

# 介孔沸石及其催化应用

陈芳, 孟祥举, 肖丰收\*

浙江大学化学系, 浙江省应用化学重点实验室, 杭州 310028

\* 联系人, E-mail: fsxiao@mail.jlu.edu.cn

2010-07-05 收稿, 2010-08-30 接受

国家自然科学基金资助项目(20773044, 20973079)

**摘要** 介孔沸石最近成为催化材料研究领域的热点课题, 这主要是由于它集合了介孔材料以及微孔沸石的优点. 早期的介孔沸石合成方法主要是使用后处理, 包括水热处理、酸处理或者碱处理. 近年来模板的使用成为合成介孔沸石的主要方法, 主要包括介孔碳模板、高分子聚合物、有机硅烷以及纳米无机物等. 本文就模板法合成介孔沸石的进展及其在催化领域方面的应用进行综述, 并探讨今后介孔沸石的研究发展方向.

## 关键词

介孔  
沸石  
催化  
模板

微孔沸石晶体催化材料(孔径为 0.4~1.2 nm), 特别是硅铝沸石, 因其具备有序的微孔结构、较大的比表面积、较高的热和水热稳定性、骨架酸中心、可交换的阳离子等优异性能而被广泛应用到石油化工方面, 也是工业上应用最多的催化剂之一<sup>[1-5]</sup>. 尽管沸石较小的孔径(0.4~1.2 nm)在很多反应中提供了优异的择形性, 但是在另一方面, 却阻碍了较大分子进入沸石孔道内进行吸附和催化反应, 而且较小的孔径也妨碍了反应物和生成物的扩散和物质传输<sup>[1,3]</sup>. 为了解决这个问题, 科研人员尝试合成孔径更大的催化材料<sup>[1,3]</sup>. 1992年 Mobil 科研人员报道了有序介孔材料 M41S 的合成, 为制备介孔催化剂提供了基础<sup>[6]</sup>. 但是随后的研究发现有序介孔硅铝材料如 Al-MCM-41 以及 Al-SBA-15 的酸性比微孔硅铝沸石要弱, 更重要的是这些介孔硅铝材料的水热稳定性比微孔硅铝沸石低很多. 这主要是由于介孔硅铝材料的孔壁是由无定型的 SiO<sub>2</sub> 构成, 而常见的微孔沸石孔壁则是晶体组成<sup>[1,3,7]</sup>. 为了提高介孔材料的水热稳定性以及酸性, 科研人员做了很多努力, 其中最具代表性的是使用沸石晶种溶液和表面活性剂自组装来合成介孔催化材料(MAS-n 等)<sup>[8-20]</sup>. 和常规的介孔硅铝材料相比, 尽管 MAS-n 等材料的酸性和水热稳定性都有很大的提高, 但是和工业上如 FCC 反应的

要求相比还是不够的<sup>[21,22]</sup>. 因此需要制备兼有介孔材料的孔道和微孔沸石的晶体性质的新型催化剂(介孔沸石), 而不是在原有介孔材料上进行简单的修饰.

在沸石晶体上制造介孔以提高催化剂的物质传输性能, 已经在工业制备超稳 Y 沸石催化剂中应用, 使用的方法就是水热处理<sup>[1,23]</sup>. 但是这种方法形成介孔时会降低沸石的结晶度, 而且形成的介孔也是不贯通的<sup>[24]</sup>. 所以使用新型的方法来合成介孔沸石, 成为材料领域的研究热点之一<sup>[21,25-28]</sup>. 在最近几年, 一些成功的例子已经被广泛报道和应用. 在这些例子中, 一个显著的特点是在合成沸石的过程中使用介观模板来形成介孔<sup>[27]</sup>. 这些介观模板包括介孔碳、高分子聚合物、有机硅烷以及无机纳米粒子等. 本文针对这些使用介观模板合成介孔沸石的方法进行综述, 并对合成样品的催化性能进行讨论. 需要指出的是, 本文所涉及的介孔是指晶体内部的介孔, 由纳米晶粒子堆积而形成的晶体外的介孔则不在本文讨论范围.

## 1 模板法合成介孔沸石

### 1.1 硬模板

硬模板主要是指模板在合成凝胶中不与体系中

的硅源或者铝源作用, 仅仅是占据空间. 晶化后的样品在焙烧或者使用其他处理方法除去介孔模板, 就可以得到介孔孔道.

在硬模板中, 碳模板是最早被报道用来合成介孔沸石的, 同时也是报道最多的一种硬模板. 在所有报道的碳模板中, 主要包括: 碳纳米粒子<sup>[29-32]</sup>, 碳纳米管<sup>[33,34]</sup>, 碳纳米纤维<sup>[35]</sup>, 气凝胶状态的碳<sup>[36-40]</sup>, 介孔碳等<sup>[41-46]</sup>. 除了碳模板外, 还有一些无机纳米粒子也属于硬模板种类, 如纳米  $\text{CaCO}_3$ <sup>[47]</sup>, 纳米  $\text{MgO}$  等<sup>[48]</sup>.

2000年 Jacobsen 等人<sup>[29]</sup>首次报道在合成 ZSM-5 沸石的过程中, 在硅铝凝胶中加入碳纳米粒子, 成功地合成了具有介孔的 ZSM-5 沸石(MFI)(图 1). 随后他们又把这种方法拓展到其他种类的沸石中, 如 $\beta$ 沸石(BEA), ZSM-11(MEL)以及 ZSM-12(MTW)等<sup>[30-32]</sup>. 在随后几年里, 这个研究小组又报道了使用碳纳米管和碳纳米纤维来合成介孔沸石<sup>[33-35]</sup>. 需要指出的是: 碳纳米粒子的形貌通常是球形的, 因此使用碳纳米粒子合成的介孔沸石中的介孔通常是“洞穴状(cave-like)”, 并且包埋在晶体里面, 而非我们通常说的具有开放孔道的介孔; 而使用碳纳米管和碳纳米纤维为模板来合成介孔沸石, 最终得到的产品具有开放的介孔孔道.

有序介孔碳(CMK-n)自从被合成报道以后, 逐渐成为合成多孔材料中重要而有效的一类硬模板<sup>[49-52]</sup>. 3个研究小组在2004年几乎同时报道了使用CMK系列有序介孔碳为模板合成介孔沸石<sup>[41-43]</sup>. 但是结果或者是介孔无序, 或者是沸石纳米晶体包埋在有序介孔孔道, 没有得到完全晶化的孔壁<sup>[41-43]</sup>. 随后的研究中, Hu 等人<sup>[44]</sup>使用原位合成的 CMK-5 作为硬模板对介孔硅铝 SBA-15 再晶化, 得到了孔壁是 ZSM-5 晶体的有序介孔沸石材料. 但是遗憾的是文章没有给出足够的 HRTEM 的支持证据. Tsapatsis 研究小

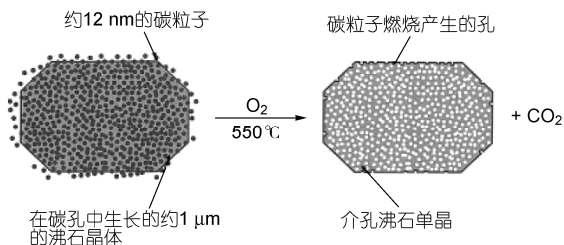


图 1 使用纳米粒子合成介孔沸石的示意图<sup>[29]</sup>

组在 2008 年报道了使用胶体小球复制了孔径较大的三维有序介孔碳, 再利用这种介孔碳为模板制备了有序介孔沸石(silicalite-1)<sup>[45]</sup>. HRTEM 照片清晰地显示了有序介孔和沸石晶体(图 2). 但是需要指出的是, 该研究小组是使用复制胶体小球来形成介孔碳, 所以该介孔碳和常见的 CMK 系列的介孔碳的孔道孔壁是相反的; 因而最终介孔沸石的介孔又从这种特殊的介孔碳复制过来, 因此它和常规样品的介孔(如 MCM-41, SBA-15 等)是相反的, 而和 CMK 系列的介孔孔道是相似的, 只是孔道更大一些. 由于介孔沸石是在原来介孔碳的孔道里面(20~40 nm)生长, 因此样品更像是粒径在 20 nm 左右的纳米沸石的有序排列, 介孔则存在于晶体粒子之间而非晶体内部, 但是同普通粒子堆积而形成介孔不同的是, 这些纳米沸石彼此互相连接而非简单物理堆积. Che 研究小组同样使用了一种具有较大孔径的介孔碳作为硬模板, 也合成了介孔 ZSM-5 沸石<sup>[46]</sup>, 但是由于其使用的介孔碳本身不是有序的, 所以最终产品介孔也是无序的. 有意思的是在该样品中, 介孔的形状和样品的形貌相似.

气凝胶状态的碳是具有较大孔径和较厚孔壁的一种特殊状态的介孔碳. Tao 等人<sup>[36-38,40]</sup>利用这种气凝胶状态的碳为模板合成介孔分子筛, 最终得到了具有较大尺寸的介孔 ZSM-5 和 Y 沸石. 该研究组进一步使用气凝胶状态的聚合物为硬模板, 成功地合成了介孔 A 沸石<sup>[39]</sup>.

最近, 一些无机纳米粒子也开始被用作介观模板来合成介孔沸石<sup>[47,48]</sup>, 一个典型例子是使用  $\text{CaCO}_3$  纳米粒子(50~100 nm). Xie 研究小组使用  $\text{CaCO}_3$  纳米

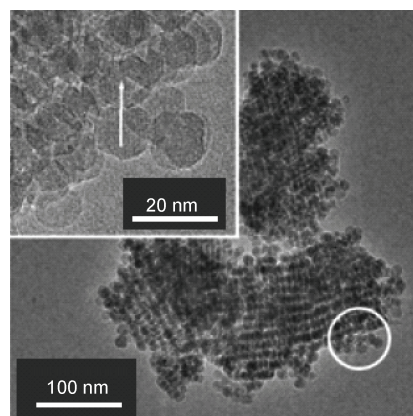


图 2 使用介孔碳合成介孔沸石的透射电子显微镜照片  
插图是所选区域的高分辨透射电子显微镜照片, 箭头指示证明微孔是相通的<sup>[45]</sup>

粒子成功地合成了介孔 Silicalite-1 沸石. 样品合成后, 使用稀盐酸溶液除去  $\text{CaCO}_3$  纳米粒子得到开放的介孔<sup>[47]</sup>. 值得指出的是, 该材料如果不使用酸溶液处理, 而是在高温(如  $650^\circ\text{C}$ )焙烧, 可以得到含有  $\text{CaO}$  纳米粒子的沸石. 在这种材料中, 沸石具有酸性, 而  $\text{CaO}$  具有碱性, 这样的复合材料形成一种特殊而重要的催化剂.

使用硬模板合成的介孔沸石中的介孔孔容一般比较大, 例如使用碳纳米粒子、气凝胶碳或者介孔碳合成的介孔分子筛的介孔孔容都超过了  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$  (表 1), 但是孔分布比较宽. 这主要是由于硬模板与硅源没有直接的作用, 因此孔容和孔径大小完全取决于硬模板的粒子大小以及分散度. 同时使用碳纳米粒子以及碳纳米管、纤维合成的介孔分子筛的比表面积要小一些, 一般小于  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ .

在使用硬模板合成介孔沸石的发展过程中, 碳模板始终占据主导地位, 这主要是由于碳模板的成本较低, 而且除去模板过程简单方便, 在除去沸石模板的焙烧过程中, 就可以把碳模板一并除去.

## 1.2 软模板

软模板是指模板在合成体系中同硅源或者铝源

发生作用或者组装, 从而形成介孔. 常见的软模板主要有高分子聚合物、有机硅烷以及表面活性剂等.

2006 年, Xiao 研究小组首次报道了使用高分子聚合物(polydiallyldimethylammonium chloride, PDAD-MAC)为模板成功地合成了介孔 $\beta$ 沸石<sup>[53]</sup>. 高分辨透射电子显微镜结果显示  $0.8 \text{ nm}$  左右的微孔和  $5\sim 20 \text{ nm}$  的介孔同时存在沸石晶体中(图 3). 随后, 这种方法也被拓展到合成介孔 ZSM-5 和 X 沸石中, 而且介孔 ZSM-5 沸石样品中的介孔孔容可以随着模板用量的改变而调节<sup>[54,55]</sup>. 其他种类的高分子聚合物也被应用到合成介孔沸石的研究中, Pinnavaia 研究小组在同一年报道了使用硅烷化的聚合物为模板合成了介孔沸石<sup>[56]</sup>. Xie 研究小组在 2008 年报道了使用商用化的聚乙烯醇缩丁醛(polyvinyl butyral, PVB)为模板合成了介孔 $\beta$ 和 ZSM-11 沸石<sup>[57]</sup>. 目前高分子聚合物作为介观模板被越来越多地应用到合成介孔沸石中.

韩国 Ryoo 教授选择了长链有机硅烷作为介观模板合成介孔沸石, 取得了成功. 该研究小组首先使用了亲水的 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]\text{Cl}$  为介观模板, 成功合成了一系列介孔硅铝沸石(包括 ZSM-5 和 A 沸石)以及磷酸铝沸石<sup>[58-61]</sup>. 在随后的研究中, 该研究小组使用了一种特殊的表面活性剂  $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-}$

表 1 不同模板合成介孔沸石的结构参数

沸石种类	介观模板	结构参数			文献
		比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	介孔孔径/ $\text{nm}$	微孔孔容/介孔孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	
ZSM-5	碳纳米粒子		5~50	0.09/1.01	[29]
ZSM-11	碳纳米粒子	397		0.13/0.40	[31]
Silicalite-2	碳纳米粒子	347		0.10/0.39	[31]
TS-2	碳纳米粒子	253		0.07/0.31	[31]
ZSM-12	碳纳米粒子	320	40~50	0.11/0.19	[32]
ZSM-5	碳纳米管	360	6~15		[34]
ZSM-5	碳纳米纤维		15~30	0.11/0.26	[35]
Silicalite-1	介孔碳	495	6~12	0.14/1.13	[45]
ZSM-5	碳气凝胶	385	9~13	0.15/0.20	[36]
Y	碳气凝胶	581	10	0.21/1.37	[37]
A	树脂气凝胶	472	10~20	0.2/0.43	[39]
ZSM-5	树脂气凝胶	427	9~25	0.18/0.51	[40]
Silicalite-1	$\text{CaCO}_3$ 纳米粒子	445	50~100	0.10/0.30	[47]
$\beta$	高分子聚合物	663	5~40	0.21/0.23	[55]
ZSM-5	高分子聚合物	390	5~40	0.08/0.70	[55]
$\beta$	PVB	447	20	0.16/0.20	[57]
ZSM-11	PVB	381	8	0.12/0.23	[57]
ZSM-5	有机硅烷	590	5.2	0.12/0.38	[60]
SOD	有机硅烷	187	8	-/0.42	[72]
A	有机硅烷	155	10	-/0.38	[72]
ZSM-5	CTAB	737	3	0.33/0.66	[73]



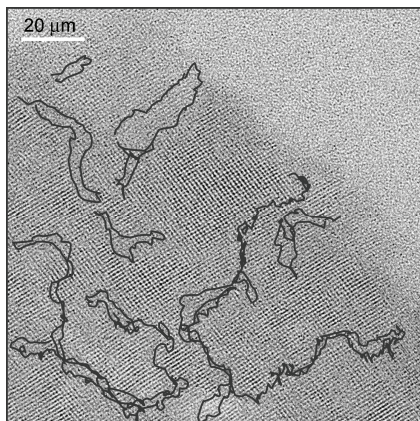


图3 使用高分子聚合物合成介孔沸石的高分子分辨透射电子显微镜照片<sup>[53]</sup>

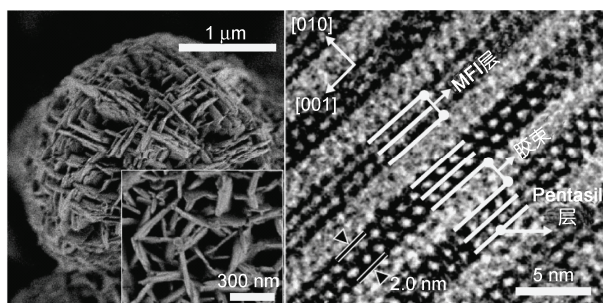


图4 具有层状介孔结构的ZSM-5沸石的扫描和高分辨电子显微镜照片<sup>[62]</sup>

$C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}$  合成了具有纳米层状结构的ZSM-5沸石,层间距约2 nm(图4)<sup>[62,63]</sup>. 该样品是迄今为止,所有报道的介孔沸石中在保证沸石结晶度的基础上,介孔有序度最好的样品.

最近,Shi 研究小组通过仔细控制硅源水解过程使用常规表面活性剂( $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$ , CTAB),合成了中空的介孔ZSM-5沸石,该样品的外壳含有均匀介孔的ZSM-5<sup>[64]</sup>.

使用软模板合成的介孔沸石的介孔孔容同使用硬模板合成的样品相比要小一些,一般集中在0.2~0.5  $cm^3/g$  之间,但是介孔分布比较窄(表1). 这主要是由于软模板如有机硅烷或者表面活性剂可以通过不同机理同硅源作用形成统一的胶束,从而形成统一的介孔. 同时使用软模板合成的样品比表面积也比较大,部分样品的比表面积甚至可以甚至超过700  $m^2/g$ <sup>[64]</sup>,远远大于使用硬模板合成的介孔沸石样品.

## 2 介孔沸石的催化应用

### 2.1 介孔沸石作为催化剂

由于沸石在石油化工特别是炼化反应中应用广泛<sup>[1]</sup>,因此介孔沸石的催化活性测试也是以炼化反应中常见的反应为主(表2)<sup>[31,32,41,44,53,57,58,60-62,65-67]</sup>,例如裂化、烷基化等<sup>[31,32,41,44,53,57]</sup>. 与常规的沸石催化

表2 介孔沸石在催化反应中的应用及其催化活性

反应类型	反应物	沸石种类	介观模板	文献
裂化	十六烷	ZSM-11	碳纳米粒子	[31]
	十三烷	ZSM-12	碳纳米粒子	[32]
	1,3-二甲基环己烷	ZSM-12	碳纳米粒子	[32]
	乙苯	ZSM-5	碳纳米粒子	[67]
	1,3,5-三甲基苯	ZSM-5	介孔碳	[41]
	1,2,4-三甲基苯	ZSM-11	PVB	[57]
	1,3,5-三甲基苯	ZSM-11	PVB	[57]
	异丙苯	ZSM-5	有机硅烷	[60]
	支链聚乙烯	ZSM-5	有机硅烷	[61,62]
	烷基化	苯与乙烯	ZSM-5	碳纳米粒子
乙苯与乙醇		ZSM-5	介孔碳	[66]
2-甲基萘与甲醇		ZSM-5	介孔碳	[44]
苯与异丙醇		$\beta$	高分子聚合物	[53]
异构化	1,2,4-三甲基苯	ZSM-5	有机硅烷	[60]
MTO	甲醇	ZSM-5	有机硅烷	[58,62,68]
缩合	苯甲醛与庚醛	ZSM-5	有机硅烷	[58]
	2,4-二甲氧基苯乙酮与对甲氧基苯甲醛	ZSM-5	有机硅烷	[58]
	苯甲醛与2-羟基苯乙酮	ZSM-5	有机硅烷	[61,62]
	苯甲醛与季戊四醇	ZSM-5	有机硅烷	[61,62]
酯化	苯甲醇与正己酸	ZSM-5	有机硅烷	[60,61]
烯烃环氧化	苯乙烯, 1-辛烯	TS-2	碳纳米粒子	[31]

剂相比,介孔沸石由于具有较大的孔径,因此大分子的裂化反应是评价介孔沸石最多的反应,如长链烷烃(十三、十六烷),或者带支链的烷烃(1,3-二甲基环己烷、支链聚乙烯)以及尺寸较大的芳香烃(三甲基苯等)。在衡量催化剂活性时,通常会选择一种常规介孔硅铝材料如 Al-MCM-41 或者 Al-SBA-15 以及相似结构的常规沸石做对比。由于介孔沸石既具有常规沸石的强酸性、高水热稳定性,又具有介孔材料的大孔径,所以在催化反应中会显示出更好的催化活性。例如,在三甲基苯裂化反应中,以高分子聚合物 PVB 为模板合成的介孔 ZSM-11 在较低的反应温度(350℃)依然表现出了很高的反应活性,转化率达到 67%,而常规的 ZSM-11 沸石的转化率只有 43.23%<sup>[57]</sup>。介孔沸石在烷基化反应与异构化反应的活性也表现出了类似的现象。在甲醇制烯烃反应中(MTO),介孔沸石在表现出同常规沸石相似的反应活性的同时,还表现出更强的抗失活能力,这主要是由于介孔的存在,增加了物质传输能力,从而大大降低了积碳现象<sup>[58,61,62]</sup>。例如:常规 ZSM-5 沸石连续反应 5 天后,转化率已经降低到 70%以下,积碳达到 170 mg/g,第 6 天,转化率已经降到 40%以下;而层状介孔 ZSM-5 在第 5 天转化率依然保持在 100%,积碳仅有 45 mg/g,在第 20 天时,转化率依然在 80%以上。介孔的引入降低催化剂的积碳降低约 70%,而寿命提高了 3 倍以上<sup>[62]</sup>。

介孔沸石催化剂不仅仅应用在一些炼化中的气相反应,还可以应用在一些精细化工中的液相催化反应,如缩合反应、酯化反应等<sup>[31,58,60-62,64]</sup>。这些反应的产物往往分子尺寸较大,介孔沸石的大孔径优势就比较容易体现出来,而通常的微孔沸石催化剂在这些反应中由于反应分子无法进入微孔孔道,或者产物无法在微孔孔道中形成而没有活性。例如,介孔 ZSM-5 在苯甲醛与庚醛的缩合反应中转化率达到 98%,而 Al-MCM-41 的活性只有 25%,普通 ZSM-5

活性基本没有活性,转化率只有 3.9%。相对于液体酸催化,介孔沸石具有易于分离回收、减少环境污染等特点而在精细化工的许多酸催化反应中具有广泛的应用前景。

相对于介孔硅铝沸石,介孔硅钛沸石的合成比较少,只有一种介孔 Ti-ZSM-11(TS-2)的合成及催化性能被报道<sup>[31]</sup>,尽管这种介孔 TS-2 的活性优于常规 TS-2,但是 TS-2 由于其本身的结构特性造成活性不高,应用范围也比较小。另外一种常见的高活性钛硅沸石 TS-1 的介孔材料的合成以及催化性能研究还很少。

## 2.2 介孔沸石作为载体

在很多重要的工业催化反应中,沸石材料不仅作为催化剂使用,还可以作为载体负载贵金属活性中心(Pd, Pt 等)(表 3)<sup>[69-73]</sup>。介孔材料作为载体在催化反应中的应用也被深入研究。

加氢与加氢脱硫这两类反应是研究比较多的反应,在这两类反应中,与常规的介孔硅铝材料和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体相比,介孔沸石既具有强酸性,又具有大比表面积,在负载活性中心之后的反应活性要高于其他两种载体<sup>[69-71]</sup>。而且更重要的是,介孔沸石负载贵金属活性中心后,在加氢或者加氢脱硫反应中表现出了更强的抗硫性,这主要是归因于介孔沸石的酸性要强于常规介孔硅铝材料以及  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[70,71]</sup>。目前由于环保的压力,加氢脱硫反应在石油炼化反应的重要性越来越强,介孔沸石作为强酸性大比表面积的载体可以在这方面发挥重要的作用。

介孔沸石作为载体不仅应用在炼油化工反应中,还可以广泛地应用在精细化工反应中,例如介孔沸石通过离子交换方法可以负载碱性中心如 K<sup>+</sup>,形成介孔碱催化剂,在 Knoevenagel 缩合反应中表现出很高的活性<sup>[72]</sup>,或者负载 Pd<sup>2+</sup>应用到偶合反应中<sup>[73]</sup>。这两个例子都反映了介孔沸石的介孔的重要性,因为这两类反应的反应物尺寸都很大,微孔沸石就无

表 3 介孔沸石作为载体在催化反应中的应用

反应类型	反应物	沸石种类	活性中心	介观模板	文献
加氢	苊	$\beta$	Pd	高分子聚合物	[69]
加氢	萘, 苊	$\beta$	Pd	高分子聚合物	[70]
加氢脱硫	2,4-二甲基二苯基噻吩	$\beta$	Pd	高分子聚合物	[70]
加氢脱硫	2,4-二甲基二苯基噻吩	ZSM-5	Pd, Pt, Pd-Pt	有机硅烷	[71]
烯烃环氧化	苯乙烯	ZSM-5	Mn(Salen)	介孔碳	[41]
缩合	桔萘醛与氰乙酸乙酯	SOD	K <sup>+</sup>	有机硅烷	[72]
偶合反应	卤代苯	SOD, A	Pd <sup>2+</sup>	有机硅烷	[73]

法催化这样的反应. 当然介孔沸石不仅仅提供反应进行的空间, 还可以负载较大分子尺寸的活性中心, 如 Mn(Salen), 这种活性中心由于尺寸较大, 在微孔沸石中, 只有 Y 沸石的超笼可以容纳, 但是在介孔沸石中, 可以很容易地负载在其他结构的沸石中, 如介孔 ZSM-5<sup>[41]</sup>. 这也提供了一种新的思路, 可以将很多大尺寸的活性基团或者有机基团引入到介孔材料中, 这样也可以大大拓展介孔沸石的应用范围.

### 3 总结

介孔沸石的合成与催化应用的研究自从 2006 年使用软模板合成介孔沸石的报道之后进入一个新的发展阶段. 综合前期研究的特点, 以下几点可能是下一个阶段的研究发展趋势:

(1) 模板的实用性. 目前研究比较多的模板是碳模板和高分子聚合物, 这主要是由于这两种模板基本上都是已经商业化的产品, 成本比较低. 尽管一些新型的有机硅烷或者模板剂可以合成出更有特色的样品, 但是在催化活性没有明显提高的前提下, 合成成本仍然是模板选择的重要参考条件之一.

(2) 沸石种类的拓展. 目前被合成最多的介孔沸石是 ZSM-5 沸石, 其他沸石如 $\beta$ , ZSM-11, ZSM-12,

SOD, X, Y 和 A 沸石等也有少量报道. 但是相对于数百种沸石而言, 介孔沸石的种类还是很少的. 而且从骨架构成上看, 硅铝沸石或者全硅沸石 (Silicalite-1, MFI) 是主体. 其他构成如钛硅沸石, 磷酸铝沸石报道都很少. 因此寻找一个通用性的方法来合成更多种类的介孔沸石仍将是介孔沸石合成研究的重点之一.

(3) 应用的广泛性. 目前大多数介孔沸石仍然局限于作为催化剂或者载体应用在传统炼化中的一些典型反应, 如裂化、烷基化等, 可以被认为是具有介孔的沸石催化剂. 但是从另一方面, 介孔沸石也是具有沸石功能(强酸性、高稳定性等)的介孔材料, 应该在介孔材料的应用领域有更广泛的应用, 例如作为一个复合功能的载体而应用在精细化工中的很多典型反应, 如缩合、酯化、Heck、偶合反应等. 这一方面已经有了一些研究, 但是涉及到的反应类型还不够广阔. 作为一类重要的多孔材料, 介孔沸石应该有更广泛的应用领域.

(4) 介孔结构的多样性. 目前大多数介孔沸石的介孔仍然是无序的, 只有纳米层状 ZSM-5 的结构可以看作是有序介孔, 其他有序结构(二维六方或者立方)介孔沸石的研究仍在深入中.

### 参考文献

- 1 Corma A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem Rev*, 1997, 97: 2373—2420
- 2 Corma A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. *Chem Rev*, 1995, 95: 559—614
- 3 Davis M E. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature*, 2002, 417: 813—821
- 4 Soler-Illia G J de A, Sanchez C, Lebeau B, et al. Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chem Rev*, 2002, 102: 4093—4138
- 5 Cundy C S, Cox P A. The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time. *Chem Rev*, 2003, 103: 663—702
- 6 Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 1992, 359: 710—712
- 7 Davis M E. Introduction to large pore molecular sieves. *Catal Today*, 1994, 19: 1—5
- 8 Zhang Z T, Han Y, Zhu L. Strongly acidic and high-temperature hydrothermally stable mesoporous aluminosilicates with ordered hexagonal structure. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 1258—1262
- 9 Han Y, Xiao F-S, Wu S, et al. A novel method for incorporation of heteroatoms into the framework of ordered mesoporous silica materials synthesized in strong acidic media. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 7963—7966
- 10 Han Y, Wu S, Sun Y, et al. Hydrothermally stable ordered hexagonal mesoporous aluminosilicates assembled from a triblock copolymer and preformed aluminosilicate precursors in strongly acidic media. *Chem Mater*, 2002, 14: 1144—1148
- 11 Xiao F S, Han Y, Yu Y, et al. Hydrothermally stable ordered mesoporous titanosilicates with highly active catalytic sites. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 888—889
- 12 Meng X J, Li D, Yang X Y, et al. Synthesis, characterization, and catalytic activity of mesostructured titanosilicates assembled from polymer surfactants with preformed titanosilicate precursors in strongly acidic media. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 8972—8980
- 13 Di Y, Yu Y, Sun Y, et al. Synthesis, characterization, and catalytic properties of stable mesoporous aluminosilicates assembled from pre-

- formed zeolite L precursors. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, 62: 221—228
- 14 Sun Y, Han Y, Yuan L, et al. Microporosity in ordered mesoporous aluminosilicates characterized by catalytic probing reactions. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 1853—1857
- 15 Lin K, Sun Z, Lin S, et al. Ordered mesoporous titanosilicates with better catalytically active titanium sites assembled from preformed titanosilicate precursors with zeolite building units in alkaline media. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, 72: 193—201
- 16 Liu Y, Zhang W, Pinnavaia T J. Steam-stable aluminosilicate mesostructures assembled from zeolite type Y seeds. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 8791—8792
- 17 Liu Y, Pinnavaia T J. Steam-stable MSU-S aluminosilicate mesostructures assembled from zeolite ZSM-5 and zeolite beta seeds. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 1255—1258
- 18 Liu Y, Pinnavaia T J. Assembly of hydrothermally stable aluminosilicate foams and large pore hexagonal mesostructures from zeolite seeds. *Chem Mater*, 2002, 14: 3—5
- 19 Liu Y, Pinnavaia T J. Aluminosilicate mesostructures with improved acidity and hydrothermal stability. *J Mater Chem*, 2002, 12: 3179—3190
- 20 Liu Y, Pinnavaia T J. Assembly of wormhole aluminosilicate mesostructures from zeolite seeds. *J Mater Chem*, 2004, 14: 1099—1013
- 21 Tao Y, Kanoh H, Abrams L, et al. Mesopore-modified zeolites: Preparation, characterization, and applications. *Chem Rev*, 2006, 106: 896—910
- 22 Xia Y, Mokaya R. Are mesoporous silicas and aluminosilicas assembled from zeolite seeds inherently hydrothermally stable? Comparative evaluation of MCM-48 materials assembled from zeolite seeds. *J Mater Chem*, 2004, 14: 3427—3435
- 23 Lynch J, Raatz F, Dufresne P. Characterization of the textural properties of dealuminated HY forms. *Zeolites*, 1987, 7: 333—340
- 24 van Donk S, Janssen A H, Bitter J H, et al. Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts. *Catal Rev*, 2003, 45: 297—319
- 25 Egeblad K, Christensen C H, Kustova M, et al. Templating mesoporous zeolites. *Chem Mater*, 2008, 20: 946—960
- 26 Pérez-Ramírez J, Christensen C H, Egeblad K, et al. Hierarchical zeolites: Enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 2530—2542
- 27 Meng X J, Nawaz F, Xiao F-S. Templating route for synthesizing mesoporous zeolites with improved catalytic properties. *Nano Today*, 2009, 4: 292—301
- 28 王德举, 刘仲能, 李学礼, 等. 介孔沸石材料. *化学进展*, 2008, 20: 637—643
- 29 Jacobsen C J H, Madsen C, Houzvicka J, et al. Mesoporous zeolite single crystals. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 7116—7117
- 30 Pavlackova Z, Kosova G, Zilkova N, et al. Formation of mesopores in ZSM-5 by carbon templating. *Stud Surf Sci Catal*, 2006, 162: 905—912
- 31 Kustova M, Hasselriis P, Christensen C H. Mesoporous MEL-type zeolite single crystal catalysts. *Catal Lett*, 2004, 96: 205—211
- 32 Wei X, Smirniotis P G. Synthesis and characterization of mesoporous ZSM-12 by using carbon particles. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, 89: 170—178
- 33 Schmidt I, Boisen A, Gustavsson E, et al. Carbon nanotube templated growth of mesoporous zeolite single crystals. *Chem Mater*, 2001, 13: 4416—4418
- 34 Boisen A, Schmidt I, Carlsson A, et al. TEM stereo-imaging of mesoporous zeolite single crystals. *Chem Commun*, 2003, 958—959
- 35 Janssen A H, Schmidt I, Jacobsen C J H, et al. Exploratory study of mesopore templating with carbon during zeolite synthesis. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, 65: 59—75
- 36 Tao Y, Kanoh H, Kaneko K. ZSM-5 monolith of uniform mesoporous channels. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 6044—6045
- 37 Tao Y, Kanoh H, Kaneko K. Uniform mesopore-donated zeolite Y using carbon aerogel templating. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 10974—10976
- 38 Tao Y, Kanoh H, Hanzawa Y, et al. Template synthesis and characterization of mesoporous zeolites. *Colloids Surf A*, 2004, 241: 75—80
- 39 Tao Y, Kanoh H, Kaneko K. Synthesis of mesoporous zeolite a by resorcinol-formaldehyde aerogel templating. *Langmuir*, 2005, 21: 504—507
- 40 Tao Y, Hattori Y, Matumoto A, et al. Comparative study on pore structures of mesoporous ZSM-5 from resorcinol-formaldehyde aerogel and carbon aerogel templating. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 194—199
- 41 Cho S I, Choi S D, Kim J H, et al. Synthesis of zsm-5 films and monoliths with bimodal micro/mesoscopic structures. *Adv Funct Mater*, 2004, 14: 49—54
- 42 Yang Z, Xia Y, Mokya R. Zeolite ZSM-5 with unique supermicropores synthesized using mesoporous carbon as a template. *Adv Mater*, 2004, 16: 727—732

- 43 Sakhtivel A, Huang S J, Chen W H, et al. Replication of mesoporous aluminosilicate molecular sieves (RMMs) with zeolite framework from mesoporous carbons (CMKs). *Chem Mater*, 2004, 16: 3168—3175
- 44 Fang Y, Hu H. An ordered mesoporous aluminosilicate with completely crystalline zeolite wall structure. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 10636—10637
- 45 Fan W, Synder M A, Kumar S, et al. Hierarchical nanofabrication of microporous crystals with ordered mesoporosity. *Nat Mater*, 2008, 7: 984—991
- 46 Li H, Sakamoto Y, Liu Z, et al. Mesoporous silicalite-1 zeolite crystals with unique pore shapes analogous to the morphology. *Microporous Mesoporous Mater*, 2007, 106: 174—179
- 47 Zhu H, Liu Z, Wang Y, et al. Nanosized CaCO<sub>3</sub> as hard template for creation of intracrystal pores within Silicalite-1 crystal. *Chem Mater*, 2008, 20: 1134—1139
- 48 Jacobsen C J H, Houzvicka J, Schmidt I, et al. Method of preparing zeolite single crystals. US Patent, 2003, 6565826
- 49 Ryoo R, Joo S H, Jun S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 7743—7746
- 50 Schüth F. Endo- and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 3604—3622
- 51 Yang H F, Zhao D Y. Synthesis of replica mesostructures by the nanocasting strategy. *J Mater Chem*, 2005, 15: 1217—1231
- 52 Liang C D, Li Z J, Dai S. Mesoporous carbon materials: Synthesis and modification. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3696—3717
- 53 Xiao F-S, Wang L, Yin C, et al. Catalytic properties of hierarchical mesoporous zeolites templated with a mixture of small organic ammonium salts and mesoscale cationic polymers. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 3090—3093
- 54 Liu S, Cao X, Li L, et al. Preformed zeolite precursor route for synthesis of mesoporous X zeolite. *Coll Surf A*, 2008, 318: 269—274
- 55 Wang L, Zhang Z, Yin C. Hierarchical mesoporous zeolites with controllable mesoporosity templated from cationic polymers. *Microporous Mesoporous Mater*, 2010, 131: 58—67
- 56 Wang H, Pinnavaia T J. MFI zeolite with small and uniform intracrystal mesopores. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 7603—7606
- 57 Zhu H, Liu Z, Kong D, et al. Synthesis and catalytic performances of mesoporous zeolites templated by polyvinyl butyral gel as the mesopore directing agent. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 17257—17264
- 58 Choi M, Cho H S, Srivastava R, et al. Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity. *Nat Mater*, 2006, 5: 718—723
- 59 Choi M, Srivastava R, Ryoo R. Organosilane surfactant-directed synthesis of mesoporous aluminophosphates constructed with crystalline microporous frameworks. *Chem Commun*, 2006, 4380—4382
- 60 Srivastava R, Choi M, Ryoo R. Mesoporous materials with zeolite framework: Remarkable effect of the hierarchical structure for retardation of catalyst deactivation. *Chem Commun*, 2006, 4489—4491
- 61 Shetti V N, Kim J, Srivastava R, et al. Assessment of the mesopore wall catalytic activities of MFI zeolite with mesoporous/microporous hierarchical structures. *J Catal*, 2008, 254: 296—303
- 62 Choi M, Na K, Kim J, et al. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts. *Nature*, 2009, 461: 246—250
- 63 Na K, Choi M, Park W, et al. Pillared MFI zeolite nanosheets of a single-unit-cell thickness. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 4169—4177
- 64 Zhao J, Hua Z, Liu C, et al. Direct fabrication of mesoporous zeolite with a hollow capsular structure. *Chem Commun*, 2009, 7578—7580
- 65 Christensen C H, Johnsen K, Törnqvist E, et al. Mesoporous zeolite single crystal catalysts: Diffusion and catalysis in hierarchical zeolites. *Catal Today*, 2007, 128: 117—122
- 66 Christensen C H, Johannsen K, Schmidt I, et al. Catalytic benzene alkylation over mesoporous zeolite single crystals: Improving activity and selectivity with a new family of porous materials. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 13370—13371
- 67 Sakhtivel A, Chen W H, Liu S H, et al. Acidity and catalytic behaviors of ordered mesoporous aluminosilicate materials containing zeolite building units. *Catal Lett*, 2006, 108: 173—178
- 68 Kim J, Choi M, Ryoo R. Effect of mesoporosity against the deactivation of MFI zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process. *J Catal*, 2010, 269: 219—228
- 69 Tang T, Yin C, Wang L, et al. Superior performance in deep saturation of bulky aromatic pyrene over acidic mesoporous Beta zeolite-supported palladium catalyst. *J Catal*, 2007, 249: 111—115
- 70 Tang T, Yin C, Wang L, et al. Good sulfur tolerance of a mesoporous Beta zeolite-supported palladium catalyst in the deep hydrogenation of aromatics. *J Catal*, 2008, 257: 125—133
- 71 Sun Y, Prins R. Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over noble metals supported on mesoporous zeolites. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 8478—8481



- 72 Shanbhag G V, Choi M, Kim J, et al. Mesoporous sodalite: A novel, stable solid catalyst for base-catalyzed organic transformations. *J Catal*, 2009, 264: 88—92
- 73 Choi M, Lee D H, Na K, et al. High catalytic activity of palladium(II)-exchanged mesoporous Sodalite and NaA zeolite for bulky aryl coupling reactions: Reusability under aerobic conditions. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 3673—3676

## Mesoporous zeolites and their catalytic performance

CHEN Fang, MENG XiangJu & XIAO FengShou

Key Lab of Applied Chemistry of Zhejiang Province, Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China

Mesoporous zeolites has been paid much attention due to their combining advantages of mesoporous materials and zeolites crystals. Mesoporous zeolites were prepared via post-treatment in the initial stage including hydrothermal treat, acid treat and base treat etc. Recently, templating routes for synthesis of mesoporous zeolites have been well developed and the templates refer to nanostructured carbons, mesoscale cationic polymers, mesoscale organosilanes, nanosized inorganic materials etc. This review describes the synthetic routes for preparation of mesoporous zeolites by various templates and systemically summarizes their catalytic properties.

mesoporous, zeolites, catalysis, templates

doi: 10.1360/972010-1270

· 动态 ·

## 碱金属硼铍酸盐可作为紫外非线性光学晶体

中国科学院福建物质结构研究所叶宁研究组, 通过熔体在  $A_2O-B_2O_3$  ( $A=Na, K, Rb$ ) 溶剂中自发结晶得到了一系列新的碱金属硼铍酸盐  $NaBeB_3O_6$ ,  $\alpha-KBe_2B_3O_7$ ,  $\beta-KBe_2B_3O_7$ ,  $\gamma-Be_2B_3O_7$  和  $RbBe_2B_3O_7$ . 除了  $\alpha-KBe_2B_3O_7$  以外, 其他材料都是无心结构.  $NaBeB_3O_6$  和  $\alpha-KBe_2B_3O_7$  包含新的阴离子基团  $[Be_2B_3O_{11}]^{9-}$ , 这类似于萘分子的结构, 这在无机物中很少发现.  $\beta-KBe_2B_3O_7$ ,  $\gamma-KBe_2B_3O_7$  和  $RbBe_2B_3O_7$  包含二维蜂窝状铍硼酸盐层  $[Be_2BO_5]^\infty$ , 它通过强共价键连接. 粉末样品的紫外-可见光漫反射谱显示, 无心结构材料的短

波吸收边都在 200 nm 以下. 利用 Kurtz 和 Perry 的技术, 测量粉末样品的二次谐波发生 (SHG), 结果表明,  $NaBeB_3O_6$ ,  $\beta-KBe_2B_3O_7$ ,  $\gamma-KBe_2B_3O_7$  和  $RbBe_2B_3O_7$  都是相匹配材料, 测量得到的 SHG 系数分别是  $d_{36}(\text{KDP})$  SHG 系数的约 1.60, 0.75, 0.68 和 0.79 倍. 相关研究论文发表在 2010 年 6 月 30 日 *Journal of the American Chemical Society*, 132(25): 8779—8786 上.

(信息来源: 科学技术部《基础科学研究快报》)