

膨胀剂用量、合成体系 pH 值和 MCM-22(P) 的硅/铝比 对 ITQ-2 分子筛合成的影响

王保玉¹, 吴建梅², 袁忠勇³, 项寿鹤³

(1 洛阳师范学院化学化工学院, 河南洛阳 471022; 2 国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192;

3 南开大学化学学院新催化材料科学研究所, 天津 300071)

摘要: 考察了膨胀剂的用量、合成体系的 pH 值和 MCM-22(P) 的硅/铝比对合成 ITQ-2 分子筛的影响。结果表明, 同时降低膨胀剂十六烷基三甲基溴化铵和四丙基氢氧化铵的用量, 在 pH=11.5 时 4 h 即可完成对 MCM-22(P) 的插层膨胀; pH 值降低时, 可减小由于脱硅对 ITQ-2 分子筛硅/铝比下降的影响, 并且使产物收率大幅度提高。同时, pH 值降低使后续的超声剥离更加容易, 且可避免生成 MCM-41 介孔分子筛杂相。MCM-22(P) 的硅/铝比越大, 层表面的电荷密度越低, 带负电荷的层板和阳离子插层剂之间的静电引力和分子间作用力也就越小, 致使插层膨胀和随后的超声剥离越容易。

关键词: MCM-22 分子筛; 十六烷基三甲基溴化铵; 四丙基氢氧化铵; 插层膨胀; 超声剥离; ITQ-2 分子筛

中图分类号: O643 文献标识码: A

Effects of the Swelling Agent Amount, pH Value of the System, and SiO₂/Al₂O₃ Ratio of MCM-22(P) on the Synthesis of ITQ-2 Zeolite

WANG Baoyu^{1*}, WU Jianmei², YUAN Zhongyong³, Xiang Shouhe³

(1 College of Chemistry and Chemical Engineering, Luoyang Normal University, Luoyang 471022, Henan, China;

2 The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, SOA, Tianjin 300192, China;

3 Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The effects of the amount of swelling agents (CTMABr and TPAOH), the pH value of the synthesis system, and the SiO₂/Al₂O₃ ratio of MCM-22(P) on the synthesis of ITQ-2 zeolite were investigated. The results showed that well-swollen MCM-22(P) could be obtained within only 4 h at pH=11.5 by decreasing the amount of swelling agents. With the pH value decreasing, the desilicization of MCM-22(P) greatly decreased, the yield of ITQ-2 zeolite significantly increased, and the ultrasonic exfoliation process became more accessible. The MCM-41 mesophase could be avoided when the exfoliation process was performed at lower pH value. The higher the SiO₂/Al₂O₃ ratio of the MCM-22(P), the lower the charge density on the sheet surface, the weaker the electrostatic attractive force and the intermolecular force between the interlayer cation and negatively charged sheets, which made the intercalation swelling and succedent ultrasonic exfoliation easier.

Key words: MCM-22 zeolite; cetyltrimethylammonium bromide (CTMABr); tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH); intercalation swelling; ultrasonic exfoliation; ITQ-2 zeolite

MCM-22 分子筛由层内的二维正弦 10 元环孔道、层间的 12 元环超笼(通过 10 元环孔道与周围 6 个超笼相连)和位于表面的 12 元环空穴(相当于半个超笼)三种独立的孔系统组成^[1~3]。由于表面的 12 元环空穴开口直径较大, 空穴中的酸性位在许多

催化反应中具有重要作用^[4~6]; 层间超笼中的酸性位由于受到 10 元环孔通道的限制, 较大的分子不能接近这些酸性位, 因而限制了 MCM-22 分子筛的应用。Corma 等^[7]通过对 MCM-22(P) 插层膨胀和超声剥离制备出只有 MCM-22 单层结构的 ITQ-2 分

子筛. 将膨胀的 MCM-22(P) 剥离成单层相当于将原来属于 MCM-22 中的超笼分隔成两个开口直径较大的半笼, 大大增加了 12 元环空穴的数量.

由于 ITQ-2 分子筛仅有 MWW 型分子筛的单层结构, 故其比表面积很大, 特别是外比表面积占绝对的优势; 并且所有的 12 元环空穴都位于外表面, 使其活性位的可接近性大大增强^[8~10]. 因此, ITQ-2 分子筛兼有大孔分子筛的可接近性和中微孔分子筛的择形性, 以及微孔分子筛的酸性和介孔分子筛比表面大的性质^[7,9~12]. 在涉及较大分子的催化反应中, 特别是在石油加氢裂解催化反应中, ITQ-2 分子筛具有广阔的应用前景. 在减压馏分油的加氢裂解催化反应中, 以 ITQ-2 作为酸性载体的催化活性比用 USY 分子筛或无定形 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧化物作为酸性载体的高, 且对中间馏分油有较高的选择性, 气体收率较低^[10]. 与 MCM-22 分子筛及 MCM-36 分子筛相比, ITQ-2 分子筛的减压馏分油裂化活性和液体收率显著升高, 气体和焦炭收率显

著降低^[11].

目前有关 ITQ-2 分子筛都是参照文献[7]路线合成的. 该方法中膨胀剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTMABr) 和四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 的用量很大, 插层膨胀时间长. 另外, 在前驱体的插层膨胀和后续的超声剥离过程中脱硅比较严重, 造成产物的硅/铝比大幅度降低, 且产物的收率很低^[13]. 如果对前驱体的插层膨胀和超声剥离条件控制不当, 会导致生成 MCM-41 杂相^[13,14]. 本文对合成 ITQ-2 时的插层膨胀和超声剥离过程进行了较详细的研究, 分析了影响产物硅/铝比的原因, 找到了避免杂晶生成使产物收率提高的方法.

1 实验部分

1.1 MCM-22(P) 的制备

以工业柱层硅胶为硅源, 采用超声老化合成方法^[15], 合成出 3 个具有不同硅/铝比的 MCM-22(P). 3 个样品的凝胶配比及合成条件列于表 1.

表 1 合成 MCM-22(P) 的凝胶配比及合成条件

Table 1 Gel composition and synthetic conditions for synthesis of MCM-22(P)

Sample	Gel composition(<i>n</i>)					Synthetic conditions			$n(\text{SiO}_2)$
	SiO_2	Al_2O_3	OH	HMI	H_2O	State	$\theta/^\circ\text{C}$	<i>t</i> /d	$n(\text{Al}_2\text{O}_3)$
MCM-22(P-1)	1	0.033	0.10	0.1	10	S	150	2.5	32
MCM-22(P-2)	1	0.020	0.15	0.2	30	D	150	4.0	54
MCM-22(P-3)	1	0.010	0.10	0.5	45	D	135	7.0	107

OH — NaOH, HMI — hexamethylenimine, S — static, D — dynamic (40 r/min).

1.2 ITQ-2 分子筛的制备

将制备的 MCM-22(P) 湿饼 ($w(\text{H}_2\text{O}) \approx 75\%$) 或在 70°C 下干燥 12 h 的固体粉末 ($w(\text{H}_2\text{O}) \approx 10\%$) 移至三颈烧瓶中, 按一定比例加入 CTMABr 与 TPAOH 的水溶液, 在 80°C 下回流一定时间, 即得膨胀的层状前驱体浆液. 将上述膨胀前驱体浆液置于超声仪 (40 kHz, 50 W) 中, 在一定温度下超声一定时间, 然后用盐酸 (6 mol/L) 调至 $\text{pH} \approx 2$, 离心分离、干燥和 540°C 下焙烧即得 ITQ-2 分子筛.

1.3 分子筛的表征

样品物相用日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪 (Cu K_α 靶, 40 kV, 100 mA) 测定. 样品化学组成用 Solaar AAS 2 型原子吸收光谱仪测定.

2 结果与讨论

2.1 影响前驱体插层膨胀的因素

2.1.1 插层时间的影响

图 1 为 MCM-22(P-2), S-MCM-22(P-2)-0.5,

S-MCM-22(P-2)-1, S-MCM-22(P-2)-2 和 ITQ-2 分子筛样品的 XRD 谱. 各样品的前驱体均为 MCM-22(P-2), 插层膨胀体系的配比参数与文献[7]相同: $m(\text{MCM-22(P)})(w(\text{H}_2\text{O}) \approx 75\%) : m(\text{CTMABr})(w = 29\%) : m(\text{TPAOH})(w = 40\%) = 27 : 105 : 33$. 从图 1 可以看出, 膨胀剂 CTMABr 和 TPAOH 的插层速度非常快, 0.5 h 时就有 $2\theta = 1.89^\circ$ ($d = 4.67 \text{ nm}$) 和 $2\theta = 2.38^\circ$ ($d = 3.71 \text{ nm}$) 处峰出现. $2\theta = 1.89^\circ$ 对应于已被 CTMA^+ 完全撑开的较大的层间距 (CTMA^+ 的链长为 2.15 nm ^[16], 加上 MCM-22(P) 分子筛的单层厚度 2.5 nm , CTMA^+ 的插层就形成了大于 4.5 nm 的层间距); $2\theta = 2.38^\circ$ 对应于 TPA^+ 与平躺着的 CTMA^+ 插层的较小的层间距. 原来属于 MCM-22(P-2) 分子筛的 $2\theta = 3.2^\circ$ ($d \approx 2.8 \text{ nm}$) 处峰消失. 2 h 后, $2\theta \approx 2.38^\circ$ 处峰消失, 说明 CTMA^+ 已进入层的内部把层完全撑开. 随着时间的延长, 层间距逐渐增大 ($d_{\text{max}} \approx 5.5 \text{ nm}$).

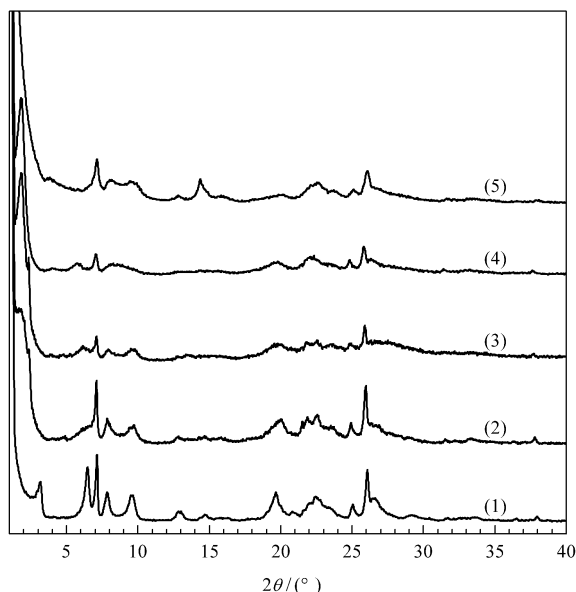


图 1 不同分子筛样品的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of different zeolite samples

(1) MCM-22(P-2), (2) S-MCM-22(P-2)0.5, (3) S-MCM-22(P-2)1, (4) S-MCM-22(P-2)2, (5) ITQ-2 synthesized from S-MCM-22(P-2)2. (The S before MCM-22(P-2) means the swollen sample with CTMABr and TPAOH. The number after MCM-22(P-2) means the swelling time (h).)

2.1.2 体系 pH 值的影响

图 2 为不同 pH 值时 S-MCM-22(P-2)样品的 XRD 谱。其中,插层膨胀体系的配比参数为: m (MCM-22(P) χ w (H₂O) \approx 75%): m (CTMABr(w

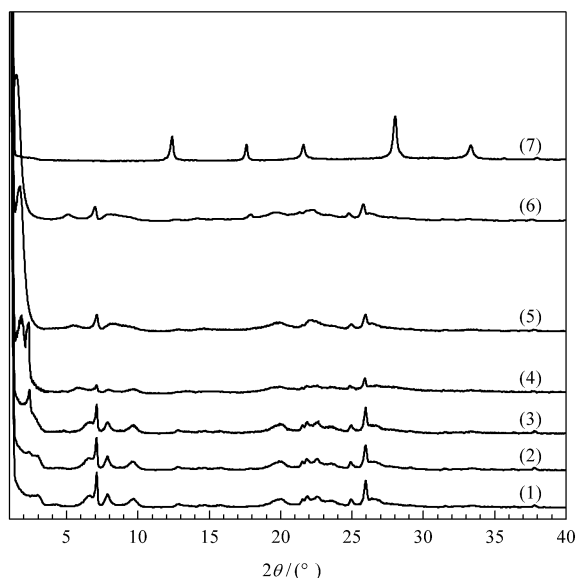


图 2 不同 pH 值时 S-MCM-22(P-2)样品的 XRD 谱

Fig 2 XRD patterns of S-MCM-22(P-2) samples at different pH values

(1) 9, (2) 9.5, (3) 10, (4) 10.5, (5) 11, (6) 13, (7) 14

= 29%): m (H₂O) = 27:105:20, 插层时间 16 h, 体系的 pH 值用 TPAOH(w = 40%)调节。由图 2 可以看出,当 pH = 9 时,产物的 XRD 谱和 MCM-22(P)的完全相同,无低角度峰出现,说明这时根本就没有插层。当 pH = 9.5 时, $d \approx 3.71$ nm 处有弱峰出现,同时 MCM-22(P)的(001)和(002)衍射峰共存。这说明只有 TPA⁺插层,但由于 TPA⁺的量太少,大部分还是以未膨胀的 MCM-22(P)存在。当 pH = 10.5 时,较大的层间距($d \geq 4.6$ nm)和较小的层间距($d \approx 3.71$ nm)共存,同时在 $2\theta = 3^\circ \sim 7^\circ$ 间未出现 MCM-22(P)的(001)和(002)衍射峰,说明 CTMA⁺已部分插层。当 pH = 11 时,只出现较大层间距的峰,说明 CTMA⁺已完全插层。pH ≥ 14 时则转晶生成 Na-P₁ 分子筛。插层膨胀的适宜 pH = 11 ~ 13.5。

2.1.3 膨胀剂用量的影响

表 2 为膨胀剂用量对 MCM-22(P-2)插层膨胀的影响。图 3 为部分插层膨胀 MCM-22(P-2)样品的 XRD 谱。样品 A1 是按照文献 [7] 的配比得到的膨胀结果,样品 A2 ~ A6 是在样品 A1 的基础上逐渐减少 CTMABr 和 TPAOH 的用量所得到的膨胀结果,而样品 A7 是保持 CTMABr 用量不变、只减少 TPAOH 用量所得到的膨胀结果。可以看出,即使膨胀剂用量降为 A1 的 1/5(样品 A4)也能得到完全膨胀的产物;样品 A5(降为 1/6)和 A6(降为 1/10)也都是较好的膨胀产物,但还有不太明显的 $d \approx 3.71$ nm 处峰,说明 CTMABr 的量太少,不足以把所有的层都撑开。样品 A7 同样能把前驱体完全膨胀开,TPAOH 起一个助膨胀剂的作用。当膨胀剂用量降至 A1 的 1/5 时,4 h 即可完成膨胀(样品 A8)。

表 2 膨胀剂用量对 MCM-22(P-2)插层膨胀的影响

Table 2 Effect of amount of swelling agents on intercalation swelling of S-MCM-22(P-2)

Sample	m (M): m (C): m (T): m (H ₂ O)	pH	t_s /h	d /nm
A1	1:5:5:16	13.5	16	5.35
A2	1:3.8:4.12:16	13.0	16	5.25
A3	1:2.5:2.75:16	12.5	16	5.22
A4	1:1:1.1:16	11.5	16	4.93
A5	1:0.83:0.92:16	11.5	16	5.04, 3.79
A6	1:0.5:0.55:16	11.0	16	4.85, 3.77
A7	1:5:1.1:16	11.0	16	5.19
A8	1:1:1.1:16	11.5	4	4.67

M — MCM-22(P-2) ($w \approx 10\%$), C — CTMABr, T — TPAOH ($w = 40\%$), t_s — Swelling time.

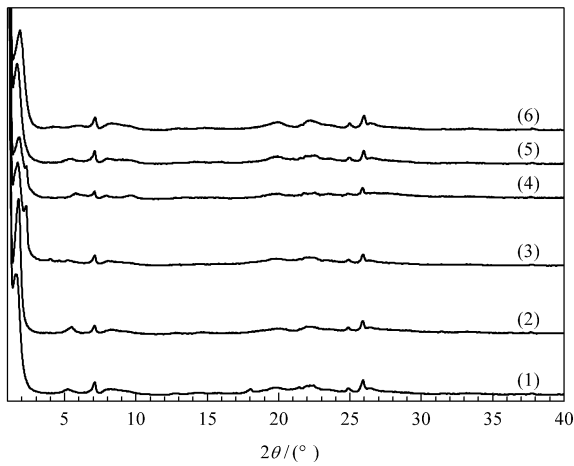


图 3 部分插层膨胀 MCM-22(P-2)样品的 XRD 谱
Fig 3 XRD patterns of some intercalation swollon MCM-22(P-2) samples
(1) A1 ,(2) A4 ,(3) A5 ,(4) A6 ,(5) A7 ,(6) A8

2.1.4 前驱体硅/铝比的影响

表 3 为 MCM-22(P)的硅/铝比对插层膨胀的影响。可以看出,MCM-22(P)的硅/铝比越高,插层时间越短,而且膨胀产物的层间距(d)越大。对于层状硅铝酸盐,插层膨胀的难易程度与硅铝酸盐层表面的电荷密度密切相关^[17]。硅/铝比较低时,层表面的铝原子较多,层表面的电荷密度就较大,层间的静电引力也较大;而且平衡层表面电荷所需的层间模板剂的浓度也较大,这样长链有机铵离子进入层间的阻力就较大,插层膨胀就比较困难。

表 3 MCM-22(P)的硅/铝比对插层膨胀的影响
Table 3 Effect of $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ in MCM-22(P) on intercalation swelling

Sample	$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$	t_s/h	d/nm
B1	32	2.0	4.81, 3.75
B2	32	3.0	4.82
B3	54	2.0	4.93, 3.77
B4	54	2.5	5.07
B5	107	1.5	4.96, 3.71
B6	107	2.0	5.10

Ratio parameter : $m(\text{M}) : m(\text{C}) : m(\text{T}) : m(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1.7 : 1.83 : 16$.

2.2 影响超声剥离的因素

2.2.1 体系 pH 值的影响

表 4 为体系 pH 值对超声剥离的影响。其中样品 C1~C5 插层膨胀原料配比同文献[7]。

图 4 为部分超声剥离样品的 XRD 谱。可以看出,样品 C1 在 $2\theta = 2.44^\circ$ 处有一个强峰,在 $2\theta = 2.5^\circ \sim 5^\circ$ 间有 2 个

表 4 体系 pH 值对超声剥离的影响
Table 4 Effect of pH values on ultrasonic exfoliation of S-MCM-22(P-3)

Sample	Exfoliation conditions				Product
	$m(\text{M}) : m(\text{C}) : m(\text{T}) : m(\text{H}_2\text{O})$	pH*	$\theta/^\circ\text{C}$	t_E/h	
C1	1:5:5.5:16	13.0	50	1.0	ITQ-2, MCM-41
C2	1:5:5.5:16	12.5	50	1.0	ITQ-2
C3	1:5:5.5:16	12.5	25	1.0	ITQ-2
C4	1:5:5.5:16	12.5	50	0.5	ITQ-2
C5	1:5:5.5:16	11.0	25	0.5	ITQ-2
C6	1:1:1.1:16	11.5	75	0.5	ITQ-2
C7	1:1:1.1:16	11.5	25	0.5	ITQ-2

* pH value of C2~C5 was adjusted with HCl solution (6 mol/L). t_E — Ultrasonic exfoliation time.

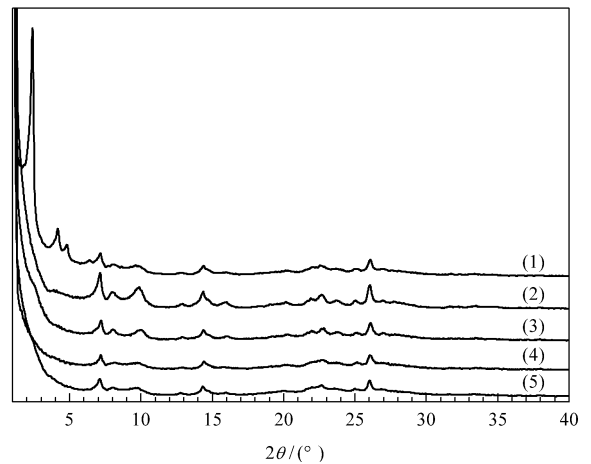


图 4 部分超声剥离样品的 XRD 谱
Fig 4 XRD patterns of some ultrasonic exfoliated samples
(1) C1 ,(2) C3 ,(3) C4 ,(4) C5 ,(5) C7

弱峰,说明有 MCM-41 生成^[18,19]。这是由于体系的 pH 值较高,在插层膨胀和超声剥离阶段 MCM-22(P)的脱硅现象严重;因脱硅而产生的硅源与 CTMABr 在碱性较强的体系中超声剥离时易生成 MCM-41 杂相。当 $\text{pH} \leq 12.5$ 时,未生成 MCM-41 杂相。当 $\text{pH} < 12$ 时,原来的层状结构非常容易超声剥离。这是由于随着 pH 值的降低,层表面的负电荷被 H^+ 中和,减小了层表面的电荷密度,降低了层板和 CTMA^+ 的静电作用。如果把膨胀剂 CTMABr 和 TPAOH 的用量降为原来的 1/5,此时膨胀体系的 pH 值仅为 11.5,即使在 75°C 下也不会生成 MCM-41;并且在 25°C 和 0.5 h 内即可完成剥离。

2.2.2 膨胀程度和硅/铝比的影响

当 $\text{pH} < 10.5$ 时,得到的仅是 $d \approx 3.7 \text{ nm}$ 的膨胀产物,此时超声处理不能有效地把层剥离,经焙烧后又形成 MCM-22。这是由于 TPA^+ 和层之间的静电引力较大的缘故。而层间距 $d > 4.5 \text{ nm}$ 时为 CT-

MA⁺ 完全插层的结果。由于 CTMA⁺ 带有一个非极性的长碳链,再加上层间距又比较大,因此层间作用力较弱,超声处理可以使层相互剥离。实验结果表明,硅/铝比较高时超声剥离较容易。这是由于层表面的铝原子较少,层表面的电荷密度较低,层间的电解质浓度较低,导致层板和插层剂之间的静电引力和分子间作用力较弱;而且硅/铝比越高,获得的层间距越大,剥离就越容易。

2.3 体系 pH 值对产物的硅/铝比和收率的影响

表 5 为 pH 值对 ITQ-2 分子筛产物的影响。其中样品 D1 和 D3 插层膨胀原料配比同文献 [7]; 样

品 D2 和 D4 插层膨胀原料配比中 CTMABr 和 TPAOH 的量分别是 D1 和 D3 的 1/5。可以看出,采用文献 [7] 的方法制备 ITQ-2 分子筛时,体系的 pH 值较高,使前驱体 MCM-22(P) 在插层膨胀和超声剥离阶段严重脱硅。特别是插层膨胀阶段,需经 80 °C 下长时间完成,脱硅现象更为严重,造成产物的硅/铝比大幅度降低;同时,产物收率也较低。本文采用同时降低 CTMABr 和 TPAOH 用量的方法制备 ITQ-2,由于体系的 pH 值大幅度降低,一方面减轻了脱硅现象,另一方面缩短了插层膨胀和超声剥离的时间,而且 ITQ-2 分子筛的收率显著提高。

表 5 制备条件对 ITQ-2 分子筛产物的影响
Table 5 Effect of preparation conditions on ITQ-2 zeolite

Sample	MCM-22(P)	Swelling conditions		Exfoliation conditions		ITQ-2	
		pH	t/h	pH	t/h	n(SiO ₂)/n(Al ₂ O ₃)	Yield(%)
D1	P-1	13.5	16	11.5	1.0	14.6	46.4
D2	P-1	11.5	4	11.5	0.5	28.7	91.3
D3	P-3	13.5	16	11.5	1.0	38.4	41.7
D4	P-3	11.5	4	11.5	0.5	98.3	87.1

3 结论

影响前驱体 MCM-22(P) 插层膨胀的主要因素是膨胀剂的用量和体系的 pH 值。膨胀剂用量过少或体系 pH 值过低时,插层膨胀不完全; pH 值过高时,脱硅现象严重,同时 ITQ-2 分子筛收率较低,并且影响后续的超声剥离。减少膨胀剂用量可使体系的 pH 值降低,从而减小对产物硅/铝比的影响,使得膨胀、剥离后得到的产物收率大幅度提高。影响超声剥离的主要因素是体系的 pH 值,降低 pH 值有利于超声剥离,同时可避免生成 MCM-41 杂相。

参 考 文 献

- Lawton S L, Leonowicz M E, Partridge R D, Chu P, Rubin M K. *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, **23**(1/2): 109
- Dumitriu E, Meloni D, Monaci R, Solinas V. *C R Chim*, 2005, **8**(3/4): 441
- Wu P, Kan Q B, Wang D Y, Xing H J, Jia M J, Wu T H. *Catal Commun*, 2005, **6**(7): 449
- Perego C, Amarilli S, Millini R, Bellussi G, Girotti G, Terzoni G. *Microporous Mater*, 1996, **6**(5-6): 395
- Corma A, Martínez-Soria V, Schnoefeld E. *J Catal*, 2000, **192**(1): 163
- Laforge S, Ayrault P, Martin D, Guisnet M. *Appl Catal A*, 2005, **279**(1/2): 79
- Corma A, Fornés V, Pergher S B, Maesen Th L M, Bu-

- glass J G. *Nature*, 1998, **396**(6709): 353
- Corma A, Diaz U, Fornés V, Guil J M, Martínez-Triguero J, Creighton E J. *J Catal*, 2000, **191**(1): 218
- Galletero M S, Corma A, Ferrer B, Fornés V, García H. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(5): 1135
- Corma A, Martínez A, Martínez-Soria V. *J Catal*, 2001, **200**(2): 259
- Corma A, Fornés V, Martínez-Triguero J, Pergher S B. *J Catal*, 1999, **186**(1): 57
- Onida B, Borello L, Bonelli B, Geobaldo F, Garrone E. *J Catal*, 2003, **214**(2): 191
- Frontera P, Testa F, Aiello R, Candamano S, Nagy J. B. *Microporous Mesoporous Mater*, 2007, **106**(1-3): 107
- Corma A, Fornés V, Guil J M, Pergher S, Maesen Th L M, Buglass J G. *Microporous Mesoporous Mater*, 2000, **38**(2-3): 301
- Wang B Y, Wu J M, Yuan Zh Y, Li N, Xiang Sh H. *Ultrason Sonochem*, 2008, **15**(4): 334
- Galarneau A, Barodawalla A, Pinnavaia T J. *Nature*, 1995, **374**(6522): 529
- Liu Z H, Ooi K, Kanoh H, Tang W P, Tomida T. *Langmuir*, 2000, **16**(9): 4154
- Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, Leonowicz M E, Kresge C T, Schmitt K D, Chu C T W, Olson D H, Sheppard E W, McCullen S B, Higgins J B, Schlenker J L. *J Am Chem Soc*, 1992, **114**(27): 10834
- Feuston B P, Higgins J B. *J Phys Chem*, 1994, **98**(16): 4459