

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

歐洲 2000 年 3 月 2 日 00 104325.6 ☒無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

本發明係有關一種用於產製含鈦沸石之方法及以此方法所得沸石作為以過氧化氫將烯烴環氧化所用觸媒之用途，以及一種在以本發明方法製得的含鈦沸石存在中將烯烴環氧化之方法。

從 U S - A 4,410,501 中可得知一種用以產製鈦 silicalite 的方法以及如此製成的鈦 silicalite 在一系列反應，其中包括氧化反應中作為觸媒之用途。其中述及兩種不同的程序，包括用可水解的矽化合物例如正矽酸四乙酯和可水解鈦化合物起始經由添加氫氧化四正丙銨 (T P A O H) 及將此反應混合物水解而形成合成凝膠。

於其後數年中，有許多組在工業界和大學中的研究員都從 U S - A 4,410,501 的揭示起始尋求使鈦 silicalite 的合成最適化之道，包括對於所得觸媒的活性及方法的效率而言。

因此在各科學文章中已探討出許多程序參考例如，S i O₂ 來源類別，結晶時間，結晶條件，模板化合物／矽比例及起始物中的矽／鈦比例等對於所得觸媒活性之影響。(A.J.H.van der Pol and J.H.C.van Hooff,Applied Catalysis A:General,92(1992)93-100;van der Pol,Verduyn and van Hooff,Applied Catalysis A:General,92(1992)113-130 ; J.A.Martens et al.,Applied Catalysis A:General,93(1993)71-84)。即使如此，雖然對於影響鈦 Silicalite 觸媒的合成和活性之參數已有非常精深且詳細地探討，於工業界中仍然有需要在所得觸媒的活性上進一步的改變其製造方法。

五、發明說明 (2)

因此本發明的目的為從上述先前技藝起始進一步改良含鈦沸石的合成以期增加所得觸媒的活性，特別是用於烯烴的環氧化者。

此目的可經由一種製造含鈦沸石之方法而達到，該方法包括：

a) 將可水解的矽化合物和可水解的鈦化合物組合，

b) 於 a) 中的混合物內加入包含於水性介質內的鹼性季銨化合物並於 0 °C 至 100 °C 範圍內的溫度下水解該反應混合物以形成一合成溶膠，然後

c) 將該合成溶膠加熱到 150 °C 至 190 °C 範圍內的溫度及

d) 於此溫度下使該合成溶膠結晶化，

該方法的特徵在於該步驟 c) 中的加熱時間係少於 240 分鐘者。

根據一較佳具體實例，該步驟 c) 中的加熱時間係在 60 至 180 分鐘之間，較佳者暫 80 至 150 分鐘之間，且最佳者為在 80 至 120 分鐘之間。

根據本發明，係先將可水解的矽化合物和可水解的鈦化合物用鹼性季銨化合物在水存在中水解。特別適用於本發明方法的可水解的矽或鈦化合物為正矽酸四烷基酯或正鈦酸四烷基酯，其中該烷基較佳者係選自下面的組合之中者：甲基，乙基，丙基或丁基。（最佳的起始化合物為正矽酸四乙酯和正鈦酸四乙酯，其中烷基較佳者係選自下列

五、發明說明 (3)

所成組合之中者：甲基，乙基，丙基或丁基。最佳的起始化合物為正矽酸四乙酯和正鈦酸四乙酯）。

季銨化合物為模板化合物其可經由在結晶化中吸收到產物的晶格內而決定晶體構造。較佳者為使用四烷基銨化合物例如氫氧化四烷基銨，特別者氫氧化四正丙基銨；來製造鈦 silicalite-1 (MFI 構造)，用氫氧化四正丁基銨來製造鈦 silicalite-2 (MEL 構造) 及用氫氧化四乙銨來製造鈦- β -沸石 (BEA 晶體構造)。季銨化合物較佳者係以水溶液形式使用。

合成所需的 > 9 ，較佳者 > 11 的合成溶膠所具 pH 值係經由鹼反應性季銨化合物予以調整。

製造合成溶膠的溫度可在廣限值之間選擇，不過可水解性矽化合物和可水解性鈦化合物的混合物較佳者係經冷卻到 0°C 至 10°C ，較佳者 0°C 至 5°C 範圍內之溫度，特別較佳者為 1°C ，然後加入經冷卻到相同溫度的鹼性季銨化合物的水溶液。

於本發明另一具體實例中，係使用正矽酸四烷基酯和正鈦酸四烷基酯分別作為矽源或鈦源，且於本發明方法的步驟 b) 之後及步驟 c) 之前，將合成溶膠加熱到 75°C 至 95°C 的溫度一段 120 至 200 分鐘之期間並將所產生的醇以水共沸物形式蒸掉以支持鈦和矽化合物的水解。慣常地，將蒸餾移除的醇／水共沸物體積，以至少部份的水補充反應混合物以避免結晶化中形成固體凝膠或壁上沈積物。

五、發明說明(4)

水解結束時製得之合成溶膠即經加熱到 1 5 0 °C 至 1 9 0 °C 的結晶化溫度一段上述期間。令人訝異地發現所得觸媒的活性竟然決定於將合成溶膠加熱到結晶化溫度所用的加熱時間。

在本發明方法的特定條件下，結晶時間於慣常上係少於 3 天，較佳者為 2 4 小時之最長時間。將晶體從母液中經由過濾，離心或傾析，分離出來並用適當的洗液，較佳者為水，予以洗滌。然後視情況將晶體乾燥及在 4 0 0 °C 至 1 0 0 0 °C，較佳者 5 0 0 °C 至 7 5 0 °C 的溫度下煅燒。

本發明結晶態含鈦沸石係以粉末形式得到。要用為氧化觸媒時，可視情況將彼等轉化成適合使用的形狀，例如，微丸粒，球粒，錠，實心圓柱，空心圓柱或蜂巢形狀，其中可以採用已知方法例如用於將粉末觸媒成型者如，造粒，噴霧乾燥，噴霧造粒或擠壓。

根據本發明製成的含鈦沸石可作為觸媒用於用 H_2O_2 的氧化反應中。特別者，本發明含鈦沸石可作為觸媒用於利用過氧化氫水溶液在可與水混溶的溶劑內將烯烴環氧化之中。

使用本發明方法時，可使根據本發明製成的含鈦沸石所具活性經由相當簡單的手段進一步改良，特別是用在烯烴的環氧化反應中時。

本發明要用諸實施例予以更詳細地闡明。

五、發明說明(5)

實施例 1

將 3, 415.2 克的正矽酸四乙酯置於用氮氣使呈惰性的 10 升壓熱器內，攪拌加入 93.5 克正鈦酸四乙酯並將所得混合物冷卻到約 1.0℃。於此溫度下於約 5 小時期間利用管泵攪拌加入含 1, 417 號氫氧化四正丙銨 (TPAOH, 40 重量% 溶液) 和 3, 075 克去離子水的溶液。爲了完成水解及蒸掉所形成的乙醇，乃於 3 小時內先將反應混合物加熱到約 80℃，接著加熱到最高 95℃。以此方式蒸掉的乙醇－水共沸物再用相同體積的蒸餾水予以補充。

然後於 150 分鐘期間將合成溶膠加熱到 175℃ 並保持在此溫度下一段 120 分鐘之期間。在將所得鈦 silicalite-1 懸浮液冷卻之後，從含有 TPAOH 的強鹼性母液離心分離出所形成的固體，洗滌，在 120℃ 下乾燥整夜，然後在 550℃ 空氣蒙孚爐中煅燒 5 小時。

產物性質例如所得鈦 silicalite 中的鈦含量及活性係數皆列於表 1 之中。

活性係數係依下述測量：

將 1.0 克實施例 1 所製鈦 silicalite 觸媒 / 300 毫升甲醇在丙烯氣圍下置於經 40℃ 恆溫控制裝有通氣攪拌器的實驗室型壓熱器內，並用丙烯在 3 巴過壓下飽和該溶劑。然後將 13.1 克的 30 重量% 過氧化氫水溶液一整份地加入並將反應混合物保持在 40℃ 和 3 巴下，透過壓力調節器補充丙烯以彌補反應消耗。於規則間隔透過一濾

五、發明說明 (6)

器將取樣品並以硫酸鉀 (N) 溶液氧化還原滴定測定出反應混合物的過氧化氫含量。將 $I_n (C / C_o)$ 對時間 t 標繪，其中 C 為在時間 t 測得的 H_2O_2 濃度而 C_o 為在反應起始計算所得 H_2O_2 濃度；產生一直線。使用下面的方程式從該直線的斜率定出活性係數

其中 C_{cat} 表觸媒濃度，單位為公斤觸媒每公斤反應混合物。

實施例 2 和 3

用相同起始化合物莫耳比例重複實施例 1。只變更批料尺寸和加熱時間。批料尺寸，加熱時間和所得鈦 silicalite 觸媒的產物性質都列於表 I 之中。

比較例 1

將 1 2 8 . 1 公斤正矽酸四乙酯置於經氮氣使呈惰性的裝有蒸餾塔之無水 3 0 0 升反應器內並攪拌加入 3 . 5 1 公斤的正鈦酸四乙酯。經由用氮氣沖滌，將反應器的容物冷卻到 $0^{\circ}C$ 。然後於 6 . 5 小時期間加入含 5 3 . 1 2 公斤氫氧化四正丙銨 (T P A O H , 4 0 重量 % 溶液) 和 1 0 0 公斤去離子水的混合物。為了使合成完全，於 5 . 5 小時期間先將反應混合物加熱到 $77^{\circ}C$ ，接著加熱到 $96^{\circ}C$ 。程序中蒸掉的乙醇 / 水共沸物係用相同體積的

五、發明說明 (7)

去離子水補充。然後將合成溶膠泵取到 3 0 0 升壓熱器內，於 8 小時內攪拌加熱到 1 7 5 ℃ 並保持在此溫度下一小時。於將所得鈦 silicalite 懸浮液冷卻之後，依實施例 1 中所述處理。

主要的程序參數和所得產物的性質皆列於表 1 之中。

比較例 2 和 3

以比較例 1 相同方式用相同的起始物莫耳比進行比較例 2 和 3。只有使用表 1 所列出的批料大小和加熱時間。所得鈦 silicalite 產物的性質也摘列於表 1 之中。

表 1

實施例	批料大小 (升)	加熱時間 (小時)	產物性質	
			鈦含量 (重量 %TiO ₂)	活性係數 (min ⁻¹)
1	10	2.5	2.8	30.5
2	1	1.5	3.2	31.6
3 ^{a)}	1	1.5	2.9	30.8
4 ^{b)}	1	2.5	3.0	Nd
C1	300	8	2.5	26.9
C2	300	8	2.4	22.5
C3 ^{b)}	1	8	2.5	22.4

a) 在 3 0 0 升規模上製成的合成溶膠

b) 在 2 升規模上製成然後分開的合成溶膠

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明（ 8 ）

根據本發明實施例及比較例製成的鈦 silicalite 所具原晶粒尺寸都在 0 . 3 至 0 . 4 微米範圍內，不論批料尺寸和加熱時間為何都一樣。

將本發明實施例與比較例相比之下，可以看出加熱時間對於所得觸媒的活性有直接影響。在不希望受限於理論之下，從實驗結果明顯看出，在晶格內摻入的鈦含量之增加係與減低的加熱時間相關聯。這種相關聯可能為在將合成溶膠帶到結晶溫度所用期間減短時令人訝異地發現到之觸媒活性的增加之原因。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 用於產製含鈦沸石的方法)

本發明係有關一種製造含鈦沸石之方法，其包括：

a) 將可水解的矽化合物和可水解的鈦化合物組合，
b) 於 a) 中的混合物內加入包含於水性介質內的鹼性季銨化合物並於 0 °C 至 100 °C 範圍內的溫度下水解該反應混合物以形成一合成溶膠，然後，

c) 將該合成溶膠加熱到 150 °C 至 190 °C 範圍內的溫度及

d) 於此溫度下使該合成溶膠結晶化，
該方法的特徵在於
該步驟 c) 中的加熱時間係少於 240 分鐘者。

英文發明摘要(發明之名稱： Method for the production of a titanium-containing zeolite)

The present invention concerns a method for the production of a titanium-containing zeolite by

- a) combining a hydrolyzable silicon compound and a hydrolyzable titanium compound,
 - b) adding a basic quaternary ammonium compound in an aqueous medium to the mixture from a) and hydrolysing the reaction mixture at a temperature in the range from 0°C to 100°C to form a synthesis sol, then
 - c) heating the synthesis sol to a temperature in the range from 150°C to 190°C and
 - d) crystallizing the synthesis sol at this temperature,
- characterized in that
the heating-up time in step c) is less than 240 min.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1 . 一種製造含鈦沸石之方法，其包括：

a) 將可水解的矽化合物和可水解的鈦化合物組合，

b) 於 a) 中的混合物內加入包含於水性介質內的鹼性季銨化合物並於 0 °C 至 1 0 0 °C 範圍內的溫度下水解該反應混合物以形成一合成溶膠，然後

c) 將該合成溶膠加熱到 1 5 0 °C 至 1 9 0 °C 範圍內的溫度及

d) 於此溫度下使該合成溶膠結晶化，

該方法的特徵在於

該步驟 c) 中的加熱時間係少於 2 4 0 分鐘者。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該加熱時間係在 6 0 至 1 8 0 分鐘之間，較佳者暫 8 0 至 1 2 0 分鐘之間。

3 . 如申請專利範圍任一前項之方法，其中該可水解的矽化合物為正矽酸四烷基酯，較佳者為正矽酸四乙基酯，且該可水解鈦化合物為正鈦酸四烷基酯，較佳者為正鈦酸四乙基酯。

4 . 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中

在步驟 b) 之後且在步驟 c) 之前，係將該合成溶膠加熱到 7 5 °C 至 1 0 0 °C 的溫度一段 1 2 0 至 2 0 0 分鐘之期間並將所得醇蒸餾出以支援可水解鈦和矽化合物的水解且視需要將蒸餾移除掉的醇體積經由添加水到合成溶膠中予以至少部份補充。

5 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該季銨

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

化合物為氫氧化四烷基銨，較佳者為氫氧化四正丙基銨。

6．如申請專利範圍第1或2項之方法，由是將含鈦沸石分離出，乾燥和煅燒。

7．一種烯烴環氧化方法，其包括將烯烴與過氧化氫水溶液在可與水混溶的溶劑內，於可依如申請專利範圍第6項所述方法製得作為觸媒的含鈦沸石之存在中進行反應。

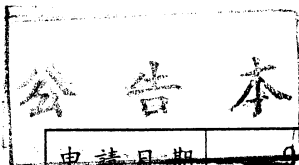
8．如申請專利範圍第6項之方法，其中所得含鈦沸石係作為觸媒用於用過氧化氫將烯烴過氧化的反應中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



第 90101409 號專利申請案中文說明書修正頁

91. 4. 18

民國 91 年 4 月 呈

申請日期 90 年 1 月 20 日

案 號 90101409

A4

C4

類 別 C_{01F} 37/00 C_{07D} 301/2 B_{01J} 29/4

593145

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 名稱	中 文	用於產製含鈦沸石的方法
	英 文	Method for the production of a titanium-containing zeolite
二、發明 創作人	姓 名	(1) 史帝芬·海森賽爾 Hasenzahl, Steffen
	國 籍	(1) 德國
	住、居所	(1) 德國曼陀市芙羅雪得街二十三號 Florscheidstrasse 23, DE-63477 Maintal, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 提古沙公司 Degussa Aktiengesellschaft
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國杜塞爾朵夫班尼格聖佩雷茲一號 Bennigsenplatz 1, DE-40474 Dusseldorf, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 馬特斯·史契夫 Schafer, Matthias 武夫剛·偉伯 Weber, Wolfgang