

苄基磺酸接枝 MCM-41 介孔分子筛的合成与表征

陈 静 韩 梅 孙 蕊 王锦堂*

(南京工业大学理学院应用化学系, 南京 210009)

摘要: 在采用溶胶-凝胶法合成纯硅 MCM-41 基础上, 经过两步后合成处理, 在纯硅 MCM-41 上接枝苄基磺酸, 并通过 X 射线衍射、低温氮气吸附、红外光谱、元素分析、热重分析和酸度滴定, 对所得样品进行了表征。结果表明, 经过苯甲醇、氯磺酸两步接枝处理, 苄基及磺酸成功地接入 MCM-41 上, 并保持 MCM-41 的介孔结构, 接枝后的磺酸型 MCM-41 比表面积和孔容均减小, 分别为 $976 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.42 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 酸量为 $4.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 介孔材料; 后合成方法; 磺酸型 MCM-41; 接枝

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)09-1568-05

Synthesis and Characterization of Benzyl Sulphonic Acid Functionalized MCM-41

CHEN Jing HAN Mei SUN Rui WANG Jin-Tang*

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract: Mesoporous MCM-41 was prepared through sol-gel method and functionalized with benzyl sulphonic acid using a post-synthetic procedure. The benzyl and sulphonic acid groups are covalently bonded to the surface of MCM-41 by etherification of Si-OH with benzyl alcohol and subsequent sulphonation reaction. The material was characterized by X-ray powder diffraction (XRD), nitrogen adsorption-desorption, IR spectroscopy, elementary analysis, TGA and acidity titration. Mesoporous structure is still remained in SO_3H -MCM-41. The benzyl sulphonic acid was attached successfully to the surface of the mesoporous material. The BET surface area is $976 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and the pore volume is $0.42 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. The acid capacity is $4.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: mesoporous material; post-synthesis; sulphonic acid functionalized MCM-41; grafting

0 引 言

自 1992 年 Mobil 公司成功合成 M41S 系列介孔分子筛^[1]以来, 介孔分子筛的研究进入了一个新的阶段, 成为催化研究领域十分关注的课题之一。其中, MCM-41 以其较好的热稳定性、较大的比表面积、规整的孔径分布等优势, 成为介孔分子筛的典型代表。在大分子催化如石油组分中大分子的择型催化方面介孔分子筛有较出色表现。但纯硅介孔 MCM-41 酸性较弱, 活性不强。因此, 一般在其上负

载各种金属、无机酸或引入有机基团, 以合成具有不同性质的催化剂^[2,3]。

近年来, 磺酸型介孔分子筛在缩聚^[4,5]、酯化及酰化^[6-11]反应中表现了较好的活性和选择性, 引起人们极大的关注。磺酸负载的介孔分子筛主要采用原位合成^[6-10]或后合成^[12-14]法。前者主要是在形成溶胶-凝胶的反应物中直接加入 3-巯基烷氧基硅烷或其它烷氧基硅烷, 经过水热自组装后, 用 H_2O_2 将 -SH 氧化成磺酸基。而后者则利用纯硅介孔分子筛上的硅羟基与巯基烷氧基硅烷反应, 将巯基接入介孔分子

收稿日期: 2006-02-27。收修改稿日期: 2006-06-06。

中国石油化工股份有限公司资助项目(No.J102012)。

*通讯联系人。E-mail: wjt@njut.edu.cn

第一作者: 陈 静, 女, 42 岁, 副教授; 研究方向: 催化新材料的合成与应用。

筛,后经 H_2O_2 将 $-\text{SH}$ 氧化成磺酸基。但上述方法中的磺化原料(巯基烷氧基硅烷)价格昂贵,使磺酸型 MCM-41 难以工业化,从而极大地限制了它的应用。

本工作采用后合成方法,通过纯硅 MCM-41 分别与苯甲醇、氯磺酸两步后合成处理,将苯磺酸接枝到介孔分子筛上,制备了新型磺酸型介孔分子筛。该方法原料价廉易得,合成路线简单。

1 实验部分

1.1 纯硅 MCM-41 的合成

纯硅 MCM-41 采用常规水热合成^[15]。即室温下,将 0.8 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, A.R.级), 4.0

g $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液加入 38 mL 去离子水中,搅拌,待溶液澄清。逐滴加入 4.6 mL 正硅酸乙酯 (TEOS, A.R.级), 1 h 后将反应物移入反应釜,于 100°C 下水热 3 d, 将上述产物过滤,洗涤至中性,于 70°C 下干燥过夜。最后,在 540°C 焙烧 10 h。

1.2 磺酸型 MCM-41(BS-MCM-41)的合成

将 1 g MCM-41 与 5 mL 苯甲醇、20 mL 环己烷放入四口烧瓶于 82°C 下搅拌回流 1 h, 后将产品过滤,于 60°C 干燥过夜。用注射器将 0.4 mL ClSO_3H 注入前面所得固体及 20 mL CHCl_3 的混合物中,于 62°C 回流 1 h, 过滤,干燥。反应方程式如下:

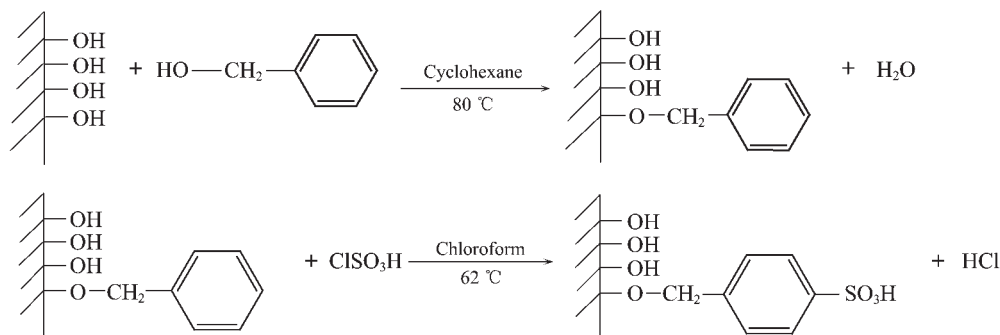


图1 MCM-41 与苯醇和氯磺酸的反应方程式

Fig.1 Schematic representation of the reaction among MCM-41, benzyl alcohol and chlorosulphonic acid

1.3 MCM-41 与氯磺酸的直接反应

用注射器将 0.4 mL ClSO_3H 注入 1 g MCM-41 与 20 mL CHCl_3 的混合物,于 62°C 回流 1 h, 过滤,干燥,得 MCM-41 与氯磺酸直接反应的样品。

1.4 表 征

用 D/Max-rA 型 X 射线衍射仪分析催化剂的晶体结构,采用 Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.15418 \text{ nm}$), Ni 滤波片,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 $1^\circ \sim 10^\circ$,步宽 0.02° ,扫描速度 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。使用 Micromeritics ASAP2000 型比表面和孔径测定仪在液氮温度下测定固体酸催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线,测定前样品于 300°C 真空活化数小时至系统真空度达到 $6.67 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以上。采用 BET 法计算比表面积,BJH 法分析孔结构。在 Thermo Nicolet 公司傅立叶变换红外光谱仪 AVARTE360 上测定样品的 IR 谱,波数范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,采用 KBr 压片法,室温扫描测定。热重分析采用 TGA2100 热重分析仪,空气气氛, $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率至 900°C 。元素分析采用 Perkin Elmer 2400 型元素分析仪。酸

量测定采用滴定法,即取 0.05 g 样品加入到 15 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的食盐水中,连续搅拌并待其平衡过夜,用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 滴定此溶液测其酸度^[13]。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 2 为纯硅 MCM-41 和磺酸型 MCM-41(BS-MCM-41)样品的 XRD 图。两者均在 2θ 约 2° 左右出现介孔材料的特征衍射峰,说明 MCM-41 接枝苯磺酸后,仍具有原 MCM-41 的介孔结构。与纯硅 MCM-41 的 XRD 图相比, (100) 晶面的特征吸收峰强度明显下降, (110)、(200) 晶面衍射峰大大减弱甚至消失,这说明接枝苯磺酸后 MCM-41 的有序度有所下降。这可能是介孔分子筛在引入苯磺酸时,苯磺酸的引入对孔结构产生一定影响所致。即孔道内由于接枝有机物后,孔道尺寸减少,晶格缺陷增多,终使衍射峰强度降低^[16]。另外,我们将纯硅 MCM-41 与氯磺酸进行了直接反应,以考察氯磺酸对纯硅 MCM-41 的影响,所得样品的 XRD 图见 2c。由 2c 可知,所得样

品很难保持其介孔结构。这说明苄基的先期引入,为接入磺酸提供了桥梁作用。

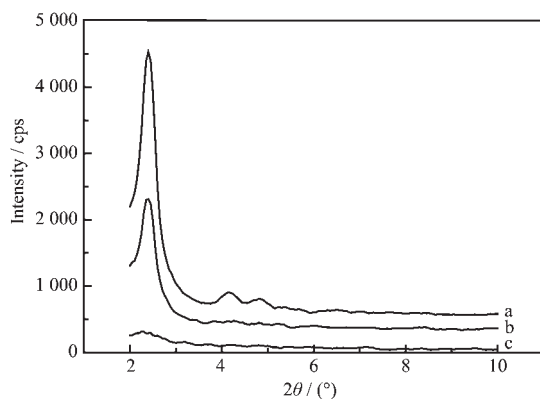


图 2 样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of samples (a) MCM-41, (b) BS-MCM-41, (c) direct reaction product of MCM-41 and ClSO_3H

2.2 低温 N_2 吸附分析

图 3 是纯硅 MCM-41 样品和磺酸型 MCM-41 样品(BS-MCM-41)的低温 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图。由此测定所得样品的孔特征参数列于表 1。如图 3 所示,各样品的低温 N_2 吸附脱附曲线均是典型的第 IV 类吸附曲线,即典型的介孔材料的吸附脱附特征曲线,且在中压段和接近饱和蒸气压时均有一个明显的滞后环。即在液氮温度下,氮气吸附在相

对压力较小的低压段,以单层吸附于孔道;中压时,氮气分子由于毛细管凝聚作用由单层,多层吸附于孔道,吸附量随相对压力迅速上升,呈现明显的拐点特征。之后,吸附量随压力增加趋缓。表明氮气在介孔内的吸附达平衡。在相对压力较高时出现的突跃,则是氮气在大颗粒间产生凝聚的结果(磺酸型 MCM-41 样品突跃明显)。通常,在中压突跃范围内出现一个小的滞后环,这是由于氮气分子在初级孔孔道内发生毛细凝聚所致,而高压范围内出现的滞后环,则是由于氮气在粒子间的空穴(次级孔)内引起的毛细凝聚产生^[17]。中压区的突跃与样品孔径大小有关,突跃压力越大,样品孔径越大^[18]。

图中,接枝磺酸的样品(BS-MCM-41)发生突跃的相对压力由 0.21 移至 0.18,这说明试样孔道减小。与初级孔及次级孔毛细凝聚相关的滞后环并未分离,这说明次级孔比初级孔大的多^[19](与孔径分布结果同)。可能是由于接枝官能团伸展(如图 4 所示),导致初级孔孔径减小。此外,在高压区出现的滞后环面积相对与原纯硅 MCM-41 增大,这说明孔道的有序性下降,晶格缺陷增多^[20]。这一结果也与 XRD 表征结果相符。同时,由等温线脱附支通过 BJH 法分析孔结构, BET 法计算样品结构参数;结果表明接枝磺酸后样品 BS-MCM-41 较纯 MCM-41 比表面积与孔容均有减小。

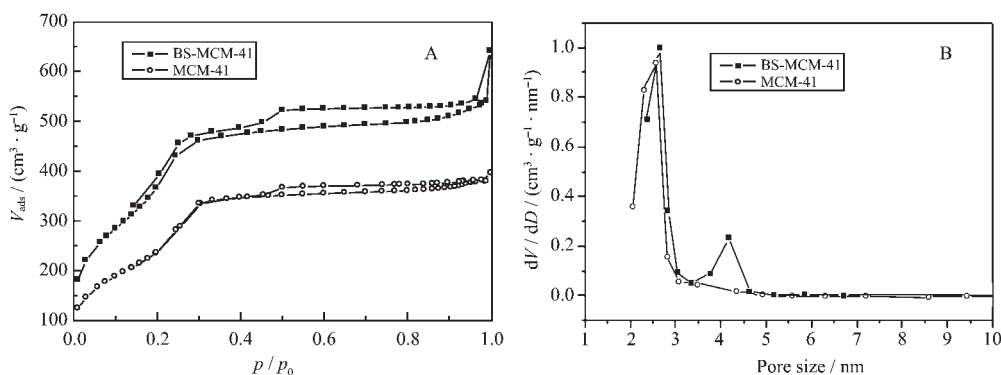


图 3 样品的低温 N_2 吸附-脱附等温线(A)和孔径分布(B)

Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherms (A) and pore-size distribution curves (B) of BS-MCM-41 (square) and MCM-41 (circle)

表 1 样品的结构参数

Table 1 Physical properties of MCM-41 and BS-MCM-41 samples

Sample	d_{100} / nm	S_{BET}^a / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p^b / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p^c / nm
MCM-41	3.71	1 098.15	0.57	2.69
BS-MCM-41	3.64	976.19	0.42	2.39

^a S_{BET} : BET surface area; ^b V_p : pore volume; ^c D_p : pore size.

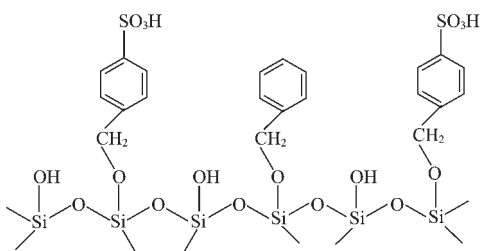


图4 BS-MCM-41 表面接枝示意图

Fig.4 Schematic representation of the surface of BS-MCM-41

此外,由表1可知接枝磺酸样品的平均孔径约2.39 nm,较纯硅样品有所减小。同时,依据晶胞参数 $a_0=2\sqrt{3}d_{100}/3$ 及平均孔径值,可进一步估算出孔壁厚度 $\delta(\delta=a_0-D_p)$,从而得出接枝磺酸后样品的孔壁厚度为1.813 nm,较原纯硅样品1.594 nm增加。

2.3 红外光谱分析

图5为纯硅MCM-41、苄基接枝MCM-41(B-MCM-41)和苄基进一步接枝磺酸所得磺酸型MCM-41(BS-MCM-41)3种样品的红外图谱。由图可知,纯硅MCM-41在 1400 cm^{-1} 、 1090 cm^{-1} 附近的吸收峰可归属于内、外部的Si-O的不对称伸缩振动; 800 cm^{-1} 附近和 470 cm^{-1} 附近的吸收峰则归属于硅氧四面体Si-O的对称伸缩振动和Si-O的弯曲振动;而 960 cm^{-1} 附近窄而尖的吸收峰归属于表面Si-OH的对称伸缩振动^[21]。

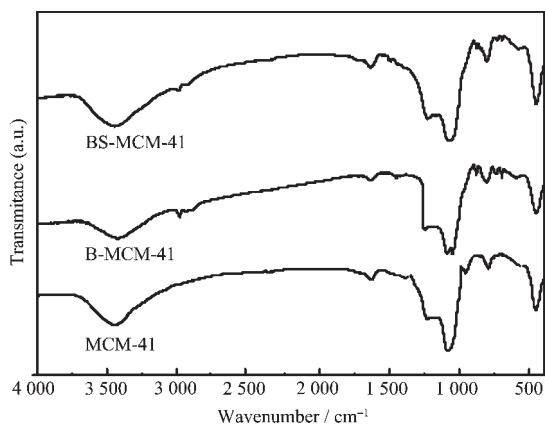


图5 样品的红外光谱

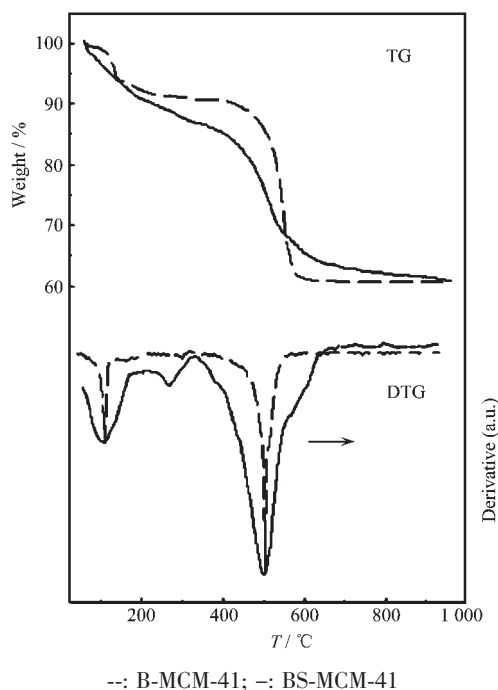
Fig.5 FTIR spectra of samples

与纯硅MCM-41相比,接枝样品不但保存了MCM-41特征峰还出现了相应接枝基团的特征峰: 3000 cm^{-1} 以上小峰为苯烯氢伸缩振动峰, 1490 cm^{-1} 为芳环骨架振动, 2900 cm^{-1} 附近出现的小峰则为苄基-CH₂的碳氢伸缩振动峰; 960 cm^{-1} 附近表面Si-

OH的对称伸缩振动峰经接枝反应处理后,尖峰基本消失;此外 3400 cm^{-1} 附近羟基的氢键缔合峰,由于接枝苄基,强度减弱(由于苯分子的位阻效应,羟基不可能完全被接枝),但在磺酸型样品中由于-SO₃H的引入,相对吸收强度又有所增加。由以上归属结果表明:苄基和磺酸基已成功接枝到MCM-41上。此外,B-MCM-41在 729 cm^{-1} 及 700 cm^{-1} 的吸收峰为苯的一取代特征振动峰,接枝磺酸后峰明显减弱(由于未完全接枝磺酸所致);B-MCM-41的 1090 cm^{-1} 出现了裂分,裂分峰为 1050 cm^{-1} ,是C-O伸缩振动所致。BS-MCM-41的磺酸SO₂不对称伸缩振动(约为 1240 cm^{-1})与对称伸缩振动特征峰(约为 1180 cm^{-1})因被MCM-41的Si-O的不对称伸缩振动宽峰覆盖,而不能观察到^[22];同样在 810 cm^{-1} 左右处的苯对位取代峰特征也被Si-O的对称伸缩振动所覆盖,只是相应峰型有所改变。表面接枝情况见BS-MCM-41表面接枝示意图(图4)。

2.4 热重分析及酸度测定

图6为苄基接枝样品B-MCM-41和磺酸型样品BS-MCM-41的TG-DTG图。



--- B-MCM-41; — BS-MCM-41

图6 样品B-MCM-41和BS-MCM-41的TG-DTG图

Fig.6 TG-DTG curves of B-MCM-41 (dashed line) and BS-MCM-41 (full line)

由图6可知,接枝样品于 150 °C 温度以下的第一次失重可归结为介孔外表面物理吸附的水以及晶粒间的大孔或介孔包裹的水的脱除。与接枝苄基的

样品 B-MCM-41 失重 9%相比, 苄基进一步接枝磺酸的样品 BS-MCM-41 在此处有较多失重(12%)。这说明接枝磺酸后的样品有较强的亲水性^[9]。而 150 ℃ 到 600 ℃ 的失重为有机部分的损失^[13], 尤其是在 340 ℃ 至 600 ℃ 的失重, 这是由与 MCM-41 硅羟基键合的有机物(即所接枝的有机物)在此温度下缓慢分解而造成的。因此通过这一阶段的失重可了解接枝有机基团的情况, 接枝磺酸的样品 BS-MCM-41 此处有 27%失重。以上结果表明苄基和磺酸基已成功接枝到 MCM-41 上, 且接枝率较高。

样品的 S 元素分析和酸性测定结果列于表 2。结果表明: 所得 BS-MCM-41 含硫为 8.4%。接枝前纯硅 MCM-41 酸量较低, 仅为 0.3 mmol·g⁻¹, 而接枝后酸量明显提高, 酸量为 4.2 mmol·g⁻¹。

表 2 MCM-41 和 BS-MCM-41 样品的硫和酸含量

Table 2 S content and acidity of samples

Sample	S / %	Acid capacity / (mmol·g ⁻¹)
MCM-41	—	0.3
BS-MCM-41	8.4	4.2

3 结 论

不同于传统的原位合成, 本工作通过后合成法, 利用纯硅介孔 MCM-41 的硅羟基先接枝苄基, 然后通过苄基进一步磺化得到了磺酸型 MCM-41。XRD 及低温氮气吸附数据表明, 此磺酸型 MCM-41 仍保持介孔结构; 而红外和 TG 的测定说明, 通过后处理苄基及磺酸基团与 MCM-41 上的硅羟基发生键合而接枝并非简单的物理吸附, 官能团已成功地接枝到介孔 MCM-41 上, 即本工作合成得到了苄基磺酸接枝 MCM-41 介孔分子筛。其中, 苄基的引入, 为进一步接枝磺酸起了桥梁作用。同时, 酸度滴定还说明其具备了较好酸性。

参考文献:

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, **1992**, **359**(10):710~712
- [2] CHEN Feng-Xi(陈逢喜), HUANG Qian-Dan(黄茜丹), LI Quan-Zhi(李全芝). *Kexue Tongbao(Chin. Sci. Bull.)*, **1999**,

44(18):1905~1920

- [3] Parasuraman S, Suresh K B, Chandrashekar G S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, **40**:3237~3261
- [4] Brunel D, Blanc A C, Galarneau A, et al. *Catal. Today*, **2002**, **73**:139~152
- [5] Das D, Lee J F, Cheng S. *J. Catal.*, **2004**, **223**:152~160
- [6] Jaenicke S, Chuah G K, Lin X H, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2000**, **35**:143~153
- [7] Díaz I, M'ohino F, Pérez-Pariente J, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2001**, **205**:19~30
- [8] Mbaraka I K, Radu D R, Shanks B H, et al. *J. Catal.*, **2003**, **219**:329~336
- [9] Díaz I, M'arquez-Alvarez C, Mohino F, et al. *J. Catal.*, **2000**, **193**:283~294
- [10] Bossaert W D, De Vos D E, Van Rhijn W M, et al. *J. Catal.*, **1999**, **182**:156~164
- [11] HUANG Yan-Lei(黄艳蕾), CHEN Yang-Ying(陈杨英), ZHOU Dan-Hong(周丹红), et al. *Cuihua Xuebao(Chin. J. Catal.)*, **2004**, **25**(5):413~416
- [12] Mbaraka I K, Shanks B H. *J. Catal.*, **2005**, **229**:365~373
- [13] Dufaud V, Davis M E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:9403~9413
- [14] Parambadath S, Chidambaram M, Singh A P. *Catal. Today*, **2004**, **97**:233~240
- [15] NIE Cong(聂 聪). *Ph. D. Dissertation Shanghai Fudan University*(复旦大学博士学位论文), **2000**.
- [16] RUN Ming-Tao(闰明涛), ZHANG Da-Yu(张大余), WU Gang(吴 刚). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**:1165~1169
- [17] XU Jun(许 军), HAN Shu-Hua(韩叔华), HOU Wan-Guo(侯万国), et al. *Shandong Daxue Xuebao(J. Shandong University)*, **2004**, **39**(3):80~83
- [18] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴). *Zeolite and Porous Materials Chemistry*(分子筛与多孔材料化学). Beijing: Science Press, **2004**.
- [19] Kruk M, Jaroniec M, Kim J M, et al. *Langmuir*, **1999**, **15**:5279~5284
- [20] Lin H P, Wong S T, Mou C Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**:8967~8975
- [21] LIU Lei(刘 雷), ZHANG Gao-Yong(张高勇), DONG Jin-Xiang(董晋湘). *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2004**, **20**(1):65~69
- [22] Langner R, Zundel G. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**:12214~12219