

钛硅分子筛 TS-1 的酸性表征及酸催化性能

刘文欢¹, 郭 鹏¹, 苏 际¹, 胡 佳¹, 王艳梅¹, 刘 娜², 郭洪臣¹

¹大连理工大学化工学院催化化学与工程系精细化工国家重点实验室, 辽宁大连 116012

²大连工业大学化学与材料学院, 辽宁大连 116034

摘要: 采用 Hammett 指示剂滴定法表征了钛硅沸石 TS-1 的酸性. 结果表明, TS-1 酸强度范围为 $+3.3 < H_0 \leq +4.8$. 其中, 在 $+3.85 < H_0 \leq +4.8$ 范围的弱酸中心可能与 TS-1 骨架钛有关, 而在 $+3.3 < H_0 \leq +3.85$ 的较强酸中心则可能与无定形的六配位非骨架钛有关. TS-1 上的较强酸中心能够显著地催化环氧丙烷与甲醇的醚化反应, 而 TS-1 上的弱酸中心对该反应几乎没有催化活性, 但弱酸中心对乙二胺环胺化生成哌嗪和三乙烯二胺反应具有高活性和高选择性. 这表明 TS-1 作为一种弱的固体酸催化剂, 有可能应用于选择氧化以外的催化反应.

关键词: 钛硅分子筛; 酸性; Hammett 指示剂; 醚化反应; 环胺化反应

中图分类号: O643 文献标识码: A

钛硅分子筛 (TS-1) 对于以低浓度过氧化氢为氧化剂的低温选择氧化反应具有优异的催化性能. 因此, 有关 TS-1 的研究已经持续了二十余年^[1]. 迄今为止, TS-1 催化的苯酚羟基化和环己酮胺氧化均已实现工业化^[2]. 另外, 丙烯环氧化合成环氧丙烷技术的应用也已取得突破性进展^[3]. 尽管人们在研究中早已认识到 TS-1 具有一定酸性^[4], 但可能由于其酸性太弱, 采用 NH_3 脱附和吡啶红外等常用方法难以表征, 因此有关 TS-1 酸性的表征和应用研究还很少^[5].

本文尝试采用 Hammett 指示剂滴定法表征 TS-1 上不同酸强度水平的酸性, 并考察了它的催化性能. 首先根据文献^[6], 以 TPABr 为模板剂通过水热合成法制得了晶粒大小为 1~2 μm 、硅钛摩尔比分别为 10, 20, 30, 40, 60 和 80 的系列微米 TS-1 样品, 标记为 TS-1- x , 其中 x 表示硅钛摩尔比. 为了比较, 根据文献中的方法分别制备了纳米 TS-1^[7] (晶粒大小约 100 nm, 硅钛摩尔比 80, 标记为 TS-1-80*)、纳米 HZSM-5 分子筛^[8] ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 = 25, 晶粒大小 20~50 nm) 和二氧化钛^[9] (锐钛矿结构). 采用 JASCO V-550 型紫外-可见光谱仪对上述样品进行表征 (以 BaSO_4 作为参比).

Hammett 指示剂滴定在干燥的石油醚溶剂中进

行, 实验方法参照文献^[10]. 采用正丁胺 (0.1 mol/L 石油醚溶液) 作为碱性滴定液, 甲基红 ($\text{p}K_{\text{a}} = +4.8$, 碱型色为黄色, 酸型色为红色)、溴酚蓝 ($\text{p}K_{\text{a}} = +3.85$, 碱型色为蓝色, 酸型色为黄色) 和二甲基黄 ($\text{p}K_{\text{a}} = +3.3$, 碱型色为黄色, 酸型色为红色) 作为 Hammett 指示剂 (0.1% 石油醚溶液). 滴定前, 将所有待测样品过筛 (取 100 目以上样品), 并在 540 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 30 min 脱水. 滴定过程为: 第一步, 将 0.6~0.8 g 焙烧过的样品均分到已知质量的 20 个小瓶中, 立刻用橡胶盖密封小瓶并精确称量每个小瓶的质量 (精确到 0.1 mg), 向每个小瓶中注入约 1.5 ml 干燥的石油醚; 第二步, 根据每个小瓶中样品的质量和拟定的滴定度 (mmol/g) 计算应加入的正丁胺溶液量, 然后用一套微量注射器将所需正丁胺加入到每个小瓶中 (本文设计的滴定度为 0, 0.01, 0.02, 0.03, ..., 0.9), 将所有小瓶置于超声振荡器中振荡至少 50 min, 再将每个小瓶中的固液混合物均分到三个离心试管中, 这样就得到了三组滴定度相同的试管; 最后, 向每组试管中加入一种指示剂溶液, 每支试管加入 3~5 滴, 振荡后记录每组试管的颜色, 确定酸碱滴定平衡点.

以环氧丙烷与甲醇醚化及乙二胺环胺化合成哌嗪和三乙烯二胺为探针反应评价 TS-1 的酸催化性

收稿日期: 2009-03-02.

联系人: 郭洪臣. Tel: (0411)39893913; Fax: (0411)84786992; E-mail: hongchenguo@163.com

基金来源: 国家自然科学基金 (20233050).

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

能. 其中, 醚化反应在间歇釜反应器中进行, 于 40 °C 反应 2 h, 反应物中含有 0.3 g 催化剂, 30 ml 甲醇, 2 ml 水和 1 ml 环氧丙烷. 环胺化反应采用固定床反应器, 反应条件为 320 °C, 常压, 催化剂用量 1.0 g, 原料 EDA/H₂O 摩尔比为 1/2, 原料质量空速 2.0 h⁻¹, 产物由 Agilent GC 7890 型气相色谱分析.

图 1 为不同样品的紫外-可见光谱. 由图可见, 制得的纳米 TS-1 (TS-1-80*) 仅在 190~210 nm 有吸收峰, 归属为四配位骨架钛, 可以认为其钛原子基本上都进入分子筛骨架. 而微米 TS-1 存在非骨架钛, 在 280 nm 处的吸收峰归属为无定形六配位非骨架钛, 320 nm 处的吸收峰归属为锐钛矿型 TiO₂. 微米 TS-1 中的非骨架钛量随 SiO₂/TiO₂ 摩尔比的降低而增加.

表 1 为各样品的酸性及其催化性能. 由表可见, Hammett 指示剂能有效地测定 TS-1 的酸强度, 从而区分不同 TS-1 样品的酸性. 其中, TS-1 的酸强度范围是在不加正丁胺溶液 (滴定度为 0) 时由指示剂溶液与 TS-1 样品直接接触确定的, 三种指示剂比色鲜明. TS-1 的酸量是用正丁胺滴定度标定出来的, 在 0.01~0.1 mmol/g 范围内酸量误差为 0.01 mmol/g, 在 0.1~1.0 mmol/g 范围内误差为 0.1 mmol/g. 总而言之, TS-1 的酸强度范围为 +3.3 < H₀ ≤ +4.8, 远远弱于 HZSM-5 (HZSM-5 有大量酸性强于 H₀ ≤ +3.3 的酸中心), 但明显强于锐钛矿型 TiO₂. 锐钛矿型 TiO₂ 在 H₀ ≤ +4.8 范围内的酸性可以忽略. 纳米 TS-1 (TS-1-80*) 的酸强度范围为 +3.85 < H₀ ≤ +4.8, 而具有无定形六配位非骨架钛的微米 TS-1 却具有 H₀ ≤

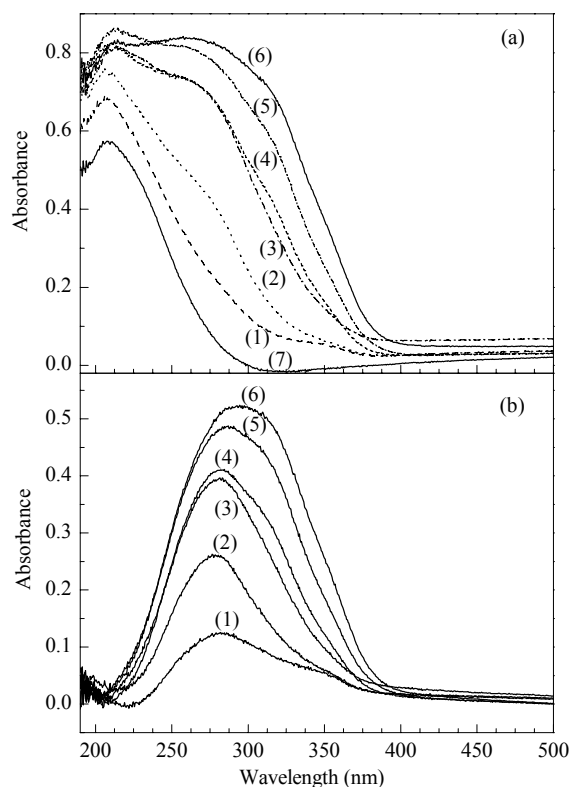


图 1 TS-1 样品的紫外-可见光谱及其对 TS-1-80* 差谱
Fig. 1. UV-Vis spectra of micro-sized TS-1 (a) and their subtraction spectra with nano-sized TS-1-80* (b). (1) TS-1-80; (2) TS-1-60; (3) TS-1-40; (4) TS-1-30; (5) TS-1-20; (6) TS-1-10; (7) TS-1-80*. TS-1-*x*, where *x* = SiO₂/TiO₂ molar ratio.

+3.85 的酸性中心. 显然, H₀ ≤ +3.85 的较强酸性中心与 TS-1 中无定形六配位非骨架钛有关, 而 +3.3 < H₀ ≤ +4.8 范围内总酸量则与无定形六配位非骨架钛和四配位骨架钛都有关.

表 1 不同 TS-1 样品的酸性及其催化性能

Table 1 The acidity of the TS-1 samples and their catalytic performance in cycloamination and etherification

Catalyst	Acidity (mmol/g)			PO/MeOH etherification ^a		Cycloamination of EDA ^b	
	H ₀ ≤ +3.3	H ₀ ≤ +3.85	H ₀ ≤ +4.8	PO conversion (%)	Ether selectivity (%)	EDA conversion (%)	PIP + DABCO selectivity (%)
TS-1-80	—	0.03	0.5	5.5	88.1	65.1	97.1
TS-1-60	—	0.05	0.5	8.0	88.0	67.2	98.7
TS-1-40	—	0.05	0.6	11.5	90.0	68.4	94.0
TS-1-30	—	0.03	0.4	8.3	92.5	32.0	88.1
TS-1-20	—	0.03	0.5	6.2	91.3	48.5	95.9
TS-1-10	—	0.02	0.5	2.3	90.9	60.0	98.2
TS-1-80*	—	—	0.6	0.8	96.5	34.4	93.3
Anatase TiO ₂	—	—	0.03	0.3	60.5	0.2	0.0
HZSM-5	0.4	0.6	0.7	99.8	96.9	47.0	92.8

^a Catalyst 0.3 g, methanol 30 ml, H₂O 2 ml, PO 1 ml, 40 °C, 2 h. ^b Catalyst 1.0 g, 320 °C, atmospheric pressure, 2.0 h⁻¹, EDA/H₂O molar ratio = 1/2. PO: propylene oxide; EDA: ethyldiamine; PIP: piperazine; DABCO: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane.

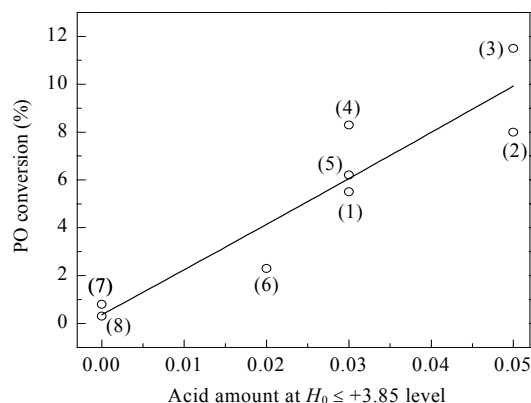


图 2 环氧丙烷转化率与催化剂 $H_0 \leq +3.85$ 酸量的关联

Fig. 2. Plot of PO conversion against the acid amount of TS-1 at $H_0 \leq +3.85$ level. (1) TS-1-80; (2) TS-1-60; (3) TS-1-40; (4) TS-1-30; (5) TS-1-20; (6) TS-1-10; (7) TS-1-80*; (8) Anatase TiO_2 .

图 2 为环氧丙烷转化率与催化剂 $H_0 \leq +3.85$ 酸量的关联. 结合表 1 可见, TS-1 中仅 $H_0 \leq +3.85$ 的较强酸性中心能够催化环氧丙烷与甲醇的醚化反应, 且 $H_0 \leq +3.85$ 的酸量与环氧丙烷转化率有很好的对应关系. 这表明在 TS-1 合成过程中避免产生无定形六配位非骨架钛可以抑制环氧丙烷与甲醇的醚化反应, 从而提高液相丙烯环氧化反应的选择性. 尽管 TS-1 分子筛中处于 $+3.85 < H_0 \leq +4.8$ 范围内的酸中心酸性很弱, 不能催化环氧丙烷与甲醇的醚化反应, 但却对乙二胺环胺化合成哌嗪和三乙烯二胺反应具

有较高活性. 研究发现, HZSM-5 催化剂上的强酸中心不但能使产物哌嗪和三乙烯二胺深度反应而降低反应选择性, 而且能与反应物乙二胺和生成物氨气等强碱性物质发生强吸附而失去催化作用. 相比之下, 酸强度较弱的微米 TS-1 催化乙二胺环胺化生成哌嗪和三乙烯二胺反应的活性和选择性均高于 HZSM-5, 表现出较大的应用价值.

参 考 文 献

- 1 Clerici M G, Bellussi G, Romano U. *J Catal*, 1991, **129**: 159
- 2 Perego C, Carati A, Ingallina P, Mantegazza M A, Bellussi G. *Appl Catal A*, 2001, **221**: 63
- 3 Anon. *Focus on Catalysts*, 2009, **2009**: 5
- 4 Thiele G F, Roland E. *J Mol Catal A*, 1997, **117**: 351
- 5 庄建勤, 严志敏, 刘秀梅, 刘宪春, 韩秀文, 包信和. 分子催化 (Zhuang J Q, Yan Zh M, Liu X M, Liu X Ch, Han X W, Bao X H. *J Mol Catal (China)*), 2002, **16**: 69
- 6 张义华, 王祥生, 郭新闻, 修金海, 刘松. 燃料化学学报 (Zhang Y H, Wang X Sh, Guo X W, Xiu J H, Liu S. *J Fuel Chem Technol*), 2000, **28**: 550
- 7 Tuel A, Taarit Y B. *Appl Catal A*, 1994, **110**: 137
- 8 van Grieken R, Sotelo J L, Menendez J M, Melero J A. *Microporous Mesoporous Mater*, 2000, **39**: 135
- 9 任成军, 钟本和, 刘恒, 张允湘. 高校化学工程学报 (Ren Ch J, Zhong B H, Liu H, Zhang Y X. *J Chem Eng Chin Univ*), 2004, **18**: 57
- 10 Wang K Y, Wang X Sh, Li G. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, **94**: 325

Acidity Characterization and Acid Catalysis Performance of Titanium Silicalite (TS-1)

LIU Wenhuan¹, GUO Peng¹, SU Ji¹, HU Jia¹, WANG Yanmei¹, LIU Na², GUO Hongchen^{1,*}

¹State Key Laboratory of Fine Chemicals, Department of Catalytic Chemistry and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, Liaoning, China

²School of Chemical and Material, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, Liaoning, China

Abstract: Hammett indicator titration was used for the characterization of TS-1 acidity. The acid strength of the TS-1 studied was $+3.3 < H_0 \leq +4.8$. The weaker acid sites, $+3.85 < H_0 \leq +4.8$, were due to the framework Ti of TS-1, while the stronger acid sites, $+3.3 < H_0 \leq +3.85$, in micron-sized TS-1 samples were due to amorphous extraframework Ti species. The stronger acid sites showed a correlation with the conversion of propylene oxide in the etherification with methanol. The weaker acid sites, although too weak for the etherification of PO with methanol, were active and selective for converting ethyldiamine (EDA) into piperazine (PIP) and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO). TS-1 as a weak solid acid was shown to be a promising catalyst for reactions like the cycloamination of EDA to PIP and DABCO.

Key words: TS-1; acidity; Hammett indicator; etherification; cycloamination