

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01B 39/04 (2006.01)

C01B 39/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710037012.1

[45] 授权公告日 2010年1月13日

[11] 授权公告号 CN 100579905C

[22] 申请日 2007.1.31

[21] 申请号 200710037012.1

[73] 专利权人 华东师范大学

地址 200062 上海市中山北路 3663 号

[72] 发明人 刘月明 谢伟 吴鹏 何鸣元

[56] 参考文献

CN1552626A 2004.12.8

CN1639064A 2005.7.13

CN1686795A 2005.10.26

CN1634765A 2005.7.6

CN1709574A 2005.12.21

MWW 结构分子筛的研究进展. 傅军等. 石油化工, 第 31 卷第 7 期. 2002

审查员 史卫良

[74] 专利代理机构 上海德昭知识产权代理有限公司

代理人 程宗德 石昭

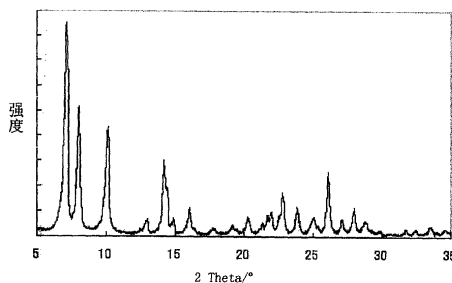
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种 Ti - MWW 分子筛的制备方法

[57] 摘要

一种 Ti - MWW 分子筛的制备方法, 属于无机化学合成技术领域。在 Ti - MWW 分子筛晶化过程中引入表面活性剂, 通过制备 Ti - MWW 分子筛原粉和焙烧两个步骤, 制得 Ti - MWW 分子筛。在上述的两个步骤之间还可插入酸处理步骤。具有以下优点: 制备的 Ti - MWW 分子筛的催化活性明显提高, 生产流程短, 成本低, 利于工业化生产和应用。



1、一种 Ti-MWW 分子筛的制备方法，其特征在于，在 Ti-MWW 分子筛晶化过程中引入表面活性剂，操作步骤：

第一步 制备 Ti-MWW 分子筛原粉

按摩尔比钛源中的 TiO_2 :硅源中的 SiO_2 :硼源中的 B_2O_3 :氟源中的 F^- :有机模板剂: H_2O 为 $(0.001\sim 0.2):1:(0.1\sim 5):(0\sim 2.0):(0.1\sim 5):(5\sim 150)$ 和按重量比表面活性剂:硅源中的 SiO_2 为 $(0.01\sim 0.1):1$ 准备原料，所述的钛源是钛酸四烷基酯、卤化钛或氧化钛，所述的硅源是硅酸、硅胶、硅溶胶或硅酸四烷基酯，所述的硼源是硼酸或硼酸盐，所述的氟源是氟化钠、氟化铵、氢氟酸、氟硅酸或氟硅酸盐，所述的有机模板剂是哌啶、六亚甲基亚胺或两者的混合物，所述的表面活性剂为烷基季铵盐类阳离子表面活性剂或非离子表面活性剂，先将有机模板剂溶于水，向有机模板剂水溶液加入钛源，搅拌均匀，加入硼源和氟源，搅拌均匀，加入硅源和表面活性剂，得到混合物，所述的混合物于 $130\sim 200^\circ\text{C}$ 水热晶化 3~10 天，经过滤、洗涤、干燥，得到 Ti-MWW 分子筛原粉；

第二步 焙烧

将上一步得到的产物于 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 焙烧 3~10 小时，得到产品 Ti-MWW 分子筛。

2、根据权利要求 1 所述的 Ti-MWW 分子筛的制备方法，其特征在于，在第一步中，钛源中的 TiO_2 :硅源中的 SiO_2 :硼源中的 B_2O_3 :氟源中的 F^- :有机模板剂: H_2O 的摩尔比为 $(0.005\sim 0.1):1:(0.15\sim 2):(0\sim 1.0):(0.5\sim 3):(15\sim 50)$ ， $150\sim 190^\circ\text{C}$ 下水热晶化 3~8 天。

3、根据权利要求 1 所述的 Ti-MWW 分子筛的制备方法，其特征在于，在第一步和第二步之间，加有第一步’：

第一步’ 酸处理

将第一步得到的 Ti-MWW 分子筛原粉与浓度为 $0.1\sim 18\text{ mol/l}$ 酸性溶液按照重量比为 $1:(5\sim 100)$ 混合，搅拌均匀，得反应混合物，所述的酸性溶液是无机酸或有机酸，无机酸是盐酸、硫酸、硝酸或磷酸，

有机酸是甲酸、乙酸、丙酸或酒石酸，反应混合物在 50~200℃ 下处理 10 分钟~3 天，经过滤、洗涤、干燥，得到酸处理产物。

4、根据权利要求 3 所述的 Ti-MWW 分子筛的制备方法，其特征在于，在第一步中，钛源中的 TiO_2 :硅源中的 SiO_2 :硼源中的 B_2O_3 :氟源中的 F^- :有机模板剂: H_2O 的摩尔比为 $(0.005\sim 0.1):1:(0.15\sim 2):(0\sim 1.0):(0.5\sim 3):(15\sim 50)$ ，150~190℃ 下水热晶化 3~8 天。

5、根据权利要求 3 所述的 Ti-MWW 分子筛的制备方法，其特征在于，在第一步'中，第一步制得的 Ti-MWW 分子筛原粉与浓度为 0.5~6 mol/l 酸性溶液的重量比为 1:(10~65)，反应混合物在 70~130℃ 下处理 5~36 小时。

6、根据权利要求 3 所述的 Ti-MWW 分子筛的制备方法，其特征在于，在第一步中，钛源中的 TiO_2 :硅源中的 SiO_2 :硼源中的 B_2O_3 :氟源中的 F^- :有机模板剂: H_2O 的摩尔比为 $(0.005\sim 0.1):1:(0.15\sim 2):(0\sim 1.0):(0.5\sim 3):(15\sim 50)$ ，150~190℃ 下水热晶化 3~8 天；在第一步'中，第一步制得的 Ti-MWW 分子筛原粉与浓度为 0.5~6 mol/l 酸性溶液的重量比为 1:(10~65)，反应混合物在 70~130℃ 下处理 5~36 小时。

一种 Ti-MWW 分子筛的制备方法

技术领域

本发明涉及一种 Ti-MWW 分子筛的制备方法，属于无机化学合成技术领域。

背景技术

MWW 结构分子筛是一类具有正弦 10 元环网状孔系、12 元环孔穴和超笼孔系结构的分子筛 (Science, 1994,264:1910)。将具有催化活性的铝原子引入 MWW 分子筛骨架，形成 MCM-22 分子筛 (US 4,954,325)。由于特殊的孔道结构，作为酸性催化活性组分，MCM-22 分子筛表现出优异的催化裂化 (US 4,983,276)、烯烃和苯烷基化 (US 4,992,606、US 4,992,615、US 5,334,795) 等催化性能。MWW 结构分子筛作为酸性催化活性组分，用于烯烃和苯烷基化反应的工艺已经工业化。

把过渡金属钛原子引入 MWW 分子筛骨架，形成 Ti-MWW 分子筛。2000 年最先在化学快报 (Chemistry Letters, 2000:774) 公开报道。其制备过程为，第一步，按照计量，制备模板剂和水的混合溶液，并均分为 2 份；第二步，按照计量，将钛源和硼源分别加入到均分的混合溶液中，分别形成钛源与模板剂和水的混合体系和硼源与模板剂和水的混合体系，然后分别在形成的混合体系中加入相同重量的硅源，得到均匀的凝胶后，将形成的两种凝胶混合；第三步，将得到的混合凝胶在一定温度条件下进行水热晶化一定时间，得到 Ti-MWW 分子筛原粉；第四步，将 Ti-MWW 分子筛原粉与一定浓度和一定量的酸溶液在一定温度下处理一定时间，最后经焙烧得到产品 Ti-MWW 分子筛。

CN1466545A 公开了一种 MWW 型钛硅酸盐、其制备和在生产环

氧化物中的应用。其制备过程基本与化学快报 (Chemistry Letters, 2000:774) 公开报道的制备过程相同。

WO03/074421 A1 公开了一种钛硅酸盐、其制备和在有机物氧化反应中的应用。其制备过程为, 第一步, 水热晶化制备含硅、硼的 MWW 结构前驱体, 第二步, 酸处理第一步得到的 MWW 结构前驱体, 第三步, 将经第二步处理的 MWW 结构前驱体与钛源和模板剂水溶液一起进行水热晶化处理, 第四步, 焙烧第三步得到的产物, 得到产品钛硅酸盐。

CN1686795 公开了一种通过一步混合成胶合成 Ti-MWW 分子筛简单方法。

CN1638866 公开了一种通过甲硅烷化处理具有 MWW 结构的钛硅分子筛以提高其催化性能的方法。

综上, 迄今为止, 还没有文献报道通过在 MWW 结构的钛硅分子筛晶化过程中引入表面活性剂来提高其催化活性的方法。

发明内容

本发明的目的是提供一种 Ti-MWW 分子筛的制备方法。为达到上述目的, 本发明采用以下技术方案: 在 Ti-MWW 分子筛晶化过程中引入表面活性剂, 通过制备 Ti-MWW 分子筛原粉和焙烧两个步骤, 制得 Ti-MWW 分子筛。

现详细说明本发明的技术方案。

一种 Ti-MWW 分子筛的制备方法, 其特征在于, 在 Ti-MWW 分子筛晶化过程中引入表面活性剂, 操作步骤:

第一步 制备 Ti-MWW 分子筛原粉

按摩尔比钛源中的 TiO_2 :硅源中的 SiO_2 :硼源中的 B_2O_3 :氟源中的 F^- :有机模板剂: H_2O 为 $(0.001 \sim 0.2):1:(0.1 \sim 5):(0 \sim 2.0):(0.1 \sim 5):(5 \sim 150)$ 和按重量比表面活性剂:硅源中的 SiO_2 为 $(0.01 \sim 0.1):1$ 准备原料, 所述的钛源是钛酸四烷基酯、卤化钛或氧化钛, 所述的硅源是硅

酸、硅胶、硅溶胶或硅酸四烷基酯，所述的硼源是硼酸或硼酸盐，所述的氟源是氟化钠、氟化铵、氢氟酸、氟硅酸或氟硅酸盐，所述的有机模板剂是哌啶、六亚甲基亚胺或两者的混合物，所述的表面活性剂为烷基季铵盐类阳离子表面活性剂或非离子表面活性剂，先将有机模板剂溶于水，向有机模板剂水溶液加入钛源，搅拌均匀，加入硼源和氟源，搅拌均匀，加入硅源和表面活性剂，得到混合物，所述的混合物于 130~200℃ 水热晶化 3~10 天，经过滤、洗涤、干燥，得到 Ti-MWW 分子筛原粉；

第二步 焙烧

将上一步得到的产物于 500~600℃ 焙烧 3~10 小时，得到产品 Ti-MWW 分子筛。

本发明的技术方案的进一步特征在于，在第一步中，钛源中的 TiO_2 : 硅源中的 SiO_2 : 硼源中的 B_2O_3 : 氟源中的 F^- : 有机模板剂: H_2O 的摩尔比为 $(0.005 \sim 0.1):1:(0.15 \sim 2):(0 \sim 1.0):(0.5 \sim 3):(15 \sim 50)$ ，150~190℃ 下水热晶化 5~8 天。

本发明的技术方案的进一步特征在于，在第一步和第二步之间，加有第一步’：

第一步’ 酸处理

将第一步得到的 Ti-MWW 分子筛原粉与浓度为 0.1~18 mol/l 酸性溶液按照重量比为 1:(5~100)混合，搅拌均匀，得反应混合物，所述的酸性溶液是无机酸或有机酸，无机酸是盐酸、硫酸、硝酸或磷酸，有机酸是甲酸、乙酸、丙酸或酒石酸，反应混合物在 50~200℃ 下处理 10 分钟~3 天，经过滤、洗涤、干燥，得到酸处理产物。

本发明的技术方案的进一步特征在于，在第一步’ 中，第一步制得的 Ti-MWW 分子筛原粉与浓度为 0.5~6 mol/l 酸性溶液的重量比为 1:(10~65)，反应混合物在 70~130℃ 下处理 5~36 小时。

与现有技术相比，本发明具有以下显著优点：

(1) 制备的 Ti-MWW 分子筛的催化活性明显提高；

(2) 生产流程短，成本低，利于工业化生产和应用。

附图说明

图 1 为实施例 1 得到的产品 Ti-MWW 分子筛的 XRD 谱图。图中，该分子筛有特征峰 $2\theta = 7.22^\circ$ 、 7.90° 、 9.54° 、 14.42° 、 16.14° 、 22.64° 、 23.72° 、 26.14° 。该分子筛属于典型的 MWW 结构。

具体实施方式

所有实施例均按上述技术方案的操作步骤进行操作。每个实施例仅罗列每个步骤中的技术数据。

实施例 1

第一步中，钛源中的 TiO_2 :硅源中的 SiO_2 :硼源中的 B_2O_3 :氟源中的 F^- :有机模板剂: H_2O 的摩尔比为 0.033:1:0.67:1:1.4:19，表面活性剂:硅源中的 SiO_2 的重量比为 0.015:1，钛源为钛酸四丁酯，硅源为硅胶，硼源为硼酸，氟源为 HF，有机模板剂为哌啶，表面活性剂为烷基季铵盐类阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵，混合物于 170°C 水热晶化 7 天，经过滤、洗涤、干燥，得到 Ti-MWW 分子筛原粉；第二步中，第一步得到的 Ti-MWW 分子筛原粉与浓度为 2 mol/l 硝酸溶液按照重量比为 1:50，反应混合物于 100°C 下处理 20 小时，经过滤、洗涤、干燥，得到酸处理产物；第二步中，上一步得到的产物于 550°C 焙烧 7 小时。

实施例 1 得到的产品 Ti-MWW 分子筛的 XRD 谱图如图 1 所示。

实施例 2~8

实施过程除以下不同外，其余均同实施例 1:

实施例 2 第一步中，摩尔比: $0.10\text{TiO}_2:\text{SiO}_2:0.67\text{B}_2\text{O}_3:0\text{F}^-:1.4$ 有机模板剂: $19\text{H}_2\text{O}$ ，重量比:表面活性剂:硅源中的 SiO_2 为 0.005:1，混合物于 130°C 水热晶化 10 天；第二步中，上一步得到的产物于 600°C 焙烧 3 小时。

实施例 3 第一步中, 摩尔比: $0.05\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 : 0.67\text{B}_2\text{O}_3 : 1.5\text{F}^- : 1.4$ 有机模板剂: $19\text{H}_2\text{O}$, 重量比: 表面活性剂: 硅源中的 SiO_2 为 $0.05:1$, 混合物于 200°C 水热晶化 3 天; 第二步中, 上一步得到的产物于 500°C 焙烧 10 小时。

实施例 4 第一步中, 摩尔比: $0.005\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 : 0.67\text{B}_2\text{O}_3 : 0.1\text{F}^- : 1.4$ 有机模板剂: $19\text{H}_2\text{O}$, 重量比: 表面活性剂: 硅源中的 SiO_2 为 $0.01:1$ 。

实施例 5 第一步中, 摩尔比: $0.033\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 : 0.5\text{B}_2\text{O}_3 : 0.5\text{F}^- : 1.4$ 有机模板剂: $12\text{H}_2\text{O}$; 表面活性剂为烷基季铵盐类阳离子表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵。

实施例 6 第一步中, 摩尔比: $0.015\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 : 2.0\text{B}_2\text{O}_3 : 0\text{F}^- : 1.4$ 有机模板剂: $12\text{H}_2\text{O}$, 表面活性剂为非离子表面活性剂聚乙二醇。

实施例 7 第一步中, 摩尔比: $0.033\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 : 0.67\text{B}_2\text{O}_3 : 0\text{F}^- : 1.0$ 有机模板剂: $10\text{H}_2\text{O}$ 。

实施例 8 第一步中, 摩尔比: $0.033\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 : 0.67\text{B}_2\text{O}_3 : 0\text{F}^- : 3.0$ 有机模板剂: $40\text{H}_2\text{O}$ 。

实施例 2~8 得到的产品 Ti-MWW 分子筛, 其 XRD 谱图与图 1 类似。

实施例 9~12

实施过程除以下不同外, 其余均同实施例 1:

第一步' 酸处理

反应混合物重量配比及处理条件:

实施例 9 Ti-MWW 分子筛原粉: 6 mol/l 硝酸 = $1:20$, 室温处理 10 小时;

实施例 10 Ti-MWW 分子筛原粉: 0.5 mol/l 磷酸 = $1:90$, 120°C 处理 36 小时;

实施例 11 Ti-MWW 分子筛原粉: 2 mol/l 盐酸 = $1:50$, 100°C 处理 18 小时;

实施例 12 Ti-MWW 分子筛原粉:4 mol/l 乙酸 = 1:30, 100℃处理 36 小时。

实施例 13

实施过程除以下不同外, 其余均同实施例 1:

第一步中, 硅源为硅溶胶, 钛源为四氯化钛, 硼源为硼酸钠, 有机模板剂为六亚甲基亚胺。

实施例 9~13 得到的产品 Ti-MWW 分子筛, 其 XRD 谱图与图 1 类似。

实施例 14

实施过程除以下不同外, 其余均同实施例 1:

第一步中, 氟源为氟化氢, 有机模板剂为哌啶和六亚甲基亚胺的混合物, 重量比: 表面活性剂:硅源中的 SiO₂ 为 0.05:1。

实施例 14 得到的产品 Ti-MWW 分子筛, 其 XRD 谱图与图 1 类似。

实施例 15~28

除了不含第一步'外, 实施例 15~28 的第一步和第二步分别与实施例 1~14 的第一步和第二步完全相同。

实施例 15~28 得到的产品 Ti-MWW 分子筛, 其 XRD 谱图与图 1 类似。

实施例 29

以 1-正己烯的环氧化为探针反应来评价 Ti-MWW 分子筛的催化活性。具体过程为, 溶剂为乙腈, 氧化剂为浓度为 30.1% 的过氧化氢, 依次将催化剂、溶剂、反应物和氧化剂加到反应器中, 搅拌, 反应物:催化剂:溶剂的重量比为 1:0.05:5, 反应物:氧化剂的摩尔比为 1:1, 60℃反应 2 小时。结果如下表所示。表中对比例 1~6 的 Ti-MWW 合成过程除不添加表面活性剂之外, 均分别与相应的实施例 1~6 的 Ti-MWW 合成过程完全相同。

表

Ti-MWW	1-正己烯转化率
实施例 1	68%
对比例 1	55%
实施例 2	64%
对比例 2	53%
实施例 3	67%
对比例 3	55%
实施例 4	16%
对比例 4	12%
实施例 5	67%
对比例 5	55%
实施例 6	26%
对比例 6	20%

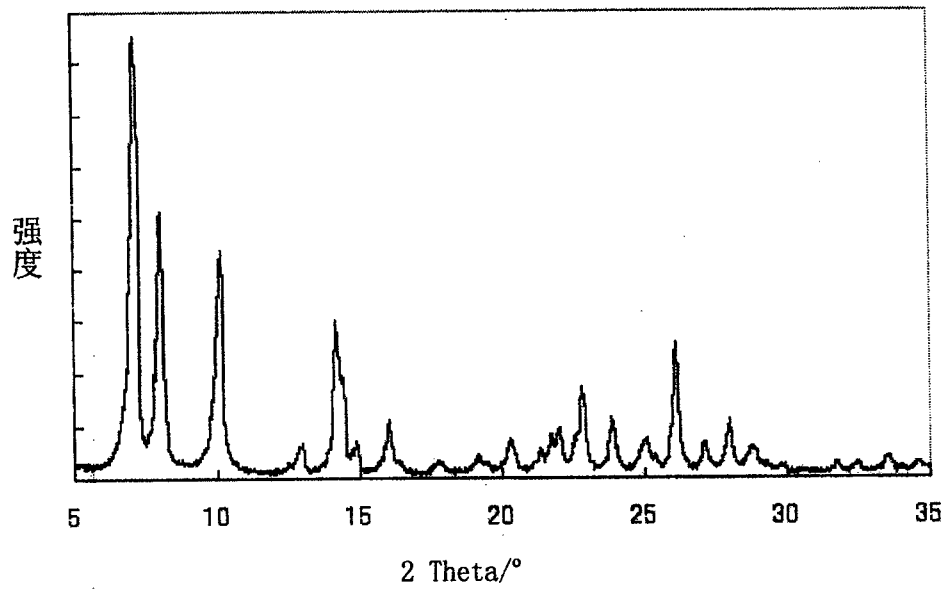


图 1