



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105579138 B

(45)授权公告日 2019.07.05

(21)申请号 201480052476.8

C·巴托施 D·里德尔

(22)申请日 2014.07.16

D·乌尔班奇克 A·施罗德
U·韦格利

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105579138 A

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

(43)申请公布日 2016.05.11

代理人 钟守期 王馨

(30)优先权数据

13177916.7 2013.07.24 EP

(51)Int.CI.

B01J 29/90(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.03.23

B01J 29/89(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/065256 2014.07.16

B01J 37/06(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/010994 EN 2015.01.29

C07D 301/12(2006.01)

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

C07D 303/04(2006.01)

地址 德国路德维希港

B01J 38/48(2006.01)

专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

B01J 37/10(2006.01)

(72)发明人 A-N·帕乌莱斯库 U·穆勒

B01J 29/70(2006.01)

J·H·泰勒斯 B·西利格

B01J 35/00(2006.01)

P·坎普 M·韦伯 P·瑞希

B01J 37/00(2006.01)

B01J 37/02(2006.01)

审查员 肖兴荣

权利要求书2页 说明书49页 附图6页

(54)发明名称

含钛沸石的再生

(57)摘要

本发明涉及一种再生包含含钛沸石的催化剂的方法,所述催化剂已经用于制备环氧烷烃的方法中并且有磷酸盐沉淀在其上,所述再生方法包括以下步骤(a)将反应混合物与催化剂分离;(b)用液体含水体系对由(a)获得的催化剂进行洗涤;(c)任选地,在小于300℃的温度下在含有惰性气体的气体料流中对由(b)获得的催化剂进行干燥;(d)在至少300℃的温度下在含有氧气的气体料流中对由(c)获得的催化剂进行煅烧。

1. 一种再生包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂的方法,所述催化剂已经用于包括以下步骤的制备环氧烷烃的方法中:

(i) 提供包含有机溶剂、烯烃、环氧化剂和至少部分溶解的含钾的盐的混合物;

(ii) 在催化剂的存在下,使在(i)中提供的混合物在反应器中经受环氧化条件,获得包含有机溶剂和环氧烷烃的混合物,并得到其上沉淀了钾盐的催化剂;

所述再生方法包括

(a) 将由(ii)获得的混合物与所述催化剂分离;

(b) 在40-90°C的温度下用液体含水体系对由(a)获得的催化剂进行洗涤,所述液体含水体系包含小于0.1重量%的pKa值为8或更少的化合物;

(d) 在至少300°C的温度下在含有氧气的气体料流中对由(b)获得的催化剂进行煅烧。

2. 权利要求1的方法,所述方法包括:(c) 在低于300°C的温度下在含有惰性气体的气体料流中对由(b)获得的催化剂进行干燥。

3. 权利要求1或2的方法,其中,(b)中所用的液体含水体系包含至少75重量%的水,基于液体含水体系的总重量计。

4. 权利要求1或2的方法,在0.8-1.5bar的压力下进行(b)中的洗涤。

5. 权利要求1或2的方法,其中,进行(b)中的洗涤,直至已与催化剂接触以后的液体含水体系的钾含量至多为1000重量ppm。

6. 权利要求1或2的方法,其中,进行(b)中的洗涤,直至已与催化剂接触以后的液体含水体系的钾含量相对于尚未与催化剂接触的液体含水体系的钾含量为至多333:1。

7. 权利要求2的方法,其中,至少90体积%的根据(c)的含有惰性气体的气体料流由至少一种惰性气体组成,所述惰性气体选自氮气、氦气、和氩气。

8. 权利要求2的方法,其中,进行(c)中的干燥,直至已与所述催化剂接触以后的含有惰性气体的气体料流的含水量相对于尚未与所述催化剂接触的含有惰性气体的气体料流的含水量为至多1.10:1。

9. 权利要求2的方法,其中在(c)以后,根据(d),以0.5-5K/min的速率将经干燥的催化剂加热至煅烧温度。

10. 权利要求1或2的方法,其中,获自(d)的催化剂的钾含量为至多0.5重量%,基于催化剂的总重量计并通过元素分析来测定。

11. 权利要求1或2的方法,其中,(i)中提供的混合物中的钾含量应使得钾相对于混合物中所包含的环氧化剂的摩尔比为 10×10^{-6} :1至 1500×10^{-6} :1。

12. 权利要求1或2的方法,其中,根据(i)的至少部分溶解的含钾的盐是选自至少一种无机钾盐、至少一种有机钾盐、以及至少一种无机钾盐和至少一种有机钾盐的结合。

13. 权利要求1或2的方法,其中,根据(i)的至少部分溶解的含钾的盐选自:至少一种无机钾盐,其选自氢氧化钾、卤化钾、硝酸钾、硫酸钾、硫酸氢钾、高氯酸钾、磷酸二氢钾或磷酸氢二钾或磷酸钾或钾的焦磷酸盐;至少一种有机钾盐,其选自脂族饱和一元羧酸的钾盐、碳酸钾、和碳酸氢钾;以及至少一种无机钾盐中的至少一个和至少一种有机钾盐中的至少一个的结合。

14. 权利要求13所述的方法,其中,所述钾的焦磷酸盐为焦磷酸三氢一钾或焦磷酸二氢二钾或焦磷酸一氢三钾或焦磷酸四钾。

15. 权利要求1或2的方法,其中,根据(i)的至少部分溶解的含钾的盐选自钾的依替膦酸盐。

16. 权利要求15所述的方法,其中,所述钾的依替膦酸盐为依替膦酸一钾或依替膦酸二钾或依替膦酸三钾或依替膦酸四钾。

17. 权利要求1或2的方法,其中,所述含钛沸石具有MFI骨架结构、MEL骨架结构、MWW骨架结构、MWW型骨架结构、ITQ骨架结构、BEA骨架结构、MOR骨架结构、或者这些骨架结构的两种或更多种的混合结构。

18. 权利要求1或2的方法,其中,所述含钛沸石包含以下至少一种:Al、B、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、In、Sn、Pb、Pd、Pt、Au。

19. 权利要求1或2的方法,其中,所述含钛沸石是MWW或MWW型骨架结构的无铝沸石材料,其包含钛,而且包含锌。

20. 权利要求1的方法,其中,包含含钛沸石的催化剂是含有含钛沸石的微粉或含有含钛沸石的模制品。

21. 权利要求17的方法,其中,包含含钛沸石的模制品,其包含至少一种粘合剂。

22. 权利要求1或2的方法,其中,所述再生方法在(i)中提供的混合物经受根据(ii)的环氧化条件的反应器中进行。

23. 权利要求1或2的方法,其另外包括将由(d)获得的催化剂用于包括以下步骤的烯烃环氧化的方法中

(i') 提供包含有机溶剂、烯烃、环氧化剂和至少部分溶解的含钾的盐的混合物;

(ii') 在由(d)获得的催化剂的存在下,使在(i')中提供的混合物在反应器中经受环氧化条件,获得包含有机溶剂和环氧烷烃的混合物。

24. 一种包含含钛沸石作为催化活性材料的再生催化剂,其根据权利要求1或2的方法获得。

含钛沸石的再生

[0001] 本发明涉及一种再生包含含钛沸石的催化剂的方法,所述催化剂已经用于制备环氧烷烃的方法中并且其上沉淀有钾盐,所述再生方法包括以下步骤: (a) 将反应混合物与催化剂分离; (b) 用液体含水体系对由 (a) 获得的催化剂进行洗涤; (c) 任选地,在低于300°C的温度下在含有惰性气体的气体料流中对获自 (b) 的催化剂进行干燥; (d) 在至少300°C的温度下在含有氧气的气体料流中对获自 (c) 的催化剂进行煅烧。另外,本发明涉及一种包含含钛沸石作为催化活性材料的再生催化剂,其通过本发明的方法可获得或获得。

[0002] 在过去几年中,已经开发出在催化有机反应如烯烃转化为环氧化物中有用的各种含钛沸石。例如,WO-A 98/55229和WO-A 2011/064191公开了非均相含钛沸石的制备及其在环氧化中的用途。

[0003] 非均相含钛沸石具有极大的工业价值,就这一点而言,经济和环境上的考虑具有重要意义。有效地再生该沸石以便随后重新用于有机反应的催化中,这强有力地优于其用新鲜催化剂替换。

[0004] EP-A 0 934 116公开了再生由钛硅沸石组成的失效催化剂的方法,所述由钛硅沸石组成的失效催化剂是由通过烯烃与过氧化氢之间的反应合成环氧化物所产生的。失效催化剂的处理包括用甲醇洗涤,然后在75°C下在氮气料流中干燥并且随后进一步进行实际的再生步骤,该再生步骤为在300°C下加热7h。必须以大的量和足够高的纯度提供的甲醇,是贵重的有机化合物并且为使其重新使用,需要昂贵和耗时的回收。

[0005] EP-A 1 371 414公开了在环氧化异丙基苯 (cumene) 之后再生含钛的二氧化硅催化剂的方法,包括在不低于环氧化反应的最大反应温度下使液体丙烯通过所述失效催化剂。丙烯同样是贵重的有机化合物,并且工业规模地大量地使用它在经济上是不利的。

[0006] EP-A 1 221 442公开了用过氧化氢对烯烃环氧化中使用的钛沸石催化剂进行再生的方法,所述方法包括进行环氧化反应,其中在烯烃的存在下用过氧化氢进行失效催化剂的再生,因此环氧化反应是连续的;并且其中通过反转过氧化氢的进料方向来完成再生。过氧化氢也是贵重的离析物并且本身因其易于自发分解而难以处理。

[0007] WO-A 2005/000827公开了,在用过氧化氢连续环氧化丙烯的过程以后,对钛硅沸石催化剂进行的再生。在至少100°C的温度下用甲醇溶剂周期性地对所述催化剂进行再生。如上所述,甲醇是那种需要昂贵并耗时的回收的贵重有机化合物。另外,再生以后,必须在与WO-A 2005/000827中的新鲜催化剂相比更高的温度下重新开始环氧化。

[0008] WO-A 2007/013739公开了含钛分子筛的再生,其中,用水或醇对失效催化剂进行预处理以后,使由此经该预处理的催化剂与包含过氧化氢、水和醇的混合物接触。因此,该方法包括其中将失效催化剂与两种不同的溶液相接触的两个强制的顺序步骤。

[0009] US 2003/0187284 A1公开了在沸石催化剂的存在下制备环氧化物的方法和通过用包含pKa值小于6的酸的溶液处理催化剂而进行的催化剂再生。

[0010] US 2012/142950 A1公开了用于制备环氧丙烷的连续方法,其包括在钛硅沸石-1 催化剂存在下使过氧化氢与丙烯在甲醇溶液中反应以获得环氧丙烷。

[0011] WO 2011/115234 A1公开了用于再生钛硅酸盐催化剂的方法。

[0012] US 2004/058798 A1公开了用于再生含钛的二氧化硅催化剂的方法,其通过将使用过的催化剂在至少400℃下在含氧气体料流中加热而进行。

[0013] US 5 916 835 A公开了再生使用过的非沸石型非均相催化剂的方法。

[0014] 因此,本发明的目的是提供一种再生在烯烃的环氧化中使用过的包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂的简单且成本有效(cost-effective)的方法。本发明的另一目的是提供一种包含含钛沸石作为催化活性材料的再生催化剂,其可容易地重新使用在烯烃环氧化的催化中。

[0015] 因此,本发明涉及一种再生包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂的方法,所述催化剂已经用于包括以下步骤的制备环氧烷烃的方法中:

[0016] (i) 提供包含有机溶剂、烯烃、环氧化剂和至少部分溶解的含钾的盐的混合物;

[0017] (ii) 在催化剂的存在下,使(i)中提供的混合物在反应器中经受环氧化条件,获得包含有机溶剂和环氧烷烃的混合物,并得到其上沉淀了钾盐的催化剂;

[0018] 所述再生方法包括

[0019] (a) 将由(ii)获得的混合物与所述催化剂分离;

[0020] (b) 用液体含水体系对由(a)获得的催化剂进行洗涤;

[0021] (c) 任选地,在低于300℃的温度下在含有惰性气体的气体料流中对由(b)获得的催化剂进行干燥;

[0022] (d) 在至少300℃的温度下在含有氧气的气体料流中对由(b)或(c)获得的催化剂进行煅烧。

[0023] 出人意料地,根据本发明的再生方法——其包括用液体含水体系对包含含钛沸石的失效催化剂进行洗涤、任选地与干燥结合、并进一步煅烧,得到了一种具有优异的催化性能的包含含钛沸石的再生催化剂,其可以容易地重新使用在例如制备环氧烷烃的过程中。

[0024] 在此方面,发明人发现,在使包含含钛沸石作为催化活性材料的失效催化剂经受本发明的再生以后,其活性和选择性在很长一段时期内可以与包含含钛沸石的相应的新鲜催化剂媲美。该有利的结果在进行再生步骤(a)-(d)的仅仅一个循环以后就可以获得。

[0025] 另外,出人意料地发现,即使步骤(a)-(b)反复循环,也不会对包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂的活性和选择性产生不利的影响。因为在数次重复步骤(a)-(b)以后,还没有观察到对催化活性的劣化作用,由此推测对沸石结构没有劣化作用,从而证明了本发明的步骤(a)-(b)的再生是那种可以重复利用相同的催化剂材料的温和方法。

[0026] 步骤(a)

[0027] 第一再生步骤(a)要求将由烯烃进行环氧化反应获得的反应混合物与包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂进行分离。

[0028] 反应混合物与包含含钛沸石的失效催化剂的分离可以以任意合适的方式进行,如抽吸、沥滗(draining)、倾析、和过滤等。优选地,在以间歇模式进行环氧化反应的情况下,优选通过过滤而将获自(ii)的混合物与失效催化剂分离。在以连续模式进行环氧化反应的情况下,优选通过以下步骤而将获自(ii)的混合物与失效催化剂分离:将根据(i)中提供的混合物停止经受根据(ii)的环氧化条件,并且一旦获自(ii)的所有混合物已离开其中曾进行环氧化的反应器就对失效催化剂进行再生步骤(b),该再生步骤(b)在所述反应器中进行或者将失效催化剂取出所述反应器以后在任意其他合适的容器中进行。

[0029] 如果在步骤(i)和(ii)以后由反应器中移出包含含钛沸石的失效催化剂并在单独的容器中进行再生,那么,仅可能发生制备过程的短时间中断,因为可以迅速地用第二催化剂负载来重新装满反应器,从而可使环氧化反应即刻重新开始。

[0030] 步骤(b)

[0031] 在(a)中的分离以后,用根据(b)的液体含水体系洗涤包含含钛沸石的失效催化剂。

[0032] (b)中所用的液体含水体系优选含有至少75重量%、优选至少90重量%、更优选至少95重量%、更优选至少99重量%、更优选至少99.9重量%的水,更优选至少99.99重量%的水,更优选至少99.999重量%的水,基于液体含水体系的总重量计。根据本发明的实施方案,(b)中所用的液体含水体系是水,优选去离子水。

[0033] 在本方法中,选择步骤(b)中的温度和压力条件,使得在至少90%、优选至少95%、更优选至少99%的洗涤时间内,含水体系保持为液体状态。优选地,在洗涤时间期间,含水体系处于其液体状态。

[0034] 优选地,(b)中用液体含水体系进行的洗涤在0.5-2bar、更优选0.8-1.5bar、更优选1.0-1.4bar的压力下进行。优选地,(b)中用液体含水体系进行的洗涤在液体含水体系的温度为25-95°C、更优选40-90°C、更优选60-80°C下进行。更优选地,(b)中用液体含水体系进行的洗涤在0.8-1.5bar、优选1.0-1.4bar的压力下,且在40-90°C、优选60-80°C的温度下进行。更优选地,(b)中用液体含水体系进行的洗涤在1.0-1.4bar的压力下和60-80°C的温度下进行。

[0035] 因此,本发明优选涉及上述方法,其中在(b)中,在0.8-1.5bar、优选1.0-1.4bar的压力以及40-90°C、优选60-80°C的温度下,用含有至少99.9重量%的水、更优选至少99.99重量%的水、更优选至少99.999重量%的水的液体含水体系对由(a)获得的催化剂进行洗涤。

[0036] 通常,对根据(b)的液体含水体系的pH值不进行特别的限制。取决于液体含水体系的优选含水量,pH值可为4-10、优选5-9、更优选6-8。更优选地,pH值为6.5至7.5,更优选6.6至7.4,更优选6.7至7.3,更优选6.8至7.2。pH值应理解为是使用pH敏感玻璃电极所测定的,其中使液体含水体系处于惰性气氛中进行测定,这避免了液体含水体系与大气中的二氧化碳接触——如果液体含水体系中吸收了所述二氧化碳——将导致pH值降低的现象发生。

[0037] 优选地,在(b)中不进行催化剂的酸处理。因此,优选的是液体含水体系不含有pKa值为8或更少、优选6或更少的化合物。在本发明的上下文中,“不含有pKa值为……的化合物”应理解为液体含水体系包含小于0.1重量%的该化合物,优选小于0.01重量%、优选小于0.001重量%、更优选小于0.0001重量%、更优选小于0.00001重量%、且更优选小于0.000001重量%。

[0038] 更优选地,在根据本发明的整个再生方法中不进行催化剂的酸处理。因此,优选的是,在根据本发明的整个再生方法中不采用pKa值为8或更少、优选6或更少的化合物。

[0039] 优选地,(b)中的液体含水体系包含小于10重量%的甲醇、更优选小于5重量%的甲醇、更优选小于1重量%的甲醇、优选小于0.1重量%的甲醇、更优选小于0.01重量%的甲醇、且更优选小于0.001重量%的甲醇,基于液体含水体系的总重量计。

[0040] 出人意料地,已发现在步骤(b)的这些条件下,用含水体系对包含含钛沸石的催化

剂进行洗涤基本不会导致含钛沸石的沸石结构的变化。因此,已发现,根据(b)的接触对包含含钛沸石的催化剂的催化活性没有不利的影响。

[0041] 连续模式

[0042] 根据本发明的优选实施方案,以连续模式进行(b)中的洗涤,其中使催化剂与通过催化剂的液体含水体系料流连续接触。

[0043] 优选地,在1-20h⁻¹、更优选5-15h⁻¹、更优选5-10h⁻¹的重时空速(WHSV)下进行连续模式的洗涤。(b)中的重时空速定义为,液体含水体系的质量流率除以经受再生的包含含钛沸石的催化剂的质量。

[0044] 根据该实施方案,可以在进行(ii)的环氧化反应的反应器中进行催化剂的洗涤。在这种情况下,如上所述,优选将根据(i)中提供的混合物停止经受根据(ii)的环氧化条件,并且一旦获自(ii)的所有混合物已离开其中曾进行环氧化的反应器就以连续模式对失效催化剂进行再生步骤(b)。一旦获自(ii)的所有的混合物已离开反应器,也可以由反应器移出失效催化剂,将催化剂装填到其中可以进行连续洗涤的另一合适的容器中,并根据(b)对催化剂进行连续洗涤。

[0045] 因此,本发明优选涉及上述方法,其中在(b)中,在0.8-1.5bar、优选1.0-1.4bar的压力和40-90℃、优选60-80℃的温度下,利用包含基于液体含水体系总重量计至少99.9重量%的水、更优选至少99.99重量%的水、更优选至少99.999重量%的水的液体含水体系,以连续模式对由(a)获得的催化剂进行洗涤,其中连续模式的洗涤在根据(ii)的反应器中进行。

[0046] 间歇模式

[0047] 根据本发明的另一实施方案,以间歇模式进行(b)中的洗涤,其中使催化剂与特定量的液体体系接触一次或数次。例如,优选通过将催化剂浸入液体含水体系而进行(b)中的洗涤。在再生期间,可以对由(ii)获得的含有或不含催化剂的混合物进行搅拌。当以间歇模式进行(b)中的洗涤时,可以更换液体含水体系一次或更多次。

[0048] 根据该实施方案,可以在进行(ii)的环氧化反应的反应器中进行催化剂的洗涤。在这种情况下,如上所述,优选将(i)中提供的混合物停止经受根据(ii)的环氧化条件,并且一旦获自(ii)的所有混合物已离开其中曾进行环氧化的反应器就以间歇模式对失效催化剂进行再生步骤(b)。一旦获自(ii)的所有的混合物已离开反应器,也可以由反应器移出失效催化剂,将催化剂装填到其中可以进行间歇洗涤的另一合适的容器中,并根据(b)对催化剂进行间歇洗涤。

[0049] 因此,本发明优选涉及上述方法,其中在(b)中,在0.8-1.5bar、优选1.0-1.4bar的压力和40-90℃、优选60-80℃的温度下,利用包含基于液体含水体系总重量计至少99.9重量%的水、更优选至少99.99重量%的水、更优选至少99.999重量%的水的液体含水体系,以间歇模式对由(a)获得的催化剂进行洗涤,其中间歇模式的洗涤在根据(ii)的反应器以外进行。

[0050] 优选地,进行根据(b)的洗涤,直至已与催化剂接触以后的液体含水体系的钾含量至多为1000重量ppm、优选至多250重量ppm、更优选至多25重量ppm为止。

[0051] 优选地,进行根据(b)的洗涤,直至已与催化剂接触以后的液体含水体系的钾含量相对于尚未与催化剂接触的液体含水体系的钾含量为至多333:1、优选至多100:1、更优选

至多10:1、更优选1.2:1。

[0052] 通常,如果将去离子水用作液体含水体系,那么优选的是对催化剂进行根据(b)的洗涤,直至已与包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂接触以后的液体含水体系的电导率为至多500微西门子、优选至多400微西门子、更优选至多300微西门子。

[0053] 步骤(c)

[0054] 在根据(b)的洗涤以后,任选地可以将所得的包含含钛沸石的催化剂在步骤(c)中在低于300°C的温度下在含有惰性气体的气体料流中进行干燥。

[0055] 优选地,温度为20-200°C、优选25-100°C,更优选30-50°C。

[0056] 因此,本发明优选涉及上述方法,其中在(c)中,优选在25-100°C、优选30-50°C的温度下进行干燥。另外,本发明优选涉及上述方法,其中在(b)中,在0.8-1.5bar、优选1.0-1.4bar的压力和40-90°C、优选60-80°C的温度下,利用包含基于液体含水体系总重量计至少99.9重量%的水、更优选至少99.99重量%的水、更优选至少99.999重量%的水的液体含水体系对获自(a)的催化剂进行洗涤,并且其中在(c)中,在25-100°C、优选30-50°C的温度下在含有惰性气体的气体料流中对获自(b)的催化剂进行干燥。

[0057] (c)中干燥的持续时间取决于在高温下在含有惰性气体的气体料流中待干燥的包含含钛沸石的催化剂的量。与小量的包含含钛沸石的催化剂相比,大量的包含含钛沸石的催化剂可能需要更长的时间周期。优选的是,(c)中的干燥进行5-350h、优选10-250h、更优选12-100h的一段时间。

[0058] 不对(c)中的含有惰性气体的气体料流的重时空速(WHSV)进行特别的限制并且其通常为100-2000h⁻¹、优选500-1500h⁻¹、更优选500-1000h⁻¹。(c)中的重时空速定义为,用含有惰性气体的气体料流的质量流率除以反应器中的包含含钛沸石的催化剂的质量。

[0059] 优选地,至少90体积%、优选至少95体积%、更优选至少99体积%的根据(c)的含有惰性气体的气体料流由至少一种惰性气体组成。优选地,至少一种惰性气体选自氮气、氦气、氩气、及其两种或三种以上的混合物。优选地,至少90体积%、优选至少95体积%、更优选至少99体积%、更优选至少99.9体积%的根据(c)的含有惰性气体的气体料流由氮气组成,优选工业氮气。

[0060] 因此,本发明优选涉及上述方法,其中在(c)中,优选地在25-100°C、优选30-50°C的温度下进行干燥。另外,本发明优选涉及上述方法,其中在(b)中,在0.8-1.5bar、优选1.0-1.4bar的压力和40-90°C、优选60-80°C的温度下,利用包含基于液体含水体系总重量计至少99.9重量%的水、更优选至少99.99重量%的水、更优选至少99.999重量%的水的液体含水体系对获自(a)的催化剂进行洗涤,并且其中在(c)中,在25-100°C、优选30-50°C的温度下在含有惰性气体的气体料流中对获自(b)的催化剂进行干燥,其中至少99体积%、优选至少99.9体积%的气体料流由氮气组成,优选工业氮气。

[0061] 为得到令人满意的结果,优选地,进行根据(c)的干燥,直至已与包含含钛沸石的催化剂接触以后的含有惰性气体的气体料流中的水含量类似于尚未与所述催化剂接触的含有惰性气体的气体料流中的水含量。优选地,进行(c)中的干燥,直至已与所述催化剂接触以后的含有惰性气体的气体料流的水含量相对于尚未与所述催化剂接触的含有惰性气体的气体料流的水含量为至多1.10:1、优选至多1.08:1、更优选至多1.05:1、更优选至多1.03:1为止。

[0062] 或者,优选地可以进行(c)中的干燥,直至相对于含有惰性气体的气体料流的总体积而言,已与包含含钛沸石的催化剂接触以后的含有惰性气体的气体料流中的水的体积分数为至多500ppmV、优选至多400ppmV、优选至多300ppmV、更优选至多250ppmV。

[0063] 步骤(d)

[0064] 根据步骤(d),在至少300°C的温度下,在含有氧气的气体料流中对获自(b)或(c)、优选(c)的催化剂进行煅烧。

[0065] 优选地,在300-600°C、优选325-575°C、更优选350-550°C、更优选375-525°C、更优选400-500°C的温度下进行根据(d)的煅烧。

[0066] 因此,本发明优选涉及上述方法,其中在(c)中,优选地在25-100°C、优选30-50°C的温度下进行干燥。另外,本发明优选涉及上述方法,其中在(b)中,在0.8-1.5bar、优选1.0-1.4bar的压力和40-90°C、优选60-80°C的温度下,利用包含基于液体含水体系总重量计至少99.9重量%的水、更优选至少99.99重量%的水、更优选至少99.999重量%的水的液体含水体系对获自(a)的催化剂进行洗涤,其中在(c)中,在25-100°C、优选30-50°C的温度下在含有惰性气体的气体料流中对获自(b)的催化剂进行干燥,并且其中在(d)中,在375-525°C、优选400-500°C的温度下在含有氧气的气体料流中对获自(c)的催化剂进行煅烧。

[0067] 优选地,(d)中所用的含有氧气的气体料流的氧气含量为至少1体积%,如至少5体积%、至少10体积%、至少15体积%、或至少20体积%。更优选地,(d)中所用的含有氧气的气体料流的氧气含量为1-50体积%、更优选3-40体积%、更优选5-30体积%。如果(d)中所用的含有氧气的气体料流的氧气含量小于100体积%,那么所述气体料流可含有一种或更多种其他气体如氮气、氩气、氦气、二氧化碳、水蒸气、或其两种或更多种的混合物。更优选地,用于(d)中包含含钛沸石的催化剂煅烧的含有氧气的气体料流为空气或稀薄空气。

[0068] 因此,本发明优选涉及上述方法,其中在(c)中,优选地在25-100°C、优选30-50°C的温度下进行干燥。另外,本发明优选涉及上述方法,其中在(b)中,在0.8-1.5bar、优选1.0-1.4bar的压力和40-90°C、优选60-80°C的温度下,利用包含基于液体含水体系总重量计至少99.9重量%的水、更优选至少99.99重量%的水、更优选至少99.999重量%的水的液体含水体系对获自(a)的催化剂进行洗涤,其中在(c)中,在25-100°C、优选30-50°C的温度下在含有惰性气体的气体料流中对获自(b)的催化剂进行干燥,并且其中在(d)中,在375-525°C、优选400-500°C的温度下在含有氧气的气体料流中对获自(c)的催化剂进行煅烧,其中(d)中所用的含有氧气的气体料流包含3-40体积%、优选5-50体积%的氧气。

[0069] 优选的是在(d)中,含有氧气的气体料流的重时空速(WHSV)为100-2000h⁻¹、优选500-1500h⁻¹、更优选500-1000h⁻¹。(d)中的重时空速定义为,含有氧气的气体料流的质量流率除以反应器中包含含钛沸石的催化剂的质量。

[0070] 优选地,根据(d),以0.5-5K/min、优选1-4K/min、更优选2-3K/min的速率将获自(c)或(d)、优选获自(c)的催化剂加热至煅烧温度。

[0071] 优选地,(d)中的煅烧进行1-15h、更优选2-10h、更优选3-7h的一段时间。

[0072] 根据(c)的干燥和根据(d)的煅烧可以在根据(ii)的反应器中或在根据(ii)的反应器之外进行。如果根据(b)的洗涤在根据(ii)的反应器中进行,那么有利的是也在根据(ii)的反应器中进行可能进行的根据(c)的干燥。关于根据(d)的煅烧,在(ii)反应器中进行是有利的,条件是根据(b)的洗涤和可能进行的根据(c)的干燥也在根据(ii)的反应器中

进行,但这可能有赖于反应器的材质和设计。

[0073] 根据本发明,可以重复步骤(b)–(d)至少一次。因此,在根据(d)的煅烧以后,经煅烧的催化剂可以再次经受(b),以进行又一次序的步骤(b)、任选地(c)、和(d)。在给定的循环中,相应的步骤条件相对于另一循环可以有所变化。因此,例如,在给定的次序(b)–(d)中,进行根据(c)的干燥,然而在另一次序(b)–(d)中,不进行所述根据(c)的干燥。根据本发明,在各个步骤(b)–(d)的相同或不同条件下,步骤(b)–(d)的次序可以重复1–5次,如一次、两次、三次、四次、五次。因为本发明的温和的再生条件,已发现的是,即便重复步骤(b)–(d)的次序数次,也不会对催化剂的沸石结构造成不利影响,并且该重复可能致使非常有效地移除催化剂上的钾。

[0074] 根据本发明,优选的是在次序(a)–(d)的过程中,根据(b)用液体含水体系对失效催化剂进行洗涤,其中步骤(b)中的该洗涤仅用含水体系进行处理。与WO-A 2007/013739相比,不存在预处理步骤和用另一液体混合物后续处理的这种结合。特别地,根据本发明的优选方法,步骤(b)中所用的液体含水体系主要由水组成,并且与WO-A 2007/013739的方法相比,作为唯一的用液体混合物进行处理的水处理,其是比用过氧化氢处理远更加温和的再生。

[0075] 因此,本发明涉及上述方法,其中在包括(a)、(b)、任选地(c)和(d)的再生过程期间,根据(b)的洗涤是仅有的用液体体系进行的处理。

[0076] 阶段(i)

[0077] 根据本发明,待进行再生步骤(a)–(d)的包含含钛沸石的失效催化剂,其通过用于制备环氧烷烃的方法而获得,所述方法包括:

[0078] (i)提供包含有机溶剂、烯烃、环氧化剂和至少部分溶解的含钾的盐的混合物;

[0079] (ii)在催化剂的存在下,使(i)中提供的混合物在反应器中经受环氧化条件,获得包含有机溶剂和环氧烷烃的混合物,并得到其上沉淀了钾盐的催化剂。

[0080] 原则上,(i)中所要使用的有机溶剂是已知用于此目的所有溶剂。优选使用有机溶剂如醇、腈、及其混合物,以及任选地水。特别优选的是,有机溶剂选自甲醇和乙腈。

[0081] 所使用的有机溶剂的量可在宽范围内变化。所用的有机溶剂的可能的量为5–25g的有机溶剂/克所用的环氧化剂。例如,有机溶剂的用量为8–16g的有机溶剂/克所用的环氧化剂,或者10–14g的有机溶剂/克所用的环氧化剂。

[0082] (i)中所用的烯烃优选选自乙烯、丙烯、1–丁烯、2–丁烯、异丁烯、丁二烯、戊烯、戊间二烯、己烯、己二烯、庚烯、辛烯、二异丁烯、三甲基戊烯、壬烯,十二碳烯、十三碳烯、十四碳烯至二十碳烯、三丙烯、四丙烯、聚丁二烯、聚异丁烯、异戊二烯、萜烯、香叶醇、芳樟醇、乙酸芳樟酯、亚甲基环丙烷、环戊烯、环己烯、降冰片烯、环庚烯、乙烯基环己烷、乙烯基环氧乙烷、乙烯基环己烯、苯乙烯、环辛烯、环辛二烯、乙烯基降冰片烯、茚、四氢茚、甲基苯乙烯、二环戊二烯、二乙烯基苯、环十二碳烯、环十二碳三烯、芪、二苯基丁二烯、维生素A、β生胡萝卜素、偏二氟乙烯、烯丙基卤化物、巴豆基氯化物、甲基烯丙基氯化物、二氯丁烯、烯丙醇、甲基烯丙醇、丁烯醇、丁烯二醇、环戊二醇、戊烯醇、辛二烯醇、十三烯醇、不饱和的类固醇,乙氧乙烯、异丁子香酚、茴香脑、不饱和碳酸(如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、乙烯基乙酸)、不饱和脂肪酸(如油酸、亚油酸、棕榈酸)、天然存在的脂肪和油类,以及它们的混合物。特别优选的是,烯烃是丙烯。

[0083] 优选的是, (i) 中使用的环氧化剂是过氧化氢。另外优选的是, 过氧化氢是含水过氧化氢溶液, 其中所述溶液优选包含30-50重量%的过氧化氢, 相对于水的总量计。过氧化氢也可以在由氢气和氧气在合适的催化剂或催化剂体系的存在下的反应混合物中原位形成, 所述催化剂或催化剂体系例如为额外含有一种或更多种贵金属的含钛沸石, 或者含钛沸石和含有一种或更多种贵金属(其例如负载在合适的载体如炭或合适的无机氧化物或无机氧化物混合物上)的额外的催化剂。

[0084] 针对(i)中所用的过氧化氢的制备, 可以使用蒽醌法。该方法是基于以下步骤: 催化氢化蒽醌化合物以形成相应的蒽氢醌化合物, 随后使其与氧反应以形成过氧化氢并随后萃取所形成的过氧化氢。重新氢化那些已经在氧化中再次形成的蒽醌化合物, 借此完成循环。蒽醌法的综述记载在“的综述记载在“的蒽醌化合物, 借此完成循环。, 随后使其与氧反应以形成过氧化氢并随后催化剂。, 十二, 第五版, 卷13, 第447-456页中。

[0085] 或者, 过氧化氢可通过对硫酸进行阳极氧化, 同时伴随着阴极释放氢气以产生过氧二硫酸来获得。过氧二硫酸的水解首先形成过氧一硫酸, 然后形成过氧化氢和硫酸, 从而将硫酸回收。

[0086] 又或者, 可以由元素氢气和氧气直接制备过氧化氢。

[0087] 因此, 待经受再生步骤(a)-(d)的包含含钛沸石的失效催化剂, 其优选通过用于制备环氧丙烷的方法获得, 所述方法包括:

[0088] (i) 提供包含有机溶剂、丙烯、过氧化氢和至少部分溶解的含钾的盐的混合物, 其中所述有机溶剂选自甲醇和乙腈;

[0089] (ii) 在催化剂的存在下, 使(i)中提供的混合物在反应器中经受环氧化条件, 获得包含有机溶剂和环氧丙烷的混合物, 并得到其上沉淀了钾盐的催化剂。

[0090] 钾盐

[0091] 就至少一种钾盐的化学性质而言, 不存在特别的限制。优选地, 至少一种钾盐选自至少一种无机钾盐、至少一种有机钾盐、以及至少一种无机钾盐和至少一种有机钾盐的结合。

[0092] 优选的无机的含钾的盐包括, 但不限于: 卤化钾, 如氯化钾或溴化钾; 硝酸钾; 硫酸钾; 硫酸氢钾; 氢氧化钾; 高氯酸钾; 含有磷的钾盐, 如磷酸二氢钾或磷酸氢二钾或磷酸钾或钾的焦磷酸盐, 如焦磷酸三氢钾或焦磷酸二氢二钾或焦磷酸一氢三钾或焦磷酸四钾; 或钾的依替膦酸盐, 如依替膦酸一钾或依替膦酸二钾或依替膦酸三钾或依替膦酸四钾; 氰酸钾; 钾氧化物, 如氧化钾(K_2O)或超氧化钾(KO_2)或过氧化钾(K_2O_2)。

[0093] 优选的有机的含钾的盐包括但不限于: 碳酸钾(K_2CO_3); 碳酸氢钾; 脂族饱和的羧酸的钾盐, 所述脂族饱和的羧酸例如优选具有1-6、更优选1-5、更优选1-4、更优选1-3个碳原子的一元羧酸如甲酸、乙酸、丙酸, 优选具有2-6、更优选2-4个碳原子的二元羧酸如草酸、丙二酸、琥珀酸、酒石酸, 优选具有6-10个碳原子的三元羧酸如柠檬酸或异柠檬酸或丙烷-1, 2, 3-三元羧酸, 或四元羧酸。优选地, 有机钾盐选自优选具有1、2、3、4、5或6个碳原子的脂族饱和的一元羧酸的钾盐、碳酸钾、和碳酸氢钾。更优选地, 有机钾盐选自甲酸钾、乙酸钾、丙酸钾、碳酸钾、和碳酸氢钾。更优选地, 有机钾盐选自甲酸钾、乙酸钾、碳酸钾、和碳酸氢钾。

[0094] 因此, 含钾的盐优选选自: 至少一种无机钾盐, 其选自氢氧化钾、卤化钾、硝酸钾、硫酸钾、硫酸氢钾、高氯酸钾、磷酸二氢钾或磷酸氢二钾或磷酸钾、或钾的焦磷酸盐如焦磷

酸三氢一钾或焦磷酸二氢二钾或焦磷酸一氢三钾或焦磷酸四钾、或钾的依替膦酸盐如依替膦酸一钾或依替膦酸二钾或依替膦酸三钾或依替膦酸四钾；至少一种有机钾盐，其选自优选具有1、2、3、4、5或6个碳原子的脂族饱和的一元羧酸、碳酸钾、和碳酸氢钾；以及至少一种无机钾盐中的至少一个和至少一种有机钾盐中的至少一个的结合。

[0095] 更优选地，含钾的盐选自：至少一种无机钾盐，其选自磷酸二氢钾或磷酸氢二钾或磷酸钾、氢氧化钾、卤化钾、硝酸钾、硫酸钾、硫酸氢钾、高氯酸钾；至少一种有机钾盐，其选自甲酸钾、乙酸钾、丙酸钾、碳酸钾、碳酸氢钾；以及至少一种无机钾盐至少一个和至少一种有机钾盐至少一个的结合。

[0096] 特别优选地，根据(i)的含钾的盐是磷酸二氢钾、磷酸氢二钾或甲酸钾。因此，根据(i)，如果使用单一的钾盐，那么含钾的盐最优先为磷酸二氢钾、磷酸氢二钾或甲酸钾。根据(i)，如果使用两种或更多种含钾的盐，那么一种钾盐是磷酸二氢钾、磷酸氢二钾或甲酸钾。

[0097] 因此，待经受再生步骤(a)–(d)的包含含钛沸石的失效催化剂，其优选通过用于制备环氧丙烷的方法获得，所述方法包括：

[0098] (i) 提供包含有机溶剂、丙烯、过氧化氢和至少部分溶解的含钾的盐的混合物，其中所述有机溶剂选自甲醇和乙腈并且其中所述含钾的盐选自磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、甲酸钾、及其两种或更多种的混合物；

[0099] (ii) 在催化剂的存在下，使(i)中提供的混合物在反应器中经受环氧化条件，获得包含有机溶剂和环氧丙烷的混合物，并得到其上沉淀了钾盐的催化剂。

[0100] 根据(i)，提供包含含钾的盐的混合物。关于液体进料料流中的含钾的盐的浓度，不存在特别的限制。优选地，(i)中所提供的混合物中的含钾的盐的浓度是(i)中所提供的液体进料料流中的含钾的盐的溶解度极限的至少10%、优选10–100%、优选20–100%、更优选30–100%、更优选40–100%。在本发明的上下文中，术语“液体进料料流中的至少一种钾盐的溶解度极限”意为液体进料料流中的含钾的盐的饱和浓度，即使加入更多的含钾的盐，混合物中的作为溶质的含钾的盐的浓度也不增加并且含钾的盐将会开始沉淀。混合物中的含钾的盐的溶解度极限将取决于混合物的组成和例如在(i)中提供混合物的温度和压力。对于知晓给定混合物的所述条件和所述组成的技术人员而言，确定混合物中的含钾的盐的溶解度极限是一件容易且直接的任务。评价所加入的含钾的盐的量是否高于溶解度极限的一个简单方法是在使混合物经受(ii)中的环氧化条件以前，使该混合物通过过滤器并测量跨过滤器的压力降。如果跨过滤器的料流的压力降随着运行时间而增加且当其脱机时在过滤器上发现了含钾的盐，那么所加入的含钾的盐的量已经高于溶解度极限。

[0101] 优选地，在(i)中，混合物中所包含的含钾的盐中含有的钾相对于混合物中所包含的环氧化剂、优选过氧化氢的摩尔比为 10×10^{-6} :1至 1500×10^{-6} :1、优选 20×10^{-6} :1至 1300×10^{-6} :1、更优选 30×10^{-6} :1至 1000×10^{-6} :1。如果使用两种或更多种包含钾的盐，则(i)中所用的含钾的盐中含有的钾的摩尔量与(i)中所用的所有含钾的盐中含有的钾的总摩尔量有关系。

[0102] 另外优选地，在(i)中，在混合物中，钾相对于环氧化剂、优选过氧化氢的摩尔比为 10×10^{-6} :1至 1500×10^{-6} :1、优选 20×10^{-6} :1至 1300×10^{-6} :1、更优选 30×10^{-6} :1至 1000×10^{-6} :1。

[0103] 因此，待经受再生步骤(a)–(d)的包含含钛沸石的失效催化剂，其优选通过用于制

备环氧丙烷的方法获得,所述方法包括:

[0104] (i) 提供包含有机溶剂、丙烯、过氧化氢和至少部分溶解的含钾的盐的混合物,其中所述有机溶剂选自甲醇和乙腈并且其中所述含钾的盐选自磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、甲酸钾、及其两种或更多种的混合物;

[0105] (ii) 在催化剂的存在下,使在(i)中提供的混合物在反应器中经受环氧化条件,获得包含有机溶剂和环氧丙烷的混合物,并得到其上沉淀了钾盐的催化剂,

[0106] 其中,根据(i)的混合物所包含的含钾的盐应使得含钾的盐中所含的钾相对于过氧化氢的摩尔比为 $10 \times 10^{-6}:1$ 至 $1500 \times 10^{-6}:1$ 、优选 $20 \times 10^{-6}:1$ 至 $1300 \times 10^{-6}:1$ 、更优选 $30 \times 10^{-6}:1$ 至 $1000 \times 10^{-6}:1$ 。

[0107] 优选地,本发明的制备环氧烷烃的方法是连续方法。因此,待经受再生步骤(a)-(d)的包含含钛沸石的失效催化剂,其优选通过用于制备环氧丙烷的方法获得,所述方法包括:

[0108] (i) 提供包含有机溶剂、烯烃、环氧化剂和至少部分溶解的含钾的盐的混合物;

[0109] (ii) 将(i)中提供的进料料流通入到环氧化反应器中,其包含含有含钛沸石作为催化活性材料的催化剂;并且使进料料流在环氧化反应器中经受环氧化反应条件,获得包含有机溶剂和环氧烷烃的混合物,并得到其上沉淀了钾盐的催化剂。

[0110] 更优选地,待经受再生步骤(a)-(d)的包含含钛沸石的失效催化剂,其优选通过用于制备环氧丙烷的方法获得,所述方法包括:

[0111] (i) 提供包含有机溶剂、丙烯、过氧化氢和至少部分溶解的含钾的盐的混合物,其中所述有机溶剂选自甲醇和乙腈并且其中所述含钾的盐选自磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、甲酸钾、及其两种或更多种的混合物;

[0112] (ii) 将(i)中提供的进料料流通入到环氧化反应器中,其包含含有含钛沸石作为催化活性材料的催化剂;并且使进料料流在环氧化反应器中经受环氧化反应条件,获得包含有机溶剂和环氧丙烷的混合物,并得到其上沉淀了钾盐的催化剂,

[0113] 其中,根据(i)的混合物所包含的含钾的盐应使得含钾的盐中所含的钾相对于过氧化氢的摩尔比为 $10 \times 10^{-6}:1$ 至 $1500 \times 10^{-6}:1$ 、优选 $20 \times 10^{-6}:1$ 至 $1300 \times 10^{-6}:1$ 、更优选 $30 \times 10^{-6}:1$ 至 $1000 \times 10^{-6}:1$ 。

[0114] 优选地,(i)中提供的混合物、优选地液体进料料流,其不含磷酸二氢铵。更优选地,(i)中提供的混合物、优选地液体进料料流,其不含磷酸铵、磷酸氢铵和磷酸二氢铵。更优选地,(i)中提供的混合物、优选地液体进料料流,其不含碳酸铵、碳酸氢铵、磷酸二氢铵、磷酸氢铵、磷酸铵、焦磷酸氢铵、焦磷酸铵、氯化铵、硝酸铵,和乙酸铵。更优选地,(i)中提供的混合物、优选地液体进料料流,其不含铵盐。本发明上下文中所用的术语“不含”意为相应的化合物的浓度为至多2重量ppm、优选至多1重量ppm,基于混合物、优选液体进料料流的总重量计。

[0115] 优选地,(i)中提供的混合物、优选地液体进料料流,其所包含的钠应使得钠相对于环氧化剂、优选过氧化氢的摩尔比为 $1 \times 10^{-6}:1$ 至 $250 \times 10^{-6}:1$ 、优选 $5 \times 10^{-6}:1$ 至 $50 \times 10^{-6}:1$ 。优选地,在(i)中提供的混合物、优选地液体进料料流,其不包含溶解的磷酸二氢钠(NaH_2PO_4),更优选既不包含溶解的磷酸二氢钠也不包含溶解的磷酸氢二钠(Na_2HPo_4),更优选既不包含溶解的磷酸二氢钠也不包含溶解的磷酸氢二钠也不包含溶解的磷酸钠。

(Na₃PO₄)。

[0116] 液体进料料流

[0117] 通常,在(i)中,可以根据任意可能的方式来提供液体进料料流。优选地,在(i)中,通过合并至少四种单独的料流而提供液体进料料流,其中第一料流包含环氧化剂、优选过氧化氢;第二料流包含烯烃、优选丙烯和任选地丙烷;第三料流包含有机溶剂,其优选选自甲醇和乙腈以及任选地水;并且第四料流包含含钾的盐。

[0118] 该至少四种单独的料流可以以各种合适的顺序合并。优选地,将包含含钾的盐的料流与包含环氧化剂的料流合并,并将得到的合并料流与由包含有机溶剂的料流与包含烯烃的料流合并而得到的料流合并。由此获得的料流是在(i)中提供的液体料流。

[0119] 优选地,包含丙烯的料流还包含丙烷,其中优选至少98重量、更优选至少99重量、更优选至少99.5重量、更优选至少99.9重量%的料流由丙烯和丙烷组成。优选地,在料流中,丙烯相对于丙烷的重量比为至少7:3。例如,可以利用商业获得的丙烯,其可以是聚合物级丙烯或化学品级丙烯。通常,聚合物级丙烯的丙烯含量为99-99.8重量%且丙烷含量为0.2-1重量%。通常,化学品级丙烯的丙烯含量为92-98重量%且丙烷含量为2-8重量%。优选地,使用丙烯含量为99-99.8重量%且丙烷含量为0.2-1重量%的料流。

[0120] 优选地,含烯烃、优选丙烯和任选地丙烷的料流,其不含钾阳离子(K⁺)并且不含以至少一种磷的含氧酸的阴离子形式的磷(P)。本发明的上下文中所用的术语“不含钾阳离子(K⁺)K”,其意为含烯烃的料流包含小于1重量ppm、优选小于0.1重量ppm的量的钾阳离子(K⁺),基于料流的总重量计。本发明的上下文中所用的术语“不含以至少一种磷的含氧酸的阴离子形式的磷(P)”,其意为含烯烃的料流包含小于1重量ppm、优选小于0.1重量ppm的量的以至少一种磷的含氧酸的阴离子形式的磷(P),基于料流的总重量计。

[0121] 含过氧化氢的料流可根据各种可能的方法来制备。可通过阳极氧化将硫酸转化为过氧二硫酸,同时伴随着阴极释放氢气以获得含过氧化氢的料流。然后将过氧二硫酸水解,经由过氧一硫酸形成过氧化氢和硫酸,从而回收所述硫酸。还可以由元素制备过氧化氢。根据具体的制备方法,含过氧化氢的料流可为例如含水的或者含水/甲醇的过氧化氢料流,优选含水的过氧化氢料流。在使用含水的过氧化氢进料的情况下,料流中的过氧化氢含量通常为3-85重量%、优选25-75重量%、更优选30-50重量%、如30-40重量%或35-45重量%或40-50重量%。优选地,至少25重量%、更优选至少30重量%、更优选至少35重量%的含过氧化氢的料流由水和过氧化氢组成。优选范围是30-80重量%或35-75重量%或40-70重量%。

[0122] 根据本发明,优选使用包含过氧化氢的料流,所述料流是通过对由已知为蒽醌法得到的混合物进行萃取而获得的粗过氧化氢溶液,通过蒽醌法制备了几乎全世界生产量的过氧化氢(参见,例如,Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第5版,卷A 13(1989)第443-466页),其中所用的蒽醌溶液包含优选具有2-10个碳原子、更优选至少5个碳原子如5个碳原子或6个碳原子的烷基,并且其中所用的溶剂通常由两种不同溶剂的混合物组成。该蒽醌溶液通常称作工作液。在该方法中,通常由各个工作液在一个氢化/再氧化循环以后通过萃取而将蒽醌法过程中所形成的过氧化氢进行分离。所述萃取可优选地利用基本上纯的水而进行,从而获得粗含水过氧化氢溶液。尽管通常可通过蒸馏而进一步纯化由此获得的粗含水过氧化氢溶液,根据本发明,优选使用那些尚未通过蒸馏进行纯化的粗含水过氧化氢溶液。另外,通常可以使粗含水过氧化氢溶液进行其中使用了合适的萃取剂、

优选有机溶剂的进一步的萃取阶段。更优选地,用于该进一步的萃取阶段的有机溶剂与蒽醌法中所用的溶剂相同。优选地,仅使用工作液的溶剂之一进行萃取,并且最优选地就使用工作液的最为非极性的溶剂。如果使粗含水过氧化氢溶液进行该进一步萃取阶段,则获得所谓的粗洗涤的过氧化氢溶液。根据本发明的优选实施方案,将粗洗涤的过氧化氢溶液用作过氧化氢原料。粗溶液的制备记载在,例如,欧洲专利申请EP 1 122 249 A1中。关于术语“基本上纯的水”,参考通过引证纳入的EP 1 122 249 A1的第3页第10段。

[0123] 在过氧化氢用水、优选基本上纯的水进行萃取期间,为使过氧化氢具有足够的稳定性,通常向所使用的水、优选基本上纯的水中加入合适的稳定剂。特别地,应提及强无机酸和/或螯合剂。根据优选的萃取方法,分别加入少量的以酸形式或钠盐形式的硝酸(盐)和/或磷酸(盐)和焦磷酸(盐)来作为稳定剂。通常,这些稳定剂的加入量应使得粗含水过氧化氢溶液包含50-400重量ppm钠阳离子、100-700重量ppm的以磷酸根(PO_4^{3-})计的磷、和50-400重量ppm的硝酸根阴离子,各自相对于粗含水过氧化氢溶液中所含的过氧化氢计。优选范围是,例如,50-200重量ppm或50-100重量ppm的钠阳离子,100-500重量ppm或100-300重量ppm的磷,和50-200重量ppm或50-100重量ppm的硝酸根。另外,可使用其他稳定剂如亚锡酸盐如亚锡酸钠(Na_2SnO_2)和/或有机膦酸,特别地有机二磷酸如依替膦酸。优选地,含水过氧化氢料流包含钠使得钠相对于过氧化氢的摩尔比为 1×10^{-6} :1至 250×10^{-6} :1,更优选 5×10^{-6} :1至 50×10^{-6} :1。

[0124] 通常,在(i)中提供的液体进料料流中,对水相对于有机溶剂的摩尔比不作任何特别的限制。特别地,如果有机溶剂是乙腈,那么优选地,水相对于有机溶剂的摩尔比为至多1:4、更优选1:50-1:4、优选1:15-1:4.1、更优选1:10-1:4.2。

[0125] 因此,待经受再生步骤(a)-(d)的包含含钛沸石的失效催化剂,其优选通过用于制备环氧丙烷的方法获得,所述方法包括:

[0126] (i) 提供包含有机溶剂、丙烯、任选地丙烷、过氧化氢、水、和至少部分溶解的含钾的盐的混合物,其中所述有机溶剂选自甲醇和乙腈并且,其中所述含钾的盐选自磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、甲酸钾、及其两种或更多种的混合物;

[0127] (ii) 将(i)中提供的进料料流通入到环氧化反应器中,其包含含有含钛沸石作为催化活性材料的催化剂;并且使进料料流在环氧化反应器中经受环氧化反应条件,获得包含有机溶剂和环氧丙烷、水、任选地丙烯、任选地丙烷的混合物,并得到其上沉淀了钾盐的催化剂,

[0128] 其中,根据(i)的混合物所包含的含钾的盐应使得含钾的盐中所含的钾相对于过氧化氢的摩尔比为 10×10^{-6} :1至 1500×10^{-6} :1、优选 20×10^{-6} :1至 1300×10^{-6} :1、更优选 30×10^{-6} :1至 1000×10^{-6} :1。

[0129] 如果将乙腈用作溶剂,那么(i)中提供的混合物、优选(i)中提供的液体进料料流优选包含:

[0130] 乙腈,其量为60-75重量%、优选60-65重量%,基于液体进料料流的总重量计;

[0131] 过氧化氢,其量为6-10重量%、优选7-9重量%,基于液体进料料流的总重量计;

[0132] 水,其中水相对于乙腈的摩尔比为至多1:4、优选1:50-1:4、优选1:15-1:4.1、更优选1:10-1:4.2;

[0133] 丙烯,其中丙烯相对于液体进料料流中包含的过氧化氢的摩尔比为1:1-1.5:1、优

选1.1:1-1.4:1;和

[0134] 任选地丙烷,其中丙烷相对于丙烯和丙烷的总和的摩尔比为0.0001:1-0.15:1、优选0.001:1-0.05:1;

[0135] 其中,至少95重量%、优选95-100重量%,更优选98-100重量%的(i)中所提供的液体进料料流由丙烯、过氧化氢、乙腈、水、含钾的盐、和任选地丙烷组成。

[0136] 阶段(ii)

[0137] 在(ii)中,在包含含钛沸石作为催化活性材料的存在下,使(i)中提供的混合物在合适的反应器中经受合适的环氧化条件。

[0138] 包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂

[0139] 通常,用作催化活性材料的含钛沸石可具有根据下列三字母代码的骨架结构:ABW、ACO、AEI、AEL、AEN、AET、AFG、AFI、AFN、AFO、AFR、AFS、AFT、AFX、AFY、AHT、ANA、APC、APD、AST、ASV、ATN、ATO、ATS、ATT、ATV、AWO、AWW、BCT、BEA、BEC、BIK、BOG、BPH、BRE、CAN、CAS、CDO、CFI、CGF、CGS、CHA、CHI、CLO、CON、CZP、DAC、DDR、DFO、DFT、DOH、DON、EAB、EDI、EMT、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、FAU、FER、FRA、GIS、GIU、GME、GON、GOO、HEU、IFR、ISV、ITE、ITH、ITW、IWR、IWW、JBW、KFI、LAU、LEV、LIO、LOS、LOV、LTA、LTL、LTN、MAR、MAZ、MEI、MEL、MEP、MER、MMFI、MFS、MON、MOR、MSO、MTF、MTN、MTT、MTW、MWW、NAB、NAT、NEES、NON、NPO、OBW、OFF、OSI、OSO、PAR、PAU、PHI、PON、RHO、RON、RRO、RSN、RTE、RTH、RUT、RWR、RWY、SAO、SAS、SAT、SAV、SBE、SBS、SBT、SFE、SFF、SFG、SFH、SFN、SFO、SGT、SOD、SSY、STF、STI、STT、TER、THO、TON、TSC、UEI、UFI、UOZ、USI、UTL、VET、VFI、VNI、VSV、WEI、WEN、YUG、ZON,或者这些骨架结构的两种或更多种的混合结构。关于三字母代码及其定义,参考“混合结构。关于三字母代码及其定义,参考三字母代码的骨架结构:解的含,第5版,Elsevier, London, England (2001) . 义。

[0140] 另外优选的是,含钛沸石具有MFI骨架结构、MEL骨架结构、MWW骨架结构、MWW-型骨架结构、ITQ骨架结构、BEA骨架结构、MOR骨架结构、或者这些骨架结构的两种或更多种的混合结构,优选MFI骨架结构、MWW骨架结构或MWW-型骨架结构。更优选地,含钛沸石是称为“钛沸石是称为“钛硅沸石-1)或TiMWW的沸石。

[0141] 优选地,特别地如果含钛沸石是TiMWW,那么含钛沸石包含至少一种元素,其选自Al、B、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、In、Sn、Pb、Pd、Pt、Au;优选选自B、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、In、Sn、Pb、Pd、Pt、Au;更优选选自Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、In、Sn、Pb、Pd、Pt、Au。更优选地,含钛沸石另外包含Zn。

[0142] 在本发明的上下文中使用的术语“具有MWW骨架结构类型的钛沸石”——也称作“称作也称作一,意为那些沸石骨架中含有钛作为同晶取代元素的MWW骨架结构的沸石。优选地,沸石骨架基本不含铝并且基本由硅、钛、和氧组成。优选地,至少99重量%、更优选至少99.5重量%、更优选至少99.9重量%的沸石骨架由硅、钛、和氧组成。任选地,具有MWW骨架结构类型的钛沸石可包含超-骨架钛,其应理解为不是MWW沸石骨架的一部分的各种钛种类。TiMWW催化剂的制备记载在,例如,US 2007043226 A1、特别地US 2007043226 A1的实施例3和5中。

[0143] 具有MWW骨架结构类型的钛沸石的钛含量不作任何特别的限制。优选地,(ii)的催化剂中所含的具有MWW骨架结构类型的钛沸石,其包含0.1-5重量%、更优选0.2-4重量%、更优选0.5-3重量%、更优选1-2重量%的钛(以元素钛计),基于具有MWW骨架结构类型的钛

沸石的总重量计。因此,本发明涉及上述方法,其中(ii)的催化剂中包含的具有MWW骨架结构类型的钛沸石,其包含0.1-5重量%、优选1-2重量%的钛(以元素钛计),基于具有MWW骨架结构类型的钛沸石的总重量计。

[0144] 除了钛以外,具有MWW骨架结构类型的钛沸石可包含至少一种不是钛、硅、和氧的其他元素。通常,该至少一种其他元素是同晶取代元素,其为MWW沸石骨架结构的一部分。优选地,该至少一种其他元素不是同晶取代元素。该不是同晶取代元素的其他元素,其可通过,例如,喷雾法、湿浸渍法如初湿法、或任意其他合适的方法而施用于沸石。优选地,至少一种其他元素选自Al、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、In、Sn、Pb、以及两种或更多种的组合,优选选自Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、In、Sn、Pb、以及两种或更多种的组合。更优选地,除了钛、硅、和氧以外,具有MWW骨架结构类型的钛沸石含有锌作为其他元素。更优选地,除了钛、硅、和氧以外,具有MWW骨架结构类型的钛沸石含有锌作为唯一的其他元素,其中至少99重量%、更优选至少99.5重量%、更优选至少99.9重量%的沸石骨架结构由硅、钛和氧组成。更优选地,如果具有MWW骨架结构类型的钛沸石包含锌作为唯一的其他元素,那么至少99重量%、更优选至少99.5重量%、更优选至少99.9重量%的具有MWW骨架结构类型的钛沸石由锌、钛、硅、和氧组成;该包含锌作为唯一的其他元素的具有MWW骨架结构类型的钛沸石也称作“称作石、硅、和氧”。

[0145] ZnTiMWW催化剂

[0146] 具有MWW骨架结构类型的钛沸石的锌含量没有任何特别的限制。优选地,(ii)的催化剂中包含的具有MWW骨架结构类型的钛沸石,其包含0.1-5重量%、更优选0.2-4重量%、更优选0.5-3重量%、更优选1-2重量%的锌(以元素锌计),基于具有MWW骨架结构类型的钛沸石的总重量计。因此,本发明涉及上述方法,其中(ii)的催化剂中包含的具有MWW骨架结构类型的钛沸石,其包含0.1-5重量%、优选1-2重量%的锌(以元素锌计),基于具有MWW骨架结构类型的钛沸石的总重量计。

[0147] 根据(ii)的包含具有MWW骨架结构类型的钛沸石的催化剂,其可由具有MWW骨架结构类型的钛沸石组成,优选由所述的TiMWW或ZnTiMWW组成。在该情况下,催化剂可以是沸石粉末形式的具有MWW骨架结构类型的钛沸石,所述沸石粉末可以模制为,例如,小颗粒;微球,如获自喷雾干燥或喷雾造粒的微球;具有,例如,丸剂、片剂、柱形、轮形、星形、球形等的成型体。

[0148] 优选地,根据(ii)的包含具有MWW骨架结构类型的钛沸石,优选TiMWW或ZnTiMWW可通过将具有MWW骨架结构类型的钛沸石适当地与至少一种粘合剂和/或至少一种粘合剂前体,和任选地至少一种造孔剂和/或至少一种增塑剂混合而制备成包含具有MWW骨架结构类型的钛沸石模制品,优选包含TiMWW或ZnTiMWW的模制品。模制品可以各种可能的几何形状成型,如例如具有长方形、三角形、六角形、正方形、椭圆形、或圆形横截面的线料;星状、片状、球状、和空心柱状等。这些粘合剂的实施例为:金属氧化物如SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂或MgO,或黏土,或这些氧化物的两种或更多种的混合物,或Si、Al、Ti、Zr、和Mg的至少两种的混合氧化物,优选SiO₂。造孔剂如中孔造孔剂包括聚合的乙烯基化合物,如聚亚烷基氧化物如聚乙烯氧化物、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚烯烃、聚酰胺和聚酯。粘稠剂(pasting agents)包括有机聚合物,特别地有机亲水聚合物:如碳水化合物,如纤维素、纤维素衍生物如甲基纤维素、和淀粉如马铃薯淀粉;壁纸灰泥;聚丙烯酸酯;聚甲基丙烯酸酯;

聚乙二醇；聚乙烯基吡咯烷酮；聚异丁烯或聚四氢呋喃。可提及的是，使用水，醇，或二醇，或其混合物例如水和醇的混合物、或水和二醇的混合物(如水和甲醇、或水和乙醇、或水和丙醇、或水和丙二醇的混合物)作为粘稠剂。优选地，以具有挤出物形状的模制品，优选地具有长度优选为1-10mm、更优选1-7mm、更优选1-5mm且直径优选为0.1-5mm、更优选0.2-4mm、更优选0.5-2mm的挤出物形状的模制品使用根据(i i)的催化剂。特别地，就根据(i i)的包含ZnTiMWW的优选催化剂而言，优选以微粉的形式或模制品的形式使用该催化剂，其中所述模制品优选包含所述微粉。

[0149] 根据本发明的阶段(i i)以微粉形式使用的包含ZnTiMWW的所述催化剂，其优选具有以下特征和实施方案，包括根据所给从属关系的实施方案的组合：

[0150] 1. 一种微粉，其颗粒的D_{v10}值为至少2μm，所述微粉包含平均孔径(4V/A)为2-50nm的中孔，根据DIN 66133通过Hg孔隙率测定法测定，并且所述微粉包含基于微粉重量计至少95重量%的含有钛和锌的具有MWW结构类型的微孔无铝沸石材料(ZnTiMWW)。所述D_{v10}值应理解为根据本发明的参考实施例5.1所测定的。

[0151] 2. 实施方案1的微粉，其D_{v10}值为2-5.5μm、优选3-5.5μm。

[0152] 3. 实施方案1或2的微粉，其D_{v50}值为7-25μm并且任选地D_{v90}值为26-85μm。所述D_{v50}和D_{v90}值应理解为根据本发明的参考实施例5.1所测定的。

[0153] 4. 实施方案1-3任一项的微粉，其中所述中孔的平均孔径(4V/A)为10-50nm、优选15-40nm、更优选20-30nm，根据DIN 66133通过Hg孔隙率测定法测定。

[0154] 5. 实施方案1-4任一项的微粉，其额外包含平均孔径(4V/A)大于50nm的大孔，所述大孔优选具有0.05-3μm的平均孔径，根据DIN 66133通过Hg孔隙率测定法测定。

[0155] 6. 实施方案1-5任一项的微粉，其中ZnTiMWW的微孔的平均孔径为1.0-1.2nm，根据DIN 66135通过氮气吸附法测定。

[0156] 7. 实施方案1-6任一项的微粉，其包含至少99重量%、优选至少99.7重量%的ZnTiMWW，基于微粉的重量计。

[0157] 8. 实施方案1-7任一项的微粉，其中ZnTiMWW含有1.0-2.0重量%、优选1.2-1.9重量%的量的锌，以Zn计并且基于ZnTiMWW的重量。

[0158] 9. 实施方案1-8任一项的微粉，其中ZnTiMWW含有1.0-2.0重量%、优选1.2-1.8重量%的钛，以Ti计并且基于ZnTiMWW的重量。

[0159] 10. 实施方案1-9任一项的微粉，其结晶度为至少(80+/-10)%、优选至少(85+/-10)%，通过X-射线衍射(XRD)分析测定。所述结晶度应理解为根据本发明的参考实施例5.7所测定的。

[0160] 11. 实施方案1-10任一项的微粉，其包含小于0.001重量%、优选小于0.0001重量%的以元素计的贵金属，基于微粉的总重量计，所述贵金属优选选自金、银、铂、钯、铱、钌、锇、及其两种或更多种的混合物，更优选选自金、铂、金、及其两种或更多种的混合物。

[0161] 12. 实施方案1-11任一项的微粉，其包含小于0.1重量%、优选小于0.01重量%的以元素计的硼，基于微粉的总重量计。

[0162] 13. 实施方案1-12任一项的微粉，其堆积密度为80-100g/ml。

[0163] 14. 实施方案1-13任一项的微粉，其为优选通过喷雾干燥可获得或获得的喷雾粉末。

[0164] 另外,根据本发明的步骤(ii)以模制品的形式使用的包含ZnTiMWW的所述催化剂,其优选具有以下特征和实施方案,包括根据所给从属关系的实施方案的组合:

[0165] 1. 一种模制品,其包含含钛和锌的具有MWW结构类型的微孔无铝沸石材料(ZnTiMWW),所述模制品优选包含微粉,所述微粉包含至少95重量%的含钛和锌的具有MWW结构类型的微孔无铝沸石材料,基于微粉的重量计;更优选地,所述模制品包含如本说明书中文中所述的微粉实施方案1-14的任一项的微粉;所述模制品优选另外包含至少一种粘合剂、优选二氧化硅粘合剂。

[0166] 2. 实施方案1的模制品,其包含平均孔径为4-40nm、优选20-30nm的中孔,根据DIN 66133通过Hg孔隙率测定法测定。

[0167] 3. 实施方案1或2的模制品,其结晶度为至少(55+/-10)%、优选((55至75)+/-10)%,通过XRD分析测定。所述结晶度应理解为根据本发明的参考实施例5.7所测定的。

[0168] 4. 实施方案1-3任一项的模制品,其包含70-80重量%的微粉和30-20重量%的二氧化硅粘合剂,所述微粉与所述二氧化硅粘合剂一起构成了模制品的至少99重量%,其中模制品的硅烷醇基团的浓度相对于Si原子的总数目为至多6%、优选至多3%,根据²⁹Si MAS NMR测定。所述硅烷醇基团的浓度应理解为根据本发明的参考实施例5.2所测定的。

[0169] 5. 实施方案1-4任一项的模制品,其为具有圆形横截面且直径为1.5-1.7mm并且具有至少5N、优选5-20N、更优选12-20N的压碎强度的线料,所述压碎强度应理解为根据本发明的参考实施例5.3的方法通过压碎强度试验机Z2.5/TS1S所测定的。

[0170] 6. 实施方案1-5任一项的模制品,所述模制品的²⁹Si-NMR谱包含在下列位置处的6个峰:

[0171] -98+/-x ppm处的峰1,

[0172] -104+/-x ppm处的峰2,

[0173] -110+/-x ppm处的峰3,

[0174] -113+/-x ppm处的峰4,

[0175] -115+/-x ppm处的峰5,

[0176] -118+/-x ppm处的峰6,

[0177] 在这些峰的任意一个中,x为1.5、优选1.0、更优选0.5,

[0178] 其中Q至多为2.5、优选至多1.6、优选至多1.4,其定义如下

[0179] $Q = 100 * \{ [a_1 + a_2] / [a_4 + a_5 + a_6] \} / a_3$

[0180] 其中 $[a_1 + a_2]$ 是峰1和2的峰面积的总和,且 $[a_4 + a_5 + a_6]$ 是峰4、5、和6的峰面积的总和,且 a_3 是峰3的峰面积。这些²⁹Si-NMR特征应理解为根据本发明的参考实施例5.4所测定的。

[0181] 7. 实施方案1-6任一项的模制品,其具有3-8重量%、优选4-7重量%的吸水率。所述吸水率应理解为根据本发明的参考实施例5.5所测定的。

[0182] 8. 实施方案1-7任一项的模制品,所述模制品的红外谱包含(3700-3750)+/-20cm⁻¹区域内的谱带和(3670-3690)+/-20cm⁻¹区域内的谱带,其中(3700-3750)+/-20cm⁻¹区域内的谱带相对于(3670-3690)+/-20cm⁻¹区域内的谱带的强度之比为至多1.5、优选至多1.4。这些IR特征应理解为根据本发明的参考实施例5.6所测定的。

[0183] 另外,制备根据(ii)的以微粉和/或模制品形式的包含ZnTiMWW的所述催化剂的优

选方法,其具有以下特征和实施方案,包括根据所给从属关系的组合实施方案:

[0184] 1.一种包括以下步骤的方法:

[0185] (a) 提供悬浮液,其包含含钛和锌的具有MWW结构类型的微孔无铝沸石材料(ZnTiMWW);

[0186] (b) 对(a)中提供的悬浮液进行喷雾干燥以获得微粉;

[0187] (c) 任选地,煅烧在(b)中获得的微粉,

[0188] 其中,在(b)或(c)、优选(c)中获得的微粉优选为根据上文所述微粉实施方案1-14的任一项的微粉。

[0189] 2.实施方案1的方法,其中(a)中提供的悬浮液的固含量为5-25重量%、优选10-20重量%,所述悬浮液优选为水性悬浮液。

[0190] 3.实施方案1或2的方法,其中根据(a)的ZnTiMWW含有1.0-2.0重量%、优选1.2-1.9重量%的锌,以Zn计;并且含有1.0-2.0重量%、优选1.2-1.8重量%的钛,以Ti计并且基于ZnTiMWW的重量。

[0191] 4.实施方案1-3任一项的方法,其中在(b)中,使用喷雾装置、优选喷雾塔来喷雾干燥所述悬浮液,所述装置具有至少一个喷嘴、优选至少一个二组分喷嘴,所述喷嘴的直径为3.5-4.5mm。

[0192] 5.实施方案1-4任一项的方法,其中在(b)中,使用喷雾装置、优选喷雾塔来喷雾干燥悬浮液,在喷嘴气体的温度为20-50°C、优选20-30°C且干燥气体的温度为250-350°C、优选275-325°C下操作所述装置,所述喷嘴气体优选为惰性气体、更优选工业氮气,并且所述干燥气体优选为惰性气体、更优选工业氮气。

[0193] 6.实施方案1-5任一项的方法,其中在(c)中,在600-700°C的温度下将所述微粉持续煅烧0.5-6h。

[0194] 7.实施方案1-6任一项的方法,另外包括

[0195] (d) 成型在(b)或(c)中获得的微粉以得到模制品;

[0196] (e) 任选地干燥和/或煅烧在(d)中获得的模制品。

[0197] 8.实施方案7的方法,其中根据(d)的成型包括

[0198] (aa) 将所述微粉与粘合剂或粘合剂前体、优选二氧化硅粘合剂或二氧化硅粘合剂前体混合以获得混合物,其中微粉中所含的ZnTiMWW相对于二氧化硅粘合剂中所含的或产生于二氧化硅粘合剂的二氧化硅的重量比为3:7-1:4;

[0199] (bb) 将(aa)中获得的混合物成型以得到模制品,所述成型优选包括对在(aa)中获得的混合物进行挤出,优选地,由此获得直径优选为1.0-2.0mm、更优选1.5-1.7mm的线料。

[0200] 9.实施方案8的方法,其中在(aa)中,加入作为粘稠剂的碳水化合物和/或水。

[0201] 10.实施方案8或9的方法,其中(aa)中的混合持续进行15-60min、优选30-55min、更优选40-50min。

[0202] 11.实施方案7-10任一项的方法,其中在(d)中,不加入选自以下的中孔造孔剂: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。

[0203] 12.实施方案7-11任一项的方法,其中在(e)中,将所述模制品在100-150°C的温度下持续干燥10-20h并在500-600°C的温度下持续煅烧0.5-2h。

- [0204] 13. 实施方案7-12任一项的方法,另外包括
- [0205] (f) 对在 (d) 或 (e) 、优选 (e) 中获得的模制品进行水处理;
- [0206] (g) 任选地干燥和/或煅烧经水处理的模制品,
- [0207] 其中在 (f) 或 (g) 、优选在 (g) 中获得的模制品优选为根据上述模制品实施方案1-8的任一项的模制品。
- [0208] 14. 实施方案13的方法,其中在 (f) 中,所述水处理包括在100-200℃、优选125-175℃、更优选140-150℃的温度下在自生压力下在高压釜中用液态水将所述模制品处理2-24h、优选6-10h的一段时间。
- [0209] 15. 实施方案13或14的方法,其中在 (f) 中,模制品相对于水的重量比为0.02-0.08、优选0.03-0.07、更优选0.04-0.06。
- [0210] 16. 实施方案13-15任一项的方法,其中在 (g) 中,将经水处理的模制品在100-150℃的温度下持续干燥10-20h并在400-500℃的温度下持续煅烧1-3h。
- [0211] 17. 实施方案7-16任一项的方法,其中不使所述模制品经受蒸汽。
- [0212] 关于以上通过实施方案1-17所描述的根据 (b) 制备以微粉和/或模制品形式的包含ZnTiMWW的所述催化剂的优选方法,可以根据所有可能的方法来制备实施方案1. (a) 中提供的基于ZnTiMWW的悬浮液。例如,可以制备含钛的具有MWW结构类型的微孔无铝沸石材料 (TiMWW) 并且对TiMWW进行适当的处理,以获得ZnTiMWW。另外,可以制备具有MWW结构类型的无铝沸石材料 (MWW) 并且对MWW进行适当的处理,以获得例如在MWW中合适地引入Zn和Ti的ZnTiMWW。另外,可制备具有MWW结构类型的无铝沸石材料,其中在合成MWW-型骨架期间,引入Ti并对由此形成的材料进行合适的处理以引入Zn,或者引入Zn并对由此形成的材料进行合适的处理以引入Ti,或者引入Zn和Ti。关于用于制备TiMWW的可能方法,可提及的是例如在US 6,114,551,或在Wu等人,“Hydrothermal Synthesis of a novel Titanosilicate with MWW Topology”,Chemistry Letters (2000),第774-775页中记载的方法。优选地,在第一步中制备具有MWW结构类型的含Ti的无铝沸石材料 (TiMWW),并在第二步中,对TiMWW进行合适的处理,以获得ZnTiMWW。更优选地,根据包括以下步骤的方法制备ZnTiMWW
- [0213] (I) 制备含硼的具有MWW结构类型的无铝沸石材料 (B-MWW) ;
- [0214] (II) 对B-MWW进行脱硼,以获得具有MWW结构类型的无铝沸石材料 (MWW) ;
- [0215] (III) 向MWW中引入钛 (Ti) ,以获得具有MWW结构类型的含Ti的无铝沸石材料 (TiMWW) ;
- [0216] (IV) 优选地,对TiMWW进行酸处理;
- [0217] (V) 对TiMWW进行锌 (Zn) 浸渍,以获得ZnTiMWW.
- [0218] 优选地,在阶段 (I) 中,通过这样的方法来制备B-MWW,所述方法的优选步骤和条件通过下列实施方案1-28以及所示的各个从属关系来定义:
- [0219] 1. 一种制备包含具有MWW骨架结构的无铝含硼沸石材料 (B-MWW) 的方法,包括
- [0220] (a) 由包含水、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,获得在其母液中的B-MWW前体,所述母液的pH值大于9;
- [0221] (b) 将在 (a) 中获得的包含B-MWW前体的母液的pH值调节至6-9;
- [0222] (c) 将B-MWW前体通过在过滤装置中过滤而从 (b) 中获得的经pH调节的母液中分离。

[0223] 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。

[0224] 3. 实施方案1或2的方法,其中在(a)中,所述硅源选自热解法二氧化硅(fumed silica)、胶体二氧化硅、及其混合物,所述硅源优选为胶体二氧化硅、更优选氨-稳定的二氧化硅;所述硼源选自硼酸、硼酸盐、氧化硼、及其两种或更多种的混合物,所述硼源优选为硼酸;并且所述MWW模板化合物选自哌啶、六亚甲基亚胺、N,N,N,N',N',N'-六甲基-1,5-戊二铵离子、1,4-双(N-甲基吡咯烷鎓)丁烷、辛基三甲基氢氧化铵、庚基三甲基氢氧化铵、己基三甲基氢氧化铵、N,N,N-三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵、及其两种或更多种的混合物,所述MWW模板化合物优选为哌啶。

[0225] 4. 实施方案1-3任一项的方法,其中在(a)中,合成混合物所包含的硼源(以元素硼计)相对于硅源(以元素硅计)的摩尔比为0.4:1-2.0:1、优选0.6:1-1.9:1、更优选0.9:1-1.4:1;所包含的水相对于硅源(以元素硅计)的摩尔比为1:1-30:1、优选3:1-25:1、更优选6:1-20:1;且所包含的模板化合物相对于硅源(以元素硅计)的摩尔比为0.4:1-2.0:1、优选0.6:1-1.9:1、更优选0.9:1-1.4:1。

[0226] 5. 实施方案1-4任一项的方法,其中在(a)中,在160至小于180℃、优选170-175℃的温度下进行1-72h、优选6-60h、更优选12-50h的一段时间的水热合成。

[0227] 6. 实施方案1-5任一项的方法,其中在(a)中,在至少部分地搅拌下进行水热合成。

[0228] 7. 实施方案1-6任一项的方法,其中在(a)中,所述合成混合物还包含种子材料、优选包含MWW骨架结构的沸石材料、更优选包含MWW骨架结构的含硼沸石材料。

[0229] 8. 实施方案7的方法,其中所述合成混合物所包含的种子材料相对于硅源的重量比为0.01:1-1:1、优选0.02:1-0.5:1、更优选0.03:1-0.1:1,以种子材料的量(以kg为单位)相对于硅源中所含的以二氧化硅计的硅(以kg为单位)计。

[0230] 9. 实施方案1-8任一项的方法,其中获自(a)的母液的pH值大于10、优选10.5-12、更优选11-11.5。

[0231] 10. 实施方案1-9任一项的方法,其中在(b)中,将在(a)中获得的母液的pH值调节至6.5-8.5、优选7-8的值。

[0232] 11. 实施方案1-10任一项的方法,其中在(b)中,通过包括以下步骤的方法来调节pH值

[0233] (aa) 向获自(a)的包含B-MWW前体的母液加入酸,其中,优选地,在至少部分地搅拌下进行所述加入。

[0234] 12. 实施方案11的方法,其中在(aa)中,在20-70℃、优选30-65℃,更优选40-60℃的温度下进行所述加入。

[0235] 13. 实施方案11或12的方法,其中在(aa)中,所述酸为无机酸、优选包含无机酸的水性溶液。

[0236] 14. 实施方案13的方法,其中,所述无机酸选自磷酸、硫酸、氢氯酸、硝酸、及其两种或更多种的混合物,所述无机酸优选为硝酸。

[0237] 15. 实施方案11-14任一项的方法,所述方法还包括

[0238] (bb) 搅拌根据(aa)向其中加入了酸的母液,其中在(bb)期间,不向母液中加酸。

[0239] 16. 实施方案15的方法,其中在(bb)中,在20-70℃、优选25-65℃、更优选30-60℃

的温度下进行搅拌。

[0240] 17. 实施方案1-16任一项的方法,其中在(b)中,通过各自的Dv10、Dv50、和Dv90值表示的母液中所含的颗粒的尺寸,其关于Dv10增加至少2%、优选至少3%、更优选至少4.5%,关于Dv50增加至少2%、优选至少3%、更优选至少4.5%,且关于Dv90增加至少5%、优选至少6%、更优选至少7%。

[0241] 18. 实施方案1-17任一项的方法,其中获自(b)的经pH-调节的母液的固含量为1-10重量%、优选4-9重量%、更优选7-8重量%,基于获自(b)的经pH-调节的母液的总重量计。

[0242] 19. 实施方案1-18任一项的方法,其中获自(b)的经pH-调节的母液的过滤阻力为10-50mPa * s/m、优选15-45mPa * s/m、更优选20-40mPa * s/m²。

[0243] 20. 实施方案1-19任一项的方法,另外包括

[0244] (d) 洗涤由(c)获得的B-MWW前体、优选由(c)获得的滤饼,其中优选使用水作为洗涤剂来进行所述洗涤。

[0245] 21. 实施方案20的方法,其中在(d)中,由(c)获得的滤饼的洗涤阻力为10-50mPa * s/m、优选15-45mPa * s/m、更优选20-40mPa * s/m。

[0246] 22. 实施方案20或21的方法,其中进行所述洗涤,直至滤出液的电导率为至多300微西门子/cm、优选至多250微西门子/cm、更优选至多200微西门子/cm为止。

[0247] 23. 实施方案1-22任一项的方法,另外包括

[0248] (e) 在20-50°C、优选20-40°C、更优选20-30°C的温度下对由(c)、优选(d)获得的B-MWW前体进行干燥,其中,优选地,通过使所述B-MWW经受气体料流、优选氮气料流而进行干燥。

[0249] 24. 实施方案1-23任一项的方法,其中由(c)、优选(d)、更优选(e)获得的B-MWW前体的残留水分为80-90重量%、优选80-85重量%。

[0250] 25. 实施方案1-24任一项的方法,另外包括

[0251] (f) 制备悬浮液、优选水性悬浮液,其包含由(c)、优选(d)、更优选(e)获得的B-MWW前体,并且具有10-20重量%、优选12-18重量%、更优选14-16重量%的固含量;

[0252] (g) 喷雾干燥由(f)获得的含B-MWW前体的悬浮液,获得喷雾粉末;

[0253] (h) 优选地,在500-700°C、更优选550-650°C、更优选575-625°C的温度下,将获自(g)的含B-MWW前体的喷雾粉末煅烧1-24h、优选2-18h、更优选6-12h的一段时间,获得其至少99重量%、更优选至少99.5重量%是由B-MWW组成的喷雾粉末。

[0254] 26. 实施方案25的方法,其中在(h)中,以连续模式、优选在回转煅烧炉中、优选在生产量为0.5-20kg喷雾粉末每小时下进行所述煅烧。

[0255] 27. 实施方案25或26的方法,其中获自(h)的喷雾粉末中所含的B-MWW的结晶度为至少(75为至少行、优选至少(80为至少行,通过XRD测定。

[0256] 28. 实施方案25-27任一项的方法,其中获自(h)的喷雾粉末中所含的B-MWW的BET比表面积为至少300m²/g、优选300-500m²/g,根据DIN 66131测定。

[0257] 优选地,阶段(II)通过这样的方法进行,所述方法的优选步骤和条件通过下列实施方案1-7以及所示的各个从属关系来定义:

[0258] 1. 一种制备沸石材料的方法,其包括

- [0259] (a) 提供根据阶段 (I) 获得的具有MWW结构类型的含硼沸石材料 (B-MWW)；
- [0260] (b) 通过用液体溶剂体系处理B-MWW使B-MWW脱硼, 从而获得脱硼的B-MWW (MWW)；
- [0261] 其中所述液体溶剂体系选自水、一元醇、多元醇、及其两种或更多种的混合物；并且其中所述液体溶剂体系不包含无机酸或有机酸或其盐, 所述酸选自氢氯酸、硫酸、硝酸、磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、草酸、和酒石酸。
- [0262] 2. 实施方案1的方法, 其中所述液体溶剂体系不包含无机酸或有机酸或其盐。
- [0263] 3. 实施方案1或2的方法, 其中所述液体溶剂体系选自水、甲醇、乙醇、丙醇、乙烷-1,2-二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、丙烷-1,2,3-三醇、及其两种或更多种的混合物, 优选水。
- [0264] 4. 实施方案1-3任一项的方法, 其中在50-125℃的温度下进行 (b) 处理。
- [0265] 5. 实施方案1-4任一项的方法, 其中根据 (b) 的处理进行6-20h的时间。
- [0266] 6. 实施方案1-5任一项的方法, 其中根据 (b) 的处理以至少2个分开的步骤进行, 其中在至少2个处理步骤之间, 优选在100-150℃的温度下对MWW进行干燥。
- [0267] 7. 实施方案1-6任一项的方法, 另外包括
- [0268] (c) 通过包括以下步骤的方法对由 (b) 获得的MWW进行后处理
- [0269] (c.1) 从液体溶剂体系分离MWW；
- [0270] (c.2) 优选地, 干燥分离的MWW, 优选通过喷雾干燥；
- [0271] (c.3) 任选地, 在500-700℃的温度下对由 (c.1) 或 (c.2) 获得的MWW进行煅烧。
- [0272] 就阶段 (III) 而言, 优选地, 使包含MWW和含Ti前体、并优选包含至少一种合适的微孔造孔剂的合适的原料、优选水性混合物在自生压力下进行水热结晶。可使用至少一种合适的种子材料。关于合适的含Ti前体, 例如可以提及原钛酸四烷基酯, 如原钛酸四丁基酯。关于合适的微孔造孔剂, 例如可以提及哌啶、六亚甲基亚胺、或哌啶与六亚甲基亚胺的混合物。优选地, 结晶时间为4-8天、更优选4-6天。在水热合成期间, 可以搅拌结晶混合物。结晶期间所施加的温度优选为160-200℃、更优选160-180℃。水热合成以后, 优选地, 将获得的结晶沸石材料合适地从母液中分离。将TiMWW从其母液中分离的所有方法都是可以的。这些方法包括, 例如, 过滤法、超滤法、渗滤法和离心法或, 例如, 喷雾干燥法和喷雾造粒法。可以进行这些方法的两种或更多种的组合。根据本发明, 优选通过过滤而将TiMWW从其母液中分离, 以获得滤饼, 所述滤饼优选经过洗涤, 优选用水对所述滤饼进行洗涤。随后, 对滤饼——任选经进一步加工以获得合适的悬浮液——进行喷雾干燥或超滤。在将TiMWW从其母液中分离以前, 可以通过浓缩悬浮液而增加母液的TiMWW含量。如果进行洗涤, 那么优选的是持续所述洗涤过程至洗涤水的电导率小于1,000微西门子/cm、更优选小于900微西门子/cm、更优选小于800微西门子/cm、更优选小于700微西门子/cm为止。在优选通过过滤完成TiMWW从其母液中分离以后, 并且在洗涤以后, 优选地, 例如通过使滤饼在合适的气体料流, 优选氮气料流中经受优选4-10h、更优选5-8h的时间而对经洗涤的含TiMWW的滤饼进行预干燥。随后, 将经预干燥的滤饼在100-300℃、更优选150-275℃、更优选200-250℃的温度下在合适的气氛中进行干燥, 所述合适的气氛如工业氮气、空气、或稀薄空气, 优选空气或稀薄空气。该干燥可以通过, 例如, 喷雾干燥实现。干燥以后, 可以在500-700℃、更优选550-675℃、更优选600-675℃的温度下在合适的气氛中对TiMWW进行煅烧, 所述合适的气氛如工业氮气、空气、或稀薄空气, 优选空气或稀薄空气。优选地, 根据 (III) 不进行煅烧。

[0273] 优选地,阶段(III)和(IV)通过以下方法进行,其优选步骤和条件通过下列实施方案1-27以及所示的各个从属关系来定义:

[0274] 1.一种制备具有MWW骨架结构的含钛沸石材料的方法,其包括

[0275] (a)提供根据阶段(II)获得的脱硼结晶沸石材料MWW;

[0276] (b)向(a)中提供的沸石材料中引入钛,包括

[0277] (b.1)制备包含(a)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于合以(a)中提供的沸石材料中所含的SiO₂计——的摩尔比为0.5:1-1.4:1;

[0278] (b.2)由(b.1)中制备的水性合成混合物来水热合成具有MWW骨架结构的含钛沸石材料,获得包含具有MWW骨架结构的含钛沸石材料的母液;

[0279] (c)喷雾干燥由(b.2)获得的包含具有MWW骨架结构的含钛沸石材料的母液。

[0280] 2.实施方案1的方法,其中在(b.1)中,所述MWW模板化合物选自选自哌啶、六亚甲基亚胺、N,N,N,N',N',N'-六甲基-1,5-戊二胺离子、1,4-双(N-甲基吡咯烷鎓)丁烷、辛基三甲基氢氧化铵、庚基三甲基氢氧化铵、己基三甲基氢氧化铵、及其两种或更多种的混合物,所述MWW模板化合物优选为哌啶。

[0281] 3.实施方案1或2的方法,其中在(b.1)中,所述钛源选自原钛酸四丁酯、原钛酸四异丙酯、原钛酸四乙酯、二氧化钛、四氯化钛、叔丁醇钛(titanium tert-butoxide)、及其两种或更多种的混合物,所述钛源优选为原钛酸四丁酯。

[0282] 4.实施方案1-3任一项的方法,其中在(b.1)中的水性合成混合物中,Ti(以钛源中所含的TiO₂计)相对于Si(以B₂O₃:SiO₂摩尔比至多为0.02:1的沸石材料中所含的SiO₂计)的摩尔比为0.005:1-0.1:1、优选0.01:1-0.08:1、更优选0.02:1-0.06:1。

[0283] 5.实施方案1-4任一项的方法,其中在(b.1)中的水性合成混合物中,H₂O相对于Si(以B₂O₃:SiO₂摩尔比至多为0.02:1的沸石材料中所含的SiO₂计)的摩尔比为8:1-20:1、优选10:1-18:1、更优选12:1-16:1。

[0284] 6.实施方案1-5任一项的方法,其中在(b.1)中的水性合成混合物中,MWW模板化合物相对于Si(以(i)中提供的沸石材料中所含的SiO₂计)的摩尔比为0.5:1-1.7:1、优选0.8:1-1.5:1、更优选1.0:1-1.3:1。

[0285] 7.实施方案1-6任一项的方法,其中在(b.2)中,在80-250°C、优选120-200°C、更优选160-180°C的温度下进行所述水热合成。

[0286] 8.实施方案1-7任一项的方法,其中在(b.2)中,所述水热合成进行10-100h、更优选20-80h、更优选40-60h的一段时间。

[0287] 9.实施方案1-8任一项的方法,其中在(b.2)中,在密闭系统中在自生压力下进行所述水热合成。

[0288] 10.实施方案1-9任一项的方法,其中在(b.2)期间、或在(b.2)以后和(c)以前,均不将具有MWW骨架结构的含钛沸石材料从其母液中分离。

[0289] 11.实施方案1-10任一项的方法,其中任选地在浓缩或稀释以后,经受(c)的包含具有MWW骨架结构的含钛沸石材料的母液的固含量为5-25重量%、更优选10-20重量%,基于包含含钛沸石材料的母液的总重量计。

[0290] 12.实施方案1-11任一项的方法,在(c)喷雾干燥期间,干燥气体入口温度为200-

350°C且干燥气体出口温度为70-190°C。

[0291] 13.实施方案1-12任一项的方法,其中获自(c)的具有MWW骨架结构的沸石材料的Si含量为30-40重量%(以元素Si计),总有机碳含量(TOC)为0-14重量%,且Ti含量为2.1-2.8重量%(以元素钛计),各自基于沸石材料的总重量计。

[0292] 14.实施方案1-13任一项的方法,另外包括

[0293] (d)用pH值至多为5的水性溶液来处理由(iii)获得的具有MWW骨架结构的沸石材料。

[0294] 15.实施方案14的方法,其中在(c)以后和(d)以前,不对由(c)获得的经喷雾干燥的具有MWW骨架结构的沸石材料进行煅烧。

[0295] 16.实施方案14或15的方法,其中在(d)中,水性溶液相对于具有MWW骨架结构的含钛沸石材料的重量比为10:1-30:1、优选15:1-25:1、更优选18:1-22:1。

[0296] 17.实施方案14-16任一项的方法,其中在(d)中,所述水性溶液包含无机酸,其优选选自磷酸、硫酸、氢氯酸、硝酸、及其两种或更多种的混合物,所述水性溶液优选包含硝酸。

[0297] 18.实施方案14-17任一项的方法,其中在(d)中,所述水性溶液的pH值为0-5、优选0-3、更优选0-2。

[0298] 19.实施方案14-18任一项的方法,其中在(d)中,在50-175°C、优选70-125°C、更优选95-105°C的温度下,用水性溶液处理具有MWW骨架结构的含钛沸石材料。

[0299] 20.实施方案14-19任一项的方法,其中在(d)中,用水性溶液处理具有MWW骨架结构的含钛沸石材料0.1-6h、优选0.3-2h,更优选0.5-1.5h的一段时间。

[0300] 21.实施方案14-20任一项的方法,其中在密闭系统中在自生压力下进行(d)处理。

[0301] 22.实施方案14-21任一项的方法,另外包括

[0302] (e)将获自(d)的具有MWW骨架结构的含钛沸石材料从水性溶液中分离,任选地,随后洗涤所述经分离的具有MWW骨架结构的含钛沸石材料。

[0303] 23.实施方案22的方法,其中(e)包括干燥所述经分离的并任选地经洗涤的具有MWW骨架结构的含钛沸石材料。

[0304] 24.实施方案14-23任一项的方法,另外包括

[0305] (f)制备由(d)、优选(e)获得的包含MWW骨架结构的含钛沸石材料的悬浮液、优选水性悬浮液,所述悬浮液的固含量优选为5-25重量%、更优选10-20重量%,基于悬浮液的总重量计;并对悬浮液进行喷雾干燥。

[0306] 25.实施方案24的方法,其中在喷雾干燥期间,干燥气体入口温度为200-330°C且干燥气体出口温度为120-180°C。

[0307] 26.实施方案14-25任一项的方法,另外包括

[0308] (g)煅烧由(d)、优选(e)、更优选(f)获得的具有MWW骨架结构的含钛沸石材料,其中所述煅烧优选在400-800°C、更优选600-700°C的温度下进行。

[0309] 27.实施方案26的方法,其中在(vii)中,以连续模式,优选以0.2-2.0kg沸石材料每小时、更优选0.5-1.5kg沸石材料每小时的速率进行所述煅烧。

[0310] 根据阶段(V),对优选根据阶段(IV)获得的TiMWW进行合适的Zn处理以得到用于制备(a)的悬浮液的ZnTiMWW。通常,就(V)而言,不存在特别的限制,条件是可以获得具有优选

的Zn和Ti含量的上述优选的ZnTiMWW。最优选地,阶段(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。关于该浸渍步骤,优选的是,将优选根据(IV)获得的TiMWW与至少一种合适的含锌前体在至少一种合适的溶剂、最优选水中浸渍(湿浸渍)。作为合适的含Zn前体,特别优选水溶性Zn盐,尤其优选二水合乙酸锌。另外优选的是,制备含Zn前体的溶液、优选水性溶液,并将TiMWW悬浮在该溶液中。另外优选地,在优选75-125°C、更优选85-115°C的高温(相对于室温而言)下进行优选3.5-5h、更优选3-6h的时间的浸渍。优选的是在浸渍期间搅拌悬浮液。浸渍以后,优选将获得的ZnTiMWW从悬浮液中适当地分离。所有将ZnTiMWW从悬浮液中分离的方法都是可接受的。特别优选地,过滤法、超滤法、渗滤法或离心法进行分离。可以施用这些方法的两种或更多种的组合。根据本发明,优选地,优选通过过滤将ZnTiMWW从悬浮液中分离以获得滤饼,优选用水对所述滤饼进行洗涤。如果进行洗涤,那么优选的是,持续洗涤过程至洗涤水的电导率小于1,000微西门子/cm、更优选小于900微西门子/cm、更优选小于800微西门子/cm、更优选小于700微西门子/cm为止。随后,例如通过使滤饼在合适的气体料流、优选氮气料流下经受优选5-15h、更优选8-12的时间而对经优选洗涤的滤饼进行预干燥。

[0311] 根据本发明,如果将TiMWW或ZnTiMWW用作催化活性材料,那么优选的是有机溶剂包含乙腈,优选基本由乙腈组成。

[0312] 因此,本发明优选涉及一种再生包含任选含锌的具有MWW骨架结构的含钛沸石作为催化活性材料的催化剂的方法,所述催化剂已经用于包括以下步骤的制备环氧烷烃的方法:

[0313] (i) 提供包含乙腈、烯烃、环氧化剂和至少部分溶解的含钾的盐的混合物;

[0314] (ii) 在催化剂的存在下,使(i)中提供的混合物在反应器中经受环氧化条件,获得包含乙腈和环氧烷烃的混合物,并得到其上沉淀了钾盐的催化剂;

[0315] 所述再生方法包括

[0316] (a) 将由(ii)获得的混合物与所述催化剂分离;

[0317] (b) 用液体含水体系对由(a)获得的催化剂进行洗涤;

[0318] (c) 任选地,在低于300°C的温度下在含有惰性气体的气体料流中对由(b)获得的催化剂进行干燥;

[0319] (d) 在至少300°C的温度下在含有氧气的气体料流中对由(c)获得的催化剂进行煅烧。

[0320] 特别优选地,本发明优选涉及一种再生包含任选含锌的具有MWW骨架结构的含钛沸石作为催化活性材料的催化剂的方法,所述催化剂已经用于包括以下步骤的制备环氧丙烷的方法中:

[0321] (i) 提供包含乙腈、丙烯、过氧化氢、水、任选地丙烯、和至少部分溶解的含钾的盐的混合物,其中所述含钾的盐选自磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、甲酸钾、及其两种或更多种的混合物;

[0322] (ii) 在催化剂的存在下,使(i)中提供的混合物在反应器中经受环氧化条件,获得包含乙腈和环氧丙烷、水、任选地丙烯、任选地丙烷的混合物,并得到其上沉淀了钾盐的催化剂,

[0323] 其中,(i)的混合物中所含的含钾的盐应使得含钾的盐中所含的钾相对于过氧化

氢的摩尔比为 10×10^{-6} :1至 1500×10^{-6} :1、优选 20×10^{-6} :1至 1300×10^{-6} :1、更优选 30×10^{-6} :1至 1000×10^{-6} :1，

[0324] 所述再生方法包括

[0325] (a) 将由(i)获得的混合物与所述催化剂分离；

[0326] (b) 在0.8-1.5bar、优选1.0-1.4bar的压力和40-90°C、优选60-80°C的温度下，用液体含水体系对由(a)获得的催化剂进行洗涤，所述液体含水体系包含至少99.9重量%的水、更优选至少99.99重量%的水、更优选至少99.999重量%的水，基于液体含水体系的总重量计；

[0327] (c) 任选地，在25-100°C、优选30-50°C的温度下在含有惰性气体的气体料流中对由(b)获得的催化剂进行干燥；

[0328] (d) 在375-525°C、优选400-500°C的温度下，在(d)中所用的含有氧的气体料流中对由(b)或(c)、优选(c)获得的催化剂进行煅烧，所述(d)中所用的含有氧的气体料流包含3-40体积、优选5-50体积的氧，基于气体料流的总体积计。

[0329] TS-1催化剂

[0330] 根据本发明，可以使用钛硅沸石-1催化剂、优选固定床钛硅沸石-1催化剂作为催化剂。钛硅沸石-1是不含铝的具有MFI结构类型的微孔沸石并且其中硅晶格中的Si(IV)部分地被Ti(IV)形式的钛替代。在本发明的上下文中使用的术语“微孔”，其意为孔尺寸小于2nm的孔，根据DIN 66134测定。

[0331] 原则上，催化剂的钛硅沸石-1沸石可通过任意可能的方式来制备。通常，在水热系统中进行本发明的至少一种钛沸石的合成，其包括在水性悬浮液，例如在碱性悬浮液中，将二氧化硅活性源和钛源如二氧化钛与至少一种能够形成所需的钛沸石的模板化合物结合。通常，采用有机模板。优选地，在高温，例如150-200°C、优选160-180°C的温度下，进行合成。

[0332] 原则上，任意合适的化合物都可以用作二氧化硅源。常见的二氧化硅(SiO₂)源包括硅酸盐、二氧化硅水凝胶、硅酸、胶体二氧化硅、热解法二氧化硅、四烷氧基硅烷、硅氢氧化物、沉淀二氧化硅和黏土。所谓的“湿法”二氧化硅和所谓的“干法”二氧化硅都可以使用。在这些情况下，二氧化硅特别优选是无定形的，其中二氧化硅颗粒的尺寸为，例如，5-100nm并且二氧化硅颗粒的表面积为，例如，50-500m²/g。胶体二氧化硅尤其以商标名

Ludox®、Syton®、Nalco®、或Snowtex®市售可得。“湿法”二氧化硅尤其以商标名**Hi-Sil®、Ultrasil®、Vulcasil®、Santocel®、**

Valron-Estersil®、Tokusil®或Nipsil®市售可得。干法”二氧化硅尤其以商标名

Aerosil®、Reolosil®、Cab-O-Sil®、Fransil®或ArcSilica®市售可得。在本发明的范围内，也可以使用二氧化硅前体化合物作为二氧化硅源。作为前体化合物，可提及的是，例如，四烷氧基硅烷，如四乙氧基硅烷或四丙氧基硅烷。

[0333] 作为模板，可以使用适于提供所需的MFI沸石结构的任意模板。特别地，使用四丙基氢氧化铵、更优选四正丙基氢氧化铵。在本发明的优选实施方案中，至少一种造孔剂在随后步骤中通过煅烧而移除，如下文所述。

[0334] 通常，钛硅沸石-1的合成在高压釜中分批进行，以使反应悬浮液经受自生压力数个小时或数天，直至获得钛硅沸石-1沸石为止。根据本发明的优选实施方案，合成通常在高

温下进行,其中水热结晶步骤期间的温度通常为150–200°C、优选160–180°C。通常,反应进行几小时或若干天的时间,优选进行12h–48h、更优选20–30h的时间。另外可以向合成批次中加入种子晶体。

[0335] 根据本发明的实施方案,由反应悬浮液,即母液中分离出所获得的晶状钛硅沸石-1,任选地洗涤并干燥。

[0336] 已知用于从悬浮液中分离晶状钛硅沸石-1的所有方法都是可利用的。尤其应提及过滤法、超滤法、渗滤法和离心法。

[0337] 如果对所获得的晶状钛硅沸石-1进行洗涤,那么所述洗涤步骤可利用任意合适的洗涤物质进行,如,例如,水;醇类,如甲醇、乙醇、或甲醇和丙醇、或乙醇和丙醇、或甲醇和乙醇和丙醇;或水与至少一种醇的混合物,如,例如,水和乙醇或水和甲醇、或水和乙醇、或水和丙醇、或水和甲醇和乙醇、或水和甲醇和丙醇、或水和乙醇和丙醇或水和乙醇和甲醇和丙醇。使用水或者水和至少一种醇、优选水和乙醇的混合物作为洗涤物质。

[0338] 晶状钛硅沸石-1的干燥通常在80–160°C、优选90–145°C、特别优选100–130°C的温度下进行。

[0339] 根据另一实施方案,替代上述分离方法——例如,尤其是过滤法、超滤法、渗滤法和离心法,可以使悬浮液经受喷雾法,例如喷雾造粒和喷雾干燥。

[0340] 如果晶状钛硅沸石-1的分离通过喷雾法进行,那么分离和干燥步骤可以合并成单一步骤。在该情况下,可以使用反应悬浮液本身或浓缩的反应悬浮液。另外,在喷雾干燥或喷雾造粒以前,可以向悬浮液——向反应悬浮液本身或向浓缩的悬浮液——加入合适的添加剂,如例如至少一种合适的粘合剂和/或至少一种造孔剂。合适的粘合剂详细地记载在下文中。关于造孔剂,可以使用上述的所有造孔剂。如果喷雾干燥悬浮液,那么造孔剂——如果添加——可以以两种方式加入。第一,可以在喷雾干燥以前将造孔剂加入到反应混合物中。然而,也可以在喷雾干燥以前将部分造孔剂加入到反应混合物中,剩余的造孔剂加入到经喷雾干燥的材料中。

[0341] 如果首先对悬浮液进行浓缩以提高悬浮液中的钛硅沸石-1的浓度,那么,例如,可通过蒸发(如减压蒸发)或通过错流过滤(cross flow filtration)来完成浓缩。类似地,可通过将所述悬浮液分为两部分来浓缩悬浮液,其中通过过滤法、渗滤法、超滤法或离心法分离出在两部分之一中所包含的固体并且,在任选地洗涤步骤和/或干燥步骤以后,将其悬浮在另一部分悬浮液中。然后,使由此获得的经浓缩的悬浮液经受喷雾法,例如喷雾造粒和喷雾干燥。

[0342] 根据另一实施方案,浓缩通过以下步骤完成:从所述悬浮液中分离至少一种钛沸石,并再悬浮所述钛沸石——任选地与上文已提及的至少一种合适的添加剂一起进行,其中,在再悬浮以前,钛沸石可经受至少一个洗涤步骤和/或至少一个干燥步骤。然后,可对再悬浮的钛沸石实施喷雾法、优选喷雾干燥。

[0343] 喷雾干燥是干燥浆料、悬浮液或溶液的直接方法,其通过将分散良好的通常还含有粘合剂的液-固浆料、悬浮液或溶液供给至雾化器,并随后在热空气料流中快速干燥而进行。雾化器可为若干不同的类型。最常见的是轮式雾化,其利用轮或盘的高速旋转将浆料打碎成液滴,所述液滴由轮中旋出进入腔室并在撞击腔室壁以前快速干燥。雾化还可通过单流体喷嘴完成,所述单流体喷嘴依靠静水压力迫使浆料通过小喷嘴。还使用多流体喷嘴,其

中使用气体压力迫使浆料通过喷嘴。采用喷雾干燥法和喷雾造粒法,如流化床干燥获得的喷雾材料,其包含实心球和/或空心球且可能主要由这些球组成,所述球的直径为,例如,5-500μm或5-300μm。可以使用单组份或多组分喷嘴。也可以使用旋转式喷雾器。所使用的载气的可能的入口温度为,例如,200-600°C、优选300-500°C。载气的出口温度为,例如,50-200°C。可提及作为载气的为空气、稀薄空气、或氧含量最高达10体积%、优选最高达5体积%、更优选小于5体积%,例如最高达2体积%的氧-氮混合物。喷雾法可以逆流或顺利地进行。

[0344] 优选地,将钛硅沸石-1通过常规的过滤或离心而由反应悬浮液中分离,任选地干燥和/或煅烧,并将其再悬浮在至少一种粘合剂材料和/或一种造孔剂的混合物、优选水性混合物中。然后优选地,对所得悬浮液进行喷雾干燥或喷雾造粒。所获得的经喷雾的材料可经受另外的洗涤步骤,所述洗涤步骤如上所述地进行。然后,对任选地经洗涤的喷雾材料进行干燥和煅烧,其中所述干燥和煅烧优选如上所述地进行。

[0345] 根据另一实施方案,在已经将上述悬浮液喷雾干燥以前,钛硅沸石-1的结晶并未进行。因此,首先形成包含二氧化硅源(优选二氧化硅)、二氧化钛源、和能够形成钛硅沸石-1的模板化合物的悬浮液。然后,喷雾干燥悬浮液,随后,任选地向经喷雾干燥的钛硅沸石-1中加入另外的造孔剂。

[0346] 任选地,可使根据上述方法获得的经喷雾干燥的钛硅沸石-1经受至少一个洗涤过程。如果进行至少一个洗涤过程,那么优选地随后进行至少一个干燥步骤和/或至少一个煅烧步骤。

[0347] 任选地通过喷雾法获得的钛硅沸石-1,其可另外经受至少一个煅烧步骤,根据本发明的优选实施方案,所述煅烧步骤在干燥步骤以后进行,或者替代干燥步骤。通常在350-750°C、优选400-700°C、特别优选450-650°C的温度下进行所述至少一个煅烧步骤。

[0348] 钛硅沸石-1的煅烧可在任意合适的气氛下进行,其中优选空气和/或稀薄空气。另外,优选在马弗炉、旋转椎和/或带式煅烧炉中进行煅烧,其中所述煅烧通常进行一个小时或更长,例如进行1-24h或4-12h的时间。在根据本发明的方法中,例如,可对钛硅沸石-1进行一次、两次或更多次的煅烧,每种情况下至少1小时,例如每种情况下4-12小时、优选4小时-8小时,其中,可以使煅烧步骤期间的温度保持恒定或者连续地或不连续地变化温度。如果煅烧进行两次或更多次,那么各个步骤中的煅烧温度可以不同或相同。

[0349] 因此,本发明的优选实施方案涉及一种如上所述的方法,其中,例如通过过滤或喷雾干燥而由悬浮液中分离出的钛硅沸石-1,其经合适的洗涤物质洗涤,随后经受至少一个干燥步骤。通常,在80-160°C、优选90-145°C、特别优选100-130°C的温度下进行干燥。最优选地,在干燥以后,进行煅烧步骤。该步骤通常在350-750°C、优选400-700°C、特别优选450-650°C的温度下进行。

[0350] 如上所述制备的钛硅沸石-1,其通常可直接用作阶段(i)和(iii)中的催化剂。然而,特别优选的是在阶段(i)和(iii)中均使用固定床催化剂,即不使用晶状沸石材料本身作为催化剂,而是将晶状材料加工成包含钛硅沸石-1的模制品。因此,根据优选实施方案,将如上所述的包含钛硅沸石-1的模制品用作催化剂。

[0351] 通常,如果将模制品用作催化剂,那么除了根据本发明的钛硅沸石-1,所述催化剂可包含所有可能的其他化合物,例如,尤其是至少一种粘合剂和/或至少一种造孔剂。另外,替代至少一种粘合剂和/或至少一种造孔剂或者除了至少一种粘合剂和/或至少一种造孔

剂以外,催化剂可包含至少一种糊化剂。

[0352] 在待成型的钛硅沸石-1之间提供超越物理吸附的附着力(adhesion)和/或内聚力(cohesion)的所有化合物均适合用作粘合剂,所述物理吸附在无粘合剂的情况下可存在。该粘合剂的实施例为金属氧化物,例如, SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 或 MgO 、或者黏土、或者这些化合物的两种或更多种的混合物。作为 Al_2O_3 粘合剂,特别优选黏土矿和天然形成或人工制备的氧化铝,例如, α 合氧化铝、 β 化氧化铝、 γ 化氧化铝、 δ 化氧化铝、 η 化氧化铝、 κ 化氧化铝、 x -氧化铝或 θ 化氧化铝及其无机或有机金属前体化合物,例如,三水铝石、三羟铝石、薄水铝石或拟薄水铝石、或三烷氧基铝酸盐(trialkoxyaluminates)如三异丙基铝。另外优选的粘合剂是具有极性和非极性部分的两亲化合物和石墨。其他粘合剂为例如黏土,例如,蒙脱石、高岭土、偏高岭土、锂蒙脱石、膨润土、多水高岭石、地开石、珍珠陶土或 anaxites。

[0353] 同样可以使用这些粘合剂。还在本发明的范围内的是,在模制品制备中的至少一个另外的步骤中,使用由其形成所述粘合剂的化合物。这样的粘合剂前体的实施例为四烷氧基硅烷、四烷氧基钛酸酯、四烷氧基锆酸酯、或两种或更多种不同的四烷氧基硅烷的混合物、或两种或更多种不同的四烷氧基钛酸酯的混合物、或两种或更多种不同的四烷氧基锆酸酯的混合物、或至少一种四烷氧基硅烷与至少一种四烷氧基钛酸酯的混合物、或至少一种四烷氧基硅烷与至少一种四烷氧基锆酸酯的混合物、或至少一种四烷氧基钛酸酯与至少一种四烷氧基锆酸酯的混合物、或至少一种四烷氧基硅烷和至少一种四烷氧基钛酸酯与至少一种四烷氧基锆酸酯的混合物。

[0354] 在本发明的上下文中,非常特别优选那些完全由 SiO_2 组成或部分地包含 SiO_2 ,或者为 SiO_2 的前体(在至少一个另外的步骤中由其形成 SiO_2)的粘合剂。在该上下文中,胶体二氧化硅和所谓的“湿法”二氧化硅以及所谓的“干法”二氧化硅均可以使用。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为 5-100nm 并且二氧化硅颗粒的表面积为 50-500 m^2/g 。

[0355] 胶体二氧化硅优选以碱性溶液和/或氨溶液形式、更优选以氨溶液形式市售可得,尤其是,例如,以商标名 **Ludox®**、**Syton®**、**Nalco®** 或 **Snowtex®** 市售可得。“湿法”二氧化硅是市售可得的,尤其是,例如,以商标名

Hi-Sil®、**Ultrasil®**、**Vulcasil®**、**Santocel®**、**Valron-Estersil®**、**Tokusil®** 或 **Nipsil®** 市售可得。“干法”二氧化硅是市售可得的,尤其是,例如,以商标名 **Aerosil®**、**Reolosil®**、**Cab-O-Sil®**、**Fransil®** 或 **ArcSilica®** 市售可得。尤其,在本发明中,优选胶体二氧化硅的氨溶液。据此,本发明还涉及一种包含上述模制品的催化剂,所述模制品包含上述钛硅沸石-1且还包含作为粘合剂材料的 SiO_2 ,其中根据(I)使用的粘合剂为包含 SiO_2 或形成 SiO_2 的粘合剂。通常,钛沸石也可以不使用粘合剂而成型。

[0356] 因此,本发明还涉及一种方法,其中,在阶段 (i) 和 (iii) 中,通过将钛硅沸石-1成型以形成包含钛硅沸石-1和优选地至少一种粘合剂、特别地二氧化硅粘合剂的模制品,由此获得钛硅沸石-1催化剂。

[0357] 如果需要,可将至少一种造孔剂加入到钛硅沸石-1与至少一种粘合剂或至少粘合剂前体的混合物中,以便进一步加工并形成待用作固定床催化剂的催化剂成形体。可使用的造孔剂是对制备的模制品提供特定的孔尺寸和/或特定的孔尺寸分布和/或某一孔体积的所有化合物。特别地,那些对制备的模制品提供微孔和/或微孔、特别地中孔和微孔的造

孔剂。

[0358] 因此,本发明还涉及一种方法,其中,在阶段(i)和(iii)中,通过将钛硅沸石-1成型以形成包含钛硅沸石-1和优选地至少一种粘合剂、特别地二氧化硅粘合剂的模制品,由此获得钛硅沸石-1催化剂,特别地,所述模制品具有微孔和中孔。

[0359] 关于可能使用的造孔剂的实施例,参考已在上文中提及的造孔剂。优选地,用于本发明的成型过程中的造孔剂是可在水或在水性溶剂混合物中分散、悬浮或乳化的聚合物。特别优选的聚合物是聚乙烯基化合物例如: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如甲基纤维素、或者糖或天然纤维。其他合适的造孔剂为,例如,纸浆或石墨。

[0360] 如果要实现所需的孔尺寸分布,可使用两种或更多种造孔剂的混合物。在本发明的特别优选实施方案中,如下文所述,通过煅烧去除造孔剂,以得到多孔的催化剂成型体。优选地,将那些提供中孔和/或微孔、特别优选地提供中孔的造孔剂加入到至少一种粘合剂与钛硅沸石-1的混合物中,以使钛硅沸石-1成型。通常,也可以不使用造孔剂而使钛硅沸石-1成型,以获得催化剂成型体。

[0361] 除了粘合剂和任选地造孔剂以外,还可以向将其成型以获得催化剂成型体的混合物中加入其他组分,如至少一种糊化剂。

[0362] 如果在本发明的方法中使用至少一种糊化剂,那么用所述糊化剂替代至少一种造孔剂或者除至少一种造孔剂以外额外地使用糊化剂。特别地,可将起造孔剂作用的化合物用作糊化剂。可以使用的糊化剂是已知适合用于此目的的所有化合物。其优选为有机物,特别地亲水性聚合物例如,纤维素、纤维素衍生物如甲基纤维素、和淀粉如马铃薯淀粉;壁纸灰泥(wallpaper plaster);聚丙烯酸酯;聚甲基丙烯酸酯;聚乙烯醇;聚乙烯基吡咯烷酮;聚异丁烯或聚四氢呋喃。可提及的是使用水、醇或二醇、或其混合物如水和醇、或水和二醇(如水和甲醇、或水和乙醇、或水和丙醇、或水和丙二醇)的混合物作为糊化剂。在本发明方法的特别优选实施方案中,通过如在下文中进一步描述的煅烧而将至少一种糊化剂去除,以得到模制品。

[0363] 根据本发明的另一实施方案,可以将至少一种酸性添加剂加入到那个成型以获得模制品的混合物中。如果使用酸性添加剂,那么优选那些可通过煅烧而去除的有机酸性化合物。在本上下文中,可提及羧酸如甲酸、草酸和/或柠檬酸。也可以使用这些酸性化合物中的两种或更多种。

[0364] 将各组分加入到那个成型以获得模制品的混合物中的次序不是至关重要的。如果例如使用粘合剂、造孔剂、糊化剂和任选地至少一种酸性化合物的组合物,那么,可以首先加入至少一种粘合剂然后是至少一种造孔剂、至少一种酸性化合物且最后是至少一种糊化剂,也可以交换关于至少一种粘合剂、至少一种造孔剂、至少一种酸性化合物和至少一种糊化剂的次序。

[0365] 将至少一种粘合剂和/或至少一种成膏剂和/或至少一种造孔剂和/或至少一种酸性添加剂加入到含钛硅沸石-1的混合物中以后,通常将混合物均质化10-180min。尤其地,特别优选使用捏合机、轮碾机(edge mills)或挤出机进行均质化。优选对混合物进行捏合。在工业规模中,优选在轮碾机中研磨,以便均质化。原则上,在约10°C至糊化剂的沸点的温度、和大气压力或略高于大气压力进行均质化。任选地,然后可加入上述化合物的至少一

种。对由此获得的混合物进行均质化、优选捏合,直至形成可挤出的塑料。

[0366] 然后将经均质化的混合物成型以获得模制品。可以使用所有已知的合适的成型方法,如挤出、喷雾干燥、喷雾造粒、压块(briquetting),即在加入或不加入额外的粘合剂下进行机械压缩、或者造粒,即通过圆周和/或旋转运动而压实。

[0367] 优选的成型方法是其中使用常规挤出机将包含钛硅沸石-1的混合物成型的那些。由此获得例如直径为1-10mm且优选2-5mm的挤出物。除了使用挤出机以外,还可以使用挤压机来制备模制品。根据本发明,可依需要而选择所产生的模制品的形状。特别地,可以是球形、椭圆形、圆柱形或片形。类似地,可以提及空心结构如空心圆柱体、或蜂窝形式的结构、亦或星型几何体。

[0368] 成型可在大气压力下或在高于大气压力的压力下进行,如在1巴至数百巴的压力下进行。另外,压实可在环境温度下或在高于环境温度的温度下进行,如在20-300°C的温度下进行。如果干燥和/或煅烧是成型步骤的一部分,那么最高达600°C的温度是可以的。最后,压实可在环境气氛中或在受控气氛中进行。受控气氛为,例如,惰性气体气氛,还原气氛和/或氧化气氛。

[0369] 优选地,成型步骤之后进行至少一个干燥步骤。该至少一个干燥步骤通常在80-160°C、优选90-145°C且特别优选100-130°C的温度下进行,通常进行6h或更长,例如6-24h。但是,依据待干燥材料的湿含量,较短的干燥时间也是可以的,如1h、2h、3h、4h或5h。

[0370] 在干燥步骤以前和/或以后,例如可将优选获得的挤出物粉碎。从而优选获得粒径为0.1-5mm、特别地0.5-2mm的颗粒或切片。

[0371] 根据本发明的优选实施方案,在模制品的干燥后单独地优选进行至少一个煅烧步骤。通常在350-750°C、优选400-700°C、特别优选450-650°C的温度下进行煅烧。可以在任意合适的气氛下进行煅烧,其中优选空气和/或稀薄空气。另外,可在马弗炉、回转窑和/或带式煅烧炉中进行煅烧,其中煅烧的持续时间通常为1h或更长,例如1-24h或3-12h。在根据本发明的方法中,相应地可以对催化剂成型体进行一次、两次或更多次的煅烧,每种情况至少1小时,例如每种情况3-12小时,其中,可以使煅烧步骤期间的温度保持恒定或者连续地或不连续地进行变化。如果煅烧进行两次或更多次,那么各个步骤中的煅烧温度可以不同或相同。

[0372] 根据特别优选的实施方案,对催化剂成型体进行水热处理。水热处理可利用本领域普通技术人员已知的任意合适的方法进行。因此,通常使催化剂或成型的催化剂与水或水蒸气接触。通常,所述水热处理通过以下进行:将催化剂或,根据本发明,将其与水一起装入到高压釜中,在1.5-5bar、优选2-3bar的压力下将浆料加热至100-200°C、优选120-150°C的温度,保持1-48h、优选24-48h。通常,之后进行至少一个洗涤步骤,优选以水作为洗涤物质。在用水处理以后,优选地对催化剂进行干燥和/或煅烧,其中干燥和煅烧如上所述地进行。根据优选实施方案,通过将催化剂成型体在高压釜中搅拌进行水热处理,其中将搅拌速率调节至尽可能避免磨损的搅拌速率。但是,如果使用圆柱形挤出物的形式的催化剂,那么是需要某些磨损的,以便使圆柱形挤出物具有圆边。在这些挤出物具有圆边的情况下,可实现较高的堆积密度,以便例如在管式反应器R1和/或在竖井式反应器(shaft reactor)R2中利用挤出物用作固定床催化剂。另外,在阶段(i)和(iii)的环氧化方法中,使所述催化剂形成粉尘减少。

[0373] 另外,在本发明的环氧化方法中,利用上述钛硅沸石-1催化剂,其具有微孔和中孔,包含49.5-80重量%、优选69.5-80重量%的钛硅沸石-1(基于催化剂的总重量计),和19.5-50重量%、优选19.5-30重量%的至少一种粘合剂、优选二氧化硅粘合剂(基于催化剂成型体的总重量计)。

[0374] 根据本发明,如果将TS-1用作催化活性材料,那么优选的是有机溶剂包含甲醇,优选基本由甲醇组成。

[0375] 因此,本发明优选涉及一种再生包含TS-1作为催化活性材料的催化剂的方法,所述催化剂已经用于包括以下步骤的制备环氧烷烃的方法中:

[0376] (i) 提供包含甲醇、烯烃、环氧化剂、和至少部分溶解的含钾的盐的混合物;

[0377] (ii) 在催化剂的存在下,使(i)中提供的混合物在反应器中经受环氧化条件,获得包含甲醇和环氧烷烃的混合物,并得到其上沉淀了钾盐的催化剂;

[0378] 所述再生方法包括

[0379] (a) 将由(ii)获得的混合物与所述催化剂分离;

[0380] (b) 用液体含水体系对由(a)获得的催化剂进行洗涤;

[0381] (c) 任选地,在低于300°C的温度下在含有惰性气体的气体料流中对由(b)获得的催化剂进行干燥;

[0382] (d) 在至少300°C的温度下,在含氧的气体料流中对由(c)获得的催化剂进行煅烧。

[0383] 特别优选地,本发明优选涉及一种再生包含TS-1作为催化活性材料的催化剂的方法,所述催化剂已经用于包括以下步骤的制备环氧丙烷的方法中

[0384] (i) 提供包含甲醇、丙烯、过氧化氢、水、任选地丙烯、和至少部分溶解的含钾的盐的混合物,其中所述含钾的盐选自磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、甲酸钾、及其两种或更多种的混合物;

[0385] (ii) 在催化剂的存在下,使(i)中提供的混合物在反应器中经受环氧化条件,获得包含甲醇、环氧丙烷、水、任选地丙烯、任选地丙烷的混合物,并得到其上沉淀了钾盐的催化剂,

[0386] 其中,(i)的混合物中所含的含钾的盐应使得含钾的盐中所含的钾相对于过氧化氢的摩尔比为 10×10^{-6} :1至 1500×10^{-6} :1、优选 20×10^{-6} :1至 1300×10^{-6} :1、更优选 30×10^{-6} :1至 1000×10^{-6} :1,

[0387] 所述再生方法包括

[0388] (a) 将由(ii)获得的混合物与所述催化剂分离;

[0389] (b) 在0.8-1.5bar、优选1.0-1.4bar的压力和40-90°C、优选60-80°C的温度下,用液体含水体系对由(a)获得的催化剂进行洗涤,所述液体含水体系包含至少99.9重量%的水、更优选至少99.99重量%的水、更优选至少99.999重量%的水,基于液体含水体系的总重量计;

[0390] (c) 任选地,在25-100°C、优选30-50°C的温度下在含有惰性气体的气体料流中对由(b)获得的催化剂进行干燥;

[0391] (d) 在375-525°C、优选400-500°C的温度下,在(d)中所用的含有氧气的气体料流中对由(b)或(c)、优选(c)获得的催化剂进行煅烧,所述(d)中所用的含有氧气的气体料流包含3-40体积%、优选5-50体积%的氧,基于气体料流的总体积计。

[0392] 环氧化反应

[0393] 反应可以以间歇模式或连续模式进行,其中优选连续模式。方便地,反应器包含其中设置的非均相催化剂并且配备有用于调控反应温度的装置,诸如冷却夹套。

[0394] 方便地,可通过调节温度、压力、和离析物的WHSV等来调控离析物的转化速率。例如,可调节反应温度,使得至少90%的环氧化剂得到转化。可通过任意合适的技术,如色谱,来分析在环氧化反应以前和以后在反应混合物中存在的离析物的量。

[0395] 如将在下文中进一步更加详细阐述的,包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂的活性的逐渐降低可在某一时间段内通过提高反应温度来补偿。(ii)中的反应温度通常为20-50°C,其取决于所用的催化剂的瞬时活性。

[0396] 通常,(ii)的连续式环氧化反应可以以任意适当的方式进行。优选地,在至少一个连续运转的反应器如管式反应器或管束式反应器中进行(ii)中的反应,优选地,所述管式反应器或管束式反应器包括至少一个环绕至少一个管的冷却夹套。如果在包括至少一个冷却夹套的这样的反应器中进行(ii)中的反应,那么此处所用的术语“反应温度”意为冷却介质进入冷却夹套时的温度。

[0397] 包含钛沸石的催化剂可以以上文所述的每个可能的形式使用,包括:粉末、微粉,优选喷雾粉末;作为包含粉末的模制品、或作为包含微粉的模制品,优选作为包含喷雾粉末的模制品。优选地,包含钛沸石的催化剂以包含粉末或微粉、优选喷雾粉末的模制品,更优选包含微粉、优选喷雾粉末的模制品的形式使用。

[0398] 用于本发明的步骤(ii)中的催化剂可以以各种可能的方式设置在反应器中。优选地,将催化剂设置为流化床或固定床,更优选固定床。

[0399] 如上所述,将(i)中提供的液体进料料流输送至(ii)中的包含优选以固定床形式存在的催化剂的反应器中。在环氧化反应期间,催化剂载荷优选为0.05-1.25h⁻¹、优选0.1-1h⁻¹、更优选0.2-0.7h⁻¹,其中催化剂负载定义为以下二者的比值:(i)中提供的液体进料料流中所含的环氧化剂、优选过氧化氢的质量流率(以kg/h为单位)除以(ii)中的环氧化反应器中所含的含钛沸石的催化剂的量(以kg为单位)。本发明的上下文中所用的术语“环氧化条件包括”涉及步骤(ii)中的环氧化反应,其中在反应器中的至少90%、优选至少95%的催化剂床中并且在至少90%、优选至少95%的总体反应时间期间,催化剂负载是在上述范围内。

[0400] 在(ii)中的环氧化反应期间,优选地,将反应器中的反应混合物的温度控制、更优选保持在优选范围。为了控制反应混合物的温度,可以使用内部和/或外部温度控制装置。本发明的上下文中所用的术语“内部温度控制装置”涉及那些设置在反应器内部的装置。本发明的上下文中所用的术语“外部温度控制装置”涉及那些设置在反应器外部的装置。优选地,通过外部温度控制装置、更优选经由优选通过合适夹套的传热介质来调控反应混合物的温度,优选地,所述夹套环绕反应器。如果将管束式反应器用作反应器,那么夹套优选环绕管束的所有管。

[0401] 优选地,在(ii)中的环氧化反应期间,反应温度为20-100°C、更优选25-90°C、更优选30-80°C、更优选35-70°C、更优选40-60°C。本发明的上下文中所用的术语“反应温度”涉及在调控反应混合物的温度以前传热介质的温度,优选涉及传热介质在环氧化反应器的夹套的入口处的温度,所述传热介质是通过该夹套的。因此,本发明涉及上述方法,其中在(ii)中,环氧化条件包括,优选由20-100°C、优选30-80°C、更优选40-60°C的环氧化反应温

度构成,在所述方法中,环氧化反应温度定义为在调控反应混合物的温度以前传热介质的温度,优选定义为传热介质在环氧化反应器的夹套的入口处的温度。本发明的上下文中所用的术语“环氧化条件包括”涉及步骤(ii)中的环氧化反应,其中对于至少98%、优选至少99%、更优选至少99.9%的总体反应时间,反应温度是在上述范围内。本发明的上下文中所用的术语“总体反应时间”涉及给定的催化剂床在被卸载或进行再生以前使用的反应时间。特别地,在催化剂是新鲜时进行(ii)中的环氧化反应之初,即在(ii)中的环氧化反应启动时,反应温度可以短时间地超出上述范围。优选地,选择传热介质的流动速率,使得其入口温度与出口温度之间的温差至多为3K、更优选至多2K、更优选至多1K。

[0402] 优选地,在(ii)中的环氧化反应期间,环氧化反应压力为14-100bar,更优选14.5-50bar、更优选15-32bar、更优选15-25bar。本发明的上下文中所用的术语“环氧化反应压力”涉及环氧化反应器的出口处——流出物由此从根据(iii)的反应器中移出——的压力。因此,本发明涉及上述方法,其中在(ii)中,环氧化条件包括14-100bar、优选15-32bar、更优选15-25bar的环氧化反应压力,优选由14-100bar、优选15-32bar、更优选15-25bar的环氧化反应压力组成。本发明的上下文中所用的术语“环氧化条件包括”涉及步骤(ii)中的环氧化反应,其中对于至少98%、优选至少99%、更优选至少99.9%的总体反应时间,反应温度是在上述范围内。本发明的上下文中所用的术语“总体反应时间”涉及给定的催化剂床在被卸载或进行再生以前使用的反应时间。

[0403] 优选地,根据本发明的步骤(ii)的环氧化反应在环氧化剂转化率、优选过氧化氢转化率基本恒定下进行。优选地,为测定环氧化剂转化率、优选过氧化氢转化率,将(iii)中移出的流出料流中的环氧化剂、优选过氧化氢的摩尔流率(此处称为 $m_{出}$)与(i)中提供的液体进料流中的环氧化剂、优选过氧化氢的摩尔流率(此处称为 $m_{进}$)相比,其中环氧化剂转化率、优选过氧化氢转化率定义为100,其中环 $m_{出}/m_{进}$ 。优选地,将上述传热介质的入口温度调节至上述优选的范围内,以保持环氧化剂转化率、优选过氧化氢转化率基本恒定在80-100%、更优选90-100%、更优选95-100%、更优选99-100%、更优选99.5-100%、更优选99.9-100%。本发明的上下文中所用的术语“环氧化条件包括”涉及步骤(ii)中的环氧化反应,其中对于至少98%、优选至少99%、更优选至少99.9%的总体反应时间,环氧化剂转化率、优选过氧化氢转化率是在上述范围内。本发明的上下文中所用的术语“总体反应时间”涉及给定的催化剂床在被卸载或进行再生以前使用的反应时间。特别地,在催化剂新鲜时进行(ii)中的环氧化反应之初,即在(ii)中的环氧化反应启动时,环氧化剂转化率、优选过氧化氢转化率可以短时间地超出上述范围。优选地,在反应期间并非保持反应温度恒定,而是连续式或步进式地进行调节,以得到恒定的环氧化剂转化率、优选过氧化氢转化率。通常,因为一些催化剂失活,所以反应温度是连续式或步进式地增加的。优选地,反应温度连续式或步进式地增加至多1K/d(开尔文/天)、更优选小于1K/d。

[0404] 优选地,在环氧化条件下,(ii)中的反应器中存在的反应混合物是液态。优选地,反应混合物由单一液相、双液相、或三种或更多种液相组成。优选地,(ii)中的反应器中的反应混合物由单一液相或双液相组成,更优选由单一液相组成。

[0405] 通常,可将用于本发明的步骤(ii)中的反应器水平地或垂直地安装。优选地,垂直地安装反应器。在优选垂直安装的反应器中,(i)中提供的液体进料料流可以以上流模式或下流模式通过,优选上流模式。优选地,相比于液体进料料流的流体方向,传热介质以并流

模式通过夹套。

[0406] 通常,可使(i i)中的环氧化反应在一个或更多个反应器中进行,其中,这些反应器可以并联或串联排列。优选地,使(i i)中的反应在一个反应器或在串联排列的至少两个反应器、优选两个反应器中进行,其中在串联排列的两个反应器之间,可以进行合适的中间处理。如果在串联排列的两个反应器中进行反应,那么优选的是将第一反应器如上所述地,即作为恒温反应器操作,并将第二反应器,即下游反应器,作为绝热的或基本绝热的反应器来操作。本说明书中所用的术语“反应器”也涵盖并联排列的两种或更多种反应器,其中,将通过的进料料流分为两种或更多种子料流,每个子料流通入一个反应器,并将由各反应器移出的各流出料流合并,以获得总的流出料流。因此,可使环氧化反应在至少一个第一反应器(诸如两个或更多个第一反应器,如2、3、4个第一反应器,它们并联排列且优选是等温反应器),和至少一个第二反应器(诸如两个或更多个第二反应器,如2、3、4个第二反应器,它们并联排列且优选是绝热或基本绝热的反应器)中进行。

[0407] 如果使根据(i i)的环氧化反应在两个串联排列的反应器中进行,那么优选的是,在优选作为等温反应器的第一反应器中,使环氧化剂转化率、优选过氧化氢转化率保持基本恒定在80-99%、优选85-98%、更优选90-97%的范围;并且在优选设计为绝热或基本绝热反应器的第二反应器中,使总体的环氧化剂转化率、优选过氧化氢转化率——即将第一和第二反应器中的转化率考虑在内的环氧化剂转化率、优选过氧化氢转化率——达到多于99%、优选至少99.5%、更优选至少99.9%的值。

[0408] 失效催化剂

[0409] 通常,在制备环氧烷烃的方法中长时间使用新鲜制备的包含含钛沸石的催化剂以后,观察到其催化活性与新鲜制备的催化剂相比有所降低。可通过提高反应温度来对这一催化活性的逐渐降低进行一定程度的补偿。在给定温度下的反应过程中,可通过测定至少一种离析物的转化率而对催化活性进行跟踪。如果在过程期间注意到转化率的下降,那么要提高反应温度。因此,当反应温度已经达到设定的最高温度极限,可对包含含钛沸石的催化剂进行再生,由于在该最高温度极限以上所述方法将变得环境和经济低效。例如,当在(i i)中为保持一种离析物的转化率在例如90%以上而需要的反应温度为70°C或更高、优选60°C或更高、更优选50°C或更高时,可对包含含钛沸石的催化剂进行再生。

[0410] 或者,步骤(i)和(ii)之后其上沉淀了钾的包含含钛沸石的催化剂,当其选择性相对于包含含钛沸石的新鲜催化剂偏离了大于某一百分比时,其可根据步骤(a)-(d)进行再生。此处,包含含钛沸石的催化剂的选择性通过以下来定义:将一种离析物的总体转化率除以所述离析物转化成所需产品的转化率。例如,当在其他都相同的反应条件下(ii)中测定的所述催化剂关于环氧烷烃的选择性与包含含钛沸石的新鲜催化剂的选择性相比偏离了2%以上时,可在步骤(i)和(ii)以后对包含含钛沸石的催化剂进行再生。

[0411] 根据本发明,已发现的是,那些在步骤(i)和(ii)以后满足了上述条件之一的用于再生的包含含钛沸石的催化剂,其通常具有大于0.5重量%、优选0.6-1.3重量%的钾含量。此外,发现了在本发明的步骤(a)-(d)的一个次序以后,由(d)获得的包含含钛沸石的再生催化剂的钾含量至多为0.5重量%、优选至多0.4重量%、更优选至多0.3重量%,基于催化剂的总重量并且通过元素分析来测定。

[0412] 根据本发明的方法获得的再生催化剂可被用于多种用途。优选地,可将由(d)获得

的包含含钛沸石的催化剂用于制备环氧烷烃的方法、优选烯烃环氧化的方法中,所述方法包括

[0413] (i') 提供包含有机溶剂、烯烃、环氧化剂和含磷酸盐的化合物的混合物;

[0414] (ii') 在获自(d)的催化剂的存在下,使(i')中提供的混合物在反应器中经受环氧化条件,获得包含有机溶剂和环氧烷烃的混合物。

[0415] 步骤(i')和(ii')的优选实施方案根据以上步骤(i)和(ii)的详细描述进行。

[0416] 本发明还涉及一种包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂,其通过本发明的再生方法可获得或者获得。

[0417] 优选的是,在制备环氧烷烃的过程中,根据本发明再生的催化剂表现出至多5K的差示转化温度,其中所述差示转化温度定义为以下两者之间的绝对差:

[0418] (A1) 在使用再生催化剂作为催化剂制备环氧烷烃的所述方法中,实现环氧化剂的预定转化率的温度,与

[0419] (B1) 在其他都相同的环氧化反应条件下,在使用相应的新鲜催化剂作为催化剂制备环氧烷烃的所述方法中,实现环氧化剂的预定转化率的温度。

[0420] 已经表明,在环氧化反应中,在一定的操作时间以后,观察到了包含含钛沸石作为催化活性材料的催化剂在催化活性方面的降低。降低的催化活性与至少一种离析物,即烯烃和/或环氧化剂的降低的转化率直接相关,其中,可通过提高总体反应温度而对降低的转化率进行补偿。这暗示,随着催化剂的连续运行,与起始温度相比,需要反应温度逐渐提高,从而使得环氧化方法越来越低效。

[0421] 但是,通过使在环氧化反应中失效的包含含钛沸石的催化剂经受本发明的再生方法,可以恢复其初始催化活性。此处,初始催化活性意为新鲜制备的催化剂的催化活性。因为在其他都相同的反应条件下,催化活性自然与反应温度直接相关,所以可由维持设定的转化率所需要的反应温度来推导出失效催化剂的再生效率。在目前情况下,在制备环氧烷烃的过程中,根据本发明再生的催化剂有利地表现出在其他都相同的环氧化条件下其转化温度与新鲜催化剂的转化温度相比偏离至多5K。

[0422] 另外优选的是,在制备环氧烷烃的过程中,根据本发明的方法再生的催化剂表现出至多为2的差异选择性,其中所述差异选择性定义为以下两者之间以%计的绝对差:

[0423] (A2) 在使用再生催化剂作为催化剂制备环氧烷烃的所述方法中,基于环氧化剂的选择性,与

[0424] (B2) 在其他都相同的环氧化反应条件下,在使用相应的新鲜催化剂作为催化剂制备环氧烷烃的所述方法中,基于环氧化剂的选择性,

[0425] 其中,基于环氧化剂的选择性定义为用所产生的环氧化物的摩尔数除以所消耗的环氧化剂的摩尔数,再乘以100。

[0426] 根据本发明的方法再生的包含含钛沸石的催化剂的质量以可通过以下来量化:将在其他都相同的环氧化条件下的再生催化剂的选择性与新鲜催化剂的选择性相比。在长期使用以后,通常又观察到催化剂的选择性的降低。在目前的情况下,有利地是在已经进行了本发明的再生方法以后,在其他都相同的环氧化反应条件下的包含含钛沸石的催化剂的选择性与新鲜催化剂的选择性相比偏离至多2个百分点。

附图说明

[0427] 图1示出了,与总硅含量相比,失效催化剂上沉淀的钾和磷的量。部分1是由反应器管底部1m处取得的样品,部分2是距离反应器管底部1-2m处取得的样品且部分3是距离反应器管底部2-3m处取得的样品。

[0428] 图2示出了,与总硅含量相比,失效催化剂上沉淀的碳和氮的量。部分1是由反应器管底部1m处取得的样品,部分2是距离反应器管底部1-2m处取得的样品且部分3是距离反应器管底部2-3m处取得的样品。

[0429] 图3示出了,与在其他都相同的环氧化条件下的新鲜催化剂的催化性能相比,根据现有技术的方法再生的失效催化剂的催化剂性能。所示出的是基于过氧化氢的转化率、失效催化剂和新鲜催化剂的基于过氧化氢和丙烯的归一化的选择性,以及失效催化剂和新鲜催化剂的反应温度(℃)。

[0430] 图4示出了新鲜催化剂的FT-IR谱。x轴显示波数(wn),以cm⁻¹为单位,y轴显示吸光度(A)。

[0431] 图5示出了失效催化剂在再生循环以后的FT-IR谱,各循环都包括本发明的步骤(a)-(b)。x轴显示波数(wn),以cm⁻¹为单位,y轴显示吸光度(A)。

[0432] 图6示出了,与在其他都相同的环氧化条件下的新鲜催化剂的催化性能相比,已经经受了包括本发明的步骤(a)-(b)的5次再生循环的失效催化剂的催化性能。所示出的是过氧化氢的转化率、再生催化剂和新鲜催化剂的基于过氧化氢和丙烯的归一化的选择性,以及使用再生催化剂和新鲜催化剂时施加的反应温度(℃)。

[0433] 通过以下比较实施例、实施例、和参考实施例对本发明进行进一步的说明。

实施例

[0434] 参考实施例1:制备包含含钛沸石的催化剂(ZnTiMWW)

[0435] 1.1制备含硼MWW

[0436] 在容器中提供470.4kg的去离子水。在70rpm(转每分钟)的搅拌下,将162.5kg的硼酸悬浮到水中。将悬浮液再搅拌3h。随后,加入272.5kg的哌啶,并且将混合物另外搅拌1h。向所得溶液中加入392.0kg的Ludox®AS-40,并在70rpm下将所得混合物另外搅拌1h。将最后获得的混合物转移至结晶容器并将其在自生压力下和在搅拌下(50rpm)在5h内加热至170℃。保持170℃的温度基本恒定,保持120h;在这120h期间,在50rpm下搅拌混合物。随后,在5h内将混合物冷却至50-60℃。含B-MWW的水性悬浮液的pH为11.3,用pH电极通过测量而确定。通过过滤而从所述悬浮液中分离B-MWW。然后用去离子水洗涤滤饼,直至洗涤水的电导率小于700微西门子/cm为止。在使用工业氮气作为干燥气体的喷雾塔中对由此获得的滤饼进行喷雾干燥。然后在650℃下对经喷雾干燥的材料进行2h的煅烧。经煅烧的材料具有1.9重量%的硼(B)含量、41重量%的硅(Si)含量、以及0.18重量%的总有机碳(TOC)含量。

[0437] 1.2制备脱硼MWW

[0438] 基于根据以上1.1部分获得的喷雾干燥材料,制备4个批次的脱硼沸石MWW。在开始的3个批次的各个中,使用35kg的根据1.1部分获得的喷雾干燥材料和525kg的水。在第四批次中,使用32kg的根据1.1部分获得的喷雾干燥材料和480kg的水。总体上,使用137kg的根据1.1部分获得的喷雾干燥材料和2025kg的水。对于各个批次,将相应量的水输送至配备有

回流冷凝器的容器中。在40r.p.m.的搅拌下,将给定量的喷雾干燥材料悬浮在水中。随后,关闭容器并使回流冷凝器处于运行状态。将搅拌速率增加到70r.p.m.。在70r.p.m.的搅拌下,将容器的内容物在10h内加热至100℃并保持在该温度下10h。然后,将容器的内容物冷却至小于50℃的温度。在2.5bar的氮气压力下,通过过滤将得到的具有MWW结构类型的脱硼沸石材料从悬浮液中分离,并用去离子水洗涤四次。过滤以后,在氮气料流中将滤饼干燥6h。4个批次中获得的脱硼沸石材料(总共625,1kg的经氮气干燥的滤饼)具有79%的湿含量,在160℃下用IR(红外线)指示器测定。由以上获得的经氮气干燥的具有79%的湿含量的滤饼,使用去离子水制备水性悬浮液,悬浮液具有15重量%的固含量。在使用工业氮气作为干燥气体的喷雾塔中对该悬浮液进行喷雾干燥。所获得的经喷雾干燥的MWW材料,其具有0.08重量%的B含量、42重量%的Si含量、和0.23重量%的TOC。

[0439] 1.3 制备TiMWW

[0440] 基于根据1.2部分获得的脱硼MWW材料,制备含钛(Ti)的具有MWW结构类型的沸石材料,在下文中称为TiMWW。将54.16kg的具有MWW型结构的脱硼沸石材料转移到第一容器A中。在第二容器B中,转移200.00kg的去离子水并在80r.p.m.下搅拌。在搅拌下加入118.00kg的哌啶,并且在加入期间,使混合物的温度增加约15℃。随后,加入10.90kg的原钛酸四丁基酯和20.00kg的去离子水。然后连续搅拌60min。然后将容器B的混合物转移到容器A中,启动容器A中的搅拌(70r.p.m.)。将24.00kg的去离子水装填到容器A中并且将混合物转移至容器B。然后在70r.p.m.下将容器B中的混合物搅拌60min。在搅拌之初,容器B中的混合物的pH值为12.6,用pH电极测定。在70r.p.m.的所述搅拌以后,频率降低至50r.p.m.,并将容器B中的混合物在5h内加热至170℃的温度。在50r.p.m.恒定速率的搅拌下,在自生压力下,使容器B中的混合物的温度保持在170℃的基本恒定的温度下120h。在TiMWW结晶期间,观察到压力增加到最高达10.6bar。随后,在5h内将所获得的pH值为12.6的含有TiMWW悬浮液冷却。对经冷却的悬浮液进行过滤,并将分离的母液转移至废水排放处。在2.5bar的氮气压力下,用去离子水将滤饼洗涤四次。最后的洗涤步骤以后,在氮气料流中将滤饼干燥6h。由246kg的所述滤饼,加入去离子水制备水性悬浮液,悬浮液具有15重量%的固含量。在使用工业氮气作为干燥气体的喷雾塔中对该悬浮液进行喷雾干燥。由第一个实验获得的经喷雾干燥的TiMWW材料,其具有37重量%的Si含量、2.4重量%的Ti含量和7.5重量%的TOC。

[0441] 1.4 TiMWW的酸处理

[0442] 对由以上1.3部分获得的经喷雾干燥的TiMWW材料进行酸处理,随后进行下述的喷雾干燥和煅烧。将670.0kg的去离子水装填到容器中。加入900kg的硝酸,并在50r.p.m.的搅拌下加入53.0kg的经喷雾干燥的TiMWW。将得到的混合物另外搅拌15min。随后,将搅拌速率增加至70r.p.m.。在1h内,将容器中的混合物加热至100℃并且在搅拌下在该温度下和在自生压力下保持20h。然后在2h内将由此获得的混合物冷却至小于50℃的温度。对经冷却的混合物进行过滤,并在2.5bar的氮气压力下用去离子水将滤饼洗涤六次。最后的洗涤步骤以后,在氮气料流中将滤饼干燥10h。第六个洗涤步骤以后的洗涤水的pH约为2.7。获得225.8kg的干燥滤饼。由获得的滤饼,加入去离子水制备水性悬浮液,悬浮液具有15重量%的固含量。在使用工业氮气作为干燥气体的喷雾塔中对该悬浮液进行喷雾干燥。经喷雾干燥的酸处理的TiMWW材料,其具有42重量%的Si含量、1.6重量%的Ti含量和1.7重量%的TOC。然后在650℃下在回转炉中对经喷雾干燥的材料进行2h的煅烧。经煅烧的材料,其具有

42.5重量%的Si含量、1.6重量%的Ti含量和0.15重量%的TOC含量。根据DIN 66131在77K下通过氮气吸附来测定Langmuir表面积,其为612m²/g,根据DIN 66131在77K下通过氮气吸附测定的多点BET比表面积为442m²/g。根据DIN 66133根据Hg孔隙率测定法测定的总注入体积(total intrusion volume)为4.9ml/g(毫升/克),相应的总孔隙面积为104.6m²/g。通过XRD测定的结晶度为80%,平均微晶尺寸为31nm。

[0443] 1.5用Zn浸渍TiMWW

[0444] 然后,使根据1.4获得的经酸处理、喷雾干燥和煅烧的材料经受浸渍阶段。浸渍在以下3个批次a)至c)中进行:

[0445] a)在配备有回流冷凝器的容器中,在30min内,制备840kg的去离子水与5.13kg的乙酸锌二水合物的溶液。在搅拌(40r.p.m.)下,悬浮28kg的根据1.4获得的经煅烧的Ti-MWW材料。随后,关闭容器并使回流冷凝器投入运行。将搅拌速率增加至70r.p.m.。

[0446] b)在配备有回流冷凝器的容器中,在30min内,制备840kg的去离子水与5.13kg的乙酸锌二水合物的溶液。在搅拌(40r.p.m.)下,悬浮28kg的根据1.4获得的经煅烧的Ti-MWW材料。随后,关闭容器并使回流冷凝器投入运行。将搅拌速率增加至70r.p.m.。

[0447] c)在配备有回流冷凝器的容器中,在30min内,制备930kg的去离子水与5.67kg的乙酸锌二水合物的溶液。在搅拌(40r.p.m.)下,悬浮31kg的根据1.4获得的经煅烧的Ti-MWW材料。随后,关闭容器并使回流冷凝器投入运行。将搅拌速率增加至70r.p.m.。

[0448] 在a)-c)的所有批次中,在1h内将容器中的混合物加热至100℃并且在70r.p.m.的搅拌速率下保持其回流4h。然后,在2h内将混合物冷却至小于50℃的温度。对于a)-c)的各个批次,对经冷却的悬浮液进行过滤,并将母液转移到废水排放处。在2.5bar的氮气压力下,用去离子水将滤饼洗涤五次。最后的洗涤步骤以后,在氮气料流中将滤饼干燥10h。对于批次a),最后获得106.5kg的经氮气干燥的滤饼。对于批次b),最后获得107.0kg的经氮气干燥的滤饼。对于批次c),最后获得133.6kg的经氮气干燥的滤饼。对于各个批次而言,经此干燥的Zn-浸渍的TiMWW材料(ZnTiMWW)具有42重量%的Si含量、1.6重量%的Ti含量、1.4重量%的Zn含量和1.4重量%的TOC。

[0449] 1.6制备模制品

[0450] 由以上获得的经煅烧的喷雾干燥ZnTiMWW材料开始,制备模制品,将其干燥,并煅烧。对此,制备22个批次,各自都由3.4kg的在实施例1中获得的经煅烧的喷雾干燥ZnTiMWW材料、0.220kg的WalocelTM(Walocel MW 15000GB,Wolff Cellulosics GmbH&Co.KG,Germany)、2.125kg的Ludox[®]AS-40和6.6L的去离子水开始,如下地进行:在轮碾机中对3.4kg的ZnTiMWW和0.220kg的Walocel进行5min的捏合。然后,在进一步的捏合过程中,连续加入2.125kg的Ludox。10min以后,开始加入6L去离子水。30min以后,再加入0.6L的去离子水。总共50min时间以后,经捏合的物料变得可挤出。此后,在65-80bar下对经捏合的物料进行挤出,在挤出过程中用水对挤出机进行冷却。对于每个批次,挤出时间为15-20min。挤出期间,每批次的能量消耗为2.4A。使用模头来制备直径为1.7mm的圆柱状的线料。在模头出口处,不对线料进行定尺切割。在空气下在120℃的干燥室中,将由此获得的线料干燥16h。总计(22个批次的总和)获得97.1kg的直径为1.7mm的白色的线料。在空气下在550℃的回转炉中,对65.5kg的经干燥的线料进行1h的煅烧,产生62.2kg的经煅烧的线料。然后,筛分这些线料(筛孔尺寸1.5mm),筛分以后的产量为57.7kg。

[0451] 获得的线料的表征:

[0452] 由此获得的模制品,其表现出322g/l(克每升)的堆积密度并且具有1.2重量%的Zn含量、1.4重量%的Ti含量、43重量%的Si含量和0.13重量%的C含量。钠(Na)含量为0.07重量%。微粉的中孔的平均孔径(4V/A)为20.1nm,根据DIN 66133通过Hg孔隙率测定法测定。微粉的大孔的平均孔径(4V/A)为46.8nm,根据DIN 66133通过Hg孔隙率测定法测定。通过XRD测定的结晶度为74+/-%,平均微晶尺寸为38.0nm+/-10%。根据DIN 66131在77K下通过氮气吸附来测定Langmuir表面积,其为499m²/g;根据DIN 66131在77K下通过氮气吸附测定的多点BET比表面积为361m²/g。根据DIN 66133依照Hg孔隙率测定法测定的总注入体积为1.2ml/g(毫升/克),相应的总孔隙面积为92.2m²/g。

[0453] 1.7模制品的后处理

[0454] 由根据1.6部分获得的经煅烧的线料开始,后处理阶段如下进行:将590kg的去离子水装填到容器中。然后加入29.5kg的根据实施例2获得的经煅烧的模制品。关闭容器(压力密闭),并且在1.5h内将所获得的混合物加热至145℃的温度并在该温度下在自生压力下(约3bar)保持8h。然后,将混合物冷却2h。对经水处理的线料进行过滤并用去离子水洗涤。在空气下在干燥室中,在1h内将所获得的线料加热至120℃的温度,并在该温度下保持16h。随后,在空气下在5.5h内将经干燥的材料加热至450℃的温度并在该温度下保持2h。然后,筛分这些线料(筛孔尺寸1.5mm),筛分以后的产量为27.5kg。

[0455] 获得的线料的表征:

[0456] 由此获得的经水处理的模制品,其表现出340g/l(克每升)的堆积密度并且具有1.3重量%的Zn含量、1.4重量%的Ti含量、43重量%的Si含量和0.10重量%的C含量。微粉的中孔的平均孔径(4V/A)为20.2nm,根据DIN 66133通过Hg孔隙率测定法测定。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(参见上文所述的模制品,其相应的平均孔径为20.1nm)。微粉的大孔的平均孔径(4V/A)为45.9nm,根据DIN 66133通过Hg孔隙率测定法测定。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(参见上文所述的模制品,其相应的平均孔径为46.8nm)。通过XRD测定的结晶度为64%+/-10%,平均微晶尺寸为39.4nm+/-10%。根据DIN 66131在77K下通过氮气吸附来测定Langmuir表面积,其为418.1m²/g;根据DIN 66131在77K下通过氮气吸附测定的多点BET比表面积为299.8m²/g。根据DIN 66133依照Hg孔隙率测定法测定的总注入体积为1.1322ml/g(毫升/克),相应的总孔隙面积为92.703m²/g。

[0457] 参考实施例2:使用ZnTiMWW催化剂大规模地制备环氧丙烷

[0458] 如参考实施例3中所述,使用如参考实施例1中所述获得的ZnTiMWW催化剂进行丙烯至环氧丙烷的环氧化。以390mmol K₂PO₄添加剂/1mol进入料流(3)中的H₂O₂将水性过氧化氢原料与K₂PO₄添加剂相互混合。在过氧化氢的转化率始终为至少91%的条件下,使反应进一步地进行,这需要逐渐提高反应温度。

[0459] 此处,为了补偿ZnTiMWW催化剂的活性损失,在进行反期间,将30℃的初始水冷温度,即反应温度,逐渐提高至55℃。环氧化总共进行2100h。

[0460] 在2100h以后,将ZnTiMWW催化剂由反应器管移出并取12个样品进行元素分析。样品采用位于反应器每隔一米处的催化剂。

[0461] 利用电感耦合等离子体(ICP)技术对样品1-12进行分析。图1示出了相对于硅含量

的摩尔比绘制的沉淀在失效催化剂上的钾和磷的量,硅含量在反应过程中基本不变。这相当于相对于催化剂的总量的约0.5-2重量%的钾和约0.5-2重量%的磷。图2示出了以相对于硅含量的摩尔比绘制的沉淀在失效催化剂上的碳和氮的量。

[0462] 参考实施例3:环氧化反应设置(大規模)

[0463] 根据大規模设置,环氧化反应如下进行:

[0464] a) 在环氧化主反应器(环氧化单元A)中环氧化

[0465] 主反应器A是垂直安装的具有5根管(管的长度:12m,内管径:38mm)的管束反应器,各个管配置有轴向放置的带有10个等距测量点的多点热电偶,其包封在直径为18mm的合适的热电偶套管中。各个管装载有17.5kg的根据参考实施例1、1.7部分制备的ZnTiMWW催化剂模制品(后处理的模制品)。将最终剩余的自由空间充满滑石球(直径3mm)。通过使一种恒温传热介质(水/乙二醇混合物)在壳侧以与原料呈并流方式循环而将反应热移出。调节传热介质的流率,使得入口与出口之间的温差不超过1°C。在本说明书下文中,涉及的反应温度定义为传热介质在进入反应器外壳时的温度。在反应器出口处,通过压力调节器对压力进行调控并使其保持恒定在20bar。

[0466] 用液体单相料流(1)由底部对反应器进行进料。通过混合三种料流(2)、(3)和(4)而制备料流1。不对料流(1)的温度进行有效控制,其通常为20-40°C:

[0467] -料流(2)的流率为85kg/h。至少99.5重量%的料流(2)由乙腈、丙烯和水组成。该料流(2)来自乙腈循环蒸馏单元(J)的底部。

[0468] -流率为15kg/h的料流(3)是水性过氧化氢溶液,其过氧化氢浓度为40重量%(来自Solvay的“粗/洗涤”级别,具有100-400mg/kg的TOC)。由储罐提供水性过氧化氢溶液,并利用合适的计量泵进行进料,以便于连续进料。

[0469] -料流(4)由纯乙腈(化学级别,来自Ineos,纯度约99.9%,包含作为杂质的70-180重量ppm的丙腈、5-20重量ppm的乙酰胺和小于100重量ppm的水)料流组成。加入足够新鲜的乙腈,以补偿过程中的损失。在常规条件下,加入平均100-150g/h的补充乙腈。

[0470] 每隔20min,对离开环氧化装置A的输出流进行取样,目的在于利用硫酸氧钛法测定过氧化氢的浓度并计算过氧化氢转化率。过氧化氢转化率定义为100流进行取样出/m进,其中m进是应器进料中的H₂O₂的摩尔流率且m出是反应器出料中的H₂O₂的摩尔流率。基于分别获得的过氧化氢转化率值,调节传热介质的进料温度,以保持过氧化氢转化率基本恒定在90-92%。在使用新鲜批次环氧化催化剂进行给定运行的开始阶段,传热介质的入口温度设定在30°C,并视需要对其提高,以保持过氧化氢转化率处于上述范围内。所需要的温升通常小于1°C/天。

[0471] b) 环氧丙烷的中间移除(蒸馏单元B)

[0472] 在释放压力以后,将来自环氧化单元A的流出物(料流(5))送入中间的在约1.1bar下运行的环氧丙烷移除塔(蒸馏单元B)。塔为6m高,其直径为200mm并且配备有30个鼓泡塔板、蒸发器、和冷凝器。供入塔的进料在第25个(从顶部数)鼓泡塔板的上方进入。离开塔的50°C的顶部料流,其主要包含环氧丙烷、形成为副产物的未转化的丙烯和少量的氧。将该料流部分冷凝(T=15-25°C),并将冷凝的液体用作内部回流料流,而将气态部分(料流(6))送至轻组分分离塔(lights separation column)(蒸馏单元D)。

[0473] 中间的环氧丙烷移除塔的底部温度约为80°C。底部料流(料流(7))几乎不含环氧

丙烷(<300重量ppm),而是乙腈(约78-80重量%)、水(约18-20重量%)、未转化的过氧化氢和标准沸点约为100°C的高沸物(heavy boiler)的混合物,主要高沸物是丙二醇。随后将该底部料流(7)冷却至35°C并用合适的计量泵将其泵送至最终反应器(环氧化单元C;参见下文的部分c))。

[0474] c) 最终反应器(环氧化单元C)中的环氧化

[0475] 通过将根据以上部分b)获得的料流(7)与含丙烷的聚合物级液体丙烯的料流(8)(纯度≥约99.5%,进料速率:0.9kg/h,在环境温度下)混合而获得进入最终反应器C的总进料料流。用静态混合器对料流(7)和(8)进行混合并将其进料至最终反应器C的底部。

[0476] 最终反应器C是绝热地运行的固定床反应器。在该上下文中,术语“绝热的”意为一种运行模式,根据所述运行模式不进行有效冷却,并且根据所述运行模式对最终反应器适当地隔热,以便最小化热损失。最终反应器C的长度为4m并且直径为100mm。用9kg的与使用在主环氧化反应器A中的相同的环氧化催化剂对反应器进行装填。用滑石球(直径3mm)将剩余空间充满。最终反应器C的运行压力为10bar,通过反应器出口处的合适的压力调节器使所述运行压力保持恒定。每隔20min,对最终反应器C的输出物取样,以利用硫酸氧钛法测定过氧化氢的浓度。

[0477] 使最终反应器C的流出物,料流(9),减压进入闪蒸罐,并将来自该罐的液体和气体都进料至低沸物分离塔(蒸馏单元D)。

[0478] 获自中间的环氧丙烷移除塔(蒸馏单元B)顶部的料流(6)和作为最终反应器C(环氧化单元C)的流出物而获得的料流(9),它们一起组成环氧化反应的流出物料流。

[0479] 参考实施例4:环氧化反应设置(微型装置)(micro-plant)

[0480] 如在以下实施例中描述的,用15g的以直径为1.5mm的线料形式的所需催化剂装入配备有用作温度稳定装置(thermostatization)的夹套的管式反应器(长度:1.4m,内经:7mm)。用惰性材料(滑石球,直径2mm,在反应器下端充装至约5cm的高度并充满反应器顶端的剩余部分)将剩余的反应器体积充满。通过使传热介质(水和乙二醇的混合物)流过夹套而将反应器保持恒温。在夹套底端供入传热介质,以使其以与反应器内容物呈并流方式流动。传热介质在夹套入口处的温度定义为是反应温度。调节传热介质的流率,使得入口和出口之间的温度不多于1°C。通过合适的压力控制阀对反应器中的压力进行控制,并使其保持恒定在20bar(绝对压力)。

[0481] 反应器进料料流由三种单独的进料料流合并而成,它们分别用单独的计量泵计量加入。第一料流由乙腈(流率:68g/h)组成。第二料流由液化的聚合物级别的丙烯(流率:11g/h)组成且第三料流由40重量%浓度的水性过氧化氢溶液(流率:17g/h)组成。实验中所用的钾盐添加剂溶解在过氧化氢溶液中。三种进料料流,在环境温度下向管式反应器底部供给以前,进行预混合。在所采用的条件下,进料是液态的并且仅存在一个液相。

[0482] 实验以连续方式进行。在运行开始时(定义为t=0,此时H₂O₂计量泵启动)将反应温度设置为30°C。使用新鲜催化剂,这在最初得到了100%的过氧化氢转化率。在一定时间周期以后(通常在运行100h之内),过氧化氢转化率开始下降。然后对温度进行调节(通常一天一次至两次足矣),以保持过氧化氢转化率为85-95%。在大部分运行时间期间,转化率保持为88-92%。收集压力控制阀后面的反应器流出物,对其进行称重和分析。

[0483] 在两个单独的气相色谱仪中对有机组分(氢过氧丙醇除外)和O₂进行分析。利用硫

酸氧钛法比色测定过氧化氢。氢过氧丙醇(1-氢过氧丙醇-2和2-氢过氧丙醇-1的混合物)的含量通过以下测定:测量总过氧化物含量(碘量法),然后减去氢过氧化氢含量。另外,测量在用过量的三苯基膦还原以前和以后的丙二醇的量,借此还可以对氢过氧丙醇浓度进行交叉检验。两个值之差给出了在未还原样品中存在的氢过氧丙醇的量。

[0484] 给定的环氧丙烷选择性与H₂O₂有关并且计算为反应器流出物中的环氧丙烷的摩尔数除以以下物质的总摩尔数的比值的100倍:环氧丙烷加上丙二醇加上2倍的氢过氧丙醇摩尔数和2倍的O₂摩尔数(因数2反应出产生这些产物的反应的化学计量:2H₂O₂→2H₂O+O₂和丙烯+2H₂O₂→氢过氧丙醇+H₂O)。

[0485] 比较实施例1 ZnTiMWW催化剂的常规再生

[0486] 通过进行热处理而对参考实施例2的1-3部分的失效ZnTi-MWW催化剂进行再生。具体地,将30g的失效催化剂转移到烘箱中,使ZnTiMWW催化剂与氮气在120℃的温度下接触以去除易挥发的反应化合物,此后在450℃下的空气中在炉(oven)中对ZnTiMWW催化剂进行5h的煅烧。

[0487] 比较实施例2常规再生的ZnTiMWW催化剂的催化性能

[0488] 在根据比较实施例1进行再生以后,将再生ZnTiMWW催化剂的催化性能与新鲜ZnTiMWW催化剂的催化性能进行比较。

[0489] 根据参考实施例3中所述的设置,在其他相同的反应条件下,分别使用15g的新鲜ZnTiMWW催化剂和15g的常规再生ZnTiMMW催化剂进行两种单独的环氧化反应。

[0490] 在405h以后将使用新鲜ZnTiMWW催化剂的环氧化反应终止,而在500h以后将使用常规再生的ZnTiMWW催化剂的环氧化反应终止。在各个实验中对反应温度(即冷却水温度)进行调节以使得过氧化氢的转化率总为至少91%。

[0491] 在图3中,比较了新鲜ZnTiMWW催化剂和常规再生ZnTiMWW催化剂的基于过氧化氢计的选择性、基于丙烯(C₃)计的选择性、基于过氧化氢计的转化率和为保持过氧化氢的转化为至少91%所需要的反应温度。所获得的产品的量和所转化的离析物的量是通过气相色谱测定。

[0492] 对于新鲜ZnTiMWW催化剂,为保持基于过氧化氢计的转化率为至少91%,大部分反应时间可将反应温度保持在35℃。另外,在使用新鲜ZnTiMWW催化剂进行环氧化的时间周期期间,基于过氧化氢和丙烯计的选择性保持在98%以上。

[0493] 如在比较实施例1中所述的那样常规地再生的ZnTiMWW催化剂,其需要大大提高反应温度至最高达64℃,以保持基于过氧化氢计的转化率为至少91%。当使用仅通过加热而再生的ZnTiMWW催化剂时,在400h以后,尽管基于丙烯计的选择性类似于使用新鲜ZnTiMWW催化剂的情况也保持在98%以上,但是基于过氧化氢计的选择性下降至94%。

[0494] 实施例1:根据本发明的一次ZnTiMWW催化剂再生

[0495] 在两个不同的洗涤温度下进行根据本发明的两种不同的再生。一种再生通过在50℃下洗涤催化剂而进行且另一种再生通过在70℃下洗涤催化剂而进行。对于各个实验,使用40g的来自实施例1的1-3部分的失效的ZnTiMWW催化剂。

[0496] 在两个实验中,均使用水冷却的长度为1m且内经为20mm的双套筒玻璃管作为反应器对ZnTiMWW催化剂进行洗涤。通过恒温器对水温进行控制,以保持在各个洗涤过程期间温度恒定。借由泵,以4ml/min的流率(对应着7h⁻¹的WHSV)按照上流式将水引入反应器套筒中。

[0497] 在50℃下,洗涤进行420min。在70℃下,洗涤进行410min。在两个实验中,进行洗涤,直至在顶部离开反应器的洗涤水的电导率被测定为约200微西门子/cm为止。使用具有标准电导率测量池(Tetra Con 325)的电导计(FTW,LF320)来测定电导率。

[0498] 洗涤以后,在两个实验中,在40℃下在1001/h的氮气料流中的双套筒玻璃反应器中对ZnTiMWW催化剂进行16h的干燥,此后,将ZnTiMWW催化剂移出反应器并在450℃的烤箱中在空气中煅烧5h。

[0499] 在50℃和70℃下再生ZnTiMWW催化剂以后,通过元素分析对各个组合物进行测定。如参考实施例2中所述地进行元素分析并将所获得的结果汇总在下表1中。

[0500] 表1

[0501] 实施例1的结果

编 号	在 50℃下洗涤						在 70℃下洗涤					
	时间 / min	K/ g	P/ g	Si/ g	Ti/ g	Zn/ g	时间 / min	K/ g	P/ g	Si/ g	Ti/ g	Zn/ g
1	0	0.34	0.27	13.5	0.45	0.41	0	0.34	0.27	13.5	0.45	0.41

[0502]

2	180	0.14	0.11	0.04	0.006	0.008	170	0.20	0.14	0.06	0.005	0.010
3	300	0.04	0.03	0.03	0.003	0.005	290	0.05	0.02	0.04	<0.004	<0.004
4	420	0.03	0.01	0.02	0.002	0.004	410	0.03	0.01	0.03	<0.004	<0.004
5	残余 洗涤	0.01	<0.01	<0.01	<0.001	0.001	残余 洗涤	0.01	<0.01	0.03	<0.004	<0.004
6	经过 煅烧	0.13	0.11	13.2	0.43	0.37	经过 煅烧	0.06	0.09	13.2	0.39	0.36

[0503] 在第1行中,给出了40g总量的再生以前的ZnTiMWW催化剂中的化合物K、P、Si、Ti和Zn的量,以g为单位。在第2-4行中,示出了不同时间周期内(第2行:0-180min;第3行:181-300min;第4行:301-420min)收集的洗涤水中的化合物K、P、Si、Ti和Zn的总量,以g为单位。洗涤期间观察到的Si、Ti和Zn的小量损失,认为其是由小量的细粉形成物造成的。在第5行中,给出了最终洗涤以后,在由玻璃管反应器中移出的残余水中,这些化合物的以g为单位的总量。在第6行中,示出了,在完成再生——即洗涤、干燥和煅烧——以后的ZnTiMWW催化剂中,所述化合物的以g为单位的总量。

[0504] 因此,在约7h的洗涤以后,然后干燥并煅烧,通过在50℃下洗涤,K和P的总量已经有利地均降低约60%,并且通过在70℃下洗涤更有利地各自降低约82%和67%。

[0505] 在两个温度下沉淀的移除均令人满意。但是,明显的是,通过在70℃下洗涤,

ZnTiMWW催化剂上沉淀的钾和磷可被移除的更快且更彻底。

[0506] 实施例2:根据本发明进行的重复的ZnTiMWW催化剂再生

[0507] 使34.3g的参考实施例2的1-3部分的失效ZnTiMWW随后经受5次如实施例1中所述的再生。

[0508] 每次洗涤都在70°C下进行。各循环以后,测定ZnTiMWW催化剂的精确组成和其他性质,具体地,测定其表面积、孔体积、压碎强度。另外,进行环氧丙烷(PO)测试,其指示ZnTiMWW催化剂的催化活性。

[0509] 如在实施例1中所述的,通过元素分析对ZnTiMWW催化剂的K、P、Ti、Zn和Si的总量进行测定。

[0510] Langmuir表面积根据DIN 66131在77K下通过氮气吸附来测定。孔体积根据DIN 66133通过Hg孔隙率测定法来测定。

[0511] 在本发明的上下文中所称的压碎强度,其应理解为通过压碎强度试验机Z2.5/TS1S(供应商Zwick GmbH&Co.,D-89079Ulm,Germany)所测定的。关于该机器的原理及其操作,参见相应的说明手册“Register 1:Betriebsanleitung/Sicherheitshandbuch für die Material-Priüfmaschine Z2.5/TS1S”,version 1.5,December 2001 by Zwick GmbH&Co.Technische Dokumentation,August-Nagel-Strasse 11,D-89079Ulm,Germany。说明手册的标题页示于图9。利用所述机器,通过直径为3mm的活塞对ZnTiMWW催化剂小球施加递增外力直至线料被压碎为止。线料被压碎的外力称为线料的压碎强度。机器配备有固定的水平台,在其上放置线料。在垂直方向上自由移动的活塞驱动线料挤压固定台。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。使垂直移动的柱塞与用于接受力的载荷传感器连接并且,在测试期间,朝着上方放置待测试模制品(线料)的固定转台移动,由此驱动线料挤压固定台。应用活塞以使线料与其纵轴方向垂直。通过电脑来对实验进行控制,该电脑用于记录和评估测试的结果。获得的值是每种情况下针对10个线料测量的平均值。

[0512] 在PO测试(环氧丙烷测试)中,在微型高压釜中通过使丙烯与水性过氧化氢溶液(30重量%)反应以产生环氧丙烷而对根据本发明的方法再生的ZnTiMWW催化剂进行测试。特别地,在室温下,将0.63g ZnTiMWW催化剂和79.2g的乙腈以及12.4g的丙烯一起引入钢质高压釜中,然后引入22.1g的过氧化氢(30重量%的水溶液)。在40°C下反应4h以后,将混合物冷却并减压,通过气相色谱关于环氧丙烷含量对液相进行分析。液相的环氧丙烷含量(以重量%为单位)是PO测试的结果。

[0513] 结果汇总在下表2中。

[0514] 表2

[0515] 实施例2的结果

[0516]

循环	K/ 重量%	P/ 重量%	Zn / 重量%	Ti / 重量%	Si / 重量%	Langmuir 表面积 / m ² /g	孔体积/ ml/g	压碎强度/ N	PO 产量/ 重量%
----	-----------	-----------	-------------	-------------	-------------	--	--------------	------------	------------------

新鲜 催化剂	0	0	1.3	1.4	43	418	1.1	13	8.8
-----------	---	---	-----	-----	----	-----	-----	----	-----

失效 催化剂	1.10	0.78	1.2	1.3	40	n.d.*	n.d.	n.d.	n.d.
1	0.22	0.30	1.2	1.3	42	412	1.3	n.d.	8.8
2	0.16	0.25	1.2	1.4	42	403	1.2	14	n.d.
3	0.08	0.19	1.2	1.4	42	414	1.4	13	n.d.
4	0.05	0.15	1.2	1.4	42	373	1.3	12	n.d.
5	0.02	0.11	1.2	1.4	42	416	1.4	13	8.3

[0517] n.d. * - 未测到

[0518] 表2中的结果显示,如果将本发明的再生方法进行数次,那么钾和磷沉淀物的量可能进一步减少。

[0519] 由表2还变得明显的是,与新鲜ZnTiMWW催化剂相比,在包括5次再生循环的过程期间,ZnTiMWW催化剂的Zn、Ti和Si含量没有改变。所测得的略微变化被认为是在测量误差之内。

[0520] 另外,表2还显示,相对于新鲜ZnTiMWW催化剂,在重复的再生过程期间,ZnTiMWW催化剂的Langmuir表面积、孔体积和压碎强度没有改变。同样地,所观察到的测定值的变化被认为是在测量误差之内。

[0521] PO测试还显示,5次再生循环以后,经重复再生的ZnTiMWW催化剂的产量并未显著地改变。

[0522] 另外,图4中示出的新鲜ZnTiMWW催化剂的IR光谱可以匹敌图5中的对5次再生的ZnTiMWW催化剂所记录的IR光谱。光谱在很大程度上是相同的,除在再生ZnTiMWW催化剂光谱中在约3500cm⁻¹处可见到的谱带以外。这指示在再生以后内部的硅烷醇窝(silanol nests)减少。但是,该变化不影响沸石催化剂的活性,如通过表2中汇总的结果所证实的。

[0523] 总之,这些结果一致指出,本发明用于再生包含钛沸石作为活性材料的催化剂的方法,是足够有效的,因此无需进行若干次再生循环就能使催化活性恢复其初始活性,催化剂并未发生结构上的巨大变化。

[0524] 实施例3:根据本发明的多次再生的催化剂的催化性能

[0525] 在根据实施例2的多次再生以后,将再生ZnTiMWW催化剂的催化性能与新鲜

ZnTiMWW催化剂的催化性能进行比较。

[0526] 在其他相同的反应条件下,分别使用15g的新鲜ZnTiMWW催化剂和15g的经多次再生的ZnTiMWW催化剂在微型装置中进行两个单独的环氧化反应。

[0527] 微型装置包括长度为1.4m且内经为7mm的水冷反应器管。以上流式引入的进料,其分别是68g/h的ACN、16g/h的H₂O₂(40重量%的水溶液)、10.8g/h的丙烯和KH₂PO₄,KH₂PO₄的使用浓度为130微摩尔KH₂PO₄每1摩尔H₂O₂。在500h以后,将使用新鲜ZnTiMWW催化剂的环氧化反应终止,而在310h以后,将使用经多次再生的ZnTiMWW催化剂的环氧化终止。在各个实验中对反应温度(即冷却水温度)进行调节,使得过氧化氢的转化率总为至少91%。

[0528] 在图6中,比较了分别用新鲜的和经多次再生的ZnTiMWW催化剂获得的基于过氧化氢计的选择性、基于丙烯计的选择性、基于过氧化氢计的转化率和为保持转化率为至少91%所需要的反应温度(即,冷却水温度)。如在比较实施例2中示出的,选择性和转化率通过气相色谱分析来测定。

[0529] 非常明显地看出,将新鲜ZnTiMWW催化剂与经5次再生的ZnTiMWW催化剂相比,为保持过氧化氢的转化率为91%以上所需要的反应温度有利地基本相同的。在两种情况下,在约45℃下,转化率良好地保持在91%以上,对经多次再生的ZnTiMWW催化剂所观察到的在约255h以后的90℃以下的异常值除外。

[0530] 另外,将根据本发明再生5次的ZnTiMWW催化剂与新鲜ZnTiMWW催化剂相比,基于过氧化氢和基于丙烯计的选择性基本保持不变,显示出约99%的有利的高值。

[0531] 实施例4:根据本发明的失效的ZnTiMWW催化剂的原位再生

[0532] 在用于参考实施例2中环氧化反应的反应器内部,对ZnTiMWW催化剂进行本发明的再生。

[0533] 在60℃下,在12m反应器管中用1301/h的流率下的水对失效的ZnTiMWW催化剂进行17.7h的洗涤,然后在75℃下,用1301/h的流率下的水进行4.5h的洗涤。将水在反应器管的顶部以向下流动的方式引入。

[0534] 随后,在反应器中在另外在反应器管底部引入的氮气料流中干燥ZnTiMWW催化剂。在60℃的温度下以12m³/h的流率将氮气引入96h,然后在65℃下以14m³/h的流率引入氮气1h,另外然后在70℃下以13m³/h的流率引入氮气354.5h。在干燥步骤的最后,利用湿度传感器(GE, HygroPro)测量的离开反应器的氮气的湿度为243ppmV,其相当于氮气在引入反应器以前的湿度。

[0535] 在完成干燥步骤以后,在450℃下在反应器中将催化剂煅烧6.5h,其中以0.5℃/min的速率逐渐增加煅烧温度。

[0536] 当重新使用在环氧化过程中时,再生以后的催化剂的性能与在实施例1和3中获得的结果类似。

[0537] 参考实施例5:催化剂的表征

[0538] 参考实施例5.1:Dy10、Dv50、和Dv90值的测定

[0539] 将1.0g的微粉悬浮在100g的去离子水中并搅拌1min。在以下参数的装置中对样品进行测量:Mastersizer S, 2.15长床版, 系列号33544-325; 供应商: Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, Germany; 焦点宽度300RF mm; 电子束长度10.00mm; MS17模块; 阴影16.9%; 分散模型 (dispersion model) 3\$\$D; 多分散分析模型, 无校正。

[0540] 参考实施例5.2:本发明的模制品的硅烷醇浓度的测定

[0541] 对于硅烷醇浓度的测定,在室温下在使用5.0mm ZrO₂转子的VARIAN Infinityplus-400光谱仪上进行²⁹Si MAS NMR实验。在79.5MHz下使用1.9μsπ/4(微秒pi/4)脉冲以10s循环延迟和4000次扫描来收集²⁹Si MAS NMR谱。记录在6kHz下旋转样品的全部²⁹Si谱,化学位移以4,4-二甲基-4-硅戊烷磺酸钠(DSS)为基准。对于硅烷醇基团浓度的测定,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对解谱后的²⁹Si MAS NMR谱进行积分来得到。

[0542] 参考实施例5.3:模制品的压碎强度的测定

[0543] 在本发明的上下文中所称的压碎强度,其应理解为通过压碎强度试验机Z2.5/TS1S(供应商Zwick GmbH&Co.,D-89079Ulm,Germany)所测定的。关于该机器的原理及其操作,参见相应的说明手册“Register 1:Betriebsanleitung/Sicherheitshandbuch für die Material-Prüfmaschine Z2.5/TS1S”,version 1.5,December 2001 by Zwick GmbH&Co.Technische Dokumentation,August-Nagel-Strasse 11,D-89079Ulm,Germany。利用所述机器,通过直径为3mm的活塞对所给线料施加递增外力,直至线料被压碎。线料被压碎的外力称为线料的压碎强度。机器配备有固定的水平台,在其上放置线料。在垂直方向上自由移动的活塞驱动线料挤压固定台。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。使垂直移动的活塞与用于接收力的负荷传感器相连,并在测试中朝着上方放置有待测试模制品(线料)的固定转台移动,由此驱动线料挤压固定台。应用活塞以使线料与其纵轴方向垂直。通过电脑来对实验进行控制,该电脑用于记录和评估测试的结果。获得的值是每种情况下针对10个线料测量的平均值。

[0544] 参考实施例5.4:关于Q3和Q4结构的²⁹Si固态NMR谱

[0545] 本发明水处理对材料中关于Q³和Q⁴结构的模制品的影响是通过在可比较的条件下比较²⁹Si固态NMR光谱的变化来表征的。所有的²⁹Si固态NMR实验是利用具有300MHz ¹H的Larmor频率的Bruker Advance光谱仪(Bruker Biospin,Germany)进行。将样品装入7mm的ZrO₂转子中,并在室温下在5kHz魔角旋转(Magic Angle Spinning)下进行测量。使用在对应于光谱中的-65ppm的²⁹Si载波频率下具有5微秒脉冲宽度的(pi/2)-脉冲激发以及120s的扫描循环延迟获得²⁹Si直接极化光谱。在45kHz的高能质子去耦下获得25ms信号,并且积累超过10-17h。在全谱宽度内使用具有30Hz指数线增宽手动定向和手动基线校正的Bruker Topspin来完成光谱。光谱以作为第二外标的聚合物Q8M8为基准,将三甲基甲硅烷M基团的共振设置为12.5ppm。然后,根据可分辨的共振数目用一组Gaussian线形拟合光谱。关于目前评估的光谱,总共使用6条线,共计五个明显的峰最大值(在大约-118、-115、-113、-110和-104ppm处)加上在-98ppm处的清晰可见的肩峰。使用DMFit进行拟合(Massiot等人,Magnetic Resonance in Chemistry,40(2002) pp 70-76)。在明显的峰最大值或峰肩处手动设置峰。然后峰的位置和线的宽度都是不受限制地移动,即,拟合的峰不是固定在某一位置。拟合结果是数值稳定的,即上述初始拟合设置中的失真会导致类似的结果。拟合峰的面积再使用DMFit归一化。在本发明的水处理以后,在包括Q3硅烷醇结构的区域(此处特别地:-104ppm的周围和上方,即-104ppm的“左侧”)观察到光谱左手侧信号强度的下降。另外,观察到了光谱右手侧(此处:-110ppm的下方,即-110ppm以“右侧”)的信号强度的增强,所述区域仅包括Q4结构。关于光谱变化的定量分析,如下地计算反应峰面积“左手”和“右手”的

变化的比例。将六个峰标记为1、2、3、4、5和6，并用公式 $100 * \{ [a1+a2] / [a4+a5+a6] \} / a3$ 来计算比例Q。在该公式中， $a_{i,i=1.6}$ 表示该数值所属于的拟合峰的面积。

[0546] 参考实施例5.5:水的吸附/解吸-吸水性

[0547] 水的吸附/解析测量是在购自TA Instruments的VTI SA仪器上按照梯度-等温(step-isotherm)程序进行。实验由样品材料上进行的一次测试(run)或一系列测试组成，所述样品材料放置于仪器内部的微量天平称盘上。测量开始以前，通过将样品加热至100°C(加热匀变速率为5°C/min)并在N₂料流下保持其6h而将样品的残余水分去除。干燥过程以后，将室内温度降低至25°C并在测量期间保持等温。校正微量天平，并且使干燥样品的重量平衡(最大质量偏差0.01重量%)。样品的吸水量以相对于干燥样品的重量增加来测量。首先，吸收曲线是通过增加样品所暴露的相对湿度(RH)(表示为室内气氛中的水的重量%)并测量样品的平衡吸水量而测量。RH以每步10重量%由5%增加至85%，并且在每一步中，系统控制RH并监测样品重量直至达到平衡条件，并记录吸附重量。在样品暴露于85重量%的RH以后，得到样品的总吸水量。在解吸测量期间，RH以每步10重量%由85重量%降低至5重量%，并且监测并记录样品的重量方面(吸水量)的变化。

[0548] 参考实施例5.6:FT-IR测量

[0549] 在Nicolet 6700光谱仪上进行FT-IR(傅立叶-变换-红外)测量。将模制品粉末化并压成不使用任何添加剂的自撑压片。将压片引入置于FT-IR仪器中的高真空(HV)室中。在测量以前，在300°C下在高真空(10-5mbar)中将样品预处理3h。在室冷却至50°C以后收集光谱。在2cm⁻¹的分辨率下在4000-800cm⁻¹的范围内记录光谱。将所获得的光谱以曲线图表示，其X轴为波数(cm⁻¹)，y轴为吸光率(任意单位,a.u.)。为了定量测定峰高度和这些峰之间的比例的比值，进行基线校正。分析在3000-3900cm⁻¹区域中的变化并且为了比较多个样品，参考1880±5cm⁻¹处的谱带。

[0550] 参考实施例5.7:通过XRD进行的结晶度测定

[0551] 根据本发明，沸石材料的结晶度通过XRD分析来测定。使用具有Cu-X-射线源和能力散点检测器的标准Bragg-Brentano衍射仪来收集数据。以0.02°的步长扫描2°至70°(2θ)范围内的角，同时将可变发散狭缝设为20毫米的恒定照射样品长度。

[0552] 然后利用TOPAS V4软件对数据进行分析，其中使用包含具有以下起始参数的单位晶胞的Pawley fit对尖的衍射峰进行建模：在空间群P6/mmm中， $a=14.4$ 埃(1 埃 $=10^{-10}$ m)且 $c=25.2$ 埃。修正这些峰以拟合数据。将独立的峰插入以下位置：8.4°、22.4°、28.2°和43°。这些是用于描述非晶型含量。结晶含量描述了结晶信号相对于总散射强度的强度。模型中还包括线性背景、Lorentz和偏振校正、晶格参数、空间群和晶粒尺寸。

[0553] 引用文献

[0554] -WO-A 98/55229

[0555] -WO-A 2011/064191

[0556] -EP-A 0 934 116

[0557] -EP-A 0 790 07

[0558] -EP-A 1 371 414

[0559] -EP-A 1 221 442

[0560] -WO-A 2005/000827

- [0561] -WO-A 2007/013739
- [0562] -EP-A 1 122 249
- [0563] -US 2003/0187284 A1
- [0564] -US 2012/142950 A1
- [0565] -WO 2011/115234 A1
- [0566] -US 2004/058798 A1
- [0567] -US 5 916 835 A

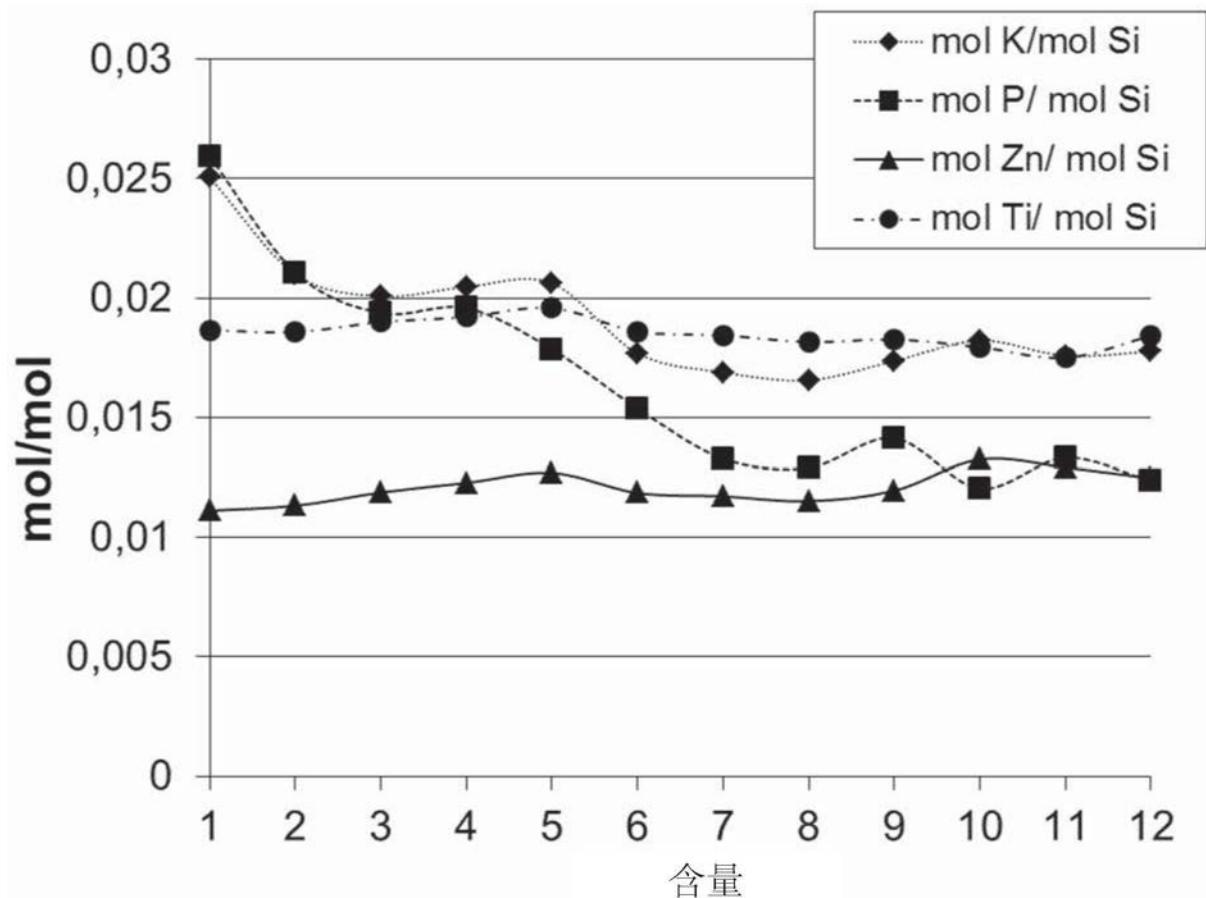


图1

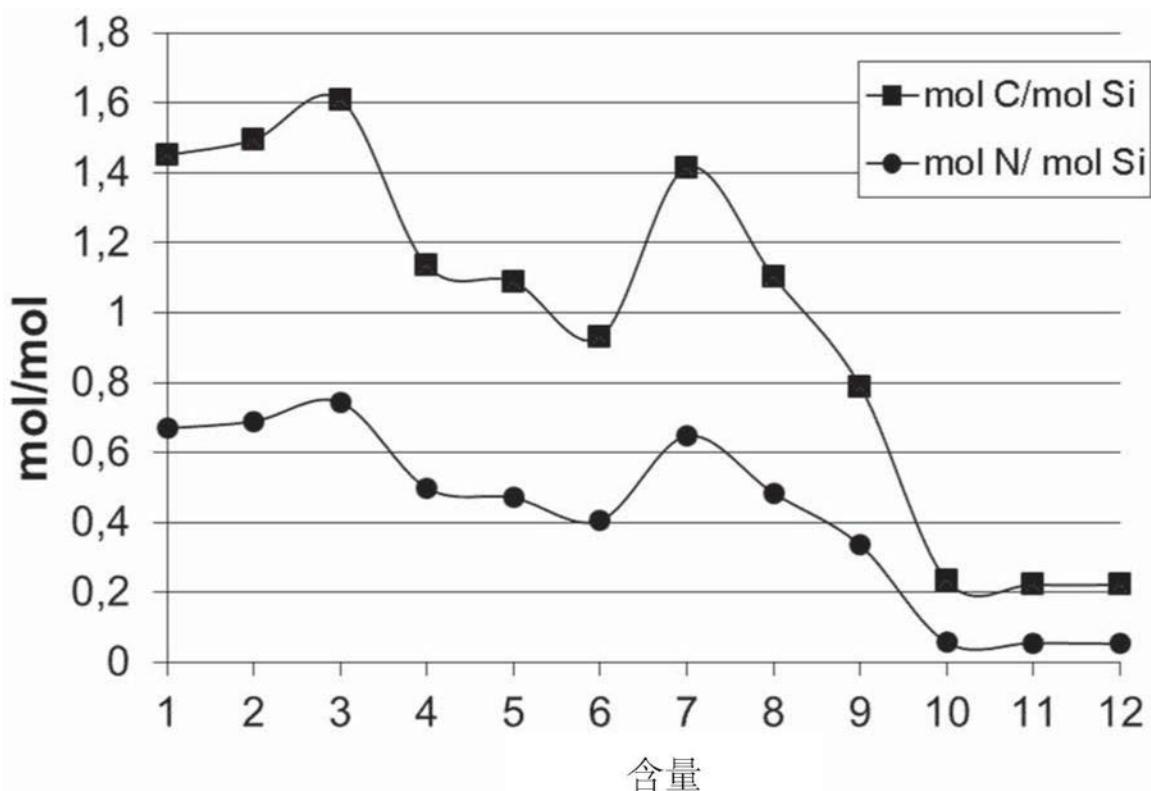


图2

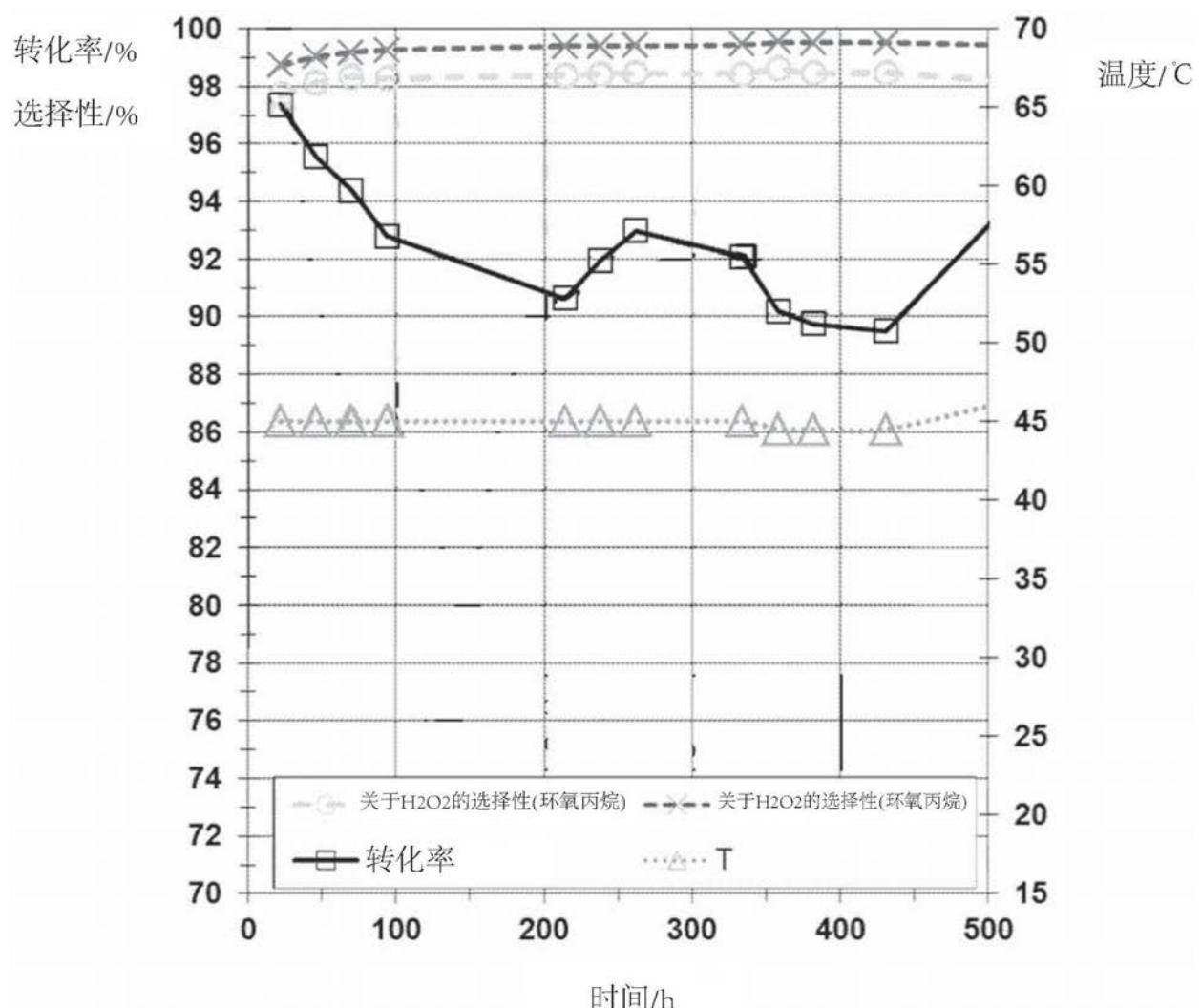


图3

吸光度

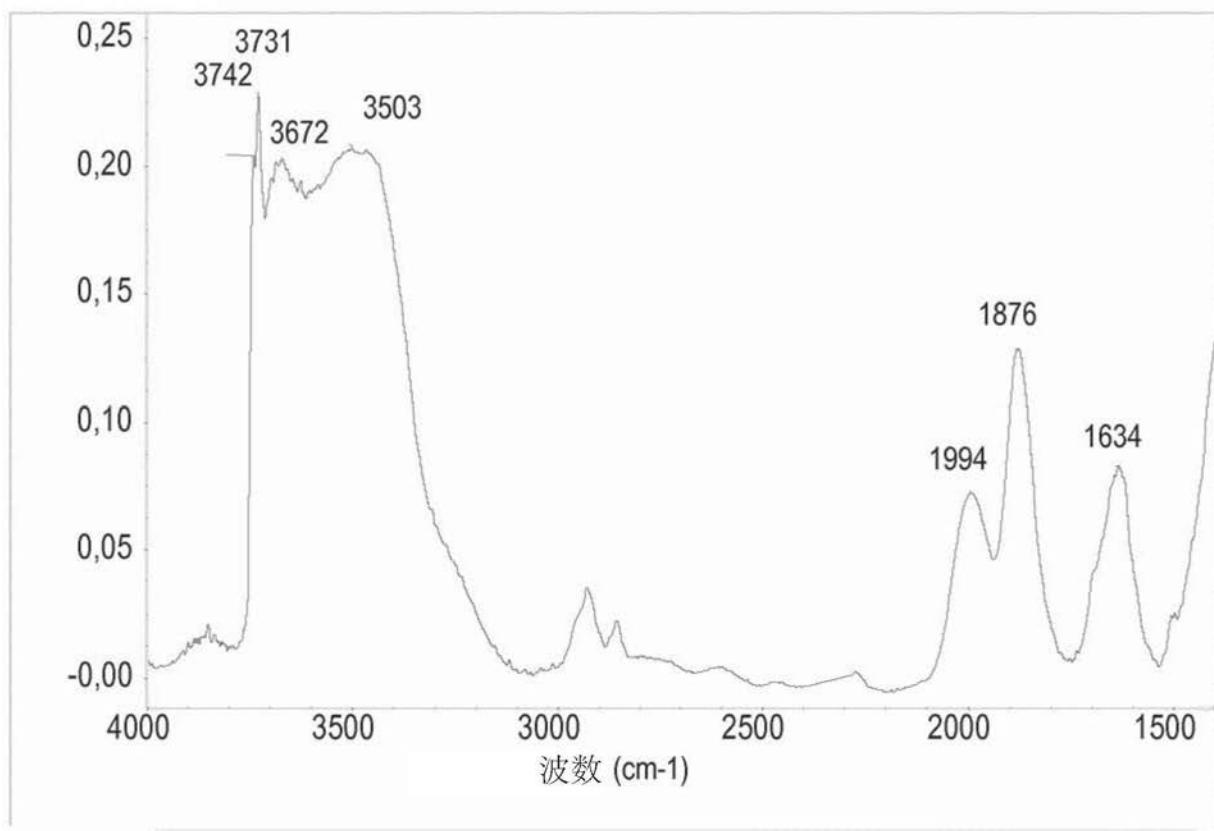


图4

吸光度

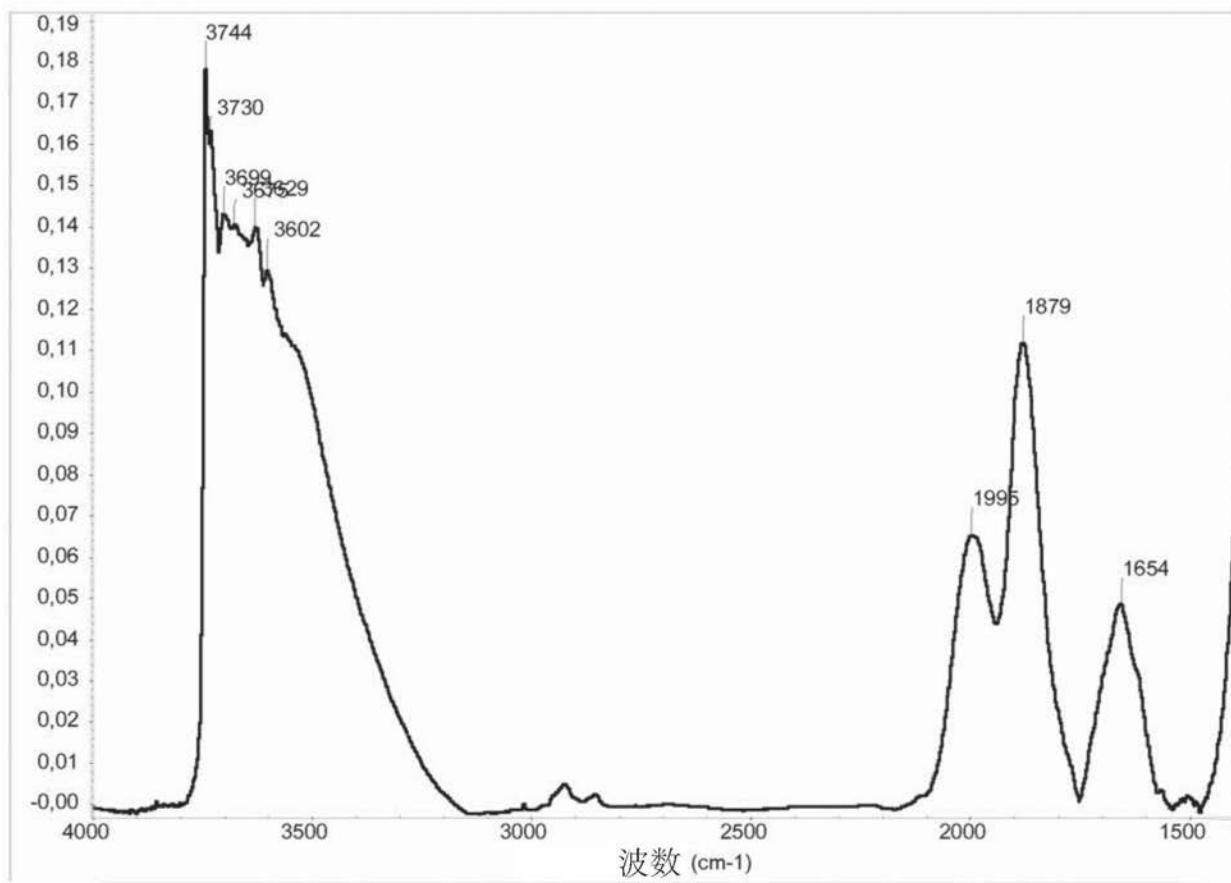


图5

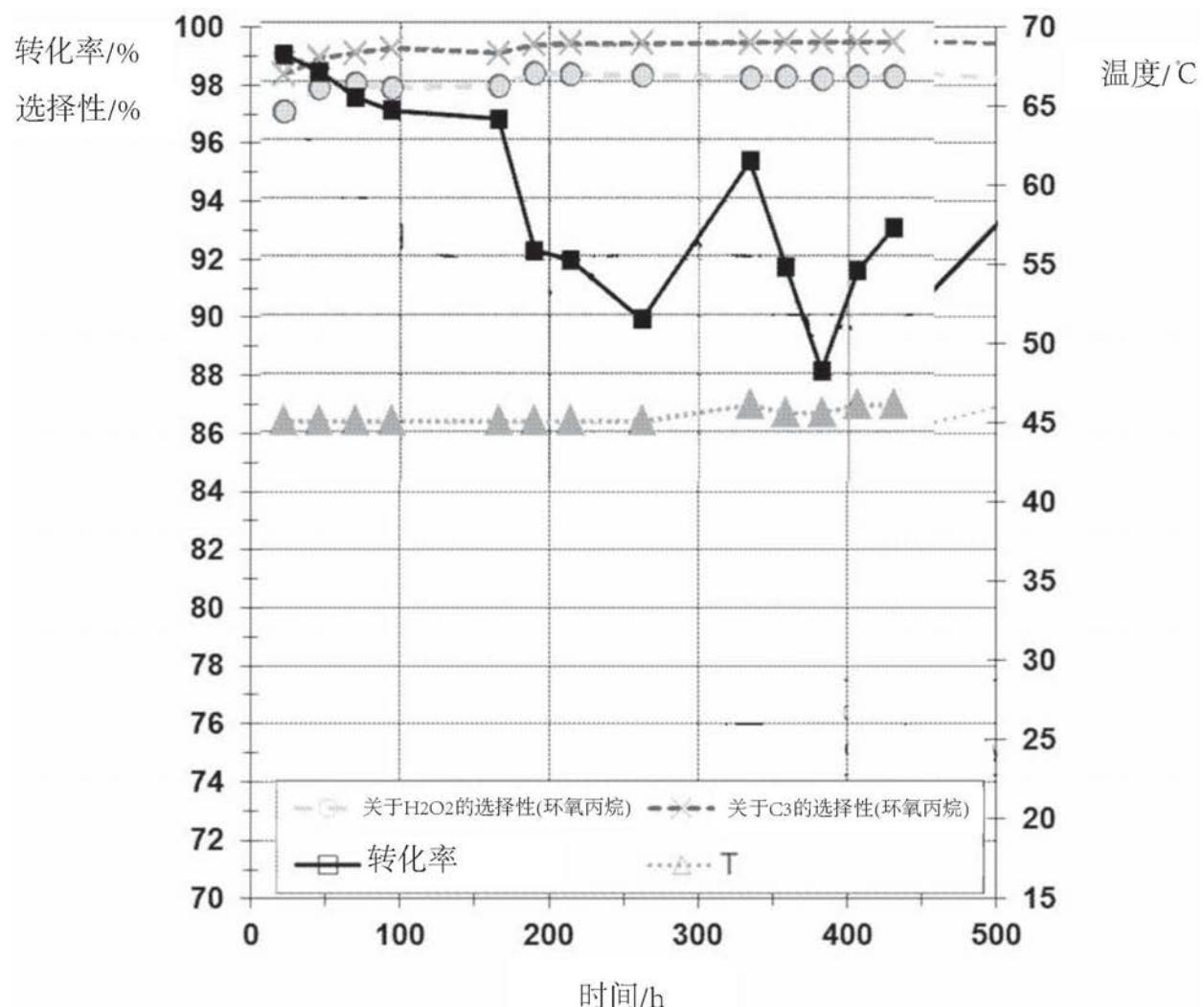


图6