

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01B 37/00 (2006.01)

B01J 29/04 (2006.01)

C07D 301/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01805828.0

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1280192C

[22] 申请日 2001.2.24 [21] 申请号 01805828.0

[30] 优先权

[32] 2000. 3. 2 [33] EP [31] 00104324.9

[86] 国际申请 PCT/EP2001/002118 2001.2.24

[87] 国际公布 WO2001/064581 英 2001.9.7

[85] 进入国家阶段日期 2002.8.29

[71] 专利权人 德古萨股份公司

地址 德国杜塞尔多夫市

[72] 发明人 斯特芬·哈森察尔 克劳斯·海涅

迪特尔·克奈特尔

审查员 孙海燕

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

含钛沸石的生产方法

[57] 摘要

本发明涉及一种含钛沸石的生产方法，其中通过将可水解的硅化合物、可水解的钛化合物和在含水介质中的碱性季铵化合物混合并水解形成合成凝胶，各原料化合物的用量使得 Si/Ti 的摩尔比大于或等于 30，并且 N/Si 的摩尔比是 0.12 至低于 0.20，然后在 150 - 220°C 的温度下将所述合成凝胶结晶，结晶时间低于 3 天；本发明还涉及通过该方法获得的含钛沸石。

1、一种含钛沸石的生产方法，其中通过在水介质中将可水解的硅化合物、可水解的钛化合物和碱性季铵化合物混合并水解形成合成凝胶，各原料化合物的用量使得 Si/Ti 的摩尔比大于或等于 30， H_2O/Si 的摩尔比是 10-20，并且 N/Si 的摩尔比是 0.12 至低于 0.20，然后在 150-220°C 的温度下将所述合成凝胶结晶，结晶时间少于 3 天。

2、如权利要求 1 的方法，其中 N/Si 的摩尔比是 0.12 至低于 0.17。

3、如权利要求 1 的方法，其中原料化合物中 H_2O/Si 的摩尔比是 12-17。

4、如权利要求 1 的方法，其中所述可水解的硅化合物是原硅酸四烷基酯，并且所述可水解的钛化合物是原钛酸四烷基酯。

5、如权利要求 4 的方法，其中所述可水解的硅化合物是原硅酸四乙酯。

6、如权利要求 4 的方法，其中所述可水解的钛化合物是原钛酸四乙酯。

7、如权利要求 4 的方法，其中所述可水解的硅化合物是原硅酸四乙酯，并且所述可水解的钛化合物是原钛酸四乙酯。

8、如权利要求 4 的方法，其中所述可水解的钛化合物和硅化合物的水解通过以下来支持：蒸馏掉所得醇，并任选通过向反应混合物

中加入水来至少部分地替代蒸馏除去的醇的体积。

9、如权利要求 1 的方法，其中所述季铵化合物是氢氧化四烷基铵。

10、如权利要求 9 的方法，其中所述季铵化合物是氢氧化四正丙基铵。

11、如权利要求 1 的方法，其中所述来自结晶阶段的结晶悬液的 pH 值调整至 7-10 的值。

12、如权利要求 1 的方法，其中将所述含钛沸石分离出来，干燥并煅烧。

13、如前面任意权利要求的方法获得的含钛沸石，其初生微晶大小为 0.2-2.0 μm 。

14、环氧化烯烃的方法，在有如权利要求 13 的含钛沸石或者如权利要求 12 的方法获得的含钛沸石作为催化剂的情况下，在可与水混溶的溶剂中将烯烃与含水过氧化氢反应。

15、如权利要求 13 的含钛沸石或者如权利要求 12 的方法获得的含钛沸石作为用过氧化氢环氧化烯烃用的催化剂的用途。

含钛沸石的生产方法

本发明涉及一种含钛沸石的生产方法、通过该方法获得的含钛沸石、在有以这种方式生产的含钛沸石的情况下将烯烃环氧化的方法、以及这种沸石用于环氧化烯烃的用途。

从 US-A 4,410,501 已知一种生产钛硅石(titanium silicalite)的方法以及这种钛硅石作为一系列反应中氧化反应的催化剂的用途。它描述了两个不同步骤。一方面,由可水解的硅化合物如原硅酸四乙酯开始形成合成凝胶,或者另一方面使用胶体二氧化硅作为硅源。第一种情况描述于 US-A 4,410,501 的实施例 1 中。这里原硅酸四乙酯和氢氧化四正丙基铵(TPAOH)以 0.45 的摩尔比使用,这也相当于该说明书的综述部分中所述的铵化合物与硅化合物的摩尔比的优选范围。根据 US-A 4,410,501 中的描述,这两个步骤都需要至少 6 天的长反应时间的热水阶段。

EP-A 0838431 描述了一种由原硅酸四烷基酯和原钛酸四烷基酯开始生产含钛沸石的方法,其关键特征在于该反应混合物是在水解过程中形成的醇未蒸馏掉的情况下在高压锅中于热水条件下反应的。

从 US-A 4,410,501 的教导开始,在工业和大学的许多研究组已在所得催化剂的活性和方法效率,即减少热水阶段的长度,提高产率等方面,寻找使钛硅石的合成最佳化。

因此在"Applied Catalysis A: General, 92 (1992) 93-111" 中 A. J. H. P. van der Pol 和 J. H. C. van Hooff 测定了 SiO₂ 源、晶体时间、晶体条件和铵化合物/硅和硅/钛之比对钛硅石合成和所得催化剂的活性的影响。在这些试验中,研究了由原硅酸四乙酯开始的方法及由胶体

二氧化硅开始的变化方法。这两个方法的比较已显示对该酯法必须使用铵化合物与 Si 的更高比例，即使用原硅酸四乙酯。这与 US-A 4,410,501 的教导一致，其中同样将铵与硅的显著高比例用于原硅酸酯路径。还呈现，与所用方法无关，2 天的结晶时间就足够生产所述催化剂。该文献还教导，使用原硅酸酯生产的钛硅石比使用胶体二氧化硅生产的催化剂呈现显著高的催化活性。上述大部分文献都讨论了以下问题：为了在催化剂中生产最小可能的初生微晶，应如何选择反应条件，特别是原料化合物的比例。特别测定了原料化合物中铵化合物与硅的比例对微晶大小的影响。为了获得所需的初生微晶大小，测定铵化合物与硅的摩尔比应至少为 0.22 并优选在 0.3-0.35 的范围。与之相反，Si 与 Ti 之比实质上对钛硅石的微晶大小没有影响。

这些结果通过 van der Pol, Verduyn 和 van Hooff 在 "Applied Catalysis A: General, 92 (1992) 113-130" 中的进一步研究得到了证实。在这里测定了不同钛硅石催化剂在苯酚羟基化过程中的活性。测定了活性是微晶大小的函数并随着微晶大小降低而增加。微晶大小依次取决于铵与硅的比例，其中 0.35 的比例将导致微晶大小为 0.2 μm 并显示最大活性。铵与硅之比的较高比例 0.53 或 0.78 导致微晶显著的大并且活性降低。同样，较小比例 0.22 导致较大的微晶并且活性同样也降低。

这些研究还显示了在铵化合物与硅之比的研究范围内，当原料组合物中硅与钛化合物的比例恒定时，钛的加入比例实际上保持恒定。

这些研究使得开发出命名为 EUROTS-1 的钛硅石催化剂的标准合成，并且该合成公开于 J. A. Martens 等的 "Applied Catalysis A: General, 99 (1993) 71-84"。在合成 EUROTS-1 时，将原硅酸四乙酯、原钛酸四乙酯和氢氧化四丙基铵以 Si 与 Ti 的摩尔比为 35，铵与 Si

的摩尔比为 0.36 且 H_2O 与 SiO_2 的摩尔比为 28.2 组合，并于 175°C 下水解并结晶 4 天。

然而，尽管如上所述非常深入和详细地测定了影响钛硅石催化剂的合成和活性的参数并开发出了高活性的标准催化剂，但是在工业上仍然需要高效且成本更有效的合成钛硅石催化剂，并且如果可能的话，还需要增加催化剂的活性，尤其是用于烯烃环氧化的催化剂的活性。

因此本发明的目的是提供一种更高效且成本更有效的生产含钛沸石的方法，并且对所得沸石的催化活性没有损害。另一目的是提供一种用过氧化氢环氧化烯烃时活性提高的含钛沸石。

该目的是通过一种含钛沸石的生产方法实现的，其中通过将可水解的硅化合物、可水解的钛化合物和在含水介质中的碱性季铵化合物混合并水解形成合成凝胶，各原料化合物的用量使得 Si/Ti 的摩尔比大于或等于 30，并且 N/Si 的摩尔比是 0.12 至低于 0.20，然后在 $150\text{-}220^\circ\text{C}$ 的温度下将合成凝胶结晶，结晶时间低于 3 天，由此方法得到含钛沸石。

根据本发明，首先在有水的情况下用碱性季铵化合物将可水解的硅化合物和可水解的钛化合物水解。这里的关键特征在于原料化合物彼此以特定摩尔比反应。原料化合物中 Si 与 Ti 的摩尔比可以在很大范围内变化，只要它大于等于 30。与之相反，原料化合物中的 N 与 Si 的摩尔比保持在 0.12 至小于 0.20 的窄的范围内。

出人意料地发现，尽管在 N 与 Si 的该摩尔比范围内，微晶大小与其摩尔比为 0.35(根据 A. van der Pol 和 J. H. C. van Hooff(本文引证过的)的教导认为是最佳的)时的相比显著增加，然而与 van der Pol 和 van Hooff 所建立的教导相反，在该窄的范围内用过氧化氢环氧化丙烯的反应中的催化剂活性却增加。在不受特定理论的约束下，假设这种效果是在 Si 与 Ti 的比例恒定的情况下，在引证的 N 与 Si 的

摩尔比范围内更多比例地将钛加入到沸石的结晶结构中实现的。伴随的活性增加过度补偿了由于初生微晶大小的增加而带来的活性损失。由于 van der Pol 和 van Hooff(本文引证过的)已显示随着 N 与 Si 之比为 0.22 或更高, 如果原料化合物中 Si 与 Ti 之比保持恒定的话, 加入到沸石中的钛的量保持恒定并且基本上不依赖于 N 与 Si 之比, 因此这种结果总是更出人意料。

在环氧化反应中催化剂活性方面的特别好的结果是通过原料化合物中的 N 与 Si 的摩尔比为 0.12-0.17, 特别是 0.12 至低于 0.17, 优选 0.12-0.16 的范围内实现的。

特别适宜作为本发明方法中可水解的硅或钛化合物是原硅酸四烷基酯或原钛酸四烷基酯, 其中烷基优选选自甲基、乙基、丙基或丁基。最优选原料化合物是原硅酸四乙酯和原钛酸四乙酯。

所述季铵化合物是在结晶过程中通过产物晶格的吸收决定晶体结构的模板化合物。优选使用四烷基铵化合物如氢氧化四烷基铵, 特别是氢氧化四正丙基铵生产钛硅石-1(MFI 结构), 优选使用氢氧化四正丁基铵生产钛硅石-2(MEL 结构)并优选使用氢氧化四乙基铵生产钛- β -沸石(BEA 晶体结构)。优选使用季铵化合物作为水溶液。

合成溶胶的 pH>9, 优选>11, 即对合成而言必须通过碱性反应性季铵化合物调整。

生产合成溶胶时的温度可以选自广泛范围, 但是优选将可水解的硅化合物和可水解的钛化合物的混合物冷却至 0-10°C 的温度, 优选 0-5°C, 然后将冷却至相同温度的碱性季铵化合物水溶液滴加入。根据另一实施方式, 在水解之前将原硅酸四乙酯和原钛酸四乙酯加热至 35°C, 并在该温度下搅拌 30 分钟, 以便在两个产物之间实现络合(预缩合)。然而, 该预缩合作用对最终产物的催化性能没有显著影响。

在本发明的另一实施方式中, 分别使用原硅酸四烷基酯和原钛

酸四烷基酯作为硅或钛源，水解过程中产生的醇以水共沸物蒸馏掉。在一些情况下为了避免在结晶过程中形成固体凝胶或壁沉积物，可以建议用水代替至少一部分通过蒸馏从反应混合物中除去的醇/水共沸物的体积。

所述合成溶胶，任选在附加老化过程之后，然后在自生压力下于 150-220℃，优选 170-190℃(热水合成)的温度下结晶。在本发明方法的特定条件下结晶时间低于 3 天，优选低于 24 小时，特别优选最大 12 小时。

根据本发明方法的一个优选实施方式，原料化合物的用量经过选择以便使原料化合物中 H₂O 与 Si 的摩尔比设定在 10-20，优选 12-17 的范围内。如果在热水合成之前的合成凝胶中，即在水解之后任选蒸馏掉的水-醇共沸物可能至少部分被水代替之后，H₂O 与 Si 的摩尔比调整至 15-42，优选 15-35 的范围内将是特别有益的。出人意料地发现，尽管该水的量特别少，但是对所得产物的操作和催化活性没有损害。与之相反，发现上述范围的水与 Si 的摩尔比与原料化合物中铵化合物与 Si 的本发明的摩尔比组合导致一活性催化剂。如此的一个原因可能是合成凝胶中高浓度的季铵化合物，尽管由于类似的少量水而显著降低了原料化合物中铵化合物的量。

少量水的另一优点在于与现有技术相比，显著增加了每 kg 合成凝胶中含钛沸石的产率，使得整个方法更高效且成本更有效。

热水阶段之后生产的晶体具有 0.2-2.0 μm，优选 0.3-1.5 μm 范围的初生晶体大小，并且通过过滤、离心或倾析从母液中分离并用适宜洗涤液，优选水洗涤。然后将晶体任选经过干燥并在 400-1000℃，优选 500-750℃ 的温度下煅烧除去模板。

根据本发明方法的一个优选实施方式，在热水阶段之后和晶体分离之前将结晶悬液中和。由于过量的碱性季铵盐，因此在本发明方法中完成结晶之后形成的结晶悬液为碱性，并且通常呈现 pH 大于 12。

如果将悬液的 pH 值降低至 7-10, 优选 7-8.5, 那么观察到更大凝聚的初生微晶。这样大大提高了悬液的过滤性, 结果可以用标准膜过滤器经过常规过滤时间分离, 并且没有产物通过。因此这种优选实施方式可以进一步提高本发明方法的效率。

可以在热水阶段结束之后通过加入酸如无机酸或有机酸, 或者通过高温如 200-220°C 结晶来将结晶悬液的 pH 值降低。在后一情况下季铵化合物, 例如氢氧化四正丙基铵, 经热分解消耗氢氧根离子。优选的酸是盐酸和乙酸。

结晶悬液的 pH 值降低使得溶于其中的硅酸盐和钛酸盐至少部分沉淀, 这样分离的含钛沸石含有少量未加入晶格中的钛化合物。然而, 已观察到对所得催化剂的活性没有负面影响。

本发明的晶体含钛沸石以粉末状获得。就其作为氧化催化剂而言, 可以任选通过已知的粉状催化剂的成型方法如造粒、喷雾干燥、喷雾造粒或挤出将它们转变成适当形式使用, 例如微粒、球、片剂、实心圆柱体、中空圆柱体或蜂窝状。

按照本发明生产的含钛沸石可用作过氧化氢的氧化反应的催化剂。特别是本发明的含钛沸石可用作催化剂, 用于在可与水混溶的溶剂中通过含水过氧化氢环氧化烯烃。

本发明的方法具有的优点是: 由于与现有技术相比, 相对生产的沸石量铵与硅的比例低, 因此需要显著少量的季铵化合物(它是所用原料中最贵的)。这显著提高了生产方法的成本效率。而且, 如果可以将相对原料化合物的水与 Si 的摩尔比保持在所述范围内, 那么可以增加相对合成凝胶量的产物产率。出人意料地发现, 与现有技术的教导相反, 所述催化剂的活性不受使方法经济性最佳化的这些措施的损害, 与之相反, 尽管与现有技术相比初生微晶大小较大, 但是获得以提高的活性表征的新产物。

通过本发明方法生产的含钛沸石的初生微晶的大小在 0.2-2.0

μm ，优选 0.3-1.5 μm ，而根据现有技术的微晶大小为 0.1-0.2 μm 被描述为催化剂活性的最佳大小。

通过以下实施例更详细地描述本发明：

比较例 1

EUROTS-1 的生产

EUROTS-1 是参照 Martens 等在"Applied Catalysis A: General, 99 (1993) 71-84"中的说明生产的。将原硅酸四乙酯放入一 10 L 用氮气保持惰性的高压锅中，边搅拌边加入原钛酸四乙酯并在加入结束时将所得混合物冷却至约 1.0 $^{\circ}\text{C}$ 。然后在该温度下在约 5 小时内通过软管泵边搅拌边加入 40 wt % 氢氧化四正丙基铵和去离子水的溶液。其量经过选择以便 SiO_2 与 TiO_2 的摩尔比为 35, N 与 Si 的摩尔比为 0.36 并且 H_2O 与 SiO_2 的摩尔比为 28.2。尽管反应溶液最初变成乳白色不透明，但是当进一步加入氢氧化四正丙基铵时，形成的固体再次完全溶解。

为了结束水解并将形成的乙醇蒸馏掉，首先将反应混合物加热至约 80 $^{\circ}\text{C}$ ，然后在约 3 小时内加热至最大 95 $^{\circ}\text{C}$ 。以这种方式蒸馏掉的乙醇-水共沸物用相同体积的双去离子水替代。然后将所述合成溶胶加热至 175 $^{\circ}\text{C}$ 并在该温度下保持 12 小时。将所得钛硅石悬液冷却之后，通过离心从还含有氢氧化四正丙基铵的强碱性母液中分离出形成的固体洗涤，并在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥过夜，然后最终在马弗炉中在 550 $^{\circ}\text{C}$ 下于空气中煅烧 5 小时。

这样每 kg TS-1 消耗 2.9 kg 40 wt% 的氢氧化四正丙基铵溶液并且每 kg 合成凝胶的产率是 50 g TS-1，活性系数是 22 min^{-1} 。

活性系数的测定如下：

然后在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下将含有 1.0 g 比较例 1 中生产的钛硅石催化剂的 300 ml 乙醇放入在丙烯环境下用丙烯饱和的溶剂以及 3 bar 过压下配

备有充气搅拌器的恒温控制的实验室高压锅中。然后将 13.1 g 30 wt% 过氧化氢水溶液以一份加入并将反应混合物保持在 40°C 和 3 bar 下，经过压力调节器补充丙烯以弥补反应消耗的丙烯。以规则间隔通过过滤器取出样品，并通过用硫酸铈(IV)溶液的氧化还原滴定测定反应混合物中过氧化氢的含量。将 $\ln(c/c_0)$ 相对时间 t 绘图，其中 c 是时间 t 时测定的 H_2O_2 浓度， c_0 是反应开始时计算的 H_2O_2 浓度，得到一直线。活性系数是由直线的斜率使用下式确定的：

$$dc/ct = k \cdot C \cdot C_{cat}$$

其中 C_{cat} 代表催化剂的浓度，以 kg 催化剂/kg 反应混合物计。

实施例 1

本发明钛硅石 1 的生产

重复比较例 1 中所述的步骤，除了原料化合物的使用量不一样，各原料化合物的用量使得 N 与 Si 的摩尔比是 0.17，并且 H_2O 与 Si 的摩尔比是 13.3。将 Si 与 Ti 的摩尔比保持为 35。

本合成方法使得氢氧化四正丙基铵(40 %溶液)的消耗为 1.6 kg/kg TS-1，产率为 110 g TS-1/kg 合成凝胶，并且所得催化剂的活性系数在结晶 12 小时之后是 31.6 min^{-1} 。

该比较已经显示，使用减少了 50 % 的昂贵的氢氧化四正丙基铵的方法可以使每 kg 合成凝胶的催化剂的产率高两倍，并且与现有技术的期望值相反，所得催化剂的催化活性大大增加。

实施例 2 和 3

重复表 1 中所列的原料比例，同样将所得产物的性能列于表 1。

比较例 2-4

使用表 1 中所述的原料比例重复对比试验 1，同样将所得钛硅

石-1 的产物性能汇总于表 1。

在所有试验中，相对原料化合物的 Si 与 Ti 的摩尔比保持恒定，为 35。

表 1

实施例	原料比例		钛硅石-1 的产物性能		
	H ₂ O/Si (mol/mol)	N/Si (mol/mol)	wt% TiO ₂	微晶大小 (μm)	催化活性 (min^{-1})
C1	28.2	0.36	2.4	0.1-0.2	22.1
C2	16.8	0.10	3.0	1.0-4.0	22.1
C3	16.8	0.08	2.8	2-3	25.2
C4	9.3	0.22	2.8	0.2	22.2
1	13.3	0.17	3.2	0.4	31.6
2	16.9	0.12	3.2	0.5-1.5	34.4
3	16.8	0.15	3.3	0.5	32.1

本发明的实施例与比较例相比较显示，原料化合物中氮与硅之比与初生微晶之间的关系反映了现有技术中所述的进度。试验显示，0.1 μm -0.2 μm 的最佳初生微晶大小是用 N 与 Si 之比为 28 或更高来实现的。

然而，与现有技术的期望值相反，较低的 N 与 Si 之比不使催化活性降低；相反，本发明实施例中晶格中钛的加入量增加过度补偿了初生微晶大小的增加对催化剂活性的负面影响。

与 EUROT-1 催化剂的合成(比较例 1)相比显示，可以通过本发明方法生产活性增加的催化剂，因此与现有技术相比，本方法显著降低了昂贵原料如氢氧化四正丙基铵的消耗并且显著增加了每 kg 合成凝胶的钛硅石的产率，因此也可以提高本合成方法的成本效益。

实施例 4

重复实施例 1，然而其中不通过离心而是通过过滤将硅酸钛晶体分离。碱性(pH=12.5)结晶悬液通过具有蓝带过滤器的真空吸滤过

滤器。在真空吸滤过滤器上没有留下固体。

实施例 5 和 6

重复实施例 4，其中在过滤之前通过加入盐酸将结晶悬液的 pH 值降低至表 2 中所述的值。在这两种情况下能够通过具有蓝带过滤器的真空吸滤过滤器将钛硅石过滤出来，并且没有产物通过。

如比较例 1 中，将硅酸钛洗涤，在 120℃ 下干燥过夜并在马弗炉中在空气中于 550℃ 下煅烧 5 小时。然后如上所述分析产物的钛含量，对非晶格钛化合物进行定性分析并分析活性。同样将结果列于表 2。

表 2

实施例	产物性能			
	悬液的 pH	钛含量 (wt%TiO ₂)	非晶格 Ti 的含量	活性系数 (min ⁻¹)
5	8.5	3.2	+	29.2
6	7	3.5	+++	30.9

由 250-300 nm 之间的 DR-UV-Vis 谱带强度定性地估算了非晶格钛化合物的含量。实施例 6 的产物中非晶格钛化合物的含量高于实施例 5 的产物的。由实施例 5 和 6 的活性系数与实施例 1 的比较显示，结晶悬液中 pH 值降低对催化剂活性的影响可以忽略。