

文章编号:1671-6833(2012)01-0051-04

离子交换法合成 L/MCM-41 复合分子筛

卫冬燕¹,王春芳¹,陈宜俚¹,徐军¹,郭士岭¹,詹予忠¹,阎立军²,潘晖华²

(1. 郑州大学 化工与能源学院,河南 郑州 450001;

2. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院 催化材料研究室,北京 100195)

摘要:以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂,分别采用包埋法和离子交换法,两步晶化都合成了 L/MCM-41 复合分子筛,并通过 XRD、SEM、TEM 和 BET 等测试手段对合成样品进行表征,检测结果表明用离子交换法合成的复合分子筛孔径为 3.04 nm. 与热水晶化法合成的 MCM-41 相比:(1)壁厚由 0.55 nm 增大到 1.81 nm;(2)水热稳定性也明显提高,在 100 ℃ 沸腾状态下结构保持时间由原来的低于 2 h 增大到 8 h. 与 L 沸石相比,K⁺含量降低为 0.26%.

关键词:离子交换;介孔复合分子筛;L/MCM-41

中图分类号:TQ17;TQ424.25 **文献标志码:**A doi:10.3969./j.issn.1671-6833.2012.01.013

0 引言

微孔分子筛因其具有高比表面积、合适的孔径和高水热稳定性等优越性能而被广泛应用于石油化工行业.然而由于其孔径小,不利于大分子原料和产物的转化和分离,限制了其在分子动力尺寸为 1 nm 以上反应中的应用^[1].随着现代石油工业的发展,人们将越来越多的注意力集中在将沸石的孔径从微孔增大到中孔以满足工业需求.自 1992 年 Mobil 公司研发出中孔分子筛 M41S 以来,研究者进行了大量的中孔分子筛合成和应用研究^[2].但 M41S 系列材料由于酸性弱、壁薄,水热稳定性差而在工业应用中受到限制.为了克服微孔分子筛和介孔材料各自的局限,利用两种材料各自的优势,近期研究者开始研究具有两种孔结构和渐变酸性的复合分子筛^[2-6].申宝剑等^[7]用包埋法将微孔分子筛直接加入或加水打浆后加入到合成介孔分子筛的反应母液中,然后晶化得到复合分子筛,此方法的特点是简单易行. Kloeststra 等^[3]报道了用离子交换法实现 MCM-41 分子筛在 Y 型分子筛表面的附晶生长,Y 型分子筛表面的 K⁺和 Na⁺被模板剂的 CTA⁺取代,然后将其加入到制备介孔分子筛的新鲜凝胶中搅拌,最后晶化得到 MCM-41/FAU 复合分子筛.本实验旨在

尝试合成 L/MCM-41 复合分子筛.

1 实验部分

1.1 实验原料

氢氧化钾(工业纯);氢氧化铝(分析纯);白炭黑(工业纯);十六烷基三甲基溴化铵(分析纯);硅酸钠(分析纯).

1.2 复合分子筛的制备

1.2.1 L 沸石的合成

沸石制备方法^[8-9]:将计量好的水、氢氧化钾、白炭黑和导向剂依次加入到自制的偏铝酸钾溶液中,搅拌陈化一定时间,转移到高压反应釜中一定温度下晶化.再经抽滤洗涤后于 80 ℃ 下烘干,即得到 L 沸石分子筛样品.

1.2.2 离子交换法制备复合分子筛

称取定量的粒径为 1.65×10^{-4} m 的 L 沸石分子筛,加入到一定浓度模板剂(CTAB)溶液中,在 100 ℃ 下强烈搅拌 2 h^[10]进行离子交换,然后加入合成介孔分子筛的前驱体溶液,用硫酸调节 pH,在一定温度下晶化.合成体系配比为: $n(\text{L 沸石}):n(\text{硅酸钠}):n(\text{CTAB}):n(\text{水})=0.181\ 5:0.818\ 5:(0.1 \sim 0.3):52.633\ 5$.产物经过滤、干燥后得到 L/MCM-41 复合分子筛,在空气中 550 ℃ 下焙烧 5 h,脱除其中有机模板剂.

收稿日期:2011-09-08;修订日期:2011-11-13

项目名称:河南省基础与前沿技术研究计划资助项目(82300420090)

作者简介:卫冬燕(1976-),女,河南济源人,郑州大学实验师,主要从事绿色催化研究,E-mail: dongyanwei@zzu.edu.cn.

1.2.3 包埋法制备复合分子筛

将 150 μm 的 L 沸石分子筛直接加入合成介孔分子筛的前躯体溶液,用硫酸调节 pH,一定温度下晶化.原料、配比及焙烧方式同离子交换法.

1.3 复合物的表征

采用丹东奥龙射线仪器有限公司的 Y-2000 型 X 射线衍射仪测定样品的物相;采用扫描电镜(FEI Quanta200 型)和透射电镜(JEM2100 型)观测复合分子筛的生长情况;采用低温氮吸附(NOVA2000E)测定样品的吸附等温线,计算孔结构参数.

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

用离子交换法和包埋法合成样品的 XRD 图如图 1 所示,所制备的样品在低衍射角度区域呈现与 MCM-41 相同的衍射峰,与文献[2,11]报道一致,在高衍射角度区域则呈现 L 沸石的特征衍射峰,说明所制备的产品是介微孔同时存在的复合分子筛.同时也可以看到在低衍射角度区用离子交换法合成的样品特征峰明显,包埋法合成的样品峰强度很低,且特征峰在 110 和 200 几乎消失,说明用离子交换法合成的样品结晶度和有序性较好.

2.2 SEM 和 TEM 表征

在加氢裂化反应中,酸性组分作为裂化和异构活性中心,要求催化剂具有较高的酸量和较多的酸性中心.对合成的样品进行能谱分析发现 L 沸石的 K^+ 含量为 18.42%;用包埋法合成的样品 K^+ 含量为 0.98%;用离子交换法合成的样品 K^+ 含量为 0.26%.离子交换法合成的样品 K^+ 含量最低,可能是在离子交换过程中 K^+ 会被模板

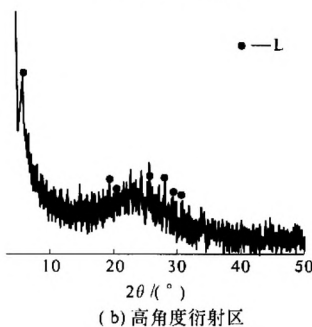
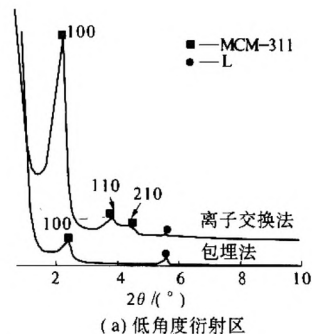


图 1 样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of the product

剂阳离子取代,因而含量较低.图 2 为 MCM-41 和离子交换法合成的产品的 SEM 图,由图 2 可以看出,MCM-41 是较均匀的球状体,而离子交换法得到产品的晶粒大小均匀、形状不规则,说明离子交换法所得到的产品是一种不同于介孔材料的新物相,是一种重结晶物相,即 L/MCM-41 复合分子筛.

图 3 为介孔分子筛和复合分子筛的透射电镜图,复合分子筛与介孔材料相比,复合材料保持规则的六方直孔孔道结构,孔口排列整齐性稍微下降,但孔道排列还是比较均匀,层次清晰.

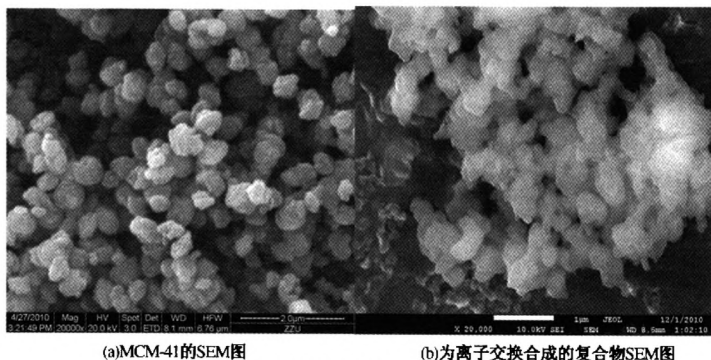
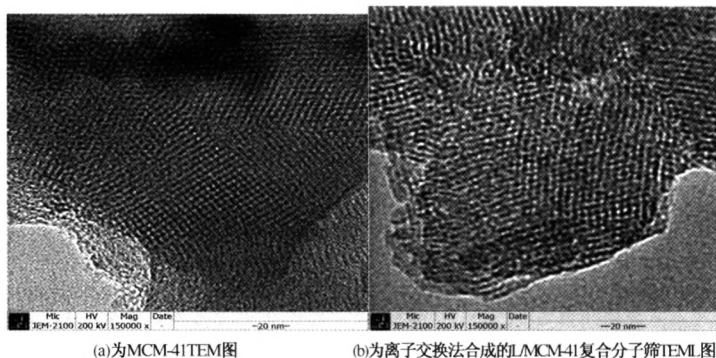


图 2 样品的 SEM 图

Fig. 2 SEM micrograph of the products



(a)为MCM-41TEM图

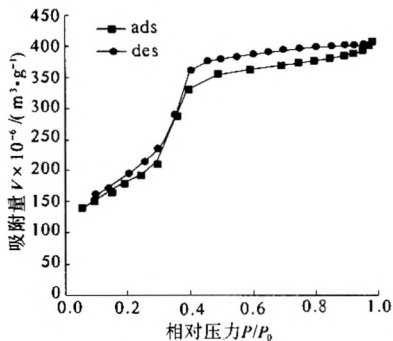
(b)为离子交换法合成的L/MCM-41复合分子筛TEM图

图3 样品的 TEM 图

Fig.3 TEM photograph of the products

2.3 孔结构表征

介孔材料水热稳定性差,主要是因为 MCM-41 的壁厚最薄处仅 0.5 nm,相当于两个单层 SiO_2 ,因此在水热处理中很容易发生结构坍塌^[12].将微孔分子筛 L 沸石嵌于介孔孔道中,增加介孔孔壁厚度,同时复合分子筛中孔结构短程有序的特性也提高了其水热稳定性.图 4 为样品的氮吸附—脱附等温线,图 5 为样品的 BJH 孔径分布图.由图 4 可以看出,该等温线属于 IV 型等温线, P/P_0 在 0.1 开始,等温线有一陡峭的滞后环,对应于氮气在介孔孔道的毛细凝聚现象. $P/P_0 = 0.4 \sim 1.0$ 较为宽阔的滞后环,对应于吸附质在样品孔道或晶格堆积所造成的二次孔中的毛细凝聚现象.

图4 样品的 N_2 吸附—脱附等温线Fig.4 N_2 adsorption-desorption isotherms of the product

由图 5 可以看出在介孔区孔半径 $R = 1.52$ nm,孔径 $D = 3.04$ nm,根据公式 $a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100}$ 和孔径 $t = a_0 - D$,得到介孔壁厚为 1.81 nm,明显比水热合成法得到的 MCM-41 分子筛(0.55 nm^[13])要厚得多,比表面积为 664.3 m^2/g ,水热稳定性也

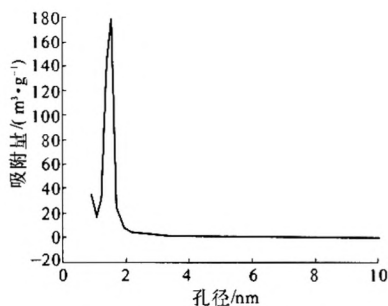


图5 样品的 BJH 孔径分布图

Fig.5 Pore size distribution curves of the product in meso-pore range

得到了提高,在 100 $^{\circ}\text{C}$ 沸腾水中处理 8 h,仍能很好的保持介孔结构相.

3 结论

(1)包埋法和离子交换法都能合成 L/MCM-41 复合分子筛.离子交换法合成的复合分子筛结晶度和有序性较好, K^+ 含量低,更适用于催化裂化反应.

(2)通过 XRD、氮吸附—脱附、SEM 和 TEM 等手段对合成的复合材料进行表征,表明离子交换法得到的复合材料不是 2 种分子筛单纯的机械混合,而是一种新的 L/MCM-41 复合分子筛.

(3)离子交换法方法合成的复合分子筛壁厚达到 1.81 nm,明显厚于水热合成法得到的 MCM-41 分子筛(0.55 nm).

参考文献:

- [1] 王博,张文喜,马波,等.复合分子筛合成机理的研究进展[J].当代化工,2009,38(4):412-419.
- [2] 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.
- [3] KLOETSTRA K R, ZANDBERGEN H W, JANSEN J C. Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasite [J]. Microporous Materials, 1996, 6(5-6): 287 - 293.
- [4] POLADI R H P R, LANDRY C C. Synthesis, characterization, and catalytic properties of a microporous mesoporous material MMM-1 [J]. Journal, of Solid State Chemistry, 2002, 167(2): 363 - 369.
- [5] HAN YU, WU Shuo, SUN Yin-yong, et al., Hydrothermally stable ordered hexagonal mesoporous aluminosilicates assembled from a triblock copolymer and preformed aluminosilicate precursors in strongly acidic media[J]. Chem. Mater, 2002, 14(3): 1144 - 1148.
- [6] LIU Hong-tao, BAO Xiao-jun, WEI Wei-sheng. et al., Synthesis and characterization of Kaolin/NaY/MCM-41 composites [J]. Microporous Mesoporous Materials, 2003, 66(1): 117 - 125.
- [7] 申宝剑, 黄海燕, 李海丽, 等. 一种中微孔复合分子筛组合物的合成方法[P]. 中国: CN 1393404, 2003 - 06 - 29.
- [8] 郭士岭, 陈宜良, 牛静静, 等. 一种高岭土原位晶化合成 L 沸石分子筛的方法. 中国, 101293659 [P]. 2008 - 10 - 29.
- [9] 牛静静, 郭士岭, 陈宜良, 等. 高岭土微球原位合成 L 沸石过程中的影响因素[J]. 石油加工, 2008, 24(3): 237 - 342.
- [10] 刘洪涛, 鲍晓军, 魏伟胜, 等. 高岭土微球原位晶化合成高岭土 - NaY-MCM-41 复合物[J]. 分子催化, 2003, 4(17): 241 - 246.
- [11] KRESGE C T, LEONOWIZ M E, ROTH W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. Nature, 1992, 359(6379): 710 - 712.
- [12] 金英杰, 沈健, 袁兴东, 等. 厚壁 MCM-41 中孔分子筛的合成[J]. 石油化工, 1999, 28(8): 524 - 527.
- [13] 喻娟. 以离子液体为模板剂合成 MCM-41 介孔分子筛[J]. 天津化工, 2010, 24(5): 24 - 26.

Synthesis of Micro/meso-porous Composite Molecular Sieve L/MCM-41 with Ion Exchange

WEI Dong-yan¹, WANG Chun-fang¹, CHEN Yi-liang¹, XU Jun¹, GUO Shi-ling¹, ZHAN Yu-zhong¹,
YAN Li-jun², PAN Hui-hua²

(1. School of Chemical Engineering of Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Petrochemical Research Institute Petrochina, Beijing 100195, China)

Abstract: Micro/meso-porous composite molecular sieve L/MCM-41 was synthesized with embedding method and ion exchange using cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as template and it was confirmed by being characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electronic microscopy (TEM) and N_2 absorption/desorption. The results indicated that the pore diameter of L/MCM-41 composite molecular sieve was 3.04 nm which was bigger than that of microporous molecular sieves. Compared with MCM-41 molecular sieve synthesized by ordinary hydrothermal method: 1) the pore wall thickness increased from 0.55 nm to 1.81 nm; 2) The hydrothermal stability improved significantly, the structure could keep unchanged for 8h, rising by 6 h, at 100 °C. Compared with zeolite L, the content of K^+ decreased from 18.42% to 0.98%.

Key word: ion exchange; Meso/micro-porous composite molecular sieve; L/MCM-41