

文章编号: 1000-324X(2006)05-1209-08

NaY/MCM-48 复合分子筛的合成与表征

李永昕¹, 张艳华², 薛冰¹

(1. 江苏工业学院化工系, 常州 213016; 2. 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

摘要: 以微孔分子筛 NaY 为内核, 合成一种中微孔复合分子筛 NaY/MCM-48. 通过 XRD、SEM、TEM、IR、N₂ 吸附脱附和 TPD 等手段对复合材料进行了表征, 此外对复合材料的水热稳定性进行了考察. 研究表明, 复合材料同时具有中孔分子筛 MCM-48 和微孔 NaY 型沸石的特点, 并且和纯 MCM-48 分子筛相比孔壁增厚, 孔径变大; 与纯中孔分子筛 MCM-48 相比, 复合分子筛的酸性明显增强, 并且水热稳定性提高. DFT 计算其孔径分布主要集中于 1.2 和 3.2nm.

关键词: NaY/MCM-48 复合分子筛; 孔壁; 孔径; 水热稳定性; 酸性

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

1 引言

Y 型分子筛是目前重油催化裂化的主要活性组分, 其较强的酸性有利于中间产物小分子的进一步催化裂化, 但是由于其孔径较小, 重油大分子难于进入孔道, 同时其较小的孔口也限制了分子的快速扩散, 对减少二次裂化是不利的. Mobil 公司研究开发的 M41S 系列中孔分子筛^[1~3], 孔径较大, 且在 1.5~10.0nm 之间可调, 有利于重油大分子进入孔道进行反应. 但是由于其较弱的酸性, 不能满足裂解重油裂化过程中裂化中小分子的需要, 并且其水热稳定性和热稳定性也较差^[4]. 因此将微孔和中孔分子筛结合起来, 使其达到优势互补, 合成出具有一定孔径分布和酸性分布的复合材料以应用于重油分子由大到小的连续性催化裂化是该领域研究者所追求的目标^[5~8].

由于作为 M41S 系列之一的 MCM-41 分子筛的合成相区较宽, 并且与 Y 型分子筛的合成相区有较大幅度的交叉范围, 因此, 关于 NaY/MCM-41 型复合材料以及 MCM-41 与其他微孔材料制备的复合材料的合成近年来有诸多报道^[9~17]. 作为 M41S 家族另外一员的 MCM-48, 具有特殊的三维螺旋孔道结构, 使其孔道堵塞情况大大减少, 更有利于提高反应物的传质速率. 从大分子催化、吸附分离的角度看, MCM-48 要优于只具有一维六方直孔道的 MCM-41, 但是由于 MCM-48 合成条件苛刻, 合成相区较窄, 并且其合成相区与 Y 型沸石的交叉范围小, 合成起来很困难, 所以关于 NaY/MCM-48 复合材料的文章目前国内文献还未见报道.

收稿日期: 2005-09-16, 收到修改稿日期: 2005-11-19

基金项目: 国家重大基础研究前期研究资助 (2003CCA03200)

作者简介: 李永昕 (1957-), 男, 博士, 教授. E-mail: liyx@em.jpu.edu.cn

本文以 NaY 分子筛为内核, 将其加入到 MCM-48 的凝胶中, 一定温度下晶化一段时间, 合成出 NaY/MCM-48 复合分子筛. 合成样品颗粒均匀, 分散度高, 具有规则的孔道结构. XRD、孔结构分析和 IR 表征结果均说明合成的复合材料同时具有中孔分子筛 MCM-48 和 Y 型沸石的特征, 但又不同于简单的机械混合物, TPD 分析说明, 复合样品的酸性比纯中孔分子筛的酸性大幅度增强, 并且出现两种不同的酸性位. 水热稳定性考察结果可以看出复合分子筛具有很好的水热稳定性, DFT 计算其孔径分布为 1.2 和 3.2nm.

2 实验部分

2.1 原料

十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, AR, 上海润捷化学试剂有限公司); 正硅酸乙酯 (TEOS, AR, 上海五联化工厂); NaOH (AR, 西安赛力化学厂); 去离子水 (自制, $R > 8M\Omega$); NaY 沸石 (硅铝比为 2.4, 南开大学催化剂厂)

2.2 复合分子筛制备

双组元复合分子筛 NaY/MCM-48 的合成步骤: 首先按常规方法配制合成 MCM-48 分子筛的凝胶, 搅拌 40~50min 后加入 NaY 分子筛, 继续搅拌约 50min 后放入自压釜中, 110°C 烘箱中晶化一定时间后, 经洗涤、干燥得到复合分子筛原粉. 复合分子筛样品中 NaY 和 MCM-48 的比例 (约 3.6/1.0, 质量比). 按上述类似方法合成纯 MCM-48. 机械混合分子筛样品为成品沸石分子筛 NaY 和自制 MCM-48 机械研磨而得, 两者比例与复合样品相同.

2.3 仪器与表征

2.3.1 晶相分析及相对结晶度

分子筛样品的晶相结构及相对结晶度测定在日本理学型 D-MAX/II-(A)X 射线衍射仪上测定, Cu K α 辐射, 管压 40mV, 管电流 30mA, 扫描范围 $2\theta = 1^\circ \sim 30^\circ$.

2.3.2 比表面和孔分布

BET 比表面积、孔容及孔径分布的测定由美国康塔公司生产的 NOVA-2000 型物理吸附分析仪测定. 利用 BET 氮吸附测定样品的比表面, DFT 法测定孔体积和孔径分布.

2.3.3 SEM和 TEM 表征

晶体形貌由荷兰 Philip 公司的 XL30 型扫描电镜观察, 透射电镜分析在荷兰 Philip 公司的 TECNAI20 仪器上进行.

2.3.4 FT-IR表征

红外光谱 (FT-IR) 表征在德国布鲁克公司的 TENSOR 27 型傅立叶红外光谱仪上进行, 光谱范围 4000~400cm⁻¹, 分辨率优于 1cm⁻¹.

2.3.5 复合样品的酸性测试

复合样品的表面酸性测试使用 NH₃ 程序升温脱附法 (NH₃-TPD), 在天津先权仪器有限公司 TP-5000 上进行. 表征方法: 载气为 He, 先升温到 550K 吹扫 1h, 吹扫速度 30mL/min, 然后降至室温开始脉冲吸附 NH₃, 吸附饱和后在室温下吹扫 1h, 随后从 300~773K 程序升温, 速度 4.73K/min, 热导检测脱附出的 NH₃ 信号.

2.3.6 复合样品的水热稳定性的考察

将合成的复合分子筛样品在沸水中煮 1h, 通过 XRD 比较水热处理前后样品中 MCM-48

结构的主峰 (211) 晶面衍射峰峰值强度的变化来考察其稳定性强弱。

3 结果和讨论

3.1 XRD分析

图 1 为合成复合样品与纯 MCM-48 中孔分子筛在小角范围内的 XRD 图谱, 制备方法如 2.2 所述. 由图可以看出复合分子筛在介孔衍射区域 $2\theta = 2.5^\circ$ 、 2.9° 、 4.54° 、 4.8° 处的衍射峰为 MCM-48 特有的立方排列衍射峰, 而且还可以发现复合后 MCM-48 的 2θ 值和同等条件下合成的纯 MCM-48 样品 (见图 1) 的 $2\theta(2\theta = 2.66^\circ$ 、 3.08° 、 4.84° 、 $5.06^\circ)$ 值相比向低角度偏移, 说明合成的复合样品的晶胞参数较纯 MCM-48 样品晶胞参数大, 并没有表现出文献所述 NaY/MCM-41 合成过程中, 复合样品的中孔相晶胞参数和 d 值与纯中孔样品相比有所减小的现象^[14]. NaY/MCM-48 合成过程中中孔相晶胞没有由于微孔相的存在而收缩, 反而出现晶胞参数增大的现象. 原因可能是由于微孔 - 中孔界面效应所致, MCM-48 表面活泼的硅羟基与沸石富铝表面的四配位铝可能形成 Si-O-Al 缩合, 从而导致分子筛壁结合的更加完善, 样品在焙烧过程中收缩较少, 使其最后得到的复合分子筛中孔结构部分晶胞较大^[18], 具体原因仍有待于进一步研究.

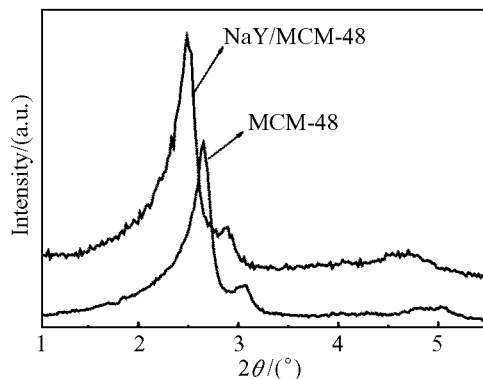


图 1 复合样品和 MCM-48 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of NaY/MCM-48 and MCM-48

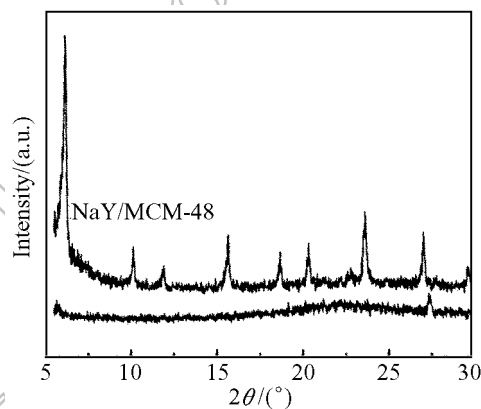


图 2 复合分子筛和 Si-MCM-48 在微孔区域的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of NaY/MCM-48 and Si-MCM-48

图 2 表明, 复合分子筛在微孔衍射区域, 即 $2\theta = 5.5^\circ \sim 30^\circ$ 之间存在 Y 型沸石的特征衍射峰, 而 Si-MCM-48 的微孔区域无衍射峰. 说明复合分子筛中存在 Y 型沸石分子筛的孔道结构. 由图 1、2 可以看出合成过程中既形成了规整的 MCM-48, 同时还保留有 NaY 沸石的结构, 合成样品为介孔 - 微孔复合分子筛.

3.2 IR分析

复合样品和 MCM-48 与 NaY 机械混合样品的 FT-IR 表征结果如图 3 所示, 合成样品的红外谱图在 1635cm^{-1} 左右出现较弱的吸收峰对应于分子筛所吸附的水羟基振动, 在 1230 、 1080 和 452cm^{-1} 出现的吸收峰对应于 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 的对称伸缩振动和弯曲振动, 这些都是中孔分子筛 MCM-48 的特征吸收谱带. 此外图中还出现了 Y 型分子筛的主要特征骨架振动峰: 在 1024 、 787 和 716cm^{-1} 的峰对应于四面体的伸缩振动, 574cm^{-1} 处的骨架双环振动

峰. 由图 3 还可以看出, 和机械混合物不同的是, 复合样品在 626cm^{-1} 处出现不同的吸收峰. 这可能是由于中孔-微孔界面处硅氧四面体受不同骨架构型的化学环境影响, 形成新的骨架或者硅氧四面体发生扭曲而产生新的骨架振动吸收峰.

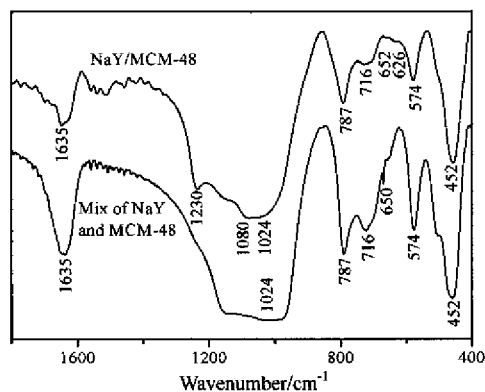


图 3 复合样品和机械混合样品的 IR 图

Fig. 3 IR spectra of the samples

3.3 电镜分析

由扫描电镜可知 NaY 颗粒为结晶完好的八面沸石晶粒 (图 4a), MCM-48 则为块状晶粒, 形状不太规整 (图 4b). 从复合样品的 SEM 照片 (如图 4c) 可以看出, NaY 颗粒仍可见, 但复合分子筛外形与纯 Y 沸石以及中孔分子筛 MCM-48 差别很大. 同时还可以看出, 在合成过程中, 可能是中孔分子筛 MCM-48 在 NaY 颗粒之间生长. 但是与同等条件下合成的纯 MCM-48 中孔分子筛样品相比, 复合样品的颗粒分散, 粒径明显减小.

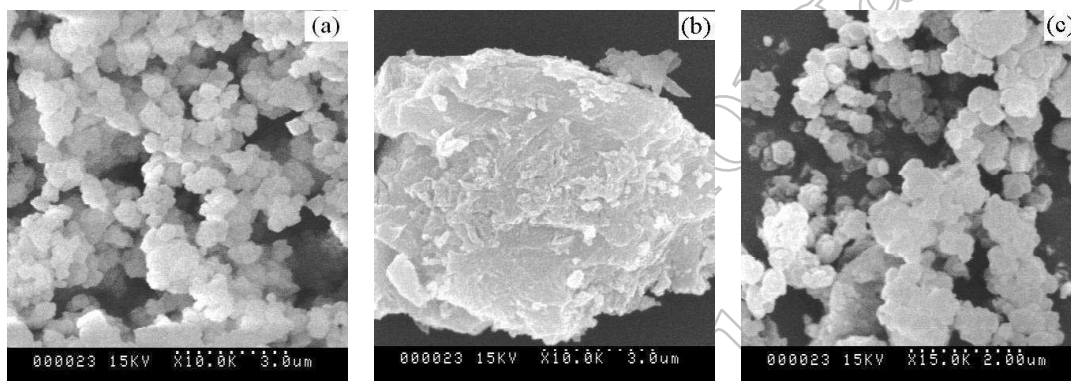


图 4 NaY、MCM-48 和复合样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of NaY, MCM-48 and NaY/MCM-48

a: NaY; b: MCM-48; c: NaY/MCM-48

合成样品的透射电镜 (图 5a) 也表明复合分子筛表面仍然具有和 MCM-48 (图 5b) 相同的规整孔道, 说明复合反应以后的材料仍具有中孔分子筛的孔道特征, 微孔分子筛的掺入并没有破坏中孔分子筛的中孔孔道.

3.4 合成样品酸性的研究

用 TPD (程序升温脱附) 对复合样品和纯微孔 NaY 以及纯 MCM-48 的酸性进行了表征 (如图 6 所示). 研究发现, 纯 MCM-48 只出现一个信号很低的 NH_3 脱附峰, 说明纯 MCM-48 样品表面只具有一种类型的酸性位, 且出现在低温区内, 说明此酸性位为弱酸性位. 微孔 NaY 分子筛具有两个明显分开的 NH_3 脱附峰, 表明 NaY 分子筛表面具有两种类型的酸性位, 且由于其出峰位置在相对较高的区域, 表示其酸性很强. 复合后的样品也出现了两个独立的脱附峰, 说明复合后, 样品表面具有两种类型的酸性位, 且出峰位置比纯 MCM-48 样品的 NH_3 脱附峰偏向高温区, 同时峰面积明显增大, 说明复合样品的表面酸性位酸性比 MCM-48 的酸性明显增强, 酸性位增多 [18].

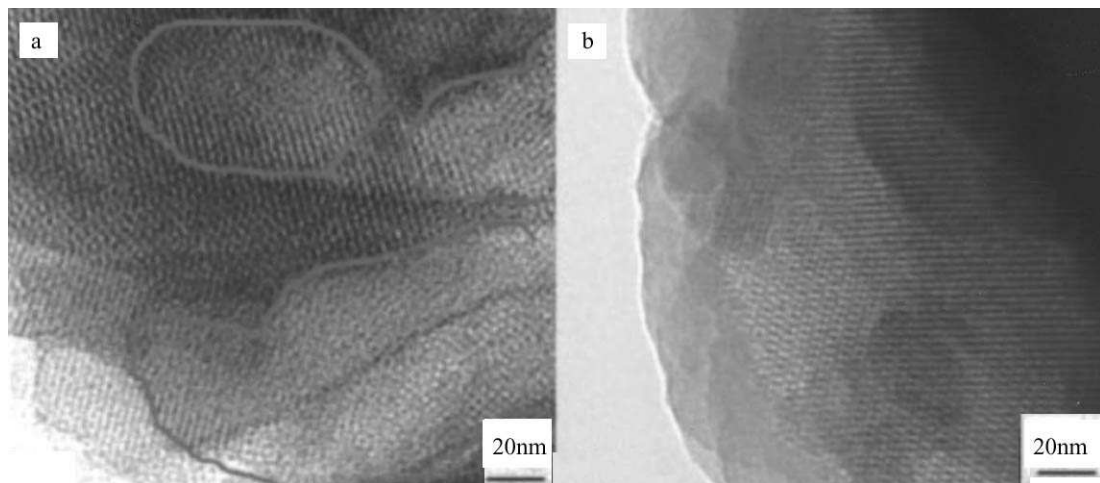
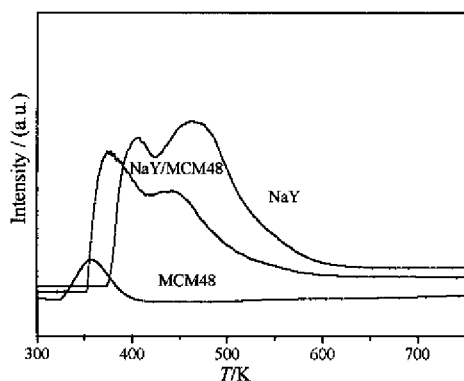
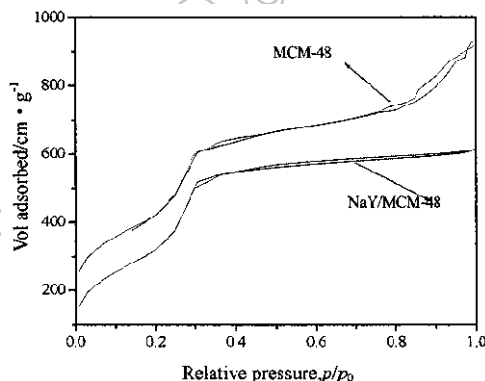


图 5 复合样品和 MCM-48(111) 面的 TEM 照片

Fig. 5 TEM photographs of NaY/MCM-48 and MCM-48(111)

a: NaY/MCM-48; b: MCM-48

图 6 复合样品、MCM-48 和 NaY 的 NH_3 -TPD 曲线Fig. 6 NH_3 -TPD curves of NaY, MCM-48 and NaY/MCM-48图 7 复合样品与 MCM-48 的 N_2 吸附脱附等温线Fig. 7 N_2 adsorption and desorption isotherms of the samples

3.5 孔结构表征及水热稳定性

图 7 为复合分子筛和纯中孔 MCM-48 样品经 550°C 焙烧 6h 后的 N_2 吸附脱附等温线. 由图 7 可以看出, 其吸附类型为典型的中孔分子筛的 IV 型吸附等温线. 在低分压段 ($p/p_0 < 0.2$), N_2 的吸附量随分压的升高近似线性增加, 这是由于 N_2 在孔壁上发生的单分子层吸附引起的, 随着相对压力增大, 当 $0.2 < p/p_0 < 0.4$ 时, 曲线上翘, 吸附量突增, 它是 N_2 在骨架围成的中孔内产生的毛细孔凝聚的结果, 曲线随后上升缓慢, 这表明 N_2 在毛细管内的吸附达到饱和. 当 p/p_0 接近 1 时, 纯中孔 MCM-48 样品的等温曲线出现突跃, 表示在这些压力下更大的孔被填充, 它是由颗粒间孔隙的毛细凝聚造成的, 上翘的幅度反映出样品中大孔无定形组分的相对含量; 而复合样品的曲线并没有出现突跃, 表明合成过程中并没有形成较大的颗粒间孔隙, 说明加入 NaY 沸石后合成的复合样品比同等条件下合成的纯中孔样品的颗粒分散程度好, 和扫描电镜观察到的现象一致. 图 8 为相应复合分子筛的孔径分布图,

由此可看出, 样品的中孔直径分布在 3.2nm 左右, 微孔直径分布在 1.2nm 左右.

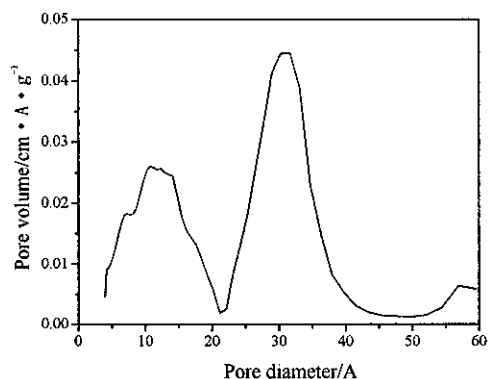


图 8 复合分子筛的孔径分布图

Fig. 8 Pore size distribution curve of NaY/MCM-48

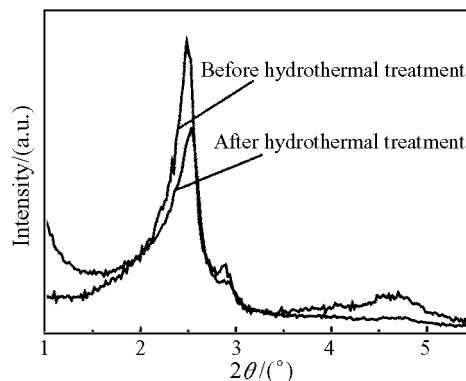


图 9 复合样品在中孔范围内的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of NaY/MCM-48

合成的复合样品和纯 MCM-48 样品同时在沸水中煮 1h 后, 其各自水热考察前后的 XRD 图分别如图 9、10 和 11 所示. 纯中孔 MCM-48 样品在沸水中煮 1h 后, 其中孔结构几乎完全塌陷 (如图 11 所示), 说明其水热稳定性较差. 而由图 9 可知, 沸水中煮 1h 后复合样品的 MCM-48 中孔结构仍然完好, 只是各晶面特征峰所对应的 XRD 衍射峰强度有少许下降, 并且各晶面特征峰的 2θ 向高角度方向偏移. 可能是由于水热处理过程中, 中孔骨架有部分塌陷, 导致有序性下降, 同时伴随晶胞收缩, 导致晶胞参数减小, 2θ 变大. 图 10 则显示, 复合样品的微孔部分 XRD 衍射峰强度和出峰角度几乎没有变化, 说明在水热处理过程中微孔结构几乎不受影响, 也没有晶胞的收缩. 说明复合后的样品较纯中孔材料的水热稳定性大大提高, 合成中微孔复合材料是改善纯中孔分子筛水热稳定性的一个有效的方法.

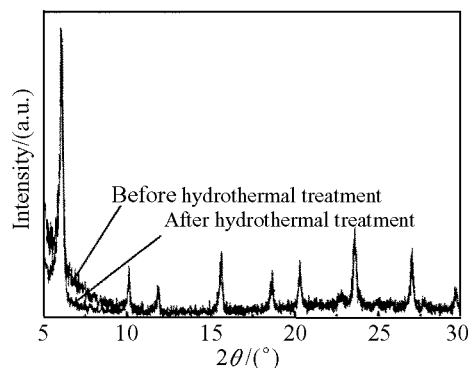


图 10 复合样品微孔范围内的 XRD 图谱

Fig. 10 XRD patterns of NaY/MCM-48

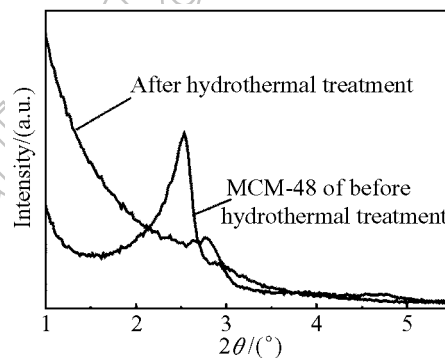


图 11 水热处理前后 MCM-48 的 XRD 图谱

Fig. 11 XRD patterns of MCM-48 before and after hydrothermal treatment

孔结构分析也显示, 复合样品的孔壁比纯中孔 MCM-48 的孔壁厚 (复合样品和 MCM-48 样品的晶胞参数、孔壁、孔径、孔容以及 BET 比表面积数值比较见表 1), 所以其水热稳定性优于纯中孔 MCM-48 分子筛. 可见通过形成中-微孔复合样品使中孔部分的水热稳定性大幅度提高, 而又不影响其中存在的微孔结构, 形成优势互补, 从而提高了整体的水热稳定性.

表 1 复合样品和 MCM-48 的参数比较
Table 1 Comparison of NaY/MCM-48 and MCM-48

Samples	$2\theta(211)$	d_{211}/nm	a_0/nm	Pore diameter/nm	h/nm	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
NaY/MCM-48	2.5°	3.53	8.65	3.16	1.22	1128
MCM-48	2.66°	3.32	8.13	3.36	0.95	1527

Calculation formula for pore wall: $\langle h \rangle = (a/3.092) - (D_h/2)$, in which D_h is the average pore diameter

4 结论

通过向 MCM-48 凝胶中加入微孔 NaY 沸石的方法, 合成 NaY/MCM-48 复合分子筛. XRD、IR、SEM、TEM、TPD 以及 N_2 吸附脱附分析都表明, 合成样品中既含有 MCM-48 的中孔结构又含有 Y 型分子筛的微孔结构, 合成样品为 NaY/MCM-48 复合分子筛. TPD 表征发现, 复合后样品的表面酸性比纯 MCM-48 的酸性明显增强, 酸性位增多. 此外, 复合分子筛与纯中孔 MCM-48 分子筛相比, 水热稳定性也明显提高. 因此, 中微孔复合分子筛 NaY/MCM-48 即解决了微孔分子筛应用过程中由于孔径狭小所带来的局限性, 又可以改善中孔分子筛酸性较弱和水热稳定性较差的缺点, 从而达到二者的优势互补, 合成出一种更有应用前景的分子筛材料.

参考文献

- [1] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**(27): 10834–10843.
- [2] 申宝剑, 黄海燕, 徐春明, 等. 化学学报, 2003, **61**(12): 1904–1910.
- [3] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al.* *Nature*, 1992, **359** (6397): 710–712.
- [4] Ryoo R, Jun J. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**(3): 317–320.
- [5] Xiao F S, Han Y, Yu Y, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**(6): 888–889.
- [6] Huang L M, Guo W P, Deng P, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**(13): 2817–2823.
- [7] Kloetstra K R, Zandbergen H W, Jansen J C, *et al.* *Microporous Mater.*, 1996, **6**(5–6): 287–293.
- [8] Karlsson A, Stocker M, Schmidt R. *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **27**(2–3): 181–192.
- [9] Poladi R H, Landry C C. *J. Solid. State Chem.*, 2002, **167**(2): 363–369.
- [10] 李玉平, 李香兰, 张 瑛, 等. 燃料化学学报, 2002, **30**(2): 162–166.
- [11] 黄海燕, 申宝剑, 徐春明, 等. 化学学报, 2002, **60**(7): 1350–1352.
- [12] 郭万平, 黄立民, 陈海鹰, 等. 高等学校化学学报, 1999, **20**(3): 356–358.
- [13] Guo W P, Huang L M, Deng P. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, **44–45**: 427–434.
- [14] 张 晔, 吴 东, 孙玉琴, 等. 燃料化学学报, 2001, **29**: 28–29.
- [15] Liu Y, Zhang W Z, Pinnavaia T J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**(21): 5014–5021.
- [16] 万克树, 刘 茜, 张春满 (WAN Ke-shu, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18**(5): 1097–1101.
- [17] 王亚军, 唐 颀, 王星东, 等. 高等学校化学学报, 2000, **21**(7): 1013–1015.
- [18] 王 姗, 窦志荣, 李玉平, 等. 太原理工大学学报, 2005, **36**(3): 273–275.
- [19] Matsumoto A, Tsutsumi K, Schumacher K, *et al.* *Langmuir*, 2002, **18**: 4014–4019.

Synthesis and Characterization of NaY/MCM-48 Composite Molecular Sieve

LI Yong-Xin¹, ZHANG Yan-Hua², XUE Bing¹

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China; 2. School of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: A new material NaY/MCM-48 composite molecular sieve was prepared with NaY-zeolite as the inner core. The synthesized composite sample was characterized by XRD, SEM, TEM, IR, N₂ adsorption/desorption method and TPD. In addition, its hydrothermal stability was studied. The results show that the composite material has the properties of both mesoporous MCM-48 and the microporous NaY. The composite molecular sieve has thicker pore wall, larger pore size, stronger acid strength and higher hydrothermal stability than pure mesoporous molecular sieve MCM-48. The DFT pore diameter is mainly located at 1.2nm and 3.2nm.

Key words NaY/MCM-48 composite molecular sieve; pore wall; pore size; hydrothermal stability; acid strength

Journal of Inorganic Materials