

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C01B 39/08

B01J 29/89



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01140182.6

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1166562C

[22] 申请日 2001.11.29 [21] 申请号 01140182.6

[71] 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同专利权人 中国石油化工股份有限公司石油  
化工科学研究院

[72] 发明人 林 民 舒兴田 汪燮卿 朱 斌

汝迎春 王一萌 宗保宁

审查员 史卫良

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 徐 舒 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 一种钛硅分子筛的改性方法

[57] 摘要

本发明提供一种制备具有 MFI 结构的钛硅分子筛(TS-1)的方法, 其特征在于该方法包括将硅的水溶液与已经合成出的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): Si(摩尔) = (70 ~ 1500): 1 的比例混合均匀, 将所得混合物在反应釜中于 80 ~ 190℃ 的温度下反应 0.1 ~ 150 小时, 过滤、洗涤并干燥, 得到本发明的用硅改性的 TS-1 分子筛。本发明方法所得 TS-1 分子筛由于在外表面和孔口处覆盖有一定量的惰性组份硅, 相对地减少了分子筛外表面和孔口处的钛含量, 减少了副反应在分子筛催化剂在外表面和孔口处的发生, 从而使经硅改性的 TS-1 分子筛催化氧化活性和使用寿命与现有技术相比明显提高, 副产物明显降低。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

- 1、一种具有 MFI 结构的钛硅分子筛的改性方法，其特征在于该方法包括：将已合成出的 TS-1 分子筛与含硅化合物、有机胺和水按照分子筛(克)：含硅化合物(以  $\text{SiO}_2$  计，摩尔)：有机胺(摩尔)：水(摩尔)=(70~1500)：1：(0.01~1.0)：(120~450)的比例混合均匀，然后将所得混合物放入密封反应釜中，在 80~190°C 的温度和自生压力下放置 0.1~150 小时，以用硅对分子筛进行改性，然后回收产品。
- 2、按照权利要求 1 的方法，其中分子筛(克)：含硅化合物(以  $\text{SiO}_2$  计，摩尔)：有机胺(摩尔)：水(摩尔)=(100~550)：1：(0.05~0.5)：(150~350)。
- 3、按照权利要求 1 的方法，其中所说含硅化合物为无机硅溶胶或者有机硅酸酯。
- 4、按照权利要求 3 的方法，其中所说的有机硅酸酯是具有 1-4 个碳原子的烷基的有机硅酸酯。
- 5、按照权利要求 1 的方法，其中所说有机胺化合物为脂肪胺类化合物、醇胺类化合物或者季铵碱类化合物，或者是由它们相互混合组成的混合胺类化合物。
- 6、按照权利要求 5 的方法，其中所说的脂肪胺类化合物其通式为  $\text{R}^1(\text{NH}_2)_n$ ，其中  $\text{R}^1$  为具有 1~4 个碳原子的烷基或亚烷基， $n=1$  或 2。
- 7、按照权利要求 6 的方法，其中所说的脂肪胺类化合物为乙胺、正丁胺、丁二胺或己二胺。
- 8、按照权利要求 5 的方法，其中所说的醇胺类化合物其通式为  $\text{HOR}^2\text{NH}_2$ 、 $(\text{HOR}^2)_2\text{NH}$  或  $(\text{HOR}^2)_3\text{N}$ ；其中  $\text{R}^2$  为具有 1~4 个碳原子的亚烷基。
- 9、按照权利要求 8 的方法，其中所说的醇胺类化合物为单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺。
- 10、按照权利要求 5 的方法，其中所说的季铵碱类化合物其通式为  $(\text{R}^3)_4\text{NOH}$ ，其中  $\text{R}^3$  为具有 1~4 个碳原子的烷基。

---

11、按照权利要求 5 的方法，其中所说有机胺化合物为己二胺、乙胺、正丁胺、三乙醇胺或者四丙基氢氧化铵。

12、按照权利要求 1 的方法，该方法中还包括重复一次或多次所述用硅对分子筛进行改性的过程。

5

## 一种钛硅分子筛的改性方法

## 技术领域

本发明涉及一种钛硅分子筛的制备方法，更具体地说是涉及一种具有  
5 MFI结构的五元环钛硅分子筛（TS-1）的改性方法。

## 背景技术

钛硅分子筛是八十年代初开始开发的新型杂原子分子筛。目前已合成  
出的有 MFI 型结构的 TS-1，MEL 型结构的 TS-2，以及具有较大孔结构  
10 的 TS-48 等。这类分子筛对许多有机氧化反应，例如烯烃的环氧化、芳烃  
羟基化、环己酮肟化、醇的氧化等反应具有优良的催化活性和定向氧化性  
能，它们作为氧化还原（redox）型分子筛催化剂具有良好的应用前景。

TS-1 分子筛是将过渡金属元素钛引入具有 ZSM-5 结构的分子筛骨架中  
所形成的一种具有优良定向氧化催化性能的新型钛硅分子筛。TS-1 不但具  
15 有钛的催化氧化作用，而且还具有 ZSM-5 分子筛的择形作用和优良的稳定  
性。由于 TS-1 分子筛在有机物的氧化反应中，可采用无污染的低浓度过氧  
化氢作为氧化剂，避免了氧化过程工艺复杂和污染环境的问题，具有传统  
氧化体系无可比拟的节能、经济和环境友好等优点，并具有良好的反应选  
择性，因此有着良好的工业应用前景。

20 TS-1 的合成方法由意大利的 Marco Taramasso 等人于 1981 年首次公  
开（GB2071071A、USP 4,410,501）。该方法是先制备一种含有硅源、钛  
源、有机碱（RN<sup>+</sup>）和/或碱性氧化物（Men/2O）的反应混合物，将此反应  
混合物在高压釜中于 130~200℃水热晶化 6~30 天，然后分离、洗涤、干燥、  
焙烧而得产品。其中的硅源可以是四烷基硅酸酯、胶态 SiO<sub>2</sub> 或碱金属硅酸  
25 盐，钛源可以是可水解的钛化合物，优选 Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>，有机碱优选四丙基  
氢氧化铵，其中反应混合物的摩尔组成范围为：

SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> :	5~200	35~65
OH/ SiO <sub>2</sub> :	0.1~1.0	0.3~0.6
H <sub>2</sub> O/ SiO <sub>2</sub> :	20~200	60~100
Me/ SiO <sub>2</sub> :	0~0.5	0
RN <sup>+</sup> / SiO <sub>2</sub> :	0.1~2.0	0.4~1.0

Thangaraj 等人认为上述方法合成出的 TS-1 分子筛中进入骨架的有效钛含量很少，于是他们在 1992 年公开了一种能有效增加骨架钛含量的合成 TS-1 分子筛的方法 (Zeolites, 1992, Vol.12, P943~950)，据称能将 Taramasso 等人提出的方法所得分子筛的 Si/Ti 比从 39 降到 20。该方法是将适量的四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 水溶液加入到硅酸乙酯溶液中搅拌溶解一定时间，然后在剧烈搅拌下缓慢加入钛酸四丁酯的异丙醇溶液得到澄清的液体混合物 (必须缓慢滴加以防止钛酸四丁酯水解过快而形成白色 TiO<sub>2</sub> 沉淀)，搅拌 15 分钟后，再缓慢加入适量的 TPAOH 水溶液，然后将反应混合物于 75~80 °C 赶醇 3~6 小时后转移至高压釜中于 170 °C 下水热晶化 3~6 天，干燥后得 TS-1 分子筛。其中反应混合物的摩尔组成为：SiO<sub>2</sub> : (0.01~0.10) TiO<sub>2</sub> : 0.36 TPAOH : 35 H<sub>2</sub>O。

杜宏伟等在 CN1167082A 中提出了一种 TS-1 分子筛的制备方法，该方法是将钛源溶于四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 水溶液中，并与固体硅胶小球混合均匀得到反应混合物，将该反应混合物在高压釜中于 130~200 °C 水热晶化 1~6 天，然后按常规方法过滤、洗涤、干燥和焙烧。

上述合成 TS-1 分子筛的现有技术中存在的主要问题是：不易稳定地获得具有良好催化氧化活性的 TS-1 分子筛，所得 TS-1 分子筛的活性稳定性较差，因此制约了 TS-1 分子筛的工业应用。

CN1260241A 公开了一种钛硅分子筛(TS-1)的改性方法，该方法包括将

钛的水解溶液与已经合成出的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): Ti(摩尔) = (200~1500) : 1 的比例混合均匀, 将所得混合物在反应釜中于 120~200℃ 的温度下反应 1~8 天, 过滤、洗涤并干燥, 得到加钛合成的 TS-1 分子筛; 该方法所得 TS-1 分子筛骨架含钛量得到了提高。

5 CN1245090A 公开了一种钛硅分子筛 (TS-1) 的改性方法, 该方法包括将已合成出的 TS-1 分子筛、酸性化合物和水混合均匀, 并在 5~95℃ 下反应 5 分钟至 6 小时, 得到酸处理的 TS-1 分子筛; 将所得经酸处理的 TS-1 分子筛、有机碱和水混合均匀, 并在密封反应釜中于 120~200℃ 的温度和自生压力下反应 2 小时至 8 天时间, 其中所说的有机碱为脂肪胺类, 醇胺类  
10 或者季铵碱类化合物; 然后将所得产物过滤、洗涤并干燥; 该方法所得 TS-1 分子筛由于脱除了部分分子筛孔道中骨架外钛, 减少了氧化剂的无效分解, 从而使其催化氧化活性与现有技术相比明显提高, 同时具有较好的催化活性稳定性。

## 15 发明内容

本发明的目的是在现有技术的基础上, 提供一种用硅对具有 MFI 结构的钛硅分子筛 (TS-1) 进行改性的方法。

本发明所提供的具有 MFI 结构的钛硅分子筛的改性方法包括: 将按现有技术的方法合成出的 TS-1 分子筛与含硅化合物、有机胺和水按照分子筛  
20 (克): 含硅化合物(以 SiO<sub>2</sub> 计, 摩尔): 有机胺(摩尔): 水(摩尔)=(70~1500): 1: (0.01~1.0): (120~450)的比例, 优选为(100~550): 1: (0.05~0.5): (150~350)的比例混合均匀, 然后将所得混合物放入密封反应釜中, 在 80~190℃ 的温度和自生压力下放置 0.1~150 小时, 优选的是在 120~180℃ 的温度和自生压力下放置 3~36, 以用硅对分子筛进行改性, 然后回收产品。

25 本发明提供的方法的原理是通过将硅合成到分子筛的孔口和外表面上

而将分子筛孔口和外表面的钛掩盖，使催化氧化反应主要在分子筛的孔道内进行而不至于使形成的焦炭等物质堵塞孔口，并抑制副反应的进行，从而提高其催化氧化反应的选择性和活性稳定性以及催化剂的寿命；另外，由于在有机胺化合物存在下对钛硅分子筛进行高温高压处理时，分子筛骨架外的钛有可能再进入分子筛的骨架，提高分子筛的骨架钛含量，使所得 TS-1 分子筛具有更好的催化氧化活性。

#### 具体实施方式

本发明提供的具有 MFI 结构的钛硅分子筛的改性方法中所说的 TS-1 分子筛可以是按照现有技术中的各种方法合成出的 TS-1 分子筛，它可以经过或不经过焙烧处理，即可以含或不含有有机模板剂。

本发明提供的方法中所说含硅化合物为无机硅溶胶或者有机硅酸酯；所说的有机硅酸酯优选的是由具有 1-4 个碳原子的烷基组成的有机硅酸酯，其中最优选的是四乙基硅酸酯。

本发明提供的方法中所说有机胺化合物为脂肪胺类化合物、醇胺类化合物或者季铵碱类化合物，或者是由它们相互混合组成的混合胺类化合物。

其中所说的脂肪胺类化合物其通式为  $R^1(NH_2)_n$ ，其中  $R^1$  为具有 1~4 个碳原子的烷基或亚烷基， $n=1$  或  $2$ ，其中优选的脂肪胺类化合物为乙胺、正丁胺、丁二胺或己二胺。

其中所说的醇胺类化合物其通式为  $HOR^2NH_2$ 、 $(HOR^2)_2NH$  或  $(HOR^2)_3N$ ，其中  $R^2$  为具有 1~4 个碳原子的亚烷基；其中优选的醇胺类化合物为单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺。

其中所说的季铵碱类化合物其通式为  $(R^3)_4NOH$ ，其中  $R^3$  为具有 1~4 个碳原子的烷基，优选的为丙基。

本发明所提供的方法中所说的有机胺优选的是己二胺、乙胺、正丁胺、

三乙醇胺或者四丙基氢氧化铵。

本发明所提供的方法中还可以包括重复一次或多次所述用硅对分子筛进行改性的过程，以进一步改进分子筛孔口和外表面的含硅量，抑制副反应的进行，并提高其催化氧化活性。

- 5 以下的实施例将对本发明作进一步的说明。在下述各实施例中，所用的四丙基氢氧化铵为日本东京化成产品，其余试剂均为市售的化学纯试剂。

### 对比例 1

本对比例说明未按照本发明的、现有技术的方法合成 TS-1 分子筛的效果。

10 将 22.5 克正硅酸四乙酯与 7.0 克四丙基氢氧化铵混合，并加入 59.8 克蒸馏水，混合均匀后于常压及 60℃下水解 1.0 小时，得到正硅酸四乙酯的水解溶液，在剧烈搅拌下缓慢地加入由 1.1 克钛酸四丁酯与 5.0 克无水异丙醇所组成的溶液，将所得混合物在 75℃下搅拌 3 小时，得到澄清透明胶体。

15 将此胶体放入不锈钢密封反应釜，在 170℃的温度下恒温放置 3 天，得到晶化产物的混合物；将此混合物过滤、用水洗涤至 pH 为 6~8，并于 110℃干燥 60 分钟，得到 TS-1 原粉。将此 TS-1 原粉于 550℃温度下焙烧 3 小时，得 TS-1 分子筛。

### 20 实施例 1

将正硅酸四乙酯、四丙基氢氧化铵和蒸馏水按照 1: 0.06: 155.60 的摩尔比混合均匀，于常压及 25℃下水解 25 分钟，得到正硅酸四乙酯的水解溶液。取对比例 1 所得的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): Si(摩尔) = 426.68: 1 的比例与上述正硅酸四乙酯的水解溶液混合均匀，于常压及常温下搅拌分散

25 2 小时，得到均匀的分散体。将该分散体放入不锈钢密封反应釜，在 165℃温度下恒温放置 24 小时，得到含有液体和固体的混合物。将此混合物过



滤、用水洗涤至 pH 值=6~8, 并于 550°C 温度下焙烧 3 小时, 得到本发明的加硅改性的 TS-1 分子筛。

### 实施例 2

5 将正硅酸四丙酯、四乙基氢氧化铵和蒸馏水按照 1: 0.45: 215.10 的摩尔比混合均匀, 于常压及 30°C 下水解 60 分钟, 得到正硅酸四丙酯的水解溶液。取对比例 1 所得的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): Si(摩尔) = 125.34: 1 的比例与上述正硅酸四丙酯的水解溶液混合均匀, 于常压及 50°C 搅拌分散 1 小时, 得到均匀的分散体。将该分散体放入不锈钢密封反应釜中, 在 175  
10 °C 的温度下恒温放置 36 小时, 得到含有液体和固体的混合物。将此混合物过滤、用水洗涤至 pH 为 6~8, 并于 550°C 温度下焙烧 3 小时, 得到本发明的加硅改性的 TS-1 分子筛。

### 实施例 3

15 将正硅酸四丙酯、四丙基氢氧化铵和蒸馏水按照 1: 0.28: 185.54 的摩尔比混合均匀, 于常压及 55°C 水解 20 分钟, 得到正硅酸四丙酯的水解溶液。取对比例 1 所得的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): Si(摩尔) = 143.55: 1 的比例与上述正硅酸四丙酯的水解溶液混合均匀, 于常压及 55°C 搅拌分散 1.5 小时, 得到均匀的分散体。将该分散体放入不锈钢密封反应釜中, 在 165°C  
20 的温度下恒温放置 5 小时, 得到含有液体和固体的混合物。将此混合物过滤、用水洗涤至 pH 为 6~8, 并于 550°C 温度下焙烧 3 小时, 得到本发明的加硅改性的 TS-1 分子筛。

### 实施例 4

25 将正硅酸四乙酯、三乙醇胺和蒸馏水按照 1: 0.48: 169.56 的摩尔比混合均匀, 于常压及 25°C 下水解 25 分钟, 得到正硅酸四乙酯的水解溶液。取

对比例 1 所得的未经过焙烧的 TS-1 原粉按照 TS-1(克): Si(摩尔) = 634.35: 1 的比例与上述正硅酸四乙酯的水解溶液混合均匀, 于常压及 90℃搅拌分散 0.8 小时, 得到均匀的分散体。将该分散体放入不锈钢密封反应釜中, 在 180℃的温度下恒温放置 6.0 小时, 得到含有液体和固体的混合物。将此混合物过滤、用水洗涤至 pH 为 6~8, 并于 550℃温度下焙烧 3 小时, 得到本发  
5 明的加硅改性的 TS-1 分子筛。

### 实施例 5

将正硅酸四乙酯、己胺和蒸馏水按照 1: 45.35: 67.53: 430.47 的摩尔  
10 比混合均匀, 于常压及 35℃下水解 8 分钟, 得到正硅酸四乙酯的水解溶液。取对比例 1 所得的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): Ti(摩尔) = 228.46: 1 的比例与上述正硅酸四乙酯的水解溶液混合均匀, 于常压及 85℃搅拌分散 2 小时, 得到均匀的分散体。将该分散体放入不锈钢密封反应釜中, 在 155℃的温度下恒温放置 3.5 天时间, 得到含有液体和固体的混合物。将此混合物过  
15 滤、用水洗涤至 pH 为 6~8, 并于 550℃温度下焙烧 3 小时, 得到本发明的加硅改性的 TS-1 分子筛。

### 实施例 6

将正硅酸四乙酯、正丁胺和蒸馏水按照 1: 10.55: 4.55: 435.32 的摩尔  
20 比混合均匀, 于常压及 25℃下水解 25 分钟, 得到正硅酸四乙酯的水解溶液。取对比例 1 所得的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): Ti(摩尔) = 463.36: 1 的比例与上述正硅酸四乙酯的水解溶液混合均匀, 于常压及 95℃搅拌分散 5.5 小时, 得到均匀的分散体。将该分散体放入不锈钢密封反应釜中, 在 175℃的温度下恒温放置 3 天时间, 得到含有液体和固体的混合物。将此混合物  
25 过滤、用水洗涤至 pH 为 6~8, 并于 550℃温度下焙烧 3 小时, 得到本发明的加硅改性的 TS-1 分子筛。

### 实施例 7

将正硅酸四乙酯、己二胺和蒸馏水按照 1: 1.34: 296.64 的摩尔比混合均匀, 于常压及 32℃下水解 20 分钟, 得到正硅酸四乙酯的水解溶液。取对比例 1 所得的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): Ti(摩尔) = 331.28: 1 的比例与上述正硅酸四乙酯的水解溶液混合均匀, 于常压及 85℃搅拌分散 3 小时, 得到均匀的分散体。将该分散体放入不锈钢密封反应釜中, 在 150℃的温度下恒温放置 3 天时间, 得到含有液体和固体的混合物。将此混合物过滤、用水洗涤至 pH 为 6~8, 并于 550℃温度下焙烧 3 小时, 得到本发明的加硅改性的 TS-1 分子筛。

10

### 实施例 8

将酸性硅溶胶和蒸馏水按照 1: 204.35 的摩尔比稀释混合均匀, 并加氨水调 pH 为 9~10, 得到无机硅的水解溶液。取对比例 1 所得的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): Si(摩尔) = 105.28: 1 的比例与上述无机硅的水解溶液混合均匀, 于常压及 85℃搅拌分散 6.5 小时, 得到均匀的分散体。将该分散体放入不锈钢密封反应釜中, 在 145℃的温度下恒温放置 36 小时, 得到含有液体和固体的混合物。将此混合物过滤、用水洗涤至 pH 为 6~8, 并于 550℃温度下焙烧 3 小时, 得到本发明的加硅改性的 TS-1 分子筛。

15

### 实施例 9

将碱性硅溶胶和蒸馏水按照 1: 267.67 的摩尔比稀释混合均匀, 得到无机硅的水解溶液。取对比例 1 所得的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): Si(摩尔) = 124.38: 1 的比例与上述无机硅的水解溶液混合均匀, 于常压及 75℃搅拌分散 5.5 小时, 得到均匀的分散体。将该分散体放入不锈钢密封反应釜中, 在 170℃的温度下恒温放置 30 小时, 得到含有液体和固体的混合物。将此混合物过滤、用水洗涤至 pH 为 6~8, 并于 550℃温度下焙烧 3 小时,

20

得到本发明的加硅改性的 TS-1 分子筛。

### 实施例 10

重复一次实施例 1 所述步骤，所不同的是用按实施例 1 的方法得到的  
5 TS-1 分子筛代替其中所说对比例 1 所得的 TS-1 分子筛，即得到按照本发  
明的再次加硅合成的 TS-1 分子筛。

### 实施例 11

本实施例说明本发明方法和对比例的方法所得 TS-1 分子筛用于苯酚羟  
10 基化的催化氧化反应的效果。

将上述实施例和对比例所制备的 TS-1 分子筛按照 TS-1：苯酚：丙酮 =  
1：20.0：16.0 的重量比在一个带有冷凝管的三口烧瓶中混合均匀，升温至  
80℃，然后在搅拌状态下按照苯酚：过氧化氢=1：0.39 的重量比加入浓度  
15 为 30 重%的过氧化氢，在此温度下反应 6 小时，所得产物在 Varian3400 色  
谱仪上使用 OV-101 毛细管柱（30m×0.25mm）测定各产品分布，结果见  
表 1。在表 1 中：

$$\text{苯酚转化率}\% = \frac{\text{苯二酚的摩尔数} + \text{苯醌的的摩尔数}}{\text{加入苯酚的摩尔数}} \times 100\%$$

20

$$\text{苯二酚选择性}\% = \frac{\text{对苯二酚的摩尔数} + \text{邻苯二酚的摩尔数}}{\text{已转化的苯酚摩尔数}} \times 100\%$$

25

$$\text{邻苯二酚选择性}\% = \frac{\text{邻苯二酚的摩尔数}}{\text{产物总的摩尔数}} \times 100\%$$

30

$$\text{对苯二酚选择性}\% = \frac{\text{对苯二酚摩尔数}}{\text{产物总的摩尔数}} \times 100\%$$

5

$$\text{苯醌选择性}\% = \frac{\text{苯醌摩尔数}}{\text{产物总的摩尔数}} \times 100\%$$

10

表 1

名称	苯酚转化率%	苯二酚选择性%	产品分布%		
			邻苯二酚	对苯二酚	苯醌
实施例 1	22.43	100.0	49.78	50.22	0.00
实施例 2	22.89	100.0	48.86	51.14	0.00
实施例 3	20.19	100.0	49.88	50.12	0.00
实施例 4	21.34	100.0	49.51	50.49	0.00
实施例 5	22.64	100.0	48.96	51.04	0.00
实施例 6	20.46	100.0	49.67	50.33	0.00
实施例 7	21.46	100.0	49.28	50.72	0.00
实施例 8	18.67	100.0	50.13	49.87	0.00
实施例 9	19.34	100.0	49.85	50.15	0.00
实施例 10	23.54	100.0	48.76	51.24	0.00
对比例 1	5.30	88.87	38.30	50.57	11.13