



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101696019 B

(45) 授权公告日 2011.06.08

(21) 申请号 200910217756.0

CN 1398674 A, 2003.02.26, 权利要求 1-7.

(22) 申请日 2009.10.26

US 6042807 A, 2000.03.28, 说明书实施例 1-12.

(73) 专利权人 吉林大学

CN 1167082 A, 1997.12.10, 说明书实施例 1-14.

地址 130012 吉林省长春市前进大街 2699 号

毛璟博 等. 微米 TS-1 的水热改性及其丁酮氨氧化性能. 《石油学报(石油加工)》. 2008, 第 24 卷(第 1 期), 57-62.

(72) 发明人 肖丰收 单志超 孟祥举 王亮 刘思宇 马淑杰

审查员 樊培伟

(74) 专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任公司 22201

代理人 王恩远 刘玉凡

(51) Int. Cl.

B01J 29/89 (2006.01)

C01B 39/08 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 0971789 B1, 2001.09.05, 说明书实施例 1-6.

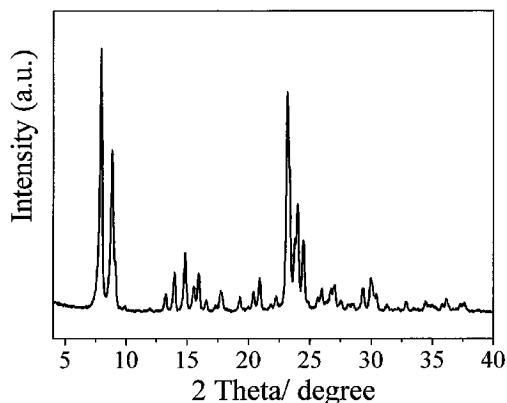
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 4 页

(54) 发明名称

具有高催化活性大块状 TS-1 分子筛及其合成方法

(57) 摘要

本发明的具有高催化活性大块状 TS-1 分子筛及其合成方法属于催化化学与化学工程的技术领域。大块状 TS-1 分子筛是具有 MFI 结构的钛硅分子筛,由纳米级别的 TS-1 晶粒彼此堆积形成,块状尺寸为 20 ~ 100 μm,介孔孔容为 0.55cm<sup>3</sup>/g。是以正硅酸乙酯为硅源,钛酸四正丁酯为钛源,四丙基氢氧化铵为模板剂,水和异丙醇为溶剂、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为无机添加剂,混合均匀,在 160 ~ 180℃下水热晶化 6 ~ 96 小时合成。本发明产品保持了单一晶粒纳米尺寸结构,具有良好的催化反应活性,整体产品可以通过过滤操作实现分离;采用的无机添加剂 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对环境友好,价格低廉,因而本发明在实际化工生产中具有重要意义。



1. 一种具有高催化活性大块状 TS-1 分子筛, 具有 MFI 结构的钛硅分子筛, 由  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  组成, 其中  $\text{Si/Ti} = 25 \sim 100$ ; 其特征在于, 高催化活性大块状 TS-1 分子筛由纳米级别的 TS-1 晶粒所构成, 晶粒彼此堆积形成大块和大孔; 高催化活性大块状 TS-1 分子筛块状尺寸为  $20 \sim 100 \mu\text{m}$ ; 高催化活性大块状 TS-1 分子筛介孔孔容为  $0.55\text{cm}^3/\text{g}$ 。

2. 一种权利要求 1 的具有高催化活性大块状 TS-1 分子筛的合成方法, 是以正硅酸乙酯为硅源, 钛酸四正丁酯为钛源, 四丙基氢氧化铵为模板剂, 水和异丙醇为溶剂、 $\text{H}_2\text{O}_2$  为无机添加剂进行合成; 配料的摩尔比为: 正硅酸乙酯:  $0.005 \sim 0.040$  钛酸四正丁酯:  $0.25 \sim 0.3$  四丙基氢氧化铵:  $35 \sim 45$  水:  $0.3 \sim 0.4$  异丙醇:  $0.1 \sim 2.0$   $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 首先, 将钛酸四正丁酯与异丙醇混合均匀, 再向其中加入四丙基氢氧化铵和水混合均匀; 之后在搅拌下加入正硅酸乙酯, 加完正硅酸乙酯之后, 继续搅拌直到溶液呈澄清状态, 加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  搅拌均匀; 最后在聚四氟乙烯不锈钢反应釜中, 水热温度  $160 \sim 180^\circ\text{C}$  下水热晶化  $6 \sim 96$  小时。

3. 按照权利要求 2 所述的具有高催化活性大块状 TS-1 分子筛的合成方法, 其特征在于, 水热温度为  $180^\circ\text{C}$ , 水热晶化  $48 \sim 72$  小时。

## 具有高催化活性大块状 TS-1 分子筛及其合成方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于无机化学、物理化学、材料化学、催化化学与化学工程的技术领域,特别涉及到具有高催化活性多级孔大块状 TS-1 分子筛及其制备与表征。

### 背景技术

[0002] 分子筛作为无机微孔晶体材料的重要组成部分,具有空旷的结构和大的表面积,因而被广泛应用于诸多领域,例如离子交换,吸附与分离,主客体化学等,在催化工业中,分子筛也是非常重要的一类催化剂与催化剂载体。1983年意大利 Enichem 公司研制开发了一种环境友好,具有 MFI 结构的微孔 TS-1 分子筛,参见 Taramasso, M. ;Perego, G. ;Notari, B. US Patent No. 4410501, 1983,这种分子筛在一系列氧化反应中,展示出非常高的催化活性,尤其是在以  $H_2O_2$  为氧化剂的一系列洁净催化氧化反应中展示出了优异的活性。TS-1 型分子筛已经被广泛用做催化剂或吸附剂。

[0003] 传统的 TS-1 分子筛晶粒尺寸大概在 200 至 300nm 之间,较小的粒径使得 TS-1 在液相中的分离变得非常的困难,往往需要高速离心才能将其分离出来。分离上的困难会降低 TS-1 分子筛的产量并且造成催化剂在使用过程中不必要的损耗,人们为了解决这个问题,试图合成出微米级的 TS-1,其中 A. J. H. P. Van der Pol, A. J. Verduyn, J. H. C. van Hooff, Appl. Catal. A :General 92(1992)113,公开了制得的 TS-1 分子筛尺寸为 5-10  $\mu m$ ,虽然较大尺寸的 TS-1 分子筛可以实现抽滤分离,但在有些催化反应中的反应活性则会大大降低,如苯酚羟化反应,几乎无催化活性。

### 发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是,利用环境友好价格低廉的无机物添加剂将纳米级的 TS-1 晶粒连接起来并且进一步长成大块状 TS-1 分子筛产品,此产品不仅可以通过抽滤实现分离,而且产品保持了传统的晶粒尺寸在 200 至 300nm 之间的 TS-1 分子筛的催化活性。

[0005] 本发明所使用的环境友好价格低廉的无机物添加剂为  $H_2O_2$  水溶液。 $H_2O_2$  水溶液的浓度可以选用 30wt%。

[0006] 本发明所说的高催化活性大块状 TS-1 分子筛,是一种具有 MFI 结构的钛硅分子筛,由  $SiO_2-TiO_2$  组成,其中  $Si/Ti = 25 \sim 100$ 。本材料具有高的结晶度,块状尺寸为 20 ~ 100  $\mu m$ ,产品可以通过过滤操作实现分离,本材料具有高的催化活性,氮气吸附实验证明本发明的 TS-1 分子筛介孔孔容为  $0.55cm^3/g$ ,与传统 TS-1 分子筛 ( $0.28cm^3/g$ ) 相比有明显提高。

[0007] 大块状产品由许多纳米级别的 TS-1 晶粒所构成,晶粒彼此堆积形成大量的大孔。

[0008] 具有高催化活性的大块状 TS-1 的制备方法,是以正硅酸乙酯 (TEOS) 做为硅源,钛酸四正丁酯 (TBOT) 做为钛源,四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 做为模板剂,以水及少量异丙醇为溶剂进行合成。首先,将 TEOS, TPAOH, TBOT, 异丙醇,  $H_2O$  混合均匀,再向混合物中加入  $H_2O_2$  溶液,通过水热法合成出大块状 TS-1 产品。

[0009] 实验表明,较好的水热温度为 160 ~ 180℃,水热晶化时间为 6 ~ 96 小时。

[0010] 具体的具有高催化活性大块状 TS-1 分子筛的合成方法的技术方案如下:

[0011] 一种具有高催化活性的大块状 TS-1 分子筛的合成方法,是以正硅酸乙酯为硅源,钛酸四正丁酯为钛源,四丙基氢氧化铵为模板剂,水和异丙醇为溶剂、 $H_2O_2$  为无机添加剂进行合成;配料的摩尔比为:正硅酸乙酯:0.005 ~ 0.040 钛酸四正丁酯:0.25 ~ 0.3 四丙基氢氧化铵:35 ~ 45 水:0.3 ~ 0.4 异丙醇:0.1 ~ 2.0 $H_2O_2$ ;首先,将钛酸四正丁酯与异丙醇混合均匀,再向其中加入四丙基氢氧化铵和水混合均匀;之后在搅拌下加入正硅酸乙酯,加完正硅酸乙酯之后,继续搅拌直到溶液呈澄清状态,加入  $H_2O_2$  搅拌均匀;最后在聚四氟乙烯不锈钢反应釜中,水热温度 160 ~ 180℃ 下水热晶化 6 ~ 96 小时。

[0012] 本发明的方法与背景技术相比,产品不仅保持了单一晶粒纳米尺寸结构,具有良好的催化反应活性,而且整体产品可以通过过滤操作实现分离,这样就减少了在分离过程中不必要的损耗,产品同时具有大的介孔孔容,产品对于大分子催化反应具有潜在的应用价值。本产品所采用的无机添加剂  $H_2O_2$  对环境友好,价格较低廉,因而本发明在实际化工生产领域具有重要意义。

#### 附图说明:

[0013] 图 1 是本发明实施例 1 合成的产品的 XRD 谱图。

[0014] 图 2 是本发明实施例 1 合成的产品的紫外谱图。

[0015] 图 3 是本发明实施例 1 合成的产品的红外谱图。

[0016] 图 4 是本发明实施例 1 合成的产品的低倍 SEM 图片。

[0017] 图 5 是本发明实施例 1 合成的产品的高倍 SEM 图片。

[0018] 图 6 是本发明实施例 1 合成的产品的 TEM 图片。

[0019] 图 7 是本发明实施例 1 合成的产品(右)与传统 TS-1(左)浑浆对比照片。

#### 具体实施方式

[0020] 实施例 1:块状 TS-1 分子筛的合成

[0021] 反应原料的配比如下, $SiO_2$ :0.015 ~ 0.025TBOT:0.28TPAOH:40 $H_2O$ :0.33 异丙醇:1.3 $H_2O_2$ 。首先,将 TBOT 与异丙醇混合均匀,再向其中加入 TPAOH,  $H_2O$ , 混合均匀,之后剧烈搅拌的同时加入 TEOS,加完 TEOS 之后,继续搅拌直到溶液呈澄清状态,溶液挥发掉的水,及时补充,最后加入  $H_2O_2$ ,搅拌均匀,将反应原料加入聚四氟乙烯不锈钢反应釜中,180℃ 晶化 48 ~ 72 小时,产品取出抽滤分离即可。

[0022] 图 1 为产品的 XRD 表征结果,从 XRD 上来看产品具有典型的 MFI 型沸石分子筛结构,且样品具有很高的结晶度。

[0023] 图 2、图 3 分别为样品的紫外、红外谱图。从紫外谱图可以看到样品在 215nm 处有明显的吸收峰,而在其他位置样品没有吸收峰,可以知道样品中 Ti 以四配位形式存在;红外谱图中,样品在  $960cm^{-1}$  处有锐峰,这进一步证明样品中的 Ti 很好的以四配位形式进入分子筛骨架。

[0024] 图 4、5 分别为样品的低倍、高倍的扫描电镜照片。从图 4 的低倍扫描电镜照片可以看到,样品为大块状,从图 5 的高倍电镜照片可以看到大块状产品由许多纳米级别的 TS-1

晶粒所构成,晶粒彼此堆积形成大量的大孔。

[0025] 附图 6 为样品的透射电镜照片,从透射电镜照片可以看到,相邻的 TS-1 纳米晶粒相互连接生长,彼此晶粒有部分重叠长到一起,因而这些纳米晶粒所构成的大块状结构非常的稳定。

[0026] 附图 7 为本实施例样品(右)与传统 TS-1 产品(左)在溶液中的浑浆状态的照片。从照片中可以清晰的看到,传统 TS-1 产品由于纳米晶粒彼此分散形式存在,因而在溶液中呈乳白色悬浊液,而本实施例样品由于以大块结构存在,因而样品都沉降在溶液的底层,通过抽滤可以实现有效分离。

[0027] 实施例 2:减少  $H_2O_2$  加入量,块状 TS-1 分子筛的合成

[0028] 反应原料的配比如下, $SiO_2:0.015 \sim 0.025TBOT:0.28TPAOH:40H_2O:0.33$  异丙醇: $0.85H_2O_2$ 。首先,将 TBOT 与异丙醇混合均匀,再向其中加入 TPAOH,  $H_2O$ , 混合均匀,之后剧烈搅拌的同时加入 TEOS,加完 TEOS 之后,继续搅拌直到溶液呈澄清状态,溶液挥发掉的水,及时补充,最后加入  $H_2O_2$ ,搅拌均匀,将反应原料加入聚四氟乙烯不锈钢反应釜中, $180^\circ C$  晶化 48 ~ 72 小时,产品取出抽滤分离即可。

[0029] 产品与实施例 1 比较没有大的区别,只是大块状产品的尺寸稍微小一些。

[0030] 实施例 3:增加  $H_2O_2$  加入量,块状 TS-1 分子筛的合成

[0031] 反应原料的配比如下,  $SiO_2:0.015-0.025TBOT:0.28TPAOH:40H_2O:0.33$  异丙醇: $2.0H_2O_2$ 。首先,将 TBOT 与异丙醇混合均匀,再向其中加入 TPAOH,  $H_2O$ , 混合均匀,之后剧烈搅拌的同时加入 TEOS,加完 TEOS 之后,继续搅拌直到溶液呈澄清状态,溶液挥发掉的水,及时补充,最后加入  $H_2O_2$ ,搅拌均匀,将反应原料加入聚四氟乙烯不锈钢反应釜中, $180^\circ C$  晶化 48 ~ 72 小时,产品取出抽滤分离即可。

[0032] 产品与实施例 1 比较没有大的区别,只是大块状产品的尺寸稍微大一些。

[0033] 在实施例 1 ~ 3 中,改变晶化时间缩短到 6 小时或增加到 96 小时,同样可以得到大块状 TS-1 分子筛,但是晶化时间 48 ~ 72 小时为最佳晶化时间。在实验室的合成中,TEOS 的加入最好是滴加。

[0034] 实施例 4:增加投料 Si/Ti,块状 TS-1 分子筛的合成

[0035] 反应原料的配比如下, $SiO_2:0.005 \sim 0.015TBOT:0.28TPAOH:40H_2O:0.33$  异丙醇: $1.3H_2O_2$ 。首先,将 TBOT 与异丙醇混合均匀,再向其中加入 TPAOH,  $H_2O$ , 混合均匀,之后剧烈搅拌的同时加入 TEOS,加完 TEOS 之后,继续搅拌直到溶液呈澄清状态,溶液挥发掉的水,及时补充,最后加入  $H_2O_2$ ,搅拌均匀,将反应原料加入聚四氟乙烯不锈钢反应釜中, $180^\circ C$  晶化 48 ~ 72 小时,产品取出抽滤分离即可。

[0036] 与实施例 1 比较只是改变了 TS-1 分子筛的 Si/Ti。

[0037] 实施例 5:减少投料 Si/Ti,块状 TS-1 沸石分子筛的合成

[0038] 反应原料的配比如下, $SiO_2:0.025 \sim 0.040TBOT:0.28TPAOH:40H_2O:0.33$  异丙醇: $1.3H_2O_2$ 。首先,将 TBOT 与异丙醇混合均匀,再向其中加入 TPAOH,  $H_2O$ , 混合均匀,之后剧烈搅拌的同时加入 TEOS,加完 TEOS 之后,继续搅拌直到溶液呈澄清状态,溶液挥发掉的水,及时补充,最后加入  $H_2O_2$ ,搅拌均匀,将反应原料加入聚四氟乙烯不锈钢反应釜中, $180^\circ C$  晶化 48 ~ 72 小时,产品取出抽滤分离即可。

[0039] 与实施例 1 比较只是改变了 TS-1 分子筛的 Si/Ti。

[0040] 实施例 6 :晶化温度为 160℃,块状 TS-1 沸石分子筛的合成

[0041] 反应原料的配比如下,  $\text{SiO}_2$  :0.015 ~ 0.025TBOT :0.28TPAOH :40 $\text{H}_2\text{O}$  :0.33 异丙醇 :1.3 $\text{H}_2\text{O}_2$ 。将 TBOT 与异丙醇混合均匀,再向其中加入 TPAOH,  $\text{H}_2\text{O}$ , 混合均匀,之后剧烈搅拌的同时加入 TEOS,加完 TEOS 之后,继续搅拌直到溶液呈澄清状态,溶液挥发掉的水,及时补充,最后加入  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,搅拌均匀,将反应原料加入聚四氟乙烯不锈钢反应釜中,160℃晶化 96 小时,产品取出抽滤分离即可。

[0042] 实施例 7 :用实施例 1 制得的大块状 TS-1 分子筛进行苯酚羟化反应实验

[0043] 量取 13.6mmol 苯酚、50mg 实施例 1 合成的大块状 TS-1 分子筛作催化剂、10mL 水混合均匀,向混合物中加入 4.53mmol  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,搅拌条件下 80℃反应 4 小时,产品取出,利用 Shimadzu GC-14C 气象色谱仪进行分析。

[0044]	催化剂	苯酚转化率 (%)	$\text{H}_2\text{O}_2$ 利用率 (%)	产品选择性 (%)		
				CAT	HQ	BQ
	大块状TS-1	25.0	77.0	47.0	50.4	2.6

[0045] 上表中, CAT :邻苯二酚 ;HQ :对苯二酚 ;BQ :苯醌。

[0046] 由以上可知,利用环境友好价格低廉的无机添加剂  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,可以合成出大块状 TS-1 产品,产品在保持高的催化活性的同时,可以通过抽滤实现有效分离,而且产品内分布有大量的大孔,这些特点使得大块状 TS-1 对于工业生产具有重要的意义。

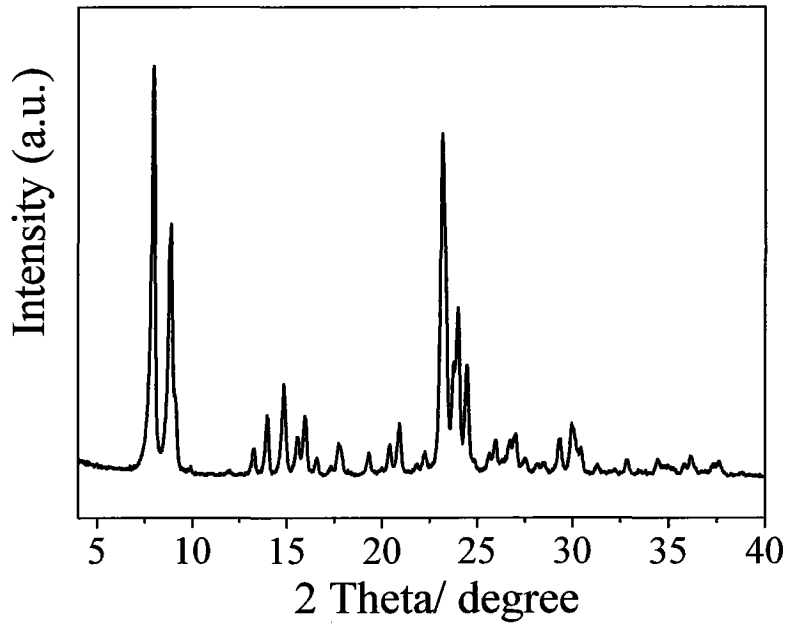


图 1

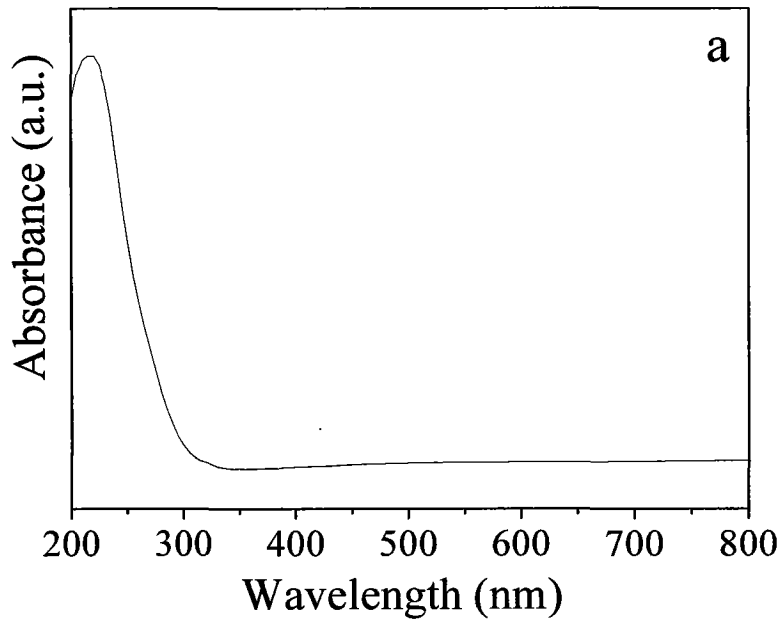


图 2

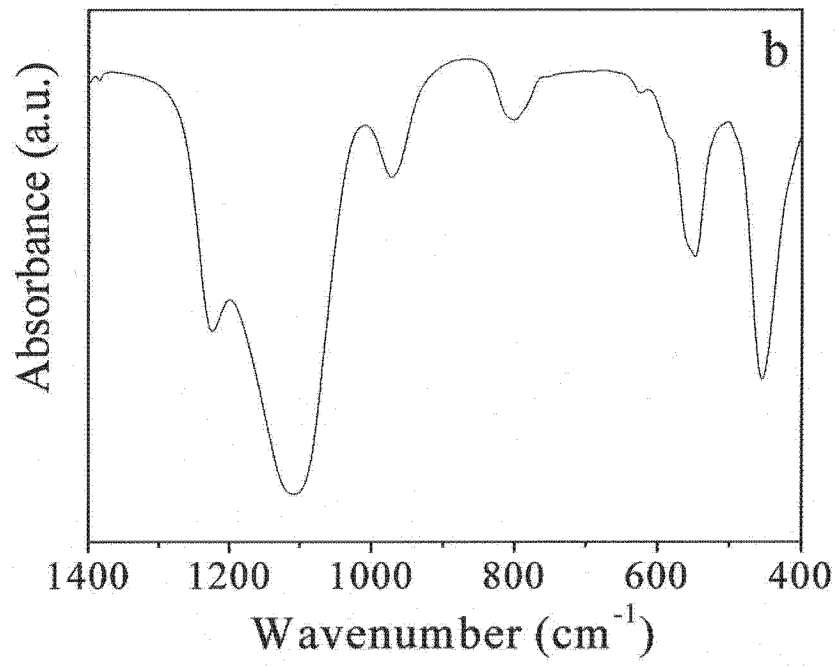


图 3

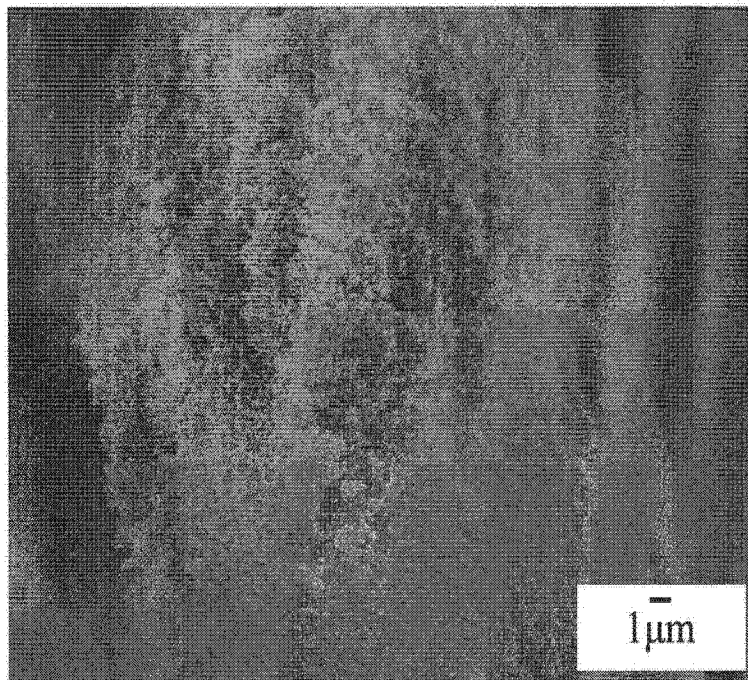


图 4



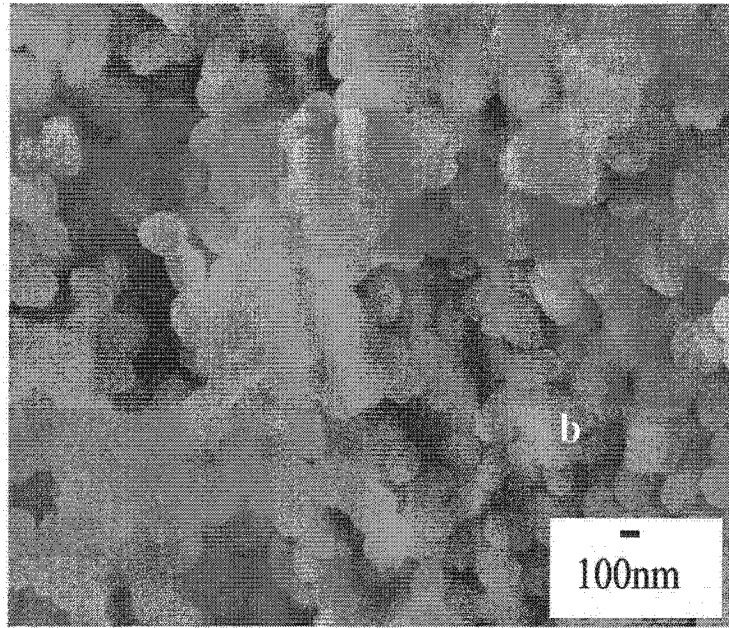


图 5

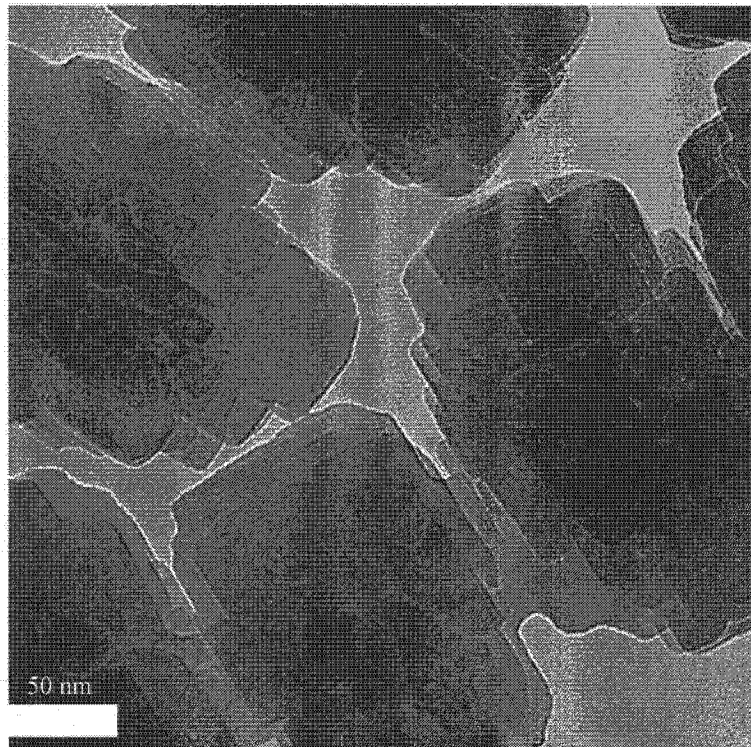


图 6

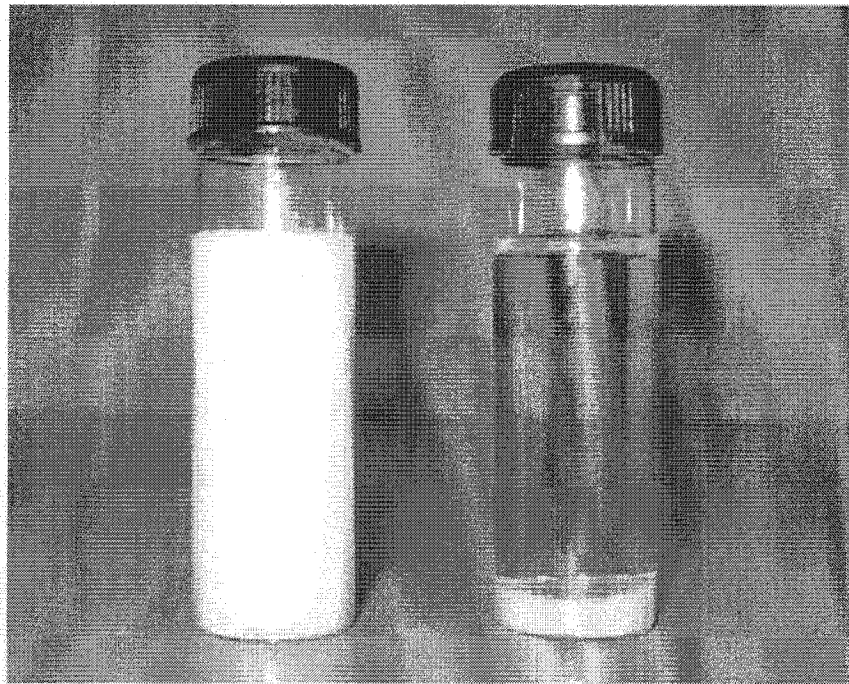


图 7