

研究简报 ·

## 两步法合成中孔 Al-MSU-X

翟尚儒 魏 伟 吴 东 孙予罕\*

(中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室 太原 030001)

**摘要** 以预先制备的 Al-O-Si 纳米粒子为前驱物和非离子型表面活性剂聚乙二醇辛基苯基醚 (TX-100) 为中孔导向剂两步合成了孔道形状为“wormhole-like”的含铝 MSU-X 介孔材料,并用 XRD, HRTEM, N<sub>2</sub> 吸附-脱附, <sup>27</sup>Al MAS NMR, NH<sub>3</sub>-TPD 和催化裂化异丙苯对其结构和催化性能进行了表征;结果证明铝原子已被有效地引入了该中孔材料的骨架结构内,从而使得其在异丙苯裂解反应中显示出较高的催化活性.

**关键词** 两步法,中孔材料,异丙苯,催化

## Two-step Route to Mesoporous Al-MSU-X

ZHAI, Shang-Ru WEI, Wei WU, Dong SUN, Yu-Han\*

(State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

**Abstract** Mesoporous Al-MSU-X aluminosilicates have been prepared through a two-step route using preformed zeolite-like nanoclusters and TX-100 as the inorganic source and mesostructure-directing agent respectively, and characterized by XRD, HRTEM, N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm, <sup>27</sup>Al MAS NMR, NH<sub>3</sub>-TPD and so on. Characterization results and catalytic data in cumene cracking indicated that aluminum atoms had been successfully incorporated into the framework of MSU-X, and it was responsible for high activity in cumene conversion.

**Key words** two-step route, mesoporous material, cumene, catalysis

MSU-X 介孔材料是具有三维“wormhole-like”孔道特征,且它采用廉价、无毒和可降解的非离子表面活性剂于弱酸性或中性介质中合成的,与使用季铵盐阳离子表面活性剂为模板剂的其它介孔材料相比,无论在合成过程或应用方面都有诸多优势<sup>[1,2]</sup>.然而,由于 MSU-X 通常是在开放体系,低温,弱酸性-中性介质且是以弱的氢键为组装作用力的条件制备的,使得制备含有杂原子的 MSU-X 十分困难;因而以往 MSU-X 的研究报道主要集中在纯硅和有机官能化方面<sup>[1,3~5]</sup>.关于 Al-MSU-X 的研究鲜有报道<sup>[6]</sup>.本研究中,我们可以在第一步得到的聚合的 Al-O-Si “nanoclusters”<sup>[7]</sup>为中孔 MSU-X 的硅源和铝源在酸性条件下合成了 Al-MSU-X 中孔材料,同时考察了其在异丙苯催化裂化反应中的活性.

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂和仪器

白炭黑 (>96%,天津化学试剂一厂),四乙基氢氧化铵

[TEAOH, 25%水溶液,中国医药(上海)集团],氢氧化钠 [NaOH, 分析纯,中国医药(上海)集团],铝酸钠 [NaAlO<sub>2</sub>, 分析纯,中国医药(上海)集团],聚乙二醇辛基苯基醚 [TX-100, 分析纯,中国医药(上海)集团],盐酸 (HCl, 35%~38%,太原钢铁有限公司),异丙苯 (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Aldrich company),水为蒸馏水.

Shimadzu XD-3A 型 X 射线衍射仪, Cu 靶 K 射线, 40 kV, 30 mA. Tristar 3000 型物理吸附仪, N<sub>2</sub> 为吸附质. Philips CM-200 FEG 型透射电子显微镜, 加速电压 200 kV. <sup>27</sup>Al MAS NMR 测定用 Bruker MSL-300 核磁共振仪, Al (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup> 为参考标准. NH<sub>3</sub>-TPD 测试采用色谱仪和 Chrom Workstation Data Set (上海)联用装置. 异丙苯裂解在 Shimadzu GC-9A 和 Chrom Workstation Data Set 联用装置上采用脉冲法进行, 催化剂用量 60 mg, 500 活化 0.5 h 后, 降至 300 进行反应, 每次进料 0.2 μL.

#### 1.2 Al-MSU-X 的制备

按摩尔比为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20.0 TEAOH 2.11 Na<sub>2</sub>O 44.44 SiO<sub>2</sub>

\* E-mail: yhsun@sxicc.ac.cn

Received April 8, 2003; revised and accepted October 30, 2003.

国家自然科学基金 (No. 29973057) 和国家重点基础研究专项基金 (No. 2000048001) 资助项目.

613H<sub>2</sub>O 备料<sup>[7]</sup>:把 0.158 g 铝酸钠溶于含有 10.58 g 四乙基氢氧化铵 ( $w = 25\%$ )、0.08 g 氢氧化钠和 2 g 蒸馏水的混合溶液中至完全澄清,搅拌下加入 2.4 g 白炭黑且室温下连续搅拌 4 h 后,移入带有聚四氟乙烯内衬的自生压釜中于 140 ℃ 晶化 6 h. 室温下将上述清液加入 150.9 g TX-100 ( $w = 4.63\%$ ) 的水溶液中,接着引入定量盐酸,此时总物料摩尔比为:SiO<sub>2</sub> 0.0225Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.45TEAOH 0.047Na<sub>2</sub>O 0.27TX-100  $x$ HCl 213.8H<sub>2</sub>O ( $x = 3.6 \sim 10.8$ ). 搅拌 6 h 后过滤、洗涤沉淀,而后将沉淀置于釜中于 110 ℃ 固化 48 h,冷却、洗涤、干燥和焙烧即得 Al-MSU-X 介孔材料. 氢型 Al-MSU-X 通过用 1 mol/L 的 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 于 80 ℃ 离子交换 12 h 后,550 ℃ 焙烧 3 h 得到. 本文主要研究  $x = 7.2$  时,所得产物的结构参数和催化性能.

## 2 结果与讨论

Al-MSU-X 的 XRD 分析表明:样品只在  $2\theta = 2^\circ$  左右时有一衍射峰,与纯硅 MSU-X 的特征衍射峰一致<sup>[1,2]</sup>;HRTEM 也证实该分子筛具有大量的孔径均匀、无序排列的孔道特征(见图 2),说明 Al-MSU-X 的中孔结构已经形成.

图 3 为焙烧 Al-MSU-X 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线和孔径分布,该图为典型的 IV 型等温线及单孔分布,与纯硅 MSU-X 分子筛类似<sup>[1,2]</sup>;Al-MSU-X 呈现 IV 型等温线表明其孔径较小只有 2.29 nm<sup>[8]</sup>,这点可从孔径分布得到验证. 由吸附等温线计算得出样品的比表面积和孔容分别为 800 m<sup>2</sup>/g, 0.44 cm<sup>3</sup>/g. N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线和孔径分布进一步证明了 Al-MSU-X 具有中孔结构特征.

焙烧 Al-MSU-X 的 <sup>27</sup>Al MAS NMR 结果指出(见图 4),在  $\delta_{\text{Al}} 58$  处存在一强峰, $\delta_{\text{Al}} 0$  处有一弱峰,表明所合成的介孔材料中铝大部分是以四配位形式进入,尽管有少量的非骨架铝存在. 有趣的是,该介孔材料中四配位铝的化学位移为  $\delta_{\text{Al}} 58$ ,而用 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 和 TEOS 制得的 Al-MSU-X 中四配位铝的位移仅为  $\delta_{\text{Al}} 51$ <sup>[6]</sup>. 由于本文是以四乙基氢氧化铵(TEAOH 是沸石的良好模板剂)作第一步合成物种的结构导向剂的,且研究表明沸石中四配位铝的位移为  $\delta_{\text{Al}} 60$ ,由此不难推断 Al-MSU-X 骨架铝的配位环境与沸石中的铝相类似<sup>[7,9]</sup>. Al-MSU-X 的 NH<sub>3</sub>-TPD 结果见图 5. 很明显,Al-MSU-X 介孔材料在约 211, 301, 385 ℃ 有 3 个脱附峰,分别对应弱酸位、中强酸位和强酸位,这可能是由于 Al-MSU-X 在强酸性介质中组装时,会导致一部分铝从骨架中脱出(见图 4),从而形成了一系列不同强度的酸性位. 而肖丰收等<sup>[7]</sup>用沸石前驱体组装 MCM-41 的研究中未报道有弱酸位和中强酸位形成,这可能与不同的合成路线有联系.

HAl-MSU-X 在 300 ℃ 对异丙苯的裂解活性见图 6. 显然,异丙苯的转化率随反应的进行不断降低,实验证明是积炭造成了 HAl-MSU-X 的失活. 反应测试完的催化剂为暗灰色,但

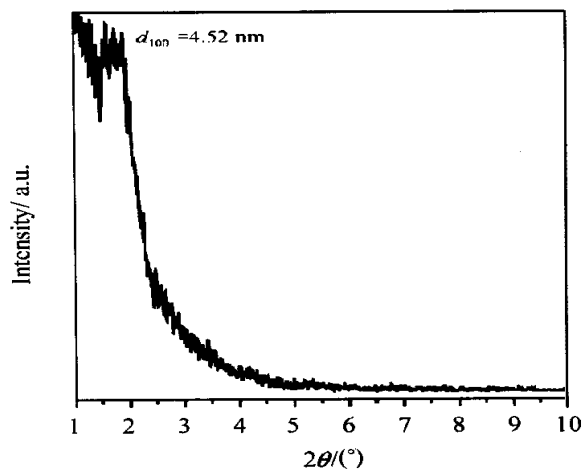


图 1 样品的 XRD 谱

Figure 1 XRD pattern of calcined Al-MSU-X

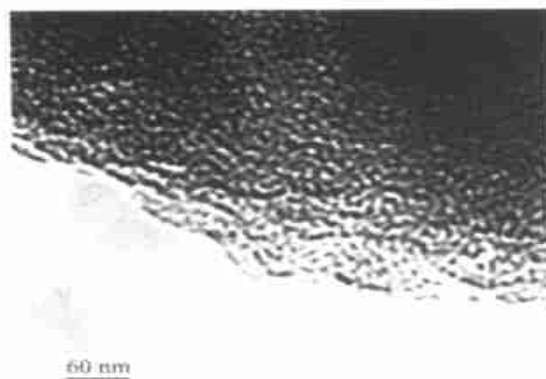


图 2 Al-MSU-X 的 HRTEM

Figure 2 HRTEM image of Al-MSU-X

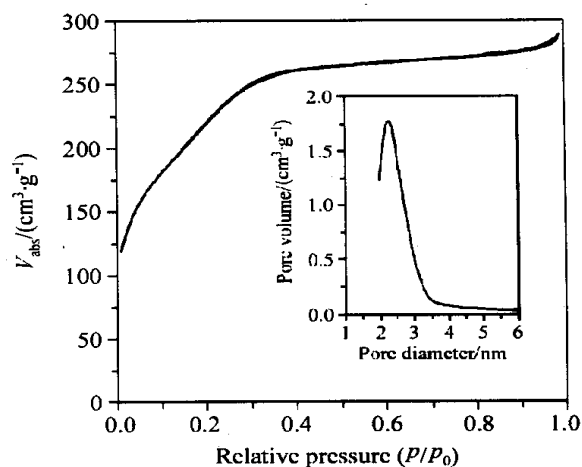


图 3 Al-MSU-X 样品的 N<sub>2</sub> 吸附等温线和孔分布

Figure 3 N<sub>2</sub> adsorption isotherm and pore size distribution of calcined Al-MSU-X

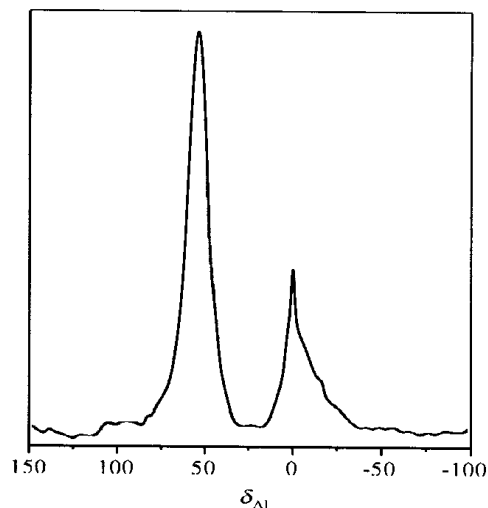


图4 焙烧 Al-MSU-X 的 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR  
Figure 4  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR of calcined Al-MSU-X

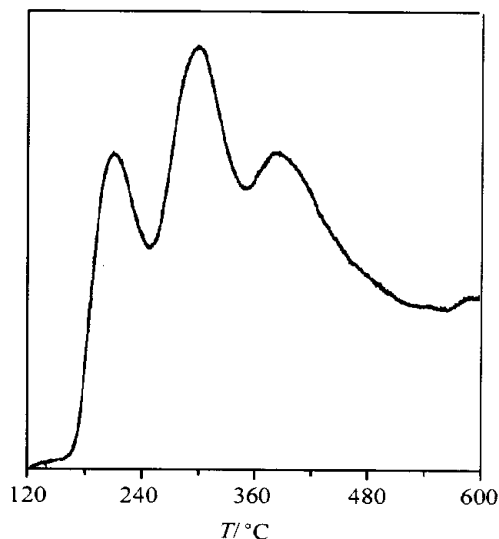


图5 样品的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线  
Figure 5  $\text{NH}_3$ -TPD profile of HAf-MSU-X

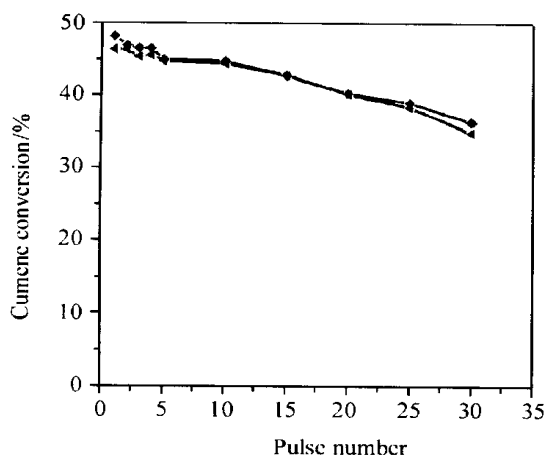


图6 异丙苯裂解反应中 HAf-MSU-X 的催化活性  
Figure 6 Catalytic activities of fresh (○) and regenerated (●) HAf-MSU-X in cumene cracking

经 550 °C 热处理 2 h 后呈现与新鲜催化剂一样的白色,且几乎完全恢复反应活性。失活过程较快可能与该介孔材料的酸性较强有关,因为反应物在催化剂的孔道内会很快地裂解,生成的积炭覆盖了活性位从而导致了失活。

### 3 结论

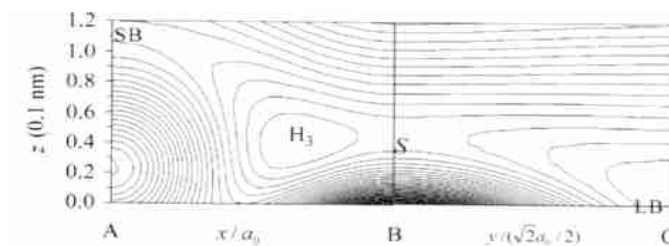
本文采用两步法成功地将铝原子引入到了 MSU-X 的骨架中;与此同时,由于中孔相的组装是在浓度较高的酸性介质中进行的,从而不可避免地造成部分铝的脱除。Al-MSU-X 在异丙苯的裂解反应中显示了较高的活性,充分体现了其较

强的酸性和利于传质的“wormhole”孔道特征。

### References

- 1 Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J. *Science* **1995**, 269, 1242.
- 2 Richer, R.; Mercier, L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1775.
- 3 Gong, Y.-J.; Li, Z.-H.; Wu, D.; Sun, Y.-H.; Deng, F.; Luo, Q.; Yue, Y. *Acta Chim. Sinica* **2001**, 59(10), 1592 (in Chinese).
- 4 Bagshaw, S. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1785.
- 5 Boissiere, C.; Martines, M. A. U.; Tokumoto, M.; Larbot, A.; Prouzet, E. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 509.
- 6 Bagshaw, S. A.; Kemmitt, T.; Milestone, N. B. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 22, 419.
- 7 Zhang, Z.; Han, Y.; Xiao, F.; Qiu, S.; Zhu, L.; Wang, R.; Yu, Y.; Zhang, Z.; Zou, B.; Wang, Y.; Sun, H.; Zhao, D.; Wei, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5014.
- 8 Boissiere, C.; Van der Lee, A.; El Mansourei, A.; Larbot, A.; Prouzet, E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 2047.
- 9 Han, Y.; Xiao, F.; Wu, S.; Sun, Y.; Meng, X.; Li, D.; Lin, S.; Deng, F.; Ai, X. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 7963.

### Adsorption and Diffusion Studies of Atomic Hydrogen on Cu(100)(111)(110)

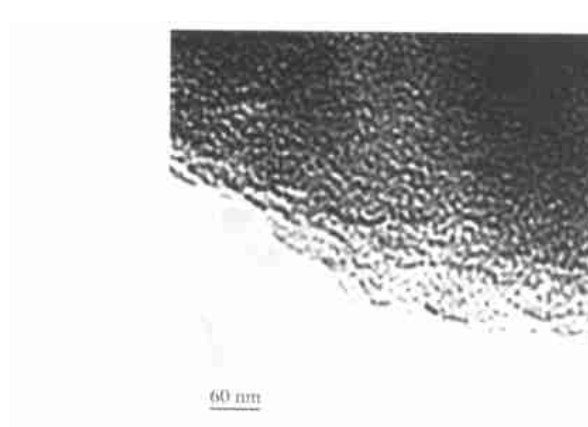


The scheme illustrates that the short bridge (SB) site is not the preferred binding site for this system, and in our calculations, both the long bridge (LB) and pseudo-threefold ( $H_3$ ) sites are energetically more favorable than the SB site. The calculated vibrational frequencies for the LB and  $H_3$  sites agree more closely with those from experiments. At the same time, this work excludes the likelihood of adsorption of bridge (B) site on Cu(111) surface, and H atom adsorbs at threefold hollow (H) site with perpendicular vibration 130(129) meV and parallel one 117(119) meV, respectively. This work not only reproduces the vibrational frequencies but also ascertains the ambiguous assignment of adsorption on Cu(110) and Cu(111) surfaces.

WANG, Ze-Xin; ZHANG, Xiao-Ming; PANG, Xue-Hui

*Acta Chimica Sinica* **2004**, 62(4), 436

### Two-step Route to Mesoporous Al-MSU-X

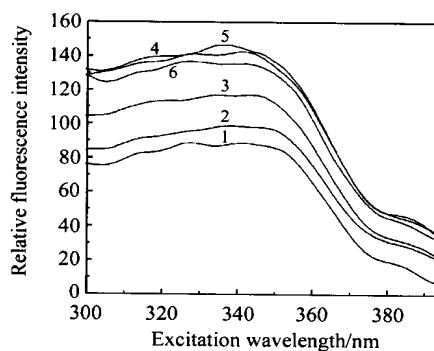


ZHAI, Shang-Ru; WEI, Wei; WU, Dong; SUN, Yir-Han

*Acta Chimica Sinica* **2004**, 62(4), 442

Wormhole-like Al-MSU-X aluminosilicates have been prepared through a two-step route using preformed zeolite-like nanoclusters and TX-100 as the inorganic source and mesostructure-directing agent, respectively.

### Study on Transmembrane Behaviors of $Ca^{2+}$ to Escherichia Coli Cells with Fura-2 Fluorescence Probe



The transmembrane behaviors of  $Ca^{2+}$  to *Escherichia coli* cells were studied by use of Fura-2 fluorescence probe. It was aimed at illustrating the mechanism of the  $Ca^{2+}$ -induced competence of *Escherichia coli*. The extracellular  $Ca^{2+}$  incepting ability of *Escherichia coli* HB101 cells was investigated and such ability of cells in different growth phases was compared. The dependence of the

LIU, Zhi-Hong; LI, Wen-Hua; SHEN, Ping; CAI, Ru-Xiu

*Acta Chimica Sinica* **2004**, 62(4), 445

amount of in poured  $Ca^{2+}$  on the concentration of extracellular  $Ca^{2+}$  was studied. Stopped-flow kinetic experiments were performed to show the time-dependence of the transmembrane behavior of  $Ca^{2+}$ .

Executive editor PAN, Bing-Feng; computer typesetter DONG, Hua-Zhen