



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119456024 A

(43) 申请公布日 2025.02.18

(21) 申请号 202311377139.3

(22) 申请日 2016.02.12

(30) 优先权数据

15154998.7 2015.02.13 EP

62/115,658 2015.02.13 US

(62) 分案原申请数据

201680020837.X 2016.02.12

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

申请人 陶氏环球技术有限责任公司

(72) 发明人 D·里德尔 J·H·泰勒斯

D·乌尔班奇克 U·韦格利

L·斯皮斯基 A-N·帕乌莱斯库

A·施罗德 U·穆勒

M·韦登巴赫 W·J·维特兹

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

专利代理师 钟守期 苏萌

(51) Int.Cl.

B01J 29/89 (2006.01)

B01J 29/90 (2006.01)

B01J 38/02 (2006.01)

C07D 301/12 (2006.01)

C07D 303/04 (2006.01)

权利要求书3页 说明书44页 附图2页

(54) 发明名称

用于丙烯环氧化的钛沸石催化剂的再生方法

(57) 摘要

本发明涉及用于包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂的再生的方法,其包括将包含丙烯、过氧化氢或过氧化氢源以及有机溶剂的进料流引入含有包含含钛沸石的催化剂的反应器中,在催化剂的存在下使反应器中的进料流经历环氧化条件,从反应器中移出包含环氧丙烷和有机溶剂的产物流,停止引入进料流,用液体含水体系洗涤催化剂并煅烧经洗涤的催化剂。

1. 一种用于包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂的再生的方法,其包括
  - (i) 包括以下步骤的阶段:
    - (a) 连续制备环氧丙烷,包括
      - (a1) 将包含丙烯、过氧化氢或过氧化氢源以及有机溶剂的进料流引入到含有包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂的反应器中;
      - (a2) 在催化剂的存在下使(a1)的进料流在反应器中经历环氧化条件,得到包含环氧丙烷和有机溶剂的反应混合物;
      - (a3) 从反应器中移出包含环氧丙烷和有机溶剂的产物流;
    - (b) 停止将进料流引入反应器;
    - (c) 用液体含水体系洗涤催化剂;阶段(i)还包括重复步骤(a)至(c)的工序n次,其中n为整数且至少为1;用于再生的方法还包括
  - (ii) 包含在重复步骤(a)至(c)的工序n次之后煅烧由(c)获得的催化剂的阶段;其中任选地重复阶段(i)至(ii)的工序m次,其中m为整数且至少为1,其中在每次重复阶段(i)至(ii)的工序中,n相同或不同。
2. 权利要求1的方法,其中所述有机溶剂是甲醇或乙腈。
3. 权利要求1或2的方法,其中所述含钛沸石具有MFI骨架结构或MWW骨架结构,并且其中至少99重量%的含钛沸石的骨架结构由硅、钛和氧组成。
4. 权利要求1或2的方法,其中所述含钛沸石包含Zn。
5. 权利要求1或2的方法,其中包含含钛沸石的催化剂作为固定床催化剂存在于反应器中。
6. 权利要求1或2的方法,其中(c)的液体含水体系包含至少95重量%的水,基于所述液体含水体系的总重量计。
7. 权利要求1或2的方法,其中根据(c),所述催化剂的洗涤在包含所述催化剂的反应器中以连续模式进行。
8. 权利要求7的方法,其中(a)的反应器是管式反应器或管束式反应器,以及(c)的洗涤用液体含水体系以液体时空速率(LHSV)为1至20m/h进行。
9. 权利要求1或2的方法,其中(c)的洗涤在所述液体含水体系的温度范围为30至90℃下进行。
10. 权利要求1或2的方法,其中(c)的洗涤进行至与催化剂接触后的液体含水体系的总有机碳浓度为(c)中的洗涤期间所检测到的最大总有机碳浓度的至多5%。
11. 权利要求1或2的方法,其中当(a2)的环氧化反应的选择性相对于在进行步骤(a)的前100h期间(a2)的环氧化反应的平均选择性降低4%时,进行步骤(b)和(c)的工序,其中环氧化反应的选择性定义为(a2)中得到的环氧丙烷的摩尔量相对于(a2)中转化的过氧化氢的摩尔量。
12. 权利要求1或2的方法,其中n为1至6。
13. 权利要求1或2的方法,其中阶段(ii)的煅烧在催化剂的温度范围为300至600℃下。
14. 权利要求1或2的方法,其中阶段(ii)的煅烧在包含催化剂的反应器中进行。
15. 权利要求1或2的方法,其中重复步骤(i)至(ii)的工序m次,其中m为1至6的整数。

16. 一种包含含钛沸石材料作为催化活性材料的再生催化剂,其通过权利要求1至15中任一项的方法可获得或获得。

17. 权利要求16的再生催化剂,其在制备环氧丙烷的方法中,表现出至多5K的转化温度差,其中转化温度差定义为以下温度的绝对差:

(A1) 在所述制备环氧丙烷的方法中达到预定过氧化氢转化率的温度,其中使用再生催化剂作为催化剂,以及

(B1) 在所述制备环氧丙烷的方法中达到所述预定过氧化氢转化率的温度,其中在其他均相同的环氧化反应条件下使用相应的新鲜催化剂作为催化剂。

和/或,其在制备环氧丙烷的方法中表现出至多为1的选择性差,其中选择性差定义为以下选择性之间的绝对差,以百分点计:

(A2) 在所述制备环氧丙烷的方法中基于过氧化氢的选择性,其中使用再生催化剂作为催化剂,以及

(B2) 在所述制备环氧丙烷的方法中基于过氧化氢的选择性,其中在其他均相同的环氧化反应条件下使用相应的新鲜催化剂的作为催化剂,其中基于过氧化氢的选择性定义为产生的环氧丙烷的摩尔数除以转化的过氧化氢的摩尔数 $\times 100$ 。

18. 一种用于制备环氧丙烷的连续方法,其包括

(i') 包括以下步骤的阶段:

(a') 在第一反应器中连续制备环氧丙烷,包括

(a1') 将包含丙烯、过氧化氢或过氧化氢源以及有机溶剂的进料流引入到含有包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂第一反应器中;

(a2') 在催化剂存在下使(a1')的进料流在第一反应器中经历环氧化条件,得到包含环氧丙烷和有机溶剂的反应混合物;

(a3') 从第一反应器中移出包含环氧丙烷和有机溶剂的产物流;

(b') 停止将进料流引入第一反应器;

(c') 用液体含水体系洗涤催化剂;

阶段(i')还包括重复步骤(a')至(c')的工序 $n'$ 次,其中 $n'$ 为整数且至少为1;制备环氧丙烷的方法还包括

(ii') 包含在重复步骤(a')至(c')的工序 $n'$ 次之后煅烧由(c')获得的催化剂的阶段;

其中任选地重复阶段(i')至(ii')的工序 $m'$ 次,其中 $m'$ 为整数且至少为1,其中在每次重复步骤(i')至(ii')的工序中, $n'$ 相同或不同;

制备环氧丙烷的方法进一步包括:

(i'') 包括以下步骤的阶段:

(a'') 在第二反应器中连续制备环氧丙烷,包括

(a1'') 将包含丙烯、过氧化氢或过氧化氢源以及有机溶剂的进料流引入到含有包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂第二反应器中;

(a2'') 在催化剂存在下使(a1'')的进料流在第二反应器中经历环氧化条件,得到包含环氧丙烷和有机溶剂的反应混合物;

(a3'') 从第二反应器中移出包含环氧丙烷和有机溶剂的产物流;

(b'') 停止将进料流引入第二反应器;

(c'') 用液体含水体系洗涤催化剂;

阶段(i'') 还包括重复步骤(a'') 至(c'') 的工序n'' 次, 其中n'' 为整数且至少为1; 制备环氧丙烷的方法还包括

(ii'') 包含在重复步骤(a'') 至(c'') 的工序n'' 次之后煅烧由(c'') 获得的催化剂的阶段;

其中任选地重复阶段(i'') 至(ii'') 的工序m'' 次, 其中m'' 为整数且至少为1, 其中在每次重复步骤(i'') 至(ii'') 的工序中, n'' 相同或不同;

其中在步骤(b') 和(c') 的至少一个工序或步骤(b')、(c') 和(ii') 的至少一个工序期间, 根据(a'') 制备环氧丙烷。

## 用于丙烯环氧化的钛沸石催化剂的再生方法

[0001] 本申请是申请日为2016年2月12日,申请号为201680020837.X,发明名称为“用于丙烯环氧化的钛沸石催化剂的再生方法”的中国专利申请的分案申请。

[0002] 本发明涉及一种用于包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂的再生的方法、再生催化剂以及制备环氧丙烷的连续方法。

[0003] 在过去的几年中,已经开发了多种含钛沸石,其可用于催化有机反应如烯烃向环氧化物的转化。例如,WO 98/55229A1公开了制备以及含钛沸石用于烯烃的环氧化的用途。

[0004] 含钛沸石具有重大的工业价值,并且在此背景下,经济和环境方面的考量具有重要意义。在有机反应的催化中,这种沸石用于后续再利用的有效再生与用新鲜催化剂代替相比是非常优选的。

[0005] EP 1 221 442 A1公开了用于烯烃与过氧化氢的环氧化的钛沸石催化剂的再生,该方法包括进行环氧化反应,其中废催化剂的再生在烯烃存在下用过氧化氢进行,由此环氧化反应继续进行,并且其中所述再生通过过氧化氢的进料方向的逆转来实现。过氧化氢也是一种有价值的起始材料,并且本身由于其易于自发分解而难以处理。

[0006] WO 2005/000827 A1公开了在丙烯与过氧化氢的连续环氧化的过程之后再生钛硅沸石催化剂。所述催化剂在至少100°C的温度下用甲醇溶剂周期性地再生。甲醇是有价值的有机化合物,其需要昂贵且耗时的回收。在再生后,与WO 2005/000827 A1中的新鲜催化剂相比,环氧化必须在更高的温度下重新开始。

[0007] WO 2007/013739 A1公开了含钛分子筛催化剂的再生,其中在用水或乙醇预处理废催化剂之后,使如此预处理的催化剂与包含过氧化氢、水和乙醇的混合物接触。因此,该方法包括两个强制性和后续的步骤,其中使废催化剂与两种不同的溶液接触。此外,需要处理包含过氧化氢、水和乙醇的混合物。

[0008] 因此,本发明的一个目的是提供一种用于包含含钛沸石作为用于烯烃环氧化的催化活性材料的催化剂的再生的简单和成本有效的方法。本发明的另一个目的是提供一种包含含钛沸石作为催化活性材料的再生催化剂,其可以容易地再用于烯烃的环氧化。

[0009] 因此,本发明涉及一种用于包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂的再生的方法,其包括

[0010] (i) 包括以下步骤的阶段:

[0011] (a) 连续制备环氧丙烷,包括

[0012] (a1) 将包含丙烯、过氧化氢或过氧化氢源以及有机溶剂的进料流引入到含有包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂的反应器中;

[0013] (a2) 在催化剂的存在下使(a1)的进料流在反应器中经历环氧化条件,得到包含环氧丙烷和有机溶剂的反应混合物;

[0014] (a3) 从反应器中移出包含环氧丙烷和有机溶剂的产物流;

[0015] (b) 停止将进料流引入反应器;

[0016] (c) 用液体含水体系洗涤催化剂;

[0017] 阶段(i)还包括重复步骤(a)至(c)的工序n次,其中n为整数且至少为1;用于再生

的方法还包括

[0018] (ii) 在重复步骤 (a) 至 (c) 的工序  $n$  次之后煅烧由 (c) 获得的催化剂的阶段;

[0019] 其中任选地重复阶段 (i) 至 (ii) 的工序  $m$  次, 其中  $m$  为整数且至少为 1, 其中在每次重复阶段 (i) 至 (ii) 的工序中,  $n$  相同或不同。

[0020] 出人意料的是, 根据本发明的方法, 包含含钛沸石作为用于烯烃环氧化的催化活性材料的催化剂的再生可以通过用阶段 (i) 的步骤 (c) 中的用液体含水体系洗涤催化剂至少一次而不进行后续的煅烧来实现, 其中在所述洗涤之后, 催化剂表现出与没有进行煅烧步骤的相应的新鲜催化剂相同或至少基本上相同的催化活性, 并且其中再生的结果甚至可以通过在一个或多个其他洗涤步骤之后根据阶段 (ii) 的催化剂的煅烧来增强。

[0021] 阶段 (i)

[0022] 本发明方法的阶段 (i) 包括

[0023] (a) 连续制备环氧丙烷, 包括

[0024] (a1) 将包含丙烯、过氧化氢或过氧化氢源和有机溶剂的进料流引入到含有包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂的反应器中;

[0025] (a2) 在催化剂存在下使 (a1) 的进料流在反应器中经历环氧化条件, 得到包含环氧丙烷和有机溶剂的反应混合物;

[0026] (a3) 从反应器中移出包含环氧丙烷和有机溶剂的产物流;

[0027] (b) 停止将进料流引入反应器;

[0028] (c) 用液体含水体系洗涤催化剂;

[0029] 阶段 (i) 还包括重复步骤 (a) 至 (c) 的工序  $n$  次, 其中  $n$  为整数且至少为 1。

[0030] 步骤 (a1)

[0031] (a1) 的进料流包含丙烯、过氧化氢或过氧化氢源以及有机溶剂。

[0032] 过氧化氢或过氧化氢源

[0033] 过氧化氢和过氧化氢源均可用作 (a1) 的进料流中的环氧化剂。

[0034] 在使用过氧化氢的情况下, 优选过氧化氢是过氧化氢水溶液, 其中溶液优选包含 30 至 50 重量% 的过氧化氢, 相对于水的总量计。

[0035] 还可能的是, 在合适的催化剂或催化剂体系的存在下, 例如在另外还包含一种或多种贵金属的含钛沸石存在下或者在含钛沸石和包含一种或多种贵金属 (例如负载在合适的载体如木炭或合适的无机氧化物或无机氧化物的混合物上的贵金属) 的另外的催化剂的存在下, 过氧化氢在反应混合物中由氢和氧原位形成。

[0036] 对于 (a1) 的进料流中的过氧化氢的制备, 可以使用蒽醌法。该方法基于蒽醌化合物的催化氢化形成相应的蒽氢醌化合物, 随后与氧反应形成过氧化氢并随后萃取形成的过氧化氢。循环通过已经在氧化中再次形成的蒽醌化合物的再氢化完成。蒽醌法的综述在 "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" 第 5 版, 第 13 卷, 第 447 至 456 页中给出。作为替代方案, 过氧化氢可以通过硫酸的阳极氧化同时在阴极放出氢气产生过二硫酸来获得。过二硫酸的水解首先形成过氧硫酸, 然后形成过氧化氢和硫酸, 由此对其进行回收。在另一替代方案中, 可以从元素氢和氧直接获得过氧化氢。

[0037] 优选地, (a1) 的进料流中使用过氧化氢。

[0038] 有机溶剂

[0039] 在(a1)中使用的有机溶剂原则上是用于此目的所有的已知溶剂。优选有机溶剂如醇类、腈类及其混合物,任选地也可以是水。优选地,有机溶剂选自甲醇和乙腈。更优选地,有机溶剂是乙腈。

#### [0040] (a1)的进料流

[0041] 通常,(a1)的进料流可以根据任何可想到的方法制备。因此,(a1)中的进料流可以通过将包含丙烯的料流、包含过氧化氢或过氧化氢源的料流以及包含有机溶剂的料流混合来制备,其包括依序混合,即将包含丙烯的料流与包含有机溶剂的料流混合以及将所得料流与包含过氧化氢或过氧化氢源的料流混合。

[0042] 通常,(a1)的进料流对于丙烯与过氧化氢或一当量的由过氧化氢源产生的过氧化氢的摩尔比没有限制。优选地,(a1)的进料流中的丙烯相对于过氧化氢或一当量的由过氧化氢源产生的过氧化氢以摩尔过量存在。优选地,(a1)的进料流中的丙烯与过氧化氢或一当量的由过氧化氢源产生的过氧化氢的摩尔比为1至1.6,更优选为1.1至1.55,更优选为1.2至1.5,更优选为1.40至1.45。

[0043] 通常,包含丙烯、过氧化氢或过氧化氢源以及有机溶剂的(a1)的进料流对于进料流中所包含的其他组分没有限制。因此,(a1)的进料流可进一步包含至少一种另外的组分,例如至少一种含钾盐。

#### [0044] 含钾盐

[0045] 关于至少一种钾盐的化学性质,没有特别的限制。优选地,所述至少一种钾盐选自至少一种无机钾盐、至少一种有机钾盐以及至少一种无机钾盐和至少一种有机钾盐的组合。

[0046] 优选的包含钾的无机盐包括,但不限于,卤化钾如氯化钾或溴化钾,硝酸钾,硫酸钾,硫酸氢钾,氢氧化钾,高氯酸钾,含磷的钾盐如磷酸二氢钾或磷酸氢二钾或磷酸钾或焦磷酸钾如一元焦磷酸钾或二元焦磷酸钾或三元焦磷酸钾或四元焦磷酸钾或依替膦酸钾(potassium etidronate)如一元依替膦酸钾或二元依替膦酸钾或三元依替膦酸钾或四元依替膦酸钾,氰酸钾,氧化钾( $K_2O$ )或超氧化钾( $KO_2$ )或过氧化钾( $K_2O_2$ )。

[0047] 优选的包含钾的有机盐包括,但不限于,碳酸钾( $K_2CO_3$ )、碳酸氢钾、脂族饱和羧酸的钾盐如优选具有1至6、更优选1至5、更优选1至4、更优选1至3个碳原子的单羧酸如甲酸、乙酸、丙酸的钾盐,优选具有2至6、更优选2至4个碳原子的二羧酸如草酸、马来酸、琥珀酸、酒石酸的钾盐,优选具有6至10个碳原子的三羧酸如柠檬酸或异柠檬酸或丙烷-1,2,3-三羧酸或四羧酸的钾盐。优选地,有机钾盐选自优选具有1、2、3、4、5或6个碳原子的脂族饱和一元羧酸的钾盐、碳酸钾和碳酸氢钾。更优选地,有机钾盐选自甲酸钾、乙酸钾、丙酸钾、碳酸钾和碳酸氢钾。更优选地,有机钾盐选自甲酸钾、乙酸钾、碳酸钾和碳酸氢钾。

[0048] 因此,含钾盐优选选自:至少一种选自以下的无机钾盐:氢氧化钾、卤化钾、硝酸钾、硫酸钾、硫酸氢钾、高氯酸钾、磷酸二氢钾或磷酸氢二钾或磷酸钾或焦磷酸钾如一元焦磷酸钾或二元焦磷酸钾或三元焦磷酸钾或四元焦磷酸钾,或依替膦酸钾如一元依替膦酸钾或二元依替膦酸钾或三元依替膦酸钾或四元依替膦酸钾;至少一种选自以下的有机钾盐:优选具有1、2、3、4、5或6个碳原子的脂族饱和一元羧酸的钾盐、碳酸钾和碳酸氢钾;以及所述至少一种无机钾盐中的至少一种和所述至少一种有机钾盐中的至少一种的组合。

[0049] 更优选地,含钾盐选自:至少一种选自磷酸二氢钾或磷酸氢二钾或磷酸钾、氢氧化

钾、卤化钾、硝酸钾、硫酸钾、硫酸氢钾、高氯酸钾的无机钾盐,至少一种选自甲酸钾、乙酸钾、丙酸钾、碳酸钾和碳酸氢钾的有机钾盐,以及所述至少一种无机钾盐中的至少一种和所述至少一种有机钾盐中的至少一种的组合。

[0050] 特别优选地,含钾盐是磷酸二氢钾、磷酸氢二钾或甲酸钾。因此,如果使用单一钾盐,则含钾盐最优选是磷酸二氢钾、磷酸氢二钾或甲酸钾。如果使用两种以上含钾盐,则一种钾盐是磷酸二氢钾、磷酸氢二钾或甲酸钾。

[0051] 关于进料流中的含钾盐的浓度,没有特别的限制。优选地,进料流中的含钾盐的浓度为含钾盐在进料流中的溶解度极限的至少10%,优选范围为10至100%,优选为20至100%,更优选为30至100%,更优选为40至100%。如本发明上下文中使用的术语“至少一种钾盐在液体进料流中的溶解度极限”是指液体进料流中的含钾盐的饱和浓度,其中加入更多的含钾盐时,混合物中作为溶质的含钾盐的浓度不增加,并且含钾盐将开始沉淀。含钾盐在进料流中的溶解度极限取决于混合物的组成和条件,例如提供进料流的温度和压力。测定含钾盐在混合物中的溶解度极限是知道所述条件和给定混合物的所述组成的本领域技术人员的容易且直接的任务。评估所添加的含钾盐的量是否高于溶解度极限的简单程序是,在经历(a2)中的环氧化条件之前使进料流通过过滤器,并测量穿过过滤器的压降。如果穿过过滤器的压降随时间而增加并且当被取下生产线时过滤器上发现含钾盐,则所加入的含钾盐的量已经高于溶解度极限。

[0052] 优选地,在(a1)中,在含钾盐中所包含的钾相对于进料流中所包含的过氧化氢或一当量的由过氧化氢源产生的过氧化氢的摩尔比的范围为 $10 \times 10^{-6}:1$ 至 $1500 \times 10^{-6}:1$ ,优选 $20 \times 10^{-6}:1$ 至 $1300 \times 10^{-6}:1$ ,更优选 $30 \times 10^{-6}:1$ 至 $1000 \times 10^{-6}:1$ 。如果使用两种以上含钾盐,则在含钾盐中所包含的钾的摩尔量是指在(a1)中使用的所有含钾盐中所包含的钾的总摩尔量。

[0053] 进一步优选地,在(a1)中,钾相对于进料流中的过氧化氢或一当量的由过氧化氢源产生的过氧化氢的摩尔比范围为 $10 \times 10^{-6}:1$ 至 $5000 \times 10^{-6}:1$ ,优选 $15 \times 10^{-6}:1$ 至 $2500 \times 10^{-6}:1$ ,更优选 $20 \times 10^{-6}:1$ 至 $1,500 \times 10^{-6}:1$ ,更优选 $25 \times 10^{-6}:1$ 至 $1,300 \times 10^{-6}:1$ ,更优选 $30 \times 10^{-6}:1$ 至 $1,000 \times 10^{-6}:1$ 。

[0054] 优选地,(a1)的进料流不含磷酸二氢铵。更优选地,(a1)的进料流不含磷酸铵、磷酸氢铵和磷酸二氢铵。更优选地,(a1)的进料流不含碳酸铵、碳酸氢铵、磷酸二氢铵、磷酸氢铵、磷酸铵、焦磷酸氢铵、焦磷酸铵、氯化铵、硝酸铵和乙酸铵。更优选地,(a1)的进料流不含铵盐。如本文中使用的术语“不含”是指相应化合物的浓度为至多2重量ppm,优选至多1重量ppm,基于进料流的总重量计。

[0055] 优选地,(a1)的进料流以钠相对于过氧化氢或一当量的由过氧化氢源产生的过氧化氢的摩尔比范围为 $1 \times 10^{-6}:1$ 至 $250 \times 10^{-6}:1$ 、优选 $5 \times 10^{-6}:1$ 至 $50 \times 10^{-6}:1$ 包含钠。优选地,混合物,优选(a1)的进料流,不包含溶解的磷酸二氢钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ),更优选既不包含溶解的磷酸二氢钠也不包含溶解的磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ),更优选既不包含溶解的磷酸二氢钠也不包含溶解的磷酸氢二钠还不包含溶解的磷酸钠( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ )。

[0056] 在(a1)的进料流还包含至少一种含钾盐的情况下,液体进料流优选通过合并至少四个单独的料流来制备。优选地,将包含至少一种溶解的含钾盐的含水料流与包含丙烯的料流合并,或与包含过氧化氢或过氧化氢源的料流合并,或与包含有机溶剂的料流合并,或与这些料流中的两个或三个的混合料流合并,优选与包含过氧化氢或过氧化氢源的料流合

并,或与包含有机溶剂的料流合并,或与其混合料流合并。

[0057] 包含丙烯的料流可以另外包含丙烷,其中优选至少98重量%、更优选至少99重量%、更优选至少99.5重量%、更优选至少99.9重量%的料流由丙烯和丙烷组成。优选地,料流中的丙烯相对于丙烷的重量比至少为7:3。例如,可以使用市售可得的丙烯,其可以是聚合物级丙烯或化学级丙烯。通常,聚合物级丙烯的丙烯含量范围为99至99.8重量%,而丙烷含量范围为0.2至1重量%。化学级丙烯通常具有范围为92至98重量%的丙烯含量以及丙烷含量范围为2至8重量%。优选地,使用丙烯含量范围为99至99.8重量%而丙烷含量范围为0.2至1重量%的料流。

[0058] 包含过氧化氢或过氧化氢源的料流可以根据各种可想到的方法制备。可以想到的是,通过阳极氧化将硫酸转化成过二硫酸同时在阴极放出氢,得到包含过氧化氢的料流。然后过二硫酸经由过氧硫酸水解产生过氧化氢和硫酸,由此又获得硫酸。还可以想到的是,由元素制备过氧化氢。根据具体的制备方法,包含过氧化氢的料流可以是例如水性的或水/甲醇的过氧化氢料流,优选含水过氧化氢料流。在使用含水过氧化氢料流的情况下,料流中关于过氧化氢的含量范围通常为3至85重量%、优选25至75重量%、更优选30至50重量%,例如30至40重量%或35至45重量%或40至50重量%。优选地,至少25重量%、更优选至少30重量%、更优选至少35重量%的包含过氧化氢的料流由水和过氧化氢组成。优选的范围为30至80重量%或35至75重量%或40至70重量%。

[0059] 为了在用水萃取、优选基本上用纯的水萃取过程中提供足够的过氧化氢稳定性,通常将合适的稳定剂加入到水中,优选使用基本上纯的水中。特别地,提及强无机酸和/或螯合剂。根据一个优选的萃取方法,分别加入少量硝酸盐和/或磷酸盐和焦磷酸盐作为稳定剂,以酸或钠盐的形式。这些稳定剂通常的加入量为使得粗过氧化氢水溶液包含50至400重量ppm的钠阳离子,100至700重量ppm的磷(以磷酸根( $\text{PO}_4^{3-}$ )计算),以及50至400重量的硝酸根阴离子,在每种情况下都是相对于粗过氧化氢水溶液中所含的过氧化氢计算。优选的范围是例如50至200重量ppm或50至100重量ppm的钠阳离子,100至500重量ppm或100至300重量ppm的磷,以及50至200重量ppm或50至100重量ppm的硝酸根。此外,还可以想到使用其他稳定剂,诸如亚锡酸钠( $\text{Na}_2\text{SnO}_2$ )和/或有机磷酸,特别是有机二磷酸如依替磷酸。优选地,含水过氧化氢料流以钠相对于过氧化氢的摩尔比范围为 $1 \times 10^{-6}:1$ 至 $250 \times 10^{-6}:1$ 、更优选 $5 \times 10^{-6}:1$ 至 $50 \times 10^{-6}:1$ 包含钠。

[0060] 通常,(a1)中提供的进料流中的水相对于有机溶剂的摩尔比不受任何特别限制。优选地,特别是在有机溶剂为乙腈的情况下,水相对于有机溶剂的摩尔比最多为1:4,更优选范围为1:50至1:4,优选1:15至1:4.1,更优选1:10至1:4.2。

[0061] (a1)的催化剂

[0062] 通常,用作催化活性材料的含钛沸石可以具有符合以下三字母代码的沸石骨架结构类型:ABW、ACO、AEI、AEL、AEN、AET、AFG、AFI、AFN、AFO、AFR、AFS、AFT、AFX、AFY、AHT、ANA、APC、APD、AST、ASV、ATN、ATO、ATS、ATT、ATV、AWO、AWW、BCT、BEA、BEC、BIK、BOG、BPH、BRE、CAN、CAS、CDO、CFI、CGF、CGS、CHA、CHI、CLO、CON、CZP、DAC、DDR、DFO、DFT、DOH、DON、EAB、EDI、EMT、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、FAU、FER、FRA、GIS、GIU、GME、GON、GOO、HEU、IFR、ISV、ITE、ITH、ITW、IWR、IWW、JBW、KFI、LAU、LEV、LIO、LOS、LOV、LTA、LTL、LTN、MAR、MAZ、MEI、MEL、MEP、MER、MMFI、MFS、MON、MOR、MSO、MTF、MTN、MTT、MTW、MWW、NAB、NAT、NEES、NON、NPO、OBW、OFF、OSI、OSO、PAR、

PAU、PHI、PON、RHO、RON、RRO、RSN、RTE、RTH、RUT、RWR、RWY、SAO、SAS、SAT、SAV、SBE、SBS、SBT、SFE、SFF、SFG、SFH、SFN、SFO、SGT、SOD、SSY、STF、STI、STT、TER、THO、TON、TSC、UEI、UFI、UOZ、USI、UTL、VET、VFI、VNI、VSV、WEI、WEN、YUG、ZON或这些骨架结构中的两种以上的混合结构。关于三字母的代码及其定义,参考“Atlas of Zeolite Framework Types”,第5版,Elsevier, London, England (2001)。

[0063] 优选地,含钛沸石具有MFI骨架结构、MEL骨架结构、MWW骨架结构、MWW型骨架结构或这些骨架结构中的两种以上的混合结构,优选MFI骨架结构、MWW骨架结构或MWW型骨架结构,更优选MWW骨架结构或MWW型骨架结构。更优选地,含钛沸石是称为“TS-1”(钛硅沸石-1)或“TiMWW”的沸石。

[0064] 优选地,特别是在含钛沸石是TiMWW的情况下,含钛沸石包含Al、B、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、In、Sn、Pb、Pd、Pt、Au、Cd中的一种或多种,优选B、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、In、Sn、Pb、Pd、Pt、Au、Cd中的一种或多种,更优选Zn。

[0065] 如本发明上下文中使用的术语“MWW型骨架结构的钛沸石”——也称为“TiMWW”——是指沸石骨架中包含钛作为同晶取代元素的骨架结构MWW的沸石。优选地,沸石骨架基本上不含铝,并且基本上由硅、钛和氧组成。优选地,至少99重量%、更优选至少99.5重量%、更优选至少99.9重量%的沸石骨架由硅、钛和氧组成。任选地,MWW型骨架结构的钛沸石可以包含超骨架(extra-framework)钛,其被理解为不是MWW沸石骨架的一部分的各种钛物质。TiMWW催化剂的制备描述于例如US2007043226 A1,特别是其中的实施例3和5中。

[0066] MWW型骨架结构的钛沸石的钛含量不受任何特别限制。优选地,(a1)中的催化剂中所包含的MWW型骨架结构的钛沸石的钛含量——以元素钛计算——为0.1至5重量%,更优选为0.2至4重量%,更优选0.5至3重量%,更优选1至2重量%,基于MWW型骨架结构的钛沸石的总重量计。因此,本发明涉及如上所述的方法,其中(a1)中的催化剂中所包含的MWW型骨架结构的钛沸石的钛含量——以元素钛计算——为0.1至5重量%,优选1至2重量%,硅,基于MWW型骨架结构的钛沸石的总重量计。

[0067] 除钛之外,MWW骨架结构的钛沸石还可以包含至少一种除钛、硅和氧之外的其他元素。通常,可以想到,该至少一种其他元素是MWW沸石骨架结构的一部分的同晶取代元素。优选地,该至少一种其他元素不是同晶取代元素。这种不是同晶取代元素的其他元素可以通过例如喷雾法、湿浸渍法(如初始润湿法(incipient wetness process))或任何其他合适的方法施加到沸石上。优选地,所述至少一种其他元素选自Al、B、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、In、Sn、Pb、Pd、Pt、Au、Cd以及两种以上的组合,优选选自B、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、In、Sn、Pb、Pd、Pt、Au、Cd以及两种以上的组合。更优选地,MWW型骨架结构的钛沸石包含锌作为除钛、硅和氧以外的其他元素。更优选地,MWW型骨架结构的钛沸石包含锌作为除钛、硅和氧之外的唯一的其他元素。更优选地,MWW型骨架结构的钛沸石包含锌作为除钛、硅和氧之外的唯一的其他元素,其中至少99重量%、更优选至少99.5重量%、更优选至少99.9重量%的沸石骨架结构由硅、钛和氧组成。更优选地,在MWW型骨架结构的钛沸石包含锌作为唯一的其他元素的情况下,至少99重量%、更优选至少99.5重量%、更优选至少99.9重量%的MWW型骨架结构的钛沸石由锌、钛、硅和氧组成;包含

锌作为唯一的其他元素的该MWW型骨架结构的钛沸石也称为“ZnTiMWW”。

[0068] ZnTiMWW催化剂

[0069] MWW型骨架结构的钛沸石的锌含量不受任何特别限制。优选地, (a1) 中的催化剂中所包含的MWW型骨架结构的钛沸石的锌含量——以元素锌计算——为0.1至5重量%, 更优选为0.2至4重量%, 更优选为0.5至3重量%, 更优选为1至2重量%, 基于MWW骨架结构的钛沸石的总重量计。因此, 本发明涉及如上所述的方法, 其中(a1)中的催化剂中所包含的MWW型骨架结构的钛沸石的锌含量——以元素锌计算——为0.1至5重量%, 优选1至2重量%, 基于MWW型骨架结构的钛沸石的总重量计。

[0070] 因此, 优选地, (a1) 中的催化剂中所包含的含钛沸石具有MWW骨架结构, 其包含锌, 并且钛含量——以元素钛计算——为0.1至5重量%, 优选1至2重量%, 基于含钛沸石的总重量计, 以及锌含量——以元素锌计算——为0.1至5重量%, 优选1至2重量%, 基于含钛沸石的总重量计。

[0071] 包含MWW型骨架结构的钛沸石的(a1)的催化剂可以由MWW型骨架结构的钛沸石组成, 优选由所述的TiMWW或ZnTiMWW组成。在这种情况下, 催化剂可以是成型成以下形式的沸石粉末形式的MWW型骨架结构的钛沸石: 例如颗粒, 微球如由喷雾干燥或通过喷雾造粒得到的微球, 具有例如丸形、片状、圆柱体、轮形、星形或球形的形状的成型体。

[0072] 优选地, 包含MWW型骨架结构的钛沸石的(a1)的催化剂优选TiMWW或ZnTiMWW被制成包含MWW型骨架结构的钛沸石、优选TiMWW或ZnTiMWW的成型体, 其通过适当地将MWW型骨架结构的钛沸石与至少一种粘合剂和/或与至少一种粘合剂前体, 以及任选的至少一种成孔剂和/或至少一种增塑剂混合而制备。成型体可以每个可想到的几何形状成形, 如例如具有矩形、三角形、六边形、方形、椭圆形或圆形横截面的股线, 星形, 片状, 球形, 中空圆柱体等。所述粘合剂的实例是金属氧化物, 例如SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>或MgO或粘土或这些氧化物中的两种以上的混合物, 或Si、Al、Ti、Zr和Mg中的至少两种的混合氧化物, 优选为SiO<sub>2</sub>。成孔剂如中孔形成剂包括聚合乙烯基化合物, 例如聚环氧烷如聚环氧乙烷、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚烯烃、聚酰胺和聚酯。粘结剂(Pasting agent)包括有机的, 特别是亲水性的聚合物, 如碳水化合物如纤维素、纤维素衍生物如甲基纤维素, 和淀粉如马铃薯淀粉, 墙纸石膏(wallpaper plaster), 聚丙烯酸酯, 聚甲基丙烯酸酯, 聚乙烯醇, 聚乙烯吡咯烷酮, 聚异丁烯或聚四氢呋喃。还可提及的是, 使用水、醇类或二醇类或其混合物, 例如水和醇或水和二醇的混合物, 例如水和甲醇或水和乙醇或水和丙醇或水和丙二醇的混合物作为粘结剂。优选地, 使用(a1)的催化剂作为具有挤出物形状的成型体, 优选长度优选为1至10mm、更优选为1至7mm、更优选为1至5mm以及直径优选为0.1至5mm、更优选为0.2至4mm、更优选为0.5至2mm的挤出物。特别地, 就优选的(a1)的催化剂而言, 包含ZnTiMWW, 优选使用微粉形式或成型体的形式的该催化剂, 其中成型体优选包含所述微粉。

[0073] (a1)的包含ZnTiMWW的微粉形式的所述催化剂的优选特征为以下特征和实施方案, 其包括给定从属实施方案的组合:

[0074] 1. 一种微粉, 其颗粒的Dv10值至少为2微米, 所述微粉包含平均孔径(4V/A)范围为2至50nm的中孔, 其通过根据DIN 66133的Hg孔隙率法测定, 并包含至少95重量%的微孔无铝的包含钛和锌的MWW型结构的沸石材料(ZnTiMWW), 基于微粉的重量计。Dv10值理解为根据WO 2013/117536的参考实施例8进行测定。

- [0075] 2. 实施方案1的微粉,其Dv10值范围为2至5.5微米,优选3至5.5微米。
- [0076] 3. 实施方案1或2的微粉,其Dv50值范围7至25微米,并且任选地Dv90值范围为26至85微米。Dv50和Dv90值理解为根据WO 2013/117536的参考实施例8来测定。
- [0077] 4. 实施方案1至3中任一项的微粉,其中所述中孔的平均孔径(4V/A)为10至50nm,优选为15至40nm,更优选为20至30nm,其通过根据DIN 66133的Hg孔隙率法测定。
- [0078] 5. 实施方案1至4中任一项的微粉,其还包含平均孔径(4V/A)范围大于50nm的大孔,所述大孔优选具有0.05至3微米范围的平均孔径,其通过根据DIN 66133的Hg孔隙率法测定。
- [0079] 6. 实施方案1至5中任一项的微粉,其中所述ZnTiMWW的微孔具有1.0至1.2纳米范围的平均孔径,其通过根据DIN 66135的氮吸附法测定。
- [0080] 7. 实施方案1至6中任一项的微粉,其包含至少99重量%、优选至少99.7重量%的ZnTiMWW,基于所述微粉的重量计。
- [0081] 8. 实施方案1至7中任一项的微粉,其中所述ZnTiMWW包含的锌的量为1.0至2.0重量%,优选为1.2至1.9重量%,以Zn计算并且基于ZnTiMWW的重量计。
- [0082] 9. 实施方案1至8中任一项的微粉,其中所述ZnTiMWW包含的钛的量为1.0至2.0重量%,优选为1.2至1.8重量%,以Ti计算并且基于ZnTiMWW的重量计。
- [0083] 10. 实施方案1至9中任一项的微粉,其结晶度为至少(80+/-10)%,优选至少(85+/-10)%,通过X射线衍射(XRD)分析测定。结晶度理解为根据WO 2013/117536的参考实施例10进行测定。
- [0084] 11. 实施方案1至10中任一项的微粉,其包含小于0.001重量%、优选小于0.0001重量%的贵金属,基于微粉的总重量计并且以元素计算,所述贵金属优选选自金、银、铂、钯、铱、钌、钨及其两种以上的混合物,更优选选自金、铂、金及其两种以上的混合物。
- [0085] 12. 实施方案1至11中任一项的微粉,其包含小于0.1重量%、优选小于0.01重量%的硼,基于微粉的总重量计并且以元素计算。
- [0086] 13. 实施方案1至12中任一项的微粉,其堆积密度范围为80至100g/ml。
- [0087] 14. 实施方案1至13中任一项的微粉,其是喷雾粉末,优选通过喷雾干燥可获得或获得。
- [0088] 此外,(a1)的包含ZnTiMWW的成型体形式的所述催化剂的优选特征为以下特征和实施方案,其包括给定从属实施方案的组合:
- [0089] 1. 一种成型体,其包含微孔无铝的含钛和锌的MWW型结构的沸石材料(ZnTiMWW),所述成型体优选包含含有至少95重量%的微孔无铝的含钛和锌的MWW型结构的沸石材料(ZnTiMWW),基于微粉的重量计,所述成型体更优选包含如上文所述的微粉实施方案1至14中任一项的微粉,所述成型体优选还包含至少一种粘合剂,优选二氧化硅粘合剂。
- [0090] 2. 实施方案1的成型体,其包含平均孔径范围为4至40nm、优选20至30nm的中孔,其通过根据DIN 66133的Hg孔隙率法测定。
- [0091] 3. 实施方案1或2的成型体,其结晶度为至少(55+/-10)%,优选范围为((55至75)+/-10)%,通过XRD分析测定。结晶度理解为根据WO 2013/117536的参考实施例10进行测定。
- [0092] 4. 实施方案1至3中任一项的成型体,其包含的所述微粉的量为70至80重量%,以

及所述二氧化硅粘合剂的量为30至20重量%，微粉与二氧化硅粘合剂一起占成型体的至少99重量%，其中成型体的硅烷醇基团的浓度相对于Si原子总数为至多6%，优选至多3%，根据<sup>29</sup>Si MAS NMR测定。硅烷醇基团的浓度理解为根据WO 2013/117536的参考实施例3进行测定。

[0093] 5. 实施方案1至4中任一项的成型体，其是具有圆形横截面且直径范围为1.5至1.7mm的股线且压碎强度为至少5N，优选为5至20N，更优选为12至20N，压碎强度通过压碎强度测试机Z2.5/TS1S根据WO 2013/117536的参考实施例2所述的方法进行测定。

[0094] 6. 实施方案1至5中任一项的成型体，所述成型体的<sup>29</sup>Si-NMR光谱包含在下列位置处的六个峰：

[0095] 在-98+/-x ppm处的峰1，

[0096] 在-104+/-x ppm处的峰2，

[0097] 在-110+/-x ppm处的峰3，

[0098] 在-113+/-x ppm处的峰4，

[0099] 在-115+/-x ppm处的峰5，

[0100] 在-118+/-x ppm处的峰6，

[0101] 其中任意一个峰中的x为1.5，优选为1.0，更优选为0.5，

[0102] 其中Q，其被定义为

[0103]  $Q = 100 * \{ [a_1 + a_2] / [a_4 + a_5 + a_6] \} / a_3$

[0104] 为至多2.5，优选至多1.6，优选至多1.4，其中 $[a_1 + a_2]$ 为峰1和2的峰面积之和，以及 $[a_4 + a_5 + a_6]$ 为峰4、5和6的峰面积之和，以及 $a_3$ 是峰3的峰面积。这些<sup>29</sup>Si-NMR特征理解为根据WO 2013/1 17536的参考实施例4进行测定。

[0105] 7. 实施方案1至6中任一项的成型体，其吸水量范围为3至8重量%，优选4至7重量%。水吸收理解为根据WO 2013/11 536的参考实施例6进行测定。

[0106] 8. 实施方案1至7中任一项的成型体，所述成型体的红外光谱包含(3700-3750)+/-20cm<sup>-1</sup>区域中的带，以及(3670-3690)+/-20cm<sup>-1</sup>区域中的带，其中在(3700-3750)+/-20cm<sup>-1</sup>区域中的带相对于(3670-3690)+/-20cm<sup>-1</sup>区域中的带的强度比为至多1.5，优选至多1.4。这些IR特征理解为根据WO 2013/117536的参考实施例5进行测定。

[0107] 此外，一种用于制备(a1)的包含ZnTiMWW的微粉和/或成型体形式的所述催化剂的优选方法的特征为以下特征和实施方案，其包括给定从属实施方案的组合：

[0108] 1. 一种方法，其包括

[0109] (a) 提供包含微孔无铝的含钛和锌的MWW型结构的沸石材料(ZnTiMWW)的悬浮液；

[0110] (b) 将(a)中提供的悬浮液进行喷雾干燥以获得微粉；

[0111] (c) 任选地煅烧(b)中获得的微粉，

[0112] 其中，(b)或(c)中，优选(c)中得到的微粉优选为如上所述的所述微粉实施方案1至14中任一项的微粉。

[0113] 2. 实施方案1的方法，其中(a)中提供的悬浮液的固体含量范围为5至25重量%，优选为10至20重量%，悬浮液优选为水性悬浮液。

[0114] 3. 实施方案1或2的方法，其中(a)的ZnTiMWW包含的锌的量为1.0至2.0重量%，优选1.2至1.9重量%，以Zn计算，以及钛的量为1.0至2.0重量%，优选为1.2至1.8重量%，以

Ti计算并且基于ZnTiMWW的重量计。

[0115] 4.实施方案1至3中任一项的方法,其中在(b)中,使用喷雾装置、优选喷雾塔用于喷雾干燥悬浮液,所述装置具有至少一个喷嘴,优选至少一个双组分喷嘴,所述喷嘴的直径范围为3.5至4.5mm。

[0116] 5.实施方案1至4中任一项的方法,其中在(b)中,使用喷雾装置、优选喷雾塔用于喷雾干燥悬浮液,所述装置以温度范围为20至50°C、优选为20至30°C的喷嘴气体,以及温度范围为250至350°C、优选为275至325°C的干燥气体进行操作,所述喷嘴气体优选为一种惰性气体,更优选为工业氮气,以及所述干燥气体优选为惰性气体,更优选为氮气。

[0117] 6.实施方案1至5中任一项的方法,其中在(c)中,所述微粉在600至700°C的温度范围内煅烧0.5至6h的时间。

[0118] 7.实施方案1至6中任一项的方法,其还包括

[0119] (d)使(b)或(c)中得到的微粉成形,得到成型品;

[0120] (e)任选地干燥和/或煅烧(d)中获得的成型品。

[0121] 8.实施方案7的方法,其中(d)的成形包括

[0122] (aa)将微粉与粘合剂或粘合剂前体,优选二氧化硅粘合剂或二氧化硅粘合剂前体混合,其中所述微粉中所含的ZnTiMWW相对于二氧化硅粘合剂中所含或由二氧化硅粘合剂产生的二氧化硅的重量比范围为3:7至1:4,获得混合物;

[0123] (bb)使(aa)中获得的混合物成形以获得成型体,所述成形优选包括将(aa)中获得的混合物进行挤出,优选由其得到直径范围优选为1.0至2.0mm、更优选为1.5至1.7mm的股线。

[0124] 9.实施方案8的方法,其中在(aa)中,加入碳水化合物和/或水作为粘结剂。

[0125] 10.实施方案8或9的方法,其中(aa)中的混合进行15至60min、优选30-55min、更优选40至50min的时间。

[0126] 11.实施方案7至10中任一项的方法,其中在(d)中,不添加选自聚环氧烷如聚环氧乙烷、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚烯烃、聚酰胺和聚酯的中孔形成剂。

[0127] 12.实施方案7至11中任一项的方法,其中在(e)中,所述成型体在100至150°C范围的温度下干燥10至20h的时间,并在500至600°C范围的温度下煅烧0.5至2h的时间。

[0128] 13.实施方案7至12中任一项的方法,其还包括

[0129] (f)将(d)或(e)中、优选(e)中得到的成型体进行水处理;

[0130] (g)任选地干燥和/或煅烧经水处理的成型体,

[0131] 其中,(f)或(g)中、优选(g)中得到的成型体优选为如上所述的所述成型体实施方案1至8中任一项的成型体。

[0132] 14.实施例13的方法,其中在(f)中,所述水处理包括在自生压力下在100至200°C、优选125至175°C、更优选为140至150°C范围的温度下,在高压釜中用液态水处理所述成型体2至24小时、优选6至10h的时间。

[0133] 15.实施方案13或14的方法,其中在(f)中,所述成型体相对于水的重量比范围为0.02至0.08,优选为0.03至0.07,更优选为0.04至0.06。

[0134] 16.实施方案13至15中任一项的方法,其中在(g)中,将经水处理的成型体在100至150°C范围的温度下干燥10至20h的时间并在400至500°C范围的温度下煅烧1至3h。

[0135] 17. 实施方案7至16中任一项的方法,其中所述成型体不进行蒸汽处理。

[0136] 关于用于制备(a1)的如上述实施方案1至17所述的包含ZnTiMWW的微粉和/或成型体形式的所述催化剂的优选方法,所述ZnTiMWW(基于其提供了实施方案1.(a)中的悬浮液)可以根据所有可想到的方法准备。例如,可以制备微孔无铝的含钛MWW型结构的沸石材料(TiMWW),并使TiMWW进行合适的处理以获得ZnTiMWW。此外,可以制备无铝的MWW型结构的沸石材料(MWW),并使MWW进行合适的处理以获得ZnTiMWW,其中例如Zn和Ti都适当地并入MWW中。此外,可以想到制备无铝的MWW型结构的沸石材料,其中在MWW型骨架的合成期间,引入Ti并将所得材料进行适当的处理以引入Zn,或引入Zn并将所得材料进行合适的处理以引入Ti,或者引入Zn和Ti两者。作为可想到的制备TiMWW的方法,可提及例如在US 6,114,551中或在Wu等人,“Hydrothermal Synthesis of a novel Titanosilicate with MWW Topology”, Chemistry Letters (2000), 第774-775页中记载的方法。优选地,在第一阶段中制备无铝的含Ti的MWW型结构的沸石材料(TiMWW),而在第二阶段中,对TiMWW进行适当的处理以获得ZnTiMWW。更优选地,ZnTiMWW根据包括以下步骤的方法制备:

[0137] (I) 制备无铝的含硼的MWW型结构的沸石材料(B-MWW);

[0138] (II) 将B-MWW脱硼获得无铝的MWW型结构的沸石材料(MWW);

[0139] (III) 将钛(Ti)掺入到MWW中获得无铝的含Ti的MWW型结构的沸石材料(TiMWW);

[0140] (IV) 优选酸处理TiMWW;

[0141] (V) 使TiMWW进行锌(Zn)浸渍获得ZnTiMWW。

[0142] 优选地,在阶段(I)中,B-MWW通过一种其优选步骤和条件由以下实施方案1至28及所示的相应的从属实施方案所限定的方法制备:

[0143] 1. 一种用于制备无铝的包含骨架结构MWW的含硼沸石材料

[0144] (B-MWW)的方法,其包括

[0145] (a) 由包含水、硅源、硼源的合成混合物水热合成B-MWW前体,以及MWW模板化合物在其母液中得到B-MWW前体,母液pH高于9;

[0146] (b) 将(a)中获得的包含B-MWW前体的母液的pH值调节至为6至9;

[0147] (c) 通过在过滤装置中过滤将B-MWW前体从(b)中获得的经调节了pH的母液分离。

[0148] 2. 实施方案1的方法,其中在(a)中,至少95重量%、优选至少99重量%、更优选至少99.9重量%的合成混合物由水、硅源、硼源和模板化合物组成。

[0149] 3. 实施方案1或2所述的方法,其中在(a)中,所述硅源选自煅烧二氧化硅、胶体二氧化硅及其混合物,所述硅源优选为胶体二氧化硅,更优选为氨稳定的二氧化硅;所述硼源选自硼酸、硼酸盐、氧化硼及其两种以上的混合物,所述硼源优选为硼酸;以及所述MWW模板化合物选自哌啶、六亚甲基亚胺、N,N,N,N',N',N'-六甲基-1,5-戊二铵离子、1,4-双(N-甲基吡咯烷鎓)丁烷、辛基三甲基氢氧化铵、庚基三甲基氢氧化铵、己基三甲基氢氧化铵、N,N,N-三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵及其两种以上的混合物,所述MWW模板化合物优选为哌啶。

[0150] 4. 实施方案1至3中任一项的方法,其中在(a)中,所述合成混合物包含的硼源(以元素硼计算)相对于硅源(以元素硅计算)的摩尔比范围为0.4:1至2.0:1、优选0.6:1至1.9:1、更优选0.9:1至1.4:1,水相对于硅源(以元素硅计算)的摩尔比范围为1:1至30:1、优选3:1至25:1、更优选6:1至20:1;以及模板化合物相对于硅源(以元素硅计算)的摩尔比范围为0.4:1至2.0:1、优选0.6:1至1.9:1、更优选0.9:1至1.4:1。

[0151] 5. 实施方案1至4中任一项的方法,其中在(a)中,所述水热合成在160至小于180℃、优选170至175℃范围的温度下进行1至72h、优选6至60h、更优选12至50h的时间。

[0152] 6. 实施方案1至5中任一项的方法,其中在(a)中,所述水热合成在至少部分地搅拌下进行。

[0153] 7. 实施方案1至6中任一项的方法,其中在(a)中,所述合成混合物还包含晶种材料,优选包含骨架结构MWW的沸石材料,更优选包含骨架结构MWW的含硼沸石材料。

[0154] 8. 实施方案7的方法,其中所述合成混合物中包含的晶种材料相对于硅源的重量比的范围为0.01:1至1:1,优选0.02:1至0.5:1,更优选0.03:1至0.1:1,以晶种材料的量(以kg计)相对于硅源中所含的硅(以二氧化硅计算,以kg计)计算。

[0155] 9. 实施方案1至8中任一项的方法,其中由(a)获得的母液的pH高于10,优选范围为10.5至12,更优选11至11.5。

[0156] 10. 实施方案1至9中任一项的方法,其中在(b)中,将(a)中得到的母液的pH值调节至6.5至8.5,优选为7至8。

[0157] 11. 实施方案1至10中任一项的方法,其中在(b)中,通过包括以下步骤的方法调节pH:

[0158] (aa) 向从(a)获得的包含B-MWW前体的母液中加入酸,其中所述加入优选至少部分地在搅拌下进行。

[0159] 12. 实施方案1的方法,其中在(aa)中,所述加入是在20至70℃、优选30至65℃,更优选40至60℃范围的温度下进行。

[0160] 13. 实施方案11或12的方法,其中在(aa)中,所述酸是无机酸,优选包含无机酸的水溶液。

[0161] 14. 实施方案13的方法,其中所述无机酸选自磷酸、硫酸、盐酸、硝酸及其两种以上的混合物,所述无机酸优选为硝酸。

[0162] 15. 实施方案11至14中任一项的方法,所述方法还包括

[0163] (bb) 搅拌根据(aa)添加酸的母液,其中在(bb)期间,不向母液中加入酸。

[0164] 16. 实施方案15的方法,其中在(bb)中,所述搅拌在20至70℃、优选25至65℃、更优选30至60℃范围的温度下进行。

[0165] 17. 实施方案1至16中任一项的方法,其中在(b)中,母液中所包含的颗粒的尺寸——由相应的Dv10、Dv50和Dv90值表示——关于Dv10增加至少2%、优选至少3%、更优选至少4.5%,关于Dv50增加至少2%、优选至少3%、更优选至少4.5%,关于Dv90增加至少5%、优选至少6%、更优选至少7%。

[0166] 18. 实施方案1至17中任一项的方法,其中由(b)得到的经调节pH的母液的固体含量为1至10重量%,优选4至9重量%,更优选7至8重量%,基于由(b)得到的经调节pH的母液的总重量计。

[0167] 19. 实施方案1至18中任一项的方法,其中由(b)得到的经调节了pH的母液的过滤阻力范围为10至50mPa\*s/m<sup>2</sup>,优选为15至45mPa\*s/m<sup>2</sup>,更优选为20至40mPa\*s/m<sup>2</sup>。

[0168] 20. 实施方案1至19中任一项的方法,还包括

[0169] (d) 洗涤由(c)得到的B-MWW前体,优选由(c)得到的滤饼,其中所述洗涤优选使用水作为洗涤剂进行。

[0170] 21. 实施方案20的方法,其中在(d)中,由(c)获得的滤饼的耐洗性(washing resistance)为10至50mPa·s/m<sup>2</sup>,优选为15至45mPa·s/m<sup>2</sup>,更优选为20至40mPa·s/m<sup>2</sup>。

[0171] 22. 实施方案20或21的方法,其中所述洗涤进行至滤液的电导率为至多300微西门子/cm,优选至多250微西门子/cm,更优选至多200微西门子/cm。

[0172] 23. 实施方案1至22中任一项的方法,还包括

[0173] (e) 在20至50°C、优选为20至40°C、更优选为20至30°C范围的温度下干燥由(c)、由优选(d)得到的B-MWW前体,其中所述干燥优选通过使B-MWW经受气体流、优选氮气流来进行。

[0174] 24. 实施方案1至23中任一项的方法,其中由(c),优选由(d),更优选由(e)获得的B-MWW前体的残留水分范围为80至90重量%,优选80至85重量%。

[0175] 25. 实施方案1至24中任一项的方法,还包括

[0176] (f) 制备包含由(c)、优选由(d)、更优选由(e)获得的B-MWW前体的悬浮液,优选水性悬浮液,并且其固体含量范围为10至20重量%,优选12至18重量%,更优选14至16重量%;

[0177] (g) 将由(f)获得的包含B-MWW前体的悬浮液喷雾干燥,得到喷雾粉末;

[0178] (h) 将由(g)得到的包含B-MWW前体的喷雾粉末,优选在500至700°C、更优选550至650°C、更优选575至625°C范围的温度下煅烧1至24h、优选2至18h、更优选6至12h的时间,获得喷雾粉末,其至少99重量%、更优选至少99.5重量%由B-MWW组成。

[0179] 26. 实施方案25的方法,其中在(h)中,所述煅烧以连续模式,优选在旋转煅烧炉中,优选以每小时0.5至20kg喷雾粉末的通量进行。

[0180] 27. 实施方案25或26的方法,其中由(h)获得的喷雾粉末中所含的B-MWW的结晶度为至少(75±5)%,优选至少(80±5)%,通过XRD测定。

[0181] 28. 实施方案25至27中任一项的方法,其中由(h)获得的喷雾粉末中所含的B-MWW的BET比表面积为至少300m<sup>2</sup>/g,优选300至500m<sup>2</sup>/g,根据DIN 66131测定。

[0182] 优选地,阶段(II)通过其优选步骤和条件由以下实施方案1至7以及所示的相应的从属实施方案所限定的方法进行:

[0183] 1. 一种制备沸石材料的方法,其包括

[0184] (a) 提供根据阶段(I)获得的含硼的MWW型结构的沸石材料(B-MWW);

[0185] (b) 通过用液体溶剂体系处理B-MWW使B-MWW脱硼,从而得到一种脱硼的B-MWW(MWW);

[0186] 其中所述液体溶剂体系选自水、一元醇、多元醇及其两种以上的混合物,并且其中所述液体溶剂体系不含无机或有机酸或其盐,所述酸选自盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、草酸和酒石酸。

[0187] 2. 实施方案1的方法,其中所述液体溶剂体系不含无机或有机酸或其盐。

[0188] 3. 实施方案1或2的方法,其中所述液体溶剂体系选自水、甲醇、乙醇、丙醇、乙烷-1,2-二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、丙烷-1,2,3-三醇,以及它们的两种以上的混合物,优选水。

[0189] 4. 实施方案1至3中任一项的方法,其中(b)的处理在50至125°C范围的温度下进行。

- [0190] 5. 实施方案1至4中任一项的方法,其中(b)的处理进行6至20h的时间。
- [0191] 6. 实施方案1至5中任一项的方法,其中(b)的处理以至少两个单独的步骤进行,其中在至少两个处理步骤之间,优选在100至150℃范围的温度下干燥所述MWW。
- [0192] 7. 实施方案1至6中任一项的方法,还包括
- [0193] (c) 通过包括以下步骤的方法对由(b)获得的MWW进行后处理:
- [0194] (c.1) 将MWW从液体溶剂体系中分离;
- [0195] (c.2) 优选干燥分离的MWW,优选通过喷雾干燥来干燥分离的MWW;
- [0196] (c.3) 优选在500至700℃范围的温度下,任选地煅烧由(c.1)或(c.2)获得的MWW。
- [0197] 就阶段(III)而言,优选将包含MWW和含Ti前体以及优选地含有至少一种合适的微孔形成剂的合适的起始混合物、优选含水混合物,在自生压力下进行水热结晶。可以想到使用至少一种合适的晶种材料。作为合适的含Ti前体,可以提及原钛酸四烷基酯例如原钛酸四丁酯。作为合适的微孔形成剂,可以提及例如哌啶、六亚甲基亚胺或哌啶和六亚甲基亚胺的混合物。优选地,结晶时间为4至8天,更优选4至6天。在水热合成过程中,可以搅拌结晶混合物。结晶时采用的温度范围优选为160至200℃,更优选为160至180℃。在水热合成后,将所得到的结晶沸石材料TiMWW优选从母液中适当地分离。可以想到将TiMWW从母液中分离的所有方法。这些方法包括例如过滤、超滤、渗滤和离心方法,或例如喷雾干燥方法和喷雾造粒方法。可以应用这些方法中的两种以上的组合。根据本发明,优选通过过滤将TiMWW从其母液中分离,得到滤饼,其经洗涤、优选用水洗涤。随后,滤饼(任选进一步处理获得合适的悬浮液)进行喷雾干燥或超滤。在将TiMWW从其母液中分离之前,可以通过将悬浮液浓缩来提高母液的TiMWW含量。如果采用洗涤,则优选继续洗涤过程,直到洗涤水的电导率小于1,000微西门子/cm,更优选小于900微西门子/cm,更优选小于800微西门子/cm,更优选小于700微西门子/cm。在优选通过过滤实现将TiMWW从其母液中分离之后,并且在洗涤后,优选将包含TiMWW的经洗涤的滤饼进行预干燥,例如通过使滤饼经受合适的气体流(优选氮气流)4至10h,更优选为5至8h。随后,将预干燥的滤饼优选在100至300℃、更优选150至275℃、更优选200至250℃范围的温度下在合适的气氛如工业氮气、空气或稀薄空气中干燥,优选在空气或稀薄空气中干燥。这种干燥可以例如通过喷雾干燥来完成。干燥后,在合适的气氛例如工业氮气、空气,或稀薄空气,优选在空气或稀薄空气中,将TiMWW在500至700℃、更优选550至675℃、更优选600至675℃范围的温度下进行煅烧。优选地,根据(III)不进行煅烧。
- [0198] 优选地,阶段(III)和(IV)通过其优选步骤和条件由以下实施方案1至27以及所示的相应的从属实施方案所限定的方法进行:
- [0199] 1. 一种制备具有MWW骨架结构的含钛沸石材料的方法,其包括:
- [0200] (a) 提供根据阶段(II)获得的脱硼的结晶沸石材料MWW;
- [0201] (b) 将钛掺入(a)中提供的沸石材料中,包括
- [0202] (b.1) 制备包含(i)中提供的沸石材料、MWW模板化合物和钛源的含水合成混合物,其中MWW模板化合物相对于Si(以SiO<sub>2</sub>计算并包含在(a)中提供的沸石材料中)的摩尔比范围范围为0.5:1至1.4:1;
- [0203] (b.2) 由(b.1)中制备的含水合成混合物水热合成具有MWW型骨架结构的含钛沸石材料,得到包含具有MWW型骨架结构的含钛沸石材料的母液;
- [0204] (c) 喷雾干燥由(b.2)得到的包含MWW型骨架结构的含钛沸石材料的母液。

[0205] 2. 实施方案1的方法, 其中在 (b.1) 中, 所述MWW模板化合物选自哌啶、六亚甲基亚胺、N,N,N,N',N',N'-六甲基-1,5-戊二铵离子、1,4-双(N-甲基吡咯烷鎓)丁烷、辛基三甲基氢氧化铵、庚基三甲基氢氧化铵、己基三甲基氢氧化铵及其两种以上的混合物, 所述MWW模板化合物优选为哌啶。

[0206] 3. 实施方案1或2的方法, 其中在 (b.1) 中, 所述钛源选自原钛酸四丁酯、原钛酸四异丙酯、原钛酸四乙酯、二氧化钛、四氯化钛、叔丁醇钛, 以及其两种以上的混合物, 所述钛源优选为原钛酸四丁酯。

[0207] 4. 实施方案1至3中任一项的方法, 其中在 (b.1) 中的含水合成混合物中, Ti (以 $TiO_2$ 计算并包含在钛源中) 相对于Si (以 $SiO_2$ 计算并包含在 $B_2O_3:SiO_2$ 的摩尔比为至多0.02:1的沸石材料中) 的摩尔比范围为0.005:1至0.1:1, 优选0.01:1至0.08:1, 更优选0.02:1至0.06:1。

[0208] 5. 实施方案1至4中任一项的方法, 其中在 (b.1) 中的含水合成混合物中,  $H_2O$ 相对于Si (以 $SiO_2$ 计算并包含在 $B_2O_3:SiO_2$ 的摩尔比为至多0.02:1的沸石材料中) 的摩尔比范围为8:1至20:1, 优选10:1至18:1, 更优选12:1至16:1。

[0209] 6. 实施方案1至5中任一项的方法, 其中在 (b.1) 中的含水合成混合物中, MWW模板化合物相对于Si (以 $SiO_2$ 计算并包含在(i)中提供的沸石材料中) 的摩尔比范围为0.5:1至1.7:1, 优选0.8:1至1.5:1, 更优选1.0:1至1.3:1。

[0210] 7. 实施方案1至6中任一项的方法, 其中在 (b.2) 中, 所述水热合成在80至250°C、优选120至200°C更优选160至180°C范围的温度下进行。

[0211] 8. 实施方案1至7中任一项的方法, 其中在 (b.2) 中, 所述水热合成进行10至100h、更优选为20至80h、更优选为40至60h的时间。

[0212] 9. 实施方案1至8中任一项的方法, 其中在 (b.2) 中, 所述水热合成在自生压力下在封闭系统中进行。

[0213] 10. 实施方案1至9中任一项的方法, 其中在 (b.2) 期间, 以及在 (b.2) 之后且 (c) 之前, 均不将具有MWW骨架结构的含钛沸石材料从其母液中分离。

[0214] 11. 实施方案1至10中任一项的方法, 其中经受 (c) 的包含具有MWW骨架结构的含钛沸石材料的母液, 在任选浓缩或稀释后, 具有的固体含量范围为5至25重量%, 更优选10至20重量%, 基于包含含钛沸石材料的母液的总重量计。

[0215] 12. 实施方案1至11中任一项的方法, 其中在 (c) 中的喷雾干燥期间, 干燥气体入口温度范围为200至350°C, 并且干燥气体出口温度范围为70至190°C。

[0216] 13. 实施方案1至12中任一项的方法, 其中由 (c) 获得的具有MWW骨架结构的沸石材料的Si含量为30至40重量% (以元素Si计算), 总有机物碳含量 (TOC) 范围为0至14重量%, Ti含量为2.1至2.8重量% (以元素钛计算), 在每种情况下均基于沸石材料的总重量计。

[0217] 14. 实施方案1至13中任一项的方法, 其还包括

[0218] (d) 用pH为至多5的水溶液处理由 (iii) 获得的具有MWW骨架结构的含钛沸石材料。

[0219] 15. 实施方案14的方法, 其中在 (c) 之后且在 (d) 之前, 由 (c) 获得的具有MWW骨架结构的喷雾干燥的含钛沸石材料不进行煅烧。

[0220] 16. 实施方案14或15的方法, 其中在 (d) 中, 水溶液相对于具有MWW骨架结构的含钛沸石材料的重量比范围为10:1至30:1, 优选15:1至25:1, 更优选18:1至22:1。

[0221] 17. 实施方案14至16中任一项的方法,其中在(d)中,所述水溶液包含无机酸,其优选选自磷酸、硫酸、盐酸、硝酸以及其两种以上的混合物,该水溶液优选包含硝酸。

[0222] 18. 实施方案14至17中任一项的方法,其中在(d)中,所述水溶液的pH为0至5,优选0至3,更优选0至2。

[0223] 19. 实施方案14至18中任一项的方法,其中在(d)中,具有MWW骨架结构的含钛沸石材料在50至175℃、优选70至125℃、更优选95至105℃的温度下用水溶液处理。

[0224] 20. 实施方案14至19中任一项的方法,其中在(d)中,具有MWW型骨架结构的含钛沸石材料用水溶液处理0.1至6h、优选0.3至2h、更优选0.5至1.5h的时间。

[0225] 21. 实施方案14至20中任一项的方法,其中(d)的处理在自生压力下在封闭系统中进行。

[0226] 22. 实施方案14至21中任一项的方法,其还包括

[0227] (e) 将由(d)获得的具有MWW骨架结构的含钛沸石材料从水溶液中分离,任选地随后洗涤分离的具有MWW骨架的含钛沸石材料。

[0228] 23. 实施方案22的方法,其中(e)包括干燥分离并任选洗涤的具有MWW骨架结构的含钛沸石材料。

[0229] 24. 实施方案14至23中任一项的方法,其还包括

[0230] (f) 制备悬浮液,优选包含由(d)、优选由(e)获得的具有MWW骨架结构的含钛沸石材料的水性悬浮液,所述悬浮液的固体含量优选为5至25重量%,更优选10至20重量%,基于悬浮液的总重量计,并对悬浮液进行喷雾干燥。

[0231] 25. 实施方案24的方法,其中在喷雾干燥期间,干燥气体入口温度范围为200至330℃,而干燥气体出口温度范围为120至180℃。

[0232] 26. 实施方案14至25中任一项的方法,其还包括

[0233] (g) 煅烧由(d)、优选由(e)、更优选由(f)得到的具有MWW骨架结构的含钛沸石材料,其中煅烧优选在为400至800℃、更优选600至700℃范围的温度下进行。

[0234] 27. 实施方案26的方法,其中在(vii)中,所述煅烧以连续模式,优选以每小时0.2至2.0kg沸石材料的速率,更优选每小时0.5至1.5kg沸石材料的速率进行。

[0235] 根据阶段(V),将优选根据阶段(IV)获得的TiMWW进行适当的Zn处理,得到用于制备(a)的悬浮液的ZnTiMWW。通常,就(V)而言,没有特别的限制,只要能得到具有优选的Zn和Ti含量的以上定义的优选的ZnTiMWW即可。最优选地,阶段(V)包括至少一个合适的浸渍阶段,更优选至少一个湿浸渍阶段。关于该浸渍阶段,优选使优选根据(IV)得到的TiMWW与至少一种合适的溶剂(最优选水)中的至少一种合适的含Zn前体接触(湿浸渍)。作为合适的含Zn前体,特别优选水溶性Zn盐,特别优选乙酸锌二水合物。进一步优选制备含Zn前体的溶液,优选水溶液,并将TiMWW悬浮在该溶液中。进一步优选地,浸渍在相对于室温升高的温度下,优选在75至125℃、更优选85至115℃的范围的温度下进行3.5至5h、更优选3至6h的时间。优选在浸渍过程中搅拌悬浮液。浸渍后,将所得到的ZnTiMWW优选从悬浮液中适当地分离。可以想到将ZnTiMWW从悬浮液中分离的所有方法。特别优选地,通过过滤、超滤、渗滤或离心方法进行分离。可以应用这些方法中的两种以上的组合。根据本发明,优选通过过滤将ZnTiMWW从悬浮液中分离,得到滤饼,其优选经洗涤、优选用水洗涤。如果采用洗涤,则可优选继续洗涤过程直到洗涤水的电导率小于1,000微西门子/cm,更优选小于900微西门子/

cm,更优选小于800微西门子/cm,更优选小于700微西门子/cm。随后,将优选经洗涤的滤饼进行预干燥,例如通过使滤饼经受合适的气体流,优选氮气流优选5至15h、更优选8至12h进行预干燥。

[0236] 如果使用TiMWW或ZnTiMWW作为本发明的催化活性材料,则有机溶剂优选为乙腈。

[0237] 通常,优选的ZnTiMWW催化剂可以根据WO 2013/117536A2中公开的具体教导来制备,其全部内容通过引用包含在本文中。

[0238] TS-1催化剂

[0239] 根据本发明,可以使用钛硅沸石-1催化剂,优选固定床钛硅沸石-1催化剂作为催化剂。钛硅沸石-1是不含铝的MFI型结构的微孔沸石,并且其中硅酸盐晶格中的Si(IV)部分被作为Ti(IV)的钛替代。在本发明上下文中使用的术语“微孔”是指孔径小于2nm的孔,根据DIN 66134测定。

[0240] 催化剂的钛硅-1沸石原则上可以通过任何想到的方法制备。通常,本发明的至少一种钛沸石的合成是在水热体系中进行的,该水热体系包含氧化硅活性源和钛源(例如氧化钛)与至少一种能够在水性悬浮液(例如在碱性悬浮液中)中形成所需的钛沸石的模板化合物的组合。通常,使用有机模板。优选地,该合成是在升高的温度下,例如150至200°C、优选为160至180°C范围的温度下进行。

[0241] 原则上,可以使用任何合适的化合物作为氧化硅源。氧化硅(SiO<sub>2</sub>)的典型来源包括硅酸盐、二氧化硅水凝胶、硅酸、胶体二氧化硅、煅制二氧化硅、四烷氧基硅烷、氢氧化硅、沉淀二氧化硅和粘土。所谓的“湿法”二氧化硅和所谓的“干法”二氧化硅均可使用。在这些情况下,二氧化硅特别优选为无定形的,其中二氧化硅颗粒的尺寸范围例如5至100nm,以及二氧化硅颗粒的表面积范围例如50至500m<sup>2</sup>/g。胶体二氧化硅尤其是市售的如**Ludox<sup>®</sup>**、**Syton<sup>®</sup>**、**Nalco<sup>®</sup>**或**Snowtex<sup>®</sup>**。“湿法”二氧化硅尤其是市售的如**Hi-Sil<sup>®</sup>**、**Ultrasil<sup>®</sup>**、**Vulcasil<sup>®</sup>**、**Santocel<sup>®</sup>**、**Valron-Estersil<sup>®</sup>**、**Tokusil<sup>®</sup>**或**Nipsil<sup>®</sup>**。“干法”二氧化硅尤其是市售的如

**Aerosil<sup>®</sup>**、**Reolosil<sup>®</sup>**、**Cab-O-Sil<sup>®</sup>**、**Fransil<sup>®</sup>**或**ArcSilica<sup>®</sup>**。使用二氧化硅前体化合物作为氧化硅源也在本发明的范围内。例如,可以提及四烷氧基硅烷,例如四乙氧基硅烷或四丙氧基硅烷作为前体化合物。

[0242] 作为模板,可以使用适合提供所需的MFI沸石结构的任何模板。特别地,使用四丙基氢氧化铵,更优选四正丙基氢氧化铵。在本发明的方法的一个优选实施方案中,如下所述,通过煅烧在后续步骤中除去所述至少一种成孔剂。

[0243] 通常,在高压釜中分批进行钛硅沸石-1的合成,以使得反应悬浮液经历自生压力数小时或数天直至得到钛硅沸石-1。根据本发明的一个优选实施方案,合成通常在升高的温度下进行,其中水热结晶步骤期间的温度范围通常为150至200°C,优选160至180°C。通常,反应进行数小时至数天,优选12h至48h,更优选为20至30h。还可以想到将晶种加入到合成批料中。

[0244] 根据本发明的一个实施方案,将得到的结晶钛硅沸石-1从反应悬浮液中分离(即从母液中分离),任选地进行洗涤和干燥。

[0245] 可以使用将结晶钛硅沸石-1从悬浮液中分离的所有已知的方法。尤其应该提及过

滤、超滤、渗滤和离心方法。

[0246] 在洗涤所得结晶钛硅沸石-1的情况下,所述洗涤步骤可以使用任何合适的洗涤物质进行,例如水,醇例如甲醇、乙醇,或甲醇和丙醇,或乙醇和丙醇,或甲醇和乙醇和丙醇,或水和至少一种醇的混合物,例如水和乙醇或水和甲醇,或水和乙醇或水(eater)和丙醇,或水和甲醇和乙醇,或水和甲醇和丙醇,或水和乙醇和丙醇,或水和乙醇和甲醇和丙醇。使用水或水和至少一种醇(优选水和乙醇)的混合物作为洗涤物质。

[0247] 结晶钛硅沸石-1的干燥通常在80至160℃、优选90至145℃、特别优选100至130℃的温度下进行。

[0248] 替代上述分离方法例如过滤、超滤、渗滤和离心方法,悬浮液还可以根据另一个替代实施方案进行喷雾方法,例如喷雾造粒和喷雾-烘干。

[0249] 如果通过喷雾方法进行结晶钛硅沸石-1的分离,则分离和干燥步骤可以组合成单个步骤。在这种情况下,可以使用反应悬浮液本身或浓缩的反应悬浮液。此外,可以在喷雾干燥或喷雾造粒之前向悬浮液中——或者向反应悬浮液本身或浓缩的悬浮液中——添加合适的添加剂,例如至少一种合适的粘合剂和/或至少一种成孔剂。合适的粘合剂在下面详细描述。作为成孔剂,可以使用上述所有的成孔剂。在悬浮液进行喷雾干燥的情况下,成孔剂(如果加入)可以以两种方式加入。首先,可以在喷雾干燥之前将成孔剂加入到反应混合物中。然而,也可以在喷雾干燥之前将一部分成孔剂加入到反应混合物中,而其余的成孔剂加入到喷雾干燥的材料中。

[0250] 在悬浮液首先被浓缩以提高悬浮液中的钛硅钙石-1的含量的情况下,可以通过例如蒸发,例如减压蒸发,或通过交叉流过滤来实现浓缩。同样,悬浮液可以通过将所述悬浮液分成两部分来浓缩,其中两部分之一中所含的固体通过过滤、渗滤、超滤或离心方法分离,并在任选的洗涤步骤和/或干燥步骤之后悬浮在另一部分的悬浮液中。然后将如由此获得的浓缩悬浮液进行喷雾方法,例如喷雾造粒和喷雾干燥。

[0251] 根据一个替代实施方案,通过将所述至少一种钛沸石从悬浮液中分离,并使钛沸石任选地与至少一种如上所述的合适的添加剂一起重新悬浮来实现浓缩,其中钛沸石可以在重新悬浮之前进行至少一个洗涤步骤和/或至少一个干燥步骤。然后将再悬浮的钛沸石用于喷雾方法,优选喷雾干燥。

[0252] 喷雾干燥是通过将通常另外还包含粘合剂的良好分散的液体-固体浆料、悬浮液或溶液进料到雾化器中并随后在热气流中快速干燥来干燥浆料、悬浮液或溶液的直接方法。雾化器可以是几种不同的类型。最常见的是轮雾化,其使用高速旋转的轮或盘将浆料分解成液滴,其从轮转出到室中,并在撞击室壁之前被快速干燥。雾化还可以通过依赖于静水压力的单个流体喷嘴来实现,以迫使浆料通过小喷嘴。还使用多流体喷嘴,其中使用气体压力迫使浆料通过喷嘴。使用喷雾干燥和喷雾造粒方法(例如流化床干燥)获得的喷射材料可以包含固体和/或中空球体,并且可以基本上由这样的球体组成,其直径范围例如为5至500 μm, 5至300 μm。可以使用单组分或多组分喷嘴。也可想到使用旋转喷雾器。所使用的载气的可能的入口温度范围例如为200至600℃,优选300至500℃。载气的出口温度范围例如为50至200℃。可被提及作为载气的是空气、稀薄空气或氧-氮混合物,其氧含量最高达10体积%,优选最高达5体积%,更优选小于5体积%,例如最高达2体积%。喷雾方法可以以逆流或并流方式进行。

[0253] 优选地,通过常规的过滤或离心将钛硅沸石-1从反应悬浮液中分离,任选地干燥和/或煅烧并重新悬浮,优选在混合物中,优选至少一种粘合剂材料和/或一种成孔剂的含水混合物中重新悬浮。然后将所得悬浮液优选进行喷雾干燥或喷雾造粒。所获得的喷射材料可以进行另外的洗涤步骤,所述洗涤步骤如上所述进行。然后将任选洗涤的喷射材料进行干燥并煅烧,其中干燥和煅烧优选如上所述进行。

[0254] 根据一个替代方案,钛硅沸石-1的结晶不在上述悬浮液已被喷雾干燥之前进行。因此,首先形成包含氧化硅源(优选二氧化硅)氧化钛源和能够形成钛硅沸石-1的模板化化合物的悬浮液。然后,将悬浮液喷雾干燥,其中随后将任选的另外的成孔剂加入喷雾干燥的钛硅沸石-1中。

[0255] 根据上述方法获得的喷雾干燥的钛硅沸石-1可以任选地进行至少一次洗涤过程。如果进行至少一次洗涤过程,则随后进行优选至少一个干燥步骤和/或至少一个煅烧步骤。

[0256] 任选通过喷雾方法获得的钛硅沸石-1可以进一步经历至少一个煅烧步骤,其根据本发明的一个优选实施方案在干燥步骤之后进行,或代替干燥步骤。所述至少一个煅烧步骤通常在350至750°C、优选400至700°C、特别优选450至650°C范围的温度下进行。

[0257] 钛硅沸石-1的煅烧可以在任何合适的气体气氛下进行,其中优选空气和/或稀薄空气。此外,煅烧优选在马弗炉、旋转锥形和/或带式煅烧炉中进行,其中煅烧通常进行1小时以上,例如1至24小时或4至12小时。在本发明的方法中,可以例如将钛硅沸石-1煅烧一次、两次或更多次,在每种情况下持续至少1小时,例如每种情况下持续4至12h,优选4至8h,其中可以保持煅烧步骤期间的温度恒定,或连续或不连续地改变温度。如果煅烧进行两次或更多次,则各步骤中的煅烧温度可以是不同的或相同的。

[0258] 因此,本发明的一个优选实施方案涉及如上所述的方法,其中将例如通过过滤或喷雾干燥从悬浮液中分离出的钛硅沸石-1用合适的洗涤物质洗涤,并随后进行至少一个干燥步骤。干燥通常在80至160°C、优选90至145°C、特别优选100至130°C范围的温度下进行。最优选地,在干燥后,进行煅烧步骤。该步骤通常在350至750°C、优选400至700°C、特别优选450至650°C范围的温度下进行。

[0259] 如上所述制备的钛硅沸石-1通常可以直接用作阶段(i)和(iii)中的催化剂。然而,特别优选在两个阶段(i)和(iii)中均使用固定床催化剂,即不使用结晶沸石材料本身作为催化剂,而是将结晶材料加工成包含钛硅沸石-1的成型体。因此,根据一个优选的实施方案,使用如上所述的包含钛硅沸石-1的成型体作为催化剂。

[0260] 通常,在使用成型体作为催化剂的情况下,除了本发明的钛硅沸石-1之外,所述催化剂还可以包含所有可想到的其他化合物,例如尤其是至少一种粘合剂和/或至少一种成孔剂。此外,催化剂还可以包含至少一种粘结剂代替所述至少一种粘合剂和/或至少一种成孔剂,或除了所述至少一种粘合剂和/或所述至少一种成孔剂之外还包含至少一种粘结剂。

[0261] 作为粘合剂,所有化合物都是合适的,其提供了待成形的钛硅沸石-1之间的粘合和/或内聚,其超过可以不存在粘合剂的物理吸附。这种粘合剂的实例是金属氧化物,例如 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 或 $\text{MgO}$ 或粘土或两种以上这些化合物的混合物。粘土矿物质和天然存在的或合成产生的氧化铝,例如 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -、 $\eta$ -、 $\kappa$ -、 $\chi$ -或 $\theta$ -氧化铝及其无机或有机金属前体化合物,例如,三水铝石、三羟铝石、勃姆石或假勃姆石或三烷氧基铝酸盐,例如三异丙醇铝,特别优选为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粘合剂。进一步优选的粘合剂是具有极性和非极性部分的两亲性化合

物和石墨。其他的粘合剂是例如粘土,例如蒙脱土、高岭土、偏高岭土、锂蒙脱石、膨润土、多水高岭土、地开石、珍珠陶土或anaxite。

[0262] 这些粘合剂可以本身使用。使用在制造成型体的至少一个其他步骤中形成粘合剂的化合物也在本发明的范围内。这种粘合剂前体的实例是四烷氧基硅烷、四烷氧基钛酸酯、四烷氧基锆酸酯或两种以上不同的四烷氧基硅烷的混合物,或两种以上不同的四烷氧基钛酸酯的混合物,或两种以上不同的四烷氧基锆酸酯的混合物,或至少一种四烷氧基硅烷和至少一种四烷氧基钛酸酯的混合物,或至少一种四烷氧基硅烷和至少一种四烷氧基锆酸酯的混合物,或至少一种四烷氧基钛酸酯和至少一种四烷氧基锆酸酯的混合物,或至少一种四烷氧基硅烷和至少一种四烷氧基钛酸酯和至少一种四烷氧基锆酸酯的混合物。

[0263] 在本发明的上下文中,非常特别优选完全或部分地包含 $\text{SiO}_2$ 的粘合剂或为 $\text{SiO}_2$ 的前体(在至少一个其他步骤中由其形成 $\text{SiO}_2$ )的粘合剂。在本文中,可以使用胶体二氧化硅和所谓的“湿法”二氧化硅和所谓的“干法”二氧化硅。特别优选该二氧化硅为无定形二氧化硅,二氧化硅颗粒的直径例如为5至100nm,以及二氧化硅颗粒的表面积为50至 $500\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0264] 优选作为碱和/或氨溶液,更优选作为氨溶液的胶体二氧化硅是市售的,尤其,例如**Ludox<sup>®</sup>**、**Syton<sup>®</sup>**、**Nalco<sup>®</sup>**或**Snowtex<sup>®</sup>**。“湿法”二氧化硅是市售的,尤其例如**Hi-Sil<sup>®</sup>**、**Ultrasil<sup>®</sup>**、**Vulcasil<sup>®</sup>**、**Santocel<sup>®</sup>**、**Valron-Estersil<sup>®</sup>**、**Tokusil<sup>®</sup>**或**Nipsil<sup>®</sup>**。“干法”二氧化硅是市售的,尤其例如

**Aerosil<sup>®</sup>**、**Reolosil<sup>®</sup>**、**Cab-O-Sil<sup>®</sup>**、**ransil<sup>®</sup>**或**ArcSilica<sup>®</sup>**。尤其是,本发明中优选胶体二氧化硅的氨溶液。因此,本发明还描述了一种包含如上所述的成型体的催化剂,所述成型体包含如上所述的钛硅沸石-1,并且另外还包含作为粘合剂材料的 $\text{SiO}_2$ ,其中根据(I)使用的粘合剂是包含或形成 $\text{SiO}_2$ 的粘合剂。通常,钛沸石也可以在不使用粘合剂的情况下成形。

[0265] 因此,本发明还涉及一种方法,其中在阶段(i)和(iii)中,钛硅沸石-1催化剂通过使钛硅沸石-1成形得到包含钛硅沸石-1和优选至少一种粘合剂、特别是二氧化硅粘合剂的成型体来获得。

[0266] 如果需要,可以至少在成孔剂上添加钛硅酸盐-1和至少一种粘合剂或至少粘合剂前体的混合物,以进一步处理和形成待用作固定床催化剂的催化剂成型体。关于所制备的成型体,可以使用的成孔剂为提供特定孔径和/或特定孔径分布和/或特定孔体积的化合物。特别地,关于所制备的成型体,成孔剂提供微孔和/或微孔,特别是中孔和微孔。

[0267] 因此,本发明还涉及一种方法,其中在阶段(i)和(iii)中,钛硅沸石-1催化剂通过使钛硅沸石-1成形得到包含钛硅沸石-1和优选至少一种粘合剂、特别是二氧化硅粘合剂的成型体来获得,该成型体尤其具有微孔和中孔。

[0268] 关于可以使用的成孔剂的实例,可以参考上述已经提到的成孔剂。优选地,用于本发明成形方法的成孔剂是在水中或在含水溶剂混合物中可分散、可悬浮或可乳化的聚合物。特别优选的聚合物是聚合的乙烯基化合物,例如聚环氧烷,如聚环氧乙烷、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚烯烃、聚酰胺和聚酯;碳水化合物,例如纤维素或纤维素衍生物,例如甲基纤维素、或糖或天然纤维。其他合适的成孔剂是例如纸浆或石墨。

[0269] 如果需要,为了实现孔径分布,可以使用两种以上成孔剂的混合物。在本发明的方

法的一个特别优选的实施方案中,如下所述,通过煅烧除去成孔剂,得到多孔催化剂成形体。优选地,将提供中孔和/或微孔、特别优选中孔的成孔剂加入到至少一种粘合剂和用于使钛硅沸石-1成形的钛硅沸石-1的混合物中。通常,还可以在不使用成孔剂的情况下使钛硅沸石-1成形获得催化剂成形体。

[0270] 除了粘合剂和任选的成孔剂之外,还可以向用以成形获得催化剂成形体的混合物中加入另外的组分,例如至少一种粘结剂。

[0271] 如果使用至少一种粘结剂,则所述粘结剂或者用于代替至少一种成孔剂或者除了至少一种成孔剂之外还使用所述粘结剂。特别地,也用作成孔剂的化合物可用作粘结剂。可以使用的粘结剂都是适用于此目的的已知化合物。这些优选是有机的,特别是亲水性聚合物,例如纤维素,纤维素衍生物,例如甲基纤维素和淀粉如马铃薯淀粉,墙纸石膏,聚丙烯酸酯,聚甲基丙烯酸酯,聚乙烯醇,聚乙烯吡咯烷酮,聚异丁烯或聚四氢呋喃。可提及的是,使用水、醇或二醇或其混合物,例如水和醇的混合物,或水和二醇的混合物,例如水和甲醇或水和乙醇或水和丙醇或水和丙二醇作为粘结剂。优选地,纤维素、纤维素衍生物、水和这些化合物中的两种以上的混合物如水和纤维素或水和纤维素衍生物的混合物用作粘结剂。在本发明的方法的一个特别优选的实施方案中,所述至少一种粘结剂通过如下文进一步描述的煅烧除去,以得到成型体。

[0272] 根据本发明的另一个实施方案,可以将至少一种酸性添加剂加入到用以成形获得成形体的混合物中。如果使用酸性添加剂,则优选可以通过煅烧除去的有机酸性化合物,在本文中,可以提及羧酸,例如甲酸、草酸和/或柠檬酸。也可以使用两种以上这些酸性化合物。

[0273] 将组分添加到用以成形获得成型体的混合物中的顺序不是关键的。例如,如果使用粘合剂、成孔剂、粘结剂和任选地至少一种酸性化合物的组合,则既可以首先添加所述至少一种粘合剂,然后加入所述至少一种成孔剂、所述至少一种酸性化合物,最后是所述至少一种粘结剂,并且也可以交换关于所述至少一种粘合剂、所述至少一种成孔剂、所述至少一种酸性化合物和所述至少一种粘结剂的顺序。

[0274] 在向包含钛硅沸石-1的混合物中加入至少一种粘合剂和/或至少一种粘结剂和/或至少一种成孔剂和/或至少一种酸性添加剂之后,通常将该混合物均化10至180分钟。特别地,捏合机、边磨机或挤出机特别优选用于均化。混合物优选进行捏合。在工业规模上,对于均化,优选在边磨机中研磨。通常在约10°C至粘结剂沸点范围的温度下和大气压或略高于大气压下进行均化。任选地,然后可以加入至少一种上述化合物。将由此获得的混合物均化,优选捏合,直到形成可挤出的塑料材料。

[0275] 然后使均化的混合物成形获得成型体。可以使用所有已知的合适的成形方法,例如挤出、喷雾干燥、喷雾造粒、压块(即在添加或不添加额外粘合剂的情况下的机械压缩)或造粒(即通过圆形和/或旋转运动进行压实)。

[0276] 优选的成形方法是将常规挤出机用于使包含钛硅沸石-1的混合物成形的那些成形方法。因此,例如获得了直径为1至10mm,以及优选2至5mm的挤出物。除了使用挤出机之外,还可以使用挤压机来制备成型体。可根据需要选择根据本发明制备的成型体的形状。特别地,球体、椭圆形、圆柱体或片状是可能的。同样,可以提及例如中空结构如中空圆柱体或形成蜂窝状的结构或星形几何形状。

[0277] 成形可以在环境压力或高于环境压力的压力下进行,例如在1巴至几百巴范围的压力下。此外,压实可以在环境温度或高于环境温度的温度下进行,例如在20至300°C范围的温度下。如果干燥和/或煅烧是成形步骤的一部分,则可以考虑最高达600°C的温度。最后,压实可以在环境气氛或受控气氛中进行。受控气氛是例如惰性气体气氛、还原气氛和/或氧化气氛。

[0278] 优选地,成形步骤之后是至少一个干燥步骤。该至少一个干燥步骤在通常为80至160°C、优选为90至145°C且特别优选为100至130°C范围的温度下进行通常6h以上,例如6至24h。然而,根据要干燥的材料的水分含量,更短的干燥时间,例如约1、2、3、4或5h也是可能的。

[0279] 在干燥步骤之前和/或之后,优选获得的挤出物可以例如进行粉碎。优选地,由此得到粒径为0.1至5mm,特别是0.5至2mm的颗粒或碎片。

[0280] 根据本发明的一个优选实施方案,成型体的干燥分别优选随后进行至少一个煅烧步骤。煅烧在通常为350至750°C、优选400至700°C、特别优选为450至500°C范围的温度下进行。煅烧可以在任何合适的气体气氛下进行,其中优选空气和/或稀薄空气。此外,煅烧优选在马弗炉、回转窑和/或带式煅烧炉中进行,其中煅烧的持续时间通常为1h以上,例如1至24h,或者3至12h。在本发明的方法中,因此例如可以煅烧催化剂成型体至少一次、两次或更多次,在每种情况下持续至少1h,例如在每种情况下持续3至12h,其中煅烧步骤期间的温度可保持恒定或连续或不连续地改变。如果煅烧进行两次或更多次,则各步骤中的煅烧温度可以是不同的或相同的。

[0281] 根据一个特别优选的实施方案,将催化剂成型体进行水热处理。可以使用本领域技术人员已知的任何合适的方法进行水热处理。因此,催化剂或成形催化剂通常与水或水蒸气接触。通常,所述水热处理通过将催化剂或根据本发明与水一起加入高压釜中进行,在1.5至5巴,优选2至3巴范围的压力下将浆料加热到100至200°C、优选120至150°C的温度持续1至48小时的时间,优选24至48小时。随后通常进行至少一个洗涤步骤,优选用作洗涤物质。在用水处理之后,优选将催化剂干燥和/或煅烧,其中干燥和煅烧如上所述进行。根据一个优选的实施方案,通过在高压釜中搅拌催化剂成型体来进行水热处理,其中将搅拌速率调节至尽可能避免磨损的搅拌速率。然而,如果催化剂以圆柱形挤出物的形式使用,则需要一些磨损来实现具有圆形边缘的圆柱形挤出物。使用具有圆形边缘的挤出物,可以实现更高的堆积密度,例如在管式反应器R1和/或轴式反应器R2中使用挤出物作为固定床催化剂。此外,阶段(i)和(iii)中的环氧化方法中所述催化剂的粉尘形成减少。

[0282] 此外,在本发明的环氧化方法中,使用如上所述的钛硅沸石-1催化剂,其具有微孔和中孔,包含49.5至80重量%、优选69.5至80重量%的钛硅沸石催化剂,基于催化剂的总重量计,以及19.5至50重量%、优选为19.5至30重量%的至少一种粘合剂,优选二氧化硅粘合剂,基于催化剂成型体的总重量计。

[0283] 如果使用TS-1作为本发明的催化活性材料,则有机溶剂优选为甲醇。

[0284] 步骤(a2)

[0285] 根据(a2),在催化剂的存在下使(a1)的进料流在反应器中经历环氧化条件,得到包含环氧丙烷和有机溶剂的反应混合物。

[0286] (a2)中使用的反应器可以以等温或绝热的方式操作,其中优选(a2)中的反应器是

等温操作的反应器。

[0287] 通常,可以通过调节起始材料的温度、压力、WHSV等来控制起始材料的转化率。举例来说,可以调节反应温度,使得至少90%的环氧化剂被转化。在环氧化反应之前和之后的反应混合物中存在的起始材料的量可以通过任何合适的技术进行分析,例如色谱法。

[0288] 通常,(a2)中的连续环氧化反应可以在任何合适的容器或反应器中进行。优选地,(a2)中的反应在至少一个连续操作的反应器如管式反应器或管束式反应器中进行,该管式反应器或管束式反应器优选包含围绕所述至少一个管的至少一个冷却套,其中反应混合物的温度使用传热介质等温控制,优选通过使传热介质通过反应器的夹套。如果(a2)中的反应在这种包含至少一个冷却套的反应器中进行,则如本文中使用的术语“环氧化反应温度”被定义为在控制反应混合物的温度之前传热介质的温度,优选地被定义为作为等温反应器的夹套入口处的传热介质的温度。

[0289] 优选地,其中进行(a2)的的反应的反应器中的至少一个是管式反应器或管束式反应器。

[0290] 包含含钛沸石的催化剂可以以上文所述的每种可想到的形式使用,包括粉末、微粉,优选喷雾粉末作为包含粉末的成型体,或作为包含微粉、优选喷雾粉末的成型体。优选地,将包含含钛沸石的催化剂用作包含粉末或微粉、优选喷雾粉末的的成型体,更优选为包含微粉、优选喷雾粉末的成型体。

[0291] 在本发明的步骤(a2)中使用的催化剂可以以每种可想到的方式设置在反应器中。优选地,催化剂被设置为流化床或固定床,更优选为固定床。

[0292] 优选地,(a2)中的环氧化条件包括环氧化反应温度范围为20至100°C,更优选25至80°C,更优选25至60°C,更优选30至60°C。

[0293] 优选地,(a2)中的环氧化条件包括5至100巴、更优选10至32巴、更优选15至25巴的环氧化反应压力,其中环氧化反应压力定义为等温反应器的出口处的压力。

[0294] 因此,(A2)的环氧化条件优选包括20至100°C的环氧化反应温度以及5至100巴的环氧化反应的压力,更优选环氧化反应温度范围为25至60°C以及环氧化反应压力范围为10至32巴,更优选环氧化反应温度为30至60°C以及环氧化反应压力为15至25巴。

[0295] 在本发明上下文中使用的术语“环氧化条件”是指步骤(a2)中的环氧化反应,其中对于至少98%、优选至少99%、更优选至少99.9%的总反应时间而言,反应温度和压力在以上定义的范围之内。本发明上下文中使用的术语“总反应时间”是指在废弃或再生之前使用的给定催化剂床的反应时间。特别是在(a2)环氧化反应开始时,当催化剂新鲜时,即在(a2)中的环氧化反应启动时,反应温度或压力或两者都可以短时间地在上述范围之外。优选地,选择传热介质的流速,使得其入口温度和出口温度之间的温差为至多3K,更优选为至多2K,更优选为至多1K。

[0296] 优选地,根据本发明的步骤(a2)的环氧化反应以基本恒定的环氧化剂转化率、优选过氧化氢转化率进行。优选地,为了测定过氧化氢转化率,将(a3)中移出的流出料流中的过氧化氢的摩尔流速(本文中称为 $m_{out}$ )与(a1)中提供的进料流中的过氧化氢的摩尔流速(本文中称为 $m_{in}$ )相比,并且其中过氧化氢转化率定义为 $100 \times (1 - m_{out}/m_{in})$ 。优选地,将上述传热介质的入口温度调节在上述优选范围内,以便将过氧化氢转化率基本保持在恒定的80至100%、更优选90至100%、更优选95至100%、更优选99至100%、更优选99.5至100%、更

优选99.9至100%。本发明上下文中使用的术语“环氧化条件包括”是指步骤(a2)中的环氧化反应,其中对于至少98%、优选至少99%、更优选至少99.9%的总反应时间而言,过氧化氢转化率在上述范围内。本发明上下文中使用的术语“总反应时间”是指在废弃或再生之前使用的给定催化剂床的反应时间。特别是在(a2)环氧化反应开始时,当催化剂新鲜时,即在(a2)的环氧化反应启动时,过氧化氢的转化率可在短时间内超出上述范围。优选地,在反应期间反应温度不保持恒定,而是连续或逐步调节以允许恒定的过氧化氢转化率。通常,由于一定的催化剂失活,反应温度连续或逐步增加。优选地,反应温度至多连续或逐步增加1K/d(开尔文/天),更优选小于1K/d。

[0297] 优选地,在(a2)中的反应器中存在的反应混合物在环氧化条件下是液体。优选地,反应混合物由一个单一液相、两个液相或三个以上液相组成。优选地,(a2)中的反应器中的反应混合物由一个单一液相或两个液相组成,更优选由一个单一液相组成。

[0298] 通常,本发明的步骤(a2)中使用的反应器可以水平或垂直设置。优选地,反应器垂直设置。在优选垂直设置的反应器中,(a1)中提供的进料流可以以上流模式或下流模式通过,优选上流模式。优选地,与进料流的流动方向相比,传热介质以并流模式通过夹套。

[0299] 通常,(a2)中的环氧化反应可以在一个或多个反应器中进行,其中这些反应器可以并联或串联设置。优选地,(a2)中的反应在一个反应器或串联设置的至少两个的反应器,优选串联设置的两个反应器中进行,其中在串联设置的两个反应器之间,可进行合适的中间处理。如果反应在串联设置的两个反应器中进行,则优选第一反应器进行如上所述操作,即作为等温反应器进行操作,以及第二反应器,即下游反应器作为绝热或基本上绝热的反应器进行操作。如本文中使用的术语“反应器”还包括并联设置的两个或更多个反应器,其中通过的进料流被分成两个或更多个子流,每个子流进入反应器,并将从反应器移出的流出料流合并,获得总的流出料流。因此,环氧化反应可以在至少一个第一反应器中进行,例如两个或更多个第一反应器,例如2、3、4个第一反应器,第一反应器并联设置并且优选为等温反应器,以及在至少一个第二反应器中进行,例如两个或更多个第二反应器,例如2、3、4个第二反应器,第二反应器并联设置并且优选为绝热或基本上绝热的反应器。

[0300] 如果(a2)的环氧化反应在串联设置的两个反应器中进行,则优选在优选为等温操作的第一反应器的第一反应器中进行,过氧化氢转化率范围基本上保持在80至99%、优选85至98%、更优选90至97%,以及在优选设计为绝热或基本上绝热的反应器的第二反应器中进行,总的过氧化氢转化率(即将第一和第二反应器中的转化率考虑在内的过氧化氢转化率)达到大于99%,优选至少99.5%,更优选至少99.9%的值。

[0301] 步骤(a3)

[0302] 根据步骤(a3),从反应器中移出包含环氧丙烷和有机溶剂的产物流。所述产物流通常进行至少一个后处理步骤以从产物流中分离环氧丙烷。此外,优选对通常包含环氧化反应的副产物的有机溶剂进行一个或多个后处理步骤,以允许有机溶剂、优选乙腈的再循环,优选在一个或多个纯化步骤之后进入步骤(a1)。在下面的参考实施例2和图1和2中描述了优选的后处理步骤的工序。

[0303] 步骤(b)

[0304] 根据(b),停止根据(a1)将进料流引入反应器。

[0305] 优选地,步骤(b)还包括从包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂中分离包含

环氧丙烷和有机溶剂的反应混合物。反应混合物从包含含钛沸石的废催化剂中的这种分离可以以任何合适的方式实现,例如泵送、倾浆、倾析、过滤等。任选地,(b)还包括在进行(c)中的洗涤之前干燥催化剂,其中优选进行在(c)中的洗涤之前不干燥催化剂。如果进行干燥,则优选所述干燥包括使催化剂与包含氮气的气体流接触,优选在所述气体流的温度范围为40至200°C、更优选55至150°C、更优选70至100°C下接触。所述分离可以进一步通过用有机溶剂,优选乙腈冲洗反应器来实现。

[0306] 因此,在一个优选的实施方法中,通过用基本上由有机溶剂(优选乙腈)组成的料流替代(a1)的进料流,冲洗掉反应器中的过氧化氢、丙烯和环氧丙烷,直到反应器基本上不含过氧化氢、丙烯和环氧丙烷,并任选减压和排空反应器。例如,基本上由有机溶剂、优选乙腈组成的料流包含至少60重量%、优选至少70重量%、更优选至少75重量%、更优选至少80重量%的有机溶剂,并且任选地包含至少一种其他液体,优选包含水。因此,优选至少95重量%、更优选至少98重量%、更优选至少99重量%的基本上由有机溶剂、优选乙腈组成的料流由有机溶剂、优选乙腈和水组成,其中至少60重量%、优选至少70重量%、更优选至少75重量%、更优选至少80重量%的料流由有机溶剂、优选乙腈组成。所述冲洗优选在基本上由有机溶剂、优选乙腈组成的所述料流的温度范围为20至90°C、更优选为25至80°C、更优选30至70°C下进行。

[0307] 在一个替代的优选实施方法中,本发明方法还包括通过将包含丙烯的料流、包含过氧化氢或过氧化氢源的料流和包含有机溶剂的料流混合来制备(a1)中的进料流,其中步骤(b)包括

[0308] (b1) 停止包含过氧化氢或过氧化氢源的料流;

[0309] (b2) 停止包含丙烯的料流和包含有机溶剂的料流;

[0310] (b3) 任选地减压和排空反应器,

[0311] 其中步骤(b2)在步骤(b1)之后优选至少30min、更优选至少60min进行。

[0312] 步骤(c)

[0313] 根据步骤(c),用液体含水体系洗涤催化剂。

[0314] 如下所述的(c)的液体含水体系的可能组分及其相应的量应理解为在添加到包含含钛沸石的催化剂之前的(c)中使用的液体含水体系。

[0315] 通常,(c)的液体含水体系关于其中所含的水量不受限制。因此,液体含水体系可包含例如至少50重量%,或至少75重量%,或至少85重量%的水,基于液体含水体系的总重量计。优选地,(c)的液体含水体系包含至少95重量%,更优选至少99重量%,更优选至少99.9重量%,更优选至少99.99重量%的水,基于液体含水体系的总重量计。

[0316] (c)中使用的水可以从任何合适的来源获得。优选地,(c)中使用的水为去离子水或冷凝水。

[0317] 优选地,(c)的液体含水体系仅包含少量甲醇,而优选不含或至少基本上不含甲醇。优选地,(c)的液体含水体系包含至多5重量%、更优选1重量%、更优选0.1重量%、更优选0.01重量%、更优选0.001重量%、更优选0.0001重量%的甲醇,基于液体含水体系的总重量计。

[0318] 优选地,(c)的液体含水体系仅包含少量的过氧化氢,同时优选不含或至少基本上不含甲醇。优选地,(c)的液体含水体系包含至多0.1重量%、优选0.01重量%、更优选0.001

重量%、更优选0.0001重量%的过氧化氢,基于液体含水体系的总重量计。

[0319] 优选地,(c)的液体含水体系的pH值为4至10,优选7至9,用pH电极测定。

[0320] 特别优选地,(c)的液体含水体系由水组成。

[0321] (c)中的洗涤可以在任何可想到的容器中进行。因此,洗涤可以例如在包含催化剂的反应器中进行或在从反应器中移出催化剂用于(c)中的洗涤的情况下在任何其他合适的容器中进行。优选地,(c)中的洗涤在包含催化剂的反应器中进行。

[0322] 因此,(c)中的洗涤优选在包含催化剂的反应器中进行,其中(c)的液体含水体系包含至少95重量%、优选至少99重量%、更优选至少99.9重量%、更优选至少99.99重量%的水,基于液体含水体系的总重量计。

[0323] (c)中的洗涤可以分批模式或连续模式进行。在以分批模式进行洗涤的情况下,催化剂与特定量的液体含水体系接触一次或数次。因此,洗涤可以通过将催化剂浸入液体含水体系中进行。在洗涤期间,可以将液体含水体系与催化剂一起进行搅拌。可以想到,当(c)中的洗涤以分批模式进行时,液体含水体系可被替换一次或多次。

[0324] 在以连续模式进行洗涤的情况下,催化剂与液体含水体系的料流连续接触。在包含催化剂的反应器垂直设置并且洗涤在反应器中进行的情况下或者洗涤在反应器外部在任何其他合适的垂直设置的容器内进行的情况下,洗涤可以以上流模式或下流模式、优选以下流模式进行。优选地,(c)中的洗涤以连续模式进行。更优选地,(c)中的洗涤在包含催化剂的反应器中以连续模式进行。

[0325] 因此,(c)中的洗涤优选在包含催化剂的反应器中以连续模式进行,其中(c)的液体含水体系包含至少95重量%、优选至少99重量%、更优选至少99.9重量%、更优选至少99.99重量%的水,基于液体含水体系的总重量计。

[0326] 优选地,连续模式的洗涤在具有液体含水体系的管式反应器或管束式反应器中进行,其中所述液体含水体系的液体时空速率(LHSV)为1至20m/h,更优选5至15m/h,更优选5至10m/h。(c)中的液体时空速率LHSV定义为,在使用管束式反应器的情况下,液体含水体系的体积流速(以立方米/小时计)除以反应器的一个空管或反应器的数个空管的总横截面积(以平方米计),其中一个管在其整个长度上具有恒定的直径,并且数个管在其整个长度上分别具有恒定的直径。

[0327] 因此,(c)中的洗涤优选在包含催化剂的管式反应器或管束式反应器中以连续模式进行,其中液体含水体系包含至少95重量%、优选至少99重量%、优选至少99.9重量%、更优选至少99.99重量%的水,基于液体含水体系的总重量计,并且使用LHSV范围为1至20m/h、更优选为5至15m/h、更优选为5至10m/h的液体含水体系进行。

[0328] (c)中的洗涤可以在液体含水体系的任何合适的温度下进行。优选地,(c)中的洗涤在液体含水体系的温度范围为30至90°C、优选40至80°C下进行。

[0329] (c)中的洗涤可以进行用以实现对(a2)中使用的催化剂充分洗涤所需的任何时间。优选地,(c)中的洗涤进行1至25小时,优选1.5至20小时,更优选2至12小时,更优选2.5至9小时,更优选3至6小时。

[0330] 因此,(c)中的洗涤优选在液体含水体系的温度范围为30至90°C下进行2.5至9小时,更优选在液体含水体系的温度范围为40至80°C下进行3至6小时。

[0331] 因此,(c)中的洗涤优选在包含催化剂的管式反应器或管束式反应器中以连续模

式进行,其中液体含水体系包含至少95重量%、优选至少99重量%、更优选至少99.9重量%、更优选至少99.99重量%的水,基于液体含水体系的总重量计,以及使用LHSV范围为5至15m/h的液体含水体系,在液体含水体系温度范围为30至90℃下进行2.5至9小时,更优选为使用5至10m/h的液体含水体系,在液体含水体系温度范围为40至80℃下进行3至6小时。

[0332] 根据本方法,(c)中的洗涤通常通过与催化剂接触后的液体含水体系的总有机碳浓度来监测,并且(c)中的洗涤优选进行至与催化剂接触后的液体含水体系达到特定的总有机碳浓度。由于在(c)中洗涤期间总有机碳浓度经过最大值,优选达到的特定浓度是指经过最大值后达到的值。

[0333] 优选(c)中的洗涤进行至与催化剂接触后的液体含水体系的总有机碳浓度为(c)中的洗涤期间所检测到的最大总有机碳浓度的25%以下,优选为20%以下,优选为15%以下,优选为10%以下,更优选5%以下,更优选4%以下,更优选3%以下,更优选2%以下,更优选1%以下,其中液体含水体系的总体积等于或大于反应器的内体积。总有机碳浓度应理解为根据DIN EN 1484测定。

[0334] 停止进行步骤(b)以及停止将进料流引入反应器以允许进行(c)中的洗涤的时间点的选择,优选基于(a2)中环氧丙烷形成的选择性相对于在进行步骤(a)的前100h期间(a2)中的反应的平均选择性降低来进行。在本发明方法的上下文中,在(a2)中环氧丙烷形成的选择性应理解为在(a2)中基于过氧化氢并按比较例1所示计算的环氧丙烷形成的选择性。因此,例如当(a2)中环氧丙烷形成的选择性相对于在进行步骤(a)的前100h期间(a2)中的反应的平均选择性降低15%以下或10%以下或6%以下时,可以进行步骤(b)。优选地,当(a2)中环氧丙烷形成的选择性相对于在进行步骤(a)的前100h期间(a2)中的反应的平均选择性降低4%以下、优选3%以下、更优选2%以下时,进行步骤(b)。

[0335] 阶段(i)还包括重复步骤(a)至(c)的工序n次,其中n为整数且至少为1。因此,步骤(a)至(c)的工序在进行阶段(ii)之前重复至少一次。优选地,n为1至10并且因此为1、2、3、4、5、6、7、8、9或10。更优选地,n为1至6并因此为1、2、3、4、5或6。更优选地,n为1至4并因此为1、2、3或4。

[0336] 根据本方法,从(b)得到的催化剂优选仅用包含至少95重量%、更优选至少99重量%、更优选至少99.9重量%、更优选的至少99.99重量%的水洗涤,基于液体含水体系的总重量计。该洗涤优选以连续模式进行。因此,优选地,除了包含至少95重量%、更优选至少99重量%、更优选至少99重量%(基于液体含水体系的总重量计)的水的液体含水体系之外,在步骤(b)和阶段(ii)之间不用其他液体体系处理催化剂。因此,优选地,不进行用不同的液体含水体系、优选任何不同的液体体系的预处理或后处理,其中该优选实施方案不排除在(b)中用有机溶剂、优选乙腈冲洗反应器。

[0337] 根据本方法,从(b)得到的催化剂优选不用由臭氧组成(优选包含臭氧)的气体流处理。

[0338] 任选地,(c)还包括干燥经洗涤的催化剂,如果进行干燥,则优选所述干燥包括使催化剂与包含氮气的气体流接触,优选在所述气体流的温度范围为40至200℃、更优选55至150℃、更优选70至100℃下接触。根据本发明,优选不在随后不进行煅烧的洗涤步骤(c)之后进行所述干燥,即在随后进行阶段(ii)的洗涤步骤(c)之后立即进行所述干燥。

[0339] 阶段(ii)

[0340] 用于再生的本方法还包括

[0341] (ii) 包含在重复步骤 (a) 至 (c) 的工序n次之后煨烧由 (c) 获得的催化剂的阶段。

[0342] 优选地, (ii) 中的煨烧在催化剂床的温度范围为300至600°C、优选350至550°C、更优选400至500°C下进行。

[0343] (ii) 中的煨烧可以在静态的周围气体气氛中或在与催化剂接触的气体流中进行。优选地, (ii) 中的煨烧在气体流中进行。通常, 所述气体流对于其中存在的组分没有限制。优选地, 所述气体流包含氧气、优选氧气和氮气。通常, 包含氧气、优选氧气和氮气的所述气体流对于所使用的氧气、优选氧气和氮气的来源没有限制。优选使用空气、稀薄空气或其混合物, 更优选空气或稀薄空气用作来源。因此, (ii) 中的煨烧优选在包含氧气、优选氧气和氮气的气体流中进行, 其中包含氧气、优选氧气和氮气的气体流优选为空气、稀薄空气或其混合物, 更优选空气或稀薄空气。

[0344] 因此, (ii) 中的煨烧优选在催化剂床的温度范围为300至600°C、优选350至550°C、更优选400至500°C下, 在包含氧气、优选氧气和氮气的气体流中进行, 其中所述包含氧气、优选氧气和氮气的气体流优选为空气、稀薄空气或其混合物, 更优选空气或稀薄空气。

[0345] (ii) 中的煨烧可以在用于催化剂再生的本发明方法中进行用以实现催化剂的充分煨烧所需的任何时间。优选地, (ii) 中的煨烧进行1至15小时, 优选2至10小时, 更优选3至7小时。

[0346] 因此, (ii) 中的煨烧优选在包含氧气、优选氧气和氮气的气体流中, 在催化剂床的温度范围为300至600°C下进行1至15小时, 更优选在350至550°C下进行2至10小时, 更优选400至500°C下进行3至7小时, 其中所述包含氧气、优选氧气和氮气的气体流优选为空气、稀薄空气或其混合物, 更优选空气或稀薄空气。

[0347] (ii) 中的煨烧可以在任何可想到的容器中进行。因此, (ii) 中的煨烧可以例如在包含催化剂的反应器中进行或在从反应器中移出催化剂用于 (ii) 中的煨烧的情况下在任何其他合适的容器中进行。优选地, (ii) 中的煨烧在包含催化剂的反应器中进行。

[0348] 用于催化剂再生的本发明方法的阶段 (i) 和 (ii) 的工序可以在催化剂被废弃之前重复m次, 其中m为整数且至少为1, 其中在每次重复阶段 (i) 和 (ii) 的工序中, n相同或不同。因此, 阶段 (i) 和 (ii) 的工序至少重复一次, 其中在每次重复阶段 (i) 和 (ii) 的工序中, n相同或不同。优选地, m为1至10并因此为1、2、3、4、5、6、7、8、9或10。更优选地, m为1至6并因此为1、2、3、4、5或6。更优选m为1至4并因此为1、2、3或4。

[0349] 优选地, m为1、2、3、4、5、6、7、8、9或10, 同时n为1、2、3、4、5、6、7、8、9或10, 更优选为1、2、3、4、5或6, 更优选1、2、3或4。更优选地, m为1、2、3、4、5或6, 同时n为1、2、3、4、5、6、7、8、9或10, 更优选1、2、3、4、5或6, 更优选1、2、3或4。更优选地, m为1、2、3或4, 同时n为1、2、3、4、5、6、7、8、9或10, 更优选1、2、3、4、5或6, 更优选1、2、3, 或4。

[0350] 再生催化剂

[0351] 本发明还涉及一种再生催化剂, 其包含如上文所述的通过本发明的方法可获得或获得的含钛沸石作为催化活性材料。

[0352] 优选地, 根据本发明再生的催化剂在制备环氧丙烷的方法中表现出至多5K、优选至多2K、更优选至多1K的转化温度差 (differential conversion temperature), 其中转化温度差定义为以下温度之间的绝对差:

[0353] (A1) 在所述制备环氧丙烷的方法中达到预定过氧化氢转化率的温度,其中使用再生催化剂作为催化剂,以及

[0354] (B1) 在所述制备环氧丙烷的方法中达到预定过氧化氢转化率的温度,其中在其他均相同的环氧化反应条件下使用相应的新鲜催化剂作为催化剂。

[0355] 在一定的操作时间后,在环氧化反应中观察到包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂的催化活性的降低。降低的催化活性与至少一种起始材料即烯烃和/或环氧化剂的降低的转化率直接相关,其中降低的转化率可以通过增加总的反应温度来补偿。这意味着,随着催化剂继续运行,相对于起始温度需要逐渐增加反应温度,使得环氧化过程逐渐无效。

[0356] 然而,通过使在环氧化反应中消耗的包含含钛沸石的催化剂经历本发明的再生方法,可以恢复其初始催化活性。这里的初始催化活性是指新制备的催化剂的催化活性。由于催化活性在其他均相同的反应条件下方便地直接与反应温度有关,因此可以从维持设定转化率所需的反应温度来推断消耗的催化剂的再生效率。在该情况下,根据本发明再生的催化剂在制备氧化烯烃的方法中有利地表现出的转化温度偏离于新鲜催化剂在其他均相同的环氧化条件下的转化温度最多5K,优选至多2K,更优选至多1K。

[0357] 进一步优选的是,根据本发明的方法再生的催化剂在制备环氧丙烷的方法中表现出至多1的选择性差,其中选择性差定义为以下选择性之间的绝对差,以百分点计:

[0358] (A2) 在所述制备环氧丙烷的方法中基于过氧化氢的选择性,其中使用再生催化剂作为催化剂,以及

[0359] (B2) 在所述制备环氧丙烷的方法中基于过氧化氢的选择性,其中在其他均相同的环氧化反应条件下使用相应的新鲜催化剂作为催化剂,其中基于过氧化氢的选择性定义为产生的环氧丙烷的摩尔数除以消耗的过氧化氢的摩尔数 $\times 100$ 。

[0360] 根据本发明方法再生的包含含钛沸石的催化剂的品质也可以通过将再生催化剂的选择性与新鲜催化剂在其他均相同的环氧化条件下的选择性进行比较来量化。在长时间使用后,通常观察到催化剂选择性的降低。有利的是,在该情况下,在已经进行了本发明的再生方法中,包含含钛沸石的催化剂的选择性与新鲜催化剂在其他均相同的环氧化反应条件下的选择性相差至多1个百分点。

[0361] 制备环氧丙烷的连续方法

[0362] 根据本发明,优选环氧化反应在多于一个反应器中进行,例如在至少两个反应器、三个反应器或四个反应器中进行,该反应器并联操作。根据该方法设计,优选在给定反应器中的催化剂再生期间,环氧化反应在剩余的反应器中的一个或多个中进行。因此,环氧丙烷可以以连续的方式制备,并且同时可以进行本发明的再生。优选地,根据该方法设计,在相应的启动之间以适当的延迟顺序地开始所述至少两个反应器中的环氧化反应。

[0363] 本发明还涉及一种用于制备环氧丙烷的连续方法,其包括

[0364] (i') 包括以下步骤的阶段

[0365] (a') 在第一反应器中连续制备环氧丙烷,包括

[0366] (a1') 将包含丙烯、过氧化氢或过氧化氢源以及有机溶剂的进料流引入到含有包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂第一反应器中;

[0367] (a2') 在催化剂存在下使(a1')的进料流在第一反应器中经历环氧化条件,得到包含环氧丙烷和有机溶剂的反应混合物;

- [0368] (a3')从第一反应器中移出包含环氧丙烷和有机溶剂的产物流;
- [0369] (b')停止将进料流引入第一反应器;
- [0370] (c')用液体含水体系洗涤催化剂;
- [0371] 阶段(i')还包括重复步骤(a')至(c')的工序n'次,其中n'为整数且至少为1;制备环氧丙烷的方法还包括
- [0372] (ii')包含在重复步骤(a')至(c')的工序n'次之后煅烧由(c')获得的催化剂的阶段;
- [0373] 其中任选地重复阶段(i')至(ii')的工序m'次,其中m'为整数且至少为1,其中在每次重复步骤(i')至(ii')的工序中,n'相同或不同;
- [0374] 制备环氧丙烷的方法进一步包括以下步骤:
- [0375] (i'')包括以下步骤的阶段
- [0376] (a'')在第二反应器中连续制备环氧丙烷,包括
- [0377] (a1'')将包含丙烯、过氧化氢或过氧化氢源以及有机溶剂的进料流引入到含有包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂的第二反应器中;
- [0378] (a2'')在催化剂存在下使(a1'')的进料流在第二反应器中经历环氧化条件,得到包含环氧丙烷和有机溶剂的反应混合物;
- [0379] (a3'')从第二反应器中移出包含环氧丙烷和有机溶剂的产物流;
- [0380] (b'')停止将进料流引入第二反应器;
- [0381] (c'')用液体含水体系洗涤催化剂;
- [0382] 阶段(i'')还包括重复步骤(a'')至(c'')的工序n''次,其中n''为整数且至少为1;制备环氧丙烷的方法还包括
- [0383] (ii'')包含在重复步骤(a'')至(c'')的工序n''次之后煅烧由(c'')获得的催化剂的阶段;
- [0384] 其中任选地重复阶段(i'')至(ii'')的工序m''次,其中m''为整数且至少为1,其中在每次重复步骤(i'')至(ii'')的工序中,n''相同或不同;
- [0385] 其中在步骤(b')和(c')的至少一个工序或步骤(b')、(c')和(ii')的至少一个工序期间,根据(a'')制备环氧丙烷。
- [0386] 本发明的进一步特征为以下各个实施方案以及由相应从属实施方案所示的实施方案的组合:
- [0387] 1.一种用于包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂的再生的方法,其包括
- [0388] (i)包括以下各步骤的阶段:
- [0389] (a)连续制备环氧丙烷,包括
- [0390] (a1)将包含丙烯、过氧化氢或过氧化氢源以及有机溶剂的进料流引入含有包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂的反应器中;
- [0391] (a2)在催化剂存在下使(a1)的进料流在反应器中经历环氧化条件,得到包含环氧丙烷和有机溶剂的反应混合物;
- [0392] (a3)从反应器中移出包含环氧丙烷和有机溶剂的产物流;
- [0393] (b)停止将进料流引入反应器;
- [0394] (c)用液体含水体系洗涤催化剂;

[0395] 阶段(i)还包括重复步骤(a)至(c)的工序n次,其中n为整数且至少为1;用于再生的方法还包括

[0396] (ii)包含在重复步骤(a)至(c)的工序n次之后煅烧由(c)获得的催化剂的阶段;

[0397] 其中任选地重复阶段(i)至(ii)的工序m次,其中m为整数且至少为1,其中在每次重复阶段(i)至(ii)的工序中,n相同或不同。

[0398] 2.实施方案1的方法,其包括通过将包含丙烯的料流、包含过氧化氢或过氧化氢源的料流以及包含有机溶剂的料流混合来制备(a1)的进料流。

[0399] 3.实施方案2的方法,其中(a1)的进料流还包含至少一种含钾盐。

[0400] 4.实施方案2的方法,其中所述至少一种含钾盐是磷酸二氢钾、磷酸氢二钾和甲酸钾中的一种或多种。

[0401] 5.实施方案3或4的方法,其中根据(a1)制备进料流包括将包含至少一种溶解的含钾盐的含水料流与包含丙烯的料流合并,或与包含过氧化氢或过氧化氢源的料流合并,或与包含有机溶剂的料流合并,或与这些料流中的两种或三种混合料流合并,优选与包含过氧化氢或过氧化氢源的料流合并,或与包含有机溶剂的料流合并,或与其混合料流合并。

[0402] 6.实施方案1至5中任一项的方法,其中所述有机溶剂是甲醇或乙腈,优选乙腈。

[0403] 7.实施方案1至6中任一项的方法,其中(a1)的进料流中的丙烯相对于过氧化氢或由过氧化氢源产生的过氧化氢的摩尔比范围为1:1至1.6:1,优选1.1:1至1.55:1,更优选1.2:1至1.5:1,更优选1.30:1至1.45:1。

[0404] 8.实施方案1至7中任一项的方法,其中(a2)的反应器是等温操作的反应器。

[0405] 9.实施方案1至8中任一项的方法,其中根据(a2),使用传热介质,优选通过使传热介质通过反应器的夹套来等温控制反应混合物的温度。

[0406] 10.实施方案9的方法,其中(a2)的环氧化条件包括环氧化反应温度范围为20至100℃,优选25至80℃,更优选30至60℃,其中环氧化反应温度定义为在控制反应混合物的温度之前传热介质的温度,优选为等温操作的反应器的夹套入口处的传热介质的温度。

[0407] 11.实施方案1至10中任一项的方法,其中(a2)中的环氧化条件包括5至100巴、优选10至32巴、更优选15至25巴的环氧化反应压力,其中环氧化反应压力定义为等温操作反应器出口处的压力。

[0408] 12.实施方案1至11中任一项的方法,其中所述含钛沸石具有MFI骨架结构、MEL骨架结构、MWW骨架结构、MWW型骨架结构,或这些骨架结构中的两种以上的混合结构,优选MFI骨架结构、MWW型骨架结构或MWW型骨架结构,更优选MWW骨架结构或MWW型骨架结构。

[0409] 13.实施方案1至12中任一项的方法,其中至少99重量%、优选至少99.5重量%、更优选至少99.9重量%的含钛沸石的骨架结构由硅、钛和氧组成。

[0410] 14.实施方案1至13中任一项的方法,其中所述含钛沸石包括Al、B、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、In、Sn、Pb、Pd、Pt、Au、Cd中的一种或多种,优选B、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、In、Sn、Pb、Pd、Pt、Au、Cd中的一种或多种,更优选Zn。

[0411] 15.实施方案14的方法,其中包含于(a2)的催化剂中的含钛沸石具有MWW骨架结构,其包含锌,并且包含含量为0.1至5重量%、优选1至2重量%的钛(以元素钛计算),基于

含钛沸石的总重量计,以及包含含量为0.1至5重量%、优选为1至2重量%的锌(以元素锌计算),基于所述含钛沸石的总重量计。

[0412] 16. 实施方案1至15中任一项的方法,其中包含含钛沸石的催化剂作为固定床催化剂存在于反应器中。

[0413] 17. 实施方案1至16中任一项的方法,其中包含含钛沸石的催化剂作为包含含钛沸石的成型体存在于反应器中,其中所述成型体优选包含含量为70至80重量%的含钛沸石以及含量为30至20重量%的粘合剂,基于成型体的总重量计,其中粘合剂优选为二氧化硅粘合剂。

[0414] 18. 实施方案1至17中任一项的方法,其包括通过将包含丙烯的料流、包含过氧化氢或过氧化氢源的料流以及包含有机溶剂的料流混合来制备(a1)的进料流,其中为了根据(b)停止将进料流引入反应器,制备(a1)的进料流,包括

[0415] (a11) 停止包含过氧化氢或过氧化氢源的料流,并保持将包含丙烯的料流和包含有机溶剂的料流混合,获得进料流;

[0416] (a12) 停止包含丙烯的料流和包含有机溶剂的料流;

[0417] 其中(a11)在(a12)之后优选至少30min、更优选至少60min进行,并且其中在(a12)之后,反应器任选地进行减压并排空。

[0418] 19. 实施方案1至18中任一项的方法,其中(c)的液体含水体系包含至少95重量%、优选至少99重量%、更优选至少99.9重量%、更优选至少99.99重量%的水,基于液体含水体系的总重量计。

[0419] 20. 实施方案1至19中任一项的方法,其中(c)的液体含水体系包含至多5重量%、优选至多1重量%、更优选至多0.1重量%、更优选至多0.01重量%、更优选至多0.001重量%、更优选至多0.0001重量%的甲醇,基于液体含水体系的总重量计。

[0420] 21. 实施方案1至20中任一项的方法,其中(c)的液体含水体系包含至多0.1重量%、优选至多0.01重量%、更优选至多0.001重量%、更优选至多0.0001重量%的过氧化氢,基于液体含水体系的总重量计。

[0421] 22. 实施方案1至21中任一项的方法,其中根据(c),所述催化剂的洗涤在包含催化剂的反应器中进行。

[0422] 23. 实施方案1至22中任一项的方法,其中根据(c)使用的液体含水体系的总体积等于或高于反应器的内体积。

[0423] 24. 实施方案1至23中任一项的方法,其中(c)的洗涤以连续模式进行。

[0424] 25. 实施方案24的方法,其中(a)的反应器是管式反应器或管束式反应器,并且(c)的洗涤用液体含水体系以液体时空速率(LHSV)范围为1至20m/h、优选5至15m/h、更优选5至10m/h进行。

[0425] 26. 实施方案1至25中任一项的方法,其中(c)的洗涤在液体含水体系的温度范围为30至90°C、优选40至80°C下进行。

[0426] 27. 实施方案1至26中任一项的方法,其中(c)的洗涤进行1至25小时,优选1.5至20小时,更优选2至12小时,更优选2.5至9小时,优选3至6小时。

[0427] 28. 实施方案1至27中任一项的方法,其中(c)的洗涤进行至与催化剂接触后的液体含水体系的总有机碳浓度为(c)中的洗涤期间所检测到的最大总有机碳浓度的至多

25%，优选至多20%，优选至多15%，优选至多10%，更优选至多5%，更优选至多1%。

[0428] 29. 实施方案1至28中任一项的方法，其中当(a2)的环氧化反应的选择性相对于在进行步骤(a)的前100h期间(a2)的环氧化反应的平均选择性降低4%、优选3%、更优选2%时，进行步骤(b)和(c)的工序，其中环氧化反应的选择性定义为(a2)中获得的环氧丙烷的摩尔量相对于在(a2)中转化的过氧化氢的摩尔量。

[0429] 30. 实施方案1至29中任一项的方法，其中n为1至10，优选1至6，更优选1至4。

[0430] 31. 实施方案1至30中任一项的方法，其中阶段(ii)的煅烧在催化剂的温度范围为300至600℃、优选350至550℃、更优选为400℃至500℃下进行。

[0431] 32. 实施方案1至31中任一项的方法，其中阶段(ii)的煅烧使用包含氧气、优选氧气和氮气的气体流进行，其中气体流优选为空气、稀薄空气或其混合物，更优选空气或稀薄空气。

[0432] 33. 实施方案1至32中任一项的方法，其中阶段(ii)的煅烧进行1至15小时，优选2至10小时，更优选3至7小时。

[0433] 34. 实施方案1至33中任一项的方法，其中阶段(ii)的煅烧在包含催化剂的反应器中进行。

[0434] 35. 实施方案1至34中任一项的方法，其中重复阶段(i)至(ii)的工序m次，其中m为1至10、优选1至6、更优选1至4的整数。

[0435] 36. 一种包含含钛沸石材料作为催化活性材料的再生催化剂，其通过实施方案1至35中任一项的方法可获得或获得。

[0436] 37. 实施方案36的再生催化剂，其中所述含钛沸石具有MWW骨架结构，其中至少99重量%、优选至少99.5重量%、更优选至少99.9重量%的含钛沸石的骨架结构由硅、钛和氧组成，其中所述含钛沸石优选包含Zn，并且其中所述含钛沸石包含含量为0.1至5重量%、优选1至2重量%的钛(以元素钛计算)，基于含钛沸石的总重量计，以及优选包含含量为0.1至5重量%、优选1至2重量%的锌(以元素锌计)，基于含钛沸石的总重量计。

[0437] 38. 实施方案36或37的再生催化剂，其中所述再生催化剂是包含含钛沸石的成型体，其中所述成型体优选包含含量为70至80重量%的含钛沸石，以及含量为30至20重量%的粘合剂，基于成型体的总重量计，其中粘合剂优选为二氧化硅粘合剂。

[0438] 39. 实施方案36至38中任一项的再生催化剂，其在制备环氧丙烷的方法中表现出至多5K、优选至多2K、更优选至多1K的转化温度差，其中转化温度差定义为以下温度之间的绝对差：

[0439] (A1) 在所述制备环氧丙烷的方法中达到预定过氧化氢转化率的温度，其中使用再生催化剂作为催化剂，以及

[0440] (B1) 在制备环氧丙烷的方法中达到所述预定过氧化氢转化率的温度，其中在其他均相同的环氧化反应条件下使用相应的新鲜催化剂作为催化剂。

[0441] 40. 实施方案36至39中任一项的再生催化剂，其在制备环氧丙烷的方法中表现出至多1的选择性差，其中选择性差定义为以下选择性之间的绝对差，以百分点计：

[0442] (A2) 在所述制备环氧丙烷的方法中基于过氧化氢的选择性，其中使用再生催化剂作为催化剂，以及

[0443] (B2) 在所述制备环氧丙烷的方法中基于过氧化氢的选择性，其中在其他均相同的

环氧化反应条件下使用相应的新鲜催化剂作为催化剂,其中基于过氧化氢的选择性定义为产生的环氧丙烷的摩尔数除以消耗的过氧化氢的摩尔数 $\times 100$ 。

[0444] 41.一种用于制备环氧丙烷的连续方法,其包括

[0445] (i')包括以下步骤的阶段

[0446] (a')在第一反应器中连续制备环氧丙烷,包括

[0447] (a1')将包含丙烯、过氧化氢或过氧化氢源以及有机溶剂的进料流引入到含有包含钛沸石作为催化活性材料的催化剂的第一反应器中;

[0448] (a2')在催化剂存在下使(a1')的进料流在第一反应器中经历环氧化条件,得到包含环氧丙烷和有机溶剂的反应混合物;

[0449] (a3')从第一反应器中移出包含环氧丙烷和有机溶剂的产物流;

[0450] (b')停止将进料流引入第一反应器;

[0451] (c')用液体含水体系洗涤催化剂;

[0452] 阶段(i')还包括重复步骤(a')至(c')的工序 $n'$ 次,其中 $n'$ 为整数且至少为1;制备环氧丙烷的方法还包括

[0453] (ii')包含在重复步骤(a')至(c')的工序 $n'$ 次之后煅烧由(c')获得的催化剂的阶段;

[0454] 其中阶段(i')至(ii')的工序任选地以重复 $m'$ 次,其中 $m'$ 为整数且至少为1,其中在每次重复步骤(i')至(ii')的工序中, $n'$ 相同或不同;

[0455] 制备环氧丙烷的方法进一步包括:

[0456] (i'')包括以下步骤的阶段

[0457] (a'')在第二反应器中连续制备环氧丙烷,包括

[0458] (a1'')将包含丙烯、过氧化氢或过氧化氢源以及有机溶剂的进料流引入到含有包含钛沸石作为催化活性材料的催化剂的第二反应器中;

[0459] (a2'')在催化剂存在下使(a1'')的进料流在第二反应器中经历环氧化条件,得到包含环氧丙烷和有机溶剂的反应混合物;

[0460] (a3'')从第二反应器中移出包含环氧丙烷和有机溶剂的产物流;

[0461] (b'')停止将进料流引入第二反应器;

[0462] (c'')用液体含水体系洗涤催化剂;

[0463] 阶段(i'')还包括重复步骤(a'')至(c'')的工序 $n''$ 次,其中 $n''$ 为整数且至少为1;制备环氧丙烷的方法还包括

[0464] (ii'')包含在重复步骤(a'')至(c'')的工序 $n''$ 次之后煅烧由(c'')获得的催化剂的阶段;

[0465] 其中任选地重复阶段(i'')至(ii'')的工序 $m''$ 次,其中 $m''$ 为整数且至少为1,其中在每次重复步骤(i'')至(ii'')的工序中, $n''$ 相同或不同;

[0466] 其中在步骤(b')和(c')的至少一个工序或步骤(b')、(c')和(ii')的至少一个工序期间,根据(a'')制备环氧丙烷。

[0467] 通过以下附图、参考实施例、实施例和比较例进一步阐述本发明。

## 附图说明

[0468] 图1示出了根据参考实施例2的方法的框图。在图1中,字母和数字具有以下含义:

- [0469] A 环氧化单元A
- [0470] B 环氧化单元B
- [0471] C 蒸馏单元
- [0472] D 蒸馏单元
- [0473] E 蒸馏单元
- [0474] F 部分料流蒸馏单元
- [0475] G 混合器-沉降器单元
- [0476] H 乙腈回收单元
- [0477] I 乙腈循环单元

[0478] (1) - (20) 根据如实施例中所所述的一个特别优选的方法的料流

[0479] S0、S01、S02、S1、S2、S3、S4、S4b、S5、L1、L2、TL1、TL2、TL2、BL2

[0480] 根据如一般描述和实施例中所描述的一个优选方法的料流

[0481] 图2示出了图1的部分料流蒸馏F的详细框图。在图2中,字母和数字具有以下含义:

- [0482] F1 部分料流蒸馏单元F的第一分馏装置
- [0483] F2 部分料流蒸馏单元F的第二分馏装置
- [0484] (13)、(13a)、(14)、(15)、(15a)、(15b)、(15c)、(16)、(19)、(20)
- [0485] 根据如实施例中所所述的一个特别优选的方法的料流
- [0486] S1、S2、S3、S4、S4a、S4b、S4c、S5、TL2
- [0487] 根据如一般描述和实施例中所描述的一个优选方法的料流

## 实施例

[0488] 参考实施例1:包含ZnTiMWW喷雾粉末的成型体的制备

[0489] 如WO 2013/117536A2的实施例5,特别是在第83-99页的实施例5.1-5.6中所述的制备成型体形式的催化剂。在WO 2013/17536A2的第66-71页的参考实施例2-10中描述了所述实施例5.1-5.6中所涉及的所述成型体的表征方法。催化剂的特征性质示于WO 2013/117536 A2的图20-27和WO 2013/117536 A2第104页上的所述附图的相应描述。

[0490] 参考实施例2:环氧化反应设置

[0491] 关于缩写,参考图1和图2的方案,在“附图说明”一节中进行概括描述。给出的所有压力均是绝对压力。

[0492] 1.1料流S0的制备(步骤(a))

[0493] a) 环氧化主反应器(环氧化单元A)中的环氧化

[0494] 主反应器A是具有5个管(管的长度:12m,内管直径:38mm)的垂直安装的管束式反应器,每个管均装备有轴向放置的多点热电偶,其具有10个封装在直径为18毫米的合适的热电偶套管中的等间隔的测量点。每个管装入17.5kg根据参考实施例1制备的ZnTiMWW催化剂成型体(经后处理的成型体)。最后剩余的自由空间填充滑石球(直径3mm)。通过使恒温的传热介质(水/乙二醇混合物)在壳体侧面循环并流至进料来除去反应热。调节传热介质的流速,使得入口和出口之间的温度差不超过1°C。下文所涉及的反应温度定义为进入反应器

壳体的传热介质的温度。在反应器出口处,压力由压力调节器控制并保持恒定在20巴。

[0495] 从反应器下面进料液体单相料流(1)。料流(1)通过将四股料流(2)、(3)、(3a)和(4)混合来制备。料流(1)的温度没有进行主动控制,但通常在20至40°C的范围内:

[0496] 一料流(2)的流速为85kg/h。至少99.5重量%的料流(2)由乙腈、丙烯和水组成。该料流(2)来自乙腈再循环蒸馏单元(I)的底部。

[0497] 一流速为15kg/h的料流(3)是过氧化氢浓度为40重量%的过氧化氢水溶液(来自Solvay的“粗制/洗涤”级,TOC为100至400

[0498] mg/kg)。过氧化氢水溶液从储罐供应,以允许连续进料,并使用合适的计量泵进料。

[0499] 一料流(3a)是包含溶解的甲酸钾的含水料流。进一步的料流从储罐供应,以允许连续进料,并使用合适的计量泵进料。甲酸钾的浓度为2.5重量%,料流(S3a)的进料速率为370g/h。将料流(3a)与料流(3)充分混合,然后将合并料流与由混合料流(2)和(4)得到的料流混合。

[0500] 一料流(4)是纯乙腈(化学级,来自Ineos,纯度约99.9%,包含70-180重量ppm丙腈、5-20重量ppm乙酰胺和小于100重量ppm水作为杂质)的补充料流。

[0501] 添加足够新鲜的乙腈以弥补该过程中的损失。在常规条件下,加入平均100至150g/h的补充乙腈。

[0502] 每20分钟对离开环氧化单元A的输出料流(5)进行采样,以便使用硫酸氧钛方法测定过氧化氢浓度并计算过氧化氢转化率。将过氧化氢转化率定义为 $100 \times (1 - m_{out}/m_{in})$ ,其中 $m_{in}$ 为在反应器进料口的 $H_2O_2$ 的摩尔流速以及 $m_{out}$ 为在反应器出口的 $H_2O_2$ 的摩尔流速。基于分别获得的过氧化氢转化率值,调节传热介质的入口温度,以使过氧化氢转化率基本上保持在90至92%的范围内。在使用新鲜批次的环氧化催化剂的给定运行开始时,将传热介质的入口温度设定为30°C,并且,如果需要,则升高温度以将过氧化氢转化率保持在上述范围内。所需的温度升高通常小于1K/d。

[0503] 使离开环氧化单元A的输出料流(5)通过热交换单元。将离开热交换单元的料流(料流(6)、S0)进料至环氧化单元B。

[0504] b) 精制反应器(环氧化单元B)中的环氧化

[0505] 精制反应器B是绝热操作的固定床反应器。在这种情况下,术语“绝热”是指不进行主动冷却的操作模式,并且根据该操作模式,使精制反应器适当地绝缘以便使热损失最小化。精制反应器B的长度为4m,直径为100mm。将反应器填充9kg的与在主环氧化反应器A中使用的相同的环氧化催化剂。其余空间填充滑石球(直径3mm)。精制反应器B的操作压力为10巴,其在反应器出口处通过合适的压力调节器保持恒定。每20分钟对精制反应器B的输出进行采样,以便使用硫酸氧钛法测定过氧化氢浓度。

[0506] 将精制反应器B的流出物(料流(6))减压至快速闪蒸罐中,并且将来自该罐的液体和气体都进料至轻沸点物分离塔(蒸馏单元C)。

[0507] 料流(6)(料流S0)平均具有的乙腈含量为69至70重量%,环氧丙烷含量为9至11重量%如9.8重量%,水含量为17重量%,丙烯含量为约3重量%,丙烷含量为约0.05重量%,过氧化氢含量为约250重量ppm,丙二醇含量为约0.1重量%以及氧气含量为约150重量%-ppm。

[0508] 1.2从料流S0中分离环氧丙烷得到料流S1(步骤(b))

[0509] a)从料流(6)(料流S0)中分离轻沸点物获得料流(8)(料流S01)

[0510] 将料流(6)送到在1.1巴下操作的轻沸点物分离塔(蒸馏单元C)。蒸馏塔的长度为8.5m,直径为170mm,并装备有40个鼓泡塔板,底部装备有蒸发器,顶部装备有冷凝器。该塔作为混合洗涤/蒸馏塔进行操作。作为洗涤剂,将蒸馏单元D的一部分底部料流(料流11,约20-30kg/h)取出,冷却至10°C并引入塔顶。将液体和气体入口料流在不同点引入塔。料流(6)的液体部分的进料点在鼓泡塔板37上方;料流(6)的气体部分在鼓泡塔板28上方被引入塔(从顶部开始计算)。离开塔顶部的冷却装置的气体流(7)主要包含丙烯、丙烷(其在所用的聚合物级丙烯中作为杂质包含),作为副产物形成的氧气和少量的其他轻沸点物(乙腈(1-2体积%))、丙醛(约200体积ppm)、丙酮(约100体积ppm)、H<sub>2</sub>(约400体积ppm)、CO<sub>2</sub>(约400体积ppm)和乙醛(约100体积ppm),并且基本上不含环氧丙烷(小于300体积ppm)。将该顶部料流送入火炬进行处理。温度为70°C的轻沸点物分离塔的底部料流(料流(8),即料流S01)的丙烯含量为100至200重量ppm。

[0511] b)从料流(8)(料流S01)中分离环氧丙烷获得料流S02

[0512] 将根据上述1.2a)部分获得的料流S01引入蒸馏塔(蒸馏单元D)中,以从料流S01中分离出环氧丙烷。该塔的高度为50m,直径为220mm,并且装备有总填料长度为27.5m的填料(Sulzer BX64),其被分成8张长度分别为3060mm的床以及两张长度分别为1530mm的床。在每个床之间安装中间流分配器。塔在顶部压力为750毫巴下操作。料流S01的进料点位于第四填料床(从顶部算起)下方。将该塔的塔顶料流冷凝且部分作为回流返回塔(回流比约5:1)。将流速为10.1kg/h的剩余物(料流(9))作为塔顶产物且其基本上由纯度大于99.9重量%的环氧丙烷组成。底部蒸发器的操作方式为,使底部料流中的环氧丙烷浓度低于100重量ppm。底部料流的所得温度为约69°C。然后将料流S02分成两部分。将其主要部分(料流(10),料流速为约85kg/h)送入下一个蒸馏塔(蒸馏单元E)。将剩余物(料流(11),20-30kg/h)冷却并循环至轻沸点物分离塔(蒸馏单元C)的顶部作为如上文1.2a)部分所述的洗涤剂。该料流S02的乙腈含量为约80重量%,环氧丙烷含量小于100重量ppm,水含量为约20重量%,丙二醇含量为约0.1重量%,羟丙醇含量为约0.1重量%。

[0513] c)从料流(10)(料流S02)中分离轻沸点化合物获得料流(13)(料流S1)

[0514] 将根据上述1.2b)部分获得的料流S02引入轻组分分离塔(蒸馏单元E)中。该轻组分分离塔的高度为8m,标称直径为150mm,且装配有35个鼓泡塔板。该塔在2巴的顶部压力下操作,并且将料流S02引入7号鼓泡塔之上(从底部开始计算)。获得的塔顶料流(料流(12),流速约1kg/h)在40至45°C的温度下离开塔,并且在没有内部回流的条件下操作塔时不冷凝。除了乙腈(6500体积ppm)外,该塔顶料流主要包含氮气(其用于将柱的操作压力保持在2巴的值)和少量的轻沸点物(乙醛(900体积ppm)、氧气(300体积ppm)和丙醛(320体积ppm)。将该顶部料流送至火炬进行处理。通过以恒定量(5kg/h)的在16巴的压力下的饱和蒸汽进料来操作槽式蒸发器。塔底温度为100°C。底部料流(料流S1)主要由乙腈和水组成,其余为高沸点物。该料流S1的乙腈含量约为80重量%以及水含量为约20重量%。

[0515] 1.3将料流S1分成料流S2和S3(步骤(c))

[0516] 步骤(c)中,将根据上述1.2c)部分得到的流速为86kg/h的料流S1分成两个料流,料流S2(图1的料流13a)和S3(图1的料流14)。料流S2的料流速为84kg/h,以及料流S3的料流

速为2kg/h。料流S3、2.3%的料流S1进入部分蒸馏单元F(部分料流蒸馏塔)。

[0517] 1.4料流S1的部分料流蒸馏(步骤(d))

[0518] 第一分馏单元,即第一蒸馏塔F1的高度为9.5m,直径为85m,并装备有安装在三个相同床上的6.5米的金属结构的Rombopak 9M填料。在结构化填料的第一张床(从顶部开始计算)之上,将料流S3(料流14)引入第一蒸馏塔。料流S3料流的温度为 $60\pm 3^{\circ}\text{C}$ 。第一蒸馏塔在约1.4巴的顶部压力和 $92\pm 5^{\circ}\text{C}$ 的底部温度下操作。未应用回流。进料至第一分馏单元的底部蒸发器的蒸汽量控制在使底部的乙腈浓度在10至25重量%的范围内。移出底部料流S4b(料流(15b),约3%的料流S3)。该料流主要由水(72-85重量%)和乙腈(10-24重量%)组成。所有分析的高沸点组分(27个组分)的总和在2-10重量%的范围内变化。温度为 $85\pm 3^{\circ}\text{C}$ 的顶部料流、蒸气馏分料流S4a(料流15a)未冷凝并通入第二分馏单元即第二蒸馏塔F2的底部。S4a在结构化填料的最后一张床上方(从顶部开始计算)进入。F2的高度为9.5m,直径为85mm,并装备有安装在3张相同床上的6.5米的金属结构的Rombopak 9M填料。第二蒸馏塔在约1.25巴的顶部压力和 $85\pm 5^{\circ}\text{C}$ 的底部温度下操作。顶部料流、蒸气馏分料流S4c(料流(15c),至多1%的料流S4a)通过外部塔顶冷凝器(图2中未示出)完全冷凝并且基本上完全应用以使用冷凝的液体料流作为回流至第二蒸馏塔的回流。将液体底部料流S4(料流15)移出并进入下一步(料流S4的再循环)。料流S4的乙腈含量为约80重量%,水含量为约20重量%。

[0519] 1.5料流S4的再循环(步骤(4))

[0520] a) 制备液体料流S5

[0521] 将料流S4(图1和图2的料流15)与料流S2(图1和图2的料流(13a))混合。因此,料流S4被泵送回本体法(bulk process)乙腈溶剂料流中。混合在料流S3从料流S1转向的下游点进行。将流速为86kg/h的合并料流与液体料流P(在图1和图2中称为料流(20))混合获得料流S5。料流P是包含丙烷的新鲜丙烯料流(聚合物级,纯度 $>96$ 重量%,在压力下液化,进料速率:10.9kg/h)。为了获得料流S5,将S2和S4的合并料流进一步与另外两个料流混合:这些料流中的第一个料流是图1的料流(16),所述料流从蒸馏单元H的顶部获得。这些料流中的第二个料流是图1的料流(19),所述料流从乙腈回收单元I获得。下文详细描述了料流(16)和(19)。

[0522] b) 调节料流S5的温度并分离液相L1和L2

[0523] 然后将流速为 $130\text{kg/h}\pm 10\text{kg/h}$ 的料流S5进料到在18巴和 $15\pm 5^{\circ}\text{C}$ 范围的温度下操作的混合器-沉降器单元中。沉淀槽的体积为5.3升。得到两个液相L1和L2,水相L2和有机相L1。将上部有机相L1作为料流(17)从沉淀槽中移出,将下部水相L2作为料流(18)从沉淀槽中移出。料流(17)的流速在 $110\text{kg/h}\pm 11\text{kg/h}$ 的范围内。然后将料流(17)通入乙腈再循环单元I,料流(18)通入乙腈回收单元H,由该乙腈回收单元H获得上述料流(16)。由此获得的料流(17)的乙腈含量为约45-51重量%,丙烯含量为约49-55重量%,水含量为约2至5重量%。由此获得的料流(18)的乙腈含量为约19-21重量%,水含量为约79-81重量%,以及丙烯含量小于0.5重量%。

[0524] c) 乙腈回收(乙腈回收单元H)

[0525] 为了尽可能多地回收溶剂,并且为了使乙腈损失最小化,将料流(18)引入蒸馏塔中,由该蒸馏塔获得作为顶部料流的料流(16)(也称为料流TL2),其反过来如上所述再循环

到溶剂料流中。为此,使用高度为9.5m,直径为100mm的蒸馏塔,其中装备有50个鼓泡塔板。该塔在1.5巴的顶部压力且同时回料流比为1:4下操作。将料流(18)在鼓泡塔板26上方(从底部开始计算)进料至该塔。底部温度为约113°C,以及底部产物主要由包含高沸点副产物的水组成。底部料流的典型组成如下(括号内以重量%给出):水(>99.0)、丙二醇(0.5)、乙腈(至多0.001)、二丙二醇(0.06)、乙酰胺(0.01)、乙酸(0.03)、TOC(2.4)。在任选的计量和分析之后,废弃该料流。塔顶产物(料流(16)=料流TL2)具有以下典型组成范围(括号中以重量%给出):乙腈(75-80)、水(15-20)、低沸点物(例如丙烯,1)。如上所述,将料流(16)再循环到进料流中,将该进料流传送到混合器-沉降器单元。

[0526] d) 乙腈回收(乙腈回收单元I)

[0527] 为了乙腈的再循环,将从混合器-沉降器单元G获得的料流(17)引入装备有40个鼓泡塔板的高度为10m,标称直径为200mm的蒸馏塔中。塔在18巴的顶部压力同时回流比为1:4下操作。将料流(17)在鼓泡塔板26上方(从顶部开始计算)进料至塔。主要包含丙烯(约97体积%)和少量丙烷(约1-3体积%)的顶部产物(料流(19))——也称为料流TL1——返回到如上所述的混合器沉降器单元G的进料。因此,过量的丙烯从蒸汽(17)中移出并再循环。底部料流(料流(2),也称料流BL1)的温度范围为106至110°C。对塔的精确定操作参数(如在水槽中输入的能量)加以调整,使得返回到具有料流(2)的反应器中的丙烯的量在使得料流(1)中丙烯与过氧化氢的摩尔比为约1:1.43的范围内。对于上述进料速率为15kg/h的过氧化氢水溶液而言,意味着需要调整条件使得料流(2)中的丙烯的流速为约9.7kg/h。在将料流(2)进料到主环氧化反应器A之前,任选地加入乙腈(来自Ineos的料流(4),化学级,纯度约99.9%,包含70-180重量ppm丙腈,5-20重量ppm乙酰胺和<100重量ppm的水作为杂质)以补偿可能的溶剂损失。

[0528] 所需的额外添加的乙腈的精确量取决于出口料流和副产物的损失,还取决于用于分析的样品的数量。用于上述方法设计的通常的额外添加的乙腈的量的范围可为100至150g/h。

[0529] 实施例1:一次ZnTiMWW催化剂再生

[0530] 基于如上述参考实施例2中所述的环氧化反应设置进行部分ZnTiMWW催化剂再生。反应器中装入参考实施例1的ZnTiMWW催化剂。环氧化反应持续运行,直到基于过氧化氢的(a2)中关于形成环氧丙烷的选择性相对于在进行步骤(a)的前100h期间基于过氧化氢的(a2)中关于形成环氧丙烷的平均选择性降低2%。然后停止反应并冲洗掉反应器中的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、丙烯和环氧丙烷。在减压和排空后,将反应器在70°C下用去离子水从顶部至底部以约7m/h的LHSV(LHSV基于空管的横截面计)冲洗至少3小时。此后,离开反应器的液体含水体系显示出其总有机碳浓度小于检测到的最大值的0.1%,并且在洗涤过程中从反应器获得的液体含水体系的总体积大于反应器的体积。然后,将反应器排空并重新启动。恢复参考实施例2的连续操作并进行约1500h,直至反应温度再次达到其再生前具有的值。

[0531] 比较例1:根据参考实施例2的连续操作不进行再生

[0532] 作为比较例,将参考实施例2的方法进行2500h,不对催化剂进行再生。

[0533] 实施例1和比较例1的结果

[0534] 在下文中讨论实施例1和比较例1的结果并示于表1中。在参考实施例2的连续操作期间对实施例1和比较例1中的环氧化单元A的传热介质的入口温度均进行调节,以使过氧

化氢转化率基本上保持在90至92%的范围内(参考实施例2,1.1a部分)。对于比较例1和实施例1,均在表1中示出了在2500h的总操作时间之后环氧化单元A的传热介质(冷却水)的结果温度。此外,失活速率为实验结束时入口处的传热介质的温差和实验开始时的温差除以2500h的总操作时间之比,以 $^{\circ}\text{C}/\text{天}$ 表示。另外,表1中提供了总操作时间2500h后的基于过氧化氢的环氧化反应的选择性S。选择性 $S/\% = (n(\text{PO})/n(\text{H}_2\text{O}_2)) \times 100$ ,其中 $n(\text{PO})$ 是直接单元B下游检测的环氧丙烷的摩尔量,而 $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 是在环氧化反应中转化的过氧化氢的摩尔量。

[0535] 表格1

	比较例 1	实施例 1
[0536] 环氧化单元 A 的冷却水在料流上 2,500 h 之后的温度 $^{\circ}\text{C}$	55	49
失活速率 $(\Delta(T)/\Delta(t)) / ^{\circ}\text{C}/\text{天}$	0.240	0.182
选择性 S / %	96.5	97.2

[0537] 表1中清楚地显示,本发明的方法允许在2500h的总操作时间之后在冷却水的显著降低的温度下运行环氧化单元A,即,催化剂显示出与比较例1相比明显更好的性能。此外,对于两个实验,失活速率 $(\Delta(T)/\Delta(t))$ 也不同,并且对于发明实施例而言明显更低。此外,本发明的方法在2,500h的总操作时间之后,提供了显著高于比较例1的选择性。

[0538] 实施例1的再生催化剂表现出1K的转化温度差,其中转化温度差定义为(A1)当使用再生催化剂作为催化剂时达到90-92%的过氧化氢转化率时的温度,与(B1)当在其他均相同的环氧化反应条件下使用相应的新鲜催化剂时达到所述的确定的过氧化氢转化率时的温度之间的绝对差。此外,实施例1的再生催化剂表现出0.3个百分点的选择性差,其中选择性差定义为(A2)在使用再生催化剂作为催化剂的环氧化方法中基于过氧化氢的选择性,与(B2)在其他均相同的环氧化反应条件下使用相应的新鲜催化剂作为催化剂的所述环氧化方法中基于过氧化氢的选择性之间的绝对差(以百分点计)。

[0539] 实施例2.1:包括三个洗涤步骤的根据本发明的ZnTiMWW催化剂再生

[0540] 基于如上述参考实施例2中所述的环氧化反应设置进行部分ZnTiMWW催化剂再生。

[0541] 环氧化

[0542] 基于如上述参考实施例2中所述的环氧化反应设置进行部分ZnTiMWW催化剂再生。主反应器中装入根据参考实施例1的ZnTiMWW催化剂。环氧化反应持续运行约1300小时直到“环氧化反应温度”达到 $50^{\circ}\text{C}$ ，“环氧化反应温度”定义为所述传热介质在主反应器的夹套入口处的温度,其在环氧化反应开始时的起始值为 $30^{\circ}\text{C}$ 。在该时间点,通过停止过氧化氢的流动来停止环氧化反应;乙腈和丙烯持续流动,直到管中的环氧化完成。然后通过使乙腈和水的混合物(80重量%乙腈,20重量%水)通过反应器,冲洗掉反应器中的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、丙烯和环氧丙烷,其中该混合物的温度为 $50^{\circ}\text{C}$ ,然后从反应器中排出主要部分的乙腈和水的混合物。

[0543] 第一洗涤步骤

[0544] 随后,用温度为 $70^{\circ}\text{C}$ 的水从下面填充反应管,然后使温度为 $70^{\circ}\text{C}$ 的水从顶部向下通过管约6h。一旦流出水的电导率低于200微西门子,就停止水洗。然后将水从反应器中排出。

[0545] 环氧化

[0546] 恢复根据参照实施例2的连续操作并进行约1400h,直到反应温度再次达到50℃。在该时间点,通过停止过氧化氢的流动来停止环氧化反应;使乙腈和丙烯持续流动,直到管中的环氧化完成。然后通过使乙腈和水的混合物(80重量%乙腈,20重量%水)通过反应器,冲洗掉反应器中的 $H_2O_2$ 、丙烯和环氧丙烷,其中该混合物的温度为50℃,然后从反应器中排出主要部分的乙腈和水的混合物。

[0547] 第二洗涤步骤

[0548] 随后,用温度为70℃的水从下面填充反应管,然后使温度为70℃的水从顶部向下通过管约6h。一旦流出水的电导率低于200微西门子,就停止水洗。然后将水从反应器中排出。

[0549] 环氧化

[0550] 恢复根据参照实施例2的连续操作并进行约1200h,直到反应温度再次达到50℃。在该时间点,通过停止过氧化氢的流动来停止环氧化反应;使乙腈和丙烯持续流动,直到管中的环氧化完成。然后通过使乙腈和水的混合物(80重量%乙腈,20重量%水)通过反应器,冲洗掉反应器中的 $H_2O_2$ 、丙烯和环氧丙烷,其中该混合物的温度为50℃,然后从反应器中排出主要部分的乙腈和水的混合物。

[0551] 在70℃的氮气温下,通过使氮气通过催化剂床而从反应器中除去残余量的乙腈和水。

[0552] 第三洗涤步骤

[0553] 随后,用温度为70℃的水从下面填充反应管,然后使温度为70℃的水从顶部向下通过管约6h。一旦流出水的电导率低于200微西门子,就停止水洗。然后将水从反应器中排出。

[0554] 煅烧步骤

[0555] 然后,在氮气的初始温度为70℃下,使氮气通过催化剂床约60小时,其中该温度以10K/h升至100℃的值。随后,通过使空气和氮气的气体混合物以0.58kg/s的流速通过催化剂床来煅烧催化剂。所述混合物的温度以10K/h从其初始值100℃进一步连续升高至最终值450℃,然后在450℃保持基本恒定6小时。在煅烧开始时,进入反应器的气体混合物的氧气含量为4体积%。一旦达到450℃,即将所述氧气含量调节至21体积%的值。在450℃下煅烧后,将反应器冷却至约30℃的温度。

[0556] 环氧化

[0557] 恢复根据参考实施例2的连续操作并进行约1000h。

[0558] 实施例2.2:包括两个洗涤步骤的根据本发明的ZnTiMWW催化剂再生

[0559] 基于如上述参考实施例2中所述的环氧化反应设置进行部分ZnTiMWW催化剂再生。

[0560] 环氧化

[0561] 主反应器中装入根据参考实施例1的ZnTiMWW催化剂。环氧化反应持续运行约1200小时直到“环氧化反应温度”达到50℃,所述“环氧化反应温度”定义为所述传热介质在主反应器的夹套入口处的温度,其在环氧化反应开始时的起始值为30℃。在该时间点,通过停止过氧化氢的流动来停止环氧化反应;乙腈和丙烯持续流动,直到管中的环氧化完成。然后通过使乙腈和水的混合物(80重量%乙腈、20重量%水)通过反应器,冲洗掉反应器中的 $H_2O_2$ 、丙烯和环氧丙烷,其中该混合物的温度为50℃,然后从反应器中排出主要部分的乙腈和水

的混合物。

[0562] 第一洗涤步骤

[0563] 随后,用温度为70℃的水从下面填充反应管,然后使温度为70℃的水从顶部向下通过管约6h。一旦流出水的电导率低于200微西门子,就停止水洗。然后将水从反应器中排出。

[0564] 环氧化

[0565] 恢复根据参照实施例2的连续操作并进行约1300h,直到反应温度再次达到50℃。在该时间点,通过停止过氧化氢的流动来停止环氧化反应;使乙腈和丙烯持续流动,直到管中的环氧化完成。然后通过使乙腈和水的混合物(80重量%乙腈,20重量%水)通过反应器,冲洗掉反应器中的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、丙烯和环氧丙烷,其中该混合物的温度为50℃,然后从反应器中排出主要部分的乙腈和水的混合物。

[0566] 在70℃的氮气温度下,通过使氮气通过催化剂床而从反应器中除去残余量的乙腈和水。

[0567] 第二洗涤步骤

[0568] 随后,用温度为70℃的水从下面填充反应管,然后使温度为70℃的水从顶部向下通过管约6h。一旦流出水的电导率低于200微西门子,就停止水洗。然后将水从反应器中排出。

[0569] 煅烧步骤

[0570] 然后,在氮气的初始温度为70℃下,使氮气通过催化剂床约60小时,其中该温度以10K/h升至100℃的值。随后,通过使空气和氮气的气体混合物以0.58kg/s的流速通过催化剂床来煅烧催化剂。所述混合物的温度以10K/h从其初始值100℃进一步连续升高至最终值450℃,然后在450℃保持基本恒定6小时。在煅烧开始时,进入反应器的气体混合物的氧气含量为4体积%。一旦达到450℃,即将所述氧气含量调节至21体积%的值。在450℃下煅烧后,将反应器冷却至约30℃的温度。

[0571] 环氧化

[0572] 恢复根据参考实施例2的连续操作并进行约1000h。

[0573] 比较例2:包括一个洗涤步骤的ZnTiMWW催化剂再生

[0574] 环氧化

[0575] 基于如上述参考实施例2中所述的环氧化反应设置进行ZnTiMWW催化剂再生。主反应器中装入根据参考实施例1的ZnTiMWW催化剂。环氧化反应持续运行约2200小时直到“环氧化反应温度”达到50℃,所述“环氧化反应温度”定义为所述传热介质在主反应器的夹套入口处的温度,其在环氧化反应开始时的起始值为30℃。在该时间点,通过停止过氧化氢的流动来停止环氧化反应;乙腈和丙烯持续流动,直到管中的环氧化完成。然后通过使乙腈和水的混合物(80重量%乙腈,20重量%水)通过反应器,冲洗掉反应器中的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、丙烯和环氧丙烷,其中该混合物的温度为50℃,然后从反应器中排出主要部分的乙腈和水的混合物。

[0576] 在70℃的氮气温度下,通过使氮气通过催化剂床而从反应器中除去残余量的乙腈和水。

[0577] 洗涤步骤

[0578] 随后,用温度为70℃的水从下面填充反应管,然后使温度为70℃的水从顶部向下

通过管约6h。一旦流出水的电导率低于200微西门子,就停止水洗。然后将水从反应器中排出。

[0579] 煅烧步骤

[0580] 然后,在氮气的初始温度为70℃下,使氮气通过催化剂床约60小时,其中该温度以10K/h升至100℃的值。随后,通过使空气和氮气的气体混合物以0.58kg/s的流速通过催化剂床来煅烧催化剂。所述混合物的温度以10K/h从其初始值100℃进一步连续升高至最终值450℃,然后在450℃保持基本恒定6小时。在煅烧开始时,进入反应器的气体混合物的氧气含量为4体积%。一旦达到450℃,即将所述氧气含量调节至21体积%的值。在450℃下煅烧后,将反应器冷却至约30℃的温度。

[0581] 环氧化

[0582] 恢复根据参考实施例2的连续操作并进行约1000h。

[0583] 实施例2.1和2.2以及比较例2的结果

[0584] 实施例2.1和2.2以及比较例2的结果在下文中进行了说明并示出于下表2中。在参考实施例2的连续操作期间对实施例2.1和2.2以及比较例2中的环氧化单元A的传热介质的入口温度均进行调节,以使过氧化氢转化率保持基本恒定在约96%。将表2中提供的基于过氧化氢的环氧化反应的选择性S定义为 $(n(\text{PO})/n(\text{H}_2\text{O}_2)) \times 100$ ,其中n(PO)是直接单元B下游检测的环氧丙烷的摩尔量,而n(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)是在环氧化反应中转化的过氧化氢的摩尔量。

[0585] 表2

	实施例 2.1	实施例 2.2	比较例 2
<b>第一洗涤步骤前的环氧化时间/ h</b>	<b>1300</b>	<b>1200</b>	<b>2200</b>
<b>第一洗涤步骤之后直至第二洗涤步骤的环氧化时间/ h</b>	<b>1400</b>	<b>1300</b>	<b>---</b>
<b>第二洗涤步骤之后直至第三洗涤步骤的环氧化时间/ h</b>	<b>1200</b>	<b>---</b>	<b>---</b>
<b>煅烧前的总环氧化时间/ h</b>	<b>3900</b>	<b>2500</b>	<b>2200</b>
<b>即将煅烧前的选择性/ %</b>	<b>97.2</b>	<b>97.1</b>	<b>96.8</b>
<b>煅烧后 1000 小时的选择性/ %</b>	<b>97.3</b>	<b>97.4</b>	<b>97.2</b>

[0587] 表2中清楚地显示,本发明的方法,其中进行一个洗涤步骤(实施例2.2)和两个洗涤步骤(实施例2.1)而不进行后续的煅烧步骤,与在(唯一的)洗涤步骤之后直接进行煅烧的常规方法(比较例2)相比,产生轻微但仍然存在的选择性的提高(煅烧后1000小时)。尽管煅烧步骤前的总环氧化时间更高(对于实施例2.2增加300小时)或甚至明显更高(对于实施例2.1增加1700小时),但仍取得显著的结果。因此,令人信服地显示出,阶段(i)的本发明的部分再生的概念——其避免了在每个洗涤步骤之后的煅烧步骤并且因此表示为明显更不

复杂的过程——出人意料地甚至在特别是工业规模工艺的最重要参数(即有价值产品的选择性)方面取得改进的结果。

[0588] 所引文献

[0589] -WO 98/55229A1

[0590] -EP 1 221 442 A1

[0591] -WO 2005/000827 A1

[0592] -WO 2007/013739 A1

[0593] -Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第5版,第13卷,第447-456页

[0594] -Atlas of Zeolite Framework Types,第5版,Elsevier,London,England (2001)

[0595] -US2007043226 A1

[0596] -US 6,114,551

[0597] -Wu等人,“Hydrothermal Synthesis of a novel Titanosilicate with MWW Topology”,Chemistry Letters(2000),第774-775页

[0598] -WO 2013/117536 A2

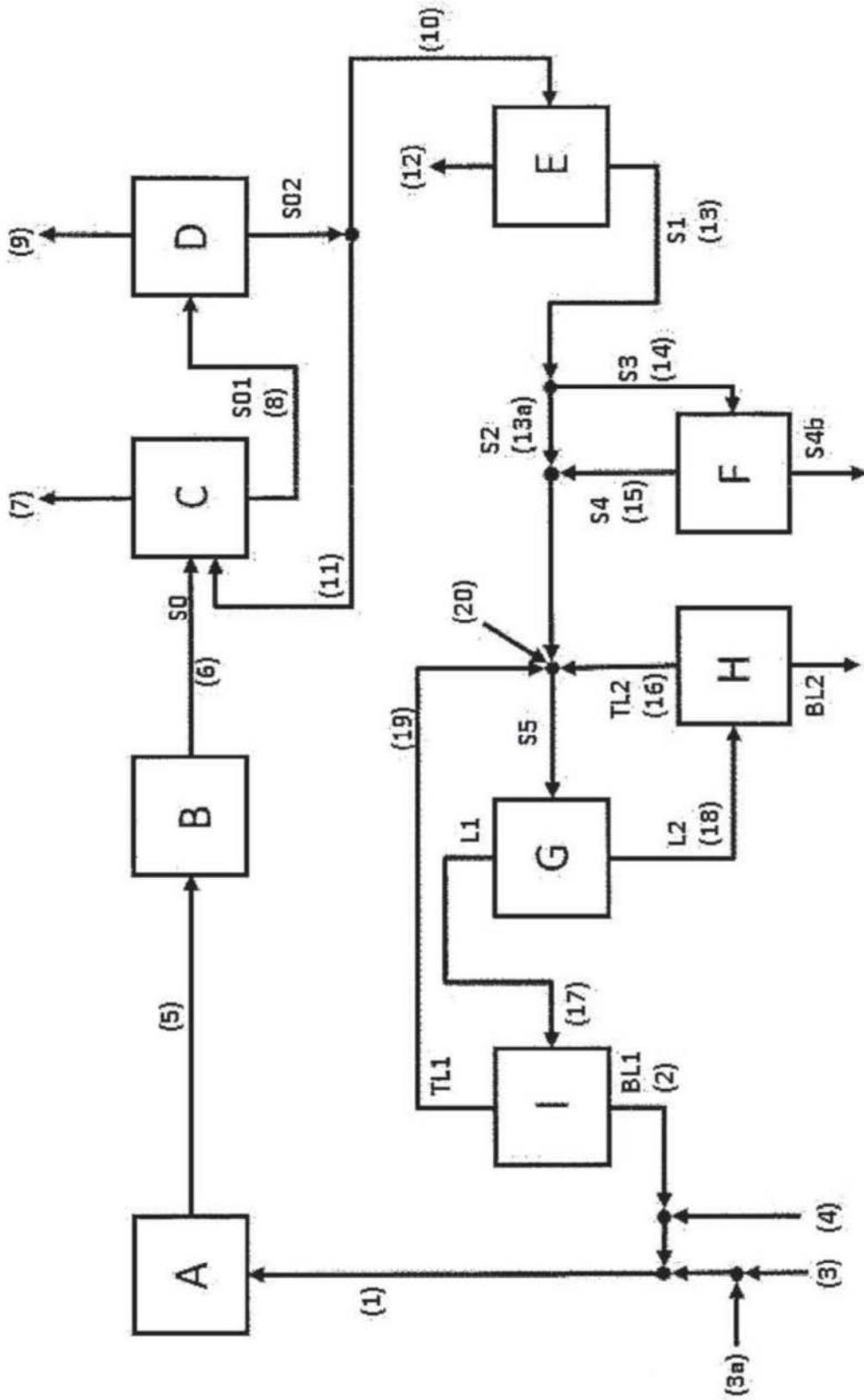


图1

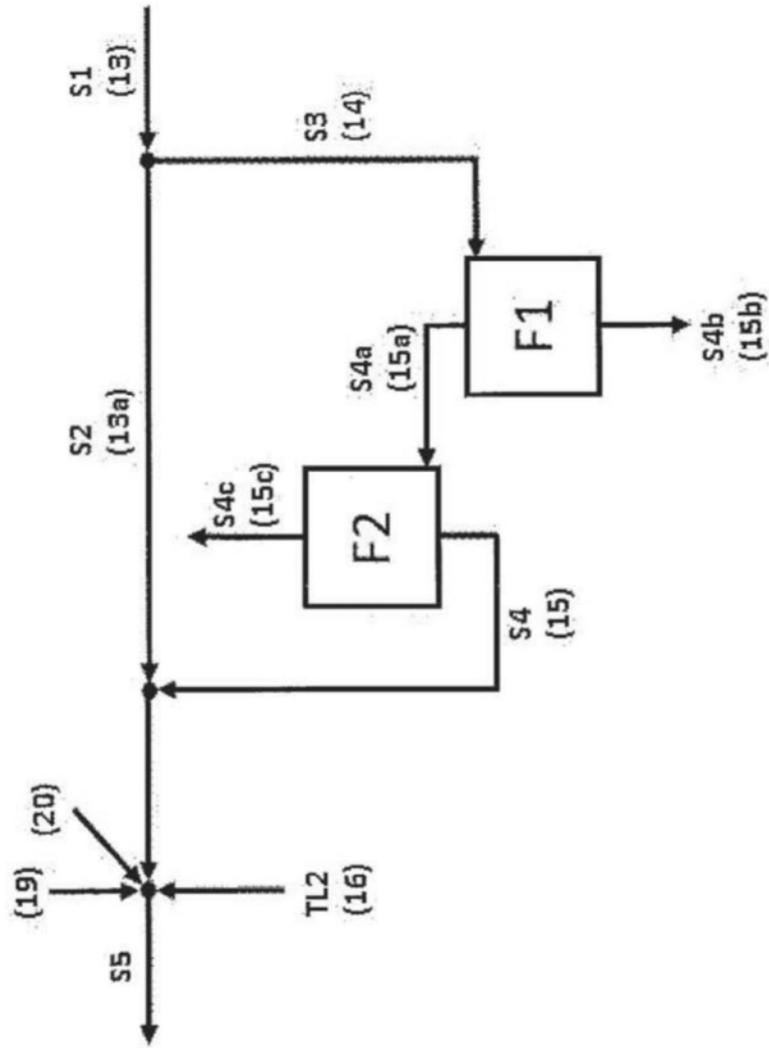


图2