

杂原子 Ti-ZSM-12 分子筛的合成与结构表征

于 龙* 姜 卉

(辽宁大学化学系, 沈阳, 110036)

庞 文 琴

(吉林大学化学系, 长春, 130021)

以甲基三乙基溴化铵为模板剂, 水热晶化法合成出杂原子 Ti-ZSM-12 型分子筛。X 射线衍射, 扫描电镜, IR 及 XPS 等现代技术手段研究表明杂原子 Ti 取代骨架 Si 原子而存在于 ZSM-12 分子筛骨架上。

关键词: 分子筛, ZSM-12, 杂原子, 合成。

ZSM-12 型分子筛是七十年代初由美国 Mobil 公司开发的一种新型高硅沸石^[1], 其骨架结构具有一维线性非交叉孔道, 孔道尺寸为 $0.57 \times 0.61 \text{ nm}$ ^[2]。可用于裂化、加氢裂化、异构化等多种反应中的催化剂, 尤其对正碳离子反应具有良好的催化活性和选择性^[3, 4]。

杂原子 ZSM-12 分子筛的合成是基于将非硅铝原子引入分子筛骨架, 利用杂原子的特征修饰或调变分子筛的性质, 使其具有某些特殊的催化性能^[5, 6]。

实 验

试剂 硅溶胶(自制), 二氧化钛(A.R. 沈阳试剂厂), 甲基三乙基溴化铵(A.R. 瑞士), 氢氧化钠(A.R. 沈阳试剂厂), 去离子水(自制)。

仪器 Rigaku D/MAX IIIA X 射线衍射仪(Cu $K\alpha$ 辐射, 30 mA, 40 kV, $\alpha\text{-SiO}_2$ 作外标校正), Nicolet 5DX FT-IR 光谱仪(KBr 压片法), 日立 X-650 型扫描电镜, VG MARK-II 型 X 射线光电子能谱(Mg $K\alpha$, O1s 内标)。

杂原子 Ti-ZSM-12 分子筛合成 反应物摩尔配比为: $(17.9)\text{SiO}_2:(1.0)\text{TiO}_2:(1.64 \sim 8.57)(\text{MTEA})_2\text{O}:(0.79 \sim 9.5)\text{Na}_2\text{O}:(71 \sim 1071)\text{H}_2\text{O}$, 其中 MTEA 代表甲基三乙基铵。

按配料比计量混合去离子水, 杂原子源, 氢氧化钠、模板剂、硅溶胶, 搅拌成均匀凝胶后, 装入不锈钢釜中, 于 140°C 晶化 300 h。产物经过滤、洗涤、干燥后为 Ti-ZSM-12 型分子筛原粉。在结构表征前, 将原粉在 400°C 焙烧 4 h 以脱除有机胺模板剂。

结 果 与 讨 论

1) 杂原子 Ti-ZSM-12 型分子筛合成过程中, 晶化温度提高, 产物的晶化速度加快, 同时有较大量方石英相共生。延长晶化时间, 并不发生晶相的转变, 即在我们所采用的合成条件

下, 杂原子 Ti-ZSM-12 型分子筛是较稳定的晶相。在前面所述合成体系中, 使用其它有机模板剂, 如四乙基溴化铵 (TEABr) 等也可合成出 Ti-ZSM-12 型分子筛相, 但条件不易控制, 往往生成 β 型沸石或 ZSM-5 型分子筛。因而说明我们所用的反应物摩尔配比是较好的合成体系。

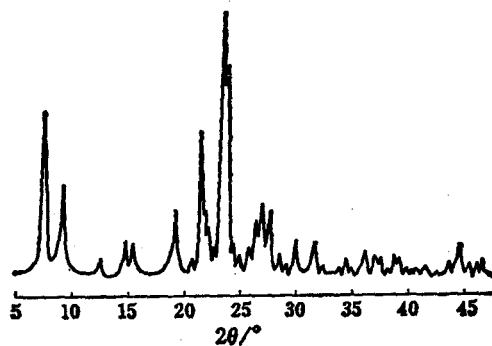


图 1 Ti-ZSM-12 型分子筛 X 射线粉末衍射谱

2) X 射线粉末衍射分析 图 1 为 Ti-ZSM-12 分子筛原粉的 X 射线衍射谱。与 ZSM-12 分子筛谱图相似^[7], 只是衍射峰位置和强度发生很小的变化。可以认为合成样品具有 ZSM-12 分子筛的骨架结构, 峰位置和强度的微小变化是由于 Ti 原子对 Si 原子的同晶取代所致。

全硅 ZSM-12 分子筛与 Ti-ZSM-12 分子筛的组成分析采用化学分析与 X 射线荧光分析方法。产物中 Si/Ti 比及测得的晶胞参数见表 1。其晶胞体积的变化是由于杂原子 Ti 对全硅 ZSM-12 分子筛骨架中 Si 的同晶取代引起的。

表 1 产物中 Si/Ti 比与晶胞参数

样 品	化学分析 Si/Ti	X 荧光分析 Si/Ti	晶 胞 参 数				
			a(nm)	b(nm)	c(nm)	$\beta(^{\circ})$	V(nm ³)
全硅 ZSM-12	∞	∞	2.486	0.501	1.213	107.6	1.421
Ti-ZSM-12	50.2	49.7	2.493	0.501	1.222	107.4	1.498

3) IR 光谱分析 与全硅分子筛相似, Ti-ZSM-12 型分子筛的红外光谱在 1223~1292 cm⁻¹ 附近的吸收表征沸石分子筛的外部连接振动, 1082~1093 cm⁻¹ 和 785~790 cm⁻¹ 附近的吸收可归属于 T—O—T 键的反对称伸缩振动和对称伸缩振动, 550 cm⁻¹ 附近的吸收则表现为 ZSM-12 分子筛骨架的结构环振动, 446 cm⁻¹ 处的红外吸收系由 T—O 键的弯曲振动所致^[8]。值得注意的是, 由于 Ti 对 Si 的同晶取代, 使 T—O 键平均键长增加, 折合质量增大。在 IR 谱中可观察到它们的外部连接振动, 反对称伸缩振动和对称伸缩振动的谱带向低波数方向位移了 6~14 cm⁻¹。

4) XPS 分析 众所周知, 沸石分子筛是以 TO₄ 四面体靠氧桥连接成骨架结构。若杂原子被引入分子筛骨架, 桥氧的化学环境会产生一些变化。但若杂原子以非骨架氧化物形式存在, 那么这种六配位的金属钛氧化物的非桥氧则会与分子筛中四配位(TO₄)中的桥氧的化学环境根本不同。利用 XPS 测定 Ti-ZSM-12 分子筛及 TiO₂ 与全硅 ZSM-12 分子筛的机械混合物的 O1s 电子结合能(图 2), 条件是保证机械混合物中的 Si/Ti 比与 Ti-ZSM-12 分子筛中的 Si/Ti 比相同。

从图中看出, 处在分子筛骨架中的桥氧的 O1s 电子结合能为 533.2 eV, 进入骨架中的杂原子 Ti 对桥氧的电子结合能的影响很小。但在机械混合物中, O1s 出现两个峰。其主峰位置表征全硅 ZSM-12 分子筛的骨架桥氧。而在 530.1 eV 处的峰归属于 TiO₂ 中的八面体非桥氧。此结果也证实 Ti 对骨架 Si 原子的同晶取代。

5) TG-DTA 研究 图 3 为两种分子筛的热谱。相关数据列在表 2 中。

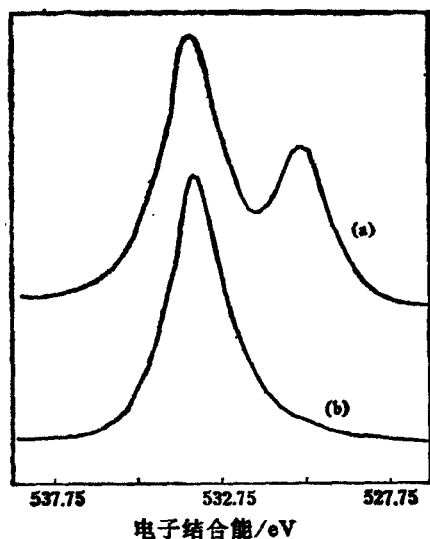


图2 样品的 O1s 光电子能谱图
(a) 机械混合物; (b) Ti-ZSM-12 分子筛

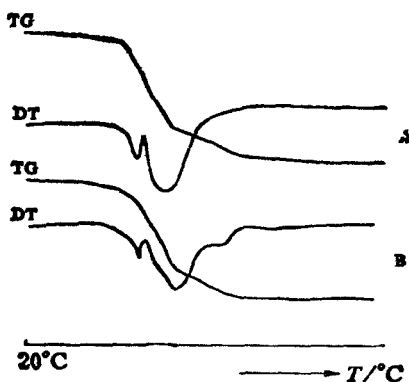


图3 热分析谱
A: 全硅 ZSM-12 分子筛; B: Ti-ZSM-12 分子筛

表2 相关的热分析数据

样 品	MTEA 脱除温度(°C)			失重(%)	MTEA+OH ⁻ /u. c. *
全硅 ZSM-12	276	310	488	9.48	2.1
Ti-ZSM-12	277	343	582	8.32	1.8

* MTEA+OH⁻/u. c. 表示单位晶胞中 MTEA+OH⁻ 个数。

杂原子 Ti 的引入只引起有机胺的脱除温度以及单位晶胞中有机胺量的较小变化。Ti-ZSM-12 分子筛仍然具有较高的热稳定性, 在 1000°C 不发生分子筛骨架的崩陷。

6) Ti-ZSM-12 分子筛经扫描电镜观察, 其晶体形貌为近似球形, 晶粒度约 10~20 μm。电子探针微区分析证明 Ti 存在于晶体内。

综上所述, 我们采用水热合成法制备得 Ti-ZSM-12 型分子筛。杂原子 Ti 异质同晶取代了骨架 Si 原子而进入 ZSM-12 分子筛骨架。

参 考 文 献

- [1] Rosinski, E. J.; Rubin, M. K., *US 3 832 449*, 1971 [*Chem. Abstr.*, 1974, 81, 177285].
- [2] LaPierre, R. B.; Rohrman, A. C., *Zeolites*, 1985, 5, 346.
- [3] Kerr, G. T.; Rollmann, L. D., *US 4 061 717*, 1976 [*Chem. Abstr.*, 1978, 88, 111076].
- [4] 董为毅, 燃料化学学报, 1982, 10, 336.
- [5] Yu Long; Wang Weili; Pang Wenqin, *Chemical Research in Chinese Universities*, 1991, 7(2), 67.
- [6] 王伟丽, 于 龙, 庞文琴, 石油学报(石油加工), 1991, 7(2), 52.
- [7] Debras, G.; Gourgue, A.; Nagy, J. B., *Zeolites*, 1985, 5, 377.
- [8] Flanigen, E. M.; Khatami, H.; Szymanski, H. A., *Adv. Chem. Ser., ACS*, 1971, 101, 201.

The Synthesis and Structural Characterization of Heteroatom Ti-ZSM-12 Molecular Sieves

Yu, Long* Jiang, Hui

(Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang, 110036)

Pang, Wen-Qin

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130021)

Abstract

Using MTEABr (methyl-triethyleneamine bromide) as template, we have synthesized heteroatom Ti-ZSM-12 type molecular sieves by hydrothermal crystalline method. The research results of X-ray diffraction, SEM, IR and XPS show that heteroatom Ti substitute the framework silicon atom and exist in the framework of ZSM-12 molecular sieves.