

## 两亲性 Ti-V- $\beta$ 沸石的制备及其相界面催化反应性能的研究

肖质文 李艳凤 何 震 喻 铃 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:** 采用三甲基氯硅烷(TMS)和正十八烷基三氯硅烷(OTS)对 Ti-V- $\beta$  沸石样品进行表面修饰,制备出了两亲性 TMS-Ti-V- $\beta$  和 OTS-Ti-V- $\beta$  沸石,通过 XRD,FTIR,UV-Vis,SEM 和低温氮气吸附-脱附等手段对样品进行了表征。同改性前样品相比,两亲性 Ti-V- $\beta$  沸石骨架未遭破坏,只是晶貌发生了一些改变。其 BET 比表面积和 BJH 孔容均稍有下降 (Ti-V- $\beta$  为  $428 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $0.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , TMS-Ti-V- $\beta$  为  $382 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $0.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , OTS-Ti-V- $\beta$  为  $290 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $0.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )。这类两亲性沸石能分布于水、油两相界面处,在不加共溶剂及静置的反应条件下,对环己烯水化的相界面反应表现出优良的催化活性(环己烯的水合率和环己醇的选择性分别为: Ti-V- $\beta$  0.61%和 76%、OTS-Ti-V- $\beta$  2.01%和 90%、TMS-Ti-V- $\beta$  7.35%和 95%)。可以看出,三甲基氯硅烷改性后的 TMS-Ti-V- $\beta$  沸石在相界面催化反应中,具有比改性前高得多的活性。

**关键词:** 两亲性沸石; 制备; 相界面催化

中图分类号: 0611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)11-1880-05

## Amphiphilic Ti-V- $\beta$ Zeolites: Preparation and Phase-boundary Catalysis

XIAO Zhi-Wen LI Yan-Feng HE Zhen YU Ling HE Hong-Yun\*

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

**Abstract:** Amphiphilic TMS-Ti-V- $\beta$  and OTS-Ti-V- $\beta$  zeolites were prepared by modifying Ti-V- $\beta$  zeolites with trimethylchlorosilane and *n*-octadecyltrichlorosilane, respectively. All the samples were characterized by XRD, FTIR, UV-Vis, SEM, and low temperature  $\text{N}_2$  adsorption-desorption. Modified samples retained their original crystal structure, while their crystal morphology was somewhat changed.  $\text{N}_2$  adsorption indicates that these amphiphilic zeolites have a little smaller surface area and BJH volume of pores compared with their parent zeolites (BET surface area and BJH volume of pores of zeolites are  $428 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  and  $0.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  for Ti-V- $\beta$ ,  $382 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  and  $0.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  for TMS-Ti-V- $\beta$ , and  $290 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  and  $0.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  for OTS-Ti-V- $\beta$ , respectively). These amphiphilic Ti-V- $\beta$  zeolites can be distributed at the water-organic phase boundary. They both show good catalytic performance in the phase-boundary reactions of cyclohexene hydration without co-solvents and stirring (the hydration yield of cyclohexene and the selectivity of cyclohexanol are 0.61% and 76% for Ti-V- $\beta$ , 2.01% and 90% for OTS-Ti-V- $\beta$ , and 7.35% and 95% for TMS-Ti-V- $\beta$ , respectively). The experimental results indicate that the Ti-V- $\beta$  zeolite modified with trimethylchlorosilane, TMS-Ti-V- $\beta$ , has much higher catalytic activity than its parent Ti-V- $\beta$  zeolite in the phase-boundary catalysis.

**Key words:** amphiphilic zeolite; preparation; phase-boundary catalysis

许多有机反应,如水解,环氧化反应等,由于反应体系中涉及互不相溶的水、油两相,普通的催化剂

一般不适合这样的多相反应体系,因此需要加入大量的共溶剂形成均匀体系后,才得以使反应进行,而

收稿日期:2008-06-30。收修改稿日期:2008-09-17。

湖南省自然科学基金(No.08JJ3026)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: hhy1956@163.com

第一作者:肖质文,男,28岁,硕士研究生;研究方向:无机合成。

使用大量溶剂不仅提高了生产成本,还容易引起副反应而降低反应选择性,造成环境污染。新近开发的两亲性沸石由于它的外表面经憎水性的硅烷基团进行部分修饰,表面其他部分仍保留原有的亲水性,若用它作为催化剂,可处于水和油两相的界面上,能有效地促使反应的进行,无需借助于任何共溶剂,甚至不需要进行搅拌,该类催化剂被称作相界面催化剂,而该类反应称为相界面催化反应。在这方面研究最早的是日本学者 Nur 等<sup>[1-4]</sup>,他们采用十八烷基三氯硅烷修饰含钛 NaY 沸石表面,制备出了两亲性含钛 NaY 沸石。国内学者对于两亲性 TS-1、Ti- $\beta$ 、HZSM-5 等沸石的制备和性能研究也有一些报道<sup>[5-8]</sup>。鉴于新近报道的双杂原子 Ti-V- $\beta$  沸石<sup>[9]</sup>具有良好的催化性能,为了进一步开发该沸石的应用领域,本工作采用三甲基氯硅烷和正十八烷基三氯硅烷对 Ti-V- $\beta$  沸石样品进行表面修饰,制备出了两亲性 Ti-V- $\beta$  沸石样品,并初步考察了两亲性 Ti-V- $\beta$  沸石催化剂的活性。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

Ti-V- $\beta$  沸石按文献合成<sup>[9]</sup>,去离子水(H<sub>2</sub>O,湖南师大高纯水制备室),三甲基氯硅烷(98.5%,国药集团化学试剂有限公司),正十八烷基三氯硅烷(95%,青岛润仓化工有限公司),甲苯(AR,99.5%,湖南师大化学实业公司),四氯化碳(AR,99.5%,湖南师大化学实业公司),乙醇(AR,99.7%,湖南师大化学实业发展公司),环己烯(化学纯,98.0%,国药集团化学试剂有限公司)。

### 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 Cu K $\alpha$  辐射, $\lambda=0.15418$  nm,镍滤波,正比探测器计数,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-Avatar37 型红外光谱仪(美国),KBr 压片;低温液氮吸附-脱附在美国的 BECKMAN COULTER SA3100 Surface Area Analyser 自动吸附测定仪上进行,吸附-脱附温度为 77 K;NETZSCH-STA409PC 型热分析仪(德国),O<sub>2</sub> 气氛;Sirion2000 发射扫描电镜(FEI 公司);GC-950 气相色谱仪(上海海欣色谱仪器有限公司);Hitachi U-3310 型紫外可见光谱仪(日本);采用日本 S-570 扫描电镜进行样品的形貌分析。

## 1.3 两亲性双杂原子 Ti-V- $\beta$ 沸石的制备

### 1.3.1 三甲基氯硅烷(TMS)改性的两亲性 TMS-Ti-V- $\beta$ 沸石

滴加 1 g TMS 于 8 g 甲苯中混和均匀,称取 0.5 g Ti-V- $\beta$  加入上述溶液中,在室温下磁力搅拌 2 h,然后转移至砂芯漏斗,抽滤,并用 25 mL 甲苯分 3 次洗涤,再于 100  $^\circ\text{C}$  烘干即得到两亲性 Ti-V- $\beta$  沸石样品(TMS modified Ti-V- $\beta$ ,简称为 TMS-Ti-V- $\beta$ )。

### 1.3.2 正十八烷基三氯硅烷(OTS)改性的两亲性 OTS-Ti-V- $\beta$ 沸石

称取 1 g Ti-V- $\beta$  沸石,加入 0.5 mL H<sub>2</sub>O 搅拌均匀后加入 10 mL 溶有 500  $\mu\text{mol}$  OTS 的甲苯溶液,振荡 5 min,转移至砂芯漏斗抽滤,再分别用 50 mL CCl<sub>4</sub> 和 50 mL 乙醇洗涤于 100  $^\circ\text{C}$  烘干即得到两亲性 Ti-V- $\beta$  沸石样品(OTS modified Ti-V- $\beta$ ,简称为 OTS-Ti-V- $\beta$ )。

## 1.4 相界面催化反应

环己烯水合相界面反应在聚四氟乙烯为内胆的不锈钢高压釜中进行。向高压釜中加入 3 mL 蒸馏水、3 mL 环己烯和 120 mg 催化剂,在高纯氮气氛围下密封后置于烘箱中,于 393 K 下静置反应 3.5 h 后,迅速冷却,过滤,用 GC-950 气相色谱仪对反应产物进行分析,分析条件为:毛细管色谱柱 AT.XE-60 (0.32 mm $\times$ 0.5  $\mu\text{m}$  $\times$ 30 m),进样口温度 220  $^\circ\text{C}$ ,微量注射器进样,进样量 0.2  $\mu\text{L}$ ,分流比为 1:20,柱箱温度 120  $^\circ\text{C}$ (恒温),检测器:FID 200  $^\circ\text{C}$ ,载气为 N<sub>2</sub>,载气流速 40 mL $\cdot\text{min}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的表征

#### 2.1.1 样品的两亲性

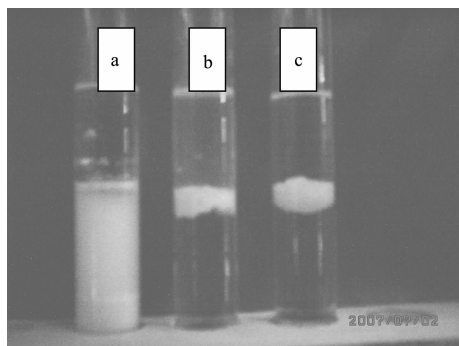
如图 1 所示,经过 TMS 或 OTS 改性后得到的 TMS-Ti-V- $\beta$ (b)或者 OTS-Ti-V- $\beta$ (c)样品,能够分布于水、油(环己烯)两相的相界面处,说明该样品确实具有两亲性能,而未经改性的 Ti-V- $\beta$ (a)沸石只分布于水相中,显示其表面主要为亲水性。

#### 2.1.2 两亲性 Ti-V- $\beta$ 沸石样品的晶体结构

由图 2 可见,无论是 TMS-Ti-V- $\beta$  还是 OTS-Ti-V- $\beta$ ,它们与母体 Ti-V- $\beta$  沸石的 XRD 粉末衍射图几乎没有什么差别,由此说明我们所制得的 TMS-Ti-V- $\beta$  和 OTS-Ti-V- $\beta$  的晶体结构均未改变。

#### 2.1.3 两亲性 Ti-V- $\beta$ 的孔结构变化

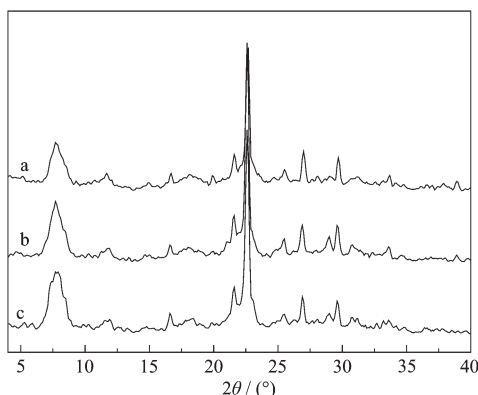
为了研究改性前后 Ti-V- $\beta$  的孔结构变化,我们



a: TMS-Ti-V-β; b: Ti-V-β; c: OTS-Ti-V-β

图 1 两亲性 Ti-V-β 沸石样品在环己烯和水中的分布照片

Fig.1 Photographs of amphiphilic Ti-V-β zeolites in water-cyclohexene phases



a: TMS-Ti-V-β; b: Ti-V-β; c: OTS-Ti-V-β

图 2 两亲性 Ti-V-β 沸石样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of amphiphilic Ti-V-β zeolites

对 Ti-V-β 沸石改性后的样品进行了低温  $N_2$  吸附-脱附测试(表 1)。从表 1 可以看出,经改性后,Ti-V-β 沸石样品的 BET 比表面积都有一定程度的降低,这可能是因为改性后 TMS 和 OTS 不同程度的覆盖在样品的表面并部分堵塞了沸石孔道所致<sup>[9]</sup>,另外从吸附等温线的形状看(图 3),TMS-Ti-V-β 和 OTS-Ti-V-β 沸石样品的低温  $N_2$  吸附等温曲线与改性前形状相同,说明硅烷化后的两亲性样品仍保持母体沸石的规整孔道结构。

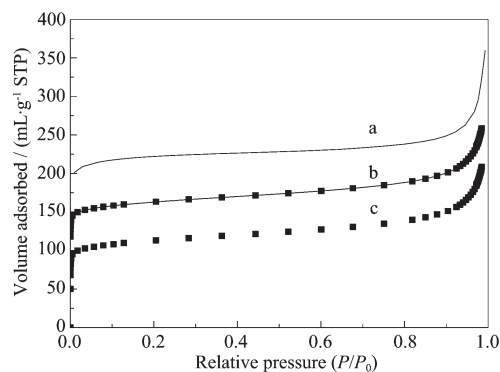
#### 2.1.4 两亲性 Ti-V-β 的红外光谱分析

改性后的 Ti-V-β 沸石样品表面引入的亲油性硅烷基可通过 IR 光谱来检测。在图 4 中可以看出曲线 a 和 b 有一明显的区别:曲线 a 在  $2923\text{ cm}^{-1}$  和  $2848\text{ cm}^{-1}$  处出现 2 个吸收峰,它们分别归属为亚甲基- $\text{CH}_2$  的 C-H 不对称伸缩振动和对称伸缩振动,曲线 b 在  $2974\text{ cm}^{-1}$  处出现 1 个吸收峰,归属为- $\text{CH}_3$  基团的 C-H 伸缩振动<sup>[1]</sup>,而曲线 c 却没有吸收峰,结

表 1 两亲性 Ti-V-β 样品的氮气吸附-脱附计算结果

Table 1 Characteristics of  $N_2$  adsorption-desorption data for amphiphilic Ti-V-β zeolites

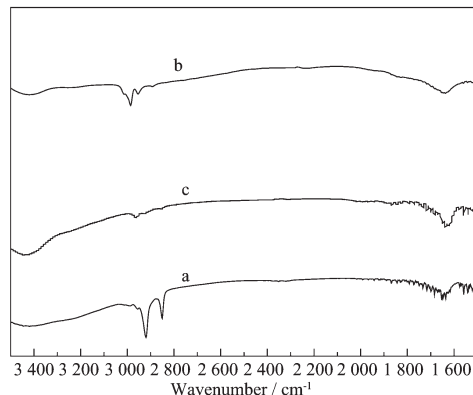
| Sample                                                      | Ti-V-β | TMS-Ti-V-β | OTS-Ti-V-β |
|-------------------------------------------------------------|--------|------------|------------|
| BET surface area / ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )     | 428    | 382        | 290        |
| Volume of pores BJH / ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 0.54   | 0.40       | 0.28       |



a: TMS-Ti-V-β; b: Ti-V-β; c: OTS-Ti-V-β

图 3 两亲性 Ti-V-β 沸石样品的氮气等温吸附曲线(77 K)

Fig.3 Nitrogen adsorption isotherms of amphiphilic Ti-V-β zeolites at 77 K



a: OTS-Ti-V-β; b: TMS-Ti-V-β; c: Ti-V-β

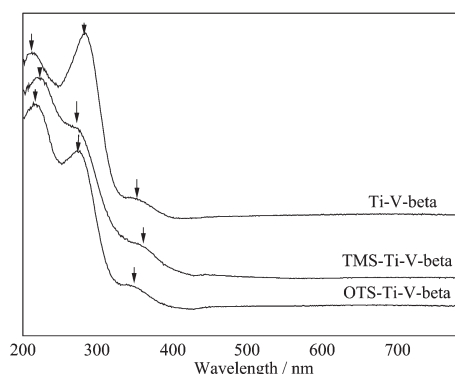
图 4 两亲性 Ti-V-β 沸石样品的红外光谱图

Fig.4 FTIR spectra of amphiphilic Ti-V-β zeolites

果表明 TMS-Ti-V-β 和 OTS-Ti-V-β 表面确实存在亲油性的硅烷基团。

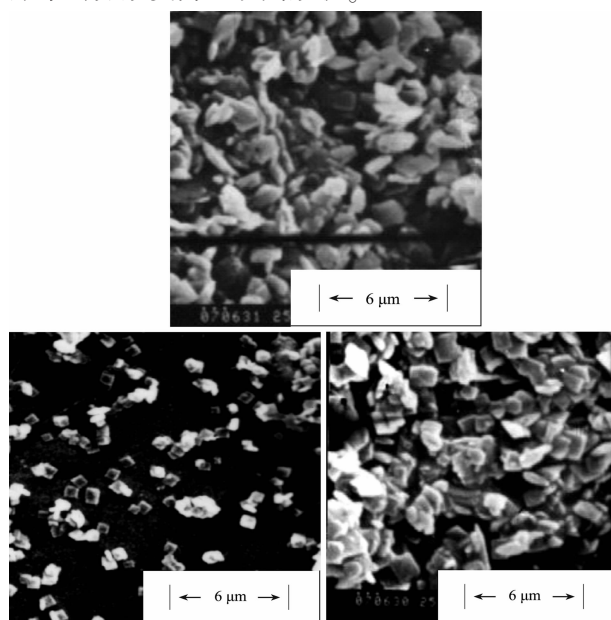
#### 2.1.5 两亲性 Ti-V-β 的固体紫外可见光谱分析

从图 5 可以看出经改性后 Ti-V-β 沸石的谱图在 220、283、348 nm 处均存在很强的吸收峰,与未改性的 Ti-V-β 是相同的,有关文献报道 212 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<sup>[10]</sup>,283 和 348 nm 处的吸收则分别与骨架 V 的四价或五价的电子跃迁有关<sup>[11]</sup>,这意味原 Ti-V-β 沸石骨架上的 Ti 和 V 在改性后的 TMS-Ti-V-β、OTS-Ti-V-β 中的价态是没有变化的。

图 5 两亲性 Ti-V- $\beta$  沸石的固体紫外可见光谱图Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of amphiphilic Ti-V- $\beta$  zeolites

### 2.1.6 两亲性 Ti-V- $\beta$ 沸石的形貌变化

从图 6 我们可以清楚的看到经过 TMS 和 OTS 改性后,部分 Ti-V- $\beta$  样品颗粒形貌有破坏,一些由原来的方形变为不规则形状。

a: TMS-Ti-V- $\beta$ ; b: Ti-V- $\beta$ ; c: OTS-Ti-V- $\beta$ 图 6 两亲性 Ti-V- $\beta$  沸石的扫描电镜照片Fig.6 SEM of amphiphilic Ti-V- $\beta$  zeolites

## 2.2 相界面催化反应

### 2.2.1 不同表面修饰剂对 Ti-V- $\beta$ 相界面催化活性的影响

分别用 Ti-V- $\beta$ 、TMS-Ti-V- $\beta$  和 OTS-Ti-V- $\beta$  进行了相界面催化反应实验。结果如表 2 所示。Ti-V- $\beta$  母本样品在静置条件下的催化活性很低,而经过硅烷改性后的两亲性样品,在静置的反应条件下有很高的催化活性,尤其是 TMS-Ti-V- $\beta$  样品,在静置条

件下的催化活性更是 OTS-Ti-V- $\beta$  的 3 倍以上。由此可见,经过硅烷改性后的两亲型 Ti-V- $\beta$  沸石具有很强的相界面催化活性,它在不加共溶剂并且静置的条件下能有效地催化环己烯的水合反应。

表 2 两亲性 Ti-V- $\beta$  沸石催化剂的催化反应结果Table 2 Catalytic results of amphiphilic Ti-V- $\beta$  zeolites

| Catalyst          | Hydration yield / % | Selectivity of cyclohexanol / % |
|-------------------|---------------------|---------------------------------|
| Ti-V- $\beta$     | 0.61                | 76                              |
| OTS-Ti-V- $\beta$ | 2.01                | 90                              |
| TMS-Ti-V- $\beta$ | 7.35                | 95                              |

The reaction carried out at 120 °C with cyclohexene (3 mL), distilled water(6 mL) and catalyst(150 mg). The phase boundary area is 8 cm<sup>2</sup>

两亲性 TMS-Ti-V- $\beta$  沸石具有高活性的原因在于:由于样品的两亲性,它处于水、油两相界面上,因此无需共溶剂的帮助,反应体系的水相和油相中的反应物就能很容易接触样品,从而进行反应。同时由于样品亲油性能的增强,使其更容易吸附环己烯分子而有利于反应的进行。反之,由于未改性的 Ti-V- $\beta$  沸石在静置的反应条件下只处于水相中(见图 1),不能有效地接触另一反应物环己烯,造成了 Ti-V- $\beta$  催化活性很低;OTS-Ti-V- $\beta$  比 TMS-Ti-V- $\beta$  的活性低得多的原因,我们认为这可能由于长链 OTS 改性时较多堵塞 Ti-V- $\beta$  孔道,其孔容及表面积下降的缘故,从而影响了催化活性。

### 2.2.2 不同反应条件对相界面催化反应的影响

以 TMS-Ti-V- $\beta$  为催化剂,我们进一步研究了反应条件对相界面催化反应的影响,其中包括温度、反应时间、催化剂用量、相界面反应面积等的影响。

#### (1) 温度与催化剂用量对相界面反应的影响

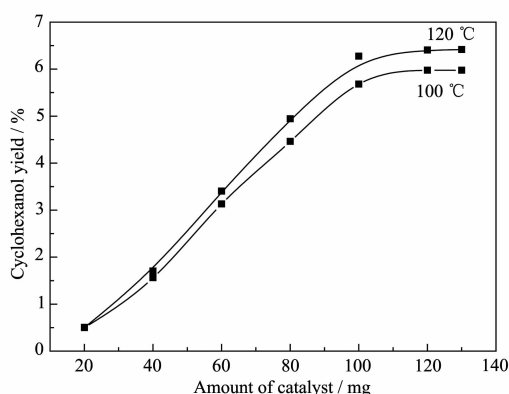
分别在 100 °C 和 120 °C 下考察催化剂用量对相界面反应的影响,结果如图 7 所示,随着催化剂用量的增加,环己醇收率也随之增大,在催化剂用量大于 120 mg 时,环己醇收率几乎不再变化,这主要是由于催化剂用量超过某一值时,催化剂在给定的相界面范围内发生了堆聚而不能充分被分散,因而降低了单位催化剂的催化效率。

#### (2) 反应时间的影响

我们考察了 120 °C 下反应时间对相界面催化反应的影响,结果见图 8。从图 8 中可以看出,当反应进行到 3.5 h 左右,反应已达到平衡,环己醇收率几乎不再变化,所以本文相界面催化反应时间选定为 3.5 h。

#### (3) 相界面面积的影响

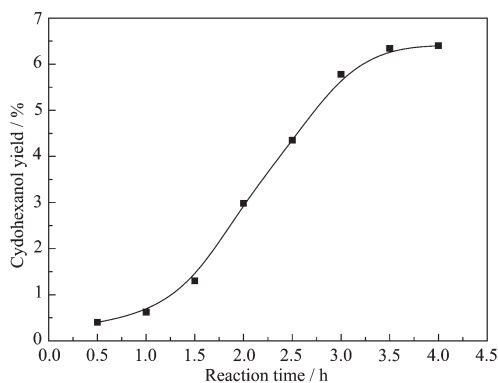
由图 9 可发现,按我们给定的反应物用量,当相



The reaction carried out for 3.5 h with cyclohexene (3 mL), distilled water(3 mL). The phase boundary area is  $8 \text{ cm}^2$

图 7 催化剂用量对相界面催化反应的影响

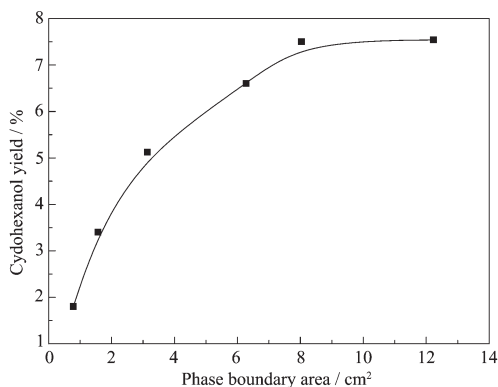
Fig.7 Effect of catalyst amount on the phase-boundary catalytic reaction



The reaction carried out at  $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$  with cyclohexene (3 mL), distilled water(3 mL) and catalyst(120 mg). The phase boundary area is  $8 \text{ cm}^2$

图 8 反应时间对相界面催化反应的影响

Fig.8 Effect of reaction time on the phase-boundary catalytic reaction



The reaction carried out for 3.5 h with cyclohexene (3 mL), distilled water(3 mL) and catalyst(120 mg)

图 9 相界面面积大小对相界面催化反应的影响

Fig.9 Effect of phase-boundary on the phase-boundary catalytic reaction

界面面积在  $8 \text{ cm}^2$  以内时,随着相界面面积的增大,环己醇的收率增加;而当相界面面积超过  $8 \text{ cm}^2$  以后,环己醇的收率不再随相界面面积的改变而改变。原因是在我们的实验条件下,水油两相处在静置状态,催化剂在相界面处的最大分布面积近于  $8 \text{ cm}^2$ ,当界面面积超过  $8 \text{ cm}^2$  后继续增大时,催化剂已不足以铺满整个界面,也就是说有效催化面积不再增加,所以产物收率不再增加。

### 3 结 论

用 TMS 和 OTS 硅烷改性制备出了两亲性 Ti-V- $\beta$  沸石催化剂,经过硅烷改性的 Ti-V- $\beta$  沸石不会使样品本身的骨架结构遭到破坏,只是晶貌发生了某些变化,TMS-Ti-V- $\beta$  和 OTS-Ti-V- $\beta$  与 Ti-V- $\beta$  沸石相比,在环己烯水合相界面催化反应中表现出优良的催化活性,在反应温度为  $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,催化剂用量满足  $15 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,反应时间为 3.5 h 和静置条件下,环己烯的水合率 TMS-Ti-V- $\beta$  是 Ti-V- $\beta$  沸石的 12 倍。

### 参考文献:

- [1] Singh R, Dutta P K. *J. Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, **32**:29~35
- [2] Nur H, Ikeda S, Ohtani B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2000**:2235~2236
- [3] Nur H, Ikeda S, Ohtani B. *J. Catal.*, **2001**, **204**(2):402~408
- [4] Ikeda S, Nur H, Ohtani B et al. *Langmuir*, **2001**, **17**(26):7976~7979
- [5] ZHOU Wei(周 炜), MENG Fan-Lei(孟凡磊). *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2004**, **62**(15):1425~1429
- [6] ZHOU Wei(周 炜), XU Qin-Hua(须沁华), DONG Jia-Luo(董家骝). *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2003**, **61**(10):1533~1536
- [7] MA Bing-Li(马丙丽), CHUN Yuan(淳 远), ZHOU Wei(周 炜). *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2005**, **26**(11):956~960
- [8] MA Bing-Li(马丙丽), CHUN Yuan(淳 远). *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2005**, **4**(26):731~736
- [9] LI Yan-Feng(李艳凤), YU Ling(喻 铃), HE Hong-Yun(何红运) et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(1): 117~123
- [10] HE Hong-Yun(何红运), Wan MU-Hua(万牡华), PANG Wen-Qin(庞文琴). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(1):84~88
- [11] Tuel A, Taarit Y B. *Zeolites*, **1994**, **14**:18~24