

新型复合介孔材料 HPMo/SBA-15 的合成与表征

史春风^{1,2}, 万利丰¹, 王润伟¹, 龙 军², 朱广山¹, 裘式纶¹

(1. 吉林大学化学学院, 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012;

2. 中国石油化工集团, 石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘要 合成了一种新型复合介孔材料——HPMo/SBA-15, 通过 XRD, TEM, UV-Vis 和 IR 等方法表征证明 HPMo 均匀且稳定地包藏到介孔材料 SBA-15 的由 SiO₂ 网络组成的孔壁中. 催化实验结果表明, 该材料在大分子催化裂化反应中具有很高的活性, 在大分子催化氧化反应中连续循环使用未发现活性组分流失, 显示了其在大分子催化和均相催化反应多相化中具有很好的应用前景.

关键词 SBA-15; 12-磷酸钼; 包藏; 复合材料; 大分子催化

中图分类号 O611

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)07-1194-04

介孔材料由于其在大分子催化、吸附分离以及化学组装制备先进功能材料和光学器件等方面具有很大的潜在应用价值^[1~11], 一直是材料科学家研究的热点之一. 但是相对微孔分子筛而言, 介孔分子筛材料存在不很活泼的催化活性中心和较低的水热稳定性等致命弱点, 尤其是前者极大地影响介孔材料在催化领域中的广泛应用. 将高活性物质负载到介孔材料上是解决此问题的方法之一. 现阶段大部分的负载型介孔材料都是将活性中心物质组装或负载到介孔的孔道内, 虽有的已得到较好的结果, 但仍可能存在阻塞孔道和活性物质流失的问题^[3~11]. 磷酸钼杂多酸由于其较强的酸性、氧化性和稳定性, 是很好的催化材料, 但其较小的比表面积极大的限制了其固有催化性能的发挥^[12].

本文首次直接将磷酸钼杂多酸(HPMo)加入到溶胶-凝胶中, 合成了孔壁包藏磷酸钼杂多酸的新型复合介孔材料(HPMo/SBA-15). 表征结果表明, HPMo 均匀且稳定地包藏到 SBA-15 的介孔孔壁中, 该材料在大分子催化裂化反应中具有较好的活性, 在大分子催化氧化反应中连续循环使用未发现流失, 显示了其在大分子催化和均相催化反应多相化中具有很好的应用前景.

1 实验部分

1.1 试剂、仪器及催化反应条件

正硅酸乙酯、盐酸、磷酸钼及过氧化氢等试剂均为北京化工厂分析纯试剂; EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (Pluronic P123), 2,3,6-三甲基苯酚和 1,3,5-三异丙苯均为 Aldrich 公司的产品.

复合介孔材料样品中多酸的质量分数由 Perkin-Elmer Optima 3300DV 诱导耦合等离子体(ICP)元素分析仪测定; X 射线粉末衍射在 Siemens D5005 粉末 X 射线衍射仪上测得, Cu K α 射线($\lambda = 0.154\ 18\ \text{nm}$); 样品的比表面积、孔容和孔径在 ASAP 2020 型自动物理吸附仪上测量(吸附质为氮气, 吸附温度为液氮温度, 测量前将样品在 523 K 抽空活化 10 h); 透射电镜照片在 JEOL 公司的 JEM-3010F 型透射电镜上测量(加速电压 300 kV); 红外光谱在德国 Bruker 公司的 IFS 66v/S 型红外光谱仪(400 ~ 4 000 cm⁻¹, KBr 压片)于室温真空下(< 10⁻¹ Pa)测量; 固体紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)在 Perkin-Elmer lambda 20 型固体紫外-可见漫反射光谱仪上测量.

催化反应条件: 2,3,6-三甲基苯酚羟化反应于 80 °C 下在一容积为 30 mL 带有循环水浴套的反应器中进行, 催化剂样品用量为 0.25 g, 将 0.146 mol 2,3,6-三甲基苯酚溶解在 5 mL 乙腈中, 一次性加

收稿日期: 2005-05-25.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29873017, 20101004)和国家“九七三”计划项目(批准号: G2000077507)资助.

联系人简介: 裘式纶(1948 年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事无机固体孔材料化学研究. E-mail: sqiu@mail.jlu.edu.cn

入 0.055 mol 的稀过氧化氢, 磁力搅拌反应 2 h, 抽取上清液离心后, 进行结果测试. 产物用带有热导和氢焰双检测器的安捷伦 GC-6890N 型气相色谱仪及 HP-5 色谱柱分析. 1,3,5-三异丙苯裂化反应在脉冲微反色谱装置上进行, 反应温度为 300 °C, 压力为常压, 催化剂装载量为 0.10 g, 1,3,5-三异丙苯脉冲注入量为 0.2 μL , 反应前先将催化剂在 573 K 的氮气气氛中预处理吹扫 3 h, 反应载气为氮气, 反应产物用带有氢火焰离子检测器的岛津 GC-17A 型气相色谱仪检测及 OV-17 色谱柱分析.

1.2 新型复合介孔材料 HPMo/SBA-15 的制备

在 40 °C 恒温水浴磁力搅拌条件下, 将 0.8 g P123 表面活性剂溶于 25.0 mL 蒸馏水和 4.0 mL 浓盐酸(质量分数为 36%)中, 待完全溶解后加入 2.0 mL 正硅酸乙酯, 继续搅拌至正硅酸乙酯完全水解, 再继续搅拌 5 h, 然后加入一定量的磷钼杂多酸(HPMo), 很快形成黄色沉淀, 此时将此含有沉淀的混合物在 40 °C 恒温水浴中剧烈搅拌 15 h, 然后将其转移至带有聚四氟乙烯套衬的不锈钢反应釜中, 于 100 °C 下晶化 2 d. 将晶体取出后, 在 150 °C 真空 ($<10^{-2}$ Pa) 条件下缓慢干燥 6 h, 以紧固形成介孔孔壁的 SiO_2 网络, 然后用热乙醇和盐酸的混合液回流萃取表面活性剂 3 次, 最后用蒸馏水洗涤数次, 于空气中干燥并在 300 °C 真空 ($<10^{-2}$ Pa) 条件下焙烧 5 h 后得样品 HPMo/SBA-15.

为了对比, 参照文献[4,11]方法合成了传统负载型的磷钼杂多酸 PMo/SBA-15, HPMo 的质量分数与以上合成的复合介孔材料 HPMo/SBA-15 的相同.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

在小角度范围的 X 射线衍射谱图(图 1)中, 样品 HPMo/SBA-15 有(100), (110)和(200)3 个晶面衍射峰, 归属为类似 SBA-15 的 $p6mm$ 的二维六方结构, 且样品 HPMo/SBA-15 的谱峰强度与 SBA-15 相当. 这表明加入多酸没有影响介孔结构的形成, 包藏 HPMo 后样品仍形成了完好的介孔结构. 而相同磷钼杂多酸含量的传统负载型 PMo/SBA-15 样品 XRD 谱图的强度比 SBA-15 以及复合介孔材料 HPMo/SBA-15 明显降低, 说明传统负载的方法影响了介孔的有序性. 在广角范围的 X 射线衍射谱图中, 没有观察到磷钼杂多酸的晶相衍射峰(图 2), 说明多酸很好地分布到了介孔结构中.

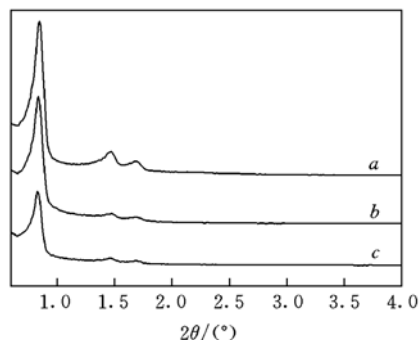


Fig. 1 Small-angle XRD patterns of SBA-15(a), PMo/SBA-15(b) and HPMo/SBA-15(c)

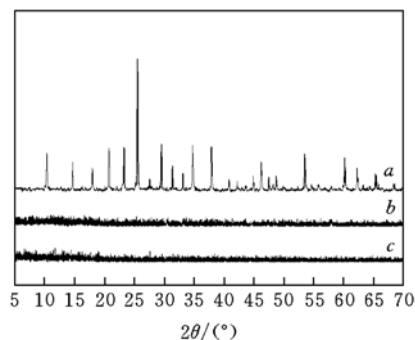


Fig. 2 Wide-angle XRD patterns of HPMo(a), HPMo/SBA-15(b) and PMo/SBA-15(c)

2.2 透射电镜分析

图 3 是样品 HPMo/SBA-15 在(100)和(110)晶面方向上的透射电镜照片. 由图 3 可以看到, 样品保持着完好高度有序的、并类似于 SBA-15 的二维六方介孔结构, 证明包藏 HPMo 后的复合介孔材料的介孔结构没有被破坏, 而且有序度很高, 与 X 射线衍射结果分析一致.

2.3 氮气吸附分析

图 4 是样品的吸附-脱附等温线. 由图 4 可以看出, 样品给出了类似介孔材料 SBA-15 的典型 IV 型吸附脱附等温线. 表 1 给出了样品的比表面积、孔容等分析结果. 由表 1 可知, SBA-15 的比表面积和孔容分别是 $860 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $1.15 \text{ cm}^3/\text{g}$, HPMo/SBA-15 的比表面积和孔容与 SBA-15 相比没有明显变化, 分别是 $823 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $1.08 \text{ cm}^3/\text{g}$, 说明新型复合介孔材料 HPMo/SBA-15 的合成过程中没有影响介孔的孔结构. 而相同 HPMo 含量的 PMo/SBA-15 的比表面积和孔容分别是 $487 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.89 \text{ cm}^3/\text{g}$, PMo/

SBA-15 比表面积和孔容的下降可能是由于负载过程中 SBA-15 的孔道被 HPMo 部分堵塞所致.

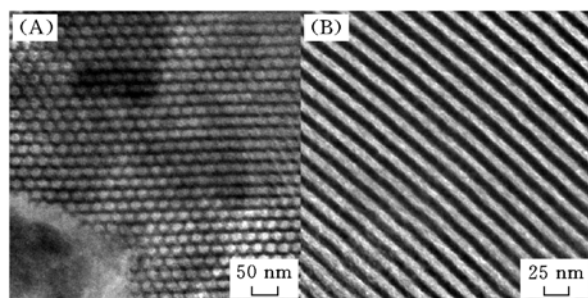


Fig. 3 TEM images of sample HPMo/SBA-15

(A) (100); (B) (110).

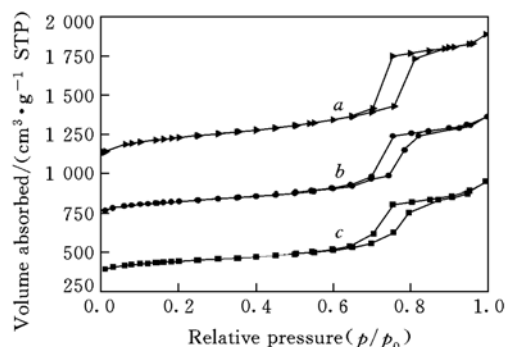


Fig. 4 N₂ adsorption/desorption isotherms

a. SBA-15; b. HPMo/SBA-15; c. PMo/SBA-15.

Table 1 HPMo content, crystal cell parameters, porous parameters and catalytic activity of HPMo/SBA-15, SBA-15, PMo/SBA-15 and HPMo

Sample	HPMo content (%)		d/nm		Pore size/Wall thickness/nm		$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Conversion of TIPB (%)	Conversion of TMP (%) ^a	
	Sol-gel	Product	d/nm	a/nm	nm	ness/nm				Fresh	Reused ^b
HPMo/SBA-15	33.2	19.8	10.5	12.1	7.6	4.5	823	1.08	54.3	33.1	31.8
SBA-15	0.0	0.0	10.3	11.9	7.9	4.0	860	1.15	3.8	1.2	0.7
PMo/SBA-15	20.0	20.0	10.3	11.9	7.8	4.1	487	0.89	27.2	35.2	5.1
HPMo	100.0	100.0	—	—	—	—	7	—	49.6	55.7	—

a. Oxidation reaction of 2,3,6-trimethylphenol; b. the catalysts reused for five times.

2.4 红外光谱分析

图 5 中 SBA-15 的 IR 吸收峰出现在 1 230, 1 080, 960 和 798 cm^{-1} 处, HPMo 的 Keggin 结构特征峰出现在 1 065, 963, 870 和 792 cm^{-1} 处; 在 HPMo/SBA-15 样品的谱图中, 1 065, 963 和 792 cm^{-1} 三处的特征吸收峰被较强的 SBA-15 背景吸收峰所掩盖, 但 HPMo 在 870 cm^{-1} 处的特征吸收峰清晰显现, 表明样品中包藏了 HPMo, 且仍保持了原来的 Keggin 结构.

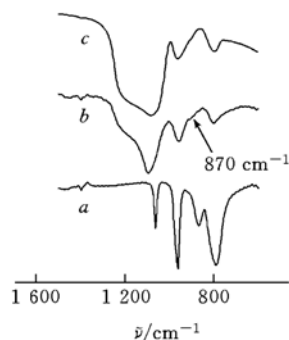


Fig. 5 IR spectra of the samples

a. HPMo; b. HPMo/SBA-15; c. SBA-15.

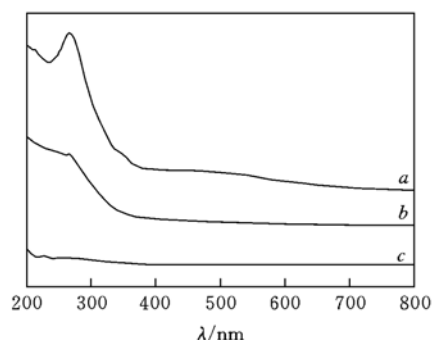


Fig. 6 UV-Vis spectra of the samples

a. HPMo; b. HPMo/SBA-15; c. SBA-15.

2.5 紫外-可见光谱分析

图 6 是样品的紫外可见-光谱图, 由图 6 可见, HPMo 在 260 nm 处左右有较强的紫外吸收, 是由 Keggin 阴离子中的钼-氧桥键上发生的荷移跃迁引起的; 纯硅介孔材料 SBA-15 在紫外可见范围内没有特征吸收; 样品 HPMo/SBA-15 在 260 nm 处左右有较强的吸收也证明了样品中包藏了 HPMo, 且 HPMo 仍保持原来的 Keggin 结构. 这与红外光谱分析结果一致.

2.6 催化性能分析

从样品在不同反应中的催化作用结果(表 1)可以看出, 与传统负载的 PMo/SBA-15 相比, 新型负载的 HPMo/SBA-15 在 1,3,5-三异丙苯裂化反应中有很好的反应活性, 甚至超过 HPMo 本体, 体现了其很强的酸性和很好的催化大分子能力. 在催化 2,3,6-三甲基苯酚羟化反应中, 新型负载的 HPMo/SBA-15 的催化效果也很好, 显示了其在大分子催化氧化反应中的优势. 且在 2,3,6-三甲基苯酚羟化反应

中, 新型负载的 HPMo/SBA-15 催化剂样品在循环使用 5 次后仍显示较好的活性, 而传统负载的 PMo/SBA-15 在循环使用 5 次后几乎没有催化活性. 这充分证明了新型负载样品 HPMo/SBA-15 的稳定性. 在样品 HPMo/SBA-15 中, HPMo 很牢固的包藏在介孔孔壁中, 在反应过程中没有活性物质流失, 成功地克服了均相催化反应中催化剂与反应物、产物分离困难的问题, 在均相催化反应多相化过程中显示了较好的应用前景.

综上所述, 强酸性和强氧化性的 HPMo 包藏到 SBA-15 介孔材料的由 SiO₂ 网络组成的介孔孔壁中, 形成了一种新型复合介孔材料——HPMo/SBA-15, 且 HPMo 较均匀地包藏到 SBA-15 的介孔孔壁中, 其在大分子催化和均相催化反应多相化中具有较好的应用前景.

参 考 文 献

- [1] Corma A. . Chem. Rev. [J], 1997, **97**: 2373—2419
- [2] Zhao D. , Huo Q. , Feng J. *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 1998, **120**: 6024—6036
- [3] HAN Yu(韩 宇), XIAO Feng-Shou(肖丰收). Chin. J. Catal. (催化学报)[J], 2003, **24**(2): 149—158
- [4] ZHANG Xue-Zheng(张雪峥), YUE Ying-Hong(乐英红), GAO Zi(高 滋). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, **22**(7): 1169—1172
- [5] Xia Q. H. , Hidajat K. , Kawi S. . J. Catal. [J], 2002, **209**: 433—444
- [6] GAO Bo(高 波), ZHU Guang-Shan(朱广山), FU Xue-Qi(傅学奇) *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(6): 1100—1102
- [7] Izumi Y. , Hlsano K. , Hida T. . Appl. Catal. A: Gen. [J], 1999, **181**: 277—282
- [8] Guo Y. , Wang Y. , Hu C. *et al.* . Chem. Mater. [J], 2000, **12**: 3501—3508
- [9] Nowińska K. , Förmaniak R. , Kaleta W. *et al.* . Appl. Catal. A: Gen. [J], 2003, **256**: 115—123
- [10] Damyanova S. , Dimitrov L. , Mariscal R. *et al.* . Appl. Catal. A: Gen. [J], 2003, **256**: 183—197
- [11] SHI Chun-Feng(史春风), XIN Ming-Hong(辛明红), WANG Run-Wei(王润伟) *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(7): 1198—1201
- [12] Kozhevnikov I. V. . Catal. Rev. Sci. Eng. [J], 1995, **29**: 311—352

Synthesis and Characterization of a New HPMo/SBA-15 Composite

SHI Chun-Feng^{1,2}, WAN Li-Feng¹, WANG Run-Wei¹, LONG Jun², ZHU Guang-Shan¹, QIU Shi-Lun^{1*}

(1. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;

2. Research Institute of Petroleum Processing, China Petroleum & Chemical Corporation, Beijing 100083, China)

Abstract A new mesosilica HPMo/SBA-15 with molybdophosphoric acid encapsulated into its framework was synthesized by adding HPMo into a sol-gel system involving hydrolysis of tetraethyl orthosilicate under the strong acidic conditions (pH < 0). Its structure and physical-chemical properties were characterized by various methods, its catalytic activities were measured by the cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene and oxidation reaction of 2,3,6-trimethylphenol. The results show that the mesosilica with molybdophosphoric acid encapsulated into its framework was insoluble and readily separable during the catalysis reactions, and was mesoporous materials with uniform mesopores and high specific surface areas, and also show that the HPMo is tightly encapsulated into the network of mesosilica walls and does not leach from the walls. HPMo/SBA-15 is the promising and new catalysts for acid-catalytic and redox-catalytic reactions, and the potential replacer of catalysts in the homogenous reaction to solve the separation and recycle problems.

Keywords SBA-15; Molybdophosphoric acid; Encapsulate; Composite material; Bulky molecule catalysis

(Ed. : D, I)