

文章编号: 1673-9620(2007)03-0008-04

MCM-56 分子筛的静态合成及对苯与 长链烯烃烷基化反应的催化性能*

江林浪, 刘天华, 佟慧娟, 郑振涛, 李 工

(江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213164)

摘要: 以六甲基亚胺为模板剂, 静态水热晶化法合成了 MCM-56 分子筛, 通过 X-射线衍射、 N_2 等温吸附等方法对样品进行表征。当硅铝比低于 20 时易生成 MCM-49 和丝光沸石, 加入少量碱能提高分子筛的相对结晶度, 最佳合成温度为 135 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$, 时间分别为 3 天。考察了 MCM-56 对苯和长链烯烃烷基化反应的催化活性, 并与 MCM-22 进行了对比。实验表明, 在最佳反应温度 120 $^{\circ}\text{C}$ 时, 烯烃的转化率为 29.35%, 烷基苯 (LAB) 的选择性为 98.22%, MCM-56 的催化活性明显低于 MCM-22。

关键词: MCM-56; MCM-22; 催化活性; 烷基化反应

中图分类号: TQ 050.421

文献标识码: A

Static Synthesis of Zeolites MCM-56 and its Catalytic Performance in Alkylation of Benzene with Long-chain Alkenes

JIANG Lin-lang, LIU Tian-hua, TONG Hui-juan, ZHENG Zhen-tao, Li Gong

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: MCM-56 zeolites with hexamethylenimine as organic template were synthesized by using hydrothermal static crystallization method and were characterized by X-ray diffraction and N_2 adsorption isotherms. The experiment indicated that MCM-49 and mordenite molecular sieve were produced when the molar ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ was below 20 and the crystallinity was enhanced with the addition of a small amount of NaOH. The optimal preparation temperature was 135-150 $^{\circ}\text{C}$, the reaction time was 3 days. The catalytic activity of MCM-56 was investigated and was compared with that of MCM-22 for the alkylation of benzene with long-chain alkenes. The experiments showed that the conversion of 1-dodecene was 29.35%, the selectivity of LAB was 98.22% while the optimal reaction temperature was 120 $^{\circ}\text{C}$ and the catalytic activity of MCM-56 was lower than that of MCM-22 for the alkylation of benzene with long-chain alkenes.

Key words: MCM-56; MCM-22; catalytic activity; alkylation

MCM-22 分子筛是由美国 Mobil 公司的研究人员在 20 世纪 90 年代首先研制出来的新型高硅分

子筛^[1]。之后, 又相继开发出了 MCM-49 和 MCM-56 等一系列 MCM-22 族分子筛。MCM-

* 收稿日期: 2006-09-28

基金项目: 江苏工业学院科技基金资助

作者简介: 江林浪 (1981-), 男, 江苏盐城人, 硕士。

22 族分子筛具有两种独立的、彼此不相连通的孔道体系^[2], 一条为二位正弦网状孔道, 为 10 元环孔径; 另一条同为 10 元环, 但含有大的超笼 [$5^{12}6^{14}10^6$]. 超笼沿水平剖开为 12 元环, 笼大小为 $0.71 \times 0.71 \times 1.82$ nm. 而且分子筛表面还存在 12 元环的半超笼. 关于 MCM-56 的研究较少, Juttu 等^[3] 对其微观结构进行了 XRD 模拟计算, 发现合成的 MCM-56 分子筛经焙烧后, 主要由单层晶胞晶体 ($\sim 45\%$) 和二层晶胞晶体 ($\sim 55\%$) 组成. 由于 MCM-22 族分子筛的这一独特结构, 使其应用价值越来越引起人们的重视.

长链烷基苯的工业生产目前主要是在 HF 或 AlCl_3 催化剂作用下由苯与直链 C10~C13 烯烃烷基化制得的, 是合成洗涤剂的中间体. 由于这些无机酸污染环境、腐蚀设备和对人体有害, 因此开发对环境和人无害的固体酸催化剂具有重要的应用价值. MCM-56 分子筛的合成通常采用动态法, 而且 MCM-56 分子筛对苯与长链烯烃烷基化反应的催化性能了解很少. 本文用静态水热法合成 MCM-56 分子筛, 研究了合成规律, 转化为氢型后, 考察了对苯与 1-十二烷基化反应的催化性能, 并与氢型 MCM-22 分子筛进行了比较.

1 实验部分

1.1 MCM-56 分子筛的静态合成

采用水热方法合成 MCM-56 分子筛^[4]. 合成过程是根据原料配比, 将一定量的铝酸钠、氢氧化钠、六甲基亚胺 (HMI) 模板剂及去离子水混合并搅拌均匀, 再向其中逐滴缓慢加入硅溶胶, 继续搅拌一定时间后, 将凝胶转移至聚四氟乙烯内衬的反应釜内并密封, 采用静态法恒定温度晶化一定时间, 所得产物经过滤、洗涤、干燥后, 再经 540°C 焙烧, 即获得 NaMCM-56 分子筛. 为了缩短形成晶核的诱导期, 提高晶化速度^[5,6], 在合成原料中加入少量晶种, 考察几种因素对合成产物的影响.

1.2 催化剂的制备

将脱除模板剂的 MCM-56 分子筛在一定浓度的硝酸铵溶液中进行离子交换后取出抽滤、洗涤、烘干后, 在 500°C 焙烧 6 h 即得氢型沸石分子筛, 并用 JC-6 表示. MCM-22 分子筛的氢型样品用 JC-4 表示.

1.3 样品的表征及催化反应

用 X 射线衍射仪测定样品, 型号为 D/max-rA, $\text{CuK}\alpha$ 靶, 40 kV, 100 mA, 扫描范围 $5 \sim 60^\circ$, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$, STEP 0.02° . ASAP 2010MC 吸附仪测定样品的 BET 比表面和孔分布.

烷基化反应采用连续流动微型反应器, 反应管内径为 10 mm, 催化剂用量为 1 g (30~60 目), 反应系统压力为 0.5~2.0 MPa. 原料由苯、1-十二烯和正庚烷组成, 其质量分数分别为 26.40%、7.12% 和 66.48%, $n(\text{苯}) : n(\text{烯烃}) = 8 : 1$.

2 结果与讨论

2.1 MCM-56 分子筛的静态合成条件

2.1.1 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 对合成的影响

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 物质的量比是合成硅铝分子筛的一个主要影响因素, 直接决定了产品的表面性质, 从而决定了产品的催化性能. 一般认为 MCM-56 分子筛是合成 MCM-49 过程的中间过渡态. 因此 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 物质的量比的范围较窄, 其结构特点与 MCM-22 前驱体相近. 当合成条件 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{HMI}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : (0.04 \sim 0.017) : 0.125 : 0.35 : 20$, 晶化温度为 140°C , 考察 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比对 MCM-56 分子筛合成的影响. 由图 1 可以看出, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 物质的量比在 25~60 范围内变化时, 均能合成出 MCM-56 分子筛. 在此范围内, 随着比值的增大, 合成的 MCM-56 分子筛的相对结晶度有所降低. 硅铝比低于 20 时易生成 MCM-49 和丝

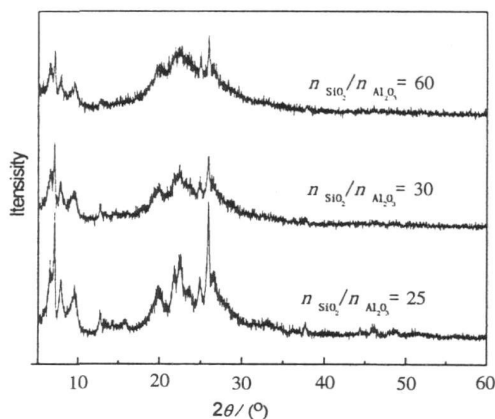


图 1 不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比的 MCM-56 XRD 谱图

Fig 1 XRD patterns of MCM-56 with different mole ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

光沸石 (MOR), 当 MCM-56 的结晶度增大时其 XRD 衍射图与 MCM-22 的 XRD 衍射图相似, 表明其基本结构单元与 MCM-22 相似。

2.1.2 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 对合成的影响

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 物质的量比也是影响分子筛形成的主要因素之一。它对硅物种的聚合以及硅物种与模板剂胶束间的作用有着较大影响, 最终对产品的质量产生一定的影响。合成 MCM-56 时, 物料配比为 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{HMI}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.033 : (0.125 \sim 0.175) : 0.35 : 20$, 晶化温度 140°C 时。结果由图 2 可以看出, 碱量增大, MCM-56 的相对结晶度较高, 说明在一定的合成条件下改变凝胶中碱的加入量, 可以提高分子筛的相对结晶度。但碱量过大, 产率较低, 且会导致杂晶的生成。当 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 物质的量比大于 0.25 时, 不能合成出 MCM-56。

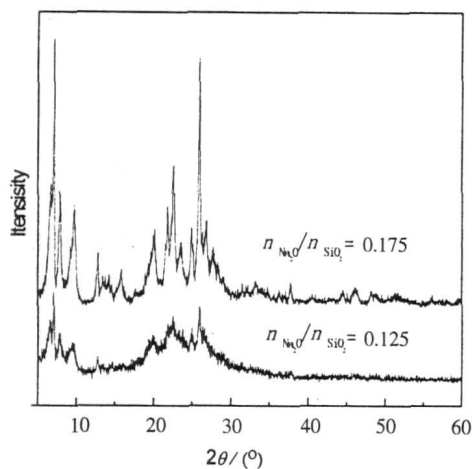


图 2 不同 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比的 MCM-56 XRD 谱图

Fig 2 XRD patterns of MCM-56 with different mole ratio of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

2.1.3 其它因数对合成的影响

一般使用六甲基亚胺 HMI 作为模板剂合成 MCM-56 分子筛。合成 MCM-56 分子筛时, 当 $n(\text{HMI}) : n(\text{SiO}_2) = 0.35$ 时, 样品的相对结晶度最高。实验结果表明, HMI/ SiO_2 物质的量比的范围比较窄为 0.28 ~ 0.35。合成分子筛的过程中, 晶化温度不仅影响晶化速度, 而且还影响相对结晶度和纯度。实验结果表明, MCM-56 的最佳合成温度为 138°C 。结晶温度高于 150°C , 分子筛很容易生成 ZSM-5 和 ZSM-35, 这与文献 [7] 结果相同。所以晶化温度控制在 $135 \sim 150^\circ\text{C}$ 比较合适。一般而言, 随着晶化时间的延长, 相对结晶度增大, 但晶化时间太长, 易生成杂晶。调节碱度

可控制晶化时间的长短, 但碱度过高产物的产率较低, 通常在较低的碱度条件下合成。合成 MCM-56 分子筛的晶化时间不宜超过 3 天, 否则易转化为 MCM-49。水量对分子筛合成结果的影响不是很大。但水量的大小影响单釜产率, 因此在不影响产品质量的前提下, 应尽可能的小。

2.1.4 MCM-56 分子筛的比表面积和孔分布

测定了 MCM-56 的比表面积和孔分布, 为了对比同时也测定了 MCM-22 样品。MCM-56 和 MCM-22 的氮吸附等温线的形状均为第 II 型, 其微孔分布曲线见图 3 和图 4, 可知这两种样品的微孔孔径约为 0.4 ~ 0.5 nm。由表 1 可知 MCM-56 的 BET 和微孔比表面积比 MCM-22 的小, 但其外比表面积比 MCM-22 的大 3 倍。

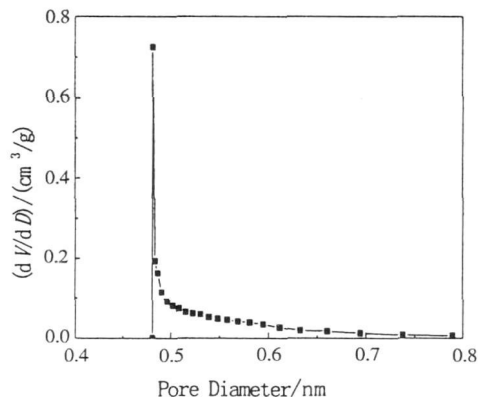


图 3 MCM-22 的微孔分布曲线

Fig 3 The pore diameter distribution of MCM-22

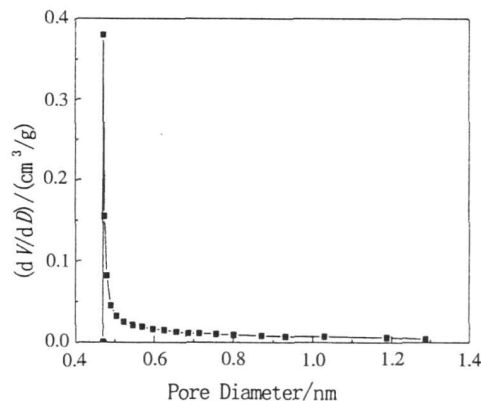


图 4 MCM-56 的微孔分布曲线

Fig 4 The pore diameter distribution of MCM-56

表 1 MCM-56 和 MCM-22 的比表面积 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Table 1 Surface area of MCM-56 and MCM-22 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

样品	BET 比表面积	微孔比表面积	外比表面积
MCM-22	343	310	30
MCM-56	283	125	158

2.2 JC-6 的催化性能

JC-6 在不同反应条件下对苯与 1-十二烯烷基化反应的结果见表 2。可知当流量为 2 mL·h⁻¹、压力为 2 MPa 时，反应温度从低温提高到 60 °C，烯烃转化率有所增加，进一步升温转化率提升不明显。改变流量对烷基化反应影响不大。对比氢型 MCM-22 样品 JC-4 在流量 2 mL·h⁻¹、压力 2 MPa、60 °C 下对苯与 1-十二烯烷基化反应，可知 JC-6 的催化活性明显低于 JC-4。JC-6 对烯烃转化率很低，但产物的选择性较高。

表 2 JC-6 和 JC-4 对苯与 1-十二烯烷基化反应的催化活性
Table 2 Catalytic behavior of JC-6 and JC-4 in alkylation of benzene with 1-dodecen

催化剂	反应条件	烯烃转化率/%	各种烷基化产物选择性/%	2,3 位烷基化产物选择性/%
JC-4	2 mL·h ⁻¹ , 2 MPa, 60 °C	99.49	93.74	66.86
	温度	30	20.34	97.65
	60	27.72	98.49	70.76
JC-6	/ °C	120	29.35	72.22
	流量/	1	26.88	98.22
	mL·h ⁻¹	2	27.72	98.11
				74.07
				72.22

JC-6 是氢型 MCM-56，根据文献 [3] 可知，层状结构的 MCM-56 非常薄，焙烧除去模板剂过程中产生紧密的卷曲，有可能既阻碍了大有机分子接触晶体外表面的 12 元环孔穴，又阻碍了有机分子从晶体边缘进入内孔，使 MCM-56 的活性位利用率降低。

3 结 论

采用水热静态法并加入晶种成功合成了 MCM

-56 分子筛，总结了硅铝比、碱度、晶化温度和时间、模板剂用量对合成产物影响的规律，表明合成条件比 MCM-22 苛刻。考察了 JC-6 对苯和 1-十二烯的烷基化反应，实验表明和 JC-4 相比，JC-6 的催化活性较低，不适于作为苯与长链烯烃烷基化反应的催化剂。

参考文献:

[1] Rubin M K, Chu P. Composition of synthetic porous crystalline material, its synthesis and use [P]. US: 4954325, 1990-09-04.

[2] Leonowicz M E, Lawton J A, Lawton S L, et al. MCM-22—a molecular-sieve with 2 independent multidimensional channel systems [J]. Science, 1994, 264 (5 167): 1 910-1 913.

[3] Juttu G G, Lobo R F. Characterization and catalytic properties of MCM-56 and MCM-22 zeolites [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 40: 9-23.

[4] Coma A, Corell C, Perez-Paniente J. Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite [J]. Zeolites, 1995, 15: 2-8.

[5] Guray I, Warzywoda J, Bac N. Synthesis of zeolite MCM-22 under rotating and static conditions [J]. Microporous Mesoporous Mater, 1999, 31: 241-251.

[6] Mochida Isao, Eguchi Seiichiro, Hironaka Motohiro. The effects of seeding in the synthesis of zeolite MCM-22 in the presence of hexamethylenimine [J]. Zeolites, 1997, 18 (2-3): 142-151.

[7] 王晓溪, 于晓东, 曹钢. MCM-22 分子筛的合成及在苯和丙烯烷基化反应中的应用 [J]. Technology & Products, 2005, 2: 1-5.