

文章编号: 0253-9837(2001)03-0267-04

以硅溶胶和三氯化钛为原料合成 Ti-MCM-41 分子筛

. Ti-MCM-41 分子筛的合成

于健强¹, 李 灿¹, 许 磊², 李美俊¹, 辛 勤¹, 刘中民²

(1 中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 大连 116023;

2 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要: 以硅溶胶和 TiCl_3 水溶液为原料, 采用水热合成方法制备了结晶度和长程有序性较高的中孔 Ti-MCM-41 分子筛. 钛的加入提高了中孔分子筛的长程有序性. 辅助模板剂的选择对分子筛的合成很重要, 其中以四甲基氢氧化铵和四乙基氢氧化铵作辅助模板剂的效果较好. 四甲基氢氧化铵的用量对分子筛的结晶度和长程有序性也有影响, 用量过高和过低都会降低分子筛的结晶度. 合成的分子筛中的钛含量(摩尔分数)可以达到 3.75%, 进一步增加钛的含量, 将不能合成得到中孔结构的分子筛.

关键词: Ti-MCM-41, 中孔分子筛, 合成, 硅溶胶, 三氯化钛

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

在温和的反应条件下, 用 H_2O_2 或有机过氧化氢作氧化剂, 用含钛分子筛(特别是 TS-1)作催化剂, 进行有机化合物的选择催化氧化反应已受到人们的广泛关注^[1~5]. 含钛分子筛是一类环境友好催化剂, 其成功合成是分子筛催化领域的重要里程碑. 然而, 由于 TS-1 及其它微孔分子筛的孔径较小, 大的有机分子不易扩散进孔道而限制了含钛分子筛的有效利用. 具有中孔结构的钛硅分子筛使体积较大的有机分子的选择催化氧化成为可能. 自从含钛的中孔分子筛于 1992 年成功合成^[6,7]以后, Ti-MCM-41, Ti-HMS^[8~10], Ti-MCM-48^[11~13]和 Ti-MSU-1^[14]等钛硅中孔分子筛也相继合成出来. 在这些分子筛的合成中所使用的钛源均为有机钛, 所使用的硅源大多是有机硅. 由于硅酯和钛酯的水解速率不一致, 钛酯的水解速率过快导致 TiO_2 沉淀而生成骨架外的钛物种. 在将催化剂应用于催化反应时, 骨架外钛物种的存在可导致 H_2O_2 分解为 H_2 和 O_2 , 降低 H_2O_2 的有效利用率. 因此, 在配胶的过程中人们提出两种方法来降低钛源的水解速率以避免骨架外钛物种的生成. 一种方法是在配制胶液时快速搅拌, 并在加入四丙基氢氧化铵(TPAOH)溶液之前将正硅酸四乙酯(TEOS)/钛酸四乙酯(TEOT)混合物降温至 ~ 10 ^[15]; 另一种方法是先将钛源溶解在醇中, 然后再加入硅源, 但在晶化之前, 加入的醇必须蒸发掉, 否则会降低分子筛的结晶度和结构的有

序性. 这两种方法虽然都能降低钛源的水解速率, 从而避免 TiO_2 沉淀的生成, 但合成过程繁杂且不易控制. 另外, 有机硅酯和有机钛酯价格昂贵, 用这种硅源和钛源作原料, 必然使合成成本提高, 从而使这种中孔分子筛的应用受到限制.

本文提出了一种分别用硅溶胶和 TiCl_3 水溶液为硅源和钛源合成 Ti-MCM-41 分子筛的方法. 该体系为无机钛硅体系, 配制胶液所用的原料均为水溶液, 且 TiCl_3 的水解速率缓慢, 不需要加入醇来协调硅源和钛源的水解速率即可避免 TiO_2 沉淀的生成, 因而合成过程相对简化且易于控制.

1 实验部分

1.1 合成原料 硅溶胶: $w = 25.5\%$, $d = 1.17 \text{ g/cm}^3$, 乳白色, 青岛海洋化工厂产品; TiCl_3 水溶液: $w = 15\% \sim 20\%$, 分析纯, 北京化工厂产品; 四甲基氢氧化铵(TMAOH), 四乙基氢氧化铵(TEAOH)和四丁基氢氧化铵(TBAOH): 10%水溶液, 北京兴福精细化学研究所产品; 氨水: $w = 25\% \sim 28\%$, 分析纯.

1.2 合成方法 采用水热合成方法, 所使用的原料配比(摩尔比)为: $\text{SiO}_2/\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{Me}_3\text{NBr} = 1/0.12 \sim 1/0.18$, $\text{SiO}_2/(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{NOH} = 1/0.18 \sim 1/0.32$, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 10 \sim 1000$, $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O} = 18 \sim 40$. 其中, 烷基三甲基溴化铵($m = 14 \sim 18$)用作模

收稿日期: 2000-09-01. 第一作者: 于健强, 男, 1969 年生, 博士研究生.

联系人: 刘中民. Tel: (0411)4671991-634; Fax: (0411)4685510; E-mail: zml@dicp.ac.cn.

板剂;四烷基氢氧化铵 ($n = 1 \sim 4$), 用作辅助模板剂.

合成步骤: (1) 按上述原料配比将硅溶胶和 TiCl_3 混合, 在常温下搅拌约 2 h 得到初始凝胶混合物. (2) 在剧烈搅拌下向混合物中滴加定量的四烷基氢氧化铵, 再搅拌 30 min, 然后加入十六烷基三甲基溴化铵水溶液. (3) 用稀硫酸溶液调节 pH 11.0, 再搅拌 1 h, 直到形成无色凝胶. (4) 将混合物移入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢合成釜中, 密封, 在烘箱中于 $100 \sim 150$ 晶化不少于 10 h. (5) 晶化结束后, 将结晶固体产物与母液分离, 用去离子水洗涤至中性, 在 80 的空气中干燥后得到含钛中孔分子筛原粉. 最后, 在 550 的马弗炉中于 N_2 保护下焙烧 3 h, 再于 550 的空气中焙烧 5 h, 得到 Ti-MCM-41 中孔分子筛.

1.3 XRD 测试和元素分析 样品的 XRD 测试在日本岛津 D/max-rB 型 X 射线粉末衍射仪上进行, Cu K 靶, $\lambda = 0.154\ 178\ \text{nm}$. 元素分析在荷兰 Philips PW-1400 型 X 射线荧光光谱仪上进行, 样品和四硼酸铝(质量比 1:10) 混合均匀, 在高频熔样机中熔化制成玻璃片后进行测定.

2 结果与讨论

2.1 晶化条件的影响 Ti-MCM-41 中孔分子筛的典型的 XRD 谱如图 1 所示. 从图中可以看出, 在 $2\theta = 2$ 附近出现了一个很强的峰, 另外还观察到三个较弱的峰. 这四个可分辨的衍射峰分别对应于 (100), (110), (200) 和 (210) 晶面, 表明所合成的中孔分子筛具有典型的 MCM-41 结构^[1,7,16~18]. 这四个衍射峰还说明分子筛具有长程有序结构. 另外, Ti-MCM-41 分子筛中对应于 (110) 和 (200) 晶面

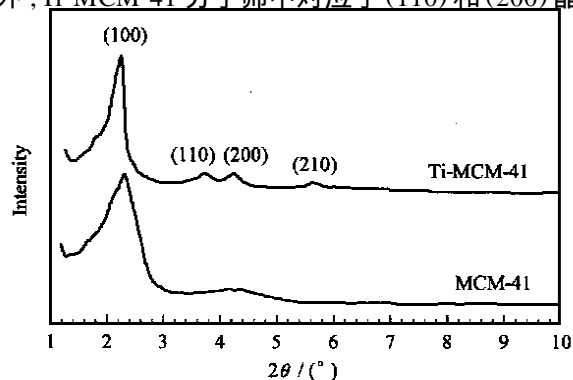


图 1 合成的 Ti-MCM-41 与纯硅 MCM-41 分子筛的 XRD 谱
Fig 1 XRD patterns of the synthesized Ti-MCM-41 (Si/Ti ratio in precursor is 100) and MCM-41

的衍射峰的分辨性比纯硅 MCM-41 分子筛好, 说明 Ti-MCM-41 分子筛的长程有序性高.

分子筛的合成一般经过胶体制备和水热晶化两个步骤, 其中水热晶化是关键步骤, 晶化温度和晶化时间对分子筛的孔径大小、孔壁厚度及单胞体积等参数有很大的影响. MCM-41 分子筛的晶化温度为常温至 150 , 晶化时间一般为几个小时至几天.

表 1 列出了晶化温度和晶化时间对合成的 Ti-MCM-41 分子筛结构的影响. 可以看出, 晶化温度越高, 形成有序结构所需要的晶化时间越短. 晶化时间对分子筛的晶面间距也有影响, 晶化时间长, 晶面间距增大, 这可能是晶化使孔径大小发生改变的结果. 还可以看出, 晶化时间对孔壁厚度的影响不大.

表 1 晶化温度与晶化时间对分子筛性质的影响
Table 1 Effects of crystallization temperature and time on the properties of the synthesized Ti-MCM-41

Temp. (°C)	Time	d_{100} / nm	Surface area (m^2/g)	Pore diameter (nm)	Wall thickness (nm)
100	3 d	3.68	1254	2.45	1.80
	6 d	3.81	1496	2.54	1.85
120	3 d	3.50	1358	2.39	1.64
	6 d	3.89	1342	2.77	1.72
150	10 h	3.89	1504	3.07	1.42
	1 d	4.20	1348	3.25	1.61
	3 d	4.72	1265	3.75	1.75
	6 d	6.44	1037	5.81	1.63

2.2 辅助模板剂的影响 图 2 示出分别以 TMAOH, TEAOH, TBAOH 和氨水调节溶胶的碱性而合成的 Ti-MCM-41 中孔分子筛的 XRD 谱. 一

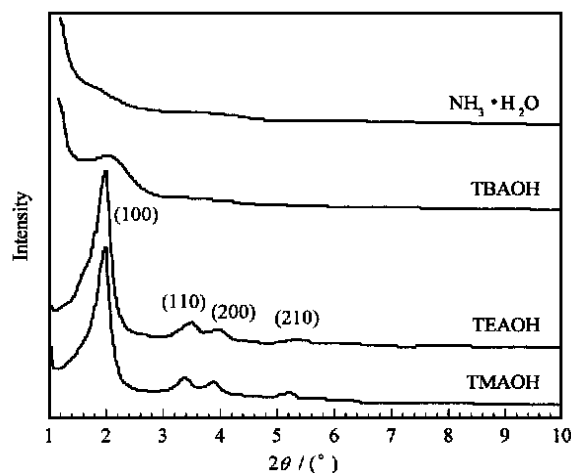


图 2 用不同辅助模板剂合成的 Ti-MCM-41 的 XRD 谱
Fig 2 XRD patterns of Ti-MCM-41 synthesized with different auxiliary templates

般地,可用(100)晶面衍射峰的强度来衡量合成材料的结晶度和长程有序性,该衍射峰的强度越大,说明中孔分子筛的结晶度和长程有序性越高.由图2可知,以TMAOH和TEAOH为辅助模板剂合成的Ti-MCM-41分子筛的(100)晶面衍射峰较强,说明其结晶度和长程有序性高;以TBAOH为辅助模板剂时,该峰明显减弱,说明合成的分子筛的结晶度和长程有序性较低;而以氨水为辅助模板剂只能得到无定形材料,根本合成不出具有中孔结构的分子筛,表明氨水不能用作辅助模板剂.四烷基氢氧化铵在合成过程中不仅能调节溶胶的碱性,而且可充当一种辅助模板剂.在溶胶的晶化过程中,辅助模板剂中的有机铵阳离子能补偿分子筛骨架形成过程中的净剩电荷,使骨架趋于稳定.氨水虽然能调节溶胶的酸碱性,但不能用作辅助模板剂,在晶化的条件下不能满足模板剂聚合成胶束的条件,因而硅物种不能形成骨架,最终只能形成无定形材料.

2.3 TMAOH用量的影响 图3示出TMAOH的用量对Ti-MCM-41分子筛结晶度的影响.可以看出,(100)晶面衍射峰的强度随着TMAOH/SiO₂比的增加而增大,表明分子筛的结晶度提高.另外,(110)晶面和(200)晶面衍射峰的分辨性先随TMAOH/SiO₂比的增加而逐渐得到改善,当TMAOH/SiO₂比为0.27时,分子筛的长程有序性最高.当TMAOH/SiO₂比进一步增加,(110)和(200)晶面衍射峰的分辨性变差,说明其长程有序性下降.因此,辅助模板剂TMAOH的用量有一最佳值,用量过高和过低均会破坏分子筛结构的有序性.另外,晶面间距 d_{100} 与TMAOH/SiO₂比有关,当TMAOH/SiO₂比从0.18增加到0.30时, d_{100} 值从

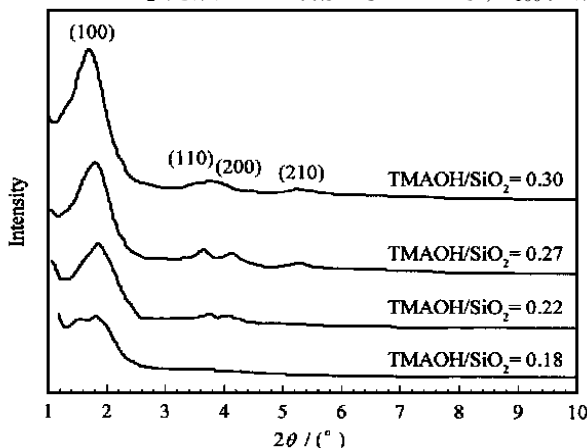


图3 以不同用量的TMAOH合成的Ti-MCM-41的XRD谱
Fig 3 XRD patterns of Ti-MCM-41 synthesized with different TMAOH/SiO₂ molar ratios

5.58 nm 降至 4.44 nm.

2.4 Si/Ti比的影响 图4示出不同钛含量的Ti-MCM-41的XRD谱.可以看出,随着钛含量的增加,分子筛的结晶度和长程有序性降低,原料Si/Ti摩尔比为60时,分子筛的相对结晶度只有Si/Ti比为120时的60%左右,而进一步增加钛含量到Si/Ti比为40时,其结晶度下降为20%左右.再增加钛含量,将不能合成出具有中孔结构的分子筛样品.

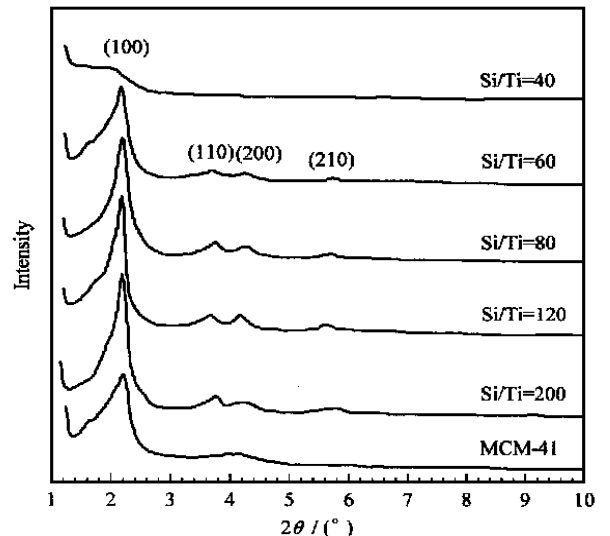


图4 以不同Si/Ti比的原料合成的Ti-MCM-41的XRD谱
Fig 4 XRD patterns of MCM-41 and Ti-MCM-41 synthesized with different Si/Ti molar ratios

按照Pauling理论,[TiO₄]四面体是不稳定的,因此进入分子筛骨架的Ti⁴⁺的数量是有限的.Taramasso等^[15]报道,用钛酸四乙酯合成TS-1时,骨架钛摩尔分数不能多于2%.随后,Thangaraj等合成出Ti/Si比约为0.1的富钛TS-1分子筛.其合成方法有所不同:以溶于异丙醇中的钛酸四丁酯(TBOT)为钛源,配制胶液时完全避免了TiO₂的沉淀,他们把这种富钛TS-1分子筛的生成归结为醇盐的水解速率不同.但是,后来Millini等宣称用这种方法根本不能合成出富钛的TS-1分子筛,如此高的Ti/Si比使合成出的TS-1分子筛含有大量的锐钛矿型TiO₂,TS-1分子筛的极限钛含量为2.5%.Reddy和Ratnasamy合成出具有MEL结构的TS-2分子筛,然而骨架中的最大钛含量为每个晶胞中不超过3个Ti原子,即Si/Ti比约为30.

MCM-41分子筛是一类中孔结构的分子筛,其骨架的可调限度较大,因此有可能合成出骨架钛含量较高的Ti-MCM-41分子筛.我们发现,合成的Ti-MCM-41分子筛中的钛含量与加入到溶胶中的

钛量有一定的关系,如图 5 所示. 当加入到溶胶中的钛量较低时, Ti-MCM-41 分子筛中的钛含量线性增加, 当加入到溶胶中的钛量较高时, 分子筛中的钛含量趋近恒定. 将图 5 中的曲线外推, 可以得到 Ti-MCM-41 分子筛中钛含量的极限值为 3.75%, 高于以有机原料合成的 Ti-MCM-41 中的钛含量.

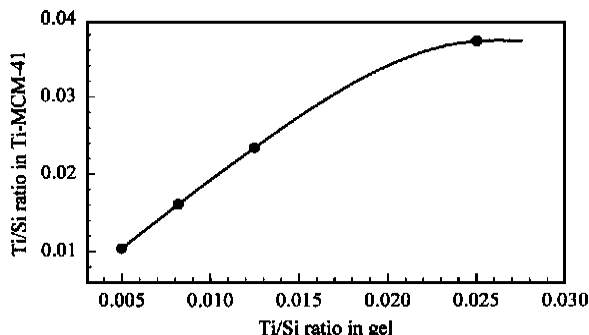


图 5 产物中的钛含量与合成溶胶中钛的加入量的关系

Fig 5 The dependence of titanium content in the product on that in the synthesis gel

综上所述, 以无机材料硅溶胶和 TiCl_3 为原料, 采用水热合成方法能够成功地合成中孔 Ti-MCM-41 分子筛. 该方法具有以下特点: (1) 采用无机钛硅原料体系, 以弱碱即能使其充分水解; (2) TiCl_3 转化为 Ti^{4+} 是一个渐变过程, 因而在配制胶液时很容易避免 TiO_2 沉淀的生成; (3) 配制胶液所用的原料均为水溶液, 不需要加入醇来协调硅源和钛源的水解速率, 因而操作简便.

参 考 文 献

1 Corma A, Navarro M T, Perez Pariente J. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1994, (2): 147

2 Notari B. *Catal Today*, 1993, **18**(2): 163
 3 Clerici M G. *Appl Catal*, 1991, **68**(1-2): 249
 4 Ramaswamy A V, Sivasanker S. *Catal Lett*, 1993, **22**(3): 239
 5 Arends I W C E, Sheldon R A, Wallau M *et al.* *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1997, **36**(11): 1144
 6 Beck J S, Vartuli J C, Roth W J *et al.* *J Am Chem Soc*, 1992, **114**(27): 10834
 7 Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J *et al.* *USP* 5 250 282. 1993
 8 Huo Q, Margolese D I, Ciesla U *et al.* *Nature (London)*, 1994, **368**(6469): 317
 9 Pinnavaia T J, Tanev P T, Wang J *et al.* *Mater Res Soc Symp Proc*, 1995, **371**: 53
 10 Corma A, Cambor M A, Esteve P *et al.* *J Catal*, 1994, **145**(1): 151
 11 Gontier S, Tuel A. *Zeolites*, 1995, **15**(7): 601
 12 Koyano K A, Tatsumi T. *Chem Commun*, 1996, (2): 145
 13 Zhang W, Pinnavaia T J. *Catal Lett*, 1996, **38**(3,4): 261
 14 Bagshaw S A, Prouzet E, Pinnavaia T J. *Science*, 1995, **269**(5228): 1242
 15 Taramasso M, Perego G, Notari B. *USP* 4 410 501. 1983
 16 Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J *et al.* *Nature (London)*, 1992, **359**(6397): 710
 17 Alba M D, Luan Z, Klinowski J. *J Phys Chem*, 1996, **100**(6): 2178
 18 Zhang W, Froba M, Wang J *et al.* *J Am Chem Soc*, 1996, **118**(38): 9164

Synthesis of Ti-MCM-41 Using Colloidal Silica and Titanium Trichloride . Synthesis of Ti-MCM-41 Molecular Sieve

YU Jianqiang¹, LI Can¹, XU Lei², LI Meijun¹, XIN Qin¹, LIU Zhongmin^{2*}

(State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 2 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: Titanium-containing mesoporous molecular sieve Ti-MCM-41 has been synthesized using colloidal silica as silicon source and using TiCl_3 solution as titanium source. Among the used auxiliary templates, tetramethylammonium hydroxide (TMAOH) and tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) were found to be the most effective ones to improve the long-range order. Titanium content (molar fraction) in the Ti-MCM-41 can be up to 3.75% which is higher than that in Ti-MCM-41 synthesized from organic precursors.

Key words: Ti-MCM-41, mesoporous molecular sieve, synthesis, colloidal silica, titanium trichloride

(Ed L YX)