



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109592694 B

(45) 授权公告日 2021.05.14

(21) 申请号 201710919873.6
 (22) 申请日 2017.09.30
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 109592694 A
 (43) 申请公布日 2019.04.09
 (73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
 地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
 22号
 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 史春风 林民 朱斌
 (74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限
 公司 11283
 代理人 刘国平 顾映芬

(51) Int.Cl.
C01B 39/08 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
B01J 29/88 (2006.01)
C07C 37/60 (2006.01)
C07C 39/08 (2006.01)
 (56) 对比文件
 CN 104512906 A, 2015.04.15
 CN 106904632 A, 2017.06.30
 Yi Zuo et al..Enhanced Catalytic
 Activity on Post-Synthesized Hollow
 Titanium Silicalite-1 with High Titanium
 Content on the External Surface.
 《ChemistrySelect》.2016, 第1卷

审查员 袁超

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

钛硅分子筛及其制备方法和应用以及苯酚羟基化方法

(57) 摘要

本发明涉及分子筛领域,公开了钛硅分子筛及其制备方法和应用以及苯酚羟基化方法,该分子筛包括:钛元素、硅元素和氧元素,其中,所述分子筛满足 $X_{1-1.8}/X_{0.4-0.9}=C, 0.1 < C < 0.9$, 优选 $0.15 < C < 0.7$, $X_{0.4-0.9}$ 为分子筛在0.4-0.9nm范围的微孔孔径占总微孔孔径分布量的比例, $X_{1-1.8}$ 为分子筛在1-1.8nm范围的微孔孔径占总微孔孔径分布量的比例。本发明提供的钛硅分子筛具有特殊的物化特征结构,用于苯酚羟基化反应,有利于提高苯酚转化率,且利于调变目标产物对苯二酚的选择性。

1. 一种钛硅分子筛,其特征在于,该分子筛包括:钛元素、硅元素和氧元素,其中,所述分子筛满足 $X_{1-1.8}/X_{0.4-0.9}=C, 0.1 < C < 0.9, X_{0.4-0.9}$ 为分子筛在0.4-0.9nm范围的微孔孔径占总微孔孔径分布量的比例, $X_{1-1.8}$ 为分子筛在1-1.8nm范围的微孔孔径占总微孔孔径分布量的比例;

所述分子筛的表面硅钛比与体相硅钛比的比值为1.5-8;

所述硅钛比是指氧化硅与氧化钛的摩尔比;

其中,所述钛硅分子筛由以下方法制得:

(1) 将含有钛硅分子筛的催化剂与第一热处理液混合,然后进行第一热处理,然后分离得到第一固体,所述第一热处理液为浓度 $>0.1\text{mol/L}$ 的酸溶液,所述第一热处理的温度为 $10-200^{\circ}\text{C}$;

(2) 将所述第一固体与第二处理液混合,然后进行第二热处理,所述第二处理液含有钛源、硅源、碱源和水,所述第二热处理的温度为 $100-200^{\circ}\text{C}$;

其中,以 SiO_2 计,步骤(1)所述含有钛硅分子筛的催化剂与步骤(2)所述硅源的摩尔比为 $100:(0.1-20)$ 。

2. 根据权利要求1所述的分子筛,其中,所述分子筛满足 $X_{1-1.8}/X_{0.4-0.9}=C, 0.15 < C < 0.7$ 。

3. 根据权利要求1所述的分子筛,其中,所述分子筛满足 $T_w/T_k=B, 0.25 < B < 0.85, T_w$ 为分子筛的微孔孔体积, T_k 为分子筛的总孔体积。

4. 根据权利要求3所述的分子筛,其中,所述分子筛满足 $T_w/T_k=B, 0.3 < B < 0.8$ 。

5. 根据权利要求1-4中任意一项所述的分子筛,其中,硅元素:钛元素的摩尔比为 $100:(0.1-10)$ 。

6. 根据权利要求1-4中任意一项所述的分子筛,其中,所述表面硅钛比与所述体相硅钛比的比值为2-6。

7. 一种钛硅分子筛的制备方法,该方法包括:

(1) 将含有钛硅分子筛的催化剂与第一热处理液混合,然后进行第一热处理,然后分离得到第一固体,所述第一热处理液为浓度 $>0.1\text{mol/L}$ 的酸溶液,所述第一热处理的温度为 $10-200^{\circ}\text{C}$;

(2) 将所述第一固体与第二处理液混合,然后进行第二热处理,所述第二处理液含有钛源、硅源、碱源和水,所述第二热处理的温度为 $100-200^{\circ}\text{C}$;

其中,以 SiO_2 计,步骤(1)所述含有钛硅分子筛的催化剂与步骤(2)所述硅源的摩尔比为 $100:(0.1-20)$ 。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其中,步骤(1)所述含有钛硅分子筛的催化剂为以钛硅分子筛作为催化剂的反应装置的卸出剂,优选为氨肟化反应装置的卸出剂。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其中,所述钛硅分子筛为MFI结构,所述卸出剂的活性为该钛硅分子筛在新鲜时的活性的50%以下。

10. 根据权利要求8所述的制备方法,其中,将卸出剂与第一热处理液混合前,先将所述卸出剂进行焙烧。

11. 根据权利要求7-10中任意一项所述的制备方法,其中,第一热处理的时间为 $0.5-36\text{h}$,第二热处理的时间为 $6-96\text{h}$ 。

12. 根据权利要求11所述的制备方法,其中,第二热处理依次经历阶段(1)、阶段(2)和阶段(3),阶段(1)在100-140°C维持2-24小时,阶段(2)升温至180-200°C维持0.1-12小时,阶段(3)降温至140-180°C维持4-24小时。

13. 根据权利要求12所述的制备方法,其中,阶段(3)与阶段(2)的温度差为至少20°C。

14. 根据权利要求12所述的制备方法,其中,阶段(3)与阶段(2)的温度差为25-60°C。

15. 根据权利要求12所述的制备方法,其中,室温到阶段(1)的升温速率为0.1-20°C/min,阶段(1)升温到阶段(2)的升温速率为1-50°C/min,阶段(2)降温到阶段(3)的降温速率为1-20°C/min。

16. 根据权利要求7-10中任意一项所述的制备方法,其中,以SiO₂计,步骤(1)所述含有钛硅分子筛的催化剂与步骤(2)所述硅源的摩尔比为100:(1-15)。

17. 根据权利要求16所述的制备方法,其中,以SiO₂计,步骤(1)所述含有钛硅分子筛的催化剂与步骤(2)所述硅源的摩尔比为100:(4-10)。

18. 根据权利要求7-10中任意一项所述的制备方法,其中,

含有钛硅分子筛的催化剂:钛源:酸:碱源:水的摩尔比为100:(0.1-10):(0.005-50):(0.5-50):(20-1000),其中,含有钛硅分子筛的催化剂以SiO₂计,钛源以TiO₂计,酸以H⁺计,碱源以N或OH计。

19. 根据权利要求18所述的制备方法,其中,所述酸为有机酸和/或无机酸;所述碱源为有机碱源和/或无机碱源;所述有机碱源为尿素、脂肪族胺化合物、脂肪族醇胺化合物和季铵碱化合物中的一种或多种;所述无机碱源为氨、阳离子为碱金属的碱以及阳离子为碱土金属的碱中的至少一种。

20. 权利要求7-19中任意一项所述的制备方法制备得到的钛硅分子筛。

21. 权利要求1-6、20中任意一项所述的钛硅分子筛在苯酚羟基化反应中的应用。

22. 一种苯酚羟基化方法,该方法包括:在苯酚羟基化条件下,将一种液体混合物与催化剂接触,所述液体混合物含有苯酚、至少一种氧化剂以及可选的至少一种溶剂,其特征在于,所述催化剂含有权利要求1-6、20中任意一项所述的钛硅分子筛。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中,所述氧化剂为过氧化物,溶剂为水,苯酚与氧化剂的摩尔比为1:(0.1-10);所述苯酚羟基化条件包括:温度为0-120°C,以表压计,压力为0-5MPa。

钛硅分子筛及其制备方法和应用以及苯酚羟基化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及分子筛领域,具体涉及钛硅分子筛、钛硅分子筛的制备方法、钛硅分子筛在苯酚羟基化反应中的应用和苯酚羟基化方法。

背景技术

[0002] 钛硅分子筛,是骨架由硅、钛、氧元素所组成的分子筛,在石油炼制和石油化工中应用前景广阔。其中,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催化选择性氧化性能的新型钛硅分子筛。

[0003] TS-1不但具有钛的催化氧化作用,而且还具有ZSM-5分子筛的择形作用和优良的稳定性,在环己酮催化氨氧化制备环己酮肟的工艺中成功地实现了工业应用。然而,通常在运行一段时间后催化剂催化性能会变差,催化剂出现失活现象。失活又分为暂时性失活和永久性失活。暂时性失活的催化剂可以经过再生使之恢复部分或全部活性,而永久性失活则无法通过再生恢复活性(再生后的活性低于初始活性的50%)。碱性环境下钛硅分子筛失活特别是氨肟化催化剂TS-1发生永久失活后,目前无法回收利用,主要采用堆积填埋的方式处理。这样,占用了宝贵的土地资源和库存空间,急需失活的氨肟化催化剂的回收利用技术开发。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种钛硅分子筛及其制备方法和应用以及苯酚羟基化方法。进一步可以使用失活的含有钛硅分子筛的催化剂,如氨肟化反应装置的卸出剂作为原料来制备钛硅分子筛,用于催化苯酚羟基化反应,苯酚转化率高,对苯二酚的选择性。

[0005] 本发明的发明人经过对失活的钛硅分子筛特别是碱性环境下失活的钛硅分子筛例如氨肟化催化剂发生永久失活后的物化性质进行表征,发现其晶体骨架基本保持完整,可以加以利用。本发明的发明人经过大量的研究进一步发现,在钛硅分子筛的制备过程中,可以采用失活的钛硅分子筛催化剂(特别是碱性条件下永久失活的钛硅分子筛催化剂例如失活的环己酮肟化催化剂作为主要原料),经过特定的制备步骤(使用酸、碱依次处理结合热处理等步骤),可以得到具有特别的物化特征的钛硅分子筛。该方法不仅使得卸出剂得到利用,变废为宝,分子筛收率较高,且制备出的分子筛催化氧化性能优异,特别在苯酚羟基化反应中,以水为溶剂时可以有效调变目标产物对苯二酚的选择性。

[0006] 为实现前述目的,本发明的第一方面,本发明提供一种钛硅分子筛,该分子筛包括:钛元素、硅元素和氧元素,其中,所述分子筛满足 $X_{1-1.8}/X_{0.4-0.9}=C$, $0.1 < C < 0.9$,优选 $0.15 < C < 0.7$, $X_{0.4-0.9}$ 为分子筛在0.4-0.9nm范围的微孔孔径占总微孔孔径分布量的比例, $X_{1-1.8}$ 为分子筛在1-1.8nm范围的微孔孔径占总微孔孔径分布量的比例。

[0007] 本发明的第二方面,本发明提供了一种钛硅分子筛的制备方法,该方法包括:

[0008] (1) 将含有钛硅分子筛的催化剂与第一热处理液混合,然后进行第一热处理,然后分离得到第一固体,所述第一热处理液为浓度 $>0.1\text{mol/L}$ 的酸溶液,所述第一热处理的温度

为10-200℃；

[0009] (2)将所述第一固体与第二处理液混合,然后进行第二热处理,所述第二处理液含有钛源、硅源、碱源和水,所述第二热处理的温度为100-200℃；

[0010] 其中,以 SiO_2 计,步骤(1)所述含有钛硅分子筛的催化剂与步骤(2)所述硅源的摩尔比为100:(0.1-20)。

[0011] 本发明的第三方面,本发明提供了本发明的制备方法制备得到的钛硅分子筛。

[0012] 根据本发明的第四方面,本发明提供了本发明的钛硅分子筛在苯酚羟基化反应中的应用。

[0013] 根据本发明的第五方面,本发明提供了一种苯酚羟基化方法,该方法包括:在苯酚羟基化条件下,将一种液体混合物与催化剂接触,所述液体混合物含有苯酚、至少一种氧化剂以及可选的至少一种溶剂(优选水),所述催化剂含有本发明所述的钛硅分子筛。

[0014] 本发明的具有特殊的物化特征结构的钛硅分子筛,将其用于苯酚羟基化的反应,能够取得更好的催化效果。即由于本发明的材料具有1-1.8nm范围的微孔孔径分布,且 $X_{1-1.8}/X_{0.4-0.9}=C, 0.1 < C < 0.9$,在催化反应中有利于反应物和产物分子的扩散,对苯酚羟基化反应有利,能够有效调变目标产物对苯二酚的选择性。

[0015] 本发明的制备钛硅分子筛的方法,能够制备得到具有本发明的特殊特征结构的钛硅分子筛,例如具有1-1.8nm范围的微孔孔径分布。并且本发明的方法可以使得失活的钛硅分子筛催化剂得到利用,变废为宝。

[0016] 在本发明优选情况下,在第二热处理过程中,采用特定的阶段(1)、阶段(2)和阶段(3),得到的钛硅分子筛用于苯酚羟基化的反应,更有利于有效调变目标产物的选择性。

[0017] 本发明提供的钛硅分子筛具有特殊的物化特征结构,用于苯酚羟基化反应,有利于调变目标产物(对苯二酚)的选择性。

[0018] 本发明的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

具体实施方式

[0019] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0020] 本发明提供了一种钛硅分子筛,该分子筛包括:钛元素、硅元素和氧元素,其中,所述分子筛满足 $X_{1-1.8}/X_{0.4-0.9}=C, 0.1 < C < 0.9$,优选 $0.15 < C < 0.7$, $X_{0.4-0.9}$ 为分子筛在0.4-0.9nm范围的微孔孔径占总微孔孔径分布量的比例, $X_{1-1.8}$ 为分子筛在1-1.8nm范围的微孔孔径占总微孔孔径分布量的比例。

[0021] 根据本发明的一种优选实施方式, $0.15 < C < 0.7$ 。本发明提供的分子筛不仅在0.4-0.9nm范围内有孔径分布,在1-1.8nm范围内也有分布,且在1-1.8nm范围的微孔孔径占总微孔孔径分布量的比例与在0.4-0.9nm范围的微孔孔径占总微孔孔径分布量的比例的比值为C, $0.1 < C < 0.9$,优选地, $0.15 < C < 0.7$,进一步优选地, $0.2 < C < 0.5$ 。采用本发明的优选的技术方案的分子筛,用于以水为溶剂的苯酚羟基化反应时,更有利于催化反应的平稳进行,过程中反应物和产物分子的扩散更趋平缓,有利于催化剂的催化选择性发挥。不但可以进一步提

高苯酚转化率,还可以更有效调变目标产物(例如对苯二酚)的选择性。本发明中,微孔孔径的测试方法可按照常规方法进行,本发明无特殊要求,为本领域技术人员所熟知,如采用 N_2 静态吸附等方法测试。

[0022] 这里需要特别说明的是,若在1-1.8nm范围内微孔孔径分布占总微孔孔径分布量的比例 $<1\%$ 时,则这部分微孔的孔分布忽略不计,即认为在1-1.8nm范围内没有微孔分布,此为本领域技术人员所知悉。因此,本发明所述的在 N_2 静态吸附测试下具有1-1.8nm范围的微孔孔径是指在1-1.8nm范围内的微孔孔径分布占总微孔孔径分布量的比例 $>1\%$ 。常规直接水热合成制备的微孔分子筛,其在1-1.8nm范围内微孔孔径分布占总微孔孔径分布量的比例 $<1\%$,经常见的处理改性方法处理改性后的微孔分子筛,其在1-1.8nm范围内微孔孔径分布占总微孔孔径分布量的比例也较低,一般为 $<1\%$ 。

[0023] 根据本发明的分子筛,优选所述分子筛满足 $T_w/T_k=B$, $0.25<B<0.85$,进一步优选地, $0.3<B<0.8$,最优选 $0.5<B<0.7$,其中, T_w 为分子筛的微孔孔体积, T_k 为分子筛的总孔体积。本发明中,孔体积的测试方法可按照常规方法进行,本发明无特殊要求,为本领域技术人员所熟知,如采用 N_2 静态吸附等方法测试。

[0024] 根据本发明的分子筛,优选地,硅元素:钛元素的摩尔比为100:(0.1-10),更优选硅元素:钛元素的摩尔比为100:(0.2-5),进一步优选硅元素:钛元素的摩尔比为100:(0.5-4),更进一步优选为100:(1-4)。

[0025] 本发明中,采用X射线荧光光谱分析法(XRF)测分子筛中硅元素、钛元素含量。测试方法均按照常规方法进行,无特殊要求,这为本领域技术人员所熟知,此处亦不赘述。

[0026] 根据本发明的钛硅分子筛,优选地,所述分子筛的表面硅钛比不低于体相硅钛比,所述硅钛比是指氧化硅与氧化钛的摩尔比;进一步优选地,所述表面硅钛比与所述体相硅钛比的比值为1.5以上;更优选地,所述表面硅钛比与所述体相硅钛比的比值为1.5-8;更进一步优选地,所述表面硅钛比与所述体相硅钛比的比值为2-6。

[0027] 本发明中,所述表面硅钛比采用X射线光电子能谱法测定,所述体相硅钛比采用X射线荧光光谱法测定。

[0028] 本发明还提供了一种钛硅分子筛的制备方法,该方法包括:

[0029] (1) 将含有钛硅分子筛的催化剂与第一热处理液混合,然后进行第一热处理,然后分离得到第一固体,所述第一热处理液为浓度 $>0.1\text{mol/L}$ 的酸溶液,所述第一热处理的温度为 $10-200^\circ\text{C}$,优选地,时间为0.5-36h;

[0030] (2) 将所述第一固体与第二处理液混合,然后进行第二热处理,所述第二处理液含有钛源、硅源、碱源和水,所述第二热处理的温度为 $100-200^\circ\text{C}$,优选地,时间为6-96h;

[0031] 其中,以 SiO_2 计,步骤(1)所述含有钛硅分子筛的催化剂与步骤(2)所述硅源的摩尔比为100:(0.1-20)。

[0032] 本发明提供的钛硅分子筛的制备方法中,通过调节步骤(2)中硅源的加入量可以调节钛硅分子筛的微孔孔径分布,当以 SiO_2 计,步骤(1)所述含有钛硅分子筛的催化剂与步骤(2)所述硅源的摩尔比为100:(0.1-20)时,可以使得分子筛满足 $X_{1-1.8}/X_{0.4-0.9}=C$, $0.1<C<0.9$ 。

[0033] 本发明中,对所述钛硅分子筛无限制,所述钛硅分子筛可以为常见的具有各种拓扑结构的钛硅分子筛,例如:所述钛硅分子筛可以选自MFI结构的钛硅分子筛(如TS-1)、MEL

结构的钛硅分子筛(如TS-2)、BEA结构的钛硅分子筛(如Ti-Beta)、MWW结构的钛硅分子筛(如Ti-MCM-22)、六方结构的钛硅分子筛(如Ti-MCM-41、Ti-SBA-15)、MOR结构的钛硅分子筛(如Ti-MOR)、TUN结构的钛硅分子筛(如Ti-TUN)和其它结构的钛硅分子筛(如Ti-ZSM-48)中的一种或多种。优选地,所述钛硅分子筛选自MFI结构的钛硅分子筛、MEL结构的钛硅分子筛和BEA结构的钛硅分子筛中的一种或多种。更优选地,所述钛硅分子筛为MFI结构的钛硅分子筛,如TS-1分子筛。

[0034] 本发明中,所述含有钛硅分子筛的催化剂,可以含有新鲜的钛硅分子筛,也可以含有钛硅分子筛卸出剂,本发明对此没有特别的限制。

[0035] 当然,从制备效果的角度,本发明的方法可以采用新鲜的钛硅分子筛作为原料,只是从成本控制等角度来说不会合适,为了节约成本,本发明优选所述含有钛硅分子筛的催化剂为以钛硅分子筛作为催化剂的反应装置的卸出剂。

[0036] 本发明中,所述以钛硅分子筛作为催化剂的反应装置的卸出剂可以为从各种使用钛硅分子筛作为催化剂的装置中卸出的卸出剂,例如可以为从以钛硅分子筛作为催化剂的氧化反应装置中卸出的卸出剂。所述氧化反应可以为各种氧化反应,例如所述以钛硅分子筛作为催化剂的反应装置的卸出剂可以为氨肟化反应装置的卸出剂、羟基化反应装置的卸出剂和环氧化反应装置的卸出剂中的一种或多种,具体可以为环己酮氨肟化反应装置的卸出剂、苯酚羟基化反应装置的卸出剂和丙烯环氧化反应装置的卸出剂中的一种或多种,优选所述卸出剂为碱性环境下反应失活的催化剂,因此,针对本发明优选所述卸出剂为环己酮氨肟化反应装置的卸出剂(如失活的钛硅分子筛TS-1,粉状,粒径在100-500nm)。

[0037] 本发明中,所述卸出剂是指采用溶剂洗涤或焙烧等常规再生方法无法使之活性恢复到初始活性50%的情况下的失活的催化剂(初始活性是指在相同的反应条件下,催化剂在1h之内的平均活性。如在实际环己酮肟化反应中,一般催化剂的初始活性要达到95%以上)。

[0038] 卸出剂的活性根据其来源而有所不同。优选地,卸出剂的活性为该钛硅分子筛在新鲜时的活性的50%以下,进一步优选卸出剂的活性可以为该钛硅分子筛在新鲜时的活性的10-40%。所述钛硅分子筛新鲜时的活性一般为90%以上,通常为95%以上。

[0039] 本发明中,所述卸出剂可以来源于工业失活剂或者在实验室中进行反应后的失活催化剂。

[0040] 本发明中,各个装置的卸出剂采用各个装置的反应进行各自测定,只要保证,在相同的装置中,相同的反应条件下,卸出剂的活性低于新鲜催化剂的活性,即为本发明的卸出剂。如前所述,优选的情况下,卸出剂的活性低于新鲜催化剂的活性的50%。

[0041] 本发明中,以环己酮氨肟化反应装置的卸出剂为例,所述活性通过以下方法测定:

[0042] 取TS-1分子筛(按“Zeolites,1992,Vol.12:943~950”中所描述的方法制备,TiO₂的质量百分含量为2.1%)置于100mL带连续进料和膜分离装置的淤浆床反应器内,在搅拌状态下以5.7mL/h的速度加入水和30wt%的过氧化氢的混合物(水与过氧化氢的体积比为10:9),以10.5mL/h的速度加入环己酮和叔丁醇的混合物(环己酮和叔丁醇的体积比为1:2.5),以5.7mL/h的速度加入36wt%氨水,上述三股物料流为同时加入,同时以相应的速度连续出料,反应温度维持在80℃,反应稳定后每隔1小时对产物取样用气相色谱法对液相的组成进行分析,采用以下公式计算环己酮的转化率并将其作为钛硅分子筛的活性。环己酮

的转化率 = [(加入的环己酮的摩尔量 - 未反应的环己酮的摩尔量) / 加入的环己酮的摩尔量] × 100%。其中,以第1h的结果作为初始活性。

[0043] 根据本发明的方法,无特殊说明的情况下,步骤(1)所述第一热处理和步骤(2)所述第二热处理一般是在密封的情况下在自生压力下进行。

[0044] 根据本发明的方法,优选第一热处理的温度为40-200℃,更优选为50-180℃,进一步优选为60-180℃。

[0045] 根据本发明的方法,所述第一热处理的时间可以依据需要进行确定,针对本发明,优选第一热处理的时间为0.5-36h,优选为1-24h,更优选为2-12h。

[0046] 根据本发明的方法,所述第二热处理的温度在100-200℃之间即可,对第二热处理的时间没有特别的限定,例如可以为0.5-96h。

[0047] 根据本发明的一种优选实施方式,第二热处理依次经历阶段(1)、阶段(2)和阶段(3),阶段(1)在100-140℃,优选在125-140℃进行,阶段(2)升温至180-200℃进行,阶段(3)降温至140-180℃,优选140-170℃进行。

[0048] 根据本发明的一种优选实施方式,阶段(3)与阶段(2)的温度差为至少20℃,优选为25-60℃。

[0049] 根据本发明的一种优选实施方式,室温到阶段(1)的升温速率为0.1-20℃/min,优选为2-10℃/min;阶段(1)升温到阶段(2)的升温速率为1-50℃/min,优选为15-20℃/min;阶段(2)降温到阶段(3)的降温速率为1-20℃/min,更优选为10-20℃/min。

[0050] 根据本发明的一种优选实施方式,优选阶段(1)的维持时间为2-24小时,优选为4-16小时;阶段(2)的维持时间为0.1-12小时,优选为2-6小时;阶段(3)的维持时间为4-24小时,优选为4-12小时。

[0051] 根据本发明提供的方法,优选地,以SiO₂计,步骤(1)所述含有钛硅分子筛的催化剂与步骤(2)所述硅源的摩尔比为100:(1-15),进一步优选为100:(4-10)。采用本发明优选实施方式更有利于调整制得的钛硅分子筛的微孔孔径分布,且使得制得的钛硅分子筛用于苯酚羟基化反应过程中,能够取得反应更加平稳的催化效果。

[0052] 根据本发明的方法,优选本发明的方法还包括:在将卸出剂与第一热处理液混合前,先将所述卸出剂进行焙烧。

[0053] 本发明中,所述焙烧的条件的可选范围较宽,针对本发明优选所述焙烧的条件包括:焙烧的温度为300-800℃,优选为550-600℃;焙烧的时间为2-12h,优选为2-4h,焙烧的气氛包括空气气氛;更优选所述焙烧的条件包括:首先在350-600℃于氮气气氛中焙烧0.5-6h,然后在350-600℃于空气气氛中焙烧0.5-12h。

[0054] 根据本发明的方法,所述酸溶液的浓度>0.1mol/L,优选≥1mol/L,进一步优选1-15mol/L。本发明中,所述酸溶液的主要溶剂为水,也可依据需要加入其他溶剂。如此制备得到的钛硅分子筛孔容及在1-1.8nm的微孔孔分布的特征更明显。

[0055] 根据本发明的方法,优选含有钛硅分子筛的催化剂:钛源:酸:碱源:水的摩尔比为100:(0.1-10):(0.005-50):(0.5-50):(20-1000),进一步优选含有钛硅分子筛的催化剂:钛源:酸:碱源:水的摩尔比为100:(0.2-5.0):(1-15):(1-20):(25-500),含有钛硅分子筛的催化剂以SiO₂计,钛源以TiO₂计,酸以H⁺计,碱源以N或OH⁻计。

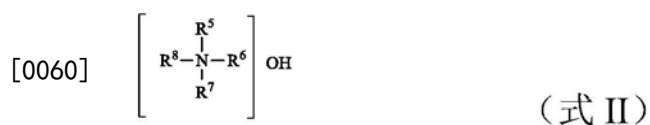
[0056] 根据本发明的方法,所述酸的种类的可选范围较宽,其可以为有机酸和/或无机

酸,优选为无机酸;其中,无机酸可以为HCl、硫酸、高氯酸、硝酸和磷酸中的一种或多种,优选为磷酸;所述有机酸可以为C1-C10的有机羧酸,优选为甲酸、乙酸、丙酸、环烷酸过氧乙酸和过氧丙酸中的一种或多种。

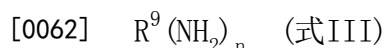
[0057] 根据本发明的方法,所述碱源的种类的可选范围较宽,其可以为有机碱源和/或无机碱源,其中,无机碱源可以为氨、阳离子为碱金属的碱以及阳离子为碱土金属的碱中的至少一种,如可以为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钡等,所述有机碱源可以为尿素、脂肪族胺化合物、脂肪族醇胺化合物和季铵碱化合物中的一种或多种。

[0058] 本发明中,所述季铵碱可以为各种有机四级铵碱,所述脂肪族胺可以为各种NH₃中的至少一个氢被脂肪族烃基(优选为烷基)取代后形成的化合物,所述脂肪族醇胺可以为各种NH₃中的至少一个氢被含羟基的脂肪族烃基(优选为烷基)取代后形成的化合物。

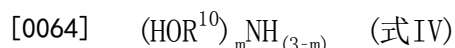
[0059] 具体地,所述季铵碱可以为如式II所示的季铵碱,所述脂肪族胺可以为式III表示的脂肪族胺,所述脂肪族醇胺可以为如式IV表示的脂肪族醇胺:



[0061] 式II中,R⁵、R⁶、R⁷和R⁸各自为C₁-C₄的烷基,包括C₁-C₄的直链烷基和C₃-C₄的支链烷基,例如:R⁵、R⁶、R⁷和R⁸各自可以为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基或叔丁基。



[0063] 式III中,n为1或2的整数.n为1时,R⁹为C₁~C₆的烷基,包括C₁~C₆的直链烷基和C₃-C₆的支链烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、异戊基、叔戊基和正己基.n为2时,R⁹为C₁-C₆的亚烷基,包括C₁~C₆的直链亚烷基和C₃~C₆的支链亚烷基,如亚甲基、亚乙基、亚正丙基、亚正丁基、亚正戊基或亚正己基.更优选脂肪族胺化合物为乙胺、正丁胺、丁二胺和己二胺中的一种或多种



[0065] 式IV中,m个R¹⁰相同或不同,各自为C₁-C₄的亚烷基,包括C₁-C₄的直链亚烷基和C₃-C₄的支链亚烷基,如亚甲基、亚乙基、亚正丙基和亚正丁基;m为1、2或3.更优选,所述脂肪族醇胺化合物为单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺中的一种或多种。

[0066] 根据本发明的一种优选的实施方式,为了进一步提高合成得到的钛硅分子筛的孔道有序性,优选所述碱源为氢氧化钠、氨水、乙二胺、正丁胺、丁二胺、己二胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、四乙基氢氧化铵和四丙基氢氧化铵中的一种或多种。

[0067] 其中,当所述碱源中含有氨水时,碱源的摩尔比以包括分子形式NH₃和离子形式NH₄⁺存在的氨计。

[0068] 根据本发明的方法,优选所述碱源以碱溶液的形式提供,更优选碱溶液的pH>9。

[0069] 根据本发明的方法,所述钛源可以为本领域的常规选择,针对本发明,优选所述钛源选自无机钛盐和/或有机钛酸酯。

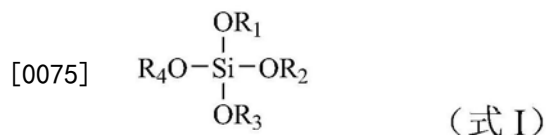
[0070] 本发明中,所述无机钛盐选自各种可水解的钛盐,例如可以选自TiX₄、TiOX₂或Ti(SO₄)₂等各种形式的含钛盐,式中X为卤素,优选为氯,其中,优选所述无机钛盐选自TiCl₄、Ti(SO₄)₂和TiOCl₂中的一种或多种。

[0071] 本发明中,所述有机钛酸酯优选为具有结构式为 M_4TiO_4 的有机钛酸酯,其中,M优选为具有1-4个碳原子的烷基,且4个M可以相同或不同,优选所述有机钛酸酯选自为钛酸异丙酯、钛酸正丙酯、钛酸四丁酯和钛酸四乙酯中的一种或多种。

[0072] 在本发明的具体实施例中使用的为硫酸钛、钛酸四丁酯作为实例,但并不因此限制本发明的范围。

[0073] 本发明对所述硅源没有特别的限定,可以为本领域任何能够提供硅元素的物质,例如所述硅源可以为有机硅源和/或无机硅源。

[0074] 具体地,所述有机硅源例如可以为选自式I所示的含硅化合物中的一种或多种,



[0076] 式I中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自为 C_1 - C_4 的烷基,包括 C_1 - C_4 的直链烷基和 C_3 - C_4 的支链烷基,例如: R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自可以为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基或叔丁基。

[0077] 具体地,所述有机硅源可以为正硅酸四甲酯、正硅酸四乙酯、正硅酸四正丙酯和正硅酸四正丁酯中的一种或多种。在本发明的具体实施例中使用的为正硅酸四乙酯或正硅酸甲酯作为实例,但并不因此限制本发明的范围。

[0078] 根据本发明的方法,所述无机硅源的种类的可选范围较宽,针对本发明,优选所述无机硅源为硅溶胶和/或硅胶,本发明中所述硅胶或硅溶胶可以是各种形式各种生产方法得到的硅胶或硅溶胶。

[0079] 根据本发明,优选本发明的方法还包括从步骤(2)热处理的物料中回收产物的步骤,回收产物的步骤为常规方法,为本领域的技术人员所熟悉,在此并无特别要求,一般是指产物过滤、洗涤、干燥和焙烧的过程。其中,所说的干燥过程可在室温-200°C之间的温度下进行,所说的焙烧过程可在300-800°C之间先在氮气气氛中0.5-6小时后在空气气氛中3-12小时进行。

[0080] 本发明还提供了本发明的分子筛以及本发明方法得到的分子筛在苯酚羟基化反应中的应用。在苯酚羟基化反应中,采用本发明的分子筛以及本发明方法得到的分子筛能够有效调变目标产物对苯二酚的选择性。

[0081] 根据本发明的第四方面,本发明提供了一种苯酚羟基化方法,该方法包括:在苯酚羟基化条件下,将一种液体混合物与催化剂接触,所述液体混合物含有苯酚、至少一种氧化剂以及可选的至少一种溶剂,所述催化剂含有本发明所述的分子筛或本发明所述的制备方法制备得到的分子筛。

[0082] 根据本发明的方法,所述氧化剂可以为常见的各种能够将苯酚羟基化的物质。本发明的方法特别适用于以过氧化物作为氧化剂来氧化苯酚的场合,这样能够显著提高过氧化物的有效利用率。所述过氧化物是指分子结构中含有-O-O-键的化合物,可以选自过氧化氢、有机过氧化物和过酸。所述有机过氧化物是指过氧化氢分子中的一个或两个氢原子被有机基团取代而得到的物质。所述过酸是指分子结构中含有-O-O-键的有机含氧酸。本发明中,所述氧化剂的具体实例可以包括但不限于:过氧化氢、叔丁基过氧化氢、过氧化异丙苯、环己基过氧化氢、过氧乙酸和过氧丙酸。优选地,所述氧化剂为过氧化氢,这样能够进一步

降低分离成本。

[0083] 所述过氧化氢可以为本领域常用的以各种形式存在的过氧化氢。从进一步提高根据本发明的方法的安全性的角度出发,根据本发明的方法优选使用以水溶液形式存在的过氧化氢。根据本发明的方法,在所述过氧化氢以水溶液形式提供时,所述过氧化氢水溶液的浓度可以为本领域的常规浓度,例如:20-80重量%。浓度满足上述要求的过氧化氢的水溶液可以采用常规方法配制,也可以商购得到,例如:可以为能够商购得到的30重量%的双氧水、50重量%的双氧水或70重量%的双氧水。

[0084] 所述氧化剂的用量可以为常规选择,没有特别限定。一般地,苯酚与氧化剂的摩尔比可以为1:(0.1-10),优选1:(0.2-5)。

[0085] 根据本发明的方法,所述液体混合物含或不含溶剂,优选含有溶剂,这样通过调节液体混合物中溶剂的含量,能够对反应的速度进行调整,使反应更为平稳。所述溶剂可以为各种既能够溶解苯酚和氧化剂或促进二者混合,又能够溶解目标氧化产物的液体物质。一般地,所述溶剂可以选自水、 C_1-C_6 的醇、 C_3-C_8 的酮和 C_2-C_6 的腈。所述溶剂的具体实例可以包括但不限于:水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、叔丁醇、异丁醇、丙酮、丁酮和乙腈。优选地,所述溶剂为水。以水为溶剂时可以有效调变目标产物对苯二酚的选择性。

[0086] 所述溶剂的用量可以根据苯酚和氧化剂的用量进行适当的选择。一般地,所述溶剂与所述苯酚的摩尔比可以为(0.1-100):1,优选为(0.2-80):1。

[0087] 根据本发明的方法,羟基化反应条件随目标氧化产物而定。一般地,羟基化反应可以在0-120°C的温度下进行,优选在20-80°C的温度下进行;以表压计,反应器内的压力可以为0-5MPa,优选为0.1-3MPa。

[0088] 根据本发明的方法还可以包括将从固定床反应器中输出的反应混合物进行分离,以得到目标氧化产物以及未反应的反应物。将反应混合物进行分离的方法可以为本领域的常规选择,没有特别限定。分离出的未反应的反应物可以循环使用。

[0089] 以下结合实施例详细说明本发明,但并不因此限制本发明的范围。

[0090] 以下实施例和对比例中,所用试剂均为市售的分析纯试剂,压力均以表压计。

[0091] 以下实施例和对比例的卸出剂按如下步骤得到,且采用以下方法测定钛硅分子筛(包括钛硅分子筛卸出剂,以及钛硅分子筛新鲜剂)的活性。

[0092] 取TS-1分子筛(按“Zeolites,1992,Vol.12:943~950”中所描述的方法制备, TiO_2 的质量百分含量为2.1%)置于100mL带连续进料和膜分离装置淤浆床反应器内,在搅拌状态下以5.7mL/h的速度加入水和30wt%的过氧化氢的混合物(水与过氧化氢的体积比为10:9),以10.5mL/h的速度加入环己酮和叔丁醇的混合物(环己酮和叔丁醇的体积比为1:2.5),以5.7mL/h的速度加入36wt%氨水,上述三股物料流为同时加入,同时以相应的速度连续出料,反应温度维持在80°C,反应稳定后每隔1小时对产物取样用气相色谱法对液相的组成进行分析,采用以下公式计算环己酮的转化率并将其作为钛硅分子筛的活性。环己酮的转化率= $[(\text{加入的环己酮的摩尔量}-\text{未反应的环己酮的摩尔量})/\text{加入的环己酮的摩尔量}] \times 100\%$ 。

[0093] 第一次即第1h测定的环己酮转化率为其初始活性,其值为99.5%。经过一段时间约168小时,环己酮转化率由初始的99.5%下降到50%后,分离出催化剂后用焙烧再生方式再生(在570°C下于空气气氛中焙烧4小时),然后继续用于环己酮氨肟化反应中,反复进行

这一步骤,直至再生后的活性低于初始活性的50%,这时失活的氨肟化催化剂样品作为本发明的卸出剂,按照前述方法依次得到卸出剂SH-1(活性为50%),SH-2(活性为40%)、SH-3(活性为25%),SH-4(活性为10%)。

[0094] 样品的孔容和孔径分布在Micromeritics公司ASAP2405静态氮吸附仪上测定,具体数据见表1。

[0095] 样品的钛和硅等元素组成在日本理学电机株式会社3271E型X射线荧光光谱仪上测定,具体数据见表1。

[0096] 本发明中,表面硅钛比采用Thermo Scientific公司的ESCALab250型X射线光电子能谱仪测定,体相硅钛比采用日本理学电机株式会社3271E型X射线荧光光谱仪测定,表面硅钛比/体相硅钛比列于表1中。

[0097] 实施例样品的X-射线衍射(XRD)晶相图测定在Siemens D5005型X-射线衍射仪上进行,以样品与基准样品衍射特征峰的衍射强度(峰高)的比值来表示样品相对于基准样品的结晶度,这里以对比例1样品为基准样品,其结晶度计为100%,各样品的相对结晶度数据见表1。

[0098] 对比例1

[0099] 本对比例说明常规利用硅酯为硅源水热晶化制备钛硅分子筛样品的过程。

[0100] 将正硅酸四乙酯、异丙醇钛与四丙基氢氧化铵混合,并加入适量蒸馏水搅拌混合,反应体系之中摩尔组成为正硅酸四乙酯:异丙醇钛:四丙基氢氧化铵:水=100:4:20:200,其中正硅酸四乙酯以 SiO_2 计;于常压及 60°C 下水解1.0h,再在 75°C 下搅拌3h,然后将混合液放入不锈钢密封反应釜,在 170°C 的温度下恒温放置3d,得到晶化产物的混合物;将此混合物过滤、用水洗涤,并于 110°C 干燥60min,得到分子筛原粉,并于 550°C 温度下焙烧3h,得水热直接晶化的钛硅分子筛,其XRD晶相为MFI结构。

[0101] 实施例1

[0102] 本实施例说明本发明提供的方法和产品。

[0103] 在常温(20°C ,其余对比例和实施例相同)常压(0.1MPa,其余对比例和实施例相同)下,先将失活的环己酮肟化催化剂SH-1与1mol/L的盐酸水溶液混合打浆,接着将混合浆液在 80°C 下混合搅拌处理12h;固液分离后将固体、硅源正硅酸乙酯、钛源硫酸钛与氢氧化钠水溶液(pH为12)混合后将混合液放入不锈钢密封反应釜,在 170°C 下处理12h,其中,物料摩尔组成为失活的环己酮肟化催化剂:硅源:钛源:酸:碱:水=100:5:1:10:5:250,失活的环己酮肟化催化剂以 SiO_2 计,硅源以 SiO_2 计,酸以 H^+ 计,碱以 OH^- 计,钛源以 TiO_2 计。将所得产物过滤、用水洗涤,并于 110°C 烘干120min,然后在 550°C 温度下焙烧3h,获得分子筛,其XRD晶相图与对比例1一致,说明得到的是具有MFI结构的分子筛。

[0104] 实施例2

[0105] 本实施例说明本发明提供的方法和产品。

[0106] 在常温常压下,先将失活的环己酮肟化催化剂SH-1与5mol/L的盐酸溶液混合打浆,接着将混合浆液在 60°C 下混合搅拌处理1h;固液分离后将固体、硅源正硅酸乙酯、钛源钛酸四丁酯与四丙基氢氧化铵水溶液(pH为10)混合后将混合液放入不锈钢密封反应釜,在 150°C 下处理12h,其中,物料摩尔组成为失活的环己酮肟化催化剂:硅源:钛源:酸:碱:水=100:10:2:15:15:200,失活的环己酮肟化催化剂以 SiO_2 计,硅源以 SiO_2 计,酸以 H^+ 计,碱以

OH⁻计,钛源以TiO₂计。然后按照实施例1的方法回收产物,获得分子筛,其XRD晶相图与对比例1一致。

[0107] 实施例3

[0108] 本实施例说明本发明提供的方法和产物。

[0109] 在常温常压下,将失活的环己酮肟化催化剂SH-2与8mol/L的硝酸水溶液混合打浆,接着将混合浆液在100℃下混合搅拌处理2h;固液分离后将固体、硅源正硅酸乙酯、钛源硫酸钛与氢氧化钠水溶液(pH为14)混合后将混合液放入不锈钢密封反应釜,在140℃下水热处理18h,其中,物料摩尔组成为失活的环己酮肟化催化剂:硅源:钛源:酸:碱:水=100:8:5:10:5:150,失活的环己酮肟化催化剂以SiO₂计,硅源以SiO₂计,酸以H⁺计,碱以OH⁻计,钛源以TiO₂计。然后按照实施例1的方法回收产物,获得分子筛,其XRD晶相图与对比例1一致。

[0110] 实施例4

[0111] 本实施例说明本发明提供的方法和产物。

[0112] 在常温常压下,先将失活的环己酮肟化催化剂SH-3与5mol/L的硫酸水溶液混合打浆,接着将混合浆液在120℃下混合搅拌处理1h;固液分离后将固体、硅源正硅酸乙酯、钛源硫酸钛与正丁胺水溶液(pH为12)混合后将混合液放入不锈钢密封反应釜,在170℃下处理12h,其中,物料摩尔组成为失活的环己酮肟化催化剂:硅源:钛源:酸:碱:水=100:4:1:2:2:50,失活的环己酮肟化催化剂以SiO₂计,硅源以SiO₂计,酸以H⁺计,碱以N计,钛源以TiO₂计。将所得产物过滤、用水洗涤,并于110℃烘干120min,然后在550℃温度下焙烧3h,获得分子筛,其XRD晶相图与对比例1一致。

[0113] 实施例5

[0114] 本实施例说明本发明提供的方法和产物。

[0115] 在常温常压下,先将失活的环己酮肟化催化剂SH-4与2mol/L的高氯酸水溶液混合打浆,接着将混合浆液在70℃下混合搅拌处理5h;固液分离后将固体、硅源正硅酸乙酯、钛源硫酸钛与氨水(pH为11)混合后将混合液放入不锈钢密封反应釜,在170℃下处理12h,其中物料摩尔组成为失活的环己酮肟化催化剂:硅源:钛源:酸:碱:水=100:5:0.5:5:20:100,失活的环己酮肟化催化剂以SiO₂计,硅源以SiO₂计,酸以H⁺计,碱以N计,钛源以TiO₂计。将所得产物过滤、用水洗涤,并于110℃烘干120min,然后在550℃温度下焙烧3h,获得分子筛,其XRD晶相图与对比例1一致。

[0116] 实施例6

[0117] 本实施例说明本发明提供的方法和产物。

[0118] 在常温常压下,先将失活的环己酮肟化催化剂SH-1与12mol/L的乙酸水溶液混合打浆,接着将混合浆液在160℃下混合搅拌处理6h;固液分离后将固体、硅源正硅酸乙酯、钛源二氯氧钛与二乙醇胺水溶液(pH为12)混合后将混合液放入不锈钢密封反应釜,在170℃下处理24h,其中,物料摩尔组成为失活的环己酮肟化催化剂:硅源:钛源:酸:碱:水=100:10:6:12:18:500,失活的环己酮肟化催化剂以SiO₂计,硅源以SiO₂计,酸以H⁺计,碱以N计,钛源以TiO₂计。然后按照实施例1的方法回收产物,获得分子筛,其XRD晶相图与对比例1一致。

[0119] 实施例7

[0120] 本实施例说明本发明提供的方法和产物。

[0121] 在常温常压下,先将失活的环己酮肟化催化剂SH-1与0.5mol/L的硫酸水溶液混合

打浆,接着将混合浆液在130℃下混合搅拌处理4h;固液分离后将固体、硅源正硅酸乙酯、钛源钛酸四丁酯与四乙基氢氧化铵水溶液(pH为10)混合后将混合液放入不锈钢密封反应釜,在170℃下处理12h,其中,物料摩尔组成为失活的环己酮肟化催化剂:硅源:钛源:酸:碱:水=100:4:1:1:1:800,失活的环己酮肟化催化剂以 SiO_2 计,硅源以 SiO_2 计,酸以 H^+ 计,碱以 OH^- 计,钛源以 TiO_2 计。然后按照实施例1的方法回收产物,获得分子筛,其XRD晶相图与对比例1一致。

[0122] 实施例8

[0123] 本实施例说明本发明提供的方法和产品。

[0124] 在常温常压下,先将失活的环己酮肟化催化剂SH-1与15mol/L的磷酸水溶液混合打浆,接着将混合浆液在180℃下混合搅拌处理3h;固液分离后将固体、硅源正硅酸乙酯、钛源硫酸钛与氢氧化钠水溶液(pH为12)混合后将混合液放入不锈钢密封反应釜,在150℃下处理6h,其中,物料摩尔组成为失活的环己酮肟化催化剂:硅源:钛源:酸:碱:水=100:10:3:10:15:600,失活的环己酮肟化催化剂以 SiO_2 计,硅源以 SiO_2 计,酸以 H^+ 计,碱以 OH^- 计,钛源以 TiO_2 计。然后按照实施例1的方法回收产物,获得分子筛,其XRD晶相图与对比例1一致。

[0125] 实施例9

[0126] 本实施例说明本发明提供的方法和产品。

[0127] 按照实施例8的方法制备分子筛,不同的是物料摩尔组成为失活的环己酮肟化催化剂:硅源=100:20,所得样品的XRD晶相图与对比例1一致。

[0128] 实施例10

[0129] 本实施例说明本发明提供的方法和产品。

[0130] 按照实施例8的方法制备分子筛,不同的是物料摩尔组成为失活的环己酮肟化催化剂:硅源=100:2,所得样品的XRD晶相图与对比例1一致。

[0131] 实施例11

[0132] 本实施例说明本发明提供的方法和产品。

[0133] 按照实施例8的方法制备分子筛,不同的是,将卸出剂SH-1进行焙烧然后进行后续的打浆、热处理过程,其中,焙烧的条件包括:570℃下于空气气氛中焙烧4h,所得样品的XRD晶相图与对比例1一致。

[0134] 实施例12

[0135] 本实施例说明本发明提供的方法和产品。

[0136] 按照实施例8的方法制备分子筛,不同的是,混合浆液在190℃下混合搅拌处理3h,所得样品的XRD晶相图与对比例1一致。

[0137] 实施例13

[0138] 本实施例说明本发明提供的方法和产品。

[0139] 按照实施例2的方法制备分子筛,不同的是用磷酸替代 HCl 。所得样品的XRD晶相图与对比例1一致。

[0140] 实施例14

[0141] 本实施例说明本发明提供的方法和产品。

[0142] 按照实施例1的方法制备分子筛,不同的是,将卸出剂SH-1进行焙烧然后进行后续的打浆、热处理过程,其中,焙烧的条件包括:570℃下于空气气氛中焙烧4h,所得样品的XRD

晶相图与对比例1一致。

[0143] 实施例15

[0144] 按照实施例1的方法制备分子筛,不同的是,第二热处理采用特定的处理程序,具体地:

[0145] 在常温常压下,先将失活的环己酮肟化催化剂SH-1与1mol/L的盐酸水溶液混合打浆,接着将混合浆液在80℃下混合搅拌处理12h;固液分离后将固体、硅源正硅酸乙酯、钛源硫酸钛与氢氧化钠水溶液(pH为12)混合后将混合液放入不锈钢密封反应釜依次在温度125℃及自生压力下处理6小时(阶段(1));在温度180℃及自生压力下水热处理2小时(阶段(2));在温度150℃及自生压力下水热处理4小时(阶段(3)),室温到阶段(1)的升温速率为2℃/min,阶段(1)升温到阶段(2)的升温速率为15℃/min,阶段(2)降温到阶段(3)的降温速率为10℃/min,其中,物料摩尔组成为失活的环己酮肟化催化剂:硅源:钛源:酸:碱:水=100:5:1:10:5:250,失活的环己酮肟化催化剂以SiO₂计,硅源以SiO₂计,酸以H⁺计,碱以OH⁻计,钛源以TiO₂计。将所得产物过滤、用水洗涤,并于110℃烘干120min,然后在550℃温度下焙烧3h,获得分子筛,其XRD晶相图与对比例1一致,说明得到的是具有MFI结构的分子筛。

[0146] 实施例16

[0147] 按照实施例1的方法制备分子筛,不同的是,第二热处理采用特定的处理程序,具体地:

[0148] 在常温常压下,先将失活的环己酮肟化催化剂SH-1与1mol/L的盐酸水溶液混合打浆,接着将混合浆液在80℃下混合搅拌处理12h;固液分离后将固体、硅源正硅酸乙酯、钛源硫酸钛与氢氧化钠水溶液(pH为12)混合后将混合液放入不锈钢密封反应釜依次在温度130℃及自生压力下水热处理4小时(阶段(1));在温度200℃及自生压力下水热处理4小时(阶段(2));在温度140℃及自生压力下水热处理12小时(阶段(3)),室温到阶段(1)的升温速率为10℃/min,阶段(1)升温到阶段(2)的升温速率为20℃/min,阶段(2)降温到阶段(3)的降温速率为10℃/min,其中,物料摩尔组成为失活的环己酮肟化催化剂:硅源:钛源:酸:碱:水=100:5:1:10:5:250,失活的环己酮肟化催化剂以SiO₂计,硅源以SiO₂计,酸以H⁺计,碱以OH⁻计,钛源以TiO₂计。将所得产物过滤、用水洗涤,并于110℃烘干120min,然后在550℃温度下焙烧3h,获得分子筛,其XRD晶相图与对比例1一致,说明得到的是具有MFI结构的分子筛。

[0149] 实施例17

[0150] 按照实施例1的方法制备分子筛,不同的是,第二热处理采用特定的处理程序,具体地:

[0151] 在常温常压下,先将失活的环己酮肟化催化剂SH-1与1mol/L的盐酸水溶液混合打浆,接着将混合浆液在80℃下混合搅拌处理12h;固液分离后将固体、硅源正硅酸乙酯、钛源硫酸钛与氢氧化钠水溶液(pH为12)混合后将混合液放入不锈钢密封反应釜依次在温度140℃及自生压力下水热处理16小时(阶段(1));在温度190℃及自生压力下水热处理6小时(阶段(2));在温度165℃及自生压力下水热处理8小时(阶段(3)),室温到阶段(1)的升温速率为10℃/min,阶段(1)升温到阶段(2)的升温速率为20℃/min,阶段(2)降温到阶段(3)的降温速率为10℃/min,其中,物料摩尔组成为失活的环己酮肟化催化剂:硅源:钛源:酸:碱:水=100:5:1:10:5:250,失活的环己酮肟化催化剂以SiO₂计,硅源以SiO₂计,酸以H⁺计,碱以OH⁻计,钛源以TiO₂计。将所得产物过滤、用水洗涤,并于110℃烘干120min,然后在550℃温度

下焙烧3h,获得分子筛,其XRD晶相图与对比例1一致,说明得到的是具有MFI结构的分子筛。

[0152] 表1

	B	C	硅: 钛	表面硅钛比/体相硅钛比
对比例 1	0.89	0.06	100: 3.6	1.1
实施例 1	0.66	0.38	100: 3.3	3.0
实施例 2	0.58	0.44	100: 4.0	3.3
实施例 3	0.70	0.39	100: 4.5	2.7
实施例 4	0.65	0.45	100: 3.2	3.4
实施例 5	0.51	0.53	100: 2.7	3.9
实施例 6	0.44	0.64	100: 4.3	2.0
[0153] 实施例 7	0.62	0.29	100: 3.1	2.8
实施例 8	0.55	0.34	100: 3.9	3.4
实施例 9	0.42	0.61	100: 3.7	3.1
实施例 10	0.74	0.28	100: 4.0	2.9
实施例 11	0.45	0.57	100: 3.9	3.0
实施例 12	0.49	0.52	100: 3.9	3.2
实施例 13	0.55	0.43	100: 4.1	3.0
实施例 14	0.54	0.46	100: 2.5	3.1
实施例 15	0.61	0.42	100: 3.6	3.4
[0154] 实施例 16	0.65	0.45	100: 3.6	3.7
实施例 17	0.67	0.44	100: 3.6	3.6

[0155] 在表1中:

[0156] $B = T_w / T_k$, T_w 为分子筛的微孔孔体积, T_k 为分子筛的总孔体积;

[0157] $C = X_{1-1.8} / X_{0.4-0.9}$, $X_{0.4-0.9}$ 为分子筛在0.4-0.9nm范围的微孔孔径占总微孔孔径分布量的比例, $X_{1-1.8}$ 为分子筛在1-1.8nm范围的微孔孔径占总微孔孔径分布量的比例;

[0158] 硅:钛指的是体相硅元素:钛元素的摩尔比。

[0159] 从表1的结果可以看出:

[0160] 本发明优选方法制备的分子筛其孔径分布、表面硅钛比/体相硅钛比等数据完全满足本发明产品的全部特征。相对的,对比例1利用硅酯为硅源制备的钛硅分子筛其孔径分布、表面硅钛比/体相硅钛比等数据无法满足本发明产品的全部特征。

[0161] 测试例

[0162] 本测试例用于说明通过本发明提供的方法得到的分子筛和对比例的方法得到的分子筛用于苯酚羟基化反应的反应效果。

[0163] 将上述实施例和对比例所制备的样品按照分子筛样品:苯酚:水=1:18:36的重量比投料,在一个带有冷凝管的三口烧瓶中混合均匀,升温至60℃,然后在搅拌状态下,按照苯酚:过氧化氢=3:1的摩尔比加入浓度为27.5重量%的过氧化氢水溶液,在此温度下进行反应,所得产物在Agilent 6890N色谱仪上使用HP-5毛细管柱(30m×0.25mm)测定组成并计算苯酚转化率和产物中对苯二酚选择性,反应0.5小时和6小时得到的结果在表2中列出。

[0164] 本发明中,采用气相色谱进行活性评价体系中各组成的分析,通过校正归一法进行定量,均可参照现有技术进行,在此基础上计算反应物的转化率、产物的选择性等评价指标(具体结果见表2)。

$$[0165] \quad \text{苯酚转化率}\% = \frac{\text{参与反应的苯酚摩尔数}}{\text{加入苯酚的摩尔数}} \times 100\%$$

$$[0166] \quad \text{对苯二酚选择性}\% = \frac{\text{对苯二酚摩尔数}}{\text{参与反应的苯酚摩尔数}} \times 100\%$$

[0167] 表2

催化剂来源	反应时间(h)	苯酚转化率(%)	对苯二酚选择性(%)
对比例 1	0.5	16.3	44.1
	6	21.2	48.3
实施例 1	0.5	12.0	41.9
	6	26.5	69.4
实施例 2	0.5	14.1	41.4
	6	27.0	70.1
实施例 3	0.5	14.9	40.1
	6	27.4	69.3
[0168] 实施例 4	0.5	13.5	42.2
	6	26.3	67.3
实施例 5	0.5	11.9	40.7
	6	25.8	69.5
实施例 6	6	25.4	70.0
实施例 7	6	26.7	70.8
实施例 8	0.5	14.4	42.4
	6	27.0	70.2
实施例 9	0.5	11.2	40.5
	6	24.0	61.4

[0169]	实施例 10	0.5	11.5	41.2
		6	24.6	60.9
	实施例 11	6	28.1	70.8
	实施例 12	6	25.5	63.4
	实施例 13	6	26.3	68.1
	实施例 14	6	27.3	70.5
	实施例 15	6	28.4	73.6
	实施例 16	6	28.7	72.6
	实施例 17	6	29.0	73.5

[0170] 从表2数据可以看出,本发明的具有特殊的物化特征结构的钛硅分子筛,将其用于苯酚羟基化的反应不仅6小时后的苯酚转化率高,且有利于调变目标产物(对苯二酚)的选择性,能够取得较好的催化效果。

[0171] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。