

低共熔体中微波离子热法合成 TAPO-5 分子筛

李恒杰, 高鹏飞*, 薛晓璐, 张磊, 赵永祥*

(山西大学 化学化工学院 精细化学品教育部工程研究中心, 山西 太原 030006)

摘要: 以丁二酸、氯化胆碱与四乙基溴化铵复配形成的低共熔体作为溶剂和模板剂, 采用微波辐射-离子热法合成了 TAPO-5 分子筛. 考察了钛源、铝源、原料配比、晶化条件等因素对 TAPO-5 分子筛合成的影响. 采用 XRD、N₂ 物理吸附脱附、SEM 和 DRS UV-Vis 等方法对产物的结构、织构、形貌和钛的配位状态等性质进行了表征. 结果表明, TAPO-5 分子筛的合成受铝源、钛源影响较大, 最佳钛源为六氟钛酸铵, 最佳铝源为异丙醇铝. 所得分子筛在苯乙烯的氧化制苯甲醛反应中表现出较好的催化性能, 苯甲醛的选择性达到 91.4%.

关键词: 低共熔体; 离子热法; 微波; TAPO-5; 苯乙烯氧化制苯甲醛

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

磷酸铝分子筛 (AlPO-*n*) 是分子筛的一个重要家族, 由 [AlO₄] 和 [PO₄] 四面体通过氧桥严格交替连接构成, 因其具有丰富的同晶取代性质, 在多相催化、膜分离和微电子等领域有广泛的应用前景^[1]. TAPO-5 是一种具有 AFI 结构的含钛磷酸铝分子筛, 由于钛原子价态可变的性质, 在以过氧化氢作为氧化剂的一系列有机物液相选择性氧化反应中表现出良好的催化性能^[2-4]. 当前, TAPO-5 分子筛主要采用水热法合成, 这种方法晶化过程中产生较高的自生压力, 晶化时间较长, 不利于推广^[5]. 因此, 有必要探索新的制备方法来替代传统水热法.

2004 年, Morris 报道了一种分子筛的新型合成方法—离子热合成法^[6]. 他们以离子液体和低共熔体代替常规合成中使用的水/有机溶剂作为溶剂和模板剂. 微波辐射晶化法具有升温迅速而均匀等优点, 因此在合成过程中晶化时间短、样品结晶度高, 而且省去了低温老化程序^[7]. 低共熔混合物可看作是离子液体的一个很好的替代选择, 它的蒸汽压极低, 而且是一类极性溶剂, 这使得离子热法合成分子筛时可以借助微波辐射, 并且可以在普通敞口容器中进行^[8-9]. 微波辐射晶化法与低共熔体的有效结合解决了传统水热法制备效率低和安全性差的问题, 此法开创了一条合成分子筛的新路线, 同

时也为制备新型材料开辟了新的途径. 近期, 兰州理工大学赵新红等用低共熔体中微波离子热法陆续合成了 FeAPO-16^[10]、SAPO-5^[11]、FeAPO-5^[12]、CuAPO-5^[13] 等分子筛, 其中 FeAPO-5 分子筛在苯酚羟基化^[14]、SAPO-5 分子筛在芳烃苯基化反应^[15] 中表现出良好的催化性能. 目前还未见有关于离子热法合成 TAPO-5 分子筛的相关报道.

苯甲醛是一种重要的有机中间体, 被广泛应用于医药、农药、香料、染料以及树脂添加剂等领域^[16]. 目前, 甲苯氯化水解法、甲苯氧化法、苯甲醇氧化法是制备苯甲醛的主要方法, 但这些方法存在工艺流程长、污染严重和产率低等缺点^[17-20]. 苯乙烯催化氧化制备苯甲醛工艺, 以 H₂O₂ 作为氧化剂, 其反应条件温和, 对环境友好, 符合绿色化工工艺的标准, 成为了研究的热点^[21]. 目前催化苯乙烯氧化反应的催化剂主要有金属及金属氧化物催化剂、分子筛催化剂、配合物催化剂、杂多酸等. 其中分子筛催化剂以其较高的催化活性, 绿色环保等优点受到了关注. 一些以 Ti 为活性组分的分子筛催化剂如: TS-1^[22]、TiO₂/SiO₂^[23]、Ti-SBA-15^[24]、Ti-MCM-41^[25] 等用于 H₂O₂ 氧化苯乙烯制备苯甲醛工艺, 取得良好的效果. 然而, 这些催化剂仍存在制备成本高、催化性能差等问题, 需要开发新型催化剂实现苯甲醛的绿色、高效合成.

收稿日期: 2018-02-04; **修回日期:** 2018-03-10.

基金项目: 国家自然科学基金 (编号: 21403135, 21303097, 21305082); 山西省科技攻关计划项目 (工业) (项目编号: 201603D121018-1) (National Natural Science Foundation of China (Nos.21403135, 21303097, 21305082), and the Science and Technology Research Project of Shanxi Province, China (Nos 201603D121018-1)).

作者简介: 李恒杰 (1992-), 男, 硕士研究生 (Li Heng-jie (1992-), Male, Master).

* 通讯联系人, E-mail: pfgao@sxu.edu.cn; yxzhao@sxu.edu.cn.

鉴于低共熔混合物、微波加热和离子热合成法在分子筛合成中的优点，我们以丁二酸、氯化胆碱与四乙基溴化铵复配形成的低共熔体作为溶剂和模板剂，采用微波-离子热法合成了 TAPO-5 分子筛。利用 XRD、DRS UV-Vis、SEM 和 BET 等方法对分子筛的织构、结构等性质进行了表征，探究了制备条件(铝源、钛源、物料比、晶化条件)等因素的影响，并以苯乙烯氧化为探针反应，考察了所得 TAPO-5 分子筛的催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丁二酸、氯化胆碱、四乙基溴化铵、氢氧化铝、碱式乙酸铝、拟薄水铝石、异丙醇铝、硫酸钛、钛酸异丙酯、六氟钛酸、六氟钛酸铵、苯乙烯、氧化苯乙烯、苯甲醛、苯乙醛(梯希爱试剂公司，AR)；己腈(天津四友精细化学品有限公司，CP)；磷酸(质量分数为 85%，天大化工实验厂，AR)；去离子水(自制)。MAS-II Plus 型微波合成仪(上海新仪微波化学科技有限公司，加热功率 300 W)。

1.2 TAPO-5 分子筛的制备

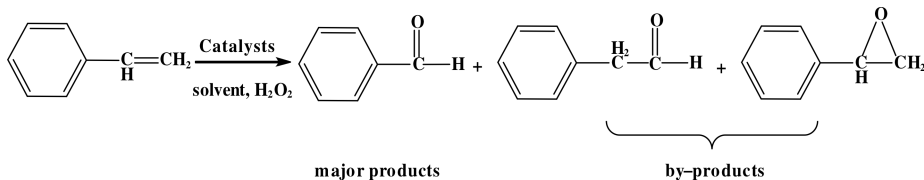
称取丁二酸、氯化胆碱和四乙基溴化铵以 8 : 8 : 1 的摩尔比复配为低共熔体混合物(EU)于研钵中，然后加入一定量的铝源，研磨混合均匀后转入三口烧瓶中，然后加入一定量钛源、磷酸和氢氟酸

制成按摩尔比计为 $EU : P_2O_5 : Al_2O_3 : HF : TiO_2 = 62 : (1.1 \sim 3.3) : 1.0 : 0.5 : 0.3$ 的混合物，置于油浴锅内 在 120 ℃ 下加热至固相完全溶解；接着，将上述混合物置于微波合成仪中，微波辐射加热至 180 ℃，常压下晶化 60 min；最后将反应混合物冷却至室温，加水稀释，滤出固体产物，用水和丙酮洗涤产物数次后，于 100 ℃ 下干燥 12 h 得 TAPO-5 分子筛原粉。将原粉在 550 ℃ 下焙烧 5 h 脱除模板剂，所得粉末即为 TAPO-5。

水热法制备 TAPO-5 分子筛：30 ℃ 下，将氢氧化铝粉末缓慢加入到 85% 磷酸和少量去离子水溶液中，形成悬浊液。搅拌 0.5 h 后将钛酸四异丙酯逐滴加入到悬浊液中，并剧烈搅拌 0.5 h。然后加入模板剂 N-甲基二环己基胺(MCHA)，搅拌 1 h，得到初始凝胶。凝胶中各物质的摩尔比为 $P_2O_5 : Al_2O_3 : TiO_2 : MCHA : H_2O = 1.1 : 1 : 0.3 : 0.8 : 50$ 。将凝胶体系转入晶化釜中，在 180 ℃ 的烘箱内晶化 6 h。冷却，离心分离出固体，并用蒸馏水洗涤至中性，100 ℃ 干燥 24 h，得到 TAPO-5 原粉。将 TAPO-5 原粉在马弗炉内 575 ℃ 焙烧 6 h(升温速率 $5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)以脱除结构导向剂，即为 TAPO-5 分子筛。表 1 为 TAPO-5 分子筛的具体合成条件和其对应的合成产物。

1.3 催化苯乙烯氧化制苯甲醛

苯乙烯氧化反应的化学方程式：



图示 1 苯乙烯氧化制苯甲醛

Scheme 1 Preparation of benzylaldehyde by styrene oxidation

在一三口烧瓶中加入 0.2 g 催化剂、5.0 mmol 苯乙烯、5.0 mmol 过氧化氢(H_2O_2 ，30%(重量比))和 10.0 mL 乙腈，装上回流冷凝装置，在 70 ℃ 的恒温油浴锅反应 6 h。反应结束后，离心、分离出固体，上清液移至 50 mL 容量瓶，用乙腈作共溶剂进行定容。产物的定量分析在安捷伦 7890B 型气相色谱仪上进行。

1.4 表征方法

X-射线粉末衍射(XRD)分析：采用德国 Bruker D8 Advance 型 X-射线粉末衍射仪对样品进行物相

分析，石墨单色器，Cu-K α 辐射(40 kV，40 mA)，扫描速率 $10^\circ/\text{min}^{-1}$ ，测量范围为 $5^\circ \sim 40^\circ$ 。

氮气物理吸附：采用美国 Micromeritics 仪器公司 ASAP-2020 型仪器对样品进行氮气吸附-脱附表征。分别用 BET 法算得样品比表面积，孔体积采用 t-plot 方法计算得到，微孔范围内的孔径分布由 H-K (Horvaih-Kawazoe)法计算得到。

扫描电子显微镜(SEM)：采用日本电子光学公司 JSM-7500F 冷场发射型扫描电子显微镜观测样品形貌，样品测试前表面经过喷金处理。

表 1 TAPO-5 的合成条件及其对应产物物相组成、相对结晶度、钛含量和织构参数
Table 1 Synthesis conditions and the phase compositions and relative crystallinity of corresponding products

Sample	EU : P ₂ O ₅ : Al ₂ O ₃ : HF : TiO ₂ (molar ratio)	T /℃	Time /min	Product phases	Crytallinity /%	Ti ^g Loading /(wt%)	P/Al ^g (molar ratio)	S _{BET} ^h / (m ² · g ⁻¹)	V _P ⁱ / (cm ³ · g ⁻¹)
S1	62 : 1.1 : 1 : 0.5 : 0.3 ^a	180	60	AFI+cristobalite	47.3	2.8	1.1	207	0.19
S2	62 : 1.1 : 1 : 0.5 : 0.3 ^b	180	60	AFI+cristobalite	11.8	4.3	1.2	94	0.29
S3	62 : 1.1 : 1 : 0.5 : 0.3 ^c	180	60	AFI	86.0				
S4	62 : 1.1 : 1 : 0.5 : 0.3	180	60	AFI	82.4	10.6	1.6	128	0.24
S5	62 : 1.1 : 1 : 0.5 : 0.3 ^d	180	60	AFI	75.0	1.1	1.1	273	0.19
S6	62 : 1.1 : 1 : 0.5 : 0.3 ^e	180	60	AFI+Al(OH) ₃ + cristobalite	39.8	4.8	1.0	101	0.12
S7	62 : 1.5 : 1 : 0.5 : 0.3	180	60	AFI	49.3				
S8	62 : 2.2 : 1 : 0.5 : 0.3	180	60	AFI	48.7				
S9	62 : 3.3 : 1 : 0.5 : 0.3	180	60	cristobalite	20.9				
S10	62 : 1.1 : 1 : 0.5 : 0.3	180	20	AFI+AST	36.6				
S11	62 : 1.1 : 1 : 0.5 : 0.3	180	40	AFI	27.0				
S12	62 : 1.1 : 1 : 0.5 : 0.3	160	60	AFI	71.7				
S13	62 : 1.1 : 1 : 0.5 : 0.3	190	60	AFI	100				
S14 ^f	0 : 1.1 : 1 : 0 : 0.3	180	360	AFI	62.3	3.9	1.1	164	0.14

a. Titanium sulfate; b. Hexafluorotitanic acid; c. Titanium tetraisopropanolate; d. pseudo boehmite; e. Aluminum hydroxide; Aluminum isopropoxide and ammonium hexafluorotitanate were the aluminum and titanium source of the unlabeled samples; f. TAPO-5 synthesized by the hydrothermal method; g. Determined by XRF; h. S_{BET} : BET surface area ⁱ V_t : Total Pore Volume.

紫外-可见漫反射光谱(DR UV-Vis): 采用美国 Agilent Cary WIN UV 300 型紫外-可见光谱仪对样品进行分析, 以 BaSO₄作参比, 采用双光束模式, 扫描范围 200~800 nm.

X 射线荧光光谱(XRF): 采用德国 Bruker S8 tiger 型荧光光谱仪对样品进行元素分析, 将 1.0 g 样品研磨后与 10.0 g 硼酸混合制片, 浓度范围 100%-ppm 级.

2 结果与讨论

2.1 反应物组成对 TAPO-5 分子筛的影响

在分子筛合成过程中, 不同的铝源、钛源、物料比会影响反应动力学, 影响产物的形貌及尺寸, 甚至得到不同的晶相^[26-27].

2.1.1 钛源 从不同钛源所得样品的 XRD 图(图 1)中可以看出, 所有样品均在 2θ = 7.4°、12.9°、14.9°、21.1°、22.4°、26.1°、29.1°和 30.1°出现 AFI 结构特征衍射峰^[4], 说明所有样品均具有 AFI

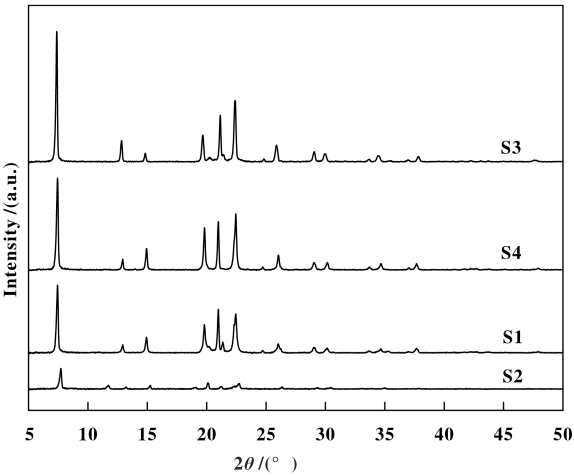


图 1 钛源对合成产物相的影响
Fig.1 Effects of titanium sources on the phase of synthesized products

结构. 从图中还可以看出, 钛源不同, 样品的相对结晶度不同, 其变化顺序为: 钛酸异丙酯(S3)>六

氟钛酸铵(S4)>硫酸钛(S1)>六氟钛酸(S2). 这是由于磷酸铝分子筛的合成通常是在弱酸或中性条件下合成的, 反应体系酸度的变化会影响 PO_4 、 AlO_4 四面体的稳定性^[5], 进而影响产物的相对结晶度甚至物相组成. 我们所用钛源的酸强度顺序为: 钛酸异丙酯(S3)<六氟钛酸铵(S4)<硫酸钛(S1)<六氟钛酸(S2), 它们在体系中的水解、聚合会影响反应体系的pH, 改变反应动力学, 钛源酸强度越

强, 反应体系的 pH 越低, 所得产物的相对结晶度越低.

DRS-UV-vis 是表征金属配位状态的有力手段^[2], 图 2A 是不同钛源所得产物的 DRS-UV-vis 谱图. 为了进一步了解不同样品中钛物种的分布, 将样品的 DRS-UV-vis 谱图分峰拟合(附图 2), 并将钛物种的分布百分比列于表 2. 在 230 nm 处的吸收特征峰是由骨架氧的成键2p轨道到四配位的骨架Ti

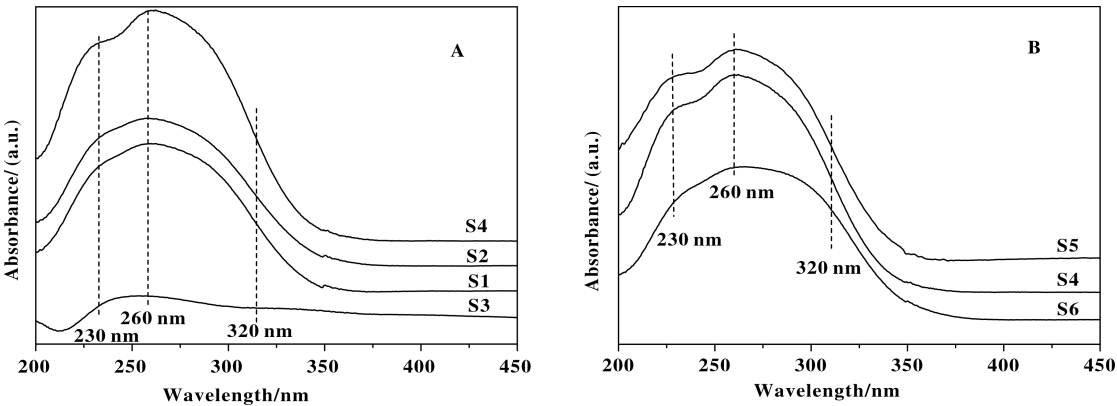


图 2 不同钛源样品(S1, S2, S3, S4)(A)和不同铝源样品(S4, S5, S6)(B)的 DRS-UV-vis 谱图
Fig.2 DRS-UV-vis spectra of samples S1, S2, S3, S4(A) and samples S4, S5, S6(B)

表 2 样品(S1, S2, S4, S5, S6)的 DRS-UV-vis 分峰拟合结果

Table 2 DRS-UV-vis spectra of samples S1, S2, S4, S5 and S6

Sample	230 nm	260 nm	320 nm
	/%	/%	/%
S1	28.0	40.2	31.8
S2	26.0	41.1	32.9
S4	30.8	42.0	27.2
S5	27.4	42.0	30.6
S6	26.4	40.6	33.0

离子的空 d 轨道的电子跃迁所致^[28-29], 说明存在四配位骨架钛, Ti 已进入了分子筛的骨架. 260 nm 处的肩峰归属于具有八面体 Ti 物种或少量高度分散的外表面低聚物(二和/或三聚体) TiO_2 ^[30]. 而 320 nm 的吸收峰归属于锐钛矿 TiO_2 , 这种 TiO_2 物种不仅没有活性, 而且可能导致催化氧化过程中过氧化氢的无效分解^[29]. 从图 2A 中可以看出, 以钛酸异丙酯(S3)为钛源时, 所得样品在紫外区几乎没

有出现钛物种的特征吸收峰, 说明该分子筛中钛含量低甚至不含钛. 这是由于钛酸异丙酯在反应过程中不能溶解到反应体系中, 只是漂浮在体系表面形成一层膜, 无法参与分子筛的形成. 根据文献[31]报道的方法, 计算了样品中不同钛物种的含量, 结果见表 2. 从表 2 可看出, 以六氟钛酸铵(S4)为钛源时, TAPO-5 的四配位钛的相对含量高于硫酸钛(S1)和六氟钛酸(S2)为钛源的样品, 而后两个样品的锐钛矿及无定形 Ti 物种的相对含量高于前者. 这是由于与六氟钛酸和硫酸钛相比, 六氟钛酸铵的水解速率较慢, 能抑制锐钛矿生成, 增加了四配位钛的相对含量^[30]. XRF 结果(表 1)也进一步证实了钛源不同时产物的钛含量也不同, 大小顺序为: 六氟钛酸铵(S4)>六氟钛酸(S2)>硫酸钛(S1).

采用 SEM 对不同钛源所得产物形貌进行了表征, 结果见图 3. 从图中可以看出钛源不同, 产物的形貌不同. 硫酸钛(S1)为钛源所得产物以块状为主, 六氟钛酸(S2)为钛源所得产物为微米级颗粒堆积体, 六氟钛酸铵(S4)为纳米颗粒堆积体. 这是由于不同钛源对反应体系的酸性影响不同造成的. 钛源对体系酸性影响顺序为: 六氟钛酸>硫酸钛>六氟

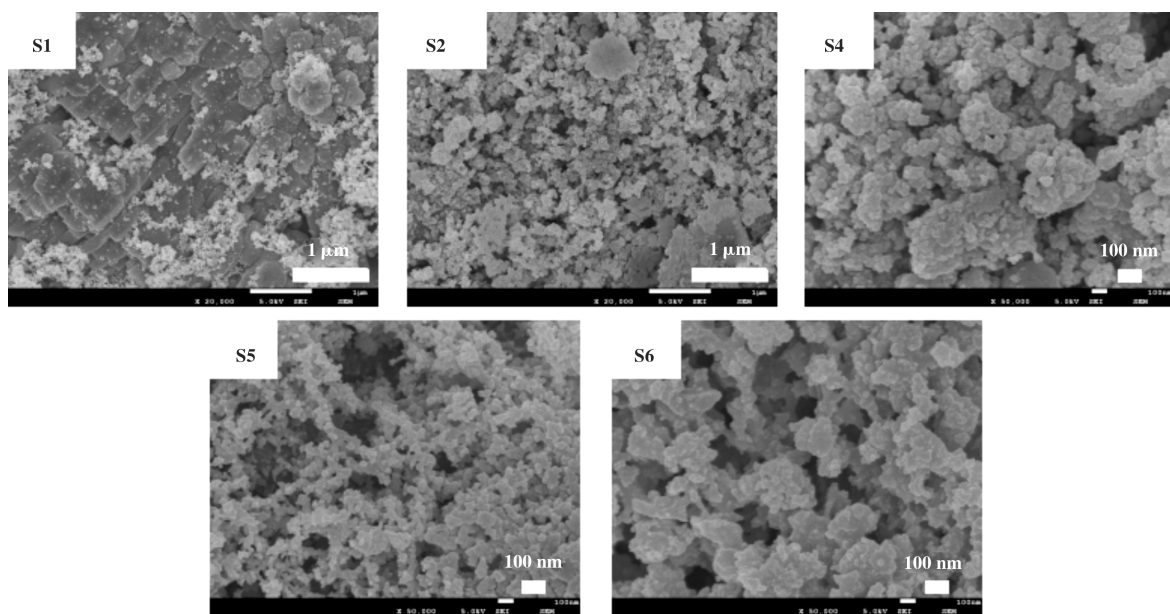
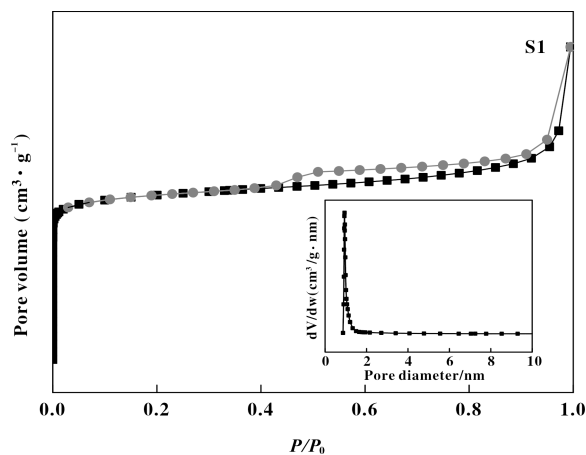


图 3 样品 S1, S2, S4, S5, S6 的 SEM 图

Fig.3 SEM images of samples S1, S2, S4, S5 and S6

钛酸铵, 酸性越强金属离子水解速率快、聚合速率慢, 所得产物粒径较大^[5].

由样品 S1 的氮物理吸附图(图 4)可知, 硫酸钛(S1)为钛源的样品呈现出 IV 型曲线, 说明样品具

图 4 样品 S1 的 N_2 吸附脱附等温线与孔径分布谱图Fig.4 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distributions curves of samples S1

有微孔-介孔结构, 且介孔是由颗粒堆积形成的^[32], 这与其 SEM 图为块状物的结果相一致. 六氟钛酸(S2)、六氟钛酸铵(S4)所得样品呈现出 I 型曲线, 说明两者为典型的微孔材料. 表 1 中列出了不同钛源所得产物的钛含量和织构参数. 由表可知, 样品

的比表面积变化顺序为: 硫酸钛(S1)>六氟钛酸铵(S4)>六氟钛酸(S2).

2.1.2 铝源 以六氟钛酸铵为钛源, 分别以异丙醇铝、拟薄水铝石和氢氧化铝为铝源, 探讨了铝源对产物结构的影响. 由图 5A 可知, 异丙醇铝(S4)和拟薄水铝石(S5)为铝源时所得产物为纯相 TAPO-5 分子筛, 氢氧化铝(S6)为铝源时所得产物为 TAPO-5 和方石英致密相的混合物, 且产物的相对结晶度(表 1)变化顺序为: 异丙醇铝(S4)>拟薄水铝石(S5)>氢氧化铝(S6). 这是由于铝源的物化性质不同, 导致在合成体系发生不同的反应^[33]: 氢氧化铝的反应性较差, 得到的分子筛原粉中仍存在氢氧化铝的特征衍射峰(图 5B, $2\theta = 17.9^\circ$); 与氢氧化铝不同, 拟薄水铝石和异丙醇铝的反应性较高, 在合成体系中既可先与水发生水解反应, 而后再与磷酸发生反应, 也可直接与磷酸反应, 进而在离子液体的结构导向作用下形成 TAPO-5 分子筛, 其分子筛原粉的 XRD(图 5B)中未出现二者的特征衍射峰.

图 2B 是不同铝源所得产物的 DRS-UV-vis 谱图, 由图 2B 结合表 2 可知, 异丙醇铝(S4)和拟薄水铝石(S5)为铝源时 230 nm 处的吸收特征峰较高, 表明四配位钛相对含量较高, 260 和 320 nm 处吸收特征峰较低, 表明非骨架钛和锐钛矿的相对含量较低. 氢氧化铝(S6)为铝源的样品, 230 nm 处骨

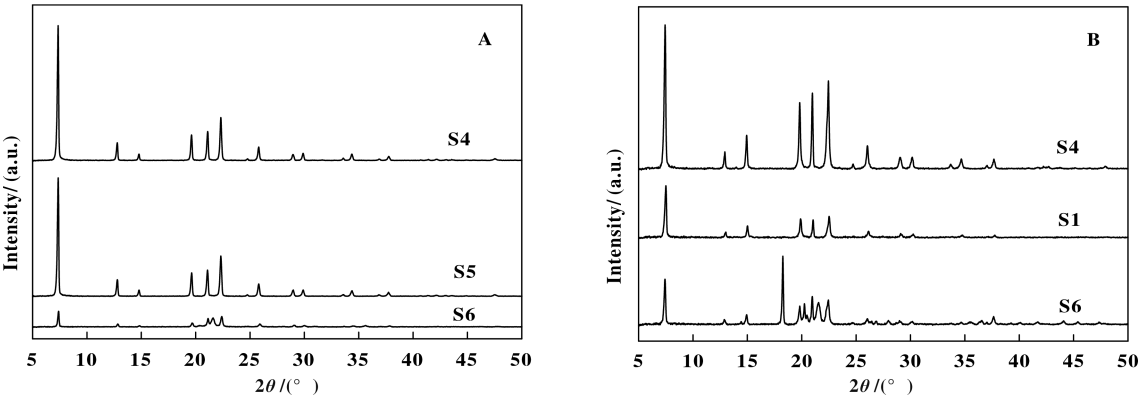


图 5 铝源对产物相的影响

Fig.5 Effects of aluminum sources on the phase of synthesized products

Calcined (A) and as-synthesized (B) samples

架四配位钛的吸收特征峰较低, 260 和 320 nm 处非骨架钛和锐钛矿的吸收特征峰较高, 表明氢氧化铝为铝源时合成的样品四配位钛的相对含量较低, 非骨架钛和锐钛矿相对含量较高.

从不同铝源所得产物的 SEM 图(图 3)可以看出, 与钛源不同, 铝源对产物的形貌影响不大, 所得产物均为不规则颗粒聚集体. 拟薄水铝石(S5)为铝源时所得产物的晶粒较小, 异丙醇铝(S4)和氢氧化铝(S6)为铝源时所得产物的晶粒较大, 这与铝源的反应活性密切相关. 由前述可知, 氢氧化铝的反应性较拟薄水铝石和异丙醇铝低, 所得分子筛原粉中仍存在氢氧化铝, 在随后焙烧过程中氢氧化铝与分子筛发生固相反应, 使得最终产物的晶粒较大; 拟薄水铝石在酸性条件下很快转变成活性铝溶胶^[34], 铝溶胶很快与磷酸发生聚合反应生成小尺寸的颗粒; 作为有机铝源, 异丙醇铝的反应性能较拟薄水铝石低, 其较慢的水解、聚合速率使得体系的晶核形成较慢, 最终造成所得产物的晶粒尺寸较大^[15].

XRF 分析(表 1)很好的证实了这一结果. TAPO-5 的形成机理为 Ti^{4+} 取代骨架 P^{5+} ^[35], 铝源的水解、聚合速率直接影响最终产物中的钛含量. 从表中可以看出, 拟薄水铝石为铝源时, 产物中的钛含量远低于异丙醇铝所得样品, 这是由于拟薄水铝石转变成的铝溶胶其活性远高于六氟钛酸铵的水解、聚合速率, 钛源来不及与铝源聚合, 使得产物中钛含量低. 虽然氢氧化铝活性最低, 但是较低的活性使得钛源有足够时间与铝源发生聚合反应, 所得产物的钛含量较高. 异丙醇铝的水解、聚合速率与六

氟钛酸铵相匹配, 钛源与铝源能在分子水平上较均匀的混合, 所得产物中的钛含量最高.

由不同钛源样品的氮物理吸附图(图 4)可知, 氢氧化铝(S6)为铝源的样品呈现出 IV 型曲线, 说明样品具有微孔-介孔结构, 且介孔是由颗粒堆积形成的^[32]. 异丙醇铝(S4)、拟薄水铝石(S5)所得样品呈现出 I 型曲线, 说明两者为典型的微孔材料.

2.1.3 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 磷酸的含量是影响磷酸铝分子筛合成的重要因素: 一方面磷酸含量的变化会影响反应混合物体系的酸度, 而酸度变化会影响磷酸铝分子筛的晶化过程^[5]; 另一方面, 磷酸含量能改变前驱盐的水解速率, 进而影响到最终产物的结构类型^[36]. 因此, 我们研究了 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比(表 1, S4、S7-S9)对产物结构的影响, 结果见图 6.

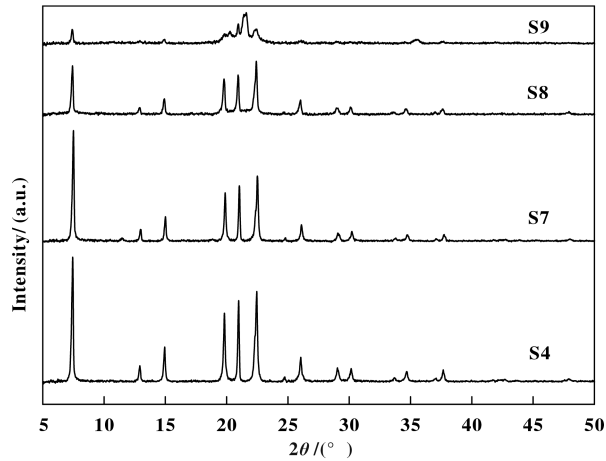


图 6 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比对产物相的影响

Fig.6 Effects of $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio on the phase of synthesized products

从图 6 中可以看出,随着 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比由 1.1(S4)增加到 2.2(S8),TAPO-5 分子筛结晶度逐渐降低.当 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比达到 3.3(S9)时,AFI 特征衍射峰变弱,在 $2\theta=21.5^\circ$ 出现了方石英致密相的特征衍射峰.究其原因,是因为^[4,37-38]: (1) 过量的磷酸使得反应体系 PH 值偏低,造成 $[\text{AlO}_4]$ 和 $[\text{PO}_4]$ 四面体不稳定,降低了产物的结晶度; (2) 过量的磷酸引入较多的水量,使反应体系所处的环境由离子热转变为水热,破坏离子液体充当模板剂的功能,造成产物由 AFI 相转变为方石英致密相.

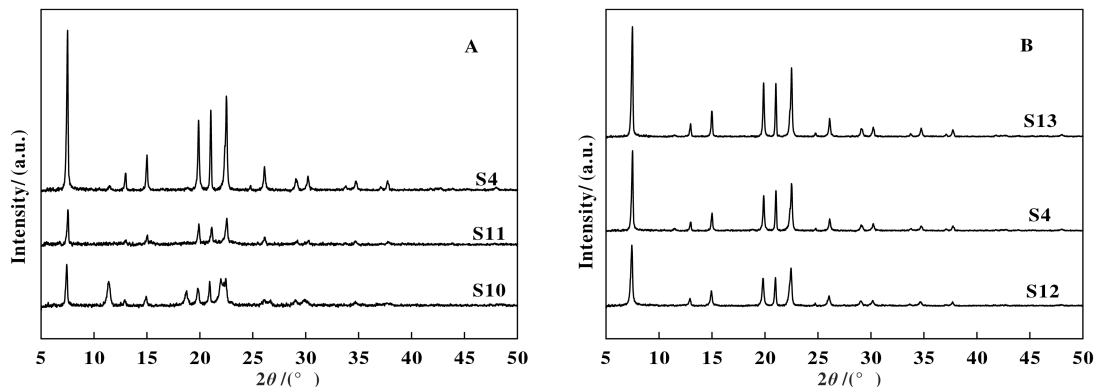


图 7 晶化时间(A)和晶化温度(B)对产物相的影响
Fig.7 Effects of crystallization time(A)and crystallization temperatures(B)on the phase of synthesized products

晶化时间 60 min 条件下,研究了晶化温度对分子筛晶相结构的影响(表 1, S4、S12 和 S13).图 7B 为不同晶化温度下产物的 XRD 图.由图可知,晶化温度为 160、180 和 190 ℃ 下,均可合成高结晶度的纯 TAPO-5 分子筛,且随着温度的升高,样品的结

晶度增强.

2.1.4 晶化条件的影响 晶化时间、晶化温度是影响分子筛合成的关键因素.我们在 180 ℃ 晶化温度下研究了晶化时间对分子筛合成的影响(表 1, S4、S10 和 S11).图 7A 是不同晶化时间下所得产物相的 XRD 图.晶化时间为 20 min(S10)时,产物主要是具有 AFI 拓扑结构特征峰的 TAPO-5 分子筛,同时在 11.8° 和 18.0° 出现衍射峰,归属于 AST 拓扑结构;晶化时间为 40 min(S11)时,AST 相衍射峰消失,产物为纯的 AFI 相;晶化时间为 60 min(S4)时,产物为结晶度较高的具有 AFI 拓扑结构 TAPO-5 分子筛.

2.2 苯乙烯氧化制苯甲醛反应

表 3 为 TAPO-5 分子筛催化氧化苯乙烯的结果,从表中可以看出,我们所得 TAPO-5 分子筛在催化苯乙烯氧化制苯甲醛反应中表现出较好的催化

表 3 TAPO-5 催化苯乙烯氧化反应的活性评价结果
Table 3 Catalytic performance of TAPO-5 for styrene oxidation

Catalyst	Styrene conversion/%	Productselectivity/%		
		Benzaldehyde	Phenylacetaldehyde	Styreneepoxide
S1	35.9	89.8	5.3	4.9
S2	31.6	91.4	5.6	3.0
S4	42.6	91.4	4.6	4.0
S5	16.6	88.5	6.8	4.7
S6	25.5	89.6	3.3	7.1
S14	35.6	85.7	9.8	4.5

Reaction conditions: 0.2 g catalyst, 5.0 mmol styrene, 10 mL acetonitrile, 5.0 mmol (30wt%) H_2O_2 , time = 6 h, T = 70 ℃

活性,苯甲醛的选择性能达到91.4%,达到了同类催化剂的最大值^[25].从表中还可以看出,钛源为六氟钛酸铵、铝源为异丙醇铝时,TAPO-5(S4)的催化性能最好,且合成方法未对TAPO-5的催化性能产生明显影响.XRF、SEM、DR UV-Vis表征结果显示,六氟钛酸铵为钛源时,TAPO-5活性组分钛含量最高,催化剂粒径较小,且四配位骨架钛含量也较高.较高的钛及四配位骨架钛含量,提供了较多的催化中心,而较小的颗粒尺寸有利于反应的传质,这些因素使得S4表现出优于S1(硫酸钛)和S2(六氟钛酸)的催化性能.对于不同铝源样品(S4、S5、S6),尽管它们具有相似的形貌,但是由于反应性差异,不同铝源所得样品中,钛含量和四配位骨架钛含量却差异明显.异丙醇铝为铝源时,S4的钛含量和骨架四配位钛含量远高于S5(拟薄水铝石)和S6(氢氧化铝),这使得S4的催化性能高于S5和S6.

3 结论

采用低共熔体微波离子热法在常压下短时间内合成出了TAPO-5分子筛.表征结果显示钛酸异丙酯为钛源时,所得产物几乎不含钛.钛源和P/Al摩尔变化能引起反应体系酸度的变化来影响产物的结构、结构性质.铝源对产物的结构影响较小,但是由于反应性不同,会造成最终产物的钛含量不同.低共熔体微波离子热法合成TAPO-5的最佳条件为:铝源为异丙醇铝,钛源为六氟钛酸铵,P₂O₅/Al₂O₃摩尔比为1.1,晶化时间为60 min,晶化温度为180℃.所得TAPO-5分子筛在苯乙烯氧化制苯甲醛反应中表现出较好的苯甲醛选择性,最高达到91.4%.

参考文献:

- [1] a. Yu J H, Xu R R. Rich structure chemistry in the aluminophosphate family[J]. *Acc Chem Res*, 2003, **36**(7): 481-490.
b. Huang Xiao-sheng(黄晓昇), Zhao Yin-shuang(赵吟霜), Lu Gong-xuan(吕功煊), *et al.* Review of solvothermal synthesis of metal oxides, zeolites and noble metals based catalysts(溶剂热法在金属氧化物和分子筛及贵金属等催化剂制备中的应用研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2017, **31**(3): 287-298.
c. Li He-xia(李贺霞), Zhang Wei(张微), Ma Shou-tao(马守涛), *et al.* The hydroisomerization of *n*-heptaneon Ni-Sn/SAPO-11 catalyst(正庚烷在Ni-Sn/SAPO-11催化剂上的临氢异构化反应)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2017, **31**(5): 446-454.
d. An Juan-juan(安娟娟), Wang Shun(王顺), Wang Shan-min(王善民), *et al.* Hierarchical porous Ni/SAPO-5 catalysts of hydrogenation from naphthalene to decalin(多级孔Ni/SAPO-5萘加氢制十氢萘催化剂)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2017, **31**(5): 438-445.
- [2] Zahedi-Niaki M H, Kapoor M P, Kaliaguine S. H₂O₂ oxidation and epoxidation of hydrocarbons and alcohols over titanium aluminophosphates TAPO-5, TAPO-11, and TAPO-36[J]. *J Catal*, 1998, **177**(2): 231-239.
- [3] Zahedi-Niaki M H, Zaidi S J, Kaliaguine S. Acid properties of titanium aluminophosphate molecular sieves[J]. *Micro Mes Mater*, 1999, **32**(3): 251-255.
- [4] Lee S O, Raja R, Harris K D M, *et al.* Mechanistic insights into the conversion of cyclohexene to adipic acid by H₂O₂ in the presence of a TAPO-5 catalyst[J]. *Angew Chem Int ed*, 2003, **115**(13): 1558-1561.
- [5] Xu Ru-ren(徐如人), Pang Wen-qing(庞文琴). Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry(无机合成与制备化学)[M]. *Higher Education Press*(高等教育出版社), 2001.
- [6] Cooper E R, Andrews C D, Wheatley P S, *et al.* Ionic liquids and eutectic mixtures as solvents and template in synthesis of zeolite analogues[J]. *Nature*, 2004, **430**(26): 1012-1016.
- [7] Park M, Komarneni S. Rapid synthesis of AlPO₄-11 and cloverite by microwave hydrothermal processing[J]. *Micro Mes Mater*, 1998, **20**(123): 39-44.
- [8] Parnham E R, Morris R E. Ionothermal synthesis of zeolites, metal-organic frameworks, and inorganic-organic hybrids[J]. *Acc Chem Res*, 2007, **40**(10): 1005-1013.
- [9] Parnham E R, Drylie E A, Wheatley P S, *et al.* Ionothermal materials synthesis using unstabled eutectic solvents as template-delivery agents[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, **118**(30): 5084-5088.
- [10] Zhao X H, Kang C X, Wang H, *et al.* Ionothermal synthesis of FeAlPO-16 molecular sieve by microwave irradiation in eutectic mixture[J]. *J Porous Mater*, 2011, **18**(5): 615-621.
- [11] Zhao X H, Wang H, Kang C X, *et al.* Ionothermal synthesis of mesoporous SAPO-5 molecular sieves by microwave heating and using eutectic solvent as structure-directing agent[J]. *Micro Mes Mater*, 2012, **151**(15): 501-505.

- [12] Zhao X H, Wang H, Dong B F, *et al.* Facile synthesis of FeAlPO-5 molecular sieve in eutectic mixture via a microwave-assisted process [J]. *Micro Mes Mater*, 2012, **151**(15): 56-63.
- [13] Zhao Xin-hong (赵新红), Wen Juan-juan (问娟娟), Zhao Jiang-bo (赵江波), *et al.* Ionothermal synthesis of hierarchical structured CuAPO-5 molecular sieve(离子热法合成多级孔 CuAPO-5 分子筛) [J]. *Chin J Inorg Chem*(无机化学学报), 2015, **31**(1): 29-36.
- [14] Zhao X H, Sun Z P, Zhu Z Q, *et al.* Evaluation of iron-containing aluminophosphate molecular sieve catalysts prepared by different methods for phenol hydroxylation [J]. *Catal Lett*, 2013, **143**(7): 657-665.
- [15] Zhao X H, Wen J J, Zhao J B, *et al.* Hierarchically structured SAPO-5 molecular sieve catalysts with tailored mesoporosity for alkylation reaction[J]. *J Porous Mater*, 2015, **22**(3): 577-584.
- [16] Chen Hong-yan (陈鸿雁), Ji Hong-bing (纪红兵), Wang Le-fu (王乐夫). Advance in synthesis of natural benzaldehyde(天然苯甲醛的合成方法的研究进展) [J]. *Fine Chemicals*(精细化工), 2010, **27**(6): 579-583.
- [17] Jia A Z, Lou L L, Zang C. Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with hydrogen peroxide over alkali-treated ZSM-5 zeolite catalysts [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2009, **306**(1/2): 1123-129.
- [18] Ge Xin(葛欣). Advances in development of vapor phase selective oxidation of toluene to benzaldehyde(甲苯气相选择性氧化制苯甲醛的研究进展) [J]. *Petrochem Technol*(石油化工), 2009, **38**(8): 903-910.
- [19] Choudhary V R, Chaudhari P A, Narkhede V S. Solvent-free liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by molecular oxygen using non-noble transition metal containing hydrotalcite-like solid catalysts [J]. *Catal Commun*, 2003, **4**(4): 171-175.
- [20] Wang F, Xu J, Li X G, *et al.* Liquid phase oxidation of toluene to benzaldehyde with molecular oxygen over copper-based heterogeneous catalysts [J]. *Adv Synth Catal*, 2005, **347**(15): 1987-1992.
- [21] Tanev P T, Chibwe M, Innavaia T J. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds[J]. *Nature*, 1994, **368**(6469): 321-323.
- [22] Li Gang (李钢), Wang Xiang-sheng (王祥生), Liu Hai-ou (刘海鸥). Synthesis of benzaldehyde by oxidation of styrene using titanium silicalite as catalyst(钛硅分子筛催化苯乙烯氧化制苯甲醛) [J]. *J Dalian Univer Technol*(大连理工大学学报), 2002, **42**(5): 535-538.
- [23] Nie L, Xin K K, Li W S, *et al.* Benzaldehyde synthesis via styrene oxidation by O₂ over TiO₂ and TiO₂/SiO₂ [J]. *Catal Commun*, 2007, **8**(3): 488-492.
- [24] Samran B, Aungkutrannont S, White T J, *et al.* Room temperature synthesis of Ti-SBA-15 from silatrane and titanium-glycolate and its catalytic performance towards styrene epoxidation [J]. *J Sol-Gel Sci Techn*, 2011, **57**(2): 221-228.
- [25] Chen Dan-dan (陈丹丹), Li Nian-kai (李年凯), Sun Peng (孙鹏), *et al.* Catalytic performance of Ti-MCM-41 for styrene oxidation(介孔 Ti-MCM-41 在苯乙烯氧化反应中的催化性能) [J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2009, **30**(7): 643-648.
- [26] Xu Y P, Tian Z J, Wang S J, *et al.* Microwave-enhanced ionothermal synthesis of aluminophosphate molecular sieves [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, **45**(24): 3965-3970.
- [27] Wang L, Xu Y P, Wei Y, *et al.* Structure-directing role of amines in the ionothermal synthesis [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(23): 7432-7433.
- [28] Alfayate A, Sanchez-Sanchez M, Perez-Pariente J. Incorporation of Ti(III) into the AlPO₄-5 framework by direct synthesis [J]. *Micro Mes Mater*, 2014, **190**(15): 334-345.
- [29] Zahedi-Niaki M H, Beland F, Bonneviot L, *et al.* XANES and XPS studies of titanium aluminophosphate molecular sieves [J]. *Stud Surf Sci Catal*, 2002, **142**: 125-133.
- [30] Rios S P O, Pereira R, Cardoso D. Synthesis and characterization of the TAPO-5 molecular sieve [J]. *Mater Res*, 2002, **5**(3): 315-320.
- [31] Xia C, Lin M, Zheng A, *et al.* Irreversible deactivation of hollow TS-1 zeolite caused by the formation of acidic amorphous TiO₂-SiO₂ nanoparticles in a commercial cyclohexanone ammoxidation process [J]. *J Catal*, 2016, **338**: 340-348.
- [32] Choi M, Srivastava R, Ryoo R. Organosilane surfactant-directed synthesis of mesoporous aluminophosphates constructed with crystalline microporous frameworks [J]. *Chem Commun*, 2006, **42**(42): 4380-4382.
- [33] Wang Shao-jun (王少君), Hou Lei (侯蕾), Xu Yun-peng (徐云鹏), *et al.* Effect of Al-containing precursors on ionothermal synthesis of aluminophosphate molecular sieve(铝源前驱体对离子热法合成磷酸铝分子筛的影响) [J]. *Chin J Pro Engineer*(过程工程学报),

- 2008, **8**(1): 93-96.
- [34] Zhang Jing-feng(张金凤), Liu Yu-jian(刘宇健), Tian Hui-ping(田辉平). Sol size changes during pseudo-boehmite peptization reactivity(拟薄水铝石酸化胶溶过程中溶胶粒径的变化)[J]. *J Petrochem Univer*(石油化工高等学校学报), 2010, **23**(2): 40-42.
- [35] Zahedi-Niaki M H, Kaliaguine S. Electron spin resonance and electron spin-echo modulation evidence for the isomorphous substitution of titanium in titanium aluminophosphate molecular sieves[J]. *J Phys Chem B*, 1999, **103**(5): 831-837.
- [36] Oliver S, Kuperman A, Ozin G A. A new model for aluminophosphate formation: transformation of a linear chain aluminophosphate to chain, layer, and framework structures[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1998, **37**(1/2): 46-62.
- [37] Han L J, Wang Y B, Li C X, *et al.* Simple and safe synthesis of microporous aluminophosphate molecular sieves by ionothermal approach[J]. *AIChE J*, 2008, **54**(1): 280-287.
- [38] Wragg D S, Slawin Alexandra M Z, Morris R E. The role of added water in the ionothermal synthesis of microporous aluminium phosphates[J]. *Sol State Sci*, 2009, **11**(2): 411-416.

Ionothermal Synthesis of TAPO-5 Molecular Sieve by Microwave Irradiation in Eutectic Mixture

LI Heng-jie, GAO Peng-fei^{*}, XUE Xiao-lu, ZHANG Lei, ZHAO Yong-xiang^{*}
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Engineering Research Center of
Ministry of Education for Fine Chemicals, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: TAPO-5 molecular sieve was ionothermally synthesized by microwave irradiation and using eutectic mixture based on succinic acid, choline chloride and tetraethyl ammonium bromide as both solvent and template. The influences of titanium source, aluminum source, raw material ratio and crystallization conditions on the synthesis of TAPO-5 zeolite were investigated. XRD, N₂ adsorption, SEM and DRS UV-Vis were used to characterize the structure, texture, morphology and coordinating status of titanium of the products. The results show that the synthesis process of TAPO-5 molecular sieve is greatly affected by aluminum source and titanium source. The optimal titanium source is ammonium hexafluorotitanate and the optimal aluminum source is aluminum isopropoxide. The obtained molecular sieves exhibited fine catalytic performance in the oxidation of styrene, the selectivity to benzaldehyde reached 91.4%.

Key words: eutectic mixture; ionothermal synthesis; microwave; TAPO-5; oxidation of styrene to benzaldehyde