

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03823379.7

[51] Int. Cl.

C01B 15/023 (2006.01)

B01J 29/04 (2006.01)

C07D 301/12 (2006.01)

C07D 303/04 (2006.01)

C01B 15/037 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年4月22日

[11] 授权公告号 CN 100480171C

[22] 申请日 2003.9.23 [21] 申请号 03823379.7

[30] 优先权

[32] 2002.9.30 [33] EP [31] 02021967.1

[86] 国际申请 PCT/EP2003/010558 2003.9.23

[87] 国际公布 WO2004/028962 英 2004.4.8

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.30

[73] 专利权人 德古萨股份公司

地址 德国杜塞尔多夫市

[72] 发明人 克劳迪娅·布拉塞

于尔根·格伦尼贝格 托马斯·哈斯

吉多·施托赫尼奥 沃尔夫冈·韦尔

[56] 参考文献

US4999179 1991.3.12

EP1167290A 2002.1.2

US6333018B2 2001.12.25

WO0076989A2 2000.12.21

审查员 周 荃

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 3 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

过氧化氢水溶液及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种过氧化氢水溶液，其包含：i) 总量小于 50wppm 的碱金属、碱土金属或其组合物，无论碱金属或碱土金属是以阳离子的形式存在还是以络合物的形式存在；ii) 总量小于 50wppm 的胺或其相应的质子化化合物，其中胺的 pK_B 小于 4.5；以及 iii) 总量至少为 100wppm 的阴离子或可解离以形成阴离子的化合物，其中，wppm 是基于过氧化氢的重量，过氧化氢的浓度大于过氧化氢溶液总重量的 50 重量%。本发明还涉及制备上述过氧化氢溶液的方法，以及上述溶液在烯烃环氧化作用中的用途。

1. 一种过氧化氢水溶液，其包含：
 - i) 总量小于 50 wppm 的碱金属、碱土金属或其组合物，无论该碱金属或碱土金属是以阳离子形式还是以络合物形式存在；
 - ii) 总量小于 50 wppm 的 pK_B 小于 4.5 的胺或其相应的质子化化合物；以及
 - iii) 总量至少为 100 wppm 的阴离子或可解离以形成阴离子的化合物，

其中，wppm 是基于过氧化氢的重量。

2. 如权利要求 1 的过氧化氢水溶液，其中，基于过氧化氢的重量，组 i) 成分的总量为小于 40 wppm。

3. 如上述权利要求 1 的过氧化氢水溶液，其中，基于过氧化氢的重量，组 ii) 成分的总量为小于 40 wppm。

4. 如上述权利要求 1 的过氧化氢水溶液，其中，所述胺选自伯、仲和叔烷基胺。

5. 如上述权利要求 1 的过氧化氢水溶液，其还包含：

- iv) 以过氧化氢的重量计，总量至少为 100 wppm 的 pK_B 至少为 4.5 的碱或其相应的质子化化合物。

6. 如权利要求 5 的过氧化氢水溶液，其中，基于过氧化氢的总重量，组 iv) 成分的总量为最多 3000 wppm。

7. 如权利要求 5 和 6 之一的过氧化氢水溶液，其中，组 iv) 的碱选自 pK_B 至少为 4.5 的有机胺和酰胺、 pK_B 至少为 4.5 的有机羟胺、氨和羟胺。

8. 如权利要求 7 的过氧化氢水溶液，其中，组 iv) 的碱是氨。

9. 如上述权利要求 1 的过氧化氢水溶液，其中，基于过氧化氢溶液的总重量，过氧化氢的浓度高于 50 重量%。

10. 根据蒽醌循环法制备如权利要求 1 至 9 之一的过氧化氢溶液的方法，其包括：

- (a) 使含有有机溶剂或有机溶剂混合物以及一种或多种活性蒽醌化合物的工作溶液氢化；
- (b) 使经氢化的工作溶液氧化以形成过氧化氢；
- (c) 用水萃取过氧化氢；
- (d) 使萃取的过氧化氢水溶液稳定化；
- (e) 将过氧化氢水溶液浓缩至过氧化氢浓度至少为过氧化氢溶液重量的 50 重量%；
- (f) 萃取后干燥工作溶液；以及
- (g) 对工作溶液进行再生和纯化，

其中在整个方法中，碱金属或碱土金属以及 pK_B 小于 4.5 的胺或在该方法中形成这些胺的化合物的添加量不能导致所得过氧化氢水溶液中：

- i) 碱金属、碱土金属或其组合物的总量大于或等于 50 wppm，无论该碱金属或碱土金属是以阳离子形式还是以络合物形式存在；或
- ii) pK_B 小于 4.5 的胺或其相应的质子化化合物的总量大于或等于 50 wppm；

其中，wppm 是基于过氧化氢的重量。

11. 如权利要求 10 的方法，其中，

- 工作溶液不含有机氮化合物，
- 不使用碱金属或碱土金属化合物实施步骤 (f) 中工作溶液的

干燥，以及

- 通过用活性氧化铝处理在步骤 (g) 中对工作溶液进行再生。

12. 如权利要求 11 的方法，其中，通过真空中水分的蒸发实施干燥。

13. 如权利要求 10 至 12 之一的方法，其中，不实施萃取的过氧化氢水溶液的进一步纯化。

14. 如权利要求 10 的方法，其中，加入至少一种 pK_B 至少为 4.5 且不含碱金属或碱土金属的碱，其加入量使得在最终过氧化氢水溶液中这些碱或其相应的质子化化合物的总量至少为 100 wppm，基于过氧化氢的重量。

15. 如权利要求 14 的方法，其中，所述碱选自 pK_B 至少为 4.5 的有机胺和酰胺、 pK_B 至少为 4.5 的有机羟胺、氨和羟胺。

16. 如权利要求 14 的方法，其中，所述碱是氨。

17. 如权利要求 14 或 15 的方法，其中，碱在过氧化氢溶液的制备过程中添加，或在过氧化氢溶液的制备和最终使用之间的任何阶段添加。

18. 如权利要求 1 至 9 之一的过氧化氢水溶液和可由如权利要求 9 至 15 之一的方法获得的过氧化氢水溶液用于烯烃环氧化的用途。

19. 如权利要求 18 的用途，其中，在可与水混溶的溶剂中且在非均相催化剂存在的情况下于连续流动反应器中实施环氧化。

20. 如权利要求 19 所述的用途，其中，所述催化剂是固定床的形式。

21. 如权利要求 19 的用途，其中，所述溶剂是甲醇，烯烃是丙烯，而非均相催化剂是钛硅催化剂。

过氧化氢水溶液及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种特殊的过氧化氢水溶液，其特征在于含有最大量的碱金属、碱土金属和 pK_B 小于 4.5 的胺，其特别适合在烯烃的环氧化中使用。本发明还涉及该过氧化氢水溶液的制备方法。

背景技术

目前，大多数的过氧化氢由众所周知的蒽醌法制备。G. Goor, J. Glenneberg, S. Jacobi：“过氧化氢”《乌尔曼化工大词典（Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry）》，电子版，第6版，Wiley-VCH出版社，Weinheim，2000年6月，第14页，给出了蒽醌法及其大量变化形式的调查。总的来说，蒽醌循环法包括以下步骤：

- (a) 使含有有机溶剂或有机溶剂混合物以及一种或多种活性蒽醌化合物的工作溶液氢化；
- (b) 使经氢化的工作溶液氧化以生成过氧化氢；
- (c) 用水萃取过氧化氢；
- (d) 使萃取的过氧化氢水溶液稳定；
- (e) 萃取后干燥工作溶液；以及
- (f) 对工作溶液进行再生和纯化。

对于上述各个工艺步骤，该 Ullmann 文献公开了大量不同的可能性。

由蒽醌法制得的粗制过氧化氢溶液或浓缩过氧化氢溶液含有除低浓度过氧化氢之外的多种化合物。这些化合物是杂质或添加剂，如稳定剂。这些杂质是从工作溶液萃取至水相的化合物，其主要为离子或极性物质，如羧酸、醇、羰基化合物及胺。因此，商品化的过氧化氢溶液中也发现了这些杂质。

例如，通常在上述方法中使用的对苯二酚溶剂是含氮化合物，如酰胺和脲（参见上述 Ullmann 大词典，第 6 页），特别优选为诸如四丁基脲的四烷基脲。使用这些溶剂会导致胺类杂质，如在最终过氧化氢溶液中的单烷基胺或双烷基胺，尤其是单丁胺和双丁胺。例如，基于过氧化氢的重量，Degussa 公司的商用过氧化氢溶液 HYPROX[®] 含有最高达 200 wppm 的单丁胺和双丁胺。

根据过氧化氢溶液的最终用途，为达到过氧化氢溶液各用途需要的技术要求，实施附加的纯化步骤也是已知的。

例如，DE-A 100 26 363 公开了过氧化氢水溶液的纯化方法，即用阴离子交换树脂、具有特殊结构的非离子吸收树脂以及具有特殊大孔结构的中性吸收树脂处理该溶液，从而使由此制得的过氧化氢溶液中阳离子、阴离子和有机杂质的含量充分少。因此该溶液特别适合于微电子学中的应用。

US-A 4,999, 179 同样公开了过氧化氢溶液的纯化方法，纯化后各金属阳离子的含量小于 5 ppb，各阴离子的含量小于 10 ppb，有机杂质的含量不多于 5 ppm，均按照有机碳的总含量计算。

这些方法的缺点在于，该纯化步骤极其昂贵，因此出于经济上的原因不用于诸如环氧丙烷的大量化学产品的制备。此外，该高度纯化的过氧化氢溶液中诸如磷酸根和硝酸根的阴离子成分的含量充分少。出于安全的原因，这些阴离子成分对于过氧化氢水溶液，尤其是高度浓缩的过氧化氢水溶液的稳定性是必需的。

EP-A 100 119 公开了在含钛沸石作为催化剂使用的情况下，过氧化氢可使丙烯转化成环氧丙烷。

其后发表了许多关于添加碱性、酸性和离子化合物在钛硅催化剂的制备过程中或这些化合物存在于反应混合物中的情况下对催化剂活性和选择性影响的研究。

EP-A 230 949 公开了在环氧化反应前或反应中在原位用强碱中和钛硅催化剂，由此在反应混合物中引入大量碱金属或碱土金属离子。上述中和作用可提高分批处理中期望的氧化烯烃的活性和选择性。

然而，EP-A 757 043 中的实验表明，在连续处理过程中，若催化剂在反应前或反应过程中被中和，则其活性明显下降。因此，建议在环氧化反应前或反应过程中，用中性或酸性的盐处理催化剂。EP-A 757 043 中的实验数据证明添加中性或酸性的盐可提高选择性，但相对于添加碱，其活性下降的幅度较小。但 EP-A 757 043 给出的实施例中，催化剂仅在反应前用盐处理，且催化剂以悬浮液的形式使用。此外，该实验仅实施了 8 小时，但 4 小时后催化剂的活性已明显下降，这绝对不适于工业生产。

EP-A 712 852 同样指出在非碱性盐存在的情况下实施由钛硅催化的环氧化法，由此可提高其选择性。所有实施例均用经搅拌 1 小时的催化剂悬浮液以分批操作的方式实施。虽然可以证明非碱性盐的存在可在短期实验中对催化剂的选择性具有积极的影响，但是即使在非碱性盐存在于连续环氧化反应的反应混合物中时，仍发现活性和选择性随时间明显下降。因此 EP-A 712 852 的教导并不能导出可在非均相催化剂存在的情况下使用过氧化氢的连续环氧化方法中经济地使用的反应体系。

WO 00/76989 中讨论了商品化过氧化氢水溶液中的离子成分的影响，该过氧化氢水溶液用于上述现有技术文献中所述的环氧化反应中。在商品化过氧化氢水溶液中，加入尤其是磷酸根和硝酸根的离子成分作为稳定剂，从而降低过氧化氢危险的分解。与上述现有技术文献中所公开的反相，WO 00/76989 指出在反应混合物中，即使作为稳定剂添加到商品化过氧化氢中的离子成分，在连续钛硅催化的环氧化反应中对长期的选择性也是有害的，因此其含量应降低至最小。与上述现有技术文献相反，连续实施最多 300 小时的反应表明，若离子成分的含量多于 100 ppm，则长期选择性会降低。在环氧化反应中使用前，应利用离子交换

剂除去过氧化氢溶液中的离子成分解决该问题。此外，WO 00/76989 指出在任何情况下都应除去铵化合物和氨，因为这些化合物会与所形成的氧化烯烃发生环氧乙烷开环反应，生成不期望的副产物。虽然 WO 00/76989 中指出长期选择性相对于上述现有技术取得了一些进步，但对于工业规模的生产仍是不足的。此外，该进步只有通过研究和制备的成本不经济、且复杂的附加离子交换处理步骤才能实现。最后但并不是最不重要的，去除过氧化氢溶液中的诸如磷酸根和硝酸根的稳定化离子会使该处理过程更危险，并且必须采取附加措施以确保整个过程的安全。

与 WO 00/76989 所描述的相矛盾，WO 01/57012 公开了使用直接由蒽醌法制得的含有大量钠、硝酸盐、磷酸盐和有机杂质的粗制过氧化氢溶液，相对于具有非常低含量钠、硝酸盐和磷酸盐、高度纯化的过氧化氢溶液，其产品选择性较高。然而，这些实验仅实施数小时，所以催化剂的长期活性和选择性不能从该现有技术文献中推导出。

WO 01/92242 中再次选用了其他方法，其中公开了在具有氨基羰基官能团的化合物存在的情况下，使用粗制过氧化氢溶液使烯烃发生环氧化的钛硅催化法，其中该官能团的氮具有至少一个氢原子。实施例表明实施分批型方法的过氧化氢转化率最高为 85%。2 小时后，即使 85% 的转化率尚未达到，该反应结束。虽然实验数据表明其反应速率相对于含有不具有氮原子键结氢原子的氨基羰基官能团的化合物取得了进步，催化剂在连续方法中的长期活性和选择性不能从 WO 01/92242 中给出的信息推导出。

DE-A 199 36 547 公开了一种连续钛硅催化、用过氧化氢使烯烃环氧化的方法，其中通过升高反应温度并调整反应混合物的 pH 值可使其转化率保持稳定。在长期实验（1000 小时）中已证实，相对于不调整 pH 值的实验，通过调整 pH 值可降低温度的上升幅度和上升的速率。但无论是否调整 pH 值，转化率和选择性均无改变。

发明内容

因此，本发明的目的是提供一种过氧化氢水溶液，其可经济地制得、可安全地操作、储存和运输，适合在非均相催化剂存在的情况下烯烃的环氧化，并确保催化剂改进的长期活性和选择性。

由过氧化氢水溶液可达到该目的，该过氧化氢水溶液包含：

- i) 总量小于 50 wppm 的碱金属、碱土金属或其组合物，无论碱金属或碱土金属是以阳离子还是以络合物的形式存在；
- ii) 总量小于 50 wppm 的胺或其相应的质子化化合物，其中胺的 pK_B 小于 4.5；以及
- iii) 总量至少为 100 wppm 的阴离子或可解离以形成阴离子的化合物，

其中，wppm 是基于过氧化氢的重量。

本发明的过氧化氢水溶液可通过由蒽醌循环法制备过氧化氢溶液的方法制得，其包括：

- (a) 使含有有机溶剂或有机溶剂混合物以及一种或多种活性蒽醌化合物的工作溶液氢化；
- (b) 使经氢化的工作溶液氧化以形成过氧化氢；
- (c) 用水萃取过氧化氢；
- (d) 使萃取的过氧化氢水溶液稳定化；
- (e) 将过氧化氢水溶液浓缩至过氧化氢浓度至少为过氧化氢溶液重量的 50 重量%；
- (f) 萃取后干燥工作溶液；以及
- (g) 对工作溶液进行再生和纯化，

在整个方法中，碱金属或碱土金属以及 pK_B 小于 4.5 的胺或在该方法中可形成这些胺的化合物的添加量不能导致所得过氧化氢水溶液中：

- i) 碱金属、碱土金属或其组合物的总量大于或等于 50 wppm，无论碱金属或碱土金属是以阳离子还是以络合物的形式存在；或

- ii) 胺或其相应的质子化化合物的总量大于或等于 50 wppm, 其中胺的 pK_B 小于 4.5;

其中, wppm 是基于过氧化氢的重量。

本发明过氧化氢溶液特别适合在非均相催化剂存在的情况下在烯烃的环氧化过程中使用。满足上述要求的过氧化氢溶液可安全地操作、储存和运输、可通过经济的方法容易地制得, 这是本发明惊人的结果。此外, 该过氧化氢水溶液惊人地使得非均相催化剂在环氧化过程中具有改进的长期活性和选择性。因此, 使用本发明的过氧化氢水溶液可显著地全面提高环氧化过程的经济性, 因为该溶液本身可经济地制得, 并能降低催化剂的钝化作用, 从而可以延长环氧化过程中再生循环之间的操作时间。

与现有技术的教导相反, 本发明的优点在于, 碱金属和碱土金属的含量高于一定的极限对于烯烃的环氧化反应中使用的催化剂的活性和选择性是有害的。此外, 本发明的发明人已认识到, 除碱金属和碱土金属外, pK_B 小于 4.5 的胺对催化剂的活性和选择性更加有害, 因此其在烯烃的环氧化反应中使用的过氧化氢溶液中的含量必须严格控制在低于上述极限的范围内。另一方面, 经常用来稳定过氧化氢水溶液的诸如磷酸根或硝酸根的阴离子, 对环氧化催化剂的活性和选择性没有影响或仅有极小的影响。因为为了确保过氧化氢水溶液在操作、存储和运输过程中的安全性, 这些阴离子对于稳定性是必需的, 其稳定化量应至少为溶液中过氧化氢重量的 100 wppm。

与现有技术的教导相反, 使用由未严格控制碱金属和 pK_B 小于 4.5 的胺含量的蒽醌法制得的粗制过氧化氢溶液, 以及使用除金属阳离子外的稳定化阴离子也被除去的经纯化的过氧化氢溶液, 对于烯烃的环氧化作用均不是适合且经济的方法。

虽然基于过氧化氢的重量，溶液中碱金属或碱土金属的量小于 50 wppm 是可接受的，但是为进一步提高催化剂的长期活性和选择性，优选将这些成分的量减少至小于 40 wppm，更优选为小于 35 wppm。

到目前为止，文献中尚未指出 pK_B 小于 4.5 的胺对环氧化催化剂的长期选择性和活性具有有害影响。

这些胺的影响比碱金属或碱土金属的影响更加明显。因此，基于溶液中过氧化氢的重量，减少过氧化氢水溶液中 pK_B 小于 4.5 的胺类物质的总量至小于 40 wppm 是优选的，更优选为小于 30 wppm，特别优选为小于 20 wppm，最优选为小于 10 wppm。

烷基胺，如伯烷基胺，特别是仲烷基胺和叔烷基胺，对环氧化催化剂的活性和选择性是特别有害的。

本发明研究的另一惊人的结果是，虽然 pK_B 小于 4.5 的胺高于一定的量会显著降低环氧化催化剂的长期活性和选择性，但是添加至少 100 wppm 的 pK_B 至少为 4.5 的碱也可提高环氧化作用催化剂的长期活性和选择性。因此，根据本发明的一个优选的具体实施方案，以过氧化氢的重量计，过氧化氢水溶液还含有总量至少为 100 wppm 的 pK_B 至少为 4.5 的碱或其相应的质子化化合物。

这些碱可在过氧化氢制备过程中加入，也可在该溶液的制备和最终在环氧化反应中使用之间的任何阶段加至过氧化氢溶液。

基于过氧化氢的总重量，这些碱在过氧化氢溶液中的总量优选为最多 3000 wppm，更优选为 150 至 2000 wppm，特别优选为 200 至 1500 wppm，最优选为 300 至 1200 wppm。

这些碱优选选自 pK_B 至少为 4.5 的有机胺和酰胺、 pK_B 至少为 4.5 的有机羟胺、氨和羟胺。特别优选为氨。

本发明过氧化氢溶液特别的优势在于，阴离子含量可为通常的稳定化量。这些稳定化阴离子优选为任意种类的氧合磷阴离子，如正磷酸根、磷酸氢根、磷酸二氢根、焦磷酸根、以及硝酸根。

这些稳定化阴离子或在过氧化氢溶液中可解离以形成这些稳定化阴离子的化合物，基于过氧化氢的重量，其含量优选为最多 1000 wppm，更优选为 100 - 1000 wppm，特别优选为 200 - 800 wppm，最优选为 200 - 600 wppm。

因此，本发明过氧化氢溶液在操作、储存和运输过氧化氢溶液时不降低安全性的条件下，可确保环氧化反应中的催化剂具有高选择性和活性。

本发明过氧化氢溶液的另一个优势在于，可通过采用众所周知的葱醌法的经济途径容易地制得，其中附加的纯化步骤不是必需的，且在实施本发明方法时优选不实施该步骤。相对于葱醌法已知的变化形式，本发明方法仅要求必须严格控制碱金属、碱土金属、 pK_B 小于 4.5 的胺或在葱醌过程中可形成这些胺的化合物的添加量，以防止在制备过氧化氢溶液时其浓度高于本发明的上述极限。

虽然葱醌法的许多变化形式也可能达到该要求，但是使用基本上不含有机氮化合物的工作溶液；在上述步骤 (f) 中干燥工作溶液，且不使用以现有技术的葱醌法中经常用于干燥的碱金属或碱土金属化合物；以及在步骤 (g) 中通过活性氧化铝的处理使工作溶液再生，都是特别优选的。在真空中通过水分的蒸发实施干燥是优选的。

因此，本发明方法提供特别适用于不实施耗费成本和劳力的纯化步骤的环氧化反应的过氧化氢溶液。因此，由本发明方法制得的粗制过氧化氢溶液可直接使用，无需任何进一步的纯化步骤。

优选将过氧化氢溶液浓缩至过氧化氢浓度大于 50 重量%，更优选为大于 60 重量%，最优选为 60 至 70 重量%，均基于过氧化氢溶液的总重量。本发明指出，该浓缩的过氧化氢溶液特别适用于环氧化反应，因为这些溶液进一步提高了催化剂的长期活性和选择性。

本发明的过氧化氢溶液可用于任何使用本领域中已知的过氧化氢环氧化反应。在可与水混溶的溶剂和非均相催化剂存在的情况下于连续流

动反应器中实施的连续环氧化过程中，使用本发明过氧化氢溶液是特别优选的。该溶剂优选为甲醇，烯烃优选为丙烯，以及非均相催化剂优选为钛硅催化剂。该催化剂优选为固定床的形式。

具体实施方式

本发明将对下列实施例加以更详细的说明。

实施例 1

制备本发明的过氧化氢水溶液

在包括氢化、氧化、萃取、干燥和再生步骤、制备过氧化氢的蒽醌法循环过程的试验装置中，使用的工作溶液中含有 0.11 mol/l 的 2-乙基蒽醌、0.29 mol/l 的 2-乙基四氢蒽醌、0.13 mol/l 的 2-异己基蒽醌和 0.12 mol/l 的 2-异己基四氢蒽醌，以及含有 75 体积%的 C₉/C₁₀ 烷基取代的芳基化合物和 25 体积%的三(2-乙基己基)磷酸酯的溶剂混合物。在氢化步骤中，循环反应器运行的氢气压力为 0.35 MPa，温度为 58℃。使用钨黑 (0.5 : 1 g/l) 作为氢化作用催化剂。氢化作用中过氧化氢的当量为 13.0 g/l。

氢化之后，用活性氧化铝使一部分经氢化的工作溶液再生。然后，用上述 Ullmann 大词典第 14 页中所述的 Laporte 氧化作用将合成的工作溶液氧化。然后，用去离子水萃取过氧化氢。将 50 ppm 的磷酸和 20 ppm 的硝酸加入萃取水，均基于过氧化氢的重量。经萃取的过氧化氢水溶液浓度为 41%。在真空中通过水分的蒸发干燥工作溶液，然后将其循环至氢化步骤。以过氧化氢的重量计，用 200 ppm 的焦磷酸钠使粗制过氧化氢溶液稳定化，并在真空中通过水分的蒸发将其浓缩。

如此制得溶液的过氧化氢浓度为溶液总重量的 43 重量%，含有 250 mg/kg 的磷酸过氧化氢、20 mg/kg 的硝酸过氧化氢和 30 mg/kg 的过氧化氢钠。

实施例 2 至 5 及比较例 1 至 3

将实施例 1 所得过氧化氢溶液浓缩至如表 1 所示的过氧化氢浓度。

此外,加入如表 1 所示的碱金属离子和 / 或 pK_B 小于 4.5 的胺。此外,以过氧化氢的重量计,加入 500 wppm 的氨 (实施例 5 中为 1000 wppm 的氨)。

所有实施例中均使用钛硅催化剂。按照 EP-A 1 183 387 中的实施例 5,用硅溶胶作为粘结剂将钛硅粉末成型为 2 mm 的挤出型材。

环氧化连续地在体积 300 mm、直径 10 mm 和长度 4 m 的反应管中实施。该装置还包括三个液体容器和适当的泵以及一个液体分离容器。三个液体容器盛有甲醇、过氧化氢溶液和丙烯。通过水冷却液在冷却套管中的循环控制反应温度,冷却液温度由自动调温装置控制。绝对反应压力为 27 bar。将给料泵的质量流量调至丙烯浓度为 38 重量%,甲醇给料浓度为 48.7 重量%,以及过氧化氢给料浓度为 8 重量%。反应器以下流运行模式运转。将冷却套管温度调至 35°C,总重量流量为 0.35 kg/h。由气相色谱法测定产品输出率及环氧丙烷的浓度,由滴定法测定过氧化氢的转化率。根据环氧丙烷 (PO) 计算过氧化氢的选择性。

结果列于表 1。

表 1

| 实施例 | 添加量 [mg/kg H ₂ O ₂] | H ₂ O ₂ 浓度 [wt-%] | 运行时间 [h] | CH ₂ O ₂ [%] | SH ₂ O ₂ 至 PO [%] |
|-----|---|--|-------------|---------------------------------------|--|
| 2 | - | 60 | 649 | 95 | 91 |
| 3 | Na 25 | 70 | 754 | 95 | 90 |
| 4 | Li 25 | 60 | 988 | 94 | 89 |
| 5 | - | 60 | 2356 | 94 | 90 |
| C1 | Na 20; 二丁基胺 135 | 43 | 2083 | 26 | 72 |
| C2 | 甲胺 100 | 60 | 1193 | 22 | 81 |
| C3 | 170 | 60 | 1007 | 89 | 79 |

表 2 中给出含氮碱的 pK_B 值。

表 2

| 碱 | pK_B |
|------|--------|
| 氨 | 4.76 |
| 甲胺 | 3.36 |
| 二丁基胺 | 2.75 |

从表 1 中汇总的实验结果明显看出，若碱金属浓度低于过氧化氢重量的 50 wppm，则可在长的实验运行时间保持高的氢转化率和选择性。对于比较例，若超过本发明指出的碱金属离子和 pK_B 小于 4.5 的胺类物质的极限，则催化剂的转化率和选择性随时间明显下降。