

干胶转化法合成条件及磷酸处理对 TS-1 分子筛性能的影响

徐莉¹, 柯学斌¹, 曾昌凤², 张利雄^{1*}, 徐南平¹

(1. 南京工业大学 化学化工学院, 省部共建材料化学工程教育部重点实验室, 江苏 南京 210009;

2. 南京工业大学 机械与动力工程学院, 江苏 南京 210009)

摘 要: 以正硅酸乙酯 (TEOS)、钛酸丁酯 (TBOT)、四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 分别作硅源、钛源及模板剂, 用于干胶转化法合成 TS-1 分子筛. 考察了 TEOS 水解时的水硅比、水解温度、除醇条件、晶化时间及磷酸处理对 TS-1 分子筛性能的影响. 采用 XRD、SEM、IR、ICP 及 N_2 吸附等手段对样品进行表征, 同时以环己酮肟化反应考察样品的催化活性. 结果表明, 使用少量的 TPAOH ($n(\text{TPAOH})/n(\text{SiO}_2) = 0.15$) 即可得到性能较好的 TS-1, 而用磷酸对所得 TS-1 分子筛处理则能进一步改善 TS-1 分子筛的性能. 当 $n(\text{SiO}_2): n(\text{TPAOH}): n(\text{H}_2\text{O}) = 1: 0.15: 16$ 时在 20 °C 下水解 TEOS, 钛硅溶液能自行胶凝, 将所得凝胶在 75 °C 下除醇至失重率达 65% 左右, 晶化 6 d 得到 TS-1 分子筛, 产品经磷酸改性后, 环己酮肟转化率达到 99.5%, 环己酮肟选择性达到 98.7%, 催化活性与高 TPAOH 用量合成的 TS-1 接近, 而 TPAOH 的用量大大降低.

关 键 词: TS-1; 干胶转化; 改性

中图分类号: O643.3 TQ426

文献标识码: A

TS-1 分子筛自 1983 年被成功制备出来以来, 因其在温和条件下, 对以双氧水为氧化剂的氧化反应具有独特的性能而受到极大关注^[1]. 其合成主要采用水热合成法, 但存在着模板剂 TPAOH 用量大, 合成液配制难控制, 合成效率低, 废水多, 产品与母液分离困难等问题. 尽管人们还开发了诸如二次同晶取代、钛硅干胶浸渍水蒸气促进合成等方法^[2], 但所得产品的性能仍不及水热法合成的 TS-1. 气相转移法具有原料利用率高, 以及产品分离度高等优点^[3], 也已被应用于 TS-1 的合成. 如张小明等^[4]采用不同的钛源、硅源以及模板剂, 利用干胶转化法成功合成出了 TS-1 分子筛, 但仅仅考察了所得产品的晶型结构, 而对合成条件对 TS-1 分子筛的合成及催化性能的影响未作进一步的研究. 而要得到活性较好的 TS-1 分子筛, 其 TPAOH 用量仍较高, $n(\text{TPAOH})/n(\text{SiO}_2)$ 摩尔比在 0.15 以上. 此外, 为进一步提高 TS-1 分子筛的活性, 人们又开发了诸如酸碱后处理所合成的 TS-1 分子筛, 包括用四丙基氢氧化铵等有机碱处理得到空心结构的 TS-1 分子筛^[5]以及用硫酸处理得到具有新的活性中心的 TS-1 分子筛^[6]等. 未见单独采用磷酸对

TS-1 分子筛进行后处理的报道.

我们的研究目的是优化 TS-1 分子筛的干胶法合成条件, 采用适当的 TPAOH 用量及水量, 使钛硅前驱体溶液能在室温下短时间内自行胶凝, 进一步简化了合成步骤. 同时详细考察 TEOS 水解时的水硅比、水解温度、除醇条件、晶化时间对 TS-1 分子筛性能的影响, 以期在使用极少 TPAOH 时仍能合成出活性较好的 TS-1 分子筛. 此外, 还通过磷酸对合成的 TS-1 分子筛进行改性, 以进一步提高其性能.

1 实验部分

1.1 实验原料

正硅酸乙酯 (TEOS), 无水异丙醇与磷酸均为分析纯试剂; 钛酸四丁酯 (TBOT) 为化学纯试剂; 四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 为工业级试剂; 蒸馏水实验室自制.

1.2 实验方法

1.2.1 干胶转化法制备 TS-1 分子筛 按 $n(\text{TEOS}): n(\text{TPAOH}): n(\text{TBOT}): n(\text{无水异丙醇}): n(\text{H}_2\text{O})$ 为 1: 0.15: 0.0375: 0.8333: x (x

收稿日期: 2007-04-10; 修回日期: 2007-07-11.

基金项目: 国家自然科学基金 (20201007) 项目.

作者简介: 徐莉, 女, 生于 1983 年, 硕士生.

* 通讯联系人, E-mail: mail4catalysis@yahoo.com.cn.

= 10, 15, 16, 17.4) 的配比将一定量的蒸馏水与 TPAOH (50%) 混合, 剧烈搅拌状态下缓慢加入 TEOS, 在适当温度常压水解 70 min, 得到 TEOS 水解溶液; 随后往水解液中缓慢滴加 TBOT 的无水异丙醇溶液, 继续搅拌直至聚合成胶, 将搅碎的凝胶在一定温度下除醇, 所得钛硅干胶颗粒置于聚四氟乙烯反应器上, 放入底部加水的密封反应釜中 180 °C 下恒温反应, 所得晶化产物于 550 °C 下焙烧 4 h, 最终得到白色粉末状钛硅分子筛 TS-1。

1.2.2 磷酸处理 TS-1 分子筛 取焙烧过的的钛硅分子筛按 TS-1(g): 磷酸(g): 水(g) = 1: 1.5: 45 的比例混合均匀, 于 60 °C 下反应 20 min, 然后经过滤、洗涤和干燥, 得到改性的钛硅分子筛 TS-1P。

1.3 催化剂的表征

用德国 BRUKER 公司生产的 D8 Advance 型固定阳极 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品晶相进行表征, Cu 靶 K α 射线, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描角度 5° ~ 50°, 扫描速度 15 °/min. 用美国 Nicolet 公司的 Nexus 型红外光谱仪 (FT-IR) 上测得样品的骨架振动, KBr 压片. 使用 Rainshaw Raman-scope 仪器进行 RAMAN 光谱分析. 用荷兰 PHILIPS 公司的 Quanta-200 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察 TS-1 的形貌. 用 Optima 2000DV 波段式全谱直读等离子发射光谱仪 (ICP) 测定 TS-1 的硅钛含量. 用 BETSORP II 物理吸附仪在 77K 下得到氮气吸附脱附等温线, 并由此得到 TS-1 分子筛比表面积、孔径分布及孔容。

1.4 催化剂活性评价

以环己酮氨肟化反应考察 TS-1 的活性, 反应于带有回流装置的 100 mL 玻璃三口瓶中进行, 0.25 g TS-1 分子筛、2 g 环己酮、7 mL 叔丁醇、2.5 g 30% 的双氧水及 5.6 mL 氨水依次一次性加入, 磁力搅拌, 油浴加热到 80 °C 反应 1 h. 反应产物用山东鲁南瑞虹 SP-6890 型气相色谱仪定量分析, 产物组成由峰面积校正因子归一化法计算得到。

2 实验结果与讨论

2.1 干胶转化法合成 TS-1 分子筛

2.1.1 水硅比与水解温度对 TS-1 合成及其活性的影响 硅酯和钛酯水解后, 会产生多种聚集态的硅物种及钛物种, 在低聚态的硅物种间会发生聚合反应, 解离出基本结构单元, 进而形成分子筛的骨

架结构; 同时, 低聚态的硅物种与钛物种间进行缩合反应, 使钛进入到分子筛的骨架中, 即分子筛骨架的形成与钛进入分子筛是同步进行的, 因此, 为得到均匀稳定的钛硅凝胶, TEOS 和 TBOT 存在一个协同水解关系^[7, 8]. 首先在常温下水解 TEOS, 发现当 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 10, 水量太少, 不足以提供 TEOS 水解所需水量, 使得 TEOS 不能均匀水解, 最终水解液呈半凝胶状态; 若 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 15, 虽然水量足够 TEOS 水解, 但 TEOS 水解液在短时间内会缩聚成胶, 导致 TBOT 不能在溶胶凝聚之前完全加入; $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 16 时, 不仅能得到均匀稳定的 TEOS 水解液, 而且能在加入 TBOT 后较合适的时间内自行胶凝; 继续增加水量至 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 17.4, 此时在 TEOS 水解液中出现胶状物时加入 TBOT, 仍会产生白色沉淀, 说明水量超过在此条件下 TEOS 水解所需的水量, TEOS 水解液中还有游离的水. 因此, TEOS 在常温下水解, 水硅比的调变范围比较窄。

此外, TEOS 的水解受温度影响较大, 温度越高, 水解速度越快, 反之, 所需水解时间越长^[9]. 当 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 16 时, TEOS 在 0 °C 下水解至得到均匀稳定的胶液需 2 h 以上; 而水解温度为 24 °C 时, TEOS 水解速度过快, 没有足够时间将 TBOT 完全加入 TEOS 水解液即已胶凝; TEOS 在 18 °C 与 20 °C 下水解时, TEOS 水解速度恰当. 图 1 是水硅比为 16 时不同水解温度下合成的 TS-1 分子筛

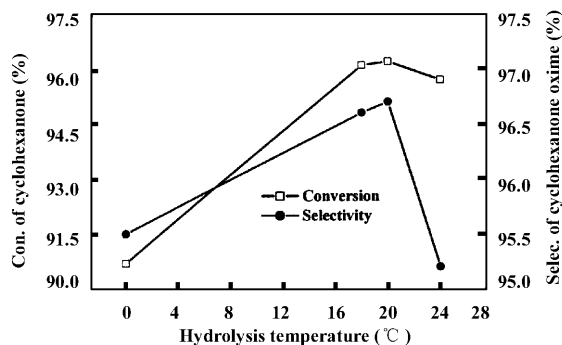


图 1 不同水解温度时合成的 TS-1 分子筛对环己酮氨肟化反应的催化活性

Fig. 1 The activity of TS-1 synthesized at different hydrolysis temperatures

对环己酮氨肟化反应的催化活性. 由图 1 可见, TEOS 在 0 °C 下水解时合成的 TS-1 分子筛对环己酮氨肟化反应的催化活性较差, TEOS 在 24 °C 下与 20

℃下水解时合成的 TS-1 分子筛对环己酮肟化反应的活性相近,但水解温度为 24 ℃时,TEOS 水解速度过快,会导致 TBOT 在完全加入 TEOS 水解液前发生胶凝;TEOS 在 18 ℃与 20 ℃下水解时,合成的 TS-1 分子筛对环己酮肟化反应的催化活性也相差不大,环己酮的转化率及环己酮肟的选择性均达到 96% 以上,但在 18 ℃下 TEOS 水解速度相对 20 ℃水解较慢.因此,在 20 ℃下将水硅比控制在 16 水解 TEOS,能使水解在较短时间内完成并使 TBOT 能够在胶凝前顺利加入.

2.1.2 除醇温度及钛硅干胶失重率对 TS-1 活性的影响 由计算可知,1 mol 的 TEOS 完全水解将产生 4 mol 乙醇,再加上原料中的异丙醇以及由 TBOT 水解产生的少量丁醇,若要将钛硅凝胶中的醇彻底除去,理论上需失重约 40%,说明醇在钛硅凝胶中占了较大的比重.因此,除醇可大大减少凝胶的体积,使得有限的反应体积能够充分利用,且若回收除醇过程中蒸发出来的异丙醇,并进行重复利用,还可降低合成成本.

图 2 与图 3 分别是水硅比为 16、TEOS 在 20 ℃

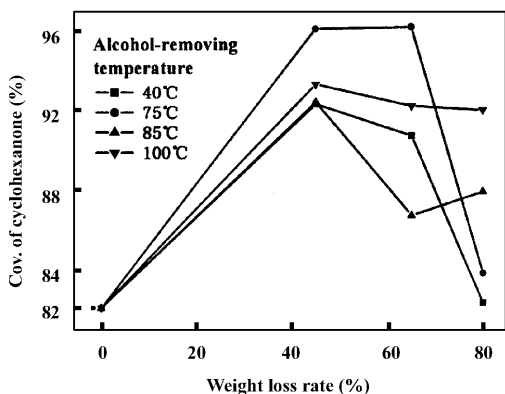


图 2 不同除醇温度及钛硅干胶失重率时合成的 TS-1 分子筛对环己酮的转化率

Fig. 2 The conversion of cyclohexanone catalyzed by TS-1 synthesized at various temperatures of removing alcohol and different weight loss rates of the gel

水解时、不同除醇温度及钛硅凝胶失重率下合成的 TS-1 分子筛对环己酮的转化率及环己酮肟的选择性.如图 2 与图 3 所示,钛硅凝胶未经除醇直接晶化合成的 TS-1 分子筛对环己酮肟化反应的催化活性较差,而除醇后活性有不同程度的改善,尤其是环己酮的转化率有了明显的提高.这是因为钛硅凝胶刚刚形成时,其中主要是 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 单聚体,此

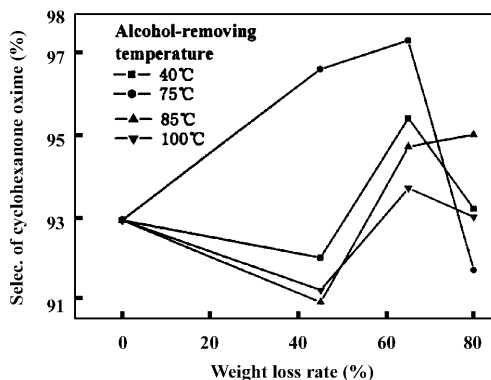


图 3 不同除醇温度及钛硅干胶失重率时合成的 TS-1 分子筛对环己酮肟的选择性

Fig. 3 The selectivity of cyclohexanone oxime catalyzed by TS-1 synthesized at various temperatures of removing alcohol and different weight loss rates of the gel

时多聚体还未大量形成,此时直接高温晶化静止状态的胶体会导致骨架外 TiO_2 的形成.相对的,在晶化前预先在较低的温度下除醇,可使低聚态的硅及钛的水解物易于充分混合及反应,从而有利于更多的钛进入到分子筛骨架中,成为催化反应的活性中心^[7, 10].此外,文献[11, 12]中提出了用 TPAOH 溶液浸渍的钛硅干胶转化为 TS-1 分子筛的固固转化机理,该机理认为前驱体干凝胶是由未完全独立但已分隔开的更小的晶核组成的,一旦晶核与溶液接触,晶核周围溶解的硅物种就会进一步结合,晶粒得以长大,无定形固相的存在其作用在于为溶液提供构建分子筛结构时消耗的原料.但这个过程也不能被看作是完全的固固转化机理,因为液相起到了以下几个作用:少量的干凝胶在初期溶解,溶液为晶化提供必要的额外所需的 TPAOH,并且使得小颗粒能够移动并分离^[12].与直接将干胶置于模板剂浸渍液中进行水热晶化反应相似,虽然本文采用的干胶转化法将已含有模板剂的干胶置于底部有水的反应釜的中部,若干胶中含有适量的水,则有利于干凝胶在初期溶解与小颗粒的移动并分离.

由图 2 与图 3 可见,当除醇温度控制在 75 ℃,所合成的 TS-1 分子筛能在较大的失重率范围内保持较好的活性.这是因为相对于在 40 ℃下除醇,温度提高能大大加快了干胶中缩聚反应的速率,促使 Ti 与全硅骨架结合^[7, 10].而进一步提高除醇温度至 85 ℃与 100 ℃,TS-1 的活性又有所下降,这可能是相对 75 ℃下除醇,水分蒸发速度加快,使

得干胶中水分减少，不利于晶化的缘故^[13]。因此，在 75 ℃ 下除醇并将失重率控制在 65% 左右，以获得质量较好的钛硅干胶为后续晶化作准备。

2.1.3 晶化时间对 TS-1 活性的影响

图 4 为水

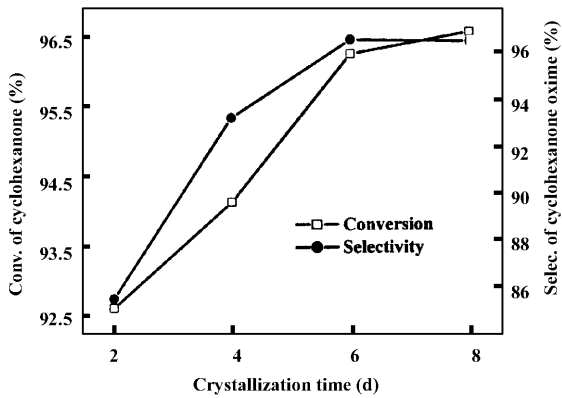


图 4 不同晶化时间下合成的 TS-1 分子筛对环己酮氨肟化反应催化活性的影响

Fig.4 The activity of TS-1 synthesized at various time for crystallization

硅比为 16、TEOS 水解温度为 20 ℃、除醇温度为 75 ℃、干胶失重率为 65% 左右时不同晶化时间下合成的 TS-1 分子筛对环己酮氨肟化反应催化活性的影响。由图 4 可见，随着晶化时间的增加，TS-1 分子筛对环己酮氨肟化反应的催化活性也有所提高，当晶化时间达到 6 d，继续延长晶化时间，合成的 TS-1 分子筛对环己酮氨肟化反应的催化活性不再有明显变化，说明钛硅前驱体干胶已晶化完全。因此，合成时晶化时间取 6 d，以确保产品具有良好的结晶度。

2.2 磷酸处理对 TS-1 性能的影响

按以上优化条件，即水硅比为 16、TEOS 水解温度为 20 ℃、除醇温度为 75 ℃、干胶失重率为 65% 左右、晶化时间为 6 d，能合成得到性能较好的 TS-1 分子筛。但 TS-1 分子筛与一般常规分子筛不同，具备相同结晶度的 TS-1 分子筛并不一定具备相同的催化氧化活性，有时差别十分显著。因此，采用 H₃PO₄ 对其进行改性，使产品具备较高催化活性与活性稳定性。

TS-1 分子筛改性前后的 XRD 图及 IR 谱图如图 5 与图 6 所示。TS-1P 与 TS-1 一样，其 XRD 图显示出典型的 MFI 结构峰型，且 25.2° 处未发现有明显的 TiO₂ 的衍射峰；而 TS-1P 与 TS-1 的 IR 谱图中位于 960 cm⁻¹ 附近均有一条强吸收峰，在文献中，此

峰被认为是 TS-1 分子筛中 Si-O 或 Ti-O 的伸缩振动

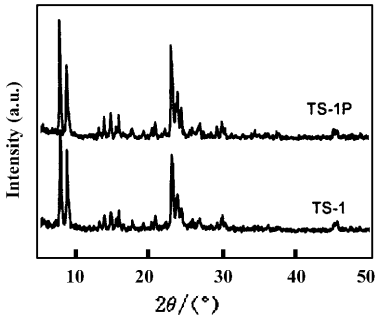


图 5 TS-1 分子筛改性前后的 XRD 谱图
Fig.5 XRD patterns of TS-1 before and after modification

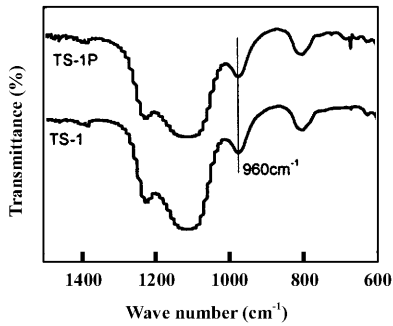


图 6 TS-1 分子筛改性前后的 IR 谱图
Fig.6 IR spectra of TS-1 before and after modification

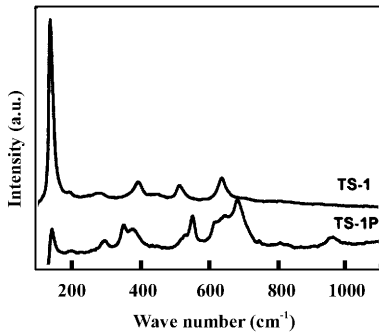


图 7 TS-1 分子筛改性前后的 Raman 谱图
Fig.7 Raman spectra of TS-1 before and after modification

所造成的^[11]，是 TS-1 分子筛的 IR 骨架振动的特征峰。由此可见，TS-1 分子筛经磷酸改性后结晶度良好，结构没有发生变化。Raman 光谱分析表明经磷酸改性后的 TS-1P，144 cm⁻¹ 处的 Anatase 相减弱；960 cm⁻¹ 处 Ti 四面体结构的振动增强。表明磷酸改性能够改善 TS-1 中 Ti 的存在状态^[14]。

图 8 是 TS-1 改性前后的 SEM 图。由图 8 可见，

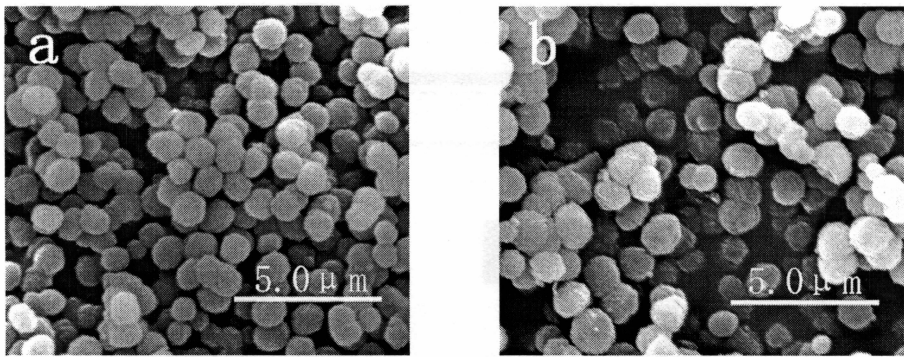


图 8 TS-1 分子筛改性前后(a. TS-1 b. TS-1P)的 SEM 图
Fig. 8 SEM pictures of TS-1 before and after modification

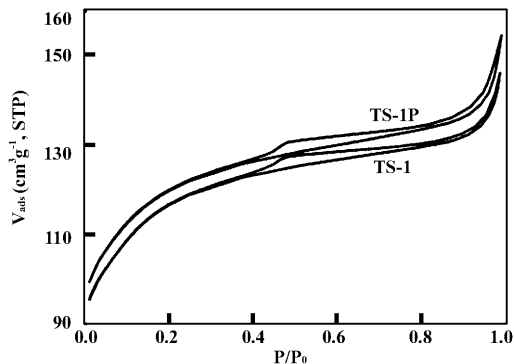


图 9 TS-1 分子筛改性前后的氮气吸附脱附等温线图
Fig. 9 N₂ adsorption-desorption isotherms of TS-1
before and after modification

改性前 TS-1 分子筛颗粒比较均匀, 且表面比较光滑, 经磷酸处理后, 有小颗粒出现, 颗粒表面变得比较粗糙. TS-1 分子筛改性前后的氮气吸附脱附等温线图如图 9 所示, 由此计算得到相应产品的比表面积和孔容数据列于表 1. 由表 1 可见, 经过改性的 TS-1 分子筛的 Si/Ti(w/w) 比增加, 这说明磷酸处理减少了 TS-1 分子筛表面的非骨架钛; 比表面和孔容都有所增大, 环己酮的转化率及环己酮肟的选择性分别由 96.2% 与 96.6% 提高至 99.5% 与 98.7%^[15].

表 1 TS-1 分子筛改性前后的性质对比

Table 1 Physical and catalytic properties of TS-1 before and after modification

Sample	Si/Ti (w/w)	S _{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Conversion of Cyclohexanone (%)	Selectivity of oxime (%)
TS-1	18.0	348	0.186	96.2	96.6
TS-1P	25.8	442	0.202	99.5	98.7

3 结 论

用干胶转化法成功合成了 TS-1 分子筛, 从而简化了钛硅干胶的合成步骤. 与传统的水热法相比, 大大降低 TPAOH 的量, 且产品易分离. 研究发现: 虽然 TPAOH 用量较少, 但室温下钛硅溶液能够自行胶凝, 得到钛硅凝胶. 将其在合适的温度下除醇不仅能够减小体积以提高反应釜的利用率, 而且有利于 TS-1 分子筛的合成. 此外, 经酸处理后的 TS-1 结构没有发生变化, 但性能得到了改善, 达到了在大大降低 TPAOH 用量的同时, 保持较高活性的目标.

参考文献:

[1] Taramasso M, Perego G, Notari B. US [P], 4410501, 1983

[2] a Zhao Hong(赵虹), Zhou Ji-cheng(周继承). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2003, **17**(3): 193 ~ 197

b Xiao Sha(肖沙), Zhou Ji-cheng(周继承). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(5): 459 ~ 462

c Zhao Pei-qing(赵培庆), Peng Zhi-guang(彭志光), Xia Chun-gu(夏春谷). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(4): 322 ~ 325

- [3] Yao Jian-feng(姚建峰), Zhang Li-xiong(张利雄), Xu Nan-ping(徐南平). *Petrochem. Technol.* (石油化工) [J], 2003, **32**(12): 1 082 ~ 1 086
- [4] Zhang Xiao-ming(张小明), Ding Yong(丁 勇), Peng Zhi-guang(彭志光), *et al.* CN [P], 1327947 A, 2001
- [5] Lin Min(林 民), Shu Xing-tian(舒兴田), Wang Xie-qing(汪燮卿), *et al.* CN [P], 1301599 A, 2001
- [6] Hadi Nur, Didik Prasetyoko, Zainab Ramli, *et al.* *Catal. Commun.* [J], 2004, **5**: 725 ~ 728
- [7] Wang Li-qing(王丽琴), Wang Xiang-sheng(王祥生), Guo Xin-Wen(郭新闻), *et al.* *J. Dalian Univer. Technol.* (大连理工大学学报) [J], 2003, **43**(4): 420 ~ 423
- [8] Fu Zai-hui(伏再辉), Yin Du-lin(尹笃林), Zhang You-yu(张有玉), *et al.* *J. Natural Sci. Hunan Nor. Univer.* (湖南师范大学自然科学学报) [J], 1995, **18**(1): 32 ~ 36
- [9] Liu Rui-li(刘瑞丽), Xu Yao(徐 耀), Li Zhi-hong(李志宏), *et al.* *Acta. Chim. Sin.* (化学学报) [J], 2004, **62**(1): 22 ~ 27
- [10] Tuel A. *Catal. Lett.* [J], 1998, **51**: 59 ~ 63
- [11] Serrano D P, Uguina M A, Ovejero G, *et al.* *Micro. Mater.* [J], 1996, **7**: 309 ~ 321
- [12] Serrano D P, Uguina M A, Ovejero G, *et al.* *Chem. Commun.* [J], 1996, 1 097 ~ 1 098
- [13] Steven G Thoma, Tina M Neno. *Micro. Mes. Mater.* [J], 2000, **41**: 295 ~ 305
- [14] Zhang G Y, Sterte J, Schoeman B J. *Chem. Mater.* [J], 1997, **9**: 210 ~ 217
- [15] Lin Min(林 民), Shu Xing-tian(舒兴田), Wang Xie-qing(汪燮卿). *Petroleum Proce. Petrochem.* (石油炼制与化工) [J], 1999, **30**(8): 1 ~ 4

Effect of the Dry Gel Conversion Synthesis Conditions and Post Treatment with Phosphate Acid on the Synthesis of TS-1 and Its Properties

XU Li¹, KE Xue-bin¹, ZENG Chang-feng², ZHANG Li-xiong¹, XU Nan-ping¹

(1. Key Laboratory of Materials-oriented Chemical Engineering, MOE, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

2. College of Mechanical and Power Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: TS-1 was synthesized via dry gel conversion (DGC) method with tetraethyl orthosilicate (TEOS), tetrabutyl orthotitanate (TBOT) and tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) as silica source, titanium source and template, respectively. The influence of the H₂O/ SiO₂ molar ratio, the hydrolysis temperature, alcohol-removing conditions, the crystallization time and post treatment with phosphate acid were examined. The products were characterized by XRD, SEM, ICP, N₂ adsorption and ammoximation of cyclohexanone reaction. The results indicated that TS-1 exhibiting good properties could be synthesized at low TPAOH/ SiO₂ molar ratio of 0.15 and its properties could be improved by post treatment with phosphate acid. When TEOS was hydrolyzed at 20 °C and the molar ratio of $n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{TPAOH})$ was 1: 16: 0.15, the solution could become a gel by itself. After drying the gel at 75 °C to a weight loss of about 65%, TS-1 could be successfully synthesized by DGC at 180 °C for 6 d. The post treatment of the TS-1 with phosphate acid could enhance the conversion of cyclohexanone and selectivity of cyclohexanone oxime from 96.2% and 96.6% to 99.5% and 98.7%, respectively.

Key words: TS-1 molecular sieve; Dry gel conversion method; Modification