

MSU-S_{MFI} 和 MCM-41 的催化裂化及烷基化活性比较 *

郑均林^{1,2} 翟尚儒^{1,2} 杨东江^{1,2} 张晔¹ 吴东¹ 孙予罕¹

(¹ 中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 太原 030001; ² 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 以 MFI 沸石前驱体作为基本结构单元组装介孔硅铝分子筛 MSU-S_{MFI}. XRD 和氮气吸附数据表明 MSU-S_{MFI} 具有类似 MCM-41 的六方排列介孔孔道结构, 而且其织构参数和以传统方法合成的含铝 MCM-41 也大体相当. NH₃-TPD 显示由沸石前驱体组装的 MSU-S_{MFI} 较硅铝比相同的含铝 MCM-41 介孔分子筛的固体酸量显著提高. MSU-S_{MFI} 上的异丙苯催化裂化转化率比含铝 MCM-41 提高 31%, 1, 3, 5- 三异丙苯在 MSU-S_{MFI} 上也发生了更深的裂解. MSU-S_{MFI} 上萘的叔丁基化的转化率比含铝 MCM-41 提高了 15%. 以沸石前驱体作为基本结构单元是提高介孔分子筛固体酸性的有效方法.

关键词: 介孔分子筛, 催化裂化, 烷基化, 酸性, 沸石前驱体

中图分类号: O643.3

自 M41S 系列介孔分子筛于 1992 年问世^[1-2], MCM-41 等介孔分子筛作为催化剂和催化剂载体为大分子的催化转化创造了条件. 但是与传统沸石分子筛相比, 具有无定形骨架的普通硅铝介孔分子筛的固体酸性较弱, 这就限制了其在需要较强酸性的催化过程中的应用^[3-4]. 提高含铝 MCM-41 的固体酸性在石油炼制和精细化工生产中具有重要的现实意义. 其中以 Fau, Beta, MFI 等沸石前驱体组装介孔分子筛的新方法可以在保持介孔结构特征的前提下显著提高介孔分子筛的酸性^[5-9]. 在本文中, 我们考查了由 MFI 沸石前驱体组装的 MSU-S_{MFI} 介孔分子筛在异丙苯和三异丙苯催化裂化及萘的烷基化反应中的催化活性, 并与普通含铝 MCM-41 的催化活性进行了比较.

1 实验方法

1.1 沸石纳米簇的合成及介孔分子筛的组装

合成路线如下: (1) 根据文献方法制备 MFI 沸石前驱体^[5], 将四丙基氢氧化铵(TPAOH, 质量分数为 25% 的水溶液)用去离子水稀释, 加入铝酸钠(NaAlO₂)和白炭黑(fumed silica)搅拌成均相. 混合体系中 $n(\text{Al}_2\text{O}_3)/n(\text{SiO}_2)/n(\text{TPAOH})/n(\text{H}_2\text{O}) = 1/60/24/2290$, 在 50 °C 下搅拌 18 h 后得到含有

MFI 纳米簇的沸石前驱体溶液. (2) 将 7.1 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶于 50 mL 去离子水中, 加入相当于 4.8 g SiO₂ 的沸石前驱体溶液. 在搅拌条件下用 H₂SO₄ (2 mol · L⁻¹) 将体系 pH 值调节到 9, 继续搅拌 2 h 后将混合体系于 150 °C 下晶化 48 h. 经过滤、洗涤、干燥后在马弗炉中 550 °C 下焙烧 6 h 以除去有机模板剂得到分子筛样品 MSU-S_{MFI} ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 30$). (3) 作为对比样, 普通含铝 MCM-41 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 30$) 样品按文献方法^[1-2] 制备.

1.2 测试

样品的 XRD 测试在 Rigaku D_{max}-rA 型 X 射线衍射仪上进行, Cu K_α 靶, 40 kV, 30 mA. 吸附/脱附等温线及孔径分布在 Tristar 3000 型自动吸附仪上得到, 样品在 -196 °C 下做氮气吸附, 测定前样品先在 300 °C 下至少脱附 10 h. 表征酸性的氨程序升温脱附仪(NH₃-TPD)为国产 GC-920 型气相色谱仪改装而成. 载气(N₂)流速为 40 mL · min⁻¹, 升温区间为 120 ~ 600 °C, 升温速率为 10 °C · min⁻¹. 600 °C 恒温 30 min 后降温到 120 °C 保持恒定, 吸氨 30 min 后以氮气吹扫 2 h.

1.3 催化反应

异丙苯和 1, 3, 5- 三异丙苯的催化裂解反应在 GC-9A 气相色谱仪改装的微型脉冲反应器上进行,

2004-07-06 收到初稿, 2004-09-25 收到修改稿. 联系人: 孙予罕(E-mail: yhsun@sxicc.ac.cn; Tel: 0351-4063121; Fax: 0351-4041153).

* 国家重点基础研究专项经费(G2000048001)和山西省青年科学基金(20041012)资助项目

反应温度为 300 ℃, 裂解产物在线检测。催化剂用量 60 mg, 异丙苯和 1, 3, 5-三异丙苯的进料量 0.2 μL。氮气为载气, 流速 50 mL · min⁻¹。

萘的叔丁基化反应在容积为 80 mL 的自制不锈钢高压反应釜中进行。将 1 g 催化剂放入反应釜中并在 450 ℃下活化 4 h。将 0.01 mol 萘, 0.02 mol 叔丁醇和 10 mL 十氢化萘加入反应釜中并搅拌至混合均匀。以氮气吹扫反应器后充压至 0.2 MPa, 在搅拌条件下迅速加热到 180 ℃, 4 h 后停止加热和搅拌, 快速冷却反应器至室温, 高速离心分离催化剂和反应液。反应后的液体组分用 GC-920A 气相色谱仪 (FID, SE-54 毛细管柱 ϕ 0.25 mm × 30 m) 进行分析。高纯氮载气, 初温 120 ℃, 终温 220 ℃, 程序升温, 升温速率 4 ℃ · min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 MSU-S_{MFI} 和 MCM-41 介孔分子筛的织构参数

图 1 给出了所制备的 MSU-S_{MFI} 和 MCM-41 样品的小角度 XRD 图。MFI 沸石前驱体在 CTAB 模板剂的导向作用下形成的介孔分子筛 MSU-S_{MFI} 具有清晰(100)、(110)及(200)衍射峰, 这表明产物是规整的六方介孔结构。分别以正硅酸乙脂和铝酸钠作为硅源和铝源制备的含铝 MCM-41 也可见清晰(100)、(110)及(200)衍射峰, 具有典型的六方介孔特征。结合 XRD 和 N₂ 吸附结果, 可以得到这两种介孔分子筛的织构参数。如表 1 所示, 虽然 MSU-S_{MFI} 和含铝 MCM-41 的起始原料不同, 但是它们的织构参数具有可比性。孔径都是 2.70 nm, 比表面积和孔体积也大体相当。这就可以在比较

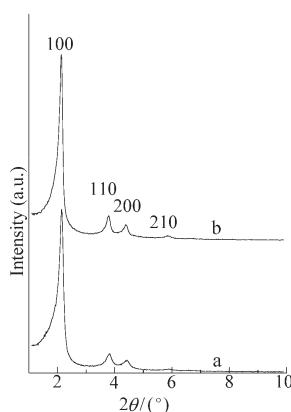


图 1 MSU-S_{MFI}(a)和含铝 MCM-41(b)的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of MSU-S_{MFI} (a) and normal MCM-41 (b)

表 1 MSU-S_{MFI} 和普通含铝 MCM-41 的织构参数

Table 1 Texture parameters of MSU-S_{MFI} and normal MCM-41

Samples	d_{100} nm	Pore diameter nm	Wall thickness nm	S_{BET} $m^2 \cdot g^{-1}$	Pore volume $cm^3 \cdot g^{-1}$
MSU-S _{MFI}	3.91	2.70	1.81	1026	0.97
MCM-41	3.99	2.70	1.91	936	0.95

MSU-S_{MFI} 和 MCM-41 这两种介孔分子筛的催化裂化和烷基化反应活性时排除催化剂织构参数差异的影响因素。

2.2 MSU-S_{MFI} 和含铝 MCM-41 介孔分子筛的酸性及催化活性

由 Beta 和 MFI 沸石前驱体组装的介孔硅铝分子筛不仅具有优良的水热稳定性而且在异丙苯的裂解反应中较普通含铝 MCM-41 表现出更强的催化裂解能力^[5-6]。在这里我们通过控制制备参数得到硅铝比都为 30 的 MSU-S_{MFI} 和 MCM-41 介孔分子筛, 并用 NH₃-TPD 方法定性地考查了它们的固体酸性质。如图 2 所示, MSU-S_{MFI} 在约 243 ℃ 和 335 ℃ 有两个脱附峰, 普通含铝 MCM-41 在 218 ℃ 和 335 ℃ 有两个脱附峰。这就说明 MSU-S_{MFI} 和含铝 MCM-41 介孔分子筛都具有分别对应于弱酸位和中强酸位的固体酸中心, 只是 MSU-S_{MFI} 的弱酸位酸性较 MCM-41 稍强。在保持两个脱附曲线基线在同一水平线的前提下, 图 2a 曲线下的积分面积明显要比图 2b 曲线的大, 显示出更强的 NH₃ 化学吸附能力。这就说明由沸石前驱体组装的 MSU-S_{MFI} 较硅铝比相同的含铝 MCM-41 介孔分子筛的表面固体酸量显著增加。下面对比考查 MSU-S_{MFI} 和 MCM-41 在异丙苯和三异丙苯催化裂化及萘的叔丁

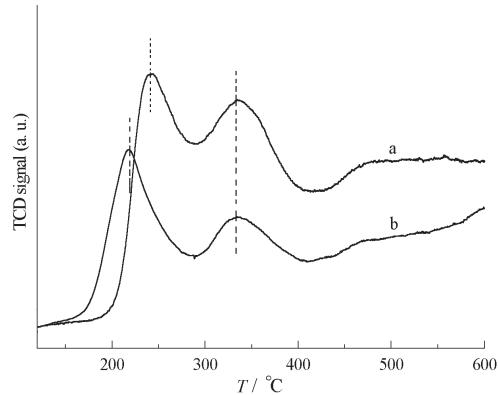


图 2 MSU-S_{MFI}(a)和普通 MCM-41(b)的 NH₃-TPD 曲线

Fig. 2 NH₃-TPD profiles of MSU-S_{MFI} (a) and normal MCM-41 (b)

表 2 MSU-S_{MFI} 和普通 MCM-41 对三异丙苯的催化裂解性能Table 2 Catalytic activities of MSU-S_{MFI} and MCM-41 in cracking of triisopropylbenzene

Samples	Conversion (%)	Selectivity (%)			<i>n</i> (2, 6-DTBN)/ <i>n</i> (2, 7-DTBN)
		Benzene	Isopropylbenzene	<i>m</i> -diisopropylbenzene	
MSU-S _{MFI}	100	44.74	51.73	2.50	1.03
MCM-41	99.9	24.02	68.74	4.99	2.25

表 3 MSU-S_{MFI} 和普通 MCM-41 对萘的叔丁基化反应结果Table 3 Reaction of naphthalene with tert-butanol over MSU-S_{MFI} and MCM-41

Samples	NA conversion (%)	Selectivity (%)				<i>n</i> (2, 6-DTBN)/ <i>n</i> (2, 7-DTBN)
		MTBN	2, 6-DTBN	2, 7-DTBN	Others	
MSU-S _{MFI}	29.22	70.83	14.51	7.37	7.29	1.97
MCM-41	25.41	83.99	3.87	1.78	10.36	2.17

NA: naphthalene; MTBN: mono(tert-butyl) naphthalene; DTBN: di(tert-butyl) naphthalene

基化反应中的催化活性。

在硅铝比都为 30 的 MSU-S_{MFI} 和 MCM-41 这两种介孔分子筛上进行异丙苯催化裂化反应。在 MCM-41 上异丙苯的转化率只有 42.5%，而在 MSU-S_{MFI} 上异丙苯的转化率高达 55.8%，催化裂化活性提高了 31%。1,3,5-三异丙苯的催化裂化反应结果列在表 2 中，两种介孔分子筛上 1,3,5-三异丙苯的催化裂化反应基本反应完全，但是选择性不同。MSU-S_{MFI} 上裂解产物苯、异丙苯、二异丙苯的分布分别是 44.74%、51.73%、3.53%，而 MCM-41 上这三种产物的分布分别是 24.02%、68.74%、7.24%。在 MSU-S_{MFI} 样品上，二异丙苯和异丙苯的比例降低，苯的比例提高。这说明 1,3,5-三异丙苯在 MSU-S_{MFI} 上发生了更深的裂解。

萘的烷基化反应可以得到 2-烷基萘和 2,6-二烷基萘这两种重要的化学品。萘的烷基化反应通常以 AlCl₃ 或沸石分子筛作催化剂^[10-13]，以含铝介孔分子筛作为催化剂也有少量报导^[14-15]。这里考查了以 MFI 沸石前驱体组装的 MSU-S_{MFI} 和普通含铝 MCM-41 在萘的叔丁基化反应中的催化活性和选择性。表 3 是两种介孔分子筛的萘叔丁基化反应结果。MCM-41 上萘的转化率为 25.41%，而 MSU-S_{MFI} 上的转化率为 29.22%，MSU-S_{MFI} 上的转化率较 MCM-41 提高 15%。以 MSU-S_{MFI} 为催化剂，2,6-二叔丁基萘和 2,7-二叔丁基萘的选择性高达 21.88%，而在 MCM-41 上 2,6-二叔丁基萘和 2,7-二叔丁基萘的选择性只有 5.65%，这可能与 MSU-S_{MFI} 的酸性提高密切相关。同时，MSU-S_{MFI} 和 MCM-41 对 2,6-二叔丁基萘都具有较高的选择性，

2,6-二叔丁基萘与 2,7-二叔丁基萘的摩尔比分别达到 1.97 和 2.17。

综合以上结果，异丙苯催化裂化和萘的叔丁基化反应在 MSU-S_{MFI} 上的转化率都有显著提高。在异丙苯催化裂化反应中，B 酸是活性酸性位^[16]。Xiao 等^[17]人发现以沸石前驱体组装的介孔分子筛 MAS-5 具有稳定的四配位 Al，在 550 °C 空气中焙烧 4 h 仍然基本没有六配位 Al 的生成。MFI 沸石前驱体进入介孔分子筛骨架产生稳定的四配位 Al，这就可以解释 MSU-S_{MFI} 对于异丙苯催化裂化反应活性大幅度提高的现象。

3 结 论

以 MFI 沸石前驱体为基本组装单元制备的 MSU-S_{MFI} 介孔分子筛具有和普通 MCM-41 相似的结构特征和织构参数，但是 MSU-S_{MFI} 较 MCM-41 的固体酸量提高很多。MSU-S_{MFI} 上的异丙苯催化裂化转化率比含铝 MCM-41 高 31%，而且 1,3,5-三异丙苯在 MSU-S_{MFI} 上发生了更深的裂解。MSU-S_{MFI} 上萘的叔丁基化反应的转化率也比含铝 MCM-41 提高了 15%。沸石前驱体进入介孔骨架显著提高了介孔分子筛的固体酸性。

References

- Kresge, C. T. ; Leonowicz, M. E. ; Roth, W. J. ; Vartuli, J. C. ; Beck, J. S. *Nature*, 1992, 359: 710
- 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: 10834

- 3 Corma, A. ; Fornés, V. ; Navarro, M. T. ; Pérez-Pariente, J. *J. Catal.*, **1994**, *148*: 569
- 4 On, D. T. ; Desplantier-Giscard, D. ; Danumah, C. ; Kaliaguine, S. *Applied Catalysis A: General*, **2001**, *222*: 299
- 5 Liu, Y. ; Zhang, W. Z. ; Pinnavaia, T. J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*: 1255
- 6 Zhang, Z. T. ; Han, Y. ; Xiao, F. S. ; Qiu, S. L. ; Zhu, L. ; Wang, R. W. ; Yu, Y. ; Zhang, Z. ; Zhou, B. S. ; Wang, Y. Q. ; Zhao, D. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*: 1258
- 7 Javier, A. ; Isabel, D. ; Carlos, M. Á. ; Joaquín, P. P. ; Enrique, S. *Chem. Commun.*, **2003**, 150
- 8 Zheng, J. L. ; Zhang, Y. ; Wei, W. ; Wu, D. ; Sun, Y. H. ; Deng, F. ; Luo, Q. ; Yue, Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, *19*: 907 [郑均林, 张晔, 魏伟, 吴东, 孙予罕, 邓风, 罗晴, 岳勇. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, *19*: 907]
- 9 Zhu, L. ; Xiao, F. S. ; Zhang, Z. T. ; Sun, Y. Y. ; Han, Y. ; Qiu, S. L. *Catalysis Today*, **2001**, *68*: 209
- 10 Olah, G. A. ; Olah, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*: 1839
- 11 Moreau, P. ; Finiels, A. ; Geneste, P. ; Solofo, J. *J. Catal.*, **1992**, *136*: 487
- 12 Liu, Z. M. ; Moreau, P. ; Fajula, F. *Applied Catalysis A: General*, **1997**, *159*: 305
- 13 Zhang, M. J. ; Chen, S. Y. ; Shen, S. D. ; Sun, Y. H. ; Wu, D. *Chin. J. Catal.*, **2000**, *21*: 143 [张铭金, 陈诵英, 沈士德, 孙予罕, 吴东. 催化学报(*Cuihua Xuebao*), **2000**, *21*: 143]
- 14 Wang, S. G. ; Li, Y. ; Gong, Y. J. ; Wu, D. ; Sun, Y. H. ; Zhong, B. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2001**, *17*: 397 [王树国, 李英, 巩雁军, 吴东, 孙予罕, 钟炳. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2001**, *17*: 397]
- 15 Zhao, X. S. ; Lu, G. Q. ; Song, C. *Chem. Commun.*, **2001**: 2306
- 16 Turkevich, J. ; Ono, Y. *Adv. Catal.*, **1969**, *20*: 135
- 17 Han, Y. ; Yu, Y. ; Xu, X. Z. ; Xiao, F. S. ; Liu, X. S. ; Han, X. W. ; Bao, X. H. *Chin. J. Chem.*, **2002**, *20*: 711

Comparison on the Catalytic Cracking and Alkylation Activities between MSU-S_{MFI} and MCM-41 Aluminosilicates*

ZHENG, Jun-Lin^{1,2} ZHAI, Shang-Ru^{1,2} YANG, Dong-Jiang^{1,2} ZHANG, Ye¹ WU, Dong¹ SUN, Yu-Han¹

(¹ State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001

² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract Mesoporous aluminosilicates MSU-S_{MFI} with well-ordered hexagonal symmetry were assembled from MFI zeolitic precursors containing abundant protozeolitic nanoclusters. Normal MCM-41 was synthesized by using tetraethyl orthosilicate (TEOS) and sodium aluminate as silica source and aluminum source, respectively. The pore diameter of MSU-S_{MFI} sample and normal MCM-41 both are 2.70 nm, and their BET specific surface areas and pore volumes are comparable as seen from XRD and N₂ sorption results. Although both MSU-S_{MFI} and MCM-41 possess weak acidic sites and medium strong acidic sites in NH₃-TPD profiles, the density of weak acidic sites and medium strong acidic sites in MSU-S_{MFI} are much higher than that of MCM-41. The catalytic cracking conversion of cumene on MSU-S_{MFI} is 31% higher than that on MCM-41 with the same Si/Al ratio, and the butylation conversion of naphthalene over MSU-S_{MFI} is 15% higher than that on the MCM-41 sample. Incorporation of MFI zeolitic nanoclusters into the mesostructured framework of MSU-S_{MFI} led to enhanced acidity.

Keywords: Mesoporous aluminosilicates, Catalytic cracking, Alkylation, Acidity