

• 研究论文 •

微波合成 TS-1 分子筛的催化性能研究

杨迎春^{*,a,b} 李鹤^b 何登华^b 王喻^{b,c} 徐成华^{*,a,b}
邱发礼^b 叶芝祥^a

(^a 成都信息工程学院环境工程系 成都 610041)

(^b 中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

(^c 四川建筑职业技术学院 德阳 618000)

摘要 采用微波加热技术法合成 TS-1 分子筛, 以 30% 的 H₂O₂ 水溶液为氧化剂, 考察了所合成的 TS-1 分子筛在苯乙烯和 1-己烯环氧化反应中的催化性能, 并与传统水热法合成的 TS-1 进行了比较. 结果表明, 由微波合成 TS-1 的催化性能比传统水热法合成的 TS-1 更为优异. 采用 XRD, FT-IR, UV-vis, SEM 等手段对二者进行表征, 发现微波合成的 TS-1 晶粒与晶粒之间存在“粘连”现象, 这种现象降低了分子筛表面硅羟基含量, 增加了 TS-1 分子筛的疏水性, 使得分子筛对反应底物苯乙烯和 1-己烯的吸附能力增强, 从而导致催化性能显著提高.

关键词 微波辐射; TS-1; 苯乙烯; 1-己烯; 环氧化; 疏水性

Study on the Catalytic Properties of TS-1 Molecular Sieves Synthesized under Microwave Irradiation

YANG, Ying-Chun^{*,a,b} LI, He^b HE, Deng-Hua^b WANG, Yu^{b,c} XU, Cheng-Hua^{*,a,b}
QIU, Fa-Li^b YE, Zhi-Xiang^a

(^a Department of Environmental Engineering, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610041)

(^b Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

(^c Sichuan College of Architecture Professional Technology, Deyang 618000)

Abstract Titanium silicate-1 (TS-1) was synthesized under microwave irradiation. Their catalytic property was investigated by the epoxidations of styrene and 1-hexene with 30% H₂O₂ as oxidant, which is better than that of TS-1 synthesized by conventional hydrothermal methods. Characterization of two kinds of TS-1 were carried out by technologies such as XRD, IR, UV-vis and SEM, etc. The crystal particles of TS-1 molecular sieve from microwave irradiation (TS1-MI) were found to exhibit an adhered columnar morphology and less silanol groups than those from the conventional method (TS1-CM). The better catalytic properties of TS1-MI were deduced to be due to its higher hydrophobicity, which comes from the consumption of surface silanol groups between TS-1 particles. The higher hydrophobicity of TS1-MI can increase the adsorption capacity leading to a higher catalytic activity.

Keywords microwave irradiation; TS-1 molecular sieves; styrene; 1-hexene; epoxidation; hydrophobicity

TS-1 微孔分子筛晶体是目前广泛使用的环友好催化氧化材料, 自从 Enichem 公司成功地将它应用到苯

酚羟基化反应后, 有关 TS-1 的合成、表征及其催化性能的研究受到越来越广泛的关注^[1~3]. 由 Taramasso 等^[1]

* E-mail: xch@cuit.edu.cn; yangyingchun@cuit.edu.cn; Tel.: 86-28-85966941.

Received November 27, 2005; revised January 5, 2006; accepted March 16, 2006.

四川省科技厅(No. 04JY029-010-2)和成都信息工程学院科技发展基金(No. CSRF200402)资助项目.

在 1981 年报道的水热合成法被认为是合成 TS-1 的经典方法. 随后又出现了采用二次合成法的报道, 如 TiCl_4 等^[4-7]同晶取代高硅或纯硅分子筛而制备出含骨架钛的分子筛. 近几年, 微波加热技术被广泛应用于沸石分子筛材料的合成^[8,9], 已有成功的报道如 SAPO-34, SAPO-5, MCM-41 等分子筛^[10,11]. Hwang 等^[12,13]也成功地将微波加热技术应用于 TS-1 的合成. 微波加热用于无机材料的合成主要是利用微波的内加热特性, 使晶化液在较短的时间内被均匀加热, 促进晶核的萌发, 提高晶化速率, 使微波合成分子筛越来越受到人们的关注. 在合成分子筛中, 与传统的水热合成法相比, 微波合成法可以缩短结晶时间, 并可合成出结晶度和纯度均很高的纳米级分子筛.

双氧水环氧化苯乙烯和 1-己烯等小分子烯烃化合物的催化剂过去主要采用有机金属或卟啉类催化剂^[14,15], 但它们在水溶液中存在不稳定或难以回收等缺点, 近年来的研究^[5-7,16-18]表明含骨架钛的分子筛催化剂具有催化活性和选择性高, 反应条件温和, 催化剂易分离等优点, 因此 TS-1 分子筛作为烯烃环氧化反应的新型催化剂的研究备受瞩目. 我们采用微波诱导技术研究了 TS-1 的合成, 利用 XRD、IR 和 SEM 技术进行表征, 重点考察了其与传统水热法合成的 TS-1 在苯乙烯和 1-己烯与双氧水环氧化反应中催化性能的差异.

1 实验部分

1.1 TS-1 分子筛的制备

TS-1 分子筛分别采用微波加热技术和传统水热法进行合成. 以四丙基氢氧化铵(TPAOH)为模板剂, 分别以正硅酸乙酯(TEOS)、四丙基钛酸酯(TPOT)为硅源和钛源. 在剧烈搅拌下, 将 TEOS 滴加到 TPAOH 水溶液中, 30 min 后将溶解于无水乙醇的 TPOT 溶液加入, 并继续搅拌 30 min, 然后加热到 80 °C 保持 1 h 以去除乙醇, 再补加去离子水, 晶化液物质的量配比为 $n(\text{TEOS}) : n(\text{TPAOH}) : n(\text{TPOT}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.25 : 0.02 : 25$. 微波合成 TS-1 分子筛在 WR-E 微波反应器(北京美城科贸集团)中进行, 微波反应釜系统附带恒压控制系统, 实验中通过控制反应釜的自生压力来间接控制温度. 首先将晶化液置于 200 mL 聚四氟乙烯高压反应罐中, 按程序升温的方法使温度从室温升至 160~180 °C 后, 并调节微波功率为 700 W, 辐射频率为 2.45 GHz, 晶化温度稳定在 170 °C(压力为 0.456 MPa), 并保持 3 h. 而传统水热法是将晶化液置于 200 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中, 采用电加热, 温度为 170 °C, 在自生压力下晶化 5 d. 晶化后的固体产物经洗涤, 离心分

离, 在 110 °C 的烘箱中干燥 1 h 得到分子筛原粉, 再于 550 °C 下焙烧 5 h 以除去模板剂. 两种方法合成的 TS-1 分子筛分别记为 TS1-MI 和 TS1-CM.

1.2 分子筛表征

制得的两种 TS-1 分子筛分别采用 X'Pert Pro MPD X 射线衍射仪($\lambda = 0.15405$ nm, 扫描范围 3°~50°, 扫描速率 2 (°)/min), NICOLET 200SXV FT-IR 光谱仪和 JEOL JSM-840 型扫描电镜仪上分别进行 XRD, IR 及 SEM 等表征. 分子筛中钛含量采用 IRIS 1000 ICP-AES 等离子发射光谱仪(美国热电公司)进行分析.

1.3 探针反应

分别采用苯乙烯、1-己烯和 30%的 H_2O_2 水溶液的环氧化反应作为 TS-1 分子筛的探针反应, 反应器为装有回流冷凝管, 电磁搅拌, 温控仪的 50 mL 两口圆底烧瓶. 苯乙烯环氧化反应体系中各反应物的用量分别为催化剂 0.3 g, 溶剂丙酮 18 mL, 苯乙烯 5 mL 和 30%的 H_2O_2 水溶液 1.3 mL, 反应温度为 70 °C; 1-己烯环氧化反应中各反应物的用量分别为催化剂 0.3 g, 溶剂乙腈 6 mL, 1-己烯 5 mL 和 30%的 H_2O_2 水溶液 1.14 mL, 反应温度为 65 °C. 两个探针反应的氧化剂 H_2O_2 水溶液的加入方式均为一次性加入, 反应均在常压下进行. 用 SC-1001 型气相色谱仪(四川仪表九厂)对产物进行定量分析, N_2 为载气, FID 检测器, PTETM-5 毛细管柱(ϕ 0.53 mm \times δ 0.5 μm \times l 15 m, Supelco).

2 结果与讨论

2.1 TS-1 合成与表征

ICP-AES 表征结果表明同一种晶化液无论是在微波条件下, 还是传统水热条件下, 所合成的 TS-1 分子筛中 Si/Ti 物质的量比均为 51. 从图 1 可看出, 两种合成方

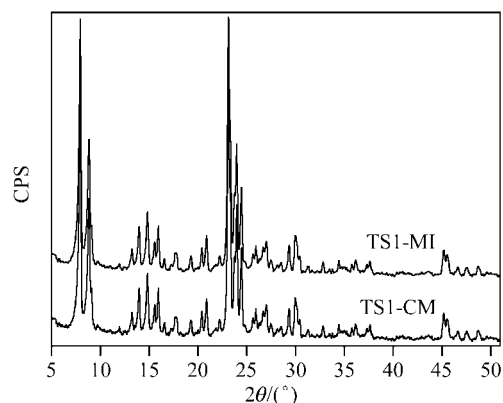


图 1 微波和传统水热法合成 TS-1 的 XRD 图
Figure 1 XRD patterns of TS-1 synthesized by microwave irradiation and conventional method

法所得到的 TS-1 样品的 XRD 图谱几乎完全一致, 均具有典型的正交对称的 MFI 结构^[19], 并且二者的结晶度亦相近. 从它们骨架 FT-IR 谱图(图 2a)可知, 两个样品在 960 cm^{-1} 处均出现两个强吸收峰, 并且它们的峰强度基本一致, 而此峰归属于沸石分子筛中的骨架钛, 文献^[5,6,20]也将此峰作为含钛分子筛合成过程中钛进入分子筛骨架的直接证据. 由此可推知, 两种合成方法所制备的分子筛样品中的骨架钛含量相近. 由样品的 UV-vis 结果(图 2b)可见, 由两种方法合成的分子筛样品只在 220 nm 处有非常强的电子跃迁信号, 该信号是分子筛骨架氧的成键 $2p$ 电子轨道到四配位骨架钛[如 $(\text{SiO})_4\text{Ti}$ 或 $(\text{SiO})_2\text{Ti}=\text{O}$]的空轨道的电子跃迁过程中所产生的^[21,22], 而在 $270\sim 280$ 和 330 nm 未出现无定形 TiO_2 或锐钛矿等非骨架钛的电子跃迁信号. 以上证据表明, 两种样品均为高纯度的 TS-1 分子筛, 所有钛均进入分子筛骨架, 它们的骨架钛含量为 $1.92\text{ mol}\%$, 而不存在非骨架钛.

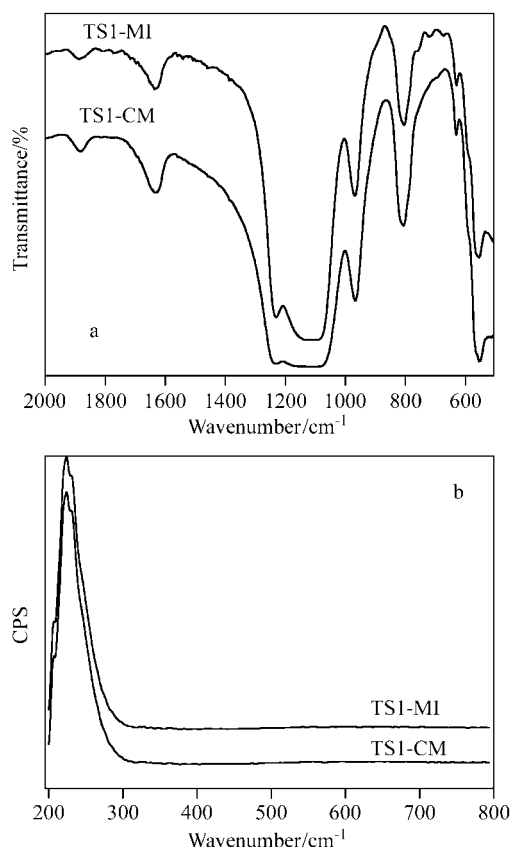


图 2 TS-1 样品的 FT-IR (a)和 UV-vis (b)谱图

Figure 2 FT-IR (a) and UV-vis (b) spectra of TS-1 synthesized by microwave irradiation and conventional method

2.2 环氧化反应

2.2.1 苯乙烯环氧化

以丙酮为溶剂, 在反应温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$, $n(\text{苯乙烯})/n(\text{H}_2\text{O}_2)=4$ 的反应条件下, 考察了两种 TS-1 分子筛

在苯乙烯环氧化反应中的催化性能. 结果(图 3)表明, 在两种 TS-1 分子筛上苯乙烯转化率都随着反应时间的延长而增加, 并且在反应 8 h 后苯乙烯转化率趋于稳定. 同时, 与传统水热法合成的 TS-1 相比, 微波合成的 TS-1 自始至终表现出较高的催化活性. 这可能是由于与传统水热法合成 TS-1 相比, 微波合成的 TS-1 具有较强的疏水性. 分子筛的疏水性越强, 其表面或孔道吸附有机物的能力越强, 致使催化活性中心附近的反应底物苯乙烯的浓度越高, 其与活性中心的碰撞几率也随之增加, 从而提高了反应速率. 相反, 若分子筛具有较强的亲水性, 它不但降低了其对反应底物的吸附能力, 同时也会吸附大量的水分子, 致使分子筛中催化活性中心骨架钛被大量的水分子包围, 从而阻碍了反应底物苯乙烯与活性中心的碰撞而降低其反应速率. 从图 3 还可看出微波合成的 TS-1 催化剂上目标产物环氧苯乙烷(EB)的选择性也要高于传统水热合成法制备的 TS-1. 在反应的起始阶段, 微波合成的 TS-1 催化氧化苯乙烯的反应目标产物环氧苯乙烷的选择性随着反应的进行逐渐升高, 在反应 $4\sim 6\text{ h}$ 后达到最大值 $63\text{ mol}\%$, 并随反应的继续进行而趋于稳定. 然而对于水热法合成的 TS-1 来说, 随着反应的进行, 环氧苯乙烷选择性先随反应时间的延长而升高并达到最大值, 而后又随反应时间的延长而降低, 这是由于目标产物环氧苯乙烷在分子筛上进行重排或裂解所致^[18].

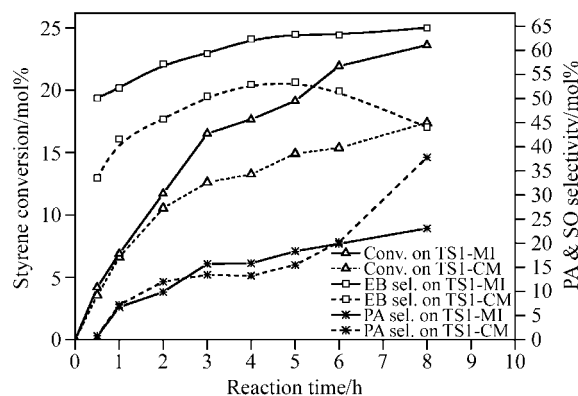
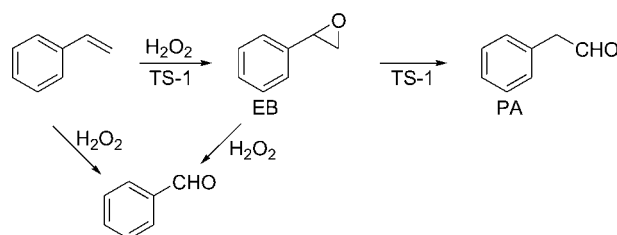


图 3 TS-1 催化苯乙烯氧化反应结果

Figure 3 The results of styrene epoxidation catalyzed by TS-1

在 TS-1 催化苯乙烯/ H_2O_2 体系的环氧化反应中, 可能存在如下反应^[16,17,23].



所以, 反应中除有目标产物环氧苯乙烯之外, 同时还有其重排产物苯乙醛(PA)以及副产物苯甲醛, 而苯甲醛主要来自苯乙烯和 H_2O_2 的直接氧化裂解与环氧苯乙烯氧化裂解两个方面^[16,17]. 其中重排产物苯乙醛是由环氧苯乙烯在 TS-1 分子筛表面 Si—OH 基提供的弱酸性中心作用下进行异构化得到^[5,17,18]. 由 TS1-CM 催化剂上环氧苯乙烯选择性与反应时间的关系可推知, 由传统水热法合成的 TS-1 可能含有比微波合成的 TS-1 更多的表面 Si—OH 基. 致使环氧苯乙烯在 TS1-CM 分子筛上更容易发生重排反应而生成苯乙醛, 这点也可由 TS1-CM 催化剂上苯乙醛的选择性在反应 4 h 后急剧升高和环氧苯乙烯选择性下降而得以证实. 由此更进一步说明了由微波合成的 TS-1 具有较强的疏水性能.

2.2.2 1-己烯环氧化

我们同时考察了由两种方法合成的 TS-1 在 1-己烯/ H_2O_2 体系中的催化环氧化性能, 其反应条件: 溶剂乙腈, $n(1\text{-己烯})/n(\text{H}_2\text{O}_2)=4$, 反应温度 $65\text{ }^\circ\text{C}$. 反应结果见图 4, 结果表明在两种 TS-1 分子筛上的目标产物主要为 1,2-环氧己烷, 它们的选择均为 90 mol% 左右, 并且随反应时间的延长而几乎无任何变化. 然而对于 1-己烯转化率却存在差异, 在反应过程中, 由微波合成的 TS-1 始终表现出较由传统水热法合成的 TS-1 更高的转化率, 这与苯乙烯环氧化反应中苯乙烯转化率的变化规律相似. 这也可由前面提到的 TS-1 分子筛疏水性强弱加以解释.

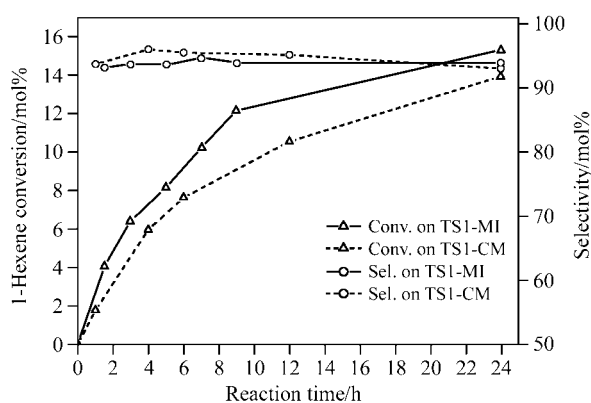


图 4 TS-1 催化 1-己烯环氧化反应结果

Figure 4 The results of 1-hexene epoxidation catalyzed by TS-1

2.3 疏水性

由 2.2 节两种 TS-1 分子筛催化苯乙烯和 1-己烯环氧化反应结果, 我们推断由微波合成的 TS-1 分子筛具有比传统水热法合成的 TS-1 更高的疏水性. 为进一步证实此结论, 采用了 FT-IR 技术对两种分子筛的表面羟基 T—OH (包括 Si—OH 和 Ti—OH)进行了表征, 在进

行 IR 扫描前, 采用 0.5 g 自支撑 TS-1 压片先经 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 并抽真空处理, 所得 FT-IR 结果见图 5.

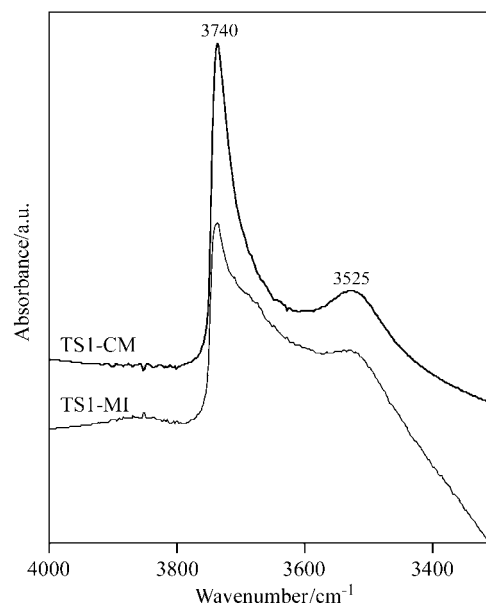


图 5 TS-1 分子筛上羟基的 FT-IR 谱图

Figure 5 FT-IR spectra of silanol groups of TS-1 molecular sieves

从图 5 可看出, 两种方法得到的 TS-1 样品分别在 3740 cm^{-1} 处呈现出一个尖峰和 3525 cm^{-1} 处出现一肩峰. 前者被归属于孤立的 T—OH 基团^[24~27], 而后者归属于样品表面上通过氢键相连的 T—OH 基团. 随着抽真空时间的延长, 后者完全消失. 从图 5 可明显看出, 微波合成 TS-1 在两处的吸收峰峰强度都要比传统水热法合成的 TS-1 要弱, 峰面积也较小. 这基本说明传统水热法合成的 TS-1 表面上具有更多的表面羟基(T—OH)基团. 同时我们还通过 SEM 技术对两种方法合成的 TS-1 的晶貌进行了表征(图 6), 从 SEM 照片可明显看出, 由传统水热法合成的 TS-1 晶粒呈均匀分散的椭球状, 而由微波合成的 TS-1 晶粒却呈圆柱状, 并且相邻晶粒之间具有不同程度的“粘连”, 这与 Hwang 等^[12]在用微波加热法合成 Ti-MFI 和 Sn-MFI 分子筛时所观察到的现象一致, 他们认为这是由于 Ti—O 和 Sn—O 键中两个成键原子的电负性差异比 Si—O 键要大, 可提高其对微波的吸收能力, 从而使相邻分子筛晶粒表面羟基(Si—OH 或 Ti—OH)相互缩合脱水, 使晶粒与晶粒之间发生“粘连”, 这样可消耗晶粒表面的羟基, 从而使表面羟基含量减少, 也增加了分子筛的疏水性. 分子筛催化剂表面疏水性的增加, 提高了其对有机反应底物的吸附能力, 并减少有机底物进入分子筛孔道内的扩散阻力, 这样反应物(苯乙烯或 1-己烯等)容易与孔道内的活性组分骨架 Ti 进行接触, 从而使催化反应性能得以提高.

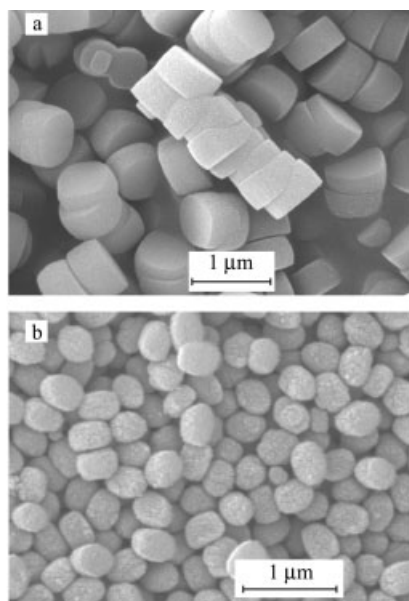


图6 微波(a)和传统(b)方法合成 TS-1 样品的 SEM 图

Figure 6 SEM pictures of TS-1 synthesized by microwave irradiation (a) and conventional method (b)

3 结论

微波辐射条件下合成的 TS-1 在苯乙烯和 1-己烯环氧化反应中, 表现出比传统水热法合成的 TS-1 更优异的催化性能. 通过 FT-IR 和 SEM 表征结果表明微波合成的 TS-1 具有相互“粘连”的圆柱状晶粒, 这种晶粒之间的“粘连”降低了分子筛表面的羟基浓度, 致使分子筛的疏水性增加, 从而提高了它的催化选择性氧化性能.

References

- Taramasso, M.; Perego, G.; Notari, B. *US 4410501*, **1981** [*Chem. Abstr.* **1982**, 96, 37802w].
- Corma, A.; Esteva, P.; Martínez, A. *J. Catal.* **1996**, *161*, 11.
- Duprey, E.; Beaunier, P.; Springuel-Huet, M. A.; Bozon-Verduraz, F.; Manoli, J. M.; Bregeault, J. M. *J. Catal.* **1997**, *165*, 22.
- Kraushaar, B.; Van Hoff, J. H. C. *Catal. Lett.* **1988**, *1*, 81.
- Zhang, S.-D.; Xu, C.-H.; Feng, L.-R.; Qiu, F.-L. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 381 (in Chinese). (张术栋, 徐成华, 冯良荣, 邱发礼, *化学学报*, **2004**, *62*, 381.)
- Xu, C. H.; Jin, T. H.; Jung, S. H.; Hwang, J. S.; Chang, J. S.; Qiu, F. L.; Park, S. E. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2004**, *25*, 681.
- Xu, C. H.; Lü, S. J.; Deng, G. Y.; Qiu, F. L. *Chin. Chem. Lett.* **1999**, *10*, 713.
- Roussy, G.; Chenot, P. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2199.
- Chu, P.; Dwyer, F. G. *US 4778666*, **1988** [*Chem. Abstr.* **1989**, *110*, 10669d].
- Yao, Y. F.; Zhang, M. S.; Shi, J. X.; Gong, M. L.; Zhang, H. J.; Yang, Y. S. *Mater. Lett.* **2001**, *48*, 44.
- Bruckner, A.; Lohse, U.; Mehner, H. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *20*, 207.
- Hwang, Y. K.; Chang, J. S.; Park, S. E.; Kim, D. S.; Kwon, Y. U.; Jung, S. H.; Hwang, J. S.; Park, M. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2.
- Phonthammachai, N.; Krissanasaeranee, M.; Gulari, E.; Jamieson, A. M.; Wongkasemjit, S. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *97*, 458.
- Dirk, D. E.; Thomas, B. *Chem. Commun.* **1996**, *8*, 917.
- Ahmad, M. A.; James, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9243.
- Reddy, J. S.; Khire, H. R.; Ratnasamy, P.; Mitra, R. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1234.
- Hulea, V.; Dumitriu, E. *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, *277*, 99.
- Kumar, S. B.; Mirajkar, S. P.; Pais, G. C. G.; Kumar, P.; Kumar, R. *J. Catal.* **1995**, *156*, 163.
- Reddy, J. S.; Kumar, R. *Zeolites* **1992**, *12*, 95.
- Reddy, J. S.; Kumar, R.; Ratnasamy, P. *Appl. Catal.* **1990**, *58*, L1.
- Boccuti, M. R.; Rao, K. M.; Zecchina, A.; Leofanti, G.; Petrini, G. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *48*, 133.
- Thangaraj, A.; Kumar, R.; Mirajkar, S. P.; Ratnasamy, P. *J. Catal.* **1991**, *130*, 1.
- Zhuang, J. Q.; Ma, D.; Yan, Z. M.; Liu, X. M.; Han, X. W.; Bao, X. H.; Zhang, Y. H.; Guo, X. W.; Wang, X. S. *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, *258*, 1.
- Blasco, T.; Cambor, M. A.; Corma, A.; Esteva, P.; Guil, J. M.; Martínez, A.; Perdigón-Melón, J. A.; Valencia, S. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 75.
- Carati, A.; Flego, C.; Massara, E. P.; Millini, R.; Carluccio, L.; Parker, J. W. O.; Bellussi, G. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *30*, 137.
- Astorino, E.; Peri, J. B.; Willey, R. J.; Busca, G. *J. Catal.* **1995**, *157*, 482.
- Tatsumi, T.; Koyano, K. A.; Shimizu, Y. *Appl. Catal. A: Gen.* **2000**, *200*, 125.

(A0512014 ZHAO, C. H.; ZHENG, G. C.)