

文章编号: 1000-324X(2003)06-1299-07

层间模板剂导向合成新型多孔蒙脱石材料的研究

周春晖, 李庆伟, 葛忠华, 倪哲明, 李小年

(浙江工业大学化工学院, 杭州 310014)

摘 要: 采用提纯后天然蒙脱石为原料, 经十六烷基三甲基溴化铵和十八烷基三甲基氯化铵改性后, 分别以 C8~C14 中性伯胺为结构导向剂, 蒙脱石 / 胺 / 正硅酸乙酯摩尔比为 1:20:150, 搅拌反应时间为 8h, 经分离、干燥、焙烧, 成功制备出新型多孔氧化硅 / 蒙脱石复合材料. 用 XRD、TG、FT-IR、N₂ 等温吸附-脱附和酸催化烷基化探针反应等表征了其结构和性能. 结果表明, 合成材料具有高比表面积、大层间通道、孔径分布较窄且依据模板导向剂分子尺寸可调, 其酸催化活性和选择性较普通的酸活化蒙脱石有较大的提高.

关 键 词: 蒙脱石; 多孔材料; 柱撑; 催化

中图分类号: O 643 **文献标识码:** A

1 引言

在蒙脱石层间引入大体积的交联剂或溶胶粒子, 扩大片层间距, 经过焙烧等处理, 形成具有一定热稳定性的多孔层柱蒙脱石材料 (PILCs); PILCs 孔径稍大于微孔沸石分子筛的孔径, 能够对一些较大分子尺寸的有机物进行择形催化, 在催化、吸附等方面已显示出诱人的应用前景^[1~5]. 但是, 作为择形催化材料的重要性质: 活性、热稳定性和孔结构 (大小与分布), 依然没有得到很好地解决. 传统的交联剂柱撑技术制得的 PILCs 存在层柱不均、孔径分布宽、稳定性不高、结构和性能不易调变和控制, 限制了其择形吸附和催化性能^[6,7].

中孔分子筛 M41S 的发明, 引起了研究人员对应用有机结构导向剂与无机离子协同作用形成有序孔结构材料的兴趣^[8~11]. 值得注意的是, 早在二十世纪五十年代已经发现, M41S 合成所用的有机导向剂可以嵌入蒙脱石层间^[12]. 倘若也能有无机化合物为模板导向剂, 使无机前驱体在蒙脱石层间形成类似 MCM-41 的骨架结构, 必然可得到新颖的多孔性粘土材料. Pinnavaia 等^[13,14] 用人工合成层状结构化合物为原料, 引入季胺盐和中性胺后, 加入无机前驱体正硅酸乙酯, 在层状材料的通道内层间发生有机模板导向下的水解和缩合聚合过程, 成功合成了从超大微孔到中孔范围内 (1.4~2.2nm) 多孔粘土异构材料 (PCHs).

本文考虑到蒙脱石 (Montmorillonites, MMT) 天然矿物资源丰富, 远比采用人工合成的起始原料更具有实际意义, 因此, 我们尝试采用以天然蒙脱石为原料, 用不同季胺盐和不同链长中性胺为模板剂, 层间导向无机前驱体水解聚合的方法, 探索合成新型的多孔蒙脱石材料, 并对材料的结构及性能进行了表征分析.

收稿日期: 2002-08-30, 收到修改稿日期: 2002-10-30

基金项目: 国家自然科学基金 (29706011); 浙江省自然科学基金 (201057)

作者简介: 周春晖 (1970-), 男, 博士, 助理研究员. E-mail: catalysis8@yahoo.com.cn

2 实验

2.1 材料的制备

选取浙江临安平山钠基蒙脱石矿 (Na-MMT), 提纯并经元素分析后可将其化学式写作 $\text{Na}_{0.66}^+[\text{Al}_{2.97}\text{Fe}_{0.37}\text{Mg}_{0.66}](\text{Si}_{8.00})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. 典型的有机化过程如下: 分别将一定量的十六烷基三甲基溴化铵 ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-/\text{CTAB}$, 化学纯) 和十八烷基三甲基氯化铵 ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Cl}^-/\text{OTACl}$, 化学纯) 加入粘土悬浮液中, 在 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 的温度下强烈搅拌反应 4h, 经分离, 分别水洗至无 Br^-/Cl^- , 在空气中干燥得到季铵盐离子交换的有机蒙脱石 (Q-MMT). 分别取有机蒙脱石、中性胺 (六烷胺、八烷胺、十烷胺、十二烷胺和十四烷胺) 和正硅酸乙酯 (TEOS, 分析纯), 按 1:20:150 的摩尔比例混合, 室温下搅拌反应 8h 后, 离心分离出凝胶状固体, 室温下干燥后磨细, 再缓慢升温至 540°C 焙烧 4h, 除去有机表面活性剂, 制得多孔氧化硅/蒙脱石复合材料样品. 样品分别标记为 CA-x, OA-x (x 为所用中性胺碳原子数). H-MMT 为市售 1040 型蒙脱石.

2.2 材料的表征

XRD 分析采用荷兰 Philips 公司的 X'pert 型 X 射线衍射仪, Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 辐射源, Ni 滤波, 管电压 40kV, 管电流 45mA. TG 分析采用日本 Shimazu TGA-50 热重分析仪, N_2 流速 25mL/min, 升温速率 $\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$. 红外分析采用 Bruker VECTOR22 型红外仪, 测量波数范围为 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$, 用 KBr 压制样品, KBr 在测试前经红外灯干燥, 测试条件为 22°C , 相对湿度为 50%. N_2 等温吸附-脱附曲线的测试采用美国 Micromeritics ASAP 2000 V2.02 型物理吸附仪, 测试条件为液氮温度下, N_2 作为吸附分子, 样品在测试前 300°C 真空处理 4h 以上. 以邻苯二酚和叔丁醇烷基化为探针反应. 向配有回流冷凝管和滴液漏斗的 100mL 的三口烧瓶中加入 12mL 的间二甲苯、4.4g 的邻苯二酚, 440mg 催化剂, 油浴加热使温度达到 150°C 后慢慢滴加 6g 叔丁醇与 6mL 间二甲苯的混合溶液, 然后回流反应 4h. 反应产物用日本 Shimazu GC-9A 气相色谱仪分析, SE-30 毛细管柱.

3 结果和讨论

3.1 材料的层间距变化的 XRD 分析

表 1 蒙脱土和有机交换蒙脱石 XRD 结果
Table 1 XRD data of montmorillonites and organo-MMT

Sample	Treatment	$2\theta/^\circ$	$d_{001}/\text{nm}^{\text{a}}$	$\Delta d_{001}/\text{nm}$
Na-MMT	Purified	7.24	1.22	0.26
C-MMT	Calcined at 500°C	8.96	0.99	0.03
Q ₁₆ -MMT	CTAB	4.24	2.08	1.12
Q ₁₈ -MMT	OTACl	4.00	2.21	1.25

a) Δd_{001} : Gallery height is defined as the observed X-ray basal spacing minus the 0.96nm thickness of each MMT layer

根据 IUPAC 推荐的方法, 测定层间距 d_{001} 的变化是研究柱撑层状材料十分有效的基

手段^[15]. 表 1 和图 1 是蒙脱石及其有机化后的 XRD 图谱及结果. Na-MMT 在 2θ 角为 7.24° 处呈现 d_{001} 衍射峰, 底面间距值为 1.22nm . 经 500°C 焙烧后, 2θ 角移至 8.96° , d_{001} 值减小至 0.99nm (接近蒙脱土的单个层板厚度 0.96nm). MMT 分别经 CTAB 和 OTACl 改性后, d_{001} 值分别为 2.08nm 和 2.21nm , 证实季铵离子嵌入 MMT 层间, 扩大了层间距, 同时使得层间表面的亲水性质变为亲油性质, 为层间分子组装提供了适宜的空间和表面.

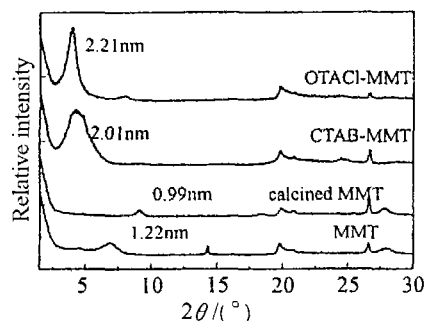


图 1 蒙脱石及其季铵盐有机化样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of purified original montmorillonites and organo-intercalated MMT

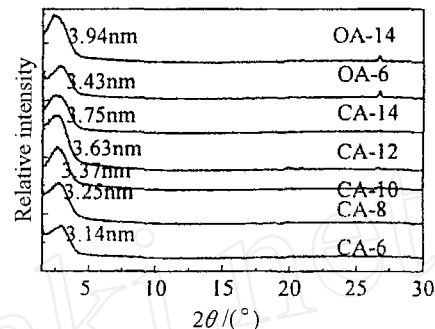


图 2 不同模板剂合成材料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of samples prepared with different amine and quaternary ammonium salts

表 2 和图 2 是不同季铵盐和中性胺合成的多孔蒙脱石材料样品的 XRD 结果. XRD 图谱清晰表明采用不同的中性胺与季铵盐合成材料的层间距变化. 从表 2 看出, 合成样品的 d_{001} 值比原料 MMT 和 Q-MMT 有大幅增加, 说明 TEOS 在 MMT 层间发生水解聚合形成

表 2 用不同中性胺和不同季铵盐合成多孔蒙脱石材料的 XRD 结果

Table 2 XRD data of porous MMT prepared with different amine and quaternary ammonium salts (Q)

Sample	Q	Neutral amine	$2\theta/^\circ$	d_{001}/nm	$\Delta d_{001}/\text{nm}$	$Q^+ + \text{Aimne}/\text{nm}^{(1)}$
CA-6	CTAB	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$	2.81	3.14	2.18	3.05
CA-8	CTAB	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$	2.72	3.25	2.29	3.30
CA-10	CTAB	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_2$	2.62	3.37	2.41	3.55
CA-12	CTAB	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$	2.43	3.63	2.67	3.80
CA-14	CTAB	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}_2$	2.35	3.75	2.79	4.05
OA-8	OTACl	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$	2.57	3.43	2.47	3.55
OA-14	OTACl	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}_2$	2.24	3.94	2.98	4.30

1) The theoretic gallery height is calculated from chain lengths of quaternary ammonium ion plus chain lengths of neutral amine

氧化硅骨架构成层柱; 用不同季铵盐与中性胺合成的材料, d_{001} 值随着碳链的增长而有序增大, 如采用 CTAB 和不同中性胺合成的样品的净层间距 (Δd_{001} 值) 分别为: 2.18nm (六烷胺), 2.29nm (八烷胺), 2.41nm (十烷胺), 2.67nm (十二胺) 和 2.79nm (十四胺), 其增量和季胺离子与中性胺链长之和增量接近; 若改用 OTACl 和中性胺, 则合成材料的净层间距分别为: 2.47nm (八烷胺) 和 2.98nm (十四胺), 比相应的用 CTAB 合成材料分别增大 0.18nm 和 0.1nm .

表明中性胺和季铵离子在合成中均起到层间模板剂的作用, 其链长变化可用来调节合成材料的层间距.

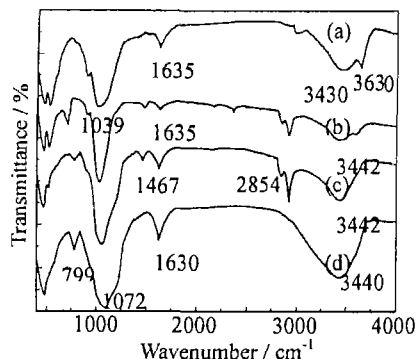


图 3 CA-12 样品合成中各阶段的 FT-IR 图谱
Fig. 3 FT-IR spectra of samples at different stages

(a) Purified MMT; (b) CTAB intercalated MMT;
(c) As-synthesized CA-12; (d) CA-12 after calcinations

3.3 热重分析

我们选取 MMT、CATB-MMT CA-8 和 CA-12 空气干燥样品进行热重分析 (图 4). 在室温 $\sim 700^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内, 钠基 MMT 只有两个失重阶段: 室温 $\sim 191^{\circ}\text{C}$ 内表现水和层间水合钠离子的水失重, 百分数为 5.4%; 温度 $637\sim 700^{\circ}\text{C}$ 为层板脱羟基化失重^[17], 百分数为

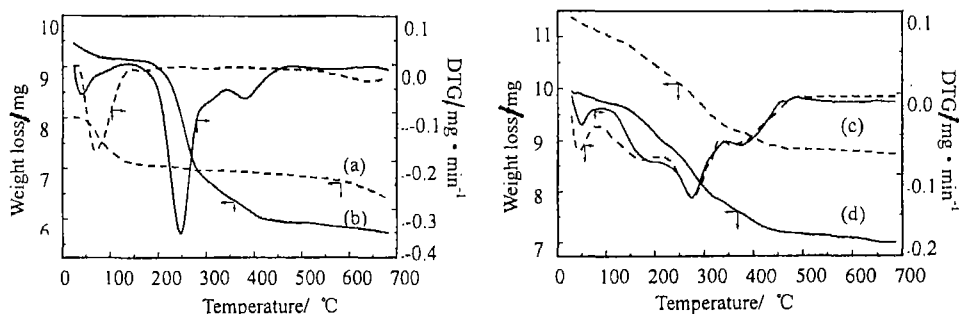


图 4 热重分析曲线

Fig. 4 TG-DTG curves of different samples

(a) Original MMT; (b) CTAB intercalated MMT; (c) As-synthesized CA-8; (d) As-synthesized CA-12

1.0%. 有机 MMT 的失重, 在 $183\sim 301^{\circ}\text{C}$ 和 $301\sim 472^{\circ}\text{C}$ 范围内明显, 失重百分数分别为 24.1% 和 9.3%, 主要是 CTAB 热分解及相应产物脱附造成. CA-8 空气干燥样品有四个失重阶段, 对应的温度范围分别为室温 $\sim 97^{\circ}\text{C}$ 、 $97\sim 197^{\circ}\text{C}$ 、 $197\sim 337^{\circ}\text{C}$ 和 $337\sim 489^{\circ}\text{C}$, 失重百分数分别为 3.3%、5.5%、11.0% 和 5.3%. CA-12 空气干燥样品的四个失重温度范围分别为室温 $\sim 122^{\circ}\text{C}$ 、 $122\sim 198^{\circ}\text{C}$ 、 $198\sim 342^{\circ}\text{C}$ 和 $342\sim 507^{\circ}\text{C}$, 失重百分数分别为 2.4%、5.1%、14.0% 和 6.2%. 相比之下, 可以认为多出的第二失重阶段主要为中性胺, 第三、四阶段则是胺分

解产物及 CTAB. CA-8 空气干燥样品和 CA-12 空气干燥样品的有机物的总失重百分数分别为 21.8% 和 25.2%, 比 CTAB-MMT 的 33.4% 要小, 推测中性胺和 TEOS 的加入, 存在一定的离子交换作用, 导致层间大分子量 CTAB 所占百分数变小. 高于 500°C 没有出现明显脱羟基化失重, 反映出正硅酸乙酯进入了蒙脱石的层间水解聚合形成二氧化硅骨架, 并和 MMT 层板发生化学作用, 提高了其热稳定性.

3.4 N₂ 等温吸附 - 脱附曲线的分析

图 5 为样品 CA-8 和 OA-8 经 540°C 焙烧后样品的 N₂ 等温吸附 - 脱附曲线及孔径分布曲线, 从图 5 中可以看出, 合成材料 N₂ 吸附 - 脱附曲线有明显的滞后环, 按 IUPAC 分类属于 IV 型, 根据 de Boer 的吸脱附回环形状分类^[18], 属于 B 型, 即存在平行板壁的狭缝形孔, 反映出合成材料是由蒙脱石片层撑开而形成多孔材料. CA-8 和 OA-8 样品的 BET 比表面积分别为 687.9 和 821.6 m²/g, 比钠基 MMT (<100 m²/g) 和普通的阳离子支撑粘土 (200~300 m²/g) 有显著提高^[19]. 从其孔径分布曲线也可以看出, 两个样品都有较窄的孔径分布, 平均孔径分别为 18.4 和 19.0 Å, 接近 IUPAC 定义中孔范围^[20], BJH 脱附孔容为 0.36~0.40 cm³/g.

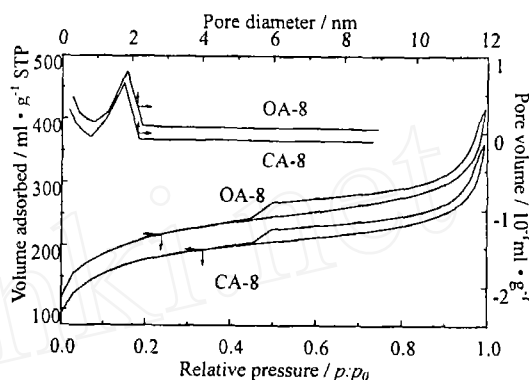


图 5 样品的 N₂ 等温吸附 - 脱附曲线及孔径分布曲线

Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of synthetic samples

表 3 不同材料对邻苯二酚和叔丁醇烷基化反应的催化性能

Table 3 Catalytic performances of acid-catalyzed alkylation reaction over different catalyst

Catalyst	Conversion of catechol/%	Selectivity of 4-TBC/%	Selectivity of 3,5-DTBC/%	Selectivity of 3-TBC/%	Pore size /nm
CA-6	45.5	78.5	7.8	13.7	1.56
CA-8	47.6	55.6	20.5	23.9	1.84
CA-10	55.4	51.1	26.7	22.2	2.00
CA-12	60.5	49.8	28.4	21.8	2.17
CA-14	56.9	45.6	33.7	20.7	2.32
OA-8	41.2	72.0	14.3	13.7	1.90
OA-14	59.3	49.1	27.5	23.4	2.35
H-MMT	36.7	44.3	34.9	20.8	—

4-TBC: 4-tert-butyl catechol; 3,5-DTBC: 3,5-di-tert-butyl catechol; 3-TBC: 3-tert-butyl catechol

3.5 合成材料的酸催化性能

表 3 是不同样品对邻苯二酚与叔丁醇烷基化探针反应的催化性能试验结果. 该反应属于较典型的 Friedel-Crafts 烷基化反应, 邻苯二酚转化率由催化剂酸性控制, 产物分布受催化剂的孔结构和酸强度影响^[21,22]. 试验表明, 采用层间模板剂导向合成的多孔蒙脱石材料均

具有酸催化烷基化活性^[23],但催化活性和产物分布受合成中所用模板剂变化的影响,随着模板剂碳原子数的增加,材料的 d_{001} 和孔径有序增大,邻苯二酚的转化率逐渐增加,4-TBC的选择性降低,而更大分子尺寸的产物3,5-DTBC选择性增高.说明模板剂同时影响孔径和材料表面酸性能.六烷胺合成的材料上有最高的4-TBC选择性78.5%,CA-12材料具有最高的转化率60.5%.CA-6与酸活化蒙脱石相比,合成材料的催化活性和生成4-TBC的选择性分别提高了8.9%和34.2%.

4 结论

以天然蒙脱石为层状结构起始原料,采用季铵盐和中性胺为模板剂层间导向方法,可以合成出新型的多孔蒙脱土材料.合成材料的净层间距比钠基蒙脱石显著提高,且可以通过不同链长的季铵盐或中性胺有序地进行调节,净层间距值在2.18~2.98nm间变化.结构表征分析表明该方法合成的材料具有高比表面积,孔径较均一,且具有较好的酸催化活性和择形性.层间模板导向合成提供了制备有别于传统的支撑粘土材料的多孔蒙脱石材料的新途径.

参考文献

- [1] Pinnavaia T J. *Science*, 1983, **220**: 365-371.
- [2] Vaccari A. *Appl. Clay Sci.*, 1999, **14**: 161-198.
- [3] Figueras F. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1988, **30**: 457-499.
- [4] Vaccari A. *Catal. Today*, 1998, **41**: 53-71.
- [5] 戴劲草, 萧子敬, 叶玲, 等 (DAI Jin-Cao, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15** (4): 647-652.
- [6] Gil A, Gandia L M. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 2000, **42** (1&2): 145-212.
- [7] Ge Z H, Pinnavaia T J. *Microporous Materials*, 1994, **3**: 165-167.
- [8] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**: 10834-10843.
- [9] 周春晖, 张波, 葛忠华, 等 (ZHOU Chun-Hui, et al). 高校化学工程学报 (Journal of Chemical Engineering of Chinese University), 2001, **15** (1): 29-34.
- [10] Tanev P T, Pinnavaia T J. *Science*, 1995, **267**: 865-867.
- [11] Yanagisawa T, Shimizu T, Kuroda K, et al. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1990, **63**: 988-992.
- [12] Barrer R M, Macleod D M. *J. Chem. Soc.*, 1955. 1290-1293.
- [13] Galarneau A, Barodawalla A, Pinnavaia T J. *Nature*. 1995, **374** (6): 529-531.
- [14] Polverejan M, Liu Y, Pinnavaia T J. *Chem. Mater.*, 2002, **14**: 2283-2288.
- [15] Schoonheydt R A, Pinnavaia T, Lagaly G, et al. *Pure Appl. Chem.*, 1999, **71** (12): 2367-2371.
- [16] 郝玉芝, 张盈珍, 陶龙骧, 等 (HAO Yu-Zhi, et al). 催化学报 (Chinese J. Catal.), 1990, **11** (5): 394-402.
- [17] Guio G, Gil A, Montes M, et al. *J. Catal.*, 1997, **168**: 450-462.
- [18] De Boer J H. *The Structures and Properties of Porous Materials*. London: Butterworth, 1958. 68.
- [19] 葛忠华, Pinnavaia T J (GE Zhong-Hua, et al). 催化学报 (Chinese J. Catal.), 1995, **16** (3): 222-226.
- [20] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. *Pure and Appl. Chem.*, 1985, **57** (4): 603-619.
- [21] Yoo J W, Lee C W, Park S-E, et al. *Appl. Catal. A.*, 1999, **187** (2): 225-232.

- [22] 张敬畅, 孙发群, 曹维良, 等 (ZHANG Jing-Chang, *et al*). 催化学报 (Chinese J. Catal.), 2002, **23** (1): 33-36.
- [23] Polverejan M, Liu Y, Pinnavaia T J. *Studies in Surf. Sci. and Catal.*, 2000, **129**: 401-408.

Synthesis of Novel Porous Silica/Montmorillonite Composites by Gallery-Template Structure-Directing Method

ZHOU Chun-Hui, LI Qing-Wei, GE Zhong-Hua, NI Zhe-Ming, LI Xiao-Nian

(Laboratory of Advanced Catalyst Materials, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The purified natural montmorillonites were modified by cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and octadecyltrimethylammonium chloride respectively. Mixtures of the modified montmorillonites, neutral amine and tetraethylorthosilicate (TEOS) at a molar ratio of 1:20:150 were allowed to react for 8h. The resulting intercalates were centrifuged, dried in air and calcined at 540°C for 4h to burn off the organic templates, a series of novel porous silica/montmorillonites composites were successfully synthesized by the gallery-template structure-directing process. The structure of the samples was characterized by XRD, TG, FT-IR, N₂ adsorption-desorption isotherms and acid-catalyzed alkylation probe reaction. The results show that the samples synthesized have a narrowly pore distribution and super-gallery height, a large BET specific area. With the increasing of chain length of neutral amine, the pore size and gallery height increase accordingly. The synthetic materials are potentially effective solid acid catalysts for the Friedel-Crafts alkylation of catechol with tert-butyl alcohol to synthesize butyl 4-tert-butylcatechol (4-TBC). Over synthetic porous material by using CTAB and hexylamine as template, the selectivity to 4-TBC of 78.5% and catechol conversion of 45.5% can be obtained under experimental condition.

Key words montmorillonite; porous materials; pillaring; catalysis