

·成果简介·

# 新型钛硅分子筛催化材料研究

刘云凌 肖丰收 庞文琴

(吉林大学无机合成与材料制备化学开放实验室, 长春 130023)

[关键词] 水热合成, 微孔晶体, 新型钛硅分子筛, JLU-1

## 前言

自1983年M. Taramasso等人<sup>[1]</sup>首次报道TS-1钛硅分子筛以来,含钛分子筛的合成及性能研究受到人们广泛重视。Ti-ZSM-11(TS-2)<sup>[2]</sup>,Ti-Beta<sup>[3,4]</sup>,TS-48<sup>[5]</sup>,Ti-MCM-41<sup>[6]</sup>,Ti-HMS<sup>[7]</sup>等分子筛的合成和基于它们的各种氧化催化反应研究相继见诸报道。1989年,Kuznicki报道了新型钛硅酸盐ETS-4和ETS-10<sup>[8,9]</sup>的合成。这类新型钛硅分子筛材料在离子交换、吸附、光催化以及烷烃裂解等方面有潜在应用价值。在我们先前的研究中,杜红宾等人<sup>[10,11]</sup>于1996年合成了具有五配位钛的层状钛硅酸盐JDF-L1。其分子式为 $\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,在其结构中只有Si-O-Si和Ti-O-Si连接,没有发现Ti-O-Ti键,这与EST-4(zotite),GTS-1和ETS-10不同,在这些化合物中六配位的钛通过共顶点形成-Ti-O-Ti-链,进而与四面体硅连接形成三维骨架结构。JDF-L1是第一个人工合成出含有五配位钛的层状钛硅酸盐,自然界中存在的上百种钛硅矿物中仅有fresoinite具有类似结构。它可以高选择地将苯酚和萘酚氧化成相应的醌类化合物。JDF-L1的成功合成,预示着在水热体系中,通过调变合成原料配比,控制合适条件或选择新的合成途径,极有可能合成出新型钛硅酸盐分子筛。

钛硅分子筛新催化材料的开发为研究高选择性的烃类氧化反应和开发环境友好的催化工艺奠定了基础和提供远景。因此,新型钛硅分子筛材料的合成及与之相关的催化反应基础研究至今仍是该领域具有挑战性且十分热门的课题。新型钛硅分子筛的研究不仅是21世纪环境友好工业开发的一个焦点,而且也是开发高选择性氧化催化体系的典范,并为

传统精细化工开辟了新的氧化途径。我们同样基于此种考虑,两年来,在国家自然科学基金的支持下,展开了新型钛硅酸盐分子筛的合成研究,取得了预期进展。在新型分子筛催化材料的研究中,得到了几种新型钛硅分子筛,现以新型钛硅酸盐分子筛JLU-1的合成作为例,报道该项目所取得的成果。

## 1 JLU-1 钛硅分子筛的合成

合成所用原料:白炭黑( $\text{SiO}_2$ , 99%),钛酸四丁酯(TBOT, 98%),氢氧化钠(NaOH, 96%),四甲基溴化铵(TMABr, 99%),四甲基氢氧化铵(TMAOH, 10%)投料摩尔比:4.0  $\text{SiO}_2$ :x $\text{TiO}_2$ :y $\text{Na}_2\text{O}$ :130  $\text{H}_2\text{O}$ :0.32(TMA) $_2\text{O}$ , x=0.68-1.2, y=0.16-0.35。

合成步骤:首先将0.25 g NaOH溶于12 mL水中,之后加入1.8 g TBOT。然后加入3 mL TMAOH和1.25 g  $\text{SiO}_2$ ,所得凝胶在室温搅拌混合均匀后,转移到反应釜中在473K晶化8—10 d。产物经过滤,洗涤后在室温干燥。

## 2 影响 JLU-1 合成的因素

在JLU-1的合成中,我们固定水(40 mol)及TMAOH(0.5 mol)的含量,以 $\text{SiO}_2$ ,NaOH, $\text{TiO}_2$ 代表平面三角形的3个顶点,平面三角形内的各组成点分别用 $\text{SiO}_2$ ,NaOH和 $\text{TiO}_2$ 各自对摩尔总数的百分数表示。由平面三角形内各点的摩尔百分数分别计算出各反应物的用量。将反应物按一定顺序混合搅拌均匀,装釜于453K晶化15 d,得到了 $\text{SiO}_2$ -NaOH- $\text{TiO}_2$ 晶化区域图(图1)。可以看出,在JLU-1合成晶化区域图内存在着4种相:zorite, penkvilksite-1M, JLU-1和一种未知相。从区域图中,我们发现JLU-1合成中碱度起着很重要的作用。JLU-1合成的适宜

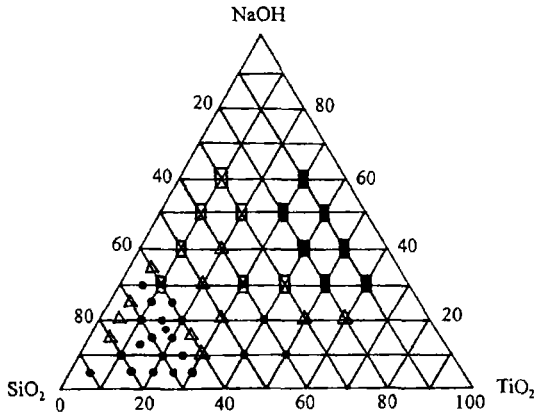


图 1 SiO<sub>2</sub>-NaOH-TiO<sub>2</sub> 体系晶化区域图(三角形、黑点、正方形、黑正方形分别为 penkvilksite-1M, JLU-1, zorite 和未知相)

Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 比在 0.08—0.16 范围内。当 Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> > 0.24 时,产物中已出现 zorite 矿物相。所以对于 JLU-1 分子筛合成来说,较低碱度有利于它的生成,高碱度则得不到该产物。表 1 列出了反应物中 TiO<sub>2</sub> 含量对 JLU-1 合成的影响情况。凝胶中钛含量在 JLU-1 合成中同样扮演重要角色。合成 JLU-1 较适宜的 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 比为 0.17—0.29。当反应凝胶中 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> < 0.17 时, JLU-1 产物中出现了 JDF-L1 钛硅层状化合物与石英杂晶。随着反应凝胶中钛含量的降低,晶化产物逐步转变为 JDF-L1 与石英相。而 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 比太高时,产物不易晶化,常含有相当量的无定形物。另外,我们发现,向反应混合物中加入适量的钠盐,如 NaCl、NaF、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等,晶化产物含有 zorite 杂相。当反应混合物中加入钾盐如 KCl、KF、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等时,ETS-10 产物极易形成。这说明凝胶中过多 Na<sup>+</sup> 或含有 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup> 混合离子不利于 JLU-1 的合成。在 JLU-1 钛硅分子筛的合成中,我们还考察了 H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 比对其合成的影响。在 H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 比 15—60 的范围内均能合成出 JLU-1 分子筛纯相。通过实验发现,当 H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 比较低时(20—60)晶化时间较短(8—12 d),当 H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 比增加到 80 时,晶化时间延长至 15 d, H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> > 100 时,即使反应 18 d 产物也没有晶化。

### 3 JLU-1 钛硅分子筛的表征与性能研究

#### 3.1 X 射线粉末衍射(XRD)物相分析

图 2 为 JLU-1 样品 XRD 谱图(Riguku, D/max-ra, 12 kW, CuKα, λ = 1.5418Å)。应用 TEROR90 程序指标化结果为 triclinic 晶系, a = 13.043(6) Å, b = 12.538(3) Å, c = 17.022(6) Å, α = 79.05°, β = 115.00°, γ

= 84.81°。这些数据表明 JLU-1 是一新型钛硅分子筛。

表 1 JLU-1 合成中 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 比的影响

凝胶中的 TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	产物中的 TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	产物
0.29 <sup>a</sup>	0.041	JLU-1
0.25 <sup>a</sup>	0.037	JLU-1
0.21 <sup>a</sup>	0.033	JLU-1
0.17 <sup>a</sup>	/	JDF-L1 + 石英
0.17 <sup>b</sup>	0.025	JLU-1
0.12 <sup>a,b</sup>	/	JDF-L1 + zorite
0.07 <sup>a,b</sup>	/	JDF-L1 + 石英
0.04 <sup>a,b</sup>	/	JDF-L1 + 石英

a 4.0 SiO<sub>2</sub>:0.65 Na<sub>2</sub>O:130 H<sub>2</sub>O:0.3 TMAOH, T = 473K, 时间为 12 d.

b 5.8 SiO<sub>2</sub>:0.65 Na<sub>2</sub>O:130 H<sub>2</sub>O:0.3 TMAOH, T = 473K, 时间为 11 d.

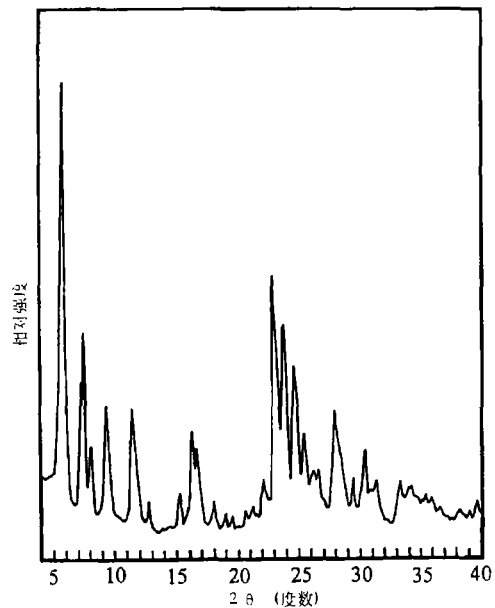


图 2 JLU-1 样品的粉末 XRD 谱图

#### 3.2 扫描电镜和高分辨电镜分析(SEM and HREM)

扫描电镜照片中可以看到 JLU-1 晶体为球状颗粒,大小约为 1.5 μm。这些颗粒状晶体是由许多薄片晶体象花瓣一样堆积而成。图 3 给出了 JLU-1 样品的 HREM 图。我们可以清楚地看到 JLU-1 样品中规则排列的孔道,而且可以计算出两个孔道之间的距离约为 6Å,这与 N<sub>2</sub> 吸附孔径分布结果 6.2Å 相一致。说明 JLU-1 为一微孔化合物。

#### 3.3 固体核磁共振(NMR)

JLU-1 的 <sup>29</sup>SiNMR 固体核磁共振信号大致分为 -96 ppm(-92 ppm 肩峰)和 -105 ppm, -109 ppm 两个小峰,共 4 个信号。Anderson 等人通过对 ETS-10 等钛硅酸盐的研究发现, Si 周围 Ti 原子的数目及配位状态对其化学位移有很大关系,他们把 ETS-10 位于

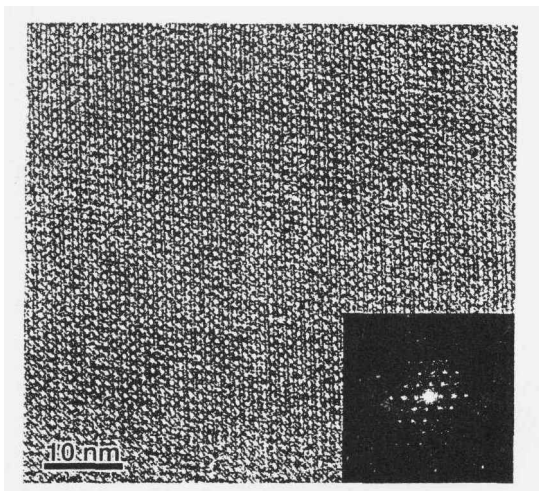


图3 JLU-1样品的高分辨透射电镜和电子衍射(右下角)

-94.1, -95.8 和 -96.5 ppm 的核磁共振信号归属为 Si(3Si, 1Ti), 而 -103 ppm 为 Si(4Si, 0Ti)。TS-1 样品的  $^{29}\text{Si}$ NMR 有 2 个核磁共振信号, 分别位于 -112 ppm 和 -116 ppm。Thangaraj 等人把 -116 ppm 处的核磁共振信号归属为 Si(3Si, 1Ti)。我们把 JLU-1 样品中 -92 ppm 信号归属为 Si(3Si, 1Ti), 而 -96, -105, -109 ppm 处的信号归属为 Si(4Si, 0Ti)。

### 3.4 固体紫外漫反射(UV-vis DRS)

图 4 给出了 JLU-1 样品的固体紫外可见漫反射光谱, 对钛硅分子筛 TS-1, TS-2, Ti-Beta 等, UV-vis DRS 可用于判定钛是否在分子筛的骨架上。一般认为, 220 nm 附近的谱峰归属为分子筛骨架中四配位钛的 d 电子电荷跃迁, 而 330 nm 处为锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  (anatase) 所引起的。从图 4 看, JLU-1 样品的 UV-vis DRS 在 330 nm 处没有明显的吸收, 表明样品中没有锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  (anatase) 相。谱图中 240 和 270 nm 的吸收对应着 JLU-1 样品中六配位 Ti 的 d 电子电荷跃迁。

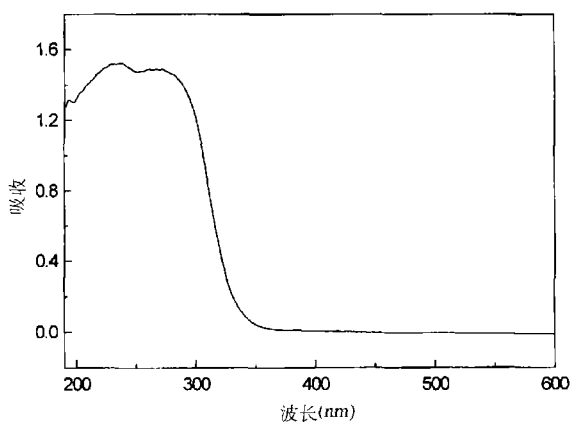


图4 JLU-1样品的固体紫外漫反射光谱

### 3.5 热重分析和热稳定性(TG-DTA)

JLU-1 样品的热重曲线可分为两部分, 从 333—443 K 为失去吸附水阶段, 443—723 K 为有机模板剂失去阶段, 总失重为 16%。这也可以从差热结果得到验证, 在差热曲线上 300—423 K 有一脱去吸附水的吸热峰, 在 550—773 K 处有一有机模板剂分解燃烧放热峰。该样品 ICP 结果给出  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 30$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3.4$ , CHN 元素分析结果: C 3.64%, H 1.96%, N 1.08%。这些分析结果表明, 有机胺  $\text{TMA}^+$  和  $\text{Na}^+$  阳离子存在于 JLU-1 孔道中, 用来平衡分子筛阴离子骨架的负电荷。样品不同温度焙烧后的热稳定性结果表明 JLU-1 分子筛能够在 450℃—500℃焙烧除去有机模板剂, 在 823K 条件下焙烧 2 h 后, JLU-1 分子筛骨架结构已经完全塌陷, 转变成无定形相, 在 973K 焙烧后, 无定形相最后转变成一种致密相。从不同温度焙烧下的样品 XRD 谱图中, 我们发现 JLU-1 钛硅分子筛具有较好的热稳定性, 能够稳定到 773K 左右。

### 3.6 吸附性能

JLU-1 钛硅分子筛样品吸附测试在 Cahn 2000 真空电子天平上进行。 $\text{N}_2$  吸附测试在 ASAP 2010M 吸附仪上进行。 $\text{N}_2$  吸附结果表明样品孔容为  $0.14 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , BET 比表面积  $363 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 用 Horvath-Kawazoe 方法测定的孔径为  $6.2 \text{ \AA}$ , 表明 JLU-1 为一微孔化合物。JLU-1 样品水和正己烷的等温吸附曲线类型为 Langmuir 型。当  $P/P_0 = 0.2$  时, 水和正己烷吸附量分别为 11% 和 7%, 这些结果表明 JLU-1 样品为一微孔化合物。

## 4 结论

合成了一种新型微孔钛硅分子筛催化材料, 它具有  $6 \text{ \AA}$  的规则孔道, 结构新颖。

### 参 考 文 献

- [1] Taramasso M, Perego G, Notari B. US Pat., 1983, 4410:501.
- [2] Reddy J S, Kumar R, Zeolites, 1992, 12:95.
- [3] Cambor M A, Corma A, Martinez A. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, 589.
- [4] Blasco T, Cambor M A, Corma A. Perez-Pariente, J. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115:11 806.
- [5] Reddy K M, Kaliaguine S, Sayari A et al. Catal. Letter., 1994, 23: 175.
- [6] Corma A, Navarro M T, Perez-Pariente, J. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, 147.
- [7] Tanev P T, Chibwe M, Pinnavaia T J. Nature, 1994, 368:321.
- [8] Kuznicki S M. U.S. Pat., 1989, 4.853.202.

- [9] Kuznicki S M. U.S. Pat., 1990, 4.938.939.
- [10] Roberts M A, Sankar G, Thoms J M et al. R. Nature, 1996, 381: 401.
- [11] Du H, Fang M, Chen J et al. J. Mater. Chem., 1996, 6:1 827.
- [12] Du H, Zhou F, Pang W et al. Microporous Mater., 1996, 7:73.
- [13] Liu Y, Du H, Xu Y et al. Microporous and Mesoporous Mater., 1999, 28:511.

## THE EVOLUTION OF NOVEL MICROPOROUS TITANOSILICATE CATALYST MATERIALS

Liu Yunling Xiao Fengshou Pang Wenqin

(Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

**Key words** synthesis, microporous crystal, novel titanosilicate, JLU-1

·资料·信息·

### 农业科学“十五重点项目领域布局学术研讨会”在京召开

国家自然科学基金委员会生命科学部农业科学学科“十五”重点项目领域布局学术研讨会”于2000年7月3—5日在北京的中国农业大学召开。中国科学院遗传研究所李振声院士、中国农业科学院蔬菜花卉研究所方智远院士和36位来自中国农科院、中国农业大学、南京农业大学、华中农业大学、浙江大学等单位的专家参加了本次研讨会,他们包括9位国家杰出青年基金获得者、7位国家自然科学基金重点项目负责人等。

为了做好农业科学学科“十五”重点项目的组织工作,生命科学部农业科学学科在2000年初向全国主要从事农业基础性研究的单位征求了国家自然科学基金“十五”重点项目建议书,共收到专家建议书140余份。研讨会前,学科向与会专家提供了专家建议书清单和有关背景材料,其中包括:“九五”期间国家自然科学基金委员会、生命科学部与农学学科相关的优先领域;“八五”、“九五”期间农学学科资助的重点项目及所属优先领域;农业科学基础性研究国家自然科学基金重大项目清单;国家自然科学基金委员会生命科学部“十五”优先资助领域(第7稿);国家自然科学基金委员会“十五”核心科学问题——“中国农业可持续发展”论证报告;全国基础研究“十五”计划和2015年远景规划——基础农学学科发展与优先领域调研报告;与农学相关的“国家重点基础研究发展规划”项目清单。

专家们在了解了上述背景材料及重点项目建议书的基础上,按照基金重点立项的要求,即重点项目

应是学科布局中的关键科学问题及对学科发展有重要推动作用的学科前沿,对国民经济、社会发展有重要应用前景和带动作用的研究领域。能充分发挥我国资源或自然条件特色的研究领域。结合目前农学学科发展的趋势、国家目标和中国的优势,充分讨论了农业科学各分支学科共性的、规律性强的、基础性的、有带动性的重要科学问题。对“十五”农学科学学科应重点支持的领域进行了认真充分的讨论。同时讨论了与农学科学紧密相关的交叉领域。讨论中认为,农学学科的基础性研究工作在发展学科、培养人才的同时,还要与国家目标,尤其是我国农业发展中的问题相结合。

在充分讨论的基础上,与会专家提出了30余项农学科学学科“十五”重点项目领域,这些领域包括植物遗传育种中共性的科学问题如农作物雄性不育的分子生物学研究,结合我国加入WTO、北方干旱、病虫害严重等与农学紧密相关的问题提出的应用基础研究课题。最后专家们对提出的30余项农学科学学科“十五”重点项目领域进行了投票排序,并建议对作物杂种优势的分子基础、转基因生物的安全性评价、作物分子育种等重要领域给予优先考虑。

本次研讨会为农业科学学科“十五”重点项目布局和规划打下了基础,研讨会讨论形成的部分重点领域经学科评审组专家讨论确定后,学科在“十五”期间将分年度组织重点项目。

(生命科学部 冯锋 杨新泉 供稿)