

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 39/08 (2006.01)
B01J 29/89 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710092068.7

[43] 公开日 2007 年 10 月 17 日

[11] 公开号 CN 101054184A

[22] 申请日 2007.4.4

[21] 申请号 200710092068.7

[30] 优先权

[32] 2006.4.15 [33] DE [31] 102006017700.2

[71] 申请人 德古萨有限责任公司

地址 德国杜塞尔多夫市

[72] 发明人 沃尔夫冈·洛茨 凯·舒马赫

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 程大军

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

用于制备含钛沸石的含硅 - 钛混合氧化物的分散体

[57] 摘要

一种分散体，其含有二氧化硅含量为 75 - 99.9 重量%且二氧化钛含量为 0.01 - 25 重量%的热解硅 - 钛混合氧化物粉末、水和碱性季铵化合物，其中在该分散体中硅 - 钛混合氧化物粉末的颗粒的平均聚集体直径为至多 200nm。使用该分散体来制备含钛沸石的方法。

1. 一种分散体，其含有二氧化硅含量为 75—99.9 重量%且二氧化钛含量为 0.01—25 重量%的热解硅—钛混合氧化物粉末、水和碱性季铵化合物，其特征在于在该分散体中硅—钛混合氧化物粉末的颗粒的平均聚集体直径为至多 200nm。

2. 权利要求 1 的分散体，其特征在于所述平均聚集体直径为小于 100nm。

3. 权利要求 1 或 2 的分散体，其特征在于所述热解硅—钛混合氧化物粉末的 BET 表面积为 10 to 400 m²/g。

4. 权利要求 1—3 之一的分散体，其特征在于所述热解硅—钛混合氧化物粉末中的 Na、K、Fe、Co、Ni、Al、Ca 和 Zn 的比例为小于 50ppm。

5. 权利要求 1—4 之一的分散体，其特征在于所述碱性季铵化合物是选自四乙基氢氧化铵、四正丙基氢氧化铵和/或四正丁基氢氧化铵中的四烷基氢氧化铵。

6. 权利要求 1—5 之一的分散体，其特征在于 $10 \leq \text{mol 水} / \text{mol 硅—钛混合氧化物} \leq 20$ 。

7. 权利要求 1—6 之一的分散体，其特征在于其 pH 值为 9—11。

8. 权利要求 1—6 之一的分散体，其特征在于 $0.12 \leq \text{mol 铵化合物} / \text{mol 硅—钛混合氧化物} \leq 0.20$ 。

9. 一种用于制备权利要求 1—8 之一的分散体的方法，其包括以下步骤

由接受罐通过转子/定子装置循环水，在之后加入硅—钛混合氧化物的情况下导致含水相的 pH 值为 <2 或 >4 的情况下，所述水通过加入酸或碱调节 pH 值为 2—4，以及

经由填充装置，运行转子/定子装置，将硅—钛混合氧化物粉末连续或不连续地加入到介于转子齿凹槽和定子凹槽之间的剪切区中，其量使预分散体的固含量为 20—40 重量%，以及

在已经加入所有的硅—钛混合氧化物粉末后，关闭填充装置，继续剪切，使得剪切速率为 $10000-40000\text{sec}^{-1}$ ，以及

然后，保持分散条件的同时，加入碱性季铵化合物，以及在加入季铵化合物之前任选加入水。

10. 一种用于制备含钛沸石的方法，其特征在于，任选添加碱性季铵化合物的权利要求 1—8 之一的分散体在 $150-220^{\circ}\text{C}$ 的温度下处理小于 12 小时的时间。

11. 权利要求 10 的方法，其特征在于将所述含钛沸石分离、干燥并煅烧。

12. 通过权利要求 10 或 11 的方法得到的含钛沸石。

13. 权利要求 12 的含钛沸石作为使用过氧化氢来环氧化烯烃的催化剂的用途。

用于制备含钛沸石的含硅—钛混合氧化物的分散体

技术领域

本发明涉及用于制备含钛沸石的含硅—钛混合氧化物粉末的分散体。

背景技术

EP-A-814058 公开了含硅—钛混合氧化物粉末的分散体用于生产含钛沸石的用途。含钛沸石是用过氧化氢来氧化烯烃的有效催化剂。它们通过水热合成法在模板 (template) 存在下由含硅—钛混合氧化物粉末得到。在 EP-A-814058 中, 公开了二氧化硅含量为 75—99.9 重量%的热解硅—钛混合氧化物可用于此。特别有利的是含有 90—99.5 重量%的二氧化硅和 0.5—5 重量%的二氧化钛的组合物。作为模板 (template), 可以使用胺、铵化合物或碱 (碱土) 金属氢氧化物。

EP-A-814058 中公开的方法的缺点是, 它导致产品的催化活性通常不可重现, 并且通常不足。

发明内容

因此, 本发明的目的是提供一种硅—钛混合氧化物, 其形式为其可制备高催化活性的含钛沸石。

本发明的目标是一种分散体, 其含有二氧化硅含量为 75—99.9 重量%且二氧化钛含量为 0.01—25 重量%的热解硅—钛混合氧化物粉末、水和碱性季铵化合物, 其中在该分散体中硅—钛混合氧化物粉末的颗粒的平均聚集体直径为至多 200nm。

发现在使用含有此细度颗粒的分散体时, 制备含钛沸石所需的反应时间显

著降低。优选地，平均聚集体直径小于 100nm。

应理解热解是指通过火焰氧化和/或火焰水解而得到金属混合氧化物颗粒。其中，可氧化的和/或可水解的原料通常在氢氧焰中氧化或水解。根据本发明的金属混合氧化物颗粒尽可能无孔，并且在表面上具有自由羟基。它们以聚集的原生颗粒形式存在。

热解硅—钛混合氧化物粉末的 BET 表面积没有限制。然而，已经发现如果 BET 表面积在 20—400 m²/g 的范围内是有利的，尤其是在 50—300 m²/g 的范围内。在分散液中使用高 BET 表面积结合小聚集体直径的硅—钛混合氧化物粉末对于制备含钛沸石是特别有利的。

还发现，如果分散体含有热解硅—钛混合氧化物粉末（其中 Na、K、Fe、Co、Ni、Al、Ca 和 Zn 的比例各自低于 50ppm），则是有利的。这样的分散体导致含钛沸石具有高催化活性。

本发明的分散体还含有碱性季铵化合物。它们优选是四烷基氢氧化铵，例如为四乙基氢氧化铵、四正丙基氢氧化铵和/或四正丁基氢氧化铵。碱性季铵化合物用作通过结合到晶格中来确定晶体结构的模板。四正丙基氢氧化铵优选用于制备钛硅沸石-1（MFI 结构）、四正丁基氢氧化铵用于制备钛硅沸石-2（MEL 结构），四乙基氢氧化铵用于制备钛β-沸石（BEA 晶体结构）。

水与硅—钛混合氧化物粉末的比优选为 $10 \leq \text{mol 水} / \text{mol 硅—钛混合氧化物} \leq 20$ 。特别优选 $12 \leq \text{mol 水} / \text{mol 硅—钛混合氧化物} \leq 17$ 。

本发明的分散体中碱性季铵化合物的含量没有限制。如果分散体待长时间储存，向其中加入仅一部分量的制备含钛沸石所需的分散体可以是有利的。优选地，碱性季铵化合物可以以诸如使 pH 值为 9—11、尤其 9.5—10.5 的量加入。在此 pH 范围内，分散体显示了良好的稳定性。

如果例如分散体在制备后直接使用来制备含钛沸石，该分散体可以已经含有全部量的碱性季铵化合物。然后优选 $0.12 \leq \text{mol 铵化合物} / \text{mol 硅—钛混合氧化物} \leq 0.20$ ，并且特别优选 $0.13 \leq \text{mol 铵化合物} / \text{mol 硅—钛混合氧化物} \leq$

0.17。

本发明的另一个目标是一种制备分散体的方法，包括以下步骤：

由接受罐通过转子/定子装置循环水，所述水通过加入酸或碱调节 pH 值为 2—4，在之后加入硅—钛混合氧化物的情况下导致含水相的 pH 值为 <2 或 >4，以及

经由填充装置，运行转子/定子装置，将硅—钛混合氧化物粉末连续或不连续地加入到介于转子齿凹槽和定子凹槽之间的剪切区中，其量例如使预分散体的固含量为 20—40 重量%，以及

在已经加入所有的硅—钛混合氧化物粉末后，关闭填充装置，继续剪切，使得剪切速率为 $10000-40000\text{sec}^{-1}$ ，以及

然后，保持分散条件的同时加入碱性季铵化合物，以及在加入该铵化合物之前加入任选的水。

本发明的另一个目标是制备含钛沸石的方法，其中根据本发明的任选添加碱性季铵化合物的分散体在 150—220°C 的温度下处理小于 12 小时的时间。所得晶体通过过滤、离心或倾析来分离，并用适合的洗涤液洗涤，优选用水洗涤。

然后将晶体按需要干燥，并在 400—1000°C 的温度下干燥，优选在 500—750°C 下干燥，以便除去模板。

本发明的另一个目的是含钛沸石，其可通过本发明的方法得到。

含钛沸石以粉末形式得到。对于其用作氧化催化剂，通过已知的使粉末状催化剂的成形方法，按照需要将其转化为适合此用途的形式，例如转化为微粒、球形、片剂、实心圆筒状、中空圆筒或者蜂窝状，所述成形方法例如造粒、喷雾干燥、喷雾造粒或挤出。

根据本发明的含钛沸石可在使用过氧化氢的氧化反应中被用作催化剂。尤其是，其可以用作在与水混溶的溶剂中通过过氧化氢水溶液环氧化烯烃中的催化剂。

具体实施方式

实施例 1：制备硅-钛混合氧化物粉末

将 5.15 kg/hr 的四氯化硅和 0.15 kg/hr 的四氯化钛汽化。利用 15 Nm³/hr 的氮气作为载气将蒸汽转移到混合室中。与此独立的是，将 2 Nm³/hr 的氢气和 8 Nm³/hr 的一次空气引入混合室中。在中心管中，将反应混合物进料到燃烧器中并点燃。在这里火焰在水冷火焰管中燃烧。另外，将 15 Nm³/hr 的二次空气引入反应空间中。所产生的粉末在与下游相连的过滤器中分离，然后用氢气在 520°C 逆流处理。

粉末展示了如下值：

二氧化硅 96.6 重量%

二氧化钛 3.4 重量%

BET 表面积 80 m²/g

实施例 2：制备分散体（根据本发明）

首先将 32.5 kg 的去离子水放置在 100 升不锈钢批料容器中。接下来使用 Ystral Conti-TDS 4 的抽吸管（定子凹槽：6 mm 环和 1 mm 环，转子/定子间距约 1mm），在剪切条件下，将 17.5 kg 的实施例 5 的硅-钛混合氧化物粉末引入。在完成引入后，封闭入口喷嘴，将 35 重量%的预分散体以 3000rpm 再剪切 10 分钟。由高能量输入导致的不希望的升温用热交换器来抵消，温度上升限制到最大 40°C。由于热解法制备的硅-钛混合氧化物粉末的酸性特征，该分散体的 pH 值为大约 3.6。

接下来，加入 28.6 kg 的去离子水，在强烈的剪切并与 10 kg 的四正丙基氢氧化铵溶液（40 重量%的水溶液）完全混合的情况下，迅速达成 10.0 的 pH 值。

该分散体显示了以下值：

水/硅-钛混合氧化物 11.7

平均聚集体直径 94 nm (在 Horiba LA 910 上确定)

实施例 3: 制备分散体 (对比)

在分散条件下利用溶解器, 将 1 g 的四正丙基氢氧化铵溶液 (40 重量%的水溶液) 加入到 17.5g 实施例 1 的硅-钛混合氧化物粉末 (溶于 61.1ml 水中) 中, 并且分散 30 分钟。所得分散体相对于实施例 3 具有显著更高的粘度。粗聚集体以及较细的聚集体可清楚地识别。

该分散体显示了以下的值:

水/硅-钛混合氧化物 13.2

四丙基氢氧化铵/硅-钛混合氧化物 0.14

平均聚集体直径 256nm

实施例 4: 制备含钛沸石 (根据本发明)

首先将 505 g 的实施例 2 的分散体放置在聚乙烯烧杯中, 将 46.7 g 去离子水和 130.6 g 四正丙基氢氧化铵溶液 (40 重量%水溶液) 加入, 并首先在 80°C 搅拌下老化 4 小时, 然后在高压釜中在 180°C 下结晶 10 小时。所得固体通过离心从母液中分离, 用 3×250ml 的去离子水洗涤, 在 90°C 下干燥, 并于 550°C 下在空气气氛中煅烧 4 小时。

实施例 4 所得晶体的 x-射线谱图显示了典型用于 MFI 结构的衍射图案, 以及 IR 谱图在 960 cm^{-1} 的特征频带。UV/可见光谱图显示样品没有二氧化钛和钛酸盐。

实施例 5: 以类似于实施例 4 来实施, 但是使用实施例 3 的分散体。

与实施例 4 相比, 实施例 5 生成了显著更粗的沸石聚集体。在丙烯的催化环氧化反应中, 实施例 4 的产物显示了比实施例 5 的产物具有更高的活性。