

一种锡钛硅分子筛及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及一种锡钛硅分子筛及其制备方法和应用。

5 背景技术

近年来,在工业生产过程中,非均相催化剂具有可重复利用和易分离等优点而引起了人们的高度重视。在含氧烃环境友好转化反应中,杂原子分子筛展示出了常规方法无可比拟的优势。1983年,Taramasso等首次合成TS-1分子筛,人们陆续将其它杂原子(如Fe、Sn、V、Zr
10 和Ga等)插入到分子筛拓扑结构中,制备出了多种杂原子分子筛。含Sn分子筛通过同晶取代作用将四配位锡原子均匀插入到分子筛骨架空间结构中,赋予了其独特的酸催化性能,成为具有重要潜在工业应用价值的杂原子分子筛催化材料。骨架四配位锡原子的空轨道可以接受孤对电子,对含氧官能团具有较强的活化性能,因此锡硅分子筛在固
15 体Lewis酸催化反应中展现出了良好的催化性能。常应用于糖类异构化反应、制备乳散及其衍生物反应、Baeyer-Villiger反应及Meerwein-Ponndorf-Verley Oxidation反应。

常见的锡硅分子筛包括Sn-MFI、Sn-BEA、Sn-MEL、Sn-MWW、Sn-USY等。1994年,Ramaswamy等通过水热法首次合成了Sn-MFI
20 分子筛。Sn-MFI分子筛不但具有锡的酸催化功能,而且还具有ZSM-5分子筛的择形作用。但是,水热法合成锡硅分子筛时采用的无机锡源都带有一定酸性,其对分子筛合成的碱性环境产生一定影响,导致锡源投料较多时,分子筛无法结晶,因此,水热合成的锡硅分子筛含有的四配位骨架锡活性中心有限。

25 为了克服这一问题,近年来研究人员开发了后插入法合成锡硅分子筛。Li等(The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(9):3663-3670.)将脱铝Beta分子筛与SnCl₄蒸气在673-773K充分接触,可合成锡含量高达6.1wt%的Sn-Beta分子筛。Hammond等(Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(47):11736-11739.)将乙酸锡和脱铝Beta
30 分子筛混合均匀,再经高温焙烧得到较高锡含量的Sn-Beta分子筛。虽然后插入法可以制备高骨架锡含量的锡硅分子筛,但是后插入法合成过程中仍存在诸多问题:脱铝过程随机产生骨架缺陷类型和数量,因

此很难通过增补锡原子来消除全部羟基缺陷，导致合成重复性较差；后插入的锡原子随机分布于分子筛骨架上，而不是全位于热力学稳定位置，因此骨架锡在反应过程中易流失，导致其活性稳定性较差。锡原子可能会沉积在分子筛颗粒表面，导致其无法均匀插入锡硅分子筛骨架而产生 SnO_2 聚集体。

发明内容

本发明的目的是提供一种锡钛硅分子筛及其制备方法和应用，本发明的锡钛硅分子筛的催化活性中心较多，具有较优的催化性能。

为了实现上述目的，本发明第一方面提供一种锡钛硅分子筛，所述锡钛硅分子筛中骨架锡活性中心的电子结合能为 488.5eV 以下。

可选地，所述锡钛硅分子筛中钛与硅的摩尔比为 $0.005-0.03$ ，和/或锡与硅的摩尔比为 $0.005-0.025$ 。

可选地，所述骨架锡活性中心的电子结合能为 $488.0-488.4\text{eV}$ 。

可选地，该锡钛硅分子筛中骨架钛活性中心的电子结合能为 $460.0-461.2\text{eV}$ 。

可选地，该锡钛硅分子筛中三甲基膦探针分子吸附双量子核磁骨架锡物种对应的磷化学位移数据为 $\leq -23\text{ppm}$ 。

可选地，该锡钛硅分子筛中三甲基膦探针分子吸附双量子核磁骨架钛物种对应的磷化学位移数据为 $\geq -34\text{ppm}$ 。

可选地，所述锡钛硅分子筛的外比表面积为 $100-150\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔体积为 $0.25-0.35\text{cm}^3/\text{g}$ 。

可选地，所述锡钛硅分子筛为 Sn-Ti-MFI 分子筛或 Sn-Ti-MEL 分子筛。

可选地，所述 Sn-Ti-MEL 分子筛具有长条状晶粒交叉堆叠的结构，优选地所述晶粒的长为 $10-50\text{nm}$ ，宽为 $10-30\text{nm}$ 。

本发明第二方面提供一种制备本发明第一方面提供的锡钛硅分子筛的方法，该方法包括：

S1、将有机硅源、有机碱、溶剂、锡源、钛源和碱性模板剂混合，得到第一混合物；其中，所述有机碱为四丙基氢氧化铵和/或四丁基氢氧化铵；所述有机硅源、所述有机碱、所述溶剂、所述锡源和所述钛源用量的摩尔比为 $1: (0.05-0.6): (10-30): (0.005-0.04): (0.005-0.04)$ ，其中所述有机硅源以 SiO_2 计，所述锡源以 SnO_2 计，所述钛源以 TiO_2

计；所述锡源与所述碱性模板剂用量的摩尔比为 1: (1-10)，所述锡源以阴离子计；

S2、将所述第一混合物在 30-80℃ 下加热 2-10 小时，得到第二混合物；

5 S3、使所述第二混合物在 120-200℃ 下进行水热反应 2-7 天，得到第三混合物；

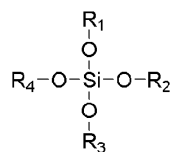
S4、将所述第三混合物中的固体取出，并进行干燥和焙烧。

可选地，所述锡源与所述碱性模板剂用量的摩尔比为 1: (4-8)。

可选地，所述有机硅源、所述有机碱、所述溶剂、所述锡源和所述
10 钛源用量的摩尔比为 1: (0.1-0.4): (15-30): (0.01-0.03): (0.01-0.03)。

可选地，步骤 S1 包括：将所述有机硅源、所述有机碱、所述溶剂和所述钛源混合得到第四混合物，将得到的第四混合物与所述锡源混合搅拌 0.5-2 小时后，再加入所述碱性模板剂，得到所述第一混合物。

可选地，所述有机硅源具有如下式 (I) 所示的结构，



15

式 (I)

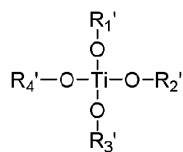
式 (I) 中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自 C1-C4 烷基，例如 C1-C4 的直链烷基和 C3-C4 的支链烷基；优选为正硅酸四甲酯、正硅酸四乙酯、正硅酸四正丙酯和正硅酸四正丁酯中的一种或几种；更优
20 选为正硅酸四乙酯和/或正硅酸四甲酯；

可选地，所述溶剂选自去离子水和/或蒸馏水；

可选地，所述碱性模板剂选自氨、脂肪族胺、脂肪族醇胺和季铵碱中的一种或几种；优选为氨水、乙胺、四丙基氢氧化铵和三乙醇胺中的一种或几种；

25 可选地，所述锡源选自氯化锡、五水氯化锡、氯化亚锡、二水氯化亚锡、锡酸钙、锡酸钾、锡酸钠、锡酸锂、硫酸亚锡和焦磷酸亚锡中的一种或多种；优选为五水氯化锡；

可选地，所述钛源具有如下式 (II) 所示的结构，



式 (II)

式 (II) 中, R_1' 、 R_2' 、 R_3' 和 R_4' 各自独立地选自 C1-C6 烷基, 例如 C1-C6 的直链烷基和 C3-C6 的支链烷基; 所述钛源优选为钛酸四甲酯、
5 钛酸四乙酯、钛酸四异丙酯和钛酸四丁酯中的一种或几种。

可选地, S3 中所述水热反应的条件包括: 温度为 120-170℃, 时间为 2-5 天。

本发明第三方面提供一种本发明第一方面提供的锡钛硅分子筛在二羟基丙酮制备乳酸酯, 醛酮氨肟化反应, 烯烃环氧化反应或芳烃/烷
10 烃氧化反应中的应用。

本发明第四方面提供一种含有本发明第一方面提供的锡钛硅分子筛的催化剂。

通过上述技术方案, 本发明的锡钛硅分子筛的催化活性中心多, 骨架锡的电子结合能向低偏移, 电子云密度增大, 有利于提高分子筛
15 的催化性能。

本发明的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

附图是用来提供对本发明的进一步理解, 并且构成说明书的一部分
20 分, 与下面的具体实施方式一起用于解释本发明, 但并不构成对本发明的限制。在附图中:

图 1 是本发明实施例 1 制备的锡钛硅分子筛的 XPS 图;

图 2 是本发明对比例 1 制备的锡钛硅分子筛的 XPS 图。

具体实施方式

25 以下结合附图对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是, 此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明, 并不用于限制本发明。

本发明第一方面提供一种锡钛硅分子筛, 锡钛硅分子筛中骨架锡活性中心的电子结合能为 488.5eV 以下。锡钛硅分子筛中钛与硅的摩

尔比可以为 0.005-0.03，优选 0.005-0.02，和/或锡与硅的摩尔比可以为 0.005-0.025，优选 0.005-0.02。

根据本发明，骨架锡是指能够插入分子筛骨架的锡原子。本发明的锡钛硅分子筛在含有骨架锡的基础上还含有骨架钛，可以进一步增加分子筛的 Lewis 酸的种类和数量，使催化活性中心增加，且本发明的分子筛中骨架锡的电子结合能较低，电子云的密度增大，有利于提高催化性能，特别是提高分子筛对二羟基丙酮制备乳酸酯，醛酮氨肟化反应，烯烃环氧化反应或芳烃/烷烃氧化反应的催化性能。

在本发明的一种具体实施方式中，骨架锡活性中心的电子结合能为 488.0-488.4eV。

在本发明的一种具体实施方式中，骨架钛活性中心的电子结合能为 460.8-461.2eV。

根据本发明，锡钛硅分子筛的外比表面积可以为 100-150m²/g，总孔体积可以为 0.25-0.35cm³/g，优选地，外比表面积为 100-140m²/g，总孔体积为 0.27-0.32cm³/g。外比表面积是指分子筛单位质量物料所具有的总面积（除微孔表面积外）。

根据本发明，锡钛硅分子筛可以为 Sn-Ti-MFI 分子筛或 Sn-Ti-MEL 分子筛。

在一种具体实施方式中，Sn-Ti-MEL 分子筛具有长条状晶粒交叉堆叠的结构，晶粒的长可以为 10-50nm，宽可以为 10-30nm。长条状是指分子筛晶粒的长径比大于 1，优选大于 1.5，更优选大于 2。晶粒交叉堆叠的结构是指通过高分辨率的透射电镜观察到的 Sn-MEL 分子筛的晶粒无规则堆积、重叠的形貌结构。

本发明第二方面提供一种制备本发明第一方面提供的锡钛硅分子筛的方法，该方法包括：

S1、将有机硅源、有机碱、溶剂、锡源、钛源和碱性模板剂混合，得到第一混合物；其中，有机碱为四丙基氢氧化铵和/或四丁基氢氧化铵；所述有机硅源、所述有机碱、所述溶剂、所述锡源和所述钛源用量的摩尔比为 1: (0.05-0.6): (10-30): (0.005-0.04): (0.005-0.04)，其中所述有机硅源以 SiO₂ 计，所述锡源以 SnO₂ 计，所述钛源以 TiO₂ 计；所述锡源与所述碱性模板剂用量的摩尔比为 1: (1-10)，所述锡源以阴离子计；

S2、将所述第一混合物在 30-80℃下加热 2-10 小时，得到第二混合物；

S3、使所述第二混合物在 120-200℃下进行水热反应 2-7 天，得到第三混合物；

5 S4、将所述第三混合物中的固体取出，并进行干燥和焙烧。

本发明的方法能够增加锡钛硅分子筛中锡与硅的摩尔比和钛与硅的摩尔比，且使得骨架锡的电子结合能向低偏移，增加电子云的密度，制备得到的锡钛硅分子筛对二羟基丙酮制备乳酸酯，醛酮氨肟化反应，烯烃环氧化反应或芳烃/烷烃氧化反应具有较优的催化性能。

10 根据本发明，步骤 S1 中，有机硅源、有机碱、溶剂、锡源和钛源用量的摩尔比可以为 1: (0.1-0.4): (15-30): (0.01-0.03): (0.01-0.03)，其中有机硅源以 SiO_2 计，锡源以 SnO_2 计，钛源以 TiO_2 计。

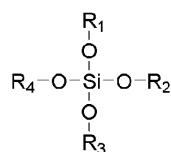
根据本发明，锡源与碱性模板剂用量的摩尔比优选为 1: (4-8)，更优选地，锡源与碱性模板剂用量的摩尔比 1: (4-6)，锡源以阴离子
15 计。

在一种优选的具体实施方式中，步骤 S1 可以包括：将有机硅源、有机碱、溶剂和钛源混合得到第四混合物，将得到的第四混合物与锡源混合搅拌 0.5-2 小时后，再加入碱性模板剂，得到第一混合物。

根据本发明，步骤 S2 可以包括：在搅拌的条件下，将第一混合物
20 在 50-80℃下加热 5-8 小时，得到第二混合物。搅拌可以为本领域的技术人员所常规采用的方式，例如机械搅拌、电磁搅拌等。

根据本发明，步骤 S4 中，对将第三混合物中的固体取出的方法不做具体限制，例如可以采用过滤、离心分离等方式。优选地，将取出的固体洗涤后再进行干燥和焙烧。对洗涤采用的溶液不做限制，可以
25 为任意不与固体反应的液体，例如可以为去离子水。干燥和焙烧为本领域的技术人员所熟知的操作，在一种具体实施方式中，干燥可以在恒温干燥箱中，干燥的条件可以包括：温度为 50-150℃，时间为 2-10 小时，优选 3-10 小时；焙烧可以在马弗炉或者管式炉中，焙烧的条件可以包括：温度为 550-750℃，时间为 3-10 小时，气氛为空气气氛或
30 惰性气氛，其中该惰性气氛中含有氮气和/或惰性气体，惰性气体可以为氩气、氦气等。

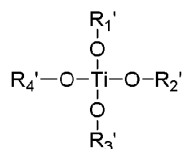
根据本发明，有机硅源可以具有式 (I) 所示的结构，



式 (I)

式 (I) 中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自 C1-C4 的烷基, 该 C1-C4 的烷基可以包括 C1-C4 的直链烷基和 C3-C4 的支链烷基, 例如
 5 可以为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基或叔丁基。在一种优选的具体实施方式中, 有机硅源为正硅酸四甲酯、正硅酸四乙酯、正硅酸四正丙酯和正硅酸四正丁酯中的一种或几种; 更优选为正硅酸四乙酯和/或正硅酸四甲酯。

根据本发明, 钛源可具有如下式 (II) 所示的结构,



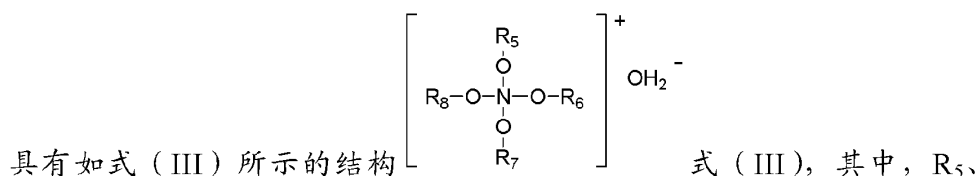
10

式 (II)

式 (II) 中, R_1' 、 R_2' 、 R_3' 和 R_4' 各自独立地选自 C1-C6 的烷基, 该 C1-C6 的烷基可以包括 C1-C6 的直链烷基和 C3-C6 的支链烷基; 在一种优选的具体实施方式中, 所述钛源为钛酸四甲酯、钛酸四乙酯、钛
 15 酸四异丙酯和钛酸四丁酯中的一种或几种。

根据本发明, 碱性模板剂可以选自氨、脂肪族胺、脂肪族醇胺和季铵碱中的一种或几种; 优选为氨水、乙胺、四丙基氢氧化铵和三乙醇胺中的一种或几种。其中, 脂肪族胺可以为各种 NH_3 中的至少一个氢被脂肪族烃基 (优选为烷基) 取代后形成的化合物, 脂肪族醇胺可
 20 以为各种 NH_3 中的至少一个氢被含羟基的脂肪族烃基 (优选为烷基) 取代后形成的化合物。

在一种具体实施方式中, 季铵碱可以为有机季铵碱, 有机季铵碱



R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地为碳原子数为 1-4 的烷基，该烷基可以包括碳原子数为 1-4 的直链烷基和碳原子数为 3-4 的支链烷基，例如可以为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基或叔丁基。

在一种具体实施方式中，脂肪族胺具有如式 (IV) 所示的结构，

- 5 $R^9(NH_2)_n$ 式 (IV)，其中， n 为 1 或 2。当 n 为 1 时， R^9 可以为碳原子数为 1-6 的烷基，该烷基可以包括碳原子数为 1-6 的直链烷基和碳原子数为 3-6 的支链烷基，例如可以为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、异戊基。当 n 为 2 时， R^9 可以为碳原子数为 1-6 的亚烷基，该亚烷基可以包括碳原子数为 1-6 的直链亚烷基和碳原子数为 3-6 的支链亚烷基，例如可以为亚甲基、亚正丙基、亚正丁基、亚正戊基。在一种优选的具体实施方式中，脂肪族胺化合物为乙胺、正丁胺和丁二胺中的一种或几种。

在一种具体实施方式中，脂肪族醇胺具有式 (V) 所示的结构，

$(HOR^{10})_m(NH)_{3m}$ 式 (V)，其中， m 为 1、2 或 3， m 个 R^{10} 可以相同或不同，

- 15 各自独立地选自碳原子数为 1-4 的亚烷基，该亚烷基可以包括碳原子数为 1-4 的直链亚烷基和碳原子数为 3-4 的支链亚烷基，例如可以为亚甲基、亚乙基、亚正丙基和亚正丁基。在一种优选的具体实施方式中，脂肪族醇胺化合物为单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺中的一种或几种。

根据本发明，溶剂可以选自去离子水和/或蒸馏水。

- 20 根据本发明，锡源可以为任意的水溶性无机锡盐，优选为自氯化锡、五水氯化锡、氯化亚锡、二水氯化亚锡、锡酸钙、锡酸钾、锡酸钠、锡酸锂、硫酸亚锡和焦磷酸亚锡中的一种或多种；更优选为五水氯化锡。

- 根据本发明，水热反应为本领域的技术人员所熟知的，例如可以在
25 高压反应釜中进行，对水热反应的压力不做具体限制，可以为反应的自生压力，也可以为额外施加于反应体系的压力。在一种具体实施方式中，水热反应的条件可以包括：温度为 120-170℃，时间为 2-5 天。

- 本发明第三方面提供一种本发明第一方面提供的锡钛硅分子筛在
二羟基丙酮制备乳酸酯，醛酮氨肟化反应，烯烃环氧化反应或芳烃/烷
30 烃氧化反应中的应用。

根据本发明,在溶剂和锡钛硅分子筛的存在下采用二羟基丙酮制备乳酸酯,二羟基丙酮制备乳酸酯所采用的溶剂为本领域的技术人员所熟知的,例如可以为低级醇,更具体地可以为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等。

5 在一种具体实施方式,本发明提供一种锡钛硅分子筛在二羟基丙酮制备乳酸甲酯中的应用,溶剂为甲醇。

对于醛酮氨肟化反应,所采用的溶剂为本领域的技术人员所熟知的,例如可以为低级醇,更具体地可以为甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇等。

对于烯烃环氧化反应,所采用的溶剂为本领域的技术人员所熟知的,
10 例如可以为低级醇,更具体地可以为甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇等。

对于芳烃/烷烃氧化反应,所采用的溶剂为本领域的技术人员所熟知的,例如可以为低级醇,更具体地可以为甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇等。

15 本发明第四方面提供一种含有本发明第一方面提供的锡钛硅分子筛的催化剂。

下面通过实施例来进一步说明本发明,但是本发明并不因此而受到任何限制。

实施例和对比例中所用原料除特别说明以外,均为化学纯试剂。
正硅酸四乙酯购自湖南建长石化有限公司,钛酸四丁酯购自湖南建长
20 石化有限公司,四丁基氢氧化铵购自北京伊诺凯科技有限公司,五水氯化锡购自北京伊诺凯科技有限公司,四丙基氢氧化铵购自北京伊诺凯科技有限公司,二羟基丙酮购自北京伊诺凯科技有限公司,甲醇购自北京伊诺凯科技有限公司,氯化亚锡购自北京伊诺凯科技有限公司,二水氯化亚锡购自北京伊诺凯科技有限公司,三乙醇胺购自北京伊诺
25 凯科技有限公司,乙胺购自北京伊诺凯科技有限公司。

分子筛中骨架锡活性中心的电子结合能通过XPS表征得到;

分子筛中骨架钛活性中心的电子结合能通过XPS表征得到;

双量子核磁分析采用三甲基磷作为探针分子,通过对样品进行前处理后,将三甲基磷吸附到分子筛上,再进行 ^{31}P 和 ^1H 核磁共振谱图的测量,将得到的谱图进行 ^{31}P - ^{31}P 或 ^{31}P - ^1H 关联,得到所述的双量子
30 核磁分析谱图;

分子筛中的钛与硅的摩尔比、锡与硅的摩尔比采用XRF方法测量

得到;

采用 BET 表征测量分子筛的外比表面积和总孔体积;

采用高分辨率 (分辨率为 50nm 尺度) 的透射电镜表征晶粒的长和宽。

- 5 测试例中的乳酸甲酯产率采用气相色谱进行分析, 分析结果采用内标法进行定量, 内标物为萘。其中色谱的分析条件为: Agilent-6890 型色谱仪, HP-5 毛细管色谱柱, 进样量 0.5 μ L, 进样口温度 280 $^{\circ}$ C。柱温在 100 $^{\circ}$ C 保持 2min, 而后以 15 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 200 $^{\circ}$ C, 并保持 3min。FID 检测器, 检测器温度 300 $^{\circ}$ C。

- 10 采用以下公式计算乳酸甲酯产率:

乳酸甲酯收率%=产物中乳酸甲酯的摩尔数/原料中二羟基丙酮的摩尔数 $\times$ 100%, 即乳酸甲酯收率%=乳酸甲酯选择性% $\times$ 二羟基丙酮转化率%。

关于转化率和选择性, 采用以下公式计算:

- 15 转化率(%)=转化的有机物质摩尔数/投入的有机物质摩尔数 $\times$ 100%,

选择性(%)=目的产物的摩尔数/生成的产物的总摩尔数 $\times$ 100%。

实施例 1

- 20 S1、将正硅酸四乙酯: 钛酸四丁酯: 四丙基氢氧化铵: 去离子水按照 1: 0.02: 0.2: 20 的摩尔比混合, 室温进行搅拌; 在上述混合物搅拌过程中, 加入五水氯化锡搅拌 1h, 得到无色透明溶液 (正硅酸四乙酯与五水氯化锡的摩尔比为 1: 0.02), 其中, 正硅酸四乙酯以 SiO_2 计, 五水氯化锡以 SnO_2 计, 钛酸四丁酯以 TiO_2 计; 再加入与五水氯化锡中氯离子等摩尔量的四丙基氢氧化铵, 得到第一混合物;

- 25 S2、将第一混合物置于反应温度为 70 $^{\circ}$ C 的磁力搅拌器上加热赶醇 6 小时, 得到第二混合物;

S3、将第二混合物置于不锈钢密封反应釜中, 在 160 $^{\circ}$ C 和自生压力下晶化反应 3 天, 得到第三混合物;

- 30 S4、将第三混合物进行过滤取出固体, 将得到的固体物质用水洗涤后, 于 110 $^{\circ}$ C 干燥 2 小时, 接着在 550 $^{\circ}$ C 空气气氛中焙烧 6h, 得到本发明的锡钛硅分子筛, 即 Sn-Ti-MFI 分子筛, 其 XPS 图见图 1。

合成锡钛硅分子筛的具体反应条件于表 1 中列出。锡钛硅分子筛的

物化表征和活性评价结果见表 2。

实施例 2-21

按照实施例 1 的方法制备 Sn-Ti-MFI 分子筛,其配比和合成条件和物料配比如表 1 所述;锡钛硅分子筛的物化表征和活性评价结果见表 2,
5 表 1 中未涉及的合成条件参考实施例 1。

实施例 22

S1、将正硅酸四乙酯: 钛酸四丁酯: 四丁基氢氧化铵: 去离子水按照 1: 0.02: 0.2: 20 的摩尔比混合, 室温进行搅拌。在上述混合物搅拌过程中, 加入五水氯化锡搅拌 1h, 得到无色透明溶液(正硅酸四
10 乙酯与五水氯化锡的摩尔比为 1: 0.01, 其中, 正硅酸四乙酯以 SiO_2 计, 五水氯化锡以 SnO_2 计, 钛酸四丁酯以 TiO_2 计。再加入与五水氯化锡中氯离子等摩尔量的四丙基氢氧化铵, 得到第一混合物;

S2、将第一混合物置于反应温度为 70°C 的磁力搅拌器上加热赶醇 6h, 得到第二混合物;

15 S3、将第二混合物置于不锈钢密封反应釜中, 在 160°C 和自生压力下晶化反应 3 天, 得到第三混合物;

S4、将第三混合物进行过滤取出固体, 将得到的固体物质用水洗涤后, 于 110°C 干燥 2 小时, 接着在 550°C 空气气氛中焙烧 6h, 得到本发明的锡钛硅分子筛, 即 Sn-Ti-MEL 分子筛。

20 合成分子筛的具体反应条件于表 1 中列出。锡钛硅分子筛的物化表征和活性评价结果见表 2。

实施例 23-24

按照实施例 22 的方法制备 Sn-Ti-MEL 分子筛, 其配比和合成条件和物料配比如表 1 所述; 锡钛硅分子筛的物化表征和活性评价结果见
25 表 2, 表 1 中未涉及的合成条件参考实施例 22。

对比例 1

本对比例采用水热法制备 Sn-Ti-MFI 分子筛。

将五水合四氯化锡 ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中, 把此水溶液加入正硅酸乙酯 (TEOS) 搅拌, 再加入钛酸四丁酯 (TBOT), 在搅拌下加入四
30 丙基氢氧化铵 (TPAOH, 20% 水溶液) 和水, 持续搅拌 30 分钟得到化学组成为 $0.015\text{TiO}_2: 0.03\text{SnO}_2: \text{SiO}_2: 0.45\text{TPA}: 35\text{H}_2\text{O}$ 的澄清液体, 置于 70°C 老化 6 小时, 然后在 433K 温度下进行晶化 2 天, 之后将得

到的固体过滤，用蒸馏水洗涤后，在 393K 温度下烘干 5 小时，然后在 823K 条件下焙烧 10h 得到分子筛样品。其中，TEOS 用量为 15.31g，TPAOH 的用量为 33.67g，SnCl₄·5H₂O 的用量为 0.38g，TBOT 用量为 0.38g，水的用量为 39.64g。制备得到的 Sn-Ti-MFI 分子筛的 XPS 图见图 2。

对比例 2

本对比例采用水热法制备 Sn-Ti-MEL 分子筛。

将五水合四氯化锡 (SnCl₄·5H₂O) 溶于水中，把此水溶液加入正硅酸乙酯 (TEOS) 搅拌，再加入钛酸四丁酯 (TBOT)，在搅拌下加入四丁基氢氧化铵 (TBAOH, 20% 水溶液) 和水，持续搅拌 30 分钟得到化学组成为 0.015TiO₂: 0.03SnO₂: SiO₂: 0.45TBA: 35H₂O 的澄清液体，置于 70℃ 老化 6 小时，然后在 433K 温度下进行晶化 2 天，之后将得到的固体过滤，用蒸馏水洗涤后，在 393K 温度下烘干 5 小时，然后在 733K 条件下焙烧 10h 得到分子筛样品。其中，TEOS 用量为 15.31g，TBAOH 的用量为 42.96g，SnCl₄·5H₂O 的用量为 0.38g，TBOT 用量为 0.38g，水的用量为 39.64g。

对比例 3-10

按照对比例 1 的方法制备 Sn-Ti-MFI 分子筛，其配比和合成条件和物料配比如表 1 所述；锡钛硅分子筛的物化表征和活性评价结果见表 2，表 1 中未涉及的合成条件参考对比例 1。

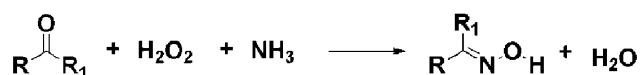
测试例

(1) 二羟基丙酮催化制备乳酸甲酯

将各实施例和对比例得到的样品作为催化剂，进行二羟基丙酮催化制备乳酸甲酯的反应。反应具体条件如下：在淤浆床反应器中，将反应物二羟基丙酮和溶剂甲醇按照摩尔比为 1: 200，催化剂的量为总反应液的 3.0 重量%，在 60℃ 和自生压力下反应，每反应 1 小时取样测定产物的组成，计算结果见表 2。

(2) 醛酮氨肟化反应，

将各实施例和对比例得到的样品作为催化剂，按下式进行反应



其中，R 选自烷基和芳基，例如苯基，R₁ 选自氢和烷基，或者 R 和 R₁ 合在一起形成环。

反应具体条件如下：在淤浆床反应器中，将反应物醛酮、双氧水与溶剂（如叔丁醇）按照摩尔比为 1: 1: 200，催化剂的量为总反应液
5 的 5.0 重量%，在 80℃ 和自生压力下反应，每反应 1 小时取样测定产物的组成，结果参见表 3。

(3) 烯烃环氧化反应

将各实施例和对比例得到的样品作为催化剂，按下式进行反应

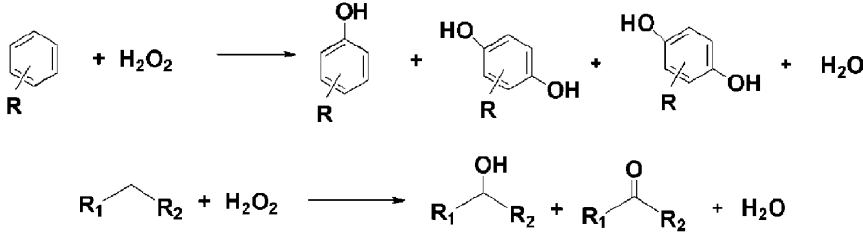


10 其中，R₁ 和 R₂ 分别选自氢和任选含有杂原子（例如氧）的烷基，或者 R₁ 和 R₂ 合在一起形成环。

反应具体条件如下：在淤浆床反应器中，将反应物烯烃、双氧水与溶剂（如叔丁醇）按照摩尔比为 1: 1: 200，催化剂的量为总反应液
15 的 5.0 重量%，在 50℃ 和自生压力下反应，每反应 1 小时取样测定产物的组成，结果参见表 3。

(4) 芳烃/烷烃氧化反应

将各实施例和对比例得到的样品作为催化剂，按下式进行反应



其中，R 选自氢，烷基和羟基，这里 R 可以代表两个取代基，R₁ 和 R₂
20 分别选自氢和烷基，或者 R₁ 和 R₂ 合在一起形成任选烷基取代的环。

反应具体条件如下：在淤浆床反应器中，将反应物（芳烃或烷烃）、双氧水与溶剂（如叔丁醇）按照摩尔比为 1: 1: 200，催化剂的量为总反应液的 5.0 重量%，在 80℃ 和自生压力下反应，每反应 1 小时取样测定产物的组成，结果参见表 3。

表 1

	有机硅源	钛源	无机锡源	碱性模板剂	有机碱	有机硅源: 钛源: 有机碱: 溶剂	有机硅源: 锡源	锡源: 碱性模板剂	步骤 S2 加热的温度和时间	水热反应的温度和时间
实施例 1	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	五水氯化锡	四丙基氢氧化铵	四丙基氢氧化铵	1:0.02:0.2:20	1:0.02	1:1	70℃, 6h	160℃, 3 天
实施例 2	正硅酸四甲酯	钛酸四丁酯	五水氯化锡	四丙基氢氧化铵	四丙基氢氧化铵	1:0.02:0.2:20	1:0.02	1:1	70℃, 6h	160℃, 3 天
实施例 3	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	氯化亚锡	四丙基氢氧化铵	四丙基氢氧化铵	1:0.02:0.2:20	1:0.02	1:1	70℃, 6h	160℃, 3 天
实施例 4	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	二水氯化亚锡	四丙基氢氧化铵	四丙基氢氧化铵	1:0.02:0.2:20	1:0.02	1:1	70℃, 6h	160℃, 3 天
实施例 5	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	五水氯化锡	氨水	四丙基氢氧化铵	1:0.02:0.2:20	1:0.02	1:1	70℃, 6h	160℃, 3 天
实施例 6	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	五水氯化锡	乙胺	四丙基氢氧化铵	1:0.02:0.2:20	1:0.02	1:1	70℃, 6h	160℃, 3 天
实施例 7	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	五水氯化锡	三乙醇胺	四丙基氢氧化铵	1:0.02:0.2:20	1:0.02	1:1	70℃, 6h	160℃, 3 天
实施例 8	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	五水氯化锡	四丙基氢氧化铵	四丙基氢氧化铵	1:0.02:0.1:20	1:0.02	1:1	70℃, 6h	160℃, 3 天
实施例 9	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	五水氯化锡	四丙基氢氧化铵	四丙基氢氧化铵	1:0.02:0.4:20	1:0.02	1:1	70℃, 6h	160℃, 3 天
实施例 10	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	五水氯化锡	四丙基氢氧化铵	四丙基氢氧化铵	1:0.02:0.2:15	1:0.02	1:1	70℃, 6h	160℃, 3 天
实施例 11	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	五水氯化锡	四丙基氢氧化铵	四丙基氢氧化铵	1:0.02:0.2:30	1:0.02	1:1	70℃, 6h	160℃, 3 天
实施例 12	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	五水氯化锡	四丙基氢氧化铵	四丙基氢氧化铵	1:0.02:0.2:20	1:0.01	1:1	70℃, 6h	160℃, 3 天
实施例 13	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	五水氯化锡	四丙基氢氧化铵	四丙基氢氧化铵	1:0.02:0.2:20	1:0.03	1:1	70℃, 6h	160℃, 3 天
实施例 14	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	五水氯化锡	四丙基氢氧化铵	四丙基氢氧化铵	1:0.02:0.2:20	1:0.02	1:1	50℃, 6h	160℃, 3 天
实施例 15	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	五水氯化锡	四丙基氢氧化铵	四丙基氢氧化铵	1:0.02:0.2:20	1:0.02	1:1	80℃, 6h	160℃, 3 天
实施例 16	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	五水氯化锡	四丙基氢氧化铵	四丙基氢氧化铵	1:0.02:0.2:20	1:0.02	1:1	70℃, 5h	160℃, 3 天
实施例 17	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	五水氯化锡	四丙基氢氧化铵	四丙基氢氧化铵	1:0.02:0.2:20	1:0.02	1:1	70℃, 8h	160℃, 3 天
实施例 18	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	五水氯化锡	四丙基氢氧化铵	四丙基氢氧化铵	1:0.02:0.2:20	1:0.02	1:1	70℃, 6h	120℃, 3 天
实施例 19	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	五水氯化锡	四丙基氢氧化铵	四丙基氢氧化铵	1:0.02:0.2:20	1:0.02	1:1	70℃, 6h	170℃, 3 天
实施例 20	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	五水氯化锡	四丙基氢氧化铵	四丙基氢氧化铵	1:0.02:0.2:20	1:0.02	1:1	70℃, 6h	160℃, 2 天
实施例 21	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	五水氯化锡	四丙基氢氧化铵	四丙基氢氧化铵	1:0.02:0.2:20	1:0.02	1:1	70℃, 6h	160℃, 5 天
实施例 22	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	五水氯化锡	四丙基氢氧化铵	四丁基氢氧化铵	1:0.02:0.2:20	1:0.01	1:1	70℃, 6h	160℃, 3 天
实施例 23	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	五水氯化锡	四丙基氢氧化铵	四丁基氢氧化铵	1:0.02:0.2:21	1:0.03	1:1	70℃, 6h	160℃, 3 天
实施例 24	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	五水氯化锡	四丙基氢氧化铵	四丁基氢氧化铵	1:0.02:0.2:22	1:0.02	1:1	70℃, 6h	160℃, 3 天
实施例 25	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	五水氯化锡	四丙基氢氧化铵	四丁基氢氧化铵	1:0.02:0.2:20	1:0.02	1: 9	70℃, 6h	160℃, 3 天

实 施 例 26	正 硅 酸 四 乙 酯	钛 酸 四 丁 酯	五 水 氯 化 锡	四 丙 基 氢 氧 化 铵	四 丁 基 氢 氧 化 铵	1:0.04:0.5:32	1:0.035	1:1	70℃, 6h	160℃, 3 天
对 比 例 1	正 硅 酸 四 乙 酯	钛 酸 四 丁 酯	五 水 氯 化 锡	-	四 丙 基 氢 氧 化 铵	1:0.02:0.2:20	1:0.02	1:1	70℃, 6h	160℃, 3 天
对 比 例 2	正 硅 酸 四 乙 酯	钛 酸 四 丁 酯	五 水 氯 化 锡	-	四 丁 基 氢 氧 化 铵	1:0.02:0.2:20	1:0.02	1:1	70℃, 6h	160℃, 3 天
对 比 例 3	正 硅 酸 四 乙 酯	钛 酸 四 丁 酯	五 水 氯 化 锡	四 丙 基 氢 氧 化 铵	四 丙 基 氢 氧 化 铵	1:0.02:0.01:20	1:0.02	1:1	70℃, 6h	160℃, 3 天
对 比 例 4	正 硅 酸 四 乙 酯	钛 酸 四 丁 酯	五 水 氯 化 锡	四 丙 基 氢 氧 化 铵	四 丙 基 氢 氧 化 铵	1:0.02:0.2:5	1:0.02	1:1	70℃, 6h	160℃, 3 天
对 比 例 5	正 硅 酸 四 乙 酯	钛 酸 四 丁 酯	五 水 氯 化 锡	四 丙 基 氢 氧 化 铵	四 丙 基 氢 氧 化 铵	1:0.02:0.2:20	1:0.001	1:1	70℃, 6h	160℃, 3 天
对 比 例 6	正 硅 酸 四 乙 酯	钛 酸 四 丁 酯	五 水 氯 化 锡	四 丙 基 氢 氧 化 铵	四 丙 基 氢 氧 化 铵	1:0.02:0.2:20	1:0.06	1:1	70℃, 6h	160℃, 3 天
对 比 例 7	正 硅 酸 四 乙 酯	钛 酸 四 丁 酯	五 水 氯 化 锡	四 丙 基 氢 氧 化 铵	四 丙 基 氢 氧 化 铵	1:0.02:0.2:20	1:0.02	1:1	10℃, 6h	160℃, 3 天
对 比 例 8	正 硅 酸 四 乙 酯	钛 酸 四 丁 酯	五 水 氯 化 锡	四 丙 基 氢 氧 化 铵	四 丙 基 氢 氧 化 铵	1:0.02:0.2:20	1:0.02	1:1	70℃, 1h	160℃, 3 天
对 比 例 9	正 硅 酸 四 乙 酯	钛 酸 四 丁 酯	五 水 氯 化 锡	四 丙 基 氢 氧 化 铵	四 丙 基 氢 氧 化 铵	1:0.02:0.2:20	1:0.02	1:1	70℃, 6h	100℃, 3 天
对 比 例 10	正 硅 酸 四 乙 酯	钛 酸 四 丁 酯	五 水 氯 化 锡	四 丙 基 氢 氧 化 铵	四 丙 基 氢 氧 化 铵	1:0.02:0.2:20	1:0.02	1:1	70℃, 6h	160℃, 1 天

表 1 中，有机硅源：钛源：有机碱：溶剂是指有机硅源、钛源、有机碱和溶剂用量的摩尔比，有机硅源：锡源是指有机硅源和锡源用量的摩尔比，锡源：碱性模板剂是指锡源和碱性模板剂用量的摩尔比。

表 2

	骨 架 锡 电 子 结 合 能/eV	骨 架 钛 电 子 结 合 能/eV	双 量 子 核 磁 骨 架 锡 物 种 归 属 /ppm	双 量 子 核 磁 骨 架 钛 物 种 归 属 /ppm	锡 与 硅 的 摩 尔 比, $\times 10^{-2}$	钛 与 硅 的 摩 尔 比, $\times 10^{-2}$	外 比 表 面 积, m ² /g	总 孔 体 积, cm ³ /g	长 条 状 晶 粒		乳 酸 甲 酯 产 率 /%
									长, nm	宽, nm	
实 施 例 1	488.33	460.2	-23.1	-33.9	1.9	2.0	123	0.26	25	15	97
实 施 例 2	488.35	460.3	-24.1	-33.1	1.8	2.0	125	0.28	14	14	98
实 施 例 3	488.39	460.1	-23.9	-33.6	2.0	1.9	113	0.26	17	15	97
实 施 例 4	488.36	460.4	-24.5	-33.7	1.6	1.8	126	0.25	20	18	96
实 施 例 5	488.32	460.5	-23.8	-33.2	1.8	1.8	131	0.27	22	23	97
实 施 例 6	488.33	460.9	-23.2	-32.9	2.1	1.7	124	0.29	26	24	97
实 施 例 7	488.37	460.3	-24.5	-32.8	2.3	1.8	126	0.27	19	23	98
实 施 例 8	488.25	460.4	-23.8	-33.5	2.1	1.9	136	0.28	18	21	95
实 施 例 9	488.43	460.1	-23.4	-33.1	2.0	1.9	133	0.31	21	10	99
实 施 例 10	488.27	460.5	-23.5	-32.8	1.9	1.8	117	0.33	26	14	96
实 施 例 11	488.44	460.9	-24.5	-33.1	1.8	1.7	119	0.29	27	17	98

实施例12	488.26	460.6	-23.4	-33.5	1.7	1.7	123	0.29	31	12	95
实施例13	488.41	460.5	-23.9	-33.9	1.8	1.8	129	0.3	34	13	97
实施例14	488.27	460.1	-24.1	-33.1	1.9	1.9	121	0.31	42	16	95
实施例15	488.43	460.5	-23.5	-33.6	1.9	2.0	125	0.32	44	18	97
实施例16	488.22	460.9	-24.5	-33.7	2.0	2.2	116	0.26	42	19	95
实施例17	488.44	460.3	-23.4	-33.2	2.1	2.1	134	0.25	40	17	98
实施例18	488.25	460.8	-23.9	-32.9	2.2	2.0	125	0.28	38	23	95
实施例19	488.45	460.4	-24.3	-32.8	2.0	2.0	127	0.29	28	24	98
实施例20	488.26	460.3	-24.3	-33.5	2.0	1.9	124	0.33	29	24	95
实施例21	488.43	460.9	-23.7	-33.1	1.9	1.8	123	0.31	31	22	98
实施例22	488.28	461.1	-23.4	-33.5	2.0	1.9	127	0.3	33	21	95
实施例23	488.46	460.7	-24.2	-33.1	2.0	2.8	122	0.3	36	20	97
实施例24	488.33	460.5	-23.8	-32.8	1.9	1.9	131	0.32	38	20	96
实施例25	488.50	460.6	-24.3	-33.1	1.8	1.8	110	0.22	26	29	93
实施例26	488.45	460.8	-23.9	-33.5	1.9	2.9	123	0.26	25	28	92
对比例1	488.69	459.2	-22.8	-34.2	1.9	1.9	125	0.24	12	2	75
对比例2	488.7	459.3	-22.6	-34.7	1.8	1.8	127	0.23	13	3	81
对比例3	488.59	459.4	-22.4	-34.5	1.8	1.9	121	0.25	18	6	78
对比例4	488.56	459.1	-21.6	-35	1.9	1.8	114	0.22	14	8	77
对比例5	488.58	459.6	-21.8	-34.6	2.0	0.09	115	0.26	11	10	72
对比例6	488.52	459.3	-22.1	-34.9	1.9	2.2	111	0.27	12	6	79
对比例7	488.57	459.2	-21.9	-34.8	1.8	1.8	107	0.26	14	7	73
对比例8	488.58	459.5	-21.4	-34.6	1.9	1.9	109	0.25	13	8	74
对比例9	488.59	459.1	-22.2	-34.6	1.7	1.8	104	0.25	13	6	73
对比例10	488.58	459.6	-21.8	-34.4	1.8	1.8	106	0.25	14	9	75

表 3

	醛酮氨肟化反应			烯烃环氧化反应			芳烃/烷烃氧化反应		
	原料名称	原料转化率 (%)	产物选择性 (%)	原料名称	原料转化率 (%)	产物选择性 (%)	原料名称	原料转化率 (%)	产物选择性 (%)
实施例 1	乙醛	96.4	97.4	丙烯	94.9	97.4	苯酚	74.0	96.4
实施例 2	苯甲醛	99.6	100.0	乙烯	98.0	98.6	苯	74.9	97.6
实施例 3	苯乙酮	98.3	99.3	1-己烯	96.7	99.3	环己烷	75.5	98.3
实施例 4	环己酮	99.1	100.1	1-辛烯	97.5	97.8	甲苯	74.3	96.8
实施例 5	环己酮	98.4	99.4	环己烯	96.8	99.4	环辛烷	75.5	98.4
实施例 6	环戊酮	97.5	98.5	丙烯	95.9	98.5	乙苯	74.8	97.5
实施例 7	环辛酮	96.8	97.8	丙烯	95.3	97.8	甲基环己烷	74.3	96.8
实施例 8	甲乙酮	99.2	98.2	环辛烯	97.6	98.2	苯酚	74.6	97.2
实施例 9	丙酮	98.7	99.7	油酸甲酯	97.1	99.7	苯甲酚	75.8	98.7
实施例 10	环己酮	99.1	97.6	1-戊烯	97.5	99.1	1-己烷	75.3	98.1
实施例 11	环己酮	97.9	98.9	丙烯	96.3	98.9	苯酚	75.1	97.9
实施例 12	环辛酮	95.7	96.7	乙烯	94.2	96.7	环辛烷	73.5	95.7
实施例 13	丙酮	98.4	99.4	1-己烯	96.8	99.4	乙苯	75.5	98.4
实施例 14	乙醛	95.4	96.4	1-辛烯	93.9	96.4	苯酚	73.3	95.4
实施例 15	苯甲醛	98.6	99.6	环己烯	97.0	99.6	苯	75.7	98.6
实施例 16	苯乙酮	97.3	98.3	丙烯	95.8	98.3	环己烷	74.7	97.3
实施例 17	环己酮	98.1	99.1	丙烯	96.5	99.1	甲苯	75.3	98.1
实施例 18	环己酮	97.4	98.4	1-丁烯	95.9	98.4	环辛烷	74.8	97.4
实施例 19	环戊酮	96.5	97.5	丙烯	95.0	97.5	乙苯	74.1	96.5
实施例 20	环辛酮	95.8	96.8	环辛烯	94.3	96.8	甲基环己烷	73.6	95.8
实施例 21	甲乙酮	98.2	99.2	油酸甲酯	96.6	99.2	苯酚	75.4	98.2

实 施 例 22	丙酮	97.7	98.7	1-戊烯	96.1	98.7	苯甲酚	75.0	97.7
实 施 例 23	环 己 酮	98.1	99.1	丙烯	96.5	99.1	1-己烷	75.3	98.1
实 施 例 24	环 己 酮	96.9	97.9	1-丁烯	95.4	97.9	苯酚	74.4	96.9
实 施 例 25	甲 乙 酮	98.9	99.9	1-戊烯	97.3	99.9	苯甲酚	75.9	98.9
实 施 例 26	苯 乙 酮	99.5	95.3	环己烯	97.9	97.5	环己烷	55.6	96.5
对比例 1	乙醛	87.7	88.6	丙烯	86.3	88.6	苯酚	50.5	87.7
对比例 2	苯 甲 醛	90.6	91.5	乙烯	89.2	91.5	苯	52.2	90.6
对比例 3	苯 乙 酮	89.5	90.3	1-己烯	88.0	90.3	环己烷	51.5	87.6
对比例 4	环 己 酮	90.2	91.1	1-辛烯	88.7	91.1	甲苯	51.9	88.4
对比例 5	环 己 酮	89.5	90.4	环己烯	88.1	90.4	环辛烷	51.6	87.7
对比例 6	环 戊 酮	88.7	89.6	丙烯	87.3	89.6	乙苯	51.1	86.9
对比例 7	环 辛 酮	88.1	89.0	丙烯	86.7	89.0	甲基环己 烷	50.7	86.3
对比例 8	甲 乙 酮	90.3	91.2	环辛烯	88.8	91.2	苯酚	52.0	88.4
对比例 9	丙酮	89.8	90.7	油 酸 甲 酯	88.4	90.7	苯甲酚	51.7	88.0
对 比 例 10	环 己 酮	90.2	91.1	1-戊烯	88.7	91.1	1-己烷	51.9	88.4

本发明的锡钛硅分子筛具有较多的活性中心，骨架锡的电子结合能较低，催化活性较高。

以上结合附图详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于上述实施方式中的具体细节，在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，这些简单变型均属于本发明的保护范围。

另外需要说明的是，在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征，在不矛盾的情况下，可以通过任何合适的方式进行组合，为了10 了避免不必要的重复，本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

此外，本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，只要其不违背本发明的思想，其同样应当视为本发明所公开的内容。

权 利 要 求

1. 一种锡钛硅分子筛，所述锡钛硅分子筛中骨架锡活性中心的电子结合能为 488.5eV 以下。
- 5 2. 根据权利要求 1 所述的锡钛硅分子筛，其中，所述锡钛硅分子筛中钛与硅的摩尔比为 0.005-0.03，优选 0.005-0.02，和/或锡与硅的摩尔比为 0.005-0.025，优选 0.005-0.02。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的锡钛硅分子筛，其中，所述骨架锡活性中心的电子结合能为 488.0-488.4eV。
- 10 4. 根据权利要求 1-3 任意一项所述的锡钛硅分子筛，其中，骨架钛活性中心的电子结合能为 460.0-461.2eV，优选 460.8-461.2eV。
5. 根据权利要求 1-4 任意一项所述的锡钛硅分子筛，其中，三甲基膦探针分子吸附双量子核磁骨架锡物种对应的磷化学位移数据为 $\leq -23\text{ppm}$ ；和/或三甲基膦探针分子吸附双量子核磁骨架钛物种对应的磷化学位移数据为 $\geq -34\text{ppm}$ 。
- 15 6. 根据权利要求 1-5 任意一项所述的锡钛硅分子筛，其中，所述锡钛硅分子筛的外比表面积为 $100-150\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔体积为 $0.25-0.35\text{cm}^3/\text{g}$ 。
7. 根据权利要求 1-6 任意一项所述的锡钛硅分子筛，其中，所述锡钛硅分子筛为 Sn-Ti-MFI 分子筛或 Sn-Ti-MEL 分子筛。
- 20 8. 根据权利要求 7 所述的锡钛硅分子筛，其中，所述 Sn-Ti-MEL 分子筛具有长条状晶粒交叉堆叠的结构，所述晶粒的长为 10-50nm，宽为 10-30nm。
9. 制备权利要求 1-8 中任意一项所述的锡钛硅分子筛的方法，该方法包括：
 - 25 S1、将有机硅源、有机碱、溶剂、锡源、钛源和碱性模板剂混合，得到第一混合物；其中，所述有机碱为四丙基氢氧化铵和/或四丁基氢氧化铵；所述有机硅源、所述有机碱、所述溶剂、所述锡源和所述钛源用量的摩尔比为 $1: (0.05-0.6): (10-30): (0.005-0.04): (0.005-0.04)$ ，其中所述有机硅源以 SiO_2 计，所述锡源以 SnO_2 计，所述钛源以 TiO_2 计；所述锡源与所述碱性模板剂用量的摩尔比为 $1: (1-10)$ ，所述锡源以阴离子计；
 - 30 S2、将所述第一混合物在 $30-80^\circ\text{C}$ 下加热 2-10 小时，得到第二混合

物;

S3、使所述第二混合物在 120-200℃ 下进行水热反应 2-7 天, 得到第三混合物;

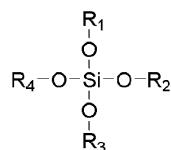
S4、将所述第三混合物中的固体取出, 并进行干燥和焙烧。

5 10. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中, 所述锡源与所述碱性模板剂用量的摩尔比为 1: (4-8)。

11. 根据权利要求 9 或 10 所述的方法, 其中, 所述有机硅源、所述有机碱、所述溶剂、所述锡源和所述钛源用量的摩尔比为 1: (0.1-0.4): (15-30): (0.01-0.03): (0.01-0.03)。

10 12. 根据权利要求 9-11 任意一项所述的方法, 其中, 步骤 S1 包括: 将所述有机硅源、所述有机碱、所述溶剂和所述钛源混合得到第四混合物, 将得到的第四混合物与所述锡源混合搅拌 0.5-2 小时后, 再加入所述碱性模板剂, 得到所述第一混合物。

15 13. 根据权利要求 9-12 任意一项所述的方法, 其中, 所述有机硅源具有如下式 (I) 所示的结构,



式 (I)

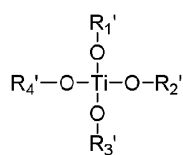
式 (I) 中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自 C1-C4 烷基, 例如 C1-C4 的直链烷基和 C3-C4 的支链烷基; 优选为正硅酸四甲酯、正硅
20 酸四乙酯、正硅酸四正丙酯和正硅酸四正丁酯中的一种或几种; 更优选为正硅酸四乙酯和/或正硅酸四甲酯;

所述溶剂选自去离子水和/或蒸馏水;

所述碱性模板剂选自氨、脂肪族胺、脂肪族醇胺和季铵碱中的一种
25 或几种; 优选为氨水、乙胺、四丙基氢氧化铵和三乙醇胺中的一种或
几种;

所述锡源选自氯化锡、五水氯化锡、氯化亚锡、二水氯化亚锡、锡
酸钙、锡酸钾、锡酸钠、锡酸锂、硫酸亚锡和焦磷酸亚锡中的一种或
多种; 优选为五水氯化锡; 和/或

所述钛源具有如下式 (II) 所示的结构,



式(II)

式(II)中, R_1' 、 R_2' 、 R_3' 和 R_4' 各自独立地选自 C1-C6 烷基, 例如 C1-C6 的直链烷基和 C3-C6 的支链烷基; 所述钛源优选为钛酸四甲酯、
 5 钛酸四乙酯、钛酸四异丙酯和钛酸四丁酯中的一种或几种。

14. 根据权利要求 9-13 任意一项所述的方法, 其中, S3 中的所述水热反应的条件包括: 温度为 120-170℃, 时间为 2-5 天。

15. 权利要求 1-8 任意一项所述的锡钛硅分子筛在二羟基丙酮制备
 10 乳酸酯, 醛酮氨肟化反应, 烯烃环氧化反应或芳烃/烷烃氧化反应中的应用。

16. 催化剂, 其含有权利要求 1-8 任意一项所述的锡钛硅分子筛。