



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101434399 B

(45) 授权公告日 2011.04.20

(21) 申请号 200710177407.1

(22) 申请日 2007.11.15

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6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 林民 史春风 朱斌 舒兴田

慕旭宏 罗一斌 汪燮卿 汝迎春

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

代理人 王景朝 庞立志

(51) Int. Cl.

C01B 39/06 (2006.01)

B01J 29/89 (2006.01)

审查员 詹承斌

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种合成 TS-1 分子筛的方法

(57) 摘要

一种合成 TS-1 分子筛的方法,包括将硅源、钛源、固体硅胶颗粒和有机碱化合物的水溶液混合,然后进行水热晶化,硅源:钛源:硅胶颗粒:有机碱:水=1:0.001~2.5:0.1~10:0.001~0.8:5~150,所述的比例为摩尔比,硅源和硅胶颗粒以 SiO₂计,钛源以 TiO₂计,所述硅源为硅溶胶或者有机硅酸酯。本发明方法合成的 TS-1 分子筛,非骨架钛含量低,用于氧化反应活性、稳定性和选择性高。

1. 一种合成 TS-1 分子筛的方法，包括将硅源、钛源、固体硅胶颗粒和有机碱化合物的水溶液混合，然后进行水热晶化，硅源：钛源：硅胶颗粒：有机碱：水 = 1 : 0.001 ~ 2.5 : 0.1 ~ 10 : 0.001 ~ 0.8 : 5 ~ 150，所述的比例为摩尔比，硅源和硅胶颗粒以 SiO_2 计，钛源以 TiO_2 计，所述硅源为硅溶胶或者有机硅酸酯。

2. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的硅源：钛源：硅胶颗粒：有机碱：水的摩尔比为 1 : 0.005 ~ 0.5 : 0.5 ~ 5 : 0.005 ~ 0.5 : 15 ~ 120。

3. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的硅胶颗粒的粒度为 10 ~ 120 目。

4. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的有机硅酸酯，其通式为 R^1_4SiO_4 ， R^1 选自具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基。

5. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的钛源为无机钛盐或者有机钛酸酯。

6. 按照权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述的无机钛盐为 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 或者 TiOCl_2 ；所述的有机钛酸酯其通式为 $\text{Ti}(\text{OR}^2)_4$ ， R^2 选自具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基。

7. 按照权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述的 R^2 选自具有 2 ~ 4 个碳原子的烷基。

8. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的有机碱化合物为四丙基氢氧化铵，或者四丙基氢氧化铵与脂肪胺类化合物或醇胺类化合物所组成的混合物。

9. 按照权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述的脂肪胺类化合物其通式为 $\text{R}^3(\text{NH}_2)_n$ ，其中 R^3 为具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基或者亚烷基， $n = 1$ 或 2 ；所述的醇胺类化合物其通式为 $(\text{HOR}^4)_m\text{NH}_{(3-m)}$ ，其中 R^4 为具有 1 ~ 4 个碳原子的亚烷基， $m = 1$ 、 2 或 3 。

10. 按照权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述的脂肪胺类化合物为乙胺、正丁胺、丁二胺或己二胺；所述的醇胺类化合物为单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺。

11. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述将硅源、钛源、固体硅胶颗粒和有机碱化合物的水溶液混合的方式为将硅源、钛源、固体硅胶颗粒混合，然后引入有机碱化合物的水溶液或将硅源、钛源混合，然后引入有机碱化合物的水溶液，再引入固体硅胶颗粒。

一种合成 TS-1 分子筛的方法

[0001] 技术领域

[0002] 本发明涉及一种合成具有 MFI 结构的钛硅分子筛 (TS-1) 的方法。

[0003] 背景技术

[0004] 钛硅分子筛是上世纪八十年代初开发的新型杂原子分子筛。目前已合成的有 MFI 型结构的 TS-1、MEL 型结构的 TS-2 以及具有较大孔结构的 TS-48 等。其中, TS-1 分子筛是骨架中含有过渡金属元素钛的具有 ZSM-5 结构的分子筛, 具有优良催化选择性氧化的性能、择形作用和优良的稳定性。TS-1 分子筛用于有机物氧化反应, 可采用无污染的低浓度过氧化氢作为氧化剂, 从而简化氧化过程工艺和减少污染环境, 具有传统氧化体系无可比拟的节能、经济和环境友好等优点, 并具有良好的选择性。

[0005] TS-1 的合成方法由意大利的 Marco Taramasso 等人于 1981 年首次公开 (GB2071071A、USP 4410501)。该方法是先合成一种含有硅源、钛源、有机碱 (RN⁺) 和 / 或碱性氧化物 (Me_{n/2}O) 的反应混合物, 将此反应混合物在高压釜中于 130 ~ 200°C 水热晶化 6 ~ 30 天, 然后分离、洗涤、干燥、焙烧而得产品。该方法所合成的 TS-1 分子筛骨架钛含量低, 含有较多非骨架钛, 而非骨架钛既可能堵塞孔道, 又会催化分解过氧化氢, 浪费原材料。

[0006] Thangaraj 等人在 1992 年公开了一种能有效增加骨架钛含量的合成 TS-1 分子筛的方法 (Zeolites, 1992, Vol.12 : 943), 据称能将所述分子筛的 Si/Ti 比从 39 降到 20。该方法做了三方面的改进: 一是采用水解速度较慢的钛酸丁酯为钛源, 二是将钛源溶解于无水异丙醇中, 三是调整加料顺序, 将钛源的异丙醇溶液加入到已水解的硅酯溶液中。

[0007] CN1167082A 中提出了一种 TS-1 分子筛的制备方法, 该方法是将钛源溶于四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 水溶液中, 并与固体硅胶小球混合均匀得到反应混合物, 将该反应混合物在高压釜中于 130 ~ 200°C 水热晶化 1 ~ 6 天, 然后按常规方法过滤、洗涤、干燥和焙烧。该发明未涉及 TS-1 分子筛的有效钛含量以及催化氧化活性。

[0008] CN1260241A、CN1245090A、CN1166562C 等也对 TS-1 分子筛进行了各种改性处理。

[0009] 但上述合成 TS-1 分子筛的现有技术中存在的主要问题: 一是进入分子筛骨架的有效钛含量较少, 非骨架钛含量高; 二是不易稳定地获得具有良好催化氧化活性的 TS-1 分子筛, 所得 TS-1 分子筛的活性稳定性较差; 三是制备的 TS-1 分子筛不易成型或成型后活性下降。

[0010] 发明内容

[0011] 本发明要解决的技术问题是针对现有技术合成的 TS-1 分子筛中非骨架钛含量高、氧化活性低的缺点, 提供一种新的合成钛硅分子筛 (TS-1) 的方法。

[0012] 本发明提供一种合成 TS-1 分子筛的方法, 包括将硅源、钛源、固体硅胶颗粒和有机碱化合物的水溶液混合, 然后进行水热晶化, 硅源: 钛源: 硅胶颗粒: 有机碱: 水 = 1 : 0.001 ~ 2.5 : 0.1 ~ 10 : 0.001 ~ 0.8 : 5 ~ 150; 其中所述的比例为摩尔比, 硅源和硅胶颗粒以 SiO₂ 计, 钛源以 TiO₂ 计; 所述硅源为硅溶胶或者有机硅酸酯。

[0013] 本发明提供的合成 TS-1 分子筛的方法，固体硅胶颗粒既作为 TS-1 分子筛的生长载体又作为部分硅源，可合成具有一定粒度（例如 10 ~ 200 目）的 TS-1 分子筛，不用后续成型即可用作催化剂，克服了传统 TS-1 分子筛难成型或者成型后活性下降的弊端；且晶化反应大部分在固液界面上进行，水和有机碱的用量低，合成成本低，操作简单。所合成的分子筛中非骨架钛含量低，用于催化氧化反应活性和选择性高，并且具有较好的活性稳定性。

[0014] 附图说明

[0015] 图 1A 为对比例 1 合成的 TS-1 分子筛样品的 X 射线衍射 (XRD) 晶相图。

[0016] 图 1B 为对比例 2 合成的 TS-1 分子筛样品的 X 射线衍射 (XRD) 晶相图。

[0017] 图 1C 为实施例 1 合成的 TS-1 分子筛样品的 X 射线衍射 (XRD) 晶相图。

[0018] 图 2A 为对比例 1 合成的 TS-1 分子筛样品的傅立叶红外 (FT-IR) 谱图。

[0019] 图 2B 为对比例 2 合成的 TS-1 分子筛样品的傅立叶红外 (FT-IR) 谱图。

[0020] 图 2C 为实施例 1 合成的 TS-1 分子筛样品的傅立叶红外 (FT-IR) 谱图。

[0021] 图 3A 为对比例 1 合成的 TS-1 分子筛样品的紫外 - 可见光谱 (UV-vis) 谱图。

[0022] 图 3B 为对比例 2 合成的 TS-1 分子筛样品的紫外 - 可见光谱 (UV-vis) 谱图。

[0023] 图 3C 为实施例 1 合成的 TS-1 分子筛样品的紫外 - 可见光谱 (UV-vis) 谱图。

[0024] 具体实施方式

[0025] 按照本发明所提供的方法，优选硅源：钛源：硅胶颗粒：有机碱：水的摩尔比为 1 : 0.005 ~ 0.5 : 0.5 ~ 5 : 0.005 ~ 0.5 : 15 ~ 120；其中，硅源和硅胶颗粒以 SiO_2 计，钛源以 TiO_2 计。

[0026] 按照本发明所提供的方法，所述的硅源为硅溶胶或者有机硅酸酯，优选有机硅酸酯。所述有机硅酸酯其通式为 R^1_4SiO_4 ，其中 R^1 优选为具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基，更优选为乙基。

[0027] 按照本发明所提供的方法，所述的钛源为无机钛盐或者有机钛酸酯，优选有机钛酸酯。所说的无机钛盐可以是 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 或者 TiOCl_2 ；所说的有机钛酸酯其通式为 $\text{Ti}(\text{OR}^2)_4$ ，其中 R^2 为具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基，优选的为具有 2 ~ 4 个碳原子的烷基。

[0028] 按照本发明所提供的方法，其中所说的固体硅胶颗粒的粒度为 10 ~ 120 目，优选为 10 ~ 80 目。本发明对固体硅胶颗粒的孔没有特殊要求。所述硅胶可以商购或按照现有方法制备。

[0029] 按照本发明所提供的方法，所说的有机碱化合物为四丙基氢氧化铵，或者四丙基氢氧化铵与脂肪胺类化合物或醇胺类化合物所组成的混合物。所说的脂肪胺类化合物其通式为 $\text{R}^3(\text{NH}_2)_n$ ，其中 R^3 为具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基或者亚烷基， $n = 1$ 或 2，其中优选的脂肪胺类化合物为乙胺、正丁胺、丁二胺或己二胺。所说的醇胺类化合物其通式为 $(\text{HOR}^4)_m\text{NH}_{(3-m)}$ ；其中 R^4 为具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基， $m = 1, 2$ 或 3，其中优选的醇胺类化合物为单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺。

[0030] 按照本发明所提供的方法，所说的水热晶化过程为本领域的普通技术人员所熟知，通常是将混合物在密封反应釜中于 80 ~ 200℃、优选 120 ~ 180℃ 自生压力下处理 2 ~ 360 小时、优选 10 ~ 240 小时。

[0031] 按照本发明所述的方法, 所述将硅源、钛源、固体硅胶颗粒和有机碱化合物的水溶液混合优选为将硅源、钛源、固体硅胶颗粒混合, 然后引入有机碱化合物的水溶液或将硅源、钛源混合, 然后引入有机碱化合物的水溶液, 再引入固体硅胶颗粒。

[0032] 本发明方法, 可用于制备具有一定粒度的 TS-1 分子筛。所述分子筛的粒度优选为 10 ~ 200 目。

[0033] 以下的实施例将对本发明作进一步说明, 但并不因此限制本发明。

[0034] 实施例和对比例中所用到的硅胶为青岛硅胶厂产品, 四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 水溶液为长岭催化剂厂产品, 其余试剂均为市售的化学纯试剂。样品的粒度利用浙江上虞市公路仪器厂生产的国家统一标准筛筛分测定。在 Siemens D5005 型 X-射线衍射仪上进行样品的 X-射线衍射 (XRD) 晶相图测定, 射线源为 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 管电压 40kV, 管电流 40mA, 扫描速度 $0.5^\circ / \text{min}$, 扫描范围 $2\theta = 4^\circ \sim 40^\circ$ 。样品的傅立叶红外 (FT-IR) 谱图在 Nicolet 8210 型傅立叶红外光谱仪上进行测定, 真空下采用 KBr 压片 (样品占 1wt%), 测试范围 $400 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 。样品固体紫外-可见漫反射光谱 (UV-vis) 在日本 SHIMADZU UV-3100 型紫外可见光谱仪上测得, 测试范围 $200 \sim 1000 \text{ nm}$ 。

[0035] 对比例 1

[0036] 本对比例按 Zeolites, 1992, Vol.12 第 943 ~ 950 页中所描述的方法合成 TS-1 分子筛样品。将 22.5 克正硅酸四乙酯与 7.0 克四丙基氢氧化铵混合, 加入 59.8 克蒸馏水, 混合均匀后于常压及 60°C 下水解 1.0 小时, 得到正硅酸四乙酯的水解溶液, 在剧烈搅拌下缓慢地加入由 1.1 克钛酸四丁酯与 5.0 克无水异丙醇所形成的溶液, 将所得混合物在 75°C 下搅拌 3 小时, 得到澄清透明胶体。将此胶体放入不锈钢密封反应釜, 在 170°C 的温度下恒温放置 3 天, 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 60 分钟, 得到 TS-1 原粉。将此 TS-1 原粉于 550°C 温度下焙烧 3 小时, 得 TS-1 分子筛。其 XRD 晶相图如图 1(A) 所示, 傅立叶红外谱图如图 2(A) 所示, 紫外-可见光谱图如图 3(A) 所示。紫外-可见光谱中在波长为 220nm 附近有较强的吸收谱带, 而且在 340nm 附近也有吸收, 表明检测到非骨架钛存在。

[0037] 对比例 2

[0038] 按照 CN1167082A 中实施例 1 的方法制备 TS-1 分子筛。具体如下: 将 1.63 克钛酸四丁酯溶于 13.3 克 22wt% 的 TPAOH 水溶液中在室温下搅拌溶解 40min, 然后加入 7.83 克 80 ~ 120 目的硅胶小球搅拌均匀, 混合物摩尔组成为: $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 25$, $\text{TPAOH}/\text{SiO}_2 = 0.1_2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 5.08$, 将上述混合物转入具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 于 165°C 晶化 3 天后, 按常规方法过滤、洗涤、干燥和焙烧即得。其 XRD 晶相图如图 1(B) 所示, 傅立叶红外谱图如图 2(B) 所示, 紫外-可见光谱图如图 3(B) 所示。紫外-可见光谱中在波长为 220nm 附近有较强的吸收谱带, 而且在 340nm 附近也有吸收, 表明检测到非骨架钛存在。

[0039] 实施例 1

[0040] 将正硅酸四乙酯、10-20 目的硅胶颗粒与钛酸四丁酯混合均匀, 然后加入到四丙基氢氧化铵的水溶液中搅拌混匀, 其中正硅酸四乙酯 (以 SiO_2 计)、硅胶颗粒 (以 SiO_2 计)、钛酸四丁酯 (以 TiO_2 计)、四丙基氢氧化铵和水的摩尔比为 $1 : 1 : 0.04 : 0.1 : 15$, 然后转入不锈钢密封反应釜, 在 170°C 的温度和自生压力下晶

化 24 小时，将所得晶化产物过滤、用水洗涤，并于 110℃ 烘干 120 分钟，然后在 550℃ 温度下焙烧 3 小时，获得 TS-1 分子筛，经筛分测得样品的粒度为 10-40 目。它的 XRD 晶相图如图 1(C) 所示，与对比例类似，具有 MFI 拓扑结构；傅立叶红外谱图如图 2(C) 所示，与对比例也类似，在 960cm^{-1} 附近出现全硅分子筛所没有的红外吸收峰，表明钛已进入分子筛骨架；紫外-可见光谱图如图 3(C) 所示，紫外-可见光谱中在波长为 220nm 附近有较强的吸收谱带，而与对比例不同的是在 340nm 附近没有吸收，表明没有检测到非骨架钛，与对比例 1 或 2 的分子筛相比，非骨架钛的含量低。

[0041] 实施例 2

[0042] 将正硅酸四乙酯、20-40 目的硅胶颗粒与钛酸四乙酯混合均匀后加入到四丙基氢氧化铵的水溶液中搅拌混匀，其中正硅酸四乙酯（以 SiO_2 计）、硅胶颗粒（以 SiO_2 计）、钛酸四乙酯（以 TiO_2 计）、四丙基氢氧化铵和水的摩尔比为 1 : 0.5 : 0.1 : 0.25 : 75，然后转入不锈钢密封反应釜，在 150℃ 的温度和自生压力下晶化 96 小时，将所得晶化产物过滤、用水洗涤，并于 110℃ 烘干 120 分钟，然后在 550℃ 温度下焙烧 3 小时，获得 TS-1 分子筛，经筛分测得样品的粒度为 40-80 目。它的 XRD 晶相图、傅立叶红外谱图以及紫外-可见光谱图与实施例 1 的样品类似。经 X-射线衍射 (XRD) 以及红外光谱 (IR) 表征证明所得样品是 TS-1 分子筛，其紫外-可见光谱中在波长 220nm 附近有较强的吸收谱带，而 340nm 附近没有吸收。

[0043] 实施例 3

[0044] 将硅溶胶、40-80 目的硅胶颗粒与钛酸四丁酯混合均匀后加入到四丙基氢氧化铵与三乙醇胺的水溶液中搅拌混匀，其中硅溶胶（以 SiO_2 计）、硅胶颗粒（以 SiO_2 计）、钛酸四丁酯（以 TiO_2 计）、四丙基氢氧化铵、三乙醇胺和水的摩尔比为 1 : 2 : 0.01 : 0.15 : 0.15 : 35，然后转入不锈钢密封反应釜，在 170℃ 的温度和自生压力下晶化 48 小时，将所得晶化产物过滤、用水洗涤，并于 110℃ 烘干 120 分钟，然后在 550℃ 温度下焙烧 3 小时，获得产品，经筛分测得样品的粒度为 80-120 目。它的 XRD 晶相图、傅立叶红外谱图以及紫外-可见光谱图与实施例 1 样品的类似。

[0045] 实施例 4

[0046] 将正硅酸四乙酯、80-120 目的硅胶颗粒与 TiOCl_2 混合均匀后加入到四丙基氢氧化铵的水溶液中搅拌混匀，其中正硅酸四乙酯（以 SiO_2 计）、硅胶颗粒（以 SiO_2 计）、 TiOCl_2 （以 TiO_2 计）、四丙基氢氧化铵和水的摩尔比为 1 : 5 : 0.1 : 0.35 : 55，然后转入不锈钢密封反应釜，在 110℃ 的温度和自生压力下晶化 72 小时，将所得晶化产物过滤、用水洗涤，并于 110℃ 烘干 120 分钟，然后在 550℃ 温度下焙烧 3 小时，获得产品，经筛分测得样品的粒度为 80-120 目。它的 XRD 晶相图、傅立叶红外谱图以及紫外-可见光谱图与实施例 1 的样品类似。

[0047] 实施例 5

[0048] 将正硅酸四乙酯、40-80 目的硅胶颗粒与钛酸四丁酯混合均匀后加入到四丙基氢氧化铵与乙二胺的水溶液中搅拌混匀，其中正硅酸四乙酯（以 SiO_2 计）、硅胶颗粒（以 SiO_2 计）、钛酸四丁酯（以 TiO_2 计）、四丙基氢氧化铵、乙二胺和水的摩尔比为 1 : 4 : 0.25 : 0.4 : 0.1 : 115，转入不锈钢密封反应釜，在 190℃ 的温度和自生压力下晶化 24 小时，将所得晶化产物过滤、用水洗涤，并于 110℃ 烘干 120 分钟，然后在 550℃

温度下焙烧 3 小时，获得产品，经筛分测得样品的粒度为 80-120 目。经 X-射线衍射 (XRD) 以及红外光谱 (IR) 表征证明所得样品是 TS-1 分子筛，其紫外-可见光谱中在波长 220nm 附近有较强的吸收谱带，而 340nm 附近没有吸收，与实施例 1 样品的谱图类似。

[0049] 实施例 6

[0050] 将正硅酸四乙酯、80-120 目的硅胶颗粒与钛酸四乙酯混合均匀后加入到四丙基氢氧化铵的水溶液中搅拌混匀，其中正硅酸四乙酯 (以 SiO_2 计)、硅胶颗粒 (以 SiO_2 计)、钛酸四乙酯 (以 TiO_2 计)、四丙基氢氧化铵和水的摩尔比为 1 : 3 : 0.4 : 0.35 : 95，然后转入不锈钢密封反应釜，在 170°C 的温度和自生压力下晶化 48 小时，将所得晶化产物过滤、用水洗涤，并于 110°C 烘干 120 分钟，然后在 550°C 温度下焙烧 3 小时，获得产品，经筛分测得样品的粒度为 120-200 目。经 X-射线衍射 (XRD) 以及红外光谱 (IR) 表征证明所得样品是 TS-1 分子筛，其紫外-可见光谱中在波长为 220nm 附近有较强的吸收谱带，而 340nm 附近没有吸收，与实施例 1 样品的谱图类似。

[0051] 实施例 7

[0052] 将正硅酸四乙酯、10-20 目的硅胶颗粒与钛酸四丁酯混合均匀后加入到四丙基氢氧化铵与二乙醇胺的水溶液中搅拌混匀，其中正硅酸四乙酯 (以 SiO_2 计)、硅胶颗粒 (以 SiO_2 计)、钛酸四丁酯 (以 TiO_2 计)、四丙基氢氧化铵、二乙醇胺和水的摩尔比为 1 : 1.5 : 0.25 : 0.35 : 0.15 : 45，然后转入不锈钢密封反应釜，在 160°C 的温度和自生压力下晶化 48 小时，将所得晶化产物过滤、用水洗涤，并于 110°C 烘干 120 分钟，然后在 550°C 温度下焙烧 3 小时，获得产品，经筛分测得样品的粒度为 40-80 目。经 X-射线衍射 (XRD) 以及红外光谱 (IR) 表征证明所得样品是 TS-1 分子筛，其紫外-可见光谱中在波长为 220nm 附近有较强的吸收谱带，而 340nm 附近没有吸收，与实施例 1 样品的谱图类似。

[0053] 实施例 8-14

[0054] 本实施例说明 TS-1 分子筛样品用于苯酚羟基化催化氧化反应的效果。

[0055] 将实施例 1-7 和对比例 1、2 所合成的样品按照样品 : 苯酚 : 丙酮 = 1 : 20.0 : 16.0 的重量比在一个带有冷凝管的三口烧瓶中混合均匀，升温至 80°C，然后在搅拌下按照苯酚 : 过氧化氢 = 1 : 0.39 的重量比加入浓度为 27.5 重% 的过氧化氢，在此温度下反应 3 小时，所得反应产物的产品分布经 Varian3400 色谱仪测定，色谱柱为 OV-101 毛细管柱 (30m×0.25mm)。评价结果见表 1。

[0056] 在表 1 中：

[0057]

$$\text{苯酚转化率}\% = \frac{\text{苯二酚的摩尔数} + \text{苯醌的的摩尔数}}{\text{加入苯酚的摩尔数}} \times 100\%$$

[0058]

对苯二酚的摩尔数 + 邻苯二酚的摩尔数

$$\text{苯二酚选择性}\% = \frac{\text{对苯二酚的摩尔数 + 邻苯二酚的摩尔数}}{\text{已转化的苯酚摩尔数}} \times 100\%$$

[0059] 对比例 3-4

[0060] 按照实施例 8 的方法对对比例 1、2 所合成的 TS-1 分子筛样品进行评价，结果见表 1。

[0061] 表 1

[0062]

实施例编号	分子筛来源	苯酚转化率 / %	苯二酚选择性 / %
实施例 8	实施例 1	19.24	92.08
实施例 9	实施例 2	18.43	91.91
实施例 10	实施例 3	17.88	91.68
实施例 11	实施例 4	18.25	91.25
实施例 12	实施例 5	16.54	91.53
实施例 13	实施例 6	14.37	91.49
实施例 14	实施例 7	15.04	91.67
对比例 3	对比例 1	9.41	90.24
对比例 4	对比例 2	9.13	80.56

[0063] 由表 1 可见，本发明方法合成的样品，其苯酚羟基化活性明显高于对比例 1 的样品，选择性也有所增加，说明本发明提供的方法所合成的 TS-1 分子筛其催化氧化活性和选择性高。

[0064] 实施例 15

[0065] 本实施例说明 TS-1 分子筛样品用于环己酮氨氧化的催化氧化反应的效果。

[0066] 将实施例 1 所得的 TS-1 分子筛按照 TS-1 : 叔丁醇 : 25 重%氨水 = 1 : 7.5 : 7.5 的重量比在淤浆床中混合均匀，升温至 80℃并在搅拌状态下以 5.7 毫升 / 小时的速度加入水和 30 重%的过氧化氢的混合物（水与过氧化氢的体积比为 10 : 9），以 10.5 毫升 / 小时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 5.7 毫升 / 小时的速度加入质量百分含量为 25%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，反应稳定后每隔 2 小时对产物取样用色谱进行分析，所得结果见表 2，环己酮肟的生成率定义如下：

[0067]

环己酮肟摩尔数

$$\text{环己酮肟生成率}\% = \frac{\text{环己酮肟摩尔数}}{\text{环己酮肟摩尔数} + \text{环己酮摩尔数} + \text{副产物摩尔数}} \times 100\%$$

[0068] 表 2

[0069]

实施例编号	分子筛来源	环己酮肟生成率 / %			
		第 2 小时	第 10 小时	第二天均值	第四天均值
实施例 15	实施例 1	75.96	77.31	71.22	70.73
对比例 5	对比例 1	68.72	45.46	31.95	25.42
对比例 6	对比例 2	57.54	38.24	29.53	24.17

[0070] 对比例 5-6

[0071] 按照实施例 15 的方法将对比例 1、2 所得的 TS-1 分子筛进行环己酮氨氧化反应评价，每隔 1 小时对产物进行取样分析，所得结果列于表 2 中。

[0072] 由表 2 可见，本发明方法所得 TS-1 分子筛具有较好的催化活性及活性稳定性。

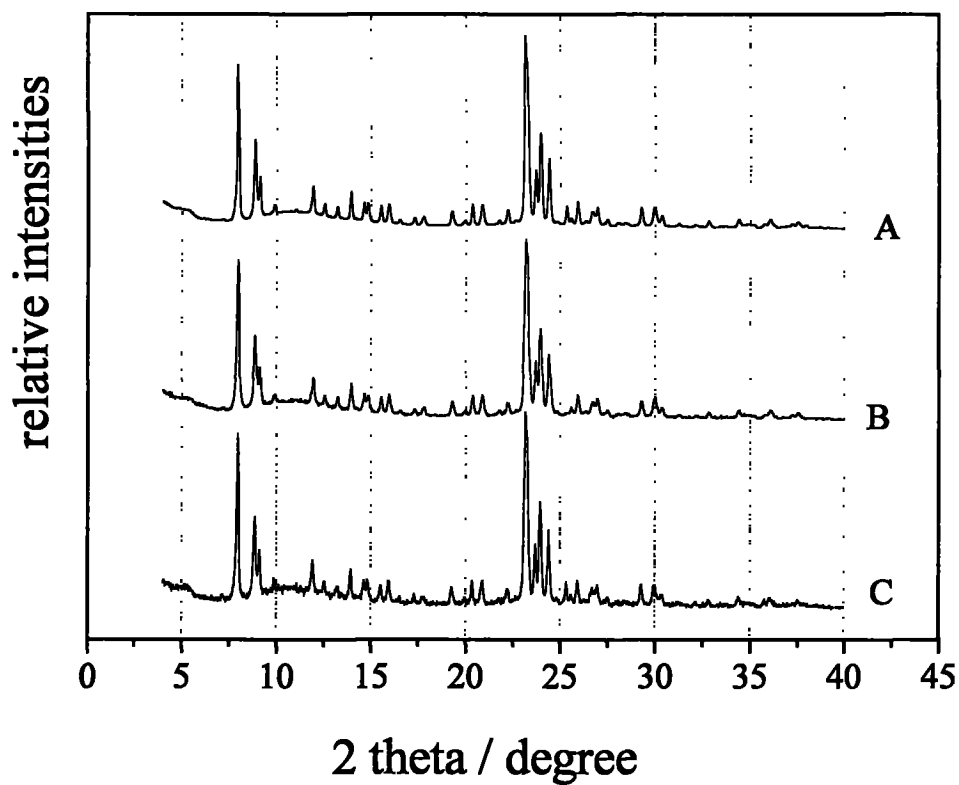


图 1

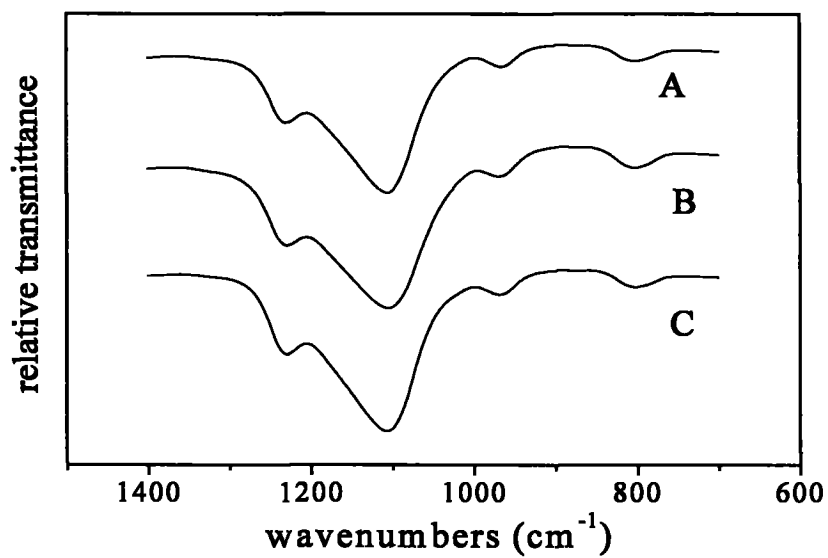


图 2

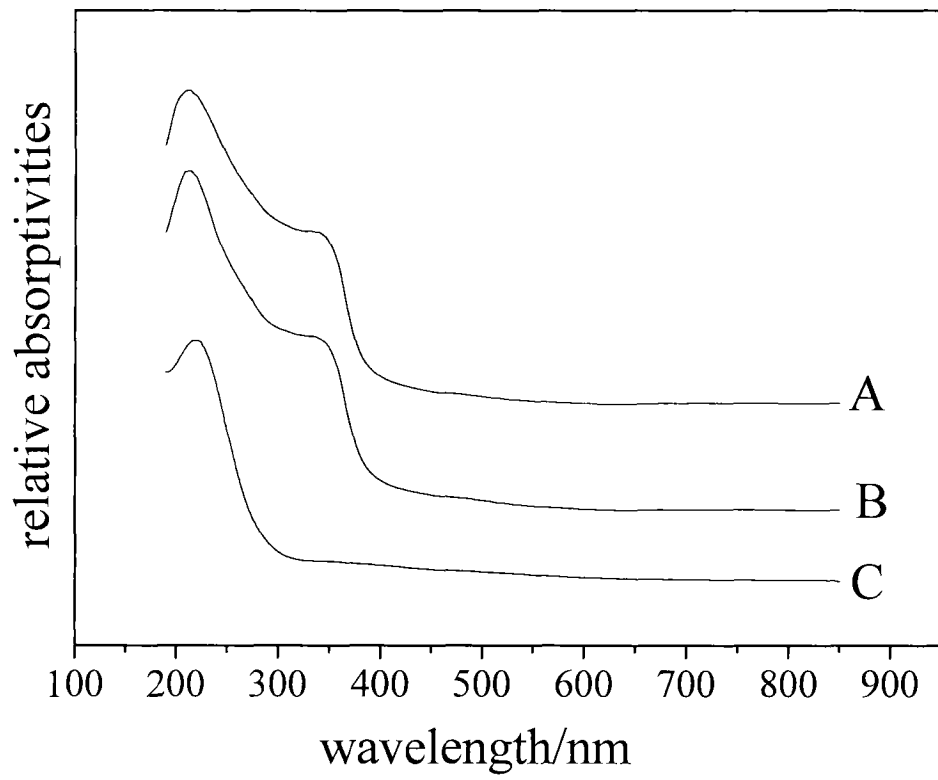


图 3