



论文

新型高疏水性富含甲基Ti-HMS介孔分子筛的制备、表征和催化性能

李学峰^{①*}, 许志红^①, 高焕新^②, 陈庆龄^②^① 许昌学院化学化工学院, 许昌 200237^② 中国石化上海石油化工研究院, 上海 201208

*通讯作者, E-mail: snow_mount@163.com

收稿日期: 2009-07-27; 接受日期: 2009-12-18

摘要 通过共缩合和气相甲基接枝两步法制备了新型的高疏水性富含甲基的 Ti-HMS 介孔分子筛. 采用 X 光衍射、N₂ 吸附、红外光谱、硅核磁、热重、元素分析(原子发射光谱)、紫外可见光谱等手段和亲水性实验对样品进行表征, 并用环己烯环氧化反应进行催化性能测试. 结果表明, 经过两步接枝甲基后, Ti-HMS 仍保持典型的介孔结构特征, 拥有较多的甲基含量和较高的疏水性, 催化环己烯环氧化活性和选择性均比共缩合法(一步接枝法)Ti-HMS 有所提高.

关键词两步甲基接枝
高疏水性
富含甲基
Ti-HMS
环己烯环氧化

1 引言

介孔分子筛的发明是材料科学发展的重要里程碑^[1-3]. 由于其独特的性质, 如大且可调的孔径、较高的热稳定性和表面易于改性等, 已在催化、吸附、光电等领域得到广泛的应用^[4]. 含过渡金属离子的介孔分子筛已被证明具有良好的催化氧化^[4]、加氢^[5]、脱硫^[6]等催化活性. 含钛的介孔分子筛则在催化芳环羟基化和烯烃环氧化反应中应用较多^[4]. 前人研究表明, 烯烃的环氧化活性与含 Ti 分子筛催化剂的活性位(四配位 Ti)的分散程度和表面疏水性有很大的关系^[7, 8]. 一般地, 改善催化剂表面疏水性的方法主要有高温羟基缩合^[9]、有机基团接枝^[10]等. 有机基团接枝通常有原位缩合接枝法^[10, 11]和后合成接枝法^[7, 10, 12, 13]. 前者是在合成分子筛的胶液原料中直接加入一定比例的烷氧基硅烷^[11], 如甲基三甲氧基硅烷等, 通过烷氧基硅烷与正硅酸酯的水解共缩合在孔道表面引入有机基团, 达到增加疏水性的目的, 此即共缩合法(co-condensation)^[10, 11]. 但是, 这种方

法合成样品的模板剂只能通过溶剂抽提得以脱除, 不能高温焙烧, 所以结晶不完全, 骨架稳定性必然降低, 同时还留有相当量的表面羟基(Si-OH 和 Ti-OH)^[10]. 后者是在合成分子筛原粉表面通过硅羟基和烷氧基的缩合而引入有机基团, 一般用三甲基氯硅烷或六甲基硅氮烷的溶液与原粉回流, 过滤干燥而得到^[7, 12, 13], 此即接枝法(grafting); 另外, 还有气相接枝法, 该法不使用溶剂, 温度控制范围宽, 操作方便, 因此更受青睐^[7]. 但是接枝法一般对孔道口表面进行改性, 对孔道内可能涉及不完全^[10]. 结合两者方法可能对各自的缺点有所弥补, 目前此研究尚未见报道, 对此方法的尝试研究具有显著的学术意义.

本文首次采用两步法, 即首先在合成 Ti-HMS 的胶液中加入甲基三甲氧基硅烷, 通过共缩合法引入甲基的 Ti-HMS 介孔分子筛, 然后再对其进行气相法接枝引入三甲基硅基, 得到富含甲基的 Ti-HMS, 通过一系列表征和环己烯环氧化性能测试, 以期获得高疏水性和高催化性能的介孔分子筛催化材料.

2 实验部分

2.1 Ti-Me-HMS的直接合成^[2, 11, 14]

将 7.23 g 正十六胺(HDA)加入由 63 g 去离子水和 32.2 g 乙醇组成的溶液中, 在 50 °C 下搅拌溶解形成溶液 A; 将 a 摩尔的甲基三甲氧基硅烷(MTMOS)和 0.68 g 钛酸丁酯(TBOT)滴入由 6 g 异丙醇和 b 摩尔正硅酸乙酯(TEOS)组成的混合溶液中, 搅拌 30 min, 形成溶液 B; 将溶液 B 缓慢倒入溶液 A 中, 搅拌 18 h, 过滤, 洗涤, 在 110 °C 干燥 24 h, 最后在由乙醇和少量氯化铵水溶液组成的溶液中回流 1 h, 过滤, 洗涤, 重复此操作 6 次, 过滤样在 110 °C 下干燥 24 h, 最后在 300 °C 下焙烧 8 h, 所得样品记为 Ti-Me-HMS- x , 其中 $x = a(\text{MTMOS})/(a(\text{MTMOS}) + b(\text{TEOS}))$, 即总硅源中 MTMOS 所占的摩尔比例, 分别为 0、0.1、0.2 和 0.3.

2.2 Ti-Me-HMS的气相甲基接枝^[7, 9, 13, 15]

气相接枝反应是在内径为 2 cm 的石英管中进行的, 用带有程序升温装置的管式电炉加热. 将 2 g Ti-Me-HMS 样品放入石英管中, 通入氮气, 在 300 °C 干燥预处理 2 h, 再通入六甲基硅氮烷(HMDS)和氮气的混合气处理 2 h, 然后用氮气吹扫 2 h 以除去未反应的硅烷. 相应的样品记为 3Me-Ti-Me-HMS- x .

催化剂制备过程如式 1 所示.

2.3 表征

XRD: 使用荷兰 Philips 公司 X'Pert MPD 型 X 射线衍射仪, 测定条件为: Cu 靶, $K\alpha$ 射线源, λ 为 0.15418 nm, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速度 2°/min, 角度范围 1°~8°.

低温 N_2 吸附: 使用美国 Micrometrics ASAP 2010 型吸附仪. 样品在 200 °C 预处理 3 h, 比表面采

用 BET 公式计算, 孔体积和孔径使用 BJH 方法计算.

电子显微镜: 扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)图像分别在 XL 30 Philips 和 JEOL JEM-2010 型电镜上观察.

红外光谱: 使用美国 Bruker IFS88 型红外光谱仪上测定, 采用 KBr 压片扫描, 得到 FTIR 图谱.

核磁共振谱: 使用美国 Bruker MSL-400WB 型核磁共振仪上测定, 以四甲基硅烷为参比物.

热重分析: 使用 DuPont 热分析仪, 氧化铝坩埚, 空气气氛下以 20 °C/min 从室温逐渐升至 1000 °C; DTG 为 TG 的微分曲线.

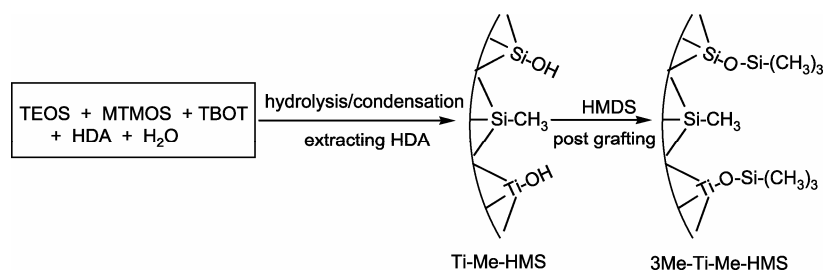
元素分析: 样品的 Ti 含量测定在美国产 Thermo Jarrell Asch IRIS Advange 1000 型 ICP-AES 仪器上进行.

紫外可见光谱: 使用美国 Perkin Elmer 公司 555 型双光束漫反射光谱仪, 以 BaSO_4 为参比物, 快速扫描, 狭缝宽 2.0 nm.

亲水性实验过程如下: 将放有样品的称量瓶置于装有饱和 NaCl 水溶液的恒温箱内, 20 °C 下平衡吸附 72 h 后称量, 计算样品的亲水性: $H = 100\% \times (m_a - m_b)/m_b$. 式中 m_a 和 m_b 分别为吸水后和吸水前样品的质量.

2.4 催化性能测试

环己烯环氧化反应在 100 mL 玻璃反应器中进行. 典型的反应条件如下: 50 mL 反应液, 组成为环己烯: 过氧化异丙苯(CHP, 下同): 异丙苯: 正辛烷(内标) = 33:53:11.5:2.5 (g/g), 催化剂为 0.3 g, 反应温度为 70 °C, 时间为 2 h. CHP 含量用标准的碘量法测定, 产物环氧环己烷(CHO)的含量用 HP4890 色谱仪分析, 配毛细管柱(HP-1)和 FID 检测器. 经检测, 环己烯经氧化后的产物有环氧环己烷(CHO)、环己二醇(CHD)、环己酮、 α -羟基环己烯, 而环己酮和 α -羟基环己烯的



式 1 两步接枝法制备富含甲基、高疏水性 Ti-HMS 示意步骤

总量总在 1% 以下, 所以本文只考虑环氧环己烷和环己二醇为产物. CHP 的转化率(X_{CHP})、有效利用率(E_{CHP})和 CHO 的选择性(S_{CHO})分别定义如下:

$$X_{\text{CHP}} = 100\% \times ([\text{CHP}]_0 - [\text{CHP}]) / [\text{CHP}]_0$$

$$E_{\text{CHP}} = 100\% \times ([\text{CHO}] + [\text{CHD}]) / ([\text{CHP}]_0 - [\text{CHP}])$$

$$S_{\text{CHO}} = 100\% \times [\text{CHO}] / ([\text{CHO}] + [\text{CHD}])$$

其中, $[\text{CHP}]_0$ 和 $[\text{CHP}]$ 分别代表反应初始和结束时的 CHP 浓度, $[\text{CHO}]$ 和 $[\text{CHD}]$ 代表生成环氧环己烷和环己二醇的浓度(mol L^{-1}).

3 结果与讨论

3.1 XRD结果

图 1 给出了试样的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 所有图谱均在 $2\theta = 2^\circ$ 左右出现一个明显的衍射峰, 代表 100 晶面衍射, 在更高的角度没有其他峰出现, 说明其具有一定长程有序性, 但缺乏短程有序性, 这是典型的 HMS 型介孔材料的特征^[2, 14]. 随着 MTMOS 投料量的增加, 合成样品的 100 晶面峰强度减小, 这是因为甲基硅基引入骨架导致结晶度降低;

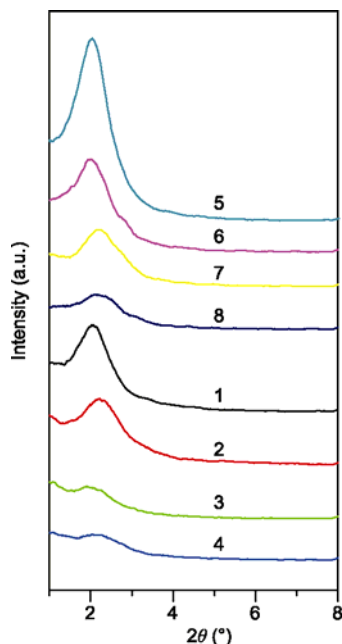


图 1 样品的 XRD 图谱. 1, Ti-Me-HMS-0; 2, Ti-Me-HMS-0.1; 3, Ti-Me-HMS-0.2; 4, Ti-Me-HMS-0.3; 5, 3Me-Ti-Me-HMS-0; 6, 3Me-Ti-Me-HMS-0.1; 7, 3Me-Ti-Me-HMS-0.2; 8, 3Me-Ti-Me-HMS-0.3

而 2θ 角度有所增大, 可能是因为引入甲基硅氧基后 ($\text{CH}_3\text{Si}-\text{O}$) 使分子筛晶胞参数减小所致. 另外, 从图中还发现, 经过气相后甲基接枝的样品的 100 峰强度有所增强, 可能是因为接枝后增加了晶体表面的局部规整性所致.

3.2 N_2 吸附实验

图 2 和图 3 分别给出了样品的 N_2 吸附等温线及由 BJH 法计算的孔径分布图. 从图中可以看出, 合成样品具有典型的 IV 类等温线, 从孔径分布来看, 最可几分布孔径为 2 nm 左右, 说明直接合成的 Ti-Me-HMS 是介孔材料^[2]. 同时从等温线中较低的突跃相

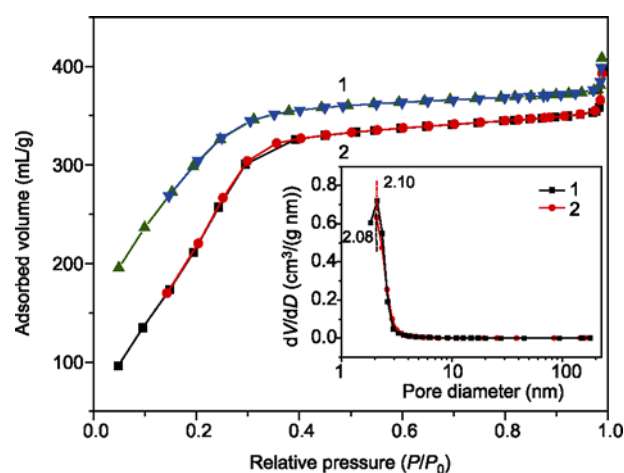


图 2 Ti-Me-HMS-0.1 (1) 和 3Me-Ti-Me-HMS-0.1 (2) 试样的 N_2 吸附等温线和孔径分布

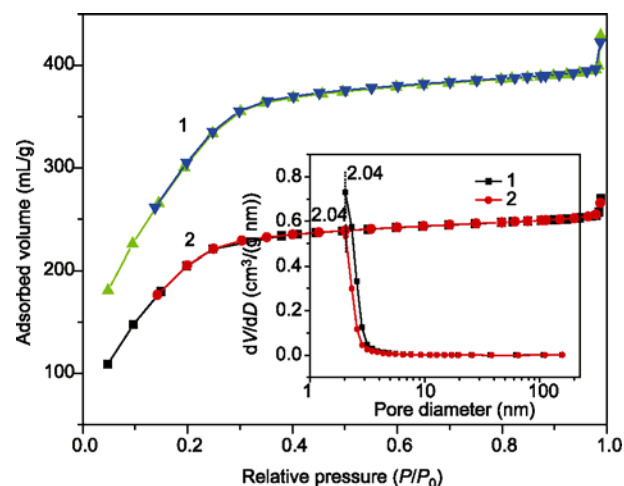


图 3 Ti-Me-HMS-0.3 (1) 和 3Me-Ti-Me-HMS-0.3 (2) 试样的 N_2 吸附等温线和孔径分布

对压力(P/P_0)这一现象来看, 该类样品具有相当数量的微孔, 从而导致了较大的比表面积(如表 1 所示), 这可能与三甲氧基甲基硅基水解后形成的甲基硅羟基在互相缩合过程中形成的多孔性和低温焙烧造成孔壁收缩程度较小有关^[1].

经过气相后接枝甲基后, 样品继续保持了典型的 IV 类等温线, 最可几孔径稍微有所降低, 吸附量有较大降低, 这是因为 Ti-Me-HMS 表面接枝了三甲基硅基而减小了孔径的缘故^[7]. 此外还发现, Ti-Me-HMS-0.1 在接枝后吸附量的降低程度要小于 Ti-Me-HMS-0.3 接枝后降低的程度, 这可能是因为后者在直接合成(共缩合)过程中引入了较多的甲基的缘故^[7]. 此结果也可以从二者相应的孔径分布曲线上看出来, Ti-Me-HMS-0.3 接枝甲基后最可几孔径所贡献的吸附量减少很多. 另外, 经过后甲基接枝后, 在高相对压力处($P/P_0 = 0.99$)代表层间孔毛细管冷凝的突跃的陡峭程度减小, 说明介孔材料 Ti-Me-HMS 的外表面也接枝了三甲基硅基, 而使晶间孔孔径减小^[7].

3.3 电镜(SEM和TEM)测试

图 4 分别给出了 Ti-Me-HMS-0.3 和 3Me-Ti-Me-HMS-0.3 的 SEM 图像. 从图中可以看出, 直接接枝法合成的 Ti-Me-HMS-0.3 呈现微米级的均匀颗粒, 经过气相后接枝甲基后颗粒的大小和均匀程度没有明显变化. 说明后气相接枝对分子筛的形貌没有显著的影响.

从图 5 试样的 TEM 图像可以看出, 后接枝前后试样的蠕虫状孔道结构形态均未改变, 说明其介孔结构保持完好^[2].

3.4 FTIR表征

图 6 给出了 Ti-Me-HMS 的红外图谱. 按照波数

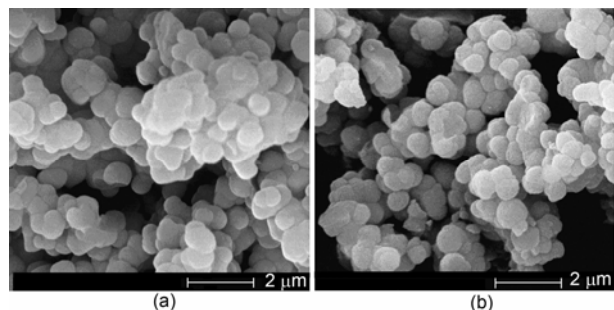


图 4 Ti-Me-HMS-0.3 (a) 和 3Me-Ti-Me-HMS-0.3 (b) 试样的 SEM 图像

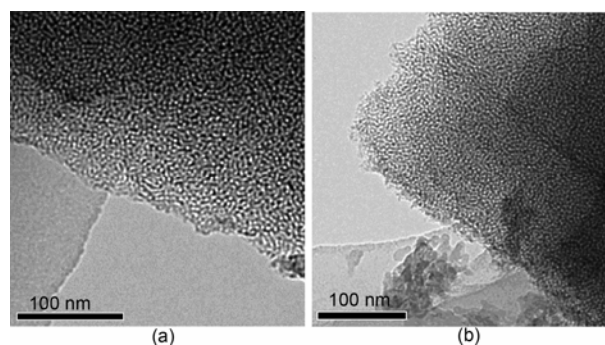


图 5 Ti-Me-HMS-0.3 (a) 和 3Me-Ti-Me-HMS-0.3 (b) 试样的 TEM 图像

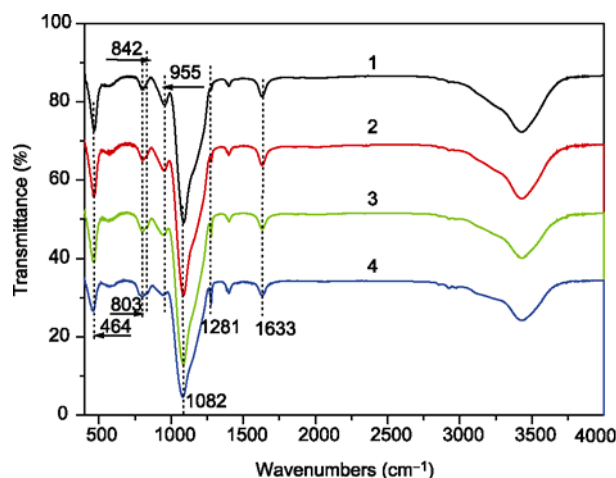


图 6 Ti-Me-HMS-0 (1), Ti-Me-HMS-0.1 (2), Ti-Me-HMS-0.2 (3) 和 Ti-Me-HMS-0.3 (4) 试样的 FTIR 图谱

从高到低, 各吸收峰可以归属如下: 3300~3700 cm^{-1} 可以归属为与氢键键合的表面硅羟基由于吸水而形成的大包峰, 2976 和 2932 cm^{-1} 处的两个吸收峰则是引入的甲基的 C-H 伸缩振动吸收峰^[15], 1633 cm^{-1} 是表面硅羟基的吸水峰, 1413 cm^{-1} 附近为甲基的 C-H 伸缩振动吸收峰, 1281 cm^{-1} 是 Si-CH₃ 的伸缩振动吸收峰^[12], 1082 cm^{-1} 峰为 Si-O-Si 的反对称伸缩振动, 950~960 cm^{-1} 附近为 Si-OH 和 Si-O-Ti 的吸收峰^[16, 17], 842 cm^{-1} 归属为 C-H 的振动吸收峰^[13], 803 cm^{-1} 处归属为骨架 Si-O-Si 的对称伸缩振动吸收峰, 464 cm^{-1} 是表面硅羟基的弯曲振动吸收峰^[18].

从图中还可以看出, 由 Ti-Me-HMS-0 到 Ti-Me-HMS-0.3, 随着引入的甲基含量的增加, 与硅羟基有关的吸收峰如 3738、3300~3700、1630、955 和 464 cm^{-1} 等峰的强度均随之减小, 而与甲基有关的特征峰如 2976、2932、1413 和 1462、1281、和 842 cm^{-1} 等峰

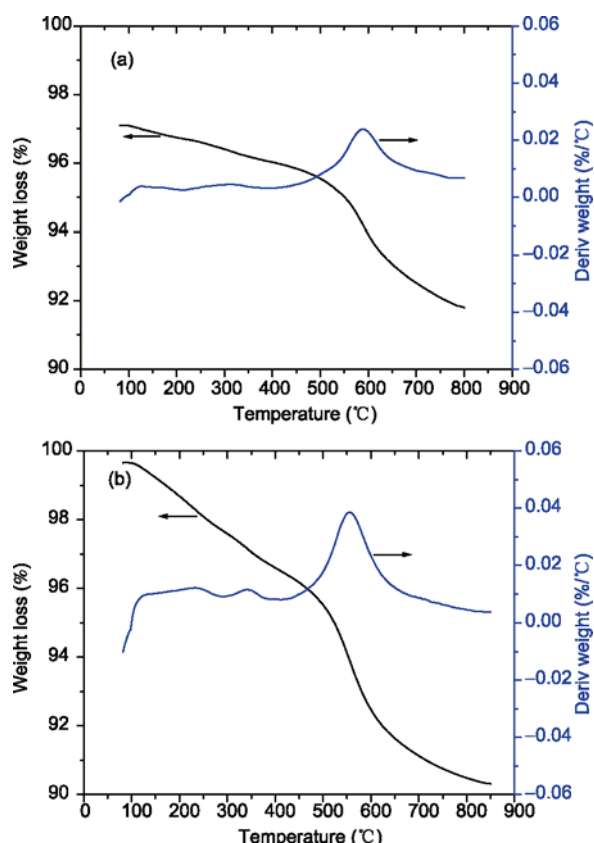


图9 Ti-Me-HMS-0.3(a)和3Me-Ti-Me-HMS-0.3(b)试样的热重(TG-DTG)曲线

范围的失重为进入分子筛骨架的甲基的热分解和氧化脱除; 700 °C 以上的失重则为分子筛表面羟基的缩合和骨架重组^[7, 17].

从图中可以看出, Ti-Me-HMS-0.3 微分热失重曲线中 400~700 °C 范围峰说明甲基硅基引入分子筛骨架, 而 3Me-Ti-Me-HMS-0.3 曲线中该范围峰比前者要大许多, 说明甲基硅基和三甲基硅基均引入分子筛骨架^[7, 17].

为了比较同一系列试样中引入甲基量随 MTMOS 投料量的变化, 将后气相接枝前后的 Ti-Me-HMS 和 3Me-Ti-Me-HMS 两组试样的热重曲线中 400~700 °C 范围的失重量对投料中的 x 值作图, 如图 10 所示. 从图中可以看出, 在直接合成 Ti-Me-HMS 的样品中, 引入的甲基量随投料中甲基的增加而增加, 其关系基本呈线性关系. 而在后气相接枝的系列 3Me-Ti-Me-HMS 样品中, 总的甲基引入量却随之降低, 这可能是因为当 x 较小时, 比如 Ti-Me-HMS-0.1 中有较多的硅羟基没有缩合, 可以与大量三

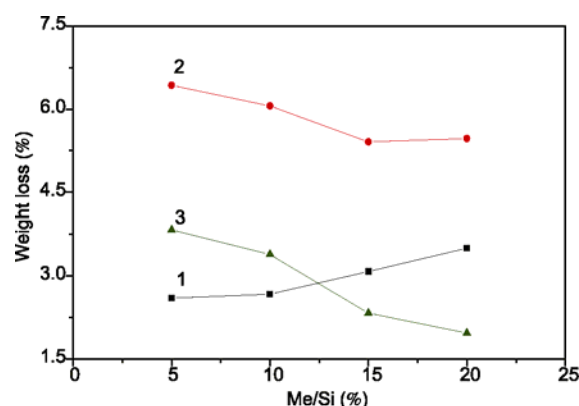


图10 样品的失重量(400~700)比较. 1, Ti-Me-HMS 系列样品的失重量; 2, 3Me-Ti-Me-HMS 系列样品的失重量; 3, Ti-Me-HMS 与 3Me-Ti-Me-HMS 系列样品失重量的差值

甲基硅基键合, 而当 x 较大时, 直接接枝甲基增多, 硅羟基缩合程度较大, 表面硅羟基减少, 使后气相接枝引入的三甲基硅基数量降低. 这个推断与图中 3Me-Ti-Me-HMS 在后气相接枝前后引入的甲基数量的差值的下降趋势是一致的. 上述结果说明, 直接合成 Ti-Me-HMS 中引入分子筛骨架的甲基量随 MTMOS 投料增加而增加, 相应地, 后气相接枝中引入的三甲基硅基量则随之减少.

3.7 亲水性测定

从表 1 可以看出, Ti-Me-HMS- x ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) 的吸水率比不含甲基的 Ti-Me-HMS-0 要低很多, 说明原位接枝甲基后显著提高了催化剂的疏水性能. 随着投料中甲基硅烷含量(x 值)的增加, 样品的吸水率逐渐减少, 说明引入的甲基增多而导致疏水性逐渐增大, 与上述热重分析结果一致. 经过进一步气相接枝三甲基硅基后, 3Me-Ti-Me-HMS 的吸水率大大减少, 说明残留的硅羟基被接枝三甲基硅基而消除, 最终进一步提高了表面疏水性.

为了直观地反映出试样气相接枝前后的亲水、亲油性的变化, 图 11 给出了试样 Ti-Me-HMS-0.3 和 3Me-Ti-Me-HMS-0.3 在水中的存在状态. 从图中可见, 3Me-Ti-Me-HMS-0.3 几乎全部漂浮在水面, 而 Ti-Me-HMS-0.3 试样大部分已经沉入水下. 说明 Ti-Me-HMS-0.3 是高亲水性的, 而后气相接枝后 3Me-Ti-Me-HMS-0.3 已显示非常弱的亲水性(强的疏水性或亲油性).



图 11 3Me-Ti-Me-HMS-0.3(1) 和 Ti-Me-HMS-0.3(2)试样在水中的存在状态

3.8 元素分析(ICP-AES)

表 1 显示, Ti-Me-HMS- x 样品中的 Si/Ti 值随着投料中 x 值和接枝的甲基量的增加而有所减小, 说明 Ti 含量随着引入甲基的增加而稍有增加. Igarashi^[11]在对 Ti-MCM-41 进行原位接枝苯基和 Bhaumik^[16]在对 Ti-MCM-41 进行原位接枝甲基的研究中都发现了这一现象. 经过气相接枝三甲基硅基后, Ti 含量有所减少, 这显然是因为 Ti-Me-HMS 经过后接枝后增大了 Si 的量.

3.9 DR UV-vis表征

图 12 和图 13 分别给出了 Ti-Me-HMS-0.1 和 Ti-Me-HMS-0.3 气相接枝前后的 DR UV-vis 图谱. 从图中可以看出, Ti-Me-HMS-0.1 和 Ti-Me-HMS-0.3 均在 217~220 nm 附近有一较强的峰, 代表四配位的 Ti 物种, 经过气相接枝后, 该峰低移至 212~215 nm. 根据 Peña^[7]的观点, 这主要是因为开放的(opened)四配位 Ti (即 $(\text{Si-O})_3\text{-Ti-OH}$)变成了封闭的四配位 Ti (即 $(\text{Si-O})_3\text{-Ti-OSi}(\text{CH}_3)_3$)而使 UV 产生蓝移的缘故. 另外, 经过气相接枝改性以后谱带强度降低, 可能是因为样品中 Ti 含量降低(Si 含量增加)的缘故^[7].

3.10 催化性能

从表 1 可以看出, 随着投料中 x 值的增大, Ti-Me-HMS 的 CHP 转化率稍有增加, 主要是因为 Ti 含量有所增加的缘故. 经过气相接枝三甲基硅基后, 3Me-Ti-Me-HMS 的活性(CHP 转化率)和 CHP 有效利用率均有所提高. 这主要是因为, Si-OH 和 Ti-OH 被接枝三甲基硅基后(使封闭的 Ti 含量增加)减少了可作为酸性位的 -OH 数量, 有效减少了 CHP 的无效分解. 同时还发现, 经过气相后接枝改性后, 3Me-Ti-

Me-HMS 的环氧环己烷选择性已接近 100%, 说明后接枝改性后催化剂的表面亲水性大大减小(见表 1 的亲水性数据), 防止了环氧化物开环副反应的发生, 从而提高了催化剂的选择性, 因而也延缓了催化剂的失活速率^[7, 15]. 但是, 经过气相接枝后的 3Me-Ti-Me-HMS 的活性(CHP 转化率)提高程度并不是很大, 这可能是因为后接枝前 Ti-Me-HMS 的 Ti 含量稍低的缘故. 因此, 如何提高共缩合法合成分子筛样品中钛的含量是工作下一步的重要研究内容.

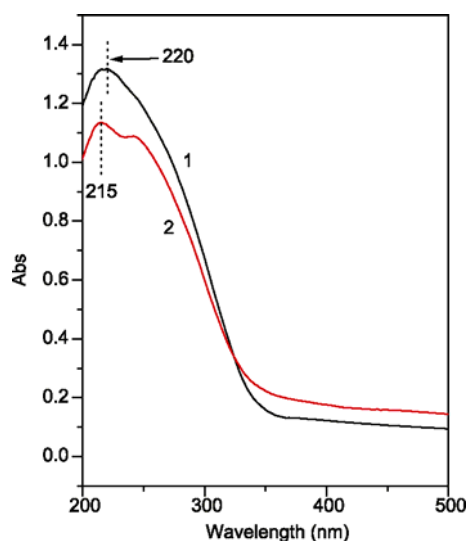


图 12 Ti-Me-HMS-0.1 (1)和 3Me-Ti-Me-HMS-0.1 (2)试样的紫外图谱

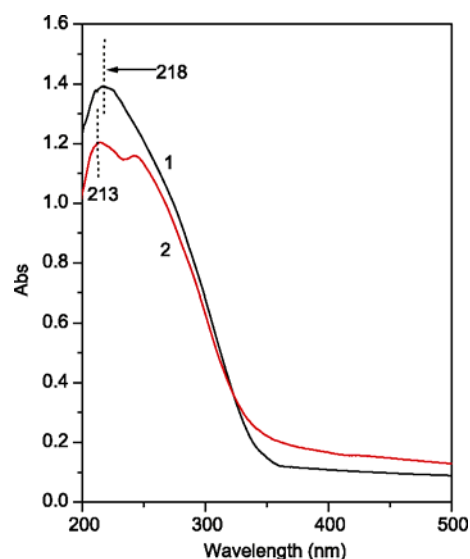


图 13 Ti-Me-HMS-0.3(1)和 3Me-Ti-Me-HMS-0.3(2)试样的紫外图谱

表 1 催化剂的物化和催化性能

Sample number	Si/Ti (mol mol ⁻¹)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	D^{a} (nm)	V^{b} (cm ³ g ⁻¹)	H^{c} (%)	X_{CHP} (%)	E_{CHP} (%)	S_{CHO} (%)
Ti-Me-HMS-0	79	— ^{d)}	—	—	19.2	64.3	93.4	97.5
Ti-Me-HMS-0.1	73	1144.5	2.10	0.632	13.5	66.4	93.0	97.6
Ti-Me-HMS-0.2	68	—	—	—	8.1	68.8	92.8	97.0
Ti-Me-HMS-0.3	64	1197.5	2.04	0.664	7.0	70.7	92.6	96.5
3Me-Ti-Me-HMS-0	117	—	—	—	0.08	72.1	99.3	100
3Me-Ti-Me-HMS-0.1	110	1060.2	2.08	0.615	0.13	74.7	98.0	99.8
3Me-Ti-Me-HMS-0.2	103	—	—	—	0.10	77.1	99.5	100
3Me-Ti-Me-HMS-0.3	99	820.3	2.04	0.418	0.10	79.6	98.0	100

a) Average pore diameter; b) pore volume calculated from BET measurement; c) hydrophilicity of samples measured on basis of the method in Section 2.3; d) —, not measured.

4 结论

采用正硅酸乙酯与三甲氧基甲基硅烷(MTMOS)共缩合法合成原位接枝甲基的 Ti-Me-HMS 分子筛,再用后气相接枝法对其进行接枝三甲基硅基表面改性,获得高度疏水性的介孔分子筛催化剂 3Me-Ti-Me-HMS。

表征结果表明,合成的 Ti-Me-HMS 具有典型的介孔结构特征和较高的表面疏水性,经过气相接枝三甲基硅基后,孔径和比表面有一定程度的降低,介孔结构仍然保持,表面疏水性得到进一步提高。

环己烯环氧化催化评价结果表明,经过气相接

枝三甲基硅基后, 3Me-Ti-Me-HMS 的活性和选择均比 Ti-Me-HMS 有所增加,这是因为,后接枝减少了可作为酸性位的 Ti-OH 和 Si-OH 数量,增加了催化剂的表面疏水性,抑制了 CHP 的无效分解和环氧化物的开环反应,从而延缓了催化剂的失活速率。

鉴于上述结果,对两步法接枝改性的进一步改进应主要集中在三个方面:首先,改进溶剂抽提手段,使模板剂在尽量完全脱除的前提下减少 Ti 流失;其次,改善热处理手段,增加表面硅羟基和骨架的缩合程度,从而使介孔结构更加规整;第三,两步接枝手段的新方法还可拓展用于引进其他功能基团,如巯基、卤素、氨基、环氧基等,可望获得新的功能材料。

致谢 本工作得到河南省科技攻关计划(重点项目)(092102210221)和河南省教育厅自然科学研究计划项目(2009B150025)资助,特此致谢。

参考文献

- Kresge CT, Leonowicz ME, Roth WJ, Vartuli JC, Beck JS. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 1992, 359: 710—712
- Tanev PT, Chibwe M, Pinnavaia TJ. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. *Nature*, 1994, 368: 321—323
- Zhao DY, Feng JL, Huo QS, Melosh N, Fredrickson GH, Chmelka BF, Stucky GD. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 1998, 279: 548—552
- Corma A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem Rev*, 1997, 97: 2373—2420
- 王月娟, 王雪俐, 谢冠群, 鲁继青, 金炜阳, 刘西敬, 罗孟飞. CuO/SBA-15 催化剂上巴豆醛选择性加氢. *催化学报*, 2008, 29(5): 482—488
- 侯冬梅, 周峰, 李翔, 王林英, 王安杰. MCM-41 负载的 Pd 催化剂加氢脱硫反应性能. *石油学报(石油加工)*, 2009, 25(4): 167—172
- Peña ML, Dellarocca V, Rey F, Corma A, Coluccia S, Marchese L. Elucidating the local environment of Ti(IV) active sites in Ti-MCM-48: A comparison between silylated and calcined catalysts. *Micropor Mesopor Mater*, 2001, 44—45: 345—356
- Marchese L, Maschmeyer, T, Gianotti E, Coluccia S, Thomas JM. Probing the titanium sites in Ti-MCM-41 by diffuse reflectance and photoluminescence UV-vis spectroscopies. *J Phys Chem*, 1997, 101: 8836—8838
- Li KT, Lin PH, Lin SW. Preparation of Ti/SiO₂ catalysts by chemical vapor deposition method for olefin epoxidation with cumene

- hydroperoxide. *Appl Catal*, 2006, 301: 59—65
- 10 Melero JA, Grieken R van, Morales G. Advances in the synthesis and catalytic applications of organosulfonic-functionalized mesostructured materials. *Chem Rev*, 2006, 106: 3790—3812
- 11 Igarashi N, Kidani S, Ahemaito R, Hazuhito H, Tatsumi T. Direct organic functionalization of Ti-MCM-41: Synthesis condition, organic content, and catalytic active. *Micropor Mesopor Mater*, 2005, 81: 97—105
- 12 Cagnoli MV, Casuscelli SG, Alvarez AM, Bengoa JF, Gallegos NG, Crivello M E, Herrero ER, Marchetti SG. Ti-MCM-41 silylation: Development of a simple methodology for its estimation—Silylation effect on the activity and selectivity in the limonene oxidation with H_2O_2 . *Catal Today*, 2005, 107–108: 397—403
- 13 Lin KF, Wang LF, Meng FY, Sun ZH, Yang Q, Cui YM, Jiang DZ, Xiao FS. Formation of better catalytically active titanium species in Ti-MCM-41 by vapor-phase silylation. *J Catal*, 2005, 235: 423—427
- 14 Tuel A. Modification of mesoporous silicas by incorporation of heteroelements in the framework. *Micropor Mesopor Mater*, 1999, 27: 23—33
- 15 Sever RR, Alcalá R, Dumesic JA, Root TW. Vapor-phase silylation of MCM-41 and Ti-MCM-41. *Micropor Mesopor Mater*, 2003, 66: 53—67
- 16 Bhaumik A, Tatsumi T. Organically modified titanium-rich Ti-MCM-41, efficient catalysts for epoxidation reactions. *J Catal*, 2000, 189: 31—39
- 17 Müller CA, Maciejewski M, Mallat T, Baiker A. Organically modified titania-silica aerogels for the epoxidation of olefins and allylic alcohols. *J Catal*, 1999, 184: 280—293
- 18 张美英, 王乐夫, 黄仲涛. Cu-HMS 分子筛的合成条件及其催化性能. *催化学报*, 2003, 24(12): 914—918

Preparation, characterization, and catalytic performance of a novel methyl-rich Ti-HMS mesoporous molecular sieve with high hydrophobicity

LI XueFeng¹, XU ZhiHong¹, GAO HuanXin² & CHEN QingLing²

¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Xuchang University, Xuchang 461000, China

² Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China

Abstract: A novel methyl-rich Ti-containing hexagonal mesoporous silica (Ti-HMS) molecular sieve with high hydrophobicity has been prepared by a two-step method involving co-condensation followed by vapor-phase methyl grafting. The sample was characterized by XRD, N_2 adsorption, FTIR, UV-visible and ^{29}Si NMR spectroscopies, TG, ICP-AES, and hydrophilicity measurements, and its catalytic performance was evaluated using the epoxidation of cyclohexene as a probe reaction. The Ti-HMS material retains a typical mesoporous structure and compared with a co-condensed Ti-HMS prepared in a one-step method possesses more methyl groups and higher hydrophobicity, and also exhibits better catalytic activity and selectivity.

Keywords: two-step methyl grafting, high hydrophobicity, methyl-rich, Ti-HMS, epoxidation of cyclohexene