

一类新颖的介孔-微孔复合分子筛的合成

王 姍 窦 涛* 李玉平 张 瑛 闫子春 李晓峰

(太原理工大学精细化工研究所, 太原 030024, 石油大学CNPC催化重点实验室, 北京 102249)

* 联系人, E-mail: dtao1@yeah.net

摘要 以丝光沸石为硅铝源, 在水热条件下合成出了具有双重孔道和双重酸性的介孔-微孔复合分子筛 MCM-41/mordenite. 对复合分子筛及其相应机械混合物分别进行了X射线粉末衍射(XRD), N_2 吸附脱附, 高分辨透射电子显微镜(HRTEM), 微分热重(DTG)以及氨程序升温脱附(NH_3 -TPD)等表征, 结果表明, 复合分子筛的结构与性能有别于机械混合物. 由于复合分子筛的介孔壁中引入了沸石的预结构单元, 因而介孔壁变厚, 水热稳定性有所提高, 强酸中心数增加, 由此寻找到适合于多组分复杂大分子反应体系的催化材料的新模式, 并在 C_{10}^+ 芳烃的加氢脱烷基化反应中得到很好的验证.

关键词 沸石 丝光沸石 复合分子筛 MCM-41 预结构单元

微孔分子筛具有均匀发达的微孔结构和强酸性, 是现代石油工业中重要的择形催化剂, 然而由于孔径较小, 大直径分子进入孔道困难, 而在孔道内形成的大分子也不能快速逸出, 导致副反应发生, 因而使其应用范围受到限制. 合成具有更大孔径的分子筛一直是科学家的愿望, 而且, 随着现代石油加工工业的发展, 对处理重油原料和合成大分子显得十分重要, 特别是对复杂反应体系缺乏合适的催化剂. 1992年, 美国Mobil公司首次报道合成了M41S系列介孔材料, 它的出现给沸石分子筛的合成和应用带来了无限生机, 其合成技术、性能表征及结晶机理等成为当时国际材料界研究的热点^[1], 但由于孔径均匀单一、孔壁较薄、高温下容易坍塌, 其工业应用也受到限制. 为了克服微孔分子筛和介孔分子筛的局限性, 使二者优势互补, 研究者开发了一系列具有双重孔结构和双重酸性的复合分子筛^[2-11], 在形成过程中, 复合分子筛的介孔壁可能发生再结晶, 变得较厚, 相应热稳定性得到提高, 而使其适用性更强. Kloetstra等^[2]通过附晶生长法合成出了MCM-41 纳米薄层附晶生长在Y沸石表面的微孔-介孔复合分子筛; Karlsson和Landry等^[3,4]分别用双模板剂在合适的温度和溶液浓度下采用不同的合成路线制备出了ZSM-5/MCM-41 复合分子筛; Guo等^[5]用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和四乙基氢氧化铵为模板剂, 通过低结晶度的沸石和CTAB混合, 两步合成出了具有MCM-41 六方介孔和Beta沸石微孔的复合分子筛; 特别是肖丰收和Pinnavaia两个研究组分别以Y, Beta和ZSM-5 沸石硅铝纳米簇与表面活性剂自组装形成了孔壁含有沸石初级和次级结构单元的水热稳定的介

孔材料^[6-8]. 但是, 大多数沸石(特别是一些具有重要择形功能的沸石, 如丝光沸石等)不能够通过导向剂方法(Seeds)得到液相的硅铝纳米簇, 因此不能实现上述模式的有效组装, 使上述方法有一定的局限性.

本文报道了一种合成介孔-微孔复合分子筛的新方法, 即以硅铝比较高的丝光沸石部分溶解于碱溶液中而产生一些沸石的预结构单元, 然后以溶解的硅铝溶胶与表面活性剂进行自组装生成孔壁含有相应沸石预结构单元的介孔, 以未溶解的沸石作为介孔相的载体, 从而得到介孔相具有高水热稳定性的介孔-微孔复合分子筛, 丰富了孔壁含有沸石初级和次级结构单元的水热稳定的介孔材料的自组装模式, 同时这种具有双重孔结构和双重酸性的新型催化材料有望在石油炼制、吸附分离、大分子择形催化反应体系(尤其是反应物与产物分子大小分布宽的反应体系)、合成纳米结构半导体、生物分子分离、生物医学及形态形貌学研究等方面得到广泛的应用^[2-11].

1 实验

() 合成方法. 将 1.85 g 实验室自制的丝光沸石($Si/Al = 8.5$)加入 10 mL 的 NaOH (1.5 mol/L)水溶液中, 在室温下搅拌 30 min 后, 加入 20 mL 的 CTAB (十六烷基三甲基溴化铵, 10%, 质量分数)水溶液, 继续搅拌 30 min 后, 将形成的胶体溶液转移至不锈钢压热釜中, 于 100 °C 静止晶化 1 d 后取出, 淬冷至室温后用盐酸溶液(2 mol/L)调节 pH 值为 8.5 左右. 继续于 100 °C 静止晶化 1 d, 将晶化产物用去离子水洗至滤液接近中性, 室温干燥后得到白色粉末, 于 550 °C 焙

烧 6 h 以除去模板剂. 取 1 g 样品加入 50 mL 氨水(1 mol/L)中于 70 °C 水浴条件下加热搅拌, 每次交换 2 h, 经过两次交换后, 于 120 °C 下干燥 4 h, 500 °C 焙烧 3 h 得到用作催化剂的氢型样品.

在相同的合成条件下, 以等量的 TEOS(正硅酸乙酯)和 NaAlO₂(偏铝酸钠)^[12,13] 代替丝光沸石作硅铝源合成了具有相同硅铝比的 MCM-41 介孔分子筛, 以此介孔分子筛和丝光沸石研磨均匀配制不同比例的机械混合物, 通过比较复合分子筛和机械混合物的 XRD 图谱在 $2\theta = 9.77^\circ, 22.23^\circ, 26.27^\circ$ 和 27.81° 处最强特征衍射峰强度, 可得到复合分子筛中 mordenite 沸石的质量分数^[5,10] 为 46%, 并以此质量分数为依据来配制机械混合物.

() 表征手段. XRD 图谱用 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪测定 (Cu K α). 用 Micromeritics/ASAP2000 自动物理吸附仪测定在 -196 °C 下样品的 N₂ 吸附性质. 高分辨电子显微镜 (HRTEM) 采用 Philips CM200FEG 观察, 加速电压为 80 kV. DTG 曲线在 Netzsch STA409C 热分析仪上得到. NH₃ 程序升温脱附对样品酸性质的测定在天津先权仪器有限公司 TP-5000- 仪器上进行, 载气流速为 40 mL/min, 升温区间为 120~600 °C, 升温速率为 10 °C/min, 600 °C 恒温 30 min 后降温到 120 °C 保持恒定, 吸氨 30 min 后以氮气吹扫 2 h. 复合分子筛和机械混合样品的 Si/Al 摩尔比采用化学分析法测定, 均为 8.5, 其相对标准偏差小于 5%. C₁₀⁺ 芳烃的加氢脱烷基化反应在连续流动加压固定床反应器上进行, 催化剂用量为 0.5 g, C₁₀⁺ 芳烃的进样量为 0.5 mL/h, 反应加压为 5.0 MPa, 温度是 550 °C, 产物在 sp-2100 气相色谱仪(北京分析仪器厂)的 FID 检测器上定量分析, 色谱柱是 FFAP 毛细管柱.

2 结果与讨论

MCM-41/mordenite 介孔-微孔复合分子筛的 XRD 谱图示于图 1. 在介孔衍射区域, $2\theta = 2.18^\circ$ 处的衍射峰为 MCM-41 特有的六方排列衍射峰. 在微孔衍射区域, 可以看出, 沸石结构虽然被部分破坏, 但 2θ 在 $9.77^\circ, 19.60^\circ, 22.23^\circ, 26.27^\circ$ 和 27.81° 等处的衍射峰表明该结构仍为 mordenite 沸石的特征结构, 也说明合成的样品为介孔-微孔复合分子筛. 高分辨电镜图像(图 2)显示样品中介孔孔道的六方排列规整有序, 同时可以看出样品是由介孔和微孔相共晶生长形成的^[4].

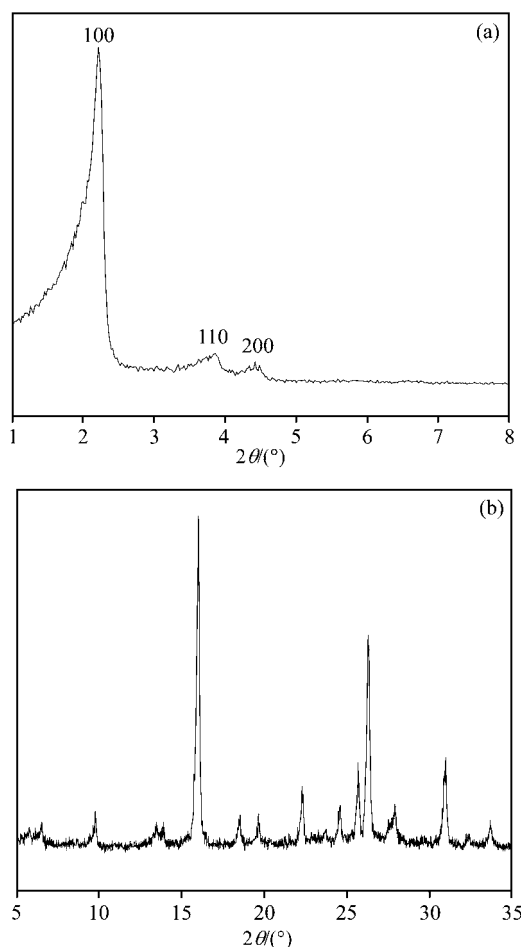


图 1 焙烧的 MCM-41/mordenite 复合分子筛的 XRD 谱图
(a) 介孔区; (b) 微孔区

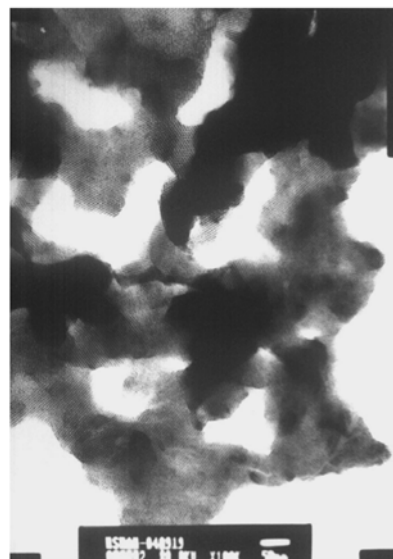


图 2 样品的 HRTEM 照片

表1列出了MCM-41/mordenite复合分子筛和机械混合物的孔结构性质。可以看出,复合分子筛的孔容大于机械混合物,而且,复合分子筛介孔相的孔壁(2.22 nm)明显厚于混合物中的介孔相孔壁(1.40 nm),这可能是因为在合成过程中NaOH溶液并没有把沸石完全溶解为硅铝溶胶,而是产生了一些沸石的预结构单元,在合成过程中,这些含有丝光沸石的预结构单元的硅铝溶胶与CTAB进行自组装,从而在复合分子筛的介孔壁中引入了沸石的预结构单元,因而使介孔壁变厚,并且使复合分子筛介孔相的水热稳定性有了显著提高,例如,普通MCM-41在沸水中煮沸24 h后,其六方介孔结构已完全坍塌,而复合分子筛在沸水中煮沸48 h后,其介孔相结晶度仍基本不变。

表1 复合分子筛和机械混合物的孔结构数据^{a)}

样品	孔容 /cm ³ ·g ⁻¹	介孔相		
		孔径 D/nm	晶胞参数 a ₀ /nm	孔壁厚度 t/nm
复合分子筛	0.44	2.50	4.72	2.22
机械混合物	0.37	2.78	4.18	1.40

a) 晶胞参数 $a_0 = 2d_{100} / \sqrt{3}$ ^[5]; 孔壁厚度 $t = a_0 - D$ ^[5]

图3(a)和(b)分别为MCM-41/mordenite复合分子筛和机械混合物的DTG曲线,通过分析MCM-41和mordenite沸石各自纯样的微分热失重曲线,可知图3(b)中533和641 K峰归属于MCM-41中CTAB的失重峰^[1,14],而在图3(a)中,CTAB的受热脱附峰向低温位移至516和638 K,这表明复合分子筛介孔孔道内的CTAB容易受热脱附,说明复合分子筛的介孔壁与CTAB的相互作用较弱,这可能是由于复合分子筛的介孔壁中引入了丝光沸石的预结构单元所致^[5]。此结果证明本文中合成的介孔-微孔复合分子筛与机械混合物明显不同。

图4(a)和(b)分别为复合分子筛MCM-41/mordenite和机械混合物的NH₃程序升温脱附谱图,由图可见,二者都有与强弱酸位相对应的两个峰。二者位于235附近的NH₃脱附峰面积相差不大,说明二者的弱酸中心数相差不大。而复合分子筛位于480附近的脱附峰面积却明显大于机械混合物的脱附峰面积,这意味着复合分子筛中强酸中心的个数较多。这可能是因为本方法合成的复合分子筛的介孔孔壁中引入了丝光沸石的预结构单元,从而具有比普通MCM-41较强的酸性。NH₃-TPD结果预示着该复合分子筛可以

满足某些酸催化反应所需酸强度的要求,可能会在大分子的催化转化,特别是在对酸强度有不同需要的复杂反应体系中显示出良好的催化性能。

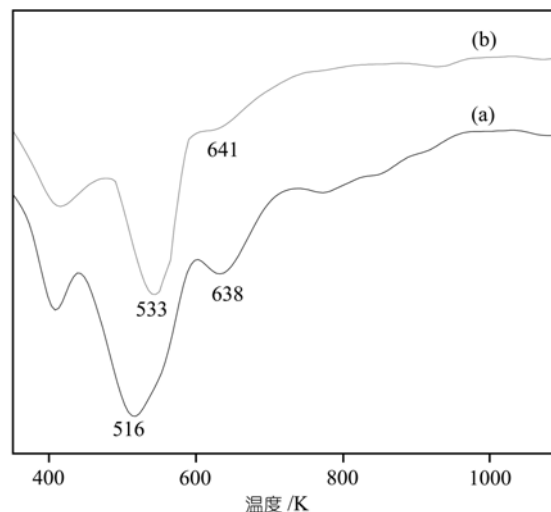


图3 复合分子筛(a)和机械混合物(b)的DTG曲线

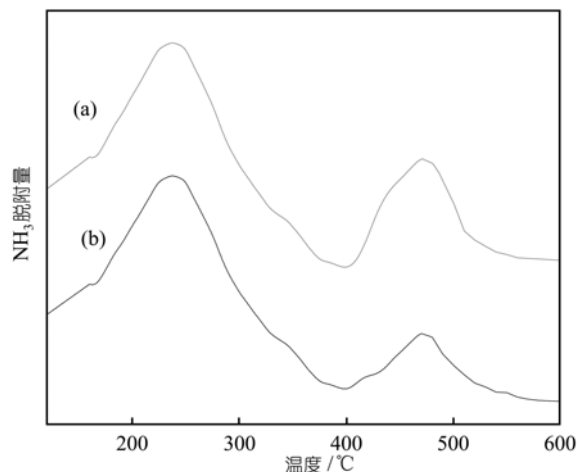


图4 复合分子筛(a)和机械混合物(b)的NH₃-TPD曲线

3 催化性质研究

用C10⁺混合芳烃的加氢脱烷基化作为探针反应考察氢型MCM-41/mordenite介孔-微孔复合分子筛的催化性能。当用MCM-41/mordenite复合分子筛作催化剂时,C10⁺芳烃的转化率为51.9%,对C8和C9产物的选择性分别为47.6%和13.0%;用MCM-41与mordenite沸石的机械混合物作催化剂时,在相同的反应条件下,C10⁺芳烃的转化率仅为32.8%,对C8和

C9 的选择性分别为 28.3% 和 40.9%，即复合分子筛作催化剂时，C10⁺ 芳烃的转化率和对 C8 产物的选择性都远远高于机械混合物作催化剂，而 C8 产物恰恰是所希望得到的有应用价值的物质。这些催化数据表明，对于反应物与产物分子都具有复杂的多级尺度分布的 C10⁺ 芳烃加氢脱烷基化这一反应，复合分子筛 MCM-41/mordenite 显示出比机械混合物更好的催化性能。由此，我们也初步探索了具有双重孔结构和双重酸性的、适合于多组分复杂大分子反应体系的催化材料的合成新模式。

4 结论

以丝光沸石为硅铝源在水热条件下合成出具有双重孔道和双重酸性的 MCM-41/mordenite 介孔-微孔复合分子筛。通过各种表征手段说明其与机械混合物明显不同，并且，由于结晶过程中在介孔壁中引入了丝光沸石的预结构单元，从而使介孔壁变厚（普通 MCM-41 孔壁厚度为 1.40 nm，本方法合成的复合分子筛的介孔壁厚为 2.22 nm），介孔相的水热稳定性和酸性均有所提高，从而具有很高的催化反应活性。这种既有微孔又有介孔，既有弱酸位又有强酸位的复合分子筛能够优化多孔催化剂的孔性质和活性位的合理配置，有望在多组分大分子的复杂反应体系中得到广泛的应用。此外，本文提出的复合分子筛的合成方法为沸石纳米簇前驱体组装水热稳定的介孔分子筛提供了新的合成路线，突破了合成沸石晶种的局限性，从而任何能溶解于碱溶液中的沸石都可以为合成稳定的介孔分子筛提供纳米簇前驱体。

致谢 本工作作为国家自然科学基金(批准号: 20173039 和 20476060)、国家重大基础研究发展规划(批准号: 2004CB217806)和中国石油天然气股份化工公司资助项目。

参 考 文 献

- 1 Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(27): 10834~10843
- 2 Kloetstra K R, Zandbergen H W, Jansen J C. Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasite. *Microporous Materials*, 1996, 6(5-6): 287~293 [DOI]
- 3 Karlsson A, Stocker M, Schmidt R. Composites of micro- and mesoporous materials: simultaneous syntheses of MFI/MCM-41 like phases by a mixed template approach. *Microporous Mesoporous Materials*, 1999, 27(2-3): 181~192 [DOI]
- 4 Poladi R H P R, Landry C C. Synthesis, characterization, and catalytic properties of a microporous/mesoporous material, MMM-1. *Journal of Solid State Chemistry*, 2002, 167(2): 363~369 [DOI]
- 5 Guo W, Huang L, Deng P, et al. Characterization of Beta/MCM-41 composite molecular sieve compared with the mechanical mixture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 44-45: 427~434 [DOI]
- 6 Liu Y, Zhang W Z, Pinnavaia T J. Steam-Stable aluminosilicate mesostructures assembled from zeolite type Y seeds. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(36): 8791~8792 [DOI]
- 7 Han Y, Wu S, Sun Y Y, et al. Hydrothermally stable ordered hexagonal mesoporous aluminosilicates assembled from a triblock copolymer and preformed aluminosilicate precursors in strongly acidic media. *Chem Mater*, 2002, 14(3): 1144~1148 [DOI]
- 8 Zhang Z T, Han Y, Xiao F S, et al. Mesoporous aluminosilicates with ordered hexagonal structure, strong acidity, and extraordinary hydrothermal stability at high temperatures. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(21): 5014~5021 [DOI]
- 9 Huang L, Guo W, Deng P, et al. Investigation of synthesizing MCM-41/ZSM-5 composites. *J Phys Chem B*, 2000, 104(13): 2817~2823 [DOI]
- 10 Liu H, Bao X, Wei W, et al. Synthesis and characterization of Kaolin/NaY/MCM-41 composites. *Microporous Mesoporous Materials*, 2003, 66(1): 117~125 [DOI]
- 11 Zhang C M, Liu Q, Xu Z, et al. Synthesis and characterization of composite molecular sieves with mesoporous and microporous structure from ZSM-5 zeolites by heat treatment. *Microporous Mesoporous Materials*, 2003, 62(3): 157~163 [DOI]
- 12 Lindlar B, Kogelbauer A, Prins R. Chemical, structural and catalytic characteristics of Al-MCM-41 prepared by PH-controlled synthesis. *Microporous Mesoporous Materials*, 2000, 38(2-3): 167~176 [DOI]
- 13 Chen L Y, Ping Z, Chuah G K, et al. A comparison of post-synthesis alumination and sol-gel synthesis of MCM-41 with high framework aluminum content. *Microporous Mesoporous Materials*, 1999, 27(2-3): 231~242 [DOI]
- 14 Chen X, Huang L, Ding G, et al. Characterization and catalytic performance of mesoporous molecular sieves Al-MCM-41 materials. *Catal Lett* 1997, 44(1/2): 123~128 [DOI]

(2004-08-19 收稿, 2004-10-09 收修改稿)