

一种合成高水热稳定性微孔-介孔复合分子筛 β 沸石/MCM-41 的新方法

李玉平¹ 潘瑞丽² 霍全² 张伟² 窦涛^{*2,3} 谢克昌¹

(¹ 太原理工大学教育部和山西省煤科学与技术重点实验室, 太原 030024)

(² 太原理工大学精细化工研究所, 太原 030024)

(³ 中国石油天然气集团公司催化重点实验室, 北京 102210)

摘要: 首次以 β 沸石作为硅铝源制备了 β 沸石/MCM-41 微孔-介孔复合分子筛材料, 通过 XRD、IR、 N_2 吸附脱附、SEM 和水热处理等手段对复合材料进行了表征, 并与 MCM-41 和 β 沸石及二者的机械混合物的有关性能进行了对比研究。结果表明, 复合分子筛明显不同于机械混合物, 其水热稳定性远远高于普通方法合成的介孔分子筛, 而且发现通过改变体系的 n_{Na}/n_{Si} 比, 可以调变复合样品中的微孔、介孔相的相对含量。

关键词: β 沸石; 介孔分子筛; 复合; 水热稳定性

中图分类号: TQ424.25; O613.72

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)10-1455-05

A Novel Approach to Prepare β -Zeolite/MCM-41 Composite Molecular Sieve with High Hydrothermal Stability

LI Yu-Ping¹ PAN Rui-Li² HUO Quan² ZHANG Wei² DOU Tao^{*2,3} XIE Ke-Chang¹

(¹Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

(²Research Institute of Special Chemicals, TaiYuan University of Technology, Taiyuan 030024)

(³Key Laboratory of Catalysis, China National Petroleum Co., University of Petroleum, Beijing 102249)

Abstract: The β -zeolite/MCM-41 binary-molecular sieve composite has been synthesized by using a novel approach, in which zeolite Beta was used as silica-alumina source of mesoporous phase. Moreover the amount of mesostructure in the composite was able to be controlled just by varying the n_{Na}/n_{Si} . The products were characterized by XRD, FTIR, N_2 adsorption/desorption, SEM and hydrothermal treatment methods. XRD patterns of the composite showed the peaks for both β -zeolite and mesoporous molecular sieve with hexagonal symmetry. Framework vibration modes and morphology of the composite were different from those of a physical mixture of MCM-41 and β -zeolite. The characterization results also showed that the hydrothermal stability of the mesoporous phase in the composite material was greatly improved, which is believed to be related with the mesoporous structure that formed during the assembly of dissolved fragments of β -zeolite with the surfactant molecules together with a lot of zeolite secondary building units.

Key words: β -zeolite; mesoporous molecular sieve; composite; hydrothermal stability

众所周知, 微孔沸石被广泛用作具有活性和选择性的酸性催化剂, 这主要由于其具有催化剂所希

望有的性质, 如高比表面积(>350 m²·g⁻¹)、可调节的孔径(0.2~1.2 nm)、亲水性, 较高的热稳定性(>500 °C)

收稿日期: 2005-02-22。收修改稿日期: 2005-06-21。

国家自然科学基金(No.20476060)、国家重大基础研究项目(No.(973)2004CB217806)资助。

*通讯联系人。E-mail: dtao1@sohu.com

第一作者: 李玉平, 女, 35 岁, 博士研究生, 讲师; 研究方向: 新型分子筛催化材料的合成与表征。

和化学稳定性^[1-3]。但由于孔径限制其不能作为大分子反应(如催化裂化、柴油裂解等)的催化剂。介孔分子筛与微孔沸石相比具有 2~50 nm 范围的孔道,所以具有较小的扩散限制。但介孔材料由于其孔壁的无定形性质而呈现较弱的酸性和水热稳定性^[4],故其工业应用范围受到制约。

为了克服二者各自的缺点,研究者努力制备结合微孔、介孔材料优点的催化剂。这种材料的合成始于 Kloetstra 等人报道的 MCM-41/FAU 复合材料的制备^[5], Karlsson 等^[6]又报道了运用六烷基三甲基溴化铵和十四烷基三甲基溴化铵两种模板剂,经二步晶化原位合成了具有微孔(MFI)和介孔结构(MCM-41)的微孔-介孔复合分子筛。相关的报道还有通过将微孔沸石纳米簇植入介孔铝硅酸盐主体中制备高度有序的微孔-介孔复合材料,即通过以 Y 型、ZSM-5 和 β 沸石晶种溶液与十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的相互作用组装成六方介孔结构^[7-10],此类材料实质为具有微孔沸石部分性质的介孔分子筛。Tao^[11,12]等用碳气凝胶模板合成了具有均匀介孔的 Y 型沸石和 ZSM-5 分子筛。Jacobsen^[13]等人报道了用介孔碳黑作为模板制备出具有介孔性质的纳米 β 、ZSM-5、X、A 沸石,等等,此类材料为具有介孔孔道的微孔分子筛。

本文报道一种以微孔 β 沸石为硅铝源(不需外加硅铝源),合成微孔-介孔复合分子筛的新方法。具体为通过碱溶液适度处理微孔 β 沸石,溶解下来的硅铝结构单元通过与 CTAB 相互作用形成介孔分子筛 MCM-41,并与保留下来的 β 沸石共同形成微孔-介孔复合分子筛材料。此法的特点是充分利用了微孔沸石晶粒间的无定形硅铝以及选择性地溶解晶粒中的部分硅铝,作为合成介孔分子筛的硅铝源;而且由于沸石次级结构单元引入介孔骨架孔壁,使得介孔分子筛的水热稳定性得到大大提高。

1 实验部分

1.1 分子筛制备

称取一定量的经仔细研磨过的 β 沸石($n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=25$),将其分别置于浓度为 0.5~1.5 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液中搅拌 0.5 h,形成 A 溶液。另称取定量的 CTAB 加热溶于水,冷却后形成 B 溶液。然后将 B 加入 A 中,此时反应混合物物质的量配比为: $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{NaOH}}:n_{\text{CTAB}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=25:1:x:6.25:120$ 。继续搅拌 1 h,将其装入反应釜中,100 °C 反应 24 h。将其取出

冷却后,用 2 mol·L⁻¹ 盐酸调节体系的 pH 值至 8.5 左右,再装入反应釜中 100 °C 继续反应 24 h。产物经洗涤、过滤,100 °C 烘干,550 °C 焙烧 6 h 即得产品。

1.2 物化表征

分子筛样品的晶相结构及相对结晶度在日本产 Rigaku D/max-2500 型 X 射线粉末衍射仪上测定, Cu K α 辐射, Ni 滤波, 固定单色器, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描范围为 1°~35°。通过比较复合分子筛和机械混合物(MCM-41 和 β 沸石研磨均匀) XRD 图谱 $2\theta=22.50^\circ$ 处最强特征衍射峰强度, 可得到复合分子筛中 β 沸石的质量分数, 并以此质量分数为依据来配制机械混合物。N₂ 吸附脱附等温线在 ASAP2100 型自动物理吸附仪上测试, 通过 77 K 氮气等温吸附的方法, 利用 BET 氮吸附测定样品的比表面积, 静态容量法测定孔容和孔径分布。采用 JEOL JSM-35C 型扫描电镜摄取分子筛样品的形貌照片, 加速电压为 25 kV。采用 BIO-RAD 型红外光谱仪测试分子筛样品的骨架振动, 分辨率 2 cm⁻¹, 扫描累加次数 16 次, 将固体样品与 KBr 按照质量比 1:160 混合, 研磨后, 放入不锈钢模具内压成圆形錠片, 测定其骨架振动谱。

2 结果与讨论

2.1 分子筛的表征结果

图 1 为不同 $n_{\text{Na}}/n_{\text{Si}}$ 比合成的一系列 β 沸石/MCM-41 复合分子筛的 XRD 图。可以看出小角区当 $n_{\text{Na}}/n_{\text{Si}}$ 为 0.5 时, 介孔 MCM-41 的(100)衍射峰严重宽化, 强度也相对较低, 随着体系碱度的增加(至 $n_{\text{Na}}/n_{\text{Si}}$ 为 1.45), (100)衍射峰依次尖锐, 而且峰强度逐渐增大。但广角区 β 沸石的峰形却随 $n_{\text{Na}}/n_{\text{Si}}$ 的增加依次减弱, 当 $n_{\text{Na}}/n_{\text{Si}}$ 为 1.45 时, β 沸石破坏严重, 其特征衍射峰大大降低。这主要由于介孔分子筛 MCM-41 的形成是基于在碱溶液中 β 沸石晶粒间的无定形硅铝的溶解, 以及晶体边缘或其他部分发生的解聚。解聚部分因体系碱度的不同形成了体积大小不同的硅铝酸根聚集体。显然, 当碱度较低时, 聚集体体积较大; 反之聚集体体积较小。当碱度较低时, 聚合度较高, 这种体积较大的聚集体由于位阻效应不能有效地和表面活性剂胶束棒相结合。而且在进行超分子组装填充胶束之间空隙时, 可能对胶束产生挤压作用, 导致胶束收缩并在一定程度上变形, 形成的孔道规整性较差。而且当碱度较低时, β 沸石解聚

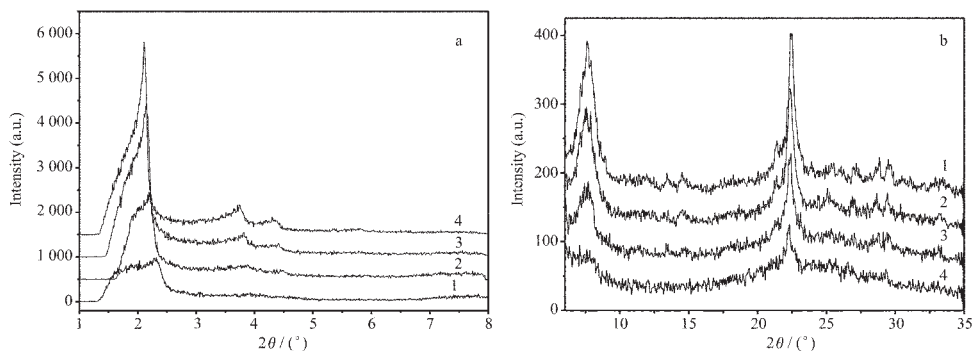


图 1 合成样品的 XRD 图

Fig.1 Power XRD pattern of sample in regions of mesoporous (a) and microporous (b)

1: $n_{\text{Na}}/n_{\text{Si}}=0.5$; 2: $n_{\text{Na}}/n_{\text{Si}}=0.65$; 3: $n_{\text{Na}}/n_{\text{Si}}=1$; 4: $n_{\text{Na}}/n_{\text{Si}}=1.45$

度降低,或者说溶解量减少,故 β 沸石的结晶保留度也较高,同时形成介孔的量也相应减少。在碱度较高的条件下, β 沸石晶粒在反应温度下会发生大量解聚并分散溶解,导致结晶保留度下降。此时较高的碱度使体系中溶解下来的硅铝酸根聚合度较低,易于在表面活性剂周围通过超分子自组装为介孔分子筛,形成的介孔孔道比较规整,而且体系中介孔分子筛数量增加,所以峰形比较尖锐,且峰强度较高。实验结果表明,复合分子筛 β 沸石/MCM-41 的合成体系碱度以 $n_{\text{Na}}/n_{\text{Si}}$ 为 0.65~1 之间为宜,此条件下可以得到结晶度较好的微孔-介孔复合相结构。

合成样品的 N_2 吸附脱附等温线和织构参数分别示于图 2 和表 1。由图可以看出,在低分压阶段 ($p/p_0 < 0.3$), N_2 的吸附量随分压的升高近似线性增加。这是由于 N_2 在孔壁上发生单层或多层吸附引起的。随着压力增加,当 $p/p_0 > 0.3$ 时,曲线上翘,吸附量突增,其原因为 N_2 在骨架围成的介孔内产生的毛细管凝聚的结果。这一突跃段陡峭程度的大小可用来衡量介孔分布的均一性。图 2 显示随 $n_{\text{Na}}/n_{\text{Si}}$ 比的增加,突跃段依次陡峭,且吸附增量依次增加。 p/p_0 在 0.3~0.4 存在一个较小的滞后环,对应分子筛的孔径在 2.8 nm 左右。除 $n_{\text{Na}}/n_{\text{Si}}$ 比为 0.5,其他样品在

p/p_0 为 0.4~1 又有一个较大的滞后环,这是由于 β 沸石晶粒间的无定形硅铝被溶解作为合成介孔 MCM-41 的硅铝源之后,晶粒之间形成了发达的二次孔。从表 1 可以看出,由于介孔相是基于碱溶液溶解 β 沸石晶体形成的碎片组装形成的,故孔壁比普通硅源合成的介孔分子筛孔壁增厚^[4]。而且随 $n_{\text{Na}}/n_{\text{Si}}$ 的增加,复合样品中介孔相的比表面积和孔容相应增加,这个结果与 XRD 结果吻合。

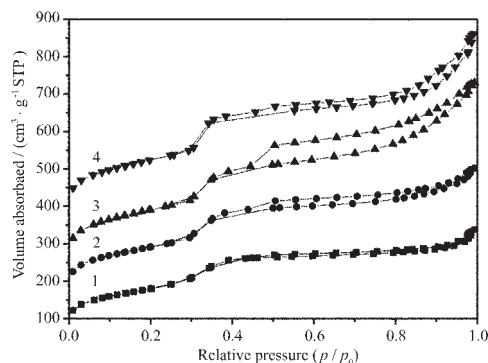
图 2 样品的 N_2 吸附脱附等温线Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherms of the samples1: $n_{\text{Na}}/n_{\text{Si}}=0.5$; 2: $n_{\text{Na}}/n_{\text{Si}}=0.65$;3: $n_{\text{Na}}/n_{\text{Si}}=1$; 4: $n_{\text{Na}}/n_{\text{Si}}=1.45$

图 3 为样品的红外骨架振动图谱, β 沸石和

表 1 复合材料的比表面积、孔容及其中介孔部分的织构参数

Table 1 Surface areas, pore volumes and mesoporous textural properties of composite materials

$n_{\text{Na}}/n_{\text{Si}}$	Surface area (BET) / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface area of micropore (BET) / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Total pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume of micropore / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore diameter of mesopore D / nm	d_{100} / nm	a_0^1 / nm	t^2 / nm
0.5	632.67	110.28	0.52	0.053	2.75	3.84	4.40	1.65
0.65	676.23	134.14	0.62	0.061	2.80	3.90	4.50	1.70
1	664.14	87.20	0.82	0.036	2.79	3.93	4.54	1.75
1.45	627.38	26.46	0.79	0.007	2.80	3.93	4.54	1.74

¹ Unit cell parameter calculated as $a_0=2d_{100}/\sqrt{3}$ ² Pore wall thickness, $t=a_0-D$

MCM-41 的机械混合样品的红外骨架振动图谱显示出 β 沸石的主要特征骨架振动峰^[14]: $1\ 089.6$ 、 944.5 cm^{-1} 为四面体伸缩振动峰; 568.2 、 547.7 、 520.6 cm^{-1} 为双环振动有关的三个峰, 457.1 cm^{-1} 和 418.4 cm^{-1} 为 β 沸石开口结构的两个 T-O 弯曲振动峰。也出现了介孔 MCM-41 的主要特征骨架振动峰: $1\ 090\text{ cm}^{-1}$ 附近谱带为 Si-O-Si 反对称伸缩振动峰, 790 cm^{-1} 和 460 cm^{-1} 附近谱带对应 Si-O-Si 对称伸缩振动峰和四面体 Si-O 弯曲振动。 β 沸石/MCM-41 双结构复合分子筛的红外光谱中, 出现了 β 沸石与 MCM-41 各自的主要特征骨架振动峰, 只是原归属于 β 沸石骨架双环振动的 568.2 cm^{-1} 处的谱峰消失, 但另外出现了 833.4 cm^{-1} 吸收峰, 而且 β 沸石的一些骨架振动峰发生了不同程度的偏移, 如 520.6 cm^{-1} (518.3)、 547.7 cm^{-1} (545.4)、 788.1 cm^{-1} (785.7)以及 $1\ 089.6\text{ cm}^{-1}$ ($1\ 082.6$)均不同程度向低频方向偏移, 这可能是由于微孔-介孔相界面处骨架四面体受外部不同骨架构型的影响而产生, 也是复合分子筛中界面效应的一个证据。

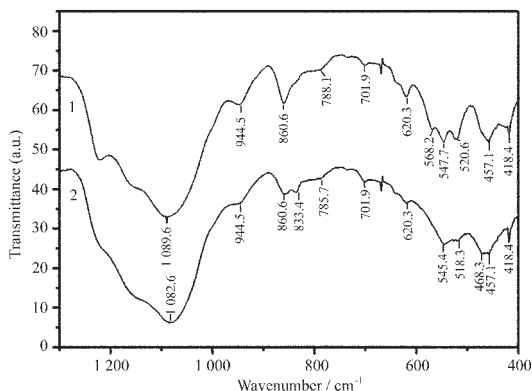


图 3 复合材料与机械混合样品的骨架振动红外光谱

Fig.3 FTIR framework vibrational spectra of the samples

1: mechanical mixture of Na β and MCM-41;

2: composite material ($n_{\text{Na}}/n_{\text{Si}}=1$)

图 4 分别给出了所合成的复合分子筛样品(a)和机械混合样品(b)的典型扫描电镜照片(SEM)。观察发现复合样品为表面疏松且比较粗糙的颗粒, 晶粒明显变大, 约为 $5\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ 。分析介孔 MCM-41 可能一部分是围绕未溶解的 β 沸石周围生长的, 形成以 β 沸石为核、MCM-41 为壳的核壳式分子筛。同时我们也发现复合样品的晶粒接近中心的部位存在空洞, 这可能是由于 β 沸石在碱溶解过程中这些部位发生了深度脱硅造成的, 此处 β 微孔沸石结构破坏较为严重, 预计产生的这些较介孔孔道尺寸更大的空洞

或空穴会更有利于反应体系中分子的扩散。而从机械混合样品的 SEM 图中, 可看到两种颗粒大多只是独立存在, 只有少部分颗粒发生粘连, 并没有产生外表面的连接。

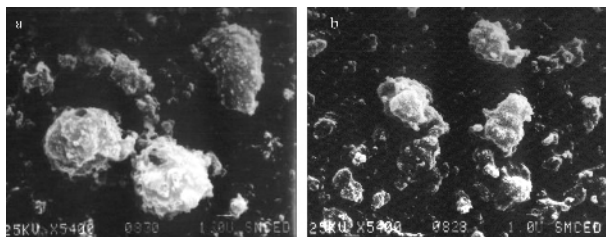


图 4 复合样品(a)和机械混合样品(b)的扫描电镜照片

Fig.4 SEM images of composite material (a), mechanical mixture of Na β and MCM-41 (b)

常规法制备的介孔分子筛 24 h 沸水中处理后, 孔壁即被完全破坏^[4]。为检验样品的水热稳定性能, 称取 0.5 g 高温焙烧样品($n_{\text{Na}}/n_{\text{Si}}=1$), 在密闭的 50 mL 沸水中煮 120 h , 此时样品称为水热处理样品, 并研究其结构的变化。图 5 为合成、焙烧样品和水热处理样品的介孔区 XRD 图谱。可以看出, 经过水热处理 120 h 的样品, (100) 衍射峰强度几乎保持不变, (110) 、 (200) 衍射峰仍清晰可辨。同时 N_2 吸附结果也显示水热处理后样品的孔容稍有减小为 $0.78\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 但比表面积几乎没有减小, 仍为 $662.7\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 这说明合成的样品水热稳定性明显优于常规法制备的介孔分子筛。分析原因, 一定浓度的碱溶液缓和溶解预先制备的 β 沸石过程中, β 沸石的硅铝酸根前驱体在组装介孔分子筛时得以保留, 即部分沸石次级结构单元引入介孔孔壁。在此基础上, pH 值的调整

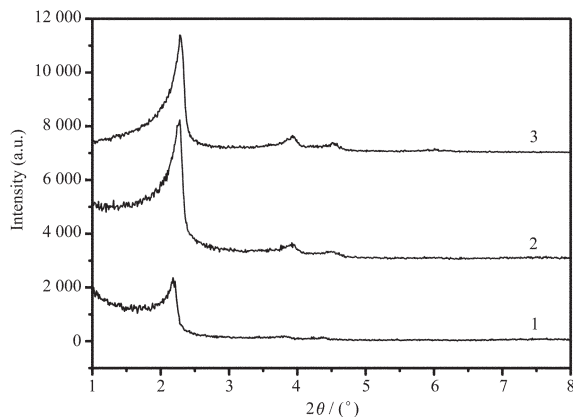


图 5 复合材料($n_{\text{Na}}/n_{\text{Si}}$)水热处理前后介孔区的 XRD 图

Fig.5 Power XRD pattern of the composite in mesoporous regions

1: synthesized; 2: calcined;

3: boiling in water for 120 h

更促进了介孔分子筛骨架硅铝的缩聚和进一步的结晶,从而提高了骨架的强度。这样通过碱溶液适度溶解及后续的 pH 值调节步骤合成的介孔分子筛便具有了优良的水热稳定性。而且在合成 MCM-41 的混合物中,因我们所用的源沸石是未完全脱除模板剂四乙基氢氧化铵的 β 沸石,而据文献报道^[15],合成介孔分子筛时,加入四烷基铵离子,包括 TMA⁺或 TEA⁺,有助于其骨架的有序化,同时在制备条件下孔壁厚度也有所提高,这些因素从另一个方面使生成的 MCM-41 水热稳定性也得到改善。

3 结 论

首次以微孔 β 沸石为硅铝源,经一定浓度的碱溶液处理后通过表面活性剂自组装成功合成了具有微孔和介孔双模型分布的 β 沸石/MCM-41 复合材料。该复合样品中介孔相的水热稳定性较普通法合成的介孔 MCM-41 大大提高,这可能是部分 β 沸石次级结构单元引入介孔孔壁从而使孔壁增厚和部分结晶化的原因;复合样品的骨架振动谱、晶体形貌明显不同于 β 沸石和 MCM-41 的机械混合物,同时发现通过调整对微孔沸石的碱溶程度可调节复合样品中微孔和介孔的相对含量。而且应用此法通过改变微孔沸石的类型可以合成出不同酸性配置和不同孔分布的微孔-介孔复合分子筛,以满足不同催化体系的需要。

参考文献:

- [1] Cejka J, Wichterlova B. *Catal. Rev.*, **2002**,**44**(3):375~421
- [2] Holderich W F, Heitmann G. *Catal. Today*, **1997**,**38**(2):227~233
- [3] Verhoef M J, Kooyman P J, van der Waal J C, et al. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**(2):683~687
- [4] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, **1992**,**359**(6397):710~712
- [5] Kloetstra K R, Zandbergen H W, Jansen J C, et al. *Microporous. Materials.*, **1996**,**6**(6):287~293
- [6] Karlsson A, Stocker M, Schmidt R. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**,**27**:181~192
- [7] Liu Y, Hang W, Pinnavaia T J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**: 8791~8792
- [8] Liu Y, Zhang W, Pinnavaia T J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**,**40**(7):1255~1258
- [9] Zhang Z T, Han Y, Zhu L, et al. *Angew. Chem.*, **2001**,**113**(7): 1298~1302
- [10] Zhang Z T, Han Y, Xiao F S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**:5014~5021
- [11] Tao Y S., Kanoh H, Kaneko K. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107** (40):10974~10976
- [12] Tao Y S., Kanoh H., Kaneko K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:6044~6045
- [13] Schmidt I, Madsen C, Jacobsen J H. *Inorg. Chem.*, **2000**,**39**: 2279~2283
- [14] XIE Zai-Ku(谢在库), CHEN Qing-Ling(陈庆龄), ZHANG Cheng-Fang(张成芳), et al. *Huaxue Wuli Xuebao(Chinese J. Chemical Physics)*, **2000**,**13**(1):89~94
- [15] Das D, Tsai C M, Cheng S. *Chem. Commun.*, **1999**:473~474