

MCM-48 分子筛的高效合成途径

王树国 吴东 孙予罕* 钟炳

(中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室 太原 030001)

摘要 以正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源, 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为模板剂, 用水热合成法合成 MCM-48, 在合成过程中通过降低 pH 值等方法可以使得 MCM-48 的产率显著提高, 当 pH = 7 时, 产率达到 97%。XRD 和物理吸附表明合成的介孔分子筛具有高比表面积 (BET, $\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) 和规整的孔道结构且孔径集中在 2.6 nm 左右。

关键词 MCM-48, 合成, 产率

A High-yielding Synthesis of MCM-48

WANG Shu-Guo WU Dong SUN Yu-Han* ZHONG Bing

(State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan, 030001)

Abstract Using tetraethylorthosilicate (TEOS) as silica source and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as template, MCM-48 mesoporous molecular sieves were synthesized by hydrothermal methods. The yield of MCM-48 was pH-dependant, with lower pH leading to higher yields. At pH 7, the yield was as high as 97%. XRD and N_2 adsorption-desorption isotherm were used to characterize the products. The MCM-48 prepared this way showed high specific surface areas and ordered channel systems.

Keywords MCM-48, synthesis, yield

1992 年美国 Mobil 公司首次报道 M41S 系列介孔分子筛^[1], 因其具有 2~10 nm 较大的孔径、有序的孔道排列及高的比表面积, 在催化、吸附及分离等领域有良好的应用前景, 引起了人们的广泛关注。介孔分子筛的研究迅速成为一个热门领域。MCM-48 是 M41S 系列的一员, 因其螺旋型三维孔道结构, 具有良好的传输性能而引起人们极大的兴趣。它的合成大多数在水热条件下进行, 室温下合成也有报道^[2]。所用模板剂有阳离子表面活性剂^[3]、混合中性-阳离子表面活性剂^[4]、混合阳离子-阴离子表面活性剂^[5]等。在合成纯硅 MCM-48 的基础上, 人们

又合成了 Al, Fe, Ti, Zn, Cu, Mn, Cr, Zr 等金属掺杂的 MCM-48^[6-8]。MCM-48 的合成通常需要较多的模板剂 (表面活性剂/硅摩尔比在 0.65~1.5 之间)^[9]。在较强的碱性条件下进行, 产率较低 (60% 以下)^[10]。如何提高模板剂的效率, 高产率合成介孔分子筛, 对 MCM-48 的应用具有十分重要的意义。本研究报道一种通过调节 pH 值使 MCM-48 的产率提高到 90% 以上的途径。

1 实验

* E-mail: yhsun@sxicc.ac.cn

收稿日期: 2000-10-23, 修回日期: 2001-01-08, 定稿日期: 2001-03-23, 国家自然科学基金 (29973057, 29625307), 国家重点基础研究 (G20000480) 专项资助

(Received October 23, 2000. Revised January 8, 2001. Accepted March 23, 2001)

1.1 试剂

正硅酸乙酯(分析纯,简称 TEOS,北京化工厂生产),十六烷基三甲基溴化铵(分析纯,简称 CTAB,北京化学试剂公司生产),氢氧化钠(分析纯,天津化学试剂三厂生产)。

1.2 样品的合成

按摩尔组成 $n(\text{TEOS}):n(\text{NaOH}):n(\text{CTAB}):n(\text{H}_2\text{O})=1:0.48:0.48:55$,将 NaOH 和 CTAB 溶解在去离子水中,加入 TEOS,搅拌 0.5 h,然后转移至聚四氟乙烯瓶中,并于 100℃ 烘箱内放置 3 d;调节 pH 时,将样品冷至室温,然后加入 HCl 调节到一定 pH 值,再在 100℃ 烘箱内放置 2 d,过滤、洗涤、晾干,550℃ 下焙烧 6 h,得经焙烧的样品。

1.3 表征方法

XRD 测试在 D/max-rA 衍射仪(30 kV, 20 mA, CuK α)上进行,氮气吸附-脱附曲线在 ASAP 2000-ASAP 2000M 组合型吸附仪上测得,比表面积由 BET 方法计算,孔分布由 BJH 方法对脱附曲线计算得到。

2 结果与讨论

未调节和调节 pH 值至 7 所合成样品的 XRD 图谱均显示 MCM-48 的特征(见图 1), (211) 衍射峰很强, 2θ 在 $4^\circ \sim 5^\circ$ 的峰明显,说明样品有序程度较高。未调节 pH 合成 MCM-48 的产率较低;随着 pH 值的降低,产率明显提高。当 pH 调至 7 时,产率已高达 97%(见表 1)。样品的氮气吸附-脱附曲线为 IV 类(见图 2),样品 M0 在相对压力 0.2~0.3, M1, M2, M3 在 0.3~0.4 处有一突跃,表明其具有介孔结构;较小的 H1 型滞后环说明样品的孔尺寸和孔道形状很规整^[11]。调节 pH 合成的三个样品的最可几孔径为 2.6 nm,孔分布很窄(半峰宽约 0.4 nm),说明其具有很规整的孔道结构(见图 3)。孔径比未调节的稍大,孔体积也略大于未调节的。样品的比表面积较高,在 1 000 m²/g 左右。当 pH 降至 7 时,比表面积明显降低。

根据协同作用机理^[12],在形成介孔分子筛的过程中,由于库仑力作用,硅酸根阴离子在胶束界面的表面活性剂阳离子周围聚集,形成硅酸根-表面活性剂中间相,进而硅酸根之间聚合形成四处延伸的骨架结构。通过适当方法去除表面活性剂之后,就得

到介孔分子筛。在较强的碱性溶液中,硅酸根溶解较多。当 pH 降低时,硅酸盐溶解度减小,这样就有更多硅酸根沉积到表面活性剂胶束上^[13],因而分子筛产率提高。也因为更多硅酸根的沉积导致分子筛孔壁结构更加完善,在焙烧时晶胞收缩较小,所以调节 pH 合成的样品 d_{211} 值比不调节 pH 值的稍大,孔径也比不调节 pH 值的稍大。

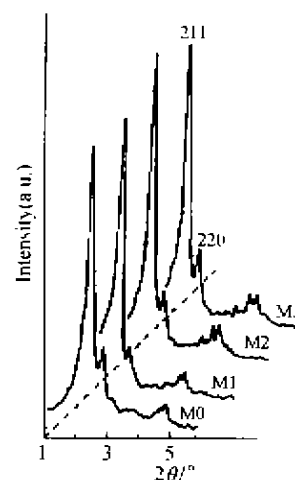


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the samples

表 1 MCM-48 的产率和组织性质

Table 1 The yields and fractural characteristics of MCM-48

样品	调节 pH	产率 (%)	d_{211} 值 (nm)	比表面 (m ² /g)	孔体积 (mL/g)	孔径 (nm)
M0	11, 未调	58	3.56	1129	0.88	2.2
M1	9	88	3.85	1137	1.07	2.6
M2	8	94	3.93	1156	1.10	2.6
M3	7	97	3.98	921	0.94	2.6

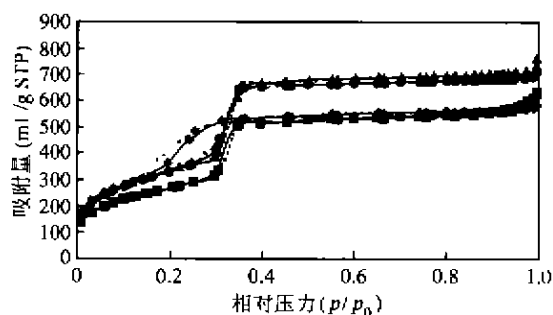


图 2 样品的 N₂ 吸附-脱附曲线

Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherms of the samples

— adsorption, --- desorption;
◆ M0, ● M1, ▲ M2, ■ M3

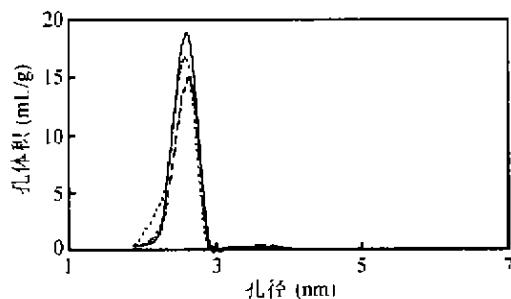


图3 样品的孔分布曲线

Fig.3 Pore size distribution of the samples
(···M1, —M2, ---M3)

References

- 1 Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli J. C.; Beck, J. S. *Nature*, **1992**, 359, 710.
- 2 Schumacher, K.; Grün, M.; Unger, K. K. *Microporous and Mesoporous Mater.*, **1999**, 27, 201.
- 3 Cai, Q.; Zhang H. - B.; Lin W. - Y.; Pang W. - Q. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1999**, 20, 675 (in Chinese).
- 4 Yan, Y. - W.; Chen, H. - Y.; Li, Q. - Z. *Acta Chimica Sinica*, **1998**, 56, 1214 (in Chinese).
- 5 Chen, F.; Huang, L.; Li, Q. *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2685.
- 6 Kosslick, H.; Lischke, G.; Landmesser, H.; Parltz, B.; Storek, W.; Fricke, R. *J. Catal.*, **1998**, 176, 102.
- 7 Cai, Q.; Wei, C. - P.; Xu, Y. - Y.; Pang, W. - Q.; Zhen, K. - J. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1999**, 20, 344 (in Chinese).
- 8 Racouchot, S.; Bischof, C. *Chem. Commun.*, **1997**, 2367.
- 9 Vartuli, J. C.; Schmitt, K. D.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; McCullen, S. B.; Hellring, S. D.; Beck, J. S.; Schlenker, J. L.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W. *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 2317.
- 10 Lee, J.; Yoon, S.; Oh, S. M.; Shin, C.; Hyeon, T. *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 359.
- 11 Monnier, A.; Schütt, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F. *Science*, **1993**, 261, 1299.
- 12 Coustel, N.; Renzo, F. D.; Fajula, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 967.
- 13 Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. *Catalysis Today*, **1998**, 41, 207.

(Ed. SHEN Hong)

(ZHENG Guo - Cheng)