

文章编号: 1000-324X(2007)06-1227-06

整体式堇青石载体上 TS-1 的原位合成

宗 丽, 刘 莹, 辛 峰

(天津大学 化工学院, 天津 300072)

摘 要: 运用水热合成技术, 在通道密度为 $62\text{cell}/\text{cm}^2$ 的堇青石蜂窝陶瓷载体上, 原位合成了 TS-1 分子筛. 并用 XRD、FT-IR 和 SEM 等测试手段对其进行了表征. 在此基础上, 寻找出能降低模板剂和钛源用量的原料配比, 并简化了合成路线. 同时, 还讨论了原料中 H_2O 和 SiO_2 的摩尔比以及晶化时间对 TS-1 负载状况的影响. 结果表明, 用 37% 盐酸处理 6h 后的堇青石蜂窝载体的内外表面上, 经过一次水热合成, 可牢固、均匀地生长出 TS-1 分子筛膜, 而相应的载体增重为 10%~16%.

关 键 词: 整体式堇青石载体; TS-1 分子筛; 原位合成

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

In situ Synthesis of Titanium Silicalite-1 on Monolithic Cordierite Support

ZONG Li, LIU Ying, XIN Feng

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Titanium silicalite-1 molecular sieve (TS-1) was *in situ* synthesized on the surface of honeycomb-shaped cordierite support by a hydrothermal method. XRD, FT-IR and SEM were used to characterize the samples. The optimal process of preparing TS-1/cordierite including synthesized from cheaper preplursor was studied. Meanwhile, the effects of crystallization period and molar ratio of H_2O and SiO_2 in their mother solution on the growth of TS-1 on monolithic cordierite support were also researched experimentally. The results show that a coating of TS-1 crystals grows successfully on the surface of monolithic cordierite support pretreated with 37% hydrochloric acid for 6h, and the weight of the cordierite is increased by 10%–16%.

Key words: monolithic cordierite support; titanium silicalite-1 molecular sieve; *in-situ* synthesis

1 引言

TS-1 分子筛具有 MFI 拓扑结构, 属于正交晶系. 它有与 ZSM-5 相同的三维孔道, 即由弯曲的角度约为 110° 的“Z”字形正弦通道和与之相交的椭圆形直通道所组成, 平均孔尺寸分别为 $0.51\text{nm} \times 0.55\text{nm}$ 和 $0.53\text{nm} \times 0.56\text{nm}$ ^[1]. TS-1 分子筛中, 钛原子以 -Si-O-Ti-O-Si- 的分散形式进入到骨架中, 并由此产生了独特的催化性能. 因此, 其制备及应用一直是分子筛催化领域中的研究热点之一^[2]. 但由于它的生产成本高, 且原粉的粒径小, 当使用浆态床反应器时, 催化剂的分离与回收难度大, 不可避免地造成

催化剂损失, 并给环境带来二次污染. 为此, 固载化的整体式催化剂已成为研究中的一个新热点.

如何在整体式蜂窝陶瓷载体的各个孔壁上均匀负载一层厚度适中、结合牢固的分子筛是目前探索的难点. 有研究表明^[3], 在载体上原位生长的分子筛与载体表面是通过化学键结合的, 因而非常牢固, 克服了传统浸涂法制备的催化剂层易从载体上脱落的缺点. Lachman 等^[4]在蜂窝陶瓷载体上原位合成了高硅 ZSM-5 分子筛. 此后, 王爱琴等^[5]在堇青石蜂窝陶瓷载体上原位合成了 ZSM-5, SAPO-34 及 Anacime 沸石, 陈晓晖等^[6]采用四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 和非离子表面活性剂吐温 40

收稿日期: 2006-10-23, 收到修改稿日期: 2006-12-13

基金项目: 国家自然科学基金 (20376056)

作者简介: 宗 丽 (1982-), 女, 硕士研究生. E-mail: zongli1116@yahoo.com.cn

为混合模板剂,水热法在堇青石上合成了 TS-1 膜催化剂.

本工作用 TS-1 分子筛整体式催化剂的设想,水热法在堇青石蜂窝载体表面原位合成出钛硅分子筛,初步解决了催化剂分离和回收的问题.此项工作借鉴了分子筛膜制备的原理和方法,以正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源,相对廉价的四丁基氢氧化铵 (TBAOH) 与四乙基氢氧化铵 (TEAOH) 为混合模板剂^[7,8],考察了合成条件对 TS-1 分子筛生长状况的影响.

2 实验部分

2.1 原料

堇青石蜂窝陶瓷 (62 cell/cm², 江西省萍乡市三元蜂窝陶瓷制造有限公司); 钛酸四丁酯 (分析纯); 异丙醇 (分析纯); 正硅酸乙酯 (化学纯); 四丁基氢氧化铵 (25wt%, 分析纯) 与四乙基氢氧化铵 (25wt%, 分析纯).

2.2 催化剂制备

按照一定的配比,在四丁基氢氧化铵 (TBAOH) 和四乙基氢氧化铵 (TEAOH) 及适量蒸馏水的混合液中,加入正硅酸乙酯 (TEOS),在一定的 pH 值下,首先进行酯的水解;然后,在强烈搅拌下缓慢地滴加钛酸四丁酯 (TBOT) 和异丙醇 (IPA) 的混合液;再适量添加蒸馏水,并升温至 60~85°C;在加热过程中,应补充一定的水分以保持适宜的液体量.搅拌 4h 后,将用 37% 盐酸处理 6h 后的堇青石放入不锈钢反应釜,同时,将制备好的上述溶液倒入其中,使陶瓷载体的顶端恰好被溶液所覆盖.将反应釜密封后,放入烘箱中于 170°C,晶化 3~6d,取出的陶瓷载体再经洗涤、干燥,于 550°C 焙烧即得 TS-1/整体式堇青石.表 1 列举了两组合成条件.

2.3 催化剂表征

X 射线衍射 (XRD) 分析在 PANalytical X'Pert HighScore 上进行, Co K α 射线,管电流: 30mA,管电压: 45kV.傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 测试采用美国 Thermo Nicolet NEXUS 型傅立叶变换红外光谱仪,所取样品经在 550°C 焙烧,研磨,压片成型 (KBr 压片),在常温常压下表征.用扫描电

镜 (SEM) 观察样品表面形貌,仪器采用 JEOL 公司的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜,电子加速电压为 20kV.比表面测定采用美国 Quantachrome 公司 NOVA2000 型气体吸附分析仪测定, N₂ 为吸附质,高纯 He 作载气.

3 结果和讨论

3.1 TS-1/ 堇青石的表征

3.1.1 XRD 分析

图 1 为表 1 中样品 1 的晶化釜底 TS-1 粉末与标准样品的 XRD 图谱.图中 $2\theta=9.2^\circ(101)$ 、 $10.2^\circ(200)$ 、 $26.8^\circ(332)$ 、 $27.8^\circ(303)$ 和 $28.4^\circ(133)$ 的衍射峰为具有 MFI 结构的 Silicalite-1 分子筛的特征吸收,样品 1 的特征峰与标准样品的基本没有区别,证明合成出的粉末确为 TS-1,且所合成的 TS-1 晶体具有更高的结晶度,基本无杂相;在衍射角为 $2\theta=28.4^\circ(113)$ 和 $34.1^\circ(352)$ 时出现的是单衍射峰,不同于 Silicalite-1 分子筛的双衍射峰,这归因于 Silicalite-1 分子筛的单斜晶系转变为 TS-1 的正交晶系的结果,此变化可作为 Ti 进入沸石骨架的证据^[9];此外, $2\theta=29.3^\circ$ 没有出现锐钛矿的吸收峰,这说明钛原子有效地进入了分子筛的骨架结构.图 2 为整体式 TS-1/ 堇青石与空白堇青石的 XRD 图谱,可以看出曲线 (a) 除了堇青石的特征峰外,还出现了明显的 TS-1 结构的特征衍射峰.结果表明,在预处理过的堇青石载体表面上生长了一层 TS-1 分子筛.由于混合物的 XRD 谱图各相的衍射峰强度可确定物质中各相含量.所以,原位合成在堇青石上的 TS-1 衍射峰强度低于堇青石衍射峰强度,是因为堇青石表面只负载了少量的 TS-1 膜.

3.1.2 SEM 表征

图 3 是样品 1 TS-1/ 堇青石和粉末状 TS-1 的 SEM 照片.从图 3(a), 3(c) 可看出 TS-1 分子筛以紧密堆积的方式原位生长于堇青石载体上.堇青石表面完全被 TS-1 分子筛所覆盖,且晶粒均匀,外观为规则的长方体.虽然晶粒较大,但是形态与标准样品并没有太大差异,表现为正交晶系且基本没有杂晶出现.

表 1 TS-1/ 堇青石的合成条件

Table 1 Synthesis condition of TS-1/cordierite

Sample	pH value	$n(\text{SiO}_2):n(\text{TiO}_2):n(\text{TBAOH}):n(\text{TEAOH}):n(\text{H}_2\text{O})$	t/d	Calcination temperature
1	10	1: 0.01: 0.1: 0.045: 40	6	550°C
2	9	1: 0.01: 0.1: 0.045: 40	6	550°C

Note: n is mole value

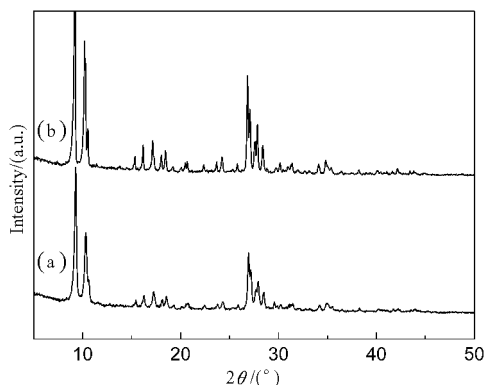


图 1 TS-1 标准样品 (a) 和自制样品粉末 (b) 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of TS-1 standard sample (a) and synthesized sample (b)

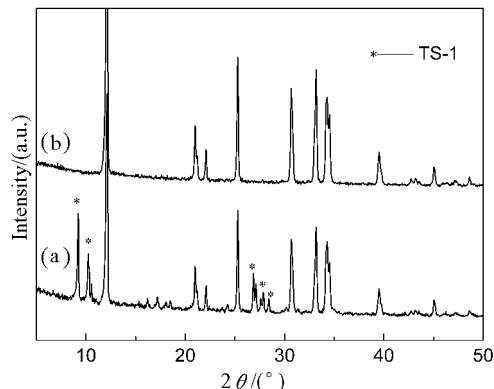


图 2 TS-1/ 堇青石催化剂 (a) 与空白堇青石 (b) 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of TS-1/ monolithic cordierite (a) and blank cordierite (b)

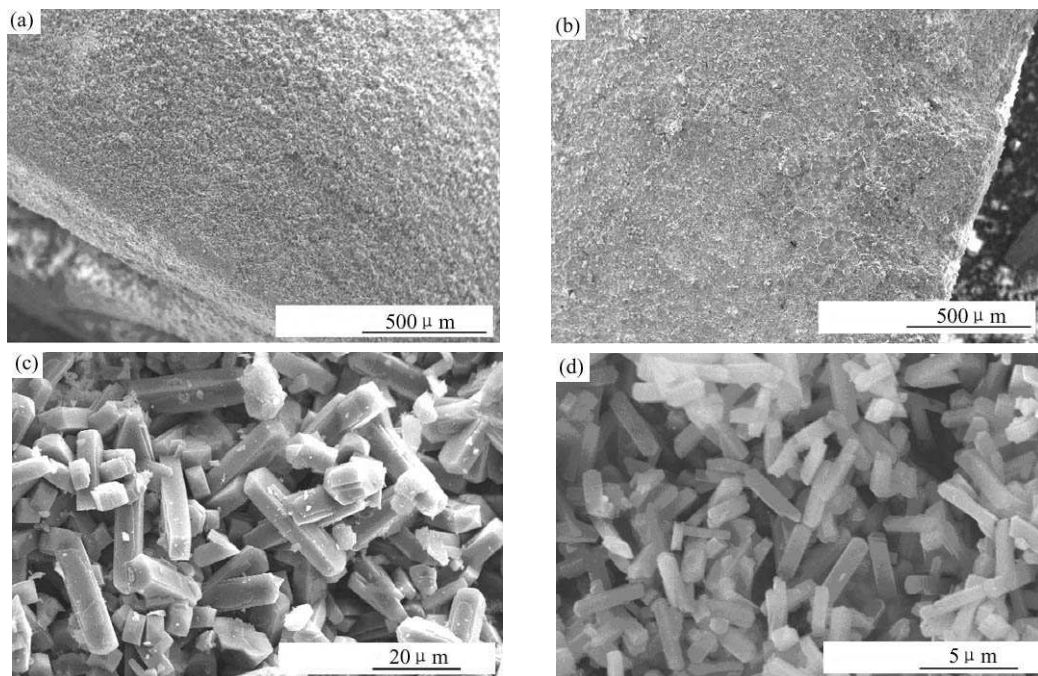


图 3 TS-1/ 堇青石 (a, c), 空白堇青石 (b) 和 TS-1 粉末 (d) 的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM photos of TS-1/cordierite (a, c), blank cordierite (b) and TS-1 powders (d)

TS-1 分子筛晶体尺寸大于标准样品是由于采用 TEOH 模板剂的缘故^[8]. 釜底沉淀的 TS-1 粉末的晶粒尺寸小于负载在载体上的晶体, 则是由载体的表面效应造成的.

3.1.3 FT-IR 分析 TS-1 分子筛

图 4 是红外光谱实验的测定结果. 实验合成的钛硅分子筛 TS-1 除了同 Silicalite-1 一样具有 1220、1100、790、550、455 cm^{-1} 的 5 个特征峰外, 在波数 960 cm^{-1} 处多一个如图 4 箭头所示的峰, 而 Silicalite-1 分子筛没有此峰存在^[10]. 但仅凭此峰还不足以证明钛原子进入了骨架, 因为

图 4(a) 表示的 TS-1 前驱体中也有此特征峰. 对于 960 cm^{-1} 吸收峰的归属目前仍有争论, 有人认为 960 cm^{-1} 的红外吸收峰应归属于 $\text{Ti}=\text{O}$ 的伸缩振动. 但是, 在焙烧后的钛硅分子筛中仍保留此峰, 可以证明骨架中钛的掺入^[11]. 将图 4(a) 和 (b) 对照后还发现, 前驱体经过焙烧后, 960 cm^{-1} 处的特征峰有所增强, 分析后认为程序升温焙烧方式有助于除去 TS-1 原粉中的一些杂质, 从而使其钛物种更多地暴露在通道的内外表面上. 再结合前面 XRD 的分析结果, 足以说明样品中的 Ti 已进入到分子筛骨架中.

Uguina 等^[12]认为, 550cm^{-1} 波数的峰是钛硅分子筛具有 MFI 结构的证明, 并认为此峰与钛有关. 1220cm^{-1} 峰反映出骨架内 Si-O 或 Ti-O 四面体的反对称伸缩振动, 并受钛进入骨架和分子筛结构变化的影响.

从图 4(a) 还可以看到, 在 1100cm^{-1} 附近出现了一个额外的肩峰, 图中 * 所示. 图 3 的 SEM 图像也看出, 制备的 TS-1 晶体颗粒较大, 形态不同于标准样品的圆球型, 而是长方体型, 并伴有少量碎晶. 由此推断, 这可能就是在 1100cm^{-1} 处出现肩峰的原因.

3.1.4 BET 分析

在负载 TS-1 的堇青石表面刮下少许 TS-1 粉末, 通过 BET 法测定可知, 由原位合成制得的 TS-1 分子筛的比表面积为 $392.4\text{m}^2/\text{g}$, 而商品 TS-1 分子筛的比表面积为 $396.2\text{m}^2/\text{g}$, 两种分子筛的比表面积基本相同. 由此可见, 采用原位合成法可以在经过预处理的堇青石载体表面负载上与商品 TS-1 性能一致的分子筛.

3.2 TS-1/ 堇青石原位合成条件的考察

3.2.1 原料的选择

在 TS-1 合成过程中发现, 尽管有各种相似的合成方法, 但所得结果却相差甚远^[13-15]. Thangaraj 曾建议^[13]在 TEOS 的水解过程中加入定量的 IPA, 但本实验发现, 由于 TBOT 的水解速度相对于 TEOS 来说快得多, 故加入 IPA 对 TEOS 的水解影响并不大. 因此, 本实验没有加入 IPA, 从而减少了除醇时间.

另外, 实验采用了价格远低于 TPAOH 的 TEAOH 和 TBAOH 作为混合模板剂, 而 TEOS -

TEAOH-TBAOH 和 TEOS-TPAOH 水解体系有所差异, TEOS 在 TEAOH 和 TBAOH 中的水解速度比在 TPAOH 体系中慢^[16]. 实验中还发现, TEOS-TEAOH-TBAOH 体系水解时间不宜过短, 也不宜过长, 持续 45min 左右较合适. 如果时间过长, 水解产物低聚硅酸根物种易发生聚合, 从而形成胶体, 不易与液相中溶解的钛物种发生缩合反应, 进而影响钛原子进入分子筛的骨架, 易生成如图 5(a) 所示的无定形物质.

为了避免 TBOT 水解形成 TiO_2 沉淀, 不宜在 TBOT 中加入模板剂, 因为大部分模板剂都有较大的含水量, 但须在 TBOT 混合少量的 IPA 缓解其水解.

尽管有文献^[6-15]提到, 每次水热合成之前要制备澄清的溶液, 虽然不是必要条件, 但澄清的溶液有利于负载在载体表面上的组分更加均匀, 也有利于实验的可重复性.

3.2.2 配料比的影响

合成母液的 pH 值直接影响所获得的 TS-1 分子筛的纯度及其在堇青石上的生长情况. 按表 1 样品 2 的配比, 当母液的 pH 值为 9 时制得的固体粉末, 在其 (如图 6 所示) 红外谱图上, 960cm^{-1} 处特征峰并不明显, 说明没有足够量的钛原子进入分子筛骨架. 实验结果显示, 以 TEAOH 和 TBAOH 为混合模板剂时, 最后得到的合成母液的 pH 值为 10 较佳.

另外, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比直接决定了溶液的粘稠度, 放入反应釜前胶体的粘稠程度对于 TS-1 在堇青石上的增量有明显的影响. 从表 2 列出的实验结果看, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比越小, TS-1 分子筛层越厚,

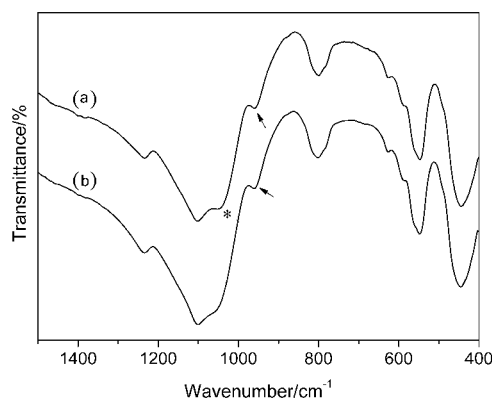


图 4 样品 1 堇青石上 TS-1 前驱体粉末 (a) 和焙烧后的 TS-1 (b) 的红外谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of TS-1 precursor (a) and TS-1 (b) powders after calcination obtained from the monolithic support

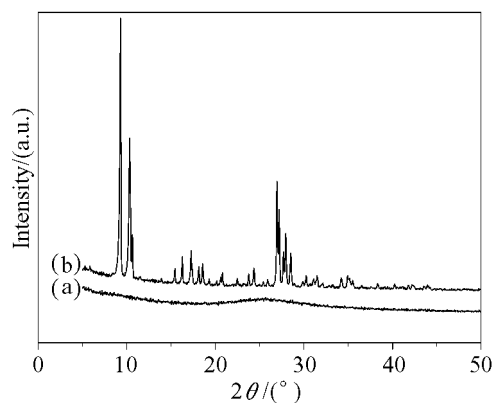


图 5 TEOS 水解时间为 90min(a) 和 45min(b) 时产物 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of the product TEOS hydrolyzed for different time

(a) 90min; (b) 45min

表 2 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比对 TS-1 在堇青石上生长的影响Table 2 Effects of $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratio on the growth of TS-1 on the cordierite

pH	$n(\text{SiO}_2):n(\text{TiO}_2):n(\text{TBAOH}):n(\text{TEAOH})$	$n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$	t/d	Weight increase of support/wt%
10	1: 0.01: 0.1: 0.045	30	6	14.8(caducous)
10	1: 0.01: 0.1: 0.045	40	6	16
10	1: 0.01: 0.1: 0.045	50	6	10.2

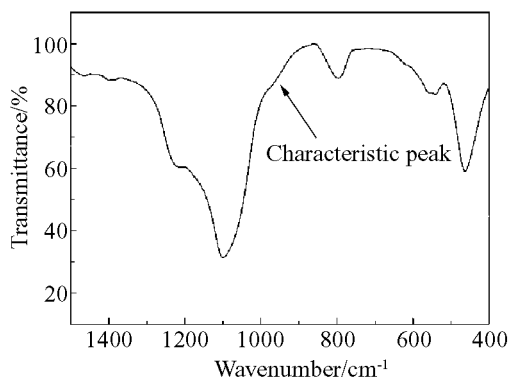
Note: n is mole value

图 6 堇青石上负载粉末的红外谱图

Fig. 6 FT-IR spectrum of the powder on the monolith support

而且堇青石出现严重的堵孔和涂层易剥落的现象. 当 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 比为 40 时, 负载在载体上的 TS-1 分子筛膜均匀、牢固, 且最大负载量可达到 16%. 通过实验确定了适宜的物料配比, 即合成母液的摩尔组成为 $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2:\text{TBAOH}:\text{TEAOH}:\text{H}_2\text{O}=1:0.01:0.10:0.045:40$. 该配料比在不影响合成出的 TS-1 分子筛膜质量的前提下, 已尽可能地减少了模板剂的用量.

3.2.3 晶化时间的影响

在其他合成条件相同的情况下, 仅改变晶化时间, 制备出的 TS-1/ 堇青石具有如图 7 所示的 XRD 结果, (101)、(200)、(332)、(303) 和 (133) 的五个特征衍射峰十分相似, 表明晶化 3~6d 对 TS-1 分子筛结构的影响并不大. 但对分子筛在堇青石上的负载量有着显著的影响. 表 3 为一组对比实验条件. 从表 3 中可以看出, 晶化 3~4d, 堇青石仅增重 9%~10%, 但是晶化时间长达 5~6d, 载体增重 13%~16%. 因此, 有必要延长一定的晶化时间以利于 TS-1 分子筛膜的增量.

3.2.4 载体表面预处理的影响

在实验过程中, 为了研究堇青石表面状况对载体覆盖率的影响, 对堇青石进行了不同的预处理, 分别用质量含量为 10% 硝酸和 37% 盐酸浸泡 6h, 100°C 干燥. 并将处理后的载体和未处理的载

表 3 晶化时间对 TS-1 在堇青石上生长的影响

Table 3 Effects of crystallization period on the growth of TS-1 on the cordierite

Crystallization temperature/°C	Crystallization period/d	Weight increase of support/wt%
170	3	9.2
170	4	10.4
170	5	14.4
170	6	15.3

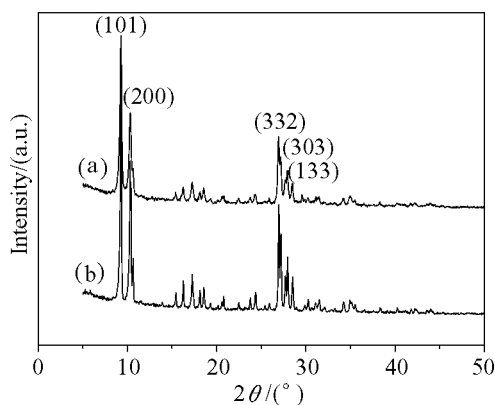


图 7 晶化时间 3d(a) 和 6d(b) 的 TS-1 分子筛 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of TS-1 molecular sieve crystallized for 3d (a) and 6d (b)

体测试了比表面积后, 一起浸没于同一合成母液中, 在同一条件下进行原位合成. 实验结果如表 4 所示.

从表 4 的实验结果可以看出, 用 37% 盐酸处理后, 堇青石表面分子筛增重最大, 10% HNO_3 次之, 未经处理的最差. 这是因为经过酸处理后, 堇青石的表面发生变化, 表面积增大, 有利于改善 TS-1 分子筛在堇青石上的成核与生长, 从而能明显提高载体表面膜的覆盖量.

图 8 为堇青石表面经过不同处理后 TS-1 生长情况的 SEM 照片. 比较 (a)、(b) 和 (c) 表面形貌可以看到, 经过 37% 盐酸处理后的载体表面生长

表 4 堇青石表面预处理对 TS-1 在载体上负载情况的影响

Table 4 Effects of different pretreatments on the growth of TS-1 on the cordierite

Pretreatment	BET/m ² ·g ⁻¹	$n(\text{SiO}_2):n(\text{TiO}_2):n(\text{TBAOH}):$ $n(\text{TEAOH}):n(\text{H}_2\text{O})$	Crystallization temperature/°C	Crystallization period/d	Weight increase of support/wt%
37%HCl 6h	100.15	1: 0.01: 0.10: 0.045: 40	170	5	14.4
10%HNO ₃ 6h	50.01	1: 0.01: 0.10: 0.045: 40	170	5	13.7
Untreated	10.54	1: 0.01: 0.10: 0.045: 40	170	5	6.0

Note: n is mole value

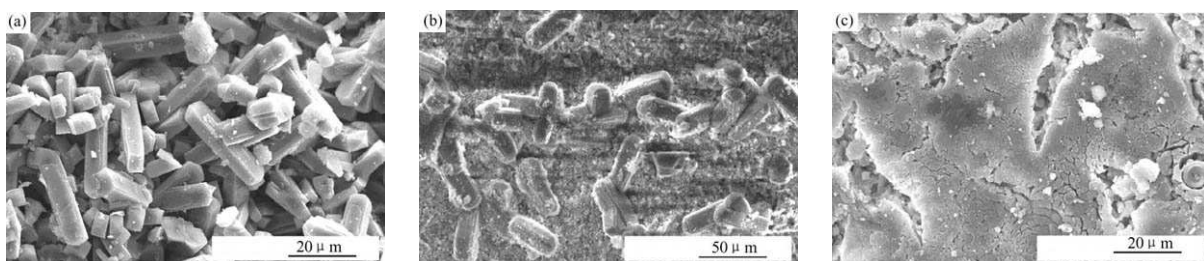


图 8 堇青石经过不同预处理后的 TS-1/ 堇青石扫描电镜图像

Fig. 8 SEM photos of TS-1/cordierite with different pretreatments

(a) Pretreated by 37% HCl; (b) Pretreated by 10%HNO₃; (c) Without pretreatment

了晶粒均匀的 TS-1 分子筛; 用 10%HNO₃ 处理的载体表面稀疏地分布了 TS-1 晶体, 而大部分表面被无定形的物质所覆盖; 而未经处理的堇青石表面除了大量无定形的物质覆盖在上面, 基本上没有负载上晶体. 尽管堇青石经过酸处理后, 比表面积不同, 但载体上的物质总负载量基本相同. 实验结果表明, 相对大的比表面积载体上覆盖的是纯 TS-1 膜, 随着比表面积下降, 无定形物质覆盖在载体上.

4 结论

经过对不同合成工艺的实验研究, 得到了制备 TS-1/ 整体式堇青石适宜的合成步骤以及工艺条件, 用 37% 盐酸预处理过的堇青石上生长了一层连续致密的 TS-1 分子筛膜, XRD 和 FT-IR 表征的结果均与 TS-1 标准粉末样品一致, 但是由于模板剂的缘故, 生长出的晶粒较大. 实验条件范围内的实验结果还表明, 溶液的摩尔组成为 SiO₂:TiO₂:TBAOH:TEAOH:H₂O=1:0.01:0.10:0.045:40, pH 为 10, 晶化时间为 6d 制备的 TS-1/ 堇青石在 TS-1 晶相、负载量及分布均匀性等方面表现最好.

参考文献

[1] Notari B. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1990.

343–352.

- [2] Carlo Perego, Angela Carati, Patrizia Ingallina, *et al.* *Application Catalysis:General*, 2001, **221**: 63–72.
- [3] 王爱琴, 梁东白, 唐军旺, 等. 高等学校化学学报, 2000, **21** (12): 1801–1804.
- [4] Lachman I M, Patil M D. Cryallising Zeolite onto Surface of Monolithic Ceramic Substrate to Obtain Catalyst of Industrial Use: US,4800187. 1989-1-24.
- [5] 王爱琴, 梁东白, 徐长海, 等. 催化学报, 2000, **21** (1): 19–22.
- [6] 陈晓晖, 蔡丽蓉, 魏可镁. 化工进展, 2004, **23** (11): 1222–1226.
- [7] Tuel A, Y. Ben Taarit. *Zeolites*, 1994, **14**: 272–281.
- [8] Tuel A, Y. Ben Taarit, C. Naccache. *Zeolites*, 1993, **13**: 454–481.
- [9] Taramasso M, Perego G, Notari B. Prerparation of Porous Crystalline Synthetic Material Comprised of Silicon and Titanium Oxides: US,4410501.1983.
- [10] Van der Pol A J H P, Van Hooff J h c. *Application Catalysis:General*, 1992, **92** (2): 93–111.
- [11] 程时标, 金泽明, 吴 巍. 催化学报, 1999, **20** (2): 134–138.
- [12] Uguina M A, Serrano D P, Ovejero G, *et al.* *Application Catalysis:General*, 1995, **124** (2): 391–408.
- [13] Thangaraj A, Kumar R, Sivasanker S. *Zeolites*, 1992, **12** (2): 135–137.
- [14] 高焕新, 曹 静, 卢文奎, 等. 催化学报, 2000, **21** (6): 579–582.
- [15] Wang liqin, Wang Xiangsheng, Guo Xinwen, *et al.* *Chinese Journal of Catalysis*, 2001, **22** (6): 513–514.
- [16] 林 民, 舒兴田, 汪雯卿. 催化学报, 1999, **20** (1): 29–34.