

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B01J 23/50
B01J 23/52 B01J 31/02
B01J 35/10 C07D301/10



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00816982.9

[43] 公开日 2003 年 4 月 9 日

[11] 公开号 CN 1409654A

[22] 申请日 2000.11.27 [21] 申请号 00816982.9
[30] 优先权
[32] 1999.12.9 [33] DE [31] 19959525.9
[86] 国际申请 PCT/EP00/11781 2000.11.27
[87] 国际公布 WO01/41921 德 2001.6.14
[85] 进入国家阶段日期 2002.6.10
[71] 申请人 拜尔公司
地址 德国莱沃库森
[72] 发明人 M·魏斯巴赫 G·韦格纳
G·维伯迈耶 P·沃特尔

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 1 页

[54] 发明名称 基于含贵金属和钛的有机/无机复合材料的用于选择性氧化烃的催化剂

[57] 摘要

本发明涉及包含金粒子和/或银粒子和含钛有机/无机复合材料的组合物。该复合材料含有 Si-H 基团。本发明也涉及该组合物的制备方法以及作为选择氧化烃的催化剂的应用。该催化活性的组合物具有高选择性和产率，且有很长的催化剂寿命，而没有失活。

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

1. 在含钛有机/无机复合材料上含有金和/或银粒子的组合物，其特征在于该组合物含有 Si-H 基团。
- 5 2. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于所述的有机/无机复合材料是有机改性的玻璃，且在其网状结构中含有端基和/或桥连的有机基团。
3. 如权利要求 1 和/或 2 所述的组合物，其特征在于按氧化硅含量计，Si-H 基团的摩尔浓度为 0.01-100 摩尔%。
4. 如权利要求 1-3 中一项或一项以上所述的组合物，其特征在于按氧化
10 硅计，所述的有机/无机复合材料含有 0.1-10 摩尔%钛和任选的其他外来氧化物，即所谓的助催化剂。
5. 如权利要求 1-4 中一项或一项以上所述的组合物，其特征在于它含有 0.001-4 重量%的金或 0.01-20 重量%的银或金和银的混合物。
6. 如权利要求 1-5 中一项或一项以上所述的组合物，其特征在于它的表
15 面已用硅烷基或硅芳基化合物进行改性。
7. 如权利要求 1-6 中一项或一项以上所述的组合物的制备方法，其特征在于用溶胶-凝胶法制备所述的含有 Si-H 基团的含钛有机/无机复合材料。
8. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于在溶剂中混合低分子量的合适化合物，然后通过加入水和酸性或碱性催化剂引发水解和/或缩合反应。
- 20 9. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于将一种或一种以上有机酸用作催化剂。
10. 如权利要求 7-9 中一项或一项以上所述的方法，其特征在于在中间或最后步骤中，在 100-1000°C 的温度调理所述的组合物。
11. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于所述的调理在 200-600°C 和
25 惰性气体中进行。
12. 如权利要求 7-11 中一项或一项以上所述的方法，其特征在于所述的含有 Si-H 基团的含钛有机/无机复合材料在调理步骤之前或之后用含有可溶金和/或银化合物的溶液处理一次或几次。
13. 如权利要求 12 所述的方法，其特征在于载体上溶液的体积小于或等
30 于所述含有 Si-H 基团的含钛有机/无机复合材料中的孔隙体积。
14. 权利要求 1-6 中一项或一项以上所述的组合物作为催化剂的应用。

15. 在分子氧和还原剂的存在下选择性和部分氧化烃的方法，其特征在于将权利要求 1-6 中一项或一项以上所述的组合物用作催化剂。

16. 如权利要求 15 所述的方法，其特征在于将丙烯氧化成环氧丙烷。

基于含贵金属和钛的有机/无机复合材料的
用于选择性氧化烃的催化剂

5

本发明提供包含金和/或银以及含钛和含 Si-H 基团的有机/无机复合材料的组合物、其制备方法以及作为选择性氧化烃的催化剂的应用。该催化活性组合物具有高的选择性和产率，工作寿命很长，且不会失活。

10 用分子氧将乙烯直接氧化成环氧乙烷的方法是众所周知的，且已在商业上用于气相生产环氧乙烷。在此项应用中的常规催化剂含有可用各种助催化剂和活化剂改性的金属银或银离子。大多数这些催化剂包含涂有银和助催化剂的低表面积的多孔惰性催化剂载体，如 α -氧化铝。Sachtler 等已对在负载银催化剂的存在下直接氧化乙烯的方法作了评论，参见《催化评论：科学和工程》，
15 23(1&2), 127-149(1981)。

US-A-5623090 描述了一种气相直接氧化丙烯制造环氧丙烷的方法。该方法使用氧气作为氧化剂，丙烯的转化率较低(相对于 10%的丙烯进料浓度，丙烯的转化率为 0.5%-1%)，但环氧丙烷的选择性大于 90%。这是一种在 40-70°C 的温度和在氢气的存在下用金/二氧化钛催化剂的分子氧气相氧化反应。所用的
20 催化剂是用沉积-沉淀法涂覆纳米级金粒子的市售结晶二氧化钛，主要是锐钛型(P 25, Degussa; 70%锐钛矿和 30%金红石)。除了丙烯转化率较低外，该方法的较大缺点是所述的催化剂失活很快。在常压和 50°C 时常见的半寿命期为 30-150 分钟。为了提高转化率，增加温度和/或压力时，半寿命期更短。

另外，用沉积-沉淀法将合适的可溶金化合物中的金粒子负载在由分散于
25 纯无机硅基体上的二氧化钛中心构成的载体上的纯无机催化剂也是已知的(WO-98/00415; WP-09/00414; EP-A 1-0827779)。WO-98/00415 和 WP-09/00414 强调：所有的二氧化钛中心都是以非晶态形式存在的，即与 US-A-5623090 不同，不存在 TiO₂晶相。所有这些催化剂都是用钛前体溶液浸渍纯无机二氧化硅表面、然后用沉积-沉淀法涂覆金，再在空气气氛中煅烧制得的材料，这些催
30 化剂的丙烯转化率较低，并很快失活(半寿命期一般为 10-50 小时)，因此不能用于工业规模的大工厂中。

WO-98/00413 揭示了金粒子涂覆在具有确定孔结构的纯无机多孔晶格硅酸盐(如 TS-1、TS-2、Ti-沸石如 Ti- β 、Ti-ZSM-48 或含钛多孔分子筛如 Ti-MCM-41 或 Ti-HMS)上的催化剂。虽然所有这些纯无机金/硅酸盐或金/沸石型催化剂在部分氧化期间具有良好的选择性,但烃的转化率,特别是催化剂的工作寿命完全不足以用于化学工业上。

就催化剂和工作寿命而言,所述的催化剂制备方法是特别不能令人满意的。由于使用活性不高的催化剂,所以工业上需要使用大的反应器。低的催化剂寿命需要用很多时间再生催化剂,或需要过量、高成本的生产路线。因此,需要开发新的催化剂,来获得高的选择性和高的活性以及长的工作寿命。

10 有机/无机复合材料作为漆组分的应用是已知的(如 EP-A1-743313),但含有贵金属和钛的混合物及其作为催化剂的应用是未知的。

早期的申请 DE 19918431.3 描述了一种含有金和/或银粒子、二氧化钛和含硅载体的负载型组合物。该组合物的特点是经过一个后续的改性步骤,其表面上带有选自硅烷基、硅芳基、含氟烷基或含氟芳基的基团。该申请还描述了
15 该组合物作为直接氧化烃的催化剂的应用。没有说明有机/无机复合材料被用作载体。

申请 WO 99/43431 描述了按沉积-沉淀法由合适的可溶金化合物将金粒涂覆在载体上后用硅烷化试剂进行表面处理的催化剂。所用载体由分散在纯无机硅基体上的氧化钛中心组成(用钛前体溶剂浸渍而成)。

20 早期的申请 DE 19920753.4 描述了含有金和/或银粒子和非晶态钛/硅混合氧化物的负载型组合物。它的特点是上述的钛/硅混合氧化物由溶胶-凝胶法制成。没有披露含 Si-H 基团的组合物。

早期的申请 DE 19925926.7 描述了含贵金属的 Ti/Si 混合氧化物及其溶胶-凝胶制备方法。该混合氧化物可与基于碳硅氧烷的有机/无机复合材料结合用作直接氧化烃的催化剂。然而,也没有披露含 Si-H 基团的组合物。
25

本发明提供适用于工业方法的新催化剂,该催化剂具有高的活性,且不会失活,同时具有高的选择性。

本发明也开发了这些催化剂的制备方法。

本发明也提供在上述催化剂上用气态氧化剂选择性氧化烃的技术简单的气相法。所用的催化剂具有高的活性、很高的选择性和工业上适宜的催化剂寿命,因此这些催化剂具有高的产率和低的成本。
30

本发明也提供另一种直接氧化烃的催化剂。

本发明也至少在某种程度上克服了已知催化剂的缺点。

这些目的可以用含钛有机/无机复合材料上含有金和/或银粒子的组合物实现。该组合物的特点是含有 Si-H 基团。

- 5 本申请中所述的有机/无机复合材料是有机改性的玻璃。它较好在溶胶-凝胶法中通过大多数低分子量化合物的水解和缩合反应制得，且在其网络中含有末端和/或桥式有机基团。

比表面积大的有机/无机复合材料是优选的。比表面积宜大于 $1 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，优选为 $10\text{--}700 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。

- 10 另外，具有改性表面的有机/无机复合材料也是优选的。本申请中所述的改性表面是指表面硅烷醇基团部分已通过共价或配位键合选自硅烷基、硅芳基、含氟烷基和/或含氟芳基的基团进行还原。

- 本发明的组合物含有负载在作为催化活性载体材料的有机/无机复合材料上的金和/或银。在该活性催化剂中，金和/或银主要以元素颗粒形式存在(用
15 X-射线吸收光谱分析)。少量的金和/或银也可以更高氧化态形式存在。由 TEM 图像判断，绝大部分金和/或银存在于载体材料的外表面和内表面上。金和/或银形成纳米级的簇。金粒子的直径优选为 $0.3\text{--}50 \text{ 纳米}$ ，更好为 $0.9\text{--}15 \text{ 纳米}$ ，最好为 $0.9\text{--}10 \text{ 纳米}$ 。银粒子的直径宜为 $0.5\text{--}100 \text{ 纳米}$ ，较好为 $0.5\text{--}40 \text{ 纳米}$ ，最好为 $0.5\text{--}20 \text{ 纳米}$ 。

- 20 金的浓度宜为 $0.001\text{--}4 \text{ 重量}\%$ ，优选为 $0.001\text{--}2 \text{ 重量}\%$ ，更优选为 $0.005\text{--}1.5 \text{ 重量}\%$ 金。

银的浓度宜为 $0.005\text{--}20 \text{ 重量}\%$ ，优选为 $0.01\text{--}15 \text{ 重量}\%$ ，更优选为 $0.02\text{--}10 \text{ 重量}\%$ 。

出于经济上的原因，贵金属的浓度是提高最供催化剂活性所需的最小量。

- 25 在复合材料上产生贵金属粒子并不局限于一种方法。这里仅列举一些产生金和/或银粒子的示例性方法，如 EP-B-0709360 中第 3 页第 38 行等所述的沉积-沉淀法、溶液浸渍法、初湿法、胶体法、溅喷法、CVD 和 PVD。也可将贵金属的前体化合物直接结合在溶胶-凝胶法中。在干燥和调理含贵金属的凝胶后，也可得到纳米级金和/或银粒子。初湿法是指将含可溶金和/或银化合物的
30 溶液加入到载体材料中，加入的溶液体积小于或等于载体的孔隙体积。因此，该载体看上去还是干的。可溶解贵金属前体的任何溶剂都可用作初湿法的溶

剂, 如水、醇、醚、酮、酯、缩醛、卤代烃等。

纳米级金和/或银粒子优先选用初湿法和溶剂浸渍法制成。

令人惊奇的是, 按初湿法由可溶金化合物(如四氯金酸)制备纳米级金粒子也可以在低聚或聚合辅助物质(如聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚丙二醇、
5 聚丙烯酸等)或络合剂(如氰化物、乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯等)的存在下进行。可优先选用的络合剂, 有氰化物, 如碱金属氰化物或碱土金属氰化物。

在涂覆贵金属之前和/或之后, 本发明的组合物宜通过在多种气氛(如空气、氮气、氢气、一氧化碳或二氧化碳)中于 100-1200°C 进行热处理, 以作进一步活化。可优先考虑, 在氧气或含氧气体(如空气、氧气/氢气的混合气体、
10 氧气/稀有气体的混合气体或它们的组合)中于 150-500°C 进行热处理, 或在惰性气体(如氮气和/或氢气和/或稀有气体或它们的组合)中于 150-1000°C 进行热处理。存在一氧化碳、二氧化碳和少量的水通常是有益的。在惰性气体中在 200-600°C 活化本发明的组合物是特别适宜的。然而, 在 200-1000°C 调理本发明的载体材料, 然后在载体上涂覆贵金属, 再重复 200-600°C 的调理步骤也是
15 有益的。根据选择的活化温度, 化学方法可以改变本发明组合物的结构。因此, 热处理后, 本发明组合物可能含有氧碳化硅等单元。热活化(调理)的本发明组合物通常比已知的催化剂具有更高的催化活性和更长的寿命。

本发明中的有机/无机复合材料按氧化硅计含有 0.1-20 摩尔%钛, 较好 0.8-10 摩尔%钛, 更好 1.0-8 摩尔%钛。钛以氧化形式存在, 且较好通过
20 Si-O-Ti 键化学结合或均匀键合在有机/无机复合材料中。这种活性催化剂仅有很少的 Ti-O-Ti 区。

虽然不想受此束缚, 但我们假定这些活性催化剂中的钛通过杂硅氧烷键结合到硅上。

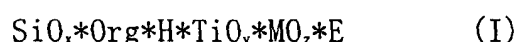
除钛以外, 本发明的组合物还可含有外来的氧化物, 即所谓的助催化剂。
25 这些氧化物例如是 IUPAC 元素周期表(1985)中第 5 族(如钒、铌和钽, 优选钽)、第 3 族(如钪)、第 4 族(如锆)、第 8 族(优选铁)、第 15 族(较好是铟)、第 13 族(优选铝、硼、铊)和第 14 族金属(如锗)的氧化物。

这些助催化剂高度均匀分布比较有利, 即形成较少的局部区域。掺入的助催化剂“M”一般分散在有机/无机复合材料中。这些材料的化学组成可在大的
30 范围内变化。按氧化硅计, 助催化剂元素的含量为 0-10 摩尔, 较好 0-4 摩尔%。显然, 也可使用几种不同的助催化剂。助催化剂较好以可溶解于特定溶剂中的

助催化剂前体化合物形式使用，如助催化剂盐和/或助催化剂-有机化合物和/或助催化剂-有机-无机化合物。

在烃的催化氧化反应中，这些助催化剂既可提高本发明组合物的催化活性，又可增加该组合物的使用寿命。

- 5 含有金和/或银粒子和含钛和 Si-H 基团的有机/无机复合材料的干态本发明组合物可以用如下的经验通式(I)作近似描述(没有考虑改性后表面上形成的基团和任选的没有完全反应的基团)：



- 10 SiO_x 表示氧化硅，通式中的 Org 表示由有机/无机前体(特别是在溶胶-凝胶法中)形成的不能水解的有机组分，H 表示网状结构中碳以外的“元素”-H 基团的摩尔比例，M 是助催化剂，优选 Ta、Fe、Sb、V、Nb、Zr、Al、B、Tl、Y、Ge 或它们的组合，E 表示金和/或银(贵金属)，x, y 和 z 表示饱和有机/无机或纯无机元素 Si、Ti 和 M 的化合价所需的氧原子的有效数目。

上述的组合物(I)可以在宽的范围内变化。

- 15 按氧化硅计，Org 的摩尔百分含量可以为 0.01-200%，优选为 10-2000%，更优选为 30-100%。按氧化硅计，Si-H 基团的摩尔含量可以为 0.01-100 摩尔%，优选为 0.05-80%，更优选为 0.1-50 摩尔%。按氧化硅计，氧化钛的含量为 0.1-10 摩尔%，优选为 0.5-8.0%，更优选为 0.5-7.0 摩尔%。按氧化硅计， MO_z 的含量为 0-12 摩尔%。按不含金和/或银的组合物计，E 的含量为 0.001-15 重量%。对于金，该含量优选为 0.001-2 重量%，对于银，该含量优选为 0.01-15 重量%。

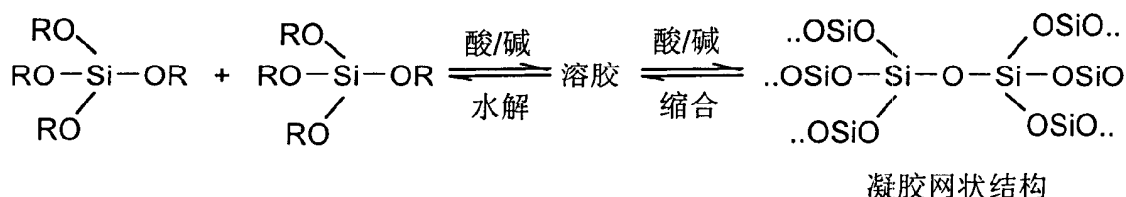
上述目的也可用含有金和/或银粒子以及含钛和 Si-H 基的有机/无机复合材料的本发明组合物的制造方法加以实现。

- 25 含钛和硅烷氢单元的有机/无机复合材料用溶胶-凝胶法制备。例如，可以在溶剂中混合合适的、多半为低分子量的化合物，通过加入水和任选的催化剂(如酸、碱和/或有机金属化合物和/或电解质)引发水解和缩合反应进行制备。本领域中的普通技术人员基本上已知如何实施这种溶胶-凝胶法。

- 适用于硅、钛和助催化剂中心的前体化合物宜为相应的、多半为低分子量的有机/无机混合化合物或适用于溶胶-凝胶法的相应的无机和有机/无机混合化合物的组合。本发明中的低分子量是指单体或低聚物。如果有足够的溶解度，硅、钛和助催化剂的聚合前体化合物也是适用的。

溶胶-凝胶法是基于水解和胶态溶解的金属组分混合物(溶胶)形成网络结

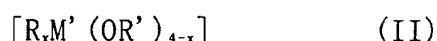
构(凝胶)的缩聚反应。为了说明这个方法,使用如下的示意图,它使用四烷氧基硅烷水解和缩合形成纯无机聚硅氧烷网状结构的实例:



进行水解的方法是先将可水解的 Si 和/或 Ti 前体加入合适的溶剂中, 然后与水混合, 可选用溶解助剂均化所得的混合物。由于在常规条件下硅前体化合物的水解很慢, 需要催化剂使水解迅速和完全地进行(J. Livage 等, Chemistry of Advanced Materials: An Overview; L.V. Interrante 等编著, VCH, New York, 1998, 第 389-448)。形成的硅烷醇缩合后形成硅氧烷化合物, 然后产生溶解的聚硅氧烷网状结构。继续进行支化和交联, 直到聚合物过渡到形成凝胶为止。开始时, 凝胶由可渗透溶剂的固体聚合物网络组成。在随后的干燥阶段, 该网络收缩, 同时失去溶剂, 形成由聚硅氧烷组成的干凝胶。如果在超临界条件下干燥凝胶, 则生成的产物称为气凝胶(A. Baiker 等, Catal. Rev. Sci. Eng. 1995, 37, 515-556)。

溶胶-凝胶法可优先选用的溶剂是醇(如叔丁醇、异丙醇、丁醇、乙醇、甲醇)或酮(如丙酮)和醚(如 THF 或叔丁基甲醚)。

合适的原料是用通式(II)表示的所有可溶解的硅和钛化合物。这些化合物都是本领域中普通技术人员已知的, 它可作相应氧化物或氢氧化物的原料:



式中,

M' 选自硅和钛,

R 和 R' 可以相同或不同, 且分别选自 C₁-C₁₂ 烷基和 C₆-C₁₂ 芳基, x=0, 1, 2, 3, R' 也可以是 H。

对于有机改性硅烷, 一个或一个以上的可水解基团已被端基和/或桥连饱和(如 CH₃、C₂H₅、C₃H₇、...)的 R 基或不饱和(如 C₂H₃、C₆H₅)的 R 基取代。也可使用多官能有机硅烷, 如硅烷醇和烷氧基化物。有机改性或没有改性的硅烷也可在二元醇或多元醇(如 1, 4-丁二醇)的存在下进行反应, 产生有机改性的聚硅氧烷。本发明中的桥连 R 基(如亚烷基)可以是桥连结构, 如链形、星形(支链的)、笼形或环形结构单元。

本发明中所用的改性硅烷明显不同于常规使用的无机网络形成剂,如具有四个可水解基团的烷氧基硅烷[Si(OR)₄]。这种烷氧基硅烷,例如,可用于制备具有确定孔结构的晶格结构(WO 98/00413; TS1, TS2, Ti-MCM 41 和 48)。

与本发明的催化剂相比,早期公开的催化剂的共同点是金粒子涂覆在纯无机载体材料上,即由纯无机硅-氧和钛氧单元组成的固体晶格上。

烷基可理解为本领域普通技术人员已知的含有 1-20 个碳原子的端基和/或桥连直链或支链烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、己基以及其他部分可再取代的同系物。合适的取代基是卤原子、硝基、或烷基、羟基或烷氧基以及环烷基或芳基,如苯甲酰基、三甲基苯基、乙基苯基、氯甲基、氯乙基和硝基甲基。可优先选用非极性的取代基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丙基、叔丁基和苯甲酰基。高分子量和/或低聚的有机/无机硅前体和钛前体也是适用的,如γ-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、3,4-环氧环己基乙基三甲氧基硅烷、1-(三乙氧基甲硅烷基)-2-(二乙氧基甲基甲硅烷基)乙烷、异氰脲酸三(γ-三甲氧基丙基)硅酯、全烷基化环硅氧烷如六甲基环三硅氧烷、八甲基四硅氧烷或十甲基五硅氧烷。聚烷基(芳基)硅氧烷如聚二甲基硅氧烷也是适用的。

芳基可理解为本领域中普通技术人员已知的含有 6-12 个碳原子的所有单环或多环芳基,如苯基、萘基或茚基。这些基团也可被取代。合适的取代基是卤原子、硝基、烷基、烷氧基、环烷基或芳基,如溴代苯基、氯代苯基、甲苯基和硝基苯基。苯基、茚基、溴代苯基、氯代苯基、甲苯基和硝基苯基可优选。

实例是相应的醇盐、可溶的盐和有机硅或有机钛化合物。

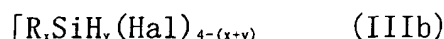
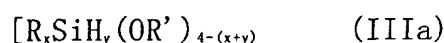
虽然可以使用任何盐如盐酸盐、硝酸盐和氢氧化物,但优选这些元素的醇盐,如正丁醇盐、叔丁醇盐、异丙醇盐、正丙醇盐、乙醇盐或甲醇盐。

优选使用钛衍生物,如四烷醇钛(其中烷基含有 1-15 个碳原子,如异丁基、叔丁基、正丁基、异丙基、丙基、乙基等)或其他有机钛物质(如乙酰丙酮根合钛、二卤化二环戊二烯基钛、卤化二烷醇钛、卤化三烷醇钛)。也可使用钛与其他元素的混合烷醇盐,如三异丙醇钛/氧化三正丁基锡。在络合剂(如乙酰丙酮或乙酰乙酸乙酯)的存在下也可使用钛前体化合物。

有机/无机硅和钛前体化合物也可与无机网状结构形成剂[如四乙氧基硅烷(Si(OC₂H₅)₄)和四甲氧基硅烷(Si(OCH₃)₄)或它们的同系物]结合使用。除烷氧基化物单体以外,也可使用它们的缩合产物。例如, Si(OC₂H₅)₄缩合物有市售。

另外，也可使用低聚或聚合体系，如聚二乙氧基硅氧烷。

上述硅和钛化合物宜与通式(IIIa)或(IIIb)的硅烷结合使用，



5 式中，

R 和 R' 可以相同或不同，且各自选自 C₁-C₁₂ 烷基、C₆-C₁₂ 芳基，x=0, 1, 2, 3, y=1, 2, 3, R 和 R' 也可以是 H。

含 Si-H 的硅烷也可在还原剂如氢化镁的存在下由卤代硅烷现场制备。

10 通式(IIIa)和(IIIb)的硅烷可以全部或部分被含有一些 Si-H 单元的其他硅前体化合物取代，如 1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷、1, 3, 5, 7-四甲基环四硅氧烷、三正己基硅烷、三苯基硅烷。

硅烷的实例是单烷氧基硅烷(C₁-C₁₂)、二烷氧基硅烷(C₁-C₁₂)、三烷氧基硅烷(C₁-C₁₂)、二烷氧基单卤代硅烷(C₁-C₁₂)、单烷氧基二卤代硅烷(C₁-C₁₂)、甲基氢环硅氧烷、三卤代硅烷、二卤代硅烷、单卤代硅烷。

15 可优选 C₁-C₁₂ 三烷氧基硅烷，如三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、三异丙基硅烷、三丙氧基硅烷和三丁氧基硅烷。

就氧化硅而言，共缩合物(溶胶-凝胶法的产物)中硅烷氢的摩尔浓度优选为 0.01-100 摩尔%，特别是 0.1-50 摩尔%。

20 我们惊奇地发现，具有一部分硅烷氢的有机/无机复合材料特别适用于涂覆金和银之类的金属，产生纳米级颗粒。这种涂覆具有高分散度，且能增强外表面和内表面上贵金属/载体间的相互作用。相反，在纯无机二氧化硅或 SiO₂/TiO₂ 混合氧化物表面上，即没有任何有机改性，特别是没有一部分硅烷氢时，只能非选择性地合成粒径分布很窄的纳米级金属粒子(类似于 WO-98/00415、WO-98/00414、WO-98/00413、EP-A1-0827779)。

25 我们惊奇地发现，与至今用于催化氧化不饱和和饱和烃的所有已知催化剂体系相比，本发明的组合物通常具有高几个数量级的催化活性和催化剂寿命。

30 溶胶-凝胶法合成步骤没有固定的顺序。制备本发明催化剂的方法，例如，可以是同时水解和/或缩合 Si 和 Ti 前体，可以是硅前体化合物与相应量的水/催化剂部分反应后加入相应的钛化合物，也可以是有机/无机前体化合物与相应的 Si 和 Ti 化合物同时反应。

在优选的实施方式中，先将有机/无机硅前体化合物加入到溶剂中，然后

加入催化剂和比理论所需量多的水，让该混合物水解，然后加入钛化合物，再先加入具有游离硅烷氢单元，然后同时或随后加入更多的水和任选的催化剂。在几分钟到几天后开始形成凝胶。形成凝胶后，根据组成、催化剂、水量和温度，立即干燥凝胶，或老化 30 天或更长时间后再干燥凝胶。为了完全进行水解和缩合反应，可选择用过量的水或水蒸汽对湿和/或已经干燥的凝胶处理一次以上。在空气或惰性气体中的干燥优选在 50-250°C 进行，最好为 100-180°C 进行。

本发明的有机/无机复合材料的疏水性主要取决于端基和桥连 Si-C 键的数目和类型。与其他有机键(如 Si-O-C 键)相比，这些键的另一优点是它们的化学性质极其稳定，即它们对水解和氧化反应不敏感。

贵金属可在溶胶-凝胶法过程中以盐或有机配合物或化合物之类前体化合物的形式加入，或在制备凝胶后通过如沉淀、溶液浸渍、初湿、溅喷、胶体或 CVD 进行涂覆。该组合物的表面改性可任选地在该步骤之前或之后进行。

表面改性可以在涂覆贵金属之前或之后进行。

本发明中的改性可特别理解为将选自硅烷基、硅芳基、含氟烷基或含氟芳基的基团施加到负载组合物的表面上，这些基团以共价或配位键键合到表面上官能团(如 OH 基)的形式存在。然而，任何其他的表面处理也清楚地包括在本发明的范围内。

改性可以在液相或气相中进行。在液相中，改性优选在<200°C 和低极性或非极性溶剂中进行。在气相中，改性优选在<500°C 进行。在一些情况中，改性前宜用液态和/或气态水进行预处理。当本发明的组合物在 200°C 的气相中，例如，与甲硅烷基化试剂接触时，用惰性气流降低甲硅烷基化试剂的浓度是有益的。

改性优先选用有机硅和/或含氟有机硅或有机化合物进行，其中有机硅化合物是可优选。

合适的有机硅化合物是本领域中普通技术人员已知的任何甲硅烷基化试剂，如有机硅烷、有机甲硅烷胺、有机甲硅烷酰胺及它们的衍生物、有机硅氮烷、有机硅氧烷和其他有机硅化合物。这些化合物显然可以组合使用。有机硅化合物也显然包括硅与部分氟化或全氟化有机基团的化合物。

有机硅烷的具体实例是三甲基氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二甲基氯溴硅烷、三甲基硝基硅烷、三甲基氯硅烷、二甲基丁基碘硅烷、二甲基苯基氯硅烷、

二甲基氯硅烷、二甲基正丙基氯硅烷、二甲基异丙基氯硅烷、二甲基叔丁基氯硅烷、三丙基氯硅烷、二甲基辛基氯硅烷、三丁基氯硅烷、三己基氯硅烷、二甲基乙基氯硅烷、二甲基十八烷基氯硅烷、二甲基正丁基氯硅烷、二甲基溴甲基氯硅烷、二甲基氯甲基氯硅烷、3-氯丙基二甲基氯硅烷、二甲氧基甲基氯硅烷、5 甲基苯基氯硅烷、三乙氧基氯硅烷、二甲基苯基氯硅烷、甲基苯基乙烯基氯硅烷、苄基二甲基氯硅烷、二苯基氯硅烷、二苯基甲基氯硅烷、二苯基乙烯基氯硅烷、三苄基氯硅烷和 3-氰基丙基二甲基氯硅烷。

有机甲硅烷胺的具体实例是 N-三甲基甲硅烷基二乙胺、五氟苯基二甲基甲硅烷胺包括 N-三甲基甲硅烷基咪唑、N-叔丁基二甲基甲硅烷基咪唑、N-二甲10 基乙基甲硅烷基咪唑、N-二甲基正丙基甲硅烷基咪唑、N-二甲基异丙基甲硅烷基咪唑、N-三甲基甲硅烷基二甲胺、N-三甲基吡咯、N-三甲基甲硅烷基吡咯啉、N-三甲基甲硅烷基哌啶和 1-氰乙基-(二乙氨基)二甲基硅烷。

有机甲硅烷基酰胺及其衍生物的具体实例是 N, 0-二(三甲基甲硅烷基)乙酰胺、N, 0-二(三甲基甲硅烷基)三氟乙酰胺、N-三甲基甲硅烷基乙酰胺、N-甲15 基- N-三甲基甲硅烷基乙酰胺、N-甲基- N-三甲基甲硅烷基三氟乙酰胺、N-甲基- N-三甲基甲硅烷基七氟丁酰胺、N-(叔丁基二甲基甲硅烷基)-N-氟乙酰胺和 N, 0-二(二乙基羟基甲硅烷基)三氟乙酰胺。

有机硅氮烷的具体实例是六甲基二硅氮烷、七甲基二硅氮烷、1, 1, 3, 3-四甲基二硅氮烷、1, 3-二(氯甲基)四甲基二硅氮烷、1, 3-二乙烯基-1, 1, 3, 3-20 四甲基二硅氮烷和 1, 3-二苯基四甲基二硅氮烷。

其他有机硅化合物的实例是 N-甲氧基- N, 0-二(三甲基甲硅烷基)三氟乙酰胺、N-甲氧基- N, 0-二(三甲基甲硅烷基)氨基甲酸酯、N, 0-二(三甲基甲硅烷基)氨基磺酸酯、三甲基甲硅烷基三氟甲磺酸酯和 N, N'-二(三甲基甲硅烷基)脲。

25 可优先选用的甲硅烷基化剂是六甲基二硅氮烷、六甲基二硅氧烷、N-甲基-N-三甲基甲硅烷基-2, 2, 2-三氟乙酰胺(MSTFA)和三甲基氯硅烷。

本发明的组合物的使用温度宜>20°C, 优选为 80-240°C, 最好为 120-215°C。该气相反应宜在升高的反应压力下进行。优选的反应压力>1 巴, 较好为 2-50 巴。催化剂负载量为 0.5-40 升气体/克催化剂 x 小时。

30 我们惊奇地发现, 与至今用于催化氧化烯烃和烷烃的所有已知催化剂体系相比, 本发明的组合物具有高几个数量级的催化活性和催化剂寿命。本发明的

组合物含有金和/或银粒子和含钛有机/无机复合材料,该组合物的特点是含有 Si-H 基团。

因此,将本发明负载的组合物用于氧化烃是对上述目的的另一个技术方案,它也是本发明的另一个目的。

- 5 几个月后稍有失活的催化剂通常可通过加热或用合适的溶剂(如醇)或稀的过氧化氢溶液(如浓度为 3-10% H_2O_2 /甲醇溶液)洗涤进行再生。

本发明的组合物基本上可用于所有的烃。术语烃可理解为包括不饱和或饱和的烃,如烯烃或烷烃。这些烃也可含有 N、O、P、S 或卤素之类的杂原子。被氧化的有机组分可以是无环、单环、双环或多环烃,也可以是单烯烃、二烯
10 烃或多烯烃。当有机组分含有两个或两个以上双键时,这些双键可以是共轭的,也可以是非共轭的。烃氧化时,形成的氧化产物的分压优选足够低到产物能从催化剂上不断释放出来。可优选含 2-20(较好 2-10)个碳原子的不饱和和饱和烃,具体为乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、异丁烷、异丁烯、1-丁烯、2-丁烯、顺-2-丁烯、反-2-丁烯、1,3-丁二烯、戊烯、戊烷、1-己烯、己烷、己二烯、
15 环己烯、苯。

用于氧化反应的负载组合物可以是任何物理形式,如碾碎的粉末、球形颗粒、小球、挤出物或小粒。

- 一个较好的用途是在本发明负载组合物的存在下氧和氢的气相反应。这样可选择性地由烯烃得到环氧化物、由饱和仲烃得到酮,由饱和叔烃得到醇。视
20 所用特定反应物而异,催化剂的寿命长达几星期、几个月或更长。

烃、氧、氢和任选的稀释气体的相对摩尔比可以在宽的范围内变化。

相对于烃、氧、氢和稀释气体的总摩尔数,所用烃的摩尔数可以在一个宽的范围内变化。优先使用比所用氧过量的烃(按摩尔计)。使用的烃浓度一般为 1-95 摩尔%,优选为 5-85 摩尔%,更优选为 10-80 摩尔%。

- 25 所用的氧可以是多种形式,如分子氧、空气和氧化氮。可优先选用分子氧。相对于烃、氧、氢和稀释气体的总摩尔数,所用氧的摩尔数可以在一个宽的范围内变化。优选使用相对于烃来说摩尔数不足的氧。优选使用的氧量为 1-30 摩尔%,较好为 5-25 摩尔%。

- 30 没有氢的条件下,本发明的负载组合物仅有很低的活性和选择性。升至 180°C 时,无氢的生产率是低的,当升至 230°C,除部分氧化产物以外,形成较大量的二氧化碳。可以使用任何已知的氢源,如纯氢气、裂解器氢气、合成

气或由烃和醇脱氢得到的氢气。在本发明的另一个实施方式中,也可以在下
反应器中现场制备氢气,如通过丙烷、异丁烷或异丁醇之类的醇脱氢制备氢
气。氢也可以配位键合的物质形式(如催化剂/氢气配合物)加入到反应体系
中,例如,催化剂/氢配合物。相对于烃、氧、氢和稀释气体的总摩尔数,所
5 用氢的摩尔比例可以在一个宽的范围内变化。常用的氢浓度大于 0.1 摩尔%,
较好为 2-80 摩尔%,更好为 5-80 摩尔%。

一般为惰性的稀释气体(如氮气、氦气、氩气、甲烷、二氧化碳、一氧化
碳或类似气体)也可任选地与上述必需的反应物气体一起使用。也可使用上述
惰性气体的混合物。加入惰性组分的原因是为了传递该放热反应释放出来的热
10 量,而且从安全工程学的角度来看也是有益的。如果本发明的方法在气相中进
行,优选使用气态稀释组分,如氮气、氦气、氩气、甲烷和任选的水蒸汽和二
氧化碳。虽然水蒸汽和二氧化碳是不完全惰性的,但在浓度很小时[<2%(体
积)]它们有积极的效果。

如果本发明的反应在液相中进行,宜选择氧化稳定和热稳定的惰性液体,
15 如醇、多元醇、聚醚、卤代烃、硅油。本发明的负载组合物也适用于在液相中
氧化烃。在有机过氧化氢(R-OOH)的存在下,液相中的烯烃高度选择性地反应,
在上述的催化剂上产生环氧化物,或者在过氧化氢或氧和氢的存在下,液相中
的烯烃高度选择性地反应,在上述催化剂上产生环氧化物。

我们已发现,上述选择性氧化反应具有高的催化剂结构灵敏性。当在负载
20 组合物中存在纳米级分散的金和/或银粒子时,观察到选择性氧化产物的产率
的明显提高。

加入硅以外的亲氧元素(如硼、铝、钇、钽、锆或钛),可以对载体的性质
产生有利的影响。按照本发明对这些杂原子的选择限制为具有氧化还原稳定氧
化态的元素。

25 除加入原子碳以外,也可按本发明加入 Si-H 单元来灵敏地调节本发明催
化剂的极性。本发明的 Si-H 基团以及可选择存在的 Si-C 基团是为实现部分氧
化而调节外部和内部极性的理想工具。

在具有 Si-H 基团的有机/无机载体上,金和/或银以与钛中心间的空间紧
密相互作用是特别有效的,即在氧和氢的存在下得到优异的环境氧化催化剂。

30 本发明的组合物可以工业规模制备,而没有任何工艺问题,而且成本很
低。

在如下的实施例中通过催化剂的制备和催化试验反应来说明本发明的特性。

显然，应当理解本发明不能局限于下述的实施例。

5 实施例

用于试验催化剂的方法(试验方法)

使用内径为 10 毫米和长度为 20 厘米的管状金属反应器，它已用油恒温器进行调温。向该反应器中通入来自四质流控制器的反应物气体混合物(烃、氧、氢、氮)。为了进行反应，先在 140°C 和常压下加入 500 毫克催化剂。反应物
10 气体从上面按计量通入该反应器中。标准的催化剂负载量(loading)是 3 升气体/克催化剂*小时。丙烯选作“标准烃”的实例。为了进行氧化反应，将富含氮气的气流(下文中称为标准气体组合物)选择为： $N_2/H_2/O_2/C_3H_6=14/75/5/6\%$ 。反应气体用气相色谱进行定量分析。气相色谱用联合 FID/TCD 法分离各种反应产物。上述方法中，气体通过三根毛细管柱：

15 FID: HP-Innowax, 0.32 毫米内径, 60 米长, 0.25 微米的壁厚。

TCD: 串联如下的柱:

HP-Plot Q, 0.32 毫米内径, 30 米长, 20 微米的壁厚

HP-Plot 分子筛 5A, 0.32 毫米内径, 30 米长, 12 微米的壁厚。

20 实施例 1

本实施例描述由硅和具有游离硅烷氢的含钛有机/无机复合材料组成并已用初湿法涂覆金粒子(0.1 重量%)的催化剂的制备方法。按硅计，不可水解的有机组分的含量为 68 摩尔%，硅烷氢的含量为 31%，含钛量为 4 摩尔%。

将 1.9 克 0.1N 对甲苯磺酸水溶液加入到 10.1 克甲基三甲氧基硅烷(74.1
25 毫摩尔)和 15 克乙醇(AR)中，然后将该混合物搅拌 2 小时。再慢慢加入 1.46 克四丁醇钛(4.3 毫摩尔)。该混合物再搅拌 30 分钟后，加入 5.6 克三乙氧基硅烷(34.1 毫摩尔)的溶液，将混合物再搅拌 30 分钟后，搅拌下加入 1.23 克 0.1N 对甲苯磺酸水溶液，然后让混合物静置。大约 7 分钟后，混合物达到胶凝点。老化 24 小时后，将凝胶放在研钵中碾细，在 120°C 空气中干燥 8 小时。

30 5.4 克溶胶-凝胶材料用溶液浸渍。所用的溶液包含 540 毫克 1%的金盐甲醇溶液($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$; Merck)，并已将甲醇补充到 2.8 克。在室温下将干燥的

材料干燥 4 小时后, 在 400°C 和氮气流下调理 2 小时。

在一个按照上述试验方法进行的试验中, 得到的稳定 P0 选择性为 95%, 8 小时后达到的环氧丙烷(P0)最大产率为 8%, 10 天后的 P0 最大产率降至 7.4%。

5 实施例 2

本实施例描述按与实施例 1 相同的方法制备催化剂的方法, 所不同的是载体在涂覆金之前进行表面改性。

为了进行表面改性, 在保护气体下先将 5 克干燥的溶胶-凝胶材料和 5 克 1, 1, 1, 3, 3, 3-六甲基二硅氮烷加入到 50 克干燥的正己烷中, 然后在搅拌下加热回流 2 小时。然后倾析掉上清液, 残余物用正己烷洗涤两次, 每次 100 毫米, 在真空下除去挥发性组分, 然后在 150°C 将产物干燥 4 小时。

在一个按照上述试验方法进行的试验中, 得到的稳定 P0 选择性为 95%, 13 小时后达到的 P0 最大产率为 7.5%, 10 天后的 P0 最大产率降至 7.2%。

15 实施例 3

本实施例描述按与实施例 1 相同的方法制备催化剂的方法, 所不同的是将已在室温下干燥的含贵金属材料在 400°C 和氢气氛下调理 2 小时。

在一个按照上述试验方法进行的试验中, 得到的稳定 P0 选择性为 95%, 10 小时后达到的 P0 最大产率为 8.2%, 10 天后的 P0 最大产率降至 7.6%。

20

实施例 4

本实施例描述由硅和具有游离硅烷氢的含钛有机/无机复合材料组成并已用初湿法涂覆金粒子(0.1 重量%)的催化剂的制备方法。按硅计, 不可水解的有机组分的含量为 94 摩尔%, 硅烷氢的含量为 5.5 摩尔%, 含钛量为 3.9 摩尔%。

25 将 1.9 克 0.1N 对甲苯磺酸水溶液加入到 10.1 克甲基三甲氧基硅烷(74.1 毫摩尔)和 15 克乙醇(AR)中, 然后将该混合物搅拌 2 小时。再慢慢加入 0.9 克四丙醇钛(3.1 毫摩尔)。该混合物再搅拌 30 分钟后, 加入 0.7 克三乙氧基硅烷(4.3 毫摩尔)的溶液, 将混合物再搅拌 30 分钟后, 搅拌下加入 0.34 克 0.1N 对甲苯磺酸水溶液, 然后让混合物静置。大约 20 小时后, 混合物达到胶凝点。

30 老化 60 小时后, 将凝胶放在研钵中碾细, 在 120°C 空气中干燥 5 小时。

2.7 克溶胶-凝胶材料用溶液浸渍。所用的溶液包含 270 毫克 1%金盐甲醇

溶液($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Merck), 并已将甲醇补充到 1.4 克。在室温下将材料干燥 4 小时后, 在 400°C 和氮气流下调理 2 小时。

在一个按照上述试验方法进行的试验中, 得到的稳定 P0 选择性为 95%, 12 小时后达到的 P0 最大产率为 7%, 10 天后的 P0 最大产率降至 6.8%。

5

实施例 5

本实施例描述由硅和具有游离硅烷氢的含钛有机/无机复合材料组成并已用沉积-沉淀法涂覆金粒子(0.5 重量%)的催化剂的制备方法。按硅计, 不可水解的有机组分的含量为 68 摩尔%, 硅烷氢的含量为 8.7%摩尔, 含钛量为 4 摩尔 %。

10

按与实施例 1 相同的方法制备溶胶-凝胶材料。

先将 2 克载体加入 15 毫米甲醇(Merck, AR), 加入溶解于 5 毫升甲醇中的 20 毫克 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.1 毫摩尔; Merck), 用 0.5 毫升 1N Na_2CO_3 溶液将 pH 调节至 8, 将该混合物搅拌 30 分钟, 加入 2 毫升柠檬酸二氢钠溶液(32.1 克/升, pH=8), 再检查 pH 值, 将该混合物搅拌 60 分钟, 分离固体, 用甲醇洗涤 3 次, 每次 20 毫升, 在 120°C 和常压下干燥 10 小时, 在 200°C 空气中煅烧 5 小时, 然后在 400°C 氮气中调理 2 小时。该金/钛/硅催化剂中的含金量为 0.48 重量 % (ICP 分析)。

15

在一个按照上述试验方法进行的试验中, 得到的稳定 P0 选择性为 95%, 5 小时后达到的 P0 最大产率为 4.5%, 10 天后的 P0 最大产率降至 2.9%。

20

实施例 6

本实施例描述按与实施例 1 相同的方法制备催化剂的方法, 所不同的是在涂覆贵金属之前研磨催化剂载体。

25

为了进行研磨, 将含钛的干燥材料放入水中, 在 1500 转/分钟下在球磨机(直径为 0.2-0.4 毫米的 Al_2O_3 球)研磨 1 小时, 蒸发掉溶剂, 在 120°C 和常压下将粉末干燥 4 小时, 然后按实施例 1 所述的方法涂覆 0.1 重量%。

在一个按照上述试验方法进行的试验中, 得到的稳定 P0 选择性为 95%, 5 小时后达到的 P0 最大产率为 8.7%, 10 天后的 P0 最大产率降至 7.9%。

30

实施例 7

本实施例描述按与实施例 1 相同的方法制备催化剂的方法，所不同的是在 4 巴绝对压力下按上述所述的方法进行试验。

在一个在 4 巴绝对压力下按照上述试验方法进行的试验中，得到的稳定 P0 选择性为 95%，7 小时后达到的 P0 最大产率为 10.4%，10 天后的 P0 最大产率降至 9.8%。

实施例 8

本实施例描述按与实施例 1 相同的方法制备催化剂的方法，所不同的是在加入四丁醇钛后 60 分钟时，向该均相的混合物中加入 0.7 克 $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ (1.5 毫摩尔；Chempur Co. 99.9%)，将该混合物搅拌 15 分钟，然后加入三乙氧基硅烷，将该混合物胶凝，后处理，再涂覆金，按实施例 1 所述的相同方法进行调理。

在一个按照上述试验方法进行的试验中，得到的稳定 P0 选择性为 95%，4 小时后达到的 P0 最大产率为 8.1%，10 天后的 P0 最大产率降至 7.6%。

实施例 9

本实施例描述按与实施例 1 相同的方法制备催化剂的方法，所不同的是使用可溶的金/氰化物前体。

5.4 克溶胶-凝胶材料用溶液浸渍。所用的溶液包含 540 毫克 1%金盐甲醇溶液($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Merck)和 2 毫克氰化钠。该溶液用甲醇补充到 2.8 克。在室温下将材料干燥 4 小时后，在 400°C 和氮气流下调理 2 小时。

在一个按照上述试验方法进行的试验中，得到的稳定 P0 选择性为 97%，8 小时后达到的 P0 最大产率为 5%，10 天后的 P0 最大产率降至 4.9%。

实施例 10

本实施例描述按与实施例 1 相同的方法制备催化剂的方法，所不同的是在金前体溶液中加入聚乙烯基吡咯烷酮。

5.4 克溶胶-凝胶材料用溶液浸渍。所用的溶液包含 540 毫克 1%金盐甲醇溶液($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Merck)和 3 毫克聚乙烯基吡咯烷酮。该溶液用甲醇补充到 2.8 克。在室温下将材料干燥 4 小时后，在 400°C 和氮气流下调理 2 小时。

在一个按照上述试验方法进行的试验中，得到的稳定 P0 选择性为 94%，3 小时后达到的 P0 最大产率为 3.5%，10 天后的 P0 最大产率降至 2.5%。

实施例 11

5 本实施例描述由硅和具有游离硅烷氢单元的含钛有机/无机复合材料组成并己用初湿法涂覆银粒子(1 重量%)的催化剂的制备方法。按硅计，不可水解的有机组分的含量为 68 摩尔%，硅烷氢的含量为 31.5%，含钛量为 4 摩尔%。按与实施例 1 所述的相同方法制备催化剂。不在催化剂载体上涂覆金粒子，而是沿途银粒子。

10 5.4 克溶胶-凝胶材料用溶液浸渍。所用的溶液包含 540 毫克 10%银盐水溶液(AgNO_3 ; Merck)，并用甲醇补充到 2.8 克。在室温下干燥所得的材料 4 小时，在 400°C 和氮气流下调理 2 小时。

在一个按照上述试验方法进行的试验中，得到的稳定 P0 选择性为 92%，2 小时后达到的 P0 最大产率为 0.5%，50 小时后的 P0 最大产率降至 0.4%。

15

实施例 12

本实施例描述按与实施例 11 相同的方法制备催化剂的方法，所不同的是在在 400°C 和氮气流下对含银材料进行调理。

20 在一个按照上述试验方法进行的试验中，得到的稳定 P0 选择性为 92%，2 小时后达到的 P0 最大产率为 0.8%，50 小时后的 P0 最大产率降至 0.6%。

实施例 13

将反-2-丁烯用作不饱和烃，来代替丙烯。将与实施例 1 相似的催化剂用于部分氧化反-2-丁烯。

25 在一个按照上述试验方法进行的试验中，所得环氧化物的稳定选择性为 94%，6 小时后达到的氧化丁烯的最大产率为 7%，10 天后氧化丁烯的最大产率降至 6.5%。

实施例 14

30 将环己烯选用作不饱和烃，来代替丙烯。将与实施例 1 相似的催化剂用于部分氧化环己烯。环己烯用蒸发器蒸发到气相中。

在一个按照上述试验方法进行的试验中, 所得环氧化物的稳定选择性为 94%, 7 小时后达到的氧化己烯的最大产率为 6.5%, 10 天后氧化己烯的最大产率降至 6.3%。

5 实施例 15

将 1,3-丁二烯用作不饱和烃, 来代替丙烯。将与实施例 1 相似的催化剂用于部分氧化 1,3-丁二烯。

在一个按照上述试验方法进行的试验中, 所得一氧化丁烯的选择性为 85%, 5 小时后达到的一氧化丁烯的最大产率为 2.8%, 10 天后一氧化丁烯的最大产率降至 2.3%。

实施例 16

用丙烷(饱和烃)代替丙烯。将与实施例 1 相似的催化剂用于部分氧化丙烷。

15 在一个按照上述试验方法进行的试验中, 所得丙酮的选择性为 80%, 3 小时后达到的丙酮的最大产率为 1.5%, 50 小时后丙酮的最大产率降至 1.0%。

实施例 17: 按 EP-A1-827771 进行的对比例

本实施例描述按 EP-A1-827771 所述的相同方法制备亲水的纯无机催化剂载体。它由用沉积-沉淀法涂覆金粒子的硅和钛的氧化物组成。含钛无机催化剂载体是通过用乙酰丙酮络钛浸渍热解纯无机二氧化硅制得。

将 30 克 Aerosil 200 (热解法二氧化硅, Degussa, 200 米²/克)悬浮在 250 毫升干燥甲醇中, 加入 0.98 克乙酰丙酮络钛(3.9 毫摩尔, Merck), 室温下将混合物搅拌 2 小时。用旋转蒸发仪将该悬浮液浓缩至干, 然后在 130°C 干燥该固体, 在 600°C 的空气流中煅烧 3 小时。

将 0.16 克四氯金酸(0.4 毫摩尔, Merck)溶解在 500 毫升蒸馏水中, 用 2N 氢氧化钠溶液将 pH 调节至 8.8, 然后加热至 70°C, 加入 10 克上述含钛二氧化硅, 将所得的混合物搅拌 1 小时。过滤掉固体, 用 30 毫升蒸馏水洗涤, 在 120°C 干燥 10 小时, 在 400°C 空气中煅烧 3 小时。根据 ICP 分析, 该催化剂含有 0.45 重量%的金。

在按上述方法进行的试验中, 在 P0 选择性为 92%的条件下, 20 分钟后丙

烯的转化率达到 2.3 摩尔%，100 分钟后丙烯的转化率达到 1.5 摩尔%，4 小时后丙烯的转化率达到 1.0 摩尔%，50 小时后丙烯的转化率达到 0.5 摩尔%。催化剂的失活随时间的增加进一步增加。

5 实施例 18：按 WO 98/00413 进行的对比例

本实施例描述按 WO 98/00413 所述的相同方法制备涂有金的纯无机硅酸钛晶体催化剂载体 (TS1)。该催化剂载体由硅和钛的晶格氧化物组成。购自 Leuna Co. 的 TS1 催化剂载体由水热合成法制得。该无机 Si-Ti 晶格硅酸盐具有 MFI 结构 (XRD)，且拉曼光谱表明该材料不含任何二氧化钛晶相。

- 10 按与 WO 98/00413 所述的相同方法将 10.04 克 TS 1 (Leuna) 悬浮在四氯金酸水溶液中 (0.483 克 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 50 毫升水中得到的溶液)，用 2N Na_2CO_3 溶液将 pH 调节到 7.8，加入 1.97 克硝酸镁 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，用 2N Na_2CO_3 溶液将 pH 再调节到 7.8，搅拌 8 小时，过滤掉固体，用水洗涤 3 次，每次 150 毫升，在 100°C 干燥 2 小时，在 8 小时内加热至 400°C，然后在 400°C 保持 5 小时。
- 15 该纯无机催化剂含有 0.95 重量%的金 (ICP)。

在按上述方法进行的试验中，在 P0 选择性为 92% 的条件下，20 分钟后丙烯的转化率达到 2.5 摩尔%，100 分钟后丙烯的转化率达到 1.7 摩尔%，4 小时后丙烯的转化率达到 1.6 摩尔%，10 小时后丙烯的转化率达到 1.5 摩尔%，100 小时后丙烯的转化率达到 1.1 摩尔%。催化剂的失活随时间的增加进一步增加。

20

检验催化剂

- 催化剂宜用所谓的 DRIFTS 光谱表征。DRIFTS (傅里叶变换漫反射红外光谱) 是较为成熟的表征固体表面上官能团和吸附物的结构的振动光谱法。按该方法原理得到的数据和多相催化领域的一些应用实例可参见《多相催化手册》(VCH, Weinheim 1997) 第 2 卷第 539 页等 Mestl, G., Knozinger, H. 所著的文章以及其中所引的文献。
- 25

为了表征本发明的催化剂材料，将相应的试样在 200°C 的干燥箱中放置几小时，然后趁热转移到惰性气室中，在不与空气进一步接触的条件下 (为避免在试样表面上重新吸附水) 用 DRIFTS 进行光谱分析。

- 30 图 1 表示在含钛有机/无机复合材料上含有金粒子并含有一部分硅烷氢的组合物的 DRIFT 光谱。该实例显示的是没有受到后续表面改性 (如用甲硅烷基

化试剂)的组合物。

在该组合物光谱中约 3000cm^{-1} 处的谱带明显表明存在烃涂层(CH_3 基), 约 2230cm^{-1} 处的谱带明显表明 Si-H 单元。

