

微波法研制碱土金属氧化物负载型 MCM-48 碱性介孔材料

颜学武 韩小伟 曹毅 魏一伦 朱建华*

(南京大学化学系, 南京 210093)

以立方相介孔分子筛 MCM-48 为载体, 用微波辐射分散 MgO 或 CaO 和醋酸镁溶液浸渍等方法研制碱性介孔材料 MCM-48 能经受微波辐射, 负载碱性客体之后也保持介孔结构。异丙醇分解探针反应表明: 载体本身没有碱催化活性, 而碱性 MCM-48 介孔材料的活性随温度升高而提高。本文还对介孔材料在微波分散和碱性催化方面的特点进行分析。

关键词: MCM-48 氧化镁 氧化钙 微波辐射 碱性介孔材料
分类号: O611.4 P426.2

立方相 MCM-48(*Ia3d*) 拥有三维彼此交织的双螺旋孔道系统, 在空间结构上优于六方相(*P6m*) 直孔道的 MCM-41^[1], 可望成为具有择形应用前景的碱催化新材料。然而, 碱性介孔材料目前研究得很少^[2,3], 如何引入碱位是个亟待解决的关键问题。通过 Cs⁺ 离子交换方法引入的碱含量受到限制: 因为 Cs⁺ 离子仅仅能够取代载体上原来质子酸位的离子, 而 Al-MCM-48 的 Al/Si 比例约为 0.10, 样品中一部分 Al 又掩埋在孔壁中^[4], 相应质子酸位的数量本来就少; 加之离子交换在水溶液中操作, 样品又难免会脱铝, 可供 Cs⁺ 离子交换的酸性位就更少。使用微波辐射将碱性客体物质分散在沸石表面已见报道^[5,6], 并且具有耗时短、效率高和环境友好等优点。然而, 如何提高介孔材料的稳定性以适应制备碱性材料时浸渍、微波辐射等过程? 介孔材料能否在微波辐射下保持其结构? 碱性物质能否在介孔材料上微波分散并形成碱位? 和微孔沸石相比有什么差异? 迄今尚未见有文献报道。本文将选择介孔材料 MCM-48 作为载体、氧化镁或氧化钙作为碱性客体, 通过微波辐射研制碱性介孔催化新材料, 并使用粉末 X 射线衍射和低温氮气吸附等手段分析样品的结构变化。

1 实验部分

1.1 样品与试剂

氧化钙为分析纯, 北京化学试剂公司产。醋酸镁 Mg(CH₃COO)₂ · 4H₂O 为化学纯, 金山兴塔化工厂产。氢氧化钠为分析纯, 中国杭州化学试剂有限公司产。氧化镁(轻质)为化学纯, 上海市敦煌化工厂产。

硅胶为柱层析用样品, 100~200 目, 比表面为 317 m² · g⁻¹, 青岛海洋化工厂产。表面改性中称取 0.02g 氢氧化钠溶于 10mL 蒸馏水中, 加入 2.0g 硅胶, 搅拌均匀, 浸渍片刻后置于烘箱中于 383K 下烘干, 得到 NaOH 负载量为 1wt% 的 SiO₂ 样品; 同法制备负载量为 2wt% 的 Mg(OAc)₂ 改性 SiO₂ 样品。

Al-MCM-48(以下简称 MCM-48)系自行合成: 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂、正硅酸乙酯(TEOS)为硅源, 由硫酸铝溶液和氢氧化钠反应所得到的新鲜氢氧化铝凝胶为铝源。将 35g CTAB 溶解于 115mL 蒸馏水中得到澄清溶液; 同时将 50mL 1.5mol · L⁻¹ 的氢氧化钠溶液滴入 33g TEOS 和 8mL 蒸馏水组成的乳浊液中, 搅拌约 3min 再缓慢倒入表面活性剂溶液里, 激烈搅拌 0.5h。此时加入氢氧化铝凝胶, 并继续激烈搅拌 1h。将所得白色混合物密封在有聚四氟乙烯衬垫的高压反应釜中, 100℃ 静置 72h, 然后取出产物抽滤、蒸馏水洗涤, 并在室温干燥。MCM-48 的水热后处理: 合成产物与蒸馏水按

收稿日期: 2002-07-10。收修改稿日期: 2002-08-16。

国家自然科学基金资助项目(No. 29773020)和南京工业大学江苏省化工重点实验室资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: jhzh@netra.nju.edu.cn

第一作者: 颜学武, 男, 30 岁, 博士生; 研究方向: 沸石化学与催化新材料。

1g: 100mL 比例混合均匀^[7], 重新密封于具有聚四氟乙烯衬垫的不锈钢反应釜中, 在 100℃ 静置 14d, 然后经过滤、洗涤并烘干得到后处理样品。该样品先在氮气流中 550℃ 焙烧 1h, 再在空气中 550℃ 焙烧 5h 以去除孔道内的有机表面活性剂。

碱性介孔材料的制备分为三种, (1) 醋酸镁浸渍: 0.2g 焙烧后的 MCM-48 与 25mL 0.02mol · L⁻¹ 醋酸镁溶液混合、浸润均匀, 静置过夜。液体完全挥发之后, 残留物在空气流中 500℃ 焙烧 4h, 所得样品记为 MgO/imp。(2) MgO 或 CaO 的微波分散: MgO 或 CaO 使用前先在 500℃ 焙烧, 以一定比例与 MCM-48 混合研磨 20min, 再放在微波炉 (Sanyo 800 型, 频率 2.45GHz) 中辐射 20min, 所得样品记为 MgO/mw 或 CaO/mw。(3) Cs⁺ 离子交换: 2g 焙烧后的 MCM-48 加进 200mL 硝酸铯溶液中, 并在 100℃ 回流 1h。过滤和蒸馏水洗涤后, 样品在室温下晾干, 记为 Cs⁺/ie。

1.2 表征与测试

粉末 X 射线衍射图谱在 Rigaku D/max-ra 衍射仪上测得, 采用 Cu K α 射线源。图谱扫描中, 小角为 0.5°~10°、广角为 20°~60°, X 射线管分别在 30kV、50mA 或 40kV、70mA 工作。

N₂ 吸附 - 脱附等温线用 Micromeritics ASAP 2000 系统在 -196℃ 测量, 样品先经 300℃ 抽空处理。数据分析采用 BJH 方法, 多层厚度用 Hasley 方程计算。孔径分布数据由吸附等温线分析得到, 孔体积在分压 $p/p_0 = 0.9869$ 计算得到。正己烷吸附和 CO₂-TPD 的操作过程如文献^[5]所述。样品的碱催化性能用异丙醇分解探针反应表征^[6], N₂ 为载气而 WHSV 为 2.4h⁻¹。50mg 40~60 目 (0.90~0.45mm) 催化剂先在 500℃ 活化 2h。反应混合物经 Porapak T 柱分离后由“在线”Varian 3700 气相色谱仪中热导池分析, 用江申色谱工作站进行数据采集和分析。异丙醇转化率和产物中的丙酮选择性数据以丙烯为参比进行计算。

2 结果与讨论

图 1 列出 MCM-48 水热后处理前后样品及相应碱性材料的 XRD 谱。合成原粉的介相具有 Ia3d 空间群的特征结构^[1], 而水热处理后的样品在 3°~6° 的 2 θ 角范围内显示出更尖锐、更多的衍射峰, 峰强度也显著提高 (图 1 中 c)。这表明样品的长程周期

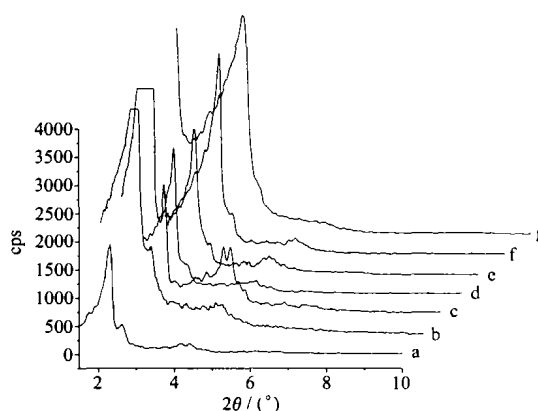


图 1 MCM-48 和相应碱性介孔材料的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of MCM-48 and its basic derivatives
(a) As-made sample; (b) Calcined sample a;
(c) post-treated and calcined sample a;
(d) MgO/mw sample; (e) CaO/mw sample;
(f) Cs⁺/ie sample; (g) MgO/imp sample

性在水热后处理过程中被提高, 结构更规整因而稳定性也提高。四种碱性材料中, MgO/imp 样品由于受到浸渍溶液中离子强度对二氧化硅介孔材料水解的加速作用, 在 3°~6° 的 2 θ 角范围内失去特征精细结构衍射峰, 但是经过 500℃ 焙烧 4h 其介孔结构并未受影响, 这意味着类似热处理不会使 MCM-48 的结构坍塌。MgO 和 CaO 的微波分散在敞开体系中进行, MCM-48 暴露在一定湿度的空气中, 因此所得样品的衍射峰强度略有降低 (见图 1d, e), 可是介孔结构的特征 XRD 峰依然存在, 表明经水热后处理过的 MCM-48 样品能够承受本文实验条件下的微波辐射。

微波处理前后 MCM-48 样品的 XRD 谱和孔径分布曲线分别显示在图 2 和图 3 中。从 XRD 谱中可以看出, 微波辐射后样品的衍射峰都向低角度方向移动, 并且随微波辐射功率的增加, 移动显得更明显。根据样品主要衍射峰 (211) 的晶面间距计算所得晶胞参数的变化 (见表 1), 450W 和 600W 功率辐射后样品分别比辐射前增加了 0.1 和 0.2nm。然而, 孔径分布曲线上样品的孔径数据随着辐射功率提高, 却在亚埃 (0.01nm) 尺度范围内减小, 类似于 Khushalani 等^[8]改变阳离子表面活性剂的混合比例、Chen 等^[9]改变水热后处理条件所实现的孔径调节。根据晶胞参数、孔径和孔壁厚度三者的关系可以推测: 微波辐射后样品的孔壁厚度可能增加。MCM-48 的无定形二氧化硅骨架在微波辐射下, 其

表 1 微波处理参数和 MCM-48 样品的结构变化数据

Table 1 Conditions of Microwave Treatment and the Structure Data of MCM-48

sample ID	microwave power/W	weight loss/%	d_{211} spacing/nm	unit cell/nm	pore size/nm
As-made	—	—	3.81	9.33	—
calcined	—	—	3.53	8.66	2.79
P6 20min	445 $\pm$ 5%	1.84	3.56	8.73	2.78
P8 20min	600 ~ 610	2.16	3.62	8.87	2.76

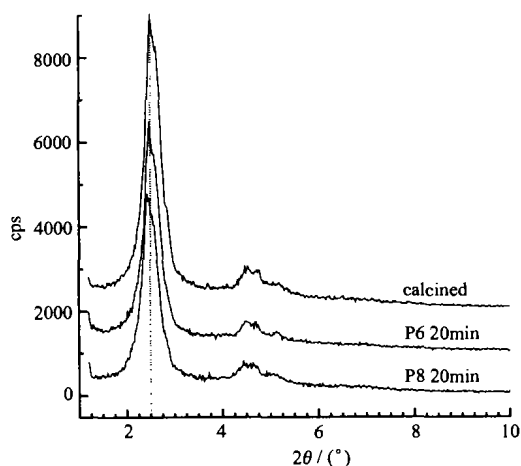


图 2 MCM-48 样品微波辐射前后的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of MCM-48 samples before and after microwave treatments

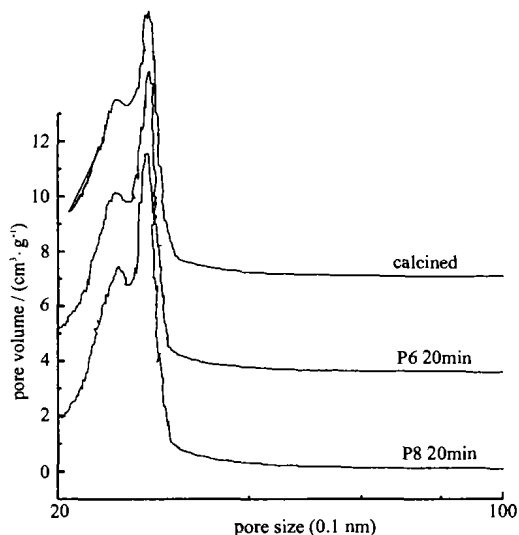


图 3 MCM-48 样品微波辐射前后的孔径分布曲线

Fig. 3 Pore size distribution curves of MCM-48 samples before and after microwave radiation

中的结构单元硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 会吸收微波而增加了分子热运动的能量 kT , 因为微波能量对应的是分子转动能级以上的能量。通常人们认为 SiO_2 是微波的透明介质, 尤其是纯度较高的玻璃, 被用于制作微波器皿; 但是人们的依据仅仅是器皿经微波辐射后

表面不发热或不炸裂等宏观现象, 并不能以此排除物质结构某些细小的变化。更重要的是, 当硅处于硅氧四面体形式、其聚合体接近纳米数量级, 很可能会表现出一些和常规物质不同的性质; 因此 MCM-48 骨架吸收微波能量并不与“ SiO_2 是微波的透明介质”这一事实矛盾。硅氧四面体分子热运动程度的提高, 必然需要更大的活动空间而造成孔壁结构发生变化, 最终使得 MCM-48 的表观壁厚增加; 壁厚在向三维方向扩大的同时、造成晶胞参数变大而孔径变小。

广角 XRD 谱图 (图 4) 显示了 MgO 或 CaO 在 MCM-48 上的微波分散情况。对比图 4A 中微波辐射前后样品上 $\text{MgO}(200)$ 特征峰强度的变化, 可以看出 MgO 确实被微波辐射所分散。微波辐射后的样品上 $\text{MgO}(200)$ 衍射峰 ($d = 2.02 \text{ \AA}$) 强度明显减弱, 表明大多数 MgO 已经在载体表面分散。然而, 延长微波辐射时间或减少 MgO 的负载量, MgO 的小特征峰仍然存在。类似现象在 CaO 的微波分散中也被发现, 如图 4B 所示 (对比图 4 中 d、f 表征的 MCM-48 和 CaO , 在 10% $\text{CaO}/\text{MCM-48}(\text{mw})$ 样品上可以发现 CaO 的小特征峰)。这现象不能归于 MgO 在载体上的分散阈值所限, 因为类似负载量的 MgO/imp 样品上 MgO 能够被高分散。为了探讨是否由于浸渍样品表面存在大量离子而促进了 MgO 的分散, 考虑到硅是 MCM-48 的主要成份, 我们选用 SiO_2 进行表面改性以考察对于微波分散 MgO 的影响。 NaOH 或 $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ 改性后的 SiO_2 再负载 MgO 并经微波辐射后, XRD 谱表明 (图未列出) 微波辐射后 SiO_2 的结构没有改变, 也没有新物相生成, 但是 MgO 特征峰的强度在辐射前后并没有变化。这意味着无论是使用 Na^+ 还是 Mg^{2+} 离子对 SiO_2 表面进行修饰, 都无助于 MgO 在 SiO_2 类硅材料上的分散。已知 NaOH 能溶解 SiO_2 , 因此能在 SiO_2 的表面形成 Na_2SiO_3 的薄层, 而 $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ 在 SiO_2 上也会形成一个特殊的表面层, 然而却都未能改变 MgO 的微波分散状况, 这说明载体表面状态的改变在微波分散中难以起到决定性作

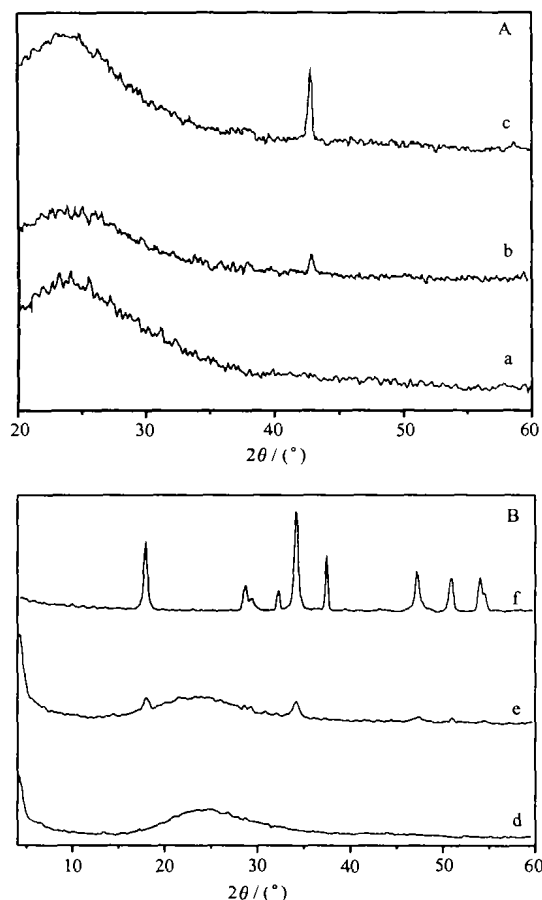


图 4 MgO(A)和 CaO(B)在 MCM-48 上负载样品的 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of (a) MgO/imp sample, (b) MgO/mw of 10wt.-% and (c) its original mixture before microwave radiation, (d) MCM-48, (e) CaO/mw of 10 wt.-%, and (f) CaO

用; 即便使用 Na^+ 或 Mg^{2+} 离子对 SiO_2 表面进行改性, 所产生的效应也不足以影响到 MgO 所接受的微波能量以及分散状态。由此看来, 导致 MCM-48 上 MgO 或 CaO 微波分散效果不好的主要原因并非是其表面缺乏离子, 结合微波辐射后样品孔结构的变化(见下), 我们认为可能是辐射造成的 MCM-48 碎片包裹了 MgO 颗粒而阻止了其继续分散。

低温氮吸附测定显示经水热后处理的 MCM-48 的最可几孔径为 3.4nm, 比表面达 $983\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 而孔容为 $1.07\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。负载 MgO 并经微波辐射后其最可几孔径明显增大, 5% MgO/mw 样品为 3.9nm 而 10% MgO/mw 样品达到 4.2nm。相反, 这两个样品的比表面和孔容均被减小, 分别为 $612\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.69\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $527\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.66\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。我们怀疑: 微波的穿透力很强, 同时作用于 MCM-48 的内、外表

面上, 对于介孔材料的无定形孔壁可能会有不同程度的损毁而产生一些细小碎片。这些碎片有可能包裹了正处于分散过程中的 MgO 颗粒。由于 5% MgO/mw 和 10% MgO/mw 两个样品经受的微波辐射时间相同, 但是孔结构的变化却随着 MgO 负载量的增大而变大, 这意味着 MgO 在微波场中对介孔材料的结构会产生一定影响。类似的效应在 CaO 负载中也被发现, 对此我们将另文报道。

由图 5 可见, MCM-48 负载 10wt.-% 的 CaO 前后对于正己烷的吸附等温线形状基本不变, 说明经微波辐射后 MCM-48 的孔道仍保持着原有的规整性。然而, 负载 CaO 使 MCM-48 在比压为 0.48 时的吸附量从 $6.19\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降到 $4.39\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 减少了约 29%。由于客体的负载使 MCM-48 主体在样品中的比例减少约 10%, 固然也会造成吸附量下降; 但是 29% 的降幅不能简单地归于样品中分子筛含量的减少, 这表明负载的 CaO 已经进入了分子筛的孔道、降低其孔容, 并且有可能造成部分堵塞而不利正己烷的吸附-扩散。

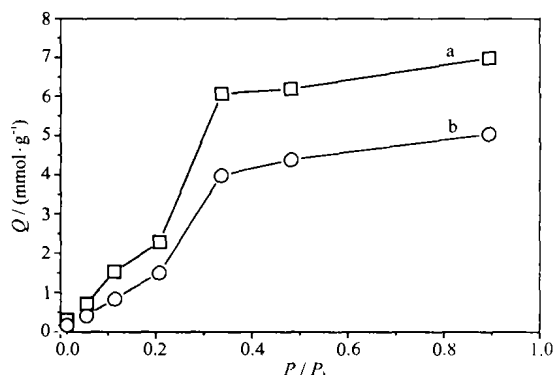


图 5 正己烷在 (a) MCM-48 (b) 10% CaO/MCM-48(mw) 样品上的等温吸附线 (25℃)。

Fig. 5 Adsorption isotherms of *n*-hexane on the samples of (a) MCM-48, (b) 10% CaO/MCM-48(mw) at 25℃

图 6 给出 MCM-48 负载 10wt.-% 的 CaO 前后其 CO_2 -TPD 谱的变化。MCM-48 本身在 170℃ (443K) 有 CO_2 脱附峰, 327℃ (600K) 之后由于基线上翘而在 500℃ (773K) 处又造成一处突起。负载 CaO 后 443K 峰消失, CO_2 主要在 453K 之后脱附而在 743~773K 的温度区间形成脱附峰, 但是峰面积很小(见图 6 中曲线 b)。通常表面碱性和孔结构是影响分子筛上 CO_2 -TPD 的主要因素, 表面碱位的碱强度越高, 对于酸性气体 CO_2 的吸附作用就越强, 因此 CO_2 需要在很高的温度下才能脱附; 样品孔结构变化造成的空

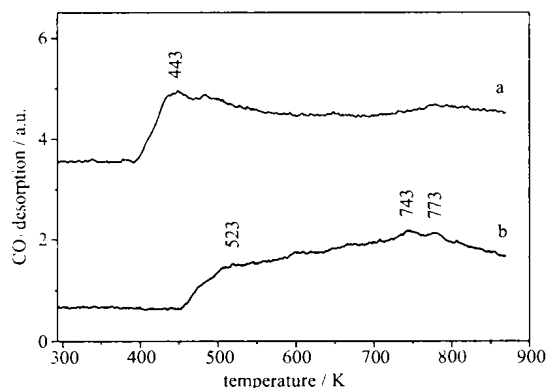


图 6 MCM-48 负载 10wt% 的 CaO 前后的 CO₂-TPD 谱
Fig. 6 CO₂-TPD spectra of MCM-48 before (a) and after (b) loaded CaO of 10wt%

间位阻也会使 CO₂ 脱附温度升高^[10], 但是对于具有 2.8nm 左右大孔径的 MCM-48 介孔材料, 这种可能性很小。结合 MCM-48 负载 CaO 或 MgO 前后在异丙醇分解反应中的催化性能来看 (见下), 样品的碱性确实被增强。然而, NaY 沸石微波负载 5wt% 的 CaO 后在 CO₂-TPD 实验中其 CO₂ 脱附量从零猛增至 0.75mmol · g⁻¹^[13]; 而 10% CaO/MCM-48(mw) 样品和负载前相比, CO₂-TPD 谱上却没有类似的变化 (图 6)。考虑到微波法制备样品中碱性客体全部被负载在分子筛上, 而且 TPD 实验后滴定该样品依然有 1.46mmol · g⁻¹ 的碱量, 我们有理由怀疑, 负载在 MCM-48 上的碱性客体确实有可能被某些碎片包裹而难以接触到 CO₂, 和 XRD 及孔结构分析所得推断基本一致。

图 7 列出异丙醇分解反应中各催化剂上脱氢生成的丙酮产率。由于异丙醇在碱位催化或酸-碱位协同催化下脱氢而生成丙酮^[11, 12], 因此通常以丙酮产率表征固体催化剂的碱催化活性。含铝的 MCM-48 在反应中表现出酸性催化作用, 产物为水和丙烯 (图 7 中未列出)。在 450℃ 的反应中 MgO/imp 样品上也没有生成丙酮, 直到 500℃ 反应才出现, 说明其碱催化活性很弱; 原因在于高度分散的 MgO 不再保持其固有晶相, 也失去其结构中原有的缺陷和空位, 所以会失去原有的碱催化特性^[13]。相反, 在负载型催化剂上适当保留客体的残物反而会使其催化效果更好^[14]。离子交换 Cs⁺/ie 样品和微波分散 MgO/mw 样品在 400℃ 反应的产物中就有丙酮出现, 并且丙酮产率随着温度升高而提高, 甚至高于典型的碱性微孔沸石 NaX。显然, 这些样品脱氢反

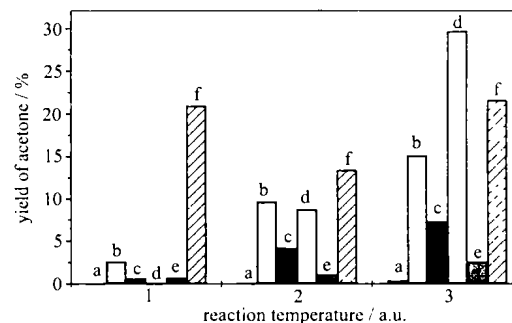


图 7 异丙醇分解反应中各个碱性催化剂上的丙酮产率
Fig. 7 Yields of acetone formed on basic catalysts in the decomposition of 2-propanol at (1) 400°C, (2) 450°C and (3) 500°C, respectively

Note: (a) MgO/imp sample, (b) Cs⁺/ie sample, (c) MgO/mw sample, (d) CaO/mw sample, (e) NaX zeolite, (f) CsX zeolite

应的活性完全来自碱性客体。但是从图 7 上看, 微波分散法通过选择碱性客体可以研制高活性碱催化材料, 10% CaO/MCM-48 样品在 500℃ 反应中所生成的丙酮量就远远高于 CsX (图 7 中 d 和 f)。这表明在制备介孔固体碱材料时, 引入碱性客体比进行碱金属离子交换要有效得多, 使用微波技术则是研制高活性碱性介孔催化新材料的重要手段。

3 结 论

(1) MCM-48 介孔材料能经受微波辐射, 辐射后孔壁增大、晶胞参数变大而孔径在亚埃 (0.01nm) 尺度范围内变小。

(2) 微波法负载碱土金属氧化物法研制的碱性 MCM-48 样品依然保持着介相结构; 选择不同的碱性客体可以研制高活性介孔碱催化新材料。

参 考 文 献

- [1] Alfredsson V., Anderson M. W. *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1141.
- [2] Kloetstra K. R., van Bekkum H. *J. C. S., Chem. Commun.*, **1995**, 1005.
- [3] Rodriguez I., Iborra S., Corma A. et al *Chem. Commun.*, **1999**, 593.
- [4] Weglarski J., Datka J., He H. Y. et al *J. C. S. Faraday Trans.*, **1996**, *92*, 5161.
- [5] Wang Y., Zhu J. H., Cao J. M. et al *Micropr. Mesopr. Mater.*, **1998**, *26*, 175.

- [6] XIE Ge(解 革), ZHU Jian-Hua(朱建华), CHUN Yuan(淳 远) et al *Cuihua Xuebao* (*Chin. J. Catal.*), **2001**, **22**, 445.
- [7] Huo Q., Margolese D. I., Stucky G. D. *Chem. Mater.*, **1996**, **8**, 1147.
- [8] Khushalani D., Kuperman A., Coombs N., Ozin G. A. *Chem. Mater.*, **1996**, **8**, 2188.
- [9] Chen L., Horiuchi T., Mori T., Maeda K. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**, 1216.
- [10] Tsuji H., Yagi F., Hattori H. *Chem. Lett.*, **1991**, 1881.
- [11] Pines H., Haag W. O. *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, **82**, 2471.
- [12] Zhu J. H., Dong J. L., Xu Q. H. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1998**, **63**, 67.
- [13] WANG Ying(王 英), CHUN Yuan(淳 远), ZHU Jian-Hua(朱建华) et al *Cuihua Xuebao* (*Chin. J. Catal.*), **1999**, **20**, 409.
- [14] SHU Yu-ying(舒玉瑛), TIAN Bing-Lun(田丙伦), MA Ding(马 丁) et al *Cuihua Xuebao* (*Chin. J. Catal.*), **2001**, **22**, 109.

Preparation of Basic MCM-48 Mesoporous Materials Loaded Alkaline Earth Oxides through Microwave Radiation

YAN Xue-Wu HAN Xiao-Wei CAO Yi WEI Yi-Lun ZHU Jian-Hua*

(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093*)

Cubic mesoporous molecular sieves MCM-48 were synthesized under basic conditions and a more stable MCM-48 sample was obtained after hydrothermal post-synthetic treatment. Their basic derivatives were prepared by use of microwave radiation induced dispersion of magnesia or calcium oxide, impregnation with magnesium acetate solution, and ion exchange with cesium nitrate solution. Among them the method of microwave radiation induced dispersion on the support was a facile and an environmental benign one. After modifications, the derivatives still maintained cubic mesophase of MCM-48s as proved by X-ray diffraction data. The basic activities of these derivatives were evaluated by the decomposition of 2-propanol as probe reaction in which the parent sample was feeble to yield acetone owe to no basic activity. As expected, the derivatives showed good basic catalytic activity and gained a considerable yield of acetone depending on reaction temperature and the amount of basic sites. The application of microwave radiation on the preparation of basic mesoporous materials was discussed in comparison with the other methods.

Keywords: MCM-48 magnesia calcium oxide microwave radiation
basic mesoporous materials