



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103459378 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 27

(21) 申请号 201280013944. 1

代理人 吴亦华

(22) 申请日 2012. 02. 03

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

61/439, 718 2011. 02. 04 US

C07D 301/12(2006. 01)

C07D 301/32(2006. 01)

B01D 11/04(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 09. 17

(56) 对比文件

EP 0919551 A1, 1999. 06. 02, 全文.

W0 2005/028461 A1, 2005. 03. 31, 全文.

W0 2008/087657 A2, 2008. 07. 24, 全文.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IT2012/000036 2012. 02. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/104886 EN 2012. 08. 09

审查员 王维佳

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 P·J·卡尔伯格 H·L·克兰普顿

A·福尔林 E·佩德内拉

C·E·梅扎

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

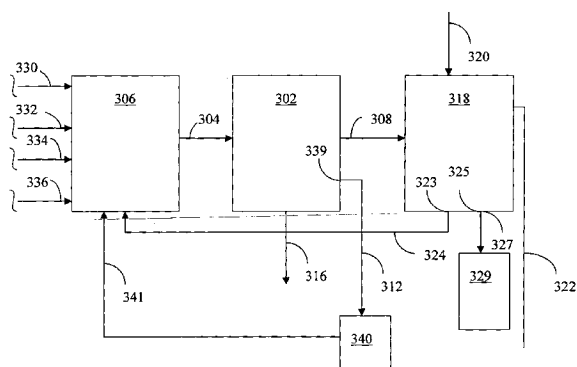
权利要求书2页 说明书50页 附图4页

(54) 发明名称

生产氧杂环丙烷类化合物的系统和方法

(57) 摘要

本公开的实施方式涉及生产氧杂环丙烷类化合物的系统和方法。在各种实施方式中,本公开的系统和方法包括:具有如下组分的反应混合物的反应容器:烯烃、过氧化物、具有醇和非反应性共溶剂的溶剂混合物、固相、和所述反应混合物的反应产物,其中所述反应产物包括氧杂环丙烷类化合物;与所述反应容器偶联的分离容器,其中出自反应容器的反应混合物和反应产物的流出物在所述分离容器中分离成液体水相和液体有机相;和与所述分离容器的出口偶联的萃取容器,其中从所述分离容器出口取出的液体水相与萃取溶剂混合,以从所述水相中萃取氧杂环丙烷类化合物。



1. 一种系统,其包括:

具有如下组分的多液相反应混合物和所述反应混合物的反应产物的反应容器:烯烃、过氧化物、具有醇和非反应性共溶剂的溶剂混合物、固相,其中所述反应产物包括氧杂环丙烷类化合物;

交换容器,所述交换容器容纳固体载体,所述固体载体具有活性位点以结合铁离子,所述交换容器具有传送包含所述烯烃和铁离子的有机流的入口,其中所述固体载体上的活性位点从有机流中除去铁离子,以提供基于所述有机流的总重量小于 1 重量%的铁离子浓度,并且其中所述交换容器具有与所述反应容器连接的出口,所述反应容器接收具有所述烯烃并且铁离子浓度小于 1 重量%的所述有机流;

具有第一出口的分离容器,其中所述分离容器偶联至所述反应容器,其中来自所述反应容器的多液相反应混合物和反应产物的流出物在所述分离容器中分离成液体水相和液体有机相;和

与所述分离容器的第一出口偶联的萃取容器,其中从所述分离容器出口取出的液体水相与萃取溶剂混合,以从所述液体水相中萃取氧杂环丙烷类化合物。

2. 权利要求 1 的系统,其中所述固相对所述液体水相具有亲合力,并且其中从所述分离容器出口取出的所述液体水相和所述固相与所述萃取溶剂混合,以从所述水相萃取至少所述氧杂环丙烷类化合物。

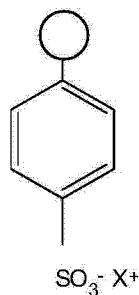
3. 前述权利要求任一项的系统,其中所述萃取溶剂是非反应性共溶剂。

4. 权利要求 1 或 2 的系统,其中所述萃取溶剂从所述液体水相中萃取烯烃。

5. 权利要求 1 或 2 的系统,其中所述萃取溶剂不同于所述烯烃。

6. 权利要求 1 或 2 的系统,其中所述固相包含极性基团、带电荷基团或其组合。

7. 权利要求 1 的系统,其中所述固体载体的活性位点由下式 I 表示:



其中 X^+ 是阳离子并且圆圈表示所述固体载体。

8. 权利要求 1 的系统,其中除去所述铁离子之后所述有机流的铁离子浓度小于所述有机流的百万分之一。

9. 权利要求 1 的系统,其还包括用再生溶液再生悬浮于来自所述分离容器的所述液相中的第一部分固相,其中所述固相是在所述烯烃与所述过氧化物之间反应生产所述氧杂环丙烷类化合物期间污损的钛硅沸石催化剂,并且其中所述再生溶液具有有机化合物和氧化剂,所述氧化剂的浓度基于不包括所述固相的再生溶液总重量为 0.1 至 50 重量%,条件是除与所述再生溶液接触以再生所述固相之外,所述再生不包括洗涤。

10. 权利要求 9 的系统,其中所述氧化剂选自过氧化氢、臭氧、有机过氧化物、无机过

氧化合物、及其组合。

11. 权利要求 1 或 2 的系统,其中所述萃取容器包括第一出口,具有所述氧杂环丙烷类化合物和烯烃的所述萃取溶剂通过所述第一出口返回到所述反应容器中的反应混合物。

12. 权利要求 1 或 2 的系统,其还包括蒸馏单元操作,其中所述萃取容器包括第二出口,具有氧杂环丙烷类化合物的萃取溶剂通过所述第二出口被输送到所述蒸馏系统操作。

13. 权利要求 1 或 2 的系统,其中所述分离容器包括第二出口,以从所述分离容器中移出所述液体有机相,所述第二出口偶联至蒸馏单元操作,所述蒸馏单元操作将氧杂环丙烷类化合物与所述液体有机相的剩余物分离,其中所述液体有机相的剩余物返回到所述反应容器中的反应混合物。

14. 权利要求 1 或 2 的系统,其中所述氧杂环丙烷类化合物是表氯醇,所述烯烃是烯丙基氯,和所述过氧化合物是过氧化氢溶液。

生产氧杂环丙烷类化合物的系统和方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2011 年 2 月 4 日提交的美国临时专利申请 No. 61 / 439,718 的根据 35 U. S. C. § 119(e) 的权益,所述临时专利申请以其全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本公开的实施方式涉及生产氧杂环丙烷类化合物的系统和方法。

背景技术

[0004] 氧杂环丙烷类化合物是有价值的化学品并可用于各种各样的最终用途应用中。例如,表氯醇是一种氧杂环丙烷类化合物并且是广泛用于工业规模制造环氧树脂的有价值的化学商品。当前,采用“氯醇”方法制造表氯醇。所述方法始于烯丙基氯通过与氯在水中的水性分散体反应进行氯醇化。这种方法形成了 1,2- 和 1,3- 二氯醇的异构混合物,所述混合物在苛性碱溶液中进行脱氯化氢,产生表氯醇。使用所述氯醇方法,制造了超过 95% 的全世界生产的表氯醇,但是这种已知的方法具有在废物流中产生高水平的氯化有机化合物和盐,并产生大量废水的缺点。

[0005] 本领域中有几种已知的方法利用过氧化物例如过氧化氢 (H_2O_2) 生产氧杂环丙烷类化合物,包括例如表氯醇。这样的方法描述在下列文献中: Clerici 等,“Epoxidation of Lower Olefins with Hydrogen Peroxide and Titanium Silicalite,” *Journal of Catalysis*, 1993, 140, 71-83; 美国专利 No. 7,323,578; 欧洲专利申请公布 No. 1993 / 0549013A1; Pandey 等,“Eco-friendly Synthesis of Epichlorohydrin Catalyzed by Titanium Silicalite(TS-1) Molecular Sieve and Hydrogen Peroxide,” *Catalysis Communications*, 2007, 8, 379-382; 中国专利申请 No. CN200710039080.1; Zhang 等,“Effects of Organic Solvent Addition on the Epoxidation of Propene Catalyzed by TS-1,” *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2007, 92(1), 49-54; Li, 等,“Epoxidation of Allyl Chloride to Epichlorohydrin by a Reversible Supported Catalyst with H_2O_2 Under Solvent-Free Conditions,” *Organic Process Research & Development*, 2006, 10, 876-880; 专利申请 PCTUS / 08 / 080, 题为“Process for epoxidizing olefins with hydrogen peroxide using supported oxo-diperoxotungstate catalyst complex”; 和美国专利 No. 6,288,248B1。

[0006] 对于利用通过钛硅沸石 (titanium silicalite) 催化的过氧化反应进行环氧化一些烯烃、例如烯丙基氯而言,众所周知甲醇是所述过氧化反应为了得到高活性的必要组分。通常,在已知的方法中,必须使用大量过量的甲醇。这导致从甲醇和水与氧杂环丙烷类化合物的反应中形成副产物,所述水在有机相中被甲醇增溶。估计如果以工业规模生产的话,这样大量甲醇的使用将导致建造大型塔和消耗大量能量用于纯化氧杂环丙烷类化合物产物。另外,在这些条件下使用的钛硅沸石 -1 (TS-1) 催化剂将在数小时左右失活;并随后,将必须通过煅烧来充分再生。此外,高浓度的甲醇通过氧杂环丙烷类化合物产物与甲醇的反应

促进了形成副产物。

[0007] 上述已知方法的一些问题可以归纳如下：

[0008] (1) 现有技术方法使用高水平的甲醇。高水平甲醇必须与氧杂环丙烷类化合物产物分离并再循环,这造成所述方法的高能源使用和相关的高成本。高浓度的甲醇还通过氧杂环丙烷类化合物被甲醇溶剂分解而产生高水平的副产物。

[0009] (2) 现有技术方法中,通常在反应之后而不是反应期间添加有机溶剂。这使氧杂环丙烷类化合物产物与反应混合物中的组分例如水和醇相接触和反应,形成不可用的副产物。所述副产物降低了想要的氧杂环丙烷类化合物产物的收率,并且必须从所述方法中清除掉。

[0010] 希望提供制备氧杂环丙烷类化合物产物的系统和方法,其可以在反应条件下操作而不具有上述方法的问题;仍然保持高催化剂活性;增加反应的选择性;并且延长催化剂的寿命却不需要必须在随后的下游过程中除去的任何附加组分。

[0011] 还希望提供用于生产氧杂环丙烷类化合物产物、例如表氯醇的系统和方法的环氧化方法,所述环氧化方法利用多相方法而不是单相方法;而且所述系统和方法产生的废水比其他已知的方法少。

发明内容

[0012] 本公开的一种或多种实施方式包括生产氧杂环丙烷类化合物的方法和系统。对各种实施方式而言,所述系统包括:具有如下组分的反应混合物和所述反应混合物的反应产物的反应容器:烯烃、过氧化物、具有醇和非反应性共溶剂的溶剂混合物、固相,其中所述反应产物包括氧杂环丙烷类化合物;与所述反应容器偶联的分离容器,其中出自反应容器的反应混合物和反应产物的流出物在所述分离容器中分离成液体水相和液体有机相;和与所述分离容器的出口偶联的萃取容器,其中从所述分离容器出口取出的液体水相与萃取溶剂混合,以从所述水相中萃取氧杂环丙烷类化合物。

[0013] 在一种或多种实施方式中,所述固相对所述液体水相具有亲合力,其中所述液体水相和固相二者形成浆液,所述浆液从分离容器出口取出并与萃取溶剂混合,以从所述水相中萃取氧杂环丙烷类化合物。在另一种实施方式中,反应容器可以包括固定床,其中所述固定床将所述固相容纳并保留在反应容器中。

[0014] 在一种或多种实施方式中,用于本公开的萃取溶剂可以是非反应性共溶剂。在一种或多种实施方式中,萃取溶剂可用于从液体水相中萃取烯烃。在一种或多种实施方式中,萃取溶剂可与所述烯烃不同。在一种或多种实施方式中,萃取溶剂和非反应性共溶剂二者都是 1,2- 二氯苯。

[0015] 在一种或多种实施方式中,本公开的系统和方法还可以包括容纳固体载体的交换容器,所述固体载体具有可以结合铁离子的活性位点。在一种或多种实施方式中,所述交换容器具有传送包含烯烃和铁离子的有机流的入口,其中所述固体载体上的活性位点从所述有机流中除去铁离子,以提供铁离子的浓度基于有机流总重量小于 1 重量%,并且其中所述交换容器具有与反应容器连接的出口,所述反应容器接收具有所述烯烃并且铁离子浓度小于 1 重量%的有机流。在一种或多种实施方式中,交换容器中的固体载体可以处于固定床中。在一种或多种实施方式中,交换容器中的固体载体可以处于浆液中。

[0016] 在一种或多种实施方式中,本公开的系统和方法还可以包括用再生溶液再生悬浮在出自分离容器的液体水相中的第一部分固相。例如,所述第一部分固相可以与氧化剂浓度基于不包括固相的液体再生溶液的总重量小于 0.50 重量%的再生溶液接触,来再生所述固相。在另一种实施方式中,悬浮在出自分离容器的液体水相中的第一部分固相可以通过将所述第一部分固相与 pH 小于 2 的再生溶液接触而再生。所述固相的再生还可以包括洗涤步骤,例如再生前和 / 或再生后洗涤步骤,其中除了与再生溶液接触之外,所述固相还与包含有机化合物的洗涤溶液接触。有机化合物的例子包括但不限于脂族、环状、芳族、卤代、超临界或醇型有机稀释剂。或者可以使用水。对一种实施方式而言,所述有机化合物是甲醇。对一种或多种实施方式而言,进行再生的催化剂的洗涤时限在 5 分钟至 60 分钟范围内,优选 30 分钟。

[0017] 固相再生的可替代实施方式消除了洗涤步骤,即所述固相在再生期间的再生前和 / 或再生后不与洗涤溶液接触。相反,所述固相与包含至少一种氧化剂和有机化合物的再生溶液接触,以再生所述固相。在这种实施方式的一个例子中,第一部分固相与氧化剂浓度基于不包括固相的再生溶液总重量为 0.1 至 50 重量%的再生溶液接触,其中所述再生除与再生溶液接触以再生所述固相之外不再包括洗涤。

[0018] 在一个具体的例子中,氧杂环丙烷类化合物是表氯醇,烯烃是烯丙基氯,和过氧化物是过氧化氢溶液。

[0019] 在一种或多种实施方式中,本公开的方法包括:提供如下组分的反应混合物和所述反应混合物的反应产物:烯烃、过氧化物、具有醇和非反应性共溶剂的溶剂混合物、固相,所述反应产物包括氧杂环丙烷类化合物;将含有反应产物和反应混合物的流出物分离成液体水相和液体有机相,其中所述固相对所述液体水相具有亲合力;回收包含氧杂环丙烷类化合物和第一部分固相的液体水相;和用萃取溶剂从所述液体水相中萃取氧杂环丙烷类化合物。在催化剂保留在反应器内的具体实施方式中,如例如用固定床反应器的情况,那么本公开的方法包括将含有反应产物和反应混合物的流出物分离成液体水相和液体有机相;回收包含氧杂环丙烷类化合物的液体水相;和用萃取溶剂从所述液体水相中萃取氧杂环丙烷类化合物。

[0020] 在一种或多种实施方式中,本公开的方法还可以包括用萃取溶剂从液体水相中萃取烯烃。在一种或多种实施方式中,本公开的方法可以包括从液体有机相中分离氧杂环丙烷类化合物。在一种或多种实施方式中,本公开的方法可以包括将至少一部分液体有机相再循环回到反应容器的反应混合物中。

[0021] 在一种或多种实施方式中,本公开的方法还可以包括从包含烯烃和铁离子的有机流中除去铁离子,以提供铁离子浓度基于有机流总重量小于 1 重量%;并且向反应混合物提供铁离子浓度小于 1 重量%的有机流。在一种或多种实施方式中,除去铁离子可以包括用离子交换树脂除去铁离子。

[0022] 在一种或多种实施方式中,与反应混合物一起使用的固相可以是钛硅沸石催化剂。如本文所述,钛硅沸石催化剂在形成反应产物的过程中可能污损(在烯烃与过氧化物之间反应产生氧杂环丙烷类化合物期间污损)。本公开的实施方式包括再生在形成反应产物中污损的钛硅沸石催化剂的方法。例如,根据本公开,可以通过向再生溶液添加氧化剂并将污损的钛硅沸石催化剂与所述再生溶液接触以提供再生的钛硅沸石催化剂,来再生

所述钛硅沸石催化剂。另外,本公开的再生方法的某些实施方式包括使进行再生的催化剂经历洗涤步骤,例如在这样的实施方式中,再生溶液包含基于再生溶液总重量小于 0.50 重量%的氧化剂浓度。一种或多种实施方式可以包括在污损的钛硅沸石催化剂与再生溶液接触之前将再生溶液的 pH 调节到小于 2。再生方法的可替代实施方式消除了洗涤步骤,即所述催化剂在再生前和 / 或再生后不与洗涤溶液接触。在这样的实施方式中,所述再生溶液可以包括基于不包括钛硅沸石催化剂的再生溶液总重量浓度为 0.5 至 5 重量% (wt%) 的氧化剂;和基于不包括钛硅沸石催化剂的再生溶液总重量 5 至 95 重量% (wt%) 的有机化合物。

[0023] 在一个实施例中,再生溶液包含也存在于反应器部分中的有机化合物。在催化剂再生之前在该流中可以任选地增加所述有机化合物。用于再生的有机化合物可以通过蒸馏回收和再循环到反应部分。

[0024] 在一种或多种实施方式中,催化剂是固体催化剂,与再生溶液分离并再循环到反应器。

[0025] 再生溶液可以被进一步加工,例如,用于回收有机化合物。

[0026] 本公开的上述概要无意欲描述本公开的每个公开实施方式或所有的实施。下面的描述更具体地例示了说明性的实施方式。在所述申请通篇的几个位置,通过例举实例提供指导,所述实例可以采取各种组合加以使用。在每种情况下,所叙述的列举只作为代表性的类别,不应该理解为排他性列举。

[0027] 附图简要说明

[0028] 下面的图说明了本公开的非限制性实施方式,其中:

[0029] 图 1 示出了用于本公开实施方式的系统和方法的反应容器和分离容器。

[0030] 图 2 示出了用于本公开实施方式的系统和方法的萃取容器。

[0031] 图 3 示出了用于 (或用在) 本公开实施方式的系统和方法中的容器组合。

[0032] 图 4 示出了用于本公开实施方式的系统和方法的交换容器。

[0033] 图 5 是描绘根据本公开的某些实施方式的方法产生的 epi 生产率、epi 选择性和 H_2O_2 浓度数据的图形。

[0034] 图 6 是描绘根据本公开的某些实施方式的方法产生的 epi 生产率、epi 选择性和 H_2O_2 浓度数据的图形。

[0035] 定义

[0036] “氧杂环丙烷类化合物”是指其中氧原子与碳链或环体系的两个相邻或不相邻碳原子直接连接的化合物。由烯丙基氯的环氧化反应形成的表氯醇是氧杂环丙烷类化合物的例子。

[0037] “载体型固体”是指例如由有机聚合物或无机材料例如二氧化硅或其他矿物质形成的不溶基质 (或载体结构),例如其中所述不溶基质包含用于离子交换的活性位点,例如官能团。

[0038] “浆液”是指固体 (例如固相) 在液体 (例如液体水相) 中的悬液。

[0039] “稳定剂”是指有助于阻止化合物、混合物或溶液改变其形式或化学性质的物质。这类化合物的例子包括过氧化物。例如,可以向过氧化物溶液、例如过氧化氢溶液添加稳定剂,以降低所述过氧化化合物的分解速率。

[0040] “有机流”是指至少烯烃、例如烯丙基氯与铁离子的混合物。

[0041] 在本文中使用时，“℃”是摄氏度的缩写。

[0042] 术语“和 / 或”是指一个、一个或多个或者全部的列出要素。

[0043] 除非另外指出，说明书和权利要求中使用的表示组分的量、重量份数、温度、百分比等的所有数值可以理解为由术语“约”修饰。

[0044] 在本文中使用时，“一 / 一个”、“所述 / 该”、“至少一个”和“一个或多个”可互换使用。术语“包括”和“包含”及其变体在这些术语出现在说明书和权利要求书中时不具有限制性含义。因此，例如，具有醇和非反应性共溶剂的溶剂混合物、固相、和反应混合物的反应产物可以解释成是指所述溶剂混合物包括一种或多种醇、一种或多种非反应性共溶剂、一种或多种固相和反应混合物的一种或多种反应产物。

[0045] 同样，在本文中，通过端点叙述的数值范围包括该范围内包含的所有数值（例如 1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.8、4、5 等等）。

[0046] “过氧化物溶液”是指包含含有一个或多个过氧（-O-O-）官能度的分子的任何溶液，所述分子包括有机或无机过氧化物、过氧化物加合物或过酸。

[0047] “铁离子”是指铁的离子，包括但不限于 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Fe^{1+} ，以及 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{1+} 与其他反离子例如 Cl^- 的结合，例如 $[\text{FeCl}_2]^+$ 。

[0048] “管道”是指用来将流体（例如液体）从一个位置输送到另一个位置的管系统。这样的管道还可以包括内联组件，例如用来偶联管系统的配件（fitting）和阀。

具体实施方式

[0049] 在下面本公开的详细说明中，参考了构成本公开一部分的附图，并且其中通过图解显示了如何实施本公开的一种或多种实施方式。这些实施方式被充分地详细描述，使得本领域普通技术人员能够实施本公开的实施方式，并且要理解可以利用其他实施方式，并且可以在不背离本公开范围的情况下进行方法、化学和 / 或结构的改变。

[0050] 本文中的图遵循一种编号规定，其中第一数位对应于图形编号，剩余数位标识图中的元件。不同图之间相似的元件可以使用同样的数字来标识。例如，106 可以指称图 1 中的元件“06”，并类似的元件可以在图 2 被称为 206。图中提供的元件的比例和相对尺度是用来说明本发明的各种实施方式，不是以限制的意义使用。

[0051] 本公开的实施方式提供了通过过氧化反应生产氧杂环丙烷类化合物的系统和方法。现有技术方法的问题可以通过本公开的方法得以解决，本公开的方法提供了在混合溶剂体系中例如由例如钛硅沸石 -1 (TS-1) 催化的从烯丙基氯和过氧化氢生产氧杂环丙烷类化合物产物例如表氯醇的环氧化方法。然而，与现有技术系统和方法不同，本公开的系统和方法可以利用比现有技术方法低的总有机溶剂量（例如 230–500g 溶剂 / kg 氧杂环丙烷类化合物）和低得多的甲醇量（例如小于 100g 甲醇 / kg 氧杂环丙烷类化合物）来生产氧杂环丙烷类化合物。

[0052] 本公开提供这样的优点是因为它提供的系统和方法将产生的氧杂环丙烷类化合物优先分配（例如隔离）到液体有机相中，从而减少了它与水接触并因此减少了由氧杂环丙烷类化合物的水解产生的副产物。这二者增加了反应选择性并延长了催化剂寿命，而在反应混合物中不需要必须在下游过程中除去的任何附加组分。反应混合物的多相性质也使

于随后在从每个流中回收可再循环和有用的产物组分之前,通过允许液体水相和液体有机相通过例如倾析来分离,以回收氧杂环丙烷类化合物,例如表氯醇。

[0053] 另外,因为本公开中提出的甲醇浓度比之前的已知方法中提出的低,因此本公开是有利的。这有助于减小氧杂环丙烷类化合物被甲醇溶剂分解的损失,从而增加了选择性并最大化过氧化物利用。

[0054] 已经发现,虽然在不存在甲醇或溶剂下本反应是可能的,但催化剂寿命可能极短。本公开的有利是因为,在本公开方法指定多相溶剂体系时,存在的少量甲醇以及非反应性共溶剂引起产生的氧杂环丙烷类化合物被优先隔离到有机相中,减少了氧杂环丙烷类化合物与水的接触,并因此减少了由氧杂环丙烷类化合物水解产生的副产物。这二者增加了反应选择性并延长了催化剂寿命。

[0055] 本公开的实施方式提供了从烯烃和过氧化合物生产氧杂环丙烷类化合物的系统和方法。所述系统除其它之外,包含反应容器、与所述反应容器偶联的分离容器和与所述分离容器偶联的萃取容器,这在本文中将充分论述。反应容器含有如下组分的反应混合物和所述反应混合物的反应产物:烯烃、过氧化合物、具有醇和非反应性共溶剂的溶剂混合物、固相。在各种实施方式中,反应容器中的反应产物包含氧杂环丙烷类化合物。

[0056] 如本文中更充分的论述,反应混合物可以包含 (a) 至少一种烯烃,其中所述烯烃选自下列之一:(i) 脂族烯烃或取代的脂族烯烃,(ii) 环脂族烯烃,(iii) 芳族烯烃,(iv) 环芳族烯烃,和 (v) 其混合物;以及 (b) 至少一种过氧化合物,在 (c) 固相(例如至少一种催化剂)存在下和 (d) 溶剂混合物存在下;其中所述溶剂混合物包含至少 (i) 预定浓度的至少一种醇或醇的组合和 (ii) 至少一种预定浓度的非反应性共溶剂。

[0057] 可用于本公开方法的烯烃可以包括无环或环状脂族或芳族烯烃,包括可以含有多个双键的那些。烯烃的例子包括但是不限于氯化丁二烯及其他直链二烯烃、环己烯及其他环烯烃和二烯烃、取代烯烃例如卤代烯烃、苯乙烯、二乙烯基苯、二环戊二烯、其他芳族烯烃及其混合物。另外,还可以使用丁烯、戊烯、己烯、辛烯、庚烯、1-十三烯、异亚丙基丙酮、异戊二烯、环辛烷、环己烯或双环化合物例如降冰片烯或蒎烯。可用于本公开方法的其他烯烃还可以包括,例如但不限于,式 C_nH_{2n} 的其他直链烯烃;式 C_nH_{2n-2} 的丁二烯及其他直链二烯烃;环己烯及其他环烯烃和二烯烃;取代烯烃,例如卤代烯烃;苯乙烯;二乙烯基苯;二环戊二烯;和其他芳族烯烃及其混合物。本公开的系统还可以被扩展到脂族和芳族烷烃和醇、例如但不限于己烷、苯、己醇和苯酚的氧化。

[0058] 在本公开的优选实施方式中,所述系统可用来利用过氧化氢水溶液和钛硅沸石催化剂 TS-1 将烯丙基氯环氧化为表氯醇。

[0059] 基于包括所有进给到反应容器以形成反应混合物的所有组分的组成总重量,包括例如所有液体组分和固相(例如催化剂)(在本文中统称为“总组成”)的重量,所述至少一种烯烃的浓度通常在约 10 重量%(wt%)至约 90wt%之间,优选在约 20wt%至约 80wt%之间,更优选在约 30wt%至约 70wt%之间,和最优选在约 40wt%至约 65wt%之间。

[0060] 在本公开的组成和方法的一种实施方式中,烯丙基氯可以用作烯烃组分;并且基于总组成的重量,所述烯丙基氯的使用浓度可以为约 40wt%至约 65wt%。

[0061] 在本文中使用时,“过氧化合物”是指含有一个或多个过氧(-O-O-)官能度的化合物,包括有机或无机过氧化物、过氧化物加合物、过酸或其组合。这些可以包括但是不限于,

例如过氧化氢、脒-过氧化氢加合物、过乙酸及其混合物。

[0062] 基于总组成的重量,过氧化化合物的浓度通常在约 1wt% 至约 35wt% 之间,优选约 1wt% 至约 20wt% 之间,更优选约 1wt% 至约 10wt% 之间,和最优选约 1wt% 至约 7wt% 之间。

[0063] 在形成本公开的反应混合物中,可使用各种各样的过氧化化合物。可用于本公开的过氧化化合物的例子可以包括但是不限于有机和 / 或无机氢过氧化物,例如过氧化氢、叔丁基过氧化氢、乙基苯过氧化氢、过氧化乙酰、过氧化苯甲酰、过氧化甲基乙基酮、过氧化枯烯及其组合。在本公开中,优选使用过氧化氢作为过氧化化合物。因此,如本文中所述,本公开还提供使用过氧化氢作为过氧化化合物的方法。在此,优选使用过氧化氢水溶液。

[0064] 在本公开的一种优选实施方案中,可以使用约 30wt% 的过氧化氢水溶液,使得基于总组成的重量,过氧化氢分子的总量可以从约 1wt% 至约 7wt%。

[0065] 其中氧杂环丙烷类化合物与过氧化氢在本文中指出的压力和温度条件下发生反应的本公开反应程序优选在固相存在下进行。在各种实施方式中,所述固相可以是用于烯烃与过氧化化合物之间环氧化反应的催化剂。在本文中使用时,“催化剂”可以是适合于烯烃环氧化的均相或多相催化剂。这些可以包括但不限于可溶金属催化剂例如配体结合的铈、钨和锰,和这些的多相化形式,以及优选含钛的固体硅沸石催化剂。这些固体催化剂可以具有 ZSM-5、MCM-22、MCM-41、 β -沸石的晶体结构或二氧化硅负载的非晶态钛。

[0066] 优选多相催化剂并且特别优选包含多孔氧化物材料例如沸石的多相催化剂。一般而言,所述催化剂可以包括但不限于含钛、钒、铬、铌或锆的沸石作为多孔氧化物材料。

[0067] 合适的沸石的具体例子是具有 pentasil 型沸石结构的含钛、钒、铬、铌和锆沸石,特别是 X-射线结晶学上确定为 BEA、MOR、TON、MTw、FER、MFI、MEL、CHA、ERI、RHO、GIS、BOG、NON、EMT、HEU、KFI、FAU、DDR、MTT、RUT、RTH、LTL、MAZ、GME、NES、OFF、SGT、EUO、MFS、MWW 或混合 MFI / MEL 结构的类型以及 ITQ-4。在本公开的方法中使用具有 UTD-1、CIT-1 或 CIT-5 结构的含钛沸石也是可能的。此外,可以提到的含钛沸石是具有 ZSM-48 或 ZSM-12 结构的那些。在本公开的方法中特别优选使用具有 MFI、MEL 或混合 MFI / MEL 结构的 Ti 沸石。还特别优选通常命名为“TS-1”、“TS-2”和“TS-3”的含 Ti 沸石催化剂,以及具有与 MWW 沸石同晶型的骨架结构的 Ti 沸石。

[0068] 在本公开的方法中特别优选使用包含含钛硅沸石 TS-1 的多相催化剂。

[0069] 在本公开的方法中利用所述多孔氧化材料本身作为催化剂是可能的。然而,使用包含多孔氧化材料的成形体 (shaped body) 作为催化剂当然也是可能的。来自多孔氧化材料的成形体可以利用已知的方法产生。

[0070] 在采用浆液连续搅拌釜反应 (CSTR) 容器的实施方式中,基于总组成的重量,催化剂的浓度通常在约 0.1wt% 至约 30wt% 之间,优选在约 0.1wt% 至约 20wt% 之间,更优选约 0.1wt% 至约 10wt% 之间,和最优选约 0.5wt% 至约 5wt% 之间。

[0071] 如本文所述,固相对液体水相具有亲合力。在本文中使用时,“亲合力”或“化学亲合力”是指一种吸引或力,不相似的化学物质、例如所述固相和液体水相通过它具有彼此缔合的倾向。在一种或多种实施方式中,所述固相对所述液体水相的亲合力是由于范德华力、氢键键合、离子相互作用及其组合所引起的。

[0072] 在一种或多种实施方式中,所述固相可包括极性基团、带电荷的基团或其组合,以

提供所述固相对液体水相的亲合力。极性基团可以包括但是不限于 -OH、-NR₂、磷、硫、硼、及其组合。带电荷的基团可以包括但是不限于 O⁻、N⁻、金属离子及其组合。

[0073] 在本公开的优选实施方式中,在一个或多个浆液连续搅拌釜式反应器 (CSTR) 容器中利用过氧化氢和催化剂 (例如固相) 例如具有 MFI 结构的钛硅沸石 (TS-1), 将烯丙基氯环氧化转化为表氯醇。在这种实施方式中,基于总组成的重量,催化剂的浓度可以优选在约 0.5wt% 至约 5wt% 之间。

[0074] 催化剂在反应混合物中通常是固态,而反应在两种液体、通常是液体有机相和液体水相存在下进行。“双相的”在本文中是指至少两种液相。固态的所述催化剂对于浆液型反应容器可以是粉末或对于固定床反应容器可以是挤出物。在本公开对于浆液反应器系统的一种实施方式中,固相 (例如催化剂) 可以与有机相混合,然后可以向反应混合物添加水相以防止过氧化物的分解。对于浆液反应器系统而言,举例来说,催化剂的粒度可以小于约 100 微米。所述实施方式各个组分的量应该基于它们的物理性质进行选择,使得当混合在一起时,所述液体组合物包含至少两相,有机相和水相。

[0075] 本公开的组分 (d) 是溶剂混合物;其中所述溶剂混合物包含至少 (i) 预定浓度的至少一种醇或者两种或更多种醇的组合,和 (ii) 至少一种预定浓度的除所述溶剂组分 (i) 以外的非反应性共溶剂;其中所述共溶剂具有与烯烃和氧杂环丙烷类化合物不同的沸点。选择溶剂混合物,以包括至少一种溶剂,所述溶剂的性质使得反应期间氧杂环丙烷类化合物分配到存在于溶剂混合物中的所述至少一种溶剂中。所述至少一种溶剂被认为对于氧杂环丙烷类化合物具有高亲合力。

[0076] “分配”在本文中是指氧杂环丙烷类化合物产物在溶剂混合物相中比在反应混合物中存在的其他相中倾向于更可溶。它通过溶剂混合物相中的氧杂环丙烷类化合物产物浓度与反应混合物中氧杂环丙烷类化合物产物总量的比率来定量。通常,选择溶剂使得反应混合物中 90% 或更多的氧杂环丙烷类化合物产物存在于溶剂混合物相中。优选,超过 99% 的氧杂环丙烷类化合物产物存在于溶剂混合物相中。最优选,99.9% 或更多的氧杂环丙烷类化合物产物存在于溶剂混合物相中。

[0077] 在本公开的实施方式中,醇或两种或更多种醇的混合物可以用作溶剂混合物的第一溶剂组分。所述醇可以包括,例如,低级醇例如具有小于 6 个碳原子的醇,例如甲醇、乙醇、丙醇 (例如异丙醇)、丁醇 (例如叔丁醇) 和戊醇以及两种或更多种这些醇的组合;卤代醇;及其混合物。优选使用 C1-C4 醇 (或其混合物),更特别优选使用甲醇作为第一溶剂组分的醇。特别地,甲醇不仅充当溶剂,而且充当催化剂的活化剂。

[0078] 基于总组成的重量,所述醇的浓度通常在约 3wt% 至约 40wt% 之间,优选约 3wt% 至约 20wt% 之间,更优选约 3wt% 至约 10wt% 之间,并最优选约 3wt% 至约 7wt% 之间。在本公开的优选实施方式中,基于总组成的重量,甲醇的使用浓度可以从约 3wt% 至约 7wt%。

[0079] 如本文所述,所述混合物可以包括非反应性共溶剂。非反应性共溶剂可以包括对环氧化反应惰性的化合物。例如,所述非反应性共溶剂在反应条件下不参加反应、在反应条件下不与过氧化物或氧杂环丙烷类化合物明显反应、水溶性极低、并且沸点明显不同于待从环氧化反应产生的氧杂环丙烷类化合物。

[0080] 非反应性共溶剂的例子可以包括但不限于脂族、环脂族和芳族烃。另外,所述非反应性共溶剂可以包括但是不限于,直链和环状的 C₃-C₁₈ 烷烃、卤代烃、钝化芳烃、和含腈,例

如乙腈的溶剂；或其混合物。例如，非反应性共溶剂可以包括但不限于四氯化碳、丙基氯、氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷、己烷、辛烷、萘烷、全氟萘烷、单或多氯苯、单或多溴苯、苯乙酮、苄腈、乙腈、三氯三氟乙烷、三氯乙醇、三氟乙醇、磷酸三甲苯酯、或两种或更多种上述化合物的混合物。在一种或多种实施方式中，非反应性共溶剂是 1, 2- 二氯苯。

[0081] 在本公开的特别有利的实施方式中，非反应性共溶剂可以选自溶解度参数类似于待环氧化的烯烃的那些，这利用 Hansen 参数和 Teas 曲线估算。优选的非反应性共溶剂选自但不限于，氢键结合力从约 0.0 至约 0.3、色散力从约 0.4 至约 1.0 并且极性力从约 0.0 至约 0.5 的那些。这些溶剂将对待环氧化的烯烃例如表氯醇具有高亲合力，并且对水具有低亲合力，导致待环氧化的烯烃例如表氯醇在多相反应体系的有机相中的隔离增加。

[0082] 基于总组成的重量，非反应性共溶剂的浓度通常在 5wt% 至约 70wt% 之间，优选在约 5wt% 至约 55wt% 之间，更优选在约 10wt% 至约 50wt% 之间，并最优选在约 10wt% 至约 45wt% 之间。

[0083] 在本公开的优选实施方式中，1, 2- 二氯苯可以有利地用作非反应性共溶剂，其浓度基于总组成的重量在约 10wt% 至约 30wt% 之间。

[0084] 可用于本公开中的其他任选组分是本领域技术人员已知的通常用于树脂制剂中的组分。例如，所述任选的组分可以包括能够添加于组成中以提高反应速率、反应选择性和 / 或催化剂寿命的化合物。有经验的技术人员可以确定可用于本公开的组成中的优选的任选组分和它们的相对浓度。

[0085] 作为一种实施方式的例证，本公开可以涉及少量（例如 3wt% -7wt%）甲醇与非反应性共溶剂以及过量的烯烃化合物例如烯丙基氯的特定混合物，使得所述烯烃基于总组成的重量为约 40wt% 至 65wt%，使所述烯烃例如烯丙基氯成为主要的溶剂。由此产生的反应混合物由至少两种液相、固体催化剂和蒸气相组成，所述蒸气相与反应混合物中存在的其他相或组分接触，其增加了反应的选择性，而不需要其他添加剂。

[0086] 烯烃与过氧化物例如过氧化氢反应以制备氧杂环丙烷类化合物可以在本文中的反应容器中通过任何合适的方法例如分批法或连续地进行。在一种实施方式中，上面的方法可以在至少一个分批反应器或至少一个连续反应器或这些的任何组合中进行。

[0087] 关于连续法，本公开中可以使用各种合适的反应器排列。因此，例如，氧杂环丙烷类化合物可以在两个或更多个彼此串联连接的级联反应容器中制备。想得到的可用于本公开的方法还包括例如其中反应容器并联排列的那些。这些方法的组合也是可能的。在两个或更多个反应容器串联连接的情况下，还可以在反应容器之间提供合适的中间处理。

[0088] 例如，在本公开方法的第一种实施方式中，将烯烃、过氧化物、醇、所述至少一种溶剂和催化剂进给到至少一个反应容器中，并从所述反应容器中除去所生成的液相；反应容器中的固相（例如催化剂）可以在分离容器中分离液相之前与流出物的液体部分相分离。这种操作可以以分批法或连续地进行。在这第一种实施方式中，反应器流出物的任何部分可以再循环作为反应容器的进料。

[0089] 在本公开方法的第二种实施方式中，将烯烃、过氧化物、醇、所述至少一种溶剂、和固相（例如催化剂）进给到至少一个反应容器中，并且从反应容器除去全部所生成的液相和固相，并在后续的操作中进一步分离。这可以以分批法或连续地进行。在该第二种实施方式中，反应器流出物的任何部分可以再循环作为反应容器的进料。

[0090] 在本公开方法的第三种实施方式中,至少两个反应容器是串联连接的。烯烃、过氧化物、醇、所述至少一种溶剂进给到含有固相的第一个反应容器中,并从反应容器中除去液相;在分离容器中分离液相之前,将每个反应容器中的固相与流出物的液体部分相分离。在该第三种实施方式中,出自第一个反应容器的所有或一部分液体流出物可以进给到后面的含有固相(例如催化剂)的反应容器中,并且另外,新鲜的烯烃、过氧化物、醇、至少一种溶剂和催化剂进料可以任选与出自任何前面的反应容器的部分流出物一起添加到每个后面的反应容器中。

[0091] 在本公开方法的第四种实施方式中,至少两个反应容器是串联连接的。烯烃、过氧化物、醇、所述至少一种溶剂进给到含有固相(例如催化剂)的第一个反应容器中,并从所述第一个反应容器中除去所生成的液相和固相。所述固相和液相在后续操作中分离。在该第四种实施方式中,出自第一个反应容器和后续反应容器的所有或一部分液体流出物和任选的一部分固相可以进给到后面的含有固相的反应容器中,并且另外,新鲜的烯烃、过氧化物、醇、至少一种溶剂和固相进料可以任选与出自任何前面的反应容器的部分流出物一起添加到每个后面的反应器中。

[0092] 在本公开方法的第五种实施方式中,两个或更多个反应容器并联操作。烯烃、过氧化物、醇、和所述至少一种溶剂进给到含有固相(例如催化剂)的每个反应容器中,并从每个反应容器中除去所生成的液相。在本公开的这种实施方式中,在分离容器中分离液相之前,每个反应容器中的固相与流出物的液体部分相分离。在本公开的第五种实施方式中,出自反应容器的一部分流出物流可以与新鲜进料一起再循环回到该同一反应容器中。反应器流出物可以保持分离或可以合并以进一步加工。

[0093] 在本公开方法的第六种实施方式中,一个或多个反应容器并联操作。烯烃、过氧化物、醇、和所述至少一种溶剂进给到含有固相(例如催化剂)的每个反应容器中,并从每个反应容器中除去所生成的液相和固相。在这种实施方式中,出自每个反应容器的一部分液体流出物和任选的一部分固相可以与新鲜进料一起再循环回到该同一反应容器。在该第六种实施方式中,反应器流出物可以保持分离或可以合并以供进一步加工。

[0094] 在本公开方法的第七种实施方式中,至少两个反应容器是串联连接的,并且烯烃和过氧化物以逆流流动穿过所述反应容器进给。将烯烃、所述醇的至少一部分或没有所述醇、所述至少一种溶剂、和固相(例如催化剂)进给到含有所述固相(例如催化剂)的第一个反应容器中,而过氧化物和所述醇的至少一部分或没有所述醇进给到含有所述固相的第二个反应容器中,或者,如果多于两个反应容器的话,则进给到最后的反应容器中。

[0095] 最后反应容器和第一个反应容器下游的任何反应容器的流出物的水相含有部分转化的过氧化物,将所述水相与催化剂相和含有氧杂环丙烷类化合物、所述至少一种溶剂和任何残留烯烃的有机相二者分离,并进给到串联中的一个或多个上游反应容器。出自第一个和后续反应容器的流出物的有机相含有任何未反应的烯烃、醇、至少一种溶剂和氧杂环丙烷类化合物,将所述有机相与流出物的固相和水相二者分离,并进给到串联中的含有所述固相的一个或多个下游反应容器。这种流动模式对串联中的所有反应容器都是重复的。在本公开的这种第七种实施方式中,在分离容器中分离液相之前,每个反应器中的固相与流出物的液体部分相分离。

[0096] 在本公开方法的第八种实施方式中,至少两个反应容器是串联连接的,并且烯烃

和过氧化物以逆流流动穿过所述反应容器进给。烯烃、所有或部分醇、所述至少一种溶剂和固相（例如催化剂）进给到含有所述固相的第一个反应容器中，而过氧化物和所有或部分醇进给到第二个反应容器中，或者如果多于两个反应容器的话，进给到最后的反应容器中。最后反应容器和第一个反应容器下游的任何反应容器的流出物的水相含有部分转化的过氧化物，将所述水相与固相和含有氧杂环丙烷类化合物、所述至少一种溶剂和任何残留烯烃的有机相二者分离，并进给到串联中的一个或多个上游反应容器。出自第一个和后续反应容器的流出物的有机相含有任何未反应的烯烃、醇、至少一种溶剂和氧杂环丙烷类化合物，将所述有机相与流出物的固相和水相二者分离，并进给到串联中的含有所述固相的一个或多个下游反应容器。这种流动模式对串联中的所有反应容器都是重复的。在本公开的这种第八种实施方式中，每个反应容器中的固相在一个或多个分开的操作中与流出物的液体部分相分离。

[0097] 在本公开方法的第九种实施方式中，至少两个反应容器串联连接的，并且烯烃和过氧化物以错流流动穿过所述反应容器进给。将固相、第一部分烯烃、一部分醇、所述至少一种溶剂、和全部过氧化物引入含有所述固相的第一个反应容器中，在其中进行所述第一部分烯烃的环氧化，以形成第一部分氧杂环丙烷类化合物。该反应容器和后面反应容器的流出物的液相首先与固相分离，而含有未反应的烯烃、醇、至少一种溶剂和产生的氧杂环丙烷类化合物的第一个反应容器的有机相被进给到至少一个含有所述固相的后续反应容器中，而新鲜的过氧化物进料被引入所述后续反应容器中。这种流动模式对于串联中的所有反应容器都是重复的。两种液相在分离容器中分离之前，所述固相（例如催化剂）与最后的反应器流出物分离。

[0098] 在本公开方法的第十种实施方式中，至少两个反应容器是串联连接的，并且烯烃和过氧化物以错流流动穿过所述反应容器进给。将第一部分烯烃、一部分醇、所述至少一种溶剂、和全部过氧化物引入含有所述固相（例如催化剂）的第一个反应容器中，在其中进行所述第一部分烯烃的环氧化，以形成第一部分氧杂环丙烷类化合物。这个反应容器的流出物的液相与固相一起排出，并且所述固相在后续操作中与液相分离。第一个和后续的反应容器的有机相含有未反应的烯烃、醇、至少一种溶剂和产生的氧杂环丙烷类化合物，将所述有机相进给到含有所述固相的至少一个后续反应容器中，新鲜的过氧化物进料和固相也引入所述后续反应容器中。这种流动模式对于串联中的所有反应容器都是重复的。所述固相可以在后续操作中与最后反应容器的流出物液相分离。

[0099] 在本公开方法的第十一种实施方式中，至少两个反应容器是串联连接的，并且烯烃和过氧化物以错流流动穿过所述反应容器进给。将第一部分烯烃、一部分醇、所述至少一种溶剂、和全部过氧化物引入含有所述固相（例如催化剂）的第一个反应容器中，在其中进行所述第一部分烯烃的环氧化，以形成第一部分氧杂环丙烷类化合物。这个反应容器的流出物的液相首先与固相分离，并将第一个和后续反应容器的含有未反应的过氧化物的水相进给到含有所述固相的至少一个后续反应容器中，新鲜的烯烃、醇、至少一种溶剂和固相也引入所述后续反应容器中。这种流动模式对于串联中的反应容器都是重复的。所述固相可以在所述两种液相分离之前，与最后反应容器的流出物分离。

[0100] 在本公开方法的第十二种实施方式中，至少两个反应容器是串联连接的，并且烯烃和过氧化物以错流流动穿过所述反应容器进给。将第一部分烯烃、一部分醇、所述至少

一种溶剂、和全部过氧化物引入含有所述固相（例如催化剂）的第一个反应容器中，在其中进行所述第一部分烯烃的环氧化，以形成第一部分氧杂环丙烷类化合物。这个反应容器的流出物的液相与固相一起排出，并且所述固相在后续操作中与液相分离。将第一个和后续反应容器的含有未反应的过氧化物的水相进给到含有所述固相的至少一个后续反应容器中，新鲜的烯烃、醇、至少一种溶剂和固相也引入所述后续反应容器中。所述固相可以在后续操作中与最后反应容器的流出物液相分离。

[0101] 在从烯烃和过氧化物制备氧杂环丙烷类化合物过程中的所述方法期间，可以改变反应介质的温度和压力。也可以同样地改变反应介质的 pH 和温度。除了反应介质的 pH 和温度之外，还可能另外改变反应发生时的压力。

[0102] 在一种优选实施方式中，本公开的方法产生含很少或者没有显著量的氯化钠（NaCl）的水性废液流。关于氯化钠的“没有显著量”在本文中是指基于总组成的重量，通常小于约 1wt%，优选小于约 0.5wt%，并最优选小于约 0.1%。

[0103] 在本公开方法的另一种实施方式中，反应环境可以包括与多种液相组成接触的蒸气相。反应之后，在反应混合物中反应期间形成的所生成的两种液相，液体有机相和液体水相，可以彼此分离并与固相分离。每个液相然后可以分离成较小的组分用于再循环、产物回收或清除流隔离。未反应的烯烃、醇和非反应性溶剂可以返回到反应容器；而水和副产物可以从过程中清除。

[0104] 在再一种实施方式中，本公开的方法可以包括立即从反应产物中分离水以最小化这些化合物在分离区的高温段中的接触，并从而最小化副产物的形成。

[0105] 在本公开的具体实施方式中，制备氧杂环丙烷类化合物的方法包括以下步骤：(a) 将烯烃、固相（例如催化剂）、过氧化物、醇或多种醇的混合物、和非反应性共溶剂一起反应以形成反应混合物，其中所述烯烃选自下列之一：(i) 脂族烯烃或取代脂族烯烃，(ii) 环脂族烯烃，(iii) 芳族烯烃，(iv) 环芳族烯烃，和 (v) 其混合物；其中所述反应混合物内容物包含至少两种液相和所述固相；并且倾析所述反应混合物内容物；其中所述液相与所述固相分离；并且其中回收所述液相用于进一步加工；(b) 将从步骤 (a) 回收的所述两种液相彼此分离，以形成液体水相和液体有机相；(c) 在至少一个分离单元操作中，将存在于步骤 (b) 的液体水相中的有机化合物与所述液体水相分离，以形成有机化合物流和废水流；(d) 将步骤 (c) 的有机化合物流再循环到反应混合物；并回收步骤 (c) 的废水流或将其送往后续加工操作；(e) 在至少一个操作单元中回收步骤 (b) 的有机相，所述有机相包含非反应性共溶剂、未反应的烯烃和氧杂环丙烷类化合物；(f) 将氧杂环丙烷类化合物与有机相的其他组分分离；(g) 回收步骤 (f) 的氧杂环丙烷类化合物产物；(h) 将步骤 (f) 的未反应烯烃和非反应性共溶剂流再循环到反应混合物；和 (i)，任选地，清除在所述再循环流中积聚的任何不想要的化合物。

[0106] 上述方法的步骤 (a) 可以称为“反应 / 倾析步骤”。

[0107] 在优选实施方式中，氧杂环丙烷类化合物例如表氯醇的制备方法可以包括：将 (a) 烯烃例如烯丙基氯与 (b) 过氧化物例如过氧化氢在 (c) 催化剂例如钛硅沸石-1 (TS-1) 存在下和 (d) 在溶剂混合物存在下进行反应；其中所述溶剂混合物包含至少 (i) 一种或多种醇，例如甲醇，和 (ii) 至少一种非反应性共溶剂。

[0108] 在本公开的方法中，烯烃例如烯丙基氯与过氧化物例如过氧化氢的反应如本文

所述在一个或多个反应容器中发生。用于本公开的反应的优选起始材料可以在一种或多种流中进给到反应容器中。例如,所述流以液态进给到反应容器中,形成多相或至少两相体系。在本公开的方法中,优选将由水性起始材料的组合构成的流和由有机起始材料的组合构成的流进给到反应容器中。

[0109] 使用本领域已知的各种反应容器是可能的。在本公开中,术语“反应器”或“反应容器”不限于单个容器。相反,使用两个或更多个搅拌反应容器作为例如本文中描述的反应容器,也是可能的。

[0110] 反应容器可以包括各种公知的反应器类型,包括例如一种或多种连续搅拌釜式反应容器(CSTR)、分批反应容器或管状反应容器;或其组合。所述反应器可以包括其他已知的液-液接触器,例如 Karr 塔。对于反应步骤而言,可能需要充分混合以确保烯烃、过氧化物和固相发生紧密接触。所述混合可以包括已知的混合手段,例如但不限于,用搅拌器搅拌、在逆流萃取器中控制液滴尺寸、用管式反应器或环流反应器中的混合元件引起剪切、或通过其它手段。混合强度应该使得对反应器的功率/体积输入优选为 1 至 100hp / 1000gal,更优选 1 至 10hp / 1000gal,并最优选 2 至 4hp / 1000gal。界面面积需要足够高,足以允许出现让反应发生的充分质量传递。

[0111] 一旦分离固相(例如催化剂)与液体反应相,在从每个流中回收可再循环和有利的产物组分之前,通过使液体水相和液体有机相例如通过倾析进行分离,则所述多个反应相便于后续回收氧杂环丙烷类化合物产物,例如表氯醇。在一种或多种实施方式中,液体水相和液体有机相的分离可以发生在分离容器中。参见例如图 1-4。通过将甲醇的量减少到低于现有技术方法中使用水平的预定水平,可以增加反应对氧杂环丙烷类化合物产物的选择性,因为甲醇与氧杂环丙烷类化合物产物的反应降低。当甲醇减少时,产生至少两种液相的反应混合物,这是有利的,因为大部分氧杂环丙烷类化合物产物保留在有机相中,减少了从氧杂环丙烷类化合物产物与水 and 甲醇反应形成的副产物,例如 1-氯-3-甲氧基-2-丙醇、1-氯-2-甲氧基-3-丙醇、和 1-氯-2,3-丙二醇。同样,形成的许多重质副产物则保留在水相中。反应保持在至少两种液相中,使得形成的氧杂环丙烷类化合物产物将与水相隔离开,并隔离到有机相之一中,是反应的关键要素。这大幅减少了氧杂环丙烷类化合物产物水解成副产物。

[0112] 所述反应可以在由少量甲醇与非反应性共溶剂组成的混合溶剂体系中进行。本公开的系统提供的优点增加了催化剂寿命并减少了用于分离的能量成本。例如,根据模拟美国专利 No. 6, 288, 248B1 教导的方法,图 3 中呈现的实施方式导致产生每磅氧杂环丙烷类化合物产物需要的能量减少约 35%。图 4 呈现的实施方式导致蒸汽用量减少,并且图 4 呈现的实施方式表现出比起现有技术的方法,能量减少了约 55%。如实施例所述,基于总组成的重量,甲醇在反应器中通常以约 3wt% 至约 40wt% 之间、优选约 3wt% 至约 20wt% 之间、更优选约 3% 至约 10% 之间、并最优选约 3wt% 至约 7wt% 之间的浓度存在,这延长了催化剂寿命。

[0113] 本公开的另一个优点是添加非反应性共溶剂通过降低催化剂孔隙的堵塞提高了催化剂寿命。

[0114] 本公开的再一个优点是反应混合物的双相性质允许通过倾析分离液体有机相和液体水相,与将使用高水平甲醇的方法相比,这缩小了蒸馏塔的尺寸并减少了蒸汽消耗。

[0115] 已经发现,通过使用包含小于 10wt% 甲醇以及非反应性共溶剂的溶剂混合物,可以保持在烯烃例如烯丙基氯与过氧化物例如 H_2O_2 的环氧化中的 TS-1 催化剂活性。在 40°C 温度和大气压下,这种混合物提供更好的催化剂再利用,同时还促进氧杂环丙烷类化合物产物例如表氯醇与反应混合物的分离。

[0116] 本公开的方法可以通常在约 10°C 至约 100°C、优选约 20°C 至约 80°C 并更优选约 30°C 至约 50°C 范围的反应温度下进行。运行本公开方法的其他条件,例如压力,将是相对压力,和与特定温度下的反应器组成有关的其他反应条件。然而,作为说明,反应可以在 1 巴至 30 巴、优选 1 巴至 20 巴并且特别优选 1 巴至 15 巴范围内的压力下进行。

[0117] 在一种或多种实施方式中,本公开的系统和方法包括让混合物分离成液体水相和液体有机相。所述液体水相和液体有机相可以是形成不混溶液体界面的两种不混溶液体。让混合物分离成液体水相和液体有机相可包括如本文所述的让混合物在分离容器中沉降。液体有机相的密度可大于液体水相。因此,液体有机相沉降到密度小于所述液体有机相的液体水相的下面。换句话说,液体有机相在容器中是底层而液体水相在分离容器中是顶层。

[0118] 如本文所述,所述混合物可以是来自烯烃与过氧化物之间环氧化反应的反应混合物。反应混合物可以包含烯烃、过氧化物、水、氧杂环丙烷类化合物、醇混合物、非反应性溶剂和固相。例如,所述反应混合物可以包含烯丙基氯、过氧化氢、水、表氯醇、甲醇、1,2-二氯苯、和 TS-1 催化剂。在一种或多种实施方式中,让混合物在分离容器中沉降可以包括搅拌所述混合物。搅拌所述混合物可有助于固相与液体有机相分离。搅拌可以通过已知的搅拌手段进行,例如但不限于用搅拌器搅动或通过用混合元件引起剪切。在所述实施方式中,进行搅拌使得在容器内保持液体水相和液体有机相之间的不混溶液体界面。

[0119] 在一种或多种实施方式中,第一部分固相在分离容器中保持悬浮在液体水相中。因为固相对液体水相的亲合力,第一部分固相可以保持悬浮在液体水相中。在一种或多种实施方式中,基于固相的总重量,第一部分固相大于 50wt%,优选大于 75wt%,更优选大于 95wt%,甚至更优选大于 98wt%。

[0120] 在一种或多种实施方式中,第二部分固相可以穿过液体有机相沉降到密度驱动位置。虽然所述固相对液体水相有亲合力,但是有一定量的固相由于其表面已经被改性将不会保持悬浮在液体水相中。如本文所述,固相的密度大于液体水相和液体有机相二者。因此,没有保持悬浮在液体水相中的第二部分固相可以至少部分穿过液体有机相沉降到密度驱动位置。在一种或多种实施方式中,基于固相的总重量,第二部分固相小于 50wt%,优选小于 25wt%,更优选小于 5wt%,甚至更优选小于 2wt%。

[0121] 在一种或多种实施方式中,所述方法包括回收液体有机相。回收液体有机相可以包括从分离容器中液体有机相体积内的一个点去除所述液体有机相。在一种或多种实施方式中,从分离容器回收的液体有机相可含有小于 1wt% 的固相。在一种实施方式中,液体有机相含有零 (0)wt% 的固相。在一种或多种实施方式中,从容器回收液体有机相可以通过从容器去除液体的已知技术进行。实例可以包括但是不限于出口、溢流口、压差、用能够操作固体浆液的泵泵送、及其组合。

[0122] 从分离容器去除的液体有机相可以包含水、第二部分固相、氧杂环丙烷类化合物、烯烃、醇混合物和非反应性共溶剂。从分离容器去除的液体有机相可含有环氧化反应期间

形成的大部分氧杂环丙烷类化合物,例如基于产生的氧杂环丙烷类化合物的总重量多于 50wt%。从分离容器去除的液体有机相可经历进一步加工,以回收氧杂环丙烷类化合物并且分离和再循环烯烃、醇混合物和非反应性溶剂。

[0123] 在一种或多种实施方式中,所述系统和方法包括回收包含第一部分固相的液体水相。从分离容器回收液体有机相可以通过从容器除去液体的已知技术进行。实例可以包括但是不限于出口、溢流口、压差、用能够操作固体浆液的泵泵送、及其组合。在一种实施方式中,从所述分离容器的液体水相溢流口除去液体水相。所述液体水相可以包含第一部分固相、水、过氧化合物、氧杂环丙烷类化合物、烯烃、和醇混合物。所述液体水相包含反应混合物中存在的大部分水、过氧化合物和醇混合物。然而,所述液体水相可以包含一部分氧杂环丙烷类化合物和烯烃。在一种实施方式中,基于液体水相的总重量,所述氧杂环丙烷类化合物和烯烃可以小于 5wt%。

[0124] 在一种或多种实施方式中,所述系统和方法包括用萃取溶剂从液体水相萃取至少氧杂环丙烷类化合物。在一种或多种实施方式中,所述方法可进一步包括用萃取溶剂从液体水相中萃取烯烃。对于本公开而言,萃取氧杂环丙烷类化合物和烯烃可以防止破坏液体水相中存在的氧杂环丙烷类化合物和烯烃。例如,在液体水相送往蒸馏单元操作之前,所述液体水相可以送往消化反应器以将过氧化合物消耗到可接受的水平。然而,如果在消化反应器之前没有从液体水相中萃取氧杂环丙烷类化合物和烯烃,则在过氧化合物消化期间可能破坏氧杂环丙烷类化合物和烯烃。氧杂环丙烷类化合物和烯烃还可能在蒸馏装置中被破坏。

[0125] 因为部分产物被消除而不是被销售,所以消除氧杂环丙烷类化合物可能降低方法的收益性。另外,去除在环氧化反应期间没有与过氧化合物起反应的烯烃可增加氧杂环丙烷类化合物的生产成本,因为烯烃没有反应形成氧杂环丙烷类化合物。因此,从液体水相萃取氧杂环丙烷类化合物,因为将回收更多的氧杂环丙烷类化合物,所以可帮助提高环氧化反应的效率。另外,萃取烯烃通过不消除起始材料并从而最小化用来生产氧杂环丙烷类化合物的烯烃的量,可降低与生产氧杂环丙烷类化合物有关的成本。

[0126] 在一种或多种实施方式中,在利用萃取溶剂萃取氧杂环丙烷类化合物和烯烃之前,可以将液体水相与第一部分固相分离。第一部分固相与所述液体水相的分离可以通过已知的分离技术进行,包括但不限于旋液分离器、过滤、离心和重力。或者,可以从所述液体水相萃取氧杂环丙烷类化合物和烯烃,而不必将液体水相与第一部分固相分离。

[0127] 在一种或多种实施方式中,萃取溶剂可以选自氧杂环丙烷类化合物生产方法中存在的溶剂。例如,用于本公开的萃取溶剂可以是非反应性共溶剂。在一种实施方式中,萃取溶剂与生产氧杂环丙烷类化合物的方法中使用的烯烃不同。在一种实施方式中,萃取溶剂和 / 或非反应性共溶剂可以是 1,2-二氯苯。另外,使用的萃取溶剂不增加液体水相中烯烃的量。其他的萃取溶剂可以包括但不限于异丙基氯、正丙基氯和磷酸三甲苯酯。

[0128] 在一种或多种实施方式中,萃取氧杂环丙烷类化合物和烯烃从仅液体水相中进行。与从液体水相和液体有机相二者中萃取氧杂环丙烷类化合物和烯烃将使用的萃取溶剂的量相比,从仅液体水相中萃取氧杂环丙烷类化合物和烯烃可减少所使用的萃取溶剂的量。减少使用的萃取溶剂量可以降低产生氧杂环丙烷类化合物需要的萃取溶剂的单位比率。也就是说,从仅液体水相萃取减少了与从液体水相和液体有机相二者萃取的方法生产

相同量的氧杂环丙烷类化合物所使用的萃取溶剂的量。另外,与以前的方法不同,减少萃取溶剂的量使得不用成本或能量过高地将萃取溶剂送去蒸馏,而是送去反应器;因此,增加了所述方法的效率和生产率。

[0129] 本公开的方法不需要回收或破坏液体水相中的烯烃。例如,使用用于环氧化反应中的萃取溶剂允许已经用于从液体水相萃取烯烃的萃取溶剂被再循环到环氧化反应的反应器。这有助于最小化萃取溶剂的通量,这可减小溶剂回收操作的成本。例如,增加萃取溶剂的通量可增加溶剂回收成本,因为所述萃取溶剂在再循环到反应器之前将被蒸馏。

[0130] 在一种或多种所述实施方式中,反应混合物可以包含可用于本公开的其他任选化合物。例如,可以包含可提高反应速率、环氧化反应选择性、和/或固相催化剂相寿命的任选化合物。有经验的技术人员可以确定可用于本公开的组成中的优选的任选组分和它们的相对浓度。

[0131] 如本文所述,本公开的实施方式提供了制备氧杂环丙烷类化合物的方法。如本文所述,反应混合物包括液体水相和液体有机相,其中液体有机相的密度可以大于液体水相,而固相催化剂的密度可以大于液体有机相。令人惊讶的是,已经发现,本公开的固相(例如催化剂)对液体水相具有亲合力,并且即使液体水相的密度比液体有机相轻并且固相的密度大于液体水相和液体有机相二者,也可以留在液体水相中。固相对液体水相的这种亲合力可以允许对混合物的非机械分离技术,例如重力倾析。

[0132] 因此,本公开的实施方式还提供了分离反应混合物的相的方法。所述方法可以包括接收包含液体水相、含有氧杂环丙烷类化合物的液体有机相和固相的反应混合物。液体有机相的密度可大于液体水相,并且固相具有可大于液体有机相的密度。在一种或多种实施方式中,所述固相可具有对液体水相的亲合力。固相对液体水相的亲合力可以让第一部分固相保持悬浮在液体水相中。

[0133] 在一种或多种实施方式中,所述方法可包括(b)将反应混合物分离成液体水相和液体有机相,以从液体有机相分离固相催化剂。由于密度差异,液体有机相可以沉降到液体水相之下。然而,不管所述密度差异如何,因为固相催化剂对液体水相的亲合力,第一部分固相催化剂保留并且悬浮在液体水相内,例如上层。所述液体水相包含第一部分固相,而所述液体有机相可以包含已经穿过液体有机相沉降到密度驱动位置的第二部分固相催化剂。

[0134] 在一种或多种实施方式中,如本文所述,所述方法可包括(c)在至少一个操作单元中回收步骤(b)的有机相,所述有机相包含非反应性溶剂、烯烃、和氧杂环丙烷类化合物。

[0135] 在一种或多种实施方式中,所述方法可包括(d)在至少一个操作单元中回收步骤(b)的包含第一部分固相催化剂的液体水相,和(e)在至少一个分离单元操作中,用萃取溶剂从步骤(d)的液体水相萃取所述液体水相中存在的有机化合物。在一种或多种实施方式中,所述有机化合物包括氧杂环丙烷类化合物和烯烃。所述萃取溶剂可以选自如本文所述的萃取溶剂。

[0136] 在本公开的一种或多种实施方式中,所述方法还可以包括(f)从液体有机相分离氧杂环丙烷类化合物,(g)回收来自步骤(f)的氧杂环丙烷类化合物产物,和(h)将步骤(g)的剩余量的烯烃和醇混合物和非反应性溶剂流再循环回到反应混合物。

[0137] 图1示出了用于本公开的一种实施方式的系统和方法中的分离容器102和反应容

器 106。流 104 是包含液体水相、液体有机相和固相的混合物。分离容器 102 可以接收来自反应容器 106 的流 104。如本文所述,所述混合物可以是来自形成氧杂环丙烷类化合物的环氧化反应的反应混合物。例如,流 104 可以是来自环氧化反应的反应混合物,并包含烯烃、过氧化物、固相催化剂、醇混合物、非反应性溶剂和氧杂环丙烷类化合物。在一种或多种实施方式中,分离容器 102 还可以用作形成氧杂环丙烷类化合物的反应容器。

[0138] 在一种或多种实施方式中,让所述混合物在分离容器 102 中分离。例如,液体水相可与液体有机相分离,而固相可悬浮在液体水相内。如本文所述,所述液体水相可包含第一部分固相催化剂,而所述液体有机相可包含穿过液体有机相沉降到密度驱动位置的第二部分固相催化剂。分离容器 102 可以选自已知的分离容器,包括但不限于倾析器、旋液分离器、机械驱动的高重力装置、或本领域已知的其他分离设备。在一种实施方式中,分离容器 102 是重力倾析器。

[0139] 在一种或多种实施方式中,流 108 含有包含第一部分固相的液体水相。可通过让液体水相从分离容器 102 的液体水相溢流口 110 溢出,而从分离容器 102 中除去液体水相。流 108 的内容物可以包含水、第一部分固相催化剂、过氧化物、烯烃、氧杂环丙烷类化合物、和醇混合物。如本文所述,流 108 可以被送去进一步加工和 / 或单元操作,例如萃取、再生、离心、蒸馏、和这些的组合,以回收催化剂、氧杂环丙烷类化合物和醇混合物。

[0140] 流 112 含有包含第二部分固相的液体有机相。流 112 的内容物可以包含第二部分固相催化剂、氧杂环丙烷类化合物、烯烃、醇混合物和非反应性溶剂。流 112 可以被送去进一步加工和 / 或单元操作。例如,流 112 可以被过滤或离心以从液体有机相中除去第二部分固相或被送往蒸馏塔以回收氧杂环丙烷类化合物并分离和再循环液体有机相的其他化合物,例如烯烃、醇混合物和非反应性溶剂。

[0141] 在一种或多种实施方式中,分离容器 102 可以具有放泄阀 114,定期排放一部分液体有机相,以除去已经沉降到密度驱动位置的第二部分固相的至少一部分。流 116 包含排放出的含有第二部分固相的液体有机相。在一种或多种实施方式中,可以过滤流 116,以从液体有机相分离固体催化剂相。

[0142] 在一种或多种实施方式中,流 116 可以再循环回到流 104。另外,流 116 可以再循环回到分离容器 102。如图 1 所见,流 116 可以与流 104 和 / 或分离容器 102 连接,使得一部分流 116 可以被再循环到流 104 和 / 或一部分的流 116 可以被再循环到分离容器 102。流 116 再循环到流 104 允许从分离容器 102 排放的液体有机相重复分离过程。在一种或多种实施方式中,流 116 的一部分没有再循环并且可以被送去进一步加工和 / 或单元操作。

[0143] 图 2 示出了用于本公开的一种实施方式的系统和方法的萃取容器 218。萃取容器 218 可以包括萃取单元操作,其中在流 220 中引入的合适的萃取溶剂或萃取溶剂混合物可以与流 208 混合。如本文所述,流 208 可以在进入萃取容器 218 之前被过滤或离心,以从液体水相中除去所述第一部分固相催化剂。在至少一种实施方式中,第一部分固相可以保留在流 208 中。

[0144] 流 220 可以包括如本文所述的一种或多种萃取溶剂。出自分离容器 (图 1 中的元件 102) 的流 208 可以在萃取容器 218 中与流 220 混合,以从液体水相的其他组分中萃取氧杂环丙烷类化合物和烯烃。例如,氧杂环丙烷类化合物和烯烃可以从包括过氧化物、水、和醇混合物的其他组分中被萃取出来。如图 2 所见,流 222 可以从萃取容器 218 中除去所

述其他组分,例如过氧化物、水、和醇混合物。流 222 可以被送去储存、进一步加工例如再生、纯化和 / 或处置。例如,流 222 可以被送往消化反应器(未显示),在此过氧化物在进一步加工之前被消化到可接受的限度。

[0145] 在各种实施方式中,萃取容器 218 包括第一出口 223,流 224 可通过所述出口离开萃取容器 218。流 218 可以包含萃取溶剂加上氧杂环丙烷类化合物和烯烃。在一种或多种实施方式中,流 224 可以再循环回到反应容器(图 1 中的 106)中的反应混合物,让烯烃在环氧化反应中反应并让氧杂环丙烷类化合物再循环。如本文所述,从液体水相中萃取氧杂环丙烷类化合物和烯烃,可以减少在氧杂环丙烷类化合物生产过程期间被丢弃的起始材料例如烯烃和产物例如氧杂环丙烷类化合物的量。

[0146] 图 3 示出了根据本公开的一种实施方式的系统 300。系统 300 包括反应容器 306 偶联分离容器 302 的组合,分离容器 302 偶联萃取容器 318,它们全部用于根据本公开的实施方式的方法中。在一种或多种实施方式中,有机流 330 和流 332、334 和 336 可以被进给到反应容器 306,以形成反应混合物。反应容器 306 可以选自一种或多种连续搅拌釜式反应器(CSTR)、管式反应器、固定床反应器、分批反应器、或其组合。当反应容器 306 是固定床反应器时,固相(例如催化剂)与固定床结构包含在一起,使得所述固相不随液体水相或液体有机相的任何一个离开反应容器 306。

[0147] 有机流 330 可包含烯烃,例如烯丙基氯进料流。流 332 可包含过氧化物,例如过氧化氢溶液。流 334 可包含单一或混合的醇进料流。另外,流 336 可包含非反应性溶剂。在一种或多种实施方式中,反应容器 306 将固相催化剂,例如 TS-1 催化剂,包含在反应容器 306 内与反应混合物一起的浆液内和 / 或在反应容器 306 内的固定床中,其中所述固相保留在反应容器 306 的边界内。

[0148] 在一种或多种实施方式中,流 330、332、334 和 336 可以被分开或一起引入反应容器 306 中。另外,流 330、332、334 和 336 可以在被引入反应容器 306 中之前一起合并成一个进料流。流 330、332、334 和 336 可以在反应容器 306 的单点或多点处引入。选择流 330、332、334 和 336 的相对量,使得当它们在反应容器 306 中合并时,存在分离的液体水相以及一个或多个液体有机相、固相催化剂相和任选的反应混合物上方的蒸气相。

[0149] 在一种或多种实施方式中,偶联反应容器 306 的分离容器 302 可以接收流 304 中的反应混合物。在一种实施方式中,如本文所述,流 304 可包含含有氧杂环丙烷类化合物的液体水相、液体有机相和固相催化剂。在可选的实施方式中,如果反应容器 302 使用固定床反应器,则流 304 可包含含有氧杂环丙烷类化合物的液体水相和液体有机相,但没有固相,因为它保留在固定床中。

[0150] 分离容器 302 可以选自许多分离容器,如本文关于图 1 所述。在一种实施方式中,分离容器 302 是重力倾析器。如本文所述,包含液体有机相的流 312 可以从分离容器 302 去除并可以被送去进一步加工。另外,包含排出的液体有机相和固相催化剂(如果存在的话)的流 316 可以被再循环回到流 304 或回到分离容器 302,如参考图 1 所述。

[0151] 如图 3 所见,萃取容器 318 可以接收来自分离容器 302 的流 308。如本文所述,萃取容器 318 可以包括萃取单元操作,其中萃取溶剂或萃取溶剂混合物作为流 320 与流 308 混合。萃取容器 318 包括第一出口 323,萃取溶剂加上氧杂环丙烷类化合物和烯烃可以通过所述第一出口 323 经流 324 被再循环回到反应容器 306 中的反应混合物,如本文参考图

2 所述。另外,萃取容器 318 可包括第二出口 325,具有氧杂环丙烷类化合物的萃取溶剂通过所述第二出口 325 被输送到蒸馏单元操作 329 进行分离。在一种或多种实施方式中,如本文所述,流 322 可以进行它所含有的催化剂的再生、催化剂的回收和再循环、醇混合物的回收和再循环、和进一步加工。如本领域技术人员所能领会的,固体催化剂的回收可通过各种单元操作、例如离心或过滤来实现。

[0152] 在另一种实施方式中,分离容器 302 可进一步包括第二出口 339,以通过流 312 从分离容器 302 去除液体有机相。作为说明,第二出口 339 通过流 312 与蒸馏单元操作 340 偶联。蒸馏单元操作 340 使得氧杂环丙烷类化合物与液体有机相的剩余物分离,其中液体有机相的剩余物可以通过流 341 返回到反应容器 306 中的反应混合物。

[0153] 本公开的实施方式还包括从形成氧杂环丙烷类化合物方法所用的有机流(图 3 中的 330)中除去铁离子的系统和方法。在有机流与过氧化物溶液接触之前,从所述有机流中除去铁离子。在一种或多种实施方式中,可以通过有机流与离子交换树脂接触而除去铁离子。

[0154] 如本文所述,生产氧杂环丙烷类化合物的一种方法包括将烯烃例如烯丙基氯与过氧化物溶液反应。本公开认识到的一个问题是含有烯丙基氯和按重量计超过百万分之 50 水的有机流(本文中也称为“湿烯丙基氯”)对铁类金属可能是腐蚀性的。当在生产氧杂环丙烷类化合物期间使用铁类金属管道运送湿烯丙基氯时,由于这种腐蚀性,所述湿烯丙基氯可以将铁作为离子铁、即铁离子从管道中除去。例如,湿烯丙基氯可以在有机流与铁类金属基材料发生接触时除去(例如溶解)铁,例如在铁类金属管道材料或容器中。

[0155] 还理解,过氧化物溶液可能不稳定,自发分解成水和氧气。因此,向过氧化物溶液添加稳定剂以降低和/或防止它的分解。当有机流接触包含这类稳定剂的过氧化物溶液时,铁离子与稳定剂可能形成沉淀,即副产物。如本文所述,这种沉淀可在氧杂环丙烷类化合物生产期间引起问题。因此,在有机流与包含稳定剂的过氧化物溶液接触之前,除去和/或减少有机流中的铁离子,可以减少氧杂环丙烷类化合物生产期间形成的副产物、即沉淀的量。

[0156] 在一种或多种实施方式中,所述方法包括提供具有铁离子的有机流。例如,所述有机流可以是包含可用于制造氧杂环丙烷类化合物的烯烃的有机流。在一种或多种实施方式中,所述烯烃是烯丙基氯。所述有机流还可以包含如本文中提供的其他烯烃。

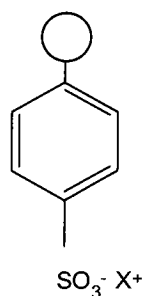
[0157] 如本文所述,湿烯丙基氯中的水可以与烯丙基氯反应形成盐酸,从而变得对它所接触的含铁设备例如管道有腐蚀性。盐酸的腐蚀活性可以将管道中的铁溶解为离子铁,即铁离子,并将所述铁离子掺入到湿烯丙基氯中。这种腐蚀活性有助于形成如本文所述含有湿烯丙基氯和铁离子二者的有机流。当所述铁离子接触到过氧化物溶液中的稳定剂时,可以形成沉淀,即副产物。如本文所述,最小化副产物例如沉淀可以增加生产氧杂环丙烷类化合物、例如从烯丙基氯和过氧化氢的环氧化反应生产表氯醇的效率。

[0158] 本公开的实施方式是参考湿烯丙基氯变得腐蚀性并溶解铁来论述的。然而,其他烯烃可以通过与有机流中的水和/或其他化合物反应而变得有腐蚀性并溶解铁。因此,本公开不限于湿烯丙基氯。

[0159] 在一种或多种实施方式中,所述方法包括提供离子交换树脂。对于一种或多种实施方式而言,所述离子交换树脂是强酸阳离子交换树脂。强酸阳离子交换树脂含有可交换

的阳离子,例如氢离子 (H^+)。对于一种或多种实施方式而言,所述离子交换树脂包含离子可以进行交换的活性位点。在一种或多种实施方式中,本公开的离子交换树脂的活性位点可以由下式 I 表示:

[0160]



(式 I)

[0161] 其中是 X^+ 是阳离子并且圆圈表示固体载体例如树脂。

[0162] 在一种或多种实施方式中,所述方法包括通过有机流与离子交换树脂接触,从所述有机流中除去铁离子。随着铁离子接触离子交换树脂的活性位点,可以实现用离子交换树脂除去铁离子。离子交换树脂可以用有机流中的铁离子交换活性位点的阳离子。如本文所述,所述离子交换树脂选自具有可交换的阳离子的强酸阳离子交换树脂。换句话说,所述离子交换树脂可以提供离子和接受离子。在所述实施方式中,离子交换树脂可以通过与有机流中的铁离子交换阳离子而减少存在于有机流中的铁离子。

[0163] 在一种或多种实施方式中,可以从有机流中除去铁离子,从而提供铁离子浓度基于有机流的总重量小于 1 重量%的有机流。在一种实施方式中,从有机流中除去铁离子,提供铁离子浓度小于有机流的百万分之 1 的有机流。

[0164] 如本文所述,通过将有机流与离子交换树脂接触,从有机流中除去铁离子。将有机流与离子交换树脂接触可以通过分批或连续的方式进行。例如,有机流可以与离子交换树脂混合,形成非均相溶液。在另一个例子中,可以将有机流通过含有离子交换树脂的固定床反应器。在所述实施方式中,将有机流与离子交换树脂混合在非均相溶液中可以通过已知的混合手段进行,例如但不限于用搅拌器搅拌或通过管式反应器或环流反应器中的混合元件引起剪切。另外,还可以采用利用反应器的组合和 / 或分批和 / 或连续方式的组合使有机流与离子交换树脂接触。

[0165] 在所述实施方式中,从有机流中除去铁离子所需的离子交换树脂的量将取决于有机流的初始铁离子浓度。初始铁离子浓度是在有机流接触离子交换树脂之前的铁离子浓度。有机流的初始铁离子浓度在工艺之间可以变化。例如,使有机流接触含铁设备时的暴露量例如时间、和暴露条件例如有机流的温度,可以改变有机流的初始铁离子浓度。因此,离子交换树脂的量将根据有机流的初始铁离子浓度而变化。然而,使用足够的离子交换树脂,来提供基于有机流总重量,铁离子浓度小于 1 重量%的有机流。在一种实施方式中,使用足够的离子交换树脂来提供铁离子浓度小于有机流的百万分之 1 的有机流。

[0166] 在一种或多种实施方式中,所述方法包括将铁离子浓度小于 1 重量%的有机流与包含稳定剂的过氧化物溶液接触。如本文所述,有机流可以包含烯烃,并且通过所述烯烃与过氧化物溶液中的过氧化物反应而用于形成氧杂环丙烷类化合物。在一种或多种实施方式中,本公开的方法可以减少在烯烃与过氧化物溶液中的过氧化物之间反应期间形成的副产

物的量。如本文所述,过氧化物溶液、例如过氧化氢溶液中存在的稳定剂可以与铁离子反应并形成沉淀。在所述实施方式中,通过包含烯丙基氯并且铁离子浓度小于 1 重量%的有机流与包含稳定剂的过氧化物溶液中的过氧化氢反应,可以将所述有机流用于生产表氯醇。

[0167] 在一种或多种实施方式中,所述过氧化物溶液是如本文所述含稳定剂的过氧化氢溶液。然而,如本领域技术人员将领会,其他有机和 / 或无机氢过氧化物可以用于生产氧杂环丙烷类化合物。可以使用的其他氢过氧化物的例子包括但是不限于叔丁基过氧化氢、乙苯过氧化氢、过氧化乙酰、过氧化苯甲酰、过氧化甲基乙基酮、过氧化枯烯、及其组合。

[0168] 可利用的过氧化氢溶液来源可以通过水解过硫酸、并且更通常是在合适的溶剂体系中相继氢化和氧化取代的烷基蒽醌而产生。这两种方法产生的过氧化氢溶液可含有高杂质水平,例如在过氧化氢溶液生产期间引入的固体和过渡金属离子。即使有痕量杂质水平的过氧化氢溶液在储存和 / 或使用期间也倾向于分解。因此,向过氧化氢溶液添加稳定剂以减少和 / 或防止分解。稳定剂的例子包括但是不限于有机磷酸盐、磷酸、硝酸、锡酸盐、或其混合物。

[0169] 如本文所述,有机流中的铁离子可以与稳定剂例如有机磷酸盐反应,并形成副产物例如磷酸铁沉淀。在有机流与过氧化氢溶液接触之前,从有机流中除去铁离子可有助于最小化铁离子与稳定剂之间形成的副产物的量。副产物是可污损催化剂或限制流过所述体系的固体。对于本公开的实施方式而言,减少副产物形成还可通过减少对除去副产物固体的措施的需要,从而最小化生产成本。

[0170] 在一种或多种实施方式中,所述方法包括在有机流与含稳定剂的过氧化物溶液接触之前,基于有机流的总重量,保持有机流的铁离子浓度至小于 1 重量%,优选至小于有机流的百万分之一。例如,可以将有机流与离子交换树脂接触和有机流与过氧化物溶液接触之间有机流的距离和 / 或暴露最小化。另外,本文中进一步论述,用来运送或容纳与过氧化物溶液接触的铁离子浓度小于百万分之一的有机流的设备可以是非铁类材料(例如非铁类金属材料和 / 或非金属材料)。

[0171] 在一种或多种实施方式中,所述方法还包括用离子交换树脂从有机流中除去铁离子之后,监测有机流的铁离子浓度。离子交换树脂从有机流除去的铁离子的量随时间减少。因此,监测接触离子交换树脂之后有机流的铁离子浓度(例如离子交换树脂下游)可帮助确定何时离子交换树脂不再从有机流中除去至基于有机流的总重量至少低于 1wt%的铁离子。

[0172] 监测铁离子浓度可包括在有机流与离子交换树脂接触之后设置监测装置。另外,监测可以包括定期取得有机流的样品来测定铁离子浓度。此外,监测可包括目测确定铁离子与过氧化物溶液中的稳定剂之间开始形成沉淀的时间。

[0173] 在一种或多种实施方式中,所述方法还包括再生所述离子交换树脂。离子交换树脂可具有总容量,这是每一定单位重量或单位体积的离子交换树脂可用于交换的化学当量总数。根据应用,在总容量的各百分比时再生离子交换树脂可能是有利的。例如,离子交换树脂可以在所述离子交换树脂已经达到总容量的 20%、总容量的 75%或总容量的 100%时进行再生。如本文所述,离子交换树脂再生时的总容量百分比可以在应用之间改变。因此,离子交换树脂可以在大于总容量的零%至总容量的 100%的范围内再生。

[0174] 在一种或多种实施方式中,再生离子交换树脂可包括用酸、例如酸溶液处理离子

交换树脂。酸的例子包括但不限于硫酸、盐酸、及其组合。离子交换树脂可以用包含所述酸的再生溶液处理。基于酸溶液的总重量,所述酸溶液的酸浓度可以在 2 至 20wt% 的范围内。再生可以在 25 摄氏度(°C)至 80°C 的温度范围内进行。

[0175] 在一种或多种实施方式中,一定体积的酸用来生成离子交换树脂的大部分活性位点。例如,基于活性位点的总数,所述体积的酸可再生离子交换树脂的 70% 或更多的活性位点并优选离子交换树脂的 80% 或更多的活性位点。如本领域技术人员所能领会的,使用的酸的体积可取决于不同工艺之间的各种因素和变化。例如,一个因素可以包括待再生的离子交换树脂的量。在一种或多种实施方式中,酸溶液的流速是 2 床体积 / 小时。再生之后,用去离子水清洗掉离子交换树脂上的酸。

[0176] 在一种或多种实施方式中,所述方法还包括将包含烯烃并且铁离子浓度小于 1 重量% 的有机流与过氧化物溶液反应,形成氧杂环丙烷类化合物。如本文所述,烯烃与过氧化物溶液之间的反应被称为环氧化反应。环氧化反应可以在催化剂和一种或多种溶剂存在下发生。在所述实施方式中,烯烃可以是如本文中所述的烯烃。另外,过氧化物溶液可以选自如本文中所述的过氧化物溶液。在一种或多种实施方式中,氧杂环丙烷类化合物是表氯醇。

[0177] 用于环氧化反应的催化剂最终将失活。副产物例如沉淀的形成可以通过堵塞催化剂孔隙加快失活速率。如本文中所提供,从有机流中除去铁离子的方法可有助于最小化形成的副产物的量。最小化副产物可以降低催化剂孔隙变堵塞的速率。与使用没有除去铁离子的有机流的方法相比,降低催化剂的孔隙变堵塞的速率可增加催化剂的寿命。对于所述实施方式而言,增加催化剂的寿命和减少催化剂需要分离和再生的频率可降低与环氧化反应有关的成本和时间。

[0178] 本公开进一步提供了通过本文中描述的方法形成的氧杂环丙烷类化合物产物。氧杂环丙烷类化合物产物通过包含烯丙基氯的有机流与过氧化物溶液反应而形成。如本文所述,有机流可以含有可与过氧化物溶液中存在的稳定剂反应的铁离子。如本文所述,可以用离子交换树脂,通过有机流与离子交换树脂接触从所述有机流中除去铁离子,以提供铁离子浓度基于有机流的总重量小于 1 重量% 的有机流。铁离子浓度小于 1 重量% 的有机流与包含稳定剂的过氧化物溶液接触,形成氧杂环丙烷类化合物。如本文所述,过氧化物溶液可以是过氧化氢溶液和氧杂环丙烷类化合物可以是表氯醇。

[0179] 本公开的实施方式在图 4 中还提供了用于本公开的系统和方法的交换容器 452,其中交换容器 452 可用于从有机流中除去铁离子。在一种或多种实施方式中,交换容器 452 包括用于运送包含烯丙基氯和铁离子的有机流 430 的第一管道 450,其中所述有机流 430 具有初始铁离子浓度。第一管道 450 将有机流 430 运送到容纳具有活性位点的固体载体 454 的交换容器 452,所述固体载体可以从有机流 430 中除去铁离子,提供铁离子浓度基于有机流的总重量小于 1 重量% 的有机流。离开交换容器 452 的有机流 456 的铁离子浓度基于有机流 430 的总重量小于 1wt%。在一种或多种实施方式中,具有活性位点的固体载体 454 是离子交换树脂,特别是强酸阳离子交换树脂。如本文所述,用离子交换树脂除去铁离子可以用连续、半连续或分批的方法进行。交换容器 452 可以选自但不限于一种或多种连续搅拌釜式反应器、管式反应器、固定床反应器、及其组合。在一种实施方式中,交换容器 452 中的固体载体 454 处于固定床中。在可选的实施方式中,交换容器 452 中的固体载体 454 处于浆液中。

[0180] 在一种或多种实施方式中,系统 400 包括与交换容器 452 的出口 460 连接的第二管道 458。第二管道 458 可将铁离子浓度基于有机流 430 的总重量小于 1 重量%的有机流 456 从交换容器 452 运送到反应容器 406。

[0181] 在一种或多种实施方式中,系统 400 可包括与反应容器 406 连接的第三管道 462。所述第三管道 462 可运送包含稳定剂的过氧化物溶液 464。在一种或多种实施方式中,所述过氧化物 464 是过氧化氢溶液。有机流 456 包含烯丙基氯并且铁离子浓度基于有机流 456 的总重量小于 1 重量%,它可在反应容器 406 中与过氧化物溶液 464 反应,形成氧杂环丙烷类化合物。

[0182] 如图 4 所见,将有机流 456 和过氧化物溶液 464 分别经第二管道 458 和第三管道 462 分开引入到反应容器 406 中。在一种或多种实施方式中,有机流 456 和过氧化物溶液 464 可在进入反应容器 406 之前合并。

[0183] 在一种或多种实施方式中,出口 460 和将有机流 456 从交换容器 452 运送到反应容器 406 的第二管道 458 可以是非铁类金属材料。用非铁类金属材料构造的第二管道 458 可以在有机流 456 与过氧化物溶液 464 接触形成氧杂环丙烷类化合物之前,保持有机流 456 的铁离子浓度基于有机流 456 的总重量小于 1 重量%。

[0184] 如本文所述,离子交换树脂从有机流除去的铁离子的量可随时间减少。可以监测有机流 456 的铁离子浓度,以确定何时有机流 456 的铁离子浓度基于有机流 456 的总重量接近或超过 1 重量%。因此,所述系统还可包括位于交换容器 452 出口 460 处或交换容器 452 下游的监测装置 466,以测量有机流 456 与过氧化物溶液 464 在反应容器 406 中接触之前有机流 456 中的铁离子浓度。

[0185] 所述系统还可包括第四管道 468,它可从反应容器 406 中移出反应流出物 470。所述第四管道 468 可向下游运送反应流出物 470 进行进一步加工,所述加工可以包括但是不限于倾析、萃取和 / 或蒸馏。

[0186] 如本文所述,用于环氧化反应的催化剂将最终失活。本公开的实施方式还涉及再生这样的失活催化剂、即在烯烃和过氧化物之间反应生产氧杂环丙烷类化合物期间已经污损的催化剂的方法。如本文所述,钛硅沸石催化剂(本文中也称为“催化剂”)可变得污损,因为在环氧化反应期间所述钛硅沸石催化剂的小孔隙变得被堵塞。当钛硅沸石催化剂变得污损时,可减少环氧化反应期间氧杂环丙烷类化合物(例如表氯醇,本文中还被称为“epi”)的收率。因此,短语“污损的催化剂”是指催化剂的性能。如上所述,“污损的催化剂”是被污垢污染的催化剂,例如被来自环氧化反应的有机材料堵塞。结果,与相应的新鲜催化剂相比,减少了反应物进入催化剂和 / 或降低污损催化剂的催化活性。例如,污损的催化剂与相应的新鲜催化剂相比,选择性降低和 / 或生产率降低和 / 或收率降低。因此,在相同操作条件下,使用污损的催化剂导致氧杂环丙烷类化合物收率与相应的新鲜催化剂的相比降低,例如 epi 生产率降低至少约 25%,和 / 或 epi 收率减少至少 4%。

[0187] 一旦污损,所述钛硅沸石催化剂可以按照本公开的方法再生。因此,“再生催化剂”是其初始催化活性的一部分被更新和 / 或恢复的催化剂。

[0188] 在本文中使用时,短语“表氯醇生产率”是指产生的 epi 的量(即质量速率)除以催化剂量(按体积计)。Epi 生产率用 epi 磅数 / hr / ft³催化剂表示。在本文中使用时,“氧杂环丙烷类化合物收率”和 / 或“表氯醇收率”表示为百分比,并通过将环氧化反应期间

产生的氧杂环丙烷类化合物的量除以过氧化物百分之 100(%) 转化成氧杂环丙烷类化合物时产生的氧杂环丙烷类化合物理论最大量来确定。

[0189] 在本文中使用时, 短语“表氯醇选择性”是指产生的 epi 的摩尔量除以产生的 epi 的量和产生的副产物的摩尔量的总和的比率, 并表示为百分比, 所述副产物例如 1- 氯 -2, 3- 二羟基丙烷 (“MCH”) 和 1- 氯 -3- 甲氧基 -2- 羟基丙烷 (“CMP”)。

[0190] 以前的方法已经通过利用热氧化技术来再生污损的催化剂。热氧化技术可包括通过将气体流过污损的催化剂或静态煅烧进行热处理。然而, 由于对所用的构造材料要求的热氧化温度大约 600 摄氏度 (°C), 热氧化技术对于催化剂在反应器中原位再生不是实用方法。另外, 其他方法已利用化学氧化作为利用热氧化的替代。然而, 这些方法使用的氧化剂是环氧化反应中不存在的。使用环氧化反应中不存在的氧化剂可引起污染, 并通过环氧化反应期间添加使用的其他材料而增加生产成本。

[0191] 如本文所述, 本公开的方法提供了再生在烯烃与过氧化物之间反应产生氧杂环丙烷类化合物期间污损的钛硅沸石催化剂的方法。在一种或多种实施方式中, 所述方法包括将污损的钛硅沸石催化剂与包含至少一种氧化剂的再生溶液接触, 以提供再生的钛硅沸石催化剂。在一种或多种实施方式中, 氧化剂可以选自过氧化氢、臭氧、有机过氧化物、无机过氧化物、及其组合。所述氧化剂优选是在钛硅沸石催化剂变得污损的环氧化反应中所用的氧化剂。在一种实施方式中, 所述氧化剂是过氧化氢。

[0192] 在一种或多种实施方式中, 基于再生溶液的总重量, 所述再生溶液的氧化剂浓度可小于 0.50 重量% (wt%)。在一种或多种实施方式中, 再生溶液的氧化剂浓度可在 0.10wt% 至 0.49wt%, 优选 0.2wt% 至 0.47wt% 的范围内, 更优选 0.45wt%。

[0193] 在一种或多种实施方式中, 所述方法包括在污损的钛硅沸石催化剂与再生溶液接触之前, 将再生溶液的 pH 调节到小于 2。在一种实施方式中, 所述再生溶液的 pH 被调节到 1 或更小。例如, 可向再生溶液添加酸以将所述再生溶液的 pH 调节到 1 或更小。可用于调节 pH 的酸的例子包括但是不限于硫酸、盐酸、磷酸、乙酸、及其组合。在一种实施方式中, 通过添加硫酸调节再生溶液的 pH。另外, 可以通过与离子交换树脂、负载型酸和碱、有机酸、缓冲剂或其组合接触, 来调节再生溶液的 pH。

[0194] 在一种或多种实施方式中, 再生溶液可包含来自烯烃与过氧化物之间环氧化反应的流出物。由环氧化反应产生的流出物可以含有一定量的在所述环氧化期间没有消耗的氧化剂。在所述实施方式中, 可以向所述流出物添加氧化剂, 以提供基于不包括钛硅沸石催化剂的再生溶液总重量, 氧化剂浓度小于 0.50wt% 的流出物。添加到流出物中的氧化剂可以选自本文中论述的氧化剂。在一种或多种实施方式中, 添加于流出物的氧化剂可以在环氧化反应中所用的氧化剂, 例如过氧化氢。在一种或多种实施方式中, 在污损的钛硅沸石催化剂与再生溶液接触之前, 可以将所述流出物的 pH 调节到小于 2。所述流出物的 pH 可以通过本文中所述的方法调节。

[0195] 在一种或多种实施方式中, 可以原位进行环氧化反应期间污损的钛硅沸石催化剂的再生。如本领域技术人员所能领会的, 环氧化反应可以通过分批法、半分批法或连续法发生。因此, 如本文所述, 有许多类型的容器和容器构造来进行环氧化反应。例如, 如本文所述, 环氧化反应的钛硅沸石催化剂可以处于与烯烃和过氧化物一起形成反应混合物的浆液中。另外, 如本文所述, 所述钛硅沸石催化剂可以处于反应混合物中的固定床构造。

[0196] 因此,例如,本公开的系统和方法可包括用再生溶液再生悬浮在来自分离容器的液体水相中的第一部分固相(例如,污损的钛硅沸石催化剂)。在一种实施方式中,所述第一部分固相可以与氧化剂浓度基于不包括固相的液体再生溶液的总重量小于 0.50 重量%的再生溶液接触,来再生所述固相。在另一种实施方式中,悬浮在来自分离容器的液体水相中的第一部分固相可通过将所述第一部分固相与 pH 小于 2 的再生溶液接触而再生。

[0197] 在一种或多种实施方式中,污损的钛硅沸石催化剂与再生溶液接触可包括将所述再生溶液通过反应容器,例如固定床反应容器,所述钛硅沸石催化剂在环氧化反应期间位于其中。另外,可从发生环氧化反应的反应容器中移出钛硅沸石催化剂并单独处理,一旦再生之后再返回所述容器用于后续的环境氧化反应。再生溶液可以在再生期间连续或不连续地引入(例如,通过相继引入数剂氧化剂)。另外,再生溶液可以以一次性引入来添加。接触污损的钛硅沸石催化剂可包括将再生溶液与污损的钛催化剂混合或搅拌。在一种或多种实施方式中,钛硅沸石催化剂的再生在 0℃至 100℃、优选在 25℃至 90℃、更优选在 40℃至 80℃的温度范围内进行。

[0198] 在一种或多种实施方式中,再生期间,进行再生的催化剂可被洗涤。洗涤可包括将经历再生的催化剂与有机化合物相接触。有机化合物的例子包括但不限于脂族、环状、芳族、卤代、超临界或醇型有机稀释剂。或者可以使用水。在一种实施方式中,所述有机化合物是甲醇。在一种或多种实施方式中,进行再生的催化剂的洗涤时限在 5 分钟至 60 分钟范围内,优选 30 分钟。举例来说,可以通过将洗涤溶液在再生之后穿过催化剂的固定床、或通过从浆液再生溶液中离心出固体并将所述固体运送到在其中可以通过搅拌洗涤溶液中的固体进行洗涤的另一个容器中而进行洗涤。

[0199] 本公开的实施方式还提供了通过将污损的钛硅沸石催化剂与 pH 小于 2 并具有至少一种氧化剂的再生溶液接触,来再生在烯烃和过氧化物之间反应期间污损的钛硅沸石催化剂的方法。在所述实施方式中,所述再生溶液的氧化剂浓度可在 0.10wt% -2.0wt%、优选在 0.2wt%至 1.0wt%、更优选在 0.3wt%至 0.5wt%的范围内。在一种实施方式中,基于不包括钛硅沸石催化剂的再生溶液总重量, pH 小于 2 的再生溶液的氧化剂浓度是 1wt%。在一种或多种实施方式中,氧化剂可选自本文中所述的氧化剂。类似地,再生溶液的 pH 如本文中所述进行调节。

[0200] 本公开的可选实施方式包括再生在烯烃与过氧化物之间反应产生氧杂环丙烷类化合物期间污损的钛硅沸石催化剂的方法,其中通过将待再生的钛硅沸石催化剂与包含至少一种氧化剂并且还包含有机化合物的再生溶液接触,从而消除所述洗涤步骤。因此,在本公开的某些实施方式中,污损的钛硅沸石催化剂没有进行再生前洗涤和/或再生后洗涤。令人惊讶地发现,通过用包含至少一种氧化剂并且还包含有机化合物的再生溶液处理硅沸石催化剂,有可能再生钛硅沸石催化剂,从而消除再生前和/或后洗涤的步骤。例如,所述再生溶液可包括基于不包括钛硅沸石催化剂的再生溶液的总重量浓度为 0.5 至 5 重量%(wt%)的氧化剂;和基于不包括钛硅沸石催化剂的再生溶液的总重量 5 至 95 重量%(wt%)的有机化合物。

[0201] 在一种或多种实施方式中,再生溶液可包含其他材料。实例包括但不限于,铁离子及其他金属。

[0202] 在本公开的实施方式中,所述方法适用于污损的钛硅沸石类型催化剂,特别是烯

烃和过氧化物之间反应形成氧杂环丙烷类化合物、例如烯丙基氯与过氧化氢反应形成表氯醇中所使用的那些。如本文所述,用于环氧化反应的催化剂可选自多相催化剂。

[0203] 通过本公开的系统和方法制备的氧杂环丙烷类化合物产物可用于各种应用。特别是,通过本公开的系统和方法生产的氧杂环丙烷类化合物例如表氯醇可被用于生产环氧树脂,如例如 Ullman' s Encyclopedia of Industrial Chemistry,第 5 版,Vol. A9,547-562 页中所述,其通过引用并入本文。环氧树脂是高性能热固性树脂,其用于例如涂料、电用层板、电子密封剂、粘合剂和复合材料中。

[0204] 作为本公开的示例,通过本公开的方法和系统生产的表氯醇还可用于生产合成甘油、弹性体、专用水处理化学品、以及用于造纸和表面活性剂的湿强度树脂。

[0205] 实施例

[0206] 以下实施例进一步详细说明了本公开,但是不应被解释为限制本公开的范围。

[0207] 环氧化反应实施例

[0208] 下列实施例 1-14 和比较例 A-I 说明了通过环氧化反应生产氧杂环丙烷类化合物的方法的各种实施方式。

[0209] 材料

[0210] 催化剂,钛硅沸石 (TS-1),可得自 Süd-Chemie。

[0211] 催化剂,甲基三氧铈,可得自 Süd-Chemie。

[0212] 烯烃,烯丙基氯 (纯度 99.4%),得自 The Dow Chemical Company。

[0213] 烯烃,1-辛烯,可得自 Sigma Aldrich。

[0214] 烯烃,苯乙烯,可得自 Sigma Aldrich。

[0215] 烯烃,烯丙醇,可得自 Sigma Aldrich。

[0216] 过氧化物,过氧化氢溶液 (30wt% / 水溶液和 50wt% / 水溶液),可得自 VWR。

[0217] 醇,甲醇,可得自 Sigma Aldrich。

[0218] 助催化剂吡啶,可得自 Sigma Aldrich。

[0219] 氧杂环丙烷类化合物,表氯醇,可得自 Sigma Aldrich。

[0220] 非反应性共溶剂,1,2-二氯苯,可得自 Sigma Aldrich。

[0221] 非反应性共溶剂,二氯甲烷,可得自 Sigma Aldrich。

[0222] 水

[0223] 测试方法

[0224] 气相色谱 (GC)

[0225] 气相色谱在具有 HP7682 系列进样器和 FID 检测的 HP6890 系列 G1530A GC 上进行。HP-170114%氰基丙基苯基甲基柱,长度为 60.0m,直径 320.00 μ m,厚度 1.00 μ m,在 35℃至 250℃的温度下使用。

[0226] 过氧化物试验

[0227] 过氧化物量通过碘量滴定法使用 0.01N 硫代硫酸钠分析。过氧化物浓度可以如下计算:ppm H_2O_2 = (mL 使用的滴定剂) (0.01N) (17000) / g 样品。滴定使用具有 DM140 传感器的 Mettler Toledo DL5x V2.3 滴定仪进行。

[0228] 反应容器

[0229] 用于下列实施例中的反应器是 750-mL 带夹套的玻璃反应器,具有不锈钢冷却盘

管、热电偶、机械搅拌器、添加漏斗、用气体洗涤器 N₂吹洗、和回流冷凝器 / 指形冷冻器组合。

[0230] 实施例 1 和实施例 2

[0231] 在实施例 1 和 2 中, 1, 2- 二氯苯用作环氧化反应中的非反应性共溶剂; 来自实施例 1 反应的催化剂在实施例 2 中以相同当量和反应条件再利用。

[0232] 将烯丙基氯 (247. 39g)、TS-1 催化剂 (6. 946g)、甲醇 (24. 25g) 和 1, 2- 二氯苯 (110. 40g) 添加到反应器。将反应器的内容物达到 25℃。在反应器的内容物达到 25℃之后, 向添加漏斗添加过氧化氢溶液 (30wt% / 水溶液, 85. 34g), 形成反应混合物。反应混合物以 600 转 / 分钟 (rpm) 搅拌, 而放热反应将温度升高到 40℃, 所述温度利用冷却盘管保持。

[0233] 样品取自反应器, 在停止搅拌时通过用注射器取出一小份, 使得取出仅一部分有机相。使用 0. 45 微米 (μm) 针筒式滤器过滤样品, 以除去任何催化剂粒子, 并通过气相色谱 (GC) 进行分析。

[0234] 当通过 GC 进行 epi 分析 (60 分钟之后) 认为环氧化反应完成时, 将反应器混合物等量地排放到两个 250mL 离心管中, 并在 3000rpm 和 0℃下离心 30 分钟。液体从催化剂倾析到分液漏斗中, 其中分别收集液体有机相和液体水相。这两相通过 GC 分析, 并通过用硫代硫酸钠滴定来测定残留的的过氧化物量。这些实施例的结果在表 II 中报告。

[0235] 比较例 A 和比较例 B

[0236] 在比较例 A 中, 在低水平甲醇和没有非反应性共溶剂下进行环氧化反应; 来自比较例 A 反应的催化剂在比较例 B 中以相同的当量和反应条件再利用。

[0237] 重复实施例 1, 变化如下: 353. 77g 烯丙基氯, 6. 924g TS-1 催化剂, 24. 40g 甲醇, 85. 83g 过氧化氢溶液, 并且不使用 1, 2- 二氯苯。反应在 120 分钟之后通过 GC 进行 epi 分析而被认为完成。这些比较例的结果在表 II 中报告。

[0238] 比较例 C 和比较例 D

[0239] 在比较例 C 中, 在高水平甲醇和没有非反应性共溶剂下进行环氧化反应; 来自比较例 C 反应的催化剂在比较例 D 中以相同的当量和反应条件再利用。

[0240] 重复实施例 1 的程序, 变化如下: 119. 55g 烯丙基氯, 6. 881g TS-1 催化剂, 239. 07g 甲醇, 8g 过氧化氢溶液, 并且不使用 1, 2- 二氯苯。反应在 120 分钟之后通过 GC 进行 epi 分析而被认为完成。这些比较例的结果在表 II 中报告。

[0241] 比较例 E 和比较例 F

[0242] 在比较例 E 中, 在没有甲醇和没有非反应性共溶剂下进行环氧化反应, 来自比较例 E 反应的催化剂在比较例 F 中以相同的当量和反应条件再利用, 除了延长反应时间供更多的转化之外。

[0243] 重复实施例 1 的程序, 变化如下: 382. 0g 烯丙基氯, 6. 97g TS-1 催化剂, 239. 07g 甲醇, 85. 20g 过氧化氢溶液, 并且不使用 1, 2- 二氯苯和甲醇。反应在 240 分钟之后通过 GC 进行 epi 分析而被认为完成。这些结果在表 II 中报告。

[0244] 实施例 3 和实施例 4

[0245] 在实施例 3 中, 1, 2- 二氯苯用作环氧化反应中的非反应性共溶剂; 来自实施例 3 反应的催化剂在实施例 4 中以与实施例 3 相同的当量和反应条件再利用。

[0246] 重复实施例 1 的程序,变化如下:288.0g 烯丙基氯,6.909g TS-1 催化剂,47.06g 甲醇,43.67g 1,2-二氯苯和 85.20g 过氧化氢溶液。这些实施例的结果在表 II 中报告。

[0247] 比较例 G 和比较例 H

[0248] 在比较例 G 中,环氧化反应在中国专利申请 No. CN200710039080.1 的实施例 1 中给出的相同当量和反应条件下进行;并且来自比较例 G 反应的催化剂在比较例 H 中以相同的条件再利用,除了延长反应时间供更多的转化之外。

[0249] 向反应器添加烯丙基氯 (400.62g) 和 TS-1 催化剂 (10.05g)。向添加漏斗添加过氧化氢溶液 (60.01g),然后在烯丙基氯 / 催化剂混合物达到约 25℃之后,缓慢添加到反应器。所述混合物以 1000rpm 搅拌,并且放热反应使温度升高到最多 40℃,所述温度利用冷却盘管保持。

[0250] 60 分钟之后,反应器内容物被等量排入两个 250mL 离心管中,然后在 3000rpm 和 0℃下离心 30 分钟。液体从催化剂倾析到分液漏斗中,在此分别收集有机相和水相。这两相通过气相色谱 (GC) 分析,并通过用硫代硫酸钠滴定来测定残留的过氧化物量。这些实施例的结果在表 II 中报告。

[0251] 实施例 5 和比较例 I

[0252] 在实施例 5 和比较例 I 中,进行表氯醇与甲醇的反应,以说明在反应器中存在两种液相的优点。在实施例 5 中,表氯醇与甲醇的反应在 1,2-二氯苯和水存在下进行,从而存在两种液相。在比较例 I 中,只使用 1,2-二氯苯,并且不用水,从而只存在一种液相。

[0253] 在实施例 5 中,向反应器添加表氯醇 (249.0g)、1,2-二氯苯 (110.0g)、甲醇 (23.70g) 和水 (85.39g),并在 40℃和 600rpm 下搅拌。120 分钟之后,反应器内容物被等量排入两个 250mL 离心管中,然后在 3000rpm 和 0℃下离心 30 分钟。液体从催化剂倾析到分液漏斗中,在此分别收集有机相和水相。这两相通过气相色谱 (GC) 分析。这个实施例的结果在表 I 中报告。

[0254] 在比较例 I 中使用相同程序,除了不添加水。这个实施例的结果在表 II 中报告。

[0255] 实施例 6-13

[0256] 与上面实施例 1 所述相同的程序用于这些实施例中,除了组分的量如表 I 所述。结果在表 II 中报告。

[0257] 实施例 14

[0258] 与上面实施例 1 所述相同的程序用于这个实施例中,除了组分的量如表 I 所述。向反应器添加烯丙基氯 (161.85g)、二氯甲烷 (109.7g)、吡啶 (2.05g) 和甲基三氧铈催化剂 (0.3191g)。向添加漏斗添加过氧化氢溶液 (59.98g),然后在烯丙基氯 / 催化剂 / 甲醇混合物冷却到约 9℃之后,缓慢添加到反应器。反应在 300 分钟之后通过 GC 进行 epi 分析而被认为完成。有机层用两份 250mL 的 0.1N 硫代硫酸钠、然后用两份 250mL 的水洗涤。有机层通过 GC 分析,水层中残留的过氧化物的量通过用硫代硫酸钠滴定来确定。这个实施例的结果在表 II 中报告。

[0259] 表 I- 组分

[0260]

	烯丙基氯 (g)	TS-1 催化 剂 (g)	甲醇 (MeOH) (g)	1,2-二氯苯(g)	H ₂ O ₂ 溶液 (g)	反应完成 (min)
实施例 1	247.39	6.946	24.25	110.40	85.34	-
实施例 2	247.39	6.946	24.25	110.40	85.34	-
比较例 A	353.77	6.924	24.40	-	85.83	120
比较例 B	353.77	6.924	24.40	-	85.83	120
比较例 C	119.55	6.881	239.07	-	85.21	120
比较例 D	119.55	6.881	239.07	-	85.21	120
比较例 E	382.0	6.97	-	-	85.20	240
比较例 F	382.0	6.97	-	-	85.20	240
实施例 3	288.00	6.909	47.06	43.67	85.20	-
实施例 4	288.00	6.909	47.06	43.67	85.20	-
比较例 G	400.62	10.05	-	-	60.01	-
比较例 H	400.62	10.05	-	-	60.01	-
实施例 5	表氯醇 249.0	-	23.70	110.0	水 85.39	-
比较例 I	表氯醇 249.0	-	23.70	110.0	-	-
实施例 6	244.95	10.507	24.09	112.77	85.81	
实施例 7	242.11	13.815	24.20	110.1	85.22	
实施例 8	290.80	6.94	23.76	110.85	42.87	180

[0261]

实施例 9	247.74	6.884	25.35	110.81	127.73	120
实施例 10	248.21	6.906	23.71	112.40	51.12 (50 wt%/水溶 液)	-
实施例 11	1-辛烯(1) 247.97	6.931	24.53	110.15	85.38	-
实施例 12	苯乙烯(2) 250.95	6.9414	24.30	110.48	85.66	240
实施例 13	烯丙醇(3) 247.9	6.948	24.15	110.45	85.32	240
实施例 14	161.85	甲基三氧铼 0.3191	吡唑 2.05	DCM 109.7	59.98	300

[0262] 表 I 的注释：(1) 使用 1-辛烯代替烯丙基氯

[0263] (2) 使用苯乙烯代替烯丙基氯

[0264] (3) 使用烯丙醇代替烯丙基氯

[0265] 表 II- 结果

[0266]

	非反应性溶 剂	MeOH wt. %	反应时 间 (min)	收率	H ₂ O ₂ 转化	选择性	CMP/epi (wt.)	MCH/epi (wt.)
实施例 1	1,2-DCB	5%	60	94.0%	99.3%	94.7%	0.012	0.004
实施例 2	1,2-DCB	5%	120	93.1%	99.2%	93.8%	0.016	0.005
比较例 A	无	5%	120	90.9%	99.5%	91.4%	0.012	0.002
比较例 B	无	5%	180	86.6%	99.2%	87.3%	0.019	0.007
比较例 C	无	53%	120	93.7%	99.7%	94.0%	0.029	0.005
比较例 D	无	53%	180	91.8%	97.8%	93.9%	0.032	0.005
比较例 E	无	-	240	85.0%	92.4%	92.1%	0.000	0.120
比较例 F	无	-	300	44.8%	84.0%	53.3%	0.000	0.226
实施例 3	1,2-DCB	10%	60	90.2%	99.7%	90.4%	0.002	0.001
实施例 4	1,2-DCB	10%	120	90.3%	99.6%	90.7%	0.015	0.003
比较例 G	无	0%	60	77.2%	94.5%	81.7%	0.000	0.105

[0267]

比较例 H	无	0%	240	75.6%	96.2%	78.6%	0.000	0.097
实施例 5	1,2-DCB	5%	120	-	-	-	0.005	0.002
比较例 I	1,2-DCB	5%	120	-	-	-	0.014	0.000
实施例 6	1,2-DCB	5%	60	92.1%	99.5%	92.5%	0.016	0.006
实施例 7	1,2-DCB	5%	60	92.3%	99.4%	92.8%	0.021	0.009
实施例 8	1,2-DCB	5%	180	84.5%	97.7%	86.5%	0.017	0.003
实施例 9	1,2-DCB	5%	120	88.1%	95.3%	92.4%	0.021	0.020
实施例 10	1,2-DCB	5%	60	91.4%	97.5%	93.7%	0.009	0.002
实施例 11	1,2-DCB	5%	180	7.6%	71.8%	10.7%	-	-
实施例 12	1,2-DCB	5%	240	2.1%	31.5%	8.6%	-	-
实施例 13	1,2-DCB	5%	240	89.4%	97.0%	92.2%	-	-
实施例 14	1,2-DCB	-	300	2.0%	9.7%	20.5%	-	-

[0268] 在表 II 中,“CMP”表示 1-氯-3-甲氧基-2-丙醇;“MCH”表示 1-氯-2,3-丙二醇(一氯醇);“epi”表示表氯醇;和“DCM”表示二氯甲烷。

[0269] 在表 II 中,“收率”按(产生的 epi 量)/(在添加的所有 H₂O₂转化为 epi 的情况下的理论 epi 量)计算;“H₂O₂转化率”按(反应期间消耗的总过氧化物)/(向反应添加的过氧化物)计算;“选择性”按(转化为 epi 的 H₂O₂的量)/(反应期间消耗的 H₂O₂的量)计算。

[0270] 表 II 是所述实施例和比较例中上述试验的结果归纳。不添加非反应性共溶剂时减少甲醇(比较例 A 和比较例 B)对比没有非反应性共溶剂时较高的甲醇(比较例 C 和比较例 D)的益处通过在首次使用和再利用的催化剂时 CMP 的量较低来证明。非反应性共溶剂(实施例 1 和 2)对比没有非反应性共溶剂(比较例 A 和比较例 B)的益处由首次使用催化剂时和在再利用时反应时间较短、收率较高和选择性较高来证明。非反应性共溶剂(实施例 1 和 2)对比类似于文献的高甲醇条件(比较例 C 和比较例 D)的益处由首次使用催化剂时和在再利用时收率较高、选择性较高和更特别是 CMP 的量低得多来证明。使用醇/非反应性共溶剂混合物(实施例 1 和 2)对比如中国专利申请 No. CN200710039080.1 所述的完全没有溶剂(比较例 G 和比较例 H)的益处由反应时间较短、收率和选择性较高、和特别是 MCH 的量低得多来证明。比较例 G 和比较例 H 证明了中国专利申请 No. CN200710039080.1 中所述的反应条件没有产生令人满意的催化剂再利用。

[0271] 实施例 5 和比较例 I 证明了这个发明的其它优点,特别是形成多个液相在抑制 CMP 副产物形成中的效用。在实施例 5 和比较例 I 中,表氯醇、甲醇和催化剂的量相等。唯一的差异是存在或不存在水,和因此存在一个或两个液相。体系作为两个液相存在明显抑制 CMP 的形成。

[0272] 实施例 6-10 说明了本发明的优选实施方式,并且意在显示不同试剂浓度范围内

本发明的效用。实施例 11-13 说明了本发明的其他实施方式,显示了几种不同烯烃的环氧化中本发明的通用性。实施例 14 说明了用均相催化剂时本发明的效用。

[0273] 混合物相分离实施例

[0274] 下列实施例 15-29e 说明了混合物相分离方法的各种实施方式。

[0275] 材料

[0276] 催化剂,钛硅酸盐沸石 (TS-1),可得自 Süd-Chemie。

[0277] 烯烃,烯丙基氯 (纯度 99.4%),得自 The Dow Chemical Company。

[0278] 过氧化物,过氧化氢溶液 (30wt% / 水溶液),可得自 SigmaAldrich。

[0279] 醇混合物,甲醇,可得自 Sigma Aldrich。

[0280] 氧杂环丙烷类化合物,表氯醇,可得自 Sigma Aldrich。

[0281] 非反应性共溶剂,1,2-二氯苯,可得自 Sigma Aldrich。

[0282] 水

[0283] 所有材料原样使用,没有进一步纯化或改性。

[0284] 测试方法

[0285] 气相色谱 (GC)

[0286] 样品中有机组分的分析在具有 Hewlett Packard7682 系列进样器和火焰电离检测器的 Hewlett Packard6890 系列 G1530A 气相色谱上进行。

[0287] 实施例 15:反应混合物的相分离

[0288] 实施例 15 说明了本公开的方法的实施方式。实施例 15 说明了分离液体水相和液体有机相,其中第一部分固相催化剂保留在液体水相中。

[0289] 实施例 15

[0290] 包含环氧化反应的反应产物的反应混合物具有下列组成:TS-1 催化剂 (1wt%)、水 (15.2wt%)、过氧化氢 (3.1wt%)、表氯醇 (8.6wt%)、烯丙基氯 (30.1wt%)、甲醇 (4.3wt%)、和 1,2-二氯苯 (37.7wt%),其中 wt%是基于包含反应产物的反应混合物的总重量。所述反应混合物以 23 克 / 分钟 (g / min) 的速率接收到 1-升带夹套的玻璃分液漏斗中。

[0291] 反应混合物在分液漏斗中利用通过分液漏斗夹套循环的乙二醇-水混合物冷却并保持在 35°C 的温度。让反应混合物在分液漏斗中沉降并分离成含有 TS-1 催化剂的液体水相和液体有机相。

[0292] 液体有机相以 17.8 克 / 分钟 (g / min) 的速率从分液漏斗泵出。液体水相从分液漏斗的溢出速率为 5.2 克 / 分钟 (g / min)。

[0293] 通过气相色谱分析的所生成的液体水相的组成,显示在表 III 中。通过气相色谱分析的所生成的液体有机相的组成,显示在表 IV 中。表 I 和表 II 中组分的 wt%是基于液体有机相 (不包括 TS-1 催化剂) 的总重量。TS-1 催化剂的 wt%是基于重量分析,以干重计。

[0294] 表 III

[0295]

液体水相	Wt %
TS-1 催化剂	4.2
水	67.6
过氧化氢	13.6
表氯醇	1.5
烯丙基氯	0.4
甲醇	16.9

[0296]

[0297] 表 Iv

[0298]

液体有机相	Wt %
TS-1 催化剂	0.0
水	0.2
表氯醇	10.8
烯丙基氯	39.2
甲醇	0.6
1, 2- 二氯苯	49.2

[0299] 如表 III 所示,第一部分 (4.2wt%) 的 TS-1 催化剂保持悬浮于液体水相中。这表示 95% 的被送到分液漏斗的总催化剂。

[0300] 如表 IV 所示,移出的液体有机相不含 TS-1 催化剂。然而,第二部分 (大约 5wt%, 没有显示在表 I 或表 II 中) TS-1 催化剂脱离液体水相并穿过液体有机相沉降到密度驱动位置。所述第二部分 TS-1 催化剂经排放阀从分液漏斗单独移出。

[0301] 实施例 16-29e:从液体水相萃取氧杂环丙烷类化合物和烯烃

[0302] 液体水相的组成在表 V 中显示,它用作在利用烯丙基氯和过氧化氢制备表氯醇的方法期间将产生的代表性液体水相。实施例 16-29e 说明了从液体水相萃取氧杂环丙烷类化合物和烯烃。

[0303] 实施例 16

[0304] 向 20-mL 样品小瓶添加如上所述并且其组成显示在表 v 中的液体水相 (9.0258g)。1, 2- 二氯苯 (1.0097g) 与磁力搅拌子一起添加到样品小瓶中。所述混合物以足以在大约 21℃ 下生成所述两种液相的充分混合 (视觉确定) 的速度进行磁力搅拌。10 分钟之后停止搅拌,形成两种液相并使其平衡。通过注射器抽取各个相,称重,并通过气相色谱分析。相关组分的 GC 数据概要显示在表 V 中。

[0305] 实施例 17

[0306] 重复实施例 16 的程序,只是有下述改变:使用 7.0071g 液体水相和 3.0072g 的 1, 2- 二氯苯。

[0307] 实施例 18

[0308] 重复实施例 16 的程序,只是有下述改变:使用 5.0257g 液体水相和 5.0179g 的 1,2-二氯苯。

[0309] 实施例 19

[0310] 向 100-mL 玻璃瓶添加如上所述并且组成显示在表 V 中的液体水相 (18.02g)。烯丙基氯 (2.00g) 与磁力搅拌子一起添加到样品小瓶中。所述混合物以足以在大约 21℃ 下生成所述两种液相的充分混合(视觉确定)的速度进行磁力搅拌。10 分钟之后停止搅拌,形成两种液相并使其平衡。通过注射器抽取各个相,称重,并通过气相色谱分析。相关组分的 GC 数据概要显示在表 III 中。

[0311] 实施例 20

[0312] 重复实施例 19 的程序,只是有下述改变:使用 13.98g 液体水相和 6.02g 烯丙基氯。

[0313] 实施例 21

[0314] 重复实施例 19 的程序,只是有下述改变:使用 10.07g 液体水相和 10.05g 烯丙基氯。

[0315] 实施例 22

[0316] 向 20-mL 样品小瓶添加如上所述并且组成显示在表 V 中的液体水相 (9.0233g)。将 1-氯丙烷 (1.0083g) 与磁力搅拌子一起添加到样品小瓶中。所述混合物以足以在大约 21℃ 下生成所述两种液相的充分混合(视觉确定)的速度进行磁力搅拌。10 分钟之后停止搅拌,形成两种液相并使其平衡。通过注射器抽取各个相,称重,并通过气相色谱分析。相关组分的 GC 数据概要显示在表 V 中。

[0317] 实施例 23

[0318] 重复实施例 22 的程序,只是有下述改变:使用 7.0092g 液体水相和 3.0015g 烯丙基氯。

[0319] 实施例 24

[0320] 重复实施例 24 的程序,只是有下述改变:使用 5.0046g 液体水相和 5.0158g 烯丙基氯。

[0321] 实施例 25

[0322] 向 50-mL 玻璃瓶添加如上所述并且组成显示在表 V 中的液体水相 (17.99g)。烯丙基氯 (2.00g) 与磁力搅拌子一起添加到样品小瓶中。所述混合物以足以在大约 35℃ 下生成所述两种液相的充分混合(视觉确定)的速度进行磁力搅拌。10 分钟之后停止搅拌,形成两种液相并使其平衡。通过注射器抽取各个相,称重,并通过气相色谱分析。相关组分的 GC 数据概要显示在表 V 中。

[0323] 实施例 26

[0324] 重复实施例 25 的程序,只是有下述改变:使用 14.02g 液体水相和 6.06g 烯丙基氯。

[0325] 实施例 27

[0326] 重复实施例 25 的程序,只是有下述改变:使用 10.04g 液体水相和 10.01g 烯丙基氯。

[0327] 实施例 28a

[0328] 向 8- 盎司玻璃瓶添加如上所述并且组成显示在表 v 中的液体水相 (90.0g)。1, 2- 二氯苯 (10.04g) 与磁力搅拌子一起添加到玻璃瓶中。所述混合物以足以在大约 21℃ 下生成所述两种液相的充分混合 (视觉确定) 的速度进行磁力搅拌。10 分钟之后停止搅拌, 形成两种液相并使其平衡。通过注射器抽取各个相, 称重, 并通过气相色谱分析。相关组分的 GC 数据概要显示在表 V 中。

[0329] 实施例 28b

[0330] 向 8- 盎司玻璃瓶添加得自实施例 28a 的液体水相。1, 2- 二氯苯 (10.02g) 与磁力搅拌子一起添加到玻璃瓶中。所述混合物以足以在大约 21℃ 下生成所述两种液相的充分混合 (视觉确定) 的速度进行磁力搅拌。10 分钟之后停止搅拌, 形成两种液相并使其平衡。通过注射器抽取各个相, 称重, 并通过气相色谱分析。相关组分的 GC 数据概要显示在表 V 中。

[0331] 实施例 28c

[0332] 向 8- 盎司玻璃瓶添加得自实施例 28b 的液体水相。1, 2- 二氯苯 (10.07g) 与磁力搅拌子一起添加到玻璃瓶中。所述混合物以足以在大约 21℃ 下生成所述两种液相的充分混合 (视觉确定) 的速度进行磁力搅拌。10 分钟之后停止搅拌, 形成两种液相并使其平衡。通过注射器抽取各个相, 称重, 并通过气相色谱分析。相关组分的 GC 数据概要显示在表 V 中。

[0333] 实施例 28d

[0334] 向 8- 盎司玻璃瓶添加得自实施例 28c 的液体水相。1, 2- 二氯苯 (10.12g) 与磁力搅拌子一起添加到玻璃瓶中。所述混合物以足以在大约 21℃ 下生成所述两种液相的充分混合 (视觉确定) 的速度进行磁力搅拌。10 分钟之后停止搅拌, 形成两种液相并使其平衡。通过注射器抽取各个相, 称重, 并通过气相色谱分析。相关组分的 GC 数据概要显示在表 V 中。

[0335] 实施例 28e

[0336] 向 8- 盎司玻璃瓶添加得自实施例 28d 的液体水相。1, 2- 二氯苯 (10.00g) 与磁力搅拌子一起添加到玻璃瓶中。所述混合物以足以在大约 21℃ 下生成所述两种液相的充分混合 (视觉确定) 的速度进行磁力搅拌。10 分钟之后停止搅拌, 形成两种液相并使其平衡。通过注射器抽取各个相, 称重, 并通过气相色谱分析。相关组分的 GC 数据概要显示在表 V 中。

[0337] 实施例 29a

[0338] 向 8- 盎司玻璃瓶添加如上所述并且组成显示在表 V 中的液体水相 (90.0g)。烯丙基氯 (10.02g) 与磁力搅拌子一起添加到所述玻璃瓶中。所述混合物以足以在大约 21℃ 下生成所述两种液相的充分混合 (视觉确定) 的速度进行磁力搅拌。10 分钟之后停止搅拌, 形成两种液相并使其平衡。通过注射器抽取各个相, 称重, 并通过气相色谱分析。相关组分的 GC 数据概要显示在表 V 中。

[0339] 实施例 29b

[0340] 向 8- 盎司玻璃瓶添加得自实施例 29a 的液体水相。烯丙基氯 (10.01g) 与磁力搅拌子一起添加到所述玻璃瓶中。所述混合物以足以在大约 21℃ 下生成所述两种液相的充

分混合（视觉确定）的速度进行磁力搅拌。10 分钟之后停止搅拌，形成两种液相并使其平衡。通过注射器抽取各个相，称重，并通过气相色谱分析。相关组分的 GC 数据概要显示在表 V 中。

[0341] 实施例 29c

[0342] 向 8- 盎司玻璃瓶添加得自实施例 29b 的液体水相。烯丙基氯 (10.06g) 与磁力搅拌子一起添加到所述玻璃瓶中。所述混合物以足以在大约 21℃ 下生成所述两种液相的充分混合（视觉确定）的速度进行磁力搅拌。10 分钟之后停止搅拌，形成两种液相并使其平衡。通过注射器抽取各个相，称重，并通过气相色谱分析。相关组分的 GC 数据概要显示在表 V 中。

[0343] 实施例 29d

[0344] 向 8- 盎司玻璃瓶添加得自实施例 29c 的液体水相。1,2- 二氯苯 (10.00g) 与磁力搅拌子一起添加到玻璃瓶中。所述混合物以足以在大约 21℃ 下生成所述两种液相的充分混合（视觉确定）的速度进行磁力搅拌。10 分钟之后停止搅拌，形成两种液相并使其平衡。通过注射器抽取各个相，称重，并通过气相色谱分析。相关组分的 GC 数据概要显示在表 V 中。

[0345] 实施例 29e

[0346] 向 8- 盎司玻璃瓶添加得自实施例 29d 的液体水相。1,2- 二氯苯 (10.07g) 与磁力搅拌子一起添加到玻璃瓶中。所述混合物以足以在大约 21℃ 下生成所述两种液相的充分混合（视觉确定）的速度进行磁力搅拌。10 分钟之后停止搅拌，形成两种液相并使其平衡。通过注射器抽取各个相，称重，并通过气相色谱分析。相关组分的 GC 数据概要显示在表 V 中。

[0347] 表 v

[0348]

实施例	所用溶剂	aq: 溶剂 (质量比)	GC 测得的总 wt%			
			MeOH	AIC	epi	1,2-DCB
		初始 aq	19.84	0.13	1.10	0.04
16	1,2-DCB	9:1	15.60	0.00	0.38	0.04
17	1,2-DCB	7:3	15.77	0.00	0.19	0.04
18	1,2-DCB	5:5	15.91	0.00	0.10	0.04
19	AIC	9:1	15.34	0.66	0.34	0.00

[0349]

20	AIC	7:3	15.67	0.64	0.14	0.00
21	AIC	5:5	15.84	0.65	0.07	0.00
22	NPC	9:1	15.62	0.00	0.37	0.00
23	NPC	7:3	15.87	0.00	0.15	0.00
24	NPC	5:5	15.98	0.00	0.07	0.00
25	AIC	9:1	15.29	0.62	0.38	0.00
26	AIC	7:3	15.48	0.75	0.15	0.00
27	AIC	5:5	15.73	0.71	0.08	0.00
28a	1,2-DCB	9:1	15.70	0.01	0.46	0.04
28b	1,2-DCB	9:1	15.85	0.00	0.30	0.04
28c	1,2-DCB	9:1	15.93	0.01	0.19	0.04
28d	1,2-DCB	9:1	15.97	0.01	0.12	0.05
28e	1,2-DCB	9:1	15.98	0.00	0.08	0.08
29a	AIC	9:1	15.50	0.52	0.32	0.00
29b	AIC	9:1	15.62	0.57	0.15	0.00
29c	AIC	9:1	15.90	0.35	0.07	0.00
29d	AIC	9:1	15.82	0.48	0.03	0.00
29e	AIC	9:1	15.85	0.48	0.01	0.00

[0350] “aq”=液体水相；“MeOH”=甲醇；“AIC”=烯丙基氯；“epi”=表氯醇；“1,2-DCB”=1,2-二氯苯；“NPC”=1-氯丙烷。

[0351] 从有机流除去铁离子的实施例

[0352] 下列实施例 30-37 说明了从有机流中除去铁离子。

[0353] 材料

[0354] 有机流, 包含 3.5 重量% (wt%) 铁离子的烯丙基氯 (纯度 99.4%)。烯丙基氯可得自 The DoW Chemical Company。

[0355] 离子交换树脂, AMBERLITETM IR120H (CAS#9002-23-7), 可得自 The DoW Chemical Company。

[0356] 离子交换树脂, DOWEXTM DR-2030 (CAS#69011-20-7) 可得自 The DoW Chemical Company。

[0357] 测试方法

[0358] X-射线荧光 (XRF) 试验

[0359] 将样品转移到 XRF 样品杯中, 并使用 UniQuant 在 Philips PW-2400 波长色散 X-射线荧光分光计上分析。UniQuant 分析了超过 60 种元素, 包括所有普通金属 (铝, 锌, 钒, 镍, 铁, 锰, 钴, 钼, 铜, 钛, 钙, 镁, 铬, 钠和钾)。UniQuant 还分析了非金属例如 P、S 和 Cl。这种方法中大多数元素的合格检测限是 0.1wt%, 这种方法的精确度通常好于 ±30% 并可取决于采用的基质。

[0360] 感应耦合等离子体光谱法 (ICP) 试验

[0361] 称重样品, 放入石英坩埚中并添加大约 2 毫升硫酸。样品在马弗炉中在 550℃ 下灰

化,直到除去所有有机组分为止。灰分然后溶解在王水(硝基盐酸)中,用去离子水补足样品重量并利用 ICP 光谱仪对它们分析。

[0362] 实施例 30

[0363] 将 AMBERLITE™ IR120H(离子交换树脂)(2.10 克(g))放入 20 毫升小瓶中。向含有所述离子交换树脂的小瓶添加有机流(21.12g)。用磁力搅拌器搅拌小瓶的内容物 16 小时。16 小时之后,停止搅拌并用注射器采集有机流的样品。利用 0.45 微米针筒式滤器过滤所采集的样品。通过 XRF 分析样品,以确定有机流中的铁离子浓度。结果在表 VI 中示出。

[0364] 实施例 31

[0365] 重复实施例 30 的程序,但是有下述改变:使用 3.94g 离子交换树脂和 20.01g 有机流。

[0366] 实施例 32

[0367] 重复实施例 30 的程序,但是有下述改变:使用 6.23g 离子交换树脂和 20.42g 有机流。

[0368] 实施例 33

[0369] 重复实施例 30 的程序,但是有下述改变:使用 1.12g 离子交换树脂和 19.98g 有机流。

[0370] 实施例 34

[0371] DOWEX™ DR-2030(离子交换树脂)(0.18g)放入 20-毫升小瓶中。向含有所述离子交换树脂的小瓶添加有机流(20.37g)。用磁力搅拌器搅拌小瓶的内容物 16 小时。16 小时之后,停止搅拌并用注射器采集有机流的样品。利用 0.45 微米针筒式滤器过滤所采集的样品。通过 ICP 分析样品,以确定有机流中的铁离子浓度。结果在表 VI 中示出。

[0372] 实施例 35

[0373] 重复实施例 34 的程序,但是有下述改变:使用 0.32g 离子交换树脂和 20.54g 有机流。

[0374] 实施例 36

[0375] 重复实施例 34 的程序,但是有下述改变:使用 0.38g 离子交换树脂和 20.51g 有机流。

[0376] 实施例 37

[0377] 重复实施例 34 的程序,但是有下述改变:使用 0.52g 离子交换树脂和 21.02g 有机流。

[0378] 表 VI

[0379]

实施例(Ex)	离子交换树脂 (g)	烯丙基氯 (g)	Fe
实施例 30	2.10	21.12	ND
实施例 31	2.94	20.01	ND
实施例 32	6.23	20.42	ND
实施例 33	1.12	19.98	ND
实施例 34	0.18	20.37	<1 ppm
实施例 35	0.32	20.54	<1 ppm

[0380]	实施例 36	0.38	20.51	<1 ppm
	实施例 37	0.52	21.02	<1 ppm

[0381] 表 VI 是实施例 30 至 37 的概括。在表中,“ND”表示通过 XRF“没有测出”,这表明铁离子浓度小于有机流的 0.1wt%。基于有机流的总重量,除去铁离子之前的有机流具有初始铁离子浓度 3.5 重量%。如表 VI 所见,每个实施例将有机流的铁离子浓度降低到低于 1 重量%。另外,实施例 34 至 37 将有机流的铁离子浓度降低到低于有机流的百万分之一。

[0382] 催化剂再生实施例

[0383] 材料

[0384] 催化剂,钛硅沸石 (TS-1),可得自 Sid-Chemie。

[0385] 烯烃,烯丙基氯 (纯度 99.4%),得自 The Dow Chemical Company。

[0386] 过氧化物,过氧化氢溶液 (30-50wt% / 水溶液),可得自 VWR。

[0387] 氧化剂,过氧化氢溶液 (30-50wt% / 水溶液),可得自 VWR。

[0388] 醇,甲醇,可得自 Fisher Scientific。

[0389] 非反应性共溶剂,1,2-二氯苯,可得自 Sigma Aldrich。

[0390] 测试方法

[0391] pH 测量

[0392] PH 在 Beckman35 型 pH 计上测量,所述 pH 计使用有 2M 氯化钾填充溶液的 Orion8272BN 复合电极,每天用 pH = 4 和 pH = 7 的缓冲液校准。

[0393] 气相色谱 (GC)

[0394] 样品中残留的有机组分的量通过在具有 Hewlett Packard7682 系列进样器和火焰电离检测器的 Hewlett Packard6890 系列 G1530A 气相色谱上分析而确定。

[0395] 过氧化氢滴定

[0396] 过氧化物的量通过碘量滴定法使用 0.01N 硫代硫酸钠分析。过氧化物浓度可以如下计算: $\text{ppm H}_2\text{O}_2 = (\text{使用的滴定剂毫升数}) (0.01\text{N}) (17000) / \text{样品克数}$ 。滴定使用具有 DM140 传感器的 Mettler Toledo DL5x V2.3 滴定仪进行。

[0397] 表氯醇 (Epi) 收率

[0398] 表氯醇收率通过采用环氧化反应期间产生的 Epi 量 / 100% H_2O_2 转化为 Epi 产生的理论 Epi 最大量来确定,并表示为百分比。

[0399] 表氯醇 (Epi) 生产率

[0400] “表氯醇生产率”是指产生的 epi 量 (即,质量速率 (每单位时间)) 除以催化剂量 (按体积计)。Epi 生产率表示为 Epi 磅数 / hr / ft^3 催化剂。

[0401] 表氯醇 (Epi) 选择性

[0402] 表氯醇选择性是指产生的 epi 的摩尔量除以产生的 epi 的摩尔量和产生的副产物的摩尔量的总和的比率,并表示为百分比,所述副产物例如 1-氯-2,3-二羟基丙烷 (“MCH”) 和 1-氯-3-甲氧基-2-羟基丙烷 (“CMP”)。

[0403] 实施例 38-40 和比较例 J 中使用的钛硅沸石 (TS-1) 催化剂

[0404] 在实施例 38-40 和比较例 J 中,使用了三种不同状态的 TS-1 催化剂: (1) 新鲜的, (2) 污损的,和 (3) 再生的催化剂。新鲜 TS-1 催化剂是来自供应商的干催化剂。

[0405] 为了实施例 38-40 和比较例 J 的目的,“污损 TS-1”催化剂具体是在环氧化反应中

已经连续使用了大约 70 个小时、然后在真空烘箱中在 60℃ 下部分干燥 15 分钟并且基于部分干燥的 TS-1 催化剂的总重量含有 30wt% 其他组分的催化剂。为了实施例 38-40 和比较例 J 的目的,再生 TS-1 催化剂具体是已经再生、然后在真空烘箱中在 60℃ 下部分干燥 15 分钟并且基于所述再生 TS-1 催化剂的总重量含有 30wt% 其他组分的催化剂。残留在污渍和再生催化剂中的物质的量通过测量在 600℃ 下进一步煅烧所述催化剂大约 2 小时或更多小时之后的失重来确定。

[0406] 实施例 38-40

[0407] (1) 使用新鲜 TS-1 催化剂的环氧化

[0408] 向 750-mL 带夹套的玻璃反应器添加烯丙基氯 (52.3wt%)、甲醇 (5.2wt%)、1,2-二氯苯 (23.2wt%) 和新鲜 TS-1 催化剂 (1.4wt%),所述反应器具有不锈钢冷却盘管、热电偶、机械搅拌器、添加漏斗、用气体洗涤器 N₂吹扫、和回流冷凝器 / 指形冷冻器组合。将反应器的内容物达到 25.5℃。在反应器内容物达到 25.5℃之后,向所述添加漏斗添加过氧化物 (30wt% / 过氧化氢水溶液;17.9wt% 总溶液,5.3wt% H₂O₂),形成反应混合物。反应混合物以 600rpm 搅拌,并使用冷却盘管将反应混合物保持在大约 40℃。60 分钟之后,反应器混合物被等量排入两个 250mL 离心管中,然后在 0℃ 下以 10000rpm 离心 10 分钟。

[0409] 液体从再生 TS-1 催化剂倾析到分液漏斗中并使其分离成液体有机相和液体水相。通过 GC 分析所述液体有机相和液体水相,每个相中残留的过氧化物的量通过碘量滴定法用硫代硫酸钠确定。计算 Epi 收率并显示在表 VII 中。

[0410] (2) 使用污渍 TS-1 催化剂的环氧化

[0411] 向 750-mL 带夹套的玻璃反应器添加烯丙基氯 (52.0wt%)、甲醇 (5.2wt%)、1,2-二氯苯 (23.0wt%) 和污渍 TS-1 催化剂 (2.0wt%,等于 7.8g 新鲜 TS-1 催化剂),所述反应器具有不锈钢冷却盘管、热电偶、机械搅拌器、添加漏斗、用气体洗涤器 N₂吹扫、和回流冷凝器 / 指形冷冻器组合。将反应器的内容物达到 25.5℃。在反应器内容物达到 25.5℃之后,向所述添加漏斗添加过氧化物 (30wt% / 过氧化氢水溶液;17.8wt%,总溶液,5.3wt% H₂O₂),形成反应混合物。反应混合物以 600rpm 搅拌,并使用冷却盘管将反应混合物保持在大约 40℃。60 分钟之后,反应器混合物被等量排入两个 250mL 离心管中,然后在 0℃ 下以 10000rpm 离心 10 分钟。

[0412] 液体从再生 TS-1 催化剂倾析到分液漏斗中并使其分离成液体有机相和液体水相。通过 GC 分析所述液体有机相和液体水相,每个相中残留的过氧化物的量通过碘量滴定法用硫代硫酸钠确定。计算 Epi 收率并显示在表 VII 中。

[0413] 表 VII

[0414]

环氧化中使用的催化剂	Epi 收率
新鲜 TS-1	89.7%
污渍 TS-1	86.3%

[0415] 表 VII 说明了 TS-1 催化剂活性降低。如表 VII 所见,新鲜 TS-1 催化剂产生 89.7% 的 epi 收率,而污渍 TS-1 催化剂产生 86.3% 的 epi 收率。

[0416] 实施例 38-40 的再生 TS-1 催化剂

[0417] 实施例 38-40 说明了 TS-1 催化剂再生的各种实施方式。实施例 38 说明了通过使用氧化剂浓度基于再生溶液总重量为 0.45wt% 的再生溶液来再生污损的 TS-1 催化剂。实施例 39 说明了使用氧化剂浓度基于再生溶液总重量为 0.45wt% 并且 pH 为 1 的再生溶液来再生污损的 TS-1 催化剂。实施例 40 说明了使用氧化剂浓度基于再生溶液总重量为 0.45wt% 的环氧化反应流出物来再生污损的 TS-1 催化剂。

[0418] 实施例 38 (再生 TS-1 催化剂 1)

[0419] 向 750-mL 带夹套的玻璃反应器添加污损的 TS-1 催化剂 (10.2g, 等于 7.8g 新鲜 TS-1), 所述反应器具有不锈钢冷却盘管、热电偶、机械搅拌器、添加漏斗、用气体洗涤器 N_2 吹扫、和回流冷凝器 / 指形冷冻器组合。向所述反应器添加氧化剂浓度为 0.45wt% (过氧化氢水溶液) 的再生溶液 (349.6g), 形成混合物。所述混合物以 600 转 / 分钟 (rpm) 搅拌, 并且利用冷却盘管保持在大约 80°C。60 分钟之后, 混合物从反应器排入两个 250mL 离心管中, 然后在 0°C 下以 10000rpm 离心 10 分钟。

[0420] 从再生的 TS-1 催化剂中倾析再生溶液, 再生溶液中残留的过氧化物的量通过碘量滴定法用硫代硫酸钠确定。再生的 TS-1 催化剂与甲醇 (350g) 一起在环境温度 (23°C) 下搅拌。30 分钟之后, 将混合物分到两个 250mL 离心管中, 然后在 0°C 下以 10000rpm 离心 10 分钟。再生的 TS-1 催化剂通过倾析回收, 并在真空烘箱中在 60°C 下干燥 15 分钟。

[0421] 实施例 39 (再生 TS-1 催化剂 2)

[0422] 向 750-mL 带夹套的玻璃反应器添加污损的 TS-1 催化剂 (10.2g, 等于 7.8g 新鲜 TS-1), 所述反应器具有不锈钢冷却盘管、热电偶、机械搅拌器、添加漏斗、用气体洗涤器 N_2 吹扫、和回流冷凝器 / 指形冷冻器组合。氧化剂浓度基于再生溶液的总重量为 1wt% (过氧化氢水溶液) 的再生溶液的 pH 通过添加硫酸 (H_2SO_4) (2.8g) 调节到 1。pH 调节的再生溶液 (347.0g) 具有基于再生溶液的总重量为 0.98wt% 的氧化剂浓度, 将其添加到反应器中形成混合物。所述混合物以 600 转 / 分钟 (rpm) 搅拌, 并且利用冷却盘管保持在大约 80°C。60 分钟之后, 混合物从反应器排入两个 250mL 离心管中, 然后在 0°C 下以 10000rpm 离心 10 分钟。

[0423] 从再生的 TS-1 催化剂中倾析再生溶液, 再生溶液中残留的过氧化物的量通过碘量滴定法用硫代硫酸钠确定。再生的 TS-1 催化剂与甲醇 (350g) 一起在环境温度下搅拌。30 分钟之后, 将混合物分到两个 250mL 离心管中, 然后在 0°C 下以 10000rpm 离心 10 分钟。再生的 TS-1 催化剂通过倾析回收, 并在真空烘箱中在 60°C 下干燥 15 分钟。

[0424] 实施例 40 (再生 TS-1 催化剂 3)

[0425] 已经在烯丙基氯到表氯醇的环氧化反应中连续使用了大约 70 小时的污损 TS-1 催化剂 (10.2g, 等于 7.8g 新鲜 TS-1) 被添加到 750-mL 带夹套的玻璃反应器中, 所述反应器具有不锈钢冷却盘管、热电偶、机械搅拌器、添加漏斗、用气体洗涤器 N_2 吹扫、和回流冷凝器 / 指形冷冻器组合。向水性流出物 (79.02g; 组成: = 21.4wt% 甲醇, 0.012wt% 烯丙基氯, 0.018wt% 烯丙醇, 0.26wt% 表氯醇, 0.16wt% 1-氯-3-甲氧基-2-羟基丙烷, 0.052wt% 1,2-二氯苯, 0.39wt% 1-氯-2,3-二羟基丙烷, 和 77.7wt% 水) 添加氧化剂 30wt% H_2O_2 (1.17g), 形成氧化浓度基于再生溶液的总重量为 0.45wt% 的再生溶液。向反应器添加再生溶液 (80.19g), 形成混合物。所述混合物以 600rpm 搅拌, 并利用冷却盘管将混

合物保持在大约 80℃。60 分钟之后,混合物从反应器排入两个 250mL 离心管中,然后在 0℃ 下以 10000rpm 离心 10 分钟。

[0426] 从再生的 TS-1 催化剂中倾析再生溶液,并通过 GC 分析。再生溶液中残留的过氧化物的量通过碘量滴定法用硫代硫酸钠测定。再生的 TS-1 催化剂与甲醇 (350g) 一起在环境温度下搅拌。30 分钟之后,将混合物分到两个 250mL 离心管中,然后在 0℃ 下以 10000rpm 离心 10 分钟。再生的 TS-1 催化剂通过倾析回收,并在真空烘箱中在 60℃ 下干燥 15 分钟。

[0427] 使用实施例 38-40 的再生 TS-1 催化剂的环氧化反应

[0428] 为了说明本公开方法的效用,在形成表氯醇 (Epi) 的环氧化反应中使用实施例 38-40 的再生催化剂。确定每个实施例的表氯醇收率,即环氧化反应期间产生的 Epi 的量 / 100% H_2O_2 转化为 Epi 时产生的理论 Epi 最大量。

[0429] 使用实施例 38 的再生 TS-1 催化剂的环氧化反应

[0430] 向 750-mL 带夹套的玻璃反应器添加烯丙基氯 (52.0wt%)、甲醇 (5.2wt%)、1,2-二氯苯 (23.0wt%) 和实施例 38 的再生 TS-1 催化剂 (2.00wt%, 等于 1.55wt% 新鲜催化剂),所述反应器具具有不锈钢冷却盘管、热电偶、机械搅拌器、添加漏斗、用气体洗涤器 N_2 吹扫、和回流冷凝器 / 指形冷冻器组合。将反应器的内容物达到 25.5℃。在反应器内容物达到 25.5℃ 之后,向所述添加漏斗添加过氧化物 (30wt% / 过氧化氢水溶液; 17.8wt% 总溶液, 5.3wt% H_2O_2), 形成反应混合物。反应混合物以 600rpm 搅拌,并使用冷却盘管将反应混合物保持在大约 40℃。60 分钟之后,反应器混合物被等量排入两个 250mL 离心管中,然后在 0℃ 下以 10000rpm 离心 10 分钟。

[0431] 液体从再生 TS-1 催化剂倾析到分液漏斗中并使其分离成液体有机相和液体水相。通过 GC 分析所述液体有机相和液体水相,每个相中残留的过氧化物的量通过碘量滴定法用硫代硫酸钠测定。计算 Epi 收率并显示在表 VIII 中。

[0432] 使用实施例 39 的再生 TS-1 催化剂的环氧化反应

[0433] 向 750-mL 带夹套的玻璃反应器添加烯丙基氯 (52.0wt%)、甲醇 (5.2wt%)、1,2-二氯苯 (23.0wt%) 和实施例 39 的再生 TS-1 催化剂 (2.00wt%, 等于 1.55wt% 新鲜催化剂),所述反应器具具有不锈钢冷却盘管、热电偶、机械搅拌器、添加漏斗、用气体洗涤器 N_2 吹扫、和回流冷凝器 / 指形冷冻器组合。将反应器的内容物达到 25.5℃。在反应器内容物达到 25.5℃ 之后,向所述添加漏斗添加过氧化物 (30wt% / 过氧化氢水溶液; 17.8wt% 总溶液, 5.3wt% H_2O_2), 形成反应混合物。反应混合物以 600rpm 搅拌,并使用冷却盘管将反应混合物保持在大约 40℃。60 分钟之后,反应器混合物被等量排入两个 250mL 离心管中,然后在 0℃ 下以 10000rpm 离心 10 分钟。

[0434] 液体从再生 TS-1 催化剂倾析到分液漏斗中并使其分离成液体有机相和液体水相。通过 GC 分析所述液体有机相和液体水相,每个相中残留的过氧化物的量通过碘量滴定法用硫代硫酸钠测定。计算 Epi 收率并显示在表 VIII 中。

[0435] 使用实施例 40 的再生 TS-1 催化剂的环氧化反应

[0436] 向 750-mL 带夹套的玻璃反应器添加烯丙基氯 (51.9wt%)、甲醇 (5.2wt%)、1,2-二氯苯 (23.0wt%) 和实施例 39 的再生催化剂 (2.03wt%, 等于 1.56wt% 新鲜催化剂),所述反应器具具有不锈钢冷却盘管、热电偶、机械搅拌器、添加漏斗、用气体洗涤器 N_2 吹扫、和回流冷凝器 / 指形冷冻器组合。将反应器的内容物达到 25.5℃。在反应器内容物达

到 25.5℃之后,向所述添加漏斗添加过氧化物 (30wt% / 过氧化氢水溶液 ;17.8wt% 总溶液,5.3wt% H_2O_2),形成反应混合物。反应混合物以 600rpm 搅拌,并使用冷却盘管将反应混合物保持在大约 40℃。60 分钟之后,反应器混合物被等量排入两个 250mL 离心管中,然后在 0℃下以 10000rpm 离心 10 分钟。

[0437] 液体从再生 TS-1 催化剂倾析到分液漏斗中并使其分离成液体有机相和液体水相。通过 GC 分析所述液体有机相和液体水相,每个相中残留的过氧化物的量通过碘量滴定法用硫代硫酸钠测定。计算 Epi 收率并显示在表 VIII 中。

[0438] 表 VIII

[0439]

实施例	Epi 收率
实施例 38	89.8%
实施例 39	88.9%
实施例 40	87.5%

[0440] 比较表 VII 与表 VIII 的结果,能够看出,实施例 38 的再生 TS-1 催化剂产生与新鲜 TS-1 催化剂大致相同的 Epi 收率。类似地,实施例 39 的再生 TS-1 催化剂产生比新鲜 TS-1 催化剂稍低的 Epi 收率结果。最后,实施例 40 的再生 TS-1 催化剂产生比新鲜 TS-1 催化剂低大约 2% 的 Epi 收率。

[0441] 然而,实施例 38-40 的 Epi 收率比污损 TS-1 催化剂高 2% 至 1%。如本领域技术人员所领会,当应用于全规模制造厂时,挽救 1% 的表氯醇可以节省大量的钱。

[0442] 比较例 J

[0443] 向 750-mL 带夹套的玻璃反应器添加污损的 TS-1 催化剂 (10.12g, 等于 7.8g 新鲜 TS-1),所述反应器具具有不锈钢冷却盘管、热电偶、机械搅拌器、添加漏斗、用气体洗涤器 N_2 吹扫、和回流冷凝器 / 指形冷冻器组合。氧化剂浓度基于再生溶液的总重量为 1wt% (过氧化氢水溶液) 的再生溶液的 pH 通过添加氢氧化钠 (NaOH) 调节到 6.9。pH 调节的再生溶液 (351.36g) 添加到反应器中以形成混合物。所述混合物以 600 转 / 分钟 (rpm) 搅拌,并且利用冷却盘管保持在大约 80℃。60 分钟之后,混合物从反应器排入两个 250mL 离心管中,然后在 0℃下以 10000rpm 离心 10 分钟。

[0444] 从再生的 TS-1 催化剂中倾析再生溶液,并通过碘量滴定法用硫代硫酸钠测定所述再生溶液中残留的过氧化物的量。再生的 TS-1 催化剂与甲醇 (350g) 一起在环境温度下搅拌。30 分钟之后,将混合物分到两个 250mL 离心管中,然后在 0℃下以 10000rpm 离心 10 分钟。再生的 TS-1 催化剂通过倾析回收,并在真空烘箱中在 60℃下干燥 15 分钟。

[0445] 使用比较例 J 的再生 TS-1 催化剂的环氧化反应

[0446] 向 750-mL 带夹套的玻璃反应器添加烯丙基氯 (52.1wt%)、甲醇 (5.2wt%)、1,2-二氯苯 (23.2wt%) 和来自比较例 J 的再生催化剂 (1.7wt%, 等于 1.36wt% 新鲜催化剂),所述反应器具具有不锈钢冷却盘管、热电偶、机械搅拌器、添加漏斗、用气体洗涤器 N_2 吹扫、和回流冷凝器 / 指形冷冻器组合。将反应器的内容物达到 25.5℃。在反应器内容物达到 25.5℃之后,向所述添加漏斗添加过氧化物 (30wt% / 过氧化氢水溶液 ;17.8wt% 总

溶液, 5.3wt% H_2O_2), 形成反应混合物。反应混合物以 600rpm 搅拌, 并使用冷却盘管将反应混合物保持在大约 40°C。60 分钟之后, 反应器混合物被等量排入两个 250mL 离心管中, 然后在 0°C 下以 10000rpm 离心 10 分钟。

[0447] 液体从 TS-1 催化剂倾析到分液漏斗中并使其分离成液体有机相和液体水相。通过 GC 分析所述液体有机相和液体水相。每个相中残留的过氧化物的量通过碘量滴定法用硫代硫酸钠测定。计算 Epi 收率并显示在表 IX 中。

[0448] 表 IX

[0449]

比较例	Epi 收率
比较例 J	83.8%

[0450] 比较表 VII 与表 IX 的结果, 能够看出, 比较例 J 的再生 TS-1 催化剂产生明显比新鲜 TS-1 催化剂低的 Epi 收率。例如, 比较例 J 的 Epi 收率比新鲜 TS-1 催化剂低大约 5%。另外, 比较例 J 与实施例 38-40 的 Epi 收率相比较, 比较例 J 的 Epi 收率比实施例 38 至 40 每个都低。

[0451] 另外, 比较例 J 的 Epi 收率比表 VII 中污损的 TS-1 催化剂低。本领域技术人员已知, 留在 TS-1 催化剂孔隙中的残余 NaOH 可降低表氯醇的收率。据认为, 钠离子 (Na^+) 可以稳定 TS-1 催化剂的活性位点, 使得它与烯烃例如烯丙基氯的反应性减低。另外, 氢氧根离子 (OH^-) 可以与产生的表氯醇反应, 形成 1-氯-2,3-二羟基丙烷, 这也减少了表氯醇的收率。

[0452] 比较例 K 和实施例 41-42

[0453] 在比较例 K 和实施例 41-42 中, 使用了三种不同状态的 TS-1 催化剂: (1) 新鲜的, (2) 污损的, 和 (3) 再生的催化剂。为了比较例 K 以及实施例 41-42 的目的, 新鲜的 TS-1 催化剂是可商购的干燥 TS-1 催化剂, 例如粒度 1.6 到 2.5mm 的 TS-1 珠。惰性玻璃珠填充反应器中催化剂上方和下方的空间。为了比较例 K 以及实施例 41-42 的目的, 污损的 TS-1 催化剂是已经在环氧化反应中连续使用了大约 20 小时和 / 或 Epi 生产率的减少超过其最大值的 25% 的 TS-1 催化剂。TS-1 催化剂的“最大值”可以通过本领域已知的方法根据试验确定, 例如, 通过使用新鲜或再生催化剂的 epi 生产率图, 例如, 所述最大值是 epi 生产率曲线的斜率从正变为负时的点。为了比较例 K 以及实施例 41-42 的目的, 再生 TS-1 催化剂是已经用特定的目标再生溶液和在大约 80°C 的操作温度下再生超过 5 小时的 TS-1 催化剂。

[0454] 比较例 K (H_2O_2 和水再生)

[0455] 环氧化反应。将 150.1g 新鲜的 TS-1 催化剂 (TS-1 珠: 1.6-2.5mm) 放入配备有再循环回路 (回路的总体积 ~ 46mL) 的 1.05" ID x 49.125" 长的开管反应器中。所述反应器以 1.0mL / min 的水溶液 (43wt% H_2O_2 溶液) 进给速率和 5.0mL / min 的有机 (6.35wt% 甲醇, 50.3wt% 烯丙基氯, 42.9wt% o-DCB 混合物) 进给速率以及 2.0L / min 的再循环速率连续地进给 (约 20 小时)。所述反应器在 40°C 下操作。

[0456] 然后排空反应器内容物 (液体内容物, 保留催化剂) 并在引入再生溶液之前用氮气吹净以除去大部分反应混合物。操作温度是 80°C。再生过程分批进行并且在所述溶液中没有使用甲醇。没有进行洗涤步骤。再生过程之后, 反应物在与上述相同的条件下被送回。

对于每批再生溶液而言,它允许在引入 H_2O_2 浓度较高的新批之前将起始 H_2O_2 浓度消耗到约 0.1wt%。

[0457] 表 X 显示了使用新鲜的 TS-1 催化剂在三个不同时间段的 epi 生产率、epi 选择性和流出物中的 H_2O_2 浓度。具体而言,在操作一个小时之后分析第一个样品。操作 5 小时之后,当 Epi 生产率达到最大量时,分析第二个样品。操作 20 小时之后,当达到稳态时,分析第三个样品。

[0458] 表 X

新鲜 TS-1 催化剂			
操作小时数	Epi 生产率 lbs/hr/ft^3 催化剂	Epi 选择性 %	流出物中的 H_2O_2 浓度 Wt %
1	1.5	95.2	0.4
5	16.9	90	7.4
20	6.9	88.2	25.4

[0460] 表 XI 显示了比较例 K 的再生过程期间使用的五种不同再生溶液中每种起始 H_2O_2 浓度,即在污损的 TS-1 催化剂与再生溶液接触之前所述再生溶液中的 H_2O_2 浓度。

[0461] 表 XI

批号	比较再生溶液的起始 H_2O_2 浓度 Wt %
1	1.07
2	1.04
3	1.29
4	1.56
5	1.54

[0463] 表 XII 显示了在与 TS-1 新鲜催化剂类似的环氧化条件下,使用以 $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ 溶液再生的催化剂在三个不同时间段时的 epi 生产率、epi 选择性和流出物中的 H_2O_2 浓度。第一个样品在操作一个小时之后分析;第二个样品在操作 5 小时之后 Epi 生产率达到最大量时分析;和第三个样品在操作 20 小时之后达到稳态时分析。

[0464] 表 XII

[0465]

用 H ₂ O ₂ /H ₂ O 溶液再生的 TS-1 催化剂			
操作小时数	Epi 生产率 lbs/hr/ft ³ 催化剂	Epi 选择性 %	流出物中的 H ₂ O ₂ 浓度 Wt %
1	3.2	91.7	0.7
5	9.9	83.6	15.5
20	7.3	79.6	25.1

[0466] 在表 X 和 XII 的比较中,能够看出,用新鲜催化剂环氧化反应(表 IV)与用 / 水溶液环氧化反应(表 VI)的 epi 生产率和流出物中的 H₂O₂ 浓度保持大致相同,参见例如在操作第二十小时时。然而, epi 选择性有显著的改变。用水和 H₂O₂ 的溶液进行再生产生的选择性较低,并且生产率达不到新鲜催化剂在操作第五小时时的相同最大量。

[0467] 实施例 41 (H₂O₂ / 水 / 甲醇再生)

[0468] 排空反应器内容物(液体内容物,剩余的催化剂)(来自前面的运行,即比较例 K)并在引入再生溶液之前用氮气吹净以除去大部分反应混合物。操作温度是 80℃。再生过程分批进行,总共 4 批(各自含有甲醇)。每种包含平均 1.4wt% H₂O₂ 和 15wt% 甲醇作为起始组成。没有进行洗涤步骤。再生过程之后,反应物在与比较例 K 相同的条件下被送回。对于每个再生溶液批而言,在引入 H₂O₂ 浓度较高的新批之前将起始 H₂O₂ 浓度消耗到约 0.1wt%。

[0469] 表 XIII 显示了使用再生 TS-1 催化剂,即用 H₂O₂、水和甲醇溶液再生的催化剂,在三个不同时间段时的 epi 生产率、 epi 选择性和流出物中的 H₂O₂ 浓度。具体而言,在操作一个小时之后,分析第一个样品。操作 5 小时之后,当 Epi 生产率达到最大量时,分析第二个样品。操作 11 小时之后,取这次运行的最后样品。

[0470] 表 XIII

[0471]

操作小时数	说明	Epi 生产率 Lbs/hr/ft ³ 催化剂	Epi 选择性 %	流出物中的 H ₂ O ₂ 浓度
1	第一个样品	1.24	21.5	0.5
5	Epi 峰值	11.5	84.3	10.1
11	最后样品	8.9	82.4	16.5

[0472] 在比较用新鲜 TS-1 催化剂和用 H₂O₂ / 水溶液再生的 TS-1 催化剂(分别是表 X 和 XII)、和用 H₂O₂ / 水 / 甲醇溶液再生的 TS-1 催化剂(表 XIII)的结果中,含甲醇的再生溶液在 Epi 选择性和 Epi 生产率上显示出相对于 H₂O₂ / 水溶液的改进(参见,例如,操作第五小时的数据)。

[0473] 现在转到图 5,图示描绘了使用新鲜催化剂、使用水和 H₂O₂ 的溶液(即没有甲醇)再生的催化剂和使用水、H₂O₂ 和甲醇的再生溶液再生的相同催化剂的 epi 生产率、 epi 选择性和流出物中的 H₂O₂ 浓度。图 5 显示了从比较例 K 和实施例 41 产生的绘图数据,表示如

下:epi 生产率为正方形;流出物中的 H_2O_2 浓度为三角形;和 epi 选择性为菱形。

[0474] 实施例 42 (H_2O_2 、水和甲醇再生)

[0475] 环氧化反应。将 150.0g 新鲜的 TS-1 催化剂 (TS-1 珠:1.6–2.5mm) 放入配备有再循环回路 (回路的总体积 46mL) 的 1.05" ID x49.125" 长的开管反应器中。所述反应器以 1.0mL / min 的水溶液 (35wt% H_2O_2 溶液) 进给速率和 5.0mL / min 的有机 (6.2wt% 甲醇, 50.6wt% 烯丙基氯, 42.8wt% o-DCB 混合物) 进给速率以及 2.0L / min 的再循环速率连续地进给 (约 20 小时)。反应器在 40℃ 下操作。

[0476] 然后排空反应器内容物 (液体内容物, 剩余的催化剂) 并在引入再生溶液之前用氮气吹净以除去大部分反应混合物。污损的 TS-1 催化剂用水、 H_2O_2 和甲醇的再生溶液原位再生。操作温度是 80℃。再生过程分批进行, 再生溶液的甲醇浓度在 11 和 15wt% 之间。再生溶液中的 H_2O_2 初始浓度, 即再生溶液在与污损的 TS-1 催化剂接触之前的 H_2O_2 浓度是 1.401wt%。当 H_2O_2 再生溶液消耗至约 0.1wt% 时, 将预计算量为 35wt% H_2O_2 的溶液注入耗尽的再生溶液中, 使所述浓度回到约 1wt%; 参见表 XIV 的初始批浓度和每次注入之后的后续溶液浓度。再生过程之后, 反应物在与该实施例中初始环氧化反应相同的条件下被送回。

[0477] 表 XIV

[0478]

批	H_2O_2 浓度 Wt%	甲醇浓度 Wt%
1	1.4	14
2	1.0	12.9
3	0.8	11.4
4	0.3	11.3
5	0.15	11.6

[0479] 表 XV 显示了使用新鲜 TS-1 催化剂, 在三个不同时间段时的 epi 生产率、epi 选择性和流出物中的 H_2O_2 浓度, 具体而言, 在操作一个小时之后, 分析第一个样品。操作 4 小时之后, 当 Epi 生产率达到最大量时, 分析第二个样品。操作 12 小时之后, 分析第三个样品, 中间数据。操作 17 小时之后, 当达到稳态时, 分析第四个样品。

[0480] 表 XV

[0481]

新鲜 TS-1 催化剂			
操作小时数	Epi 生产率 lbs/hr/ft ³ 催化剂	Epi 选择性 %	流出物中的 H_2O_2 浓度 Wt %
1	9.0	85.7	0.6
4	12.7	70.7	3.9
12	11.5	83.4	8.8
20	9.2	82.9	11.8

[0482] 表 XVI 显示了使用再生的催化剂,在三个不同时间段时的 epi 生产率、epi 选择性和流出物中的 H_2O_2 浓度:具体而言,在操作一个小时之后,分析第一个样品。操作 4 小时之后,当 Epi 生产率达到最大量时,分析第二个样品。操作 12 小时之后,当达到稳态时,分析第三个样品。

[0483] 表 XVI

[0484]

再生的 TS-1 催化剂			
操作小时数	Epi 生产率 lbs/hr/ft^3 催化剂	Epi 选择性 %	流出物中的 H_2O_2 浓度 Wt %
1	3.5	86.3	0.4
4	12.9	86.5	3.9
12	10	85.5	12.0

[0485] 在表 XV 和 XVI 的比较中,能够看出,用含 H_2O_2 / 水 / MeOH 的溶液再生钛硅酸盐催化剂,比较第 12 个小时的操作,选择性提高了 2.1%。

[0486] 现在转到图 6,图示描绘了使用新鲜催化剂和以水、 H_2O_2 和甲醇的再生溶液再生的催化剂时的 epi 生产率、epi 选择性和流出物中的 H_2O_2 浓度。图 6 显示了从实施例 42 产生的绘图数据,表示如下:epi 生产率表示为菱形;流出物中的 H_2O_2 浓度表示为三角形;和 epi 选择性表示为正方形。能够看出,选择性被提高,而且生产率和 H_2O_2 浓度按照之前类似的模式。

[0487] 实施例 43-46 和比较例 L

[0488] 用于实施例 43-46 和比较例 L 的新鲜催化剂是用于上面实施例 38-40 的相同类型新鲜 TS-1 催化剂(epi 收率数据参见表 VII)。为了实施例 43-46 和比较例 L 的目的,污损的 TS-1 催化剂具体是在相同或相似条件下提供的 epi 收率小于新鲜催化剂的 epi 收率的催化剂,例如新鲜催化剂提供的收率的 96%。为了实施例 43-46 的目的,再生 S-1 催化剂是已被再生、然后在真空烘箱中在 60°C 下部分干燥 15 分钟并且基于再生 TS-1 催化剂的总重量含有 30wt% 其他组分的 TS-1 催化剂。实施例 43-46 和比较例 L 的结果提供于表 XVII 中。

[0489] 实施例 43

[0490] 向 750-mL 带夹套的玻璃反应器添加污损的 TS-1 催化剂(10.1g,等于 7.8g 新鲜 TS-1),所述反应器具有不锈钢冷却盘管、热电偶、机械搅拌器、添加漏斗、用气体洗涤器 N_2 吹扫、和回流冷凝器/指形冷冻器组合。将氧化剂浓度为 2.0wt% 过氧化氢、35.0% 甲醇和 63% 去离子水的再生溶液(350.3g)添加到反应器中,形成混合物。所述混合物以 600 转/分钟(rpm)搅拌,并且利用冷却盘管保持在大约 40°C 。60 分钟之后,混合物从反应器排入两个 250mL 离心管中,然后在 0°C 下以 10000rpm 离心 10 分钟。

[0491] 从再生的 TS-1 催化剂中倾析再生溶液,并通过碘量滴定法用硫代硫酸钠测得所述再生溶液中残留的过氧化物的量为 1.96%。再生的 TS-1 催化剂通过倾析回收,并在真空烘箱中在 60°C 下干燥 15 分钟。

[0492] 实施例 44

[0493] 向 750-mL 带夹套的玻璃反应器添加污损的 TS-1 催化剂 (10.0g, 等于 7.8g 新鲜 TS-1), 所述反应器具有不锈钢冷却盘管、热电偶、机械搅拌器、添加漏斗、用气体洗涤器 N_2 吹扫、和回流冷凝器 / 指形冷冻器组合。将氧化剂浓度为 0.5wt% 过氧化氢、20.0% 甲醇和 79.5% 去离子水的再生溶液 (352.2g) 添加到反应器中, 形成混合物。所述混合物以 600 转 / 分钟 (rpm) 搅拌, 并且利用冷却盘管保持在大约 40°C。60 分钟之后, 混合物从反应器排入两个 250mL 离心管中, 然后在 0°C 下以 10000rpm 离心 10 分钟。

[0494] 从再生的 TS-1 催化剂中倾析再生溶液, 并通过碘量滴定法用硫代硫酸钠测得所述再生溶液中残留的过氧化物的量为 0.17%。再生的 TS-1 催化剂通过倾析回收, 并在真空烘箱中 60°C 下干燥 15 分钟。

[0495] 实施例 45

[0496] 向 750-mL 带夹套的玻璃反应器添加污损的 TS-1 催化剂 (10.1g, 等于 7.8g 新鲜 TS-1), 所述反应器具有不锈钢冷却盘管、热电偶、机械搅拌器、添加漏斗、用气体洗涤器 N_2 吹扫、和回流冷凝器 / 指形冷冻器组合。将氧化剂浓度为 5.0wt% 过氧化氢、5.0% 甲醇和 90.0% 去离子水的再生溶液 (349.7g) 添加到反应器中, 形成混合物。所述混合物以 600 转 / 分钟 (rpm) 搅拌, 并且利用冷却盘管保持在大约 40°C。60 分钟之后, 混合物从反应器排入两个 250mL 离心管中, 然后在 0°C 下以 10000rpm 离心 10 分钟。

[0497] 从再生的 TS-1 催化剂中倾析再生溶液, 并通过碘量滴定法用硫代硫酸钠测得所述再生溶液中残留的过氧化物的量为 4.0%。再生的 TS-1 催化剂通过倾析回收, 并在真空烘箱中 60°C 下干燥 15 分钟。

[0498] 实施例 46

[0499] 向 750-mL 带夹套的玻璃反应器添加污损的 TS-1 催化剂 (10.0g, 等于 7.8g 新鲜 TS-1), 所述反应器具有不锈钢冷却盘管、热电偶、机械搅拌器、添加漏斗、用气体洗涤器 N_2 吹扫、和回流冷凝器 / 指形冷冻器组合。将氧化剂浓度为 1.0wt% 过氧化氢、95.0% 甲醇和 4.0% 去离子水的再生溶液 (350.0g) 添加到反应器中, 形成混合物。所述混合物以 600 转 / 分钟 (rpm) 搅拌, 并且利用冷却盘管保持在大约 40°C。60 分钟之后, 混合物从反应器排入两个 250mL 离心管中, 然后在 0°C 下以 10000rpm 离心 10 分钟。

[0500] 从再生的 TS-1 催化剂中倾析再生溶液, 并通过碘量滴定法用硫代硫酸钠测得所述再生溶液中残留的过氧化物的量为 0.82%。再生的 TS-1 催化剂通过倾析回收, 并在真空烘箱中 60°C 下干燥 15 分钟。

[0501] 比较例 L

[0502] 使用与实施例 6-9 中所用的相同污损的催化剂, 但是它没有经历再生过程。

[0503] 使用来自实施例 43-46 的再生催化剂的环氧化反应

[0504] 向 750-mL 带夹套的玻璃反应器添加烯丙基氯 (52.0wt%)、甲醇 (5.2wt%)、1,2-二氯苯 (23.0wt%) 和实施例 6-9 各自的再生 TS-1 催化剂 (2.00wt%, 等于 1.55wt% 新鲜催化剂), 所述反应器具有不锈钢冷却盘管、热电偶、机械搅拌器、添加漏斗、用气体洗涤器 N_2 吹扫、和回流冷凝器 / 指形冷冻器组合。将反应器的内容物达到 25.5°C。在反应器内容物达到 25.5°C 之后, 向所述添加漏斗添加过氧化物 (30wt% / 过氧化氢水溶液; 17.8wt% 总溶液, 5.3wt% H_2O_2), 形成反应混合物。反应混合物以 600rpm 搅拌, 并使用冷却盘管将反应混合物保持在大约 40°C。60 分钟之后, 反应器混合物被等量排入两个 250mL 离

心管中,然后在 0℃下以 10000mm 离心 10 分钟。

[0505] 液体从再生 TS-1 催化剂倾析到分液漏斗中并使其分离成液体有机相和液体水相。通过 GC 分析所述液体有机相和液体水相。表 XVII

[0506]

实施例	Epi 收率
43	89.6%
44	88.9%
45	88.6%
46	89.5%
比较例 L	86.3%

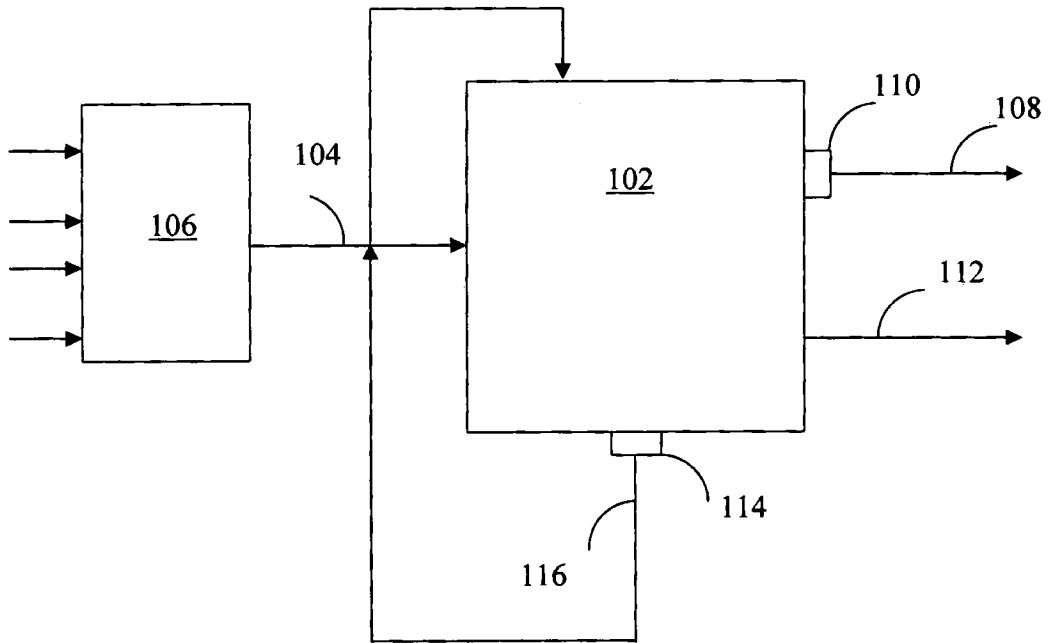


图 1

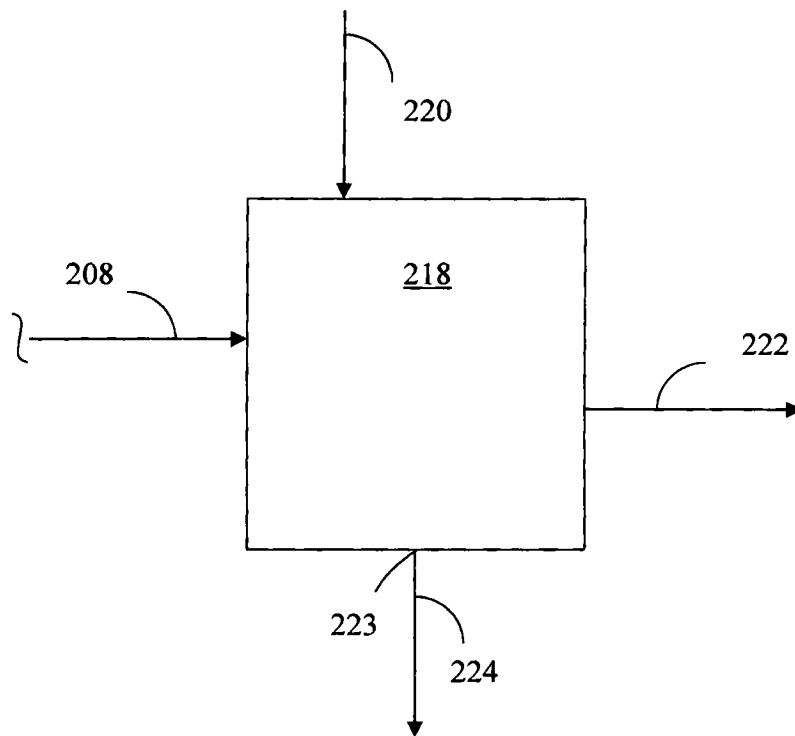


图 2

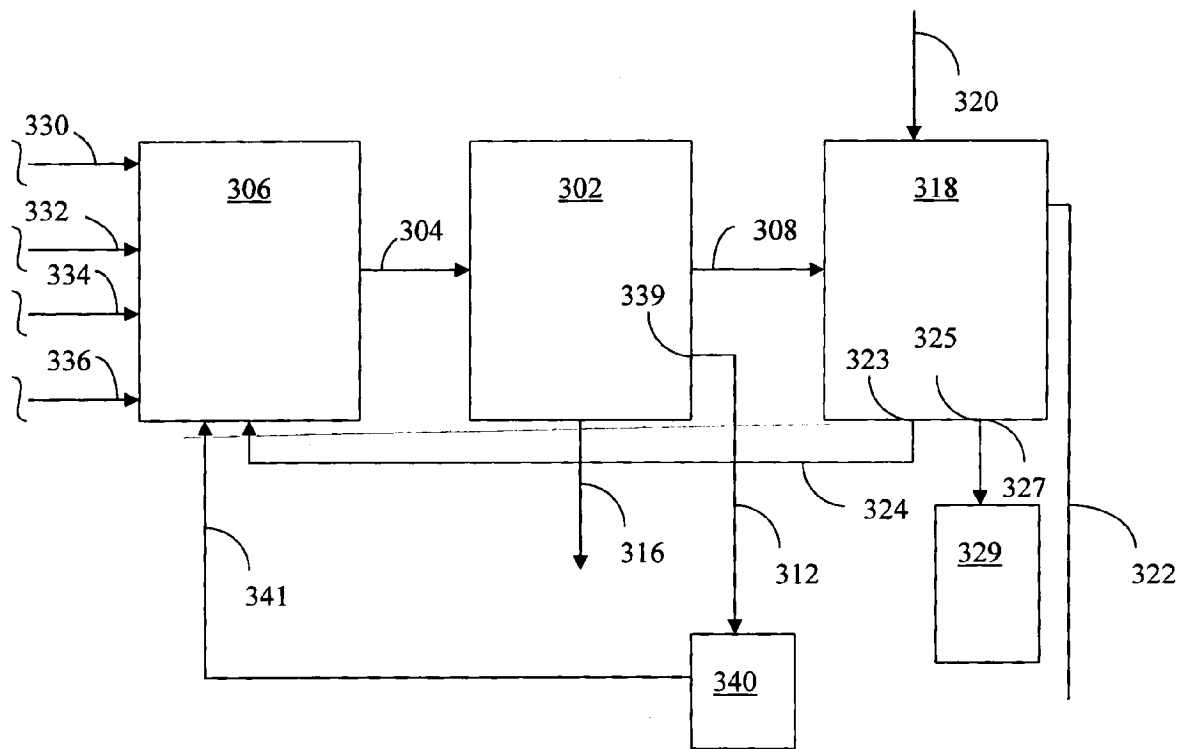


图 3

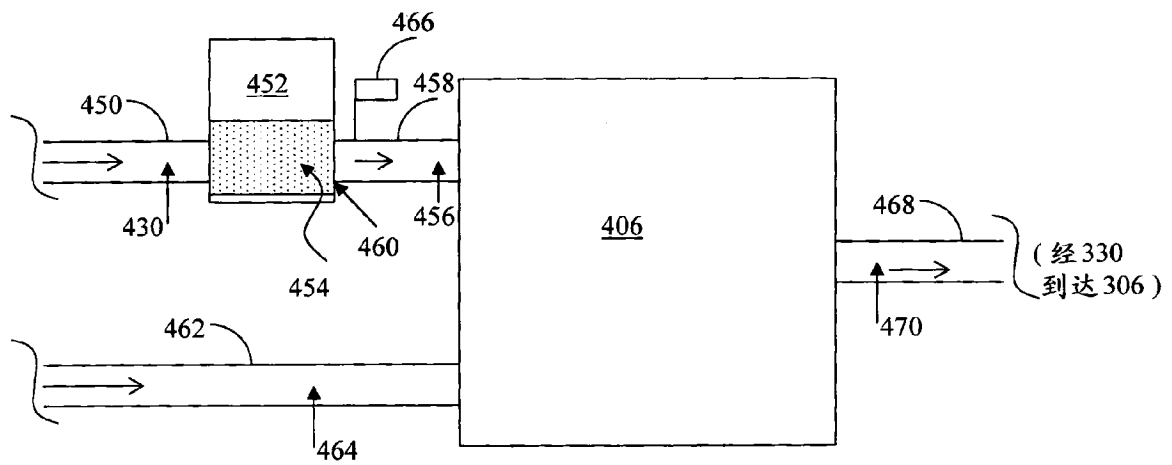


图 4

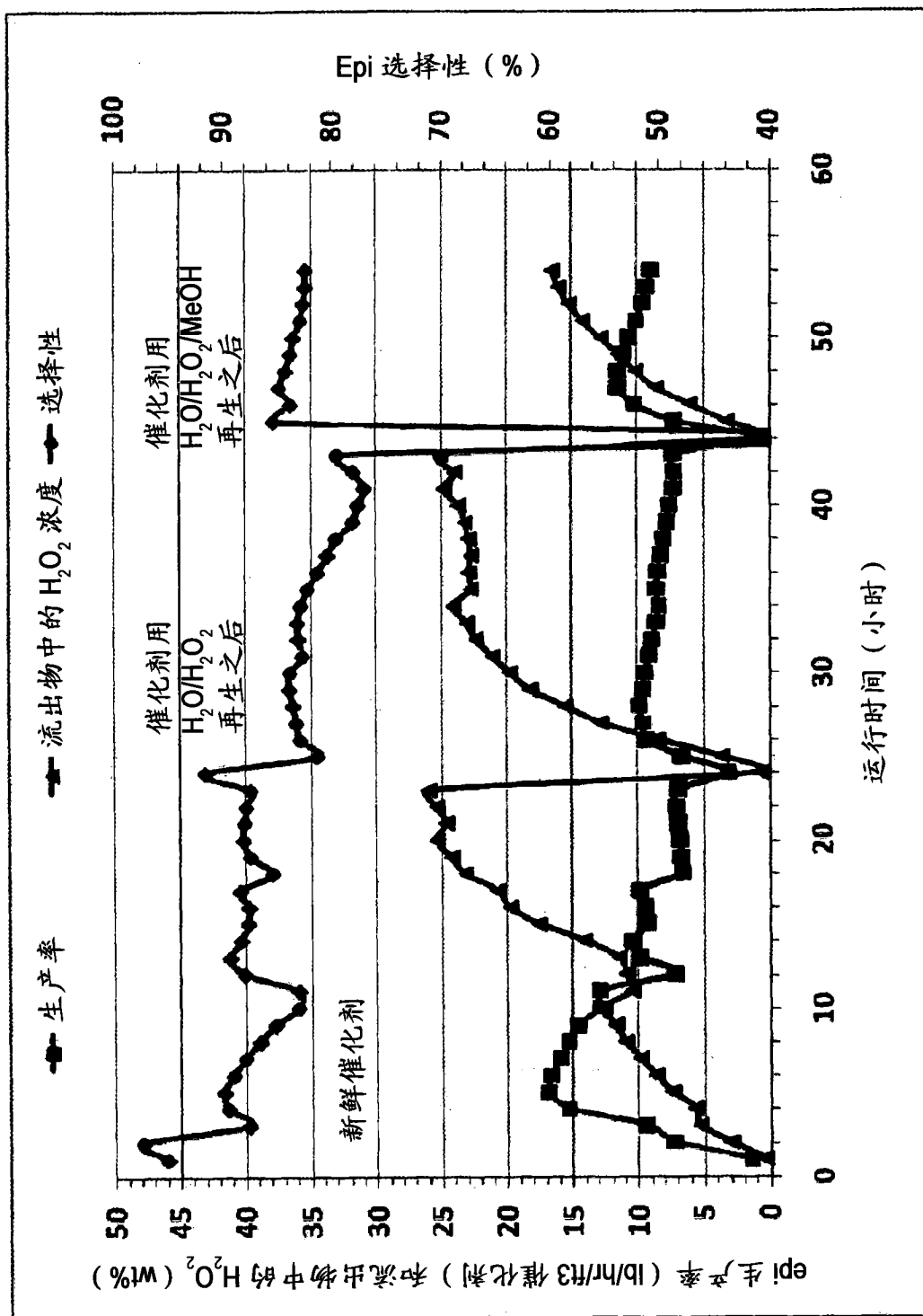


图 5

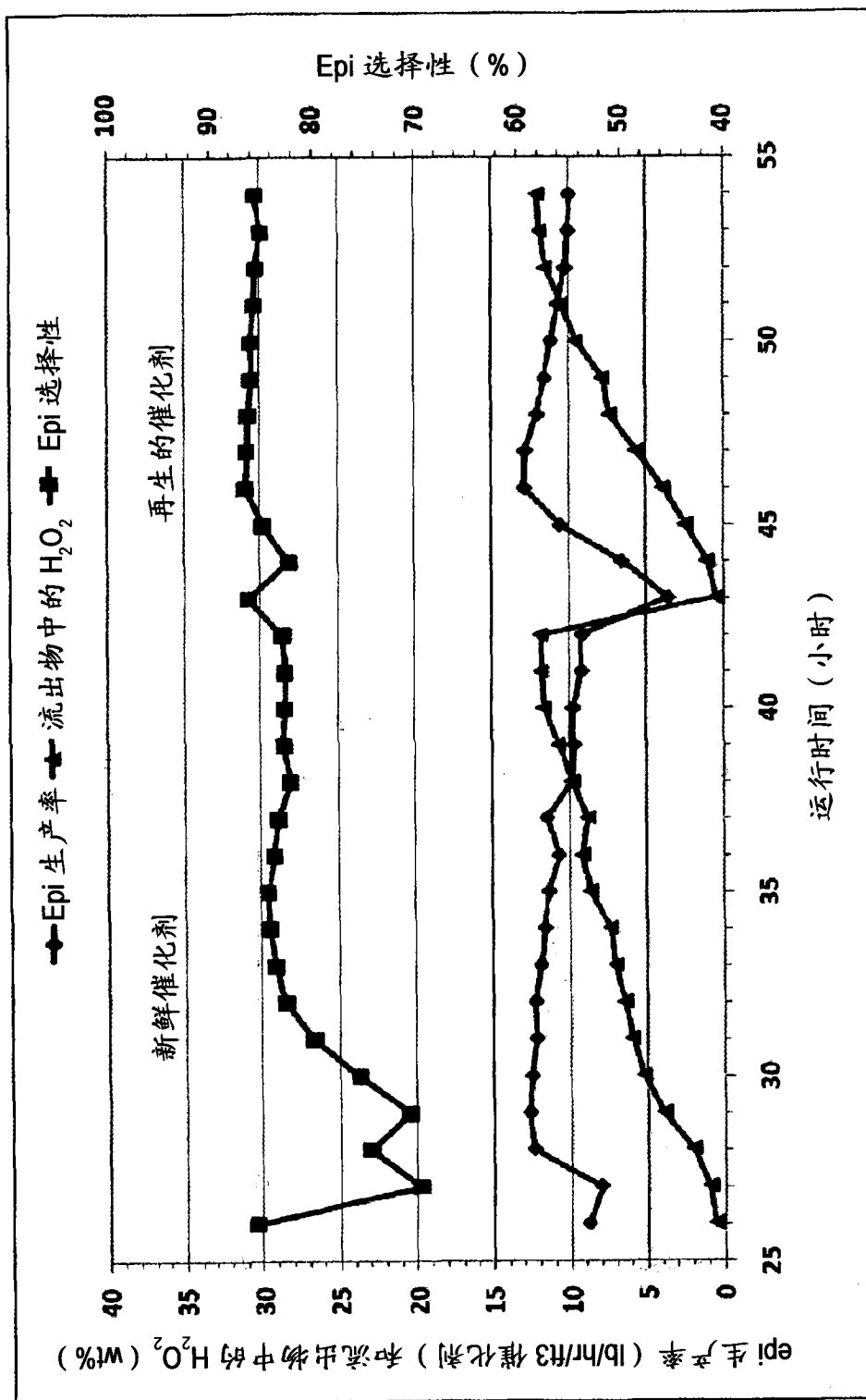


图 6