

四氯化钛气固相反应法制备钛硅分子筛机理的研究

张术栋* 徐成华 冯良荣 邱发礼*

(中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

摘要 采用气固相法使 TiCl_4 与 HZSM-5 高硅分子筛反应制备了钛硅分子筛 Ti-ZSM-5. 运用 FT-IR, UV-vis, XRD, TG, ICP-AES 等手段对合成的钛硅分子筛进行了表征,并以 30 % H_2O_2 水溶液环氧化氯丙烯为探针反应对合成的 Ti-ZSM-5 进行了催化活性考察,结果表明分子筛所载钛原子完全进入骨架,没有发现非骨架钛, Ti-ZSM-5 催化性能良好. 定量分析结果表明,钛原子同晶取代铝原子反应进入骨架的贡献极小,仅占骨架钛的 0.32 %,钛原子主要通过 TiCl_4 与羟基窝反应而进入分子筛骨架.

关键词 Ti-ZSM-5, 气固相反应, 反应机理

Mechanism of TiCl_4 Gas-solid Reaction with HZSM-5 in the Preparation of Ti-ZSM-5

ZHANG, Shu-Dong* XU, Cheng-Hua FENG, Liang-Rong QIU, Fa-Li

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

Abstract Several samples of Ti-ZSM-5 from HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 280$) were prepared using TiCl_4 gas-solid reaction, and characterized by FT-IR, UV-vis, XRD, TG, ICP-AES and chemical analysis. FT-IR and UV-vis results show that Ti-ZSM-5 samples with no extra-framework titanium were obtained. An obvious increment in UCV (Unit Cell Volume) of Ti-ZSM-5, compared with that of HZSM-5, is found by XRD. Further experimental result indicates that Ti-ZSM-5 exhibits good catalytic performance in allyl chloride epoxidation. Chemical analysis of the catalyst shows that there is only a small decrease of Al content (1.6 % to total Al content in HZSM-5) in Ti-ZSM-5, which has been confirmed by ICP-AES. However, TG analysis shows a difference in losing of weight between Ti-ZSM-5 and HZSM-5 from 130 to 698 °C, and dehydration of "hydroxyl nests" should be responsible for that. Based on TG analysis result and according to a formula ($n_{\text{Ti}} = n_{\text{OH}}/4 = n_{\text{H}_2\text{O}}/2$) (99.68 %), we suppose that Ti incorporation into framework of molecular sieves is mainly through the reaction of "hydroxyl nests" with TiCl_4 (99.68 %), and the contribution that Ti replaces framework Al is very little (only 0.32 %).

Keywords Ti-ZSM-5, gas-solid reaction, reaction mechanism

钛硅分子筛具有良好的催化选择性氧化活性,它的催化活性中心是分子筛的四配位骨架 Ti(IV). 与水热合成法一样, TiCl_4 气固相法制备高活性、高选择性的 Ti-ZSM-5 关键也是使合成的分子筛中的钛全部为骨架的 Ti(IV)^[1,2],而不能有非骨架钛生成. 对钛原子进入分子筛骨架的反应机理,文献^[3,4]中的观点认为, TiCl_4 与 ZSM-5 分子筛反应过程中, Ti(IV) 原子是通过取代 ZSM-5 分子筛中四配位骨架 Al(III)

的位置进入分子筛骨架形成四配位骨架钛. 但另一种观点^[5,6]则认为,发生气固相反应时, TiCl_4 首先与沸石中的缺陷位(羟基窝)反应形成四配位的骨架钛,同时氢原子与氯原子结合,以 HCl 的形式释放出来. 对钛原子如何进入分子筛骨架直到现在还存在争议,还没有确凿的证据证明哪一种观点完全正确.

本工作对气固相法合成的 Ti-ZSM-5 进行了 FT-IR, UV-

* E-mail: zhangsd2003@yahoo.com.cn; Tel: (028) 85250389.

Received April 25, 2003; revised September 9, 2003; accepted October 28, 2003.

中国科学院与攀枝花市科技成果孵化基金(No. SP2002-2)资助项目.

vis, XRD, TG 和硅、铝、钛三元素的定量分析,并以氯丙烯环氧化为探针反应对催化剂的活性进行了测试,对 Ti(IV) 进入 HZSM-5 分子筛的机理提供了定量的依据。

1 实验部分

1.1 试剂

氢型 ZSM-5 分子筛原粉(上海华亨化工厂), TiCl_4 (化学纯), 过氧化氢(30%水溶液, 分析纯), 氯丙烯(化学纯), 甲醇(分析纯)。

1.2 Ti-ZSM-5 的制备

将 HZSM-5 分子筛压片、打碎、筛选出 65 ~ 100 目的颗粒, 装入固定床石英管反应器中, 通氮气 500 干燥 4 h, 然后升温至 700, 用氮气携带 TiCl_4 蒸汽进入反应器反应若干小时, 然后停止通入 TiCl_4 , 把温度降回 500, 继续通入氮气以吹扫可能残存于分子筛上的 TiCl_4 , 最后用水蒸汽活化处理得到本实验的催化剂。

1.3 仪器和测试方法

红外光谱 (FT-IR) 在 Nicolet 公司产 200SXV 傅利叶变换红外光谱仪上进行 (KBr 压片, 室温条件扫描, 波数范围为 400 ~ 4000 cm^{-1}); 沸石分子筛的硅含量用氟硅酸钾法测定, 铝含量采用 EDTA 滴定法测定, 钛含量在 751G 型分光光度计(上海分析仪器厂)上用过氧化氢比色法测定; XRD 测试在 D/max-A 型 X 光衍射仪上进行, CuK 为射线源, 条件为 40 kV, 40 mA, 扫描范围 $2\theta = 0^\circ \sim 50^\circ$, 扫描速度 $1^\circ/\text{min}$; UV-vis 漫反射光谱在日立 Hitachi UV-340 紫外可见分光光度自动记录仪上进行; 热重分析在 Perkin-Elmer TG A7 (N_2 载气, 速度 10 $^\circ/\text{min}$, 范围 40 ~ 700) 热分析仪上进行; 原子发射光谱 (ICP-AES) 在美国热电公司 IRIS 1000 ICP-AES 仪上进行 (RF 1150 W, 雾化器压力 0.18 MPa)。

1.4 催化活性测试

在装有水冷凝管的 50 mL 圆底烧瓶中加入 150 mg 催化剂, 8 mL 甲醇, 2.0 mL 氯丙烯。搅拌几分钟后加入一定体积 30% 的 H_2O_2 。水浴加热, 电磁搅拌。反应温度为 50, 常压下进行。氧化反应产物的分析在 SC-3A 型气相色谱仪(四川分析仪器厂)上进行, N_2 作载气, 氢离子火焰检测器, Porapak Q 柱(内径 3 mm, 长 1.5 m), 柱温 140, 使用 SSC-921 色谱数据处理机(上海三方仪器厂产)进行数据处理。

2 结果和讨论

2.1 红外光谱 (FT-IR)

图 1 为分子筛原粉和气固相反应 10, 15 和 20 h 得到的 Ti-ZSM-5 分子筛的骨架振动 FT-IR 光谱图。由图中可见, 不同反应时间得到的 Ti-ZSM-5 样品具有十分相似的 FT-IR 光谱, 位于 550 cm^{-1} 处的强吸收峰是表征 ZSM-5 型沸石的 MFI 结构的五元环特征吸收峰^[7], 这说明在气固相反应后, HZSM-5 型沸石的基本骨架依然存在。

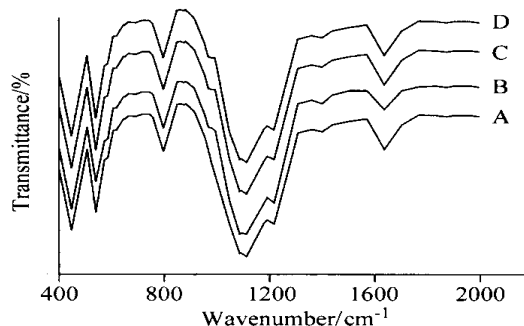


图 1 HZSM-5 和 Ti-ZSM-5 的 FTIR 谱图

Figure 1 FTIR spectra of HZSM-5 and Ti-ZSM-5

(A) HZSM-5; (B) 10 h reaction; (C) 15 h reaction; (D) 20 h reaction

从图中还可看到, 每个 Ti-ZSM-5 样品在 960 cm^{-1} 处有一弱吸收峰, 此峰被文献一致认为是钛硅分子筛的骨架特征吸收峰^[8,9], 将其归属于与四配位钛 ($\text{O}_3\text{SiO})_3\text{Ti}-\text{O}$ 或 $\text{Ti}=\text{O}$ 相连的 $\text{Si}-\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰。该峰的出现说明钛原子已进入分子筛骨架。

2.2 紫外可见漫反射光谱 (UV-vis)

紫外可见漫反射光谱适用于可靠区分四配位骨架 Ti 和附着在骨架上的 TiO_x 物种以及量子尺寸和非量子尺寸颗粒的 TiO_2 。以 HZSM-5 分子筛为参比, 不同样品的 UV-vis 谱测定结果见图 2。本实验得到的所有 Ti-ZSM-5 样品在 212 nm 处均出现强烈的电子跃迁信号。文献[10]认为该峰是由于骨架氧的成键 2p 轨道到骨架钛离子空 d 轨道的电子跃迁形成的, 表明钛是以四配位形式存在于骨架中。所有样品在 280 ~ 380 nm 附近不出现电子跃迁信号(归属于锐钛矿^[10]), 说明实验合成的 Ti-ZSM-5 所载钛均为骨架钛, 不存在锐钛型的钛氧化物。

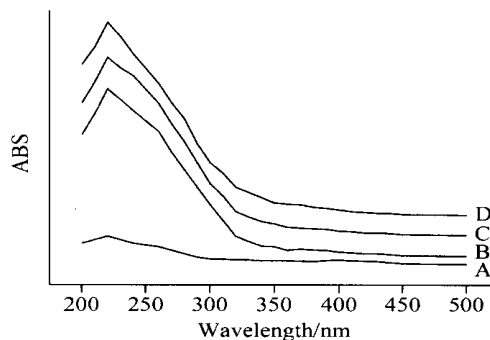


图 2 HZSM-5 和 Ti-ZSM-5 的 UV-vis 漫反射谱图

Figure 2 UV-vis diffuse reflectance of HZSM-5 and Ti-ZSM-5

(A) HZSM-5; (B) 10 h reaction; (C) 15 h reaction; (D) 20 h reaction

2.3 X 射线衍射 (XRD)

从气固相反应 10, 15 和 20 h 得到的钛硅分子筛 XRD 图上可以看出, 各个样品的衍射图极为相似, 这进一步说明反应后分子筛骨架依然完好, 但 XRD 数据显示分子筛骨架在

反应后对称性由正交变为单斜,这也与文献[11]相吻合.同时,在 $2\theta = 25.4^\circ$ 处没有发现 TiO_2 的特征双肩峰^[12],结合紫外光谱,认为分子筛中钛均已经进入骨架,没有游离态的 TiO_2 产生,样品中不存在 TiO_2 杂晶.

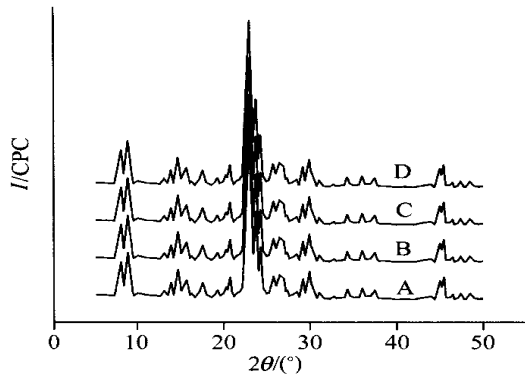


图3 HZSM-5和Ti-ZSM-5的XRD谱图

Figure 3 XRD spectra of HZSM-5 and Ti-ZSM-5

(A) HZSM-5; (B) 10 h reaction; (C) 15 h reaction; (D) 20 h reaction

正交晶系和单斜晶系的晶胞参数计算公式分别如下:

$$d^{-2} = h^2 a^{-2} + k^2 b^{-2} + l^2 c^{-2} \quad (\text{正交})$$

$$d^{-2} = (h^2 a^{-2} + k^2 b^{-2} \sin^2 \alpha + l^2 c^{-2} - 2 h l a^{-1} c^{-1} \cos \alpha) / \sin^2 \alpha \quad (\text{单斜})$$

其中 d 是晶胞的面间距, h, k, l 为衍射晶面的密勒指数,各式中 a, b, c 和 α 为该晶系的晶胞参数.把Ti-ZSM-5的XRD衍射峰与ZSM-5的标准衍射峰(晶面)进行对比,发现与文献标准谱图^[13]有较好的对应性,把相应晶面 d 值与标准晶面密勒指数一一对应,分别代入各自晶系的计算公式中得到多个方程组,解方程并对结果进行平均,结果如表1.

表1 样品的晶胞参数

Table 1 Cell parameters of different samples

样品	a/nm	b/nm	c/nm	$\alpha/^\circ$	对称性	UCV/ nm^3
HZSM-5	1.9996	1.9968	1.3398	90	正交	5.3497
Ti-ZSM-5(反应10 h)	1.9946	2.0135	1.3446	91.34	单斜	5.3986
Ti-ZSM-5(反应20 h)	1.9894	2.014	1.343	91.27	单斜	5.3813

从表中可以看出,气固相反应后,分子筛的单位晶胞体积显著增大,原因是体积较大的钛原子($\text{Ti}-\text{O}$ 键长 0.18 nm , $\text{Al}-\text{O}$ 键长 0.17 nm , $\text{Si}-\text{O}$ 键长 0.16 nm ^[14,15])进入了晶胞,致使晶胞体积变大,这说明钛原子确实已经进入骨架.

2.4 催化剂的催化活性评价

以催化氯丙烯环氧化为探针反应,考察了气固相反应10 h得到的钛硅分子筛的催化性能,结果如图4所示.

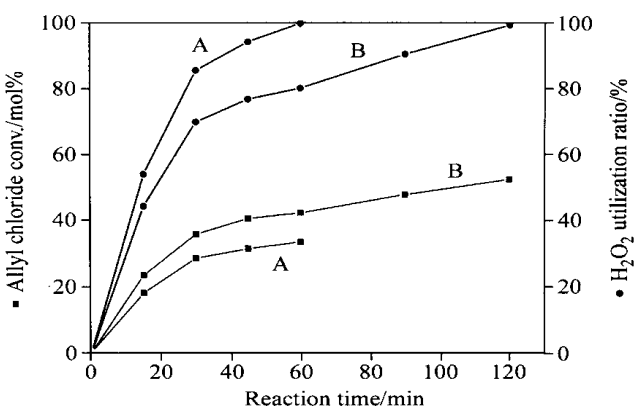


图4 Ti-ZSM-5催化氯丙烯环氧化的性能

Figure 4 Performance of Ti-ZSM-5 in epoxidation of allyl chloride

Reaction conditions: solvent 8 mL, allyl chloride 2 mL, Ti-ZSM-5 0.15 g, reaction temperature 50°C , allyl chloride/ H_2O_2 molar ration being (A) 3.00, (B) 1.89

从图4中可以看出,在氯丙烯/ H_2O_2 比例为3.00和1.89时, H_2O_2 的利用率在2 h之内均可达到100%,催化剂的催化效果很好,说明钛已经进入分子筛骨架.

2.5 钛、硅、铝含量的分析结果

通过过氧化氢比色法对ZSM-5沸石分子筛原粉以及经 TiCl_4 气固相反应10 h得到的Ti-ZSM-5分子筛的铝硅和钛硅元素物质的量进行分析,分析结果见表2.

表2 样品的铝钛含量分析结果

Table 2 Contents of Al and Ti in HZSM-5 and Ti-ZSM-5

Sample	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$
HZSM-5	0.004098	0
Ti-ZSM-5	0.004032	0.018668

表2数据表明Ti-ZSM-5的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 比为0.018668,而二者的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比改变不大,被取代的铝原子比例为 $(0.004098 - 0.004032) / 0.004098 = 0.016$,即只有1.6%的骨架铝被取代,这对反应后分子筛 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的贡献只有 $(0.004098 - 0.004032) = 0.000066$.

为了进一步确定分子筛骨架铝被取代的程度,我们在HZSM-5与 TiCl_4 气固相反应(10 h)过程(铝原子被取代,应产生 AlCl_3)中用一定体积的二次蒸馏水对尾气进行吸收,并采用ICP-AES对吸收液进行了铝元素含量测定,测定结果显示,有微量的铝元素检出,占反应前铝含量的0.583%,说明反应后分子筛有0.583%的铝原子被取代.这个结果虽然低于化学分析结果(1.6%),但无论如何都表明钛原子同晶取代铝原子贡献极小.

文献[16]指出,根据Pauling原理,四面体晶格稳定的条件是 $0.225 < r_c/r_o < 0.414$ (r_c 和 r_o 分别为金属离子和晶格氧的离子半径),对 $\text{Ti}^{4+} = 0.515$,对 $\text{Al}^{3+} = 0.357$,

显然,铝比钛更适合四面体晶格,钛原子很难取代铝原子.实验数据和理论均说明钛原子在气固相反应中进入 ZSM-5 分子筛骨架时,文献[3,4]所述的钛原子同晶取代铝原子进入分子筛骨架的反应应该不是主要反应.

2.6 热重分析

将 HZSM-5 和 Ti-ZSM-5 (气固相反应反应 10 h) 进行热重分析, HZSM-5 分子筛 ($n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 280$, 已脱模板剂) 在 130 ~ 698 °C 之间失重 1.445 %, 以此为原料反应 10 h 得到的钛硅分子筛在 130 ~ 698 °C 之间失重仅为 0.294 %.

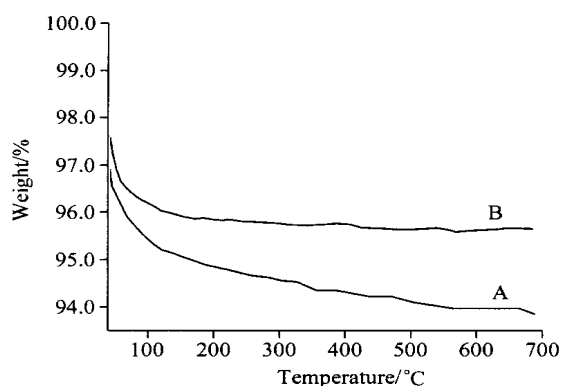


图 5 HZSM-5 和 Ti-ZSM-5 的热重曲线

Figure 5 TG curves of HZSM-5 and Ti-ZSM-5
(A) HZSM-5; (B) Ti-ZSM-5 (10 h reaction)

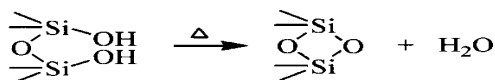
设分子筛质量为 w 克, 在 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 280$ 的高硅分子筛中存在下列关系:

$$M_{\text{SiO}_2} \cdot n_{\text{SiO}_2} + M_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = w$$

则有式:

$$n_{\text{SiO}_2} = 280w / (280M_{\text{SiO}_2} + M_{\text{Al}_2\text{O}_3})$$

分子筛骨架上存在缺陷位, 这些缺陷位含有大量硅羟基, 缺陷位羟基在强热条件下脱水过程见图式 1:



图式 1 HZSM-5 中羟基脱水

Scheme 1 Dehydration of hydroxyls in HZSM-5

我们假设钛是由于 TiCl_4 与羟基窝反应进入分子筛骨架, 那么两个骨架羟基脱除一分子水, 钛进入骨架需要四个羟基 (一个羟基窝). HZSM-5 (已脱除模板剂) 在 130 ~ 698 °C 之间失重 1.445 %, 则式成立:

$$n_{\text{TiO}_2} = n_{\text{Ti}} = n_{\text{OH}}/4 = n_{\text{H}_2\text{O}}/2 = 1.445 \% w / 2M_{\text{H}_2\text{O}}$$

所以有:

$$n_{\text{TiO}_2} / (n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{TiO}_2}) = / (+) = 0.02367$$

$$n_{\text{TiO}_2} / n_{\text{SiO}_2} = / = 0.02424$$

式说明, 如果该分子筛中的羟基完全被取代, 钛含量 ($n_{\text{TiO}_2} / (n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{TiO}_2})$) 为 0.02367. 这与文献[6]报道的钛硅分子筛骨架钛含量的最大极限值 (0.025) 非常接近.

气固相反应 10 h 得到的钛硅分子筛在 130 ~ 698 °C 之间也失重 0.294 % (图 4), 这说明钛硅分子筛仍有羟基未被取代, 这可能是因为这部分羟基以分散的单个羟基的形式存在, 实际与钛原子反应的羟基应该是二者的差值, 则式成立:

$$\begin{aligned} n_{\text{TiO}_2} &= n_{\text{Ti}} = n_{\text{OH}}/4 = n_{\text{H}_2\text{O}}/2 \\ &= (1.445 \% - 0.224 \%) w / 2M_{\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

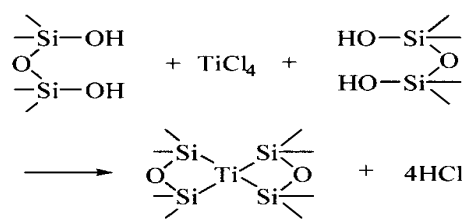
所以有:

$$n_{\text{TiO}_2} / (n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{TiO}_2}) = / (+) = 0.02007$$

$$n_{\text{TiO}_2} / n_{\text{SiO}_2} = / = 0.02048$$

分子筛的总载钛元素与硅元素之比应为 $0.02048 + 0.000066 = 0.020546$, 这与表 2 中的钛、硅元素之比的实测值 0.018668 十分相近, 这定量说明了取代铝原子进入骨架钛原子仅占总理论载钛量的 0.32 % ($0.000066 / 0.002546 = 0.0032 \times 100 \% = 0.32 \%$). 根据反应尾气中铝含量的 ICP-AES 测定结果, 被取代的铝仅为分子筛中总铝量的 0.583 %, 若按照此结果计算, 取代铝原子进入骨架钛原子占总理论载钛量的 0.2 %. 无论热重分析还是 ICP-AES 数据都说明钛原子主要是通过嵌入羟基窝的方式进入分子筛骨架, 钛原子同晶取代铝原子的反应十分困难.

钛原子进入羟基窝的反应机理可表示为图式 2:



图式 2 钛原子嵌入 HZSM-5 骨架的示意图

Scheme 2 Incorporation of Ti atom into HZSM-5 framework

3 结论

(1) FT-IR, UV-vis, XRD 数据显示本实验制备的 Ti-ZSM-5 中钛进入 HZSM-5 骨架且全部为骨架钛,使用该催化剂环氧化氯丙烯结果显示催化性能良好也是对这个结果的进一步印证.

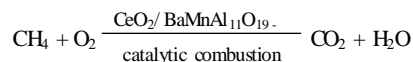
(2) 钛原子取代铝原子进入骨架十分困难,绝大部分的骨架钛(99.68%)是通过与羟基反应而进入分子筛骨架的,分子筛中只有1.6%的铝原子被取代,钛原子取代铝原子的对分子筛载钛的贡献极小.

References

- 1 Xu, C.-H.; Lu, S.-J.; Deng, G.-Y.; Qiu, F.-L. *Chin. J. Chem.* **2000**, *18*, 576.
- 2 Xu, C.-H.; Lü, S.-J.; Qiu, F.-L. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*, 1322 (in Chinese).
(徐成华, 吕绍洁, 邱发礼, 化学学报, **2000**, *58*, 1322.)
- 3 Ferrini, C.; Kouwenhoven, H. W. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, *55*, 53.
- 4 Pang, W.-Q.; Zuo, L.-H.; Qiu, S.-L. *Chem. J. Chin. Univ.* **1988**, *1*, 4 (in Chinese).
(庞文琴, 左丽华, 裘式伦, 高等学校化学学报, **1988**, *1*, 4.)
- 5 Kraushaar, B.; VanHooff, J. H. C. *Catal. Lett.* **1988**, *1*, 43.
- 6 Notari, B. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1987**, *37*, 413.
- 7 Perego, G.; Taramasso, M.; Notari, B. *BE 886812*, **1981** [*Chem. Abstr.* **1981**, *95*, 206272].
- 8 Perego, G.; Bellussi, G.; Corno, C.; Taramasso, M.; Buonomo, F.; Esposito, A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, *28*, 129.
- 9 Boccuti, M. R.; Rao, K. M.; Zecchina, A.; Leofanti, G.; Petrini, G. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *48*, 133.
- 10 Guo, X.-W.; Wang, G.-R.; Wang, X.-S. *Shiyou Xuebao (Shiyou Jiagong)*, **1995**, *4*(11), 13 (in Chinese).
(郭新闻, 王桂茹, 王祥生, 石油学报(石油加工), **1995**, *4*(11), 13.)
- 11 Chen, G.-R. *Encyclopedia of Chemical Engineering*, Vol. 4, China Chemical Industry Press, Beijing, **1998**, p. 817.
(陈冠荣, 化工百科全书, 第四卷, 化学工业出版社, 北京, **1998**, p. 817.)
- 12 Neri, C.; Anfossi, B.; Esposito, A.; Buonomo, F. *EP 100119*, **1984** [*Chem. Abstr.* **1984**, *101*, 38336].
- 13 Treacy, M. M. J.; Higgins, J. B.; von Ballmoos, R. *Zeolites* **1996**, *16*, 522.
- 14 Vedrine, J. C. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *69*, 25.
- 15 Hajar, C. A.; Jacubinas, R. M.; Eckert, J. J. *Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 12157.
- 16 Ione, K. G.; Vostrikova, L. A.; Mastikhin, V. M. *J. Mol. Catal.* **1985**, *31*, 355.

(A0304257 LU, Y. J.; LU, Z. S.)

Preparation of $\text{CeO}_2/\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ Catalysts and Application in Methane Combustion

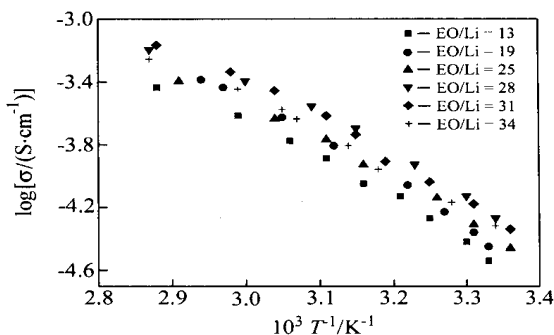


XU, Jin Guang; TIAN, Zhi-Jian; WANG, Jun-Wei; XU, Yun-Peng; XU, Zhu-Sheng; LIN, Li-Wu

Acta Chimica Sinica **2004**, 62(4), 373

$\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ (M = Mn, Co, Ce) catalysts were prepared by a reverse microemulsion method. Effect of M on the phase composition, BET surface area and CH_4 combustion activity were investigated. The $\text{CeO}_2/\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ catalyst showed a high activity and good stability for methane combustion.

Study on Ionic Conductivity Behavior of Novel Composite Polymer Electrolyte

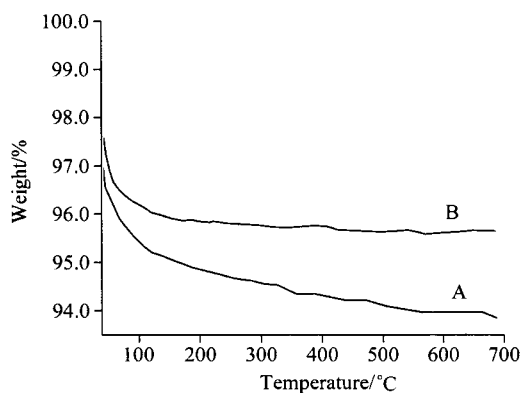


CHEN, Guo-Rong; SHI, Peng-Fei; BAI, Yong-Ping; FAN, Tai-Bing

Acta Chimica Sinica **2004**, 62(4), 377

The ionic conductivity of the composite polymer electrolyte was studied through measurements of AC impedance, and the resulting equivalent circuit was put forward to fit this composition system. The conductivity increased with the increase of temperature. At low temperature, the conductivity increased dramatically, while it increased slowly at high temperature and not coincided with Arrhenius formula. When EO/Li = 28 (molar ratio) at 303 K, the highest ionic conductivity appeared and approached 10^{-4} S/cm.

Mechanism of TiCl_4 Gas-solid Reaction with HZSM-5 in the Preparation of Ti-ZSM-5



ZHANG, Shu-Dong; XU, Cheng-Hua; FENG, Liang-Rong; QIU, Fan-Li

Acta Chimica Sinica **2004**, 62(4), 381

Quantitative evidence is shown on substitution of hydroxyl nests and framework Al by Ti atom when TiCl_4 reacts with HZSM-5. Chemical analysis shows only a small decrease of framework Al in Ti-ZSM-5, and it is confirmed by ICP-AES. TG analysis shows a difference in losing of weight between Ti-ZSM-5 and HZSM-5 in the temperature range of 130~698 °C, and it can be attributed to nothing but the dehydration of "hydroxyl nests". It is supposed that Ti incorporation carries out in the way of TiCl_4 reacting with "hydroxyl nests" according to a formula ($n_{\text{Ti}} = n_{\text{OH}}/4 = n_{\text{H}_2\text{O}}/2$), and it turns out quite reasonable. The idea that most of the Ti in framework is the result of "hydroxyl nests" and the substitution of framework Al by Ti atom tends to be very difficult is proved in this article.