

# 硅铝摩尔比对 MCM-22 的酸性及苯与丙烯烷基化催化性能的影响

陈亮<sup>1</sup> 李英霞<sup>1</sup> 陈标华<sup>1\*</sup> 李成岳<sup>1</sup> 曹钢<sup>2</sup>

(1. 北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029;  
2. 北京燕山石油化工股份有限公司化学品事业部, 北京 102500)

**摘要:** 以六亚甲基亚胺为模板剂, 通过动态水热晶化法合成硅铝摩尔比为 20~60 的分子筛, 采用 XRD 表征其物相结构; 并采用 NH<sub>3</sub>-TPD, 吡啶吸附等方法表征其酸性质; 利用气-液-固反应和液-固反应, 比较不同硅铝摩尔比的 MCM-22 分子筛在苯与丙烯烷基化反应的催化性能。结果表明: 当硅铝摩尔比在 30~60 时, 可以合成出比较纯的 MCM-22 分子筛, 且随着硅铝摩尔比的增加, 分子筛的 B 酸量逐渐增加, 所表现出的烷基化活性也随之增加。当硅铝摩尔比为 40 时, 目标产物异丙苯的选择性达最高值, 副产物二异丙苯和三异丙苯的摩尔分数最低, 但正丙苯的摩尔分数却最高, 这与催化剂中 B 酸量及其所占比例有关。

**关键词:** MCM-22 分子筛; 硅铝摩尔比; 酸性质; 催化性能

**中图分类号:** O643.36; TQ426.95

## 引言

美国 Mobil 公司于 1990 年成功开发的 MCM-22 分子筛<sup>[1]</sup> 具有独特的晶体结构。正是由于 MCM-22 结构的特殊性, 使其酸性也具有一定的特殊性。Corma 等<sup>[2]</sup> 采用吡啶 (Py) 和 2,6-二叔丁基吡啶 (DTBPy) 做探针分子测定不同分子筛的酸性并区分了外表面酸和孔道内酸。Du 等<sup>[3]</sup> 采用氨的程序升温脱附和三甲基吡啶的程序升温脱附分别测定 MCM-22 的总酸量和外表面酸, 发现  $n(\text{Si})/n(\text{Al})$  为 33 的 MCM-22 沸石外表面的酸占总 B 酸中心的 12%, 这部分 B 酸中心才是苯转化反应的活性中心。Meloni 等<sup>[4]</sup> 对表面铝及酸中心也进行了研究。Okumura 等<sup>[5]</sup> 在采用 NH<sub>3</sub>-TPD 和吡啶红外法测定不同铝含量 MCM-22 时发现 B 酸和 L 酸的比例与非骨架铝含量和骨架硅铝摩尔比有关, 在低硅铝摩尔比时 L 酸占优势, 而高硅铝摩尔比时 B 酸占优势。

Perego 等<sup>[6]</sup> 研究了在相同反应条件下苯与丙烯

在不同沸石上烷基化反应产物的分布, 发现二异丙苯 (DIPBs), 正丙苯 (NPB) 及丙烯齐聚物 (Oligomers) 在 MCM-22 上的选择性比在沸石上分别高 25%, 30% 及 300%。孟伟娟等<sup>[7]</sup> 在其研究中发现 MCM-22 沸石上丙烯齐聚物是沸石上的数倍, 但 MCM-22 分子筛的稳定性远远大于分子筛, 而且 MCM-22 沸石催化反应产物中 NPB 的摩尔分数比沸石明显减少。Corma 等<sup>[8]</sup> 的研究结果认为 MCM-22 的硅铝比对产物中 DIPBs 的选择性影响不大, 而随着硅铝摩尔比的增大 Oligomers 和 NPB 的摩尔分数增大; 酸中心数越多, MCM-22 的催化活性越高。

综合考虑 MCM-22 的酸种类、酸强度、酸比例对苯和丙烯烷基化催化性能的影响并未见文献。本文采用动态水热晶化法合成出不同硅铝摩尔比的 MCM-22 分子筛, 并对其物相结构和酸性质进行表征。利用气-液-固反应和液-固反应, 比较不同硅铝摩尔比的 MCM-22 分子筛的酸性质及其在苯与丙烯烷基化反应的催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 MCM-22 分子筛的合成

根据硅铝摩尔比为 20~60, 将硅酸 (北京化学试剂公司), 偏铝酸钠 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 41%, Na<sub>2</sub>O 37%, 上海化学试剂厂), 六亚甲基亚胺 (99%, Acros 公司), 氢

收稿日期: 2004-02-25

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (G2000048006)

第一作者: 男, 1980 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: chenbh@mail.buct.edu.cn

氧化钠(分析纯, 96%, 北京化学试剂公司)按一定的顺序加入去离子水中并搅拌均匀, 然后装入不锈钢反应釜。在搅拌速率 300 r/min 和室温下老化 2 h 后, 升温至 150 °C 晶化一定时间, 然后再迅速冷却至室温。样品经过滤、洗涤至中性后, 于 120 °C 下干燥 12 h, 得到 MCM-22 前体(P), 最后在 540 °C 煅烧 10 h, 即得 MCM-22 沸石。

## 1.2 MCM-22 分子筛的表征

合成产物物相分析采用日本理学公司 D/max2500VB2+/PC 型 X 射线衍射仪(XRD)进行, Cu 靶辐射, 扫描角度为 5°~40°。结晶度计算以焙烧后样品在 2θ 为 25°~26° 处的峰为特征峰, 以峰面积为基准进行。

酸强度测试采用程序升温氨脱附法(TPD)。采用天津先权仪器有限公司生产的 TP-5000 型多程序升温脱附仪表征酸强度。样品在 400 °C 下预处理, 然后降至 100 °C 恒温吸附氨气至饱和, 再以一定的升温速率进行程序脱附。

总酸量测定在北京光学仪器厂生产的 PCT-1A 型热重天平上进行。称取一定量的样品放入天平中, 在氮气气氛下, 升温至 200 °C 脱水至恒质量, 通吡啶吸附至饱和, 然后用氮气吹扫物理吸附的吡啶, 根据每克催化剂吸附的吡啶量, 计算催化剂的总酸量(即每克催化剂上的酸中心数)。

B 酸和 L 酸的比例测试在 NICONLET 470 型仪器上进行。将 10 mg 左右的样品制成自载片, 于 400 °C 和 0.1 Pa 下处理 30 min, 室温吸附吡啶, 再抽真空至 0.1 Pa 后保持 30 min, 进行红外扫描。然后在一定温度下抽真空脱附, 再进行红外扫描。所得谱图中 1450 cm<sup>-1</sup> 吸收峰代表 Lewis 酸(L 酸中心), 1540 cm<sup>-1</sup> 吸收峰代表 Bronsted 酸中心(B 酸中心), 依据两个吸收峰的面积和其校正因子计算 B 酸与 L 酸的比例。

## 1.3 MCM-22 分子筛催化性能测试

活性实验在半连续玻璃反应器中进行。在反应器中加入 100 mL 苯, 粒度小于 0.125 mm 分子筛原粉 2.65 g(预先在马弗炉里 400 °C 焙烧 4 h), 在电磁搅拌下用恒温水浴加热到 75 °C, 以 100 mL/min 的流速通入丙烯, 定时取样分析。

选择性测定在不锈钢积分反应器(4 mm × 240 mm)内进行, 床层温度由温控仪自动控制。恒温时, 床层温度波动在 ±0.5 °C 以内。测定条件: 催化剂装量 0.5 g, 粒度为 0.28~0.45 mm, 反应器入

口苯与丙烯摩尔比为 4.0, 反应压力 3.0 MPa。

反应物和产物组成在北京东西电子技术研究所生产的 GC4000A 型气相色谱仪上分析, FID 检测器测定, 并以苯为基准物为标定量, 最终结果采用面积归一化法处理, 产物选择性均计算以丙烯为关键组分进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同硅铝摩尔比 MCM-22 的合成

图 1 为相同合成时间合成出的不同硅铝摩尔比

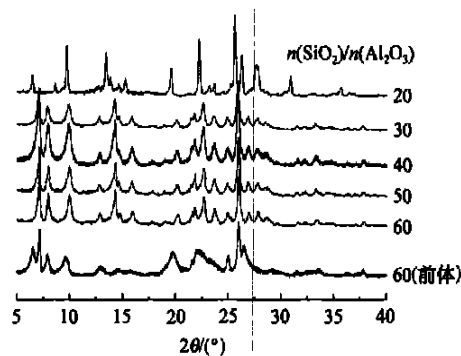


图 1 不同硅铝摩尔比 MCM-22 分子筛的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of MCM-22 with different  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$

分子筛的 XRD 图。由图 1 可以看出, 硅铝摩尔比为 60 的分子筛前体和煅烧后的 XRD 图与文献[1]中 MCM-22 分子筛煅烧前后的 XRD 图相同, 说明样品为纯的 MCM-22 分子筛; 硅铝摩尔比为 40 和 50 的分子筛煅烧后的 XRD 图, 也与其相同, 说明也为纯的 MCM-22; 而硅铝摩尔比为 30 时, 主要晶相为 MCM-22, 但伴随有少量的杂晶(丝光沸石); 硅铝摩尔比为 20 时, 煅烧后形成的分子筛为丝光沸石。

### 2.2 不同硅铝摩尔比对 MCM-22 分子筛酸性的影响

表 1 为不同硅铝摩尔比的 MCM-22 分子筛

表 1 不同硅铝摩尔比的 MCM-22 的酸量比较

Table 1 Acidic amount of MCM-22 with different  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$

$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$	总酸量 $\times 10^{-20}$ / (site/g) <sup>1</sup>	总酸量 $\times 10^{-20}$ / (site/g) <sup>2</sup>
30	4.769	3.608
40	5.435	3.937
50	6.046	4.070
60	6.098	4.266

注: 1. NH<sub>3</sub> TPD 测定结果; 2. 热重测定结果。

NH<sub>3</sub>-TPD 与热重测定酸量结果的比较, 图 2 为不同

硅铝比 MCM-22 分子筛的  $\text{NH}_3$ -TPD 图。

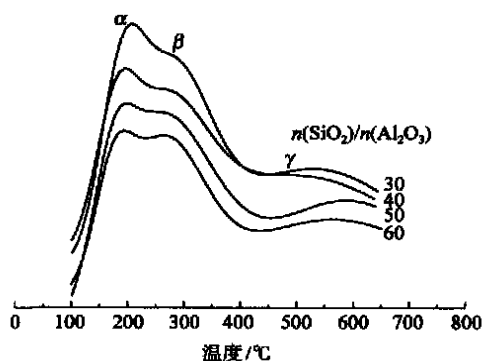


图 2 不同硅铝摩尔比 MCM-22 分子筛的 TPD 图

Fig. 2  $\text{NH}_3$ -TPD of MCM-22 with different  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$

Okumura 等<sup>[5]</sup>采用吡啶红外法测定 MCM-22 的酸量时发现,在低硅铝摩尔比时,随着硅铝摩尔比的增加(15, 28, 42),MCM-22 的总酸量逐渐增加,而在高硅铝摩尔比时,随着硅铝摩尔比的增加(42, 55, 80),MCM-22 的总酸量逐渐降低。从表 1 中可见,随着硅铝摩尔比的增加,MCM-22 实验结果与 Okumura 等<sup>[5]</sup>低硅铝摩尔比范围的结果一致。 $\text{NH}_3$ -TPD 结果还显示出硅铝摩尔比为 50 和 60 的两种分子筛的总酸量很接近。

从图 2 可以看到 MCM-22 分子筛有三个脱附峰,分别位于 200, 260 和 550 左右,而且随着硅铝摩尔比的增加,脱附峰逐渐向低温方向偏移。袁忠勇等<sup>[9]</sup>在研究中测出 MCM-22 分子筛有两个脱附峰,这与本文的结论有所不同。Unverricht 等<sup>[10]</sup>的测定结果也出现了三个峰,认为第一个峰是弱 L 酸中心的脱附峰,第二个峰是强 B 酸中心的脱附峰,第三个峰是强 L 酸中心的脱附峰;而 Corma 等<sup>[11]</sup>认为 L 酸和 B 酸对前两个峰都有贡献;He 等<sup>[12]</sup>认为第一个峰与物理吸附的  $\text{NH}_3$  有关,在 350 的脱附峰上出现一个肩峰可能与焙烧过程中脱铝产生的 L 酸有关。本文认同 Unverricht 等<sup>[10]</sup>的看法,认为前两个峰分别是 L 酸和 B 酸的脱附峰,第三个峰是由非骨架铝产生的酸性更强的 L 酸的脱附峰。采用文献<sup>[13]</sup>的方法区分各个脱附峰,分别计算其面积,并由此计算出每个样品各个脱附峰的面积在脱附峰总面积中所占的比例,结果列于表 2。由表 2 可以看出,随着硅铝摩尔比的增加,弱 L 酸所占的比例逐渐增加,而硅铝摩尔比为 40 的 MCM-22 分子筛, B 酸所占的比例最大。

表 2 不同硅铝摩尔比的 MCM-22 不同脱附峰的面积分数比较

Table 2 Comparison of the desorbed peak areas over different  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$  MCM-22

$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$	峰面积 分数/ %	峰面积 分数/ %	峰面积 分数/ %
30	48.1	29.6	22.3
40	48.4	36.7	14.9
50	49.4	32.1	18.5
60	51.8	33.5	14.7

图 3 是不同硅铝摩尔比 MCM-22 分子筛在 400 活化,常温吸附吡啶后在 200 下脱附的红外光

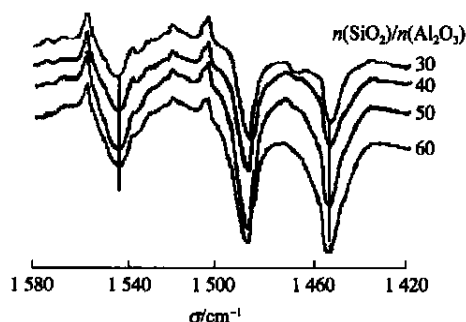


图 3 不同硅铝摩尔比 MCM-22 的吡啶吸附红外光谱图

Fig. 3 Pyridine IR spectra of MCM-22 with different  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$

谱图。由图 3 可以看出,随着硅铝摩尔比的增加, MCM-22 样品的 B 酸和 L 酸都相应增加,只是 B 酸变化不大而 L 酸增加较多。并未观察到文献<sup>[5]</sup>所述的在高硅铝摩尔比(42 ~ 80)时 B 酸占优势,而低硅铝摩尔比(15 和 28)时 L 酸占优势的现象。具体的 B 酸和 L 酸的比例要根据 B 酸和 L 酸的峰面积及校正因子计算出, B 酸与 L 酸的校正因子参照文献<sup>[13]</sup>的结果,分别为 1.13 和 1.28。B 酸的峰面积测定是  $1560 \sim 1520 \text{ cm}^{-1}$  范围内的,而 L 酸的面积测定是  $1470 \sim 1430 \text{ cm}^{-1}$  范围内的。所测出的 B 酸面积、L 酸面积及计算出 B 酸和 L 酸的比例见表 3。由表 3 可以看出,硅铝摩尔比为 30 的分子筛 B 酸量最少,硅铝摩尔比为 40, 50 和 60 的分子筛 B 酸量相差不多;硅铝摩尔比为 30 和 40 的分子筛中 B 酸所占的比例相同,是四种分子筛中最大的。

2.3 不同硅铝摩尔比对 MCM-22 分子筛在苯与丙烯烷基化催化性能的影响

2.3.1 活性比较 图 4 为不同硅铝摩尔比 MCM-22 分子筛活性试验中苯的转化率随时间的变化规

表 3 不同硅铝摩尔比 MCM-22 上 B 酸和 L 酸的比较

Table 3 Comparison of B acid and L acid over different  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$  MCM-22

$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$	B 酸峰面积	L 酸峰面积	B 酸量/L 酸量
30	89.2	239.1	1 3.0
40	108	286.6	1 3.0
50	109.6	374.8	1 3.9
60	111.8	406.9	1 4.1

律。由图 4 可以看出,这四个样品对苯和丙烯的烷

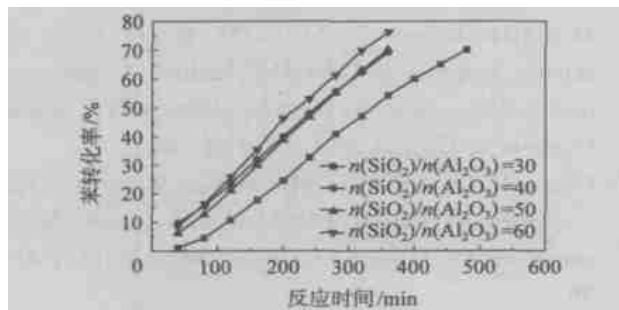


图 4 不同硅铝摩尔比的 MCM-22 上苯转化率随时间的变化

Fig. 4 Benzene conversion vs. reaction time over different  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$  MCM-22

基化反应都具有良好的催化活性,四个样品的苯转化率都随反应时间几乎呈线性增长。从表 3 中可以看出硅铝摩尔比为 30 的分子筛的 B 酸量最少,而另外三种硅铝摩尔比的分子筛的 B 酸量都随着硅铝摩尔比的增加而略有增加,但是相差不大;而 L 酸的酸量随着硅铝比的增加而明显增加。从图 4 可以看出,硅铝摩尔比为 30 的分子筛的催化活性最低,另外三种硅铝比分子筛的催化活性相对较高,但是相差不大。由此可以看出,MCM-22 分子筛在苯和丙烯烷基化反应中的催化活性与 L 酸的关系不大,而与 B 酸的酸量有明显关系。

**2.3.2 选择性比较** 图 5 是不同硅铝摩尔比分子筛的异丙苯选择性(转化生成异丙苯的丙烯的物质的量与总的反应的丙烯的物质的量的比值)随温度的变化关系。由图 5 可见,硅铝摩尔比为 40 时,异丙苯的选择性最好;硅铝摩尔比为 30 时,异丙苯的选择性最差。这与表 2 中硅铝摩尔比为 40 的 MCM-22 的峰所占比例最大而硅铝摩尔比为 30 的 MCM-22 的峰所占比例最小有明显的对应关系。

表 4 是不同硅铝摩尔比的 MCM-22 上苯和丙

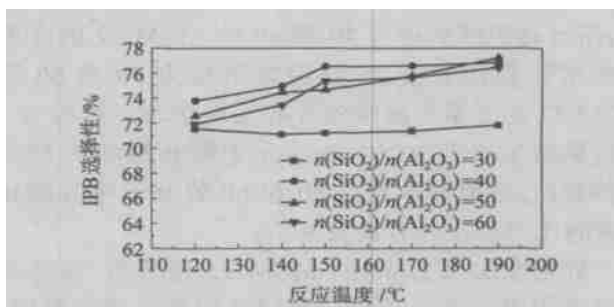


图 5 不同硅铝摩尔比的 MCM-22 上异丙苯的选择性随反应温度的变化

Fig. 5 IPB selectivity vs. reaction temperature over different  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$  MCM-22

烯烷基化目标产物(IPB)和副产物(DIPBs, TIPBs, NPB, 丙烯齐聚物)的物质的量之比随温度的变化规律。从表 4 可以看出,在各种实验温度下,产物中丙烯齐聚物的摩尔分数均随着硅铝摩尔比的增大而减

表 4 不同硅铝摩尔比 MCM-22 对苯与丙烯烷基化目标产物与副产物的比较

Table 4 Comparison of molar ratio between key product and by-product different  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$  MCM-22

温度 /	$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$n(\text{IPB})/n(\text{DIPBs})$	$n(\text{IPB})/n(\text{TIPBs})$	$n(\text{IPB})/n(\text{NPB})$	$n(\text{IPB})/n(\text{丙烯齐聚物})$
120	30	5.84	54.8	1562	124
	40	6.45	66.5	974	148
	50	6.04	64.9	1391	203
	60	6.12	65.1	1270	227
140	30	5.70	54.3	1080	201
	40	6.79	76.6	670	215
	50	6.56	73.2	1068	449
	60	6.63	74.5	984	531
150	30	5.68	57.7	913	220
	40	7.26	97.5	539	269
	50	6.58	84.3	834	532
	60	7.02	91.6	770	685
170	30	5.67	62.5	641	367
	40	7.15	116.5	369	405
	50	6.90	100.5	790	1285
	60	7.03	106.7	620	1670
190	30	5.69	73.5	499	730
	40	7.22	122.5	264	1056
	50	7.11	118.1	485	2394
	60	7.17	120.3	436	2635

小;而且硅铝摩尔比为 30 和 40 的 MCM-22 的齐聚物摩尔分数比较接近,硅铝摩尔比为 50 和 60 的 MCM-22 的齐聚物的摩尔分数比较接近。这与表 3 中硅铝摩尔比为 30 和 40 的分子筛 B 酸和 L 酸的比例相同,硅铝摩尔比为 50 和 60 的分子筛 B 酸和 L 酸的比例很接近有很大关系。

硅铝摩尔比为 40 的 MCM-22 分子筛,在各种温度产物中二异丙苯和三异丙苯的摩尔分数最低,而正丙苯的摩尔分数最高,这与表 2 中对应硅铝摩尔比为 40 的分子筛 峰所占的比例最大有一定的关系。Okumura 等<sup>[5]</sup>认为  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 42$  时,MCM-22 分子筛具有最大的 B 酸中心数。本文的试验结果与其有相似的地方,由表 3 可以看出硅铝摩尔比为 40 的分子筛 B 酸中心数虽然不是最大的,但是其所占的比例却是最大的。B 酸中心数及其所占比例越大,吸附在催化剂上物质的寿命越长,因此对二次反应(如异丙苯异构化生成正丙苯)越有利。Corma 等<sup>[8]</sup>认为 MCM-22 的硅铝摩尔比对产物中二异丙苯的选择性影响不大,而随着硅铝摩尔比的增大,丙烯齐聚物和正丙苯的摩尔分数也增大。与本文结果并不一致,其原因可能是 Corma 等<sup>[8]</sup>所选用的硅铝摩尔比的范围太大且数据点少( $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$  分别为 30 和 100,没有中间硅铝摩尔比的数据),不具有代表性。

在工业生产中,二异丙苯和三异丙苯可以与苯继续进行烷基转移反应,进而生成异丙苯,而正丙苯在后续反应中很难分离,所以在选择催化剂时,生成正丙苯的多少也是一个重要因素,从这方面考虑, $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 30$  的 MCM-22 分子筛倒是一种性能优良的催化剂。

### 3 结论

(1) 以硅酸为硅源,偏铝酸钠为铝源,六亚甲基亚胺为模板剂,采用动态水热晶化法,在硅铝摩尔比为 30~60 时,可以合成出比较纯的 MCM-22 分子筛。

(2) 随着硅铝摩尔比的增加,分子筛的 B 酸量逐渐增加,其在苯与丙烯烷基化反应中的催化活性也随之增强。

(3)  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$  为 40 时,苯与丙烯烷基化产物中异丙苯的选择性最好,产物中二异丙苯和三异丙苯的摩尔分数最低,但正丙苯的摩尔分数最高,这是该分子筛中 B 酸所占比例最大的缘故。

### 参 考 文 献

- [1] Rubin M K, Chu P. Composition of synthetic porous crystalline material, its synthesis and use [P]. USA Patent, 4954325. 1990
- [2] Corma A, Fornes V, Forni L, *et al.* 2,6-Di-Tert-Butyl-Pyridine as a probe molecule to measure external acidity of zeolites[J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 179(2): 451 - 458
- [3] Du H, Olson D H. Surface acidic properties of a HMCM-22 zeolites: collidine poisoning and hydrocarbon adsorption studies[J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 395 - 400
- [4] Meloni D, Laforge S, Martin D, *et al.* Acidic and catalytic properties of HMCM-22 zeolites. 1. Characterization of the acidity by pyridine adsorption[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 215: 55 - 66
- [5] Okumura K, Hashimoto M, Mimura T, *et al.* Acid properties and catalysis of MCM-22 with different Al concentrations[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 206(1): 23 - 28
- [6] Perego C, Amarilli S, Millini R, *et al.* Experimental and computational study of beta, ZSM-12, Y, mordenite and ERB-1 in cumene synthesis[J]. *Microporous Materials*, 1996(6): 395 - 404
- [7] 孟伟娟,陈标华,李英霞,等. BETA 和 MCM-22 沸石在丙烯与苯烷基化反应中的催化性能[J]. *石油学报(石油加工)*, 2003, 19(5): 47 - 52
- [8] Corma A, Martinez-Soria V, Schnoefeld E. 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
- [9] 袁忠勇,张怀彬,王敬中,等. 沸石分子筛 MCM-22 的合成与表征[J]. *石油学报*, 1998, 14(2): 28 - 31
- [10] Unverricht S, Hunger M, Ernst S. Zeolite MCM-22: Synthesis, de-alumination and structural characterization [J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1994, 84: 37 - 44
- [11] Corma A, Corell C, Forné V, *et al.* Infrared spectroscopy, thermoprogrammed desorption and nuclear magnetic resonance study of the acidity, structure, and stability of zeolite MCM-22[J]. *Zeolites*, 1995, 15: 576 - 582
- [12] He YJ, Nivarthi GS, Eder F, *et al.* Synthesis, characterization and catalytic activity of the pillared molecular sieve MCM-36 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 25: 207 - 224
- [13] Selli E, Forni L. Comparison between the surface acidity of solid catalysts determined by TPD and FTIR analysis of pre-adsorbed pyridine [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 31: 129 - 140

## Effects of $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ in MCM-22 acid properties and catalysis in alkylation of benzene with propylene

Cheng Liang<sup>1</sup> Li Ying-xia<sup>1</sup> Chen Biao-hua<sup>1</sup> Li Cheng-yue<sup>1</sup> Cao Gang<sup>2</sup>

(1. The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029; 2. Chemicals Division of Beijing Yanshan Petrochemical Co. Ltd, Beijing 102500, China)

**Abstract:** Molecular sieve with  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$  ratios of 20 ~ 60 were hydrothermally synthesized with hexamethylenimine used as template. The synthesized zeolites were characterized by XRD. The acidity properties of the synthesized zeolites were investigated by means of  $\text{NH}_3$ -TPD and Pyridine-IR. The catalytic performance of the synthesized zeolites was also studied in alkylation of benzene with propylene. The experimental results show that (1) MCM-22 molecular sieve can be synthesized as purer phase in  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$  from 30 to 60, (2) with increasing  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ , the Bronsted acid amount of MCM-22 molecular sieve is increased. The catalytic activity of MCM-22 molecular sieve is increased too, and (3) when the  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$  is equal to 40, the selectivity of cumene is the highest, and the amount of di-isopropylbenzene and tri-isopropylbenzene in cumene is the lowest, however, the amount of n-propylbenzene is the highest. The catalytic performance was correlated with the Bronsted acid amount and its proportion of MCM-22 molecular sieve.

**Key words:** MCM-22 molecular sieve;  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ; acid property; catalysis

(责任编辑 云志学)

## 下期预告

超重力法纳米肤色氧化锌的制备与表征  
 利用 PRP-6 树脂制备高纯度全反式番茄红素  
 聚天门冬氨酸高吸水性树脂吸水率测定方法的研究  
 mLLDPE/LDPE 共混物相结构的研究  
 相转移催化法合成羟丙基瓜尔胶  
 固液搅拌槽内近壁区液相速度研究  
 户用低功耗超声式热量表的研究  
 LiCl 水溶液垂直降膜吸收过程的实验与模拟  
 Ni/  $-\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上甲烷水蒸气重整本征动力学研究  
 烷基苯工艺条件的研究  
 改性纳米  $\text{CaCO}_3$  对 RTV 硅密封胶性能的影响  
 荷电水雾除尘过程中颗粒运动轨迹的数值模拟  
 聚苯乙烯/丙烯酸丁酯/纳米碳酸钙复合微粒的制备与表征  
 $\text{FeCl}_3$ - $\text{CO}_2$  体系改性活性炭的研究  
 $\text{TiO}_2$  对共沉淀法制备 Pd/  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  催化活性的影响  
 改性聚氨酯乳液在铁质文物保护中的应用  
 聚丙烯接枝乙烯醇结晶性能的研究  
 热致液晶聚酰胺的合成与表征  
 31P-NMR 技术考察 CD/ SF 5W/ 30 通用内燃机油中 ZDDP 在行车试验中的氧化降解机理  
 常规螺杆元件四面体间隙的拟合  
 一类块方法的稳定性  
 SCADA 系统在天然气管网中的应用

蔡意文等  
 王志华等  
 赵 颖等  
 吴 彤等  
 熊蓉春等  
 李良超等  
 李 晶等  
 王明华等  
 王金刚等  
 谢富胜等  
 汤志松等  
 袁 颖等  
 张雪琴等  
 杨娇萍等  
 刘 慷等  
 何海平等  
 谭 琳等  
 金秀洪等  
 杨 明等  
 刘 慧等  
 李建国等  
 郭 强等