

MSE分子筛的合成进展

汪晓淑*, 许铂文, 王月霞

浙江师范大学含氟新材料研究所, 浙江 金华

收稿日期: 2023年2月24日; 录用日期: 2023年3月22日; 发布日期: 2023年3月29日

摘要

MSE分子筛的合成方法主要包括后处理合成法、水蒸气辅助晶化法、晶种法和转晶法。对MSE进行改性可以调整分子筛的结构及性质。本文总结了MSE分子筛的合成方法及其改性方法。

关键词

MSE, 分子筛, 合成, 改性

Progress in Synthesis of MSE

Xiaoshu Wang*, Bowen Xu, Yuexia Wang

Institute of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Feb. 24th, 2023; accepted: Mar. 22nd, 2023; published: Mar. 29th, 2023

Abstract

The synthesis methods of MSE molecular sieve mainly include post-treatment synthesis method, steam assisted crystallization method, seed method and transcrystallization method. The structure and properties of the molecular sieve can be adjusted by modifying MSE. The synthesis and modification of MSE molecular sieve are summarized in this paper.

Keywords

MSE, Zeolite, Synthesis, Modification

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

*通讯作者。

文章引用: 汪晓淑, 许铂文, 王月霞. MSE 分子筛的合成进展[J]. 材料科学, 2023, 13(3): 224-230.

DOI: 10.12677/ms.2023.133026

1. 引言

随着环境问题日益严重, 美国化学会提出了“绿色化学”的概念, 主张应用化学技术和方法, 一方面减少或停止使用威胁人类和环境的化学物质, 另一方面试图将加入化学反应体系的反应物全部转化为目标产物, 不产生任何副产物和废物从而实现“零排放” [1]。为了实现这一目标, 研究人员将越来越多的研究重点放在催化剂上, 而沸石分子筛作为催化剂的重要成员之一, 也在越来越多的领域发挥着它的作用。20 世纪 80 年代, Taramasso [2]首次合成钛硅分子筛 TS-1, 使传统氧化工艺绿色化成为可能, 将分子筛的应用从固体酸催化扩展到液相选择性催化氧化。杂原子分子筛就是在这个新时期发展起来的。杂原子分子筛是骨架中含有过渡金属元素或主族元素的沸石分子筛。在保留沸石分子筛本身的特殊孔隙结构的同时, 将金属原子本身的特殊性质应用到催化反应中, 使反应朝着人们想象的方向发展。由 TS-1 和 H_2O_2 组成的催化氧化体系已成功应用于小分子底物的氧化反应, 在烯烃环氧化、苯酚羟基化、酮氨基肟化等液相反应体系中表现出较高的催化活性[3] [4]。目前 TS-1 已作为催化剂用于各种化学中间体的工业生产, 包括醛酮氨氧化[5] [6] [7]、噻吩类[8]、烯烃环氧化[9] [10] [11]、苯或苯酚羟基化[12]、烷烃类[13] [14] [15]、醇类[16]、胺类[17] [18]等(如图 1 所示), 具有良好的绿色催化价值。但是由于 TS-1 分子筛的十元环孔道孔径相对较小, 当反应底物的分子体积较大时, 扩散会受到限制, 这使得 TS-1 难以在大尺寸底物的液相氧化反应中发挥作用。因此, 开发和应用更大孔径的钛硅分子筛已成为研究思路之一。

MSE 为硅铝分子筛, 该分子筛的合成最早由 Mobil 公司报道, 其独特的酸催化性能使 MSE 分子筛可被有效地运用于芳烃的烷基化反应、乙苯的歧化反应、正构烷烃的双功能异构化和烷烃裂解制丙烯等反应。如图 2 所示, MSE 分子筛中包含一套直行的十二元环孔道及两套独立的十元环孔道, 并且骨架中还存在一套 18×12 元环的超笼, 该超笼与十元环连接[19]。

同时, 由于其优异的三维孔道结构, 研究者们开始对该结构的钛硅分子筛进行了探索。Kubota 首次成功报道了通过后处理合成法合成 Ti-MSE 分子筛, 即通过对 MSE 硅铝分子筛进行酸洗脱铝后进行四氯

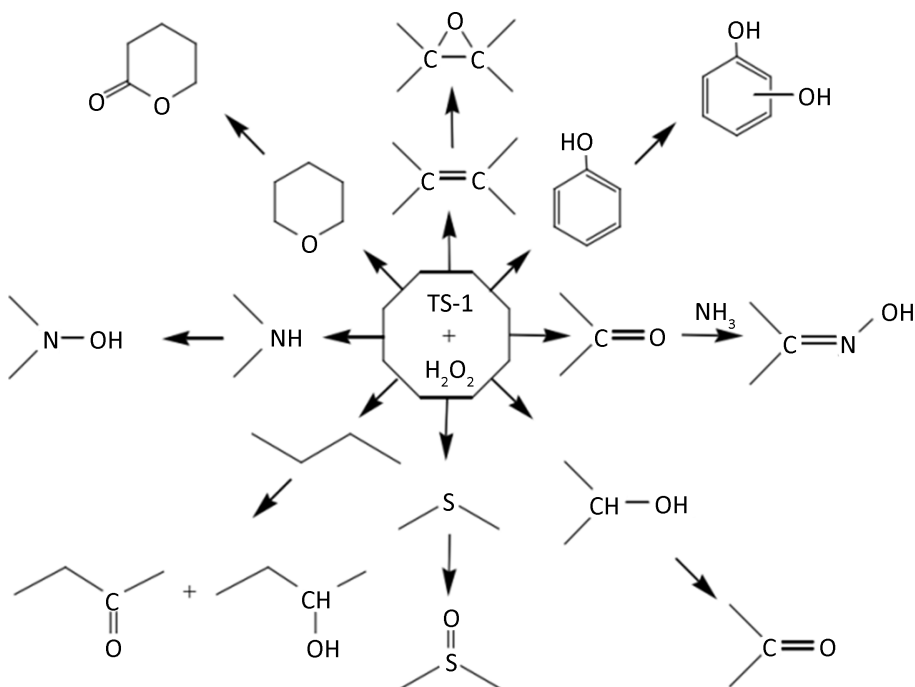


Figure 1. Selective oxidation reactions catalyzed by the TS-1/ H_2O_2 system

图 1. TS-1/ H_2O_2 体系下催化的液相选择性氧化反应

化钛气相补钛, 并发现 Ti-MSE 在正己烯的环氧化反应和苯酚的羟化反应中的活性体现出可以媲美 Ti-MWW 和 TS-1 分子筛的优异的催化性能[20]。到目前为止, 高活性 Ti-MSE 只能由 MSE 型铝硅酸盐或硅酸盐通过后合成方法制备, 包括脱铝和同晶 Ti 插入。Ti-MSE 的直接水热合成是困难的, 因为在合成凝胶中作为矿化剂构建 MSE 结构所需的大量 Na^+ 和 K^+ 离子阻碍了 Ti 引入框架。因此优化合成 MSE 分子筛的方案是具有重要意义的, 本文总结了目前合成 MSE 分子筛的方法及其改性方法。

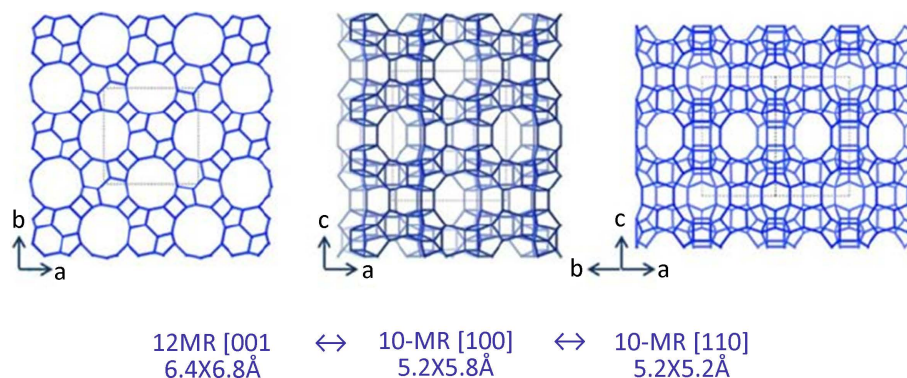


Figure 2. Channel and pore structures of MSE topology
图 2. MSE 型分子筛的孔道结构图

2. 合成方法

MSE 分子筛的合成方法主要包括后处理合成法、水蒸气辅助晶化法、晶种法和转晶法。

2.1. 后处理合成法

MSE 的合成最早由 Mobil 公司[21]报道, 是至今仍使用的最经典的合成方法。以 N,N,N',N'-四乙基-外, 外-二环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-联四氢吡咯二碘铵盐($\text{TEBOP}^{2+}(\Gamma)_2$)为模板剂, 从无定形硅铝源出发, 并外加氢氧化钾作为矿化剂, 在高温下水热晶化得到, 合成配比为 $1.0 \text{ SiO}_2:0.1 \text{ TEBOP}^{2+}(\Gamma)_2:0.375 \text{ KOH}:0.1 \text{ Al}(\text{OH})_3:30 \text{ H}_2\text{O}$ 。其中, 模板剂的合成工艺较为复杂, 需以双二环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐(BOTD)为原料, 通过酰胺化、羰基还原、季铵盐化三步反应制备[22], 模板剂制备流程图如下图 3 所示。

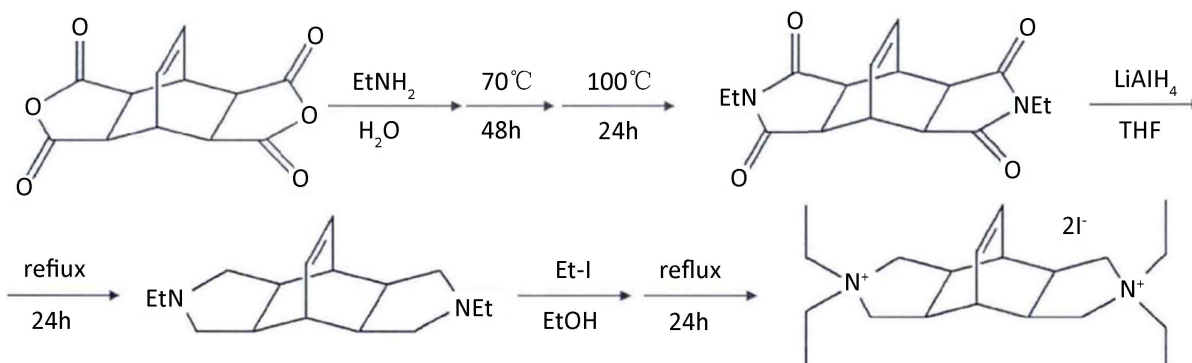


Figure 3. Synthesis route of organic structure-directing agent of MSE zeolite
图 3. MSE 分子筛的有机结构导向剂的合成路线

此外, MSE 合成的比例范围较窄, Si/Al 需要限制在 9~12 之间, K/Si 则需要限制在 0.375, 配比改变容易产生杂相如 *BEA, MOR, MTW 等, 这也可能是由于 MSE 与上述杂相分子筛具有相同的结构单

元。此外，MSE 的晶化时间较长，需要 16 天之久。由此可见，MSE 的合成条件苛刻且耗时，大规模合成和广泛使用依然存在很大的挑战[23] [24]。

2.2. 水蒸气辅助晶化法

水蒸气辅助晶化法是将硅源、铝源、模板剂等形成的凝胶，利用带小反应器的大反应器放置在小反应器的内槽中，向大槽中加水，形成蒸汽辅助结晶装置，进行样品合成[25] [26]，如图 4 所示。合成步骤包括：首先合成结构导向剂 $\text{TEBOP}^{2+}(\Gamma)_2$ ，接着使用阴离子交换树脂进行离子交换得到氢氧型的模板剂 $\text{TEBOP}^{2+}(\text{OH})_2$ ，以 Na^+ 为矿化剂，干胶配比为 1.0 SiO_2 :0.1 $\text{TEBOP}^{2+}(\text{OH})_2$:0.15 NaOH ，干胶体系加入的水量为 2.0 g/g(dry-gel)，150°C 晶化 5 天即可得到产物 YNU-2P。通过核磁硅谱分析发现，YNU-2P 样品中含有大量的 Q^3 硅物种， Q^3/Q^4 可达到 0.8，证明样品中存在大量三配位的硅物种，即存在大量的缺陷位，导致在后续焙烧除去模板剂过程中分子筛骨架极易坍塌。为解决这一问题，Kubota 等人使用硅酸甲酯在 170°C 水热条件下对 YNU-2P 进行硅烷化处理 24 h，将硅原子补入缺陷位，使得焙烧除去模板剂的过程中分子筛骨架的稳定性，成功得到骨架结构稳定的 MSE 拓扑结构分子筛新成员 YNU-2 [24]。

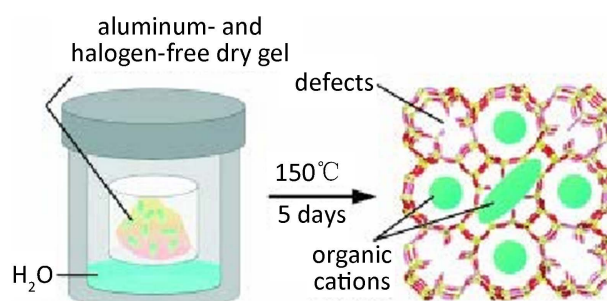


Figure 4. Synthesis route of YNU-2P zeolite
图 4. YNU-2P 分子筛的合成路线

2.3. 晶种法

使用合成复杂的模板剂的问题仍有待解决。Kubota 等人证明了种子辅助无模板系统的可行性。通过添加 10% 焙烧过的 MCM-68 作为晶种，结晶时间可缩短至 2 天，而产物产率低至 20%。2014 年，Okubo 课题组[27]首次从无定形硅铝源出发，在无模板剂体系中通过晶种法得到了 MSE 分子筛，最终产物被命名为 $\text{MSE}_{\text{OSDAF}}$ ，Si/Al 比为 6.7。在晶种法合成过程中容易产生 MOR 杂相，作者在合成体系中同时加入 Na^+ 和 K^+ 后可以抑制 MOR 相的生成。由于晶种的引入，一方面引导了无定形硅铝源向 MSE 结构晶化，另一方面缩短了从无定形硅铝源到分子筛晶体的成核时间，因此总合成时间仅为 45 h。种子法合成 MSE 分子筛成功克服了模板剂复杂、价格昂贵的缺点，但也存在一些问题：最终产品收率只有 20%，这意味着大量的硅源没有参与分子筛的结晶。此外，该材料骨架结构不够稳定，在硝酸溶液中高温处理会导致材料结构坍塌。在后续的研究中，Kubota 等人[28]通过水蒸气处理成功地稳固了 $\text{MSE}_{\text{OSDAF}}$ 的骨架结构，对其酸洗处理至 Si/Al 比为 70 时依旧具有完整的骨架结构，为后续酸催化反应奠定了良好的基础[24]。此外，Moscoso 等人获得了一种使用简单模板剂二甲基二丙基氢氧化铵(DMDPAOH)合成 MSE 型铝硅酸盐 UZM-35 的方法的专利，添加合成 MCM-68 (相对于二氧化硅源为 10%) 可将结晶期从 7 天缩短至 4 天，并获得 70% 的最大产率。

晶种法可避免使用 N,N,N',N'-四乙基-外，外-二环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-联四氢吡咯二碘铵盐 ($\text{TEBOP}^{2+}(\Gamma)_2$) 为模板剂，大大降低了合成 MSE 分子筛的难度，仅需焙烧过的 MSE 分子筛作为晶种，但该法合成分子筛的产率较低，无法做到百分之百，还需进一步深入研究。

2.4. 转晶法

沸石间转化是一种有效的合成策略, 因为与传统的水热合成相比, 它可以缩短结晶时间、减少模板剂剂量并扩大组成范围。值得注意的是, 成功的相转化主要取决于母体分子筛和目标分子筛之间的结构相似性。此外, 具有目标分子筛结构的晶种可以促进相变。考虑到 Beta 和 MSE 拓扑结构之间的高度结构相似性, 具有相同的二级结构单元 mor、bea 和 mtw, 以及在 MSE 合成中 Beta 作为亚稳态相的存在, Beta 可以通过分子筛间转化制备 MSE 的潜在母体分子筛。

Inagaki 等人[29]以 FAU 硅铝分子筛为母体, 通过转晶法得到了富铝的 MSE 结构分子筛。作者在 MSE 的经典合成方法中保持了模板剂 $\text{TEBOP}^{2+}(\Gamma)_2$ 以及 KOH 的用量, 使用 Si/Al 比不同的 FAU 为母体为硅铝源, 添加 5 wt.% 的 MSE 晶种(以 FAU 母体的质量计算), 并考察了水量。最终在使用 Si/Al 比为 6.7 的 FAU 母体, $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ 为 30 的条件下合成了 Si/Al 比为 7 的 MSE 结构的分子筛, 整个合成周期从经典方法所用的 16 天缩短至 5 天, 最高收率可达 92%。最近, Sogukkanli 等人[30]利用模板剂四乙基氢氧化铵 (TEAOH) 代替 $\text{TEBOP}^{2+}(\Gamma)_2$ 成功合成了 MSE 结构的分子筛。在合成过程中, 先将含有 K^+ 和 Na^+ 两种碱金属离子、模板剂、硅铝源的凝胶置于 80°C 老化, 24 h 后开釜加入以经典方法合成的 MSE 分子筛晶种, 再置于 160°C 烘箱晶化七天得到产物[24]。

3. Ti-MSE 的改性

为了满足不同的反应需求, 可以对 Ti-MSE 进行改性调整分子筛的结构及性质。2018 年, Hao H 等人[31] [32]通过 NH_4OH 水溶液和 H_2O_2 微波对脱铝的 MSE 分子筛进行处理, 成功引入晶内介孔, 并将介孔 MSE 分子筛应用到间二甲苯异构化反应中, 表现出良好的催化活性。2021 年, Zhang Y [32] [33]采用酸处理和碱处理相结合的方式在 MSE 型微孔分子筛中引入介孔来构建多级孔 MSE 型钛硅分子筛, 并将其应用到苯酚羟基化中, 表现出良好的催化活性。

4. 结论

Ti-MSE 分子筛以其独特的孔道结构在催化氧化反应中表现出优异的催化性能, 并且在一些反应中表现出优于 TS-1 的活性。但是 Ti-MSE 分子筛的合成仍存在一些问题。后处理合成法是合成 Ti-MSE 分子筛最常用、最经典的方法, 但是存在合成周期较长和合成原料昂贵等问题。因此还需对 MSE 型钛硅分子筛的合成进行后续研究。虽然通过改性能提高 Ti-MSE 分子筛的催化性能, 但往往合成步骤比较繁琐。因此, 绿色、高效 Ti-MSE 分子筛的合成方法仍是科研人员关注的焦点。

参考文献

- [1] 方陵生. 绿色化学之路[J]. 科学 24 小时, 2016(11): 26-29.
- [2] Taramasso, M.P.G. and Notari, B. (1983) Preparation of Porous Crystalline Synthetic Material Comprised of Silicon and Titanium Oxides. United States Patent 4410501.
- [3] Perego, C., Carati, A., Ingallina, P., et al. (2001) Production of Titanium Containing Molecular Sieves and Their Application in Catalysis. *Applied Catalysis A: General*, **221**, 63-72. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00797-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00797-9)
- [4] Thangaraj, A., Kumar, R. and Ratnasamy, P. (1991) Catalytic Properties of Crystalline Titanium Silicalites. II, Hydroxylation of Phenol with Hydrogen Peroxide over TS-1 Zeolites. *Journal of Catalysis*, **131**, 294-297. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90347-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90347-7)
- [5] Dal, P.L., Fornasari, G. and Monti, T. (2002) TS-1 Catalytic Mechanism in Cyclohexanone Oxime Production. *Catalysis Communications*, **3**, 369-375. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(02\)00145-0](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(02)00145-0)
- [6] Li, Z., Chen, R., Xing, W., et al. (2010) Continuous Acetone Ammoximation over TS-1 in Atubular Membrane Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **49**, 6309-6316. <https://doi.org/10.1021/ie901912e>
- [7] Zecchina, A., Bordiga, S., Lamberti, C., et al. (1996) Structural Characterization of Ti Centres in Ti-Silicalite and

- Reaction Mechanisms in Cyclohexanone Ammoximation. *Catalysis Today*, **32**, 97-106. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00075-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00075-2)
- [8] Kong, L., Li, G. and Wang, X. (2004) Mild Oxidation of Thiophene over TS-1/H₂O₂. *Catalysis Today*, **93**, 341-345. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.016>
- [9] Gleeson, D., Sankar, G., Catlow, C.R.A., *et al.* (2000) The Architecture of Catalytically Active Centers in Titanosilicate (TS-1) and Related Selective-Oxidation Catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2**, 4812-4817. <https://doi.org/10.1039/b005780k>
- [10] Jiao, W., He, Y., Li, J., *et al.* (2015) Ti-rich TS-1: A Highly Active Catalyst for Epoxidation of Methallyl Chloride to 2-Methyl Epichlorohydrin. *Applied Catalysis A—General*, **491**, 78-85. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.030>
- [11] Hutchings, G.J., Lee, D.F. and Minihan, A.R. (1995) Epoxidation of Allyl Alcohol to Glycidol Using Titanium Silicalite TS-1: Effect of the Method of Preparation. *Catalysis Letters*, **33**, 369-385. <https://doi.org/10.1007/BF00814239>
- [12] Tuel, A., Moussa, K.S., Taarit, Y.B., *et al.* (1991) Hydroxylation of Phenol over TS-1: Surface and Solvent Effects. *Journal of Molecular Catalysis*, **68**, 45-52. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(91\)80060-G](https://doi.org/10.1016/0304-5102(91)80060-G)
- [13] Clerici, M.G. (1991) Oxidation of Saturated Hydrocarbons with Hydrogen Peroxide, Catalysed by Titanium Silicalite. *Applied Catalysis*, **68**, 249-261. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)84106-8](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84106-8)
- [14] Spinace, E.V., Pastore, H.O. and Schuchardt, U. (1995) Cyclohexane Oxidation Catalyzed by Titanium Silicalite (TS-1): Overoxidation and Comparison with Other Oxidation Systems. *Journal of Catalysis*, **157**, 631-635. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1328>
- [15] Schuster, W., Niederer, J.P. and Hoelderich, W.F. (2001) The Gas Phase Oxidative Dehydrogenation of Propane over TS-1. *Applied Catalysis A: General*, **209**, 131-143. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00749-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00749-3)
- [16] Maspero, F. and Romano, U. (1994) Oxidation of Alcohols with H₂O₂ Catalyzed by Titanium Silicalite-1. *Journal of Catalysis*, **146**, 476-482. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1085>
- [17] Reddy, J.S. and Jacobs, P.A. (1996) Selective Oxidation of Secondary Amines over Titanium Silicalite Molecular Sieves, TS-1 and TS-2. *Catalysis Letters*, **37**, 213-216. <https://doi.org/10.1007/BF00807756>
- [18] Gontier, S. and Tuel, A. (1994) Oxidation of Aniline over TS-1, the Titanium Substituted Silicalite-1. *Applied Catalysis A: General*, **118**, 173-186. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)80312-9](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)80312-9)
- [19] Zeolite Framework Types. http://europa.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php
- [20] 殷剑雍. Ti-MSE 分子筛的制备、化学改性及其催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 华东师范大学, 2019.
- [21] Shibata, T., Suzuki, S., Kawagoe, H., Komura, K., *et al.* (2008) Synthesis Investigation on MCM-68 Zeolite with MSE Topology and Its Application for Shape-Selective Alkylation of Biphenyl. *Microporous and Mesoporous Materials*, **116**, 216-226. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.04.006>
- [22] Calabro, D.C., Cheng, J.C., Crane, R.A., *et al.* (2000) Synthetic Porous Crystalline MCM-68, Its Synthesis and Use. US.6049018.
- [23] Dorset, D., Weston, S., Dhingra, S., *et al.* (2006) Crystal Structure of Zeolite MCM-68: A New Three-Dimensional Framework with Large Pores. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 2045-2050. <https://doi.org/10.1021/jp0565352>
- [24] 颜佳颖. MWW 和 MSE 结构钛硅分子筛的后处理合成及催化性能[D]: [硕士学位论文]. 上海: 华东师范大学, 2017: 50-80.
- [25] Koyama, Y., Ikeda, T., Tatsumi, T., *et al.* (2008) A Multi-Dimensional Microporous Silicate That Is Isomorphous to Zeolite MCM-68. *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 1042-1046. <https://doi.org/10.1002/anie.200704222>
- [26] Ikeda, T., Inagaki, S., Hanaoka, T., *et al.* (2010) Investigation of Si Atom Migration in the Framework of MSE-Type Zeolite YNU-2. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 19641-19648. <https://doi.org/10.1021/jp1079586>
- [27] Kubota, Y., Itabashi, K., Inagaki, S., *et al.* (2014) Effective Fabrication of Catalysts from Large-Pore, Multidimensional Zeolites Synthesized without Using Organic Structure-Directing Agents. *Chemistry of Materials*, **26**, 1250-1259. <https://doi.org/10.1021/cm403797j>
- [28] Kubota, Y., Inagaki, S., Nishita, Y., *et al.* (2015) Remarkable Enhancement of Catalytic Activity and Selectivity of MSE-Type Zeolite by Post-Synthetic Modification. *Catalysis Today*, **243**, 85-91. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.06.039>
- [29] Inagaki, S., Tsuboi, Y., Nishita, Y., *et al.* (2013) Rapid Synthesis of an Aluminum-Rich MSE-Type Zeolite by the Hydrothermal Conversion of an FAU-Type Zeolite. *Chemistry—A European Journal*, **19**, 7780-7786. <https://doi.org/10.1002/chem.201300125>
- [30] Sogukkanli, S., Iyoki, K., Elangovan, S.P., *et al.* (2017) Rational Seed-Directed Synthesis of MSE-Type Zeolites Using a Simple Organic Structure-Directing Agent by Extending the Composite Building Unit Hypothesis. *Microporous and*

Mesoporous Materials, **245**, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.073>

- [31] Hao, H., Chang, Y., Yu, W., *et al.* (2018) Hierarchical Porous MCM-68 Zeolites: Synthesis, Characterization and Catalytic Performance in m-Xylene Isomerization. *Microporous and Mesoporous Materials*, **263**, 135-141. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.12.009>
- [32] 张阳. MSE 型杂原子分子筛的设计合成及其催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 金华: 浙江师范大学, 2021.
- [33] Zang, Y., Huo, Y., Tang, K., *et al.* (2021) Role of the Pore-Opening Structure and Hydrophobicity of Stannosilicate Zeolites in Baeyer-Villiger Oxidation. *Journal of Catalysis*, **394**, 8-17. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.12.003>