

文章编号: 1001-3555(2011)05-0400-06

FER 沸石再晶化制备介孔分子筛及其催化性能

潘瑞丽^{1,2}, 李玉平³, 谭群军¹, 李莎¹, 窦涛*

1. 太原理工大学 精细化工研究所, 山西 太原 030024;
2. 太原科技大学 化学与生物工程学院, 山西 太原 030024;
3. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 在十六烷基三甲基溴化铵存在下, 在浓 NaOH 溶液中降解并再晶化 FER 沸石, 得到单一有序的介孔分子筛. 通过 X 射线衍射(XRD), 傅里叶变换红外光谱(FT-IR), 热重(DTG), N₂ 吸附, NH₃ 程序升温脱附(NH₃-TPD)及水热处理等手段对合成样品的结构性能进行了详细表征, 并以混合 C₄ 烃催化裂解制低碳烯烃作为探针反应考察了合成样品的催化性能. 结果表明, 本方法合成的样品 ReFM 为孔壁含 FER 沸石次级结构单元的高度有序的介孔材料, 其具有合适的孔道和适中的酸性, 在 625 °C 混合 C₄ 烃催化裂解反应中表现出 52.29% 的烯烃收率.

关键词: FER 沸石; 次级结构单元; 再晶化; 介孔分子筛; C₄ 烃

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A

FER 沸石是孔径约 0.5 nm 的中孔层状沸石^[1,2], 其具有独特的孔道系统和良好的酸性与稳定性, 已在诸多反应中显示出了优异的催化性能^[3-5]. 但 FER 沸石在面对有大分子参与的反应时, 因其较小的孔径不利于大分子在孔道中的扩散, 使孔道极易发生积碳和堵塞, 从而限制了其在石油化工中的广泛应用^[6].

为了减小 FER 沸石中分子的扩散阻力, 充分开发其利用潜能, 科研工作者们展开了广泛地研究. 根据 FER 沸石良好的热/水热稳定性和化学稳定性的特点, 通常采用碱性介质后处理 FER 沸石, 使其增大孔径或缩短扩散距离来降低扩散限制^[7]. 其基本可归纳为四种策略: 一、将层状沸石扩孔/剥层制备剥层材料; 二、合成含介孔的沸石分子筛; 三、合成具有微、介孔双模型孔分布的微/介孔复合分子筛; 四、合成含微孔结构单元的介孔分子筛. Corma 等^[8]在有机碱和表面活性剂的作用下, 对 FER 沸石的层状前驱体进行扩孔/剥层, 最终制备了剥层沸石 ITQ-6, 缩短了分子扩散的距离. Bonilla 等^[7]将 FER 沸石在碱溶液中脱硅, 导致部分结构的解聚、剥层、碎片, 并最终在晶内和晶间产生了多级孔孔道, 增强了分子在孔道中的扩散性能. Khitev 等^[9]采用两步法, 将 FER 沸石在含有表

面活性剂的 NaOH 水溶液中, 先降解脱硅, 再将产生的碎片在表面活性剂的作用下再晶化, 制备了具有 FER 沸石和 MCM-41 分子筛双模型孔分布的复合材料.

在碱性介质后处理 FER 沸石改善其扩散性能的研究中, 上述的前三种策略已开展了诸多工作, 第四种策略在别的分子筛研究中已有文献报道^[10,12], 而有关合成含 FER 沸石结构单元的介孔分子筛的研究却鲜为报道. 本研究以 FER 沸石作硅铝源, 在十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)存在的浓碱液中再晶化, 得到了具有 FER 沸石次级结构单元的介孔分子筛, 对其物化性能进行了详细表征, 并考察了其在混合 C₄ 烃催化裂解制低碳烯烃反应中的催化性能, 以期为进一步研究改善 FER 结构提供一定的依据.

1 实验部分

1.1 原料

本实验使用试剂: 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、氢氧化钠(NaOH), 正硅酸乙酯(TEOS)和异丙醇铝均为分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心生产; FER 沸石(自制, 硅铝比为 25); 盐酸(分析纯, 太化集团公司化工农药厂).

收稿日期: 2011-08-28; 修回日期: 2011-09-20.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20973123); 太原科技大学校青年基金(2007111).

作者简介: 潘瑞丽, 女, 生于 1976 年. 博士生, 讲师. E-mail: ruilian@126.com.

* 通讯联系人, E-mail: dtao1@163.com; E-mail: yupingli123@163.com.

1.2 样品的制备

称取一定量自制的 FER 沸石作硅铝源, 将其置于 15 mL 浓度为 1.5 mol/L 的 NaOH 溶液中搅拌 0.5 h, 形成 A 溶液. 另称取一定量的 CTAB 于水溶液中加热溶解, 冷却后形成 B 溶液. 将 B 加入 A 中继续搅拌 1 h 后装入反应釜中, 100 °C 反应一定时间. 将其取出淬冷, 用 2 mol/L 盐酸调节体系的 pH 值至 8.5 左右, 再装入釜中 100 °C 再晶化 24 h. 产物经过洗涤、过滤、烘干得到分子筛原粉, 550 °C 焙烧 6 h 即得焙烧样品, 记作: ReFM. 为进行性能比较, 采用普通的硅源 (TEOS) 和铝源 (异丙醇铝) 代替 FER 沸石, 严格按照上述程序制备了 MCM-41. 分别取 2 g FER 沸石、ReFM 和 MCM-41 的焙烧样品加入 40 mL 硝酸铵 (1 mol/L) 溶液中, 于 95 °C 水浴条件下加热搅拌, 每次交换 2 h, 共交换两次, 再于 120 °C 下干燥 4 h, 540 °C 焙烧 2 h 得到氢型样品用作催化反应.

1.3 样品的表征

样品的 XRD 谱图在日本产的 Rigaku D/max-2500 型 X 射线粉末衍射仪上采集 (CuK α , Ni 滤波, 固定单色器). 实验条件: 电压 40 KV, 电流 100 mV. FT-IR 分析采用 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. N₂ 吸附测试在 ASAP2000 自动物理吸附仪上进行. 热分析采用 TG-DTA92 差热热重分析仪, 载气为 N₂, 升温速率为 10 °C/min, 温度范围为室温约 930 °C. NH₃-TPD 分子筛的酸性测定是通过 NH₃ 程序升温脱附的方法, 在实验室自建的带有热导池检测器装置上进行 (NH₃ 吸附温度 120 °C, 脱附温度 120 ~ 600 °C, 升温速率以 10 °C/min).

催化性能表征采用 C₄ 烃催化裂解反应, 在固定床反应器上进行 (反应管内径 6 mm). 原料为混合碳四烃, 其主要成分 (摩尔百分数) 为: 异丁烷, 44.14%; 正丁烷, 8.02%; 正丁烯 + 异丁烯, 28.86%; 反丁烯, 10.91%; 顺丁烯, 6.76%. 用气相色谱 SP-3420 (FID 检测器, PONA 毛细色谱柱 50 m) 对 C₄ 烃裂解产物进行在线分析. 催化剂用量为 300 mg; 反应载气 N₂ 的流速为 38 mL/min; 混合 C₄ 烃的进样量为 1 mL/min, 反应温度 500 ~ 650 °C.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 XRD 分析 图 1 为 FER 沸石和合成样品 ReFM 的 XRD 谱图, 从图 1 可以看出, FER 沸石的

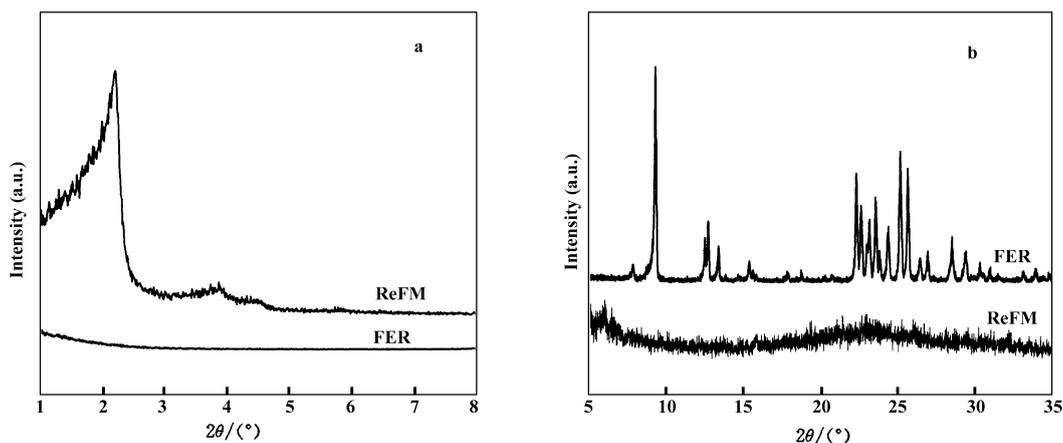


图 1 FER 沸石和 ReFM 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of FER zeolite and ReFM sample

(a) the region of low angle; (b) the region of high angle

特征衍射峰只出现在 5 ~ 35° 的广角区, 小角区不存在其特征衍射峰; 而合成样品 ReFM 在广角区并没有呈现 FER 沸石的特征峰, 在小角区却出现了 (100)、(110)、(200) 的衍射峰, 这是六方有序排列的介孔分子筛 MCM-41 的特征峰, 而且峰比较尖锐, 表明合成样品 ReFM 为六方相规整单一的介孔

分子筛, 而并非是微孔沸石 FER 与介孔分子筛 MCM-41 的复合相. 这一现象主要是由于 ReFM 形成的机理是在浓度较大的碱溶液中降解 FER 沸石, 使其骨架结构完全坍塌, 所以样品中广角区观察不到 FER 沸石的特征衍射峰, 而降解形成的碎片在表面活性剂的模板作用下组装成了介孔分子筛.

2.1.2 FT-IR 分析 由 XRD 分析可知, 本方法合成的样品 ReFM 具有 MCM-41 介孔分子筛的孔道结构. 为了考察合成样品 ReFM 与常规法(使用普通的硅源、铝源)合成的 MCM-41 分子筛的结构差异, 对两者的骨架振动进行了测试. 图 2 为 ReFM 与

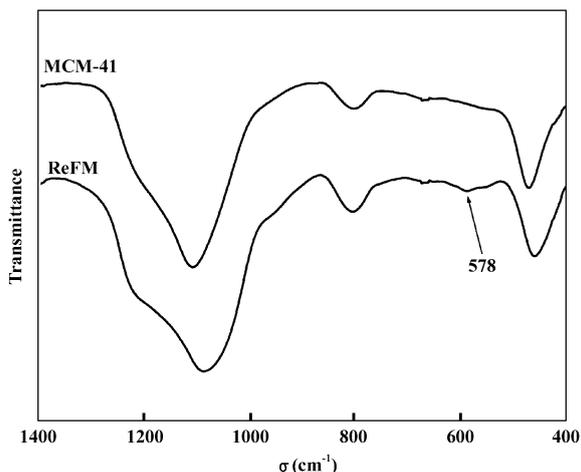


图 2 ReFM 与 MCM-41 的红外谱图

Fig. 2 Infrared spectra of ReFM and MCM-41

MCM-41 分子筛的红外谱图, 由图 2 可见, 在 400 ~ 600 cm^{-1} 区间, MCM-41 分子筛只存在对应 T-O 弯曲振动的 460 cm^{-1} 附近的吸收峰; 而 ReFM 样品除此外在 578 cm^{-1} 附近还出现了明显的吸收峰, 据文献^[11]报道, FER 沸石的红外谱图中此特征峰对应于 FER 沸石次级结构单元五元环的骨架振动. 由此认为, ReFM 样品中含有 FER 沸石的次级结构单元, 进一步推断认为, ReFM 合成过程中碱溶液降解 FER 沸石, 并没有将其完全降解成无定性的硅铝, 而是可能形成了 FER 沸石的一些次级结构单元, 再晶化过程中将这些次级结构单元引入合成样品 ReFM 中.

2.1.3 DTG 分析 为了考察本方法合成的样品 ReFM 与常规法合成的 MCM-41 分子筛中表面活性剂存在状态的差异, 对二者进行了微分热重分析. 图 3 为未经焙烧的 ReFM 和 MCM-41 的微分热重曲线. 从图 3 可以看出, 失重曲线可以分为 3 个阶

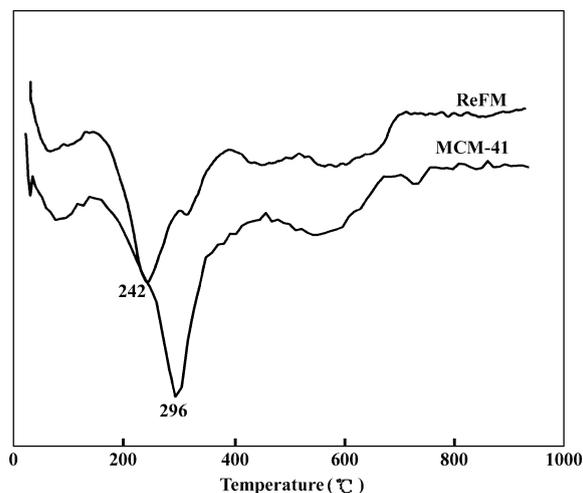


图 3 未经焙烧的 ReFM 和 MCM-41 的微分热重曲线

Fig. 3 DTG curves for uncalcined ReFM and MCM-41

段, 120 $^{\circ}\text{C}$ 以前为第 1 阶段, 归结于物理吸附水的脱除; 400 $^{\circ}\text{C}$ 以后为第 3 阶段, 归结于无机骨架的进一步缩聚. 120 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$ 区间的失重为第 2 阶段, 是由组装介孔分子筛的表面活性剂 CTAB 的热分解引起的, 此区间 ReFM 的失重峰位于 242 $^{\circ}\text{C}$, 而 MCM-41 的失重峰位于 296 $^{\circ}\text{C}$. 这可能是由于植入介孔骨架的 FER 沸石次级结构单元表面的强酸位使 CTAB 容易受热脱附^[12], 因而导致 ReFM 此区间的失重位置较 MCM-41 的失重位置发生前移.

2.1.4 N_2 吸附及水热稳定性分析 表 1 给出了样品的 N_2 吸附及水热稳定性数据, 从表 1 可以看出, ReFM 的比表面相对于 MCM-41 明显减小, 仅为

表 1 样品的 N_2 吸附数据及水热稳定性分析

Table 1 N_2 adsorption data and hydrothermal stability analysis of samples

Samples	N_2 adsorption data					Hydrothermal stability analysis	
	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{p}}(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{p}}(\text{nm})$	$a_0^{(1)}(\text{nm})$	$T^{(2)}(\text{nm})$	Relative crystallinity ^③	Relative crystallinity ^④
ReFM	627.38	0.79	2.77	4.54	1.77	103.8%	95.6%
MCM-41	1018.41	0.87	3.00	4.15	1.15	23.8%	0

① Unit cell parameter; ② Pore wall thickness, $T = a_0 - D_{\text{p}}$; ③ Relative crystallinity of samples treated in boiling water for 24 h;

④ Relative crystallinity of samples treated in boiling water for 48 h

627.38 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而孔壁却明显增厚, 由 MCM-41

的 1.15 nm 增大为 1.77 nm. 这是由于 ReFM 的形

成是基于降解 FER 沸石形成的含有其二级结构单元的碎片再晶化而成的. 在表面活性剂 CTAB 的组装作用下, FER 沸石的次级结构单元可能被植入到介孔的孔壁中. 这些结构单元与常规合成 MCM-41 所用的硅酸钠、铝酸钠形成的非结构硅铝物种相比, 有较强的刚性和较大的体积, 所以容纳了这些沸石次级结构单元的孔壁明显增厚^[12]. 样品的水热稳定性采用沸水煮沸的方法进行考察, 将 ReFM 与 MCM-41 在沸水中煮沸不同时间, 然后进行 XRD 检测. 以未经水热处理样品的结晶度为基准, 考察水热处理后样品相对结晶度的变化. 从表 1 可知, 常规法合成的 MCM-41 分子筛经水热处理 24 h 后, 其相对结晶度仅为未处理样品的 23.8%, 说明其结构大部分坍塌, 经过 48 h 水热处理后已完全成为无定形. 原因可归结为其较薄的孔壁, 且孔壁为无定形状态, 在水热处理过程中, 很容易水解和脱铝, 结构发生变化^[13]. 而本方法合成的 ReFM 样品在经过 48 h 水热处理后仍保持 95.6% 的相对结晶度, 表明其具有良好的水热稳定性. 其原因同样归结为 FER 沸石的次级结构单元被植入到 ReFM 的孔壁中, 提高了孔壁的有序程度, 增加了孔壁厚度, 因而提高了其水热稳定性. 这一现象呼应了 IR、DTG 和 N₂ 吸附分析的结论, 说明本方法获得了孔壁具有 FER 沸石次级结构单元且水热稳定性良好的介孔分子筛.

2.1.5 NH₃-TPD 分析

图 4 为 FER 沸石、ReFM

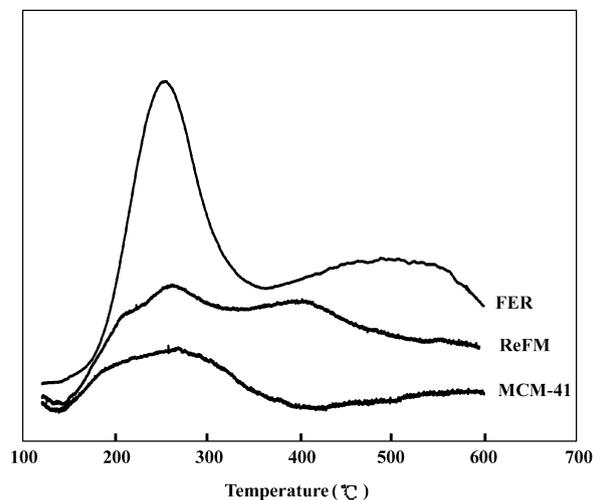


图 4 FER 沸石、ReFM 和 MCM-41 的 NH₃-TPD 曲线

Fig. 4 NH₃-TPD curves for FER zeolite, ReFM and MCM-41

和 MCM-41 的 NH₃-TPD 曲线, NH₃-TPD 曲线中峰的位置和峰的面积可以相对判断样品酸位的强弱和

酸量的大小. 从图 4 可以看出 FER 沸石具有较强的酸性, 存在中强酸位和强酸位且酸量较大, MCM-41 分子筛酸性弱且酸量很小. 本方法合成的 ReFM 分子筛其酸性质均介于 FER 沸石和 MCM-41 分子筛之间. 相对 MCM-41 而言, 由于 ReFM 的孔壁中植入了具有 FER 沸石特性(酸性)的次级结构单元, 因而 ReFM 样品中出现强酸位, 且酸量明显增大.

ReFM 分子筛的物化性能与其结构密切相关, 由上述 XRD, FT-IR, DTG, N₂ 吸附, 水热稳定性和 NH₃-TPD 分析得到的信息链可以清晰地看到, 由本方法制备的 ReFM 分子筛中引入了 FER 沸石的次级结构单元, 表现出较高的水热稳定性和较强的酸性, 因而可能有利于提高其催化性能.

2.2 催化性能表征

混合碳四烃(简称 C₄)是重要的石油化工原料, 如何充分利用廉价而丰富的 C₄ 烃资源生产高附加值的低碳烯烃产品, 是目前摆在广大科技工作者面前亟待解决的重要课题. 我们以混合 C₄ 烃催化裂解制低碳烯烃为探针反应考察合成样品 ReFM 的催化性能. 表 2 为 FER 沸石、ReFM 和 MCM-41 的催化数据. 由表 2 可知, 混合 C₄ 烃在各催化剂上的转化率都随裂解温度的升高而增大, 且在温度相同时, 混合 C₄ 烃的转化率顺序为 FER > ReFM > MCM-41. 这是由催化剂的酸性质决定的, FER 沸石较强的酸性质能提供较多活性位, 因而表现出较高的混合 C₄ 烃转化率; 而 MCM-41 催化剂的弱酸性, 不能提供充足的活性位导致其很低的混合 C₄ 烃转化率. 本方法制备的 ReFM 催化剂的孔壁中由于植入了 FER 沸石的次级结构单元, 具有了良好的酸性, 因而在较高温度下也表现出较高的转化率. 目标产物低碳烯烃收率的变化值得关注, 其在各种催化剂作用下随温度的升高先增大后降低, ReFM 催化剂作用下低碳烯烃收率较高, 最大值能达到 52.29%, FER 沸石的最大值为 43.98%, 而 MCM-41 的最大值仅为 11.12%. 据文献报道^[14, 15]: 分子筛酸性及孔径大小的变化, 以其综合效应影响催化反应性能. MCM-41 酸性过弱无法满足 C₄ 烃催化裂解的需要, 而 FER 沸石过多酸中心会产生一系列副反应, 使生成的烯烃发生进一步裂解和缩合, 裂解产物和原料中的 C₄ 烃发生脱氢环化, 芳构化等, 从而降低了烯烃收率^[16]. ReFM 催化剂具有合适的孔道和适中的酸性, 因而表现出良

表2 FER沸石、ReFM和MCM-41的催化数据
Table 2 The catalytic data of FER zeolite, ReFM and MCM-41

Samples	W (%)	Temperature (°C)					
		500	550	575	600	625	650
FER	conversion	67.90	89.42	94.28	98.02	99.08	99.56
	C ₂ ⁼ + C ₃ ⁼	33.91	43.56	43.98	40.55	36.15	29.16
	Aromatics	7.87	12.00	15.20	19.36	19.81	20.46
ReFM	conversion	48.65	65.91	77.13	85.38	90.74	94.01
	C ₂ ⁼ + C ₃ ⁼	30.57	40.88	47.91	51.38	52.29	49.90
	Aromatics	3.75	6.20	9.50	13.11	16.60	19.38
MCM-41	conversion	24.73	30.44	36.84	41.57	44.68	46.69
	C ₂ ⁼ + C ₃ ⁼	3.85	5.42	6.99	11.12	11.10	10.79
	Aromatics	0	0	2.04	2.36	3.07	3.84

好的催化性能.

3 结 论

采用浓度较大的 NaOH 溶液降解 FER 沸石, 在十六烷基三甲基溴化铵的作用下再晶化, 得到了具有 FER 沸石次级结构单元的六方有序的介孔分子筛. 通过对本方法合成的 ReFM 与常规法合成的 MCM-41 进行比较发现, 本方法合成的 ReFM 分子筛的孔壁中由于植入了 FER 沸石的次级结构单元, 因而表现出良好的酸性、水热稳定性和催化性能.

参考文献:

- [1] Plank C J, Rosinski E J, Schwartz A B, *et al.* US [P], 3992466, 1976
- [2] Plank C J, Rosinski E J. US [P], 4016245, 1977
- [3] Guo G Q, Sun Y J, Long Y C. *Chem. Commun.* [J], 2000, **19**: 1 893 - 1 894
- [4] Guo J, Cheng X W, Zhou W Z, *et al.* *Microporous Mesoporous Mat.* [J], 2005, **79**: 319 - 328
- [5] Pellet R J, Casey D G, Huang H M, *et al.* *J. Catal.* [J], 1995, **157**(2): 423 - 435
- [6] Vanwell W J M, Cottin X, Dehaan J W, *et al.* *Angewandte Chemie (International Edition)*. [J], 1998, **37**(8): 1 081 - 1 083
- [7] Bonilla A, Baudouin D, Pérez-ramírez J. *J. Catal.* [J], 2009, **265**: 170 - 180
- [8] Corma A, Diaz U, Domine, M E, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2000, **122**(12): 2 804 - 2 809
- [9] Khitev Y P, Kolyagin Y G, Ivanova I I, *et al.* *Microporous Mesoporous Mat.* [J], 2011, **146**(1 - 3): 201 - 207
- [10] Wang S, Dou T, Li Y P, *et al.* *J. Solid State Chem.* [J], 2004, **177**: 4 800 - 4 805
- [11] Jacobs P A, Martens J A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* [J], 1987, **33**: 26
- [12] Li Yu-ping (李玉平), Zhang Wei (张伟), Huo Quan (霍全), *et al.* *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section) (China)* (石油学报(石油加工)) [J], 2006, **22**(3): 40 - 45
- [13] Zhao Rui-yu (赵瑞玉), Li Jing (刘静), Li Yi (刘益), *et al.* *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section) (China)* (石油学报(石油加工)) [J], 2010, **26**(5): 657 - 665
- [14] Liu J, Zhang C X, Shen Z H, *et al.* *Catal. Commun.* [J], 2009, **10**(11): 1 506 - 1 509
- [15] Mei C S, Wen P Y, Liu Z C, *et al.* *J. Catal.* [J], 2008, **258**(1): 243 - 249
- [16] Wang Wen-lan (王文兰), Liu Bai-jun (刘百军), Zeng Xian-jun (曾贤君). *Acta Phys.-Chim. Sin. (China)* (物理化学学报) [J], 2008, **24**(11): 2 102 - 2 107

The Preparation and Catalytic Performance of Mesoporous Molecular Sieve by Recrystallization of FER Zeolite

PAN Rui-li^{1,2}, LI Yu-ping³, TAN Qun-jun¹, LI Sha¹, DOU Tao¹

(1. *Research Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;*

2. *Academy of Chemical and Biological Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China;*

3. *College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China*)

Abstract: The mesoporous molecular sieve with the structure of MCM-41 was prepared by recrystallization of FER zeolite in thicker NaOH solution in the presence of cetyl trimethyl ammonium bromide. The mesoporous materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (DTG), N₂ adsorption, temperature programmed desorption of NH₃ (NH₃-TPD) and hydrothermal treatment methods. Catalytic performances of samples were investigated using catalytic cracking of C₄ hydrocarbons to light olefins as probe reaction. The results indicate that the synthesized sample ReFM has ordered hexagonal structure with FER zeolite secondary units in its pore walls. And because of proper pore diameter and acid properties, the synthesized material ReFM obtained 52.29% of light olefins yield at 625 °C in catalytic cracking of C₄ hydrocarbons reaction.

Key words: FER zeolite; secondary units; recrystallization; mesoporous molecular sieves; C₄ hydrocarbons