

具有强酸性锆掺杂有序介孔硅材料的合成*

邓 军¹, 张洪升¹, 付文升²

(1. 大庆应用技术研究院, 黑龙江 大庆 163316; 2. 重庆师范大学 化学学院, 重庆 400047)

摘要 通过三嵌段的共聚物做模板制备了一系列具有不同锆含量、强酸性的介孔硅材料, 获得的样品通过 X 射线衍射分析、透射电镜分析、氮气吸附脱附、紫外可见光谱、热重分析等技术进行了表征。研究发现, 当样品中硅和锆的物质的量比大于 4 时, 锆物种能被完全引入到有序介孔硅结构的骨架中, 然而, 当样品中硅和锆的物质的量比小于 4 时, 会出现一个由无定形硫化氧化锆组成的分离相。另外, 透射电镜照片揭示了这些材料有着有序的介孔结构, 氮气吸附-脱附等温线给出了属于介孔材料的 IV 型吸附-脱附等温线及较窄的介孔分布, 异丙苯和 1,3,5-三异丙基苯的裂化反应显示了它们有着非常好的催化活性, 尤其适合涉及大分子的催化裂化反应。

关键词 氧化锆; 氧化硅; 介孔材料; 异丙苯; 裂化

中图分类号: O612.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-6693(2011)03-0053-03

氧化锆因具有温和的酸性和氧化能力而受到人们的广泛关注^[1-3], 但较低的比表面积、较弱的酸性、较差的热稳定性和选择性限制了它的广泛应用^[4,5]。为了提高它的比表面积, 一种方法就是将氧化锆与具有大比表面积的材料相结合, 通常情况下, 氧化硅被认为是一个理想的结合材料。

氧化锆与氧化硅的结合, 不仅提高了氧化锆的表面积, 而且提高了它的酸性。因此, 氧化锆与氧化硅的混合氧化物被广泛研究^[6-9]。然而, 通过传统的制备方法, 如共沉淀法制备的氧化锆与氧化硅的混合氧化物, 得到的样品孔结构排列无序、表面积还相对不高。最近, 有序介孔氧化硅材料的出现^[10], 为解决这一问题提供了机会。作者制备了一系列具有不同锆含量的有序介孔氧化硅材料, 然后用硫酸根阴离子修饰它们, 得到了一系列具有强酸性的有序介孔材料, 这些介孔材料在涉及大分子的酸催化反应中将展示出优异的催化性能。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

P123(纯度在 99% 以上, Aldrich 公司), 正硅酸乙酯(纯度 99% 以上, 北京化学试剂公司), $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (纯度为 99.9%, Aldrich 公司), 氨水(A. R. 级, 北京市通广精细化工公司), 盐酸和硫酸(A. R. 级, 北京市庆盛达化工技术有限公司)。

SIEMENS D5005 型 X 射线衍射仪, JSM-3010 型透射电镜及 JSM-2010F 型透射电镜, Micromeritics ASAP 2010M 分析仪, 热失重仪 Perkin-Elmer TGA-7, 气相色谱仪 SHIMADZU GC-8A, 红外光谱仪 Nicolet Impact 410 FT-IR。

1.2 实验过程

0.8 g P123 溶于 25 mL 2 M 的盐酸溶液中, 加入 2 mL 正硅酸乙酯($Si(OCH_2CH_3)_4$), 40 °C 搅拌 3~4 h, 当溶液出现浑浊, 加入计量的氧氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)继续在 40 °C 搅拌 15 h。将上述反应混合物装入反应釜中 100 °C 反应 48 h。取出反应釜冷却至室温, 打开反应釜用氨水($NH_3 \cdot H_2O$)调节 pH 为 7~8, 重新将反应釜放入 100 °C 烘箱。48 h 后将釜取出, 将产品过滤, 用大量的去离子水反复洗涤、干燥, 得到 Zr-SBA-15 原粉, 此原粉再用 0.5 M 硫酸溶液浸渍 30 min(每克样品大约 15 mL 硫酸溶液), 得到的产品经过滤, 烘干, 在 500 °C 煅烧 5 h, 即得到一系列新型介孔材料, 将这些材料命名为 $SiZrS-X$, X 代表初始投料时硅锆的物质的量比, 如代表初始投料时 $Si/Zr=2$ 。为叙述方便, 文中将样品 $SiZrS-2 \sim SiZrS-5$ 命名为样品 A~D, $SiZrS-\infty$ 命名为样品 E。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果

图 1 分别给出了不同样品在低角度区域(0.4 ~

* 收稿日期 2010-05-04 修回日期 2010-12-22 网络出版时间 2011-05-16 10:13:00

资助项目: 国家自然科学基金(No. 20801062; No. 20971132) 教育部留学回国人员科研启动基金 重庆市自然科学基金(No. CSTC2009BB4055)

作者简介: 邓军, 男, 高级工程师, 研究方向为无机合成研究。

6°)的 XRD 谱图。如图所示 样品 C、D、E 的(100)、(110)和(200)晶面的衍射峰都清晰可辨,证明它们具有高度有序的二维六方结构;进一步增加锆的含量到硅锆比为 3 时,则样品 B 在小角区的 XRD 图案仅给出了一个清晰可见的衍射峰,说明样品的有序度有所下降;当锆的含量增加到硅锆比为 2 时,样品 A 没有给出衍射峰,说明样品的介孔结构已经破坏。综合以上结果说明要保持有序的介孔结构,锆的最大掺入量为 $\text{Si}/\text{Zr} = 4$ 。除此之外,所有样品在广角区的 XRD 谱图没有给出衍射峰,这说明在这些样品中没有晶体生成。

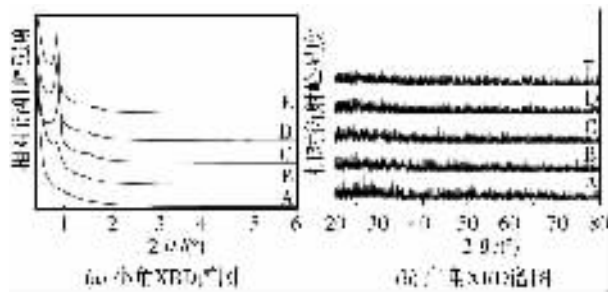


图 1 样品 A~E 的 XRD 谱图

2.2 TEM 结果

为了观测样品的有序程度,对样品 B~D 做了透射电镜分析,如图 2。可以看出,样品 C 和 D 清晰地展示了 110 面的条纹图像和 100 面的六方图像,在介孔孔道的周围几乎没有看到无定形的相组成,这说明样品 SiZrS-4 和 SiZrS-5 是高度有序的,锆物种几乎全部进入了有序介孔结构的骨架中;样品 SiZrS-3 仅展示了介孔有序的 110 面的条纹图像,在孔道的周围存在无定形的相组成,说明在样品 SiZrS-3 中,锆并没有完全进入到有序介孔结构的骨架中。也就是说,在这个合成体系中,锆的最大掺入量为 $\text{Si}/\text{Zr} = 4$ 。

2.3 紫外可见光谱

为了探测锆物种是否进入介孔结构的框架,利用紫外可见光谱进行表征。纯的晶体氧化锆吸收带在 230 nm 左右,位于微孔沸石分子筛骨架中的锆的紫外可见光谱吸收带位于 210 nm 左右,位于有序介孔硅骨架中的锆的紫外可见光谱吸收带位于 205~215 nm 之间,后两种吸收带通常是因为在四配位环境中配体(O^{2-})向金属(Zr^{4+})的电荷转移造成的。样品 C 和 D 分别在 215 nm 和 211 nm 左右给出了较强的吸收带(图 3),这说明锆物种进入到了有序的介孔硅骨架中;样品 A 和 B 分别在 226 nm 和 223 nm 左右出了较强的吸收带,这样

的吸收带可能归因于颗粒非常细小的无定形氧化锆的存在。

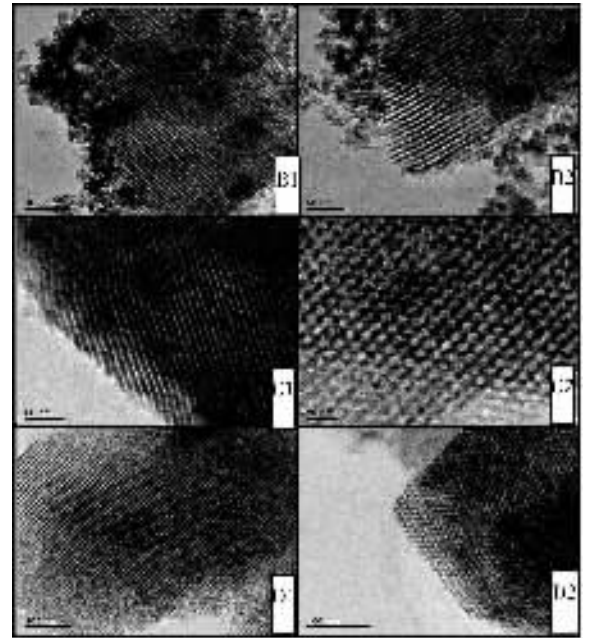


图 2 样品 B~D 的透射电镜照片

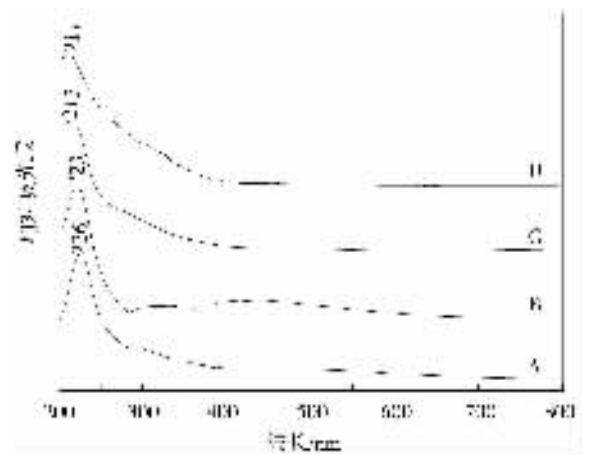


图 3 样品 A~D 的紫外可见谱峰

2.4 N_2 吸附-脱附等温线

图 4 分别给出了不同样品的吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。由图可见,样品 A 没有给出 IV 型吸附-脱附等温线,表明样品中没有形成有序的介孔结构;样品 B 给出了不规则的 IV 型吸附-脱附等温线,表明样品 B 具有介孔结构,但介孔结构的有序度不是很好;样品 C 和 D 均展示了非常典型的 IV 型吸附-脱附等温线,表明样品中具有有序的介孔结构。进一步比较样品的孔径分布曲线可以看出,样品 C 和 D 具有较窄的孔径分布,样品 B 则展示了比较宽的孔径分布,数据详见表 1。

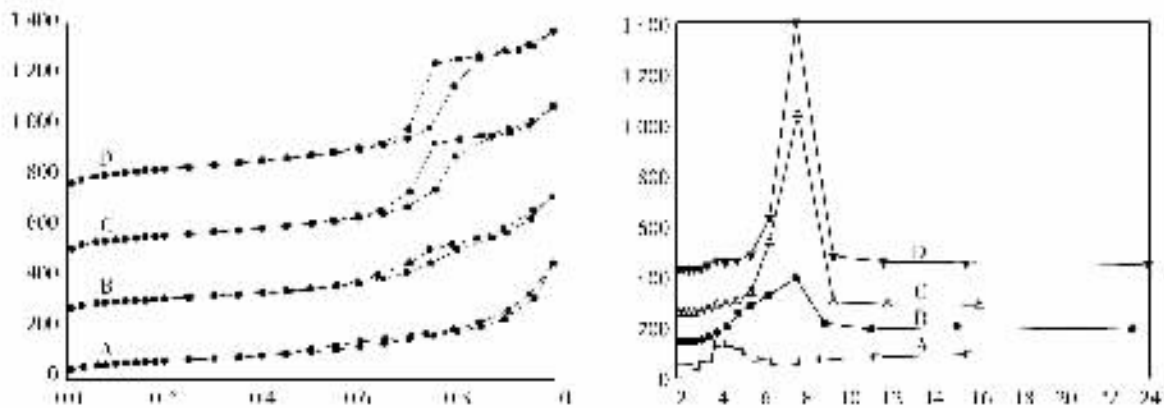


图4 样品A~D的氮气吸附-脱附曲线

表1 样品A~D的氮气吸附数据

样品	表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/nm
A	266	0.44	4.3
B	320	0.57	6.2
C	415	0.74	7.5
D	460	0.85	7.6

从表1中可以看出,随着锆含量的增加,样品的表面积、孔容及孔径逐渐降低。

2.5 热重曲线与催化活性

通过不同样品在500~1000℃之间的热重曲线(图5)可以估算出硫的含量;通过异丙苯裂化考察了不同样品的催化活性。硫的含量及催化活性数据见表2。从表中数据可以看出,对于没有锆掺入的样品E表现出了非常低的催化活性(异丙苯转化率2.3%),当锆引入后,催化活性明显提高,这说明锆加入的同时引入了催化活性中心。结合表1数据可以看出,样品催化活性的高低既不单独依靠于样品的表面积,也不单独依靠于样品中锆和硫的含量,而应该是两种因素的结合。

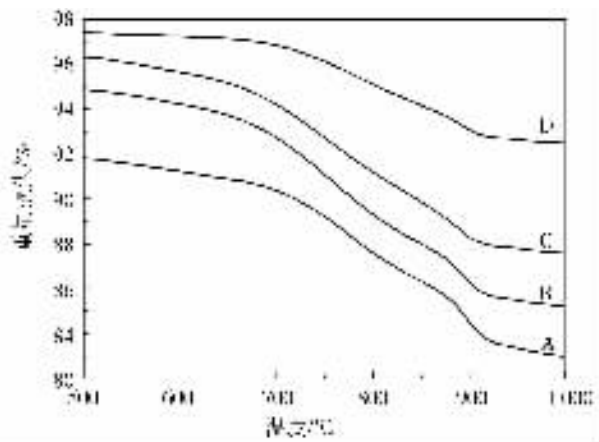


图5 样品A~D的热重曲线

表2 样品A~E的物理性质和催化活性

样品	理论锆含量/(wt%)	实际锆含量/(wt%)	硫含量/(wt%)	异丙苯裂化/%
A	37.5	33.8	3.56	39.4
B	30.1	26.1	3.88	58.6
C	25.1	22.4	3.52	48.7
D	21.5	20.1	1.96	41.6
E	0	0	0.4	2.3

一系列具有不同锆含量的有序介孔硅材料被成功合成,硫化后的样品在异丙苯和1,3,5-三异丙基苯的裂化反应中给出了很好的催化活性,表明这类材料在酸催化反应中有着潜在的应用前景,尤其在涉及大分子的酸催化反应中,因其具有相对较大规格的孔尺寸将展示出更优异的催化性能。

参考文献:

- [1] Tanabe K. Surface and catalytic properties of ZrO_2 [J]. Mater Chem Phys, 1985, 13: 347-349.
- [2] Tanabe K. The future of acid-base catalysis[J]. Appl Catal A, 1994, 113: 147-151.
- [3] Wu N L, Wang S Y, Rusakova I A. Inhibition of crystallite growth in the Sol-Gel synthesis of nanocrystalline metal oxides[J]. Science, 1999, 285: 1375-1377.
- [4] Tanabe K, Yamaguchi T. Acid-base bifunctional catalysis by ZrO_2 and its mixed oxides[J]. Catal Today, 1994, 20: 185-187.
- [5] Yamaguchi T. Application of ZrO_2 as a catalyst and a catalyst support[J]. Catal Today, 1994, 20: 199.
- [6] Ingemar O C, Andersson S, Andersson L, et al. Characterization of Silica-Titania mixed oxides[J]. J Catal, 1990, 125: 541-543.
- [7] Dang Z, Anderson B G, Amenomiya Y, et al. Silica-supported Zirconia. 1. characterization by infrared spectroscopy, temperature-programmed desorption, and X-ray diffraction[J]. J Phys Chem, 1995, 99: 14437-14440.

- [8] Anderson J A ,Fergusson C ,Rodriguez-Ramos I ,et al. Influence of Si/Zr ratio on the formation of surface acidity in Silica-Zirconia aerogel[J]. J Catal 2000 ,192 344-346.
- [9] Wu Z ,Zhao Y ,Liu D. The synthesis and characterization of mesoporous Silica-Zirconia Aerogels[J]. Microporous Ma-

ter 2004 68 :127-129.

- [10] Kresge C T ,Leonowicz M E ,Vartuli J C ,et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. Nature ,1992 359 710-713.

Synthesis and Characterization of Ordered Mesoporous Zirconium-doped Silica with Strong Acidity

DENG Jun¹ , ZHANG Hong-sheng¹ , FU Wen-sheng²

(1. Daqing Institute of Applied Science , Daqing Heilongjiang 163316 ;

2. College of Chemistry , Chongqing Normal University , Chongqing 400047 , China)

Abstract : A series of mesoporous sulfated silica-zirconia materials with various Si/Zr molar ratios (2.0 ~ 5.0) have been prepared using tri-block copolymer as a template , which was characterized by X-ray diffraction , TEM , nitrogen adsorption-desorption , UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy , infrared spectroscopy , thermal gravimetric analysis , and catalytic reactions. XRD patterns displayed that ordered mesoporous sulfated silica-zirconia materials were obtained when the molar ratio of Si/Zr was more than 4.0. When the molar ratio of Si/Zr was less than 4.0 , the samples had a separated phase of amorphous sulfated zirconia. Furthermore , TEM images revealed that the mesostructure of these materials were highly ordered. N₂ adsorption exhibited typical IV adsorption-desorption isotherms and uniform pore distribution. UV-Vis reflectance and IR spectra suggested that Zr atoms were incorporated into the walls of mesoporous silica. Cracking reactions of cumene and 1,3,5-triisopropylbenzene (TIPB) showed that , the ordered mesoporous sulfated silica-zirconia materials were very active in acidic catalytic reactions , especially for the cracking of large molecules.

Key words : zirconia ; silica ; mesoporous materials ; cumene ; cracking

(责任编辑 欧红叶)