

文章编号: 0253-2409(2006)01-0105-04

孔壁含有沸石次级结构单元的 MCM-48 的合成及催化研究

李强¹, 窦涛^{1,2}, 张瑛¹, 李玉平², 王姗², 孙发民³

(1. 中国石油大学(北京)化工学院 CNPC 催化重点实验室, 北京 102249; 2. 太原理工大学 精细化工研究所, 山西 太原 030024;
3. 大庆石化公司研究院, 黑龙江 大庆 163714)

摘要:以双表面活性剂(双极性头表面活性剂和三乙醇胺)为模板,以含有沸石次级结构单元的溶胶为前驱体,在碱性条件下合成了新型介孔分子筛 MCM-48。研究了沸石前驱体和三乙醇胺对产物 MCM-48 形成的影响,XRD 和 TEM 表征结果表明,样品具有较高的结晶度和规则的孔径,FTIR 和 N₂ 吸附表征结果表明,产物 MCM-48 的孔壁中含有沸石的次级结构单元,从而使得样品具有更大的比表面积。产物的重芳烃轻质化反应催化活性表明,实验样品对重芳烃的转化率比常规的 MCM-48 高,转化率约高出 11%,进一步证明了实验样品的孔壁中含有沸石的结构单元。

关键词: MCM-48; 沸石次级结构单元; 三乙醇胺; 重芳烃

中图分类号: TE624.9 文献标识码: A

Synthesis of mesoporous MCM-48 containing zeolite secondary building units and its catalytic properties

LI Qiang¹, DOU Tao^{1,2}, ZHANG Ying¹, LI Yu-Ping², WANG Shan², SUN Fa-Min³

(1. The CNPC Key Laboratory of Catalysis, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;
2. Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
3. Institute of Daqing Petro Chemical, Daqing 163714, China)

Abstract: Mesoporous aluminosilicate MCM-48 containing zeolite secondary building units in the pore wall, has been synthesized in alkaline media by a two-step procedure: the zeolite structure precursor was first synthesized by carefully controlling reaction conditions and then the pre-synthesized zeolite precursor was assembled using mixed templates of gemini surfactant $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_2(CH_2)_3N(CH_3)_2C_{18}H_{37}]^{2+}$ and triethanolamine (TEA). Small angle XRD patterns of the as-made samples display strong diffraction peaks, indicating the highly ordered mesostructured MCM-48 was formed. TEM images further show that the as-made sample has uniform cubic pore channel system with the pore diameter of about 2.5 nm. FT-IR technique was employed to characterize the pore wall of the MCM-48 containing zeolite building units. IR spectra reveal an extra band at $520\text{ cm}^{-1} \sim 600\text{ cm}^{-1}$ assigned to five-membered rings from zeolite structure, suggesting the presence of zeolite building units in the pore wall. N₂ adsorption/desorption result shows the material has much higher specific surface area ($1200\text{ m}^2/\text{g}$), compared with the reported data ($1100\text{ m}^2/\text{g}$) of MCM-48. This may be ascribed to the presence of micropores produced by zeolite secondary building units in its pore wall. The hydrogenation dealkylation reaction of heavy aromatic hydrocarbons on the as-made MCM-48 catalyst gives higher conversion than that on traditional MCM-48. Thus, it is concluded that as-made MCM-48 containing the secondary building units of zeolites is of potential application in the catalytic conversion of large molecules. The key factors in our synthesis of MCM-48 are the controlled preparation of zeolite precursor and the selection of auxiliary template.

Key words: MCM-48; zeolite secondary building units; triethanolamine; heavy aromatic hydrocarbons

自 Kresge 等^[1]发现了规则的介孔分子筛如具有六方排列的均匀介孔 MCM-41 分子筛(孔径 2 nm ~ 10 nm)和立方排列的 MCM-48,介孔分子筛的研究一直是催化材料研究的热门课题之一。研究者希望介孔分子筛成为实现大分子催化转化的催化材料^[2-4],但是,由于介孔分子筛的孔壁处于无定形状

态,所以介孔分子筛的水热稳定性与微孔沸石相比相对较低,从而限制了介孔分子筛在石油加工工业中的应用。为了提高介孔分子筛的水热稳定性,研究者进行了大量研究并取得了一定的成绩。几个典型的方法包括:在合成 MCM-41 的过程中加入无机盐、有机胺分子和采用后处理方法^[2,5,6];使用三嵌

收稿日期: 2005-04-27; 修回日期: 2005-08-21。

基金项目: 国家自然科学基金(20476060); 国家重点基础研究发展规划(973 计划 2004CB719704)。

联系作者: 窦涛, Tel: 010-89733066, E-mail: doutao@bjpu.edu.cn。

作者简介: 李强(1977-),男,内蒙古人,博士生,化学工程与技术专业。E-mail: liqiangnm@163.com。

段共聚高分子模板剂合成厚壁介孔分子筛^[7];使用中性表面活性剂合成介孔分子筛,尤其是以各种沸石纳米簇为前驱体制备水热稳定的介孔分子筛^[8-10]。利用纳米组装法合成的介孔分子筛材料,由于孔壁中引入了沸石的结构单元,普遍具有稳定性高和酸性强的特点,因此备受研究者的关注。

利用纳米组装法合成的介孔结构材料主要为MCM-41和SBA-15,而利用纳米组装法合成MCM-48介孔结构材料的研究很少报道。与具有六方孔道结构的MCM-41介孔材料相比,MCM-48具有三维立方的双向连续结构,其空间群为 $Ia3d$,同时具有螺旋型最小表面^[11],不易造成吸附分子移动的障碍。从吸附剂和催化剂的角度看,MCM-48比MCM-41材料更具有发展潜力。本文利用沸石结构前驱体组装MCM-48验证了MCM-48的孔壁中含有沸石的结构单元。由于引入了沸石结构单元,使得该材料在相同的处理条件下的比表面积和稳定性都有一定的提高,有望成为优秀的工业催化剂材料。

1 实验部分

1.1 实验试剂 正硅酸乙酯(TEOS)、水玻璃、氢氧化钠、铝酸钠、三乙醇胺、表面活性剂 Divalent $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_2(CH_2)_3N(CH_3)_2C_{18}H_{37}]^{2+}$,去离子水。

1.2 样品的合成 沸石前驱体的制备方法:将NaOH、NaAlO₂、水玻璃和H₂O以5.7Na₂O:1Al₂O₃:25SiO₂:2.750H₂O的摩尔比混合,将得到的混合物于120℃剧烈搅拌20h~30h,即得到含有沸石次级结构单元的前驱体溶液。

新型MCM-48介孔分子筛的合成 将反应混合物以16.0SiO₂:1.0 $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_2(CH_2)_3N(CH_3)_2C_{18}H_{37}]^{2+}$:1.0N(CH₂CH₂OH)₃:4.0Na₂O:1.885H₂O摩尔配比混合,加入5.2g已经制备好的沸石前驱体溶液,用HCl调节pH值为9.0~10.0,充分搅拌后装入带聚四氟乙烯衬垫的不锈钢反应釜中70℃晶化36d。产品经分离、干燥、550℃焙烧后备用。

对比样品:传统的MCM-48的合成参见文献^[12]。

1.3 样品的表征 日本理学电机D/max- γ A X射线多晶衍射仪,Cu靶,Ni滤波(40kV,20mA);FTS-25PC型红外吸收光谱仪,采用KBr压片法;ASAP2000自动吸附仪,样品550℃脱水6h,在77K测定吸附等温线;Philip公司的CM-30-ST高分辨透射电子显微镜。

C_{10+} 重芳烃加氢脱烷基反应在内径为9mm的

固定床反应器上进行,催化剂用量0.5g。催化剂的制备方法为,分子筛样品以固液比为1g:15mL与1mol/L NH₄Cl溶液混合,在370K水浴下离子交换,每次交换1h,经过二次交换后,过滤、洗涤,120℃干燥4h,500℃焙烧3h,研磨、成型、再次研磨、过筛得到40目~60目的颗粒用作催化剂。 C_{10+} 芳烃原料由辽阳化纤公司提供, C_{10+} 芳烃的质量分数为100%,双环以上芳烃的质量分数约35%,恩氏蒸馏初馏点196℃,干点341℃。反应条件为 $n(H_2)/n(\text{芳烃})=5.5$,0.5MPa,550℃,WHSV=1。采用FFAP 50m×0.33mm×0.25 μ m毛细管色谱柱进行分离,BEIFEN 3420型气相色谱仪检测液体产物,气相色谱归一化法计算产物组成。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征 图1为焙烧产物的XRD图。与文献报道的XRD图谱相对照^[11]可以看出,本产品为具有立方相的MCM-48介孔材料,具有较高的衍射峰强度。焙烧产物的TEM见图2。由图2可知,产物的孔道排列规整,呈现出清晰的孔道截面,孔间距约为9.2nm,有序度很好。产物的红外图谱见图3。由图3可知,在550cm⁻¹附近出现明显的吸收峰,反映出类似沸石中五元环的结构特征^[12]。这说明该介孔材料的孔壁上含有沸石的五元环结构,其孔壁中可能含有沸石的初级或次级结构单元。根据图4的N₂吸附等温线结合XRD结果,得出产物的孔径2.5nm,孔容1.0cm³/g,比表面积1200m²/g。与文献报道的MCM-48介孔材料的比表面积1100m²/g^[13,14]相比较,本产物的比表面积有所增加。这可能是由于产物无定形孔壁中引入了沸石结构单元,从而制造了部分微孔,使其比表面积有一定的增加。MCM-48在550℃时对重芳烃的轻质化反应活性见表1。由表1可知,实验产物对重芳烃的

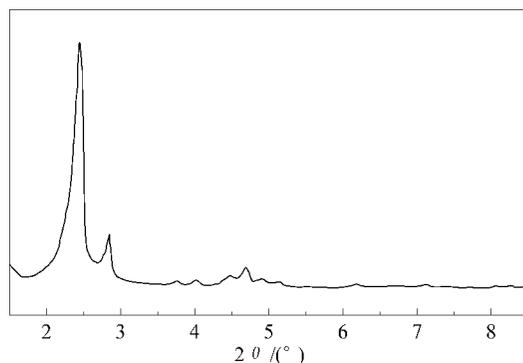


图1 焙烧产物的X-射线衍射图

Figure 1 XRD pattern of product(the calcined sample)

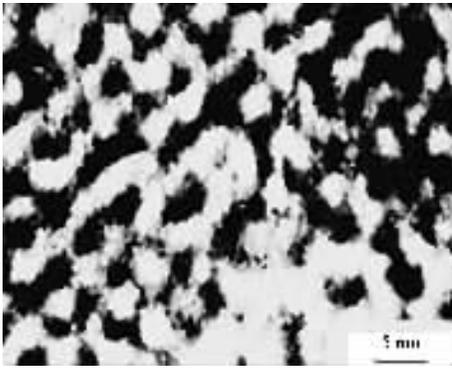


图 2 焙烧产物的 TEM 图

Figure 2 TEM photo of product (the calcined sample)

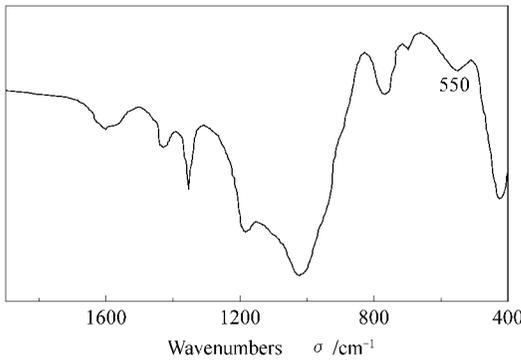


图 3 产物红外光谱图

Figure 3 FTIR spectrum of product

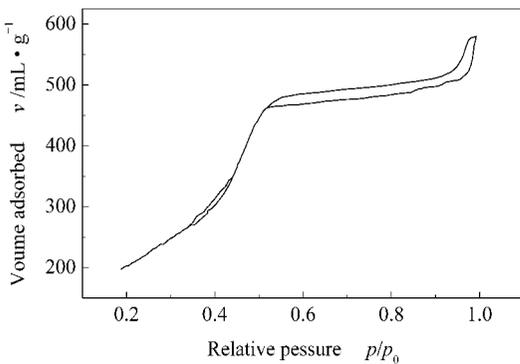


图 4 产物 N₂ 吸附等温线

Figure 4 Nitrogen adsorption isotherm of product

表 1 MCM-48 材料的重油轻质化催化反应活性

Table 1 Hydrogenation dealkylation results of heavy aromatics on the MCM-48

MCM-48	Liquid yield $w / \%$	Conversion $x / \%$	C_{9-} selectivity $s / \%$
Traditional sample	75.60	32.93	76.48
As-made sample	88.43	44.71	74.39

转化率和液体收率明显高于常规的 MCM-48 材料,说明本研究产物的催化活性大于介孔材料 MCM-48。这可能是由于其孔壁中含有的沸石结构

单元所致。

2.2 沸石前驱体老化时间的选择 液相转化机理下微孔沸石在清液中的形成是在溶液中完成重排、缩聚,进一步在溶液中成核和生长。而介孔材料的形成是一种超分子化学的行为,在电场作用及模板几何构型的影响下,靠自组作用而形成。这两种机制迥异,如何使其在体系中形成统一,是本研究的难点和主要控制因素。为此,考察沸石前驱体不同老化时间对产物的影响,结果见表 2。

表 2 沸石前驱体老化时间对产物的影响

Table 2 Influence of aging time of zeolite precursors on the products

Run	Aging time t / h	Product	FTIR results
1	0	MCM-48	No adsorption band at 550 cm^{-1}
2	10	MCM-48	No adsorption band at 550 cm^{-1}
3	20	MCM-48	Have adsorption band at 550 cm^{-1}
4	30	MCM-48	Have adsorption band at 550 cm^{-1}
5	40	amorphous	No adsorption band at 550 cm^{-1}
6	50	amorphous	No adsorption band at 550 cm^{-1}

从表 2 可知,老化时间较短沸石前驱体尚处于低聚合状态,易于在静电作用力下依靠液晶模板重排,形成介孔相,但不利于孔壁结构有序化。沸石前驱体老化时间较长后,已形成较高的聚合状态,不能形成介孔相,将其放入 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 继续晶化,很快形成微孔沸石结构。

2.3 三乙醇胺的作用 表 3 和表 4 是采用不同种类有机添加剂的影响和添加剂用量不同时对产物的影响。

表 3 不同有机添加剂的影响

Table 3 Influence of organic additives on the products

Organic additives	XRD results	FTIR results
Ethanol	MCM-41	No adsorption band at 550 cm^{-1}
Ethylenediamine	MCM-41	No adsorption band at 550 cm^{-1}
TEAOH	MCM-41	No adsorption band at 550 cm^{-1}
Triethanolamine (TEA)	MCM-48	Have adsorption band at 550 cm^{-1}

由表 3 可以看到,不同的有机添加物,只有三乙醇胺分子的存在才能形成孔壁含有沸石结构单元的 MCM-48 立方相。而乙醇、乙二胺、四乙基氢氧化铵的加入,则形成的中孔相为六方 MCM-41,FTIR 结果证实孔壁没有含有沸石结构单元。

表 4 三乙醇胺用量的影响

Table 4 Influence of the amount of TEA on the products

TEA amount <i>m</i> / g	XRD results	FTIR results
0.00	MCM-41	No adsorption band at 550 cm ⁻¹
0.35	MCM-41	No adsorption band at 550 cm ⁻¹
0.55	MCM-48	No adsorption band at 550 cm ⁻¹
0.75	MCM-48	Have adsorption band at 550 cm ⁻¹
0.95	MCM-48	Have adsorption band at 550 cm ⁻¹

由表 4 可以看到,三乙醇胺的用量到第一个临界值(0.35 g)时,介孔相为 MCM-41 六方相,增加用量到 0.55 g 时,尽管已经形成 MCM-48 相,但从红外光谱的研究结果显示,其孔壁仍然没有出现含五元环沸石结构单元的特征峰,只有当增加加入量到第二个临界(0.75 g)时,才会发现形成的 MCM-48 相的孔壁包含有沸石结构单元的趋势。由此可知,三

参考文献:

- [1] KRESGE C T, LEONOWICZ M E, ROTH W J, VARTULI J C, BECK J S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. *Nature*, 1992, **359**(6397): 710-712.
- [2] RYOO R, KIM J M, KO C H, SHIN C H. Disordered molecular sieve with branched mesoporous channel network[J]. *J Phys Chem B*, 1996, **100**(45): 17718-17721.
- [3] KHUSHALANI D, KUPERMAN A, COOMBS N, OZIN G A. Mixed surfactant assemblies in the synthesis of mesoporous silica[J]. *Chem Mater*, 1996, **8**(8): 2188-2193.
- [4] 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[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, **27**(2-3): 181-192.
- [5] KIM S S, KARKAMKAR A, PINNAVAIA T J, KRUK M, JARONIEC M. Synthesis and characterization of ordered, very large pore MSU-H silicas assembled from water-soluble silicates[J]. *J Phys Chem B*, 2001, **105**(32): 7663-7670.
- [6] 刘雷, 厉学武, 赵琥, 张高勇, 董晋湘. 辅助有机胺对介孔分子筛 MCM-41 合成及其性质的影响[J]. *燃料化学学报*, 2004, **32**(1): 78-82. (LIU Lei, LI Xue-wu, ZHAO Hu, ZHANG Gao-yong, DONG Jin-xiang. Effects of auxiliary organic amine on the synthesis and pore structure properties of MCM-41 mesoporous molecular sieves[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2004, **32**(1): 78-82.)
- [7] ZHAO D, FENG J, HUO Q, MELOSH N, FREDRICKSON G H, CHMELKA B F, STUCKY G D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J]. *Science*, 1998, **279**(5350): 548-552.
- [8] LIU Y, ZHANG W Z, PINNAVANIA T J. Steam-stable aluminosilicate mesostructures assembled from zeolite type Y seeds[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, **122**(36): 8791-8792.
- [9] LIU Y, PINNAVANIA T J. Aluminosilicate nanoparticles for catalytic hydrocarbon cracking[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, **125**(9): 2376-2377.
- [10] ZHANG Z, HAN Y, XIAO F, QIU S, ZHU L, WANG R, YU Y, ZHANG Z, ZOU B, WANG Y, SUN H, ZHAO D, WEI Y. Mesoporous aluminosilicates with ordered hexagonal structure, strong acidity, and extraordinary hydrothermal stability at high temperatures[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**(21): 5014-5021.
- [11] SCHUMACHER K, RAVIKOVITCH P I, CHESNE A D, NEIMARK A V, UNGER K K. Characterization of MCM-48 material[J]. *Langmuir*, 2000, **16**(10): 4648-4654.
- [12] 徐如人, 庞文琴. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004. (XU Ru-ren, PANG Wen-qin. *Molecular sieve and porous material*[M]. Beijing: Science Press, 2004.)
- [13] JAE W L, SHIM W G, YANG M S, MOON H. Adsorption isotherms of polar and nonpolar organic compounds on MCM-48 at (303.15, 313.15, and 323.15)K[J]. *J Chem Eng Data*, 2004, **49**(3): 502-509.
- [14] HAN S, XU J, HOU W, YU X, WANG Y. Synthesis of high-quality MCM-48 mesoporous silica using gemini surfactant dimethylene-1,2-bis(dodecyldimethylammonium bromide)[J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(39): 15043-15048.

乙醇胺的作用对生成介孔 MCM-41 是优先的,但随着加入量的增加,首先形成介孔 MCM-48,然后其孔壁趋于有序化。

从上述实验可以看到,把三乙醇胺引入合成体系是形成孔壁具有沸石前驱体结构单元的 MCM-48 介孔立方相的关键因素。作者认为,三乙醇胺作为有机模板剂,兼顾双重功能:做为极性分子进入极性头附近,调节亲水中心的几何构型和电场,使立方相的 MCM-48 形成,孔壁有序化过程中作为有机模板剂,将孔壁中无定形的二氧化硅在其周围组织成有序的并带有五元环特征的结构单元。这是因为三乙醇胺在经典的沸石合成中具有形成五元环结构的强烈趋向。

致谢:感谢 G. Stucky 教授、霍启升博士和冯江林博士对本工作的支持。