

软模板导向合成多级孔丝光沸石及其苯的苄基化催化性能

李玉平¹, 孙翠娟¹, 贾 坤¹, 张 翊¹, 李晓峰², 窦 涛^{2,3}

(1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024; 2. 太原理工大学 精细化工研究所, 太原 030024; 3. 中国石油大学 (北京) 化工学院, CNPC 催化重点实验室, 北京 102249)

摘 要: 通常认为丝光沸石是具有一维孔道结构的微孔沸石, 在涉及大分子的催化反应中存在较为严重的扩散限制。以双季铵型表面活性剂 $C_{18}H_{37}N^+(CH_3)_2C_6H_{12}N^+(CH_3)_2C_6H_{13}(Br^-)_2(C_{18-6-6}Br_2)$ 作为软模板, 在水热条件下制备了多级孔丝光沸石分子筛。采用 XRD、FT-IR、SEM、TEM、TG-DTG、 N_2 物理吸附、 NH_3 -TPD 等手段对样品的晶体结构和物化性能进行了表征。结果表明, 加入 $C_{18-6-6}Br_2$ 制备了纳米棒定向排列的多级孔丝光沸石, 而且可通过改变合成体系中 $C_{18-6-6}Br_2/SiO_2$ 的比值, 对样品的晶粒尺寸、介孔表面积和介孔孔容进行系统调变。在苯与苯甲醇的苄基化反应中, 多级孔样品比传统微孔丝光沸石表现出更好的苄基化反应催化性能和显著提高的反应速率。多级孔丝光沸石优异的催化性能归因于介孔的存在使其具有更多的可接近活性位和更优异的质量传输性质, 这种独特的多级孔丝光沸石在大分子催化转化反应中具有较大的应用潜力。

关 键 词: 丝光沸石; 多级孔分子筛; 介孔; 模板; 苄基化

中图分类号: Q469 文献标识码: A

Soft Template-directed Hierarchical Mordenites and Their Performance in Benzylation of Benzene with Benzyl Alcohol

LI Yu-Ping¹, SUN Cui-Juan¹, JIA Kun¹, ZHANG Yi¹, LI Xiao-Feng², DOU Tao^{2,3}

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Research Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3. CNPC Key Laboratory of Catalysis, College of Chemical Engineering, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

Abstract: Mordenite is generally referred to be a one-dimensional micropore zeolite. The major drawback of this pore structure is severe diffusion limitations, especially for the reactions involving bulky molecules. Herein, hierarchical mordenites were successfully prepared through a soft-templating method using a diquatery ammonium surfactant [$C_{18}H_{37}N^+(CH_3)_2C_6H_{12}N^+(CH_3)_2C_6H_{13}(Br^-)_2$, $C_{18-6-6}Br_2$ for short] as mesopore. The obtained samples were characterized by XRD, FT-IR, SEM, TEM, TG-DTG, N_2 physical adsorption, and NH_3 -TPD techniques. The results show that the hierarchical mordenites with nanorods (20–40 nm in width) oriented-assembled structures are synthesized in the presence of the $C_{18-6-6}Br_2$ surfactant. Moreover, the crystal sizes, mesopore surface areas and mesopore volumes of hierarchical mordenites can be systematically tuned by changing the $C_{18-6-6}Br_2/SiO_2$ ratios. More importantly, the hierarchical mordenites exhibit much higher catalytic activity and faster reaction rate in the benzylation of benzene with benzyl alcohol than the conventional mordenite. The remarkably enhanced catalytic performance of hierarchical mordenites may be attributable to the more accessible acid sites and much better mass

收稿日期: 2016-03-15; 收到修改稿日期: 2016-04-22

基金项目: 国家基础研究计划(2012CB215002); 国家自然科学基金(51371123); 山西省基础研究项目(2012011005-7)
Natural Basic Research Program of China (2012CB215002); National Natural Science Foundation of China (51371123); Natural Science Foundation of Shanxi (2012011005-7)

作者简介: 李玉平(1969–), 女, 副教授. E-mail: yupingli123@163.com

transfer properties with the presence of mesopore. Thus, the special hierarchical mordenites reported here show a great potential for catalytic conversions involving bulky molecules.

Key words: mordenite; hierarchical zeolite; mesopore; template; benzylation

分子筛是一种结晶微孔硅铝酸盐或磷铝酸盐材料^[1], 具有孔道均一、比表面积高和热稳定性好等优点, 被广泛应用于催化、分离和离子交换等领域^[2]。近年来, 为了满足大分子或受扩散限制催化反应的特殊要求, 人们研究重点集中在含多级孔的分子筛设计合成^[3-4], 旨在缩短扩散路径, 减小微孔扩散阻力对传质的不利影响, 最终提高催化剂的利用效率。

多级孔沸石分子筛的制备主要有后处理法、软模板法和硬模板法三大类。后处理法通常是通过碱处理、酸处理或高温水蒸汽处理等方法脱除分子筛骨架元素(Si 或 Al), 且脱硅或脱铝方法是工业上普遍采用的制备多级孔分子筛的方法, 但是该法受分子筛骨架结构破坏及处理过程中产生的非骨架碎片堵塞微孔的限制^[5-8]。硬模板法和软模板法是硅铝物种通过介孔模板剂自组装制备多级孔分子筛, 然而硬模板法中纳米碳颗粒、介孔碳等模板剂的制备涉及到高能耗的碳化过程^[9-10], 且过程复杂, 不利于规模化生产。软模板法是一种高效制备多级孔分子筛的方法。Ryoo 等^[11]以含多季铵基团的长碳链烷基季铵盐为软模板, 成功合成出具有纳米层状形貌的多级孔 ZSM-5 分子筛。此外, Liu 等^[12-13]对此类模板剂的模板导向机理进行了计算机模拟研究, 进一步说明多季铵型表面活性剂同时具有微介孔结构导向功能。此法制备过程简单, 制得的分子筛具有高比表面积、相互连通的介孔和强酸性等优点, 但截至目前, 采用软模板法制备的多级孔分子筛的研究主要集中在 MFI^[14-15]、CHA^[16-17]和 BEA^[18-19]等少数几种分子筛, 而对于多级孔丝光沸石分子筛的软模板法合成研究却鲜有报道^[20]。

丝光沸石是由直径为 0.65×0.70 nm 的十二元环孔道与直径为 0.34×0.48 nm 的八元环孔道相互连接而成^[21], 但由于八元环孔口直径较小, 大部分分子难以进入, 因而丝光沸石通常被认为具有一维孔道系统^[22-23]。尽管如此, 制备成本低廉并具有强酸性的丝光沸石被广泛应用于工业生产中, 尤其应用于烷基化、异构化反应和脱蜡过程。但是丝光沸石的单孔道扩散性不可避免地会对其反应性能产生不利影响, 因此制备多级孔丝光沸石分子筛, 改善其一维孔道的扩散能力, 具有非常重要的现实意义。

本研究考察双季铵型表面活性剂 $C_{18-6-6}Br_2$ ($C_{18}H_{37}N^+(CH_3)_2C_6H_{12}N^+(CH_3)_2C_6H_{13}(Br^-)_2$) 作软模

板, 一步水热合成多级孔丝光沸石分子筛, 旨在改善其质量传输性能。对其结构和物化性能进行系统表征, 并采用苯与苯甲醇的苯基化为模型反应评价其大分子反应催化性能, 尝试关联其结构、物化性质与催化性能之间的关系。

1 实验方法

1.1 实验原料

溴代十八烷: AR, 国药(集团)上海化学试剂公司; N,N,N',N' -四甲基-1,6-己二胺, 溴己烷: AR, 太化集团公司化工农药厂; 正丙醇, 氢氧化钠: AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 硅溶胶: SiO_2 含量 30wt%, 青岛海洋化工厂; 偏铝酸钠: CP, Al_2O_3 含量 41.3%, 国药(集团)上海化学试剂公司; 苯: AR, 天津市光复科技发展有限公司; 苯甲醇: AR, 天津市风船化学试剂科技有限公司; 丙酮, 乙醚: AR; 去离子水: 实验室自制。

1.2 有机模板剂的制备

将一定量 N,N,N',N' -四甲基-1,6-己二胺溶于适量丙酮中, 混合均匀后加入溴代十八烷, 搅拌条件下加入 0.5 g 碘化钾, 在 $55^\circ C$ 水浴反应 8 h。随后将反应物抽滤, 用丙酮洗涤 3~4 次, 至母液无浑浊, $50^\circ C$ 干燥 3 d, 得到白色固体 $C_{18}H_{37}N^+(CH_3)_2C_6H_{12}N^+(CH_3)_2Br^-$, 记为 $C_{18-6-6}Br$ 。将 $C_{18-6-6}Br$ 和溴己烷按一定比例溶于适量的正丙醇中, $90^\circ C$ 下剧烈搅拌 1.5 d, 蒸发溶剂并用乙醚充分洗涤, 得到白色固体, 室温干燥得到模板剂 $C_{18}H_{37}N^+(CH_3)_2C_6H_{12}N^+(CH_3)_2C_6H_{13}(Br^-)_2$, 简记为 $C_{18-6-6}Br_2$ 。

1.3 多级孔丝光沸石分子筛的制备

原料按摩尔配比 $n(Na_2O) : n(Al_2O_3) : n(SiO_2) : n(C_{18-6-6}Br_2) : n(H_2O) = 11.4 : 2 : 40 : x : 2500$ 依次称量氢氧化钠、偏铝酸钠、去离子水, 置于烧杯中, 溶解澄清后加入硅溶胶, 搅拌形成均一凝胶, 在 $100^\circ C$ 恒温箱中放置 16 h, 得到分子筛前驱体溶液。冷却后加入 $C_{18-6-6}Br_2$, 并在 $60^\circ C$ 水浴搅拌 5 h, 转移至带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢晶化釜中, 在 $160^\circ C$ 晶化 5 d。反应结束后, 经淬冷、洗涤、过滤、干燥, $550^\circ C$ 焙烧 6 h, 脱除产物中的模板剂, 得到多级孔丝光沸石分子筛。x 分别取值 1、2、3, 根据模硅比($n(C_{18-6-6}Br_2)/n(SiO_2)$ 摩尔比), 将制备的多级孔丝光沸石分子筛分别记为 HM-0.025、HM-0.05、HM-0.075。

为了对比, 制备了传统丝光沸石分子筛(记为 CM), 除不加入模板剂 $C_{18-6-6}Br_2$ 外, 其它条件与上述过程完全相同。为了获得 H 型样品, 采用 1 mol/L 的 NH_4NO_3 溶液与钠型丝光沸石在 $80^\circ C$ 搅拌 3 h, 过滤并用去离子水充分洗涤, $100^\circ C$ 干燥。重复上述操作过程一次, 随后在 $500^\circ C$ 下焙烧 4 h。

1.4 样品的表征

采用 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪对合成样品进行晶体结构分析, $Cu K\alpha$ 光源辐射, Ni 滤波, 管电压 36 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围 2θ 为 $5^\circ \sim 35^\circ$ 。采用 Bruker 公司的 TENSOR 27 型红外光谱仪测试分子筛样品的骨架结构, 分辨率为 2 cm^{-1} , 扫描累加次数 16 次, 固体样品与 KBr 按照一定的质量比混合, 研磨、压片。采用 TESCAN MIRA3 型扫描电子显微镜观察样品的晶体形貌及晶粒尺寸。采用 JEOL JEM-2010 型透射电子显微镜观测样品的微细结构。 N_2 物理吸附脱附测试采用美国 Micromeritics 公司 ASAP 2000 自动物理吸附仪测定。在 Rigaku TG Plus 8102 热分析仪上测定样品的 TG/DTG 曲线, 升温速率 $10^\circ C/min$, 氮气流速 30 mL/min 。采用天津先权公司的 TP-5075 型动态吸附仪测定样品的酸性质。通过 Rigaku ZSX-100 型 X 射线荧光光谱分析测得硅铝含量。

1.5 样品的催化性能测试

选用苯与苯甲醇的液相苯基化反应评价多级孔丝光沸石分子筛的催化性能。反应前, 催化剂在 $500^\circ C$ 下活化 4 h。以装有回流冷凝器的三口烧瓶为反应容器, 在油浴条件下反应。典型的反应过程如下: 将 16.9 mL 苯加入装有 0.1 g 催化剂的三口烧瓶中, 在反应温度下保持 30 min。之后逐滴加入苯甲醇 (0.2 mL), 以此时作为反应起点, 反应过程中按一定时间间隔取出液体样品。采用 Agilent GC-2014C 型气相色谱仪, FID 检测器对产物溶液进行分析, 检测器温度 $280^\circ C$, 柱箱温度 $220^\circ C$, 色谱柱为 DB-1 毛细管柱 ($60\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)。由于苯是过量的, 催化活性用苯甲醇的转化率表示。为了研究催化剂的稳定性, 催化剂样品被重复用于苯的烷基化反应。通过以下方式回收催化剂: 从反应后的混合液中滤出催化剂, 用乙醇洗涤数次, 干燥后在 $550^\circ C$ 焙烧 6 h。

2 结果与讨论

2.1 物化性能表征

2.1.1 晶相分析

图 1 为不同 $C_{18-6-6}Br_2$ 模板剂用量条件下合成产物的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 4 个样品均在

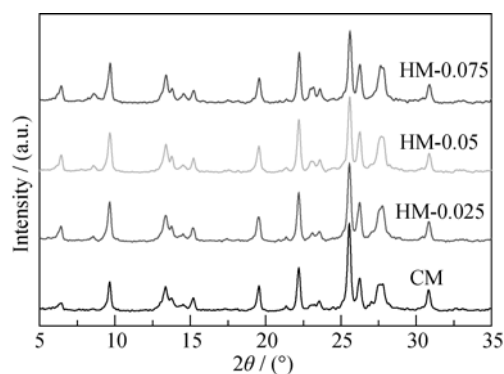


图 1 不同 $C_{18-6-6}Br_2$ 添加量时合成样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of mordenite samples synthesized with different amounts of $C_{18-6-6}Br_2$

$2\theta=6.51^\circ$ 、 9.77° 、 22.20° 、 25.63° 、 27.67° 处出现明显衍射峰, 表明合成样品具有典型的 MOR 型沸石晶体结构^[24]。此外, 与微孔丝光沸石样品 CM 相比, 本研究考察的模板剂用量范围内合成的多级孔丝光沸石样品 HM-0.025、HM-0.05、HM-0.075 的衍射峰强度无明显差异, 表明加入 $C_{18-6-6}Br_2$ 仍可以合成出结晶度良好的丝光沸石分子筛。这与 Ryoo 课题组^[11]报道的加入模板剂合成的多级孔 ZSM-5 分子筛特征衍射峰强度下降, 甚至部分衍射峰消失的现象不尽相同。造成这一显著差异的可能原因是, 常规微孔 ZSM-5 分子筛需要四丙基氢氧化铵或四丙基溴化铵等模板剂存在的条件下才可合成, 而常规微孔丝光沸石无需模板即可合成结晶度较高的产物。在丝光沸石的合成体系中, 加入模板剂 $C_{18-6-6}Br_2$ 时, 一方面其季铵基团可以诱导并促进沸石骨架的生成, 另一方面疏水长碳链尾部形成的胶束对骨架生长具有限制作用^[12], 二者作用相抵消, 使得多级孔丝光沸石样品仍具有较高的结晶度。

2.1.2 骨架结构分析

图 2 为合成样品的骨架振动红外光谱图(FT-IR), 从图中可以看出, 所有样品均在 455 、 560 和 1070 cm^{-1} 附近有较强的振动峰, 其中 450 cm^{-1} 处谱峰归属于 Si-O 振动峰, 550 cm^{-1} 处谱峰归属于 MOR 结构双五元环的特征振动峰。波数 $1150 \sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 代表 O-T-O 不对称伸缩振动, 该振动峰随骨架铝含量的变化而线性变化^[25], 即其随骨架硅铝比 Si/Al 的增加会向高波数移动, 因此可以用来判定硅铝比的变化。CM 的 O-T-O 不对称伸缩振动峰位于 1062 cm^{-1} 处, 随模板剂 $C_{18-6-6}Br_2$ 用量的增加, 该峰分别蓝移至 1066 、 1075 、 1080 cm^{-1} , 说明多级孔丝光沸石样品的硅铝比可能高于常规微孔丝光沸石, 这与 X 射线荧光光谱(XRF)测试结果一致。从 XRF 分析结果(表 1)可知, 样品 CM、HM-0.025、HM-0.05、HM-0.075

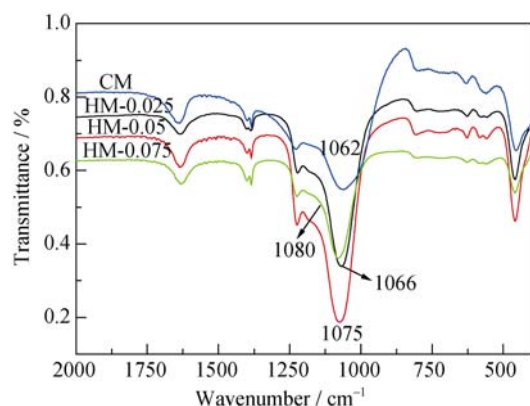


图2 不同 $C_{18-6-6}Br_2$ 添加量时合成样品的 FT-IR 图谱
Fig. 2 FT-IR spectra of mordenite samples synthesized with different amounts of $C_{18-6-6}Br_2$

的硅铝摩尔比分别为 6.0、6.2、6.9、7.5。上述分析表明, 加入模板剂 $C_{18-6-6}Br_2$, 多级孔丝光沸石样品的骨架环境发生了一些变化。

2.1.3 孔结构分析

图 3 为合成样品的 N_2 吸附-脱附曲线(图 3(a))和相应的孔径分布图(图 3(b)), 可以看出, 样品 CM 呈现典型的 I 型等温线, 表明该样品具有微孔结构, 且无明显介孔存在。添加 $C_{18-6-6}Br_2$ 后, 合成样品的吸附脱附曲线出现明显的回滞环, 说明样品中存在介孔。相对压力在 $0.4 < p/p_0 < 0.8$ 范围内, 等温线的上升是由于 N_2 在介孔中的毛细凝聚导致的; 相对压力在 p/p_0

>0.8 时, 等温线呈现出急速上升, 是由于 N_2 在颗粒间堆积形成的较大孔隙中凝结引起的。从图 3(b)可以看出, CM 中无明显的介孔存在, 多级孔丝光沸石样品 HM-0.025、HM-0.05、HM-0.075 均呈现较宽的介孔孔径分布, 最可几孔径分布在 20~35 nm 之间。表 1 为多级孔丝光沸石合成样品的孔结构参数。传统丝光沸石 CM 的外表面积和介孔孔容仅为 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.02 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。而多级孔丝光沸石样品具有较高的外表面积和介孔孔容, 且随模板剂 $C_{18-6-6}Br_2$ 用量的增加, 外表面积和介孔孔容逐渐增加, 而微孔表面积和微孔孔容仅略有减小。说明添加 $C_{18-6-6}Br_2$ 能够获得富含介孔的多级孔丝光沸石分子筛, 且可以通过改变模板剂的加入量调节产物中介孔的含量。

2.1.4 SEM 分析

图 4 为合成样品的 SEM 照片, 由图可知, 模板剂的加入与否对丝光沸石分子筛的形貌有很大影响。以硅溶胶为硅源合成的传统微孔丝光沸石样品呈直径为 3.5~10 μm 的块状颗粒, 颗粒尺寸分布不均匀(图 4(a))。而多级孔丝光沸石样品均为宽约 20~40 nm 纳米棒定向排列而成的簇状沸石团聚体。HM-0.025、HM-0.05、HM-0.075 样品的颗粒尺寸依次约为 1、0.8、0.6 μm 。与传统丝光沸石相比, 颗粒尺寸明显减小, 且随 $C_{18-6-6}Br_2$ 加入量的增加而减小。这里 $C_{18-6-6}Br_2$ 表面活性剂是由长碳链烷

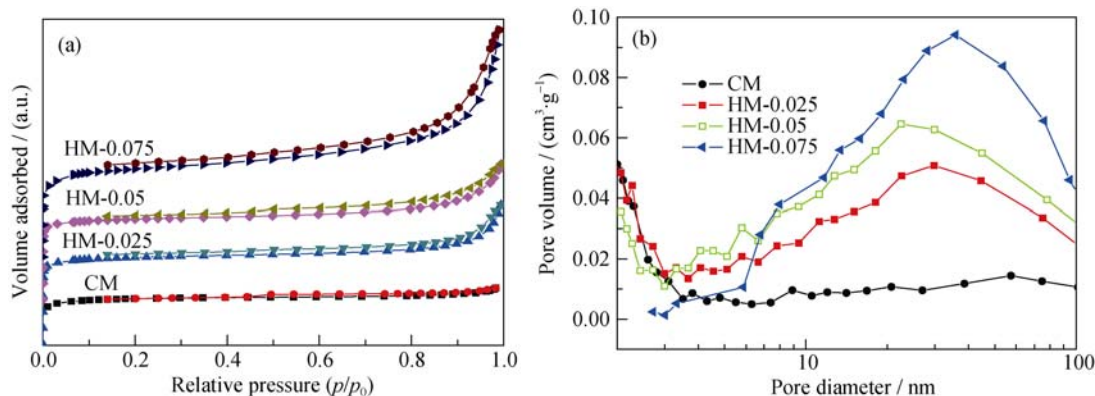


图3 丝光沸石样品的 N_2 吸附-脱附曲线(a)和相应的孔径分布图(b)
Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of mordenite samples

表 1 丝光沸石样品的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of mordenite samples

Samples	^a Si/Al	^b $S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	^c $S_{\text{ext}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	^d $V_{\text{total}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	^e $V_{\text{meso}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
CM	6.0	318	303	15	0.14	0.12	0.02
HM-0.025	6.2	333	286	47	0.21	0.13	0.09
HM-0.05	6.9	366	291	75	0.26	0.11	0.14
HM-0.075	7.5	362	252	110	0.27	0.09	0.18

^a XRF analysis. ^b BET surface area. ^c External surface area calculated from t-plot method. ^d Total volume adsorbed at $p/p_0 = 0.99$. ^e Mesopore volume calculated from BJH method.

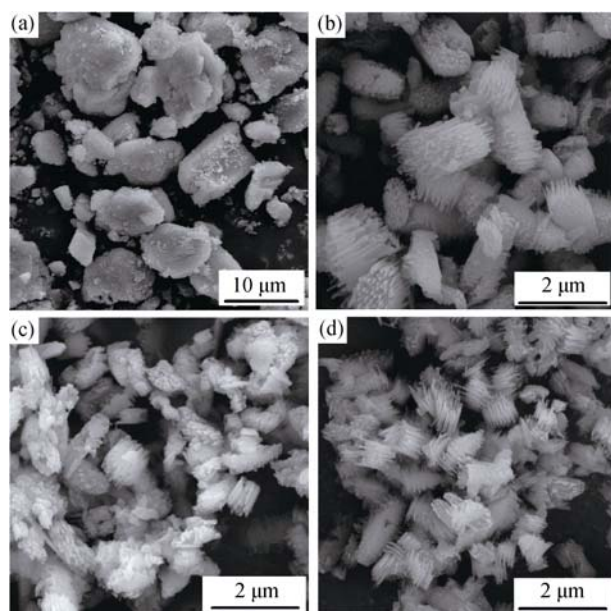


图 4 不同 $C_{18-6-6}Br_2$ 添加量时合成样品的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of mordenite samples synthesized with different amounts of $C_{18-6-6}Br_2$
(a) CM; (b) HM-0.025; (c) HM-0.05; (d) HM-0.075

基(C18)和双季铵基团通过一个 C6 烷基链接。由于静电作用,在双季铵头基亲水部分形成超薄的沸石骨架,而长链尾部由于疏水相互作用诱导形成介观尺度的胶束结构,这个疏水尾部会限制沸石的过度生长^[11],对分子筛骨架形成空间限制,从而形成纳米棒。而这些纳米棒受到降低系统能量的驱动力,倾向于沿着共同的方向轴排列构建一个超结构,因而进一步通过定向附着形成纳米棒聚集体^[26-27],产生与传统丝光沸石截然不同的特有形貌。由于多级孔丝光沸石的颗粒尺寸较小,扩散路径可明显缩短,因此有望在大分子参与的反应中展现出良好的催化性能。

2.1.5 TEM 分析

图 5 为多级孔沸石样品的 TEM 照片,由图可以进一步看出,样品 HM-0.025、HM-0.05、HM-0.075 均为棒状纳米晶相互生长形成的团簇体,而且纳米棒的疏松排列导致棒间形成较丰富的晶间介孔。由图 5 还可以看出,随着 $C_{18-6-6}Br_2$ 用量的增加,纳米棒直径明显减小,排列更加疏松,因此随着 $C_{18-6-6}Br_2$ 用量的增加,介孔的含量随之增加,这与 N_2 吸附脱附表征结果一致。

2.1.6 合成样品的 TG-DTG 曲线

图 6 为合成样品的热重(TG)和相应的微分热重(DTG)曲线图。CM 的热重曲线呈现两个主要的失重区,室温~170℃以及 170~460℃,前者对应物理吸附水的脱除,后者对应分子筛孔道内结构水以及结晶水的脱除。在多级孔丝光沸石的热重曲线上可以观察到四个明显的失重区:室温~150℃、150~350℃、350~550℃、550~750℃。第一阶段的峰出现在 150℃以下,归属于物理吸附水的脱除,由于模板剂 $C_{18-6-6}Br_2$ 在沸石孔道中的填充,多级孔丝光样品的自由水吸附量较少;第二阶段的峰出现在 150~350℃温区,对应模板剂 $C_{18-6-6}Br_2$ 的分解峰;第三个峰出现在 350~550℃温区,是由有机残留物的进一步脱除造成的^[12];第四个峰出现在 550~750℃温区,归属于相邻的 Si-OH 发生缩合反应的失水峰^[28]。随着模板剂 $C_{18-6-6}Br_2$ 用量的增加,多级孔丝光沸石样品在 150~350℃温区的失重随之增加,说明模板剂 $C_{18-6-6}Br_2$ 确实参与了丝光沸石多级孔结构的组装,且随着 $C_{18-6-6}Br_2$ 加入量的增加,参与多级孔丝光沸石合成的模板剂 $C_{18-6-6}Br_2$ 分子数增多。

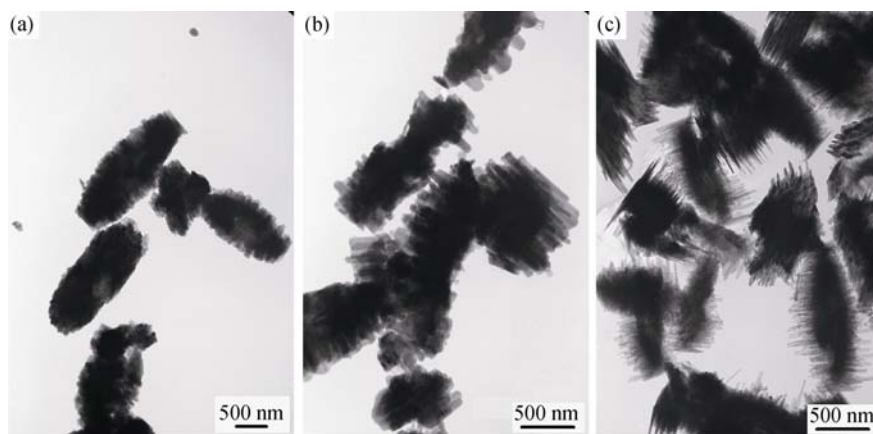
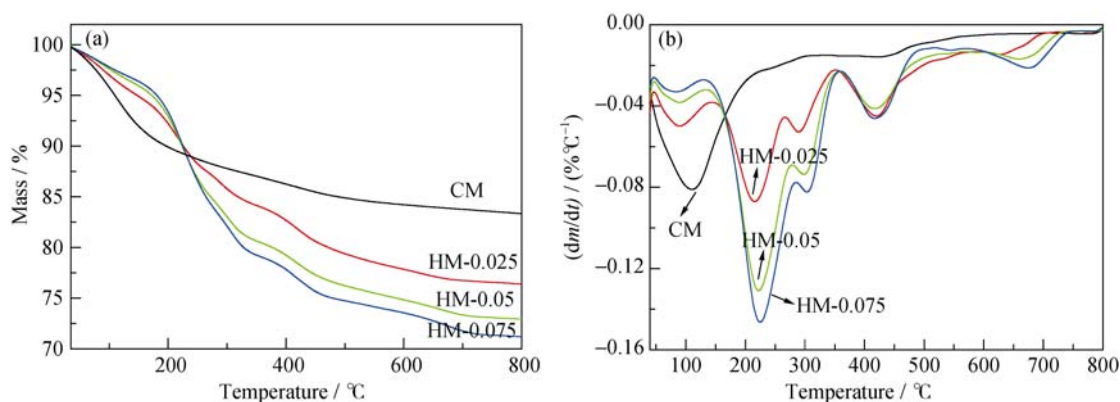


图 5 不同 $C_{18-6-6}Br_2$ 添加量时合成样品的 TEM 照片
Fig. 5 TEM images of mordenite samples synthesized with different amounts of $C_{18-6-6}Br_2$
(a) HM-0.025; (b) HM-0.05; (c) HM-0.075

图 6 不同 $C_{18-6-6}Br_2$ 添加量时合成样品的热重(a)和微商热重(b)曲线图Fig. 6 Thermogravimetric (TG, a) and derivative thermogravimetric (DTG, b) curves of mordenite samples synthesized with different amounts of $C_{18-6-6}Br_2$

2.1.7 酸性表征

图 7 为合成样品的 NH_3 -TPD 曲线图, 可以看出, 所有样品均在 $220^\circ C$ 附近和 $520^\circ C$ 附近出现 NH_3 脱附峰。低温峰是由 NH_3 分子从弱酸位脱附产生的, 高温峰归因于 NH_3 分子从强酸位的脱附^[29]。与 CM 相比, 多级孔丝光沸石样品除 HS-0.025 样品外, 另两个样品弱酸量轻微减少。而三个多级孔样品的强酸量和总酸量均明显增大, 表明酸性质随模板剂量的变化可以进行适当调变。此外, 鉴于多级孔样品的特殊形貌及较大的外表面积, 总酸量的增加应归因于大量的酸性位位于丝光沸石纳米棒的外表面, 即其含较多的可接近酸性位。在酸催化反应中, 催化剂的酸性质是影响反应物转化率的一个重要因素。多级孔丝光沸石分子筛在引入介孔的同时, 仍具有非常良好的酸性质, 这对于大分子催化反应来说, 具有非常重要的意义。酸强度及酸量的具体数据列于表 2 中。

2.2 催化性能测试

2.2.1 催化活性

苯与苯甲醇的苯基化反应是典型的 Friedel-Crafts

表 2 合成样品的酸性数据

Table 2 Acidity data of all mordenite samples

Sample	Acid amount/(mmol · g ⁻¹)			Peak temperature/°C	
	Total	Weak	Strong	Weak	Strong
CM	0.855	0.463	0.392	224	528
HM-0.025	1.026	0.499	0.527	219	513
HM-0.05	1.094	0.391	0.703	220	525
HM-0.075	0.952	0.320	0.632	218	519

型反应, 该反应的主要产物为二苯基甲烷(DPM)和二苄醚(DBE)^[30], 因该反应涉及的反应物及产物的分子大小与丝光沸石的有效孔径接近, 有利于阐明介孔结构的扩散效果, 故选择该反应为探针反应对多级孔丝光沸石样品的大分子催化性能进行了考察。苯甲醇(BA)转化率随时间的变化关系如图 8 所示, 由图可知, 传统丝光沸石 CM 在苯的苯基化反应中催化活性较低, 反应 165 min 时, 苯甲醇的转化率仅为 39.06%, 这是由传统丝光沸石微孔孔道的

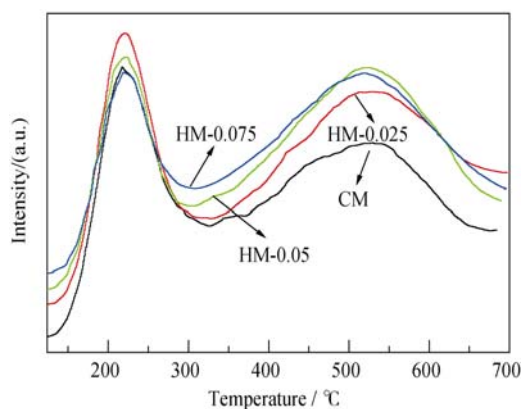
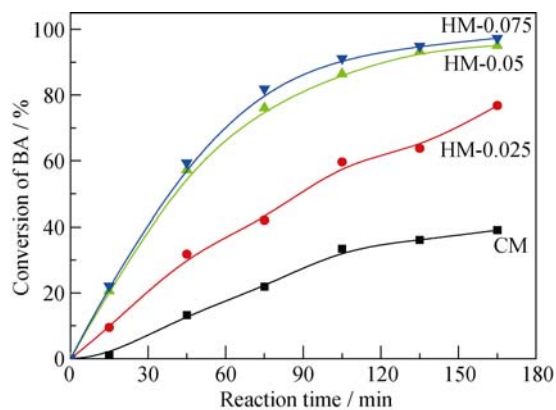
图 7 合成的丝光沸石样品的 NH_3 -TPD 曲线图Fig. 7 NH_3 -TPD profiles of mordenite samples synthesized with different amounts of $C_{18-6-6}Br_2$ 

图 8 不同样品在苯与苯甲醇的苯基化反应中的催化活性

Fig. 8 Catalytic activities of mordenite samples in the benzylation reaction of benzene with benzyl alcohol

扩散限制导致的。而添加模板剂 $C_{18-6-6}Br_2$ 合成的多级孔丝光沸石样品苯的苄基化反应催化活性明显提高, 反应 165 min 时, HM-0.025、HM-0.05、HM-0.075 样品的苯甲醇转化率分别为 76.84%、95.08%、97.33%。随着模板剂用量的增加, 催化剂的苯甲醇转化率逐渐提高, 但 HM-0.05 和 HM-0.075 样品的苯甲醇转化率相差不大, 表明添加适量的 $C_{18-6-6}Br_2$ 模板剂即可制备出具有良好反应性能的多级孔丝光沸石催化剂。多级孔丝光沸石较好的苄基化催化性能一方面是由于多级孔丝光沸石样品具有较强的酸性, 有利于苄基化反应的进行; 另一方面由于其存在发达介孔, 改善了反应物和产物分子的扩散性能, 提高了传质效率, 抑制了催化活性位的损失。

从非均相反应考虑, 分子筛催化剂的催化性能主要取决于反应活性物种在活性位的吸附、反应物以及产物的脱附行为。因此, 除了分子筛本身的酸量及酸强度分布外, 沸石的传质效率以及活性位的利用效率也将直接影响化学反应速率^[31]。为了验证多级孔丝光沸石具有较好的质量传输性能, 进一步研究了不同丝光沸石作为催化剂的苄基化反应速率。在苯过量的情况下, 该反应对于苯甲醇来说符合准一级速率方程: $\lg[1/(1-x)] = (k_a / 2.303) (t-t_0)^{[32-33]}$, k_a 为表观速率常数, x 为苯甲醇的转化率, t 为反应作用的时间, 而 t_0 为诱导反应所需的时间。 $\lg[1/(1-x)]$ 对 $t-t_0$ 作图可以得到线性曲线, 如图 9 所示。通过曲线斜率, 得到 CM、HM-0.025、HM-0.05、HM-0.075 不同催化剂上苯的苄基化反应速率常数分别为: $3.32 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 、 $8.50 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 、 $19.02 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 和 $22.48 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。由此可以看出, 随着模板剂用量的增加, 反应速率常数依次增大, 说明催化剂的传质能力逐渐加大。此外, HM-0.05 和 HM-0.075 两种催化剂的苯甲醇的反应速率常数较为相近, 进一步说明只需要添加少量的 $C_{18-6-6}Br_2$ 模板剂, 就能制备出具有良好催化性能的烷基化催化剂。

2.2.2 催化稳定性

选取 HM-0.075 多级孔样品考察了其催化稳定性, 结果如图 10 所示。可以看到, HM-0.075 连续使用三次后, 其催化活性并未见明显降低。新鲜催化剂活性为 17.8 mmol/g, 而第二次和第三次使用时, 催化剂的活性分别为 17.3 和 16.7 mmol/g。该实验结果表明, HM-0.075 作为一种多相催化剂, 可以重复使用, 这对于催化剂能否实现工业应用具有重要意义。

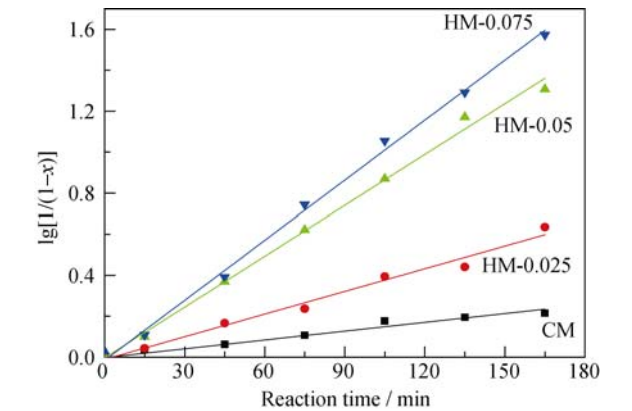


图 9 不同样品在苯与苯甲醇的苄基化反应的速率常数
Fig. 9 Rate constant of mordenite samples in the benzylation of benzene with benzyl alcohol

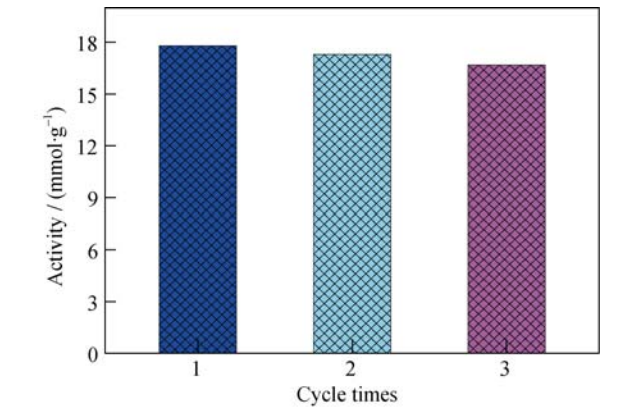


图 10 HM-0.075 样品的催化稳定性
Fig. 10 Catalytic stability of the HM-0.075 sample

表 3 不同丝光沸石样品样品的苯与苯甲醇的苄基化反应结果
Table 3 Benzylation of benzene with benzyl alcohol over mordenite samples^a

Catalysts	Conversion of BA/ %	Selectivity/ %		Yield / %		$K_a \times 10^3 /$ min^{-1}
		DPM	DBE	DPM	DBE	
CMOR	39.06	89.25	10.75	34.86	4.20	3.32
HMOR-0.025	76.84	93.63	6.37	71.95	4.89	8.50
HMOR-0.05	95.08	95.74	4.26	91.03	4.05	19.02
HMOR-0.075	97.33	97.15	2.85	94.56	2.77	22.48

^a Reaction condition: benzene = 16.9 mL; benzyl alcohol = 0.2 mL; amount of catalyst = 0.1 g; temperature: 353 K; time: 165 min

3 结论

通过采用双季胺型表面活性剂 $C_{18-6-6}Br_2$ 为模板剂, 成功制备了多级孔丝光沸石分子筛。合成的多级孔丝光沸石样品呈现棒状纳米晶定向排列而成的疏松聚集体。在本研究所考察的模板剂用量范围内, 随 $C_{18-6-6}Br_2$ 用量的增加, 多级孔丝光沸石样品的晶粒尺寸逐渐减小, 介孔表面积和介孔孔容逐渐增加。在苯与苯甲醇的烷基化反应中, 多级孔样品优异的质量传输性能及酸性质促进了苯甲醇的转化, 因而比传统丝光沸石表现出更高的催化活性。尤其是 HM-0.075 催化剂的表现速率常数是传统丝光沸石样品的近 7 倍, 且有良好的催化稳定性。多级孔丝光沸石在大分子参与的催化反应中具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 徐如人, 庞文琴, 于吉红, 等. 分子筛与多孔材料化学. 北京, 科学出版社, 2004: 34–39.
- [2] CHEN L H, LI X Y, ROOKE J C, *et al.* Hierarchically structured zeolites: synthesis, mass transport properties and applications. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**(34): 17381–17403.
- [3] NA K, CHOI M, RYOO R. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2013, **166**: 3–19.
- [4] LI K H, VALLA J, GARCIA-MARTINEZ J. Realizing the commercial potential of hierarchical zeolites: new opportunities in catalytic cracking. *ChemCatChem*, 2014, **6**(1): 46–66.
- [5] ZHOU J, HUA Z L, SHI J L, *et al.* Synthesis of a hierarchical micro/mesoporous structure by steam-assisted post-crystallization. *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**(47): 12949–12954.
- [6] BOVERI M, MÁRQUEZ-ÁLVAREZ C, LABORDE M Á, *et al.* Steam and acid dealumination of mordenite characterization and influence on the catalytic performance in linear alkylbenzene synthesis. *Catal Today*, 2006, **114**(2/3): 217–225.
- [7] VERBOEKEND D, PÉREZ-RAMÍREZ J. Desilication mechanism revisited: highly mesoporous all-silica zeolites enabled through pore-directing agents. *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**(4): 1137–1147.
- [8] GROEN J C, PEFFER L A A, MOULIJN J A, *et al.* Mechanism of hierarchical porosity development in MFI zeolites by desilication: the role of aluminium as a pore-directing agent. *Chem. Eur. J.* 2005, **11**(17): 4983–4994.
- [9] BOISEN A, SCHMIDT I, CARLSSON A, *et al.* TEM stereo imaging of mesoporous zeolite single crystals. *Chem. Commun.*, 2003, **3**(8): 958–959.
- [10] JACOBSEN C J H, MADSEN C, HOUZVICKA J, *et al.* Mesoporous zeolite single crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**(29): 7116–7117.
- [11] CHOI M, NA K, KIM J, *et al.* Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts. *Nature*, 2009, **461**(7261): 246–249.
- [12] LIU B Y, TAN Y Z, REN Y Q, *et al.* Fabrication of a hierarchically structured beta zeolite by a dual-porogenic surfactant. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**(35): 18631–18638.
- [13] LIU B Y, REN Y Q, DUAN Q Q, *et al.* Facile synthesis of mesoporous aluminosilicates constructed with crystalline micro-porous frameworks. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **279**: 55–61.
- [14] CHOI M, CHO H S, SRIVASTAVA R, *et al.* Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity. *Nat. Mater.*, 2006, **5**(9): 718–723.
- [15] NA K, CHOI M, PARK W, *et al.* Pillared MFI zeolite nanosheets of a single-unit-cell thickness. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**(12): 4169–4177.
- [16] WU L L, DEGIRMENCI V, MAGUSIN P C M M, *et al.* Mesoporous SSZ-13 zeolite prepared by a dual-template method with improved performance in the methanol-to-olefins reaction. *J. Catal.*, 2013, **298**: 27–40.
- [17] WU L L, DEGIRMENCI V, MAGUSIN P C M M, *et al.* Dual template synthesis of a highly mesoporous SSZ-13 zeolite with improved stability in the methanol-to-olefins reaction. *Chem. Commun.*, 2012, **48**(76): 9492–9494.
- [18] NA K, JO C, KIM J, *et al.* Directing zeolite structures into hierarchically nanoporous architectures. *Science*, 2011, **333**(6040): 328–332.
- [19] XIAO F S, WANG L F, YIN C Y, *et al.* Catalytic properties of hierarchical mesoporous zeolites templated with a mixture of small organic ammonium salts and mesoscale cationic polymers. *Angew. Chem.*, 2006, **118**(19): 3162–3165.
- [20] LI Y P, SUN C J, FAN W B, *et al.* One-pot synthesis of hierarchical mordenite and its performance in the benzylation of benzene with benzyl alcohol. *J. Mater. Sci.*, 2015, **50**(14): 5059–5067.
- [21] BAERLOCHER C, MEIER W M, OLSON D H. Atlas of Zeolite Framework Types, fifth Ed., Amsterdam, Elsevier, 2001.
- [22] GROEN J C, SANO T, MOULIJN J A, *et al.* Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions. *J. Catal.*, 2007, **251**(1): 21–27.
- [23] TAO Y S, KANOH H, ABRAMS L, *et al.* Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization, and applications. *Chem. Rev.*, 2006, **106**(3): 896–910.
- [24] TREACY M M J, HIGGINS J B, VON B R. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolite. 3rd Revised Ed. New York, Elsevier, 1996.
- [25] SOHN J R, DECANIO S J, LUNSFORD J H, *et al.* Determination of framework aluminium content in dealuminated Y-type zeolites: a comparison based on unit cell size and wavenumber of i.r. bands. *Zeolites*, 1986, **6**(3): 225–227.
- [26] ZHANG Q, LIU S J, YU S H. Recent advances in oriented attachment growth and synthesis of functional materials: concept, evidence, mechanism, and future. *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**: 191–207.
- [27] CHEN J, HUA W M, XIAO Y, *et al.* Tailoring the structure of hierarchically porous zeolite Beta through modified orientated attachment growth in a dry Gel system. *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**: 14744–14755.
- [28] OCCELLI M L, BIZ S, AUROUX A, *et al.* Effects of the nature of the aluminum source on the acidic properties of some mesostructured materials. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1998, **26**(1/2/3): 193–213.
- [29] HU S, SHAN J, ZHANG Q, *et al.* Selective formation of propylene from methanol over high-silica nanosheets of MFI zeolite. *Appl. Catal. A*, 2012, **445–446**: 215–220.
- [30] LENG K Y, WANG Y, HOU C M, *et al.* Enhancement of catalytic performance in the benzylation of benzene with benzyl alcohol over hierarchical mordenite. *J. Catal.*, 2013, **306**: 100–108.
- [31] PENG P, ZHANG Z Q, WANG Y H, *et al.* Hierarchical molecular sieves: synthesis and catalytic applications. *Progress in Chemistry*, 2013, **25**(12): 2028–2037.
- [32] SUN Y Y, PRINS R. Friedel-Crafts alkylations over hierarchical zeolite catalysts. *Appl. Catal. A*, 2008, **336**(1/2): 11–16.
- [33] CHOUDHARY V R, JANA S K, PATIL N S, *et al.* Friedel-Crafts type benzylation and benzylation of aromatic compounds over H β zeolite modified by oxides or chlorides of gallium and indium. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, **57**(1): 21–35.