

用 XRD 法研究 MCM-22 分子筛的逐级放大合成

史建公^{1,3}, 卢冠忠¹, 曹 钢², 于晓东²

1. 华东理工大学工业催化研究所, 上海 200237

2. 北京燕化公司化学品事业部, 北京 102500

3. 北京燕化兴业技术开发公司, 北京 102500

摘 要 在 100, 250 和 1 000 mL 高压釜静态成功合成 MCM-22 分子筛的基础上, 在 2, 5 和 200 L 高压釜中进行了 MCM-22 分子筛的动态合成试验, 对合成的样品用 XRD 等技术进行了表征。结果表明, 在静态和动态条件下合成的样品, 全部为纯相 MCM-22 分子筛, 且结晶度较高, 从 100 mL 到 200 L 的放大试验是成功的。

关键词 MCM-22; 分子筛; 水热合成; 放大实验; XRD 测试

中图分类号 TQ203; TQ241

文献标识码 A

文章编号 1000-0593(2007)05-1032-04

引 言

1990 年美国 Mobil 公司公开了 MCM-22 分子筛合成专利^[1,2], 其拓扑结构属于 MWW 型的层状结构^[3], 它包含两套互不相通的孔道系统, 即层内为二维正弦交叉的十元环椭圆形孔道系统(孔道自由直径 0.41 nm × 0.51 nm), 层间为十二元环超笼(孔道自由直径 0.71 nm × 0.71 nm × 1.82 nm)。该类分子筛不仅由于具有独特的孔道结构, 作为酸性分子筛, 用于烷基化和烷基转移反应无需进行氢交换就可直接使用^[1,4], 正是由于其优异的酸催化性能, 在发明之后很快在乙苯和异丙苯的工业化生产中投入使用^[5,6]。由于 MCM-22 分子筛的成功应用, 与该分子筛具有相似结构特征的 MWW 型纳米孔分子筛近年来成为分子筛领域研究的热点^[7-11]。

MCM-22 分子筛通常可以有静态合成和动态合成, 但都是实验室规模的研究结果, 作为一个工业化的分子筛催化剂, 掌握规模化合成的规律对于推进其工业应用具有重要的意义。本文运用 XRD 等方法研究不同规模合成的 MCM-22 分子筛的结构性能, 以了解合成规模的放大对 MCM-22 分子筛静态合成和动态合成样品性能的影响, 为 MCM-22 分子筛的工业化制备积累基础的数据。

1 实 验

1.1 试剂

硅胶(工业级, 青岛海洋化工有限公司产品), 铝酸钠

(工业级, 山东铝厂生产), 氢氧化钠(北京益利精细化学品有限公司, 含量 97%), HMI(六亚甲基亚胺)(工业级, 江苏射阳化工厂产品)。

1.2 MCM-22 分子筛的合成

分子筛采用静态和动态水热法合成。合成母液的组成为 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 30$, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2) = 45$, $n(\text{HMI})/n(\text{SiO}_2) = 0.35$, $n(\text{Na}^+)/n(\text{SiO}_2) = 0.18$ 。静态法合成: 将碱源溶于去离子水中, 而后加入铝酸钠并使之充分溶解, 然后加入模板剂 HMI 和硅胶, 在室温下充分搅拌一定时间后, 置入高压反应釜中, 于 120 和 150 °C 下分别晶化 10 d, 晶化在烘箱中进行。动态法合成: 晶化在不锈钢高压釜中进行, 高压釜外套为循环的恒温导热介质, 在 120 和 150 °C 下分别晶化一定时间, 但与静态法晶化相比时间大大缩短。晶化完成后, 分离出固体并用去离子水洗至洗涤液为中性, 并在 120 °C 烘干, 即得分子筛前体(as-made)^[12]; 分子筛前体在 150, 450 和 550 °C 下分别焙烧 1, 5 和 5 h 后, 得焙烧后的分子筛(Calcined)。

1.3 MCM-22 分子筛的结构表征

采用日本岛津 XD-W1 型 X-ray 衍射仪对样品进行物相分析^[13], Cu K α 为射线源($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 石墨单色器, 测试条件为 40 kV × 30 mA, 扫描范围 5°~40°, 扫描速率 2°·min⁻¹。选择静态条件下用 100 mL 内衬聚四氟乙烯的高压釜合成的样品作为参比, 视结晶度为 100%。将 $2\theta = 25.9^\circ \sim 26.1^\circ$ 的最强衍射峰强度与参比样品相应衍射峰强度相比即得分子筛的相对结晶度。

收稿日期: 2006-02-14, 修订日期: 2006-06-29

基金项目: 国家“973”项目(2004C671950000)资助

作者简介: 史建公, 1964 年生, 华东理工大学催化研究所高级工程师

e-mail: shijiangong@126.com

样品相对结晶度 (%) = 样品峰强度 (hkl) / 标样峰强度 (hkl) $\times 100\%$

MCM-22 分子筛属于六方晶系, 对于六方晶系 ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$), 其晶胞参数 a 及 c 与晶面间距 d 之间满足下列关系^[14]。

$$1/d^2 = [4/3(h^2 + hk + k^2)/a^2 + (l^2/c^2)]$$

其中 h , k 和 l 为相应晶面的晶面指数。

以美国产 ASAP2000M 型 N_2 吸附仪于 77.4 K 温度下测定样品的比表面和孔结构。

2 结果和讨论

2.1 MCM-22 的静态合成

在 100 mL 的内衬聚四氟乙烯的高压釜内成功合成了 MCM-22 分子筛后, 又在 250 和 1 000 mL 的不锈钢反应釜中进行 MCM-22 分子筛合成的静态放大实验, 合成样品的 XRD 谱图见图 1, 各样品的结晶度和晶胞参数列于表 1。结果表明, 虽然合成高压釜的容积从 100 mL 扩大到了 1 000 mL (放大了 10 倍), 而且高压釜的材质由内衬聚四氟乙烯改

变为不锈钢釜直接合成, 但合成的三个 MCM-22 分子筛样品的晶胞参数保持不变, 各样品的结晶度也变化不大, 这表明, 在静态条件下, 合成釜从 100 mL 放大 1000 mL 的合成是成功的。

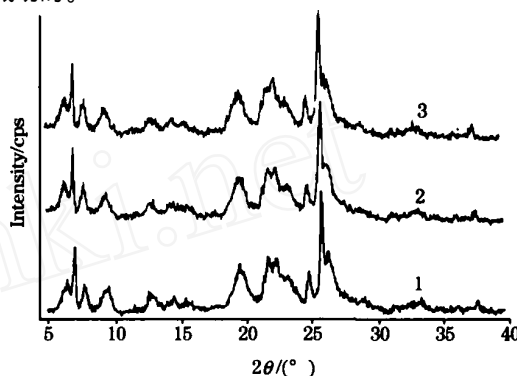


Fig 1 XRD spectra of MCM-22 (as-synthesized) synthesized at the static method with the autoclave of 100 mL (1), 250 mL (2) and 1 000 mL (3)

Volume of reactor $\cdot \text{cm}^{-3}$: 1: 1×10^{-2} ; 2: 2.5×10^{-2} ; 3: 1×10^3

Table 1 Influence of the volume of crystallizer autoclave on the crystallization of MCM-22

Sample(as made)	Crystallizer/ mL	Reactor volum/ cm^3	Crystallinity/ %	Lattice parameter/ nm	
				a	b
1	100(Lined PTFE)	1×10^2	100	1.433 98	2.703 36
2	250(Stainless steel)	2.5×10^2	94.74	1.442 59	2.736 51
3	1 000(Stainless steel)	1×10^3	92.33	1.433 98	2.812 43

Composition of matrix solution: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 45$, $\text{HMI}/\text{SiO}_2 = 0.35$ and $\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 0.18$. Static synthesis condition: at 120 for 10 days and 150 for 10 days. Calcination condition: at 150 for 1h, 450 for 5h and 550 for 5h.

Table 2 Influence of the volume of crystallizer autoclave on the crystallization of MCM-22 at the rotating condition

Sample(calcined)	Autoclave material	Crystallizer(Stainless steel)/ L	Crystallinity/ %	Lattice parameter/ nm	
				a	b
4	Stainless steel	2	88.72	1.433 98	2.559 96
5	Stainless steel	5	119.72	1.433 98	2.536 02
6	Stainless steel	200	106.79	1.433 98	2.559 96

Composition of matrix solution: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 45$, $\text{HMI}/\text{SiO}_2 = 0.35$ and $\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 0.18$. Synthesis condition: at 120 for 1day and 150 for 5 days. Calcination condition: at 150 for 1h, 450 for 5h and 550 for 5h.

2.2 MCM-22 动态合成

在静态条件下合成 MCM-22 分子筛取得成功的基础上, 选择 2, 5 和 200 L 的不锈钢高压釜中进行了 MCM-22 分子筛的动态合成, 合成的三个 MCM-22 分子筛的 XRD 谱图见图 2, 各样品的结晶度和晶胞参数列于表 2。结果表明, 虽然合成釜的容积从 2 L 扩大到 200 L (放大了 100 倍), 但经不同容积合成釜合成的 MCM-22 分子筛的晶胞参数几乎不变, 各样品的结晶度在放大条件下均有较大提高。这些结果表明, 在动态条件下, 用 200 L 的合成釜合成 MCM-22 分子筛是成功的。

表 3 列出了 5 号样品焙烧前后的物性数据。结果表明, 5 号样品焙烧后的 BET 比表面几乎为焙烧前的 6 倍、孔容为焙烧前的 2.4 倍, 平均孔径也明显增大。这些结果表明, 经

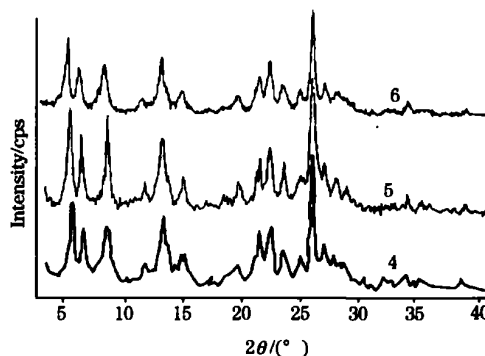


Fig 2 XRD spectra of MCM-22 (calcined) synthesized at the rotating method with the autoclave of 2 L (4), 5 L (5) and 200 L (6)

Volume of reactor $\cdot \text{cm}^3$: 4: 2×10^3 ; 5: 5×10^3 ; 6: 2×10^5

Table 3 Physical properties of sample 5

Sample	Surface area/ (cm ² · g ⁻¹)		Pore diameter of BJ H adsorption/ nm	Total pore Volume /cm ³ · g ⁻¹
	BET	Langmuir		
5 As made	86. 44	-	0. 783	0. 174
5 Calcined	480. 71	654. 38	0. 863	0. 413

过焙烧, 处于分子筛原粉孔道中的有机膜板剂六亚甲基亚胺已经分解。

表 4 列出了 3 个动态合成样品的 XRD 衍射数据, 并与

文献值进行了比较。结果表明, 经不同容量合成釜中合成的 MCM-22 样品的 XRD 衍射数据与文献值吻合较好, 表明合成的样品具有纯相 MCM-22 分子筛结构。

Table 4 Date of XRD spectra of MCM-22 samples

khl	MCM-22 ^[1,7]		Sample 4		Sample 5		Sample 6	
	$d \times 10^{-1}(\text{nm})$	I/I_0	$d \times 10^{-1}(\text{nm})$	I/I_0	$d \times 10^{-1}$	I/I_0	$d \times 10^{-1}(\text{nm})$	I/I_0
002	2. 36 ±0. 4	mr vs *	12. 418 6	53	12. 549 2	57	12. 418 6	47
101	11. 03 ±0. 2	mr-s	11. 094 1	33	11. 197 7	35	11. 094 1	26
102	8. 83 ±0. 14	mr vs	8. 872 3	33	8. 899 6	54	8. 910 3	30
004	6. 86 ±0. 14	w-m			6. 897 9	13		
200	6. 16 ±0. 12	mr vs	6. 171 1	40	6. 238 9	50	6. 171 1	37
201	6. 00 ±0. 10	w-m						
202	5. 54 ±0. 10	w-m			5. 604 1	21	5. 549 6	15
203	4. 92 ±0. 09	w	5. 535 0	16				
105	4. 64 ±0. 08	w						
212	4. 41 ±0. 08	w	4. 390 5	18	4. 405 5	19	4. 381 4	17
300	4. 10 ±0. 07	w-s			4. 066 0	32		
301	4. 06 ±0. 07	w-s	4. 061 1	34	4. 061 1	36		
302	3. 91 ±0. 07	mr vs			3. 930 0	45	3. 918 2	52
214	3. 75 ±0. 06	w-m	3. 812 5	52	3. 749 1	30	3. 758 4	27
220	3. 56 ±0. 06	w-m	3. 556 9	25			3. 562 9	23
310	3. 42 ±0. 06	vs	3. 425 3	100	3. 423 0	100	3. 425 3	100
312	3. 30 ±0. 05	w-m	3. 308 1	28	3. 316 5	34	3. 308 4	29
117	3. 20 ±0. 05	w-m			3. 206 9	24		
216	3. 14 ±0. 05	w-m	3. 147 6	19	3. 113 6	16	3. 124 7	17
314	2. 99 ±0. 05	w						
320	2. 82 ±0. 05	w						
404	2. 78 ±0. 05	w						
323	2. 68 ±0. 05	w			2. 679 7	20		
218	2. 59 ±0. 05	w			2. 370 8	11		
							2. 684 6	12

* w-weak; mr-medium; vs-very strong

3 结 论

在静态条件下成功合成 MCM-22 分子筛的基础上, 进行了 MCM-22 分子筛的动态逐级合成放大实验, 合成的样品经

XRD 测试表明, 经 200 L 合成釜合成的 MCM-22 样品具有与小试合成条件合成的样品具有相似的结构性能, 在动态条件下于 200 L 的不锈钢高压釜中能成功合成出结晶度较高的 MCM-22 分子筛, 为 MCM-22 分子筛的工业化生产提供基础数据。

参 考 文 献

- [1] Rubin M K, Chu P. Composition of Synthetic Porous Crystalline Material, Its Synthesis and Use(Patent). US 4954325. 1990.
- [2] HUO Yong-qian, LI Jun, WANG Wei, et al(霍涌前, 李 杰, 王 伟, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(3): 281.
- [3] Leonowicz M E, Lawton J A, Lawton S L, et al. Science, 1994, 264: 1910.
- [4] SHI Jian-gong, LU Guan-zhong, CAO Gang, et al(史建公, 卢冠忠, 曹 钢, 等). Chemical Industry & Engineering Progress(化工进展), 2004, 23(9): 917.
- [5] Green J R, Smith C M, Venkat C R. Sukubai(触媒), 1998, 40(5): 280.
- [6] SHI Jian-gong, GAO Hui, CAO Gang, et al(史建公, 高 辉, 曹 钢, 等). Petroleum & Petrochemical Today(当代石油石化), 2003, 11(9): 20.
- [7] Lawton Stephen L, Fung Anthony S, Kennedy Gordon J, et al. J. Phys. Chem., 1996, 100: 3788.
- [8] Isao Mochida, Seiichiro Eguchi, Motohiro Hironaka, et al. Zeolite., 1997: 18, 142.
- [9] Guray I, Warzywoda J, Bac N, et al. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 31: 241.
- [10] LIU Bai-jun, HOU Hui-juan(刘百军, 侯辉娟). Petrochemical Technology(石油化工), 2004, 33(6): 527.
- [11] LIU Zhi-cheng, SHEN Shao-dian, TIAN Bo-zhi, et al(刘志城, 沈绍典, 田博之, 等). Chinese Science Bulletin(科学通报), 2004, 49(4): 325.
- [12] CAO Gang, SHI Jian-gong, LU Guan-zhong, et al(曹 钢, 史建公, 卢冠忠, 等). A Synthetic Method of Zeolites(分子筛合成方法). (Patent) CN 03142805. 3, 2003.
- [13] CAO Jian-jin(曹建劲). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(2): 251.
- [14] ZHU Xiao-ling, SHI Jian-gong(朱晓苓, 史建公) Chinese J. Catalysis(催化学报), 1992, 13(6): 41.

Enlargement Test of Synthesis of MCM-22 Zeolite by Means of XRD

SHI Jian-gong^{1,3}, LU Guan-zhong¹, CAO Gang², YU Xiao-dong²

1. Research Institute of Industrial Catalysis, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China
2. Chemicals Division, Beijing Yanshan Petrochemical Corp., SINOPEC, Beijing 102500, China
3. Xingye Tech. Devel. Corp., Beijing Yanshan Petrochemical Corp., SINOPEC, Beijing 102500, China

Abstract On the basis of MCM-22 zeolite synthesis at the static condition in 100 mL lined PTFE autoclave, 250 and 1 000 mL stainless steel autoclave respectively, the synthesis of MCM-22 zeolite was studied at the rotating condition in 2, 5 and 200 L autoclave respectively. The samples as-synthesized and calcined were characterized by means of XRD and so on. The results show that all the synthesized samples are the pure MCM-22 zeolites, and their crystallinities were high, and MCM-22 zeolite can be synthesized successfully at the rotating condition in 200 L stainless steel autoclave.

Keywords MCM-22; Zeolite; Hydrothermal synthesis; Enlargement test; Lattice parameter; XRD

(Received Feb. 14, 2006; accepted Jun. 29, 2006)