条件1: 平均孔径为 10Å 以上;

条件2: 总孔体积的80%以上具有 $5\text{Å}\sim 200\text{Å}$ 的孔径;

条件3: 总孔体积为 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 以上;

条件4: 该含钛的硅氧化物是使用由式I表示的季铵离子作为模板剂, 然后通过溶剂提取操作将该模板剂除去而得到的,



(在式I中, R^1 表示 $\text{C}_{2\sim 36}$ 的烃基, $\text{R}^2\sim \text{R}^4$ 各自独立地表示 $\text{C}_{1\sim 6}$ 的烃基);

条件5: 盐S的物质量相对于该含钛的硅氧化物中的钛原子的物质量之比为 $0.004\sim 10$, 盐S为氯化铵。

2. (删除)

3. (修改后) 权利要求1所述的含钛的硅氧化物的应用, 其中, 所述含钛的硅氧化物用于由烯烃制造环氧化物。

4. (修改后) 一种制造含钛的硅氧化物的方法, 其中, 所述制造含钛的硅氧化物的方法包含下述工序:

将硅源、模板剂和溶剂混合而得到包含硅氧化物和模板剂的固体的工序(原料混合工序);

从在原料混合工序中得到的固体中除去模板剂而得到包含硅氧化物的固体的工序(模板剂除去工序);

通过使在模板剂除去工序中得到的固体与甲硅烷基化剂接触, 从而得到包含甲硅烷基化的硅氧化物的个体的工序(甲硅烷基化工序);

将钛引入体系内的工序(钛引入工序);

将盐S或其前体引入到体系内或从体系内除去, 从而调节盐S或其前体相对于体系内的钛原子的物质量的摩尔浓度的工序, 其中, 盐S为氯化铵(盐浓度调节工序)。

5. (修改后) 一种制造环氧化物的方法, 其中, 所述制造环氧化物的方法包含: 在权利要求1所述的含钛的硅氧化物的存在下, 使烯烃与氢过氧化物反应的工序。

6. 根据权利要求5所述的方法, 其中, 所述烯烃为丙烯。

7. 根据权利要求5或6所述的方法, 其中, 所述氢过氧化物为氢过氧化枯烯。