(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1921938 B
(45)授权公告日 2010.10.06

(21)申请号 200580005968.2

(22)申请日 2005.01.14

(30)优先权数据
10/785,455 2004.02.24 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2006.08.24

(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2005/001162 2005.01.14

(87)PCT申请的公布数据
WO2005/082529 EN 2005.09.09

(73)专利权人 利安德化学技术有限公司
地址 美国特拉华州

(72)发明人 R·A·格雷 M·P·卡敏斯基

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 孙爱

(51)Int.Cl.
B01J 29/40(2006.01)
B01J 29/89(2006.01)
B01J 29/90(2006.01)
B01J 29/80(2006.01)
B01J 38/10(2006.01)
B01J 38/12(2006.01)

(56)对比文件
WO 97/25143 A1,1997.07.17, 权利要求1-11.
US 2003/0144366 A1,2003.07.31, 权利要求1-33.
CN 1330644 A, 说明书第18页第9-14行.
CN 1349430 A,2002.05.15, 说明书第3页第12－13行, 第7页倒数第2行, 第8页第14－15行和第16页第7－9行.
WO 2004/026466 A1,2004.04.01, 实施例1-3.
US 2003/0187284 A1,2003.10.02, 权利要求10.

审查员 丁德宝

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54)发明名称

催化剂再生方法

(57)摘要

在一种缓冲剂存在下用于催化烯烃与氢和氧的液相环氧化的用过的含贵金属的钛沸石催化剂用以下步骤再生:在至少250℃下在含氧的气体流存在下加热该用过的催化剂,随后在至少20℃下在含氢的气体流存在下还原,制得再活化的催化剂。

CN 1921938 B

1. 再生用过的含贵金属的钛沸石催化剂的方法，所述的方法包括以下步骤：

(a) 在至少 250℃的温度下在含氧的气体流存在下加热用过的催化剂，以获得加热的产物；以及

(b) 在至少 20℃的温度下在含氢的气体流存在下还原该加热的产物，以生成再活化的催化剂；

其中含贵金属的钛沸石催化剂用于在至少一种反应溶剂和至少一种缓冲剂存在下催化烯烃与氢和氧的环氧化。

2. 根据权利要求 1 的方法，包括在步骤 (a) 以前用洗涤溶剂洗涤用过的含贵金属的钛沸石催化剂。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中洗涤溶剂选自水、脂族醇类及其混合物。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中将用过的催化剂在大于 300℃的温度下加热。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中含氧的气体流为空气。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中还原步骤 (b) 在至少 30℃的温度下进行。

7. 根据权利要求 1 的方法，其中用过的含贵金属的钛沸石催化剂包含钛硅沸石和钯。

8. 根据权利要求 1 的方法，其中用过的含贵金属的钛沸石催化剂包含钛硅沸石、钯和选自金和铂中的一种或多种金属。

9. 根据权利要求 1 的方法，其中用过的含贵金属的钛沸石催化剂包含含钯的钛沸石和不含钯的钛沸石。

10. 根据权利要求 1 的方法，包括在步骤 (a) 以前在至少 250℃的温度下在没有氧的条件下加热用过的催化剂。

11. 根据权利要求 1 的方法，其中反应溶剂选自水、C_1-C_4 醇类、超临界 CO_2 及其混合物。

12. 根据权利要求 1 的方法，其中缓冲剂包含阴离子和阳离子，其中阴离子选自磷酸根、碳酸根、碳酸氢根、羧酸根、柠檬酸根、硼酸根、氢氧根、硅酸根、硅铝酸根及其混合物，而阳离子选自铵、烷基铵、碱金属、碱土金属及其混合物。

13. 根据权利要求 1 的方法，包括在步骤 (a) 以前用洗涤溶剂洗涤用过的含贵金属的钛沸石催化剂，其中在至少 300℃的温度下在含氧的气体流存在下加热用过的催化剂，而在至少 30℃的温度下在含氢的气体流存在下还原加热的产物。

14. 根据权利要求 13 的方法，其中洗涤溶剂选自水、脂族醇类及其混合物。

15. 根据权利要求 13 的方法，包括在步骤 (b) 的前将洗涤过的催化剂在至少 300℃的温度下在没有氧的条件下加热。

16. 根据权利要求 13 的方法，其中用过的含贵金属的钛沸石催化剂包含钛硅沸石和钯。

17. 根据权利要求 13 的方法，其中用过的含贵金属的钛沸石催化剂包含钛硅沸石、钯和选自金和铂中的一种或多种金属。

18. 根据权利要求 13 的方法，其中用过的含贵金属的钛沸石催化剂包含含钯的钛沸石和不含钯的钛沸石。

催化剂再生方法

发明领域

[0001] 本发明涉及一种恢复已用于催化烯烃与氢和氧的环氧化的含贵金属的钛沸石催化剂活性的方法，其中烯烃的环氧化在含有缓冲剂的反应溶剂中进行。通过在含有氧的气体流存在下加热废的含贵金属的钛沸石催化剂随后在含氢的气体流存在下还原所述的废催化剂来完成再生。

[0002] 发明背景

[0003] 已开发了许多不同的生产环氧化物的方法。通常，环氧化物通过烯烃与氧化剂在催化剂存在下反应来制备。由丙烯和有机氢过氧化物氧化剂例如乙基苯氢过氧化物或叔丁基氢过氧化物生产环氧丙烷是工业上实施的技术。这一方法在溶解的钼催化剂（参见 US 3351635）或多相氧化钛／氧化硅催化剂（参见 US 4367342）存在下进行。过氧化氢为另一种适用于生产环氧化物的氧化剂。在 US 4833260 中说明了使用过氧化氢和钛硅沸石的烯烃环氧化。这些方法的一个缺点是在与烯烃反应以前需要预先制备氧化剂。

[0004] 另一种工业上实施的技术是通过与氧在银催化剂上的反应使乙烯直接环氧化生成环氧乙烷。遗憾的是，银催化剂不适用于更高碳烯烃的工业环氧化。所以，更新的研究集中在更高碳烯烃与氧和氢在催化剂存在下的直接环氧化。在这一方法中，据认为氧和氢就地反应生成氧化剂。因此，有效方法（和催化剂）的开发使得有可能获得比采用预先制备氧化剂的工业技术有更低费用的技术。

[0005] 为了用于更高碳烯烃的直接环氧化，已提出许多不同的催化剂。例如，JP 4-352771 以及 US 5859265 和 6008388 公开了使用含第 VIII 族金属的催化剂例如钯／结晶钛硅沸石由丙烯、氧和氢反应来生产环氧丙烷。

[0006] 遗憾的是，当反复使用或在长时间连续方法中，上述公开类型的催化剂常常缓慢失活。特别是，催化剂的活性随时间下降到催化剂的使用在经济上不再可行。由于合成这类催化剂的费用相当高，用过的催化剂的再生比更换催化剂更为优选。

[0007] US 6380119 公开了一种用三段焙烧法再生沸石特别是钛硅沸石的方法，在这一方法中温度在 250-800℃之间变化，而氧含量在三段中变化。Baiker et al.，App. Catal. A：General 208(2001)125 公开了洗涤用过的 Pd-Pt/TS-1 催化剂，以便从催化剂中部分除去不挥发的有机残留物。此外，Baiker 还推测，Pd-Pt/TS-1 催化剂的再活化需要在升温下氧化处理，但早期的工作表明，这样的处理会使催化剂性能下降。US 5859265 也指出，铂／钛硅沸石催化剂可通过简单的洗涤方法或通过在 350℃下受控燃烧随后还原来再生。

[0008] 正如任何一种化学方法一样，都希望开发新的改进的再生方法。我们已发现一种恢复用过的含贵金属的钛沸石催化剂活性的有效再生方法。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明提供一种再生用过的含贵金属的钛沸石催化剂的方法，所述的催化剂用于在氢和氧存在下烯烃的环氧化，其中烯烃的环氧化在含有缓冲剂的反应溶剂中进行。所述的再生方法包括将用过的催化剂在至少 250℃下在含氧的气体流存在下加热，随后在至少 20℃下在含氢的气体流存在下使加热的用过的催化剂还原来制得再活化的催化剂。我们吃

惊地发现，用于烯烃与氢和氧环氧化的催化剂在一种缓冲剂存在下焙烧和还原再生在丙烯环氧化中意想不到地得到低丙烷选择性。

[0011] 发明详述

[0012] 通过实施本发明可再生的催化剂为含贵金属的钛沸石催化剂。含贵金属的钛沸石催化剂在本领域中是大家熟悉的，例如描述在 JP4-352771 以及 US 5859265 和 6008388 中。这样的催化剂通常含有钛沸石和贵金属，例如钯、金、铂、银、铱、钌、锇或其组合。所述的催化剂可含有贵金属的混合物。优选的催化剂含有钯和钛沸石，钯、金和钛沸石，或钯、铂和钛沸石。

[0013] 钛沸石为这样一类沸石物质，其中钛原子取代分子筛晶格骨架中部分硅原子。这样的物质在本领域中是大家熟悉的。特别优选的钛沸石包括通常称为钛硅沸石的一类分子筛，特别是“TS-1”（有类似于 ZSM-5 硅铝酸盐沸石的 MFI 拓扑）、“TS-2”（有类似于 ZSM-11 硅铝酸盐沸石的 MEL 拓扑）和“TS-3”（描述在比利时专利 1001038 中）。具有与 β 沸石、丝光沸石、ZSM-48、ZSM-12 和 MCM-41 同晶的骨架结构的含钛催化剂也是适用的。钛沸石的晶格骨架中优选不含除钛、硅和氧以外的元素，虽然少量的硼、铁、铝、钠、钾、铜等也可能存在。

[0014] 含贵金属的钛沸石中的贵金属的典型量为约 0.001-20wt％、优选 0.005-10wt％、特别是 0.01-5wt％。贵金属结合到催化剂中的方式不特别关键。例如，可通过浸渍等将贵金属负载在沸石上。另外，也可通过离子交换例如二氯化四氨钯离子交换将贵金属结合到沸石中。

[0015] 对用作贵金属源的贵金属化合物的选择没有特别的限制。例如，适合的化合物包括贵金属的硝酸盐、硫酸盐、卤化物（例如氯化物、溴化物）、羧酸盐（例如乙酸盐）和胺配合物。贵金属可处于 0 至 +4 的氧化态或这样的氧化态组合。为了达到所希望的氧化态或其组合，贵金属化合物可焙烧、还原或其组合。但是，令人满意的催化性能可在没有任何预还原的条件下达到。为了达到贵金属的活性状态，可将含贵金属的钛沸石进行预处理，例如在氮、真空、氢或空气中热处理。

[0016] 含贵金属的钛沸石催化剂还可含有含钯的钛沸石和不含钯的钛沸石。不含钯的钛沸石为一种不加钯的含钛分子筛。不含钯的钛沸石的加入有利于在催化剂中存在的钯的生产率。

[0017] 所述的含贵金属的钛沸石可作为粉末、小球或由一种方法例如喷雾干燥生产的大粒度固体用于所述的环氧化法。此外，还可在用于环氧化以前将所述的含贵金属的钛沸石造粒或挤条。如果在一起造粒或挤条，那么催化剂还可含有粘合剂等，以及可在用于环氧化以前模化、喷雾干燥、成型或挤条成任何希望的形状。

[0018] 含贵金属的钛沸石催化剂适用于催化烯烃与氧和氢的环氧化。这一环氧化方法包括烯烃、氧和氢在液体介质中在催化剂存在下接触。适合的烯烃包括有至少一个碳－碳双键的任何烯烃，通常有 2-60 个碳原子。优选的是，烯烃为 2-30 个碳原子的无环链烯烃；本发明的方法特别适用于 C_2-C_6 烯烃环氧化。可存在一个以上双键，例如在二烯烃或三烯烃中。所述的烯烃可为烃类（也就是仅含有碳原子和氢原子）或可含有官能基团，例如卤根、羧基、羟基、醚基、羰基、氰基或硝基等。本发明的方法特别适用于将丙烯转化成环氧丙烷。

[0019] 对于环氧化法来说，氧和氢也是需要的。虽然任何氧源和氢源都是适合的，但分子

氧和分子氢是优选的。

[0020] 环氧化反应在实现所需烯烃环氧化的有效温度下进行、优选 0-250℃、更优选 20-100℃。氢与氧的摩尔比通常可为 H_2 ：O_2 ＝ 1 ： 10 至 5 ： 1、特别优选 1 ： 5 至 2 ： 1。氧与烯烃的摩尔比通常为 2 ： 1 至 1 ： 20、优选 1 ： 1 至 1 ： 10。对于某些烯烃来说，相对高的氧 / 烯烃摩尔比（例如 1 ： 1 至 1 ： 3）可能是有利的。除了烯烃、氢和氧以外，载气也可用于环氧化法。作为载气，任何希望的惰性气体都可使用。烯烃与载气的摩尔比通常为 100 ： 1 至 1 ： 10、特别是 20 ： 1 至 1 ： 10。

[0021] 作为惰性载气，除氮和二氧化碳外，稀有气体例如氦、氖和氩也是适用的。1-8 个碳原子、特别是 1-6 个碳原子、优选 1-4 个碳原子的饱和烃类例如甲烷、乙烷、丙烷和正丁烷也是适用的。氮和饱和 C_1-C_4 烃类是优选的惰性载气。也可使用所列惰性气体的混合物。

[0022] 具体地说，在丙烯的环氧化中，可以这样的方式提供丙烷，以致在适当过量的载气存在下，安全地避开丙烯、丙烷、氢和氧混合物的爆炸极限，因此可在反应器中或进料管线和排料管线中不生成爆炸混合物。

[0023] 可根据气时空速也就是在单位时间单位催化剂体积的烯烃、氢、氧和载气的总体积（简称 GHSV）决定使用的催化剂数量和环氧化所需的时间。通常 GHSV 为 10-10000h^{-1} 是满意的。

[0024] 环氧化反应在液体介质中进行。优选在 1-100bar 和一种或多种溶剂存在下进行。适合的反应溶剂包括但不限于醇、水、超临界 CO_2 或其混合物。适合的醇包括 C_1-C_4 醇，例如甲醇、乙醇、异丙醇和叔丁醇及其混合物。也可使用氟化的醇。使用上述醇与水的混合物是优选的。对于液相环氧化法来说，催化剂优选呈悬浮液或固定床形式。所述的方法可用连续流、半间歇或间歇操作方式进行。

[0025] 本发明的烯烃环氧化反应需要使用一种缓冲剂。通常将缓冲剂加到溶剂中，以便生成缓冲剂溶液，从而抑制环氧化物开环生成二元醇和 / 或二甘醇。在本专业中缓冲剂是大家熟悉的。适用于本发明的缓冲剂包括任何适合的含氧酸盐，在混合物中它们的性质和比例使得它们的溶液的 pH 值可为 3-10、优选 4-9、更优选 5-8。适合的含氧酸盐含有阴离子和阳离子。盐的阴离子部分可包括这样的阴离子，例如磷酸根、碳酸根、碳酸氢根、羧酸根（例如乙酸根、邻苯二甲酸根等）、柠檬酸根、硼酸根、氢氧根、硅酸根、硅铝酸根等。盐的阳离子部分可包括这样的阳离子，例如铵、烷基铵（例如四烷基铵、吡啶阳离子等）、碱金属、碱土金属等。阳离子的例子包括 NH_4、NBu_4、NMe_4、Li、Na、K、Cs、Mg 和 Ca 阳离子。更优选的缓冲剂包含碱金属磷酸盐和磷酸铵缓冲剂。缓冲剂可优选含有一种以上适合盐的组合物。通常，缓冲剂在溶剂中的浓度为约 0.0001 至约 1M、优选约 0.001 至约 0.3M。适用于本发明的缓冲剂还可包括加到反应体系中的氨气。

[0026] 显然，在催化剂的环氧化活性下降到不可接受的水平以前，不需要使用本发明的再生法。但是通常，当催化剂的活性为新制备的催化剂活性的 0.1-50％时，经济地使催化剂再活化（用生成环氧化物和衍生物（例如二元醇和二甘醇）的速率测量的）是希望的。开始环氧化与催化剂活性下降到开始再生的水平之间的时间长度取决于许多反应参数，包括烯烃、溶剂、反应物的空速、反应温度和杂质的性质和数量以及与失活有关的催化剂的其它变化。

[0027] 优选以固体形式将废的含贵金属的钛沸石催化剂从再生前可存在的反应混合物

的任何液体组分中分离。例如，在催化剂以浆液形式使用的场合下，它可以很容易用过滤、离心分离、倾析或其它机械手段来收集，然后送入一个适合进行再生的容器。另一方面，在催化剂作为固定床使用的场合下，可将液体组分简单地从废催化剂中取出或泵出，并在催化法相同的容器中进行再生。但如果实施这一再生法的实施方案，所用的容器应由能经受再生过程中遇到的高温的材料制成。当然，固定床催化剂还可送入不同的容器以便再生。但是，不需要在再生以前完全干燥回收的催化剂，因为吸附在催化剂上的任何少量的环氧化反应溶剂、反应物等可很容易在这样的再生过程中除去和处理。如果需要，可将废催化剂在相对低的温度下进行初干燥步骤，以便除去存在的任何挥发性组分。例如，含氧、惰性气体、空气的气体流或其混合物可在 25-200℃下通过废催化剂的固定床。也可将催化剂暴露到减压（优选在升温下）中，以便易于除去与催化剂有关的挥发性物质。

[0028] 在再生步骤以前，优选用洗涤溶剂洗涤废催化剂。为了在再生以前除去附着到催化剂上的物质，适合的洗涤溶剂包括水、醇、酮、醚、呋喃、腈、酯、芳烃及其混合物。优选的溶剂包括水、C_1-C_{10} 脂族醇、C_7-C_{12} 芳烷基醇、C_3-C_{20} 烃等。任何传统的催化剂洗涤步骤都是适用的。经洗涤的催化剂可任选在再生步骤以前干燥。

[0029] 将废的含贵金属的钛沸石催化剂在分子氧存在下在至少 250℃但优选至少 300℃下加热。优选的是，所述的温度应小于 850℃。300-450℃的温度范围是特别适用的。在本发明的一个实施方案中，含氧的气体流在废催化剂上通过，同时将温度（它开始可能处于相对低的温度）缓慢升至超过 250℃的最终温度。在再生期间，可将温度保持不变，或可按需要定期或连续升高或降低。可将分子氧与其它气体例如氮气等组合；空气也可用作氧源。这样选择气体流中分子氧的百分数，以致不产生过量的或不可控的放热。通常，气体流含有约 1-30v％氧。所述的方法可进行，以使含有分子氧的气体流在废催化剂上通过，以便吹扫掉从催化剂中释放出的任何挥发性产物。通常 1-100l/kg 催化剂/min 的气体流速是令人满意的。另一方面，再生以静态方式进行。也可在与含氧的气体接触的同时搅拌催化剂。旋转窑的使用是特别有利的。

[0030] 将催化剂加热使活性和选择性恢复到所需水平必需的一段时间。通常的加热时间为 0.1-48h。最佳时间随催化剂失活的程度、环氧化中使用的烯烃类型以及其它一些因素而变，但可用常规的实验很容易确定。

[0031] 在本方法的另一个变通方案中，可首先将废催化剂在没有氧的情况下加热到 250℃或更高，以便使催化剂上的有机杂质转化成炭，然后再暴露到氧中，使炭烧掉。

[0032] 在含氧的气体流存在下将废催化剂加热到至少 250℃以后，然后将用过的催化剂在至少 20℃但优选至少 30℃下在分子氢存在下还原。40-60℃的温度范围是特别适合的。在本发明的一个实施方案中，含有氢的气体流在废催化剂上通过，同时将温度（开始可能在相对低的温度下）缓慢升至超过 20℃的最终温度。在还原过程中可将所述的温度保持不变，或可根据需要定期地或连续地升高或降低。分子氢可与其它气体例如氮气等组合。这样选择气体流中的分子氢百分数，以致不产生过量的或不可控的放热。通常，所述的气体流含有约 1-30v％氢、优选约 1-4v％氢。所述的方法可这样进行，以致含分子氢的气体流在废催化剂上通过。通常 1-100l/kg 催化剂/min 的气体流速是令人满意的。另一方面，还原以静态方式进行。也可在与含氢的气体接触的同时搅拌催化剂。

[0033] 将催化剂还原使活性和选择性恢复到所需水平必需的一段时间。通常的加热时间

为0.1-48h。最佳时间随催化剂失活的程度、环氧化中使用的烯烃类型以及其它一些因素而变，但可用常规的实验很容易确定。

[0034] 可在再使用以前将已按本发明的方法再活化的再生催化剂与新制备的催化剂混合，如果需要，也可直接使用。

[0035] 以下实施例仅用来说明本发明。熟悉本专业的技术人员将会认识到许多在本发明的精神实质和权利要求书范围内的改变。

[0036] 实施例 1 :催化剂的制备

[0037] 催化剂 1A :将喷雾干燥的 TS-1(160g,80％ TS-1,氧化硅粘合剂,1.74wt％ Ti,在550℃空气中焙烧）浆化在去离子水 (400g) 中,用 3wt％氢氧化铵水溶液将 pH 值调节到7.0。混合 5min 以后,将二硝酸四氨钯 (3.36g 含 5.37wt％ Pd 的水溶液,再用 29.44g 去离子水稀释）加入,混合 5min 以上。然后用 3wt％氢氧化铵水溶液将 pH 值调节到 7.5,将浆液在 30℃下搅拌 1h。过滤浆液,通过在去离子水 (240g) 中再浆化然后再过滤的方法将滤饼洗涤 3 次。然后将固体空气干燥过夜,然后在真空炉中在 50℃下干燥 6h。干燥固体含有0.1wt％ Pd 和 1.74wt％ Ti。

[0038] 用以下步骤将干燥的固体在空气中焙烧 :以 10℃ /min 的速率从 23℃加热到110℃,然后在 110℃下保持 4h,再以 2℃ /min 的速率加热到 300℃,然后在 300℃下保持 4h。然后将焙烧过的固体转移到石英管中,加热到 50℃,用 5v％氢的氮气 (100ml/min) 处理 4h。氢处理以后,在冷却到 23℃以前将氮气在固体上通过 1h,回收催化剂 1A。

[0039] 催化剂 1B :将喷雾干燥的 TS-1(112g,80％ TS-1,氧化硅粘合剂,1.6wt％ Ti,在550℃空气中焙烧）浆化在去离子水 (250g) 中。将一水合二氯四氨钯 (0.4325g,溶解在 90g去离子水中）加入,在 20℃下混合 30min 以上。过滤浆液,通过在去离子水 (400g) 中再浆化然后再过滤的方法将滤饼洗涤 4 次。然后将固体空气干燥过夜,然后在真空炉中在 50℃下干燥 16h。干燥固体含有 0.13wt％ Pd 和 1.69wt％ Ti。

[0040] 用以下步骤将干燥的固体在空气中焙烧 :以 10℃ /min 的速率从 23℃加热到110℃,然后在 110℃下保持 4h,再以 2℃ /min 的速率加热到 150℃,然后在 150℃下保持 4h。

[0041] 用以下步骤制备四氯金酸 (hydrogen tetrachloroaurate) 溶液 :将去离子水(1575g) 加热到 70℃并加入四氯金酸 (0.1g),然后用 5wt％氢氧化铈溶液将 pH 值从 2.8 调节到 7.3。将上述生成的 Pd/TS-1 固体 (100g) 加到整个四氯金酸溶液中,然后用 5wt％氢氧化铈溶液将 pH 值从 3.9 调节到 7.0。然后将反应混合物在 80℃和氮气氛下混合 24h。用约 80psig 的氮气压滤的方法分离固体然后在真空炉中在 50℃下干燥 18h。干燥材料含有0.13wt％ Pd、0.02wt％ Au 和 1.69wt％ Ti。

[0042] 将干燥过的固体转移到石英管中,加热到 50℃,用 5v％氢的氮气 (100ml/min) 处理 4h。氢处理以后,在冷却到 23℃以前将氮气在固体上通过 1h,回收催化剂 1B。

[0043] 催化剂 1C :将喷雾干燥的 TS-1(112g,80％ TS-1,氧化硅粘合剂,1.6wt％ Ti,在550℃空气中焙烧）浆化在去离子水 (250g) 中。将一水合二氯四氨钯 (1.3g,溶解在 90g 去离子水中）在 20℃下在搅拌下历时 30min 以上加入。将装有浆液的圆底烧瓶在 30℃水浴中以约 30rpm 转速旋转 2h。过滤浆液,通过在去离子水 (140g) 中再浆化然后再过滤的方法将滤饼洗涤 4 次。然后将固体空气干燥过夜,并在真空炉中在 50℃下干燥 6h,得到不变的重量。干燥的材料含有 0.31wt％ Pd 和 1.63wt％ Ti。

[0044] 用以下步骤将干燥的固体在空气中焙烧：以 10℃ /min 的速率从 23℃加热到 110℃，然后在 110℃下保持 4h，再以 2℃ /min 的速率加热到 150℃，然后在 150℃下保持 4h。将干燥过的固体转移到石英管中，加热到 50℃，用 5v％氢的氮气 (100ml/min) 处理 4h。氢处理以后，在冷却到 23℃以前将氮气在固体上通过 1h，回收 Pd/TS-1 固体。

[0045] 然后将 Pd/TS-1 固体 (15g) 与用于 Pd/TS-1 制备的喷雾干燥 TS-1(25g) 合并，制得催化剂 1C。

[0046] 催化剂 1D：用催化剂 1B 相同的步骤制备催化剂 1D，不同的是将 336g 喷雾干燥的 TS-1(1.8wt％ Ti) 浆化在 754g 去离子水中，使用 3.9g 一水合二氯四氨钯，Pd/TS-1 固体用 527g(代替 400g) 去离子水洗涤 4 次以及使用 0.3g 四氯金酸。催化剂 1D 含有 0.3wt％ Pd、0.08wt％ Au 和 1.8wt％ Ti。

[0047] 实施例 2：丙烯环氧化步骤

[0048] 试验 2A、2B 和 2D：按照以下的一般步骤，将催化剂 1A、1B 和 1D 在丙烯环氧化中试验。将新鲜催化剂 (60g)、去离子水 (150g) 和甲醇 (450g) 装入 1 升不锈钢反应器。用溶剂泵加入甲醇 / 水 (77/23wt％) 的混合物，而用 ISCO 泵加入用以下方法制备的磷酸铵水溶液：将氢氧化铵加到磷酸二氢铵水溶液中达到规定的 pH 值。然后用由 3.9％氢、4.1％氧、3.5 或 9％丙烯、0.5％甲烷和其余为氮 (v％) 组成的进料将反应器加压到 500psig。组合气体流速为 460 或 510 标升 /h。溶剂和磷酸铵溶液分别以 100ml/h 和 2ml/h 的速率连续流过反应器。通过背压调节器将反应器压力保持在 500psig，而用控制阀来控制液面。反应器在 500rpm 下搅拌。反应器装有 7μm 过滤器的汲管，以便除去液体，固体催化剂保留在反应器中，而进料气体从顶部除去。将反应混合物加热到 60℃，用在线气相色谱 (GC) 分析气体流出物和液相。

[0049] 操作数周以后，从反应器中回收用过的催化剂，用去离子水洗涤，然后在 50℃下真空干燥。

[0050] 试验 2A 使用催化剂 1A，7.2pH 值磷酸铵溶液、9％丙烯以及气体流速为 5101/h。回收的催化剂为用过的催化剂 2A。

[0051] 试验 2B 使用催化剂 1B，6pH 值磷酸铵溶液、3.5％丙烯以及组合气体流速为 4601/h。回收的催化剂为用过的催化剂 2B

[0052] 试验 2D 使用催化剂 1D，6pH 值磷酸铵溶液、3.5％丙烯以及气体流速为 4601/h。回收的催化剂为用过的催化剂 2D。

[0053] 试验 2C：将催化剂 1C(15g 新鲜 Pd/TS-1 ；25g TS-1) 装入 1 升不锈钢反应器。通过将氢氧化铵加到磷酸二氢铵水溶液中使 pH 值达到 6 然后与甲醇 (水溶液的 3 倍重) 合并来制备的磷酸铵水溶液。反应器装有磷酸铵溶液 (600g)，也用溶剂泵装入磷酸铵溶液。然后用由 3.5％氢、3.5％氧、5％丙烯、0.5％甲烷和其余为氮 (v％) 组成的进料将反应器加压到 500psig。组合气体流速为 406 标升 /h。通过背压调节器将反应器压力保持在 500psig，而用控制阀来控制液面。反应器在 500rpm 下搅拌。反应器装有 7μm 过滤器的汲管，以便除去液体，固体催化剂保留在反应器中，而进料气体从顶部除去。将反应混合物加热到 60℃，并以 200g/h 的速率将溶剂泵入反应器。用在线气相色谱 (GC) 分析气体流出物和液相。

[0054] 操作数周以后，从反应器中回收用过的催化剂，用去离子水洗涤，然后在 50℃下真空干燥，得到用过的催化剂 2C。

[0055] 实施例 3：通过焙烧和还原再生催化剂

[0056] 再生 3A：将试验 2A 得到的用过的催化剂 2A(3.48g) 放入 1 升 /min 干燥空气吹扫的马弗炉中。用过的催化剂以 5℃ /min 的速率从 22℃加热到 110℃，并保持 4h，然后以 2℃ /min 的速率从 110℃加热到 350℃，并在冷却以前保持 8h。用过的催化剂的炭含量从 2.6wt％下降到＜ 0.1wt％。Pd 的含量为 0.1wt％，而磷含量（为磷酸盐）为 0.04wt％。

[0057] 然后将焙烧过的固体转移到石英管中，加热到 50℃，用 5v％氢的氮气 (100ml/min) 处理 4h。氢处理以后，在冷却到 23℃以前将氮气在固体上通过 1h，收集再生的催化剂 3A。

[0058] 再生 3B：按再生 3A 的步骤再生试验 2B 得到的用过的催化剂 2B(2g)。用过的催化剂的炭含量从 3.4wt％下降到＜ 0.1wt％。Pd 的含量为 0.1wt％，Au 的含量为 0.02wt％，而磷含量（为磷酸盐）为 0.13wt％。

[0059] 然后按再生 3A 的相同步骤还原焙烧的固体，得到再生的催化剂 3B。

[0060] 再生 3C：按再生 3A 的步骤再生试验 2C 得到的用过的催化剂 2C(7g)，不同的是以约 1 升 /min 的速率用 4％氧的氮吹扫马弗炉。用过的催化剂的炭含量从 3.9wt％下降到 0.32wt％。Pd 的含量为 0.054wt％和磷含量（为磷酸盐）为 0.31wt％。

[0061] 回收一半焙烧的固体（催化剂 3C-1），用于环氧化比较试验，另一半焙烧的催化剂按再生 3A 相同的步骤还原，得到再生的催化剂 3C-2。

[0062] 再生 3D：按再生 3A 的步骤再生试验 2D 得到的用过的催化剂 2D(2g)，不同的是以 0.66℃ /min 的速率将马弗炉从 110℃加热到 350℃。Pd 的含量为 0.24wt％、Au 含量为 0.07wt％、磷含量（为磷酸盐）为 0.16wt％和炭含量为＜ 0.1wt％。

[0063] 焙烧的催化剂按再生 3A 相同的步骤还原，得到再生的催化剂 3D。

[0064] 比较例 4：通过洗涤再生催化剂

[0065] 对比再生 4A：将试验 2A 得到的用过的催化剂 2A(2g) 放入 125ml 装有 Teflon 搅拌棒、去离子水 (40g) 和纯甲醇 (32g) 的不锈钢 Parr 反应器中。将反应器封闭，用纯氮气加压 / 减压数次，以便除去残留的空气，升至约 100psig 氮气压，同时在约 300rpm 下搅拌浆液。将反应器加热到 150℃，升压到 185-215psig，保持 24h，然后在排放到 1 个大气以前冷却到室温。然后将洗涤再生的催化剂从反应器冲洗到 0.22μm 微孔过滤器，用去离子水清洗数次。在放入 85℃真空炉以前，催化剂空气干燥数小时，然后抽空到 25-30”水 4h。再生的催化剂 4A 的炭含量从 2.6wt％下降到 0.38wt％。Pd 含量为 0.1wt％，磷含量为 0.02wt％。

[0066] 对比再生 4B：根据对比再生 4A 的步骤再生试验 2B 得到的用过的催化剂 2B(2g)，不同的是使用 33.1g 甲醇，反应器的压力加热升至 220psig，将再生的催化剂收集在 0.45μm 微孔过滤器上，然后在 60℃下真空干燥。再生的催化剂 4B 的炭含量从 3.4wt％下降到 1.43wt％。Pd 含量为 0.11wt％，Au 含量为 0.02wt％和磷（作为磷酸盐）含量为 0.03wt％。

[0067] 对比再生 4C：使用 Soxhlet 萃取器通过纯甲醇洗涤来再生试验 2C 得到的用过的催化剂 2C(1.83g)。将用过的催化剂转移到纸 Soxhlet 萃取套筒中，然后放入 Soxhlet 萃取头中。将甲醇 (75ml) 与几片防沸碎屑一起加到玻璃圆底烧瓶中。将 Soxhlet 萃取头与装有甲醇 (75ml) 和几片防沸碎屑的 100ml 圆底烧瓶相连。微量氮气吹扫流过设备，冷凝器为水冷却的，然后将圆底烧瓶加热到沸腾 (65℃) 使甲醇蒸汽回流 / 冷凝，在套筒中洗涤用过

的催化剂。在停工和取出洗涤和萃取的催化剂以前，萃取每天进行约 8h，共 3 天。从套筒中回收洗涤的催化剂粉末 (1.3g)，用去离子水洗涤，然后空气干燥。再生的催化剂 4C 的炭含量从 3.9wt％下降到 2.4wt％。Pd 含量为 0.06wt％。磷未测量。

[0068] 对比例 5：用过氧化氢洗涤来再生催化剂

[0069] 将试验 2D 得到的用过的催化剂 2D(1.7g) 放入带侧臂的 100ml 圆底烧瓶，随后加入过氧化氢溶液 (30.5g；5.4wt％ H_2O_2，11.7wt％ H_2O，83.3wt％ MeOH) 和去离子水 (29.6g)。将水冷却回流冷凝器与圆底烧瓶的顶部相连，微量吹扫氮气通过烧瓶，上升到回流柱再到下游的油鼓泡器。在冷却过夜以前将溶液加热回流 3h，随后回流和冷却 3h 以上。将固体从溶液中倾析，用去离子水洗涤，然后在 60℃和减压下在真空炉中干燥 3h。再生的催化剂 5 含有 0.26wt％ Pd、0.06wt％ Au、1.85wt％炭和 0.11wt％磷（作为磷酸盐）。

[0070] 对比例 6：用洗涤、焙烧和还原来再生催化剂

[0071] 将试验 2B 得到的用过的催化剂 2B(4.093g) 放入放入装有去离子水 (80g)、纯甲醇 (64g) 和 Teflon 搅拌棒的 300ml Parr 弹中，以防止催化剂破碎，同时搅拌。然后将 Parr 弹减压，再用 100psig 普通氮气加压 6 次，以便除去残留的空气，加热到 150℃，在冷却到室温以前在 300rpm 下搅拌 24h，然后排空。然后将洗涤的催化剂（催化剂 6A) 用 0.22μm 微孔过滤器过滤并用去离子水清洗 4 次，在放入 85℃真空炉干燥以前，催化剂空气干燥 20min，然后抽空到 25-30”水 4h，得到洗涤的催化剂 6A。洗涤的催化剂 6A 的炭含量从 3.4wt％下降到 1.09wt％。Pd 含量为 0.1wt％，Au 含量为 0.02wt％和磷（作为磷酸盐）含量为 0.02wt％。

[0072] 根据再生 3A 的步骤进一步再生洗涤的催化剂 6A，不同的是以 10℃ /min 的速率从 22℃加热到 110℃，然后保持 2h。然后将所有的焙烧固体根据再生 3A 相同的步骤还原，得到还原的催化剂 6B。

[0073] 实施例 7：丙烯环氧化步骤

[0074] 根据以下一般的步骤，在丙烯环氧化中测试用过的催化剂 (2A、2B、2C 和 2D) 和再生的催化剂 (3A、3B、3C-1、3C-2、3D、4A、4B、4C、5、6A 和 6B)。

[0075] 将 0.7g 催化剂、13g 缓冲剂 (0.1M 磷酸铵水溶液，pH ＝ 6) 和 100g 甲醇装入 300ml 不锈钢反应器。然后用由 2％氢、4％氧、5％丙烯、0.5％甲烷和其余为氮 (v％) 组成的进料加压到 300psig。通过背压调节器将反应器压力保持在 300psig，进料气体以 1600ml/min 的速率（在 23℃和 1 个大气压下测量的）连续通过反应器。为了在试验过程中在反应器中保持不变的溶剂液面，氧、氮和丙烯进料在装有 1.5l 甲醇的反应器以前通过 2l 不锈钢容器（饱和器）。反应器在 1500rpm 下搅拌。将反应混合物加热到 60℃，并每小时用在线 GC 分析气体流出物，在 18h 试验结束时用离线气相色谱 (GC) 分析液体。在反应过程中，除了由丙烯加氢生成丙烷外，还生成环氧丙烷及其同等物（包括环氧丙烷（“PO”）、丙二醇（“PG”）和二甘醇）。GC 分析的结果用于计算表 1 所列的选择性。

[0076] 结果表明，与用洗涤方法再生的催化剂相比，暴露到缓冲剂中的用过催化剂的焙烧和还原再生得到明显低的丙烷选择性。它们比用过氧化氢处理再生的催化剂（例如 Thiele et al. 在 Journal of Molecular Catalysis A：Chemical 117(1997)351-356 中证明的）也有明显更高的选择性。改进的丙烷选择性证明，焙烧和还原再生的催化剂比洗涤再生的催化剂有明显更高的丙烯生成环氧丙烷和同等物（“POE”）选择性。

[0077] 表 1：再生后催化剂活性的比较

[0078]

催化剂	处理	生产率[1]	PO/POE 选择性 (%)[2]	丙烷选择性 (%)[3]
2A*	回收和干燥的	0.18	93	18
3A	焙烧和还原的	0.23	92	13
4A*	洗涤和还原的	0.22	93	38
2B*	回收和干燥的	0.16	94	51
3B	焙烧和还原的	0.22	92	27
4B*	洗涤和还原的	0.26	93	64
6A*	洗涤的	0.26	93	77
6B	洗涤、焙烧和还原的	0.3	93	19
2C*	回收和干燥的	0.12	93	10
3C-1*	仅焙烧的	0.16	94	7
3C-2	焙烧和还原的	0.25	92	4
4C*	洗涤的	0.14	94	26
2D*	回收和干燥的	0.14	92	23
3D	焙烧和还原的	0.24	91	15
5*	H_2O_2 处理和还原的	0.17	94	42

[0079] * 对比例

[0080] [1] 生产率＝ g 生产的 POE/g 催化剂 /h

[0081] [2]PO/POE 选择性＝ mol PO/mol PO+mol 二醇 +mol 二甘醇) ×100

[0082] [3] 丙烷选择性＝ mol 丙烷 ×100/(mol POE+mol 丙烷)。