

功能材料

纳米尺度高配位活性钛 TS-1 的制备及性能评价

李奕川¹, 范娟¹, 范清¹, 朱国富¹, 蔡虹², 柴永明¹, 刘晨光¹

[1. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 重质油国家重点实验室, 山东青岛 266580; 2. 中国石油大学(华东)石油工业训练中心, 山东青岛 266580]

摘要: 以低成本模板剂四丙基溴化铵和硅溶胶为原料, 利用蒸汽辅助干胶晶化法, 通过添加晶种的方式合成出纳米级 TS-1 分子筛。再经二次水热晶化, 采用乙胺和四丙基溴化铵的混合溶液对其进行处理, 制备出了含有六配位钛的高活性 TS-1 分子筛。采用 X 射线衍射、紫外漫反射可见光谱、紫外拉曼光谱、傅里叶变换红外光谱、固体核磁共振、N₂ 物理吸附-脱附测试对其物理化学性质进行了表征, 并考察了其对于丙烯环氧化反应的催化性能。结果表明, 纳米级 TS-1 分子筛后处理生成了活性更为优异的六配位钛物种, 且其孔道结构得到了改善, 比表面积明显增大; 其催化丙烯环氧化反应的活性明显提高, 双氧水转化率由二次晶化处理前的 47.59% 增至二次晶化 72 h 的 85.79%。

关键词: 分子筛; 后处理; 高配位活性钛; 催化氧化; 功能材料

中图分类号: O641.4; O643.36; TB383.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2020)05-0933-08

Preparation of high coordination active titanium nano-scale TS-1 and its catalytic performance evaluation

LI Yichuan¹, FAN Juan¹, FAN Qing¹, ZHU Guofu¹, CAI Hong²,
CHAI Yongming¹, LIU Chenguang¹

[1. College of Chemical Engineering, State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong, China; 2. Petroleum Industry Training Center, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong, China]

Abstract: Nano-scale TS-1 molecular sieves were synthesized using low-cost reagents (silicasol and tetrapropylammonium bromide) by a steam-assisted crystallization method by adding the seeds. The molecular sieves were post-modified using mixed solution of ethylamine and tetrapropylammonium bromide by secondary hydrothermal crystallization to produce TS-1 molecular sieves with high catalytic activity containing hexacoordinate titanium. The physicochemical properties of the obtained molecular sieves were characterized by X-ray diffraction, UV diffuse reflectance visible spectroscopy, ultraviolet Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, solid state nuclear magnetic resonance, and N₂ physical adsorption-desorption. The epoxidation of propylene was used as a probe reaction to evaluate the catalytic performance of the samples. The results showed that the nano-scale TS-1 synthesized by post-modification had hexacoordinate titanium species, with improved pore structure and obviously increased specific surface area. The activity of catalyzing the epoxidation of propylene was obviously improved. The conversion rate of hydrogen peroxide was significantly increased from before secondary crystallization 47.59% to 85.79% for crystallization time 72 h.

Key words: zeolite; post-modification; hexacoordinate active titanium; catalytic oxidation; functional materials

18 世纪中期, 瑞典科学家 CRONSTEDT 在一次
鉴定工作中, 偶然发现了沸石分子筛, 从此人们开

始了对沸石分子筛的研究^[1]。1983 年, 意大利科学
家 TARAMASSO 等^[2]采用传统水热合成方法, 将金

收稿日期: 2019-10-08; 定用日期: 2020-01-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20190942

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(21706289); 青岛市应用基础研究项目(16-5-1-28-jch)

作者简介: 李奕川(1984—), 男, 博士, 讲师, E-mail: liyichuan@upc.edu.cn.

属原子钛引入分子筛中,合成了具有与 ZSM-5 相似结构的 TS-1 分子筛。1992 年,THANGARAJ 等^[3]提出了能大大提高 TS-1 分子筛骨架钛含量的修正经典法。TS-1/H₂O₂ 组成的反应体系具有反应条件温和、工艺环境友好的特点,广泛应用于众多催化氧化反应中^[4-7]。但是,传统水热法采用昂贵的四丙基氢氧化铵为模板剂,工业生产成本较高。同时水热法会产生大量含模板剂和有机碱的废液^[8]。因此,众多研究者对采用廉价的原料合成 TS-1 分子筛^[9-13]和废液少的干胶法^[14-15]制备 TS-1 分子筛进行了研究。WANG 等^[16]、LI 等^[17-18]、王维海等^[19]采用廉价的硅溶胶、四丙基溴化铵 (TPABr) 等原料合成了 TS-1 钛硅分子筛,但其催化活性较差,CHENG 等^[20]采用二次水热处理的方式,提升了 TS-1 钛硅分子筛在固定床丙烯环氧化反应中的催化活性。

21 世纪初期,BIANCHI 等^[21-23]在氟化氢铵和过氧化氢的混合溶液中对传统水热法合成的 TS-1 进行处理,通过处理后样品的红外谱图发现有 71% 的骨架四配位钛在处理过程中被除去,而 16% 的四配位钛转化为了一种新的钛物种,且处理后的催化剂在苯氧化制苯酚反应中具有更高的催化活性和选择性,由此说明分子筛中存在一种新的催化活性中心,其催化活性优于骨架四配位钛。随后,ZHANG 等^[24]发现除骨架四配位钛以外,TS-1 分子筛中还存在着一种“TiO_x”活性物种,但并未确定其配位状态。GUO 等^[25-26]对 TS-1 分子筛中的活性钛物种进行了全面的研究,发现 TS-1 分子筛中存在骨架“TiO₄”和“TiO₆”两种活性钛物种,确定了 TS-1 分子筛中的另一种活性中心归属于六配位钛。此外 WANG 等^[27]通过对 TS-1/H₂O₂ 体系中丙烯环氧化反应中间体的研究,发现六配位的 Ti—OOH 物种是环氧化反应中重要的活性位点。并且纪欣宜等^[28]在 TS-1 分子筛中成功构建了小分子烯烃环氧化性能远远优于 Ti-MWW 的六配位活性钛物种。WU 等^[29]通过二次水热处理改善了 TS-1 分子筛中不同配位状态的钛物种分布,在处理后的 TS-1 分子筛中发现了催化活性约为骨架四配位钛 2~3 倍的高活性钛物种,并证实了该活性钛物种同样属于六配位钛。后来邓秀娟^[30]对氟化氢铵和过氧化氢水热处理后的 TS-1 分子筛样品中的活性钛物种进行深入研究,进一步证实了处理后样品中新的催化活性中心为骨架六配位钛。

因此,为节约成本、减少废液、提高催化剂活性,本文以廉价的 TPABr 和硅溶胶为模板剂和硅源,利用蒸汽辅助干胶晶化法,通过添加晶种的方式合成出纳米级 TS-1 分子筛,然后采用乙胺和四丙基溴化铵的混合溶液对其进行二次水热晶化处理,制备出纳米尺度的高配位钛 TS-1 分子筛。对其进行表

征,考察了不同晶化处理时间对 TS-1 分子筛物化性质的影响,并以丙烯环氧化为探针反应进行性能评价,探究了 TS-1 分子筛的催化反应与活性钛物种的关系。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

硅溶胶(质量分数 30%),工业级,山东青岛海洋化工有限公司;钛酸四正丁酯(TBOT,质量分数 99.5%)、TPABr,AR,上海阿拉丁生化科技公司;异丙醇(IPA,AR)、正丁胺(NBA,AR)、乙胺(EA,质量分数 65%~70%,化学纯)、甲醇(AR)、过氧化氢(质量分数 30%,AR)、异丁醇(AR),国药集团化学试剂有限公司;丙烯(体积分数 99.9%),青岛三因子气体科技有限公司。

1.2 纳米级 TS-1 分子筛的制备

采用蒸汽辅助干胶晶化法合成 TS-1 分子筛,合成物料的物质质量比为 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{TiO}_2) : n(\text{NBA}) : n(\text{TPABr}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.01 : 0.82 : 0.03 : 40$ 。制备方法如下:将 NBA 加入到 TPABr 的水溶液中,搅拌 30 min 后加入硅溶胶搅拌 1 h,将 10 mL 含有 0.204 g 钛酸四正丁酯的异丙醇溶液以 10 s/滴的速率滴加到上述溶液中,滴加完毕后搅拌 30 min,加入传统水热法合成的 TS-1 晶种^[3](晶种加入量基于合成溶液中 SiO₂ 质量的 15%计),50 °C 老化后升温至 80 °C 蒸发除醇。待干胶质量不再减少时,将其移入 20 mL 聚四氟乙烯釜衬中,将釜衬置于加有去离子水的 100 mL 晶化釜中(去离子水与干胶的质量比为 2 : 1),170 °C 条件下晶化 3 d 后取釜降温,离心洗涤至溶液呈中性,100 °C 下干燥 12 h、550 °C 下焙烧 6 h 后即可得样品 TS-1-N。

1.3 高配位活性钛 TS-1 分子筛的制备

以 1.2 节合成的纳米级 TS-1-N 分子筛为母体,采用 EA 和 TPABr 的混合溶液 [$n(\text{EA}) : n(\text{TPABr}) = 2 : 1$] 进行处理:将 1 g TS-1 母体加入到 EA 和 TPABr 的混合溶液(EA 的浓度为 0.3 mol/L、TPABr 的浓度为 1.5 mol/L)中搅拌 30 min,将所得到的悬浊液移入 50 mL 晶化釜中,在 170 °C 静态条件下水热晶化时间 t ($t=0, 3, 12, 24, 48, 72$ h)。晶化结束后,离心、洗涤至溶液呈中性,经 100 °C 下干燥 12 h、550 °C 下焙烧 6 h 后即可得样品 TS-1-U。

1.4 高配位 TS-1 分子筛的物性表征

所制备样品的结晶度和相纯度采用荷兰 PANalytical X'Pert PRO 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)测定,Cu K_α 辐射,管电压 45 kV,管电流 40 mA,扫描速率 8 (°)/min,扫描范围为 $2\theta = 10^\circ \sim 75^\circ$ 。紫外可见漫反射光谱(UV-Vis)在带有积

分球 ISR-2600 附件的日本 Shimadzu UV-2700 紫外分光光度仪上测定, 采用 BaSO_4 作为参比, 检测波长范围 $\lambda=200\sim 700\text{ nm}$ 。采用德国 Bruker 公司 VERTEX 70 型红外光谱仪获得样品的 FTIR 谱, 扫描波数范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 采用 KBr 压片。紫外拉曼光谱 (UV-Raman) 使用 LabRAM HR Evolution 型拉曼光谱仪进行测定, 激发光波长为 244 nm 。固态 ^{29}Si MAS NMR 采用德国 Bruker Avance400 型光谱仪测定, 使用 4 mm 的氧化锆转子以 99.3 MHz 的共振频率进行实验, 魔角旋转速度为 5 kHz , ^{29}Si 的化学位移以四甲基硅烷 (TMS) 为参考。样品的 N_2 物理吸附-脱附曲线采用美国麦克 ASAP2020 型物理吸附仪测定, 测试之前样品要先进行脱气处理。使用 VGESCALABMK II 能谱仪对样品中所含元素的化学状态进行 XPS 测试分析。测试过程中采用 Mg K_α X 衍射线为激发源, 以 C 在 284.8 eV 处的 $1s$ 峰作为校正基准, 对得到的 XPS 谱图进行校准。样品的孔道及孔分布、晶体大小采用日本 JEOL JEM-2010 FEG 型透射电子显微镜 (TEM) 进行测定, 测定前样品需要超声分散于乙醇溶液中。氨气程序升温脱附 ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) 采用美国麦克仪器有限公司的 Auto Chem2950HP 仪器进行测定, 测试温度范围为 $80\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 。采用美国 Micrometrics 公司 ASAP-2020 型物理吸附仪对样品进行孔结构及比表面积的测试, 测试之前样品在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行真空脱气处理, 数据处理时通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程计算样品的比表面积, 采用 t-plot 法^[31]计算样品的孔体积。

1.5 反应性能评价

丙烯环氧化反应在北京世纪森朗公司的 MC100 微型反应釜中进行。通入过量丙烯气体, 加入 30 mL 质量比为 $1:9$ 的质量分数 30% H_2O_2 与甲醇的混合溶液, 0.1 g 催化剂, 反应压力为 0.5 MPa , 反应温度为 $45\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间为 50 min 。反应前后 H_2O_2 的浓度采用间接碘量法^[32]进行测定, 采用美国 Agilent7820A 型气相色谱仪, 利用内标法对反应产物的组成进行分析, 色谱柱为 Agilent J&W GC 型 HP-5 色谱柱 ($0.25\text{ mm}\times 0.32\text{ }\mu\text{m}\times 30\text{ m}$), 氢火焰离子检测器 (FID), 载气为高纯 N_2 , 内标物为异丁醇。程序升温: 初温 $35\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 2 min , 以 $8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 3 min 。

催化剂的评价指标如下: H_2O_2 的转化率 $X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 、 H_2O_2 的有效利用率 $U_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 、环氧丙烷的选择性 S_{PO} 、环氧丙烷的收率 Y_{PO} 由下列计算式^[33]得到:

$$X_{\text{H}_2\text{O}_2} / \% = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{o}} - n_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{i}}}{n_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{o}}} \times 100 \quad (1)$$

$$S_{\text{PO}} / \% = \frac{n_{\text{PO}}}{n_{\text{PO}} + n_{\text{PG}} + n_{\text{NME}}} \times 100 \quad (2)$$

$$Y_{\text{PO}} = S_{\text{PO}} \times X_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (3)$$

$$U_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{n_{\text{PO}} + n_{\text{PG}} + n_{\text{NME}}}{n_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{o}} \times X_{\text{H}_2\text{O}_2}} \times 100 \quad (4)$$

式中: $n_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{o}}$ 和 $n_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{i}}$ 分别表示反应初始和结束时 H_2O_2 的摩尔分数, %; n_{PO} 、 n_{NME} 、 n_{PG} 分别表示反应产物中环氧丙烷、丙二醇单甲醚、丙二醇的摩尔分数, %。

2 结果与讨论

2.1 二次晶化前后 TS-1 分子筛的表征

2.1.1 形貌结构的表征

处理前后 TS-1 样品的 XRD 谱图、TEM 图、 N_2 物理吸附脱附曲线和孔径分布图分别见图 1~3, 处理前后 TS-1 样品的物性表征结果见表 1。

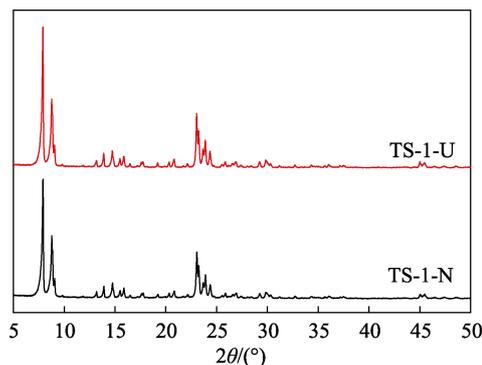
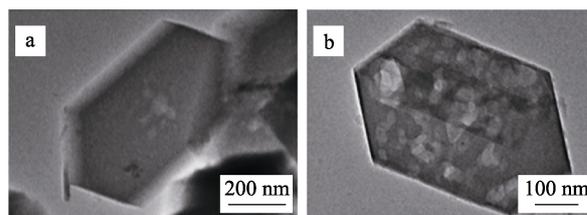


图 1 处理前后 TS-1 样品的 XRD 谱图

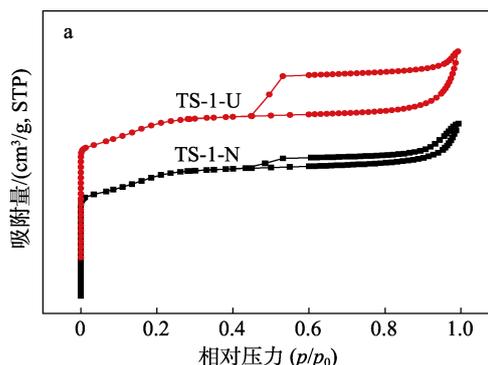
Fig. 1 XRD patterns of TS-1 samples before and after treatment



a—TS-1-N; b—TS-1-U

图 2 处理前后 TS-1 样品的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of TS-1 samples before and after treatment



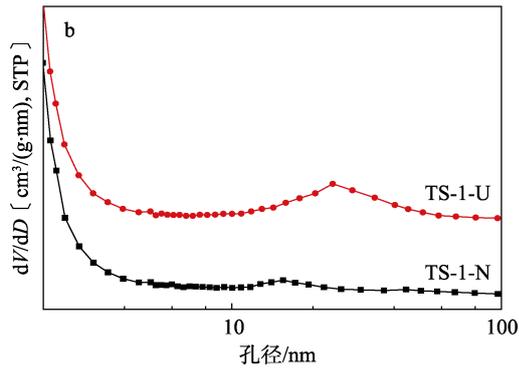


图 3 处理前后 TS-1 样品的 N_2 物理吸脱附曲线(a)和孔径分布图(b)

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption curves (a) and pore size distribution (b) of TS-1 samples before and after treatment

表 1 处理前后 TS-1 样品的物性表征结果

Table 1 Characterization results of physical properties of TS-1 samples before and after treatment

	相对结晶度/% ^①	I_{960}/I_{800} ^②	比表面积/(m ² /g)			孔体积/(cm ³ /g)	
			S_{BET} ^③	S_{micro} ^④	S_{ext} ^⑤	V_{total} ^⑥	V_{micro} ^⑦
TS-1-N	89	1.16	369	355	14	0.23	0.19
TS-1-U	100	1.13	407	394	13	0.27	0.18

注：①由 XRD 谱图中特征峰面积计算的相对结晶度；②FTIR 谱图 960 和 800 cm^{-1} 处峰的相对强度大小；③由 BET 方程计算所得的比表面积；④由 t-plot 方法计算的微孔比表面积；⑤由 t-plot 方法计算的介孔比表面积；⑥由 t-plot 方法计算的总孔体积；⑦由 t-plot 方法计算的微孔体积。

由图 1 可以看出，水热处理后的分子筛均仍在 $2\theta=7.8^\circ$ 、 8.8° 、 23.2° 、 23.8° 、 24.3° 处出现特征峰，说明其保持了完美的 MFI 拓扑结构，无明显杂晶，且样品在 $2\theta=24.3^\circ$ 处均为单衍射峰。水热处理后分子筛 TS-1-U 的结晶度得到了提升（如表 1 所示），原因是 TS-1-N 分子筛的表面存在无定形的 SiO_2 ，其在含有模板剂的碱性环境中进行后处理时，大量无定形 SiO_2 重结晶形成晶粒更为完整的分子筛，使得处理后 TS-1-U 样品的结晶度大幅提升。从图 2 可以看出，TS-1 样品为六棱柱形，且处理前后的 TS-1 分子筛均处于纳米尺度，粒径约为 $700\text{ nm}\times 400\text{ nm}$ 。分子筛 TS-1-U 出现一些介孔结构，说明处理后分子筛的孔道结构得到改善。这一现象也在 N_2 物理吸脱附曲线（图 3a）中得到印证。通过 N_2 物理吸脱附曲线可以发现，在相对低压区 TS-1-N 和 TS-1-U 均呈现出典型的微孔材料的吸附等温线（I 类等温线）特征，吸附量急剧上升。在相对高压区 TS-1-N 出现小的滞后回环，而分子筛 TS-1-U 出现较大的滞后回环。原因包括两点：一是晶粒之间堆积产生的毛细凝结现象；二是 TS-1-U 分子筛中出现介孔结构。由表 1 可以看出，分子筛 TS-1-U 的结晶度明显升高，比表面积与微孔比表面积均有少量增加，且孔容也

略微增加，说明第一次晶化过程中未充分结晶的无定形前驱体在后处理过程中得到进一步结晶。

2.1.2 钛物种的判定

UV-Vis 光谱是一种检测钛配位状态的手段。处理前后 TS-1 样品的 UV-Vis 谱图见图 4。由图 4 可以看出，水热处理前后分子筛的钛配位状态产生了变化。TS-1-N 分子筛仅在 210 nm 处出现明显的吸收峰，说明 TS-1-N 中含有四配位骨架钛，且不含其他配位状态的钛物种。分子筛 TS-1-U 不但在 210 nm 处出现明显吸收峰，峰强度较 TS-1-N 弱，且在 270 nm 处也出现了吸收峰，该峰被认为是六配位钛物种的特征吸收峰^[25-26]。因此可以推断，分子筛 TS-1-U 在有模板剂存在的碱性环境下，处理过程中发生溶解-再结晶现象，部分四配位钛转化成六配位钛。

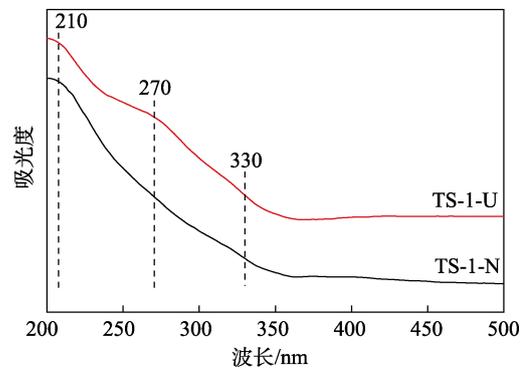


图 4 处理前后 TS-1 样品的 UV-Vis 谱图

Fig. 4 UV-Vis patterns of TS-1 samples before and after treatment

图 5 为 TS-1 样品的 UV-Raman 谱图，激发光源为 244 nm。图 5 中 TS-1-N 和 TS-1-U 均在 290、380、800、960、1125 cm^{-1} 处出现明显的谱峰。290、380、800 cm^{-1} 处的谱峰被认为是分子筛 MFI 结构的信号峰。960、1125 cm^{-1} 处的谱峰被认为是 TS-1 中骨架四配位钛的信号峰，其中 960 cm^{-1} 处的谱峰是由于 TiO_4 四面体的不对称伸缩振动产生的，1125 cm^{-1} 处的谱峰是由于 TiO_4 四面体的全对称伸缩振动产生^[34-37]。分子筛 TS-1-U 在 695 cm^{-1} 处出现一个新的谱峰，该峰是因为 TiO_6 八面体中 Ti—O 键的伸缩振动造成的^[29-30]，与 UV-Vis 的表征结果相一致。相比 TS-1-N 而言，分子筛 TS-1-U 在 960、1125 cm^{-1} 处谱峰强度减弱，说明骨架四配位钛的含量变少。因此可以推断，TS-1-U 在有模板剂存在的碱性环境下，二次晶化处理的过程中部分四配位钛物种转化为了六配位钛物种。

处理前后 TS-1 样品的 FTIR 谱图见图 6。从图 6 可以看出，分子筛 TS-1-N 和 TS-1-U 均在 450、550、800、1100 和 1225 cm^{-1} 处出现特征峰，可以推断分子筛水热处理前后 MFI 拓扑结构并未发生改变。分子筛 TS-1-N 和 TS-1-U 均在 960 cm^{-1} 处出现谱峰，

该峰可以作为 TS-1 分子筛骨架内出现骨架钛物种的证据, 且该峰的相对强度 (I_{960}/I_{800}) 表明分子筛中骨架钛物种的相对含量。如表 1 所示, 分子筛 TS-1-U 的 I_{960}/I_{800} 比值与 TS-1-N 相对变化不大, 说明处理前后分子筛骨架钛的含量并无明显变化, 结合 UV-Vis、UV-Raman 表征结果, 进一步推断分子筛 TS-1-U 中六配位钛是由骨架四配位钛转化而来且仍在骨架内。

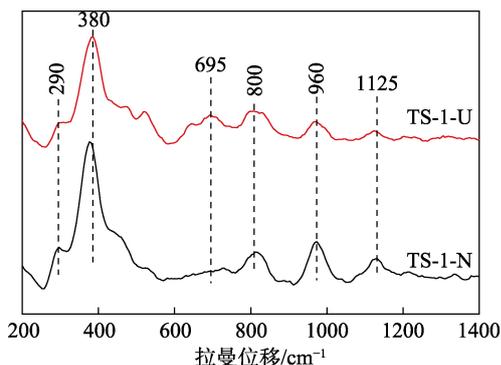


图 5 处理前后 TS-1 样品的 UV-Raman 谱图

Fig. 5 UV-Raman patterns of TS-1 samples before and after treatment

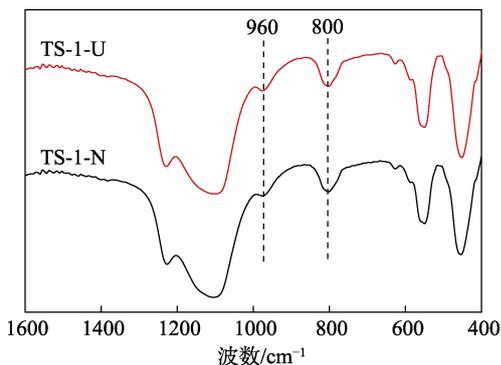


图 6 处理前后 TS-1 样品的 FTIR 谱图

Fig. 6 FTIR spectra of TS-1 samples before and after treatment

处理前后 TS-1 样品的 ^{29}Si MAS NMR 谱图见图 7。通过图 7 可以发现, TS-1-N 分子筛在化学位移 $\delta-113$ 和 $\delta-103$ 处存在信号峰, 这两个峰分别归属于 $\text{Si}(\text{OSi})_4$ (缩写为 Q^4) 物种和 $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$ (缩写为 Q^3) 物种, 说明 TS-1-N 中存在 $\text{Si}-\text{OH}$, $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$ (Q^3) 物种会导致分子筛的疏水性降低, 不利于吸附反应物分子, 影响反应活性。另外 TS-1-N 样品在 $\delta-115.9$ 处出现肩峰, 该峰是由于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 对周围 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 环境造成扭曲所致, 可作为钛物种进入分子筛骨架的证据^[38]。与 TS-1-N 分子筛相比, TS-1-U 分子筛在 $\delta-103$ 处的峰强度较弱, 说明处理后分子筛中 $\text{Si}-\text{OH}$ 的含量降低, 疏水性增强; 在 $\delta-115.9$ 处的信号峰强度变化不大, 说明 TS-1-U 分子筛中的钛物种主要存在于分子筛骨架中。

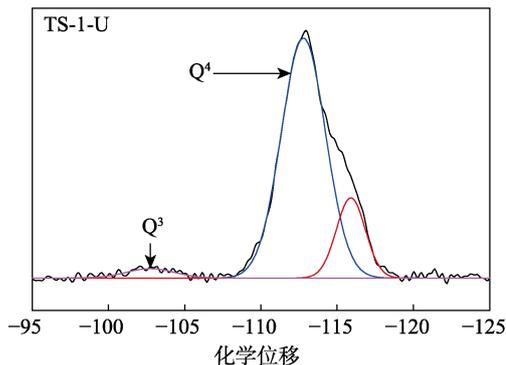
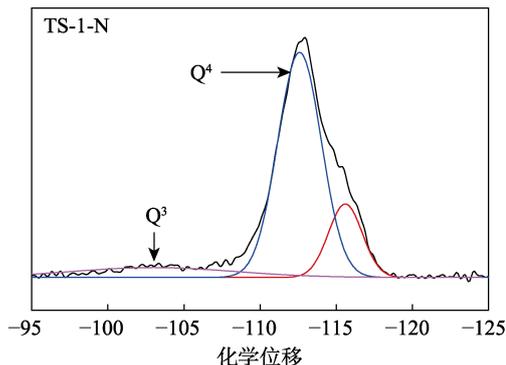
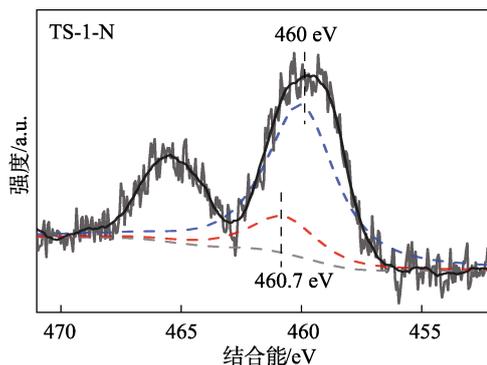


图 7 处理前后 TS-1 样品的 ^{29}Si MAS NMR 谱图

Fig. 7 MAS NMR spectra of TS-1 samples before and after treatment

处理前后 TS-1 样品的 XPS 谱图见图 8。图 8 中, TS-1-N 在 460 eV 附近出现一个明显的信号峰, 该信号峰归属于 $\text{Ti}(2p_{3/2})$ 的特征峰, 说明分子筛骨架中存在完美的骨架四配位钛物种。相对于 TS-1-N 分子筛, TS-1-U 分子筛的出峰位置稍向高结合能位置偏移, 在 460.7 eV 处出现一个明显的信号峰, 该峰被认为是连接一个或两个 $-\text{OH}$ 的有缺陷骨架钛的信号峰^[30], 即骨架六配位钛的信号峰, 而在 460 eV 附近的信号峰强度减弱。为了使信号峰的偏移现象更加直观, 采用 XPSPeak41 软件将 $\text{Ti}(2p_{3/2})$ 的信号峰分为 460 和 460.7 eV 两个峰。可以看出水热处理后 460 eV 处的峰强度降低, 而 460.7 eV 处峰强度增高, 这说明二次晶化处理过程使 460 eV 处信号峰向高结合能方向移动, 据此推测二次水热处理后的 TS-1-U 样品中, 部分骨架四配位钛转化成骨架六配位钛, 分子筛中的酸性位 $\text{Ti}-\text{OH}$ 随之增加。



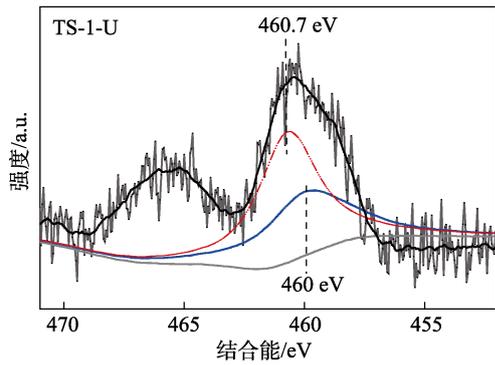


图 8 处理前后 TS-1 样品的 XPS 谱图

Fig. 8 XPS patterns of TS-1 samples before and after treatment

2.1.3 酸性的表征

二次水热晶化处理前后 TS-1 样品的 NH₃-TPD 结果如图 9 所示。

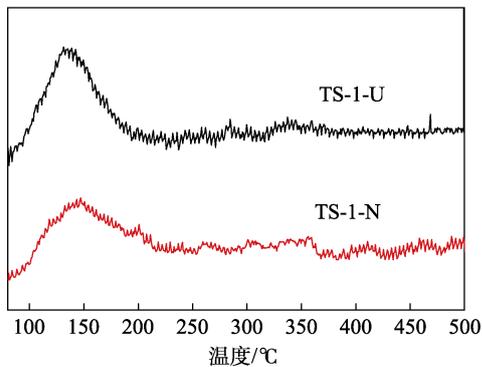


图 9 处理前后 TS-1 样品的 NH₃-TPD 谱图

Fig. 9 NH₃-TPD patterns of TS-1 samples before and after treatment

如图 9 所示, NH₃-TPD 可用于测定 TS-1 分子筛中的酸量和酸强度。通常以 250 °C 以下出现的低温脱附峰代表样品的弱酸性, 峰面积代表固体催化剂的酸量。由图 9 可以看出, TS-1-N 和 TS-1-U 的 NH₃ 脱附峰温度比较低, 温度范围在 50~250 °C, 说明 TS-1 分子筛主要是弱酸性的吸附位点。TS-1-U 的 NH₃ 脱附峰面积较 TS-1-N 略大, 表明酸量较处理前有所增加。这是由于二次水热处理过程中, TS-1 分子筛发生溶解-重结晶, 部分骨架四配位钛转化为六配位钛, 钛羟基 Ti—OH 随之增加所致。此结果与 XPS 分析中的判断相符。

2.1.4 反应性能对比

二次晶化前后 TS-1 的性能评价结果见表 2。由表 2 可以看出, 二次晶化处理后 TS-1 分子筛的 H₂O₂ 转化率由 47.59% 大幅提升至 82.57%, H₂O₂ 有效利用率略有下降, 环氧丙烷选择性由 95.83% 降至 90.51%, 环氧丙烷收率由 45.60% 升至 74.73%。H₂O₂ 转化率的大幅提高是由于六配位钛具有更优异的催化活性, 且丰富的孔道结构更有利于反应物与活性中心接触与分离。环氧丙烷的选择性略有下降是由

于分子筛 TS-1-U 在水热处理过程中生成大量 Ti—OH 结构, 具有较强 B 酸性^[30], 而酸性增强导致选择性下降^[39]。

表 2 二次晶化前后 TS-1 的性能评价结果

Table 2 Results of performance evaluation of TS-1 before and after treatment

催化剂	$X_{H_2O_2}/\%$	$S_{PO}/\%$	$Y_{PO}/\%$	$U_{H_2O_2}/\%$
TS-1-N	47.59	95.83	45.60	92.34
TS-1-U	82.57	90.51	74.73	91.00

2.2 二次晶化时间对高配位活性钛 TS-1 结构与性能的影响

通过改变纳米 TS-1 分子筛的二次晶化时间, 探究高配位活性钛 TS-1 分子筛结构和性能的变化规律, 从而优化二次水热晶化的处理条件。

2.2.1 钛物种分析

不同晶化时间处理下的 TS-1 样品的 UV-Vis 谱图和 UV-Raman 图分别见图 10、11。从图 10 可以看出, 晶化处理时间较短时样品仅在 210 nm 处出现骨架四配位钛的特征峰, 晶化时间增加, TS-1 分子筛渐渐在 270 nm 处出现新峰, 且强度逐渐增强, 当晶化时间大于 24 h 时变化不再明显, 由上一节的讨论可知此为六配位钛的特征峰, 且其催化活性优于骨架四配位钛。说明处理时间较短时, 溶解-重结晶作用较弱, 并不能使骨架四配位钛转化为六配位钛, 随着处理时间的增长, 溶解-重结晶作用逐渐增强, 开始有部分骨架四配位钛转变成六配位钛。由图 11 可以发现, 不同晶化处理时间的样品仍保持 MFI 拓扑结构, 且在 960、1125 cm⁻¹ 处出现骨架四配位钛的特征峰。当晶化处理时间达到 12 h, TS-1 样品在 695 cm⁻¹ 处出现归属于六配位钛的特征峰, 且随着二次晶化时间的延长此峰的相对强度增加, 而 960、1125 cm⁻¹ 处峰的相对强度减弱, 此与 UV-Vis 的表征结果相呼应。说明晶化处理时间较短时, 溶解-重结晶作用较弱, 不能使骨架四配位钛转化成六配位钛, 随着晶化处理时间的延长, 溶解-重结晶作用增强, 开始有部分骨架四配位钛转化成六配位钛。

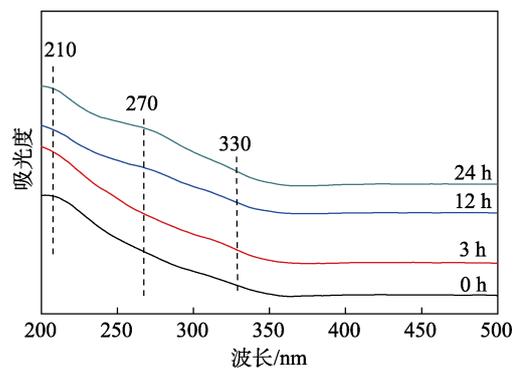


图 10 不同二次晶化时间处理下 TS-1 样品的 UV-Vis 谱图
Fig. 10 UV-Vis patterns of TS-1 samples at different secondary crystallization time

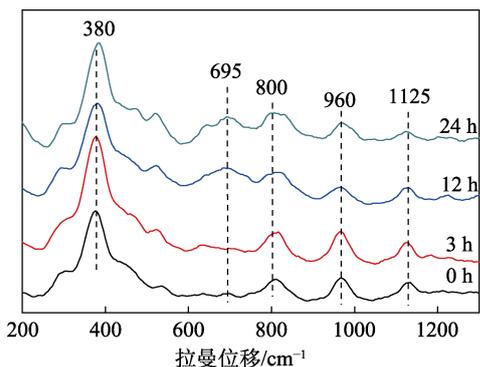


图 11 不同二次晶化时间处理下 TS-1 样品的 UV-Raman 图
Fig. 11 UV-Raman patterns of TS-1 samples at different secondary crystallization time

2.2.2 微结构分析

图 12 为不同晶化时间处理分子筛的 N₂ 物理吸附脱附曲线。不同晶化时间处理下 TS-1 样品的物性表征结果见表 3。由图 12 可知, 在相对低压区, 不同晶化处理时间的 TS-1 的吸附量均急剧上升, 属于典型的微孔材料, 在相对高压区出现大小不一的滞后回环, 随着晶化处理时间的增长, 滞后回环逐渐变大, 猜测是因为随着晶化处理时间的增长, 溶解-重结晶作用逐渐增强, 开始出现少量的介孔结构, 且孔径逐渐变大。由表 3 可以看出, 随着晶化处理时间的增长, TS-1 分子筛的比表面积、微孔比表面积和孔容均有变大趋势, 说明溶解-重结晶作用会产生少量微孔结构, 当晶化处理时间超过 12 h 时, 不再发生明显变化。

2.2.3 反应性能评价

不同晶化时间处理下 TS-1 样品的性能评价结果见表 4。由表 4 可以看出, 随着 TS-1 分子筛晶化处理时间的增长, 其催化丙烯环氧化反应中 H₂O₂ 的转化率呈上升趋势, 从 47.59% 升至 85.79%, H₂O₂ 有效利用率变化不大。正如 UV-Vis 和 UV-Raman 表征所示, TS-1 水热晶化处理初期, 溶解-重结晶作用较弱, 并不能使骨架四配位钛转化成为六配位钛, 随着晶化处理时间的增长, 溶解-重结晶作用增强, 大量六配位钛产生, 大大提高了催化活性, 从而提高了双氧水转化率, 并且六配位钛属于活性钛, 不同于无定形的钛物种, 所以并未对双氧水有效利用率造成影响。随着 TS-1 分子筛晶化处理时间的增长, 环氧丙烷选择性呈下降趋势。原因是溶解-重结晶过程中生成了 Ti—OH 结构, 该结构具有较强的 B 酸性, 从而降低了反应的选择性。当晶化处理时间达到 24 h 后, 环氧丙烷的收率达到 74.73%, 但随着晶化时间的延长, 环氧丙烷的收率增长并不明显。因此, 综合考虑, TS-1 水热晶化处理时间选择 24 h 为宜。

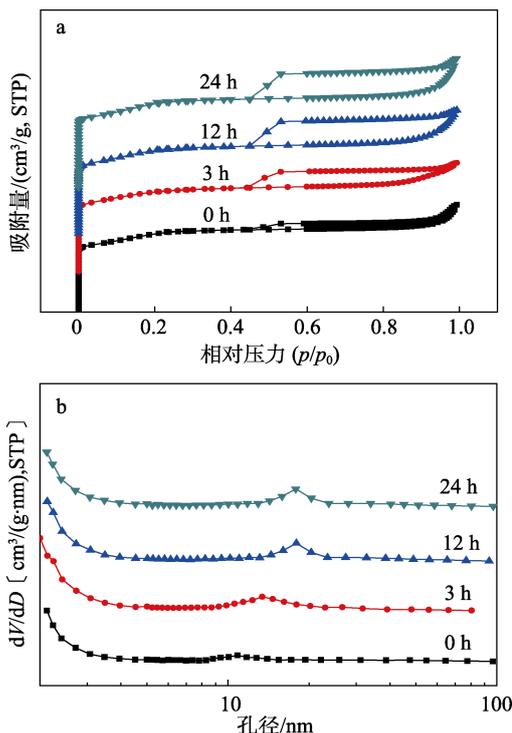


图 12 不同二次晶化时间处理下 TS-1 样品的 N₂ 物理吸附脱附曲线(a)与孔径分布图(b)
Fig. 12 Nitrogen adsorption-desorption curves (a) and pore size distribution (b) of TS-1 samples at different secondary crystallization time

表 3 不同二次晶化时间处理下 TS-1 样品的物性表征结果
Table 3 Textural properties of TS-1 samples at different secondary crystallization time

	相对结晶度/%	I ₉₆₀ /I ₈₀₀	比表面积/(m ² /g)			孔体积/(cm ³ /g)	
			S _{BE}	S _{micro}	S _{ext}	V _{total}	V _{micro}
0 h	93	1.15	371	362	9	0.22	0.16
3 h	97	1.16	398	383	15	0.23	0.17
12 h	101	1.18	408	393	15	0.26	0.18
24 h	100	1.15	408	394	14	0.27	0.18

表 4 不同晶化时间处理下 TS-1 样品的性能评价结果
Table 4 Catalytic performances of TS-1 samples at different crystallization temperature time

催化剂	X _{H₂O₂} /%	S _{PO} /%	Y _{PO} /%	U _{H₂O₂} /%
0 h	47.59	95.83	45.60	92.34
3 h	50.02	92.12	46.08	91.78
12 h	59.91	91.07	54.56	93.32
24 h	82.57	90.51	74.73	91.00
48 h	84.77	89.87	76.18	91.12
72 h	85.79	87.88	75.39	91.40

3 结论

(1) 采用 EA+TPABr 的混合溶液对采用低成本原料合成的 TS-1 分子筛处理后, 成功使得一部分骨架四配位钛转变为活性更高的六配位钛。

(2) 二次处理后得到的六配位高活性纳米 TS-1 分子筛孔道结构得到了一定程度的改善, 比表面积显著提高。

(3) 六配位高活性纳米 TS-1 分子筛的催化活性明显提高, 丙烯环氧化反应中 H_2O_2 转化率由 47.59% 升至 85.79%。

(4) 170 °C 下二次水热处理 24 h 的高配位纳米 TS-1 分子筛催化性能为: H_2O_2 转化率 82.57%, 环氧丙烷选择性 90.51%, 产品收率 74.73%。

参考文献:

- DAVIS M E, LOBO R F. Zeolite and molecular sieve synthesis[J]. *Chemistry of Materials*, 1992, 4(4): 756-768.
- TARAMASSO M, PEREGO G, NOTARI B, *et al.* Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides: US4410501[P]. 1983-10-18.
- THANGARAJ A, EAPEN M J, SIVASANKER S, *et al.* Studies on the synthesis of titanium silicalite, TS-1[J]. *Zeolites*, 1992, 12(8): 943-950.
- TUEL A, TAARIT, Y B. Comparison between TS-1 and TS-2 in the hydroxylation of phenol with hydrogen peroxide[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1993, 102(1): 69-77.
- HU Y P, DONG C, WANG T, *et al.* Cyclohexanone ammoximation over TS-1 catalyst without organic solvent in a microreaction system[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 187: 60-66.
- WANG Y Q, HAN X P, LI H Y, *et al.* Post-treatment of TS-1 with mixtures of TPAOH and ammonium salts and the catalytic properties in propylene epoxidation[J]. *Transactions of Tianjin University*, 2018, 24(5): 63-72.
- DU Q, GUO Y P, WU P, *et al.* Synthesis of hierarchically porous TS-1 zeolite with excellent deep desulfurization performance under mild conditions[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2018, 264: 272-280.
- WU Mengtong (吴梦桐). Scale-up synthesis of titanium silicalite-1 and utilization of its mother liquor[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连理工大学), 2015.
- GAO X, AN J G, GU J L, *et al.* A green template-assisted synthesis of hierarchical TS-1 with excellent catalytic activity and recyclability for the oxidation of 2,3,6-trimethylphenol[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 239: 381-389.
- XUE Y, ZUO G L, WEN Y Q, *et al.* Seed-assisted synthesis of TS-1 crystals containing Al with high catalytic performances in cyclohexanone ammoximation[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(5): 2386-2394.
- CHEN L, XUE T, DING J, *et al.* Hydrothermal synthesis and catalytic performance of bulky titanium silicalite-1 aggregates assembled by bridged organosilane[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(2): 275-282.
- XIONG G, HU D, GUO Z D, *et al.* An efficient titanium silicalite-1 catalyst for propylene epoxidation synthesized by a combination of aerosol-assisted hydrothermal synthesis and recrystallization[J]. *Microporous and Mesoporous Mater*, 2018, 268: 93-99.
- ZHANG J H, YUE M B, WANG X N, *et al.* Synthesis of nanosized TS-1 zeolites through solid transformation method with unprecedented low usage of tetrapropylammonium hydroxide[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 217: 96-101.
- YANG Na (杨娜), YUE Mingbo (岳明波), WANG Yimeng (王一萌). Synthesis of zeolites by dry gel conversion[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, 24(21): 253-261.
- LI Gang (李钢), WANG Xiangsheng (王祥生), WANG Liqin (王丽琴), *et al.* Comparison of two synthetic systems of titanium silicalite[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section) (石油学报: 石油加工)*, 2003, 19(4): 76-81.
- WANG X S, GUO X W, LI G. Synthesis of titanium silicalite (TS-1) from the TPABr system and its catalytic properties for epoxidation of propylene[J]. *Catalysis Today*, 2002, 74(1/2): 65-75.
- LI G, WANG X S, GUO X W, *et al.* Titanium species in titanium silicalite TS-1 prepared by hydrothermal method[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 71(2): 195-201.
- LI Gang (李钢), GUO Xinwen (郭新闻), WANG Xiangsheng (王祥生). Synthesis of TS-1 with TPABr as template[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section) (石油学报: 石油加工)*, 1999, 15(1): 90-93.
- WANG Weihai (王维海), LI Gang (李钢), LIU Liping (刘丽萍), *et al.* Titanium silicalite synthesized by dry gel conversion method and its catalytic performance[J]. *Journal of Catalysis (催化学报)*, 2012, 33(7): 1236-1241.
- CHENG W G, WANG X S, LI G, *et al.* Characterization and catalytic activity of hydrothermally treated TS-1/SiO₂ in propylene epoxidation[J]. *Catalysis Letters*, 2004, 95(3/4): 185-190.
- BALDUCCI L, BIANCHI D, BORTOLO R, *et al.* Direct oxidation of benzene to phenol with hydrogen peroxide over a modified titanium silicalite[J]. *Angewandte Chemie*, 2003, 42(40): 4937-4940.
- BIANCHI D, BALDUCCI L, BORTOLO R, *et al.* Oxidation of Benzene to phenol with hydrogen peroxide catalyzed by a modified titanium silicalite (TS-1B)[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2010, 349(6): 979-986.
- BIANCHI D, D'ALOISIO R, BORTOLO R, *et al.* Oxidation of mono- and bicyclic aromatic compounds with hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicalites TS-1 and TS-1B[J]. *Applied Catalysis A General*, 2007, 327(2): 295-299.
- ZHANG F Z, GUO X W, WANG X S, *et al.* The active sites in different TS-1 zeolites for propylene epoxidation studied by ultraviolet resonance Raman and ultraviolet visible absorption spectroscopies[J]. *Catalysis Letters*, 2001, 72(3/4): 235-239.
- GUO Q, SUN K J, FENG Z C, *et al.* A Thorough investigation of the active titanium species in TS-1 zeolite by in situ UV resonance Raman spectroscopy[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(43): 13854-13860.
- GUO Qiang (郭强). Study on ultraviolet raman spectroscopy of titanium-containing molecular sieves[D]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences (中国科学院大连化学物理研究所), 2013.
- WANG L L, XIONG G, SU J, *et al.* In situ UV Raman spectroscopic study on the reaction intermediates for propylene epoxidation on TS-1[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(16): 9122-9131.
- Ji Xinyi (纪欣宜), XU Le (徐乐), LU Xinqing (卢信清), *et al.* Construction of six coordinated titanium active centers in Ti-MWW and their catalytic performance for alkene epoxidation[C]/The 18th Chinese Zeolite Conferenc (第 18 届全国分子筛学术大会), Shanghai, China, 2015.
- WU L Z, DENG X J, ZHAO S F, *et al.* Synthesis of a highly active oxidation catalyst with improved distribution of titanium coordination states[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(56): 8679-8682.
- DENG Xiujuan (邓秀娟). Study on structural factors affecting catalytic oxidation performance of TS-1/H₂O₂ system[D]. Shanghai: East China Normal University (华东师范大学), 2014.
- Lippens B C, de Boer J H. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method[J]. *Journal of Catalysis*, 1965, 4(3), 319-323.
- ZHAO Jigang (赵基钢), SHEN Benxian (沈本贤), XIAO Weiguo (肖卫国), *et al.* Study on iodometric determination of H₂O₂ mass fraction in propylene epoxide[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section) (石油学报: 石油加工)*, 2005, 21(4): 44-49.
- LI Y X, FAN Q, LI Y C, *et al.* Seed-assisted synthesis of hierarchical nanosized TS-1 in a low-cost system for propylene epoxidation with H₂O₂[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 483: 652-660.
- JIN S Q, WANG Z D, TAO G J, *et al.* UV resonance Raman spectroscopic insight into titanium species and structure-performance relationship in boron-free Ti-MWW zeolite[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 353: 305-314.
- LI C, XIONG G, LIU J K, *et al.* Identifying framework titanium in TS-1 Zeolite by UV resonance Raman spectroscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(15): 2993-2997.
- LI C, XIONG Guang, XIN Q, *et al.* UV resonance Raman spectroscopic identification of titanium atoms in the framework of TS-1 zeolite[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, 30(15): 2020-2022.
- RICCHIARDI G, DAMIN A, BORDIGA S, *et al.* Vibrational structure of titanium silicate catalysts. A spectroscopic and theoretical study[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(46): 11409-11419.
- WANG H, PINNAVAIA T J. MFI zeolite with small and uniform intracrystal mesopores[J]. *Angewandte Chemie*, 2006, 118(45): 7765-7768.
- LI Y C, SHEN B X, ZHAO J G. Effect of propylene glycol monomethyl ether and rust impurities on TS-1 deactivation in propylene epoxidation[J]. *Catalysis Today*, 2013, 212: 169-174.