

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 5 月 22 日 (22.05.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/097877 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 29/89 (2006.01) *C01B 39/08* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/115720

(22) 国际申请日: 2018 年 11 月 15 日 (15.11.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 中国科学院大连化学物理研究所 (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

(72) 发明人: 袁丹华 (YUAN, Danhua); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 邢嘉成

(XING, Jiacheng); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 徐云鹏 (XU, Yunpeng); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 刘中民 (LIU, Zhongmin); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

(74) 代理人: 北京元周律知识产权代理有限公司 (PERIODIC LAW FIRM); 中国北京市西城区德胜门外大街 36 号德胜凯旋大厦 B 座 1713 室, Beijing 100120 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING HIERARCHICAL POROUS TITANOSILICATE TS-1 MOLECULAR SIEVE

(54) 发明名称: 一种制备多级孔钛硅 TS-1 分子筛的方法

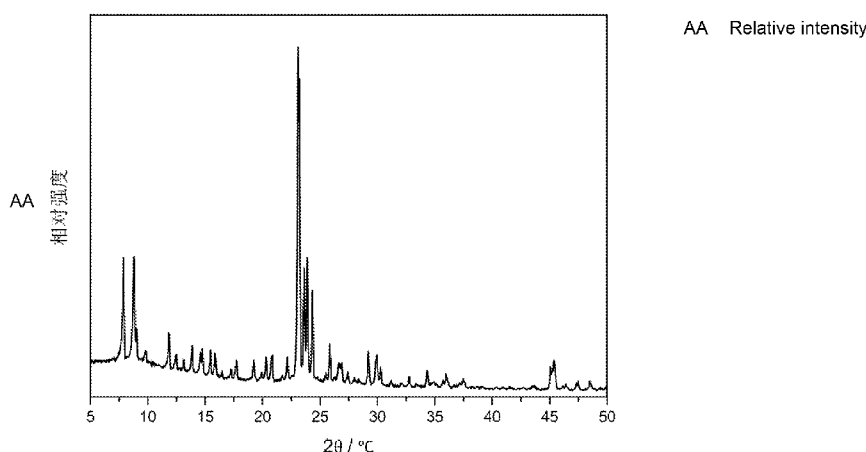


图 1

(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing a hierarchical porous titanosilicate TS-1 molecular sieve, using a titanate-based polyester polyol as a titanium source. In the method, titanium is attached to a polymer such that the titanium is more difficult to hydrolyze, thereby preventing the precipitation of TiO_2 and reducing the formation of non-framework titanium; the titanate-based polyester polyol is used as a titanium source and can be further used as a mesoporous template during synthesis; and the obtained TS-1 molecular sieve has a mesoporous structure. The present invention has an important promotional effect of expanding the application of the TS-1 molecular sieve in the field of catalysis.

(57) 摘要: 本申请公开了一种制备多级孔钛硅 TS-1 分子筛的方法, 以钛酸系聚酯多元醇为钛源。所述方法中钛连接在聚合物上, 使钛更难水解, 可以防止 TiO_2 的沉淀, 减少非骨架钛的生成; 而且钛酸系聚酯多元醇作为钛源的同时, 在合成过程中也可以作为介孔模板剂使用, 得到的 TS-1 分子筛具有介孔结构, 对拓展 TS-1 分子筛在催化领域的应用具有重要的促进作用。

LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

一种制备多级孔钛硅 TS-1 分子筛的方法

技术领域

本申请涉及一种制备多级孔钛硅 TS-1 分子筛的方法，属于分子筛制备领域。

背景技术

TS-1 分子筛是一种具有 MFI 拓扑结构的微孔分子筛，由于其骨架结构中存在四面体的 Ti^{4+} 中心，因而对 H_2O_2 参加的有机物的选择性氧化反应有良好的催化作用，如烯烃的环氧化、苯酚的羟基化、酮类的氨肟化、烷烃氧化等选择性氧化反应。TS-1 分子筛催化氧化过程无污染，反应条件温和，克服了传统工艺中污染严重、反应过程冗长的缺点。

影响 TS-1 活性和稳定性的主要因素有两个：一是分子筛骨架钛和非骨架钛的含量，二是分子筛的扩散性能。对于前者，由于钛原子半径较大，很难进入 MFI 骨架，而钛源易水解聚合成二氧化钛沉淀，所以 TS-1 分子筛合成中很难避免六配位的非骨架钛的生成，而非骨架钛物种的存在能够促进 H_2O_2 的无效分解，不利于 TS-1 催化的氧化反应；对于后者，由于 TS-1 分子筛的微孔尺寸太小，只有 0.55nm，大大限制了有机大分子在催化剂中的传输与扩散，从而抑制了催化剂的反应活性和使用寿命。

TS-1 的合成最初是由 Taramasso 等人(US4410501)报道的，合成使用硅酸四乙酯(TEOS)为硅源，钛酸四乙酯(TEOT)为钛源，四丙基氢氧化铵(TPAOH)为模板剂，在高压釜中于 130~200 °C 水热晶化 6~30 天得到。但该方法操作繁琐，条件不易控制，实验重复性差，而且由于硅源和钛源水解速率的差异，造成大量非骨架钛的形成，影响了 TS-1 分子筛的催化性能。随后，Thangaraj 等人 (zeolite, 12(1992), 943) 通过将正硅酸乙酯在 TPAOH 水溶液中预水解，再在剧烈搅拌下缓慢加入水解速率更慢的钛酸四丁酯的异丙醇溶液，得到了非骨架钛较少的 TS-1 分子筛。这些改进主要是对硅源和钛源的水解过程进行控制，使硅源和钛源的水解速率更加匹配，抑制非骨架钛的形成，提高 TS-1 分子筛中的骨架钛含量。

对于 TS-1 分子筛的扩散问题，通过向沸石分子筛体系中引入介孔，

制备多级孔分子筛，是一个常用的解决办法。由于多级孔道的存在，大大提高了催化剂材料的流通扩散性能，从而有效增强了客体分子和活性位点之间的相互作用。而采用模板剂在分子筛材料中构筑介孔或大孔结构是目前制备多级孔分子筛最为有效的途径，包括软模板法和硬模板法。其中软模板法如周兴贵等（CN103357432A）利用聚醚型 Pluronic F127 为介孔模板剂，干凝胶法合成介孔纳米 TS-1 分子筛；张淑芬（CN102910643A）利用十六烷基三甲基溴化铵为介孔模板剂在钛硅分子筛中引入介孔孔道；其中硬模板法如陈丽华等（CN104058423A）以三维有序大孔-介孔多级孔碳材料为硬模板，在硬模板的三维有序孔道内限域生长 TS-1 纳米晶，去除硬模板后制备得到多级孔 TS-1 分子筛；李钢等（CN101962195A）以廉价的糖代替多孔碳材料作为大孔-介孔模板剂，在含糖的 TS-1 分子筛合成溶胶经热处理干胶的过程中，糖受热碳化脱水直接形成硬模板，得到多级孔道 TS-1 分子筛。

发明内容

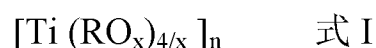
根据本申请的一个方面，提供了一种制备 TS-1 分子筛的方法，该方法中的钛酸系聚酯多元醇是钛源连接在聚合物上使钛更难水解，可以防止 TiO_2 的沉淀，减少非骨架钛的生成；而且新型的钛酸系聚酯多元醇作为钛源的同时，在合成过程中也可以作为介孔模板剂使用，得到的 TS-1 分子筛具有介孔结构，对拓展 TS-1 分子筛在催化领域的应用具有重要的促进作用。。

所述制备多级孔 TS-1 分子筛的方法，其特征在于，以钛酸系聚酯多元醇为钛源。

可选地，所述方法包括：将含有钛酸系聚酯多元醇、硅源、模板剂、水的混合物进行晶化，获得所述多级孔 TS-1 分子筛。

可选地，所述晶化为水热晶化。

可选地，所述钛酸系聚酯多元醇选自具有如式 I 所示化学式的化合物中的至少一种：



其中， RO_x 为有机多元醇 $\text{R}(\text{OH})_x$ 失去 OH 上的 H 所形成的基团，R

选自烃类化合物失去 x 个氢原子所形成的基团中的一种, $x \geq 2$;

$n=2\sim 30$ 。

可选地, 式 I 中所述 x 为 2、3 或 4。

可选地, 所述钛酸系聚酯多元醇具有如下分子式: $[\text{Ti}(\text{RO}_x)_{4/x}]_n$; 其中 RO_x 为有机多元醇 $\text{R}(\text{OH})_x$ 失去 OH 上的 H 所形成的基团, $x \geq 2$, 优选 2、3、4。

可选地, 式 I 中所述 R 选自烃类化合物失去 x 个氢原子所形成的基团中的一种。

可选地, 式 I 中所述 R 选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ 的烃类化合物失去 x 个氢原子所形成的基团中的一种。

可选地, 所述钛酸系聚酯多元醇选自钛酸乙二醇聚酯、钛酸丁二醇聚酯、钛酸聚乙二醇聚酯、钛酸丙三醇聚酯、钛酸对苯二甲醇聚酯中的至少一种。

可选地, 所述钛酸聚乙二醇聚酯选自钛酸聚乙二醇 200 聚酯、钛酸聚乙二醇 400 聚酯、钛酸聚乙二醇 600 聚酯、钛酸聚乙二醇 800 聚酯中的至少一种。

可选地, 所述钛酸系聚酯多元醇的制备方法包括: 将含有钛酸酯和多元醇的原料, 进行酯交换反应, 获得所述钛酸系聚酯多元醇。

可选地, 所述钛酸酯包括钛酸四乙酯、钛酸四异丙酯、钛酸四丁酯、钛酸四己酯、钛酸四异辛酯中的至少一种。

可选地, 所述钛酸酯和多元醇的摩尔比满足:

钛酸酯: 多元醇 $= (0.8\sim 1.2)n^3/x$

其中, x 为每摩尔所述钛酸酯中含有的烷氧基的摩尔数;

n^3 为每摩尔所述多元醇中含有的羟基摩尔数。

可选地, 所述钛酸酯和多元醇的摩尔比上限选自 $0.85n^3/x$ 、 $0.9 n^3/x$ 、 $0.95 n^3/x$ 、 $1 n^3/x$ 、 $1.05 n^3/x$ 、 $1.1 n^3/x$ 、 $1.15 n^3/x$ 或 $1.2 n^3/x$; 下限选自 $0.8n^3/x$ 、 $0.85 n^3/x$ 、 $0.9 n^3/x$ 、 $0.95 n^3/x$ 、 $1 n^3/x$ 、 $1.05 n^3/x$ 、 $1.1 n^3/x$ 或 $1.15 n^3/x$ 。其中, x 为每摩尔所述钛酸酯中含有的烷氧基的摩尔数; n^3 为每摩尔所述多元醇中含有的羟基摩尔数。

可选地, 所述多元醇中羟基的数量不少于两个。

可选地，所述多元醇包括乙二醇、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、三缩四乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、聚乙二醇 200、聚乙二醇 400、聚乙二醇 600、聚乙二醇 800、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、对苯二甲醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、木糖醇、山梨醇中的至少一种。

可选地，所述多元醇的通式为 $R^2-(OH)_x$ ，其中 $x \geq 2$ 。

可选地，钛酸酯与多元醇具有如下摩尔配比： $(0.8 \sim 1.2)n/x$ ；

其中， x 为每摩尔所述钛酸酯中含有的烷氧基的摩尔数； n 为每摩尔所述多元醇中含有的羟基摩尔数。

可选地，所述酯交换反应在酯交换催化剂的存在下进行。

可选地，所述酯交换催化剂的加入量为所述钛酸酯的 0.1wt%~5wt%。

可选地，所述酯交换催化剂的加入量为所述钛酸酯的质量百分含量上限选自 0.2wt%、0.5wt%、0.8wt%、1.0wt%、1.5wt%、2.0wt%、2.5wt%、3.0wt%、3.5wt%、4.0wt%、4.5wt% 或 5.0wt%；下限选自 0.1wt%、0.2wt%、0.5wt%、0.8wt%、1.0wt%、1.5wt%、2.0wt%、2.5wt%、3.0wt%、3.5wt%、4.0wt% 或 4.5wt%。

可选地，所述酯交换催化剂选自酸性催化剂、碱性催化剂中的至少一种。

可选地，所述酸性催化剂包括溶于醇的酸、固体酸、烷氧基铝、苯氧基铝、锡酸四丁酯、烷氧基钛、烷氧基锆、亚锑酸乙酯、亚锑酸丁酯中的至少一种；

所述碱性催化剂包括溶于醇的碱、固体碱中的至少一种。

可选地，所述溶于醇的酸为易溶于醇的酸。

可选地，所述溶于醇的碱为易溶于醇的碱。

可选地，所述溶于醇的酸包括硫酸、磺酸等。

可选地，所述溶于醇的碱包括 NaOH、KOH、 $NaOCH_3$ 、有机碱等。

可选地，所述酯交换反应催化剂为：碱性催化剂包括易溶于醇的碱（如 NaOH、KOH、 $NaOCH_3$ 、有机碱等）和各种固体碱催化剂、酸性催化剂包括易溶于醇的酸（如硫酸、磺酸等）和各种固体酸催化剂、烷氧基铝、苯氧基铝、锡酸四丁酯、烷氧基钛、烷氧基锆、亚锑酸乙酯、亚锑酸丁酯

等，催化剂用量为钛酸酯的 0.1wt%~5wt%。

可选地，所述酯交换反应的条件为：在非活性气氛下，80~180℃ 反应 2~10 小时。

可选地，所述非活性气氛选自氮气、惰性气体中的至少一种。

可选地，所述非活性气氛为氮气。

可选地，所述酯交换反应在搅拌条件下进行。

可选地，所述反应的温度上限选自 85℃、90℃、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃、150℃、160℃、170℃、175℃或 180℃；下限选自 80℃、85℃、90℃、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃、150℃、160℃、170℃或 175℃。

可选地，所述反应的时间上限选自 3 小时、4 小时、5 小时、6 小时、7 小时、8 小时、9 小时或 10 小时；下限选自 2 小时、3 小时、4 小时、5 小时、6 小时、7 小时、8 小时或 9 小时。

可选地，所述酯交换的转化率介于 60%~80%。

可选地，所述酯交换的条件还包括：反应后进行减压蒸馏。

可选地，所述减压蒸馏的条件包括：在真空度为 0.01~5KPa 的条件下，170~230℃ 反应 0.5~5 小时。

可选地，所述减压蒸馏过程中，体系的真空度的上限选自 0.02KPa、0.05KPa、0.1KPa、0.5KPa、1KPa、2KPa、3KPa、4KPa、4.5KPa 或 5KPa；下限选自 0.01KPa、0.02KPa、0.05KPa、0.1KPa、0.5KPa、1KPa、2KPa、3KPa、4KPa 或 4.5KPa。

可选地，所述减压蒸馏过程中，反应的温度上限选自 175℃、180℃、190℃、200℃、210℃、220℃、225℃或 230℃；下限选自 170℃、175℃、180℃、190℃、200℃、210℃、220℃或 225℃。

可选地，所述减压蒸馏过程中，反应的时间上限选自 0.8 小时、1 小时、2 小时、3 小时、4 小时、4.5 小时或 5 小时；下限选自 0.5 小时、0.8 小时、1 小时、2 小时、3 小时、4 小时或 4.5 小时。

可选地，所述酯交换反应的转化率大于 90%。

可选地，所述方法包括：

a) 将钛酸酯、多元醇与酯交换反应催化剂混合，搅拌状态下进行酯交

换反应，通入非活性气氛保护，反应温度介于 80~180°C，反应时间介于 2~10 小时；

b) 将步骤 a) 反应后进行减压蒸馏，控制体系真空度在 0.01~5KPa，反应温度介于 170~230°C，反应时间介于 0.5~5 小时。

作为一种具体的实施方式，所述方法包括：

1) 将钛酸酯、多元醇与酯交换反应催化剂在三口烧瓶中混合均匀，搅拌状态下进行酯交换反应，接上蒸馏装置，通氮气保护，反应温度介于 80~180°C，反应时间介于 2~10 小时，酯交换反应的转化率介于 60%~80%；

2) 将步骤 1) 反应后的装置接上水泵或油泵进行减压蒸馏使酯交换反应进行的更完全，控制体系真空度在 0.01~5KPa，反应温度介于 170~230°C，反应时间介于 0.5~5 小时，酯交换反应的转化率大于 90%。

可选地，所述钛酸系聚酯多元醇、硅源、模板剂和水的摩尔比满足：

钛酸系聚酯多元醇：硅源=0.005 ~ 0.1；

模板剂/硅源= 0.01 ~ 10；

H₂O /硅源= 5 ~ 500；

其中，所述模板剂的摩尔数以模板剂中 N 原子的摩尔数计；

所述钛酸系聚酯多元醇的摩尔数以 TiO₂ 的摩尔数计；

所述硅源的摩尔数以 SiO₂ 的摩尔数计；

所述水的摩尔数以 H₂O 自身的摩尔数计。

可选地，所述钛酸系聚酯多元醇与硅源的摩尔比上限选自 0.008、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09 或 0.1；下限选自 0.005、0.008、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08 或 0.09。其中，所述钛酸系聚酯多元醇的摩尔数以 TiO₂ 的摩尔数计；所述硅源的摩尔数以 SiO₂ 的摩尔数计。

可选地，所述模板剂与硅源的摩尔比上限选自 0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、0.8、1、2、5、8 或 10；下限选自 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、0.8、1、2、5 或 8。其中，所述模板剂的摩尔数以模板剂中 N 原子的摩尔数计；所述硅源的摩尔数以 SiO₂ 的摩尔数计。

可选地，所述水与硅源的摩尔比上限选自 8、10、20、50、80、100、150、200、250、300、350、400、450 或 500；下限选自 5、8、10、20、

50、80、100、150、200、250、300、350、400 或 450。其中，水的摩尔数以 H_2O 自身的摩尔数计，所述硅源的摩尔数以 SiO_2 的摩尔数计。

可选地，所述钛酸系聚酯多元醇、硅源、模板剂 and 水的摩尔比满足：

钛酸系聚酯多元醇：硅源=0.01 ~ 0.08；

模板剂/硅源=0.05 ~ 5；

H_2O /硅源= 20 ~ 400；

其中，所述模板剂的摩尔数以模板剂中 N 原子的摩尔数计；

所述钛酸系聚酯多元醇的摩尔数以 TiO_2 的摩尔数计；

所述硅源的摩尔数以 SiO_2 的摩尔数计；

所述水的摩尔数以 H_2O 自身的摩尔数计。

可选地，所述硅源选自硅溶胶、正硅酸乙酯、正硅酸甲酯、白炭黑中的至少一种。

具体地，所述硅源为硅溶胶，正硅酸乙酯，正硅酸甲酯或白炭黑中的一种或几种。

可选地，所述模板剂选自有机碱模板剂中的至少一种。

可选地，所述钛酸系聚酯多元醇、硅源、有机碱模板剂和水具有如下摩尔配比：

$\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 = 0.005 \sim 0.1$ ；

有机碱模板剂/ $\text{SiO}_2 = 0.01 \sim 10$ ；

$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 5 \sim 500$ ；

其中硅源中的硅含量按 SiO_2 的摩尔数计，钛酸系聚酯多元醇中的钛含量按 TiO_2 的摩尔数计；有机碱模板剂的含量按 N 原子的摩尔数计；

所述水的摩尔数以 H_2O 自身的摩尔数计。

可选地，所述钛酸系聚酯多元醇、有机碱模板剂、硅源和水等具有如下摩尔配比：

$\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 = 0.01 \sim 0.08$ ；

有机碱模板剂/ $\text{SiO}_2 = 0.05 \sim 5$ ；

$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 20 \sim 400$ ；

其中硅源中的硅含量按 SiO_2 的摩尔数计，钛酸系聚酯多元醇中的钛含量按 TiO_2 的摩尔数计；有机碱模板剂的含量按 N 原子的摩尔数计。

可选地，所述有机碱模板剂包括 A；所述 A 选自四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、三乙基丙基氢氧化铵、四丙基卤化铵、四乙基卤化铵、四丁基卤化铵、三乙基丙基卤化铵中的至少一种。

可选地，所述有机碱模板剂还包括 B；所述 B 选自脂肪胺、醇胺类化合物中的至少一种。

可选地，所述 B 包括乙胺、二乙胺、三乙胺、正丁胺、丁二胺、己二胺、辛二胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺中的至少一种。

可选地，所述有机碱模板剂为四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、三乙基丙基氢氧化铵、四丙基卤化铵、四乙基卤化铵、四丁基卤化铵、三乙基丙基卤化铵等中的一种或几种，或者为这些季铵盐或季铵碱与乙胺、二乙胺、三乙胺、正丁胺、丁二胺、己二胺、辛二胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等脂肪胺或醇胺类化合物组成的混合物。

可选地，所述晶化的条件为：密闭条件下，升温到 100~200°C，在自生压力下晶化不超过 30 天。

可选地，所述晶化的条件为：密闭条件下，升温到 110~180°C，在自生压力下晶化 1~28 天。

可选地，所述晶化的条件为：密闭条件下，升温到 120~190°C，在自生压力下晶化 1~15 天。

可选地，所述晶化的温度上限选自 110°C、120°C、130°C、140°C、150°C、160°C、170°C、180°C、190°C 或 200°C；下限选自 100°C、110°C、120°C、130°C、140°C、150°C、160°C、170°C、180°C 或 190°C。

可选地，所述晶化的时间上限选自 1 小时、5 小时、10 小时、15 小时、20 小时、1 天、2 天、5 天、10 天、12 天、15 天、20 天、25 天、28 天或 30 天；下限选自 0.5 小时、1 小时、5 小时、10 小时、15 小时、20 小时、1 天、2 天、5 天、10 天、12 天、15 天、20 天、25 天或 28 天。

可选地，所述晶化在动态或静态下进行。

可选地，所述混合物经过或不经过老化，得到凝胶混合物。

可选地，所述混合物经过老化之后进行晶化；

所述老化的条件为：不高于 120°C 老化 0~100 小时。

可选地，所述老化的条件为：0~120°C 老化 0~100 小时。

可选地，所述老化的条件为：温度为 20~80℃，时间为 0~80 小时。

可选地，所述老化在静态或动态下进行。

可选地，晶化完成后，将固体产物分离，洗涤至中性，干燥，得到 TS-1 分子筛。

可选地，所述 TS-1 分子筛的制备方法包括：

a) 将钛酸系聚酯多元醇与硅源、有机碱模板剂、水混合，并保持在不低于 120℃ 的温度下老化 0~100 小时，得到凝胶混合物；

b) 将步骤 a) 所得的凝胶混合物在密闭条件下，升温到 100~200℃，在自生压力下晶化 0~30 天，即得所述 TS-1 分子筛。

作为其中一种具体的实施方式，所述 TS-1 分子筛的制备方法包括：

a') 将钛酸系聚酯多元醇与硅源、有机碱模板剂、水等混合，并保持在不低于 120℃ 的温度下搅拌或静止老化 0~100 小时，得到凝胶混合物；

b') 将步骤 a') 所得的凝胶混合物装入高压合成釜，密闭，升温到 100~200℃，在自生压力下晶化 0~30 天；

c') 待晶化完全后，将固体产物分离，用去离子水洗涤至中性，干燥后即得所述多级孔的 TS-1 分子筛。

可选地，所述多级孔 TS-1 分子筛含有介孔，介孔孔径为 2~10 nm。

可选地，所述多级孔钛硅 TS-1 分子筛的粒径为 100~500 nm。

可选地，所述多级孔的 TS-1 分子筛具有孔径分布较窄的介孔结构和较少的非骨架钛。

可选地，所述 TS-1 分子筛用于含有 H₂O₂ 的有机物的选择性氧化反应。

本申请中所述合成方法与现有的合成方法相比，钛连接在聚合物上，使钛更难水解，可以防止 TiO₂ 的沉淀，更利于钛进入分子筛骨架；而且新型的钛酸系聚酯多元醇作为钛源的同时，在合成过程中也可以作为介孔模板剂使用，得到的 TS-1 分子筛具有介孔结构，且含有更少的非骨架钛。。

本申请中，“C₁~C₈” 等均指基团中所包含的碳原子数。

本申请能产生的有益效果包括：

1) 本申请采用钛酸系聚酯多元醇作为钛源，在此聚合物中钛连接在聚合物上，使钛更难水解，可以防止 TiO₂ 的沉淀，减少非骨架钛的生成；

2) 本申请的新型钛酸系聚酯多元醇作为钛源的同时, 在合成过程中也可以作为介孔模板剂使用, 得到的 TS-1 分子筛具有介孔结构, 且含有更少的非骨架钛。

附图说明

图 1 是根据本发明实施例 1 合成的产物的 XRD 图。

图 2 是根据本发明实施例 1 合成的产物的扫描电镜 (SEM) 图。

图 3 是根据本发明实施例 1 合成的产物的紫外可见 (UV-VIS) 光谱。

图 4 是根据本发明实施例 1 合成的产物的物理吸附及孔分布结果。

具体实施方式

下面结合实施例详述本申请, 但本申请并不局限于这些实施例。

如无特别说明, 本申请的实施例中的原料均通过商业途径购买。

在本发明中, 产物的 X 射线粉末衍射物相分析 (XRD) 采用荷兰帕纳科 (PANalytical) 公司的 X'Pert PRO X 射线衍射仪, Cu 靶, $K\alpha$ 辐射源 ($\lambda=0.15418\text{ nm}$), 电压 40 KV, 电流 40 mA。

在本发明中, 产物的 SEM 形貌分析采用 Hitachi 的 TM3000 扫描电子显微镜。

在本发明中, 产物的紫外-可见漫反射光谱采用装有积分球的 Varian Cary500 Scan 型 UV-Vis 分光光度计上测定。

在本发明中, 产物的物理吸附、外比表面及孔分布分析采用麦克公司的 ASAP2020 全自动物理仪。

本申请以钛酸系聚酯多元醇作为钛源, 加入有机碱模板剂、硅源、去离子水, 在水热条件下合成多级孔 TS-1 分子筛。

根据本申请的一种实施方式, 用于制备多级孔 TS-1 分子筛的方法如下:

a) 将钛酸系聚酯多元醇与有机碱模板剂、硅源、水等按照一定比例混合, 得到凝胶混合物, 优选地, 该凝胶混合物具有如下摩尔配比:

$$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2 = 0.005 \sim 0.1;$$

有机碱模板剂/ $\text{SiO}_2 = 0.01 \sim 10$;

$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 5 \sim 500$;

其中硅源中的硅含量按 SiO_2 的摩尔数计, 钛酸系聚酯多元醇中的钛含量按 TiO_2 的摩尔数计; 有机碱模板剂的含量按 N 原子的摩尔数计。

b) 将步骤 a) 所得的凝胶混合物进行老化过程, 此过程可省略, 也可进行, 搅拌或静止条件下进行老化, 老化温度为 $0 \sim 120^\circ\text{C}$, 时间为 $0 \sim 100$ 小时;

c) 将步骤 b) 所得的凝胶混合物装入高压合成釜, 密闭, 升温到温度为 $100 \sim 200^\circ\text{C}$, 晶化时间为 $1 \sim 30$ 天;

d) 待晶化完全后, 将固体产物分离, 用去离子水洗涤至中性, 干燥后即得所述多级孔 TS-1 分子筛;

优选地, 所述步骤 a) 中使用的有机碱模板剂为四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、三乙基丙基氢氧化铵、四丙基卤化铵、四乙基卤化铵、四丁基卤化铵、三乙基丙基卤化铵等中的一种或几种, 或者为这些季铵盐或季铵碱与乙胺、正丁胺、丁二胺、己二胺、辛二胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等脂肪胺或醇胺类化合物组成的混合物。

优选地, 所述步骤 a) 的凝胶混合物中 $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 = 0.01 \sim 0.08$ 。

优选地, 所述步骤 a) 的凝胶混合物中有机碱模板剂/ $\text{SiO}_2 = 0.05 \sim 5$ 。

优选地, 所述步骤 a) 的凝胶混合物中 $\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 20 \sim 400$ 。

优选地, 所述步骤 a) 中的老化过程可省略, 也可进行, 老化温度为 $20 \sim 80^\circ\text{C}$, 时间为 $0 \sim 80$ 小时。

优选地, 所述步骤 b) 中的晶化温度为 $120 \sim 190^\circ\text{C}$, 晶化时间为 $1 \sim 15$ 天。

优选地, 所述步骤 b) 中的晶化过程在静态或动态下进行。

优选地, 所述步骤 c) 中得到多级孔 TS-1 分子筛。

实施例 1

各原料的种类及摩尔用量、晶化温度和时间、XRD 晶型以及外比表面结果见下表 1。

在实施例 1 中, 具体的配料过程如下: 0.14g 钛酸乙二醇聚酯中加入

6.76g 四丙基氢氧化铵 (25wt.%) 水溶液、1g 白炭黑、10g 水混合均匀，室温搅拌 2 小时，再转移到不锈钢高压合成釜中。这时，合成体系各组分的摩尔配比为 $0.05[\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]_{20}:\text{SiO}_2:0.5\text{TPAOH}:50\text{H}_2\text{O}$ 。将高压合成釜密闭并放入已升至恒温 170 °C 的烘箱中，在自生压力下晶化 2 天。晶化结束后，将固体产物离心分离，用去离子水洗涤至中性，在 110 °C 空气中烘干后，得多级孔的 TS-1 分子筛。取该原粉的样品做 XRD 分析，其结果显示在图 1，由图可见，样品为 TS-1 分子筛；该样品的扫描电镜(SEM)图显示在图 2 中，由图可见，样品是由小晶粒堆积而成；该样品的 UV-VIS 漫反射光谱显示在图 3 中，由图可见，样品中几乎没有非骨架钛；该样品的物理吸附图谱显示在图 4 中。

其中，钛酸乙二醇聚酯的制备方法为：

在三口烧瓶中加入 5 g 乙二醇和 9.2 g 钛酸四乙酯，接上蒸馏装置，在搅拌状态滴加 0.12 g (98wt%) H_2SO_4 作为酯交换催化剂、氮气保护条件下升温至 175 °C，反应时间为 5 小时，此过程中有大量的乙醇蒸馏出来，酯交换反应的转化率为 89 %；然后接上抽真空装置，在减压蒸馏条件下进行反应，控制体系真空度在 0.1KPa，并升温至 210 °C，反应 3 小时后，停止反应，自然降温至室温后，取出样品，酯交换反应的转化率为 95%。

本申请的实施例中，酯交换反应的转化率通过以下方式进行计算

根据反应过程中馏出的副产品醇类的摩尔数 n ，确定参与酯交换反应中参与反应的基团数为 n ，反应原料中酯类的摩尔数总和为 m ，则酯交换反应的转化率为： n/xm 。 x 取决于酯类中与中心原子相连的烷氧基的个数。

将制备得到的样品进行热重测试，利用 TA Instruments 公司生产，型号为 TA Q-600 的热重分析仪进行热重分析。氮气流速为 100ml/min，以 10 °C/min 的升温速率升至 700 °C。根据反应转化率 x 即可确定产物的聚合度 n ： $n=1/(1-x)$ 。得到样品的化学式为 $[\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]_{20}$ 。

实施例 2-13

具体配料种类、用料及反应条件以及分析结果见下表 1，合成过程类似实施例 1，产品的其他分析结果见下表 1。

表 1 实施例 2-13 的原料组成和晶化条件

实施例	钛酸系聚酯多元醇 (mol)	硅源 (mol)	有机碱化合物 (mol)	水 (mol)	晶化温度 (°C)	晶化时间 (天)	XRD 晶型	外比表面 (m ² g ⁻¹)
2	[Ti(RO _x) _{4/x}] _n ; R 为乙二醇失去羟基上两个氢原子形成的基团, x=2,n=12 0.005mol	白炭黑 1mol	四丙基氢氧化铵 0.5 mol	50 mol	170	4	TS-1	185
3	[Ti(RO _x) _{4/x}] _n ; R 为 1,3-丙二醇失去羟基上两个氢原子形成的基团, x=2, n=11 0.01mol	白炭黑 1mol	四丙基氢氧化铵 0.5 mol	50 mol	170	4	TS-1	145
4	[Ti(RO _x) _{4/x}] _n ; R 为丙三醇失去羟基上三个氢原子形成的基团, x=3,n=10 0.006mol	硅溶胶 1mol	四丙基氢氧化铵 1 mol	50 mol	150	7	TS-1	162
5	[Ti(RO _x) _{4/x}] _n ; R 为 1,4-丁二醇失去羟基上两个氢原子形成的基团, x=2,n=12 0.02mol	硅溶胶 1mol	四丙基氢氧化铵 0.05 mol	10 mol	170	4	TS-1	130
6	[Ti(RO _x) _{4/x}] _n ; R 为 1,6-己二醇失去羟基上两个氢原子形成的基团, x=2,n=15 0.03mol	正硅酸乙酯 1mol	四丙基氢氧化铵 10 mol	300 mol	170	1	TS-1	235
7	[Ti(RO _x) _{4/x}] _n ; R 为对苯二甲醇失去羟基上两个氢原子形成的基团, x=2,n=10 0.03mol	正硅酸乙酯 1mol	四丙基氢氧化铵 0.5 mol	50 mol	100	20	TS-1	165
8	[Ti(RO _x) _{4/x}] _n ; R 为 1,4-环己二醇失去羟基上两个氢原子形成的基团, x=2,n=11 0.008mol	白炭黑 1mol	四丙基氢氧化铵 0.5 mol	50 mol	200	1	TS-1	210
9	[Ti(RO _x) _{4/x}] _n ; R 为 1,4-环己烷二甲醇失去羟基上两个氢原子形成的基团, x=2,n=16 0.05mol	白炭黑 1mol	四丙基氢氧化铵 0.1 mol+5mol 正丁胺	50 mol	170	7	TS-1	180

10	[Ti(RO _x) _{4/x}] _n ; R 为聚乙二醇 200 失去羟基上两个氢 原子形成的基团, x=2,n=12 0.07mol	硅溶 胶 1mol	四丙基溴化铵 0.5 mol+10mol 正 丁胺	50 mol	170	7	TS-1	175
11	[Ti(RO _x) _{4/x}] _n ; R 为聚乙二醇 400 失去羟基上两个氢 原子形成的基团, x=2,n=15 0.035mol	硅溶 胶 1mol	四丁基氢氧化 铵 1 mol+0.1 mol 四丙基溴化铵	150 mol	170	0.5	TS-1	150
12	[Ti(RO _x) _{4/x}] _n ; R 为聚乙二醇 800 失去羟基上两个氢 原子形成的基团, x=2,n=12 0.045mol	正硅 酸乙 酯 1mol	四乙基氢氧化 铵 0.5 mol+0.5 mol 四丙基溴 化铵	50 mol	170	3	TS-1	166
13	[Ti(RO _x) _{4/x}] _n ; R 为季戊四醇失去 羟基上四个氢原子 形成的基团, x=4,n=16 0.1mol	正硅 酸乙 酯 1mol	己二胺 10 mol+0.1 mol 四丙基溴化铵	50 mol	175	10	TS-1	140

表 1,中, R 为选自烃类化合物失去 x 个氢原子所形成的基团, 乙基, 丙基, 丁基, 聚乙二醇基, 对苯二甲烷基等, x 为 2-6 之间。

实施例 1 至实施例 13 中晶化为静态晶化。

其中, 实施例 2 至实施例 13 中的钛酸系聚酯多元醇的制备方法同实施例 1 中的钛酸乙二醇聚酯的制备方法, 区别在于, 将 5g 乙二醇分别替换为 6.1g 1,3-丙二醇、5 g 丙三醇、7.2 g 1,4-丁二醇、9.5 g 1,6-己二醇、11.1 g 对苯二甲醇、9.3 g 1,4-环己二醇、11.5 g 1,4-环己烷二甲醇、16.8 g 聚乙二醇 200、33.8 g 聚乙二醇 400、65.6 g 聚乙二醇 800、5.5 g 季戊四醇, 分别获得对应实施例 2 至实施例 13 中的钛酸系聚酯多元醇。

实施例 14

晶化的温度为 100℃, 晶化的时间为 30 天, 其余条件与实施例 1 相同。

所述晶化为动态晶化, 晶化条件为: 采用旋转烘箱, 晶化温度和晶化时间与实施例 1 中相同, 旋转烘箱的转速为 35rpm。

实施例 15

晶化之前进行老化, 老化的条件为: 120℃静态老化 2 小时, 其余条

件与实施例 1 相同。

实施例 16

晶化之前进行老化，老化的条件为：20℃搅拌老化 80 小时，其余条件与实施例 1 相同。

实施例 17 物相结构分析

对实施例 1 至实施例 16 中的样品进行 XRD 物相结构分析，典型的如图 1 所示。图 1 为实施例 1 中制备得到的样品的 XRD 图谱，从图中可以看出，实施例 1 中样品为 TS-1 分子筛；

其他样品的测试结果与实施例 1 中样品的图谱仅仅是衍射峰的强度略有差异，均为 TS-1 分子筛。

实施例 18 形貌测试

对实施例 1 至实施例 16 中的样品进行 SEM 相貌分析，典型的如图 2 所示。图 2 为实施例 1 中制备得到的样品的 SEM 图谱，从图中可以看出，实施例 1 中样品是由小晶粒堆积而成，样品的粒径在 100 nm 左右。

其他样品的测试结果与实施例 1 中样品的测试结果类似，样品的粒径在 100~500 nm。

实施例 19 光谱分析

对实施例 1 至实施例 16 的样品进行 UV-VIS 漫反射光谱分析，典型的如图 3 所示。图 3 为实施例 1 中制备得到的样品的 UV-VIS 漫反射光谱，由图可见，实施例 1 中的样品中几乎没有非骨架钛。

其他样品的测试结果与实施例 1 中样品的测试结果类似，样品中几乎没有非骨架钛。

实施例 20 物理吸附分析

对实施例 1 至实施例 16 的样品进行物理吸附以及孔分布分析，典型的如图 4 所示。图 4 为实施例 1 中制备得到的样品的物理吸附结果，由图可见，样品具有典型的多级孔结构，为介微孔复合材料。

孔分布分析表明实施例 1 至实施例 16 中所述样品中介孔孔径为 2~10

nm。

其他样品的测试结果与实施例 1 中样品 1 的测试结果类似，样品具有典型的多级孔结构，为介微孔复合材料。

以上所述，仅是本申请的几个实施例，并非对本申请做任何形式的限制，虽然本申请以较佳实施例揭示如上，然而并非用以限制本申请，任何熟悉本专业的技术人员，在不脱离本申请技术方案的范围，利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例，均属于技术方案范围内。

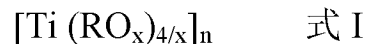
权利要求

1、一种制备多级孔钛硅 TS-1 分子筛的方法，其特征在于，以钛酸系聚酯多元醇为钛源。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述方法包括：将含有钛酸系聚酯多元醇、硅源、模板剂和水的混合物进行晶化，获得所述多级孔钛硅 TS-1 分子筛；

所述晶化为水热晶化。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述钛酸系聚酯多元醇选自具有如式 I 所示化学式的化合物中的至少一种：



其中， RO_x 为有机多元醇 $\text{R}(\text{OH})_x$ 失去 OH 上的 H 所形成的基团，R 选自烃类化合物失去 x 个氢原子所形成的基团中的一种， $x \geq 2$ ；

$n=2 \sim 30$ 。

4、根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于，式 I 中所述 x 为 2、3 或 4。

5、根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述钛酸系聚酯多元醇选自钛酸乙二醇聚酯、钛酸丁二醇聚酯、钛酸聚乙二醇聚酯、钛酸丙三醇聚酯、钛酸对苯二甲醇聚酯中的至少一种。

6、根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述钛酸系聚酯多元醇、硅源、模板剂和水的摩尔比满足：

钛酸系聚酯多元醇：硅源=0.005 ~ 0.1；

模板剂/硅源= 0.01 ~ 10；

H_2O /硅源= 5 ~ 500；

其中，所述模板剂的摩尔数以模板剂中 N 原子的摩尔数计；

所述钛酸系聚酯多元醇的摩尔数以 TiO_2 的摩尔数计；

所述硅源的摩尔数以 SiO_2 的摩尔数计；

所述水的摩尔数以 H_2O 自身的摩尔数计。

7、根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述钛酸系聚酯多元醇、硅源、模板剂和水的摩尔比满足：

钛酸系聚酯多元醇：硅源=0.01 ~ 0.08；

模板剂/硅源=0.05 ~ 5；

H_2O /硅源= 20 ~ 400；

其中，所述模板剂的摩尔数以模板剂中 N 原子的摩尔数计；

所述钛酸系聚酯多元醇的摩尔数以 TiO_2 的摩尔数计；

所述硅源的摩尔数以 SiO_2 的摩尔数计；

所述水的摩尔数以 H_2O 自身的摩尔数计。

8、根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述硅源选自硅溶胶、正硅酸乙酯、正硅酸甲酯、白炭黑中的至少一种。

9、根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述模板剂选自有机碱模板剂中的至少一种。

10、根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述有机碱模板剂包括 A；所述 A 选自四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、三乙基丙基氢氧化铵、四丙基卤化铵、四乙基卤化铵、四丁基卤化铵、三乙基丙基卤化铵中的至少一种。

11、根据权利要求 10 所述的方法，其特征在于，所述有机碱模板剂还包括 B；所述 B 选自脂肪胺、醇胺类化合物中的至少一种。

12、根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述 B 包括乙胺、二乙胺、三乙胺、正丁胺、丁二胺、己二胺、辛二胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺中的至少一种。

13、根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述晶化的条件为：密闭条件下，升温到 100~200 $^{\circ}\text{C}$ ，在自生压力下晶化不超过 30 天。

14、根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述晶化的条件为：

密闭条件下，升温到 120~190°C，在自生压力下晶化 1~15 天。

15、根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述混合物经过老化之后进行晶化；

所述老化的条件为：不高于 120°C 老化 0~100 小时。

16、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述制备 TS-1 分子筛的方法包括：

a) 将钛酸系聚酯多元醇与硅源、有机碱模板剂、水混合，并保持在高于 120 °C 的温度下老化 0~100 小时，得到凝胶混合物；

b) 将步骤 a) 所得的凝胶混合物在密闭条件下，升温到 100~200 °C，在自生压力下晶化不超过 30 天，即得所述多级孔钛硅 TS-1 分子筛。

17、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述多级孔钛硅 TS-1 分子筛含有介孔，介孔孔径为 2~10 nm。

18、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述多级孔钛硅 TS-1 分子筛的粒径为 100~500 nm。

19、根据权利要求 1 至 18 任一项所述的方法制备得到的多级孔钛硅 TS-1 分子筛用于含有 H₂O₂ 的有机物的选择性氧化反应。

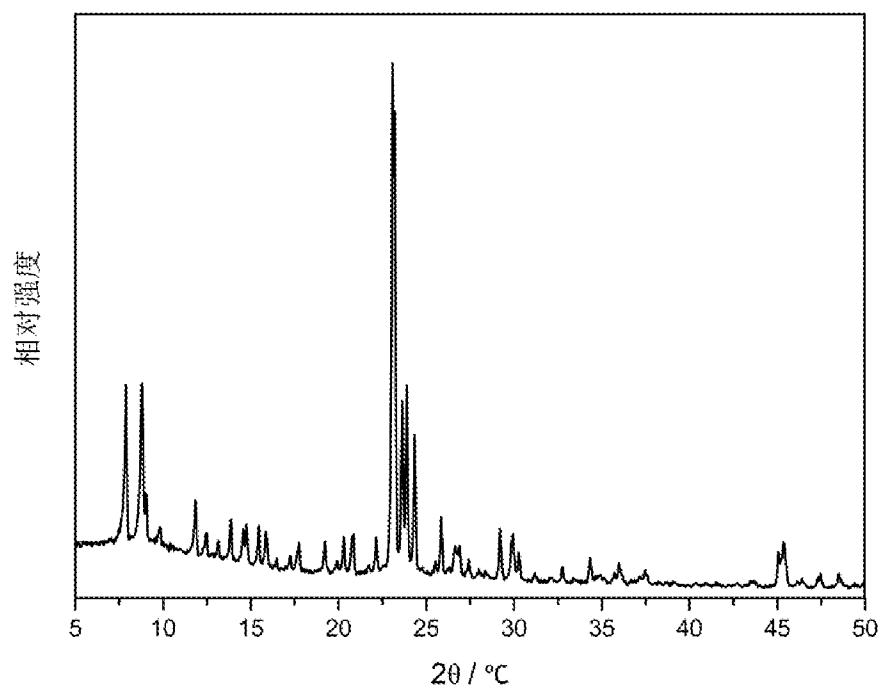


图 1

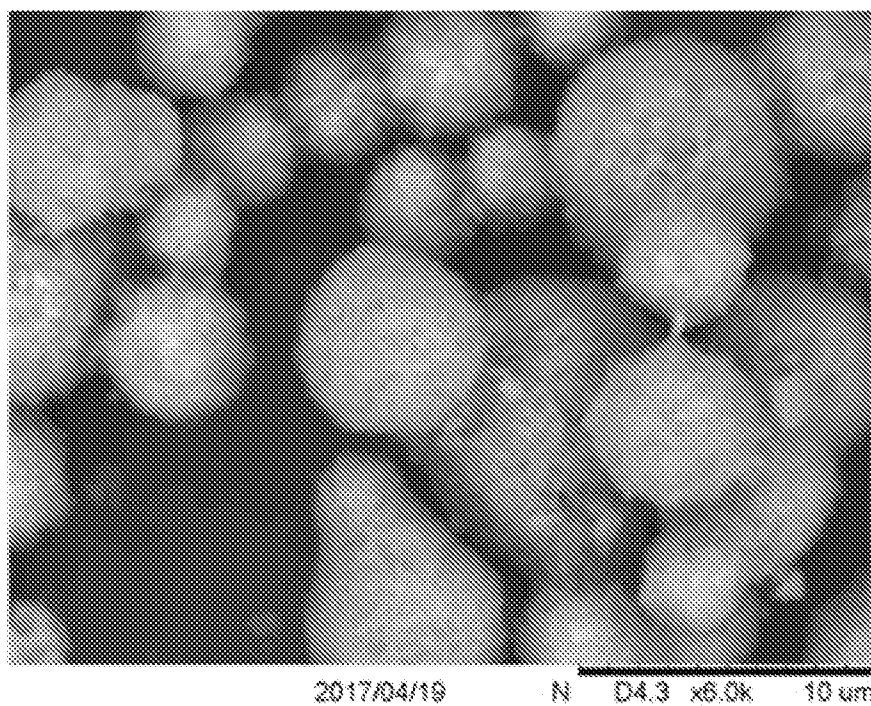


图 2

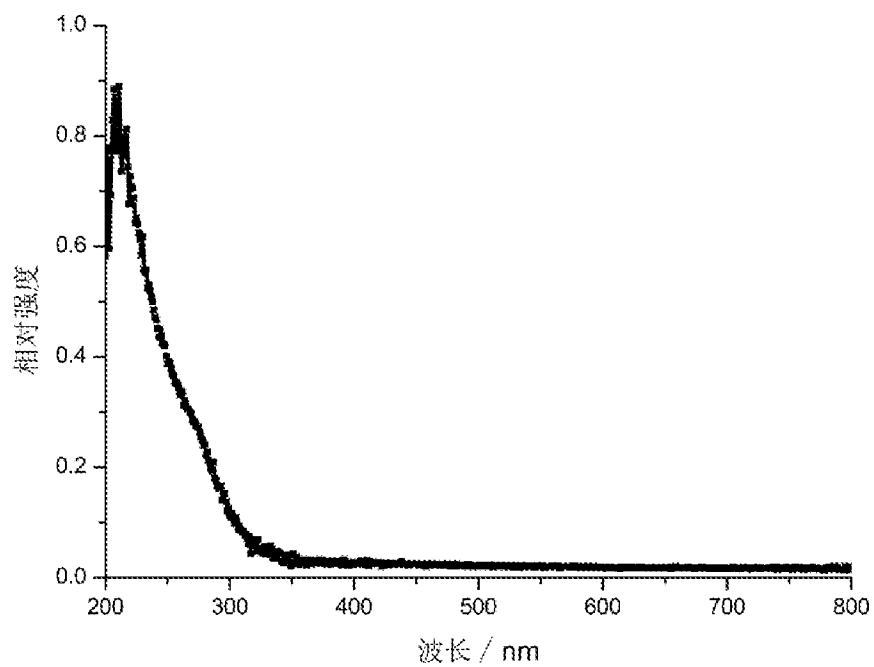


图 3

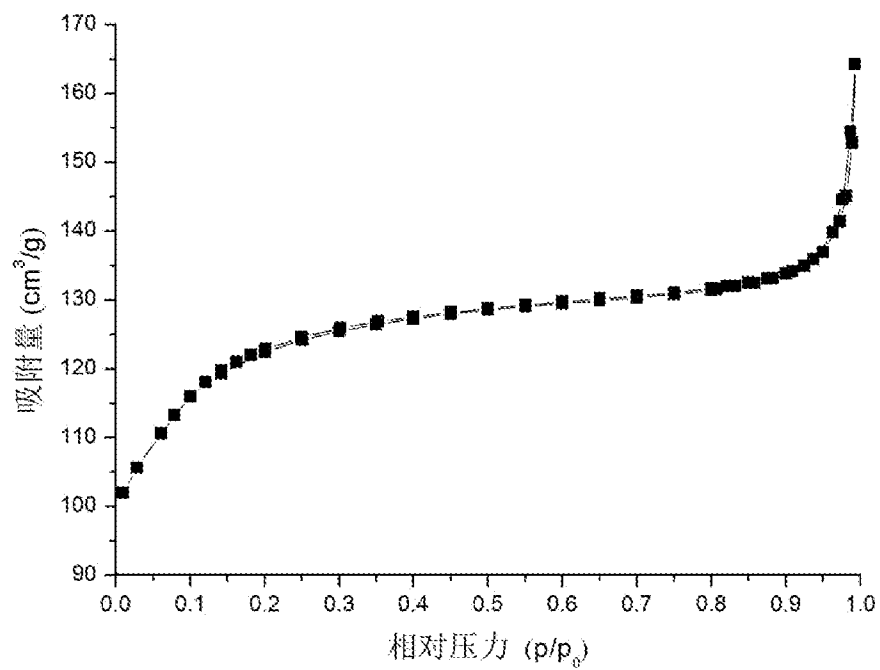


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/115720

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 29/89(2006.01)i; C01B 39/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J; C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; VEN; CNTXT; STN; 百度学术; BAIDU SCHOLAR; CNKI; REGISTRY; CAPLUS; 袁丹华, 邢嘉成, 徐云鹏, 刘中民, 大连化学物理研究所, 聚酯, 钛酸?二醇聚酯, 乙二醇钛, 钛硅分子筛, 钛酸, 钛硅, 分子筛, 酯交换, 沸石, 钛硅沸石, 聚钛酸, +copolymer+, sieve?, +pore+, +titan+, polymeric titanium, polytitan+, titanium glycolate?, zeolite?, poly+ titan+ glycolate?, TS, +titan+ copolymer, TS-1, titanium source?, glycol, +titan+sili+, titanium glycolate, high titanium, titanium-rich, titanium diolates, titanosilicate, 310-92-9, 46145-23-7

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	N.Phonthammachai et al. "Crystallization and catalytic activity of high titanium loaded TS-1 zeolite" <i>Materials Chemistry and Physics</i> , Vol. 97, No. 2, 3, 26 September 2005 (2005-09-26), ISSN: 0254-0584, p. 458, left column, paragraph 1, p. 459, left column, paragraph 2 to right column, paragraph 3, and figure 5a	1-19
A	LAHCEN, S. et al. "1, 2-Diolates of titanium as suitable precursors for the preparation of photoactive high surface titania" <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> , Vol. 21, No. 4, 21 June 1999 (1999-06-21), ISSN: 0926-3373, pp. 270 and 271, section 2.1	1-19
A	US 2920089 A (THE KENDALL CO.) 05 January 1960 (1960-01-05) entire document	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "D" document cited by the applicant in the international application
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 August 2019

Date of mailing of the international search report

15 August 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

National Intellectual Property Administration, PRC (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/115720

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	沈国良等 (SHEN, Guoliang et al.). "金属乙二醇盐合成工艺的研究 (Study on Synthesis Technology of Ethylene Glycol Alkoxides)" <i>化学世界 (Chemical World)</i> , Vol. 52, No. 1, 22 May 2011 (2011-05-22), ISSN: 0367-6358, p. 50, section 2, pp. 51 and 52, and section 4	1-19
A	DAN, Wang et al. "Hydrothermal Synthesis and Characterization of a Novel One-Dimensional Titanium Glycolate Complex Single Crystal: $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ " <i>Chemistry of Materials</i> , Vol. 11, No. 8, 10 July 1999 (1999-07-10), ISSN: 0897-4756, abstract, figures 1-3, p. 2008, right column, paragraph 3 to p. 2010, right column, second-to-last paragraph	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/115720

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	2920089	A	05 January 1960	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/115720

A. 主题的分类

B01J 29/89(2006.01)i; C01B 39/08(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B01J; C01B

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS;VEN;CNTXT;STN;百度学术;CNKI;REGISTRY;CAPLUS: 袁丹华, 邢嘉成, 徐云鹏, 刘中民, 大连化学物理研究所, 聚酯, 钛酸?二醇聚酯, 乙二醇钛, 钛硅分子筛, 钛酸, 钛硅, 分子筛, 酯交换, 沸石, 钛硅沸石, 聚钛酸, +copolymer+, sieve?, +pore+, +titan+, polymeric titanium, polytitan+, titanium glycolate?, zeolite?, poly+ titan+ glycolate?, TS, +titan+ copolymer, TS-1, titanium source?, glycol, +titan+sili+, titanium glycolate, high titanium, titanium-rich, titanium diolates, titanosilicate, 310-92-9, 46145-23-7

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	N.Phonthammachai等. "Crystallization and catalytic activity of high titanium loaded TS-1 zeolite" Materials Chemistry and Physics, 第97卷, 第2-3期, 2005年 9月 26日 (2005 - 09 - 26), ISSN: 0254-0584, 458页左栏第1段, 459页左栏第2段至右栏第3段, 图5a	1-19
A	L. Saadoun等. "1, 2-Diolates of titanium as suitable precursors for the preparation of photoactive high surface titania" Applied Catalysis B: Environmental, 第21卷, 第4期, 1999年 6月 21日 (1999 - 06 - 21), ISSN: 0926-3373, 270-271页2.1节	1-19
A	US 2920089 A (KENDALL & CO) 1960年 1月 5日 (1960 - 01 - 05) 全文	1-19

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 8月 5日

国际检索报告邮寄日期

2019年 8月 15日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

陈秋

电话号码 86-(20)-28950524

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	沈国良等. “金属乙二醇盐合成工艺的研究” 化学世界, 第52卷, 第1期, 2011年 5月 22日 (2011 - 05 - 22), ISSN: 0367-6358, 50页第2节, 第51-52页第4节	1-19
A	Dan Wang等. “Hydrothermal Synthesis and Characterization of a Novel One-Di- mensional Titanium Glycolate Complex Single Crystal: $Ti(OCH_2CH_2O)_2$ ” Chemistry of Materials, 第11卷, 第8期, 1999年 7月 10日 (1999 - 07 - 10), ISSN: 0897-4756, 摘要, 图1-3, 2008页右栏第3段至2010页右栏倒数第2段	1-19

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/115720

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
US 2920089 A	1960年 1月 5日	无	