

水热法合成 MCM-41 分子筛时添加辅助烃的影响

董晋湘^{*} 徐红 刘光煊 高振起

(太原理工大学精细化学研究所, 太原 030024)

吴锋[✓]

(北京理工大学材料与化学工程学院, 北京 100081)

关键词: MCM-41 水热合成 辅助烃 表征
分类号: O643.36

0 前言

分子筛

中孔 MCM-41 分子筛是 Mobil 公司 1992 年开发的一种具有 2-10 nm 孔径的新型分子筛材料。由于其独特的孔径范围和表面特性, 相关研究已经成为国际分子筛研究领域的热点课题, 对它的合成、表征和催化作用已进行了许多研究^[1-7]。

Mobil 公司的研究人员发现, 辅助烃的加入, 可以扩大 MCM-41 分子筛孔径, 而无辅助有机物时, 合成不出孔径大于 4 nm 的 MCM-41 分子筛^[1,2,6]。本文则对不同种类辅助烃加入后 MCM-41 分子筛的合成与物理化学特性进行了研究。实验发现, 混合烃-石油醚可以替代较为纯净的烷烃化合物, 合成 d_{100} 大于 4 nm 的 MCM-41 分子筛。

1 实验部分

1.1 试剂

十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、正己烷、正庚烷、异辛烷、石油醚、NaOH、硫酸铝均为 A. R. 试剂。水玻璃、硅溶胶、白炭黑为工业级。

1.2 合成方法

依次取化学计量的蒸馏水、CTAB、含硅化合物、硫酸铝水溶液 (亦可不加)、辅助烃和 NaOH 溶液, 强烈搅拌均匀后, 密封于不锈钢自压反应釜中, 于 353-398 K 下晶化。产物经蒸馏水洗涤后离心分离而得。所获原粉 MCM-41 分子筛经 573 K 5 小时, 673 K 5 小时, 723 K 10 小时空气所氛焙烧后, 作为 SEM 和 N_2 吸附等温线测试用样品。

1.3 物化特性表征

物相鉴定用 XRD 法 (Rigaku D/max γ A)。晶体形貌用扫描电子显微技术测定 (JEOL JSM-

收稿日期: 1997-05-26。 收修改稿日期: 1998-04-18。

国家自然科学基金资助课题 (批准号: 29573113)。

* 通讯联系人。

第一作者: 董晋湘, 男, 34 岁, 教授, 研究方向: 沸石合成与催化。

TQ426.7
O643.36

35°C)。N₂ 吸附等温线用 ASAP 2000 自动吸附仪测定, 测试温度为液氮温度。由等温线的脱附支, 按圆柱孔模型处理, 计算出孔径分布曲线。

2 结果与讨论

2.1 辅助烷烃种类变化的影响

在实验中, 改变 Si/Al 介于 10~∞, CTAB/Si 介于 0.08~0.30, H₂O/Si 介于 12~120, 烃/H₂O 介于 0.02~0.4, 研究辅助烃作用下, MCM-41 分子筛的合成规律。实验证明, 辅助烃的加入有类似的作用, 表一是其中典型的实验结果。

由表一结果可以看出, 在相同的烃/H₂O 体积比条件下, 随着烷烃的碳数由 C₆~C₈ 变化, d_{100} 值增大。在戊烷和己烷为主的石油醚, 具有与正己烷等辅助烷烃类似的效果, 可以使 d_{100} 值增大 5.36 nm。而合成样品经焙烧脱除有机物之后, 其 d_{100} 值明显减小, 最大的减小值达 0.54 nm。

表 1 不同辅助的影响

Table 1 Influences of Different Auxillary Alkanes

alkane kinds	Si/Al	alkane/H ₂ O (volume ratio)	d_{100}/nm	
			uncalcinated	calcinated
n-hexane	255	0.08	4.93	4.36
n-heptane	255	0.06	5.09	4.64
n-octane	255	0.08	5.15	4.80
petroleum ether	255	0.08	5.36	4.82
no	255		4.25	4.06

2.2 晶体形貌

用扫描电子显微镜观察合成产物的晶体形貌(见图 1)。由图 1 的结果可以看出, 合成产物的晶体以不规整的多边形为主, 未能形成理想的正六边形晶体^[1], 这说明辅助烃的加入使 MCM-41 分子筛的晶体规整性下降。

2.3 吸附特性

图 2 是本文研究的典型样品的 N₂ 吸附与脱附等温线。显然, 它们的等温线属 II 型吸附等温线, 有一个明显的滞后环。加入石油醚的合成样品, 其吸附量略大于其它样品。

根据吸附等温线的脱附支, 按 BJH 公式处理, 分别计算出合成样品的孔结构参数(见表 2)。可以看出, 尽管加入辅助有机物之后, MCM-41 分子筛的平均孔径有所增大, 其比表面积不及无辅助有机物的体系。除石油醚之外, 加入其他纯净的烷烃, 样品的比孔容也小于无辅助有机物的体系。上述特点与含水量极小的极浓体系中辅助烷烃的作用规律比较, 表明水热体系中辅助烷烃对增大 MCM-41 分子筛的比表面积, 比孔容和平均孔径的作用不及极浓体系。

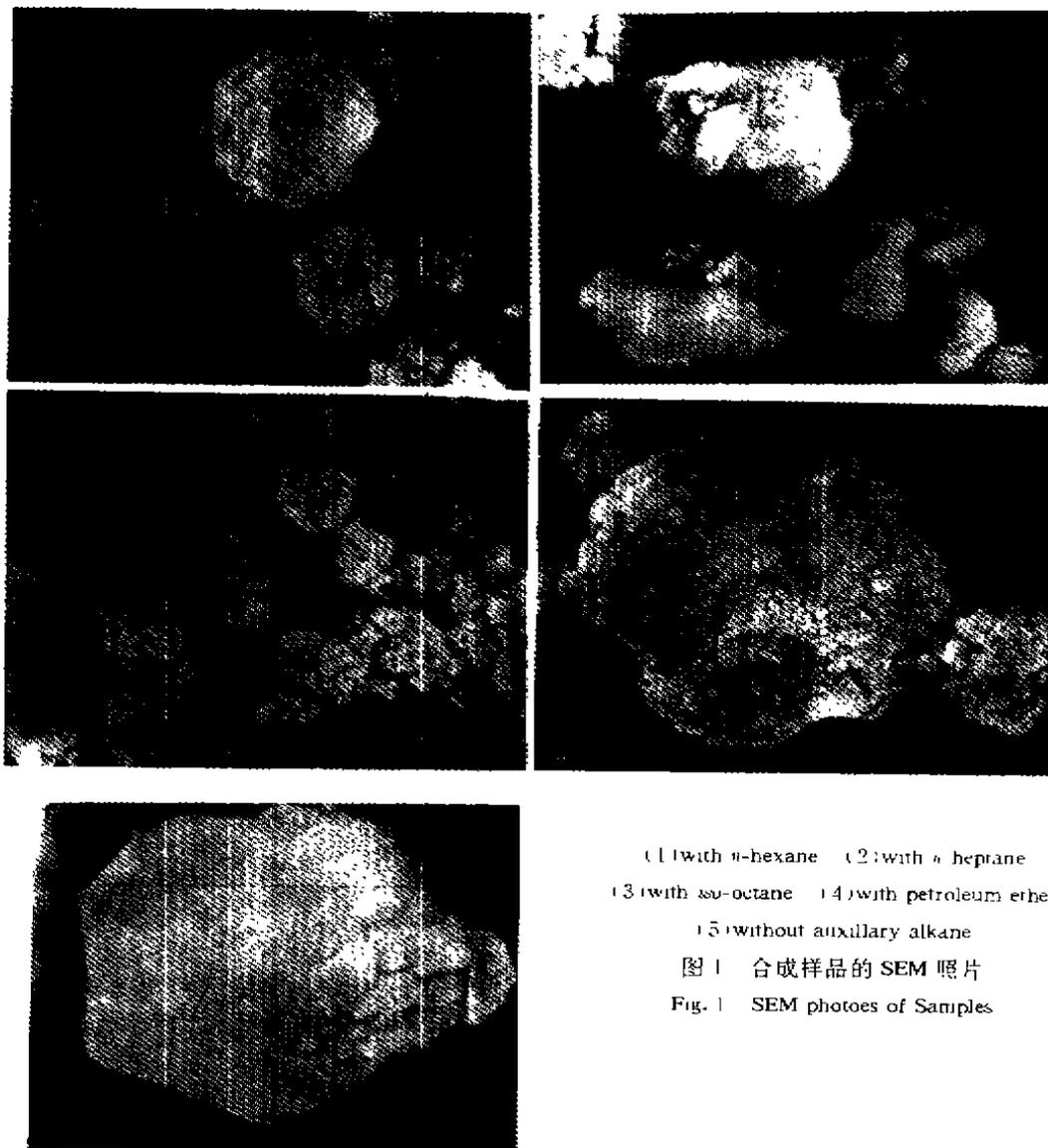
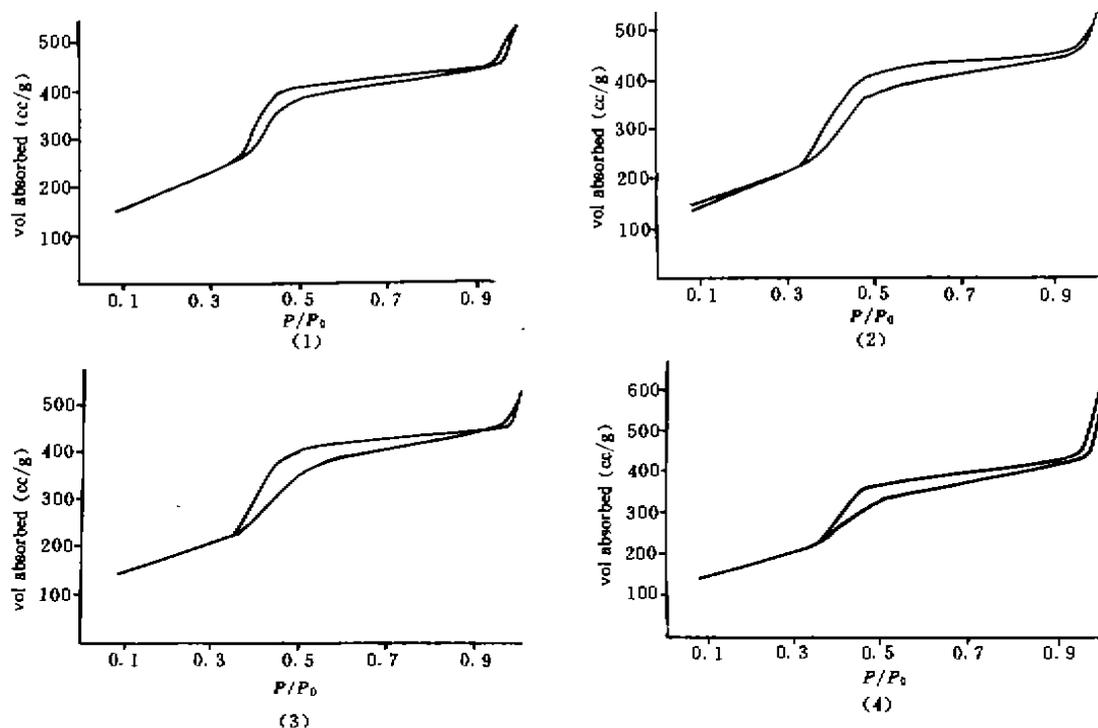


表 2 孔结构参数

Table 2 Pore Structure Parameters

alkane kinds	surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	volume/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	average diameter/nm
<i>n</i> -hexane	963.6	0.86	3.55
<i>n</i> -heptane	925.1	0.85	3.58
<i>iso</i> -octane	887.3	0.81	3.64
<i>iso</i> -octane*	1192.6	1.16	1.76
petroleum ether	903.6	0.79	4.54
no	1075.7	0.91	3.38

* ; from extremely dense system



(1)with *n*-hexane (2)with *n*-heptane (3)with *n*-octane (4)with petroleum ether

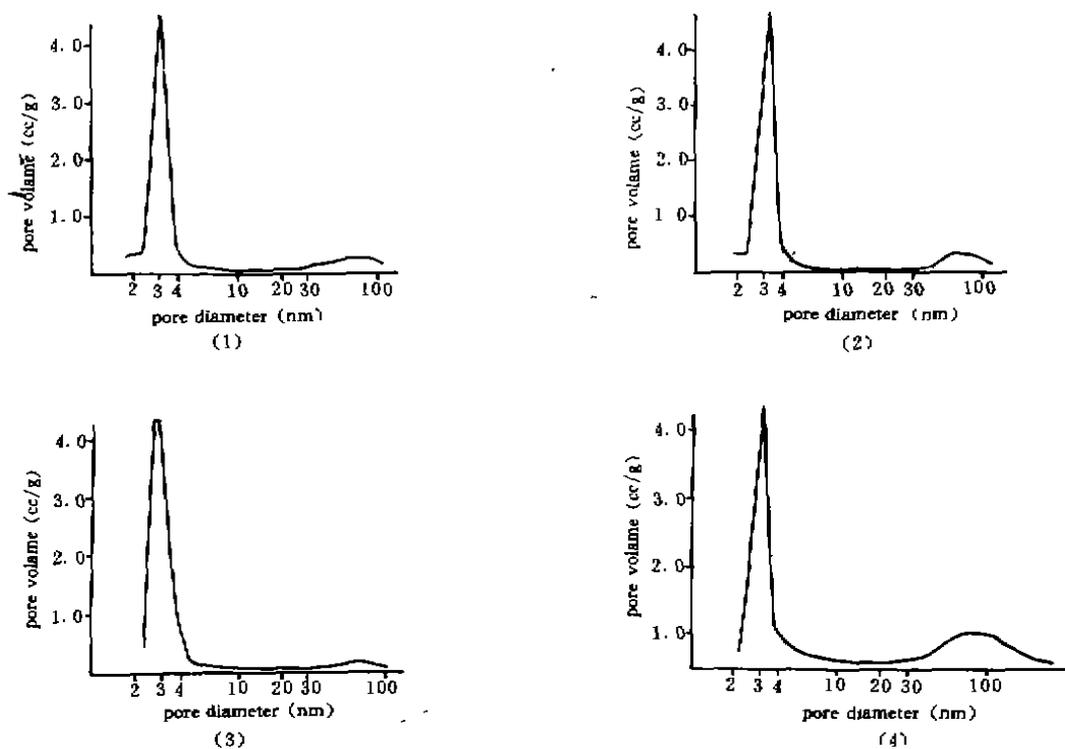
图 2 合成样品的 N₂ 吸附脱附等温线

Fig. 2 N₂ adsorption and desorption isotherms of samples

按圆柱孔模型进行计算,得到图 3 所示的孔径分布曲线。显然,样品的孔径主要介于 2~5 nm 之间,但在大于 30 nm 范围内均可以看到一些较大的孔存在。加入石油醚的体系中,在大于 30 nm 的孔径范围内有一个较明显的大孔分布峰,表明有二次孔的存在,这可能是这一样品的平均孔径较大,但比表面积并不增大的重要原因。

3 结 论

- 3.1 在含辅助烷烃(正己烷、正庚烷、异辛烷)的水热体系中,合成出 d_{100} 较大的 MCM-41 分子筛, d_{100} 值随辅助烃的碳数增加而增大。
- 3.2 石油醚可以具有与前述烷烃类似的作用。
- 3.3 水热体系中加入辅助烷烃使 MCM-41 分子筛的有序性降低。比表面积、孔体积略有减小。



(1)with *n*-hexane (2)with *n*-heptane (3)with *iso*-octane (4)with petroleum ether

图 3 合成样品的孔径分布曲线

Fig. 3 Pore distribution curves of synthesized samples

致谢:样品的 XRD 谱图和 N₂ 吸附等温线及孔结构参数计算由中科院山西煤化所吴东和樊彦贞老师帮助测定,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*, 5057296(1991).
- [3] Edle K. J., White W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, (2), 155.
- [4] Bhore N. A., Le Q. N., Yokomizo G. H. *U. S. Patent*, 5134243(1992).
- [5] Corma A., Navarro M. T., Perez-Pariente J. et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Amsterdam: Elsevier, **1994**, **84**, 69.
- [6] Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J. et al. *Nature*, **1992**, **359**, 710.
- [7] Tanev P. T., Chubwe M., Pinnava T. J. *Nature*, **1994**, **368**, 321.

**SYNTHESIS MESOPOROUS MOLECULAR SIEVE MCM-41 IN THE SYSTEM
AUXILIARY ALKANES $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CTAB}-\text{H}_2\text{O}$
AND THEIR PROPERTIES**

DONG Jin-Xiang* XU Hong LIU Guang-Huan GAO Zhen-Qi

(Research Institute of Special Chemicals, Tianjin University of Technology, Tianjin 300024)

WU Feng

(College of Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

By using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as template, influences of auxiliary alkanes (*n*-hexane, *n*-heptane, *iso*-octane, and petroleum ether) for synthesizing mesoporous molecular sieve MCM-41 with more than 4 nm pore have studied in hydrothermal system. It was proved by experiments that molecular sieve MCM-41 with $d_{100} > 4$ nm could be obtained with putting auxiliary alkanes. As-synthesized samples have been characterized by XRD, SEM and N_2 adsorption. The experimental results showed that adding auxiliary alkanes made decreasing order of molecular sieve MCM-41.

Keywords: molecular sieve MCM-41 synthesis auxiliary alkanes characterization