

MCM-41 表面新戊基锆和氧化锆的制备

王绪绪^{*,1} 赵慧霞² 付贤智¹

(¹ 福州大学化肥催化剂国家工程研究中心, 福州 350002)

(² 福州大学化学系, 福州 350002)

首次在高真空系统中利用 $\text{Zr}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]_4$ 与表面羟基的反应把 $-\text{Zr}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ 基团接枝在介孔硅胶 MCM-41 的表面上, 经进一步氧化和水解得到了表面富锆 MCM-41 材料。采用元素分析、FTIR、固态 NMR、X 射线粉末衍射及吡啶化学吸附等分别表征了材料的组成及性质。初步研究表明接枝法制备的 ZrMCM-41 比水热法合成的样品有更好的吸附和催化性能。

关键词: ZrMCM-41 四新戊基锆 化学接枝 制备
分类号: O614.41+2

ZrO_2 具有中等强度的酸、碱中心以及氧化和还原性质, 可用作多种过程的催化剂。但氧化锆比表面小 ($< 50\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 且比普通酸性氧化物昂贵, 一直没有获得实际应用^[1]。近年来的许多研究试图制备有高利用率高比表面的含锆材料。一种方法是把 ZrO_2 负载在硅胶上^[1,2], 另一种方法是合成高比表面积的氧化锆, 虽然有报道合成出了中孔氧化锆^[3,4], 但很不稳定, 不能用作催化剂; 第三种方法是把锆原子引入沸石分子筛的骨架内, 相继合成出了硅酸锆^[5,6]、 ZrAPO_4 ^[7]、 ZrHMS ^[8,9]和 ZrMCM-41 ^[10-12]。比起硅胶负载氧化锆, 含锆分子筛应该有更好的性能, 然而, 由于分子筛的骨架稳定性的要求, 往往只有少量的 Zr 原子进入骨架, 分布在表面上的 Zr 更少, 催化活性并没有显著提高。在本篇文章中, 我们将报道一种新的制备表面富锆中孔分子筛的方法, 即通过有机金属锆化物与 MCM-41 分子筛表面羟基的反应制备具有完好结构的表面有机锆化物, 再由此衍生制备表面富锆 ZrMCM-41 。

1 实验部分

1.1 材料和试剂

MCM-41 分子筛是用硅酸钠和十六烷基三甲基溴化铵用水热法合成。得到的原粉首先在 O_2 流中 200°C 处理 2h, 然后再在 500°C 焙烧 6h 除去模板剂。焙烧前后样品的 X 射线粉末衍射图与文献报道的完全一致。结合 77K N_2 吸附测定计算得到焙烧材料的 BET 比表面积、孔道直径和孔道壁厚分别为 $1070\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、3.0nm 和 1.9nm。

四新戊基锆 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$ (以下写为 ZrNp_4) 是参考文献^[13]由 ZrCl_4 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Br}$ 和 Mg 屑在氩气中合成, 并经过高真空条件下的升华提纯和 NMR 纯度检定。实验中所用试剂均为分析纯。

1.2 物理表征仪器

元素分析数据由法国科学中心的分析服务中心提供。XRD 测定用 Phillips PW 1710 衍射

收稿日期: 2000-07-23。收修改稿日期: 2000-09-23。

* 通讯联系人。

第一作者: 王绪绪, 男, 44 岁, 博士, 副教授, 研究方向: 表面有机金属化学和催化。

仪 ($\text{Cu K}\alpha$, 石墨色器); ^{13}C MAS NMR 谱测定用 Bruker DSX-300 核磁共振仪, 配有标准 4mm 双轴探头, 共振频率 75.45MHz, 转速 10.0kHz, TMS 作外标。IR 谱用配有 ZnSe 镜片的原位池记录在 Nicolet 550FT 光谱仪上。释放气体和液体的定性定量分析用 TEXAS Instrument 精密压力规、HP5890 和 HP-5972 色谱/质谱仪(色谱柱为 $\text{KCl-Al}_2\text{O}_3$ 毛细管柱)。

1.3 制备装置和方法

1.3.1 表面新戊基锆的制备

在原位和高真空系统中进行表面新戊基锆的合成, 实验中样品的转移在无氧无水氩气手套箱中操作。MCM-41 原粉焙烧后进一步在 500°C 和动态真空 (10^{-4}Pa) 下处理 3h。采用了两种方法使合成原料 ZrNp_4 与 MCM-41 在原位接触和反应。(1) 真空升华法 (图 1a) ZrNp_4 事先封装在 R 处, 打碎封口后在 $55\sim 60^\circ\text{C}$ 加热使其升华到上方的中孔硅胶上, 两者反应生成的气体用液氮冷阱诱捕到一个确定体积的玻璃管中。经过 3h 的升华和反应之后, 撤掉气体诱捕管做定量分析, 换液氮冷阱到 ZrNp_4 样品处, 在相同的温度加热 MCM-41 样品若干小时回收未反应的 ZrNp_4 , 然后使此样品管与体系密封分离, 最后固样再次在 60°C 加热抽空 10h 以完全除去未反应的 ZrNp_4 。IR 光谱测定以相似的方式在原位进行, MCM-41 被压成 $6\sim 10\text{mg}$ 的自撑片, 处理和反应在原位连续操作;(2) 真空溶液浸渍法 (图 1b) 在真空和室温下将一定量的正戊烷 (预先在氩气中蒸馏纯化并经分子筛干燥) 经一个硅橡胶密封口 R 注入反应装置, 随后, 从 A 处密封体系。为了完全脱除在加入正戊烷时可能带入的 O_2 , 在引入 ZrNp_4 前, 正戊烷经过三次冷冻-抽空-融化循环处理。在用 F 打碎 E 口溶解 ZrNp_4 后, 通过转动反应器将 ZrNp_4 的正戊烷溶液转移到 MCM-41 上。鉴于反应很快, 在 15 分钟的接触后, 把溶液转移回原始位置。然后再用液氮将正戊烷 (其中溶有反应产物) 冷凝到固体上, 目的是洗涤除去过量的 ZrNp_4 , 按此重复三次。最后所有液体用液氮冷凝到 B 下的管内后从 B 点密封, 使液体与反应体系分离, 随后进行气相色谱分析。固体在 60°C 抽空 10h, 同时把 D 下的小管置入液氮冷阱以回收脱附出的未反应的 ZrNp_4 。将固样转移到 C 右边的管中并充入氩气封存。

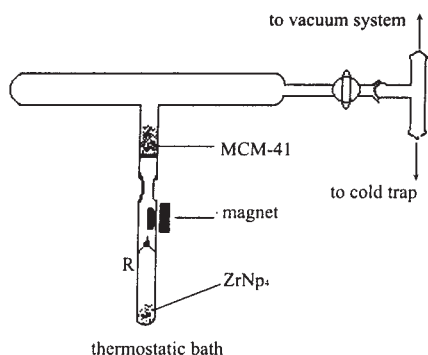


图 1a 真空升华反应装置

Fig. 1a Sublimation apparatus for reaction

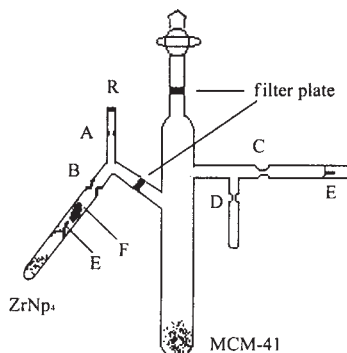


图 1b 真空溶液浸渍法反应装置

Fig. 1b Apparatus for solution impregnation
under vacuum

1.3.2 表面氧化锆的制备

表面氧化锆通过表面新戊基锆的氧化或水解来制备。接枝了新戊基锆的样品经加热和抽空处理除去物理吸附的 ZrNp_4 后, 引入 2.7kPa 的干燥氧气或水蒸气使其在低温下氧化或水解, 得到的固体经 450°C 在氧气下焙烧或 450°C 脱水即得表面氧化锆。

2 结果与讨论

2.1 表面新戊基锆

当 ZrNp_4 升华到 MCM-41 上时,在气相中有大量新戊烷生成。如果用氙化 MCM-41 代替普通 MCM-41,色-质谱连用分析发现气相中只有单氙化新戊烷。同样条件下反应在红外池内进行时观察到 MCM-41 的 3740cm^{-1} 羟基吸收大大降低,而出现新戊基的特征振动带(图 2),这表明载体与有机金属化合物发生了化学反应,且反应进行在羟基上。所释放气体的容量分析、色谱分析和固体元素分析给出固体的 $\text{C}/\text{Zr} = 10$,接枝每 mol Zr 释放 2.1mol 的新戊烷。当反应在正戊烷溶液中进行时,液相浓度分析和固样元素分析结果与上述结果完全吻合(表 1)。这说明反应以下面的方程定量地进行,生成化学式为 $(=\text{Si-O})_2\text{ZrNp}_2$ 的表面化合物:

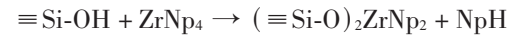


表 1 与四新戊基锆反应后 MCM-41 的元素分析

Table 1 Elemental Analysis of MCM-41 after Reaction with Tetra-n-pentyl Zirconium

preparation method	evolved NpH per grafted Zr	elemental analysis of the solid				
		wt. % C	wt. % Zr	wt. % Si	C/Zr	Si/Zr
sublimation	2.12	7.48	5.56	31.8	10.0	18.6
solvent (n-pentane)	2.09	7.83	5.68	32.4	10.4	18.5

所得固体的 ^{13}C CP-MAS NMR 谱(图 3)只表明有一个 34.8ppm 的尖峰和 95ppm 的小的宽峰,前者归属于 $-\text{Np}$ 甲基碳,后者则对应于 Zr-CH_2- 中的碳原子。该图谱十分相似于接枝在普通硅胶上的 $=\text{Si-O-ZrNp}_3$ 物种的图谱^[14],只是对 MCM-41, Zr-CH_2- 信号更宽。与硅胶表面反应的这种差别可能与两种固体的表面几何构型有关, MCM-41 的凹面可能有利于有机金属化合物与多个羟基缩合。

当在静态真空中加热该样时, $1550 \sim 1300\text{cm}^{-1}$ 之间的 C-H 键弯曲振动带随温度升高而降低,到 180°C 完全消失(图 4),说明在这个温度 Zr 原子上的新戊基配位体完全失去。色谱分析显示释放的气体主要是新戊烷,其物质的量与嫁接反应期间释放的几乎相等。这进一步证实了上面所得到的表面化合物组成。由于温度升高时,伴随有残留羟基的谱带降低,反应可能主要是接枝物与羟基的进一步缩合,生成 $(=\text{Si-O})_{1+x}\text{ZrNp}_{(3-x)} (x = 1 \sim 3)$ 表面物种,最后转变成不确定的表面物种。

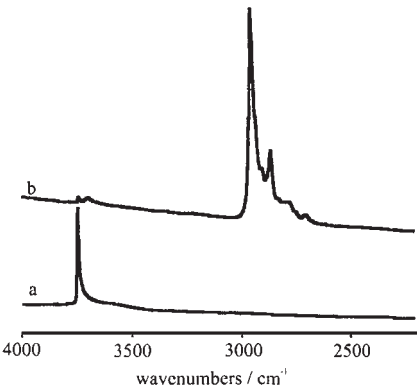


图 2 MCM-41 与 ZrNp_4 反应前(a)后(b)的 IR 谱
Fig. 2 IR spectra of MCM-41 sample before (a) and after (b) reaction with tetra-n-pentyl zirconium

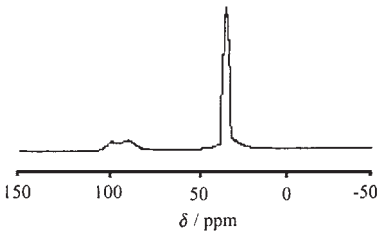
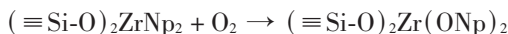


图 3 接枝在 500°C 脱水的 MCM-41 上的 $(=\text{Si-O})_2\text{ZrNp}_2$ 的 ^{13}C CP-MAS NMR 谱
Fig. 3 ^{13}C CP-MAS NMR spectrum of $(=\text{Si-O})_2\text{ZrNp}_2$ grafted on MCM-41 dehydroxylated at 500°C

2.2 表面氧化锆

当上述接枝材料室温下与 2.7kPa 的氧气接触时, 1500 ~ 1300 cm^{-1} 范围的红外图谱立即改变, 特别是对应于甲基的反对称伸缩吸收带 1465 和 1393 cm^{-1} 发生分裂和位移, 2h 后趋于稳定 (图 5), 整个过程无任何气体释放。 ^{13}C CP-MAS NMR 谱图也与开始样品的完全不同: 34.8ppm 峰位移到 25.1ppm, 95ppm 峰移至 82ppm。经元素分析 C/Zr 比不变。这说明发生如下的反应生成了烯氧基物种:



进一步在氧气中加热这个物种, 生成表面羰基化物和 CO_2 和 H_2O , 450 $^\circ\text{C}$ 加热可除去所有碳, 大部分硅醇羟基不再出现。经 XRD 测定表明这个过程不影响载体的骨架结构。这表明 ZrO_2 被完好地接枝在表面, 其结构可能为 $(\equiv\text{Si-O})_2\text{Zr}=\text{O}^{[15]}$ 。

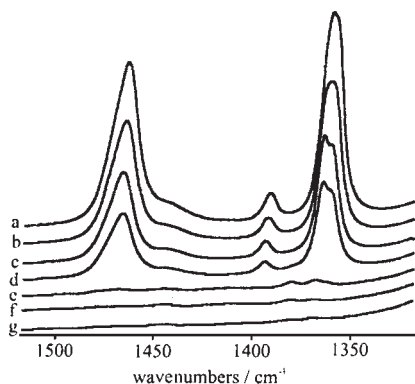


图 4 接枝在 MCM-41 上的 $(\equiv\text{Si-O})_2\text{ZrNp}_2$ 的 IR 谱随热解温度的变化

Fig. 4 IR spectra of $(\equiv\text{Si-O})_2\text{ZrNp}_2$ grafted on MCM-41 as a function of the thermolysis temperature: (a) 20 $^\circ\text{C}$; (b) 45 $^\circ\text{C}$; (c) 80 $^\circ\text{C}$; (d) 120 $^\circ\text{C}$; (e) 180 $^\circ\text{C}$; (f) 250 $^\circ\text{C}$; (g) 300 $^\circ\text{C}$ (the solid was kept at the each temperature for 2 h)

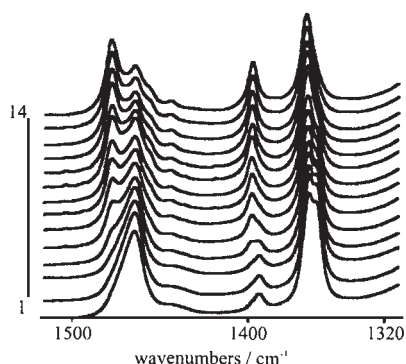


图 5 $(\equiv\text{Si-O})_2\text{ZrNp}_2/\text{MCM-41}$ 与 O_2 在室温下接触时的 IR 谱随时间的变化

Fig. 5 IR spectra of $(\equiv\text{Si-O})_2\text{ZrNp}_2$ grafted on MCM-41 as a function of contact time with O_2 at room temperature: (1) starting complex; (2) + O_2 (0.67kPa) 5min; (3) + O_2 (2.7kPa) 5min; (4) + O_2 (26.7kPa) 5min; (5) as (4) but after 10min; (6) 15min; (7) 20min; (8) 25min; (9) 30min; (10) 40min; (11) 90min; (12) 120min; (13) 180min; (14) 840min

当室温下把水蒸气引入到接枝新戊基锆的材料上时, C-H 红外吸收带几乎全部消失, 伴随一个宽的羟基带出现和释放出新戊烷。分析证实所释放的新戊烷的量等于嫁接反应中所释放的量。100 $^\circ\text{C}$ 加热并抽空时可看到在 3780 cm^{-1} 处有小的 Zr-OH 带^[11], 450 $^\circ\text{C}$ 加热脱水, 硅醇羟基带只有很少量的恢复, 有理由认为在表面同样形成了氧化锆。

为了说明通过表面有机锆化物衍生得到的 ZrMCM-41 与水热法合成的 ZrMCM-41 之间的差别, 我们通过吡啶吸附和环己烯过氧化氢液相催化氧化反应比较了两者的酸性和催化氧化活性。后一样品用与 MCM-41 相同的方法合成 [锆源 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$], 结构经 XRD 鉴定。用于比较的两个样品的锆含量相当 (约 6%) 酸性类型基本相同, 但 B 酸和 L 酸的相对分布有些差别 (图 6)。根据 Emeis^[16] 所测定的吡啶积分消光系数: B 酸 (1545 cm^{-1} 带) 和 L 酸 (1462 和

1448 cm^{-1} 带) 分别为 1.67 和 2.22 $\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$, 并假定其不随温度变化, 估算出 100 $^{\circ}\text{C}$ 接枝 ZrMCM-41 的吡啶相对吸附量 (0.33 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) 比水热合成样品 (0.072 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) 要高大约五倍。环己烯过氧化氢液相氧化催化反应实验 (表 2) 表明, 接枝法制备的 ZrMCM-41 对环己烯的转化率明显地高于水热法制备的样品。这样的结果显然是因为在接枝样品上所有锆原子处在材料的表面, 提高了吸附或催化中心的数量。这与文献中报道的接枝法制备的 TiMCM-41 环氧化催化活性高于水热法制备的 TiMCM-41^[17]相似。

表 2 ZrMCM-41 的环己烯过氧化氢液相催化氧化反应性能

Table 2 Cyclohexene Oxidation by H_2O_2 over ZrMCM-41

catalyst	cyclohexene conversion / %	epoxide selectivity / %
ZrMCM-41 (hydrothermally synthesized)	12	68
ZrMCM-41 (grafted)	20	58

Reaction conditions: 400mg catalyst; H_2O_2 : cyclo- C_6H_{10} = 0.2 (200mL); solvent: acetone; temperature: 70 $^{\circ}\text{C}$; time: 2h.

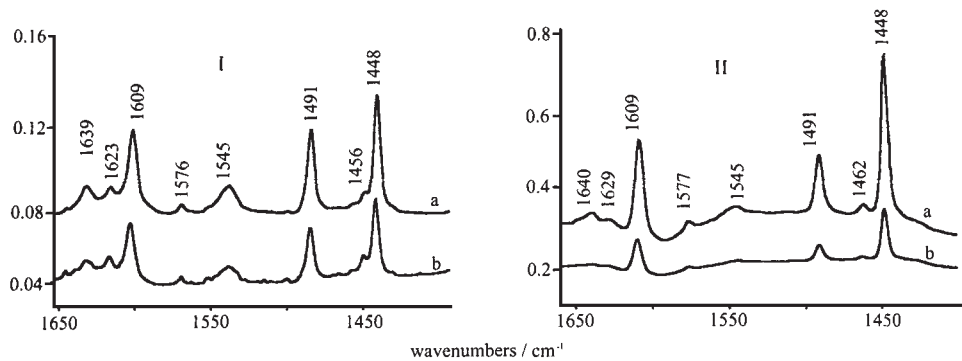


图 6 水热法(I)和接枝法(II)制备的 ZrMCM-41 样品的吡啶吸附红外光谱, 室温下饱和吸附后在(a)100 $^{\circ}\text{C}$ 和(b)150 $^{\circ}\text{C}$ 脱附

Fig. 6 IR spectra of ZrMCM-41 samples prepared by direct hydrothermally synthesis (I) and grafting reaction with ZrNp4 (II) after adsorption of pyridine at room temperature and followed by desorption at 100 $^{\circ}\text{C}$ (a) or 150 $^{\circ}\text{C}$ (b)

致谢 本文的大部分实验完成于法国里昂化学物理电子大学的表面有机金属化学实验室。

参 考 文 献

[1] Dang Z., Anderson B. G., Amenomiya Y., Morrow B. A. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**, 14437.
[2] Gao X., Pierro L. G., Wachs I. E. *Langmuir*, **1999**, **15**, 3169.
[3] Knowles J. A., Hudson M. J. *Chem. Commun.*, **1995**, 2083.
[4] Ciesla V., Schacht S., Stucky G. D., Unger K. K., Schüth F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, **35**(5), 541.
[5] Dongare M. K., Singh P., Moghe P. P., Ratnasamy P. *Zeolite*, **1991**, **11**, 690.
[6] Wang G. R., Wang X. Q., Wang X. S., Yu S. X. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**, **83**, 67.
[7] Dongare M. K., Sabde D. P., Shaikh P. A., Kamble K. R., Hegde S. G. *Catal. Today*, **1999**, **49**, 267
[8] Gontier S., Tuel A. *Appl. Catal. A: General*, **1996**, **143**, 125.
[9] Tuel A., Gontier S., Teissier R. *Chem. Commun.*, **1996**, 651.

- [10] Jones D. J., Jimenez-Jimenez J., Jimenez-Lopez A., Maireles-Torres P., Oliverapator P., Rodriguez-Castellon E., Roziere J. *Chem. Commun.*, **1997**, 431.
- [11] Luan Z., Kevan L. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**(11), 2020.
- [12] Ying J. Y., Mehnert C. P., Wong M. S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**, 56.
- [13] King S. A., Schwarts J. *Inorg. Chem.*, **1991**, **30**, 3771.
- [14] Quignard F., Lecuyer C., Boughault C., Lefebvre F., Choplin A., Olivier D., Basset J. M. *Inorg. Chem.*, **1992**, **31**, 928.
- [15] Choplin A., Quignard P., Leyrit S., Dos Santos C., McGill O., Sinou D. *Supported Reagent and Catalyst in Chemistry*, Hodnett B. K., Kybett J. H., Smith K. Ed., The Royal Society of Chemistry: London, **1998**, p150.
- [16] Emeis C. A. *J. Catal.*, **1993**, **141**, 347.
- [17] Oldroyd R. D., Thomas J. M., Maschmeyer T., MacFaul P. A., Snelgrove D. W., Ingold K. U., Wayner D. D. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, **35**(23/24), 2787.

Preparation of MCM-41 Surface Neopentylzirconium and Zirconia

WANG Xu-Xu¹ ZHAO Hui-Xia² FU Xian-Zhi¹

(¹ National Engineering Research Center of Chemical Fertilizer Catalyst in Fuzhou University, Fuzhou 350002)

(² Chemistry Department of Fuzhou University, Fuzhou 350002)

-Zr[CH₂C(CH₃)₃]₂ groups were grafted on surface of MCM-41 by a reaction with the surface hydroxyls in a high vacuum system for the first time. Hydrolysis or oxidation of the grafted groups resulted in richness of zirconium on the surface of MCM-41. The properties and composition of the materials were characterized by elemental analysis, FTIR, solid-state NMR, XRD and pyridine adsorption. The results showed that the catalytic and adsorptive performance of the grafted ZrMCM-41 was better than that of the hydrothermally synthesized ZrMCM-41.

Keywords: ZrMCM-41 tetraneopentylzirconium chemical grafting preparation