

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
B01J 29/89



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99126289.1

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1132699C

[22] 申请日 1999.12.24 [21] 申请号 99126289.1

[71] 专利权人 中国石油化工集团公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同专利权人 中国石化集团石油化工科学研究院

[72] 发明人 林 民 舒兴田 汪燮卿 朱 斌

审查员 张麦红

[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 3 页 说明书 11 页 附图 9 页

[54] 发明名称 一种钛硅分子筛及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供一种钛硅分子筛(TS-1)及其制备方法,该分子筛的晶粒为空心结构;该空心晶粒的空腔部分的径向长度为5~300纳米;该分子筛样品在25℃,P/P₀=0.10条件下吸附1小时的苯吸附量为至少70毫克/克;该分子筛的制备方法包括将已合成出的TS-1分子筛先用酸性化合物处理,再用有机碱处理,或者直接用有机碱处理。按照本发明的钛硅分子筛具有较高的催化氧化活性和活性稳定性。

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，其特征在于该分子筛的晶粒为空心结构；该空心晶粒的空腔部分的径向长度为 5~300 纳米；该分子筛样品在 25℃， $P/P_0 = 0.10$ ，吸附时间 1 小时的条件下测得的苯吸附量为至少 70 毫克/克；该分子筛的低温氮吸附的吸附等温线和脱附等温线之间存在滞后环。

2、按照权利要求 1 的钛硅分子筛，其特征在于该分子筛的晶粒为单个的空心晶粒或者由多个空心晶粒聚集成的聚集晶粒。

3、权利要求 1 或 2 的钛硅分子筛的制备方法，其特征在于该方法包括：

(1). 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；

(2). 将(1)所得经酸处理的 TS-1 分子筛、有机碱和水混合均匀，将所得混合物放入密封反应釜中，在 120~200℃的温度和自生压力下反应 1 小时至 8 天时间，然后回收产品。

4、按照权利要求 3 的方法，其特征在于该方法还包括重复一次或多次步骤(2)所述过程。

5、按照权利要求 3 的方法，其中步骤(1)所说的酸性化合物是有机脂肪酸类化合物，其通式为 $R^1(\text{COOH})_n$ ，其中 R^1 为具有 1~4 个碳原子的烷基； $n=1$ 或 2。

6、按照权利要求 3 的方法，其中步骤(1)所说的酸性化合物是包括盐酸、磷酸、硝酸、硫酸和氢氟酸在内的无机酸类化合物。

7、按照权利要求 3 的方法，其中步骤(1)所说的酸性化合物是包括氯化铵、氟化铵、磷酸铵、硝酸铵和硫酸铵在内的酸性盐类化合物。

8、按照权利要求 3 的方法，其中步骤(1)所说的分子筛、酸性化合物和水的比例为分子筛(克)：酸性化合物(摩尔)：水(摩尔) = 100：(0.010~2.0)：(5~250)。

9、按照权利要求 8 的方法，其中步骤(1)所说的分子筛、酸性化合物和水的比例为分子筛(克)：酸性化合物(摩尔)：水(摩尔) = 100：(0.080~0.80)：(10~100)。

10、按照权利要求 3 的方法，其中步骤(1)中所说的反应是在 15~60℃ 下反应 10 分钟至 3 小时。

11、按照权利要求 3 的方法，其中步骤(2)所说的有机碱为脂肪胺类化合物、醇胺类化合物或者季铵碱类化合物，或者是含有这些有机碱的混合物。

12、按照权利要求 11 的方法，其中所说的脂肪胺类化合物其通式为 $R^2(NH_2)_n$ ，其中 R^2 为具有 1~6 个碳原子的烷基， $n=1$ 或 2。

13、按照权利要求 12 的方法，其中所说脂肪胺类化合物为乙胺、正丁胺、丁二胺或己二胺。

14、按照权利要求 11 的方法，其中所说的醇胺类化合物其通式为 $(HOR^3)_mN$ ，其中 R^3 为具有 1~4 个碳原子的烷基， $m=1\sim3$ 。

15、按照权利要求 14 的方法，其中所说醇胺类化合物为单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺。

16、按照权利要求 11 的方法，其中所说的季铵碱类化合物其通式为 R^4_3NOH ，其中 R^4 为具有 1~4 个碳原子的烷基。

17、按照权利要求 16 的方法，其中所说季铵碱类化合物为四丙基氢氧化铵。

18、按照权利要求 3 的方法，其中步骤(2)所说的分子筛、有机碱和水的比例为分子筛(克): 有机碱(摩尔): 水(摩尔) = 100: (0.0050~0.50) : (5~200)。

19、按照权利要求 18 的方法，其中步骤(2)所说的分子筛、有机碱和水的比例为分子筛(克): 有机碱(摩尔): 水(摩尔) = 100: (0.010~0.15): (20~80)。

20、按照权利要求 3 的方法，其中步骤(2)中所说的反应是在 150~180℃ 和自生压力下反应 2 小时至 3 天。

21、权利要求 1 或 2 的钛硅分子筛的制备方法，其特征在于该方法包

括将已经按照常规方法合成出的具有 MFI 结构的钛硅分子筛与一种有机碱和水混合均匀，将所得混合物放入密封反应釜中，在 120~200℃ 的温度和自生压力下反应 1 小时至 8 天时间，然后回收产品。

22、按照权利要求 21 的方法，其中所说的有机碱为脂肪胺类化合物、醇胺类化合物或者季铵碱类化合物，或者是含有这些有机碱的混合物。

23、按照权利要求 22 的方法，其中所说的脂肪胺类化合物其通式为 $R^2(NH_2)_n$ ，其中 R^2 为具有 1~6 个碳原子的烷基， $n=1\sim 2$ 。

24、按照权利要求 23 的方法，其中所说脂肪胺类化合物为乙胺、正丁胺、丁二胺或己二胺。

25、按照权利要求 22 的方法，其中所说的醇胺类化合物其通式为 $(HOR^3)_mN$ ，其中 R^3 为具有 1~4 个碳原子的烷基， $m=1\sim 3$ 。

26、按照权利要求 25 的方法，其中所说醇胺类化合物为单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺。

27、按照权利要求 22 的方法，其中所说的季铵碱类化合物其通式为 R^4_3NOH ，其中 R^4 为具有 1~4 个碳原子的烷基。

28、按照权利要求 27 的方法，其中所说季铵碱类化合物为四丙基氢氧化铵。

29、按照权利要求 21 的方法，其中所说的分子筛、有机碱和水的比例为分子筛(克): 有机碱(摩尔): 水(摩尔) = 100: (0.0050~0.50) : (5~200)。

30、按照权利要求 29 的方法，其中所说的分子筛、有机碱和水的比例为分子筛(克): 有机碱(摩尔): 水(摩尔) = 100: (0.010~0.15): (20~80)。

31、按照权利要求 21 的方法，其中所说的反应是在 150~180℃ 和自生压力下反应 2 小时至 5 天。

32、按照权利要求 21 的方法，其特征在于该方法还包括重复一次或多次所述反应步骤。

一种钛硅分子筛及其制备方法

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

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 不但具有钛的催化氧化作用,而且还具有 ZSM-5 分子筛的择形作用。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。

TS-1 的合成方法由 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⁺) 和/或碱性氧化物 (Me_{n/2}O) 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 SiO₂ 或碱金属硅酸盐,钛源可以是可水解的钛化合物,优选 Ti(OC₂H₅)₄, 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:

	一般范围	优选范围
SiO ₂ /TiO ₂ :	5~200	35~65
OH/ SiO ₂ :	0.1~1.0	0.3~0.6
H ₂ O/ SiO ₂ :	20~200	60~100
Me/ SiO ₂ :	0~0.5	0
RN ⁺ / SiO ₂ :	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_2 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 $75\sim 80^\circ\text{C}$ 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: $\text{SiO}_2 : (0.01\sim 0.10)\text{TiO}_2 : 0.36\text{TPAOH} : 35\text{H}_2\text{O}$ 。

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 $130\sim 200^\circ\text{C}$ 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: 由于有较大部分的钛作为骨架外钛滞留在分子筛的孔道中, 这部分骨架外钛不仅不起有效催化氧化作用, 而且还造成了氧化剂 (过氧化氢) 的无效分解, 因此, 一方面造成所制备的 TS-1 分子筛催化氧化活性低, 另一方面也由于骨架外钛量的不稳定而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。

本发明的目的是提供一种新的具有 MFI 结构的钛硅分子筛 (TS-1), 该分子筛具有特殊的形状并具有较少的骨架外钛, 因而具有良好的催化氧化活性和活性稳定性; 本发明的另一目的是提供所说钛硅分子筛的制备方法。

本发明所提供的具有 MFI 结构的钛硅分子筛 (TS-1) 其特征在于该分子筛的晶粒为空心结构; 该空心晶粒的空腔部分的径向长度为 $5\sim 300$ 纳米, 优选为 $10\sim 200$ 纳米; 该分子筛样品在 25°C , $P/P_0 = 0.10$, 吸附时间 1 小时的条件下测得的苯吸附量为至少 70 毫克/克, 优选为至少 80 毫克/克。

本发明所提供的具有 MFI 结构的钛硅分子筛其晶粒的空腔部分的形状不是固定不变的, 可以为矩形、圆形、不规则圆形、不规则多边形等各种形状, 或者是这些形状的结合。

本发明所提供的具有 MFI 结构的钛硅分子筛其特征还在于该分子筛的晶粒为单个的空心晶粒或者由多个空心晶粒聚集成的聚集晶粒。

本发明所提供的具有 MFI 结构的钛硅分子筛其特征还在于该分子筛的低温氮吸附的吸附等温线和脱附等温线之间存在滞后环。经本发明人研究发现, 该滞后环与分子筛的空心结构有关; 现有技术中的常规 TS-1 分子筛其低温

氮吸附的吸附等温线和脱附等温线之间基本上不存在滞后环，而本发明中的具有空心结构的 TS-1 分子筛都不同程度地存在所说滞后环；该空心晶粒的空腔部分的尺寸越大，则其所说滞后环也越大。

本发明所提供的制备所说钛硅分子筛 (TS-1) 的第一种方法包括：

(1). 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，优选的是在 15~60℃ 下反应 10 分钟至 3 小时，得到酸处理的 TS-1 分子筛；

(2). 将(1)所得经酸处理的 TS-1 分子筛、有机碱和水混合均匀，将所得混合物放入密封反应釜中，在 120~200℃ 的温度和自生压力下反应 1 小时至 8 天时间，优选的是在 150~180℃ 和自生压力下反应 2 小时至 5 天，将所得产物过滤、洗涤并干燥。

本发明所提供的第一种方法中还可以包括同时重复一次或多次步骤(1)和步骤(2)所述过程，或者单独重复一次或多次步骤(2)所述过程，以进一步增加晶粒的空心程度，减少分子筛骨架外的钛量，从而提高分子筛催化氧化活性。

本发明所提供的第一种方法中步骤(1)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；但优选的是已焙烧脱除了有机模板剂的 TS-1 分子筛。

本发明所提供的第一种方法中步骤(1)所说的酸性化合物可以是有机酸类化合物如脂肪酸 $R^1(\text{COOH})_n$ ，其中 R^1 为具有 1~4 个碳原子的烷基， $n=1$ 或 2；也可以是无机矿物酸如盐酸、磷酸、硝酸、硫酸、氢氟酸等；或者是酸性盐类化合物如氯化铵、磷酸铵、硝酸铵、硫酸铵和氟化铵等；其中优选的酸性化合物为无机酸。

本发明所提供的第一种方法中步骤(1)所说的分子筛、酸性化合物和水的比例为分子筛(克): 酸性化合物(摩尔): 水(摩尔) = 100: (0.010~2.0): (5~250)，优选为 100: (0.080~0.80): (10~100)。

本发明所提供的第一种方法中步骤(2)所说的有机碱为脂肪胺类，醇胺类或者季铵碱类化合物，或者是含有这些有机碱的混合物；其中优选的为醇胺类化合物或者季铵碱类化合物或者它们的混合物；更优选的是季铵碱类化合物或者含有季铵碱类化合物的这些有机碱的混合物。

所说的脂肪胺类化合物其通式为 $R^2(\text{NH}_2)_n$ ，其中 R^2 为具有 1~6 个碳原子的烷基， $n=1$ 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。

所说的醇胺类化合物其通式为 $(\text{HOR}^3)_m\text{N}$ ，其中 R^3 为具有 1~4 个碳原子

的烷基， $m=1\sim 3$ ，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。

所说的季铵碱类化合物其通式为 R^4_3NOH ，其中 R^4 为具有 1~4 个碳原子的烷基，更优选的为具有 2~4 个碳原子的烷基，最优选的为丙基。

本发明所提供的第一种方法中步骤(2)所说的分子筛、有机碱和水的比例为分子筛(克): 有机碱(摩尔): 水(摩尔) = 100: (0.0050~0.50) : (5~200)，优选为 100: (0.010~0.15): (20~80)。

本发明所提供的制备所说钛硅分子筛 (TS-1) 的第二种方法，其特征在于该方法包括将已经按照常规方法合成出的具有 MFI 结构的钛硅分子筛与一种有机碱和水混合均匀，将所得混合物放入密封反应釜中，在 120~200℃ 的温度和自生压力下反应 1 小时至 8 天时间，优选的是在 150~180℃ 和自生压力下反应 2 小时至 5 天时间，然后回收产品。与第一种方法相比，该第二种方法的不同之处在于不经过酸处理而直接将已经按照常规方法合成出的具有 MFI 结构的钛硅分子筛用一种有机碱进行处理，其中的有机碱及其用量如前面所定义。在该第二种方法中，所述用有机碱处理的步骤可以重复一次或多次。

采用本发明的第一种方法处理所得到的 TS-1 分子筛产品与第二种方法所得产品相比其空心晶粒的空腔尺寸更大，但本发明的第二种方法同样能达到本发明的目的。

图 1 为实施例 1 所得样品的 X 射线衍射 (XRD) 晶相图。

图 2~13 分别为对比例 1、实施例 1~11 所得样品的透射电子显微镜(TEM)照片。

图 14~25 分别为对比例 1、实施例 1~11 所得样品的低温氮吸附的吸附等温线和脱附等温线。

本发明由于采用酸碱混合处理或有机碱处理的方法，使骨架外钛能再次进入骨架，使所得 TS-1 分子筛的骨架外钛量减少，有效骨架钛量增加，从而使其催化氧化活性与现有技术相比明显提高（见实施例 12），同时具有较好的催化活性稳定性（见实施例 13）。另外，本发明的 TS-1 分子筛由于其晶粒为薄壁空心结构，在催化反应中有利于反应物和产物分子尤其是较大分子（如芳香族化合物）的扩散，对芳香族化合物、环类化合物等的催化氧化特别有利。

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。透

射电子显微镜(STM)照片所用的仪器为日本电子公司的 JEM-2000 FX-II 透射电镜; 苯吸附量的测定采用常规的静态吸附法; 低温氮吸附的吸附等温线和脱附等温线的测定按照 ASTM D4222-98 标准方法进行。

对比例 1

本对比例说明未按照本发明的、现有技术 (Zeolites, 1992, Vol.12, 第 943~950 页) 的方法合成 TS-1 分子筛的效果。

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。将此胶体放入不锈钢密封反应釜, 在 170℃ 的温度和自生压力下恒温放置 6 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, 得到未焙烧的 TS-1 原粉。将此 TS-1 原粉于 550℃ 下空气气氛焙烧 4 小时, 得 TS-1 分子筛。其透射电子显微镜照片 (5 万倍) 如图 2 所示, 低温氮吸附的吸附等温线和脱附等温线如图 14 所示, 其 XRD 晶相图与图 1 类似。

实施例 1

取对比例 1 所得的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): 硫酸(摩尔): 水(摩尔) = 100: 0.15: 150 的比例混合均匀, 于 90℃ 下反应 5.0 小时, 然后按常规方法过滤、洗涤和干燥, 得到酸处理的 TS-1 分子筛。

将上述酸处理的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): 三乙醇胺(摩尔): 四丙基氢氧化铵(摩尔): 水(摩尔) = 100: 0.20: 0.15: 180 的比例混合均匀, 放入不锈钢密封反应釜, 在 190℃ 的温度和自生压力下恒温放置 0.5 天时间, 冷却卸压后, 按常规方法过滤、洗涤、干燥, 并在 550℃ 下空气气氛焙烧 3 小时, 得到本发明的改性的 TS-1 分子筛, 其透射电子显微镜照片 (5 万倍) 如图 3 所示, 低温氮吸附的吸附等温线和脱附等温线如图 15 所示, 其 XRD 晶相图如图 1 所示。

实施例 2

取对比例 1 所得的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): 氢氟酸(摩尔): 水(摩尔) = 100: 0.25: 60 的比例混合均匀, 于 50℃ 下反应 3.0 小时, 然后按常规方法过滤、洗涤和干燥, 得到酸处理的 TS-1 分子筛。

将上述经酸处理的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): 四丙基氢氧化铵(摩尔): 水(摩尔) = 100: 0.010: 80 的比例混合均匀, 放入不锈钢密封反应釜, 在 170℃ 的温度和自生压力下恒温放置 1 天时间, 冷却卸压后, 按常规方法过滤、洗涤、干燥, 并在 550℃ 下空气气氛焙烧 3 小时, 得到本发明的改性的 TS-1 分子筛, 其透射电子显微镜照片 (5 万倍) 如图 4 所示, 低温氮吸附的吸附等温线和脱附等温线如图 16 所示, 其 XRD 晶相图与图 1 类似。

实施例 3

取对比例 1 所得的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): 磷酸(摩尔): 水(摩尔) = 100: 1.55: 250 的比例混合均匀, 于 68℃ 下反应 0.3 小时, 然后按常规方法过滤、洗涤和干燥, 得到酸处理的 TS-1 分子筛。

将上述酸处理的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): 己二胺(摩尔): 水(摩尔) = 100: 0.50: 200 的比例混合均匀, 放入不锈钢密封反应釜, 在 140℃ 的温度和自生压力下恒温放置 6 天时间, 冷却卸压后, 按常规方法过滤、洗涤、干燥, 并在 550℃ 下空气气氛焙烧 3 小时, 得到本发明的改性的 TS-1 分子筛, 其透射电子显微镜照片 (2.5 万倍) 如图 5 所示, 低温氮吸附的吸附等温线和脱附等温线如图 17 所示, 其 XRD 晶相图与图 1 类似。

实施例 4

取对比例 1 所得的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): 硝酸铵(摩尔): 水(摩尔) = 100: 3.25: 200 的比例混合均匀, 于室温 (25℃) 下反应 1.5 小时, 然后按常规方法过滤、洗涤和干燥, 得到酸处理的 TS-1 分子筛。

将上述酸处理的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): 正丁胺(摩尔): 水(摩尔) = 100: 0.18: 30 的比例混合均匀, 放入不锈钢密封反应釜, 在 160℃ 的温度和自生压力下恒温放置 4.0 天时间, 冷却卸压后, 按常规方法过滤、洗涤、干燥, 并在 500℃ 下空气气氛焙烧 4 小时, 得到本发明的改性的 TS-1 分子筛, 其透射电子显微镜照片 (5 万倍) 如图 6 所示, 低温氮吸附的吸附等温线和脱附等温线如图 18 所示, 其 XRD 晶相图与图 1 类似。

实施例 5

取对比例 1 所得的未经焙烧的 TS-1 分子筛原粉按照分子筛(克): 盐酸(摩尔): 水(摩尔) = 100: 0.75: 260 的比例混合均匀, 于 15℃ 下反应 6.0 小时, 然后按常规方法过滤、洗涤和干燥, 得到酸处理的 TS-1 分子筛。

将上述酸处理的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): 丁二胺(摩尔): 水(摩尔)

=100: 0.30: 10 的比例混合均匀, 放入不锈钢密封反应釜, 在 155℃ 的温度和自生压力下恒温放置 3 天时间, 冷却卸压后, 按常规方法过滤、洗涤、干燥, 并在 600℃ 下空气气氛焙烧 2 小时, 得到本发明的改性的 TS-1 分子筛, 其透射电子显微镜照片 (5 万倍) 如图 7 所示, 低温氮吸附的吸附等温线和脱附等温线如图 19 所示, 其 XRD 晶相图与图 1 类似。

实施例 6

取对比例 1 所得的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): 乙二酸(摩尔): 水(摩尔) =100: 4.5: 30 的比例混合均匀, 于 80℃ 下反应 2.5 小时, 然后按常规方法过滤、洗涤和干燥, 得到酸处理的 TS-1 分子筛。

将上述酸处理的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): 二乙醇胺(摩尔): 水(摩尔) =100: 0.30: 50 的比例混合均匀, 放入不锈钢密封反应釜, 在 165℃ 的温度和自生压力下恒温放置 2 天时间, 冷却卸压后, 按常规方法过滤、洗涤、干燥, 并在 550℃ 下空气气氛焙烧 3 小时, 得到本发明的改性的 TS-1 分子筛, 其透射电子显微镜照片 (5 万倍) 如图 8 所示, 低温氮吸附的吸附等温线和脱附等温线如图 20 所示, 其 XRD 晶相图与图 1 类似。

实施例 7

取对比例 1 所得的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): 氟化铵(摩尔): 水(摩尔) =100: 0.05: 80 的比例混合均匀, 于 35℃ 下反应 4.5 小时, 然后按常规方法过滤、洗涤和干燥, 得到酸处理的 TS-1 分子筛。

将上述酸处理的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): 四乙基氢氧化铵(摩尔): 水(摩尔) =100: 0.25: 60 的比例混合均匀, 放入不锈钢密封反应釜, 在 175℃ 的温度和自生压力下恒温放置 3 天时间, 冷却卸压后, 按常规方法过滤、洗涤、干燥, 并在 550℃ 下空气气氛焙烧 3 小时, 得到本发明的改性的 TS-1 分子筛, 其透射电子显微镜照片 (5 万倍) 如图 9 所示, 低温氮吸附的吸附等温线和脱附等温线如图 21 所示, 其 XRD 晶相图与图 1 类似。

实施例 8

重复一次实施例 7 所述步骤, 所不同的是用按实施例 7 的方法得到的 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用酸碱多次改性的 TS-1 分子筛。其透射电子显微镜照片 (5 万倍) 如图 10 所示, 低温氮吸附的吸附等温线和脱附等温线如图 22 所示, 其 XRD 晶相图与图 1 类似。

实施例 9

取对比例 1 所得的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): 四乙基氢氧化铵(摩尔): 水(摩尔) =100: 0.25: 60 的比例混合均匀, 放入不锈钢密封反应釜, 在 175℃ 的温度和自生压力下恒温放置 3 天时间, 冷却卸压后, 按常规方法过滤、洗涤、干燥, 并在 550℃ 下空气气氛焙烧 3 小时, 得到本发明的改性的 TS-1 分子筛, 其透射电子显微镜照片 (5 万倍) 如图 11 所示, 低温氮吸附的吸附等温线和脱附等温线如图 23 所示, 其 XRD 晶相图与图 1 类似。

实施例 10

取对比例 1 所得的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): 三乙醇胺(摩尔): 水(摩尔) =100: 0.25: 60 的比例混合均匀, 放入不锈钢密封反应釜, 在 150℃ 的温度和自生压力下恒温放置 3 天时间, 冷却卸压后, 按常规方法过滤、洗涤、干燥, 并在 550℃ 下空气气氛焙烧 3 小时, 得到本发明的改性的 TS-1 分子筛, 其透射电子显微镜照片 (5 万倍) 如图 12 所示, 低温氮吸附的吸附等温线和脱附等温线如图 24 所示, 其 XRD 晶相图与图 1 类似。

实施例 11

取对比例 1 所得的 TS-1 分子筛按照分子筛(克): 四乙基氢氧化铵(摩尔): 乙胺(摩尔): 水(摩尔) =100: 0.15: 0.10: 80 的比例混合均匀, 放入不锈钢密封反应釜, 在 175℃ 的温度和自生压力下恒温放置 3 天时间, 冷却卸压后, 按常规方法过滤、洗涤、干燥, 并在 550℃ 下空气气氛焙烧 3 小时, 得到本发明的改性的 TS-1 分子筛, 其透射电子显微镜照片 (5 万倍) 如图 13 所示, 低温氮吸附的吸附等温线和脱附等温线如图 25 所示, 其 XRD 晶相图与图 1 类似。

实施例 12

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

将上述实施例和对比例 1 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:

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

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

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

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

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

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	16.43	98.72	51.80	46.93	1.28
实施例 2	21.82	99.18	52.29	46.88	0.82
实施例 3	13.75	97.53	52.65	44.87	2.47
实施例 4	15.64	98.34	49.17	49.17	1.66
实施例 5	16.01	98.88	50.47	48.41	1.12
实施例 6	12.10	96.86	50.74	46.12	3.14
实施例 7	22.15	99.50	49.57	49.93	0.50
实施例 8	22.72	99.34	50.26	49.08	0.66
实施例 9	22.08	99.47	49.58	49.63	0.79
实施例 10	15.98	98.66	50.32	48.14	1.54
实施例 11	16.74	99.02	50.12	49.33	0.55
对比例 1	12.54	90.35	45.37	44.98	9.65

实施例 13

本实施例说明本发明方法和对比例的方法所得 TS-1 分子筛用于苯酚羟基化的催化氧化反应时的活性稳定性。

将实施例 1 和对比例 1 所制备的 TS-1 分子筛经挤条成型制成粒径为 0.9 ~ 1.25 毫米的圆柱型颗粒催化剂，分别装入固定床反应器，在反应温度为 80℃ 和常压条件下，用柱塞泵以空速 1.0 克苯酚/(小时·克催化剂)的速度连续泵入苯酚、丙酮和过氧化氢组成的混合物（混合物的比例为苯酚：丙酮：过氧化氢= 1: 1.25: 0.39 重量比）进行反应，在不同反应时间取样，将所取样品在 Varian3400 色谱仪上使用 OV-101 毛细管柱（30m×0.25mm）测定各产品分布，试验结果见表 2，表 2 中苯酚转化率的定义与实施例 12 相同。

由表 2 可以看出本发明所提供的钛硅分子筛与对比例 1 所得分子筛相比催化氧化活性和活性稳定性都明显提高，在反应进行至 160 小时并且催化剂没有进行再生的情况下，本发明所提供的钛硅分子筛制成的催化剂仍保持较高的催化活性，而对比例所提供的分子筛制成的催化剂其活性已经明显下降，这说明本发明所提供的钛硅分子筛骨架外钛含量较少，不易进一步转化为焦油和焦炭而使催化剂失活，活性稳定性很好。

表 2 不同反应时间的苯酚转化率(摩尔%)

反应时间(小时)	苯酚转化率(摩尔%)	
	实施例 1 催化剂	对比例 1 催化剂
1	21.45	13.55
2	24.63	15.29
7	24.48	14.34
17	22.14	13.49
19	22.20	14.16
22	22.55	12.19
25	22.65	12.19
31	24.58	10.89
33	24.75	10.49
40	21.37	8.46
43	21.21	8.19
46	22.18	9.18
49	23.74	9.09
53	23.89	7.69
56	23.76	6.19
65	21.06	5.16
70	22.21	5.09
76	20.43	4.94
79	20.98	5.14
89	20.23	4.86
92	20.17	4.61
94	21.12	4.29
96	20.19	3.99
100	20.11	3.18
120	20.54	3.07
140	20.41	2.95
160	20.08	2.94

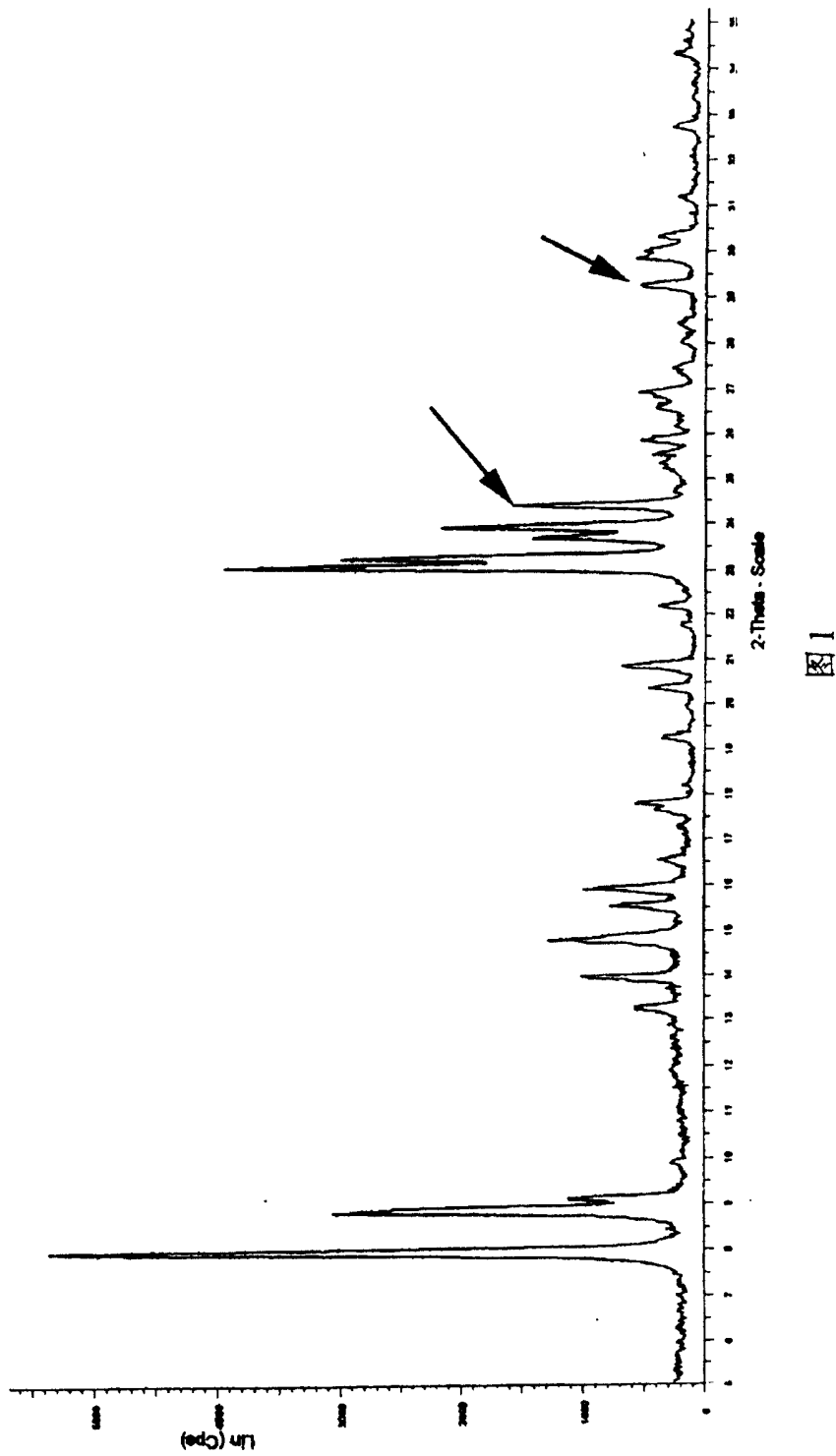


图 1

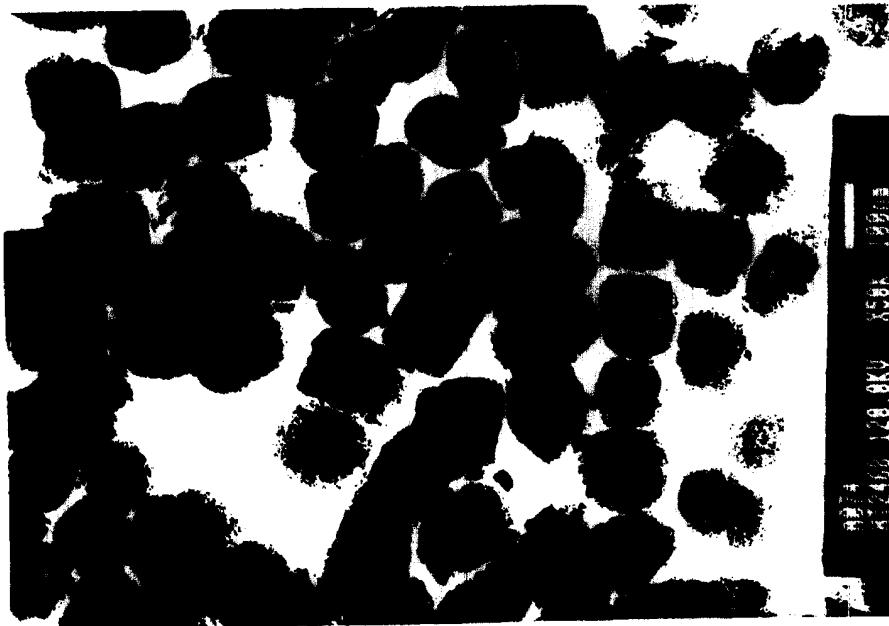


图 2



图 3



图 4

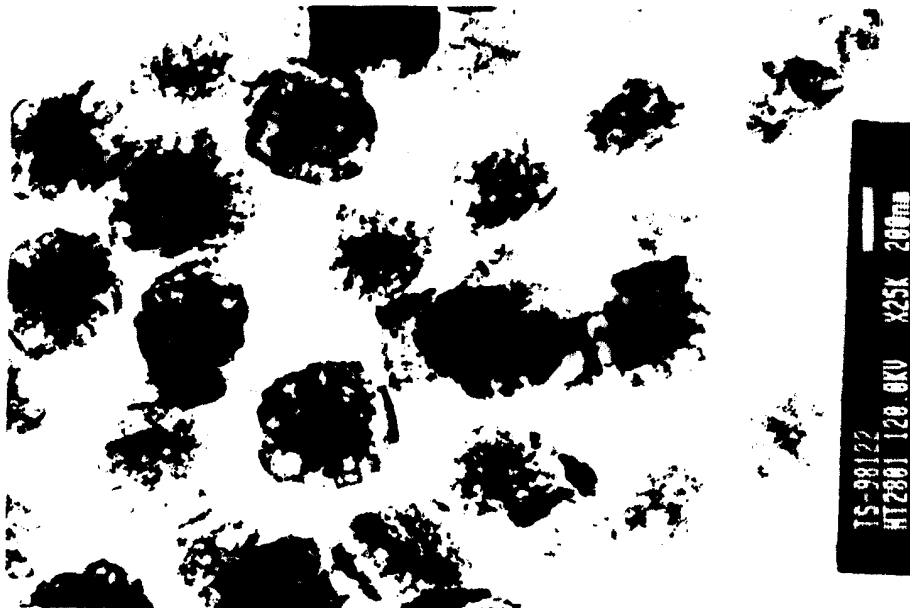


图 5

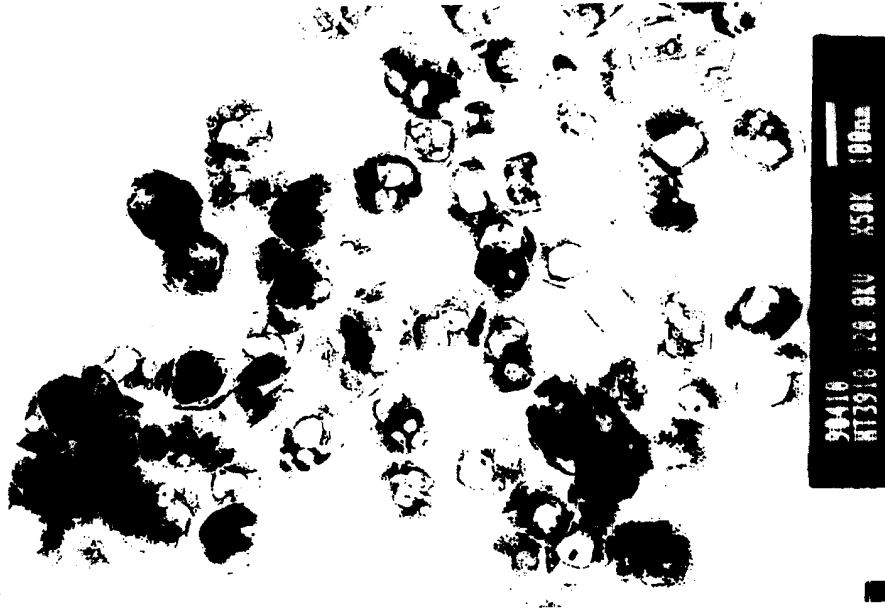


图 6

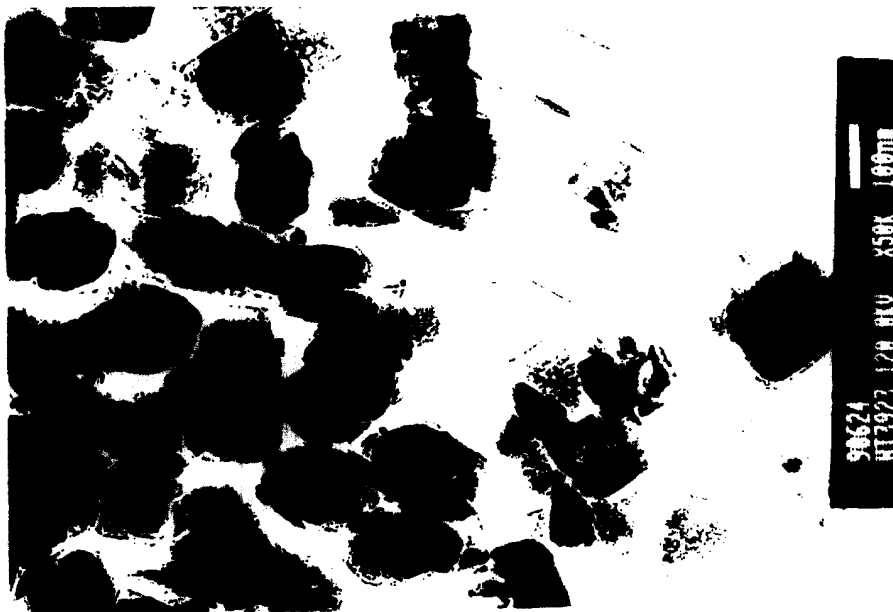


图 7

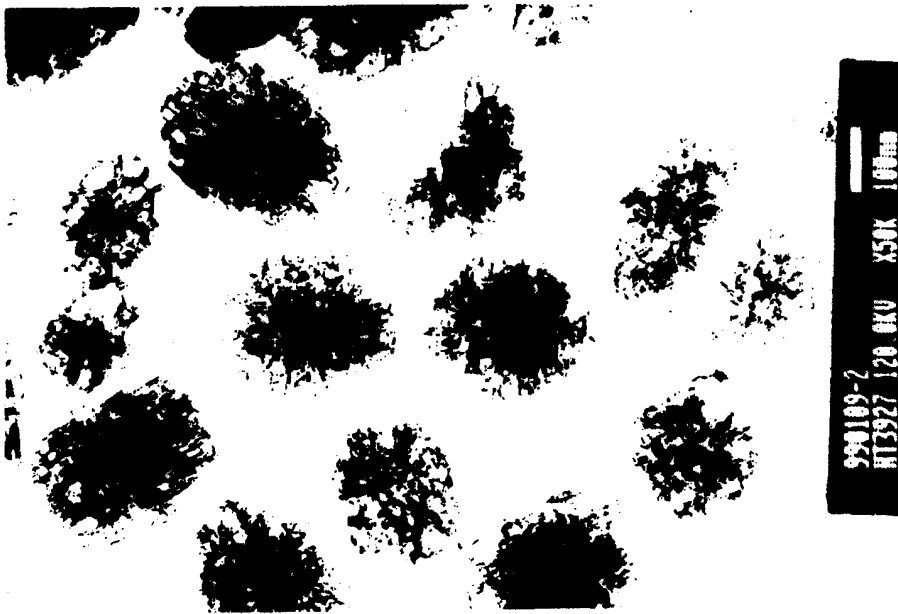


图 8

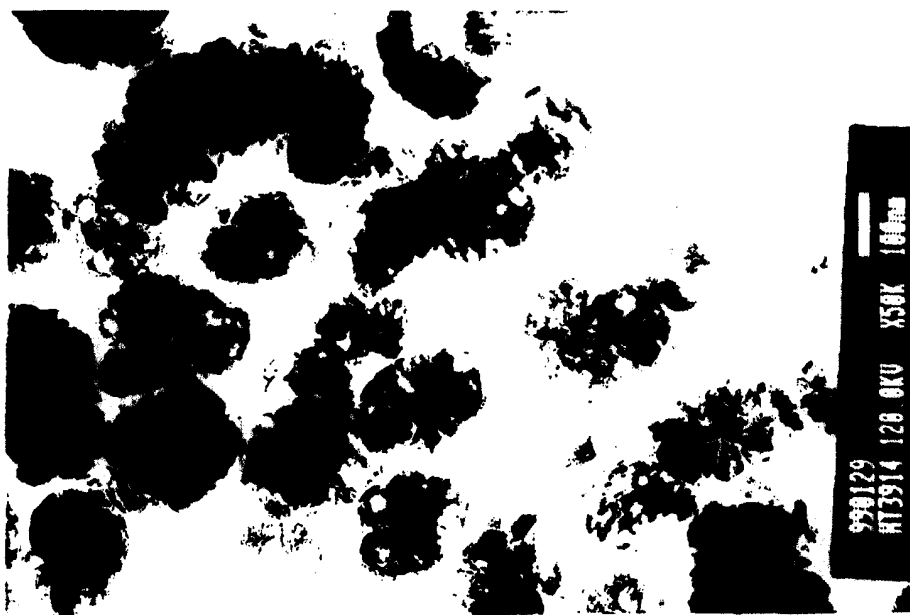


图 9



图 10

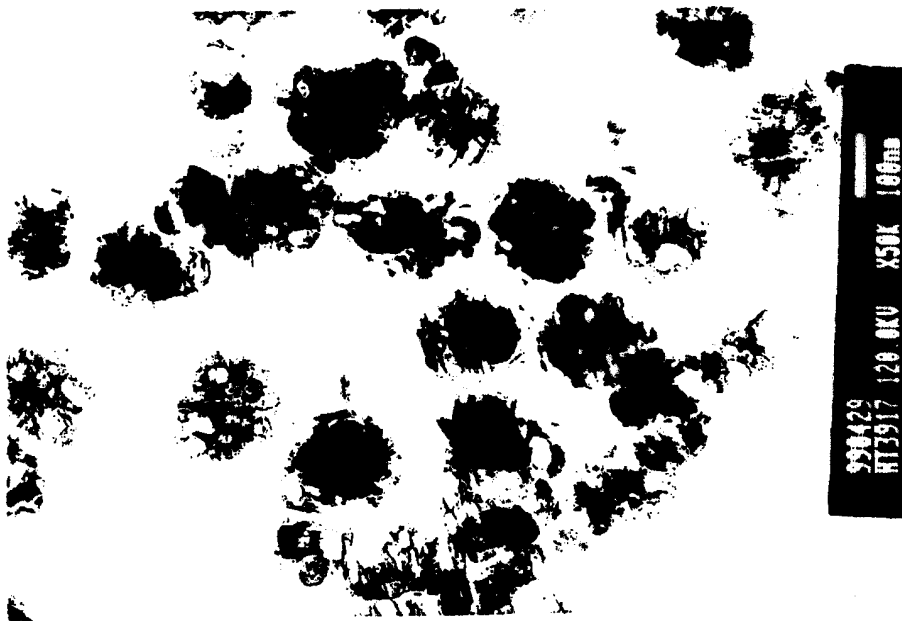


图 11



图 12

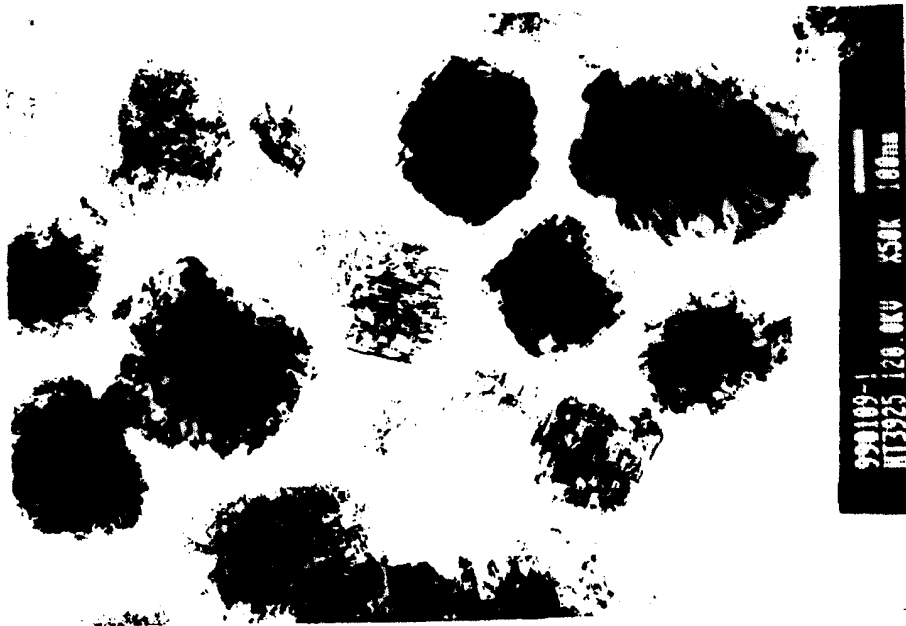


图 13

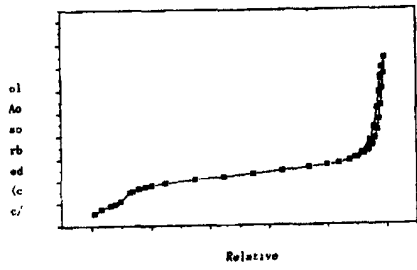


图 14 对比例 1

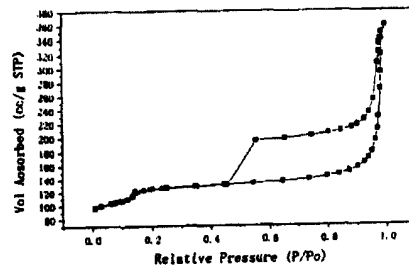


图 15 实施例 1

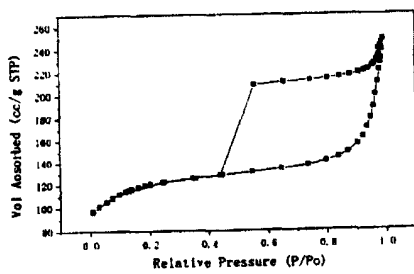


图 16 实施例 2

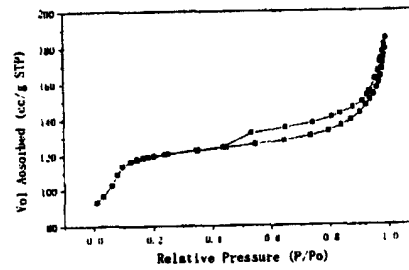


图 17 实施例 3

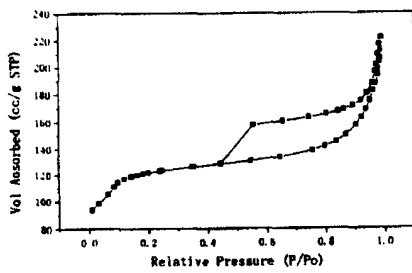


图 18 实施例 4

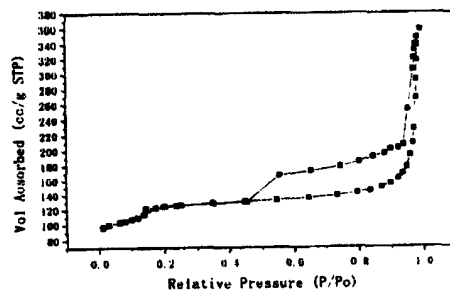


图 19 实施例 5

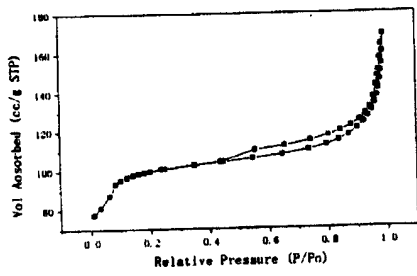


图 20 实施例 6

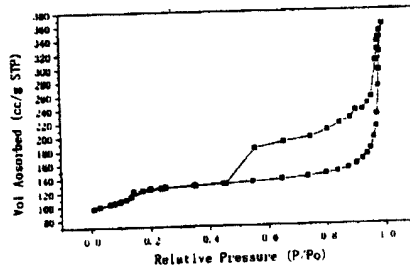


图 21 实施例 7

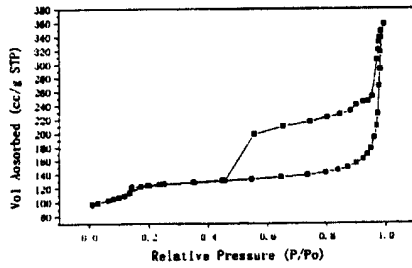


图 22 实施例 8

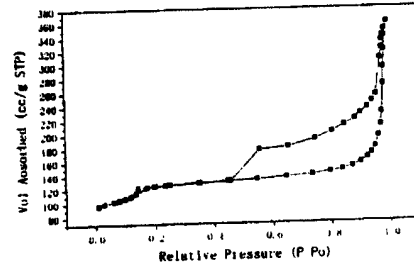


图 23 实施例 9

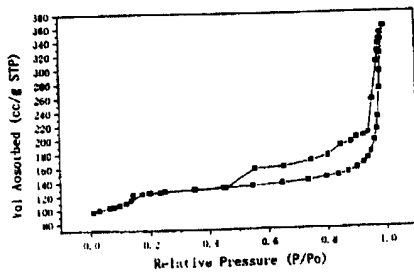


图 24 实施例 10

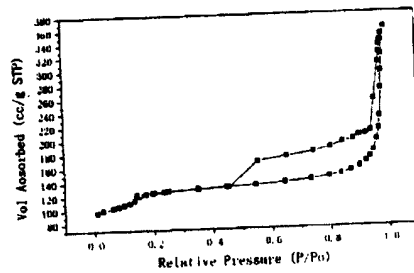


图 25 实施例 11