

MFI型纳米片层分子筛的制备及应用研究进展

孙莉,冯彧超,张强*,李春义

(中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室,山东 青岛 266580)

摘要:综述了MFI型纳米片层分子筛的结构特点、制备机理及方法;总结了其作为甲醇制低碳烯烃、选择性氧化及异构化反应催化剂的应用现状,并对今后的研究方向进行了展望。

关键词:纳米片层分子筛;结构;制备;应用

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)04-0053-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.04.012

Research progress of preparation and application of MFI zeolite nanosheets

SUN Li, FENG Yu-chao, ZHANG Qiang*, LI Chun-yi

(China University of Petroleum, State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, Qingdao 266580, China)

Abstract: The structure characteristics, preparation methods and their mechanisms for MFI zeolite nanosheets are reviewed. The current application status of MFI zeolite nanosheets as catalyst for preparation of light olefins, selective epoxidation and isomerization are introduced. The research trends of MFI zeolite nanosheets in the future are also prospected.

Key words: nanosheets of MFI zeolite; structure; preparation; application

分子筛作为一种硅铝酸盐因其独特的结构被广泛应用于选择性吸附、催化、分离等领域^[1-2]。但其孔口尺寸、孔道直径及孔道长度在发挥择型作用的过程中往往会对尺寸较大的分子产生扩散限制,这又必然会导致酸性位的可接近性变差、二次反应加剧及产物分布恶化等问题的产生。为解决这一难题,研究人员一般采用如下方法^[3-6]:一种是降低分子筛的尺寸到纳米级来缩短扩散路径,此类晶体还具有晶体间介孔,使分子的扩散更加灵活;另一种是将材料合成中引入的有机硬模板剂在煅烧过程中除去,同时引入介孔。还可以通过高温水蒸汽、酸、碱等后处理脱铝、脱硅的方法实现向微孔材料中引入介孔,这种通过后处理得到的多级孔结构有利于扩散和提高酸性位的可接近性。但纳米尺度的颗粒与常规颗粒相比,物理化学性质会发生一定程度的改变;后处理产生的多级孔可控性差且处理后分子筛的稳定性不理想。因此,对于希望大幅度降低扩散限制的反应,上述方法并不能满足要求。最近合成的纳米片层分子筛使扩散限制这个难题的解决有了突破性进展,这种分子筛与常规尺寸的分子筛性质几乎相同,且某一生长方向的厚度仅有几纳米,因此

该方向上的扩散路径变短,有效降低扩散阻力^[7]。纳米片层分子筛被应用在甲醇制烯烃^[8]、选择性氧化^[9]过程及新型功能材料的合成^[10]等领域,有较好的应用前景。本文中主要对MFI型纳米片层分子筛的合成方法及应用现状进行了综述,并对其合成及应用的前景进行了展望。

1 纳米片层分子筛的特点

纳米片层分子筛是通过改变合成条件获得的具有特殊形貌和结构的一类分子筛,现有的研究主要围绕MFI型展开。2009年Minkee等^[8]首先将其合成。目前,2~8 nm厚的片层结构较为常见,且单层片层的厚度最低可达1.5 nm,小于单层晶胞的厚度(2 nm)。通过XRD衍射图谱对比发现其缺少b轴方向的衍射峰,证明片层沿ac方向生长^[7](其形貌及片层结构照片如图1)。对于MFI型分子筛,其沿ac方向生长的正弦孔道(0.51 nm×0.55 nm)和沿b方向生长的直孔道(0.53 nm×0.56 nm)都可进行扩散、吸附、反应等过程,但b方向的直孔道扩散性能更好,ac方向的正弦孔道的择型效果突出。片层分子筛直孔道的长度明显降低,扩散限制减弱,使某

些反应产物分布更加理想,且催化剂寿命变长^[7]。同时,随着分子筛厚度减小,外表面面积所占比例增大,可用于大分子反应物进行一些需要开阔空间的反应^[9],进一步拓宽了应用领域。

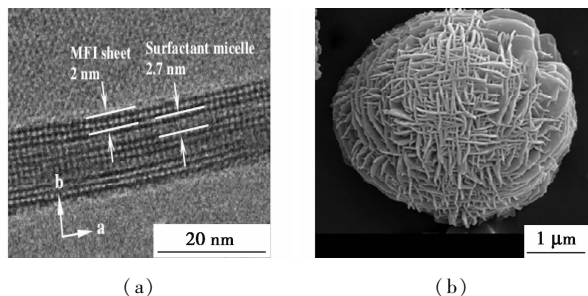


图 1 片层分子筛的形貌(SEM)(7)及片层结构(TEM)(15)

2 纳米片层分子筛的合成

片层分子筛特殊形貌及结构的产生,其双功能模板剂起到了重要作用,因此纳米片层分子筛的合成包括模板剂的获得及水热合成过程。

2.1 模板剂的合成及作用机理

合成片层分子筛的模板剂是烷基链长度不同的季铵盐,以简称为 $C_{18-6-6}Br_2$ 的 $C_{18}H_{37}-N^+(CH_3)_2-(CH_2)_6-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}Br_2$ 为例,其合成过程为^[11]:一定量的一溴代十八烷与四甲基己二胺溶于丙酮,60℃搅拌 24 h;冷却至室温抽滤掉溶剂,将产物加入到 100 mL 乙醇中,并加入一溴己烷,75℃回流 48 h,产物冷却后用甲醚抽滤,得到双功能表面活性剂。之后的水热合成过程与常规分子筛类似,混合溶液装入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜,需要在烘箱内旋转晶化一段时间,抽滤、烘干得到所需分子筛。

片层分子筛的合成过程中,具有烷基和氨基的双功能表面活性剂起到了关键作用。一般认为,模板剂中含氨基部分指导 MFI 结构生成,长烷基支链覆盖在晶体的 ac 方向上,b 方向的生长终止,最终得到片层结构。但并不是所有的表面活性剂都能导向片层分子筛的合成,把表面活性剂表示成通式 $[C_mH_{(2m+1)}-N^+(CH_3)_2-(CH_2)_i-N^+(CH_3)_2-C_nH_{(2n+1)}]Br_2$ ($m=6\sim 22, i=3, 6, 8, n=1\sim 6$) 时,需满足以下 3 个条件才能获得片层结构^[11]:①具有至少 2 个氨基,其中与长烷基侧链 $C_mH_{(2m+1)}$ 直接相连的氨基,反应过程中与烷基侧链堆积在一起,不能发挥模板剂的作用。②表面活性剂的空隙长度不同(即 i 值不同),产物的形貌不同, $i=3$ 时,表面活

性剂分子通过霍夫曼消去得到小分子,其作为导向剂指导合成常规 MFI 型分子筛; $i=6$ 时得到有序片层, $i=8$ 时得到无序片层;且 $i=8$ 时, C_{22} 的烷基侧链移动比较灵活,可通过自组装得到孔容较大的介孔材料。③导向剂烷基部分的尺寸应与分子筛的结构尺寸相对应,表现为 C/N 的值不宜太大,即表面活性剂的烷基侧链不能太长,否则将得不到分子筛。一般认为 $m=10\sim 22$ 比较合适,此时表面活性剂的烷基侧链足够长能组装成特殊的胶束结构,阻止晶体在氨基区域继续生长,得到片层结构。而 $m<8$ 时,由于侧链太短,表面活性剂嵌入微孔内部,使晶体不停生长,得到分子筛的厚度较大。

2.2 片层分子筛的合成

Minkee 等^[8]首先合成出了纳米片层分子筛,因其独特的形貌和结构特点,引起了学者们的广泛关注,随即展开了深入研究。

Kim 等^[12]在传统 MFI 分子筛表面以晶格匹配的方式生长出纳米片层分子筛,其平均厚度达到 72 nm。此种复合型分子筛中,片层分子筛提供了微介孔的联通结构及可控的表面酸性位;传统分子筛基质提供择型微孔和酸性位,并支撑整体结构防止表面的片层在煅烧过程中发生层间凝结现象。合成过程中,减少水量可提高复合分子筛的表面粗糙度,且这种粗糙的表面对于聚合物的黏附性良好,同时,此种复合分子筛合成的膜材料气体渗透性好且界面性质优良。

Na 等^[13]将合成的纳米片层薄晶体组装成无序的聚集结构,且组装条件对产物性质有较大影响: $C_{22-6-6}Br_2$ 为表面活性剂,富钠离子时,表面活性剂的支链使纳米片层之间保持一定距离,但并非有序,烧去表面活性剂,各层合并,层内介孔减少; $C_{22-6-6}OH_2$ 为表面活性剂,无钠离子时,不同层之间相互分离,表面活性剂烧掉后层内介孔数量增加。同时,支链较短的表面活性剂需要的晶化时间长;无钠离子时,表面活性剂用量大,富钠离子、低 pH 时,单片层的聚集受到抑制。

具有非破碎、卷曲结构的分散纳米分子筛片层难以获得,Sealy^[10]提出了高结晶度无损鳞片分子筛的合成路径。层状前驱体的剥离物与聚苯乙烯共融,在甲苯中用超声波溶解配合物得到悬浮分散物,用氧化铝薄膜过滤,通过煅烧除去产物中的聚合物便得到厚度均一、略有相互覆盖的纳米片层。使用之前,需要用水热处理的方式去除层间缺口。此种方法合成路径简单,获得的材料具有分子筛的特性,

已经被证明可以用来分离二甲苯的混合物。

2.3 片层分子筛的表征

对于片层分子筛,通过 X 射线衍射谱图中缺少的衍射峰,可以确定片层生长方向;BET 可得到孔结构及内外比表面积信息;SEM、TEM 能够观察到片层的形貌。分子筛的催化性能与其酸性质密切相关,酸性的各种表征方法中, ^{31}P 核磁共振方法是最为有效的^[14]。其中, ^{31}P 核磁共振光谱技术使用三甲基膦氧化物(TMPO)和三丁基膦氧化物(TBPO)作为探针。比较分子筛和探针分子动力学直径发现:TMPO 的动力学直径为 0.55 nm^[15],可以进入孔道内部,吸附在孔道内外的酸性位上;TBPO 的动力学直径为 0.84 nm,只能吸附外表面的酸性位,通过两者吸附量的差距可以估计出内外表面 B 酸的量。实验中,85% 的磷酸作为化学位移的外部参考,磷氧化物与 B 酸位以一对一的方式吸附,二者相互作用使得 ^{31}P 的化学位移随酸性的增强增大的幅度更明显,并采用高斯去卷积的方法分析 ^{31}P 核磁共振波谱,信号的强度可以对不同酸强度的酸性位进行定量分析^[15-17]。

对于 MFI 型分子筛化学位移为 66、68、76、86 处的峰代表 4 种不同的 B 酸,化学位移越大处代表酸性越强。外表面处有 1、3、4 3 种酸,且不同化学位移处峰面积之和与总面积的比为外表 B 酸所占的比例。实验表明,随着分子筛厚度的降低,片层分子筛外表面的酸强度与内表面的几乎无差别。而具体的酸浓度可以结合峰面积和 Al、Si、P 的元素分析获得^[17]。

3 纳米片层分子筛的应用

片层分子筛具有传统分子筛的特性,同时,片状结构有效降低了扩散限制,外表面积占总比表面积的比例增加,对大尺寸反应物的效果较为明显;并在甲醇制烯烃、新型功能材料的合成、有机物异构体的分离等领域有广泛的应用。

Hu 等^[7]将片层分子筛应用到甲醇制烯烃过程,反应在 450℃、0.1 MPa、空速 1.5 h⁻¹ 的固定床反应器上进行。与传统分子筛相比,片层分子筛为催化剂的反应产物中丙烯收率达 51%,丙烯/乙烯为 12.1,更有利于高附加值产物丙烯的生成。由双循环反应机理可知,先生成的 C₃ 烯烃聚合得到芳香烃,其分解得到 C₂ 烯烃,且烯烃的聚合多在直孔道与正弦孔道的交叉处发生^[18],而随着片层变薄,交叉空间变小,芳香烃产量降低,乙烯的产量自然也降

低,产生的 C₃ 烯烃更多地直接扩散出去变成产物。片层分子筛抗生焦性能好,焦炭的承载量大。实验表明,反应 100 h 时,传统分子筛的生焦量为 42.7 mg/g,是片层分子筛生焦量的 3 倍;200 h 时,传统分子筛生焦 75 mg/g,已经失活,而片层分子筛反应 500 h 时生焦仅为 90 mg/g,且对丙烯的转化率仍为 70%。这可能是因为,焦炭的前驱体不易在 ac 方向的孔道内形成,相同时间内的生焦量少;同时,较大的外表面积使其能容纳更多的焦炭,延长催化剂的使用寿命。酸量较大时更易积碳,且强酸位主要在微孔内部。对片层分子筛进行 NH₃-TPD 实验也发现,该分子筛强弱酸量均较少^[19-21],也是其积碳量较少的一个原因。

Wang 等^[9]使用双功能模板剂合成出了具有多片层结构的钛硅分子筛,在保持传统钛硅分子筛高结晶度的前提下,其煅烧之后形成的介孔中活性钛原子数更多,且可接近性好,因此在环烯烃选择性氧化过程中该分子筛反应活性优于 TS-1、Ti-Beta、Ti-MWW,甚至超过介孔 Ti-MCM-41。

Verheyen 等^[22]研究了 MFI 型纳米片层分子筛在正癸烷异构化及加氢裂化过程中的择型作用。发现 2~8 nm 不同厚度的片层对反应活性的影响不大,其择型性与传统分子筛类似,但不利于 2-甲基壬烷的产生。正癸烷的定位异构是以扩散为基础的,即生成的中间产物在孔道扩散的过程中完成异构,显然,片层分子筛的二维结构对这类需要较长扩散路径的反应效果较差。

除此之外,Corma 等^[23]通过剥离大颗粒 MWW 分子筛获得其单分子片层,在苯异丙基化反应中效果较好。Roth 等^[24]将 UTL 型分子筛水解成单层结构。Na 等^[25]通过具有结构导向作用的表面活性剂获得不同结构分子筛的片层及介孔海绵结构。

4 结语

目前,纳米片层分子筛的研究仍处于实验室阶段。其与传统分子筛性质相似,且厚度降至纳米级,使其扩散阻力减小,酸性位更容易接近,高效解决了许多大分子反应中的难题。同时,这种通过降低材料厚度来解决扩散限制的方法为相关问题的研究提供了新思路。但是,片层分子筛的合成效率不高,尤其是模板剂的获得需要多步分离提纯且成本较高,这些因素限制了片层分子筛应用领域的进一步拓宽。

针对片层分子筛制备过程中存在的问题,首先

应对合成机理进行更深入的研究,寻找廉价易得的模板剂指导片层结构的生成;同时,优化片层分子筛的制备工艺,通过改进原料种类、加热方式等提高其合成效率;最后,坚持探索和研究,达到根据实验需要设计合成具有相应性质,如片层厚度、比表面积大小、稳定性等特点的分子筛。随着人们对片层结构分子筛的研究不断深入,片层结构分子筛必将在未来的材料乃至化学领域发挥更大的作用。

参考文献

- [1] Chemseddine A, Moritz T. Nanostructuring titania; Control over nanocrystal structure, Size, Shape, and Organization [J]. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1999, 1999 (2): 235 - 245.
- [2] Christina Hviid C, Kim J, Iver S, *et al.* Catalytic benzene alkylation over mesoporous zeolite single crystals; Improving activity and selectivity with a new family of porous materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125 (44): 13370 - 13371.
- [3] Müller M, Harvey G, Prins R. Comparison of the dealumination of zeolites beta, mordenite, ZSM-5 and ferrierite by thermal treatment, leaching with oxalic acid and treatment with SiCl₄ by ¹H, ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2000, 34: 135 - 147.
- [4] Ogura M, Shinomiya S Y, Tateno J, *et al.* Formation of uniform mesopores in ZSM-5 zeolite through treatment in alkaline solution [J]. *Chemistry Letters*, 2000, 2000 (8): 882 - 883.
- [5] Groen J C, Torkel B, Ulrike Z, *et al.* Creation of hollow zeolite architectures by controlled desilication of al-zoned ZSM-5 crystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127 (31): 10792 - 10793.
- [6] Groen J C, Moulijn J A, Pérez-Ramírez J. Desilication; On the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16 (22): 2121 - 2131.
- [7] Hu S, Shan J, Zhang Q, *et al.* Selective formation of propylene from methanol over high-silica nanosheets of MFI zeolite [J]. *Applied Catalysis A General*, 2012, 445 (6): 215 - 220.
- [8] Minkee C, Kyungsu N, Jeongnam K, *et al.* Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts [J]. *Nature*, 2009, 461 (47): 828 - 828.
- [9] Wang J, Le X, Zhang K, *et al.* Multilayer structured MFI-type titanate; Synthesis and catalytic properties in selective epoxidation of bulky molecules [J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 288 (4): 16 - 23.
- [10] Sealy C. Damage-free route to zeolite nanosheets [J]. *Science*, 2011, 334: 72.
- [11] Park W, Yu D, Na K, *et al.* Hierarchically structure-directing effect of multi-ammonium surfactants for the generation of MFI zeolite nanosheets [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23 (23): 5131 - 5137.
- [12] Kim W, Zhang X, Lee J S, *et al.* Epitaxially grown layered MFI-bulk MFI hybrid zeolitic materials [J]. *ACS Nano*, 2012, 6 (11): 9978 - 9988.
- [13] Na K, Park W, Seo Y, *et al.* Disordered assembly of MFI zeolite nanosheets with a large volume of intersheet mesopores [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23 (5): 1273 - 1279.
- [14] Seo Y, Cho K, Jung Y, *et al.* Characterization of the surface acidity of MFI zeolite nanosheets by ³¹P NMR of adsorbed phosphine oxides and catalytic cracking of decalin [J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3 (4): 713 - 720.
- [15] Rakiewicz E F, Peters A W, Wormsbecher R F, *et al.* Characterization of acid sites in zeolitic and other inorganic systems using solid-state ³¹P NMR of the probe molecule trimethylphosphine oxide [J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102 (16): 2890 - 2896.
- [16] Osegovic J P, Go R S. Measurement of the global acidity of solid acids by ³¹P MAS NMR of chemisorbed triethylphosphine oxide [J]. *J Phys Chem B*, 1999, 104: 147 - 154.
- [17] Zhao Q, Chen Wen-hua, Huang Shing-jong, *et al.* Discernment and quantification of internal and external acid sites on zeolites [J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106 (17): 4462 - 4469.
- [18] Chaikittisilp W, Suzuki Y, Mukti R R, *et al.* Formation of hierarchically organized zeolites by sequential intergrowth [J]. *Angeordnete Chemie*, 2013, 125 (12): 3439 - 3443.
- [19] Karlsson A, Michael Stöcker, Schmidt R. Composites of micro- and mesoporous materials; Simultaneous syntheses of MFI/MCM-41 like phases by a mixed template approach [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 1999, 27 (2): 181 - 192.
- [20] Liu J, Zhang C, Shen Z, *et al.* Methanol to propylene; Effect of phosphorus on a high silica HZSM-5 catalyst [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10: 1506 - 1509.
- [21] Firoozi M, Baghalha M, Asadi M. The effect of micro and nano particle sizes of H-ZSM-5 on the selectivity of MTP reaction [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10: 1582 - 1585.
- [22] Verheyen E, Jo C, Kurttepel M, *et al.* Molecular shape-selectivity of MFI zeolite nanosheets in *n*-decane isomerization and hydrocracking [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 300: 70 - 80.
- [23] Corma A, Martínez V. Alkylation of benzene with short-chain olefins over MCM-22 zeolite; Catalytic behaviour and kinetic mechanism [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 192 (1): 163 - 173.
- [24] Roth W J, Shvets O V, Mariya S, *et al.* Postsynthesis transformation of three-dimensional framework into a lamellar zeolite with modifiable architecture [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 (16): 6130 - 6133.
- [25] Na K, Jo C, Kim J, *et al.* Directing zeolite structures into hierarchically nanoporous architectures [J]. *Science*, 2011, 333 (6040): 328 - 32. ■