



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108435247 A

(43)申请公布日 2018.08.24

(21)申请号 201810264001.5

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2013.02.15

B01J 29/89(2006.01)

(30)优先权数据

B01J 37/08(2006.01)

1251496 2012.02.17 FR

C07C 37/58(2006.01)

C07C 37/60(2006.01)

(62)分案原申请数据

C07C 39/08(2006.01)

201380009890.6 2013.02.15

C01B 37/00(2006.01)

(71)申请人 罗地亚运作公司

地址 法国巴黎

申请人 法国国家科学研究中心

(72)发明人 T.科尔 B.阿尔贝拉 L.博纳维奥

L.加雷尔

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 黄念

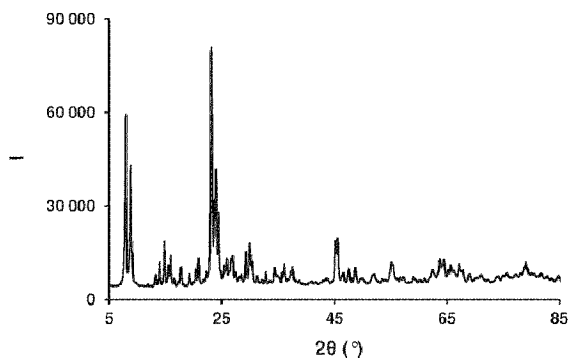
权利要求书1页 说明书16页 附图4页

(54)发明名称

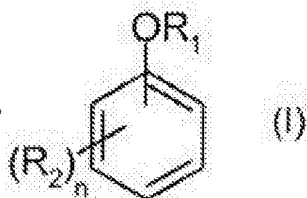
用于芳香族化合物的羟基化的方法、羟基化催化剂以及用于制备羟基化催化剂的方法

(57)摘要

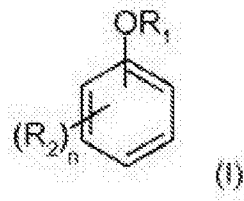
本发明涉及一种用于具有式(I)的化合物的羟基化的方法,该方法通过在一种钛硅分子筛沸石存在下使该具有式(I)的化合物与一种氧化剂反应来进行,该钛硅分子筛沸石是通过一个熟化步骤之后结晶制备的。本发明还涉及一种钛硅分子筛沸石以及用于制备该钛硅分子筛沸石



的方法。



1. 一种用于制备钛硅分子筛沸石的方法,其包括以下步骤:
 - a) 由至少一种硅源,至少一种钛源,至少一种矿化剂和至少一种结构化剂制备沸石前体
 - b) 前体的熟化;其中步骤b)对应于热式加热步骤或微波加热步骤;
 - c) 熟化前体的结晶,以及任选地
 - d) 熟化的结晶前体的煅烧,
 用于生产具有为10-300nm的表观平均粒径的钛硅分子筛沸石。
2. 如权利要求1所述的方法,其中熟化步骤在20-120℃的温度下进行30分钟至9个月的时间。
3. 如权利要求1所述的方法,其中熟化步骤在40-120℃的温度下进行1分钟至180分钟的时间。
4. 根据权利要求1的方法获得的具有为10-300nm的表观平均粒径的熟化钛硅分子筛沸石。
5. 如权利要求4所述的熟化钛硅分子筛沸石,其中所述沸石是TS-1或TS-2。
6. 如权利要求4所述的熟化钛硅分子筛沸石,其中:
 - 表观平均粒径为10-300nm,其根据谢乐公式由X射线衍射线的半高宽来计算,
 - 外表面积为60m²/g至300m²/g,其从氮吸附曲线的斜率进行测量,
 - 晶粒间距离为5至50纳米。
7. 根据权利要求4所述的熟化钛硅分子筛沸石,其中,Ti/(Ti+Si)的摩尔比为0.0001-0.10。



在所述式中:

- n是从0到4并且优选等于0、1、或2的数,
- R₁表示氢原子或烷基、环烷基、芳基或芳烷基,
- R₂可以是相同的或不同的,表示烷基、烷氧基或羟基、卤素原子或全卤烷基;

该方法通过在根据权利要求1制备的TS-1或TS-2钛硅沸石存在下该具有式 (I) 的化合物与氧化剂的反应来进行。

用于芳香族化合物的羟基化的方法、羟基化催化剂以及用于制备羟基化催化剂的方法

[0001] 本申请是以下申请的分案申请：申请日2013年2月15日，申请号201380009890.6，发明名称“用于芳香族化合物的羟基化的方法、羟基化催化剂以及用于制备羟基化催化剂的方法”。

背景技术

[0002] 在一种氧化剂、尤其是过氧化氢水溶液以及一种催化剂存在下发生的芳香族化合物(诸如酚类)的羟基化导致形成了羟基化的芳香族化合物，诸如对于苯酚来说的对苯二酚(HQ)以及邻苯二酚(PC)，而且还形成了副产物，尤其是焦油类。为了限制这些焦油的形成，应该限制起始芳香族化合物的转化率，并且例如在苯酚的情况下，转化率为从5%至30%。

[0003] 更确切地说，对于对苯二酚的需求是相对高的，尤其在阻聚剂领域中。满足此日益增长的对于对苯二酚的需求的一种方式将会是使苯酚的羟基化反应定向为形成对苯二酚。

[0004] 现有技术、尤其是FR 2 071 464披露了将一种任选改性的强酸型均相催化剂用于苯酚的羟基化。在一种均相强酸催化剂存在下使用这种苯酚的羟基化反应导致形成了取决于所用的酸而处于大于或等于1.5的PC/HQ摩尔比的对苯二酚和邻苯二酚。通常，使用均相催化剂导致形成处于大于或等于1的PC/HQ摩尔比的对苯二酚和邻苯二酚。

[0005] 从现有技术、尤其是从FR 2 523 575还可知的是，将分别为MFI或MEL结构的钛硅分子筛型沸石(尤其是TS-1或TS-2)、即非均相催化剂用于苯酚的羟基化。因此，取决于在苯酚羟基化反应中所用的催化剂或溶剂，有可能获得具有小于1.3、尤其是在0.4与1.3之间的PC/HQ摩尔比的对苯二酚和邻苯二酚。

[0006] 然而，值得提供一种用于获得最低的可能PC/HQ摩尔比的方法，以便在一种环境友好的溶剂(诸如水)中保持最高的可能产率的同时促进对苯二酚的形成。

[0007] TS-1和TS-2是以结构中存在替代硅原子的钛原子为特征的沸石。这些沸石分别具有MFI或MEL的结构，并且通常是通过将一种硅源、一种钛源、一种结构化剂以及一种矿化剂混合，然后使所得到的混合物在典型地接近175°C的温度下结晶1至10天，并且最后在典型地接近550°C的温度下煅烧3至12小时获得的。尤其在US 4 410 501或EP 0 311 983中描述了用于制备TS-1的方法。

[0008] TS-1和TS-2具有有利的催化性质并且因此用于许多反应中，诸如苯酚的羟基化、环己酮的氨肟化或烯烃类的环氧化。

[0009] 已经进行了许多目的在于改进钛硅分子筛沸石(titano-silicalite zeolite)类的催化性能的研究。这些研究已尤其涉及结晶时间、硅源、结构化剂源、TPAOH/Si摩尔比、H₂O/Si摩尔比或Ti/(Ti + Si)摩尔比(范德波尔(Van Der Pol)等人，应用催化A辑总论(Appl. Catal. A General), 1992 92 93-111)。

[0010] 应当找到一种优化的用于制备钛硅分子筛类(诸如TS-1或TS-2)的方法，使得有可能改进它们的催化性质，尤其在芳香族化合物、并且具体地为苯酚的羟基化反应的背景下。

发明内容

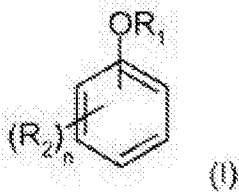
[0011] 本发明的一个目的为提供一种改进的用于芳香族化合物,并且具体地为苯酚、苯甲醚以及对叔丁基苯酚的羟基化的方法。

[0012] 本发明的另一个目的为提供一种用于苯酚的羟基化的方法,该方法允许以小于1.4、优选小于1.2、更优选小于1、优选严格小于0.8并且优选严格小于0.7的PC/HQ摩尔比来制备对苯二酚和邻苯二酚。

[0013] 本发明的另一个目的为提供一种钛硅分子筛沸石,该钛硅分子筛沸石适合在用于芳香族化合物的羟基化的这种方法中使用。

[0014] 在阅读了随后的本发明的说明书后,其他的目的将变得清楚。

[0015] 本发明涉及一种用于具有式 (I) 的化合物的羟基化的方法:



在所述式中:

- n是从0到4并且优选等于0、1、或2的一个数值,
- R₁表示一个氢原子或烷基、环烷基、芳基或芳烷基,
- R₂可以是相同的或不同的,表示一个烷基、烷氧基或羟基、一个卤原子或一个全卤烷基;

该方法通过在一种钛硅分子筛沸石存在下该具有式 (I) 的化合物与一种氧化剂的反应来进行,该钛硅分子筛沸石是通过一个熟化步骤之后结晶制备的。

具体实施方式

[0016] 在本发明的背景下,术语“烷基”是指直链或支链的C₁-C₁₅、优选C₁-C₁₀并且甚至更优先C₁-C₄烃基链。优选的烷基的实例尤其为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基以及叔丁基。

[0017] 术语“烷氧基”是指基团烷基-O-,其中术语“烷基”具有上面给出的含义。烷氧基的优选实例是甲氧基或乙氧基。

[0018] 术语“环烷基”是指C₃-C₈单环的环烷基基团,优选环戊基或环己基,或C₄-C₁₈多环的(双环的或三环的)基团,尤其是金刚烷基或降冰片基。

[0019] 术语“芳基”是指单环或多环芳香族,优选C₆-C₂₀单环或双环基团,优选苯基或萘基。当该基团是多环的时,即当它包含一个以上环状核时,这些环状核可以经由σ键成对稠合或成对连接。(C₆-C₁₈)芳基的实例尤其是苯基和萘基。

[0020] 术语“芳烷基”是指具有C₇-C₁₂单环芳族环的直链或支链的烃基基团,优选苄基:包含1或2个碳原子的脂肪族链。

[0021] 术语“全卤烷基”是指包含从1至10个碳原子以及从3至21个卤原子(优选氟)的烷基,并且更特别的是三氟甲基。

[0022] 在式 (I) 中,术语“卤原子”优选限定为氟、氯以及溴。

[0023] 本发明的方法所应用的基质尤其为苯酚;脂肪族酚醚类;具有C₁-C₄烷基的单烷基酚类、二烷基酚类、三烷基酚类;具有C₁-C₄烷氧基的烷氧基酚类。

[0024] 在可以用于本发明的方法的具有式 (I) 的基质当中,以非限制性的方式可以提及苯酚;脂肪族酚醚类,诸如苯甲醚或苯乙醚;烷基酚类,诸如邻甲苯酚、对甲苯酚、间甲苯酚、4-叔丁基苯酚(或对叔丁基苯酚);烷氧基酚类,诸如2-甲氧基苯酚(愈创木酚)、4-甲氧基苯酚或2-乙氧基苯酚(邻乙氧基苯酚(guetol))。

[0025] 优选地,在具有式 (I) 的化合物中,R₁是一个氢原子、甲基或乙基,并且更优选R₁是氢。甚至更优选地,在具有式 (I) 的化合物中,n = 0。非常有利地,在具有式 (I) 的化合物中,n = 0并且R₁是一个氢原子、甲基或乙基。在一种特别优选的方式中,具有式 (I) 的化合物是苯酚或苯甲醚。

[0026] 在另一个实施例中并且有利地,在具有式 (I) 的化合物中,R₁表示H,R₂表示叔丁基并且n = 1,R₂优选是在对位上。

[0027] 根据本发明的羟基化方法使之尤其有可能以苯酚为起始,以小于1.4、优选小于1.2、更优选小于1、优选严格小于0.8并且更优选严格小于0.7的PC/HQ摩尔比来制备对苯二酚和邻苯二酚。有利的是,PC/HQ摩尔比为至少等于0.05。

[0028] 优选地,该氧化剂是过氧化氢(H₂O₂)。优选地,以相对于具有式 (I) 的化合物从0.005至0.60、优选从0.05至0.50并且甚至更优选从0.15至0.35的摩尔比来使用该氧化剂。过氧化氢滴定度典型地为从10%至70%并且通常为从20%至30%。

[0029] 优选地,羟基化反应是在一种溶剂存在下进行的,该溶剂尤其选自质子性溶剂和非质子性溶剂,或这些溶剂的混合物。该方法尤其可以在水、一种质子性溶剂、一种非质子性溶剂、或一种水/质子性溶剂或水/非质子性溶剂混合物中进行。该质子性溶剂可以选自水、醇类(尤其是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇或叔丁醇)、以及酸类(尤其是乙酸)。该羟基化反应特别优选在水中进行。该非质子性溶剂可以是丙酮和任意其他酮,腈类,诸如乙腈,或酯类,诸如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯或乙酸丁酯。

[0030] 优选地,相对于化合物 (I),以从0.05至50并且优选从0.2至20的摩尔比例来使用该溶剂。

[0031] 根据一种变体,如以上所规定的,水可以与其他溶剂按从1/0.01至1/20并且优选从1/0.1至1/2的水/溶剂摩尔比例进行混合。

[0032] 在一个具体实施例中,根据本发明的方法是一种用于苯酚的羟基化导致形成邻苯二酚和对苯二酚的方法。以一种特别有利的方式,本发明的方法使之有可能以小于1.4、优选小于1.2、更优选小于1、甚至更优选严格小于0.8并且更优选严格小于0.7的PC/HQ摩尔比获得对苯二酚和邻苯二酚。

[0033] 在另一个具体实施例中,根据本发明的方法是一种用于苯甲醚的羟基化的方法。

[0034] 在另一个具体实施例中,根据本发明的方法是一种用于对叔丁基苯酚的羟基化的方法。

[0035] 本发明的方法尤其可以在从50°C至120°C并且优选从70°C至100°C的温度下进行。

[0036] 本发明的方法尤其可以进行从5分钟至几天的一段时间,例如从5分钟至100小时。

[0037] 根据本发明的方法有利地在以分批模式、半分批模式或连续模式运行的反应器中

进行。可以使用各种类型的反应器来进行根据本发明的方法。有利的是,根据本发明的方法是在一个搅拌式反应器或级联的搅拌式反应器或可替代地在一个活塞流反应器(例如水平地、竖直地或倾斜放置的管式反应器)中进行。

[0038] 根据本发明的方法优选地以从0.001至0.30、优选从0.01至0.10并且甚至更优选从0.01至0.06的沸石相对于具有式(I)的化合物的质量比来进行。

[0039] 优选地,用于进行根据本发明的羟基化方法的熟化钛硅分子筛沸石分别是来自MFI族或来自MEL族的沸石TS-1或TS-2。在现有技术中描述了此类沸石,但根据本发明通过在结晶之前引入一个熟化步骤对其进行改性以便用于进行根据本发明的羟基化方法。

[0040] 因此本发明涉及一种熟化的钛硅分子筛沸石,优选熟化的TS-1或TS-2,优选TS-1,其特征为表观平均粒径为从10至300 nm,优选从20至150 nm并且更优选从35至75 nm。根据谢乐公式(Scherrer formula)由X射线衍射线的半高宽来计算微晶的平均表观尺寸。选择用线(101) ($2\theta = 7.9^\circ$) (图1)来进行。用XPERT Pro衍射仪来进行各种材料的结构研究。在从 5° 至 90° 的 2θ 角度范围内以每 0.02° 步长200秒来记录衍射图。微晶的尺寸还通过配备有InLens检测器的Ultra 55蔡司(Zeiss)场效应扫描电子显微镜(SEM/FEG) (图2)以及配备有场发射炮(field emission cannon)在200 kV下运行的Jeol 2010F透射电子显微镜(图3)来确定。还通过动态光散射(DLS)来确定微晶的尺寸分布。使用来自科瑞激光技览(Cordouan Technologies)公司的Vasco DL135粒度计在 20°C 下进行这些测量。用帕德-拉普拉斯(Padé-Laplace)算法由自相关函数计算微晶的尺寸分布(图4)。将这些测量应用于在软化水中被稀释从10至400倍和/或用超声处理1至10分钟的合成溶液(即应用于在材料熟化之后、结晶之后并且煅烧之前所获得的溶液),而且也应用于在将50至100 mg的煅烧催化剂分散于10 g的软化水之后所获得的并且用超声处理15分钟的溶液。

[0041] 优选地,这种沸石还以在 550 cm^{-1} 处的红外线吸收带和在 960 cm^{-1} 处的红外线吸收带为特征(图5)。还观测到了对于任何基于 SiO_2 的材料常规地获得的在 420 cm^{-1} 、 800 cm^{-1} 、 1070 cm^{-1} 和 1220 cm^{-1} 处的红外线吸收带。 960 cm^{-1} 处的带的面积(A_{960})与 550 cm^{-1} 处的带的面积(A_{550})之间的比率在0与1之间并且优选在0.4与0.7之间的范围内。用Jasco 4200傅里叶变换红外光谱仪(FT/IR)以衰减全反射(ATR)在400与 4000 cm^{-1} 之间进行这些分析。

[0042] 优选地,这种沸石还以210与240 nm之间的紫外吸收带为特征(图6)。还可以通过这种表征技术来证明氧化钛(紫外吸收带在约330-360 nm处)的存在。用珀金埃尔默(Perkin-Elmer) Lambda 950分光光度计对190与500 nm之间的波长进行这些分析。

[0043] 根据本发明的羟基化方法中所用的根据本发明的熟化沸石可以是有利地通过一种包含熟化步骤的制造方法获得的。

[0044] 有利的是,此熟化步骤使之有可能获得一种沸石,该沸石具有从 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 并且优选从60至 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 的外表面积(由根据t-曲线法(t-plot method)表示的氮吸附曲线的斜率来测量)和/或从5至50 nm并且优选从10至30 nm的晶粒间距离(根据巴瑞特-乔伊纳-海伦德法(Barrett-Joyner-Halenda method)= BJH法来测量)。有利的是,这种沸石的比表面积(根据布鲁诺尔-埃米特-泰勒法(Brunauer-Emmett-Teller method)= BET法来测量)是在 350 与 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 之间,并且优选在 400 与 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 之间。微孔尺寸是特别地在0.40与0.50 nm之间并且优选在0.44与0.46 nm之间(由霍瓦特-川添法(Horvath-Kawazoe method)= HK法测量)。对随相对压力 P/P_0 而变的能够被吸附到多孔固体表面上的氮的量的

测量,使之有可能确定这些孔的比表面积、体积以及直径。使用Belsorp Max仪器在液氮(在-196℃下)中进行氮的吸附和脱附。在次级真空下、在250℃下对样品进行预处理16小时。分析样品的质量为约50-100 mg。TS-1的氮吸附和脱附等温线作为实例报告在图7中。氮吸附首先在微孔中发生。因此,曲线第一部分($P/P_0 < 0.02$)的分析使之有可能确定微孔的体积和尺寸(BET法和HK法)。接着,一旦这些微孔已被充满,则吸附在颗粒之外发生。利用该曲线的第二部分($0.02 < P/P_0 < 0.85$)获得该材料的外表面积(由t-曲线法测量)。最后,对于大于0.85的相对压力,我们观测到由于材料介孔中的毛细冷凝引起的滞后。这些介孔是晶粒间孔,由这些颗粒粘结在一起而产生。该曲线的最后部分($P/P_0 > 0.85$)的分析使之有可能确定这些介孔的体积和尺寸(相当于晶粒间距离)(BJH法)。

[0045] 优选地,该沸石具有从0.0001至0.10并且优选从0.0001至0.05的Ti/(Ti + Si)摩尔比,例如从0.005至0.04。

[0046] 本发明还涉及一种用于制备钛硅分子筛沸石的方法,该方法包括以下步骤:

a)由至少一种硅源、至少一种钛源、至少一种矿化剂以及至少一种结构化剂制备一种沸石前体;

b)对该前体进行熟化;

c)使该熟化的前体结晶,并且任选地

d)对该熟化并且结晶的前体进行煅烧以尤其获得根据本发明的沸石。

[0047] 制备前体的步骤a)可以根据本领域的普通技术人员已知的任何方法来进行。

[0048] 在一个具体实施例中,步骤a)是根据A.J.H.P.范德波尔等人(应用催化A辑总论1992 92 93-111)进行的,并且尤其包括以下步骤:

i. 将钛源与硅源混合;

ii. 在冷条件下,优选在0℃下,将结构化剂和矿化剂的水溶液逐滴添加到i)中所得到的溶液中;

iii. 将ii)中所得到的溶液加热到从60℃至100℃的温度,优选80℃;

iv. 加入软化水。

[0049] 优选地,将根据步骤(i)的混合物在从20℃至50℃并且优选从25℃至40℃的温度下搅拌30分钟至2小时,优选1小时。

[0050] 优选地,步骤(ii)是在惰性气氛下,例如在氩气下进行的。

[0051] 在另一个具体实施例中,步骤a)是根据A. Thangaraj等人(催化杂志(J. Catal.)1991,130,1-8)进行的,并且尤其包括以下步骤:

1) 将一种硅源与一种结构化剂和矿化剂的水溶液混合;

2) 将一种钛源与一种醇(尤其是异丙醇)混合;

3) 在低温(优选0℃)下将来自步骤2)的溶液逐滴添加到来自步骤1)的溶液中;

4) 加热;

5) 加入软化水。

[0052] 优选地,在步骤3)之前在室温(20℃-25℃)下进行根据步骤1)的混合0.5至5小时并且优选2至4小时。

[0053] 优选地,步骤4)的温度为从60℃至100℃,例如80℃。

[0054] 在另一个具体实施例中,步骤a)是根据塞拉诺(Serrano)等人(微孔材料杂志

(Micro. Mater.) 1995, 4, 273-282) 进行的, 并且尤其包括以下步骤:

- A) 用一种酸化水溶液(优选HCl水溶液)对一种硅源进行水解;
- B) 将一种钛源溶解于一种醇(尤其是异丙醇)中;
- C) 将溶液B) 加入到溶液A) 中;
- D) 加入一种结构化剂和矿化剂的水溶液;
- E) 干燥并且得到一种固体材料;
- F) 用一种结构化剂和矿化剂的水溶液对步骤E) 中所得到的材料逐滴地进行浸渍, 并且均化。

[0055] 在步骤D) 结束时, 该材料凝固成一种固体。

[0056] 步骤E) 在从60°C至130°C的温度下, 例如100°C下进行6小时至5天, 例如3天。

[0057] 钛源和硅源可以是本领域的普通技术人员已知的可以用来制备钛硅分子筛沸石的任何化合物(例如由佩雷戈(Perego)等人(应用催化A辑: 总论(Applied Catalysis A: General), 2001, 221, 63-72)所描述的那些)。优选地, 钛源和硅源选自钛或硅氧化物类、钛或硅醇盐类以及钛或硅卤化物类。优选地, 钛源是一种钛醇盐, 例如四乙氧基钛(TEOT)或四丁氧基钛(TBOT)。优选地, 硅源是一种硅醇盐, 例如原硅酸四乙酯(TEOS)。

[0058] 根据本发明, 术语“结构化剂”是指一种将允许形成沸石的结构导向剂。术语“矿化剂”是指其作用为催化钛源和硅源的水解和缩聚的任何化学物种。同一种物种可以充当结构化剂以及矿化剂。可单独或作为混合物用于制备TS-1的各种结构化剂选自四丙基铵(TPA⁺)、四乙基铵(TEA⁺)、四丙基磷鎓(TPP⁺)、四乙基磷鎓(TEP⁺)以及六丙基-1, 6-己二铵(二-TPA⁺), 则矿化剂可能为选自HO⁻、F⁻以及胺的平衡离子。可单独或作为混合物用于制备TS-2的各种结构化剂选自四丁基铵(TBA⁺)以及3, 5-二甲基-N, N-二乙基哌啶鎓(DMDEP⁺), 则矿化剂可能为选自HO⁻、F⁻以及胺的平衡离子。

[0059] 优选地, 在本发明的方法中, 氢氧化四丙基铵(TPAOH)充当结构化剂和矿化剂(TPA⁺结构化剂和HO⁻矿化剂)。结构化剂的水溶液典型地是一种含有按重量计20%与40%之间的结构化剂的水溶液。

[0060] 有利的是, 结构化剂/Si摩尔比和矿化剂/Si摩尔比, 并且尤其是TPAOH/Si摩尔比, 为从0.09至0.55并且优选从0.17至0.45。

[0061] 有利的是, H₂O/Si摩尔比是在4与80之间并且优选在10与30之间。

[0062] 在一种特别有利的方式中, 钛硅分子筛沸石的熟化步骤b) 对应于在结晶之前的带有或不带有搅拌的在从20°C至120°C的温度、优选在从70°C至100°C的温度并且更优先80°C或90°C下的一个热式加热步骤。优选地, 进行熟化步骤b) 持续30分钟与9个月之间, 并且优选1小时与15天之间。在一个具体实施例中, 熟化步骤b) 对应于结晶之前的在从20°C至120°C并且优选从20°C至110°C的温度下持续30分钟至9个月的一个热式加热步骤。优选地, 该熟化步骤在70°C与100°C之间进行1小时与15天之间的时间, 并且优先在80°C下进行10与35小时之间的时间, 或者可替代地在90°C下进行2与20小时之间的时间。对于更高的温度, 熟化时间将优先为更短。

[0063] 在另一个实施例中, 钛硅分子筛沸石的熟化步骤对应于结晶之前的带有或不带有搅拌的在从40°C至120°C的温度下持续1至180分钟的一个微波加热步骤。在与热式加热相当的温度下, 微波加热将使之有可能缩短熟化时间。在与热式加热相当的时间下, 微波加热

将使之有可能降低熟化温度。

[0064] 结晶步骤c) 可以在带有或不带有搅拌、于系统的自生压力下或一种惰性气体(例如氮气)的压力下进行,例如在从10至120 巴并且优选从20至120 巴的压力下。

[0065] 在另一个实施例中,结晶步骤c) 可以在带有或不带有搅拌下通过微波加热在从140°C至200°C的温度(例如175°C)下进行少于8小时并且特别优选少于3小时的一段时间,例如从1至60分钟。

[0066] 该用于制备钛硅分子筛沸石的方法还可以包括一个对步骤c) 的结晶材料进行清洗的步骤。这个步骤可以通过本领域的普通技术人员已知的任何方法并且尤其通过用去离子水进行清洗来进行。这个步骤尤其可以通过将步骤c) 中所得到的材料分散于去离子水中来进行,并且此清洗步骤可以重复数次并且优选直到清洗后的溶液的pH小于9。

[0067] 该用于制备沸石的方法还可以包括一个回收已清洗的材料的步骤。这个步骤可以通过本领域的普通技术人员已知的任何方法并且尤其通过离心(尤其通过低温下离心)来进行。然后通过本领域的普通技术人员已知的任何方法对如此得到的材料进行干燥,尤其是通过在从70°C至110°C的温度下进行雾化或简单干燥10至48小时。

[0068] 该用于制备沸石的方法还可以包括一个最终的煅烧步骤。这个步骤可以通过本领域的普通技术人员已知的任何方法来进行,尤其是通过在从350°C至750°C的温度下(例如550°C下)进行加热2至24小时。

[0069] 优选地,熟化步骤b) 使之有可能在不改变沸石的催化性能的情况下,通过热式加热来减少结晶步骤c) 的持续时间,该持续时间在175°C下通常应该为多于1天。因此,以一种特别有利的方式,该结晶步骤在带有或不带有搅拌的情况下在从140°C至200°C(例如175°C)下进行少于1天,优选少于12小时并且特别优选少于8小时,例如从3至6小时的一段时间。

[0070] 本发明还涉及一种钛硅分子筛沸石,该钛硅分子筛沸石可以通过制备其的方法获得。

[0071] 通常,熟化之后、结晶之后并且煅烧之前所得到的颗粒的尺寸与熟化之后、结晶之后并且煅烧之后所得到的那些相当或甚至相同。

[0072] 现在将借助于非限制性的示意性实例来说明本发明。

[0073] 在这些实例中,除非另外指明,所有的百分比均按重量基准给出,除非另外指明,温度以摄氏度表示,并且除非另外指明,压力为大气压。

[0074] 图1示出了一种TS-1类型的钛硅分子筛沸石的X射线衍射图,该钛硅分子筛沸石已经历了在80°C下持续14小时的一个熟化步骤,并且然后已在175°C下结晶了5天。在图1中,I表示散射强度并且 θ 表示入射光束与散射光束之间的角度的一半。

[0075] 图2是一种TS-1类型的钛硅分子筛沸石的SEM图像,该钛硅分子筛沸石已经历了在80°C下持续14小时的一个熟化步骤,并且然后已在175°C下结晶了5天。

[0076] 图3是一种TS-1类型的钛硅分子筛沸石的TEM图像,该钛硅分子筛沸石已经历了在80°C下持续23小时的一个熟化步骤,并且然后已在175°C下结晶了5天。

[0077] 图4示出了一种TS-1类型的钛硅分子筛沸石的随颗粒的直径D而变的粒子数(population)(颗粒数量的百分比),该钛硅分子筛沸石已经历了在80°C下持续23小时的一个熟化步骤,并且然后已在175°C下结晶了5天。

[0078] 图5示出了一种TS-1类型的钛硅分子筛沸石的红外光谱,该钛硅分子筛沸石已经历了在80°C下持续14小时的一个熟化步骤,并且然后已在175°C下结晶了5天。在图5中,R表示反射率并且 σ 表示波数。

[0079] 图6示出了一种TS-1类型的钛硅分子筛沸石的紫外光谱,该钛硅分子筛沸石已经历了在80°C下持续14小时的一个熟化步骤,并且然后已在175°C下结晶了5天。在图6中, $F(R\infty)$ 表示粉末的无限厚度的库贝卡-芒克函数(Kubelka-Munk function)并且 λ 表示波长。

[0080] 图7示出了一种TS-1类型的钛硅分子筛沸石的氮吸附和脱附等温线,该钛硅分子筛沸石已经历了在80°C下持续14小时的一个熟化步骤,并且然后已在175°C下结晶了5天。在图7中,V表示标准温压条件(STP)下当量的气体比吸附体积并且 P/P_0 表示相对于大气压的气体的相对压力。

[0081] 图8示出了多种TS-1类型的钛硅分子筛沸石的紫外光谱,这些钛硅分子筛沸石已在80°C下熟化14小时,并且然后在175°C下结晶6小时、24小时或5天。在图8中, $F(R\infty)$ 表示粉末的无限厚度的库贝卡-芒克函数(Kubelka-Munk function)并且 λ 表示波长。

[0082] 实例:

根据本发明用于制备钛硅分子筛沸石的方法A

前体的制备

将377 mmol的 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (TEOS)(西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich) $\geq 99.0\%$)以及8 mmol的 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (TEOT)(阿法埃莎公司(Alfa Aesar) 99+%)加入用氩气流冲洗过的聚丙烯烧瓶中。然后将此第一溶液在35°C下搅拌1小时。接着,通过用软化水稀释25%商购溶液(阿克罗斯公司(Acros))来制备含有在水中按重量计为20%的132 mmol的 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}$ (TPAOH)的第二溶液。在0°C下逐滴地进行该TPAOH溶液的添加。然后在80°C下对反应混合物进行加热持续约3小时。最后,加入37 g的软化水,使得前体溶液的体积等于高压釜的体积的2/3,然后在该高压釜中使钛硅分子筛沸石结晶。所得到的澄清溶液的摩尔组成为: $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{TPAOH}/\text{H}_2\text{O} = 1/0.02/0.35/21$ 。

[0083] 前体的熟化

将所得到的前体放入一个250 mL的高压釜中,并且然后在不搅拌的情况下、在给定的80°C或90°C的温度下、在自生压力下加热从4.5至48小时的给定时间。

[0084] 结晶

在不搅拌的情况下,使熟化的前体在175°C下、在自生压力下结晶6小时至5天。

[0085] 清洗、干燥、煅烧

通过在9°C和12 000 rpm下离心30至45分钟来回收结晶步骤后所得到的材料,并且然后对其进行清洗,即将其分散于约150至200 mL的软化水中并且留置搅拌约1小时。将该清洗操作重复足够次数(通常为三次),使得最终清洗水的pH小于9。在每次清洗之间,通过在9°C和12 000 rpm下离心30至45分钟来回收固体。接着,将产物在80°C下干燥约16小时并且然后于空气中在550°C下煅烧3小时。

[0086] 此方法A描述了一种钛硅分子筛-1(TS-1)沸石的制备。通过在前体的制备过程中用TBAOH或允许合成TS-2的任何其他结构化剂来代替TPAOH,生产钛硅分子筛-2(TS-2)沸石是可能的。

[0087] 用于制备钛硅分子筛沸石的方法B

前体的制备

将在水中按重量计为20%的377 mmol的TEOS和132 mmol的TPAOH加入用氩气流冲洗过的聚丙烯烧瓶中。然后将此第一溶液在室温下搅拌3小时。然后通过将8 mmol的Ti(OC₄H₉)₄ (TBOT) (阿克罗斯公司99%) 稀释于218 mmol的异丙醇(阿克罗斯公司99.5%) 中来制备第二溶液。在持续用氩气冲洗的情况下,在0℃下逐滴进行此第二溶液的添加。然后通过在80℃下对反应混合物进行加热持续约3小时来除去存在的各种醇。最后,加入37 g的软化水,使得前体溶液的体积等于高压釜的体积的2/3,然后在高压釜中使钛硅分子筛沸石结晶。所得到的澄清溶液的摩尔组成为:SiO₂/TiO₂/TPAOH/H₂O = 1/0.02/0.35/21。

[0088] 前体的熟化

将所得到的前体放入一个250 mL的高压釜中,并且然后在不搅拌的情况下、在80℃下、在自生压力下加热14小时的给定时间。

[0089] 结晶

在不搅拌的情况下,使熟化的前体在175℃下、在自生压力下结晶5天。

[0090] 清洗、干燥、煅烧

通过在9℃和12 000 rpm下离心30至45分钟来回收结晶步骤后所得到的材料,并且然后对其进行清洗,即将其分散于约150至200 mL的软化水中并且留置搅拌约1小时。将该清洗操作重复足够次数(通常为三次),使得最终清洗水的pH小于9。在每次清洗之间,通过在9℃和12 000 rpm下离心30至45分钟来回收固体。接着,将产物在80℃下干燥约16小时并且然后于空气中在550℃下煅烧3小时。

[0091] 用于制备钛硅分子筛沸石的方法C

前体的制备

首先在搅拌的情况下用35.2 mL的处于237 mmol/L的HCl水溶液使211 mmol的TEOS在室温下水解2小时。将预先溶解于1.61 mol的异丙醇中的4.3 mmol的TBOT加入此溶液中。然后将所得到的混合物留置搅拌20分钟。接着,逐滴添加在水中按重量计为25%的14 mmol的TPAOH。添加该TPAOH几秒后, SiO₂-TiO₂共凝胶凝固成一种固体。然后将此固体在100℃下干燥3天。然后回收了16.7 g的干共凝胶。对此共凝胶进行研磨,并且然后在水中按重量计为20%的60 mmol的TPAOH进行浸渍。通过将TPAOH的水溶液逐滴添加到放置于聚丙烯烧杯中的共凝胶上来进行此浸渍。用刮勺来均化该混合物。最后,得到一种相对流态膏,其摩尔组成为SiO₂/TiO₂/TPAOH/H₂O = 1/0.02/0.35/13。

[0092] 前体的熟化

将所得到的前体放入一个250 mL的高压釜中,并且然后在不搅拌的情况下、在80℃下、在自生压力下加热14小时的给定时间。

[0093] 结晶

在不搅拌的情况下,使熟化的前体在175℃下、在自生压力下结晶5天。

[0094] 清洗、干燥、煅烧

通过在9℃和12 000 rpm下离心30至45分钟来回收结晶步骤后所得到的材料,并且然后对其进行清洗,即将其分散于约150至 200 mL的软化水中并且留置搅拌约1小时。将该清洗操作重复足够次数(通常为三次),使得最终清洗水的pH小于9。在每次清洗之间,通过在9℃和12 000 rpm下离心30至45分钟来回收固体。接着,将产物在80℃下干燥约16小时并且

然后于空气中在550℃下煅烧3小时。

[0095] 根据本发明用于制备钛硅分子筛沸石的方法D

前体的制备

将在水中按重量计为20%的377 mmol的TEOS和132 mmol的TPAOH加入用氩气流冲洗过的聚丙烯烧瓶中。然后将此第一溶液在室温下搅拌3小时。然后通过将8 mmol的Ti(OC₄H₉)₄ (TBOT) (阿克罗斯公司99%) 稀释于218 mmol的异丙醇(阿克罗斯公司99.5%) 中来制备第二溶液。在持续用氩气冲洗的情况下,在0℃下逐滴进行此第二溶液的添加。然后通过80℃下对反应混合物进行加热持续约3小时来除去存在的各种醇。最后,加入37 g的软化水,使得前体溶液的体积等于高压釜的体积的2/3,然后在高压釜中使钛硅分子筛沸石结晶。所得到的澄清溶液的摩尔组成为:SiO₂/TiO₂/TPAOH/H₂O = 1/0.02/0.35/21。

[0096] 前体的熟化

将所得到的前体放入一个250 mL的高压釜中,并且然后在不搅拌的情况下、在80℃和30巴下加热14小时的给定时间。通过一种惰性气体(诸如氮气)来调节压力。

[0097] 结晶

在不搅拌的情况下,使熟化的前体在175℃和60巴下结晶5天。通过一种惰性气体(诸如氮气)来调节压力。

[0098] 清洗、干燥、煅烧

通过在9℃和12 000 rpm下离心30至45分钟来回收结晶步骤后所得到的材料,并且然后对其进行清洗,即将其分散于约150至200 mL的软化水中并且留置搅拌约1小时。将该清洗操作重复足够次数(通常为三次),使得最终清洗水的pH小于9。在每次清洗之间,通过在9℃和12 000 rpm下离心30至45分钟来回收固体。接着,将产物在80℃下干燥约16小时并且然后于空气中在550℃下煅烧3小时。

[0099] 苯酚羟基化反应

苯酚的羟基化在一个一升的半分批搅拌式反应器(500 rpm)中进行,首先向该反应器中加入200 g的苯酚、60 g的溶剂(诸如水、丙酮或甲醇)以及6 g的催化剂(TS-1或TS-2)。该反应器配备有一个夹套,一种被加热到85℃的热交换流体在该夹套中循环以在反应介质中获得80℃的温度。反应的开始对应于开始引入在水中按重量计为26%的69.5 g的过氧化氢。在2小时内逐滴添加此溶液。在该过氧化氢水溶液添加结束之后,采集两个或三个5至10 g的反应介质的样品。这些样品使之既可能通过电位测定来确定过氧化氢的剩余量,而且还可能通过液相色谱分析来定量邻苯二酚(PC)和对苯二酚(HQ)。在这些操作条件下,苯酚/H₂O₂/H₂O摩尔比为1/0.25/2.9并且苯酚/TS-1质量比为1/0.03。

[0100] 过氧化氢水溶液以及苯酚转化产物的测定

通过碘离子的氧化以及用硫代硫酸钠反测定所形成的碘来测定过氧化氢水溶液。用于此分析的电位滴定工作站为来自雷迪美特(Radiometer Analytical)公司的Titralab® 865。

[0101] 通过液相色谱(Agilent 1200系列)来分析邻苯二酚和对苯二酚。

[0102] 在随后的实例中,以下缩写具有如下含义:

过氧化氢的转化度(DC(H₂O₂))对应于所转化的过氧化氢的摩尔数与所引入的过氧化氢的摩尔数之间的比率。

[0103] 二酚反应产率(RY(HQ + PC)/H₂O₂)对应于所形成的二酚(邻苯二酚 + 对苯二酚)的摩尔数与所引入的过氧化氢的摩尔数之间的比率。

[0104] 邻苯二酚反应产率(RY(PC)/H₂O₂)对应于所形成的邻苯二酚的摩尔数与所引入的过氧化氢的摩尔数之间的比率。

[0105] 对苯二酚反应产率(RY(HQ)/H₂O₂)对应于所形成的对苯二酚的摩尔数与所引入的过氧化氢的摩尔数之间的比率。

[0106] 二酚选择性(CY(HQ + PC)/H₂O₂)对应于所形成的二酚(邻苯二酚 + 对苯二酚)的摩尔数与所转化的过氧化氢的摩尔数之间的比率。

[0107] 实例1:熟化步骤对TS-1在苯酚羟基化反应中的催化性能的影响

用根据方法C(实例1.1和1.2)、根据方法A(实例1.3)、根据方法D(实例1.4)以及根据方法B(实例1.5)得到的沸石来进行上述的苯酚羟基化反应,其中熟化步骤在80℃下进行14小时,结晶步骤在175℃下进行5天,并且煅烧步骤在550℃下进行3小时。样品是在H₂O₂添加结束15和60分钟后从反应介质采集的。结果呈现在表1中。

[0108] 用根据方法C(实例1.6)、方法A(实例1.7)以及方法D(实例1.8)得到的但没有经历熟化步骤的沸石来进行对比反应。这些沸石只经历了在175℃下持续5天的结晶步骤以及在550℃下持续3小时的煅烧步骤。样品是在H₂O₂添加结束15和60分钟后从反应介质采集的。结果呈现在表2中。

根据本发明的实例	1.1		1.2		1.3		1.4		1.5	
样品采集 (T ₀ = 2 h = H ₂ O ₂ 的添加时间)	T ₀ + 15 min	T ₀ + 60 min	T ₀ + 15 min	T ₀ + 60 min	T ₀ + 15 min	T ₀ + 60 min	T ₀ + 15 min	T ₀ + 60 min	T ₀ + 15 min	T ₀ + 60 min
DC(H ₂ O ₂) (%)	89	99	93	99	84	98	93	99	85	98
RY(HQ)/H ₂ O ₂ (%)	49	53	46	46	43	46	49	49	40	49
RY(PC)/H ₂ O ₂ (%)	30	32	29	28	27	29	29	31	29	30
RY(HQ + PC)/H ₂ O ₂ (%)	79	85	75	74	70	75	78	80	70	78
CY(HQ + PC)/H ₂ O ₂ (%)	89	86	81	75	83	76	83	80	82	79
PC/HQ 摩尔比	0.62	0.61	0.63	0.62	0.64	0.63	0.59	0.63	0.73	0.61

表1

对比实例	1.6		1.7		1.8	
	$T_0 + 15$ min	$T_0 + 60$ min	$T_0 + 15$ min	$T_0 + 60$ min	$T_0 + 15$ min	$T_0 + 60$ min
DC(H ₂ O ₂) (%)	67	81	65	80	74	89
RY(HQ)/H ₂ O ₂ (%)	26	31	24	28	32	37
RY(PC)/H ₂ O ₂ (%)	20	24	21	23	23	26
RY(HQ + PC)/H ₂ O ₂ (%)	46	54	45	52	55	63
CY(HQ + PC)/H ₂ O ₂ (%)	69	67	69	65	74	71
PC/HQ 摩尔比	0.78	0.77	0.89	0.83	0.71	0.70

表 2

[0109] 结果显示,在熟化步骤之后进行结晶的材料的催化性能明显好于没有经过熟化而进行结晶的材料的那些。确切地,从动力学观点来看,在过氧化氢水溶液添加结束15分钟之后($T_0 + 15$ min),对于根据方案A(实例1.3)制备的熟化TS-1观测到84%的H₂O₂转化率,而对于根据相同方案合成的但没有经过熟化步骤(实例1.7)的材料H₂O₂转化率只有65%。此外,对于相当的过氧化氢转化率(约80%),此相同材料具有83%的PC + HQ相对于过氧化氢的选择性(实例1.3),而对于其没有熟化的同系物(实例1.7)该选择性只有69%。可以用所有根据其他方案合成的TS-1产物来进行相同的观测。此外,与合成方案无关地,观测到对于在80℃下熟化14小时的TS-1产物获得了接近0.60的PC/HQ摩尔比。

[0110] 实例2:熟化步骤对TS-1结构的影响

根据方法A(实例2.1)、方法D(实例2.2)、方法C(实例2.3)以及方法B(实例2.4)来制备沸石,其中在80℃下进行熟化步骤4.5至48小时或者不进行熟化步骤。所制备的所有沸石都经历了在175℃下持续5天的结晶步骤以及在550℃下持续3小时的煅烧步骤。

[0111] 在熟化、结晶和煅烧步骤之后,通过X射线衍射(XRD)和透射电子显微术(TEM)来确定微晶的尺寸。还使用在软化水中被稀释从10至400倍和/或用超声处理1至10分钟的合成水溶液(即在材料熟化之后、结晶之后并且煅烧之前所获得的溶液),而且还使用在将50至100 mg的熟化、结晶并且煅烧的催化剂分散于10 g的软化水中之后所获得的并且用超声处理15分钟的溶液通过动态光散射(DLS)来确定微晶的尺寸。通过氮的吸附/脱附来确定外表面积和晶粒间距离。结果呈现在表3中。

实例	熟化	XRD	DLS			TEM	氮吸附/脱附	
		微晶的表观平均尺寸(线 101)(nm)	熟化和结晶之后并且煅烧之前的尺寸(nm)	熟化、结晶并且煅烧之后的尺寸(nm)	粒子数(微晶数量的%)	微晶尺寸(nm)	S_v (m^2/g) [t 曲线]	D_{BJH} (nm) [BJH]
2.1	无	90	---	---	---	90-160	39	50 ± 20
	4.5 h/80°C	67	71	71	94	50-110	63	22 ± 7
	14 h/80°C	55	---	59	97	30-90	79	19 ± 5
	23 h/80°C	56	56	54	97	30-90	83	16 ± 6
	48 h/80°C	55	51	51	98	40-90	82	21 ± 7
2.2	无	95	---	---	---	---	33	40 ± 15
	14 h/80°C	50	---	---	---	---	72	19 ± 5
2.3	无	110	---	---	---	---	22	60 ± 20
	14 h/80°C	68	---	---	---	---	60	30 ± 10
2.4	14 h/80°C	55	---	---	---	---	79	19 ± 6

表 3

[0112] 在80°C下熟化的材料的主要特征在于,颗粒的表观平均尺寸比没有熟化的材料的表观平均尺寸小约1.5至2倍(在DLS分析之后确定,通过TEM观测并且在XRD分析之后由线(101)的半高宽计算的尺寸)。此外,无论合成方案,观测到的是,如果沸石经历了一个熟化步骤,则无论80°C下的熟化时间,均得到了50至70 nm的TS-1颗粒。由于熟化后的颗粒更小,晶粒之间的间距(通过BJH法确定的 $D_{晶粒间}$)也因此更小。此外,在80°C下熟化4.5至48小时的沸石具有的外表面积与没有熟化的材料的外表面积的约两倍一样大。由DLS,无论合成方案以及80°C下的熟化时间,在熟化和结晶步骤之后并且在煅烧步骤之前得到的微晶的尺寸与在熟化、结晶以及煅烧步骤之后得到的微晶的尺寸相似或甚至相同。

[0113] 实例3:熟化时间和温度对TS-1在苯酚羟基化反应中的催化性能的影响

用根据方案A制备的不同沸石来进行以上提出的羟基化反应,这些沸石已经历的熟化步骤为在80°C下4.5小时(实例3.2)、14小时(实例3.3)、23小时(实例3.4)以及48小时(实例3.5),以及在90°C下14小时(实例3.6)以及23小时(实例3.7)。

[0114] 还用通过方法A获得的但没有使其经受熟化步骤的一种沸石来进行苯酚羟基化的对比实例(实例3.1)。

[0115] 所制备的所有沸石都经历了在175°C下持续5天的结晶步骤以及在550°C下持续3小时的煅烧步骤。

[0116] 样品是在 H_2O_2 添加结束15和60分钟后从反应介质采集的。结果呈现在表4中。

实例	3.1		3.2		3.3		3.4		3.5		3.6		3.7	
熟化	无		4.5h/80°C		14 h/80°C		23 h/80°C		48 h/80°C		14 h/90°C		23 h/90°C	
样品采集 ($T_0 = 2 \text{ h} = \text{H}_2\text{O}_2$ 的添加时间)	$T_0 + 15$ min	$T_0 + 60$ min	$T_0 + 15$ min	$T_0 + 60$ min	$T_0 + 15$ min	$T_0 + 60$ min	$T_0 + 15$ min	$T_0 + 60$ min	$T_0 + 15$ min	$T_0 + 60$ min	$T_0 + 15$ min	$T_0 + 60$ min	$T_0 + 15$ min	$T_0 + 60$ min
DC(H_2O_2) (%)	65	80	80	94	84	98	93	99	65	82	78	95	83	98
RY(HQ)/ H_2O_2 (%)	24	28	32	40	43	46	47	49	28	34	36	41	36	37
RY(PC)/ H_2O_2 (%)	21	23	23	28	27	29	29	30	20	24	24	27	24	24
RY(HQ + PC)/ H_2O_2 (%)	45	52	55	68	70	75	77	78	48	58	60	68	59	61
CY(HQ + PC)/ H_2O_2 (%)	69	65	69	72	83	76	83	79	74	71	77	72	71	63
PC/HQ 摩尔比	0.89	0.83	0.69	0.69	0.64	0.63	0.62	0.60	0.71	0.69	0.68	0.65	0.66	0.65

表 4

[0117] 注意到的是,通过使熟化温度在80°C与90°C之间以及熟化时间在4.5与48小时之间改变,可能使对于对苯二酚和邻苯二酚相对于过氧化氢的选择性(CY(HQ + PC)/ H_2O_2)在60%与85%之间的范围内变化。另一方面,无论熟化的催化剂,PC/HQ摩尔比是相似的或者甚至相同的,并且严格小于0.70。

[0118] 实例4:结晶时间对熟化的TS-1在苯酚羟基化反应中的催化性能的影响

用根据方案A制备的不同沸石来进行以上提出的羟基化反应,这些沸石已经历了在80°C下持续14小时的熟化步骤以及在175°C下持续6小时(实例4.1)、24小时(实例4.2)以及5天(实例4.3)的结晶步骤。所有沸石都在550°C下煅烧3小时。

[0119] 样品是在 H_2O_2 添加结束15和60分钟后从反应介质采集的。结果呈现在表5中。

实例	4.1		4.2		4.3	
结晶	6 h/175°C		24 h/175°C		5 天/175°C	
样品采集 ($T_0 = 2 \text{ h} = \text{H}_2\text{O}_2$ 的添加时间)	$T_0 + 15$ min	$T_0 + 60$ min	$T_0 + 15$ min	$T_0 + 60$ min	$T_0 + 15$ min	$T_0 + 60$ min
DC(H_2O_2) (%)	84	98	95	99	84	98
RY(HQ)/ H_2O_2 (%)	43	46	44	48	43	46
RY(PC)/ H_2O_2 (%)	27	28	28	29	27	29
RY(HQ + PC)/ H_2O_2 (%)	70	74	72	77	70	75
CY(HQ + PC)/ H_2O_2 (%)	84	75	76	78	83	76
PC/HQ 摩尔比	0.64	0.61	0.62	0.61	0.64	0.63

表 5

[0120] s结果显示,在80°C下熟化14小时之后,可以在不改变TS-1的催化性能的情况下将175°C下的结晶时间降低到6小时。确切地,在过氧化氢实质上完全转化的情况下,对于6小时、24小时以及5天的175°C下的结晶时间,CY(HQ + PC)/ H_2O_2 值是非常相似的,并且分别为

75%、78%以及76%。最后,无论175℃下的结晶时间,PC/HQ摩尔比为0.60。

[0121] 实例5:结晶时间对TS-1特征的影响

根据方案A制备的不同沸石经历了在80℃下持续14小时的熟化步骤以及在175℃下持续6小时(实例5.1)、24小时(实例5.2)以及5天(实例5.3)的结晶步骤。所有沸石都在550℃下煅烧3小时。

[0122] 通过XRD和DLS来确定微晶的尺寸。结果呈现在表6中。

实例	结晶	Ti/(Ti + Si)摩尔(±0.001)	XRD	DLS	
			微晶的表观平均尺寸(线101)(nm)	尺寸(nm)	粒子数(微晶数量的%)
5.1	6 h/175℃	0.013	49	—	—
5.2	24 h/175℃	0.016	53	54	93
5.3	5天/175℃	0.020	55	59	97

表6

[0123] 结果显示,对于事先在80℃下熟化14小时的材料来说,微晶的尺寸(为约50 nm)并不取决于175℃下的结晶时间。另一方面,观测到的是,随着结晶时间增加,材料的钛含量增大。对于6小时、24小时以及5天的175℃下的结晶时间,Ti/(Ti + Si)摩尔比分别为0.013、0.016以及0.020。如图8中证实的,0.013至0.016和0.020的钛含量上的增大对应于逐渐增多的锐钛矿的形成。

[0124] 实例6:在钛硅分子筛沸石类型的催化剂存在下溶剂的性质在苯酚羟基化反应中的影响

用不同的溶剂或溶剂的混合物,诸如水(实例6.1)、水/丙酮(实例6.2)以及水/甲醇(实例6.3)来进行以上提出的羟基化反应。

[0125] 用于该苯酚羟基化反应的沸石是根据方案A制备的,并且首先使其在80℃下经受熟化步骤23小时,并且然后在175℃下经受结晶步骤5天,并且最后在550℃下经受煅烧步骤3小时。

[0126] 样品是在H₂O₂添加结束15、60或120分钟后从反应介质采集的。结果呈现在下表中。

实例	6.1			6.2			6.3		
溶剂	水			水/丙酮			水/甲醇		
样品采集 ($T_0 = 2 \text{ h} =$ H_2O_2 的添加时间)	$T_0 + 15$ min	$T_0 + 60$ min		$T_0 + 15$ min	$T_0 + 60$ min	$T_0 + 120$ min	$T_0 + 15$ min	$T_0 + 60$ min	$T_0 + 120$ min
DC(H_2O_2) (%)	93	99		67	84	97	70	90	98
RY(HQ)/ H_2O_2 (%)	47	49		27	32	35	32	36	37
RY(PC)/ H_2O_2 (%)	29	30		26	30	33	22	25	25
RY(HQ + PC)/ H_2O_2 (%)	77	78		52	62	68	54	60	62
CY(HQ + PC)/ H_2O_2 (%)	83	79		79	74	70	77	67	63
PC/HQ 摩尔比	0.62	0.60		0.96	0.95	0.94	0.69	0.69	0.69

[0127] 结果显示,苯酚羟基化的最好溶剂是单独使用的水。确切地,从动力学观点来看,在过氧化氢添加结束60分钟之后($T_0 + 60 \text{ min}$),对于在水中进行的苯酚羟基化观测到了过氧化氢的完全转化,而对于在水/丙酮和水/甲醇中的苯酚羟基化则转化率分别只有84%和90%。此外,对于相当的过氧化氢转化率(约100%),在水中进行的苯酚羟基化导致了79%的PC + HQ相对于过氧化氢的选择性,这高于在水/丙酮和水/甲醇混合物中的苯酚羟基化所得到的PC + HQ相对于过氧化氢的选择性,它们分别为70%和63%。最后,在水中进行的苯酚羟基化获得了更低的PC/HQ比($\text{PC}/\text{HQ} = 0.60$)。对于在水/丙酮和水/甲醇溶剂混合物中进行的苯酚羟基化,这分别为0.94和0.69。

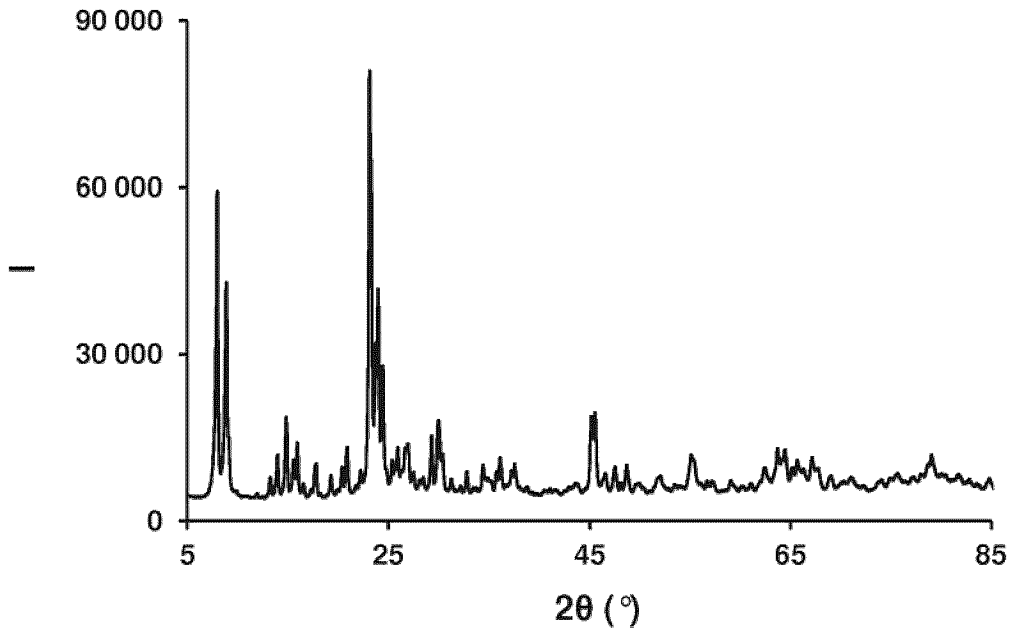
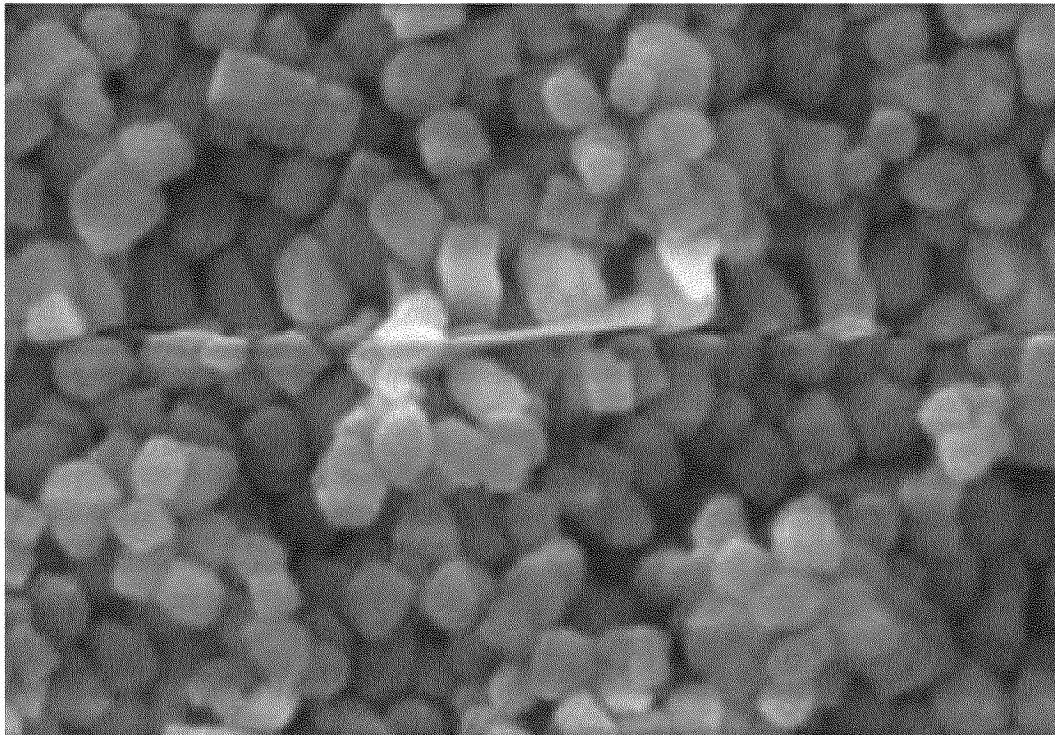


图 1



100 nm

图 2

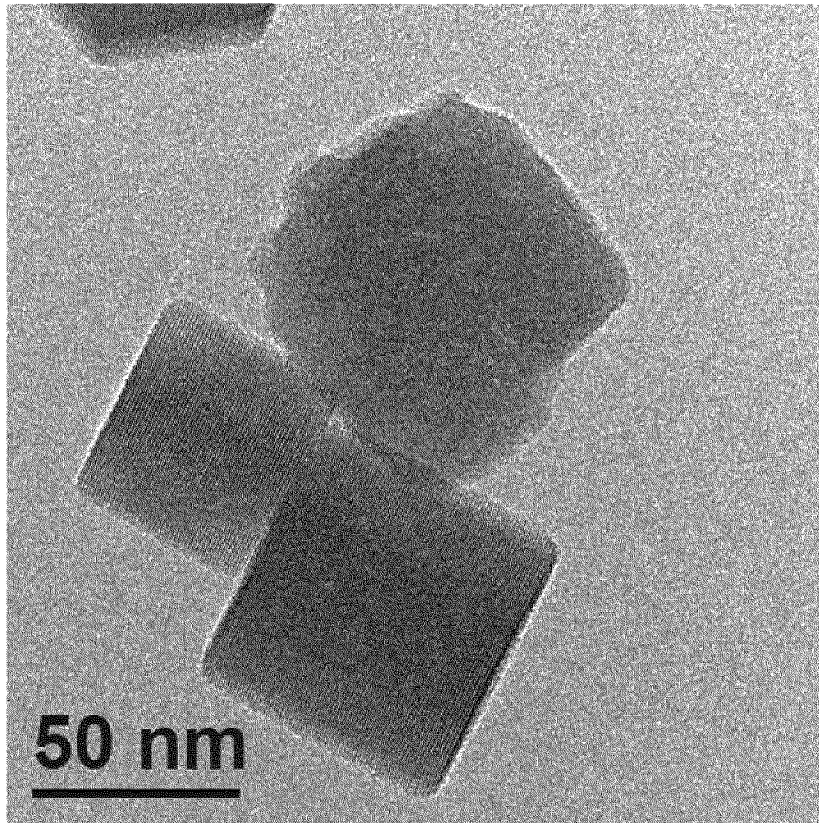


图 3

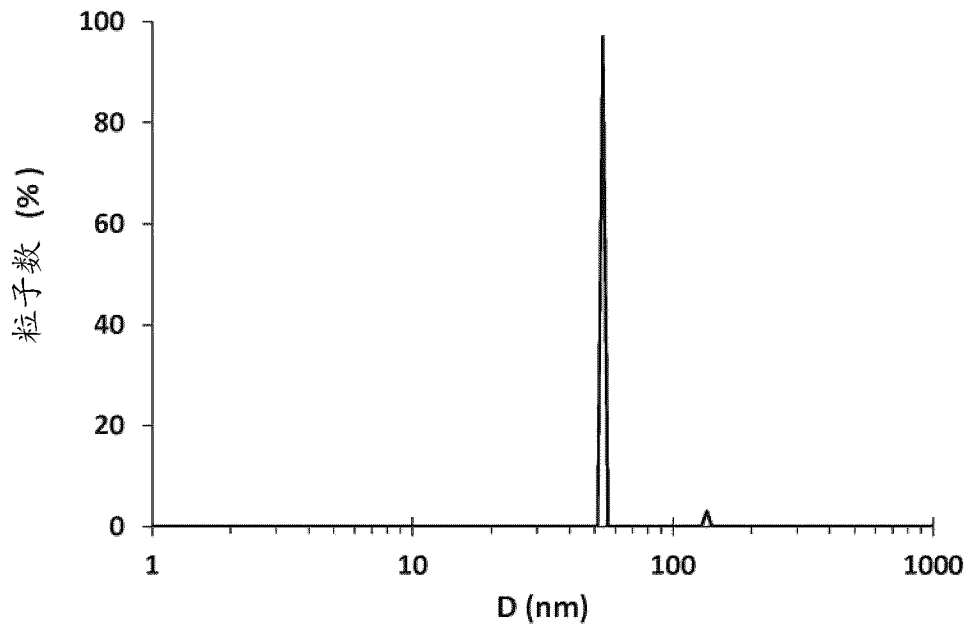


图 4

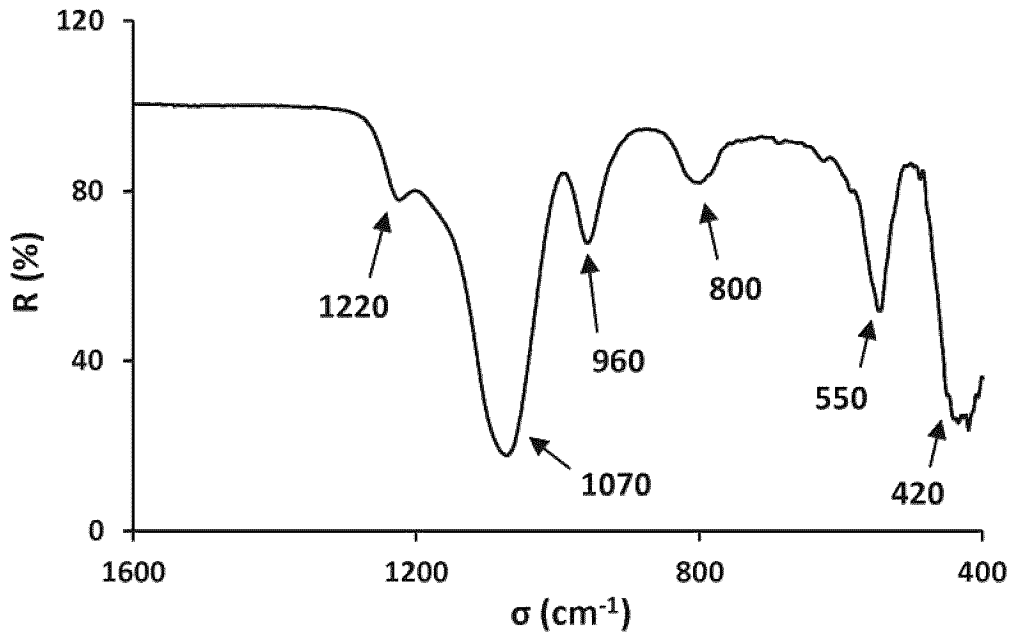


图 5

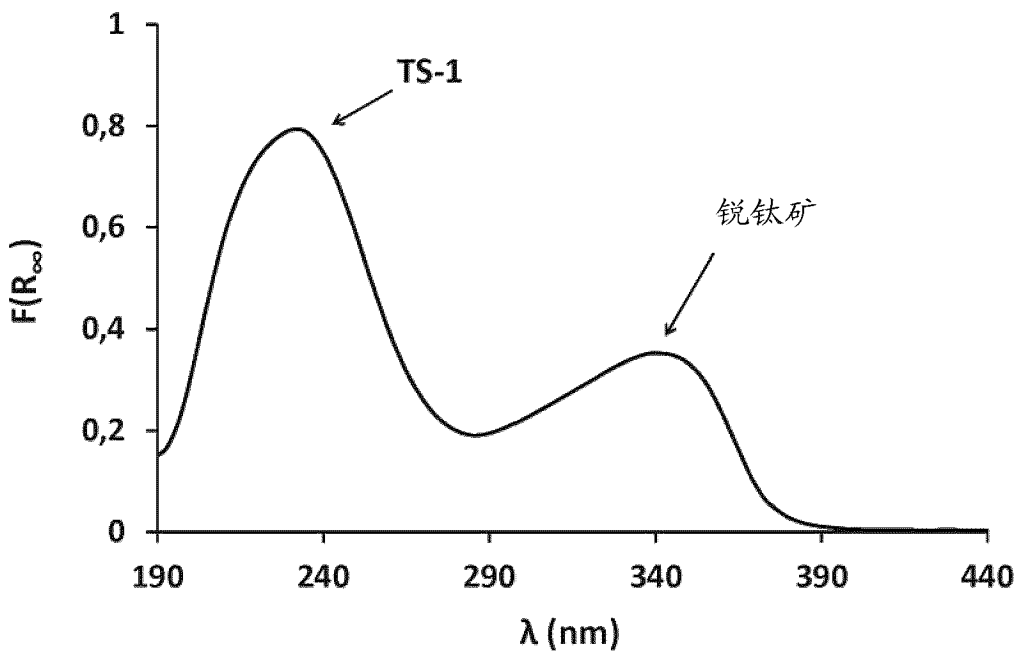


图 6

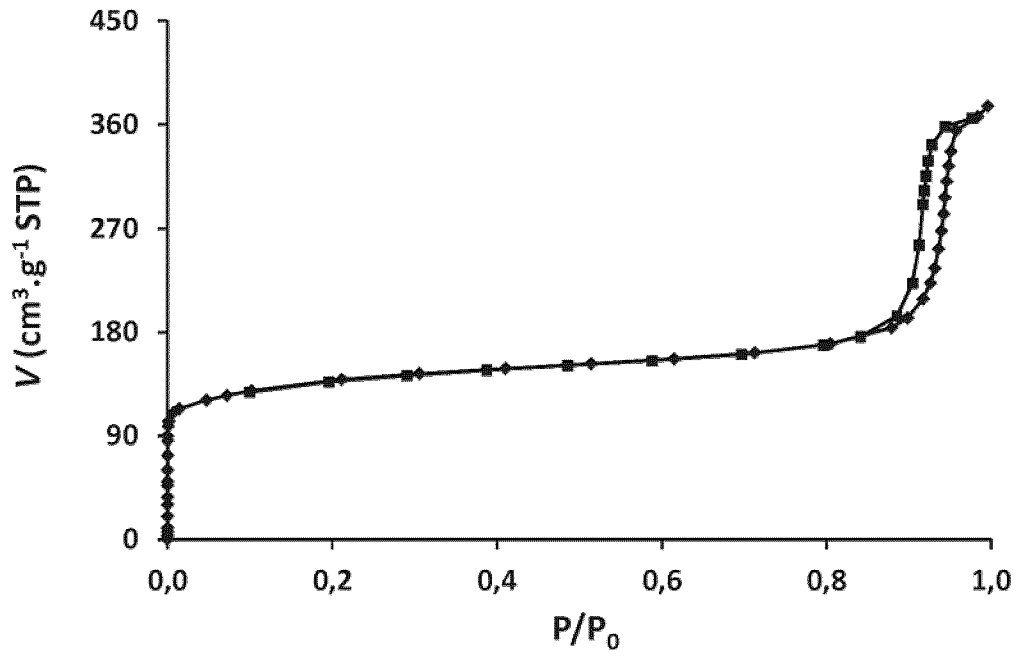


图 7

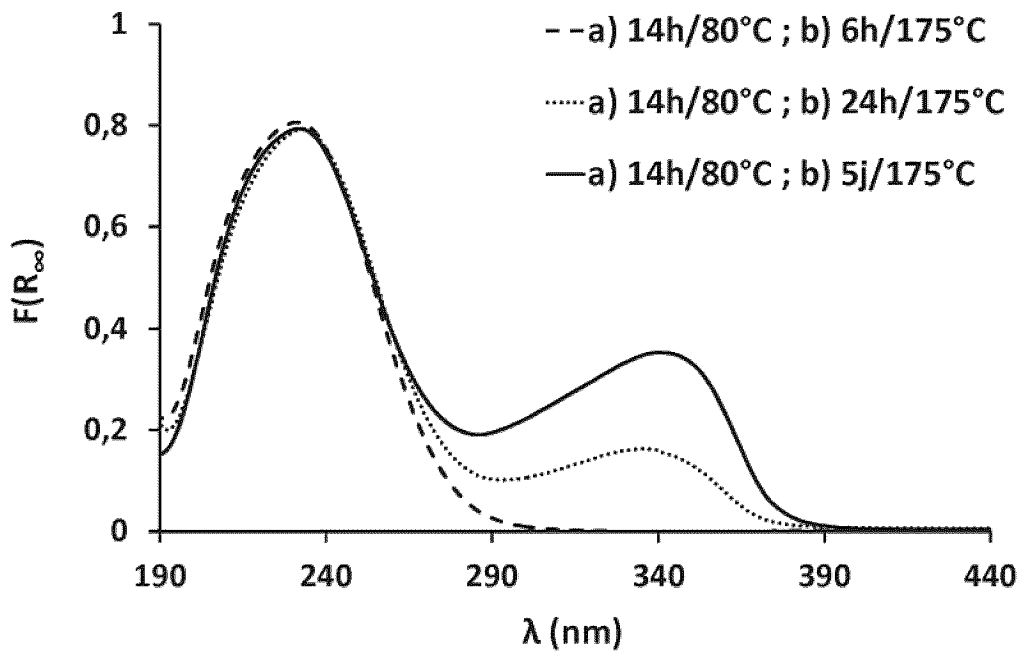


图 8