

MWW 和 ITQ-2 沸石用於線性烷基苯合成之催化研究

嚴湘婷，蔡振章*

國立高雄大學應用化學系

*Email: tctsai@nuk.edu.tw

摘要

本研究旨在探討 MCM-22 沸石族群在線性烷基苯催化反應的表現，針對不同合成方式而得的 MCM-22、脫層程度不同的 ITQ-2 在催化上的表現；並改變反應操作條件（反應溫度、進料比例等）對沸石催化穩定度和產物選擇率的影響。依據文獻報導，在正丙基苯不均化催化反應中，可以由產物選擇性判斷沸石之孔道結構。本研究將藉由正丙基苯不均化催化反應，進行 MCM-22 沸石族群之孔洞結構鑑定。期能探討沸石在 LAB 反應之催化性能與沸石結構之關連性。

吾人成功合成出 MCM-22 以及不同脫層程度的 ITQ-2-1、ITQ-2-2、ITQ-2-3。正丙基苯不均化反應的結果顯示在脫層前的選擇性會偏向 10 圓環主導，隨著脫層程度加劇會漸趨於 12 圓環的催化選擇率結果。完全脫層的 ITQ-2-1 由於裸露在表面的半籠結構增加，有利於產物的擴散，因此表現出相當優秀的穩定性。

關鍵字：MWW、ITQ-2、線性烷基苯催化反應、正丙基苯不均化催化反應、半籠結構。

1 前言

苯和長烯烴烷化反應為一個重要的工業程序，製造之線性烷基苯（Linear alkylbenzene, 後簡稱 LAB）是一個關鍵性化學中間體，再以濃硫酸進行磺酸化合成線性烷基苯磺酸鈉（LAS），具強清潔力與環境友善性，為一種常用之主流清潔劑。在多種 LAS 異構物中，以二號取代的烷基苯具有最高之生物分解性。目前 LAB 製造程序絕大部分使用 HF 液體酸觸媒進行催化，具有強腐蝕性、高危險性、產生大量廢酸等環保問題。長久以來，清潔劑工業一直在尋求發展一種固體酸催化觸媒，得以改善目前 HF 生產程序的環保與工安問題。文獻報導多

種沸石在 LAB 合成反應具有優良之催化性能，沸石具有化學及熱穩定性、可回收再生等特質，相當有應用潛力。然而在 LAB 異相催化操作程序上，沸石觸媒普遍存在著容易失活、再生耗能等問題。因此，發展線性烷基化反應的研究方向在於改善催化穩定性。

一般在工業製程中廣泛應用不均化反應，利用芳香烴族化合物在酸性觸媒上進行烷基轉移，可以充分利用多餘的烷基苯，提煉出具更高附加價值的芳香族化合物，以解決市場供給不足的問題，這樣的生產結構能夠有效節約能源。由於不均化反應屬酸催化，沸石的酸性對催化活性影響至大，故也曾被用於鑑定酸性的方法^[1]；沸石的孔道結構也是影響催化結果的重要因素之一，Tsai 等人曾提出使用正丙基苯不均化反應來觀察孔道對反應機制的影響，同時也針對沸石的酸性、衰退、焦炭生成等問題進行研究^[15]。

MCM-22 前驅物 (IZA code MWW) 為 2D 沸石，意即平行空間連續重複的層狀結構，經由煅燒後可得到 3D 結構之 MCM-22，具有兩組互不相通的孔道系統，其中一組十圓環孔道（ $4.0 \times 5.9 \text{ \AA}$ ）以正弦曲狀貫穿整個骨架結構，另一組則是被十圓環窗口限制孔洞開口的十二超籠孔洞（ $7.1 \times 18.2 \text{ \AA}$ ），表面存在著十二圓環半籠結構（Hemisupercage）。MCM-22 是以六亞甲基亞胺（hexamethylenimine，後簡稱 HMI）做為結構導向劑，其合成的矽鋁比條件介於 15-70 之間，假若大於 70 則容易會有雜晶相生成^{[4],[3]}，在合成過程中大多需要鹼金屬（如鈉離子）做為平衡電荷的陽離子。MCM-22 的結晶度和表面積及微孔洞的關係甚大^[7]，矽鋁比、陽離子類型、HMI / SiO_2 、 OH^- / SiO_2 的比例都會影響 MCM-22 的結晶度和結晶速率^[16]。

另外，尚未煅燒除去模板前的 MCM-22 前驅物可以經由不同方式（如插層、脫層、層間柱化等）得到 ITQ-2^[5]

表 1: 材料編號和孔洞性質

	Delamination degree	V _{total} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² /g)	S _{meso} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)
MWW ^a		0.25	0.07	0.18	467.9	79.3	388.6
MWW-H ^b		0.5	0.36	0.14	461.5	294.6	167.0
MWW-C ^c		0.27	0.12	0.15	429.7	100.9	328.8
ITQ-2-1 ^a	High	0.78	0.73	0.05	772.9	656.3	116.6
ITQ-2-2 ^a	Medium	0.6	0.49	0.11	556.0	320.5	235.5
ITQ-2-3 ^a	Low	0.48	0.04	0.08	400.5	222.5	178.0

^a 以吾人合成之 MWW 前驅物做為原料經煅燒和脫層處理，Si / Al = 25。

^b 韓國浦項工科大学黃教授提供，Si / Al = 15。

^c 中國北京石化研究院所提供。

與 MCM-36^[13]等稱之為 MWW 沸石族群，具有不同孔洞結構及催化性質。近幾年，MWW 沸石族群在各類催化反應之特殊表現頗受到注目。

Olson 等人曾以大分子 2,4,6-三甲基吡啶 (0.7 nm) 對 MCM-22 進行化學吸附^[2]，2,4,6-三甲基吡啶僅會毒化 MCM-22 在表面的布朗斯特酸，且不會阻塞十圓環孔道的開口。Huang 等人以毒化後的 MCM-22 進行乙烯與苯的烷基化反應^[8]，但結果表現明顯失去活性，由此可證明乙烯與苯的烷基化反應大多都是在半籠結構中進行，半籠結構中對乙基苯的吸附結合能較低，不利於多重烷基化反應；另一方面，當反應時間 (Time on stream, TOS) 增長時，二乙基苯的反應結果會是間位漸多而鄰位漸少，主因是因為 MCM-22 裸露在外的半籠酸性影響而非孔洞選擇性所導致的結果。Laforge 等人以正庚烷轉化和間二甲苯轉化兩種反應來探討 MCM-22 不同孔道系統的焦炭生成^[9]，其中以半籠結構對於裂解和異構化反應都表現穩定，生成焦炭的速度是最慢的。Rigoreau 等人也曾以丙烯與苯的烷基化反應^[11]，證明半籠結構對烷基化反應的穩定性佳，同時預測若能夠增加 MCM-22 的表面積或是進行脫層使半籠結構增加的話，必定能夠改善反應的活性和延長衰退時間。

ITQ-2 是 MCM-22 經後處理脫層後的產物，經破壞的超籠結構會以半籠的形式大量暴露在沸石表面，致使介孔表面積會大幅增加 ($\geq 700 \text{ m}^2/\text{g}$)，沸石表面的烴基量會大幅增加^[6]，然而 ITQ-2 經高溫高鹼的後處理會對其酸性造成破壞，致使布朗斯特酸量下降^[5]。ITQ-2 在正癸烷裂解反應的產物分布可以推測半籠結構有利於產物擴散，因此多以液體產物為主^[6]；經間二甲苯的異構化反應^[5]的產物分布可以觀察到脫層後的 ITQ-2 產物分

布偏向 12 圓環結構主導，類似其他 12 圓環的沸石，如 Beta 或 Y；脫層後的 ITQ-2 對於催化反應的穩定性是有提升的^[10]，主要是歸因於暴露在表面的半籠結構有利於產物擴散的緣故。

過去的文獻探討線性烷基苯催化反應，多以 12 圓環的沸石為主，如 Mordenite、Beta、Y 等沸石，主要是因為 LAB 分子大，如 10 圓環沸石 ZSM-5 在線性烷基苯催化中則不見活性。MCM-22 為十圓環和十二圓環構成的沸石，其催化表現經文獻證實是相當的有潛力的，為充分了解 MCM-22 在線性烷基苯催化時十圓環孔道和十二圓環超籠、半籠所扮演的角色，本研究旨在探討三種不同來源之 MCM-22 及不同脫層程度的 ITQ-2 在 LAB 上的表現，配合正丙基苯不均化反應來觀察細微的孔道變化，以深入了解各材料的孔洞特質。

2 結果與討論

2.1 材料鑑定

MCM-22 的晶相特徵在 Mobil 專利^[14]定義有二：低角度 $2\theta = 8-10^\circ$ 有三根繞射峰，為沿著 c 軸排列的 (00l) 結晶面，另一個是屬於 (310) 結晶面、 $2\theta = 25.9^\circ$ 的主峰，由圖 1 的 XRD 繞射圖譜可以確認吾人成功合成出 MCM-22。

而脫層後的 ITQ-2 則失去 (00l) 的兩根繞射峰，是因為脫層後的 ITQ-2 已經喪失了沿著 c 軸空間上的排列順序；而主峰 (hk0) 的強度減弱、峰寬變寬則是對應於晶粒尺寸的縮小，但是仍保留此繞射峰就代表著 ITQ-2 在 ab 平面的十圓環孔道結構。

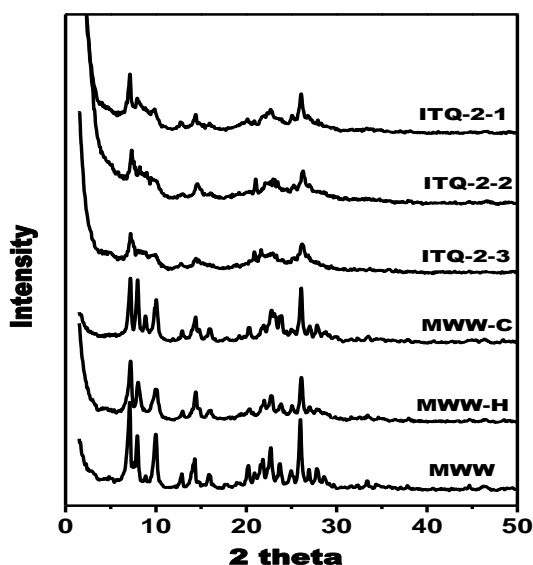


圖 1: 不同來源之 MWW 和 ITQ-2 系列之 X 光繞射圖譜

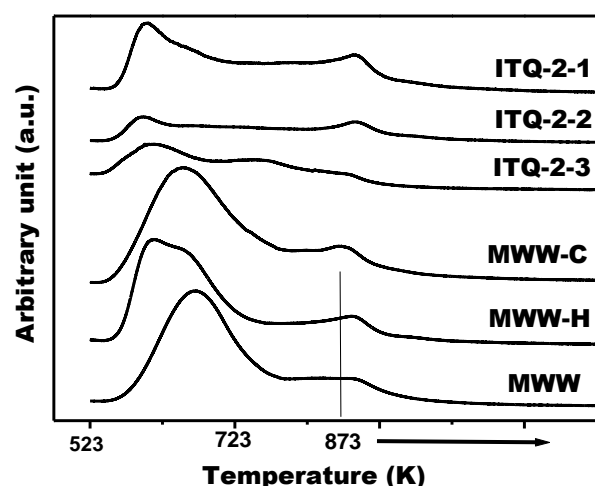


圖 2 不同來源之 MWW 和 ITQ-2 系列在 250°C 下吸附氮氣之氮氣程式升溫脫附圖。

表 1 詳列三種 MWW 和不同脫層程度之 ITQ-2。三個 MWW 樣品表面積相近，然而 MWW-H 在介孔表現上最為顯著，其介 / 微孔的表面積明顯大過另外兩項樣品，吾人所合成出的樣品則是以微孔分布為主。雖然同樣是 MCM-22，但不同的合成配方和手法也會造成孔洞性質上明顯的差異。

以超音波震盪的時間做為變數，製備三種不同脫層程度之 ITQ-2，其中 ITQ-2-1 是脫層程度最高的樣品，表面積大幅增加，且介孔孔體積和表面積性質表現明顯，而介孔性質依脫層程度下降而下降。

經氮氣脫附的溫度來測試觸媒的酸量和酸強度，結果如圖二所示。三種 MWW 都顯示出相似的酸量，經脫層處理後由於高溫高鹼的處理環境造成 ITQ-2 系列部分的脫鋁現象，致使酸量大幅降低。然而完全脫層的

ITQ-2-1 卻顯示了比另外兩種輕微脫層的 ITQ-2 更多的酸量，這或許可以歸因於 ITQ-2 經完全脫層後裸露在表面的烴基增加了氮氣吸附量。

2.2 正丙基苯不均化反應

在一般的均相觸媒催化反應中，芳香烴的不均化多屬於雙分子反應 (S_N2)，但是在高度激烈的反應條件下，則偏向單分子反應 (S_N1)^[12]；此兩種反應路徑亦可用於異相不均化反應中，反應路徑的選擇係取決於許多種參數，如反應物、產物及中間體的種類、沸石觸媒孔洞結構及性質、和反應操作條件等。

根據 Tsai 等人所發表的結果^[15]，Beta 和 Y 型等十二圓環的沸石選擇性類似，主要產物多為 Di-n-propylbenzene (*nnPB*)，十圓環孔道的 ZSM-5 則是 Diisopropylbenzene (*iiPB*) 和 *nnPB* 的產物量相當，Mordenite 的產物選擇率則介於中間，根據此種結果可以將沸石的孔道性質分為三類：一為 Beta 和 Y 型沸石等大孔道的沸石屬於雙分子反應，會以生成 *nnPB* 為主；二為 ZSM-5 等孔道較小的沸石屬於單分子反應，由於碳正離子中間體會快速達到平衡，使得 *nnPB* 和 *niPB* 表現相當；最後則是屬於 Mordenite 這類 *nnPB* 比例介於中間的混合型。

表 2 為吾人所合成之 MWW 和 ITQ-2 系列在正丙基苯不均化反應中所得的催化結果及產物分布。由轉化率來看，ITQ-2 的轉化率和二丙基苯 (Dipropylbenzene，簡稱 DPB) 都比 MWW 來得低，推測是因為酸性點的減少和半籠結構的增加，無立障的阻礙有利於更大的產物生成使得 DPB 的選擇性降低。

表 2: MWW 和 ITQ-2 系列在正丙基苯的催化結果和產物選擇性

	Product selectivity (%)		X_p (%) ^a	S_D ^b
	<i>nnPB</i>	<i>niPB</i>		
MWW	55	45	5.1	0.9
ITQ-2-1	51	49	2.4	0.8
ITQ-2-2	51	49	2.3	0.6
ITQ-2-3	61	39	3.2	0.7

^a 正丙基苯轉化率 $X_p = 100 - ((M), \text{wt}\%)_p$ ，其中 $((M), \text{wt}\%)_p$ 為產物所得之正丙基苯含量。

^b 對 DPB 的選擇率表示為： $S_D = \frac{2(|\text{DPB}, \text{wt}\%|_p / 162)}{X_p / 120}$ ，其中 (DPB wt%) 為 DPB 的產率。

MWW 在產物選擇性上和 Mordenite 類似，介在十圓環和十二圓環的選擇性表現，經完全脫層之後的 ITQ-2-1 在 *nn*PB 的選擇性明顯增加，可歸因於脫層後的半籠結構使得產物選擇性偏向十二圓環的催化性質。

2.3 線性烷基苯催化

將三種 MWW 沸石在苯和十二烯比例為 4 比 1 (代號為 R4)、在溫度 160°C、壓力 300 psi 的狀態下進行催化，催化結果如圖 2 所示，由轉化率可以看出外表面積較大的 MWW-H 在穩定性上有相對較好的表現，這樣的順序和氮氣吸附所得到的外表面積結果順序相仿。

MWW 對於 LAB 都有相當不錯的選擇率，大約分布在 92-98 %，對二號位的異構物 (2-LAB) 選擇率是在 50-55 %，雖然在 2-LAB 上的選擇率不如 MOR 來得高，但是 2-LAB 對後續磺酸化步驟的溶解度較低，相對的需要大量的溶劑才能夠進行反應；若以成本考量和產物選擇率計，MWW 在 2-LAB 的選擇率上屬於適中，是有應用潛力的。

圖 3 為 MWW 和脫層後的 ITQ-2 在線性烷基苯上的催化比較，經過脫層處理之後在介孔表現上都有增加，這樣的孔洞特質反應在催化穩定性上，其中以完全脫層之 ITQ-2-1 展現出相當優秀的催化穩定性。脫層後的 ITQ-2 系列在 LAB 選擇率略低於 MWW，但並不是相當顯著的差異，可以推測原本 MWW 的催化機制和 ITQ-2 相似，主要是經由表面的半籠結構進行催化，而這項推測經 2,4,6-三甲基吡啶的毒化實驗得到證實，經毒化後的 MWW 和 ITQ-2 皆喪失了催化能力，然而高溫高鹼的環境造成 ITQ-2 的去鋁，使得非預期的介孔洞生成，致使 LAB 選擇率降低。2-LAB 的選擇率上略低於 MWW，然而這項因素尚不能確定是因為大量暴露在表面的半籠或是其它因素所導致的結果。

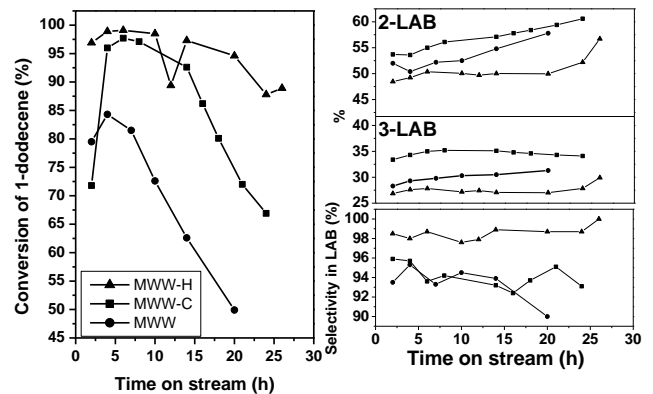


圖 3 不同來源之 MWW 在 160°C、300 psi、R4 進料下所得之催化轉化率、LAB 選擇率和異構物選擇率。

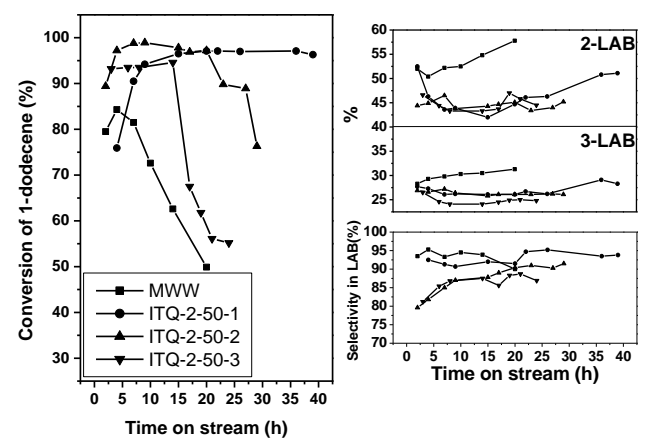


圖 4 MWW 和 ITQ-2 系列在 160°C、300 psi、R4 進料下所得之催化轉化率、LAB 選擇率和異構物選擇率。

3 結論

本文針對三種不同來源之 MWW 和不同脫層程度的 ITQ-2 進行催化探討。由正丙基苯不均化反應可以得知 MWW 的表現為十圓環和十二圓環的混合表現，經脫層後產物選擇性會偏向十二圓環的表現。MWW 經不同合成配方可以得到不同孔道分佈的，其中以 MWW-H 再借孔表現最為明顯。介孔表面積有利於 LAB 催化的穩定性，從 MWW-H 和 ITQ-2 系列的催化結果可以得到證實，最主要是因為裸露在表面的半籠結構有利於產物的擴散。

References

- [1] Benesi, H. A. "Relationship between catalytic activity and nature of acidity of the crystalline zeolites, mordenite and Y faujasite." *J. Catal.*, **8**, pp. 368-374, 1967
- [2] Cheng, J., T. Degnan, J. Beck, Y. Huang, et al. "A comparison of zeolites MCM-22, beta, and USY for liquid phase alkylation of benzene with ethylene." *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **121**, pp. 53-60, 1999
- [3] Cheng, M., D. Tan, X. Liu, X. Han, et al. "Effect of aluminum on the formation of zeolite MCM-22 and kenyaite." *Microporous and Mesoporous Materials*, **42**, pp. 307-316, 2001
- [4] Corma, A., C. Corell, J. Pérez-Pariente, J. Guil, et al. "Adsorption and catalytic properties of MCM-22: the influence of zeolite structure." *Zeolites*, **16**, pp. 7-14, 1996
- [5] Corma, A., V. Fornés, J. Guil, S. Pergher, et al. "Preparation, characterisation and catalytic activity of ITQ-2, a delaminated zeolite." *Micropor. Mesopor. Mater.*, **38**, pp. 301-309, 2000
- [6] Corma, A., V. Fornes, S. B. Pergher, T. L. M. Maesen, et al. "Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts." *Nature*, **396**, pp. 353-356, 1998
- [7] Delitala, C., M. Alba, A. Becerro, D. Delpiano, et al. "Synthesis of MCM-22 zeolites of different Si/Al ratio and their structural, morphological and textural characterisation." *Microporous and Mesoporous Materials*, **118**, pp. 1-10, 2009
- [8] Du, H. and D. H. Olson "Surface acidic properties of a HMCM-22 zeolite: Collidine poisoning and hydrocarbon adsorption studies." *J. Phys. Chem. B*, **106**, pp. 395-400, 2002
- [9] Laforge, S., D. Martin and M. Guisnet "m-Xylene transformation over H-MCM-22 zeolite. 2. Method for determining the catalytic role of the three different pore systems." *Micropor. Mesopor. Mater.*, **67**, pp. 235-244, 2004
- [10] Min, H.-K., M. B. Park and S. B. Hong "Methanol-to-olefin conversion over H-MCM-22 and H-ITQ-2 zeolites." *Journal of Catalysis*, **271**, pp. 186-194, 2010
- [11] Rigoreau, J., S. Laforge, N. S. Gnep and M. Guisnet "Alkylation of toluene with propene over H-MCM-22 zeolite. Location of the main and secondary reactions." *J. Catal.*, **236**, pp. 45-54, 2005
- [12] Roberts, R. M. and S. Roengsumran "Reorientation and transalkylation reactions of isotopically labeled toluene, ethylbenzene, and propylbenzene." *J. Org. Chem.*, **46**, pp. 3689-3695, 1981
- [13] Roth, W., C. Kresge, J. Vartuli, M. Leonowicz, et al. "MCM-36: The first pillared molecular sieve with zeolite properties." *Studies in Surface Science and Catalysis*, **94**, pp. 301-308, 1995
- [14] Rubin, M. K. "Composition of Synthetic Porous Crystalline Material, Its Synthesis and Use." *U.S. Patent*, **49454325**, pp., 1990
- [15] Tsai, T. C. and I. Wang "Disproportionation Mechanism Study of Probing by n-Propylbenzene." *J. Catal.*, **133**, pp. 136-145, 1992
- [16] Wu, Y., X. Ren, Y. Lu and J. Wang "Crystallization and morphology of zeolite MCM-22 influenced by various conditions in the static hydrothermal synthesis." *Microporous and Mesoporous Materials*, **112**, pp. 138-146, 2008