

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98117501.5

[43]公开日 2000年2月23日

[11]公开号 CN 1245089A

[22]申请日 1998.8.18 [21]申请号 98117501.5
 [71]申请人 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
 共同申请人 中国石油化工总公司石油化工科学研究
 院
 [72]发明人 程时标 闵恩泽 吴 巍
 金泽民 朱 丽 单晖峰
 孙 斌 张树忠 王恩泉

[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所
 代理人 周建秋

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 一种钛硅分子筛的制备方法

[57]摘要

一种具有 MFI 结构的钛硅分子筛(TS-1 分子筛)的制备方法,其特征在于该方法是将一种硅源、四丙基氢氧化铵(TPAOH)和水混合均匀,向其中加入 TiF₄的水溶液,混合均匀得反应混合物,将该反应混合物在密封反应釜中按常规方法于 130~200℃水热晶化 1~8 天,然后回收产品,其中所说反应混合物的原料摩尔配比为:SiO₂/TuI₂=5~200, TPAOH/SiO₂=0.02~0.5, H₂O/SiO₂=5~100;本发明所提供的制备 TS-1 分子筛的方法与现有技术相比,其条件控制的要求没有现有技术那样严格复杂,制备过程简单,易于操作,易于在工业上实施,并且模板剂 TPAOH 的用量降低,使得产品成本也大大降低。

ISSN 1000-8427-4



权 利 要 求 书

1. 一种具有 MFI 结构的钛硅分子筛 (TS-1 分子筛) 的制备方法, 其特征在于该方法是将一种硅源、四丙基氢氧化铵(TPAOH)和水混合均匀, 向其中加入 TiF_4 的水溶液, 混合均匀得反应混合物, 将该反应混合物在密封反应釜中按常规方法于 $130\sim 200^\circ\text{C}$ 水热晶化 1~8 天, 然后回收产品, 其中所说反应混合物的原料摩尔配比为:

$$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=5\sim 200$$

$$\text{TPAOH}/\text{SiO}_2=0.02\sim 0.5$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=5\sim 100$$

2. 按照权利要求 1 的制备方法, 其中所说的硅源为硅溶胶或者粒度为 50~200 微米的固体硅胶小球。

3. 按照权利要求 1 的制备方法, 其中所说四氟化钛水溶液的浓度为 1~50 重%。

4. 按照权利要求 1 的制备方法, 其中所说晶化的条件是在 $150\sim 180^\circ\text{C}$ 下水热晶化 1~5 天。

5. 按照权利要求 1 的制备方法, 其中所说反应混合物的原料摩尔配比为:

$$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=10\sim 100$$

$$\text{TPAOH}/\text{SiO}_2=0.05\sim 0.4$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=20\sim 80$$

一种钛硅分子筛的制备方法

本发明涉及一种钛硅分子筛的制备方法，特别是涉及具有 MFI 结构的钛硅分子筛(TS-1)的制备方法。

钛硅分子筛是一类处于发展中的新型催化材料，它属于 Silicalite 沸石的钛衍生物，已报道的钛硅分子筛有[Ti]-ZSM-5、[Ti]-ZSM-11、[Ti]-Beta、[Ti]-MCM-41、[Ti]-MCM-48、[Ti]-HMS 和[Ti]-MSU 等类型。由于钛硅分子筛把具有变价特征的过渡金属钛原子引入分子筛骨架，在形成还原—氧化(Redox)催化作用的同时赋予了择形功能；而且钛硅分子筛表面呈“缺酸性质”，在氧化反应中不会引发酸催化副反应，具有良好的定向氧化催化性能。因此钛硅分子筛的发现及其在有 H₂O₂ 参加的各种有机化合物的选择催化氧化方面的成功应用，被认为是八、九十年代沸石分子筛催化材料领域的里程碑，它们可作为新一代选择氧化的绿色化学新型催化剂。目前它们在烯烃的环氧化、环己酮的氨氧化、醇类的氧化、饱和烃的氧化和芳烃的羟基化等反应领域已经表现出很好的工业应用前景。

TS-1 分子筛的合成最早由 D.A.Young 和 Y.Linda 于 1967 年首次进行专利报道(USP3,329,480; USP3,329,481)，并初步估计了其特性，但没有说明分子筛的晶体结构。十多年后，意大利 EniChem 公司的 M.Tamarasso、G.Perego 和 B.Notari 等人于 1981 年再次说明了钛硅分子筛的合成(GB2071071，USP4,410,501)，指出了 Ti 可以进入分子筛骨架，具有 MFI 拓扑学结构。Tamarasso 等人的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_nO) 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包括 TiCl₄、TiOCl₂ 和四烷氧基钛，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	0.0~0.5	0
RN ⁺ /SiO ₂	0.1~2.0	0.4~1.0



由于 M.Tamarasso 等人合成分子筛的操作繁琐, 条件不易控制, 实验重复性差, 印度的 A.Thangaraj 等人于 1992 年公开报道了另一种合成方法(Zeolites, 1992, 第 12 卷, 第 943 页)。该方法是将四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 水溶液加入到硅酸四乙基酯溶液中, 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), 再加入剩余的 TPAOH 水溶液, 将所得反应混合物于 $75\sim 80^\circ\text{C}$ 赶醇 3~6 小时后转移至自生压力容弹中于 170°C 晶化 3~6 天, 其中反应混合物的摩尔组成为: SiO_2 : $(0.01\sim 0.10)\text{TiO}_2$: 0.36TPAOH : $35\text{H}_2\text{O}$ 。合成出的 TS-1 分子筛的 X 射线衍射晶相图与纯硅的 Silicalite-1 类似 (MFI 结构), 其红外吸收光谱 (IR) 在 $950\sim 970\text{cm}^{-1}$ 处出现了 Silicalite-1 所没有的特征吸收峰, 表明 Ti 进入分子筛骨架。

以上几种有代表性的 TS-1 分子筛合成方法中均采用有机硅源和有机钛源作原料, 或者采用无机硅源和有机钛源作原料, 在实施例中没有硅源和钛源全部采用无机原料的报道, 甚至要在 CO_2 气氛下进行合成, 合成步骤严格且复杂, 水解反应不易控制, 模板剂 (TPAOH) 的用量也较大, 合成成本较高。

杜宏伟、闵恩泽等在 CN1167082A 中报道了固体硅胶小球代替硅酸四乙基酯合成 TS-1 分子筛的方法, 降低了 TS-1 分子筛的合成成本。该方法是将钛源 (有机钛酸酯或者可水解的 TiOCl_2 、 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) 溶于四丙基氢氧化铵水溶液中, 并与固体硅胶小球混合均匀得到反应混合物, 将此反应混合物在自生压力容弹中于 $130\sim 200^\circ\text{C}$ 晶化 1~6 天, 然后按常规方法过滤、洗涤、干燥和焙烧, 其中所说反应混合物的摩尔组成为:

	一般范围	优选范围
$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	5~220	10~150
$\text{TPAOH}/\text{SiO}_2$	0.03~0.5	0.05~0.4
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0.6~40	1~30

该方法当采用无机钛源时需要用四丙基氢氧化铵进行水解, 水解过程中往往有锐钛矿 TiO_2 生成。

本发明的目的是在现有技术的基础上, 提供一种简便、成本较低的钛硅分子筛(TS-1)的制备方法, 使其更具实用性。

本发明所提供的 TS-1 分子筛的制备方法是将一种硅源、四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 和水混合均匀, 向其中加入 TiF_4 的水溶液, 混合均匀得反应混合物,



将该反应混合物在密封反应釜中按常规方法于 130~200°C 水热晶化 1~8 天，然后回收产品，其中所说反应混合物的原料摩尔配比为：

	一般范围	优选范围
SiO ₂ /TiO ₂	5~200	10~100
TPAOH/SiO ₂	0.02~0.5	0.05~0.4
H ₂ O/SiO ₂	5~100	20~80

本发明所提供的 TS-1 分子筛的制备方法中所说的硅源为包括硅溶胶或者粒度为 50~200 微米的固体硅胶小球在内的无机硅源。本发明也可以采用有机硅源四烷基硅酸酯，但这样会增加成本，因此优选的是采用硅溶胶或者粒度为 50~200 微米的固体硅胶小球为硅源。

本发明所提供的方法中所说四氟化钛水溶液的浓度没有特别的限制，一般为 1~50 重%。

本发明所提供的方法中所说晶化的条件是在 150~180°C 下水热晶化 1~5 天。

本发明所提供方法的特点是采用廉价的无机硅源(硅溶胶或固体硅胶小球)和无机钛源(四氟化钛水溶液)作原料，由于四氟化钛不水解，合成过程中可省去硅源、钛源的水解反应步骤，不需要消耗在水解反应中当作碱源使用的模板剂，因而可降低昂贵的 TPAOH 的用量；同时由于四氟化钛极易溶于水，在水和空气中很稳定，不会发生钛源的水解反应，合成过程中不生成具有副催化作用的锐钛矿 TiO₂，操作过程很好控制，也简化了操作步骤，提高了合成的重复性。而现有技术中无论是有机钛源还是 TiOCl₂、TiCl₄ 或者 Ti(SO₄)₂ 等无机钛源都必须进行水解，而进行水解就必须小心地控制水解条件。因此，本发明所提供的制备 TS-1 分子筛的方法与现有技术相比，其条件控制的要求没有现有技术那样严格复杂，制备过程简单，操作容易，易于在工业上实施，原料廉价易得，并且模板剂 TPAOH 的用量降低，使得产品成本也大大降低。

图 1 为几种样品的 X 射线衍射(XRD)晶相图，所用仪器为日本理学 D/MAX-III A 型衍射仪，CuK α 。其中 a、b、c、d、e、f 分别为对比例 1、对比例 2、实施例 1、实施例 2、实施例 7、实施例 8 所得样品。

图 2 为几种样品的红外光谱(FT-IR)图，所用仪器为 Nicolet 公司生产的 FT-IR 170SX 型光谱仪，其中 a、b、c、d、e、f 分别为对比例 1、对比例 2、实施例 1、实施例 2、实施例 7、实施例 8 所得样品。



下面的实施例将对本发明做进一步的说明。在下述各实施例中，所用的硅溶胶为北京长虹化工厂产品，固体 SiO_2 硅胶小球为青岛硅胶厂产品，四氯化钛 TiF_4 为 Aldrich 公司的商业产品，模板剂 TPAOH 为日本东京化成的商业产品。

对比例 1

本对比例说明不含钛的具有 MFI 结构的纯硅分子筛 Silicalite-1 的特征。

按照文献 Stud. Surf. Sci. Catal., 1984 年, 第 18 卷, 第 159 页中所描述的方法制得具有 MFI 结构的纯硅分子筛 (Silicalite-1), 其 XRD 晶相图如图 1a 所示, 红外光谱图如图 2a 所示。

对比例 2

本对比例说明按照现有技术方法合成的 TS-1 分子筛的性能。

按照专利 USP4,410,501 中的实施例 1 中的方法制得具有 MFI 结构的钛硅分子筛 (TS-1), 其 XRD 晶相图如图 1b 所示, 红外光谱图如图 2b 所示。

实施例 1

将 16 克 25 重%的 TPAOH 水溶液加入到 20 克 30 重%的硅溶胶中, 在室温 (25°C) 下搅拌 2 小时, 加入 2.64 克 10 重%的 TiF_4 水溶液和 34 克水, 搅拌均匀, 所得混合物摩尔组成为:

$$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=46, \text{TPAOH}/\text{SiO}_2=0.20, \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=35$$

将上述混合物移入具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢密封反应釜中, 于 170°C 和自生压力下晶化 3 天, 经过滤、洗涤、干燥, 并在 550°C 焙烧 6 小时得分子筛产品, 其 XRD 谱图如图 1c 所示, 其晶相与 Silicalite-1 类似(图 1a), 样品的 IR 谱图(图 2c)上出现 Silicalite-1 (图 2a) 所没有的 $960\sim 970\text{cm}^{-1}$ 特征吸收峰, 表明钛已进入分子筛骨架。

实施例 2

将 4 克 25 重%的 TPAOH 水溶液加入到 20 克 30 重%的硅溶胶中, 在室温 (25°C) 下搅拌 2 小时, 加入 2.64 克 10 重%的 TiF_4 水溶液和 43 克水, 搅拌均匀, 所得混合物摩尔组成为:



$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=46$, $\text{TPAOH}/\text{SiO}_2=0.05$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=35$

将上述混合物移入具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢密封反应釜中, 于 170°C 和自生压力下晶化 3 天, 经过滤、洗涤、干燥, 并在 550°C 焙烧 6 小时得分子筛产品, 其 XRD 谱图如图 1d 所示, 其晶相与 Silicalite-1 类似, 样品的 IR 谱图(图 2d)上出现 Silicalite-1 所没有的 $960\sim 970\text{cm}^{-1}$ 特征吸收峰, 表明钛已进入分子筛骨架。

实施例 3

将 10 克 25 重%的 TPAOH 水溶液加入到 20 克 30 重%的硅溶胶中, 在室温 (25°C) 下搅拌 2 小时, 加入 2.64 克 10 重%的 TiF_4 水溶液和 12 克水, 搅拌均匀, 所得混合物摩尔组成为:

$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=46$, $\text{TPAOH}/\text{SiO}_2=0.10$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=20$

将上述混合物移入具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢密封反应釜中, 于 170°C 和自生压力下晶化 3 天, 经过滤、洗涤、干燥, 并在 550°C 焙烧 6 小时得分子筛产品, 其 XRD 谱图与 Silicalite-1 类似, 样品的 IR 谱图上出现 Silicalite-1 所没有的 $960\sim 970\text{cm}^{-1}$ 特征吸收峰, 表明钛已进入分子筛骨架。

实施例 4

将 32 克 25 重%的 TPAOH 水溶液加入到 20 克 30 重%的硅溶胶中, 在 60°C 下搅拌 2 小时, 冷却至室温后, 加入 2.64 克 10 重%的 TiF_4 水溶液和 48 克水, 搅拌均匀, 所得混合物摩尔组成为:

$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=46$, $\text{TPAOH}/\text{SiO}_2=0.40$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=50$

将上述混合物移入具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢密封反应釜中, 于 170°C 和自生压力下晶化 3 天, 经过滤、洗涤、干燥, 并在 550°C 焙烧 6 小时得分子筛产品, 其 XRD 谱图与 Silicalite-1 类似, 样品的 IR 谱图上出现 Silicalite-1 所没有的 $960\sim 970\text{cm}^{-1}$ 特征吸收峰, 表明钛已进入分子筛骨架。

实施例 5

将 16 克 25 重%的 TPAOH 水溶液加入到 20 克 30 重%的硅溶胶中, 在室温 (25°C) 下搅拌 2 小时, 加入 12.2 克 10 重%的 TiF_4 水溶液和 25 克水, 搅拌均匀, 所得混合物摩尔组成为:



$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=10$, $\text{TPAOH}/\text{SiO}_2=0.20$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=35$

将上述混合物移入具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢密封反应釜中, 于 170°C 和自生压力下晶化 3 天, 经过滤、洗涤、干燥, 并在 550°C 焙烧 6 小时得分子筛产品, 其 XRD 谱图与 Silicalite-1 类似, 样品的 IR 谱图上出现 Silicalite-1 所没有的 $960\sim 970\text{cm}^{-1}$ 特征吸收峰, 表明钛已进入分子筛骨架。

实施例 6

将 16 克 25 重%的 TPAOH 水溶液加入到 20 克 30 重%的硅溶胶中, 在室温 (25°C) 下搅拌 2 小时, 加入 1.22 克 10 重%的 TiF_4 水溶液和 35 克水, 搅拌均匀, 所得混合物摩尔组成为:

$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=100$, $\text{TPAOH}/\text{SiO}_2=0.20$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=35$

将上述混合物移入具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢密封反应釜中, 于 170°C 和自生压力下晶化 3 天, 经过滤、洗涤、干燥, 并在 550°C 焙烧 6 小时得分子筛产品, 其 XRD 谱图与 Silicalite-1 类似, 样品的 IR 谱图上出现 Silicalite-1 所没有的 $960\sim 970\text{cm}^{-1}$ 特征吸收峰, 表明钛已进入分子筛骨架。

实施例 7

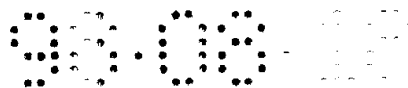
将 16 克 25 重%的 TPAOH 水溶液加入到 6 克固体 SiO_2 小球(青岛硅胶厂商业产品, 粒度为 $90\sim 140$ 微米, 下同)中, 在 70°C 加热搅拌 3 小时, 降至室温后, 向其中加入 2.64 克 10 重%的 TiF_4 水溶液, 搅拌均匀, 所得反应混合物的摩尔组成为:

$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=46$, $\text{TPAOH}/\text{SiO}_2=0.20$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=8$

将该反应混合物移入不锈钢密封反应釜中, 于 170°C 晶化 3 天, 经过滤、洗涤、干燥, 并在 550°C 焙烧 6 小时得分子筛产品, 其 XRD 晶相图(图 1e)与 Silicalite-1 类似, 样品的 IR 谱图(图 2e)上出现 Silicalite-1 所没有的 $960\sim 970\text{cm}^{-1}$ 特征吸收峰, 表明钛已进入分子筛骨架。

实施例 8

将 16 克 25 重%的 TPAOH 水溶液加入到 20.46 克硅酸四乙基酯(TEOS)中在室温下搅拌溶解 2 小时, 在 80°C 加热搅拌赶醇 4 小时, 降至室温后, 加入 2.64 克 10 重%的 TiF_4 水溶液和 48 克水, 搅拌均匀, 所得反应混合物摩尔组



成为:

$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=46$, $\text{TPAOH}/\text{SiO}_2=0.20$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=35$

将该反应混合物移入不锈钢密封反应釜中, 于 170°C 晶化 3 天, 经过滤、洗涤、干燥, 并在 550°C 焙烧 5 小时得分子筛产品, 其 XRD 晶相图 (图 1f) 与 Silicalite-1 类似, 样品的 IR 谱图(图 2f)上出现 Silicalite-1 所没有的 $960\sim 970\text{cm}^{-1}$ 特征吸收峰, 表明钛已进入分子筛骨架。

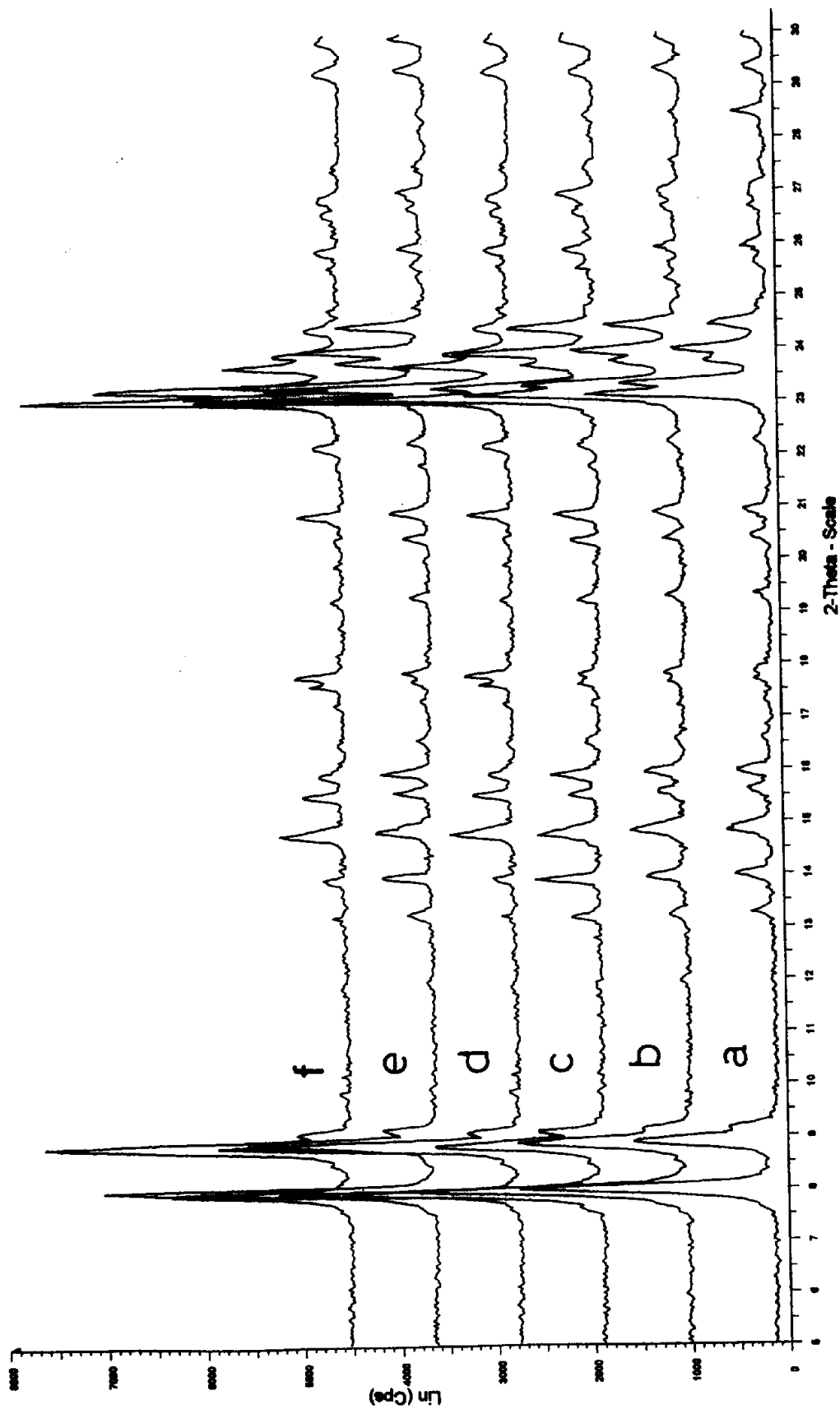


图 1

98.05.10

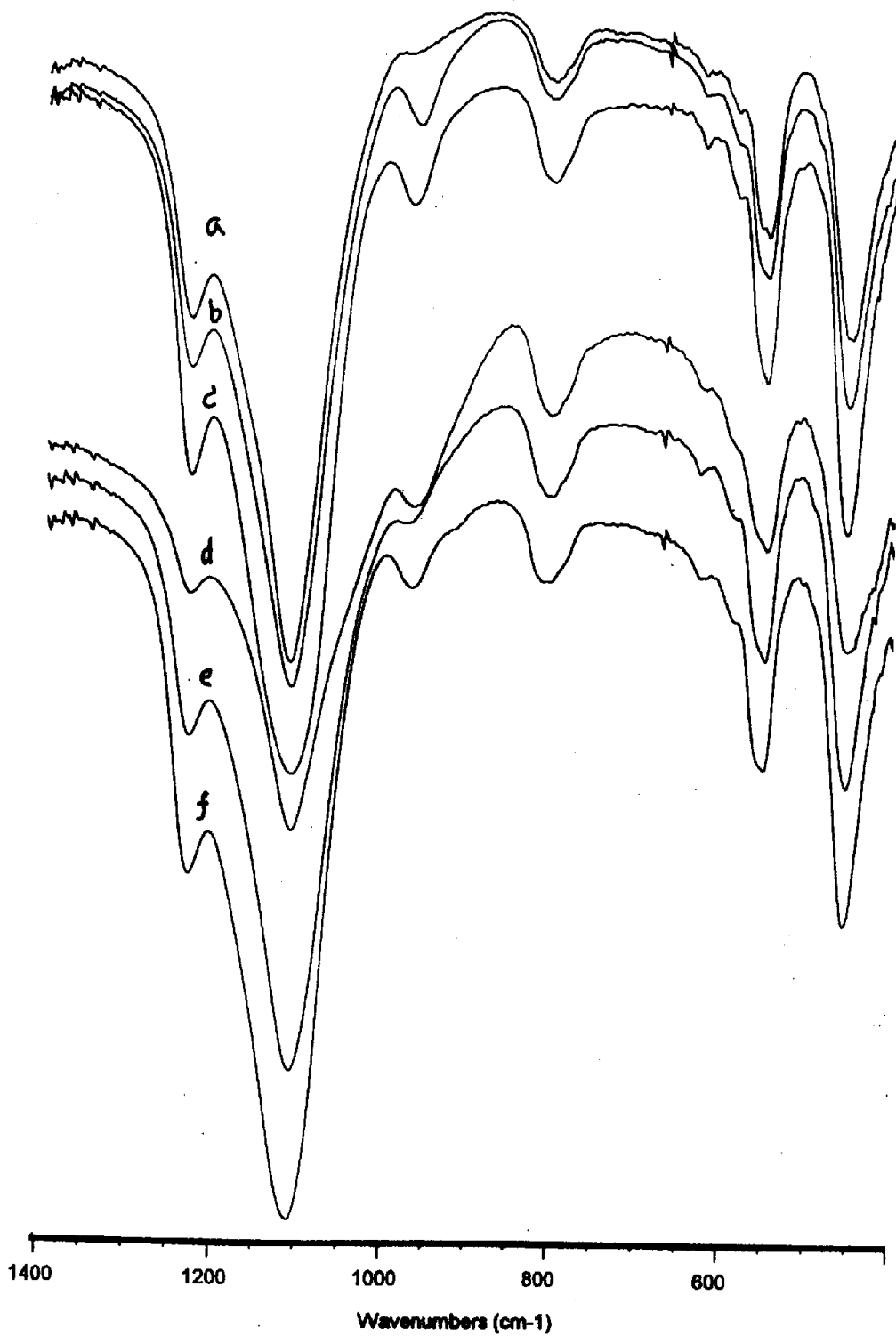


图2