[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C07D301/12
B01J 29/89

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95119296.5

[45]授权公告日 2001 年 3 月 7 日

[11]授权公告号 CN 1062864C

[22]申请日 1995.11.16 [24]颁证日 2000.12.22
[21]申请号 95119296.5
[30]优先权
[32]1994.11.16 [33]US [31]340,700
[32]1995.2.28 [33]US [31]396,319
[73]专利权人 阿克奥化学技术有限公司
地址 美国特拉华州
[72]发明人 G·L·克罗科 J·G·扎加塞克
[56]参考文献

EP568336A2	1993.4.28	C07D301/12
US4824976	1989.4.25	C07D301/12
US5214168	1993.5.25	C07D301/12
审查员 彭见旭

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 李 勇

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 钛硅分子筛催化的环氧化反应的改进方法

[57]摘要

用钛硅分子筛催化的烯烃环氧化方法的选择性，可通过有小量非碱性盐如氯化 锂、硝酸钠、硫酸钾和磷酸二氢铵存在的条件下进行环氧化而得到改善。例如，当过氧化氢与丙烯反应形成 1,2－环氧丙烷时，1,2－环氧丙烷的非选 择性开环反应可通过往过氧化氢进料液中加入低浓度的非碱性盐而被抑制。

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

00.07.25

权 利 要 求 书

1. 一种环氧化烯烃的方法，它包括，在钛硅分子筛催化剂以及非碱性盐的存在下，使所说的烯烃与过氧化氢在反应区在液相中进行反应，所述非碱性盐是指，当把它在25℃溶解在水中形成0.1N浓度溶液时、或若最大可能的浓度低于0.1N则形成饱和溶液时，溶液所具有的pH值高于4、且低于8，并且所述非碱性盐以0.00001M至0.02M的浓度存在于液体介质中。

2. 权利要求1的方法，其中，所述非碱性盐选自铵、碱金属和碱土金属的卤化物，铵、碱金属和碱土金属的硝酸盐，铵、碱金属和碱土金属的硫酸盐，C_1－C_{10}羧酸的铵、锂、钡、钙和镁盐，以及含磷的含氧酸的铵、碱金属和碱土金属盐。

3. 权利要求2的方法，其中，所述非碱性盐含有选自NH_4、Li、Na、K、Mg和Ca的阳离子以及选自Cl、Br、NO_3、SO_4、磷酸根和醋酸根的阴离子，条件是当阴离子是醋酸根时，阳离子应是除Na、K以外的那些阳离子。

4. 权利要求3的方法，其中，所述非碱性盐选自氯化锂、硫酸钠、硝酸锂、醋酸镁、醋酸铵、磷酸二氢铵和磷酸二氢钠。

5. 权利要求1、2、3或4的方法，其中，所述反应是在0℃至100℃的温度下进行的。

6. 权利要求5方法，其中所述温度是在40℃至80℃。

7. 权利要求1、2、3或4的方法，其中，所述液相由选自水、C_1－C_{10}醇、C_3－C_{10}酮以及由它们所组成的混合物的溶剂所组成。

8. 权利要求 1、2、3 或 4 的方法，其中，所述钛硅分子筛催化剂具有 MFI、MEL 或沸石β的拓扑特征。

9. 权利要求 1、2、3 或 4 的方法。其中，所述烯烃是 C_2－C_{10} 脂肪族烯烃。

10. 权利要求 9 的方法，其中，所述 C_2－C_{10} 脂肪族烯烃是丙烯。

11. 权利要求 1、2、3 或 4 的方法，其中，所述钛硅分子筛催化剂所具有的组成相应于化学式 $xTiO_2 \cdot (1-x) SiO_2$，其中 x 的值在 0.01 至 0.125 之间。

12. 权利要求 1、2、3 或 4 的方法，其中，所述钛硅分子筛催化剂是以固定床的形式布置在反应区。

13. 权利要求 1、2、3 或 4 的方法，其中，所述钛硅分子筛催化剂是以浆状形式布置在反应区。

14. 权利要求 1、2、3 或 4 的方法，其中，所述非碱性盐是在把钛硅分子筛催化剂引入反应区域之前与钛硅分子筛催化剂结合在一起的。

说　明　书

钛硅分子筛催化的环氧化反应的改进方法

本发明是关于一种能改进烯烃环氧化反应效率的方法。具体地说，本发明是关于一种在过氧化氢和低浓度的非碱性盐存在的条件下，用钛硅分子筛进行的环氧化反应方法，它能选择性地催化形成与原料烯烃相应的环氧化物。

众所周知，用过氧化氢进行的烯烃环氧化反应可以有效地被某些含钛原子的合成沸石所催化（参见，例如美国专利 NO，4，833，260）。虽然一般情况下形成所需的环氧化物的选择性很高，但美国专利 4，824，976 提出，当环氧化反应在一种质子介质如水或醇中进行时会发生非选择性开环反应，这可通过在反应前或反应过程中用一种适当的酸中和试剂来处理催化剂而抑制。据称中和试剂是用来中和催化剂表面的酸性基团，这些酸性基团能促进附产物的形成。按照上述专利，中和可用选自下列可溶于水的碱性物质来完成：强碱性物质，如 $NaOH$ 和 KOH；弱碱性物质，如 NH_4OH、Na_2CO_3、$NaHCO_3$、Na_2HPO_4；以及类似的钾盐和锂盐，包括 K_2CO_3、Li_2CO_3、$KHCO_3$、$LiHCO_3$、K_2HPO_4；含有 1 至 10 个碳原子的羧酸的碱金属和/或碱土金属盐以及含有 1 至 10 个碳原子的醇的碱金属和/或碱土金属盐。

但现在我们出人预料地发现，在有低浓度的非碱性盐存在的条件下进行钛硅分子筛催化的环氧化反应时，形成环氧化物的选择性可以明显地提高，而又对过氧化氢的转化速率没有不利的影响。这一结果是令人惊讶的，因为按本专业的观点一直相信，并且美国专利NO. 4,824,976也已证实，钛硅分子筛一定要用碱性物质来处理或经过甲硅烷基化，才能增进环氧化物的选择性。此外，以前也曾报导过，在环氧化过程中如果存在较高浓度的非碱性盐如氯化锂和硝酸钠时，则某些烯烃被环氧化的速率会降低，并且也不利于形成环氧化物的选择性〔(参见 *Clerici* 等人，*J. catalysis* 140,71—83(1993)〕。这样，发现这类盐在低浓度使用时会有效增加用钛硅分子筛催化剂进行的环氧化反应的收率是没有被预料到的。

本发明提供一种烯烃环氧化的方法，它包括使所说的烯烃与过氧化氢在钛硅分子筛催化剂以及一定量的能有效改进环氧化物形成的选择性的非碱性盐存在下在反应区内进行反应。

在本发明中用来作为氧化剂的过氧化氢(H_2O_2)可从任何适当的来源得到，例如包括用空气或别的分子氧源使二级醇发生自氧化作用而制得。适当的二级醇既包括脂肪醇如异丙醇和环己醇，也包括芳香醇诸如α—甲基苄醇和蒽氢醌(包括烷基取代的蒽氢醌)。这样得到的粗反应产物可以直接用于本发明的环氧化方法，或者如果需要，也可在作这种用途之前经过纯化、分馏、浓缩、离子交换或别的操作处理。例如，作为自氧化反应附产物的酮可全部或部分地通过蒸馏与过氧化氢分离(其中酮比较容易挥发)，或者用水提取(酮基本上不与水混溶或不溶于水)。另外，过氧化氢例如也可通过把氧、二级醇、烯烃、钛硅分子筛以及非碱性盐在可以有效地同时完

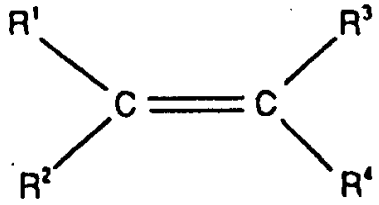
成二级醇自氧化反应和烯烃环氧化反应的条件下混合在一起，就地产生过氧化氢。一般而言，在反应区域内的液相中，使最初的过氧化氢浓度在1至20重量%之间是合适的。

本发明方法中的烯属不饱和烃底物最好是含有2至10个碳原子并且至少有一个烯属不饱和官能基(即碳—碳双键)的有机化合物，并且可以是环状的、带支链的或直链的脂肪族烯烃。烯烃中可不只有一个碳—碳双键存在；因此可以用双烯、三烯、以及其它多不饱和官能基的底物。

适用于本发明方法中的烯烃示例包括乙烯、丙烯、各种丁烯、丁二烯、各种戊烯、异戊二烯、1—己烯、3—己烯、1—庚烯、1—辛烯、二异丁烯、1—壬烯、丙烯的三聚和四聚体、环戊烯、环己烯、环庚烯、环辛烯、环辛二烯、二环戊二烯、亚甲基环丙烷、亚甲基环戊烷、亚甲基环己烷、乙烯基环己烷和乙烯基环己烯。

烯烃的混合物也可被环氧化，得到的环氧化物混合物既可以混合物的形式直接使用，也可分离成为不同的环氧化物。

本发明方法特别适用于具有下列通式的C_2—C_{10}烯烃的环氧化：



其中R^1、R^2、R^3、和R^4可以相同或不同，并且各自可以是氢和C_1—C_8烃基(选择时应使烯烃碳原子的总数不超过10)。

本发明的方法也适宜用来进行含有除脂肪族烃基以外的其它

官能基的烯烃的环氧化反应。例如，碳—碳双键上可被诸如—CO_2H、—CO_2R、—CN、—OR之类的基团所取代，其中R可以是烷基、环烷基、芳基或芳烷基取代基。上述结构式中的R^1、R^2、R^3和R^4可以含有芳基、芳烷基、卤素、硝基、磺酸基、氰基、羰基(例如酮、醛)、羟基、羰氧基(例如酯、酸)或醚基、这类烯烃的示例包括烯丙基醇、苯乙烯、烯丙基氯、烯丙基甲基醚、烯丙基苯基醚、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸、丙烯酸甲酯、二苯乙烯等。

相对于烯烃的量所需的过氧化氢的用量不是很关键的，但当烯烃只含有一个烯属不饱和键时，最合适的烯烃：过氧化氢的摩尔比是从约100：1至1：10之间。烯烃中的烯属不饱和键对过氧化氢的更优选的摩尔比是在1：2至10：1的范围内。

本发明方法环氧化步骤中用作催化剂的钛硅分子筛是一类沸石，其中分子筛晶格网络中的部分硅原子被钛所取代。这类物质在本领域中是众所周知的。

特别优选的钛硅分子筛包括通常称作"*TS*—1"型(具有类似于*ZSM*—5硅铝酸盐沸石的*MFI*拓扑特征)、*TS*—2型(具有类似于*ZSM*—11硅铝酸盐沸石的*MEL*拓扑特征)以及*TS*—3型(如比利时专利*No.*1,001,038中所描述的)的这几类分子筛。同样适用的还包括具有网络结构并与β沸石同晶形的含钛分子筛。钛硅分子筛的晶格网络中最好是不包含除钛和硅以外的非氧元素，虽然小量的硼、铁、铝等可以存在。

适用于本发明方法的钛硅分子筛催化剂一般应具有与下列经验式$xTiO_2\cdot(1-x)SiO_2$相应的组成，其中x值在0.0001和0.500之间。比较优选的x值是从0.01至0.125。钛硅分子筛的晶

格网络中 *Si*：*Ti* 的摩尔比最好是从 9.5：1 至 99：1(更优选的值是 9.5：1 至 60：1)，使用含钛较多些的硅分子筛地可能要好一些。

催化剂的用量不是关键性的，不过应能保证在指定的短时间内基本上完成所需的环氧化反应。优选的催化剂用量取决于一些因素，包括反应温度、烯烃的反应活性和浓度、过氧化氢的浓度、有机溶剂的类别和浓度、催化剂的活性以及所使用的反应器或反应系统的类型(即是间歇的还是连续的)。例如在间歇式或浆状反应中，每摩尔烯烃所需催化剂的用量通常是在 0.001 至 10 克之间。在固定床或填充床系统中，催化剂的优选用量将被通过固定床的反应物流速所影响，典型用量是每公斤催化剂每小时 0.05 至 2.0 公斤过氧化氢。液相反应混合物中钛的浓度一般是在 10 至 10,000*ppm* 之间。

催化剂可以粉状、丸状、微球状、挤压成型的、整体结构的或任何其它合适的物理形态使用。用一种结合剂(共凝胶)或载体与钛硅分子筛结合在一起使用是有好处的。载附的或结合于结合剂上的催化剂可以通过本专业已知的、对沸石类催化剂有效的方法来制备。最好是，所用的结合剂或载体基本上是非酸性的，并且不会催化非选择性的过氧化氢分解或环氧化物的开环反应。

结合剂和载体的示例包括二氧化钛、二氧化硅、氧化铝、二氧化硅—氧化铝、二氧化硅—二氧化钛、二氧化硅—二氧化钍、二氧化硅—氧化镁、二氧化硅—氧化锆、二氧化硅—氧化铍以及二氧化硅与其它耐高温的氧化物所形成的三元组成物。也可使用粘土类诸如蒙脱土、高岭土、膨润土、多水高岭土、地开石、珍珠陶土和

ananxites。钛硅分子筛:结合剂或载体的比例可在 99：1 至 1：99 的范围内,但优选是在 5：95 至 80：20 之间。

本发明方法的一个关键性特征是存在一种非碱性盐。虽然这种盐能够改进本发明方法形成环氧化物选择性的严格机理尚属未知,但相信它是以一种有利的方式与钛硅分子筛催化剂相互作用,从而抑制了不希望有的副反应如环氧化物的开环反应。在一具体实施方案中,钛硅分子筛用非碱性盐进行预处理(即在环氧化反应之前处理)。一种合适的 预处理方法包括在一种对盐来说是合适的溶剂如水和/或醇中使催化剂在非碱性盐的稀溶液中形成浆状物,再把浆状物在 20℃至 100℃的温度下搅拌足够长的时间,使有充分量的非碱性盐进入钛硅分子筛的微孔中。然后把催化剂用适当的方法如过滤、离心或倾析等从浆状物中分离,如果需要可进行洗涤,然后,可供选择的是干燥除去残留的溶剂。在另一种预处理方法中,合成的钛硅分子筛用非碱性盐的溶液浸渍,然后煅烧。但是在一优选的具体实施方案中,是把非碱性盐在环氧化过程中与催化剂分别地引入反应区中。例如,可把非碱性盐适当地溶解在过氧化氢进料液中,其中典型地也含有极性溶剂如水、醇和/或酮。在连续性方法中,如果需要或必需,进入反应区的进料液中非碱性盐的浓度可被周期性地调节,以优化环氧化反应的结果。例如,用恒定的盐浓度,在一定间歇的时间间隔内引入盐,或者不时地增加或降低盐的浓度,都可能是有益处的。

盐是一种酸的质子被金属阳离子或它的等价物(例如 NH_4^+)置换所形成的化合物。适用于本发明的盐包括那些非碱性的盐,其中含有一种阴离子和一种优选是选自铵(NH_4^+) 、碱金属(特别是

Li、*Na*、*K*)和碱土金属的阳离子。优选的阴离子包括(但不限于)卤离子(特别是 *Cl* 和 *Br*)、硝酸根(NO_3)、硫酸根(SO_4),以及含有磷、砷、锑和锡的酸的阴离子,诸如磷酸根、砷酸根和锡酸根。依赖于阳离子本身的性质,也可以用其它阴离子如甲酸根、乙酸根、碳酸氢根等,只要得到的盐在特性上是非碱性的就行。适用的非碱性盐的示例包括氟化锂、溴化锂、氯化钠、溴化钠、硝酸锂、硝酸钠、硝酸钾、硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾,锂、镁、钙、钡和铵的醋酸盐(以及别的羧酸、特别是 C_1—C_{10} 羧酸的非碱性盐)。非碱性盐的混合物或结合在一起使用是有好处的。优选的是,非碱性盐能溶解在环氧化反应混合物的液相中(它典型地是由过氧化氢、溶剂及烯烃组成的)。本发明上下文中的"非碱性"一词意指当把它在25℃溶解在水中形成 0.1*N* 的浓度(若最大可能的浓度低于 0.1*N*,则使之饱和)时,溶液所具有的 *PH* 值低于8(更好是低于7.1),但最好是高于4。在一具体实施方案中,使用的是基本上中性的盐。

在本发明一具体实施方案中,使用了含有磷、锑、砷、锡的含氧酸的非碱性盐和这类元素的水合氧化物。这类含氧酸和水合氧化物在本性上可以是有机的或无机的,例如包括磷酸、亚磷酸、膦酸、次膦酸、锡酸、砷酸、锑酸等。具体示例有磷酸二氢铵、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、焦磷酸二氢二钠以及(次氮基三(亚甲基))三膦酸、氨基三亚甲基膦酸、(1—羟基亚乙基)二膦酸以及(亚乙基二次氮基)—四亚甲基膦酸等的碱金属盐和铵盐,还有类似于它们的锡、砷和锑的化合物。

本发明的一个特别好的具体实施方案中选用这样一种非碱性盐,当它和钛 硅 分子筛催化剂结合使用时不仅增进了形成环氧化

合物的选择性，而且也可在二级醇氧化产生用于环氧化反应的过氧化氢的过程中，可作为过氧化氢的稳定剂。也就是非碱性盐可在二级醇氧化的过程中被引入，然后在过氧化氢液流中被带到烯烃氧化步骤中。为此目的，使用磷的含氧酸的非碱性盐是特别有用的，尤其是那些能够螯合重金属离子如铁、铜、钴和铬离子的化合物。

为避免不希望有的过氧化氢转化率的降低，反应区内的液相中非碱性盐的浓度一般不应大于 0.02M。但如果浓度低于 0.00001M，则一般观察不到或只有很小的形成环氧化物选择性的增进。非碱性盐的最佳浓度将随一些因素而改变，例如包括非碱性盐的化学特性、温度、溶剂、空 速等，但可用日常的试验方法容易地测定。一般而言，在液相环氧化反应混合物中非碱性盐的浓度最好是维持在大约 1 至 1000ppm 之间。

环氧化反应的温度优选在 0℃至 100℃之间（更好是在 40℃至 80℃之间），已经发现这一温度范围对于在合理短的时间内完成烯烃选择性地转化成环氧化物、同时使非选择性的过氧化氢的分解反应保持最低是足够的。在进行反应时使过氧化氢的转化率尽可能高是有好处的，优选的转化率为至少 50% 、更优选的为至少 90%、最优选的为至少 99%，并与合理的选择性保持一致。最优化的反应温度将受到催化剂浓度和活性、底物活性、反应物浓度、所用溶剂的类型以及其它因素的影响。反应时间或停留时间依赖于上述因素，通常可在 10 分钟至 48 小时之间。反应优选在大气压或升高的压力下进行（典型的是在 1 至 100 大气压之间）。一般，最好是能维持反应组份为液体混合物。例如，当使用一种如丙烯这样的沸点在大气压下比环氧化反应温度低的烯烃时，最好是使用超过大气压的压

力，使能维持液相中所需的丙烯浓度。

本发明的环氧化方法可以间歇的连续的、或半连续的方式进行操作，可使用任何适当的反应容器或装置，诸如固定床、迁移床、搅拌的浆状物或 CSTR 反应器。已知的用过氧化氢进行金属催化的环氧化反应的方法一般也适合使用。这样，反应物可一次混合，也可依次进料。例如，过氧化氢和/或烯烃可以逐渐增加地加到反应区中。

环氧化反应可在一种合适的溶剂存在的条件下进行，以便溶解或分散反应物而有利于温度控制。合适的溶剂包括（但不仅限于）水、醇（特别是 C_1—C_{10} 脂肪醇如甲醇和异丙醇）、酮（特别是 C_3—C_{10} 酮如丙酮），以及这些溶剂组成的混合物。

一旦环氧化反应进行到所需的转化程度，即可用任何适当的技术分馏、萃取精馏、液一液萃取、结晶等把环氧化产物从反应混合物中分离并回收。在用任何适当的方法如过滤（例如当使用浆状反应器时）把催化剂从环氧化反应混合物中分离出来以后，回收的钛硅分子筛催化剂可在下一批环氧化反应中经济地重新使用。但在重新使用之前，如果需要，应将催化剂用非碱性盐重新处理。对于催化剂被布置在固定床中的情形，环氧化产物以液流形式从环氧化反应区取出时应当基本上不含催化剂，即催化剂被保持在环氧化反应区内。类似地，任何未反应的烯烃或过氧化氢可被分离并重新循环，或者被除去。在本发明方法的某些具体实施方案中，环氧化物是连续生产的，这时最好是把用过的催化剂周期性地或经常地全部再生或部分再生，以维持最佳的活性和选择性。合适的再生技术是众所周知的，它例如包括煅烧或溶剂处理。再生还包括用非碱性盐

重新处理或重新浸渍。

从上面的叙述中本领域技术人员可以容易地确定本发明的基本特征，并能在不偏离本发明的精神和范围的条件下对本发明做出各种改变和修饰，使之适应各种用途、条件和具体情形。

实施例

比较例 1

经过分馏除去了丙酮的异丙醇氧化物可通过把异丙醇（86克）与50%过氧化氢水溶液（14克）合在一起来模拟。这种氧化物经碘量法滴定发现它含有6.87%重量的过氧化氢。把这种氧化物（33克，含0.067摩尔 H_2O_2）和"TS—1"型钛硅分子筛催化剂（0.37克）加到连有连接到丙烯钢瓶的导管、热电偶、压力计和减压阀的120毫升不锈钢 Parr 反应器中。加入丙烯（32毫升；0.39摩尔），然后将反应器浸入预热的油浴中。反应混合物在55℃保持1小时。把反应器转移到冰浴中并在5℃放空。反应产物用碘量法滴定并用气相色谱分析，得到以下结果：

过氧化氢，转化率%	94
选择性（基于 H_2O_2 计算），%	
1,2—环氧丙烷	74
丙酮	8
溶剂分解产物	18

实施例 2

异丙醇氧化物可通过把异丙醇（43克）、甲醇（43克）以及50%过氧化氢水溶液（14克）混合在一起来模拟；这种氧化物含有6.75%重量的 H_2O_2。把这种氧化物（33克）、TS—1 型钛硅分子筛催

化剂(0.37 克) 以及氟化锂(0.0029 克)按比较例 1 所描述的方法进行反应,得到的结果如下:

过氧化氢,转化率%	99
选择性%(基于 H_2O_2 计算)	
1,2—环氧丙烷	93
丙酮	1
溶剂分解产物	6

比较例 3

重复实施例 2,但是用醋酸锂二水合物(0.0025 克)代替氟化锂,得到的结果如下:

过氧化氢,转化率%	99
选择性%(基于 H_2O_2 计算)	
1,2—环氧丙烷	91
丙酮	2
溶剂分解产物	7

实例 2 和 3 证实,非碱性的盐如氟化锂与先有技术预期的相反,在改进钛硅分子筛催化剂的环氧化选择性方面,与醋酸锂(美国专利 NO. 4,824,976 提出的碱性物质之一)同样有效。

实施例 4—6

按实施例 2 所描述的方法,用 0.37 克钛硅分子筛催化剂和不同的非碱性盐还进行了其它一些环氧化试验。下面列出的浓度是氧化物中非碱性盐的浓度:

试验编号	4	5	6
非碱性盐(*ppm*)	Na_2SO_4	$LiNO_3$	$NaCl$
	(114)	(106)	(87)

过氧化氢，转化率%	99	96	99
选择性(基于 H_2O_2 计算)%			
1,2—环氧丙烷	89	90	87
丙酮	1	1	2
溶剂分解产物	10	9	11

上述结果表明，许多含有非碱性阴离子的碱金属盐可在很低的浓度下增进形成环氧化物的选择性。

比较例 7—9

重复实施例 4—6，不过用美国专利 NO. 4,824,976 中所描述的碱性物质来代替用于本发明方法中的非碱性盐。一般，无论用什么样的添加物，对形成 1,2—环氧丙烷的选择性基本是相同的。

试验编号	7	8	9
碱性物质(ppm)	Na_2HPO_4	$NaOAc$	$NaOH$
	(61)	(36)	(740)
过氧化氢，转化率%	92	96	97
选择性(基于 H_2O_2 计算)%			
1,2—环氧丙烷	90	90	89
丙酮	3	2	3
溶剂分解产物	7	8	8

实施例 10—11

重复实施例 4—6，不过用醋酸镁和醋酸铵作为非碱性盐。虽然事实上这些盐基本上是中性的或稍为有些酸性，与比较例 8 中所用

的碱性醋酸钠相反，但所得到的环氧化反应的结果仍然基本相同。这一结果按美国专利 NO. 4，824,976 的观点来看是未曾料到的，因为它认为要改进形成环氧化物的选择性需要有碱性的物质。

试验编号	10	11
碱性物质(ppm)	$Mg(OAc)_2$ (213)	NH_4OAc (82)
过氧化氢，转化率%	96	96
选择性(基于 H_2O_2 计算)%		
1,2—环氧丙烷	87	91
丙酮	2	2
溶剂分解产物	11	7

比较例 12

经分馏除去了丙酮并用甲醇稀释的异丙醇氧化物可通过把异丙醇(43 克)、甲醇(43 克)、50%过氧化氢水溶液(14 克)、醋酸(0.60 克)、甲酸(0.15 克)混合在一起来模拟。碘量法滴定表明这种氧化物含有 6.88%重量的 H_2O_2。按比较例 1 所描述的方法把这种氧化物(33 克，0.065 摩尔 H_2O_2)和 TS—1 型钛硅分子筛催化剂(0.37 克)一起反应，得到以下结果：

过氧化氢，转化率%	99
选择性(基于 H_2O_2 计算)%	
1,2—环氧丙烷	79
丙酮	2
溶剂分解产物	19

实施例 13

重复比较例 12，但将硝酸锂(0.0038 克；114*ppm*)加入氧化物中：

过氧化氢，转化率%	99
选择性(基于 H_2O_2 计算)%	
1,2—环氧丙烷	88
丙酮	2
溶解分解产物	10

与比较例 11 相比，加入非碱性的盐使形成环氧化物的选择性增加了 9 个百分点，而并未损害催化剂的活性。

实施例 14—20

用磷酸二氢铵或磷酸二氢钠作为非碱性盐进行了一系列的丙烯环氧化试验。送往反应器的液体进料(33 克)中含有 82%异丙醇、15%水、3%过氧化氢、0.2%醋酸和 0.025%甲酸。所用的催化剂是粉末状的 *TS*—1 型钛硅分子筛催化剂(0.20 克)。得到的结果列于表 1 中，它证实形成 1,2—环氧丙烷的选择性在有非碱性盐存在时比没有加盐的对比情况(实例 14)有明显的改进。令人惊讶的是，虽然事实上磷酸盐在本性上有某种程度的酸性，但形成的开环附产物却降低了。通常，环氧化物的开环反应可由于存在酸性物质而被加速。

表 1

实施例	14	15	16	17	18	19	20
非碱性盐	none	$(NH_4)H_2PO_4$	$(NH_4)H_2PO_4$	$(NH_4)H_2PO_4$	NaH_2PO_4	NaH_2PO_4	NaH_2PO_4
(ppm)	----	26	61	61	62	120	66
温度℃	60	60	60	60	58	58	66
过氧化氢，转化率%	85	85	95	91	83	87	94
选择性 %							
1，2－环氧丙烷	83	90	91	93	91	90	92
丙酮	4.5	5.0	4.5	4.4	4.9	5.1	4.8
1,2— 丙二醇	4.5	1.4	0.7	0.7	0.7	0.5	0.9
1.2— 丙二醇	2.6	1.0	0.6	0.6	0.8	0.6	1.3
异丙醚	0	0.4	0.7	0.6	0.8	0.8	0.5
率							