

高钛 Ti-MCM-41 分子筛的合成、表征与催化氧化性能考察

乔 亏 张富民 潘多丽 张乌飞 管盘铭*

(扬州大学化学化工学院, 扬州 225002)

摘要: 以硅酸钠、三氯化钛为原料, 在 Si/Ti 物质的量的比为 2~60 的范围内合成出了 Ti-MCM-41 分子筛。采用 XRD, FTIR, UV-Raman, TEM, 低温 N_2 吸附等对合成的 Ti-MCM-41 进行了表征; 并以环己烯的氧化为探针反应, 对其催化氧化性能进行了考察。结果表明: 合成的 Ti-MCM-41 介孔分子筛在 $n_S/n_{Ti}=4$ 时, 仍然保持了 MCM-41 的介孔结构, 而当 Si/Ti 物质的量的比为 2 时, 介孔结构消失; 在制备过程中对 pH 值的适时调节, 使硅酸钠和三氯化钛得到充分的水解和混合, 制备出了高钛 Ti-MCM-41 分子筛, 同时又避免了混合凝胶在水热反应过程中 pH 值升高的问题。实验发现, 随着分子筛中钛含量的增加, 环己烯在 H_2O_2 体系中的氧化转化率增大, 最高约为 83%, 氧化环己烷的收率先增大后减小, 最大约为 37%; 1,2-环己二醇的收率逐渐增大, 最大约为 57%。

关键词: 高钛 Ti-MCM-41; 环己烯; 催化氧化

中图分类号: O614.41+1; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)05-0748-07

Synthesis, Characterization and Catalytic Oxidation Performance of High Ti-containing Ti-MCM-41 Molecular Sieves

QIAO Kui ZHANG Fu-Min PAN Duo-Li ZHANG Niao-Fei JIAN Pan-Ming*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225002)

Abstract: Ti-containing Ti-MCM-41 molecular sieves were prepared by using Na_2SiO_3 as silicon source and $TiCl_3$ as titanium source. The n_S/n_{Ti} in synthesis gel varied from 2 to 60. The molecular sieves were characterized by XRD, FTIR, UV-Raman, and low temperature N_2 adsorption-desorption isotherms. And the catalytic oxidation of cyclohexene was taken as the probe reaction for the catalyst activity evaluation. The results show that the Ti-MCM-41 synthesized with n_S/n_{Ti} of 4 still keeps the mesoporous structure as MCM-41, but the mesoporous structure disappears when n_S/n_{Ti} reaches 2. It is found that Na_2SiO_3 and $TiCl_3$ are hydrolyzed and mixed completely in the solution and high Ti-containing Ti-MCM-41 molecular sieves are synthesized due to the pH value adjusted timely in the synthesis process, which avoids from the increase of pH value in the hydrothermal reaction of the mixed gel. As the content of Ti is increased in the molecular sieves, the cyclohexene conversion using H_2O_2 as oxidant increases and can reach the maximum conversion of 83%. The yield of cyclohexene oxide increases first and then decreases with the increase in Ti content, maximum yield being about 37%, while the yield of 1,2-cyclohexanediol increases, maximum yield being about 57%.

Key words: high Ti-containing Ti-MCM-41; cyclohexene; catalytic oxidation

介孔分子筛的产生不仅解决了传统的微孔分子筛由于孔道较小而对大分子的催化、吸附与分离无能为力的难题, 而且凭借其规整的大小可调的孔道

结构, 可以作为纳米粒子的“微反应器”, 从而为人们从微观角度研究纳米材料提供了物质基础。20 世纪 90 年代以来, 人们相继合成出 HMS, MSU, SBA 等介

收稿日期: 2007-11-06。收修改稿日期: 2008-02-23。

物理化学国家重点学位培育建设点开放基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: pmjian@yzu.edu.cn; Tel: (0514) 87975590-9113

第一作者: 乔 亏, 男, 25 岁, 在读硕士; 研究方向: 多相催化。

孔分子筛,但研究最多的还是 MCM-41;然而,由于 MCM-41 骨架中晶格缺陷少,缺乏质子酸和 L 酸中心,因此,在催化反应中的应用受到限制。当骨架中引入其它金属离子后,可以增加缺陷数量,提高酸碱性和氧化还原能力,从而改善其催化活性。Corma 等^[1]采用水热晶化法在碱性条件下一步合成了 Ti-MCM-41 分子筛,并进一步证明其对烯烃的环氧化具有较好的催化性能。此后人们围绕 Ti-MCM-41 分子筛的制备、表征及活性评价展开了大量的研究,但是在涉及 Ti-MCM-41 分子筛的制备时大多使用较为昂贵的有机硅和有机钛^[1,2]。同时,制备过程涉及有机溶剂的去除和加入有机铵作为辅助模板剂等较为麻烦的问题^[3-5]。Eimer 等^[5]以正硅酸乙酯为硅源,异丙醇钛为钛源,在四乙基氢氧化铵和乙醇存在的情况下合成出 Ti-MCM-41 分子筛,但是当 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}} < 10$ 时介孔结构破坏,未能合成出介孔分子筛。采用无机源制备 Ti-MCM-41 分子筛的报道较少^[3,4,6],其中,除了要用主模板剂外,还要附加较贵的辅助模板剂,或者还要加入双氧水;制备方法较复杂,而且在 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}$ 较小时,难以合成出 Ti-MCM-41 分子筛。例如,Luo 等^[3]在乙胺,四甲基氢氧化铵和双氧水介质中以四价的钛盐为钛源,以硅酸乙酯为硅源制备出含钛 MCM-41 分子筛。于健强等^[4]考察了以硅溶胶为硅源,三氯化钛为钛源,以四甲基氢氧化铵为辅助模板剂制备出 Ti-MCM-41 分子筛,但当 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}} < 40$ 时合成不出介孔分子筛,该报道没有说明硅溶胶的制备方法。

本工作采用无机原料,以硅酸钠为硅源,三氯化钛为钛源,在 Si/Ti 物质的量的比为 2~60 的范围内合成出 Ti-MCM-41 分子筛,考察了其用于环己烯的氧化时的催化性能。实验结果发现,Si/Ti 物质的量的比为 4 时,合成的 Ti-MCM-41 仍然保持介孔结构,而 Si/Ti 物质的量的比为 2 时,介孔结构才消失。并且发现,所合成出的高钛分子筛对环己烯氧化具有很好的催化活性和选择性,环己烯的氧化转化率达到 83%,氧化环己烷的收率约为 37%,1,2-环己二醇的收率约为 57%。

1 实验部分

1.1 实验原料

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),化学纯,购自上海化学试剂总厂;Na₂SiO₃·9H₂O,分析纯,购自上海化学试剂公司;TiCl₃ 水溶液,15%~20%,化学纯,购自金山县兴塔化工厂;二氧化钛,光谱纯,购自国药

集团化学试剂有限公司;氨水,25%~28%,分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;环己烯,化学纯,购自上海化学试剂公司;双氧水,30%,分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;乙腈,分析纯,购自太仓特种化学试剂厂。

1.2 Ti-MCM-41 的合成

分别以 Na₂SiO₃·9H₂O、TiCl₃ 为硅源和钛源,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂,采用水热合成法制备介孔分子筛 Ti-MCM-41。合成过程中所用原料的物质的量的比: $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}$ 为 2~∞, $n_{\text{CTAB}}/n_{\text{Si}}$ 为 0.25, $n_{\text{Si}}/n_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 1/130~1/139。合成步骤如下:将 5.7 g Na₂SiO₃·9H₂O 溶解于 34 g 水,1.85 g 模板剂溶解于 6 g 水,得到澄清溶液;在磁力搅拌下将上述两溶液混合,室温下搅拌 30 min;用 1 mol·L⁻¹ 的硫酸溶液缓慢调节 pH 值至 7,室温搅拌 15 min;将一定量的 15%~20% 的 TiCl₃ 水溶液用水稀释,在剧烈搅拌的条件下将稀释后的 TiCl₃ 水溶液缓慢滴入已经形成的硅凝胶中,室温搅拌 15 min;用 25%~28% 的氨水缓慢调节此时与 TiCl₃ 充分混合的凝胶至 pH 值为 9.5,继续室温搅拌 2 h。最后将得到的混合凝胶转入内衬聚四氟乙烯的高压釜中,于烘箱中 120 ℃水热反应 72 h,反应结束后使其自然冷却至室温。产物经过滤后用去离子水洗涤至中性,再用无水乙醇洗涤 3 次;在室温条件下干燥 12 h 得到 Ti-MCM-41 前驱体;将此前驱体于马弗炉中 550 ℃焙烧 5 h,得到介孔分子筛 Ti-MCM-41。

分子筛中的钛含量采用分光光度法测定,利用 722 光栅分光光度计(上海精密仪器厂生产),波长取 410 nm。钛标准溶液的配制:准确称量 0.1668 g 光谱纯 TiO₂,与 5 g (NH₄)₂SO₄ 和 10 mL 浓 H₂SO₄ 混合后加热溶解,冷却后用 1 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄ 稀释至 100 mL,配成 1 mg·mL⁻¹ 钛的标准溶液,再取样向其中加入 5 mL 10% 的 H₂O₂ 并用 1 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄ 稀释成一系列标准溶液进行测定,绘制标准曲线。待测样品的制备:准确称量分子筛 0.0500 g 精确至 0.1 mg,与 2.5 g (NH₄)₂SO₄ 和 5 mL 浓 H₂SO₄ 混合后加热溶解,冷却后用 1 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄ 稀释并加入 5 mL 10% 的 H₂O₂ 配成一定体积的溶液进行测定。

1.3 Ti-MCM-41 的表征

样品的低角度 XRD 图通过德国的 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪测定,采用 Cu Kα 射线,电压 40 kV,电流 200 mA,λ=0.15406 nm,扫描速度

为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 测量范围 $1^\circ \sim 10^\circ$, 滤波采用石墨单色器, X-射线的测定采用闪烁计数器; 样品的广角 XRD 在同台仪器上测定, 扫描范围 $10^\circ \sim 70^\circ$ 。红外 (IR) 采用 Bruker Tensor 27 傅里叶变换红外光谱仪测定, 波数范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 采用 KBr 固体压片, 扫描次数为 32 次, 分辨率为 4 cm^{-1} 。TEM 采用 TECNAI 12 型透射电子显微镜 (荷兰 Philips 公司) 进行测定, 最大加速电压 120 kV, 最大放大倍数 650 000, 点分辨率 0.24 nm, 线分辨率 0.14 nm, 将样品超声分散于无水乙醇中, 再滴到聚乙烯甲醛膜的铜网上, 迅速干燥后测定。低温 (77 K) N_2 吸附采用美国 THERMO 公司产的 Sorptomatic 1990 测定, 样品均在 523 K 下预处理 10 h; 激光拉曼光谱采用英国的 Renishaw Invia Raman Spectrometer 测定, 采用 325 nm 的激光波长。

1.4 催化剂的活性考察

以环己烯的氧化考察催化剂的活性。向 100 mL

带冷凝器的三口烧瓶中加入 7.5 g 乙腈, 1.15 mL 环己烯和 3.9 g 的 30% H_2O_2 的混合溶液, 再向其中加入 0.09 g 催化剂, 将烧瓶置于 70°C 水浴中恒温搅拌。用 GC-MS (Trace DSQ, 美国 FINNIGAN) 对反应产物进行定性。采用 GC-6890 型 (美国 Agilent 公司), 石英毛细管柱型号为 DB-1, 规格为 $320 \mu\text{m} \times 0.50 \text{ mm} \times 30.0 \text{ m}$, FID 检测器; 柱箱采用程序升温, 起始柱温为 80°C , 保持 2 min, 升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 最终柱温为 200°C ; N_2 作载气, 流速为 $1.7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样口温度为 250°C , 进样量为 $1 \mu\text{L}$, 分流比为 30, 检测器温度为 280°C , 对反应产物中各组分的含量进行分析。

2 结果与讨论

实验采用无机原料, 以硅酸钠为硅源, 三氯化钛为钛源, 合成了一系列不同 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}$ 比的介孔分子筛 Ti-MCM-41, 其物理性能列于表 1。

表 1 不同 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}$ 比 Ti-MCM-41 的物性

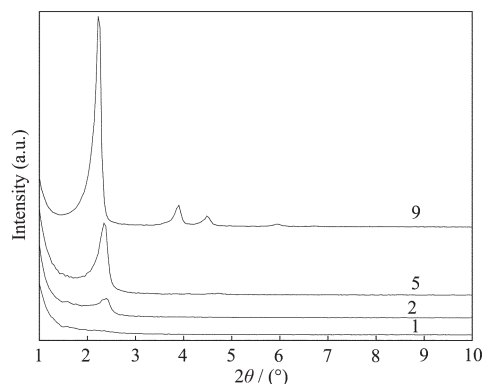
Table 1 Physical properties of Ti-MCM-41 with different $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}$ ratios

Sample number	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}$	$\text{TiO}_2/\text{wt}\%$	$2\theta/^\circ$	d_{100}/nm	a_0^a/nm	Wall thickness ^b / nm	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume ^c / ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore size ^c / nm
1	2	45.4	—	—	—	—	—	—	—
2	4	32.6	2.39	3.695	4.267	1.867	398	0.346	2.4
3	5	29.5	2.39	3.695	4.267	1.876	444	0.325	2.4
4	8	19.7	2.38	3.711	4.285	1.885	683	0.429	2.4
5	10	17.2	2.34	3.774	4.358	1.958	713	0.420	2.4
6	20	12.3	2.34	3.774	4.358	1.858	786	0.557	2.5
7	40	6.39	2.30	3.840	4.434	1.734	899	0.594	2.7
8	60	3.87	2.26	3.908	4.513	1.813	970	0.672	2.7
9	∞	0	2.22	3.978	4.594	1.694	971	0.855	2.9

^a Calculated from $a_0=2d_{100}/\sqrt{3}$; ^b Calculated as a_0 -pore size; ^c Determined by using the BJH method.

2.1 低角 XRD 结果

样品的低角 XRD 图如图 1 所示。从图 1 可以看出, 除了 1 号 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}=2$) 样品没有峰出现外, 2, 5 和 9 号样在 1° 到 10° 范围内都有峰出现。 2.3° 左右的峰为 (100) 面的衍射峰, 3.7° 和 4.3° 左右的峰分别为 (110) 面和 (200) 面的衍射峰。这些峰的出现表明样品都具有长程有序的六方介孔结构^[5]。在合成的 Ti-MCM-41 分子筛中, 当 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}=4$ 时, 介孔结构仍然保持, 而 Eimer 等^[5]利用有机原料在 Si/Ti 物质的量的比小于 10 时未合成出 Ti-MCM-41; 于健强等^[4]利用 TiCl_3 为钛源在 Si/Ti 物质的量的比小于 40 时介孔结构就已完全被破坏。由图 1 还可以看出, 全硅 MCM-41 (9 号样) 的 3 个峰最为明显, 随着钛引入量的增加, 代表



1. $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}=2$; 2. $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}=4$; 5. $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}=10$; 9. $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}=\infty$

图 1 不同 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}$ 比样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples with different $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}$ ratios

高度有序的介孔结构的峰逐渐发生宽化,强度也逐渐减弱,虽然代表(100)面的衍射峰始终存在,但是当 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}=10$ 时代表(110)面和(200)面的峰消失,这些都表明长程有序的介孔结构随着钛引入量的增加在一定程度上遭到了破坏。说明随着钛含量的增加, Ti-MCM-41 分子筛中的微粒排序由长程有序介孔结构向无序结构变化。在 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}=2$ 时已基本上为无序结构。并且,随着钛引入量的增加,代表(100)面的衍射峰向高角度方向发生偏移,说明钛已经进入分子筛结构^[7]。

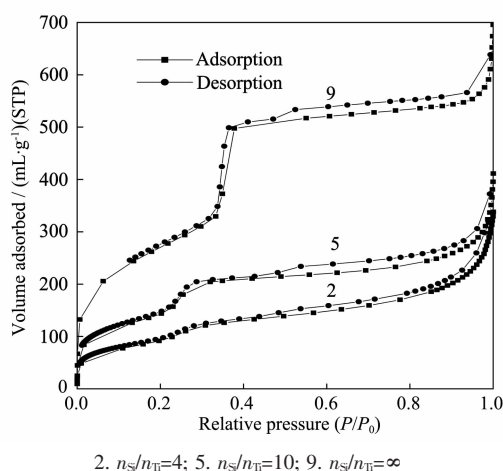
2.2 低温 N_2 吸附-脱附结果

图 2、图 3 给出了 2 号($n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}=4$), 5 号($n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}=10$) 和 9 号($n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}=\infty$) 样的低温 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线。由图 2 可知, 3 个样品的吸附曲线都是典型的 IV 型等温线。说明合成出的是介孔材料; 在 P/P_0

由 0 到 1 的范围内出现了滞后环, 这是由于微孔和介孔的同时存在引起的^[5]。由 9 号, 5 号和 2 号样的吸附曲线对比可知, 9 号样在 $P/P_0=0.35\sim 0.4$ 时吸附量急剧增加, 5 号样在 $P/P_0=0.25\sim 0.3$ 时吸附量增加较大, 2 号样在 $P/P_0=0.2\sim 0.28$ 时吸附量增加较大, 说明 9 号样的孔径比 5 号样和 2 号样的孔径大。吸附量发生突变时的相对压力越大, 则其孔径越大^[8]。同时, N_2 吸附曲线的斜率越大, 孔分布越窄^[9]。显然, 9 号样的孔分布要比 5 号样和 2 号样的范围窄。由计算结果可知, 9 号样在平均孔径 2.9 nm 处的孔体积占总孔体积的 72.2%, 5 号样在平均孔径 2.4 nm 处的孔体积占总孔体积的 41.6%, 而 2 号样在平均孔径 2.4 nm 处的孔体积占总孔体积的 19.3%。说明随着钛引入量的增加, 长程有序的介孔结构在一定程度上遭到破坏, 致使孔径不均匀, 这与低角 XRD 的结果相一致。由图 3 可知, 2 号, 5 号和 9 号样的孔径分布范围较窄, 且均处于介孔范围。根据低温 N_2 吸附-脱附曲线, 利用 BET 和 BJH 公式计算, 相关数据列于表 1 中, 由数据可知, 随着钛引入量的增加, 样品的比表面积、平均孔径和孔体积减小, 而壁厚却增加, 这也说明钛进入了介孔分子筛结构^[10]。

2.3 FTIR 结果

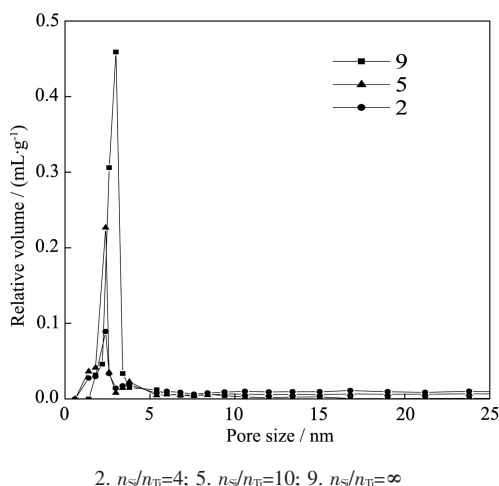
样品的 FTIR 谱图如图 4 所示。由图可知, 1620 cm^{-1} 左右的吸收峰是由吸附水分子的变形振动引起的^[11]; 1080 cm^{-1} 左右的吸收峰是 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的不对称伸缩振动特征峰; 800 cm^{-1} 和 460 cm^{-1} 附近的吸收峰是 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的 Si-O 弯曲振动特征峰; 960 cm^{-1} 附近都出现了吸收峰, 对于含钛分子筛而言, 归属为 Ti-O-Si 键的振动特征峰^[5]。但是 9 号样在该处也出现了吸收峰, Corma 等将其归属为 Si-



2. $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}=4$; 5. $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}=10$; 9. $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}=\infty$

图 2 样品的 N_2 吸附-脱附曲线

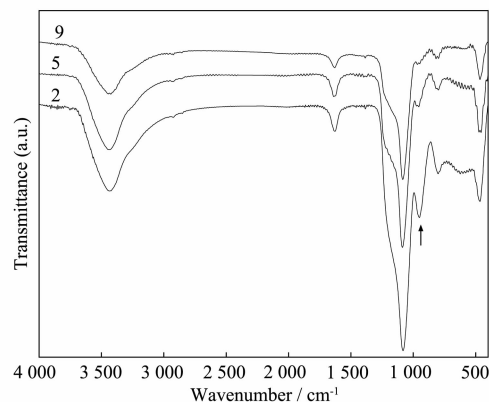
Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherm of samples



2. $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}=4$; 5. $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}=10$; 9. $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}=\infty$

图 3 样品的孔径分布图

Fig.3 Pore size distribution of samples

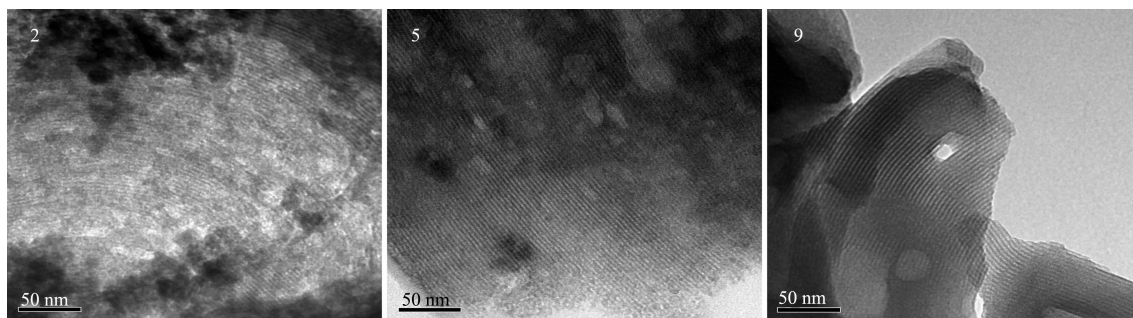


2. $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}=4$; 5. $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}=10$; 9. $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}=\infty$

图 4 样品的红外光谱图

Fig.4 FTIR spectra of samples

OH 的伸缩振动^[2]。可以认为,对于含钛分子筛而言,960 cm^{-1} 附近的峰应该是 Si-OH 的伸缩振动和 Ti-O-Si 键的振动共同作用的结果^[12]。由图 4 可知,随着钛含量的增加,960 cm^{-1} 附近的峰强度逐渐增加,而同样代表 Si-OH 振动的 3 450 cm^{-1} 左右的峰强度却没有明显变化。因此说明,960 cm^{-1} 附近的峰强度增加不是因为钛影响了 Si-OH 的振动引起的,而是由于 Ti-O-Si 键自身的振动增强产生的^[5];这一点也表明钛已经进入分子筛结构,形成 Ti-O-Si 键。



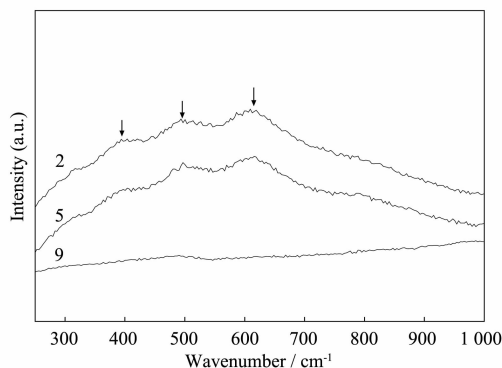
2. $n_S/n_{Ti}=4$; 5. $n_S/n_{Ti}=10$; 9. $n_S/n_{Ti}=\infty$

图 5 样品的透射电镜照片

Fig.5 Transmission electron micrographs of samples

2.5 UV-Raman 结果

图 6 给出了 2,5 和 9 号样的 UV-Raman 谱图。锐钛矿型二氧化钛的 UV-Raman 谱图中应该有 3 个明显的峰分别位于 398,517 和 638 cm^{-1} 处^[6]。由图 6 可知,随着钛引入量的增加,这 3 个位置并未出现明显的峰,而只是出现了微弱的包状峰;同时图 7 给出的 2 号($n_S/n_{Ti}=4$)样品的广角 XRD 图中只在 22.5°处出现了一个无定形硅的特征峰,并未出现 TiO_2 的衍射峰^[13]。这些都说明钛并未形成独立的 TiO_2 相,而是进入了 MCM-41 分子筛结构^[6]。可以推测:介孔分子筛是由短程无序的金属氧化物或混合



2. $n_S/n_{Ti}=4$; 5. $n_S/n_{Ti}=10$; 9. $n_S/n_{Ti}=\infty$

图 6 样品的 UV-Raman 谱图

Fig.6 UV-Raman spectra of samples

2.4 TEM 结果

图 5 给出了 2,5 和 9 号样的透射电镜照片,由照片可以看出这 3 个样品均保持了较为规则的介孔结构,而且这些孔道是平行堆积的。所不同的是随着钛引入量的增加,这种介孔结构的规整度逐渐减小,TEM 图像中孔道的平行堆积逐渐不清晰。这与低角 XRD 的结果一致,随着钛含量的增加,Ti-MCM-41 分子筛中的微粒排序由长程有序介孔结构向无序结构变化。

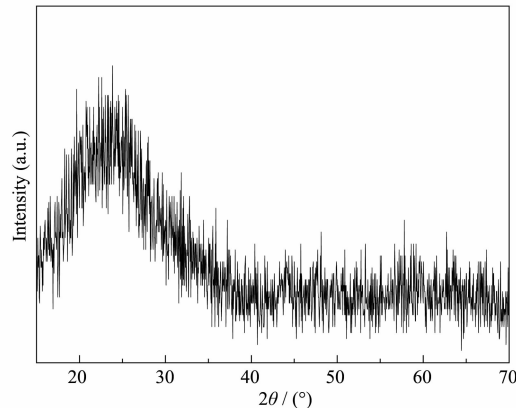


图 7 2 号($n_S/n_{Ti}=4$)样品的广角 XRD 图

Fig.7 Wide angle XRD pattern of the sample 2($n_S/n_{Ti}=4$)

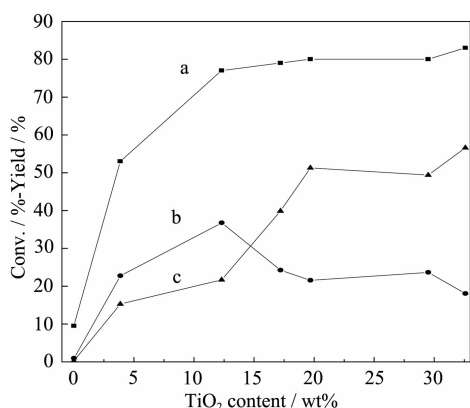
氧化物微粒组装而成,而不是像传统的分子筛结构由硅氧四面体或金属氧四面体有序排列而成的晶体结构。因此,介孔分子筛 Ti-MCM-41 中存在高度分散的、可被 UV-Raman 检测到的 TiO_2 微粒,而这种高度分散的微粒在 UV-Raman 检测中得到弥散的 UV-Raman 谱峰。

2.6 催化剂的催化氧化性能

2.6.1 不同 Ti 含量催化剂的催化性能

实验考察了不同 Si/Ti 物质的量的比 Ti-MCM-41 分子筛的催化活性与催化氧化产物的分布,并进

行了空白实验、纯二氧化钛催化和纯硅 MCM-41 催化反应的对比。在以双氧水为氧化剂,环己烯的氧化体系中不加催化剂的空白实验中,没有发现环己烯氧化反应发生;加入纯的 MCM-41 时,环己烯的转化率只有约 10%,主要产物为 2-环己烯-1-酮(收率约为 7%);加入纯 TiO_2 作催化剂时,环己烯的转化率只有约 11%,主要产物为氧化环己烷(收率约为 7%)。以 Ti-MCM-41 为催化剂,钛含量与环己烯的转化率以及各氧化产物收率之间的关系如图 8 所示。由图 8 可知,在分子筛中钛含量达到 12.3wt%之前,随着钛含量的增加环己烯的转化率迅速增加,当钛含量超过 12.3wt%再继续增加时,环己烯的转化率变化不大且趋于平稳,其最大转化率约为 83%;产物中氧化环己烷的收率随着分子筛中钛含量的增加而增大,当钛含量增加至 12.3wt%时,其收率达到最大约为 37%,当钛含量进一步增加时,其收率减小;随着分子筛中钛含量的增加,产物中 1,2-环己二醇的收率逐渐增大,当钛含量超过 19wt%继续增加时,其收率的增加减缓,收率最大约为 57%;产物中其它组分 2-环己烯-1-醇和 2-环己烯-1-酮的收率受分子筛中钛含量变化的影响不大,收率较低,且均小于 10%。根据实验结果可知:纯的二氧化钛和纯硅 MCM-41 虽然对环己烯氧化具有催化活性,但活性很低,而将二者混合组成 Ti-MCM-41 介孔分子筛后,催化活性明显提高,并且钛含量达到 12.3wt%后活性更好。



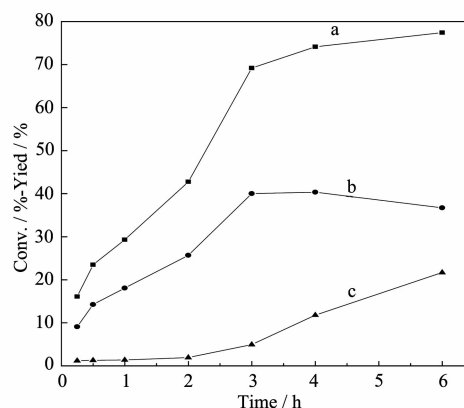
a: the conversion of cyclohexene; b: the yield of cyclohexene oxide; c: the yield of 1,2-cyclohexanediol. Reaction conditions: Ti-MCM-41 with different TiO_2 content as catalyst; catalyst=9.5% of the substrate; cyclohexene/ H_2O_2 (mol/mol)=1:3; temperature: 70 °C; reaction time: 6 h

图 8 Ti-MCM-41 中钛含量对环己烯氧化的影响

Fig.8 Influence of Ti content in Ti-MCM-41 on the cyclohexene oxidation.

2.6.2 反应时间对环己烯氧化的影响

在以 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}=20$ (二氧化钛含量 12.3wt%) 的 Ti-MCM-41 为催化剂的环己烯氧化体系中,反应时间和环己烯的转化率以及各产物的收率之间的关系如图 9 所示。由图 9 可知,随着反应时间的延长环己烯的转化率以及产物中氧化环己烷和 1,2-环己二醇的收率增加;当反应时间大于 3 h 时,环己烯的转化率增加缓慢,而产物的分布变化显著。随着反应时间的增加氧化环己烷的收率先增加后降低,反应达到 3 h 时最大。1,2-环己二醇的收率一直是随着反应时间的增加而增加。其它产物的收率变化不大。氧化环己烷的收率随反应时间先增加后降低变化的这一规律可解释为随着反应时间的进一步增大,氧化环己烷与水反应,水解为 1,2-环己二醇。1,2-环己二醇的变化规律也证明了这一点。



a: the conversion of cyclohexene; b: the yield of cyclohexene oxide; c: the yield of 1,2-cyclohexanediol. Reaction conditions: Ti-MCM-41 with $\text{Si/Ti}=20$ as catalyst; catalyst=9.5wt% of the substrate; cyclohexene/ H_2O_2 (mol/mol)=1:3; temperature: 70 °C

图 9 反应时间对环己烯氧化的影响

Fig.9 Influence of reaction time on the cyclohexene oxidation.

3 结 论

以硅酸钠和三氯化钛为原料,采用适时调节 pH 值,使硅酸钠和三氯化钛都得到充分水解和混合的方法,在 Si/Ti 物质的量的比为 4~60 的范围内能合成出规整的 Ti-MCM-41 分子筛,并对环己烯的氧化反应具有很好的催化氧化性。实验结果表明,所合成的 Ti-MCM-41 均保持了有序的六方介孔结构,当 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}=4$ 时,介孔结构仍然保持,但 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}}=2$ 时,介孔结构消失。而且随着钛引入量的增加,分子筛比表面积、孔径减小,壁厚增大,代表高度有序的介孔结构

的 XRD 峰逐渐发生宽化,强度也逐渐减弱,说明长程有序的介孔结构随着钛引入量的增加在一定程度上遭到了破坏;在 H_2O_2 为氧化剂的氧化体系中,在分子筛中钛含量不断增加的情况下,环己烯的氧化转化率增大,最高约为 83%,氧化环己烷的收率先增大后减小,最大约为 37%;1,2-环己二醇的收率逐渐增大,最大约为 57%。

参考文献:

- [1] Corma A, Navsro M T, Pariente J Perez. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**,147~148
- [2] Corma A. *Chem. Rev.*, **1997**,**97**:2373~2419
- [3] Luo Y, LU G Z, Guo Y L, et al. *Catal. Commun.*, **2002**,**3**:129~134
- [4] YU Jian-Qiang(于健强), LI Can(李 灿), XU Lei(许 磊), et al. *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2001**,**22**(3):267~270
- [5] Griselda A Eimer, Sandra G Casuscelli, Guillermo E Ghione, et al. *Appl. Catal., A: General*, **2006**,**298**:232~242
- [6] KONG Yan, GUO Xue-Feng, ZHANG Fu-Min, et al. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**:3099~3101
- [7] JIANG Tian-Xiao(江天肃), ZHAI Qing-Zhou(翟庆洲), WANG Wei(王 巍), et al. *Rare Metal Mat. Eng. (Xiyou Jinshu Cailiao yu Gongcheng)*, **2005**,**34**(8):1209~1212
- [8] WU Xiu-Wen(吴秀文), MA Hong-Wen(马鸿文), LI Zhi-Hong(李志宏), et al. *Mater. Rev.(Cailiao Daobao)*, **2005**,**19**(10):139~142
- [9] Koyano K A, Tatsumi T. *Microporous Mater.*, **1997**,**10**:259~271
- [10] Ahn W S, Lee D H, Kim T J, et al. *Appl. Catal., A: General*, **1999**,**181**:39~49
- [11] Landau M V, Varkey S P, Herskowitz M, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**,**33**(1-3):149~163
- [12] Guidotti M, Ravasio N, Psaro R, et al. *J. Catal.*, **2003**,**214**(2):242~250
- [13] ZHAO Wen-Juan(赵文娟), HE Bin(何 斌), ZHANG Jin-Long(张金龙). *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2004**,**25**(11):892~896