

## 适合 SBA-15 介孔材料工业化生产的改良方法

李艳荣<sup>1</sup>, 宋明娟<sup>1</sup>, 顾海芳<sup>2</sup>, 黄 曜<sup>2</sup>, 牛国兴<sup>1,\*</sup>, 赵东元<sup>1</sup>

<sup>1</sup>复旦大学化学系, 上海 200433

<sup>2</sup>复旦大学材料系, 上海 200433

**摘要:** 在 SBA-15 介孔材料 100 L 中试和 2 m<sup>3</sup> 工业放大合成基础上, 采用多次水解合并晶化、母液循环使用和以工业正硅酸乙酯 (TEOS) 原料为硅源三种改良方法, 提高 SBA-15 材料的合成效率, 减少废酸水排放和降低原料成本. 结果表明, 母液经加热蒸除乙醇至 5% 和工业原料 TEOS 经蒸除沸点低于 163 °C 的前馏分后使用, 在有效保证合成出结构性能良好 SBA-15 材料的同时, 可使生产效率提高 1 倍, 分别减少 50% 和 90% 三嵌段共聚物和盐酸用量, 且几乎无废水排放, 最终节约 SBA-15 原料成本约 60%. 这些改良方法有利于 SBA-15 材料工业生产时的环境保护和成本控制, 具有很高可行性.

**关键词:** SBA-15; 介孔材料; 工业生产; 成本控制; 母液循环; 环境友好

中图分类号: O643 文献标识码: A

收稿日期: 2012-03-17. 接受日期: 2012-04-16.

\*通讯联系人. 电话: (021)51630205; 传真: (021)51630307; 电子信箱: gxniu@fudan.edu.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2010CB226901); 国家自然科学基金 (20890123).

## Improved Synthesis of SBA-15 Mesoporous Silica Fitting for Industrial Production

LI Yanrong<sup>1</sup>, SONG Mingjuan<sup>1</sup>, GU Haifang<sup>2</sup>, HUANG Yao<sup>2</sup>, NIU Guoxing<sup>1,\*</sup>, ZHAO Dongyuan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China

<sup>2</sup>Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China

**Abstract:** On the basis of scale-up synthesis of SBA-15 silica in 100 L and 2 m<sup>3</sup> reactors, some improved methods were used to prepare SBA-15 silica by crystallizing under high ratio of SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, recycling mother liquid, and using the industrial raw material of TEOS as Si source. It is necessary to openly heat the mother liquid over 95 °C for 2 h to evaporate ethanol and distill the industrial material of TEOS to remove the fractions less than 163 °C before they are used. By these ways, almost no wastes of acid and water are discharged; 50% of P123 and 90% of HCl are saved, respectively, and the cost of SBA-15 greatly drops to 40% of the original. Furthermore, the preparation efficiency increases as twice as before. Therefore, they have great advantages in industrial production of SBA-15 silica for the purposes of environmental protection and cost control.

**Key words:** SBA-15; mesoporous silica; industrial production; cost control; recycling mother liquid; environmental benign

Received 17 March 2012. Accepted 16 April 2012.

\*Corresponding author. Tel: +86-21-51630205; Fax: +86-21-51630307; E-mail: gxniu@fudan.edu.cn

This work was supported by the National Basic Research Program of China (973 Program, 2010CB226901) and the National Natural Science Foundation of China (20890123).

SBA-15 材料具有较高的比表面积, 独特的介孔结构和较高的热、水热稳定性等优点, 因而广泛用作吸附剂、药物缓释剂和吸氢材料等<sup>[1~5]</sup>; 特别是其表面引入各种活性基团后, 在许多反应中表现出独特

的催化性能<sup>[6~14]</sup>. 最近, 我们将 AISBA-15 与 Y 分子筛复合材料用作重质石脑油加氢裂解催化剂的载体组分, 发现其表现出很好的催化性能. 在一段串联加氢裂化反应器 (200 ml) 中, 维持 350 °C 以上馏分

转化率高于 74% 时, 在 385 °C 下, 液收选择性高于 98%, 芳潜含量高达 45.6%, 尾油的芳烃指数 (BMCI 值) 低于 3.8%, 且催化剂运行 1500 h 仅温升 1 °C, 具有很好稳定性. 因此, SBA-15 材料在重质油加氢裂解上已具有很好的工业应用前景, 这也促使我们关注其工业化生产过程中的合成效率、成本和环境友好.

我们曾按小试方案<sup>[15]</sup>, 在 100 L 和 2 m<sup>3</sup> 规模进行 SBA-15 材料的放大生产, 发现有三点不足: (1) 成本太高. 仅原料成本就高达 40 万元/吨以上. (2) 生产效率低. 受 SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 固液比限制, 2 m<sup>3</sup> 反应器中, 一个生产周期 (约 3 d) 只能生产 SBA-15 约 30 kg. (3) 产生大量废酸水. 合成 1 吨 SBA-15, 可产生约 55 吨含 HCl (1.5 mol/L) 的废水. 这些问题将直接影响 SBA-15 材料工业应用的推广.

虽然已有多种改良方法, 包括改变物料 pH 值、晶化温度、模板剂类型等, 丰富了 SBA-15 材料的合成手段<sup>[16-22]</sup>; 但其中真正能同时解决以上三个问题, 并付之于工业生产的却很少.

本文在 SBA-15 材料合成工业放大的基础上, 通过多次水解产物合并晶化、母液循环使用和采用工业正硅酸乙酯 (TEOS) 原料为硅源等改良方法, 提高单釜生产能力, 降低原料成本和减少废物排放. 同时, 对影响母液和工业级 TEOS 原料使用的因素进行了研究.

## 1 实验方法

### 1.1 SBA-15 材料的合成

(1) 放大合成<sup>[15]</sup>: 在 100 L 反应釜中加入 79.5 kg 水, 13.3 kg 浓盐酸和 2.67 kg 三嵌段 P123 模板剂, 35~38 °C 下搅拌以溶解 P123 (约 8 h), 加入 5.53 kg 试剂级 TEOS, 搅拌水解 12 h 后, 在 100 °C 密闭搅拌晶化 48 h. 冷却后离心, 冲洗一次, 经干燥, 550 °C 焙烧 4 h, 得 1.475 kg SBA-15(100 L,AR) 样品, 得率 92.5%. 2 m<sup>3</sup> 反应釜中, 相同条件下按比例放大, 得样品 SBA-15(2000 L,AR).

(2) 多次水解合并晶化方式: 以试剂级 TEOS 为硅源, 100 L 反应釜中, 按 (1) 方法先分别进行 4 次水解反应, 离心分离水解产物备用, 待第五次水解完成后, 加入这些分离的水解产物, 合并并在 100 °C 晶化 48 h. 经干燥、焙烧后, 得样品 SBA-15-He(100

L,AR). 相似地, 在 2 m<sup>3</sup> 反应釜中放大制得样品 SBA-15-He(2000 L,AR).

(3) 母液循环方式: 敞口加热母液, 待温度高于 95 °C 时保持 2 h, 以除去溶液中的乙醇 (可冷凝回收). 冷却至 35~38 °C, 向母液中补加 50% P123, 10% 浓 HCl 和适量水后, 按 (1) 方式, 在 100 L 反应釜合成 SBA-15 材料. 母液循环 5 次后, 得产品 SBA-15-5<sup>th</sup>(100 L,AR). 同法在 2 m<sup>3</sup> 反应釜中, 母液循环 4 次, 得样品 SBA-15-4<sup>th</sup>(2000 L,AR).

(4) 工业 TEOS 原料为硅源: 用工业 TEOS 原料代替试剂 TEOS. 使用前先预蒸馏, 除去沸点低于 163 °C 的前馏分 (约占 12%), 其余作为硅源. 与 (1) 相同, 在 100 L 反应釜合成, 得样品 SBA-15(100 L,Tech).

(5) 组合改良方法: 以预处理的工业 TEOS 为硅源, 按 (3) 方式进行母液 5 次循环, 再按 (2) 步骤在 100 L 反应釜中合并晶化, 得产品 SBA-15-He-5<sup>th</sup>(100 L,Tech).

### 1.2 样品的表征

X 射线衍射 (XRD) 谱由 Bruker D4 型 X 射粉末衍射仪测定. Cu K<sub>α</sub> 射线源, 管压 40 kV, 管流 40 mA. 样品的 N<sub>2</sub> 吸附等温线在 Micromeritics Tristar 3020 型分析仪上于 -196 °C 测定. BET 法计算样品的比表面积, BJH 法计算孔径分布, 孔体积根据相对压力为 0.995 处的吸附计算得到, 微孔利用 V-t plot 的方法进行分析. 透射电镜 (TEM) 照片在 JEOL 2011 型电镜上完成, 工作电压 200 kV. 扫描电镜 (SEM) 在 Philip XL 30 型扫描电镜上完成, 工作电压 20 kV. <sup>29</sup>Si 核磁共振谱 (NMR) 在德国 Bruker DSX-300 型上测得. 共振频率 59.627 MHz, 射频场强度 50 kHz, 脉冲宽度 2.5 μs, 采样次数 1800. 盐酸和乙醇浓度分别采用化学滴定法和 Agilent 6890 型气相色谱法测定. 溶液中 P123 和 SiO<sub>2</sub> 含量由重量法测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 多次水解合并晶化合成 SBA-15 材料

SBA-15 介孔材料的形成经历 SiO<sub>x</sub> 与 P123 胶束自组装和胶束表面 SiO<sub>x</sub> 物种间交联两个过程<sup>[15,23]</sup>. 只有当模板剂浓度大于其临界胶束浓度、形成有效胶束, 并与 SiO<sub>2</sub> 保持一定比例, 才能保证

SiO<sub>x</sub> 规则、致密排列于胶束表面, 形成有序介孔材料. 因此, 在自组装阶段, 减少水量和增加 TEOS 投料量, 势必会改变 P123 胶束和 SiO<sub>x</sub> 的排列, 导致合成失败.

但水热晶化过程主要是利用高温增强胶束表面有序排列 SiO<sub>x</sub> 物种间的交联, 该过程不涉及胶束重排, SiO<sub>x</sub> 与 P123 自组装结构相对稳定. Pan 等<sup>[24]</sup> 采用 pH 调整方法, 先在强酸介质中完成 SiO<sub>x</sub> 与 P123 胶束的自组装, 然后中和, 在 pH = 4 条件下水热晶化, 以提高 SBA-15 材料的水热稳定性. Shen 等<sup>[25]</sup> 则采用“干法”晶化合成 SBA-15 材料. 我们曾将分离后的水解产物置于不同介质中进行水热晶化, 包括水解母液、新鲜配置的含足量 P123 和不含 P123 的 2 mol/L 盐酸溶液、pH = 4 的盐酸溶液, 并改变多种固液比, 结果均获得介观有序度完好的 SBA-15 材料. 这些结果表明, 相比于 SBA-15 材料自组装过程, 其晶化过程对环境的敏感度和要求较低, 轻微改变其环境性质, 比如减少母液量, 增加固液比, 不会明显破坏 SBA-15 材料的结构有序性.

因此, 我们将 SBA-15 材料合成时的水解、晶化过程进行分解: 先进行 5 次正常水解, 然后将所有水解产物合并, 在一份母液中晶化, 通过提高水热晶化过程的固液比来提高单釜合成效率.

图 1(a) 为不同方法合成 SBA-15 材料的 XRD 谱. 由图可见, SBA-15-He(100 L,AR) 样品在  $2\theta = 0.9^\circ$  和  $1.5^\circ \sim 2.0^\circ$  处清晰出现三个分别归属于六方结构 (空间群  $p6mm$ ) (100), (110) 和 (200) 晶面的衍射

峰, 说明该材料具有规整六方介观结构<sup>[15,26]</sup>. 其衍射峰形状、位置和强度与小试 SBA-15 样品 (Normal) 和 100 L 放大 SBA-15(100 L,AR) 样品的非常相似, 表明合并晶化不会明显影响 SBA-15 材料的结构有序性.

由 SBA-15-He(100 L,AR) 样品的低温 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线 (图 1(b)) 可见, 该样品具有典型的 IV 型等温线和 H<sub>1</sub> 型滞后环, 表明其具有类似 SBA-15 材料的规整柱状介孔.

由 SBA-15-He(100 L,AR) 样品的 TEM 照片 (图 2) 可以清晰看到这些有序规整的介孔. 另外, 该样品的比表面积为 583 m<sup>2</sup>/g, 最可几孔径为 6.3 nm (见表 1), 与 SBA-15-Normal 及 SBA-15(100 L,AR) 样品非常接近, 甚至晶体形貌也均为麦穗状.

如图 3 所示, SBA-15-He(100 L,AR) 样品在  $\delta = -101$  和  $-110$  处分别出现 (SiO)<sub>3</sub>\*SiOH(Q<sub>3</sub>) 和 (SiO)<sub>4</sub>\*Si(Q<sub>4</sub>) 的信号峰<sup>[27]</sup>, 其 Q<sub>4</sub>/Q<sub>3</sub> 比为 4.71, 与 SBA-15-Normal 样品 (4.61) 和 SBA-15(100 L,AR) 样品的 (4.76) 很接近, 表明合并晶化下, 母液量减少不会影响硅物种间的有效交联.

以上结果表明, 将 5 次水解产物合并在一份母液中晶化, 所得样品晶化程度和结构与常规方法相似. 实际上, 水解产物的合并次数并不只局限在“5 次”, 母液量也不只固定在“一份”, 其固液比可在很宽范围内调整, 只要搅拌设备能充分保证物料均匀, 以及产品混合物具有良好的流动性, 容易放料即可.

常规方法合成一批 SBA-15 材料需 3 d, 其中溶

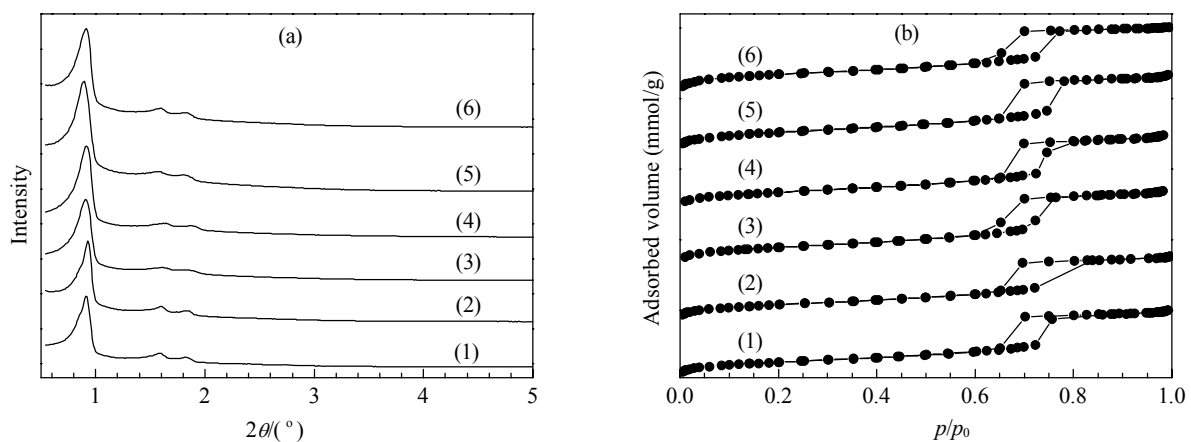


图 1 100 L 反应釜中不同改良方法合成的 SBA-15 材料的 XRD 谱和低温 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线

Fig. 1. XRD patterns (a) and N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms (b) of SBA-15 samples. (1) Normal; (2) SBA-15(100 L,AR); (3) SBA-15-He(100 L,AR); (4) SBA-15-5<sup>th</sup>(100 L,AR); (5) SBA-15(100 L,Tech); (6) SBA-15-5<sup>th</sup>-He(100 L,Tech).

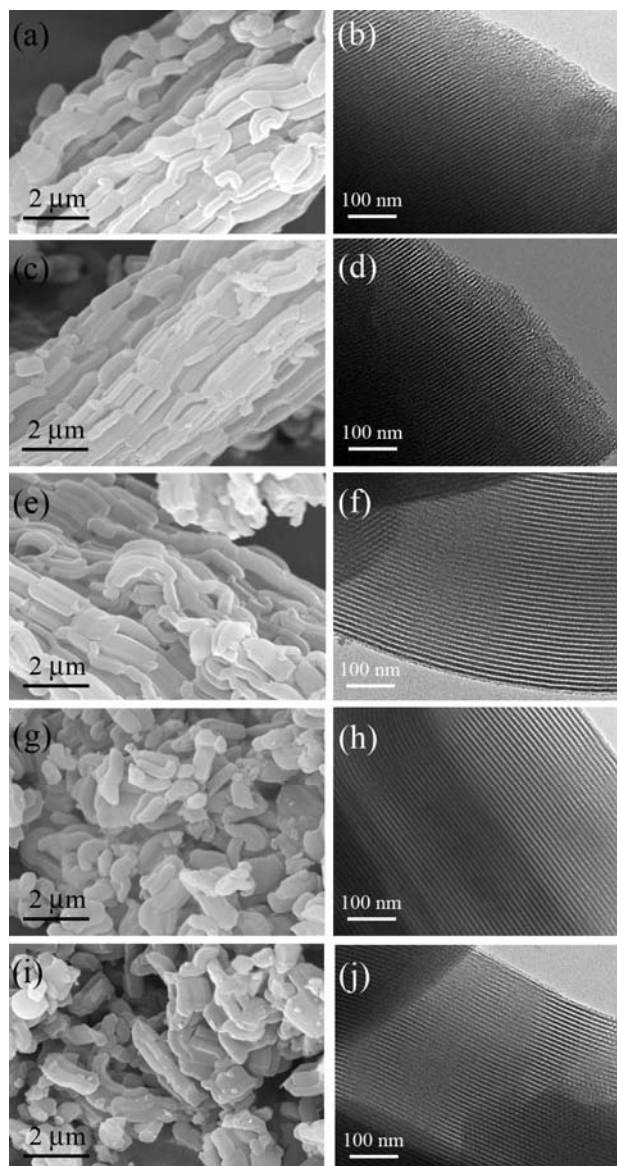


图 2 100 L 反应釜中不同改良方法合成的 SBA-15 材料的 SEM 和 TEM 照片

Fig. 2. SEM (a, c, e, g, and i) and TEM (b, d, f, h, and j) images of SBA-15(100 L,AR) (a, b), SBA-15-He(100 L,AR) (c, d), SBA-15-5<sup>th</sup>(100 L,AR) (e, f), SBA-15(100 L,Tech) (g, h), and SBA-15-5<sup>th</sup>-He(100 L,Tech) (i, j) samples.

解 P123 和水解 TEOS 需 1 d, 晶化需 2 d. 合成 5 批, 则需 15 d. 若合并 5 次水解产物, 一次晶化, 则在相同反应釜中合成 5 批, 仅需 7 d (其中 5 d 用于 5 批次的 P123 溶解和 TEOS 水解, 晶化 2 d), 仅原来的一半, 即单釜生产 SBA-15 材料的效率提高 1 倍.

## 2.2 母液循环方式合成 SBA-15 材料

如图 1 所示, SBA-15-5<sup>th</sup>(100 L, AR) 样品在  $2\theta = 0.9^\circ$  和  $1.5^\circ \sim 2.0^\circ$  处也清晰呈现六方相介观结构的

表 1 不同改良方法合成的 SBA-15 材料的结构参数

Sample	Si source	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{t}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	Pore size (nm)	Yield (%)
SBA-15-Normal*	AR	521	0.86	6.4	> 90
SBA-15(100 L,AR)	AR	553	0.83	6.4	> 90
SBA-15-He(100 L,AR)	AR	583	0.94	6.3	> 90
SBA-15-5 <sup>th</sup> (100 L,AR)	AR	549	0.93	6.3	> 90
SBA-15(100 L,Tech)	industrial material	644	0.98	6.4	> 90
SBA-15-He-5 <sup>th</sup> (100 L,Tech)	industrial material	685	0.88	6.5	> 90
SBA-15(2000 L,AR)	AR	862	1.12	8.7	> 90
SBA-15-He(2000 L,AR)	AR	831	1.20	9.5	> 90
SBA-15-4 <sup>th</sup> (2000 L,AR)	AR	817	1.13	9.3	> 90

\*Prepared in a 100 ml reactor as Ref [15].

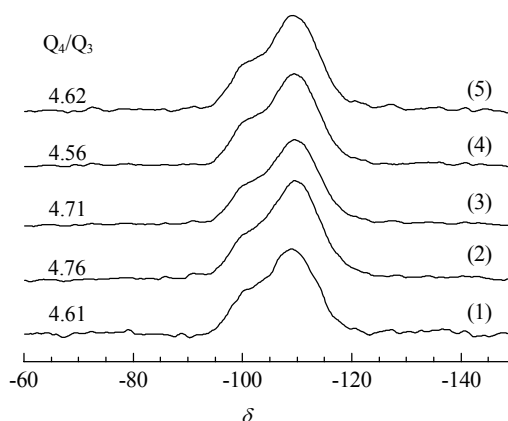


图 3 100 L 反应釜中不同改良方法合成的 SBA-15 材料的  $^{29}\text{Si}$  NMR 谱

Fig. 3. Solid state  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of different SBA-15 samples. (1) Normal; (2) SBA-15(100 L,AR); (3) SBA-15-He(100 L,AR); (4) SBA-15-5<sup>th</sup>(100 L,AR); (5) SBA-15(100 L,Tech).

(100), (110) 和 (200) 晶面衍射峰, 且强度很高; 同时还出现 IV 型吸附-脱附等温线和  $H_1$  型滞后环. 其比表面积为  $549 \text{ m}^2/\text{g}$ , 最可几孔径为  $6.3 \text{ nm}$  (见表 1). 另外, 由图 2 可观察到这些规整的介孔, 其形貌也为麦穗状. 该样品的  $^{29}\text{Si}$  NMR 谱中的  $Q_4/Q_3$  比为 4.56, 与 SBA-15(100 L,AR) 样品的均很接近 (见图 3). 这说明母液经 5 次循环, 依然能合成出介观有序度高、交联性好的 SBA-15 材料, 其结构参数几乎不受母液循环次数的影响.

实际上, 以上成功循环母液得益于对母液中乙醇的有效脱除.

我们曾直接回用母液 (不脱除乙醇), 在补加 50% P123, 10% HCl 和适量水后, 合成 SBA-15 材

料. 结果发现, 母液循环至第二次时, 样品有序性明显变差; 第三次循环时, 几乎观察不到样品的小角衍射峰. 测试发现, 第一、二和三次循环母液中, 乙醇含量分别为 4.85%, 9.1% 和 16.2%. 可见, 随着母液循环次数增加乙醇含量成倍增加. 这是由于 TEOS 水解释放出相应量的乙醇所致.

作为有机溶剂, 乙醇对 P123 三嵌段聚合物的疏水 PPO 链有很好溶解性<sup>[28]</sup>; 在水溶液中, 它更容易分布在 P123 胶束疏水 PPO 核内, 从而减少 PPO 核的疏水性. 乙醇浓度高时, 会严重影响 P123 胶束规整排列, 使 SBA-15 材料的有序度变差<sup>[20,29,30]</sup>. 这也是母液不宜直接回用的主要原因. 因此, 要成功回用母液, 必须解决母液循环使用时乙醇累积的问题.

乙醇-水共沸物的沸点为 78.2 °C, 其中含 96% 乙醇, 加热可除去溶液中大部分乙醇, 至 95 °C 时溶液中乙醇含量将低于 5%<sup>[31]</sup>. 因此, 每次回用前, 将母液加热至 95 °C 以上保持 2 h. 共收集蒸馏物约 15 kg, 其中含乙醇约 4.5 kg. 测试表明, 处理后的循环母液中乙醇含量均维持在 5% 左右, 而低含量乙醇 (~5%) 对 SBA-15 材料合成的影响很小. 所以这种加热处理方法能很好地保证母液的循环使用, 而其能耗和处理时间可忽略不计, 因为该步可与晶化过程合并完成.

定量分析表明, 第一次循环的母液中含 1.43% P123, 1.32 mol/L 的 HCl 和 0.04% SiO<sub>2</sub>, 分别相当于各自投料量的 51.8%, 92.0% 和 2.1%. 这些 P123 和 HCl 可继续用作下次合成的原料. 因此, 每次母液回用时, 只补加 50% P123 和 10% HCl.

如表 2 所列, 母液循环不仅减少了废液排放, 而且可节约 50% P123 和 90% HCl 用量, 使 SBA-15 的原料成本锐减 17%, 体现出很好经济性和环境友好性.

### 2.3 工业 TEOS 原料为硅源合成 SBA-15 材料

由表 2 可见, 分析纯 TEOS 占总原料成本 59% 以上. 若使用相对廉价的工业 TEOS, 则可在不改变工艺的前提下, 有效降低 SBA-15 的成本, 但目前尚未见文献报道.

我们曾将工业 TEOS 用作硅源直接合成, 但无法得到介观高度有序的 SBA-15 产品. 经蒸馏发现, 工业 TEOS 原料的沸程很宽, 沸点低于 163 °C 的馏分约占 12%, 165~173 °C 的馏分占 78%, 而高于 173 °C 的约占 10%. 如果只利用与 TEOS 沸点相近 (163~173 °C) 的馏分, 不仅原料利用率低, 而且耗能高. 因此, 我们将沸点高于 163 °C 的馏分全作为硅源使用.

由图 1 可见, SBA-15(100 L, Tech) 样品具有很强小角衍射峰, 以及 IV 型 N<sub>2</sub> 低温吸附-脱附等温线和 H<sub>1</sub> 滞后环, 其比表面积上升至 644 m<sup>2</sup>/g, 最可几孔径为 6.4 nm; TEM 照片清晰呈现这些规整的介孔. <sup>29</sup>Si NMR 谱表明其 Q<sub>4</sub>/Q<sub>3</sub> 比为 4.62, 也与 SBA-15(100 L, AR) 样品相近. 可见, 所获 SBA-15 产品具有相似的孔结构, 高度的介观有序性和完好的交联度. 此处成功的关键是预先蒸除 TEOS 中低沸点有机物 (如乙醇等), 因为它们会像母液循环使用时乙醇累积一样, 影响 P123 胶束的有效组装.

由样品的 SEM 照片 (图 2) 可见, 其形貌为分散

表 2 各种改良方法合成 SBA-15 材料的原料成本<sup>a</sup>

Table 2 Material costs of SBA-15 silicas prepared by various improved methods

Sample	P123 <sup>b</sup> (kg)	TEOS (kg)		HCl <sup>e</sup> (kg)	Time <sup>f</sup> (d)	Cost <sup>g</sup> (Yuan/ton)	Cost ratios (%)
		AR <sup>c</sup>	TP <sup>d</sup>				
SBA-15-Normal	1810	3748	—	9014	15	403000	100.0
SBA-15-He(100,AR)	1810	3748	—	9014	7	403000	100.0
SBA-15-5 <sup>th</sup> (100,AR)	1086	3748	—	2524	15	335000	83.1
SBA-15(100 L, Tech)	1810	—	3748	9014	15	231000	57.3
SBA-15-He-5 <sup>th</sup> (100 L, Tech)	1086	—	3748	2524	7	163000	40.4

<sup>a</sup>Calculated as one ton production of SBA-15 with 92.5% of yield.

<sup>b</sup>Bought from BASF SE, Germany, 85 yuan/kg as 400 kg of the order.

<sup>c</sup>Analytical reagent of TEOS, 64 yuan/kg of actual price.

<sup>d</sup>Industrial material of TEOS, 18000 yuan/ton of actual price, which has been deducted the loss of fractions less than 163 °C.

<sup>e</sup>Industrial concentrated hydrochloric acid, 1000 yuan/ton of actual price.

<sup>f</sup>Total time for 5 times of SBA-15 preparation in a 100 L reactor.

<sup>g</sup>Calculated according to the actual price and consumption of materials.

状颗粒, 不同于用试剂 TEOS 合成的麦穗状颗粒堆积. 这与硅源的性质不同有关. 工业 TEOS 原料中含一些高沸点的多聚有机硅物, 它们可能会影响  $\text{SiO}_x$  在胶束表面的排列行为. 为确定其形貌对样品水热稳定性的影响, 将 SBA-15(100 L,AR) 和 SBA-15(100 L,Tech) 样品在  $100^\circ\text{C}$  沸水中回流 7 d. 结果显示, 两者的比表面积分别急剧下降至  $176$  和  $189\text{ m}^2/\text{g}$ , 但彼此差别并不明显, 表明这种形貌差异对样品水热稳定性的影响并不大.

#### 2.4 组合改良方法合成 SBA-15 材料

为集中发挥优势, 将工业 TEOS 为硅源、母液循环使用和多次水解合并晶化三种改良方法进行组合, 用于 SBA-15 材料合成.

如图 1 和图 2 所示, SBA-15-He-5<sup>th</sup>(100 L,Tech) 样品同样具有规整有序的介孔结构, 其比表面积上升至  $685\text{ m}^2/\text{g}$ , 最可几孔径依然为  $6.5\text{ nm}$ . 另外, 该样品的形貌也因采用工业 TEOS 为硅源而呈分散状颗粒, 与上文结果非常一致.

综上所述, 三者改良方法组合可合成出结构有序的 SBA-15 材料. 由表 2 可见, 这种组合方式合成 SBA-15, 不仅生产效率可提高 1 倍, 废水排放急剧减少, 而且原料成本降至  $16.3$  万元/吨, 仅为改良前的  $40.4\%$ . 在经济上, 已使 SBA-15 材料具备实际工业应用前景.

#### 2.5 改良方法在 $2\text{ m}^3$ 工业反应釜中的放大试验

由图 4 可见, SBA-15(2000 L,AR), SBA-15-He(2000 L,AR) 和 SBA-15-4<sup>th</sup>(2000 L,AR) 样品均出

现很强的代表六方介观结构的衍射峰, 其低温  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线也均呈现 IV 型等温线和  $\text{H}_1$  型滞后环, 且形状比  $100\text{ L}$  中试样品更加完美, 比表面积均超过  $800\text{ m}^2/\text{g}$ , 最可几孔径在  $9.0\text{ nm}$ , 大于  $100\text{ L}$  中试样品的.

如图 5 所示, 由于采用试剂 TEOS 为硅源, 样品形貌均为麦穗状颗粒堆积, 与小试和  $100\text{ L}$  中试结果一致.

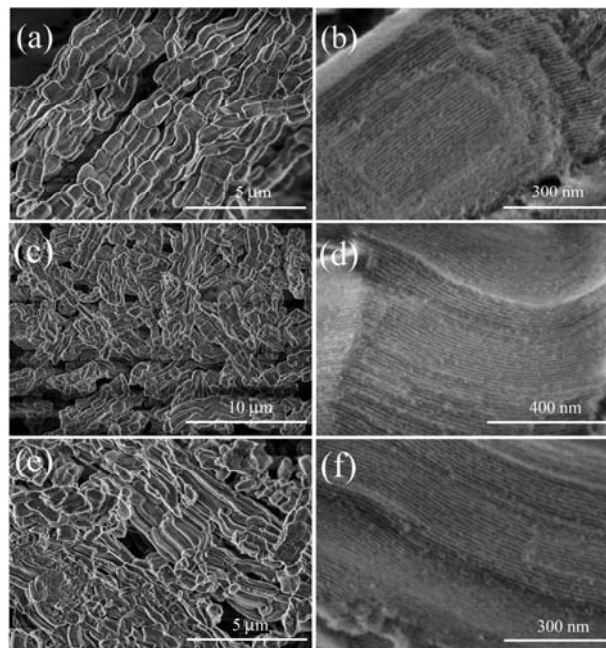


图 5  $2\text{ m}^3$  反应釜中不同改良方法合成的 SBA-15 材料的 SEM 照片

Fig. 5. SEM images of SBA-15(2000 L,AR) (a, b), SBA-15-He(2000 L,AR) (c, d), and SBA-15-4<sup>th</sup>(2000 L,AR) (e, f) samples.

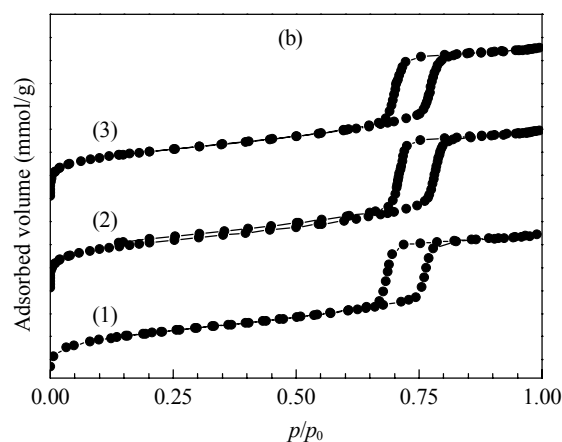
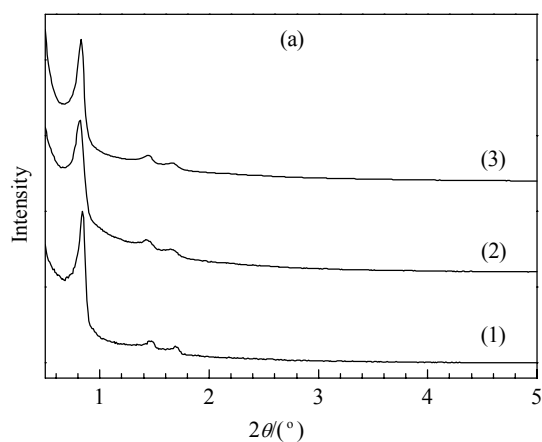


图 4  $2\text{ m}^3$  反应釜中不同改良方法合成的 SBA-15 材料的 XRD 谱和低温  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线

Fig. 4. XRD patterns (a) and  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms (b) of SBA-15(2000 L,AR) (1), SBA-15-He(2000 L,AR) (2), and SBA-15-4<sup>th</sup>(2000 L,AR) (3) samples.

受时间和费用限制, 在 2 m<sup>3</sup> 反应釜中虽只进行了常规放大、5 次水解合并晶化和母液 4 次循环的三种合成方法, 但足已说明这些改良方法不仅适合于实际工业生产, 且不存在放大“负效应”; 相反, 由于工业设备搅拌效果更好、温度控制更精确、运行更稳定, 使产品具有更完整的介观结构。

### 3 结论

利用多次水解合并晶化、母液循环利用和以工业 TEOS 原料为硅源均可合成出介观有序性好、结晶度高、结构相近的 SBA-15 材料。三者组合可使合成效率提高 1 倍, 节约 50% P123 和 90% 盐酸用量, 最终原料成本降低约 60%, 且能大幅度减少废酸水和废物排放。母液和 TEOS 原料中的乙醇等有机溶剂在水解体系中累积高于 10% 之后, 会严重影响所得 SBA-15 材料的介观有序性。通过加热母液脱除乙醇和预蒸馏工业 TEOS 原料, 除去轻组分可有效保障 SBA-15 材料的成功合成。这些改良方法不仅高效、经济和环保, 且具有很高可操作性, 为 SBA-15 材料大规模工业生产奠定了基础。

### 参 考 文 献

- 1 Ma X L, Wang X X, Song C S. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**: 5777
- 2 Acatrinei A I, Hartl M A, Eckert J, Falcao E H L, Chertkov G, Daemen L L. *J Phys Chem C*, 2009, **113**: 15634
- 3 Tao Z M, Toms B, Goodisman J, Asefa T. *ACS Nano*, 2010, **4**: 789
- 4 Thomas A, Goettmann F, Antonietti M. *Chem Mater*, 2008, **20**: 738
- 5 Wang H J, Jeong H Y, Imura M, Wang L, Radhakrishnan L, Fujita N, Castle T, Terasaki O, Yamauchi Y. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**: 14526
- 6 Biswas P, Narayanasarma P, Kotikalapudi C M, Dalai A K, Adjaye J. *Ind Eng Chem Res*, 2011, **50**: 7882
- 7 Gu J L, Huang Y, Elangovan S P, Li Y S, Zhao W R, Toshio L, Yamazaki Y, Shi J L. *J Phys Chem C*, 2011, **115**: 21211
- 8 袁金芳, 李健生, 王放, 孙秀云, 沈锦优, 韩卫清, 王连军. 催化学报 (Yuan J F, Li J Sh, Wang F, Sun X Y, Shen J Y, Han W Q, Wang L J. *Chin J Catal*), 2011, **32**: 1069
- 9 苏继新, 张慎平, 马丽媛, 屈文, 张明博. 催化学报 (Su J X, Zhang Sh P, Ma L Y, Qu W, Zhang M B. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 839
- 10 Sayah R, Glegola K, Framery E, Dufaud V. *Adv Synth Catal*, 2007, **349**: 373
- 11 El Hankari S, El Kadib A, Finiels A, Bouhaouss A, Moreau J J E, Crudden C M, Brunel D, Hesemann P. *Chem Eur J*, 2011, **17**: 8984
- 12 张飞豹, 张蔡华, 邓元, 徐利文, 邱化玉, 来国桥, 蒋剑雄. 化学学报 (Zhang F B, Zhang C H, Deng Y, Xu L W, Qiu H Y, Lai G Q, Jiang J X. *Acta Chim Sin*), 2010, **68**: 443
- 13 Escamilla-Perea L, Nava R, Pawelec B, Rosmaninho M G, Peza-Ledesma C L, Fierro J L G. *Appl Catal A*, 2010, **381**: 42
- 14 刘静瑜, 陆海孟, 凌正国, 史立华, 许波连, 范以宁. 催化学报 (Liu J Y, Lu H M, Ling Zh G, Shi L H, Xu B L, Fan Y N. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 206
- 15 Zhao D Y, Feng J L, Huo Q, Melosh N, Fredrickson G H, Chmelka B F, Stucky G D. *Science*, 1998, **279**: 548
- 16 Palani A, Wu H Y, Ting C C, Vetrivel S, Shanmugapriya K, Chiang A S T, Kao H M. *Microporous Mesoporous Mater*, 2010, **131**: 385
- 17 Lawrence C, Thielemans W, Mokaya R. *J Mater Chem*, 2010, **20**: 320
- 18 赵昕, 沈健. 工业催化 (Zhao X, Shen J. *Ind Catal*), 2007, **15**(9): 62
- 19 Kosuge K, Sato T, Kikukawa N, Takemori M. *Chem Mater*, 2004, **16**: 899
- 20 Chen S Y, Cheng S. *Chem Mater*, 2007, **19**: 3041
- 21 Cui X G, Zin W C, Cho W J, Ha Ch S. *Mater Lett*, 2005, **59**: 2257
- 22 罗永明, 侯昭胤, 郑小明. 化学学报 (Luo Y M, Hou Zh Y, Zheng X M. *Acta Chim Sin*), 2007, **65**: 1481
- 23 Calvillo L, Celorrio V, Moliner R, Cabot P L, Esparbé I, Lázaro M J. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, **116**: 292
- 24 Pan D H, Yuan P, Zhao L Z, Liu N, Zhou L, Wei G F, Zhang J, Ling Y C, Fan Y, Wei B Y, Liu H Y, Yu C Z, Bao X J. *Chem Mater*, 2009, **21**: 5413
- 25 Shen S C, Chen F X, Chow P S, Phanapavudhikul P, Zhu K W, Tan R B H. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, **92**: 300
- 26 Zhao D Y, Huo Q, Feng J, Chmelka B F, Stucky G D. *J Am Chem Soc*, 1998, **120**: 6024
- 27 Sindorf D W, Maciel G E. *J Phys Chem*, 1982, **86**: 5208
- 28 Alexandridis P, Yang L. *Macromolecules*, 2000, **33**: 5574
- 29 Ganguly R, Aswal V K, Hassan A P, Gopalakrishnan I K, Yakhmi J V. *J Phys Chem B*, 2005, **109**: 5653
- 30 Poyraz A S, Dag O. *J Phys Chem C*, 2009, **113**: 18596
- 31 程能林. 溶剂手册. 北京: 化学工业出版社 (Cheng N L. *Solvents Handbook*. Beijing: Chemical Industry Press), 1994. 288