202346272

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本　(11)公開編號：TW 202346272 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：112109450　(22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 03 月 15 日

(51)Int. Cl.：　*C07D301/19 (2006.01)*　*C07D303/04 (2006.01)*

B01J21/08 (2006.01)　*B01J35/10 (2006.01)*

(30)優先權：2022/04/25　日本　2022-071921

(71)申請人：日商住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.　(JP)

日本

(72)發明人：的場元志 MATOBA, MOTOSHI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無　申請專利範圍項數：7 項　圖式數：0　共 30 頁

(54)名稱

含鈦氧化矽之製造方法、環氧化物之製造方法、及含鈦氧化矽

(57)摘要

本發明係一種環氧化物之製造方法，其使用具有規定濃度之鹽之含鈦氧化矽觸媒。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含鈦氧化矽之製造方法、環氧化物之製造方法、及含鈦氧化矽

【英文發明名稱】

METHOD FOR PRODUCING TITANIUM-CONTAINING SILICON OXIDE, METHOD FOR PRODUCING EPOXIDE, AND TITANIUM-CONTAINING SILICON OXIDE

【中文】

本發明係一種環氧化物之製造方法，其使用具有規定濃度之鹽之含鈦氧化矽觸媒。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含鈦氧化矽之製造方法、環氧化物之製造方法、及含鈦氧化矽

【英文發明名稱】

METHOD FOR PRODUCING TITANIUM-CONTAINING SILICON OXIDE, METHOD FOR PRODUCING EPOXIDE, AND TITANIUM-CONTAINING SILICON OXIDE

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種含鈦氧化矽之製造方法、於該含鈦氧化矽之存在下由烯烴製造環氧化物之方法、及該含鈦氧化矽。

【先前技術】

【0002】

公知一種於觸媒之存在下，由過氧化氫及烯烴製造環氧化物之方法。作為於該方法中使用之觸媒，例如於專利文獻1中記載有一種含鈦氧化矽。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]CN102807537B

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0004】

期望有一種方法，其能夠於由烯烴及過氧化氫生成環氧化物之反應中，高產率地製造環氧化物。

[解決問題之技術手段]

【0005】

本發明關於以下內容，但並不限定於此。

[1]

一種含鈦氧化矽，其滿足條件1～5之所有條件：

條件1：平均細孔徑為10 Å以上；

條件2：總細孔容積之80%以上具有5～200 Å之細孔徑；

條件3：總細孔容積為0.2 cm^3/g以上；

條件4：該含鈦氧化矽係使用式I所表示之四級銨離子作為模板劑，其後藉由溶劑萃取操作將該模板劑去除所獲得者，

$[NR^1R^2R^3R^4]^+$　I

(式中，R^1表示$C_{2\sim36}$之烴基，R^2～R^4各自獨立地表示$C_{1\sim6}$之烴基)；

條件5：該含鈦氧化矽中之鹽S之物質量相對於鈦原子之物質量之比為0.004～10，且鹽S係選自由銨鹽、鹼金屬鹽、及鹼土金屬鹽所組成之群中之至少一種。

[2]

如[1]所記載之含鈦氧化矽，其中上述銨鹽為氯化銨。

[3]

一種如[1]或[2]所記載之含鈦氧化矽之用途，其係用以由烯烴製造環氧化物。

[4]

一種製造含鈦氧化矽之方法，其包括下述步驟：

將矽源、模板劑、及溶劑加以混合，從而獲得包含氧化矽及模板劑之固體之步驟(原料混合步驟)；

將模板劑自原料混合步驟中所獲得之固體去除，從而獲得包含氧化矽之固體之步驟(模板劑去除步驟)；

藉由使模板劑去除步驟中所獲得之固體與矽烷化劑接觸，從而獲得包含經矽烷化之氧化矽之個體之步驟(矽烷化步驟)；

將鈦導入至體系內之步驟(鈦導入步驟)；以及

將鹽S或其前驅物導入至體系內或自體系內去除，從而調整體系內之鹽S或其前驅物相對於鈦原子之物質量之莫耳濃度，且鹽S係選自由銨鹽、鹼金屬鹽、及鹼土金屬鹽所組成之群中之至少一種之步驟(鹽濃度調整步驟)。

[5]

一種製造環氧化物之方法，其包括如下步驟：於如[1]或[2]所記載之含鈦氧化矽之存在下，使烯烴與過氧化氫反應之步驟。

[6]

如[5]所記載之方法，其中上述烯烴為丙烯。

[7]

如[5]或[6]所記載之方法，其中上述過氧化氫為異丙苯過氧化氫。

[發明之效果]

【0006】

根據本發明之一態樣，提供一種在由烯烴與過氧化氫生成環氧化物之反應中，高產率地製造環氧化物之方法等。

【實施方式】

【0007】

定義

於本說明書中，用語「溶液」不僅包含均勻之液體，亦包含膠體狀、懸濁狀之混合物，進而亦包含氣液混合物。

於本說明書中，用語「α-烯烴」係指於α位具有碳-碳不飽和雙鍵之烴。

於本說明書中，用語「$C_{X\sim Y}$之烴基」係指碳原子數為X～Y之烴基。

於本說明書中，所揭示之所有數若與「約」或「大概」一詞關聯地使用，則為近似值。該等可於百分之1、百分之2、百分之5、或有時於百分之10～20之範圍內變動。於揭示有伴有下限R^L及上限R^U之數值之範圍之情形時，通常特別揭示出包含在範圍內之任意數。尤其是，特別揭示出處於範圍內之下述數。$R=R^L+k^*(R^U-R^L)$(式中，k係逐次以百分之1增加之百分之1～百分之100之範圍內之變數，即，k為百分之1、百分之2、百分之3、百分之4、百分之5、...、百分之50、百分之51、百分之52、...、百分之95、百分之96、百分之97、百分之98、百分之99、或百分之100)。進而，亦特別揭示出上文所記載之藉由兩個R之數定義之任意數值之範圍。

表示數值範圍之「下限～上限」之記載表示「下限以上、上限以下」，「上限～下限」之記載表示「上限以下、下限以上」。即，該等記載表示包含下限及上限之數值範圍，但於一態樣中，亦可排除上限與下限中之一者或兩者，即，「下限～上限」可表示「多於下限、上限以下」、「下限以上、未達上限」、或「多於下限、未達上限」。同樣，「xx以

上」可表示「多於xx」，「xx以下」可表示「未達xx」。

【0008】

含鈦氧化矽

於本說明書中，含鈦氧化矽係指多孔質矽酸鹽(SiO_2)之Si之一部分經Ti取代所得之化合物。該化合物具有由-Si-O-Ti所表示之鍵。

【0009】

本發明之含鈦氧化矽滿足條件1～5之所有條件。

【0010】

條件1為，平均細孔徑為10 Å以上。

【0011】

條件2為，總細孔容積之80%以上具有5～200 Å之細孔徑。

【0012】

條件3為，總細孔容積為0.2 cm^3/g以上。此處，總細孔容積係指每1 g含鈦氧化矽之細孔容積。

【0013】

關於條件1～3之測定可使用氮氣、氬氣等氣體之物理吸附法，藉由通常之方法進行測定。例如，根據實施例中所記載之方法進行測定。

【0014】

基於擴散性之觀點考慮，平均細孔徑較佳為20 Å以上。基於有效面積之觀點考慮，較佳為總細孔容積之90%以上具有5～200 Å之細孔徑。又，總細孔容積較佳為0.5 cm^3/g以上。

【0015】

條件4為，該含鈦氧化矽係使用式I所表示之四級銨離子作為模板劑

(模板)，其後藉由溶劑萃取操作將該模板劑去除所獲得者。

$[NR^1R^2R^3R^4]^+$　I

(式中，R^1表示$C_{2\sim36}$之烴基，R^2～R^4各自獨立地表示$C_{1\sim6}$之烴基)

關於條件4，將與該含鈦氧化矽之製造方法之記載(尤其是原料混合步驟、模板劑去除步驟)等一同詳細說明。

【0016】

條件5為，該含鈦氧化矽中之鹽S之物質量相對於鈦原子之物質量之比為0.004～10，且鹽S係選自由銨鹽、鹼金屬鹽、及鹼土金屬鹽所組成之群中之至少一種。此處，銨鹽不僅包含狹義之銨離子(NH_4^+)與陰離子之鹽，亦包含取代銨離子($[NR^1R^2R^3R^4]^+$)與陰離子之鹽。較佳為鹽S為經取代或未經取代之銨鹽，更佳為經取代或未經取代之氯化銨，進而較佳為未經取代之氯化銨。關於上述比，其下限較佳為0.01以上，更佳為0.1以上。又，關於上述比，其上限為4以下，更佳為1以下。

關於條件5，將與該含鈦氧化矽之製造方法之記載(尤其是鹽濃度調整步驟)等一同詳細說明。

【0017】

製造方法

本發明之一態樣之含鈦氧化矽之製造方法包括：原料混合步驟、模板劑去除步驟、矽烷化步驟、鈦導入步驟、及鹽濃度調整步驟。

【0018】

原料混合步驟

原料混合步驟係將矽源、模板劑、及溶劑加以混合，從而獲得包含氧化矽及模板劑之固體之步驟，有時亦會將該步驟稱為步驟A。

【0019】

「矽源」係指氧化矽及氧化矽前驅物。氧化矽前驅物係指藉由使氧化矽前驅物與水反應，從而氧化矽前驅物之一部分或全部成為氧化矽之化合物。

【0020】

作為上述氧化矽之例，可例舉非晶形二氧化矽。作為上述氧化矽前驅物之例，可例舉：烷氧基矽烷、烷基三烷氧基矽烷、二烷基二烷氧基矽烷、及1,2-雙(三烷氧基矽烷基)烷烴。作為烷氧基矽烷之例，可例舉：原矽酸四甲酯、原矽酸四乙酯、及原矽酸四丙酯。作為烷基三烷氧基矽烷之例，可例舉三甲氧基(甲基)矽烷。作為二烷基二烷氧基矽烷之例，可例舉二甲氧基二甲基矽烷。作為矽源，可使用單獨一種，亦可組合數種使用。

【0021】

於使用氧化矽前驅物作為矽源之情形時，較佳為於步驟A中使用水作為溶劑之一部分或全部。若將氧化矽前驅物與水混合，則該氧化矽前驅物之一部分或全部變為氧化矽。

【0022】

模板劑係指可於含鈦氧化矽中形成細孔結構之物質。作為模板劑，較佳為可使用具有式I所表示之四級銨離子之四級銨化合物。

【0023】

$[NR^1R^2R^3R^4]^+$　I

(式I中，R^1表示$C_{2\sim36}$之烴基，R^2～R^4各自獨立地表示$C_{1\sim6}$之烴基)

於式I中，R^1為$C_{2\sim36}$之烴基，可為直鏈狀或支鏈狀，可為脂肪族或芳香族。較佳為$C_{10\sim22}$之烴基。R^2～R^4各自獨立地為$C_{1\sim6}$之烴基，較佳為脂

肪族，可為直鏈狀或支鏈狀。更佳為R^2～R^4全部為甲基。

【0024】

作為式I所表示之四級銨離子之例，可例舉：四乙基銨、四丙基銨、四丁基銨、癸基三甲基銨、十二烷基三甲基銨、十六烷基三甲基銨、十八烷基三甲基銨、二十烷基三甲基銨、山萮基三甲基銨、苄基三甲基銨等之陽離子。

【0025】

作為包含式I所表示之四級銨離子之化合物之例，可例舉：四乙基氫氧化銨、四丙基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨、癸基三甲基氫氧化銨、癸基三甲基氯化銨、癸基三甲基溴化銨、十二烷基三甲基氫氧化銨、十二烷基三甲基氯化銨、十二烷基三甲基溴化銨、十六烷基三甲基氫氧化銨、十六烷基三甲基氯化銨、十六烷基三甲基溴化銨、十八烷基三甲基氫氧化銨、十八烷基三甲基氯化銨、十八烷基三甲基溴化銨、二十烷基三甲基氫氧化銨、二十烷基三甲基氯化銨、二十烷基三甲基溴化銨、山萮基三甲基氫氧化銨、山萮基三甲基氯化銨、及山萮基三甲基溴化銨等。

【0026】

矽源與模板劑之混合係於溶劑之存在下實施。作為溶劑之例，可例舉：水、醇等。作為醇之例，可例舉：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇。亦可將兩種以上之溶劑混合而加以使用。

【0027】

藉由經過步驟A，可獲得包含氧化矽及模板劑之固體。通常，步驟A包含溶劑去除步驟。所獲得之包含氧化矽與模板劑之固體可藉由過濾、傾析、乾燥、離心分離、其等之組合等提取。步驟A之混合較佳為於0～300

℃下實施30分鐘～1000小時。於一態樣中，可於20～100℃下實施混合，可於溶劑之沸點下實施混合，可於20～60℃下實施混合，亦可於20～40℃下實施混合。於一態樣中，可以30分鐘～24小時實施混合，亦可以2～24小時實施混合。又，亦可於混合中實施攪拌。

【0028】

模板劑去除步驟

模板劑去除步驟係自步驟A中所獲得之固體去除模板劑，從而獲得包含氧化矽之固體之步驟，有時亦會將該步驟稱為步驟B。藉由實施步驟B，可獲得不含模板劑或實質上不含模板劑之固體。

【0029】

步驟B中所獲得之固體中之模板劑之含量較佳為10質量%以下，更佳為1質量%以下。

【0030】

模板劑之去除可藉由在空氣下以300～800℃對包含模板劑之固體進行焙燒、或利用溶劑進行萃取而實現。較佳為藉由萃取將模板劑去除。

【0031】

Whitehurst等人報告有藉由溶劑萃取模板劑之技術(參照美國專利5143879號公報)。溶劑只要可溶解用作模板劑之化合物即可，通常可使用在常溫下為液狀之$C_{1\sim12}$之化合物、或兩種以上之該等化合物之混合物。作為適宜之溶劑之例，可例舉：醇、酮、非環式及環式之醚及酯。作為醇之例，例如可例舉：甲醇、乙醇、乙二醇、丙二醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、及辛醇。作為酮之例，可例舉：丙酮、二乙基酮、甲基乙基酮、及甲基異丁基酮。作為醚之例，可例舉二異丁基醚及四氫呋喃。作為酯之

例，可例舉：乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、及丙酸丁酯。

【0032】

作為溶劑之例，基於模板劑之溶解能力之觀點考慮，於模板劑為包含四級銨離子之化合物之情形時，較佳為醇，其中更佳為甲醇。溶劑相對於包含模板劑之固體之質量比通常為1～1000，較佳為5～300。為了提高萃取效果，亦可對該等溶劑添加酸或其等之鹽。作為所使用之酸之例，可例舉：鹽酸、硫酸、硝酸、及氫溴酸等無機酸；或甲酸、乙酸、丙酸等有機酸。作為其等之鹽之例，可例舉：鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、及銨鹽。所添加之酸或其等之鹽於溶劑中之濃度較佳為30質量%以下，進而較佳為15質量%以下。

【0033】

作為模板劑之去除方法之例，可例舉如下方法：將溶劑及包含模板劑之固體充分混合之後，藉由過濾、傾析、乾燥、離心分離、其等之組合等方法對液相部進行分離。亦可反覆進行複數次該操作。又，亦可將含有模板劑之固體填充至管柱等容器，藉由流通萃取溶劑之方法萃取模板劑。萃取溫度較佳為0～200℃，進而較佳為20～100℃。於萃取溶劑之沸點較低之情形時，亦可加壓而進行萃取。

【0034】

藉由萃取處理所獲得之溶液中之模板劑可藉由視需要實施離子交換等處理而回收，作為步驟A之模板劑而重複使用。又，同樣地，萃取溶劑亦可藉由通常之蒸餾操作等進行精製而重複使用。

【0035】

矽烷化步驟

矽烷化步驟係藉由使步驟B中所獲得之固體與矽烷化劑接觸，從而獲得包含經矽烷化之氧化矽之固體之步驟，有時亦會將該步驟稱為步驟C。藉由實施步驟C，從而對步驟B中所獲得之固體所含之氧化矽進行矽烷化。

【0036】

關於矽烷化，可進行使氣體狀之矽烷化劑與步驟B中所獲得之固體接觸而發生反應之氣相法，亦可進行於溶劑中使矽烷化劑與固體接觸而發生反應之液相法。於本發明之一態樣中，較佳為液相法。通常，於藉由液相法進行矽烷化之情形時，於步驟C中可適宜地使用烴作為溶劑。於藉由液相法進行矽烷化時，亦可於其後進行乾燥。

【0037】

矽烷化劑係對固體具有反應性之矽化合物，於矽上鍵結有水解性基。作為鍵結於矽之水解性基之例，可例舉：氫、鹵素、烷氧基、乙醯氧基、胺基。矽烷化劑中，鍵結於矽之水解性基較佳為1個。又，選自由烷基、乙烯基等烯基、苯基等芳基、鹵化烷基、及矽烷氧基等所組成之群中之至少一種以上之基鍵結於矽。

【0038】

作為矽烷化劑之例，可例舉：有機矽烷、有機矽烷基胺、有機矽烷基醯胺及其衍生物、及有機矽氮烷。

【0039】

作為有機矽烷之例，可例舉：氯三甲基矽烷、二氯二甲基矽烷、氯溴二甲基矽烷、硝基三甲基矽烷、氯三乙基矽烷、碘二甲基丁基矽烷、氯二甲基苯基矽烷、氯二甲基矽烷、二甲基正丙基氯矽烷、二甲基異丙基氯

矽烷、第三丁基二甲基氯矽烷、三丙基氯矽烷、二甲基辛基氯矽烷、三丁基氯矽烷、三己基氯矽烷、二甲基乙基氯矽烷、二甲基十八烷基氯矽烷、正丁基二甲基氯矽烷、溴甲基二甲基氯矽烷、氯甲基二甲基氯矽烷、3-氯丙基二甲基氯矽烷、二甲氧基甲基氯矽烷、甲基苯基氯矽烷、甲基苯基乙烯基氯矽烷、苄基二甲基氯矽烷、二苯基氯矽烷、二苯基甲基氯矽烷、二苯基乙烯基氯矽烷、三苄基氯矽烷、甲氧基三甲基矽烷、二甲氧基二甲基矽烷、三甲氧基甲基矽烷、乙氧基三甲基矽烷、二乙氧基二甲基矽烷、三乙氧基甲基矽烷、三甲氧基乙基矽烷、二甲氧基二乙基矽烷、甲氧基三乙基矽烷、乙氧基三乙基矽烷、二乙氧基二乙基矽烷、三乙氧基乙基矽烷、甲氧基三苯基矽烷、二甲氧基二苯基矽烷、三甲氧基苯基矽烷、乙氧基三苯基矽烷、二乙氧基二苯基矽烷、三乙氧基苯基矽烷、二氯四甲基二矽氧烷、3-氰丙基二甲基氯矽烷、1,3-二氯-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、及1,3-二甲氧基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷。

【0040】

作為有機矽烷基胺之例，可例舉：N-(三甲基矽烷基)咪唑、N-(第三丁基二甲基矽烷基)咪唑、N-(二甲基乙基矽烷基)咪唑、N-(二甲基正丙基矽烷基)咪唑、N-(二甲基異丙基矽烷基)咪唑、N-(三甲基矽烷基)-N,N-二甲胺、N-(三甲基矽烷基)-N,N-二乙胺、N-(三甲基矽烷基)吡咯、N-(三甲基矽烷基)吡咯啶、N-(三甲基矽烷基)哌啶、1-氰乙基(二乙基胺基)二甲基矽烷、及五氟苯基二甲基矽烷基胺。

【0041】

作為有機矽烷基醯胺及其衍生物之例，可例舉：N,O-雙(三甲基矽烷基)乙醯胺、N,O-雙(三甲基矽烷基)三氟乙醯胺、N-(三甲基矽烷基)乙醯

胺、N-甲基-N-(三甲基矽烷基)乙醯胺、N-甲基-N-(三甲基矽烷基)三氟乙醯胺、N-甲基-N-(三甲基矽烷基)七氟丁醯胺、N-(第三丁基二甲基矽烷基)-N-三氟乙醯胺、及N,O-雙(二乙基氫矽烷基)三氟乙醯胺。

【0042】

作為有機矽氮烷之例，可例舉：1,1,1,3,3,3-六甲基二矽氮烷、七甲基二矽氮烷、1,1,3,3-四甲基二矽氮烷、1,3-雙(氯甲基)-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷、及1,3-二苯基-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷。

【0043】

作為矽烷化劑之進一步之例，可例舉：N-甲氧基-N,O-雙(三甲基矽烷基)三氟乙醯胺、N-甲氧基-N,O-雙(三甲基矽烷基)胺基甲酸酯、N,O-雙(三甲基矽烷基)胺基磺酸酯、三甲基矽烷基三氟甲磺酸酯、及N,N'-雙(三甲基矽烷基)脲。

【0044】

較佳之矽烷化劑為有機矽氮烷，更佳為1,1,1,3,3,3-六甲基二矽氮烷。

【0045】

藉由將步驟B中所獲得之包含氧化矽之固體與矽烷化劑接觸，從而對氧化矽進行矽烷化。推測於包含氧化矽之固體之至少一部分，向表面之OH基導入矽烷基，而將其疏水化，但本發明並不限定於該理論。

【0046】

鈦導入步驟

鈦導入步驟係將鈦導入至體系內之步驟，有時亦會將該步驟稱為步

驟D。體系內係指含鈦氧化矽之製造方法中之反應體系內，例如係指步驟A前、步驟A中、步驟A與步驟B之間、步驟B中、步驟B與步驟C之間、步驟C中、及步驟C後之體系內。

【0047】

藉由將鈦導入至體系內，從而氧化矽與鈦源混合，由-Si-O-Ti所表示之鍵導入至氧化矽。

【0048】

可藉由在液相中使氧化矽與鈦源混合並接觸，而將鈦導入至氧化矽，亦可藉由使包含鈦源之氣體與氧化矽混合並接觸，而將鈦導入至氧化矽。

【0049】

於在液相中實施混合之情形時，作為溶劑之例，可例舉水、醇等，例如可使用上述用於步驟A之溶劑。作為混合溫度之例，可例舉0～60℃。作為混合時間之例，可例舉1分鐘～24小時。

【0050】

於在氣相中實施混合之情形時，可將鈦源氣體化而混合。作為混合溫度之例，可例舉100～500℃。作為混合時間之例，可例舉1分鐘～24小時。混合可於常壓下實施，例如可於10～1000 kPa(絕對壓力)下實施。

【0051】

可於步驟A前、步驟A中、步驟A與步驟B之間、步驟B中、步驟B與步驟C之間、步驟C中、及步驟C後中之任一時點導入鈦。鈦之導入亦可於上述時點中之2個以上時點進行。

【0052】

較佳為於步驟C開始前導入鈦，更佳為於選自由步驟A前、步驟A中、及步驟B與步驟C之間所組成之群中之至少一個以上時點導入鈦，進而較佳為於步驟A前或步驟A中導入鈦。

【0053】

於在步驟A前導入鈦之情形時，於步驟A之混合前將鈦源與矽源、模板劑、或溶劑進行混合。

【0054】

於在步驟A中導入鈦之情形時，於步驟A中將矽源、鈦源、及模板劑加以混合。

【0055】

亦可藉由在步驟A結束後、步驟B開始前，使步驟A中所獲得之固體與鈦源接觸，而導入鈦。

【0056】

亦可藉由在步驟B結束後、步驟C開始前，使步驟B中所獲得之固體與鈦源接觸，而導入鈦。

【0057】

作為鈦源之例，可例舉：鈦烷氧化物、螯合物型鈦錯合物、鹵化鈦、及包含鈦之硫酸鹽。作為鈦烷氧化物之例，可例舉：鈦酸四甲酯、鈦酸四乙酯、鈦酸四丙酯、鈦酸四異丙酯、鈦酸四丁酯、鈦酸四異丁酯、鈦酸四(2-乙基己基)酯、及鈦酸四-十八烷基酯。作為螯合物型鈦錯合物之例，可例舉：氧乙醯丙酮鈦(IV)、及二異丙氧基雙乙醯丙酮鈦(IV)。作為鹵化鈦之例，可例舉：四氯化鈦、四溴化鈦、及四碘化鈦。作為包含鈦之硫酸鹽之例，可例舉硫酸氧鈦。

【0058】

鹽濃度調整步驟

鹽濃度調整步驟係將鹽S或其前驅物導入至體系內或自體系內去除，從而調整體系內之鹽S或鹽S之前驅物相對於鈦原子之物質量之莫耳濃度之步驟，有時亦會將該步驟稱為步驟E。體系內係指含鈦氧化矽之製造方法中之反應體系內，例如係指步驟A前、步驟A中、步驟A與步驟B之間、步驟B中、步驟B與步驟C之間、步驟C中、及步驟C後之體系內。鹽S係選自由銨鹽、鹼金屬鹽、及鹼土金屬鹽所組成之群中之至少一種。此處，銨鹽不僅包含狹義之銨離子(NH_4^+)與陰離子之鹽，亦包含取代銨離子($[NR^1R^2R^3R^4]^+$)與陰離子之鹽。

【0059】

可根據所需之目標物之組成，適當地調整體系內之鹽S或其前驅物之濃度，較佳為可調整為含鈦氧化矽中之鹽S之莫耳濃度相對於鈦原子之物質量之比為0.004～10。

【0060】

作為將鹽S或其前驅物導入至體系內或自體系內去除之方法，較佳為以下方法，但並不限定於該方法。

【0061】

將鹽S或其前驅物導入至步驟A、步驟B、及/或步驟C之原料之方法

作為導入之方法之例，可例舉將鹽S加入至各步驟之原料中加以混合之方法。亦可藉由將複數種鹽S前驅物加入至各步驟之原料中，並當場發生反應，從而導入生成之鹽。又，該導入亦可於複數個步驟中實施。

【0062】

將上述鹽或其前驅物自體系內之反應溶液去除之方法

作為去除之方法之例，可例舉選自過濾、蒸餾、分流、再結晶、昇華法、層析法、離子交換、吸附分離、及萃取分離、以及其等之任意組合之方法。又，該去除亦可於複數個步驟中實施。

【0063】

將上述鹽導入至步驟A、步驟B、及/或步驟C中所獲得之固體之方法

作為導入之方法之例，可例舉：藉由微孔填充法，將使鹽S或其前驅物溶解於甲醇、乙醇等醇溶劑及/或水所得之溶液導入至該固體之含浸法；將該固體浸漬於該溶液中而導入至該溶液之浸漬法；將該溶液以噴霧之方式導入至該固體之噴霧法；將使鹽S或其前驅物氣化所得之蒸氣(vapor)或包含鹽S或其前驅物之氣體與該固體接觸之方法等。亦可藉由在此時添加複數種鹽S前驅物並當場發生反應，從而導入生成之鹽。又，該導入亦可於複數個步驟中實施。

【0064】

將鹽S或其前驅物自步驟A、步驟B、步驟C中所獲得之固體去除之方法

作為去除之方法之例，可例舉：於高溫、減壓、或該兩者之環境下，藉由昇華法或熱分解去除之方法；利用粒度差之篩分、離心分離、氣流分級等。又，亦可使用如下方法，即，藉由將鹽S或其前驅物之溶解度較高之溶劑與該固體接觸，從而將該固體中之鹽S或其前驅物去除之方法。此時，作為預處理，亦可實施將鹽S或其前驅物轉化為易於溶解於特定溶劑之鹽之預處理。又，該去除亦可於複數個步驟中實施。

【0065】

鹽之種類

鹽係源自酸之陰離子(anion)與源自鹼之陽離子(cation)發生離子鍵結而成之化合物。適於本發明之目的之鹽S係以下陽離子及陰離子之任意組合：該陽離子係選自銨離子($[NR^5R^6R^7R^8]^+$；R^5～R^8各自獨立地表示$C_{1\sim6}$之烴基或H)、鹼金屬離子(尤其是Li^+、Na^+、K^+、Rb^+、Cs^+)、及鹼土金屬離子(尤其是Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+})之一種或複數種。該陰離子係選自鹵化物離子(尤其是Cl^-、Br^-、I^-)、硝酸根離子(NO_3^-)、硫酸根離子(SO_4^{2-})、磷酸根離子(PO_4^{3-})、氫氧離子(OH^-)、碳酸根離子(CO_3^{2-})、碳酸氫根離子(HCO_3^-)、有機酸根離子($RCOO^-$；R為$C_{1\sim6}$之烴基或H)、烷氧化物離子(RO^-；R為$C_{1\sim6}$之烴基)之一種或複數種。作為本發明之鹽S之例，可例舉以下陽離子與陰離子之任意組合：陽離子係選自銨離子(NH_4^+)、鈉離子(Na^+)之一種或複數種，陰離子係選自氯化物離子(Cl^-)、甲酸根離子($HCOO^-$)、乙酸根離子(CH_3COO^-)之一種或複數種。又，作為鹽S之更為具體之例，可例舉：氯化銨(NH_4Cl)、甲酸銨($HCOONH_4$)、及乙酸鈉(CH_3COONa)。

【0066】

鹽之前驅物之種類

鹽之前驅物係形成鹽之陰離子及陽離子、以及生成該陰離子或陽離子前之階段中之化合物。作為適於本發明之目的之生成陽離子之前驅物化合物之例，可例舉選自如下之一種或複數種：烷基銨($NR^1R^2R^3$；R^1～R^3各自獨立地為烷基或H，上述烷基較佳為$C_{1\sim6}$之烴基)、烷基矽氮烷($NR^1R^2R^3$；R^1～R^3各自獨立地為烷基矽烷基、烷基、或H，至少一者為矽烷基)、金屬之氨錯合物、氰胺、鹼金屬(尤其是Li、Na、K、Rb、Cs)、及鹼土金屬(尤其是Mg、Ca、Sr、Ba)。作為適於本發明之目的之生

成陰離子之前驅物化合物之例，為選自如下之一種或複數種：鹵化氫(尤其是HCl、HBr、HI)、硝酸(HNO_3)、硫酸根離子(H_2SO_4)、磷酸(H_3PO_4)、碳酸(H_2CO_3)、有機酸(RCOOH；R為烷基或H，上述烷基較佳為$C_{1\sim6}$之烴基)、金屬烷氧化物((RO)nM；R為烷基或H，上述烷基較佳為$C_{1\sim6}$之烴基；M為鹼金屬或鹼土金屬，較佳為選自Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba之一種或複數種，n為1或2)。

【0067】

含鈦氧化矽之用途

本發明之含鈦氧化矽可用作有機化合物之氧化反應、例如烯烴之環氧化反應之觸媒，尤佳為用於使烯烴與過氧化氫反應之環氧化物之製造。

【0068】

供於環氧化反應之烯烴可為非環式烯烴、單環式烯烴、二環式烯烴、或三環以上之多環式烯烴，亦可為單烯烴、二烯烴、或聚烯烴。於在烯烴之分子內存在兩個以上雙鍵之情形時，該等雙鍵可為共軛鍵或非共軛鍵。較佳為$C_{2\sim60}$之烯烴。烯烴可具有取代基。作為此種烯烴之例，可例舉：乙烯、丙烯、1-丁烯、異丁烯、1-己烯、2-己烯、3-己烯、1-辛烯、1-癸烯、苯乙烯、及環己烯。烯烴中可存在包含氧原子、硫原子、或氮原子，並包含氫原子或碳原子、或其等兩者之取代基，作為此種烯烴之例，可例舉：烯丙醇、巴豆醇、及烯丙基氯。作為二烯烴之例，可例舉：丁二烯、及異戊二烯。作為較佳之烯烴之例，可例舉α-烯烴。作為尤佳之烯烴之例，可例舉丙烯。

【0069】

供於環氧化反應之丙烯之製造方法之例並無特別限定，可例舉：石

腦油或乙烷之裂解；減壓輕油之流體化媒裂；丙烷之脫氫；乙烯與2-丁烯之歧化；使甲醇或二甲醚轉化之MTO(Methanol to Olefin，甲醇製烯烴)反應；使一氧化碳與氫反應之費雪-缺布希(FT)合成法；異丙醇之脫水等。亦可使用藉由減輕對環境之負荷之方法所製造之丙烯作為上述環氧化反應之基質，上述方法例如：由以植物為原料製造之生物乙醇及/或異丙醇獲得丙烯之方法、使用二氧化碳或生質之FT合成法、對廢塑膠類進行催化裂解之方法等。

【0070】

作為過氧化氫之例，可例舉有機過氧化氫。有機過氧化氫係具有式III之化合物。

R-O-O-H　III

(式III中，R為烴基)

有機過氧化氫與烯烴反應，生成環氧化物及羥基化合物。式III中之R較佳為$C_{3\sim20}$之烴基，更佳為$C_{3\sim10}$之烴基。其可為直鏈狀或支鏈狀，可為脂肪族或芳香族。作為有機過氧化氫之例，可例舉：第三丁基過氧化氫、1-苯基乙基過氧化氫、及異丙苯過氧化氫。以下有時會將異丙苯過氧化氫略記為CMHP。

【0071】

當使用CMHP作為有機過氧化氫時，所獲得之羥基化合物為2-苯基-2-丙醇。該2-苯基-2-丙醇藉由經過脫水反應及氫化反應，從而生成異丙苯。以下有時會將異丙苯略記為CUM。進而，藉由使該CUM氧化，從而再次獲得CMHP。基於此種觀點考慮，較佳為使用CMHP作為用於環氧化反應之有機過氧化氫。

【0072】

環氧化反應可使用溶劑、稀釋劑、或該等之混合物於液相中實施。溶劑及稀釋劑於反應時之溫度及壓力下為液體，且必須實質上對反應體及產物為惰性。於將CMHP在作為其原料之CUM之存在下供於環氧化反應之情形時，特別是亦可不添加溶劑而將CUM作為溶劑。

【0073】

環氧化反應溫度一般為0～200℃，較佳為25～200℃之溫度。環氧化反應壓力為足夠使反應相保持液體狀態之壓力即可，通常較佳為100～10000 kPa。

【0074】

可於環氧化反應結束後，將含有所需產物之液狀混合物自含鈦氧化矽分離。其次，可藉由合適之方法對液狀混合物進行精製。作為精製方法之例，可例舉：蒸餾、萃取、洗淨。溶劑及未反應之烯烴可再循環而再次使用。

【0075】

使用藉由本發明之一態樣所製造之含鈦氧化矽作為觸媒之反應可以漿料或固定床之形式進行，於大規模之工業操作之情形時較佳為使用固定床。於使用藉由本發明之一態樣所製造之含鈦氧化矽作為觸媒之情形時，該含鈦氧化矽可為粉體，亦可為成型體。於以固定床發生反應之情形時，含鈦氧化矽較佳為成型體。本反應可藉由批次法、半連續法、或連續法實施。

[實施例]

【0076】

以下，藉由實施例對本發明之一態樣進一步詳細地進行說明。

【0077】

實施例1

(1)原料混合步驟及鈦導入步驟

對藉由具有水：甲醇＝72：28之混合比(質量比)之混合溶劑稀釋至16質量%之濃度之十六烷基三甲基氫氧化銨(CTAH)(以16質量%濃度之溶液量計為125質量份)進行攪拌，在攪拌之同時，於室溫下以滴加之方式向其中添加1.9質量份之鈦酸四異丙酯與4.5質量份之2-丙醇之混合溶液。於滴加結束後攪拌30分鐘，之後在攪拌之同時滴加38質量份之原矽酸四甲酯。其後，於室溫下持續攪拌3小時，過濾出生成之固體。於減壓下，以70℃對所獲得之固體進行乾燥，從而獲得34.8重量份之白色固體。十六烷基三甲基氫氧化銨、正矽酸四甲酯、及鈦酸四異丙酯分別為模板劑、矽源、及鈦源。

【0078】

以水分含量成為1.3質量份之方式向15質量份之所獲得之白色固體添加水，並充分混合。其後，對所獲得之混合物進行壓縮成型。將所獲得之成型體粉碎，對所獲得之粉碎物進行過篩，從而獲得10重量份之粒徑為1.0～2.0 mm之包含模板劑之成型體分級品。

【0079】

(2)模板劑去除步驟

將上文中所獲得之成型體20 g填充至垂直設置之內徑30 mm(鞘管外徑8 mm)、高度27 cm之圓筒狀玻璃製管柱。此時，成型體之填充長度為6.3 cm。其後，自管柱之下部向上依序通入以下三種溶液。首先，於25℃

之管柱溫度下，以通液速度＝3.5 g/分鐘通入141 g之甲醇。其次，於38℃之管柱溫度下，以通液速度＝3.0 g/分鐘通入326 g之甲醇與8 g之濃鹽酸(氯化氫含量為36質量%)之混合溶液。其次，於38℃之管柱溫度下，以通液速度＝3.5 g/分鐘通入190 g之甲醇，其後，將管柱冷卻至25℃，同時以通液速度＝3.5 g/分鐘通入126 g之甲醇。其後，自管柱下部抽出管柱內之包含模板劑及甲醇之溶液。

【0080】

繼而，於75℃之管柱溫度下，以通液速度＝2.8 g/分鐘向管柱通入47 g之甲苯，其後，將管柱溫度升高至90℃，同時通入157 g之甲苯。藉此，用甲苯對在模板劑去除步驟結束時殘留於管柱內之上述混合液進行置換。其後，自管柱下部抽出管柱內之甲苯。其後，於120℃之管柱溫度下，以50 NmL/分鐘之流速將氮氣自管柱下部向上流入管柱內，確認液體自管柱上部之餾出停止之後，將流速變更為150 NmL/分鐘，進行合計2小時之氮氣流通，從而對成型體進行乾燥。藉此獲得固體8 g。

【0081】

(3)矽烷化步驟

將模板劑去除步驟中所獲得之固體8 g、三甲基矽烷基氯化物8 g、及甲苯80 g加以混合，並進行1.5小時之加熱回流。靜置冷卻之後，過濾出固體。用甲苯80 g將所獲得之固體洗淨兩次，於120℃、10 mmHg下進行2小時之減壓乾燥，藉此獲得固體11 g。

【0082】

(4)鹽濃度調整步驟

向矽烷化步驟中所獲得之固體10 g加入溶解有氯化銨0.03 g之甲醇溶

液100 g，於室溫下攪拌1小時。藉由利用旋轉蒸發器，於40℃、50 mmHg下對溶劑進行減壓去除，之後於60℃、10 mmHg下乾燥2小時，從而獲得含鈦氧化矽10 g。

【0083】

觸媒性能評價係藉由以下所記載之方法進行。

【0084】

(5)觸媒性能之評價

藉由批次式反應裝置(高壓釜)，對經上述(1)～(4)之步驟所獲得之含鈦氧化矽之性能進行評價。將含鈦氧化矽0.5 g、使CMHP以25質量%之濃度溶解於CUM所得之溶液(以下稱為25質量%之CMHP/CUM)60 g、及丙烯33 g供給至高壓釜，於自生壓力下，以100℃之反應溫度、1.5小時之反應時間(包含升溫時間)進行反應。將反應效果示於表1。

【0085】

以如下之方式求出表中之「CMHP轉化率」、「PO選擇率」、及「PGs(聚丙二醇類)選擇率)。

・CMHP轉化率(%)＝$M_1/M_2\times100$

M_0：原料CMHP莫耳量

M_1：反應後之液體中之CMHP莫耳量

M_2：反應之CMHP莫耳量

此處，$M_2=M_0-M_1$

・PO選擇率(%)＝$M_{PO}/M_2\times100$

M_{PO}：生成之PO莫耳量

此處，$M_{PO}=M_2-(M_{ph}+M_{ac}+M_{pg}+2\times M_{dpg}+3\times M_{tpg})$

M_{ph}：生成之苯酚莫耳量

M_{ac}：生成之苯乙酮莫耳量

M_{pg}：生成之丙二醇莫耳量

M_{dpg}：生成之二丙二醇莫耳量

M_{tpg}：生成之三丙二醇莫耳量

・PGs選擇率(%)＝$M_{PGs}/M_2\times100$

M_{PGs}：生成之PGs莫耳量

此處，$M_{PGs}=M_{pg}+2\times M_{dpg}+3\times M_{tpg}$

【0086】

(6)細孔結構之評價

為了評價經過上述(1)～(4)之步驟而獲得之含鈦氧化矽之細孔結構，使用MicrotracBEL公司製造之BELSORP MINI X，於120℃下進行2小時藉由真空加熱脫氣之預處理，之後進行含鈦氧化矽之氮氣吸附測定，藉由利用BJH(Barrett-Joyner-Halenda)法之細孔分佈計算，求出平均細孔徑、總細孔容積、及5～200 Å之合計細孔容積。又，求出5～200 Å之合計細孔容積相對於總細孔容積之比。將細孔結構示於表2。

【0087】

實施例2至5、及比較例1及2

針對實施例2至5、以及比較例1及2，以與實施例1同樣之方法實施上述(1)、(2)、及(3)之步驟以及(5)及(6)之評價。至於上述(4)之步驟，除了將氯化銨添加量如表1所記載地改變以外，以與實施例1同樣之方法實施。

【0088】

[表1]

表1

	氯化銨添加量(g)	氯化銨/Ti莫耳比(-)	CMHP轉化率(%)	PO選擇率(%)	PGs選擇率(%)
實施例1	0.027	0.199	83.10	98.62	1.01
實施例2	0.001	0.004	83.95	98.17	1.21
實施例3	0.005	0.040	82.90	98.27	1.14
實施例4	0.134	0.997	82.40	98.81	0.89
實施例5	0.535	3.989	83.58	98.78	0.93
比較例1	0.000	-	83.40	98.00	1.43
比較例2	2.675	19.945	46.13	98.76	0.85

【0089】

[表2]

表2

	平均細孔徑(Å)	總細孔容積(ml/g)	5～200 Å之合計細孔容積(ml/g)	5～200 Å之合計細孔容積相對於總細孔容積之比(%)
實施例1	24.2	1.05	1.02	97.1
實施例2	24.5	1.09	1.04	95.4
實施例3	24.4	1.12	1.05	93.8
實施例4	24.2	1.11	1.05	94.6
實施例5	23.4	1.01	0.95	94.1
比較例1	24.5	1.11	1.04	93.7
比較例2	20.3	0.85	0.81	95.3

【0090】

實施例6及7

針對實施例6及7，以與實施例1同樣之方法實施上述(1)、(2)、及(3)之步驟以及(5)及(6)之評價。至於上述(4)之步驟，除了將表1所記載之鹽之種類(氯化銨)及濃度如表3所記載地改變以外，以與實施例1同樣之方法實施。

[表3]

表3

	鹽之種類	鹽添加量 (g)	鹽 /Ti 莫耳比 (-)	CMHP轉化率 (%)	PO選擇率 (%)	PGs選擇率 (%)
實施例6	甲酸銨	0.032	0.199	81.84	98.47	1.18
實施例7	乙酸鈉	0.041	0.199	83.41	99.05	0.50

【0091】

[表4]

表4

	平均細孔徑 (Å)	總細孔容積 (ml/g)	5～200 Å之合計細孔容積 (ml/g)	5～200 Å之合計細孔容積相對於總細孔容積之比 (%)
實施例6	24.6	1.07	0.99	92.5
實施例7	24.1	1.08	1.01	93.5

[產業上之可利用性]

【0092】

本發明之一態樣之含鈦氧化矽之製造方法可應用於製造可用於由烯烴與過氧化氫生成環氧化物之反應之觸媒，藉由該方法所獲得之含鈦氧化矽例如可作為觸媒用於製造氧化丙烯。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種含鈦氧化矽，其滿足條件1～5之所有條件：

條件1：平均細孔徑為10 Å以上；

條件2：總細孔容積之80%以上具有5～200 Å之細孔徑；

條件3：總細孔容積為0.2 cm^3/g以上；

條件4：該含鈦氧化矽係使用式I所表示之四級銨離子作為模板劑，其後藉由溶劑萃取操作將該模板劑去除所獲得者，

$[NR^1R^2R^3R^4]^+$　I

(式中，R^1表示$C_{2\sim36}$之烴基，R^2～R^4各自獨立地表示$C_{1\sim6}$之烴基)；

條件5：該含鈦氧化矽中之鹽S之物質量相對於鈦原子之物質量之比為0.004～10，且鹽S係選自由銨鹽、鹼金屬鹽、及鹼土金屬鹽所組成之群中之至少一種。

【請求項2】

如請求項1之含鈦氧化矽，其中上述銨鹽為氯化銨。

【請求項3】

一種如請求項1或2之含鈦氧化矽之用途，其係用以由烯烴製造環氧化物。

【請求項4】

一種製造含鈦氧化矽之方法，其包括下述步驟：

將矽源、模板劑、及溶劑加以混合，從而獲得包含氧化矽及模板劑之固體之步驟(原料混合步驟)；

將模板劑自原料混合步驟中所獲得之固體去除，從而獲得包含氧化

矽之固體之步驟(模板劑去除步驟)；

藉由使模板劑去除步驟中所獲得之固體與矽烷化劑接觸，從而獲得包含經矽烷化之氧化矽之個體之步驟(矽烷化步驟)；

將鈦導入至體系內之步驟(鈦導入步驟)；以及

將鹽S或其前驅物導入至體系內或自體系內去除，從而調整體系內之鹽S或其前驅物相對於鈦原子之物質量之莫耳濃度，且鹽S係選自由銨鹽、鹼金屬鹽、及鹼土金屬鹽所組成之群中之至少一種之步驟(鹽濃度調整步驟)。

【請求項5】

一種製造環氧化物之方法，其包括如下步驟：於如請求項1或2之含鈦氧化矽之存在下，使烯烴與過氧化氫反應之步驟。

【請求項6】

如請求項5之方法，其中上述烯烴為丙烯。

【請求項7】

如請求項5或6之方法，其中上述過氧化氫為異丙苯過氧化氫。