

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D301/12

B01J 21/00 B01J 29/04

B01J 37/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99807140.4

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1178928C

[22] 申请日 1999.4.7 [21] 申请号 99807140.4

[30] 优先权

[32] 1998. 4. 8 [33] DE [31] 19815879.3

[32] 1998. 12. 22 [33] DE [31] 19859561.1

[86] 国际申请 PCT/EP1999/002355 1999.4.7

[87] 国际公布 WO1999/052626 德 1999.10.21

[85] 进入国家阶段日期 2000.12.8

[71] 专利权人 BASF 公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 G·H·格罗施 U·米勒

M·赫瑟 C·洛克曼

审查员 许 俊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 邵 红

权利要求书 1 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 使用金属氧化物溶胶生产成形体的方法、成形体、及其在生产氧化烯中的应用

[57] 摘要

一种生产包含至少 1 种多孔氧化材料优选硅酸钛和至少 1 种金属氧化物的成形体的方法, 包括下列步骤: 多孔氧化材料与至少 1 种低含量碱金属和碱土金属离子的金属氧化物溶胶优选硅溶胶和/或至少 1 种低含量碱金属和碱土金属离子的金属氧化物进行混合。 本发明还涉及所述成形体在制备氧化烯方面的用途。

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

1. 一种制备至少一种氧化烯的方法，它包括下列步骤(i) ~ (iv) 和(III):

(i) 将一种或多种沸石与至少一种金属氧化物溶胶和/或至少一种金属氧化物混合，

(ii) 压实来自步骤(i)的混合物，

(iii) 将来自步骤(ii)的组合物成形，

(iv) 干燥来自步骤(iii)的成型体，

其中，所述金属氧化物溶胶的碱金属及碱土金属离子含量小于 10 ppm，所述金属氧化物的碱金属和碱土金属离子含量小于 600ppm 和所述成型体的碱金属和碱土金属离子含量小于 700ppm，和

(III) 使至少一种烯烃与过氧化氢在得自步骤(iv)的成型体上进行反应。

2. 权利要求 1 的方法，它包括附加步骤(I):

(I) 由至少一种烷烃的脱氢制备在步骤(III)中起反应的一种或多种烯烃。

3. 权利要求 2 的方法，它包括下列步骤(II):

(II) 用在步骤(I)中生成的氢气反应生成过氧化氢，

其中过氧化氢被用于步骤(III)的反应。

4. 一种制备氧化烯的方法，它包括步骤(i) ~ (iv) 和(A) ~ (C):

(i) 将一种或多种沸石与至少一种金属氧化物溶胶和/或至少一种金属氧化物混合，

(ii) 压实来自步骤(i)的混合物，

(iii) 将来自步骤(ii)的组合物成形，

(iv) 干燥来自步骤(iii)的成型体，

其中，所述金属氧化物溶胶的碱金属及碱土金属离子含量小于 10 ppm，所述金属氧化物的碱金属和碱土金属离子含量小于 600ppm 和所述成型体的碱金属和碱土金属离子含量小于 700ppm，和

(A) 使烷烃脱氢生成烯烃和氢气，

(B) 用由步骤(A)获得的氢气反应生成过氧化氢，以及

(C) 用由步骤(B)获得的过氧化氢与由步骤(A)获得的烯烃在得自步骤(iv)的成型体上进行反应生成氧化烯。

使用金属氧化物溶胶生产成形体的方法、
成形体、及其在生产氧化烯中的应用

技术领域

5 本发明涉及：一种生产包含至少1种多孔氧化材料和至少1种金属氧化物的成形体的方法；该成形体本身；及其作为有机化合物的反应，特别是具有至少1个碳-碳双键的有机化合物环氧化反应中的催化剂的应用。

背景技术

10 包含多孔氧化材料的成形体被用于多种化学过程中。因此，需要一种以低成本生产符合工业要求数量的成形体的生产方法。

为生产成形体，通常将多孔氧化材料与粘结剂、有机增粘物质以及液体进行混合，以便将混合物制成糊料，然后在捏合机或盘式磨中压实。随后，所获得的物料借助活塞式挤塑机或螺杆挤塑机成形，最后，所获得的成形体进行干燥和煅烧。

15 为了使生产出的成形体又适合生产活性非常高的产品，需要采用能防止此种产品进一步反应的化学惰性粘结剂。

合适的粘结剂是一系列金属氧化物。可举出的例子是硅的、铝的、钛的或锆的氧化物。作为粘结剂的二氧化硅例如公开在 US 5,500,199 和 US 4,859,785 中。

20 在此种粘结剂中，碱金属和碱土金属离子的含量应尽可能低，正因为如此，需要使用含很少或不含碱金属和碱土金属的粘结剂源。

为生产上述金属氧化物粘结剂，可使用相应金属氧化物溶胶作为原料。在制备例如少含或不含碱金属和碱土金属的上述二氧化硅粘结剂的过程中，采用少含或不含碱金属和碱土金属的硅溶胶作为粘结剂
25 源。

在硅溶胶的制备中，可以从碱金属硅酸盐出发，但这通常导致硅溶胶中含有高得不可接受的碱金属离子。此种硅溶胶的制备例如描述在《Ullmann 工业化学大全》，卷 A 23(1993)，pp. 614~629 中。

JP-A-07 048 117 公开了一种通过烷氧基硅烷，在大大过量的醇
30 存在下以氨进行水解制备硅溶胶的方法；获得的硅溶胶包含最高 10 wt% 二氧化硅。

JP-A-05 085 714 描述了一种烷氧基硅烷的酸分解方法，同样在

醇介质中进行。该方法生产出的硅溶胶的二氧化硅含量介于 1~10 wt%。

后两篇出版物中所公开的硅溶胶制备方法的缺点在于，硅溶胶可达到的二氧化硅含量过低。这使得该方法不经济，因为在溶胶生产及进一步加工中装置的生产能力被大量水浪费了。

5 发明内容

本发明的目的是提供一种生产成形体的工业适用方法，该成形体的碱金属和碱土金属离子含量低，并可用作催化剂，优选用于固定床中。

我们发现，这一目的可通过这样的生产此种成形体的方法实现：将
10 多孔氧化材料与金属氧化物溶胶和/或金属氧化物在方法的第 1 步骤中进行混合，其中金属氧化物溶胶和金属氧化物各自具有低含量碱金属和碱土金属离子。

综上所述，本发明提供一种生产包含至少 1 种多孔氧化材料和至少 1 种金属氧化物的成形体的方法，包括下列步骤(i)：

15 (i) 1 种或多种多孔氧化材料与至少 1 种低含量碱金属和碱土金属离子的金属氧化物溶胶和/或至少 1 种低含量碱金属和碱土金属离子的金属氧化物进行混合。

本发明还提供一种成形体，它可用上述方法生产并且其碱金属和碱土金属离子含量优选小于 700 ppm，尤其优选小于 600 ppm，特别
20 是小于 500 ppm。

在本发明方法的优选实施方案中，金属氧化物溶胶是通过至少 1 种金属酸酯 (metallic acid ester) 的水解制备的。

因此，本发明还提供这样一种上面所描述的方法，其中金属氧化物溶胶通过至少 1 种金属酸酯的水解来制备。

25 用于水解的金属酸酯在水解前可进行提纯。这里，所有适宜的方法都是可设想的。优选令金属酸酯在水解前进行蒸馏。

关于金属酸酯的水解，原则上所有可能的方法均可使用。然而，在本发明方法中，该水解优选在水介质中进行。这样做的优点在于，与例如 JP 07, 048, 117 或 JP 05, 085, 714 之类采用过量醇的已知水解
30 方法相比，需要蒸馏出去的醇少得多。

该水解反应可通过加入碱性和酸性物质予以催化。优选那些可通过煅烧去除并且不留残渣的碱性或酸性物质。尤其优选采用选自氨、

烷基胺、链烷醇胺、芳基胺、羧酸、硝酸及盐酸的物质。特别优选采用氨、烷基胺、链烷醇胺及羧酸。

本发明方法使用的金属酸酯优选是原硅酸酯。

在本发明方法中，金属酸酯水解的实施条件是：温度，20~100℃，
5 优选 60~95℃；pH 值，4~10，优选 5~9，尤其优选 7~9。

催化活性物质/金属酸酯的摩尔比一般介于 0.0001~0.11，优选 0.0002~0.01，尤其是 0.0005~0.008。

在本发明方法中，水解反应产生金属氧化物溶胶，优选硅溶胶，其碱金属和碱土金属离子含量小于 800 ppm，优选小于 600 ppm，更
10 优选小于 400 ppm，更优选小于 200 ppm，更优选小于 100 ppm，尤其优选小于 50 ppm，更尤其优选小于 10 ppm，特别是小于 5 ppm。

据此，本发明提供一种金属氧化物溶胶，它具有小于 800 ppm 的碱金属和碱土金属离子含量并可通过至少 1 种金属酸酯的水解制备。

本发明方法制备的金属氧化物溶胶的金属氧化物含量一般最高 50
15 wt%，优选 10~40 wt%。

水解中形成的醇通常在本发明方法的过程中蒸馏去除。然而，少量醇也允许残留在该金属氧化物溶胶中，只要它们对本发明方法的以后各步骤不产生负面影响。

本发明方法制备的金属氧化物溶胶用于工业上的优点在于，它们
20 不表现出形成凝胶的倾向。因此，为防止凝胶生成采取特殊预防措施就变得多余了。本发明方法制备的金属氧化物溶胶可贮存数周，这使得它们在进一步加工步骤中进行制备的时间协调上不成问题。

在本发明方法中，包含至少 1 种多孔氧化材料和至少 1 种金属氧化物的混合物，是以按如上所述制备的金属氧化物溶胶作为金属氧化
25 物源制备的。

原则上，该混合物的生产方法不受任何限制。然而，本发明方法优选采用将包含至少 1 种多孔氧化材料和金属氧化物溶胶的悬浮体喷雾的方法。

这里，悬浮体中存在的多孔氧化材料含量不受任何限制，只要保
30 证制备期间该悬浮体具有可加工性并能喷雾即可。多孔氧化材料对金属氧化物溶胶的金属氧化物之间的重量比优选介于 10~0.1，尤其优选 8~1。

悬浮体的主要成分一般为多孔氧化材料、金属氧化物溶胶及水。该悬浮体还可另外包含残留痕量的有机化合物。它们可以由例如多孔氧化材料的制备中产生的。同样，还可想到在金属酸酯水解中生成的醇或者，如上所述，为促进金属酸酯水解而加入的物质。

- 5 视进一步加工要求的混合物含湿量而定，可随后进行干燥。这里，可采用所有可设想的方法。混合物的干燥优选与喷雾干燥步骤中的喷雾同时进行。喷雾干燥器优选采用惰性气体操作，尤其优选氮气或氩气。

- 10 至于本发明方法生产成形体可采用的多孔氧化材料，不存在任何特定限制，只要由这些材料能生产出本文所描述的成形体，并且只要这些材料具有必要的催化活性。

- 15 多孔氧化材料优选是沸石。沸石，众所周知是一类具有有序通道及笼状结构并含有微孔的结晶硅铝酸盐。就本发明目的而言，术语“微孔”对应于《纯应用化学》57(1985)，p. 603~619 中的定义，指的是孔径小于 2 nm 的孔。此种沸石的构架由 SiO_4 及 AlO_4 四面体通过共享氧原子连接起来构成。此种已知结构的概述例如可见诸于 W.M. Meier, D.H. Olson 及 Ch. Baerlocher, 《沸石结构类型图集》，Elsevier, 第 4 版，伦敦 1996。

- 20 还存在这样一类沸石，它们不包含铝，而且在硅酸盐晶格中的 Si(IV) 部分地被 Ti(IV) 形式的钛所取代。此种钛沸石，尤其是那些具有 MFI 型晶体结构的以及它们的可能制备途径，例如描述在 EP-A 0 311 983 及 EP-A 0 405 978 中。除了硅和钛之外，此类材料还可另外包含诸如铝、锆、锡、铁、铌、钴、镍、镓、硼或少量氟的元素。

- 25 在所描述的沸石中，钛可部分或全部由钒、锆、铬、铌或铁或者它们之中 2 或更多种的混合物取代。钛和/或钒、锆、铬、铌或铁，对硅与钛和/或钒、锆、铬、铌或铁之和的摩尔比一般介于 0.01:1 ~ 0.1:1。

- 30 具有 MFI 结构的钛沸石已知能够用特定的 X 射线衍射图形加以鉴别，还可借助约 960 cm^{-1} 附近的红外(IR)区间的晶格振动谱带鉴别，并从而与碱金属钛酸盐或结晶及无定形二氧化钛等相区别开来。

优选采用钛、钒、铬、铌或锆的沸石，更优选钛沸石，尤其是硅酸钛(titanium silicalites)。

具体例子是具有五硅(pentasil)沸石结构,特别是由 X 射线结晶学定名为下列类型的钛、钒、铬、铌及锆沸石:BEA、MOR、TON、MTW、FER、MFI、MEL、CHA、ERI、RHO、GIS、BOG、NON、EMT、HEU、KFI、FAU、DDR、MTT、RUT、RTH、LTL、MAZ、GME、NES、OFF、SGT、EUO、
5 MFS、MWW 或 MFI/MEL 结构以及 ITQ-4。这类沸石例如描述在上述 Meier 等人的文献中。还可设想在本发明方法中采用具有 UTD-1、CIT-1 或 CIT-5 结构的含钛沸石。另一些含钛沸石是具有 ZSM-48 或 ZSM-12 结构的那些。

此类沸石特别描述于 US-A 5 430 000 和 WO 94/29408 中,其中
10 与本文主题有关的内容全部收作本申请作为参考。在本发明方法中,尤其优选使用具有 MFI、MEL 或 MFI/MEL 结构的钛沸石。

还优选,具体地说,通常被称之为“TS-1”、“TS-2”、“TS-3”的含钛沸石催化剂,以及具有与 β -沸石呈同晶构架结构的钛沸石。

据此,本发明提供一种生产如上所述成形体的方法,其中多孔氧化
15 化材料是沸石。

当然,还可在本发明方法中使用 2 或更多种多孔氧化材料的混合物,尤其是上面提到的那些的。

上述钛、锆、铬、铌、铁和钒沸石的制备过程通常是,令金属氧化物源,优选二氧化硅源,与钛、锆、铬、铌、铁或钒源,例如氧化
20 钛或适当的氧化钒、醇锆、氧化铬、氧化铌或氧化铁,以及作为样板的含氮有机碱如氢氧化四丙基铵的含水混合物,希望的话再加入碱性化合物,在压力容器中、高温下反应数小时或数日,从而生成结晶产物。将其过滤出来,洗涤、干燥并在高温下煅烧以除掉有机氮碱。在如此获得的粉末中,至少一部分钛或锆、铬、铌、铁和/或钒在沸石构
25 架中以不同比例的 4-、5-或 6-配位(数)的形式存在。为改善催化性能,随后该产物可反复以硫酸酸化的过氧化氢溶液进行洗涤,然后钛或锆、铬、铌、铁和/或钒沸石粉末必须再次干燥和煅烧。如此制备的钛或锆、铬、铌、铁或钒沸石粉末便可用于本发明方法中作为上述悬浮体的成分了。

30 因此,具体地说,本发明提供一种如上所述的方法,其中 1 种或多种多孔氧化材料与至少 1 种金属氧化物溶胶进行混合,其中 1 种或多种多孔氧化材料是通过包括下列步骤(a)~(f)中 1 个或多个步骤的

方法制备的：

(a)制备至少 1 种金属氧化物源，优选二氧化硅源，与另一种金属源，例如钛、锆、铬、铌、铁或钒源的优选的含水混合物，

5 (b)来自(a)的混合物在压力容器中进行结晶，其中加入至少 1 种样板化合物，希望的话再加入另一种碱性化合物，

(c)来自(b)的悬浮体中存在的结晶产物进行干燥，优选采取喷雾干燥，

(d)来自(c)的干燥产物进行煅烧，

10 (e)来自(d)的煅烧产物进行粉碎，例如采用研磨，从而变为粒度小于 500 μm ，优选小于 300 μm ，尤其优选小于 200 μm 的颗粒，

(f)希望的话，反复洗涤来自(e)的粉碎产物，继而干燥并煅烧。

对多孔氧化材料的孔结构，也不加任何限制，即，该材料可以具有微孔、中孔、大孔、微孔及中孔、微孔及大孔、中孔及大孔或微孔、中孔及大孔，其中术语“中孔”及“大孔”的定义同样对应于上述文
15 献《纯应用化学》中的定义，分别指直径大于 2 nm ~ 约 50 nm 以及大于约 50 nm 的孔。

然而，优选使用微孔氧化材料，如硅酸钛。

在本发明方法的另一种优选实施方案中，1 种或多种多孔氧化材料在步骤(i)中与至少 1 种低含量碱金属及碱土金属离子的金属氧化物
20 进行混合。

如果多孔氧化材料与 2 种或更多种金属氧化物混合，则可以首先将该 1 种或多种多孔氧化材料与 1 种金属氧化物混合，然后将获得的混合物与另一种金属氧化物混合。希望的话，该混合物随后可再与另一种金属氧化物混合。同样地，也可将多孔氧化材料与 2 或更多种金
25 属氧化物的混合物进行混合。

该金属氧化物或者 2 或更多种金属氧化物的混合物中的碱金属及碱土金属含量一般小于 800 ppm，优选小于 600 ppm，尤其优选小于 500 ppm，特别是小于 200 ppm。

此种低含量碱金属及碱土金属离子的金属氧化物例如是高温(热解)
30 法金属氧化物，例如高温法二氧化硅。

当然，在本发明方法中也可使用传统金属氧化物，只要其碱金属及碱土金属离子含量，如上面指出的那样适当地低。

还可以, 在 1 种或多种传统金属氧化物的碱金属及碱土金属离子含量高于上述规定的情况下, 降低其碱金属及碱土金属离子含量, 通过洗涤、萃取或其他适当措施, 当然也可采用 2 或更多种适当措施的组合, 从而将金属氧化物净化到可用于本发明方法的程度。

- 5 视为降低碱金属及碱土金属离子含量所采用的措施而定, 有可能需要对该 1 种或多种传统金属氧化物实施适当的后处理。例如, 如果传统金属氧化物的碱金属及碱土金属离子含量是通过洗涤降低的, 有时需要在洗涤后对传统金属氧化物进行干燥, 然后将其再与 1 种或多种多孔氧化材料进行混合。
- 10 在本发明方法中, 当然也可以将 1 种或多种多孔氧化材料与金属氧化物混合后获得的混合物, 与至少 1 种低含量碱金属及碱土金属离子的金属氧化物溶胶进行混合。对于此种混合物的制备方法, 原则上不加任何限制, 正如上面所述的多孔氧化材料与金属氧化物溶胶的混合物的制备一样。然而, 优选的是, 将包含 1 种或多种多孔氧化材料与 1 种或多种金属氧化物, 以及 1 种或多种金属氧化物溶胶的混合物的悬浮液进行喷雾。至于该悬浮体中存在的多孔氧化材料的含量, 不存在任何限制, 只要, 正如上面已经描述的, 悬浮体的可加工性得到保证即可。

- 再有, 当然也可以, 在本发明方法中, 将至少 1 种多孔氧化材料与至少 1 种金属氧化物溶胶混合形成的混合物, 与至少 1 种低含量碱金属及碱土金属离子的金属氧化物进行混合。这里, 与 1 种或多种氧化物的混合, 可在 1 种或多种多孔氧化材料与 1 种或多种金属氧化物溶胶的混合物制备之后立即进行。如同上面已经描述的, 倘若在 1 种或多种多孔氧化材料与 1 种或多种金属氧化物溶胶的混合物制备以后需要干燥的话, 则也可将该金属氧化物与干燥后的干燥混合物进行混合。

在本发明方法中, 同样可以将 1 种或多种多孔氧化材料同时地与至少 1 种金属氧化物溶胶以及与至少 1 种金属氧化物进行混合。

- 30 经过本发明上述实施方案之一以后获得的混合物, 在本发明方法的进一步阶段中进行压实。在该压实或成形步骤中, 希望的话, 还可引入另一些金属氧化物, 可采用按如上所述制备的金属氧化物溶胶形式作为其金属氧化物源。这一加工步骤可在任何适当设备中进行, 但

优选捏合机、盘式磨或挤塑机。作为本发明方法的工业应用，尤其优选采用盘式磨。

如果，按照上面已经描述的实施方案，首先制备至少 1 种多孔氧化材料与至少 1 种金属氧化物的混合物，然后，该混合物进行压实，
5 并在该压实步骤中另外再加入低含量碱金属及碱土金属离子的金属氧化物溶胶，则在本发明优选的方案中，使用 20~80 wt% 多孔氧化材料、10~60 wt% 金属氧化物以及 5~30 wt% 金属氧化物溶胶。尤其优选使用 40~70 wt% 多孔氧化材料、15~30 wt% 金属氧化物及 10~25 wt% 金属氧化物溶胶。这些重量百分数在每种情况下均以如下所述最终生
10 成的成形体为基准。这里优选使用多孔氧化含钛材料及硅溶胶。

在本发明方法的另一种实施方案中，1 种或多种多孔氧化材料与 1 种或多种低含量碱金属及碱土金属离子的金属氧化物的混合，是在压实步骤期间进行的。因此，在该压实步骤中，同样可能是，1 种或多种多孔氧化材料、1 种或多种金属氧化物以及附加的至少 1 种金属氧化物溶胶进行混合。
15

在该成形步骤中，还可加入 1 种或多种增粘物质，作为将该混合物转化为糊料的材料；这些物质尤其可用来提高正如下面将描述的未煅烧成形体的稳定性。为此目的，可使用任何先有技术已知的适当物质。在本发明方法中，使用水，或者水与 1 种或多种与水混溶的有机
20 物质的混合物，以便将上述混合物转化为糊料。用于将混合物转化为糊料的材料可在以后的成形体煅烧期间再次去除。

优选采用有机，尤其是亲水有机聚合物，如纤维素、纤维素衍生物，例如甲基纤维素、乙基纤维素或己基纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、(甲基)丙烯酸铵、Tylose，或者它们当中 2 或更多种的混合物。尤其
25 优选使用甲基纤维素。

作为另一种添加剂，可以加入铵、胺或类胺化合物，例如四烷基铵化合物或氨基醇盐。该另一种添加剂描述在 EP-A 0 389 041、EP-A 0 200 260 及 WO 95/19222 中，有关内容全部收入本文作为参考。

代替碱性添加剂，也可使用酸性添加剂。优选使用那些通过成形
30 步骤之后的煅烧能够烧掉的有机酸性化合物。尤其优选羧酸。

此类助剂的用量，以下面将要描述的最终生产的成形体为基准，优选介于 1~10 wt%，尤其优选 2~7 wt%。

为了对诸如输运孔容积、输运孔直径及输运孔分布之类成形性能施加影响，可加入进一步的物质，优选有机化合物，尤其优选有机聚合物，作为还能影响组合物成形性的进一步添加剂。此类添加剂包括，藻酸盐、聚乙烯基吡咯烷酮、淀粉、纤维素、聚醚、聚酯、聚酰胺、聚胺、聚亚胺、聚链烯、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、脂肪酸如硬脂酸，高分子量聚(亚烷基)二醇如聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇，或者它们当中 2 或更多种的混合物。这些材料的总用量，以下面将要描述的最终生成的成形体为基准，优选介于 0.5~10 wt%，尤其优选 1~6 wt%。

10 因此，本发明还提供聚(亚烷基)二醇，特别是聚乙二醇，在生产含硅酸钛成形体，特别是可用作选择性氧化催化剂的那些成形体生产中的应用。

在优选的实施方案中，本发明方法用于生产基本为微孔但另外还可能具有中孔和/或大孔的成形体。本发明成形体内中孔及大孔的孔隙容积，按照 DIN 66133，汞孔隙测定法测定，大于 0.1 ml/g，优选大于 0.2 ml/g，尤其优选大于 0.3 ml/g，特别是大于 0.5 ml/g。

以何种顺序将上述添加剂加入到按上述方法之一获得的混合物中并无严格要求。首先以金属氧化物溶胶形式引入另一些金属氧化物，随后是增粘物质，接下去是影响压实组合物输运性能和/或成形性的物质，抑或按照其他要求的顺序引入，都是同样可能的。

20 压实之前，大体上依然呈粉末状的混合物，希望的话，可在捏合机或挤塑机中均化 10~180 min。该步骤通常在约 10℃~用于将混合物转化为糊料的材料的沸点温度范围，以及大气压压力或超计大气压的压力下进行。混合物一直捏合到形成可挤塑物料为止。

25 在本发明方法中，由压实步骤获得的、此时已可用于成形的组合物具有的金属氧化物含量，以总组合物为基准，至少是 10 wt%，优选至少 15 wt%，尤其优选至少 20 wt%，特别是至少 30 wt%。具体地说，当采用含钛微孔氧化物时，按本发明方法生产的组合物不会在随后的成形步骤中因触变特性而出现问题。

30 原则上，捏合及成形可采用任何先有技术已知的、适合生产例如催化剂成形体的传统捏合及成形设备和方法实施。

在优选采用的方法中，成形是在惯用挤塑机中通过挤出实现的，

生产出的挤出物例如具有一般约 1~约 10 mm, 尤其约 1.5~约 5 mm 的直径。此种挤塑设备例如描述在《Ullmann 工业化学大全》, 第 4 版, 卷 2(1972), p. 295 起。除了可采用螺杆挤塑机之外, 同样优选采用活塞式挤塑机。在该方法的大规模工业应用中, 尤其优选采用螺

5 杆挤塑机。

挤出物可以是挤出的棒状或者是蜂窝状。蜂窝体可具有任何要求的形状。例如, 它们可以是圆形挤出物、中空挤出物或者星形挤出物。蜂窝体还可具有任何直径。其外形和直径通常取决于加工工程要求, 也就是取决于将要使用该成形体的加工过程。

10 成形步骤之前、期间或以后, 在该材料上可施加适当贵金属成分形式的, 例如水溶性盐形式的贵金属。此种过程优选用于生产具有沸石结构的以硅酸钛或硅酸钒载体为载体的氧化催化剂, 所制取的催化剂可包含 0.01~30 wt%1 种或多种选自钨、铑、钯、铱、铈、铂、铼、金及银的贵金属。此类催化剂例如描述在 DE-A 196 23 609.6, 在此

15 将其中有关催化剂的内容全部收作本文的参考。

然而, 在许多情况下, 最方便的是只有当成形步骤完成以后才将贵金属成分加载到成形体上, 特别是当不希望包含贵金属的催化剂受到高温处理时。贵金属成分具体地可采用离子交换、浸渍或喷涂等方法加载到成形体上。该加载可采用有机溶剂、氨水溶液或者诸如二氧化

20 化碳的超临界相实施。

上述方法的采用使得各种各样含贵金属催化剂的制备成为可能。譬如, 涂布型催化剂可通过将贵金属溶液喷涂到成形体上来制备。该涂层或包含贵金属的外壳的厚度, 可通过浸渍而大大增加, 而在离子交换的情况下, 将在催化剂颗粒中沿着成形体整个断面基本均匀地加

25 载上贵金属。

从活塞式挤塑机或螺杆挤塑机中挤出后, 所获成形体通常在 50~250℃, 优选 80~250℃ 以及一般介于 0.01~5 bar, 优选 0.05~1.5 bar 压力下干燥约 1~20 h。

随后的煅烧在 250~800℃, 优选 350~600℃, 尤其优选 400~500

30 ℃ 条件下进行。所采用的压力与干燥采用的压力相近。一般地, 煅烧在含氧气氛中进行, 其中氧含量介于 0.1~90%(体积), 优选 0.2~22%(体积), 尤其优选 0.2~10%(体积)。

据此, 本发明还提供一种生产如上所述成形体的方法, 它包括下列步骤(i) ~ (v):

- (i) 1 种或多种多孔氧化材料与至少 1 种低含量碱金属及碱土金属离子的金属氧化物溶胶和/或至少 1 种低含量碱金属及碱土金属离子的金属氧化物进行混合;
- (ii) 压实来自步骤(i)的混合物, 希望的话, 加入金属氧化物溶胶;
- (iii) 来自步骤(ii)的组合物进行成形;
- (iv) 来自步骤(iii)的成形体进行干燥;
- (v) 来自步骤(iv)的干燥成形体进行煅烧。

- 10 在本发明的一种特定实施方案中, 金属氧化物溶胶加入到从更前面所描述的步骤(b)所获得的悬浮体中, 所形成的悬浮体进行干燥, 优选通过喷雾干燥, 然后所形成的粉末进行煅烧。干燥并煅烧的产物随后可按照步骤(iii)进一步加工。

- 当然, 所获得的挤出物还可进一步加工。任何粉碎方法, 例如将成形体压碎或破碎, 也是可想象的, 正如例如上面所述的进一步化学处理一样。如果实施粉碎, 优选生产出颗粒直径介于 0.1 ~ 5 mm, 尤其是 0.5 ~ 2 mm 的丸粒或碎片。

该丸粒或碎片以及按其他方式制备的成形体实际上不包含约 0.1 mm 的最小颗粒直径的更细颗粒。

- 20 本发明的或按本发明生产的成形体可用作催化剂, 特别是用于催化转化, 尤其是用于有机分子的氧化。可能反应的例子是:

烯烃环氧化, 例如由丙烯与过氧化氢或由丙烯与就地生成过氧化氢的混合物制备环氧丙烷;

- 25 羟基化, 例如单环、双环或多环芳烃经羟基化生成单取代、二取代或更高级取代的羟基芳烃, 例如苯酚与过氧化氢或苯酚与就地生成过氧化氢的混合物起反应生产氢醌;

烷烃转化为醇、醛和酸;

- 30 酮在过氧化氢或者能就地生成过氧化氢的混合物以及氨存在下生成肟(ammonoximation(氨氧化合成肟)), 例如由环己酮制备环己酮肟;

异构化反应, 例如环氧化物转化为醛;

以及还有在文献中被描述为由此种成形体催化, 特别是沸石催化

剂催化的反应,例如描述在 W. Hölderich 的“沸石:有机化合物合成催化剂”中,Elsevier,《表面科学研究.催化》49,阿姆斯特丹(1989), pp. 69~93;以及特别是,可能的氧化反应,例如 B. Notari 在《表面科学研究.催化》37,(1987), pp. 413~425 中或者在《催化进展》卷 41,学术出版社(1996), pp. 253~334 中所描述的。

因此,本发明提供按如上所述制备的成形体之一或其 2 或更多种的混合物作为催化剂的应用。

以上全面讨论过的沸石尤其适合烯烃的环氧化反应。

据此,本发明还提供一种制备至少 1 种氧化烯的方法,它包括下列步骤(III):

(III)至少 1 种烯烃与过氧化氢在按照上述方法生产的成形体或如上所述的成形体作为催化剂下进行反应。

可能通过此种环氧化实现官能化的烯烃例如是,乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、丁二烯、戊烯、间戊二烯、己烯、己二烯、庚烯、辛烯、二异丁烯、三甲基戊烯、壬烯、十二碳烯、十三碳烯、四~二十碳烯、三-及四丙烯、聚丁二烯、聚异丁烯、异戊二烯、萜、香叶醇、里哪醇、乙酸里哪醇酯、亚甲基环丙烷、环戊烯、环己烯、降冰片烯、环庚烯、乙烯基环己烷、乙烯基环氧乙烷、乙烯基环己烯、苯乙烯、环辛烯、环辛二烯、乙烯基降冰片烯、茛、四氢化茛、甲基苯乙炔、二环戊二烯、二乙烯基苯、环十二碳烯、环十二碳三烯、均二苯代乙烯、二苯基丁二烯、维他命 A、 β -胡萝卜素、偏二氯乙烯、烯丙基卤、巴豆基氯、甲代烯丙基氯、二氯丁烯、烯丙醇、甲代烯丙醇、丁烯醇、丁烯二醇、环戊烯二醇、戊烯醇、辛二烯醇、十三碳烯醇、不饱和甾族化合物、乙氧基乙烯、异丁子香酚、茴香脑、不饱和羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、乙烯基乙酸,不饱和脂肪酸如油酸、亚油酸、棕榈酸、天然存在的脂肪及油类。

以上广泛讨论过的沸石尤其适合用于 2~8 个碳原子烯烃的环氧化,更优选乙烯、丙烯或丁烯,特别是丙烯的环氧化,结果生成对应的氧化烯。

据此,本发明特别提供本文所描述的成形体作为催化剂,从丙烯和过氧化氢或者从丙烯和能就地生成过氧化氢的混合物出发制备氧化丙烯的应用。

在该方法的特定实施方案中，待环氧化的烯烃是通过对应烷烃的脱氢制备的。

据此，本发明还提供一种如上所述的方法，它包括附加步骤(I)：

5 (I)通过至少1种烷烃的脱氢制备在步骤(III)起反应的1种或多种烯烃。

该脱氢反应原则上可采用先有技术已知的任何方法实施。此类方法尤其描述在EP-A 0850 936中，有关内容全部收入本文作为参考。

在本发明方法的优选实施方案中，1种或多种烷烃脱氢产生的氢气被用于制备在反应步骤(III)中与脱氢后生成的1种或多种烯烃起反应的过氧化氢。

据此，本发明还提供一种如上所述的方法，它包括下列步骤(II)：

(II)步骤(I)中生成的氢气起反应生成过氧化氢，其中过氧化氢再用于步骤(III)的反应中。

15 据此，本发明还提供一种制备氧化烯的联合方法，它包括步骤(A)~(C)：

(A)烷烃脱氢生成烯烃和氢气，

(B)由(A)获得的氢气起反应生成过氧化氢，以及

(C)由(B)获得的过氧化氢与由(A)获得的烯烃，借助本发明方法的成形体起反应生成氧化烯。

20 氢气反应生成过氧化氢，可采用先有技术已知的任何方法实施。特别是，该氢气可与分子氧起反应生成过氧化氢。同样可想到利用来自步骤(A)的氢气按蒽醌法制备过氧化氢。在这2种情况中，再次使用前，可能需要提纯来自步骤(A)的氢气。然而，优选采用蒽醌法。该方法基于蒽醌化合物催化氢化生成对应的蒽氢醌化合物，然后该产物与氧进行反应生成过氧化氢，随后通过萃取分离出生成的过氧化氢。该催化循环通过前面与氧反应中获得的蒽醌化合物的再氢化而闭合。有关蒽醌法的概述载于《Ullmann 工业化学大全》，第5版，卷25 13，pp. 447~456中。

30 在采用本发明1种或多种成形体作为催化剂的过程中，当后者失活时可通过如下方法再生，其中再生是通过针对导致失活的沉积物进行局部烧焦实现的。这优选在含有精确规定数量氧源物质的惰性气体气氛中进行。该再生方法描述在DE-A 197 23 949.8中，相关内容

部收入本文作为参考。

另外，本发明在其最具普遍性的实施方案中提供一种按上述方法制备的金属氧化物溶胶作为粘结剂，制备具有高耐化学和高机械强度的成形体的应用。

具体实施方式

5 下面的实施例用于说明本发明。

实施例

实例 1:微孔氧化材料的制备

910 g 原硅酸四乙酯投入到四颈烧瓶(4 L 容量)中，并在 30 min 内在搅拌下(250 rpm, 桨叶搅拌器)由滴液漏斗加入 15 g 原钛酸四异丙酯。形成一种无色透明混合物。随后加入 1600 g 20 wt% 浓度氢氧化四丙铵溶液(碱金属含量小于 10 ppm)，混合物再搅拌 1 h。水解生成的醇混合物(约 900 g)在 90~100℃ 被蒸馏出去。加入 3 L 水，此时略带不透明的溶胶转移到 5 L 容量不锈钢搅拌高压釜中。

密封的高压釜(锚式搅拌器, 200 rpm)以 3℃/min 的加热速率加热到反应温度 175℃。反应经过 92 h 后完成。冷却的反应混合物(白色悬浮体)经离心分离，固体以水洗涤多次直至中性。获得的固体在 110℃ 干燥 24 h(重量:298 g)。沸石中残留的样板，随后在空气中在 550℃ 煅烧 5 h 期间被除掉(煅烧失重:14 wt%)。

该白色纯产物，按湿法化学分析，具有 1.5 wt% 的钛含量及小于 100 ppm 的残余碱金属含量。以二氧化硅用量为基准的收率为 97%。晶体尺寸介于 0.05~0.25 μm，该产物在红外光谱中显示出位于 960 cm⁻¹ 附近的典型谱带。

实例 2:硅溶胶的制备

3 L 水加入到 10 L 备有搅拌器、温度计及回流冷凝器的四颈烧瓶中。溶液的 pH 值以 6 g 25% 浓度氨调节到 8~9。随后，该水被加热到 50℃，然后从滴液漏斗中加入 1300 g 原硅酸四乙酯。

水与原硅酸四乙酯的混合物回流 3 h。然后，通过滴液漏斗再加入 1304 g 原硅酸四乙酯。再回流 2 h 后，形成的硅溶胶/水混合物再搅拌 12 h，然后蒸馏出水解生成的乙醇。

3618 g 如此制备的硅溶胶含有约 20 wt% 二氧化硅以及小于 3 ppm 的碱金属离子。

实例 3:硅溶胶的制备

188.6 g 水加入到 500 mL 备有搅拌器、温度计及回流冷凝器的四颈烧瓶中。溶液的 pH 值以 0.3 g 25% 浓度氨调节到 9。随后，该水被加热到 50℃，然后从滴液漏斗中加入 111.65 g 原硅酸四乙酯。

5 水与原硅酸四乙酯的混合物回流 2 h。然后，通过滴液漏斗再加入 111.65 g 原硅酸四乙酯。再回流 2 h 后，形成的硅溶胶/水混合物再回流 12 h。随后加入 50 g 水，继而蒸馏出水解生成的乙醇。

169 g 如此制备的硅溶胶含有约 38 wt% 二氧化硅以及小于 5 ppm 的碱金属离子。

实例 4: 硅酸钛的喷雾

10 200 g 如实例 1 所述制备的研磨催化剂，首先精细研磨到小于 300 μm 的粒度，然后悬浮在 2000 g 水中。随后混入 245 g 如实例 2 所述制备的二氧化硅含量 18 wt% 的二氧化硅水溶胶。

在持续搅拌的条件下，悬浮体由蠕动泵压入到玻璃制成的实验室喷雾干燥器(直径:200 mm, 圆柱部分高度:500 mm)中，并通过两相流
15 喷嘴(液体喂入管线直径:2.5 mm; 喷嘴气体进口压力:3 bar)而微粒化。

在喷雾干燥器中，悬浮体被干燥气体(氮气，通过量:24 kg/h, 进口温度:210℃; 出口温度:100℃)干燥，从而形成紧密混合的粉末，随后，在玻璃旋风分离器中分离出来。收率为 80%。

20 实例 5: 硅酸钛的喷雾

16.1 kg 如实例 1 所述制备的催化剂，首先在锤磨机中粗研磨，然后利用叶轮破碎机精细研磨到小于 300 μm 的粒度。

随后，粉末悬浮在 160 L 水中，其中加入 16 kg 如实例 2 所述制备的二氧化硅含量 20 wt% 的二氧化硅水溶胶，然后投入到敞口搅拌容
25 器中。在持续搅拌的条件下，悬浮体由大型蠕动泵吸出并在喷雾干燥装置(Niro 公司制造)中干燥，从而形成细腻、紧密混合的粉末。

悬浮体利用备有陶瓷衬套的圆盘雾化器(转速:17,000 rpm)而微粒化。干燥是在空气进口温度 260℃、空气出口温度 110℃的条件下进行的。

30 产物在旋风分离器中从空气流中分离出来。收率为 13 kg。

对比例 1: 硅酸钛的成形(催化剂 A)

催化剂 A 系通过 1665 g 由 89 wt% 如实例 1 所述制备的催化剂及

11 wt%二氧化硅组成的喷雾干燥粉末, 与 416 g 二氧化硅含量约 50 wt% 的硅溶胶 (Ludox TM, 杜邦公司制造) 之间的混合制成。所规定的喷雾干燥粉末是按照类似于实例 4 制备的, 不同的是, 以工业生产的钠含量 800 ppm 的硅溶胶 (Ludox AS-40, 杜邦公司制造) 代替按本发明制备的硅溶胶。

混合物通过加入水和挤塑助剂甲基纤维素转化为可挤塑的, 并挤出为直径 1.5 mm 的挤出物。

该挤出物在 120℃ 干燥, 然后在 500℃ 加热 5 h。成形体的二氧化硅粘结剂含量为 20 wt%; 钠含量, 700 ppm。

10 对比例 2: 硅酸钛的成形 (催化剂 B)

催化剂 B 系通过 3000 g 由 78 wt% 如实例 1 所述制备的催化剂及 22 wt% 二氧化硅组成的喷雾干燥粉末, 与 750 g 二氧化硅含量约 43 wt% 的硅溶胶 (Ludox AS-40, 杜邦公司制造) 之间的混合制成。

所规定的喷雾干燥粉末是按照类似于实例 4 制备的, 不同的是, 以工业生产的钠含量 800 ppm 的硅溶胶 (Ludox AS-40, 杜邦公司制造) 代替按本发明制备的硅溶胶。

混合物通过加入水和挤塑助剂甲基纤维素转化为可挤塑的, 并挤出为直径 2.5 mm 的挤出物。

该挤出物在 120℃ 干燥, 然后在 500℃ 加热 5 h。成形体的二氧化硅粘结剂含量为 30 wt%; 钠含量, 910 ppm。挤出物的横向压缩强度为 37.9 N; 抗切割, 10.25 N。

对比例 3: 硅酸钛的成形 (催化剂 C)

催化剂 C 系通过 7500 g 由 78 wt% 如实例 1 所述制备的催化剂及 22 wt% 二氧化硅组成的喷雾干燥粉末, 与 4300 g 二氧化硅含量约 43 wt% 的硅溶胶 (Ludox AS-40, 杜邦公司制造) 在盘式磨中混合制成。

所规定的喷雾干燥粉末是按照实例 4 制备的, 不同的是, 以工业生产的钠含量 800 ppm 的硅溶胶 (Ludox AS-40, 杜邦公司制造) 代替按本发明制备的硅溶胶。

混合物通过加入水和挤塑助剂甲基纤维素转化为可挤塑的, 并挤出为直径 1.5 mm 的挤出物。

该挤出物在 120℃ 干燥, 然后在 500℃ 加热 5 h。成形体的二氧化硅粘结剂含量为 30 wt%; 钠含量, 900 ppm。

实例 6:硅酸钛的成形(催化剂 D)

催化剂 D 系通过 2200 g 由 75 wt%如实例 1 所述制备的催化剂及 25 wt%二氧化硅组成的喷雾干燥粉末, 与 1037 g 如实例 2 所述制备的二氧化硅含量约 21 wt%的硅溶胶之间的混合制成。所规定的喷雾干燥粉末按照类似于实例 4 的方法制备。

混合物通过加入水和挤塑助剂甲基纤维素转化为可挤塑的, 并挤出为直径 1.5 mm 的挤出物。

该挤出物在 120℃干燥, 然后在 500℃加热 5 h。成形体的二氧化硅粘结剂含量为 32 wt%; 钠含量, 400 ppm。

10 实例 7:硅酸钛的成形(催化剂 E)

催化剂 E 系通过 9700 g 由 75 wt%如实例 1 所述制备的催化剂及 25 wt%二氧化硅组成的喷雾干燥粉末与 13000 g 如实例 2 所述制备的二氧化硅含量约 19 wt%的硅溶胶在盘式磨中混合制成。

所规定的喷雾干燥粉末按照类似于实例 4 的方法制备。

15 混合物通过加入水和挤塑助剂甲基纤维素转化为可挤塑的, 并挤出为直径 1.5 mm 的挤出物。

该挤出物在 120℃干燥, 然后在 500℃加热 5 h。成形体的二氧化硅粘结剂含量为 40 wt%; 钠含量, 420 ppm。

实例 8:硅酸钛的成形(催化剂 F)

20 催化剂 F 系通过 8000 g 由 70 wt%如实例 1 所述制备的催化剂及 30 wt%二氧化硅组成的喷雾干燥粉末, 与 4000 g 如实例 2 所述制备的二氧化硅含量约 19 wt%的硅溶胶在盘式磨中混合制成。

所规定的喷雾干燥粉末按照类似于实例 4 的方法制备。

25 混合物通过加入水和挤塑助剂甲基纤维素转化为可挤塑的, 并挤出为直径 1.5 mm 的挤出物。

该挤出物在 120℃干燥, 然后在 500℃加热 5 h。成形体的二氧化硅粘结剂含量为 40 wt%; 钠含量, 400 ppm。抗切割为 2N; 横向压缩强度, 19N。

实例 9:硅酸钛的压实及成形(催化剂 G)

30 3.5 kg 按如实例 1 所述制备的 TS-1 在盘式磨中与 1.23 kg Aerosil®(DEGUSSA)、6.26 kg 如实例 2 所述制备的硅溶胶及 237 g 甲基纤维素(Walocel®)一起压实 60 min。

随后, 加入 48 g 聚乙二醇(ALKOX-E160®), 混合物再压实 30 min, 加入 96 g 聚乙二醇(ALKOX-E160®)及 450 g 去离子水, 然后混合物再次压实 15 min.

5 该可挤塑组合物利用挤塑机成形为 1.5 mm 圆形挤出物。挤塑压力介于 85~100 bar; 挤塑时间为 15 min. 该挤出物在 120℃干燥, 并在 500℃的空气中煅烧 5 h.

收率为 5.1 kg. 成形体的二氧化硅粘结剂含量为 40 wt%; 钠含量, 500 ppm; 横向压缩强度为 17N; 大孔容积, 按 DIN 66133 规定的汞孔隙测定方法测定, 为 0.70 g/ml.

10 实例 10:催化试验(间歇操作)

在每种情况下, 数量对应于硅酸钛质量 0.5 g 的催化剂 A~G, 投入到备有篮子状内部构件和鼓泡搅拌器的钢制高压釜中.

在高压釜中加入 100 g 甲醇, 密封并检查无泄漏。随后, 高压釜加热到 40℃, 并向高压釜中计量加入 11 g 液态丙烯.

15 随后, 利用 HPLC(高压液相色谱)泵向高压釜中压入 9.0 g 30 wt% 浓度过氧化氢水溶液, 然后采用 16 mL 甲醇将喂入管线中残留的过氧化氢冲洗到高压釜中。反应溶液中的初始过氧化氢含量为 2.5 wt%.

经过 2 h 反应时间以后, 高压釜冷却并放空。采用铈滴定法分析液态产物中过氧化氢含量。采用气体色谱术测定产物的氧化丙烯含量.

20 分析结果总括在下表中.

表:实例 10(催化试验)

催化剂	产物中氧化丙烯含量, wt%	产物中过氧化氢含量, wt%
A (对比例)	0,88	1,72
B (对比例)	0,86	1,74
C (对比例)	0,93	1,51
D	1,39	1,28
E	1,47	1,19
F	1,34	1,25
G	1,1	1,45

实例 11:催化试验(连续操作)

- 5 24 g/h 过氧化氢(40 wt%)、57 g/h 甲醇及 11.7 ml/h 丙烯在反应温度 40℃、压力 20 bar 条件下通过装有 28.1 g 本发明催化剂 F 的管式反应器。

离开反应器以后,反应混合物在 Sambay 蒸发器中解压到大气压压力。分离出来的低沸点分由在线气体色谱仪进行分析。收集液态反应
10 产物,称重并类似地由气体色谱术分析。

总反应时间为 550 h。在此期间,过氧化氢转化率远高于 90%。在全部试验期间,过氧化氢到氧化丙烯的选择性同样显著高于 90%。

实例 12:催化试验(连续操作)

- 9 g/h 过氧化氢(40 wt%)、49 g/h 甲醇及 8 g/h 丙烯在反应温度
15 40℃、压力 20 bar 条件下通过装有 20 g 本发明催化剂 G 的管式反应器。

离开反应器以后,反应混合物在 Sambay 蒸发器中解压到大气压压力。分离出来的低沸点分由在线气体色谱仪进行分析。收集液态反应产物,称重并类似地由气体色谱术分析。

- 20 总反应时间为 850 h。在此期间,过氧化氢转化率远高于 90%。在全部试验期间,过氧化氢到氧化丙烯的选择性同样显著高于 90%。