



Synthesis and characterization of titanium silicate-2

F. Salehirad¹, H.R. Aghabozorg^{1,2}, M. Manoochehri³, H. Aghabozorg^{2,4}

1- *Research Institute of Petroleum Industry, Tehran.*

E-Mail: Salehirad@ripi.ir

2- *Islamic Azad University North Tehran Branch.*

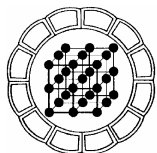
3- *Islamic Azad University Central Tehran Branch.*

4- *Teacher Training University of Tehran.*

(received: 5/10/2002, received in revised form: 10/6/2003)

Abstract: Titanium silicate-2 (TS-2) is synthesized in the presence of different amounts of methylamine. The as-synthesized samples were characterized using IR, DRS UV and SEM techniques. The effect of hydrogen fluoride and methylamine on the synthesis is studied. Results showed that the TS-2 crystallinity and titanium content in the framework increase with addition of both hydrogen fluoride and methylamine to the gel mixture, respectively. It seems that the methylamine plays an important role to promote formation of Si-O-Ti oligomeric species. But, hydrogen fluoride improves the crystallinity of the product via increasing the solubilities of the oligomers in the gel.

Keywords: *Titanium silicate-2, TS-2, Synthesis, Characterization.*



سنتز و شناسایی تیتانیم سیلیکات-2

فتح الله صالحی راد¹، حمید رضا آقا بزرگ^{1و2}، محبوبه منوچهری³،
حسین آقابزرگ^{4و2}

1- تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، صندوق پستی 4163-18745.

پست الکترونیکی: Salehirad@ripi.ir

2- دانشکده شیمی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال.

3- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکزی.

4- تهران، دانشکده شیمی دانشگاه تربیت معلم.

(دریافت مقاله 1381/8/14 ، دریافت نسخه نهایی 1382/3/20)

چکیده: در این کار پژوهشی تیتانیم سیلیکات - 2، یک بار بدون استفاده از متیل آمین و بار دیگر با به کارگیری مقادیرهای متفاوتی از متیل آمین تهیه، و سپس اثر هیدروژن فلوئورید در سنتز نمونه‌ها بررسی شد. الگوی پراش پرتو X، طیفهای IR، DRS UV، و تصویرهای SEM نمونه‌های تهیه شده، با نمونه مرجع TS-2 مقایسه شدند. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهند که افزایش هیدروژن فلوئورید و متیل آمین در ژل اولیه، به ترتیب موجب افزایش بلوری شدن و میزان تیتانیم در فراورده می‌شود. به نظر می‌رسد که متیل آمین نقش مهمی در تشکیل گونه‌های الیگومری Si-O-Ti در نفوذ تیتانیم به شبکه، ایفا می‌کند. اما هیدروژن فلوئورید از طریق افزایش حلالیت این گونه‌ها، میزان بلوری شدن را افزایش می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: تیتانیم سیلیکات-2، TS-2، سنتز، شناسایی.

مقدمه

غربالهای مولکولی از نوع تیتانیوم سیلیکات در سالهای اخیر مورد توجه قرار گرفته‌اند. به عنوان معروفترین غربالهای مولکولی حاوی تیتانیوم می‌توان از تیتانیوم سیلیکات-1 (TS-1) و تیتانیوم سیلیکات-2 (TS-2) نام برد که در آنها یونهای تیتانیوم به ترتیب در شبکه‌های MFI (مشابه ZSM-5) و MEL (مشابه ZSM-11) قرار گرفته‌اند. ساختار لایه‌ها، نوع و ابعاد کانالها در TS-1 و TS-2 به طور کامل با ساختار ZSM-5 و ZSM-11 مطابقت دارد. تنها وجه تمایز آنها در این است که در TS-1 و TS-2 تمامی یونهای آلومینیم شبکه با یون تیتانیوم جایگزین شده است. به دلیل مکانهای ویژه تیتانیوم در این ترکیبها، تیتانیوم سیلیکاتها فعالیت کاتالستی و گزینش‌پذیری بسیار خوبی در واکنشهای اکسایشی از خود نشان می‌دهند. این امر موجب توجه ویژه به سنتز این ترکیبها به روشهای گوناگون شده است [1].

در سنتز معمولی TS-1 و TS-2، از تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) به عنوان منبع تامین Si، تیتانیوم تترا بوتوکسید (TBOT) به عنوان منبع تامین Ti و تترا آلکیل آمونیوم هیدروکسید به عنوان قالب‌گیر آلی استفاده می‌شود. از تترا آلکیل آمونیوم هیدروکسید، افزون بر نقش قالب‌گیر، به منظور ایجاد محیط بازی جهت آبکافت تترا اتیل اورتو سیلیکات استفاده شده است [2]، زیرا TEOS تنها به وسیلهٔ باز قوی آبکافت می‌شود. برای این منظور از هیدروکسید فلزهای قلیایی مانند NaOH و یا KOH نمی‌توان استفاده کرد، زیرا افزودن فلزهای قلیایی باعث تشکیل گونه‌های Ti-O-Na و یا Ti-O-K می‌شود که از نفوذ تیتانیوم به شبکه جلوگیری می‌کنند [3]. پس از سنتز تیتانیوم سیلیکات-1 برای نخستین بار در سال 1983 توسط Taramasso [4]، تلاشهای زیادی به منظور تهیهٔ این ترکیبها با استفاده از مواد ارزانتر صورت گرفته است. در این کار پژوهشی امکان استفاده از مخلوط TBAOH و متیل آمین در سنتز TS-2، و همچنین اثر استفاده از هیدروژن فلئوئورید در ترکیب ژل اولیه مورد بررسی قرار می‌گیرد.

مواد و روشها

الف) مواد و دستگاهها

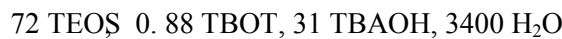
مواد مورد استفاده در این کار پژوهشی تترا اتیل اورتو سیلیکات، تترا بوتیل آمونیوم هیدروکسید (20٪)، تیتانیوم بوتوکسید، هیدروژن فلئوئورید (40٪) و متیل آمین (40٪) هستند که تمام آنها ساخت شرکت مرک (Merck) اند.

مطالعات پراش پرتو X به وسیله دستگاه SEIFERT XRD 3003 صورت گرفت. دستگاه IR از نوع BOMEM MB100 و نمونه‌های به کار گرفته شده به صورت قرص KBr بودند.

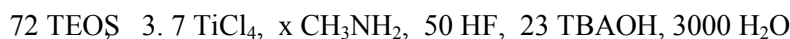
دستگاه UV - Vis از نوع CARRY 500 بود. عنصرسنجی با دستگاه XRF از نوع OXFORD ED 2000 انجام شد.

ب) روشها

طرز تهیه نمونه استاندارد (نمونه 1): TS-2 با استفاده از مخلوط ژلی شامل تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS)، تترا بوتیل آمونیوم هیدروکسید (TBAOH) و تیتانیوم بوتوکسید (TBOT) در یک اتوکلاو در 443 K و به مدت 4 روز مطابق روش گزارش شده توسط S. Reddy و همکارانش تهیه شد [4]. مخلوط ژل استفاده شده برای تهیه این نمونه دارای ترکیب مولی زیر بود:



طرز تهیه نمونه‌های 2، 3 و 4: در سنتز این نمونه‌ها، تترا اتیل اورتو سیلیکات به محلولی شامل TBAOH و متیل آمین افزوده شد. این مخلوط را در دمای اتاق به مدت یک ساعت همزدیم، و سپس مقدار محاسبه شده‌ای از تیتانیوم کلرید حل شده در 2 میلی لیتر ایزوپروپیل الکل را قطره قطره و با همزدن شدید به آن افزودیم. با افزودن هیدروژن فلئوژن فلئوژن به عنوان عامل کمپلکس دهنده به مخلوط، در نهایت مقدار معینی آب دو بار تقطیر شده به آن اضافه کردیم. مخلوط را پیش از ریختن در فلاسک تفلونی، به مدت 2 ساعت در دمای 353 K همزده و سپس در یک اتوکلاو با دمای 443 K به مدت 4 روز قرار داده شد. ترکیب مولی ژل به صورت زیر بوده است:



(در نمونه 2، $x = 320$ و در نمونه 3، $x = 160$ و در نمونه 4، $x = 80$ داده شده‌اند.)

طرز تهیه نمونه 5، 6 و 7: به مخلوطی از تترا بوتیل آمونیوم هیدروکسید، تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) و هیدروژن فلئوژن فلئوژن که تا دمای 5°C سرد شده بود، سیلیکون تترا کلرید و سپس تیتانیوم تترا کلرید افزوده شدند. این مخلوط را به مدت 1 تا 2 ساعت در دمای اتاق همزده و سپس متیل آمین و مقدار لازم آب دو بار تقطیر شده را به آن اضافه کردیم و درون یک اتوکلاو در دمای 443 K به مدت 7 روز قرار دادیم. ترکیب مولی ژل استفاده شده برای تهیه نمونه‌ها به صورت زیر بوده است:



(در نمونه 5، $x = 50$ و در نمونه 6، $x = 25$ و در نمونه 7، $x = 0$ داده شده‌اند.)

رسوب حاصل از سه روش متفاوت، صاف و با آب مقطر شسته شد. این رسوب در 373 K به مدت 6 تا 8 ساعت خشک و سپس در 823 K به مدت 16 ساعت تکلیس شد. جدول 1 نسبت مولی ژل اولیه نمونه‌های سنتزی را نشان می‌دهد.

جدول 1 نسبت مولی مواد در زل اولیه در نمونه های سنتزی

نمونه	H ₂ O	CH ₃ NH ₂	HF	TBAOH	TiCl ₄	TBOT	SiCl ₄	TEOS	زمان(روز)
1	3400	---	---	31	---	0,88	---	72	4
2	3000	320	50	23	3,7	---	---	72	4
3	3000	160	50	23	3,7	---	---	72	4
4	3000	80	50	23	3,7	---	---	72	4
5	3000	320	50	23	3,7	---	36	36	7
6	3000	320	25	23	3,7	---	36	36	7
7	3000	320	---	23	3,7	---	36	36	7

بحث و برداشت

الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های 1 تا 5 با الگوی پراش پرتو X ساختار MEL مطابقت کامل دارد [5]. ولی در الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های 6 و 7 قله‌های سرشتی ساختار MEL ($2\theta = 7,93, 14,8, 8,81, 23,94, 23,13$) در حال پیدایشند (شکل 1). نتیجه تجزیه عنصرسنجی با XRF، در جدول 2 آورده شده است. چنانکه مشاهده می‌شود روند افزایش نسبت Si/Ti برای نمونه‌های 1 تا 5 به صورت زیر است:

$$\text{نمونه 4} < \text{نمونه 3} < \text{نمونه 5} < \text{نمونه 2} < \text{نمونه 1}$$

به این ترتیب، نمونه 1 بیشترین مقدار تیتانیوم و نمونه 4 کمترین مقدار تیتانیوم را دارد. این امر به دلیل استفاده از منابع متفاوت تیتانیوم و مقادیر متفاوت متیل آمین در روشهای سنتزی است. در نتیجه افزایش مقدار متیل آمین و استفاده از تیتانیوم بوتوکسید منجر به مقدار بیشتر تیتانیوم در شبکه شده است.

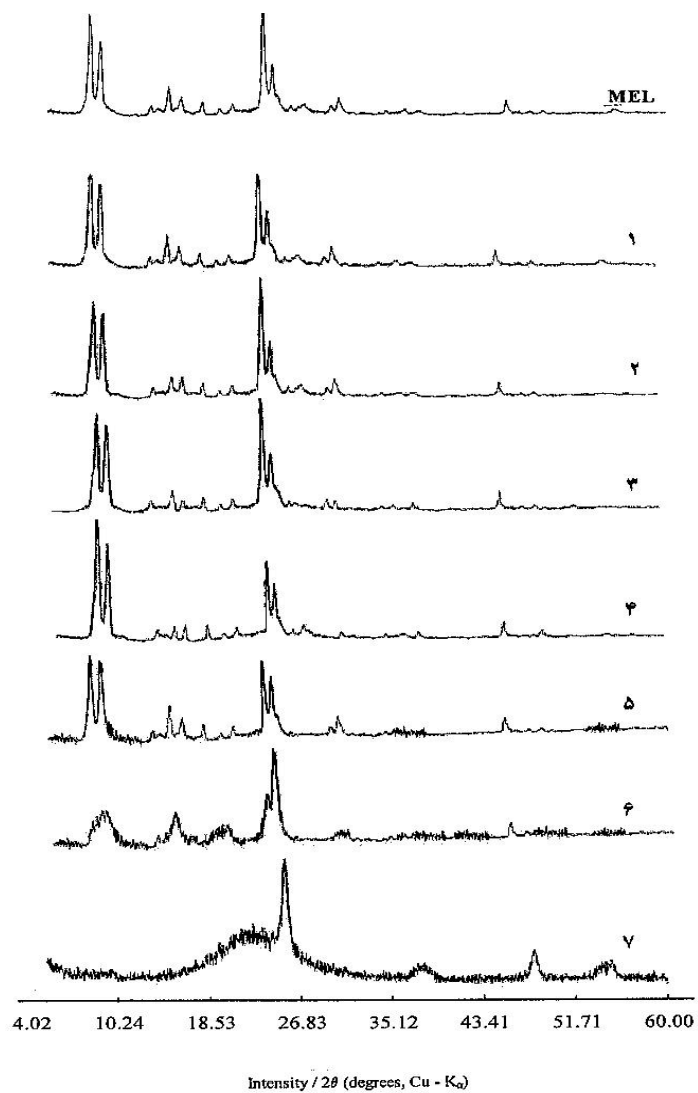
در طیف DRS UV Vis نمونه‌های سنتزی 1 تا 5 نوار جذبی در ناحیه 214 nm مشاهده می‌شود (شکل 2). این نوار به انتقال بار اکسیژن به مدارهای خالی (IV) Ti در حالت چهاروجهی نسبت داده می‌شود [5]. فقدان نوار جذبی در ناحیه‌های دیگر حاکی از عدم وجود تیتانیوم خارج از شبکه در ساختار بلور است. روند کاهش شدت نوار جذبی در طیف DRS UV برای نمونه‌های 1 تا 5 به صورت زیر است:

$$\text{نمونه 4} > \text{نمونه 3} > \text{نمونه 5} > \text{نمونه 2} > \text{نمونه 1}$$

این ترتیب با توجه به نسبت Si/Ti حاصل از نتایج XRF، به طور کامل با روند کاهش مقدار تیتانیوم داخل شبکه مطابقت دارد.

جدول 2 نسبت Si/ Ti در فراورده‌ها.

5	4	3	2	1	نمونه
58,67	159,08	62,49	47,83	41,23	Si/ Ti

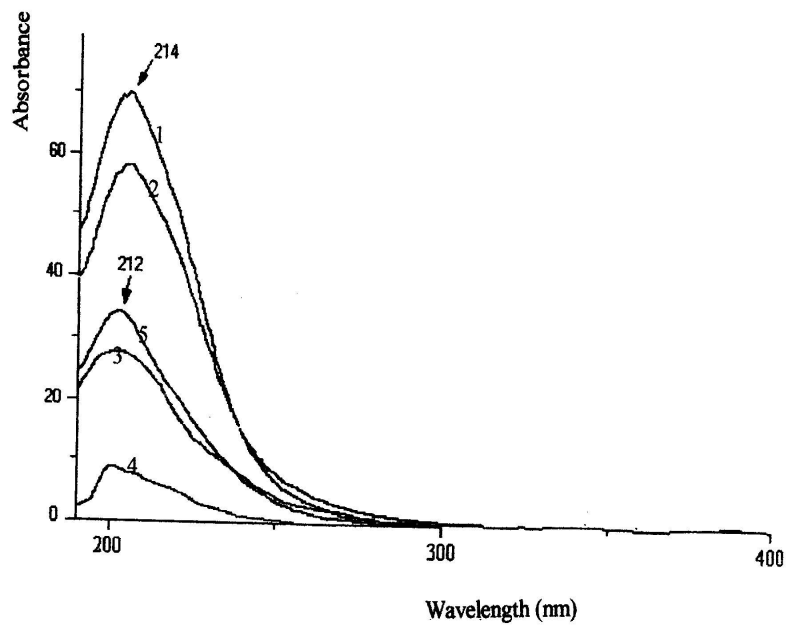


شکل 1 الگوهای پراش پرتو X ساختار MEL و نمونه های 1 تا 7.

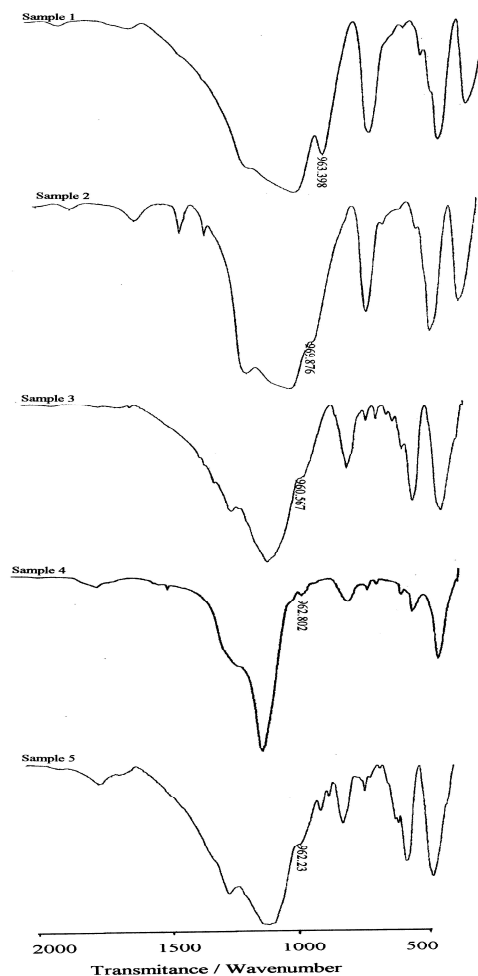
در طیف زیر قرمز نمونه های 1 تا 5 نوار جذبی در گستره $960-969\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش کششی واحدهای $[\text{SiO}_4]$ متصل به یونهای Ti^{4+} ($\text{O}_3\text{Si-O-TiO}_3$) مربوط می شود (شکل 3) [4]. شدت این نوار با افزایش مقدار Ti درون شبکه افزایش می یابد. چنانکه شکل نشان می دهد، شدت نوار جذبی گستره $960-969\text{ cm}^{-1}$ در نمونه 1 که مقدار تیتانیوم شبکه آن بیش از نمونه های دیگر است، بیشتر است. بنابراین، وجود نوار جذبی در این ناحیه دلالت بر آن دارد که تیتانیوم وارد شبکه شده است. ترتیب کاهش شدت نوار جذبی سرشتی ($\text{O}_3\text{Si-O-TiO}_3$) در طیف زیر قرمز نمونه های 1 تا 5 به صورت زیر است:

نمونه 4 > نمونه 3 > نمونه 5 > نمونه 2 > نمونه 1

روند این کاهش به طور کامل با روند کاهش مقدار تیتانیوم درون شبکه با استفاده از نتیجه های XRF و نیز نتیجه های حاصل از طیف DRS UV، مطابقت کامل دارد. تصویرهای SEM نمونه های 1، 2 و 5 در شکل 4 آورده شده اند. نمونه 1 که با استفاده از TBOT به عنوان منبع Ti و قالب گیر TBAOH تهیه شده است، دارای بلورهای بسیار ریزی است. در صورتی که در نمونه های دیگر با استفاده از TiCl_4 به عنوان منبع Ti و مخلوطی از TBAOH و متیل آمین دانه های بلوری بزرگتر می شوند. با استفاده از دو منبع Si، دانه های بلوری باز هم درشت تر شده، بلورهایی با اندازه $10 \times 20\ \mu\text{m}$ حاصل می شوند.



شکل 2 طیفهای DRS UV نمونه‌های 1 تا 5.

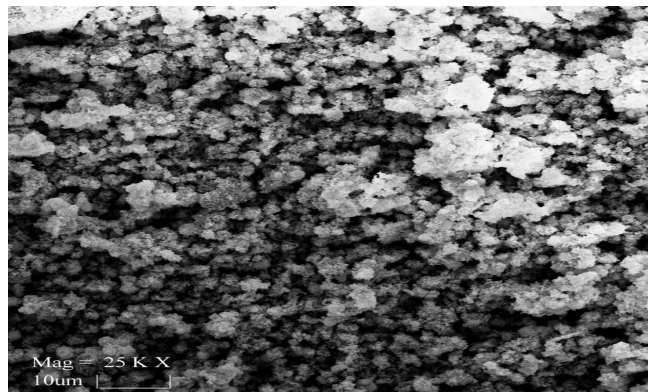


شکل 3 طیفهای IR نمونه‌های 1 تا 5.

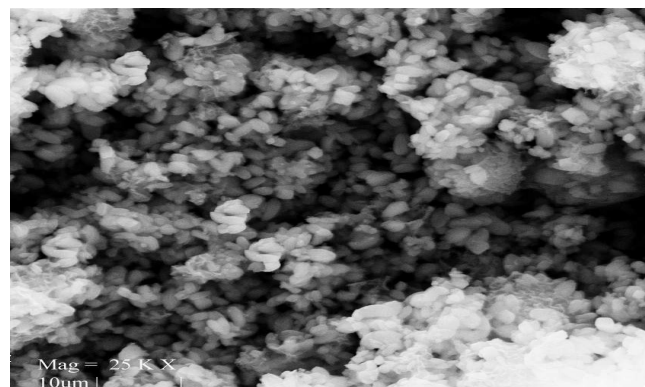
بررسی اثر متیل آمین و هیدروژن فلورید در سنتز TS-2

به منظور بررسی اثر متیل آمین در سنتز TS-2، مقدارهای متفاوتی از متیل آمین در سنتز نمونه‌های 2، 3 و 4 استفاده شد. نمونه 4 که مقدار متیل آمین آن 1/4 برابر نمونه 2 بود، نوار ناحیه 960 cm^{-1} IR را بخوبی نشان نمی‌دهد، و مطابق نتیجه‌های به دست آمده از XRF مقدار Ti موجود در این نمونه بسیار کم است. در نمونه 3 که مقدار متیل آمین آن 2 برابر نمونه 4 بود، شدت نوار جذبی ناحیه 960 cm^{-1} افزایش یافته است که نشانگر افزایش مقدار تیتانیوم موجود در شبکه است. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که چنانچه مقدار متیل آمین در ژل اولیه به مقدار مناسب نباشد، ورود Ti به شبکه زئولیت به سختی صورت می‌گیرد. به نظر

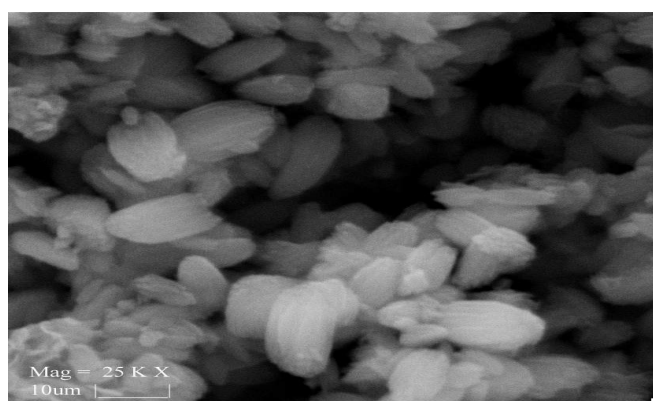
می‌رسد که متیل آمین نقش مهمی در تشکیل گونه‌های الیگومری Si-O-Ti برای وارد شدن تیتانیوم به شبکه، ایفا می‌کند [7].



(الف)



(ب)



(ج)

شکل 4 تصویرهای SEM نمونه‌های 1(الف)، 2(ب) و 3(ج) و 4(د) و 5(ه).

به منظور بررسی اثر هیدروژن فلئورید بر سنتز TS-2، در نمونه شماره 6 مقدار هیدروژن فلئورید به نصف مقدار آن در نمونه شماره 5 کاهش داده شد، و در سنتز نمونه 7 از هیدروژن فلئورید استفاده نشد. بررسی الگوهای پراش پرتو X این سه نمونه، حاکی از آن است که در نمونه 7 حتی پس از گذشت 7 روز از زمان واکنش، هنوز قله‌های سرشتی ساختار MEL مشاهده نشده است. اما در نمونه 6، قله‌هایی در ناحیه‌های مورد انتظار برای ساختار MEL دیده شده‌اند. بنابر گزارشهای موجود، یون فلئورید حلالیت گونه‌های Si و Ti را افزایش می‌دهد و در نتیجه موجب افزایش سرعت بلوری شدن تیتانیوم سیلیکات می‌شود [7].

مراجع

- [1] Grieneisen J.L., Kessler H., Fache E., Govic A.M., Microporous and Mesoporous Mterials, **37** (2000) 379.
- [2] Zhou J., Wang X., Chinese J. Chem., **18** (2000) 42.
- [3] Khouw C.B., Davis M.E., J. Catal., **151** (1995) 77.
- [4] Shudhakar Reddy J., Sivasanker S., Ratnasamy P., J. Mol. Catal., **69** (1991) 383.
- [5] Shudhakar Reddy J., Kumar R., J. Catal., **130** (1991) 440.
- [6] Deo G., Turek A.M., Wachs I.E., Huybrechts D.R.C., Jacobs P.A., Zeolites **13** (1993) 365.
- [7] Shibata M., Gabelica Z., Zeolites **19** (1997) 246.