

介孔沸石材料*

王德举** 刘仲能 李学礼 谢在库

(中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院 上海 201208)

摘 要 介孔沸石材料是含有丰富介孔的结晶沸石,不仅保留了沸石材料优良的酸性和水热稳定性,而且由于介孔的引入改善了其对大分子的吸附和扩散性能,在催化领域特别是涉及大分子的催化反应中是极有应用前景的材料。本文综述了介孔沸石材料的制备方法并进行了比较分析,概述了近年来介孔沸石材料在不同催化反应中的应用,探讨了介孔沸石材料今后的研究方向。

关键词 介孔 沸石 吸附 扩散 催化

中图分类号: O643.3; TB383 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2008)05-0637-07

Mesoporous Zeolite Materials

Wang Deju** Liu Zhongneng Li Xueli Xie Zaiku

(Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208, China)

Abstract Mesoporous zeolite materials, which are defined as the crystalline zeolite materials containing a large amount of mesopores, not only inherit excellent acidity and hydrothermal stability of zeolite, but also improve the adsorption and diffusion of large molecules due to the insertion of mesopores. Mesoporous zeolite materials have much effective and promised applications in catalysis, especially catalytic reaction involving large molecules. In this article we summarize several methods for the preparation of mesoporous zeolite materials and show their differences. Recent applications of mesoporous zeolite materials in different catalytic reactions are introduced and further research areas of mesoporous zeolite materials are discussed.

Key words mesopores; zeolite; adsorption; diffusion; catalysis

无机多孔材料具有较大的比表面积和孔容,在精细化工、石油及天然气加工、吸附与分离等领域有着广泛的用途。国际纯粹与应用化学联合会把多孔固体分为微孔($d < 2$ nm)、介孔(2 nm $< d < 50$ nm)和大孔($d > 50$ nm)三类材料^[1]。沸石是一类具有较高稳定性和酸碱性的微孔材料,广泛应用于石油化工等领域^[2]。然而其孔道尺寸限制,不利于对大分子的吸附和扩散,因此合成更大孔径的分子筛材料成为材料合成研究的目标之一。1992年Mobil公司首次使用烷基季铵盐型阳离子表面活性剂为模板剂成功合成出介孔分子筛M41S系列^[3]。人们预期这类具有规则介孔孔道的分子筛材料在催化、膜分离技

术以及分子工程等方面具有广泛的用途,近年来一直是研究的热点之一。但是介孔材料同微孔沸石材料相比,较低的水热稳定性和较弱的酸强度限制了其在催化方面的应用。鉴于石油化工和精细化工的需求,很多研究致力于寻找一种结合微孔沸石材料和介孔材料二者优点的新材料,既具有高水热稳定性和较高酸强度又包含有较大孔径,可在催化领域得到较大应用。

为实现这个目的,目前已有多种方案提出并实施:合成微孔沸石以及介孔材料相互包埋生长的微孔-介孔复合材料^[4-9]或者以沸石初级结构单元和次级结构单元构筑介孔分子筛材料^[10]。尽管上述

收稿:2007年6月,收修改稿:2007年11月

*国家自然科学基金项目(No. 2003CB615804, 20405010)资助

**通讯联系人 e-mail: djwang@sript.com.cn

两种方案制备的材料显示了比传统介孔材料具有增强的酸性和水热稳定性等优良性能,也在某些催化反应中取得了良好的效果^[4,7-11],但是需要指出的是沸石以及介孔材料相互包埋生长的微孔-介孔复合材料是一种混合相,而以微孔沸石的初级和次级结构基本单元构筑的介孔分子筛材料也不能提供一个直接的证据证明介孔材料的无机墙壁是由沸石组成的,这是由于介孔分子筛的墙壁太薄,沸石晶胞重复单元少难以检测。因此它们的组成、结构、酸性以及水热稳定性方面还不够完善,特别是酸性和水热稳定性仍然不及沸石,其应用会受到一些限制。在沸石合成过程中通过特殊手段,或者通过对合成的沸石进行后处理可以在沸石之中产生介孔^[12],本文称这种含有丰富介孔的沸石材料为介孔沸石材料。介孔沸石材料以结晶的微孔沸石为基础,具有良好的酸性和水热稳定性,并且含有丰富介孔,有利于大分子的吸附和扩散,因此在催化领域是极有应用价值的材料。

1 介孔沸石材料的制备方法

1.1 沸石晶体脱铝脱硅形成晶内介孔

沸石脱铝的方法有水热法脱铝和化学法脱铝,通常是为了增加沸石的骨架硅铝比,以提高其稳定性和调变其酸性。两种脱铝方法都会在沸石晶体内形成空穴缺陷从而产生介孔性质的二次孔,这对涉及大分子的反应是非常有利的^[13,14]。水热法脱铝一般是氢型或者铵型沸石在大于 500 的高温下进行水蒸气处理,是一种有效的在沸石晶体内产生介孔的手段。在水蒸气作用下沸石的硅铝物种变得容易迁移,沸石的 Si—O—Al 键发生水解,部分铝从沸石中脱除,Al 原来的位置上形成有 4 个羟基的空穴(称为羟基窝),Al 脱除后的空位可以由 Si 迁移过来进行补充,没有补充的空穴以及 Si 迁移形成的空穴会继续生长形成介孔,甚至造成沸石孔笼的坍塌^[12,15]。超稳 Y 型沸石(简称 USY)的制备是采用脱铝方法改变沸石骨架组成并成功在工业催化领域应用的典型例子。水热法脱铝制备 USY 的基本过程有两种工艺,即一交一焙工艺和二交二焙工艺。一交一焙工艺是 NaY 沸石进行一次离子交换并进行一次水蒸气气氛下的高温焙烧过程。二交二焙工艺是在前一种工艺的焙烧步骤之后又重复一次从铵交换到水蒸气气氛下高温焙烧的过程。后一种工艺比前一种工艺制备出的 USY 具有 Na₂O 含量更低、硅铝比更高和稳定性更高的特点。水热脱铝速度受沸

石的钠含量、焙烧温度以及水蒸气分压的影响,较低的 Na₂O 含量、较高的焙烧温度以及较高的水蒸气分压都可以使沸石脱铝的速度加快^[14]。另外,沸石本身的特性也是影响水热脱铝的因素之一。沸石(001)面存在高密度的堆积缺陷,因此水热脱铝处理过程中主要在(001)方向上形成 2—4 nm 的二次孔^[16]。水热法脱铝可适用于包括沸石^[16]、ZSM-5^[17,18]以及丝光沸石^[19]在内的多种分子筛。水热法从沸石骨架脱除的铝往往会沉积在沸石孔道内或者晶体表面,结合化学法脱铝可以成功清除这部分孔道内以及晶体表面的铝,利用三维透射电镜表征手段可以清楚地检测到该过程铝的变化^[20]。

化学法脱铝是指利用化学试剂酸碱作用或者络合作用对沸石进行处理,使骨架部分脱铝^[15]。酸脱铝的效果和沸石以及酸的类型有关:硝酸具有较强的酸性,可以较大程度地脱除沸石的骨架铝。草酸这一类的有机酸虽然没有硝酸那样强的酸性,但是其酸根离子对铝具有很强的络合作用,因此也具有很好的脱铝效果。利用酸处理的方法可以成功对 ZSM-5、丝光沸石、沸石以及 Y 沸石进行脱铝。EDTA 也是一种对铝有较强络合作用的酸,是常用的脱铝试剂之一。利用(NH₄)₂SiF₆ 溶液在脱除沸石骨架铝的同时还可以对沸石进行补硅。另外,气相脱铝试剂如 SiCl₄ 可以在气相条件下对沸石进行脱铝补硅并形成介孔范围的次级孔道^[21]。化学法脱铝受到脱铝试剂的浓度、处理温度和时间以及沸石本身的性质等因素的影响。值得一提的是利用水热法脱除的铝会积聚在沸石的孔道里,结合化学法处理可以清除这一部分铝疏通孔道^[20,22]。

除了脱除沸石中的骨架铝形成介孔,利用碱处理沸石可以溶解抽出沸石的硅形成介孔,已有成功处理 ZSM-5、Y 沸石以及镁碱沸石的例子^[15,23]。ZSM-5 沸石在碱性介质脱硅过程中沸石铝的含量和性质对脱硅过程有很大影响:在实验条件下沸石硅铝比(Si/Al)在 25—50 可以形成理想的 10nm 左右的介孔,介孔表面积高达 235 m² g⁻¹;而在更低的硅铝比下,相对较高的铝含量限制了沸石骨架中硅的抽出,几乎很难生成介孔;而对于高硅的沸石,沸石骨架硅的抽出变得没有选择性,会导致大孔形成^[23]。因为在脱硅过程中骨架铝具有碱易接近的酸性位以及发生再铝化形成新的酸性位,所以沸石较高的铝含量会抑制碱处理对硅的溶出。而骨架外的铝在碱处理过程中也会发生再铝化现象形成新的酸性位,也会限制硅的溶出^[23]。

1.2 热处理

对铵型或者氢型的沸石直接进行加热处理,也可以产生部分介孔,尽管在没有水蒸气存在的情况下,硅铝原子的迁移性能不是很强^[12]。张存满等^[24]直接对 HZSM-5 进行加热处理,得到了高结晶度、介孔孔分布窄的双孔分子筛,样品的高倍扫描电镜显示了样品介孔的有序性。通过对热处理时间和时间的控制,可以调变制备材料中的介孔含量,这是因为热处理过程中,微孔孔壁上的原子发生迁移,一部分微孔扩充为介孔。但是处理温度过高,时间过长,也会造成介孔的坍塌。

1.3 硬模板法制备介孔沸石材料

近年来,模板技术被广泛应用于纳米自组装材料的制备,这种技术可以通过改变相应模板的形状和大小实现对组装材料的形状、结构和大小的控制。利用受限空间法制备纳米沸石是将沸石晶粒的生长限制在惰性介质炭黑的微小孔道中^[25]。进一步的研究发现如果沸石凝胶过量并具有足够浓度时,沸石不仅可以在惰性介质炭黑的微小孔道中成核,还可以将惰性的炭颗粒包裹生长在沸石晶体之内,焙烧除掉炭黑模板颗粒就可以在沸石晶体内留下不规则的介孔空间。高倍透射电镜以及物理吸附的表征结果表明制备样品具有丰富的介孔^[26]。利用类似的方法,ZSM-5 沸石还可把碳纳米管包围生长在晶体之内,除去碳纳米管之后在 ZSM-5 沸石晶体内留下尺寸均一的介孔直孔道,但是高倍透射电镜显示介孔孔道的走向是杂乱无章的^[27]。该方法制备的介孔 ZSM-5 沸石具有 6—15nm 的介孔,这和碳纳米管的直径尺寸相吻合,外表面积 $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 是 BET 比表面积三分之一^[28]。研究者指出,这种材料中介孔比例可通过碳纳米管和沸石凝胶的比例来进行控制,并且由于碳纳米管生长以及尺寸控制技术的发展,碳纳米管模板法可以做到精确控制固体材料中介孔的尺寸和排列^[28]。Janssen 等^[29]研究了使用包括纳米炭黑颗粒和纳米碳纤维作为不同碳模板对制备介孔沸石材料的影响:使用纳米炭黑颗粒可以获得较高介孔孔容的介孔沸石材料,但是由于纳米炭黑颗粒尺寸不均一以及颗粒的团聚,形成的介孔形状不规整并且尺寸不均一;使用碳纤维尽管可以得到含有均匀的介孔贯通孔道,但是介孔孔容并不是最高的,可能是由于纳米碳纤维相互交织的程度较高阻碍了沸石生长液的浸入和围绕生长。碳模板能否大量地生长在沸石晶体内还受使用硅源的影响,沸石生长原料形成清液会比形成凝胶更容易进入到

碳模板内部。据此研究者提出优化合成方案:使用较为疏松的纳米碳纤维束以及真空浸渍方法会使沸石生长液更容易进入到碳纤维束内部。选择较为优化的碳模板,一方面可以获得较高的介孔含量,另一方面可以在消耗一定量碳源的情况下获得较高的介孔沸石材料产率。以具有规整孔道的 CMK-3 介孔碳作为模板利用纳米微铸技术也成功制备了具有丰富介孔的 ZSM-5 沸石。研究者认为 CMK-3 具有足够大的孔道尺寸(4—5nm)可以容纳 ZSM-5 沸石纳米晶生长,因此所得介孔沸石材料还含有 2nm 左右的超大微孔。考虑到焙烧过程中的收缩因素这个尺寸是和 CMK-3 介孔孔壁的尺寸相符合的^[30],但是也有学者对是否产生超大微孔及其表征手段物理吸附的适用性产生了质疑^[31,32]。有报道利用具有一定硅铝比的 Al/SBA-15/CMK-5 浸渍模板剂 TPAOH 以后,在水的 170 °C 饱和蒸汽压下进行晶化,除去有机物模板得到了具有高度有序六方对称(P6mm)介孔的 ZSM-5 沸石,其介孔比表面积和介孔孔容分别高达 $389.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。X 射线粉末广角衍射显示了尖锐的 MFI 沸石衍射峰,并且从衍射峰宽化计算的沸石晶体尺寸大于 100nm。这远远大于介孔孔墙的厚度,表明 SBA-15 转化成为相互连接生长在一起的沸石晶体,纳米碳管状 CMK-5 和纳米碳棒状 CMK-3 结构的差别可能影响 TPAOH 与 SBA-15 孔壁接触的行为,在晶化过程中导致成核和生长速度的差异并最终生成较大的介孔 ZSM-5 沸石晶体^[33]。

Tao 等^[34]则利用具有高介孔孔隙率的碳化高聚物气溶胶模板,合成了具有较为均一介孔孔道的 ZSM-5 沸石块材料,其中包含的介孔认为是沸石颗粒围绕碳模板相互交错生长除掉碳模板之后留下的孔隙。该方法可成功制备包括 ZSM-5 沸石和 Y 沸石等介孔沸石材料^[35—37]。直接利用高聚物气溶胶模板也可以制备介孔沸石材料^[38],这和使用碳化高聚物气溶胶模板是有所区别的^[39]:因为碳化高聚物气溶胶模板相比较其前驱体高聚物气溶胶模板具有较小的介孔孔容和较大的介孔孔墙体积,因此使用碳化高聚物气溶胶模板获得的介孔沸石材料具有较大的介孔孔容和较小的介孔尺寸,并且由于高聚物气溶胶模板孔墙尺寸较厚和不均一的特点,以其为模板得到的介孔沸石材料的介孔尺寸较大并且分布较宽^[39]。最近 Tao 等^[40]在一篇综述中对该类制备介孔沸石材料的方法进行了总结,可以发现制备该材料仍需要较大的沸石结构导向剂,尽管在 Tao 等的研究中并没有给出沸石晶粒的尺寸数据,但是

根据使用较大的沸石结构导向剂这一事实以及制备条件可以推测其制备的沸石晶粒较小。由于沸石晶粒之间的相互团聚会留有孔隙,特别是纳米沸石晶粒^[41],因此笔者认为 Tao 等制备的介孔沸石材料中的介孔除了一部分是除掉碳模板之后留下的孔隙,还有一部分是纳米沸石晶粒之间的相互团聚留下的孔隙。

1.4 超分子模板(软模板)合成介孔沸石材料

使用超分子模板是合成介孔分子筛通常使用的方法,选择合适的具有特定结构的超分子模板在合成沸石时也会导致介孔的产生。利用小分子的有机铵和介观的阳离子聚合物双重模板作用,可以合成多级孔道结构的介孔沸石材料。在四乙基氢氧化铵和聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDADMAC)的存在下合成了具有介孔结构的沸石,其产生的介孔约在 5—20nm 范围,这和 PDADMAC 的分子尺寸(5—40nm)相吻合。由于阳离子的聚合物可以和碱性介质中带负电荷的二氧化硅物种结合从而导致了介孔的形成。利用该方法还可以制备其他类型的介孔沸石材料,例如在四丙基氢氧化铵(TPAOH)和聚二甲基二烯丙基氯化铵与丙烯酰胺的共聚物(PDD-AM)存在下合成了具有介孔结构的 ZSM-5 沸石^[42]。韩国科学家设计了一种新型结构的大分子表面活性剂 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]\text{Cl}$,这种表面活性剂一端具有可在沸石合成条件下水解的甲氧基硅烷的端基,另一端则是有机铵的端基,将这种表面活性剂添加到沸石合成体系中可以一次合成具有高介孔含量的沸石材料,该材料由沸石的纳米晶组成。另外具有比沸石固有孔道更大的纳米孔,表征结果显示制备的介孔 ZSM-5 沸石的 BET 比表面积高达 $590\text{ m}^2/\text{g}$,这比常规 ZSM-5 沸石的 BET 比表面积高出很多,这归属于介孔对比表面积的贡献^[43]。利用硅烷化试剂-(苯氨基)丙基三甲氧基硅烷首先将形成的沸石前驱体溶液中的沸石晶核进行硅烷化,然后继续水热晶化可以获得高比表面的 ZSM-5 沸石和 beta 沸石。其 BET 比表面积高达 $586\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $789\text{ m}^2/\text{g}$,其外比表面积分别为 $314\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $120\text{ m}^2/\text{g}$,硅烷化试剂一方面能够稠化沸石晶核,另一方面阻止颗粒的团聚,从而形成了具有丰富介孔的多级孔结构的沸石材料^[44]。

1.5 纳米沸石自聚集或自组装形成介孔沸石材料

很多合成沸石就是一种多晶的聚集体,沸石晶粒之间的相互团聚会留有很多介孔孔隙。Wang 等^[41]直接将纳米沸石胶体溶液在一定条件下聚集,

得到具有丰富介孔结构的沸石材料,其中微孔孔容和介孔孔容分别为 0.15 ml/g 和 0.29 ml/g ,BET 比表面积、微孔比表面积以及介孔比表面积分别为 $678\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $318\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $360\text{ m}^2/\text{g}$ 。纳米沸石胶体的制备以及干燥和焙烧条件是影响所得材料的介孔尺寸和介孔孔容的重要条件。Holland^[45]首先通过含有模板剂的初始无定形硅铝颗粒团聚形成介观的胶体物质,形成的无定形硅铝颗粒进一步转化生成 ZSM-5 沸石纳米晶,通过焙烧除掉模板剂后所得材料含有丰富的介孔,这部分介孔是由初始沸石纳米颗粒以及形成的团聚颗粒之间软堆积产生的。采用蒸气辅助转化法制备的纳米 beta 沸石的聚集体含有丰富的介孔^[46]。研究表明随着纳米 beta 沸石颗粒减小,其微孔孔容逐渐减小而介孔孔容增大,特别是 beta 沸石颗粒小于 50 nm 时,具有较大的介孔孔容并且其介孔分布也较为集中^[47]。Shan 等^[48]利用硅藻土为原料在适当添加 NaCl 盐助剂的情况下合成了具有丰富介孔和大孔的(Fe,Al)-ZSM-5 沸石微球,产生的介孔来源于沸石晶粒之间的堆积孔。利用介孔材料部分转化保留介孔可以得到部分晶化的介孔复合材料^[49,50],但是转化过度将会造成介孔孔壁坍塌。

分散的纳米沸石具有丰富的表面电荷,通过改变条件可以调变其胶体化学性质,是材料组装的理想构筑基元^[51]。利用纳米沸石的静电、氢键或化学键间的相互作用进行模板法组装,可以获得有特殊结构和功能的材料,纳米沸石颗粒相互堆砌留下的孔隙也会在介孔范围之内。利用模板组装技术得到的许多纳米沸石组装体的表征结果都表明这一类材料含有丰富的介孔。模板技术是目前合成多级有序孔道材料最有效的途径,模板自身的形状和内部孔道结构都直接决定了产品的结构性质。利用诸如聚苯乙烯小球^[52]、树木组织^[53]、 SiO_2 小球^[54]以及醋酸纤维素滤膜^[55]等模板制备的多级孔沸石材料样品,其氮气吸附脱附等温线在低压区有一个类似于 I 型的强烈吸附,在高压区有一个明显的滞后环。在低压区的强烈吸附来源于产品中的沸石微孔,而高压区的滞后环则表明产品中存在部分介孔,这部分介孔可归属于模板去除制造的空隙以及沸石颗粒之间的空间,这一点和 Tao 等^[34-39]的研究结果有类似之处。由于使用的模板形状各异,去除模板在沸石材料中也留下了不同的大孔结构。

2 介孔沸石材料的催化应用

沸石孔结构与裂化催化剂反应性能关系密切,

特别是对渣油裂化催化剂,沸石的二次孔能改善大分子在晶体内部的扩散性能进而提高对渣油的裂解能力,对于以生产中间馏分油为主的加氢裂化催化剂,沸石的二次孔尤其重要^[13,56]。水热脱铝处理的 USY 沸石具有较高的热稳定性、水热稳定性以及抗氮稳定性,可作为催化裂化或者加氢裂化催化剂的酸性组分,具有良好的催化活性。水蒸气脱铝不仅可以形成二次孔,而且可以调变沸石的酸性,水蒸气脱铝调变催化剂酸性也是提高沸石基催化剂催化性能的重要手段。在一定温度下用通过调节水蒸气分压对氢型丝光沸石进行温和的脱铝研究,随着水蒸气分压的提高沸石的脱铝程度升高,B 酸位减少的同时由于骨架外铝的增多 L 酸位增多。通过水蒸气脱铝制备的氢型丝光沸石比未脱铝的丝光沸石对正丁烷裂解和正己烷异构的初始催化活性最大可分别提高 3 倍和 8 倍,这是由于反应分子在沸石中的吸附行为不同所致^[57]。利用酸处理对丝光沸石进行脱铝则被认为是负载贵金属 Pt 的丝光沸石催化剂催化正己烷异构反应活性和选择性提高的原因:脱铝形成了介孔或者裂缝,外表面积增大,提供更多的可接触酸性位并降低了扩散限制,反应产物容易从催化剂表面脱附,因此催化活性提高,二次反应的产物减少,提高了单支链烷烃产物的选择性^[58]。

利用炭黑模板颗粒合成的具有丰富介孔的 ZSM-5 沸石^[26] 催化剂在苯与乙烯的烷基化反应中表现了比常规沸石更高的反应活性和乙苯产物的选择性^[59]:一方面苯与乙烯的烷基化反应中乙苯的扩散是该反应的控制因素,乙苯在介孔沸石催化剂较大尺寸的孔道里具有较高的传质速率因此提高了反应活性;另一方面在该反应中乙苯产生以后可以继续继续进行乙基化或者向外扩散离开活性中心,而在介孔沸石催化剂中由于较短的扩散通道,产物乙苯快速向外扩散离开活性中心,因此抑制了乙基化的深度反应,提高了乙苯产物的选择性。利用炭黑模板也成功制备了 TS-1^[60], silicalite-2、ZSM-11、TS-2^[61] 以及 ZSM-12^[62] 等沸石,它们在不同的反应中也表现了良好的反应活性。该法制备的介孔 TS-1 沸石在直链 1-辛烯以及环己烯的环氧化反应中对常规 TS-1 沸石表现不同:在直链 1-辛烯的环氧化反应中介孔 TS-1 沸石和常规 TS-1 沸石具有相近的反应活性,而在环己烯的环氧化反应中介孔 TS-1 具有更好的催化性能,在相同接触时间内产物中环氧化物的浓度是常规沸石催化的 10 倍,这表明介孔沸石材料催化性能的提高是因为提供了更多的可接触活性

位^[60]。介孔 TS-2 沸石也在环氧化反应中体现了良好的催化性能,特别是产物选择性^[61]。而介孔 ZSM-11 沸石在正十六烷的催化裂解反应中正十六烷的转化率高达 94%,远远高于对比常规微孔 ZSM-5 沸石催化剂的 38%。尽管测试催化剂的硅铝比(Si/Al = 100)高于对比催化剂(Si/Al = 85),这主要归功于介孔沸石材料提高了大分子物质的晶内扩散^[61]。介孔 ZSM-12 沸石也在长链烷烃正十三烷的催化裂解中表现了较高的转化率,比常规沸石具有更高的 C₆ 和 C₉ 组分选择性,这是因为介孔沸石材料较好的扩散性能有利于反应产物的向外扩散,抑制了深度裂解反应^[62]。除了较好的扩散性能可以提高目标产物的选择性以及较大的孔径可以提高受扩散限制的反应速率之外,介孔沸石催化剂对于双功能催化剂可以提高金属的分散度,金属纳米颗粒可以均匀地分散在介孔沸石材料的介孔里,而在常规沸石颗粒上则会聚集在颗粒外表面上^[63],这样以介孔沸石材料负载金属制备的双功能催化剂可以提供反应分子与活性组分更多的接触机会^[64]。另外,催化剂孔口不易堵塞可以提高抗积碳性能,积碳后容易烧除积碳恢复活性等方面也是介孔沸石催化剂具有的优势^[64]。以 CMK-5 为硬模板制备的介孔 ZSM-5 沸石表现了良好的热稳定性和水热稳定性。由于介孔的存在提高了传质速率,高度有序介孔 ZSM-5 沸石负载 Zr 表现了对大分子转化的高活性,在 2-甲基萘和甲醇为反应物的甲基化反应中显示了具有比常规沸石和纳米 ZSM-5 沸石更高的 2-甲基萘转化活性,以及超过热力学平衡的, -二甲基萘和 2,6-二甲基萘产物择形催化性能^[33]。

以软模板制备的介孔沸石材料在催化反应中也表现了良好的催化活性。利用小分子的有机铵和介观的阳离子聚合物双重模板作用分别制备的多级孔道结构的介孔 沸石和 ZSM-5 沸石分别在苯与异丙醇的烷基化反应以及 1,3,5-三异丙基苯的裂解反应中具有比常规沸石更高的活性^[42]。韩国科学家以表面活性剂[(CH₃O)₃SiC₃H₆N(CH₃)₂C₁₆H₃₃]Cl 为软模板制备的高介孔含量的 ZSM-5 沸石在大分子物质茉莉醛和二甲基查耳酮合成中具有比常规 ZSM-5 沸石、MCM-41 高出很多的催化活性,但是在涉及小分子的甲醇转化制汽油和烯烃的反应中的催化活性以及产物选择性与常规的 ZSM-5 沸石比较相差并不明显^[43]。研究还表明这种介孔 ZSM-5 沸石材料在催化反应中还具有失活速度慢的特点^[65]。使用同样方法也成功制备了具有多级孔道结构的磷

铝分子筛^[66], 这些都将推进新型催化材料的发展。硅烷化晶种制备的多级孔结构沸石材料由于具有很大的外比表面, 在聚丙烯的催化裂化中表现了比常规沸石高出许多的催化活性^[44]。

表 1 介孔 ZSM-5 沸石的织构性能

Table 1 Texture properties of mesoporous ZSM-5 zeolites

sample	S (m ² /g)		pore volume (ml/g)		mesopore diameter (nm)	ref.
	BET	meso	micro	meso		
1	—	—	0.09	1.01	5—50	26
2	360	120	—	—	6—15	28
3	—	91	0.13	0.42	—	29
4	—	72	0.11	0.26	—	29
5	—	105	0.13	0.71	—	29
6	321	197	0.09	0.17	—	30
7	281	183	0.08	0.24	—	30
8	382	267	0.10	0.37	—	30
9	—	389.4	—	0.50	5	33
10	385	—	0.15	0.2	11 ±2	34, 39
11	395	—	0.16	0.15	9 ±1.5	39
12	427	—	0.18	0.07	9—25	39
13	414	—	0.17	0.10	14 ±3	39
14	723	490	0.14	0.31	31.0	41
15	678	360	0.15	0.29	34.5	41
16	371	—	—	—	12.5	42
17	590	—	0.12	0.38	5.2	43, 65
18	586	314	0.12	—	—	44
19	704	453	0.11	1.02	3—20	45
20	684	434	0.11	0.76	3—100	45

3 结语

介孔沸石材料由于含有丰富介孔, 同时保留了常规沸石热稳定性好和酸性强等优点, 在催化领域是极有应用价值的催化材料, 特别是在涉及到大分子并受扩散限制的反应中表现了很好的催化活性和产物选择性。尽管目前已经发展了多种方法可在沸石材料中引入介孔, 但是有些方法仍然在某些方面存在不足, 比如硬模板法制备介孔沸石材料的成本较高、制备步骤复杂以及介孔的可控性差等。水热法脱铝和化学法脱铝不仅可以在沸石中形成二次孔, 并使沸石的骨架硅铝比升高因而调变了沸石酸性, 沸石的稳定性也得到提高, 并且该方法简单易操作, 已在工业催化中大规模应用。目前寻找适宜的制备方法, 简化步骤降低成本, 根据实际需要设计产品方案仍是介孔沸石材料研究的方向。最近报道的软模板法应是研究的方向之一, 有可能大规模制备并应用于工业生产。

介孔沸石材料作为新型材料在某些催化领域的应用, 特别是涉及大分子的反应中表现了很好的催

化性能, 如果结合工艺、工程等方面的最新进展, 有可能会带来某些催化领域的重大变革, 因此继续进行介孔沸石材料的制备以及应用的研究很有意义。

参考文献

- [1] Everett D H. Pure Appl. Chem., 1972, 31: 578—680
- [2] Breck D W. Zeolite Molecular Sieves, New York: Wiley, 1974. 1—784
- [3] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Nature, 1992, 359(6397): 710—712
- [4] Kloetstra K R, Zandbergen H W, Jansen J C, et al. Microporous Mater., 1996, 6(5/6): 287—293
- [5] 李福祥(Li F X), 吴岚(Wu L), 秦梦庚(Qin M G)等. 燃料化学学报(Journal of Fuel Chemistry and Technology), 1998, 26(2): 102—107
- [6] Karlsson A, Stocke M, Schmidt R. Microporous Mesoporous Mater., 1999, 27(2/3): 181—192
- [7] 郭万平(Guo W P), 黄立民(Huang L M), 陈海鹰(Chen H Y)等. 高等学校化学学报(Chemical Journal of Chinese Universities), 1999, 20(3): 356—358
- [8] Huang L M, Guo W P, Deng P, et al. J. Phys. Chem. B, 2000, 104(13): 2817—2823
- [9] 李玉平(Li Y P), 李香兰(Li X L), 张瑛(Zhang Y)等. 燃料化学学报(Journal of Fuel Chemistry and Technology), 2002, 30(2): 163—166
- [10] 韩宇(Han Y), 肖丰收(Xiao F S). 催化学报(Chinese Journal of Catalysis), 2003, 24(2): 149—158
- [11] 李工(Li G), 阚秋斌(Kan Q B), 吴通好(Wu T H)等. 化学学报(Acta Chimica Sinica), 2002, 60(5): 759—763
- [12] Van Donk S, Janssen A H, Bitter J H, et al. Catal. Rev., 2003, 45: 297—319
- [13] 庞新梅(Pang X M). 石油炼制与化工(Petroleum Processing and Petrochemicals), 1998, 29(7): 52—55
- [14] 董松涛(Dong S T), 李宣文(Li X W), 李大东(Li D D)等. 物理化学学报(Acta Physico-Chimica Sinica), 2002, 18(3): 201—206
- [15] Beyer H K. Molecular Sieves: Science and Technology, Vol. 3. Berlin: Springer-Verlag, 2002. 204—248
- [16] Bernasconi S, van Bokhoven J A, Krumeich F, et al. Microporous Mesoporous Mater., 2003, 66(1): 21—26
- [17] deLucas A, Canizares P, Duran A, et al. App. Catal. A, 1997, 154(1/2): 221—240
- [18] 汪树军(Wang S J), 梁娟(Liang J), 郭文珪(Guo W G)等. 催化学报(Chinese Journal of Catalysis), 1992, 13(1): 38—43
- [19] Van Bokhoven J A, Tromp M, Koningsberger D C, et al. J. Catal., 2001, 202(1): 129—140
- [20] Janssen A H, Koster A J, de Jong K P. Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40(6): 1102—1104
- [21] 孙德坤(Sun D K), 鲍书林(Bao S L), 陈晶(Chen J). 无机化学学报(Chinese Journal of Inorganic Chemistry), 1999, 15(1): 99—103

- [22] Ivanova I I, Kiznetsov A S, Yuschenko V V, et al. *Pure Appl. Chem.*, 2004, 76 (9) : 1647—1658
- [23] Groen J C, Peffer L A A, Moulijn J A, et al. *Chem. Eur. J.*, 2005, (11) : 4983—4994
- [24] Zhang C M, Liu Q, Xu Z, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, 62 (3) : 157—163
- [25] Schmidt I, Madsen C, Jacobsen C J H. *Inorg. Chem.*, 2000, (39) : 2279—2283
- [26] Jacobsen C J H, Madsen C, Huzvicka J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122(29) : 7116—7117
- [27] Schmidt I, Boisen A, Gustavsson E, et al. *Chem. Mater.*, 2001, 13(12) : 4416—4418
- [28] Boisen A, Schmidt I, Carlsson A, et al. *Chem. Commun.*, 2003, (8) : 958—959
- [29] Janssen A H, Schmidt I, Jacobsen C J H, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, 65(1) : 59—75
- [30] Yang Z X, Xia Y D, Mokaya R. *Adv. Mater.*, 2004, 16(8) : 727—732
- [31] Tao Y S, Kanoh H, Kaneko K. *Adv. Mater.*, 2005, 17(23) : 2789—2791
- [32] Yang Z X, Xia Y D, Mokaya R. *Adv. Mater.*, 2005, 17(23) : 2791—2792
- [33] Fang Y M, Hu H Q. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(33) : 10636—10637
- [34] Tao Y S, Kanoh H, Kaneko K. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(20) : 6044—6045
- [35] Tao Y S, Kanoh H, Kaneko K. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107(40) : 10974—10976
- [36] Tao Y S, Tanaka H, Ohkubo T, et al. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2003, 21(2) : 199—203
- [37] Tao Y S, Kanoh H, Hanzawa Y, et al. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2004, 241(1/3) : 75—80
- [38] Tao Y S, Kanoh H, Kaneko K. *Langmuir*, 2005, 21(2) : 504—507
- [39] Tao Y S, Hattori Y, Matumoto A, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109(1) : 194—199
- [40] Tao Y S, Kanoh H, Abrams L, et al. *Chem. Rev.*, 2006, 106(3) : 896—910
- [41] Wang H T, Wang Z B, Huang L M, et al. *J. Mater. Chem.*, 2001, (11) : 2307—2310
- [42] Xiao F S, Wang L F, Yin C Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45(19) : 3090—3093
- [43] Choi M, Cho H S, Srivastava R, et al. *Nat. Mater.*, 2006, 5(9) : 718—723
- [44] Serrano D P, Aguado J, Escola J M, et al. *Chem. Mater.*, 2006, 18(10) : 2462—2464
- [45] Holland B T. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, 89(1/3) : 291—299
- [46] Majano G, Mintova S, Ovsitser O, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, 80(1/3) : 227—235
- [47] Cambor M A, Corma A, Valencia S. *Microporous Mesoporous Mater.*, 1998, 25(1) : 59—74
- [48] Shan W, Zhang Y H, Wang Y J, et al. *Chem. Lett.*, 2004, 33(3) : 270—271
- [49] On D T, Lutic D, Kaliaguine S. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, 44 : 435—444
- [50] Campos A A, Martins L, de Oliveira L L, et al. *Catal. Today*, 2005, 107/108 : 759—767
- [51] 王星东(Wang X D), 王亚军(Wang Y J), 杨武利(Yang W L)等. *化学学报(Acta Chimica Sinica)*, 2003, 61(3) : 354—358
- [52] Wang Y J, Tang Y, Ni Z, et al. *Chem. Lett.*, 2000, (5) : 510—511
- [53] Dong A G, Wang Y J, Tang Y, et al. *Adv. Mater.*, 2002, 14(12) : 926—929
- [54] Dong A G, Wang Y J, Wang D J, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, 64(1/3) : 69—81
- [55] Wang Y J, Tang Y, Dong A G, et al. *Adv. Mater.*, 2002, 14(13/14) : 994—997
- [56] 韩崇仁(Han C R). *加氢裂化工艺与工程(Hydrocracking Technology and Engineering)*, 北京: 中国石化出版社(Beijing: China Petrochemical Press), 2001
- [57] Van Bokhoven J A, Tromp M, Koningsberger D C, et al. *J. Catal.*, 2001, 202(1) : 129—140
- [58] Tromp M, van Bokhoven J A, Oostenbrink M T G, et al. *J. Catal.*, 2000, 190(1) : 209—214
- [59] Christensen C H, Johannsen K, Schmidt I, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(44) : 13370—13371
- [60] Schmidt I, Krogh A, Wienberg K, et al. *Chem. Commun.*, 2000, (21) : 2157—2158
- [61] Kustova M Y, Hasselriis P, Christensen C H, et al. *Catal. Lett.*, 2004, 96(3/4) : 205—211
- [62] Wei X T, Smirniotis P G. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, 89(1/3) : 170—178
- [63] Christensen C H, Schmidt I, Carlsson A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(22) : 8098—8102
- [64] Hartmann M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43(44) : 5880—5882
- [65] Srivastava R, Choi M, Ryoo R. *Chem. Commun.*, 2006, (43) : 4489—4491
- [66] Choi M, Srivastava R, Ryoo R. *Chem. Commun.*, 2006, (42) : 4380—4382