[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
B01J 23/52
C07D301/04

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99800171.6

[43]公开日 2000年6月14日

[11]公开号 CN 1256646A

[22]申请日 1999.2.19 [21]申请号 99800171.6
[30]优先权
[32]1998.2.24 [33]JP [31]41833/98
[86]国际申请 PCT/JP99/00753 1999.2.19
[87]国际公布 WO99/43431 日 1999.9.2
[85]进入国家阶段日期 1999.10.22
[71]申请人 工业技术院长代表日本国
地址 日本东京
共同申请人 株式会社日本触媒
[72]发明人 林利生 和田正大
春田正毅 坪田年

[74]专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 丁业平

权利要求书2页 说明书35页 附图页数0页

[54]发明名称 用于部分氧化不饱和烃的催化剂

[57]摘要

本发明提供用于将不饱和烃部分氧化的催化剂,其特征在于该催化剂含有固定 在含钛氧化物上的细碎金粒并且是经过甲硅烷基化处理或疏水化处理的催化剂 。本发明的催化剂在用于由不饱和烃制备环氧化物的反应中随着时间显示的失 活很少,并且能稳定地保持高选择性、高活性以及适合长期使用的杰出的催化 能力。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 用于将不饱和烃部分氧化的催化剂，其特征在于该催化剂含有固定在含钛氧化物上的细碎金粒并且是经过甲硅烷基化处理的催化剂。

2. 用于将不饱和烃部分氧化的催化剂，其特征在于该催化剂含有固定在含钛氧化物上的细碎金粒并且是经过疏水化处理的催化剂。

3. 按权利要求 2 所述的催化剂，其中疏水化处理是使用至少一种选自有机氟化剂和甲硅烷基化试剂中的疏水化试剂进行的。

4. 按权利要求 1 或 2 所述的催化剂，其中细碎金粒是具有 10nm 或以下粒径的超细颗粒。

5. 按权利要求 1 或 2 所述的催化剂，其中含钛氧化物是选自由钛氧化物、钛酸盐、二氧化钛和含硅氧化物经物理方法混合在一起的氧化物混合物和通过化学方法由氧将钛与硅键合而制备的复合氧化物组成的组中的至少一种。

6. 按权利要求 1 或 2 所述的催化剂，其中所述的含钛氧化物含有选自由碱金属、碱土金属、镧系元素和铊组成的组中的至少一种元素。

7. 按权利要求 1 所述的催化剂，其中甲硅烷基化处理是通过在将细碎金粒固定于含钛氧化物上之前或之后于 450℃或更低温度下使含钛氧化物与甲硅烷基的试剂接触来进行的。

8. 按权利要求 2 所述的催化剂，其中疏水化处理是通过在将细碎金粒固定在含钛氧化物上之前或之后于 450℃或更低温度下使含钛氧化物与疏水化试剂接触而进行的。

9. 制备环氧化物的方法，包括在按权利要求 1-8 中任一项定义的催化剂和分子氧存在下用氧部分氧化不饱和烃的步骤。

说　明　书

用于部分氧化不饱和烃的催化剂

发明领域

本发明涉及用于将不饱和烃部分氧化的催化剂以及使用该催化剂制备环氧化物的方法。

背景技术

工业上完成环氧化反应的方法普遍采用氯乙醇、有机过氧化物、过氧化氢或类似的氧化剂。然而，这些方法不可避免地会具有要求多级反应和产生副产物的问题。

用分子氧作氧化剂将不饱和烃转化为相应的环氧化物是比较方便的。但是，这种工艺在工业规模上仅适于由乙烯生产环氧乙烷。由其它不饱和烃生产环氧化物，例如通过氧化反应直接完成由丙烯和氧制备1,2-环氧丙烷是非常困难的。尽管一些有关将丙烯用氧氧化直接生成1,2-环氧丙烷的方法在一些出版物中推荐过(日本特许公报39404/1978、日本公开特许公报 97378/1995 等)。但是，所有推荐的方法从效率的观点上看都存在着选择性低、活性低和其它的一些缺陷。

高选择性地由不饱和烃生产环氧化物的推荐方法包括许多方法，这些方法都包括使用含金和二氧化钛的催化剂，在分子氧存在下部分氧化不饱和烃的步骤(日本公开特许公报 127550/1996 和 5590/1998)。但是，这些被推荐方法还是有问题的，因为尽管反应初始阶段在某种程度上有活性，但随着时间的推移催化剂活性会下降，说明在固定状态下活性不足。

发明概述

为克服上述现有技术的问题，完成了本发明。本发明的主要目的在

于提供用于部分氧化不饱和烃的催化剂，该催化剂在高选择性地从不饱和烃生产环氧化物的反应中是有效的并且该催化剂随时间很少失活因而延长了使用寿命。

本发明的发明人因考虑上述现有技术中存在的问题，所以进行了深入的研究，发现了下面的内容。当催化剂含有被固定在含钛氧化物上的细碎金粒且经过甲硅烷基化处理或疏水化处理后，该催化剂在从不饱和烃制备环氧化物的反应中就能有效地展示其依赖反应条件如反应温度与反应压力的固有性能。另外，该催化剂的活性几乎不随时间而下降并且能稳定地保留高选择性、高活性以及适于长期使用等杰出的催化能力。本发明是基于这一新的发现完成的。

根据本发明，提供了用于将不饱和烃部分氧化的下述催化剂和使用该催化剂制备环氧化物的方法，所述催化剂：

1. 用于部分氧化不饱和烃的催化剂，其特征在于该催化剂含有被固定在含钛氧化物上的细碎金粒并且是经过了甲硅烷基化处理的催化剂；

2. 用于部分氧化不饱和烃的催化剂，其特征在于该催化剂含有固定在含钛氧化物上的细碎金粒并且是经过疏水化处理的催化剂；

3. 按第 2 项定义的所述催化剂，其中疏水化处理是使用至少一种疏水化试剂进行的，所述疏水化试剂选自由氟化剂和甲硅烷基化试剂组成的组；

4. 按第 1 项或第 2 项定义的所述催化剂，其中细碎的金粒是超细颗粒，其粒径为 10nm 或以下；

5. 按第 1 项或第 2 项定义的所述催化剂，其中所述的含钛氧化物是至少一种选自由钛氧化物、钛酸盐、二氧化钛和含硅氧化物用物理方法混合在一起而形成的氧化物混合物以及通过化学方法经氧使钛和硅键合而制备的复合氧化物所组成的组中的含钛氧化物；

6. 按第 1 项或第 2 项定义的所述催化剂，其中含钛氧化物含有至少一种选自碱金属、碱土金属、镧系元素和铊的元素；

7. 按第 1 项定义的所述催化剂，其中甲硅烷基化处理是借助于使含钛氧化物与甲硅烷基化试剂在将细碎金粒固定于含钛氧化物上之前或之后于 450℃或更低的温度下接触而进行的；

8. 按第 2 项定义的所述催化剂，其中疏水化处理是借助于使含钛氧化物与疏水化试剂在将细碎金粒固定于含钛氧化物上之前或之后于 450℃或更低温度下接触而进行的；和

9. 制备环氧化物的方法，其特征在于将不饱和烃在按第 1 项到第 8 项中任一项定义的催化剂和分子氧存在下用氧进行部分氧化。

本发明的催化剂含有固定在含钛氧化物上的细碎金粒，该催化剂是一种经过甲硅烷基化处理或疏水化处理的催化剂。

所述催化剂在下面将更详细地予以描述。

含钛氧化物

用于本发明中的含钛氧化物包括例如钛氧化物、钛酸盐、二氧化钛和含硅氧化物用物理方法混合在一起而形成的氧化物混合物(以下称作“含钛混合氧化物”)和通过化学方法使钛与硅经氧键合而制备的复合氧化物(以下称“含钛复合氧化物”)。这些含钛氧化物或单独使用或组合使用。优选使用具有高比表面积的含钛氧化物。氧化物的形状不受限制，包括粉状和其它模制件的形状。

在含钛氧化物中，可用的钛氧化物在晶体结构、形状、大小及其它方面不受限制，且可用的钛氧化物包括(例如)具有锐钛矿型结构、金红石型结构或类似的晶体结构或无定形结构的含钛氧化物。优选钛氧化物包括锐钛矿型结构或无定形结构的以及具有较小初级粒径(约 10-约 200nm)和较高比表面积(约 5 m^2/g 或更高)的钛氧化物。

可用的钛酸盐例子是金属钛酸盐，如 $MgTiO_3$、$CaTiO_3$、$BaTiO_3$、$PbTiO_3$、$FeTiO_3$ 等。

在含钛混合氧化物和含钛复合氧化物中，使用多孔的和具有高比表面积(优选 1 m^2/g 或更高，更好的是 50-1200 m^2/g)的所述氧化物是合适的。

在含钛混合氧化物中使用的含硅氧化物包括(例如)无定形二氧化硅、具有晶体结构的硅质岩；含硅氧化物如金属硅酸盐，其中主要成分是二氧化硅；包括硅和其它金属的复合氧化物，复合氧化物的典型实例是无定形二氧化硅-氧化铝和二氧化硅-氧化铝晶体形式的沸石。

有效的含钛复合氧化物包含(1)仅在含硅氧化物的表面上负载有二氧化钛的那些含钛复合氧化物(2)在含硅氧化物的里面及其表面上均具有钛的那些含钛复合氧化物。按上述(1)项所述，仅在含硅氧化物的表面上负载有二氧化钛的那些含钛复合氧化物，是所含的钛以具有至少一个$(TiO4)^{4-}$单元的氧化钛形式仅负载于含硅氧化物表面上的那种。氧化钛能以晶体形式如锐钛矿型结构或金红石型结构或以无定形结构形式存在。有效的含硅氧化物包括用于含钛混合氧化物中的那些含硅氧化物。

就以通常所称的“负载”状态例如用化学方法牢固地结合或通过物理相互作用固定在含硅氧化物表面上这一点来说，对二氧化钛负载于含硅氧化物表面上的状态没有任何限制。

对如何将二氧化钛负载于含硅氧化物表面上的没有限制。通常钛化合物是通过浸泡、离子交换、化学蒸气沉积法等而被吸附或结合到含硅氧化物的表面上再通过煅烧或其它方法最后导致稳定地负载于其上。用于制备含钛复合氧化物的钛化合物应依据生产方法适当地选择使用。实例是钛氧化物、钛醇盐如甲醇钛、乙醇钛、四异丙醇钛、四正丁醇钛、四(2-乙基己基)原钛酸酯等；卤化钛化合物如三氯化钛、四氧化钛、三溴化钛、四溴化钛、三氟化钛、四氟化钛等；以及含有机化合物的钛络合物如乳酸钛二铵二氢氧化物(titanium bisammonium lactate

dihydroxide)、钛氧基乙酰丙酮酸、二乙酰基丙酮酸二异丙氧基钛(titanium diisopropoxide bisacetyl acetonate)等。

仅负载于含硅氧化物表面上的钛氧化物实例是负载于无定形二氧化硅上的二氧化钛，负载于结晶硅酸盐如硅质岩或中孔性二氧化硅(MCM-41、MCM-48 等)表面上的二氧化钛，负载于含至少两种元素的复合氧化物表面上如二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化铝等表面上的二氧化钛。

按上述第(2)项所述在含硅氧化物的里面及其表面上均含有钛的复合氧化物指的是在含硅氧化物里面及其表面上具有呈氧化钛形式的钛或钛原子的复合氧化物。在该复合氧化物中，钛在含硅氧化物表面上以弧立的 Ti^{4+}或具有至少一个$[TiO_4]^{4-}$单元的氧化物形式存在并且还可在含硅氧化物的里面以硅原子被钛原子取代的形式存在。在这种情况下，Ti^{4+}或$[TiO_4]^{4-}$尽可能充分地分散是理想的。

这样的复合氧化物可如下制备，例如可通过如共沉淀法或溶胶-凝胶法，使从含钛化合物和硅化合物的均匀溶液中沉淀出含钛和硅的氢氧化物混合物，接着煅烧最终得到氧化物。通过上述方法获得的含硅氧化物可以是例如与含钛混合氧化物中的一样的含硅氧化物。用于这个方法中的钛化合物可按照本生产方法等从与项(1)所述方法中使用的相同的钛化合物中进行适当地选择。

含孤立的 Ti^{4+}或具有至少一个$[TiO_4]^{4-}$单元形式的氧化物的含钛复合氧化物的具体实例是通过溶胶-凝胶法使用烷氧基硅烷、烷醇钛等原料或通过共沉淀法使用二氧化硅溶胶和钛盐作原料制备的含钛和硅的氧化物；沸石材料(X 型、Y 型、ZSM-5、ZSM-48 等)，其中一部分铝为钛取代且钛被掺入沸石的晶格中；其中具有大中孔的中孔性二氧化硅(MCM-41、MCM-48、MCM-50 等)部分地被钛原子取代的材料；作为钛-硅复合氧化物的微孔性含钛硅酸盐(所谓的 TS-1 或 TS-2)以及诸如此

类。

含钛混合氧化物和含钛复合氧化物中的钛比例范围按 Ti/Si 原子比(以下称“Ti/Si”)计优选为 0.1/100-50/100，更好的是 0.5/100-20/100。若钛的比例低于 Ti/Si=0.1/100，催化剂所显示的催化能力与仅含二氧化硅载体的催化剂相同，且不发生烃的选择性氧化。因此钛的比例低于所述范围是不希望的。

所述的含钛氧化物可进一步含有选自碱金属、碱土金属、镧系元素和铊中的至少一种元素。含这些元素的含钛氧化物有时表现出较高的催化能力并倾向于提高催化剂的使用寿命的稳定性。有效的碱金属是(例如)Li、Na、K、Rb、Cs、Fr 和诸如此类。可以使用的碱土金属包括 Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra 等。在它们之中，使用选自碱金属如 Na、K、Rb 和 Cs 以及选自碱土金属如 Mg、Ca、Sr 和 Ba 的元素是理想的。作为镧系元素可使用的是 La、Ce、Sm 等。

至少一种选自碱金属、碱土金属、镧系元素和铊中的元素在含钛氧化物中以阳离子形式存在并可存在于含钛氧化物的表面上或进入氧化物的晶体中或氧化物的里面。

至少一种选自碱金属、碱土金属、镧系元素和铊的元素在含钛氧化物中的量，基于含钛氧化物的重量，优选为 0.001-20%(按重量计)，更好的是 0.005-5%(按重量计)，最好的是 0.01-2%(按重量计)。当含钛氧化物含有钛酸盐如 $MgTiO_3$、$CaTiO_3$、$BaTiO_3$ 等时，选自碱金属、碱土金属、镧系元素和铊中的至少一种元素可以以更多的量存在于氧化物中，明确地说，基于含钛氧化物的重量，其量优选约 0.1-约 50%(按重量)。

所述含钛氧化物可以以固定在模制载体上的形式使用，以进一步提高其催化活性。有效的载体是由各种金属的金属氧化物或诸如此类组成的不含钛的材料。其实例是由氧化铝(Al_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)、氧化镁

(MgO)、堇青石、二氧化锆、这些氧化物的复合氧化物或诸如此类制备的陶瓷；由金属、金属制造的蜂窝状载体、金属球等制备的泡沫状产品。

优选的载体是含选自氧化铝和二氧化硅中至少一种的那些载体。在它们当中，含二氧化硅的更好些。术语“含选自氧化铝和二氧化硅中至少一种的那些”用于本发明时包括含沸石(硅铝酸盐)或二氧化硅-氧化铝的载体。

对前述载体就晶体结构、形状、大小等来说没有限制。然而，有效的载体是具有优选为 50 m^2/g 或更多，更好的是 100 m^2/g 或更多的比表面积的载体。在比表面积为 50 m^2/g 或以上的情况下，副反应如连续氧化更能被抑制，导致有效地部分氧化不饱和烃和提高催化能力。

当含钛氧化物以固定在载体上的形式使用时，基于载体的重量，可使用的含钛氧化物的优选量为约 0.5-约 20%。例如通过使用醇盐的溶胶-凝胶法、捏和法、涂覆法等可导致含钛氧化物负载于载体上如二氧化硅、氧化铝或诸如此类上。根据这些方法，含钛氧化物可以分散的形式负载于载体上以提供所谓的岛式结构。

细碎金粒的固定化

在本发明中，固定细碎金粒于所述含钛氧化物上是必须的。对于用在本发明中的金优选为粒径为 10nm(毫微米)或更小的超细颗粒的形式。这种超细的金粒被牢固地固定在作为载体的含钛氧化物上，借此催化活性得到特别地改进。

基于含钛氧化物，被负载的金的比例优选至少为 0.001%(按重量计)，更好的是 0.01%-20%(按重量计)，最好为 0.05-10%(按重量计)。若负载在氧化物上的金的比例低于 0.001%(按重量计)，则催化活性不足。因此，这是不理想的。从另一方面说，即使负载于氧化物上的金的比例大于 20%(按重量计)，催化活性也不会比在所述比例范围内的活性有更

多的改进。金的过量是没有用的，因此是不希望有的。

对将细碎金粒固定在含钛氧化物上的方法是没有限制的，只要其能稳定地固定金粒于含钛氧化物上即可。

固定细碎金粒于含钛氧化物上的方法的具体实例包括，根据日本公开特许公报 8798/1995 所述制备具有固定于含钛氧化物上的细碎金粒的含钛氧化物工艺，它们是一些沉淀方法。简要描述这些方法如下。

(I)第一方法

调节含有含钛氧化物的溶液至 pH 达 7-11，优选 7.5-10。然后在搅拌下往该溶液中滴加金化合物的水溶液以在含钛氧化物上沉淀氢氧化金。含钛氧化物与沉淀在其上的氢氧化金一起被加热至温度 100-800℃，借此细碎的金粒沉积在含钛的氧化物上并固定在其上。

加入水中的含钛氧化物的量不受限制。例如，当使用粉末状的含钛氧化物时，其量要足以使含钛氧化物均匀分散或悬浮于水中，其范围在约 10-约 200 g/l 时是合适的。此外，当使用模制品形状的含钛氧化物时，只要在水溶液能依模制品的形状充分地与模制品表面接触的情况下，含钛氧化物的量不受限制。

以水溶液形式使用的金化合物是(例如)氯金酸($HauCl_4$)、氯金酸钠($NaAuCl_4$)、氰化金(AuCN)、氰金酸钾{$K[Au(CN)_2]$}、三氯二乙胺金酸[$(C_2H_5)_2NH \cdot AuCl_3$]和类似的水溶性金盐。对于有待滴加的金化合物在水溶液中的浓度没有限制。合适的浓度范围为约 0.1-约 0.001 mol/l。

通常用碱性化合物如碳酸钠、氢氧化钠、碳酸钾或氨调节含有含钛氧化物的分散液或悬浮液至规定的 pH 范围。

金化合物的水溶液优选在搅拌条件下逐渐地滴加到所述分散液或

悬浮液中以防止由于突然反应而导致氢氧化金过量沉淀。通常滴加的时间为约 3-约 60 分钟，这取决于有待滴加的水溶液的量。滴加的速度要适当地控制以避免氢氧化金的过量沉淀。

在滴加时，含有含钛氧化物的溶液的适当温度在约 20-约 80℃的范围内。

有待滴加的金化合物水溶液的量可按照被负载于含钛氧化物上的超细金粒的量来确定。

当具有沉淀在含钛氧化物上的氢氧化金的含钛氧化物被加热至 100-800℃温度时，氢氧化金分解，由此金作为超细颗粒均匀地沉积在含钛氧化物上并牢固地固定在其上。通常加热时间为约 1-约 24 小时。

通过将金化合物的水溶液加入含钛氧化物中而不是往含有含钛氧化物的溶液中滴加金化合物的水溶液，氢氧化金也能在含钛氧化物上沉淀。

按照这种方法，将金化合物的水溶液在搅拌条件下加热到 30-100℃的，温度优选 50-95℃并且使用碱性水溶液调节 pH 至 6-12，优选 7-10，接着在某一时刻加入含钛氧化物或在数分钟内逐渐加入含钛氧化物。在该方法中，若 pH 有变化，则在使用碱性溶液的条件下，在同一温度下持续搅拌而保持 pH 在 6-12，优选 7-10。

对金化合物水溶液的量和金化合物在水溶液中的浓度没有限制并且可根据待使用的含钛氧化物的量和有待负载于含钛氧化物上的金颗粒的量确定。合适的金化合物浓度约 0.0001-约 0.01 mol/l。

可将以这样或以合适的浓度分散或悬浮于水中的含钛氧化物加到金化合物的水溶液中。将待使用的含钛氧化物的量没有限制。例如，当

使用粉状含钛氧化物时，其量的范围要足以使含钛氧化物均匀地分散或悬浮于水中。通常水溶液中的含钛氧化物的合适浓度为约 10-约 200 g/l。若使用模制品形式的含钛氧化物时，在水溶液依据模制品的形状能与所述模制品的表面充分接触的情况下，对含钛氧化物的量没有限制。

上所金化合物、含钛氧化物、用于调节 pH 的碱性化合物等可以与用于滴加金化合物水溶液到含钛氧化物分散液或悬浮液的方法中所用的相同。

当需要时，氢氧化金通过这样的方法沉淀在其上的含钛氧化物可用水洗涤并通过过滤或类似的方法分离。然后按与上述相同方法把含钛氧化物加热到约 100-约 800℃的温度，得到超细金粒被固定在其上的含钛氧化物。

将氢氧化金沉淀在含钛氧化物上也可借助于上述两种方法的组合。例如，可将金化合物和含钛氧化物同时或交替加入水中。在这种情况下，可将溶液的浓度、pH、温度等都适当地确定在两种方法的条件下都有效的范围内。将如此获得的含钛氧化物与沉淀在其上的氢氧化金一起加热至温度约 100-约 800℃，由此超细金粒能被固定在其上。

(II)第二方法

在搅拌条件下把还原剂的水溶液滴加到 pH 为 7-11(优选 7.5-10)的含金化合物与含钛氧化物的水溶液中以利用还原作用在含钛氧化物表面上沉积出超细金粒并将其固定在含钛氧化物表面上。

至于金化合物、含钛氧化物以及调节 pH 的碱性化合物，在第二方法中可使用上述用于第一方法中举例说明的同一物质。可在第二方法中使用的含钛氧化物的量与在第一方法中的相同。第二方法中溶液中的合适的金化合物浓度为约 1×10^{-2}-约 1×10^{-5} mol/l。含有含钛氧化物的水溶液在反应时的适当温度为 0-约 80℃。

有效的还原剂的实例是肼、甲醛水、柠檬酸钠等。还原剂在溶液中的浓度约 1×10^{-1}-约 1×10^{-3} mol/l。所使用的还原剂水溶液的合适的量为化学计量的约 1.5-约 10 倍。理想的是逐渐滴加还原剂水溶液以避免金从反应混合物中突然沉积。通常在约 3-约 60 分钟的时间内完成滴加。

所获得的具有超细金粒固定在其上的含钛氧化物可在室温下使用。然而，当在高温使用时，理想的是在使用前将含钛氧化物加热到几乎与使用过程中相同的温度，以保证高温下催化剂的稳定性。

(III)第三方法

把二氧化碳气体鼓入含金化合物和含钛氧化物且 pH 至少为 11(优选 11-12)的水溶液中或者在搅拌条件下往水溶液中逐渐滴加酸性水溶液以使 pH 降至 7-11，由此在含钛氧化物表面上沉淀氢氧化金。在此之后把含钛氧化物加热到温度 100-800℃以在含钛氧化物表面上沉积超细金粒。

至于金化合物、含钛氧化物以及碱性化合物，在第三方法中使用的量可与第一方法使用的同种物质同量。可在温度约 20-约 80℃下使用含有含钛氧化物的溶液。

在第三方法中，要求金化合物在含有含钛氧化物的水溶液中应保持溶解状态，成为具有与其过量键合的羟基的络离子。由此，将含有含钛氧化物的水溶液的pH控制在至少11的范围内以使金化合物按待使用的金化合物溶解成为含羟基的络离子。

把二氧化碳气体鼓入经如此调节过的水溶液或用另一种方法把酸性水溶液逐渐滴加到水溶液中以缓慢降低溶液的 pH 至 7-11，由此氢氧化金沉淀在作为核的含钛氧化物的表面上并附着在其上。

在反应混合物能均匀地鼓泡的情况下，对鼓入二氧化碳气体的速度没有限制。

作为酸性溶液例如硝酸、盐酸、硫酸、乙酸等水溶液是有效的。可以以约 1×10^{-1}-约 1×10^{-3} mol/l 的浓度使用这些酸性水溶液。有待滴加的酸性溶液量在这样的范围内，其中含钛氧化物的溶液不会使 pH 低于 7。由于滴加时间在约 3-约 60 分钟之间变动，所以滴加的速度应根据待滴加的溶液量适当地确定，以避免氢氧化金过度地沉淀。

具有氢氧化金沉淀在其上的含钛氧化物被加热到温度 100-800℃，由此使氢氧化金分解，而且金作为超细颗粒均匀地沉积在含钛氧化物上且牢固地固定在其上。通常此加热时间约 1-约 24 小时。

在滴加溶液后或鼓入二氧化碳气体后，最好以上述方法中任一种方法搅拌含有含钛氧化物水溶液约 30 分钟-约 2 小时，以便在含钛氧化物上充分地沉淀金化合物。

用于本发明的催化剂也可按日本公开特许公报 122478/1997 公开的方法制备，该专利申请是使用有机金络合物来制备具有在其上固定的超细金粒的材料。现简述该公开的方法如下。

在该方法中，蒸发的有机金络合物在减压下被吸附在含钛氧化物上并将之加热至 100-700℃，最后产生具有超细金粒固定在其上的含钛氧化物。

对有效的有机金络合物没有限制，只要它们是可挥发的即可。例如，可使用下列化合物中的至少一种，所述化合物为：

$(CH_3)_2Au(CH_3COCHCOCH_3)$　　$(CH_3)_2Au(CF_3COCHCOCH_3)$,

$(CH_3)_2Au(CF_3COCHCOCF_3)$　　$(C_2H_5)_2Au(CH_3COCHCOCH_3)$,

$(CH_3)_2Au(C_6H_5COCHCOCF_3)$，$CH_3CH_2AuP(CH_3)_3$ 和 $CH_3AuP(CH_3)_3$ 。

在将蒸发的有机金络合物吸附之前，含钛氧化物可在约 200℃下进行热处理以从其表面上除去水或诸如此类。

有机金络合物通常在 0-约 90℃的温度下蒸发。在加热的情况下，优选加热温度被确定在不会引起突然的蒸发、吸附或分解的范围内。蒸发也可以在从约 1×10^{-4} 到约 2×10^{-3} 毛的减压条件下进行。

使蒸发的有机金络合物在减压下吸附在含钛氧化物上。术语“在减压下”用于本发明时指的是压力低于大气压并且合适的压力范围一般约 1×10^{-4}-约 200 毛。有待使用的有机金络合物的数量依据待使用的金络合物的类型的不同是可变的，并且可适当地调整到最终会产生所述固定化金量的范围。可通过惯用的真空泵或诸如此类来调整压力。

接着，具有有机金络合物吸附在其上的含钛氧化物在约 100-约 700℃，优选约 300-约 500℃的温度下在空气中被加热。由此有机金络合物中的有机成份分解并氧化，且有机金络合物被还原成金，金再作为超细颗粒沉积在含钛氧化物上并在其上固定。加热时间可根据吸附在含钛氧化物上的有机金络合物的数量以及加热温度等适当地确定。通常是在约 1-约 24 小时的范围内。这样，即可得到具有细碎金粒固定在其上的含钛氧化物。

在上述方法中，在将有机金络合物吸附之前，含钛氧化物可通过一般在约 100-约 700℃下加热进行表面处理。表面处理可在氧化性气体或还原性气体的气氛中进行。由此含钛氧化物表面上的缺陷部分的数量以及状态更易得到控制，有待负载的金粒的粒径和数量也更能充分地得到控制。

有效的氧化性气体包括常用的气体，如氧气、一氧化氮等。有效的还原性气体包括如氢气、一氧化碳气体等常用气体。

按照上述沉淀金的方法和蒸发有机金络合物的方法，超细金粒可以以较均匀的分布状态牢固地固定在含钛氧化物上。

当所述催化剂以负载在载体上的形式使用时，合适的方法应包括使含钛氧化物负载于载体上然后再固定金粒于氧化物上的步骤。为了将金固定在负载于载体上的含钛氧化物上，使用具有含钛氧化物负载在其上的载体代替上述在沉淀金的方法和蒸发有机金络合物方法中使用的含钛氧化物。沉淀金法是有利的，其有利之处在于超细金粒几乎不沉淀在载体上而只是被固定在含钛氧化物上(尤其是在钛离子的位置上)。当使用由二氧化硅组成或含二氧化硅的载体时，沉淀金法明显的优点在于超细金粒以极高的选择性仅被固定在含钛氧化物上。

甲硅烷基化处理

甲硅烷基化处理可在将金粒固定在含钛氧化物上之前或之后的任选时间进行，通过使含钛氧化物与甲硅烷基化试剂接触而进行。更准确地说，在金粒固定于含钛氧化物上之后使含钛氧化物与甲硅烷基化试剂接触，或者在甲硅烷基化试剂与含钛氧化物接触之后通过上述方法中的任一方法将金粒固定在含钛氧化物上。

甲硅烷基化处理能明显减轻高沸点有机物质在催化剂表面上的积聚，据估计有机物的积聚是造成催化剂失活的主要原因。所述处理能减轻催化剂随时间的失活并且能按反应条件如反应温度、反应压力等产生催化剂的固有的性能。

可使用的甲硅烷基化试剂的例子是有机硅烷、有机甲硅烷基胺、有机硅氮烷等。有机硅烷的具体例子是氯代三甲基硅烷、二氯二甲基硅烷、氯溴二甲基硅烷、硝基三甲基硅烷、氯代三乙基硅烷、氯代二甲基

苯基硅烷、二甲基丙基氯硅烷、二甲基辛基氯硅烷、三丁基氯硅烷、二甲氧基甲基氯硅烷、甲氧基三甲基硅烷、二甲氧基二甲基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、二甲氧基二苯基硅烷、三甲氧基苯基硅烷、乙氧基三甲基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、二乙氧基二甲基硅烷、二乙氧基二乙基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、三甲基异丙氧基硅烷、甲氧基三丙基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、乙氧基三甲基硅烷等。有机甲硅烷基胺的具体例子是二甲基氨基三甲基硅烷、二乙基氨基三甲基硅烷、N-三甲基甲硅烷基二甲胺、双(二甲氨基)二甲基硅烷、methylsilatrane、N-三甲基甲硅烷基咪唑、N-三甲基甲硅烷基吡咯烷等。有机硅氮烷的具体例子是六甲基二硅氮烷、七甲基二硅氮烷、1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、1,3-二苯基四甲基二硅氮烷等。其它甲硅烷基化试剂的具体例子是四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氰基丙基三氯硅烷、2-氰基乙基三甲氧基硅烷、巯基甲基三甲氧基硅烷、二甲氧基-3-巯基丙基甲基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟代己基三氯硅烷、三甲基甲硅烷基三氟甲烷磺酸盐、N,O-双三甲基甲硅烷基乙酰胺、N-三甲基甲硅烷基乙酰胺、N,N'-双三甲基甲硅烷基尿等。这些甲硅烷基化试剂既可以单独使用也可结合起来使用。

甲硅烷基化试剂可以液体形式或以气体形式使用。优选方案是甲硅烷基化试剂与含钛氧化物接触时能被保持在 450℃或以下的温度下。进行甲硅烷基化的处理，例如可通过混合含钛氧化物和液体甲硅烷基化试剂再加热该混合物，或通过使甲硅烷基化试剂的蒸气与加热到合适温度的含钛氧化物接触。有效的液体甲硅烷基化试剂包括可以以液体产品形式买到的那些试剂，和含有溶解在合适溶剂中的甲硅烷基化试剂的那些试剂。有效的溶剂是(例如)醇、酮、醚、酯、烃等。更具体的例子是甲醇、2-丙醇、丙酮、甲基乙基酮、二异丙醚、四氢呋喃、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲苯、二甲苯等。甲硅烷基化试剂在溶液中的优选浓度为约 0.01-约 1 mol/l。可通过间歇法，半间歇法和连续法中的任何一种完成甲硅烷基化处理。

甲硅烷基化反应的温度优选从-20 到 450℃，更好的是从-10 到 420℃，最好的是从 0 到 400℃。若甲硅烷基化反应温度高于 450℃时，甲硅烷基化作用就不能充分改进用于催化反应的催化能力或者不能足以避免催化能力随时间的下降。因此是不希望有的。甲硅烷基化作用的时间可依所使用的甲硅烷基化试剂、甲硅烷基化反应的温度和其它因素而变化。在甲硅烷基化反应温度为 0-约 400℃时，合适的甲硅烷基化时间一般为约 0.1 秒-约 2 小时。

有待使用的甲硅烷基化试剂的合适量，尽管可在很宽的范围内变化，但按每 100 份含钛氧化物重量计，约为 0.01-约 100 份(按重量计)，优选约 0.1-约 10 份(按重量计)。

若甲硅烷基化处理不充分，催化能力就不能得到充分地改进。从另一方面说，当进行的甲硅烷基化处理过度时，则催化剂的表面为甲硅烷基基团所覆盖，导致催化活性下降。因此合适的甲硅烷基化条件应根据所使用的催化剂种类和反应条件从上述条件中选择。

按照使用有机甲硅烷基化试剂的甲硅烷基化方法，使有机甲硅烷基化试剂与硅烷醇基团中的 OH 基团或催化剂表面上的 OH 基团起反应，由此产生有机甲硅烷基化作用。在甲硅烷基化的过程中，OH 基团减少，导致催化剂的固有酸性-碱性发生变化，尤其是强酸位点减少。可以推测催化剂的使用期稳定性和氢效率均可由此得到进一步的改进。

通过光学方法如红外分光光度法可以定性地分析如此被甲硅烷基化的催化剂。例如，金-二氧化钛-二氧化硅催化剂在进行有机甲硅烷基化的过程中在靠近 2970cm^{-1} 处显示出增高的 CH 振动峰和在靠近 3750cm^{-1} 处表明 OH 振动峰的降低。

当待甲硅烷基化的金和含钛氧化物在甲硅烷基化之前进行水合作用处理时，甲硅烷基化的效率(甲硅烷基化度)可明显地得到提高。在甲

硅烷基化之前可进行水合处理，例如可通过使催化剂与水接触再加热该水合过的催化剂或通过使催化剂与水蒸气在约 150-约 450℃下接触约 0.1-约 2 小时来完成。

疏水化处理

进行疏水化处理是为了降低具有固定在含钛氧化物上的细碎金粒的催化剂的吸水率。

采用催化剂在疏水化处理前后的吸水率比，按照下面所示公式计算出的疏水化度可评价催化剂的疏水性。在本发明中，理想的疏水化度是 10-98%，优选 20-95%，更好的是 30-90%。吸水率可通过常规方法测定，如测量吸水率的标准化方法包括硅胶试验法(按 JIS 规定)，热解重量分析法(TG)、程序升温解吸法(TPD)等。

疏水化度(W_p)(%)=$100(A_O-A_r)/A_O$

A_O：疏水化处理前催化剂的吸水率

A_r：疏水化处理后催化剂的吸水率

吸水率(A)(%)=$100(W_O-W)/W$

W：干燥样品的重量(g)

W_O：含吸附水的样品重量(g)。

可按照本发明进行疏水化处理，例如可通过下列的两种方法。

(1)第一方法是用疏水化试剂进行疏水化处理的方法。

对可用于本发明的疏水化试剂没有限制，并可包括有机氟化剂等。有效的有机氟化剂的实例是含氟的聚合化合物如聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯以及诸如此类，含氟化合物如三氟甲醇、三氟乙酸、三氟甲基环氧乙烷以及诸如此类。

有时由于甲硅烷基化作用使甲硅烷基化后所测吸水率低于甲硅烷基化之前所测得的吸水率。这证明甲硅烷基化试剂已起到了疏水化试剂

的作用。

有效的疏水化试剂可单独使用也可结合起来使用。

疏水化处理可在将金粒固定在含钛氧化物上之前或之后的任选时间完成。更准确地说，在金粒固定在含钛氧化物上之后通过使含钛氧化物与疏水化试剂接触或在通过使疏水化试剂与含钛氧化物接触而进行的疏水化处理后，通过上述方法中的任一种方法使金粒固定在含钛的氧化物上均可以获得经疏水化处理的催化剂。

疏水化处理能明显地减少高沸点有机物在催化剂的表面上积累，该积累被认为是催化能力下降的主要原因。疏水化处理不仅能避免催化剂的催化能力随时间的下降而且还能引起催化剂按照反应条件如反应温度、反应压力等显著地显示其固有的催化能力。

疏水化试剂可以液体形式或以气体形式使用。优选疏水化试剂在与含钛氧化物接触时能保持在 450℃或以下的温度下。例如，可通过混合含钛氧化物与液体疏水化试剂并将它们加热，或通过将疏水化试剂的蒸气与加热至合适温度的含钛氧化物接触来进行疏水化处理。有效的液体疏水化试剂包括作为液体产品可买到的和含有溶解在合适的溶剂中的疏水化试剂的那些试剂。有效的溶剂是例如醇、酮、醚、酯、烃等。更为具体的实例是甲醇、2-丙醇、丙酮、甲基乙基酮、二异丙醚、四氢呋喃、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲苯、二甲苯等。疏水化试剂在溶液中的优选浓度为约 0.01-约 1 mol/l。疏水化处理可通过间歇法、半间歇法和连续法中的任一种方法完成。

疏水化作用的温度优选为-20 到 450℃，更好的是-10 到 420℃，最好为 0-400℃。若疏水化作用的温度高于 450℃的话，疏水化作用就不能充分改进用于催化反应的催化能力也不能足以避免催化能力随时间的下降。因此这是不希望有的。疏水化作用的时间依据所用的疏水化试

剂、疏水化作用的温度以及其它因素是可以改变的。通常在 0-约 400℃的疏水化作用的温度下，合适的疏水化作用时间为约 0.1 秒-约 2 小时。

所使用的疏水化试剂的合适量，尽管可在很宽的范围内变化，但按每 100 份含钛氧化物重量计，其量约为 0.01-约 100 份(按重量计)，优选约 0.1-约 10 份(按重量计)。

当疏水化处理的程度不足时，催化能力就得不到充分的改进。从另一方面说，当进行的疏水化处理的程度过度时，催化剂的表面被覆盖，从而使催化活性下降。因此合适的疏水化条件应该从上述条件中根据所用催化剂的种类、反应条件等选择出来。

按照使用有机氟化剂的疏水化方法，使试剂与硅烷醇基团中的 OH 基或催化剂表面上的 OH 基起反应以引起有机氟化作用。在这种情况下，OH 基团减少，由此导致催化剂的固有酸性-碱性发生变化，特别是产生强酸性位点减少的附加优点。估计催化剂使用期的稳定性和氢效率会由此得到进一步的改进。

当待疏水化的金和含钛氧化物在疏水化处理前经水合处理时，则疏水化效率(疏水化度)可能提高。例如可通过在疏水化前使催化剂与水接触再加热该水合过的催化剂或在疏水化作用前通过使催化剂在约 150-约 450℃下与水蒸汽接触约 0.1-约 2 小时来进行水合处理。

(2)第二方法包括(例如)其中将细碎金粒和含钛氧化物固定在疏水性物质的表面上的方法，和其中将疏水性物质用物理方法与金粒和含钛氧化物混合的方法。有效的疏水性物质在其能达到疏水化度为正值的前提下是没有限制的。其实例是含氟的聚合物、烃基聚合物、活性炭、疏水性二氧化硅、高硅沸石。

有效的含氟聚合物是(例如)那些由含氟烃组成的聚合物，典型的实

例是多孔性聚四氟乙烯(Teflon)、聚偏氟乙烯等。有效的烃基聚合物包括苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、聚丙烯等。有效的疏水性二氧化硅包括市场上可买得到的二氧化硅如 AEROSIL R812(由 Nihon Aerosil 有限公司制造的疏水性二氧化硅的商品名称)。有效的高硅沸石包括从那些具有 MFI 结构的沸石，如硅质岩、MCM-41 等；用酸处理以降低其 Al 含量的含 Si-和 Al-的沸石；等等。

对于固定金粒和含钛氧化物于疏水性物质表面上的方法没有限制。有效的方法包括先将含钛氧化物固定于疏水性物质表面上然后再固定金粒于其上的方法，以及先将金粒固定于含钛氧化物上再将它们一起固定在疏水性物质上的方法，以及其它方法。术语“固定”用于本发明意味着不仅指化学上牢固地结合而且还指通过机械上的或物理学上的弱相互作用而实现的结合。

对于将疏水性物质与金和含钛氧化物物理混合的方法没有限制。有效的方法是(例如)包括捏和疏水性物质、金和含钛氧化物的方法，包括捏和疏水性物质和含钛氧化物以及固定金粒于它们之上的方法，等等。

例如，可使用的方法包括这样一种方法，其中使用有机溶剂如乙醇而将粉末状的含钛氧化物制成糊状物，将该糊状物与细粒的多孔性聚四氟乙烯(Teflon)颗粒一起捏和，该混合物经模制后，再使金粒固定在模制品上；以及另一种方法，其中使用有机溶剂如乙醇把粉末状的疏水性二氧化硅与具有金粒固定在其上的粉末状含钛氧化物一起捏和，接着进行模制；和诸如此类的方法。

基于最终所获得的催化剂的重量，在第二方法中使用的疏水性物质的量为约 1-约 99.9%(按重量计)，优选约 5-约 99.5%(按重量计)，更好的是约 10-约 99%(按重量计)。

部分氧化不饱和烃的方法

下面将对使用本发明的催化剂通过部分氧化不饱和烃而制备环氧化物的方法予以描述。

具有约 2-约 12 个碳原子的不饱和烃可以作为烃，即原料使用。当反应以气相进行时，作为原料使用的具有约 6 个或以下碳原子的不饱和烃是合适的，以便即使在约 100℃的低温下也容易将反应产物从催化剂层中除去。不饱和烃的具体例子是具有双键的化合物，如乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、环戊烯、1-己烯、2-己烯、3-己烯、2-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、环己烯、1-甲基-1-环戊烯、3-甲基-1-环戊烯、4-甲基-1-戊烯等。

通过使用这些不饱和烃作原料可以高选择性地制备环氧化物。

对本发明催化剂的用量没有特别的限制。从实际的观点看，当反应以气相形式进行时，催化剂的用量在相当于约 100-约 10000 hr^{-1} • ml/g 催化剂范围内的这一空间速率(SV)范围内的量是合适的。

在本发明中，氢的存在是重要的。若氢不存在，即如果含氧、不饱和烃和任选的烯释剂的混合气体在所述催化剂存在下反应时，反应在200℃或更高的温度下开始，主要产生的仅有二氧化碳而不会产生部分氧化产物。从另一方面说，当反应系统中有氢存在时，进行着完全不同的反应，即使在约 50℃的低温下，也能生成部分氧化产物。对存在的氢量没有限制。从实践的观点来看，通常是按约 1/10-约 100/1 的氢/原料比(按体积计)来使用氢。一般来说，氢的比例越大，反应速度越快。因此，在所述范围内优选选择氢的量稍微大些。

对所存在的氧量的要求不严格。但氧以约 1/10-约 10/1 的氧/原料比(按体积计)存在合适。若氧量低于所述范围，部分氧化产物量就会减少。因此这是不希望有的。从另一方面说，若氧量大于所述范围，所产生的部分氧化产物并未相应地增加，而且还降低了选择性(产生的二氧化碳

量增加)。当然这也不是希望的。

在本发明中合适的反应温度通常为约 0-约 350℃，优选约 20-约 280℃。当反应在气相中进行时，有必要选择温度，使在所选的温度下反应产物在规定的反应压力下(一般约 0.01-约 1 MPa)应显示足够的挥发性，以便将反应产物容易从催化剂层分离出来。从另一方面说，若使用的反应温度过高，形成二氧化碳的燃烧反应很可能出现，同时由于氢被氧化成水而使其消耗量增加。因此这是不希望有的。尽管最优化的反应温度依所使用的原料而变化，但合适的反应温度估计应在约 20-约 280℃的范围内。

通过向装有本发明催化剂的反应器中加入含烃、氢、氧和任选的稀释性气体(如氮、氩、氦、二氧化碳等)的混合气体，气相反应在规定的反应条件下进行。

因为没有必要从催化剂层分离出反应产物，所以液相反应大多在100℃或以下进行是可行的。在液相反应中，反应压力和反应温度选自使原料能保持液体的范围，或通过将含原料、氢、氧和任选的稀释性气体的混合气体鼓入有催化剂悬浮于其中的溶剂中(如苯和类似的烃溶剂，二氯甲烷和类似的卤代烃溶剂以及诸如此类)而完成反应。

在为了通过部分氧化不饱和烃来制备环氧化物的反应中，按照包括反应温度、反应压力等的反应条件，在氧和氢存在下，本发明的催化剂能显示极好的催化能力。另外，催化剂随着时间几乎没有显示出失活而且还能长时间、稳定地保持其卓越的催化能力，包括高选择性和高活性。

完成本发明的最好方式

将参照下列实施例对本发明予以更详细的说明。

实施例 1

向 20mm 内径的反应管中装入 10 g 从市场上买到的二氧化硅粉末(由 Nihon Aerozil 有限公司制造，商品名称“AEROZIL 200”，比表面积为 212m^2/ g)。含约 1%(体积)四丁醇钛蒸气的 He 气以 5000 ml/hr 的流速与保持在 80℃下的二氧化硅层接触大约 2 小时，借此，钛化合物被固定在二氧化硅的表面上。在此之后，将该粉末在 600℃下煅烧 3 小时。所获得的粉末与 20 g 从市场上卖到的二氧化硅溶胶(由 Nissan 化学有限公司制造，含 20% SiO_2(按重量计)，商品名称为“Snowtex N”)和 200 g 水混合。再加热混合物以脱水，产生糊状物。该糊状物在 120℃下干燥 12 小时再于 600℃下煅烧 3 小时，由此产生二氧化钛－二氧化硅产物，即二氧化钛－硅复合氧化物。

接着，把 400 ml 含 0.34 g 氯金酸($HAuCl_4$)的水溶液加热至 70℃再用氢氧化钠水溶液调节 pH 至 9.2。其后，把上述得到的并磨碎至 10－20 目颗粒的 10 g 二氧化钛－二氧化硅产物加到搅拌中的上述水溶液中，该混合物再于 70℃下搅拌 30 分钟。从含所述固体的水溶液中分离去除上清液体。所得到的固体用 500 ml 的水洗三次并过滤。该固体于 120℃下干燥 12 小时再于 400℃在空气中煅烧 3 小时，产生含有在含钛氧化物上负载有超细金粒的含钛氧化物的催化物。

所获得的催化剂具有以 1－3nm 粒径金粒的最大分布，并且发现它是金－二氧化钛－二氧化硅催化剂，该催化剂含有 0.05%超细金粒(按重量计)，0.8%按 TiO_2 计算的 Ti(按重量计)和 0.14% 的 Na(按重量计)。所获得的催化剂在下文称为“催化剂 A”。

向内径 10mm 的反应管中装入 2cc 所得到的金－二氧化钛－二氧化硅催化剂 A。将含大约 10 %(体积)的甲氧基三甲基硅烷蒸气的 He 气以 5000 ml/hr 流速与保温在 200℃的催化剂床接触约 10 分钟，进行甲硅烷基化处理，由此催化剂增重 2.6%(按重量计)。如此甲硅烷基化过的催化剂在下文称为“催化剂 B”。

通过下列方法计算所得到的催化剂 B 的吸水率。将 2 g 的催化剂 B 在 170℃的空气中干燥 2 小时。称量干燥的催化剂重量。让催化剂 B 在干燥器中冷却再使其在相对湿度为约 40%和约 25℃的温度下静置 48 小时。其后测量含有吸附水的催化剂的重量。通过上文所示的公式计算吸水率(A)，且其值为 0.5%。

接着，使用催化剂 B，进行反式-2-丁烯的环氧化的反应。更具体地说，加热含 2cc 催化剂 B 的催化剂床至 210℃。使混合气体(氢/氧/反式-2-丁烯/氩=20/20/20/40，按体积比计)以 5000 ml/hr 的流速流过。分析在出口处所得到的气体以检查由反-2-丁烯转化成 2,3-环氧丁烷的收率随着时间的变化。结果列于下面的表 1 中。

对比例 1

使用实施列 1 中所得到的并在甲硅烷基化以前的催化剂 A，使反式-2-丁烯环氧化的反应按与实施例 1 相同方法进行。结果列于下面的表 1 中。

按与实施例 1 相同方法计算催化剂 A 的吸水率，且其值为 1.2%。

表 1

	催化剂种类	甲硅烷基化处理	甲硅烷基化试剂的种类	2,3-环氧丁烷的收率(%)		
				反应时间(hr)		
				0.5	50	150
实施例 1	B	进行	甲氧基三甲基硅烷	6.3	6.0	5.8
对比例 1	A	不进行	-	6.5	4.3	3.7

实施例 2

把 100 g 市售二氧化硅(由 Fugi Silysia 化学公司制造，商品名称“Cariact Q-15”，10－20 目，比表面积为 196 m^2/g)加到 400 ml 含 7.4

g 50 %(重量)乳酸钛二铵二氢氧化物(由 Aldrich 有限公司制造)水溶液的水中。在其中浸泡大约 10 分钟后，在减压下蒸馏出水，将剩余物于 120℃下干燥 12 小时。然后再将其于 900℃下煅烧 3 小时，产生钛/硅复合氧化物(二氧化钛－二氧化硅产物)。

接着把 900 ml 含 0.34 g 氯金酸($HAuCl_4$)的水溶液加热至 70℃再用氢氧化钠水溶液调 pH 至 9.5。其后，把上述所得到的 20g 二氧化钛－二氧化硅产物加到搅拌中的上述水溶液中，再将混合物于 65℃下搅拌 30 分钟。从含所述固体的水溶液中分离除出上清液液体。所得到的固体用 1000 ml 水洗三遍然后过滤。把所得固体加到含 0.99 g 碳酸铯的 200 ml 水溶液中，于减压下蒸出水。将残渣于 120℃下干燥 12 小时再于 400℃在空气中煅烧 3 小时，产生包含具有细碎金粒负载于其上的含钛氧化物催化剂。

所获得的催化剂具有以 1－3 nm 粒径金粒的最大分布，并且发现它是金-二氧化钛-二氧化硅催化剂，它含 0.1%的超细金粒(按重量计)，1.0%按 TiO_2 计的 Ti(按重量计)，0.09%的 Na(按重量计)和 0.4%的 Cs(按重量计)。所得到的催化剂在下文称为“催化剂 C”。

之后，使 10 cc 所获得的金-二氧化钛-二氧化硅催化剂 C 与 1 g 的 1,1,1,3,3,3-六甲基二硅氮烷以及 50 cc 的甲苯混合。在升高压力下于 150℃边加热边搅拌混合物 1 小时。在将混合物过滤后，用甲苯洗涤固体并于 100℃和 10 mmHg 下真空干燥。通过甲硅烷基化处理使固体增重 3.6 wt%。如此甲硅烷基化过的催化剂以下称为“催化剂 D”。

向内径为 10mm 的反应管中装入 2cc 如上获得的催化剂 D。使混合气体(氢/氧/丙烯/氩＝20/20/8/52，按体积比)以 5000ml/hr 的速率流过被保温在 185℃的催化剂床。检查在出口处所得到的气体中从丙烯到 1,2-环氧丙烷的收率随时间的变化。其结果列于下表 2 中。

按与实施例 1 相同方式计算催化剂 D 的吸水率，且其值为 0.4%。

对比例 2

使用实施例 2 获得的并在甲硅烷基化之前得到的催化剂 C，按实施例 2 相同方法进行从丙烯到 1,2-环氧丙烷的环氧化反应。结果列于下面的表 2 中。

按与实施例 1 相同方式计算催化剂 C 的吸水率，且其值为 1.7%。

表 2

	催化剂种类	甲硅烷基化处理	甲硅烷基化试剂的种类	1,2-环氧丙烷的收率(%)		
				反应时间(hr)		
				0.5	50	150
实施例 2	D	进行	1,1,1,3,3,3-六甲基二硅氮烷	4.2	4.1	4.0
对比例 2	C	不进行	-	4.4	2.9	2.4

根据上面所列结果很明显看出，本发明的催化剂能在部分氧化不饱和烃的反应中长期、稳定地起作用。

实施例 3

把 200 g 市售的二氧化硅(由 Fuji Silysia 化学有限公司制造，商品名称“Cariact Q-10”，10-20 目，比表面积为 326 m^2/g)加到在 300 ml 的甲醇中含有 3.6 g 钛酸四异丙基酯和 5.0 g 乙酰基丙酮的溶液中并在其中浸泡 10 分钟。在减压下蒸出甲醇。残渣于 120℃下干燥 12 小时。再使其于 900℃下煅烧 3 小时，得到钛-硅复合氧化物(二氧化钛-二氧化硅产物)。

接着，把 900 ml 含 0.34 g 氯金酸($HAuCl_4$)的水溶液加热到 70℃再用氢氧化钾水溶液调节 pH 到 9.5。之后，把 20 g 上述所获得的二氧化

钛-二氧化硅产物加到搅拌中的上述水溶液中，将所得混合物再于 70℃下搅拌 30 分钟。把上清液从含所述含固体的水溶液中分离除出。所获得的固体用 1000 ml 的水洗三遍后过滤。将该固体于 120℃下干燥 12 小时并于 400℃在空气中煅烧 3 小时，产生含有含钛氧化物的催化物，在所述含钛氧化物上负载有超细金粒。所获得的催化剂具有以 1-3 nm 粒径金粒的最大分布并发现它是金-二氧化钛-二氧化硅催化剂，它含 0.04%的超细金粒(按重量计)，0.5%的按 TiO_2 计的 Ti(按重量计)和 0.18%的 K(按重量计)。所获得的催化剂在下文称为“催化剂 E”。

接着，把 2 cc 所获得的金-二氧化钛-二氧化硅催化剂 E 放入不锈钢制的内径为 10 nm 的反应管中。含约 10 %(体积)的甲氧基三甲基硅烷蒸气的 He 气以 5000 ml/hr 的流速与保温在 200℃下的催化剂床接触大约 10 分钟，用于甲硅烷基化处理，由此催化剂增重 2.3%(按重量计)。如此甲硅烷基化过的催化剂在下文称作“催化剂 F”。

使用上述所获得的催化剂 F，进行从丙烯到 1,2-环氧丙烷的环氧化反应。更具体地说，把含 2 cc 催化剂 F 的催化剂床加热到下面表 3 所示的反应温度。在下面表 3 所示压力下，使混合气体(氢/氧/丙烯/氩=20/20/20/40，按体积比计)以 5000 ml/hr 的流速流动。分析在出口处得到的气体以检查从丙烯到 1,2-环氧丙烷的收率和氢的转化率随时间的变化。结果列于下面的表 3 中。

按与实施例 1 相同方式计算催化剂 F 的吸水率，且其值为 0.7%。

对比例 3

使用实施例 3 获得的并在甲硅烷基化前得到的催化剂 E，按与实施例 3 相同方法进行从丙烯到 1,2-环氧丙烷的环氧化反应。结果列于下面的表 3 中。

按与实施例 1 相同方式计算催化剂 E 的吸水率，且其值为 1.4%。

表 3

			实施例 3 催化剂 F		对比例 3 催化剂 E	
反应开始后的时间(hr)	反应温度(℃)	压力	1,2-环氧丙烷的收率(%)	氢转化率(%)	1,2-环氧丙烷的收率(%)	氢转化率(%)
2	190	大气压	2.6	10.3	2.8	9.2
4	200	大气压	3.0	13.2	3.2	12.3
6	210	大气压	3.8	16.4	2.9	14.1
8	210	0.1Mpa(表压)	5.0	22.2	3.4	20.1
10	210	0.2Mpa(表压)	5.5	24.6	3.1	22.7

根据上述结果很明显本发明的催化剂，即使连续使用很长的时间，在上述反应条件下能显著表现出极好的催化能力。从另一方面说，对比例 3 中所用催化剂 E，当连续长时间使用时，催化能力下降而且当在改变的反应条件下使用时，按照反应条件不能有效地显示催化能力。

实施例 4

除了使用 7.2 g 的钛酸四异丙基酯和在 600℃下煅烧二氧化钛-二氧化硅产物外，按与实施例 3 相同方法制备金-二氧化钛-二氧化硅催化剂。所获得的催化剂在下文称为“催化剂 G”。

荧光 X-射线分析显示催化剂 G 含 0.21%的 Au(按重量计)，1.09%按 TiO_2 计的 Ti(按重量计)和 0.22%的 K(按重量计)。

用含有含氟树脂的喷雾用液(由 Sumitomo 3M 有限公司制造，商品名称“CAT.NO. SG-SX Tent”)将含氟树脂两次喷雾在 10 g 的催化剂

G 上。将被喷涂的催化剂在空气中于 200℃下热处理 2 小时。上述获得的催化剂在下文称作“催化剂 H”。

使用 2 cc 如上获得的催化剂 H，进行将丙烯环氧化成 1,2-环氧丙烷的反应。更具体地说，把含 2 cc 催化剂 H 的催化剂床加热到 170℃。使混合气体(氢/氧/丙烯/氩=20/20/20/40，按体积比计)以 5000 ml/hr 的流速流动。分析出口处流出的气体以检查从丙烯到 1,2-环氧丙烷的收率和氢转化率随着时间的变化。结果列在下面的表 4 中。

按与实施例 1 相同的方式计算催化剂 H 的吸水率，且其值为 0.6%。

对比例 4

使用在实施例 4 中所获得的催化剂 G，按与实施例 4 相同方法进行将丙烯环氧化成 1,2-环氧丙烷的反应。结果列于下面的表 4 中。

按与实施例 1 相同的方式计算催化剂 G 的吸水率，且其值为 0.8%。

表 4

	实施例 4 催化剂 H	对比例 4 催化剂 G
反应开始后的时间(hr)	1,2-环氧丙烷的收率(%)	1,2-环氧丙烷的收率(%)
1	2.10	3.23
5	2.09	2.50
10	2.11	1.90
50	2.13	1.40

实施例 5

把 300 g 市售二氧化硅(由 Fuji Silysia 化学公司制造，商品名称

"Cariact Q-10，10-20 目")加到在 650 ml 甲醇中含 6.56 g 钛氧基乙酰丙酮酸的溶液中。在大气压下蒸出甲醇。将残渣于 120℃下干燥 12 小时。然后再于 800℃下煅烧 3 小时，得到二氧化钛-二氧化硅($Ti-SiO_2$)产物。

接着，把 25 g 的二氧化钛-二氧化硅($Ti-SiO_2$)产物浸泡在 50 ml 含 0.33 g 六水合硝酸镁的水溶液中并加热以蒸出水分。残渣于 120℃下干燥 12 小时。再于 800℃下煅烧 3 小时，产生由镁改性的二氧化钛-二氧化硅产物($Mg-Ti-SiO_2$)。

接着，通过与实施例 1 相同方法使镁改性的二氧化钛-二氧化硅物在其上负载超细金粒，产生由镁改性的金-二氧化钛-二氧化硅产物($Au-Mg-Ti-SiO_2$)。所获得的产物在下文称作"催化剂 G"。

接着把 2cc 的催化剂 G 加到 5cc 含 0.01 g 作为甲硅烷基化试剂的三甲基甲氧基硅烷的甲苯溶液中。于密闭的容器内在 50℃下加热所得混合物 30 分钟。然后，蒸出甲苯以便使催化剂 G 甲硅烷基化。

先把这样甲硅烷基化的催化剂装入内径为 10 mm 的反应管中。其次，使 Ar 气以 5000 ml/hr 的流速流过在油浴中保持在 220℃下的反应管 30 分钟。使混合气体(氢/氧/丙烯/氩＝20/20/20/40，按体积比计)以 5000 ml/hr 的流速流动。分析在出口处流出的气体以检查从丙烯到 1,2-环氧丙烯的收率随着时间的变化。结果列于下面的表 5 中。

实施例 6

除了使用二甲基二甲氧基硅烷代替三甲基甲氧基硅烷外，其余按与实施例 5 相同的方法使催化剂 G 经过甲硅烷基化处理。使用所述催化剂，按与实施例 5 相同的方法进行将丙烯环氧化成 1,2-环氧丙烷的反应。检查 1,2-环氧丙烷收率随时间的变化。结果列于下面的表 5 中。

实施例 7

除了使用二苯基二甲氧基硅烷代替三甲基甲氧基硅烷外，其余按与实施例 5 相同的方法使催化剂 G 经过甲硅烷基化处理。使用所述催化剂，按与实施例 5 相同的方法进行将丙烯环氧化成为 1,2-环氧丙烷的反应，检查 1,2-环氧丙烷收率随时间的变化。结果列于下面的表 5 中。

实施例 8

除了使用苯基三甲基硅烷代替三甲基甲氧基硅烷外，其余按与实施例 5 相同方法使催化剂 G 经过甲硅烷基化处理。使用所述催化剂，按与实施例 5 相同的方法进行将丙烯环氧化成 1,2-环氧丙烷的反应。检查 1,2-环氧丙烷的收率随着时间的变化。结果列于下面的表 5 中。

对比例 4

使用实施例 5 所获得的催化剂 G，不进行甲硅烷基化，按实施例 5 相同方法进行将丙烯环氧化成 1,2-环氧丙烷的反应。检查 1,2 环氧丙烷收率随着时间的变化。结果列于下面的表 5 中。

表 5

	甲硅烷基化试剂的种类	1,2-环氧丙烷的收率(%)	
		反应开始后 1 小时	反应开始后 100 小时
实施例 5	三甲基甲氧基硅烷	4.3	3.4
实施例 6	二甲基二甲氧基硅烷	4.1	3.3
实施例 7	二苯基二甲氧基硅烷	4.1	3.4
实施例 8	苯基三甲氧基硅烷	3.9	3.2
对比例 4	没有	2.6	2.1

实施例 9

把 200 g 市售二氧化硅(由 Fuji Silysia 化学公司制造，商品名称

"Cariact Q-30"，10-20 目，比表面积为 103 m^2/g)加到在异丙醇中含有 4.4 g 钛酸四异丙基酯和 3.3 g 乙酰基丙酮的 400 ml 溶液中。搅拌所得混合物 1 小时，过滤。所获得的固体用 400 ml 的异丙醇洗两遍。于 120℃下干燥 12 小时再于 900℃下煅烧 3 小时，得到二氧化钛-二氧化硅产物。

接着，在保温 70℃的同时，使用氢氧化钠水溶液调节含 0.026 g 氯金酸和 0.15 g 月桂酸钠的 300 ml 水溶液的 pH 至 8。之后，把上述获得的 20 g 二氧化钛-二氧化硅产物加到该溶液中，将此混合物在其 pH 维持在 7-8 的同时搅拌 30 分钟。从水溶液中分离除去上清液。所获得的固体用 300 ml 的水洗三遍，过滤。固体在 120℃下干燥 10 小时再于 300 ℃下煅烧 3 小时，生成金-二氧化钛-二氧化硅产物。所获得的产物在下文称作"催化剂 H"。

然后，把 2 cc 的催化剂 H 放入内径为 10 mm 的反应管中。当在电炉内保持催化剂床在 160℃下时，使含约 5 %(体积)的三甲基甲氧基硅烷的 Ar 气以 6000 ml/hr 的流速流过 5 分钟，进行甲硅烷基化处理。之后，将反应管浸入 220℃的油浴中。使混合气体(氢/氧/丙烯/氩＝20/20/20/40，以体积比计)以 5000 ml/hr 流速流动。分析在出口处得到的气体以检查从丙烯到 1,2-环氧丙烷的收率随着时间的变化。结果列于下面的表 6 中。

实施例 10

除了在催化剂 H 的甲硅烷基化过程中将催化剂床保温在 220℃的温度下以外，其余按与实施例 9 相同的方法使催化剂 H 经过甲硅烷基化处理。使用这种催化剂，按与实施例 9 相同方法进行将丙烯环氧化成 1,2-环氧丙烷的反应。检查从丙烯到 1,2-环氧丙烷的收率随着时间的变化，结果列于下面的表 6 中。

实施例 11

除了在催化剂 H 进行甲硅烷基化的过程中将催化剂床保持在 280℃的温度下以外，其余按与实施例 9 相同方法使催化剂 H 经过甲硅烷基化处理。使用这种催化剂，按与实施例 9 相同的方法进行将丙烯环氧化成 1,2-环氧丙烷的反应。检查 1,2-环氧丙烷的收率随着时间的变化。结果列于下面的表 6 中。

对比例 5

使用实施例 9 所得到的催化剂 H，不进行甲硅烷基化，按实施例 9 相同方法进行将丙烯环氧化成 1,2-环氧丙烷的反应。检查 1,2-环氧丙烷的收率随着时间的变化。结果列于下面的表 6 中。

表 6

	1,2-环氧丙烷的收率(%)	
	反应开始后 1 小时	反应开始后 5 小时
实施例 9	4.3	4.0
实施例 10	4.1	3.8
实施例 11	4.0	3.8
对比例 5	3.1	2.1

实施例 12

除了在催化剂 H 的甲硅烷基化的过程中将催化剂床在 280℃的温度下保温和含有约 9 %(体积)的三甲基甲氧基硅烷蒸气的 Ar 气以 6000 ml/hr 的流速持续流过 15 分钟以使催化剂 H 与该蒸气接触外，其余按与实施例 9 相同方法使催化剂 H 经过甲硅烷基化处理。

除了使用装有已按上述方法甲硅烷基化的催化剂的反应管，和在 200℃的油浴温度和 2 $kg/cm^2 \cdot G$ 的压力下进行将丙烯环氧化成 1,2-环氧丙烷的反应外，其余按与实施例 9 相同方法检查从丙烯到 1,2-环氧丙烷的收率随着时间的变化。结果列于下面的表 7 中。在反应开始后 50 个小时所消耗氢量与所产生的 1,2-环氧丙烷量的摩尔比为 2.7:1。

实施例 13

除了在催化剂 H 的甲硅烷基化过程中将催化剂床保持在 280℃的温度下和含有约 9 %(体积)的三甲基甲氧基硅烷蒸气的 Ar 气以 6000 ml/hr 的流速流动 40 分钟以使催化剂 H 与所述蒸气接触外，其余按与实施例 9 相同的方法使催化剂 H 经过甲硅烷基化处理。

除了使用装有已按上述方法甲硅烷基化的催化剂的反应管，和在 200℃的油浴温度和 5 $kg/cm^2 \cdot G$ 的压力下进行丙烯的环氧化反应外，其余按与实施例 9 相同方法检查从丙烯到 1,2-环氧丙烯的收率随时间的变化。反应开始后 50 个小时所消耗氢量与所产生的 1,2-环氧丙烷量的摩尔比为 2.9:1。

对比例 6

使用实施例 9 所获得的催化剂 H，而不进行甲硅烷基化，按与实施例 13 相同方法进行将丙烯环氧化成 1,2-环氧丙烷的反应。检查 1,2-环氧丙烷收率随着时间的变化。结果列于下面的表 7 中。反应开始后 50 个小时所消耗氢量与所产生的 1,2-环氧丙烷量的摩尔比为 4.0:1。

表 7

	1,2-环氧丙烷的收率(%)	
	反应开始后 1 小时	反应开始后 50 小时
实施例 12	5.6	4.5
实施例 13	4.9	4.3
对比例 6	3.2	1.8

实施例 14

除了使用市售的二氧化硅(由 Fuji Silysia 化学公司制造，商品名称“Cariact Q-30”，10-20 目，比表面积为 79 m^2/g)代替实施例 9 所用二氧化硅外，其余按与实施例 9 相同方法制备金-二氧化钛-二氧化硅产

物。所获得的产物在下文称作“催化剂 I”。

将催化剂 I(2 cc)装入内径为 10 mm 的反应管。当使催化剂床保持在 280℃的电炉中时，含大约 9 %(体积)的三甲氧基硅烷蒸气的 Ar 气以 6000 ml/hr 的流速流过 30 分钟以进行甲硅烷基化处理。将反应管浸泡于 200℃下的油浴中，使混合气体(氢/氧/丙烯/氩＝8/8/25/59，按体积比计)在 8 $kg/cm^2 \cdot G$ 的压力和 6000 ml/hr 流速(按在环境压力和温度下测得的流速)下流动。分析在出口处得到的气体以检查从丙烯到 1,2-环氧丙烷的收率随着时间的变化。结果列于下面的表 8 中。反应开始后 50 小时所消耗氢量与所产生的 1,2-环氧丙烷量的摩尔比为 2.8:1。

对比例 7

使用催化剂 I，不进行甲硅烷基化处理，按与实施例 14 相同的方法进行将丙烯环氧化成为 1,2-环氧丙烷的反应。检查 1,2-环氧丙烷的收率随着时间的变化。结果列于下面的表 8 中。反应开始后 50 小时所消耗氢量与所产生的 1,2-环氧丙烷量的摩尔比为 4.8:1。

表 8

	1,2-环氧丙烷的收率(%)	
	反应开始后 1 小时	反应开始后 50 小时
实施例 14	4.6	4.3
对比例 7	3.1	1.6