

⑨ 406-410
TQ 424.25
在极浓体系中合成中孔(MESOPOROUS)

Si-MCM-41 分子筛及其性质

董晋湘* 刘光焕[✓] 高瑞娟 徐红

(太原工业大学精细化工研究所, 太原 030024)

由无定形凝胶体系 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CTAB}$ (十六烷基三甲基溴化铵)- H_2O , 在控制 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} \leq 5.0$ 的极浓条件下, 研究了 Si-MCM-41 分子筛的合成条件。在 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 1.0-5.0$, $\text{CTAB}/\text{Si} = 0.0125-0.125$, $\text{Na}/\text{Si} = 0.05-0.15$ 时, 均可合成 Si-MCM-41 分子筛。该体系特点是 CTAB 消耗明显降低。XRD、SEM、TG-DTA 和 N_2 吸附性质表征了合成的 MCM-41 分子筛, 证明本法合成产物具有典型的 MCM-41 分子筛特性。

关键词:

MCM-41 分子筛

极浓体系

合成

性质

中孔
综述

0 前言

具有中孔(mesoporous), 孔径介于 2-10 nm 之间的 MCM-41 分子筛, 是一种原子排布有序, 孔径分布均匀的类沸石材料^[1]。1992 年由美国 Mobil 公司开发以来, 受到国际同行高度重视, 预期它可望在大分子化学物质的吸附、分离等方面得到良好的应用^[2]。

有关它的制备, 用水热合成法已经进行了许多研究。可以用各种表面活性剂^[3], 在 298-423K 之间^[4], 合成 MCM-41 分子筛纯相。本文则利用新的合成方法^[5], 在 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \leq 5.0$ 条件下, 研究了合成纯硅 MCM-41 分子筛的晶化条件。并对合成样品, 用 XRD、SEM、T-DTA 和 N_2 吸附等方法对合成样品加以表征。

1 实验部分

1.1 试剂

NaOH、CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)、正硅酸乙酯为 AR 试剂。正硅酸乙酯水解获高纯 SiO_2 (Al 含量小于 1 ppm)。气相法白炭黑 ($\text{Al}_2\text{O}_3 < 10$ ppm), 为工业级。

1.2 合成方法

取适量蒸馏水, NaOH 固体和 CTAB 搅拌 10 分钟。然后加入 SiO_2 , 经研钵研磨使其混合均匀。然后封入容积为 50 ml 自压不锈钢反应釜中, 尽量充满, 以减少死体积, 并于一定温度下晶

收稿日期: 1996-12-02, 收修改稿日期: 1997-05-21。

国家自然科学基金资助项目(29573113)。

* 通讯联系人。

第一作者: 董晋湘, 33 岁, 太原工业大学精细化工研究所教授; 研究方向: 沸石合成与催化。

化。产物经 353K 蒸馏水洗涤,作为待测样品。合成样品在 573K 5 小时,673K 5 小时,723K 5 小时焙烧,获脱 CTAB 样品,用作部分表征。

1.3 物理化学特性表征

物相鉴定在 D/max γ_A 型 X 射线衍射仪上进行,相对结晶度由比较 d_{100} 衍射强度来计算。经表面喷金处理后的样品,在 JEOL、JSM-35C 扫描电子显微镜上观察晶体形貌。用 SETARAM 公司的 TG-DTA 92 热分析仪,在空气气氛中测定样品的热性质。用 ASAP 2000 自动吸附仪,在液氮温度,测定样品的氮气吸附与脱附等温线,并计算其孔结构参数。

2 结果分析与讨论

2.1 凝胶组成对合成 MCM-41 分子筛的影响

本组实验是在 373 K 下晶化,每次仅改变凝胶中一个成分的条件下去进行的。显然,在 H_2O/Si 介于 1.0-5.0 之间,均可以得到 MCM-41 分子筛。而用水热合成法, H_2O/Si 通常要达到 82^[6],这证明了在水用量明显低于经典水热法时可以合成出 MCM-41 分子筛。

按 J. S. Beck 的工作^[7],水热体系 CTAB/Si 通常用量为 0.5。作者参考他们的工作,在 $CTAB/Si \geq 0.08$ 时,可以合成出 MCM-41 分子筛。而采用极浓体系, $CTAB/Si$ 介于 0.0125-0.125 之间,均合成出 MCM-41 分子筛(见表 1)。这表明,仅用水热体系所需表面活性剂的 16% 左右,采用极浓体系就能合成出 MCM-41 分子筛。显然,借助该法可以有效地减少合成 MCM-41 分子筛过程中 CTAB 的消耗。CTAB 消耗减少的原因,可能是由于该法中 H_2O 用量减少,故其中 CTAB 尽管绝对用量降低,但相对溶液浓度仍可以达到液晶模板生成所需的临界胶束浓度。

表 1 凝胶组成变化的影响

Table 1 Influence of Changing Gel Compositions

No.	H_2O/Si	$CTAB/Si$	Na/Si	time (h)	crystalline
1	1.0	0.05	0.1	72	45%MCM-41
2	1.0	0.05	0.1	120	85%MCM-41
3	2.3	0.05	0.1	72	78%MCM-41
4	2.3	0.05	0.1	120	95%MCM-41
5	5.0	0.05	0.1	72	100%MCM-41
6	5.0	0.0125	0.11	72	60%MCM-41
7	5.0	0.0125	0.11	120	85%MCM-41
8	5.0	0.025	0.11	72	85%MCM-41
9	5.0	0.025	0.11	120	95%MCM-41
10	5.0	0.1	0.11	72	80%MCM-41
11	5.0	0.125	0.11	72	80%MCM-41

2.2 晶化温度的影响

表 2 为改变晶化温度的结果,可以看出当晶化温度为 353 和 373K 时,可以合成出 MCM-41 分子筛,而当温度大于 398K 时,产物中容易出现不稳定的层状化合物。

表 2 晶化温度的影响*

Table 2 Influence of Crystalline Temperature

temperature(K)	353	373	398	423
results	100%MCM-41	96%MCM-41	MCM-41+L**	L

* Crystalline time is 5 days ** layer material

2.3 物相鉴定

图 1 为典型样品的 XRD 谱图,将它们与文献值^[1]相比较,其衍射峰位置与相对强度均吻合,证明本法合成产物为 MCM-41 分子筛。同时,比较焙烧前后样品 XRD 谱图,其衍射特征变化不大。

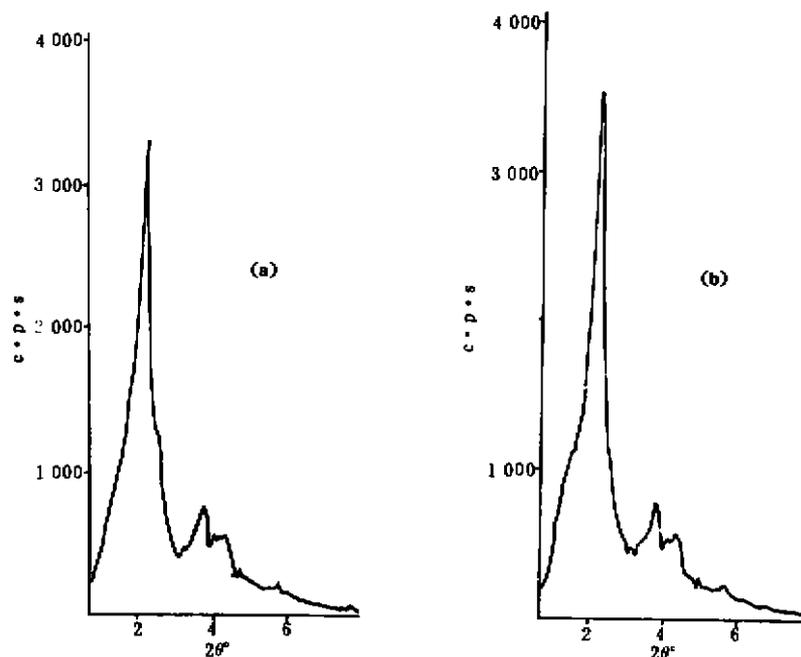


图 1 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns

2.4 晶体形貌

典型样品的晶体形貌用扫描电子显微镜观察,结果见图 2。显然,本法合成的晶体外观完整,具有长棒状。

2.5 热分析

典型样品的 TG-DTA 曲线见图 3。由 DTA 曲线可以看到,在 568K 附近有一吸热谷,归结为表面活性剂 CTAB 脱附;628K 附近有一个放热峰,是表面活性剂热分解的特征。TG 曲线的热失重,主要也集中在 473-673K 之间,失重率约为 37.8%。



图 2 扫描电镜照片

Fig. 2 Photo of SEM

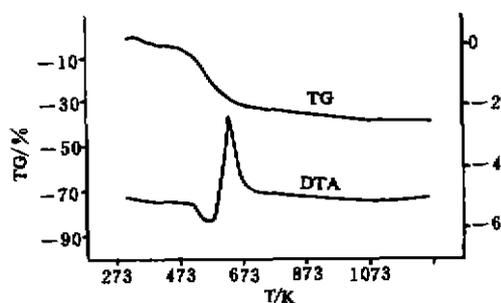


图 3 TG-DTA 曲线

Fig. 3 TG-DTA Curves

2.6 N₂ 吸附等温线

在液氮温度测定典型合成样品的氮气吸附与脱附等温线。并根据其中的脱附等温线，按圆柱孔模型处理，计算出孔径分布曲线。由脱附支进行计算，样品的比孔容 $0.93 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ，比表面积 $1006 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 均大于文献值^[8]。样品的平均孔径为 3.697 nm 。

从图 4 的孔径分布显示，样品的孔径主要分布于 $2-4 \text{ nm}$ 之间，属大于微孔范围的中孔材料。同时在大于 50 nm 的区间，未发现明显的孔分布特征，表明样品的晶体在焙烧后依然完好，未出现明显的无定形大孔物质。

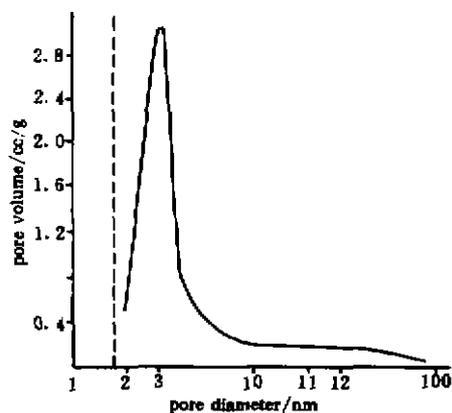


图 4 孔径分布曲线

Fig. 4 Pore distribution curve

3 结 论

首次在极浓体系中，由无定形凝胶 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CTAB}-\text{H}_2\text{O}$ ，合成出 MCM-41 分子筛。CTAB/Si 可以降低至 0.0125 合成 MCM-41 分子筛，这能有效地减少合成中 CTAB 的消耗。XRD、SEM、TG-DTA 和 N₂ 吸附等温线的表征结果证明本法合成的样品具有典型的 MCM-41 分子筛特性。

致谢：中国科学院山西煤炭化学研究所吴东老师测定了 XRD 谱图，樊彦贞老师测定了 N₂ 吸附结果，特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*(27), 10834.
- [2] Beck, J. S. *U. S. Patent*, 5057, 296, (1991)
- [3] Huo, Q.; Margolese, D. L.; Ciesla, U. et al. *Nature*, **1994**, *368*, 317.
- [4] Edler, K. J.; White, W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2, 155.
- [5] Li, Jianquan; Dong, Jinxiang; Liu Guanghuan et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 7, 659.
- [6] Corma, A.; Navarro, M. T.; Perez-Pariente, J. et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* Elsevier, Amsterdam; **1994**, *84*, 69.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MESOPOROUS MOLECULAR SIEVE MCM-41 FROM EXTREMELY DENSE SYSTEM

Dong Jinxiang* Liu Guanghuan Gao Ruijun Xu Hong

(Research Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

In extremely dense system controlling $H_2O/Si \leq 5$ from amorphous gel Na_2O-SiO_2-CTAB (cetyltrimethylammonium bromide)- H_2O , the synthesis conditions of mesoporous molecular sieve Si-MCM-41 have been studied. Molecular sieve Si-MCM-41 have been prepared in $H_2O/Si = 1.0-5.0$, $CTAB/Si = 0.0125-0.125$, $Na/Si = 0.05-0.15$. The characteristic of the method is clearly decreasing consumption amount of CTAB. As-synthesized samples have been characterized by XRD, SEM, TG-DTA and N_2 adsorption isothermals. These demonstrated that products possess typical properties of molecular sieve MCM-41.

Keywords: molecular sieve MCM-41 synthesis extremely dense system property