第 48 卷第 12 期
2020 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 12
December，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200317

不同形貌丝光沸石的合成及烷基化性能

任思帅[1,2]，崔 岩[1]，李发永[1]，徐 建[2]，庞新梅[1]

(1. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院，北京 102206；2. 中国石油大学(北京)，北京 102206)

摘 要：通过向合成体系中引入环己胺和六亚甲基亚胺，合成出了纤维束状、针柱状、薄片状的丝光沸石，并采用 X 射线衍射谱、N_2 物理吸附、扫描电子显微镜、NH_3 程序升温脱附等方式对其晶型、形貌、孔道结构、酸性等进行了表征，并分别进行了烷基化性能评价及再生实验。结果表明：3 种丝光沸石都具有较强的催化活性，薄片状丝光沸石的催化剂寿命可以达到 26 h，明显优于纤维束状丝光沸石的 5 h 时和针柱状丝光沸石的 3 h。纤维束状和规则纤维状丝光沸石对 2 位取代线性烷基苯的选择性可达到 75%以上，薄片状丝光沸石的产品选择性可达 50%以上，均优于现有线性烷基苯生产技术。催化剂再生速度与催化剂失活速度相反，3 种丝光沸石分别经过 8、11、5 h 再生可完全恢复失活前最高催化活性。

关键词：丝光沸石；分子筛；结晶；水热合成；烷基化
中图分类号：TQ170.6　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)12–1976–06
网络出版时间：2020–10–13



Synthesis and Alkylation Properties of Mordenites with Different Morphologies

REN Sishuai[1,2],*CUI Yan*[1], *LI Fayong*[1], *XU Jian*[2], *PANG Xinmei*[1]
(1. Petro China Petrochemical Research Institute, Beijing 102206, China;
2. China University of petroleum-Beijng, Beijing 102206, China)

Abstract: Three mordenites with different morphologies (*i.e.,* fiber bundle, regular fiber and flaky) were synthesized *via* the introduction of cyclohexylamine and hexamethyleneimmonium, respectively. The crystal form, morphology, pore structure and acidity of the samples were characterized by X-ray diffraction and N_2 physical adsorption, scanning electron microscopy and NH_3 temperature-programmed desorption, and the alkylation performance evaluation and regeneration experiments were carried out. The experimental results show that all three mordenites have a great catalytic activity, and the catalyst life of the flaky mordenite can reach 26 h, which is better than that of the fiber bundle mordenite for 5 h and the regular fibrous mordenite for 3 h. The fiber bundle and regular fibrous mordenites can have a selectivity to 2-substituted linear alkylbenzene of more than 75%, and the product selectivity of flaky mordenite can reach more than 50%, which is superior to the existing technology for linear alkylbenzene production. The catalyst regeneration rate is opposite to the catalyst deactivation rate. The three mordenites with fiber bundle regular fiber and flaky morphologies have the maximum catalytic activities of fresh catalysts after regeneration of 8, 11 h, and 5 h, respectively.

Keywords: mordenite; zeolite; crystallization; hydrothermal synthesis; alkylation

截止 2019 年 7 月，目前已在自然界中发现和实现人工合成的分子筛拓扑结构已达到 248 种，其中丝光沸石(MOR)是人类最早认识的分子筛之一[1]。1864 年，How 等发现并命名了天然丝光沸石[2]，1948 年，Barrer 等[3]采用碳酸钠为矿化剂在水热条件下人工合成出了丝光沸石。

丝光沸石一般为一种硅铝酸盐晶体，其化学组成可表示为 $Na_8[Al_8Si_{40}O_{96}]\cdot 24H_2O$[4]，具有二维层状孔道结构，首先是沿 c 轴方向平行延伸的十二元环(0.65 nm×0.7 nm)和八元环(0.26 nm×0.57 nm)直孔道，然后是与之相通的沿 *b* 轴方向平行延伸的八元环(0.34 nm×0.48 nm)直孔道。3 条直孔道均呈椭圆

收稿日期：2020–05–06。　修订日期：2020–05–24。
第一作者：任思帅(1993—)，男，硕士研究生。
通信作者：崔 岩(1988—)，男，硕士，工程师。

Received date: 2020–05–06.　**Revised date:** 2020–05–24.
First author: REN Sishuai (1993–), male, Master.
E-mail: 143446098@qq.com
Correspondent author: CUI Yan (1988–), male, Engineer.
E-mail:cuiyan010@petrochina.com.cn

形，造成其八元环孔道在特定方向较狭窄，不利于大多数分子的进出，因此丝光沸石多利用其一维十二元环直孔道表现催化活性[2]。丝光沸石的形貌一般为具有规则几何形状的棒状晶体，通过调整合成条件、合成方法或引入特殊的结构导向剂可以实现丝光沸石形貌的控制，从而可以实现孔道结构及催化性能的改变。丝光沸石具有较好的热稳定性及较强的酸性，其孔道特点也对一些反应表现出了独特的选择性，目前已广泛用于催化裂化，异构化，烷基化和重整等石油石化工业过程，并且在精细化工、农业、环保等领域应用前景广阔[5–6]。

目前直链烷基苯磺酸盐是世界上用量最大、使用最广泛的阴离子表面活性剂之一，其主要合成前驱体为直链烷基苯[7]。目前直链烷基苯主要通过苯与直链烯烃发生烷基化反应制得，氢氟酸(HF)催化生产工艺占据了全球 80%以上市场[8–11]，该工艺技术成熟、生产稳定，但是同时有污染严重、设备腐蚀、投资较高、工艺复杂等缺点。美国 UOP 公司开发了以固体酸催化剂代替液体酸催化剂的 Detal 生产工艺，生产过程安全环保，设备投资降低，边缘位取代线性烷基苯产物比例提高，对提高洗涤剂溶解性能及降解性能有利，但是由于其催化剂寿命较短需要频繁再生，造成操作成本与能耗提高，技术整体经济性较低，未能实现广泛应用。韩明汉等[12]发现该反应中造成催化剂失活的主要原因为直链烷基苯、多环芳烃及其衍生物等在分子筛孔道内部发生堵塞。所以，如何提高改变分子筛形貌[13–14]、分子筛孔道内部的扩散作用，以及抑制副反应的生成是延长催化剂寿命、提高技术经济性的关键。

通过向晶化体系引入有机模板剂并对晶化过程进行调控，合成出了具有不同晶体形貌的丝光沸石，并通过对比其在烷基化反应中的催化性能差异，研究了分子筛形貌对其催化性能的影响。

1　实验

1.1　试剂和材料

硅溶胶(40%，青岛海洋化工有限公司)，正硅酸乙酯(化学纯，国药集团化学试剂有限公司)，异丙醇铝(化学纯，麦克林)，偏铝酸钠(化学纯，国药集团化学试剂有限公司)，十八水合硫酸铝(分析纯，国药集团化学试剂有限公司)，环己胺(分析纯，国药集团化学试剂有限公司)，六亚甲基亚胺(98%，东京合成工业株式会社)，氢氧化钠(分析纯，国药集团化学试剂有限公司)，去离子水(实验室自制)，苯(分析纯，国药集团化学试剂有限公司)，正十二烯(95%，阿拉丁)、乙醇(95%，国药集团化学试剂有限公司)。

1.2　丝光沸石合成及催化剂制备

首先将硅源、铝源、钠源、模板剂、水等原料按照一定顺序混合，配制摩尔比为 $x(SiO_2)$:$x(Al_2O_3)$:模板剂:$x(Na_2O)$:$x(H_2O)$=(12~50):1:(0~0.25):(0.05~0.30):(250~1 000)的初始凝胶，转移至 1L 耐高压反应罐中并密封，进行加热搅拌晶化，采用两段式升温，晶化温度为 150~170 ℃，压力为 0.6~1.0 MPa，晶化一定时间后冷却至室温。对晶化产物进行洗涤、过滤、烘干、焙烧、铵交换处理，制得不同形貌的 H 型丝光沸石，分别记为样品 MOR–1，样品 MOR–2，样品 MOR–3。

将上述丝光沸石在 10 MPa 压力下压片成形，然后粉粹筛选至直径为 400~800 μm 的颗粒作为催化剂备用。

1.3　样品表征

用 Bruker D2 PHASER 型 X 射线衍射仪分析产物物相组成，测试条件：CuK_α 射线，电压为 10 kV，电流为 10 mA，测定晶相的扫描范围 2θ=5°~40°，扫描速率为 3(°)/min。用 Bruker S8 TIGER 型 X 射线荧光光谱仪分析产物化学元素组成，测试方法：将样品干燥，压片，扫描。测定样品中硅铝氧化物之比，以计算样品硅铝比。用 Micromeritics ASAP2020 型吸附仪分析产物比表面及孔隙度，测试方法：将样品干燥，压片，粉碎成均匀颗粒，称取一定量样品装入样品瓶，脱气后进行分析。用 Micromeritics AutoChem Ⅱ 2920 型化学吸附仪分析产物酸性，测试条件：最高脱附温度设置为 600 ℃，升温速率为 10 ℃/min，吸附质 NH_3。用 FEI NanoSEM450 型发射扫描电子显微镜分析产物的形貌，测试方法：将待测样品研成粉末，干燥，取微量样品粘于样品盘上的导电胶带上，并进行喷金处理，抽真空后进行测定。

1.4　催化性能评价

采用微型固定床评价装置来进行烷基化性能评价，流程示意图如图 1 所示。实验过程中，反应管两端以石英砂填充，中间恒温段填充催化剂。采用气相色谱仪分析苯与正十二烯反应生成的烷基化产物。评价条件为：反应温度 147 ℃，反应压力 3.5 MPa，质量空速 3.0 h^{-1}，原料苯烯比 15:1。催化剂再生条件：温度 235 ℃，压力 3.5 MPa，质量空速 2.5 h^{-1}，进料为纯苯。

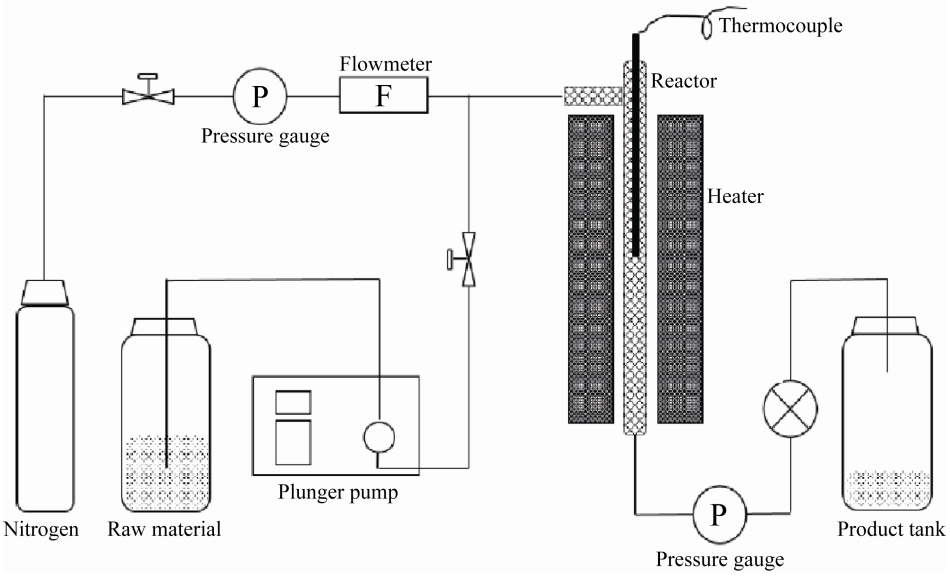


图 1 微型固定床评价装置流程示意图

Fig. 1 Schematic of micro fixed bed evaluation device

2 结果与讨论

2.1 丝光沸石形貌分析

合成的 3 种丝光沸石的 XRD 谱如图 2 所示，由图 2 可以看出，3 种丝光沸石均具有典型 MOR 拓扑结构沸石的特征峰，且无杂峰。但很明显不同丝光沸石的特征峰的强弱比例上具有较大差别，如 2θ 为 6.51°、8.61°、9.77°、13.45°、19.61°等角度所对应的(110)、(020)、(200)、(111)、(400)等晶面，说明合成的 3 种丝光沸石虽然都具有同样的晶型，但是晶体形貌具有较大差异。

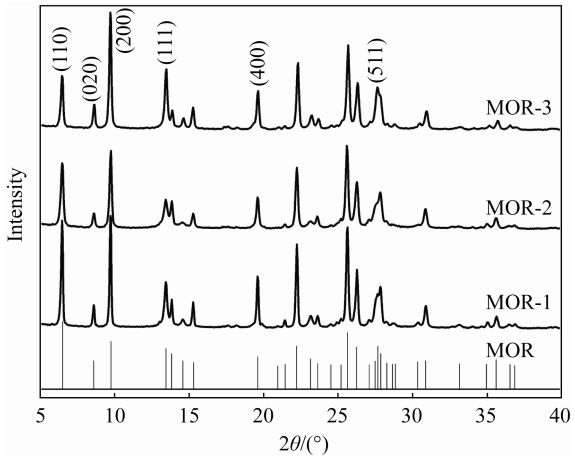


图 2 丝光沸石的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of mordenites

3 种丝光沸石的 SEM 照片如图 3 所示。由图 3 可以看出，其形貌存在着明显的区别。其中样品 MOR–1 为未添加有机模板剂直接合成的丝光沸石，呈纤维集束状；样品 MOR–2 为添加有机模板剂环己胺时合成的丝光沸石，呈具有规则几何形状的针柱状；样品 MOR–3 为添加有机模板剂环己胺及六亚甲基亚胺时合成的丝光沸石，呈薄片状，厚度约为 10~30 nm。这可能是由于在加入有机模板剂后，对丝光沸石的晶体生长方向产生了较大影响造成的。

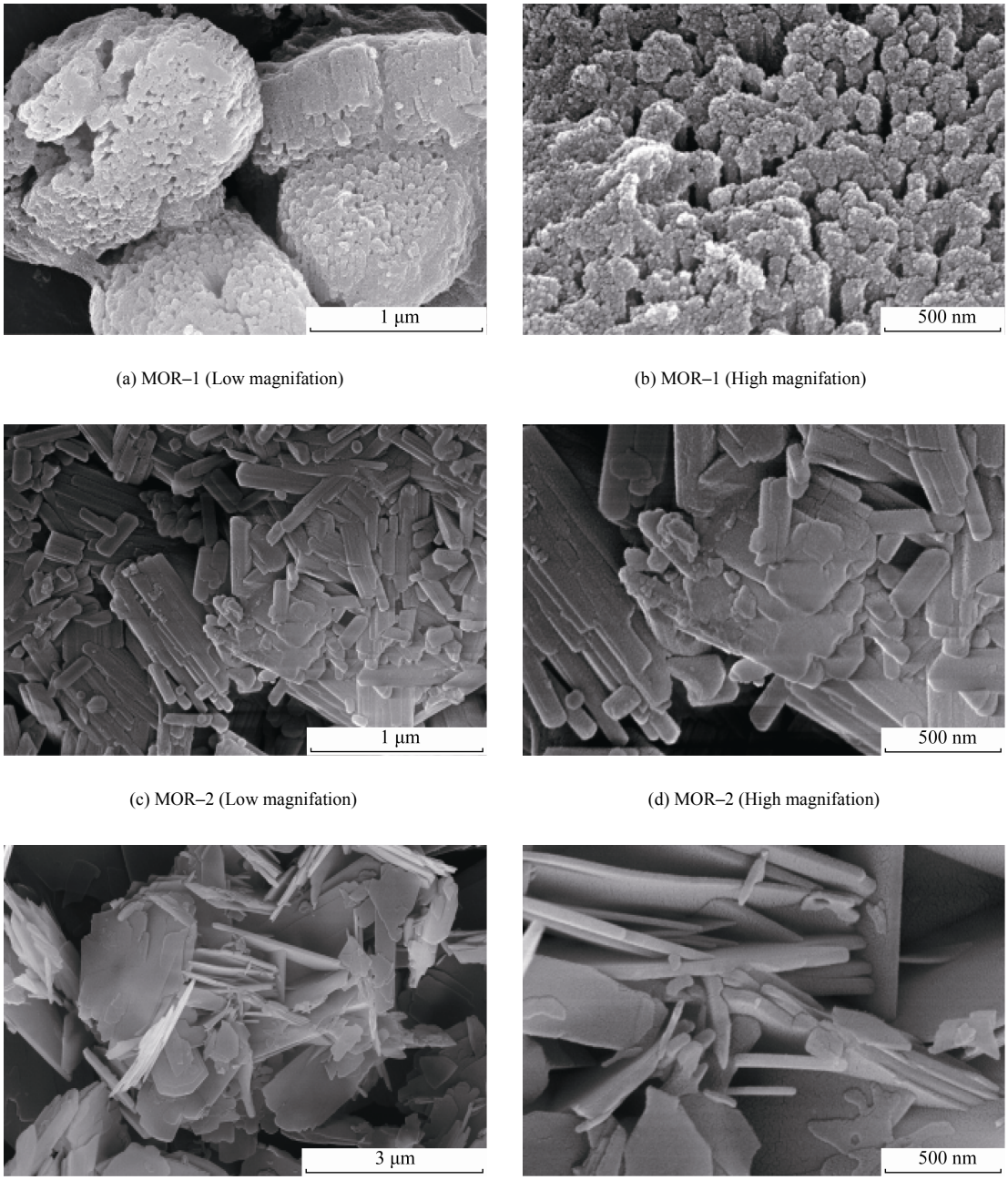
由于丝光沸石具有的八元环孔道体系对本反应物料的通过性很差，故只考虑十二元环直孔道的影响。合成的 3 种丝光沸石的孔结构及化学组成表征结果见表 1。由表 1 可以看出，3 种丝光沸石孔道结构均主要以微孔为主，其中样品 MOR–1 由于沸石纤维堆砌形成了较为丰富的介孔结构；样品 MOR–2 由于具有完整的晶体结构，十二元环微孔体系发达，故微孔比表面积及孔容均较大，且由纤维状无规则堆砌形成的二次介孔十分发达；样品 MOR–3 具有最发达的微孔孔道体系，微孔比表面积达到了 345.6 $m^2 \cdot g^{-1}$，而介孔结构相对于其他 2 种丝光沸石要小。

表 1 3 种丝光沸石的孔结构及化学组成

Table 1 Pore structure and chemical composition of mordenites

Sample No.	S_{total}/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{mic}/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{mes}/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$x(SiO_2)$/ $x(Al_2O_3)$
MOR–1	359.6	260.5	99.1	0.262	11.2
MOR–2	408.2	304.4	103.8	0.294	14.6
MOR–3	403.7	345.6	58.1	0.247	16.5

x—Mole fraction.



(a) MOR–1 (Low magnifation)　(b) MOR–1 (High magnifation)

(c) MOR–2 (Low magnifation)　(d) MOR–2 (High magnifation)

(e) MOR–3 (Low magnifation)　(f) MOR–3 (High magnifation)

图 3　丝光沸石的 SEM 照片

Fig. 3　SEM photographs of mordenites

2.2　丝光沸石酸性分析

3 种丝光沸石的 NH_3–TPD 谱如图 4 所示。由图 4 可以看出，丝光沸石的酸性均以 100~300 ℃的弱酸和中强酸为主，其中样品 MOR–1 与样品 MOR–2 具有相似的酸性分布，虽然样品 MOR–1 硅铝比较低，但总酸量稍低于样品 MOR–2，这是由于沸石呈纤维集束状形貌，一定程度上影响了表面及孔道酸性位点的暴露程度。样品 MOR–3 硅铝比最高，总酸量最低，且在 150 ℃和 250 ℃两峰明显分化，说明薄片状丝光沸石的酸性位点分布更加集中。

2.3　丝光沸石烷基化性能

固体酸催化剂在苯与长链烯烃烷基化反应中的催化性能主要体现在催化剂寿命及边缘位线性烷基苯产物的选择性。其中催化剂寿命主要通过监测原料中正十二烯转化率实现，并认为烯烃转化率降至 90%以下时催化剂已失活；边缘位线性烷基苯产物的选择性为 2 位取代线性烷基苯占全部线性烷基苯产物同分异构体的比例。

3 种丝光沸石的烯烃转化率随反应时间曲线如图 5 所示。由图 5 可以看出，3 种丝光沸石的最高烯烃转化率均能达到 99%，但是催化剂寿命差异较大。样品 MOR–2 在反应 3 h 后烯烃转化率降至 90%以下并开始快速下降，这是由于线性烷基苯产物和多环芳烃副产物无法实现在微孔内的快速扩散而造成了孔道堵塞。样品 MOR–1 在反应 5 h 后烯烃转化率降至 90%以下并开始快速下降，可以说明介孔的存在有利于增强扩散作用，延长催化剂寿命。样品 MOR–3 在反应 26 h 后烯烃转化率降至 90%以下，并且失活速率明显慢于其他 2 种丝光沸石，说明一维十二元环直孔道扩散路径缩短后，极大增强了孔道内扩散作用，催化剂寿命明显延长。

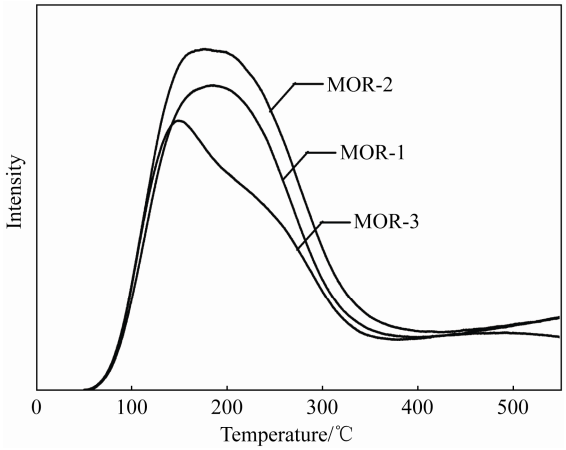


图 4 丝光沸石的 NH_3–TPD 谱

Fig. 4 NH_3–TPD patterns of mordenites

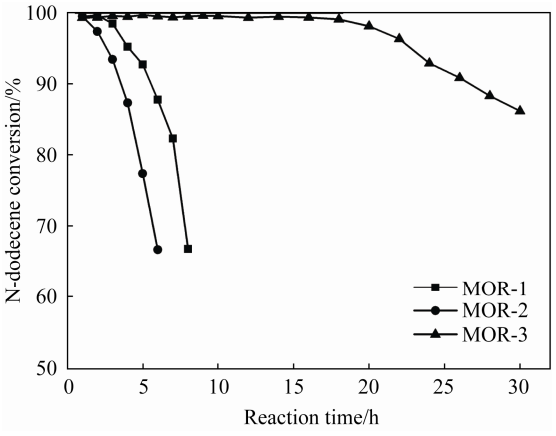


图 5 烯烃转化率随反应时间曲线

Fig. 5 Curve of olefin conversion rate with reaction time

3 种丝光沸石对边缘位取代线性烷基苯产物的选择性随反应时间曲线如图 6 所示。由图 6 可以看出，随着反应进行，2 位线性烷基苯的选择性均一直提高，这主要是由于丝光沸石孔道在逐渐发生堵塞，中间位取代烷基苯产物在孔道内的扩散作用进一步减弱。且样品 MOR–1 及样品 MOR–2 的选择性要明显高于样品 MOR–3，这主要是由于样品 MOR–1 及样品 MOR–2 所具有的一维十二元环直孔道更长，扩散距离长更有利于提高对边缘位取代线性烷基苯产物选择性。样品 MOR–1、样品 MOR–2 及样品 MOR–3 在烯烃转化率降至 90%前的平均 2 位线性烷基苯选择性分别达到了 76.58%、75.68%、50.88%，远远超过了 HF 催化工艺(低于 30%)和 DETAL 催化工艺(40%左右)。这说明丝光沸石所具有的一维十二元环直孔道对边缘位取代线性烷基苯具有十分优秀的选择性，这对提高边缘位取代产物而进一步提高后续产品质量具有重要意义。

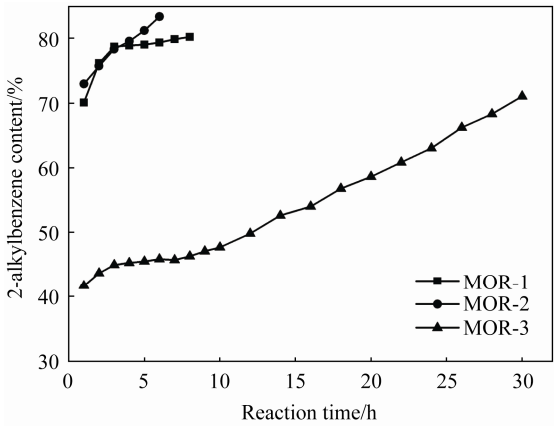


图 6 2 位取代线性烷基苯产物选择性随反应时间曲线

Fig. 6 Curve of selectivity of 2–linear alkylbenzene with reaction time

2.4 丝光沸石再生性能

固体酸催化剂失活较快普遍存在的问题，故催化剂再生性能同等重要。本工作采用热苯冲洗抽提再生的方法进行催化剂再生。

分别取反应时间为 6、4、27 h 的样品 MOR–1、样品 MOR–2、样品 MOR–3 丝光沸石失活催化剂进行再生。

再生后继续进行烷基化反应时的初始烯烃转化率随再生时间曲线如图 7 所示。样品 MOR–1、样品 MOR–2、样品 MOR–3 分别经过 8、11、5 h 再生，可完全恢复至失活前最高催化活性。由图 7 可以看出，此种方法能够较好地恢复失活催化剂的活性，且催化剂再生速率与失活速率相反，这和 3 种不同丝光沸石的孔道被堵塞的难度是相关的。

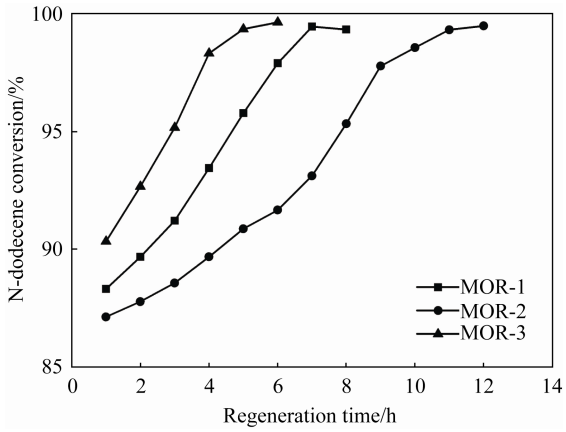


图 7　再生后活性随再生时间曲线

Fig. 7　Curve of olefin conversion rate after regeneration with reaction time

3　结论

1) 通过向常规合成体系引入环己胺及六亚甲基亚胺作为模板剂，并控制晶化条件可以实现丝光沸石形貌的调控，成功合成出了纤维束状、规则针柱状、薄片状的丝光沸石；

2) 具有一维十二元环直孔道的丝光沸石对苯与正十二烯具有很高的催化活性，初始烯烃转化率均能达到 100%，并对边缘位取代线性烷基苯产物具有很高的选择性，均能达到 50%以上；

3) 纤维束状和规则针柱状状的丝光沸石具有更高的产物选择性，但是催化剂失活较快，分别为 3 和 5 h，更适宜在流动床等形式的反应器中配合催化剂连续再生技术应用；

4) 薄片状丝光沸石催化剂寿命可以达到 26 h，产品选择性可以达到 50%以上，兼具了较长的催化剂寿命和良好的产品选择性，对在固定床反应器中的应用，以及进一步提高目前固体酸催化剂的产品选择性具有重要意义。

参考文献:

[1] 祁晓岚, 刘希尧. 丝光沸石合成与表征的研究进展[J]. 分子催化, 2002, 16(4): 312–316.
QI X L, LIU X Y. J Mol Catal (in Chinese), 2002, 16(4): 312–316.

[2] DREWS T O, TSAPATSIS M. Progress in manipulating zeolite morphology and related applications[J]. Curr Opin Colloid Inerf Sci, 2005, 10(5–6): 233–238.

[3] BARRER R M. Syntheses and reactions of mordenite[J]. J Chem Soc, 1948: 2158–2163.

[4] 徐如人, 庞文琴. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.

[5] SKAIKH A A, JOSHI P N, JACOB N E, et al. Direct hydrothermal crystallization of high-silica large-port mordenite[J]. Zeolites, 1993, 13(7): 511–517.

[6] VAN DONK S, BITTER J H, VERBERCKMOES A, et al. Physicochemical characterization of porous materials :spatially resolved accessibility of zeolite crystals[J]. Angew Chem Int Ed, 2005, 44(9): 1360–1363.

[7] 徐寿昌. 有机化学[M]. 北京, 高等教育出版社, 1993.

[8] VORA B V, PUJADO P R, IMAI T, et al. Recent advances in the production of detergent olefines and linear alkylbenzenes[J]. Tenside Surf Det, 1991, 28(4): 287–294.

[9] 王兴, 徐龙伢, 王清遐, 等. 苯和 C10-14 直链烯烃烷基化催化剂的研究进展[J]. 石油化工, 1997, 26(40): 267–273.
WANG X, XU L Y, WANG Q X, et al. Petrochem Technol (in Chinese), 1997, 26(40): 267–273.

[10] 陈向前. 烷基苯的生产和应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985.

[11] VORA B. Production of detergent olefins and linear alkylbenzenes[J]. Chem Ind, 1990, 19(3): 187–191.

[12] 徐聪, 韩明汉, 崔哲, 等. 烷基苯生产中 β 沸石催化剂的失活和再生机理[J]. 石油炼制与化工, 2002, 33(3): 47–50.
XU C, HAN M H, CUI Z H, et al. Petroleum Processing Petrochem (in Chinese), 2002, 33(3): 47–50.

[13] OUMI Y, KAKINAGA Y, KADAIRA T, et al. Influence of aliphatic alcohols on crystallization of large mordenite crystals and their sorption properties[J]. J Mater Chem, 2003, 13(2): 181–185.

[14] TAGO T, AOKI D, IWAKAI K, et al. Preparation for size-controlled MOR zeolite nanocrystal using water/surfactant/organic solvent[J]. Top Catal, 2009, 52(6–7): 865–871.