

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D301/00

B01J 21/06 B01J 21/08



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98804642.3

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1128792C

[22] 申请日 1998.5.4 [21] 申请号 98804642.3
[30] 优先权
[32] 1997. 5. 5 [33] US [31] 08/851,105
[32] 1997. 7. 25 [33] US [31] 08/900,794
[32] 1998. 4. 15 [33] US [31] 09/060,375
[86] 国际申请 PCT/EP98/02681 1998.5.4
[87] 国际公布 WO98/50374 英 1998.11.12
[85] 进入国家阶段日期 1999.10.29
[71] 专利权人 阿科化学技术公司
地址 美国特拉华州
[72] 发明人 Y·-Z·韩 K·M·卡洛尔
E·莫拉勒斯 R·G·加斯廷格
[56] 参考文献
EP734764 1996.10.02
审查员 曾武宗

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 魏金玺 钟守期

权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 采用改进的非均质催化剂组合物的
环氧化方法

[57] 摘要

制备具有高活性和高选择性的环氧化催化剂的方法，包括将二氧化硅等与钛的卤化物的不含氧的烃溶液混合，除去溶剂，在高温下(优选在基本上不含氧的气氛中)焙烧，并任选地与水反应和进行甲硅烷基化。所制的材料在采用有机氢过氧化物将烯烃转化成环氧化物的过程中用作非均质催化剂是有效的。

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

1.一种环氧化的方法，包括在催化剂组合物的存在下使有机氢过氧化物与烯烃接触，该催化剂组合物是由包括以下步骤的方法制备的：

5 (a) 将四氯化钛在不含氧的烃溶剂中的溶液与无机含硅固体组合形成混合物；

(b) 从混合物中去除不含氧的溶剂得到浸渍的无机含硅固体；

(c) 在高于 500℃ 的温度下焙烧浸渍的无机含硅固体以形成焙烧的催化剂母体；

10 (d) 在水的存在下焙烧催化剂母体制成催化剂组合物；

所述方法的特征在于，直到至少在完成步骤 (b) 以后为止，基本上不包含水。

2.权利要求 1 的环氧化方法，其中无机含硅固体是二氧化硅。

3.权利要求 1 的环氧化方法，其中不含氧的烃溶剂选自 C₅-C₁₂ 脂肪烃、C₆-C₁₂ 芳香烃、C₁-C₁₀ 卤代的脂肪烃、C₆-C₁₀ 卤代的芳香烃及其混合物。

4.权利要求 1 的环氧化方法，其中直到在完成步骤 (c) 以后为止，基本上不包含水。

5.权利要求 1 的环氧化方法，其中制备催化剂组合物的方法在步骤 (d) 之后包括一个用甲硅烷基化剂处理催化剂组合物的附加步骤。

6.权利要求 1 的环氧化方法，其中有机氢过氧化物是乙苯氢过氧化物。

7.权利要求 1 的环氧化方法，其中烯烃是 C₃-C₁₀ 环烯烃。

8.权利要求 1 的环氧化方法，其中步骤 (c) 是在基本上不含氧的气氛中进行的。

9.权利要求 1 的环氧化方法，其中步骤 (c) 是在由氧和还原性气体组成的气氛中进行的。

10.权利要求 1 的环氧化方法，其中有机氢过氧化物是乙苯氢过氧化物，烯烃是丙烯，不含氧的烃溶剂选自 C₅-C₁₂ 脂肪烃、C₆-C₁₂ 芳香烃、C₁-C₁₀ 卤代的脂肪烃、C₆-C₁₀ 卤代的芳香烃及其混合物；所述无机含硅固体是二氧化硅，浸渍的二氧化硅在 700-1000℃ 的温度下焙烧，焙烧后的催化剂母体用甲硅烷基化剂处理，直到在完成步骤 (c)

以后为止,基本上不包含水。

11.权利要求 10 的环氧化方法,其中步骤(c)是在基本上不含氧的气氛中进行的。

12.权利要求 10 的环氧化方法,其中步骤(c)是在由氧和还原性气体组成的气氛中进行的。

13.权利要求 10 的环氧化方法,其中甲硅烷基化剂选自有机硅烷、有机甲硅烷基胺、有机硅氮烷及其混合物。

14.权利要求 10 的环氧化方法,其中催化剂组合物的 Ti 含量为 1-5 % (重量)。

15 15.权利要求 10 的环氧化方法,其中制备催化剂组合物的方法在步骤(a)之前包括干燥二氧化硅的附加步骤。

16.一种制备催化剂组合物的方法,包括以下步骤:

(a) 将四氯化钛在不含氧的烃溶剂中的溶液与无机含硅固体组合形成混合物;

15 (b) 从混合物中去除不含氧的溶剂得到浸渍的无机含硅固体;

(c) 在高于 500°C 的温度下焙烧浸渍的无机含硅固体以形成焙烧的催化剂母体;

(d) 在水的存在下加热焙烧后的催化剂母体;

20 所述方法的特征在于,直到至少在完成步骤(b)以后为止,基本上不包含水。

17.权利要求 16 的方法,其中步骤(b)是在基本上不含氧的气氛中进行的。

18.权利要求 16 的方法,其中无机的含硅固体是二氧化硅。

25 19.权利要求 16 的方法,包括在步骤(d)之后用甲硅烷基化剂处理催化剂组合物的附加步骤。

20.权利要求 16 的方法,其中步骤(c)是在基本上无水的条件下进行的。

21.权利要求 16 的方法,其中步骤(c)是在由氧和还原性气体组成的气氛中进行的。

30 22.权利要求 16 的方法,其中不含氧的烃溶剂选自 C₅-C₁₂ 脂肪烃、C₆-C₁₂ 芳香烃、C₁-C₁₀ 卤代的脂肪烃、C₆-C₁₀ 卤代的芳香烃及其混合物;无机含硅固体是二氧化硅,浸渍的二氧化硅在 700-1000°C

的温度下焙烧，焙烧后的催化剂母体用甲硅烷化试剂处理，直到在完成步骤(c)以后为止，基本上不包含水。

23. 权利要求 22 的方法，其中步骤(c)是在基本上不含氧的气氛中进行的。

- 5 24. 权利要求 22 的方法，其中步骤(c)是在由氧和还原性气体组成的气氛中进行的。

25. 权利要求 22 的方法，其中的还原性气体是一氧化碳。

26. 权利要求 22 的方法，在步骤(a)之前包括一个干燥二氧化硅的附加步骤。

采用改进的非均质催化剂组合物的环氧化方法

本申请是 1997 年 7 月 25 日提交的 08/900,794 的部分继续申请，
5 而 08/900,794 则是 1997 年 5 月 5 日提交的 08/851,105 的部分继续申请。

发明领域

本发明涉及一种改进的环氧化方法，其中采用含钛的催化剂组合物。这种催化剂组合物是采用钛的卤化物例如四氯化钛的烃溶液液相
10 浸渍含硅的固体，然后焙烧制备的。该催化剂可任选地与水和/或甲硅烷化剂发生反应。通过在高温（优选至少 700℃）和基本上无氧的条件下焙烧来提高催化剂的性能。

发明背景

已经开发出制备环氧化物的多种不同方法。一种这样的方法包括，采用有机氢过氧化物作为氧化剂，使用某些被溶解的过渡金属化合物作为催化剂，以液相反应进行烯烃的环氧化。本领域的早期研究
15 推断，采用溶解在有机反应介质中的金属催化剂一般能得到最佳的环氧化速度和环氧化物的选择性。

利用可溶性金属化合物作为催化剂的环氧化方法的明显缺点是，很难回收催化剂在以后的生产中重新使用。在环氧化反应混合物中的其它成分（一般为环氧化物、未反应的烯烃、溶剂、未反应的氢
20 过氧化物和由已反应的氢过氧化物生成的醇）比较容易挥发时，可通过蒸馏将这些成分与可溶性的不挥发的催化剂分开，并以底流的形式回收催化剂。然而，这种方法的问题是，在重新使用底流时，底流往往能积累一些重的物质，例如酸类和聚合物，它们能对环氧化物的选择性或烯烃的转化率有不利的影
25 响。如果将底流过度浓缩，催化剂还有从溶液中沉淀的趋势；因此需要返回的底流量较大，这会对环氧化方法的产率产生不利的影响。因此非常需要开发一种不溶性的（非均质的），活性和选择性高的，很容易通过过滤或类似的分离方法以活性形式从环氧化反应混合物中回收的，或可以以固定床等方式加以利用的环氧化催化剂。
30

美国专利 4,367,342 公开一种烯烃的环氧化方法，其中在由钛的无

机氧化物组成的不溶性催化剂存在下，使烯烃与有机氢过氧化物接触。在英国专利 1,332,527 和美国专利 4,021,454、3,829,392 和 3,923,843 中也叙述了这一类的催化剂。不幸的是，按照这些参考文献所述的方法制备的催化剂，其活性和选择性都比最适宜的小。向这类催化剂中
5 加入较高的钛量，极力提高催化剂的活性也遇到了困难。

因此，非常需要开发另一种合成非均质的含钛催化剂的方法，这种方法应能避免现有技术方法的缺点，并能可靠而方便地制备在烯烃环氧化反应中具有较高活性和选择性的催化剂。

英国专利 1,332,527 讲授一种制备改进的二氧化硅-二氧化钛催
10 化剂的方法，该方法的特点在于，采用钛化合物在氧取代的烃溶剂中的基本上非水溶液浸渍一种无机的含硅固体，从被浸渍的含硅固体中除去溶剂，然后焙烧浸渍的含硅固体。适合此目的的溶剂只限于氧杂和/或氧代的烃类，这些烃类在环境条件下是液体，一般包含 1-12 个碳原子。这类溶剂包括醇类、酮类、醚类和酯类。根据该专利，由采
15 用氧代的烃浸渍溶剂的方法生产的二氧化硅-二氧化钛催化剂的性能，比采用其它方法制备的类似的催化剂有所改进，其原因是，这种催化剂比较均匀，所含的二氧化钛不附聚。

后来提交的一份专利申请（欧洲专利 345,856）公开了环氧化催化剂的制备方法，该申请宣称这些催化剂比采用从前已知的方法制备的
20 类似的催化剂更活泼。欧洲专利 345,856 讲授了先用四氯化钛气流浸渍二氧化硅，然后进行焙烧、水解和任选的甲硅烷基化。在一个对比实施例中，发现采用正钛酸四异丙酯溶液浸渍二氧化硅制备的催化剂在异丙醇溶剂中与乙酰基丙酮络合，其活性比用四氯化钛蒸气相浸渍制备的催化剂低 4.5 倍。此公开内容的结论是，采用液相而不是蒸气
25 相的浸渍方法，不可能在保持环氧化物高选择性的同时得到类似的催化剂活性。

欧洲专利 734,764 讲授了一项对英国专利 1,323,527 中公开的液相浸渍方法的改进，其中在采用钛化合物在含氧的有机溶剂中的溶液浸
30 渍二氧化硅并除去浸渍溶剂之后，用洗涤溶剂洗涤催化剂，然后焙烧。优选洗涤溶剂是一种醇。虽然该专利认为，为了制得活性和选择性都非常好的催化剂，在焙烧之前进行洗涤是必须的，但它对包含在欧洲专利 734,764 中的对比实施例的分析指出，采用这种方法，催化

剂的性能实际上只能获得非常有限的改进。这种方法实际应用的另一个缺点是，产生的废溶剂体积大，必须将其处理掉或者在净化后返回使用。这种处理或净化会显著地提高催化剂的生产成本。另一个缺点是很难获得高钛含量，因为洗涤能除去大量的钛，在采用钛试剂的量比二氧化硅大时，这种影响就更为明显。而且，这种方法不能精确地控制催化剂的最终钛含量。

我们现在已经发现一种有效的、方便的生产催化剂组合物的方法，该组合物的环氧化活性和选择性至少可与由欧洲专利 345,856 所述的方法制备的催化剂相比。

10 发明概述

本发明提供一种烯烃环氧化的方法，其中所用的催化剂组合物是由包括以下步骤的方法制备的：

(a) 采用钛的卤化物在不含氧 (non-oxygenated) 的烃溶剂中的溶液浸渍无机的含硅固体，制成浸渍的含硅固体；

15 (b) 焙烧浸渍的含硅固体；

所述方法的特征在于，直到至少在完成步骤 (a) 以后为止，基本上不包含水。

催化剂的制备方法任选地包括在水存在下加热催化剂 (该步骤可与焙烧同时进行) 和/或用甲硅烷基化剂处理催化剂的附加步骤。在较高的温度 (例如 500°C - 1000°C) 和基本上无氧的条件下进行焙烧步骤，可以显著地提高催化剂的环氧化活性。然而，将还原性气体例如一氧化碳引入焙烧气氛中可以避免在焙烧过程中氧存在的有害影响。

发明详述

25 本发明的环氧化方法采用一种用特殊方法制备的含钛的非均质催化剂，意外地发现，与采用其它液相浸渍方法制备的材料相比，这种方法制备的材料具有优良的环氧化性能。这种催化剂制备方法的特征在于，采用钛的卤化物在不含氧的烃溶剂中的溶液浸渍无机的含硅固体。适合此目的的溶剂是一些不含氧原子的烃类，它们在常温下是液体的，并能溶解钛的卤化物。一般说来，需要选择在 25°C 下钛的卤化物在其中的浓度可达到至少 0.5% (重量) 的烃溶剂。烃溶剂应优选比较容易挥发的，以便在浸渍后很容易从无机的含硅固体中将其除

去。因此采用标准沸点为 $25^{\circ}\text{C} - 150^{\circ}\text{C}$ 的溶剂是有利的。特别优选的烃类包括但不限于 $\text{C}_5 - \text{C}_{12}$ 脂肪烃（直链的、支链的或环状的）、 $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ 芳香烃（包括烷基取代的芳香烃）、 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 卤代的脂肪烃和 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ 卤代的芳香烃。最优选的溶剂不含碳、氢和（任选的）卤素以外的元素。如果溶剂中有卤素存在，则优选氯化物。

如果很需要，可以采用不含氧的烃类混合物。用于浸渍的溶剂，优选基本上不含水（即无水的）。虽然含氧的烃类例如醇、醚、酯和酮等能与所要求的不含氧的烃以混合物存在，但在本发明的一个理想的实施方案中，唯一的不含氧的烃是作为浸渍过程中的溶剂存在。适宜的烃溶剂的实例包括正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、新己烷、环己烷、环戊烷、2-甲基丁烷、甲基戊烷、甲基环己烷、二甲基戊烷、甲基己烷、二甲基己烷、甲基庚烷、三甲基戊烷、苯、甲苯、二甲苯、异丙基苯、乙苯、叔丁基苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯乙烷、二氯乙烷、四氯乙烷、氯苯、二氯苯、三氯苯、苜基氯、氯甲苯等及其异构体。

与在美国专利 4,021,454 实施例 1 中所述的方法不同，在该方法中，将水加入在正庚烷中的四氯化钛与二氧化硅的混合物中。在优选的实施方案中，本发明方法的特征在于，直到至少在完成浸渍以后（即在除去浸渍溶剂以后）为止，优选直到焙烧以后为止，基本上不包含水。在本发明的情况下，“基本上不包含”系指不特意加入或引入水，否则若是特意加入或引入水，则需在加入钛的卤化物之前除去水（钛的卤化物能与水反应，并干扰钛的卤化物与无机的含硅固体表面之间适宜的相互作用）。在以商业规模销售试剂和原料时，通常和习惯上带有微量的水，采用含有这些微量水的试剂和原料也包括在本发明的范围内。优选在不含氧的烃中水含量低于 500 ppm（更优选低于 100 ppm）。无机的含硅固体，在使用之前必须彻底地干燥，随后将详细地说明这一点。

适宜的钛的卤化物包括具有至少一个卤素取代基，优选氯基。连接到钛原子上的钛的化合物。虽然最优选使用的钛的卤化物是四氯化钛，但在浸渍步骤中也可以采用其它的钛的卤化物，其实例包括四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、三氯化钛以及 $\text{Ti}(\text{III})$ 或 $\text{Ti}(\text{IV})$ 的混合卤化物。除了卤化物以外，也可以有其它的取代基例如烷氧基或氨

基存在。然而，优选连接到钛上的所有取代基都是卤化物。

虽然钛的卤化物在烃溶剂中的浓度不是关键性的，但钛的卤化物浓度一般为 $0.01 \text{ mol/l} - 1.0 \text{ mol/l}$ 。需要调整钛的卤化物在溶剂中的浓度和所用的溶液量，以使成品催化剂中的钛含量为 $0.1 - 10\%$ （重量）
5 （基于催化剂总重以 Ti 计算的）。最佳钛含量受许多因素的影响。一般说来，无机的含硅固体的表面积越大，引进催化剂中的钛量也越大，而不会损失活性（在环氧条件下在钛含量恒定时测定的）或选择性。在无机的含硅固体的表面积为 $250 - 375 \text{ m}^2/\text{g}$ 的场合，例如催化剂的钛含量为 $1 - 5\%$ （重量）是理想的。无论是采用还是不采用干燥
10 和/或焙烧，都可采用多次浸渍获得所需的钛含量和活性。

适合本发明使用的无机的含硅固体是含有大比例二氧化硅的固体材料。特别优选采用无定形的（即非结晶状的）硅的氧化物。在一般情况下，适宜的无机的含硅固体的特征还在于，相对它们的质量而言，具有较大的表面积。表示表面积与质量的关系在本文中采用的术语
15 和在本领域通常采用的术语是“比表面积”。在数值上，比表面积是以每克平方米（ m^2/g ）表示。无机含硅固体的比表面积一般为至少 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ，优选平均比表面积为 $25 \text{ m}^2/\text{g} - 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

适宜的无机含硅固体包括合成的多孔的二氧化硅，它由絮凝或结合到一起的无定形的二氧化硅颗粒组成，所以它们形成比较密实的紧密堆积的物质。这类有代表性的材料是二氧化硅凝胶和沉淀的二氧化
20 硅。这些二氧化硅产品是多孔的，因为在它们的整个结构中有许多孔隙、空隙或缝隙。

其它适宜的无机含硅固体包括合成的二氧化硅粉末，它们由无定形的二氧化硅颗粒组成，这些颗粒絮凝成疏松堆积的、容易碎裂的、
25 结合不紧密的团粒。所述的二氧化硅粉末包括由氢和氧与四氯化硅或四氯化硅燃烧制备的气化火成的二氧化硅。

包括大比例二氧化硅的合成的无机氧化物材料包括另一类无机的含硅固体，这一类材料被称作耐火氧化物，包括二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化铝-硼
30 的氧化物和二氧化硅-氧化铝-氧化镁。也可以采用分子筛，特别是大孔或中孔的分子筛，例如 MCM-41、MCM-48 和 M41S 作为无机的含硅固体。

特别优选的合成的无机含硅固体是基本上由纯二氧化硅，例如包括至少 99% 二氧化硅的材料组成的固体。

无机的含硅固体在本领域是众所周知的，以前在按照例如在美国专利 4,367,342、4,021,454、3,829,392 和 3,923,843，欧洲专利公告 5 0129814、0345856 和 0734764，日本专利公开 77-07,908（化学文摘 98:135000S），PCT 申请 WO 94/23834，德国专利文献 3,205,648 和卡斯蒂尔等人在催化杂志（J.Catalysis）161 期，524-529 页（1996）上的论文中所述的方法制备含钛的非均质催化剂时都采用它。在此全部引入它们讲授的内容作为参考。在这些文献中所述的任一种无机的含 10 硅固体也适用于目前要求专利保护的本发明。

在浸渍前必须干燥无机的含硅固体。例如可通过在温度 100℃ - 700℃ 下，优选在至少 200℃ 下加热无机的含硅固体几小时进行干燥。一般说来，为了得到足够的干燥程度，采用的温度不需超过 700℃。可以采用真空或干燥的气体例如氮气的气流来加速干燥过程。

15 可以采用通常采用的任一种方法，用可溶性的浸渍剂浸渍多孔的固体。例如可将钛的卤化物溶解在烃溶剂中，然后将其加入无机的含硅固体中，或换句话说，将其与含硅的固体混合。也可将无机的含硅固体加入钛的卤化物的烃溶液中。

“初步湿润”浸渍技术也是适合采用的，应用这种技术使用的溶剂量最少，为的是避免形成浆体。任选地采用搅拌或其它混合方法，在进一步处理之前老化制得的混合物。一般说来，应使浸渍溶液与无机的含硅固体接触足够的时间，使溶液完全渗入固体可利用的孔隙体积。随后在适当提高的温度（例如 50℃ - 200℃）和/或减压（例如 1 mm Hg - 100 mm Hg）下干燥除去浸渍所用的烃溶剂，然后焙烧。优选溶 20 剂除去步骤的条件，使在焙烧之前除去至少 80%，更优选至少 90% 浸渍所用的烃溶剂。干燥步骤可采用倾析、过滤或离心方法进行，除去任何过量的浸渍溶液。浸渍后的含硅固体不需洗涤。因此本发明的一个理想的实施方案的特征在于没有这种洗涤步骤。

30 被浸渍的含硅固体在高温下起火焙烧。焙烧可在氧（例如空气中的）存在下进行，或更优选在基本上不含氧的惰性气体例如氮、氩、氦、氖等或其混合物存在下进行。在焙烧过程中采用基本上不含氧的气氛制备的催化剂，一般比采用含氧的气氛例如空气制备的活泼得

多。在本发明的一个实施方案中，先在基本上不含氧的气氛中进行焙烧，然后通入氧。焙烧气氛中的含氧量优选低于 10,000 ppm mol。更优选低于：2000 ppm mol。在焙烧过程中，氧含量低于 500 ppm 是理想的。然而，人们认为，在大规模的商业生产中，基本上不含氧的条件是很难得到的。申请人意外地发现，即使有一些氧（例如最高达 25,000 ppm mol）存在，如果还有还原性气体存在，可以得到环氧化活性可与在基本上无氧条件下焙烧的催化剂的环氧化活性相比的催化剂。对此，一氧化碳是特别有效的还原性气体。一般不希望采用氢作为还原性气体，因为采用氢得到的催化剂的活性较低（可能是由于在焙烧条件下有水生成）。当然还原性气体的最佳用量随许多因素变化，其中包括焙烧气氛中的氧含量和还原性气体的一致性，但在焙烧气氛中还原性气体的含量为 0.1 - 10%（mol）一般是足够的。在本发明的一个实施方案中，焙烧是在由氧、一种还原性气体（优选一氧化碳）和任选的一种或多种惰性气体（例如氮、氩、氦、二氧化碳）组成的气氛中进行的。

在焙烧过程中，催化剂可保持固定床的形式，使气流通过催化剂床。为了提高催化剂的环氧化活性，在温度至少 500℃ 下进行焙烧是很重要的。更优选焙烧温度为至少 700℃，但不超过 1000℃。焙烧时间约 0.1 - 24 h 一般是足够的。

在焙烧后和/或在焙烧过程中可使催化剂与水反应。这种反应可能受例如在高温（优选温度超过 100℃，更优选温度为 150℃ - 650℃）下催化剂与蒸汽接触约 0.1 - 6 h 的影响。为了减少在由钛的卤化物试剂生成的催化剂中残留卤化物的量和增加催化剂的羟基密度，与水反应是需要的。

催化剂也可用有机的甲硅烷基化剂在高温下处理。甲硅烷基化一般可提高环氧化物的选择性。甲硅烷基化优选在焙烧后进行，最优选在焙烧和与水反应后进行。在美国专利 3,829,392 和 3,923,843（在此全部引入作为参考）叙述了适合在本发明中使用的适宜的甲硅烷基化方法。适宜的甲硅烷基化剂包括有机硅烷、有机甲硅烷基胺和有机硅氮烷。

可以采用含有 1 - 3 个有机取代基的有机硅烷，其中包括例如一氯三甲基硅烷、二氯二甲基硅烷、硝基三甲基硅烷、一氯三乙基硅烷

和一氯二甲基苯基硅烷等。优选的有机卤代硅烷甲硅烷基化剂包括具有 1-3 个卤代基的四取代硅烷，其中的卤代基选自氯、溴和碘，其余的取代基是甲基、乙基或其混合物。H

有机二硅氮烷可用通式 $(R)_3Si-N-Si(R)_3$ 表示，式中 R 是任一烃基（优选 C_1-C_4 烷基）或氢。例如特别优选采用的是六烷基取代的二硅氮烷例如六甲基二硅氮烷。

用甲硅烷基化剂处理可在液相（即在以液体形式将甲硅烷基化剂施加于催化剂的场合，液体可以是其本身，也可以是其在适宜的溶剂例如烃中的溶液）中进行，也可在蒸气相（即在甲硅烷基化剂以气体形式与催化剂接触的场合）中进行。处理温度优选为 $80^\circ\text{C}-450^\circ\text{C}$ ，其中甲硅烷基化剂是有机卤代硅烷时，一般优选偏高一点的温度（例如 $300^\circ\text{C}-425^\circ\text{C}$ ），对于有机硅氮烷，则优选偏低一点的温度（例如 $80^\circ\text{C}-300^\circ\text{C}$ ）。甲硅烷基化可以以间歇、未连续、或连续方式进行。

甲硅烷基化剂与催化剂表面反应所需时间的长短部分地取决于所采用的温度和试剂。温度越低，一般所需的反应时间就越长。适宜的时间一般为 0.1-48 h。

所采用的甲硅烷基化剂的用量可在很宽的范围内变化。甲硅烷基化剂的适宜用量为约 1%（重量）（基于催化剂组合物的总重量）至约 75%（重量），一般优选 2-50%（重量）。甲硅烷基化剂既可在一次处理中也可在一系列的处理中施加于催化剂。

由前述方法制得的催化剂组合物的组成，一般包含约 0.1-10%（重量）（优选 1-5%）的钛（一般以钛氧化物的形式，优选高价正氧化态），在本发明优选的实施方案中，剩余部分主要是或仅仅是二氧化硅。在催化剂已被甲硅烷基化的场合，一般还以有机甲硅烷基的形式包含 1-4%（重量）的碳。在催化剂中还可有很少量的卤化物（例如最高达约 5000 ppm）。本发明理想的特征是能生产钛含量较高的（例如 1%（重量）以上）具有高活性和高选择性的催化剂组合物。从现有的技术方法来看，这一优点是完全预料不到的，因为现有技术中在液相浸渍过程中必须采用含氧的溶剂。以便使钛的附聚作用最小和使催化剂的效率最高。这种催化剂本身一般是多孔的并具有较高的表面积，可以认为它包含与钛的无机氧化物（例如氧化物或氢氧化物）发生化学结合的硅的无机氧化物。

5 催化剂组合物可任选地引入无干扰的和/或能增强催化剂的物质，特别是一些在化学上对环氧化反应物和产物是惰性的物质。催化剂可以包括少量的促进剂，例如氧化物或氢氧化物形式的碱金属（例如钠、钾）或碱土金属（例如钡、钙和镁）。基于催化剂组合物的总重量，碱金属和/或碱土金属的适宜含量一般为 0.01-5%（重量）。

可以以任一种方便的物理形态例如粉末、小片、颗粒、小球或团粒使用催化剂组合物。无机的含硅固体在浸渍和焙烧之前就可以是这种形态，或采用另一种方案，在浸渍和/或焙烧之后，采用常规的方法例如挤压、造粒和磨碎等将其从一种形态转变成不同的物理形态。

10 在本发明的环氧化方法中，可以采用具有至少一个烯烃碳-碳双键和一般具有 2-60 个碳原子，但优选具有 3-10 个碳原子的任一种烃作为烯烃反应物。

特别优选的烯烃反应物是 3-10 个碳原子的环烯烃，例如丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯及其异构体。羟基或卤基取代的烯烃不饱和化合物例如丙基氯或烯丙醇也是优选的。优选的有机氢过氧化物是具有 3-20 个碳原子的烃氢过氧化物。特别优选的是 3-15 个碳原子的仲、叔氢过氧化物，特别是仲烷基氢过氧化物，其中过氧羟基是在直接连接到芳环上的碳原子上，例如乙苯氢过氧化物。适合使用的其它典型的有机氢过氧化物包括叔丁基氢过氧化物、叔戊基氢过氧化物、环己基氢过氧化物和异丙基苯氢过氧化物。

20 在这种环氧化方法中，烯烃：氢过氧化物的摩尔比例不是特别重要的，但优选采用的摩尔比例为 1:1 至最高 20:1。

环氧化反应是在溶剂或稀释剂液相中进行的，溶剂或稀释剂在反应的温度和压力下是液体的，而且对反应物和由其生成的产物基本上是惰性的。在商业实践中，采用生产有机氢过氧化物反应物所用的烃作为溶剂一般是最经济的。例如当采用乙苯氢过氧化物时，优选使用乙苯作为环氧化的溶剂。环氧化反应是在中等的温度和压力下进行的。有机氢过氧化物的浓度一般为环氧化反应混合物（包括烯烃）的约 1-50%（重量）。适宜的反应温度为 0℃-200℃，但优选 25℃-150℃。反应优选在大气压下或在压力高于大气压下进行。精确的压力是不重要的。例如，反应混合物可基本上保持非气相或成为一个二相（气/液）体系。当然由于催化剂组合物本身是非均质的，所以在本

发明的环氧化过程中以固相存在。典型的压力为 1 atm - 100 atm。

可以采用本领域已知的任一种常规的反应器配置使烯烃与有机氢过氧化物发生反应进行环氧化。可以采用连续的和间歇的方法。例如，可以以固定床或浆体的形式使用催化剂，并为排除由放热的环氧化反应产生的热量作好准备。在欧洲专利 323,663 中叙述了一种适合本方法使用的固定床催化反应器。在环氧化进行到所需的程度时，分离产品混合物，并采用常规方法例如分馏、选择性萃取和过滤等回收产品（环氧化物和由有机氢过氧化物生成的醇）。反应溶剂、催化剂组合物和任何未反应的烯烃或有机氢过氧化物返回再用。

10 实施例

实施例 1 - A

这个实施例是说明本发明的催化剂制备方法。

将表面积为 320 m²/g 和孔容积为 1.1 ml/g 的 Grace V - 432 二氧化硅（30 g）干试样装入 500 ml 三颈圆底烧瓶中，该烧瓶安装一个冷凝器、惰性气体入口和一个盛有碳酸钠水溶液的涤气器。然后将含有 51 g 庚烷和 2.1 ml（3.6 g；0.019 mol）四氯化钛的溶液在干燥的惰性气体气氛中加入该烧瓶。采用油浴将得到的混合物加热回流 2 h。然后将油浴的温度升高到 150℃，使惰性气体流过烧瓶来赶出溶剂。将油浴的温度提高到 200℃，在该温度下保持 2h。

20 将所得到的固体装入石英反应器中，在空气流中加热到 800℃。在升温时产生的氢氯酸用碳酸钠水溶液洗涤。然后该产物在空气流中在 800℃下熔烧 2 h。将石英反应器冷却到 400℃，在该温度下采用惰性气体作为载体，用蒸汽处理其中的产物。使总共 4.5 g（0.25 mol）水通过催化剂床。在将石英反应器冷却到 200℃以后，采用包含六甲基二硅氮烷蒸气的惰性气体气流处理催化剂。使总共 3.0 g 六甲基二硅氮烷通过催化剂。然后在惰性气体流下使反应器冷却到室温，制成成品催化剂组合物。

实施例 1 - B

30 重复实施例 1 - A 的方法，不同的是采用空气作为载体气体，在 500℃下进行蒸汽处理。

实施例 1 - C

重复实施例 1 - A 的方法，不同的是采用空气作为载体气体，在

600℃下进行蒸汽处理。

实施例 1-D

重复实施例 1-A 的方法，不同的是在 600℃下焙烧催化剂。

实施例 1-E

- 5 重复实施例 1-A 的方法，不同的是在 700℃下焙烧催化剂。

实施例 1-F

重复实施例 1-A 的方法，不同的是在 900℃下焙烧催化剂。

实施例 1-G

重复实施例 1-A 的方法，不同的是取消蒸汽处理。

- 10 实施例 1-H

重复实施例 1-A 的方法，不同的是取消甲硅烷基化步骤。

实施例 1-I (对比)

重复实施例 1-A 的方法，不同的是采用无水的异丙醇代替庚烷作为浸渍的溶剂。

- 15 对比实施例 2

为了进行对比，这个实施例是说明采用醇作为浸渍溶剂，采用钛的醇盐作为钛源制备催化剂的方法。

制备含有 137 g 异丙醇和 13.8 g 二异丙氧基钛双(乙酰基丙酮酸盐)的溶液。

- 20 将该溶液加入在圆底烧瓶内的干二氧化硅中(改变它们的相对用量，制备催化剂 2-A 和催化剂 2-B，这二种催化剂的钛含量不同，如表 1 所示)并混合均匀。然后采用旋转式蒸发器在浴温 85℃下除去溶剂。干燥后，该材料在 800℃(升温速度 5℃/min)下在空气中焙烧 6 h。

- 25 将一部分焙烧的产物(78 g)加入管式玻璃反应器(外径 1.25 in; 长 30 in)中，该反应器安装有热电偶套管、500 ml 三颈圆底烧瓶、加热套筒、惰性气体入口和一个盛水的涤气器。在氮气流(300-600 cc/min)下采用三区炉加热反应器。调节输出功率，使这三个区每一区的温度都为 190℃-200℃。将六甲基二硅氮烷(5.7 g)加入烧瓶中，
30 然后用加热套筒加热烧瓶进行回流。采用惰性气体载带六甲基二硅氮烷蒸气通过催化剂床。在 1h 后，消耗掉全部的六甲基二硅氮烷。床温保持 190℃-200℃，同时继续使惰性气体流通过反应器床 5 h。然后

在惰性气体流下将设备冷却到室温。

实施例 3

为了评价实施例 1 和对比实施例 2 中制备的催化剂的性能，采用乙苯氢过氧化物以间歇方式进行 1-辛烯的环氧化过程。采用以下步骤：
5 将包括 17.0 g 1-辛烯、10 g 乙苯氢过氧化物的乙苯溶液（通过乙苯空气氧化得到的）和 1.0 g 壬烷（内标）加入四颈圆底烧瓶中，该烧瓶安装一个冷凝器、热电偶、搅拌棒和一个取样口。在将混合物加热至 80℃ 以后加入催化剂（0.5g）。使混合物在 80℃ 下保持 30 min。

采用由上述方法制备的催化剂得到的间歇环氧化结果列于表 1
10 中。转化率和选择性是基于进料和反应产物的气体色谱分析结果计算的。这些结果表明，在相同的钛载荷下，采用四氯化钛烃溶液液相浸渍二氧化硅制备的催化剂，其活性和选择性都高于采用钛的醇盐的醇溶液液相浸渍二氧化硅制备的催化剂。

15

表 1

催化剂	钛 %（重量）	转化率（%）	环氧化物的选择性
1 - A	2.8	85	85
1 - B	2.9	80	84.6
1 - C	2.9	85	84.5
1 - D	2.9	72	86
1 - E	2.63	68	82.5
1 - F	2.8	80	84.6
1 - G	3.0	74	83
1 - H	3.1	74	78
1 - 1*	3.0	34	86
2 - A*	0.97	60	87
2 - B*	2.66	63	81

*对比实施例
实施例 4 - A

将二氧化硅 (30 g) 的干试样装入 500 ml 三颈圆底烧瓶中, 该烧瓶安装一个冷凝器、惰性气体入口和一个盛有碳酸钠溶液的涤气器。然后在干燥的惰性气体气氛中将包含 51 g 庚烷和 2.1 ml (3.6 g; 0.019 mol) TiCl_4 的溶液加入该烧瓶中。充分混合烧瓶中的物料, 然后将油浴的温度升高到 150℃, 使惰性气体流过该系统赶出溶剂。然后再将油浴温度升高到 200℃, 在该温度下保持 2 h。然后将干燥的浸渍的二氧化硅加入石英反应器中, 并在使空气流通过反应器的条件下将其加热到 850℃。在升温时产生的 HCl 采用碳酸钠溶液洗涤。在 850℃ 下继续加热 0.5 h 以后, 将反应器冷却到 400℃, 采用惰性气体作为载体气体, 用蒸汽处理催化剂。使总共 4.5 g (0.25 mol) 水通过催化剂床。然后将反应器冷却到 200℃, 随后采用含有六甲基二硅氮烷 (HMDS) 蒸气的惰性气体流处理催化剂。使总共 3.0 g HMDS 通过催化剂床。然后在惰性气体流下使反应器冷却下来。

实施例 4-B

重复实施例 4-A, 不同的是采用氮气流在 850℃ 下焙烧 30 min。

实施例 4-C

重复实施例 4-A, 不同的是采用氮气流进行焙烧, 在焙烧时温度升高到 900℃, 然后在 1.5 h 后温度降至 600℃。

实施例 4-D

重复实施例 4-A, 不同的是采用己烷作为浸渍溶剂。

实施例 5

采用与实施例 3 所述相同的间歇环氧化方法, 比较在实施例 4-A - 4-D 中制备的材料的催化性能。所得的结果列于下面的表 II, 这些结果证明, 采用惰性气氛 (实施例 4-B - 4-D) 代替含氧气氛 (实施例 4-A) 进行焙烧, 活性显著提高。已观测这对环氧化物的选择性没有不利的影响。

表 II

催化剂	钛 % (重量)	转化率 %	环氧化合物的选择性, %
4 - A	3.25	80	85
4 - B	3.1	90	85.6
4 - C	3.2	91	86.5
4 - D	2.8	90	86

实施例 6

5 以固定床进行丙烯的环氧化反应测试催化剂 4 - A 的性能。反应器中装 25 g 催化剂。将每摩尔乙苯氢过氧化物 12 mol 丙烯在乙苯中的反应混合物,在液体时空速度 8h^{-1} 和压力 885 psig 下加入反应器中。在乙苯中乙苯氢过氧化物的浓度为 35% (重量)。在 266 h 后,平均床温 78°C , 乙苯氢过氧化物的转化率和氧化丙烯的选择性分别为 98
10 % 和 99%。

实施例 7

在与实施例 6 相同的条件下测试催化剂 4 - C 的活性。在 261 h 后床的平均温度为 73°C , 乙苯氢过氧化物的转化率和氧化丙烯的选择性分别为 99% 和 98%。

实施例 8 - A

15 将二氧化硅 (103 g) 的干试样加入 500 ml 三颈圆底烧瓶中,该烧瓶安装一个惰性气体入口、一个气体出口和一个盛有氢氧化钠水溶液的涤气器。在干燥的惰性气体气氛下,将包含 143 g 正庚烷 (>99%; 水 <50 ppm) 和 7.4 ml 四氯化钛 (IV) (12.8 g; 0.067 mol) 的溶液加
20 入烧瓶中。利用涡流作用充分地混合混合物。在 80°C 和 5 - 10 mbar 压力下采用旋转式蒸发器除去溶剂。

将采用上述方法制备的一部分干燥的浸渍二氧化硅装入管式石英反应器中 (内径 1 in, 长 16 in), 该反应器安装一个热电偶套管、一个 500 ml 三颈圆底烧瓶、一个加热套筒、一个惰性气体入口和一个
25 涤气器 (盛有氢氧化钠水溶液)。在干燥的氮气 (纯度 99.999%) 流 (400 cc/min) 下将浸渍的二氧化硅床加热到 850°C 。在床温 850°C 下保持 30 min, 然后关掉炉子电源, 催化剂床冷却到 400°C 。

然后将水 (5.0 g) 加入圆底烧瓶中, 在保持 N_2 气流为 400 cc/min 下, 用加热套筒加热烧瓶中的物料进行回流。通过催化剂床蒸馏水 30 min, 采用煤气喷枪加热圆底烧瓶, 以确保从烧瓶中通过催化剂床赶出一切剩余水。再使该床在 400℃ 下保持 2 h, 然后使管式反应器冷却到室温。

将由上述方法制备的蒸汽处理的催化剂 (35 g) 与 70 g 庚烷 (水 <50 ppm) 和 4.4 g 六甲基二硅氮烷一起装入 500 ml 三颈圆底烧瓶中, 该烧瓶安装一个冷凝器、温度计和惰性气体入口。然后在惰性气氛下采用 115℃ 油浴加热烧瓶进行回流 (98℃), 保持回流 4 h。在惰性气体气氛下冷却后, 通过过滤收集催化剂组合物, 并用 100 ml 庚烷洗涤, 然后在 180 - 200℃ 在惰性气流下在烧瓶内干燥 2 h。

实施例 8 - B

采用与实施例 8 - A 所述相同的方法制备催化剂组合物, 不同的是以空气流代替氮气流进行焙烧和蒸汽处理步骤。

实施例 8 - C

采用与实施例 8 - A 所述相同的方法制备催化剂组合物, 不同的是采用含有 2000 ppm mol 氧的氮气进行焙烧和蒸汽处理步骤。

实施例 8 - D

采用与实施例 8 - A 所述相同的方法制备催化剂组合物, 不同的是采用含有 4% (mol) 一氧化碳的氮气进行焙烧和蒸汽处理步骤。

实施例 8 - E

采用与实施例 8 - A 所述相同的方法制备催化剂组合物, 不同的是采用含有 6000 ppm mol 氧和 4% (mol) 一氧化碳的氮气进行焙烧和蒸汽处理步骤。

实施例 8 - F

采用与实施例 8 - A 所述相同的方法制备催化剂组合物, 不同的是采用含有 1% (mol) 氢的氮气进行焙烧和蒸汽处理步骤。

实施例 8 - G

采用与实施例 8 - A 所述相同的方法制备催化剂组合物, 不同的是采用含有 4% (mol) 氢和 0.5% (mol) 氧的氮气进行焙烧和蒸汽处理步骤。

实施例 8 - H

采用与实施例 8-A 所述相同的方法制备催化剂组合物，不同的是在 500℃ 下焙烧 30 min。

实施例 8-I

采用与实施例 8-A 所述相同的方法制备催化剂组合物，不同的
5 是在 400℃ 下焙烧 30 min。

实施例 8-J

采用与实施例 8-A 所述相同的方法制备催化剂组合物，不同的是在 300℃ 下焙烧 30 min。

实施例 9

10 采用以下方法在 1-辛烯间歇环氧化过程中测试在实施例 8-A-8-J 中制备的催化剂组合物，将 170 g 1-辛烯、100 g 乙苯氢过氧化物的乙苯溶液（由乙苯空气氧化制备的）和 10 g 壬烷（内标）混合制备料液，将一个 100 ml 的三颈圆底烧瓶浸在 60℃ 的油浴中，烧瓶上安装一个冷凝器、热电偶、搅拌棒和取样口，使烧瓶处在惰性气氛下，
15 然后装入 28 g 上述的料液。搅拌棒在 700 rpm 的转速下进行搅拌，同时将烧瓶中的料液加热到 58-59℃。然后将 0.5 g 要测试的催化剂组合物加入烧瓶中，在前 10 min 内按 1 min 间隔监测反应混合物的温度，然后按 5 min 间隔监测。反应混合物的温度一般在 60-63℃ 之间波动。在加入催化剂组合物后，每 30 min 取 3 ml 反应混合物样品。
20 用气体色谱法分析料液和产物的样品，测定氢过氧化物和环氧辛烷的浓度。计算转化率和环氧化物对消耗的氢过氧化物的选择性。

所得的环氧化结果示于表 III。发现焙烧气氛的组成显著地影响催化剂的活性。在实施例 8-C 的焙烧过程中少量氧的存在甚至会造成所制备的催化剂活性较低（试验 9-C 与试验 9-A 相比）。然而，在
25 焙烧过程中还有还原性气体例如一氧化碳存在，可避免低含量氧的不利影响（见试验 9-E）。已发现焙烧温度从 850℃ 下降到 500℃ 时，乙苯氢过氧化物的转化率下降了一半以上（比较试验 9-A 和试验 9-H）。还观测到焙烧温度降低到 500℃ 以下时，催化剂的活性进一步下降。

30

表 3

试验	催化剂	EBHP 转化率, %	环氧化物的选择性, %
9 - A	实施例 8 - A	69	89
9 - B	实施例 8 - B	48	86
9 - C	实施例 8 - C	53	88
9 - D	实施例 8 - D	67	88
9 - E	实施例 8 - E	68	88
9 - F	实施例 8 - F	61	87
9 - G	实施例 8 - G	40	89
9 - H	实施例 8 - H	33	90
9 - I	实施例 8 - I	25	88
9 - J	实施例 8 - J	24	87