



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102502690 A

(43) 申请公布日 2012. 06. 20

(21) 申请号 201110338451. 2

(22) 申请日 2011. 10. 31

(71) 申请人 大连理工大学

地址 116024 辽宁省大连市凌工路 2 号

(72) 发明人 郭洪臣 苏际 刘光红

(74) 专利代理机构 大连理工大学专利中心

21200

代理人 梅洪玉

(51) Int. Cl.

C01B 39/08 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 9 页

### (54) 发明名称

一种基于季铵盐和无机碱混合液的 TS-1 改性方法

### (57) 摘要

本发明属于无机化学品合成技术领域,涉及到一种钛硅分子筛的改性方法。其特征是首先对 TS-1 进行预处理;然后用含季铵盐和无机碱的混合液对预处理过的 TS-1 进行改性,所说的季铵盐是指四丙基氟化铵、四丙基氯化铵、四丙基溴化铵、四丙基碘化铵及其混合物,所说的无机碱是指氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾及其混合物;最后对改性后的 TS-1 进行后处理。本发明所述的钛硅分子筛的改性方法具有普遍适用性,适合各种方法合成的 TS-1 分子筛,尤其是廉价体系合成的 TS-1 分子筛,且能同时提高 TS-1 分子筛的气相和液相丙烯环氧化反应的催化性能。

1. 一种基于季铵盐和无机碱混合液的 TS-1 改性方法,其特征在于如下步骤,  
第一步,TS-1 的焙烧预处理。焙烧温度为 300-700℃,焙烧时间为 30min-200h ;  
第二步,用含四丙基季铵盐和无机碱混合液对预处理过的 TS-1 进行改性 ;所说的季铵盐是指四丙基氟化铵、四丙基氯化铵、四丙基溴化铵、四丙基碘化铵及其混合物 ;所说的无机碱是指氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾及其混合物。改性温度为 50-250℃,时间为 2h-10 天 ;  
第三步,对改性后的 TS-1 进行后处理 ;所述的后处理包括固液分离、用去离子水洗涤和干燥 ;干燥温度为 60-200℃,时间为 1-100h。  
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征还在于,在 TS-1 的焙烧预处理时,焙烧温度为 400-600℃,焙烧时间为 3h-24h。  
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征还在于,进行改性时,TS-1、TPAOH、碱金属盐和水 的比例关系设定为 TS-1(g) : TPAOH(mol) : 盐 (g) : 水 (g) = 50 : 0.005-50 : 0.05-5 : 200-2000。  
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征还在于,对改性后的 TS-1 进行后处理时,去离子水洗涤至 pH 为 7-9。  
5. 根据权利要求 1 或 4 所述的方法,其特征还在于,对改性后的 TS-1 进行后处理时对干燥过的产品进行焙烧处理 ;焙烧温度 200℃ -500℃,时间 30min-100h。

## 一种基于季铵盐和无机碱混合液的 TS-1 改性方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于无机化学品合成技术领域,涉及到一种钛硅分子筛(TS-1)的改性方法。

### 背景技术

[0002] 钛硅分子筛(TS-1)是合成过程中将过渡金属钛引入到具有MFI结构的分子筛骨架中得到的,它具有优良的选择氧化性能和特定的择形性能。TS-1与低浓度双氧水组成的绿色催化体系可广泛应用于醇类,苯酚,烯烃,醚类等有机物的选择氧化反应中,其中苯酚羟基化、环己酮胺氧化和丙烯环氧化等已经实现工业化生产。

[0003] Macro Taramasso 等人于1981年首次公开了TS-1的合成方法(GB2071071A、USP4410501)。三十年来,经过不断发展和丰富,TS-1水热合成已形成两类体系,一类是采用四丙基氢氧化铵(TPAOH)做模板剂合成TS-1的体系(经典体系)。以下专利和公开文献属于经典体系:US5656252、W02009077086、CN1167082A、CN 1260241A、CN 1169952A、CN 1239016A、CN1217232A、CN1239015A、CN1245089A、CN 1247771A、CN1275530A、CN1275529A、CN1294030A、CN1328878A、CN1327947A、CN1418813A、CN1216801C、CN1488438A、CN 1482062A、CN1634765A、CN 1843626A、CN 1830564A、CN101134575A、CN101291877A、CN1935651A、CN101190792A、CN101190793A、CN 101434399A、CN101434400A、CN101327934A、CN101696019A 等和 Zeolites,1992, Vol 12, P943-950、Zeolites 16(1996)184-195、Zeolites 19(1997)238-245、Microporous and mesoporous materials 22(1998)23-31、Microporous and mesoporous material 66(2003)143-156、Chemical engineering journal147(2009)316-322 等。另外一类是采用价格相对较低的四丙基溴化铵或者其他廉价模板剂合成TS-1的体系(廉价体系)。以下专利和公开文献属于廉价体系:US5688484、CN1167010A、CN 1513760A、CN1806918A、CN 101428814A、CN101767036A 等和 Material chemistry and physics 47(1997)225-230、Zeolites19(1997)246-252、Microporous materials 12(1997)141-148、Catalysis today74(2002)65-75、Appl. Catal. A, 185, (1999)11、催化学报 17(1996)173-176 等。

[0004] 除以上两类水热合成方法外,TS-1 还可用同晶取代法等多种方法合成。但是由于Ti-O键较Si-O键长,钛原子进入硅骨架困难,因此无论采用哪种方法合成TS-1都必然会或多或少地产生非骨架钛物种。非骨架钛物种的产生会对TS-1产品产生两个负面影响,首先是这些非骨架钛物种不具有氧化催化活性但却能引起氧化剂过氧化氢的大量分解,因此其存在会造成TS-1催化性能降低;其次是非骨架钛量难控制,这必然会造成不同批次合成TS-1的性能不重复。

[0005] 为了去除非骨架钛物种的不利影响,以下专利或公开文献介绍了TS-1的改性方法。

[0006] 专利US5367099、US5607888、US5476823、US5365003、CN101602013A、CN1844321A等介绍了一种对MFI结构沸石进行硅烷化改性的方法。其中代表性专利CN101602013A披

露的是一种气相硅烷化的 TS-1 改性方法。其技术特征是,在 50-300℃ 温度条件下,在氮气气氛中通入硅烷化试剂反应 0.5-10h。

[0007] 专利 CN1245090A、US 4794198、CN1657168A、CN101591024A、CN101417238A 等介绍了一种对 TS-1 分子筛进行酸洗的改性方法。其中代表性专利 CN1657168A 披露的是一种利用酸对未焙烧 TS-1 分子筛进行改性的方法。其技术特征是将未焙烧的 TS-1 分子筛原粉、酸性化合物溶液混合均匀,室温 -200℃ 下进行酸洗,然后用常规的过滤、洗涤、干燥、焙烧进行加工。

[0008] 专利 CN1555923A、CN1268400A、CN101659599A、EP0958861A1 及公开文献 Catal. Today, 93-95 (2004), p353-357 ;化学工程, Vol139, No1, P53-57 等介绍了一种对 TS-1 分子筛进行盐改性的方法。其中代表性专利 CN1268400A 披露的是一种利用金属盐或者其混合物的水溶液对 TS-1 进行改性的方法。其基本原理是利用盐类的阳离子抑制 TS-1 分子筛中能够引起副反应发生的较强酸中心。其技术特征是将金属盐的水溶液与已合成的 TS-1 分子筛按照金属盐 : 水 : 分子筛 = 0.01-10g : 10-100ml : 1g 的比例,将 TS-1 加到金属盐水溶液中,静止 6-100h,在 30-100℃ 水浴中蒸干,在 110-200℃ 烘箱中干燥 1-20h,以程序升温的方式,从室温用 1-12h 升至 200-800℃,并在此温度下焙烧 2-20h。

[0009] 以上三种改性方法都能一定程度提高 TS-1 分子筛的催化性能。其中酸改性和盐改性可抑制非骨架钛物种在反应过程中的负面影响,但是这些方法都不能从根本上将其消除。

[0010] 据报道以有机碱液或者无机碱液改性 TS-1 能在 TS-1 中产生孔穴,有利于反应物和产物的扩散。

[0011] 以下专利介绍了利用有机或者无机碱液对 TS-1 进行改性的方法。

[0012] 专利 US6475465B2 和 CN1301599A (申请日 1999.12.24, 申请号 99126289.1) 共同披露了一种利用有机碱对 TS-1 进行改性的方法。其共同技术特征是将脂肪胺类化合物、醇胺类化合物、季铵碱类化合物等有机碱或者这些有机碱的混合物 (mol) : TS-1 分子筛 (g) : 水 (mol) 按照 (0.005-0.5) : 100 : (5-200) 的比例混合,在 150-180℃ 自生压力条件下反应 2 小时到 3 天。其技术特征还在于其采用的 TS-1 分子筛可以是 TS-1 原粉也可以是经过酸改性的 TS-1。

[0013] 专利 CN124090A (申请日 1998.8.18, 申请号 98117503.1) 披露了一种利用有机碱对酸改性过的 TS-1 样品进行进一步改性的方法。其技术特征是将合成的 TS-1 分子筛与酸性化合物溶液混合均匀,在 5-95℃ 条件下反应 5 分钟到 6 小时,然后再将得到的酸改性后的 TS-1 分子筛与有机碱混合溶液混合,并在密封反应釜中于 120-200℃ 条件下自生压力下反应 2 小时到 8 天。其中有机碱为脂肪胺类化合物、醇胺类化合物、季铵碱类化合物等有机碱或者这些有机碱的混合物。

[0014] 专利 CN101850985A (申请日 2009.03.31, 申请号 200910131993.5) 披露了一种利用制孔剂的碱溶液对 TS-1 进行改性的方法。其技术特征是将 TS-1 加入到制孔剂的碱性溶液中,得到组成为 TS-1 : 制孔剂 : 碱源 : 水 = 100 : (0.001-5) : (0.005-5) : (200-10000) 的混合物,再将混合物在温度 80-200℃ 及自升压力下改性 2-360 小时。其中制孔剂为选自蔗糖、淀粉、糠醛、酚醛、苯并噻吩、二苯并噻吩、萘、萘并噻吩、喹啉、吡啶、吡啶、聚丙烯、聚乙二醇、聚苯乙烯、聚氯乙烯和聚乙烯以及他们衍生物种的一种或者它们的混合物。其中

碱源分为有机碱和无机碱,有机碱选自尿素、季铵碱类化合物、脂肪胺类化合物、醇胺类化合物或者有它们组成的混合物;无机碱选自氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡或者它们的混合物。

[0015] 专利 CN101537372A、CN101618338A、CN101618339A、CN101623653A、101658791A、CN101658798A、CN1016646696A、CN101665256A、CN101670298A 等都披露了一种利用贵金属源的碱性溶液对 TS-1 进行改性的方法。其共同技术特征是将 TS-1 分子筛、硅的水溶液、贵金属源、保护剂、碱源混合均匀,然后混合物在密闭反应釜内水热改性,并回收产物。其中贵金属源选自 Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Ag 和 Au 中的一种或几种贵金属的氧化物、卤化物、碳酸盐、硝酸盐、硝酸铵盐、氯化铵盐、氢氧化物或贵金属的其它络合物。其中保护剂为聚合物或表面活性剂,聚合物如葡萄糖、环糊精、聚苯并咪唑以及聚丙烯、聚乙二醇、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯等,表面活性剂包括阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂。其中碱源分为有机碱和无机碱,有机碱选自尿素、季铵碱类化合物、脂肪胺类化合物、醇胺类化合物或者有它们组成的混合物;无机碱选自氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡或者它们的混合物。

[0016] 专利 CN1260241(申请日 1998.4.10,申请号 98101357.0)披露了一种利用碱性钛源水解溶液对 TS-1 进行改性的方法。其技术特征是将钛源水解溶液与 TS-1 分子筛按照 TS-1 : 钛 = 200-1500 : 1 的比例混合然后在反应釜中 120-180℃ 温度下晶化 1-8 天,过滤、洗涤并干燥得到加钛 TS-1。其中碱性溶液由季铵碱类化合物、脂肪胺类化合物、醇胺类化合物或者有它们组成的混合物等有机胺类提供。

[0017] 专利 CN1421389A(申请日 2001.11.29,申请号 01140182.6)披露了一种利用硅的碱溶液对 TS-1 进行改性的方法。其技术特征是将硅的水溶液、TS-1 分子筛按照 TS-1 : 硅 = 70-1500 : 1 的比例混合然后在反应釜中 120-180℃ 温度下 0.1-150h,过滤、洗涤并干燥得到硅改性 TS-1。其中碱性溶液由季铵碱类化合物、脂肪胺类化合物、醇胺类化合物或者有它们组成的混合物等有机胺类提供。

[0018] 专利 CN101850986A(申请日 2009.03.31,申请号 200910131992.0)披露了一种利用混合碱液对 TS-1 进行改性的方法。其技术特征是将 TS-1 加入到含有无机碱和有机碱的混合碱性水溶液中,得到组成为 TS-1 : 无机碱 : 有机碱 : 水为 100 : (0.005-5) : (0.01-10) : (200-10000) 的混合物,其中 TS-1 和水以克计,有机碱和无机碱以摩尔计,在将混合物在温度 80-200℃ 及自升压力下改性 2-360 小时。其中有机碱选自尿素、季铵碱类化合物、脂肪胺类化合物、醇胺类化合物或者有它们组成的混合物;无机碱选自氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡或者它们的混合物。同时专利中明确指出有机碱和无机碱的摩尔比为 1-50 : 1。

[0019] 以下公开文献也介绍了利用有机碱液对 TS-1 进行改性的方法。

[0020] 公开文献 Microporous and Mesoporous Materials 102(2007)80-85 报道了一种利用四丙基氢氧化铵的水溶液对 TS-1 进行改性的方法。其特点是将 1g TS-1 分子筛置于 4.17ml TPAOH(1M) 和 3.32ml 水混合溶液中,在静止釜中 170℃ 条件下晶化 24h,然后抽滤、洗涤、干燥最后在 520℃ 条件下焙烧 16 小时得到改性后的 TS-1。

[0021] 公开文献钛硅沸石 TS-1 的合成 - 有机碱改性 - 挤条成型及其催化氧化环己烷的研究(张宝吉,博士论文)报道了一种利用有机碱液对 TS-1 进行改性的方法。其特点是

机碱液包括 TPAOH、乙醇胺、氨水、六亚甲基四胺、四乙基氢氧化铵、氨水和四丙基溴化铵混合物、四乙基氢氧化铵和四丙基溴化铵混合物等。其中值得一提的是,以 TPAOH 改性效果最佳,活性提高两倍以上。同时以氨水和四丙基溴化铵混合物、四乙基氢氧化铵和四丙基溴化铵混合物改性后活性提高近一倍。

[0022] 公开文献 TS-1 催化  $H_2O_2$  环氧化苯乙烯的优化(尹建波, 硕士学位论文)报道了一种利用有机和无机碱液以及偏碱性的盐类对 TS-1 进行改性的方法。其特点是将 TS-1 置于有机和无机碱液以及盐类的溶液之中,在  $175^\circ\text{C}$  改性 24h 后,过滤,洗涤, $100^\circ\text{C}$  下烘干,于  $540^\circ\text{C}$  空气气氛中焙烧 6h。其中盐类包括,碳酸钠、柠檬酸钠、乙酸钠和硝酸钠;无机碱为氨水;有机碱包括四丙基氢氧化铵、四乙基溴化铵(盐)、三乙醇胺、丙胺和尿素。其中值得一提的是,利用无机碱液和盐类的改性效果与利用有机碱改性差距较大,而利用盐类改性仅仅是利用了盐类阳离子为酸性抑制剂的作用。

[0023] 公开文献钛硅分子筛 TS-1 的合成、改性及其甲乙酮氨氧化反应性能的研究(夏丽珍, 硕士学位论文);有机碱改性 TS-1 的表征及其甲乙酮氨氧化性能的研究(李鹏, 硕士学位论文);钛硅分子筛催化氧化脱除硫化物的研究(赵丽霞, 硕士学位论文);微米 TS-1 的改性、表征及催化性能(毛璟博, 硕士学位论文);TS-1 分子筛合成过程中影响因素的研究(刘阳, 硕士学位论文);改性对 TS-1 及其丙烯气相环氧化性能的影响(刘光红, 硕士学位论文);TS-1 催化剂制备及其丙烯环氧化性能研究(刘欣旭, 硕士学位论文);石油学报(石油化工), 2008, 24(1): 57-62;燃料化学学报, 2008, 36(4): 484-488 等报道了一种利用有机碱液对 TS-1 进行改性的方法。其特点是碱液包括 TMAOH、TEAOH、TPAOH、TBAOH、NaOH、 $NH_3$ 、 $Na_2CO_3$  等并且 TPAOH 改性效果最优。

[0024] 综上所述,无机碱对 TS-1 的改性作用主要体现在碱性介质导致 TS-1 骨架溶解从而刻蚀 TS-1 晶体内部产生孔穴;一般的有机碱如脂肪胺、醇胺等的作用与无机碱相似;但季铵碱除具有所说的溶解作用外还能够使溶解的硅钛物种重新晶化,从而使一些非骨架钛重新进入骨架。公开文献一般认为 TPAOH 改性 TS-1 效果优于其他季铵碱。但 TPAOH 改性存在适用性问题,即此方法并不对所有的 TS-1 都有改性效果,仅适合经典体系和个别廉价体系合成的 TS-1。这主要是因为廉价 TS-1 晶粒较大,且孔道中含有较多无定形非骨架钛物种。这些因素导致改性过程中内部溶解下来的钛物种向外扩散路径较长,扩散阻力较大。溶液中钛物种又十分容易缩合成锐钛矿形式的二氧化钛,所以大多数廉价 TS-1 经过 TPAOH 改性活性提高并不明显。

## 发明内容

[0025] 本发明要解决的技术问题是提供一种基于四丙基季铵盐和无机碱混合液的廉价的 TS-1 改性方法,用此方法能同时提高 TS-1 分子筛的气相和液相丙烯环氧化反应的催化性能。本发明的关键是利用四丙基季铵盐和无机碱组成的混合碱液替代 TPAOH 和碱金属盐类的混合溶液来对 TS-1 进行改性。我们研究发现,利用 TPAOH 和碱金属盐类的混合碱液改性 TS-1 能够解决 TPAOH 改性 TS-1 的适用性问题。也就是说用 TPAOH 和碱金属盐类的混合碱液既适用于经典体系合成的 TS-1,也适用于廉价体系合成的 TS-1。这主要是因为碱金属阳离子能够和溶液中的钛酸根离子形成单分散或者低聚态的离子对,避免了钛酸根离子缩合成锐钛矿形式的聚二氧化钛。这对于廉价体系 TS-1 的改性十分重要,因为廉价 TS-1 晶

粒大,在进行改性时,OH<sup>-</sup>进攻骨架,使Si和Ti物种从晶体内部缺陷位置脱落。碱金属阳离子与钛物种的强相互作用避免了钛物种的聚合,从而使更多的钛物种能够从廉价大晶粒TS-1晶体中迁移出来,在外部重新进入骨架。研究还发现,利用TPAOH和碱金属盐类的混合碱液改性后的TS-1产生了骨架Ti-O-Ti结构(拉曼特征峰850cm<sup>-1</sup>)。骨架Ti-O-Ti在反应中可以变成高活性的钛物种,因此利用TPAOH和碱金属盐类的混合碱液改性TS-1对其催化活性提升更有利。我们的研究表明:碱度(OH<sup>-</sup>浓度),四丙基阳离子(TpA<sup>+</sup>)和碱金属阳离子(如Na<sup>+</sup>和K<sup>+</sup>等)是改性过程中缺一不可的重要因素。这些因素可以由TPAOH和碱金属盐来提供,也可以由四丙基季铵盐和无机碱来提供。因为这两组混合物水溶液中电离物种相同。但由于四丙基季铵盐的价格要远远低于TPAOH,因此采用季铵盐和无机碱替代TPAOH和碱金属盐可以使改性成本极大降低。而且,季铵盐和无机碱混合溶液也能使各种方法合成的TS-1都产生高活性的Ti-O-Ti结构,从而使TS-1催化性能大幅度提升。

[0026] 本发明采用的技术方案如下:

[0027] 第一步,TS-1的预处理。预处理是指进行高温脱除模板剂预处理,可以在空气气氛或保护气体气氛中进行。预处理时,焙烧温度一般为300-700℃,优选400-600℃;焙烧时间为30min-200h,优选3-24h。焙烧的目的是脱除合成过程中寄存在孔道中的有机模板剂,堵塞在孔道中的模板剂能够阻碍碱液对TS-1的溶解和重结晶过程。TS-1可以根据本专利技术背景中提及的专利和公开文献进行水热合成。任何熟悉本领域的工程师都可以根据所述文献来制备出本发明采用的TS-1分子筛。

[0028] 第二步,用含有季铵盐和无机碱的混合液对预处理过的TS-1进行改性。所说的季铵盐是指四丙基氟化铵、四丙基氯化铵、四丙基溴化铵、四丙基碘化铵及其混合物。所说的无机碱是指氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾及其混合物。改性过程中可以将TS-1、TPAOH、碱金属盐和水的比例关系设定为TS-1(g):TPAOH(mol):盐(g):水(g)=50:0.005-50:0.05-5:200-2000,改性后反应效果最佳。改性在反应釜中进行,改性温度范围为50-250℃,适宜时间为2小时至10天。改性可以在搅拌下进行,也可以在静止状态进行。如采用搅拌改性,搅拌速度以保证溶液浓度和温度均匀为宜。

[0029] 第三步,对改性后的TS-1进行后处理。所述的后处理是指包括固液分离、洗涤、干燥和焙烧。洗涤用去离子水进行,洗涤至pH值为7-9;干燥可以在空气气氛或保护气体气氛中进行,温度60-200℃,时间为1-100h,优选3-10h;焙烧可以在空气气氛中进行或在保护气体气氛中进行,焙烧温度可以选择200℃-500℃,时间30min-100h。洗涤时高于9时,TS-1残存的碱金属阳离子会影响改性效果。改性后的TS-1不焙烧或不在200℃-500℃范围内焙烧,TS-1的稳定性差、活性低。

[0030] 本发明的效果和益处是利用季铵盐和无机碱的混合溶液对TS-1分子筛进行改性的方法具有普遍适用性,适合各种方法合成的TS-1分子筛,尤其是廉价体系合成的TS-1分子筛,且能同时提高TS-1分子筛的气相和液相丙烯环氧化反应的催化性能,更重要的是利用廉价的季铵盐和无机碱的混合溶液,大大降低了TS-1改性的成本。

## 具体实施方式

[0031] 下面通过实施例对本发明进行进一步的说明,但是本发明不受这些实施例的限制。

[0032] 对比例 1 :

[0033] 本对比例说明利用 TPAOH 和碱金属盐混合碱液对经典体系合成的 TS-1 的改性过程。

[0034] 第一步,将经典体系(专利 USP4410501)合成的 TS-1 在 540℃空气气氛条件下焙烧 6h 以脱除模板剂。

[0035] 第二步,将经典 TS-1、TPAOH、溴化钠和水的比例关系为 TS-1(g) : 碱(mol) : 盐(g) : 水(g) = 50 : 0.035 : 1.4 : 500 的比例均匀混合。在静止釜中 170℃条件下改性 24h。

[0036] 第三步,将所得 TS-1 抽滤、洗涤、干燥,最后在 390℃条件下焙烧 6 小时。

[0037] 将改性前后的 TS-1 样品按照公开文献(催化学报,31(2010)1195-1199)中描述的反应条件进行丙烯气相环氧化反应。反应条件为:氢气、氧气、丙烯气速分别为 170ml/min, 8ml/min and 18ml/min ( $H_2/O_2/C_3 = 170/8/18$ ), 催化剂添加量 0.8g ( $WHSV_3 = 2.53h^{-1}$ ), 环氧化反应为 110℃。丙烯气固相环氧化反应性能评价的主要参数是: $C_3H_6$  转化率和 PO 选择性。反应结果为:改性前的 TS-1 的  $C_3H_6$  转化率和 PO 选择性分别为 4.4% 和 91.2%;改性后的样品  $C_3H_6$  转化率和 PO 选择性为 8.8% 和 99.6%。

[0038] 对比例 2 :

[0039] 重复对比例 1,但是改性的样品为按照公开文献 Appl. Catal. A, 185, (1999) 11 合成的大晶粒廉价 TS-1。环氧化反应结果为:改性前的 TS-1 的  $C_3H_6$  转化率和 PO 选择性分别为 4.5% 和 78.4%;改性后的样品  $C_3H_6$  转化率和 PO 选择性为 8.9% 和 99.2%。

[0040] 对比例 3 :

[0041] 重复对比例 1,在如下反应条件下进行丙烯液相环氧化反应:400ml 不锈钢高压间歇反应釜中,加入 0.2g 催化剂 A, 30ml 甲醇, 2ml 30% 的双氧水,搅拌下通入丙烯,丙烯压力 0.4MPa,反应温度 50℃,反应时间为 60 分钟时取样,碘量法测双氧水的转化率。气相色谱分析环氧丙烷的选择性和过氧化氢的有效利用率。改性前 TS-1 过氧化氢转化率为 76.3%, 环氧丙烷选择性为 78.8%, 过氧化氢有效利用率为 78.2%;改性后 TS-1 过氧化氢转化率为 89.3%, 环氧丙烷选择性为 95.8%, 过氧化氢有效利用率为 93.2%。

[0042] 实施例 1

[0043] 第一步,将按照公开文献 Appl. Catal. A, 185, (1999) 11 合成的大晶粒廉价 TS-1 在 540℃空气气氛条件下焙烧 6h 以脱除模板剂。

[0044] 第二步,将廉价 TS-1、四丙基溴化铵、氢氧化钠和水的比例关系为 TS-1(g) : 盐(mol) : 碱(g) : 水(g) = 50 : 0.035 : 1.4 : 500 的比例均匀混合。在静止釜中 170℃条件下改性 24h。

[0045] 第三步,将所得 TS-1 抽滤、洗涤至 PH = 7、110℃下干燥 12h,最后在 390℃条件下焙烧 6h。

[0046] 将改性前后的 TS-1 样品按照公开文献(催化学报,31(2010)1195-1199)中描述的反应条件进行丙烯气相环氧化反应。反应条件为:氢气、氧气、丙烯气速分别为 170ml/min, 8ml/min and 18ml/min ( $H_2/O_2/C_3 = 170/8/18$ ), 催化剂添加量 0.8g ( $WHSV_3 = 2.53h^{-1}$ ), 环氧化反应为 110℃。丙烯气固相环氧化反应性能评价的主要参数是: $C_3H_6$  转化率和 PO 选择性。反应结果为:改性前的 TS-1 的  $C_3H_6$  转化率和 PO 选择性分别为 4.5% 和 78.4%;改性



后的样品  $C_3H_6$  转化率和 PO 选择性为 8.9% 和 99.8%。

[0047] 实施例 2

[0048] 重复实施例 1, 但是改性的样品为经典体系 (专利 USP4410501) 合成的 TS-1。环氧化反应结果为: 改性前的 TS-1 的  $C_3H_6$  转化率和 PO 选择性分别为 4.4% 和 91.2%; 改性后的样品  $C_3H_6$  转化率和 PO 选择性为 8.8% 和 99.6%。

[0049] 实施例 3

[0050] 重复实施例 1, 在如下反应条件下进行丙烯液相环氧化反应: 400ml 不锈钢高压间歇反应釜中, 加入 0.2g 催化剂 A, 30ml 甲醇, 2ml 30% 的双氧水, 搅拌下通入丙烯, 丙烯压力 0.4MPa, 反应温度 50℃, 反应时间为 60 分钟时取样, 碘量法测双氧水的转化率。气相色谱分析环氧丙烷的选择性和过氧化氢的有效利用率。改性前 TS-1 过氧化氢转化率为 72.7%, 环氧丙烷选择性为 73.4%, 过氧化氢有效利用率为 68.8%; 改性后 TS-1 过氧化氢转化率为 87.4%, 环氧丙烷选择性为 92.6%, 过氧化氢有效利用率为 92.7%。

[0051] 实施例 4

[0052] 重复实施例 1, 但是分别用等量的四丙基氟化铵、四丙基氯化铵、四丙基碘化铵替代四丙基溴化铵。环氧化反应结果为: 改性前的 TS-1 的  $C_3H_6$  转化率和 PO 选择性分别为 4.5% 和 78.4%; 四丙基氟化铵改性后的样品  $C_3H_6$  转化率和 PO 选择性为 8.6% 和 99.1%。四丙基氯化铵改性后的样品  $C_3H_6$  转化率和 PO 选择性为 8.7% 和 99.5%。四丙基碘化铵改性后的样品  $C_3H_6$  转化率和 PO 选择性为 8.8% 和 99.4%。

[0053] 实施例 5

[0054] 重复实施例 1, 但是分别用等量的四丙基氟化铵和四丙基氯化铵混合物 (混合比例 1 : 1)、四丙基溴化铵和四丙基碘化铵混合物 (混合比例 1 : 4) 替代四丙基溴化铵。环氧化反应结果为: 改性前的 TS-1 的  $C_3H_6$  转化率和 PO 选择性分别为 4.5% 和 78.4%; 用四丙基氟化铵和四丙基氯化铵混合物 (混合比例 1 : 1) 改性后的样品  $C_3H_6$  转化率和 PO 选择性为 8.8% 和 99.5%。用四丙基溴化铵和四丙基碘化铵混合物 (混合比例 1 : 4) 改性后的样品  $C_3H_6$  转化率和 PO 选择性为 8.6% 和 99.6%。

[0055] 实施例 6

[0056] 重复实施例 1, 但是分别用等量的氢氧化锂和氢氧化钾替代氢氧化钠。环氧化反应结果为: 改性前的 TS-1 的  $C_3H_6$  转化率和 PO 选择性分别为 4.5% 和 78.4%; 氢氧化锂改性后的样品  $C_3H_6$  转化率和 PO 选择性为 8.7% 和 99.1%。氢氧化钾改性后的样品  $C_3H_6$  转化率和 PO 选择性为 8.8% 和 99.5%。

[0057] 实施例 7

[0058] 重复实施例 1, 但是分别用等摩尔量的氢氧化锂和氢氧化钾混合物 (混合比例 1 : 1)、氢氧化钠和氢氧化钾混合物 (混合比例 1 : 4) 替代氢氧化钠。环氧化反应结果为: 改性前的 TS-1 的  $C_3H_6$  转化率和 PO 选择性分别为 4.5% 和 78.4%; 用氢氧化锂和氢氧化钾混合物 (混合比例 1 : 1) 改性后的样品  $C_3H_6$  转化率和 PO 选择性为 8.8% 和 99.1%。用氢氧化钠和氢氧化钾混合物 (混合比例 1 : 4) 改性后的样品  $C_3H_6$  转化率和 PO 选择性为 8.7% 和 99.6%。

[0059] 实施例 8

[0060] 重复实施例 1, 但是调变四丙基溴化铵添加量, 将 TS-1、四丙基溴化铵、氢氧化钠

和水分别按照比例关系 TS-1(g) : 盐 (mol) : 碱 (g) : 水 (g) = 50 : 0.005 : 1.4 : 500 和 50 : 50 : 1.4 : 500 混合。环氧化反应结果为:改性前的 TS-1 的 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性分别为 4.5% 和 78.4%;按照比例关系为 TS-1(g) : 盐 (mol) : 碱 (g) : 水 (g) = 50 : 0.005 : 1.4 : 500 方案改性后的样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 6.8% 和 94.1%。按照比例关系为 TS-1(g) : 盐 (mol) : 碱 (g) : 水 (g) = 50 : 50 : 1.4 : 500 方案改性后的样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 5.8% 和 92.1%。

#### [0061] 实施例 9

[0062] 重复实施例 1,但是调变氢氧化钠添加量,将 TS-1、四丙基溴化铵、氢氧化钠和水分别按照比例关系 TS-1(g) : 盐 (mol) : 碱 (g) : 水 (g) = 50 : 0.035 : 0.05 : 500 和 50 : 0.035 : 5 : 500 混合。环氧化反应结果为:改性前的 TS-1 的 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性分别为 4.5% 和 78.4%;按照比例关系为 TS-1(g) : 盐 (mol) : 碱 (g) : 水 (g) = 50 : 0.035 : 0.05 : 500 方案改性后的样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 5.8% 和 92.1%。按照比例关系为 TS-1(g) : 盐 (mol) : 碱 (g) : 水 (g) = 50 : 0.035 : 5 : 500 方案改性后的样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 4.8% 和 99.9%。

#### [0063] 实施例 10

[0064] 重复实施例 1,但是调变水的添加量,将 TS-1、四丙基溴化铵、氢氧化钠和水分别按照比例关系 TS-1(g) : 盐 (mol) : 碱 (g) : 水 (g) = 50 : 0.035 : 1.4 : 200 和 50 : 0.035 : 1.4 : 2000 混合。环氧化反应结果为:改性前的 TS-1 的 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性分别为 4.5% 和 78.4%;按照比例关系为 TS-1(g) : 盐 (mol) : 碱 (g) : 水 (g) = 50 : 0.035 : 1.4 : 200 方案改性后的样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 7.8% 和 98.1%;按照比例关系为 TS-1(g) : 盐 (mol) : 碱 (g) : 水 (g) = 50 : 0.035 : 1.4 : 2000 方案改性后的样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 5.8% 和 91.9%。

#### [0065] 实施例 11

[0066] 重复实施例 1,但是改性在搅拌釜状态下进行。环氧化反应结果为:改性前的 TS-1 的 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性分别为 4.5% 和 78.4%;搅拌状态改性后样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 8.8% 和 98.8%。

#### [0067] 实施例 12

[0068] 重复实施例 1,但是分别改变预处理温度为 300℃、400℃、600℃ 和 700℃。环氧化反应结果为:改性前的 TS-1 的 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性分别为 4.5% 和 78.4%;300℃ 预处理的样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 7.4% 和 93.3%;400℃ 条件下预处理后样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 8.7% 和 96.5%;600℃ 预处理的样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 8.6% 和 97.7%;700℃ 预处理的样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 7.8% 和 92.4%。

#### [0069] 实施例 13

[0070] 重复实施例 1,但是分别改变预处理时间为 30min、3h、24h 和 200h。环氧化反应结果为:改性前的 TS-1 的 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性分别为 4.5% 和 78.4%;经 30min 预处理后样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 7.4% 和 93.7%;经 3h 改性后样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 8.2% 和 95.7%;经 24h 改性后样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 8.5% 和 96.5%;经 100h 改性后样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 7.2% 和 94.5%。

#### [0071] 实施例 14

[0072] 重复实施例 1,但是分别改变改性温度为 50 和 250℃。环氧化反应结果为:改性前的 TS-1 的 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性分别为 4.5%和 78.4%;50℃条件下改性后样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 6.8%和 92.8%。250℃条件下改性后样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 5.8%和 91.1%。

[0073] 实施例 15

[0074] 重复实施例 1,但是分别改变改性时间为 2h 和 10 天。环氧化反应结果为:改性前的 TS-1 的 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性分别为 4.5%和 78.4%;经 2h 改性后样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 4.9%和 91.0%。经 10 天改性后样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 8.0%和 96.1%。

[0075] 实施例 16

[0076] 重复实施例 1,但是第三步洗涤样品时 PH 为 9。环氧化反应结果为:改性前的 TS-1 的 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性分别为 4.5%和 78.4%;改性后样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 5.7%和 99.9%。

[0077] 实施例 17

[0078] 重复实施例 1,但是第三步干燥样品是温度分别为 60 和 500℃。环氧化反应结果为:改性前的 TS-1 的 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性分别为 4.5%和 78.4%;60℃干燥的样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 8.7%和 97.9%;500℃干燥的样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 4.7%和 97.9%;

[0079] 实施例 18

[0080] 重复实施例 1,但是第三步干燥样品时间分别为 1h 和 100h。环氧化反应结果为:改性前的 TS-1 的 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性分别为 4.5%和 78.4%;经 1h 干燥的样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 8.3%和 94.9%;经 100h 干燥的样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 8.8%和 97.8%;

[0081] 实施例 19

[0082] 重复实施例 1,但是第三步后处理焙烧样品温度分别为 200 和 500℃。环氧化反应结果为:改性前的 TS-1 的 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性分别为 4.5%和 78.4%;200℃焙烧的样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 9.9%和 99.9%;500℃焙烧的样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 4.8%和 97.8%;

[0083] 实施例 20

[0084] 重复实施例 1,但是第三步后处理焙烧样品时间分别为 30min 和 100h。环氧化反应结果为:改性前的 TS-1 的 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性分别为 4.5%和 78.4%;经 30min 焙烧的样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 8.6%和 97.9%;经 100h 焙烧的样品 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 转化率和 PO 选择性为 8.8%和 97.8%。