

介孔 Worm-like 孔壁晶化制备微孔-介孔分子筛研究

徐 玲, 张 强, 陈衍川, 周耿旭, 高 新, 张 森, 李丹丹, 刘宗瑞*

(内蒙古民族大学 化学化工学院, 内蒙古 通辽 028043)

摘要: 采用水热孔壁晶化法,以 Worm-like 介孔分子筛为硅源,十八水合硫酸铝为铝源,制备不同硅铝比微孔-介孔 ZSM-5 复合分子筛,XRD、FT-IR、 N_2 吸附-脱附、TEM 等表征结果证明,用此方法成功制备出一系列微孔-介孔 ZSM-5 复合分子筛.将一系列复合分子筛用于催化苯酚叔丁基化反应,在反应温度 145 °C, $n(\text{苯酚}) : n(\text{叔丁醇}) = 1 : 2.5$ 条件下,硅铝比为 15、25 的复合分子筛有较强的催化活性,苯酚转化率和 2,4-二叔丁基苯酚选择性分别超过 90% 和 42%.

关键词: 微孔-介孔分子筛; Worm-like 介孔分子筛; 孔壁晶化; 催化性能

中图分类号: O611

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb201806002

0 引 言

微孔、介孔、大孔材料从发现至今已经取得了很大的研究进展,而且被普遍应用于许多科学技术领域.然而在不断的发展过程中,科研人员逐渐发现微孔、介孔、大孔材料有各自的优缺点,单独使用某种孔结构的材料通常不够理想.沸石分子筛是一种具有规则微孔结构的结晶态硅铝酸盐材料,具有很大的比表面积、较高的水热稳定性和较强的酸性,被广泛应用于催化、石油化工、离子交换、吸附分离等领域^[1].但是沸石分子筛的微孔传质能力比较差,影响大分子反应效率.介孔材料具有较大的孔径,对于大分子的传质扩散极为有利,但是无定形的孔壁致使其水热稳定性较差,孔壁酸性相对较低.若能将微孔和介孔有效地复合在一起,则能克服单一孔道体系的不利影响.微孔-介孔分子筛既保留了介孔材料良好的传质能力,也有微孔材料较高的水热稳定性和酸性^[2-3].

针对微孔-介孔分子筛,科研人员开展了许多卓有成效的工作.其主要制备方法有原位合成法^[4-7]、附晶生长法、纳米组装法、孔壁晶化法^[8]等.原位合成法是指在同一反应体系中同时生成微孔和介孔结构,包括单模板一步合成法、双模板一步合成法、双模板两步合成法.该方法制备较简

单,但是存在微孔和介孔复合不均匀、不充分而分相的缺点,因此近些年报道较少.附晶生长法是指模板剂阳离子交换到先生成的沸石分子筛上之后,模板剂与液相凝胶中的硅铝酸盐相互作用形成第二种分子筛.这种方法制备的材料经常受到模板剂阳离子大小和沸石分子筛孔道的限制,若模板剂分子较大而沸石分子筛的孔道较小则基本无法合成出理想的微孔-介孔材料.纳米组装法是将沸石的初级和次级结构单元与表面活性剂胶束进行自组装,从而形成微孔-介孔材料.这种方法是自组装的制备过程,在介孔模板剂外围组装的无机母体由于空间位阻的限制一般为沸石结构单元而不是沸石纳米晶体,所以这类材料一般是孔壁含有沸石结构单元的介孔材料,并非真正的微孔-介孔材料^[9].孔壁晶化法是利用合成微孔的有机模板剂的结构导向作用,使介孔材料的无定形孔壁发生晶化.该方法比较简单,能够在介孔的孔壁上形成真正意义上的沸石纳米晶体.本实验采用孔壁晶化法制备微孔-介孔分子筛,先制备 Worm-like 介孔分子筛,以十八水合硫酸铝为铝源,TPAOH 为模板剂,进行水热晶化,制备微孔-介孔分子筛,然后对其结构进行表征.并将其应用到苯酚叔丁基化反应中,考察其催化性能.

收稿日期: 2018-05-27; 修回日期: 2018-09-30.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21561024, 21661026); 内蒙古自然科学基金资助项目(2015MS0222); 内蒙古自治区纳米碳材料重点实验室项目(MDK2017027).

作者简介: 徐 玲(1979-),女,博士,教授,E-mail:tlxuling1979@163.com; 刘宗瑞*(1954-),男,教授,E-mail:liuzr716@163.com.

1 实验部分

1.1 Worm-like 介孔分子筛的制备

按照文献方法制备 Worm-like 介孔分子筛^[10]. 具体制备过程如下: 称取 5.0 g 柠檬酸于烧杯中, 加入 25 mL 1 mol/L 稀硝酸, 搅拌至完全溶解, 再向混合液中慢慢滴加 5.0 mL 正硅酸四乙酯, 继续搅拌 5 h 后装入含有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 放入 100 °C 烘箱中晶化 12 h 后, 对所得产品进行抽滤, 用蒸馏水多次洗涤, 干燥后, 放入马弗炉中 550 °C 焙烧 5 h, 除去模板剂柠檬酸, 得到 Worm-like 介孔分子筛.

1.2 微孔-介孔 ZSM-5 复合分子筛的制备

将不同质量的十八水合硫酸铝固体(0.552 8、0.333 3、0.166 7 g)与 1.5 g Worm-like 介孔分子筛、0.132 2 g NaOH、36 mL H₂O 和 1.5 mL TPAOH 混合搅拌 12 h 后装入反应釜中, 160 °C 晶化 72 h 取出, 抽滤、洗涤、干燥, 550 °C 焙烧得到白色粉末状固体. 根据起始加入十八水合硫酸铝中铝与 Worm-like 介孔分子筛中硅的物质的量比, 将样品分别命名为 15-Worm-like、25-Worm-like、50-Worm-like.

1.3 催化性能的研究

采用固定床反应器作为微型定量反应器和气相色谱仪对产物进行分析, 0.5 g 经过硝酸铵交换焙烧后得到的 H 型微孔-介孔 ZSM-5 复合分子筛作为反应的催化剂, 反应物苯酚和叔丁醇物质的量比为 1 : 2.5, 进料量为 2.2 mL/h, 反应温度为 145 °C. 反应产物溶于无水乙醇中并使用气相色谱仪对产物进行分析, 使用面积归一化法得到苯酚转化率和各反应产物的选择性.

2 结果分析

2.1 XRD 谱图分析

图 1 中(a)为纯硅 Worm-like 介孔分子筛的 XRD 谱图, 在 20°~30°有一个较宽的衍射峰, 归属于 Worm-like 孔壁无定形结构. 随着硅铝比的增加, 样品在 7.9°、8.8°、23.2°、23.9°、24.5°处出现了 ZSM-5 晶体的衍射峰. 15-Worm-like 的 XRD 谱图中无明显的衍射峰出现; 25-Worm-like 的 XRD 谱图中出现了 ZSM-5 晶体的特征衍射峰, 其峰强度较弱, 表明结晶度较低; 50-Worm-like 的 XRD 谱图中出现了 ZSM-5 晶体的衍射峰, 这归因于较少的铝含量利于 ZSM-5 晶化.

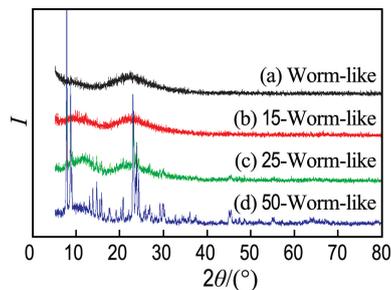


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectra of samples

2.2 FT-IR 谱图分析

图 2 为样品的 FT-IR 谱图. 其中(a)为纯硅 Worm-like 介孔分子筛的 FT-IR 谱图. 750 和 1 200 cm⁻¹的两个红外吸收归属于 Si—O 的对称伸缩振动和 Si—O—Si 的不对称伸缩振动^[11]. 与纯硅 Worm-like 介孔分子筛的 FT-IR 谱图相比, 加入硫酸铝的样品在 550 cm⁻¹处均出现了红外吸收, 它归属于 ZSM-5 的五元环特征吸收峰. 1 224 cm⁻¹处出现的肩峰归属于 MFI 拓扑结构.

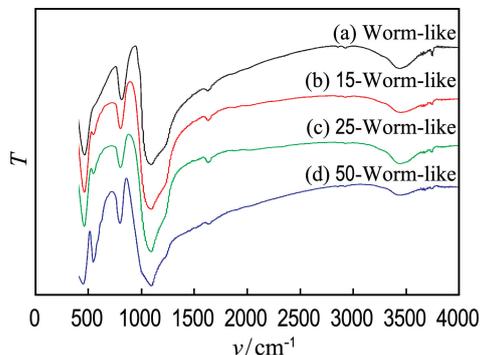


图 2 样品的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of samples

2.3 N₂ 吸附-脱附结果

从图 3(a)中可以看出, Worm-like 介孔分子筛 N₂ 吸附-脱附等温曲线为 IV 型并伴有 H₂ 滞后环, 表明合成的 Worm-like 介孔分子筛为蜂窝状介孔结构. 样品 15-Worm-like 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线与 Worm-like 介孔分子筛相似, 为 IV 型, 表明铝含量较高时, 孔壁晶化相对较慢, 介孔结构保持较好. 样品 25-Worm-like 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线仍为 IV 型, 但滞后环有明显变化, 表明孔壁结晶度较高后 Worm-like 介孔结构遭到破坏. 样品 50-Worm-like 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线为 I 型, 滞后环几乎消失, 归属于微孔沸石的典型结构. 从图 3(b)中可以看出, 样品 15-Worm-like 的 BJH

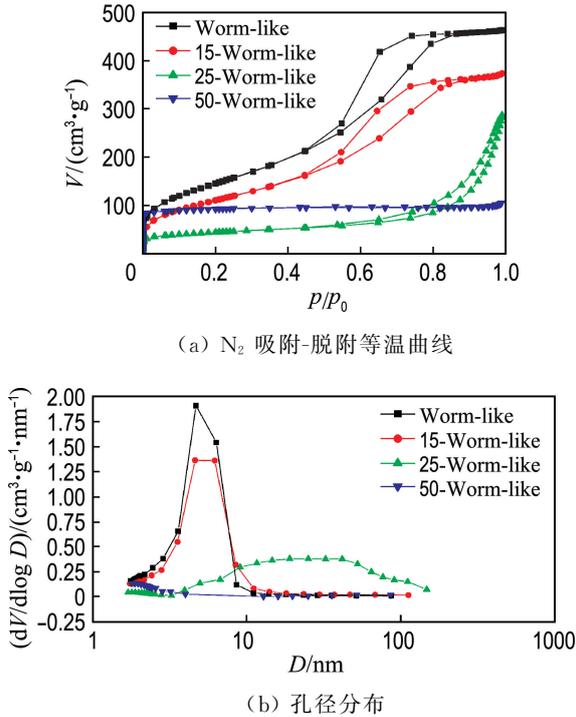


图 3 样品的 N₂ 吸附-脱附结果
Fig. 3 Results of N₂ adsorption-desorption of samples

孔尺寸分布较为集中, 约为 5 nm; 而样品 25-Worm-like 和 50-Worm-like 的介孔结构分布相对较宽泛, 表明随着样品孔壁结晶度的增加, 介孔

表 1 样品硅铝比及孔参数

Tab. 1 Ratio of silica to alumina and pore parameters of samples

样品	硅铝比 $n(\text{Si})/n(\text{Al})$	BET 比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	微孔			介孔		
			比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	尺寸/ nm	孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	尺寸/ nm	孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
Worm-like	—	535	0	—	0	535	4.7	0.71
15-Worm-like	15.8	410	0	—	0	410	4.6	0.57
25-Worm-like	23.7	155	54	—	0.02	101	—	0.41
50-Worm-like	38.7	312	250	0.5	0.12	62	—	0.16

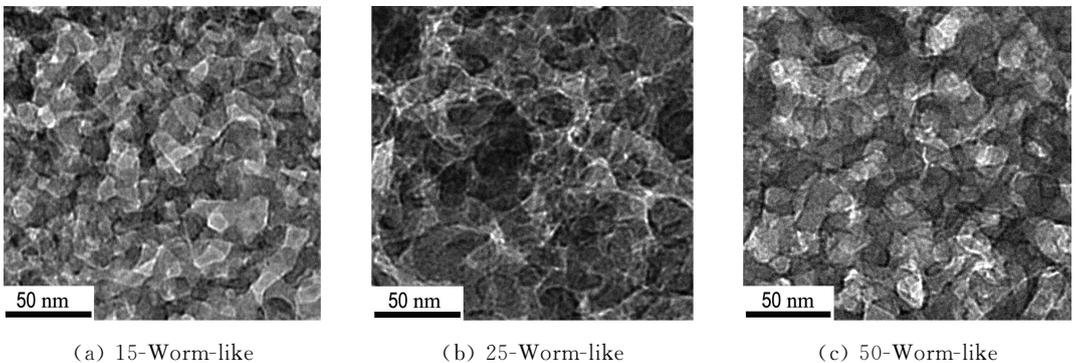


图 4 样品的 TEM 图

Fig. 4 TEM images of samples

结构遭到不同程度的破坏。

表 1 为样品硅铝比及孔参数. 样品测得的硅铝比与样品起始硅铝比相差不大, 表明铝进入介孔孔壁并晶化为 ZSM-5. 由表 1 的孔参数可以看出, 随着十八水合硫酸铝加入量减少, 样品的微孔比表面积逐渐增大, 介孔比表面积逐渐减小. 这归因于, 随着铝含量降低, 孔壁上结晶微孔结构单元的生成速率越快, 致使微孔比表面积增大; 介孔被逐渐填“满”遭到破坏, 致使介孔比表面积减少.

2.4 TEM 图分析

图 4 为微孔-介孔 ZSM-5 复合分子筛的 TEM 图. 图 4(a) 是样品 15-Worm-like 的 TEM 图, 样品呈现无序蜂窝状介孔结构, 这与 XRD 结果一致(样品 15-Worm-like 为无定形结构). 图 4(b) 是样品 25-Worm-like 的 TEM 图, 从图中可以看出, 由于在介孔孔壁上结晶的 ZSM-5(结构单元)增多, 材料的孔壁出现了较均匀的微小晶体, 介孔孔径也变得窄小. 图 4(c) 是样品 50-Worm-like 的 TEM 图, 由图可见样品的孔壁结晶更多, 几乎不存在 Worm-like 介孔结构.

2.5 ²⁷Al 核磁谱图分析

从该系列材料的 ²⁷Al 核磁谱图(图 5) 可以看到, 样品 15-Worm-like 分别在 δ 为 55、30 和 0 处

观察到信号. 其中, $\delta=55$ 的信号与骨架四配位铝相关, 进入材料骨架的铝可以产生较强的酸中心^[12]. $\delta=0$ 的信号来自非骨架六配位铝, 而非骨架铝的酸性较弱, $\delta=30$ 的信号归属非骨架五配位铝^[13-14]. 样品 25-Worm-like 和样品 50-Worm-like 仅在 $\delta=55$ 处产生信号, 说明此时 Al 元素以四配位状态存在于材料骨架中, 材料的酸性较强. 且样品 50-Worm-like 在 $\delta=55$ 处峰强度更高, 表明进入骨架处于四配位的铝含量更高, 样品 50-Worm-like 结晶度较高, 与 XRD 谱图分析一致.

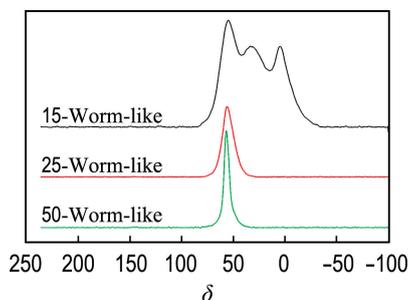


图 5 样品的 ^{27}Al 核磁谱图

Fig. 5 ^{27}Al NMR spectra of samples

2.6 样品催化性能的研究

从表 2 苯酚和叔丁醇反应结果可见, Worm-like 介孔分子筛由于是全硅骨架没有酸性, 几乎没有催化活性, 苯酚转化率仅为 3.9%. 15-Worm-like 和 25-Worm-like 表现出极优的催化性能, 苯酚转化率超过了 90%, 2,4-二叔丁基苯酚选择性超过 42%. 高催化活性归因于一方面铝的含量较高且进入了微孔结构单元, 孔壁酸性增强, 另一方面较大的孔尺寸具有良好的传质扩散能力. 样品 50-Worm-like 由于结晶出了更多的 ZSM-5 沸石, 酸性增强的同时破坏了介孔结构, 大大降低了其传质能力, 致使其催化性能降低.

表 2 苯酚叔丁基化反应结果

Tab. 2 Results of tert-butylation of phenol

催化剂	苯酚转化率/%	选择性/%			
		2-TBP	4-TBP	2,4-di-TBP	2,4,6-tri-TBP
Worm-like	3.9	2.2	44.9	52.9	—
15-Worm-like	93.7	7.0	49.6	42.9	0.4
25-Worm-like	90.6	10.3	41.9	47.5	0.2
50-Worm-like	56.7	16.9	42.7	40.3	0.1

注: 反应温度 145 °C; $n(\text{苯酚}) : n(\text{叔丁醇}) = 1 : 2.5$; 进料速率 2.2 mL/h; TBP 为叔丁基苯酚的缩写; 反应 2 h 后收集并分析产物.

3 结 语

以 Worm-like 介孔分子筛为硅源, 通过改变十八水合硫酸铝加入量, 合成不同硅铝比微孔-介孔 ZSM-5 复合分子筛, 十八水合硫酸铝加入量影响 Worm-like 孔壁结晶度, 进而影响微孔-介孔复合孔道结构. 将制备的微孔-介孔 ZSM-5 复合分子筛应用于苯酚叔丁基化反应, 考察其催化性能. 微孔-介孔 ZSM-5 复合分子筛的催化性能较 Worm-like 介孔分子筛有较大提升, 且十八水合硫酸铝加入量也能够影响其催化活性. 样品 15-Worm-like 和 25-Worm-like 拥有较高的催化活性, 其苯酚转化率和 2,4-二叔丁基苯酚选择性分别超过 90% 和 42%. 这归因于孔壁上 ZSM-5 结构单元及 Worm-like 无序介孔结构的存在.

参考文献:

- [1] 王竹倩. 多级孔分子筛材料的合成、表征及催化应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2010. WANG Zhuqian. Synthesis, characterization and catalytic properties of aluminosilicate with hierarchical porous structure [D]. Changchun: Jilin University, 2010. (in Chinese)
- [2] 郑均林, 张 晔, 吴 东, 等. MFI 沸石前驱体和硅酸钠共组装制备水热稳定的管状介孔分子筛[J]. 化学学报, 2004, **62**(14):1357-1361. ZHENG Junlin, ZHANG Ye, WU Dong, *et al.* Synthesis of hydrothermally stable mesoporous aluminosilicates with tubular morphology from MFI zeolitic precursors and sodium silicates [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2004, **62**(14): 1357-1361. (in Chinese)
- [3] 陈艳红, 李春义, 杨朝合. 以十六烷基三甲基溴化铵为模板剂合成 MCM-41/ZSM-5 复合分子筛的研究[J]. 燃料化学学报, 2011, **39**(12):944-949. CHEN Yanhong, LI Chunyi, YANG Zhaohe. Synthesis of MCM-41/ZSM-5 composite molecular sieves with CTAB as template [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011, **39**(12):944-949. (in Chinese)
- [4] 王 义, 李旭光, 薛志元, 等. 多孔分子筛材料的合成[J]. 化学进展, 2010, **22**(Z1):322-330. WANG Yi, LI Xuguang, XUE Zhiyuan, *et al.* Synthesis of porous molecular sieves [J]. *Progress in Chemistry*, 2010, **22**(Z1):322-330. (in Chinese)
- [5] 黄海燕, 申宝剑, 徐春明, 等. 新型中微孔复合分子筛的研究[J]. 化学学报, 2002, **60**(7):1350-1352. HUANG Haiyan, SHEN Baojian, XU Chunming, *et al.* Study on a novel composite molecular sieve

- with mesoporous and microporous structure [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2002, **60**(7):1350-1352. (in Chinese)
- [6] POLADI R H P R, LANDRY C C. Synthesis, characterization, and catalytic properties of a microporous/mesoporous material, MMM-1 [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2002, **167**(2):363-369.
- [7] HUANG Limin, GUO Wanping, DENG Peng, *et al.* Investigation of synthesizing MCM-41/ZSM-5 composites [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2000, **104**(13):2817-2823.
- [8] FANG Yunming, HU Haoquan. An ordered mesoporous aluminosilicate with completely crystalline zeolite wall structure [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**(33):10636-10637.
- [9] YANG Xiaoyu, CHEN Lihua, LI Yu, *et al.* Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**(2):481-558.
- [10] 美春,王月林,徐玲,等. Worm-like 分子筛负载磷钨酸催化剂的制备及光降解甲基橙的性能研究[J]. *环境污染与防治*, 2014, **36**(12):27-30.
MEI Chun, WANG Yuelin, XU Ling, *et al.* Preparation of phosphotungstic acid supported Worm-like molecular sieve and its performance for methyl orange photocatalytic degradation [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2014, **36**(12):27-30. (in Chinese)
- [11] 郭文珪,辛勤,张慧,等. ZSM-5 型沸石的红外光谱结构分析[J]. *催化学报*, 1981, **2**(1):36-41.
GUO Wengui, XIN Qin, ZHANG Hui, *et al.* Structural analysis of ZSM-5 type zeolite by infrared spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 1981, **2**(1):36-41. (in Chinese)
- [12] FYFE C A, BRETHERTON J L, LAM L Y. Solid-state NMR detection, characterization, and quantification of the multiple aluminum environments in US-Y catalysts by ^{27}Al MAS and MQMAS experiments at very high field [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, **123**(22):5285-5291.
- [13] JIAO Jian, KANELLOPOULOS J, WANG Wei, *et al.* Characterization of framework and extra-framework aluminum species in non-hydrated zeolites Y by ^{27}Al spin-echo, high-speed MAS, and MQMAS NMR spectroscopy at $B_0 = 9.4$ to 17.6 T [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, **7**(17):3221-3226.
- [14] VAN BOKHOVEN J A, KONINGSBERGER D C, KUNKELER P, *et al.* Stepwise dealumination of zeolite beta at specific T-sites observed with ^{27}Al MAS and ^{27}Al MQ MAS NMR [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, **122**(51):12842-12847.

Study of micro-mesoporous molecular sieves prepared by Worm-like pore-wall crystallization

XU Ling, ZHANG Qiang, CHEN Yanchuan, ZHOU Gengxu, GAO Xin,
ZHANG Miao, LI Dandan, LIU Zongrui*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University for Nationalities, Tongliao 028043, China)

Abstract: Micro-mesoporous ZSM-5 composite molecular sieves with different silica-alumina ratios are prepared by hydrothermal pore-wall crystallization method using Worm-like mesoporous molecular sieve as the silicon source and aluminum sulfate 18-hydrate as the aluminum source. The results of XRD, FT-IR, N_2 adsorption-desorption, TEM and other means exhibit that micro-mesoporous ZSM-5 composite molecular sieves are successfully prepared by this method. A series of composite molecular sieves are used to catalyze the tert-butylation of phenol. The reaction conditions are as follows: reaction temperature of $145\text{ }^\circ\text{C}$, $n(\text{phenol}) : n(\text{tert-butanol}) = 1 : 2.5$. The catalysts with ratio of silica to alumina of 15 and 25 exhibit high catalytic activity. The phenol conversion rate and selectivity to 2,4-di-tert-butylphenol are over 90% and 42%, respectively.

Key words: micro-mesoporous molecular sieve; Worm-like mesoporous molecular sieve; pore-wall crystallization; catalytic properties