

介孔 Cr-MSU-1 的合成、表征及催化性能*

刘立成^{1,2} 李会泉¹ 蔡卫权^{1,2} 张懿¹⁽¹⁾ 中国科学院过程工程研究所, 绿色过程与工程重点实验室, 北京 100080; ⁽²⁾ 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 以 Na_2SiO_3 为硅源, 非离子型表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚 $\text{A}(\text{EO})_9$ 为模板剂合成了介孔 Cr-MSU-1, 并通过 XRD、HRTEM、 N_2 吸附-脱附、FT-IR 和 DR UV-Vis 等手段对其进行了表征. 结果表明, Cr 进入了介孔 MSU-1 骨架中, 并大部分以四配位的 Cr(VI) 形式存在. 将 Cr-MSU-1 作为催化剂用于 CO_2 氧化乙烷脱氢反应, 表现出了良好的催化活性, $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下乙烷的转化率和乙烯的选择性分别为 31.7% 和 96.1%.

关键词: 介孔材料, Cr-MSU-1, 氧化脱氢, 乙烷, CO_2

中图分类号: O643

介孔 $\text{MSU-}x$ 具有立体交叉排列的蠕虫状孔道, 非常有利于客体分子在其孔道内扩散, 在多相催化领域展示了良好的应用前景^[1]. 非离子型表面活性剂具有廉价、无毒和可降解等优良特性, 因而以其为模板剂合成介孔 $\text{MSU-}x$ 受到了研究者的广泛关注^[2-3]. 将过渡金属原子引入分子筛可以改变其骨架和孔道特性, 有可能形成具有新的稳定性、酸性和氧化性的催化材料. $\text{MSU-}x$ 通常是在低温、开放体系中通过弱的氢键组装来制备^[4]. Zhai 等^[5-6] 以非离子型表面活性剂聚乙二醇辛基苯基醚(TX-100)为模板剂合成了介孔 Al-MSU- x , 并在异丙苯裂解反应中显示出了较高的催化活性. 过渡元素 Cr 对乙烷等低碳烷烃脱氢反应具有良好的催化性能^[7-8]. 如果能将 Cr 嵌入 $\text{MSU-}x$ 骨架中并不改变其介孔结构, 有希望成为性能优异的脱氢催化剂. 本文在酸性条件下以廉价的硅酸钠为硅源, 非离子型表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚($\text{A}(\text{EO})_9$)为模板剂, 合成了介孔 Cr-MSU-1, 在进行 XRD、HRTEM、BET、FT-IR 和 DR UV-Vis(UV-Vis 漫反射)等表征的基础上, 考察了其在 CO_2 氧化乙烷脱氢制乙烯反应中的催化性能.

1 实验方法

1.1 试剂

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AR, 北京化学试剂公司), 脂肪醇聚氧乙烯醚($\text{A}(\text{EO})_9$, 工业级), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AR, 北京化学试剂公司), 盐酸(36%~38%, AR, 北京化工

厂), 去离子水(自制), 乙烷(99.5%, 北京氮普北分气体工业有限公司), CO_2 (99.999%, 北京氮普北分气体工业有限公司).

1.2 Cr-MSU-1 的合成

MSU-1 的合成参照文献[9]. Cr-MSU-1 的合成过程如下: 按照 $\text{SiO}_2:\text{A}(\text{EO})_9:\text{Cr}(\text{NO}_3)_3:\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 1:0.1:0.05:250, 分别配制一定量 $\text{A}(\text{EO})_9$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液和用盐酸调至 $\text{pH}<2$ 的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液并用冰水冷却, 在强烈搅拌下, 将水玻璃溶液滴加到含 Cr 和 $\text{A}(\text{EO})_9$ 的混合溶液中, 得到半透明溶胶, 随后升温至 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 并温和搅拌 20 h, 沉淀依次经过滤、洗涤和 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 6~8 h 后, 在马弗炉中以 $2\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 并焙烧 4 h. 将硅酸钠溶液调至酸性的目的是防止 Cr^{3+} 在 pH 为 12~13 的硅酸钠溶液中形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀并在 $\text{pH}>9$ 的条件下转变成亚铬酸盐, 以利于 Cr 在 SiO_2 缩聚时以原子水平进入 MSU-1 骨架.

1.3 结构和性能测试

在 X'pert Pro MPD X 射线衍射仪上测定样品的 XRD($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 40 kV, 30 mA). 在 Autosorb 系列 ASIMP 型全自动比表面及孔隙度分析仪上测定低温 N_2 吸附-脱附曲线, 分别采用 BET 方程和 BJH 模型计算样品的比表面积和孔径分布. 在日立 H9000 NAR 型透射电镜上观测样品的形态, 加速电压 200 kV. 在 SPECTRUM GX II 型傅立叶变换红外光谱仪上测定样品的 FT-IR, KBr 压片. 采用

2005-03-17 收到初稿, 2005-05-30 收到修改稿. 联系人: 李会泉(E-mail: hqli@home.ipe.ac.cn; Tel: 010-82610244). * 国家自然科学基金重点项目(20436050)和 863 计划青年基金(2004AA649230)资助

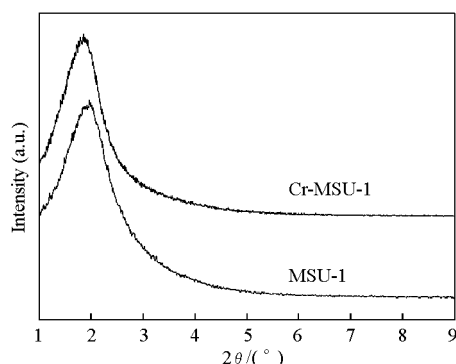


图1 MSU-1和Cr-MSU-1的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of MSU-1 and Cr-MSU-1

UV2100型紫外-可见分光光度计测定 UV-Vis 漫反射, BaSO₄ 做参比.

CO₂ 氧化乙烷的反应在微型反应装置上进行, Cr-MSU-1 的装填量为 0.2 g, CO₂ 和 C₂H₆ 在常压下的进料流量分别为 9 和 3 mL·min⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 物相结构、形貌和组织性质

图 1 分别给出了 Cr 引入前后 MSU-1 和 Cr-MSU-1 的 XRD 衍射图. 由图可见, 两者均在 $2\theta=2^\circ$ 附近这一小角度处出现特征峰, 但 Cr-MSU-1 特征峰的 2θ 较 MSU-1 略向小角度偏移. 由于 2° 处特征峰对应 MSU-1 的 (100) 晶面衍射^[10], 表明 Cr 引入后并不改变分子筛的结构. Cr-MSU-1 特征峰向小角度偏移可能和 Cr 的原子半径比 Si 的原子半径大有关, Cr 进入 MSU-1 骨架后, Cr—O 键加长, 晶胞参数 a_0 增大, 导致晶面间距增大, 晶体衍射角变小.

图 2 为 Cr-MSU-1 的 HRTEM 照片. 图中样品为彼此相连、孔道弯曲的类蠕虫状结构, 和文献报道的 MSU-1 的无序蠕虫状结构相类似^[1]. 结合图 1 中 XRD 的衍射结果可知, MSU-1 中引入 Cr 后并没有

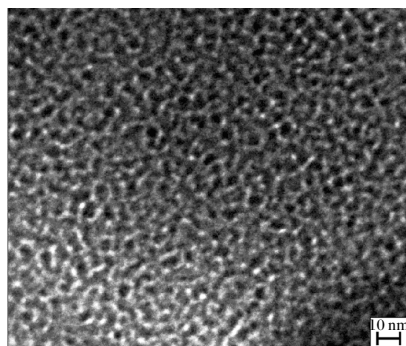
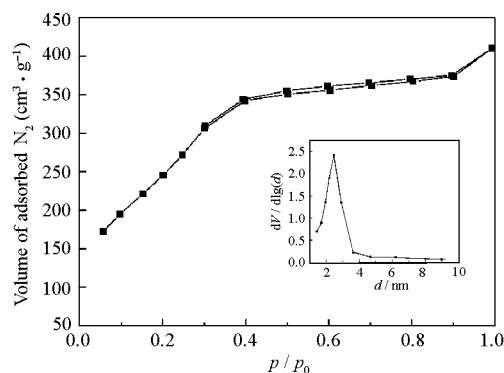


图2 Cr-MSU-1的HRTEM照片

Fig.2 HRTEM image of Cr-MSU-1

图3 Cr-MSU-1的N₂恒温吸附-脱附和孔径分布曲线Fig.3 N₂ adsorption-desorption isotherm and pore size distribution curve of Cr-MSU-1 (insert)

破坏其结构, 因而其形貌基本没有变化.

图 3 为 Cr-MSU-1 的 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线. 表明吸附-脱附曲线属 IV 型等温线, 单孔分布; 吸附等温线和脱附等温线不重合, 仍存在一个微弱的滞后环, 这和典型 MSU-*x* 类分子筛的 N₂ 吸附-脱附曲线表现出来的特性相一致^[6,10].

表 1 给出了 MSU-1 和 Cr-MSU-1 的一些表面性质和结构参数. 和 MSU-1 相比, 引入 Cr 后, Cr-MSU-1 的比表面积和孔容基本上没有变化, 平均孔径略有增加, 从 2.57 nm 增加到 2.70 nm, 仍保持介孔结构. 对比图 3 和表 1 的结果可知, Cr-MSU-1 的 N₂ 吸附-脱附曲线滞后环微弱可能与其平均孔径仅为 2.70 nm 有关, 即 Cr-MSU-1 属于孔径较小的介孔材料.

2.2 FT-IR 和 DR UV-Vis 分析

MSU-1 和 Cr-MSU-1 的 FT-IR 谱图见图 4. 图 4 中, MSU-1 和 Cr-MSU-1 的峰位完全一致, 460 和 560 cm⁻¹ 附近的吸收峰对应 Si—O 键的弯曲振动, 1090 和 810 cm⁻¹ 附近的吸收峰则分别对应 MSU-1 中硅氧四面体的反对称伸缩振动和对称伸缩振动, 但和 MSU-1 相比, Cr-MSU-1 在 960 cm⁻¹ 处的峰强度相对于 810 cm⁻¹ 处的峰强度明显增加. Xu 等^[11] 将 960 cm⁻¹ 处的吸收峰作为分子筛骨架不对称性的评价, 并认为 960 cm⁻¹ 处的峰强度相对于 810 cm⁻¹ 处峰强度的增加是由于其它元素原子进入介孔分子筛

表 1 MSU-1 和 Cr-MSU-1 的表面性质和结构参数

Table 1 Textural properties and structural parameters of MSU-1 and Cr-MSU-1

Sample	d_{10}/nm	Surface area (m ² ·g ⁻¹)	$d_{\text{pore}}/\text{nm}$	$V_{\text{pore}}/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	Wall thickness (nm)
MSU-1	4.51	963.6	2.57	0.62	1.94
Cr-MSU-1	4.75	941.0	2.70	0.63	2.05

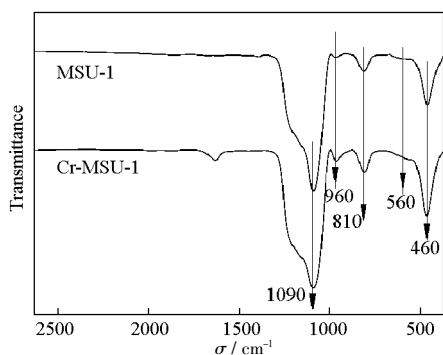


图4 MSU-1和Cr-MSU-1的FT-IR图谱

Fig.4 FT-IR patterns of MSU-1 and Cr-MSU-1

骨架使其不对称性增加所致。按照 Xu 等的观点并结合前面 XRD 分析中 Cr-MSU-1 的 2θ 较 MSU-1 略向低角度偏移的结果, 可以认为本文中 Cr 被嵌入到了 MSU-1 骨架中。

图 5 给出了 Cr-MSU-1 的 UV-Vis 漫反射光谱。图中 445 和 610 nm 处没有出现 Cr(III) 的特征吸收峰, 260 和 370 nm 处的两个吸收峰对应 O—Cr(VI) 电荷迁移跃迁的吸收, 这表明 Cr-MSU-1 中的 Cr 大部分以四面体配位的 Cr(VI) 形式存在, 这一结论和 Takehira 等对 Cr-MCM-41 的研究结果相一致^[8]。图中 440 nm 处的弱肩峰可能源于聚合 Cr(VI) 物种^[12]。

2.3 Cr-MSU-1 的催化性能

图 6 给出了 CO₂ 在 Cr-MSU-1 催化剂上氧化乙烷脱氢制乙烯反应的催化性能。从图中可以看出, 随着反应温度的升高, CO₂ 和乙烷的转化率以及乙烯的产率逐渐增加, 乙烯的选择性虽略有下降, 但仍保持在 95% (摩尔分数, 下同) 以上; 650 °C 下乙烷的转化率、乙烯的选择性和产率可以分别达到 31.7%、96.1% 和 30.5%。前已述及, Cr-MSU-1 孔道呈立体交叉排列的蠕虫状结构, 比表面积和单位孔容分别高达 941.0 m²·g⁻¹ 和 0.63 cm³·g⁻¹, 有利于反应物分子

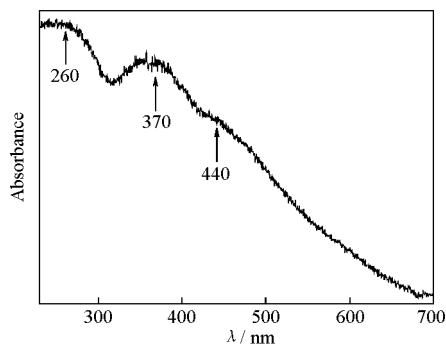


图5 Cr-MSU-1的DR UV-Vis图谱

Fig.5 DR UV-Vis spectrum of Cr-MSU-1 sample

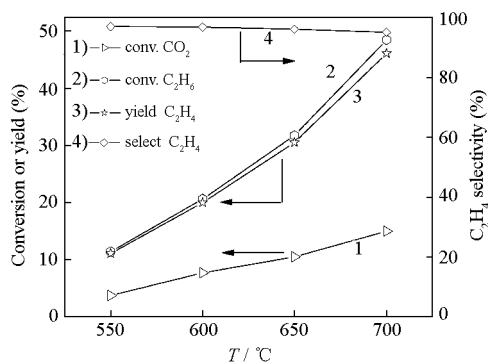


图6 Cr-MSU-1的催化性能

Fig.6 The catalytic performance of Cr-MSU-1

的扩散并提供较多的表面活性位, 从而促进了 CO₂ 氧化乙烷脱氢制乙烯反应的进行。

3 结论

以硅酸钠为硅源, 非离子型表面活性剂 A(E0), 为模板剂, 在 pH < 2 的室温条件下合成了介孔 Cr-MSU-1 分子筛。XRD、HRTEM、N₂ 吸附-脱附、FT-IR 和 DR UV-Vis 的研究结果证实, 引入 Cr 导致 MSU-1 分子筛的 XRD 特征峰略微向小角度移动, 但并不改变其结构和形貌, 介孔 Cr-MSU-1 分子筛中 Cr 大部分以 Cr(VI) 形式存在。以 Cr-MSU-1 为催化剂, 在 650 °C, 常压, CO₂/C₂H₆ 进料体积比为 3:1 的条件下进行 CO₂ 氧化乙烷的脱氢反应, 乙烷的转化率、乙烯的选择性和收率分别达到 31.7%、96.1% 和 30.5%, 显示了 Cr-MSU-1 在低碳烷烃脱氢领域中的良好应用前景。

References

- Kim, S. S.; Pauly, T. R.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Commun.*, **2000**: 835
- Li, Y.; Yang, J.; Tang, Y.; Bai, L.; Xiang, H. W.; Li, Y. W. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **2003**, **31**(2): 171 [李苑, 杨骏, 唐渝, 白亮, 相宏伟, 李永旺. *燃料化学学报(Ranliao Huaxue Xuebao)*, **2003**, **31**(2): 171]
- Yu, N. Y.; Gong, Y. J.; Wu, D.; Sun, Y. H.; Luo, Q.; Liu, W. Y.; Deng, F. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2004**, **20**(1): 81 [喻宁亚, 巩雁军, 吴东, 孙予罕, 罗晴, 刘午阳, 邓风. *物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(1): 81]
- Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J. *Science*, **1995**, **269**: 1242
- Zhai, S. R.; Wei, W.; Wu, D.; Sun, Y. H. *Acta Chimica Sinica*, **2004**, **62**(4): 442 [翟尚儒, 魏伟, 吴东, 孙予罕. *化学学报*

- (*Huaxue Xuebao*), **2004**, **62**(4): 442]
- 6 Zhai, S. R.; Wei, W.; Wu, D.; Sun, Y. H. *Catal. Lett.*, **2003**, **89** (3-4): 261
- 7 Deng, S.; Li, H. Q.; Zhang, Y. *Chinese Journal of Catalysis*, **2003**, **24**(10): 744 [邓双, 李会泉, 张懿. *催化学报(Cuihua Xuebao)*, **2003**, **24**(10): 744]
- 8 Takehira, K.; Ohishi, Y.; Shishido, T.; Kawabata, T.; Takaki, K.; Zhang, Q. H.; Wang Y. *J. Catal.*, **2004**, **224**: 404
- 9 Li, Y.; Yang, J.; Tang, Y.; Bai, L.; Xiang, H. W.; Li, Y. W. *Petrochemical Technology*, **2003**, **32**(8): 669 [李苑, 杨骏, 唐渝, 白亮, 相宏伟, 李永旺. *石油化工(Shiyou Huagong)*, **2003**, **32** (8): 669]
- 10 Bagshaw, S. A.; Kemmitt, T.; Milestone, N. B. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1998**, **22**: 419
- 11 Xu, R. R.; Pang, W. Q. *Chemistry-zeolites and porous materials*. Beijing: Science Press, 2004: 621 [徐如人, 庞文琴. *分子筛与多孔材料化学*. 北京: 科学出版社, 2004: 621]
- 12 Yuan, Z. Y.; Wang, J. Z.; Zhang, Z. L.; Chen, T. H.; Li, H. X. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**, **43**: 227
- 13 Sierra, L.; Guth, J. L. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**, **27**: 243

Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Mesoporous Cr-MSU-1*

LIU, Li-Cheng^{1,2} LI, Hui-Quan¹ CAI, Wei-Quan^{1,2} ZHANG, Yi¹

(¹The Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080; ²Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Mesoporous Cr-MSU-1 was successfully prepared by using sodium silicate, chromium nitrate, fatty alcohol polyoxyethylene ether (A(EO)₉) as the source of silicone, metal and mesostructure-directing agent, respectively. Cr-MSU-1 and MSU-1 were comparatively characterized by XRD, HRTEM, N₂ adsorption-desorption, FT-IR and DR UV-Vis techniques. No obvious differences on structural and textural properties between them were observed from XRD patterns and N₂ adsorption-desorption isotherms. The HRTEM image confirmed that Cr-MSU-1 took on wormlike mesostructure that was similar to MSU-1. In the FT-IR patterns, the introduction of Cr showed slight influence to adsorption bands of MSU-1 which indicated that Cr was incorporated into the framework of MSU-1. It is suggested from the DR UV-Vis spectra that Cr species mostly formed Cr(VI) in tetrahedral coordination in Cr-MSU-1. The Cr-MSU-1 catalyst performs well in the dehydrogenation of ethane with CO₂, resulting in the production of ethylene with a conversion of 31.7% and a selectivity of 96.1% at 650 °C.

Keywords: Mesoporous materials, Cr-MSU-1, Oxidative dehydrogenation, Ethane, Carbon dioxide