

# 磺酸化介孔二氧化硅的合成及催化苯甲醛和乙二醇的加成反应

胡 建,夏成波,彭 静,郑净植<sup>\*</sup>

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**以 CTAB 为模板剂,通过溶胶—凝胶法制备了介孔二氧化硅,将聚(苯乙烯—二乙烯苯)包覆在介孔二氧化硅表面,并进行磺酸化制备了一种新型的固体酸催化剂;通过 FT-IR、TGA、TEM 等表征方法对合成的磺酸化介孔二氧化硅进行了表征.结果表明:表面聚合物基团和磺酸根基团成功地引入到了二氧化硅表面,磺酸化的介孔二氧化硅具有较好的孔道有序结构.磺酸化介孔二氧化硅对苯甲醛和乙二醇的加成反应表现出了较高的酸催化性能.

**关键词:**介孔二氧化硅;聚合反应;磺酸化;催化性能

**中图分类号:**TQ203.2

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2011.05.010

## 0 引 言

由于介孔二氧化硅孔径在 2~50 nm 可调,高孔隙率、高比表面积并且具有良好的机械及热稳定性,在催化、吸附、分离等方面具有很多潜在的应用<sup>[1-3]</sup>.在实际应用中须要对介孔二氧化硅的表面及孔道进行功能化处理,其中将强酸性基团( $-\text{SO}_3\text{H}$ )引入到介孔二氧化硅中作为固体酸材料,在一些反应中已取得了很好的催化活性<sup>[4-5]</sup>.目前这类材料常用的制备方法主要有共缩合法<sup>[6-7]</sup>和后接枝法<sup>[8-10]</sup>.如薛海霞等<sup>[6]</sup>通过水热合成法一步合成了具有不同疏水基团 $-\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_3)_2$ 和 $-(\text{CH}_3)_3$ 的双功能介孔固体酸 SBA-15- $\text{SO}_3\text{H}$  催化剂,并用于乙醇和乙酸的酯化反应,显示了较高的转化率和选择性;而后接枝法常见以下几种过程:如将疏基硅烷接枝在预先合成的介孔二氧化硅表面,然后用双氧水氧化,从而得到负载有机磺酸的固体酸<sup>[8]</sup>;陈静等<sup>[9]</sup>先将纯硅 MCM-41 与苯甲醇反应使其表面接枝苄基,再通过苄基与氯磺酸反应将苯磺酸接枝到介孔分子筛上,制备了  $\text{HSO}_3$ -苄基-MCM-41 固体酸;高国华等<sup>[10]</sup>利用后接枝法将含有磺酸基团的硅烷偶联剂引入 MCM-41,得到酸性介孔有机—无机杂化材料,在苯甲醛与乙二醇的加成反应中显示了较

好的催化活性.采用后接枝法虽然具有方法灵活的优点,但所能嫁接上的磺酸基团的数量受到二氧化硅表面活性羟基数量的限制;同时,由于孔道大小的制约,不是所有的内表面羟基都能得以利用,从而导致有机酸性基团不能均匀地接到载体上.另外,二氧化硅材料骨架的亲水性较强,在一些反应中容易吸附生成的水,从而造成反应活性中心的钝化,降低催化剂的活性和使用寿命.

最近在介孔二氧化硅孔道内包覆聚合物的方法受到人们的重视.如 Choi 等<sup>[11]</sup>通过改变乙烯基单体的种类、用量实现在介孔二氧化硅孔道内的自由基聚合,制备功能化的有机—无机复合介孔材料,并应用于吸附分离及有机催化,得到了一些有意义的结果.本文将聚(苯乙烯—二乙烯苯)包覆在介孔二氧化硅表面,接着进行磺酸化,得到了一种新型的介孔固体酸催化剂.用 FT-IR、TGA、TEM 等分析方法对合成的功能化介孔二氧化硅进行表征,用苯甲醛和乙二醇的加成反应考察磺酸基功能化介孔二氧化硅的催化性能.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),分析纯,天津市远航化学制品有限公司提供;正硅酸四乙酯

收稿日期:2011-00-00

基金项目:环境与化工清洁生产实验教学示范中心项目资助

作者简介:胡建(1963-),女,湖北武汉人,工程师.研究方向:化学实验及化学应用.

\* 通信联系人:郑净植,副教授,博士.研究方向:高分子复合材料.

(TEOS)、苯乙烯(SM)、二乙烯苯(DVB)、偶氮二异丁氰(AIBN),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司提供,苯乙烯和二乙烯苯使用前减压蒸馏;苯甲醛,乙二醇,分析纯,上海实验试剂有限公司提供。

## 1.2 磺酸化介孔二氧化硅的合成

1.2.1 介孔二氧化硅的制备 将CTAB、乙醇、氨水、蒸馏水按一定比例混合,室温剧烈搅拌下,往上述溶液中滴加正硅酸四乙酯(TEOS),待TEOS全部加完之后继续搅拌6 h,然后离心,用去离子水洗涤3次,100℃真空干燥12 h,最后将干燥的样品放入马弗炉中560℃焙烧6 h,即得到介孔二氧化硅。

1.2.2 磺酸化介孔二氧化硅的制备 将上述经过充分干燥的1.0 g介孔二氧化硅放入三口烧瓶中,抽真空以除去瓶内的空气。将1.0 mL的SM、0.25 mL的DVB、0.05 g的AIBN溶解在8 mL的苯中,然后用注射器将该混合液注入到上述处理过的二氧化硅中进行恒温吸附2 h,然后加热至75℃进行自由基聚合反应8 h。反应完毕后,用苯洗涤、离心3次,80℃真空干燥12 h,得 $\text{SiO}_2\text{-P}(\text{SM-DVB})$ 复合材料。

取 $\text{SiO}_2\text{-P}(\text{SM-DVB})$  0.1 g用5 mL浓硫酸在100℃进行磺酸化反应4 h后,冷却至室温,然后用蒸馏水充分洗涤、离心,产品在80℃下真空干燥12 h,得到磺酸化介孔二氧化硅 $\text{SiO}_2\text{-P}(\text{SM-DVB})\text{-SO}_3\text{H}$ 。

## 1.3 磺酸化介孔二氧化硅的表征

样品的红外光谱(FT-IR)在德国Bruker公司EQUINOX 55型红外光谱仪上进行,溴化钾压片;热失重分析在美国PE公司TGA-7型热失重分析仪上进行,升温速率10℃/min,氩气氛流速20 mL·min<sup>-1</sup>;透射电镜(TEM)在日本Tecnai G220型透射电镜上观察,加速电压200 kV。

用Hammett指示剂法测定样品的酸强度和算量。测定时先称取一定量的样品悬浮于苯中,隔绝水蒸气条件下加入几滴指示剂对间硝基甲苯,用正丁胺进行滴定,观察指示剂颜色的变化和正丁胺的消耗量。

## 1.4 磺酸化介孔二氧化硅的酸催化性能

将制备的磺酸化介孔二氧化硅作为苯甲醛和乙二醇加成反应的催化剂来考察其酸催化性能。称取0.1 g  $\text{SiO}_2\text{-P}(\text{SM-DVB})\text{-SO}_3\text{H}$ 于烧瓶中,依次加入7.6 mL苯甲醛、5.0 mL乙二醇和32 mL环己烷,100℃磁力搅拌反应一定时间。取样在北京分析仪器厂的SP-2000型气相色谱仪上进行

气相色谱分析。气相色谱测试条件:柱温150℃,气化室温度220℃,检测器温度220℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FT-IR 和酸性表征

图1为介孔二氧化硅与聚合物复合前后以及磺酸化后的红外光谱图。图1(a)在1 100 cm<sup>-1</sup>, 800 cm<sup>-1</sup>, 470 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰是介孔氧化硅骨架中的Si-O-Si键的特征振动峰,在3 500 cm<sup>-1</sup>处的峰为硅羟基的振动峰。图1(b)出现在2 930 cm<sup>-1</sup>的吸收峰为-CH<sub>2</sub>不对称和对称伸缩振动峰,1 480 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰为苯环C=C骨架振动峰,说明苯乙烯和二乙烯苯已经包覆在二氧化硅表面。图1(c)在1 350 cm<sup>-1</sup>处出现了磺酸基团的特征峰。

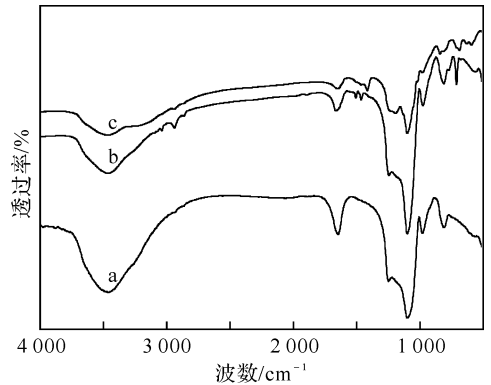


图1  $\text{SiO}_2$  (a),  $\text{SiO}_2\text{-P}(\text{SM-DVB})$  (b)和 $\text{SiO}_2\text{-P}(\text{SM-DVB})\text{-SO}_3\text{H}$  (c)的红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectras of  $\text{SiO}_2$  (a),  $\text{SiO}_2\text{-P}(\text{SM-DVB})$  (b) and  $\text{SiO}_2\text{-P}(\text{SM-DVB})\text{-SO}_3\text{H}$  (c)

酸强度通过指示剂法滴定得到。选用间硝基甲苯作为指示剂( $\text{pK}_a = -11.99$ ),颜色从黄褐色变为橙黄色,表明具有强酸性,而酸量为为1.2 mmol/g。

### 2.2 TEM 分析

图2为介孔二氧化硅磺酸功能化前后的透射电镜图。介孔二氧化硅颗粒形状为球形,且分散度较好{见图2(a)},内部孔道结构规则,孔直径和孔壁厚约为2—5 nm{见图2(b)}。在磺酸功能化以后,介孔二氧化硅颗粒内、外表面上均附有聚合物,并且二氧化硅仍保持原有的形貌和孔结构{见图2(c)和(d)}。

### 2.3 TGA 分析

图3为 $\text{SiO}_2\text{-P}(\text{SM-DVB})\text{-SO}_3\text{H}$ 的热失重曲线。材料在200℃之前失重大约为15%左右,是由于二氧化硅孔道内外吸附的水以及表面羟基缩合而失水造成的。在300~600℃之间的热失重大约为14%左右,这是由于在高温下苯乙烯与二乙烯

苯的分解造成的. 而复合材料中最终未分解部分约有 70% 左右, 为二氧化硅.

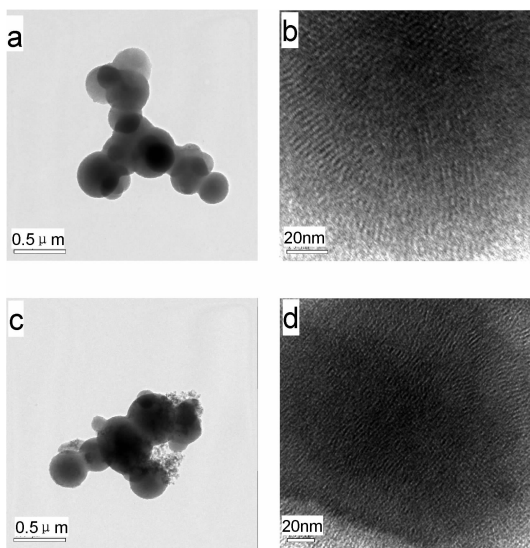


图 2  $\text{SiO}_2$  (a, b) 和  $\text{SiO}_2\text{-P(SM-DVB)-SO}_3\text{H}$  (c, d) 的 TEM 图  
Fig. 2 TEM spectras of  $\text{SiO}_2$  (a, b) and  $\text{SiO}_2\text{-P(SM-DVB)-SO}_3\text{H}$  (c, d)

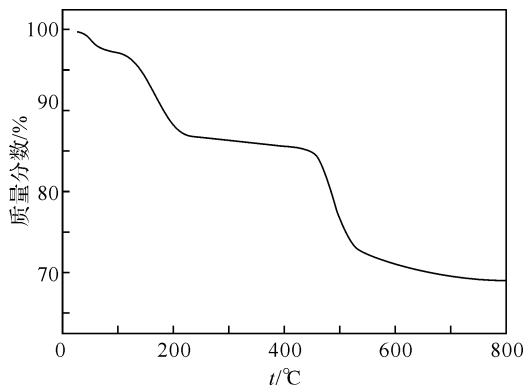


图 3  $\text{SiO}_2\text{-P(SM-DVB)-SO}_3\text{H}$  的 TGA 曲线  
Fig. 3 TGA curves of  $\text{SiO}_2\text{-P(SM-DVB)-SO}_3\text{H}$

#### 2.4 催化性能考察

图 4 为以  $\text{SiO}_2\text{-P(SM-DVB)-SO}_3\text{H}$  作为催化剂, 催化苯甲醛和乙二醇的加成反应的动力学曲线, 同时也研究了以工业离子交换树脂做催化剂, 在同样条件下催化苯甲醛和乙二醇的加成反应的动力学曲线. 结果表明以  $\text{SiO}_2\text{-P(SM-DVB)-SO}_3\text{H}$  做催化剂, 反应时间为 5 h, 苯甲醛的转化率为 66% 左右, 而同样条件下用工业离子交换树脂做催化剂, 苯甲醛的转化率只有 40%. 这主要是由于传统的磺酸树脂虽然酸量较高 (4.6 mmol/g), 但是比表面积比较低, 活性中心与反应底物不能充分接触所致. 而制备的介孔  $\text{SiO}_2\text{-P(St-DVB)-SO}_3\text{H}$  材料由于具有多孔结构而使其比表面积较大, 从而显示了较高的催化性能.

催化剂重复实验表明, 催化剂具有良好的重

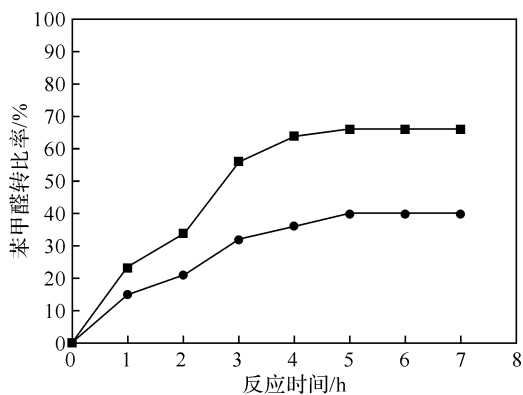


图 4  $\text{SiO}_2\text{-P(SM-DVB)-SO}_3\text{H}$  和离子交换树脂在苯甲醛和乙二醇加成反应中的催化动力学曲线

Fig. 4 Catalytic kinetic curves of  $\text{SiO}_2\text{-P(SM-DVB)-SO}_3\text{H}$  (a) and mberlyst (b) in the addition reaction of benzaldehyde with ethylene glycol

复使用性, 经十次重复使用, 催化活性基本不变. 因此制备的介孔  $\text{SiO}_2\text{-P(St-DVB)-SO}_3\text{H}$  材料在酸催化反应中具有很明显的优势, 使其作为固体酸材料在工业上具有很大的潜在应用前景.

### 3 结 语

以 CTAB 为模板剂, 通过溶胶-凝胶法制备了介孔二氧化硅, 并将聚(苯乙烯-二乙烯苯)包覆在介孔二氧化硅表面, 接着进行磺酸化制备了一种新型的固体酸催化剂. 结果表面聚合物基团和磺酸根基团成功地引入到了二氧化硅表面, 磺酸化的介孔二氧化硅具有较好的孔道有序结构, 对苯甲醛和乙二醇的加成反应表现出了较高的酸催化性能.

#### 参考文献:

- [1] 刘立成, 李会泉, 蔡卫权, 等. 介孔 Cr-MSU-1 的合成、表征及催化性能[J]. 物理化学学报, 2005, 21(11): 1311-1314.
- [2] Celer E B, Jaroniec M. Temperature-programmed microwave-assisted synthesis of SBA-15 ordered mesoporous silica[J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(44): 14408-14414.
- [3] 陶小娟, 杜新贞. 有机改性 SBA-15 的直接合成及对二苯并噻吩的吸附[J]. 武汉工程大学学报, 2009, 3(7): 33-37.
- [4] Melero J A, Grieken R, Morales G. Advances in the synthesis and catalytic applications of organosulfonic-functionalized mesostructured materials[J]. Chem Rev, 2006, 106(9): 3790-3812.
- [5] 夏厚胜, 童东绅, 周春晖. 功能化有序介孔有机硅催化剂的合成与应用[J]. 工业催化, 2008, 16(10): 8-13.

[6] 马雪慧,赵彦保,肖高峰,等. 疏丙基功能化介孔纳米二氧化硅的合成[J]. 物理化学学报, 2008, 24(3): 492 - 496.

[7] 薛海霞,李军平,许振芹,等. 疏水双功能介孔固体酸的合成及其在乙酸乙酯酯化反应中的应用[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(6): 747 - 752.

[8] R'a B, Molna'r A', Forgo P, et al. A comparative study of solid sulfonic acid catalysts based on various ordered mesoporous silica materials[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 244: 46 - 57.

[9] 陈静,韩梅,孙蕊,等. 卟基磺酸接枝 MCM-41 介孔分子筛的合成与表征[J]. 无机化学学报, 2006, 22(9): 1568 - 1572.

[10] 高国华,周文娟,何鸣元. 磺酸基功能化 MCM-41 有机-无机杂化材料的合成与表征[J]. 催化学报, 2005, 26(5): 357 - 359.

[11] Choi M, Kleitz F, Liu D, et al. Controlled polymerization in mesoporous silica toward the design of organic-inorganic composite nanoporous materials[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(6): 1924 - 1932.

Preparation of sulfo-functionlized mesoporous silica and its catalytic performance in addition of benzaldehyde and ethylene glycol

HU Jian , XIA Cheng -bo , PENG Jing , ZHENG Jing -zhi

(School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology,  
Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The mesoporous silica was synthesized by sol-gel method using CTAB as template, and then a novel ordered mesoporous solid acid catalyst was prepared by sulfonation of polymers coating on surface of mesoporous silica. The samples were characterized by FT-IR, TGA and TEM. The results indicated that the meso-structure of the sample was retained, and the polymer groups and —SO<sub>3</sub>H groups had been successfully incorporated on the surface of silica. The sample show high catalytic performance toward the addition reaction of benzaldehyde and ethylene glycol.

**Key words:** mesoporous silica; polymerization; sulfonation; catalytic performance

本文编辑:张瑞

☆  
(上接第 11 页)

Preparation and research on adsorption to dyes of mesoporous silica materials

YU Xiang -lin , LIU Qiong , LI Wang -zhou , YE Chun -jie , LU Zhong , CHEN Rong

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education,  
Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Mesoporous adsorbing materials for dye with recyclability, photodegradability and high adsorbing efficiency was prepared through the hydrothermal method, using CTAB as the templating agent and TEOS as silica source, P25 and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as the functional nanoparticles. The results show that prepared materials have good adsorption rate of 99.0% for dyes. The dyes can be degraded within 10mins under the light radiation by the materials. The materials can be recycled under magnetic effect and reused after being calcined. The materials still show good adsorbing rate of 59.4% for dye and can photodegrade the dyes completely within 60mins after reusing five times, which meets the needs of industrial waste water treatment.

**Key words:** dyestuff; mesoporous materials; MCM-41; adsorption; photocatalyze

本文编辑:张瑞