



含锡介孔分子筛 MCM-48 的合成、表征及催化性能

张继龙 孙学政 范彬彬 李瑞丰*

(太原理工大学精细化工研究所, 煤科学与技术教育部重点实验室, 太原 030024)

关键词: 锡; MCM-48 分子筛; 介孔材料; 苯酚羟化

中图分类号: O613.72; O614.43*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)08-1525-05

Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Mesoporous Tin-Containing Analogs of MCM-48

ZHANG Ji-Long SUN Xue-Zheng FAN Bin-Bin LI Rui-Feng*

(Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education, Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract: Mesoporous stannosilicate molecular sieves with MCM-48 structure have been synthesized by hydrothermal method and characterized by elemental analysis, XRD, N_2 adsorption, UV-Visible, and FTIR. The results show that Sn in the synthesis gel can be incorporated into the tetrahedral lattice site of mesoporous MCM-48. The prepared SnMCM-48 exhibits catalytic performance different from Sn/MCM-48 prepared by impregnation in phenol hydroxylation.

Key words: tin; MCM-48; mesoporous molecular sieves; synthesis; hydroxylation of phenol

自 M41S 问世以来^[1], 其在吸附、催化及催化剂载体等领域的应用成为人们研究的热点。但纯硅 M41S 本身不具有催化活性中心, 不能直接应用于催化反应中, 将具有催化活性的金属掺杂在分子筛骨架中是赋予 M41S 系列介孔分子筛催化性能的重要手段。文献^[2,3]已报道了一些金属掺杂在 MCM-41 中的研究, 但有关金属掺杂在 MCM-48 的报道较少。掺杂 Sn(IV) 的分子筛是一种具有潜力的有效氧化催化剂, 含 Sn 的 MFI、MEL、MTW、ZSM-48、ZSM-12 等微孔分子筛和介孔 MCM-41 均已有报道^[4-6]。目前尚未见有关将金属锡引入 MCM-48 分子筛骨架中的报道。相对一维孔道结构的 MCM-41 和 SBA-15 来说, MCM-48 因具有三维螺旋相孔道结构使其在作为催

化剂上更具有优越性, 其应用前景非常广阔^[7]。本工作采用水热合成法在介孔材料 MCM-48 骨架的形成过程中直接掺杂 Sn, 并对所合成材料的物理化学特性和催化性能进行了考察。

1 实验部分

1.1 材料制备

1.1.1 含锡 MCM-48 分子筛的合成

采用水热合成制备含锡的 MCM-48 介孔材料, TEOS (tetraethyl orthosilicate 正硅酸乙酯)、 $SnCl_4$ 、CTAB (cetyltrimethyl ammonia bromide, 十六烷基三甲基溴化铵)、 Na_2O 、 H_2O 的配比为 $n_{TEOS}:n_{CTAB}:n_{Na_2O}:n_{H_2O} = (1-x):x:0.41:0.23:55$ 。具体合成过程如下: 将 9.16 g 的

收稿日期: 2005-12-05。收修改稿日期: 2006-06-09。

国家自然科学基金(No.20301012)和山西省自然科学基金(No.20051010)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: rfli@tyut.edu.cn

第一作者: 张继龙, 男, 27 岁, 硕士研究生; 研究方向: 分子筛催化剂的研究。

CTAB 加入到 50 mL 含 1.14 g NaOH 水溶液中,于 35 °C 下恒温搅拌充分溶解得到溶液(1)。另外分别将 0.02 g、0.11 g、0.21 g 和 0.42 g 的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入到 10 mL 的水溶液充分溶解,逐滴加入溶液(1)中。搅拌均匀后再分别缓慢滴加 13.46 mL、13.41 mL、13.34 mL 和 13.21 mL 的 TEOS,继续搅拌 0.5 h 后将反应物料装入不锈钢自生压釜中,于 100 °C 下晶化 3 d。经冷却、沉降、洗涤、过滤后,将物料再装入自生压釜中,加 20 mL 的去离子水,于 100 °C 下再晶化 2 d。所得固体产物经过滤、洗涤、干燥后,于 550 °C 恒温焙烧 6 h,得所需样品。根据不同的锡含量将样品分别标记为 SnMCM-48/A、SnMCM-48/B、SnMCM-48/C、SnMCM-48/D。

1.1.2 负载锡 MCM-48 分子筛的制备

采用浸渍法^[9],将纯 SiMCM-48 在 140 °C 真空活化 2 h,然后在氩气环境下将 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液加入室温搅拌 24 h。过滤、烘干后,在 550 °C 恒温焙烧 6 h 得 Sn/MCM-48。

1.2 材料表征

硅含量采用重量法进行测定,锡含量采用日本日立 220a 紫外分光光度计进行分析。XRD 分析采用粉末法,在日本理学 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪(Cu $K\alpha$ 靶, Ni 滤波,辐射管压 40 kV,管电流 100 mA。扫描范围 1°~8°,扫描速度 2°·min⁻¹)上进行。比表面积(BET)和孔径分布由 NOVA 1200e 型比

表面积和孔径分布测定仪测定。红外分析(FTIR)测试采用美国 PE 公司 FTIR1760 型红外光谱仪(KBr 压片)。紫外漫反射光谱在美国 PE 公司 Lambda Bio40 UV-Vis 光谱仪上进行。

1.3 催化反应

在自制的玻璃反应器中加入 0.05 g 催化剂、0.47 g (5 mmol)苯酚和 10 mL 去离子水搅拌,恒温 60 °C 滴加 0.28 g 双氧水(30%)水溶液,分别反应 5 h、10 h、15 h 和 20 h 后取部分混合物离心分离,用气相色谱仪进行分析。色谱柱为 SE-30 毛细管柱(60 m × 0.25 mm × 0.33 μm),检测器为 FID,柱温 150 °C,气化室温度 250 °C,检测器温度 250 °C。

2 结果与讨论

2.1 元素分析结果

所制样品的硅锡比结果采用元素分析后计算得到(见表 1)。由表 1 结果可知,在合成 SnMCM-48 的过程中,合成产物中的 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 比率均低于合成凝胶中的比率,且随着合成凝胶中 Sn 含量的增加,合成产物中的 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 并没有随之明显提高。这一现象不同于 SnMCM-41 的合成^[9],表明合成凝胶中所含的 Sn 不能全部进入所得的固体产物中,很难制备出锡含量较高的 MCM-48 介孔材料,这可能是由于立方相的结构形成条件苛刻,锡只能少量取代硅的位置,才能保持立方相的螺旋结构。

表 1 样品的组成及物理化学特征

Table 1 Composition and physicochemical characteristics of samples

Sample	$n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{SnO}_2}$		XRD d_{211} / nm	Unit-cell parameter a_0 / nm	BET surface area** / (m ² ·g ⁻¹)	Pore diameter / nm	Pore volume / (cm ³ ·g ⁻¹)
	Gel	Product *					
SiMCM-48	∞	∞	3.448	8.446	1304	2.507	1.01
SnMCM-48/A	1 000	—	3.517	8.615	1 297	2.620	1.20
SnMCM-48/B	200	242	3.545	8.684	1 173	2.627	0.95
SnMCM-48/C	100	166	3.693	9.046	1 039	2.774	0.88
SnMCM-48/D	50	154	3.788	9.279	989.9	2.622	0.40
Sn/MCM-48	—	134					

* Calculated from chemical analysis of the element.

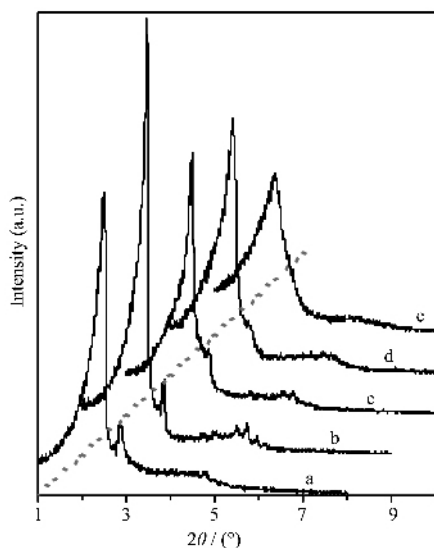
** Calculated from N₂ adsorption isotherm at liquid nitrogen temperature.

2.2 XRD 分析结果

图 1 为具有不同 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Sn}}$ 的 MCM-48 分子筛焙烧后的 XRD 图。与未焙烧样品的 XRD 图(未给出)相比,焙烧后样品的 XRD 特征峰(211)强度明显加强,有序度提高,衍射峰向高角度有所移动,这是由于孔壁内部硅羟基在高温下发生了缩合。另外在图中清

晰可见 MCM-48 分子筛的(220)、(420)、(332)特征峰,在 Sn 含量较少时峰强度有所提高,表明样品的孔道排列具有较强的有序性,但随着 Sn 含量增加,其逐渐减弱,说明有序度逐渐下降。通过关系式 $a_0 = d_{211} \sqrt{6}$ ^[9]对晶胞参数进行计算,结果见表 1。从表 1

中可以看到,晶面距离和晶胞参数均随着锡含量的增加而增大。晶胞参数增大可能是由于 Sn^{4+} (半径, 0.055 nm) 在骨架中取代 Si^{4+} (半径, 0.026 nm) 引起的, 且随着锡含量的增加而增加^[6]。



(a) SiMCM-48, (b) SnMCM-48/A, (c) SnMCM-48/B, (d) SnMCM-48/C, (e) SnMCM-48/D

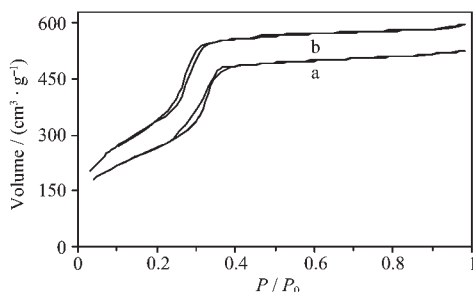
图 1 样品焙烧后的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of calcined samples

2.3 吸附/脱附等温线及孔分布

采用 N_2 吸附方法对所制备样品的孔结构进行了表征。从图 2 可以看到, SiMCM-48 和 SnMCM-48/C 的 N_2 吸附/脱附等温线均呈现典型 IV 类的介孔特征^[10]。SiMCM-48 在 $P/P_0=0.25\sim 0.30$ 之间出现一个突跃, 且伴随着一个较平行滞后环。不同于 SiMCM-48, SnMCM-48/C 在 $P/P_0=0.30\sim 0.35$ 之间出现一个突跃, 且伴随一个不平行的滞后环。两者不同的吸附特征表明, 锡进入骨架后, 使其孔径有所增加(见图 3), 且孔道形状不如纯硅的规整。

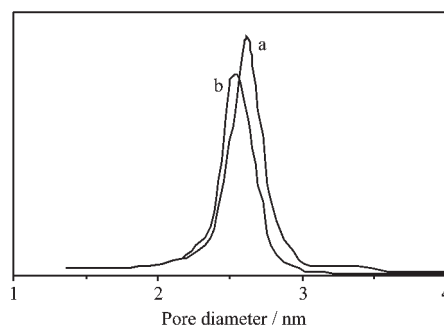
此外, 还采用 BET 方程和 BJH 模型对样品的比



(a) SnMCM-48/C, (b) SiMCM-48

图 2 样品的吸附/脱附等温线

Fig.2 Adsorption/desorption isotherms for samples



(a) SnMCM-48/C, (b) SiMCM-48

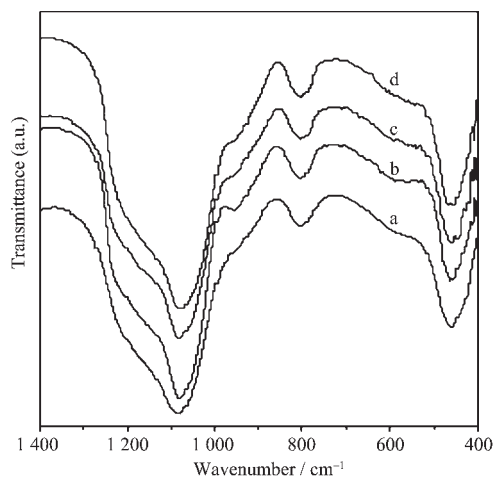
图 3 样品的孔径分布

Fig.3 Pore size distribution of samples

表面、孔径分布和孔体积进行了计算(结果见表 1)。从表 1 中可看到, 当合成体系中 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{SnO}_2}$ 为 1 000 时, 所制备样品 SnMCM-48/A 的比表面积与 SiMCM-48 相近, 孔体积有所增加。但随着合成体系中锡含量的进一步增加, 样品的比表面积和孔体积均逐渐减小。

2.4 FTIR 分析

图 4 为所制样品的 FTIR 图谱。对 MCM-48 来说, 1071 cm^{-1} 附近吸收峰应为硅氧四面体的反对称伸缩振动; 795 cm^{-1} 附近的吸收峰应为硅氧四面体的对称伸缩振动^[8]; 474 cm^{-1} 附近的吸收峰应为硅氧四面体的弯曲振动。SnMCM-48 在 1071 cm^{-1} 附近的吸收峰与 SiMCM-48 相比出现微弱红移, 可能是由于 Sn 进入晶格之中引起的变化所致。SnMCM-48 在约 947 cm^{-1} 处的吸收峰明显强于 SiMCM-48, 说明 Sn 进入骨架形成了 Si-O-Sn 键。当 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Sn}} \geq 242$ 时吸



(a) SiMCM-48, (b) SnMCM-48/B,

(c) SnMCM-48/C, (d) SnMCM-48/D

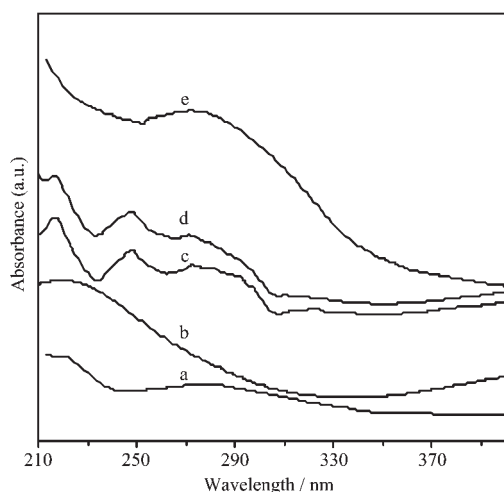
图 4 样品的红外图谱

Fig.4 FTIR spectra of calcined samples

收峰明显,由于锡完全进入骨架代替硅的位置,形成了 Si-O-Sn 键。当 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Sn}} \leq 166$ 时吸收峰减弱,可能由于锡含量的增加在表面更多的形成 Sn-O-Sn 键,而进入骨架的锡量减少使 Si-O-Sn 键减少,这一点可在样品的紫外谱图中得到进一步证实。

2.5 UV-Vis 分析

采用紫外漫反射方法对所制备 SnMCM-48 中锡原子的配位状态进行了表征,锡氧化物在紫外光区的吸收谱带被认为是锡与氧原子之间的电子转移,



(a) SiMCM-48, (b) SnMCM-48/B, (c) SnMCM-48/C, (d) SnMCM-48/D, (e) Sn/MCM-48

图 5 样品的紫外漫反射图谱

Fig.5 Diffuse reflectance UV-Vis spectra of calcined samples

吸收带的位置取决于锡周围氧原子的对称性,215 nm 左右出现的吸收谱带与四配位锡相关,此峰表明锡进入到分子筛骨架^[6]。270 nm 左右的吸收谱带则与六配位锡相关^[6]。从图 5 可以看到,当 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Sn}} \geq 242$ 时只有一个四配位的吸收峰,表明锡原位掺杂到骨架中。当 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Sn}} \leq 166$ 时,不仅有四配位的吸收峰而且在大约 245 nm 左右出现了锡的五配位的吸收峰,在大约 270 nm 左右出现了锡的六配位的吸收峰^[6]。与原位掺杂对比,采用浸渍法制备的 Sn/MCM-48 的吸收谱带只在 270 nm 左右出现,说明锡只在分子筛骨架表面形成了六配位的结构而没有进入到骨架中。

2.6 催化性能

选取 SnMCM-48/C($n_{\text{Si}}/n_{\text{Sn}}=166$)为研究对象,并采用浸渍法制备了具有相同 Sn 含量的 Sn/MCM-48,对二者在苯酚羟化中催化性能进行考察,结果见表 2。通过对不同反应时间的考察发现,在前 10 h SnMCM-48 作催化剂对苯酚的转化率明显高于 Sn/MCM-48,而 10 h 后 SnMCM-48 的转化率基本保持不变,而 Sn/MCM-48 随着反应的进行仍有所提高。这可能由于 SnMCM-48 四配位的骨架锡与 H_2O_2 反应生成的五元环结构过氧锡配合物可能是苯酚羟基化反应的活性物种^[11],而 Sn/MCM-48 所形成的此种结构少。由此表明,SnMCM-48 的催化性能与锡在分子筛中存在的状态相关。

表 2 样品在苯酚羟化反应中的催化性能

Table 2 Catalytic performance of samples in hydroxylation of phenol

Reaction time / h	Sample*	Phenol conversion/ mol%	Product distribution / mol%		
			PBQ	CAT	HQ
5	SnMCM-48/C	12.7	16.0	67.2	16.8
	Sn/MCM-48	7.4	tr	79.7	20.3
10	SnMCM-48/C	22.2	10.9	63.2	25.9
	Sn/MCM-48	16.7	18.8	62.3	18.9
15	SnMCM-48/C	22.4	11.0	62.5	26.5
	Sn/MCM-48	20.0	10.0	68.4	21.6
20	SnMCM-48/C	23.2	10.7	63.6	25.7
	Sn/MCM-48	22.7	9.5	69.1	21.4

Reaction conditions: phenol=0.47 g; $\text{H}_2\text{O}_2=0.28$ g (30wt%); catalyst=0.05 g; solvent (water)=10 g; temperature=60 °C.

* Sn/(SnMCM-48)=0.95%; Sn/(Sn/MCM-48) =1.00%.

PBQ: para-benzoquinone; CAT: catechol; HQ: hydroquinone.

3 结 论

通过水热合成法成功合成了具有高比面积的

含锡介孔分子筛 MCM-48。通过紫外漫反射光谱发现,在分子筛骨架中当锡含量低时只有四面体结构存在,随着锡含量的增加,出现了六面体和八面体结

构。在红外图谱中也可证实四面体的结构。由于锡的掺杂,SnMCM-48 孔径变大。在苯酚羟化的实验中,SnMCM-48 表现出不同于采用浸渍法制备的 Sn/MCM-48 的催化性能。

参考文献:

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, **1992**, **359**:710~712
- [2] Lin W Y, Cai Q, Pang W Q, et al. *Chem. Commun.*, **1998**:2473~2474
- [3] Pang J B, Qiu K Y, Wei Y. *J. Inorg. Mater.*, **2002**,**17**(5):407~414
- [4] Samanta S, Mal N K, Manna A, et al. *Appl. Catal. A*, **2004**, **273**:157~161
- [5] Mal N K, Bhaumik A, Kumar R, et al. *Catal. Lett.*, **1995**,**33** (3~4):387~394
- [6] Chaudhari K, Das T K, Rajmohan P R, et al. *J. Catal.*, **1999**, **183**:281~291
- [7] Lee J W, Yoon S H, Hyeon T H, et al. *Chem. Commun.*, **1999**: 2177~2178
- [8] Shah P, Ramaswamy A V, Lazar K, et al. *Appl. Catal. A*, **2004**,**273**:239~248
- [9] Romero A A, Alba M D, Zhou W, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1997**,**101**(27):5294~5300
- [10] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴). *Chemistry-Zeolites and Porous Materials*(分子筛与多孔材料化学). Beijing: Science Press, **2004**.145~148
- [11] XU Hai-Bing(徐海兵), WANG Xu-Xu(王绪绪), FU Xian-Zhi(付贤智), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(5):473~479