

## 研究简报

## 具有超大通道结构的介孔氧化硅柱层状钛酸的合成和催化应用初探

侯文华<sup>\*1</sup> 徐林<sup>1</sup> 颜其洁<sup>1</sup> 陈静<sup>2</sup><sup>(1)</sup> 南京大学化学化工学院介观材料科学实验室, 南京 210093)<sup>(2)</sup> 南京工业大学理学院应化系, 南京 210009)关键词: 层状钛酸 柱撑 介孔 超大通道 催化  
分类号: O614.41

层柱金属氧化物是一类新型无机多孔材料。我们曾经报道过有关氧化硅柱层状钛酸的制备<sup>[1-3]</sup>。采用的方法主要有两种: 一种方法是先用正己胺预支撑, 然后再与 5wt% 和 10wt% 的 APS 水溶液反应, 最后在空气中焙烧; 另一种方法是用纯的 APS 与  $H_2Ti_2O_7$  反应, 然后通过水洗使插入层间的 APS 发生水解、聚合, 最后在空气中焙烧。虽然这两种方法都能获得氧化硅柱层状钛酸, 但存在的主要缺点是: (1) 实验周期很长。由于反应都是在常压下进行, 用正己胺预支撑需 3 周, 进一步同 APS 水溶液回流又需要 84h; 而纯的 APS 与  $H_2Ti_2O_7$  反应也需要 5 天; (2) 所得材料的结构和性能尚不太理想。虽然第二种方法较第一种方法简便省时, 但获得的氧化硅柱层状钛酸的比表面只有  $45.9\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 层间距为 1.47nm; 第一种方法获得的氧化硅柱层状钛酸的比表面虽有很大幅度的提高 (达  $184.5\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), 但层间距仅为 1.34nm。另外, 二种方法所得材料的孔分布比较弥散, 热稳定性较差。本文在前期工作的基础上, 在以下三个方面做了改进: (1) 采用了高压釜中的水热合成法, 大大缩短了实验周期; (2) 采用更大链长的有机胺——正十二胺来预支撑; (3) APS 水溶液的浓度进一步增大到 20wt%, 首次合成了具有超大通道结构的介孔氧化硅柱层状钛酸; 另外, 以异丙醇脱水和正己烷脱氢环化反应为探针, 初步考察了所得材料在催化方面的应用。

## 1 实验部分

## 1.1 制备

$K_2Ti_2O_7$  和  $H_2Ti_2O_7$  的制备参见文献<sup>[4]</sup>。将 20g  $H_2Ti_2O_7$  加入到 200mL 50% (V/V) 正十二胺乙醇溶液中, 130℃ 高压釜中反应 3 天, 离心分离、乙醇洗涤后, 室温下晾干, 即可得到正十二胺支撑的层状钛酸 (记为 T12)。取所制得的正十二胺预支撑的层状钛酸 2g, 加入到 200mL 20wt% APS 水溶液中, 130℃ 高压釜中反应 24h。反应结束后, 离心、水洗晾干, 产物记为 Si-T12。

## 1.2 表征和测试

X 射线衍射 (XRD) 实验在日产 XD-3A 型 X 射线衍射仪上进行 (Cu 靶, Ni 滤波片)。透射红外光谱 (IR) 在 Perkin-Elmer 983G 红外仪上测定, 利用 KBr 压片。比表面和孔径分布在 Micromeritics ASAP-2000 型比表面和孔径测定仪上进行, 测定前样品 (20~40 目) 先在 300℃ 抽脱活化至系统真空度优于 0.2Pa。

异丙醇脱水催化反应活性评价在常压固定床连续微反装置中进行。0.1g 催化剂 (20~40 目) 先在 550℃、 $N_2$  气氛 ( $7.5\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 中预处理 1h, 然后降至反应温度进行反应。反应后产物经一在线气相色谱 (上分 102G 型) 分析, 氢气为载气。

采用微量脉冲反应器评价载铂氧化硅柱层状钛酸 (按 0.6wt% 的铂负载量, 在顺铂水溶液中浸渍, 80℃ 水浴蒸干, 然后 250℃ 空气中焙烧, 最后在

收稿日期: 2002-03-22。收修改稿日期: 2002-04-30。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29903005) 和南京大学现代分析测试基金资助项目。

\* 通讯联系人。E-mail: wenhuahou@sohu.com

第一作者: 侯文华, 男, 36 岁, 教授, 博士生导师; 研究方向: 催化新材料。

500℃、氢气中还原 2 小时得到) 的正己烷重整反应催化性能。催化剂用量为 0.1g, 每次进样量为 0.7μL。采用上分 102G 气相色谱在线分析, 氢气为载气。

## 2 结果与讨论

从图 1 可知, 由于正十二胺的插入, 导致  $H_2Ti_4O_9$  的层间距由原来的 0.9nm 猛增到 3.84nm ( $2\theta = 2.3^\circ$ )。扣除层板  $Ti_4O_9^{2-}$  本身的厚度 (0.57nm), 则层间有机胺占据的高度应为 3.27nm。考虑到正十二胺的链长只有 1.78nm<sup>[5]</sup>, 则层间应当有两层有机胺。其中, 正十二胺中亲水性的  $-NH_2$  基团与层状钛酸层板中的  $H^+$  结合, 而疏水性的碳链则集中在层板的中间, 从而在层板中形成类似双分子膜的结构<sup>[6]</sup>, 正十二胺柱子与层板之间的夹角为  $\sin^{-1} [3.27 / (2 \times 1.78)] = 66.7^\circ$ 。由于有机胺不耐高温, 所得产物经空气中 300℃ 焙烧 2h 后 (001) 面特征衍射峰强度明显减弱, 相应的层间距也由原来的 3.84nm 下降至 1.64nm ( $2\theta = 5.4^\circ$ )。进一步提高焙烧温度至 500℃, 由于层间有机物的完全分解, 导致层柱结构坍塌, 代表层状结构的 (001) 面 XRD 特征衍射峰完全消失。

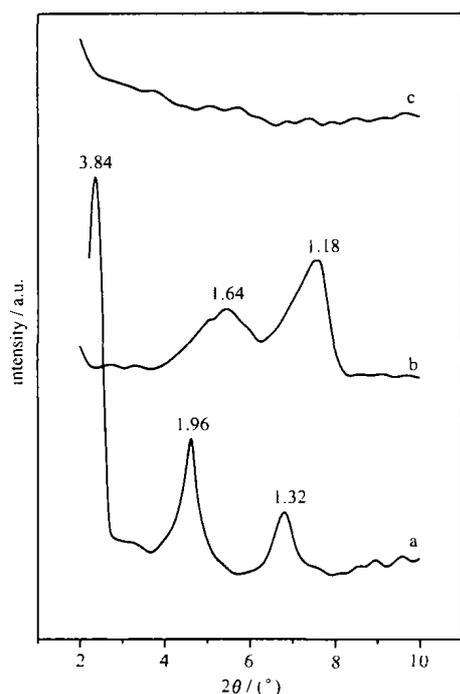


图 1 正十二胺支撑的层状钛酸的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of *n*-dodecyl amine-intercalated layered tetratitanate

(a) R. T.; (b) 300℃, air, 2h; (c) 500℃, air, 2h

红外光谱分析结果 (图 2a) 也表明, 与正十二胺反应后, 层状钛酸的红外谱图中出现了对应于 C-H 和 N-H 等振动的特征红外吸收峰。结合 XRD 结果, 表明正十二胺进入到层状钛酸的层间从而将层板撑开。而经过 500℃ 焙烧后, 样品中代表 C-H 和 N-H 等振动的特征红外吸收峰完全消失 (图 2b), 表明原先插入层间的有机胺此时已完全分解。

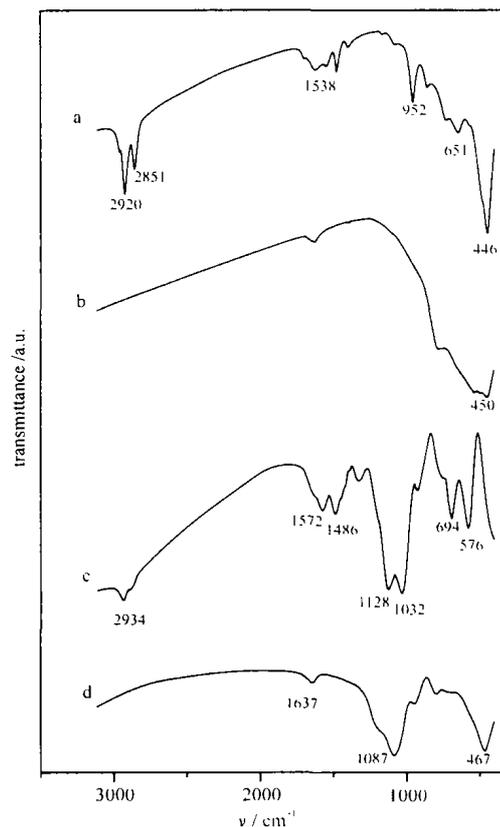


图 2 正十二胺支撑的层状钛酸及其与 APS 水溶液反应产物的红外谱图

Fig. 2 IR spectra of *n*-dodecyl amine-intercalated layered tetratitanate (noted as T12) and its product (noted as Si-T12) with APS aqueous solution

(a) T12, R. T.; (b) T12, 500℃, air, 2h;

(c) Si-T12, R. T.; (d) Si-T12, 550℃, air, 2h

从图 2c 可知, 正十二胺支撑的层状钛酸与 APS 水溶液反应后代表 C-H 振动的红外吸收峰强度明显减弱, 同时产物中出现了两个新的红外吸收峰, 分别位于 1128 和 1032  $cm^{-1}$ , 可归属为 Si-O-Si 的伸缩振动<sup>[7]</sup>。这说明 APS 在水溶液中水解聚合形成的含硅聚合离子在反应条件下已经取代了有机胺离子进入到层状钛酸的层间。此时所得含硅聚合离子支撑的层状钛酸的层间距为 3.16nm ( $2\theta = 2.8^\circ$ ) (图

3a)。经过焙烧,含硅聚合离子支撑的层状钛酸表现出了与有机胺支撑的层状钛酸不同的性质。300℃焙烧后,产物的层间距有所下降,由未焙烧时的3.16nm变为2.68nm( $2\theta = 3.3^\circ$ ) (图3b)。550℃焙烧后,产物的层间距进一步下降至1.84nm( $2\theta = 4.8^\circ$ ) (图3c)。相应的红外光谱(图2d)中对应于C-H和N-H等振动的特征红外吸收峰已完全消失,而代表Si-O-Si振动的两个吸收峰并没有消失,但峰形和位置发生了变化。而在500℃焙烧后,有机胺支撑的层状钛酸的层柱结构就已坍塌。这些结果说明,550℃热处理条件下,层间的有机物已完全分解,此时在层间起支撑作用的柱子应为含硅聚合离子经焙烧后形成的二氧化硅。此时所得材料为氧化硅柱层状钛酸。扣除层板的厚度(0.57nm),则氧化硅柱子的高度1.27nm,大于层板厚度的二倍,是一种具有超大通道(super gallery)<sup>[8]</sup>的新型层柱材料。由于焙烧后材料的结构归完整性受到一定程度的破坏,XRD图中出现了多个衍射峰。另外,从图3d还可以看出,所得氧化硅柱层状钛酸具有很高的热稳定性,

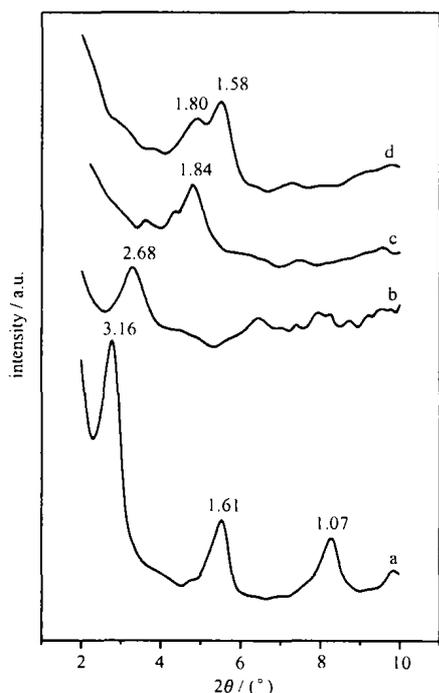


图3 正十二胺支撑的层状钛酸与APS水溶液反应产物的XRD谱图

Fig. 3 XRD patterns of the reaction product (noted as Si-T12) of *n*-dodecyl amine-intercalated layered tetratitanate with APS aqueous solution  
(a) R. T.; (b) 300°C, air, 2h; (c) 550°C, air, 2h; (d) 600°C, 2h

经600℃焙烧后代表层状结构的特征衍射峰仍然存在。

由于氧化硅将层板支撑开,使得层状钛酸的层板内表面得以暴露,因而氧化硅支撑的层状钛酸的比表面较之起始层状钛酸有了很大的提高。起始层状钛酸是一种典型的非孔性材料,其比表面仅为 $3.3\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。而氧化硅柱层状钛酸的比表面则高达 $204.0\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。图4给出了所得氧化硅柱层状钛酸的低温 $\text{N}_2$ 吸附-脱附等温线,图中明显的滞后环表明材料为一类多孔材料。孔径分布测定的结果表明,样品的平均孔径为2.3nm,其孔径分布较窄(图5)。为一类新型介孔材料。

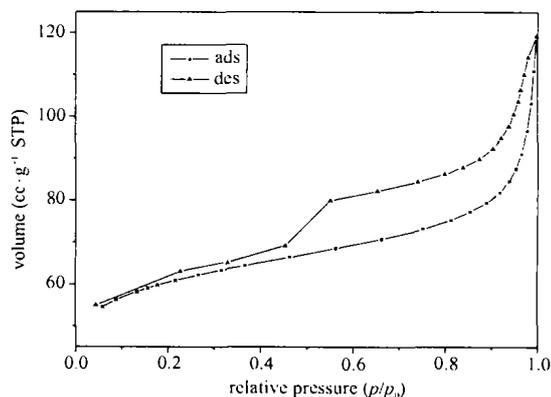


图4 氧化硅柱层状钛酸(550℃, air, 2h)的低温氮气吸附-脱附等温线

Fig. 4  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherm of silica-pillared layered tetratitanate (550°C, air, 2h)

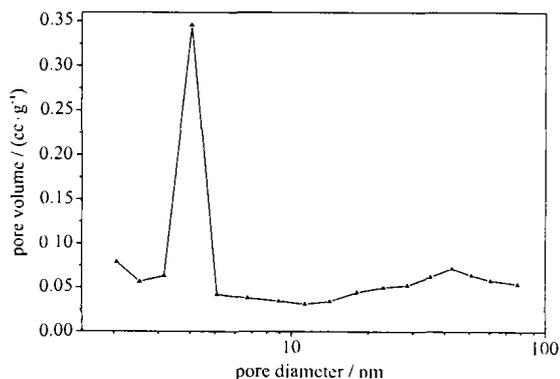


图5 氧化硅柱层状钛酸(550℃, air, 2h)的孔径分布图  
Fig. 5 Pore-size distribution curve of silica-pillared layered tetratitanate (550°C, air, 2h)

从图6可知,氧化硅柱层状钛酸的起始异丙醇脱水反应活性很高,在175℃、 $\text{WHSV} = 12\text{h}^{-1}$ 时,异丙醇的转化率几乎达100%。但随着反应的进行失活很快。2h后逐渐稳定在42%左右。反应后的催化

表 1 载铂氧化硅柱层状钛酸的正己烷重整反应催化性能

Table 1 Catalytic Performances of Pt Supported on Silica-Pillared Layered Tetratitanate in the Reforming Reaction of *n*-Hexane

reaction temperature	conversion / %	distribution of products / %			selectivity of benzene / %
		cracking	isomerization	benzene	
500°C	45.2	19.0	14.2	12.0	26.5
550°C	48.0	28.2	6.1	13.7	28.5
600°C	65.4	51.1	—	14.3	21.8

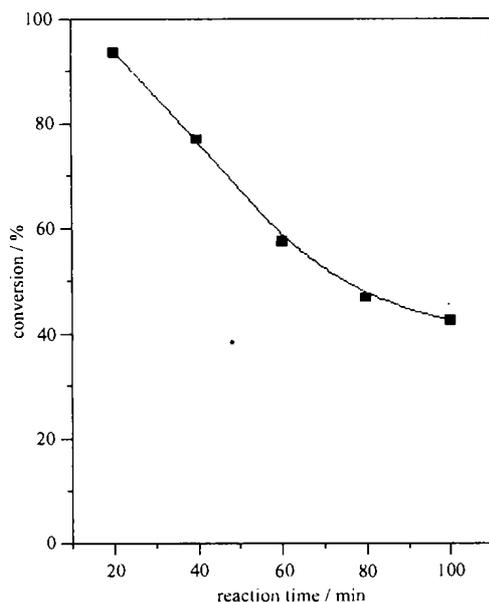


图 6 氧化硅柱层状钛酸 (550°C, air, 2h) 上异丙醇脱水转化率和反应时间的关系曲线

Fig. 6 Catalytic conversion of isopropanol with the reaction time on silica-pillared layered tetratitanate (550°C, air, 2h)

剂颜色明显发灰, 估计失活可能同强酸中心位上的结碳有关。

实验中, 我们还初步考察了载铂氧化硅柱层状钛酸在正己烷重整反应中的催化性能, 结果见表 1。

从表 1 中可知, 载铂氧化硅层状钛酸具有较高的正己烷催化重整反应活性。500°C 时正己烷转化率达 45.2%, 但芳择性不是很高, 为 26.5%。当温度升至 550°C 时, 正己烷转化率和产物中苯的含量均略有增加, 但产物中异构化产物明显减少, 而裂化产物则有较大幅度的增加。进一步升温到 600°C, 正己烷转化率和裂化产物明显增加, 产物中已检测不到

异构化产物, 但产物中苯的含量下降。说明过高的反应温度加剧了正己烷的裂解, 对异构化和芳构化不利。

### 3 结 论

通过采用高压釜中水热合成的方法, 先用正十二胺来预支撑层状钛酸, 然后再与 20 wt% APS 水溶液反应, 最后在空气中 550°C 焙烧, 成功地制备了具有超大通道结构的介孔氧化硅柱层状钛酸盐。与以前所用的方法相比, 本方法既节省了时间, 同时所得材料的层间距、比表面、热稳定性和孔径分布都有较大幅度的提高和改善, 可望在大分子酸催化和催化剂载体等方面具有潜在应用。

### 参 考 文 献

- [1] Hou W. H., Yan Q. J., Fu X. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1371.
- [2] HOU Wen-Hua (侯文华), YAN Qi-Jie (颜其洁), FU Xian-Cai (傅献彩) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, **1994**, **4**, 490.
- [3] Hou W. H., Yan Q. J., Fu X. C., Chen Y. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1995**, **91**, 799.
- [4] Izawa H., Kikkawa S., Koizumi M. *Polyhedron*, **1983**, **2**, 741.
- [5] Lambert J. F., Deng Z. Q., D'espinoze J. B., Fripiat J. J. *J. Colloid and Interface Sci.*, **1989**, **132**, 337.
- [6] Hou W. H., Yan Q. J., Peng B. C., Fu X. C. *J. Mater. Chem.*, **1995**, **5**, 109.
- [7] Ishida H., Chiang C., Koenig J. *Polymer*, **1982**, **23**, 251.
- [8] Pinnavaia T. J. *Materials Chemistry: An Emerging Discipline*, Interrante L. V., Caasper L. A., Ellis A. B. Eds. America Chemical Society: Washington DC, **1994**, p283.

## Synthesis and Catalytic Properties of the Mesoporous Silica-Pillared Layered Tetratitanate with a Super Gallery

HOU Wen-Hua<sup>\*·1</sup> XU Lin<sup>1</sup> YAN Qi-Jie<sup>1</sup> CHEN Jing<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Lab of Mesoscopic Materials Science, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

(<sup>2</sup> Department of Applied Chemistry, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

A mesoporous ( $d = 2.3\text{nm}$ ) silica-pillared layered tetratitanate with a super gallery ( $d_{001} = 1.84\text{nm}$ ) was prepared by first preswelling layered tetratitanate with *n*-dodecyl amine, then reacting with 20wt%  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  aqueous solution, and finally calcinating the resultant solid product in air at  $550^\circ\text{C}$ . All the reaction was carried out hydrothermally in an autoclave at  $130^\circ\text{C}$ . The obtained material has a relatively high BET surface area of  $204\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  and a thermal stability beyond  $600^\circ\text{C}$ . The catalytic application of the material was also investigated by using the dehydration of isopropanol and the reform of *n*-hexane as two probing reactions.

**Keywords:** layered tetratitanate pillaring mesopore supergallery catalysis