

介微材料孔 Beta-KIT-6 的合成及影响因素探析

王志永, 张航飞, 李刚, 陆江银*

(新疆大学石油与天然气精细化工教育部重点实验室, 新疆乌鲁木齐 830046)

摘要:采用纳米组合法,在酸性条件下,以 Beta 沸石微晶为原料,P123 和正丁醇为介孔导向剂,合成出 Beta-KIT-6 介微孔复合材料。分析了合成过程中 Beta-KIT-6 介孔有序度不同的原因。探索了正丁醇用量、HCl 浓度、Beta 沸石微晶质量分数对介微孔复合材料 Beta-KIT-6 介孔有序度的影响。结果表明:当正丁醇和 TEOS 摩尔比为 1.5,正丁醇和 P123 质量比为 100, HCl 浓度为 0.75 mol/L, Beta/P123 质量比为 88 时,所合成的介微孔复合材料具有较好的介孔有序度。

关键词:介微孔分子筛;合成;介孔有序度

中图分类号:TQ031.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)10-0124-03

Synthesis and influence factors of meso-microporous materials Beta-KIT-6

WANG Zhi-yong¹, ZHANG Hang-fei, LI Gang, LU Jiang-yin*

(Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: The meso-microporous materials of Beta-KIT-6 (BK) are synthesized from zeolite Beta nanoclusters by self-assembly method using P123 and *n*-butyl alcohol as the mesostructure directing agent under the acid condition. The difference of mesoporous degree of order in synthetic process of Beta-KIT-6 is investigated. The influence of *n*-butyl alcohol consumption, concentration of HCl and content of Beta zeolite crystallites on the mesoporous degree of order of BK is explored. The results indicate that meso-microporous materials of Beta-KIT-6 have better mesoporous degree of order under the following conditions: 1.5 mole ratio of *n*-butyl alcohol and TEOS, 100 mass ratio of *n*-butyl alcohol and P123, 0.75 mol/L of HCl concentration and 88 mass ratio of Beta and P123.

Key words: meso-microporous molecular sieve; synthesis; mesoporous degree of order

分子筛作为一种重要的无机材料,由于具有比表面积大,水热稳定性高,微孔丰富均一,表面性质可调等性能,被广泛地用作催化剂、吸附剂、离子交换剂和新型功能材料。国际纯粹与应用化学协会(IUPAC)定义,按照孔径大小,分子筛分为3类:微孔(>2 nm)、介孔(2~50 nm)和大孔(>50 nm)。一些具备可调孔道类型分子筛如 ZSM-5,是现代石油工业中重要的择型催化剂,并一直是广大化学工作者研究的重点。然而微孔分子筛由于孔径较小,一方面大直径分子进入孔道困难,另一方面在孔道内形成的大分子不能快速逸出,常导致副反应发生,从而使其应用范围大大缩小^[1]。

自从1992年 Mobile 公司合成出 M41S 系列介孔分子筛以来,介孔分子筛的合成技术、性能表征及结晶机理等问题一直是国际上研究的热点。但由于介孔分子筛的孔径均匀单一,处理复杂气体组分时受到限制,而制约了其应用范围;介孔分子筛由于孔壁较薄,高温下容易坍塌,所以也一直限制着其在工业上的广泛应用^[2-4]。

无论是微孔沸石分子筛还是介孔分子筛,其应用过程都不同程度地存在着一定的局限性。目前研

究表明,通过分子间的自组装反应,有机表面活性剂和无机带电离子可以按照人们的意愿,形成具有多层次结构的异质有序复合材料。

1 Beta-KIT-6 介微孔材料的合成

第一步:以正硅酸乙酯为硅源,铝酸钠为铝源,合成 Beta 分子筛,所用模板剂是 TEAOH(质量分数为 25%)。具体操作步骤如下:

①称取一定量的 TEAOH(质量分数为 25%)置于一个干燥清洁的烧杯中,再加入一定比例的正硅酸乙酯(TEOS),搅拌均匀至形成半透明的溶胶;

②在另一个干燥清洁的烧杯中加入一定比例的氢氧化钠、偏铝酸钠、TEAOH 和去离子水,搅拌至溶解;

③将步骤②所得混合物逐滴滴加到正在搅拌的 TEAOH 和 TEOS 混合物中,搅拌 2~4 h,直至所形成的溶胶不再分层,将其转入晶化釜,在不同温度下晶化一定时间;

④对其离心分离并洗涤 3 次,使其 pH = 9 左右;放入烘箱于 80℃干燥 10 h。

第二步:①在烧杯中称取 2 g P123 表面活性剂加入 57 g 去离子水和 19 g 2 mol/L HCl,35℃水浴下

收稿日期:2014-04-04

基金项目:国家自然科学基金项目(21163019)

作者简介:王志永(1987-),男,硕士生,研究方向石油化工及多相催化,wangzhiyong1987918@163.com;陆江银(1964-),男,博士,教授,主要从事石油天然气加工及多相催化研究,jiangyinlu@163.com。

搅拌溶解;

②向①中滴加一定质量的正丁醇,在密封的环境下搅拌均匀(约1 h);

③将第一步所得 Beta 微晶乳液及一定质量的 TEOS 缓慢加入溶液②,快速搅拌,水浴 35℃ 搅拌 24 h 后转入晶化釜,在 100℃ 下晶化 24 h;

④过滤、洗涤,80℃ 下干燥 12 h,然后在 550℃ 下焙烧 6 h,得到 Beta-KIT-6 样品。

2 Beta-KIT-6 合成条件考察

与 SBA-15 介孔材料相似^[5],KIT-6 是在酸性体系中合成的,所采用的导向剂是非离子表面活性剂 P123 和正丁醇。但是不同的是 KIT-6 合成体系的酸性比 SBA-15 要弱,因此弱酸性的合成体系更有利于介微孔材料 BK 的合成。然而,与纯介孔材料不同,介微孔复合材料的合成过程中要加入碱性 Beta 沸石微晶乳液,这样对弱酸性质合成体系必然具有较大的影响,因此其配料组成还需进一步考察和优化。

2.1 正丁醇用量对介微孔复合材料 BK 介孔有序度的影响

以 Beta 沸石微晶乳液和 TEOS 为原料合成介微孔复合材料 BK 时,最困难的步骤就是有序介孔的组装。与 SBA-15 所属的二维六方结构不同^[6],KIT-6 所属的三维立方相的合成相区很窄,必须通过添加第 2 表面活性剂来调节介孔模板剂的胶束形态,控制 g 值在 1/2 ~ 2/3 之间才能合成出具有三维立方结构的介孔材料^[7-8]。因此,笔者拟通过调节正丁醇的添加量来控制表面活性剂 P123 胶束的形态,并最终合成出具有三维立方相的介孔材料^[9]。不同正丁醇和 TEOS 摩尔比所合成样品的小角 XRD 谱图如图 1 所示。

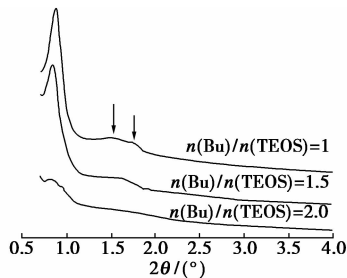


图 1 不同正丁醇和 TEOS 投料比所合成样品的小角 XRD 谱图(Bu:正丁醇)

由图 1 可见,当正丁醇和 TEOS 的摩尔比为 2 时,由于添加量过多,所合成材料的在 $2\theta = 0.88^\circ$ 左右出现的衍射峰强度微弱,此时介孔有序程度非常低;当正丁醇和 TEOS 的摩尔比为 1 时,所合成的样

品在 $2\theta = 0.88^\circ$ 处具有强烈的衍射峰,说明所合成材料具有有序的介孔结构,然而,其在 $2\theta = 1.5^\circ \sim 2.0^\circ$ 范围内出现了 2 个微弱的衍射峰,说明此介孔结构属于二维六方结构,而不是三维立方结构的介孔材料。而当正丁醇和 TEOS 摩尔比为 1.5 时,所合成样品在 $2\theta = 0.88^\circ$ 处具有强烈的衍射峰,并且在 $2\theta = 1.2^\circ \sim 1.8^\circ$ 范围内有 1 个包峰,这应该归属于三维立方结构一系列衍射峰的重合,可见所合成的样品具有相对有序的三维立方介孔结构。由此可见,过大的正丁醇和 TEOS 的摩尔比会导致所合成材料介孔的无序化,而过小的比值则会导致所合成材料的介孔结构转化为二维六方相结构,因此在合成 BK 介微孔材料过程中应严格控制正丁醇与 TEOS 的摩尔比,选取适宜的投料摩尔比才能得到有序的三维立方介孔结构。

不同正丁醇和 P123 摩尔比所合成材料的小角 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 可见,随着正丁醇和 P123 摩尔比的增加,所合成材料逐渐从二维六方相转变成为三维立方相结构。当正丁醇和 P123 的摩尔比值为 85 时,所合成材料在 $2\theta = 1.4^\circ$ 和 1.7° 处出现了 2 个衍射峰,说明该材料的介孔结构属于二维六方相结构;而随着正丁醇添加量的增加,所合成材料在 $2\theta = 1.0^\circ$ 处出现了 1 个肩峰,归属于三维立方相晶系的 220 晶面,并且在 $2\theta = 1.2^\circ \sim 1.8^\circ$ 范围内出现 1 个包峰,应该归属于三维立方相介孔结构一系列衍射峰的重合。这主要是因为随着正丁醇量的增加,越来越多的正丁醇吸附在 P123 的疏水基一端,导致 g 值不断增大。当 g 值增大到 1/2 ~ 2/3 之间时,所合成的材料就具有了三维立方相结构^[10]。然而,过高的正丁醇的含量导致形成层状结构或转化成二维六方相的介孔结构(见图 1),可见,三维立方相结构具有非常窄的合成相区。

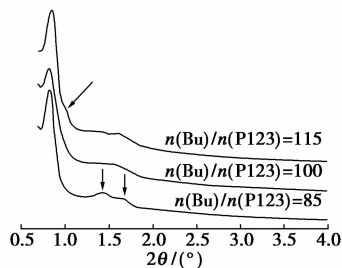


图 2 不同正丁醇和 P123 投料比所合成样品的小角 XRD 谱图(Bu:正丁醇)

2.2 HCl 浓度对介微孔复合材料 BK 介孔有序度的影响

介孔模板剂 P123 是非离子表面活性剂,在酸性

条件下能够和无机硅物种形成 $(S^0H^+)X^{-}I^{+}$ 作用力,从而通过静电作用组装得到有序介孔,因此体系的酸性对有序介孔的形成有着非常重要的影响。不同 HCl 浓度下合成材料的小角 XRD 谱图如图 3 所示。由图 3 可见,当 HCl 浓度为 1 mol/L 时所合成的介孔材料在 $2\theta = 1.4^{\circ} \sim 1.8^{\circ}$ 范围内出现了 2 个微弱的衍射峰,说明该材料为二维六方结构的介孔材料,即过高的酸浓度将使合成相区向二维六方结构转移;而 HCl 浓度较低时,所合成的材料则为三维立方结构的介孔材料,因此,当 HCl 浓度为 0.75 mol/L 时具有更好的介孔有序度。

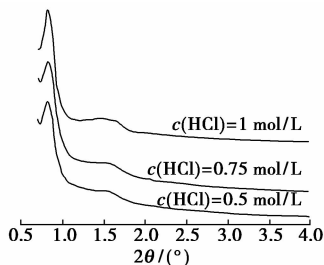


图 3 不同 HCl 浓度所合成样品的小角 XRD 谱图

2.3 Beta 沸石微晶的含量对所合成材料 BK 介孔有序度的影响

Beta 沸石微晶作为合成 BK 原料之一,其和介孔模板剂 P123 的质量比对所合成材料的介孔有序度有很大的影响。不同 Beta/P123 质量比所合成材料的大角和小角 XRD 谱图分别如图 4 和图 5 所示。从图 4 可以看出,随着合成体系中 Beta 沸石微晶含量的增加,所合成材料在大角范围内归属于 Beta 沸石的特征衍射峰 ($2\theta = 7.8, 22.4^{\circ}$) 逐渐增强,说明所合成材料中 Beta 沸石微晶的含量逐渐增多。从图 5 可以看出,随着 Beta/P123 质量比的增加,所合成材料的介孔有序度逐渐降低,说明过高的 Beta 沸石的含量不利于介孔的有序组装。但是当 Beta 沸石含量过低时 [$m(\text{Beta})/m(\text{P123}) = 44$] 所合成材料出现了二维六方介孔结构的特征衍射峰,并且随着 Beta 沸石含量的增加,所合成材料逐渐转变成三

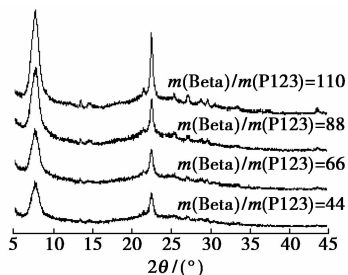


图 4 不同 Beta 微晶乳液和 P123 投料比所合成样品的大角 XRD 谱图

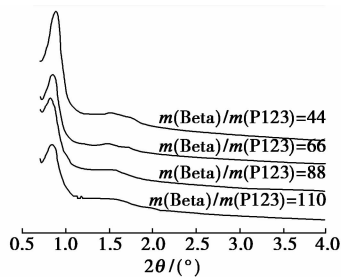


图 5 不同 Beta 微晶乳液和 P123 投料比所合成样品的小角 XRD 谱图

维立方结构,说明 Beta 沸石作为介孔材料的合成原料和 TEOS 的含量一样会影响介孔材料的有序组装。

3 结论

- (1) 正丁醇和 TEOS 摩尔比为 1.5 时,所合成的介微孔分子筛 BK 具有更好的介孔有序度。
- (2) 正丁醇和 P123 摩尔比为 100 时,所合成的介微孔分子筛 BK 具有更好的介孔有序度。
- (3) HCl 浓度为 0.75 mol/L 时,所合成的介微孔分子筛 Bk 具有更好的介孔有序度。
- (4) Beta/P123 质量比为 88 时,所合成的介微孔分子筛 BK 具有更好的介孔有序度。

参考文献

- [1] 郑珊,高濂,郭景坤.温和条件下介孔分子筛 MCM-41 的修饰与表征[J].无机材料学报,2000,15(5):844-848.
- [2] Jovobsen C J, Madsen C, Houzvicka J, et al. Mesoporous zeolite single crystals[J]. J Am Chem Soc, 2000, 122: 7116-7117.
- [3] Le Van Mao R, Lavigne J, Sjiariel A B, et al. Mesoporous aluminosilicates prepared from zeolites by treatment ammonium fluorosilicate[J]. J Mater Chem, 1993, 3: 679-683.
- [4] Huo Qisheng, David M, Stucky G D, et al. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials [J]. Nature, 1994, 368: 317.
- [5] 袁金芳,李健生,申战辉,等. Zr-Ce-SBA-15 介孔材料的合成和形貌调控[J].稀有金属材料与工程,2011,40(3):473-478.
- [6] 罗劭娟,林东强,陈汇勇,等. SBA-15 分子筛形成过程的介观动力学模拟及实验研究[J].高校化学工程学报,2010,24(3):422-428.
- [7] 陈逢喜,黄茜丹,李全芝,等.中孔分子筛研究进展[J].科学通报,1999,44(18):1905-1919.
- [8] Chen F X, Yan X, Li Q. Effect of hydrothermal conditions on the synthesis of siliceous MCM-48 in mixed cationic-anionic surfactants systems[J]. Stud Surf Sci Catal, 1998, 117: 273-280.
- [9] 苗小郁,李健生,赵江艳,等.直接模板法合成三维立方介孔氧化硅 HOM-5[J].无机化学学报,2006,22(11):2109-2112.
- [10] Huo Q, Margolese D I, Stucky G D. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials[J]. Chemistry of Materials, 1996, 8(5):1147-1160. ■