

# MCM-36 分子筛的合成及其苯与 丙烯烷基化性能研究

张 钰<sup>1,2</sup>, 邢海军<sup>1</sup>, 吴淑杰<sup>1</sup>, 吴 鹏<sup>1</sup>, 杨飘萍<sup>1</sup>, 贾明君<sup>1</sup>, 吴通好<sup>1</sup>, 孙家锺<sup>3</sup>

(1. 吉林大学化学学院, 长春 130021; 2. 吉林化工学院化学工程系, 吉林 132022;

3. 吉林大学理论化学研究所, 理论化学计算国家重点实验室, 长春 130021)

**摘要** 分别从 MCM-22 和 MCM-49 前驱体出发合成了 MCM-36 分子筛, 在液-固固定床反应器上对 MCM-36 分子筛的苯与丙烯液相烷基化反应性能进行了评价. 由 MCM-22 前驱体出发合成的 MCM-36(A) 结晶度良好, 比 MCM-22 具有更高比表面积和介孔孔容, 酸量明显下降. 由 MCM-49 前驱体出发合成的 MCM-36(B) 的比表面积和介孔孔容增加, 小角 XRD 特征衍射峰强度低于 MCM-36(A), 与 MCM-49 相比酸量下降幅度较小. 在苯与丙烯液相烷基化反应中 MCM-36(A) 的活性与 MCM-22 相当, 丙烯的转化率大于 99.5%, 异丙苯的选择性比 MCM-22 提高了 7%. MCM-36(B) 的反应活性高于 MCM-36(A), 而异丙苯的选择性低于 MCM-36(A). MCM-36 分子筛上苯与丙烯液相烷基化反应活性的提高归因于有效酸性位的增加, 异丙苯选择性的提高则主要归因于 B 酸量的降低.

**关键词** MCM-36 分子筛; MCM-22 前驱体; MCM-49 前驱体; 烷基化

**中图分类号** O643.1 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)03-0530-05

硅铝分子筛作为固体酸催化剂广泛应用于石油化工领域, 其优异的择形性能归因于分子筛孔径尺寸与较小有机分子的动力学直径相当. 在涉及到较大分子反应物的石油化工或精细化工领域中, 分子筛的应用受到限制. 开发既能提供较强的酸中心, 又适合于大分子反应的新型分子筛备受关注.

MCM-36 分子筛是具有柱状支撑层状结构的新型分子筛, 一般通过将 MCM-22 前驱体溶胀, 柱撑形成<sup>[1]</sup>. MCM-36 分子筛保留了 MCM-22 分子筛所具有的十元环正弦孔道和十二元环外表面孔穴结构, 并在层间形成了 3~3.5 nm 直径的介孔孔道<sup>[2]</sup>. 为调变 MCM-36 的酸性质、离子交换性能和介孔孔道结构, 除了 SiO<sub>2</sub> 外, 还将 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO 和 BaO 等多种氧化物用作无机柱撑物填加进 MCM-36 的层间介孔孔道, 形成 MCM-36 系列衍生物<sup>[3,4]</sup>. MCM-36 分子筛的独特结构可以在最大程度上暴露 MWW 结构分子筛外表面孔穴, 分布于该外表面孔穴的酸中心被认为是催化较大分子反应的主要活性中心. 因此, 自 MCM-36 自问世以来引起了广泛的关注, 已被用于癸烷裂解、丁烯-异丁烷烷基化、苯酚-叔丁醇烷基化、二甲苯歧化、汽油的催化裂化和甲烷无氧芳构化等过程的研究并表现出优异的催化性能<sup>[5~12]</sup>. 红外光谱研究发现, MCM-36 分子筛的酸量明显低于由同一前驱体合成的 MCM-22. 为获得具有较高酸量的 MCM-36 分子筛, 本文从硅铝摩尔比分别为 25 和 12.5 的 MCM-22 和 MCM-49 前驱体出发合成了 MCM-36 分子筛, 研究了前驱体性质对 MCM-36 合成的影响. 考察了 MCM-36 分子筛的苯-丙烯液相烷基化催化性能, 结合结构和酸性表征, 探讨了介孔结构在烷基化反应中的作用.

## 1 实验部分

### 1.1 MCM-22 及 MCM-49 前驱体的合成

按照文献[13]的方法在低碱度条件下动态水热合成了 MCM-22 前驱体 MCM-22(P). 反应液摩尔比为  $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{NaOH}):n(\text{HMI}):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:0.02:0.07:0.35:18.9$ . 晶化温度 448 K, 晶

收稿日期: 2006-04-18.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20273025)和吉林省科技厅科研基金(批准号: 20040572)资助.

联系人简介: 吴通好(1940年出生), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事多相催化研究. E-mail: wth@mail.jlu.edu.cn

化时间 3 d, 搅拌速度 60 r/min. 调整原料配比使硅铝摩尔比为 12.5, 重复上述过程制备了 MCM-49 (P).

## 1.2 MCM-36 的合成

MCM-36 的合成方法如下: 将质量分数约为 25% 的 MCM-22(P) 湿饼与十六烷基三甲基氯化铵溶液 (CTMACl, 质量分数为 25%, Aldrich 公司) 和四正丙基氢氧化铵 (TPAOH, Aldrich 公司) 按照质量比 1:4:1.2 进行混合, 调整溶液的 pH 值为 13.5, 于 373 K 搅拌回流 68 h, 再在室温下搅拌 4 h 后过滤, 用少量水洗涤, 自然晾干. 将溶胀后的样品与正硅酸乙酯 (TEOS, 纯度 98%, Aldrich 公司) 以 1:5 的质量比混合, 在氮气保护下于 363 K 搅拌 25 h 后过滤, 干燥过夜. 最后将样品与去离子水以 1:10 的质量比混合, 于 413 K 水解 6 h 后过滤, 干燥过夜, 在空气气氛中程序升温至 813 K, 恒温焙烧 6 h 后制得 NaMCM-36 原粉. NaMCM-36 原粉经 1 mol/L  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液于室温下交换 3 次, 每次 10 h. 过滤, 洗涤, 烘干后于空气气氛下程序升温至 813 K, 恒温焙烧 6 h, 所得分子筛记为 MCM-36(A). 由 MCM-49(P) 出发重复上述过程, 所得分子筛记为 MCM-36(B).

## 1.3 催化剂的表征

XRD 物相分析在日本 Shimadzu XRD-6000 型转靶 X 射线衍射仪上进行, 采用 Cu 靶, 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA.  $\text{N}_2$  气吸附-脱附等温线在 Micromeritics ASAP-2020M 型自动吸附仪上测量, 采用 BJH 方法测量介孔参数.

采用氘代乙腈吸附-红外光谱分析方法测定样品 B 酸和 L 酸酸量. 将样品压成 8 ~ 10  $\text{mg}/\text{cm}^2$  的自撑片, 置入装有 NaCl 窗口的红外光谱样品池中, 在 623 K 和  $10^{-4}$  Pa 下原位脱气处理 1 h, 在室温下吸附氘代乙腈后, 于同样温度下抽真空至  $10^{-4}$  Pa, 在 Nicolet Impact 410 型红外光谱仪上测定红外光谱, 采用高斯法进行分峰拟合<sup>[14,15]</sup>.

## 1.4 催化剂烷基化性能测试

采用液-固固定床反应器进行催化性能评价. 催化剂填装量为 0.5 g (40 ~ 60 目), 床层两端填充适当粒径的石英砂. 反应开始前, 将新鲜催化剂在高纯氮气流中常压于 433 K 吹扫活化 3 h, 然后将反应器温度降至 353 K 以下, 向反应器中泵入苯 (分析纯), 待反应管被苯液所充满, 系统温度、压力达到设计值后, 向反应系统中泵入丙烯 (聚合级), 反应液经冷阱收集. 产物分析在 Shimadzu GC-14B 气相色谱仪上进行, 氢火焰检测器.

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子筛的物相分析

图 1 为 MCM-22(P), MCM-22(C) 和 MCM-36(A) 的 XRD 谱图, 结果与文献[2,16]一致, 样品的结晶度良好. 同 MCM-22(P) 的衍射峰相比, MCM-36(A) 在  $2\theta$  为  $6.5^\circ$  左右代表 (002) 晶面的反射特征峰消失, 在  $1^\circ \sim 2^\circ$  之间出现新的特征衍射峰, 说明 MCM-36(A) 分子筛形成了柱撑介孔结构, 拥有新的晶胞  $c$  轴参数, 其对应着晶体在  $c$  轴方向的面间距  $d$  值约为 4.9 nm, 经过计算得到 MCM-36 的平均层间距离约为 2.4 nm, 与文献[5,7]报道的结果一致. 另外, (101) 和 (102) 晶面衍射特征峰在 MCM-36

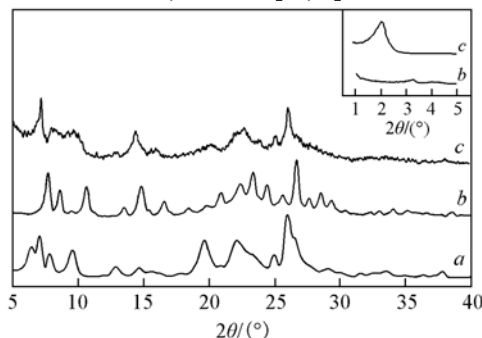


Fig. 1 XRD spectra of the samples

a. MCM-22(P); b. MCM-22(C); c. MCM-36(A).

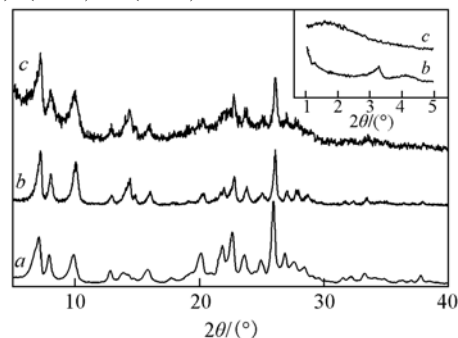


Fig. 2 XRD spectra of the samples

a. MCM-49(P); b. MCM-49(C); c. MCM-36(B).

(A) 谱图上呈现宽峰, 说明柱撑可能造成晶胞沿  $c$  轴呈现不均一性.

图 2 为 MCM-49(P), MCM-49(C) 和 MCM-36(B) 的 XRD 谱图. MCM-49(P) 和 MCM-49(C) 的 XRD 峰的峰位和峰强度与文献[17,18]报道的结果一致, 所合成的样品为结晶度较高的 MCM-49 分子筛. MCM-36(B) 的广角谱图峰形尖锐, 峰强度高于 MCM-36(A), (101) 和 (102) 晶面衍射特征峰可明显区分, 小角范围内存在特征衍射峰, 但峰强度低于 MCM-36(A).

## 2.2 催化剂的比表面积及孔结构分析

表 1 为 MCM-36(A), MCM-36(B), MCM-22 和 MCM-49 样品的比表面积和孔结构数据. 与 MCM-22 和 MCM-49 相比, MCM-36(A) 和 MCM-36(B) 的比表面积和介孔比表面积明显增加, 总孔容和介孔孔容也有所增加. 图 3 为 MCM-36(A) 和 MCM-22 分子筛的氮气吸附/脱附等温线.

Table 1 Textural properties of MCM-22, MCM-49 and MCM-36 molecular sieves

Sample	BET specific surface area/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	BJH surface area/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Total pore volume/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	BJH adsorption volume/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
MCM-22	343	32	0.25	0.04
MCM-36(A)	642	424	0.46	0.35
MCM-49	431	107	0.47	0.24
MCM-36(B)	644	221	0.49	0.33

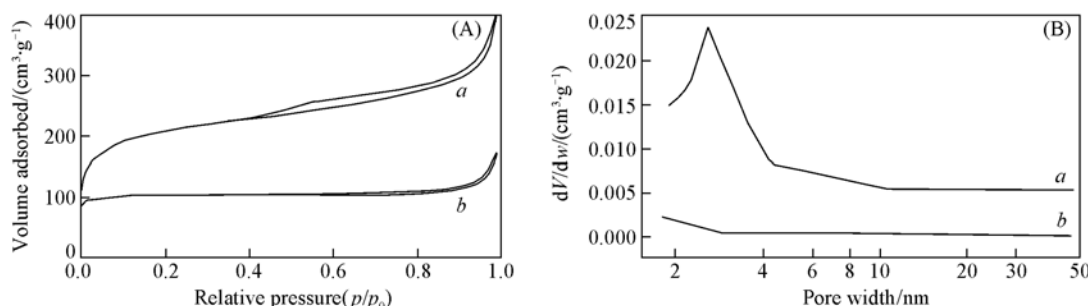


Fig. 3  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherm (A) and pore distribution curves (B) of MCM-36(A) (a) and MCM-22 (b)

图 4 为 MCM-36(B) 和 MCM-49 的氮气吸附脱附等温线. MCM-22 和 MCM-49 等温线形状相近, 相对压力小于 0.1 的吸附可归属为分子筛微孔孔道的吸附, 占总吸附量的 80% 以上. MCM-36(A) 具有明显的 IV 型吸附等温线特征. 吸附容积在相对压力小于 0.4 时显著增加, 这进一步证明 MCM-36(A) 中介孔孔道的形成<sup>[5]</sup>. 孔分布曲线的峰宽较窄, 表明形成的介孔结构尺寸较均匀. MCM-36(B) 也为 IV 型吸附等温线, 曲线拐点在相对压力为 0.2 左右, 虽然其比表面积和孔容与 MCM-36(A) 相当, 但吸附容量低于 MCM-36(A). 我们推测, MCM-49 分子筛与 MCM-22 分子筛的明显区别在于 MCM-49 分子筛在焙烧前后结构基本不变, 在焙烧之前已形成比较稳定的三维网状结构, 无定形物含量较少, 可溶胀性能较差, 在分子筛层间只形成少量的介孔或由较短的硅柱柱撑形成部分超微孔.

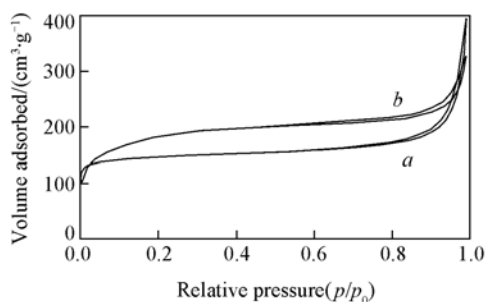


Fig. 4  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherm of MCM-49 (a) and MCM-36(B) (b)

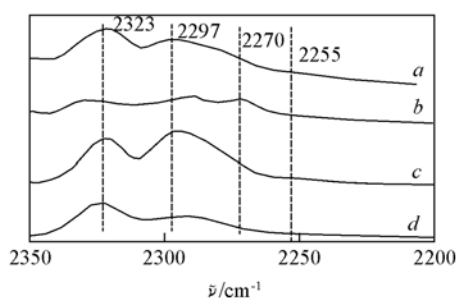


Fig. 5 Adsorption of  $\text{d}_3$ -acetonitrile followed by FTIR spectroscopy from MCM-22 (a), MCM-36(A) (b), MCM-49 (c) and MCM-36(B) (d)

## 2.3 分子筛的氘代乙腈吸附-红外光谱分析

图 5 为 MCM-22, MCM-49, MCM-36(A) 和 MCM-36(B) 分子筛的氘代乙腈吸附-红外光谱谱图. 在

2350 ~ 2200  $\text{cm}^{-1}$  范围内, 红外谱图经高斯拟合得到四个谱峰<sup>[12]</sup>.

同 MCM-22 相比, MCM-36(A) 的 B 酸 (2299  $\text{cm}^{-1}$ ) 和 L 酸 (2323  $\text{cm}^{-1}$ ) 酸量均明显下降, 表明 C≡N 在硅羟基上的振动峰 (2270  $\text{cm}^{-1}$ ) 面积明显增大, 这与文献 [3, 11] 的结论一致. 酸量的明显下降一方面是由于柱撑的过程中引入了  $\text{SiO}_2$ , 提高了硅羟基的数量, 形成的硅柱还可能造成分子筛层间部分酸点的覆盖; 另一方面在溶胀的过程中, MCM-22 层间的部分 Si—OH—Al 发生断键, 造成桥羟基的数量明显下降, 同时硅羟基的数量相应增加. 另外, 经过长时间的水热处理和焙烧, 将使相当数量的骨架铝从骨架中脱出并损失.

MCM-36(B) 与 MCM-49 相比总酸量也呈下降趋势, 但下降幅度较小. 其中, 强 L 酸酸量变化不大, B 酸酸量下降明显. 在 2270  $\text{cm}^{-1}$  处几乎观察不到硅羟基的振动峰, 这进一步印证了我们的推测, MCM-36(B) 中溶胀柱撑引入的  $\text{SiO}_2$  较少.

#### 2.4 MCM-36 的苯与丙烯烷基化性能

对 MCM-22, MCM-49, MCM-36(A) 和 MCM-36(B) 进行了苯与丙烯液相烷基化催化性能评价, 结果见表 2. 反应的主产物为异丙苯, 副产物主要为二异丙苯、三异丙苯及微量丙烯齐聚物, 没有检测到正丙苯生成. 由表 2 数据可见, 在本实验条件下 MCM-22 具有很高的烷基化反应活性 (丙烯的转化率为 99.5%), 异丙苯的选择性达到 75.7%. MCM-49 的反应活性 (丙烯的转化率为 99.9%) 略高于 MCM-22, 丙烯齐聚物的含量偏高, 这与 MCM-49 具有较高的总酸量和 B 酸量一致.

Table 2 Catalytic performance of the samples on benzene alkylation with propylene\*

Sample	Conversion (%)	Selectivity referred to propylene (%)			$M_{\text{Cumene}}/M_{\text{oligomers}}$
		Cumene	DIPBs	TIPB	
MCM-22	99.5	75.7	21.1	3.1	755
MCM-36(A)	99.6	81.0	17.1	1.8	898
MCM-49	99.9	76.5	21.0	2.4	596
MCM-36(B)	99.9	77.1	20.8	2.0	540

\* Reaction conditions:  $p = 2.5 \times 10^6$  Pa;  $T = 413$  K; WHSV(propylene) =  $5.3 \text{ h}^{-1}$ ;  $n(\text{benzene})/n(\text{propylene}) = 4$ ; T. O. S = 5 h.

MCM-36(A) 的反应活性与由同一前驱体出发合成的 MCM-22 相当, 但表现出更高的异丙苯选择性 (81.0%), 二异丙苯及三异丙苯的选择性下降, 副产物丙烯齐聚物的含量也略低于 MCM-22. MCM-36(B) 的反应活性高于 MCM-36(A), 丙烯的转化率高达 99.9%, 而异丙苯的选择性 (77.1%) 比 MCM-49 提高了 0.8%, 但低于 MCM-36(A).

Corma 等<sup>[19]</sup>通过对 MCM-22 分子筛上苯与丙烯液相烷基化反应研究认为, 处于或接近 MCM-22 分子筛外表面十二元环孔穴的 B 酸位是烷基化反应的活性中心. 结合表征结果, 我们认为溶胀、柱撑在 MCM-22 的层间形成介孔孔道, 一方面大大增加了 MCM-36(A) 的比表面积, 另一方面撑出的介孔孔道可以在很大程度上暴露出 MCM-22 中需要通过十元环窗口才能接触到的一些酸性位, 大大增加了能够与较大反应物分子相作用的有效酸性位. 因此, 虽然 MCM-36(A) 的总酸量低于 MCM-22, 但其位于外表面和介孔通道中的有效酸性位增加, 使 MCM-36(A) 仍然具有较高的活性. MCM-36(A) 上异丙苯选择性的提高一方面是由于 MCM-36(A) 的 B 酸量降低, 抑制了丙烯齐聚、深度烷基化、异构化等副反应的进行, 另一方面 MCM-36(A) 中的介孔通道在增加了烷基化有效活性位的同时, 还有利于主产物向液相的扩散, 减少了后续反应的进行, 提高了单烷基苯的选择性. MCM-36(B) 的 BET 比表面积和总孔容与 MCM-36(A) 相近, 溶胀、柱撑造成的酸量下降幅度较小, 其总酸量和 B 酸量均高于 MCM-36(A), 造成其异丙苯的选择性低于 MCM-36(A).

#### 参 考 文 献

- [1] Chu Cynthia T. W., Kresge C. T., Roth W. J., *et al.*. Catalyst Comprising MCM-36[P], WO 92/11934, 1992
- [2] Laforge S., Ayrault P., Martin D., *et al.*. Applied Catalysis A: General[J], 2005, **279**: 79—88
- [3] Barth Jan-Olaf, Jentys Andreas, Kormatowski Jan, *et al.*. Chem. Mater. [J], 2004, **16**: 724—730
- [4] Barth Jan-Olaf, Kormatowski Jan, Lercher Johannes A.. Journal of Materials Chemistry[J], 2002, **12**: 369—373
- [5] He Y. J., Nivarthi G. S., Eder F., *et al.*. Microporous Mesoporous Mater. [J], 1998, **25**: 207—224

- [ 6 ] Roth W. J. , Kresge C. T. , Vartuli J. C. , *et al.* . Studies in Surface Science and Catalysis[J] , 1995 , **94** : 301—309
- [ 7 ] Dumitriu Emil , Meloni Daniela , Monaci Roberto , *et al.* . C. R. Chimie[J] , 2005 , **8** : 441—456
- [ 8 ] Kresge Charles T. , Le Quang N. , Roth Wieslaw J. , *et al.* . Process for Preparing Short Chain Alkylaromatic Compounds [ P ] , US 05258565 , 1993
- [ 9 ] Kresge Charles T. , Le Quang N. , Roth Wieslaw J. , *et al.* . Process for Preparing Short Chain Alkylaromatic Compounds [ P ] , US 05258566 , 1993
- [ 10 ] Barth Jan-Olaf , Jentys Andreas , Iliopoulou Eleni F. *et al.* . Journal of Catalysis[J] , 2004 , **227** : 117—129
- [ 11 ] Corma A. , Fornes V. , Martinez-Triguero J. , *et al.* . J. Catal. [J] , 1999 , **186** : 57—63
- [ 12 ] Wu Peng , Kan Qiu-bin , Wang Dong-yang , *et al.* . Catalysis Communications[J] , 2005 , **6** : 449—454
- [ 13 ] XU Ning(许宁) , KAN Qiu-Bin(阚秋斌) , LI Xue-Mei(李雪梅) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J] , 2000 , **21**(6) : 949—951
- [ 14 ] Wichterlová B. , Tvarůžková Z. , Sobalik Z. , *et al.* . Micropous Mesopous Mater. [J] , 1998 , **24** : 223—233
- [ 15 ] Čejka J. , Krejčí A. , Žilková N. , *et al.* . Micropous Mesopous Mater. [J] , 2002 , **53** : 121—133
- [ 16 ] YANG Piao-Ping(杨飘萍) , WANG Zhen-Lü(王振旅) , YU Jian-Feng(于剑锋) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J] , 2005 , **26**(11) : 2108—2112
- [ 17 ] Bennett J. M. , Chang C. D. , Lawton S. L. . Synthetic Porous Crystalline MCM-49 , Its Synthesis and Use[P] , US 5236575 , 1993
- [ 18 ] Rubin M. K. , Chu P. . Composition of Synthetic Porous Crystalline Material , Its Synthesis and Use[P] , US 4954325 , 1990
- [ 19 ] Corma A. , Martinez-Soria V. , Schnoefeld E. . Journal of Catalysis[J] , 2000 , **192** : 163—173

## Synthesis of MCM-36 Molecular Sieve and Studies on Catalytic Performance of MCM-36 on Benzene Alkylation with Propylene

ZHANG Yu<sup>1,2</sup> , XING Hai-Jun<sup>1</sup> , WU Shu-Jie<sup>1</sup> , WU Peng<sup>1</sup> , YANG Piao-Ping<sup>1</sup> ,  
JIA Ming-Jun<sup>1</sup> , WU Tong-Hao<sup>1\*</sup> , SUN Chia-Chung<sup>3</sup>

(1. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China;

2. Department of Chemical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China;

3. State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry,  
Jilin University, Changchun 130021, China)

**Abstract** Pillared layered MCM-36 zeolites were prepared from MCM-22 and MCM-49 precursors with polymeric silica as the pillaring agent, respectively. The structure and acid properties of samples were studied by means of N<sub>2</sub> adsorption, XRD, and FTIR. A higher BET specific surface area and a significant mesopore volume is obtained for MCM-36(A). The amount of Brønsted and Lewis acid sites in MCM-36(A) decreases obviously compared to MCM-22 resulting from the same precursor. For MCM-36(B) synthesized from MCM-49 precursor, the intensity of low angle XRD peak is lower than that of MCM-36(A), and the amount of acid sites decreases moderately compared to MCM-49. Under our operation conditions, the MCM-36(A) zeolite shows a higher activity and selectivity to cumene than MCM-22 zeolite. MCM-36(B) exhibits a higher activity but lower selectivity to cumene compared to MCM-36(A). Combined with the characterization results of acidic properties and textural parameters, we suppose that the increase of the selectivity to cumene in MCM-36 should be mainly due to the decrease of the density of Brønsted acidity, while the improvement of the catalytic activity of MCM-36 can be mainly assigned to the presence of a larger amount of structurally accessible acid sites in this material.

**Keywords** MCM-36 molecular sieve; MCM-22 precursor; MCM-49 precursor; Alkylation

(Ed. : V, I)