



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102874835 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 10

(21) 申请号 201110192680. 8

(22) 申请日 2011. 07. 11

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司  
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22 号

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海  
石油化工研究院

(72) 发明人 陈璐 高焕新 金国杰 康陈军  
丁琳 杨洪云

(74) 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所  
31121

代理人 沈原

(51) Int. Cl.

C01B 39/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101121523 A, 2008. 02. 13, 权利要求  
4-8, 说明书第 2 页第 4-19 行.

CN 101348472 A, 2009. 01. 21, 权利要求  
1-9, 说明书第 4 页第 3-5 行.

CN 101602013 A, 2009. 12. 16, 全文.

CN 101279960 A, 2008. 10. 08, 权利要求  
1-10, 实施例 1.

US 6204424 B1, 2001. 03. 20, 全文.

审查员 任乐

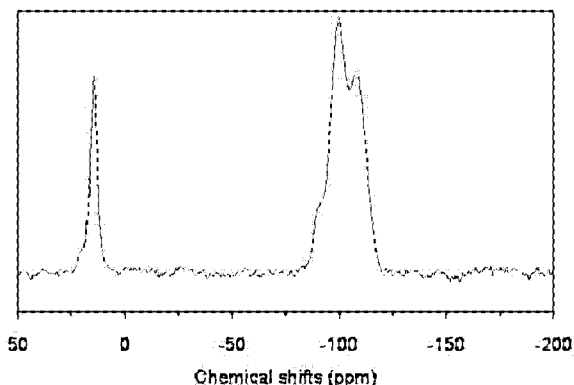
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

HMS 结构钛硅分子筛的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种 HMS 结构钛硅分子筛的制备方法, 主要解决现有技术中 HMS 结构钛硅分子筛疏水性差的问题。本发明通过采用包括以下步骤: a) 将有机硅源、无机硅源、钛源、有机模板剂和水混合均匀, 产物经过滤、水洗、干燥、焙烧, 得到前体 I; 其中无机硅源选自硅溶胶、硅酸酯或固体氧化硅中的至少一种, 有机硅源为甲基三甲氧基硅烷; b) 以惰性气体为载气, 将硅烷化试剂通入前体 I 中, 反应后得到所述 HMS 结构钛硅分子筛; 其中, 所述硅烷化试剂选自有机硅烷、有机甲硅烷基胺、有机甲硅烷基酰胺或有机硅氮烷中的至少一种的技术方案较好地解决了该问题, 可用于 HMS 结构钛硅分子筛的工业生产中。



1. 一种 HMS 结构钛硅分子筛的制备方法,包括以下步骤:

a)将有机硅源、无机硅源、钛源、有机模板剂和水混合均匀,原料中各组分摩尔比为:有机硅源:无机硅源:钛源:有机模板剂:水=1:(1~30):(0.001~0.005):(0.01~0.05):(1~5);混合物在30~70℃搅拌0.1~5小时后,产物经过滤、水洗、干燥、焙烧,得到前体 I;其中无机硅源选自硅溶胶、硅酸酯或固体氧化硅中的至少一种,有机硅源为甲基三甲氧基硅烷;钛源选自 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiCl}_3$ 、 $\text{TiOCl}_2$ 、 $\text{TiOSO}_4$ 或通式为 $(\text{R}^2\text{O})_4\text{Ti}$ 的有机钛酸酯中的至少一种,其中 $\text{R}^2$ 为1~4个碳原子的烷基,有机模板剂选自 $\text{C}_{10}$ ~ $\text{C}_{20}$ 的伯胺;

b)在100~250℃下,以惰性气体为载气,将硅烷化试剂通入前体 I 中,反应1.5~7小时,得到所述 HMS 结构钛硅分子筛;其中,所述硅烷化试剂选自有机硅烷、有机甲硅烷基胺、有机甲硅烷基酰胺或有机硅氮烷中的至少一种,硅烷化试剂与前体 I 的重量比为0.001~0.05。

2. 根据权利要求1所述 HMS 结构钛硅分子筛的制备方法,其特征在于原料各组分摩尔比为:有机硅源:无机硅源:钛源:有机模板剂:水=1:(2~19):(0.002~0.004):(0.02~0.04):(1.5~4.5)。

3. 根据权利要求1所述 HMS 结构钛硅分子筛的制备方法,其特征在于所述硅烷化试剂选自有机硅烷或有机硅氮烷中的至少一种。

4. 根据权利要求1或3所述 HMS 结构钛硅分子筛的制备方法,其特征在于有机硅烷选自三甲基氯硅烷、二氯二甲基硅烷、一氯一溴二甲基硅烷、硝基三甲基硅烷、三乙基氯硅烷、二甲基丁基碘硅烷、二甲基苯基氯硅烷或二甲基氯溴硅烷中的至少一种,有机甲硅烷基胺选自 N-三甲基甲硅烷基咪唑、N-二甲基乙基甲硅烷基咪唑、N-二甲基异丙基甲硅烷基咪唑、N-三甲基甲硅烷基二甲基胺、N-三甲基甲硅烷基二乙基胺、N-三甲基甲硅烷基吡咯或 N-三甲基甲硅烷基哌啶中的至少一种,有机甲硅烷基酰胺选自 N,0-双三甲基甲硅烷基乙酰胺、N,0-双三甲基甲硅烷基三氟乙酰胺、N-三甲基甲硅烷基乙酰胺、N-甲基-N-三甲基甲硅烷基三氟乙酰胺或 N-甲基-N-三甲基甲硅烷基六氟丁酰胺中的至少一种,有机硅氮烷选自六甲基二硅氮烷、七甲基二硅氮烷、1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷或 1,3-二苯基四甲基二硅氮烷中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述 HMS 结构钛硅分子筛的制备方法,其特征在于所述有机模板剂选自正十六胺、正十八胺或正十二胺中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述 HMS 结构钛硅分子筛的制备方法,其特征在于所述惰性气体为氮气。

## HMS 结构钛硅分子筛的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种 HMS 结构钛硅分子筛的制备方法。

### 背景技术

[0002] HMS、MCM-41 等介孔材料表面呈无定形状态,富含大量羟基,表面亲水性强,严重影响催化剂的性能。因此,希望通过改性手段来消除羟基,增加表面疏水性,以提高其环氧化性能。这方面的工作越来越引起化学工作者的关注。

[0003] Bhaumik (Organically Modified Titanium-Rich Ti-MCM-41, Efficient Catalysts for Epoxidation Reactions) [J. Catal., 2000, 189(1) :31-39] 采用原位缩合法,在 Ti-MCM-41 表面分别接枝了甲基、乙烯基、烯丙基、氯丙基、戊基和苯基。Kapoor 等 (Titanium containing inorganic-organic hybrid mesoporous materials with exceptional activity in epoxidation of alkenes using hydrogen peroxide) [Mater. Chem., 2002, 12 :3078-3083] 以 1,2-双(三甲氧基硅烷)乙烷为接枝剂,采用原位缩合法合成了表面接枝了桥连双亚甲基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)的 Ti-MCM-41,通过调节正硅酸乙酯和桥连硅烷的投料比例,达到有机硅酸盐与表面活性剂界面的电荷密度的合理匹配,控制材料的结构-多孔性关系。Pena 等 (Elucidating the local environment of Ti(IV) active sites in Ti-MCM-48 :a comparison between silylated and calcined catalysts) [Micropor. Mesopor. Mater., 2001, 44-45 :345-356] 在 120℃ 通过液相法用六甲基二硅氮烷对 Ti-MCM-48 进行了甲基接枝改性,表面的 Si-OH 和 Ti-OH 上的 -H 同时被 -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 取代。Lin 等 (Formation of better catalytically active titanium species in Ti-MCM-41 by vapor-phase silylation) [J. Catal., 2005, 235(2) :423-427] 对水热法合成的 Ti-MCM-41 介孔材料进行了不同时间的气相甲基接枝改性的研究。

[0004] 但是,上述文献中介孔材料改性后仍然存在疏水性差的问题。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中 HMS 结构钛硅分子筛疏水性差的问题,提供一种新的 HMS 结构钛硅分子筛的制备方法。该方法制备的 HMS 钛硅分子筛具有疏水性好的特点。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种 HMS 结构钛硅分子筛的制备方法,包括以下步骤:

[0007] a) 将有机硅源、无机硅源、钛源、有机模板剂和水混合均匀,原料中各组分摩尔比为:有机硅源:无机硅源:钛源:有机模板剂:水=1:(1~30):(0.001~0.005):(0.01~0.05):(1~5);混合物在 30~70℃ 搅拌 0.1~5 小时后,产物经过滤、水洗、干燥、焙烧,得到前体 I;其中无机硅源选自硅溶胶、硅酸酯或固体氧化硅中的至少一种,有机硅源为甲基三甲氧基硅烷;钛源选自 TiCl<sub>4</sub>、TiCl<sub>3</sub>、TiOCl<sub>2</sub>、TiOSO<sub>4</sub> 或通式为 (R<sup>2</sup>O)<sub>4</sub>Ti 的有机钛酸酯中的至少一种,其中 R<sup>2</sup> 为 1~4 个碳原子的烷基,有机模板剂选自

C<sub>10</sub> ~ C<sub>20</sub> 的伯胺；

[0008] b) 在 50 ~ 400℃ 下,以惰性气体为载气,将硅烷化试剂通入前体 I 中,反应 0.5 ~ 10 小时,得到所述 HMS 结构钛硅分子筛;其中,所述硅烷化试剂选自有机硅烷、有机甲硅烷基胺、有机甲硅烷基酰胺或有机硅氮烷中的至少一种,硅烷化试剂与前体 I 的重量比为 0.001 ~ 0.05。

[0009] 上述技术方案中,原料各组分摩尔比优选范围为:有机硅源:无机硅源:钛源:有机模板剂:水=1:(2~19):(0.002~0.004):(0.02~0.04):(1.5~4.5)。有机硅烷选自三甲基氯硅烷、二氯二甲基硅烷、一氯一溴二甲基硅烷、硝基三甲基硅烷、三乙基氯硅烷、二甲基丁基碘硅烷、二甲基苯基氯硅烷或二甲基氯溴硅烷中的至少一种,有机甲硅烷基胺选自 N-三甲基甲硅烷基咪唑、N-二甲基乙基甲硅烷基咪唑、N-二甲基异丙基甲硅烷基咪唑、N-三甲基甲硅烷基二甲基胺、N-三甲基甲硅烷基二乙基胺、N-三甲基甲硅烷基吡咯或 N-三甲基甲硅烷基哌啶中的至少一种,有机甲硅烷基酰胺选自 N,0-双三甲基甲硅烷基乙酰胺、N,0-双三甲基甲硅烷基三氟乙酰胺、N-三甲基甲硅烷基乙酰胺、N-甲基-N-三甲基甲硅烷基三氟乙酰胺或 N-甲基-N-三甲基甲硅烷基六氟丁酰胺中的至少一种,有机硅氮烷选自六甲基二硅氮烷、七甲基二硅氮烷、1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷或 1,3-二苯基四甲基二硅氮烷中的至少一种。所述硅烷化试剂优选方案为选自有机硅烷或有机硅氮烷中的至少一种。所述有机模板剂优选方案为选自正十六胺、正十八胺或正十二胺中的至少一种。硅烷化试剂与前体 I 的重量比优选范围为 0.005 ~ 0.4。所述惰性气体为氮气。步骤 b) 中,反应温度优选范围为 80 ~ 300℃,更优选范围 100 ~ 250℃;反应时间优选范围为 1 ~ 8 小时,更优选范围为 1.5 ~ 7 小时。

[0010] 本发明方法采用两步法,即首先在合成 Ti-HMS 胶液中加入有机硅源甲基三甲氧基硅烷合成原位接枝甲基的分子筛,通过有机硅源与无机硅源的水解共缩合在孔道表面引入有机基团;然后采用气相法接枝甲基,得到富含甲基的 Ti-HMS 分子筛。两步法制备的 Ti-HMS 介孔分子筛材料能更好地减少羟基和 B 酸位的数量,增加分子筛表面的疏水性,提高分子筛的催化性能。本发明方法合成的 HMS 结构钛硅分子筛用于过氧化氢异丙苯与环己烯反应,在过氧化氢异丙苯 CHP 与环己烯摩尔比为 0.2,温度为 70℃ 条件下反应 2 小时,过氧化氢异丙苯的转化率可达 99%,产物环氧环己烷的选择性可达 98%,取得了较好的技术效果。

## 附图说明

[0011] 图 1 为制得催化剂的 <sup>29</sup>Si CP/MAS NMR 谱图。

[0012] 样品在  $\delta = -90$ 、 $-100$  和  $-110$ ppm 处出现了 <sup>29</sup>Si 的核磁共振峰,它们分别归属于以下三种处于不同化学环境的硅原子:Q<sup>2</sup>((SiO)<sub>2</sub>Si<sup>\*</sup>-(OH)<sub>2</sub>)、Q<sup>3</sup>((SiO)<sub>3</sub>Si<sup>\*</sup>-OH) 和 Q<sup>4</sup>((SiO)<sub>4</sub>Si<sup>\*</sup>),硅烷化后,在  $\delta = 14.7$ ppm 处出现一个新的共振峰,应该归属于 (SiO)<sub>3</sub>Si-OSi<sup>\*</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,这说明三甲基硅基与载体的表面 Si-羟基发生了作用,已经嫁接到催化剂的表面,形成了 Si-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 基团。这证实了有机硅嫁接到催化剂载体表面,形成了 Si-O-Si 键。

[0013] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

## 具体实施方式

### [0014] 【实施例 1】

[0015] 将 7.23 克正十六胺投入由 63 克去离子水和 32.2 克乙醇组成的溶液中,在 50℃ 下搅拌溶解形成溶液 A。将 1 摩尔的甲基三甲氧基硅烷和 0.68 克钛酸丁酯滴入由 6 克异丙醇和 19 摩尔正硅酸乙酯组成的混合溶液中,搅拌 30 分钟,形成溶液 B。将溶液 B 倒入溶液 A 中,搅拌 18 小时,过滤,洗涤干燥,在 350℃ 下焙烧 8 小时,得到前体 I。然后将前体 I 盛放于石英管式反应器中,100℃ 温度,在氮气气氛下,通入 N-三甲基甲硅烷基咪唑反应 1.5 小时,然后在氮气气氛下吹扫 2 小时,得到 HMS 结构钛硅分子筛。其中,原料中各组分摩尔比为:甲基三甲氧基硅烷:正硅酸乙酯:钛酸丁酯:十六胺:水=1:19:0.002:0.03:3.5,六甲基二硅氮烷与前体 I 的重量比为 0.01。制得催化剂的  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR 谱图如图 1 所示。

### [0016] 【实施例 2】

[0017] 同【实施例 1】,只是原料中各组分摩尔比为:甲基三甲氧基硅烷:正硅酸乙酯:钛酸丁酯:十六胺:水=1:19:0.004:0.04:3.5,氮气气氛下,前体 I 与六甲基二硅氮烷的反应温度为 200℃,反应时间为 3 小时,六甲基二硅氮烷与前体 I 的重量比为 0.05。得到的产品其  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR 谱图与【实施例 1】相似。

### [0018] 【实施例 3】

[0019] 同【实施例 1】,只是原料中各组分摩尔比为:甲基三甲氧基硅烷:正硅酸乙酯:钛酸丁酯:十八胺:水=1:5:0.003:0.04:4.5,氮气气氛下,前体 I 与六甲基二硅氮烷的反应温度为 250℃,反应时间为 5 小时,N,0-双三甲基甲硅烷基乙酰胺与前体 I 的重量比为 0.005。得到的产品其  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR 谱图与【实施例 1】相似。

### [0020] 【实施例 4】

[0021] 同【实施例 1】,只是原料中各组分摩尔比为:甲基三甲氧基硅烷:正硅酸乙酯:钛酸丁酯:十六胺:水=1:10:0.003:0.02:1.5,氮气气氛下,前体 I 与三甲基氯硅烷的反应温度为 100℃,反应时间为 7 小时,六甲基二硅氮烷与前体 I 的重量比为 0.03。得到的产品其  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR 谱图与【实施例 1】相似。

### [0022] 【实施例 5】

[0023] 用【实施例 1~4】制备的分子筛作催化剂,进行过氧化氢异丙苯和环己烯反应。

[0024] 在一个 500 毫升三口反应器中,加入 0.3 克催化剂,0.04 摩尔过氧化氢异丙苯(CHP),0.2 摩尔环己烯,恒温至 70℃ 后,在搅拌条件下反应 2 小时。反应结束后,进行饱和食盐水的水吸附考察,测得吸水率表明该催化剂的疏水性能。具体结果见表 1。

### [0025] 【对比例 1】

[0026] 将 7.23 克正十六胺投入由 63 克去离子水和 32.2 克乙醇组成的溶液中,在 50℃ 下搅拌溶解形成溶液 A。将 0.68 克钛酸丁酯滴入由 6 克异丙醇和 19 摩尔正硅酸乙酯组成的混合溶液中,搅拌 30 分钟,形成溶液 B。将溶液 B 倒入溶液 A 中,搅拌 18 小时,过滤,洗涤干燥,然后在 350℃ 下焙烧 8 小时。其中,原料中各组分摩尔比为:正硅酸乙酯:钛酸丁酯:正十六胺:水=1:0.0003:0.002:0.15。

[0027] 得到的样品同【实施例 5】进行过氧化氢异丙苯和环己烯反应,结果见表 1。

### [0028] 【对比例 2】

[0029] 将 7.23 克正十六胺投入由 63 克去离子水和 32.2 克乙醇组成的溶液中, 在 50℃ 下搅拌溶解形成溶液 A。将 1 摩尔的甲基三甲氧基硅烷和 0.68 克钛酸丁酯滴入由 6 克异丙醇和 19 摩尔正硅酸乙酯组成的混合溶液中, 搅拌 30 分钟, 形成溶液 B。将溶液 B 倒入溶液 A 中, 搅拌 18 小时, 过滤, 洗涤干燥, 然后在 350℃ 下焙烧 8 小时。其中, 原料中各组分摩尔比为: 甲基三甲氧基硅烷: 正硅酸乙酯: 钛酸丁酯: 正十六胺: 水 = 1 : 5 : 0.003 : 0.04 : 4.5。

[0030] 将得到的样品同【实施例 5】进行过氧化氢异丙苯和环己烯反应, 结果见表 1。

[0031] 表 1

[0032]

催化剂	CHP 转化率, %	环氧环己烷的选择性, %	吸水率, %
实施例 1	99.1	98.3	0.08
实施例 2	99.5	98.5	0.1
实施例 3	99.0	98.1	0.1
实施例 4	99.2	98.4	0.1
对比例 1	80.3	92.1	18.7
对比例 2	86.2	95.1	19.2

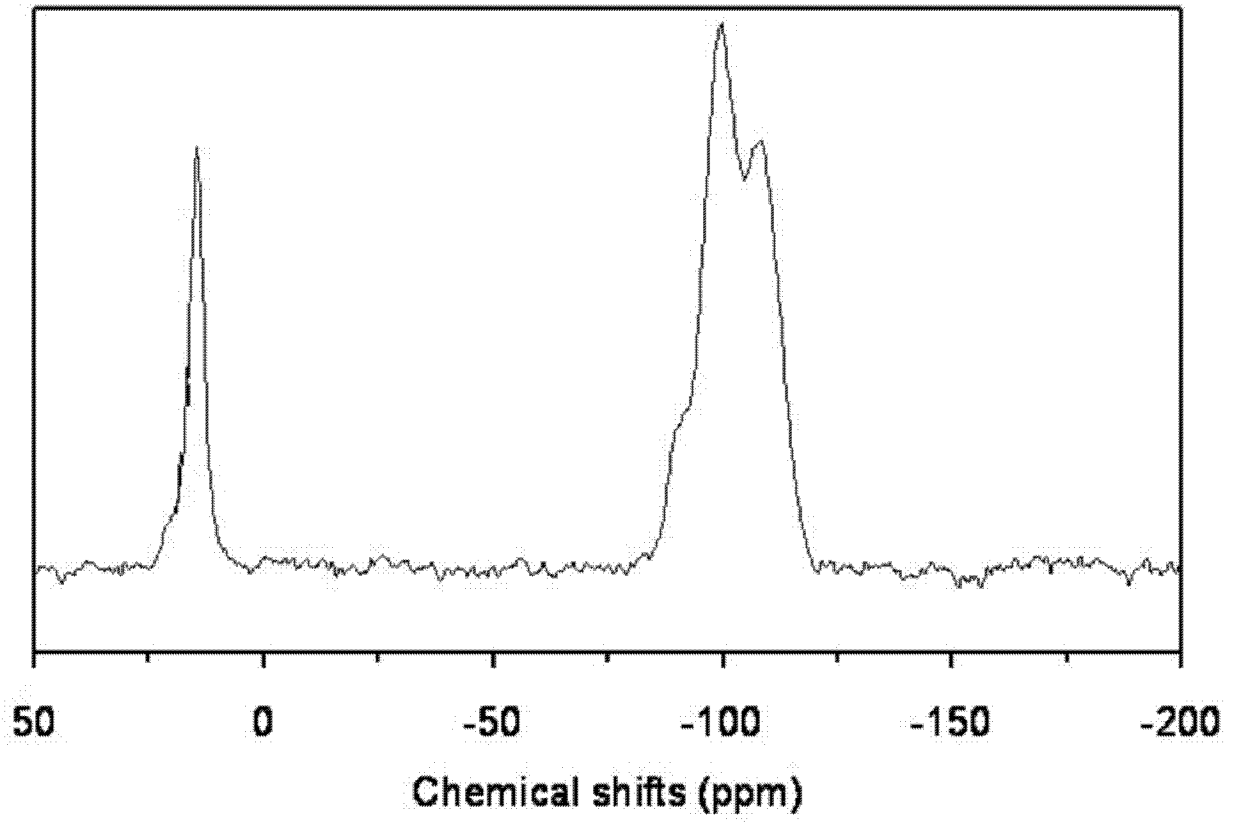


图 1