



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102740968 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 01

(21) 申请号 201080062435. 9

B01J 29/40(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 11. 23

B01J 29/65(2006. 01)

(30) 优先权数据

B01J 29/70(2006. 01)

61/264, 737 2009. 11. 27 US

B01J 29/80(2006. 01)

B01J 29/89(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 07. 26

(56) 对比文件

WO 0141926 A1, 2001. 06. 14, 摘要.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/067987 2010. 11. 23

US 4798816 A, 1989. 01. 17, 说明书第 2 栏第 63 行 - 第 7 栏第 59 行.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/064191 EN 2011. 06. 03

US 4001346 A, 1977. 01. 04, 实施例 1.

US 4638106 A, 1987. 01. 20, 说明书第 6 栏第 40 行 - 第 15 栏第 13 行.

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

专利权人 陶氏化学公司

审查员 张艳稳

(72) 发明人 U·穆勒 P·鲁道夫 G·克鲁格

R·申克

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

B01J 29/00(2006. 01)

权利要求书2页 说明书23页

(54) 发明名称

制备钛沸石催化剂的方法

(57) 摘要

一种制备用于烃转化反应中的催化剂的方法, 所述催化剂含有钛沸石和含碳材料, 所述催化剂基于该催化剂中所含钛沸石的总重量以 0. 01-0. 5 重量 % 的量含有所述含碳材料, 该方法包括 (i) 制备含有该钛沸石的催化剂以及 (ii) 通过使所述催化剂在用于所述烃转化反应中之前与在惰性气氛中含有至少一种烃的流体接触而将含碳材料基于该催化剂中所含钛沸石的总重量以 0. 01-0. 5 重量 % 的量沉积于根据 (i) 的催化剂上, 得到含有含碳材料的催化剂, 其中在 (ii) 中该催化剂不与含氧气体接触。

1. 一种制备用于烃转化反应中的催化剂的方法,所述催化剂含有钛沸石和含碳材料,所述催化剂基于所述催化剂中所含钛沸石的总重量以 0.01-0.3 重量%的量含有所述含碳材料,所述方法包括:

(i) 制备含有所述钛沸石的催化剂;

(ii) 通过使所述催化剂在用于所述烃转化反应中之前与在惰性气氛中含有至少一种烃的流体在升高的温度下接触而将含碳材料基于所述催化剂中所含钛沸石的总重量以 0.01-0.3 重量%的量沉积于根据 (i) 的催化剂上,得到含有含碳材料的催化剂,其中所述升高的温度指 100-500℃,

其中在 (ii) 中所述催化剂不与含氧气体接触并且其中在步骤 (ii) 之后所述催化剂不进行额外的将所述催化剂在 300℃ 以上的高温下用惰性气体处理的热处理步骤,

其中在 (ii) 中使用的所述至少一种烃对应于在所述烃转化方法中转化的烃,且为烯烃。

2. 权利要求 1 的方法,其中在 (ii) 中所述流体为气流。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述惰性气氛为惰性气体或惰性气体混合物。

4. 权利要求 1 或 2 的方法,其中在 (ii) 中所述流体为含有至少一种烃和惰性气体或惰性气体混合物的气流,其中在所述气流中烃与惰性气体的体积比为 1:50-1:5。

5. 权利要求 1 或 2 的方法,其中在 (ii) 中使用的所述至少一种烃为 C_3 - C_{12} 烯烃。

6. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述烃为 C_3 - C_8 烯烃。

7. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述烃为丙烯。

8. 权利要求 1 或 2 的方法,其中根据 (ii) 的接触在 400-500℃ 的温度下进行。

9. 权利要求 1 或 2 的方法,其中根据 (ii) 的接触进行 12-48 小时。

10. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述钛沸石具有 MFI、MEL、MWW、BEA 或 FER 结构或其中两种或更多种的混合结构。

11. 权利要求 10 的方法,其中所述钛沸石具有 MFI 结构。

12. 权利要求 1 或 2 的方法,其中既不在 (ii) 之前也不在 (ii) 之后对所述催化剂进行硅烷化处理。

13. 权利要求 1 的方法,其中在 (i) 之后且在 (ii) 之前对催化剂进行水热处理。

14. 权利要求 13 的方法,其中在 (i) 之后且在 (ii) 之前对催化剂进行水热处理,所述水热处理包括:

(I) 在高压釜中用水处理所述催化剂;

(II) 干燥所述催化剂;以及

(III) 煅烧所述干燥的催化剂。

15. 权利要求 14 的方法,其中所述水热处理包括:

(I) 在 2-3 巴的压力和 130-150℃ 的温度下在高压釜中用水处理所述催化剂 12-48 小时;

(II) 在 100-150℃ 的温度下干燥所述催化剂;以及

(III) 在 450-500℃ 的温度下煅烧所述干燥的催化剂。

16. 权利要求 1 的方法,其中在 (i) 中成型所述钛沸石,得到包含所述钛沸石和至少一种粘合剂的模制品。

17. 权利要求 16 的方法, 其中在 (i) 中挤出所述钛沸石, 得到包含所述钛沸石和硅石粘合剂的模制品。

18. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述催化剂基于所述催化剂中所含钛沸石的总重量以 0.01-0.1 重量%的量含有所述含碳材料并且其中在 (ii) 中所述含碳材料基于所述催化剂中所含钛沸石的总重量以 0.01-0.1 重量%的量沉积于根据 (i) 的催化剂上。

19. 一种含有钛沸石和含碳材料的催化剂, 其中所述催化剂基于所述催化剂中所含钛沸石的总重量以 0.01-0.3 重量%的量含有所述含碳材料, 所述催化剂由根据权利要求 1-18 中任一项的方法得到, 其中所述钛沸石具有 MFI、MEL、MWW、BEA 或 FER 结构或其中两种或更多种的混合结构。

20. 权利要求 19 的催化剂, 其中所述钛沸石具有 MFI 结构。

21. 权利要求 19 或 20 的催化剂, 其中所述模制品包含微孔和中孔。

22. 权利要求 19 的催化剂, 其中所述模制品包含 70-80 重量%的所述钛沸石和所述含碳材料以及 20-30 重量%粘合剂, 在每种情况下基于所述模制品的总重量。

23. 权利要求 22 的催化剂, 其中所述粘合剂为硅石粘合剂。

24. 权利要求 19 或 20 的催化剂, 其中所述模制品的抗碎强度为至少 22N, 其使用如说明书详细描述来自 Zwick 的 BZ2.5/TS1S 型设备测定。

25. 权利要求 19-24 中任一项的催化剂在烃转化方法中的用途, 其中所述烃为烯烃。

26. 权利要求 25 的用途, 其中所述烃转化方法为一种在含有至少一种钛沸石和含碳材料的催化剂存在下制备氧化丙烯的方法, 所述催化剂包含基于钛沸石的总重量为 0.01-0.3 重量%的所述含碳材料, 所述方法包括:

(i) 提供含有所述钛沸石的催化剂;

(ii) 通过使所述催化剂在用于所述烃转化反应中之前与在惰性气氛中含有至少一种烃的流体在升高的温度下接触而将基于所述催化剂中所含钛沸石的总重量为 0.01-0.3 重量%的含碳材料沉积于根据 (i) 的催化剂上, 得到含有含碳材料的催化剂, 其中所述升高的温度指 100-500°C,

(iii) 使根据 (ii) 得到的催化剂与包含丙烯、氢过氧化物和至少一种溶剂的反应混合物接触,

其中在 (ii) 中所述催化剂不与含氧气体接触并且其中在步骤 (ii) 之后所述催化剂不进行额外的将所述催化剂在 300°C 以上的高温下用惰性气体处理的热处理步骤,

其中在 (ii) 中使用的所述至少一种烃对应于在所述烃转化方法中转化的烃。

27. 权利要求 26 的用途, 其中在 (iii) 中所述催化剂为钛硅沸石 -1 催化剂, 所述氢过氧化物为过氧化氢且所述溶剂为甲醇。

28. 权利要求 25 或 26 的用途, 其中所述催化剂基于所述催化剂中所含钛沸石的总重量以 0.01-0.1 重量%的量含有所述含碳材料并且其中在 (ii) 中所述含碳材料基于所述催化剂中所含钛沸石的总重量以 0.01-0.1 重量%的量沉积于根据 (i) 的催化剂上。

制备钛沸石催化剂的方法

[0001] 本发明涉及一种制备用于烃转化反应中的催化剂的方法,所述催化剂含有钛沸石和含碳材料,所述催化剂基于所述催化剂中所含钛沸石的总重量以 0.01-0.5 重量%的量含有所述含碳材料,该方法包括:

[0002] (i) 制备含有该钛沸石的催化剂;

[0003] (ii) 通过使所述催化剂在用于所述烃转化反应中之前与在惰性气氛中含有至少一种烃的流体接触而将含碳材料基于该催化剂中所含钛沸石的总重量以 0.01-0.5 重量%的量沉积于根据 (i) 的催化剂上,得到含有含碳材料的催化剂,

[0004] 其中在 (ii) 中所述催化剂不与含氧气体接触。额外地,本发明涉及一种可由所述方法得到的催化剂,所述催化剂基于钛沸石的总重量含有 0.01-0.5 重量%的含碳材料。此外,本发明涉及所述催化剂在烃的转化,尤其是氧化中的用途。此外,本发明还涉及一种在含有至少一种钛沸石和含碳材料的催化剂存在下制备氧化丙烯的方法,该催化剂包含基于钛沸石的总重量为 0.01-0.5 重量%的所述含碳材料,该方法包括:

[0005] (i) 提供含有该钛沸石的催化剂;

[0006] (ii) 通过使所述催化剂在用于所述烃转化反应中之前与在惰性气氛中含有至少一种烃的流体接触而将基于所述催化剂中所含钛沸石的总重量为 0.01-0.5 重量%的含碳材料沉积于根据 (i) 的催化剂上,得到含有含碳材料的催化剂,

[0007] (iii) 使根据 (ii) 得到的催化剂与包含丙烯、氢过氧化物和至少一种溶剂的反应混合物接触,

[0008] 其中在 (ii) 中所述催化剂不与含氧气体接触。

[0009] 以前已经描述过用于烃转化方法中的催化剂,其已经在使用前用烃预处理。

[0010] 例如,一种制备预焦化催化剂的方法已经描述于 US 4,001,346 中,其公开了一种通过在其上沉积通过烃的分解产生的焦炭涂层而改性包含具有 ZSM-5 结构的硅铝酸盐沸石的催化剂的方法。根据 US 4,001,346 的预处理步骤为两步程序,其中在第一步中提供焦炭含量为约 15-75 重量%的催化剂,该焦炭含量显著使该催化剂失活,以及其中在第二步中在升高的温度下将该催化剂暴露于含氧气氛以将焦炭含量降至所需值。该预处理可以通过在感兴趣的反应,即对二甲苯通过甲苯甲基化的选择性生产中使用未焦化催化剂并随后通过在空气流中烧掉沉积物以再生该催化剂而完成。

[0011] 类似地,EP 0272830B1 描述了通过将含碳材料沉积在烷基化催化剂上以抑制其烷基化活性并且随后通过在升高的温度下用气态氧化剂处理该催化剂以除去大于约 95 重量%的该含碳材料而活化该催化剂的方法。进行根据 EP 0 272 830 B1 的方法的催化剂可以是新鲜催化剂,即以前没有用于感兴趣的反应中的催化剂,或者是失活或部分失活的催化剂。因此,再次公开了一种两步程序,其中首先将过量含碳材料沉积在该催化剂上,这使得随后必须用氧化剂处理以得到活性催化剂。

[0012] 同样,催化剂的活化和再生已经描述于 WO 01/41926 A1 中,其描述了一种其中通过使失活的催化剂与臭氧接触而活化加氢氧化 (hydrooxidation) 催化剂的方法。

[0013] US 4,638,106 描述了一种改善用于醇(例如甲醇)及其醚衍生物(例如二

甲基醚)的转化中的酸性硅铝酸盐催化剂或硅镓酸盐催化剂的催化剂寿命的方法。US 4,638,106 描述了一种两步程序,其中首先将少量焦炭前体沉积在沸石的外表面上并且其中随后在惰性气氛中将如此得到的催化剂热处理以将焦炭前体转化成焦炭。

[0014] 鉴于该现有技术,本发明的目的是提供一种制备在用于烃转化反应中时具有改进催化性能的催化剂的方法。额外地,本发明的目的是提供该改进的催化剂本身以及所述催化剂在烃转化,尤其是丙烯环氧化中的用途。

[0015] 惊人地发现通过一种特殊预处理方法可以制备改进的催化剂,在该方法中将含碳材料在所述催化剂在烃转化反应中使用之前沉积于该催化剂上。

[0016] 因此,本发明提供了一种制备用于烃转化反应中的催化剂的方法,所述催化剂含有钛沸石和含碳材料,所述催化剂基于所述催化剂中所含钛沸石的总重量以 0.01-0.5 重量 % 的量含有所述含碳材料,该方法包括:

[0017] (i) 制备含有该钛沸石的催化剂;

[0018] (ii) 通过使所述催化剂在用于所述烃转化反应中之前与在惰性气氛中含有至少一种烃的流体接触而将含碳材料基于该催化剂中所含钛沸石的总重量以 0.01-0.5 重量 % 的量沉积于根据 (i) 的催化剂上,得到含有含碳材料的催化剂,

[0019] 其中在 (ii) 中所述催化剂不与含氧气体接触。

[0020] 与现有技术中所述方法相反,在本发明方法中将含钛沸石的催化剂用在惰性气氛中含有至少一种烃的流体预处理以得到新催化剂。在所述预处理程序中,将含碳材料以受控方式沉积在该催化剂上。因此,该催化剂并不因过量含碳材料而首先失活。相反,直接得到含受控量的沉积在其上的含碳材料的活性催化剂。此外,所得催化剂既不在沉积步骤之后用含氧气体处理,也不在沉积含碳材料之后进行如 US 4,638,106 所述的热处理。惊人地发现通过本发明方法制备的催化剂在用于烃转化反应,优选氧化反应,甚至更优选环氧化反应如丙烯的环氧化中时提供了高度选择性转化,同时维持高活性。

[0021] 根据本发明方法的步骤 (i),制备含有钛沸石的催化剂。就该钛沸石而言,不存在特殊限制,条件是含有所述钛沸石的催化剂可以用作所需烃转化方法的催化剂。

[0022] 就至少一种根据 (i) 的钛沸石而言,不存在任何限制。

[0023] 钛沸石是不含铝且其中硅酸盐晶格中的 Si(IV) 部分被 Ti(IV) 的钛替代的沸石。这些钛沸石,尤其是具有 MWW 型晶体结构的那些以及它们的可能制备方法例如描述于 WO 02/28774 A2 中,该文献的相应内容作为参考引入本发明上下文中。

[0024] 使用所有合适的钛沸石以及这些材料中两种或更多种的混合物,例如尤其是中孔和 / 或微孔钛沸石。就本发明而言所用术语“中孔”涉及根据 DIN 66134 测定的孔度为 2-50nm 的孔且术语“微孔”涉及孔度小于 2nm 的孔。

[0025] 就此而言,可以提到具有 pentasil 结构的钛沸石。这些钛沸石中的许多例如可以在 W. M. Meier, D. H. Olson 和 Ch. Baerlocher 的“Atlas of zeolite Structure Types”, Elsevier, 第 4 版, London 1996 中找到。

[0026] 本发明尤其涉及一种如上所述的方法以及可以由所述方法得到的催化剂,即含有至少一种钛沸石的催化剂,其中该至少一种钛沸石具有的结构类型可以经由 X 射线衍射归属于如下结构类型:ABW、ACO、AEI、AEL、AEN、AET、AFG、AFI、AFN、AFO、AFR、AFS、AFT、AFX、AFY、AHT、ANA、APC、APD、AST、ASV、ATN、ATO、ATS、ATT、ATV、AWO、AWW、BCT、BEA、BEC、BIK、

BOG、BPH、BRE、CAN、CAS、SCO、CFI、SGF、CGS、CHA、CHI、CLO、CON、CZP、DAC、DDR、DFO、DFT、DOH、DON、EAB、EDI、EMT、EON、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、FAU、FER、FRA、GIS、GIU、GME、GON、GOO、HEU、IFR、IHW、ISV、ITE、ITH、ITW、IWR、IWW、JBW、KFI、LAU、LEV、LIO、LIT、LOS、LOV、LTA、LTL、LTN、MAR、MAZ、MEI、MEL、MEP、MER、MFI、MFS、MON、MOR、MOZ、MSO、MTF、MTN、MTT、MTW、MWW、NAB、NAT、NES、NON、NPO、NSI、OBW、OFF、OSI、OSO、OWE、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、SOS、SSY、STF、STI、STT、TER、THO、TON、TSC、UEI、UFI、UOZ、USI、UTL、VET、VFI、VNI、VSV、WIE、WEN、YUG、ZON 或其中一种或多种的混合物。

[0027] 就本发明而言优选具有结构 MFI、MEL、MWW、BEA 或 FER 或其中两种或更多种的混合结构,例如 MFI/MEL-、MFI/MWW-、MFI/FER-、MFI/BEA-、MEL/MWW-、MEL/BEA、MEL/FER、MWW/BEA-、MWW/FER- 或 MFI/MEL/MWW 混合结构的钛沸石。特别优选该至少一种钛沸石为具有 MFI 或 MWW 或 MFI/MWW 混合结构,更优选 MFI 结构的沸石。

[0028] 因此,本发明还描述了这样一种方法,其中该催化剂含有至少一种具有结构 MFI、MEL、MWW、BEA 或 FER 或其中两种或更多种的混合结构的钛沸石,特别优选其中该催化剂含有至少一种具有 MFI 结构的钛沸石。

[0029] 具有 MFI 结构的钛沸石可以借助特定的 X 射线衍射图案以及通过在红外区域中在约 960cm^{-1} 下的晶格振动谱带识别。因此,该钛沸石不同于碱金属钛酸盐以及结晶和无定形 TiO_2 相。

[0030] 该至少一种钛沸石可以额外含有选自周期表 IIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII B、IB、IIB、IIIB、IVB 和 VB 族的元素,如铝、硼、锆、铬、锡、锌、镓、锗、钒、铁、铌、钴、镍或这些元素中两种或更多种的混合物。若该催化剂含有两种或更多种钛沸石,例如 5、4、3 或 2 种钛沸石,则这些钛沸石可以含有相同或不同的额外元素或者这些元素中两种或更多种的不同混合物。最优选本发明的钛沸石基本由 Si、O 和 Ti 构成。

[0031] 此外,本发明涉及一种包含至少一种钛沸石和基于该催化剂中所含钛沸石的总重量为 0.01-0.5 重量% 的含碳材料的催化剂,所述催化剂可以通过如上所述的方法得到,其中该至少一种钛沸石为具有结构 MFI、MEL、MWW、BEA 或 FER 或其中两种或更多种的混合结构的钛沸石。

[0032] 根据 (i) 的催化剂中所含钛沸石原则上可以通过任何可能的方法制备。根据本发明的该至少一种钛沸石的合成通常在涉及氧化硅活性源和钛源如二氧化钛与至少一种能够在含水悬浮液如碱性悬浮液中形成所需钛沸石的模板化合物的组合的水热体系中进行。通常使用有机模板。优选该合成在升高的温度,例如 $150-200^\circ\text{C}$, 优选 $160-180^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

[0033] 任何合适的化合物原则上可以用作氧化硅源。典型的氧化硅 (SiO_2) 源包括硅酸盐、二氧化硅水凝胶、硅酸、胶态二氧化硅、气相法二氧化硅、四烷氧基硅烷、氢氧化硅、沉淀二氧化硅和粘土。所谓的“湿法”二氧化硅和所谓的“干法”二氧化硅均可使用。在这些情形中,二氧化硅特别优选为无定形的,其中二氧化硅颗粒的尺寸例如为 5-100nm 且二氧化硅颗粒的表面积例如为 $50-500\text{m}^2/\text{g}$ 。胶态二氧化硅尤其以 **Ludox[®]**、**Syton[®]**、**Nalco[®]** 或 **Snowtex[®]** 市购。“湿法”二氧化硅尤其以 **Hi-Sil[®]**、**Ultrasil[®]**、**Vulcasil[®]**、

Santocel[®]、**Vairon-Estersil[®]**、**Tokusil[®]**或**Nipsil[®]**市购。“干法”二氧化硅尤其以**Aerosil[®]**、**Reolosil[®]**、**Cab-O-Sil[®]**、**Fransil[®]**或**ArcSilica[®]**市购。作为氧化硅源使用二氧化硅前体化合物也在本发明范围内。例如作为前体化合物可以提到四烷氧基硅烷,如四乙氧基硅烷或四丙氧基硅烷。

[0034] 作为模板可以使用任何适合提供所需沸石结构的模板。优选将含氮或磷的有机化合物,如含氮有机碱如叔胺或季铵化合物,例如四甲基铵、四乙基铵、四丙基铵、四丁基铵、二苄基二甲基铵、二苄基二乙基铵、苄基三甲基铵和其中烷基为甲基或乙基或甲基和乙基的 2-(羟基烷基)三烷基铵的盐用作制备该至少一种钛沸石的模板。可用于本发明方法中的胺的非限制性实例包括三甲胺、三乙胺、三丙胺、乙二胺、丙烯二胺、丁烯二胺、戊烯二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺、甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、苄胺、苯胺、吡啶、哌啶、吡咯烷。就本发明而言,尤其优选四烷基氢氧化铵。尤其使用四丙基氢氧化铵,更优选四正丙基氢氧化铵,其中制备具有 MFI 结构的钛沸石,其也已知为钛硅沸石(titanium silicalite)-1(TS-1)。

[0035] 在本发明方法的优选实施方案中,该至少一种成孔剂如下所述通过煅烧在后期步骤中除去。

[0036] 钛沸石的合成通常在高压釜中分批进行,从而使反应悬浮液在自生压力下经受数小时或几天,直到得到该钛沸石。根据本发明的优选实施方案,该合成通常在升高的温度下进行,其中在水热结晶步骤过程中的温度通常为 150-200° C,优选 160-180° C。该反应通常进行几小时至几天,优选 12-48 小时,更优选 20-30 小时。

[0037] 另外可能的是将种晶加入合成批料中。在本领域众所周知的该种晶加入可以提高沸石的结晶并增加结晶速率。当使用时,种晶可以是所需钛沸石的晶体,或不同钛沸石的晶体。

[0038] 根据本发明的实施方案,将所得结晶钛沸石与反应悬浮液分离,任选洗涤并干燥。

[0039] 可以使用所有对于从悬浮液分离结晶钛沸石已知的方法。尤其应提到过滤、超滤、渗滤和离心方法。

[0040] 在洗涤所得结晶钛沸石的情况下,所述洗涤步骤可以使用任何合适的洗涤物质进行,所述物质例如为水,醇如甲醇、乙醇,或甲醇和丙醇,或乙醇和丙醇,或甲醇和乙醇和丙醇,或水和至少一种醇的混合物,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。作为洗涤物质使用水或水和至少一种醇的混合物,优选水和乙醇。

[0041] 除了或代替该至少一种洗涤工艺,还可以用浓酸或稀酸或两种或更多种酸的混合物处理分离的钛沸石。

[0042] 若对该钛沸石进行洗涤和 / 或用至少一种酸处理,则根据本发明的优选实施方案随后进行至少一个如下所述的干燥步骤。

[0043] 结晶钛沸石的干燥在通常为 80-160° C,优选 90-145° C,特别优选 100-130° C 的温度下进行。

[0044] 代替上述分离方法,尤其如过滤、超滤、渗滤和离心方法,根据另外实施方案还可以使该悬浮液经历喷雾方法,例如喷雾造粒和喷雾干燥。

[0045] 若借助喷雾方法进行结晶钛沸石的分离,则可以将分离和干燥步骤合并成单一步

骤。此时,可以使用反应悬浮液本身或浓缩的反应悬浮液。额外地,可以在喷雾干燥或喷雾造粒之前将合适的添加剂如至少一种合适的粘合剂和 / 或至少一种成孔剂加入该悬浮液中—加入反应悬浮液本身中或者加入浓缩的悬浮液中。合适的粘合剂如下详述。作为成孔剂可以使用所有上述成孔剂。在喷雾干燥该悬浮液的情况下,成孔剂若加入的话则可以以两种方式加入。首先可以在喷雾干燥之前将成孔剂加入反应混合物中。然而,还可以在喷雾干燥之前将部分成孔剂加入反应混合物中,将其余的成孔剂加入喷雾干燥的材料中。

[0046] 在首先将该悬浮液浓缩以提高该钛沸石在该悬浮液中的含量的情况下,浓缩例如可以通过蒸发,例如在减压下蒸发实现,或者通过交叉流过滤而实现。同样,该悬浮液可以通过将所述悬浮液分离成两部分而浓缩,其中将这两部分之一中所含固体通过过滤、渗滤、超滤或离心方法分离出来并在任选的洗涤步骤和 / 或干燥步骤之后悬浮于另一部分的该悬浮液中。如此得到的浓缩悬浮液随后可以进行喷雾方法,例如喷雾造粒和喷雾干燥。

[0047] 根据本发明的另外实施方案,浓缩通过将至少一种钛沸石与该悬浮液分离并将该钛沸石任选与至少一种如上所述的合适添加剂一起再悬浮而实现,其中该钛沸石可以在再悬浮之前进行至少一个洗涤步骤和 / 或至少一个干燥步骤。然后将再悬浮的钛沸石用于喷雾方法,优选喷雾干燥。

[0048] 喷雾干燥是一种通过将充分分散的液体—固体淤浆、悬浮液或溶液—通常额外含有粘合剂—供入雾化器中并随后在热气流中急骤干燥而干燥淤浆、悬浮液或溶液的直接方法。雾化器可以呈几种不同类型。最常见的是利用滚轮或圆盘的高速旋转而将该淤浆粉碎成液滴的旋转雾化,这些液滴由滚轮旋出进入室中并在到达室壁之前急骤干燥。雾化还可以通过单流体喷嘴实现,这些喷嘴依赖于液体静压迫使淤浆通过小喷嘴。也使用多流体喷嘴,其中使用气体压力迫使淤浆通过喷嘴。使用喷雾干燥和喷雾造粒方法如流化床干燥得到的喷雾材料可能含有固体和 / 或中空球并且可以基本由这些球构成,这些球例如具有的直径为 5-500 μm 或 5-300 μm 。可以使用单组件或多组件喷嘴。也可以使用旋转喷雾器。所用载气的可能入口温度例如为 200-600 $^{\circ}\text{C}$, 优选 300-500 $^{\circ}\text{C}$ 。载气的出口温度例如为 50-200 $^{\circ}\text{C}$ 。作为载气可以提到空气、贫空气或氧气含量为至多为 10 体积%, 优选至多 5 体积%, 更优选小于 5 体积%, 例如至多 2 体积% 的氧气—氮气混合物。可以逆流或并流进行喷雾方法。

[0049] 优选就本发明而言通过常规过滤或离心将该钛沸石与反应悬浮液分离, 任选干燥和 / 或煅烧, 以及再悬浮, 优选再悬浮于至少一种粘合剂材料和 / 或一种成孔剂的混合物, 优选含水混合物中。然后优选将所得悬浮液喷雾干燥或喷雾造粒。所得喷雾材料可以进行额外的洗涤步骤, 所述洗涤步骤如上所述进行。然后将任选洗涤的喷雾材料干燥并煅烧, 其中干燥和煅烧优选如上所述进行。

[0050] 根据本发明的另外实施方案, 该钛沸石的结晶不是在喷雾干燥上述悬浮液之前进行。因此, 首先形成包含氧化硅源, 优选二氧化硅, 二氧化钛源以及能够形成该钛沸石的模板化合物的悬浮液。然后将该悬浮液喷雾干燥, 其中随后任选将额外的成孔剂加入喷雾干燥的钛沸石中。

[0051] 根据上述方法得到的喷雾干燥钛沸石可以任选进行至少一个洗涤工艺和 / 或用至少一种酸处理。若进行至少一个洗涤工艺和 / 或用至少一种酸处理, 则优选随后进行至少一个干燥步骤和 / 或至少一个煅烧步骤。

[0052] 任选通过喷雾方法获得的该至少一种结晶钛沸石可以进一步进行至少一个煅烧步骤,该步骤根据本发明的优选实施方案在干燥步骤之后进行,或者代替干燥步骤进行。该至少一个煅烧步骤在通常为 350-750° C,优选 400-700° C,特别优选 450-650° C 的温度下进行。

[0053] 结晶钛沸石的煅烧可以在任何合适的气体气氛下进行,其中优选空气和 / 或贫空气。此外,煅烧优选在马弗炉、旋转锥盘和 / 或带式煅烧炉中进行,其中煅烧通常进行 1 小时或更长时间,例如 1-24 小时或 4-12 小时。在本发明方法中例如可以将沸石材料煅烧一次、两次或更多次,在每种情况下煅烧至少 1 小时,例如在每种情况下煅烧 4-12 小时,优选 4-8 小时,其中在煅烧步骤过程中将温度保持恒定或者连续或不连续改变温度。若煅烧进行两次或更多次,则在各步骤中的煅烧温度可以不同或相同。

[0054] 因此,本发明的优选实施方案涉及一种如上所述的方法,其中例如将通过过滤或喷雾干燥由该悬浮液分离出的钛沸石用合适的洗涤物质洗涤,然后进行至少一个干燥步骤。干燥在通常为 80-160° C,优选 90-145° C,特别优选 100-130° C 的温度下进行。最优选在干燥之后进行煅烧步骤。该步骤在通常为 350-750° C,优选 400-700° C,特别优选 450-650° C 的温度下进行。

[0055] 如上所述制备的结晶钛沸石可以在步骤 (ii) 中直接用作催化剂。任选将两种或更多种不同的结晶钛沸石一例如在其沸石结构和 / 或其钛含量上不同的混合物用作催化剂。然而,通常希望不将结晶材料本身用作催化剂,而是使用加工得到包含该至少一种钛沸石的模制品的结晶材料。因此,根据优选实施方案,将包含至少一种如上所述的钛沸石的模制品用作催化剂。

[0056] 通常在将模制品用作催化剂的情况下,所述催化剂除了本发明钛沸石外可以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 / 或至少一种成孔剂。此外,该催化剂代替该至少一种粘合剂和 / 或该至少一种成孔剂或除了该至少一种粘合剂和 / 或该至少一种成孔剂外可以包含至少一种糊化剂。

[0057] 作为粘合剂合适的是在该至少一种待成型的钛沸石之间提供超出可能在没有粘合剂下存在的物理吸附的粘附和 / 或粘结的所有化合物。该类粘合剂的实例是金属氧化物,如 SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂或 MgO 或粘土或这些化合物中两种或更多种的混合物。粘土矿物和天然存在或合成生产的氧化铝,如 α -、 β -、 γ -、 δ -、 η -、 κ -、 χ - 或 θ -氧化铝及其无机或有机金属前体化合物,如三水铝矿、三羟铝石、勃姆石或拟薄水铝石或三烷氧基铝如三异丙醇铝特别优选作为 Al₂O₃粘合剂。其他优选的粘合剂是具有极性和非极性结构部分的两亲性化合物以及石墨。其他粘合剂例如为粘土,如蒙脱土、高岭土、偏高岭土、水辉石、膨润土、多水高岭土、地开石 (dickite)、珍珠石或蠕陶土。

[0058] 这些粘合剂可以直接使用。在本发明范围内还可以使用在模制品的生产中在至少一个其他步骤中形成该粘合剂的化合物。该类粘合剂前体的实例是四烷氧基硅烷、四烷氧基钛、四烷氧基锆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的混合物或两种或更多种不同的四烷氧基锆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的混合物或至少一种四烷氧基硅烷和至少一种四烷氧基锆的混合物或至少一种四烷氧基钛和至少一种四烷氧基锆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和至少一种四烷氧基锆的混合物。

[0059] 就本发明而言,特别优选完全或部分包含 SiO_2 的粘合剂或者为 SiO_2 前体的粘合剂,由该前体在至少一个其他步骤中形成 SiO_2 。就此而言,可以使用胶态二氧化硅以及所谓的“湿法”二氧化硅和所谓的“干法”二氧化硅。特别优选该二氧化硅为无定形二氧化硅,其中二氧化硅颗粒的尺寸例如为 5-100nm 且二氧化硅颗粒的表面积为 $50\text{--}500\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0060] 胶态二氧化硅,优选作为碱性和 / 或氨溶液,更优选作为氨溶液,尤其例如可以以 **Lu-dox[®]**、**Syton[®]**、**Naico[®]** 或 **Snowtex[®]** 市购。“湿法”二氧化硅尤其例如可以以 **Hi-Sil[®]**、**Ultrasil[®]**、**Vulcasil[®]**、**Santocel[®]**、**Valron-Estersil[®]**、**Tokusil[®]** 或 **Nipsil[®]** 市购。“干法”二氧化硅尤其例如可以 **Aerosil[®]**、**Reolosil[®]**、**Cab-O-Sil[®]**、**Fransil[®]** 或 **ArcSilica[®]** 市购。在本发明中尤其优选胶态二氧化硅的氨溶液。因此,本发明还描述了一种如上所述含有模制品的催化剂,所述模制品包含如上所述的钛沸石且额外包含作为粘合剂材料的 SiO_2 ,其中根据 (I) 使用的粘合剂是包含或形成 SiO_2 的粘合剂。

[0061] 然而,就本发明而言,该钛沸石也可以不使用粘合剂而成型。

[0062] 因此,本发明还涉及如下一种方法,其中在 (i) 中将该至少一种钛沸石成型而得到包含该至少一种钛沸石以及优选至少一种粘合剂,尤其是硅石粘合剂的模制品。

[0063] 需要的话,可以将至少一种成孔剂加入钛沸石和至少一种粘合剂或至少粘合剂前体的混合物中,以进一步加工并形成催化剂成型体。可以用于本发明成型方法中的成孔剂是对于所生产的模制品提供特定孔度和 / 或特定孔度分布和 / 或特定孔体积的所有化合物。尤其是对于所生产的模制品提供微孔和 / 或微孔,尤其是中孔和微孔的成孔剂。

[0064] 因此,本发明还涉及一种如上所述的方法,其中在 (i) 中将该钛沸石成型而得到包含该钛沸石和优选至少一种粘合剂,尤其是硅石粘合剂的模制品,该模制品尤其具有微孔和中孔。

[0065] 对于可以使用的成孔剂的实例,参考上面已经提到的成孔剂。优选本发明成型方法中所用成孔剂是可以在水或含水溶剂混合物中分散、悬浮或乳化的聚合物。尤其优选的聚合物是聚合乙烯基化合物,如聚氧化烯,如聚氧化乙烯,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,如纤维素或纤维素衍生物,如甲基纤维素,或糖类或天然纤维。其他合适的成孔剂例如为纸浆或石墨。

[0066] 若对于要实现的孔度分布需要的话,可以使用两种或更多种成孔剂的混合物。在如下所述本发明方法的特别优选实施方案中,成孔剂通过煅烧除去而得到多孔催化剂成型体。优选将提供中孔和 / 或微孔,特别优选中孔的成孔剂加入至少一种粘合剂和钛沸石的混合物中以成型该钛沸石。

[0067] 然而,就本发明而言,也可以不使用成孔剂成型该钛沸石而得到催化剂成型体。

[0068] 除了粘合剂和任选成孔剂外,还可以在步骤 (i) 之前向成型得到催化剂成型体的混合物中加入额外组分,例如至少一种糊化剂。

[0069] 若在本发明方法中使用至少一种糊化剂,则或者代替该至少一种成孔剂或者除了该至少一种成孔剂外使用所述糊化剂。尤其可以将也用作成孔剂的化合物用作糊化剂。可以使用的糊化剂是所有已知适合该目的的化合物。这些优选为有机的,尤其是亲水的聚合物,如纤维素,纤维素衍生物如甲基纤维素,淀粉如土豆淀粉,壁纸灰泥,聚丙烯酸酯,聚甲

基丙烯酸酯,聚乙烯醇,聚乙烯基吡咯烷酮,聚异丁烯或聚四氢呋喃。可以提到将水、醇或二醇或其混合物如水和醇的混合物,或水和二醇的混合物,如水和甲醇的混合物或水和乙醇的混合物或水和丙醇的混合物或水和丙二醇的混合物用作糊化剂。优选将纤维素、纤维素衍生物、水和这些化合物中两种或更多种的混合物如水和纤维素的混合物或水和纤维素衍生物的混合物用作糊化剂。在本发明方法的特别优选实施方案中,该至少一种糊化剂通过如下面进一步说明的煅烧除去而得到模制品。

[0070] 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成型得到模制品的混合物中。若使用酸性添加剂,则优选可以通过煅烧除去的有机酸性化合物。就此而言,可以提到羧酸,如甲酸、草酸和 / 或柠檬酸。还可以使用这些酸性化合物中的两种或更多种。

[0071] 各组分加入成型得到模制品的混合物中的顺序并不重要。若例如使用粘合剂、成孔剂、糊化剂和任选至少一种酸性化合物的组合,则可以首先加入该至少一种粘合剂,然后加入该至少一种成孔剂、该至少一种酸性化合物并最后加入该至少一种糊化剂以及对于该至少一种粘合剂、该至少一种成孔剂、该至少一种酸性化合物和该至少一种糊化剂将该顺序互换。

[0072] 在将至少一种粘合剂和 / 或至少一种糊化剂和 / 或至少一种成孔剂和 / 或至少一种酸性添加剂加入包含该钛沸石的混合物中之后,通常将该混合物均化 10-180 分钟。尤其特别优选将捏合机、碾碎机或挤出机用于均化。优选捏合该混合物。在工业规模上,对于均化优选在碾碎机中研磨。

[0073] 均化通常在约 10° C 至该糊化剂的沸点的温度和大气压力或稍微超计大气压下进行。任选可以随后加入如上所述的化合物中的至少一种。将如此得到的混合物均化,优选捏合,直到形成可挤出塑性材料。

[0074] 然后将均化的混合物成型而得到模制品。可以使用所有已知的合适成型方法如挤出、喷雾干燥、喷雾造粒,压团,即在加入或不加入额外粘合剂下的机械压缩,或压丸,即通过圆周和 / 或旋转运动压实。

[0075] 优选的成型方法是其中使用常规挤出机来成型包含至少一种钛沸石的混合物的那些。因此,例如得到直径为 1-10mm,优选 2-5mm 的挤出物。该类挤出设备例如描述于“Ullmann's **Enzyklopädie** der Technischen Chemie”,第 4 版,第 2 卷,第 295 页及随后各页,1972 中。除了使用挤出机外,还可以将挤出压机用于制备模制品。可以根据需要选择根据本发明生产的模制品的形状。尤其可能的是球形、椭圆形、圆柱体或片形。同样可以提到中空结构,例如中空圆柱体或蜂窝形结构或者还有星形几何形状。

[0076] 成型可以在环境压力下或在高于环境压力的压力,例如 1 巴至几百巴的压力范围内进行。此外,压实可以在环境温度下或在高于环境温度的温度下,例如在 20-300° C 的温度范围内进行。若干燥和 / 或煅烧为成型步骤的一部分,则至多 600° C 的温度是可能的。最后,压实可以在环境气氛中或在受控气氛中进行。受控气氛例如为惰性气体气氛,还原性气氛和 / 或氧化性气氛。

[0077] 当进行成型时,成型步骤之后优选进行至少一个干燥步骤。该至少一个干燥步骤在通常为 80-160° C,优选 90-145° C,特别优选 100-130° C 的温度下通常进行 6 小时或更长,例如 6-24 小时。然而,取决于待干燥材料的水分含量,更短的干燥时间,如约 1、2、3、4 或 5 小时也是可能的。

[0078] 在干燥步骤之前或之后,例如可以粉碎优选得到的挤出物。优选由此得到粒径为 0.1-5mm,尤其是 0.5-2mm 的颗粒或碎片。

[0079] 根据本发明的优选实施方案,相应地模制品的干燥之后优选进行至少一个煅烧步骤。煅烧在通常为 350-750° C,优选 400-700° C,特别优选 450-650° C 的温度下进行。煅烧可以在任何合适的气体气氛下进行,其中优选空气和 / 或贫空气。此外,煅烧优选在马弗炉、旋转窑和 / 或带式煅烧炉中进行,其中煅烧的持续时间通常为 1 小时或更长,例如 1-24 小时或 3-12 小时。因此,在本发明方法中,例如可以将催化剂成型体煅烧一次、两次或更多次,在每种情况下煅烧至少 1 小时,例如在每种情况下煅烧 3-12 小时,其中可以在煅烧步骤过程中将温度保持恒定或者连续或不连续改变温度。若煅烧进行两次或更多次,则在各步骤中的煅烧温度可以不同或相同。

[0080] 因此,本发明还描述了一种制备用于烃转化反应中的催化剂的方法,所述催化剂含有包含至少一种钛沸石和基于该催化剂中所含钛沸石的总重量为 0.01-0.05 重量 % 的含碳材料的模制品,该方法包括:

[0081] (i) 制备含有模制品的催化剂,所述模制品包含该至少一种钛沸石和硅石粘合剂,随后将该催化剂干燥并煅烧;

[0082] (ii) 通过使所述催化剂与烃在惰性气氛中接触而将含碳材料基于该催化剂中所含钛沸石的总重量以 0.01-0.5 重量 % 沉积于根据 (i) 的催化剂上,得到含有含碳材料的催化剂;

[0083] 其中在 (i) 中所述催化剂不与含氧气体接触。

[0084] 根据本发明方法的特别优选实施方案,在根据 (ii) 用烃处理之前将该催化剂进行水热处理。水热处理可以使用本领域熟练技术人员已知的任何合适方法进行。因此,使该催化剂或通常成型的催化剂与水或水蒸气接触。

[0085] 通常通过将该催化剂或者根据本发明与水一起加入高压釜中,在 1.5-5 巴,优选 2-3 巴的压力下将该淤浆加热至 100-200° C,优选 120-150° C 的温度并保持 1-48 小时,优选 24-48 小时而进行所述水热处理。随后通常进行至少一个洗涤步骤,优选使用水作为洗涤物质。

[0086] 在用水处理之后,优选干燥和 / 或煅烧该催化剂,其中干燥和煅烧如上所述进行。

[0087] 因此,本发明还涉及一种如上所述的方法,其中在 (ii) 之前使该催化剂进行水热处理,该水热处理优选包括:

[0088] (I) 在高压釜中用水处理所述催化剂,优选在 1.5-5 巴的压力和 100-200° C 的温度下处理 1-48 小时;

[0089] (II) 干燥所述催化剂;以及

[0090] (III) 煅烧所述催化剂。

[0091] 根据本发明的优选实施方案,水热处理通过在高压釜中搅拌催化剂成型体而进行,其中调节搅拌速率至使得尽可能避免磨耗的搅拌速率。然而,若该催化剂以圆柱形挤出物形式使用,需要一些磨耗以获得具有圆边的圆柱形挤出物。使用该类具有圆边的挤出物,可以获得更高的堆密度,例如对于挤出物作为固定床催化剂在合适反应器如管式反应器中的可能应用。此外,降低了所述催化剂在其他方法中的粉尘形成,因此还有在步骤 (ii) 中以及在烃转化反应中的粉尘形成。

[0092] 根据本发明的另一实施方案,催化剂的磨耗部分可以合并并且可以重新用作如上所述待成型而得到模制品的混合物的添加剂,或者在制备该至少一种钛沸石的方法中作为种晶。

[0093] 因此,根据本发明的实施方案,将根据 (i) 的该至少一种钛沸石与至少一种粘合剂、任选还与一种或多种如上所述的额外添加剂以及衍生于所述催化剂的水热处理的催化剂磨耗部分合并并成型而得到模制品。磨耗部分中所含钛沸石可以具有与合并生产模制品的钛沸石相同或不同的结构。

[0094] 成型可以如上所述进行,因此例如可以使用挤出或喷雾方法。如此得到的模制品,即催化剂可以在步骤 (ii) 之前再次进行水热处理。

[0095] 因此,本发明还涉及一种催化剂以及可以通过如上所述的方法得到的催化剂,其具有微孔和中孔,包含基于该催化剂的总重量为 49.5-80 重量%,优选 69.5-80 重量%的钛沸石,基于该催化剂成型体的总重量为 19.5-50 重量%,优选 19.5-30 重量%的至少一种粘合剂,优选硅石粘合剂以及基于钛沸石的重量为 0.01-0.5 重量%的含碳材料,其中该至少一种钛沸石为具有结构 MFI、MEL、MWW、BEA 或 FER 或者其中两种或更多种的混合结构的钛沸石。

[0096] 在步骤 (i) 之后,根据 (ii) 通过使催化剂与烃在惰性气氛中接触而将含碳材料沉积在催化剂上。

[0097] 术语“烃”是指任何包含氢和碳的化合物。步骤 (ii) 中所用烃通常对应于在烃转化反应中转化的烃,其中使用在 (ii) 中得到的催化剂。因此,本发明还涉及如下一种方法,其中在 (ii) 中将该催化剂用于烃的转化,该烃对应于 (ii) 中所用烃。然而,两种烃也可以不同。可以用于本发明方法的步骤 (ii) 中的烃实例包括非极性芳族化合物如苯、甲苯、乙苯、二甲苯,饱和脂族烃类如链烯烃和炔烃,优选 C_2-C_{15} 链烯烃或炔烃或链烷烃,以及极性脂族烃类如醇。优选将烯烃用作烃。所用烯烃的实例包括但不限于丙烯、1-丁烯、2-丁烯、2-甲基丙烯、1-戊烯、2-戊烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、1-己烯、2-己烯、3-己烯、甲基戊烯、乙基丁烷、庚烯、甲基己烯、甲基戊烯、丙基丁烷的各种异构体,辛烯,优选包括 1-辛烯,以及这些的其他高级类似物;还有丁二烯、环戊二烯、二聚环戊二烯、苯乙烯、甲基苯乙烯、二乙烯基苯、烯丙基氯、烯丙醇、烯丙基醚、烯丙基乙基醚、丁酸烯丙酯、乙酸烯丙酯、烯丙基苯、烯丙基苯基醚、烯丙基丙基醚和烯丙基茴香醚。

[0098] 优选该烃为 C_3-C_{12} 烯烃,更优选 C_3-C_8 烯烃。最优选该烯烃为丙烯 C_3H_6 。所用术语烃还可以包括上述化合物中两种或更多种的混合物。必须理解的是术语烃也包括任何上述化合物的混合物或具有少量杂质的两种或更多种上述化合物的混合物。若例如使用丙烯,则该丙烯可以来自任何来源且可以是适合本发明方法的任何等级。合适的等级包括但不限于聚合物级丙烯(通常大于或等于 99% 丙烯),化学级丙烯(通常大于或等于 94% 丙烯)以及炼油厂级丙烯(通常大于或等于 60% 丙烯)。最优选将化学级丙烯用于本发明方法,其中剩余 6% 或更少的杂质绝大部分为丙烷。因此,根据本发明,术语丙烯还包括丙烯与少量丙烷和任选其他少量杂质的混合物,如至少 94% 丙烯和 6% 或更少的丙烷的混合物。

[0099] 因此,本发明还涉及一种方法和可以由或由所述方法得到的催化剂,其中 (ii) 中所用烃为烯烃,优选丙烯。

[0100] 作为“惰性气氛”,可以使用常规惰性气体,如氮气、一氧化碳、二氧化碳、氩和氦,

或其中两种或更多种的混合物。优选将氮气用作惰性气氛。还必须理解的是惰性气体也可以包含常规量的杂质,但它们基本不含氧化剂,尤其不含氢过氧化物或氧气。

[0101] 重要的是要小心控制步骤(ii)中所用条件,如所用流体的温度和流速,以获得具有特定量的沉积于其上的含碳材料的所需催化剂。

[0102] 根据本发明,步骤(ii)在升高的温度,优选 100–500° C,更优选 200–490° C,甚至更优选 300–480° C,更优选 400–470° C,最优选 420–460° C 的温度下进行。原则上可以首先在惰性气氛中加热该催化剂并且随后使该催化剂在该温度下与该含烃流体接触。然而,同样可以直接在该含烃流体存在下加热该催化剂而没有在惰性气氛中的该预热。为了达到上述升高的温度,可以在该催化剂与该流体接触之前或接触过程中连续或逐步提高温度。根据优选实施方案,在惰性气氛中,优选在氮气气氛中将该催化剂加热到所需温度,并且一旦达到该温度就与该烃接触。在与该烃接触的同时,优选继续使该催化剂与氮气接触。在空气或惰性气体,优选惰性气体,更优选氮气流动下加热该催化剂,然后使含有烃和惰性气氛料流的流体在该催化剂上通过足以在所述催化剂上沉积基于该催化剂中所含钛沸石的总重量为 0.01–0.5 重量%,优选 0.01–0.3 重量%,最优选 0.01–0.1 重量%的含碳材料的时间。通常使该催化剂与含有该烃和惰性气氛的流体接触 1–72 小时,优选 6–48 小时,最优选 12–36 小时的时间。通常使该流体与该催化剂在 0.5–2 巴,优选 0.75–1.5 巴,最优选 0.95–1.05 巴的压力下,即基本在环境压力下接触。

[0103] 将惰性气氛,优选氮气加入其中进行步骤(ii)的区域,优选加入反应器中的流速通常为 200–1000Nl/h(标准升/小时),优选 400–900Nl/h,更优选 600–800Nl/h。

[0104] 将在惰性气氛中包含烃的流体加入其中进行步骤(ii)的区域,优选加入反应器中的流速通常为 10–100Nl/h(标准升/小时),优选 15–90Nl/h,更优选 20–80Nl/h。

[0105] 在惰性气氛中含烃的流体,优选在氮气中的烃可以作为气态、液态或超临界流体应用,其中根据优选实施方案,在(ii)中应用的流体为气态。

[0106] 步骤(ii)优选在其中可以使用任何合适反应器的反应器中进行。合适的反应器包括分批、固定床、移动床、流化床、移动床、壳管和喷淋床反应器,以及连续和间歇流及摇摆式反应器设计,优选固定床。优选步骤(ii)在用于随后的烃转化方法的相同反应器中进行。

[0107] 优选将在步骤(ii)中得到的催化剂直接用于烃转化反应中。就此而言使用的术语“直接”涉及其中在根据(ii)将含碳材料沉积于催化剂上和将所述催化剂用于烃转化反应之间不从该催化剂烧尽含碳材料的实施方案,所述烧尽例如通过使该催化剂与含氧气氛接触而进行。同样,在步骤(ii)之后不使该催化剂经历额外的热处理步骤,其中在高温,如超过 300° C 的温度下用惰性气体处理该烃。然而,术语“直接”包括其中在将该催化剂用于烃转化方法中之前例如吹扫该催化剂的实施方案。若在根据(ii)的流体中所含烃不对应于待在烃转化反应中转化的烃,则优选进行该额外的吹扫步骤优选,从而使这些不同烃之间的接触最小化,优选消除。若在根据(ii)的流体中所含烃对应于待在烃转化反应中转化的烃,则优选不进行吹扫步骤。所用吹扫介质不应对该催化剂或待进行的随后烃转化具有任何不利影响。若使用的话,优选该吹扫介质为气态并且以有效除去基本所有含于根据(ii)的流体中的该至少一种烃的量使用。作为吹扫气体,通常使用惰性气体或惰性气体混合物。

[0108] 根据本发明的优选实施方案,将该催化剂在(iii)中用于转化烃,该烃对应于在(ii)中所用烃。当(ii)中所用烃对应于在烃转化反应中转化的烃时,该转化反应原则上可以直接在步骤(ii)之后开始,这仅通过在接触处理结束时改变条件即可。此时,通常不进行吹扫步骤。该实施方案的优点是可以节省吹扫时间和成本。

[0109] 因此,本发明还涉及如下一种方法,其中在(ii)中将该催化剂用于烃的转化,该烃对应于(ii)中所用烃。

[0110] 如上所述,步骤(ii)中所用条件必须小心调节以控制沉积在该催化剂上的含碳材料量,从而获得具有上述改进催化性能的催化剂。应指出的是代替其中丧失至少一部分(若不是全部的话)催化活性并且必须随后进行含氧气体处理的沉积步骤或代替随后进行其中必须将该含碳材料加热一会儿以活化该催化剂的处理的沉积步骤,根据本发明(ii)的沉积步骤在没有进一步处理下直接得到具有所需量的含碳沉积物和改进的催化活性的催化剂。

[0111] 所述催化剂的特征在于含碳材料的量基于该催化剂中所含钛沸石的总重量为0.01-0.5重量%,优选0.01-0.1重量%,最优选0.03-0.04重量%。

[0112] 惊人的是,尤其就本发明TS-1催化剂在丙烯环氧化(优选在优选甲醇作为溶剂存在下使用过氧化氢作为氧化剂)中的用途而言,发现具有一定量沉积于其上的含碳材料的所述催化剂尤其合适。甚至更惊人地发现对于该特定实施方案,含碳材料的量不应太高。因此,发现在催化剂,尤其是用作优选使用过氧化氢作为氧化剂在优选甲醇作为溶剂存在下的丙烯环氧化催化剂的TS-1催化剂中,含碳材料的量应为0.01-0.06重量%,优选0.02-0.05重量%,更优选0.03-0.04重量%。

[0113] 含碳材料在该催化剂中的量通过总有机碳(TOC)分析测定。

[0114] 该催化剂以及可以通过本发明方法得到的催化剂通常具有抗碎强度与未与烃接触的相同组成催化剂相比更高。在本发明中,上述抗碎强度使用来自Zwick的BZ2.5/TS1 S型设备以0.5N的预压力,在预压力下为10mm/min的剪切速率和1.6mm/min的随后测试速率测定。该设备具有固定的转台和带有0.3mm厚内装刀片的自由移动锤头。该带有刀片的可移动锤头连接于用于收集力(force pick-up)的负荷板(load cell)并在测量过程中向其上设置有待研究催化剂的固定转台移动。测试仪借助记录并评价测量结果的计算机控制。所得值在每种情况下为10种催化剂的平均测量值。该催化剂具有圆柱形几何形状,其平均长度大致对应于直径的2-3倍且以增加的力加载0.3mm厚的刀片,直到该催化剂被切开。将刀片垂直于催化剂成型体的纵轴应用于该催化剂。为此所需的力为切削硬度(单位N)。

[0115] 优选根据本发明方法得到的含有含碳材料的模制品具有至少为22N,优选22-30N,更优选22-25N的切削硬度。

[0116] 根据(i)的催化剂和根据(ii)的催化剂不仅在其含碳材料含量和抗碎强度上不同,而且例如在其颜色上不同,该颜色在沉积方法过程中改变。更高量含碳材料沉积于其上的催化剂通常倾向于比更低量含碳材料沉积于其上的催化剂具有更深的灰色调。

[0117] 可以通过本发明催化剂催化的转化例如为氢化、脱氢、脱氢、氧化、环氧化、聚合反应、胺化、水合和脱水,亲核和亲电取代反应,加成和消去反应,双键和骨架异构化,二氢环化(dihydrocyclization),杂芳族化合物的羟基化,环氧化物-醛重排,易位,用于甲醇的

烯烃制备,第尔斯-阿尔德反应,碳-碳双键的形成如烯烃二聚或烯烃三聚,以及羟醛缩合类型的缩合反应。取决于待反应的烃,催化反应可以在气相或液相或超临界相中进行。合适的烃是非极性芳族化合物,如苯、甲苯、乙苯、二甲苯,以及饱和脂族烃如链烯烃和炔烃,优选 C_2 - C_{15} 链烯烃和炔烃,或链烷烃,以及极性脂族烃类如醇类。

[0118] 本发明催化剂特别适合烃的氧化,优选烯烃的氧化。合适烯烃的实例包括但不限于丙烯、1-丁烯、2-丁烯、2-甲基丙烯、1-戊烯、2-戊烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、1-己烯、2-己烯、3-己烯,甲基戊烯、乙基丁烷、庚烯、甲基己烯、甲基戊烯、丙基丁烷的各种异构体,辛烯,优选包括 1-辛烯,以及这些的其他高级类似物;还有丁二烯、环戊二烯、二聚环戊二烯、苯乙烯、甲基苯乙烯、二乙烯基苯、烯丙基氯、烯丙醇、烯丙基醚、烯丙基乙基醚、丁酸烯丙酯、乙酸烯丙酯、烯丙基苯、烯丙基苯基醚、烯丙基丙基醚和烯丙基茴香醚。优选该烯烃为 C_3 - C_{12} 烯烃,更优选 C_3 - C_8 烯烃。最优选该烯烃为丙烯。特别优选将该催化剂用于丙烯的氧化,更优选丙烯的环氧化。

[0119] 因此,本发明还涉及如上所述的催化剂在转化,优选氧化烃,优选烯烃,更优选丙烯,尤其是环氧化丙烯中的用途。

[0120] 此外,本发明涉及所述用途,其中转化烃的方法为一种在含有至少一种钛沸石和含碳材料的催化剂存在下制备氧化丙烯的方法,该催化剂基于钛沸石的总重量包含 0.01-0.5 重量%的所述含碳材料,所述方法包括:

[0121] (i) 提供含有所述钛沸石的催化剂;

[0122] (ii) 通过使所述催化剂在用于所述烃转化反应中之前与在惰性气氛中含有至少一种烃的流体接触而将基于所述催化剂中所含钛沸石的总重量为 0.01-0.5 重量%的含碳材料沉积于根据 (i) 的催化剂上,得到含有含碳材料的催化剂,

[0123] (iii) 使根据 (ii) 得到的催化剂与包含丙烯、氢过氧化物和至少一种溶剂的反应混合物接触,

[0124] 其中在 (ii) 中所述催化剂不与含氧气体接触。

[0125] 此外,本发明涉及所述用途,其中在 (iii) 中所述催化剂为钛硅沸石-1 催化剂,所述氢过氧化物为过氧化氢且所述溶剂为甲醇。

[0126] 本发明还涉及所述用途,其中该催化剂基于该催化剂中所含钛沸石的总重量以 0.01-0.1 重量%,优选 0.01-0.06 重量%,更优选 0.02-0.05 重量%,更优选 0.03-0.04 重量%的量含有该含碳材料并且其中在 (ii) 中该含碳材料基于该催化剂中所含钛沸石的总重量以 0.01-0.1 重量%,优选 0.01-0.06 重量%,更优选 0.02-0.05 重量%,更优选 0.03-0.04 重量%的量沉积于根据 (i) 的催化剂上。

[0127] 在根据 (iii) 的化学反应为丙烯环氧化时,优选也将丙烯用于步骤 (ii) 中。

[0128] 再一次地,术语丙烯也包括任何来源且具有任何等级的丙烯,例如化学等级或聚合物等级的丙烯。根据本发明,可以分别将具有相同等级或不同等级的丙烯用于步骤 (ii) 和转化反应中。

[0129] 根据优选实施方案,用于步骤 (ii) 中的丙烯料流还可以再循环到烃转化反应中,因此优选再循环到环氧化反应中,任选在提纯步骤之后。

[0130] 若根据 (iii) 的化学反应为烯烃,尤其是丙烯的环氧化,则原则上可以就本发明而言使用任何合适的氧化剂。该氧化剂例如可以为氧气或任何合适的过氧化物。优选就本

发明而言使用氢过氧化物,如叔氢过氧化物。特别优选使用过氧化氢。优选可以使用至少一种醇类,如甲醇,或腈类,如乙腈,或其混合物,任选额外包含水。

[0131] 优选将甲醇作为溶剂与作为氧化剂的过氧化氢组合使用,尤其是当在含有具有 MFI 结构的钛沸石的催化剂存在下将丙烯转化成氧化丙烯时。

[0132] 因此,本发明还涉及一种环氧化丙烯的方法,包括:

[0133] (i) 制备含有钛沸石,优选具有 MFI 结构的钛沸石的催化剂;

[0134] (ii) 通过使该催化剂与丙烯在惰性气氛下接触而将含碳材料沉积于根据 (i) 得到的催化剂上;

[0135] (iii) 直接将根据 (ii) 得到的催化剂用于丙烯环氧化,优选使用甲醇作为溶剂且使用氢过氧化物作为氧化剂;

[0136] 其中根据 (iii) 得到的催化剂基于该催化剂中所含钛沸石的总重量含有 0.01-0.5 重量%,优选 0.01-0.1 重量%,最优选 0.03-0.04 重量%的含碳材料,其中含碳材料的含量通过总有机碳分析测定。

[0137] 此外,本发明涉及所述转化烃的方法,其中所述转化烃的方法为一种在含有至少一种钛沸石和含碳材料的催化剂存在下制备氧化丙烯的方法,该催化剂基于钛沸石的总重量包含 0.01-0.5 重量%的所述含碳材料,所述方法包括:

[0138] (i) 提供含有所述钛沸石的催化剂;

[0139] (ii) 通过使所述催化剂在用于所述烃转化反应中之前与在惰性气氛中含有至少一种烃的流体接触而将基于所述催化剂中所含钛沸石的总重量为 0.01-0.5 重量%的含碳材料沉积于根据 (i) 的催化剂上,得到含有含碳材料的催化剂,

[0140] (iii) 使根据 (ii) 得到的催化剂与包含丙烯、氢过氧化物和至少一种溶剂的反应混合物接触,

[0141] 其中在 (ii) 中所述催化剂不与含氧气体接触。

[0142] 此外,本发明涉及环氧化丙烯的所述方法,其中在 (iii) 中,该催化剂为钛硅沸石-1 催化剂,该氢过氧化物为过氧化氢且该溶剂为甲醇。

[0143] 本发明还涉及环氧化丙烯的所述方法,其中该催化剂基于该催化剂中所含钛沸石的总重量以 0.01-0.1 重量%,优选 0.01-0.06 重量%,更优选 0.02-0.05 重量%,更优选 0.03-0.04 重量%的量含有该含碳材料并且其中在 (ii) 中该含碳材料基于该催化剂中所含钛沸石的总重量以 0.01-0.1 重量%,优选 0.01-0.06 重量%,更优选 0.02-0.05 重量%,更优选 0.03-0.04 重量%的量沉积于根据 (i) 的催化剂上。

[0144] 此外,本发明还涉及可以由或由所述方法得到的氧化丙烯。

[0145] 根据本发明,在使用甲醇作为溶剂的丙烯环氧化中使用根据 (ii) 得到的催化剂的方法优选包括使丙烯与过氧化氢在作为溶剂的甲醇存在下在至少两个反应步骤中反应而得到包含氧化丙烯、未反应丙烯、甲醇和水的混合物 M,其中在至少两个反应步骤之间通过蒸馏分离氧化丙烯。因此,本发明方法至少包括下列顺序的步骤 (a)-(c):

[0146] (a) 使丙烯与过氧化氢反应而得到包含氧化丙烯和未反应丙烯的混合物,

[0147] (b) 使未反应丙烯与来自步骤 (i) 的混合物分离,

[0148] (c) 使在步骤 (ii) 中分离出的丙烯与过氧化氢反应。

[0149] 因此,该环氧化方法除了步骤 (a) 和 (c) 外还可以包括至少一个其他反应步骤且

除了步骤 (b) 外还可以包括至少一个其他分离步骤。根据优选实施方案,该环氧化方法由这三个步骤构成。

[0150] 对于步骤 (a) 和 (c),没有特别限制如何进行该反应。

[0151] 因此,可以以分批模式或半连续或连续模式并独立地进行这些反应步骤之一,另一反应步骤以分批模式或以半连续模式或连续模式进行。根据甚至更优选的实施方案,两个反应步骤 (a) 和 (c) 以连续模式进行。

[0152] 优选在步骤 (i) 中的环氧化反应在本发明催化剂存在下进行。甚至更优选两个步骤 (a) 和 (c) 在本发明催化剂存在下进行。步骤 (a) 和 (c) 中的反应优选以悬浮液或固定床模式进行,最优选以固定床模式进行。

[0153] 在本发明方法中,可以在步骤 (a) 和 (c) 中使用相同或不同类型的反应器。因此,可以在等温或绝热反应器中进行反应步骤之一并且独立地在等温或绝热反应器中进行另一反应步骤。在这方面所用术语“反应器”包括单一反应器、至少两个串联连接反应器的级联、平行操作的至少两个反应器或其中至少两个反应器串联连接且其中至少两个反应器平行操作的多个反应器。根据优选实施方案,本发明的步骤 (a) 在至少两个平行操作的反应器中进行,并且本发明的步骤 (c) 在单一反应器中进行。

[0154] 上述反应器,尤其是根据优选该实施方案的反应器各自可以以下向流或上向流操作模式操作。

[0155] 在反应器以下向流模式操作的情况下,优选使用固定床反应器,其优选为管式、多管式或多板式反应器,最优选装备有至少一个冷却夹套。此时,环氧化反应在 30–80° C 的温度下进行,并且反应器中的温度分布维持在使得冷却夹套中的冷却介质温度至少为 40° C 且催化剂床中的最大温度为 60° C 的水平。在下向流操作反应器的情况下,可以选择反应条件如温度、压力、进料速率和原料的相对量以使该反应在单相中,更优选在单一液相中,或者在包含例如 2 或 3 相的多相体系中进行。对于下向流操作模式,尤其优选在多相反应混合物中进行环氧化反应,该多相反应混合物包含含甲醇的液态富含过氧化氢水相和液态富含烯烃有机相,优选富含丙烯相。

[0156] 在反应器以上向流模式操作的情况下,优选使用固定床反应器。甚至更优选在步骤 (a) 中使用至少两个固定床反应器且在步骤 (c) 中使用至少一个反应器。根据再一实施方案,步骤 (a) 中所用至少两个反应器串联连接或平行操作,更优选平行操作。通常需要对步骤 (a) 和 / 或 (c) 中所用反应器的至少一个装备冷却装置如冷却夹套。尤其优选在步骤 (a) 中使用至少两个平行连接并且可以交替操作的反应器。在以上向流模式操作反应器时,在步骤 (a) 中平行连接的两个或更多个反应器特别优选为管式反应器、多管式反应器或多板式反应器,更优选多管式反应器,以及尤其优选包括多根管,如 1–20 000,优选 10–10 000,更优选 100–8000,更优选 1000–7000,特别优选 3000–6000 根管的壳管式反应器。为了再生用于环氧化反应的催化剂,可以从相应反应步骤的操作中取出平行连接的反应器中的至少一个并将该反应器中存在的催化剂再生,其中在该连续方法的过程中在每一步骤中总有至少一个反应器可以用于原料的反应。

[0157] 作为在装备有冷却夹套的上述反应器中用于冷却反应介质的冷却介质,没有特别限制。尤其优选油、醇、液体盐或水,如河水、微咸水和 / 或海水,这些水在每种情况下例如可以优选取自靠近使用本发明反应器和本发明方法的化工厂的河流和 / 或湖和 / 或海洋并

且在悬浮材料通过过滤和 / 或沉降的任何必要的合适除去之后可以在无需进一步处理下直接用于冷却反应器。优选在封闭回路周围输送的二次冷却水尤其可以用于冷却目的。该二次冷却水通常基本为去离子水或软化水,其中已经优选加入至少一种防垢剂。更优选该二次冷却水在本发明反应器和例如冷却塔之间循环。同样优选例如在至少一个逆流换热器中通过例如河水、微咸水和 / 或海水逆冷却的二次冷却水。

[0158] 在步骤 (c) 中特别优选使用轴向反应器,更优选连续操作的轴向反应器,特别优选连续操作的绝热轴向反应器。

[0159] 因此,本发明还涉及一种如上所述的方法,其中在步骤 (a) 中使用至少两个壳管式反应器,其各自具有 1-20,000 根内管且以上向流模式连续操作,所述反应器平行操作,并且其中在步骤 (c) 中使用以上向流模式连续操作的绝热轴向反应器。甚至更优选进行在这些反应器中的至少一个中,更优选在步骤 (a) 的至少两个反应器中,甚至更优选在步骤 (a) 和 (c) 中所用所有反应器中的反应,使得在相应反应器中存在单一液相。

[0160] 过氧化氢在本发明方法中以过氧化氢含量通常为 1-90 重量%,优选 10-70 重量%,更优选 10-60 重量%的水溶液形式使用。特别优选具有 20 重量%至小于 50 重量%过氧化氢的溶液。

[0161] 根据本发明的另一实施方案,可以使用粗过氧化氢水溶液。作为粗过氧化氢水溶液,可以使用通过用基本纯净的水萃取混合物而得到的溶液,其中该混合物来自已知为蒽醌法的方法(例如参见 Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry,第 5 版,第 3 卷(1989),第 447-457 页)。在该方法中,形成的过氧化氢通常通过萃取而由工作溶液分离。该萃取可以用基本纯净的水进行且得到该粗过氧化氢水溶液。根据本发明的一个实施方案,该粗溶液可以在不进一步提纯下使用。该粗溶液的生产例如描述于欧洲专利申请 EP 1 122 249 A1 中。对于术语“基本纯净的水”,参考作为参考引入的 EP 1 122 249 A1 的第 3 页第 10 自然段。

[0162] 为了制备优选使用的过氧化氢,例如可以使用蒽醌法,借助该方法生产基本上全世界产量的过氧化氢。蒽醌法的综述在“Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry”,第 5 版,第 13 卷,第 447-456 页中给出。

[0163] 同样可以通过阳极氧化将硫酸转化为过氧化二硫酸而得到过氧化氢,同时在阴极释放氢气。过氧化二硫酸的水解随后经由过氧化一硫酸得到过氧化氢和因此得回的硫酸。

[0164] 当然,也可以由元素制备过氧化氢。

[0165] 在将过氧化氢用于本发明方法中之前,例如可以从市购过氧化氢溶液中除去不希望的离子。可能的方法尤其是例如描述于 US 5,932,187、DE 42 22 109 A1 或 US 5,397,475 中的那些。同样可以借助在一种设备中的离子交换从过氧化氢溶液中除去该过氧化氢溶液中存在的至少一种盐,该设备含有至少一个非酸性离子交换剂床,该床的流体横截面积 F 和高度 H 应使得该离子交换床的高度 H 小于或等于 $2.5 \cdot F^{1/2}$,尤其小于或等于 $1.5 \cdot F^{1/2}$ 。对本发明而言,原则上可以使用所有包含阳离子交换剂和 / 或阴离子交换剂的非酸性离子交换剂床。还可以将阳离子和阴离子交换剂以混合床用于一个离子交换剂床内。在本发明的优选实施方案中,仅使用一种类型的非酸性离子交换剂。进一步优选使用碱性离子交换剂,特别优选使用碱性阴离子交换剂,更特别优选使用弱碱性阴离子交换剂。

[0166] 反应器中的压力通常为 10-30 巴,更优选 15-25 巴。冷却水的温度优选为

20-70° C,更优选 25-65° C,特别优选 30-60° C。

[0167] 根据本发明的优选实施方案(其中步骤(a)中的反应器为固定床反应器),由其得到的产物混合物基本由氧化丙烯、未反应丙烯、甲醇、水和过氧化氢构成。

[0168] 根据优选实施方案,由步骤(a)得到的产物混合物具有的甲醇含量基于该产物混合物的总重量为 55-75 重量%,尤其优选 60-70 重量%,水含量基于该产物混合物的总重量为 5-25 重量%,尤其优选 10-20 重量%,氧化丙烯含量基于该产物混合物的总重量为 5-20 重量%,尤其优选 8-15 重量%,以及丙烯含量基于该产物混合物的总重量为 1-10 重量%,尤其优选 1-5 重量%。

[0169] 由步骤(a)得到的产物混合物的温度优选为 40-60° C,更优选 45-55° C。在供入(b)的蒸馏塔中之前,优选将该产物混合物在至少一个换热器中加热到 50-80° C,更优选 60-70° C 的温度。

[0170] 根据本发明目的,加热由步骤(a)得到的产物料流至少部分地使用步骤(b)的蒸馏塔的底部料流进行。因此,进一步改进了整个环氧化方法的热联合。根据优选实施方案,将由(b)中所用蒸馏塔得到的底部料流的 50-100%,更优选 80-100%,尤其优选 90-100%用于将由(a)得到的产物料流由 45-55° C 加热至 65-70° C 的温度。

[0171] 根据步骤(b),将未反应的丙烯从由步骤(a)得到的混合物中分离。该分离通过使用至少一个蒸馏塔的蒸馏进行。将由该至少一个反应器,优选步骤(a)中所用至少两个反应器得到的包含未反应丙烯、氧化丙烯、甲醇、水和未反应过氧化氢的反应混合物引入该蒸馏塔中。该蒸馏塔优选在 1-10 巴,更优选 1-5 巴,更优选 1-3 巴,甚至更优选 1-2 巴,如 1、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9 或 2 巴的顶部压力下进行。根据尤其优选的实施方案,该蒸馏塔具有 5-60 个,优选 10-50 个,尤其优选 15-40 个理论段。

[0172] 根据进一步优选的实施方案,在塔顶部以下 2-30 个理论段,优选在塔顶部以下 10-20 个理论段将由(a)得到的反应混合物供入(b)的蒸馏塔中。

[0173] 在(b)的蒸馏塔顶部得到基本由氧化丙烯、甲醇和未反应丙烯构成的料流。在该塔顶部得到水含量不超过 0.5 重量%,优选不超过 0.4 重量%,甚至更优选不超过 0.3 重量%以及过氧化氢含量不超过 100ppm,优选不超过 20ppm,甚至更优选不超过 10ppm 的混合物,在每种情况下基于由该塔顶部得到的混合物的总重量。

[0174] 在该蒸馏塔的底部得到基本由甲醇、水和未反应过氧化氢构成的料流。在该塔底部得到丙烯含量不超过 50ppm,优选不超过 10ppm,甚至更优选不超过 5ppm 以及氧化丙烯含量不超过 50ppm,优选不超过 20ppm,甚至更优选不超过 10ppm 的混合物,在每种情况下基于由该塔底部得到的混合物的总重量。

[0175] 根据进一步优选的实施方案,(b)中所用蒸馏塔构造成具有至少个侧取料口,优选一个侧取料口的分隔壁塔。优选该分隔壁塔具有 20-60 个,更优选 30-50 个理论段。

[0176] 该分隔壁塔的流入和取出部分的上部组合区域优选占该塔中理论段总数的 5-50%,更优选 15-30%,流入部分的富集段优选占该塔中理论段总数的 5-50%,更优选 15-30%,流入部分的汽提段优选占该塔中理论段总数的 15-70%,更优选 20-60%,取出部分的汽提段优选占该塔中理论段总数的 5-50%,更优选 15-30%,取出部分的富集段优选占该塔中理论段总数的 15-70%,更优选 20-60%,以及该塔的流入和取出部分的下部组合区域优选占该塔中理论段总数的 5-50%,更优选 15-30%。

[0177] 同样有利的是经由其将由 (a) 得到的产物混合物供入该塔中的入口和经由其将部分甲醇, 优选 0-50%, 更优选 1-40%, 甚至更优选 5-30%, 尤其优选 10-25% 甲醇作为中沸物取出并甚至更优选直接供回步骤 (a) 的侧取料口在该塔中相对于理论段的位置设置在不同高度。入口优选位于侧取料口之上或之下 1-25 个, 更优选 5-15 个理论段的位置。

[0178] 本发明方法中所用分隔壁塔优选构造成含有散堆填料或有序填料的填充塔或构造成板式塔。例如, 可以使用比表面积为 $100-1000\text{m}^2/\text{m}^3$, 优选约 $250-750\text{m}^2/\text{m}^3$ 的片状金属或网状填料作为有序填料。该类填料提供了高分离效能和每个理论段的低压降。

[0179] 在该塔的上述构造中, 由分隔壁分隔且由流入部分的富集段、取出部分的汽提段、流入部分的汽提段和取出部分的富集段构成的塔区域或其部分提供有序填料或散堆填料。该分隔壁可以在这些区域热绝缘。

[0180] 该分隔壁塔上的差压可以用作加热功率的调节参数。蒸馏有利地在 1-10 巴, 优选 1-5 巴, 更优选 1-3 巴, 甚至更优选 1-2 巴, 如 1、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9 或 2 巴的顶部压力下进行。

[0181] 蒸馏优选在 $65-100^\circ\text{C}$, 更优选 $70-85^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行。蒸馏温度在塔的底部测量。

[0182] 在使用该分隔壁塔的情况下, 在 (b) 的蒸馏塔顶部得到基本由氧化丙烯、甲醇和未反应丙烯构成的料流。在该塔顶部得到水含量不超过 500ppm, 优选不超过 400ppm, 甚至更优选不超过 300ppm 以及过氧化氢含量不超过 50ppm, 优选不超过 20ppm, 甚至更优选不超过 10ppm 的混合物, 在每种情况下基于在该塔顶部得到的混合物总重量。此外, 所得顶部料流的丙烯含量为 15-35 重量%, 优选 20-30 重量%, 甚至更优选 20-25 重量%, 氧化丙烯含量为 50-80 重量%, 优选 55-75 重量%, 尤其优选 60-70 重量% 以及甲醇含量为 5-20 重量%, 更优选 7.5-17.5 重量%, 尤其优选 10-15 重量%, 在每种情况下基于顶部料流的总重量。

[0183] 在该蒸馏塔的侧取料口得到基本由甲醇和水构成的料流。在该塔的侧取料口得到甲醇含量为至少 95 重量%, 优选至少 96 重量%, 甚至更优选至少 97 重量% 并且水含量不超过 5 重量%, 优选不超过 3.5 重量%, 甚至更优选不超过 2 重量% 的混合物, 在每种情况下基于在该塔侧取料口得到的混合物的总重量。

[0184] 在蒸馏塔底部得到基本由甲醇、水和未反应的过氧化氢构成的料流。在该塔底部得到丙烯含量不超过 50ppm, 优选不超过 10ppm, 甚至更优选不超过 5ppm 并且氧化丙烯含量不超过 50ppm, 优选不超过 20ppm, 甚至更优选不超过 10ppm 的混合物, 在每种情况下基于在该塔底部得到的混合物的总重量。

[0185] 至少一部分由该分隔壁塔侧部取出的料流可以作为溶剂再循环到本发明方法的步骤 (a) 中。优选将至少 90%, 更优选至少 95% 由侧取料口取出的料流再循环到步骤 (i) 中。

[0186] 然后将由蒸馏塔, 优选分隔壁蒸馏塔取出且基本由甲醇、水和未反应过氧化氢构成的底部料流供入步骤 (c) 的反应器。优选在将该底部料流引入反应器中之前经由例如一步冷却或两步冷却将其冷却, 更优选冷却至 $20-40^\circ\text{C}$, 甚至更优选 $30-40^\circ\text{C}$ 的温度。甚至更优选额外直接将新鲜丙烯加入步骤 (c) 的反应器中或在将其引入步骤 (c) 的反应器之前加入由 (b) 得到的底部料流中。替换地或者额外地, 可以加入新鲜过氧化氢。

[0187] 具有步骤 (a)-(c) 的整个方法就过氧化氢而言选择性优选为 78-99%, 更优选

88-97%，特别优选 90-96%。

[0188] 总过氧化氢转化率优选为至少 99.5%，更优选至少 99.6%，更优选至少 99.7%，特别优选至少 99.8%。

[0189] 由步骤 (c) 得到的反应混合物优选具有的甲醇含量基于反应混合物的总重量为 50-90 重量%，更优选 60-85 重量%，尤其优选 70-80 重量%。水含量基于反应混合物的总重量优选为 5-45 重量%，更优选 10-35 重量%，尤其优选 15-25 重量%。氧化丙烯含量基于反应混合物的总重量优选为 1-5 重量%，更优选 1-4 重量%，尤其优选 1-3 重量%。丙烯含量基于反应混合物的总重量优选为 0-5 重量%，更优选 0-3 重量%，尤其优选 0-1 重量%。

[0190] 由步骤 (c) 的反应器取出的产物混合物可以供入其他下游步骤，在这些步骤中适当地将高纯度氧化丙烯与所述产物混合物分离。额外地，由步骤 (b) 的蒸馏塔顶部取出的料流可以与由步骤 (c) 的反应器取出的产物混合物合并，然后供入所述下游提纯步骤中。另外，可以将由步骤 (c) 的反应器取出的产物混合物和步骤 (b) 的蒸馏塔的顶部料流分开供入所述下游提纯步骤中。

[0191] 就本发明而言，惊人地发现该催化剂和可以由或由本发明方法得到的催化剂的选择性与未按照本发明 (ii) 与烃接触的相同组成催化剂相比分别在烃转化方法中显示改进的催化性能。改进的催化性能是指该催化剂显示出更长寿命和 / 或就有价值产物而言更高选择性和 / 或就副产物和 / 或次级产物而言更低选择性和 / 或改进的活性。通常而言，使用本发明的预处理催化剂，尤其是如上所述其上以 0.01-0.06 重量%，更优选 0.02-0.05 重量%，甚至更优选 0.03-0.04 重量%的量沉积含碳材料的催化剂，可以对环氧化反应副产物和次级产物获得改进的选择性。这尤其由含有 TS-1 沸石的催化剂实现，该催化剂用于使用过氧化氢环氧化丙烯，尤其是在甲醇或甲醇 / 水混合物作为溶剂存在下，其中长时间实现基于过氧化氢的高氧化丙烯选择性，其中同时对副产物和次级产物如甲氧基丙醇、氧气和氢过氧化物得到低选择性。

[0192] 为了进一步说明本发明的性质和优点，提供下列实施例。然而，应注意的是仅为说明目的提供这些实施例，而不限本发明。然而，它们清楚地表明由本发明方法制备的催化剂显示出如上所述的优异选择性特征以及改进的切削强度。

实施例

[0193] 1. 制备 TS-1 催化剂

[0194] 粉末合成

[0195] 原料：720kg 四乙氧基硅烷 (TEOS)

[0196] 400kg 四丙基氢氧化铵 (TPAOH) (40 重量%，在水中)

[0197] 16kg 四乙氧基钛 (TEOT)

[0198] 550kg 去离子水

[0199] 在反应容器中提供并搅拌 550kg 去离子水。在搅拌下加入 400kg TPAOH。继续搅拌 1 小时。将所得混合物转移到合适容器中。将该反应容器总共用 2000 升去离子水洗涤两次。在洗涤的反应容器中提供并搅拌 300kg TEOS。将 80kg TEOS 和 16kg TEOT 的混合物加入 300kg TEOS 中。加入剩余的 340kg TEOS。然后加入 TPAOH 溶液，并将所得混合物再搅拌 1 小时。然后加热该反应容器并通过蒸馏分离所得乙醇。当该容器的内部温度达到

95° C 时,冷却该反应容器。将 1143kg 水加入该容器中的所得悬浮液中,并将该混合物再搅拌 1 小时。在 175° C 和自生压力下结晶 24 小时。将所得钛硅沸石 -1 晶体分离、干燥并在 500° C 的温度下在空气中煅烧。

[0200] 成型

[0201] 将 TS-1 粉末和 Walocel 混合并在研磨机中混合 5 分钟。在 10 分钟内连续加入聚苯乙烯分散体。然后连续加入 15 升 Ludox。将所得混合物混合 5 分钟并在 15 分钟内连续加入 PEO,然后混合 10 分钟。然后加入水。将可发泡物质通过具有直径为 1.5mm 的圆孔的基体挤出。将所得线料在带式干燥器中在 120° C 的温度下干燥 2 小时并在 550° C 的温度下在贫空气 (100m³/h 空气 /100m³/h 氮气) 中煅烧。产量为 89kg(挤出物 I)。

[0202] 重复该程序,产量为 88kg(挤出物 II)。

[0203] 水处理

[0204] 原料 (a) 88g 挤出物 I

[0205] 890kg 去离子水

[0206] (b) 87kg 挤出物 II

[0207] 880kg 去离子水

[0208] 对于 (a),将水装填在相应搅拌容器中并加入挤出物 I。在 84 毫巴的压力下将该容器加热至 139-143° C 的内部温度。所得压力为 2.1-2.5 巴。水处理进行 36 小时。通过过滤分离挤出物,在 123° C 下在空气中干燥 16 小时,以 2° C/min 加热至 470° C 的温度并在 490° C 的温度下在空气中保持 5 小时。产量为 81.2kg。

[0209] 对于 (b),将水装填在相应搅拌容器中并加入挤出物 II。在 84 毫巴的压力下将该容器加热至 141-143° C 的内部温度。所得压力为 2.3-2.5 巴。水处理进行 36 小时。通过过滤分离挤出物,在 123° C 下在空气中干燥 16 小时,以 2° C/min 加热至 470° C 的温度并在 490° C 的温度下在空气中保持 5 小时。产量为 77.3kg。

[0210] 2. 在催化剂挤出物 (b) 上沉积含碳材料

[0211] 2.1 将 180g 催化剂挤出物 (b) 装填在垂直反应器中。在底部,该反应器含有 18g 直径为 2-3mm 的滑石颗粒。在顶部,该反应器含有 17g 直径为 5mm 的滑石颗粒。使用流速为 600Nl/h(标准升/小时)的氮气将该反应器逐步加热至 450° C 的温度。维持该温度。然后使丙烯以 20Nl/h 的流速通过反应器 16 小时。然后将该催化剂在氮气下冷却并在环境温度下由该反应器取出。产量:180g。将灰色线料与所得挤出物手动分离。灰色线料产量:24g。

[0212] 2.2 将 176g 催化剂挤出物 (b) 装填在垂直反应器中。在底部,该反应器含有 18g 直径为 2-3mm 的滑石颗粒。在顶部,该反应器含有 21g 直径为 5mm 的滑石颗粒。使用流速为 600Nl/h(标准升/小时)的氮气将该反应器逐步加热至 450° C 的温度。维持该温度。然后使丙烯以 30Nl/h 的流速通过反应器 30 小时。然后将该催化剂在氮气下冷却并在环境温度下由该反应器取出。产量:176g。将灰色线料与所得挤出物手动分离。灰色线料产量:31g。

[0213] 2.3 将 175g 催化剂挤出物 (b) 装填在垂直反应器中。在底部,该反应器含有 18g 直径为 2-3mm 的滑石颗粒。在顶部,该反应器含有 24g 直径为 5mm 的滑石颗粒。使用流速为 600Nl/h(标准升/小时)的氮气将该反应器逐步加热至 450° C 的温度。维持该温度。

然后使丙烯以 39Nl/h 的流速通过反应器 12 小时。然后将该催化剂在氮气下冷却并在环境温度下由该反应器取出。产量 :175g。将灰色线料与所得挤出物手动分离。灰色线料产量 :20g。

[0214] 2.4 将 177g 催化剂挤出物 (b) 装填在垂直反应器中。在底部,该反应器含有 18g 直径为 2-3mm 的滑石颗粒。在顶部,该反应器含有 19g 直径为 5mm 的滑石颗粒。使用流速为 750Nl/h(标准升/小时)的氮气将该反应器逐步加热至 450° C 的温度。维持该温度。然后使丙烯以 35Nl/h 的流速通过反应器 21 小时。然后将该催化剂在氮气下冷却并在环境温度下由该反应器取出。产量 :177g。将灰色线料与所得挤出物手动分离。灰色线料产量 :47g。

[0215] 2.5 将 179g 催化剂挤出物 (b) 装填在垂直反应器中。在底部,该反应器含有 19g 直径为 2-3mm 的滑石颗粒。在顶部,该反应器含有 26g 直径为 5mm 的滑石颗粒。使用流速为 600Nl/h(标准升/小时)的氮气将该反应器逐步加热至 450° C 的温度。维持该温度。然后使丙烯以 39Nl/h 的流速通过反应器 30 小时。然后将该催化剂在氮气下冷却并在环境温度下由该反应器取出。产量 :179g。将灰色线料与所得挤出物手动分离。灰色线料产量 :24g。

[0216] 2.6 将 184g 催化剂挤出物 (b) 装填在垂直反应器中。在底部,该反应器含有 18g 直径为 2-3mm 的滑石颗粒。在顶部,该反应器含有 28g 直径为 5mm 的滑石颗粒。使用流速为 600Nl/h(标准升/小时)的氮气将该反应器逐步加热至 450° C 的温度。维持该温度。然后使丙烯以 70Nl/h 的流速通过反应器 30 小时。然后将该催化剂在氮气下冷却并在环境温度下由该反应器取出。产量 :178g。将灰色线料与所得挤出物手动分离。灰色线料产量 :16g。

[0217] 2.7 将来自 2.1-2.6 的灰色线料混合并测得其总有机碳含量(TOC 含量)为 0.074 重量%。这些线料在下文中称为催化剂 A1。也混合在如上面 2.1-2.6 所述分离灰色线料之后剩余的发白线料并测得其总有机碳含量(TOC 含量)为 0.031 重量%。这些线料在下文称为催化剂 A2。如上面 1. 中所述水处理之后得到的线料(挤出物(b))在下文称为催化剂 C。

[0218] 3. 环氧化测试

[0219] 将催化剂 A1(本发明)、A2(本发明)和 C(对比)用作在作为溶剂的甲醇中用过氧化氢环氧化丙烯的催化剂。

[0220] 作为反应器使用长 1400mm、外径为 10mm 且内径为 7mm 的垂直排列管式反应器。该反应器装备有冷却夹套。该反应器用 15g 相应催化剂填充。使原料以下列流速通过该反应器:甲醇(49g/h);过氧化氢(9g/h);丙烯(7g/h)。经由通过冷却夹套的冷却介质调节反应混合物的温度,以使得基于离开反应器的反应混合物所测定的过氧化氢转化率基本恒定为 90%。在通常为 50-100 小时的诱导期之后该温度为 35-45° C。反应器内的压力保持恒定在 20 巴,并且反应混合物除了固定床催化剂外由一种单一液相构成。

[0221] 作为过氧化氢溶液使用过氧化氢水溶液(稳定化的,40 重量%过氧化氢)。作为稳定剂,该过氧化氢料流含有 111 μmol 钠离子/1mol 过氧化氢,91.8 μmol 钠磷(sodium phosphorus)(P)/1mol 过氧化氢和 80mg 硝酸根/kg 过氧化氢。除了钠外,该过氧化氢料流仅含有痕量(小于 10 重量 ppb)其他金属(铁、铝、锡、钨)。该过氧化氢水溶液可市购,例如

由 Solvay 以含水粗洗涤过氧化氢市购。作为丙烯使用聚合物级丙烯 (99.9 重量 % 丙烯)。

[0222] 将离开反应器的产物料流减压至环境压力而进入在其中分离气相和液相的容器中。气体量以容量法测定并且其组成通过气相色谱法分析。以碘量法测定过氧化物的总浓度。使用硫酸氧钛方法比色测定 H_2O_2 浓度。两个值之间的差通常为氢过氧化丙醇 (1- 氢过氧化 -2- 丙醇和 2- 氢过氧化 -1- 丙醇) 浓度的良好度量;这通过由 GC 测定用过量三苯基膦还原该混合物之前和之后的丙二醇量而证实。所有其他有机组分使用 FID 检测器并使用 1,4- 二噁烷作为内标由 GC 测定。尤其测定该环氧化方法对副产物和次级产物氧气、甲氧基丙醇 (MOP) 和氢过氧化物的选择性。以基于过氧化氢的选择性计算选择性。

[0223] 在 200 小时、300 小时、400 小时和 500 小时后环氧化方法的相应值如下表 1 所示。清楚地表明本发明的优选催化剂与不含有含碳材料的对比催化剂 C 相比具有优异的选择性。此外可见催化剂 A2 的含碳材料量在 0.01-0.06 重量 % 的最优选范围内,甚至要好于 0.074 重量 % 的量 (催化剂 A1)。

[0224] 额外地,在 300 小时的运行时间之后,对于催化剂 C 必须将通过管式反应器夹套的冷却介质温度升至 $42^{\circ}C$,以允许 90% 的过氧化氢转化率,这如上所示选择为允许比较 3 种催化剂的内标。就本发明催化剂而言,在 400 小时后的相应温度对催化剂 A2 为 $40^{\circ}C$,而对催化剂 A1 为 $42^{\circ}C$ 。在 400 小时后,所述温度对催化剂 C 为 $44^{\circ}C$,但对催化剂 A2 仅为 $41.5^{\circ}C$ 且对催化剂 A2 为 $42^{\circ}C$ 。在 500 小时后,所述温度对催化剂 C 为 $45^{\circ}C$,但对催化剂 A1 和 A2 二者仅为 $43^{\circ}C$ 。

[0225] 显然,本发明催化剂显示出改进的寿命特征,尤其是对于对工业规模方法重要的长运行时间的试验。此外,除了如下表 1 所示对于副产物和次级产物优异的选择性值外,还发现催化剂 A2 就基于温度的寿命特征而言是最好的催化剂。

[0226] 表 1:选择性 (氧化丙烯,副产物,次级产物)

[0227]

在下列小时之后	下列产物的选择性 (基于 H_2O_2)	催化剂 A1	催化剂 A2	催化剂 C
		选择性/%(在 H_2O_2 转化率= $90 \pm 2\%$ 下)		
200	氧化丙烯	95.5	96.3	95.7
	氧气	0.5	0.3	0.4
	氢过氧化物	1.4	1.5	1.5
	甲氧基丙醇	2.3	1.7	2.3
	氧化丙烯	95.3	96.5	95.3
	氧气	0.6	0.3	0.5

[0228]

300	氢过氧化物	1.5	1.5	1.6
	甲氧基丙醇	2.3	1.5	2.4
400	氧化丙烯	94.7	95.3	94.9
	氧气	0.6	0.6	0.5
	氢过氧化物	1.7	1.7	1.7
	甲氧基丙醇	2.8	2.0	2.5
500	氧化丙烯	94.9	95.7	94.9
	氧气	0.7	0.5	0.5
	氢过氧化物	1.7	1.6	1.6
	甲氧基丙醇	2.6	2.0	2.6

[0229] 使用上文详细说明的 Zwick 设备测得催化剂 A1 和 A2 具有的抗碎强度稍微大于 23N。然而,催化剂 C 的切削强度为 20.8N。