

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07D 301/06 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880020762.0

[43] 公开日 2010 年 3 月 24 日

[11] 公开号 CN 101679332A

[22] 申请日 2008.6.19

[21] 申请号 200880020762.0

[30] 优先权

[32] 2007.6.21 [33] JP [31] 163646/2007

[86] 国际申请 PCT/JP2008/061592 2008.6.19

[87] 国际公布 WO2008/156205 英 2008.12.24

[85] 进入国家阶段日期 2009.12.18

[71] 申请人 住友化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 阿部川弘明 川端智则 八子诚

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 庞立志 李炳爱

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

生产氧化丙烯的方法

[57] 摘要

这里公开了一种生产氧化丙烯的方法，其包括：在贵金属催化剂和钛硅酸盐催化剂存在下，将丙烯、氧气和氢气在含有多环化合物的液相中进行反应，该多环化合物是未被取代的或者是用选自下面的组 B 中的至少一种取代基进行取代的，其中该多环化合物由两个或更多个相同的或者不同的选自下面的组 A 的环化合物构成，并且所述两个或更多个环化合物是稠合的、直接键合的、或者是通过连接基团键合的，该连接基团选自氧原子、碳链和由一个或多个氧原子和碳链构成的基团，前提是所述的多环化合物不是在对位或者邻位上具有羟基基团或者氧代基团(oxo group)的多环化合物。组 A 由苯、环戊二烯、环庚三烯、呋喃、吡喃、环戊烯、环戊烷、环己烷、环己烯、环己二烯、环庚烷、环庚烯和环庚二烯组成。组 B 由卤素原子、烷基基团、链烯基基团、烷氧基基团、羟基烷基基团、酰

基基团、氧代基团(oxo group)、羟基基团和氰基基团组成。

1. 一种生产氧化丙烯的方法，其包括：

在贵金属催化剂和钛硅酸盐催化剂存在下，将丙烯、氧气和氢气在含有多环化合物的液相中进行反应，该多环化合物是未被取代的或者是用选自下面的组 B 中的至少一种取代基进行取代的，

其中该多环化合物由两个或更多个相同的或者不同的选自下面的组 A 的环化合物构成，并且所述两个或更多个环化合物是稠合的、直接键合的、或者是通过连接基团键合的，该连接基团选自氧原子、碳链和由一个或多个氧原子和碳链构成的基团，

前提是所述的多环化合物不是在对位或者邻位上具有羟基基团或者氧代基团(oxo group)的多环化合物；

组 A 由苯、环戊二烯、环庚三烯、呋喃、吡喃、环戊烯、环戊烷、环己烷、环己烯、环己二烯、环庚烷、环庚烯和环庚二烯组成；

组 B 由卤素原子、烷基基团、链烯基基团、烷氧基基团、羟基烷基基团、酰基基团、氧代基团(oxo group)、羟基基团和氰基基团组成。

2. 根据权利要求 1 的生产氧化丙烯的方法，其中该多环化合物是稠合的多环化合物。

3. 根据权利要求 1 或者 2 的生产氧化丙烯的方法，其中该多环化合物是由 2-30 个环构成的多环化合物。

4. 根据权利要求 1-3 中任何一个的生产氧化丙烯的方法，其中该多环化合物是由 2-4 个环构成的多环化合物。

5. 根据权利要求 1-4 中任何一个的生产氧化丙烯的方法，其中该多环化合物是多环的芳族化合物。

6. 根据权利要求 1-5 中任何一个的生产氧化丙烯的方法，其中该贵金属催化剂是钨催化剂。

7. 根据权利要求 1-6 中任何一个的生产氧化丙烯的方法，其中该钛硅酸盐催化剂是 Ti-MWW 或者 Ti-MWW 前体。

8. 根据权利要求 1-7 中任何一个的生产氧化丙烯的方法，其中使用包含乙腈的溶剂。

9. 根据权利要求 1 的生产氧化丙烯的方法，其中该多环化合物是并环戊二烯，萘，庚搭烯，二氢化茚，茚，蒽，蒽，菲，非那烯，二氢化蒽，引达省，茛，二苯并环庚烷，并四苯，芘，苯并[9,10]菲，

蒎, 苯并(a)蒎, fluoracene, 1H-环五[a]菲, 二苯并[c,g]菲, 并五苯, 苯并[pqr]苯并(a)蒎, 萘并四并苯, 螺旋烃或者凯库勒烯。

10. 根据权利要求 1 的生产氧化丙烯的方法, 其中该多环化合物是 9-乙酰基蒎, 蒎-9-甲醇, 9-溴蒎, 2-(叔丁基)蒎, 9,10-二乙氧基蒎, 9,10-二甲基蒎, 9,10-二硝基蒎, 9-甲基蒎, 9-乙烯基蒎, 二氢化蒎或者蒎酮。

11. 根据权利要求 1 的生产氧化丙烯的方法, 其中该多环化合物是 1H,1'H-2,2'-螺双[萘], 1,1'-螺双[茚], 二环戊二烯, 2-降冰片烯, 金刚烷, 联苯, 环己基苯, 1-苯基-1-环己烯, 1,4-二环己基苯, 二苯基甲烷, 联苄, 三苯基甲烷, 四苯基甲烷或者二苯基醚。

12. 根据权利要求 1 的生产氧化丙烯的方法, 其中该多环化合物是咕吨或者二苯并呋喃。

13. 根据权利要求 1 的生产氧化丙烯的方法, 其中该多环化合物是蒎, 菲, 芘, 并四苯, 蒽或者萘。

生产氧化丙烯的方法

技术领域

本发明涉及一种由丙烯、氧气和氢气来生产氧化丙烯的方法。

背景技术

已知的是，在使用贵金属催化剂和结晶的钛硅酸盐(titanosilicate)催化剂由丙烯、氧气和氢气来生产氧化丙烯中，使用与磷改性剂，硫改性剂等相组合的钨催化剂和 TS-1 催化剂减少了丙烷副产物的量(参见例如 PCT 国际申请的日语译文 No.511454/2002 (*Tokuhyou* 2002-511454)，其相当于 WO99/52884)。但是，磷改性剂的加入涉及到使用有机磷化合物，其对环境具有不利的影响。此外，另外一个缺点在于硫改性剂的加入降低了氧化丙烯的产量。另外一种已知的生产氧化丙烯的方法包括使用与作为溶剂的水和乙腈相组合的钨和 Ti-MWW 催化剂(参见 *Heisei 13 nendo Jisedai Kagaku Process Gijutu Kaihatu Non-halogen Kagaku Process Gijutu Kaihatu Seika Houkokusho* (Report of R&D projects for Technology of Next-generation Chemical Process/Technology for Non-halogen Chemical Process, FY2002 Annual Report)，第 152-180 页，(2003).)。不幸的是，上面的生产氧化丙烯的方法不是足够有效的。

发明内容

考虑到上述的问题，本发明的一个目标是提供一种使用贵金属催化剂和钛硅酸盐(titanosilicate)催化剂，由丙烯、氧气和氢气来更有效地生产氧化丙烯的方法。

本发明的一种方法用于生产氧化丙烯，其包括：在贵金属催化剂和钛硅酸盐催化剂存在下，将丙烯、氧气和氢气在含有多环化合物的液相中进行反应，该多环化合物是未被取代的或者是用至少一种选自下面的组 B 中的取代基进行取代的，其中该多环化合物由两个或更多个相同的或者不同的选自下面的组 A 的环化合物构成，并且所述两个或更多个环化合物是稠合的、直接键合的、或者是通过连接基团键合

的, 该连接基团选自氧原子、碳链和由一个或多个氧原子和碳链构成的基团, 前提是所述的多环化合物不是在对位或者邻位上具有羟基基团或者氧代基团(oxo group)的多环化合物。

组 A 由苯、环戊二烯、环庚三烯、呋喃、吡喃、环戊烯、环戊烷、环己烷、环己烯、环己二烯、环庚烷、环庚烯和环庚二烯组成。

组 B 由卤素原子、烷基基团、链烯基基团、烷氧基基团、羟基烷基基团、酰基基团、氧代基团(oxo group)、羧基基团和氰基基团组成。

本发明能够由丙烯, 氧气和氢气来有效地生产氧化丙烯。

为了更充分理解本发明的性能和优点, 应参考如下的具体实施方式部分。

具体实施方式

组 A 中环化合物(该化合物形成了本发明所用的多环化合物)缩合的例子包括邻位缩合、螺缩合和桥缩合。对组 A 中的环化合物的环进行键合的连接基团的例子包括: 醚-键合的氧(-O-); 碳链(例如次甲基(methine)基团, 亚烷基基团例如亚甲基基团, 二亚甲基基团, 或者三亚甲基基团); 和含有氧原子和碳链的基团(例如酮基(-(CO)-), 和-OCH₂-)。上面的多环化合物典型地由 2-30 个环(例如碳环)构成, 优选地 2-4 个环。由稠合的选自组 A 的环化合物构成的多环化合物的例子包括这样的多环化合物, 该化合物由稠合的烃环构成, 其是例如, (i) 其中两个环被稠合的化合物, 例如并环戊二烯(pentalene), 萘(naphthalene), 庚搭烯(heptalene), 二氢化茚(indane), 茚(indene), 薹(azulene)等等, (ii) 其中三个环被稠合的化合物, 例如蒽(anthracene), 菲(phenanthrene), 非那烯(phenalene), 二氢化蒽(dihydroanthracene), 引达省(indacene), 芴(flourene)和二苯并环庚烷(dibenzosuberane), (iii) 其中四个环被稠合的化合物, 例如并四苯(tetracene), 芘(pyrene), 苯并[9,10]菲(triphenylene), 藿(chrysene), 苯并(a)蒽(tetraphene), fluoracene 和 1H-环五[a]菲(1H-cyclopenta[a]phenanthrene), (iv) 其中五个环被稠合的化合物, 例如二苯并[c,g]菲, 并五苯(pentacene)和苯并[pqr]苯并(a)蒽(benzo[pqr]tetraphene), (v) 其中六个环被稠合的化合物, 例如萘并四并苯(hexaphene)和螺旋烃(helicene), 和(vi) 其中 12 个环环状稠合的化合物, 例如凯库勒烯(kekulene)。用至少一个选自组

B 的取代基取代的多环化合物的例子包括多环化合物，其由如上所示的每个多环化合物和至少一个选自组 B 的取代基构成。

用选自组 B 的取代基取代的蒽的例子包括例如 9-乙酰基蒽，蒽-9-甲醇，9-溴蒽，2-(叔丁基)蒽，9,10-二乙氧基蒽，9,10-二甲基蒽，9,10-二硝基蒽，9-甲基蒽，和 9-乙烯基蒽。

用选自组 B 的至少一个取代基取代的二氢化蒽例子包括蒽酮(anthrone)，其是用氧代基团取代的二氢化蒽。

在其中环是螺-稠合的多环化合物的例子包括 1H,1'H-2,2'-螺双[萘]和 1,1'-螺双[茚]。

在其中环是稠合的和桥联的多环化合物的例子包括二环戊二烯，2-降冰片烯(2-norbornene)和金刚烷。

在其中环是直接通过单键稠合的多环化合物的例子包括联苯，环己基苯，1-苯基-1-环己烯，1,4-二环己基苯等等。

在其中环是通过上述连接基团彼此键合的多环化合物的例子包括(i) 其中环是通过碳链彼此键合的多环化合物，例如二苯基甲烷，联苄，三苯基甲烷和四苯基甲烷，和(ii) 其中环是通过醚氧彼此键合的多环化合物，例如二苯基醚。

通过选自组 A 的环缩合而形成的多环化合物的例子进一步包括这样的多环化合物，其包括含有氧的环，例如咕吨，在其中吡喃环和苯环是邻位稠合的，和二苯并呋喃，在其中呋喃环和苯环是邻位稠合的。

优选的是这样的由选自组 A 的环构成的多环化合物，所述环是仅仅由碳形成的(例如多环烃化合物)。在本发明的多环化合物中，更优选的是一种或多种多环芳族化合物(例如由苯环构成的稠合的多环化合物)。

多环化合物的更优选的例子包括这样的多环化合物，其由 2-4 个环构成，例如蒽，菲，芘，并四苯，联苯，萘，萘，和用选自组 B 的取代基取代的这样的多环化合物。

本发明的多环化合物或者取代的多环化合物的加入量通常的范围是 0.0001 mmol/kg - 100 mmol/kg 每单位重量的溶剂(即，单位重量的水、有机溶剂或者其混合物)，并且优选的范围是 0.001 mmol/kg - 1 mmol/kg。

可用于本发明中的贵金属催化剂的例子包括含有钯, 铂, 钌, 金, 铑或者铱的催化剂; 在上面的贵金属中, 钯是优选的。这样的贵金属能够以金属, 氧化物, 氢氧化物, 乙酰基丙酮酸盐(acetyl acetonato salt), 羰基盐(carbonyl salt)等形式来使用。

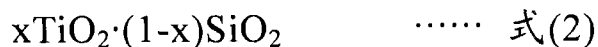
优选的钯催化剂的例子包括金属钯, 氧化钯, 氢氧化钯和乙酰基丙酮酸钯(palladium acetyl acetonato)。这样的钯催化剂可以与非钯的贵金属例如铂, 金, 铑, 铱或者钌相组合, 通过与钯混合来使用; 在上面的附加(additive)金属中, 铂是优选的。

通常使用承载在载体上的贵金属。该贵金属可以承载在钛硅酸盐上, 或者承载在非钛硅酸盐的载体上例如(i)氧化物例如二氧化硅, 氧化铝, 二氧化钛, 氧化锆和氧化铌, (ii)铌酸, (iii)锆酸, (iv)钨酸, (v)钛酸, (vi)碳, 和(vii)这些的混合物。在其中非钛硅酸盐的载体承载着贵金属的情况中, 载体可以与钛硅酸盐混合, 这样将其混合物用作催化剂。在非钛硅酸盐的载体中, 碳和铌酸是优选的。

一种将贵金属例如金属钯承载在载体上的方法是如下来进行的: 将作为贵金属源的贵金属化合物(例如氯化钯或者二氯四氨钯(tetraammine palladium chloride))通过这样的方法例如浸渍方法来承载在载体上, 然后通常在 0°C-500°C 的温度在液相中或者在气相中通过还原剂例如氢气进行还原。

本文中所述的钛硅酸盐的例子包括结晶的钛硅酸盐, 层化的钛硅酸盐和中孔的钛硅酸盐。

钛硅酸盐通常具有用下式(2)所表示的组成:



其中 x 通常的范围是 0.0001-0.5, 优选的范围是 0.01-0.2。

通常, 钛硅酸盐的 Ti 被结合到 SiO_2 网络中, 其中部分的 Si 被 Ti 取代。将 Ti 包括在 SiO_2 网络中能够容易地通过紫外线可见光吸收光谱分析, 钛 K-shell XAFS 分析等等来证实。

钛硅酸盐的例子包括(i)具有由 10 元氧环构成的孔的结晶钛硅酸盐, 例如 TS-1(例如 Journal of Catalysis 130, 1-8, (1991))和 TS-2(例如 Applied Catalysis 58, L1-L4, (1991)), (ii)具有由 12 元或者更多元的氧环构成的孔的结晶钛硅酸盐, 例如 Ti-Beta (例如 Journal of Catalysis 199, 41-47, (2001)), Ti-ZSM-12 (例如 Zeolites 15, 236-242, (1995)),

TAPSO-5 (例如 Zeolites 15, 228-235, (1995)), Ti-MOR (例如 The Journal of Physical Chemistry B 102, 9297-9303(1998)), Ti-ITQ-7(例如 Chemical Communications 761-762, (2000)), Ti-UTD-1(例如 Zeolites 15, 519-525, (1995)), 和 Ti-MWW(例如 Chemistry Letters 774-775, (2000)), (iii)具有由 12 元或者更多元的氧环构成的孔的层化的钛硅酸盐, 例如 Ti-MWW 前体(例如日本未审专利申请公开 No. 262164/2005 (Tokukai 2005-262164), 其等价于 WO2005/090323), 和(iv)中孔的钛硅酸盐例如 Ti-MCM-41 (例如 Microporous Materials 10, 259-271, (1997)), Ti-MCM-48 (例如 Chemical Communications 145-146, (1996)), 和 Ti-SBA-15 (例如 Chemistry of Materials 14, 1657-1664, (2002))。在上面的这些中, 优选的是 Ti-MWW 和 Ti-MWW 前体; 更优选的是 Ti-MWW。

钛硅酸盐可以通过甲硅烷化剂例如诸如 1,1,1,3,3,3-六甲基二硅氮烷, 对钛硅酸盐进行甲硅烷化而获得的甲硅烷化的钛硅酸盐。

在其中发生反应的液相通常是含水和有机溶剂的溶剂混合物。这样的有机溶剂的例子包括各种有机化合物例如醇, 酮化合物, 醚化合物, 酯化合物, 腈化合物, 烃和卤代烃。合适的有机溶剂根据所用的催化剂而变化; 例如, 腈化合物优选与具有由 12 元或者更多元的氧环构成的孔的钛硅酸盐例如 Ti-MWW 相组合来使用。优选的腈化合物的例子是乙腈。在其中使用具有由 10 元氧环构成的孔的钛硅酸盐例如 TS-1 的情况中, 优选的有机溶剂的例子是甲醇。通常, 水与有机溶剂的重量比例范围是(i) 90:10 - (ii) 0.01:99.99, 并且优选的范围是 (i) 50:50 - (ii) 0.1:99.9。当水的比例过高时, 有时候, 氧化丙烯易于与水反应, 这由于开环而引起劣化, 导致氧化丙烯形成活性的降低。相反, 当有机溶剂的比例过高时, 溶剂的回收成本变得很高。

在本发明中, 铵、烷基铵或者烷基芳基铵的盐可以与钛硅酸盐、贵金属催化剂、以及本发明的取代的或者未被取代的多环化合物一起加入到反应溶剂中。这有效地防止了催化活性的降低, 并且增强了该活性, 以及提高了氢气使用效率。铵、烷基铵或者烷基芳基铵的盐的加入量通常的范围是 0.001 mmol/kg - 100 mmol/kg 每单位重量的溶剂(即, 在水和有机溶剂的混合物的情况中, 是其的总重量)。

铵可以例如以其的硫酸盐或者硫酸氢盐的形式加入。此外, 铵可

以以的无机盐的形式加入，例如碳酸氢盐，磷酸盐，磷酸氢盐，磷酸二氢盐，焦磷酸氢盐，焦磷酸盐，卤化物盐或者硝酸盐，或者以有机酸盐(例如羧酸盐)如醋酸盐的形式加入。

该溶液的 pH 根据所加入的铵、烷基铵或者烷基芳基铵的种类和/或量而变化。但是，过高的 pH 会降低氧化丙烯生产的活性。反之，过低的 pH 会增加丙烷副产物的量和/或降低氧化丙烯生产的活性，其将导致对氧化丙烯选择性的降低。为了防止这些问题，可以控制添加剂的量和/或可以加入缓冲液。pH 通常在 3-10 的范围内调整。

能够用于本发明的反应方法的例子包括固定床流动反应和浆态床(slurry-bed)流动反应。

供给到反应器的氧气与氢气的分压比例通常处于(i) 1-50 至(ii) 50-1 的范围内；优选处于(i) 1-2 至(ii) 10-1 的范围内。因为氧气含量应当处于爆炸范围之外，因此过高的氧气与氢气的分压比(其意味着低氢气分压)会降低反应速率。过低的氧气与氢气的分压比会导致丙烷副产物量的增加。用于所述反应中的氧气和氢气可以用稀释气体进行稀释。这样的稀释气体的例子包括氮气、氩气、二氧化碳气体、甲烷气体、乙烷气体和丙烷气体。对稀释气体的浓度没有具体限制；但是，为了安全，反应优选是通过将氧气或者氢气稀释到爆炸范围之外的范围来进行的。

氧气源的例子包括氧气和空气。这样的氧气可以通过变压吸附方法来生产，其是便宜的。如果需要，可以使用通过低温分离方法等所生产的高纯度氧气。

所述反应是在通常为 0°C-150°C 的范围，优选 40°C-90°C 的范围的反应温度进行的。

过低的反应温度降低了反应速率；而过高的反应温度增加了副反应所产生的副产物的量。

对所述反应的反应压力没有具体限制。通常，反应压力的范围是 0.1MPa-20MPa 的表压。优选该反应压力的范围是 1MPa-10MPa 的表压。过低的反应压力导致了源气体在反应溶剂中的溶解不足，由此产生了低的反应速率。反之，过高的反应压力要求反应设备的高成本。

在反应后，将所形成的液相或者气相从反应器中抽出，然后进行蒸馏分离来获得所期望的材料。

实施例

下面的实施例解释了本发明。但是，应当注意本发明并不局限于这样的实施例。

实施例 1

根据 Chemistry Letters 774-775(2000)中所述的方法来制备钛硅酸盐 Ti-MWW，其具有根据 ICP 发射光谱化学分析所测量的 1.8wt% 的钛含量。具体地，将 0.133g 的 Ti-MWW 粉末在室温用大约 80cc 的水和乙腈的溶液(水:乙腈=20:80, 重量比)处理 1 小时，该溶液含有 0.1wt% 的过氧化氢，随后，在反应之前，用 100ml 的水进行清洗。本文中所用的贵金属催化剂是 1wt% 钨/活性碳，其如下来制备。向在 500-ml 茄形烧瓶中制备的 300ml 的含有 0.30 mmol 的二氯四氨钨的水溶液中加入 3g 的市售可得的活性碳粉末(孔体积: 1.57cc/g, 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造)，然后搅拌 8 小时。接着，通过旋转蒸发器除去水，并将二氯四氨钨浸渍到活性碳上，来制造承载在活性碳上的二氯四氨钨。此外，将所形成的产物在 50°C 真空干燥 12 小时，来获得催化剂前体粉末。然后将这样获得的催化剂前体粉末在 300°C 在氮气气氛下煅烧 6 小时，来获得钨/活性碳催化剂。

将具有 Teflon(注册商标)内腔的 0.5 升的高压釜用作反应器。反应是在 60°C 和 0.8 MPa(表压)的压力下，通过以 20 l/h 供给含有比例为 4/4/10/82 的丙烯/氧气/氢气/氮气的源气体来连续进行的，停留时间为 90 分钟，并且将含有 0.7 mmol/kg 的苄的水和乙腈(20/80 重量比)的溶液以 108ml/h 通过过滤器抽出，来将液相与反应混合物进行分离。在该连续反应过程中，将 131g 反应溶剂、0.133g 的 Ti-MWW 和 0.03g 的钨-活性碳保持在反应器中的反应混合物中。在反应开始 5 小时后，将抽出的液相和气相进行气相色谱法分析。该分析显示氧化丙烯的生产活性是 32.9 mmol-PO/g-Ti-MWW·h 每单位重量的 Ti-MWW。基于丙烯的选择性是 83%，而基于氢气的选择性(所产生的氧化丙烯的 mol/消耗的氢气的 mol)是 25%。

实施例 2

以类似于实施例 1 的方式进行试验，除了使用乙腈的水溶液(其包含重量比为 20:80 的水和乙腈，并且含有 0.7 mmol/kg 的咕吨)来代替

含有重量比为 20:80 的水和乙腈以及 0.7 mmol/kg 的蒽的水溶液。氧化丙烯的生产活性是 32.9 mmol-PO/g-Ti-MWW·h 每单位重量的 Ti-MWW。基于丙烯的选择性是 39%，而基于氢气的选择性(所产生的氧化丙烯的 mol/消耗的氢气的 mol)是 17%。

实施例 3

以类似于实施例 1 的方式进行试验,除了使用乙腈的水溶液(其包含重量比为 20:80 的水和乙腈,并且含有 0.7 mmol/kg 的联苯)来代替含有重量比为 20:80 的水和乙腈以及 0.7 mmol/kg 的蒽的水溶液。氧化丙烯的生产活性是 35.7 mmol-PO/g-Ti-MWW·h 每单位重量的 Ti-MWW。基于丙烯的选择性是 74%，而基于氢气的选择性(所产生的氧化丙烯的 mol/消耗的氢气的 mol)是 24%。

实施例 4

以类似于实施例 1 的方式进行试验,除了使用乙腈的水溶液(其包含重量比为 20:80 的水和乙腈,并且含有 0.07 mmol/kg 的二苯基醚)来代替含有重量比为 20:80 的水和乙腈以及 0.7 mmol/kg 的蒽的水溶液。氧化丙烯的生产活性是 31.4 mmol-PO/g-Ti-MWW·h 每单位重量的 Ti-MWW。基于丙烯的选择性是 35%，而基于氢气的选择性(所产生的氧化丙烯的 mol/消耗的氢气的 mol)是 13%。

实施例 5

以类似于实施例 1 的方式进行试验,除了使用乙腈的水溶液(其包含重量比为 20:80 的水和乙腈,并且含有 0.007mmol/kg 的并四苯)来代替含有重量比为 20:80 的水和乙腈以及 0.7mmol/kg 的蒽的水溶液。

实施例 6

以类似于实施例 1 的方式进行试验,除了使用乙腈的水溶液(其包含重量比为 20:80 的水和乙腈,并且含有 0.7mmol/kg 的 9-甲基蒽)来代替含有重量比为 20:80 的水和乙腈以及 0.7mmol/kg 的蒽的水溶液。

对比例 1

以类似于实施例 1 的方式进行试验,除了使用乙腈的水溶液(其包含重量比为 20:80 的水和乙腈,并且含有 0.7mmol/kg 的苯并噻吩)来代替含有重量比为 20:80 的水和乙腈以及 0.7mmol/kg 的蒽的水溶液。

对比例 2

以类似于实施例 1 的方式进行试验,除了使用乙腈的水溶液(其包

含重量比为 20:80 的水和乙腈，并且含有 0.7mmol/kg 的噻吨(thioxanthene))来代替含有重量比为 20:80 的水和乙腈以及 0.7mmol/kg 的蒽的水溶液。

实施例 5 和 6 以及对比例 1 和 2 的结果表示在下表 1 中。

表 1

序号	添加剂	浓度	活性	PO 基于丙烯的选 择性%	丙烷基于丙烯的 选择性%	丙烷基于氢气的 选择性%
实施例 5	并四苯	0.007	30.5	77	22	18
实施例 6	9-甲基蒽	0.7	30.1	79	19	23
对比例 1	苯并噻吩	0.7	1.1	73	15	14
对比例 2	噻吨	0.7	20.0	61	37	30

在表 1 中,“浓度”指的是添加剂在溶液中的浓度($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{溶液}$);“活性”指的是每单位重量的 Ti-MWW 的氧化丙烯的生产活性($\text{mmol}\cdot\text{PO}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{Ti-MWW}\cdot\text{h}^{-1}$);“PO”指的是氧化丙烯;“PO 基于丙烯的选择性”指的是所产生的 PO 的摩尔量/(所产生的 PO 的摩尔量+所产生的丙二醇的摩尔量+所产生的丙烷的摩尔量);“丙烷基于丙烯的选择性”指的是所产生的丙烷的摩尔量/(所产生的 PO 的摩尔量+所产生的丙二醇的摩尔量+所产生的丙烷的摩尔量);“丙烷基于氢气的选择性”指的是所产生的 PO 的摩尔量+所消耗的氢气的摩尔量。

实施例 7

以类似于实施例 1 的方式进行试验,除了使用乙腈的水溶液(其包含重量比为 20:80 的水和乙腈,并且含有 0.7mmol/kg 的蒽和 0.7mmol/kg 的磷酸二氢铵)来代替含有重量比为 20:80 的水和乙腈以及 0.7mmol/kg 的蒽的水溶液。

实施例 8

以类似于实施例 1 的方式进行试验,除了使用乙腈的水溶液(其包含重量比为 20:80 的水和乙腈,并且含有 0.7mmol/kg 的茶和 0.7mmol/kg 的磷酸二氢铵)来代替含有重量比为 20:80 的水和乙腈以及 0.7mmol/kg 的蒽的水溶液。

实施例 9

以类似于实施例 1 的方式进行试验,除了使用乙腈的水溶液(其包含重量比为 20:80 的水和乙腈,并且含有 0.007mmol/kg 的并四苯和 0.7mmol/kg 的磷酸二氢铵)来代替含有重量比为 20:80 的水和乙腈以及 0.7mmol/kg 的蒽的水溶液。

实施例 10

以类似于实施例 1 的方式进行试验,除了使用乙腈的水溶液(其包含重量比为 20:80 的水和乙腈,并且含有 0.07mmol/kg 的茈和 0.7mmol/kg 的磷酸二氢铵)来代替含有重量比为 20:80 的水和乙腈以及 0.7mmol/kg 的蒽的水溶液。

实施例 7, 8, 9 和 10 的结果表示在下表 2 中。

表 2

序号	添加剂	浓度	活性	PO 基于丙烯的选 择性%	丙烷基于丙烯的 选择性%	丙烷基于氢气的 选择性%
实施例 7	蒎	0.7	33.5	87	12	39
实施例 8	萘	0.7	32.2	66	33	36
实施例 9	并四苯	0.007	41.7	78	21	29
实施例 10	芘	0.07	37.6	70	29	38

在表 2 中,“浓度”指的是添加剂在溶液中的浓度($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{溶液}$);“活性”指的是每单位重量的 Ti-MWW 的氧化丙烯的生产活性($\text{mmol-PO}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{Ti-MWW}\cdot\text{h}^{-1}$);“PO”指的是氧化丙烯;“PO 基于丙烯的选择性”指的是所产生的 PO 的摩尔量/(所产生的 PO 的摩尔量+所产生的丙二醇的摩尔量+所产生的丙烷的摩尔量);“丙烷基于丙烯的选择性”指的是所产生的丙烷的摩尔量/(所产生的 PO 的摩尔量+所产生的丙二醇的摩尔量+所产生的丙烷的摩尔量);“丙烷基于氢气的选择性”指的是所产生的 PO 的摩尔量+所消耗的氢气的摩尔量。

参考实施例

以类似于实施例 1 的方式进行试验,除了使用乙腈的水溶液(其包含重量比为 20:80 的水和乙腈,并且不含蒽)来代替含有重量比为 20:80 的水和乙腈以及 0.7mmol/kg 的蒽的水溶液。氧化丙烯的生产活性是 $30.9\text{ mmol-PO/g-Ti-MWW}\cdot\text{h}$ 每单位重量的 Ti-MWW。基于丙烯的选择性是 27%,而基于氢气的选择性(所产生的氧化丙烯的 mol/所消耗的氢气的 mol)是 13%。

在前述的详细解释中所讨论的实施方案和具体实施例的实施仅仅用于说明本发明的技术细节,其不应当狭隘地在这样的实施方案和具体的实施例的限度内进行理解,而是可以以本发明主旨中的许多变化来应用,前提是这样的变化不超出下面所述的专利权利要求的范围。