

双杂原子 Ti-V- β 沸石的合成、表征及催化性能研究

李艳凤 喻 铃 何 震 何红运*

(湖南师范大学化学生物学及中药分析教育部重点实验室, 长沙 410081)

摘要: 以白炭黑(二氧化硅)为硅源、四乙基氢氧化铵为模板剂、硫酸钛为钛源、偏钒酸铵为钒源、氟化钠为矿化剂, 采用水热法合成了 Ti-V- β 沸石。探讨了合成条件对 Ti-V- β 沸石形成的影响。运用 XRD、IR、UV-Vis 固体漫反射光谱、TG/DTA、SEM+EDS 和 ICP 等测试技术对样品进行了表征并测定了样品中 Ti 和 V 的含量。结果表明, 按下列化学组成配制初始反应混合物: $n(\text{SiO}_2):n(\text{V}_2\text{O}_5):n(\text{TiO}_2):n[(\text{TEA})_2\text{O}]:n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{NaF})=60:(0.05\sim 1.2):(0.1\sim 2.4):(12\sim 18):(450\sim 720):(4\sim 14)$, 可制备出 Ti-V- β 沸石, Ti 和 V 原子进入了沸石骨架。对样品在以 H_2O_2 为氧化剂氧化苯乙烯反应中的催化活性作了初步考察, 结果表明, Ti-V- β 沸石具有很高的催化活性, 在下列反应条件下: $v(\text{H}_2\text{O}_2)/v(\text{phCH=CH}_2)=2.6$, $V(\text{acetone})/v(\text{phCH=CH}_2)=10$, $m(\text{cat})/v(\text{phCH=CH}_2)=0.003 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $T=80^\circ\text{C}$, $t=6 \text{ h}$, 苯乙烯的转化率 98.16%。产品的选择性为: 苯甲醛 68.15%, 苯乙醛 23.35%, 苯乙酮 6.61%。

关键词: 水热合成; 沸石; 苯乙烯; 氧化

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)01-0117-07

Synthesis, Characterization and Catalytic Behavior of Bihetero-atom Ti-V- β Zeolite

LI Yan-Feng YU Ling HE Zhen HE Hong-Yun*

(Key Laboratory of Chemical Biology and Traditional Chinese Medicine Research, Ministry of Education,
Hunan Normal University, Changsha 410081)

Abstract: Ti-V- β zeolite has been hydrothermally synthesized using fumed silica (SiO_2) as the silica source, tetraethyl ammonium hydroxide (TEAOH) as the template, titanium sulfate as the titanium source, metavanadic acid ammonium as the Vanadium source and sodium fluoride(NaF) as the mineral agent. The effects of various factors on the synthesis of Ti-V- β zeolite have been investigated. The samples synthesized have been characterized by ICP, XRD, IR, TG/DTA, SEM/EDS and UV-Visible diffuse reflectance spectroscopy to evaluate the structure of the products and measure the contents of vanadium and titanium. The experimental results indicate that Ti-V- β zeolite can be synthesized from the original mixture with the molar ratio of $n(\text{SiO}_2):n(\text{V}_2\text{O}_5):n(\text{TiO}_2):n[(\text{TEA})_2\text{O}]:n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{NaF})=60:(0.05\sim 1.2):(0.1\sim 2.4):(12\sim 18):(450\sim 720):(4\sim 14)$, and the Ti and V atoms present in the framework of the zeolite. The catalytic behavior of Ti-V- β zeolite in oxidation of styrene using H_2O_2 as the oxidant has also been explored. The results have shown that Ti-V- β zeolites have high catalytic activity. The conversion of styrene is 98.16% under the following reaction conditions: 80°C , 6 h, $V(\text{H}_2\text{O}_2)/V(\text{styrene})=2.6$, $V(\text{acetone})/V(\text{styrene})=10$, $m(\text{cat})/V(\text{styrene})=0.003 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. The selectivity for the products is phCHO 68.15%, phCH₂CHO 23.35% and phCOMe 6.61% respectively.

Key words: hydrothermal synthesis; zeolite; styrene; oxidation

近年来人们发现将杂原子引入沸石骨架, 可赋予沸石新的物理和化学性能, 特别是具有特定催化性能的过渡金属离子同晶取代铝或部分硅所得到的

杂原子沸石, 由于金属离子在沸石骨架上处于孤立的高分散状态, 使得它们具备了常规的过渡金属氧化物所没有的催化氧化还原功能。因此杂原子 β 沸

收稿日期: 2007-08-31。收修改稿日期: 2007-11-23。

湖南省自然科学基金资助(No.07B0174)。

*通讯联系人。E-mail: hhy1956@163.com

第一作者: 李艳凤, 女, 28 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机合成。

石的研究越来越受到人们的关注, $\text{Ti-}\beta^{[1-4]}$, $\text{Sn-}\beta^{[5]}$, $\text{Mo-}\beta^{[6]}$, $\text{Fe-}\beta^{[7]}$, $\text{V-}\beta^{[8]}$ 等的合成相继有报道。在杂原子沸石如 ZSM-5、TS-1 等中再掺杂另一种杂原子的双活性中心沸石的合成也相继有报道^[9], 利用两种不同杂原子性能的差异与互补性, 将活泼性不同的过渡金属离子同晶取代沸石中的铝或硅, 所形成的双杂原子沸石, 可改变沸石的骨架和孔道性能, 可形成具有互补催化性能的新型催化材料。但到目前为止, 双杂原子 β 沸石的合成未见报道, 为了开拓 β 沸石的研究领域, 本文对双杂原子 β 沸石的合成条件进行了探讨, 并以过氧化氢氧化苯乙烯作为探针反应, 初步考察了双杂原子 β 沸石的催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂

白炭黑(二氧化硅, 工业级, 含量 99.9%, 沈阳化工股份有限公司), 偏钒酸铵 (A.R., 含量不少于 98.0%, 北京房山陶瓷绘料厂), 硫酸钛(A.R., 南彭镇营房化工厂), 苯乙烯(C.R., 含量 99.9%, 国药集团化学试剂有限公司), 过氧化氢(A.R., 30%, 湖南师大化学实业发展公司), 丙酮(A.R., 湖南师大化学实业发展公司), 氟化钠(A.R., 国营长沙市延凤化学试剂厂一厂), 四乙基氢氧化铵(工业级, 含 TEAOH 质量分数 21%, 湖南建长石化股份有限公司), 去离子水(湖南师范大学高纯水制备室)。

1.2 实验仪器

Y-2000 型 X 射线衍射仪(丹东奥龙射线仪器有限公司), 衍射仪工作条件: 管电压 30 kV, 管电流 20 mA, 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15418\text{ nm}$, 镍滤波, 正比计数器, 正比探测器, 双轴联动, 连续扫描, 扫描范围 $2\theta: 4^\circ\sim 40^\circ$, 扫描速度 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$; NICOLET-Avatar370 型红外光谱仪(美国), KBr 压片; 低温液氮吸附-脱附在美国 BECKMAN COULTER SA3100 Surface Area Analyser 自动吸附测定仪上进行, 样品经室温抽空 2 h, 吸附-脱附温度为 77 K; NETZSCH-STA409PC 型热分析仪 (德国), O_2 气氛; Sirion200 发射扫描电镜 (FEI 公司), 工作电压: 5 kV, GENESIS 60S(美国 EDAX Inc. 公司); Agilent-1100 高效液相色谱仪 (美国); Hitachi U-3310 型紫外可见光谱仪 (日本), 在波长 200~780 nm 范围内采用 $\Phi 150\text{ mm}$ 积分球以漫反射方式测定样品的 UV-Vis 漫反射谱 (DRS); Perkin-Elmer Optima 3300 DV ICP 元素分析仪(美国)。

1.3 双杂原子 Ti-V- β 沸石的合成

双杂原子 Ti-V- β 沸石的合成采用水热法, 反应物按以下物质的量配比: $n(\text{SiO}_2):n(\text{V}_2\text{O}_5):n(\text{TiO}_2):n[(\text{TEA})_2\text{O}]:n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{NaF})=60:(0.05\sim 1.2):(0.1\sim 2.4):(12\sim 18):(450\sim 720):(4\sim 14)$, 先将 NH_4VO_3 和 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 加入水中, 同时加入 TEAOH 溶液, 敞开容器搅拌 2 h 以上, 然后在强力搅拌下缓慢加入白炭黑, 继续搅拌 2 h 以上后, 加入氟化钠溶液, 再强力搅拌 2~3 h, 把得到的透明均匀的溶胶转入聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中, 在 140 °C 晶化 12 d, 取出反应釜, 冷却至室温, 用高速离心机分离结晶产物, 充分洗涤, 直至洗出液接近中性, 100 °C 干燥 4 h, 得到双杂原子 Ti-V- β 沸石样品。将样品在 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4AC 溶液中浸泡 1~2 d, 尽可能除去非骨架钛和钒, 再于 550 °C 空气中焙烧 4 h, 除去模板剂, 得到 Ti-V- β 沸石分子筛催化剂样品。

1.4 Ti-V- β 沸石的催化性能评价

以苯乙烯氧化反应为探针反应, 来初步考察 Ti-V- β 沸石分子筛的催化性能。30% 的过氧化氢水溶液为氧化剂, 丙酮为溶剂, 苯乙烯催化氧化反应在常压, 80 °C 下, 在一配有恒温水浴, 回流冷却和电磁搅拌装置的圆底烧瓶中进行, 反应产物分析采用 Agilent-1100 高效液相色谱仪进行分析, Eclipse XRB-C1899(4.6 mm $\times$ 250 mm, 5 μm , 甲醇与水的体积比是 20/80, 检测波长为 254 nm)。

2 结果与讨论

2.1 影响双杂原子 Ti-V- β 沸石合成的因素

2.1.1 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{TiO}_2)$ 、 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{V}_2\text{O}_5)$ 比的影响

表 1 列出了 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{TiO}_2)$ 、 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{V}_2\text{O}_5)$ 比对双杂原子 Ti-V- β 沸石晶化的影响, 可以看出, 要形

表 1 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{TiO}_2)$ 、 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{V}_2\text{O}_5)$ 比对 Ti-V- β 沸石合成的影响

Table 1 Influence of $n(\text{SiO}_2)/n(\text{TiO}_2)$ 、 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{V}_2\text{O}_5)$ ratio on synthesis of Ti-V- β zeolite

No.	Molar ratio for initial mixture	Phase
	$n(\text{SiO}_2):n(\text{TiO}_2):n(\text{V}_2\text{O}_5):n[(\text{TEA})_2\text{O}]:n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{NaF})$	
1	60:0.06:0.03:18:450:10	gel
2	60:0.1:0.05:18:450:10	β
3	60:1.0:0.5:18:450:10	β
4	60:1.5:0.75:18:450:10	β
5	60:2.0:1.0:18:450:10	β
6	60:2.4:1.2:18:450:10	β
7	60:3.0:1.5:18:450:10	gel

成纯的双杂原子 Ti-V- β 沸石, $n(\text{SiO}_2)/n(\text{TiO}_2)$ 和 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{V}_2\text{O}_5)$ 的比值均有一定的范围。钛、钒含量过多或过少, 反应混合物均很难晶化, 得不到沸石晶体。所以在 $60\text{SiO}_2:x_1\text{TiO}_2:x_2\text{V}_2\text{O}_5:18(\text{TEA})_2\text{O}:480\text{H}_2\text{O}:6\text{NaF}$ 体系中, 适当的原料配比是: $n(\text{SiO}_2)/n(\text{TiO}_2)=60/(0.1\sim 2.4)$, $n(\text{SiO}_2)/n(\text{V}_2\text{O}_5)=60/(0.05\sim 1.2)$ 。

2.1.2 $n(\text{SiO}_2)/n[(\text{TEA})_2\text{O}]$ 比的影响

模板剂法合成 β 沸石的成核机理为: TEA^+ 阳离子在液相中与硅酸根或多硅酸根结合形成中间化合物, 在 TEAOH 协同作用下, 经由一系列中间过渡态而形成 β 沸石微晶核, TEAOH 及其阳离子的作用是: 自动组装、结构导向和诱导 β 沸石的成核和晶体生长, 并平衡 β 沸石骨架负电荷^[10]。TEAOH 的浓度和含量对双杂原子 Ti-V- β 沸石晶化有重要影响。要形成双杂原子 β 沸石相, 反应混合物中 TEAOH 必须有较大的含量, 但 TEAOH 是价格昂贵的工业原料, 为了降低产品的合成成本, 应尽量降低其用量, 所以我们只考虑合成中 TEAOH 用量的下限, 由表 2 可知: 在 $60\text{SiO}_2:1.0\text{TiO}_2:0.5\text{V}_2\text{O}_5:y(\text{TEA})_2\text{O}:450\text{H}_2\text{O}:10\text{NaF}$ 体系中, 当 $12\leq y\leq 18$ 时, 可得双杂原子 Ti-V- β 沸石; 而当 $y\leq 12$ 时, 反应混合物不晶化。所以 TEAOH 含量必须满足一定的含量, y 值只有不低于 12 时, 才能合成出双杂原子 Ti-V- β 沸石。

表 2 $n(\text{SiO}_2)/n[(\text{TEA})_2\text{O}]$ 比对 Ti-V- β 沸石合成的影响

Table 2 Influence of $n(\text{SiO}_2)/n[(\text{TEA})_2\text{O}]$ ratio on synthesis of Ti-V- β zeolite

No.	Molar ratio for initial mixture	Phase
	$n(\text{SiO}_2):n(\text{TiO}_2):n(\text{V}_2\text{O}_5):n[(\text{TEA})_2\text{O}]:n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{NaF})$	
1	60:1.0:0.5:10:450:10	gel
2	60:1.0:0.5:11:450:10	gel
3	60:1.0:0.5:12:450:10	β
4	60:1.0:0.5:15:450:10	β
5	60:1.0:0.5:16:450:10	β
6	60:1.0:0.5:18:450:10	β

2.1.3 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{H}_2\text{O})$ 比的影响

从表 3 可知, 反应混合物中水的含量是影响双杂原子 Ti-V- β 沸石晶化的一个重要因素。当水含量少时, 很难搅拌, 由于反应混合物过于粘稠, 无法形成均匀凝胶, 而在晶化过程中形成杂晶, 水过多也很难得到较纯的 β 沸石, 所以, 水的含量有一定范围: 在 $60\text{SiO}_2:1.0\text{TiO}_2:0.5\text{V}_2\text{O}_5:18(\text{TEA})_2\text{O}:z\text{H}_2\text{O}:10\text{NaF}$ 体系中, $z=450\sim 720$ 时, 能形成纯度高的 Ti-V- β 沸石, 当 $z\geq 720$ 时, 通常只得到结晶度较低的杂晶。所以

表 3 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{H}_2\text{O})$ 比对 Ti-V- β 沸石合成的影响

Table 3 Influence of $n(\text{SiO}_2)/n(\text{H}_2\text{O})$ ratio on synthesis of Ti-V- β zeolite

No.	Molar ratio for initial mixture	Phase
	$n(\text{SiO}_2):n(\text{TiO}_2):n(\text{V}_2\text{O}_5):n[(\text{TEA})_2\text{O}]:n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{NaF})$	
1	60:1.0:0.5:18:420:10	Gel
2	60:1.0:0.5:18:450:10	β
3	60:1.0:0.5:18:660:10	β
4	60:1.0:0.5:18:720:10	β
5	60:1.0:0.5:18:840:10	β +Mixed crystal
6	60:1.0:0.5:18:900:10	β +Mixed crystal

水的含量在 $450\leq z\leq 720$ 时较适宜。

2.1.4 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{NaF})$ 比的影响

NaF 为矿化剂, 对双杂原子 Ti-V- β 沸石晶化起重要作用, 一方面 NaF 中的 F^- 与 TEA^+ 共同作用可加强硅酸根粒子的定向聚合, 提高了溶胶中低聚态硅酸根离子和 SiF_6^{2-} 的浓度, 从而加快成核速率, 促进过渡态的形成^[11]; 另一方面, 由于 Ti^{4+} 和 V^{5+} 很容易结合 F^- 离子形成配合物, 这样有利于 Ti^{4+} 和 V^{5+} 进入液相, 进而加快了 Ti^{4+} 和 V^{5+} 进入分子筛骨架的速率。从表 4 可知, 在 $60\text{SiO}_2:1.0\text{TiO}_2:0.5\text{V}_2\text{O}_5:18(\text{TEA})_2\text{O}:450\text{H}_2\text{O}:w\text{NaF}$ 体系中, 当 $w<4$ 或 $w>14$ 时, 不能产生 β 沸石, NaF 适宜加入量为 $4\leq w\leq 14$ 。若 NaF 的用量过低, 就不能有效的促进晶核的形成, 但若 NaF 的用量过高, 它不但会影响溶液的 pH 值, 而且根据化学平衡的原理, 初形成的金属离子配合物过于稳定, 不利于这些金属离子重新组装成分子筛骨架, 同时, 带入过多的 Na^+ 对 Ti-V- β 沸石的合成是非常不利的, 因为 Na^+ 的存在会阻碍 Ti 及 V 离子进入 Beta 沸石骨架^[12~14]。

表 4 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{NaF})$ 比对 Ti-V- β 沸石合成的影响

Table 4 Influence of SiO_2/NaF ratio on synthesis of Ti-V- β zeolite

No.	Molar ratio for initial mixture	Phase
	$n(\text{SiO}_2):n(\text{TiO}_2):n(\text{V}_2\text{O}_5):n[(\text{TEA})_2\text{O}]:n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{NaF})$	
1	60:1.0:0.5:18:450:3.5	gel
2	60:1.0:0.5:18:450:4	β
3	60:1.0:0.5:18:450:6	β
4	60:1.0:0.5:18:450:12	β
5	60:1.0:0.5:18:450:14	β
6	60:1.0:0.5:18:450:15	β +Mixed crystal

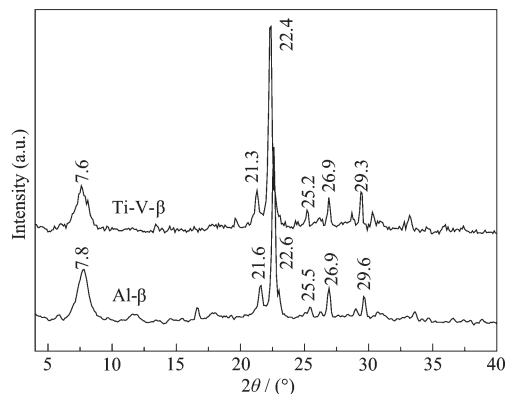
2.2 双杂原子 Ti-V- β 沸石的结构表征

2.2.1 XRD 图与晶胞参数分析

图(1)为 Ti-V- β 沸石与 Al- β 沸石的 XRD 图, 两

个图很相似,但衍射峰位置有所不同,可以看出 Ti-V- β 沸石分别在衍射角 $2\theta=7.6^\circ$ 、 21.3° 、 22.4° 、 25.2° 、 26.9° 、 29.3° 左右有 6 个相对强度较大的衍射峰,其中后五个衍射峰可归属于 β 沸石(300)、(302)、(304)、(008)和(306)面的特征衍射峰^[7,15-17],说明合成的分子筛具有 BEA 拓扑结构,表 5 是由不同金属含量的 Ti-V- β 沸石,经 550°C 灼烧 4 h,去除模板剂,采用 XRD 衍射仪扫描并收集数据,按 Higgins^[18]等四方晶系公式计算得到晶胞参数。由表 5 可知,随分子筛中钛、钒含量的增加,晶胞参数增大,那是因为 Ti-O 和 V-O 键长大于 Si-O 和 Al-O 键长,如果 Ti 和 V 对 Si 和 Al 产生同晶取代,晶胞体积必然会增大。也是 Ti、V 进入骨架的一个证明,但因在 Ti-V- β 分子筛中无铝存在,且 Ti、V 含量很低,原 Al- β 分子筛中 Al 被 Ti、V、Si 取代,其中 Si 原子占多数,而 Si-O 键的键长比 Al-O 键短, Si 对 Al 的同晶取代使得晶胞体积

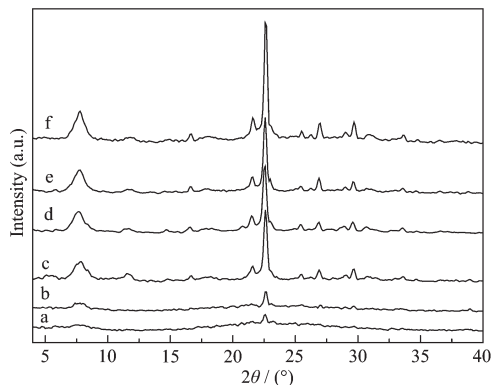
变小, Ti、V 和 Si 同时对 Al 的同晶取代对晶胞体积产生的相反影响,相互抵消,故 Ti-V- β 分子筛的晶胞体积反而比 Al- β 分子筛小,这与单杂原子含量较高的无铝(Ga, Fe, B) β 分子筛有所不同^[19]。

图 1 Ti-V- β 沸石的 XRD 图Fig.1 XRD patterns of Ti-V- β zeolite表 5 Ti-V- β 沸石分子筛的晶胞参数Table 5 Parameters of unit cell of Ti-V- β zeolite($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$)

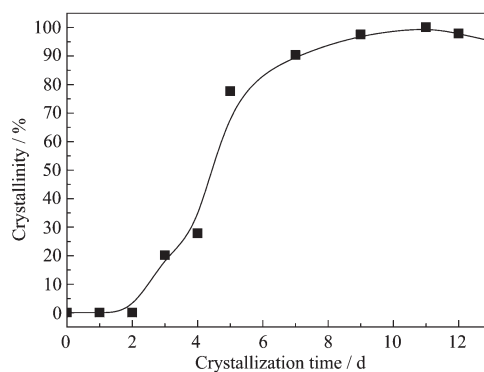
Sample	$n(\text{Si}) / n(\text{V}+\text{Ti})$ of initial mixture	a / nm	b / nm	c / nm	V / nm^3
β		1.243 9	1.243 9	2.655 6	4.109 2
Ti-V- β	120	1.233 7	1.233 7	2.650 1	4.023 9
Ti-V- β	60	1.234 6	1.234 6	2.650 4	4.040 3
Ti-V- β	40	1.234 9	1.234 9	2.650 3	4.044 0
Ti-V- β	30	1.235 3	1.235 3	2.642 8	4.045 7
Ti-V- β	25	1.235 7	1.235 7	2.643 4	4.045 8
Ti-V- β	20	1.238 8	1.238 8	2.649 2	4.046 8

2.2.2 晶化速度与晶化曲线

以衍射峰强度最大的样品晶化度为 100%, 可得到其它试样的相对晶化度, 图 2 和图 3 为初始反应混合物按 $n(\text{SiO}_2):n(\text{TiO}_2):n(\text{V}_2\text{O}_5):n[(\text{TEA})_2\text{O}]:n(\text{H}_2\text{O})$:



a: 3 d, b: 4 d, c: 5 d, d: 7 d, e: 9 d, f: 11 d

图 2 Ti-V- β 沸石在不同的晶化时间的 XRD 图Fig.2 XRD patterns of Ti-V- β zeolite at different crystallization time图 3 Ti-V- β 沸石的晶化曲线Fig.3 Crystallization curves of Ti-V- β zeolite

$n(\text{NaF})=60:1.0:0.5:18:450:10$ 物质的量配比,在不同晶化时间晶化产物的 XRD 图和晶化曲线,可以看出,在晶化初期(3 d)虽然固相主要为无定形,但 β 沸石的特征峰已出现,只是峰强度很弱,表明已有沸石晶核生成,到生长期(5 d)特征峰开始增强,晶化速度与晶化度都在随时间的增长而增大,当时间为 9 d 时,

衍射峰强度的变化不再明显,但晶化度还在升高,晶化过程逐渐趋于完全,也就是说 Ti-V- β 沸石在 9 d 时晶形就可以长成,晶化度在 11 d 时达到最大值。

2.2.3 晶化时间与杂原子含量的分析

我们分别对初始反应混合物按 $n(\text{SiO}_2):n(\text{TiO}_2):n(\text{V}_2\text{O}_5):n[(\text{TEA})_2\text{O}]:n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{NaF})=60:1.0:0.5:18:450:10$ 物质的量配比,在 4 个不同晶化时间生成的 Ti-V- β 样品中的金属含量作了分析,称取一定量的样品,在通风橱中用氢氟酸溶解,加入一定量的 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$,并加热除去过量的 HF,过滤,滤液在容量瓶中准确稀释至一定体积,采用 ICP 元素分析仪对所得溶液进行分析,如表 6 所示,钛、钒含量随晶化时间的增加而增大。但是当晶化 13 d 时钛的含量又降低,这可能存在钛取代硅的逆过程^[4],所以综合考虑,晶化 11 d 时,骨架钛、钒含量是最高的。

表 6 不同晶化时间 Ti-V- β 沸石杂原子含量的分析
Table 6 amount analyse of heteroatom of Ti-V- β zeolite at variable crystallization time

Time of crystallization / d	Ti / %	V / %
7	0.27	0.06
9	0.74	0.12
11	1.14	0.26
13	1.02	0.25

2.2.4 孔径分析

从图 4 可知,Ti-V- β 沸石的最可几孔径均在 0.67 nm 左右,孔径分布均匀,属于微孔材料,通过 Ti-V- β 沸石样品的 N_2 吸附-脱附等温线(略)计算得到的 BET 比表面积为 $428 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,BJH 孔容为 $0.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

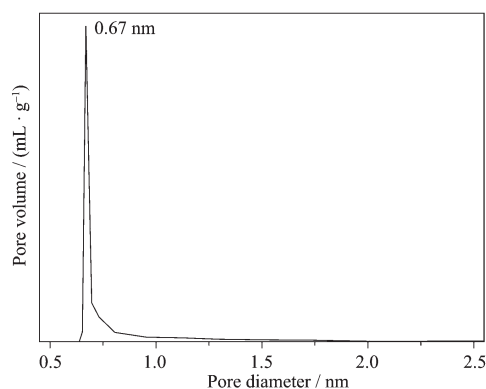


图 4 Ti-V- β 沸石的孔径分布曲线

Fig.4 Pore size distribution curve of Ti-V- β zeolite

2.2.5 红外光谱分析

图 5 是 Al- β 和 Ti-V- β 沸石样品的骨架振动红

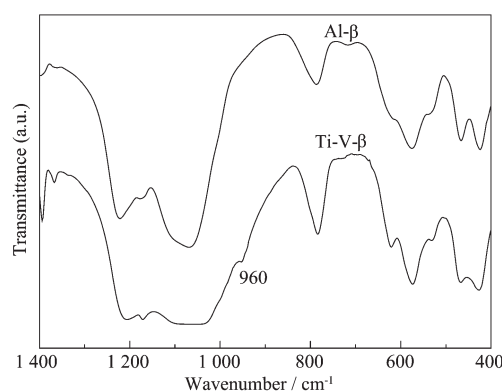


图 5 Ti-V- β 沸石的红外光谱图

Fig.5 IR spectra of Ti-V- β zeolite

外光谱(IR)图。可以看出它们的谱图很相似,不同的是 Ti-V- β 沸石样品在约 960 cm^{-1} 处出现一骨架红外吸收峰,红外 960 cm^{-1} 的吸收峰在 Ti- β ^[4]或 V- β ^[8]分子筛中已被归属于沸石骨架 $\text{O}_3\text{-Si-O-T}(T=\text{Ti},\text{V})$ 基团的振动^[3-5]。这也是 Ti 和 V 原子进入分子筛骨架的一个证据。红外光谱结果表明,Ti 和 V 原子在 Ti-V- β 分子筛中共处于骨架位。

2.2.6 固体紫外漫反射光谱分析

图 6 给出了 V_2O_5 、 TiO_2 、Al- β 沸石和 Ti-V- β 沸石的固体紫外可见漫反射光谱图。Ti-V- β 沸石分别在约 212 nm、283 nm、348 nm 处有电子跃迁,与纯的 V_2O_5 和 TiO_2 的吸收峰明显不同,Al- β 沸石在此范围也没有吸收峰,有文献报道 220 nm 附近的吸收峰是骨架中 $\text{O} \rightarrow \text{Ti(IV)}$ 的 $p \rightarrow d$ 电子跃迁产生的^[10],283 nm 和 348 nm 处的吸收峰则分别与骨架上 V 的四价或五价的电子跃迁有关^[20],在 400~600 nm 间无吸收带出现,表明样品中无非骨架钒(V_2O_5 等形式),由此更进一步证实,杂原子 Ti、V 均已进入 Ti-V- β 沸石的骨架。这个结果与单一杂原子 β 沸石一致^[8]。

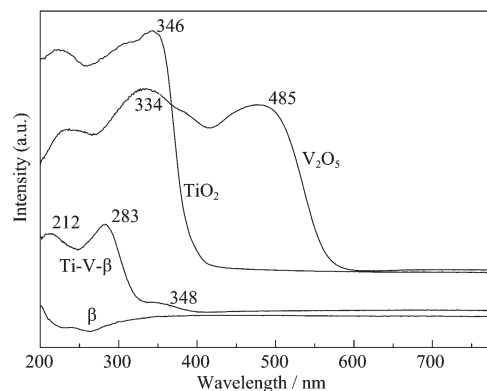


图 6 Ti-V- β 沸石的固体紫外/可见漫反射光谱图

Fig.6 UV-vis diffuse reflectance spectra of Ti-V- β zeolite

2.2.7 差热/热重分析

图 7 为 Ti-V- β 沸石样品在氧气气氛下的差热/热重分析曲线。与文献报道的 Al- β 沸石比较^[8], 在 100 °C 左右有个吸收峰, 那是分子筛外表面的吸附物(水)脱附引起的; 在 264 °C 左右的吸收峰可能是孔道内的部分模板剂的脱附分解引起的; 在 200~700 °C 之间出现了相似的 3 个放热峰, 他们的归属分别为: 第一个放热峰是吸附在沸石孔道中的模板剂 TEAOH 氧化分解所致, 这一部分模板剂与骨架不存在相互作用, 容易氧化分解; 第二个放热峰是平衡骨架负电荷的 TEA⁺阳离子的氧化分解所致; 第三个放热峰是前两级分解后, 残留在孔道中的有机物进一步氧化分解或是模板剂炭化产物的进一步燃烧分解引起的复杂过程。在 600~700 °C 之间出现一个吸热峰, 可能是骨架脱羟所致。不同之处就是 Ti-V- β 沸石的第二个放热峰向低温方向发生了移动, 这是由于 Ti、V 原子半径大, 其含氧阴离子半径相对较大, 负电荷密度相对较小, 与 TEA⁺阳离子的相互作用较

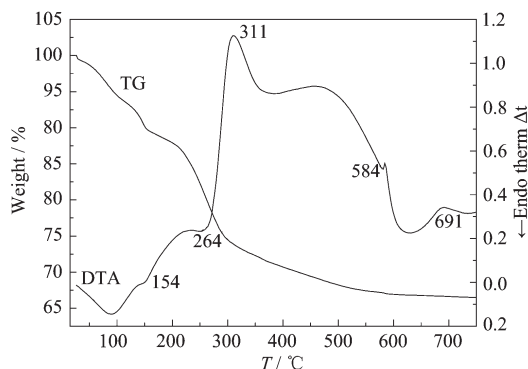


图 7 Ti-V- β 沸石的差热-热重分析曲线

Fig.7 TG and DTA curves of Ti-V- β zeolite

弱, 故 TEA⁺阳离子更容易氧化, 导致第二个放热峰向低温方向移动^[8]。TG-DTA 图也表明, Ti-V- β 分子筛骨架热稳定性良好。

2.2.8 SEM+EDS 的分析

Ti-V- β 沸石的扫描电镜照片见图 8, 可观察到晶粒表面干净, 颗粒大小均匀, 形状规则, 没有胶态或无定形物质存在, 样品为纯相。我们对不同 $n(\text{Si})/n(\text{Ti}+\text{V})$ 值 Ti-V- β 沸石的扫描电镜照片进行比较发现, 随着杂原子含量的增加, 其晶粒增大。

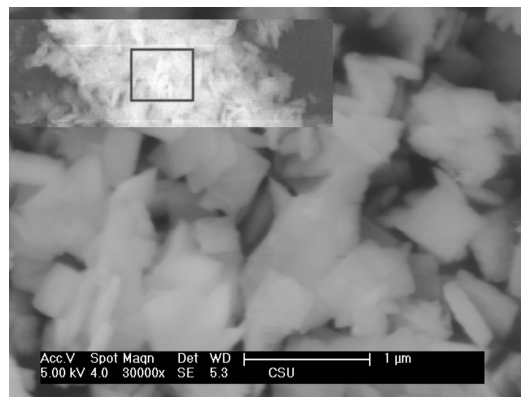


图 8 Ti-V- β 沸石的扫描电镜照片

Fig.8 SEM of Ti-V- β zeolite with variable (Si/M) ratios

3 个不同 $n(\text{Si})/n(\text{M})$ 的 Ti-V- β 沸石 EDS 的分析结果列于表 7, 随着初始凝胶中 $n(\text{Si})/n(\text{Ti}+\text{V})$ 的增大, 产品中 $n(\text{Si})/n(\text{Ti}+\text{V})$ 也增大, 但初始凝胶中 $n(\text{Si})/n(\text{Ti}+\text{V})$ 小于 20 时, 产品中 $n(\text{Si})/n(\text{Ti}+\text{V})$ 增大很少, 几乎不变。值得指出的是 3 个样品中的 Ti、V 元素含量都不是很高。初始反应物中钛钒元素比例是 1:1, 但产品中钛钒物质的量比都接近 2:1, 那主要是由于 V^{5+} 离子半径较 Ti^{4+} 大, 使得硅氧四面体中 Si-O-V 键的弯曲程度增大, 钒较钛难进入骨架^[21], 故有表 7 结果。

表 7 Ti-V- β 沸石的组成分析

Table 7 Composition analyse of Ti-V- β zeolite

No	Initial mixture			Product					
	$n(\text{Si}) / n(\text{Ti})$	$n(\text{Si}) / n(\text{V})$	$n(\text{Si}) / n(\text{Ti}+\text{V})$	Si%	Ti%	V%	$n(\text{Si}) / n(\text{Ti})$	$n(\text{Si}) / n(\text{V})$	$n(\text{Si}) / n(\text{Ti}+\text{V})$
1	30	30	15	28.12	0.31	0.14	90	201	62.5
2	40	40	20	28.41	0.31	0.12	91.6	236	65
3	60	60	30	29.37	0.25	0.14	119	213	75

2.3 Ti-V- β 沸石对苯乙烯的催化性能

由表 8 中的数据可知, 用丙酮作溶剂, 在无催化剂时, 苯乙烯的转化率很低, 但是当加入催化剂 Ti-V- β 沸石后, 苯乙烯的转化率却明显提高, 苯乙烯的氧化产物主要有苯甲醛, 苯乙醛和苯乙酮, 随着 Ti-V- β 沸石中 $n(\text{Si})/n(\text{Ti}+\text{V})$ 的降低, 即样品中杂原子含

量的增加, Ti-V- β 沸石的催化活性是逐渐增强的, 苯乙烯的转化率也升高, 但在 $n(\text{Si})/n(\text{M})=40$ 的样品催化反应中, 苯甲醛的选择性反而降低, 可能是因为该条件下的催化剂对其他生成物也有一定的催化效果。当 Ti 和 V 被引入骨架后, 相当于引进了两个活性中心, 在反应过程中 Ti 和 V 发生协同作用, 使 Ti-

表 8 苯乙烯和过氧化氢在不同 $n(\text{Si})/n(\text{Ti}+\text{V})$ 的 Ti-V- β 沸石上的氧化反应Table 8 Oxidation of styrene over variable $n(\text{Si})/n(\text{Ti}+\text{V})$ ratios in Ti-V- β zeolite with H_2O_2

Catalytic material	$X(\text{PHCH}=\text{CH}_2) / \%$	Selectivity / %			
		phCHO	phCH ₂ CHO	phCOMe	others
β or none	14.97	66.42	20.18	6.68	6.68
Ti-V- $\beta(n(\text{Si}) / n(\text{M})=60)$	86.91	63.35	23.46	5.03	8.15
Ti-V- $\beta(n(\text{Si}) / n(\text{M})=40)$	97.90	57.29	26.58	6.45	9.66
Ti-V- $\beta(n(\text{Si}) / n(\text{M})=30)$	98.16	68.15	23.35	6.61	4.87

Reaction conditions: $V(\text{H}_2\text{O}_2)/V(\text{phCH}=\text{CH}_2)=2.6$, $V(\text{acetone})/V(\text{phCH}=\text{CH}_2)=10$, $m(\text{cat})/V(\text{phCH}=\text{CH}_2)=0.003 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $T=80 \text{ }^\circ\text{C}$, $t=6 \text{ h}$

V- β 沸石在苯乙烯催化氧化反应中的活性和选择性优于单杂原子的 Ti- β ^[4]和 V- β ^[8]。

3 结 论

按下列化学组成配制初始反应混合物: $n(\text{SiO}_2):n(\text{V}_2\text{O}_5):n(\text{TiO}_2):n[(\text{TEA})_2\text{O}]:n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{NaF})=60:(0.05 \sim 1.2):(0.1 \sim 2.4):(12 \sim 18):(450 \sim 720):(4 \sim 14)$,可合成 Ti-V- β 沸石,采用 XRD、IR、UV-Vis 固体漫反射紫外光谱、TG/DTA、SEM+EDS 和 ICP 等测试手段对样品进行测试。结果表明,所合成的 Ti-V- β 沸石具有 BEA 拓扑结构,且 Ti 和 V 同晶取代 Si 进入了沸石骨架,同时 Ti-V- β 沸石对苯乙烯的氧化表现出一定的催化活性。

参考文献:

- [1] Cambor M A, Costantini M, Corma A. et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**:1339~1340
- [2] Tatsum I T, Jappar N. *J. Phys. Chem. B*, **1998**,**102**:7126~7161
- [3] ZHOU Wei(周 炜), CHUN Yuan(淳 远), XU Qin-Hua(须沁华), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2004**,**25**(1):16~20
- [4] YANG Wu-Bin(杨武斌), LIU Xi-Yao(刘希尧). *Chin. J. Catal (Cuihua Xuebao)*, **1998**,**19**(6):575~578
- [5] Corma A., Renz M., Valencia S, et al. *Nature*, **2001**,412: 423~425
- [6] HE Hong-Yun(何红运), DING Hong(丁 红), PANG Wen-Qin (庞文琴). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**,**18**(4):367~372
- [7] HE Hong-Yun(何红运), PANG Wen-Qin(庞文琴), LIU Wu-Yang (刘 午 阳), et al. *Chem. J. Chinese Universities*

(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao), **2002**,**23**(3):353~357

- [8] HE Hong-Yun(何红运), PANG Wen-Qin(庞文琴), YU Ling (喻 铃), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2006**,**27**(3):538~542
- [9] MA Shu-Jie(马淑杰), LI Lian-sheng(李连生), SUN Fu-Ping (孙富平), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1996**,**18**(4):504~508
- [10] Perez P J, Martens J A, Jacobs P A. *Appl. Catal.*, **1987**,**31**: 35~64
- [11] QI Xiao-Lan(祁晓岚), LIU Xi-Yao(刘希尧), LIN Bing-Xiong (林炳雄), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2000**,**21**(1): 75~78
- [12] Thangaraj K R. *J. Catal*, **1991**,**130**(1):1~8
- [13] Sudhakar R, Kumar R. *J. Catal.*, **1991**,**130**(2):440~446
- [14] Meagher A. *Zeolites*, **1989**,**9**(1):87~88
- [15] HE Hong-Yun(何红运), PANG Wen-Qin(庞文琴), HE Chi-Jian(何驰剑), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(3):320~324
- [16] HE Hong-Yun(何红运), WAN Mu-Hua(万牡华), PANG Wen-Qin (庞文琴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(1):84~88
- [17] HE Hong-Yun(何红运), PANG Wen-Qin(庞文琴), LI Yan-Feng(李艳凤), et al. *Chin. J. Appl. Chem (Yingyong Huaxue)*, **2007**,**24**(7):790~795
- [18] Higgins J B, Lapierre R B, Schlenker J L, et al. *Zeolites*, **1988**,**8**(11):446~452
- [19] HE Hong-Yun(何红运), PANG Wen-Qin(庞文琴), MENG Xian-Ping(孟宪平), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1993**,**14**(2):159~163
- [20] Tuel A, Taarit Y B. *Zeolites*, **1994**,**14**:18
- [21] XIONG Chun-Rong(熊春荣), GAO Zi(高 滋), GAO Huan-Xin(高焕新), et al. *Acta Petrolei Sinica, Petroleum Processing Section (Shiyou Jiagong (Shiyou Xuebao))*, **1999**,**15**(2):34~38