

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810043494.6

[51] Int. Cl.

*B01J 31/12 (2006.01)*

*B01J 29/89 (2006.01)*

*C07D 301/12 (2006.01)*

*C07D 303/08 (2006.01)*

[43] 公开日 2009年12月16日

[11] 公开号 CN 101602013A

[22] 申请日 2008.6.12

[21] 申请号 200810043494.6

[71] 申请人 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

共同申请人 中国石油化工股份有限公司上海石油  
化工研究院

[72] 发明人 陈璐 高焕新 金国杰 丁琳  
杨洪云

[74] 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所  
代理人 沈原

权利要求书1页 说明书4页

[54] 发明名称

TS-1 钛硅分子筛催化剂的改性方法

[57] 摘要

本发明涉及一种 TS-1 钛硅分子筛催化剂的改性方法，主要解决现有技术中用硅烷化试剂通过浸渍方式处理 TS-1 分子筛催化剂，硅烷化试剂易水解覆盖催化剂的活性中心，并且溶剂消耗量大，难以回收，污染环境的问题。本发明通过采用将 TS-1 钛硅分子筛催化剂母体在氮气气氛中，在 50 ~ 300℃ 温度条件下，通入硅烷化试剂反应 0.5 ~ 10 小时后，即可得改性的 TS-1 钛硅分子筛催化剂；其中所述硅烷化试剂选自有机硅烷、有机甲硅烷基胺、有机甲硅烷基酰胺或有机硅氮烷，用量为催化剂母体重量的 2 ~ 20% 的技术方案较好地解决了该问题，可应用于环氧氯丙烷的工业生产中。

1、一种 TS-1 钛硅分子筛催化剂的改性方法，其特征在于将 TS-1 钛硅分子筛催化剂母体在氮气气氛中，在 50~300℃温度条件下，通入硅烷化试剂反应 0.5~10 小时后，即可得改性的 TS-1 钛硅分子筛催化剂；其中所述硅烷化试剂选自有机硅烷、有机甲硅烷基胺、有机甲硅烷基酰胺或有机硅氮烷，用量为催化剂母体重量的 2~20%。

2、根据权利要求 1 所述的 TS-1 钛硅分子筛催化剂的改性方法，其特征在于所述硅烷化试剂选自有机硅烷或有机硅氮烷。

3、根据权利要求 2 所述的 TS-1 钛硅分子筛催化剂的改性方法，其特征在于有机硅烷选自三甲基氯硅烷，有机硅氮烷选自六甲基二硅氮烷。

4、根据权利要求 1 所述的 TS-1 钛硅分子筛催化剂的改性方法，其特征在于催化剂母体与硅烷化试剂的接触温度为 80~300℃。

5、根据权利要求 4 所述的 TS-1 钛硅分子筛催化剂的改性方法，其特征在于催化剂母体与硅烷化试剂的接触温度为 100~250℃。

6、根据权利要求 1 所述的 TS-1 钛硅分子筛催化剂的改性方法，其特征在于催化剂母体与硅烷化试剂的接触时间为 1~8 小时。

7、根据权利要求 6 所述的 TS-1 钛硅分子筛催化剂的改性方法，其特征在于催化剂母体与硅烷化试剂的接触时间为 1.5~7 小时。

8、根据权利要求 1 所述的 TS-1 钛硅分子筛催化剂的改性方法，其特征在于硅烷化试剂的用量为催化剂母体重量的 4%~15%。

## TS-1 钛硅分子筛催化剂的改性方法

### 技术领域

本发明涉及一种 TS-1 钛硅分子筛催化剂的改性方法。

### 背景技术

钛硅分子筛具有规则的分散环境，高度均一的内部结构、特殊的孔道，因而具有择型催化的功能。引入骨架的钛对氧化剂  $H_2O_2$  有活化作用，同时没有对分子筛本身的化学稳定性和热稳定性产生明显影响，保持了分子筛良好的稳定性。

意大利的 MarcoTarramasso 等人于 1981 年首次公开了(GB2071071、US4410501)具有 MFI 结构的钛硅分子筛 (TS-1 与 ZSM-5 具有相同的晶相结构) 的制备方法。但 TS-1 的小孔径限制了与其孔道大小相近或更大的反应物及其产物分子的扩散速度，因而限制了某些反应如苯酚羟基化、环己烷氧化及环己酮氨氧化的反应速度。

1992 年，M.E.Davis 等人合成了具有  $\beta$  沸石结构的钛硅分子筛 (M.E.Davis, Acc. Chem. Res., 26(1993)111)，1994 年，A.Corma 等人和 O.Franke 等人同时报道了具有 MCM-41 结构的钛硅超大孔分子筛的合成，这使得钛硅分子筛作为大分子有机化合物选择氧化的催化剂成为可能。但是，由于这种超大孔分子筛的孔道结构与 TS-1 不同，因而对于某些反应，如苯酚羟基化、环己烷氧化及环己酮氨氧化等，具有与 TS-1 不同的选择性。

文献 CN1245090A 公开了一种 TS-1 分子筛的改性方法，将 TS-1 分子筛进行酸处理，然后将所得经酸处理的 TS-1 分子筛、有机碱和水混合均匀，在反应釜反应。该方法所得 TS-1 分子筛由于脱除了分子筛孔道中的骨架外钛，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。但该催化剂的疏水性较弱，氯丙烯跟催化剂的接触量少，反应稳定性较差。

文献 US5367099、US5607888、US5476823、US5365003 中，提出了对 ZSM-5 分子筛结构的修饰，即减小孔口尺寸和屏蔽外表面酸性活性位。实现的方法是选用具有热分解性质的大分子化合物，通过浸渍将其沉积在分子筛外表面，再通过高温处理，将这些大分子化合物热分解，转化为惰性涂层，屏蔽分子筛外表面的酸性中心，同时也一定程度地缩小了孔口尺寸。但是，用这种异位硅沉积改性的方法处理 TS-1 分子筛催化剂，往往会造成

催化活性的大幅度下降，这是由于这是由于大分子有机硅化合物在焙烧热处理过程中会分解为小分子有机硅化合物进入分子筛孔道内导致分子筛催化活性下降。而将硅烷化试剂溶解在有机溶剂中，通过浸渍的手段处理 TS-1 分子筛，硅烷化试剂易水解覆盖催化剂的活性中心，并且传统的浸渍手段消耗溶剂量大，不利于回收。

### 发明内容

本发明所要解决的技术问题是现有技术中用硅烷化试剂通过浸渍方式处理 TS-1 分子筛催化剂，硅烷化试剂易水解覆盖催化剂的活性中心，并且溶剂消耗量大，难以回收，污染环境的问题，提供一种新的 TS-1 分子筛催化剂的改性方法。该方法具有催化剂活性高，稳定性好，硅烷化试剂用量少，减少污染的特点。

为了解决上述技术问题，本发明采用的技术方案如下：一种 TS-1 钛硅分子筛催化剂的改性方法，将 TS-1 钛硅分子筛催化剂母体在氮气气氛中，在 50~300℃温度条件下，通入硅烷化试剂反应 0.5~10 小时后，即可得改性的 TS-1 钛硅分子筛催化剂；其中所述硅烷化试剂选自有机硅烷、有机甲硅烷基胺、有机甲硅烷基酰胺或有机硅氮烷，用量为催化剂母体重量的 2~20%。

上述技术方案中，所述硅烷化试剂优选方案为选自有机硅烷或有机硅氮烷，其中有机硅烷优选方案为选自三甲基氯硅烷，有机硅氮烷优选方案为选自六甲基二硅氮烷。催化剂母体与硅烷化试剂的接触温度优选范围为 80~300℃，更优选范围为 100~250℃。催化剂母体与硅烷化试剂的接触时间优选范围为 1~8 小时，更优选范围为 1.5~7 小时，硅烷化试剂的用量优选范围为催化剂母体重量的 4%~15%。

本发明在氮气气氛中通入硅烷化试剂气体，在 TS-1 分子筛催化剂表面接枝烷基，其表面的硅羟基与三甲基硅基发生缩合反应而生成了  $\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$ ，减少了羟基和 B 酸位的数量，增加了催化剂表面的疏水性，提高了催化剂的催化性能。本发明的处理温度低，不会导致硅烷化试剂转化为小分子有机硅化合物进入分子筛孔道内，而引起催化活性下降。同时，本发明直接在氮气气氛中处理，而不是将硅烷化试剂溶解在有机溶剂中，导致硅烷化试剂水解而覆盖活性中心，并且硅烷化试剂用量少，减少污染，有利于保护环境。将用本发明方法改性的钛硅分子筛催化剂用于氯丙烯的环氧化反应，双氧水的转化率可达 92.5%，环氧氯丙烷的选择性可达 98.5%，取得了较好的技术效果。

下面通过实施例对本发明作进一步的阐述。

## 具体实施方式

### 【实施例 1】

取 20 克 TS-1 钛硅分子筛催化剂盛放于石英管式反应器中，于 50℃ 温度下，在氮气气氛下，通入硅烷化试剂三甲基氯硅烷 0.5 克，反应 1.5 小时，然后在氮气气氛下吹扫 2 小时。

### 【实施例 2】

取 20 克 TS-1 钛硅分子筛催化剂盛放于石英管式反应器中，于 300℃ 温度下，在氮气气氛下，通入硅烷化试剂六甲基二硅氮烷 1.0 克，反应 3 小时，然后在氮气气氛下吹扫 2 小时。

### 【实施例 3】

取 20 克 TS-1 钛硅分子筛催化剂盛放于石英管式反应器中，于 200℃ 温度下，在氮气气氛下，通入硅烷化试剂六甲基二硅氮烷 2.0 克，反应 5 小时，然后在氮气气氛下吹扫 2 小时。

### 【实施例 4】

取 20 克 TS-1 钛硅分子筛催化剂盛放于石英管式反应器中，于 300℃ 温度下，在氮气气氛下，通入硅烷化试剂六甲基二硅氮烷 1.5 克，反应 7 小时，在氮气气氛下吹扫 5 小时。

### 【实施例 5】

用【实施例 1】改性的 TS-1 钛硅分子筛催化剂进行氯丙烯环氧化反应，具体实施过程及结果如下。

在一个 500 毫升三口反应器中，加入 500 毫克催化剂，100 毫升甲醇，40 毫升氯丙烯，恒温至 40℃ 后，在搅拌条件下，注入浓度 30% 双氧水 10 毫升，开始反应，反应时间 1 小时。反应结束后，用碘量法测得双氧水的转化率为 85.4%，色谱分析环氧氯丙烷的选择性为 90.3%。

### 【实施例 6】

用【实施例 2】改性的 TS-1 钛硅分子筛催化剂进行氯丙烯环氧化反应，具体实施过程同【实施例 5】。其反应结果为：双氧水的转化率为 89.8%，环氧氯丙烷的选择性为 98.8%。

**【实施例 7】**

用【实施例 3】改性的 TS-1 钛硅分子筛催化剂进行氯丙烯环氧化反应，具体实施过程同【实施例 5】。其反应结果为：双氧水的转化率为 92.5%，环氧氯丙烷的选择性为 99.9%。

**【实施例 8】**

用【实施例 4】改性的 TS-1 钛硅分子筛催化剂进行氯丙烯环氧化反应，具体实施过程同【实施例 5】。其反应结果为：双氧水的转化率为 90.7%，环氧氯丙烷的选择性为 98.8%。

**【对比例 1】**

用未经改性的 TS-1 钛硅分子筛催化剂进行氯丙烯环氧化反应，具体实施过程同【实施例 5】。其反应结果为：双氧水的转化率为 98.8%，环氧氯丙烷的选择性为 80.4%。

**【对比例 2】**

将硅烷化试剂六甲基二硅氮烷 2.0 克溶解于 35.0 克甲苯溶剂中搅拌，然后将 20 克 TS-1 钛硅分子筛催化剂浸渍于其中 12 小时。改性后的催化剂进行氯丙烯环氧化反应，具体实施过程同【实施例 5】。其反应结果为：双氧水的转化率为 90.8%，环氧氯丙烷的选择性为 85.4%。