



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106925344 B

(45)授权公告日 2020.08.14

(21)申请号 201710242219.6

(22)申请日 2013.02.05

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106925344 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(30)优先权数据

12154168.4 2012.02.07 EP

(62)分案原申请数据

201380018664.4 2013.02.05

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 安德烈-尼古拉·帕乌莱斯库

U·穆勒 J·H·泰勒斯

B·西利格 P·坎普 M·韦伯

R·拜耳 K·塞德尔 P·瑞希

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 苏萌 钟守期

(51)Int.Cl.

B01J 29/89(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

B01J 37/08(2006.01)

B01J 37/10(2006.01)

C07D 301/12(2006.01)

C07D 303/04(2006.01)

(56)对比文件

JP 特开2008-200553 A,2008.09.04,

US 2011/0130579 A1,2011.06.02,

审查员 李延

权利要求书2页 说明书62页 附图22页

(54)发明名称

包括含Ti和Zn的沸石材料的模制品

(57)摘要

本发明涉及一种模制品,其包括含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料(ZnTiMWW),所述模制品优选包括超细粉,基于超细粉的重量计,超细粉包括至少95重量%的含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料(ZnTiMWW),所述模制品优选还包括至少一种粘合剂,优选二氧化硅粘合剂。本发明还涉及所述模制品作为催化剂的用途,优选作为用于在作为溶剂的乙腈中在过氧化氢作为氧化剂下由丙烯制备环氧丙烷的催化剂的用途。

1. 一种模制品,其包括含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料ZnTiMWW,所述模制品的红外光谱包括在 $(3700-3750) \pm 20\text{cm}^{-1}$ 区域的波段,和在 $(3670-3690) \pm 20\text{cm}^{-1}$ 区域的波段,其中在 $(3700-3750) \pm 20\text{cm}^{-1}$ 区域的波段相对于在 $(3670-3690) \pm 20\text{cm}^{-1}$ 区域的波段的强度比至多为1.5。

2. 权利要求1的模制品,所述模制品还包括至少一种粘合剂。

3. 权利要求2的模制品,其中所述粘合剂为二氧化硅粘合剂。

4. 权利要求1或2的模制品,包括平均孔径范围为4至40nm的中孔,根据DIN 66133通过压汞法测定。

5. 权利要求1或2的模制品,包括平均孔径范围为20至30nm的中孔,根据DIN 66133通过压汞法测定。

6. 权利要求1或2的模制品,其结晶度至少为45%,通过XRD分析测定。

7. 权利要求1或2的模制品,其结晶度为 $((55\text{至}75) \pm 10)\%$,通过XRD分析测定。

8. 权利要求1或2的模制品,包括ZnTiMWW的量的范围为70至80重量%并且二氧化硅粘合剂的量的范围为30至20重量%,ZnTiMWW和二氧化硅粘合剂构成至少99重量%的模制品,其中模制品的硅烷醇基相对于硅原子总数的浓度至多为6%,根据 ^{29}Si MAS NMR测定。

9. 权利要求8的模制品,其中模制品的硅烷醇基相对于硅原子总数的浓度至多为3%,根据 ^{29}Si MAS NMR测定。

10. 权利要求1或2的模制品,其为一种带状物,具有圆形横断面并且直径范围为1.5至1.7mm,压碎强度至少为5N,压碎强度通过压碎强度测试机Z2.5/TS1S根据下述方法来测定:

通过直径为3mm的活塞对所述带状物施加递增的力直到所述带状物被压碎,带状物被压碎的力为带状物的压碎强度。

11. 权利要求10的模制品,其中压碎强度范围为5至20N。

12. 权利要求10的模制品,其中压碎强度范围为12至20N。

13. 权利要求1或2的模制品,所述模制品的 ^{29}Si -NMR谱包括以下位置的六种峰:

峰1位于 $-98 \pm x$ ppm、

峰2位于 $-104 \pm x$ ppm、

峰3位于 $-110 \pm x$ ppm、

峰4位于 $-113 \pm x$ ppm、

峰5位于 $-115 \pm x$ ppm、

峰6位于 $-118 \pm x$ ppm,

其中任意一种峰中的x为1.5,

其中Q定义如下:

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

Q至多为2.5, $[a_1 + a_2]$ 为峰1和峰2的峰面积总和,并且 $[a_4 + a_5 + a_6]$ 为峰4、5和6的峰面积总和,并且 a_3 为峰3的峰面积。

14. 权利要求13的模制品,其中任意一种峰中的x为1.0。

15. 权利要求13的模制品,其中任意一种峰中的x为0.5。

16. 权利要求13的模制品,其中Q至多为1.6。

17. 权利要求13的模制品,其中Q至多为1.4。

18. 权利要求1或2的模制品,水吸收的范围为3至8重量%。
19. 权利要求1或2的模制品,水吸收的范围为4至7重量%。
20. 权利要求1的模制品,其中在 $(3700-3750) \pm 20\text{cm}^{-1}$ 区域的波段相对于在 $(3670-3690) \pm 20\text{cm}^{-1}$ 区域的波段的强度比至多为1.4。
21. 权利要求1或2的模制品,其用作催化剂,其中在运行时间500小时后,环氧丙烷相对于过氧化氢的选择性至少为95%。
22. 权利要求21的模制品,其用于在连续方法中在作为溶剂的乙腈中在过氧化氢作为氧化剂下由丙烯制备环氧丙烷的催化剂。
23. 权利要求21的模制品,其中在运行时间500小时后,环氧丙烷相对于过氧化氢的选择性至少为96%。
24. 权利要求1-21任一项的模制品作为催化剂的用途。
25. 权利要求1-21任一项的模制品作为用于在作为溶剂的乙腈中在过氧化氢作为氧化剂下由丙烯制备环氧丙烷的催化剂的用途。

包括含Ti和Zn的沸石材料的模制品

[0001] 本申请是2013年2月5日提交的发明名称为“包括含Ti和Zn的沸石材料的超细粉和模制品”的第201380018664.4号发明专利申请的分案申请。

[0002] 本发明涉及一种超细粉,其颗粒具有至少2微米的Dv10值,其中所述的超细粉包括平均孔径范围为2至50nm的中孔,并且包括至少95重量%的含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料,基于超细粉的重量计。此外,本发明涉及一种包含所述的超细粉的模制品,其中模制品优选还包括至少一种粘合剂,特别是二氧化硅粘合剂。此外,本发明涉及制备所述超细粉和所述模制品的方法,其中所述方法包括(i)提供一种包含含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料的悬浮液,(ii)将(i)中提供的悬浮液进行喷雾干燥以得到超细粉;并且(iii)任选地将(ii)中所得的超细粉煅烧。此外,本发明涉及所述超细粉和所述的模制品,特别是所述模制品优选作为催化剂的用途,特别是作为用于使丙烯环氧化的催化剂的用途。而且,本发明涉及丙烯环氧化的方法,其中所述超细粉或所述模制品,特别是所述模制品用作催化剂。

[0003] 基于含有沸石材料如结构类型MWW的沸石材料的钛(Ti)的催化剂已知是用于环氧化反应如丙烯的环氧化的有效的催化剂。关于此,例如,参考Chemistry Letters (2000) pp.774-775、J.Phys.Chem.B 105 (2001) p.2897、US 6,759,540或US 7,608,728。

[0004] 在公开的日本专利申请第JP 2008-200553 A号中,记载一种除Ti外还含有锌(Zn)的沸石材料,这种沸石材料通过接触具有MWW结构或结构类似于含有锌化合物的MWW (TiMWW)的钛硅分子筛而制备。本专利申请的公开内容限于沸石粉末的制备,所述沸石粉末通过用锌化合物处理TiMWW而得到。由此获得的沸石粉末作为催化剂用于丙烯的环氧化。根据实施例,基于所消耗的过氧化氢,所得环氧丙烷的选择性分别为89%和92%,然而,根据对比实施例,其中用TiMWW用作催化剂,观察到的相应的选择性只有73%。

[0005] US 7,273,826和US 7,476,770公开了包含钛或钒沸石、粘合剂和氧化锌的环氧化催化剂的制备。这种催化剂通过将沸石、粘合剂源和氧化锌源的混合物快速干燥而制备。记载了所得的催化剂适用于烯烃的环氧化。

[0006] 作为合适的沸石材料,公开了已知为TS-1 (钛硅沸石1)、TS-2 (钛硅沸石2)、TS-3 (钛硅沸石3)的沸石。此外,记载了一系列含钛的分子筛,其与沸石B、丝光沸石、ZSM-48、ZSM-12、MCM-22 (MWW) 和MCM-41具有同形的骨架结构。根据这些文件,特别是用于原位产生过氧化氢的环氧化反应中的催化剂。因此,这些文献的重点是在另外还含有贵金属(如钯)的催化剂上。关于此,参考实施例,其中仅使用了改进的TS-1催化剂,这种催化剂是通过将含有TS-1、胶体二氧化硅粘合剂和氧化锌的混合物喷雾干燥而制备。然后将钯作为贵金属通过离子交换施加至经喷雾干燥的产物上。这种催化剂,即经贵金属处理的喷雾干燥材料,随后被用于甲醇做溶剂的环氧化反应中。关于喷雾干燥步骤,公开于实施例中,喷雾干燥器的进气温度的范围为416至437℃。对于喷雾干燥材料本身,仅有的信息是化学成分包括0.35重量%的锌。

[0007] 本发明的一个目的是提供一种新的超细粉,所述超细粉包括含锌和钛的MWW结构类型的沸石材料,该沸石材料具有有利的特点,特别是当用作制备模制品形式的催化剂的

中间体产物时。

[0008] 本发明的另一个目的是提供一种含有新的超细粉的新模制品,特别是具有有利特性的模制品,其优选用于环氧化反应。

[0009] 本发明另一个目的是提供制备所述超细粉和所述模制品的方法,特别是提供产生具有有利特性的模制品的方法,其优选用于环氧化反应。

[0010] 出人意料地,发现了具有呈现出特定的尺寸和孔特性的颗粒的新超细粉代表了有利的超细粉,特别地,所述超细粉为用于制备模制品形式的催化剂的完美的合适的中间体。

[0011] 对于所述的模制品及所述模制品的制备,发现了通过对基于所述中间体而制备的模制品进行特定的后处理,模制品的性能可以得到大幅提高,特别是当该模制品用作通过丙烯的环氧化而制备环氧丙烷的催化剂时。

[0012] 因此,本发明涉及一种超细粉,其颗粒的 D_{v10} 值至少为2微米,所述的超细粉包括平均孔径(4V/A)范围为2至50nm的中孔,根据DIN66133通过压汞法测定,并且包括至少95重量%的含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝沸石材料(ZnTiMWW),基于超细粉的重量计。

[0013] 本发明也还涉及一种模制品,其包含所述的超细粉,该模制品优选还包括至少一种粘合剂,优选二氧化硅粘合剂。

[0014] 本发明还涉及一种方法,包括

[0015] (i) 提供一种含有含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料(ZnTiMWW)的悬浮液;

[0016] (ii) 将(i)中提供的悬浮液进行喷雾干燥以得到超细粉;

[0017] (iii) 任选地将(ii)中获得的超细粉煅烧。

[0018] 本发明还涉及所述方法,进一步包括

[0019] (iv) 使(ii)或(iii)中获得的超细粉成型以获得模制品;

[0020] (v) 任选地干燥和/或煅烧(iv)中获得的模制品。

[0021] 本发明还涉及所述方法,进一步包括

[0022] (vi) 将从(iv)或(v)中、优选(v)中获得的模制品进行水处理;

[0023] (vii) 任选地将水处理的模制品干燥和/或煅烧。

[0024] 本发明还涉及所述超细粉或所述模制品作为催化剂的用途,优选作为用于在作为溶剂的乙腈中在过氧化氢作为氧化剂下由丙烯制备环氧丙烷的催化剂。

[0025] 根据本发明,可行的是,如果过氧化氢用作氧化剂,则过氧化氢由氢和氧或由其他的合适前体的反应期间原位形成。

[0026] 然而,最优选地,在本发明的上下文中使用的术语“使用过氧化氢作为氧化剂”涉及这样一种实施方案,其中过氧化氢不是原位产生,而是作为原料使用,优选以溶液的形式,优选以至少部分水溶液的形式,更优选以水溶液的形式,所述优选的水溶液具有的优选过氧化氢浓度范围为20至60重量%、优选25至55重量%,基于溶液总重量计。

[0027] 根据本发明,含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝沸石材料(ZnTiMWW)包括在本发明的超细粉中。本发明上下文中使用的术语“不含铝”是指可含有痕量的作为杂质的铝的ZnTiMWW,所述铝来源于例如制备ZnTiMWW的原料中的铝杂质。特别地,制备ZnTiMWW的过程中不使用铝源。通常地,本发明的不含铝的ZnTiMWW包含至多100重量ppm、优选至多50重量ppm的铝,基于ZnTiMWW的总重量计。

[0028] 超细粉

[0029] 如上所述,本发明涉及一种超细粉,其颗粒的Dv10值至少为2微米,所述的超细粉包括平均孔径(4V/A)范围为2至50nm的中孔,根据DIN66133通过压汞法测定,并且包括至少95重量%的含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料(ZnTiMWW),基于超细粉的重量计。

[0030] 在本发明的上下文中,出人意料地发现,含有具有特定粒度分布的颗粒的ZnTiMWW的超细粉特别适用于制备基于这种超细粉的模制品。由于优选ZnTiMWW用作催化活性材料,特别是在工业规模的方法中,发现这种模制品的制备是很重要的,这是因为例如在催化剂作为固定床催化剂使用的连续型方法中,含有ZnTiMWW的模制品是在如何使用ZnTiMWW作为催化活性材料中最优选的实施方案之一。因此,发现Dv10值应该有一定的最小尺寸,这意味着超细粉应该有一定的最小粗度。因此,根据本发明,超细粉的颗粒的Dv 10值至少为2微米。

[0031] 本发明上下文中涉及的术语“Dv10值”表示平均颗粒尺寸,其中10体积%的超细粉颗粒具有较小的尺寸。类似地,本发明上下文中提及的术语“Dv50值”表示平均颗粒尺寸,其中50体积%的超细粉颗粒具有较小的尺寸,并且本发明上下文中提及的术语“Dv90值”表示平均颗粒尺寸,其中90体积%的超细粉颗粒具有较小的尺寸。特别地,本发明上下文中提及的Dv10值、Dv50值和Dv90值应理解为由使用的设备和相应的参数而决定,如在参考实施例8中具体描述的。

[0032] 优选地,Dv10值至少为2.5,更优选至少为3,以毫米计。更优选地,Dv10值小于7,更优选至多6.5,更优选至多6,更优选至多5.5,以毫米计。Dv10值的优选范围为2至小于7、2至6.5、2至6、2至5.5、2.5至小于7、2.5至6.5、2.5至6、2.5至5.5、3至小7、3至6.5、3至6、3至5.5,最优选范围为3至5.5,以毫米计。

[0033] 通常,对于本发明中的超细粉的Dv50值和Dv90值没有特殊的限制。优选地,Dv50值至少为7,更优选范围为7至25,以毫米计。优选地,Dv90值至少为12,优选范围为12至85,如至少26,更优选范围为26至85,以毫米计。更优选地,Dv50值范围为7至25,以毫米计,并且Dv90值范围为14至85,如26至85,以毫米计。

[0034] 根据本发明,还出人意料地发现,含有具有中孔的ZnTiMWW的超细粉非常适用于制备基于所述超细粉的模制品。由于ZnTiMWW优选用作催化活性材料,特别是在工业规模的方法中,如上所述,发现这种模制品的制备是很重要的。因此,发现超细粉的中孔使超细粉成为制备模制品的特别合适的中间体,这是因为可用作催化方法中使用模制品期间的传输孔的中孔的存在使得由超细粉制备模制品的方法简单化,这是因为其可能避免了在生产模制品过程中使用额外的成中孔剂。这些优点在下文中会进一步详细描述。因此,根据本发明,超细粉含有平均孔径(4V/A)范围为2至50的中孔,根据DIN 66133通过压汞法测定。

[0035] 本发明上下文中使用的术语“4V/A”是指2至50nm孔的累积体积V的4倍,除以2至50nm孔的累积表面A。

[0036] 优选地,中孔的平均孔径(4V/A)范围为5至50nm,更优选为10至50nm,更优选为10至45nm,更优选为15至45nm,更优选为15至35nm,更优选为20至35nm,更优选为20至30nm,根据DIN 66133通过压汞法测定。

[0037] 根据本发明,还出人意料地发现,如果超细粉除含有ZnTiMWW的微孔和中孔外还含

有大孔,则含有具有中孔的ZnTiMWW的超细粉特别适用于制备模制品。然而对于这种超细粉为什么特别适合没有明确的原因,特别是用作制备含有ZnTiMWW的模制品的中间体时,有可能是因为这些大孔的存在促进了由超细粉制备的可成型块的可加工性,该可成型块经过成型产生模制品。此外,也有可能是包含在最后所得的模制品中的超细粉在用作上文所述方法中的催化剂时会表现出改善的传输性能。

[0038] 因此,根据本发明,超细粉另外还含有平均孔径(4V/A)范围大于50nm的大孔,根据DIN 66133通过压汞法测定。对于术语“4V/A”,参考上文的相应详述。

[0039] 优选地,大孔径的平均孔径(4V/A)的范围为0.05至3微米,更优选为0.05至2微米,更优选为0.05至1微米,更优选为0.05至0.5微米,更优选为0.05至0.1微米,孔径根据DIN 66133通过压汞法测定。

[0040] 根据本发明,超细粉含有ZnTiMWW,其为一种微孔沸石材料。通常,ZnTiMWW的微孔的平均孔径范围最高达2nm,根据DIN 66135通过氮气吸附法测定。优选地,ZnTiMWW的微孔的平均孔径范围最高小于2nm,优选0.3至1.9nm,更优选0.4至1.8nm,更优选0.5至1.7nm,更优选0.6至1.6nm,更优选0.7至1.5nm,更优选0.8至1.4nm,更优选0.9至1.3nm,更优选1.0至1.2nm,根据DIN 66135通过氮气吸附法测定。

[0041] 通常,可行的是,本发明的超细粉含有任选量的ZnTiMWW。例如,可行的是,除ZnTiMWW外超细粉还含有至少一种化合物作为粘合剂材料。这种粘合剂实例为金属氧化物,例如, SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 或MgO或粘土,或这些氧化物的两种或两种以上的混合物,或Si、Al、Ti、Zr和Mg至少两种的混合的氧化物。粘土矿物和天然生成或合成的氧化铝,例如 α -、 β -、 γ -、 δ -、 ϵ -、 ζ -、 η -或 θ -氧化铝和他们的无机或有机金属前体化合物,例如,三水铝矿(gibbsite)、三羟铝石(bayerite)、伯姆石(boehmite)或拟薄水铝石(pseudoboehmite)或三烷氧基铝酸盐(trialkoxyaluminates),例如,三异丙醇铝,特别适合作为 Al_2O_3 粘合剂。还可能的粘合剂可以是具有极性和非极性部分的两亲化合物,和石墨。其他的粘合剂可以是,例如,粘土,如蒙脱土、高岭土、偏高岭土、锂蒙脱土、膨润土、多水高岭土、二重高岭土、珍珠陶土或蠕陶土(anaxite)。根据该可能的实施方案,超细粉可以含有最高达95重量%或最高达90重量%或最高达85重量%或最高达80重量%或最高达75重量%或最高达70重量%或最高达65重量%或最高达60重量%或最高达55重量%或最高达50重量%或最高达45重量%或最高达40重量%或最高达35重量%或最高达30重量%或最高达25重量%或最高达20重量%或最高达15重量%或最高达10重量%或最高达5重量%的一种或多种粘合剂材料,基于超细粉的重量计。

[0042] 根据本发明的特别优选的实施方案,含有ZnTiMWW的超细粉基本不含有除ZnTiMWW沸石材料本身之外的化合物。优选地,本发明的超细粉含有至少含有95重量%,更优选至少96重量%,更优选至少97重量%,更优选至少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99.7重量%的ZnTiMWW,基于超细粉重量计。

[0043] 对于在本发明超细粉中包括的ZnTiMWW,对于ZnTiMWW中Zn的含量没有特殊的限制。通常,Zn的含量,以元素Zn计算,例如,范围最高达5重量%是可能的,可能的范围为0.01至5重量%,或0.02至4重量%,或0.05至3重量%,或0.1至2重量%。出人意料地,特别是用作催化活性材料时,更特别是用作下文详细记载的环氧化过程中的催化活性材料时,发现如果ZnTiMWW中以Zn计算的Zn的含量在1.0至2.0重量%,优选1.1至1.95重量%,更优选1.2

至1.9重量%，更优选1.3至1.85重量%的窄范围内，基于ZnTiMWW重量计，其有特殊的优点。与JP 2008-200553 A相反，JP 2008-200553 A既公开了非常低的Zn含量又公开了非常高的Zn含量，发现窄范围的ZnTiMWW的Zn含量使得环氧化结果有较大的改善，特别是在涉及氧化剂的环氧化合物方法的选择性方面。

[0044] 对于在本发明的超细粉中包括的ZnTiMWW，对于ZnTiMWW中Ti的含量没有特殊的限制。通常，Ti的含量，以元素Ti计，例如，范围最高达5重量%是可能的，可能的范围为0.01至5重量%，或0.02至4重量%，或0.05至3重量%，或0.1至2重量%。特别是用作催化活性材料时，更特别是用作下文详细记载的环氧化过程中的催化活性材料时，发现如果ZnTiMWW中以Ti计算的Ti的含量在1.0至2.0重量%，优选1.0至1.9重量%，更优选1.2至1.8重量%的窄范围内，基于ZnTiMWW重量计，其有特殊的优点。

[0045] 根据本发明，通过X-射线衍射(XRD)分析测定，本发明的超细粉中所含的ZnTiMWW的结晶度可在宽范围内变化。例如，ZnTiMWW的结晶度可至少为20%，优选至少30%，更优选至少40%，更优选至少50%，更优选至少60%，更优选至少70%。根据本发明的优选的实施方案，本发明的超细粉中所含的ZnTiMWW的结晶度至少为80%，优选至少81%，更优选至少82%，更优选至少83%，更优选至少84%，更优选至少85%。每个值应理解为具有正/负10%的测量误差。

[0046] 与US 7,273,826和US 7,476,770的教导相反，两者都公开了用作催化剂的喷雾粉末，为此其必须含有至少一种贵金属，在本发明上下文中发现超细粉(特别是用于催化活性材料)是优选的，其含有ZnTiMWW并且基本不含贵金属。因此，根据本发明的特别优选的实施方案，超细粉包括小于0.001重量%，优选小于0.0001重量%的贵金属，基于超细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，和两种或两种以上他们的混合物，更优选选自金、钯、金，和两种或两种以上他们的混合物。

[0047] 通常，如上所述，ZnTiMWW通过B-MWW型(具有MWW骨架结构的含硼沸石)的前体制备。然而，特别是作为催化活性材料使用，更特别是作为催化材料在环氧化过程中(如下面详细记载)使用时，ZnTiMWW和本发明的超细粉中所含的硼可降低催化的能力。因此，优选地，本发明的超细粉包括小于0.1重量%，更优选小于0.08重量%，更优选小于0.06重量%，更优选小于0.04重量%，更优选小于0.02重量%，更优选小于0.01重量%的硼，基于超细粉的总重量计并且以元素计算。因此，优选通过脱硼B-MWW型前体制备ZnTiMWW。

[0048] 如上所述，本发明的超细粉，例如，在用作制备模制品的中间体时具有特别的优势。为此，特别地发现对于用于制备模制品的可成型块状物的制备而言，超细粉的比体积密度是有利的。优选，本发明超细粉的体积密度范围为20至250g/ml，更优选30至200g/ml，更优选40至180g/ml，更优选50至160g/ml，更优选60至140g/ml，更优选70至120g/ml，更优选80至100g/ml。

[0049] 优选地，本发明超细粉的总有机碳(TOC)含量为小于1重量%，优选小于0.9重量%，更优选小于0.8重量%，更优选小于0.7重量%，更优选小于0.6重量%，更优选小于0.5重量%，更优选小于0.4重量%，更优选小于0.3重量%。

[0050] 根据一个特别优选的实施方案，本发明涉及一种超细粉，其颗粒的Dv 10值的范围为3至5.5微米，所述超细粉包括平均孔径(4V/A)范围为20至30纳米的中孔，根据DIN 66133通过压汞法测定，并且包括至少99.7重量%的含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸

石材料 (ZnTiMWW), 基于超细粉的重量计, 其中 ZnTiMWW 的微孔的平均孔径范围优选为 1.0 至 1.2 纳米, 根据 DIN66135 通过氮气吸附法测定。

[0051] 根据一个特别优选的实施方案, 本发明涉及一种超细粉, 其颗粒的 D_v 10 值的范围为 3 至 5.5 微米, 所述超细粉包括平均孔径 (4V/A) 范围为 20 至 30 纳米的中孔, 根据 DIN 66133 通过压汞法测定, 并且包括至少 99.7 重量% 的含钛和锌的结构类型 MWW 的微孔不含铝的沸石材料, 基于超细粉的重量计, 其中 ZnTiMWW 的微孔的平均孔径范围优选为 1.0 至 1.2 纳米, 根据 DIN66135 通过氮气吸附法测量, 其中 ZnTiMWW 含有的锌的量为 1.2 至 1.9 重量%, 以 Zn 计算并基于 ZnTiMWW 的重量计。

[0052] 根据一个特别优选的实施方案, 本发明涉及一种超细粉, 其颗粒的 D_v 10 值的范围为 3 至 5.5 微米, 所述超细粉包括平均孔径 (4V/A) 范围为 20 至 30 纳米的中孔, 根据 DIN 66133 通过压汞法测定, 所述超细粉还包括平均孔径 (4V/A) 范围为 0.05 至 3 微米的大孔, 根据 DIN 66133 通过压汞法测定, 并且包括至少 99.7 重量% 的含钛和锌的结构类型 MWW 的微孔不含铝的沸石材料 (ZnTiMWW), 基于超细粉的重量计, 其中 ZnTiMWW 的微孔优选具的平均孔径范围优选为 1.0 至 1.2 纳米, 根据 DIN66135 通过氮气吸附法测量。

[0053] 根据一个特别优选的实施方案, 本发明涉及一种超细粉, 其颗粒的 D_v 10 值的范围为 3 至 5.5 微米, 所述超细粉包括平均孔径 (4V/A) 范围为 20 至 30 纳米的中孔, 根据 DIN 66133 通过压汞法测定, 所述超细粉还包括平均孔径 (4V/A) 范围为 0.05 至 3 微米的大孔, 根据 DIN 66133 通过压汞法测定, 并且包括至少 99.7 重量% 的含钛和锌的结构类型 MWW 的微孔不含铝的沸石材料 (ZnTiMWW), 基于超细粉的重量计, 其中 ZnTiMWW 的微孔的平均孔径优选范围优选为 1.0 至 1.2 纳米, 根据 DIN66135 通过氮气吸附法测量, 其中 ZnTiMWW 含有的锌的量为 1.2 重量% 至 1.9 重量%, 以 Zn 计算并基于 ZnTiMWW 的重量计。

[0054] 就本发明的超细粉的制备而言, 没有特殊的限制, 只要得到具有如上所述特性的超细粉。最优选地, 本发明的超细粉通过使含有 ZnTiMWW 的悬浮液快速干燥而制备, 其中特别优选使含有 ZnTiMWW 的悬浮液喷雾造粒或喷雾干燥, 优选喷雾干燥。因此, 本发明的超细粉优选喷雾粉, 其优选可通过喷雾干燥获得或通过喷雾干燥获得。关于该优选的实施方案, 本发明上下文中所使用的术语“超细粉”可以用术语“喷雾粉”代替。

[0055] 因此, 本发明还涉及一种方法, 包括

[0056] (i) 提供一种含有含钛和锌的结构类型 MWW 的微孔不含铝的沸石材料 (ZnTiMWW) 的悬浮液;

[0057] (ii) 将 (i) 中提供的悬浮液喷雾干燥以获得超细粉;

[0058] (iii) 任选地将 (ii) 中获得的超细粉煅烧。

[0059] 如上所述, 根据本发明, 喷雾干燥是制备超细粉的优选方法。然而, 其他快速干燥的方法如流化床喷雾造粒或流化床造粒也是可以的。

[0060] 根据优选实施方案, 在 (ii) 或 (iii) 中、优选在 (iii) 中获得的超细粉为如上所定义的超细粉。因此, 本发明还涉及一种制备超细粉的方法, 其颗粒的 D_v 10 值至少为 2 微米, 所述超细粉包括平均孔径 (4V/A) 范围为 2 至 50 纳米的中孔, 根据 DIN 66133 通过压汞法测定, 并且包括至少 95 重量% 的含钛和锌的结构类型 MWW 的微孔不含铝的沸石材料 (ZnTiMWW), 基于超细粉的重量计, 所述方法包括

[0061] (i) 提供一种含有含钛和锌的结构类型 MWW 的微孔不含铝的沸石材料 (ZnTiMWW) 的

悬浮液；

[0062] (ii) 将(i)中提供的悬浮液喷雾干燥以获得超细粉；

[0063] (iii) 任选地将(ii)中获得的超细粉煅烧。

[0064] 提供根据(i)的悬浮液

[0065] ZnTiMWW

[0066] 基于(i)中提供的悬浮液的ZnTiMWW可通过所有可能的方法制备。例如，可以制备含有钛的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料(TiMWW)，并且使TiMWW进行合适的处理而得到ZnTiMWW。此外，还可以制备结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料(MWW)，并且使TiMWW进行合适的处理而得到ZnTiMWW，其中，例如，在MWW中合适地纳入Zn和Ti。此外，还可以制备结构类型MWW的不含铝的沸石材料，其中，在MWW-型骨架的合成过程中，纳入Ti，并且使所得的材料进行合适的处理而纳入Zn，或纳入Zn，并且使所得的材料通过合适的处理而纳入Ti，或纳入Zn和Ti。对于可能的制备TiMWW的方法，可提及的是例如US 6,114,551，或Wu等人，“Hydrothermal Synthesis of a novel Titanosilicate with MWW Topology”Chemistry Letters (2000)，pp.774-775中记载的方法。

[0067] 根据优选方法，在第一步骤中制备含有Ti的结构类型MWW的不含铝的沸石材料(TiMWW)，并且在第二步骤中，使TiMWW进行合适的处理以得到ZnTiMWW。

[0068] 根据本发明的优选实施方案，根据如下方法制备ZnTiMWW，该方法包括

[0069] (I) 制备含硼的结构类型MWW的不含铝的沸石材料(B-MWW)；

[0070] (II) 使B-MWW脱硼得到结构类型MWW的不含铝的沸石材料(MWW)；

[0071] (III) 将钛(Ti)引入至MWW以获得含有Ti的结构类型MWW的不含铝的沸石材料(TiMWW)；

[0072] (IV) 优选将TiMWW进行酸处理；

[0073] (V) 将TiMWW进行锌(Zn)浸渍，得到ZnTiMWW。

[0074] 因此，本发明还涉及如上定义的方法，其中用于提供(i)的悬浮液的ZnTiMWW通过如下方法制备，该方法包括

[0075] (I) 制备含硼的结构类型MWW的不含铝的沸石材料(B-MWW)；

[0076] (II) 使B-MWW脱硼得到结构类型MWW的不含铝的沸石材料(MWW)；

[0077] (III) 将钛(Ti)引入至MWW中，得到含有Ti的结构类型MWW的不含铝的沸石材料(TiMWW)；

[0078] (IV) 优选将TiMWW进行酸处理；

[0079] (V) 将TiMWW进行锌(Zn)浸渍，得到ZnTiMWW。

[0080] 步骤(I)

[0081] 对于(I)，没有特殊的限制。优选，合适的起始混合物、优选水性混合物在自生压力下进行水热结晶，所述混合物含有B-MWW前体，优选含B前体和含Si前体，优选包括至少一种合适的成微孔剂。为了结晶的目的，使用至少一种合适的种子材料是可行的。作为合适的含Si前体，可以实例的方式提及的是热解法二氧化硅或胶体二氧化硅，优选胶体二氧化硅，例如氨稳定的胶体二氧化硅，例如 **Ludox®** AS-40。作为合适的含硼前体，可以实例的方式提及的是硼酸、B₂O₃、硼酸盐，优选硼酸。作为合适的成微孔剂，可以实例方式提及哌啶、环己亚胺或哌啶和环己亚胺的混合物。优选地，结晶时间在3至8天，更优选4至6天的范围内。在水

热合成的过程中,可对结晶混合物进行搅拌。在结晶中实施的温度优选在160至200℃,更优选160至180℃的范围内。

[0082] 在水热合成后,所得结晶沸石材料B-MWW前体,优选合适的从母液中分离。从母液分离B-MWW前体的所有方法都是可以的。这些方法包括,例如,过滤、超滤、透析过滤和离心的方法或例如喷雾干燥方法和喷雾造粒方法。可以使用两种或两种以上方法的结合。根据本发明,B-MWW前体优选通过过滤从母液分离以得到滤饼,优选将该滤饼进行清洗,优选用水进行清洗。然后,滤饼任选地经进一步处理得到合适的悬浮液,将其进行喷雾干燥或超滤。在从母液中分离B-MWW前体之前,可通过将悬浮液浓缩来增加母液中B-MWW前体的含量。如果用水洗,优选持续水洗至电导率小于1000毫西门子/厘米,更优选小于900毫西门子/厘米,更优选小于800毫西门子/厘米,更优选小于700毫西门子/厘米。

[0083] 从悬浮液分离B-MWW后,优选通过过滤实现分离,在水洗后,优选将经清洗的含有B-MWW前体的滤饼进行预干燥,例如通过将滤饼置于合适的气流优选氮气流,优选4至10小时,更优选5至8小时的时间。

[0084] 随后,经预干燥的滤饼优选在100至300℃、更优选150至275℃、更优选200至250℃的温度下在合适的气氛中干燥,所述气氛例如工业氮气、空气或贫空气,优选在空气中或贫空气中。所述干燥可以通过,例如,喷雾干燥来完成。另外,可以通过合适的过滤方法从母液中分离B-MWW前体,然后进行清洗和喷雾干燥。

[0085] 干燥后,B-MWW前体优选在500至700℃,更优选550至675℃,更优选600至675℃的温度下在合适的气氛中进行煅烧以得到B-MWW,所述气氛例如工业氮气、空气或贫空气,优选在空气或贫空气中。

[0086] 优选地,在步骤(I)中,B-MWW通过一种方法制备,这种方法优选的步骤和条件如以下所示实施方案1至28和相应从属而定义:

[0087] 1. 制备含有骨架结构MWW的不含铝含硼沸石材料(B-MWW)的方法,包括:

[0088] (a) 从含有水、硅源、硼源和MWW模板化合物的合成混合物水热合成B-MWW前体,得到在母液中的B-MWW前体,母液的pH大于9;

[0089] (b) 将(a)中获得的含有B-MWW前体的母液的pH值从6调节至9;

[0090] (c) 将(b)中获得的经pH调节的母液通过在过滤设备中过滤而分离B-MWW前体。

[0091] 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。

[0092] 3. 实施方案1或2的方法,在(a)中,硅源选自热解法二氧化硅、胶体二氧化硅或其混合物,硅源优选胶体二氧化硅,更优选氨稳定的硅,硼源选自硼酸、硼酸盐、氧化硼,或其两种或两种以上的混合物,硼源优选硼酸,MWW模板化合物选自哌啶、环己亚胺、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,及其两种或两种以上的混合物,MWW模板化合物优选哌啶。

[0093] 4. 实施方案1至3中任一项的方法,在(a)中,合成混合物包括的硼源相对于硅源的摩尔比范围为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,所述硼源以元素硼计,硅源以元素硅计;包括的水相对于硅源的摩尔比范围为1:1至30:1,优选3:1至25:1,更优选6:1至20:1,所述硅源以元素硅计;并且包括的模板化合物相对于硅源的摩尔比范围为

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,所述硅源以元素硅计。

[0094] 5.实施方案1至4中任一项的方法,其中在(a)中,水热合成在160至小于180℃,优选170至175℃的温度范围内进行1至72小时,优选6至60小时,更优选12至50小时的时间。

[0095] 6.实施方案1至5中任一项的方法,其中在(a)中,水热合成至少在部分搅拌下进行。

[0096] 7.实施方案1至6中任一项的方法,其中在(a)中,合成混合物另外还包括种子材料,优选含有MWW骨架结构的沸石材料,更优选具有MWW骨架结构的含硼沸石材料。

[0097] 8.实施方案7的方法,其中合成混合物包括种子材料,所述种子材料相对于硅源的重量比范围为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kg计的种子材料的量相对于以kg计的二氧化硅作为硅源中含有的硅的量。

[0098] 9.实施方案1至8中任一项的方法,其中(a)中获得的母液的pH值大于10,优选10.5至12,更优选11至11.5。

[0099] 10.实施方案1至9中任一项的方法,其中在(b)中,将(a)中获得的母液的pH值调节至6.5至8.5,优选7至8的值。

[0100] 11.实施方案1至10中任一项的方法,其中在(b)中,pH值的通过以下方法而调节,所述方法包括:

[0101] (i) 将酸加入到(a)中获得的含有B-MWW前体的母液,其中加入优选在至少部分搅拌下进行。

[0102] 12.实施方案11的方法,其中在(i)中,加入在20至70℃,优选30至65℃,更优选40至60℃的温度范围内进行。

[0103] 13.实施方案11或12的方法,其中在(i)中,酸是无机酸,优选含有无机酸的水溶液。

[0104] 14.实施方案13的方法,其中无机酸选自磷酸、硫酸、盐酸、硝酸及其两种或两种以上的混合物,无机酸优选为硝酸。

[0105] 15.实施方案11至14中任一项的方法,该方法另外还包括

[0106] (ii) 将根据(i)已加入酸的母液搅拌,其中在(ii)中,没有酸加入到母液中。

[0107] 16.实施方案15的方法,其中在(ii)中,搅拌在20至70℃,优选25至65℃,更优选30至60℃的温度范围内进行。

[0108] 17.实施方案1至16中任一项的方法,其中在(b)中,母液中含有的颗粒的尺寸,分别以Dv10、Dv50和Dv90值表示,对于Dv10,尺寸提高至少2%,优选至少3%,更优选至少4.5%,对于Dv50,尺寸提高至少2%,优选至少3%,更优选至少4.5%,对于Dv90,尺寸提高至少5%,优选至少6%,更优选至少7%。

[0109] 18.实施方案1至17中任一项的方法,其中(b)中获得的经pH调节的母液的固含量范围为1至10重量%,优选4至9重量%,更优选7至8重量%,基于(b)中获得的经pH调节的母液的总重量计。

[0110] 19.实施方案1至18中任一项的方法,其中(b)中获得的经pH调节的母液的过滤阻力范围为10至50mPa*s/m²,优选15至45mPa*s/m²,更优选20至40mPa*s/m²。

[0111] 20.实施方案1至19中任一项的方法,还包括

[0112] (d) 将(c)中获得的B-MWW前体、优选(c)中获得的滤饼清洗,其中清洗优选使用水

作为清洗剂而进行。

[0113] 21. 实施方案20的方法, 其中在 (d) 中, (c) 中获得的滤饼的清洗阻力范围为10至50mPa*s/m², 优选15至45mPa*s/m², 更优选20至40mPa*s/m²。

[0114] 22. 实施方案20或21的方法, 其中进行清洗直至滤液的电导率为至多300毫西门子/厘米, 优选至多250毫西门子/厘米, 更优选至多200毫西门子/厘米。

[0115] 23. 实施方案1至22中任一项的方法, 还包括

[0116] (e) 将 (c) 中获得的前体、优选 (d) 中获得的前体在20至50℃, 优选20至40℃, 更优选20至30℃的温度范围内干燥, 其中干燥优选通过将B-MWW通入气流、优选氮气流而进行。

[0117] 24. 实施方案1至23中任一项的方法, 其中 (c) 中获得的、优选 (d) 中获得的、更优选 (e) 中获得的B-MWW前体的残留水范围为80至90重量%, 优选80至85重量%。

[0118] 25. 实施方案1至24中任一项的方法, 还包括

[0119] (f) 制备悬浮液, 优选水性悬浮液, 所述悬浮液含有 (c) 中获得的、优选 (d) 中获得的、更优选 (e) 中获得的B-MWW前体, 并且固含量范围为10至20重量%, 优选12至18重量%, 更优选14至16重量%;

[0120] (g) 将 (f) 中获得的含有B-MWW前体的悬浮液喷雾干燥, 得到喷雾粉末;

[0121] (h) 将 (g) 中获得的含有B-MWW前体的喷雾粉末煅烧, 煅烧优选在500至700℃, 更优选550至650℃, 更优选575至625℃的温度范围内进行1至24小时, 优选2至18小时, 更优选6至12小时的时间, 得到喷雾粉末, 其中至少99重量%, 更优选至少99.5重量%由B-MWW组成。

[0122] 26. 实施方案25的方法, 其中在 (h) 中, 煅烧以连续方式进行, 优选旋转煅烧炉 (rotary calciner) 中进行, 优选煅烧量范围为每小时0.5至20千克喷雾粉末。

[0123] 27. 实施方案25或26的方法, 其中从 (h) 中获得的含有B-MWW的喷雾粉末的结晶度至少为(75±5)%, 优选至少(80±5)%, 通过XRD测定。

[0124] 28. 实施方案25至27中任一项的方法, 其中从 (h) 获得的含有B-MWW的喷雾粉末的BET比表面积至少为300m²/g, 优选在300至500m²/g的范围内, 根据DIN 66131测定。

[0125] 根据本发明, 获得的B-MWW的B含量范围优选为1.2至2.4重量%或1.4至2.4重量%, 以元素B计。此外, 获得的B-MWW的硅含量范围优选为38至45重量%或38至44重量%, 以元素Si计。此外, 获得的B-MWW的C含量 (总有机碳, TOC) 的范围优选为0.14至0.25重量%, 更优选0.15至0.22重量%, 更优选0.16至0.20重量%, 以元素C计。更优选, 获得的B-MWW含有的C含量 (总有机碳, TOC) 小于0.3重量%, 更优选小于0.2重量%, 更优选小于0.1重量%。

[0126] 步骤 (II)

[0127] 对于 (II), 没有特殊的限制。优选地, 使B-MWW进行脱硼以获得结构类型MWW的不含铝的沸石材料 (MWW) 是通过将B-MWW用液体溶剂体系合适地处理而实现, 所述溶剂体系可含有或不含有至少一种无机酸和/或至少一种有机酸, 或其盐。可用的酸例如盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、乙二酸和酒石酸。优选的酸是无机酸, 特别优选的是硝酸。液体溶剂体系优选选自水、一元醇、多元醇或其两种或两种以上的混合物。

[0128] 根据本发明的优选实施方案, 液体溶剂体系选自水、一元醇、多元醇或其两种或两种以上的混合物, 其中所述的液体溶剂体系不含有无机酸或有机酸或他们的盐, 酸选自盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、酒石酸。更优选的, 液体溶剂体系不含无机酸或有机酸或其盐。甚至更优选地, 液体溶剂体系选自水、甲醇、乙醇、丙醇、乙-1,2-二醇、丙-1,2-二

醇、丙-1,3-二醇、丙-1,2,3-三醇,及其两种或两种以上的混合物。最优选地,液体溶剂体系是水。

[0129] (II)的处理优选在75至125℃,更优选85至115℃的温度下进行优选8至15小时,更优选9至12小时的时间。

[0130] 获得的脱硼结晶沸石材料MWW优选合适地从还包含水和/或酸的悬浮液中分离出来。从悬浮液中分离MWW的所有方法都是可以的。这些方法包括如过滤、超滤、透析过滤和离心方法,或例如喷雾干燥方法和喷雾造粒方法。也可以采用这些方法的两种或两种以上的结合。根据本发明,MWW优选通过过滤从悬浮液中分离以得到滤饼,得到的滤饼优选进行清洗,优选用水洗。然后,滤饼任选地经进一步处理得到合适的悬浮液,将其进行喷雾干燥或超滤。在从悬浮液中分离MWW之前,可以通过将悬浮液浓缩来增加悬浮液中MWW的含量。如果采用清洗,优选持续清洗至清洗水的电导率小于1000毫西门子/厘米,更优选小于900毫西门子/厘米,更优选小于800毫西门子/厘米,更优选小于700毫西门子/厘米。

[0131] 从悬浮液中分离MWW后,优选通过过滤而实现分离,并且在清洗后,优选将经清洗的含有MWW的滤饼进行预干燥,例如通过将滤饼置于合适的气流优选氮气流,优选4至10小时,更优选5至8小时的时间。

[0132] 然后,预干燥的滤饼优选在100至300℃、更优选150至275℃、更优选200至250℃的温度下在合适的气氛中干燥,所述气氛例如工业氮气、空气或贫空气,优选在空气或贫空气中。所述干燥可以通过例如喷雾干燥而完成。此外,可以通过合适的过滤方法从悬浮液中分离MWW,然后进行清洗和喷雾干燥。

[0133] 在干燥后,MWW可在500至700℃,更优选550至675℃,更优选600至675℃的温度范围内在合适的气氛中继续煅烧,所述气氛例如工业氮气、空气或贫空气,优选在空气或贫空气中。优选地,根据(II)不进行煅烧。

[0134] 优选地,步骤(II)通过一种方法进行,这种方法优选的步骤和条件如以下所示的实施方案1至7和相应从属限定:

[0135] 1.制备沸石材料的方法,包括

[0136] (i)提供根据步骤(I)获得的结构类型MWW的含硼的沸石材料(B-MWW);

[0137] (ii)通过用液体溶剂体系处理B-MWW而使B-MWW脱硼,由此获得脱硼的B-MWW(MWW);

[0138] 其中液体溶剂体系选自水、一元醇、多元醇及其两种或两种以上的混合物,并且其中所述的液体溶剂体系不包括无机酸或有机酸或其盐,酸选自盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、乙二酸和酒石酸。

[0139] 2.实施方案1的方法,其中液体溶剂体系不含有无机酸或有机酸,或其盐。

[0140] 3.实施方案1或2的方法,其中液体溶剂体系选自水、甲醇、乙醇、丙醇、乙-1,2-二醇、丙-1,2-二醇、丙-1,3-二醇、丙-1,2,3-三醇,及其两种或两种以上的混合物,优选水。

[0141] 4.实施方案1至3中任一项的方法,其中根据(ii)的处理在50至125℃的温度范围内进行。

[0142] 5.实施方案1至4中任一项的方法,其中根据(ii)的处理在6至20小时的时间范围内进行。

[0143] 6.实施方案1至5中任一项的方法,其中根据(ii)的处理是在至少2个独立的步骤

下进行,其中在至少2个处理步骤间,将MWW干燥,优选在100至150℃的温度范围内干燥。

[0144] 7.实施方案1-6中任一项的方法,还包括

[0145] (iii) 将从(ii)获得的MWW通过以下方法后处理,所述方法包括

[0146] (iii.1) 从液体溶剂体系中分离MWW;

[0147] (iii.2) 优选将分离的MWW干燥,优选通过喷雾干燥;

[0148] (iii.3) 任选将从(a)或(b)中获得的MWW煅烧,优选在500至700℃的温度范围内煅烧。

[0149] 根据本发明,获得的MWW的B含量优选至多为0.1重量%,更优选至多0.09重量%,更优选至多0.08重量%,以元素B计。此外,获得的MWW的Si含量范围优选为39至45重量,以元素Si计。此外,获得的MWW的C含量(总有机碳,TOC)范围优选为0.15至0.30重量%,更优选0.18至0.27重量%,更优选0.20至0.25重量%,以元素C计。更优选,获得的MWW的C含量(总有机碳,TOC)小于0.3重量%,更优选小于0.2重量%,更优选小于0.1重量%。

[0150] 步骤(III)

[0151] 对于(III),没有特殊的限制。优选地,合适的起始混合物、优选水性混合物在自生压力下进行水热结晶,所述混合物含有MWW和含Ti前体,并且优选含有至少一种合适的成微孔剂。使用至少一种合适的种子材料是可行的。作为合适的含Ti前体,可以实例方式提及钛酸四烷基酯如钛酸四丁酯。作为合适的成微孔剂,可以实例方式提及哌啶、环己亚胺或哌啶和环己亚胺的混合物。优选地,结晶时间在4至8天,更优选4至6天的范围内。在水热合成过程中,可以对结晶混合物进行搅拌。结晶过程中所施加的温度优选在160至200℃,更优选160至180℃的范围内。

[0152] 在水热合成后,所获得的结晶沸石材料TiMWW优选合适地从母液中分离。从母液中分离TiMWW的所有方法都是可以的。这些方法包括,例如,过滤、超滤、透析过滤和离心方法或例如喷雾干燥法和喷雾造粒法。可以使用它们的两种或两种以上方法的结合。根据本发明,TiMWW优选通过过滤从其母液中分离以得到滤饼,所得到的滤饼优选进行清洗,优选用水洗。然后,滤饼任选地经进一步处理得到合适的悬浮液,将其进行喷雾干燥或超滤。在从母液中分离TiMWW之前,可以通过将悬浮液浓缩来提高母液中TiMWW的含量。如果进行清洗,优选持续清洗直至清洗水的电导率小于1000毫西门子/厘米,更优选小于900毫西门子/厘米,更优选小于800毫西门子/厘米,更优选小于700毫西门子/厘米。

[0153] 从母液中分离TiMWW后,优选通过过滤实现分离,在清洗后,优选将经清洗的含有TiMWW的滤饼进行预干燥,例如通过将滤饼置于合适的气流优选氮气流,优选4至10小时,更优选5至8小时的时间。

[0154] 随后,经预干燥的滤饼优选在100至300℃、更优选150至275℃、更优选200至250℃的温度下在合适的气氛中干燥,所述气氛例如工业氮气、空气或贫空气,优选在空气中或贫空气中。该干燥可以通过例如喷雾干燥完成。

[0155] 在干燥后,TiMWW可以在500至700℃,更优选550至675℃,更优选600至675℃的温度下在合适的气氛中进行煅烧,所述气氛例如工业氮气、空气或贫空气,优选在空气中或贫空气中。优选,根据(III)不进行煅烧。

[0156] 根据本发明,获得的TiMWW的Ti含量范围优选为2.1至2.7重量%,更优选2.2至2.6重量%,更优选2.3至2.5重量%,以元素Ti计。此外,获得的TiMWW的Si含量范围优选为34

至40重量%，更优选35至39重量%，更优选从36至38重量%，以元素Si计。此外，获得的TiMWW的C含量(总有机碳，TOC)范围优选为7.0至8.0%，更优选7.2至7.8重量%，更优选7.4至7.6重量%，以元素C计。

[0157] 步骤(IV)

[0158] 本发明方法的步骤(IV)优选用于降低从步骤(III)中得到的TiMWW中的Ti含量，其中Ti含量的降低优选通过酸处理而实现，并且优选还用于降低碳含量，其中碳含量的降低优选通过下文所述的煅烧而实现。应注意，根据本发明的可行实施方案，可以在步骤(III)中制备已经具有所需Ti含量的TiMWW。此外，可以在步骤(III)中进行合适的煅烧，经煅烧得到足够低的碳含量以使分别获得的TiMWW可以根据步骤(V)而进一步处理。

[0159] 通常，对于(IV)，没有特殊的限制。优选地，对根据步骤(III)得到的TiMWW进行酸处理以得到最终所需的结构类型TiMWW的不含铝的沸石材料是通过将TiMWW用至少一种酸进行合适的处理而实现，所述酸优选无机酸，更优选硝酸。根据(IV)的处理优选在75至125℃，更优选85至115℃的温度下实施优选17至25小时，更优选18至22小时的时间。

[0160] 在酸处理后，获得的结晶沸石材料TiMWW优选合适地从还含有酸的悬浮液中分离出来。从悬浮液分离TiMWW的所有方法都是可行的。这些方法包括，例如，过滤、超滤、透析过滤和离心的方法。可以采用这些方法的两种或两种以上的结合。根据本发明，TiMWW优选通过过滤从悬浮液中分离以得到滤饼，优选将该滤饼进行清洗，优选用水进行清洗。然后，滤饼任选地经过进一步处理得到合适的悬浮液，将其进行喷雾干燥或超滤。在从母液中分离TiMWW之前，可以通过将悬浮液浓缩来提高TiMWW的含量。如果进行清洗，优选持续清洗直至清洗水的电导率小于1000毫西门子/厘米，更优选小于900毫西门子/厘米，更优选小于800毫西门子/厘米，更优选小于700毫西门子/厘米。

[0161] 从悬浮液中分离TiMWW后，优选通过过滤而实现分离，并且在清洗后，优选将经清洗的含有TiMWW的滤饼进行预干燥，例如通过将滤饼置于合适的气流中优选氮气流，优选4至10小时，更优选5至8小时的时间。

[0162] 随后，经预干燥的滤饼优选在100至300℃，更优选150至275℃，更优选200至250℃的温度下在合适的气氛中干燥，所述气氛例如工业氮气、空气或贫空气，优选在空气中或贫空气中。该干燥可以通过例如喷雾干燥而实现。此外，可以通过合适的过滤方法而从悬浮液中分离TiMWW，然后进行清洗和喷雾干燥。

[0163] 在干燥后，TiMWW优选在500至700℃，更优选550至675℃，更优选至600至675℃的温度下在合适的气氛中煅烧，所述气氛例如工业氮气、空气和贫空气，优选在空气或贫空气中。

[0164] 优选地，步骤(III)和(IV)通过一种方法进行，所述方法的优选步骤和条件如以下所述实施方案1至27和相应从属来定义，如：

[0165] 1. 制备具有MWW骨架结构的含钛沸石材料的方法，包括：

[0166] (i) 提供根据步骤(II)获得的脱硼结晶沸石材料MWW；

[0167] (ii) 将钛引入至(i)中提供的沸石材料中，包括：

[0168] (ii.1) 制备含(i)中提供的沸石材料、MWW模板化合物和钛源的水性合成混合物，其中MWW模板化合物相对于Si的摩尔比范围为0.5:1至1.4:1，所述Si以SiO₂计并且包含在(i)中提供的沸石材料中；

[0169] (ii.2) 由在 (ii.1) 中制备的水性合成混合物水热合成具有MWW骨架结构的含钛沸石材料,得到包括具有MWW骨架结构的含钛沸石材料的母液;

[0170] (iii) 将由 (ii.2) 得到的包括具有MWW骨架结构的含钛沸石材料的母液进行喷雾干燥。

[0171] 2. 实施方案1的方法,其中在 (ii.1) 中,MWW模板化合物选自哌啶、环己亚胺、N,N,N',N',N'-六甲基-1,5-戊二铵离子、1,4-二(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,及其两种或两种以上的混合物,MWW模板化合物优选哌啶。

[0172] 3. 实施方案1或2的方法,其中在 (ii.1) 中,钛源选自钛酸四丁酯、钛酸四异丙基酯、钛酸四乙酯、二氧化钛、四氯化钛、叔丁氧基钛、及其两种或两种以上的混合物,钛源优选钛酸四丁酯。

[0173] 4. 实施方案1至3中任一项的方法,其中在 (ii.1) 中的水性合成混合物中,钛源中含有的Ti (以 TiO_2 计) 相对于沸石材料($B_2O_3:SiO_2$ 摩尔比至多为0.02:1) 中的Si (以 SiO_2 计) 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。

[0174] 5. 实施方案1至4中任一项的方法,其中在 (ii.1) 中的水性合成混合物中,水相对于沸石材料(含有的 $B_2O_3:SiO_2$ 摩尔比至多为0.02:1) 中的Si (以 SiO_2 计) 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。

[0175] 6. 实施方案1至5中任一项的方法,其中在 (ii.1) 中的水性合成混合物中,MWW模板化合物相对于(i) 中提供的沸石材料中含有的Si (以 SiO_2 计) 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。

[0176] 7. 实施方案1至6中任一项的方法,其中在 (ii.2) 中,水热合成在80至250℃,优选120至200℃,更优选160至180℃的温度下进行。

[0177] 8. 实施方案1至7中任一项的方法,其中在 (ii.2) 中,水热合成进行10至100小时,更优选20至80小时,更优选40至60小时的时间。

[0178] 9. 实施方案1至8中任一项的方法,其中在 (ii.2) 中,水热合成在自生压力的密闭体系中实施。

[0179] 10. 实施方案1至9中任一项的方法,其中不论是在 (ii.2) 期间,还是在 (ii.2) 之后和 (iii) 之前,具有MWW骨架结构的含钛沸石材料都不从其母液中分离。

[0180] 11. 实施方案1至10中任一项的方法,其中用于 (iii) 的包括具有MWW骨架结构的含钛沸石材料的母液,任选地在浓缩或稀释之后,具有的固体含量为5至25重量%,更优选10至20重量%,基于包括含钛沸石材料的母液的总重量计。

[0181] 12. 实施方案1至11中任一项的方法,其中在 (iii) 中的喷雾干燥期间,干燥气体的入口温度为200至350℃,干燥气体的出口温度为70至190℃。

[0182] 13. 实施方案1至12中任一项的方法,其中从 (iii) 得到的具有MWW骨架结构的沸石材料的Si含量在30至40重量%范围内,以元素Si计,总有机碳含量(TOC) 在0至14重量%范围内,Ti含量在2.1至2.8重量%范围内,以元素Ti计,各自基于沸石材料的总重量计。

[0183] 14. 实施方案1至13中任一项的方法,还包括:

[0184] (iv) 用pH至多为5的水溶液处理从 (iii) 得到的具有MWW骨架结构的含钛沸石材料。

[0185] 15. 实施方案14的方法, 其中在 (iii) 之后和 (iv) 之前, 从 (iii) 得到的经喷雾干燥的具有MWW骨架结构的含钛沸石材料不进行煅烧。

[0186] 16. 实施方案14或15的方法, 其中在 (iv) 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为10:1至30:1, 优选15:1至25:1, 更优选18:1至22:1。

[0187] 17. 实施方案14至16中任一项的方法, 其中在 (iv) 中, 水溶液包括无机酸, 优选选自磷酸、硫酸、盐酸、硝酸及其两种或两种以上的混合物, 水溶液优选包括硝酸。

[0188] 18. 实施方案14至17中任一项的方法, 其中在 (iv) 中, 水溶液的pH范围为0至5, 优选0至3, 更优选0至2。

[0189] 19. 实施方案14至18中任一项的方法, 其中在 (iv) 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℃的温度下用水溶液进行处理。

[0190] 20. 实施方案14至19中任一项的方法, 其中在 (iv) 中, 具有MWW骨架结构的含钛沸石材料用水溶液处理0.1至6小时, 优选0.3至2小时, 更优选0.5至1.5小时的时间。

[0191] 21. 实施方案14至20中任一项的方法, 其中根据 (iv) 的处理在自生压力的封闭体系中进行。

[0192] 22. 实施方案14至21中任一项的方法, 还包括:

[0193] (v) 从水溶液中分离出从 (iv) 得到的具有MWW骨架结构的含钛沸石材料, 任选的随后将具有MWW骨架结构的含钛沸石材料进行清洗。

[0194] 23. 实施方案22的方法, 其中 (v) 包括将经分离和任选清洗的具有MWW骨架结构的含钛沸石材料进行干燥。

[0195] 24. 实施方案14至23中任一项的方法, 还包括:

[0196] (vi) 制备悬浮液, 优选水性悬浮液, 所述悬浮液含有 (iv) 中获得的、优选 (v) 中获得的具有MWW骨架结构的含钛沸石材料, 所述的悬浮液具有的固含量优选为5至25重量%, 更优选10至20重量%, 基于悬浮液的总重量计, 并且将悬浮液进行喷雾干燥。

[0197] 25. 实施方案24中的方法, 其中在喷雾干燥期间, 干燥气体的入口温度范围为200至330℃, 并且干燥气体的出口温度范围为120至180℃。

[0198] 26. 实施方案14至25中任一项的方法, 还包括::

[0199] (vii) 将 (iv) 中获得的、优选 (v) 中获得的、更优选 (vi) 中获得的具有MWW骨架结构的含钛沸石材料煅烧, 其中煅烧优选在400至800℃, 更优选为600至700℃的温度下进行。

[0200] 27. 实施方案26的方法, 其中在 (vii) 中, 煅烧以连续的方式进行, 优选速率范围为每小时0.2至2.0kg沸石材料, 更优选0.5至1.5kg沸石材料。

[0201] 根据本发明, 所获得的TiMWW的Ti含量范围优选为1.3至1.9重量%, 更优选1.4至1.8重量%, 以元素Ti计。此外, 获得的TiMWW的Si含量范围优选为39.5至45.5重量%, 更优选40.5至44.5重量%, 以元素Si计。此外, 获得的TiMWW的C含量(总有机碳, TOC) 范围优选为0.10至0.25重量%, 更优选0.11至0.20重量%, 更优选0.13至0.18重量%, 以元素碳计。更优选, 所获得的B-MWW的C含量(总有机碳, TOC) 小于0.3重量%, 更优选小于0.2重量%, 更优选小于0.1重量%。

[0202] 步骤(V)

[0203] 根据步骤(V), 将优选根据步骤(IV) 获得的TiMWW进行合适的Zn处理以得到用于制备(i) 悬浮液的ZnTiMWW。

[0204] 通常,对于(V),没有特殊的限制,只要得到具有优选Zn和Ti含量的上文定义的优选的ZnTiMWW。更优选地,步骤(V)包括至少一个合适的浸渍步骤,更优选至少一个湿浸渍步骤。

[0205] 关于浸渍步骤,将优选根据(IV)获得的TiMWW与至少一种合适的含Zn前体在至少一种合适的溶剂中接触(湿浸渍),最优选在水中接触。作为合适的含Zn前体,水溶性Zn盐是特别优选的,乙酸锌是特别优选的。更优选制备含Zn前体的溶液,优选水溶液,并且将TiMWW悬浮于在该溶液中。

[0206] 更优选地,浸渍在相对于室温的高温下、优选75至125℃、更优选85至115℃的温度下进行优选3.5至5小时、更优选3至6小时的时间。优选在浸渍期间搅拌悬浮液。

[0207] 在浸渍后,获得的ZnTiMWW优选合适地从悬浮液中分离。从悬浮液中分离ZnTiMWW的所有方法都是可行的。特别优选通过过滤、超滤、透析过滤或离心的方法进行。可以采用这些方法的两种或两种以上的结合。根据本发明,ZnTiMWW优选通过过滤从悬浮液中分离以得到滤饼,得到的滤饼优选进行清洗,优选用水洗。如果进行清洗,优选持续清洗直至清洗水的电导率小于1000毫西门子/厘米,更优选小于900毫西门子/厘米,更优选小于800毫西门子/厘米,更优选小于700毫西门子/厘米。

[0208] 随后,优选将经清洗的滤饼进行预干燥,例如通过将滤饼置于合适的气流优选氮气优选5至15小时,更优选8至12小时的时间。

[0209] 根据本发明,从浸渍获得的、优选清洗获得的、优选预干燥获得的ZnTiMWW的Zn含量范围优选为1.0至2.0重量%,更优选1.1至1.7重量%,更优选1.2至1.6重量%,更优选1.3至1.5重量%,以Zn计。此外,获得的ZnTiMWW的Ti含量范围优选为1.0至2.0重量%,更优选在1.3至1.9重量%,更优选1.4至1.8重量%,更优选1.5至1.7重量%,以Ti计。此外,获得的ZnTiMWW的Si含量范围优选为39至45重量%,更优选40至44重量%,更优选41至43重量%,以元素Si计。此外,获得的ZnTiMWW的C含量(总有机碳,TOC)范围优选为1.1至1.7重量%,更优选1.2至1.6重量%,更优选1.3至1.5重量%,以元素C计。

[0210] 因此,本发明还涉及上述定义的方法,其中根据(i)的ZnTiMWW的Zn含量为1.0至2.0重量%,优选1.1至1.7重量%,更优选1.2至1.6重量%,更优选1.3至1.5重量%,以Zn计,并且Ti含量为1.0至2.0重量%,优选1.3至1.9重量%,优选1.4至1.8重量%,更优选1.5至1.7重量%,以Ti计并基于ZnTiMWW的总重量计。

[0211] 经浸渍的ZnTiMWW本身

[0212] 在上下文中,应注意在JP 2008-200553 A中仅公开了具有高或低Zn含量的ZnTiMWW。与这些值相比,本发明的ZnTiMWW材料具有1.0至2.0重量%,优选1.2至1.9重量%,例如1.1至1.7重量%或1.2至1.6重量%,或1.3至1.5重量%的窄范围的Zn含量,以元素Zn计并基于ZnTiMWW的重量计,出人意料地发现,如果ZnTiMWW用作催化剂,不论是ZnTiMWW本身还是以含有ZnTiMWW本身的超细粉的形式还是含有所述超细粉的模制品的形式,特别是如果ZnTiMWW作为催化活性试剂用于由丙烯制备环氧丙烷,更优选在作为溶剂的乙腈中由丙烯制备环氧丙烷,更优选在作为溶剂的乙腈中在过氧化氢作为氧化剂下由丙烯制备环氧丙烷,窄Zn含量具有非常好的催化效果。

[0213] 特别地,已经发现,如果同时ZnTiMWW的Ti含量范围为1.0至2.0重量%,优选1.2至1.9重量%,例如1.4至1.8重量%,或1.5至1.7重量%,以元素Ti计并基于ZnTiMWW的重量

计,窄Zn含量有所所述的催化结果。

[0214] 因此,根据一般的方面,本发明涉及一种含钛和锌结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料(ZnTiMWW)的Zn含量范围为1.2至2.0重量%,优选1.2至1.9重量%,以元素锌计并基于ZnTiMWW的重量计。

[0215] 而且,本发明涉及所述含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料(ZnTiMWW),其Zn含量范围为1.0至2.0重量%,优选1.2至1.9重量%,例如1.1至1.7重量%,或1.2至1.6重量%,或1.3至1.5重量%,以元素锌计并基于ZnTiMWW的重量计,另外ZnTiMWW的Ti含量范围为1.0至2.0重量%,优选1.3至1.9重量%,更优选1.4至1.8重量%,例如1.5至1.7重量%,以元素Ti计并基于ZnTiMWW的重量计。

[0216] 此外,本发明还涉及制备含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料(ZnTiMWW)的方法,特别是制备上述ZnTiMWW的方法,包括:

[0217] (I) 制备含硼的结构类型MWW的不含铝的沸石材料(B-MWW);

[0218] (II) 使B-MWW脱硼以获得结构类型MWW的不含铝的沸石材料(MWW);

[0219] (III) 将钛(Ti)引入至MWW以获得含有Ti的结构类型MWW的不含铝的沸石材料(TiMWW);

[0220] (IV) 优选将TiMWW进行酸处理;

[0221] (V) 将TiMWW进行锌(Zn)浸渍以获得ZnTiMWW;

[0222] 其中,步骤(I)至(V)如上文所定义。

[0223] 如果ZnTiMWW以本身使用,可行的是将优选经预干燥浸渍的ZnTiMWW进行干燥步骤,其中优选经预干燥的滤饼优选在100至300℃,更优选150至275℃,更优选200至250℃的温度下在合适的气氛中干燥,所述气氛例如工业氮气、空气或贫空气,优选在空气或贫空气中。应理解在本发明的具体的上下文中,干燥不是通过快速干燥的方法进行,例如喷雾干燥,而是通过常规的干燥,例如在合适的烘箱或类似物中干燥ZnTiMWW。

[0224] 在干燥后,ZnTiMWW可以在400至700℃,优选500至700℃,更优选550至675℃,更优选625至675℃的温度下在合适的气氛中进行煅烧,所述气氛例如工业氮气、空气或贫空气,优选在空气或贫空气中。煅烧优选在马弗炉、旋转炉和/或带式煅烧炉中进行,其中煅烧优选进行0.5小时以上,例如0.25至12小时,优选0.5至6小时的时间。在煅烧过程中,可以保持温度不变或持续或间断地改变温度。如果实施两次或两次以上煅烧,则煅烧温度在各个步骤中是不同或相同的。

[0225] 如果作为催化活性试剂,特别优选ZnTiMWW本身或催化剂如超细粉或含有ZnTiMWW本身和/或所述超细粉的模制品基本不含贵金属。因此,在根据本发明特别优选的实施方案中,基于ZnTiMWW的总重量计和以元素计,上述记载的ZnTiMWW本身包括小于0.001重量%,优选小于0.0001重量%的贵金属,所述贵金属优选选自金、银、铂、钯、铑、钇、钕,及其两种或两种以上的混合物,更优选选自金、铂、金及其两种或两种以上混合物。

[0226] 此外,本发明还涉及制备含钛和锌的结构类型MWW的不含铝的沸石材料(ZnTiMWW)的方法,特别是制备上述ZnTiMWW的方法,所述方法包括

[0227] (I) 制备含硼的结构类型MWW的不含铝的沸石材料(BMWW)料;

[0228] (II) 使B-MWW脱硼以获得结构类型MWW的不含铝的沸石材料(MWW);

[0229] (III) 将钛(Ti)引入至MWW以获得含Ti的结构类型MWW的不含铝沸石(TiMWW);

- [0230] (IV) 优选将TiMWW进行酸处理；
- [0231] (V) 将TiMWW进行锌 (Zn) 浸渍以获得ZnTiMWW；
- [0232] 其中步骤(I)至(V)如上文所定义。
- [0233] 因此,本发明的一般方面还通过以下实施方案和以相应从属为特征的实施方案的结合而定义：
- [0234] 1. 含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料 (ZnTiMWW), 其Zn含量范围为1.0至2.0重量%, 以元素锌计并基于ZnTiMWW的重量计。
- [0235] 2. 实施方案1的ZnTiMWW, 其Zn含量范围为1.2至1.9重量%, 如1.1至1.7重量%, 1.2至1.6重量%, 以元素锌计并基于ZnTiMWW的重量计。
- [0236] 3. 实施方案1或2的ZnTiMWW, 其Ti含量范围为1.0至2.0重量%, 以元素钛计并基于ZnTiMWW的重量计。
- [0237] 4. 实施方案1至3中任一项的ZnTiMWW, 其Ti含量范围为1.3至1.9重量%, 优选1.4至1.8重量%, 以元素Ti计并基于ZnTiMWW的重量计。
- [0238] 5. 实施方案1至4中任一项的ZnTiMWW, 其Zn含量范围为1.3至1.5重量%, 以元素Zn计并基于ZnTiMWW的重量计, 其Ti含量范围为1.5至1.7重量%, 以元素Ti计并基于ZnTiMWW的重量计。
- [0239] 6. 实施方案1至5中任一项的ZnTiMWW, 其包含基于ZnTiMWW的总重量计并以元素计的小于0.001重量%, 优选小于0.0001重量%的贵金属, 所述贵金属选自金、铂及其两种或两种以上的混合物。
- [0240] 7. 实施方案6的ZnTiMWW, 其中贵金属选自金、银、铂、钯、铑、钌、钨, 及其两种或两种以上的混合物。
- [0241] 8. 实施方案1至7中任一项的ZnTiMWW, 其包含在超细粉和/或模制品中。
- [0242] 9. 实施方案8的ZnTiMWW, 其中超细粉颗粒的Dv10值至少为2微米, 所述超细粉包括平均孔径 (4V/A) 为2至50nm的中孔, 根据DIN66133通过压汞法测定, 基于超细粉的重量计, 并且包括至少95重量%的ZnTiMWW, 基于超细粉的重量计。
- [0243] 10. 实施方案8的ZnTiMWW, 其中模制品包括实施方案9定义的超细粉, 模制品优选还包括至少一种粘合剂, 优选硅粘合剂。
- [0244] 11. 制备含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料 (ZnTiMWW) 的方法, 优选制备根据实施方案1至7中任一项的ZnTiMWW的方法, 所述方法包括：
- [0245] (I) 制备含硼的结构类型MWW的不含铝的沸石材料 (B-MWW) ；
- [0246] (II) 使B-MWW脱硼以获得结构类型MWW的不含铝的沸石材料 (MWW) ；
- [0247] (III) 将钛 (Ti) 引入到MWW以获得含钛的结构类型MWW的不含铝沸石材料 (TiMWW) ；
- [0248] (IV) 优选将TiMWW进行酸处理；
- [0249] (V) 将TiMWW进行锌 (Zn) 浸渍, 优选进行湿浸渍以获得ZnTiMWW。
- [0250] 12. 实施方案11的方法, 还包括
- [0251] (VI) 从浸渍溶液中分离ZnTiMWW, 优选通过过滤, 任选包括将分离的ZnTiMWW预干燥。
- [0252] 13. 实施方案12的方法, 还包括
- [0253] (VII) 将 (VI) 中得到的ZnTiMWW干燥, 优选在100至300℃的温度下。

[0254] 14. 实施方案13的方法, 其中干燥ZnTiMWW不通过喷雾干燥进行, 优选不根据快速干燥的方法进行。

[0255] 15. 实施方案12至14中任一项的方法, 还包括

[0256] (VIII) 将从(VI)或(VII)得到的ZnTiMWW进行煅烧, 优选在400至700℃的温度下。

[0257] 16. 含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料, 其可通过或通过实施方案11至15中任一项的方法获得。

[0258] 17. 实施方案1至10或16中任一项的含钛和锌的结构类型MWW的不含铝的沸石材料作为催化活性试剂用于由丙烯制备环氧丙烷, 优选在作为溶剂的乙腈中和/或优选使用过氧化氢作为氧化剂由丙烯制备环氧丙烷的用途。

[0259] 18. 实施方案1至7或16中任一项的含钛和锌的结构类型MWW的不含铝的沸石材料作为起始物用于制备超细粉, 优选实施方案9中定义的超细粉的用途。

[0260] 19. 实施方案1至7、9或16中任一项的含钛和锌的结构类型MWW的不含铝的沸石材料作为起始材料用于制备模制品, 优选还包括至少一种粘合剂、优选硅粘合剂的模制品的用途。

[0261] 20. 由丙烯制备环氧丙烷的方法, 所述方法优选在作为溶剂的乙腈中和/或优选使用过氧化氢作为氧化剂而进行, 其中实施方案1至10或16中任一项的含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料用作催化剂。

[0262] (i) 中提供的悬浮液

[0263] 如上文所述, 通常可行的是, 本发明的超细粉含有任选量的ZnTiMWW。例如, 除ZnTiMWW外超细粉还含有至少一种化合物作为粘合剂材料。所述粘合剂实例为金属氧化物, 例如, SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂或MgO或粘土或这些氧化物的两种或两种以上的混合物, 或Si、Al、Ti、Zr和Mg中至少两种的混合氧化物。粘土矿物和天然生成或合成的氧化铝, 例如, α-、β-、γ-、δ-、ε-、ζ-、η-或θ-氧化铝及其无机或有机金属前体化合物, 例如, 三水铝矿、三羟铝石、勃姆石或拟薄水铝石或三烷氧基铝酸盐, 例如, 三异丙醇铝, 特别优选作为Al₂O₃粘合剂。还可能的粘合剂可以是具有极性部分和非极性部分的两亲化合物和石墨。另外的粘合剂可以是, 粘土, 如蒙脱土、高岭土、偏高岭土、锂蒙脱土、膨润土、多水高岭土、二重高岭土、珍珠陶土或蠕陶土。根据可行的实施方案, 基于超细粉的重量计, 超细粉可含有最高达95重量%或最高达90重量%或最高达85重量%或最高达80重量%或最高达75重量%或最高达70重量%或最高达65重量%或最高达60重量%或最高达55重量%或最高达50重量%或最高达45重量%或最高达40重量%或最高达35重量%或最高达30重量%或最高达25重量%或最高达20重量%或最高达15重量%或最高达10重量%或最高达5重量%的一种或多种粘合剂材料。

[0264] 这些粘合剂可以本身使用或以合适的前体化合物形式使用, 其在喷雾干燥和/或随后煅烧过程中形成所需粘合剂。该粘合剂的前体的实例是为四烷氧基硅烷、四烷氧基钛酸盐、四烷氧基锆酸盐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盐的混合物, 或两种以上不同的四烷氧基锆酸盐的混合物, 或至少一种四烷氧基硅烷和至少一种四烷氧基钛酸盐的混合物, 或至少一种四烷氧基硅烷和至少一种四烷氧基锆酸盐的混合物, 或至少一种四烷氧基钛酸盐和至少一种四烷氧基锆酸盐的混合物, 或至少一种四烷氧基硅烷和至少一种四烷氧基钛酸盐和至少一种四烷氧基锆酸盐的混合物。在

本发明的上下文中,完全或部分包含SiO₂的粘合剂,或者为SiO₂前体的粘合剂,或者形成SiO₂的粘合剂可以是优选的。在本文中,可使用胶体二氧化硅和所称的“湿法”二氧化硅以及所称的“干法”二氧化硅。特别优选地,该二氧化硅为无定形二氧化硅,二氧化硅颗粒的尺寸例如在5至100nm的范围内并且二氧化硅颗粒的表面积在50至500m²/g的范围内。胶体二氧化硅(优选为碱的溶液和/或氨的溶液,更优选为氨的溶液)是市售的,特别是如**Ludox®**、**Syton®**、**Nalco®**或**Snowtex®**。“湿法”二氧化硅是市售的,特别是如

[0265] **Hi-Sil®**、**Ultrasil®**、**Vulcasil®**、**Santocel®**、**Valron-Estersil®**、**Tokusil®**

[0266] 或**Nipsil®**。“干法”二氧化硅是市售的,特别是如**Aerosil®**、**Reolosil®**、

Cab-O-Sil®、**Fransil®**或**ArcSilica®**。特别是,根据本发明,可以使用胶体二氧化硅的氨溶液。

[0267] 根据本发明的优选实施方案,当根据(i)制备悬浮液时,含有ZnTiMWW的超细粉中不加入粘合剂且不加入粘合剂前体。因此,根据本发明的优选实施方案,根据(ii)进行喷雾干燥的超细粉不含粘合剂和粘合剂前体。

[0268] 如果需要,当制备根据(i)的悬浮液时,可以加入至少一种成孔剂。可以使用的成孔剂是对于制备的超细粉而言,优选提供如上所定义的超细粉的特殊孔特性的全部的化合物。可以使用的成孔剂优选为在水或含水溶剂混合物中可分散、可悬浮或可乳化的聚合物。该聚合物可以为聚合的乙烯基化合物,如聚环氧烷烃如聚环氧乙烷、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。其它适合的成孔剂为例如,纸浆或石墨。如果需要,为了实现孔性质,可以使用两种或两种以上的成孔剂。成孔剂可以根据(iii)通过煅烧来除去以获得超细粉。

[0269] 根据本发明的优选实施方案,当根据(i)制备悬浮液时,含有ZnTiMWW的超细粉中不加入成孔剂。因此,根据本发明优选实施方案,根据(ii)进行喷雾干燥的超细粉不含成孔剂。

[0270] 对于(i)中提供的悬浮液中的ZnTiMWW含量,没有特殊的限制。优选地,选择能够制备上述讨论的超细粉的浓度。优选地,(i)中提供悬浮液的固含量范围从5至25重量%,优选10至20重量%。优选的范围为10至15重量%,或11至16重量%或12至17重量%或13至18重量%或14至19重量%或15至20重量%。

[0271] 当提供悬浮液时,ZnTiMWW可以悬浮在任何合适的液体或两种或两种以上液体的混合物中。优选,所述ZnTiMWW悬浮在水中或水和至少一种另外合适的液体的混合物中。最优选,所述ZnTiMWW悬浮在作为单一液体的水中。因此,(i)中提供的悬浮液优选水性悬浮液。

[0272] 因此,根据优选实施方案,(i)中提供的并经(ii)中喷雾干燥的悬浮液基本上由上述提供的ZnTiMWW和水组成。优选地,(i)中提供的并经(ii)中喷雾干燥的悬浮液中的ZnTiMWW和水的含量至少为95重量%,更优选至少99重量%,更优选至少99.9重量%,基于悬浮液的总重量计。

[0273] 根据(ii)的喷雾干燥

[0274] 根据(ii),将(i)中提供的悬浮液进行喷雾干燥。

[0275] 通常,喷雾干燥是一种对例如浆料或悬浮液进行干燥的直接方法,所述方法通过将良好分散的液-固浆料或悬浮液进料至合适的雾化器中,然后在热气流中快速干燥。因此,料浆或悬浮液持续地通过喷嘴、喷雾盘或其他合适的雾化装置(参考,例如Arthur Lefebvre,,,Atomisation and Sprays”,Hemisphere Publishing Corporation,1989,ISBN 0-89116-603-3),然后喷雾到带有至少一种热气流的适当加热的干燥室中。喷雾干燥通常连续进行,不伴有或伴有(凝聚装置)固体返回喷雾室中。喷雾干燥公开在,例如K.Masters,,,Spray Drying Handbook”,Longman Scientific&Technical,1991,ISBN 0-582-06266-7中。上文提到的雾化装置可以是几种不同的类型。最普通的为轮式雾化,其使用高速旋转的轮或圆盘将浆料打碎成液滴,该液滴从轮中旋出进入一个腔室并且在撞到腔室壁之前被快速干燥。该雾化还可通过单组分喷嘴来实现,所述喷嘴依靠静压使浆料通过小喷嘴。还可使用多组分喷嘴,其中使用气压使浆料通过喷嘴。也可以使用旋转喷雾器。

[0276] 根据本发明,特别优选使用温度范围为100至500℃,优选150至450℃,更优选200至400℃,更优选250至350℃,更优选275至325℃的干燥气。作为干燥气,可以使用空气、贫空气或带有氧含量最高达10体积%,优选最高达5体积%,更优选小于5体积%,如最高达2体积%的氧-氮混合气。优选使用惰性气体作为干燥气。工业氮气特别优选作为干燥气。干燥气的流速优选为400至700kg/h,更优选500至600kg/h,更优选525至575kg/h,如525、530、535、540、545、550、555、560、565、570或575kg/h。

[0277] 根据本发明,特别优选使用温度范围为10至100℃,优选15至75℃,更优选20至50℃,更优选20至30℃的喷嘴气体。作为喷嘴气体,可以使用空气、贫空气或带有氧含量最高达10体积%,最高达5体积%,更优选小于5体积%,如最高达2体积%的氧-氮混合气。优选使用惰性气体作为喷嘴气体。工业氮气特别优选作为喷嘴气体。喷嘴气体的流速优选为10至50kg/h,更优选从15至35kg/h,更优选20至25kg/h。

[0278] 作为喷嘴,双组分喷嘴是特别优选的。具体而言,双组分喷嘴的直径范围为2至6mm,优选3至5mm,更优选3.5至4.5mm,更优选3.9至4.1mm,更优选4mm。

[0279] 此外,优选使用配有除湿器、过滤器和洗涤器的喷雾塔,优选以该顺序:干燥气体和待喷雾的料浆一起通过该配置。根据该实施方案,上述记载的干燥气体的温度被理解为干燥气体通过除湿器的起始温度。

[0280] 因此,本发明涉及上述定义的方法,其中在(ii)中,喷雾干燥设备,优选喷雾塔用于将悬浮液喷雾干燥,所述设备具有至少一个喷嘴,优选具有至少一个双-物质喷嘴,更优选具有一个双-物质喷嘴,所述喷嘴的直径范围为3.5至4.5mm,更优选3.9至4.1mm。

[0281] 此外,本发明涉及所述方法,其中在(ii)中,喷雾设备,优选喷雾塔用于将悬浮液喷雾干燥,所述设备用喷嘴气体和干燥气体进行操作,所述喷嘴气体的温度范围为20至50℃,优选20至30℃,并且所述干燥气体的温度范围为250℃至350℃,优选275至325℃,所述喷嘴气体优选是惰性气体,更优选工业氮气。

[0282] 从(ii)中获得的超细粉的残留水含量优选至多、更优选小于5重量%,更优选至多、更优选小于4重量%,更优选至多、更优选小于3重量%,更优选至多、更优选小于2重量%。

[0283] 此外,本发明还涉及可通过或通过上述方法获得的超细粉。

[0284] 根据(iii)的煅烧

[0285] 根据(iii),从(ii)得到的超细粉可任选地进行煅烧。根据本发明,优选将从(ii)得到的超细粉进行煅烧。

[0286] 超细粉的煅烧可以在任意合适的气氛中进行。其中空气和/或贫空气是优选的。此外,煅烧优选在马弗炉、旋转炉和/或带式煅烧炉中进行,其中煅烧通常进行0.5小时以上,例如,0.5至12小时,优选0.5至6小时,更优选1至3小时的时间。在煅烧过程中,可以保持温度不变或持续或间断地改变温度。如果煅烧进行两次或两次以上,则煅烧温度在各自的步骤中是不同或相同的。煅烧温度优选为最高达700℃,优选400至700℃,更优选500至700℃,更优选600至700℃,更优选625至675℃,例如625至645℃或635至655℃或645至665℃或655至675℃。

[0287] 因此,本发明涉及上述定义的方法,其中在(iii)中,超细粉在600至700℃的温度下煅烧0.5至6小时的时间。

[0288] 此外,本发明还涉及可通过或通过上述讨论的方法获得的超细粉。

[0289] 上述的超细粉,优选由上文记载的方法制备的超细粉,可以其本身用于每一个可能的目的。根据优选的实施方案,超细粉用作催化剂,优选在环氧化反应中的催化剂,更优选用作由丙烯制备环氧丙烷的催化剂,更优选在过氧化氢作为氧化剂下由丙烯制备环氧丙烷的催化剂,更优选在作为溶剂的乙腈中在过氧化氢作为氧化剂下由丙烯制备环氧丙烷的催化剂。

[0290] 因此,本发明还涉及上述的超细粉,优选由上文记载的方法制备的超细粉用作催化剂的用途,优选用作环氧化反应中的催化剂的用途,更优选用作由丙烯制备环氧丙烷的催化剂的用途,更优选用作在过氧化氢作为氧化剂下由丙烯制备环氧丙烷的催化剂的用途,更优选用作在作为溶剂的乙腈中在过氧化氢作为氧化剂下由丙烯制备环氧丙烷的催化剂的用途。

[0291] 并且,本发明还涉及一种环氧化方法,优选由丙烯制备环氧丙烷的方法,更优选在过氧化氢作为氧化剂下由丙烯制备环氧丙烷的方法,更优选在作为溶剂的乙腈中在过氧化氢作为氧化剂下由丙烯制备环氧丙烷的方法,在上述方法中,上文所述的超细粉、优选由上文所述的方法获得的超细粉用作催化剂。

[0292] 根据本发明的优选实施方案,上文所述的超细粉、优选可通过或通过上文所述的方法获得的超细粉用作制备催化剂的中间体,更优选用作制备催化剂模制品的中间体。

[0293] 模制品

[0294] 因此,本发明还涉及一种包括超细粉的模制品,所述超细粉如上文所述,优选可通过或通过上文所述的方法获得。特别地,本发明涉及一种包括超细粉的模制品,其颗粒的Dv10值至少为2微米,所述的超细粉包括平均孔径(4V/A)范围为2至50nm的中孔,根据DIN 66133通过压汞法测定,并且包括至少95重量%的含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料(ZnTiMWW),基于超细粉的重量计。优选地,模制品还包括至少一种粘合剂,优选二氧化硅粘合剂。

[0295] 此外,本发明通常还涉及一种包括超细粉的模制品,基于超细粉体超细粉的重量计,所述超细粉包括至少95重量%的含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料(ZnTiMWW)。优选地,模制品还包括至少一种粘合剂,优选二氧化硅粘合剂。根据该实施方案,所提及的超细粉可以与本发明的超细粉在至少一种特征上不同,例如Dv10值和/或孔特

性。

[0296] 此外,更通常地,本发明还涉及一种包括含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料(ZnTiMWW)的模制品。优选地,所述模制品还包括至少一种粘合剂,优选二氧化硅粘合剂。根据该实施方案,ZnTiMWW可以是超细粉的形式。关于此,超细粉可以与本发明的超细粉在至少一种特征上不同,例如Dv10值和/或孔特性。此外,根据该实施方案,ZnTiMWW可以以与超细粉不同的形式包含在模制品中;例如,ZnTiMWW可以以上文“浸渍的ZnTiMWW本身”部分中详细描述含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料(ZnTiMWW)的形式包含在模制品中,例如以上文“浸渍的ZnTiMWW本身”部分的实施方案1至7中描述的含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料(ZnTiMWW)的形式包含在模制品中。

[0297] 优选地,除了ZnTiMWW的微孔外,本发明的模制品还包括中孔。已经发现,模制品、尤其是用作催化剂的模制品——如果存在可用作传输孔的微孔——是尤其适用的。优选地,中孔的平均孔径(4V/A)范围为5至40nm,优选10至35nm,更优选15至30nm,更优选20至30nm,根据DIN 66133通过压汞法测定。

[0298] 优选地,除了ZnTiMWW的中孔和微孔外,本发明的模制品还包括大孔。优选地,大孔的平均孔径范围为0.04至3微米,更优选0.04至2微米,更优选0.04至1微米,更优选0.04至0.5微米,更优选0.04至0.1微米,根据DIN 66133通过压汞法测定。

[0299] 还优选本发明模制品的结晶度至少为55%,优选55至75%,更优选60至75%,通过XRD分析测定。每个值应理解为有正/负10%的测量误差。

[0300] 如上面提到的,除了模制品中含有的ZnTiMWW例如超细粉外,本发明的模制品优选还含有粘合剂,。这些粘合剂的实例是金属氧化物,例如, SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 或 MgO 或粘土或其两种或两种以上的混合物,或Si、Al、Ti、Zr和Mg中至少两种的混合氧化物。粘土矿物和天然生成或合成的氧化铝,例如, α -、 β -、 γ -、 δ -、 ϵ -、 ζ -、 η -或 θ -氧化铝及其无机或有机金属前体化合物,例如,三水铝矿、三羟铝石、勃姆石或拟薄水铝石或三烷氧基铝酸盐,例如,三异丙醇铝,是特别优选作为 Al_2O_3 粘合剂。还可能的粘合剂可以是具有极性部分和非极性部分的两亲化合物和石墨。另外的粘合剂可以是例如粘土如蒙脱土、高岭土、偏高岭土、锂蒙脱土、膨润土、多水高岭土、二重高岭土、珍珠陶土或蠕陶土。特别优选为二氧化硅粘合剂。

[0301] 根据优选实施方案,模制品可以包括最高达95重量%或最高达90重量%或最高达85重量%或最高达80重量%或最高达75重量%或最高达70重量%或最高达65重量%或最高达60重量%或最高达55重量%或最高达50重量%或最高达45重量%或最高达40重量%或最高达35重量%或最高达30重量%或最高达25重量%或最高达20重量%或最高达15重量%或最高达10重量%或最高达5重量%的一种或多种粘合剂材料,基于模制品的重量计。优选地,本发明的模制品含有10至50重量%,优选15至40重量%,更优选20至30重量%的粘合剂,更优选二氧化硅粘合剂。

[0302] 然而通常可行的是,除了模制品中含有的ZnTiMWW和粘合剂、优选二氧化硅粘合剂之外,本发明的模制品还含有其他化合物,例如,超细粉,其反过来优选基本上由ZnTiMWW组成,特别优选本发明的模制品基本由ZnTiMWW和粘合剂、优选二氧化硅粘合剂组成。因此,本发明还涉及上述定义的模制品,其中ZnTiMWW(优选超细粉)和粘合剂(优选二氧化硅粘合剂)一起构成至少95重量%,优选至少99重量%,更优选至少99.9重量%的模制品。

[0303] 因此,本发明的模制品可以含有最高达5重量%或最高达10重量%或最高达15重

量%或最高达20重量%或最高达25重量%或最高达30重量%或最高达35重量%或最高达40重量%或最高达45重量%或最高达50重量%或最高达55重量%或最高达60重量%或最高达65重量%或最高达70重量-%或最高达75重量%或最高达80重量-%或最高达85重量%或最高达90重量%或最高达95重量%的ZnTiMWW,例如超细粉形式的ZnTiMWW,基于模制品的重量计。优选本发明的模制品含有50至90重量%,优选60至85重量%,更优选70至80重量%的ZnTiMWW,例如超细粉形式的ZnTiMWW。

[0304] 因此,本发明还涉及上述定义的模制品,所述模制品含有10至50重量%,优选15至40重量%,20至30重量%的粘合剂,最优选二氧化硅粘合剂,和50至90重量%,优选60至85重量%,更优选70至80重量%的ZnTiMWW,例如如上定义的超细粉的形式的ZnTiMWW。

[0305] 因此,本发明还涉及如上述定义的模制品,所述模制品含有10至50重量%的,优选15至40重量%,更优选20至30重量%的粘合剂,最优选二氧化硅粘合剂,和50至90重量%,优选60至85重量%,更优选70至80重量%的ZnTiMWW,优选上述定义形式的ZnTiMWW,其中ZnTiMWW(优选超细粉)和粘合剂(优选二氧化硅粘合剂)一起构成至少95重量%,优选至少99重量%,更优选99.9重量%的模制品。

[0306] 优选地,本发明的模制品用作催化剂,特别是环氧化反应中的催化剂,例如,由丙烯制备环氧丙烷的环氧化反应中的催化剂。对于这类催化反应,令人惊奇的发现,硅烷醇基的浓度对催化性质起着决定性的作用。出人意料地,发现硅烷醇基的浓度范围最高达6%时,得到优异的催化效果。同时,硅烷醇基的浓度范围在多于3至6%时代表非常好的催化剂,硅烷醇基的浓度范围最高达3%例如1至3重量%或2至3重量%时代表格外好的催化剂。对于硅烷醇浓度的特定具体测定,参照参考实施例3。

[0307] 因此,本发明还涉及上述定义的模制品,其包括含量范围为70至80重量%的ZnTiMWW、优选上述定义的超细粉,和含量范围为30至20重量%的二氧化硅粘合剂,超细粉和二氧化硅粘合剂一起构成至少99重量%,优选至少99.9的模制品,其中模制品的硅烷醇基相对于硅原子的总数量的含量至多为6%,优选至多3%,根据²⁹Si MAS NMR测定。

[0308] 对于本发明模制品的几何结构,没有特殊的限制。具体地,各自的几何结构可以根据模制品具体使用的具体需要而选择。在模制品用作催化剂的情况下,几何构型如带状,例如具有长方形截面、三角形截面、正方形截面、椭圆形截面、圆形截面的带状、星型、平板状、球形、空心圆柱体等是可行的。本发明的模制品的一个优选的几何结构是具有圆形截面的带状。如果本发明的模制品用作固定床催化剂,最优选用于连续式反应,这些几何结构是优选的。这些具有圆形截面的带状物——其可例如通过挤出法制备——的直径优选为1至4mm,更优选1至3mm,更优选1至2mm,更优选1.5至2mm,更优选1.5至1.7mm。

[0309] 对于本发明的模制品,特别是如果用作催化剂、例如固定床催化剂,最优选用于连续式反应,模制品通过需要有较大的机械阻力以使其可以在反应器中长期使用。出人意料地,发现本发明的模制品,优选以具有圆形截面并且直径为1.5至1.7mm的带状物的形式,表现出优异的机械特性。同时发现本发明的带状物有至少5N的压碎强度,因此通过具有非常好的机械强度,本发明的特别优选的带状表现出最高达20N如10至20N,特别是11至20N的压碎强度。

[0310] 因此,本发明还涉及上述的模制品,所述模制品呈具有圆形截面并且直径为1.5至1.7mm的带状物,并且其压碎强度至少为5N,优选5至20N,更优选11至20N,所述压碎强度通

过压碎强度测试机Z2.5/TS1 S根据本说明中所述的方法测试。对于压碎强度的具体测试，参照参考实施例2。

[0311] 此外，发现在本发明的上下文中，含有ZnTiMWW、优选以超细粉的形式、并且基本不含贵金属的模制品是优选的，尤其用作催化剂。因此，根据本发明特别优选的实施方案，模制品包括小于0.001重量%，优选小于0.0001重量%的贵金属，基于模制品的总重量和以元素计，所述贵金属优选选自金、银、铂、钯、铑、钇、钕，及其两种或两种以上的混合物，更优选选自金、钯、金，及其两种或两种以上的混合物。

[0312] 制备模制品的方法

[0313] 通常，对于制备本发明模制品的可行方法，没有特殊的限制，只要可获得上文定义的特性。根据本发明优选的实施方案，模制品中含有的ZnTiMWW以超细粉的形式、优选上文定义的超细粉形式存在。

[0314] 因此，根据优选的实施方案，本发明涉及一种方法，特别是涉及制备模制品的方法，所述方法包括：

[0315] (i) 提供一种含有含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料 (ZnTiMWW) 的悬浮液；

[0316] (ii) 将(i)中提供的悬浮液进行喷雾干燥以得到超细粉；

[0317] (iii) 任选地将(ii)中获得的超细粉煅烧；

[0318] (iv) 将(ii)或(iii)中获得的超细粉成型以得到模制品；

[0319] (v) 任选将(iv)中获得的模制品干燥和/或煅烧。

[0320] 更优选地，从(ii)得到的、优选从(iii)得到的超细粉是上文定义的超细粉。根据该实施方案，本发明涉及一种方法，特别是涉及制备模制品的方法，所述方法包括：

[0321] (i) 提供一种含有含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料 (ZnTiMWW) 的悬浮液；

[0322] (ii) 将(i)中提供的悬浮液进行喷雾干燥以得到超细粉；

[0323] (iii) 任选将(ii)中获得的超细粉煅烧以获得超细粉，其颗粒的Dv10值至少为2微米，所述的超细粉包括平均孔径(4V/A)范围为2至50nm的中孔，根据DIN 66133通过压汞法测定，并且包括至少95重量%的含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料 (ZnTiMWW)，基于超细粉的重量计。

[0324] (iv) 将(iii)中获得的超细粉成型以获得模制品；

[0325] (v) 任选将(iv)中获得的模制品干燥和/或煅烧。

[0326] 根据(iv)的成型可根据任意可行的方式进行，只要获得含有所述超细粉的模制品，优选具有上文定义的特性的模制品。优选地，在第一步骤(aa)中，由超细粉制备可成型的块状物，在随后的步骤(bb)中，可成型的块状物进一步加工成具有所需几何结构的模制品。

[0327] 因此，本发明还涉及上文定义的方法，其中根据(iv)的成型包括

[0328] (aa) 将超细粉与粘合剂或粘合剂前体混合以获得混合物；

[0329] (bb) 将(aa)中获得的混合物成型以获得模制品。

[0330] 根据(aa)，超细粉与粘合剂或粘合剂前体混合以得到混合物。这样的粘合剂实例是金属氧化物，例如，SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂或MgO或粘土，或这些氧化物的两种或两种以上

的混合物,或Si、Al、Ti、Zr和Mg中至少两种的混合氧化物。粘土矿物和天然生成或合成的氧化铝,例如, α -、 β -、 γ -、 δ -、 ϵ -、 ζ -、 η -或 θ -氧化铝及其无机或有机金属前体化合物,例如,三水铝矿、三羟铝石、勃姆石或拟薄水铝石或三烷氧基铝酸盐,例如,三异丙醇铝,特别优选作为 Al_2O_3 粘合剂。还可能的粘合剂可以是具有极性部分和非极性部分的两亲化合物和石墨。其他粘合剂还可以是,例如,粘土,如蒙脱土、高岭土、偏高岭土、锂蒙脱土、膨润土、多水高岭土、二重高岭土、珍珠陶土或蠕陶土。二氧化硅粘合剂是特别优选的。

[0331] 这些粘合剂可以如其本身使用或者以合适的前体化合物形式使用,其在喷雾干燥和/或在随后的煅烧过程中形成所需的粘合剂。这些粘合剂的前体的实例是为四烷氧基硅烷、四烷氧基钛酸盐、四烷氧基锆酸盐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盐的混合物,或两种以上不同的四烷氧基锆酸盐的混合物,或至少一种四烷氧基硅烷和至少一种四烷氧基钛酸盐的混合物,或至少一种四烷氧基硅烷和至少一种四烷氧基锆酸盐的混合物,或至少一种四烷氧基钛酸盐和至少一种四烷氧基锆酸盐的混合物,或至少一种四烷氧基硅烷和至少一种四烷氧基钛酸盐和至少一种四烷氧基锆酸盐的混合物。在本发明的上下文中,完全或部分包含 SiO_2 的粘合剂,或者为 SiO_2 前体的粘合剂,或者形成 SiO_2 的粘合剂可以是优选的。在本文中,可使用胶体二氧化硅和所称的“湿法”二氧化硅以及所称的“干法”二氧化硅。特别优选地,该二氧化硅为无定形二氧化硅,二氧化硅颗粒的尺寸例如在5至100nm的范围内并且二氧化硅颗粒的表面积在50至500 m^2/g 的范围内。胶体二氧化硅(优选为碱的溶液和/或氨的溶液,更优选为氨的溶液)是市售的,特别是例如或”湿法“二氧化硅是市售的,特别是如 **Ludox®**、**Syton®**、**Nalco®** 或 **Snowtex®**。“湿法”二氧化硅是市售的,特别是如 **Hi-Sil®**、**Ultrasil®**、**Vulcasil®**、**Santocel®**、**Valron-Estersil®**、**Tokusil®** 或 **Nipsil®**。“干法”二氧化硅是市售的,特别是,如 **Aerosil®**、**Reolosil®**、**Cab-O-Sil®**、**Fransil®** or **ArcSilica®**。特别地,在本发明中胶体二氧化硅的氨溶液是优选的。

[0332] 特别优选的粘合剂或粘合剂前体是二氧化硅粘合剂或二氧化硅粘合剂前体。

[0333] 对于超细粉的量相对于(aa)中使用的二氧化硅粘合剂中含有的二氧化硅或由(aa)中使用的二氧化硅粘合剂获得的二氧化硅的量的比例,通常可以自由选择。然而,已经发现超细粉相对于二氧化硅粘合剂(前体)中含有的二氧化硅或由二氧化硅粘合剂(前体)获得的二氧化硅的具体的重量比可制备特别有利的混合物。超细粉中含有的 ZnTiMWW 相对于二氧化硅粘合剂中含有的二氧化硅或由二氧化硅粘合剂获得的二氧化硅的重量比范围为1:1至1:9,优选2:3至1.51:8.5,更优选3:7至1:4。

[0334] 因此,本发明还涉及上述定义的方法,其中(aa)包括:

[0335] (aa)将超细粉与二氧化硅粘合剂或二氧化硅粘合剂前体混合以获得混合物,其中超细粉中含有的 ZnTiMWW 相对于二氧化硅粘合剂中含有的二氧化硅或由二氧化硅粘合剂获得的二氧化硅的重量比范围为3:7至1:4。

[0336] 在步骤(aa)中,还优选加入至少一种黏稠剂以提高(bb)中混合物的加工性能。优选的黏稠剂是有机的、特别是亲水聚合物,如,碳水化合物,如纤维素或纤维素的衍生物,例如,甲基纤维素,和淀粉如土豆淀粉、壁纸灰泥、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、醇类或二醇类或其混合物,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稠剂。优选地,碳水化合物如纤维素、纤维素衍生物、水和两种以上这些化合物的混合物,例如水和纤维素或水和纤维素衍生物用作粘稠剂。在本发明方法的一个特别优选的实施方案中,如下文进一步记载的,通过干燥和/或煅烧除去所述至少一种粘稠剂。

[0337] 因此,本发明涉及上述定义的方法,其中在(aa)中,碳水化合物和/或水作为黏稠剂而加入。

[0338] 优选地,超细粉中含有的ZnTiMWW相对于黏稠剂(优选水和/或碳水化合物)的总量的重量比的范围为1:1至1:4,优选3:4至1:3。如果水和碳水化合物作为黏稠剂结合使用,碳水化合物相对于水的重量比范围为1:20至1:30,更优选1:25至1:30。

[0339] (aa)混合物中的各种组分的混合顺序可以根据特殊的需要来选择。例如,如果使用的是超细粉、粘合剂和黏稠剂的结合物,可以首先加入超细粉,然后加入黏稠剂,最后加粘合剂,也可变换超细粉、黏稠剂、粘合剂的顺序。根据优选实施方案,将超细粉和碳水化合物混合,然后在加入水之前,加入粘合剂或粘合剂前体。

[0340] 出人意料地,已经发现根据(aa),通过混合获得的混合物的加工性能可以通过适当地选择混合过程的时间来优化。如果混合过程的时间是介于一个特定的最小值和最大值之间,优选15至60分钟的范围,更优选30至55分钟的范围,特别优选40至50分钟的范围,则获得特别优选的混合物。

[0341] 如上文所述,本发明的模制品可在(bb)中成型成每一种可能的几何构型,例如带状,例如具有长方形截面、三角形截面、正方形截面、椭圆形截面、圆形截面的带状、星型、平板状、球形、空心圆柱体等。本发明模制品的一个优选的几何结构是具有圆形界面的带状。如果本发明的模制品用作固定床催化剂,最优选用于连续式反应,这些几何结构是优选的。这些具有圆形截面的带状物的直径优选为1至4mm,更优选是1至3mm,更优选1至2mm,更优选1.5至2mm,更优选1.5至1.7mm。取决于特殊的几何构型,根据(bb)的成型方法可以选择。根据本发明的一个优选实施方案,如果制备带状,根据(bb)的成型优选包括将(aa)中得到的混合物挤出。合适的挤出机设备记载于,例如“Ullmann's Enzyklopadie der Technischen Chemie”,4th edition,vol.2,page 295 et seq.,1972。除了是使用挤出机,可以使用挤出机制备模制品。如果需要,挤出机可以在挤出的过程中进行适当的冷却。根据本发明,在每批中能量消耗的范围为1至10A,优选1.5至6A,更优选2至4A的挤出方法是优选的。通过挤出机模头(die head)离开挤出机的带状物可合适地被金属丝或间断的气流机械地切断。

[0342] 因此,本发明还涉及上述定义的方法,其中,根据(iv)的成型包括:

[0343] (aa)将超细粉与粘合剂或粘合剂前体混合以获得混合物,所述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,其中超细粉中含有的ZnTiMWW相对于二氧化硅粘合剂中含有的二氧化硅或由二氧化硅粘合剂获得的二氧化硅的重量比范围为3:7至1:4,其中混合过程的时间优选是15至60分钟。

[0344] (bb)将(aa)中获得的混合物成型以得到模制品,所述成型优选包括将(aa)中获得的混合物进行挤出,优选获得带状物,该带状物的直径范围优选为1.0至2.0mm,更优选1.5至1.7mm。

[0345] 通常,可以在(aa)中另外使用成孔剂,特别是成中孔剂,或在(bb)之前,在(aa)中得到的混合物中加入成孔剂,特别是成中孔剂。通常使用该成孔剂优选为聚乙烯基化合物,

例如,聚环氧烷烃,例如聚环氧乙烷、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。如果例如,使用的含有ZnTiMWW的超细粉和本发明的超细粉是不同的,特别是在中孔的存在上不同时,或如果ZnTiMWW是以不同于超细粉的形式使用时,可以使用这样的成孔剂。然而,如上述讨论过的,优选用作制备本发明的模制品的原料使用的本发明的超细粉呈现特殊的Dv10值和特殊的中孔特征,该Dv10值和中孔特征提供了这样一种成型方法:其中不使用上述公开的任何一种成孔剂,既不作为加入至(aa)得到的混合物中的化合物,也不作为在(bb)之前添加到从(aa)得到的混合物中的添加剂,或添加到根据(bb)的成型过程中的添加剂。

[0346] 因此,本发明涉及上述定义的方法,其中在(iv)中,不加入成中孔剂,所述成中孔剂选自聚环氧烷烃如聚环氧乙烷、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,优选其中在(iv)中不加入成中孔剂。

[0347] 从成型例如从挤出获得的模制品优选进行干燥或/和煅烧。对于干燥和煅烧的条件不存在特殊的限制,只要获得优选具有上述定义的特点的模制品。

[0348] 干燥优选在80至160℃,更优选90至155℃,更优选100至150℃的温度下进行优选6至24小时,更优选10至20小时的时间。干燥可以在任何合适的气氛中进行,所述气氛例如空气、贫空气或氮气例如工业氮气,其中空气和/或贫空气是优选的。

[0349] 煅烧优选在400至650℃,更优选450至625℃,更优选500至600℃的温度下进行优选0.25至6小时,更优选0.5至2小时的时间。

[0350] 煅烧可在合适的气氛中进行,所述气氛例如空气、贫空气或氮气例如工业氮气,其中优选为空气和/或贫空气。

[0351] 优选地,从干燥和煅烧得到表现出非常好的特性的模制品,特别是作为上面记载的催化剂使用。特别是,根据上述定义的方法得到的模制品优选包括含量范围为70至80重量%的ZnTiMWW,优选如上述定义的超细粉,和含量范围为30至20重量%的二氧化硅粘合剂,超细粉和二氧化硅粘合剂一起构成至少99重量%,优选至少99.9重量%的模制品,其中模制品的硅烷醇基相对于硅原子的总数量的含量大于3%至6%,通过²⁹Si MAS NMR测定。此外,根据上述方法得到的模制品优选以具有圆形截面并且直径为1.5至1.7mm的带状物的形式,其压碎强度至少为5N,优选为5至10N。

[0352] 此外,本发明还涉及一种模制品,其可通过或通过上述定义的方法获得,所述方法包括步骤(iv)和优选(v),优选(i)、(ii)、(iii)、(iv)和优选(v)。

[0353] 用水后处理

[0354] 本发明另一主要方面为以下事实:出人意料地发现,通过对含有ZnTiMWW的模制品进行合适的后处理,模制品的特性仍能显著的提高,所述特性例如硅烷醇基的浓度和压碎强度,这些特性特别是在模制品用作催化剂,优选用于环氧化反应中,例如用丙烯制备环氧丙烷时的决定性因素。

[0355] 因此,本发明涉及上述定义的方法,还包括:

[0356] (vi) 将(iv)或(v)中、优选(v)中获得的模制品进行水处理;

[0357] (vii) 任选的将水处理的模制品干燥和/或煅烧。

[0358] 因此,本发明还涉及一种制备模制品的方法,所述方法包括:

[0359] (i) 提供一种含有含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料(ZnTiMWW)的

悬浮液；

[0360] (ii) 将由 (i) 获得的悬浮液喷雾干燥以得到超细粉；

[0361] (iii) 将 (ii) 中得到的超细粉煅烧以获得超细粉，其颗粒的 D_{v10} 值至少为2微米，所述超细粉包括平均孔径(4V/A)范围为2至50nm的中孔，根据DIN 66133通过压汞法测定，并且包括至少95重量%的含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料(ZnTiMWW)，基于超细粉的重量计；

[0362] (iv) 将 (iii) 中获得的超细粉成型以获得模制品；

[0363] (v) 优选将 (iv) 中得到的模制品干燥和煅烧；

[0364] (vi) 将 (iv) 或 (v) 中、优选 (v) 中得到的模制品进行水处理；

[0365] (vii) 优选干燥和/或煅烧水处理后的模制品。

[0366] 根据本发明的优选的实施方案，根据 (vi) 所述的水处理包括，在高于环境压力的压力下用液体水处理模制品。更优选地，水处理在高于室温的温度下、优选100至200℃，更优选125至175℃，更优选130至160℃，更优选135至155℃，更优选140至150℃进行。另外优选地，水处理是在这些温度下在自生压力下进行。仍然更优选地，模制品的水处理是在高压釜中进行。这些温度应理解为容器中的温度，其中水处理是在例如高压釜中进行。

[0367] 关于处理时间，优选水处理进行1至48小时，更优选的是2至24小时，更优选3至18小时，更优选4至16小时，更优选5至12小时，更优选6至10小时的时间。出人意料地发现时间低至6至10小时的时间也足以将模制品的质量提高很大程度。

[0368] 因此，本发明涉及上述定义的方法，其中在 (vi) 中，水处理包括在自生压力下，在100至200℃，优选125至175℃，更优选140至150℃的温度下，在高压釜中用液体水将模制品处理2至24小时，优选6至10小时的时间。

[0369] 将水和模制品加热到上述定义的优选温度的时间通常没有特殊的限制。优选地，从室温加热到优选温度的时间范围为0.25至6小时，优选0.5至3小时，更优选1至2小时。在水处理后，将从水处理得到的悬浮液合适地冷却优选0.25至6小时，更优选0.5至4小时，更优选1至3小时。

[0370] 通常，对于用于水处理模制品的水的量没有特殊的限制。然而，发现模制品相对于用于水处理的水的重量比优选为0.001:1至1:1，更优选0.005:1至0.5:1，更优选0.01:1至0.1:1。甚至更优选地，模制品相对于用于水处理的水的重量比为0.02:1至0.08:1，更优选0.03:1至0.07:1，更优选0.04:1至0.06:1。

[0371] 对于混合的顺序，不存在特殊的限制。可以将模制品装入用于水处理的容器中，例如反应釜中，然后将水装入容器中。优选地，将水至少部分的装入容器中，然后将模制品装入到容器中，

[0372] 通常可行的是，除模制品和水外，也可加入用于水处理的其他的化合物，特别优选地不另外加入这样的化合物用于本发明的水处理。因此，根据 (vi)，模制品和水的悬浮液基本上由水和模制品组成。因此，本发明还涉及上述定义的方法，其中根据 (vi) 的悬浮液中至少由95重量%，更优选至少99重量%，更优选至少99.9重量%由模制品和用于水处理的水组成。

[0373] 根据本发明，可行的是，在 (vi) 之前或之后，使模制品进行至少一种蒸汽步骤，例如，使用水蒸气进行蒸汽。然而，在本发明的方法中，特别优选避免这样的蒸汽步骤。因此，

本发明涉及上文所述的方法,其中模制品不进行蒸汽。因此优选地,本发明的模制品在(vi)之前、期间或之后不进行蒸汽。

[0374] 本发明特别涉及上述定义的方法,其中在(vi)中,水处理由以下步骤组成:在自生压力下在140至150℃的温度下在高压釜中用液体水将模制品处理6至10小时的时间,其中在高压釜中,模制品相对于水的重量比的范围为0.04至0.06,并且其中,在水处理过程中,不搅拌水中的模制品的悬浮液。

[0375] 根据(vii),水处理得到模制品优选进行干燥和/或煅烧,更优选进行干燥和煅烧。对于干燥和煅烧的条件不存在特殊的限制,只要获得优选具有上述定义的特点的模制品。

[0376] 根据(vii)的干燥优选在80至160℃,更优选90至155℃,更优选100至150℃的温度下进行优选6至24小时,更优选10至20小时的时间,干燥可以在任何合适的气氛中进行,其中空气和/或贫空气是优选的。

[0377] 煅烧优选在300至600℃,更优选350至550℃,更优选400至500℃的温度下进行优选0.25至6小时,更优选1至3小时的时间。煅烧可以在任何合适的气氛中进行,例如空气、贫空气或氮气,例如工业氮气,其中空气和/或贫空气是优选的。

[0378] 模制品被加热到上述定义的优选温度的时间通常没有特殊的限制。优选地,从室温加热到优选温度的时间范围为0.25至10小时,优选1至8小时,更优选3至6小时。在煅烧后,模制品被合适地冷却。

[0379] 因此,本发明涉及上述定义的方法,其中在(vii)中,将水处理的模制品在100至150℃的温度下干燥10至20小时的时间,并且在400至500℃的温度下煅烧1至3小时的时间。

[0380] 出人意料地,发现上述讨论的水处理对模制品的特征有显著的影响,特别是如果作为上述催化剂使用时的模制品的特征。特别地,根据上述定义的方法制得的模制品优选含有70至80重量%的量的ZnTiMWW,优选上述定义的超细粉,和30至20重量%的量的二氧化硅粘合剂,超细粉和二氧化硅粘合剂一起构成至少99重量%,优选至少99.9重量%的模制品,其中模制品的硅烷醇基相对于硅原子总数的含量至多3%,优选0.5至3%,更优选1至3%,通过²⁹Si MAS NMR测定。对于相关的测试,参照参考实施例3。

[0381] 此外,根据上述定义的方法制得的模制品优选以具有圆形截面并且直径为1.5至1.7mm的带状物形式,并且压碎强度范围优选为大于10N,更优选大于10至20N,更优选11至20N,更优选12至20N。对于相应的测试,参照参考实施例2。

[0382] 此外,发现使用本发明的水处理对于模制品的Q³和Q⁴结构具有影响。如参考实施例4中记载的,如果使本发明无水处理的模制品进行本发明的水处理,用于测试本发明的模制品材料的²⁹Si固态NMR试验表明,与Q³结构相关的信号强度(和与受Q³结构影响的Q⁴结构相关的信号强度)相对于与Q⁴结构相关的信号强度是下降的。特别,在进行本发明的水处理后,能观察到在²⁹Si固态NMR谱的左手边——包括Q³硅烷醇基结构的区域——的信号强度降低。根据特别优选的实施例,在谱的左手边等于或大于约-104ppm。此外,能观察到谱的右手边的信号是增大的,该区域仅包括Q⁴结构。根据特别优选的实施例,谱的右手边是低于约-110ppm。与包括Q³结构的硅烷醇基结构相关的信号强度相对于与硅烷醇基相关、与Q⁴结构相关的信号强度的强度比的降低,表明本发明的水处理对沸石骨架结构有显著的影响,如本发明的实施例中所示,这种变化提供了具有较好的催化性质的模制品,特别是当所述模制品用作由丙烯制备环氧丙烷的催化剂,优选在使用过氧化氢作为氧化剂下,更优选在作为

溶剂的乙腈中使用过氧化氢作为氧化剂时。对于相关的测试,参照参考实施例4。

[0383] 因此,本发明还涉及上述的模制品,所述模制品的²⁹Si固态NMR谱包括下面位置的六个峰:

[0384] 峰1位于-98+/-x ppm、

[0385] 峰2位于-104+/-x ppm、

[0386] 峰3位于-110+/-x ppm、

[0387] 峰4位于-113+/-x ppm、

[0388] 峰5位于-115+/-x ppm、

[0389] 峰6位于-118+/-x ppm、

[0390] 其中x在任意峰中是1.5,优选1.0,更优选0.5,

[0391] 其中Q定义如下:

[0392] $Q = 100 * \{ [a_1 + a_2] / [a_4 + a_5 + a_6] \} / a_3$

[0393] 所述Q至多1.6,优选至多1.4,并且更优选至多1.3, $[a_1 + a_2]$ 是峰1和峰2面积的和, $[a_4 + a_5 + a_6]$ 是峰4、5和6的面积总和, a_3 是峰3的面积。

[0394] 本发明还涉及上述的模制品,所述的模制品的²⁹Si固态NMR谱包括下面位置的六个峰:

[0395] 峰1位于-98+/-x ppm、

[0396] 峰2位于-104+/-x ppm、

[0397] 峰3位于-110+/-x ppm、

[0398] 峰4位于-113+/-x ppm、

[0399] 峰5位于-115+/-x ppm、

[0400] 峰6位于-118+/-x ppm、

[0401] 其中x在任峰中是1.5,优选1.0,更优选0.5,

[0402] 其中Q定义如下:

[0403] $Q = 100 * \{ [a_1 + a_2] / [a_4 + a_5 + a_6] \} / a_3$

[0404] 所述Q至多1.6,优选至多1.4, $[a_1 + a_2]$ 是峰1和峰2面积的和, $[a_4 + a_5 + a_6]$ 是峰4、5和6的面积总和, a_3 是峰3的面积。

[0405] 此外,还发现使用本发明的水处理,可以增加模制品的疏水性。这样的疏水性的增加和模制品的化学性质的相应改变,表明本发明的水处理对本发明的模制品的特性有显著的影响,如本发明的实施例所示,特别是的那个模制品用作由丙烯制备环氧丙烷的催化剂,优选使用过氧化氢作为氧化剂,更优选在作为溶剂的乙腈中使用过氧化氢作为氧化剂时。本申请的上下文中使用的术语“疏水性”根据水吸附/解吸等温线的测试进行测定。对于这些等温线,可以测定所述模制品的吸水量,吸水量越少,疏水性越高。对于各个测试,参照参考实施例6。通常,本发明的模制品的吸水量范围最高达8重量%,更优选2至8重量%,更优选3至8重量%。根据本发明最优的模制品具有的吸水量范围优选为4至7重量%如4.5至6.5重量%。

[0406] 此外,发现本发明的水处理对硅烷醇基的特性有影响。特别地,在本发明模制品的(红外) IR谱中,硅烷醇基的第一种类型由(377-3750) +/-20cm⁻¹区域中的波段表示,硅烷醇基的第二种类型由(3670-3690) +/-20cm⁻¹区域中的波段表示。根据本发明,发现通过本发明

的水处理,第一种类型的硅烷醇基代表的IR峰相对于第二种类型的硅烷醇基代表的IR峰的强度比优选减少至多1.5,优选至多1.4。对于相应的测试,参照参考实施例5。

[0407] 还发现,本发明的水处理对硅烷醇基的特性有影响。特别地,在本发明模制品的(红外)IR谱中,硅烷醇基的第一种类型由 $3746\pm 20\text{cm}^{-1}$ 区域中的波段表示,硅烷醇基的第二种类型由 $3678\pm 20\text{cm}^{-1}$ 区域中的波段表示。根据本发明,发现通过本发明的水处理,第一种类型的硅烷醇基的IR峰相对于第二种类型的硅烷醇基的IR峰的强度比优选减少至多1.5,更优选至多1.4,更优选至多1.3,更优选至多1.2。对于相应的测试,参照参考实施例5。

[0408] 这种强度比的减少表明本发明的水处理对本发明的模制品的化学性质有显著的影响,如本发明的实施例中所示,特别是在用作由丙烯制备环氧丙烷的催化剂,优选使用过氧化氢作为氧化剂,优选在作为溶剂的乙腈中使用过氧化氢作为氧化剂时。

[0409] 此外,本发明还涉及一种模制品,其可通过或通过上述定义的方法获得,所述方法包括步骤(vi),和优选的(vii)、更优选(iv)、优选(v)、(vi)和优选的(vii),优选(i)、(ii)、(iii)、(iv)和优选的(v)、(vi)和优选的(vii)。

[0410] 通常,本发明还涉及上述定义的包括(vi)和优选(vii)的水处理用于提高模制品的催化性质的用途,所述模制品包括作为催化活性材料的ZnTiMWW,其中模制品优选用作由丙烯制备环氧丙烷的催化剂,优选使用过氧化氢作为氧化剂,更优选在作为溶剂的乙腈中使用过氧化氢做氧化剂。

[0411] 如上记载的模制品,优选如上述方法制备得到的模制品,可以如其本身被用于各种可能的目的。根据优选实施方案,模制品用作催化剂,优选用作环氧化反应中的催化剂,更优选用作由丙烯制备环氧丙烷的催化剂,更优选用作以过氧化氢作为氧化剂由丙烯制备环氧丙烷的催化剂,更优选用作在作为溶剂的乙腈中以过氧化氢作为氧化剂由丙烯制备环氧丙烷的催化剂。

[0412] 因此,本发明还涉及上述模制品、优选可通过或通过上述方法获得的模制品用作催化剂的用途,优选用作环氧化反应中的催化剂的用途,更优选用作由丙烯制备环氧丙烷的催化剂的用途,更优选用作以过氧化氢作为氧化剂由丙烯制备环氧丙烷的催化剂的用途,更优选用作在作为溶剂的乙腈中以过氧化氢作为氧化剂由丙烯制备环氧丙烷的催化剂的用途,其中环氧化反应优选连续反应,和/或其中模制品用作固定床催化剂,其中在运行时间500小时后环氧丙烷相对于过氧化氢的选择性优选至少95%,优选至少96%。

[0413] 而且,本发明涉及一种环氧化的方法,优选涉及由丙烯制备环氧丙烷的方法,更优选以过氧化氢做氧化剂由丙烯制备环氧丙烷的方法,更优选在作为溶剂的乙腈中以过氧化氢作为氧化剂由丙烯制备环氧丙烷的方法,其中在所述方法中,上述模制品、优选从上述方法获得的模制品用作催化剂,其中环氧化方法优选为连续方法,和/或其中模制品被用作固定床催化剂,其中在运行时间500小时后环氧丙烷相对于过氧化氢的选择性优选至少95%,优选至少96%。

[0414] 本发明通过下面的实施例和参考实施例来证明。

实施例

[0415] 参考实施例1:含钛和锌的结构类型MWW的微孔不含铝的沸石材料(ZnTiMWW)的制备;

[0416] 1.1含硼的MWW的制备

[0417] 将470.4kg去离子水置于容器中。在70rpm(转每分钟)搅拌下,将162.5kg硼酸悬浮于水中。将悬浮液再搅拌3小时。随后,加入272.5kg的哌啶,并且将混合物再搅拌1小时。将392.0kg的 **Ludox®** AS-40加入到获得的溶液中,并且所得的混合物在70rpm下再搅拌1小时。

[0418] 最终获得的混合物转移到结晶容器中,在自生压力和搅拌(50rpm)下,在5小时内加热至170℃。温度基本保持在170℃下120小时;在这120小时过程中,在50rpm下搅拌混合物。然后,混合物在5小时内冷却到50至60℃的温度。通过pH电极测试,含B-MWW的水性悬浮液pH为11.3。

[0419] 从所述的悬浮液中,通过过滤分离B-MWW。然后滤饼用去离子水清洗至清洗水的电导率小于700毫西门子/厘米。

[0420] 从由此获得的滤饼,制备固体含量为15重量%的水性悬浮液,将该水性悬浮液在喷雾塔中用以下喷雾干燥条件进行喷雾干燥::

[0421] 干燥气体,喷嘴气体:工业氮气

[0422] 干燥气体温度:

[0423] -喷雾塔温度(进口):288至291℃

[0424] -喷雾塔温度(出口):157至167℃

[0425] -过滤器温度(进口):150至160℃

[0426] -洗涤器温度(进口):40至48℃

[0427] -洗涤器温度(出口):34至36℃

[0428] 过滤器的压力差:8.3至10.3毫巴

[0429] 喷嘴:

- 顶部组分 喷嘴 供应商 Gerig; 尺寸 0

- 喷嘴气体温度: 室温

- 喷嘴气体压力: 2.5 巴

操作模式: 连续式氮气

[0430] 使用设备: 带一个喷嘴的喷雾塔

配置: 喷雾塔-过滤器- 洗涤器

气体流速: 1900 kg/h

过滤材料: Nomex®针刺毡 20 m²

通过软管泵的量: SP VF 15 (供应商: Verder)

[0431] 喷雾塔由垂直排列的圆筒组成,圆筒长度:2650mm,直径1200mm,圆筒的底部呈圆锥形缩小。锥体的长度是600mm。在圆筒的顶部,排列着雾化装置(一种双组分喷嘴)。在喷雾塔下游过滤器中,喷雾干燥材料从干燥气体中分离,并且干燥气体然后通过洗涤器。悬浮液通过喷嘴的内开口,并且喷嘴气通过围绕开口的环形狭缝。

[0432] 然后喷雾干燥后的材料在650℃下煅烧2小时。煅烧材料具有的硼(B)含量为1.9重

量%，硅 (Si) 含量为41重量%，并且总有机碳 (TOC) 含量为0.18重量%。

[0433] 1.2脱硼MWW的制备

[0434] a) 脱硼

[0435] 基于上述章节1.1得到的喷雾干燥的材料，制备4批脱硼沸石材料。在前3批中的每批中，使用35kg的根据章节1.1得到的喷雾干燥的材料和525kg的水。在第四批中，使用32kg的根据章节1.1得到的喷雾干燥的材料和480kg的水。总计，使用137kg的根据章节1.1得到的喷雾干燥的材料和2025kg的水。

[0436] 对于每一批次，相应量的水进入装有回流冷凝管的容器。在40r.p.m的搅拌下，将给定的喷雾干燥的材料悬浮于水中。随后，关闭容器并且开动回流冷凝器。搅拌速率提高到70r.p.m。在70r.p.m的搅拌速率下，容器内物质在10小时内加热到100℃并且在该温度下保持10小时。然后，容器中的物质冷却到低于50℃。

[0437] 在2.5巴的氮气压下，通过过滤从悬浮液中分离得到结构类型MWW脱硼沸石材料，并用去离子水洗四次。在过滤后，滤饼在氮气流中干燥6小时。

[0438] 4批次中得到的脱硼沸石材料 (总计625.1kg氮气干燥的滤饼) 具有的残余水含量为79%，在160℃使用IR (红外) 测试。

[0439] b) 氮气干燥的滤饼的喷雾干燥

[0440] 从根据上述章节a) 得到的残余水含量为79%的氮气干燥的滤饼中，用去离子水分离出水性悬浮液，悬浮液具有的固含量为15重量%。将悬浮液在喷雾塔中进行喷雾干燥，所述喷雾塔具有如下喷雾干燥条件：

[0441] 干燥气体，喷嘴气体：工业氮气

[0442] 干燥气体温度：

[0443] -喷雾塔温度 (进口) :304℃

[0444] -喷雾塔温度 (出口) :147至150℃

[0445] -过滤器温度 (进口) :133至141℃

[0446] -洗涤器温度 (进口) :106至114℃

[0447] -洗涤器温度 (出口) :13至20℃

[0448] 过滤器的压力差：1.3至2.3毫巴

[0449] 喷嘴：

	- 顶部组分喷嘴	供应商 Niro, 直径 4 mm
	- 喷嘴气体通过量:	23 kg/h
	- 喷嘴气体压力:	2.5 巴
	操作模式:	连续式氮气
[0450]	使用设备:	带一个喷嘴的喷雾塔
	配置:	喷雾塔-过滤器- 洗涤器
	气体流速:	550 kg/h
	过滤材料:	Nomex®针刺毡 10 m ²
	通过软管泵的量:	VF 10 (供应商: Verder)

[0451] 喷雾塔由垂直排列的圆筒组成,圆筒长度:2650mm,直径1200mm,圆筒的底部呈圆锥形缩小。锥体的长度是600mm。在筒的顶部,排列着雾化装置(一种双组分喷嘴)。

[0452] 在喷雾塔下游过滤器中,喷雾干燥材料从干燥气体中分离,并且干燥气体然后通过洗涤器。悬浮液通过喷嘴的内开口,并且喷嘴气通过围绕开口的环形狭缝。

[0453] 所获得的喷雾干燥的MWW材料具有的B含量为0.08重量%,Si含量为42重量%,TOC含量为0.23重量%。

[0454] 1.3 TiMWW的制备

[0455] 基于章节1.2得到的脱硼MWW材料,制备含钛(Ti)的结构类型MWW的沸石材料,在下面称为TiMWW。在下面a)和b)中所述的两个实验中进行合成:

[0456] a) 第一个实验

	原料: 去离子水:	244.00 kg
	哌啶:	118.00 kg
[0457]	钛酸丁酯:	10.90 kg
	脱硼沸石材料:	54.16 kg

[0458] 将54.16kg的结构类型MWW的脱硼沸石材料转移至第一个容器A中。

[0459] 将200.00kg的去离子水转移到第二个容器B中并且在80r.p.m下搅拌。在搅拌下加入118.00kg的哌啶,在加入过程中,混合物的温度增加约15℃。随后,加入10.90kg的钛酸丁酯和20.00kg的去离子水。然后继续搅拌60分钟。

[0460] 然后容器B的混合物转移至容器A中,开始在容器A中搅拌(70r.p.m)。24.00kg去离子水加入容器A中,并转移到容器B中。

[0461] 然后容器B中的混合物在70r.p.m搅拌60分钟。在搅拌的开始,容器B中的混合物的pH为12.6,用pH电极测试。

[0462] 在所述70r.p.m搅拌后,频率减至50r.p.m,并且将容器B中的混合物在5小时内加热到170℃。在50r.p.m的恒定搅拌速率下,在自生压力下,容器B中混合物在170℃的基本恒定的温度下保持120小时。在TiMWW的结晶过程中,观察到压力提高至最高达10.6巴。随后,将获得的pH为12.6的含有TiMWW的悬浮液在5小时内冷却。

[0463] 将冷却的悬浮液进行过滤,并且将分离的母液转移至废水排放装置中。滤饼在2.5巴的氮气压力下,用去离子水洗4次。在最后一步洗涤后,滤饼用氮气流干燥6小时。

[0464] 从246kg的所述滤饼,用去离子水制备水性悬浮液,悬浮液具有的固含量为15重量%。将悬浮液在喷雾塔中进行喷雾干燥,所述喷雾塔具有以下喷雾干燥条件:

[0465] 干燥气体,喷嘴气体:工业氮气

[0466] 干燥气体温度:

[0467] -喷雾塔温度(进口):304℃

[0468] -喷雾塔温度(出口):147至152℃

[0469] -过滤器温度(进口):133至144℃

[0470] -洗涤器温度(进口):111至123℃

[0471] -洗涤器温度(出口):12至18℃

[0472] -过滤器的压力差:1.8至2.8毫巴

[0473] 喷嘴:

[0474] - 顶部组分喷嘴 供应商 Niro, 直径 4 mm

- 喷嘴气体通过量: 23 kg/h

- 喷嘴气体压力: 2.5 巴

操作模式: 连续式氮气

使用设备: 带一个喷嘴的喷雾塔

[0475] 配置: 喷雾塔-过滤器- 洗涤器

气体流速: 550 kg/h

过滤材料: Nomex®针刺毡 10 m²

通过软管泵的量: VF 10 (供应商: Verder)

[0476] 喷雾塔由垂直排列的圆筒组成,圆筒长度:2650mm,直径1200mm,圆筒的底部呈圆锥形缩小。锥体的长度是600mm。在筒的顶部,排列着雾化的设施(一种双组分喷嘴)。在喷雾塔下游过滤器中,喷雾干燥材料从干燥气体中分离,并且干燥气体随后通过洗涤器。悬浮液通过喷嘴的内开口,并且喷嘴气通过围绕开口的环形狭缝。

[0477] 从第一个实验得到的喷雾干燥的TiMWW材料具有的Si含量为37重量%,Ti含量为2.4重量%,TOC为7.5重量%。

[0478] b) 第二个实验

[0479] 第二个实验以与章节a)中第一个实验相同的方式进行。从第二个实验得到的喷雾干燥的TiMWW材料具有的Si含量为36重量%,Ti含量为2.4重量%,TOC为8.0重量%。

[0480] 1.4 TiMWW的酸处理

[0481] 如章节1.3a)和1.3b)中所述的第一个实验和第二个实验中得到的两种喷雾干燥的TiMWW材料的每一种均如下述章节a)和b)中所述进行酸处理。在下文的章节c)中,记载了如何将a)和b)得到的材料的混合物进行喷雾干燥。在下文的章节d)中,记载了如何将喷雾干燥的材料进行煅烧。

[0482] a) 根据章节1.3a) 得到的喷雾干燥的材料的酸处理:

[0483] 原料:去离子水: 690.0kg

[0484] 硝酸: (53%) 900.0kg

[0485] 喷雾干燥的TiMWW 1.3.a): 53.0kg

[0486] 在容器中加入670.0kg的去离子水。加入900kg的硝酸,在50r.p.m下搅拌加入53kg的喷雾干燥的TiMWW。获得的混合物接着搅拌15分钟。随后,搅拌速率提高至70r.p.m。

[0487] 在1小时内,容器中的混合物加热到100℃,并在搅拌下保持在自生压力下和该温度下20小时。获得的混合物在2小时内冷却到小于50℃的温度。

[0488] 将冷却的混合物进行过滤,在2.5巴氮气压下,将滤饼用去离子水清洗六次。在最后的清洗步骤中,滤饼在氮气流中干燥10小时。在第六次清洗步骤后,清洗水的pH大约为2.7。得到225.8kg的干燥滤饼。

[0489] b) 根据章节1.3b) 得到的喷雾干燥的材料的酸处理

[0490] 原料:去离子水: 690.0kg

[0491] 硝酸: (53%) 900.0kg

[0492] 喷雾干燥的TiMWW 1.3.a): 55.0kg

[0493] 根据章节1.3b) 得到的喷雾干燥的材料的酸处理是如章节1.4a) 中记载的与根据章节1.3a) 得到的喷雾干燥的材料的酸处理的方式进行。在第六次清洗步骤后,清洗水的pH约为2.7。获得206.3kg干燥的滤饼。

[0494] c) 从1.4a) 和1.4b) 得到的材料混合物的喷雾干燥

[0495] 从462.1kg从1.4a) 和1.4b) 得到的滤饼混合物,用去离子水制备水性悬浮液,悬浮液的固含量为15重量%。将悬浮液在喷雾塔里进行喷雾干燥,所述喷雾塔具有如下喷雾干燥条件:

[0496] 干燥气体,喷嘴气体: 工业氮气

[0497] 干燥气体温度:

- 喷雾塔温度(进口): 304 至 305℃

- 喷雾塔温度(出口): 151℃

[0498] - 过滤器温度(进口): 141 至 143℃

- 洗涤器温度(进口): 109 至 118℃

- 洗涤器温度(出口): 14 至 15℃

- 过滤器的压力差: 1.7 至 3.8 毫巴

[0499] 喷嘴:

- 顶部组分喷嘴 供应商 Niro, 直径 4 mm

- 喷嘴气体通过量: 23 kg/h

[0500] - 喷嘴气体压力: 2.5 巴

操作模式: 连续式氮气

使用设备: 带一个喷嘴的喷雾塔

配置:	喷雾塔-过滤器- 洗涤器
气体流速:	550 kg/h
过滤材料:	Nomex®针刺毡 10 m²
通过软管泵的量:	VF 10 (供应商: Verder)

[0502] 喷雾塔由垂直排列的圆筒组成,圆筒长度:2650mm,直径1200mm,圆筒的底部呈圆锥形缩小。锥体的长度是600mm。在筒的顶部,排列着雾化装置(一种双组分喷嘴)。在喷雾塔下游过滤器中,喷雾干燥材料从干燥气体中分离,并且干燥气体随后通过洗涤器。悬浮液通过喷嘴的内开口,并且喷嘴气通过围绕开口的环形狭缝。

[0503] 喷雾干燥的酸处理的TiMWW材料具有的Si含量为42重量%,Ti含量为1.6重量%,并且TOC为1.7重量%。

[0504] d) 根据1.4c)得到的喷雾干燥的材料煅烧

[0505] 然后喷雾干燥的材料在650℃的旋转炉里煅烧2小时。煅烧的材料具有的Si含量为42.5重量%,Ti含量为1.6重量%,并且TOC含量为0.15重量%。根据DIN 66134,在77K下,通过氮气吸附测试Langmuir表面为62m²/g,根据DIN 66134,在77K下,通过氮气吸附测试多点BET比表面积为442m²/g。根据DIN 66133,通过压汞法测试总侵入体积为4.9ml/g(毫升/克),各自的总孔面积为104.6m²/g。通过XRD测定的结晶度为80%,平均晶体尺寸为31nm。材料的XRD显示在表格1中。

[0506] 1.5用Zn对TiMWW的浸渍

[0507] 然后将根据1.4d)得到的酸处理、喷雾干燥和煅烧后的材料进行浸渍阶段。

[0508] 原料:去离子水: 2610.0kg

[0509] 乙酸锌二水合物: 15.93kg

[0510] 煅烧的Ti-MWW 1.4d): 87.0kg

[0511] 在3批次a)到c)中进行浸渍,所述a)到c)如下:

[0512] a) 在装有回流冷凝器的容器中,30分钟内制备840kg去离子和5.13kg乙酸锌二水合物的溶液。在搅拌下(40r.p.m),将28kg根据1.4d)得到的煅烧的Ti-MWW材料悬浮。随后,封闭容器并且开动回流冷凝器。搅拌速率提高至70r.p.m。

[0513] b) 在装有回流冷凝器的容器中,30分钟内制备840kg去离子和5.13kg乙酸锌二水合物的溶液。在搅拌下(40r.p.m),将28kg根据1.4d)得到的煅烧的Ti-MWW材料悬浮。随后,封闭容器并且开动回流冷凝器。搅拌速率提高至70r.p.m。

[0514] c) 在装有回流冷凝器的容器中,30分钟内制备930kg去离子和5.67kg乙酸锌二水合物的溶液。在搅拌下(40r.p.m),将31kg根据1.4d)得到的煅烧的Ti-MWW材料悬浮。随后,封闭容器并且开动回流冷凝器。搅拌速率提高至70r.p.m。

[0515] 在从a)到c)的所有批次中,在1小时内,容器中的混合物加热到100℃,在70r.p.m的搅拌速率下回流4小时。随后,混合物在2小时内冷却到小于50℃。对于从a)到c)的每个批次,将冷却后的悬浮液过滤,母液转移到废水排放装置中。在2.5巴的氮气压力下,用去离子水清洗滤饼5次。在最后一次清洗步骤中,滤饼在氮气流中干燥10小时。

[0516] 对于批次a),最后得到106.5kg氮气干燥的滤饼。对于批次b),最后得到107.0kg氮气干燥的滤饼。对于批次c),最后得到133.6kg氮气干燥的滤饼。

[0517] 对于每个批次,这些干燥的Zn浸渍的TiMWW材料(ZnTiMWW)具有的Si含量为42重量%,Ti含量为1.6重量%,Zn含量为1.4重量%并且TOC为1.4重量%。

[0518] 参考实施例2:本发明的模制品的压碎强度的测定

[0519] 本发明上下文中提到的压碎强度应理解为通过压碎强度测试机Z2.5/TS1 S(供应商:Zwick GmbH&Co.,D-89079Ulm,Germany)而测定的压碎强度。对于机器的原理和操作,参见相应的说明手册“Register 1:Betriebsanleitung/Sicherheitshandbuch für die Material-Prüfmaschine Z2.5/TS1 S”,1.5版本,2001年12月,Zwick GmbH&Co.Technische Dokumentation,August-Nagel-Strasse 11,D-89079Ulm,Germany。说明手册的扉页示于图9中。

[0520] 对于所述的机器,通过直径为3mm的活塞对实施例2和3中记载的直径为1.7mm的所述带状物施加递增的力直到所述带状物被压碎。带状物被压碎的力称为带状物的压碎强度。

[0521] 机器装备有固定水平台,将带状物置于其上。在垂直方向上自由移动的活塞驱动带状物挤压固定台。设备在预压力为0.5N、预压力下的剪切速率为10mm/min、和随后测试速度为1.6mm/min下操作。垂直移动的活塞和负荷传感器相连,负荷传感器用于接收力,在测试中,活塞移向固定的转台,固定的转台上放置着待测试的模制品(带状物),由此驱动带状物挤压固定台。应用活塞以使台面与其纵轴方向垂直。通过电脑来对实验进行控制,电脑用于记录和计算测试的结果。获得的值是每种情况下10个带状物的平均值。

[0522] 参考实施例3本发明模制品的硅烷醇基浓度的测定

[0523] 对于硅烷醇基浓度的测定,²⁹Si MAS NMR实验是在室温下在使用5.0mm ZrO₂转子的VARIAN Infinityplus-400光谱仪中进行。²⁹Si MAS NMR谱在79.5MHz下,使用带有10s弛豫恢复时间和4000次扫描的1.9μsτ_π/4(微秒π/4)脉冲收集。记录在6kHz下旋转样品的²⁹Si谱,化学位移用4,4-二甲基-4-硅戊烷磺酸钠(DSS)做标准物。

[0524] 对于硅烷醇基浓度的测定,给定的²⁹Si MAS NMR谱用合适的Gaussian-Lorentzian线形去解谱。硅烷醇基相对于硅原子总数的浓度通过解谱后的²⁹Si MAS NMR谱的积分来得到。

[0525] 参考实施例4:关于Q³和Q⁴结构的²⁹Si固态NMR光谱

[0526] 本发明的水处理对材料中与Q³和Q⁴结构有关的模制品的影响通过比较在相同条件下²⁹Si固态NMR光谱中的变化而表征。

[0527] 所有的²⁹Si固态NMR实验是使用具有300MHz ¹H的Larmor频率Bruker高级光谱仪(Bruker Biospin,Germany)进行。样品装入7mm ZrO₂转子中,室温下,在5kHz魔角旋转下测试。使用以5微秒脉冲宽度的(π/2)-脉冲激发以获得²⁹Si直接极化光谱,²⁹Si载波频率在光谱上对应着-65ppm,120s的扫描弛豫恢复时间。在45kHz高能质子解耦下,25ms获得信号,并累积10至17小时下的信号。使用30Hz指数谱线宽度,手动定向,在全谱宽度内手动校正基线的Bruker Topspin来完成光谱。光谱使用聚合物Q8M8作为一个外部的第二标准,设置三甲基硅烷基M基团的共振为12.5ppm。

[0528] 然后根据可分辨的共振的数量,光谱用一组高斯线形拟合。关于目前的评估光谱,总计使用6条线,共计五个清晰的最大峰(大约为-118、-115、-113、-110和-104ppm)加上在-98ppm的清晰可见的平台(shoulder)(见图10的实施例2的模制品)。

[0529] 拟合使用DMFit(Massiot et al.,Magnetic Resonance in Chemistry,40(2002) pp 70-76)进行。将峰手动设置在可见峰的最大值或平台处。然后峰的位置和线的宽度都是不受限制的,即,拟合的峰不是固定在一定的位置。拟合的结果数值上是稳定的,即,上述开始拟合的设置的失真会导致相似的结果。拟合峰的面积再使用DMFit归一化。

[0530] 在本发明的水处理后,能观察到光谱左手边信号强度的下降,即包括 Q^3 硅烷醇基结构的区域(这里特别指出的是:在-104ppm附近和大于-104ppm,即:-104ppm的“左侧”)。此外,能观察到光谱右手边信号的增强(在此:低于-110ppm,即,-110ppm的“右侧”),即仅仅包括 Q^4 结构的区域。

[0531] 对于光谱变化的定量分析,如下计算反应了峰面积“左手”和“右手”的变化的比例。如图10所述的六个峰,标记为1、2、3、4、5和6,比例Q的计算公式为 $100 * \{[a_1 + a_2] / [a_4 + a_5 + a_6]\} / a_3$ 。在这个公式中, $a_{i,i}=1..6$ 代表着对应数字的拟合峰的面积。

[0532] 参考实施例5:FT-IR测试

[0533] FT-IR(傅立叶-转换-红外)测试是在Nicolet6700光谱仪中进行。将模制品研成粉末,随后压成不使用任何添加物的自撑压片。压片被放入FT-IR仪器里的高真空(HV)室中。在测试前,样品在300℃的高真空(10^{-5} 毫巴)中预处理3小时。室冷却至50℃后开始收集光谱。光谱收集的范围为4000-800 cm^{-1} ,分辨率为2 cm^{-1} 。对获得的光谱进行绘图,x轴为波数(cm^{-1}),y轴为吸光度(任意单位,a.u)。对于峰高度和这些基线之间的比值的定量测定,进行基线矫正。分析在3000-3900 cm^{-1} 区域的变化和比较多种样品,参考 $1880 \pm 5 cm^{-1}$ 的带。

[0534] 参考实施例6:水的吸附/解吸

[0535] 水的吸附/解吸等温测试是通过购自TA的VTI SA设备按照梯度-等温程序而进行。实验由样品材料的一次测试(run)或一系列测试组成,样品材料置于设备中的微量天平盘中。在测试开始之前,样品中的残余水通过加热样品到100℃(加热速度为5℃/分钟)并在氮气流中保持6小时而移除。在干燥程序后,室内温度减少到25℃,并在测试过程中保持等温。对微量天平进行校正,使干燥样品的重量平衡(最大质量误差0.01重量%)。样品以重量计的吸水量通过测试与干燥样品相比样品的重量而进行。首先,吸附曲线是通过增加样品所处环境的相对湿度(RH)(表示为室中气氛中水的重量%)和测试样品的平衡吸水量而测量。RH从5至85%增加的步长为10重量%,在每一步中,系统控制RH,检测样品的重量直至达到平衡条件,并记录该吸附重量。在样品暴露在85重量%RH后,得到总的样品吸水量。在吸附测试过程中,RH从85重量%减少至5重量%,步长10%,监测和记录样品(水的吸附量)的重量变化。

[0536] 参考实施例7:P0测试

[0537] 在P0测试中,小的高压釜中通过丙烯与过氧化氢水溶液(30重量%)以得到环氧丙烷的反应而测定作为催化剂的本发明的模制品。特别地,0.63g的本发明的模制品在室温下与79.2g的乙腈以及12.4g的丙烯一起,以及22.1g的过氧化氢(30重量%,在水中)引入至钢制高压釜中。在40℃下反应4小时后,混合物冷却和减压,液相用气相色谱分析环氧丙烷的含量。

[0538] 液相中环氧丙烷的含量(以重量%计)是P0测试的结果。

[0539] 实施例8:Dv10、Dv50和Dv90的值的测定

[0540] 1.样品制备

[0541] 1.0g的超细粉悬浮于100g去离子水中并搅拌1分钟。

[0542] 2.使用的设备和各个参数

[0543] -Mastersize S长床版2.05,系列号33544-325;供应商:MalvernInstruments GmbH,Herrenberg,Germany。

- 焦点宽度: 300RF mm

[0544] - 电子束长度: 10.00 mm

- 模型: MS17

- 阴影: 16.9 %

- 分散模型: 3\$\$\$D

[0545] - 分析模型: 多分散的

- 校正: 无

[0546] 参考实施例9:悬浮液的过滤阻力和滤饼清洗阻力的测定

[0547] 所给悬浮液的过滤阻力R (F) 根据下面的公式测定:

[0548] $R(F) = [2 * t(\text{end}) * A * \Delta p] / [V(F, \text{end}) * H(\text{end})]$

[0549] 其中

[0550] t (结束) = 过滤的结束点 (秒) (在过滤开始后的时间,过滤装置的液面高度相同的滤饼)

[0551] A = 过滤面积 (以 m^2 计)

[0552] Δp = 过滤压力 (滤饼的压力差) (以Pa计)

[0553] V (F, 结束) = 在t (结束) 时滤液的体积 (以 m^3 计)

[0554] H (结束) = 在t (结束) 时滤饼的高度 (以m计)

[0555] 所给滤饼的清洗阻力R (W) 根据以下公式计算:

[0556] $R(W) = [t(\text{结束}) * A * \Delta p] / [V(F, \text{结束}) * H(\text{结束})]$

[0557] 其中

[0558] t (结束) = 清洗的结束点 (秒) (在清洗开始后的时间,当过滤装置中洗涤剂的液面高度与滤饼高度相同时)

[0559] A = 过滤面积 (以 m^2 计)

[0560] Δp = 过滤压力 (滤饼的压力差) (以Pa计)

[0561] V (F, 结束) = 在t (结束) 时滤液的体积 (以 m^3 计)

[0562] H (结束) = 在t (结束) 时滤饼的高度 (以m计)

[0563] 参考实施例10:通过XRD测定结晶度

[0564] 本发明的沸石材料的粒径和结晶度通过XRD分析而测试。数据使用标准的Bragg-Brentano衍射仪进行收集,所述衍射仪带有Cu-X-射线源和能量色散点检测器。扫描 2° 至 70° (2θ) 的角度范围,步长大小为 0.02° ,设置可变的发散狭缝长度以持续照射20毫米的样品。然后使用TOPAS V4软件来分析数据,其中尖锐的衍射峰使用Pawley拟合建模,Pawley包括在空间群P6/mmm中具有以下起始参数的晶胞: $a = 14.4$ 埃和 $c = 25.2$ 埃。将其优化以拟合数据。独立的峰被插入到以下位置 8.4° , 22.4° , 28.2° 和 43° 。这些被用于记载无定形含量。

晶型信号的强度相对于总散射强度记载的是晶型含量。模型还包括线性背景、洛伦兹和极化修正、晶格参数、空间群和晶体尺寸。

[0565] 实施例1:超细粉的制备

[0566] 从根据参考实施例1.5获得的347.1kg的滤饼混合物,用去离子水制备水性悬浮液,悬浮液的固含量为15重量%。将悬浮液在喷雾塔中进行喷雾干燥,所述喷雾塔具有以下喷雾干燥条件:

- 使用设备: 带有一个喷嘴的喷雾塔
- 操作模式: 连续式氮气
- 配置: 喷雾塔-过滤器- 洗涤器
- 用量: 软管泵 VF10(供应商: Verder)
直径 4 mm 的喷嘴(供应商: Niro)
- 过滤材料: Nomex®针刺毡 10 m²

[0567]

[0568]

运行时间/h		0.5	1.5	2.5	3.5	4.5
气体流率/(kg/h)		550	550	550	550	550
干燥气 干燥气 体温度 (°C)	喷雾塔(入口)	305	305	305	305	305
	喷雾塔(出口)	151	151	151	151	151
	过滤器(入口)	140	137	130	127	126
	洗涤器(入口)	110	110	110	108	105
	洗涤器(出口)	14	14	15	15	15
压差/毫 巴	喷雾塔	3.1	3	3	2.8	2.9
	过滤器	1.7	1.7	1.8	1.8	2.1
	洗涤器	3.8	4.1	4.2	4.2	4.2
压力/毫 巴	喷雾塔	-103	-1.2	-0.9	-0.9	-1.1
喷嘴气 体	流速 kg/h	23	23	23	23	23
	温度/°C	r.t. ^{*)}	r.t. ^{*)}	r.t. ^{*)}	r.t. ^{*)}	r.t. ^{*)}

[0569]

	压力/巴	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
喷雾干 燥产物	温度/°C	r.t. ^{*)}	r.t. ^{*)}	r.t. ^{*)}	r.t. ^{*)}	r.t. ^{*)}

[0570] *) 室温

[0571] 喷雾塔由垂直排列的圆筒组成,圆筒长度:2650mm,直径1200mm,圆筒的底部呈圆锥形缩小。锥体的长度是600mm。在筒的顶部,排列着雾化装置(一种双组分喷嘴)。在喷雾塔下游过滤器中,喷雾干燥材料从干燥气体中分离,干燥气体随后通过洗涤器。悬浮液通过喷嘴的内开口,并且喷嘴气通过围绕开口的环形狭缝。

[0572] 由此获得的喷雾干燥的材料具有的Zn含量为1.4重量%，Ti含量为1.7重量%，Si含量为40重量%，并且TOC含量为0.27重量%。

[0573] 在旋转炉中空气中在650℃下将喷雾干燥的产物煅烧2小时，得到76.3kg的煅烧的喷雾干燥的ZnTiMWW。

[0574] 煅烧的喷雾干燥的超细粉的表征

[0575] 由此获得的煅烧的喷雾干燥的材料具有的Zn含量为1.4重量%，Ti含量为1.7重量%，Si含量为42重量%并且C含量为0.14重量%。

[0576] 煅烧的喷雾干燥的ZnTiMWW的容积密度为90g/l(克/升)。

[0577] 超细粉的中孔的平均孔径(4V/A)是27.2nm,根据DIN 66133通过压汞法测定。

[0578] 超细粉的大孔的平均孔径(4V/A)是95.6nm,根据DIN 66133通过压汞法测定。

[0579] 含有ZnTiMWW超细粉的微孔的平均孔径为1.13nm,根据DIN66134氮气吸附法(Horward-Kawazoe法)测定

[0580] 根据参考实施例8测定的超细粉的颗粒的Dv10值为5.18微米。根据参考实施例8测定的超细粉的颗粒的Dv50值为24.8微米。根据参考实施例8测定的超细粉的颗粒的Dv90值为93.53微米。相应结果在图12进一步说明。

[0581] 通过XRD测定的结晶度为86%+/-10%，平均的晶体尺寸为38.5nm+/-10%。材料的XRD示于图2中。发现结晶相表现出纯的MWW结构。没有检测到其他的结晶二氧化钛相，例如锐钛矿、金红石或板钛矿或结晶硅酸锌(Zn₂SiO₄)，例如硅锌矿。

[0582] 煅烧的喷雾干燥的材料的代表性样品的SEM图片示于图5-8中。图5和6特别给出了本发明超细粉的粒径和相应尺寸分布的概述。图7很好地解释了本发明超细粉的颗粒的高度多孔的事实，其中图8清晰地示出本发明的典型的超细粉颗粒的薄片亚结构，其中薄片是具有MWW结构的沸石材料典型。

[0583] 其他表征

[0584] 根据DIN66134,在77K下通过氮气吸附测定的Langmuir表面是586m²/g,根据DIN66134,在77K下通过氮气吸附测试多点BET比表面积是423m²/g。根据DIN 66133通过压汞法测定的总浸入体积为4.3ml/g(毫升/克),各自总孔面积为80.7m²/g。

[0585] 实施例2:模制品的制备

[0586] 由实施例1得到的煅烧的喷雾干燥的ZnTiMWW材料开始,制备、干燥和煅烧模制品。因此,制备22批次,每一批由3.4kg的实施例1得到的煅烧的喷雾干燥的ZnTiMWW材料,0.220kg Walocel™(Walocel MW 15000GB,Wolff Cellulosics GmbH&Co.KG,Germany),2.125kg的**Ludox®**AS-40和6.6L去离子水开始,过程如下:

[0587] 3.4kg的ZnTiMWW和0.220kg的Walocel,在轮碾机中捏合5分钟。随后,在继续捏合过程中,连续地加入2.125kg的Ludox。在10分钟后,开始加入6L去离子水。在30分钟后,再加入0.6L去离子水。在共计50分钟后,捏合块变得可挤出。随后,捏合块在65-80巴下挤出,其中在挤出的过程中,用水冷却挤出机。每一批次中,挤出的时间范围为15至20分钟。在挤出过程中每批次的能量消耗为2.4A。使用能够制备直径为1.7mm的圆柱带状物的模头。在模头的出口,带状物不进行定尺切割。

[0588] 由此获得的带状物在空气干燥室于120℃下干燥16小时。

[0589] 总计(共22批次),获得97.1kg直径1.7mm的白色带状物。

[0590] 65.5kg的干燥带状物在550℃的旋转炉的空气中煅烧1小时,制得62.2kg的煅烧带状物。此后,带状物过筛(网眼1.5mm),在过筛后得到57.7kg。

[0591] 根据实施例2获得的带状物的表征

[0592] 由此制得的模制品的容积密度为322g/h(克每升)并且具有的Zn含量为12重量%,Ti含量为1.4重量%,Si含量为43重量%,并且C含量为13重量%。钠(Na)含量为0.07重量%。

[0593] 超细粉的中孔的平均孔径(4V/A)是20.1nm,根据DIN 66133通过压汞法测定。

[0594] 超细粉的大孔的平均孔径(4V/A)是46.8nm,根据DIN 66133通过压汞法测定。

[0595] 通过XRD测定的结晶度为74+/-%,平均晶体尺寸为38.0+/-%。材料的XRD示于图3中。

[0596] 根据本发明如参考实施例2中记载的使用压碎强度测试机器Z2.5/TS1S测定的模制品的压碎强度为5.3N(标准偏差:1.31N)。当测试10个样品时,最小值为4.13N,最大值为8.13N。

[0597] 通过²⁹Si MAS NMR测定的硅烷醇基相对于模制品Si原子总数的浓度为5.2重量%。关于硅烷醇基浓度的具体测定,参考实施例3。²⁹Si MAS NMR示于图10中,当曲线被合适的Gaussian-Lorentzian线形解谱后,能清晰的观察到6个峰。

[0598] 根据参考实施例4测定的参数Q是1.65。

[0599] 根据参考实施例6测定的模制品的总吸水量为7.5重量%。等温线在展示在图13中。

[0600] 其他表征

[0601] 根据DIN 66133在77K下通过氮气吸附法测定的Langmuir表面是499m²/g,根据DIN 66133通过氮气吸附测定的多点BET比表面积是361m²/g。根据DIN 66133通过压汞法测定的总浸入量(相扩展)是1.2ml/g(毫升/克),各自总孔面积是92.2m²/g。

[0602] 发现模制品的结晶相基本是纯的MWW结构。特别地,通过XRD没有检测到其他结晶二氧化钛相如锐钛矿、金红石或板钛矿或结晶硅酸锌(Zn₂SiO₄),例如硅锌矿。

[0603] 实施例3:模制品的后处理

[0604] 从根据实施例2得到的煅烧带状物,后处理步骤如下进行:

[0605] 在容器中装入590kg的去离子水。然后,加入29.5kg根据实施例2得到的煅烧的模制品。封闭容器(压力密闭的),获得的混合物在1.5小时内加热到145℃,并在此温度和自生压力下(约3巴)保持8小时。然后,将混合物冷却2小时。

[0606] 将水处理后的带状物过滤,并用去离子水洗。

[0607] 获得的带状物在干燥室内的空气中在1小时内加热至120℃的温度并且保持在此温度16小时。随后,干燥的材料在空气中,5.5小时内加热到450℃的温度,并保持在该温度2小时。随后,带状物过筛(网眼1.5mm),过筛后得到27.5kg。

[0608] 根据实施例3得到的带状物的表征

[0609] 由此获得的水处理后的模制品的容积密度为340g/l(克每升)并且具有的Zn含量为1.3重量%,Ti含量为1.4重量%,Si含量为43重量%并且C含量为0.10重量%。

[0610] 超细粉的中孔的平均孔径(4V/A)是20.2nm,根据DIN 66133通过压汞法测定。因此,本发明的水处理实际上对模制品的中孔特性没有影响(参见,实施例2的模制品,其具有

的相应平均孔径为20.1nm)。

[0611] 超细粉的大孔具有的平均孔径(4V/A)是45.9nm,根据DIN 66133通过压汞法测定。因此,本发明的水处理实际上对模制品的大孔特性没有影响(参见,实施例2的模制品,其具有的相应平均孔径为46.8nm)。

[0612] 通过XRD测定的结晶度为64+/-10%,平均晶体尺寸为39.4+/-10%。材料的XRD示于图4中。因此,尽管本发明的水处理对平均晶体尺寸没有显著的影响(参见,实施例2:38.0nm+/-10%),本发明的水处理对结晶度具有明显的影响,结晶度从74%(参见实施例2)降低至64%的值。

[0613] 根据本方法如参考实施例2中记载的使用压碎强度测试机器Z2.5/TS1S测定的模制品的压碎强度为12.71N(标准偏差:2.06)。当测试10个样品时,发现最小值为9.87N,最大值为15.59N。这些值清楚地示出本发明的含ZnTiMWW超细粉的模制品的水处理导致模制品的机械阻力显著提高(参见,根据实施例2,没有进行水处理模制品的压碎强度仅为5.3N)。由于工业规模方法中模制品优选在连续方法中用作催化剂的事实,并且由于在这些过程中优选使用的模制品是以暴露至连续的机械应力下的固定床催化剂的形式的事实,本发明的水处理能显著提高模制品的机械适应性。

[0614] 通过²⁹Si MAS NMR测定的硅烷醇基相对于模制品Si原子总数的浓度为2.5重量%。关于硅烷醇基浓度的具体测定,参考实施例3。²⁹Si MAS NMR示于图11中。当曲线被合适的Gaussian-Lorentzian线形解谱后,能清晰地观察到6个峰。

[0615] 发现根据参考实施例4测定的参数Q为1.03。明显地,Q通过本发明的水处理而从1.65降低至1.03。

[0616] 根据参考实施例6测定的总吸水量为6.2重量%。因此,清楚地示出本发明的水处理提高模制品的疏水性。等温线示于图13中。

[0617] 与第一种类型的硅烷醇基相关的3746+/-20cm⁻¹区域的红外波段的强度比比与第二种类型的硅烷醇基相关的3678+/-20cm⁻¹区域的红外波段的强度比小1.2。与实施例2中没有进行水处理的模制品的相应强度比相比,强度比降低。实施例2中的模制品的IR光谱示于图14中,实施例3中的模制品的IR光谱示于图15中。

[0618] 其他表征

[0619] 在77K,根据DIN 66133氮气吸附法测定的Langmuir表面是418.2m²/g,根据DIN 66133通过氮气吸附法测定的多点BET比表面积是299.8m²/g。根据DIN 66133通过压汞法测定的总浸入体积是1.1322ml/g(毫升/克),相应的总孔面积是92.703m²/g。

[0620] 发现模制品的结晶相表现出纯的MWW结构。通过XRD没有检测到其他二氧化钛相,例如锐钛矿、金红石或板钛矿或结晶硅酸锌(Zn₂SiO₄),例如硅锌矿。

[0621] 实施例4:作为丙烯环氧化催化剂的模制品的测试

[0622] 4.1本发明超细粉的催化测试

[0623] 从实施例1得到的超细粉如参考实施例7所述进行PO测试。获得以下值:

[0624] PO测试:12.4重量%PO

[0625] 清楚地,PO测试示出本发明的超细粉可以用作在作为溶剂的乙腈中用过氧化氢做氧化剂由丙烯制备环氧丙烷的很好的催化剂。

[0626] 4.2与实施例2的模制品的连续环氧化反应

[0627] a) 试验设置

[0628] 连续环氧化反应是在垂直排列的长度为1200mm并且内径为7mm的钢制管式反应器中进行。管配有冷却套管,冷却套管中流动着均匀加热的热传递介质(水或水/乙二醇的混合物)以控制温度。选择热传递介质的流率以使入口和出口温度的差小于1℃,并且热传递介质和反应介质是并向流的。热传递介质的入口温度用于将温度控制为恒温。反应器装有高10mm的玻璃珠,随后加入15g根据实施例2得到的模制品(没有进行水处理的模制品),在反应器上部的任意空间装有玻璃珠,由此获得固定床反应器。使用三个独立计量泵使作为原料的乙腈(特纯)、过氧化氢(水溶液,过氧化氢的浓度为40重量%,购自Solvay的商品)和丙烯(聚合物级,99.3重量%丙烯,0.7重量%丙烷)连续地进料至混合点,计量泵的速率如下:

[0629] 过氧化氢: 16.7g/h

[0630] 乙腈: 68g/h

[0631] 丙烯: 10.8g/h

[0632] 将混合料流进料至反应器的底部。在反应器的上部,通过压力控制阀将压力控制为20巴。选择该压力以使反应混合物中没有气体存在。为了提供可比较的结果,实验在基本恒定的过氧化氢转化率(90+/-3)%下进行,这可以依据过氧化氢的转化率,通过调节冷却水的温度来实现,所述转化率反过来通过用比色法测定反应器输出物中含有的过氧化氢的量(硫酸氧钛法)相对于引入反应器中的过氧化氢的量来计算。

[0633] 下面涉及的和在本文中所述各个图中所示的温度T应理解为在冷却套管入口的热传递介质的温度。

[0634] 为分析反应器排出物,展开排出物,从液相中分离出气相。测量气相和液相的量,并使用校准后的气相色谱分析它们各自相对于环氧丙烷、丙烯、过氧化丙醇(ROOH,1-过氧-2-丙醇和2-过氧-1-丙醇的混合物)、氧气和丙二醇(在图中以缩写“二醇”命名)的含量。ROOH的含量通过用三苯基膦(TPP)还原ROOH,并测定丙二醇在还原前和还原后的含量而测定。过氧化氢的含量使用硫酸氧钛比色法进行测定。

[0635] b) 结果

[0636] 以下结果示于图16和17中。

[0637] 约100小时的运行时间后,反应系统基本稳定,过氧化氢的转化率范围为约(90+/-2)%。为保持转化率在这个范围,热传递介质的温度在100小时后约为48℃,在330小时后提高至约57℃,即在9℃的相对较窄的温度窗口。从100小时至330小时的反应期间,环氧丙烷相对于丙烯的选择性很好,基本恒定在约98%的值。环氧丙烷相对于过氧化氢的选择性也很好,值约为95%。实施例2中模制品的使用进一步使得氧气选择性范围约为1至2%,ROOH选择性约为3至3.6%,二醇的选择性至多约为0.6%。氧气、ROOH和二醇的选择性被理解为相对于过氧化氢的选择性,基于下面的化学计量:

[0638] 丙烯+H₂O₂→丙二醇(二醇)

[0639] 丙烯+2H₂O₂→氢过氧化丙醇(ROOH)+H₂O

[0640] 2H₂O₂→O₂+2H₂O

[0641] 总之,连续环氧化反应,即在一种非常适用于工业规模方法并因此益于商业用途的模式下进行的环氧化反应,令人信服地示出了如实施例2获得的本发明的模制品是理想

的催化剂,该催化剂使得在约(90+/-2)%的持续高的过氧化氢转化率下,环氧丙烷具有很好的选择性,特别是环氧丙烷基于丙烯的选择性。因此,根据实施例2的模制品能够很好的利用原料过氧化氢和丙烯,丙烯的利用甚至比过氧化氢的利用更好。

[0642] 4.3用实施例3的水处理的模制品的连续环氧化反应

[0643] a) 实验设置

[0644] 用于用实施例3中经水处理的模制品进行的连续环氧化反应的实验设置与在上文4.2a)中记载的设置是相同的。

[0645] b) 100和330小时的运行时间的结果-与4.2相比较

[0646] 以下所述的结果示于图18和19中。

[0647] 在运行约100小时后,反应系统稳定,过氧化氢的转化率范围约为(90+/-2)%,因此,该值稍微高于4.2中的值。

[0648] 为了保持该转化率,在100小时后,约45℃的热传递介质的温度不需要增加,直到反应了330小时的时间。因此,与实施例2的模制品相比,在相同的330小时后,水处理的模制品不需要提高温度来保持过氧化氢的转化率,其转化率甚至稍微高于使用不经水处理的模制品时获得的转化率。因此,催化剂的失活速率($\delta T/\delta$ (℃/小时))基本是0℃/小时,而在实施例4.2中,相应的失活速率是9℃/230小时=0.039℃/小时。毫无疑问,经水处理的催化剂代表了本发明的一个特别有利的实施方案。

[0649] 此外,在第一个330小时过程中,环氧丙烷相对于丙烯的选择性和环氧丙烷相对于过氧化氢的选择性都高于用不经水处理的模制品获得的值,然而,如前所述,经水处理的模制品的转化率和活性是较高的。特别地,环氧丙烷相对于丙烯的选择性约为99%的基本恒定值(不经水处理的模制品:约98%),环氧丙烷相对于过氧化氢的选择性约为98%的基本恒定值(不经水处理的模制品:约95%)。

[0650] 此外,实施例3的模制品的使用和特定的本发明的水处理能够显著改善,即,降低副产物R00H、二醇和氧气的选择性。特别地,发现氧气的选择性范围为约0.5至小于1%(不经水处理的模制品:约1-2%),R00H的选择性约为0.5至1%(不经水处理的模制品:约3至3.5%),二醇的选择性小于0.5%(不经水处理的模制品:至多约0.5%)。全部的选择性被理解为相对于过氧化氢的选择性。

[0651] 在下面的表格中,总结了反应时间至多达330小时的结果。如果使用本发明的模制品,根据特定的本发明的水处理,该表格直接示出显著的改善:

[0652] 表格

[0653] 实施例2和实施例3的模制品的比较运行时间至多达330小时

[0654]	催化特性	模制品 实施例 2	模制品 实施例 3	改善
	过氧化氢转化率	90+/- 2 %	92+/- 2%	是
	基于丙烯的 环氧丙烷的选择性	98%	99%	是
	基于过氧化氢的 环氧丙烷的选择性	95%	98%	是
	基于过氧化氢的 氧气的选择性	0.5-1%	1-2%	是
	基于过氧化氢的 过氧化物的选择性	0.5-1%	3-3.5%	是
	基于过氧化氢的 二醇的选择性	<<0.5%	<0.5%	是

[0655] c) 大于330小时的运行时间

[0656] 出人意料地,还发现根据本发明的经水处理的模制品的这些非常有利的特性基本保持了长的运行时间,特别是最高达720小时的运行时间。

[0657] 首先,为了保持 (92+/-2) % 的转化率,冷却介质的温度仅需要增加约2℃,这在对于液相中的丙烯环氧化中所用的环氧化催化剂而言是非常窄的温度窗口。特别地,应注意在720小时后,失活速率 $\Delta T / \Delta t = 2^{\circ}\text{C} / 720\text{h} = 0.003^{\circ}\text{C} / \text{h}$,因此,仅在230小时 (0.039℃/h) 后就比不经水处理的催化剂的失活速率低一个数量级以上。

[0658] 其次,在720小时内,环氧丙烷相对于丙烯的选择性基本保持恒定,并且在第一个330小时后的390小时内,环氧丙烷相对于过氧化氢的选择性仅稍微降低。

[0659] 最后,在720小时后,氧气的选择性增加,但仍低于1.5% (在330小时后,不经水处理的模制品的氧气转化率约为2),而ROOH的选择性甚至稍微降低,并且二醇的选择性仅稍微增加,其在720小时后仍低于0.5%。

[0660] 换句话说,在第一个330小时内表现出非常好的性能说明经水处理的模制品相比不经水处理的模制品示出显著更好的催化剂,除此之外,经水处理的模制品此外还表现出长期的稳定性,在运行时间大于330小时后催化剂基本上没有失活。

[0661] 4.4总结

[0662] 已经发现,与已经表现出很好的催化特性的根据实施例2的不经水处理的模制品相比,根据实施例3的水处理的模制品,即,经特定的本发明的水处理的实施例2的模制品为几乎完美的催化剂,特别是在作为溶剂的乙腈中使用过氧化氢作为氧化剂由丙烯制备环氧丙烷的几乎完美的催化剂。因此,发现特定的本发明的水处理能够显著改善已经很好的催化剂的催化性质。特别地,发现经水处理的模制品的特性真正定义了经本发明水处理的模制品优异的催化性质,所述特性例如上文所述的特定的压碎强度, Q^3 和 Q^4 结构,由水的吸附/

解吸表征的疏水性,以及硅烷醇基浓度和FT-IR峰的强度比,这些参数都受特定的本发明的水处理影响。

[0663] 实施例5:含ZnTiMWW喷雾粉末的模制品的制备

[0664] 实施例5.1:BMW喷雾粉末的制备

[0665] a) 水热合成

[0666] 将480kg的去离子水加入到容器中。在70rpm(转每分钟)搅拌下,将166kg硼酸悬浮于水中。悬浮液再搅拌3小时。随后,加入278kg哌啶,混合物再搅拌一小时。在获得的溶液中,加入400kg的**Ludox®** AS-40,并且所得的混合物在70rpm下再搅拌一小时。

[0667] 在该合成混合物中,硼源硼酸(以元素硼计)相对于硅源**Ludox®** AS-40(以元素硅计)的摩尔比为1:1;水相对于硅源**Ludox®** AS-40(以元素硅计)的摩尔比为10:1;模版化合物哌啶相对于硅源**Ludox®** AS-40(以元素硅计)的摩尔比为1.2:1。

[0668] 将最后得到的混合物转移到结晶容器中,在自生压力和搅拌下(50rpm)5小时内加热到175℃。保持175℃的温度60小时基本不变;在该60小时内,在50rpm下搅拌混合物。随后,混合物在5小时内冷却到50-60℃的温度。

[0669] 通过pH电极测试,含有结晶的BMW前体的母液的pH为11.3。

[0670] b) pH调节

[0671] 在50r.p.m(转每分钟)下,将1400kg的10重量%的HNO₃水溶液加入至a)中的母液中。在悬浮液温度为40℃下加入。

[0672] 在加入10重量%的HNO₃水溶液后,在40℃的悬浮液温度下,获得的悬浮液继续在50r.p.m下搅拌5小时。

[0673] 通过pH电极测试,经pH调节的母液的pH为7。

[0674] 根据上述参考实施例8中所述测定,经pH调节的母液中含有的颗粒的Dv10值为3.0微米,相应的Dv50的值4.9微米,相应的Dv90值是8.1微米。

[0675] c) 分离

[0676] 从b)中获得的经pH调节的母液中,通过使用不同类型的过滤设备(带有过滤材料Sefar **Tetex®** Mono 24-1100-SK 012的吸滤器、离心过滤器、烛形滤器)分离B-MWW前体。对于所有的过滤设备,b)中获得的经pH调节的母液的过滤阻力是(30+/-10)mPa*s/m²,如上文的参考实施例9中所述进行测定。

[0677] 然后滤饼用去离子水清洗,直到清洗水的电导率小于200毫西门子/厘米。

[0678] b)中获得的经pH调节的母液的清洗阻力是(30+/-10)mPa*s/m²,如上文的参考实施例9中所述进行测定。

[0679] d) 喷雾干燥和煅烧

[0680] 从c)得到的经清洗的滤饼,制备固含量为15重量%的水性悬浮液。将悬浮液在喷雾塔中进行喷雾干燥,所述喷雾塔具有以下喷雾干燥条件:

[0681] 干燥气体,喷嘴气体:工业氮气

[0682] 干燥气体温度:

[0683] -喷雾塔温度(进口):270至340℃

[0684] -喷雾塔温度(出口):150至167℃

[0685] -过滤器温度(进口):140至160℃

[0686] -洗涤器温度(进口):50至60℃

[0687] -洗涤器温度(出口):34至36℃

[0688] -过滤器的压差:8.3至10.3毫巴

[0689] 喷嘴:

- 双组分喷嘴 供应商 Gerig; 大小 0

- 喷嘴气体温度: 室温

- 喷嘴气体压力: 2.5 巴

操作模式: 连续式氮气

[0690] 使用设备: 带一个喷嘴的喷雾塔

配置: 喷雾塔-过滤器- 洗涤器

气体流速: 1900 kg/h

过滤材料: Nomex®针刺毡 20 m²

通过软管泵的量: SP VF 15(供应商: Verder)

[0691] 喷雾塔由垂直排列的圆筒组成,圆筒长度:2650mm,直径1200mm,圆筒的底部呈圆锥形缩小。锥体的长度是600mm。在筒的顶部,排列着雾化装置(一种双组分喷嘴)。在喷雾塔下游过滤器中,喷雾干燥材料从干燥气体中分离,干燥气体随后通过洗涤器。悬浮液通过喷嘴的内开口,喷嘴气通过围绕开口的环形狭缝。

[0692] 喷雾干燥的材料随后在650℃下的回转煅烧窑中煅烧,吞吐量范围为0.8-1.0kg/h。

[0693] 获得的沸石材料BMW的硼含量是1.3重量%,硅含量是45重量%,总有机碳(TOC)含量<0.1重量%,结晶度为82%,根据参考实施例10通过XRD测试。在77K下,根据DIN 66134通过氮气吸附测定的BET比表面积为463m²/g。根据DIN 66133通过压汞法测定的孔体积是5.2mL/g,颗粒尺寸分布Dv10是5.7微米,DV50是10.56微米,并且Dv90是18.8微米。

[0694] 实施例5.2:含有脱硼BMW的喷雾粉末的制备

[0695] a) 脱硼

[0696] 将1485kg水通入至装有回流冷凝器的容器中。在40r.p.m搅拌下,99kg根据实施例5.1得到的喷雾干燥材料悬浮于水中。随后,封闭容器,启动回流冷凝器。搅拌速率提高至70r.p.m,在70r.p.m的搅拌速率下,在10小时内,容器内容物加热到100℃,并保持该温度10小时。随后,容器内容物的温度冷却到小于50℃。

[0697] 获得的具有MWW骨架结构的脱硼沸石材料通过在2.5巴氮气压力下过滤而从悬浮液中分离,并用去离子水洗4次。在过滤后,滤饼在氮气流中干燥6小时。

[0698] 获得的具有MWW骨架结构的脱硼沸石材料含有的残余水含量为80%,通过使用IR(红外)标尺在160℃下测定。

[0699] b) 喷雾干燥和煅烧

[0700] 从根据上述章节c)得到的残余水含量为79%的经氮气干燥的滤饼,用去离子水制

备水性悬浮液,所述悬浮液的固含量为15重量%。将悬浮液在喷雾塔中进行喷雾干燥,所述喷雾塔具有以下喷雾干燥条件:

[0701] 干燥气体,喷嘴气体:工业氮气

[0702] 干燥气体温度:

- 喷雾塔温度(进口): 290 至 310°C
- 喷雾塔温度(出口): 140 至 160°C
- 过滤器温度(进口): 140 至 160°C
- 洗涤器温度(进口): 40 至 60°C
- 洗涤器温度(出口): 20 至 40°C
- 过滤器压差: 6.0 至 10.0 毫巴

[0704] 喷嘴:

- 双组分喷嘴 供应商 Niro, 直径 4 mm
- 喷嘴气体压力: 2.5 巴

操作模式: 连续式氮气

使用设备: 带一个喷嘴的喷雾塔

[0705]

配置: 喷雾塔-过滤器- 洗涤器

气体流速: 1900 kg/h

过滤材料: Nomex®针刺毡 20 m²

通过软管泵的量: SP VF 15(供应商: Verder)

[0706] 喷雾塔由垂直排列的圆筒组成,圆筒长度:2650mm,直径1200mm,圆筒的底部呈圆锥形缩小。锥体的长度是600mm。在筒的顶部,排列着雾化装置(一种双组分喷嘴)。

[0707] 在喷雾塔下游过滤器中,喷雾干燥材料从干燥气体中分离,干燥气体随后通过洗涤器。悬浮液通过喷嘴的内开口,喷嘴气通过围绕开口的环形狭缝。

[0708] 表征

[0709] 获得的具有MWW骨架结构的喷雾干燥的沸石材料的硼含量为0.08重量%,硅含量为45重量%,总有机碳(TOC)含量<0.1重量%,结晶度为79%,根据参考实施例10通过XRD测试。在77K下,根据DIN 66134通过氮气吸附测定的BET比表面积为451m²/g。根据DIN 66133通过压汞法测定的孔体积是4.99mL/g,由Dv10表征的颗粒尺寸分布是5.6微米,由DV50表征的颗粒尺寸分布是11.1微米,由Dv90表征的颗粒尺寸分布是24.1微米。

[0710] 实施例5.3:TiMWW喷雾粉末的制备

[0711] a) 水热合成

[0712] 根据实施例5.2得到的基于具有MWW骨架结构的沸石材料,制备一种具有MWW骨架结构的钛沸石材料,。

[0713]	原料:	去离子水:	263 kg
		吡啶:	97 kg
		钛酸丁酯:	13.8 kg
		根据 5.2 得到的沸石材料:	64 kg

[0714] 将64kg具有MWW骨架结构的沸石材料转移到第一个容器A中。

[0715] 将150kg的去离子水转移到第二个容器B中,并在80r.p.m下搅拌,在搅拌下加入97kg的吡啶,在加入过程中,混合物的温度增加约15℃。随后,加入12.8kg的钛酸丁酯和23kg的去离子水。然后持续搅拌60分钟。

[0716] 然后将容器B中的混合物转移到容器A中,开始在容器A中搅拌(70r.p.m)。将90.00kg的去离子水加入到容器A中,并转移到容器B中。

[0717] 在所述的70r.p.m搅拌后,频率降低至50r.p.m,在5小时内容器B中的混合物加热到170℃。搅拌速率保持在50r.p.m,在自生压力下,容器B中混合物的温度在基本不变的温度170℃下保持48小时。在具有MWW骨架结构的含钛沸石材料的结晶过程中,观察到压力增加最高达10巴。随后将获得的含有具有MWW骨架结构的含钛沸石材料的悬浮液在5小时内冷却。

[0718] b) 喷雾干燥

[0719] 获得的悬浮液用水稀释至水的浓度是85重量%,并且直接在喷雾塔中进行喷雾干燥,所述喷雾塔具有以下喷雾干燥条件:

[0720] 干燥气体,喷嘴气体:工业氮气

[0721] 干燥气体温度:

- 喷雾塔温度(进口):	290 至 310℃
- 喷雾塔温度(出口):	150 至 170℃
- 过滤器温度(进口):	150 至 170℃
- 洗涤器温度(进口):	30 至 50℃
- 洗涤器温度(出口):	30 至 50℃
过滤器压差:	6.0 至 10.0 毫巴

[0722]

喷嘴:

[0723]

	- 双组分喷嘴	供应商 Niro, 直径 4 mm
	- 喷嘴气体压力:	1.5 巴
	操作模式:	连续式氮气
[0724]	使用设备:	带一个喷嘴的喷雾塔
	配置:	喷雾塔-过滤器- 洗涤器
	气体流速:	1800 kg/h
	过滤材料:	Nomex®针刺毡 20 m ²
	通过软管泵的量:	SP VF 15(供应商: Verder)

[0725] 喷雾塔由垂直排列的圆筒组成,圆筒长度:2650mm,直径1200mm,圆筒的底部呈圆锥形缩小。锥体的长度是600mm。在筒的顶部,排列着雾化装置(一种双组分喷嘴)。在喷雾塔下游过滤器中,喷雾干燥材料从干燥气体中分离,干燥气体随后通过洗涤器。悬浮液通过喷嘴的内开口,喷嘴气通过围绕开口的环形狭缝。

[0726] 表征

[0727] 喷雾干燥的具有MWW骨架结构的含钛沸石材料具有的硅含量是36重量%,钛含量为2.4重量%,总有机碳(TOC)含量为11重量%,氮含量为2.3重量%,结晶度为79%,根据参考实施例10通过XRD测试。颗粒尺寸分布Dv10是5.3微米,DV50是11.8微米,Dv90是44.0微米。

[0728] c) 酸处理

[0729] 将在b)中得到喷雾干燥的具有MWW骨架结构的含钛沸石材料进行下面记载的酸处理:

[0730] 原料:去离子水: 1233kg

[0731] 硝酸(10%的水溶液) 287kg

[0732] 根据b)得到的喷雾干燥Ti-MWW: 76kg

[0733] 1233kg的去离子水加入容器中。在50r.p.m搅拌下加入287kg的硝酸,加入76kg的喷雾干燥的具有MWW骨架结构的含钛沸石材料。获得的混合物继续搅拌15分钟。随后,搅拌速率提高至70r.p.m。

[0734] 容器中的混合物加热到100℃,在自生压力和搅拌下保持该温度1小时。由此获得的混合物在1小时内冷却到小于50℃。

[0735] d) 分离

[0736] 将冷却的混合物进行过滤,滤饼在2.5巴氮气压力下用去离子水清洗六次。

[0737] e) 喷雾干燥

[0738] 从v)得到的滤饼,用去离子水制备水性悬浮液,所述悬浮液的固含量是85重量%。将悬浮液在喷雾塔中进行喷雾干燥,所述喷雾塔具有以下喷雾干燥条件:

[0739] 干燥气体,喷嘴气体:工业氮气

[0740] 干燥气体温度:

- [0741] - 喷雾塔温度(进口): 200 至 330℃
 - 喷雾塔温度(出口): 140 至 165℃
 - 过滤器温度(进口): 140 至 160℃
- [0742] - 洗涤器温度(进口): 50 至 60℃
 - 洗涤器温度(出口): 20 至 40℃
 - 过滤器压差: 7.0 至 11.0 毫巴
- [0743] 喷嘴:
 双组分喷嘴 供应商 Niro, 直径 4 mm
 - 喷嘴气体流量: 23 kg/h
 - 喷嘴气体压力: 2.5 巴
 - 操作模式: 连续式氮气
- [0744] 使用设备: 带一个喷嘴的喷雾塔
 配置: 喷雾塔-过滤器- 洗涤器
 气体流速: 1900 kg/h
 过滤材料: Nomex®针刺毡 20 m²
 通过软管泵的量: S VF 15(供应商: Verder)

[0745] 喷雾塔由垂直排列的圆筒组成,圆筒长度:2650mm,直径1200mm,圆筒的底部呈圆锥形缩小。锥体的长度是600mm。在筒的顶部,排列着雾化装置(一种双组分喷嘴)。在喷雾塔下游过滤器中,喷雾干燥材料从干燥气体中分离,干燥气体随后通过洗涤器。悬浮液通过喷嘴的内开口,喷嘴气通过围绕开口的环形狭缝。

[0746] 表征

[0747] 经喷雾干燥的具有MWW骨架结构的含钛沸石材料的硅含量是40重量%,钛含量为1.6重量%,总有机碳(TOC)含量为2.0重量%。

[0748] f) 煅烧

[0749] 随后,将经喷雾干燥的材料在650℃下的回转煅烧窑中煅烧,吞吐量范围为0.8至1.0kg/h。

[0750] 表征

[0751] 经煅烧的材料的硅含量是44重量%,钛含量是1.8重量%并且总有机碳(TOC)含量小于0.1重量%。骨架结构的晶格参数c的值为 $25.2 \pm 0.2 \text{ \AA}$,通过XRD测试。UV/VIS光谱显示在200-215nm范围内具有最大值的波段,其中UV/VIS光谱显示没有在250nm以上具有最大值的波段。在77K下,根据DIN 66134通过氮气吸附测定的Langmuir面积是634m²/g,在77K下,根据DIN 66134通过氮气吸附测定的BET比表面积为458m²/g。根据参考实施例10,通过XRD测试的结晶度为84%,平均晶体尺寸为30.5nm。颗粒尺寸分布Dv10是4.5微米,DV50是8.5微米,Dv90是14.6微米。

[0752] 实施例5.4ZnTiMWW喷雾粉末的制备

[0753] 将在实施例5.3得到的经酸处理、喷雾干燥和煅烧的材料 (TiMWW) 进行浸渍步骤。

[0754] 原料:去离子水: 1566.0kg

[0755] 乙酸锌二水合物: 9.58kg

[0756] 煅烧的Ti-MWW: 52.2kg

[0757] 浸渍在两个批次a)到b)中实施,a)到b)如下:

[0758] a) 在装有回流冷凝器的容器中,在30分钟内制备981kg的去离子水和6.0kg的乙酸锌二水合物的溶液。在搅拌下(40r.p.m),将32.7kg煅烧的TiMWW材料悬浮。随后,封闭容器,开启回流冷凝器。搅拌速率提高至速率提高到70r.p.m。

[0759] b) 在装有回流冷凝器的容器中,在30分钟内制备585kg的去离子水和3.58kg的乙酸锌二水合物的溶液。在搅拌下(40r.p.m),将19.5kg煅烧的TiMWW材料悬浮。随后,封闭容器,开启回流冷凝器。搅拌速率提高至速率提高到70r.p.m。

[0760] 在a)到b)的所有批次中,容器中的混合物在1小时内加热到100℃,并且在70r.m.p的搅拌速度下保持回流2小时。随后,混合物在2小时内冷却到小于50℃。对于a)到b)的每个批次,将冷却后的悬浮液过滤,母液转移到废水排放装置中。滤饼在2.5巴的氮气压力下用去离子水清洗5次。在最后一步清洗后,滤饼在氮气流下干燥10小时。

[0761] 总计得到297kg经氮气干燥的滤饼。

[0762] 由此干燥的Zn-浸渍的TiMWW材料 (ZnTiMWW) 具有的Si含量为42重量%,Ti含量为1.8重量%,Zn含量为1.3重量%。

[0763] 从上述得到的297kg滤饼混合物,用去离子水制备水性悬浮液,所述悬浮液的固含量为15重量%。将悬浮液在喷雾塔中进行喷雾干燥,所述喷雾塔具有以下喷雾干燥条件:

- 使用设备: 带一个喷嘴的喷雾塔
- 操作模式: 连续式氮气
- 配置: 喷雾塔-过滤器- 洗涤器
- [0764] - 用量: 软管泵 VF10 (供应商: Verder)
直径为 4 mm 的喷嘴(供应商: Niro)
- 过滤材料: Nomex®针刺毡 10 m2

[0765]

运行时间/h		0.5	1.5	2.5	3.5	4.5
气体流率/(kg/h)		550	550	550	550	550
干燥气体温度 /(°C)	喷雾塔(入口)	305	305	305	305	305
	喷雾塔(出口)	151	151	151	151	151
	过滤器(入口)	140	137	130	127	126
	洗涤器(入口)	110	110	110	108	105
	洗涤器(出口)	14	14	15	15	15
压差/毫巴	喷雾塔	3.1	3	3	2.8	2.9
	过滤器	1.7	1.7	1.8	1.8	2.1
	洗涤器	3.8	4.1	4.2	4.2	4.2
压力/毫巴	喷雾塔	-103	-1.2	-0.9	-0.9	-1.1
喷嘴气体	流速 kg/h	23	23	23	23	23
	温度/°C	r.t. ^{*)}	r.t. ^{*)}	r.t. ^{*)}	r.t. ^{*)}	r.t. ^{*)}
	压力/巴	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
喷雾干燥产物	温度/°C	r.t. ^{*)}	r.t. ^{*)}	r.t. ^{*)}	r.t. ^{*)}	r.t. ^{*)}

[0766] *) 室温

[0767] 喷雾塔由垂直排列的圆筒组成,圆筒长度:2650mm,直径1200mm,圆筒的底部呈圆锥形缩小。锥体的长度是600mm。在筒的顶部,排列着雾化装置(一种双组分喷嘴)。在喷雾塔下游过滤器中,喷雾干燥材料从干燥气体中分离,干燥气体随后通过洗涤器。悬浮液通过喷嘴的内开口,喷嘴气通过围绕开口的环形狭缝。

[0768] 由此得到的喷雾干燥材料的Zn含量为1.4重量%,Ti含量为1.7重量%,Si含量为41重量%并且TOC含量<0.5重量%。

[0769] 喷雾干燥的产物在旋转炉里在650°C下煅烧2小时,产生43.8kg的煅烧的喷雾干燥的ZnTiMWW。

[0770] 煅烧的喷雾干燥的超细粉的表征

[0771] 由此获得的煅烧的喷雾干燥的材料的Zn含量是1.3重量%,Ti含量1.8重量%,Si含量为42.5重量%并且C含量<0.1重量%。

[0772] 煅烧的喷雾干燥的ZnTiMWW的容积密度为90g/l(克/升)。

[0773] 根据DIN 66133通过压汞法测定,超细粉的中孔的平均孔径(4V/A)为27.2nm。

[0774] 根据DIN 66133通过压汞法测定,超细粉的大孔的平均孔径(4V/A)为95.6nm。

[0775] 根据DIN 66134氮气吸附法(Horward-Kawazoe法)测定,超细粉中含有的ZnTiMWW的微孔的平均孔径为1.06nm。

[0776] 根据参考实施例8测定的超细粉颗粒的Dv10值是4.10微米。根据参考实施例8测定的超细粉颗粒的Dv50值是8.19微米。根据参考实施例8测定的超细粉颗粒的Dv90值是14.04

微米。

[0777] 根据参考实施例10,通过XRD测定的结晶度为77%+/-10%,平均晶体尺寸为35.0nm+/-10%。发现结晶相是纯的MWW结构。没有检测到其他的结晶二氧化钛相,例如锐钛矿、金红石或板钛矿或结晶硅酸锌(Zn_2SiO_4),例如硅锌矿。

[0778] 煅烧的喷雾干燥的ZnTiMWW超细粉的XRD光谱示于图20中。

[0779] 其他表征:

[0780] 在77K下,根据DIN 66134通过氮气吸附测试的Langmuir表面为 $610\text{m}^2/\text{g}$,在77K下,根据DIN 66134通过氮气吸附测试多点BET比表面积为 $440\text{m}^2/\text{g}$ 。根据DIN 66133通过压汞法测试的总侵入体积为 5.1ml/g (毫升/克),相应的总孔面积为 $88.6\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0781] 实施例5.5:含有ZnTiMWW喷雾粉末的模制品的制备

[0782] 以上文获得的煅烧的喷雾干燥的ZnTiMWW材料起始,制备、干燥和煅烧模制品。因此,制备12批次,每一批都以3.5kg的根据实施例5.4得到的煅烧的喷雾干燥的ZnTiMWW材料,0.226kg Walocel™(Walocel MW 15000GB,Wolff Cellulosics GmbH&Co.KG,Germany),2.188kg **Ludox®** AS-40和6.61去离子水起始,步骤如下:

[0783] 将3.5kg的ZnTiMWW和0.226kg Walocel在轮碾机中捏合5分钟。随后,在继续捏合的过程中,连续加入2.188kg的Ludox。在10分钟后,开始加入61去离子水。在另外30分钟后,再加入0.61去离子水。在总计50分钟后,捏合块变得可挤出。随后,捏合块在65-80巴的挤出机中挤出,其中在挤出的过程中,用水冷却挤出机。每一批次中,挤出的时间范围为15至20分钟。在挤出过程中每批次的能量消耗为2.4A。使用能够制备直径为1.7mm的圆柱带状物的模头。在模头的出口,带状物不进行定尺切割。

[0784] 由此得到的带状物在空气干燥室中于 120°C 下干燥16小时。

[0785] 总计(共12批次),制得56kg的直径1.7mm的白色带状物。

[0786] 56kg的干燥带状物在 550°C 的旋转炉的空气中煅烧1小时,制得52kg的煅烧带状物。此后,将带状物过筛(网眼1.5mm),在过筛后得到50kg。

[0787] 带状物的表征

[0788] 由此获得的模制品的容积密度为 322g/l (克每升),Zn含量为1.1重量%,Ti含量为1.4重量%,Si含量为43重量%,C含量<0.1重量%。

[0789] 超细粉的中孔的平均孔径(4V/A)是20.9nm,根据DIN 66133通过压汞法测定。

[0790] 超细粉的大孔的平均孔径(4V/A)是50.0nm,根据DIN 66133通过压汞法测定。

[0791] 通过XRD测试的结晶度为70+/-%,平均晶体尺寸为 $32.5\text{nm}+/-10\%$ 。

[0792] 材料的XRD衍射图谱示于图25中。

[0793] 根据本发明的方法使用压碎强度检测机器Z2.5/TS1S测定的模制品的压碎强度是4.4N(标准偏差:0.5N)。测试10个样品时发现最小值为3.5N,最大值5.1N。

[0794] ^{29}Si MAS NMR示于图21中。当曲线被合适的Gaussian-Lorentzian线形解谱后,能清楚地观察到6个峰。

[0795] 根据参考实施例4测定的 Q^3/Q^4 的比为2.2。

[0796] 根据参考实施例6测定的模制品的总吸水量为6.9重量%。相应的吸附/解吸等温线示于图27中。

[0797] 其他表征:

[0798] 在77K下,根据DIN 66133通过氮气吸附测试的Langmuir表面为 $518\text{m}^2/\text{g}$,在77K下,根据DIN 66133通过氮气吸附测试的多点BET比表面积为 $373\text{m}^2/\text{g}$ 。根据DIN 66133通过压汞法测试的总侵入体积为 1.3ml/g (毫升/克),相应的总孔面积 $100.2\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0799] 发现模制品的结晶相是纯的MWW结构。通过XRD没有检测到其他的结晶二氧化钛相,例如锐钛矿、金红石或板钛矿或结晶硅酸锌(Zn_2SiO_4),例如硅锌矿。

[0800] 实施例5.6:含有ZnTiMWW喷雾粉末的模制品的水处理

[0801] 以煅烧的带状物起始,后处理步骤进行如下:

[0802] 将1000kg的去离子水加入到容器中。随后,加入50kg煅烧的模制品。封闭容器(压力密闭的),并且将获得的混合物在1.5小时内加热到 145°C ,并在自生压力下(约3巴)在该温度下保持8小时。随后,将混合物冷却两小时。

[0803] 将水处理的带状物过滤,并用去离子水清洗。

[0804] 将获得的带状物在干燥室内的空气中加热1小时,加热至 120°C 的温度,并且在该温度下保持16小时。随后,干燥的材料在空气中于5.5小时内加热到 450°C ,并在该温度下保持2小时。随后,将带状物过筛(网眼 1.5mm),过筛后得到 49.1kg 。

[0805] 根据后处理得到的带状物的表征:

[0806] 由此得到的水处理的模制品的容积密度为 332g/l (克每升),Zn含量为1.1重量%,Ti含量为1.4重量%,Si含量为42重量%,并且C含量 <0.10 重量%。

[0807] 超细粉的中孔的平均孔径(4V/A)是 22.1nm ,根据DIN 66133通过压汞法测定。因此,本发明的水处理实际上对模制品的中孔特性没有影响(参见,根据实施例5.4的模制品,其相应的平均孔径为 20.9nm)。

[0808] 超细粉的大孔的平均孔径(4V/A)是 52.0nm ,根据DIN 66133通过压汞法测定。因此,本发明的水处理实际上对模制品的大孔特性没有影响(参见,根据实施例5.4的模制品,其相应的平均孔径为 50nm)。

[0809] 通过XRD测定的结晶度为 $69\pm 10\%$,平均晶体尺寸为 $30.5\pm 10\%$ 。因此,尽管本发明的水处理对平均晶体尺寸没有显著的影响(参见,实施例5.5: $32.0\text{nm}\pm 10\%$),本发明的水处理对结晶度具有影响,使结晶度从70%(参见实施例5.5)的值减少到69%的值。

[0810] 材料的XRD衍射图案示于图26中。

[0811] 根据所述方法使用压碎强度检测机器Z2.5/TS1S测定的模制品的压碎强度为 13.7N (标准偏差:2.5)。当测试10个样品时,最小值为 10.2N ,最大值为 17.6N 。这些值清楚地示出本发明的含ZnTiMWW超细粉的模制品的水处理导致模制品的机械阻力显著的提高(参见,根据实施例5.5的没有进行水处理模制品的压碎强度仅为 4.4N)。由于工业规模方法中模制品优选在连续方法中用作催化剂的事实,并且由于在这些过程中优选使用模制品是以暴露至连续的机械应力下的固定床催化剂的形式的事实,本发明的水处理能显著提高模制品的机械适应性。

[0812] ^{29}Si MAS NMR示于图22中。当曲线被合适的Gaussian-Lorentzian线形解谱后,清楚地观察到6个峰。

[0813] 根据参考实施例4测定的 Q^3/Q^4 比是1.39。清楚地,通过本发明的水处理使 Q^3/Q^4 的比由2.20显著地降低至1.39。

[0814] 模制品根据参考实施例6测定的总吸水量是6.7重量%。因此,清楚地示出本发明

的水处理提高了模制品的疏水性。相应吸附/解吸等温线示于图27中。

[0815] 与游离硅烷醇基相关的 $3708\pm 20\text{cm}^{-1}$ 区域的红外波段强度比比与邻位的硅烷醇基相关的 $3688\pm 20\text{cm}^{-1}$ 区域的红外波段强度比小1.35。与实施例5.4中没有进行水处理模制品的相应强度比(相应的强度比是1.9)相比,强度比降低。实施例5.5中的模制品的IR光谱示于图23中,实施例5.6中的模制品的IR光谱示于图24中。

[0816] 其他表征

[0817] 在77K,根据DIN 66133通过氮气吸附法测定的Langmuir表面是 $421\text{m}^2/\text{g}$,根据DIN 66133通过氮气吸附测定的多点BET比表面积是 $303\text{m}^2/\text{g}$ 。根据DIN 66133通过压汞法测定的总浸入体积是 1.3ml/g (毫升/克),相应的总孔面积是 $98.7\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0818] 发现模制品的结晶相表现出纯的MWW结构。通过XRD检测不到其他结晶二氧化钛相,如二氧化钛相如锐钛矿、金红石或板钛矿;或结晶硅酸锌(Zn_2SiO_4)如硅锌矿。

[0819] 实施例5.7作为丙烯环氧化的催化剂的模制品的测试

[0820] 根据本发明的超细粉的催化测试

[0821] 将Zn/Ti-MWW超细粉进行PO测试。获得以下值:

[0822] PO测试:14.6%

[0823] 清楚地,PO测试表明本发明的超细粉可以用作在作为溶剂的乙腈中使用过氧化氢作为氧化剂由丙烯制备环氧丙烷的良好的催化剂。

[0824] Zn/Ti-MWW的挤出物

[0825] 将没有进行水处理的含有Zn/Ti-MWW超细粉的模制品进行PO测试。获得以下值:

[0826] PO测试:8.1%

[0827] 将水处理的含有Zn/Ti-MWW超细粉的模制品进行PO测试。获得以下值:

[0828] PO测试:8.4%

[0829] 清楚地,PO测试表明本发明的没有进行水处理的模制品和水处理的模制品都可以用作在作为溶剂的乙腈中使用过氧化氢作为氧化剂由丙烯制备环氧丙烷的良好的催化剂。虽然含有粘合剂材料,没有进行水处理的模制品相对于纯的超细粉而言仍表现出非常好的PO测试值。水处理的模制品表现出甚至更好的PO测试值,其表明本发明的水处理对模制品具有有利的影响。

[0830] 附图简述

[0831] 图1.示出根据参考实施例1.4得到的酸处理的、喷雾干燥的和煅烧的TiMWW材料的X射线衍射图案(铜K α 辐射)。x轴表示角度值(2θ),y轴表示强度(Lin(Counts))。

[0832] 图2.示出根据实施例1得到的煅烧的喷雾干燥的ZnTiMWW材料的X射线衍射图案(铜K α 辐射)。x轴表示角度值(2θ),y轴表示强度(Lin(Counts))。

[0833] 图3.示出根据实施例2得到的煅烧模制的ZnTiMWW材料的X射线衍射图案(铜K α 辐射)。x轴表示角度值(2θ),y轴表示强度(Lin(Counts))。

[0834] 图4.示出根据实施例3得到的煅烧模制的水处理的ZnTiMWW材料的X射线衍射图案(铜K α 辐射)。x轴表示角度值(2θ),y轴表示强度(Lin(Counts))。

[0835] 图5.示出根据实施例1得到的喷雾干燥的、煅烧的ZnTiMWW材料的代表性样品的SEM(扫描电子显微镜)图片(5kV(千伏)的二次电子(SE)图)。根据规定右下角的刻度表示200微米的长度。

[0836] 图6. 示出根据实施例1得到的喷雾干燥的、煅烧的ZnTiMWW材料的代表性样品的SEM(扫描电子显微镜)图片(5kV(千伏)的二次电子(SE)图)。根据规定右下角的刻度表示20微米的长度。

[0837] 图7. 示出根据实施例1得到的喷雾干燥的、煅烧的ZnTiMWW材料的代表性样品的SEM(扫描电子显微镜)图片(5kV(千伏)的二次电子(SE)图)。根据规定右下角的刻度表示5微米的长度。

[0838] 图8. 示出根据实施例1得到的喷雾干燥的、煅烧的ZnTiMWW材料的代表性样品的SEM(扫描电子显微镜)图片(5kV(千伏)的二次电子(SE)图)。根据规定右下角的刻度表示500纳米的长度。

[0839] 图9. 示出涉及参考实施例2的Zwick压碎强度测试机器的说明手册的扉页。

[0840] 图10. 示出通过实施例2获得的材料的 ^{29}Si MAS NMR光谱。在x轴, 位移用ppm表示。图10还另外示出通过合适的Gaussian-Lorentzian线形解谱后得到的六个峰。

[0841] 图11. 示出通过实施例3获得的材料的 ^{29}Si MAS NMR光谱。在x轴, 位移用ppm表示。图11还另外示出通过合适的Gaussian-Lorentzian线形解谱后得到的六个峰。

[0842] 图12. 示出根据实施例1获得的超细粉的Dv10、Dv50和Dv90值的测试结果。对于测试所使用的参数, 参考对比实施例8。x轴表示颗粒直径/微米。在左侧和右侧的y轴, 表示超细粉颗粒的体积%。左侧y轴的值是指由矩形所表示的分布, 而右边的y轴是指由积分曲线所表示的分布。

[0843] 图13. 示出根据实施例2和实施例3的模制品的水吸附/解吸等温线测量的结果。x轴表示相对湿度(RH)/%。y轴表示吸水量(WU), 以重量%计。

[0844] 图14. 示出实施例2样品(没有进行水处理的模制品)的FT-IR光谱。x轴表示波数(wavenumber), 以 cm^{-1} 计, y轴表示吸光度(A)。

[0845] 图15. 示出实施例3样品(水处理的模制品)的FT-IR光谱。x轴表示波数(wavenumber), 以 cm^{-1} 计, y轴表示吸光度(A)。

[0846] 图16. 表示根据实施例2的连续环氧化反应中关于可用产物环氧丙烷和过氧化氢的转化率的结果。图16中的符号具有以下的意义:

[0847] S(P0)H₂O₂ 单位是%(左y轴)(符号: 空心三角), 表示环氧丙烷基于H₂O₂的选择性, 定义: 单位时间生成的环氧丙烷的摩尔量除以单位时间内消耗H₂O₂的摩尔量 $\times 100$ 。

[0848] S(P0)C₃ 单位是%(左y轴)(符号: 实心三角), 表示环氧丙烷基于丙烯的选择性, 定义: 单位时间生成的环氧丙烷的摩尔量除以单位时间内消耗丙烯的摩尔量 $\times 100$ 。

[0849] C 单位是%(左y轴)(符号: 空心正方形), 表示H₂O₂的转化率, 定义: 单位时间消耗H₂O₂的摩尔量除以单位时间内加入反应器中的H₂O₂摩尔量 $\times 100$ 。

[0850] T 单位是 $^{\circ}\text{C}$ (右y轴)(符号: 实心圆), 表示传热介质的入口温度。

[0851] t 单位是小时(x-轴), 表示反应时间。以H₂O₂计量泵启动(所有其他泵都已经启动)的时间作为起始点($t=0$)。

[0852] 图17. 示出根据实施例2的连续环氧化反应中关于副产物氧气、氢过氧化物和二醇的结果。图17中的符号具有以下的意义:

[0853] O₂ 单位是%(左y轴)(符号: 星状), 表示O₂基于H₂O₂的选择性, 定义: 单位时间生成的O₂的摩尔量的两倍除以单位时间内消耗H₂O₂的摩尔量 $\times 100$ 。

[0854] ROOH 单位是% (左y轴) (符号:实心正方形),表示氢过氧化丙醇基于 H_2O_2 的选择性,定义:单位时间生成的氢过氧化丙醇的摩尔量的两倍除以单位时间内消耗 H_2O_2 的摩尔量 $\times 100$ 。

[0855] 二醇 单位是% (左轴) (符号:空心圆),表示丙二醇基于 H_2O_2 的选择性,定义:单位时间生成的丙二醇的摩尔量除以单位时间内消耗 H_2O_2 的摩尔量 $\times 100$ 。

[0856] T 单位是 $^{\circ}\text{C}$ (右y轴) (符号:实心圆),表示传热介质的入口温度。

[0857] t 单位是小时 (x-轴),表示反应时间。以 H_2O_2 计量泵启动 (其他泵都已经启动) 的时间作为起始点 ($t=0$)。

[0858] 图18.示出根据实施例3的连续环氧化反应中关于有用产物环氧丙烷和过氧化氢的转化率的结果。图18中的符号具有以下的意义:

[0859] S (P0) H_2O_2 单位是% (左y轴) (符号:空心三角),表示环氧丙烷基于 H_2O_2 的选择性,定义:单位时间生成的环氧丙烷的摩尔量除以单位时间内消耗 H_2O_2 的摩尔量 $\times 100$ 。

[0860] S (P0) C3 $^{\sim}$ 单位是% (左y轴) (符号:实心三角),表示环氧丙烷基于丙烯的选择性,定义:单位时间生成的环氧丙烷的摩尔量除以单位时间内消耗丙烯的摩尔量 $\times 100$ 。

[0861] C 单位是% (左y轴) (符号:空心正方形),表示 H_2O_2 的转化率,定义:单位时间消耗 H_2O_2 的摩尔量除以单位时间内加入反应器中 H_2O_2 的摩尔量 $\times 100$ 。

[0862] T 单位是 $^{\circ}\text{C}$ (右y轴) (符号:实心圆),表示传热介质的入口温度。

[0863] t 单位是小时 (x-轴),表示反应时间。以 H_2O_2 计量泵启动 (所有其他泵都已经启动) 的时间作为起始点 ($t=0$)。

[0864] 图19.示出根据实施例3的连续环氧化反应的,关于副产物氧气、氢过氧化物和二醇。图19中的符号具有以下的意义:

[0865] O_2 单位是% (左y轴) (符号:星状),表示 O_2 基于 H_2O_2 的选择性,定义:单位时间生成的 O_2 的摩尔量的两倍除以单位时间内消耗 H_2O_2 的摩尔量 $\times 100$ 。

[0866] ROOH 单位是% (左y轴) (符号:实心正方形),表示氢过氧化丙醇基于 H_2O_2 的选择性,定义:单位时间生成的氢过氧化丙醇的摩尔量的两倍除以单位时间内消耗 H_2O_2 的摩尔量 $\times 100$ 。

[0867] 二醇单位是% (左轴) (符号:空心圆),表示丙二醇基于 H_2O_2 的选择性,定义:单位时间生成的丙二醇的摩尔量除以单位时间内消耗 H_2O_2 的摩尔量 $\times 100$ 。

[0868] T 单位是 $^{\circ}\text{C}$ (右y轴) (符号:实心圆),表示传热介质的入口温度。

[0869] t 单位是小时 (x-轴) 表示反应时间。以 H_2O_2 计量泵启动 (所有其他泵都已经启动) 的时间作为起始点 ($t=0$)。

[0870] 图20.示出根据实施例5.4得到的酸处理的、喷雾干燥的和煅烧的ZnTiMWW超细粉的X射线衍射图案 (铜K α 辐射)。x轴表示角度值 (2θ),y轴表示强度 (Lin (Counts))。

[0871] 图21.示出通过实施例5.5获得的材料的 ^{29}Si MAS NMR光谱。在x轴,位移用ppm计。图21另外还示出通过合适的Gaussian-Lorentzian线形解谱后得到的六个峰。

[0872] 图22.示出通过实施例5.6获得的材料的 ^{29}Si MAS NMR光谱。在x轴,位移用ppm计。图22另外还示出通过合适的Gaussian-Lorentzian线形解谱后得到的六个峰。

[0873] 图23.示出实施例5.5样品 (没有进行水处理的模制品) 的FT-IR光谱。x轴表示波数 (wn),单位 cm^{-1} ,y轴表示吸光度 (A)。

[0874] 图24.示出实施例5.6样品(水处理模制品)的FT-IR光谱。x轴表示波数(wn),单位 cm^{-1} ,y轴表示吸光度(A)。

[0875] 图25.示出根据实施例5.5得到的煅烧模制的ZnTiMWW材料的X射线衍射图案(铜K α 辐射)。x轴表示角度值(2θ),y轴表示强度(Lin(Counts))。

[0876] 图26.示出根据实施例5.6得到的煅烧的并且水处理的模制的ZnTiMWW材料的X射线衍射图案(铜K α 辐射)。x轴表示角度值(2θ),y轴表示强度(Lin(Counts))。

[0877] 图27.示出根据实施例5.5(实心圆)和实施例5.6(空心圆)的模制品的水吸附/解吸等温线测量的结果。x轴表示相对湿度(RH)/%。y轴表示吸水量(WU),单位为重量%。

[0878] 引用文献

[0879] Chemistry Letters (2000) pp.774-775

[0880] J.Phys.Chem.B 105 (2001) p.2897

[0881] US 6,759,540

[0882] US 7,608,728

[0883] JP 2008-200553A

[0884] US 7,273,826

[0885] US 7,476,770

[0886] US 6,114,552

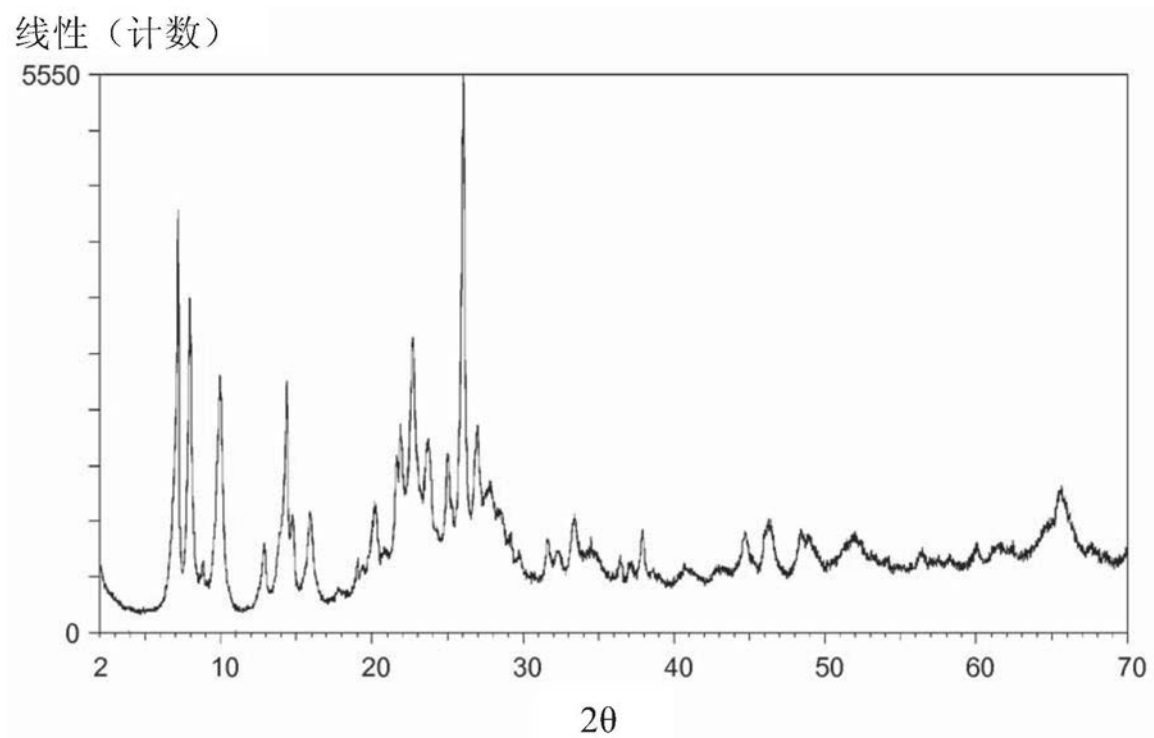


图1

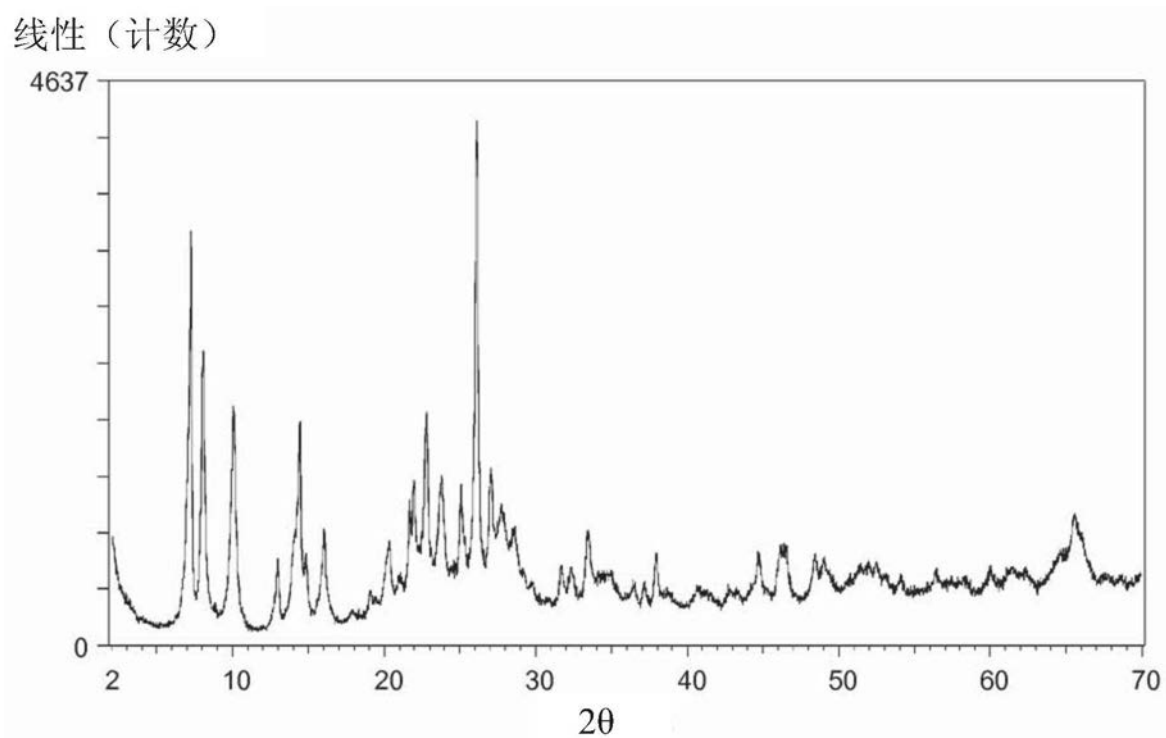


图2

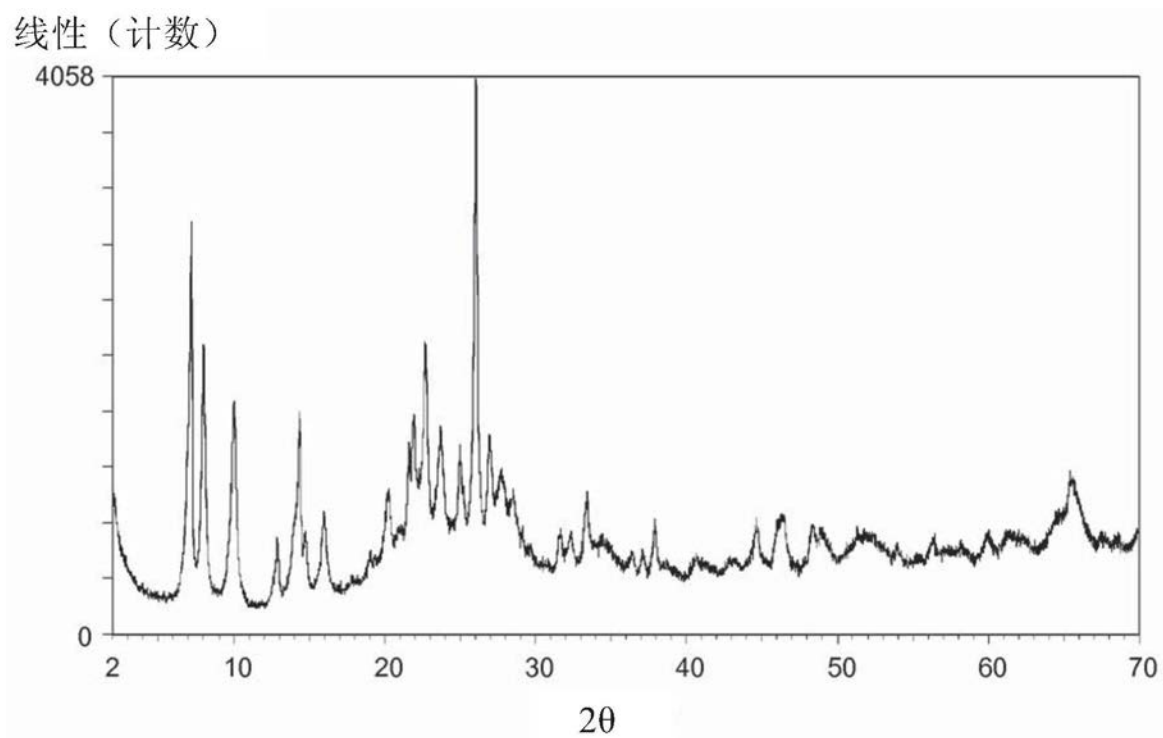


图3

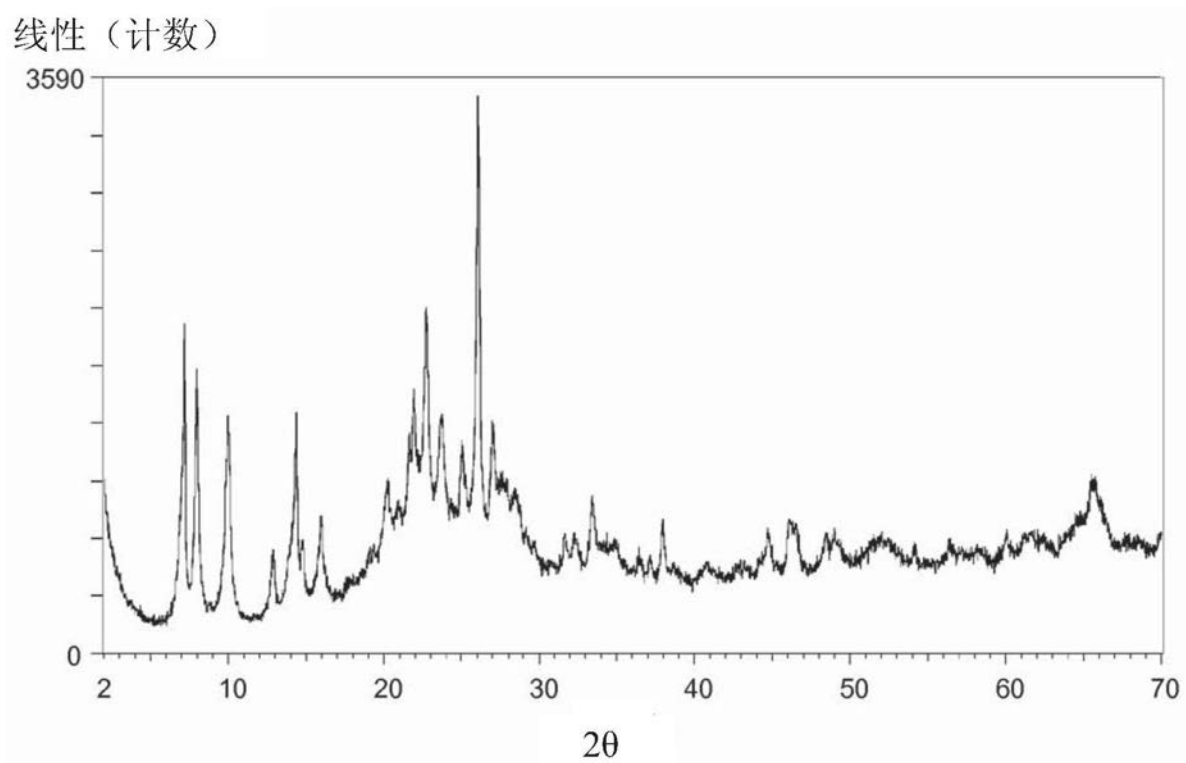


图4

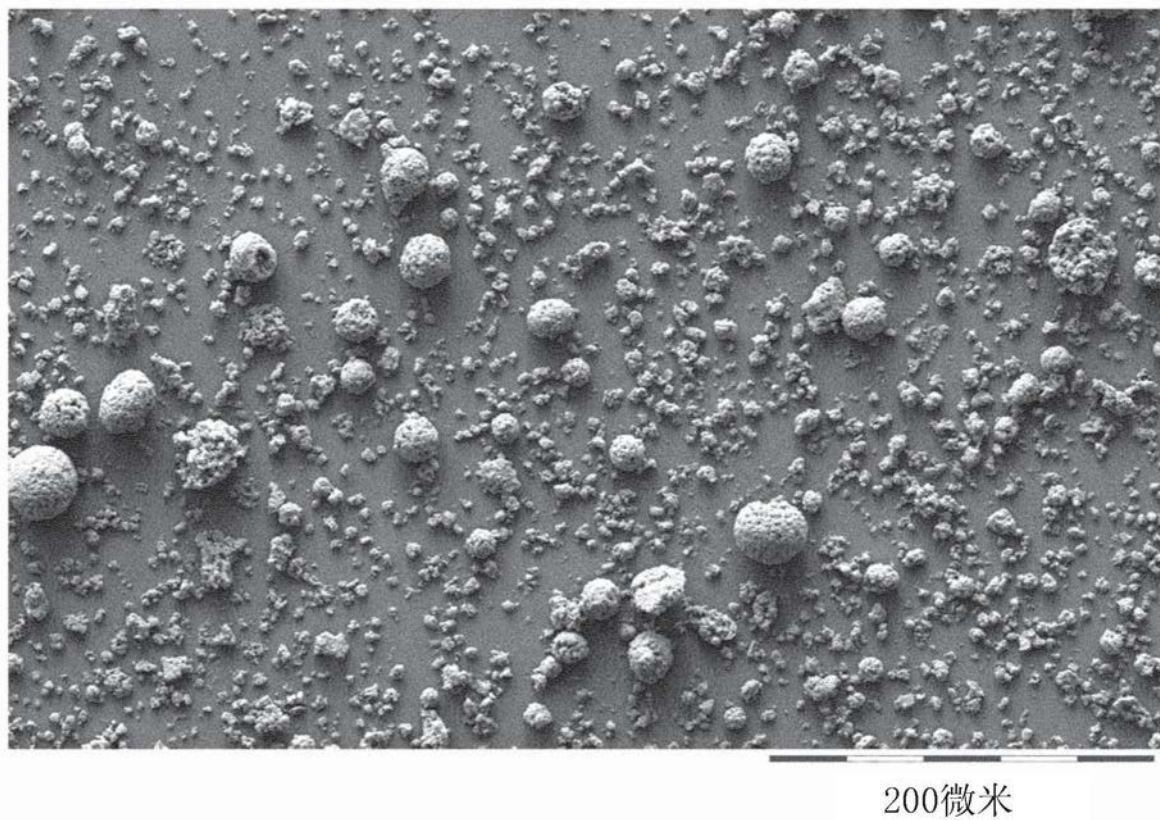
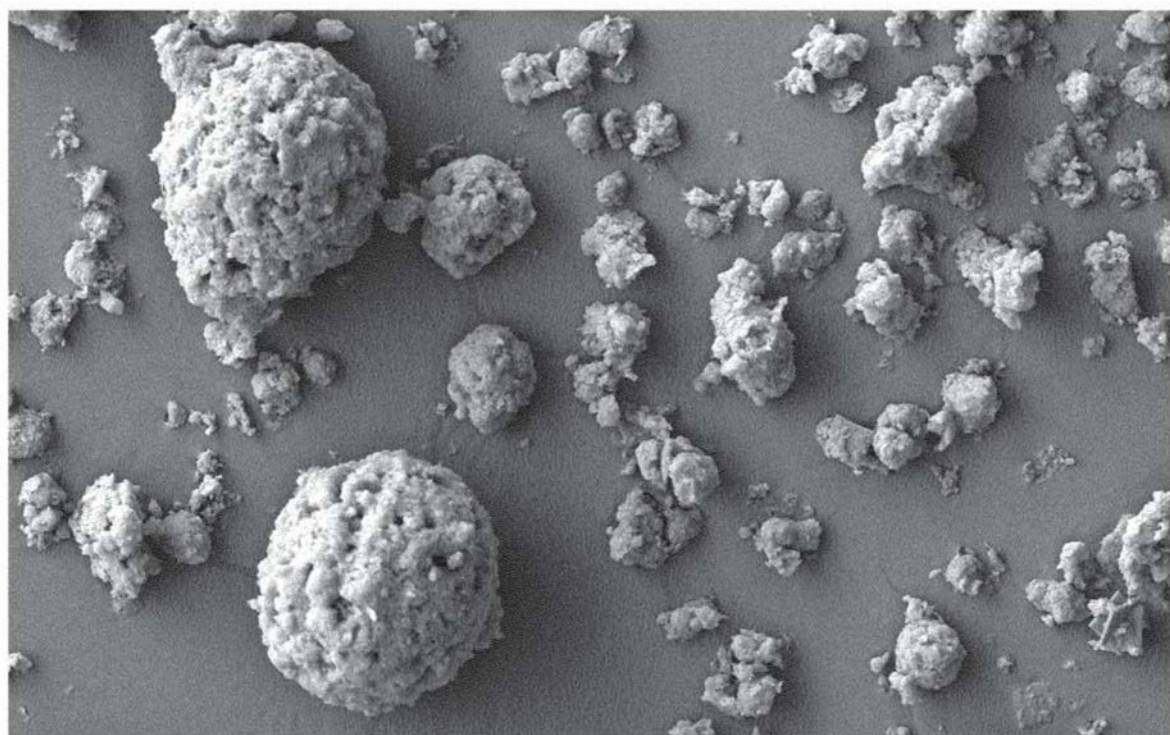


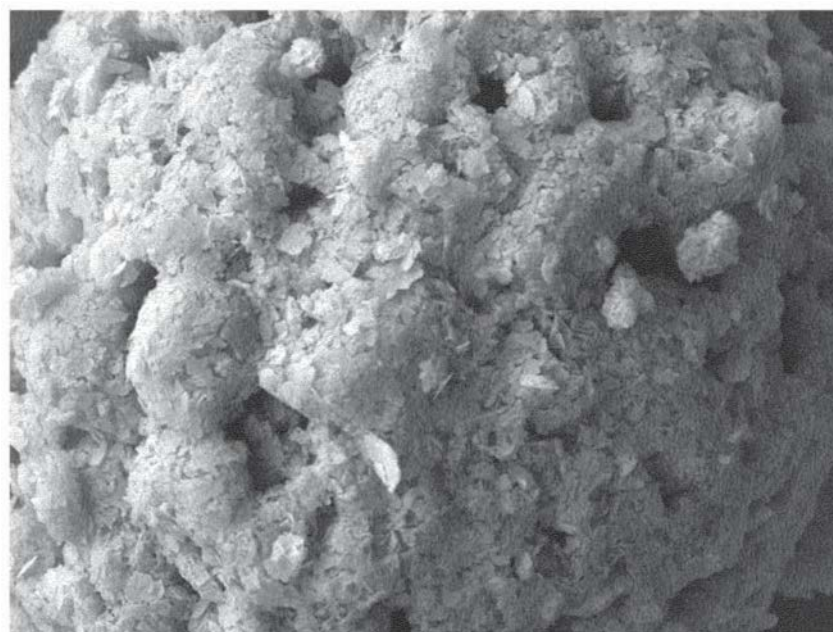
图5



1500 : 1

200微米

图6



5微米

图7

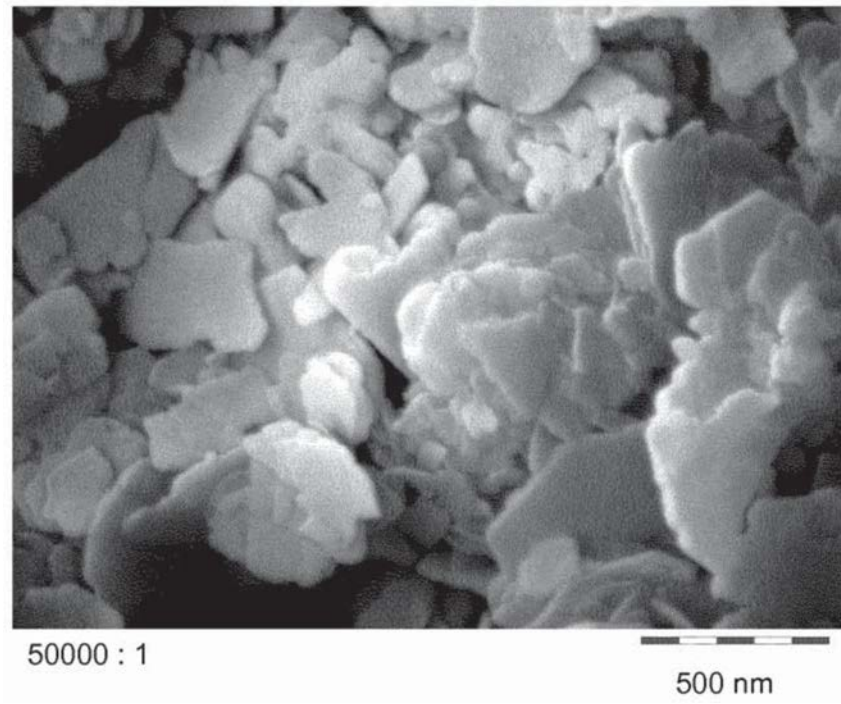
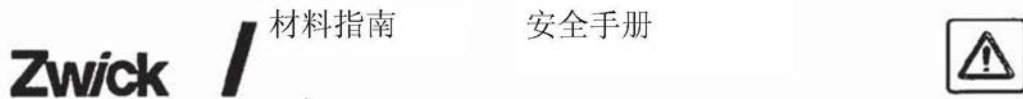


图8



操作说明书
注册 1: 安全手册
材料测试机
Z2.5/TS1S

图像未重现

Copyright © 2000, Zwick GmbH & Co. D-89079 Ulm

工号: 141140
AB-/文件号: 441801

图9

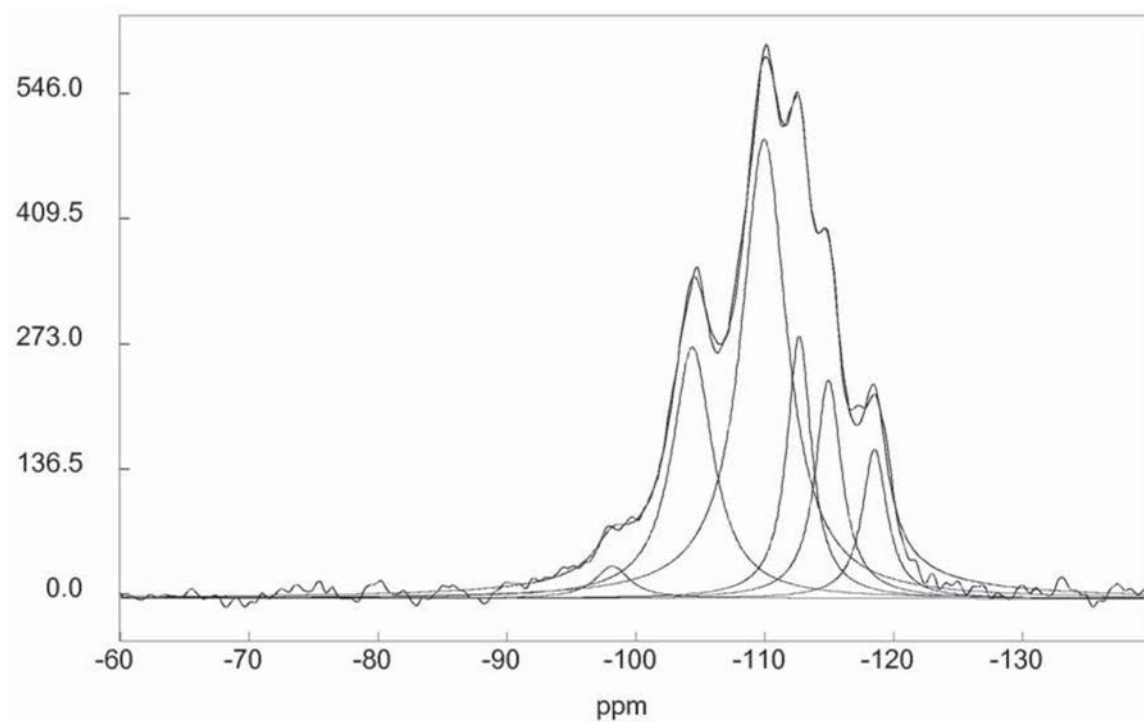


图10

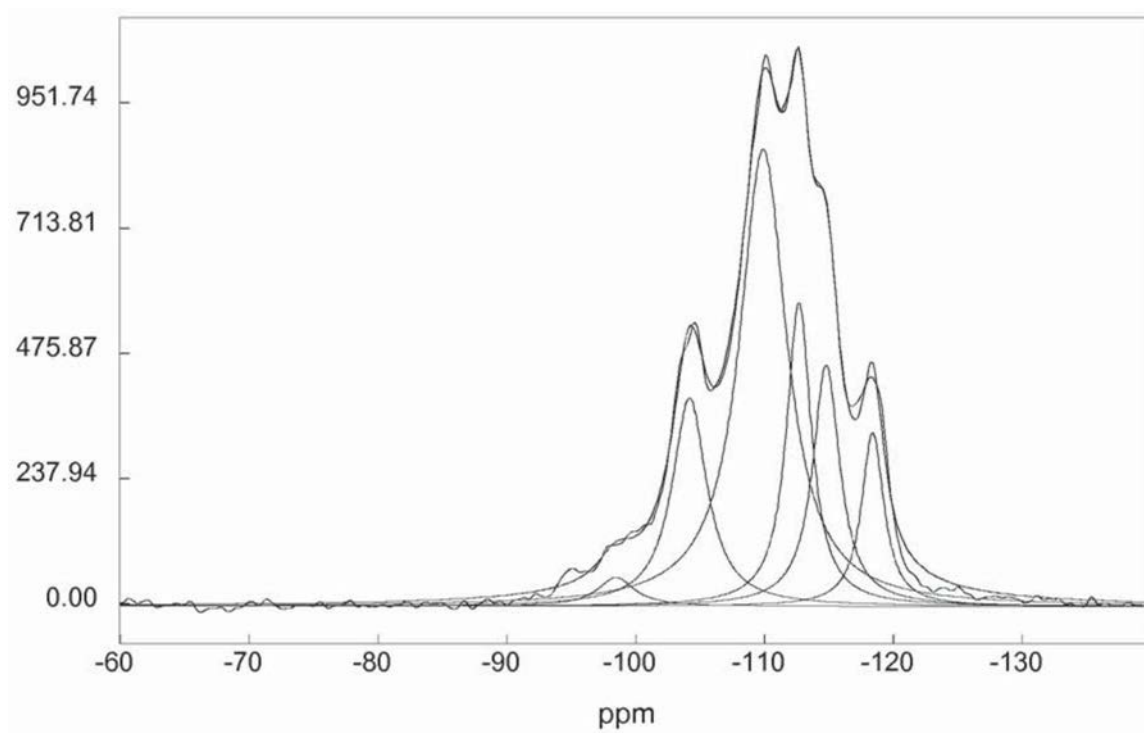


图11

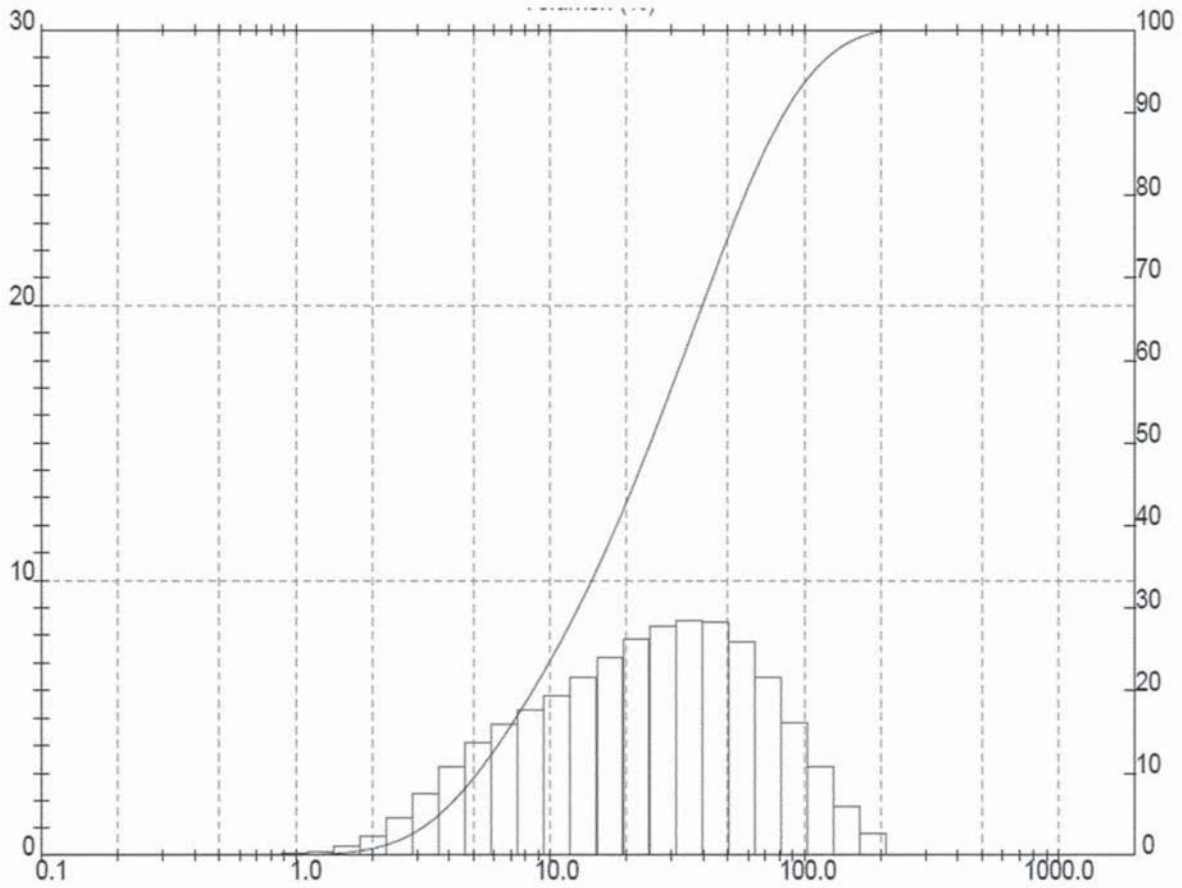


图12

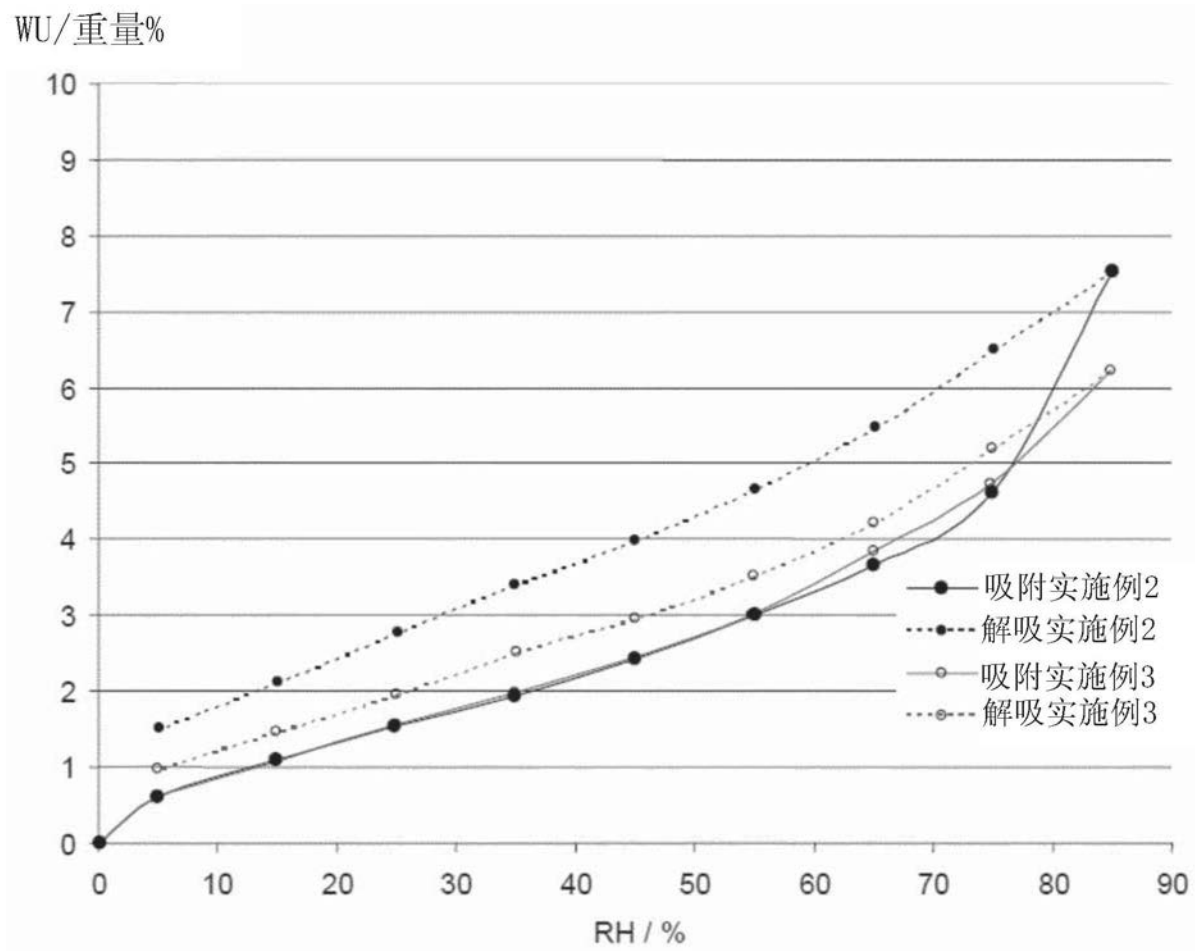


图13

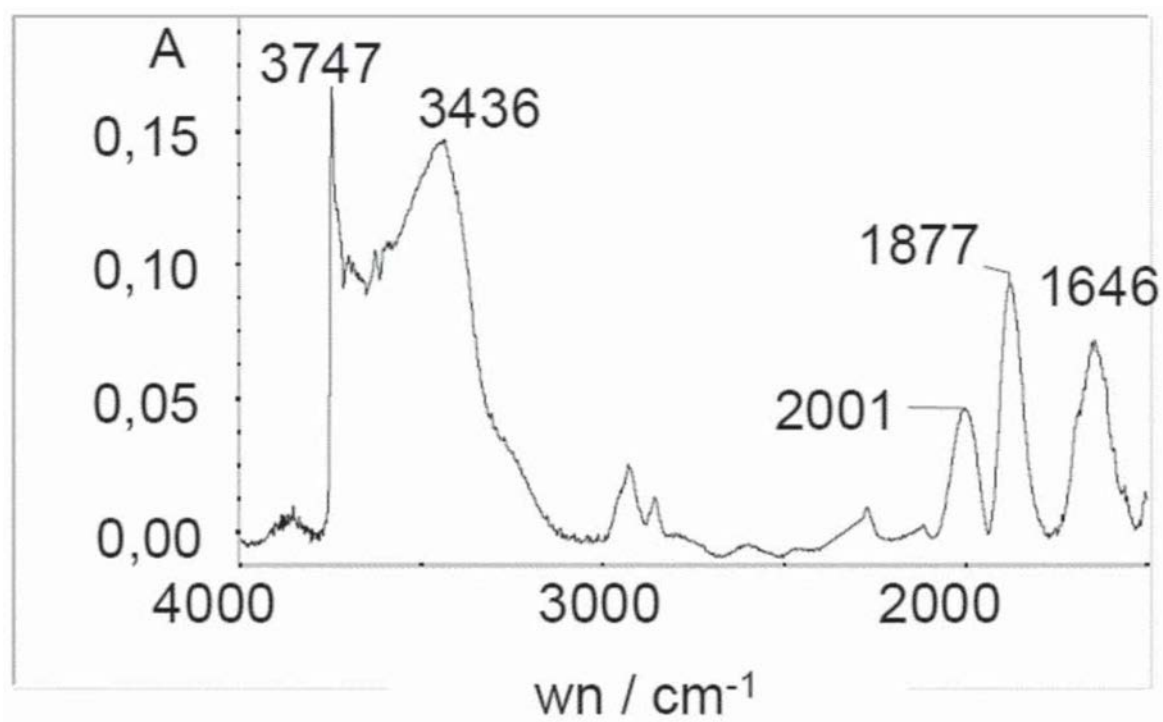


图14

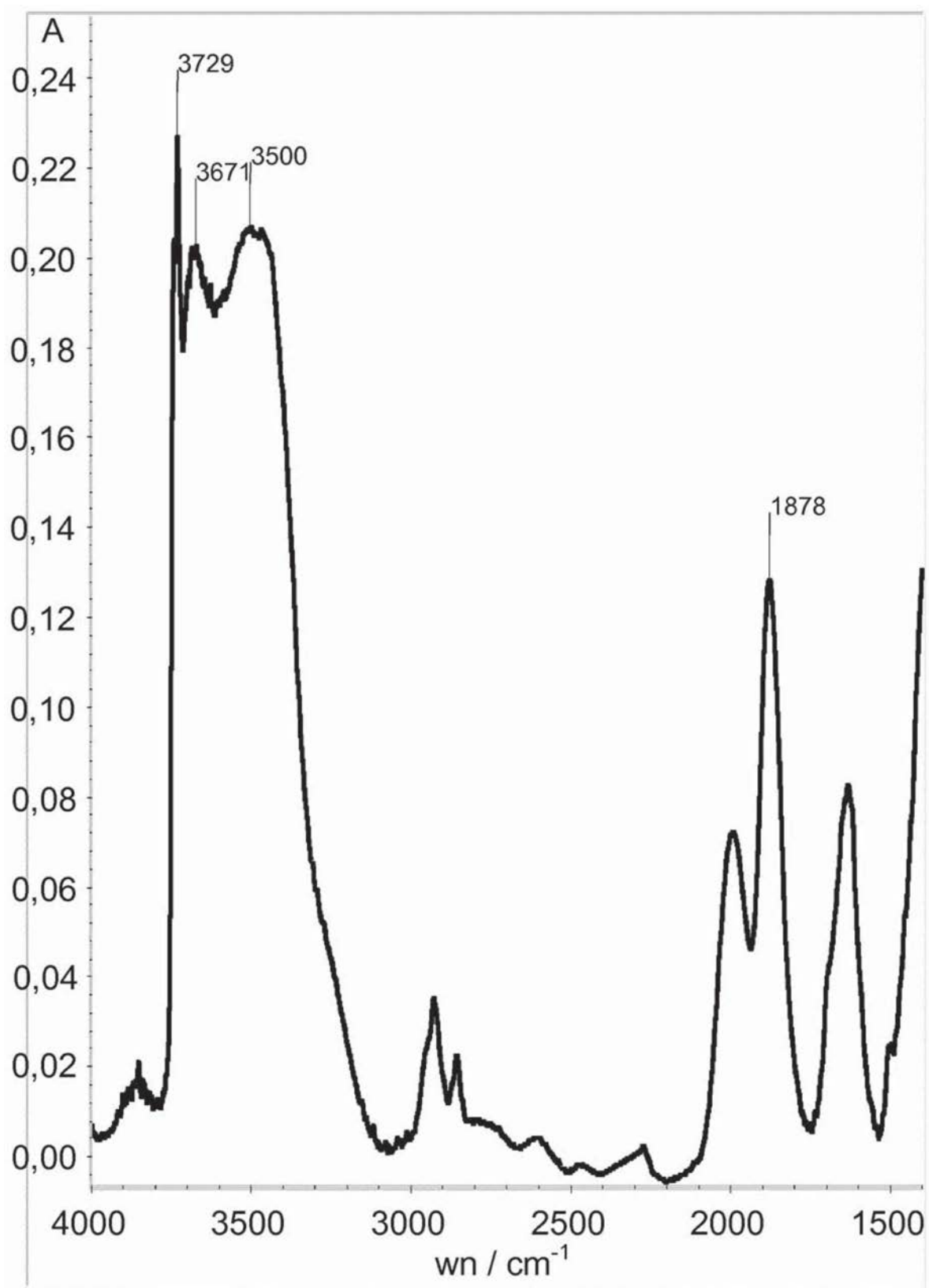


图15

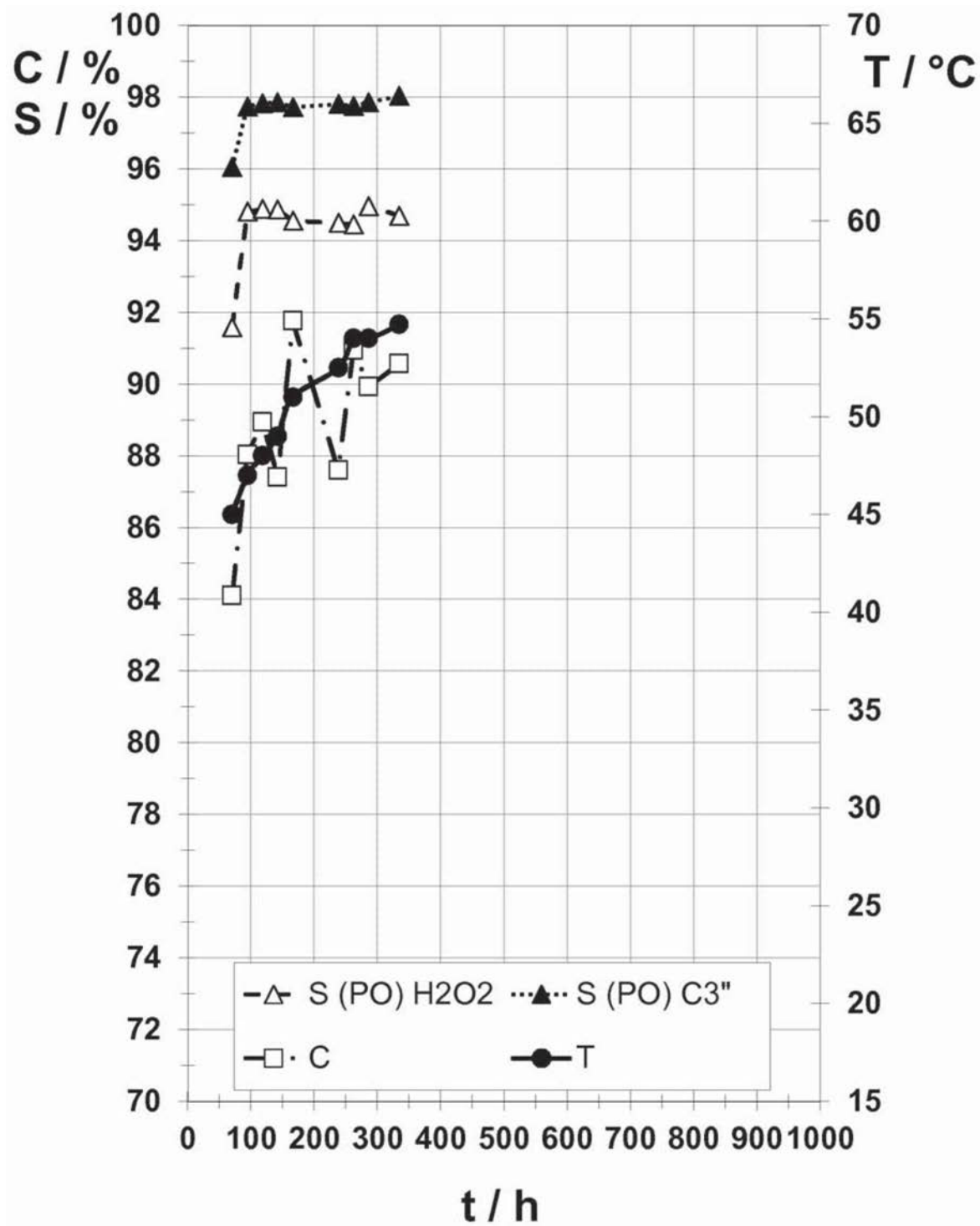


图16

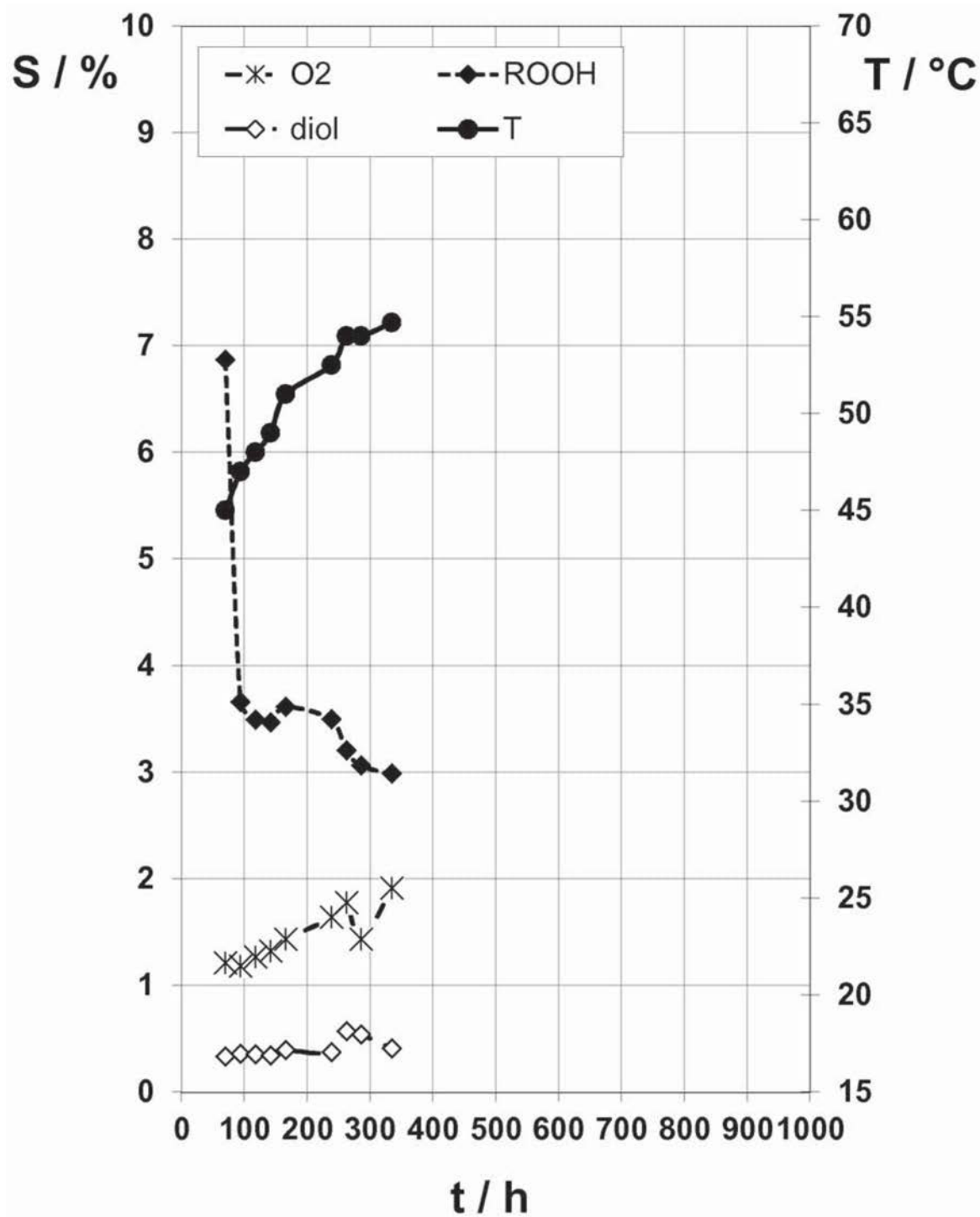


图17

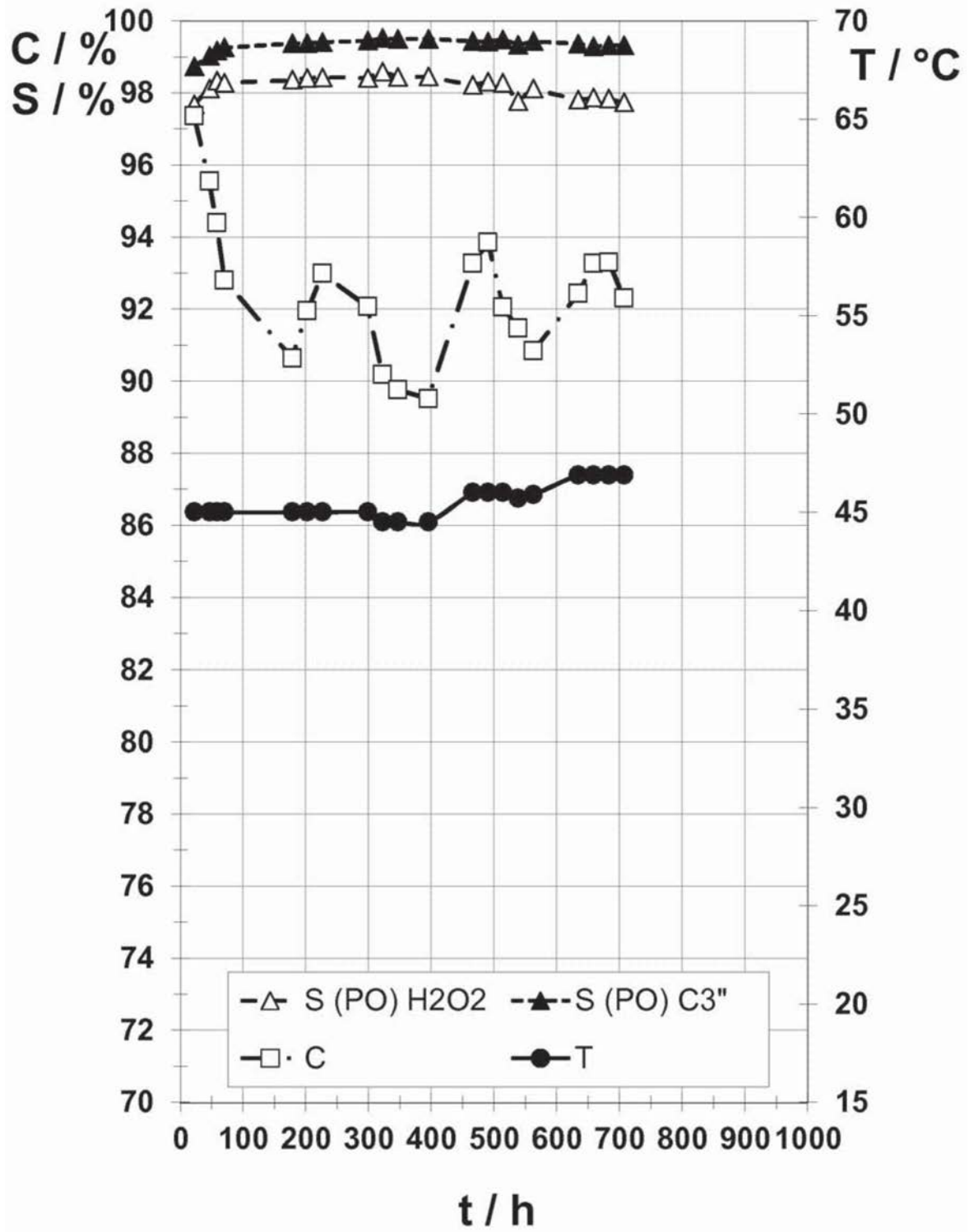


图18

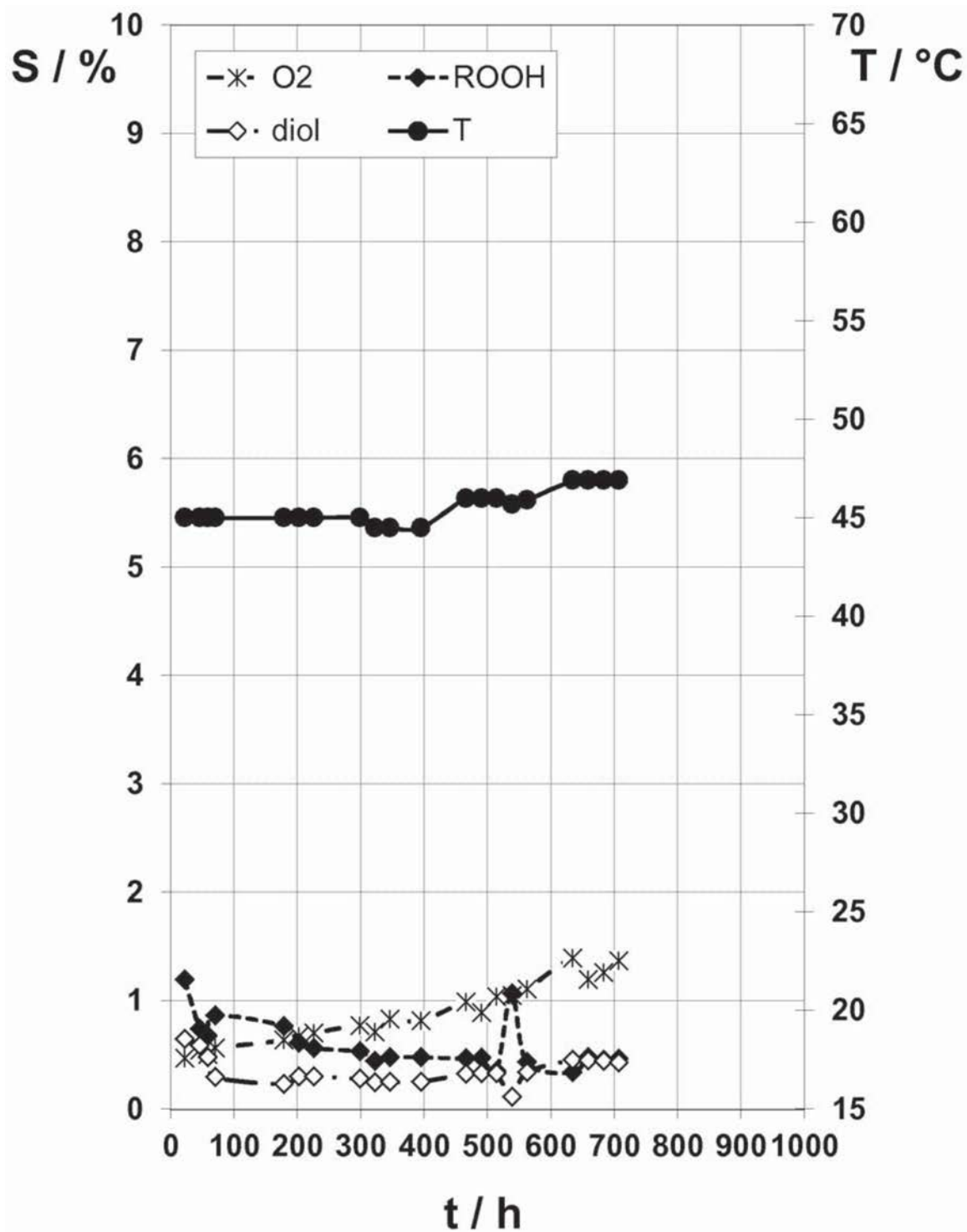


图19

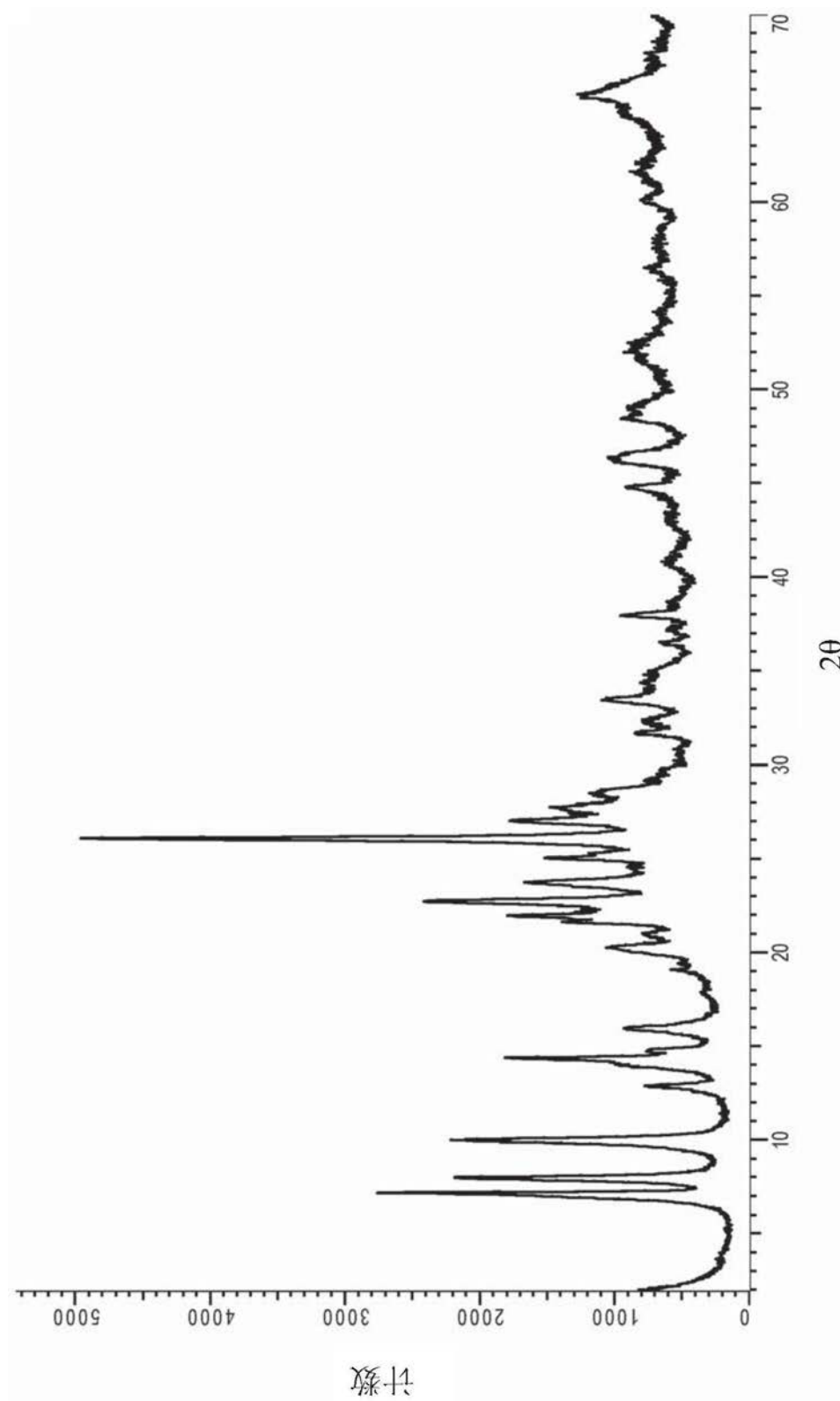


图20

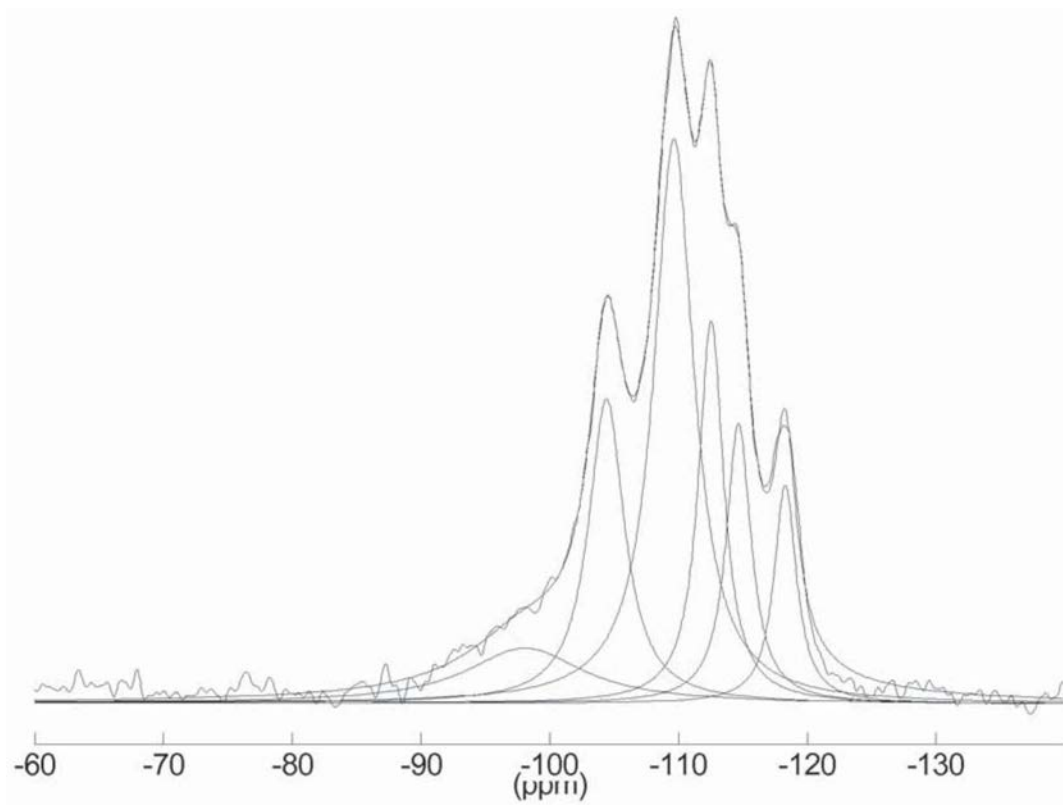


图21

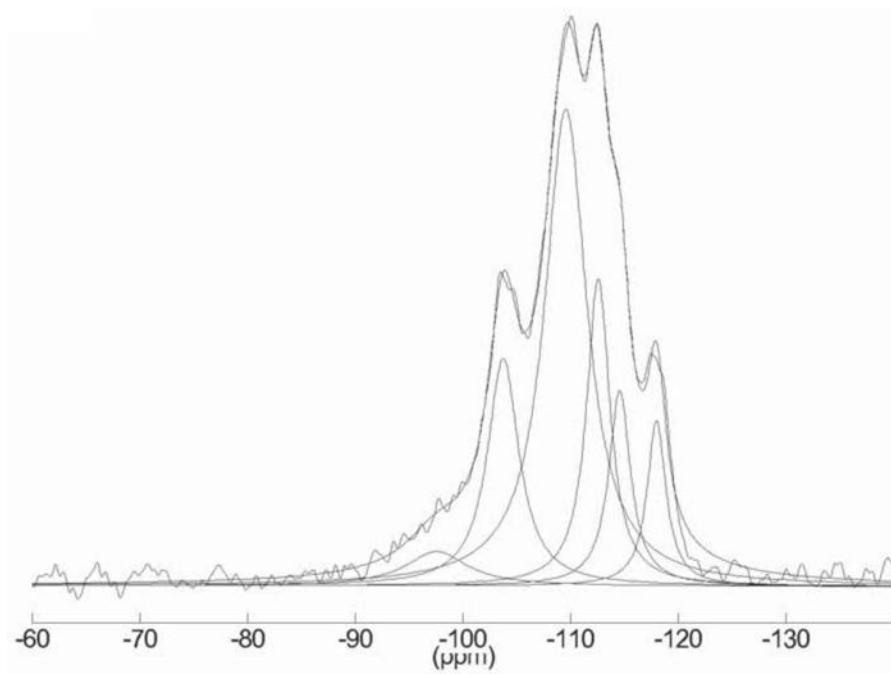


图22

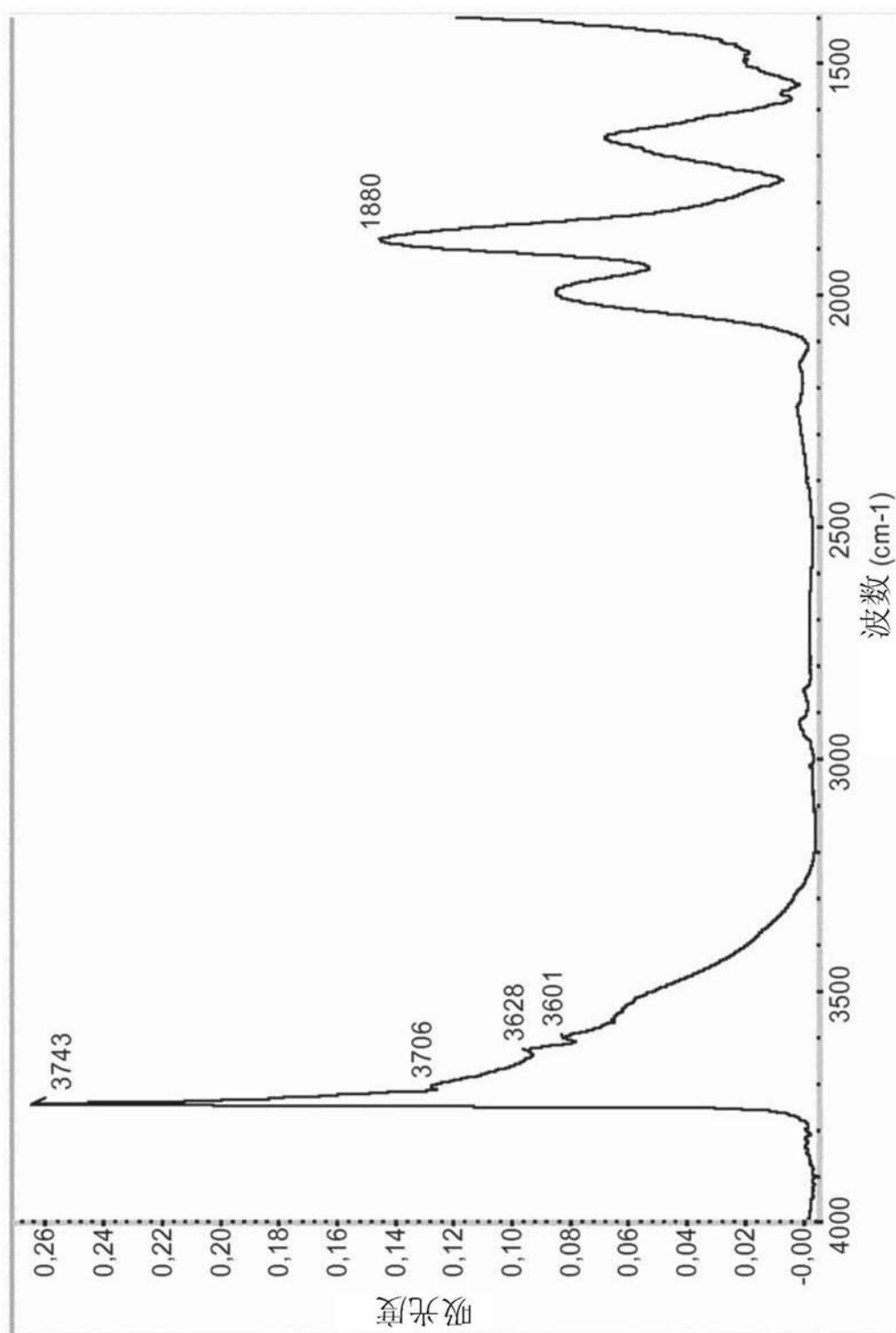


图23

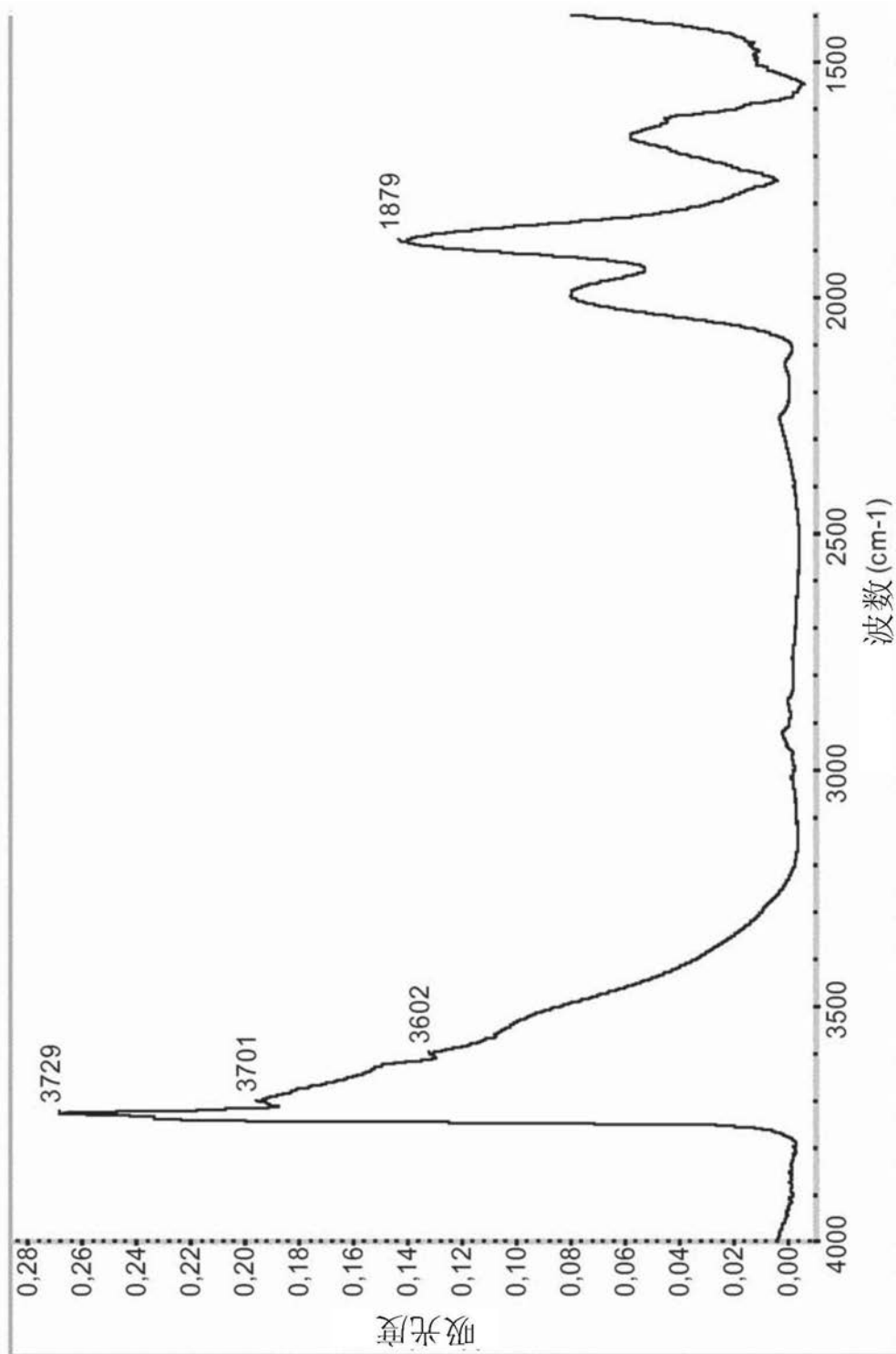


图24

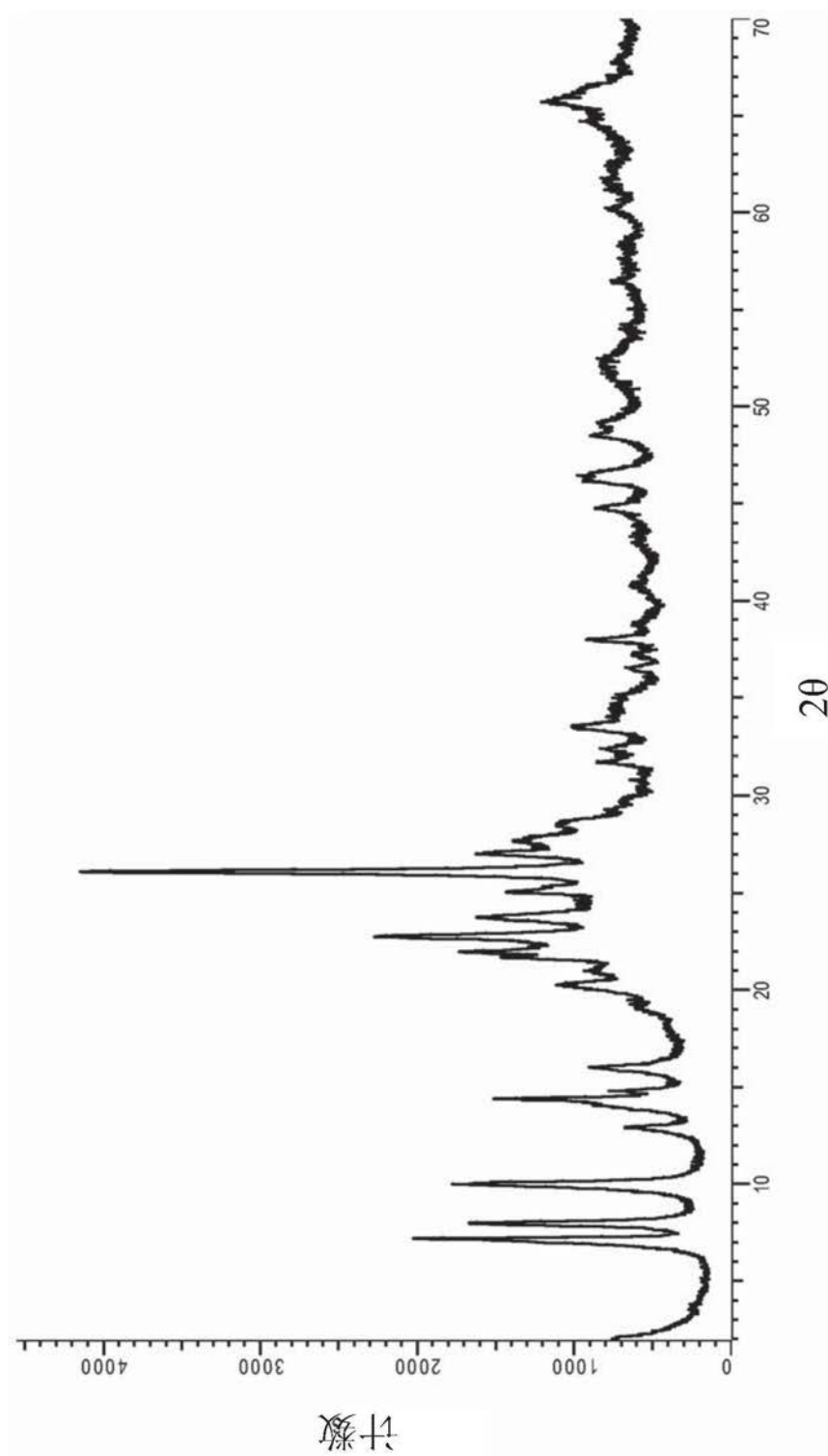


图25

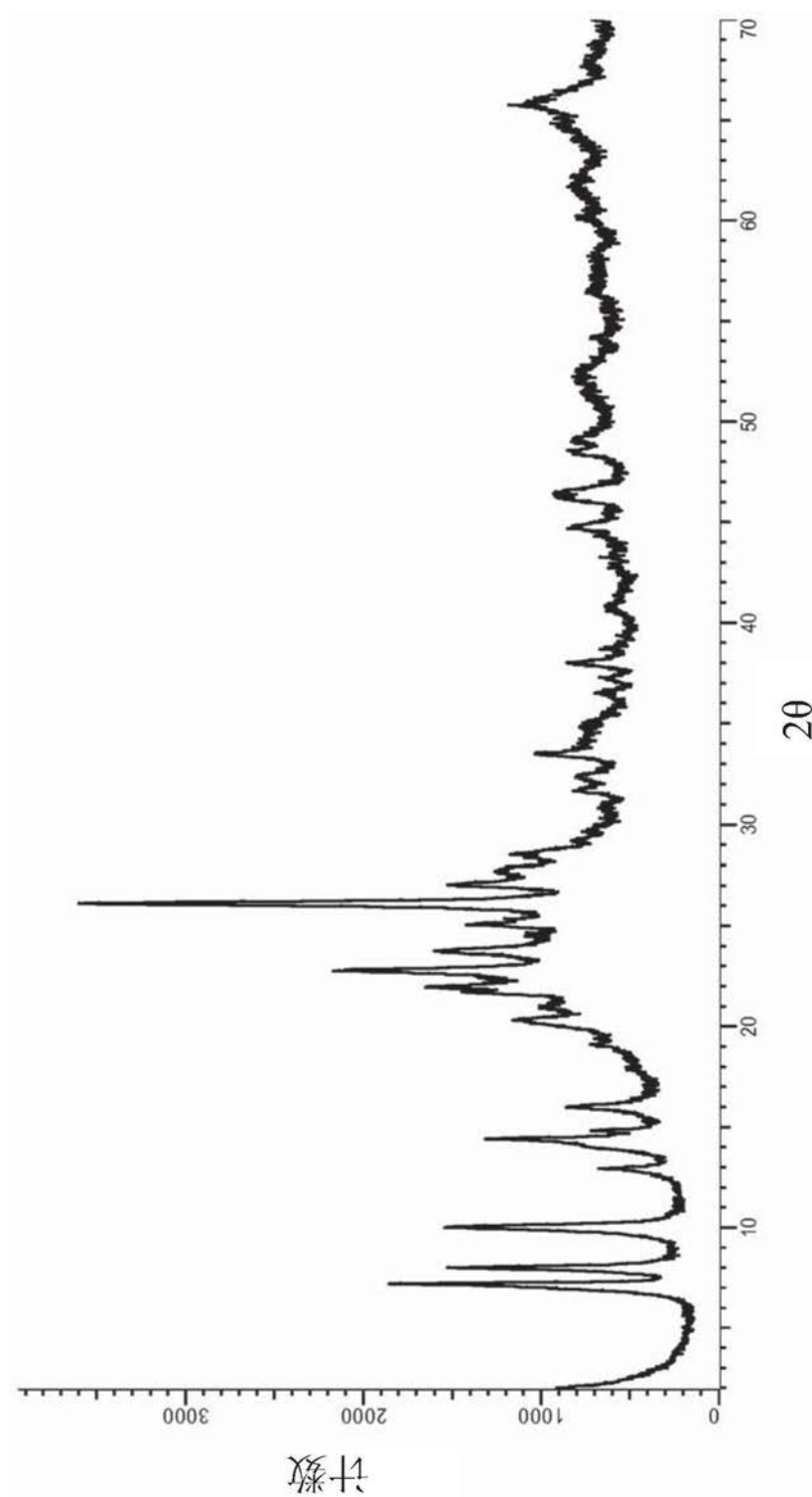


图26

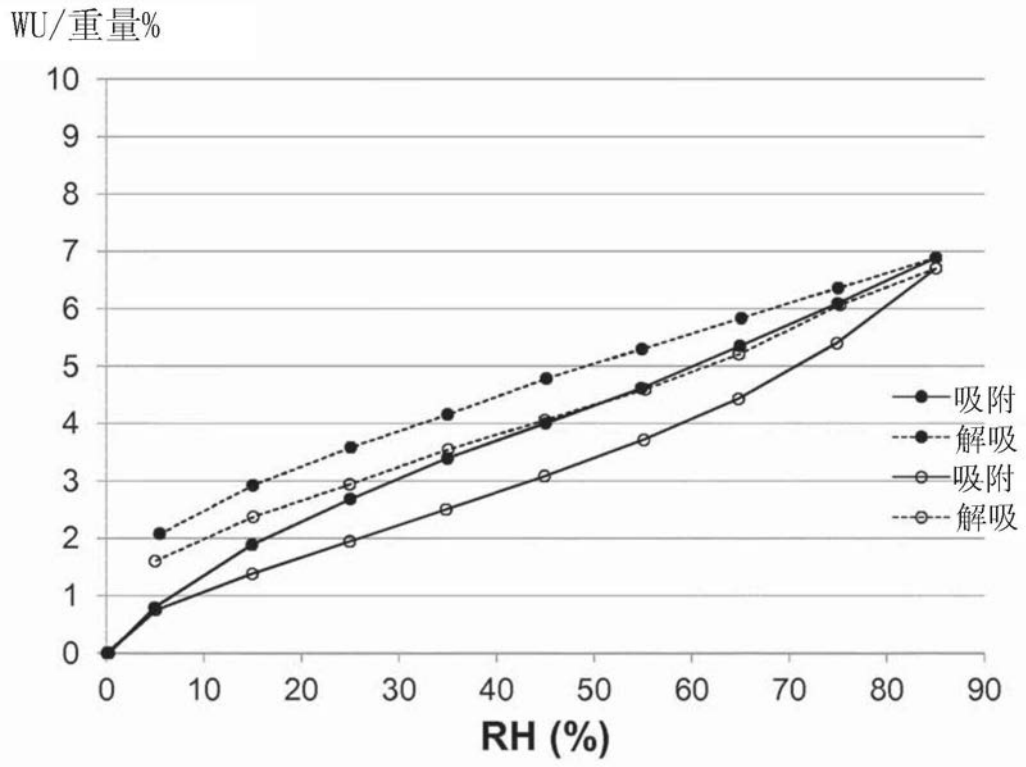


图27