Vol.32, No.4 Aug. 2018

文章编号: 1001-3555(2018)04-0325-09

# 具有多级孔 MCM-41/Y 复合分子筛的合成及表征

王 改1,杨冬花1,\*,薄 琼1,李玉鹏1,胡 丽1,李晓峰1,窦 涛1,2

(1. 太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030024;

2. 中国石油大学(北京) 化工学院 CNPC 催化重点实验室, 北京 102249)

摘要:采用晶种法和纳米组装法合成了 MCM-41/Y 复合分子筛,通过粉末 XRD、SEM、TEM 和 BET 等手段对其物 性进行表征,结果显示:采用晶种法合成的形貌以包埋型为主,采用纳米组装法合成的材料为附晶生长和自组装 型. 二者均具有微、介孔多级孔道结构,比表面积达到 665.1 和 849.3 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>,总孔容分别为 0.6438 和 0.6529 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup>,相对于单一 Y 分子筛明显增大.纳米组装法合成样品的比表面积增大更为显著,这是由于两种合成体系粒子 表面电荷和集聚方式不同.

关键词:多级孔; MCM-41/Y; 包埋; 附晶生长; 表面电荷 中图分类号: 0643.3; TQ426 文献标志码: A

微孔分子筛具有均匀的微孔结构和良好的水 热稳定性,但由于其孔径较小,大分子难以进入 孔道,扩散阻力较大[1].介孔分子筛具有均一可 调的孔径,能够有效改善微孔分子筛的孔道结构, 有利于微、介孔分子筛间发挥协同作用<sup>[2-3]</sup>.近年 来, 微介孔复合分子筛在加氢裂解、催化裂化和 加氢异构等[4-7]方面表现出优异的催化性能,引 起了人们的广泛关注. 复合分子筛的合成方法包 括溶胶-凝胶法、双模板剂法、后合成晶种法和纳 米组装法等<sup>[8-9]</sup>. Kloestra 等<sup>[10]</sup>采用晶种法, 先将 FAU 型沸石与十六烷基三甲基氯化铵(CTMACl) 溶液进行预处理,然后加入到 MCM-41 溶胶中, 晶化得到 FAU/MCM-41 复合分子筛,复合样品的 有序性和结晶度较好, 孔壁增厚; 潘瑞丽等[11]采 用纳米组装法,以丝光沸石初级结构单元和次级 结构单元为前驱体,将丝光沸石引入到 MCM-41 的孔壁,得到的材料具有微孔丝光沸石的孔壁和 介孔 MCM-41 的孔道, 合成样品的热稳定性显著 增强. 以上两种方法均使微孔分子筛的孔结构和 表面积得到改善.

Y 分子筛是一种八面沸石骨架结构的多孔材料,具有三维十二元环孔道体系<sup>[12]</sup>,在催化裂化(FCC)反应中得到广泛应用<sup>[13]</sup>.由于 Y 分子筛孔径

大小为 0.7 nm 左右, 使得大分子在晶内扩散受阻, 占据了分子筛内表面的活性位点, 从而抑制了分子 筛催化剂的有效利用. MCM-41 分子筛具有均一可 调的孔径, 有利于大分子在孔道内的扩散. 我们结 合二者特性, 尝试采用晶种法和纳米组装法合成 MCM-41/Y 复合材料, 改善Y 分子孔道结构和比表 面积, 并探讨不同合成方法对复合材料形貌、表面 积和孔道结构的影响.

## 1 实验部分

#### 1.1 实验试剂

氢氧化钠(分析纯, 天津市申泰化学试剂有限 公司); 偏铝酸钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限 公司); 气相白炭黑(工业级, 山西河曲化工厂); 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB 分析纯, 天津市光 复精细化工研究所); 去离子水(自制).

#### 1.2 MCM-41/Y 复合分子筛的合成

1.2.1 Y分子筛的合成 Y结构导向剂的制备:按照 n(Na<sub>2</sub>O) : n(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) : n(SiO<sub>2</sub>) : n(H<sub>2</sub>O) = (0.8-1.3) : (0.14~0.2) : 1 : (16~23)物质的量比 将氢氧化钠、偏铝酸钠、白炭黑、去离子水混合均 匀于 35 ℃ 老化 24 h.

Y分子筛的合成:按照 $n(Na_2O):n(Al_2O_3):$ 

#### 收稿日期: 2018-07-05; 修回日期: 2018-07-31.

基金项目:山西省自然科学基金(201701D121028)(Natural Science Foundation of Shanxi Province(201701D121028)).

作者简介: 王改(1990-), 女, 硕士, 山东菏泽人, 主要从事催化材料的研究, xiaohanld@126.com(WANG Gai (1990-), female, master, from Heze of Shandong province, mainly engaged in the research of catalytic materials, xiaohanld@126.com).

\* 通讯联系人, ydh1962@163.com.

 $n(SiO_2): n(H_2O) = (0.56~1.5): (0.25~0.50):$ 1:(80~100)的物质的量比依次将原料加入到聚四 氟乙烯内衬中,混合形成溶胶,随后加入适量Y结 构导向剂,用浓硫酸(质量分数98%)调节pH = 13.5~14,搅拌2~4 h,然后将装有溶胶的内衬放入 不锈钢反应釜中,密封,置于恒温箱中,加热至 90℃晶化16~32 h,得到Y分子筛母液.然后将Y 分子筛母液过滤、用去离子水洗涤至中性,100℃ 干燥得Y分子筛.

1.2.2 MCM-41/Y 复合分子筛的合成 1) 晶种法:
取一定量干燥的 Y 分子筛,用 20%~25%(质量分数)CTAB 于室温下搅拌一定时间,形成悬浊液,记为 A; 2) 纳米组装法:按照 m(Y 分子筛母液)/m(体系)的质量比抽取 Y 分子筛母液,记为 B.

按照  $n(Na_2O)$  : n(CTAB) :  $n(SiO_2)$  :  $n(H_2O)$  = (0.10~0.15) : (0.12~0.0.18) : 1 : (60~100) 物质 的量比依次将氢氧化钠、CTAB、白炭黑、去离子水 混合均匀, 80 ℃恒温搅拌 2~4 h, 形成 MCM-41 溶 胶.将 MCM-41 前驱体溶胶缓慢加入到分别装有 A 和 B 的容器中, 80 ℃搅拌至凝胶状态,用稀硫酸调 节 pH = 10~11.继续搅拌 1~2 h 后,将装有物料的 容器转移至反应釜, 100 ℃ 晶化 2~5 d, 然后将产 物过滤、用去离子水洗涤至中性, 100 ℃ 干燥,分 别记 Samples A 和 Samples B.

#### 1.3 分子筛的表征

XRD 采用丹东方圆仪器有限公司的 DX-2700 型 X 射线衍射仪, Cu Kα 射线, 管电压 40 kV, 管电 流 30 mA, 扫描范围 5°~35°, 扫描速率 8°/min, 步长 0.02°.

扫描电子显微镜(SEM)分析在 TSM-1 型上拍 摄.

透射电子显微镜(TEM)分析在 JEOL GG314-JEM-2100F 型上拍摄.

 $N_2$ 吸附-脱附等温线在美国 Micromeritics 公司的 TriStar II 3020 全自动比表面积和孔径分布测定仪. 分子筛经 250 ℃真空脱气 12 h,在 196 ℃下测定  $N_2$ 吸附脱附等温线.

#### 1.4 结晶度的计算

用 XRD 附带分析软件 Jade6.5 处理数据计算结 晶度<sup>[14]</sup>:结晶度(%) = ( $\sum A_a/(\sum A_a + A_c) \times$ 100%),  $\sum A_a$ 表示平滑曲线和衍射角度范围内所包 围的非结晶成分的面积, 以各个样品和结晶度作曲 线, 即为分子筛样品的结晶度曲线图.

## 2 结果与讨论

#### 2.1 XRD 的表征

图 1 为 Y 分子筛、MCM-41、Samples A 和 Samples B 的 XRD 谱图. 由图 1(a)可以看出, Samples



图 1 分子筛样品的 XRD 谱图 Fig.1 XRD patterns of different zeolites

A 和 Samples B 在 2θ = 6.2°、10.1°、17.6°、18.6°和 20.3°等处均出现 Y 的特征衍射峰<sup>[15-16]</sup>. 与纯 Y 分 子筛相比, Samples A 和 Samples B 样品在 17°~25° 出现馒头峰,说明复合样品中 Y 分子筛的特征衍射 峰强度均降低. 在  $2\theta = 5^{\circ} \sim 35^{\circ}$ 的范围内,根据文 献[14]报道的结晶度的计算方法,得 Samples A 和 Samples B 中 Y 分子筛的结晶度分别为 73.09% 和 71.20%;在  $2\theta = 1.5^{\circ} \sim 5.0^{\circ}$ 的低角度衍射区,由 MCM-41、Samples A 和 Samples B 的特征衍射峰(图 1(b)),可以看出,复合样品在介孔区均出现 MCM-41 的特征衍射峰,且衍射峰峰型尖锐,在  $2\theta = 2^{\circ}$ 左右(晶面 100)处峰的位置略向高角方向偏移,这可能是 MCM-41 表面活泼的硅羟基与 Y 沸石 表面的四配位体形成 Si-O-T(T 为 Si 或 Al)缩合, 使得 MCM-41 晶胞收缩<sup>[17]</sup>.综上所述,两种方法合成的样品均具有 Y 分子筛和 MCM-41 的特征衍射

峰, 且无杂晶, 这说明合成出了 Y/MCM-41 复合分 子筛.

#### 2.2 形貌特征分析

不同的合成体系对复合分子筛的形貌会产生影响,为了解复合材料生长过程,进一步观察了其形貌特征,如图2为Y分子筛、MCM-41、Samples A和 Samples B的 SEM、TEM 结构分析图.从图2(A)中可以看出,Y分子筛形貌为椭圆形或八面体型沸



图 2 (A) Y, (B) MCM-4, (C) Samples A, (D) Samples B 合成样品的 SEM 图; (C1, C2)不同放大倍数的 Samples A 和(D1, D3; D2, D4)不同放大倍数的 Samples B 复合样品的 TEM 图 Fig.2 SEM images of (A) Y, (B) MCM-41, (C) Samples A; (D) Samples B. TEM images of Samples A (C1) low and (C2) high magnification, Samples B (D1, D3) low and (D2, D4) high magnification

石颗粒,颗粒间轻度聚集,晶粒表面存在少量碎 屑,晶粒尺寸约为1.0μm;MCM-41形貌呈棉絮团 聚状(图2(B));采用晶种法合成的复合样品SamplesA(图2(C)),棉絮状的MCM-41沿Y分子筛 外表面包覆生长,从样品的TEM图(2C1)中可以明 显看出,样品存在良好的包覆层,包含一个结晶良 好的八面沸石Y分子筛晶粒及厚度为100~150 nm 的MCM-41包覆层,对其外部包覆层局部放大如图 2(C2)所示,可观察到排列均一有序的直孔道,这 些直孔道正是属于在表面活性剂作用下改变溶胶体 系的表面电荷,有利于表面活性剂作用下改变溶胶体 系的表面电荷,有利于表面活性剂在Y分子筛表面 定向排列形成胶束,使得MCM-41分子筛在Y分子 筛表面形成均匀的包覆层;图2(D)为采用纳米组 装法合成的复合材料Samples B,通过SEM 观察到

样品中存在两种形貌,一种是Y分子筛的轮廓清晰 可见,MCM-41的形貌由棉絮状转变为直径为50 nm 左右的纳米颗粒,且沿Y外表面附晶生长(如图 2D1);另一种是高度分散、且均一的MCM-41纳米 颗粒在Y微晶核表面完全自组装(如图2D3),这表 明合成的复合分子筛中Y和MCM-41两相是在相 互作用下共同生长的.此外,从样品的TEM 图 (2D1)中可以明显看出,样品表面的MCM-41纳米 颗粒在Y分子筛表面附晶生长,粒径约为50 nm, 在Y分子筛表面分布不均,可能是Y分子筛前驱 体中初级结构单元在表面活性剂的导向作用下与Y 分子筛相互竞争共同生长,进一步对附晶层进行放 大(图2(D2)),可观察到排列均一有序的直和垂直 孔道,可能是两种晶相在相互竞争下形成了两种不 同的排列.从TEM 图 2(D3)中还可以观察到 MCM-41 纳米颗粒在 Y 微晶核的表面自聚成正立方体, 通过放大(图 2(D4))进一步观测,纳米颗粒孔道为 均一直孔道结构,推测可能是在合成的前驱中 Y 分 子筛的初级结构单元,在表面活性剂诱导下,形成 管状胶束,自聚形成正立方体聚集颗粒.

#### 2.3 孔道性质分析

图 3 为 Y 分子筛和复合分子筛的 N<sub>2</sub>吸/脱附线 和孔径分布图.图 3(a)为 N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线,可 以看出,纯Y分子筛为 I 型吸附曲线,属于典型的





微孔材料吸附等温线<sup>[18]</sup>, MCM-41 分子筛为Ⅳ型介 孔材料吸附等温线<sup>[19]</sup>相比之下,复合分子筛属于 典型的第Ⅳ型吸附曲线且有较大的回滞环<sup>[20]</sup>,吸 附发生在低压条件下,且吸附量较高,这说明复合 分子筛中含有微孔结构,在较高的 *p*/*p*<sub>0</sub>区, N<sub>2</sub>分子 由于毛细凝聚现象,吸附量随 *p*/*p*<sub>0</sub>的增加急剧增 加,在 *p*/*p*<sub>0</sub>大于 0.5 时吸附曲线明显上翘,出现了 较大的滞后环,这表明复合分子筛中具有微、介孔 多级孔道结构. 从图 3(a)还可以看出,在 *p*/*p*<sub>0</sub> = 0.3~0.4 范围内, Samples B 样品存在更高的阶跃, 这表明 Samples B 中介孔含量较 Samples A 中的含

量高,但在相对压力 *p*/*p*<sub>0</sub>>0.9 时, Samples A 吸附 曲线明显上翘,说明 Samples A 复合分子筛中存在 晶粒堆积产生的不规则的大孔孔道.由 BJH 方法计 算表明,复合分子筛存在明显的介孔孔径分布 (图 3(b)),进一步说明两种合成方法均把介孔引 入到微孔分子筛中,合成了 Y/MCM-41 复合分子筛.

由表 1 中数据可知, 采用晶种法合成样品的总 比表面积为 665.1 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>, 总孔容为 0.6438 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup>; 纳米组装法合成样品的比表面积达到 849.3 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>, 总孔容为 0.6529 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup>. 与纯 Y 分子筛

Table 1 Pore structure parameters of different zeonte samples						
Samples	$^{a}S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$^{b}S_{\rm mic}/$ (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	${}^{\rm b}S_{\rm meso}/$ ( m <sup>2</sup> · g <sup>-1)</sup>	${}^{\mathrm{c}}V_{\mathrm{total}}/{(\mathrm{cm}^{3}\cdot\mathrm{g}^{-1})}$	$^{\mathrm{b}}V_{\mathrm{micro}}/$ $(\mathrm{cm}^{3}\cdot\mathrm{g}^{-1})$	°D <sub>meso</sub> / nm
a	379.2	335.2	44.0	0.2961	0.1729	2.673
b	1194.3	-	1194.3	1.2284	_	4.114
с	665.1	262.7	402.4	0.6438	0.1274	3.872
d	849.3	322.4	526.9	0.6529	0.1585	3.075

表 1 分子筛样品的孔结构参数

a. BET metherd; b. t-Plot metherd; c. Volume adsorbed at P/Po = 0.983

相比, 二者比表面积和孔容均增大. 其中, 纳米装 法合成样品的比表面积增大 2.4 倍左右, 变化显著 原因分析是因为纳米装法合成体系中可能存在两种 不同的聚集方式导致, 通过 TEM 可以进一步证明 (如图 2(D1)和图 2(D3)所示). 两种方法合成的复 合分子筛使得总的比表面积和总孔容得到有效的调 节,以期微介孔两种分子筛展现出较优的协同作 用,在催化反应中表现出优异的催化性能.

#### 2.4 合成方法探讨

2.4.1 晶种法 图 4 为不同 Y 分子筛晶种处理的





悬浊液添加量所合成的 MCM-41/Y 复合分子筛的 XRD 谱图, Y 分子筛悬浊液的量从 a 到 d 依次增 加,然而随着 Y 分子筛悬浊液量的增多,复合分子 筛中Y分子筛的特征衍射峰逐渐增强, MCM-41的 特征衍射峰先增强后减弱,当合成样品中Y分子筛 悬浊液添加量为29%时,Y分子筛的特征衍射峰基 本出现, MCM-41 的特征峰较微弱, 说明复合分子 筛的晶体结构及微介孔相已基本形成;当Y分子筛 悬浊液添加量为 52%时, Y 分子筛和 MCM-41 的特 征衍射峰都为最强,且 MCM-41 分子筛在  $2\theta$ = 3.7°、 4.3°左右的两个次级衍射峰清晰可辨:当Y分子筛 悬浊液量继续增加,Y分子筛特征衍射峰增强,但 MCM-41 分子筛在  $2\theta = 2^{\circ}$ 左右的衍射峰强度削弱, 在 2θ=3°~5°左右的两个次级衍射峰已经完全消 失,Y分子筛悬浊液量过多,可能抑制介孔相的 形成.

zeta 电位值与溶胶的表面带电性质和稳定性有 关<sup>[21-22]</sup>,通过分析合成过程和 zeta 电位的变化,进 一步确定影响分子筛结晶度的因素.通过对不同 Y 分子筛悬浊液添加量合成 MCM-41/Y 复合分子筛 溶胶 zeta 电位的测定,可以进一步解释复合分子筛 的形成过程.图 5 为不同 Y 分子筛悬浊液添加量合 成 MCM-41/Y 复合分子筛结晶度和 zeta 电位拟合





曲线,由图可知:当Y分子筛悬浊液添加量为29%时,凝胶的zeta电位为+21.36mV,体系不稳定,可能存在少量的Y分子筛晶体向无定型的介孔相转变,使得合成样品的结晶度较低;随着Y分子筛悬 浊液添加量继续增大,胶粒电位和结晶度呈增大趋势,当Y分子筛悬浊液添加量为52%时,结晶度增 大到65.8%,zeta电位增大为+34.37mV.继续添加 Y分子筛悬浊液为61%时,zeta电位下降为+31.62 mV,复合材料的结晶度略有增大,MCM-41的结晶 度略微降低.通过MCM-41/Y复合分子筛结晶度与 zeta 电位的变化趋势,可进一步分析复合分子筛的 形成过程是:在合成溶胶的碱性体系下,Y分子筛 表面的Na<sup>+</sup>被十六烷基三甲基铵离子(CTA<sup>+</sup>)取代, CTAB包覆的Y分子筛晶体,使表面的正电荷逐步 增大,因此 Y 分子筛晶体间的表面能降低,有利于 MCM-41 晶相沿 Y 分子筛外表面生长.与文献[23] 中报道的结论一致.

2.4.2 纳米组装法 图 6 为不同 Y 分子筛母液用 量合成 MCM-41/Y 复合分子筛的 XRD 谱图. Y 分 子筛母液的量从a-d依次增加,随着Y分子筛母液



图 6 MCM-41/Y 复合分子筛的 XRD 谱图 Fig.6 XRD patterns of MCM-41/Y composite zeolite samples m(Y precursor)/m(system); a. 29%; b. 43%; c. 52%; d. 61%

量的增多,复合分子筛中Y分子筛的特征衍射峰逐 渐增强, MCM-41 的特征衍射峰先增强后减弱. 当 m(Y分子筛母液)/m(体系)=29%时,Y分子筛的 特征衍射峰强度较弱(图 6(a)), MCM-41 的特征 峰也较弱(图 6(b)); 当 m(Y 分子筛母液)/m(体 系)=43%时,Y分子筛和 MCM-41 的特征衍射峰强 度均增强,说明开始有少量的凝胶在表面活性剂的 作用下自组装形成介孔相;当m(Y分子筛母液)/ m(体系)=52%时,Y分子筛的特征衍射峰增强, MCM-41 的特征衍射峰强度达到最大,复合材料显 示了良好的结晶度,适当的 Y 源添加量,促进 MCM-41 分子筛沿 Y 分子筛表面的附晶生长; 当 m(Y 分子筛母液)/m(体系) = 61%时, Y 分子筛的特征衍射峰进一步增强, MCM-41 特征衍射峰明显 降低, 过量的 Y 前驱体, 对 MCM-41 介孔相的形成 起到了一定的抑制作用.因此,合成 MCM-41/Y 复 合分子筛的最佳添加量为 m(Y 分子筛母液)/m(体 系)=52%.

通过溶胶电荷的变化,进一步解释纳米组装法 对结晶度的影响.图 7 为不同 Y 分子筛母液添加量 合成 MCM-41/Y 复合分子筛结晶度和 zeta 电位拟



图 7 MCM-41/Y 复合分子筛结晶度和 zeta 电位曲线图 Fig.7 Crystallinity curve and zeta potential curve of MCM-41/Y a. crystallinity; b. zeta

合曲线,通过测试 zeta 电位的变化可知:Y 分子筛 前驱体的 zeta 为-32.19 mV,加入表面活性剂和溶 胶,m(Y 分子筛母液)/m(体系)比值为=29%时, 合成溶胶 zeta 变化为-29.12 mV,样品结晶度为 69.8%,随着Y 分子筛母液的增多,zeta 呈现振荡 变化和表面的负电荷减小趋势,复合分子筛 MCM-41/Y 的结晶度呈现出递增的趋势,增大至78%.分

331

析原因可能是: 在 m(Y 分子筛母液)/m(体系) ≥52%时, zeta 在-29.12 mV 左右振荡, 由于部分表 面活性剂在 Y 微晶核表面形成管状胶束, MCM-41 晶核在表面活性剂的作用下自组装生长. 当 m(Y 分子筛母液)/m(体系) ≥ 52%时, Y 分子筛和初级结构单元增多, 一部分表面活性剂在 Y 分子筛和初级结构单元增多, 一部分表面活性剂在 Y 分子筛和初级结构单元点, 在表面活性剂的导向作用下表面自组装成核生长, Y 分子筛初级结构单元与 CTAB 聚集形成正立方体, 表面的负电荷逐步减小, 此结论与 TEM(如图 2(D1)和图 2(D3)所示)所示显示结果相一致.

### 3 结论

3.1 采用两种方法合成了 MCM-41/Y 复合分子筛, 以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)预处理的 Y 分子 筛为核相,采用晶种法合成的 MCM-41/Y 复合分子 筛以包埋型为主;以 Y 分子筛母液为前驱体,采用 纳米组装法合成了 MCM-41/Y 复合材料为附晶生 长和自组装型.

**3.2** MCM-41/Y 复合分子筛的孔道结构与合成方法 有直接的关系,二者比表面积达到 665.1 和 849.3 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>,总孔容分别为 0.6438 和 0.6529 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup>, 与纯 Y 分子筛相比,其比表面积和孔容明显增大. 其中,纳米组装法合成样品的比表面积增大更为显 著,增大 2.4 倍左右.

#### 参考文献:

[1] a. Cundy C S, Cox P A. The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time[J]. *Chem Rev*, 2003, **103**(3): 663– 702.

> b. Zheng Bu-me(郑步梅), Fang Xiang-chen(方向晨), Guo Rong(郭蓉), et al. Hierarchical ZSM-5 zeolite: synthesis and application in oil refinery(多级孔 ZSM-5 分子筛的制备及其在炼油领域中的应用)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2017, **31**(5): 486-500.

> c. Ren Rong-xin(任容欣), Song Wan-cang(宋万仓), Liu Guan-feng(刘冠锋), *et al.* Recent research in preparation and application of hierarchical titanium silicalite-1 molecular sieve(多级孔钛硅分子筛的制备及应用进 展) [J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2017, **31** (6): 594-604.

[2] a. Munir D, Abdullah, Piepenbreier F, et al. Hydrocrac-

king of a plastic mixture over various micro-mesoporous composite zeolites [J]. *Pow Technol*, 2017, **316**(1): 542-550.

b. Ji Dong (季 东), Du Zhi-song (杜知松), Wang Dong-liang (王东亮), *et al.* Study on the reaction of benzene and methanol by Nd/HZSM-5 molecular sieve (Nd/ HZSM-5 分子筛催化苯与甲醇烷基化的研究) [J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2018, **32**(1): 27-34.

- [3] Lima S, Antunes M M, Fernandes A. Catalytic cyclodehydration of xylose to furfural in the presence of zeolite H-Beta and a micro/mesoporous beta/TUD-1 composite material[J]. Appl Catal A Gener, 2010, 388(1); 141-148.
- [4] Xu Qun-cai(徐群财), Yi De-kun(冀德坤), Ding Fuchen(丁福臣), et al. Apreliminary investigation of ZSM-5/MCM-41 composite molecular sieve in FCC gasoline desulfurization(ZSM-5/MCM-41 复合分子筛用于 FCC 汽油脱硫的初步考察)[J]. J Petrochem Univer(石油化 工高等学校学报), 2013, 26(3): 1-5.
- [5] Ji D, Li S, Ding F, et al. Investigation of ZSM-5/MCM-41 composite molecular sieve for reducing olefin content of FCC Gasoline[J]. Chin Petro Proce & Petrochem Technol, 2009, 4(12): 10-17.
- [6] Chang W, Kim H, Oh J, et al. Hydrodechlorination of chlorophenols over Pd catalysts supported on zeolite Y, MCM-41 and graphene[J]. Res Chem Interme, 2018, 44 (6): 1-13.
- [7] Wang Dong-qing(王东青), Sun Fa-min(孙发民), Jia Peng-fei(贾鹏飞), et al. Synthesis of MCM-41/Y mesomicroporous composite molecular sieve and study on its hydrocracking performances(MCM-41/Y介孔-微孔复合 分子筛的合成及其加氢裂化性能研究)[J]. Petro Ref Engineer(炼油技术与工程), 2013, 43(6): 45-48.
- [8] Jiang T, Qi L, Ji M, et al. Characterization of Y/MCM-41 composite molecular sieve with high stability from Kaolin and its catalytic property [J]. Appl Clay Sci, 2012, 62/63(7): 32-40.
- [9] W Zhou, Y Zhou, Q Wei, et al. Continuous synthesis of mesoporous Y zeolites from normal inorganic aluminosilicates and their high adsorption capacity for dibenzothiophene (DBT) and 4, 6-dimethyldibenzothiophene (4, 6-DMDBT) [J]. Chem Engineer J, 2017, 330(8): 605-615.
- [10] Kloetstra K R, Zandbergen H W, Jansen J C, et al. Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasite[J]. Micro Mater, 1996, 6(5/6): 287-293.
- [11] Pan Rui-li(潘瑞丽), Li Yu-ping(李玉平), Zhang Wei (张伟), etal. Mesoporous molecular sieves MCM-41 as-

sembled from performed zeolite mordenite precursors(丝光沸石前驱体组装 MCM-41 介孔分子筛)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2006, **20**(2): 173-175.

- [12] Qu Yong-liang(麹永亮). Technological innovation research of Y zeolite preparation process(Y型分子筛制备过程的技术改造研究)[D]. Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学), 2015.
- [13] Cui Sha(崔莎), Ge Jia-qi(葛佳琪), Wang Geng-geng (王更更), et al. Synthesis and catalytic cracking performance of Y zeolite with sheet-like morphology(薄片状 Y型分子筛的合成及其裂化性能)[J]. Chem Indus Engineer Prog(化工进展), 2018, 37(2): 576-580.
- [14] Svilen B, You T, Nian-Tzu S. Chem inform abstract: synthesis, structure, chemical bonding, and magnetism of the series RELiGe2 (RE: La-Nd, Sm, Eu) [J]. *Cheminform*, 2012, 43(10): 620-628.
- [15] Hu Li(胡丽), Yang Dong-hua(杨冬花), ZhaoYu(赵煜), et al. Synthesis of NiY zeolite for hydroden evolution performance study in cathode of microbial electrolysis cell(NiY分子筛的合成及在微生物电解池阴极的析 氢性能研究)[J]. J Fuel Chem Technol(燃料化学学报), 2018, 46(5): 608-614.
- [16] Zhou Ji-hong(周继红), Luo Yi-bin(罗一斌), Zong Bao-ning(宗保宁). Formation mechanism of porous molecular sieve Y composite(Y型分子筛复合材料的成孔 机理)[J]. Petro Proce Petrochem(石油炼制与化工), 2012, 43(1): 26-31.
- [17] Zhang Lei(张磊), Yan Zi-feng(阎子峰), Qiao Shizhang(乔世璋), et al. Facile synthesis of stable mesoporous silica MCM-41 via a dual templating of CMC and CTAB(CMC和CTAB双模板法合成具有稳定结构的 MCM-41 中孔分子筛)[J]. J Mol Catal(China)(分子 催化), 2008, 22(4): 315-319.
- [18] Cui S, Ge J, Wang G, et al. Synthesis and catalytic cracking performance of Y zeolite with sheet-like morphology[J]. Chem Indus Engineer Prog, 2018, 37(2): 576-580.
- [19] Tang Zhen-ping(唐振平), Tong Ke-zhan(童克展), Xie Shui-bo(谢水波), et al. Experimental study on adsorption of U(N) by mesoporous molecular sieve Fe-MCM-41 and Cu-MCM-41(介孔分子筛 Fe-MCM-41和 Cu-MCM-41吸附U(N)的试验研究)[J]. Sci Technol & Engineer(科学技术与工程), 2018, 18(2): 193-198.
- [20] Wang Y, Cui D, Li Q. Synthesis, characterization and influence parameters on the overgrowth of micro/mesoporous Y-zeolite-MCM-41 composite material under aci-

dic conditions [J]. Micro & Mes Mater, 2011, 142 (2/3): 503-510.

- [21] Fu Xian-cai(傅献彩), Shen Wen-xia(沈文霞), Yao-Tian-yang(姚天扬), et al. Physical Chemistry(物理化 学)[M]. Beijing: Higher Education Press(北京:高等 教育出版社), 2006. 433-445.
- [22] Ma Cun-cun(马存存), Hu Li(胡丽), Yang Dong-hua (杨冬花), et al. Synthesis and characterization of L/ EU-1 composite zeolites with the tubular mosaic morphology(具有管状镶嵌结构 L/EU-1 复合分子筛的合成 及表征)[J]. J Mol Catal(分子催化), 2017, 31(1): 82-91.
- [23] Zhang Y, Liu D, Lou B, et al. Hydroisomerization of ndecane over micro/mesoporous Pt-containing bifunctional catalysts: Effects of the MCM-41 incorporation with Y zeolite[J]. Fuel, 2018, 226(8): 204-212.

## Synthesis and Characterization of a Multichanne Porous MCM-41/Y Composite Zeolites

WANG Gai<sup>1</sup>, YANG Dong-hua<sup>1\*</sup>, BO Qiong<sup>1</sup>, LI Yu-peng<sup>1</sup>, HU Li<sup>1</sup>, LI Xiao-feng, DOU Tao<sup>1,2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. CNPC Key Laboratory of Catalysis, College of Chemical Engineering, China University of

Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

Abstract: MCM-41/Y composite zeolites were synthesized by crystal seed method and nano assembly method, and their properties were characterized by means of powder XRD, SEM, TEM, BET and so on. The results showed that the materials synthesized by crystal seed method were mainly based on the embedding type, and the materials synthesized by the nano-assembly method were mainly based on the attached crystal growth and the self-assembly type. Both of the two zeolites have micro-mesoporous multichannel porous structures, with the specific surface area of 665.1 and 849.3 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>, and the pore volume of 0.6438 and 0.6529 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup>, respectively, which increased obviously compared with single Y zeolites. The specific surface area of the sample synthesized by nano-assembly method increases more significantly, which is due to the difference of the surface charge and gathering mode of the two synthetic systems' particles.

Key words: multichannel porous; MCM-41/Y; embedding type; attached crystal growth; surface charge