



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101291877 B

(45) 授权公告日 2012. 04. 18

(21) 申请号 200680038695. 6

(22) 申请日 2006. 09. 12

(30) 优先权数据

11/226, 609 2005. 09. 13 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 04. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/035358 2006. 09. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02007/033102 EN 2007. 03. 22

(73) 专利权人 切夫里昂美国公司

地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 S · J · 米勒

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 孙爱

(51) Int. Cl.

B01J 29/89 (2006. 01)

C01B 39/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6710193 B2, 2004. 03. 23, 说明书实施例

4.

US 2005/0187394 A1, 2005. 08. 25, 说明书第
[0006]—[0017] 段.

US 5558851 A, 1996. 09. 24, 说明书实施例.

US 6218591 B1, 2001. 04. 17, 说明书实施
例.

CN 1401569 A, 2003. 03. 12, 说明书实施例
2、附图 1-2.

CN 1167082 A, 1997. 12. 10, 实施例 8.

审查员 付佳

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

钛硅酸盐沸石 TS-1 的制备

(57) 摘要

公开了从反应混合物中制备晶体钛硅酸盐沸石 TS-1 的方法, 其中反应混合物中含有仅足以生成沸石 TS-1 的水。在一个实施方案中, 所述反应混合物是自支撑的, 且如果需要的话可以将其成型。所述方法中, 在结晶条件和不添加外部液相的情况下加热所述反应混合物, 因此不需要从结晶产物中除去过量的液体。

1. 制备晶体钛硅酸盐沸石 TS-1 的方法,所述方法包括:
 - (A) 制备反应混合物,其包含足以生成沸石 TS-1 的量的至少一种活性二氧化硅源和至少一种可水解的钛化合物,和足以成型所述混合物的水;
 - (B) 将所述反应混合物成型;和
 - (C) 在结晶条件和不添加外部液相的情况下加热所述反应混合物足够的时间以生成沸石 TS-1 晶体。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中水的量足以使得所述反应混合物自支撑。
3. 根据权利要求 1 的方法,其中所述反应混合物在结晶过程中具有不大于 3 的水 / 二氧化硅摩尔比。
4. 权利要求 3 的方法,其中所述反应混合物在结晶过程中具有 0.7-2 的水 / 二氧化硅摩尔比。
5. 根据权利要求 1 的方法,其中所述反应混合物具有如下摩尔组成范围:
$$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 25-500$$
$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.04-0.30$$
$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.5-3$$
$$\text{Q}/\text{SiO}_2 = 0.04-0.30$$
其中 Q 为季铵阳离子。
6. 根据权利要求 5 的方法,其中所述反应混合物具有如下摩尔组成范围:
$$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 30-150$$
$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.06-0.15$$
$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.7-2$$
$$\text{Q}/\text{SiO}_2 = 0.06-0.15。$$
7. 根据权利要求 5 的方法,其中所述季铵阳离子是四烷基铵阳离子。
8. 根据权利要求 7 的方法,其中所述四烷基铵阳离子是四丙基铵阳离子。
9. 根据权利要求 1 的方法,其中所述成型的晶体沸石是横截面直径为 1/64 英寸至 1/2 英寸的球形或圆柱形颗粒。

钛硅酸盐沸石 TS-1 的制备

[0001] 发明领域

[0002] 本发明涉及从反应混合物中生产晶体钛硅酸盐沸石 TS-1 的方法,其中反应混合物含有仅足以生成沸石 TS-1 的水。正如本文使用的,术语“钛硅酸盐沸石 TS-1”、“沸石 TS-1”或简单的 TS-1 是指在它们的骨架结构中含有钛原子的具有 ZSM-5 骨架拓扑结构的沸石。

[0003] 背景

[0004] 制备晶体沸石 TS-1 的现有技术方法一般生产精细分开的晶体,该晶体必须与结晶该沸石所在的过量的液体分开。而带有潜在的危害环境后果的所述液体必须进行处理以便再次使用或废弃。制备含有该粉末化的沸石的商用催化剂材料还常需要额外的粘结和成型步骤。一般地,结晶后原样的沸石粉末必须与粘合剂材料混合,然后使用例如挤出或团聚等方法使其形成成型的颗粒或团聚体。这些粘结和成型步骤大大地提高了涉及沸石材料的催化剂的制造复杂性。这些额外步骤还可能会对如此粘结和成型的沸石的催化性能有不利影响。

[0005] 1963 年 6 月 18 日授予 Dzierzanowski 等人的美国专利 3094383 公开了通过生成由铝酸钠、硅质材料和水的混合物组成的反应物料而制备粘结的多晶聚集物形式的 A 型沸石的方法,其中混合物中 H_2O/Na_2O 摩尔比为 5 ~ 25。老化该物料,同时保持该物料与外部的含水液相脱离接触,同时防止该物料脱水。该老化步骤可包括将该物料在 100 °F (38 °C) 下保持例如 18 小时,随后在 200 °F (93 °C) 下加热例如 24 小时。

[0006] 1964 年 1 月 28 日授予 Taggart 等人的美国专利 3119659 公开了通过如下步骤在预制体中生产铝硅酸盐沸石的方法:提供含有活性高岭土型粘土和碱金属氢氧化物的未反应的预制体,并使该预制体在含水的反应混合物中反应直到该体中生成沸石晶体。预制体聚集物和含水反应物混合物具有至少 20 的 H_2O/Na_2O 摩尔比。

[0007] 1977 年 11 月 15 号授予 Chi 等人的美国专利 4058586 公开了沸石状硅铝酸盐、特别是指认为沸石 A 和 X 的特征在于孔尺寸为 4 ~ 10 埃的那些的制备方法,其中沸石 A 和 X、偏高岭土粘土混合物的粉粒在 200 ~ 700 °F (93-371 °C) 下进行结晶。结晶在煅烧炉或其它干燥设备中进行。尽管在结晶过程中可以加入蒸汽,但通常成型的颗粒提供结晶所需要的所有液体。

[0008] 1994 年 6 月 23 日公布的专利 W094/13584 公开了从仅含足够水的反应混合物中制备晶体硅铝酸盐沸石的方法,因此,如果需要,可以对反应混合物进行成型。该方法中,在结晶条件和无外部液相的条件下加热反应混合物,因此干燥晶体前不需要从结晶的物料中除去过量的液体。

[0009] 1985 年 12 月 24 日公布的专利 GB2160517A 涉及选自 Y、 ω 沸石、菱钾沸石、毛沸石、L 沸石和 Si/Al 原子比为 1.5-100 的镁碱沸石的预制的合成沸石,通过用含二氧化硅的产品在至少一种无机或有机碱的存在下处理物料,从预制的硅酸铝盐物料中得到预制的沸石,其中所述预制的硅酸铝盐物料的 Si/Al 原子比低于产物的 Si/Al 原子比,且为 0.5-90。

[0010] 1996 年 9 月 24 日授予 Miller 的美国专利 5558851 中公开了从仅含足够水的反应

混合物中制备晶体硅铝酸盐沸石的方法,因此,如果需要,可以对反应混合物进行成型。在结晶条件和无外部液相的条件下加热反应混合物,因此,干燥产品前不需要从结晶的物料中除去过量的液体。通过引用将美国专利 5558851 的全文引入本文。

[0011] 钛硅酸盐沸石 TS-1 是已知的。参见,例如,1983 年 10 月 18 日授予 Taramasso 等人的美国专利 4410501,其中公开了 TS-1 和及其制备方法。通过引用将美国专利 4410501 的全文引入本文。

[0012] 发明概述

[0013] 根据本发明,提供了晶体钛硅酸盐沸石 TS-1 的制备方法,所述方法包括:

[0014] (A) 制备反应混合物,其包含足以生成沸石 TS-1 的量的至少一种活性二氧化硅源和至少一种活性二氧化钛源、至少一种能够生成 TS-1 晶体的季铵阳离子和足以生成沸石 TS-1 的水;和

[0015] (B) 在结晶条件和不添加外部液相的情况下加热所述反应混合物足够的时间以生成沸石 TS-1 的晶体。

[0016] 所述方法可以使用在结晶过程中水 / 二氧化硅摩尔比不大于约 3、例如约 0.7- 约 2 之间的反应混合物。

[0017] 所述反应混合物可以具有如下摩尔组成范围:

[0018] $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 25-500$

[0019] $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0.04-0.30$

[0020] $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.5-3$

[0021] $\text{Q}/\text{SiO}_2 = 0.04-0.30$

[0022] 其中 Q 为季铵阳离子。所述反应混合物还可具有如下摩尔组成范围:

[0023] $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 30-150$

[0024] $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0.06-0.15$

[0025] $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.7-2$

[0026] $\text{Q}/\text{SiO}_2 = 0.06-0.15$

[0027] 所述季铵化合物可以是四烷基铵阳离子,例如四丙基铵阳离子。

[0028] 本发明进一步提供了晶体钛硅酸盐沸石 TS-1 的制备方法,所述方法包括:

[0029] (A) 制备反应混合物,其包含足以生产沸石 TS-1 的量的至少一种活性二氧化硅源和至少一种活性二氧化钛源,和足以成型所述混合物的水;

[0030] (B) 将所述反应混合物成型;和

[0031] (C) 在结晶条件和不添加外部液相的情况下加热所述反应混合物足够的时间以生成沸石 TS-1 的晶体。

[0032] 水的量可以是足以使所述反应混合物自支撑的量。所述方法可以使用在结晶过程中水 / 二氧化硅摩尔比不大于约 3、例如约 0.7- 约 2 之间的反应混合物。所述反应混合物可以具有如下摩尔组成范围:

[0033] $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 25-500$

[0034] $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0.04-0.30$

[0035] $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.5-3$

[0036] $\text{Q}/\text{SiO}_2 = 0.04-0.30$

[0037] 其中 Q 为季铵阳离子。所述反应混合物还可以具有如下摩尔组成范围：

[0038] $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 30-150$

[0039] $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.06-0.15$

[0040] $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.7-2$

[0041] $\text{Q}/\text{SiO}_2 = 0.06-0.15$

[0042] 所述季铵化合物可以是四烷基铵阳离子，例如四丙基铵阳离子。所述成型的晶体沸石可以是横截面直径为约 1/64 英寸至约 1/2 英寸的球形或圆柱形颗粒。

[0043] 本发明还提供了能够生成钛硅酸盐沸石 TS-1 晶体的反应混合物组合物，所述组合物包含足以生成沸石 TS-1 的量的至少一种活性二氧化硅源和至少一种活性二氧化钛源、至少一种能够生成 TS-1 晶体的季铵阳离子和足以生成 TS-1 的水，所述组合物处于自支撑的、可成型体的形式。

[0044] 本发明进一步提供了基本上全部包含钛硅酸盐 TS-1 和 TS-1 前体的成型的、无粘合剂的催化剂。

[0045] 本发明还提供了晶粒尺寸小于 0.2 微米的晶体钛硅酸盐沸石 TS-1。

[0046] 本发明还提供了烃的氧化方法，包括使所述烃与过氧化氢在催化有效量的晶体钛硅酸盐沸石 TS-1 的存在下和在有效氧化所述烃的温度下接触一段时间，其中所述催化剂处于基本上全部包含 TS-1 和 TS-1 前体的无粘结剂的、成型的颗粒形式。

[0047] 本发明进一步提供了烯烃的环氧化方法，包括使所述烯烃与过氧化氢在催化有效量的晶体钛硅酸盐沸石 TS-1 的存在下和在有效环氧化所述烯烃的温度下接触一段时间，其中所述催化剂处于基本上全部包含 TS-1 和 TS-1 前体的无粘结剂的、成型的颗粒形式。

[0048] 本发明还提供了环己烷的氧化方法，包括使所述环己烷与过氧化氢在催化有效量的晶体钛硅酸盐沸石 TS-1 的存在下和在有效氧化所述环己烷的温度下接触一段时间，其中所述催化剂处于基本上全部包含 TS-1 和 TS-1 前体的无粘结剂的、成型的颗粒形式。

[0049] 在本方法的反应混合物的制备中，重要的是存在于为结晶步骤而制备的反应混合物中的水的量足以产生沸石 TS-1。因此反应混合物自身提供结晶所述沸石所需要的所有的水。该水量少于常规的制备沸石的方法所需要的水量。该量基本上不大于产生沸石 TS-1 所需要的量。例如，本发明中使用的水的量少于溶解所述反应混合物组分所需要的水量，或者如果反应混合物组分不溶解，少于在水中浸没所述反应混合物组分所需要的量。因此，根据本方法，在结晶步骤过程中不存在单独的、加入的外部液相，其中所述外部液相必须在结晶步骤结束时、干燥所述晶体之前，通过例如过滤或倾析而从结晶的物料中除去。不存在加入的外部液相把本发明与其中沸石 TS-1 晶体从溶液或凝胶中生成或者在水溶液中加热固体反应物直至生成沸石 TS-1 晶体的制造沸石 TS-1 的方法区别开来。

[0050] 尽管不要求在所述混合物经受结晶条件之前将混合物成型成一定形状，但在许多情况下可能希望这样做。在此情况下，存在于反应混合物中的水的量足以使反应混合物成型成一定的形状，但不足以引起成型的反应混合物坍塌或“软化”，即，一旦将反应混合物成型成含有合意量的水的形状，所得到的形状是自支撑的。

[0051] 在其它因素之中，本发明基于对从含有仅足够生成沸石 TS-1 的水的反应混合物中结晶沸石 TS-1 的方法的发现。而且，由上述方法制备的沸石 TS-1，作为非常小的晶粒而被制造。

[0052] 发明详述**[0053] 沸石 TS-1 的描述**

[0054] 1983 年 10 月 18 日授予 Taramasso 的美国专利 4410501 公开了沸石 TS-1 及其 X-射线衍射图案。可理解的是,打算通过参考该专利来在沸石 TS-1 的 X-射线衍射图案的基础解决其鉴定问题。本发明包括沸石 TS-1 的制备而不考虑其二氧化硅 / 二氧化钛摩尔比。因此,对该专利的参考不能理解为将本发明限制在具有那篇专利所公开的二氧化硅 / 二氧化钛摩尔比的沸石 TS-1 的制备上。通过 X-射线衍射图案所鉴定的骨架拓扑结构确立了对沸石 TS-1 的鉴定。

[0055] 制备反应混合物

[0056] 从中或在其中结晶出沸石 TS-1 的反应混合物包含至少一种活性二氧化硅源、至少一种活性二氧化钛源、能够生成 TS-1 晶体的氮化的有机碱和足以生成沸石 TS-1 的水。该水的量显著低于制备沸石 TS-1 的常规方法中需要的水量。

[0057] 本发明的反应混合物中所需的水量是充分共混所述混合物所需要的量。因此,通过混合水与沸石的活性源来制备反应混合物,以生成优选具有高糊状稠度的均匀体。所述活性源是易于共混成为均匀体的形式,且可以是,例如粉末、水合的颗粒或浓溶液。在反应混合物的混合和捏合过程中,加入足够的水以润湿所有的粉末。或者,加入足够的水以使得粉末可被捏合成均匀的、且通常为可成型的均质混合物。在捏合过程中,没有必要所有的活性源易溶于水,因为加入到所述活性源中的水不足以产生流体状混合物。加入的水的量取决于混合装置和所使用的活性源。本领域技术人员不通过实验就能容易地确定恰当地混合所述沸石的活性源所需的液体量。例如,水合的沸石源可能需要相对较少的水,和干燥的活性源可能需要相对较多的水。尽管优选共混和捏合所述混合物直至该混合物具有均匀、均质的外观,但用于捏合混合物的时间长度在本发明中不是关键的。

[0058] 共混和捏合后的反应混合物的水含量可例如通过干燥或添加水来进一步调整。希望(例如通过挤出)将反应混合物成型成一定的形状时,调整水量可便于成型所述反应混合物并确保它是自支撑的,即,形状将不会由于反应混合物中过量的水而坍塌或“软化”。

[0059] 典型的二氧化硅(SiO_2)源包括硅酸盐、二氧化硅水凝胶、硅酸、胶体二氧化硅、热解法二氧化硅、原硅酸四烷基酯二氧化硅氢氧化物、沉淀的二氧化硅和粘土。优选的二氧化硅源是固体的、基本上不含铝的无定形二氧化硅。可从 Degussa 得到的铝含量低于约 0.2wt% 的 **Ultrasil®VN3SP** 二氧化硅是优选的二氧化硅源。

[0060] 为了最佳地作为氧化催化剂,本发明的钛硅酸盐沸石应该不含铝。然而,有可能从例如含有微量铝的二氧化硅源中将痕量的铝引入沸石。如果发生这种情况,应该用铵、碱金属或碱土金属阳离子置换与铝结合的质子。因此,重要的是硅源中尽可能不含铝。

[0061] 典型的钛源包括可水解的钛化合物、 TiCl_4 、 TiOCl_2 、四烷氧基钛、原钛酸四烷基酯(例如原钛酸四乙酯)。此外,由硅和钛(例如 W. R. Grace 的 III/2 型 Si-Ti)组成的共沉淀物可用作起始试剂。优选的钛源是四烷氧基钛,例如四丁氧基钛。可以将钛源溶解在溶剂例如异丙醇中。

[0062] 和硅铝酸盐沸石的制备不同,用于制备本发明的含钛沸石的反应混合物中不应该含有碱金属氢氧化物。反应混合物中碱金属阳离子的存在会在最终产物中增加不需要的钛相。此外,反应混合物中需要的所有氢氧根离子由结构导向剂(SDA),有时也叫做有机模板

剂,提供。

[0063] 用于本发明中的 SDA 是能够生成 TS-1 晶体的季铵阳离子。季铵阳离子的例子包括但不限于四烷基铵阳离子。因为要避免碱金属,优选季铵阳离子的平衡离子是氢氧根以作为反应混合物的氢氧根来源。四烷基铵阳离子包括四丙基铵阳离子 (TPA) 和四乙基铵阳离子 (TEA)。应该注意的是,TEA 可以形成具有 β 沸石骨架拓扑结构的晶体,因此如果 TEA 作为 SDA 使用,有必要将其与 TPA 结合使用。所述 SDA 的用量应该能够足以生成 TS-1 晶体。该用量将根据反应混合物中其它组分的相对量而改变。

[0064] 反应混合物应该含有以下组分,它们的量如下(表示为氧化物的摩尔比,即使实际的起始物料不是氧化物):

[0065]		<u>一般的</u>	<u>优选</u>
[0066]	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 =$	25-500	30-150
[0067]	$\text{OH}^-/\text{SiO}_2 =$	0.04-0.30	0.06-0.15
[0068]	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 =$	0.5-3	0.7-2
[0069]	$\text{Q}/\text{SiO}_2 =$	0.04-0.30	0.06-0.15

[0070] 其中 Q 是 SDA

[0071] 成型

[0072] 本发明的一个优点是在结晶步骤之前,反应混合物可以成型成想要的形状,因此减少了制备含有所得到的沸石的催化材料所需要的工艺步骤数目。反应混合物成型之前,有必要通过干燥或添加更多液体来改变反应混合物的液体含量,以便提供保留其形状的可成型体。一般地,对于大多数成型方法而言,水通常占反应混合物的约 20wt% - 约 60wt%,优选约 30wt% - 约 50wt%。

[0073] 反应混合物可以成型为一定形状,本文所指的是“颗粒”。制备这种形状的方法在本领域中是众所周知的,并包括,例如挤出、成粒、团聚等等。当所述形状是颗粒状时,它们优选是最终催化剂想要的尺寸和形状,也可以是,例如挤出物、圆柱、球、颗粒、团聚物和小球状。所述颗粒的截面直径通常为约 1/64 英寸至约 1/2 英寸,优选约 1/32 英寸至约 1/4 英寸,即,颗粒的尺寸将使颗粒保留在 1/64 英寸、优选 1/32 英寸筛网上,并将穿过 1/2 英寸,优选穿过 1/4 英寸筛网。

[0074] 由反应混合物制备的形状将含有足够的水以维持想要的形状。为了在成型的反应混合物内启动或维持结晶,混合物中不需要额外的水。事实上,在结晶之前优选从成型的反应混合物中除去一些过量的水。可以使用干燥湿固体的常规方法来干燥反应混合物,并可以包括,例如在温度低于约 200°C 和压力为负压至约 5 个大气压的空气或惰性气体例如氮气或氦气中进行干燥。

[0075] 需要指出的是,尽管本发明的反应混合物能够制成且维持一定的形状,但在生成 TS-1 晶体之前不是必须进行成型。例如,反应混合物可以是没有特定形状或外形的糊状体形式。而且,得到的 TS-1 产品也不是必须具有任何特定的形状,且事实上可以简单地处于粉末状态。

[0076] 沸石结晶

[0077] 根据本方法,沸石是在反应混合物内或由反应混合物制得的成型体内结晶的。不论哪种情况,结晶出沸石的混合物的组成具有上面陈述的摩尔组成范围。

[0078] 在结晶过程中,反应混合物的总挥发物的含量优选占反应混合物重量的约 20wt% - 约 60wt%,优选约 30wt% - 约 60wt%,其中总挥发物含量是反应混合物中全部挥发性液体,包括水,的量度。本方法的一个特征是,沸石结晶不需要超过生产沸石 TS-1 所需要的液体以外的额外的液体。

[0079] 沸石的结晶在不添加外部液相的情况下发生,即没有从反应混合物中分离出来的液相。通常,在结晶过程中,如果存在一些液体与反应混合物接触,这对于本方法是无害的,且可以预料在结晶过程中,反应混合物的表面上可以有一些水,或者一些水可从反应混合物中排出来并随着反应的进行可以聚集在反应混合物上或者附近。然而,本发明的目标是提供沸石的结晶方法,用此方法使结晶后必须处理和 / 或废弃的水量达到最小化。为达到此目的,本方法提供了合成沸石的方法,该方法不需要超过生成沸石 TS-1 所需要的足够量的液体以外的额外的水。

[0080] 在升高的温度下并通常在高压釜中进行结晶以使得反应混合物经受自生压力下直到生成沸石晶体。水热结晶步骤的温度一般维持在约 90°C - 约 200°C,优选约 100°C - 约 170°C。

[0081] 在防止反应混合物脱水的条件下进行结晶。这通过在结晶过程中将反应混合物暴露于少量的水蒸气或蒸汽中而实现。

[0082] 生成晶体所需的结晶时间一般为约 1 小时 - 约 10 天,更经常为约 3 小时 - 约 4 天。在特定情况下,制备高结晶度的结晶材料需要少于 24 小时的结晶时间。在本方法中,结晶步骤后所收集的结晶材料一般包含至少约 50wt% 的晶体。含有至少约 80wt%,甚至至少约 90wt% 的晶体的结晶材料也可以使用本方法进行制备。

[0083] 一旦沸石晶体生成,所述晶体可以用水洗涤,然后在例如 90°C - 150°C 下干燥 8-24 小时。干燥步骤可以在常压或负压下进行。

[0084] 由于在晶体氧化物合成技术中,控制成核和结晶的因素的不可预料性,不是每一个试剂、反应物比例和反应条件的组合都会得到晶体产物。选择对生产晶体有效的结晶条件可能需要对反应混合物或对反应条件,例如温度、和 / 或结晶时间,进行例行性的改动。进行这些改动是本领域技术人员能力范围内的事情。

[0085] 晶种

[0086] 通过本方法制造的沸石在包含无定形试剂的反应混合物内结晶出来。可将晶体材料(即沸石 TS-1 的晶“种”)在结晶步骤之前加入到混合物中,且通过加入晶种强化沸石结晶的方法是众所周知的。然而,加入晶种不是本发明所必需的。事实上,本方法的一个重要特征是,沸石可在在结晶步骤之前不存在加入的晶体的条件下在反应混合物中结晶出来。当使用晶种时,一般加入占反应混合物中使用的二氧化硅重量的约 0.1wt% - 约 10wt% 的晶种。

[0087] 沸石晶粒尺寸

[0088] 一般地,由扫描电子显微镜所确定的根据本发明制造的 TS-1 的晶粒尺寸小于约 0.2 微米。本文使用的术语“晶粒尺寸”是指晶体的最长尺寸。

[0089] 沸石的晶粒尺寸可以通过,例如研磨成型的颗粒以使晶体个体分开的方法来确定。然后可以制备分开的晶体的高分辨电子显微图,随后可以通过参考校正的长度标准来确定沸石晶体个体的平均尺寸。然后可以通过多种熟知的方法计算平均晶粒尺寸,包括:

[0090]

$$\text{数均} = \frac{\sum_{i=1}^n (n_i \times L_i)}{\sum_{i=1}^n n_i}$$

[0091] 其中 n_i 是最小长度落在间隔 L_i 内的沸石晶体的数目。出于本发明的目的,将平均晶体尺寸定义为数均。

[0092] 特别值得注意的是,出于本发明的目的,将沸石晶粒尺寸与一些厂商的术语“沸石颗粒尺寸”区分开来,后者是在产生后原样的沸石粉末中所有颗粒,包括单个的晶体和多晶团聚体,的平均尺寸。

[0093] 无粘结剂催化剂

[0094] 本发明的一个优点在于所述 TS-1 催化剂可以制备成能够使用的形式而不必向催化剂中加入粘结剂。因此,可以没有向 TS-1 中加入粘结剂然后成型(例如挤出)所述粘结的 TS-1 的额外步骤就能制造成型的 TS-1 催化剂。如果通常使用的粘结剂可以是不希望的铝的来源,这就很重要了。

[0095] 因此,本发明的催化剂可以是基本上全部包含 TS-1 和 TS-1 前体的成型的、无粘结剂的催化剂的形式。正如本文使用的,术语“TS-1 前体”是指反应混合物的组分,主要是二氧化硅源、二氧化钛源和季铵阳离子源,这些组分在最终产物中可保持未反应。“基本上全部”是指催化剂是至少 90wt%,优选至少 95wt% 的 TS-1 和 TS-1 前体这一事实。必须指出的是,如果生成 TS-1 催化剂的反应完成且已经完全除去季铵阳离子,催化剂将基本上全部包含 TS-1 而不存在 TS-1 前体。

[0096] 本发明的 TS-1 用于氧化反应催化剂,例如以下:

[0097] 氧化反应

[0098] 由本发明的方法制备的 TS-1 在烃的氧化中用作催化剂。此类反应的例子包括,但不限于,烯烃的环氧化、烷烃的氧化和环己烷的氧化。

[0099] 所使用的 TS-1 催化剂的量不是关键的,但是必须充足以在实用的短时间段内完成所希望的氧化反应。催化剂的最佳量取决于许多因素,包括反应温度、烃底物的反应性和浓度、过氧化氢的浓度、有机溶剂的类型和浓度,以及催化剂的活性。然而,催化剂的量一般为约 0.001-10 克每摩尔烃。

[0100] 一般地,本发明的含钛晶体沸石在用作催化剂之前要进行热处理(煅烧)。

[0101] 本发明的氧化过程中使用的氧化剂是过氧化氢源例如过氧化氢 (H_2O_2) 或过氧化氢前体(即在氧化反应条件下能够产生或释放出过氧化氢的化合物)。

[0102] 过氧化氢的量相对于烃底物的量不是关键的,但必须足以引起至少部分烃的氧化反应。一般过氧化氢与烃的摩尔比为约 100 : 1-约 1 : 100,优选约 10 : 1-约 1 : 10。当所述烃是含有多于一个碳碳双键的烯烃时,可能需要额外的过氧化氢。理论上,需要一当量的过氧化氢来氧化一当量的单不饱和底物,但是希望使用过量的一种反应物以优化对环氧化物的选择性。特别地,使用相对于过氧化氢稍微至适度过量(例如 5% -50%)的烯烃,对于特定底物可能是有利的。

[0103] 为了溶解除 TS-1 以外的反应物,如果希望的话,在氧化反应过程中可以额外地存在溶剂以提供更好的温度控制或者有利地影响氧化速率和选择性。所述溶剂,如果存在,可以占有全部氧化反应混合物的 1-99wt%,且优选其在氧化反应温度下为液体。通常优先使

用常压沸点为约 25℃ - 约 300℃ 的有机化合物。过量的烃可作为溶剂或稀释剂。其它合适溶剂的示例性实例包括,但不限于,酮(例如丙酮、甲乙酮、苯乙酮),醚(例如四氢呋喃、丁基醚),腈(例如乙腈),脂族和芳族烃、卤代烃和醇(例如甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、 α -甲基苯甲醇、环己醇)。可以使用多于一种类型的溶剂。也可以使用水作为溶剂或稀释剂。

[0104] 反应温度不是关键的,但应该足以在合理短的时间段内完成底物烃的实质性转化。通常,进行反应以获得尽可能高的过氧化氢转化率是有利的,其中过氧化氢转化率优选至少约 50%,更优选至少约 90%,最优选至少约 95%,这与合理的选择性相一致。最佳的反应温度会受催化剂活性、烃反应性、反应物浓度和所用溶剂的类型以及其它因素的影响,但一般为约 0℃ - 约 150℃(更优选约 25℃ - 约 120℃)。约 1 分钟 - 约 48 小时(更希望是约 10 分钟 - 约 8 小时)的反应或停留时间一般是适当的,这取决于以上确定了变量。尽管可以使用负压,所述反应优选在常压或加压(一般为 1-100 大气压)下进行,尤其是当烃底物的沸点低于氧化反应温度时。通常希望将反应器加压至足以维持反应组分为液相混合物。大部分(超过 50%)烃底物应该优选以液相存在。

[0105] 本发明的氧化过程可以使用任何合适类型的反应容器或装置,例如固定床、输送床、流化床、搅拌浆料或 CSTR 反应器,以间歇、连续或半连续方式进行。反应物可以立刻全部混合或顺序混合。例如,可递增地将过氧化氢或过氧化氢前体加入到反应区。过氧化氢也可以在发生氧化反应的同一反应器区域内原位生成。

[0106] 一旦氧化反应进行到希望的转化程度,可以使用任何合适的技术,例如分馏、萃取精馏、液-液萃取、结晶等,从反应混合物中分离或回收氧化产物。

[0107] 烯烃环氧化

[0108] TS-1 作为催化剂非常有用的氧化反应之一是烯烃的环氧化。在本发明的方法中环氧化的烯烃底物可以是任何具有至少一个烯属不饱和官能团(即碳-碳双键)的有机化合物,且可以是环状、支链或直链烯烃。所述烯烃可以含有芳基(例如苯基、萘基)。优选在特征上是脂族的且含有 2- 约 30 个碳原子的烯烃。使用 C_2 - C_{10} 的轻质(低沸点)单烯烃是特别有利的。

[0109] 烯烃中可以存在多于一个的碳碳双键,即可以使用二烯、三烯、或其它多不饱和的底物。双键可以在烯烃的末端或内部位置或可交替地生成环状结构的一部分(例如在环己烯中)。

[0110] 合适的底物的其它例子包括不饱和脂肪酸或脂肪酸衍生物,例如酯或甘油酯,以及低聚的或聚合的不饱和化合物,例如聚丁二烯。苄基和苯乙烯类烯烃也可以被环氧化,尽管特定苯乙烯类烯烃,例如苯乙烯,的环氧化物在本发明所使用的条件下可以进一步反应或异构化以生成醛等。

[0111] 所述烯烃可以含有不同于烃取代基的取代基,例如卤化物、羧酸、醚、羟基、巯基、硝基、氰基、酮、酰基、酯、酸酐、氨基等。

[0112] 适合于在本发明的方法中使用的示例性的烯烃包括乙烯、丙烯、丁烯类(即 1, 2-丁烯、2,3-丁烯、异丁烯)、丁二烯、戊烯类、异戊二烯、1-己烯、3-己烯、1-庚烯、1-辛烯、二异丁烯、1-壬烯、1-十四碳烯、五聚月桂烯、苡烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-十九碳烯、1-二十碳烯、丙烯的三聚体和四聚体、苯乙烯(以及其它的乙烯基芳族底物)、聚丁二烯、聚异戊二

烯、环戊烯、环己烯、环庚烯、环辛烯、环辛二烯、环十二碳烯、环十二碳三烯、双环戊二烯、亚甲基环丙烷、亚甲基环戊烷、亚甲基环己烷、乙烯基环己烷、乙烯基环己烯、甲代烯丙基酮、烯丙基氯、二氯丁烯、烯丙基醇、碳酸烯丙酯、醋酸烯丙酯、丙烯酸烯丙酯和甲基丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙基酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、不饱和三甘油酯例如豆油和不饱和脂肪酸例如油酸、亚麻酸、亚油酸、芥子酸、棕榈油酸和蓖麻油酸以及它们的酯（包括单-、双-和三甘油酯）等。

[0113] 特别用于环氧化的烯烃是通用结构为 $R^3R^4C=CR^5R^6$ 的 C_2-C_{30} 烯烃，其中 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 相同或不相同，且选自氢和 C_1-C_{20} 烷基。

[0114] 烯烃混合物也可以环氧化，且得到的环氧化物混合物要么以混合的形式进行使用要么分离成不同的环氧化物组分进行使用。

[0115] 实施例

[0116] 实施例中阐明的本发明的实施方案可以有多种变化，所述实施例有可能按照支持本发明的教导而做出。因此要理解的是，在下面的权利要求的范围之内，本发明可以以所具体描述或例证的方式以外的方式加以实施。

[0117] 实施例 1

[0118] 使用四丁氧基钛制备钛硅酸盐沸石 TS-1

[0119] 将 100 克 **Ultrasil® VN3SP** 二氧化硅放入 Baker-Perkins 混合器内制备反应混合物。将 65 克 40wt% 的四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 加入到该混合器中并与所述二氧化硅混合 30 分钟。将 8 克四丁氧基钛溶解在 20 克异丙醇中并加入到该混合器中，然后加入 35 克水。然后混合该混合物直到得到均匀的糊剂。重要的是将四丁氧基钛彻底分散在糊剂中。糊剂中不加入粘结剂。

[0120] 将糊剂干燥至可挤出的稠度，且用 1/12 英寸模头靠 Carver 压机进行挤出。将一半的挤出物干燥至 47% 的挥发度，和将另一半干燥至 43% 的挥发度。

[0121] 两批物料均在高压釜中在 150°C 和自生压力下结晶 24 小时。根据 X-射线衍射分析和红外线光谱（如前面提到的美国专利 4410501 中所述）确定，得到的产物是基本上含 100% 钛硅酸盐沸石 TS-1 的无粘结剂挤出物。根据扫描电镜确定，该挤出物含有晶粒尺寸小于约 0.2 微米的 TS-1 晶体。

[0122] 实施例 2

[0123] 使用四丁氧基钛制备钛硅酸盐沸石 TS-1

[0124] 通过实施例 1 的程序来制备钛硅酸盐沸石 TS-1，不同之处在于在将四丁氧基钛加入到混合器之前使其与 TPAOH（没有异丙醇）混合。根据 X-射线衍射分析和红外线光谱（如前面提到的美国专利 4410501 中所述）确定，得到的产物是基本上含 100% 钛硅酸盐沸石 TS-1 的无粘结剂挤出物。根据扫描电镜（“SEM”）确定，该挤出物含有晶粒尺寸小于约 0.4 微米的 TS-1 晶体。