

介孔分子筛 Al-MCM-41 接枝三甲基氯化锡的合成、表征及催化性能

刘 星 宋伟明* 邓启刚

(齐齐哈尔大学化学与化学工程学院 齐齐哈尔 161006)

摘 要 将三甲基氯化锡与 Al-MCM-41 介孔分子筛在 N_2 气氛中 $135\text{ }^\circ\text{C}$ 回流 4.5 h, 得到表面键合有机锡的分子筛 $(CH_3)_3Sn-O-MCM-41 [(CH_3)_3SnM]$ 。采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、有机元素分析、红外光谱、 N_2 吸附-脱附、热重分析(TG)、 NH_3 程序升温脱附(NH_3 -TPD)、X 射线多晶衍射(XRD)和透射电子显微镜等测试技术对样品的组成、结构和表面物理化学性质进行表征。结果表明,有机锡接枝率可达 14.44%;接枝前后分子筛的 NH_3 -TPD 表面酸量(NH_3)由 0.652 6 mmol/g 增加至 1.294 4 mmol/g。接枝后分子筛的比表面积减小,孔容变大,孔径变小,仍保持六方介孔结构;接枝分子筛 $(CH_3)_3SnM$ 用于催化合成乙酸异戊酯,当 $n(\text{异戊醇}):n(\text{冰乙酸})=1.0:1.0$, $w(\text{催化剂})=5\%$, $138\text{ }^\circ\text{C}$, 回流 5 h, 反应转化率为 96%;催化剂重复使用 5 次,酯化转化率仍可达到 86%。

关键词 三甲基氯化锡, Al-MCM-41, 接枝载负, 催化酯化

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2011)06-0673-05

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2011.00467

介孔分子筛是优良的催化剂载体,对其表面的功能修饰倍受关注^[1-2]。上世纪 80 年代初以来,有机锡化合物,对酯化、酯交换、环化、偶联和聚合等反应中的催化应用受到重视^[3]。由于有机锡化合物有很强的生物毒性,且难以从产品中完全除去^[4]。为了克服这些弊端,将有机锡固载在具有特定表面组成和结构的催化材料上是主要改进方法^[5-6]。本文将三甲基氯化锡接枝到介孔分子筛 Al-MCM-41 上,得到了 $(CH_3)_3Sn-O-MCM-41$ 无机/有机杂化材料,通过 XRD、IR、 N_2 吸附-脱附、程序升温脱附(TPD)、表面元素分析和 TEM 等测试技术,表征和测试了它的结构和理化性能。

1 实验部分

1.1 试剂及催化剂的制备

Al-MCM-41 按文献[7]的水热法合成,其 Si 与 Al 摩尔比为 30:1。将 Al-MCM-41 焙烧、研磨过筛(120 μm)后备用。三甲基氯化锡为 AR(Johnson Matthey 公司),其它试剂为国产分析纯。

三甲基锡接枝分子筛是将 1 g 分子筛 Al-MCM-41 和 0.8 g 三甲基氯化锡在 25 mL 环己酮中, N_2 气保护下 $135\text{ }^\circ\text{C}$ 加热回流 4.5 h。过滤收集分子筛并用己酮和乙醚相继反复洗涤后, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥后即产品,记为 $(CH_3)_3SnM$ 。

1.2 仪器及测试方法

AUTOSORB-1 全自动物理化学吸附仪(美国康塔仪器有限公司), $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 测定 N_2 气吸附脱附等温线,计算样品的比表面积、孔径和孔容; RigakuD/max-II 型 X 射线衍射仪(日本理光), $CuK\alpha$ 辐射,管压 40 kV,管流 100 mA,记录样品 $0^\circ \sim 10^\circ$ 的 XRD 谱图; BELCAT-M 型催化剂特性分析仪(荷兰安米德公司), $100 \sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ NH_3 -TPD 法测样品的总酸量; H-7650 透射电子显微镜(日本日立公司); Sn、Al 元素分析在电感耦合等离子体质谱仪(ICP,安捷伦公司 7500ce 型)上完成,其中 ICP 源 27.12 MHz,最大功率 1 600 W,射频频率 3.0 MHz; C、H、N 元素分析在 EA2000 元素分析仪(德国耶拿)上完成; Thermo Nicolet

6700 FT-IR 红外光谱仪(美国尼高力公司),KBr 压片法,记录 $4\,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 样品的红外吸收光谱。

1.3 催化酯化反应

以异戊醇和冰乙酸合成异戊醇乙酸酯为探针反应,分别考察不加催化剂及以 Al-MCM-41、 $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{SnM}$ 为催化剂,对于 $n(\text{异戊醇}):n(\text{冰乙酸}) = 1.0:1.0$,催化剂质量分数为 5%,反应温度为 $138\text{ }^\circ\text{C}$,回流 5 h 条件下,各反应体系的酸值变化,计算酯化率。

2 结果与讨论

2.1 接枝处理前后分子筛结构的变化

比较 Al-MCM-41(图 1 谱线 a)与 $(\text{CH}_3)_3\text{SnM}$ (图 1 谱线 b)的红外谱图可看到, $(\text{CH}_3)_3\text{SnM}$ 的 ν_{CH} 谱带位于 $2\,924.9\text{ cm}^{-1}$ 。MCM-41 在 $1\,658.0\text{ cm}^{-1}$ 处谱带强度增加,— CH_3 键面内反对称弯曲振动。修饰后仍存在 $1\,074.2$ 和 956 cm^{-1} 处 MCM-41 骨架 Si—O—Si 键反对称伸缩振动^[8] 和对称伸缩振动及 457.2 cm^{-1} 处 Si—O—Si 键弯曲振动^[9]。表明 $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -接枝到 MCM-41 表面上,接枝后介孔分子筛的硅氧骨架结构不变。

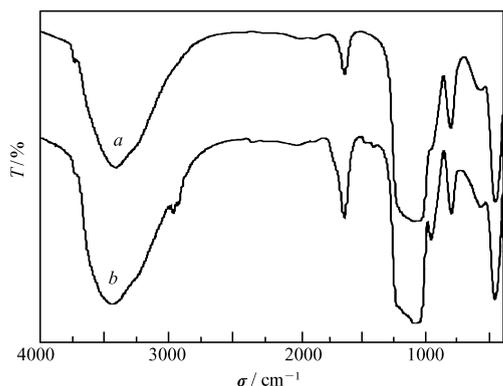


图 1 样品的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of Al-MCM-41(a) and $(\text{CH}_3)_3\text{SnM}$ (b)

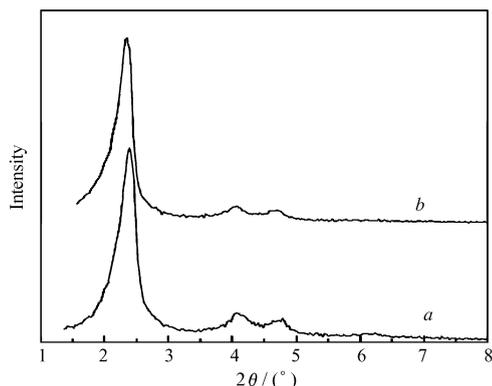


图 2 样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectra of Al-MCM-41 (a) and $(\text{CH}_3)_3\text{SnM}$ (b)

比较 Al-MCM-41(图 2 谱线 a)和 $(\text{CH}_3)_3\text{SnM}$ (图 2 谱线 b)的 XRD 谱可知,接枝前 $2\theta = 2.392^\circ$ ($d_{100} = 3.691\text{ nm}$)、 $2\theta = 4.097^\circ$ ($d_{110} = 2.155\text{ nm}$) 和 $2\theta = 4.714^\circ$ ($d_{200} = 1.873\text{ nm}$) 3 个衍射峰,在 $(\text{CH}_3)_3\text{SnM}$ 中仍然出现,分别为 $2\theta = 2.345^\circ$ ($d_{100} = 3.904\text{ nm}$)、尖峰, $2\theta = 4.089^\circ$ ($d_{100} = 2.162\text{ nm}$) 和 $2\theta = 4.710^\circ$ ($d_{110} = 1.894\text{ nm}$) 2 个弱宽峰^[10]。说明 $(\text{CH}_3)_3\text{SnM}$ 的骨架仍保持着六方介孔结构,修饰后分子筛的晶型和介孔结构^[11],与接枝前相比基本未变。表明 $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -基团主要接枝在分子筛晶格表面上。

图 3 为 $(\text{CH}_3)_3\text{SnM}$ 的透射电子显微镜照片。照片上呈现的平行线是管状六方型孔道的平行排列,孔道均匀,排布整齐也说明 $(\text{CH}_3)_3\text{SnM}$ 仍然保持着规则的六方介孔结构。

2.2 接枝前后分子筛比表面、孔径、孔容及元素组成变化

修饰前后分子筛的 N_2 等温吸附脱附曲线如图 4 所示。按 IUPAC 的分类,该曲线形状属于 IV 类吸附类型^[12]。修饰前的比表面为 $1\,350\text{ m}^2/\text{g}$,孔容为 0.7012 mL/g ,孔径为 2.998 nm ;修饰后的比表面积为 $704.3\text{ m}^2/\text{g}$,孔容 0.4947 mL/g ,孔径 2.809 nm ,可见接枝后孔径变小,孔容增大。这由于表面重构,微孔数目增加所致。接枝后介孔分子筛比表面积明显下降,可能与接枝有机锡堵塞部分孔道有关。介孔分子筛接枝后,其比表面、孔径和孔容分别降低 47.83%、6.30% 和 29.45%。

用电感耦合等离子质谱法(ICP)测定消解后样品中 Sn 和 Al 元素含量及燃烧法测样品中 C、H、Cl 和 N 含量结果见表 1。从表 1 可以看出,Al-MCM-41 中未检测出 Sn 元素,微量的 C、N 和 Cl 属于有机模版剂等的残留,H 元素主要来自于晶格中的 OH 和表面吸附的 H。修饰后 R_3SnM 中 Sn 与 C、H 物质质量

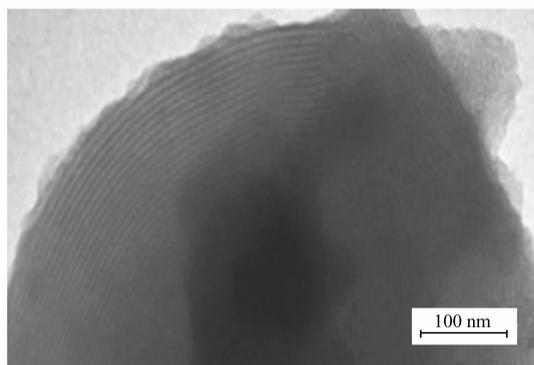
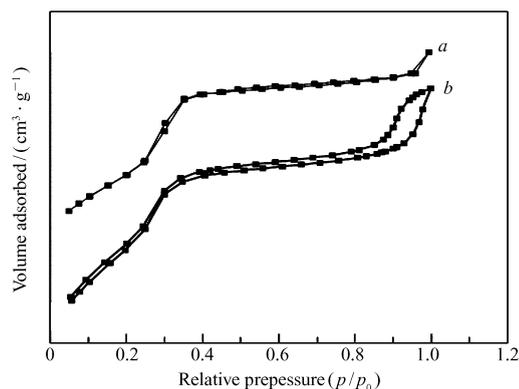
图3 (CH₃)₃SnM 的透射电子显微镜照片Fig. 3 TEM image of (CH₃)₃SnM

图4 样品的氮气吸附-脱附图

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of Al-MCM-41 (a) and (CH₃)₃SnM (b)

基本附和(C₄H₉)₃Sn-的计量关系,Cl 含量未增加,证明有机锡是以(C₄H₉)₃Sn-基团接枝到 Al-MCM-41 上的。

表1 Al-MCM-41 与 SnTMAIM 的元素分析

Table 1 Elemental analysis of Al-MCM-41 and SnTMAIM

Element	w(Sn)/%	w(Al)/%	w(C)/%	w(H)/%	w(N)/%	w(Cl)/%
Al-MCM-41	0	0.89	0.02	0.194	0.02	0.01
SnTMAIM	14.44	0.36	4.47	0.801	0.02	0.01

2.3 接枝前后分子筛的表面酸性

表面酸量和酸强度是固体酸催化剂催化性能的重要指标之一。350 °C N₂气氛中处理样品 1 h 后,采用 NH₃-TPD 吸附法测得样品总酸量。Al-MCM-41 的 TPD 总酸量为 0.652 6 mmol/g (图 5 曲线 a),在 220 °C 出现 1 个 NH₃脱附峰,对应弱酸中心^[13]。而接枝后 (CH₃)₃SnM 的总酸量为 1.294 4 mmol/g (图 5 曲线 b),在 255 °C 出现 1 个 NH₃脱附峰,对应 1 个弱到中强酸中心,所以 (CH₃)₃SnM 的酸量强度较 Al-MCM-41 有很大提高。

2.4 接枝前后分子筛催化性能比较

在相同反应条件下,比较了不同催化剂对合成乙酸异戊酯的酯化率的影响,结果列于表 2。从表 2 可以看出,Al-MCM-41 和 (CH₃)₃SnCl 对酯化反应均只有一定催化作用,主要因 Al-MCM-41 酸量较低,及 (CH₃)₃SnCl 容易水解失活有关。接枝后 (CH₃)₃SnM 同时具有介孔分子筛和有机锡的特点,具有较大比表面和较强的表面酸量,催化效果显著提高,其机理示于图 6。

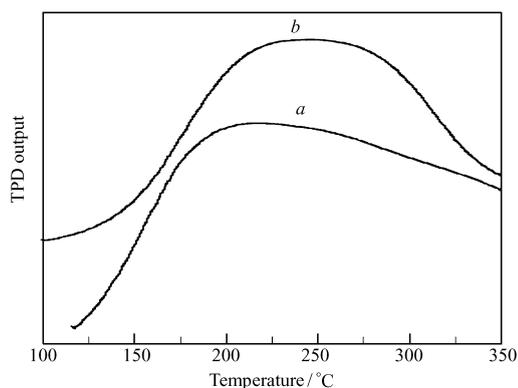
图5 样品的 NH₃-TPD 图Fig. 5 TPD spectra of Al-MCM-41 (a) and (CH₃)₃SnM (b)

表2 乙酸异戊酯反应转化率与催化剂的关系

Table 2 Conversion rate to isoamyl acetate for different catalyst system

Catalyst	No Cat	Al-MCM-41	(CH ₃) ₃ SnCl	(CH ₃) ₃ SnM
Conversion rate/%	57	61	73	96

Reaction conditions: $n(\text{isoamyl alcohol}) : n(\text{acetic acid}) = 1.0 : 1.0$, $w(\text{Cat}) = 5\%$, 138 °C for 5 h.

接枝分子筛 (CH₃)₃SnM 在催化酯化反应后过滤,150 °C 真空干燥 5 h 后回收,考察了其重复使用性

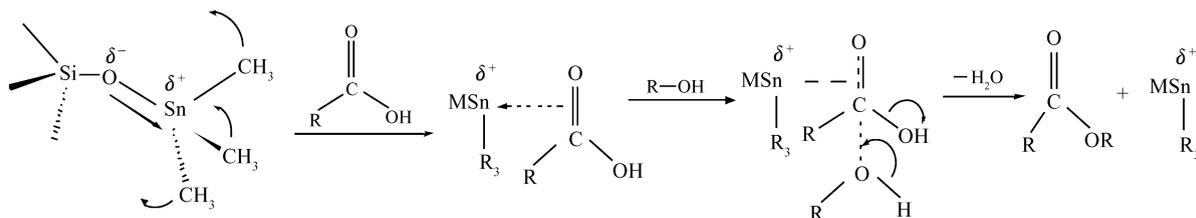
图6 $(\text{CH}_3)_3\text{SnM}$ 催化合成乙酸异戊酯

Fig. 6 Illustration of esterification reaction mechanism

能,发现催化活性随重复使用次数的增加而下降,重复使用5次时,催化酯化率由初始的97%降至86%。

3 结论

在一定实验条件下, $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ 可与分子筛Al-MCM-41表面羟基以 $\text{O-Sn}(\text{CH}_3)_3$ 方式接枝在分子筛表面,接枝率可达14.44%。接枝后分子筛的晶相结构基本不变,分子筛的BET比表面积减小,孔径变大,孔径变小,TPD酸量提高。对酯化反应具有良好的催化活性,对乙酸异戊酯催化酯化率可达96%。

参 考 文 献

- [1] Tae-Hyun Bae, Junqiang Liu, Jong Suk Lee, *et al.* Facile High-Yield Solvothermal Deposition of Inorganic Nanostructures on Zeolite Crystals for Mixed Matrix Membrane Fabrication[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(41):14662-14663.
- [2] Jennifer J, Williams H, Andrew D, *et al.* Effect of Surface Group Functionalization on the CO_2/N_2 Separation Properties of MCM-41; A Grand-Canonical Monte Carlo Simulation Study[J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(43):18538-18547.
- [3] Luigi Angiolini, Daniele Caretti, Laura Mazzocchetti, *et al.* Cross-linked Polystyrene Resins Containing Triorganotin-4-vinylbenzoates: Assessment of Their Catalytic Activity in Transesterification Reactions[J]. *J Organomet Chem*, 2006, **691**(13):3043-3052.
- [4] FAN Weibin, FAN Binbin, ZHANG Jinlong, *et al.* Preparation, Characterization and Catalytic Properties of SBA-15 Functionalized Organotin Compounds[C]//Seventh National Academic of Supercritical Fluid Technology and Application Symposium Proceedings. Taiyuan: Institute of Fine Chemistry, Taiyuan University of Technology, 2008: 290-294 (in Chinese).
樊卫斌, 范彬彬, 张金龙, 等. 有机官能化SBA-15催化剂的制备、表征及催化性能研究[C]//第七届全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集. 太原: 太原理工大学精细化学研究所, 2008: 290-294.
- [5] Dai W L, Chen L, Yin S F, *et al.* 3-(2-Hydroxyl-Ethyl)-1-Propylimidazolium Bromide Immobilized on SBA-15 as Efficient Catalyst for the Synthesis of Cyclic Carbonates *via* the Coupling of Carbon Dioxide with Epoxides[J]. *Catal Lett*, 2010, **135**(3):295-304.
- [6] WANG Xuxu, CHEN Xun, FU Xianzhi. Preparation and Properties of Surface Butyltin of Mesoporous Molecular Sieves[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2002, **18**(5):465-468 (in Chinese).
王绪绪, 陈旬, 付贤智. 介孔分子筛表面丁基锡的制备和性能[J]. *无机化学学报*, 2002, **18**(5):465-468.
- [7] SONG Weiming, DENG Qigang, ZHAO Defeng. Synthesis and Characterization of Al- or La-Modified MCM-41 Hexagonal Mesoporous Molecular Sieves and Their Catalytic Activity for Ethoxylation[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2005, **22**(4):407-411 (in Chinese).
宋伟明, 邓启刚, 赵德丰. 铝镧修饰六方介孔分子筛的合成、表征及在乙氧基化反应中的催化性能[J]. *应用化学*, 2005, **22**(4):407-411.
- [8] KE Yikan, DONG Hunru. Analytical Chemistry Handbook: Spectral Analysis[M]. Beijing: Science Press, 2004, **8**(3):1078 (in Chinese).
柯以侃, 董慧茹. 分析化学手册: 光谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 2004, **8**(3):1078.
- [9] WEI Cundi, MA Hongwen, YANG Yongqiang, *et al.* Experimental Study of High Temperature Phase Transformation for Pyrophyllite[J]. *Earth Sci Front*, 2005, **12**(1):214-219 (in Chinese).

魏存弟,马鸿文,杨永强,等. 叶腊石高温相转变的实验研究[J]. 地学前缘,2005,12(1):214-219.

[10] XU Ruren, PANG Wenqin, YU Jihong. Molecular Sieve and Chemistry of Porous Materials[M]. Beijing: Science Press, 2004:135-137(in Chinese).

徐如人,庞文琴,于吉红. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京:科学出版社,2004:135-137.

[11] ZHU Hongfa. Catalyst Supports[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1980:40-44(in Chinese).

朱洪法. 催化剂载体[M]. 北京:化学工业出版社,1980:40-44.

[12] Kumar N, Kubicka D, Garay A L, et al. Synthesis of Ru-modified MCM-41 Mesoporous Material, Y and Beta Zeolite Catalysts for Ring Opening of Decalin[J]. *Top Catal*, 2009, 52:380-386.

[13] ZHANG Yanli, ZHANG Yanling, YI Xuefei, et al. Catalyst The Acidity of Solid Acid Catalyst Was Measured by the Temperature Programmed Desorption Method[J]. *Chinese J Anal Lab*, 2007, 12(26):50-51(in Chinese).

张艳丽,张艳玲,衣学飞,等. 程序升温脱附法测定固体酸催化剂的酸性[J]. 分析实验室,2007,12(26):50-51.

Synthesis and Characterization of the Trimethyltin Chloride Tethered on Mesoporous Molecular Sieve Al-MCM-41 and Its Catalytic Performance

LIU Xing, SONG Weiming*, DENG Qigang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihaer University, Qiqihaer 161006)

Abstract Trimethyltin chloride and mesoporous molecular sieve Al-MCM-41 were heated at 135 °C for 4.5 h under stirring conditions and nitrogen atmosphere, to obtain $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-O-MCM-41}$ [$(\text{CH}_3)_3\text{SnM}$]. The composition, structure, and physical and chemical surface properties of the resulted solid were characterized by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), N_2 adsorption-desorption, NH_3 chemisorption (NH_3 -TPD), X-ray diffraction (XRD), and transmission electron microscopy (TEM). The results showed that the grafting yield was 14.44% for Sn in mass fraction. TPD acid (NH_3) of Al-MCM-41 before and after reaction with trimethyltin chloride increased from 0.6526 mmol/g to 1.2944 mmol/g. $(\text{CH}_3)_3\text{SnM}$ resulted in a decrease of the surface areas and the pore size and an increase of the mesopous volume and surface acidity compared to Al-MCM-41. The thermal stability for the sample grafted with organotin was improved. The sample that was grafted with organotin on the Al-MCM-41 had the ordered hexagonal mesopore structure. The conversion rate is 96% when $n(\text{isoamyl alcohol}):n(\text{acetic acid}) = 1.0:1.0$, $w((\text{CH}_3)_3\text{SnM}) = 5\%$, 138 °C for 5 h, and the catalyst can be reused. A conversion rate of 86% can be attained when catalyst was reused five times under the same catalytic conditions.

Keywords trimethyltin chloride, Al-MCM-41, grafting reaction, characterization