

原位漫反射红外光谱表征钛硅分子筛 TS-1 催化苯乙烯氧化反应

张平¹, 王乐夫², 陈永亨¹

1. 广州大学环境科学与工程学院污染控制与同位素应用技术重点实验室, 广东 广州 510006
2. 华南理工大学化工系, 广东 广州 510640

摘要 采用高温漫反射红外光谱考察了钛硅分子筛 TS-1 的稳定性, 发现 960 cm^{-1} 吸收峰在 673 K 时没有变化, 表明所表征的骨架钛具有一定的高温稳定性, 而表征分子筛骨架振动的两个吸收峰在 673 K 下向低波数位移了约 13 cm^{-1} 。探讨了 H_2O_2 吸附对 TS-1 分子筛骨架钛的影响, 发现 960 cm^{-1} 处的吸收峰在吸附 H_2O_2 后强度减弱, 并且向高波数位移了 11 cm^{-1} ; 抽真空或加热, 吸收峰又复原, 表明骨架钛可能存在 $\text{Ti}=\text{O}$ 结构, H_2O_2 与分子筛中的 $\text{Ti}=\text{O}$ 作用, 使相应的 960 cm^{-1} 吸收峰向高波数位移。原位漫反射红外光谱考察了 TS-1 催化苯乙烯氧化反应, 谱图分析表明, 苯甲醛是主要产物, TS-1 催化氧化的关键是 H_2O_2 吸附在 TS-1 的骨架钛上形成活性中心。

关键词 原位漫反射红外光谱; 钛硅分子筛; H_2O_2 ; 苯乙烯; 催化氧化

中图分类号: O657.3, TQ032.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)05-0886-03

引言

钛硅分子筛是一种新型催化材料, Taramasso 等^[1]首次成功地合成了钛硅分子筛催化剂 TS-1。随后的研究发现, TS-1 在以 H_2O_2 水溶液为氧化剂的一系列有机化合物的氧化反应过程中具有独特的择形催化功能, 可在常压和低温(293~373 K)条件下高选择性地催化多种有机氧化反应, 并且不会造成环境污染, 被认为是 21 世纪绿色化学技术领域具有“原子经济”特征的新型催化剂^[2]。

由于钛硅分子筛催化有机物氧化反应是一个典型的“液-固”多相反应体系, 现有仪器方法难以捕捉反应过程中的信息, 因而, 有关机理研究方面的实验证据较少^[3]。漫反射红外光谱适合于固体表面反应体系的表征^[4], 对于其他反应体系的往往限制诸多。如果将反应体系处理成固体表面反应体系, 就有可能实现原位漫反射红外光谱(*In situ* DRIFTS)分析, 为相关研究提供有用的信息。本文采用原位漫反射红外光谱研究了钛硅分子筛 TS-1 催化苯乙烯氧化反应。

1 实验部分

1.1 试样和仪器

TS-1 采用经典方法合成^[1]。KBr(光谱纯)于 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥

2 h, 备用; 其他试剂均为分析纯。

红外光谱仪为德国 Bruker 公司 TENSOR 27 型及漫反射附件, 漫反射池可加温、加压和抽真空, 控温精度为 $1\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.2 实验方法

原位漫反射红外光谱考察 TS-1 催化苯乙烯氧化反应采用在 673 K 下, 纯 TS-1 分子筛以 He 气吹扫 1 h, 降至 343 K 吸附苯乙烯蒸气 30 min, 再吸附 H_2O_2 (蒸汽平衡), 每 5 min 摄谱 1 次, 设定分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描 150 次。

2 结果与讨论

2.1 TS-1 分子筛骨架的原位考察

采用高温漫反射红外光谱^[5]考察合成的 TS-1 分子筛骨架的热稳定性, 结果如图 1(图中的 Kubelka Munok 是示意漫反射时的吸收)所示。1 228 和 $1\ 121\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰对应于分子筛骨架的不对称伸缩振动, 801 cm^{-1} 峰对应于骨架的对称伸缩振动, 550 cm^{-1} 峰对应于分子筛双五元环的特征吸收。 960 cm^{-1} 峰表征钛进入分子筛骨架^[6]。随着温度升高, 1 228 和 $1\ 121\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰发生明显的红移, 温度从 298 K 升至 673 K, 两峰均红移了约 13 cm^{-1} ; 当温度降至室温, 两峰又复原。在 673 K 时 960 cm^{-1} 峰没有变化, 表明所表征的骨架钛有一定的高温稳定性。

收稿日期: 2005-11-26, 修订日期: 2006-03-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(20477007, B060409)和广东省自然科学基金重点项目(36210)资助

作者简介: 张平, 1971 年生, 广州大学环境科学与工程学院副教授 e-mail: zhangping@gzhu.edu.cn

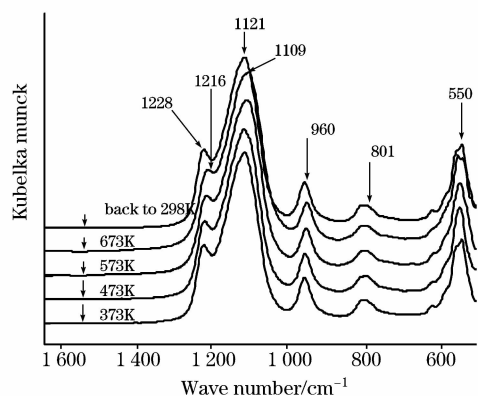


Fig. 1 *In situ* DRIFTS spectra of framework of TS-1 at different temperatures

2.2 吸附 H_2O_2 对骨架钛影响的原位考察

与全硅分子筛 S-1 不同, TS-1 的红外光谱在 960 cm^{-1} 处出现一吸收峰^[6]。当 TS-1 与 H_2O_2 , H_2O 等小分子作用时, 960 cm^{-1} 峰消失, 加热脱附后, 该吸收峰又出现。这一现象被认为是 H_2O_2 和 $Ti=O$ 形成过氧羟基或过氧配合物, 加热后又分解所致。图 2 所示为 TS-1 吸附 H_2O_2 的原位漫反射红外光谱。323 K 下吸附 H_2O_2 时, 960 cm^{-1} 位移至 971 cm^{-1} , 再抽真空 (323 K, 10 Pa) 或加热 (373 K), 谱峰均回至 960 cm^{-1} 。

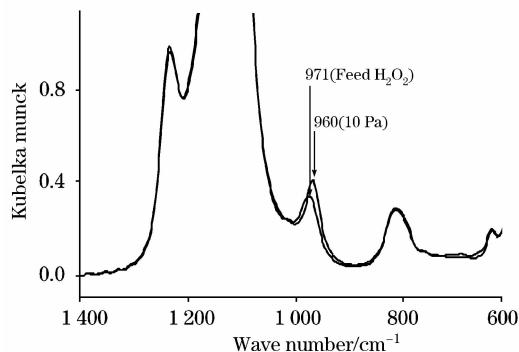


Fig. 2 *In situ* DRIFTS spectra of framework of TS-1 after H_2O_2 adsorption

由于采用“蒸汽平衡吸附”的方法, H_2O_2 的吸附量有限, 所以在原位红外光谱中 960 cm^{-1} 吸收峰并没有如文献所报道的那样消失了, 而只是明显减弱, 同时向高波数位移了 11 cm^{-1} , 在适当抽真空或加热后, 又回复到原来位置; H_2O_2 对于表征骨架的其他峰则基本无影响。表征骨架钛的 960 cm^{-1} 峰在高温下稳定, 而在吸附 H_2O_2 时却发生变化, 表明骨架钛可能存在 $Ti=O$ 结构^[3], H_2O_2 与分子筛中的 $Ti=O$ 作用, 使钛氧间的双键加强, 键力常数增大, 反映在红外光谱中便是相应的峰向高波数位移。

2.3 TS-1 催化苯乙烯氧化反应的原位考察

原位漫反射红外光谱考察 TS-1 催化苯乙烯氧化反应结果如图 3 所示。3 065 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于苯环上 $=C-H$ 伸缩振动, 当吸附 H_2O_2 后, 位于 $1\ 718\text{ cm}^{-1}$ 附近

的吸收峰先是“塌陷”, 而后出现吸收峰; 随着吸附 H_2O_2 时间的延长, $1\ 718\text{ cm}^{-1}$ 峰不断增强, 成为尖锐的强峰, 同时在 $2\ 891$, $2\ 837$, 和 $2\ 742\text{ cm}^{-1}$ 处出现吸收峰, 而其他峰没有明显的变化。 $1\ 718\text{ cm}^{-1}$ 峰归属于羰基化合物的 $C=O$ 伸缩振动; $2\ 837\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰归属于 CH_3 或 CH_2 的伸缩振动。由此表明 TS-1 催化苯乙烯, 在 H_2O_2 的作用下氧化产物为苯甲醛和苯乙醛, 并且反应表现出一个逐步加快的过程。由于 $2\ 837\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰很弱, 表明苯乙醛的产率很低; 苯甲醛是主要产物。原位谱图亦反映出以 H_2O_2 为氧化剂, TS-1 催化苯乙烯的产物非常的“干净”, 即具有很好的择形催化功能。

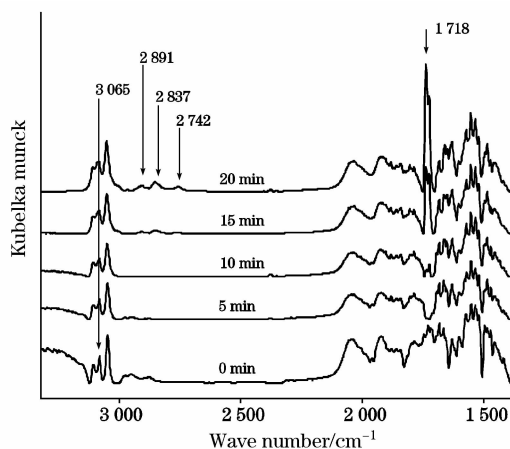


Fig. 3 *In situ* DRIFTS spectra of TS-1 catalytic oxidation of styrene

图 4 所示为 TS-1 吸附苯乙烯的原位漫反射红外光谱。可以看出, 323 K 时吸附苯乙烯以及在 323 K 时抽真空, 960 cm^{-1} 峰位置没有移动, 表明骨架钛不与苯乙烯作用。TS-1 催化苯乙烯氧化反应一般以丙酮为溶剂。原位考察了 TS-1 吸附丙酮的情况, 如图 5 所示。 $1\ 720\sim 1\ 670\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰表征丙酮中的 $C=O$ 伸缩振动, $1\ 365\text{ cm}^{-1}$ 表征 $C-C$ 伸缩振动, 随着温度的升高, 这两处的峰减弱, 在 523 K 时消失。表征骨架钛的吸收峰减弱并位移至 974 cm^{-1} , 加热后逐步恢复正常, 在 523 K 时回至 960 cm^{-1} 。在丙酮吸附-脱附的过程中没有出现其他新的吸收峰, 表明 TS-1 不对丙酮产生

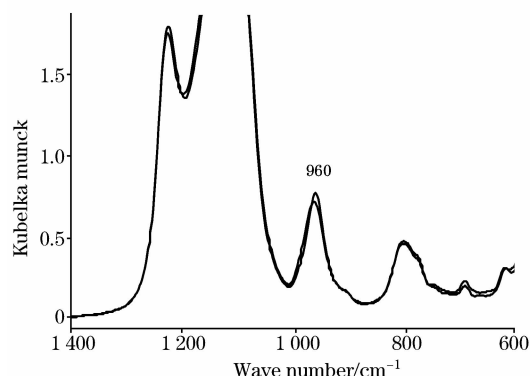


Fig. 4 *In situ* DRIFTS spectra of framework of TS-1 after styrene adsorption

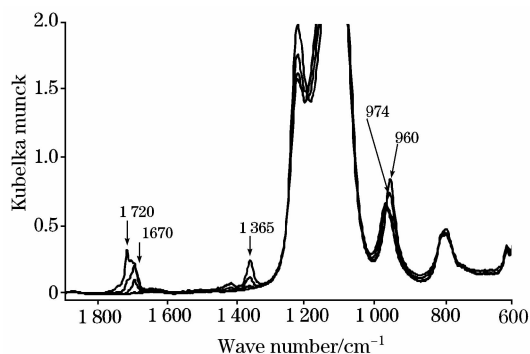


Fig. 5 *In situ* DRIFTS spectra of framework of TS-1 after CH_3COCH_3 adsorption

催化作用。

因此, 依据 H_2O_2 与 TS-1 骨架钛 ($\text{Ti}=\text{O}$) 作用, 而苯乙烯不与骨架钛作用的事实, 可以认为 TS-1 催化氧化的关键是 H_2O_2 吸附在 TS-1 的骨架钛上形成活性中心^[7], 然后再催化氧化吸附的苯乙烯。

参 考 文 献

- [1] Taramasso M, Perego G, Notari B. Preparation of Porous Crystalline Synthetic Material Comprised of Silicon and Titanium Oxides. US 4 410 501, 1983.
- [2] Perego Carola, Carati Angela, Ingallina Patrizia, et al. Applied Catalysis, A General, 2001, 221(30): 63.
- [3] Tong D On, Kapoor M P, Joshi P N, et al. Catalysis Letters. 1997, 44: 171.
- [4] ZHANG Ping, LIANG Min-hua, CHEN Yong-heng (张平, 梁敏华, 陈永亨). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2007, 27(1): 54.
- [5] ZHANG Ping, WANG Le-fu, XU Jian-chang (张平, 王乐夫, 徐建昌). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2002, 30(9): 1096.
- [6] Boccuti M R, Rao K M, Zecchina A, et al. Studies in Surface Science and Catalysis, 1989, 48: 133.
- [7] Huybrechts D R C, Buskens Ph L, Jacobs P A. Studies in Surface Science and Catalysis, 1992, 72: 21.

In situ Diffuse Reflectance FTIR Spectroscopy Characterization of Titanium Silicalite-1 Catalytic Oxidation of Styrene

ZHANG Ping¹, WANG Le-fu², CHEN Yong-heng¹

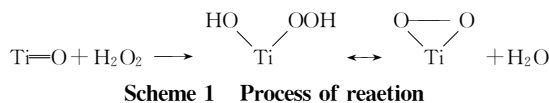
1. Guangzhou Key Laboratory of Pollution Control and Isotope Application Technology, School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China

2. Department of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

Abstract The Stability of framework of titanium silicalite-1 (TS-1) was investigated by high temperature diffuse reflectance FT-IR spectroscopy (DRIFTS), and the results showed that the 960 cm^{-1} peak belonging to Ti-framework was stabilized at 673 K, but the two peaks belonging to framework shifted to lower frequencies by about 13 cm^{-1} at 673 K. The effect on the framework after H_2O_2 adsorption was discussed. The results showed that the 960 cm^{-1} peak lowered and shifted to high frequencies by about 11 cm^{-1} , but it recovered with vacuum or heating up. It was suggested that the 960 cm^{-1} peak characterizes $\text{Ti}=\text{O}$, and this explained why the 960 cm^{-1} peak shifted to high frequencies well. TS-1 catalytic oxidization of styrene was investigated by *in situ* DRIFTS. The reaction process was detected and phenyl aldehyde was the main product. Based on *in situ* analysis, it was proposed that H_2O_2 was adsorbed on Ti in framework of TS-1 to form active center.

Keywords *In situ* diffuse reflectance FTIR spectroscopy; Titanium silicalite-1; H_2O_2 ; Styrene; Catalytic oxidation

其过程可见 Scheme 1,



3 结 论

(1) 考察了 TS-1 分子筛在高温下骨架的稳定性, 发现在 673 K 下 960 cm^{-1} 峰没有变化, 表明骨架钛有一定的稳定性, 而表征分子筛骨架不对称伸缩振动的吸收峰此时发生了明显的红移。

(2) 探讨了 H_2O_2 吸附对 TS-1 分子筛骨架钛的影响, 表明骨架钛可能存在 $\text{Ti}=\text{O}$ 结构, H_2O_2 与分子筛中的 $\text{Ti}=\text{O}$ 作用, 使相应的 960 cm^{-1} 吸收峰向高波数位移。

(3) 原位考察了 TS-1 催化苯乙烯氧化反应, 在 H_2O_2 的作用下氧化产物主要为苯甲醛, TS-1 催化氧化的关键是 H_2O_2 吸附在 TS-1 的骨架钛上形成的活性中心。