

文章编号: 0253-9837(2001)04-0335-04

以硅溶胶和三氯化钛为原料合成 Ti-MCM-41 分子筛 · Ti-MCM-41 分子筛的催化活性

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: 考察了以硅溶胶和 TiCl₃ 水溶液为原料合成的含钛中孔分子筛 Ti-MCM-41 对苯乙烯, -甲基苯乙烯和环己烯氧化反应的催化性能. 结果表明, 对于 C=C 双键位于端部的苯乙烯和 -甲基苯乙烯, 发生的主要反应是 C=C 双键的氧化断裂, 而对于 C=C 双键位于中间的环己烯, 发生的主要反应是环氧化反应.

关键词: 中孔分子筛, Ti-MCM-41, 苯乙烯, -甲基苯乙烯, 环己烯, 选择氧化, 环氧化

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

含钛分子筛是非常好的液相选择氧化催化剂, 目前广泛研究和应用的是 TS-1 分子筛, 而含钛中孔分子筛的成功合成扩大了含钛分子筛的应用范围, 使许多大分子有机物的氧化成为可能. 近几年来有很多关于 Ti-MCM-41 分子筛催化性能的报道^[1-5], 但这些 Ti-MCM-41 分子筛大多数是以有机钛为原料合成得到的. 我们前文报道了以硅溶胶和 TiCl₃ 水溶液为硅源和钛源的 Ti-MCM-41 分子筛的合成^[6]及表征^[7]. 在本文中, 我们选择以苯乙烯、-甲基苯乙烯和环己烯为底物, 以 30% 的 H₂O₂ 水溶液为氧化剂的烯烃氧化反应, 考察了 Ti-MCM-41 分子筛的催化性能.

1 实验部分

苯乙烯, -甲基苯乙烯和环己烯的液相氧化反应是在液相反应器中进行的. 反应器由三颈瓶、滴液漏斗和冷凝器组成. 准确称量 1.0 g 反应物置于三颈瓶中, 加入 10 ml 溶剂, 混合均匀, 在油浴中加热至 70 °C, 将 0.1 g 催化剂加入至反应混合物中, 反应 3 h 后取样分析. 反应产物采用上海计算研究所设计制造的 GC-920 型色谱仪分析, SE-30 毛细管柱分离, N₂ 作载气, 氢火焰检测. 过量的 H₂O₂ 采用标准碘量法测定.

2 结果与讨论

2.1 苯乙烯的氧化 不同钛含量的 Ti-MCM-41 分子筛上的苯乙烯氧化反应结果示于表 1. 从表 1 可

以看出, 在苯乙烯的氧化反应中, 只有苯甲醛和环氧苯乙烷两种产物生成, 其中苯甲醛的选择性较高, 而环氧苯乙烷的选择性较低. 另外, 除了结晶度较低的样品 Ti-MCM-41 (40) 外, 苯乙烯的转化率和苯甲醛的选择性随钛含量的增加而增大.

表 1 不同钛含量的 Ti-MCM-41 分子筛对苯乙烯氧化反应的催化活性

Table 1 Selective oxidation of styrene on Ti-MCM-41 samples with different contents of titanium

Sample ^a	Conversion (%)	Selectivity ^b (%)		H ₂ O ₂ efficiency (%)
		A	B	
Ti-MCM-41 (200)	3.8	67.1	32.9	85.4
Ti-MCM-41 (120)	5.7	68.1	31.9	83.3
Ti-MCM-41 (80)	7.2	74.0	26.0	86.7
Ti-MCM-41 (40)	4.3	47.8	52.2	84.6

a. The numbers in parentheses are the Si/Ti molar ratios in the synthesis gel.

b. A — benzaldehyde, B — phenyl epoxyethane.

苯乙烯是分子体积较大并带有端基双键的烯烃, 其氧化过程如图 1 所示. 苯乙烯的氧化主要按两条路径进行, 路径 a 是烯烃双键的氧化断裂, 生成苯甲醛和甲醛, 属于自由基反应. 路径 b 是苯乙烯发生亲核反应, 生成环氧苯乙烷. 由于环氧苯乙烷不稳定, 可能会被进一步氧化而生成苯甲醛, 或者歧化生成苯乙醛, 在酸性条件下还可能水解生成苯基乙二醇. 在表 1 的结果中, 苯甲醛的选择性较高, 说明 Ti-MCM-41 分子筛上苯乙烯的氧化主要是端基双键的氧化断裂; 另外产物中未检测到苯基乙二醇和苯乙醛, 说明环氧化产物没有进一步转化.

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.

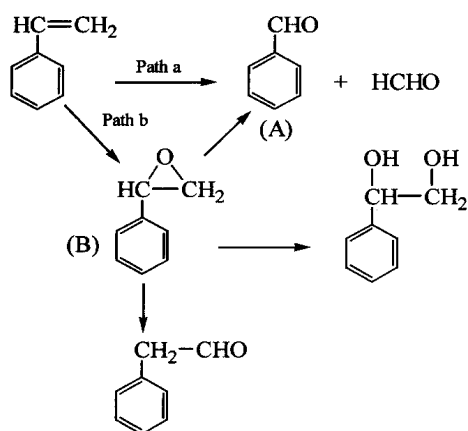


图 1 苯乙烯氧化的反应路径

Fig 1 The reaction network for oxidation of styrene

苯乙烯的转化率随钛含量的增加而逐渐增大的结果,可以认为是 Ti-MCM-41 中存在不同的钛物种

所引起的. 按照 UV-Vis 光谱表征结果, Ti-MCM-41 上至少包含着以四面体配位的孤立存在的钛和以八面体配位的聚合钛两种不同的钛物种^[7]. 这两种钛物种对烯烃的活化性能是不同的,一般认为,环氧化产物与孤立的钛有关,而 C=C 键的断裂与八面体的 TiO_x 物种有关^[8]. 因此,从以上结果可以推测, Ti-MCM-41 中八面体钛物种的数量随合成溶胶中钛含量的增加而增加. Ti-MCM-41 (40) 样品上苯乙烯的转化率比其它样品低,但环氧化产物的选择性比其它样品高,这可能是由于该分子筛样品的结晶度较低,使局部四配位的孤立的钛的数量增多的缘故.

2.2 -甲基苯乙烯的氧化 不同钛含量的 Ti-MCM-41 分子筛上的 -甲基苯乙烯氧化反应结果示于表 2.

表 2 不同钛含量的 Ti-MCM-41 分子筛对 -甲基苯乙烯氧化反应的催化活性

Table 2 Selective oxidation of -methyl styrene on Ti-MCM-41 samples with different contents of titanium

Sample	Reaction time (h)	Conversion (%)	Selectivity ^a (%)				H ₂ O ₂ efficiency (%)
			A	B	C	D	
Ti-MCM-41 (200)	3	2.60	62.5	8.6	25.6	3.5	85.4
	12	2.90	68.7	—	28.0	3.3	86.2
Ti-MCM-41 (120)	3	2.35	58.4	10.0	30.0	1.6	83.5
	12	2.67	64.0	—	33.5	2.5	84.2
Ti-MCM-41 (80)	3	1.95	48.6	9.6	38.5	3.3	81.3
	12	2.63	55.6	—	41.9	3.5	82.6
Ti-MCM-41 (40)	3	2.38	53.4	11.1	33.1	2.2	80.5
	12	2.81	58.5	—	38.9	2.6	81.2

a. A — acetophenone, B — -methyl phenyl epoxyethane, C — -methyl phenylacetaldehyde, D — -methyl phenylethanediol.

从表 2 可以看出,在各不同钛含量的催化剂上 -甲基苯乙烯的转化率均比较低,钛含量的变化对催化剂的活性影响不大. 这可能是由于 Ti-MCM-41 中 -甲基苯乙烯可接近的钛活性位的数量相差不大的缘故. 从反应时间的影响来看,反应时间延长至 12 h 并没有明显提高 -甲基苯乙烯的转化率. 这可能是由于在较短的反应时间内 H₂O₂ 就已经完全消耗掉,使底物的氧化反应不再发生.

从产物的选择性看,反应的主要产物是苯乙酮,而 -甲基环氧苯乙烷和 -甲基苯乙醛的选择性较低,这一点与苯乙烯的氧化反应结果类似. 另外还可以看出,在 3 h 的反应时间内有一定的环氧化产物生成,但反应时间增加到 12 h 时就已经检测不到环氧化产物的存在. 说明反应时间过长时,底物 -甲基苯乙烯已经不再转化,体系内发生的反应主要是环氧化产物的进一步转化. 又从 3 h 和 12 h 苯乙酮和 -甲基苯乙醛的生成量可以看出,大部分环

氧化产物进一步转化为苯乙酮,只有少量环氧化产物生成了 -甲基苯乙醛.

-甲基苯乙烯的氧化也是按两个不同的反应路径进行的(见图 2). 其中路径 a 是 C=C 双键的氧化断裂,生成苯乙酮;路径 b 是亲核反应,产物分别为 -甲基环氧苯乙烷和 -甲基苯乙醛. 与苯乙烯氧化不同的是,在 -甲基苯乙烯氧化的反应体系中有 -甲基环氧苯乙烷向 -甲基苯乙醛和苯乙酮的转变过程. 这可能是由于甲基的存在对 -碳产生了影响,使环氧化产物易发生重排的缘故.

在分别以硅溶胶和 TiCl₃ 为硅源和钛源合成的 Ti-MCM-41 分子筛上,苯乙烯和 -甲基苯乙烯氧化反应的规律既有相同之处,也有不同之处. 相同之处是二者发生的主要反应都是 C=C 双键的断裂,而在双键上的环氧化反应发生较少. 由于苯乙烯和 -甲基苯乙烯均是端基烯烃,因此 Ti-MCM-41 分子筛上的端基烯烃氧化反应主要是 C=C 双键的断

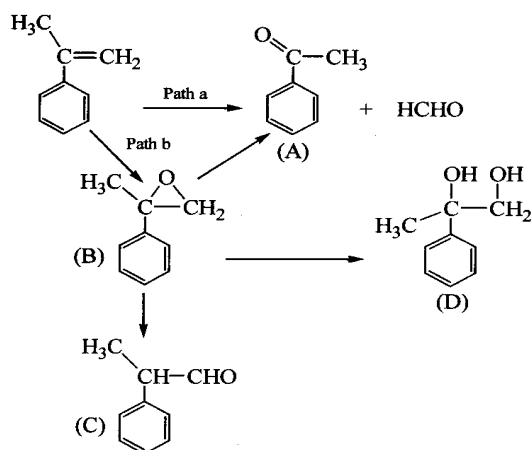


图2 *p*-甲基苯乙烯氧化的反应路径
Fig 2 The reaction network for oxidation of *p*-methyl styrene

裂. 不同之处是 *p*-甲基苯乙烯的氧化还生成了 *p*-甲基苯乙醛. 与苯乙烯相比, *p*-甲基苯乙烯也是一个体积比较大的烯烃, 由于在 β -碳上增加了一个甲基, 使 $C=C$ 双键被极化. 甲基的碳原子为 sp^3 杂化态, 而烯烃的双键碳原子为 sp^2 杂化态, sp^2 杂化态碳原子的电负性强于 sp^3 杂化态碳原子, 因而甲基表现出向烯烃双键供电子, 结果使烯烃 β -碳上略微带有正电荷 ($+$), 另一个碳上略微带有负电荷 ($-$), 即烯烃的 $C=C$ 双键发生了极化. 另外, 当甲基与烯烃的 $C=C$ 双键相连时, 由于 π -共轭效应使电子产生离域现象, 也会使 $C=C$ 双键发生极化. 极化的 $C=C$ 双键易发生亲核反应.

2.3 环己烯的氧化 不同钛含量的 Ti-MCM-41 分子筛上的环己烯氧化反应结果示于表 3.

表3 不同钛含量的 Ti-MCM-41 分子筛对环己烯氧化反应的催化活性

Table 3 Selective oxidation of cyclohexene on Ti-MCM-41 samples with different contents of titanium

Sample	Ti/Si molar ratio	Conversion (%)	Selectivity ^a (%)					H ₂ O ₂ efficiency (%)
			A	B	C	D	E	
Ti-MCM-41 (200)	0.0105	24.7	54.7	18.6	14.5	7.3	4.9	90.2
Ti-MCM-41 (120)	0.0162	43.0	53.6	16.5	14.7	12.1	3.1	88.6
Ti-MCM-41 (80)	0.0235	45.2	51.9	14.5	14.4	16.0	3.2	89.4
Ti-MCM-41 (40)	0.0373	66.8	46.9	11.3	15.9	23.7	2.2	86.7

a. A—epoxy cyclohexane, B—cyclohexen-1-ol, C—cyclohexen-1-one, D—cyclohexanediol, E—others.

从表 3 可以看出, 环己烯氧化反应主要生成四种产物, 即环氧环己烷、环己烯-1-醇、环己烯-1-酮以及环己二醇. Ti-MCM-41 分子筛中的钛含量越高, 环己烯的转化率越高. 在各样品上环氧化产物的选择性均高于环己烯-1-醇. 环氧化产物的选择性随钛含量的增加而降低. 产物中还检测到环己烯-1-酮, 它是环己烯-1-醇进一步氧化产生的. 该结果与利用有机原料合成的另外一种中孔分子筛上的结果不同, 在后一种分子筛上没有检测到环己烯-1-酮^[9]. 另外, 环氧化产物水解生成环己二醇的量则随钛含量的增大而增加.

环己烯氧化的反应路径如图 3 所示. 在以 H₂O₂ 为氧化剂的环己烯氧化反应中, 环氧环己烷和环己二醇来自同一路径, 环己二醇是环氧化产物水解生成的. 另一路径是环己烯经自氧化或称自由基过程而生成环己烯-1-醇和环己烯-1-酮. 反应结果表明, Ti-MCM-41 分子筛催化的环己烯氧化反应是典型的与 OH· 自由基有关的自由基过程, OH· 自由基的形成是钛活性位上 H₂O₂ 分解的结果. 二醇一般是由环氧化产物水解产生的, 并与 Ti-MCM-41 中的 Brönsted 酸性位直接相关. 二醇选择性增大说

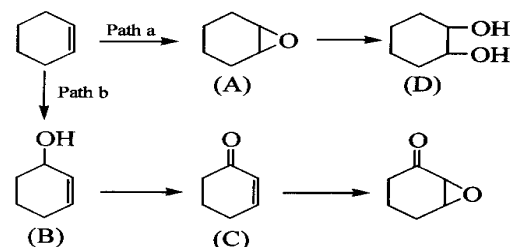


图3 环己烯氧化的反应路径
Fig 3 The reaction network for oxidation of cyclohexene

明分子筛中 Brönsted 酸性位的数量增加.

参 考 文 献

- Kornatowski J, Sychev M, Kuzenkov S et al. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1995, **91**(14): 2217
- Stair P C, Li C. *J Vac Sci Technol A*, 1997, **15**(3, Pt. 2): 1679
- Kornatowski J, Wichterlova B, Jitkovsky J et al. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1996, **92**(6): 1067
- Franke O, Rathousky J, Schulz-Ekloff G et al. *Stud Surf Sci Catal*, 1994, **84**: 77
- Nie en T E W, Niederer J P M, Gervan T et al. *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, **21**: 67

- 6 于健强,李灿,许磊等. 催化学报 (Yu J Q, Li C, Xu L et al. *Chin J Catal*), 2001, **22**(3): 267
- 7 于健强,李灿,许磊等. 催化学报 (Yu J Q, Li C, Xu L et al. *Chin J Catal*), 2001, **22**(4): 331
- 8 Yang Q H, Wang S L, Lu J Q et al. *Appl Catal A*, 2000, **194-195**: 507
- 9 Tuel A. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, **27**: 151

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

. Catalytic Activity of Ti-MCM-41 Molecular Sieve

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

(1 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: The catalytic properties of the Ti-MCM-41 molecular sieve synthesized from colloidal silica and TiCl₃ were tested in the epoxidation of styrene, -methyl styrene and cyclohexene using 30 % H₂O₂ solution as the oxidant. The catalysts show excellent catalytic properties and the substrate conversion and the product selectivity are comparable with those in the case of Ti-MCM-41 synthesized from organic precursors. The results obtained from the three olefins with different structure indicate that the main procedure of the oxidation of olefins with terminal C=C bond is the oxidative cleavage, while that of cyclohexene is the epoxidation.

Key words: mesoporous molecular sieve, Ti-MCM-41, styrene, -methyl styrene, cyclohexene, selective oxidation, epoxidation

(Ed L YX)

欢迎订阅 2002 年《催化学报》

《催化学报》是中国化学会和中国科学院大连化学物理研究所主办,科学出版社出版的学术性刊物,创刊于 1980 年 3 月. 本刊设有研究快讯、研究论文、研究简报和综述等栏目,主要报道国内在多相催化、均相络合催化、生物催化、光催化、电催化、表面化学、催化动力学以及有关边缘学科的基础研究和应用基础研究中取得的有创造性的最新成果,刊登具有较高学术水平和应用价值的论文,充分反映我国催化领域的学科发展和研究动向,积极促进国内外的学术交流与合作.

《催化学报》被《中国学术期刊文摘》、《中国化学化工文摘》、《中国化学文献数据库》、美国《化学文摘》(CA)、日本《科学技术文献速报》(CBST)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)和美国《剑桥科学文摘》(CSA)等多种国内外检索刊物和数据库收录. 多年来,本刊连续被评为中文核心期刊,并被国务院学位委员会确定为学位与研究生教育中文重要化学学科期刊. 《催化学报》曾荣获 1996 年第二届全国优秀科技期刊三等奖和 2000 年中国科学院优秀期刊一等奖.

《催化学报》为双月刊,大 16 开,每期 96 页. 每期定价 15 元,全年定价 90 元. 国际标准刊号 ISSN 0253-9837,国内统一刊号 CN 21-1195/O6. 欢迎国内读者到当地邮局订阅,邮发代号 8-93. 国外读者可通过中国国际图书贸易总公司(北京 399 信箱,邮政编码 100044)订阅. 也可与本刊编辑部联系订阅.

本刊通讯地址:大连市中山路 457 号中科院大连化学物理研究所《催化学报》编辑部,邮编 116023. 电话/传真:(0411)4665097; 电子邮件:chxb@dicp.ac.cn; 主页: <http://www.bjb.dicp.ac.cn/>.