

微孔-介孔复合结构分子筛的研究新进展

宋春敏, 阎子峰*

(中国石油大学 重质油加工国家重点实验室及 CNPC 催化重点实验室, 山东 东营 257061)

关键词: 复合分子筛; 介孔分子筛; 纳米组装法; 附晶生长法; 硬模板

中图分类号: O643.3 文献标识码: A

微孔分子筛是现代石油工业中重要的择形催化剂, 具有均匀发达的微孔结构、酸性强和水热稳定性好的特点, 已在许多领域得到广泛应用. 但由于其孔径较小, 大分子进入孔道困难, 同时扩散阻力较大, 在其孔腔内形成的大分子不能快速逸出, 从而大大限制了其在大分子催化转化中的应用. 而介孔分子筛可以弥补微孔分子筛的不足, 为大分子反应提供有利的空间构型. 但介孔分子筛的酸强度不够, 且水热稳定性较差, 同样限制了其应用范围, 因此, 人们希望结合微孔与介孔分子筛各自的优势得到复合结构分子筛. 目前的研究主要集中于两种类型的材料: 一类是强酸性的具有沸石型孔壁结构的介孔复合材料; 还有一类是具有微孔-介孔的分子筛复合模式.

研究表明, 通过不同的合成方法和不同的模板剂就能合成出既有介孔又有微孔的复合分子筛, 使其既有强酸位又有弱酸位, 可以预期这类新催化材料在强酸参与下的大分子催化反应中具有明显的优势. 本文重点介绍了近年来复合分子筛的合成进展, 并对其应用进行了展望.

1 原位合成法

原位合成法包括采用软模板和硬模板的两种合成方法.

1.1 软模板法

原位合成的软模板法指在同一反应体系中生成微孔和介孔两种分子筛材料, 又可分为单模板法和双模板法. 单模板合成法是指合成体系中只有一种有机模板剂, 通过调节合适的合成条件得到复合分

子筛. 如 Kloetstra 等^[1]在合成 MCM-41 的过程中, 发现其配比为 $15\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 9\text{Na}_2\text{O} : 5.7\text{CT-MACl} : 720\text{H}_2\text{O}$ 时可同时生成八面沸石 FAU 和介孔分子筛 MCM-41, 得到 MCM-41/FAU 复合分子筛. 如将该复合材料用于减压蜡油 (VGO) 的裂化反应, 虽然其转化率比 USY 约低 10%, 但在相同转化率下复合材料显示出较高的汽油选择性, 且焦炭产率较低, 表明复合材料对重馏分的裂化具有相对较高的选择性.

采用不同的表面活性剂, 在同一体系中也可原位合成复合分子筛. Beck 等^[2]在采用表面活性剂烷基三甲基溴化铵 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ ($n = 6, 8, 10, 12, 14, 16$) 作为结构导向剂或模板剂的合成过程中, 发现烷基链的长度可以控制形成微孔或介孔材料. 双模板合成法一般采用大分子表面活性剂作为合成介孔分子筛的模板, 小分子表面活性剂作为合成微孔分子筛的模板, 两种模板可同时加入也可分步加入. 如 Karlsson 等^[3]利用混合模板剂 $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ 和 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$, 原位合成了具有微孔-介孔结构的 MFI/MCM-41 复合材料, 最终产物中 MCM-41 和 MFI 的相对量可由二模板剂的比例和温度来控制. 当二模板剂重量比为 $\text{C}_6 : \text{C}_{14} = 3 : 1$, 在 $175\text{ }^\circ\text{C}$ 晶化 5 d, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 晶化 5 d, 所得样品的 XRD 谱图显示介孔衍射峰和微孔 MFI 型结构的衍射峰. 扫描电镜 SEM 照片可观察到 MFI 和 MCM-41 的聚集体, 以及 MFI 部分嵌入 MCM-41 聚集体中, 同时 MFI 结晶物表面被 MCM-41 薄层部分覆盖. 这类复合材料可能对分子大小不同的反应物同时参与的反应有比较好的活性.

收稿日期: 2007-06-12; 修回日期: 2007-07-18.

作者简介: 宋春敏, 女, 生于 1965 年, 博士. Tel: 0546-8391325; E-mail: songchunmin36@163.com.

1.2 硬模板法

复合材料合成中尤其引人注目的是采用各种形式的碳作为硬模板得到含介孔的纳米尺度沸石, 可作为模板的碳源有: 碳黑、碳纳米管、碳纤维、碳气凝胶以及碳分子筛等. 如 Jacobsen 等^[4~7]采用限制空间合成的方法, 在碳黑的孔体系中生长沸石晶体而得到可控制晶体尺寸在 7 ~ 75 nm 的 ZSM-5 沸石、Beta 沸石等, 且沸石晶粒间有附加的介孔. 其后又采用碳纳米管合成了含介孔的沸石单晶^[8], 并探讨了不同碳源和合成条件对产生的介孔的影响^[9]. 表征发现, 纳米尺度的 ZSM-5 与微米级的具有相同的酸量, 但与微米级的相比, 纳米尺度的沸石具有大的外表面积, 可减小扩散路径的长度, 因此在催化应用上更具有吸引力.

Garcia-Martinez 等^[10]也考察了不同碳源合成的复合材料, 研究了不同碳源上沸石层的生长, 指出碳源表面氧基团的存在是沸石生长所必需的, 且沸石层的厚度可通过合成条件方便的控制, 沸石/碳的复合物燃烧之后可产生纯的沸石 hollow 管, 而所得沸石有利于气体扩散速率的提高. Pinnavaia 等采用 colloid-imprinted 碳作为模板制备出含介孔的纳米尺度(大于 10 nm)的 ZSM-5^[11], 并且可通过模板的孔径来调变得到的 ZSM-5 纳米微粒的大小, 以优化沸石的催化反应性能. Kaneko 等采用碳气凝胶作为模板合成含 11 nm 介孔的 ZSM-5 单体^[12], 而 Holland 等^[13]采用双模板方法制得微孔/大孔沸石, 这类材料中存在丰富的大孔, 对解决扩散阻力较大的反应中的传质问题可能会有显著功效, 同时, 大孔孔壁是由晶化的微孔沸石构成, 因此具有较好的水热稳定性及反应择形性. 但以上各方法引入的孔道都偏大, 从催化的观点来看, 具有较小的介孔以及介于微孔与介孔之间的次级孔道体系的分子筛更具吸引力. 因此, Ryoo 课题组的 Sakthivel 等^[14]采用介孔碳 CMK-1 和 CMK-3 作为硬模板合成介孔材料, Mokaya 课题组的 Yang 等^[15]也采用硬模板的方法合成了具有均匀超微孔结构的复合分子筛 ZSM-5. 首先采用介孔材料 SBA-15 作为硬模板合成介孔碳 CMK-3, 然后再以介孔碳 CMK-3 作为硬模板合成介孔的 ZSM-5. 得到的介孔材料的孔体系可简单的通过调变介孔碳的性质来达到, 以使其包括微孔、超微孔/小的介孔、大的介孔, 并且得到的超微孔(约 2 nm)的孔道是水热稳定的, 样品的酸性与相同 Al 含量的传统的 ZSM-5 相当. 这可以说是该

领域的最新成果. 这些具有多级孔道体系和纳米晶体的沸石材料可改善扩散性能, 对作为催化剂和吸附剂的分子筛来说提高沸石内的传质速率是人们所希望的.

2 后合成法

后合成法是指在复合分子筛合成之前, 微孔或介孔分子筛至少有一种已经合成, 可以分为附晶生长法和孔壁晶化法两种.

2.1 附晶生长法

Kloetstra 等^[1]在原位合成 MCM-41/FAU 的同时亦进行了附晶生长的研究. 将预制的 NaY 或 NaX 用十六烷基三甲基氯化铵(CTMACl)溶液进行离子交换, 使其表面的部分 Na^+ 被 CTMA^+ 取代, 然后与新制备的 MCM-41 凝胶混合, 晶化即得 FAU/MCM-41 复合分子筛. 对于这类复合材料, 可使重质油(长链烷烃)的裂化在介孔分子筛空腔的活性位进行, 而中间产物(较小的烷烃)的裂化可在微孔沸石孔道内的活性位进行, 从而在一定程度上达到定向设计和合成分子筛材料, 这无疑具有很大的潜在工业应用价值, 尤其对重油的裂化具有重要意义. 由透射电镜(TEM)图像可知, FAU 沸石的表面覆盖了一层几个纳米厚的 MCM-41, 但 MCM-41 的孔道排列是无序的. 其中沸石表面的阳离子交换能力决定了附晶生长 MCM-41 的数量, 如 NaX 的表面阳离子交换能力较强, 因此其表面 MCM-41 的数量远大于 NaY 表面上 MCM-41 的数量. 同时还表明, 如用十六烷基三甲基溴化铵 CTMABr 代替 CTMACl 则只能得到独立的 MCM-41.

对 Y 型沸石而言, 其硅铝比低, 表面富集大量 Na^+ , 因此可通过离子交换的方法在其表面附晶生长 MCM-41. 但对 ZSM-5 来说, 硅铝比高、表面 Na^+ 含量低, 通过离子交换的形式不能达到 MCM-41 的附晶生长. 因此, 李福祥等^[16]通过在 ZSM-5 中引入 F^- 改变 ZSM-5 表面电场性能, 以实现 MCM-41 的附晶生长. 结果表明 F^- 添加量对附晶生长 MCM-41 有显著影响. 当未添加 F^- 时在 ZSM-5 上附晶生长 MCM-41 很困难. 同时, 我们课题组提出采用商业 ZSM-5 作为原料, 将 ZSM-5 进行表面化学处理, 然后与 MCM-41 的凝胶进行组装以得到微孔-介孔复合分子筛, 其 XRD 谱图既有介孔分子筛的衍射峰也有微孔沸石的衍射峰, 复合分子筛的扫描电镜和透射电镜照片见图 1. 如将该复合材料用

于大分子烃类的异构化反应具有很好的异构化选择性^[17].

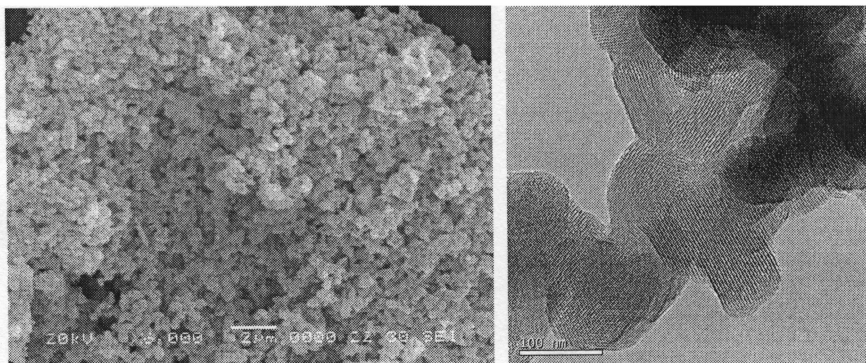


图1 合成的复合分子筛样品的 SEM 和 TEM 图

Fig. 1 SEM and TEM micrograph of the calcined composite sample

李玉平等^[18]采用附晶生长法合成了 MCM-41/Y 复合材料. 该材料是 MCM-41 相生长在 Y 型沸石内核的外表面形成的包络型复合材料, 与 HY 相比, 虽然对萘的叔丁基化反应活性有所下降, 但选择性却大大改善, 反应副产物大幅度降低, 因此为煤加工副产物—萘的利用提供了有益的依据, 同样也适用于其它大分子的催化反应. 申宝剑等^[19-21]从 NaY 凝胶出发制备了 Y/MCM-41 复合分子筛材料. 具体合成步骤: 先按常规方法配制合成 NaY 沸石的硅铝凝胶, 在 100 °C 晶化, 然后加入 CTMABr, 并调节 pH 值, 得到的凝胶组成为 $\text{SiO}_2 : 0.119\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.345\text{Na}_2\text{O} : x\text{CTMABr} : 30 \sim 40\text{H}_2\text{O}$, 并在一定温度下进行第二步晶化得到复合分子筛. 复合材料中两种分子筛之间存在界面效应, 推测 Y/MCM-41 复合分子筛材料具有“包覆式”结构特征, 对 1, 3, 5-三异丙基苯的裂化活性要优于机械混合样品. 同时该课题组还申请了一系列相关的复合材料的合成专利^[22-26].

2.2 孔壁晶化法

孔壁晶化法是将模板剂阳离子交换到介孔分子筛上, 模板剂与其孔壁中的无定形物质相互作用, 使无定形的孔壁部分结晶. Kloetstra 等^[27]采用四丙基铵离子(TPA^+)对 MCM-41 和 HMS 进行离子交换, 使其孔壁部分再结晶. 具体方法是将 MCM-41 用过量 TPAOH 溶液浸渍, 洗涤后真空干燥, 则有 90% 的 Na^+ 被 TPA^+ 取代. 然后与甘油混合进行晶化即得 PNA-1. 同样处理 HMS 可得 PNA-2. 由 XRD 谱图可知再晶化的 PNA 没有出现 MFI 结构的衍射峰, 但 FT-IR 谱图说明再晶化后, 介孔孔壁有一部分形成了 MFI 的前驱结构. 异丙基苯裂解实验表

明, PNA 要比原始的 MCM-41 和 HMS 活性高, 寿命长且再生后没有明显的失活, 表明这类材料适用于需强酸性位的大分子催化反应.

Verhoef 等^[28]也研究了 MCM-41 的孔壁部分再结晶, 用 TPAOH 溶液浸渍 MCM-41 随后进行水热处理, 可形成均匀分布的 3 nm 微粒, 而这些微粒的形成类似于 ZSM-5 形成的初级阶段. 最近, Campos 等^[29]研究了 SBA-15 的重结晶, 采用 TPAOH 和铝酸钠溶液浸渍 SBA-15 随后在甘油水溶液存在下进行重结晶, 结果发现, 只有在水含量不小于 30% 时才能观察到 ZSM-5 的形成.

Huang 等^[30]用四丙基溴化铵 (TPABr) 和 CTMABr 双模板剂采用两步晶化法合成了 MCM-41/ZSM-5 复合分子筛. 首先形成 MCM-41 介孔结构, 然后引入 TPA^+ 到介孔结构中, 在 TPA^+ 的导向作用下对 MCM-41 的孔壁进行再结晶, 得到 MCM-41/ZSM-5 复合物. 此处第一步晶化得到高度有序的介孔分子筛 MCM-41, 第二步晶化的样品出现长程有序的 ZSM-5 相, 而其介孔依然保持六方结构, 只是长程有序度下降. 结果表明该复合结构在整个晶化过程中是个中间状态, 只在一定条件下才可得到 MCM-41/ZSM-5 复合材料. 该复合材料具有双重孔道结构, 且酸性较强, 因此, 与 MCM-41 和 MCM-41 与 ZSM-5 的机械混合物相比, 对大分子的催化反应具有更加优异的性能.

1998 年, 在酸性介质中成功合成一种新的高度有序的介孔硅基材料 SBA^[31-36], 如 SBA-1、SBA-15 和 SBA-16 等, 其中具有最完美的 SBA 结构的 SBA-15 可认为是具有可调介孔结构的复合微孔-介孔分子筛. SBA-15 介孔壁上的微孔结构源于三嵌段共

聚物中的聚乙烯氧化物(PEO)段^[37, 38]，而聚丙烯氧化物(PPO)段的疏水性形成其介孔结构^[39]。通过改变 PEO 段的长度，可调变微孔量和孔壁厚度^[38]。一般 SBA-15 孔壁厚(3 ~ 6 nm)，比 MCM-41 具有更高的水热稳定性，但为进一步提高其水热稳定性，Trong On 等采用 SBA-15 作为前驱体与 TPAOH 进行热处理，使其无定形的孔壁进行结晶，制备出具有半结晶沸石介孔孔壁的一类新材料，记为 UL-沸石^[40, 41]。其宽角度 XRD 谱峰表明介孔材料的无定形孔壁已转化成为结晶的纳米微粒。另一个例子是介孔的 UL-TS-1 沸石^[42]。这些复合材料的结晶度和介孔大小可通过合成条件来控制。由于这些材料的孔壁由沸石纳米晶体组成，因此与相应的无定形材料相比，具有更强的酸性和更高的水热稳定性。

Poladi 等^[43]也采用双模板剂两步结晶法合成了 MCM-41/MFI 复合分子筛。首先形成只有 weakly organized 的介孔结构，然后引入 TPABr 继续晶化。研究表明，晶化开始时形成 MCM-41；当加热时间超过 96 h 时形成 MFI；在中间时间段可形成不同 MFI 含量的微孔-介孔材料 MMM-1。其透射电镜照片表明当晶化时间为 24 h 时在 MCM-41 的孔附近出现带状的微孔，且随晶化时间延长产生较大的块，同时氮物理吸附实验表明 MMM-1 样品中含有多种不同几何构形的微孔和介孔。如用于二甲苯的

异构化反应，MMM-1 具有比 MFI 更高的对-二甲苯选择性。

由上可知，孔壁晶化法可将微孔沸石的初级和次级结构单元引入介孔分子筛的孔壁中，得到具有更强酸性和更高水热稳定性的复合材料。而这种多重结构双重酸位的分子筛可避免单一孔结构的缺陷，在处理组分复杂、分子大小不一的混合物时适用性更强。

3 纳米组装机

纳米组装机是将微孔沸石的初级和次级结构单元引入介孔分子筛的孔壁中，但得到的介孔材料孔壁依然是无序的，不过其有序程度要优于一般方法合成的介孔材料。在此领域吉林大学的肖丰收教授和美国的 Pinnavaia 教授等领导的课题组进行了系统的研究工作，取得了可喜的成绩。

Pinnavaia 研究小组的 Liu 等将 Y、Beta 和 ZSM-5 沸石的晶种与 CTMABr 进行自组装机，制备出具有六方排列的介孔分子筛材料 MSU-S^[44, 45]。该材料具有很高的酸性和显著的水热稳定性，对大分子催化裂化显示出优异的性能。最近 Liu^[46]还采用 Beta 沸石的晶种与非表面活性剂的玉米淀粉进行组装机得到 Al-MSU-AS，结果表明 Beta 沸石的次级结构单元进入孔壁，其样品的 TEM 图像见图 2，可见由不规则的纳米颗粒组成，孔壁厚为 7 ~ 15 nm。该样品暴

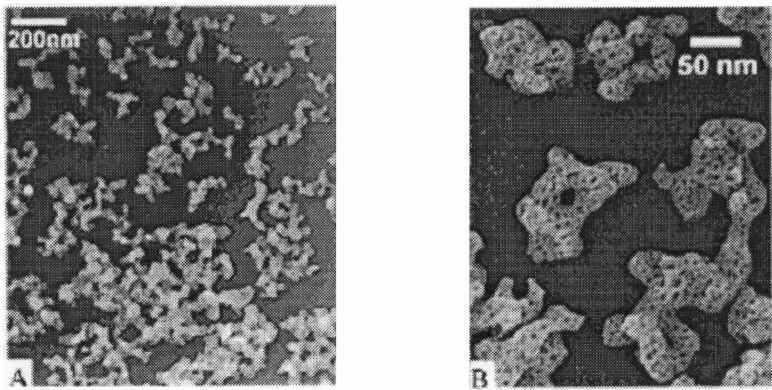


图 2 Al-MSU-AS 样品的 TEM 图像

Fig. 2 (A) Low and (B) high magnification TEM images of Al-MSU-AS

露在 800 ℃20% 的水汽中 2 h 或者沸水中 96 h，其结构基本没有变化，即使暴露在 800 ℃100% 的水汽中 4 h，其表面积仍保留水汽处理前的 60%。而对于 USY 沸石，在相同的条件下处理后其表面积只相应于水汽处理前的 39%。这表明高温水汽处理

之后，样品 Al-MSU-AS 比商业的裂化催化剂具有更高的比表面积和孔隙率。因此对大分子烃类的裂化，该材料具有独特的酸性和寿命。最近朱金红等^[47]也合成了强酸性的介孔-微孔分子筛 Al-MSU-S。结果表明当铝含量为 25% ~ 33.3% (mol) 时，产

物为介孔-微孔分子筛。对二异丙基苯的裂化,介孔-微孔分子筛的活性比介孔分子筛的高。这是因为前者具有较强的酸性和较高的酸量,且兼有一维的介孔孔道和八面沸石的微孔孔道,从而有利于二异丙基苯分子的传输和裂化。

吉林大学的研究者^[48~52]采用两步晶化的方法,先制备出具有沸石基本结构单元的硅铝纳米簇(沸石导向剂),然后再通过这些纳米簇与不同的表面活性剂自组装,制备出新型的介孔分子筛材料。典型的如采用四乙基氢氧化铵(TEAOH)与硅铝凝胶相互作用制备 Beta 沸石导向剂,然后再与 CTMABr 进行自组装,形成具有六方介孔排列的分子筛材料 MAS-5^[48~50]。研究表明,无论是沸水处理 300 h 还是 600 °C 水汽处理 6 h 或 800 °C 水汽处理 2 h, MAS-5 仍然保持其特征的介孔结构,这说明 MAS-5 有着十分优异的高温水热稳定性。 NH_3 -TPD 谱图表明 MAS-5 的酸强度和 Beta 沸石的酸强度类似,远高于 MCM-41 的酸强度。而且对大分子的催化裂化, MAS-5 显示出比 MCM-41 和 HZSM-5 更高的催化活性,这对于石油工业中渣油的裂化具有重要意义。结构表征表明 MAS-5 的孔壁含有微孔沸石的次级结构单元,且壁厚约为 2.1 nm,明显地要比常规 MCM-41 的厚。同样在碱性条件下由沸石纳米簇组装也可得到立方介观结构的 MCM-48^[51],该材料同样显示出强酸性和水热稳定性。如利用 L 沸石前驱体与 CTMABr 组装,则可制备出较好水热稳定性的六方介孔排列的材料 MAS-3^[53]。结果表明 MAS-3 的酸强度基本上与 L 沸石的酸强度一致,高于 MCM-41,但远小于 MAS-5。这说明可以利用不同酸强度的沸石纳米簇设计合成具有不同酸强度的介孔材料。

以上的 MAS-5 和 MAS-3 都是在碱性条件下合成的,如果不能很好的控制合成条件,则 Beta 或 L 沸石导向剂会继续生长,而产生 Beta 沸石或 L 沸石与 MCM-41 的混相,这是不希望的。解决的方法之一是在强酸性条件下合成介孔材料,因为在强酸性条件下微孔沸石晶体不能生长。因此肖丰收等^[54]在酸性条件下利用 Beta 沸石导向剂与三嵌段共聚高分子自组装,制备出具有很好水热稳定性和强酸性的六方介孔分子筛材料 MAS-7。其 HRTEM 图像可以观察到介孔的孔径在 7 nm 左右,并在介孔的孔壁上能清楚地看到很多微孔(0.72 nm),以及在一定范围内(3 nm 左右)规则排列的微孔,这进一

步证明了 MAS-7 的孔壁含有沸石纳米粒子。不论对小分子的异丙基苯还是对大分子的 1, 3, 5-三异丙基苯的裂化, MAS-7 都表现出高的催化活性。又如利用 ZSM-5 导向剂与 P123 三嵌段共聚高分子自组装,则制备出六方介孔分子筛材料 MAS-9^[55],该材料同样显示出高水热稳定性和强酸性。即使在沸水中处理 120 h,对异丙基苯和 1, 3, 5-三异丙基苯的裂化, MAS-9 仍表现出高的催化活性。此外, Pinnaia 等^[56]也成功地在强酸性条件下由 Y、ZSM-5 和 Beta 沸石的晶种自组装得到具有类似于 meso-structured cellular foams (MCF) 结构的 MSU-S/F 和类似于 SBA-15 结构的 MSU-S/H, 这些材料同样显示出强酸性和高水热稳定性,并适用于大分子的催化反应。

为适应不同催化反应的要求,吉林大学的研究者已经制备出由不同杂原子取代的系列新型介孔材料。如利用含有钛(铁、镓、钒、铬)原子的纳米沸石粒子自组装制备出六方和立方介观结构的钛(铁、镓、钒、铬)硅催化材料 MTS-9 (MFS-9、MGS-9、MVS-9、MCS-9) 和 MFS-10 (MGS-10、MVS-10、MCS-10) 等^[57~59]。这些材料适用于大分子的不同催化反应过程中。最近, Mrak 等^[60]采用两步晶化的方法合成了含 Ti 的微孔-介孔复合材料(Ti, Al)-Beta/MCM-41, Mazaj 等^[61]在一个无钠的体系中也采用两步晶化的方法合成了含 Ti 的微孔-介孔复合材料(Ti, Al)-Beta/MCM-48。

Wang 等^[62]从碱溶解丝光沸石的前驱体与 CTMABr 组装得到稳定的介孔材料 M-MCM-41。结果表明所得材料属于纯介孔材料,而且其孔壁要比 MCM-41 的厚,约为 2.44 nm,表征结果显示介孔的孔壁含有沸石的初级和次级结构单元,因此其水热稳定性较高。由于 M-MCM-41 结合了 MCM-41 的大孔径以及丝光沸石的强酸性,因而在 C_{10}^+ 芳烃的烷基化反应中表现出较高的催化活性。潘瑞丽等^[63]也由丝光沸石的前驱体得到水热稳定的 M-MCM-41。Frunz 等^[64]从 ZSM-5 的前驱体与 CTMACl 组装得到介孔材料。结果表明如果水热晶化时间较长则得到的材料是介孔的硅酸铝、无定形的硅酸铝和少量 ZSM-5 微晶的混合物。而且沸石化的速率与老化条件以及合成溶液的组成密切相关。催化反应和酸性测定表明,该材料比常规的介孔材料具有更高的活性和更强的酸性,但是要远低于沸石的。

Inagaki 等^[65]由碱处理 ZSM-5 得到的滤液合成

了具有强 B 酸性的 MCM-41 型介孔材料, 其孔壁厚度接近 1.7 nm. 合成的介孔材料可以催化异丙基苯的裂化, 而传统的 MCM-41 几乎没有催化活性. 我们曾以碱处理 ZSM-5 的滤液作为硅铝源与 CTMABr 自组装得到微孔-介孔复合材料^[66], 并且其热稳定性要优于 Inagaki 在相同条件下得到的样品. 张瑛等^[67]采用不同硅铝比的沸石为原料在碱溶液中处理得到降解液(即碱处理沸石的浆液), 与表面活性剂 P123 组装得到 SBA-15 型的介孔材料. 结果表明介孔材料的孔壁中含有沸石的结构单元, 具有较高的重芳烃加氢脱烷基活性.

以上通过纳米组装得到的这些材料是纯的介孔材料, 并具有高的水热稳定性和强酸性, 因此对于需要强酸性位的大分子催化反应, 这些材料具有优异的催化性能. 但由于是采用纳米簇进行组装的, 因此合成的材料外表面积很大, 使其择形性又受到一定的限制. 为此, 郭万平等^[68, 69]用 CTMABr 和 TEOH 为模板剂, 采用两步晶化方法, 通过控制结晶时间得到同时含有 β 沸石的微晶和 β 沸石次级结构单元的凝胶, 然后与 CTMABr 进行自组装, 合成出了具有 MCM-41 六方介孔与 β 沸石微孔的复合分子筛, 其 XRD 谱图显示在介孔衍射区域有 MCM-41 特有的六方排列衍射峰, 在微孔衍射区域具有 β 沸石的特征衍射峰, 说明合成的样品为介孔-微孔复合分子筛. 由 SEM 可看出, β 沸石的晶体镶嵌于 MCM-41 的聚集体中, 而且复合分子筛的孔体积和壁厚均明显大于机械混合物, 对正庚烷加氢裂解具有较高的催化性能, 这是由于虽然复合分子筛的总酸量与机械混合物的相近, 但复合分子筛中强的 B 酸量明显增加. 我们课题组对商业 ZSM-5 进行碱处理, 采用浆液、滤液以及过滤后的固体分别作为硅铝源, 与 CTMABr 进行组装得到微孔-介孔复合材料. 结果表明由于碱处理 ZSM-5 沸石得到的固体(滤饼)为粗糙度很高的超细化颗粒, 因此可得到微孔颗粒表面附晶生长的介孔分子筛. 采用碱处理的滤液可得到孔壁含有沸石次级结构单元的介孔分子筛, 而采用浆液组装得到的分子筛应为混相, 包括孔壁含有沸石次级结构单元的介孔分子筛, 微孔颗粒表面附晶生长的介孔分子筛以及不含任何 ZSM-5 结构单元的纯粹 MCM-41^[66, 70]. 这些复合材料对于大分子参与的催化反应具有潜在的应用优势.

4 其它方法

张晔等^[71]采用 CTMABr 和 ZSM-5 引导剂, 通

过控制体系的配比及合成工艺, 水热合成了具有微孔和介孔的复合 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分子筛. 其 XRD 谱图分别在大角度和小角度区出现四方晶型和 MCM-41 类型的衍射峰. 万克树等^[72]通过对商业化 ZSM-5 分子筛进行热处理得到具有微孔介孔复合结构的分子筛. 控制热处理温度和时间, 可调整微孔与介孔的比例, 结果表明在 1000 °C 空气中热处理 2 h, 可得到微孔与介孔相当的双孔分子筛, 这种分子筛在大分子催化中可望得到应用. 马广伟等^[73]以 CTMABr 和四甲基氢氧化铵为模板剂, 加入少量 ZSM-3 晶种, 在水热条件下合成了同时具有介孔和微孔的复合分子筛 MCM-41/ZSM-3, 结果表明复合分子筛应为附晶生长或再结晶得到. 其 XRD 谱图在小角度区和大角度区同时出现 MCM-41 和 ZSM-3 的衍射峰. 这种复合分子筛对处理组分复杂的气体分子或有机分子来说, 其选择或分离性能会更强.

人们在研究复合材料合成的同时, 也对纳米微粒的复合材料进行了研究. Prokešová 等^[74]采用两步水热晶化法合成了纳米尺度的微孔介孔复合材料, 其纳米微粒的平均半径为 90 nm. Prokešová^[75]也将 MCM-48 的前驱体与含有无定形硅铝酸盐的溶液同时水热处理, 得到具有纳米尺度的微孔介孔复合物. 并验证了既含有微孔相又含有介孔相的复合物的形成. 这些复合材料具有较高的孔隙率, 使短的微孔通过介孔或大孔相互连通, 既克服了微孔的扩散限制, 又使得大分子易于扩散, 因此对大分子参与的反应具有特别优越的催化性能.

5 结 语

介孔-微孔复合分子筛的合成是一个有用的孔系统工程, 这些复合分子筛结合了微孔和介孔两者的优势, 使得到的复合材料既有强酸位又有弱酸位, 且具有微孔、介孔、大孔多级孔道结构, 这种多层次结构的复合材料在石油化工和环保等领域有着潜在的应用价值, 但其合成、结构表征及应用工作还处于起步阶段, 最终这些复合材料的突破应得益于应用方面的进展. 从目前已取得的研究成果看, 纳米组装的方法是一个值得注意的研究方向.

参考文献:

- [1] Kloetstra K R, Zandbergen H W, Jansen J C, *et al.* *Micro. Mater.* [J], 1996, 6(5~6): 287~293
- [2] Beck J S, Vartuli J C, Kennedy G J, *et al.* *Chem. Ma-*

- ter. [J], 1994, **6**(10): 1 816 ~ 1 821
- [3] Karlsson A, St icker M, Schmidt R. *Micro. Mes. Mater.* [J], 1999, **27**: 181 ~ 192
- [4] Schmidt I, Madsen C, Jacobsen C J H. *Inorg. Chem.* [J], 2000, **39**(11): 2 279 ~ 2 283
- [5] Jacobsen C J H, Madsen C, Houzvicka J, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2000, **122**(29): 7 116 ~ 7 117
- [6] Madsen C, Jacobsen C J H. *Chem. Commun* [J], 1999, 673 ~ 674
- [7] Jacobsen C J H, Madsen C, Janssens T V W, *et al.* *Micropor. Mesopor. Mater.* [J], 2000, **39**: 393 ~ 401
- [8] Schmidt I, Boisen A, Gustavsson E, *et al.* *Chem. Mater.* [J], 2001, **13**(12): 4 416 ~ 4 418
- [9] Janssen A H, Schmidt I, Jacobsen C J H, *et al.* *Micropor. Mesopor. Mater.* [J], 2003, **65**(1): 59 ~ 75
- [10] Garcia-Martinez J, Carloz-Amoros D, Linares-Solano A, *et al.* *Micropor. Mesopor. Mater.* [J], 2001, **42**(2 ~ 3): 255 ~ 268
- [11] Kim S S, Shah J, Pinnavaia T J. *Chem. Matter.* [J], 2003, **15**(8): 1 664 ~ 1 668
- [12] Tao Y, Kanoh H, Kaneko K. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2003, **125**: 6 044 ~ 6 045
- [13] Holland B T, Abrams L, Stein A. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1999, **121**(17): 4 308 ~ 4 309
- [14] Sakthivel A, Huang S J, Chen W-H, *et al.* *Chem. Mater.* [J], 2004, **16**(16): 3 168 ~ 3 175
- [15] Yang Z X, Xia Y D, Mokaya R. *Advanced Materials* [J], 2004, **16**(8): 727 ~ 732
- [16] Li Fu-xiang(李福祥), Wu Lan(吴 岚), Qin Meng-geng(秦梦庚), *et al.* *J. Fuel. Chem. Technol.* (燃料化学学报) [J], 1998, **26**(2): 102 ~ 107
- [17] Song Chun-min(宋春敏), Jiang Jie(姜 杰), Qiao Ke(乔 柯), *et al.* *J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 2006, **20**(4): 294 ~ 299
- [18] Li Yu-ping(李玉平), Li Xiang-lan(李香兰), Zhang Ying(张 瑛), *et al.* *J. Fuel. Chem. Technol.* (燃料化学学报) [J], 2002, **30**(2): 162 ~ 166
- [19] Huang Hai-yan(黄海燕), Shen Bao-jian(申宝剑), Xu Chun-ming(徐春明), *et al.* *Acta Chim. Sin.* (化学学报) [J], 2002, **60**(7): 1 350
- [21] Shen Bao-jian(申宝剑), Huang Hai-yan(黄海燕), Xu Chun-ming(徐春明), *et al.* *Acta Chim. Sin.* (化学学报) [J], 2003, **61**(12): 1 904 ~ 1 910
- [22] Shen Bao-jian(申宝剑), Huang Hai-yan(黄海燕), Li Hai-li(李海丽), *et al.* CN1393403A, 2003
- [23] Shen Bao-jian(申宝剑), Chen Hong-lin(陈洪林), Pan Hui-fang(潘惠芳). CN1435374A, 2003
- [24] Shen Bao-jian(申宝剑), Li Hai-li(李海丽), Huang Hai-yan(黄海燕), *et al.* CN1431151A, 2003
- [25] Shen Bao-jian(申宝剑), Huang Hai-yan(黄海燕), Li Hai-li(李海丽), *et al.* CN1393400A, 2003
- [26] Shen Bao-jian(申宝剑), Huang Hai-yan(黄海燕), Li Hai-li(李海丽), *et al.* CN1393404A, 2003
- [27] Kloetstra K R, Bekkum H van, Jansen J C. *Chem. Commun.* [J], 1997, 2 281 ~ 2 282
- [28] Verhoef M J, Kooyman P J, van der Waal J C, *et al.* *Chem. Mater.* [J], 2001, **13**(2): 683 ~ 687
- [29] Campos A A, Dimitrov L, da Silva C R, *et al.* *Micropor. Mesopor. Mater.* [J], 2006, **95**: 92 ~ 103
- [30] Huang L, Guo W, Deng P, *et al.* *J. Phys. Chem. B* [J], 2000, **104**: 2 817 ~ 2 823
- [31] Kim M J, Ryoo R. *Chem. Mater.* [J], 1999, **11**: 487
- [32] Luo Xu(雒 旭), Ji Dong(季 东), Qian Guang(钱 广), *et al.* *J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 2006, **20**(5): 409 ~ 413
- [33] Zhao D, Feng J, Huo Q, *et al.* *Sci.* [J], 1998, **279**: 548 ~ 552
- [34] Wang Huan-ling(王奂玲), Yan Liang(闫 亮), Zhao Rui(赵 睿), *et al.* *J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 2005, **19**(1): 1 ~ 6
- [35] Zheng Xin-mei(郑欣梅), Qi Yan-xing(齐彦兴), Zhang Xiao-ming(张小明), *et al.* *J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 2003, **17**(6): 461 ~ 464
- [36] Jin Zhengwei(金政伟), Wang Xiaodong(汪晓东), Cui Xiu-guo(崔秀国). *J. Chem. Industry Engineering* (China). (化工学报) [J], 2006, **57**(6): 1 486 ~ 1 489
- [37] Ryoo R, Ko C H, Kruk M, *et al.* *J. Phys. Chem. B* [J], 2000, **104**: 11 465
- [38] Kipkemboi P, Fodgen A, Alfredsson V, *et al.* *Langmuir* [J], 2001, **17**: 5 398
- [39] Ruthstein S, Frydman V, Kababya S, *et al.* *J. Phys. Chem. B* [J], 2003, **107**: 1 739
- [40] Trong-On D, Kaliaguine S. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2001, **40**(17): 3 248 ~ 3 251
- [41] Vinh-Thang H, Huang Q, Ungureanu A, *et al.* *Langmuir* [J], 2006, **22**(10): 4 777 ~ 4 786
- [42] Trong-On D, Lutic D, Kaliaguine S. *Micropor. Mesopor. Mater.* [J], 2001, **44 ~ 45**: 435 ~ 444
- [43] Poladi R H P R, Landry C C. *J. Sol. State Chem.* [J], 2002, **167**: 363 ~ 369
- [44] Liu Y, Zhang W, Pinnavaia T J. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2000, **122**: 8 791 ~ 8 792
- [45] Liu Y, Zhang W, Pinnavaia T J. *Angew Chem. Int. Ed.* [J], 2001, **40**(7): 1 255 ~ 1 258

- [46] Liu Y, Pinnavaia T J. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2003, **125**: 2 376 ~ 2 377
- [47] Zhu Jin-hong(朱金红), Liu Jing(刘靖), Zhao Wen-jiang(赵文江), *et al. Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2004, **25**(9): 741 ~ 747
- [48] Zhang Z T, Han Y, Xiao F S, *et al. J. Am. Chem. Soc.* [J], 2001, **123**: 5 014 ~ 5 021
- [49] Zhang Z T, Han Y, Zhu L, *et al. Angew Chem. Int. Ed.* [J], 2001, **40**(7): 1 258 ~ 1 262
- [50] Zhu L, Xiao F S, Zhang Z T, *et al. Catalysis Today* [J], 2001, **68**: 209 ~ 216
- [51] Li Gong(李工), Gan Qiu-bin(阚秋斌), Wu Tong-hao(吴通好), *et al. Chem. J. Chin. Univer.* (高等学校化学学报) [J], 2002, **23**(6): 1 171 ~ 1 173
- [52] Xiao Feng-shou(肖丰收), Han Yu(韩宇), Qiu Shi-lun(裘式纶). *Chem. J. Chin. Univer.* (高等学校化学学报) [J], 2002, **23**(10): 1 847 ~ 1 853
- [53] Di Y, Yu Y, Sun Y, *et al. Micropor. Mesopor. Mater.* [J], 2003, **62**: 221 ~ 228
- [54] Han Y, Xiao F S, Wu S, *et al. J. Phys. Chem. B* [J], 2001, **105**: 7 963 ~ 7 966
- [55] Han Y, Wu S, Sun Y, *et al. Chem. Mater.* [J], 2002, **14**: 1 144 ~ 1 148
- [56] Liu Y, Pinnavaia T J. *Chem. Mater.* [J], 2002, **14**(1): 3 ~ 5
- [57] Xiao F S, Han Y, Yu Y, *et al. J. Am. Chem. Soc.* [J], 2002, **124**(6): 888 ~ 889
- [58] Han Y, Meng X, Guan H, *et al. Micropor. Mesopor. Mater.* [J], 2003, **57**: 191 ~ 198
- [59] Han Yu(韩宇), Xiao Feng-shou(肖丰收). *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2003, **24**(2): 149 ~ 158
- [60] Mrak M, Tusar N N, Logar N Z, *et al. Micropor. Mesopor. Mater.* [J], 2006, **95**: 76 ~ 85
- [61] Mazaj M, Zabukovec Logar N, Mali G, *et al. Micropor. Mesopor. Mater.* [J], 2007, **99**: 3 ~ 13
- [62] Wang S, Dou T, Li Y, *et al. J. Sol. State Chem.* [J], 2004, **177**: 4 800 ~ 4 805
- [63] Pan Rui-li(潘瑞丽), Li Yu-ping(李玉平), Zhang Wei(张伟), *et al. J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 2006, **20**(2): 173 ~ 175
- [64] Frunz L, Prins R, Pirngruber G D. *Micropor. Mesopor. Mater.* [J], 2006, **88**: 152 ~ 162
- [65] Inagaki S, Ogura M, Inami T, *et al. Micropor. Mesopor. Mater.* [J], 2004, **74**: 163 ~ 170
- [66] Song Chun-min(宋春敏), Yan Zi-feng(阎子峰), Wang huai-ping(王槐平), *et al. J. Chin. Univer. Petro.* (中国石油大学学报(自然科学版)) [J], 2006, **30**(5): 113 ~ 117
- [67] Zhang Ying(张瑛), Dou Tao(窦涛), Li Yu-ping(李玉平), *et al. J. Inorganic Mater.* (无机材料学报) [J], 2005, **20**(6): 1 423 ~ 1 430
- [68] Guo Wan-ping(郭万平), Huang Li-min(黄立民), Chen Hai-ying(陈海鹰), *et al. Chem. J. Chinese Univer.* (高等学校化学学报) [J], 1999, **20**(3): 356 ~ 358
- [69] Guo W, Huang L, Deng P, *et al. Micropor. Mesopor. Mater.* [J], 2001, **44 ~ 45**: 427 ~ 434
- [70] Song Chun-min(宋春敏). Ph. D. Dissertation(博士学位论文), China University of Petroleum(中国石油大学)[D]. Shandong, 2006
- [71] Zhang Ye(张晔), Wu Dong(吴东), Sun Yu-han(孙予罕), *et al. J. Fuel. Chem. Technol.* (燃料化学学报) [J], 2001, **29**(增刊): 28 ~ 29
- [72] Wan Ke-shu(万克树), Liu Qian(刘茜), Zhang Cun-man(张存满). *J. Inorganic Mater.* (无机材料学报) [J], 2003, **18**(5): 1 097 ~ 1 101
- [73] Ma Guang-wei(马广伟), Ge Cun-gui(葛学贵), Huang Shao-yun(黄少云), *et al. J. Fuel. Chem. Technol.* (燃料化学学报) [J], 2003, **31**(5): 453 ~ 456
- [74] Prokešová P, Mintova S, Čejka J, *et al. Mater. Sci. Engineer. C* [J], 2003, **23**: 1 001 ~ 1 005
- [75] Prokešová P, Mintova S, Čejka J, *et al. Micro. Mes. Mater.* [J], 2003, **64**: 165 ~ 174