

# 凝胶硅铝比对合成 MCM-22, UTM-1 和 Kenyaite 的影响

刘子玉<sup>1,2</sup>, 刘中民<sup>1</sup>, 齐越<sup>1</sup>, 许磊<sup>1</sup>, 何艳丽<sup>1</sup>, 杨越<sup>1</sup>, 张阳阳<sup>1,2</sup>

(1 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023; 2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 以白炭黑为硅源, 偏铝酸钠为铝源, 六亚甲基亚胺 (HMI) 为结构导向剂, 采用动态水热法合成了 MCM-22, UTM-1 和 kenyaite, 并考察了硅铝比对产物晶相的影响。结果表明, 配料硅铝比是影响产物晶相的重要因素。  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 30 \sim 50$  时, 晶化产物为 MCM-22;  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 71 \sim 190$  时, 晶化产物为 MCM-22 与 kenyaite 的混合物, 且随着硅铝比的增大, MCM-22 的含量逐渐减少而 kenyaite 的含量逐渐增加;  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 228 \sim 609$  时, 晶化产物为八元环结构的 UTM-1; 不含铝源时, 晶化产物为 kenyaite。就合成 MCM-22 和 UTM-1 而言, 凝胶中的铝是必不可少的。上述几种晶化产物均呈片状, 可以通过扫描电镜加以区分。

**关键词:** MCM-22 分子筛, UTM-1 分子筛, kenyaite, 水热合成, 硅铝比

**中图分类号:** O643      **文献标识码:** A

## Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ratio on Synthesis of MCM-22, UTM-1 and Kenyaite

LIU Ziyu<sup>1,2</sup>, LIU Zhongmin<sup>1\*</sup>, QI Yue<sup>1</sup>, XU Lei<sup>1</sup>, HE Yanli<sup>1</sup>, YANG Yue<sup>1</sup>, ZHANG Yangyang<sup>1,2</sup>

(1 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China;

2 Graduate School of The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** The unique porous network of MCM-22 suggests its potential use in a variety of catalytic processes. However, it is difficult to synthesize MCM-22 with high silica because the increase of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio in the gel often leads to contaminated zeolites. The synthesis of MCM-22, UTM-1 and kenyaite by rotating hydrothermal crystallization method, using fumed silica, sodium aluminate and hexamethylenimine (HMI) as raw materials, was investigated. It was found that  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio in the gel was an important factor affecting the product composition. When  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 30 \sim 50$ , the product was MCM-22, and when  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 71 \sim 190$ , the product was a mixture of MCM-22 and kenyaite. The fraction of MCM-22 decreased while that of kenyaite increased with the decrease in alumina content. When  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 228 \sim 609$ , 8-membered ring UTM-1 was obtained. Pure layered silicate kenyaite was obtained in the absence of alumina in the gel. The presence of alumina in the gel system was critical for the formation of MCM-22 and UTM-1, but it was not the case for kenyaite. In the synthesis of UTM-1, a shorter induction time was observed. MCM-22, UTM-1 and kenyaite could be distinguished from each other by SEM though they all had platelet morphology.

**Key words:** MCM-22 zeolite, UTM-1 zeolite, kenyaite, hydrothermal synthesis, silica-alumina ratio

MCM-22 独特的孔道结构使其在烃类的异构化<sup>[1]</sup>、烷基化<sup>[2]</sup>、催化裂解<sup>[3]</sup>及甲烷无氧芳构化<sup>[4]</sup>等领域具有广阔的应用前景。近年来, 人们对 MCM-22 的合成进行了大量的研究, 发现在合成

MCM-22 过程中, 凝胶硅铝比是影响产物晶相的重要因素之一。以六亚甲基亚胺 (HMI) 为结构导向剂合成 MCM-22, 适宜的  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 20 \sim 30$ <sup>[5,6]</sup>, 此时 MCM-22 的结晶度高, 比表面积大<sup>[7]</sup>。

收稿日期: 2003-10-22. 第一作者: 刘子玉, 男, 1973 年生, 博士研究生。

联系人: 刘中民. Tel: (0411)84685510; E-mail: zml@dicp.ac.cn.

由于高硅分子筛具有高稳定性、高抗酸性和水热稳定性<sup>[8]</sup>, 所以人们一直在尝试合成高硅铝比的 MCM-22. 然而提高物料中的硅铝比会导致 MCM-22 的结晶度下降或产生其它杂晶. Plevert 等<sup>[9]</sup>在合成高硅 MCM-22 时发现, 凝胶中  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 690$  时产物为具有 MTF 结构的 UTM-1 分子筛, 其初级结构单元与 ZSM-5 的相同, 且具有较强的酸性和较大的外表面积. 采用  $N, N, N$ -三甲基金刚烷基氢氧化铵 ( $N, N, N$ -trimethyl-1-adamantammmonium hydroxide) 或它与 HMI 的混合物为结构导向剂时得到的是 ITQ-1 分子筛<sup>[10,11]</sup>. 目前尚未见到纯硅 MCM-22 合成的报道.

在合成 MCM-22 过程中, 凝胶硅铝比的改变对产物分布的影响较大. Mochida 等<sup>[12]</sup>以硅溶胶为硅源考察了不同硅铝比时产物的结晶情况, 认为硅铝比低时易生成 ZSM-35, 硅铝比高时易生成 ZSM-12 和 ZSM-5. 刘中清等<sup>[13]</sup>以白碳黑和硅胶球为硅源合成 MCM-22, 发现在静态水热条件下,  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) > 80$  时有 ZSM-5 杂晶生成,  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) < 17$  时生成 MCM-49 与丝光沸石混晶. Cheng 等<sup>[14]</sup>采用水玻璃为原料, 发现静态时  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) > 50$  会生成含 kenyaite 的混晶, 且其含量随着硅铝比的增大而增加, 无铝时生成纯 kenyaite 相. 因此, 他们认为铝是合成 MCM-22 必不可少的组分. 本文以白碳黑为硅源, 采用动态水热法, 在较大的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比变化范围、不同的  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  及  $\text{HMI}/\text{Al}_2\text{O}_3$  比条件下, 考察了晶化产物的物相, 并对结果进行了详细的讨论.

## 1 实验部分

### 1.1 样品的合成

以白碳黑(气相法制备, 沈阳化工股份有限公司产品)、偏铝酸钠(分析纯, 含 44.7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 39.2%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 上海江浦化学制品厂产品)、氢氧化钠(分析纯, 沈阳市联邦试剂厂产品)、氯化钠(分析纯, 沈阳市联邦试剂厂产品)和去离子水为原料, 以六亚甲基亚胺(工业级, 江苏射阳县化工厂产品)为结构导向剂, 按一定配料比将反应物加入到烧杯中, 室温下搅拌 30 min 后, 将形成的凝胶转移到带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜(100 ml)中, 于 90 r/min 和 423 K 的条件下晶化, 产物经离心、洗涤和干燥(393 K)后即制得样品.

### 1.2 样品的表征

样品的物相采用日本理学 D/max-rB 型 X 射线衍射仪测定, Cu K 辐射源, 电压为 30 ~ 40 kV, 电流为 40 ~ 50 mA. 根据各样品最强峰的相对高度确定样品的相对结晶度. 采用 JEM-1200EX 型扫描电镜观察样品的形貌. 样品的固体组成采用 Philips Magix 型 X 荧光分析仪测定, 通过 IQ + 无标定量分析程序, 将 14 个标准样品的荧光强度和它们的标准组成相对应, 并扣除干扰谱线的影响.

## 2 结果与讨论

### 2.1 凝胶硅铝比对产物的影响

不同凝胶比对产物的组成及其结晶度的影响列于表 1, 不同硅铝比时合成的产物的 XRD 谱示于图 1. 可以看出, 配料中  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 30 \sim 50$  时, 晶化产物是 MCM-22, 其 XRD 谱与文献[5]完全相同, 表明产物为纯 MCM-22 相.  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 50$  时, 产物的结晶度较高.  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 71$  时, 样品的 XRD 谱在  $2\theta = 4.01^\circ$  处出现一弱峰, 表明开始形成层状的 kenyaite 相<sup>[14]</sup>; 该峰随着硅铝比的增大而增强, 表明 kenyaite 的含量随着硅铝比的增大而增加.  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 190$  时, 产物仍为 MCM-22 与 kenyaite 的混合物, 但 MCM-22 的含量下降至 44%, 说明减少凝胶中铝的含量不利于生成 MCM-22, 而有利于生成 kenyaite.  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 71 \sim 190$  时, 晶化产物中的硅铝比均比凝胶中小, 而且两者的差值较大, 说明 Al 比 Si 更易进入晶格骨架; 即使降低溶液的 pH 值, 也得不到纯的 MCM-22. 这与 Corma 等<sup>[15]</sup>的结果有所不同. 凝胶中  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$  比从 190 增至 228 时, 合成产物的分布发生显著的变化, 产物为具有八元环结构的 UTM-1<sup>[16,17]</sup>, 而 MCM-22 与 kenyaite 全部消失.  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 228 \sim 609$  时, UTM-1 的结晶度随着硅铝比的增大而增大, 表明硅铝比的增大有利于 UTM-1 的生成. 产物中的硅铝比远比凝胶中的小, 表明铝比硅更易进入晶体骨架.  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$  比由 609 增至无穷大时, 产物由 UTM-1 转变为 kenyaite. 由于凝胶中铝的含量非常低, 所以这种变化不是由于铝含量的微小变化引起的, 而可能是由于无铝存在引起的. 这表明凝胶中的铝对合成 MCM-22 和 UTM-1 是必不可少的.

表 1 不同凝胶配比对产物的组成及结晶度的影响

Table 1 Composition and crystallinity of products synthesized under different conditions

| Sample No | Gel composition                                    |  |  |   |   | t / d | Product               |                            |  |
|-----------|--|--|--|---|---|-------|-----------------------|----------------------------|--|
|           | $\frac{n(\text{SiO}_2)}{n(\text{Al}_2\text{O}_3)}$ | $\frac{n(\text{NaOH})}{n(\text{SiO}_2)}$ | $\frac{n(\text{NaCl})}{n(\text{SiO}_2)}$ | $\frac{n(\text{HMD})}{n(\text{SiO}_2)}$ | $\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{SiO}_2)}$ |       | Composition *         | Relative crystallinity (%) | $\frac{n(\text{SiO}_2)}{n(\text{Al}_2\text{O}_3)}$ |
|           |  |  |  |   |   |       |                       |                            |  |
| 1         | 30   | 0.18                                     | 0  | 0.5                                     | 45  | 7     | MCM-22                | 78                         | 27   |
| 2         | 50   | 0.18                                     | 0  | 0.5                                     | 45  | 7     | MCM-22                | 100                        | 42   |
| 3         | 71   | 0.18                                     | 0  | 0.5                                     | 45  | 7     | kenyaite + 82 %MCM-22 | —                          | 51   |
| 4         | 95   | 0.18                                     | 0  | 0.5                                     | 45  | 7     | kenyaite + 88 %MCM-22 | —                          | 53   |
| 5         | 127  | 0.12                                     | 0  | 0.5                                     | 45  | 7     | kenyaite + 77 %MCM-22 | —                          | 84   |
| 6         | 173  | 0.11                                     | 0.06                                     | 0.5                                     | 45  | 8     | kenyaite + 40 %MCM-22 | —                          | 143  |
| 7         | 190  | 0.11                                     | 0.07                                     | 0.6                                     | 45  | 8     | kenyaite + 44 %MCM-22 | —                          | 107  |
| 8         | 228  | 0.10                                     | 0.07                                     | 0.6                                     | 45  | 8     | UTM-1                 | 77                         | 148  |
| 9         | 266  | 0.11                                     | 0.06                                     | 0.6                                     | 45  | 8     | UTM-1                 | 79                         | 176  |
| 10        | 304  | 0.10                                     | 0.07                                     | 0.6                                     | 45  | 8     | UTM-1                 | 85                         | 209  |
| 11        | 609  | 0.10                                     | 0.07                                     | 0.6                                     | 45  | 8     | UTM-1                 | 100                        | 518  |
| 12        |  | 0.09                                     | 0.07                                     | 0.6                                     | 45  | 8     | kenyaite              | —                          | —  |
| 13        | 304  | 0.11                                     | 0.06                                     | 0.4                                     | 45  | 8     | UTM-1                 | 99                         | —  |
| 14        | 304  | 0.11                                     | 0.06                                     | 0.5                                     | 45  | 8     | UTM-1                 | 94                         | —  |
| 15        | 304  | 0.11                                     | 0.06                                     | 0.7                                     | 45  | 8     | UTM-1                 | 85                         | —  |
| 16        | 304  | 0.11                                     | 0.06                                     | 0.9                                     | 45  | 8     | UTM-1                 | 86                         | —  |
| 17        | 304  | 0.11                                     | 0.06                                     | 0.6                                     | 50  | 8     | UTM-1                 | 82                         | —  |
| 18        | 304  | 0.11                                     | 0.06                                     | 0.6                                     | 33  | 8     | UTM-1                 | 87                         | —  |
| 19        | 304  | 0.11                                     | 0.06                                     | 0.6                                     | 25  | 8     | UTM-1                 | 82                         | —  |

Crystallization conditions: stirring rate 90 r/min,  $T = 423 \text{ K}$

\* The content of MCM-22 was calculated by comparing the XRD peaks at  $2\theta = 5^\circ \sim 10^\circ$  with those of sample 2.

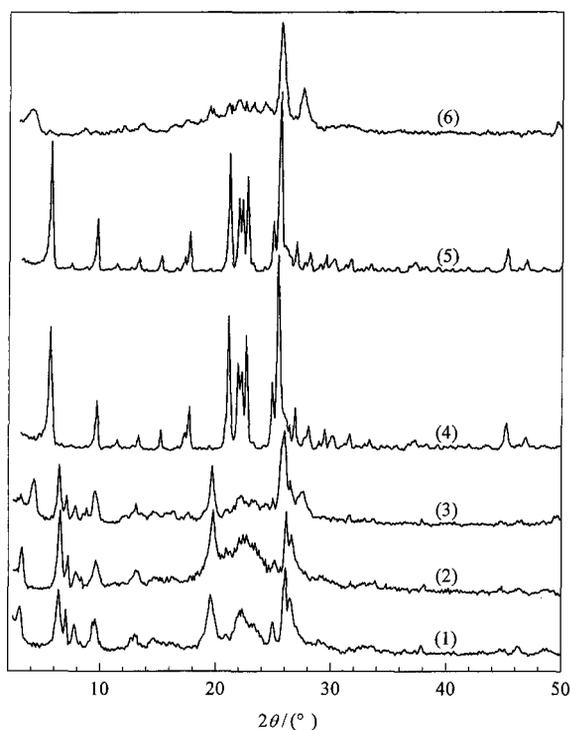


图 1 不同凝胶硅铝比时合成产物的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of products synthesized at different  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratios in mother gel

(1) 50, (2) 71, (3) 190, (4) 228, (5) 609, (6)

由表 1 还可以看出,合成纯 MCM-22 时凝胶硅铝比的变化范围很小,以 HMI 为结构导向剂难以合成高硅 MCM-22. 这与文献[6,14]报道结果一致. 合成含有 kenyaite 的混晶时,凝胶硅铝比的变化范围稍大,但优势产物是 UTM-1. 这与文献[14](没有 UTM-1 生成)及[18](ZSM-35 是稳定相)中的结论不同. Yamamoto 等<sup>[19,20]</sup>认为,在合成高硅 MCM-22 时会产生其他晶体,UTM-1 是比较主要的物相;但他们通过无铝时更换硅源,得到了纯 UTM-1,而不是 kenyaite. 这可能是由于硅源不同所致.

$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 304$  时,考察了结构导向剂用量对产物分布的影响,发现当  $n(\text{HMD})/n(\text{SiO}_2) = 0.4 \sim 0.9$  时,产物均为 UTM-1. 通过比较其相对结晶度,发现  $n(\text{HMD})/n(\text{SiO}_2) = 0.4 \sim 0.5$  为生成 UTM-1 的最佳比值,改变结构导向剂的用量可以改变产物的结晶度. 还考察了  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$  比对产物分布的影响,发现当  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2) = 25 \sim 50$  时,均可得纯的 UTM-1,且其相对结晶度基本相同. 因此,水量不是影响产物相变的决定因素. 可以推断,产物分布的变化主要是由硅铝比不同引起的.

实验结果表明,凝胶中的铝含量对不同样品的生成是至关重要的.  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 30 \sim 50$  时,只能生成 MCM-22;  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 71 \sim 190$  时,其值较小时主要生成 MCM-22,其值较大时,kenyaite 的含量逐渐增加而 MCM-22 含量逐渐减少;  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 228 \sim 609$  时,UTM-1 为唯一产物;若无铝存在,则只能生成 kenyaite.

由图 2 可以看出,当  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 304$  时,产物在前 96 h 为无定形,120 h 时开始出现 UTM-1 (与文献[20]相比具有较短的诱导期),其相对结晶度随时间的延长快速增至最大值后保持基本稳定.这表明 UTM-1 并非是由 MCM-22 或 kenyaite 相转晶形成的.

### 2.2 样品的形貌

由图 3 可以看出,MCM-22,UTM-1 和 kenyaite 均呈薄片状结构,然而彼此形貌之间仍有较大的差别. MCM-22 呈扭曲的圆形片状结构,直径约为  $2 \mu\text{m}$ ; UTM-1 是长轴约为  $2 \mu\text{m}$  的椭圆形片; kenyaite 为许多薄片聚集成的花瓣结构. 图 3(d) 中

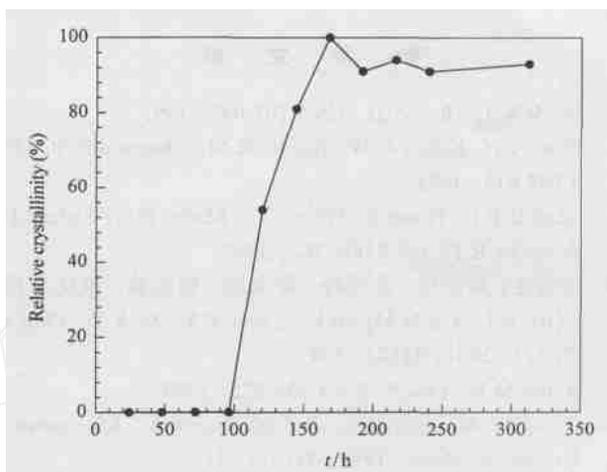


图 2 UTM-1 的相对结晶度

Fig 2 Relative crystallinity of UTM-1 zeolite  
(The synthesis conditions are the same as those for sample 10 in Table 1)

D 区域的形貌与图 3(c) 中 B 区域的形貌相同,图 3(d) 中 C 区域的形貌与图 3(a) 中 A 区域的形貌相同. 这表明图 3(d) 中的产物由 MCM-22 和 kenyaite 两相组成的混晶.



图 3 不同样品的 SEM 照片

Fig 3 SEM photos of different samples

(a) MCM-22 (sample 1), (b) UTM-1 (sample 8), (c) Kenyaite (sample 12), (d) MCM-22 + kenyaite (sample 7)

## 参 考 文 献

- 1 Del R K J, Huss A Jr. US 5 107 047. 1992
- 2 Huss A Jr, Kirker G W, Keville K M, Thomson R T. US 4 992 615. 1991
- 3 Absil R P L, Bowes E, Green G J, Marler D O, Shihabi D S, Socha R F. US 5 085 762. 1992
- 4 田丙伦, 刘红梅, 苏玲玲, 舒玉瑛, 徐奕德. 催化学报 (Tian B L, Liu H M, Su L L, Shu Y Y, Xu Y D. *Chin J Catal*), 2001, **22**(2): 124
- 5 Rubin M K, Chu P. US 4 954 325. 1990
- 6 Guray I, Warzywoda J, Bac N, Sacco A. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, **31**(3): 241
- 7 Wu P, Komatsu T, Yashima T. *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, **22**(1-3): 343
- 8 徐如人, 庞文琴, 屠昆岗. 沸石分子筛的结构与合成. 长春: 吉林大学出版社 (Xu R R, Pang W Q, Tu K G. *Structure and Synthesis of Zeolites*. Changchun: Jilin Univ Press), 1987. 316
- 9 Plevert J, Yamamoto K, Chiari G, Tatsumi T. *J Phys Chem B*, 1999, **103**(41): 8647
- 10 Cambor M A, Corell C, Corma A, Diaz-Cabanas M-J, Nicolopoulos S, Gonzalez-Calbet J M, Vallet-Regi M. *Chem Mater*, 1996, **8**(10): 2415
- 11 Cambor M A, Corma A, Diaz-Cabanas M-J, Baerlocher C. *J Phys Chem B*, 1998, **102**(1): 44
- 12 Mochida I, Eguchi S, Hironaka M, Nagao S, Sakanishi K, Whitehurst D D. *Zeolites*, 1997, **18**(2/3): 142
- 13 刘中清, 王一萌, 傅军, 何鸣元. 催化学报 (Liu Zh Q, Wang Y M, Fu J, He M Y. *Chin J Catal*), 2002, **23**(5): 439
- 14 Cheng M J, Tan D L, Liu X M, Han X W, Bao X H, Lin L W. *Microporous Mesoporous Mater*, 2001, **42**(2/3): 307
- 15 Corma A, Corell C, Perez-Pariente J. *Zeolites*, 1995, **15**(1): 2
- 16 Rubin M K. US 4 981 663. 1991
- 17 Barrett P A, Diaz-Cabanas M-J, Cambor M A. *Chem Mater*, 1999, **11**(10): 2919
- 18 彭建彪, 谢素娟, 王清遐, 徐龙伢. 催化学报 (Peng J B, Xie S J, Wang Q X, Xu L Y. *Chin J Catal*), 2002, **23**(4): 363
- 19 Yamamoto K, Uneme M, Plevert J, Tatsumi T. *Chem Lett*, 2001, (8): 802
- 20 Yamamoto K, Plevert J, Uneme M, Tatsumi T. *Microporous Mesoporous Mater*, 2002, **55**(1): 81

(Ed YP)

## 《催化学报》2003 年度文献计量指标 (ISI JCR)

据美国科学信息研究所 (ISI) 今夏发布的 2003 年度期刊引证报告自然科学版 (2003 Journal Citation Reports (JCR) Science Edition) 载,《催化学报》2003 年度的各项文献计量指标如下:

| 总被引频次            | 影响因子          | 即年指标            | 来源文献量         | 被引半衰期           |
|------------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|
| 2003 Total Cites | Impact Factor | Immediacy Index | 2003 Articles | Cited Half-life |
| 396              | 0.542         | 0.083           | 180           | 3.6             |

《催化学报》自 2001 年被 ISI 的《科学引文索引扩展版 (SCIE)》收录,今年 JCR 首次报道了本刊的文献计量指标. 按影响因子排序,《催化学报》在 2003 年被 SCIE 收录并有 JCR 指标的 67 种中国大陆出版的期刊中名列第 22 位.

(《催化学报》编辑部)