Vol. 32 No. 6 Dec. 2008

文章编号:1673-5005(2008)06-0142-05

硅源对介孔分子筛结构、性能的影响

赵瑞玉1,2,徐永强1,殷长龙2,赵会吉1,刘晨光1

(1. 中国石油大学 中国石油天然气集团公司催化重点实验室, 山东 东营 257061; 2. 中国石油大学 重质油加工国家重点实验室,山东 东营 257061)

摘要:以正硅酸乙酯(TEOS)、气相白炭黑(fumed-silica)、硅溶胶为无机组装源,以 CTAB 为模板剂分别于碱性与酸性介质中组装介孔分子筛。采用 X 射线衍射(XRD)、BET 比表面测试、²⁹ Si MAS NMR 等分析方法对所合成介孔材料进行表征,考察了无机硅源对所组装的介孔结构的有序度和水热稳定性的影响。实验结果表明:碱性介质中所组装的介孔结构的有序度与水热稳定性由高到低顺序为硅溶胶,fumed-silica,TEOS;晶化温度从 120 ℃ 提高到 150 ℃,fumed-silica 为硅源的介孔结构从六方相转化为立方相,而硅溶胶为硅源的则不变;酸性介质中 3 种硅源均可以组装出有序度较高的介孔材料,其有序度由高到低顺序为硅溶胶,fumed-silica,TEOS,并且 fumed-silicae 有序度远高于TEOS。

关键词:介孔分子筛; 硅源; 组装

中图分类号:TE 624.95 文献标识码:A

Effects of silica source on structure and properties of mesoporous melecular sieve

ZHAO Rui-yu^{1,2}, XU Yong-qiang¹, YIN Chang-long², ZHAO Hui-ji¹, LIU Chen-guang¹

- (1. Key Laboratory of Catalysis, PetroChina, China University of Petroleum, Dongying 257061, China;
- 2. State Key Laboratory for Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Dongying 257061, China)

Abstract: Using tetraethyl orthosilicate (TEOS), fumed-silica and silicasol as silica sources, and cetyltriethylammonium bromide as templating agent, the mesoporous molecular sieves were synthesized in basic and acidic medium. The synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), BET method of surface-to-volume ratio and 29 Si MAS nuclear magnetic resonance (NMR). The effects of inorganic silica sources on order degree and hydrothermal stability of the assembly mesoporous structure were studied. The experimental results show that the silica sources assembled in basic medium in discending sequence of order degree and hydrothermal stability are as follows: silicasol, fumed-silica, and TEOS. When crystallization temperature rises from 120 $^{\circ}$ C to 150 $^{\circ}$ C, the mosoporous structure with fumed silica as silica source changes from p6m to cubic, but the mosoporous structure with silicasol as silica source does not change. In acidic medium, all three silica source can be assembled into the mesoporous materials with high order degree. And these silica sources in discending sequence of order degree are as follows: silicasol, fumed-silica, and TEOS. Fumed-silica has much higher order degree than TEOS.

Key words: mesoporous melecular sieve; silica source; assembly

介孔分子筛^[1-2]具有规整的介孔结构、窄的孔径分布、较高的比表面积与孔容,在大分子的吸附分离、催化、固载等领域具有潜在的应用前景,在合成及应用研究方面已经取得许多进展^[3-4]。硅源作为介孔材料组装的主体之一,对介孔结构的形成与物

化性能具有重要的影响。尽管人们对介孔材料合成研究较多,但无机硅源对介孔材料组装及其性能影响的研究却相对较少^[54]。笔者以正硅酸乙酯(TEOS)、气相白炭黑(fumed-silica)、硅溶胶为无机硅源,研究不同硅源对介孔结构的组装与物化性质

收稿日期:2008-06-17

基金项目:中国石油天然气集团公司科学研究与技术开发项目(03A5050101)

作者简介:赵瑞玉(1963-),女(汉族),山东招远人,教授,博士,主要从事催化新材料与新型加氢催化剂的教学与科研工作。

的影响。

1 实验

1.1 试剂

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、正硅酸乙酯(TEOS)、氢氧化钠(NaOH), 盐酸(HCl) 均为 AR; fumed-silica; 硅溶胶(24. 19% SiO_2 + 8. 053% Na_2O + H_2O); 去离子水。

1.2 介孔分子筛的合成[7]

碱性介质中,将去离子水、CTAB、NaOH 于 30 ℃下充分搅拌直到成透明溶液,然后强烈搅拌下将硅源缓慢加入到上述溶液中,继续搅拌 1 h 后,将所得的混合物转移到聚四氟乙烯为衬里的不锈钢反应釜中,于120 ℃或150 ℃下静止晶化24 h;上述混合物经抽虑洗涤、常温下干燥后再于马弗炉中550 ℃ 焙烧 4 h,除去表面活性剂得纯硅介孔分子筛。反应混合物的摩尔比均为: $n(Si):n(CTAB):n(NaOH):n(H_2O)=1:0.14:0.3:50。$

酸性介质中,将去离子水、CTAB、HCI 于 30 ℃下充分搅拌直到成透明溶液,然后强烈搅拌下将硅源缓慢加入到上述溶液中,继续搅拌 3 h;上述混合物经抽虑洗涤、常温下干燥后再于马弗炉中 550 ℃焙烧 4 h,除去表面活性剂得纯硅 SBA-3 介孔分子筛。反应混合物的摩尔配比均为: $n(Si):n(CTAB):n(HCI):n(H_2O)=1:0.24:9.2:130。$

1.3 物化性质的表征

物相鉴定采用 X 射线衍射法(XRD),仪器为日本理学 D/max-IIIA 型 X 射线衍射仪, Cu 靶, Ka 辐射源,入射波长为 1.542 Å,操作电压 35 kV,操作电流 40 mA,扫描角度 $(1.5 \sim 10)2\theta$,扫描速度 2 (°)/min。晶胞参数的计算公式为 $a_0 = 2d_{100}$ / $(3)^{1/2}$;采用 N_2 晶态吸附法测定比表面与孔结构,仪器为 Micromeritics 公司的 ASAP2010 多功能吸附仪;魔角固体核磁共振(29 Si MAS NMR)实验在INSTRUM av300 Spectrometer 上完成(结果见图 1), 29 Si 的共振频率为 59.62 MHz;用四甲基硅作参标,脉冲宽度为 1.00 μ s,扫描次数 16873。3 种配位结构硅物种的 NMR 峰分别位于 $Q^2(-90\times 10^{-6})$, $Q^3(-100\times 10^{-6})$, $Q^4(-110\times 10^{-6})$ 附近(表 1)。

1.4 热稳定性和水热稳定性

热稳定性考察:将样品置于800 ℃的马弗炉中 焙烧4h。

水热稳定性:0.5 g 样品于20 mL 蒸馏水中,于 聚四氟乙烯为内衬的晶化釜中,100 ℃下保持2 d。

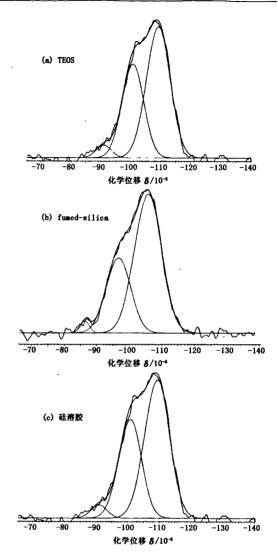


图 1 不同硅源的介孔分子筛的²⁸ Si MAS NMR 分析结果 Fig. 1 ²⁸ Si MAS NMR spectra of mesoporous materials synthesized by using different silica source 表 1 介孔结构的²⁸ Si MAS NMR 分析结果(未焙烧) Table 1 ²⁸ Si MAS NMR analysis results of mesoporous materials synthesized by using different silica source(unbaked)

硅源	质量分数 w/%			硅羟基摩尔
	Q ²	Q ³	Q ⁴	分数 n/%
TEOS	3. 57	37. 96	58. 47	45. 10
Fumed-silica	2. 01	32. 11	65. 89	36. 13
硅溶胶	5. 74	20. 57	73.69	32. 05

2 结果分析

2.1 碱性介质中的合成

2.1.1 硅源对介孔结构形成的影响 分别以 TEOS 、fumed-silica 和硅溶胶为硅源,所 得样品的 XRD 分析结果示于图 2。图中结果显示,

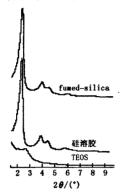


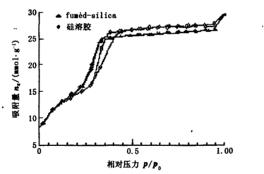
图 2 120 ℃晶化合成的介孔结构的 XRD 衍射图 Fig. 2 XRD patterns of mesoporous materials synthesized by using different silica source at agging temperature of 120 ℃

不同硅源组装所得的 MCM-41 样品,其介孔的长程有序度有较明显的差别。其中,以 TEOS 为硅源时,所得样品的 XRD 检测结果显示只有一个衍射峰,这说明,在该研究的实验条件下,以 TEOS 为硅源所合

成出的介孔结构的长程有序度较差。

同样实验条件下,以 fumed-silica 和硅溶胶为硅源时均可以合成出具有规则的六方相结构的 MCM-41 介孔分子筛,并且它们的长程有序度均较好,介孔分子筛的 XRD 衍射曲线显示,在小角度范围内均出现了 4 个归属六方晶系(100),(110),(200),(210)晶面衍射峰,2 θ 角在 2°~3°的主衍射峰最强,在 3°~6°的几个次级衍射峰清晰可辨,表明此合成条件下的产物具有较好的长程有序度。结果显示,与以 fumed-silica 为无机组装源时组装的介孔结构相比,以硅溶胶为硅源组装的介孔分子筛,其 d_{100} 衍射峰的峰值、峰强度、平均孔径均较大,而孔壁厚度较小。

图 3 是以 fumed-silica 与硅溶胶为无机源组装的介孔分子筛的 N₂ 吸附-脱附曲线与孔径分布。结果显示,两种硅源组装的材料都具有典型的 IV 型吸附曲线,具有介孔孔径^[8]。同样的实验条件下,硅溶胶为硅源的介孔分子筛具有较大的孔径,与文献[9]的实验结果一致。这应该与两种硅源的性质不同有关。



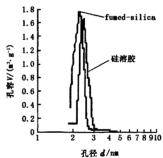


图 3 碱性介质中不同硅源合成样品的 N, 吸附-脱附与孔径分布曲线

Fig. 3 $\,$ $\,$ N_2 adsorption-desorption isotherms and pore diameter distribution of mesoporous materials synthesized by using different silica source in basic medium

2.1.2 晶化温度对介孔结构的影响

固定其他条件,将晶化温度由 120 ℃提高到 150 ℃,考察晶化温度对不同硅源所合成的介孔结构的影响。所得样品的 XRD 分析结果示于图 4。图 2 和图 4 结果显示,以 TEOS 为硅源时,晶化温度在 120 ℃和 150 ℃时,均未形成有序的介孔结构。而以硅溶胶为硅源时,晶化温度在 120 ℃和 150 ℃时,均形成有序的六方相介孔结构,而且晶化温度提高所得介孔结构的 X 衍射峰强度和结构有序度均有一定的提高,这说明,在一定范围内升高晶化温度

可以提高硅溶胶为无机硅源所组装的介孔材料的结构有序度。

对于以 fumed-silica 为硅源合成的介孔材料,在 120 ℃下晶化,形成的是有序度高的六方相介孔结构,而在 150 ℃下晶化 24 h 所合成的介孔分子筛,在 2 θ = 1.5° ~ 10° 范围内出现了 4 个归属于立方晶系(211),(220),(420),(332)晶面的衍射峰,形成的不再是六方相结构,而是有序的立方相结构 $^{[10]}$ 。由此说明,不同的硅源,所组装形成的介孔分子筛材料对晶化温度的敏感程度不同。原因可能是不同硅

源中硅物种的存在状态、荷电性或硅物种的缩聚度

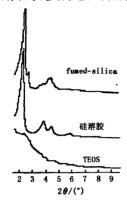


图 4 150 °C晶化所得样品的 XRD 衍射图 Fig. 4 XRD patterns of mesoporous materials synthesized by using different silica source at agging temperature of 150 °C

不同的缘故。图1中的29Si MAS NMR 结果与表1中 的硅羟基数量计算结果表明,以TEOS, fumed-silica, 硅溶液为硅源组装的介孔材料,其04的含量依次增 加,03的含量依次降低,表明硅羟基的含量依次减 低,也就是说以硅溶胶为硅源的介孔材料孔壁的缩合 度最高,以 fumed-silica 为硅源的次之,而以 TEOS 为 硅源的最低。如果从堆积参数 $g = V/(a_0L)$ 考虑, D3R 与 D4R 硅物种较其他硅物种具有较高的荷电密 度,更能有效地降低其 a。值,更易引起介孔结构的构 型转变,而实验结果并非如此。在以硅溶液为硅源的 合成过程中,由于硅源中携带的 Na * 摩尔数超过介孔 结构组装合成物料需要的摩尔配比,故加入 HCl 中 和,可以排除 pH 值的影响。实验用的模板剂为 CTAB,与模板剂带入的 Br 相比,由于 Cl 离子半径 小,与 CTA+阳离子的作用力较大些,而硅物种 D3R (Si₆O₁₅Hn⁽⁶⁻ⁿ⁾⁻)和 D4R(Si₈O₂₀Hn⁽⁸⁻ⁿ⁾⁻)与 Cl⁻相 比,具有较高的荷电密度,对于靠静电作用力进行组 装的S*I~合成路径来说,硅物种的竞争力显然更 强。原因应该是以硅溶液为硅源的合成混合液中含 有较多的多聚硅物种,其荷电较多,与模板剂间的静 电力较大,所组装的介孔结构的有序度较高。也可 能是过量 Na⁺与硅氧键的结合抑制了硅物种的缩 聚,并中和硅骨架的负电荷[11],使硅物种与模板剂 通过静电作用时不能有效地中和极性头基的电荷、 减小 a_0 而改变堆积参数。同时,因为硅溶胶具有较 高的缩合度,提高晶化温度对缩合度的提高没有 fumed-silica 的那么显著,因而提高晶化温度所组装 的介孔结构不变仍为六方相。这充分说明无机组装 源在介孔结构组装中的重要性。

Firouzi 等^[12]的研究表明,作为模板剂的极性阳离子头基对硅物种具有强烈的选择性,其优选作用的硅物种为双三环六聚物 D3R(Q_{s}^{3})及双四环八聚物 D4R(Q_{s}^{3})。研究发现,在采用硅物种不发生缩聚的实验条件(pH=13.5)下,硅物种 Si $_{8}O_{20}^{8-}$ (Q_{8}^{3}) 也能够与模板剂作用生成层状的有机-无机介孔复合物。并且随反应时间的延长,有机-无机复合物上的 Q_{6}^{3} 硅物种(Si $_{8}O_{15}$ Hn($^{8-n}$) 逐渐减少,而 Q_{8}^{3} 硅物种(Si $_{8}O_{20}$ Hn($^{8-n}$) 逐渐增加。

以TEOS 为硅源时,于120 ℃与150 ℃下晶化均未形成有序的介孔结构的原因可能是由于TEOS 水解生成的硅物种的缩聚程度低(表1),荷电密度低,与模板剂阳离子头基间的静电作用力就较弱,对有机-无机复合体的形成不利。表1的结果显示,TEOS 对应的介孔结构的Q³含量最高,而Q⁴含量最低,这表明其孔壁中硅物种的缩合度低。另外,TEOS 水解生成乙醇,而乙醇能够嵌入模板剂胶束的极性头基部位,从而影响有机-无机的有效组装。

2.1.3 热稳定性和水热稳定性的考察

将以 fumed-silica 和硅溶胶为硅源组装的介孔 分子筛材料进行热稳定性和水热稳定性的考察,结 果示于图 5 和图 6。

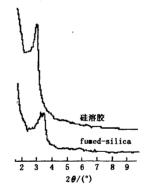


图 5 纯硅 MCM-41 介孔分子筛热稳定性

Fig. 5 Thermal stability of mesoporous materials

结果显示,以fumed-silica和硅溶胶为硅源组装的介孔分子筛材料经过热与水热处理后结构的有序度比处理前均有所下降,这说明进行热处理和水热处理会使介孔分子筛材料结构的有序度降低。同时,结果还显示,以硅溶胶为硅源组装的介孔分子筛材料的热和水热稳定性比以fumed-silica为硅源制备的介孔分子筛材料的要好。结合图 2 中的试验结果可知,介孔分子筛的结构有序度越好,相应的热和

水热稳定性也越好,即介孔分子筛结构的有序度与 热和水热稳定性有直接的对应关系。其根本原因可 能仍是不同硅源中硅物种的存在状态、荷电性或硅 物种的缩聚度不同的缘故^[4]。

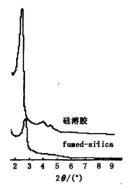


图 6 纯硅 MCM-41 介孔分子筛水热稳定性 Fig. 6 Hydrothermal stability of mesoporous materials 2. 2 酸性介质中不同硅源对介孔结构形成的影响

酸性介质中组装介孔分子筛(图7),用硅溶胶为硅源组装出的介孔分子筛,其孔结构的有序度较好,形成了较理想的六方相介孔结构;同样条件下,用TEOS为模板剂时,也形成了较理想的六方相介孔结构,孔结构的有序度和结晶度较好,但相比于以硅溶胶为模板剂合成的材料,孔的结晶度和有序度稍差。然而,同样配比、同样试验条件下,以 fumed-silica 为硅源时,所形成的介孔结构只出现了一组衍射峰,次级衍射峰很弱,说明介孔结构的长程有序度较差。

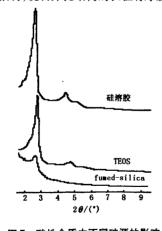


图 7 酸性介质中不同硅源的影响 Fig. 7 Influences of different silica source mesoporous materials in acidic medium

3 结 论

(1)在碱性介质中组装介孔分子筛,硅溶胶与

fumed-silica 是较理想的硅源,其中以硅溶胶最好, 所合成的介孔结构的有序度与水热稳定性较高,并 具有较大的孔径。

- (2) 晶化温度从 120 ℃ 提高到 150 ℃,以 fumed-silica 为硅源的介孔结构从六方相转化为立方相,而硅溶胶则不然。
- (3)在酸性介质中合成介孔分子筛,硅溶胶与 TEOS 为理想的硅源。

参考文献:

- [1] KRESGE C T, LEONOWICZ M E, ROTH W J, et al.. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by liquid-crystaltemplate mechanicsm [J]. Nature, 1992, 359 (6397):710-712.
- [2] BECK J S, VARTULI J C, ROTH W J, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates [J]. Journal of Am Chem Soc, 1992,114(27):10834-10843.
- [3] QISHENG Huo, DAVID I Margolese, GALEN D Stucky. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based Materials [J]. Chem Mater, 1996, 8(5):1147-1160.
- [4] KIM M Jeong, RYOO Ryong. Synthesis and pore control of cubic mesoporous silica SBA-1 [J]. Chem Mater, 1999,11(2):487-491.
- [5] MARCO Luechinger, LUKAS Frunz, GERHARD D Pirn-gruber, et al. A mechanistic explanation of the formation of high qulity MCM-41 with high hydrothermal stability [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 64 (1-3):203-211.
- [6] NAOKO Igarashi, KEIKO A Koyano, YOSHIYORI Tanaka C, et al. Investigation of the factors influencing the structural stability of mesoporous silica molecular sieves [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 59 (1): 43-52.
- [7] 于善青,赵瑞玉,刘晨光. 六方介孔硅基分子筛 SBA-3 合成条件的优化与表征[J]. 石油大学学报:自然科学版,2004,28(3):86-89.
 - YU Shan-qing, ZHAO Rui-yu, LIU Chen-guang. Optimized synthesis and characterization of hexagonal mesoporous silica SBA-3[J]. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 2004, 28 (3):86-89.
- [8] 徐如人,庞文琴. 分子筛与多孔材料科学[M]. 北京: 科学出版社,2004;126-170.

(下转第150页)

烯齐聚反应具有较高活性和二聚物、三聚物选择性。 在铁担载量为7%,500 ℃左右焙烧的催化剂具有最好的异丁烯反应活性,异丁烯转化率约为90%,二 聚物、三聚物总选择性大于85%。

- (2)引入活性组分镍后,当n(Fe):n(Fe + Ni)为 0.67时 $Fe_2(SO_4)_3(NiSO_4)/\gamma$ -Al $_2O_3$ 催化剂活性最佳。
- (3)催化剂成型(三叶型)后,其活性降低约6%,但目的产物(二聚物)的选择性提高约8%,二、三聚物的总选择性变化不大,维持在93%左右。

参考文献:

- [1] 宋瑞琦,相宏伟,李永旺,等. 烯烃齐聚合成液体燃料 [J]. 燃料化学学报,1999,27(增刊):1-2. SONG Rui-qi, XIANG Hong-wei, LI Yong-wang, et al. Synthysizing liquid fuel through olefin oligopolymerization [J]. Fuel Chemistry Journal,1999,27(sup):1-2.
- [2] 林晓波,张荣,杨铁伟,等. NiSO₄/γ-Al₂O₃ 对 2-丁烯齐 聚反应的催化作用[J]. 石油化工,1992,21(10):657-662. LIN Xiao-bo,ZHANG Rong, YANG Tie-wei, et al. 2-Butene oligomerization over NiSO₄/γ-Al₂O₃[J]. Petrochem-
- [3] 严志字,唐晓东,曹殿学,等. 负载型硫酸铁对烯烃齐聚作用的研究 II: Fe₂(SO₄)₃/γ-Al₂O₃ 对 1-丁烯齐聚反应催化作用的考察[J]. 石油学报:石油加工,1997, 13(1):13-17.

 YAN Zhi-yu, TANG Xiao-dong, CAO Dian-xue, et al.

ical Technology, 1992, 21(10): 657-662.

Studies on catalysis of olefin oligomerization on supported

- ferric sulfate II: a study on the catalytic behavior of Fe₂ $(SO_4)_3/\gamma$ -Al₂O₃ for 1-butene Oligomerization [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 1997, 13 (1):13-17.
- [4] 李浩春. 分析化学手册第五分册: 气相色谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999; 33-46.
- [5] 唐晓东,严志宇,曹殿学,等. 负载型硫酸铁对烯烃齐 聚作用的研究(1):Fe₂(SO₄)₃/γ-Al₂O₃ 对丙烯齐聚反 应催化作用的考察[J]. 石油学报:石油加工,1996,12 . (4):36-43.
 - TANG Xiao-dong, YAN Zhi-yu, CAO Dian-xue, et al. Studies on catalysis of olefin oligomerization on supported ferric sulfate(I):a study on the catalytic behavior of Fe_2 (SO₄) $_3/\gamma$ -Al₂O₃ for propene oligomerization[J]. Acta , Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 1996, 12 (4):36-43.
- [6] 乔成立,张先华. Fe_{(2/3)x} Ni_{1-x} SO₄²-P₂O₅/\gamma-Al₂O₃ 的催化性能研究[J]. 东北师大学报: 自然科学版,2001,33 (1):21-29.

 QIAO Cheng-li, ZHANG Xian-hua. Studies on catalytic behavior of Fe_{(2/3)x} Ni_{1-x} SO₄²-P₂O₅/γ-Al₂O₃[J]. Journal of Northeast University (Natural Science Edition), 2001,33(1):21-29.
- [7] 陈进富,李秀花. 分离过程中的化学效应[J]. 石油与 天然气化工,1994,23(2):93-102. CHEN Jin-fu, LI Xiu-hua. Chemical effect in the separating process[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 1994,23(2):93-102.

(编辑 刘为清)

(上接第146页)

- [9] 刘雷,张高勇,董晋湘,等. 硅源对纯硅 MCM-41 介孔分子筛结构性能的影响[J]. 精细化工,2004,21(2):95-97.
 - LIU Lei, ZHANG Gao-yong, DONG Jin-xiang, et al. Effect of silica source on the structure of pure silica MCM-41 mesoporous molecular sieves [J]. Fine Chemicals, China, 2004, 21(2):95-97.
- [10] KAI Schumacher, PETER I Ravikovitch, ALEXANDER Du Chesne, et al. Characterization of MCM-48 materials

- [J]. Langmuir, 2000, 16(10): 4648-4654.
- [11] HELOISE OPastore, MARCELLO Munsignatti, DIOM-AR R S, et al. Study on the formation of mesoporous molecular sieves in the presence of various anions [J].

 Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 32 (1/2):211-228.
- [12] FIROUZI A, ATEF F, OERTLI A G, et al. Alkaline lyotropic silicate-surfactant liquid crystals [J]. Journal of Am Chem Soc, 1997, 119(15):3596-3610.

(编辑 刘为清)