

- 成出了纯的高硅 MCM-22 分子筛。
- 首次使用合成母液和已超声剥离为单层但未焙烧的 ITQ-2 作晶种, 实验发现, 在缩短晶化诱导期, 加快晶化速度, 提高产品结晶度方面, 几种晶种的效果明显不同, 合成母液 \sim IPQ-2(P) > MCM-22(P) > MCM-22 > 无晶种。合成母液中含有大量晶核以及形成晶核的所需的基本结构单元和形成基本结构单元所需的二级结构, 它们均匀地分散在合成液中, 因此效果最好; 没有焙烧的 ITQ-2, 其表面有大量的缺陷导致其在碱性溶液中部分溶解快速产生大量晶核缩短晶化诱导期。由此说明, 晶化速度与晶种的分散度和晶种的结构有关。少量晶种的加入显著缩短晶化诱导期, 提高晶化速度, 证明了成核是速度决定步骤。
 - 动态条件下, 影响合成的最主要因素是温度。150°C 时合成不出纯的高硅 MCM-22 分子筛, 高温易转化为稳定性更高的杂晶 ZSM-12, 低温条件有利于高硅铝比纯 MCM-22 分子筛的合成。动态晶化的可合成时间段比静态的长, 动态合成所需的水硅比和碱度的范围较宽, 结晶度较大。采取变温晶化法在 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{gel}}=150$ 的体系中成功地合成出了纯的高硅 MCM-22 分子筛。

二、ITQ-2 分子筛的合成

- 对插层剂插层膨胀的机理研究发现, 只有在 TPAOH 存在条件下 CTMABr 才能进行插层反应。TPA⁺的预插层使 CTMA⁺进入层间更容易。CTMA⁺插层首先在层状化合物的边缘进行, 短时间得到的是 TPA⁺插层的较小的层间距 ($d=37.09 \text{ \AA}$) 和 CTMA⁺插层的较大层间距 ($d > 46 \text{ \AA}$) 共存的层状结构。插层膨胀属于长程膨胀, 但不具有渗透膨胀的性质。
- 通过对膨胀前驱体插层膨胀的研究发现, 插层膨胀和 CTMABr 的浓度及溶液的 pH 值有关。当 CTMABr 的浓度比较大时, 溶液的 $\text{pH} \geq 12$ 才能把前驱体 MCM-22(P) 的层膨胀开, 如果溶液的 $\text{pH} \geq 14.5$ 则转变为 Na-P₁ 分子筛。本文把 CTMABr 的用量降低到传统方法的 1/5, 在溶液的 $\text{pH}=11$ 时即可完成插层膨胀。而且碱度的大大降低消除了脱硅对产品硅铝比的影响, 膨胀后得到的产品收率由传统方法的 22% 提高到 87%, 产品的硅铝比由传统方法的 23.8 提高到 98.36。因碱度的降低在随后的剥离过程中也避免了杂晶 MCM-41 介孔分子筛的生成。前驱体的硅铝比越大, 层表面的电荷越少, 静电作用越小, 插层膨胀和随后的超声剥离越容易。

3. 对于膨胀前驱体的剥离分散过程进行了详细研究。结果显示，单独使用 TPAOH 插层的层间距为 3.7nm，此时超声处理不能使膨胀前驱体剥离成无序的单层。采取同时降低 CTMABr 和 TPAOH 的方法，在短时间、低功率、较低的温度下即可把膨胀的层状前驱体完全剥离开。由于碱度降低，同时消除了脱硅的影响，超声剥离过程中不用考虑温度的影响，即使温度为 75℃ 也不会产生 MCM-41。对于传统合成方法，如果在超声之前先把溶液的 pH 值调到小于 11 也可避免 MCM-41 的产生，而且 pH 值降低也减小了层表面的电荷密度，使随后的剥离容易些，但远不如本文改进的方法快速、经济、简便。

三、MCM-36 分子筛的合成

1. 以四甲基铵硅酸盐为柱化剂合成 MCM-36 分子筛时，首次使用超声处理加快柱化剂传质速度的方法显著缩短了柱化剂插层过程的时间，使柱化剂插层过程由原来的 24h 左右缩短为 3h。随着超声时间延长进入层间的柱化剂越多，层间距越大，通过控制超声时间可以合成出具有不同层间距的 MCM-36 分子筛。XRD 和孔径分布表征结果表明，超声合成的 MCM-36 分子筛的层间距较均一，这是由于超声分散作用使各层间的柱化剂浓度以及同一层间各区域的浓度很快达到平均分布的结果。
2. N₂ 吸附表征结果显示，合成的 MCM-36 分子筛具有很大的比表面积 ($S_g > 800\text{m}^2/\text{g}$) 和高的 $S_{外}/S_{内}$ ($S_{外}/S_{内max} = 13$)，介孔体积高达 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 左右，介孔分布均一。根据 N₂ 吸附获得的平均孔径都在介孔范围内。
3. 制备四元铵硅酸盐柱化剂时，实验发现，以四甲基氢氧化铵的效果最好。TMA:SiO₂ 比不能大于 1，否则柱化剂的碱性太大会造成柱化过程脱硅而影响产率和产物的硅铝比，太小溶解硅源制备甲基铵硅酸盐速度慢甚至溶解不完，TMA:SiO₂ 最佳为 0.5。
4. 超声给柱化剂向层内的扩散提供了一个外力，这种促进作用是由于声空化所产生的局部高温、高压、冲击波、微射流等增加固体颗粒间的碰撞频率和速率，加快柱化剂传质速度的结果。

关键词：MCM-22，ITQ-2，MCM-36，分子筛；超声波；柱化剂；插层，剥离

Abstract

MCM-22 zeolite, which combines the porosity of 10-ring channels and 12-ring supercages, shows excellent catalytic properties because of its unique structure and has now become a research hot in the field of catalysis. ITQ-2 is obtained by swelling the layered precursor MCM-22 (P) with intercalation agent to increase interlayer distances of MCM-22 (P) and then forcing apart the swelling layered structure under ultrasonic condition. MCM-36 is a pillared layered structures zeolite and formed by swelling the layered precursor MCM-22 (P) and then pillaring the layers with polymeric inorganic oxides, which shows dual porosity of zeolitic microporosity inside its crystalline layers and mesoporosity in the interlayer space. ITQ-2 and MCM-36 are potentially most attractive for catalysis of large reactant molecules, because they combine the acidity and thermal stabilization of microporous zeolites and high specific surface area dominated by the extra-surface area and good accessibility of mesoporosity materials for larger molecules to the catalytic sites which located mostly in the outer surface. The synthesis of high-silica pure MCM-22 is difficulty due to being contaminated easily by any other zeolite phases and people have yet not found a good solution up to now. For the reported syntheses of ITQ-2 and MCM-36 molecular sieves, they need complex processes, long synthesis time and high cost. In this dissertation, the syntheses of this three molecular sieves have been investigated in detail, and the formation law of undesired phases was revealed in the process of synthesis of MCM-22 .Hereby, we put forward a new method to synthesize high-silica MCM-22 zeolite and new methods to synthesize MCM-36 and ITQ-2 molecular sieves rapidly, simply and economically.

—. Synthesis of high-silica MCM-22

1. With silica gel for column chromatography as silica source , the influences of various factors on the synthesis of high-silica MCM-22 were investigated under static hydrothermal crystallization condition. The results showed that the

crystallization temperature, alkalinity and uniformity of the concentration of template are the three most important factors to the synthesis of high-silica MCM-22. When $T \cong 150^\circ\text{C}$, $\text{OH}/\text{SiO}_2 \cong 0.15$, the pure high-silica MCM-22 zeolite can not be synthesized in the synthetic system of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_{3\text{gel}}=100$ which is contaminated by ZSM-12 and Kenyaite in the crystallization process. Lower temperature and alkalinity are more conducive to the synthesis of high-silica MCM-22 zeolite. It was found that the crystallization induction period of high-silica MCM-22 is very long and crystallization period is short. Because MCM-22 zeolite which holds the medium thermodynamic stability is a metastable phase in the crystallization process, if the crystallization rate can not be dropped down, it is easy to transform to more stable thermodynamic products (another crystal phase). Improving forming nuclei rate and reducing crystallization rate is in favor of the synthesis of high-silicon MCM-22. It was also found that the solubility of template decreased in the alkaline medium, besides, the dense of template is small, which result in a concentration gradient of template in the synthetic system under static conditions. Nonuniformity of the concentration of template is one of the important reasons to affect the synthesis of high-silica MCM-22. According to the formation law of undesired phases, the synthesis of high-silicon MCM-22 should follow the following synthetic principle : fast forming nuclear, slow crystallization growing and reducing nonuniformity of the concentration of template. Therefore, we take the following measures to synthesize the high-silica MCM-22 zeolite successfully in the synthetic system of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_{3\text{gel}}=100$: high temperature at the beginning for forming nuclei quickly, followed low temperature for slowing crystallization rate and reversing the autoclave in the second half of the crystallization process for reducing the influence of concentration gradient of organic template.

2. For the first time, the synthesis mother liquor of MCM-22 and the delaminated but not roasted ITQ-2 were used as the seeds. The results showed that the effect of several seeds is in the order: synthesis liquor $\bar{\text{ITQ-2(P)}} > \text{MCM-22(P)} > \text{MCM-22} >$ without seed in shortening crystallization induction period, accelerating the crystallization rate and improving product crystallinity. The mother liquor

contains a large number of nuclei, building blocks and secondary building units. They are uniformly dispersed in synthetic solution, therefore the effect of the mother liquor is best. A large number of crystal lattice defects located on the surface of not roasted ITQ-2 result in rapid dissolving in alkaline solution to produce a lot of nuclei, whose effect is same as the mother liquor in shortenig induction period. The above results indicated that the crystallization rate is related to the dispersion degree and structure of seeds. The usage of a little amount of seeds can significantly shorten the crystallization induction period and increase the crystallization rate, which proved that the step of forming nuclei is rate determining step.

3. The crystallization temperature is the most important factor to the synthesis of high-silica MCM-22 under stirring hydrothermal crystallization condition. Pure high-silica MCM-22 can not be synthesized at 150°C. Low temperature is conducive to the synthesis of pure high-silica MCM-22. The synthetic range of time under stirring crystallization condition is longer than that under the static crystallization condition. Under stirring crystallization condition, pure high-silica MCM-22 can be synthesized in a wide range of H_2O/SiO_2 and alkalinity, and the crystallization of products is higher. Pure high-silica MCM-22 zeolite can be synthesized by taking crystallization method of changing temperature same as the static method in the synthetic system of $SiO_2/Al_2O_{3gel}=150$.

二. Synthesis of ITQ-2

1. As for the synthesis of ITQ-2, the mechanism of the intercalation of $CTMA^+$ entering into the layers of MCM-22 precursor was investigated. The results showed that the direct intercalation of $CTMA^+$ ions is difficult with the CTMABr solution alone. However, the intercalation of $CTMA^+$ could be achieved by a two-step treatment involving intercalation of TPA^+ followed by intercalation of $CTMA^+$ in the presence of TPAOH. The intercalation power of TPA^+ is very strong and it enters into the layers of MCM-22(P) in advance to increase interlayer distances of MCM-22 (P), reduce electrostatic gravitation force between layers and break the hydrogen bonds, which makes the intercalation of

CTMA⁺ easier. The intercalation of CTMA⁺ is performed at the periphery of layers in initial stages of intercalation and it results in a concomitant layered structure composed of the smaller interlayer distances by intercalation of TPA⁺ ($d = 37.09 \text{ \AA}$) and the larger interlayer distances by intercalation of CTMA⁺ ($d > 46 \text{ \AA}$). The intercalation swelling of CTMA⁺ belongs to long-range swelling but don't hold the characteristic of osmotic swelling.

2. The results of investigation to intercalation swelling showed that the intercalation swelling of CTMA⁺ is related to its concentration and the pH of the solution. When the concentration of CTMABr is very high, the pH of the solution must be greater than 12 in order to swell the layers of the precursor MCM-22 (P). If pH=14.5, the swelling precursor transforms to Na-P₁ zeolite. When the amount of CTMABr was decreased to one fifth of conventional method, the entirely swelling layered precursor MCM-22 (P) may be achieved only at pH = 11. Alkalinity greatly reducing eliminated from the impact of desilicization on the SiO₂/Al₂O₃ ratio and yield of swollen products. The yield of swollen products significant increase from 22% in conventional method to 87% in improved method and the SiO₂/Al₂O₃ ratio of swollen product from 23.8 in conventional method to 98.36 in improved method after swelling in the synthetic system of SiO₂/Al₂O_{3_{gel}}=100. Moreover, it does not produce the MCM-41 due to lower alkalinity in the following process of exfoliation. The higher the SiO₂/Al₂O₃ ratio is, the less the surface charge, the weaker the electrostatic gravitation force, and the easier the intercalation swelling and following exfoliation.
3. The ultrasonic exfoliation of swelling MCM-22(P) was investigated detailedly. When the interlayer distances of the swelling MCM-22(P) is 3.7nm obtained by swelling the precursor MCM-22 (P) with TPAOH alone as intercalation agent, it can not was exfoliated into a disorder single layer under ultrasonic dispersion. By decreasing the concentration of CTMABr and the pH of solution, the swelling layered precursor MCM-22 (P) can be entirely exfoliated into single layer even at shorter time, lower power and lower temperature under ultrasonic condition. Because of low alkalinity, desilicization hardly occurs and the MCM-41 does not form even at 75°C. For conventional synthesis method, MCM-41 can also not

form if the pH of solution was adjusted to below 11, furthermore, followed exfoliation is easier owing to lower surface charge. But, it is far from the improved method in this text as for rapidly, simply and economically synthesizing ITQ-2

三. Synthesis of MCM-36

1. The influence of ultrasound on the synthesis of MCM-36 zeolite has been investigated by using tetramethylammonium silicate as the pillaring agent. It has been shown that the intercalation of pillaring agent entering into the layers of swollen MCM-22 precursor was accelerated markedly under ultrasonic condition. The intercalation time of the pillaring agent was shortened from 24h in the conventional route to 3h in ultrasonic route. The interlayer distances increase with the ultrasonic treating time. By controlling the ultrasonic time in the intercalation process, a series of MCM-36 zeolites with various interlayer distances have been obtained. The characterization results of XRD and Pore size distribution showed that MCM-36 materials synthesized by ultrasonic treatment have the uniform interlayer distance in the structure. This is because the concentration of pillaring agent was uniformly distributed in the space between adjacent layers and all inside area of the same layer due to ultrasonic dispersion.
2. The characterization results of Nitrogen adsorption showed that the MCM-36 synthesized by ultrasonic treatment has exhibited a great specific area ($S_{sp} > 800 \text{ m}^2/\text{g}$) and a high $S_{sp}/S_{sp, \text{max}}$ ($S_{sp}/S_{sp, \text{max}} = 13$). Its pore volume is dominated by mesoporous space ($V_{\text{meso}} \sim 0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$) and its average pore size is in the range of mesopore.
3. It was found that tetramethylammonium hydroxide is the best organic alkali in the preparation of tetraalkylammonium silicate pillaring agent. The TMA:SiO₂ ratio can not be greater than 1, otherwise, the alkalinity of the solution is too high which will result in the desilicization in the process of pillaring and affect the yield and SiO₂/Al₂O₃ ratio of products. On the contrary, The TMA:SiO₂ ratio can not be too low, otherwise, the solvent rate of silica source is too slow or silica source even can not be solved entirely. The TMA:SiO₂=0.5 is the best ratio.

4. **Ultrasound provides an external force for pillaring agent to diffuse into the layers of swelling MCM-22(P). The reasons for intercalation being accelerated markedly under ultrasonic condition can be attributed to the formation of some violent factors, such as local high temperature, high pressure, shock wave, tiny shook stream, which enhance the crash frequency of solid particles and their movement.**

Key words: MCM-22, ITQ-2, MCM-36, zeolite; ultrasound, pillaring agent; intercalation, exfoliation

南开大学学位论文电子版授权使用协议

(请将此协议书装订于论文首页)

论文《 高硅MCM-22, ITQ-2和MCM-36分子筛的合成研究 》系本人在南开大学工作和学习期间创作完成的作品, 并已通过论文答辩。

本人系本作品的唯一作者(第一作者), 即著作权人。现本人同意将本作品收录于“南开大学博硕士学位论文全文数据库”。本人承诺: 已提交的学位论文电子版与印刷版论文的内容一致, 如因不同而引起学术声誉上的损失由本人自负。

本人完全了解《南开大学图书馆关于保存、使用学位论文的管理办法》。同意南开大学图书馆在下述范围内免费使用本人作品的电子版:

本作品呈交当年, 在校园网上提供论文目录检索、文摘浏览以及论文全文部分浏览服务(论文前16页)。公开级学位论文全文电子版于提交1年后, 在校园网上允许读者浏览并下载全文。

注: 本协议书对于“非公开学位论文”在保密期限过后同样适用。

院系所名称: 化学学院

作者签名: 王保玉.

学号: 042650

日期: 2007 年 5 月 23 日

南开大学学位论文版权使用授权书

本人完全了解南开大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，同意如下各项内容：按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版；学校有权保存学位论文的印刷本和电子版，并采用影印、缩印、扫描、数字化或其它手段保存论文；学校有权提供目录检索以及提供本学位论文全文或者部分的阅览服务；学校有权按有关规定向国家有关部门或者机构送交论文的复印件和电子版；在不以赢利为目的的前提下，学校可以适当复制论文的部分或全部内容用于学术活动。

学位论文作者签名：王保玉

2007年5月23日

经指导教师同意，本学位论文属于保密，在 年解密后适用本授权书。

指导教师签名：		学位论文作者签名：	
解 密 时 间：	年	月	日

各密级的最长保密年限及书写格式规定如下：

内部 5年（最长5年，可少于5年）

秘密★10年（最长10年，可少于10年）

机密★20年（最长20年，可少于20年）

南开大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律 responsibility 由本人承担。

学位论文作者签名：王保玉

2007年5月23日

第一章 引言

第一节 分子筛简介

沸石分子筛是一种具有分子尺寸孔径或空穴的无机晶体材料，它以硅氧四面体和铝氧四面体为基本结构单元，以共有氧原子形成三维网状结构。由于其规整的孔道结构、稳定的固体酸性、高的热和水热稳定性和大的比表面积，使其成为一类性能优异的固体酸催化剂和吸附剂而广泛用于石油与天然气加工、精细化工、环保等方面，成为现代工业中重要的功能材料。

沸石的研究始于 1756 年，当时瑞典矿物学家 Cronstedt 发现把某些矿石加热后，矿石就会像水沸腾一样冒泡，于是他以希腊文中 zeo（沸腾）和 lithos-lites（石头）合起来把这类矿物命名为 zeolites。1932 年，Mcbain 把沸石由于孔径大小不同而能筛分分子（选择性吸附）的性质称为筛分过滤，分子筛的概念由此产生^[1, 2]。随后，人们把具有规整均匀孔道系统，孔道尺寸在分子数量级大小，具有按分子大小进行选择吸附性能的微孔晶体材料统称为分子筛。分子筛的传统观念是以硅氧四面体和铝氧四面体为基本结构单元（ TO_4 ）构成规则孔道和笼体系的阴离子骨架硅铝酸盐：结构通式一般可表示为 $Me_{x/n}[(AlO_2)_x \cdot (SiO_2)_y] \cdot mH_2O$ 。沸石具有重复结构的晶内通道，通道狭窄而均匀，它由一级结构单元（primary building units）即 SiO_4 和 AlO_4 的四面体基元，通过氧原子首尾相连构成多元环，即二级结构单元（secondary building units），二级结构单元再通过氧桥构成结构基体（building blocks），最后由结构基体构成单元晶胞的集合体；在平面上显示为多种封闭环状结构，有四元环、五元环、六元环、八元环、九元环、十元环、十二元环、十四元环、十八元环、二十元环、二十四元环等；在三维空间上可形成多种形状的规则多面体，构成沸石的孔穴或笼，如立方体笼、六角柱笼、八角柱笼、 α 笼、 β 笼、 γ 笼和八面沸石笼等。这些环和笼在三维空间以不同形式连接则构成了沸石晶体中的一维、二维和三维孔道体系。因此沸石分子筛具有如下特点：（1）具有均匀的孔径，对分子按直径大小加以筛分，即筛分效应；（2）具有很大的内表面积和孔体积；（3）具有离子交换性（如可被 K^+ 、 NH_4^+ 等交换）；（4）由 SiO_4 和 AlO_4 四面体共享氧原子为基本骨架结构单元，组成短程有序和长程有序的晶体结构，晶体内部各

点作规整、有序排列。

随着人们对天然沸石认识的不断深入，其应用范围也越来越广。由于天然沸石不能满足工业上的大规模需求，因此，用合成的沸石代替天然沸石已成为生产实践中的迫切要求。然而直到 20 世纪的 40 年代，以 Barrer 为首的沸石化学家才成功地模仿天然沸石的生成环境，采用低温水热合成技术合成出首批低硅沸石。低温水热合成技术的应用，为大规模的工业生产提供了有利的条件。到 1954 年末，第一代分子筛——A 型分子筛和 X 型分子筛开始工业化生产。随后，在 60-70 年代，相继合成出第二代分子筛——高硅沸石。60 年代，美国 Mobil 公司将 X、Y 型分子筛用作催化裂化催化剂后，由于具有大幅度增产汽油和提高装置能力等优点，使催化裂化技术有了飞跃性的发展，被誉为 60 年代炼油工业的技术革命。70 年代，Mobil 公司合成出新型的中孔分子筛 ZSM-5，发现只有那些直径小于其孔径的反应物分子、过渡态和产物分子，才能在孔道中反应并最终产品的形式出现。据此，提出了“择形催化”这个新概念。利用 ZSM-5 分子筛这一择形催化特性，开发了一系列的石油化工催化新工艺。80 年代初期 UCC 公司的科学家 Wilson 与 Flanigen 等^[3]又成功地开发出一个全新的分子筛家族——磷酸铝分子筛 ($\text{AlPO}_4\text{-n}$)，开拓超越硅铝酸盐沸石由二氧化硅沸石骨架组成的第三代分子筛，这在多孔物质的发展史上是一个重要的里程碑。80 年代末 Davis 等^[4]成功地合成出具有 18 元环结构的超大微孔分子筛——VIP-5，这在分子筛发展史上又是一个重大的突破，超越了十二元环孔道的红线，从此出现了超大微孔 (extra-large-micropore) 的名称。1992 年美国 Mobil 公司的科学家合成出了 M41S 系列介孔材料^[5, 6]，介孔材料的出现，在分子筛与多孔物质的发展史上又是一次飞跃，由于其表面非常大 (一般大于 $1000\text{m}^2/\text{g}$)，介孔孔径非常均匀，使其在大分子催化、吸附和制备高新技术先进功能材料等方面引起人们的注意。另外，90 年代以来，人们报道了一些同时具有 10MR 孔道和 12MR 孔道的新型分子筛，如 MCM-22^[7]、PSH-3^[8]、SSZ-25^[9]、SSZ-33^[10] 和 CIT-1^[11] 等分子筛。其中以 MCM-22 为代表的 MWW 结构的分子筛具有两个互不相通的 10MR 和 12MR 孔道、优良的热/水热稳定性和酸性，是一类极有特色的新型催化材料。

第二节 分子筛的研究现状

国际沸石学会 (IZA) 2001 年公布已有的微孔分子筛结构 133 种, 其中 35 种是 1996 年以来发现的^[12]。到 2004 年 10 月, 分子筛的骨架结构类型已达 157 种。按 IZA 的统计, 截止 2007 年 3 月, 分子筛的骨架结构类型一共有 176 种^[13]。可见新结构类型分子筛的合成呈快速发展趋势。从天然沸石到人工合成沸石; 从低硅沸石到高硅沸石; 从硅铝分子筛到磷铝分子筛; 从超大微孔到介孔材料的出现, 再加上骨架组成元素的大量扩展 (从沸石的组成元素 Si 与 Al 扩展到包括大量过渡元素在内的几十种元素可作为微孔骨架的组成元素); 骨架的调变与二次合成方法的进步, 使具有上述一百多种骨架结构类型的各类分子筛不计其数。

2.1 硅铝微孔分子筛

微孔分子筛的数量和种类占有所有分子筛中很大一部分, 根据孔道环数的大小, 可以将微孔分子筛分为小孔、中孔和大孔分子筛。小孔分子筛的孔道窗口由 8 个 TO_4 四面体围成, 如 LTA、SOD 和 GIS 类型分子筛, 孔口直径大约为 4\AA ; 中孔分子筛的孔道窗口由 10 个 TO_4 四面体围成, 如 MFI, 孔径大约为 5.5\AA ; 大孔分子筛的孔道窗口由 12 个 TO_4 四面体围成, 如 FAU、MOR 和 BEA 等, 孔径大约为 7.5\AA ; 大于 12 元环的为超大微孔分子筛, 如 SSZ-35 和 SSZ-44 分子筛 (18MR)^[14]。

小微孔分子筛由于其孔口直径太小限制了它的应用。现在应用最广泛的是中孔分子筛, 如 ZSM-5、Mordenite、Beta 和 Y 分子筛等, 尤其是 ZSM-5 分子筛已成功地应用于柴油临氢降凝、润滑油催化脱蜡、二甲苯选择异构化、乙烯与苯烷基化等一系列炼油和石油化工领域。从催化反应的要求来看, 具有交叉 (intersecting) 孔道结构的分子筛特别是具有十 (中孔) 与十二元环 (大孔) 交叉孔道结构的分子筛, 无论从择形催化反应、扩散的角度, 还是催化活性、产物选择性等方面来讲都有别于 ZSM-5 分子筛, 其合成与开发都具有重要意义。具有此类结构的分子筛至今为止有天然沸石 boggsite, 但量很少; 再其次是几种人工合成的沸石, 如 NU-87^[15], 但它只有十元环孔口向外开放; 另外还有 PSH-3^[8]、SSZ-26^[16]、SSZ-33^[10]、ERB-1^[17]、SSZ-25^[18]和 CIT-1^[11]等也有两个孔道结构, 但是它们用于催化反应都存在一定的缺陷和不足。2002 年 Corma 研

究组利用 Ge-O 键较长且易于弯曲成较窄的 T-O-T 键角而易于生成 D4R 小笼结构的特点, 合成出一系列既具有交叉孔道又具有 12MR 的 D4R 结构系列的分子筛 ITQ-7 (12MR/12MR/12MR)^[19]、ITQ-15 (14MR/12MR)^[20]、ITQ-17 (12MR/12MR/12MR)^[21]、ITQ-22 (8MR/10MR/12MR)^[22]、ITQ-21 (12MR/12MR/12MR)^[23]、ITQ-24 (10MR/12MR/12MR)^[24]等。其中合成的大孔分子筛 ITQ-21 含有 3 个 12 元环交叉的孔道体系, 其中的超笼(直径 1.18 nm)和 6 个 12 元孔道相通(见图 1.1), 非常有利于中间产物的扩散避免进一步裂解, 在石油加氢裂解催化反应中, 转化率比 USY 和 Beta 高, 产物选择性非常好, 以中间馏分油柴油为主, 表现出很好的加氢裂化活性^[25]。

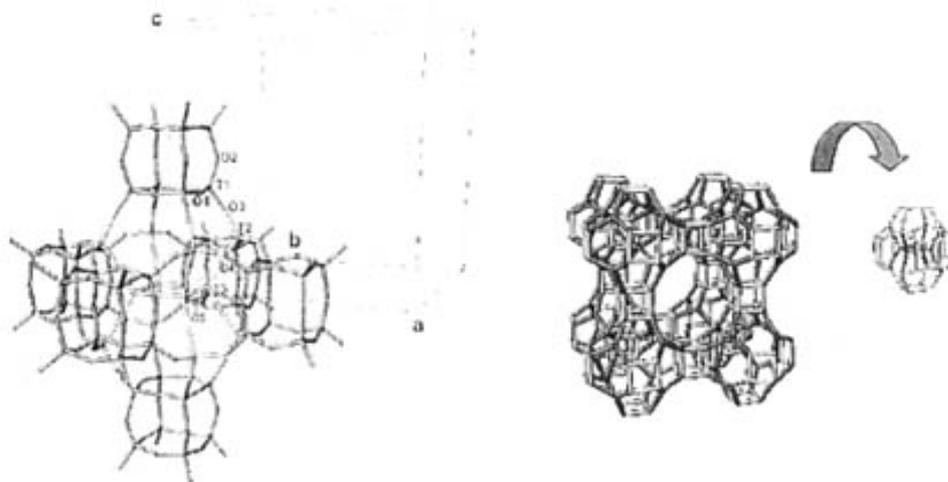


图 1.1 ITQ-21 的骨架结构

Fig 1.1 Schematic representation of ITO-21 framework structure

1990 年由 Rubin 和 Chu^[7]合成的具有两种不同孔道系统的 MCM-22 分子筛引起了人们的重视, 研究表明 MCM-22 有许多潜在的应用前景。Mobil 公司在此基础上又合成了 MCM-36^[26]、MCM-49^[27]、MCM-56^[28]等沸石分子筛。国内外文献关于 MWW 系列分子筛的研究在分子筛领域所占比重逐渐上升, 这一系列已成为新一代分子筛催化剂发展的一种趋势, 为催化剂研究和生产提供了更加广泛的领域。

尽管目前中孔分子筛是催化领域的主力军, 但由于其孔径较小, 很大程度上限制了其进一步应用的可能, 特别是在石油炼制工业方面, 世界油品需求结

构继续向重质燃料油减少、优质中间馏分油（航空煤油和柴油）增长的方向发展。尤其柴油的需求量迅速增加。随着原油重质化、劣质化和对炼油产品质量、环保要求的日益提高，迫使加氢技术向更高水平发展。尽管通过脱铝和提高 Si/Al 比可以改进分子筛对中间馏分油选择性，可是中间馏分产品在通过微孔时不可避免地要发生二次裂解。因此为了最大量生产中间馏分油，人们渴望生产一种能消除因扩散而引起的二次裂解的、具有一定酸性的大孔或超大孔分子筛。

大微孔分子筛的合成一度是人们追求的热点，因为有可能在有大分子参加的反应中表现出优异的反应性能，而弥补小孔径分子筛在大分子反应中表现出的活性不高、易于失活的缺点。目前合成的超过 12 元环孔的分子筛主要有：UTD-1^[29](14MR)、CIT-5^[30](14MR)、SSZ-53、SSZ-59^[31](14MR)、ITQ-15^[20](14MR)、AIPO-8^[32](14MR)、ULM-5^[33](16MR)、VPI-5^[34](18MR)、ECR-34^[35](18MR)、SSZ-35 和 SSZ-44^[14](18MR)、JDF-20^[36](20MR)、Cloverite^[37](20MR)、ND-1^[38](24MR)和具有 24 元环的磷酸盐分子筛 NTHU-1、VSB-1^[39]、VSB-5^[40]、ASU-16^[41]以及金属氧化物分子筛 FDU-4^[42]等。(FDU-4 具有 24 元环并且包含 12 元环的三维交叉孔道结构)。它们的直径从 Faujasite (12MR)的 0.74 nm 到 24 元环的 1.2 nm 不等。除了 ITQ-15、SSZ-35 和 SSZ-44、JDF-20、FDU-4 外其余的都是一维孔道体系，CIT-5 有酸性，但它的孔道大小和 Y 差不多。UTD-1、ECR-34 和大孔磷酸盐分子筛都是热力学不稳定体系。

2.2 磷基分子筛

微孔分子筛合成的另一重大进展是 20 世纪 80 年代初期美国 UCC 公司的 Wilson 和 Flanigen 等人成功地合成了磷酸铝分子筛及其衍生物系列 (AIPO_{4-n}, SAPO_{4-n} 以及 MePO_{4-n} 等)^[3]。组成元素不同于普通硅铝分子筛的磷酸铝类分子筛的合成丰富了分子筛科学，打破分子筛由硅氧四面体和铝氧四面体构成的传统，同时也扩大了分子筛的应用范围。随着 AIPO₄-8 (14 元环, 1990 年)、Cloverite (20 元环, 1991 年) 和 JDF-20 (20 元环, 1992 年) 的相继问世，大微孔、超大微孔的分子筛乃至更大孔径材料不断被合成出来，正如上段提到的各种 24 元环分子筛。这些 24 元环的超大微孔分子筛大都是一维孔道结构。

虽然合成磷基质的分子筛可导致比通常 12 元环体系大的大微孔材料的形成，但这些骨架含磷的分子筛的稳定性很差，酸性也较低，有的在除去模板剂

或脱水时就会使骨架塌陷、孔道堵塞，因而限制了其实际应用价值。

2.3 介孔分子筛

微孔沸石分子筛是传统意义上的晶体，骨架原子严格按照结晶学中某种对称性进行排列。由于孔道尺寸的原因，微孔沸石分子筛在催化领域中的应用受到一定的限制，尤其是反应物的尺寸被限制在约 12 元环以下，这大大制约了微孔沸石分子筛在大分子反应中的应用。并且，各种孔道修饰改性等工作受到孔径尺寸的限制而无法实现。

1992 年 Mobil 的科学家对于 M41S (MCM-41、MCM-48、MCM-50) [5, 6] 系列硅基 (silica-based) 介孔分子筛的合成揭开了分子筛科学的新纪元。介孔分子筛同样具有规则排列的孔道而突破了微孔分子筛孔径的限制，显示了很广阔的应用前景，因此引起了普遍关注。相对于其它多孔材料，介孔分子筛材料的优异性质主要体现在以下一些方面：①具有微观尺度上高度有序的孔道；②孔径呈单一分布，且孔径尺寸可以在很宽的范围内调控 (1.3-30 nm)；③可以具有不同的结构、骨架组成和性质；④通过优化合成或后处理条件，介孔材料可以具有很高的热稳定性；⑤无机组份的多样性；⑥高的比表面和孔隙率；⑦颗粒的形貌可以控制；⑧孔壁上可以存在微孔。

由于在孔径的大小和可变化范围上是以前分子筛的一个质的飞跃。从而将分子筛的规则孔径从微孔范围拓展到介孔领域。这对于在沸石分子筛中难以完成的大分子催化、吸附与分离等过程，无疑展示了广阔的应用前景。同时由于介孔材料所具有的规则可调节的纳米级孔道结构，可以作为纳米粒子的“微型反应器”，从而为人们从微观角度研究纳米材料的小尺寸效应、表面效应及量子效应等奇特性能提供了重要的物质基础^[43]。因此，该材料一经问世，即引起了从事多相催化、吸附分离以及高等无机材料等学科领域研究人员的高度重视。尤其是近几年，随着合成技术的不断创新，HMS、MSU、SBA 硅基分子筛系列， Al_2O_3 、 PbO_2 、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 ZrO_2 等金属氧化物介孔材料，部分金属硫化物、磷酸盐分子筛，以及上述硅基介孔分子筛的金属杂原子衍生物不断见诸报道^[44]，使介孔分子筛的研究呈现出蓬勃发展的景象。尤其在多相催化领域，介孔分子筛作为催化剂或催化剂载体，不仅在原油加工过程中（重质渣油和桶底油的催化处理方面）显示出巨大的应用潜力，同时也为大分子大宗化

学品和精细化学品的制备与处理提供更加经济和环境良好的技术途径。

介孔分子筛虽然突破了微孔分子筛孔径的限制，但是，与微孔沸石相比，由于孔壁结构的无定形性直接导致了介孔分子筛较低的热、水热稳定性，酸强度也较低，并且较大的孔径也降低了催化剂的择形性能，这些原因严重的限制了它们在石油工业和催化研究中的应用。因此，结合微孔沸石分子筛的强酸性、高水热稳定性与介孔分子筛的大比表面、大孔道从而制备具有高水热稳定性和强酸性的介孔分子筛材料成为广大科研工作者重点的研究方向。

由于沸石的初级或次级结构单元可能具有沸石晶体的某些化学性质，因此人们想到能否将这些初级或次级结构单元引入到介孔分子筛材料的制备过程中，从而将这些沸石分子筛的化学性质引入到介孔分子筛材料以提高介孔材料的热稳定性和酸性。在这方面 Pinnavaia^[45]和肖丰收^[46]都进行了较系统的研究。Kloetstra 将四丙基铵离子引入 MCM-41 孔道之中作为 MFI 结构导向剂，再次晶化得到了内壁部分晶化的含 ZSM-5 的介孔分子筛^[47]。林森^[48]通过前驱体自组装技术合成了孔壁具有微晶结构单元(ZSM-5 和 Beta 沸石分子筛的基本结构单元)的强酸性介孔分子筛，并且可以通过调变沸石分子筛前驱体种类的方法达到最终控制介孔分子筛酸强度的目的。这些孔壁具有微晶结构单元的介孔分子筛可望用作加氢裂化催化剂。

2.4 手性结构分子筛

目前催化领域很重要的一个前沿方向是微孔手性催化材料的合成。对于分子筛具有手性的认识来源于分析构成分子筛结构基元的局部对称性。如果能将手性结构引入分子筛，那么在手性材料的合成与分离方面将开辟一个新前景。在此类分子筛合成时一般选用具有手性的有机胺或手性金属配合物作为模板剂。Davis 等合成出手性的 Beta 沸石^[49]，但在反应中其对称体选择性并不高。关于磷基手性分子筛材料目前有一些进展，Gier 等^[50]合成出具有三维螺旋形孔的 UCSB-7，徐如人等^[51]合成出了三维具有螺旋浆形状次级基元的磷酸铝类分子筛。

第三节 分子筛调变控制的几个研究方向

分子筛的修饰与改性直接影响分子筛的性质与功能。随分子筛结构、组成及酸碱性的调变以及分子筛晶体形貌的控制,分子筛学科得到了迅速发展。杂原子分子筛的合成、把有机功能团引入分子筛骨架(表面)的修饰、纳米颗粒分子筛的制备、具有几种分子筛结构特征的共结晶分子筛的合成以及分子筛晶粒有序晶化排列成分子筛膜的合成等,已经引起了化学家们的重视和兴趣,可望在不远的将来得到广泛应用,促进分子筛研究的纵深发展。

3.1 阳离子交换和骨架脱铝

阳离子交换和骨架脱铝是较早的改性方法。通过阳离子交换可以改变分子筛的吸附与催化性能^[52]。调变骨架硅铝比可以改变分子筛的热稳定性、水热稳定性、化学稳定性、吸附性能、酸性与催化活性。这两种改性的应用很多,其中最重要的应用是石油催化裂解上。如经稀土离子交换后的 Y 型分子筛其表面酸强度分布更广,热、水热稳定性更高,催化活性可以提高数千倍。骨架脱铝因可以调节酸密度、产生二次孔而广泛应用于 Y 型分子筛加氢裂化催化剂加工重质馏分油^[53]。分子筛二次孔是影响加氢裂化、催化裂化等催化性能的重要因素。较多的二次孔可使一次反应产物比较容易离开催化剂表面,从而减少二次反应的发生,提高中间产物的选择性。

3.2 杂原子取代的分子筛

分子筛的骨架结构主要是由 SiO_4 、 AlO_4 、 PO_4 四面体组成,当少量主族或过渡金属进入分子筛骨架就形成了杂原子分子筛。由于这些取代的主族或过渡金属离子的电负性、离子半径、络合能力等物化性能有别于 Si、Al 或 P,再加上由于它们在骨架中分散孤立的状态保留了杂原子本身所固有的一些特性,这样杂原子分子筛在具有分子筛特有的酸性和规整的孔道结构的同时,又表现出杂原子的一些特性,从而进一步拓宽了分子筛的应用范围。用杂原子 B、V、Ti、Sn、Cr、Ga、Fe、Zn、Co、Mo、W 等元素同晶取代分子筛的合成方面,研究者作了很多的探索。杂原子同晶取代分子筛中由于引入特定的非金属或金属原子,可以调变母体分子筛的酸性、氧化还原性及其催化活性或其它功能。如非

正四价离子 Ga^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 等取代沸石骨架中的 Si^{4+} 后会使晶格带有负电荷，这就需要阳离子来平衡骨架电荷，因而产生酸性。Taramasso 等^[54]首次成功合成的钛硅分子筛 TS-1 已经在几个反应中得到了工业化应用。1997 年吴鹏等^[55]以硝酸铁为原料经水热法合成的 Fe-MCM-22 分子筛，由于 Fe^{3+} 进入 MCM-22 分子筛骨架，它的酸强度比 Al-MCM-22 分子筛低。这种分子筛对氧化脱氢反应和临氧条件下 NH_3 选择催化还原 NO 反应 (SCR) 都表现出了较好的选择性。最近吴鹏^[56]等合成的 Ti-MWW 分子筛，在用 H_2O_2 作氧化剂时，在烯烃的环氧化反应中显示了极其优越的催化性能和目标产物选择性。

3.3 复合分子筛与共结晶分子筛

3.3.1 复合分子筛

复合分子筛是将具有不同结构特征的两种或多种分子筛简单地混合在一起。不同的分子筛具有不同的孔道结构和活性分布因而表现出不同的催化特性。如果把不同类型分子筛复合充分利用它们各自的优点可望提高反应活性和选择性。比如，将具有两种不同孔道结构的沸石如 10 员环的 ZSM-5 和 12 员的 Y 同时使用作为催化剂用于 FCC 单元，取得了较高的转化率和汽油、丙烯、丁烯产率^[57, 58]。在石油催化裂解反应中将晶胞常数不同的两个 Y 型分子筛复合所得催化剂的活性和选择性均优于单独使用一个分子筛的催化剂，在提高活性的同时并没有降低选择性^[59]。八面沸石 FAU 和 TON 型沸石如 Nu-10、Theta-1、ISI-1 等复合，能有效提高中间馏分油收率^[60]；Y 沸石与 Beta 沸石^[61, 62] 复合可以提高中间馏分油的收率，表现出良好的协同效应。Kloetstra^[63]等将介孔分子筛 MCM-41 包覆在八面沸石上，得到 MCM-41/FAU 的复合材料，被包覆的 MCM-41 厚度为 5—20nm，在真空汽油的裂解反应中表现出比 USY 高的催化活性。

3.3.2 多级孔道体系材料（梯度孔分布和梯度酸性中心分布的有机结合）

不同分子筛的复合可以形成多级孔道体系材料。多级孔道体系材料由于能同时提供不同大小的孔道，有利于解决反应过程中的传质问题。近年来，该领域的国内外研究者开展了大量双孔分子筛的合成工作，并取得了一定得成功。目前双孔分子筛的种类有微孔/大孔、微孔/介孔、介孔/介孔和介孔/大孔。

比如，在合成过程中，如果将介孔分子筛(如 MCM-41)与微孔分子筛(如 Beta

沸石)结合起来,则有可能合成具有双重孔结构(介孔和微孔)和双重酸性(弱酸位和强酸位)的新型催化材料。

在石油裂解反应中,大分子无法进入微孔分子筛催化剂的孔道内,必须依靠外表面来提供其裂化的活性表面,如果引入大孔材料和介孔分子筛,并与沸石的孔径分布相配合进行优化,则可形成梯度孔分布。仅形成梯度孔分布,而未形成梯度酸性中心分布还远远未满足裂化活性的要求。将具有大孔、中孔和微孔材料结合起来形成具有梯度孔分布和梯度酸分布的催化剂有望在特定的反应中发挥好的催化性能。比如将酸性弱的大孔材料、中等酸强度的介孔分子筛和强酸性的微孔分子筛结合起来运用在石油裂解反应中,孔径 $> 50\text{ nm}$ 的大孔材料具有良好的传热、传质性能,它先将胶质、沥青质等大分子裂解为中分子并传递至中孔进行再裂化,其极弱的酸性可以防止生焦;孔径 $2\sim 50\text{ nm}$ 的介孔将大孔传递来的中分子碎片和原料中的中等分子在一定酸性的活性位上进一步裂化生成轻循环油;孔径 $< 2\text{ nm}$ 的小孔主要由沸石组成,是催化剂总体裂化活性和选择性的决定因素,需要较强的酸性中心和适当的酸密度,这样重油分子先经过大孔/极弱酸性基质、中孔中等酸性基质的预裂化,再进入微孔与较强酸性沸石中发生催化裂化反应,实现了梯度孔分布和梯度酸性中心的有机结合,有效合理地利用了酸性中心,是提高渣油转化,减少生焦的有效途径。根据这一思路郭万平等^[64,65]首次采用水热法合成了具有MCM-41六方介孔和Beta沸石微孔的复合分子筛。并以正庚烷的加氢裂解反应为探针反应考察了氢型MCM-41/Beta沸石复合分子筛的催化性能,发现正庚烷的转化率提高了19.2%。MCM-36是一个同时含有介、微孔不同孔径的分子筛,而且介孔的酸性可以通过改变柱化剂来加以调节,因此MCM-36在石油催化裂解方面具有很大的应用前景。另外有些微孔分子筛比如:MCM-22、ITQ-22(含有8、10、12元环孔道,其中10元环孔道和8元环、12元环孔道相通)、ITQ-24(10元环和两个12元环相通)和ITQ-15分子筛(含有14、12元环交叉孔道)也可以考虑利用它们的梯度孔分布。

3.3.3 共结晶分子筛

共结晶分子筛指的是两种或多种分子筛形成的共结晶,或具有两种或多种分子筛结构特征的复合晶体,该分子筛往往具有不同于单种分子筛的性质。如Mobil公司合成的ZSM-5/ZSM-11复合晶体^[66],ZSM-5/ZSM-11共结晶与单一晶

体有不同的催化活性。。大连化物所开发成功的 ZSM-5/ZSM-11 共结晶沸石, 该共结晶分子筛应用于催化裂化干气制乙苯过程有很好的反应性能, 催化剂有很高的活性、选择性和抗杂质能力, 催化裂化干气不需特殊精制可直接作为烃化原料, 实现了干气中乙稀转化率大于 95%, 乙苯选择性大于 99%, 生产出纯度高于 99.6% 的优质乙苯产品, 比 Mobil 公司开发的 ZSM-5 催化剂有很大的优越性^[67, 68]。

3.4 超微分子筛或纳米分子筛

纳米粒子由于其尺寸小, 比表面积大, 因而具有很高的表面活性。近年来国际上已将纳米粒子作为第四代催化剂进行研究开发。

超微分子筛或纳米分子筛具有以下优点: ①孔程短, 扩散快, 有利于传质与传热; ②比表面大且由于外表面增大使活性中心得到暴露, 有利于反应分子的接触提高了催化剂效率, 显示出明显的表面效应; ③由于更多孔口暴露于外, 致使反应物或产物有更多的机会进出孔口。不易被沉积物堵塞使失活现象减缓。

Cambior 等^[69]的研究表明, 分子筛的纳米化, 能使分子筛的物理化学性质发生突变, 进而反应活性有所变化。由于表面原子数增多, 其周围缺少相邻原子导致产生了许多未饱和键, 易于吸附其他原子或分子, 因而表现出较高的催化活性。Bezman^[70]认为, 通过分子筛晶粒细化提高了分子筛的外表面积, 缩短了孔道的路径, 使得酸性中心的可接近性得以提高, 这对于提高裂化活性和选择性非常重要, 降低粒径可以提高液体产物收率。Corma 等^[71]通过控制 $H_2O/(Si+Ge)$ 合成出了含有 3 个 12 元环交叉孔道体系、直径 < 80nm 的 ITQ-21 分子筛, 再加上其中的超笼 (直径 1.18nm) 和 6 个 12 元孔道相通, 可望得到高的中间馏分产品。

目前已合成出 A、Y、ZSM-5、L、 $AlPO_{4.5}$ 、TS-1、B 等几种类型的小晶粒分子筛。关于纳米分子筛的合成目前还处于开始阶段, 另外纳米微粒的收集、存放和再生以及过滤和回收是急待解决的问题。

3.5 含有机基团的分子筛

由于有机基团有各种各样的性质, 能够发生取代、氧化、配位等多种化学反应, 将其引入分子筛孔道结构中, 制成无机-有机复合体, 无疑会拓宽分子

筛的应用领域。把一些有机配体化合物引入分子筛中能够把均相催化剂固载化,克服均相催化的活性组份易于流失、难以分离的缺点,或把手性有机分子引入后,在孔道中可形成局部的手性环境,使其具有分子识别能力,可应用在生物、药物、不对称合成等催化过程。引入有机基团的合成方法一般有表面锚定法和直接合成法。因为分子筛表面有大量的残余硅羟基,一些有机分子可以通过和这些硅羟基反应,进而锚定在分子筛的表面。由于 MCM-41 类分子筛孔径较大,一些有机分子很容易进入孔道和硅羟基反应而锚定在表面,所以有许多关于 MCM-41 用有机基团修饰的报道。Anne 等^[72]把 MCM-41 分子筛用磺酸基修饰后能改变原来分子筛的酸性,应用于甘油和脂肪酸的脂化反应有高的甘油-酸脂选择性, Daniel 等^[73]把锚定在 MCM-41 孔道中的有机官能团用氨基等碱性基团取代后,形成碱性活性中心,用于 Knoevenagel 缩合反应,并把手性 β -氨基醇锚定在表面后在苯甲醛的烷基化反应中有高的选择性、转化率和一定的立体选择性。Carmona 等^[74]首先把有机基团连接在 USY 上来作为金属配位化合物催化剂的配体。Jones 等^[75]合成了含有苯磺酸基的 Beta 分子筛,并且评价了其择形效应。

3.6 分子筛膜

近十几年来分子筛膜及其复合材料的合成与制备研究越来越引起人们的关注。把分子筛负载在有一定形状的载体表面,这样就解决了分子筛催化剂本身难以成型的问题,这样可以预先控制载体的形状来满足实际生产的需要。这种分子筛膜-载体复合物增加机械强度的同时,还会有好的传热效果和更小的反应压力降,可用于高温高压等苛刻环境,并且可利用膜的通透性来实现物质在分子水平的分离。此外还能与催化剂一起或单独由分子筛膜本身构成膜反应器,使反应过程与扩散同时进行,从而提高反应转化率和选择性。如异构化反应的热力学平衡导致了生成混合产物,常规流程是反应后加上分离操作,使耗能增多,但用膜反应器后,想得到的产品可在连续反应中直接得到。因为动力学直径不同的分子在分子筛膜上的渗透率不同,在一定的操作条件下利用这个差异就可把不同的物质分离,目前 A 型分子筛膜进行水-乙醇分离已得到了工业化应用^[76]。沸石分子筛膜应用于膜反应器的研究最多的是催化脱氢反应(如乙苯脱氢制苯乙烯、异丁烷脱氢制二甲基丙烯等)^[77]。Graaf 等^[78]研究了应用 MFI 膜反应器进行丙烯复分解反应生成乙烯和 2-丁烯,生成的乙烯由 MFI 膜孔道移出反

应区，这样便可突破反应平衡的限制，大大提高反应转化率。Ikegami 等人^[79]利用 Silicalite-1 膜的憎水性，将其应用于生化反应器，通过将生物发酵反应与渗透汽化技术的耦合，实现发酵法制乙醇的连续化生产，同时及时转移生成的乙醇，提高乙醇的收率。

自 1987 年 Suzuki^[80]首先在无机多孔支撑体表面上制备出 LTA 膜和 FAU 膜以来，目前制备和研究的沸石分子筛膜主要有 LTA 型(NaA)^[81]、FAU 型^[82]、OE 型（即 T 型）^[83]、MFI 型^[84]、MOR 型 (Mordenite)^[85]和 DDR 型等^[86]。

第四节 MWW 型分子筛的结构性质

1990 年，Mobil 公司首次合成出 MCM-22 分子筛^[7]，此类沸石一经问世，其独特的结构特征便引起国际相关领域的普遍重视和兴趣。目前在石油化工催化领域有两个迫切需要：一是开发能够替代 ZSM-5、Y 分子筛等具有更加优良催化性能的微孔分子筛催化剂；二是能够用于较大分子催化的新型多孔材料，要求其在具有一般分子筛的酸性和稳定性的同时，又具有规则的较大孔径。从催化反应的要求来看，MCM-22 分子筛无论从择形催化反应、扩散的角度，还是催化活性、产物选择性等方面来讲都要优于 ZSM-5 分子筛和 Y 分子筛。而由 MCM-22 的前驱体合成的 MCM-36^[26]和 ITQ-2^[87]分子筛更是满足了上述的两个需要。

4.1 MWW 结构分子筛概述

MCM-22 的结构确定后，1997 年国际沸石联合会 (IZA) 把该沸石结构命名为 MWW^[88]。具有该结构的沸石还包括：PSH-3^[8]、SSZ-25^[9]、ERB-1^[17]、ITQ-1^[89]、MCM-36^[26]、MCM-49^[27]、ITQ-2^[87]和 MCM-56^[28]等。它们之间的关系见图 1.2。上述分子筛都具有 MWW 型分子筛的基本单层结构(见图 1.3)。

ITQ-1 为纯硅形式的 MWW 结构分子筛，采用三甲基金刚烷基溴化胺和六亚甲基亚胺共同作为模板剂合成，结构与 MCM-22 相同，同样具有焙烧前后结构不完全相同的特点。优点是结晶度较高，可对 MWW 族晶体的微观结构给出较详细的信息。

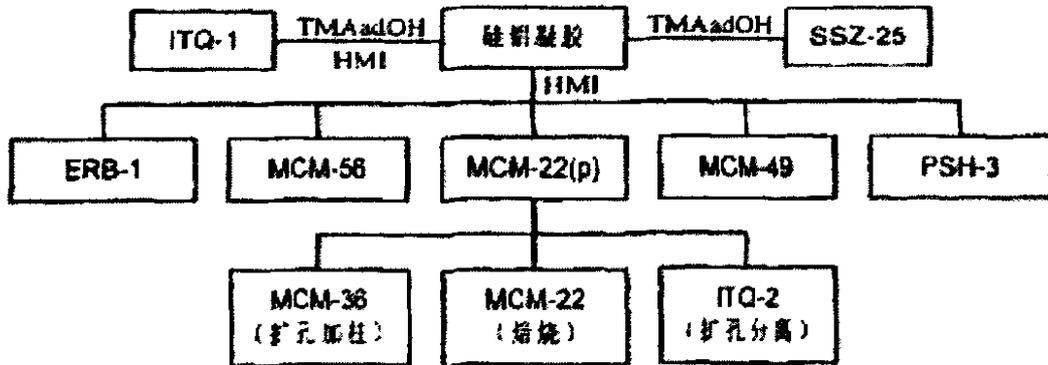


图 1.2 MWW 型分子筛的家族成员图
Fig 1.2 Family member of MWW-type zeolite

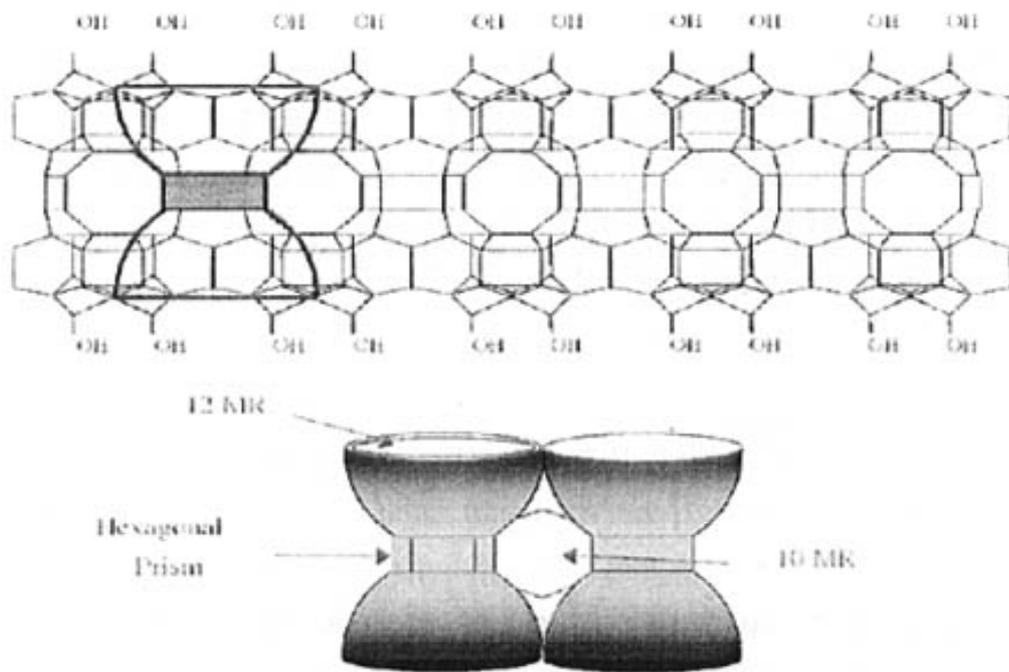


图 1.3 MWW 结构分子筛的基本单层结构
Fig 1.3 Schematic representation of MWW-type zeolite layer structure

1998年 Corma^[90]等通过对高硅 MCM-22(P) (Si/Al⁻ 50) 的插层膨胀加大了 MCM-22(P) 的层间距, 再经过超声处理破坏层状结构得到 ITQ-2。ITQ-2 表现为仅有一层晶胞。

MCM-36 分子筛为柱层材料。1993年, Mobile^[26]公司通过对低硅铝比 MCM-22(P) 进行膨胀和添加 SiO₂ 柱化剂进行柱化支撑而得。

MCM-56 分子筛实际上是很薄的 MCM-22^[91], 在 *c* 轴方向上只有几个晶胞的厚度。EBR-1 是含 B 的 MWW 结构分子筛^[17]。

4.2 MWW 型分子筛的孔道结构

4.2.1 MCM-22 分子筛的结构

1994年 Leonowicz 等人^[88]对 MCM-22 沸石的高分辨率电子显微图和 X 射线粉末衍射谱图的研究表明: MCM-22 是具有层状结构的分子筛, 层面之间以氧桥相连, 并与晶胞 *c* 轴垂直。该分子筛具有两套独立的, 彼此不相连通的孔道体系。一是层内具有孔径为 0.40 nm×0.59 nm 的 10 元环二维正弦孔道。这些孔道围绕双六元环相互连接成网状, 并且孔道开口于晶片的边缘。由于 MCM-22 的正弦孔道体系呈网状, 因此孔道内具有大量的交叉点, 分子可以有多种方式在孔道中进行扩散。但由于孔口呈椭圆形, 对分子的扩散有较强的限制。二是层间为 0.71 nm×1.82 nm 的 12 元环超笼, 超笼由双六元环在上下两端连接 (由于六元环限制, 使超笼在上下方向上不能相通)。每个超笼都通过十元环孔道 (0.4×0.55 nm) 与周围六个超笼相通, 并以半个超笼的形式开口于晶体边缘, 因此, MCM-22 分子筛的晶体表面存在大量的 12 元环杯状孔穴, 是超笼的一半, 深度约为 0.7 nm (见图 1.4 和 1.5)。

对于反应过程中必须经过较大分子过渡态的化学反应, 超笼可以提供必要的场所; 而垂直于超笼的十元环孔口可以限制反应产物和反应物的扩散, 对产物具有很高的择形性。MCM-22 分子筛这种独特的孔道结构使其在某些催化反应中同时表现出 10-MR 和 12-MR 的特征。

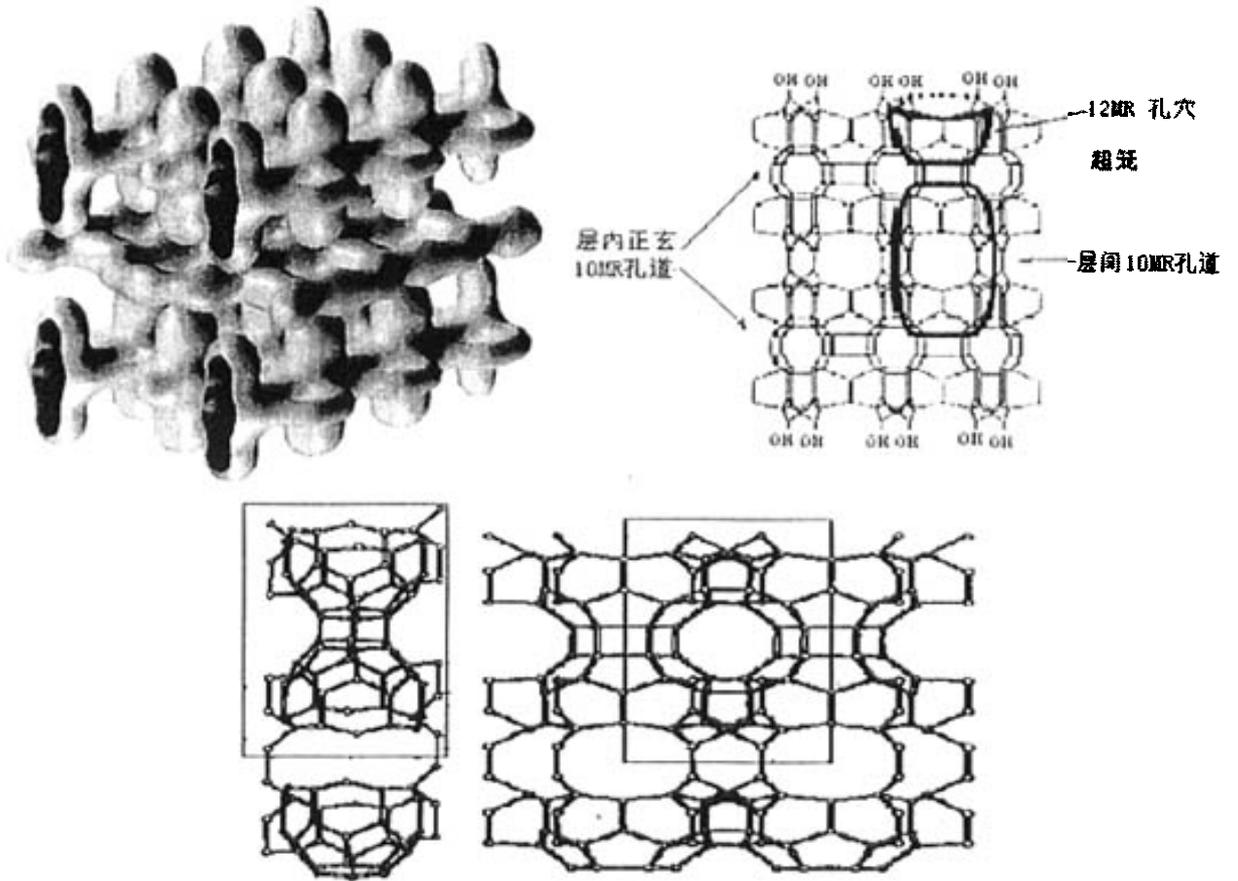


图 1.4 MCM-22 三维结构示意图和骨架投影图
Fig 1.4 3D Visualixation of MCM-22

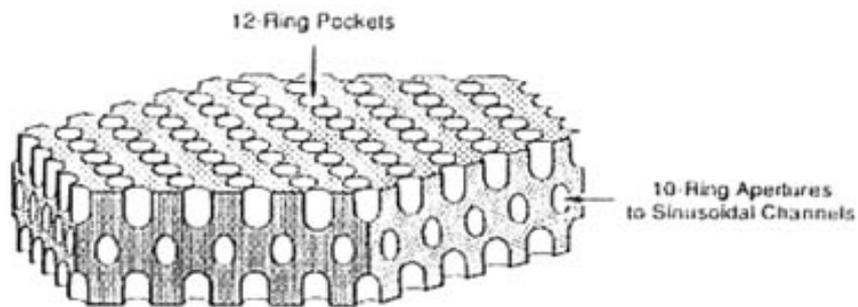


图 1.5 MCM-22 的一个单层结构示意图
Fig 1.5 Schematic illustration of a single-layer hexagonal crystallite of the MCM-22

4.2.2 ITQ-2 和 MCM-36 分子筛的结构

ITQ-2 和 MCM-36 分子筛的结构见图 1.6—1.8。ITQ-2 实际上就是单层 MCM-22，MCM-36 分子筛只是 MCM-22 的各层之间被聚合 SiO_2 或金属氧化物（也可以是它们的混合物）柱子连起来。

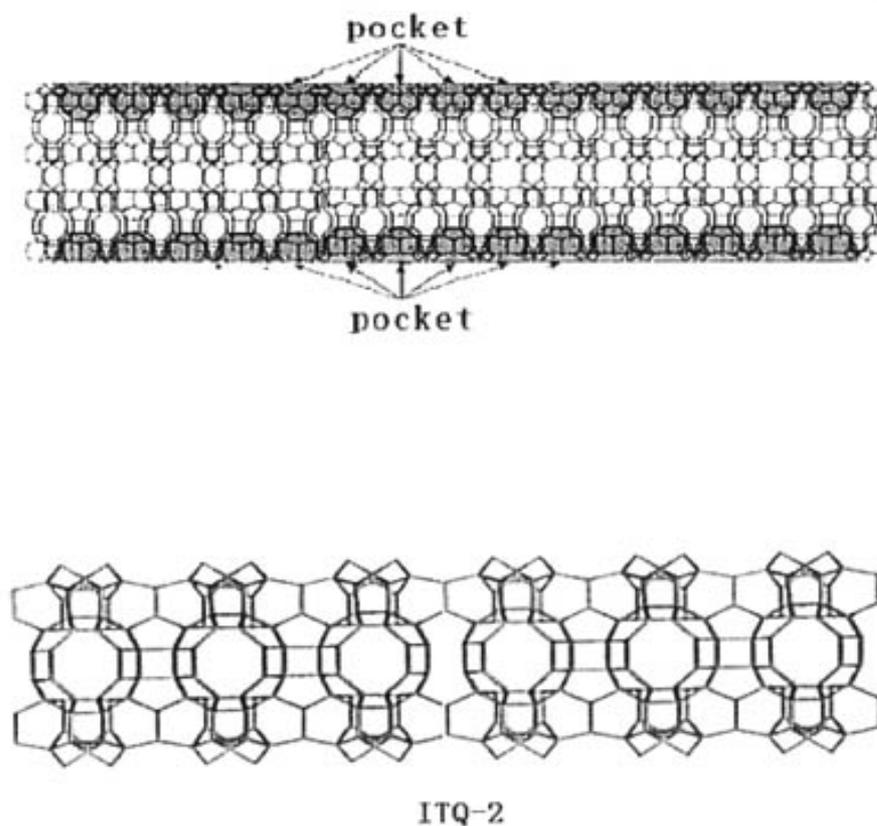


图 1.6 ITQ-2 的结构示意图

Fig 1.6 Structure of ITQ-2, as an idel single-layer of a MWW zeolite structure

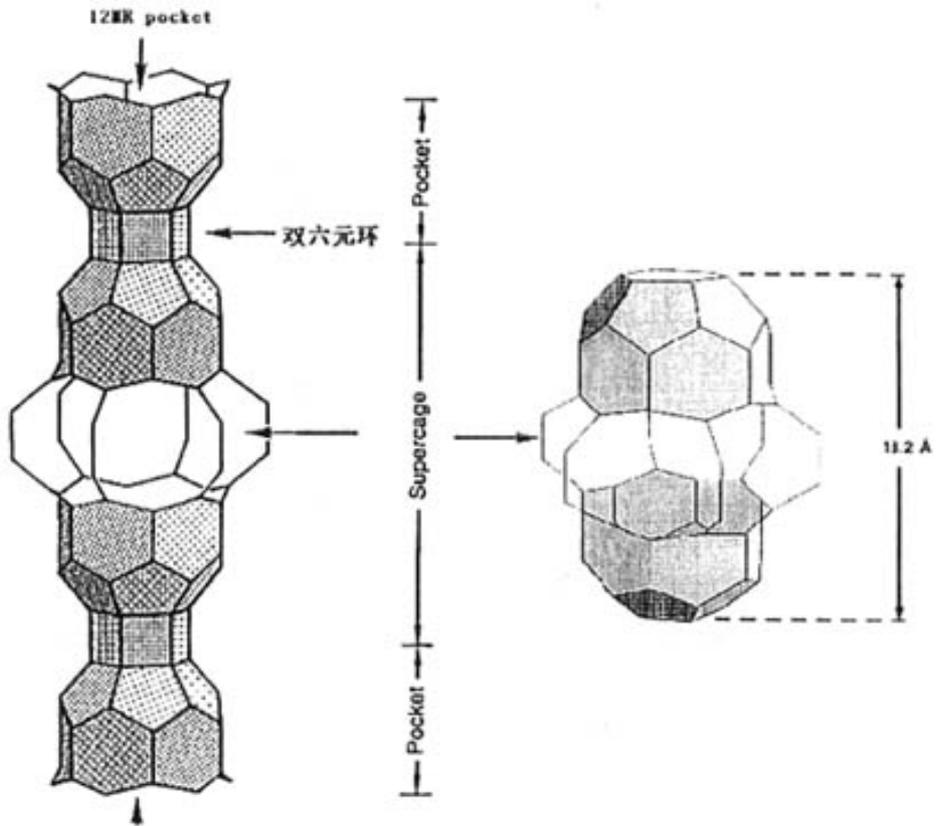


图 1.7 2层 MCM-22 结构示意图

Fig 1.7 Schematic illustration of two singles of MCM-22 zeolite

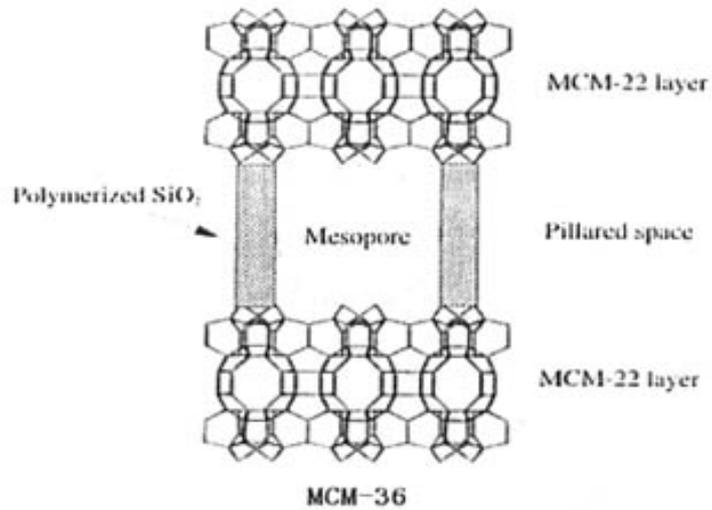


图 1.8 MCM-36 的骨架结构示意图

Fig 1.8 Schematic representation of the MCM-36 zeolite

4.3 几个典型 WWW 型分子筛的 XRD 衍射峰结构形态

几种典型的 MWW 型分子筛的 XRD 谱图见图 1.9^[92], MCM-22(P)的 XRD 峰弥散宽化, 有一些峰重叠, 因为 MCM-22(P)层间氧桥尚未形成, 结合较弱, 层间空隙较大, 导致其 XRD 衍射峰弥散宽化。焙烧后生成的 MCM-22 的主要衍射峰的位置 ($6-10^\circ$ 和 $25-30^\circ$) 并没有发生变化。其中比较明显的变化有两个, 一个是 2θ 为 6.6° 的峰消失, 另一个是在 2θ 在 $12-25^\circ$ 范围内的衍射峰焙烧后更尖锐、分离了, 其中 $12-15^\circ$ 范围内的衍射相对变化更加明显些。MCM-22(P) 是一个二维层状结构, 焙烧后层表面的 Si-OH 缩合形成三维的立体结构。同时由于层间模板剂的分解 c 轴参数由 26.8\AA 减小到 25.2\AA , Lawton 等^[93]分析了焙烧前后样品的 XRD 图认为: 对给定的组成, 晶胞系数 $a=1.427\text{nm}$ 在焙烧前后并没有变化, 说明存在于未焙烧前体的大部分基本层间结构没有变化, 而晶胞系数 c 减小说明层间距减小了。

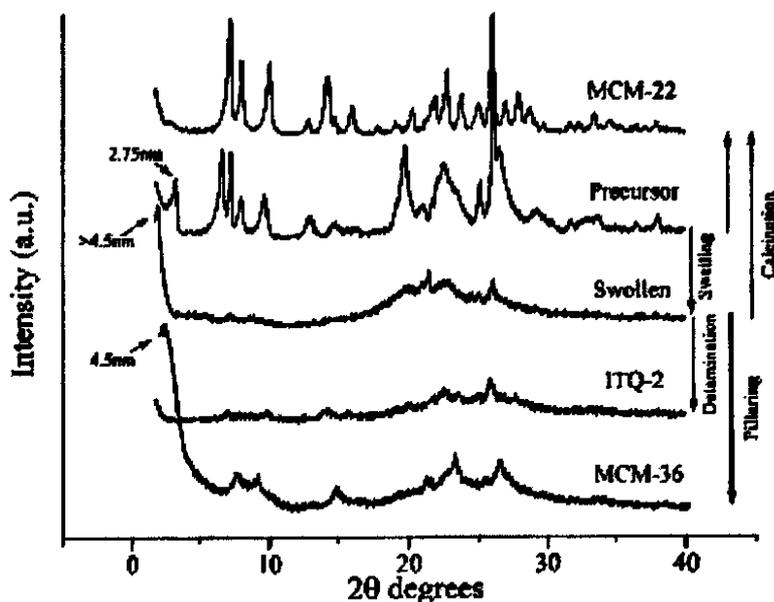


图 1.9 MCM-22(P)和它的衍生物的 XRD 图

Fig 1.9 X-ray diffraction patterns of the MCM-22(P) and its derivatives

ITQ-2 分子筛是 WWW 型分子筛的一种极端情况, 即它仅由单层组成。ITQ-2 的 XRD 衍射峰非常低, 在低角度 $2\theta=3-7^\circ$ 范围内没有出现典型的 WWW 型分

子筛的[001]和[002]峰,说明 ITQ-2 不具有 WFW 型分子筛的层状结构,并且在高角度的峰更加宽化,这说明由 MCM-22(P)剥离成 ITQ-2 后长程有序减小了。对于 MCM-36 分子筛,其 XRD 衍射峰和 MCM-22(P)比较,在 $2\theta=6.6^\circ$ 的[002]面反射峰消失了,取而代之的是在 $2\theta=1-2^\circ$ 之间出现一个非常强的低角度峰。说明 MCM-22(P)被柱化后层间距变大了,但在高角度的峰基本和 ITQ-2 相同。

对 MCM-49 分子筛,焙烧前后结构不变,均具有与焙烧型 MCM-22 完全相同的骨架拓扑结构,由于层间氧桥基本形成,其衍射峰和焙烧后 MCM-22 的衍射峰基本相同,XRD 衍射峰清晰尖锐。MCM-56 分子筛具有很薄的 MWW 层(在 c 轴方向只有 1-3 个晶胞的厚度),因此,无论是 MCM-56 前驱体还是焙烧后的 MCM-56 的 XRD 衍射峰都比 MCM-22(P)和 MCM-22 宽化,尤其在 $2\theta=7-10^\circ$ 和 $20-25^\circ$ 范围内更明显。并且焙烧前后的衍射峰没有显著的变化^[93](见图 1.10)。

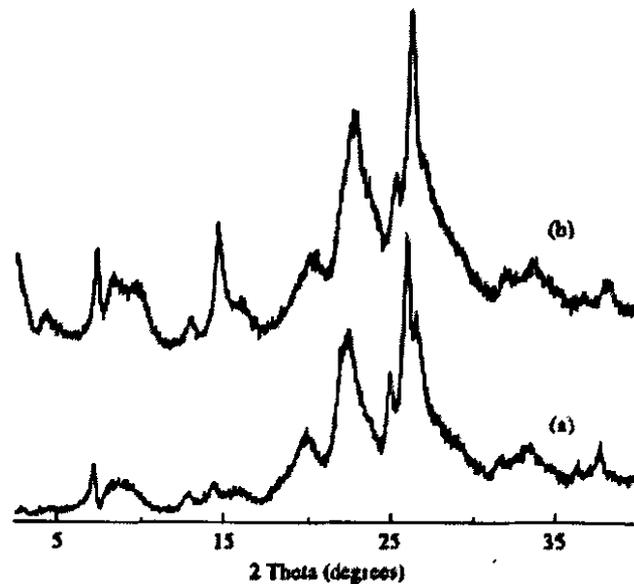


图 1.10 MCM-56(P)和焙烧的 MCM-56 的 XRD 图

Fig 1.10 X-ray diffraction patterns of (a) as-made MCM-56 and (b) calcined MCM-56

4.4 几个典型 WFW 型分子筛的 FTIR 光谱特征

在红外光谱图中(见图 1.11), 3745 cm^{-1} 对应的是外表面的端硅羟基 Si-OH

的吸收峰, 3620 cm^{-1} 对应的是 Brønsted acidic 的桥羟基 Si-OH-Al 伸缩振动峰 (包括超笼里的和位于 10 元环孔道里的桥羟基)。对 MCM-22 的红外光谱, 桥羟基 Si-OH-Al 振动峰比外表面的 Si-OH 振动峰高, $3720-3730\text{ cm}^{-1}$ 的峰归于内表面的 Si-OH, 3580 cm^{-1} 归于少量的位于六棱柱里的 Si-OH-Al 振动峰, 3670 cm^{-1} 处的峰是和骨架外的铝原子相连的羟基的伸缩振动峰^[94]。在 ITQ-2 的红外光谱里, 外表面的 Si-OH 振动峰明显变高, 而桥羟基峰却变低了。这是由于 MCM-22(P) 剥离为 ITQ-2 后外表面急剧增大使得 Si-OH 的数量急剧增多。另外, 在剥离过程中由于脱铝使得桥羟基的数量减少桥羟基峰变低。随着硅铝比的提高; 剥离越容易, 外表面的 Si-OH 振动峰越高^[95]。对于 MCM-36, 其红外光谱图和 ITQ-2 的红外光谱图基本相似^[96]。

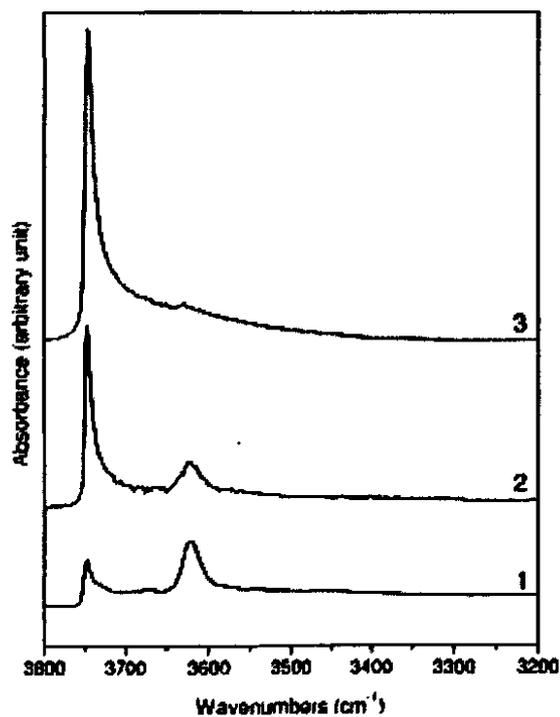


图 1.11 MCM-22 和 ITQ-2 的羟基红外光谱

Fig 1.11 IR spectra in the O-H stretching regions of MCM-22-25 (curve 1);
ITQ-2-25 (curve 2); ITQ-2-50 (curve 3)

4.5 MWW 型分子筛的一般物化性质

4.5.1 孔径分布、比表面积及吸附性质

袁忠勇^[97]通过对 MCM-22 分子筛的结构物性测定表明, N₂ 吸附等温线的形状表现为 Langmuir II 型, 它的 BET 比表面积为 534 m²/g, 根据 Horvath-Kawazoe 方法计算的 MCM-22 样品的孔径分布曲线出现双峰, 可知它具有两种规整孔道结构, MCM-22 分子筛的平均孔径为 0.50 nm。

ITQ-2 和 MCM-36 的 N₂ 吸附等温线的形状表现为 IV 型等温线的形状, 并且有明显的滞后环, 表明介孔的存在^[92, 96]。ITQ-2 的比表面积大于 700 m²/g, 而 MCM-36 的比表面积一般在 500—800 m²/g, 且这两种分子筛的外表面积占绝大多数, 微孔体积比 MCM-22 小。MCM-36 介孔尺寸分布在 2—4 nm 范围^[98, 99]。

由于 MCM-22 由十元环、十二元环孔道和超笼构成, 故它的孔容比由十元环交叉孔道构成的 ZSM-5 的孔容大, 但 MCM-22 分子筛比三维大孔容的 Y 和 Beta 的孔容要小。

MCM-22 分子筛有较强的吸附能力^[97, 100]。Lawton^[93]等发现 REY、ZSM-5 和 MCM-22 等三种分子筛对正庚烷的吸附都能快速达到饱和。REY 分子筛对 2,2,2-TMP 的吸附速率快, ZSM-5 分子筛则慢, 而 MCM-22 分子筛开始时与 REY 的速率一样, 当质量分数达到饱和吸附量的 30% 后, 吸附速率变慢, 且与 ZSM-5 分子筛的吸附速率相似。这是由于 Y 分子筛的孔道为 12MR, ZSM-5 分子筛的孔道为 10MR, 而 MCM-22 分子筛既有 10MR 孔道, 又有 12MR 孔穴的原因

Canos^[101]在专利里提出, ITQ-2 对 1,3,5-三甲基苯有一个高的吸附容量, 在 173.3 Pa, 42℃ 条件下吸附容量为 0.25 mmol/g, 在 1333.2 Pa, 42℃ 条件下 ITQ-2 和 MCM-22 对甲苯的吸附容量分别为: 2.10 mmol/g 和 1.46 mmol/g, 在 666.61 Pa, 42℃ 条件下对间二甲苯的吸附容量分别为: 1.58 mmol/g versus 0.79 mmol/g

Corma^[95]用 1,3,5-三甲基苯作为探针分子对 MCM-22、MCM-56 和 ITQ-2 的吸附行为进行了研究, 1,3,5-三甲基苯不能进入 10 元环孔道, 只能进入外表面的 12 元环坑, 发现由于 MCM-56 的外表面积比 MCM-22 大, 结果 MCM-56 比 MCM-22 多吸附 20%, 而 ITQ-2 更大的外表面积使得它的吸附量是 MCM-22 的 7 倍多。

Kornatowski 等^[102]对 MCM-36 的吸附性质进行了详细的研究, 认为其吸附与柱子的组成以及被吸附分子的大小、极性、电子结构有关, 并认为柱子中是

否含有硅直接影响其吸附容量,因为硅的引入能导致更大的介孔体积。He 等^[103]用直链烷烃:丁烷、戊烷、己烷和 2,2,4-trimethylpentane 作为探针分子,发现 MCM-22 和 MCM-36 对丁烷、戊烷、己烷的吸附特性是相似的,它们主要吸附在 10 元环的微孔孔道里,而对 2,2,4-trimethylpentane 的吸附相差很大,因为它不能通过 10 元环孔道进入超笼,但 MCM-36 的介孔给它提供了好的去处。

4.5.2 MWW 型分子筛的酸性特征

当分子筛骨架上正四价的硅原子被正三价的铝原子取代时,形成正四面体配位的铝就引入一个负电荷 (AlO_4^-),这个负电荷能为质子所补偿,从而形成了 Brønsted 酸,如图 1.12 所示。

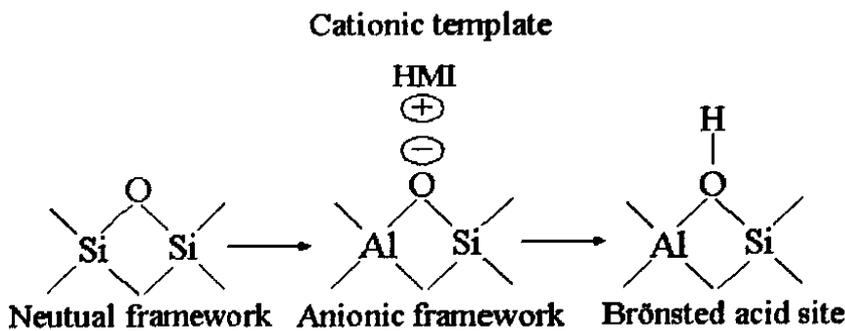


图 1.12 分子筛合成过程中 Brønsted 酸的形成及其与模板剂的关系

Fig 1.12 The forming of Brønsted acid during the synthesis

用程序升温氨脱附法测定交换的 H 型 MCM-22 分子筛的酸性。结果表明, MCM-22 具有两个酸中心,弱酸中心位于 254°C NH_3 脱附位,强酸中心位于 431°C NH_3 脱附位^[97],基本与 ZSM-5 相同。其它文献^[103, 104]认为有三个 NH_3 脱附峰分别位于 $160\text{-}250^\circ\text{C}$ 、 $350\text{-}360^\circ\text{C}$ 和 560°C 。Corma 等^[104]认为 L 酸和 Brønsted 酸对前两个峰都有贡献; He 等^[103]认为第一个峰与物理吸附的 NH_3 有关,而第二个峰是 Brønsted 酸中心的脱附峰,在 350°C 出现的一个肩峰可能与焙烧过程中脱铝产生 L 酸有关。

Onida^[105]等应用 FTIR 方法,考察了 77K 下,双原子探针分子与 MCM-22 分子筛的相互作用。结果表明确实有三种不同的 $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ 的存在(被认为分别位于超笼孔道内,正弦孔道内,双六元环上),分别对应红外谱带 3628、3618、

3585cm^{-1} , 在谱图上表现为两个相邻的叠峰。超笼和正弦孔道内的 Brönste 酸很容易和 N 原子作用, 而双六元环上的 Brönste 酸只能和 CO 这样的强碱分子通过氢键结合。MCM-22 中不同类型的酸和酸强度在两种孔道中有着不同的分布, 稳定的强酸中心位于十二元环超笼孔系, 因而从催化的角度来看, 发生需要强酸催化反应的最好位置应在超笼系统中; 而位于正弦十元环孔道中的酸性中心是相当弱的, 这对于反应物和产物能进出此孔系且在弱酸条件下进行的反应, 此孔系是比较适合的^[106]。具有独特晶体结构的 MCM-22 分子筛及特有的酸性位分布决定了它在不同类型的催化反应中的应用。

从同一前驱体制备得到的 ITQ-2 和 MCM-36 分子筛和 MCM-22 比较, 其总酸量和强酸量减少, L 酸增加。由于 ITQ-2 和 MCM-36 分子筛的外表面很大, 所以它们外表面的 B 酸量比 MCM-22 外表面的 B 酸量大。

Onida^[94]用 CO 和 N_2 作为探针分子对 ITQ-2 的酸性进行了研究, 发现剥离后生成的 ITQ-2, 随着剥离程度的提高, $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ 逐渐减少, 但是它的 Brönsted 酸性并没有减少, 这主要是因为 $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ 转变为 AlOH 锚在分子筛的骨架里, 并用 1,3,5-三甲基苯的吸附证实 AlOH 位于表面 12 元环杯里。

Corma^[92]的研究发现, 剥离后 ITQ-2 的 Brönsted 酸和 L 酸都减少了, 柱化的 MCM-36 的 Brönsted 酸减少更多, 但 L 酸变化不大。尽管总的 Brönsted 酸减少, 通过 2,6-DTBPY 吸附发现 ITQ-2 外表面的 Brönsted 酸位是 MCM-22 的 4 倍。Dumitriu^[91]根据氨的吸附热计算出 Brönsted 酸的多少顺序为: $\text{MCM-22} > \text{ITQ-2} > \text{MCM-36}$, MCM-22 剥离形成 ITQ-2 后总酸量减少, 但中间酸量增加。形成的 MCM-36 总酸量减少但酸强度分布和 MCM-22 相似。

第五节 MWW 型分子筛的合成

典型的中孔沸石合成方法主要有水热晶化法、非水体系合成法^[107, 108, 109, 110]、极浓体系合成法^[111]、蒸汽法^[112]及微波辐射合成法^[113]等。下面仅对几种 MWW 结构分子筛的合成做简要介绍。

关于 MWW 结构分子筛合成方面的报道已经很多, 特别是 MCM-22 分子筛。属于同一家族的铝硅分子筛 SSZ-25 和全硅分子筛 ITQ-1 要用特殊模板剂 N,N,N-三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵 (TMAadOH) 为模板剂^[114]; 具有相同结构的硼硅分子筛 (ERB-1) 用哌啶 (PI) 为模板剂合成^[115]。合成 MWW 分子筛所

用硅源可以是硅胶、硅溶胶、硅酸、水玻璃等，但是一般选用比表面积大的硅源对 MWW 分子筛的合成有利^[116]；调变凝胶的硅铝比、碱度和碱金属离子的浓度及晶化时间可以得到不同 MWW 分子筛，例如 Lawton 等^[117]认为以 HMI 为模板剂时，MCM-22(P)和 MCM-49 分子筛合成的硅铝比范围分别为 21~31 和 17~22。Gopalakrishnan 等^[91]的实验表明，MCM-56 和 MCM-22 合成条件的不同主要是合成凝胶中水的量和晶化时间不同，合成 MCM-56 凝胶中水的量是合成 MCM-22 凝胶中水的量的一半，合成 MCM-56 仅需 2 天，而合成 MCM-22 需要 10 天时间。

5.1 MCM-22 的合成

5.1.1 MCM-22 的合成

MCM-22 的合成方法有水热晶化法 (HTS) 和气相转移法 (VPT)^[112]，但多数采用水热晶化法。水热晶化法通常在动态晶化下合成，晶化温度在 413—453K，一般需要 3~10 天即可晶化完毕。动态的搅拌虽可使合成出的产品质量稳定，但对设备要求较高。近几年用静态水热法合成 MCM-22 分子筛已有报道^[116, 118, 119]，但与动态晶化相比晶化条件苛刻，如晶化时间长、模板剂的用量较大、容易转晶等。最近南开大学项寿鹤课题组首次将超声老化技术应用于 MWW 型分子筛的制备过程中，发现超声老化能显著地缩短 MCM-22 和 MCM-49 的晶化时间，降低模板剂的用量和水硅比，拓宽了可合成硅铝比范围对硅源物化性质的要求，降低颗粒度的大小^[120]。

目前杂原子取代的 MCM-22 的研究报道不多，但是这些过渡金属离子取代进入骨架后使分子筛兼有了本身的孔道特色和金属离子的催化性能，无疑将有广泛的应用。吴鹏^[121, 122]等采用在硅源、钛源和环状有机胺结构导向剂的溶胶体系中添加硼酸作为晶化助剂的方法，成功地合成了含 Ti 的 Ti-MWW。吴鹏等^[55]以硝酸铁为原料，采用水热法合成了 Fe-MCM-22 分子筛。Testa 等^[123]也以硝酸铁为原料，分别合成了 Fe-MCM-22 和 [Fe,Al]-MCM-22。Morrión 等^[124]以氧化镓为原料，合成了 Ga-MCM-22 和 [Ga,Al]-MCM-22。刘中清^[125]采用高效静态法合成了含 Zn、W 和 Ni 等杂原子的 MWW 型分子筛，引入新的活性中心，拓宽 MWW 结构分子筛的应用范围。

VPT 法是徐文场教授等在 1990 年开发的一种沸石合成的新方法——蒸汽

相合成法^[112], VPT 法与 HTS 法不同之处在于沸石的晶化过程, 凝胶固相与含有机胺的釜底液相不直接接触, 而是靠加热所产生的蒸汽传递沸石晶化所需的有机胺和水。该方法与传统工艺相比, 过程简单, 无须进行液固分离, 其液相还可多次循环使用, 使原料消耗减少, 单釜产率高; 由于避免了母液的稀释效应, 实现了产物与母液的分离, 减少了其中含胺有机物的大量排放, 减少了生成过程中的环境污染。蒸汽相法合成沸石已表现出了巨大的潜在应用前景。目前采用该方法已经成功合成出了 BEA^[126, 127]、FER^[128]以及 MFI、ANA 等多种沸石。其中, Inagaki 等人^[129]首次将该方法成功应用于合成 MCM-22 沸石。

5.1.2 影响 MCM-22 分子筛合成的因素

5.1.2.1 模板剂的选择

在制备沸石的晶化动力学因素中, 有机模板剂的性能发挥了重要的作用。它不仅仅是作为成核过程的中心结构单元, 而且通过有机物与无机物之间的相互作用, 形成有效沸石结构。其作用主要表现为: 具有自组装能力, 即结构导向原理^[88], 通过电荷相匹和空间限制它能引导反应向生成某一特定的产物进行, 形成特定的沸石结构; 在形成无机物骨架过程中作为空间填充物, 即支撑稳定骨架。近年来十二元环以上沸石以及中孔材料的合成都应归功于对模板剂的正确选择。

合成 MWW 沸石所用的模板剂有 TMAadOH、HMI 以及哌啶^[130]等。六亚甲基亚胺 (HMI) 是合成 MCM-22 的主要模板剂, 如果以其它有机胺如环己胺、环戊胺等为模板剂很难得到纯的 MCM-22 样品^[131, 132, 133]。Corma 等^[118]认为 HMI 有较强的模板作用, MCM-22 沸石孔道中需要填充一些 HMI 以降低表面自由能, 故沸石中 HMI 含量要高于铝含量, 而且他认为大部分骨架负电荷由质子化的 HMI 抵消。随着用量的减少, 所需的晶化时间显著延长, 产物的结晶度也有所下降^[132]。静态法合成模板剂用量更多^[118, 134]。

5.1.2.2 硅源的影响

晶体形成包括晶核生成和晶粒的长大。晶核的生成和硅的溶解密切相关, 硅的溶解形成的硅酸根离子的聚合态与所生成的沸石产物的种类密切相关。硅的溶解又和硅源的性质、晶化条件及凝胶的组成有关。文献^[116, 133, 135]表明: MCM-22 晶核形成的诱导期很长, 晶体的生长速度相对较快, Güray^[116]认为合

成 MCM-22 沸石的控制步骤是硅的溶解。硅溶解形成的硅酸根离子在模板剂作用下同铝酸根离子聚合形成晶核,所以不同硅源的选择对 MCM-22 沸石的结晶速度有很大影响。

目前,合成沸石常用的硅源有水玻璃、硅溶胶、白炭黑、正硅酸钠和硅酸。在动态条件下,以硅酸、硅溶胶和水玻璃等为硅源均可以合成出 MCM-22 沸石^[116]。但静态条件下对硅源的要求较高^[134]。He 等^[103]根据实验发现硅源的选择对晶化速率有强烈的影响,硅源的溶解性越大,成核速率和晶体成长速率越快。Güray 等^[116]发现比表面积大的硅酸对 MCM-22 沸石的合成有利。刘中清等^[126]采用静态水热晶化法高效合成 MCM-22 沸石,其选用了三种硅胶作为硅源,其中,一种为商品白炭黑,另外两种采用水玻璃为原料,经喷雾干燥后制得的硅胶微球,实验结果表明,当硅胶的比表面积小于某一数值时,就得不到纯的 MCM-22。另外,硅胶的灼烧减量越大,硅胶的聚合度最小,表面羟基最多,在合成沸石的碱性条件下最容易解聚,反应活性最高。

5.1.2.3 晶化温度的影响

晶化温度不但影响沸石结构的转变,也影响成核速率和晶体生长速率,温度越高,沸石的成核和生长速率越快。合成 MCM-22 的晶化温度一般为 150℃,采用动态法时晶化温度可达 180℃^[136]。采用静态法晶化温度高于 150℃时容易产生杂晶,据文献报道^[135],高温对 MCM-22 的稳定存在极为不利,特别对高硅 MCM-22 的合成,且很难通过调整晶化时间合成 MCM-22 单一晶体。Corma^[118]在合成 SiO₂/Al₂O₃=100 的 MCM-22 时发现在动态条件下、150℃时有 MFI 生成,当温度降为 135℃时可合成出无杂晶的 MCM-22。Marques^[137]在用静态合成时,部分样品的后半段采用 135℃晶化,合成纯 B-MCM-22 的静态晶化温度为 120℃,但其晶化时间却增加到 230 天。可见降低晶化温度虽然有利于抑制杂晶生成,但其代价却是晶化时间的延长。在高温下, MCM-22 易于生成但也易于转化,定量生成很难控制。这是由于 MCM-22 是中等水热稳定性的沸石,温度高时其它沸石如 ZSM-12、ZSM-5 或丝光沸石可能与之发生竞争晶化,以至于最终变为主要晶相。即使在中等温度区间,随着反应时间的延长也会发生转晶,因此合成时,需要将晶化温度和时间综合考虑。

5.1.2.4 投料配比的影响

投料硅铝比是影响产物晶相的重要因素之一，凝胶硅铝比的改变对产物分布的影响较大。合成 MCM-22 硅铝比的范围可以在 10-150 之间，一般在 10 到 60 之间，适宜的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20-30$ ^[7, 116]。不同硅铝比可能会影响到晶化诱导期的变化，凝胶组成中铝含量增加会使晶化诱导期减小，但是对晶化速率并没有显著的变化。即铝含量更多影响晶核的生成而不是晶粒的生长^[116, 135]。Lawton 等^[117]认为以六亚甲基亚胺(HMI)为模板剂时，MCM-22 (P)和 MCM-49 沸石合成的硅铝摩尔范围分别为 21-31 和 17-22。当投料硅铝摩尔比低于 20 时，容易生成丝光沸石和/或碱镁沸石杂晶；硅铝摩尔比高于 100 则合成困难，沸石的结晶度低，且容易伴生 ZSM-5 沸石等杂晶。Mochida 等^[138]以硅溶胶为硅源考察了不同硅铝比时产物的结晶情况，认为硅铝比低时易生成 ZSM-35，硅铝比高时易生成 ZSM-12 和 ZSM-5。刘中清等^[139]以白炭黑和硅胶球为硅源合成 MCM-22，发现在静态水热条件下， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 80$ 时有 ZSM-5 杂晶生成， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 17$ 时生成 MCM-49 与丝光沸石混晶。Cheng 等^[119]采用水玻璃为原料，发现静态时 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 50$ 会生成含 kenyaite 的混晶，且其含量随着硅铝比的增大而增加，无铝时生成纯 kenyaite 相。因此，他们认为铝是合成 MCM-22 必不可少的组分。

刘子玉^[140]以白炭黑为硅源，偏铝酸钠为铝源，考察了硅铝比对产物晶相的影响。结果表明， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30\sim 50$ 时，晶化产物为 MCM-22； $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=71\sim 190$ 时，晶化产物为 MCM-22 与 kenyaite 的混合物，且随着硅铝比的增大，MCM-22 的含量逐渐减少而 kenyaite 的含量逐渐增加； $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 228\sim 609$ 时，晶化产物为八元环结构的 UTM-1；不含铝源时，晶化产物为 kenyaite。就合成 MCM-22 和 UTM-1 而言，凝胶中的铝是必不可少的。

以 HMI 为模板剂合成 MCM-22，Al 是必不可少的组份，没有 Al 存在 HMI 可能不能导向 MCM-22 的形成。Cheng 等^[119]和刘子玉^[140]都认为铝是合成 MCM-22 必不可少的组分。关于 Al 元素的作用，Mochida^[138]等认为，HMI 和 $\text{SiO}_x\text{-AlO}_y$ 按 HMI/Al=1:1 的比例形成复合物种，然后硅酸根阴离子围绕 HMI/Al 的复合物形成 10 元环孔道系统，铝含量高时易生成 ZSM-5，在铝含量低时则易生成 ZSM-12。

5.1.2.5 碱度的影响

碱度强烈地影响硅铝酸盐的溶解度，二氧化硅在 pH 小于 10 时溶解度很低，但其随碱度升高而提高很快。碱度 (OH/Si) 的升高会增加溶液的过饱和度，并改变各种无机物种 (如硅铝酸根阴离子) 在溶液中聚合态分布，硅酸根的聚合能力随着碱度升高而减弱，而铝酸根的聚合能力则基本上不随 pH 改变，因此 pH 值影响成核和晶化过程以及产物结构，并且能改变晶体的尺寸，同时也影响形貌。刘中清等^[139]采用水热合成 MWW 结构沸石时发现，随着 OH/SiO₂ 比的增加，晶化速度加快，晶化完成时间显著缩短，转晶速度也加快。当 OH/SiO₂ 比大于 0.28 时，因转晶速度太快，很难得到纯的 MWW 结构沸石。而体系的碱度太低，晶化反应不能进行，当 OH/SiO₂=0.11 时，得到无定型产物。Corma 等^[118]发现采用动态水热晶化法，当 SiO₂/Al₂O₃<70 时，OH/SiO₂ 在较宽的范围内变化 (0.13—0.3)，都可以得到较纯的 MCM-22 沸石晶体，当 SiO₂/Al₂O₃> 70，碱度必须降低，否则会有杂晶 ZSM-5 生成。

5.1.2.6 凝胶的老化

水热合成沸石时通常需要老化，随老化时间的变化凝胶的性质可能发生变化，这些变化对于后面的加热晶化会产生很大的作用。通常认为老化过程能够促进晶核的形成。低温 (如室温) 老化时形成了晶核，但是低温下晶核的生长速度可以被忽略。老化导致硅铝凝胶组成与结构的变化，结果影响了沸石成核与晶体生长。胶体老化有利于生成大量较小半径的晶核，加快晶体生长速率^[141]。Güray 等^[116]认为在老化时形成了晶核，静态水热晶化只有经过成胶老化，才能得到结晶良好的 MCM-22 沸石，动态法合成 MCM-22 时，老化过程对于形成纯的 MCM-22 不太重要，但是它明显地影响整个成晶过程的进程，使成晶速度加快。刘志城等^[142]的研究结果表明，老化时间主要影响 MCM-22 的晶体成核过程，延长老化时间可能促使凝胶组成均匀化，避免杂晶生成，从而拓宽了 MCM-22 的硅铝比范围 (30~100)。Marques 等^[137]认为静态晶化条件下，水热合成之前的老化步骤有助于获得高质量的 MCM-22 晶体，胶体制备过程时不经陈化会使产品中的 MCM-49 含量增加。相同的反应物配比 (SiO₂/Al₂O₃=30)，50℃ 老化生成 MCM-22，室温老化生成 MCM-49。

5.1.2.7 晶种的影响

由于微孔分子筛是晶体，应该符合晶体生长的动力学和热力学原理。即先由饱和或过饱和溶液中形成晶核，然后再长大，最后转晶形成热力学稳定的状态。晶种的添加对晶体的形成和长大有促进作用，它能减小溶液的过饱和程度。

在合成分子筛时，如果有几种分子筛同时从该体系中产生，存在着竞争晶化机制，那么加入一种分子筛的晶种会优先促进该种分子筛的生成，并使其稳定存在成为主产物。在 MCM-22 晶体形成的过程中，晶核是形成晶体的决速步骤^[150]，如果在晶体开始形成之前有少量的晶种已存在的话，它将使晶体结晶的速度大大提高。在晶体形成的过程中加入晶种后，可以缩短成晶诱导期。故而通过加入晶种来提高分子筛结晶速度是很重要和有效的手段。Mochida^[138]等考察了 MCM-22 合成中晶种的作用，发现晶种的添加，诱导期显著缩短甚至消失，晶化过程明显加快。彭建彪等^[135]探讨了 MCM-22 晶种的加入对产物晶相的影响，认为加入晶种会促进产物向 ZSM-5 分子筛的转化，反而不能稳定 MCM-22 的存在。

5.1.2.8 Na⁺的影响

有关 Na⁺浓度对合成 MWW 型分子筛的影响有不同的观点。Corma^[118]发现，合成 MCM-22 时，Na⁺浓度不能太高，否则易生成杂晶。Lawton 等^[117]认为，合成体系中 Na⁺浓度对生成的 MWW 结构分子筛晶相有很大影响，控制 Na⁺浓度能分别合成出 MCM-22 或 MCM-49 分子筛。当 SiO₂/Al₂O₃ 比在 17~22 之间，HMI/Na⁺<2.0 倾向于生成 MCM-49；HMI/Na⁺>2.0 则生成 MCM-22。Vuono 等^[143]实验结果显示，HMI/Na 大于 2 生成 MCM-22(P) 而 HMI/Na 低时生成 MCM-49，如果用 KOH 作为矿化剂仅能得到 MCM-22(P)，并且得到的 MCM-22(P) 中 Al 含量 (大约 10 mol%) 比用 Na⁺ (大约 20 mol%) 的低，但在 Na⁺ 存在下 MCM-22(P) 生成速度快。Marques 等^[137]认为，Na⁺浓度对 MWW 型分子筛晶相影响不大。Aiello 等^[144]以 NaF 和 KF 为矿化剂合成了 MCM-22，而以 NH₄F 和 CsF 为矿化剂却得不到 MCM-22。

5.2 ITQ-2 的合成

ITQ-2 分子筛的合成，目前只有 Corma 研究组提出的一种方法^[87, 90]。即先用长链的有机化合物把 MCM-22(P) 撑开，然后通过超声振荡把已经撑开的层状

MCM-22(P)剥离成一个一个的单层（见图 1.12）。关于合成条件只有 Dumitriu^[99]把超声温度和时间从原来的 50℃ 超声 1 个小时变为 25℃ 下超声 36h。

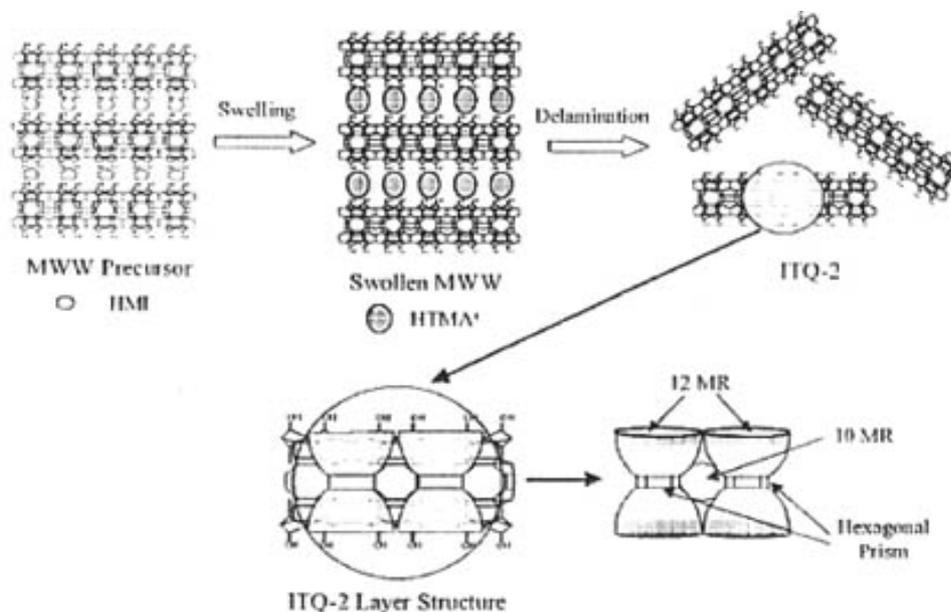


图 1.13 ITQ-2 的制备和结构

Fig 1.13 Scheme of the preparation and structure of ITQ-2

5.3 MCM-36 的合成

MCM-36 的合成方法也没有大的改进，都是效仿美国专利合成的^[26]（见图 1.13）。只是 Barth 等^[98, 145]用一些无机氧化物（ Al_2O_3 、 MgO 、 BaO 等）或它们的混合物作为柱子代替原来的 SiO_2 柱子来对 MCM-36 进行改性。

5.4 MWW 型分子筛的晶化机理

分子筛的晶化是一个非常复杂的过程，沸石的生成涉及到硅酸根的聚合态和结构；硅酸根和铝酸根间的缩聚反应；硅铝酸根的结构；溶胶的形成和转变，凝胶的生成和结构；结构导向与沸石的成核；沸石的晶体生长；介稳相的性质和转变等。尽管人们尽可能地用于各种现代化的测试手段与表征手段，然而至今对其生成过程的基本规律仍没有得到统一的认识，对机理的研究多处于推断阶段。

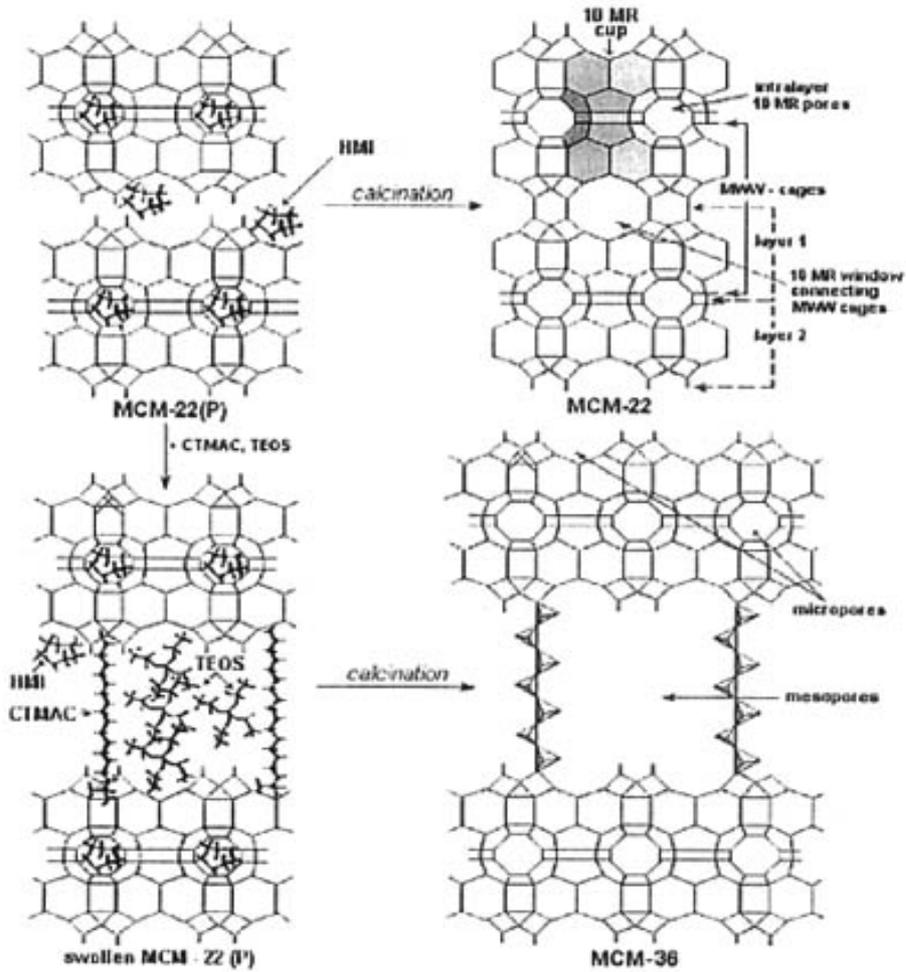


图 1.14 MCM-36 的制备

Fig 1.14 Scheme of the preparation of MCM-36

目前，大家比较推崇的有两种机理，即液相转化机理和固相转化机理。不同的沸石形成机理不尽相同，而且还与反应原料及晶化条件有关^[1]。但由于缺乏有效的测试手段和试验技能，上述机理均得不到肯定的证实。

固相转变机理认为，当各种原料混合后，硅酸根与铝酸根聚合生成硅铝酸盐初始凝胶，与此同时，也产生了凝胶液相。在晶化过程中既没有凝胶固相的溶解，也没有液相直接参与分子筛的成核与晶体的生长，而只在凝胶固相中由于硅铝酸盐骨架缩聚、重排，导致了分子筛的成核和晶体的生长。液相转变机理认为，原料混合后，首先生成硅铝酸盐初始凝胶。这种凝胶是在高浓度下形

成的，其形成速度很快，因此是无序状态的，但是这种凝胶中可能含有某些简单的初级结构单元，如：四元环结构和六元环结构等。这种凝胶和液相建立了溶解平衡。当升温晶化时，液相中的硅铝酸根浓度增加，导致晶核在液相或在凝胶的界面上形成，相继为晶体的生长，成核和晶体生长消耗了液相中的硅铝酸根离子，并引起无定形凝胶的继续溶解。由于分子筛晶体的溶解度小于无定形凝胶的溶解度，其结果是凝胶的完全溶解，分子筛晶体的完全生长^[1]。

另外还有双相转变机理、协同作用机理（CFM）等^[1]。

关于 MWW 型分子筛的晶化机理目前只有刘中清进行过详细的研究报道。他在晶化过程的不同阶段取样，经过滤洗涤，得到中间产物（硅铝凝胶与分子筛的混合物），利用 XRF、XRD、SEM、IR、TG 以及 MAS NMR 等技术手段作动态跟踪测试。系统研究了 MWW 型分子筛骨架结构的生长过程，提出了该晶化体系下的晶化机理遵循液相转变机理^[125]。

第六节 MWW 结构分子筛的催化性能

分子筛催化的一个重要特征是其择形性催化，是指在沸石催化反应的不同过程中的形状选择问题，如反应物的扩散与吸附、活性中间态的生成、反应与最终产物的脱附与扩散。另一重要特性是其固体酸催化性质，主要是其 B 酸活性。这与分子筛的骨架硅铝比、可交换阳离子、骨架氧、外来杂原子及其它物种的引入有关，关联着键长、键角、电负性、静电场等微观因素。分子筛的许多催化性质都与其 B 酸有着直接联系。

MCM-22 由于具有结构的特殊性，兼具酸催化特性和结构选择性，而且还具有水热稳定性好，吸附能力强，比表面积大（大于 $400\text{m}^2/\text{g}$ ）等优良物性，为在烷基芳烃的生产、环境保护、汽油改质、催化裂化等诸多催化领域的应用提供了可能。MCM-22 分子筛对于多种反应都具有催化性能，其原因是它的不同孔系结构可以同时或分别在反应中起作用，这样可以针对不同的催化反应的需求提供不同的反应位：①小分子反应物在 MCM-22 分子筛内部发生反应，穿过十元环孔道通过扩散方式进入其内部的正弦曲线孔道和超笼中。②对连接内孔道系统的十元环孔道来说，由于大有机分子反应物进入其中是受阻的，所以不能在十元环孔道中发生反应，但大分子反应物可以在 MCM-22 分子筛外表面的 pocket 发生反应。ITQ-2 是唯一的一个“全表面”分子筛，由于其巨大的表面

积,同时保持了 MWW 结构的基本单元和性质,因此在涉及大分子的催化反应时无疑具有无可比拟的催化活性,具有广阔的应用前景。MCM-36 分子筛是一个即有微孔又有介孔的双重孔结构特性的分子筛,因此它结合了微孔分子筛的稳定性、酸性和介孔分子筛的活性位对于大分子来说具有好的可接近性的优点,且其比表面大,在涉及大分子催化反应中同样具有很大的应用前景。

1990 年即 MCM-22 专利批准的当年, MCM-22 应用于醇类或烯烃转化为更高级碳氢化合物的专利就出现了^[146]。1991 年,出现了 MCM-22 应用于异构烷烃或烯烃的专利^[147]。1994 年 Mobil 公司又申请了用 MCM-22 作为催化剂烷基化制乙苯的专利^[148]。

Mo/MCM-22 在甲烷脱氢芳构化反应中表现出与 Mo/HZSM-5 相当的催化活性和芳烃选择性,但是与 Mo/HZSM-5 相比, Mo/MCM-22 的稳定性较好,产物苯的选择性也较高^[149, 150]。MCM-22 分子筛在较低温度下 (473~573K),对甲苯歧化反应有较高的活性,与丝光沸石相当,高于 ZSM-5 分子筛^[151]。反应主要是在 MCM-22 分子筛的十二元环超笼中进行,对二甲苯是唯一的初始产物,因此,对二甲苯选择性很高。

另外,在脱硫^[152]、醚化^[153]、异构烷烃的合成^[154]以及加氢裂化^[155]、环保^[156, 157]等反应中 MCM-22 分子筛也显示出独特的催化性能。因此,对该结构分子筛的研究与开发受到了国内外产业部门和科研机构的广泛关注。

Martínez 等^[158]把几种 MWW 分子筛用于真空瓦斯油的裂化反应,结果显示 ITQ-2 分子筛最好,与 MCM-22、MCM-36 分子筛相比,真空瓦斯油的裂化活性显著提高,液体产率上升,气体、焦炭产率下降,这主要是由于 ITQ-2 同时具有 MWW 分子筛的酸性强与稳定性好的优点,又具有无定形硅铝的大分子可接近性的优点,比表面最大。吴鹏等^[159]通过剥离层状 Ti-MWW 前驱体制备出 Del-Ti-MWW 分子筛有大的比表面积,在大的烯烃(环辛烯、环癸烯)的环氧化反应中比 Ti-MCM-41 好。Corma 等^[160]对有机大分子 2-甲氧基萘和多聚甲醛的聚合生成二萘甲烷的反应进行了研究,发现 ITQ-2 的活性比 MCM-41 高,他把这也归因于 ITQ-2 的大的比表面积。另外, Corma 等^[95]对 MCM-22、MCM-56 和 ITQ-2 的裂解活性进行了比较研究,发现对于直链分子癸烷,其活性顺序为 MCM-56> MCM-22> ITQ-2,因为癸烷可以加入 10 元环孔道,因为这三种分子筛的总 B 酸量的多少为 MCM-56> MCM-22> ITQ-2,而对于大分子 1, 3, 5-三异丙基苯的裂解反应,其活性顺序为 ITQ-2> MCM-56> MCM-22,这和外表面的

B 酸量顺序 ITQ-2> MCM-56> MCM-22 一致。

Barth^[98]等把碱土氧化物作为柱子制备的 MCM-36 用于石油裂解烟道气中 NO 的还原反应取得了显著效果, 结果显示 NO 的转化率高达 85%, N₂ 的收率达 80%。在减压瓦斯油的催化裂解实验中, 催化活性顺序 ITQ-2> MCM-36> MCM-22^[23], 这是由于 ITQ-2 和 MCM-36 的高的外表面积, 为大分子提供了最多的可接近的活性位。并且生成的产物可以很快地扩散出去, 因此, ITQ-2 和 MCM-36 作为催化剂有最多的液体收率。其中 ITQ-2 的液体收率最高、选择性最好, 而且结焦最少。

在缓和加氢裂解催化反应中, NiMo/ITQ-2 表现出优越的性能, 其活性比 NiMo/USY 高。除了活性高外, 还表现在对石脑油和中间馏分油的高的选择性^[161]。

Dumitriu^[162]把合适大小的生物酶固定的 MCM-36 的介孔中, 催化测试表明, 这种 MCM-36 固定的酶对乙醇的酰基化反应比不固定酶的生物活性高 2 倍。

第七节 超声波及超声化学

由于本论文在合成 MCM-22、ITQ-2 和 MCM-36 分子筛时都要涉及到超声的应用, 因此在此简单介绍一些有关超声波的知识。

声学全部频率为 $10^4 \text{ Hz} \sim 10^{14} \text{ Hz}$, 所谓超声, 是相对于人耳的听域范围而言的。正常人所能听到的声音频率在 $20 \sim 2 \times 10^4 \text{ Hz}$ 范围内, 频率高于 $2 \times 10^4 \text{ Hz}$ 或低于 20 Hz 人耳都听不到。频率高于 $2 \times 10^4 \text{ Hz}$ 的声音称为超声, 通常把频率为 $2 \times 10^4 \text{ Hz} \sim 10^9 \text{ Hz}$ 的声波称为超声波。

超声波作为声波的一部分, 遵循声波传播的基本规律。但超声波也有与可听声不同的一些突出的特点: ①超声波由于频率可以很高, 因而传播的方向性较强; ②超声波传播过程中, 介质质点振动加速度非常大, 如超声频率为 20 KHz , 位移幅值为 $20 \mu\text{m}$ 时媒质质点的最大加速度为重力加速度的 312 万倍。这会大大增加化学反应中的传质效果。③在液体介质中, 当超声波的强度达到一定值后会产生空化现象。正是这些特点决定了超声波具有与可听声(声波) 不同的特点, 因此在各种领域中都有相当广泛的用途。

7.1 超声作用的原理

超声波是一种均匀的球面机械波，超声波在传播过程中与媒质相互作用，相位和振幅发生变化，可使媒质的状态、组成、结构和性质等发生变化。这类变化称之为超声效应。在液体中常用的声波频率为 10kHz~10MHz，对应的声波波长为 10cm~0.015cm(使用的超声波仪的功率为 50 W~500 W)，远大于分子尺寸，这样的声波能量甚至达不到激发分子转动，更谈不上引起化学键的断裂从而改变分子的结构和键合方式即引起化学反应。因此，超声波对化学反应的促进作用不是来自声波与物质分子的直接作用，而是由于声空化机制、机械机制以及热机制^[163]，其中起关键作用的是它与物质间存在一种独特的作用形式—空化作用。

7.1.1 热机制

超声波在媒质中传播时，溶液吸收超声波振动能量而引起溶液本身温度升高所产生的超声效应，这种使媒质温度升高的机制称热机制。

7.1.2 机械力学机制

超声波的机械效应是与波动过程有关的力学量，是由于超声波传播过程中质点位移、振动速度、加速度及声压等的快速变化所引起的超声效应。当 20kHz、1W/cm² 的超声波在水中传播时，对应的声压幅值为 $1.37 \times 10^5 \text{N/m}^2$ ，即声压值每秒钟要在 173KPa 到-173KPa 之间变化 2 万次(即 20kHz)，最大质点加速度为 $1.44 \times 10^4 \text{m/s}^2$ ，大约为重力加速度的 1500 倍。显然，这样激烈而快速变化的机械运动完全可能对超声效应的产生做出一定的贡献。

7.1.3 空化机制

空化是液体中特有的超声物理现象，声化学效应的主要机制是声空化，即液体中气泡在声场作用下发生的一系列动力学过程，包括气泡的形成、生长和崩溃。当超声波作用于介质时，分子产生振动，这种振动不断压缩和拉伸介质分子，使分子在其平衡位置左右振动，分子间距发生变化。在声波压缩相时间内，分子间距减小；在稀疏相(负压相)内，分子间距增大。当超声波的强度增大到一定程度时，液体受到的相应负压力足够强，分子间的平均距离就会增大至超过极限距离，分子间力不足以保持原有的分子结构，导致出现空腔(或称空穴、

空化泡), 这个过程称为空化。空穴形成后, 它将增大到负声压的极大值, 但在相继而来的声波正压相内, 这些空穴又被压缩, 其结果是一些空化泡完全崩溃, 而另一些空化泡则持续振荡^[164]。

空化包括稳态空化(稳态空化是指寿命较长的气泡核在声场的膨胀阶段慢慢膨胀而在压缩阶段体积慢慢缩小, 体积变化呈周期性振荡, 半径分布在几个微米至几千个微米之间, 同时可绕平衡点振动)和瞬态空化(瞬态空化是指在超声场膨胀阶段气泡急剧膨胀而在压缩阶段急剧缩小, 膨胀和压缩均可视为绝热过程)。一般认为在较大声强作用下才发生瞬态空化。瞬态空化是在一个或几个声波周期内, 空化泡在声波负压相作用下迅速增大, 至少是原先半径的2倍; 随后在正压相作用下空化泡迅速收缩直至剧烈崩溃。气体被压缩时会产生热量, 且崩溃的速度远大于热传导的速度, 因此在表观温度较低的液体中形成瞬时的局部热点。根据数学模拟计算和实验, 证实在空化泡崩溃时, 在极短的时间和极小的空间内, 产生局部的高温($\sim 5000\text{ K}$)高压($\sim 10^8\text{ Pa}$), 而气泡液相层厚度在 $200\text{ nm}\sim 300\text{ nm}$ 之间。同时这种局部高温、高压存在的时间非常短, 仅有几微秒, 温度变化率达 $10^9\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, 并伴随有强烈的冲击波和时速达 400 km 的射流等极端的物理条件。因此, 声空化效应为在一般条件下难以实现或不可能实现的化学反应提供了一种新的非常特殊的物理化学环境。

在流体中进行的超声处理技术, 几乎大多数都与空化作用有关。这些作用导致 5 种效应^[165]。

表 1.1表2 超声波的5 种效应
Tab12 Five effects of ultrasound

效 应	
力学效应	搅拌作用, 分散作用, 去气作用, 成雾作用, 凝聚作用, 定向作用, 冲击破碎作用, 疲劳破坏作用等
热学效应	吸收引起的整体加热, 界面处的局部加热, 形成激波时波前处的局部加热等
光学效应	引起光的衍射、折射、双折射, 声致发光等
电学效应	在压电、压磁材料中产生电场和磁场, 引起电子逸出和电学效应
化学效应	促进化学反应, 促进氧化还原, 促进高分子物质的聚合或解聚, 引起照相底片的感光, 引起声化学发光等

7.2 超声化学应用

声化学(Sonochemistry)指的是利用功率超声的空化现象加速和控制化学反应,提高反应率和引发新的化学反应的一门 80 年代兴起的边缘交叉学科,它具有加速化学反应、降低反应条件、缩短反应诱导时间和能进行有些传统方法难以进行的化学反应等特点^[166]。是声能量与物质间的一种独特的相互作用,它不同于传统的光化学、热化学和电化学。

超声在化学反应中的作用并不是声场与反应物在分子水平上直接作用的结果。虽然声化反应中采用的是高能量超声波(20 kHz~10 MHz),从声学的原理出发,可认为超声波在声化反应中起关键作用的是它与物质间存在一种独特的作用形式——空化作用,图 1.15 是空化泡的反应场所示意图,通常可分为 3 个区域,即空化气泡的气相区、气—液过渡区和本体液相区^[164]。

(1) 空化气泡的气相区由空化气体、水蒸气及易挥发溶质的蒸汽的混合物组成,它处于空化时的极端条件。在空化气泡崩溃的极短时间内,气泡内的水蒸气可发生热分解反应,产生 $\text{OH}\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$ 自由基,并且非极性、易挥发溶质的蒸汽也会进行直接热分解。

(2) 气液过渡区是围绕气相的一层很薄的超热液相层,含有挥发性的组分和表面活性剂(假如反应体系中有的话)。它处于空化时的中间条件,此处存在着高浓度的 $\text{OH}\cdot$ 自由基,且水呈超临界状态。极性、难挥发溶质可在该区域内进行 $\text{OH}\cdot$ 自由基氧化和超临界氧化反应。

(3) 本体液相区,它基本处于环境条件,在前 2 个区域未被消耗的氧化剂,如 $\text{OH}\cdot$ 自由基会在该区域继续与溶质进行反应,但反应量很小。

每一区域中所发生的反应由超声条件(如影响空化动力学的频率)和反应体系的特征(如组分的挥发性)而定。非挥发性溶质的反应主要在边界区(气—液过渡区)或在本体溶液中发生。

正是空化效应为在一般条件下难以实现或不可能实现的化学反应提供了这样一个非常特殊的化学反应场,使得超声波技术在化学化工领域已日益显示出其广泛的应用前景。超声波如今已在生物化学、有机化学^[167]、结晶过程、高分子降解^[168]和聚合^[169]以及环境化学等各个化学化工领域得到发展。

超声波对结晶过程有显著的影响,超声波能刺激新相形成,加速成核速率,缩短诱导期,使得沉淀晶核的生成速率可提高几个数量级。由于超声空化作用

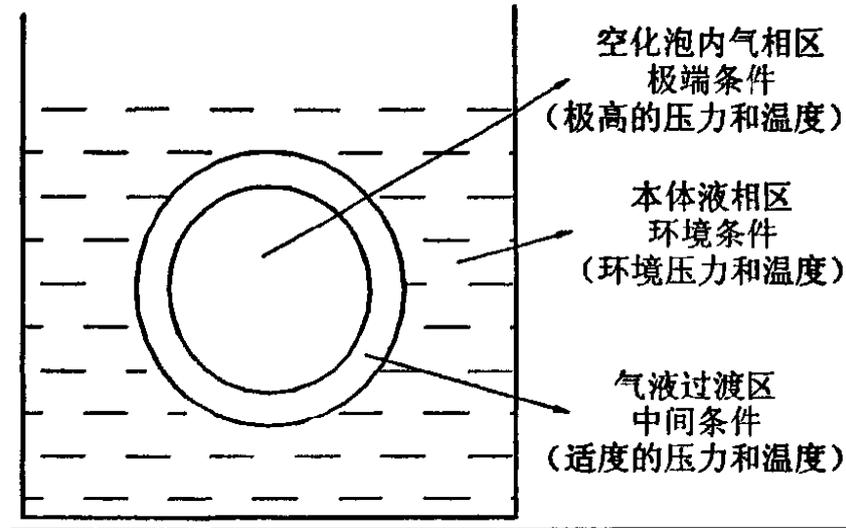


图1.15 空化汽泡的化学反应场所示意图

Fig 1.15 The site of reaction provided by cavitate bubbles

产生的高温高压环境为微小颗粒的形成提供了所需的能量，结晶成核过程可在低饱和度下实现。另外，超声空化作用产生的高温和在固体颗粒表面的大量微小气泡也大大降低了微小晶体的比表面自由能，抑制了晶核的聚结的长大，晶粒尺寸范围分布较窄。超声空化作用产生的冲击波和微射流的粉碎作用也使得沉淀以均匀的微小颗粒存在^[170]。张喜梅等^[171]研究了超声场对蔗糖溶液结晶成核过程的影响。结果表明，在声场作用下，结晶成核过程可在低饱和度下实现，所得晶核较其他方法均匀、完整和光洁，晶粒尺寸范围分布较窄。王伟宁等^[172]将超声波引入碱式氯化镁的结晶过程，发现可加速成核速率，缩短诱导期，显著提高结晶产量，并且超声频率越高，成核速率越快，诱导期越短，结晶时间也越短。

利用超声辐射的空化作用而促使颗粒细化、分散，有效防止颗粒团聚，可以制备出性能优越的纳米材料。因而超声波运用于纳米材料的制备有着极其广阔的研究前景^[173]。

另外，超声波对于物质的溶解度也有显著的作用。Hagenson 和 Doraiswamy^[174]认为超声波对于溶解度造成影响主要是由于超声波在溶液中形成的空穴在破裂时形成了局部的热点，热点周围的流体表现出超临界流体的缘故。由于超临界流体的溶解度可能大于普通溶剂的溶解度而使更多的溶质溶解

于溶剂中。

以上这些研究都取得了很好的效果，有的还进行了声场动力学的研究，但都未从微观过程去研究超声波的效应，未得到超声波影响机理的确实证据。

第八节 本论文的立题背景及研究的主要内容

加氢裂化催化剂的开发一直受到国内外各个石油公司和研究机构的高度重视。特别是近几年，为缓解中间馏分油(航空煤油和柴油)供应紧张的局面，加氢裂化催化剂的一个重要开发方向就是开发中油型的加氢裂化催化剂，以实现最大量生产优质中间馏分油的目的。

生产中间馏分油的催化剂要求酸性中等，且酸中心数目不要太多，以减少二次裂化。目前国内外加氢裂化催化剂所用的酸性组分主要是改性的 Y 型分子筛^[53, 175]，但是使用 Y 型分子筛由于酸性太强需要进行水蒸气处理以提高 Si/Al 比，降低酸中心密度，还要混合一些无定形氧化物(如 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) 以提高了中间馏分油的收率。Y 型分子筛孔径单一，尽管水蒸气处理后有二次孔存在，但在重油催化裂化过程中，大的油气分子难以从分子筛晶粒的外表面扩散至孔道中，与其中的酸性中心接触，只能吸附在分子筛晶粒外表面和二次孔中进行裂化反应，直接影响渣油大分子的裂化程度。而 Y 型分子筛的外表面积不高，影响了活性位的可接近性。因此为了最大量生产中间馏分油，人们渴望合成一种能消除因扩散而引起二次裂解的、具有一定酸性和选择性(择形)、大的比表面积、和热/水热稳定性的分子筛。

MWW 系列的 ITQ-2 和 MCM-36 分子筛结合了大孔的可接近性和中孔的择形性、结合了微孔的酸性和介孔的大外表面积性质^[99, 175]，另外它们的酸性比 USY 分子筛弱^[176]而中强酸占的比例很大(总酸量和 MCM-22 相近，但中强酸比 MCM-22 大三倍)^[99, 177]，且大部分酸位在外表面有利于大分子的接近，这符合多产中间馏分油对分子筛高的 $S_{\text{外}}/S_{\text{内}}$ 的要求。因而关于此类分子筛的研究将是目前石油催化领域内的一个研究热点之一。而目前关于 ITQ-2 和 MCM-36 分子筛的合成研究还很少。特别是 MCM-36 分子筛的合成，原有方法工序很复杂、合成时间很长。找到一种快速、简便、经济合成这两种分子筛的方法是一项很有意义的工作。

正如前面所述，MCM-22 分子筛是一类具有独特晶体结构的非常有潜在应

用前景的新型实用催化材料，它们在多种反应中已经显示出优良的催化性能。近年来，人们对 MCM-22 的合成进行了大量的研究，先后出现了动态水热合成方法、静态水热合成方法和超声老化合成方法^[120]。总结这些研究结果发现，合成时可调的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 范围窄，一般为 25~50。以六亚甲基亚胺(HMI)为结构导向剂合成 MCM-22，适宜的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 \sim 30$ ，由于高硅分子筛具有高稳定性、高抗酸性和水热稳定性，另外，高硅铝比 MCM-22 分子筛的酸量低，以之为催化剂用在石油加氢催化裂解反应中可以提高中间馏分油的产率。所以人们一直在尝试合成高硅铝比的 MCM-22。然而提高物料中的硅铝比会导致 MCM-22 的结晶度下降或产生其它杂晶。至今人们还没有找到一种很好的方法来解决这个问题。

鉴于以上分析，本论文拟研究以下内容：

1. 通过分析各种因素对产物组成的影响，找出杂晶产生的规律，确定制备高硅MCM-22分子筛的最佳合成条件，合成出高质量的高硅MCM-22分子筛。
2. 本章内容就是根据无机层状化合物的插层膨胀原理，分析影响插层膨胀的原因，并对膨胀的前驱体 MCM-22(P) 的剥离技术进行研究，找出由 MCM-22(P) 制备 ITQ-2 的最佳条件。
3. 通过选择合适的柱化剂，并对原有柱化工序进行改进，找到一种快速、简便合成高质量的MCM-36分子筛的方法。

第二章 实验部分

第一节 试剂与原料

原 料	规 格	生产厂家
拟薄水铝石	工业级	山东铝业集团所属山东铝厂
硫酸铝	分析纯	上海金山县兴塔化工厂
硅溶胶	工业级	南开大学催化剂厂提供
白炭黑 1#	工业级	湖南益阳
粗孔硅胶	工业级	青岛美高(美晶)化工有限公司
工业柱层	工业级	青岛美高(美晶)化工有限公司
氢氧化钠	分析纯	天津天泰精细化学品有限公司
六亚甲基亚胺	分析纯	江苏射阳化工厂
浓硫酸	分析纯	天津市赢达稀贵化学试剂厂
浓盐酸	分析纯	天津市赢达稀贵化学试剂厂
无水乙醇	分析纯	天津市北方天医化学试剂厂
氯化钠	分析纯	天津市北方天医化学试剂厂
氯化铵	分析纯	天津市北方化玻购销中心
硝酸铵	分析纯	天津大学科威公司
邻苯二甲酸氢钾	基准试剂	天津市化学试剂研究所
铝箔	分析纯	天津市光复精细化工研究所
四甲基氢氧化铵	分析纯	上海凯洛格化工科技有限公司
四丙基氢氧化铵	分析纯	上海才锐化工科技有限公司
十二烷基三甲基溴化胺	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
十六烷基三甲基溴化胺	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
正硅酸以酯	化学纯	天津市化学试剂一厂

第二节 实验仪器、装置

仪器	规格型号	生产厂家
不锈钢反应釜	15ml, 20ml, 50ml	自制
管式炉	50ml; 0~90 转/分	自制
磁力搅拌器	78-1	杭州仪表电器厂
循环水式真空泵		巩义市英喻予华仪器厂
精密分析天平	感量 0.1mg	北京光学仪器厂
电子天平	PB153 型;感量 1mg	METTLEK TOLEDO
电热烘箱	实验室设计	天津南郊东泥沽实验仪器设备厂
控温仪	CKW- II 型	北京朝阳自动化仪表厂
数码显微镜	DM 系列	北京清大德人显微数字技术有限公司
程序升温温度控制仪	XMT-400B	北京市朝阳区自动化仪表厂
离心机	TDL-5 型	上海安亭科学仪器厂
数控超声波仪	KQ-50DB	昆山市超声仪器有限公司
恒温槽	LH586-2 型	上海沪西仪器厂
调速器	7401 型	天津市利华仪器厂

第三节 MWW 分子筛的合成

各种分子筛材料的合成方法详见各章。

第四节 合成产物的表征方法

4.1 X-射线粉末衍射物相分析

采用北大青鸟公司 BD-90 型和 BD-2000 型 X 射线衍射仪为主鉴定合成产物的物相, 选用 $\text{CuK}\alpha$ 靶, 石墨单色器, 管压 40KV, 管流 20mA, 步宽 0.02。更细致的测定是在日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪上进行的, $\text{CuK}\alpha$ 靶, 石墨单色器, Ni 滤波, 测试条件: 管流 $8.5 \times 10^{-2} \text{A}$, 管压 $4.0 \times 10^4 \text{V}$, 发射 1° , 散射 1° , 接收狭缝 $1.5 \times 10^{-4} \text{m}$, 步宽 0.01° , 检测器 Sc(工作电压 900V), 采用外标 $\alpha\text{-SiO}_2$ 校正角度值。将粉末样品压制成片, 插入测角仪的样品台上, 以连续扫描方式记录谱图。收集的原始数据经过 BD-90 程序转化为数据文件, 然后用 Origin 软件进行谱图的处理。谱图横坐标表示衍射角度, 纵坐标表示衍射强度。

选一个结晶较好的样品作为标准样, 结晶度设定为 100%, 其它样品的 XRD 谱图中 $2\theta=7\sim 10^\circ$ 及 $24\sim 26^\circ$ 之间衍射峰强度和相对于标准样品 $2\theta=7\sim 10^\circ$ 及 $24\sim 26^\circ$ 之间衍射峰强度和的百分比定义为该样品的相对结晶度。

4.2 晶体形貌观察

分子筛的晶体形貌、粒径通过扫描电镜 (SEM) 观测。仪器: Hitachi X-650 型和 Hitachi S-3500N 型扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope)。观测前在样品表面预喷涂一层金膜, 并在样品架上涂敷导电胶, 然后选择不同的区域进行观测并成像。

4.3 骨架红外振动光谱

样品的红外骨架振动实验是在新催化材料科学研究所 IR 测试室完成的。仪器型号是: 德国 Bruker 公司生产的 Vector 22 傅立叶变换红外光谱仪。测试前样品先在 383K 温度下干燥, 采用 KBr 压片, 扫描范围为 $400\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ 。

4.4 羟基红外振动光谱

使用 Bruker Vector22 FT-IR 光谱仪, 待测试的样品首先用压片机压制成型

为自支撑薄片，于 400℃真空中加热活化 2 小时，室温下摄谱，扫描范围为 400-4000 cm^{-1} 。

4.5 元素分析

分子筛样品的化学组成用电感耦合等离子发射光谱法(ICP-AES)测定，采用的仪器为 IRIS Advantage ICIPTM，用 HCl、HNO₃、HF、H₃BO₃ 溶样。测试条件：高频功率 1150W，辅助器流量 0.5 l/min，雾化气压 24psi，泵速 100 rpm

4.6 高分辨透射电镜 (HRTEM) 测试

使用 Philips 子公司 FEI 公司生产的 T20ST 型透射电镜，工作电压 150kv，基本指标：放大倍数 100 万倍，分辨率 0.2nm。样品事先用超声波分散，然后置于铜网上观察。

4.7 B.E.T.法测定比表面 (BET):

使用 Micromeritics ASAP2010C，在液 N₂ 温度下，以静态法测量脱附处理后催化剂的吸附等温线。吸附等温线中比压力较低段的数据利用 B.E.T.公式算得催化剂的比表面；脱附等温线中比压力较高段的数据利用 Kelvin 公式计算得催化剂的孔分布；吸附等温线中高比压力段($p/p_0 \approx 0.90-0.95$)的数据积分算得催化剂的孔容量。

第三章 高硅铝比 MCM-22 分子筛的合成

自从 Mobil 公司 1990 年首次合成出 MCM-22 分子筛^[7]以来, 由于其独特的孔道结构而表现出优异的催化性能, 目前关于 MCM-22 分子筛合成及催化性能的研究已成为催化领域的研究热点。

近年来, 人们对 MCM-22 的合成进行了大量的研究, 先后出现了动态水热合成方法、静态水热合成方法、气相转移法 (VPT)^[112]和超声老化合成方法^[120]。所用的模板剂有 TMAadOH、HMI、环己胺、环戊胺^[132, 133]以及哌啶^[130]等。所用的矿化剂有 NaOH、KOH^[143]、NaF 和 KF^[144]等。

总结这些研究结果发现, 合成时可调的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 范围窄, 一般为 25~50。以六亚甲基亚胺(HMI)为结构导向剂合成 MCM-22, 适宜的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20\sim 30$ ^[7, 116, 137]。由于高硅分子筛具有高稳定性、高抗酸性和水热稳定性, 另外, 高硅铝比 MCM-22 分子筛的酸量低, 以之为催化剂用在石油加氢催化裂解反应中可以提高中间馏分油的产率。所以人们一直在尝试合成高硅铝比 MCM-22 分子筛。然而提高物料中的硅铝比会导致 MCM-22 的结晶度下降或产生其它杂晶。至今人们还没有找到一种很好的方法来解决这个问题。

Mochida 等^[138]以硅溶胶为硅源考察了不同硅铝比时产物的结晶情况, 发现硅铝比高时易生成 ZSM-12 和 ZSM-5。刘中清等^[139]以白炭黑和硅胶球为硅源合成 MCM-22, 发现在静态水热条件下, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3>80$ 时有 ZSM-5 杂晶生成, Cheng 等^[119]采用水玻璃为原料, 发现静态时 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3>50$ 会生成含 kenyaite 的混晶, 且其含量随着硅铝比的增大而增加, 无铝时生成纯 kenyaite 相。Plevert 等^[178]在合成高硅 MCM-22 时发现, 凝胶中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=690$ 时产物为具有 MTF 结构的 UTM-1 分子筛。采用 N,N,N-三甲基金刚烷基氢氧化铵或它与 HMI 的混合物为结构导向剂时得到的是 ITQ-1 分子筛^[179]。何鸣元^[180]认为采用静态法合成, 硅铝比在 20~50 之间可得到很好的 MCM-22 晶相, 但是当硅铝比为 100 时, 首先出现 MCM-22 晶相, 而后变成 ZSM-5, 表明高硅铝比时 MCM-22 成核较快, 但晶粒增长速度比 ZSM-5 要慢, Vtjurina 等^[181]认为, 以 HMI 为模板剂可以合成出 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为 80 的 MCM-22, 因此, 他们认为铝是合成 MCM-22 必不可少的组分。目前尚未见到纯硅 MCM-22 合成的报道。

本章对影响合成高硅铝比 MCM-22 分子筛的各种因素进行全面的考察, 找出杂晶的形成规律, 寻找最佳合成配比和条件。

第一节 实验部分

1.1 MCM-22 的合成

MCM-22 分子筛采用水热合成法合成。合成步骤: 在搅拌的条件下, 将 NaOH 和铝源先后加入蒸馏水中, 然后加入硅源和晶种, 室温下继续搅拌 0.5h, 得白色初始凝胶。然后加入六亚甲基亚胺 (HMI), 继续搅拌至均匀, 将凝胶转移到不锈钢高压釜中, 在一定温度下晶化至指定时间。晶化结束后, 将产物用蒸馏水洗涤至中性, 过滤, 378K 下干燥 12h 即得 MCM-22(P)。

将 MCM-22(P) 放入马福炉中, 在空气气氛下 823K 焙烧 5h 以去除模板剂。

1.2 氢型 MCM-22 的制备

将样品与 1M 硝酸铵溶液按固液比=1/10(g/ml)放入锥形瓶, 在 80°C 下进行交换 8h 后, 离心分离后, 在相同条件下继续进行交换, 经过三次离子交换后, 过滤、洗涤、干燥、空气氛下由室温程序升温至 500°C(升温速率为 5°C/分钟)焙烧 3h 即得到氢型 MCM-22 沸石

注 1. 在合成方法中, 涉及到超声老化时使用的超声波频率为 40KHz, 最大超声功率 50W。而且是将硅铝凝胶先超声老化处理, 后加入模板剂(HMI)的方法。这是因为超声波空化作用所引起的局部高温、高压以及剪切破碎作用能分解部分模板剂 (HMI)。

注 2. 动态晶化时, 旋转烘箱的转速为: 40 转/分。

注 3 把凝胶组成 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 50$ 合成的分子筛定义为低硅铝比 MCM-22 分子筛, 凝胶组成 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 50$ 合成的分子筛定义为高硅铝比 MCM-22 分子筛。

注 4 除非特别指明, 论文里所有原料配比均指摩尔比。

注 5. 实验中除非特别指明, 否则均使用工业柱层硅胶作为硅源、偏铝酸钠作为铝源合成 MCM-22 分子筛。因为在我们的实验条件下这样的合成体系具有最短的晶化时间和产物具有最高的结晶度 (见表 3.1, 表 3.2) [120]。

表 3.1 硅源的性质及合成结果

Table 3.1 Synthesis results of different silica sources

Sample	silica source	time / d	relative crystallinity
1	macro-pored silica gel	6	95%
2	silica gel for column chromatography	5	100%
3	precipitated silica 1#	7	95%
4	precipitated silica 2#	7	90%
5	precipitated silica 3#	7	85%
6	silica sol	7	80%

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$, $\text{Na}/\text{SiO}_2=0.1$, $\text{OH}/\text{SiO}_2=0.1$, $\text{HMI}/\text{SiO}_2=0.2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=15$, $\text{seed}=1\text{wt}\%$ of SiO_2 , $T=428\text{K}$

表 3.2 铝源对晶化结果的影响

Table 3.2 Synthesis results of different aluminum sources

Sample	aluminum sources	time / d	products	relative crystallinity
1	NaAlO_2	5	MCM-22	100%
2	pseudoboehmite	7	MCM-22	95%
3	$\text{Al}(\text{OH})_3$	15	amorphous	0%
4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	15	amorphous	0%

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$, $\text{Na}/\text{SiO}_2=0.1$, $\text{OH}/\text{SiO}_2=0.1$, $\text{HMI}/\text{SiO}_2=0.2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=15$, $\text{seed}=1\text{wt}\%$ of SiO_2 , $T=428\text{K}$.

第二节 结果与讨论

2.1 静态条件下低硅铝比 MCM-22 分子筛的合成

对于低硅铝比 MCM-22 分子筛, 反应条件没有高硅铝比的苛刻, 因此对低硅铝比 MCM-22 分子筛的合成我们只进行了静态合成研究。

2.1.1 超声老化和模板剂 (HMI) 用量的影响

静态合成法模板剂的用量比较大, HMI/SiO_2 最多达到 0.9, 随着用量的减少, 所需的晶化时间越长, 产物的结晶度也有所降低^[133]。我们将超声老化技术应用于合成过程中, 试图降低模板剂的使用量, 缩短晶化时间和提高产品的结晶度。

表 3.3 列出了模硅比组成及超声波处理对合成 MCM-22 结晶度的影响, 图 3.1 给出了部分样品的 XRD 图。其中样品的凝胶配比参数为: $\text{OH}/\text{SiO}_2=0.1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=15$, $\text{seed}(\text{MCM-22(P)})=1\text{wt}\%$ of SiO_2 。

从表中数据可知, 随着模板剂用量的增加晶化速度加快, 结晶度提高。除

了样品 1 外模板剂的含量都高于铝含量。模板剂在沸石合成中的作用除了电荷匹配和 AlO_4^- 结合外, 更主要的是起结构导向作用, 即通过电荷相匹和空间限制它能引导反应向生成某一特定的产物进行, 形成特定的沸石结构。另外在形成无机物骨架过程中作为空间填充物, 即支撑稳定骨架, 同时降低孔道的表面自由能, 故沸石中 HMI 含量一般高于铝含量。在本文的实验条件下, 综合考虑模板剂用量和晶化时间及合成 MCM-22 的结晶度, 本文认为静态合成 MCM-22 时模板剂的量以 $\text{HMI}/\text{SiO}_2=0.2$ 为最佳。

表 3.3 模硅比组成及超声波处理对合成 MCM-22 结晶度的影响

Table 3.3 Influence of amount of HMI and ultrasonic-assisted aging on the synthesis of MCM-22^a

Sample	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	R/ SiO_2	time / h	products	relative crystallinity
A1 ^b	30	0.05	144	MCM-22	80%
A2 ^b	30	0.1	48	MCM-22	95%
A3 ^b	30	0.2	36	MCM-22	100%
A4 ^b	30	0.3	28	MCM-22	100%
A5	30	0.05	360	amorphous	0%
A6	30	0.1	120	MCM-22	90%
A7	30	0.2	108	MCM-22	95%
A8	30	0.3	84	MCM-22	97%
A9 ^b	50	0.05	192	ZSM-5+ MCM-22	
A10 ^b	50	0.1	60	MCM-22	90%
A11 ^b	50	0.2	50	MCM-22	94%
A12 ^b	50	0.3	36	MCM-22	95%
A13	50	0.05	360	amorphous	0%
A 14	50	0.1	168	MCM-22	83%
A15	50	0.2	120	MCM-22	80%
A16	50	0.3	96	MCM-22	82%

a. T= 428K

b. by an ultrasonic-assisted aging procedure

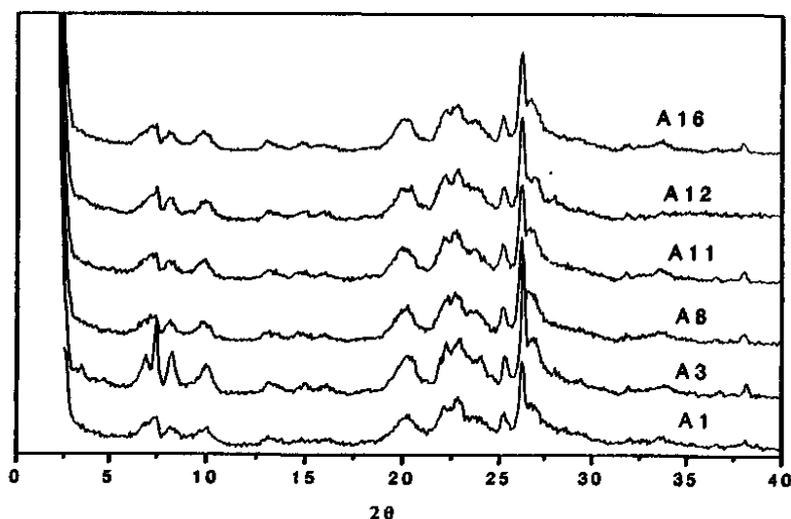


图 3.1 部分样品的 XRD 图
Fig 6.1 XRD patterns of some samples

从超声老化的实验结果可知，在同样的实验条件下，超声老化明显缩短了晶化时间，对于凝胶组成为 $0.1\text{NaOH}:\text{SiO}_2:0.033\text{Al}_2\text{O}_3:0.3\text{HMI}:10\text{H}_2\text{O}$ 的样品只需 28h，而同样条件下不超声时需要 84h，而且结晶度也不如超声老化时高。另外一个重要影响是超声老化成胶方法可以降低模板剂的用量。对于 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ 的样品， HMI/SiO_2 可以降至 0.05，这样低的模硅比在 MCM-22 分子筛的合成中是一个突破。但是 HMI/SiO_2 可以降至 0.05 时结晶度也明显降低，晶化时间也比较长，当 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 提高到 50 时由于晶化时间太长而转晶，合成不出纯的 MCM-22。模板剂的含量低于铝含量 ($\text{HMI}/\text{Al}<1$) 也可合成出 MCM-22 分子筛，说明模板剂主要起结构导向作用，这可以为研究 MCM-22 分子筛的晶化机理提供一些信息。

研究者的实验结果表明，晶核是在老化阶段就开始形成的^[116, 140, 141, 142]，胶体老化有利于生成大量晶核，加快晶体生长速率。Güray^[116]认为合成 MCM-22 分子筛的控制步骤是硅的溶解。超声老化之所以能促进 MCM-22 分子筛晶化是因为超声处理影响了硅源的缩聚-解聚平衡，促进了硅源的溶解，加快了晶核的形成。

根据刘中清的研究报道，MCM-22 分子筛的晶化机理遵循液相转变机理^[125]，而液相转变机理认为，沸石晶体是从溶液中成核与生长的，溶液提供了沸石晶体生长所需要的可溶结构单元。初始凝胶先溶解到溶液中，形成溶液中活

性的硅酸根和铝酸根离子，它们又进一步地发生聚合反应而构成沸石晶体的结构单元，并且逐步形成沸石晶体^[1]。如果在凝胶老化时采用超声处理，由于超声空化产生的高温、高压这样一个极端的物理条件，在空化气泡周围形成一个气液过渡区，在这个区域水呈超临界状态，处于这个区域的硅物种和铝物种的溶解度明显增大，为溶液提供了更多活性的硅酸根和铝酸根离子，超声产生无数的空化气泡在溶液中提供了无数这样的化学反应场，使硅铝酸盐快速形成过饱和溶液，同时，超声空化作用产生的高温高压环境为微小颗粒的形成提供了所需的能量，使结晶成核过程可在低饱和度下实现，诱导期缩短，加速了晶核的形成。

图 3.2 示出了超声老化、静态老化和未经老化处理的三种凝胶体系的晶化动力学曲线。从图可知，超声波缩短了 MCM-22 分子筛的晶化时间，特别是明显的缩短了晶化诱导期。在合成 MCM-22 的过程中，未经老化处理的体系晶化诱导期长达 84h，晶化完全需 120h。当采用静态老化处理后，晶化诱导期缩短为 60h，晶化完全需 90h。而凝胶经超声老化处理后诱导期和晶化完全时间分别为 30h 和 48h。晶化诱导期缩短了，晶体生长期也就缩短了，因为晶核的形成是决速步骤。

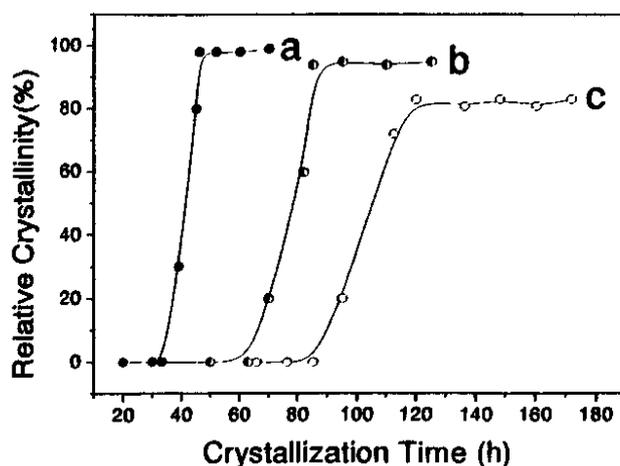
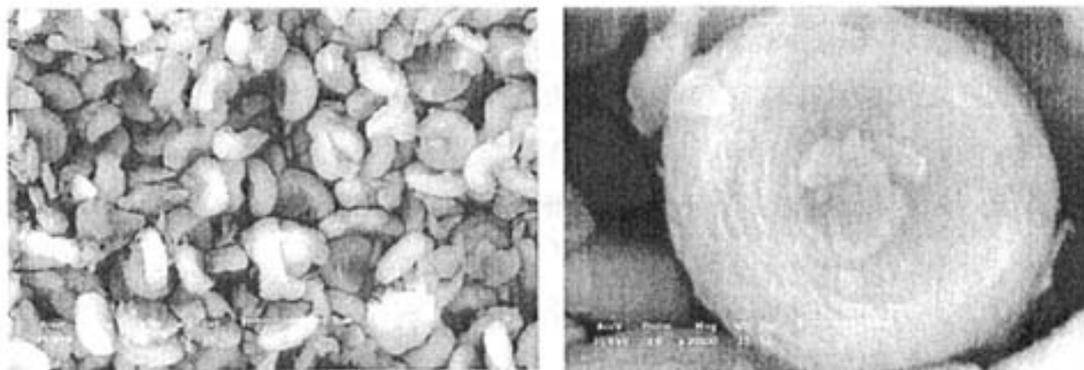


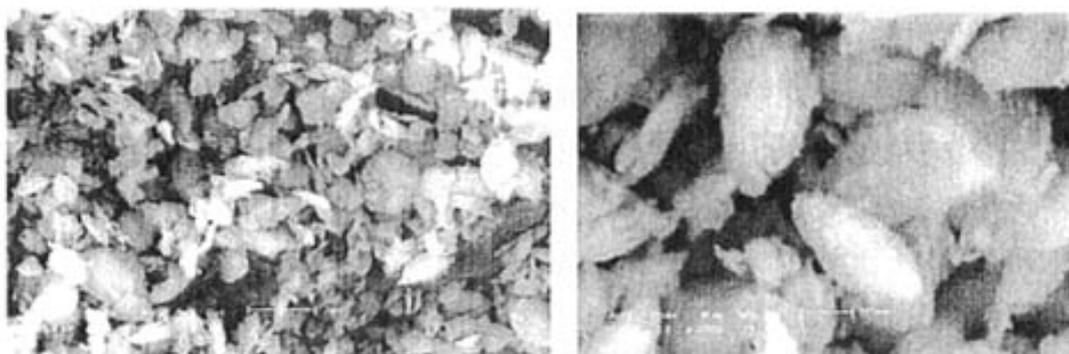
Fig 3.2 Crystallization curves for zeolite MCM-22.
a: ultrasonic aging, b: static aging, c: without aging

经超声处理，颗粒大小和形貌变化十分明显（见图 3.3）。首先是颗粒明显细化，对于 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ 的样品，未超声处理得到的 MCM-22 形貌为大的圆饼形，该圆饼由很薄的薄片堆积而成，直径约 $4\mu\text{m}$ ，厚度约为 $1.1\mu\text{m}$ 。如果

凝胶经超声波处理得到的 MCM-22 产品为不规则的大小约 $1.5\mu\text{m}$ 由薄片组成的颗粒。



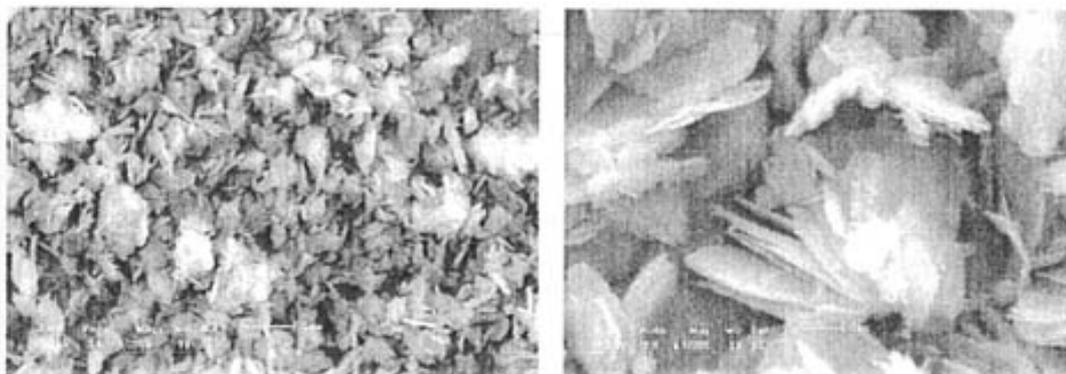
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$, static synthesis



$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$, static and ultrasonic



$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, static synthesis



SiO₂/Al₂O₃=50, static, and ultrasound synthesis

图 3.3 MCM-22 分子筛的形貌
Fig 3.3 SEM photographs of MCM-22 samples

对于 SiO₂/Al₂O₃=50 的样品, 未超声处理得到的 MCM-22 形貌为非常规整的直径更大的圆饼形, 该圆饼也是由很薄的薄片堆积而成 (如图 3.3), 直径约 6.8μm, 厚度约为 1.2μm。如果凝胶经超声波处理得到的 MCM-22 产品为直径约 2μm 的薄片, 该薄片又有更薄的薄片堆积而成。

超声作用下颗粒尺寸减小, 主要是由于超声空化产生的冲击波和微射流对颗粒的剪切与破碎作用有效的使晶种碎裂成细晶^[182]。另外, 超声空化作用产生的高温和在固体颗粒表面产生的大量微小气泡同时也降低了微小晶粒的比表面自由能, 抑制了晶核的聚结长大, 使其有效分散, 体系中有大量的晶核存在, 合成体系中总的晶核数量增多, 颗粒度减小, 晶粒尺寸范围分布变窄。

其次, 超声波也改变了产品的形貌。颗粒减小对进一步插层膨胀 MCM-22(P) 合成 ITQ-2 和 MCM-36 分子筛很有好处, 因为颗粒越小, 膨胀剂越容易钻进去。

2.1.2 碱度的影响

碱度对 MCM-22 分子筛的影响很大, 表 3.4 是不同碱度的合成结果。其中样品的凝胶配比参数为: HMI/SiO₂=0.2, H₂O/SiO₂=15, seed(MCM-22(P))=1wt% of SiO₂。图 3.4 给出了含有杂晶的 XRD 图谱。

实验结果表明, 碱度很低时需要的晶化时间长易转为 ZSM-5 杂晶。随着碱度升高晶化速度加快, 晶化完成时间显著缩短, 但转晶速度也加快。超声波处

表 3.4 Na⁺浓度和碱度对合成 MCM-22 的影响
 Table 3.4 The effect of amount of Na⁺ and OH⁻ on the synthesis of MCM-22^a

Sample	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	OH ⁻ /SiO ₂	time / d	products
B1 ^b	30	0.05	7	ZSM-5+ MCM-22
B2 ^b	30	0.1	2	MCM-22
B3 ^b	30	0.2	2	MCM-49
B4 ^b	30	0.3	2	Quartz
B5	30	0.05	10	ZSM-5+ MCM-22
B6	30	0.1	4.5	MCM-22
B7	30	0.2	3	MCM-22
B8	30	0.3	3	ZSM-5+ MCM-22
B9 ^b	50	0.05	7	ZSM-5+MCM-22
B10 ^b	50	0.1	2.5	MCM-22
B11 ^b	50	0.2	2	ZSM-5+ MCM-22
B12 ^b	50	0.3	2	Quartz
B13	50	0.05	10	ZSM-5+MCM-22
B14	50	0.1	7	MCM-22
B15	50	0.2	4	Kenyaite+ MCM-22
B16	50	0.3	4	Quartz

a. T= 428K

b. by an ultrasonic-assisted aging procedure

理时的作用更加明显, SiO₂/Al₂O₃=30 的样品在 OH⁻/SiO₂=0.3 时两天就转为石英致密相。低硅铝比时生成的杂晶主要是 MCM-49、ZSM-5, 高硅铝比时生成的杂晶主要是 ZSM-5 和 Kenyaite。

碱度强烈地影响硅铝酸盐的溶解度, 改变硅铝酸根阴离子在溶液中聚合态分布。碱度升高会加快硅铝酸盐的溶解, 增加溶液的过饱和度, 因而影响成核和晶化过程以及产物结构。从上面的结果来看, MCM-22 分子筛的晶化应该是一个动力学速度控制过程, 不是热力学平衡控制过程, 当溶液的 pH 值很高时, 硅铝酸盐快速溶解, 形成过量的活性硅酸根和铝酸根离子, 由于形成 MCM-22 的活化能最低, 反应先生成 MCM-22, 碱度高动力学反应速度很快, 因此晶化速度加快。当反应速度太快或随着时间的延长会由动力学控制转变为热力学控制, 因此碱度大时很容易向热力学更稳定的产物转变而转晶。

图 3.5 是杂晶的形貌, kenyaite 是薄片叠在一起形成像花瓣的聚积体, ZSM-5 是棱柱形状。

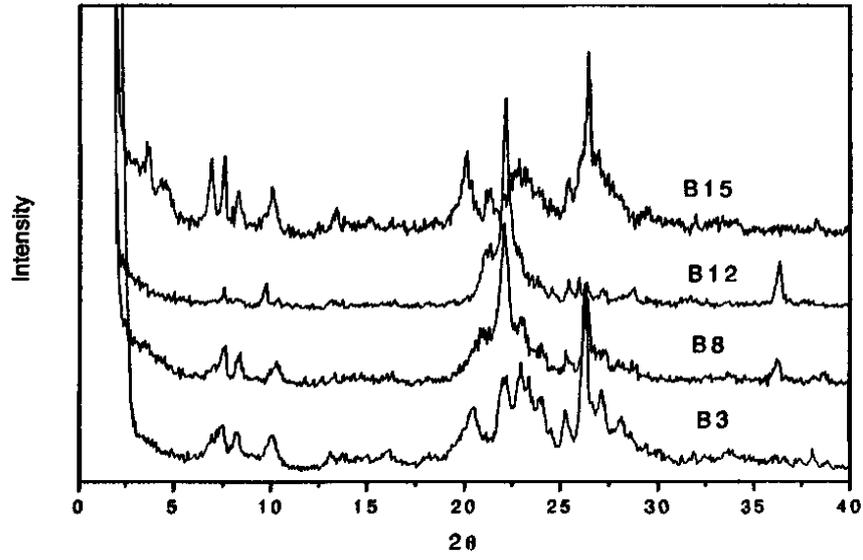
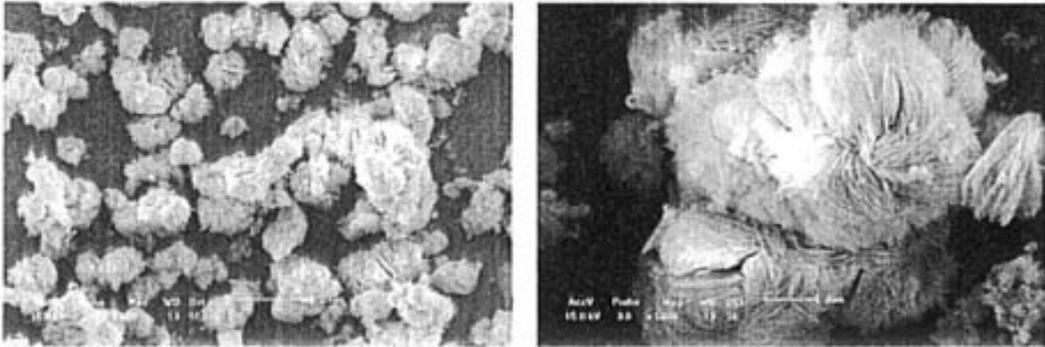
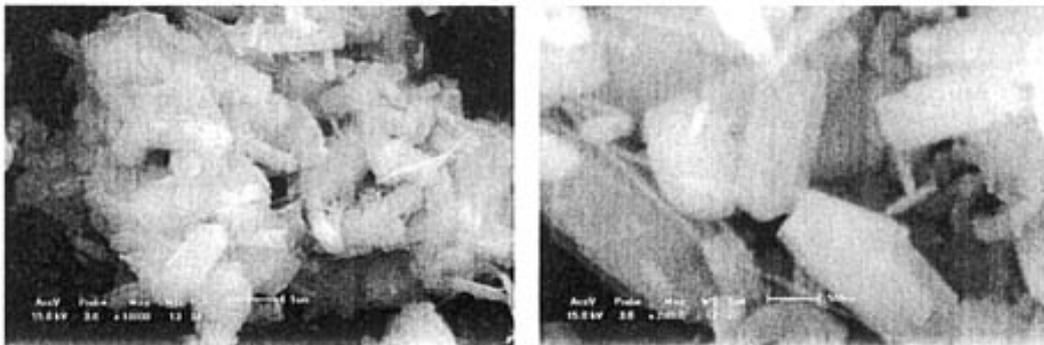


图 3.4 杂晶样品的 XRD 图
Fig 3.4 XRD patterns of undesired samples



Kenyait



ZSM-5

图 3.5 杂晶样品的形貌
Fig 3.5 SEM photographs of undesired samples

2.1.3 晶化时间的影响

合成 MCM-22 分子筛时, 如果条件控制不当容易转晶, 说明 MCM-22 在反应体系中不是最稳定的产物。正如上面分析 MCM-22 分子筛的晶化应该是一个动力学控制过程, 不是热力学平衡控制过程, 也就是说 MCM-22(P) 在反应体系中是一个介稳相, 因此就有一个时间控制问题。晶化时间对产物组成的影响列于表 3.5。图 3.6 是部分样品的 XRD 谱图。

表 3.5 晶化时间对产物组成的影响^a
Table 3.5 The effect of the time on the synthesis of MCM-22^a

Sample	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	R/ SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	time / d	products
C1	30	0.1	10	3-5	MCM-22
C2	30	0.1	10	6	MCM-49+ MCM-22
C3 ^b	30	0.1	10	1.5-3	MCM-22
C4	30	0.2	10	2.5-4.5	MCM-22
C5	30	0.2	10	5	ZSM-5+ MCM-22
C6 ^b	30	0.2	10	1-2.5	MCM-22
C7	30	0.2	15	3-5.5	MCM-22
C8 ^b	30	0.2	15	1.5-3	MCM-22
C9	50	0.1	10	1-2.5	MCM-22
C10 ^b	50	0.1	10	3	Kenyaite+ MCM-22
C11	50	0.2	15	1-3	MCM-22
C12 ^b	50	0.2	20	1.5-3.5	MCM-22
C13	50	0.2	30	2.5-3.5	MCM-22
C14 ^b	50	0.2	30	4	Kenyaite+ MCM-22

a. T= 428K, OH/SiO₂=0.1, seed (MCM-22(P)) =1wt% of SiO₂

b. by an ultrasonic-assisted aging procedure.

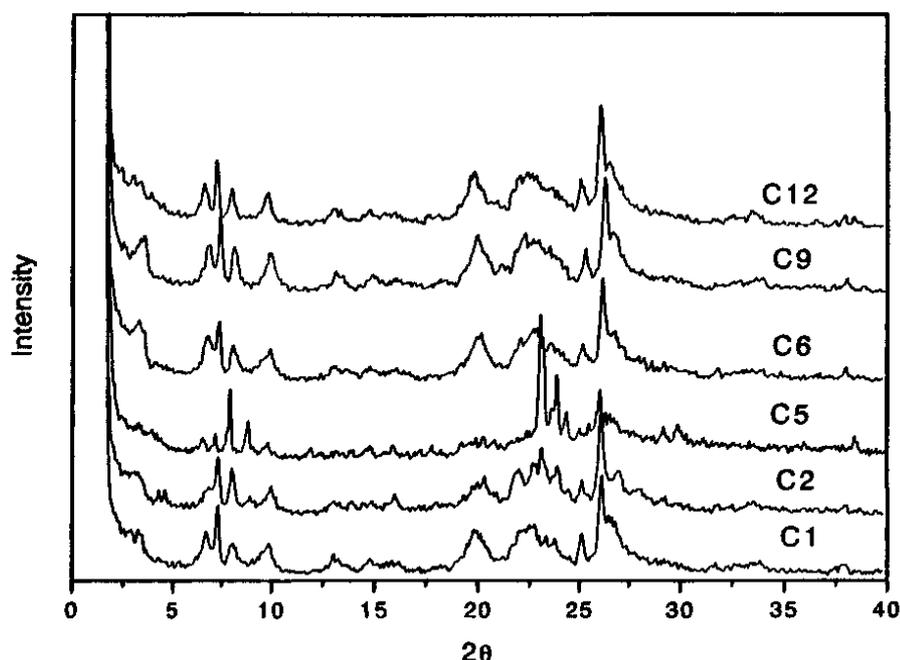


图 3.6 部分样品的 XRD 图
Fig 3.6 XRD patterns of some samples

多种因素影响晶化时间，包括凝胶硅铝比、碱度、温度、模板剂浓度、水量、动静态和老化等所有因素。但有一点是共同的，即在一定晶化条件下都有一个最佳时间段，低于这个时间晶化不完全，结晶度低，高于这个时间段会转晶生成别的杂晶。就本文的实验条件下最佳晶化时间段 2—3 天，转晶后生成的杂晶对硅铝比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ 的样品，模板剂浓度低时是 MCM-49，模板剂浓度高时是 ZSM-5；对 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$ 的样品杂晶都是 Kenyaite。

2.1.4 晶种的影响

晶种对分子筛的晶化速度有影响，故而合成时通常加入晶种来提高分子筛的结晶速度。但是晶种还不只是起加快晶化速度的作用，除了模板剂和合成条件外晶种也能引导合成朝需要的分子筛结构转变^[183, 184, 185]。老化的最初阶段是晶核的形成期，更确切地说是晶核的竞争形成期^[186]。在此时期有可能形成不同种类的晶核，如此时加入一种分子筛的晶种，该晶种就可以起一个模板的作用使该种分子筛优先生成，并使其稳定存在成为主产物。

本文分别以合成母液、ITQ-2 前驱体（已剥离开但未焙烧，以 ITQ-2(P) 表示）、层状前驱体（MCM-22(P)）和 MCM-22 作为晶种，考察了晶种对 MCM-22 分子筛合成的影响。表 3.6 给出了添加不同晶种的实验结果，其中样品的凝胶配比参数为： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$ ， $\text{HMI}/\text{SiO}_2=0.2$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=20$ ， $\text{seed}=1\text{wt}\%$ of SiO_2 ，（合成母液作晶种时，体积比占合成液的 5%）。图 3.7 是分别以 ITQ-2(P) 和 MCM-22 为晶种的 XRD 谱图。

表3.6 晶种对晶化的影响

Table 3.6 The effect of seed added on the crystallization of MCM-22^a

t / d	without seed crystallinity	mother liquor crystallinity	ITQ-2(P) crystallinity	MCM-22(P) crystallinity	MCM-22 crystallinity
0.5	amorphous	25	23	14	amorphous
1	amorphous	56	52	40	20
1.5	amorphous	82	78	60	42
2	20	100	100	77	65
2.5	47	100	100	95	82
3	69	100	100	98	93
3.5	87	100	100	100	95
4	93	100	100	100	98

a. by an ultrasonic-assisted aging procedure

从表 3.6 和 图 3.7 可以看出，晶种的添加对晶化时间及结晶度有影响。没有加晶种的体系两天才出峰，而且峰很宽很低，结晶度只有 20%。而以合成母液或 ITQ-2(P) 作晶种一天峰就很强了，结晶度达 56% 和 52%，几乎没有晶化诱导期（见图 3.8），两天晶化完成，而且不转晶。不同晶种作用不一样是由于它们的结构不同。按照 Dutta^[184] 和 Edelman^[185] 的观点，晶种溶解或部分溶解提供了晶体生长所需的晶核，结果导致诱导期缩短。Mochida^[138] 和 Diaz 等的实验结果表明加入活性高的晶种甚至可以导致诱导期的消失。在合成 X 型沸石时，加入 10-15% 部分晶化的反应混合物(含有 75%X 型沸石和 25% 非晶态铝硅酸钠)，晶化时间缩短了近三分之一，同时晶化完全，且不含 Beta 型沸

石杂晶。再比如按照生成八面沸石的组成配比配制成胶体溶液，老化一定时间

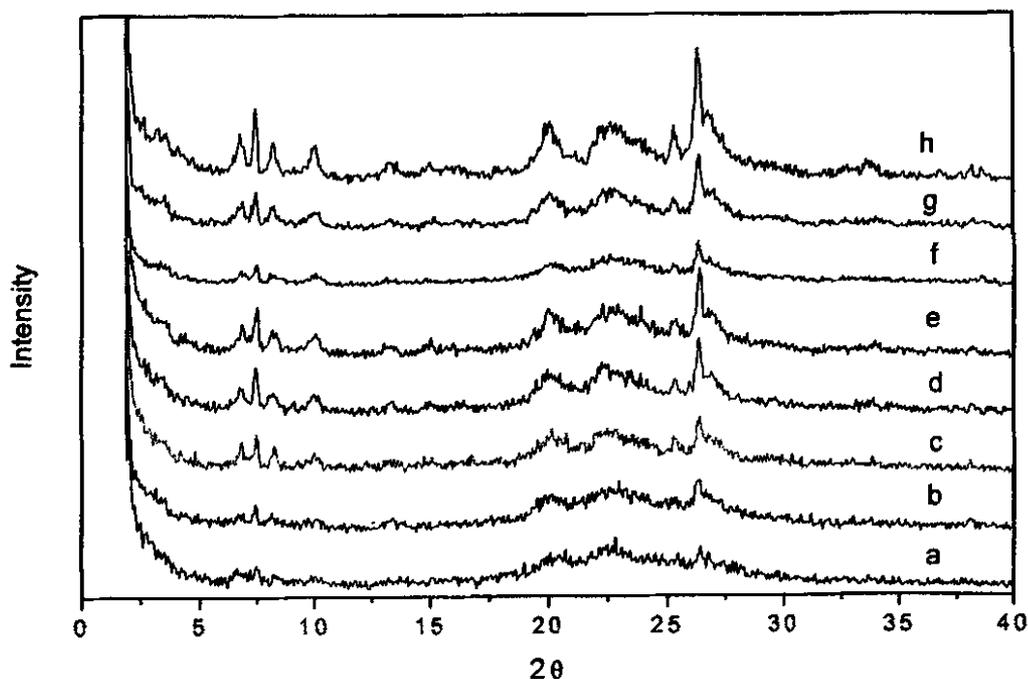


图 3.7 部分样品的 XRD 图

Fig 3.7 XRD patterns of some samples

a-e: for 1, 1.5, 2, 2.5d using MCM-22 as seed
f-h: for 0.5, 1.5, 2d using ITQ-2(P) as seed

后作为合成 X 型沸石的晶种使用，这种物质实际上是已含晶胞的过渡态，它是 0.01-0.1 微米的胶体颗粒，如果在 100℃ 加热使之晶化，它就成长为 X 型沸石。这种非晶态的晶种用于以水玻璃和以粘土为原料合成高硅 Y 型分子筛的工艺中，使晶化时间大为缩短，并且产品的质量稳定，纯度较高。

上面几个晶种以合成母液的活性最高，由于母液中含有大量晶核以及形成晶核的所需的基本结构单元和形成基本结构单元的二级结构，它们均匀地分散在合成液中，因此活性最高。ITQ-2(P) 的活性次之，ITQ-2(P) 比表面积很大，由于没有焙烧其表面有大量的缺陷导致其在碱性溶液中部分溶解产生大量晶核，特别是在超声的帮助下。MCM-22 作为晶种活性相对较低，这是由于其焙烧后层层之间通过 Si-O-Si 键连起来了形成高度结晶的晶体，它最稳定，所以在合成液中它的溶解最慢，产生的晶核也最少。没有晶种的体系必须经过一个

很长的成核诱导期，因此它的晶化时间最长。因此得出结论：晶种的分散度愈大，晶化速度愈快，晶化速度与晶种的表面积有关；少量晶种的加入显著缩短晶化诱导期，提高晶化速度，说明成核是速度决定步骤。

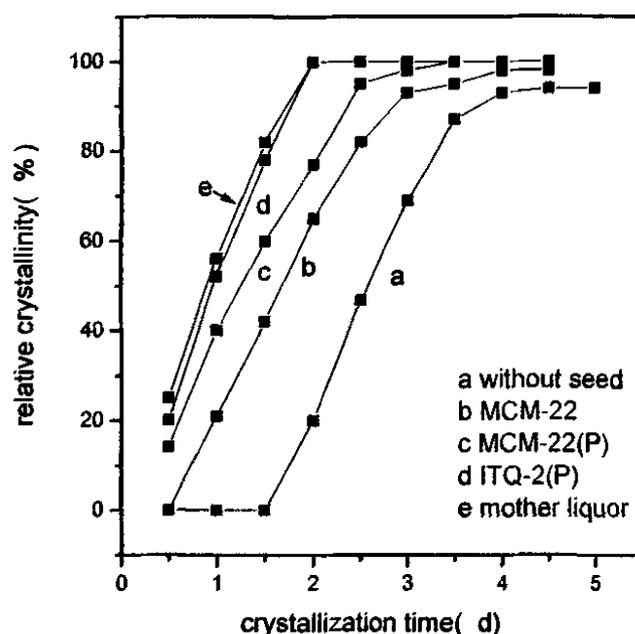


图 3.8 样品的晶化曲线

Fig 3.8 Crystallization curves for zeolite MCM-22.

2.2 静态条件下高硅铝比 MCM-22 分子筛的合成

据文献报道^[135]，高温对 MCM-22 的稳定存在极为不利，特别对高硅 MCM-22 的合成，且很难通过调整晶化时间合成 MCM-22 单一晶体。静态条件下合成不含杂晶的高硅铝比 MCM-22 分子筛是比较困难的，因为在其它条件不变的情况下，体系中的硅铝比越高，则晶核形成速度越慢，而且 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 50$ 非常容易转晶。杂晶主要有 MCM-49、ZSM-5、ZSM-35、ZSM-12、MOR 和 Kenyaite 等。目前报道的在静态条件下合成高硅 MCM-22 分子筛的最高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 还没有达到 100。刘志城等^[142]采取延长老化时间的办法合成高硅 MCM-22 分子筛，研究表明，老化时间可以影响 MCM-22 的晶体成核过程，延长老化时间可能促使凝胶组成均匀化，避免杂晶生成，从而拓宽了 MCM-22 的硅铝比范围 (30—100)，但他们合成的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ 的产物实

际上含有杂晶 Kenyaite.

合成时静态和动态相比主要有两个不利因素, ①静态合成体系内部受热不均匀; ②体系内各组分的浓度分布也不均匀, 特别是模板剂由于比重较轻, 再加上在碱性介质中的溶解度减小, 静态合成时在反应釜上下形成一个浓度梯度。和动态相比, 静态合成容易转晶应该是这两个因素造成的。

2.2.1 模板剂的影响

表 3.7 给出了在超声波作用下模板剂用量变化时的合成结果, 其中样品的凝胶配比参数为: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80-120$, $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=45$, seed (ITQ-2(P)) = 1wt% of SiO_2 。硅铝凝胶在 50°C 水中超声处理 60min, 晶化温度 150°C 。图 3.9 给出了 3 个样品的 XRD 谱图。

表3.7 模板剂用量对合成的影响
Table 3.7 The effect of amount of HMI on the synthesis of MCM-22

Sample	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	R/ SiO_2	time / d	products
D1	80	0.2	4	Kenyaite+ MCM-22
D2	80	0.4	3	MCM-22
D3	80	0.5	2	MCM-22
D4	100	0.2	4	Kenyaite+ MCM-22
D5	100	0.4	2.5	Kenyaite+ MCM-22
D6	100	0.5	2.5	Kenyaite+ZSM-5+ MCM-22 (little)
D7	120	0.2	5	Kenyaite+ MCM-22
D8	120	0.4	3.5	Kenyaite+ MCM-22
D9	120	0.5	3	Kenyaite+ MCM-22

由表 3.9 可见, 在静态条件下以工业柱层硅胶为硅源, 在晶化温度 150°C 下只有 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$ 的样品可以合成出纯的 MCM-22 分子筛, 当模板剂的量很小时会有杂晶 Kenyaite 生成。因为模板剂用量小, 晶化时间就长, 晶化时间长就容易转晶。而对于硅铝比更高的样品, 无论模板剂浓度大小都不能合成出纯的 MCM-22, 杂晶 Kenyaite 总是一开始就出现。而且随着硅铝比的提高, 杂晶

越容易生成, 对于 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=200$ 的样品, 一开始杂晶 Kenyaite 峰就很强,

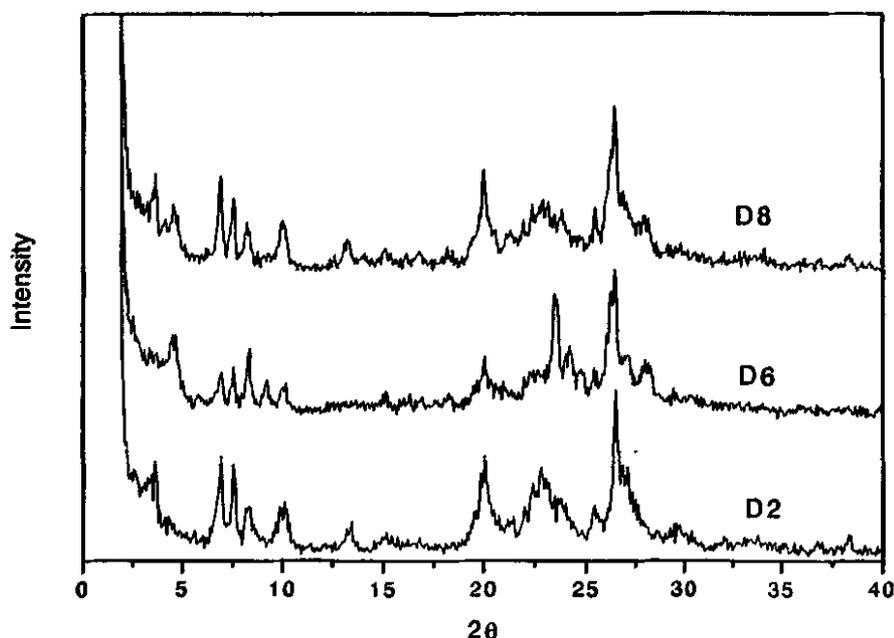


图 3.9 部分样品的 XRD 图
Fig 3.9 XRD patterns of some samples

而 MCM-22 的峰很弱。说明随着硅铝比的提高, 杂晶 Kenyaite 的形成越容易。当模板剂量大或延长晶化时间, ZSM-5 也会产生。

2.2.2 碱度的影响

碱度主要有两个作用, 一个是控制硅酸盐阴离子的状态 (特别是它的聚合度), 另一个是控制体系中各组分平衡状态的位置, 以保证在一定条件下反应向生成某种沸石方向进行。一般合成高硅分子筛要求在低碱度下进行。本文以凝胶 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$ 的样品为例考察了碱度对合成的影响, 结果见表 3.8, 样品的凝胶配比参数为: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$, $\text{HMI}/\text{SiO}_2=0.5$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=45$, $\text{seed}(\text{ITQ-2(P)})=1\text{wt}\%$ of SiO_2 。硅铝凝胶在 50°C 水中超声处理 60min。图 3.10 是部分样品的 XRD 图。

结果显示碱度对静态法合成 MCM-22 分子筛的影响很大。碱度太低时生成的是 Kenyaite 分子筛, 而且晶化时间很长。碱度高时杂晶 ZSM-12 出现, 因为碱度很高时, 硅源溶解很快, 特别是在超声条件下溶解更快, 形成过量的活

性硅酸根和铝酸根离子。由于溶液中有足够的形成晶核以及晶体生长所需的硅酸根离子，反应速度很快，短时间甚至来不及形成 MCM-22 就转化为热力学控制的产物了。因此，在静态条件下合成高硅铝比的 MCM-22 分子筛时首先 OH^-/SiO_2 不能太高，因为碱度高的话尽管前半段的成核速度快，但是晶核一旦形成，后半段的晶化速度同样很快，后半段的晶化速度降不下来就容易转晶。引入超声波后静态合成高硅 MCM-22 分子筛时碱度可改变的范围较窄， OH^-/SiO_2 不能大于 0.1。

表3.8 碱度对合成的影响
Table 3.8 The effect of amount OH^- on the synthesis of MCM-22

Sample	OH^-/SiO_2	time / d	products
E ₁	0.03	8	Kenyaite
E ₂	0.03	10	Kenyaite + MCM-22
E ₃	0.06	6	Kenyaite + MCM-22
E ₄	0.1	3	MCM-22
E ₅	0.15	3	ZSM-12+ MCM-22
E ₆	0.2	2	ZSM-12+ MCM-22

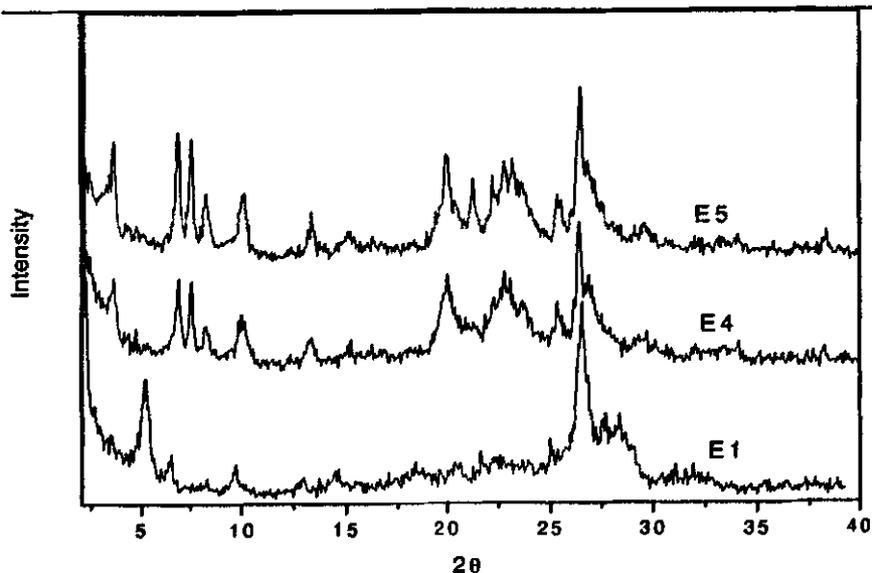


图 3.10 E1、E4 和 E5 的 XRD 图
Fig 3.10 XRD patterns of E1, E4 and E5

2.2.3 温度的影响

温度直接影响硅源的溶解度同时也直接影响成核速率和晶体生长速率，进而影响沸石结构的转变。对于 MCM-22 的合成，在合成体系中生成的 MCM-22 并不是热力学最稳定的状态，因此温度的控制对于 MCM-22 的合成是至关重要的。合成 MCM-22 的晶化温度一般为 150℃，对低硅 MCM-22 的合成，温度可以高些。但对高硅 MCM-22 的合成，特别是在静态条件下如果温度高于 150℃ 时很容易产生杂晶。这是由于 MCM-22 是一个中等水热稳定性的分子筛，在晶化过程中它是一个介稳相，其它热力学稳定性更高的分子筛 ZSM-5、ZSM-12 和 Kenyate，特别是 ZSM-12 会与之发生竞争晶化，以至于最终变为主要晶相^[116]。因此低于 150℃ 的晶化温度应该更有利于高硅 MCM-22 分子筛的合成。

MCM-22 是一个动力学控制的产物，其中晶核的形成是决速步骤。另外，通过比较高硅和低硅 MCM-22 分子筛的合成我们发现，在相同的温度、碱度条件下，反应到一定的时间，低硅铝比分子筛的结晶度很高了而合成高硅铝比分子筛还是无定型状态，此时溶液中溶解的活性硅并不缺少，说明硅铝比越高成核越慢。据此，我们采取先快后慢的办法来合成 MCM-22。先快是让晶核快速形成，后慢是让随后的晶化速度降下来，以防止转晶。为此我们采取先高温后低温的办法，合成的前半段采用高温让 MCM-22 的晶核（或二次成核）快速形成，此时还没有杂晶产生，随后把温度调低使晶化速度减小。同时在后半段把反应釜颠倒过来减小因模板剂浓度梯度造成的影响。

表 3.9 是实验结果，表中样品的凝胶配比参数为： $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.1$ ， $\text{HMI}/\text{SiO}_2=0.5$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=45$ ， $\text{seed}(\text{ITQ-2(P)})=1\text{wt}\%$ of SiO_2 。硅铝凝胶在 50℃ 水中超声处理 60min。

实验结果表明，采取先高温后低温的加热办法，同时在变温时把反应釜颠倒过来可以合成出纯的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100$ 的 MCM-22 分子筛，但是结晶度不是很好。对于 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=120$ 的合成液仍不能合成出纯的 MCM-22 分子筛。尽管如此，硅铝比还是提高了。

在合成低硅铝比 MCM-22 分子筛时，实验发现，静态晶化时反应釜上下样品的硬度和结晶度差别很大，上面的样品比下面的样品硬度大结晶快。当反应釜上面的样品晶化很好了下面还有很多无定型硅胶；如果等下面样品晶化好了上面已有杂晶形成。这主要是由于模板剂的比重轻，再加上在碱性介质中的溶解度减小，造成静态晶化时模板剂在晶化体系中上下浓度不一致，形成一个浓

表 3.9 温度对合成的影响

Table 3.9 The effect of temperature on the synthesis of MCM-22

Sample	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	T/ °C	time / d	products	relative crystallinity
F1	80	150	2	MCM-22	63
F2	80	150 (1d) +135 (3d)	4	MCM-22	81
F3	100	150	2	Kenyaite+ MCM-22	
F4	100	150 (1d) +135 (3d)	4	MCM-22	65
F5	100	150 (0.5d) +135 (4.5d)	5	MCM-22	74
F6	120	150	3	Kenyaite+ MCM-22	
F7	120	140 (1d) +130 (4d)	7	Kenyaite+ MCM-22	

度梯度。反应釜上面的模板剂含量高，因此晶化速度快，下面的模板剂含量低晶化速度慢，特别是合成量大时这种现象非常明显。考虑这种因素本文在静态合成高硅 MCM-22 分子筛时中间把釜颠倒过来，实验发现效果很好。

2.2.4 水硅比的影响

水硅比的大小对溶液中各物质的浓度有影响，特别是碱的浓度，从而可促进并控制体系中各组分的重排及某种沸石品种的成核与成长。在固定 OH⁻/SiO₂ 的情况下，水硅比越小，碱的浓度越大，即溶液的 pH 值越大。pH 值越大，硅源的溶解就越快，进而影响到分子筛的合成。与其它影响因素相比，通常水量的变化对合成影响相对较小。稀释降低晶化速度，生长快于成核，有利于大单晶生成。

水硅比对产物组成的影响列于表 3.10。表中样品的凝胶配比参数为：SiO₂/Al₂O₃=80、OH⁻/SiO₂=0.1，HMI/SiO₂=0.5，seed(ITQ-2(P))=1wt% of SiO₂。硅铝凝胶在 50℃ 水中超声处理 60min。

无论在低温（135℃）还是在高温（150℃），水硅比对合成的影响规律是一致的，即水硅比高时只有 Kenyaite 杂晶生成，随着水硅比的降低，ZSM-12 杂晶也出现，只不过高温时更明显些。ZSM-12 杂晶在晶化的初始阶段一般不生成，

表 3.10 水硅比对合成的影响

Table 3.10 The effect of H₂O/SiO₂ ratio on the synthesis of MCM-22

Sample	H ₂ O/SiO ₂	T / °C	time / d	products
G1	20	135	3	Kenyaite+ZSM-12+ MCM-22
G2	30	135	4	MCM-22
G3	45	135	5	MCM-22
G4	60	135	6	Kenyaite+ MCM-22
G5	30	150	2	Kenyaite+ZSM-12+ MCM-22
G6	45	150	3	MCM-22
G7	60	150	5	Kenyaite+ MCM-22

随着晶化时间的延长它的含量越来越多，说明它比 MCM-22 更稳定。当水硅比低时，溶液的 pH 值大。碱度大有利也有弊，有利是成核快，但随后的晶化速度也快，转晶就快。因此在合成 MCM-22 分子筛时，要适当提高水硅比使后半段的速度降下来。从表中结果可知，温度越高、碱度越大 ZSM-12 越易生成。

2.2.5 晶化时间的影响

由于分子筛材料属于介稳相，与那些热力学稳定的氧化物致密相相比是不稳定的，在晶化过程中可能转化成其它更稳定的晶相。合成分子筛不能只使用热力学数据进行判断，动力学起着很大的作用，决定着什么时间哪一相能生成。沸石合成遵循递次反应的 Ostwald 法则，即初始介稳相在反应过程中递次向下一个热力学更稳定的相转化，直到最稳定的相生成。因此时间在沸石的合成中是一个很重要的因素。合成高硅铝比 MCM-22 分子筛比合成低硅铝比 MCM-22 分子筛更容易转晶，晶化时间段更短，即使在中等温度区间，随着反应时间的延长也会发生转晶，因此合成时，需要将晶化温度和时间综合考虑。只有在恰当的时间停止反应才能得到纯的 MCM-22。表 3.11 给出了晶化时间对产物组成的影响。其中： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100$ 、 $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.1$ 、 $\text{HMI}/\text{SiO}_2=0.5$ ， $\text{seed}(\text{ITQ-2(P)})=1\text{wt}\%$ of SiO_2 。

表 3.11 晶化时间对合成的影响

Table 3.11 The effect of the time on the synthesis of MCM-22

Sample	H ₂ O/SiO ₂	temperature	time / d	poroducts
H1 ^a	30	150	1-3	Kenyaite+ZSM-12+MCM-22
H2	30	150	2-4.5	Kenyaite+ZSM-12+MCM-22
H3 ^a	30	150(0.5d)+130	3-5	MCM-22
H4	30	150(1d)+130	4-6	MCM-22
H5 ^a	45	150	1.5-4	ZSM-12+MCM-22
H6	45	150	2.5-4	ZSM-12+ MCM-22
H7 ^a	45	150 (1d) +130	3.5-6.5	MCM-22
H8	45	150 (1d) +130	4-7	MCM-22

a. by an ultrasonic-assisted aging procedure

从表中数据可以得出如下结论:

1. 在 150℃ 得不到纯的 MCM-22, 而且晶化时间很短, 再长变成最稳定的石英致密相。
2. 采取变温程序可以合成出纯的 MCM-22, 而且其可合成时间段还比较长, 大约 3 天左右。但是结晶度最高才 80%。
3. 超声老化都明显缩短了晶化时间, 但结晶度没有明显变化, 杂晶形成的规律也相同。这说明超声只能提高结晶速度但不影响反应机理。

根据前面的分析, MCM-22 分子筛在反应体系中是一个介稳相, 反应开始阶段和其它杂晶相比 MCM-22 成核较快, 它是一个动力学控制产物, 因此它的晶核先生成。随着温度和碱度的提高或晶化时间的延长会变为热力学控制的产物即杂晶。根据这样一个机理, 综合考虑前面静态晶化时的各种影响因素以及杂晶的形成规律(特别是温度高、碱度大时转晶很快的特点), 在用静态法合成高硅铝比 MCM-22 分子筛时最好应采取快速成核慢速生长的办法, 为此我们采取以下策略:

1. 使用活性最高的合成母液或比表面积最大的 ITQ-2(P) 作晶种, 使晶化诱导期(晶核竞争形成期)主要形成 MCM-22 的晶核, 尽量减少杂晶晶核的形成。
2. 适当提高模板剂的浓度, 模板剂用量大可提高晶化速度实际上是提高了晶核的生成速度即缩短了晶化诱导期。
3. 老化时采用超声处理, 目的也是加速晶核的形成。
4. 先高温后低温的办法, 合成的前半段采用高温让 MCM-22 的晶核快速形成, 此时还没有杂晶产生, 随后把温度调低使反应速度减小。

前面几种办法已经确保了晶核的形成速度, 下面的办法是设法降低后半段的晶化速度以避免杂晶的出现。

5. 首先 OH^-/SiO_2 不能太高, 因为碱度高的话尽管前半段的成核速度快, 但是后半段的速度同样很快, 后半段的速度降不下来就容易转晶。
6. 提高水硅比, 目的是在保证 OH^-/SiO_2 不变的情况下, 减小碱的浓度, 使后半段的速度降下来。
7. 在后半段把反应釜颠倒过来减小因模板剂浓度梯度造成的影响。

静态水热晶化条件下, 使用工业柱层硅胶为硅源合成的凝胶组成在: $\text{HMI}/\text{SiO}_2=0.3\sim 0.5$, $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=30\sim 45$, $\text{seed}(\text{ITQ-2(P)})=1\text{wt}\%$ of SiO_2 (合成母液作晶种时, 体积比占合成液的 2%) 范围内, 采用先高后低的变温晶化法、晶化期间倒置反应釜的办法在 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_{3\text{gel}}=80\sim 100$ 的体系中成功地合成出了纯的高硅 MCM-22 分子筛。

2.3 动态法合成高硅 MCM-22 分子筛

和静态水热晶化相比, 动态晶化具有合成体系内部受热均匀, 体系内各组分的浓度分布均匀等优点, 特别是对于含有无机聚合物和有机物这样的非均相体系, 浓度分布均匀能确保它们充分接触, 使体系内部各处的反应速度均速进行, 降低了局部反应速度过快而转晶的机会。因此, 动态合成的晶化时间短, 产品质量好, 不易混有杂晶。动态合成法的一个显著特点是对于硅源的限制比静态晶化的少, 硅源的选择范围大, 而且合成效果都很好。硅溶胶、白炭黑、硅酸均能合成高结晶度的 MCM-22 分子筛, 而静态晶化时要求硅源的活性要高, 比表面积要大才能合成结晶度较好的 MCM-22 分子筛^[116]。

尽管动态合成比静态合成更加具有优势, 但在合成高硅 MCM-22 分子筛方

面仍不理想。刘子玉等^[140]以白炭黑为硅源,采用动态水热法合成高硅 MCM-22 分子筛时发现 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=71\sim 190$ 时,晶化产物为 MCM-22 与 kenyaite 的混合物,且随着硅铝比的增大, MCM-22 的含量逐渐减少而 kenyaite 的含量逐渐增加。Corma^[118]在合成 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100$ 的 MCM-22 时发现在动态条件下、 150°C 时有 MFI 生成,当温度降为 135°C 时可合成出无杂晶的 MCM-22,但结晶度只有 61%。更高的高硅 MCM-22 分子筛的合成未见报道。

本节内容对动态水热晶化条件下影响合成高硅铝比 MCM-22 分子筛的各种因素进行全面的考察,寻找最佳合成配比和条件。

2.3.1 温度对晶化合成的影响

由于 MCM-22 是一个中等水热稳定性的分子筛,动态晶化仍存在高温易转晶的性质。合成 MCM-22 分子筛,无论动态、静态它们的晶化机理是一样的,因此,为了减少转晶的机会采用和静态合成相同的方法,即先高温后低温的办法,合成的前半段采用高温让 MCM-22 的晶核快速形成,此时还没有杂晶产生,随后把温度调低使晶化速度减小。表 3.12 是温度对产物组成的影响结果,表中样品的凝胶配比参数为: $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=30\sim 45$, $\text{HMI}/\text{SiO}_2=0.5$, $\text{seed}(\text{ITQ-2(P)})=1\text{wt}\%$ of SiO_2 , 转速: 40 转/分。图 3.11 是部分样品的 XRD 谱图。

实验结果表明,动态晶化条件下在高温 150°C 时合成不出纯的高硅 MCM-22 分子筛,杂晶 Kenyaite 和 ZSM-12 始终存在。但是降低温度到 135°C ,可以合成出 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100$ 、不含杂晶的、结晶度很高的 MCM-22 分子筛。而硅铝比为 120 的样品在开始阶段也能生成低结晶度的纯 MCM-22,但很快就有杂晶 Kenyaite 和 ZSM-12 生成。硅铝比为 200 的样品始终都有杂晶。随着硅铝比的提高,杂晶 ZSM-12 更容易生成。

采用变温晶化法和合成低硅铝比分子筛时一样,效果非常明显,尽管只降了 10°C ,硅铝比为 150 的纯 MCM-22 也可合成出来,只是结晶度低一些。这主要是降低了后半段晶化的速度,延长了转晶的时间。但是由于温度低晶化所需的时间也很长。

杂晶生成有一定的规律,静态以 Kenyaite 为主,动态以 ZSM-12 为主。随着硅铝比的提高和时间的延长,ZSM-12 逐渐增多。Cheng 等^[119]和刘子玉^[140]都认为铝是合成 MCM-22 必不可少的组分。Mochida^[138]等认为,溶液中的 HMI

表 3.12 温度对合成的影响

Table 3.12 The effect of the temperature on the synthesis of MCM-22

Sample	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	T / °C	time / d	products	relative crystallinity
I1 ^a	100	150	3.5	Kenyaite+ ZSM-12 (little) +MCM-22	
I2	100	150	4	Kenyaite+ ZSM-12+MCM-22	
I3 ^a	100	135	6	MCM-22	93
I4	100	135	6.5	MCM-22	91
I5 ^a	120	135	5	ZSM-12 (little) +MCM-22	82
I6	120	135	6	Kenyaite (little) + ZSM-12+MCM-22	76
I7 ^a	120	140 (2d) +130 (5d)	7	MCM-22	80
I8 ^a	150	135	8	Kenyaite (little) ZSM-12+MCM-22	73
I9	150	135	8	Kenyaite (little) ZSM-12+MCM-22	67
I10 ^a	150	140 (3d) +130 (6d)	10	MCM-22	70
I11 ^a	200	135	10	Kenyaite+ ZSM-12+MCM-22	
I12	200	135	10	Kenyaite (little) + ZSM-12+MCM-22	60
I13 ^a	200	140 (4d) +130 (9d)	13	Kenyaite (little) + ZSM-12+MCM-22	56

a. by an ultrasonic-assisted aging procedure

和 SiO_x-AlO_y 按 HMI/Al=1:1 的比例形成复合物种, 然后硅酸根阴离子围绕 HMI/Al 的复合物形成 10 元环孔道系统。似乎是铝和模板剂的偕同作用才能形成 MCM-22 分子筛。如果溶液中的铝含量很少, 在晶核形成的竞争期势必处于不利地位, 因此就容易转晶。

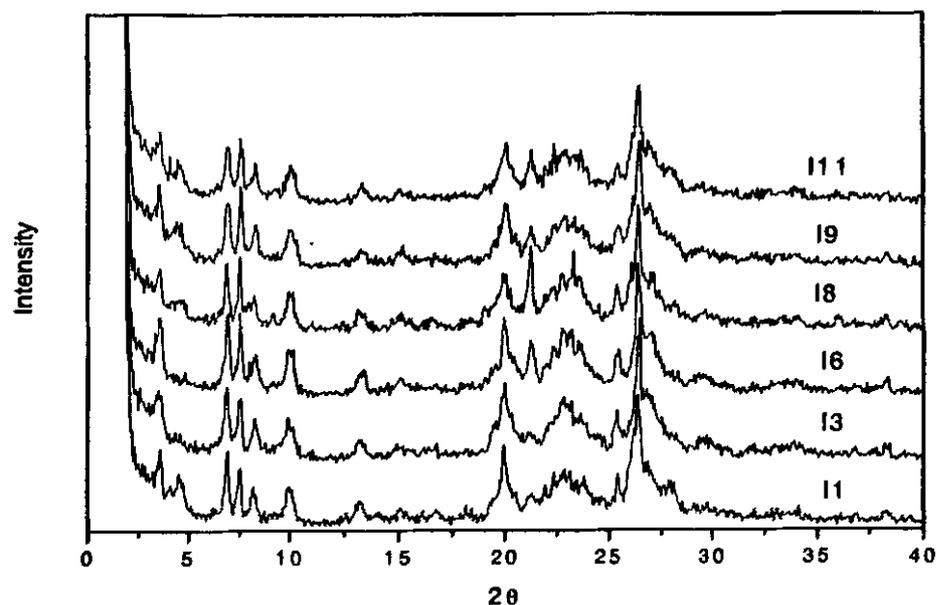


图 3.11 部分样品的 XRD 图
Fig 3.11 XRD patterns of some samples

制备 MCM-22 时生成的杂晶主要有五种: Kenyaite、ZSM-12(MTW)、ZSM-5(MFI)、MOR、ZSM-35(FER) 和石英^[118, 137], 从它们的骨架结构来考虑, 构成这些骨架的次级结构单元和 MCM-22 一样都是五元环, 如果在晶化前期溶液中硅铝物种相互连接先形成这些五元环的话, 那么随着反应的进行, 五元环会进一步以一定的连接方式在不同的条件下形成不同基本结构单元。而这几种分子筛最基本的差别也就是它们的结构单元不同, 在一定的水热合成条件下有可能某种五元环的连接方式稳定, 再加上这几种沸石有相同的五元环次级结构单元(这样转晶发生时不会涉及最小结构单元的断裂和重组, 只是五元环连接方式的改变), 故而很容易有这些杂晶生成。

另外, 超声对高硅铝比分子筛的合成有影响, 但是没有低硅铝比那样明显。

2.3.2 模板剂的影响

模板剂在反应体系中为沸石结构的生成起结构导向作用, 模板剂浓度对沸石晶核的形成非常重要, 它改变了体系的凝胶化学。刘冠华等^[188]在合成 Beta 沸石时提出了表面润湿法, 即硅源和铝源不形成凝胶, 仅是部分溶解的铝源与浓

度较高的模板剂首先在硅胶表面润湿形成晶核，然后进行晶化反应，这说明在晶化过程中，反应溶液中的模板剂浓度对沸石晶核的形成非常重要。

表 3.13 是模板剂用量变化时的合成结果，表中 HMI/SiO₂ 的变化范围是 0.2~0.6。其中样品的凝胶配比参数为：SiO₂/Al₂O₃=100，OH/SiO₂=0.1，H₂O/SiO₂=45，seed(ITQ-2(P))=1wt% of SiO₂，T=135℃，转速：40 转/分。

表 3.13 模板剂对合成的影响

Table 3.13 The effect of amount of HMI on the synthesis of MCM-22

run	R/ SiO ₂	time / d	products	relative crystallinity
J1 ^a	0.3	10	MCM-22	87%
J2	0.3	10	MCM-22	83%
J3 ^a	0.3	11	Kenyaite (little) +MCM-22	85%
J4 ^a	0.5	7	MCM-22	100%
J5	0.5	7	MCM-22	92%
J6 ^a	0.6	7	ZSM-12 (little) +MCM-22	100%
J7	0.6	7	ZSM-12 (little) +MCM-22	94%

a. by an ultrasonic-assisted aging procedure

模板剂低时，样品的结晶度低，而且再延长时间就会产生杂晶 Kenyaite，这是由于模板剂的有效浓度降低了。随模板剂用量的增加，结晶度逐渐增加。而模板剂高时又加速了 ZSM-12 产生。总之，高硅铝比 MCM-22 的合成所需的模板剂量比低硅铝比的大。

2.3.3 碱度和水硅比的影响

水硅比的主要影响是改变溶液的浓度，其中最主要的是碱的浓度，因此把它们放在一块讨论。碱度的影响本文只作了两个对比实验，因为合成高硅铝比分子筛本身的水硅比就大，如果碱硅比太低时碱度太小，合成时间太长，也容易转晶。

表 3.14 给出了实验结果。合成凝胶中：SiO₂/Al₂O₃=100，HMI/SiO₂=45，seed(ITQ-2(P))=1wt% of SiO₂，T=135℃，转速：40 转/分。

表中结果表明，水硅比在 30—60 之间都可以合成出高硅 MCM-22 分子筛。随着水硅比的提高，水硅比为 60 的样品结晶度低一些。另外，碱度提高也可以合成出所需的产物，这点和静态晶化差别很大，动态合成所需的水硅比和碱度

表 3.14 碱度和水硅比对合成的影响

Table 3.14 The effect of OH/SiO₂ and H₂O/SiO₂ on the synthesis of MCM-22

run	OH/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	time / d	products	relative crystallinity
K1 ^a	0.1	30	4	MCM-22	92%
K2	0.1	30	4.5	MCM-22	86%
K3 ^a	0.1	45	7	MCM-22	92%
K4	0.1	45	7	MCM-22	90%
K5 ^a	0.1	60	8	MCM-22	87%
K6	0.1	60	9	MCM-22	85%
K7 ^a	0.16	45	4.5	MCM-22	93%
K8	0.16	45	4.5	MCM-22	90%

a. by an ultrasonic-assisted aging procedure

的范围很宽，因此动态合成好操作。这是动态合成时体系中各组分的浓度均匀一致的结果。

2.3.4 晶化时间的影响

表 3.15 给出了晶化时间对产物组成的影响。其中： $\text{HMI/SiO}_2 = 45$ ， $\text{OH/SiO}_2 = 0.1$ ， $\text{seed(ITQ-2(P))} = 1\text{wt\% of SiO}_2$ ，转速：40 转/分。在超声条件下合成。部分样品的 XRD 谱图见图 3.12。

实验结果表明，动态晶化的可合成时间段比静态的长， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ 的样品的可合成时间段达 4.5 天，而随着硅铝比的提高可合成时间段越来越短。超过可合成时间段只有 Kenyaite 和 ZSM-12 杂晶生成。随着晶化时间的延长 ZSM-12 的含量越来越高。

综合考虑各种因素的影响，动态条件下合成高硅 MCM-22 分子筛的凝胶组成为： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100\sim 150$ ， $\text{HMI/SiO}_2 = 0.3\sim 0.5$ ， $\text{OH/SiO}_2 = 0.1\sim 0.15$ ， $\text{H}_2\text{O/SiO}_2 = 30\sim 60$ ， $\text{seed} = 1\text{wt\% of SiO}_2$ ， $\text{seed(ITQ-2(P))} = 1\text{wt\% of SiO}_2$ 。合成条件采用超声变温的办法。

表 3.15 晶化时间对产物组成的影响

Table 3.15 The effect of the time on the synthesis of MCM-22

run	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/SiO ₂	temperature	time / d	products
L ₁	100	30	135	2-5.5	MCM-22
L ₂	100	30	135	>5.5	Kenyaite (little) + ZSM-12+MCM-22
L ₃	100	45	135	3.5-8	MCM-22
L ₄	100	45	135	>8	Kenyaite (little) + ZSM-12+MCM-22
L ₅	120	45	140 (2d)+130	6-8	MCM-22
L ₆	120	45	140 (2d)+130	>8	ZSM-12+ MCM-22
L ₇	150	45	140 (2d)+130	8-9.5	MCM-22
L ₈	150	45	140 (3d)+130	>9.5	ZSM-12+ MCM-22
L ₉	200	45	135	9-14	Kenyaite+ ZSM-12+MCM-22
L ₁₀ ^a	200	45	135	9-14	ZSM-12

a. without an ultrasonic-assisted aging procedure

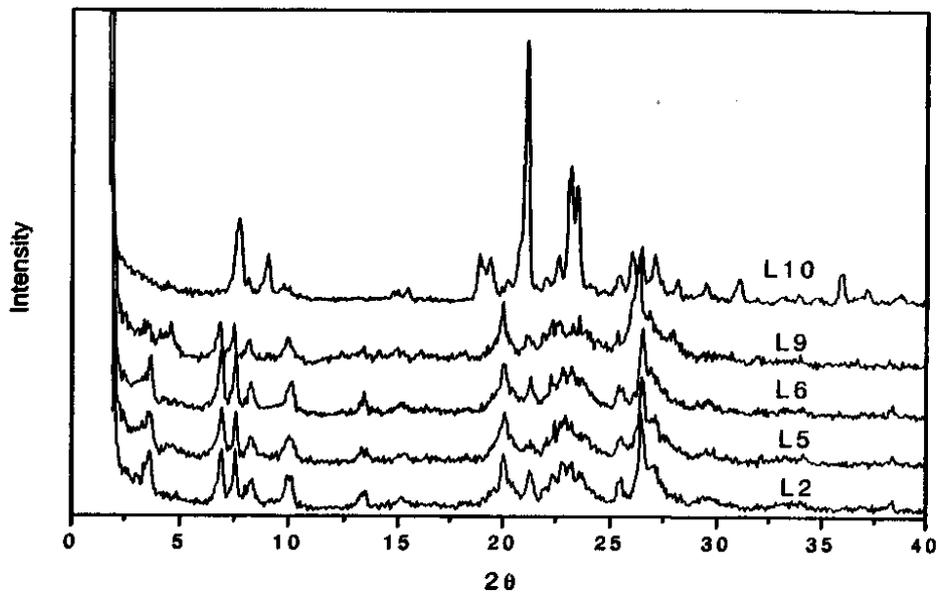


图 3.12 部分样品的 XRD 图
Fig 3.12 XRD patterns of some samples

2.4 样品的形貌变化

不同凝胶硅铝比在不同条件下合成样品的形貌见图 3.13

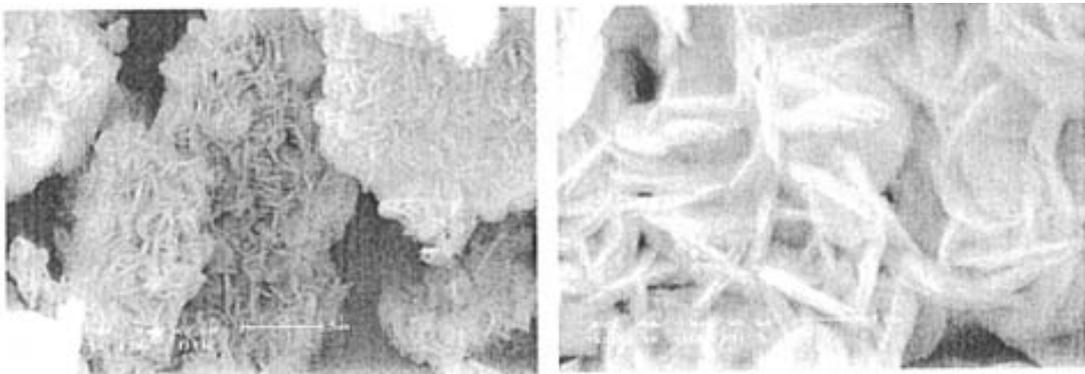
我们把动态条件下合成的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$ 的样品也给出是为了和静态比较。从图可以看出，动态条件下合成的样品不超声时由 $2\mu\text{m}$ 左右的薄片和少量园饼组成，其中薄片又由许多更薄的薄片组成。而超声条件下动态合成的样品，由非常均匀且分散开的直径在 $1.5\mu\text{m}$ 左右的薄片组成，每个薄片同样由更薄的薄片组成。和静态一样，超声合成的样品比不超声时小 $0.5\mu\text{m}$ ，但是动态明显比静态合成的样品颗粒小。

对于 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100$ 的样品，动态条件下超声和不超声合成的样品几乎没有差别，都是由分散开的大小在 $0.7\mu\text{m}$ 的薄片组成，说明超声对高硅 MCM-22 的形貌没有影响。另外还给出了杂晶 ZSM-12 的形貌，它由薄片团聚成球形，大小在 $2\mu\text{m}$ 左右。

样品的红外光谱和 N_2 吸附表征结果见后两章。



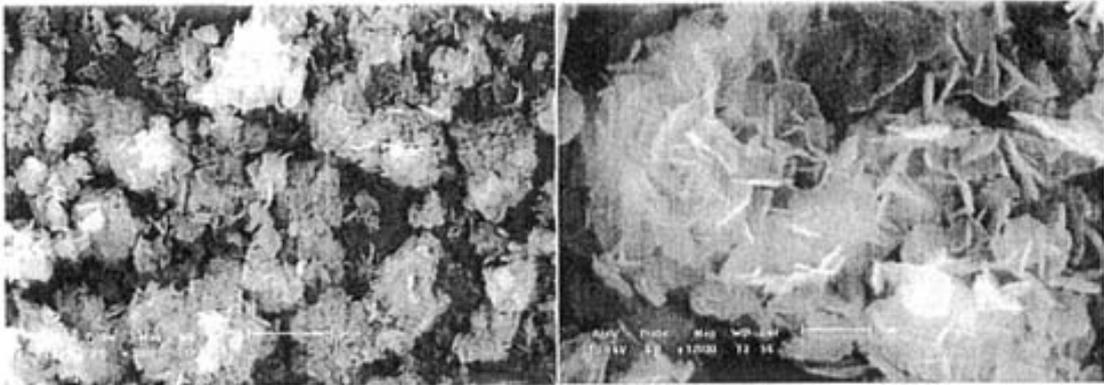
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, stirring synthesis



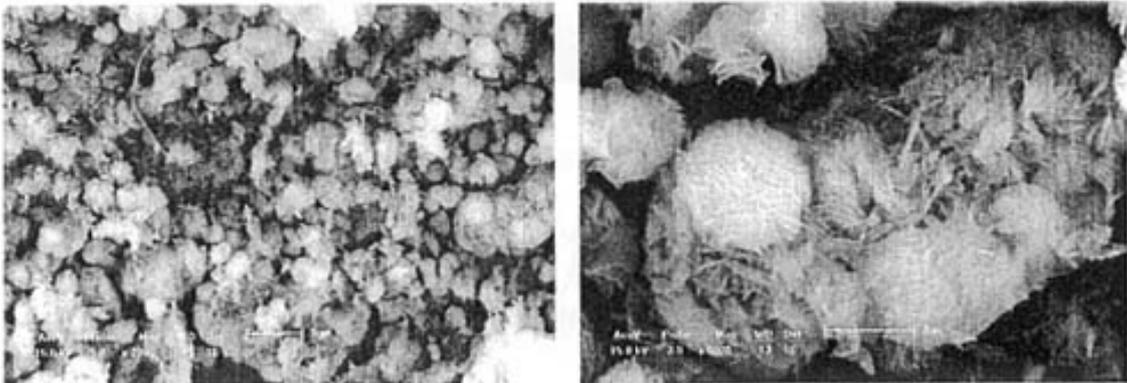
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, stirring, and ultrasound synthesis



$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100$, string and ultrasound synthesis



$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100$, stirring synthesis



ZSM-12

图 3.13 MCM-22 和 ZSM-12 分子筛的形貌

Fig 3.13 SEM photographs of MCM-22 and ZSM-12 samples

第三节 结论

1. 静态条件下低硅 MCM-22 分子筛在模硅比、水硅比很低时即可合成出来，而且不含杂晶。超声老化对合成 MCM-22 分子筛有明显的促进作用。特别是在静态条件下，此成胶方法可明显提高 MCM-22 的晶化速度，缩短晶化时间，降低模板剂用量。
2. 晶种的分散度愈大，晶化速度愈快，晶化速度与晶种的表面积有关；少量晶种的加入显著缩短晶化诱导期，提高晶化速度，说明成核是速度决定步骤。晶种活性大小顺序为：合成母液 \approx IPQ-2(P) $>$ MCM-22(P) $>$ MCM-22 $>$ 无晶种
3. 静态条件下影响高硅 MCM-22 分子筛合成的最主要因素是温度和碱度。温度高、碱度大时晶化速度太快，以致于很快向下一个热力学更稳定的晶相转化或直接生成杂晶。静态条件下合成高硅 MCM-22 分子筛应该遵循“先快后慢”（快速成核慢速生长）的合成原则，即设法提高晶核的形成速度，降低后半段的晶化速度。据此采取先高后低的变温晶化法，并在后半段把反应釜颠倒过来减小因模板剂浓度梯度造成影响的办法在 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_{3\text{gel}}=100$ 的体系中成功地合成出了的高硅 MCM-22 分子筛。为了减少杂晶的形成机会，溶液的碱度不能太高。适当提高模板剂的浓度并采用超声老化促进晶核的形成，缩短晶化诱导期。
3. 对于高硅 MCM-22 分子筛，动态晶化条件下在高温 150°C 时合成不出纯的高硅 MCM-22 分子筛，低温条件有利于高硅铝比纯 MCM-22 分子筛的合成。采取变温晶化法在 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_{3\text{gel}}=150$ 的体系中成功地合成出了纯的高硅 MCM-22 分子筛。动态晶化的可合成时间段比静态的长，动态合成所需的水硅比和碱度的范围较宽，结晶度较大。
4. 杂晶的形成规律

静态条件下 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ 时，随着晶化时间的延长或碱度的增大会有杂晶 MCM-49，模硅比提高或碱度降低会生成杂晶 ZSM-5。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$ 时随着模硅比提高、水硅比降低、晶化时间的延长或碱度的增大大会生成 Kenyaite 和 ZSM-5 杂晶。对于高硅 MCM-22 分子筛，水硅比增大、模硅比大、温度高易生成 Kenyaite 杂晶，水硅比降低、碱度增大易生成 ZSM-12 杂晶。

动态条件下合成高硅 MCM-22 分子筛时总的规律是：温度越高、模硅比越高、晶化时间越长、水硅比越小、硅铝比越大越易形成 ZSM-12 杂晶。反

之易形成 kenyaite 杂晶。

对于高硅 MCM-22 分子筛，静态易形成 Kenyaite 杂晶，动态易形成 ZSM-12 杂晶。

5. 合成高硅 MCM-22 分子筛的最佳配比

静态条件下合成高硅 MCM-22 分子筛 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80\sim 100$) 的凝胶组成： $\text{HMI}/\text{SiO}_2=0.3\sim 0.5$, $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=30\sim 45$, $\text{seed}(\text{ITQ-2(P)})=1\text{wt}\%$ of SiO_2 (合成母液作晶种时，体积比占合成液的 5%)

动态条件下合成高硅 MCM-22 分子筛 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100\sim 150$) 的凝胶组成： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100\sim 150$ ， $\text{HMI}/\text{SiO}_2=0.3\sim 0.5$ ， $\text{OH}/\text{SiO}_2=0.1\sim 0.15$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=30\sim 60$ ， $\text{seed}=1\text{wt}\%$ of SiO_2 ， $\text{seed}(\text{ITQ-2(P)})=1\text{wt}\%$ of SiO_2 。(合成母液作晶种时，体积比占合成液的 5%)，动态条件下也采用先高后低的变温晶化法。

6. 动态条件下合成样品的颗粒比静态条件下小，超声合成颗粒比不超声的小。超声老化成胶改变了 MCM-22 分子筛的形貌，得到的样品为薄片状。超声对动态合成高硅铝比 MCM-22 分子筛的形貌没有影响。超声老化不影响晶化机理，杂晶形成的规律不变。

第四章 ITQ-2 分子筛的合成

加氢裂化催化剂的一个重要开发方向就是开发高中油型的加氢裂化催化剂,以实现最大量生产优质中间馏分油的目的。中间馏分油型加氢裂化催化剂必须强化一次裂化,减少二次裂化。在重油催化裂化过程中,目前使用的分子筛催化剂主要是Y型分子筛,由于Y型分子筛孔径单一、酸性强,为此需要进行水蒸气脱铝以降低酸量和产生二次孔以防止二次裂化的发生,可是中间馏分产品在通过微孔时不可避免地要发生二次裂解。另外,USY的外表面积不高,影响了活性位的可接近性。油气分子难以从分子筛晶粒的外表面扩散至孔道中,与其中的酸性中心接触,只能吸附在分子筛晶粒外表面进行裂化反应,因此分子筛晶粒外表面积的大小直接影响着重油大分子的裂化程度。加氢活性组分Mo和W在USY中分散也不均匀,大部分Mo、W位于分子筛外表面,只有少量进入分子筛的孔道内,拉大了加氢位和酸性位的距离。

ITQ-2 分子筛是从层状的 MCM-22 前驱体膨胀、剥离制备的,仅有 MCM-22 分子筛的单层结构,因此也叫全表面分子筛。其外比表面积很大 ($S_{\text{外}} > 700 \text{m}^2/\text{g}$ ^[92, 99, 176, 189], $S_{\text{外}}/S_{\text{内}}$ 高达 5—13^[177, 189])。由于 ITQ-2 分子筛全是由外表面组成,其活性位的可接近性大大增强,同时中间产物的扩散也更容易。而且它的酸性比 USY 分子筛弱^[179]而中强酸占的比例很大(总酸量和 MCM-22 相近,但中强酸比 MCM-22 大三倍)^[92, 99]。另外,ITQ-2 分子筛本身既有 12MR 开口的杯形空腔,也有 10MR 的直孔道,同时不同的 ITQ-2 层之间或单层卷曲又可形成介孔(看图 4.1),因此具有多级孔道体系的特征。全表面分子筛使金属负载量更大而且加氢活性组分 Mo 和 W 在表面能够均匀分布,从而实现两种功能活性中心的匹配,这符合多产中间馏分油对强加氢功能的金属组分(Ni/Mo)与中等裂化活性的酸性载体之间匹配的要求。由于反应主要在外表面进行,有利于一次裂解产物的扩散,防止二次裂化的发生,催化剂不易失活,寿命长。因此,在以生产优质中间馏分油为目的的石油裂解催化反应中 ITQ-2 分子筛具有很大的应用前景。Martínez 等^[158]的实验结果表明,与 MCM-22、MCM-36 分子筛相比,ITQ-2 的真空瓦斯油裂化活性显著提高,液体产率上升,气体、焦炭产率下降。

ITQ-2 是从层状前驱体 MCM-22(P) 剥离制备的,制备方法上没有大的改

进，基本都是先用十六烷基三甲基溴化铵把 MCM-22(P) 的层先撑开，然后再经过超声处理分散为一个个单层结构。膨胀也可以用十二烷基三甲基溴化铵或十烷基三甲基溴化铵，但膨胀效果都没有十六烷基三甲基溴化铵好。

对 ITQ-2 分子筛的制备，目前都是按照 Corma^[90]的方法合成的。该方法在膨胀前驱体 MCM-22(P) 时用了大量的十六烷基三甲基溴化铵(5.4g前驱体需要105g 29%的十六烷基三甲基溴化铵溶液)和四丙基氢氧化铵，造成成本太高，因而也限制了它的应用。另外，膨胀和随后的剥离条件控制不当也会对剥离程度和产品收率产生很大的影响。Corma^[99, 190]等指出，理论上 0.03 μm 厚的 MCM-22(P) 完全剥离后能产生 8—10 个 ITQ-2 单层，由此计算产生的 ITQ-2 的外表面积要比焙烧后生成的 MCM-22 的外表面增大 8—10 倍，ITQ-2 外表面 12MR “CUP”的体积增大 8倍，ITQ-2 外表面的 Brönsted 酸增大 4—6 倍。但实际上剥离后面积往往达不到这么大，可能是 MCM-22(P) 没有完全剥离开或剥离开后部分单层叠加在了一起(见图4.1)或单层卷曲等原因。本章内容就是根据无机层状化合物的插层膨胀原理，分析影响插层膨胀的原因，并对膨胀的前驱体 MCM-22(P) 的剥离技术进行研究，找出由 MCM-22(P) 制备 ITQ-2 的最佳条件。

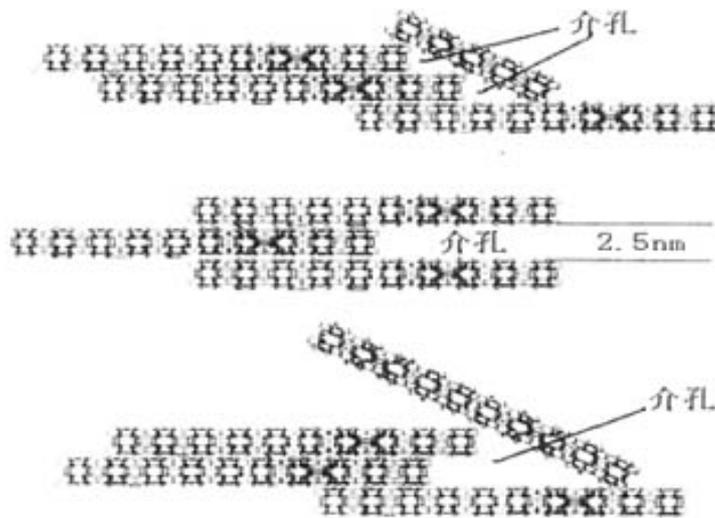


图 4.1 ITQ-2 分子筛中的介孔
Fig4.1 Mesoporous in ITQ-2

第一节 实验部分

1.1 层状前驱体 MCM-22(P)的制备

采用超声老化合成方法分别制备出具有不同硅铝比的 MCM-22(P)，其中低硅铝比的 MCM-22(P) 采用静态法合成，合成步骤：在剧烈搅拌的条件下，将 NaOH 和铝源先后溶解于蒸馏水中，然后加入工业柱层硅胶和晶种，初始凝胶超声老化 1h。老化结束后冷却至室温，加入六亚甲基亚胺 (HMI)，继续搅拌至均匀，将凝胶转移到不锈钢高压釜中，在 150℃ 温度下晶化至指定时间。晶化结束后，将产物洗涤至中性。制备的 MCM-22(P) 样品可以不干燥，湿饼保存（含水大约 75%），也可在 70℃ 下干燥 12h，得 MCM-22(P) 粉末。

两个低硅 MCM-22(P) 的凝胶配比参数为：

(1). $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$, $\text{OH}/\text{SiO}_2=0.1$, $\text{HMI}/\text{SiO}_2=0.1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=15$, seed (ITQ-2(P)) = 1wt% of SiO_2 , 晶化时间: 2.5d。

(2). $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{OH}/\text{SiO}_2=0.1$, $\text{HMI}/\text{SiO}_2=0.2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=20$, seed (ITQ-2(P)) = 1wt% of SiO_2 , 晶化时间: 3d。

高硅 MCM-22(P) 的合成采用动态法，凝胶配比参数为：

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100$, $\text{OH}/\text{SiO}_2=0.1$, $\text{HMI}/\text{SiO}_2=0.5$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=45$, seed (ITQ-2(P)) = 1wt% of SiO_2 , 晶化时间: 7d, $T=135^\circ\text{C}$, 转速为 40rph。

老化时使用的超声波频率为 40KHz, 超声功率 50W。

1.2 膨胀前驱体的制备

将制备的 MCM-22(P) 湿饼或干粉转移至三颈烧瓶中，按一定比例分别加入长链有机铵盐化合物与烷基铵氢氧化物的水溶液，在一定的温度下回流一定的时间即得膨胀的层状前驱体溶液。

1.3 超声剥离

将上述制备的膨胀前驱体溶液置于超声仪中，在一定的功率下超声到指定的时间，然后用 6mol/L 的盐酸调至 pH 为 2 左右，过滤、洗涤、焙烧即得 ITQ-2 分子筛。

1.4 氢型 ITQ-2 的制备

将样品与 1M 硝酸铵溶液按固液比 1/10(g/ml) 放入锥形瓶, 在 80℃ 下进行交换 2h 后, 离心分离后, 在相同条件下继续进行交换, 经过三次离子交换后, 过滤、洗涤、干燥、空气氛下由室温程序升温至 500℃ (升温速率为 5℃/分钟) 焙烧 3h 即得到氢型 ITQ-2 沸石。

第二节 结果与讨论

2.1 层状前驱体的插层膨胀

MCM-22(P) 属于层状硅铝酸盐, 是一类二维结构的层板带负电荷的层状材料。因此它和层状无机化合物例如黏土、层状铈酸盐、钛酸盐^[191]和锰酸盐^[192, 193]、磷酸盐以及层状氢氧化物等有相似的性质, 处于同一层板上的原子之间的相互作用力比分布于不同层板上的各原子之间的相互作用力要强。同一平面内原子之间的作用力是共价键, 而相邻的层板间的原子是以较弱的分子间作用力、静电引力和氢键相连, 层板之间全部或部分由离子或溶剂化离子或模板剂填充, 以平衡电荷, 保持整个化合物电中性, 所以, 单一的层可以看成是一个巨大的平面分子, 而层状化合物则可以看成是这些巨大的分子相互叠加而形成的。

由于无机层状化合物的层间作用力比较弱, 因此一些分子或离子等客体可以通过插层反应进入层间。无机层状化合物主客体组装化学反应类型主要有: 离子交换反应(ion-exchange)、嵌入反应(intercalation)、剥离反应(exfoliation)和柱撑反应(pillaring)^[194]等。

其中离子交换法常用于层板带电荷的层状化合物, 对于层板带负电荷的层状化合物一般是通过在层间插入有机铵阳离子(主要是 TMA⁺、TEA⁺、TPA⁺和 TBA⁺)使层间距增大。这类插层反应的动力是离子交换, 层状化合物经离子交换以后, 层间距会随着层内离子尺寸大小的改变而改变。因此, 通过选择适当的交换离子, 可以实现对层状化合物层间距的有效调控^[195]。

2.1.1 插层膨胀条件的影响

2.1.1.1 插层时间的影响

用长链有机铵插层是一个离子交换过程, 这种离子交换过程是通过长链有机铵由外到里逐步扩散实现的, 而且长链有机铵离子的体积较大, 因此插层时

间是影响层间距的一个重要因素。

表 4.1 给出了插层时间与层间距的关系。插层体系的配比参数同 Corma^[90]文献: MCM-22(P) 湿饼/十六烷基三甲基溴化铵(CTMABr, wt 29%)/四丙基氢氧化铵(TPAOH, wt 40%)=27/105/33, 其中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=46.11$, $T=80^\circ\text{C}$ 。图 4.2 为样品 A1-A4 的 XRD 谱图。

表中结果可知, 用 CTMABr 作为插层剂, 插层速度非常快, 在 0.5h 层间距就达到 46.7\AA , 而后随着时间的延长层间距逐渐增大, 但是变化幅度不大, 反应 14h 后层间距基本不在变化, 层间距达 53.5\AA 。

表 4.1 插层时间与层间距的关系

Table 4.1 Relation between the time of intercalation and interlayer distances of samples

Sample	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
t/h	0.5	1	2	6	10	14	16
interlayer distances	37.09	37.09	50.73	51.02	52.23	53.50	53.50
/ \AA	46.7	47.97					

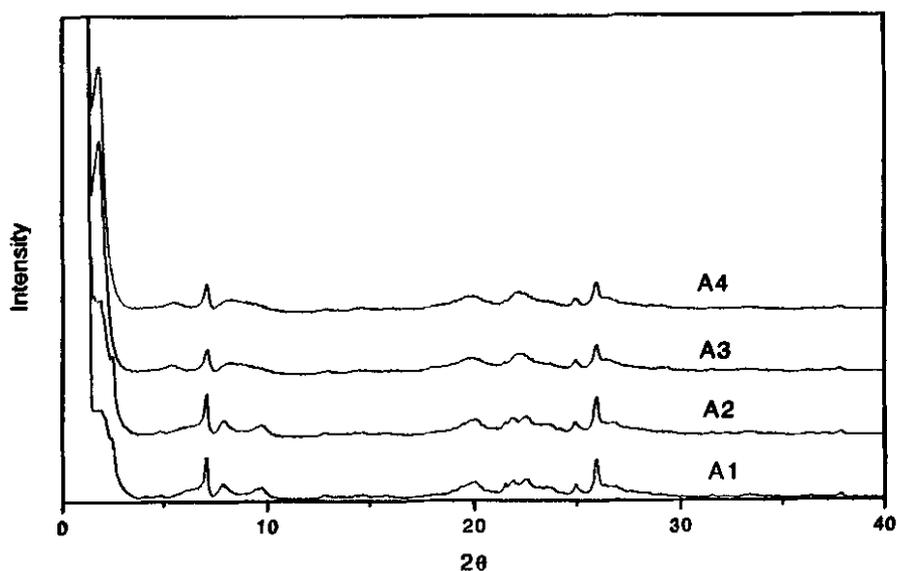


图 4.2 A1-A4 的 XRD 图
Fig 4.2 XRD patterns of A1-A4

从 XRD 谱图可以看出, 样品 A1 和 A2 在 $2\theta=2.38^\circ$ 处还有一个 $d=37.09 \text{ \AA}$ 的峰出现, 说明这两个样品有两个层间距同时存在。

天然粘土是最容易发生膨胀的层状化合物^[196]。此类化合物在水中即可出现溶胀-剥离现象, 这主要是因为表面电荷密度低的缘故。而其它表面电荷密度较高的层状化合物的剥离过程一般较难实现, 需在层间引入大分子强碱(常用四丁基铵离子, tetrabutylammonium TBA^+)才能使之剥离^[191, 192, 197]。对于 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=46.11$ 的 MCM-22(P), 其表面的电荷密度是比较大的, 层板和模板剂之间的静电引力较大, 除此之外还有范德华力及氢键(在 MCM-22(P) 的层间, 氢键对保持层的有序堆积起主要作用), 因此, 直接用 CTMA^+ 插层是困难的。如果事先将主体化合物的层间距撑开一些, 然后再将较大的客体分子与原来的层间分子交换, 就可以减弱原来的主体层间的作用力, 即预撑法。

在对层状前驱体 MCM-22(P) 的插层膨胀时, 四元铵有机碱 TPAOH 的插层能力非常强, 因此它先进入 MCM-22(P) 的层间把层撑开一些以减弱有机阳离子与层板的静电作用, 同时破坏氢键, 再加上有机铵阳离子之间产生的强的排斥力使随后的 CTMA^+ 插层更容易。但是 CTMA^+ 插层不会同时发生在整个层间区域, 首先在层状化合物的边缘进行, 再向层间深入, 如图 4.3。因此短时间内得到的是较大和较小的层间距共存的层状嵌入中间态。在这种情况下, 存在一个因 CTMA^+ 的嵌入而被膨胀的边缘部位区域和嵌入内部的 TPA^+ 区域之间的“相界线”, 随着嵌入过程的不断进行, 这一界线逐渐向中心部分移动。这种膨胀方式所需的能量要比 CTMA^+ 直接插层所需的能量要少, 因为分子越大由于立体阻碍效应, 插层越困难, 所需的能量越高。

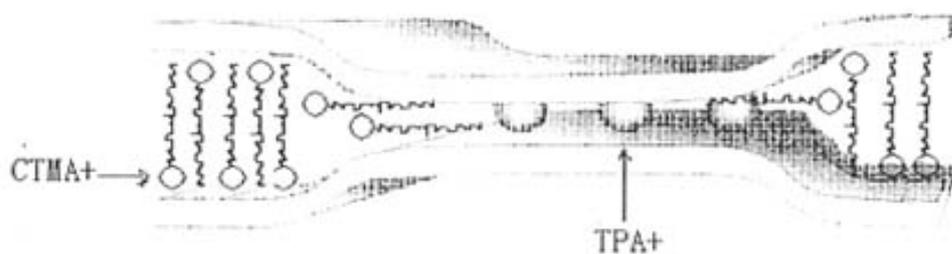


图4.2 较大的客体分子嵌入层状化合物层间时, 先交换位于层板边缘处的层间离子

由于得到大小两个层间距共存的层状结构，因此在 XRD 图上表现为两个低角度峰，其中 $d=37.09 \text{ \AA}$ 的峰对应的应该是 TPA^+ 和平趟着的 CTMA^+ 插层的较小层间距的峰， $d > 46 \text{ \AA}$ 的峰对应的是已经完全撑开或边缘部位被撑开的较大层间距的峰。

根据插层离子的大小可以分析层间距的大小。 TPA^+ 的直径大约在 10 \AA ^[193]，由于 TPA^+ 的极性大，它会以水合离子的形式进入层间，MCM-22(P) 的单层厚度为 25 \AA ，这样 TPA^+ 的插层就形成大小在 37 \AA 左右的层间距。 CTMA^+ 的链长为 21.5 \AA ^[198]，加上单层厚度 25 \AA ， CTMA^+ 的插层就形成大于 45 \AA 的层间距。

另外，在样品 A1 和 A2 的 XRD 图中，在 $2\theta=7.5-10^\circ$ 和 $2\theta=20-26^\circ$ 之间的峰和没有膨胀前的 MCM-22(P) 的峰相似，只是峰强度低，说明还有一些前驱体 MCM-22(P) 没有膨胀。但两个小时以后就变成一个平滑的宽化峰，而且没有 $d=37.09 \text{ \AA}$ 的峰出现，说明此时 CTMA^+ 已经进入整个层的内部。

2.1.1.2 溶液 pH 值的影响

实验发现，溶液的 pH 值对 CTMA^+ 的插层反应有很大影响。表 4.2 给出了溶液 pH 值的影响结果。插层体系的配比参数：MCM-22(P) 湿饼/十六烷基三甲基溴化铵(CTMABr , wt 29%)/ $\text{H}_2\text{O}=27/105/20$ ，其中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=46.11$ ， $T=80^\circ\text{C}$ ， $t=16\text{h}$ 。图 4.4 为样品的 XRD 谱图。其中样品 B1 直接用 NaOH 溶液调节 pH 值，其它样品用 TPAOH (wt 40%) 调节 pH。

从 XRD 图可以看出，当溶液的 $\text{pH}=9$ 时 MCM-22(P) 根本就没有变化，说明 CTMA^+ 根本就没有插层。当溶液的 pH 升为 10 和 11 时，只有层间距 $d=37 \text{ \AA}$ 左右的峰出现，说明 TPA^+ 插层了，但是 CTMA^+ 仍没有插层。当 $\text{pH}=12$ 时，相应于 $d=50.44 \text{ \AA}$ 的低角度峰 $2\theta=1.75^\circ$ 出现，同时 $d=37 \text{ \AA}$ 左右的

表 4.2 pH 值对插层膨胀的影响

Table 4.2 The effect of pH on the intercalation swelling

Sample	B1	B2	B3	B4	B5	B6
pH	9	10	11	12	13.5	14.5
interlayer distances / \AA		37.56	36.93	50.44	53.497	Garronite

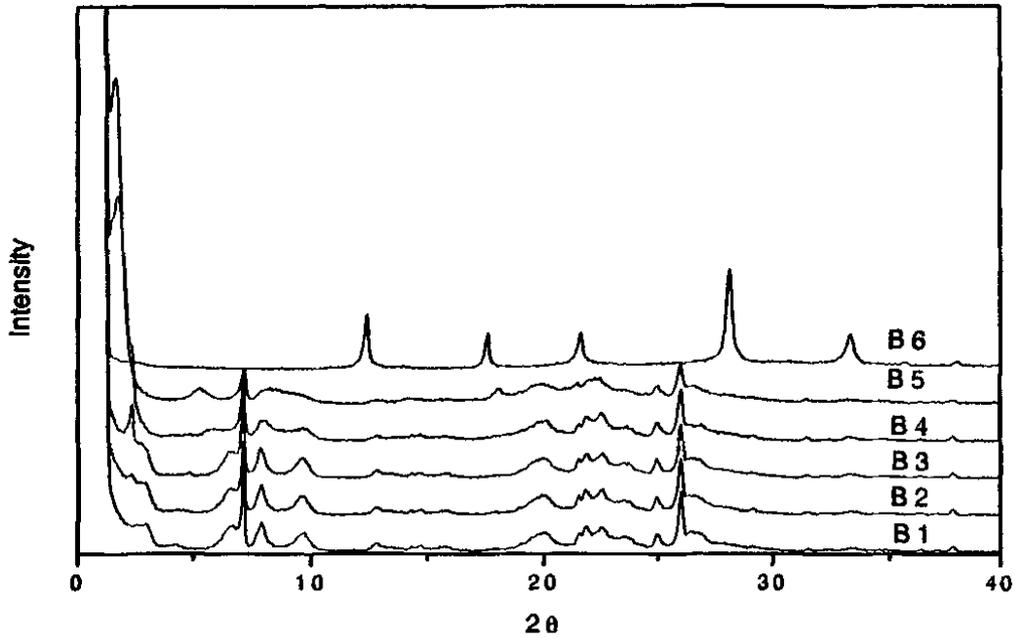


图 4.4 样品的 XRD 谱图
Fig 4.4 XRD patterns of samples

峰变得很不明显，说明在这个 pH 值下插层反应已经进行得很彻底了。pH=13.5 的峰最好。pH 值再增大到 14.5 时则转晶生成 GIS 型的 Na-P₁ 分子筛。因此得出结论：用 CTMABr 作为插层剂的最佳 pH 值为 12.5—13.5。

离子插层进入层间的动力是由于层板表面带有电荷，层表面的电荷密度越大、插层离子的价态越高插层越容易。而 pH 值越大，层表面的电荷密度就越高，而且 CTMA⁺ 受 Br⁻ 的束缚就越小，因此插层就越容易。

2.1.1.3 温度的影响

表 4.3 给出了温度对膨胀的影响结果。插层体系的配比参数为：MCM-22(P) 湿饼/十六烷基三甲基溴化铵(CTMABr, wt 29%)/四丙基氢氧化铵(TPAOH, wt 40%)=27/105/33，其中 SiO₂/Al₂O₃=46.11。

表中结果表明，温度越低插层膨胀速度越慢，40℃ 时反应一天还没有完全撑开，而 120℃ 时只需一个小时就可撑开。

表4.3 温度对膨胀的影响

Table .4.3 The effect of temperature on swelling

Sample	C1	C2	C3	C4	C5
T / °C	40	60	80	100	120
t / h	24	12	6	3	1
interlayer distances / Å	36.93	47.97	51.02	51.92	50.73

层状化合物的嵌入过程包括两部分，层间原有化学键的断裂以及层间原有作用力的消除和嵌入的客体分子与主体层板之间新作用力的生成。有些层状化合物层间作用力不是很强，因此使层状化合物层间距增大时，一开始时不需要注入太多的能量，而且客体分子的嵌入过程会发生在化合物的整个层间区域，比如粘土；对于层间作用力较大的层状MCM-22(P)，特别是嵌入较大的客体分子CTMA⁺进入层间而导致层间距的增大时，这一过程常需要补充一定的能量。随着能量的注入，层状化合物的层间区域逐渐被打开。因此温度对插层有影响，温度越高膨胀就越快。

2.1.1.4 膨胀剂浓度的影响

膨胀剂通过离子交换进入层间，膨胀剂必须具有一定浓度才能充分交换。表 4.4 是膨胀剂浓度对膨胀的影响结果。SiO₂/Al₂O₃=124.68，膨胀温度：80℃，时间：16h。图 4.5 是膨胀产物的 XRD 谱图。

D1 是按照 Corma^[90] 的配方得到的结果，D2-D6 是膨胀剂的浓度在 Corma 的配方的基础上按一定比例减小得到的结果。从产物的 XRD 图可以看出，即使膨胀剂的浓度降为 Corma 配比的三分之一也能得到完全膨胀的产物。降到六分之一和十分之一也能得到很好的膨胀产物，但是还有不太明显的 $d=37 \text{ \AA}$ 左右的峰出现，说明 CTMABr 的量太少了，不足以把所有的层都撑开，部分层间区域由 TPAOH 来撑开。

另外，按 D6 配制的溶液的 pH 值只有 10.5，这么低的 pH 值也能把层撑开，这个结果似乎和前面的 B3 (pH=11) 的结果有矛盾。在 B2、B3 的实验中，尽管溶液的 pH=11，但是 CTMABr 的加入量很大，溶液中CTMA⁺ 和 Br⁻ 结

合形成的离子对更稳定，减弱了 CTMA^+ 的离子交换的能力，这个和插层剂都用四元铵有机碱而不用有机盐一个道理。

表4.4 膨胀剂浓度对膨胀的影响

Table 4.4 The effect of the concentration of swelling agent on interlayer distances

Sample	MCM-22(P)/CTMABr/TPAOH/H ₂ O	interlayer distances / Å
D1 ^b	1/5/5.5/16	53.82
D2	1/3.8/4.12/16	49.31
D3	1/2.5/2.75/16	48.50
D4	1/1.7/1.83/16	47.71
D5	1/0.83/0.92/16	49.59
D6	1/0.5/0.55/16	50.44

- a. MCM-22(P) 是 60°C 干燥的粉末，D2-D6 配比中 CTMABr 和 TPAOH 的量分别是 D1 的 3/4、1/2、1/3、1/6、1/10
- b. D1 的配比和 Corma 的配比相同

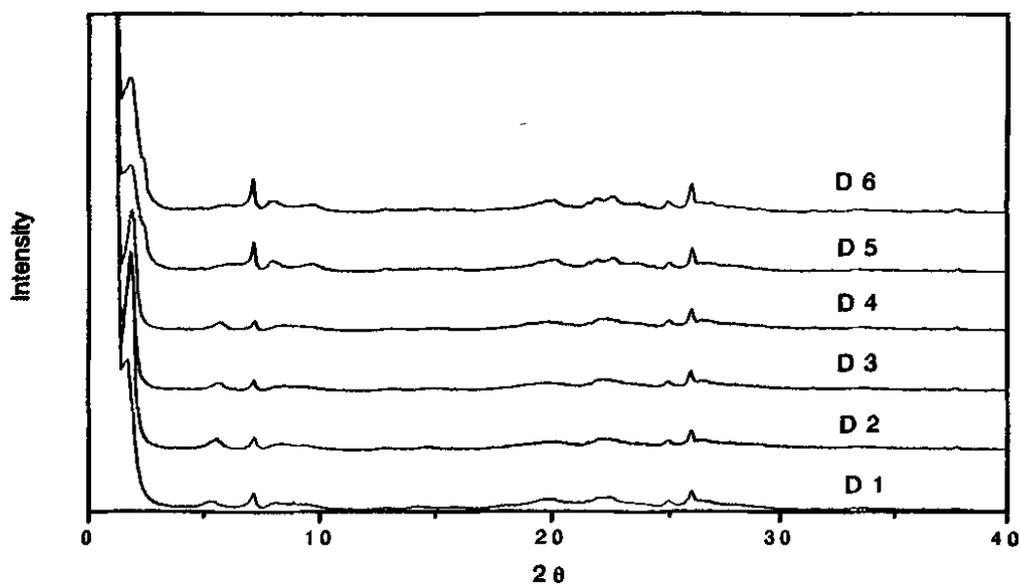


图 4.5 样品的 XRD 谱图
Fig 4.5 XRD patterns of samples

MCM-22(P) 的插层膨胀和一般的无机层状物不一样, 层状铈酸盐、钛酸盐和锰酸盐、磷酸盐以及层状氢氧化物等它们的一个单层只有零点几个纳米, 用有机碱插层膨胀时可以是短程膨胀也可以产生长程膨胀 (渗透膨胀), 当插层剂的浓度很大时产生渗透膨胀^[192,193,199]。而 MCM-22(P) 的单层厚度为 2.5nm, 且用长链 CTMABr 膨胀时层间距大于 2nm, 属于长程膨胀但不具有渗透膨胀的性质, 即使 CTMABr 的浓度很大也不会产生渗透膨胀。CTMABr 浓度的大小对膨胀性质好像没有影响, 没有插层区、剥离区和渗透膨胀区的界限。

TPAOH 的用量与产品的收率有很大的关系, 如果 TPAOH 的用量大, 溶液的碱性强会使前驱体 MCM-22(P) 严重脱硅, 造成膨胀后的产物的硅铝比降低, 同时产率也大幅度降低。Frontera^[200] 的实验结果显示, 插层膨胀时由于强碱溶解而脱硅, SiO₂/Al₂O₃ 分别由原来凝胶的 40 和 100 变为膨胀后的 17 和 23.8, 膨胀后的产率分别为 55% 和 22%, 即硅铝比越高膨胀后的收率越低 (他的膨胀体系原料配比为 MCM-22(P)/CTMABr/TPAOH/H₂O = 1/5.6/2.4/21.5, 溶液的 pH 值用 NaOH 溶液调至 12.5)。而本文采取同时降低 CTMABr 和 TPAOH 的浓度 (降低为 Corma 的 1/5), 由于碱度大大降低, 膨胀后得到的产品收率达 87%, 产品的硅铝比由凝胶的 100 降为 98.36, 即基本没有改变, 这是一个很大的改进。

2.1.1.5 MCM-22(P) 的硅铝比的影响

对层状硅铝酸盐, 插层膨胀的程度与硅铝酸盐层表面的电荷密度密切相关, 电荷密度高 (4.2 unit/nm²) 膨胀程度低, 因静电引力大; 电荷密度低 (2.2—1.0 unit/nm²) 膨胀越容易, 并且电荷密度低时可以产生长程膨胀^[193]。前驱体 MCM-22(P) 的硅铝比不同, 层表面的电荷密度就不同, 因此插层膨胀的难易程度就不同。表 4.5 列出了前驱体硅铝比对插层膨胀的影响, 插层体系的配比参数: MCM-22(P)/CTMABr/TPAOH/H₂O = 1/2.5/2.75/16 (Wt%), T=80°C, t=4h。膨胀产物的 XRD 谱图见图 4.6。

表4.5 前驱体硅铝比对插层膨胀的影响

Table 4.5 The effect of the SiO₂/Al₂O₃ ratio of MCM-22(P) on interlayer distances

Sample	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	interlayer distances / Å	
E1	46.11	37.09,	47.97
E2	69.01	37.89,	50.44
E3	124.68	39.06,	52.23

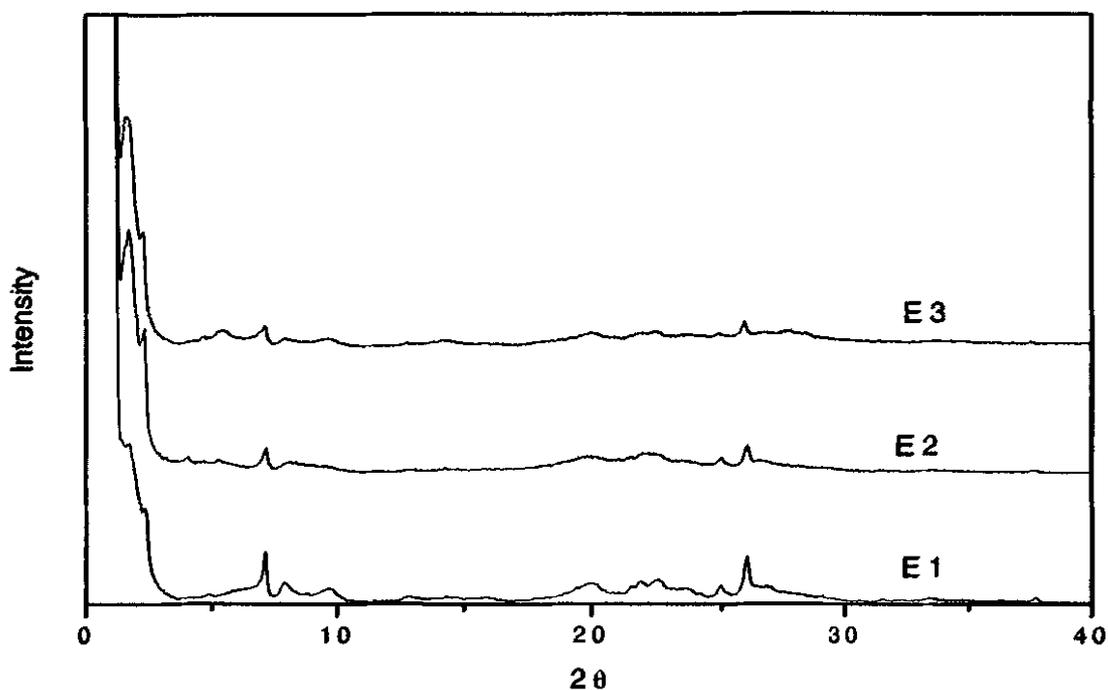


图 4.6 样品的 XRD 谱图
Fig 4.6 XRD patterns of samples

实验结果表明,随着硅铝比的提高产品的层间距越来越大,说明 MCM-22(P) 的硅铝比不同膨胀的难易程度不同^[20]。这是由于硅铝比越低,层表面的铝原子越多,层表面的电荷密度就越大,层间的静电引力就越大。而且硅铝比越低平衡层表面电荷所需的层间模板剂的浓度也越大,这样有机铵离子进入层间的阻力越大,使层的膨胀就越困难。使层间距达到某一值所需的膨胀时间就越长。

2.2 超声剥离

剥离反应 (exfoliation) 是层状化合物的一个重要反应,是嵌入反应的一种特殊状态。嵌入反应过程中层间距会随着层内离子或分子尺寸的变化而变化,当在层间引入大分子,层间距增加到一定程度时,层与层之间的作用力会逐渐减弱直至最后消失,这一过程称为剥离。此时层状化合物已不再是一个短程有序结构,每一层都作为一个动力学独立的片状颗粒,分散到溶液中形成溶胶。

但是 CTMA⁺ 插层膨胀的 MCM-22(P) 不符合上述规律,它不会分散到溶液

中形成溶胶。尽管膨胀的 MCM-22(P) 的层间距比较大，但是层之间还是按照一定的层间距有规律地堆积在一起。层间的作用力较弱，主要是层板和插层剂之间的静电引力和分子间作用力。这时通过超声分散作用可以把这些按一定层间距排列的多层结构剥离成分离的、无序的、随意排列的一个个单层即 ITQ-2，此时层-层之间互相不依赖，成为独立的颗粒。剥离过程是属于相转移反应，即从层状相转变为无序排列的单层聚积体。

超声剥离主要是利用超声波的机械效应，即利用超声波传播过程中质点位移、振动速度、加速度及声压等的快速变化所引起的机械效应—超声分散。

膨胀的 MCM-22(P) 的超声剥离主要与 MCM-22(P) 的膨胀程度，溶液的 pH、温度及超声功率有关。

图 4.7 是膨胀和超声剥离示意图。

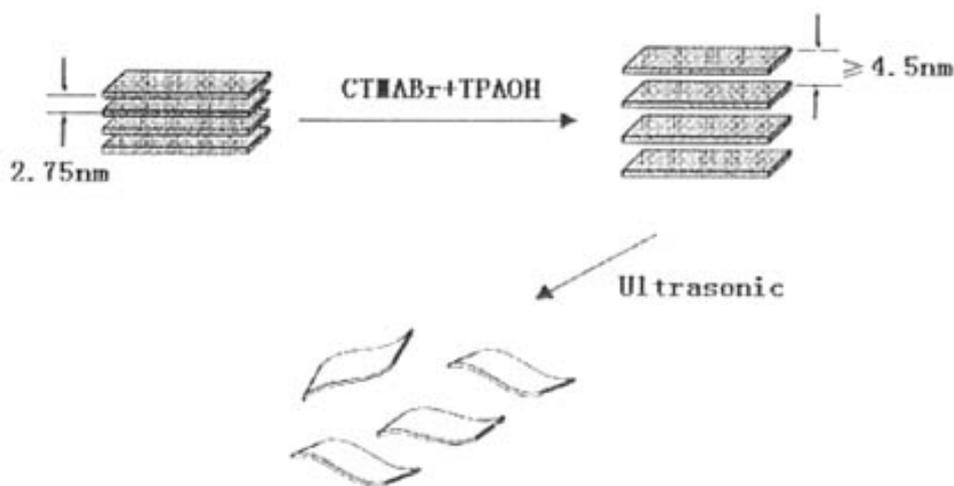


图 4.7 膨胀和超声剥离示意图

Fig 4.7 Schematic diagrams for swelling and delamination by intercalation of

2.2.1 溶液 pH 值的影响

现有文献上膨胀的 MCM-22(P) 超声剥离的 pH 都为 12.5。Corma^[190] 等认为 pH 值和温度低时剥离慢，pH 值和温度高时会产生 MCM-41 分子筛。溶液的 pH 值对超声剥离生成 ITQ-2 的确有很大的影响。表 4.7 是溶液 pH 值的影响结果，

剥离条件：T=50，t=1h，超声波频率为 40KHz，超声功率 50W。图4.8是部分样品的 XRD 谱图。其中插层膨胀原料配比同 Corma^[190]。

表4.8 溶液pH值对剥离的影响

Table 4.8 The effect of pH on exfoliation

Sample	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ gel	pH	products
F1	30	11	ITQ-2
F2	30	12.5	ITQ-2
F3	30	13.5	ITQ-2+MCM-41
F4	100	11	ITQ-2
F5	100	12.5	ITQ-2+MCM-41
F6	100	13.5	ITQ-2+MCM-41

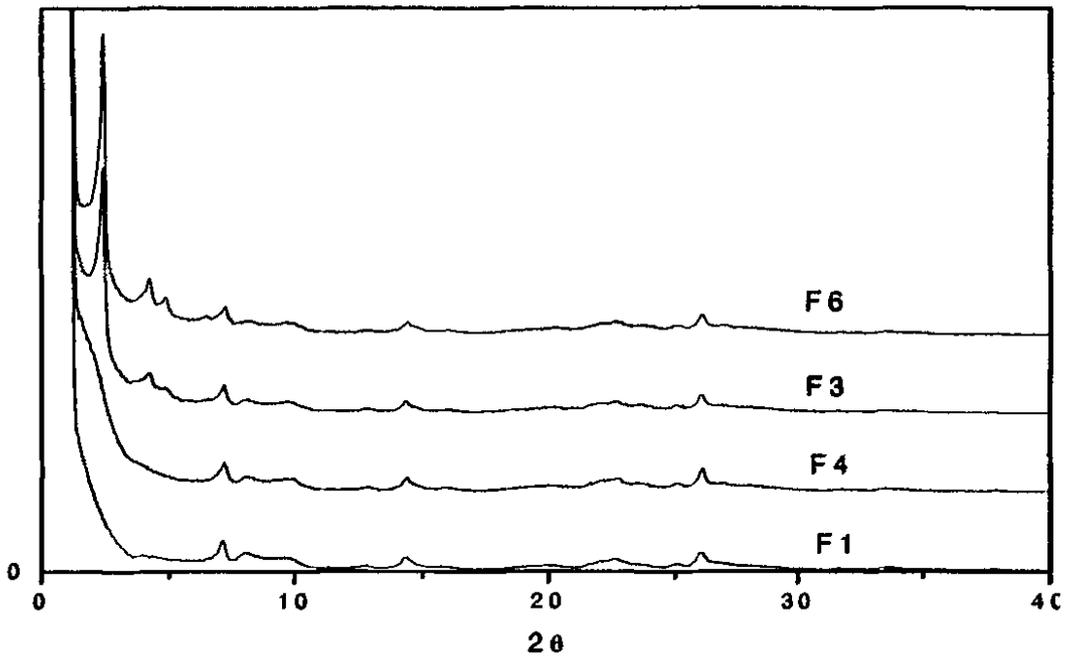


图 4.8 部分样品的 XRD 谱图
Fig 4.8 XRD patterns of partsamples

对于低硅铝比的 MCM-22(P), pH=13.5 时的 XRD 谱图中, 在 $2\theta=2.44^\circ$ 处出现一个强的衍射峰, 在 $2-5^\circ$ 之间有两个弱峰, 这些均为 MCM-41 的特征衍射峰^[202,203], 说明有 MCM-41 生成。而对于高硅 MCM-22(P), 在 pH=12.5 时就有 MCM-41 生成, 说明膨胀的高硅 MCM-22(P) 在强碱性溶液中脱硅更

多, 因此更易生成 MCM-41。

超声的作用仅是把按一定层间距排列的各层分散开, 它主要起的是物理作用, 它不是生成 MCM-41 的原因。而生成 MCM-41 是由于溶液中有因脱硅产生的硅源和十六烷基三甲基溴化铵(CTMABr), 在强碱体系中促进了 MCM-41 的生成。根据这个分析, 我们采取以下两种方法进行对比实验取得了非常好的效果。①. 在超声之前先把溶液的 pH 值调到小于 11, 这样就不会有 MCM-41 产生, 而且实验发现, 当 pH 值变小时, 原来的层状结构非常容易超声分散开, 这是由于随着 pH 的减小, 层表面的负电荷部分被 H^+ 结合掉, 减小了层表面的电荷密度, 降低了层板和 $CTMA^+$ 的静电作用。这和前面的插层正好相反, pH 低时插层困难相应地在 pH 值低时的离开也容易, 因此更容易剥离。②. 用 2.1.1.4 中的方法, 把 TPAOH 的量降为原来的 1/5, 一方面溶液的碱度显著下降, 减小了层表面的电荷密度, 降低了层板和 $CTMA^+$ 的静电作用。另一方面由于碱度显著下降基本没有脱硅, 这样超声剥离就不会生成 MCM-41。这是一种更好的方法。

2.2.2 膨胀程度对超声剥离的影响

实验发现, 当用 CTMABr 和 TPAOH 插层膨胀时会产生两种类型的层间距, 一种是 $d=37\text{\AA}$ 的层间距, 另一种类型的 $d=45\text{\AA}$ 的层间距。层间距 $d=37\text{\AA}$ 是 TPA^+ 插层的结果, 而层间距 $d=45\text{\AA}$ 是 $CTMA^+$ 插层的结果。当层间距为 37\AA 时, 实验发现此时超声处理不能把层有效地分散开, 所得的产物焙烧后又形成 MCM-22。这是由于 TPA^+ 和层之间的静电引力大, 超声并没有使层错开。而 $CTMA^+$ 插层后, 由于它带有一个非极性的长长的尾巴, 再加上层间距又比较大, 因此层间作用力很弱, 超声可以使层相互错开而剥离。

2.2.3 硅铝比对超声剥离的影响

实验发现, 硅铝比越高剥离越容易。因为硅铝比越高, 层表面的铝原子越少, 层表面的电荷密度就越小, 层间的电解质浓度越小, 静电引力和分子间作用力也就越小, 剥离就越容易。Martínez A^[204] 等的实验发现, 硅铝比越低剥离的程度越小, $SiO_2/Al_2O_{3gel}=50$ 的样品可以完全剥离开, 而 $SiO_2/Al_2O_{3gel}=30$ 的样品剥离得很不完全。

2.2.4 超声时间、超声功率和温度的影响

超声时间与超声功率成反比，功率越大超声需要的时间越短，但功率太大溶液温度不好控制，且温度升高容易生成 MCM-41。Frontera^[200]等曾在 120W、35kHz 条件下超声剥离，而 Dumitriu^[99]等在 50W、40kHz、25℃ 条件下超声 36h 才剥离开膨胀的层状前驱体。分析其原因主要是他们的剥离液碱度太高，溶液的碱度越大，层表面的电荷就越高，超声时间就越长。我们在插层膨胀时把 CTMABr 和 TPAOH 的量同时降下来，由于碱度大幅度降低，因此我们在较短时间和较低温度下就可剥离开膨胀的层状前驱体，得到很好的 ITQ-2 分子筛。(见表 4.9 和图 4.9, G5-G9 中 CTMABr 和 TPAOH 的量为 G1-G4 的 1/5, 其中, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=69.01$)。

表4.8 超声时间、超声功率和温度的影响

Table 4.8 The effect of the time, power and temperature on products

Sample	MCM-22(P)/CTMABr/ TPAOH/H ₂ O	T / °C	time / h	W / w	products
G1	1/5/5.5/16	75	1	50	ITQ-2+MCM-41
G2	1/5/5.5/16	50	1	50	ITQ-2
G3	1/5/5.5/16	50	1	25	ITQ-2+MCM-22
G4	1/5/5.5/16	50	0.5	50	ITQ-2+MCM-22
G5	1/1/1.1/16	75	0.5	50	ITQ-2
G6	1/1/1.1/16	50	0.5	50	ITQ-2
G7	1/1/1.1/16	50	0.5	25	ITQ-2+MCM-22
G8	1/1/1.1/16	25	0.5	50	ITQ-2
G9	1/1/1.1/16	25	0.5	25	ITQ-2+MCM-22

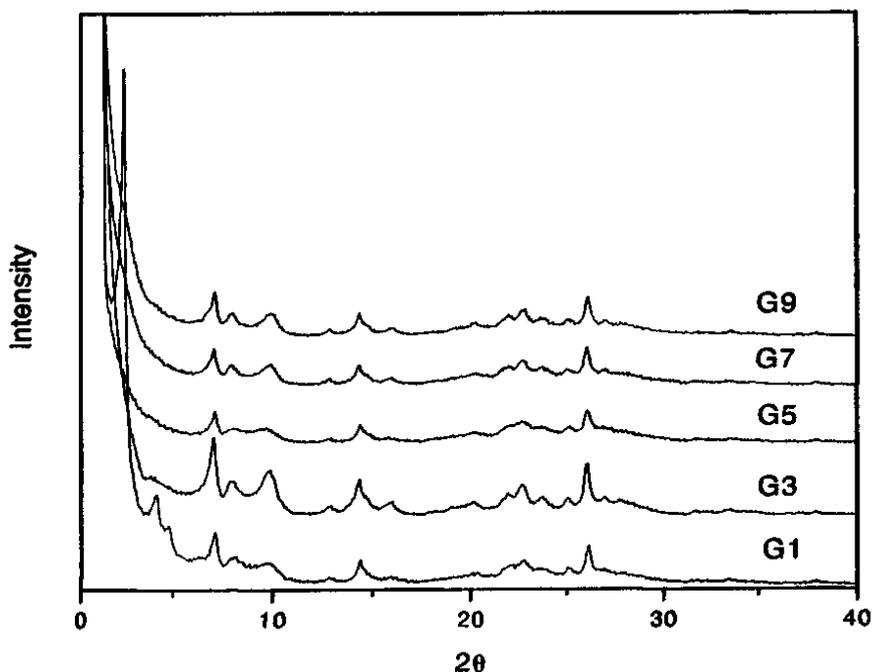


图 4.9 部分样品的 XRD 谱图
Fig 4.9 XRD patterns of G1,G3 ,G5,G7 and G9

从 XRD 谱图可以看出, 当 CTMABr 和 TPAOH 的量降下后, 0.5h 即可剥离开, 而且在 75℃ 也不会生成 MCM-41。功率降低到 25W 剥离后的产物即有 ITQ-2 还有 MCM-22 (见表中 G7), 而功率不变温度降低到 25℃ 仍然能剥离开, (见表中 G8), 说明降低功率比降低温度影响大。

样品 G3、G4、G7 和 G9 的 XRD 图即不同于 ITQ-2, 也不同于 MCM-22, 它的峰强度介于两者中间, 因此它是两种分子筛的混合物。

2.2.5 酸处理的影响

对膨胀的 MCM-22(P) 超声剥离后还要进行酸处理。酸处理的目的是絮凝因固体胶溶作用而悬浮在溶液中的很小的 ITQ-2 颗粒, 因为 $\text{pH}=2.2$ 是 SiO_2 的等电点^[205]。经过超声剥离、酸处理絮凝后形成的 ITQ-2 分子筛的颗粒很小, 真空抽滤很慢, 可以采用高速离心的办法分离。最后用蒸馏水洗至 pH 大于 6 然后焙烧即得 ITQ-2 分子筛。

综合考虑各种因素的影响, 插层膨胀的最佳配比和反应条件为: $\text{MCM-22(P)/CTMABr/TPAOH/H}_2\text{O}=1/2.5/2.75/16$, $T=80^\circ\text{C}$, $t=4\text{h}$ 。

2.3 样品表征

2.3.1 XRD 特征

几种典型分子筛的 XRD 谱图见图 4.10, MCM-22(P) 的 XRD 峰弥散宽化, 有一些峰重叠, 因为 MCM-22(p) 层间氧桥尚未形成, 结合较弱, 层间空隙较大, 导致其 XRD 衍射峰弥散宽化。焙烧后生成的 MCM-22 的主要衍射峰的位置 ($6\text{-}10^\circ$ 和 $25\text{-}30^\circ$) 并没有发生变化。其中比较明显的变化有两个, 一个是 2θ 为 6.6° 的峰消失, 另一个是在 $2\theta = 12\text{-}25^\circ$ 范围内的衍射峰焙烧后更尖锐、分离、可分辨了, 其中 $12\text{-}15^\circ$ 范围内的衍射峰相对变化更加明显些。MCM-22(P)

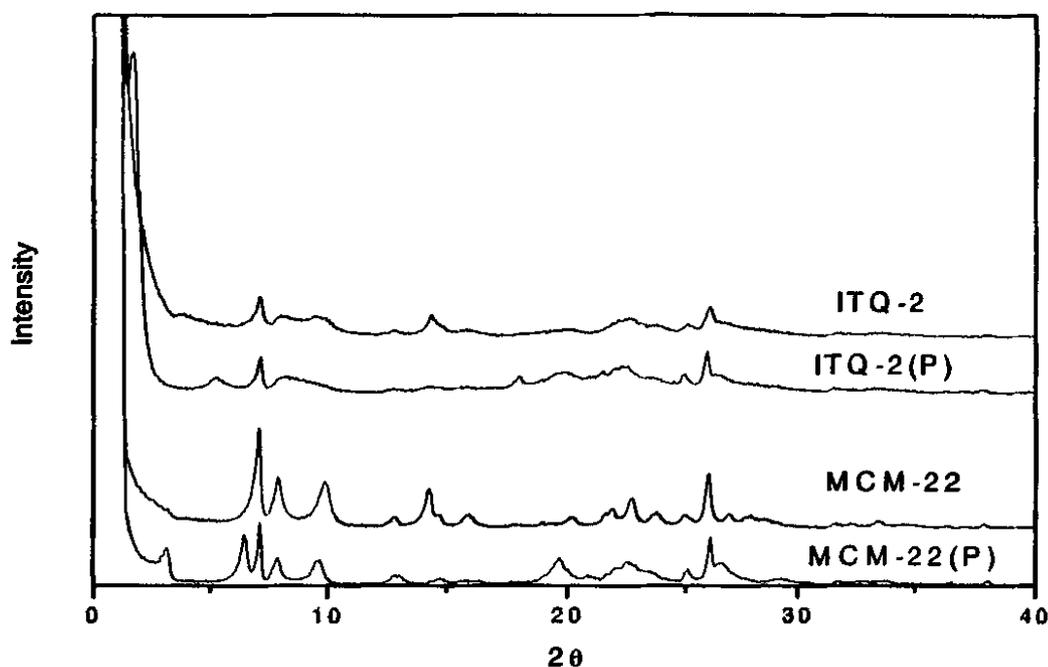


图 4.10 MCM-22(P)和它的衍生物的 XRD 图
Fig 4.10 X-ray diffraction patterns of the MCM-22(P) and its derivatives

是一个二维层状结构, 焙烧后层表面的 Si-OH 缩聚形成三维的立体结构。同时由于层间模板剂的分解 c 轴参数由 26.8\AA 减小到 25.2\AA 。晶胞系数 $a=1.427\text{nm}$ 在焙烧前后并没有变化, 说明存在于未焙烧前体的大部分基本层内结构没有变化, 而晶胞系数 c 减小说明层间距减小了。对已膨胀的 MCM-22(P) (用 ITQ-2(P) 表示), 在 XRD 图上有一个很强的低角度峰, 对应的层间距大于 4.5nm , 说明

ITQ-2(P) 具有层状结构。而高角度的峰都是很弱的非常宽化的峰，这说明由 MCM-22(P) 膨胀为 ITQ-2(P) 后随着层间距的加大长程有序减小了。焙烧形成 ITQ-2 后在低角度 $2\theta=3-7^\circ$ 范围内没有出现典型的 MWW 型分子筛的 [001] 和 [002] 峰，说明 ITQ-2 不具有 MWW 型分子筛的层状结构。在高角度区 ITQ-2 的峰和 ITQ-2(P) 一样非常宽化，这说明 ITQ-2 的晶体尺寸减小，在 c 轴方向仅由单层组成。低角度没有峰和高角度宽的衍射峰可作为剥离为单层的证据。

2.3.2 红外光谱

在红外光谱图中（见图 4.11）， 3742 cm^{-1} 对应的是外表面的端硅羟基 Si-OH 的吸收峰， 3620 cm^{-1} 对应的是 Brønsted acidic 的桥羟基 Si-OH-Al 伸缩振动峰（包括超笼里的和位于 10 元环孔道里的桥羟基）。 $3720-3730\text{ cm}^{-1}$ 的峰归于内表面的 Si-OH， 3581 cm^{-1} 归于少量的位于六棱柱里的 Si-OH-Al 振动峰， 3666 cm^{-1} 处的峰是和骨架外的铝原子相连的羟基的伸缩振动峰^[104]。对 MCM-22 的红外光谱，桥羟基 Si-OH-Al 振动峰比外表面的 Si-OH 振动峰高，

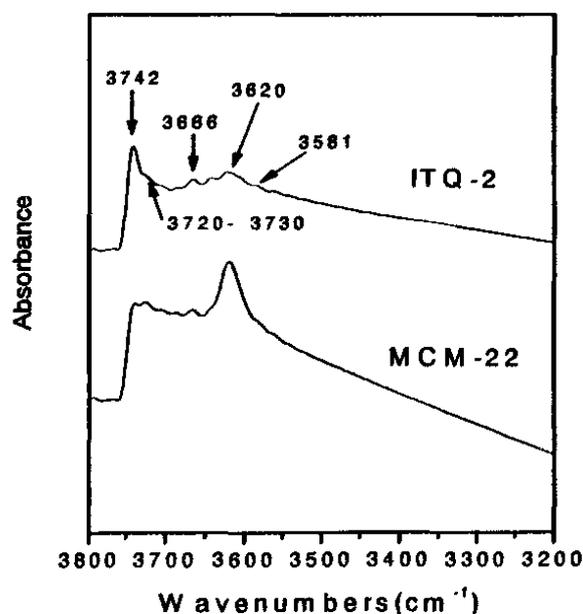


图 4.11 MCM-22 和 ITQ-2 的羟基红外振动光谱
Fig 4.11 IR spectra in the O-H stretching regions
of MCM-22 and ITQ-2

在 ITQ-2 的红外光谱里，外表面的 Si-OH 振动峰明显变高，而桥羟基峰却变低了。这是由于 MCM-22(P) 剥离为 ITQ-2 后外表面急剧增大使得 Si-OH 的数量急剧增多。这里 ITQ-2 外表面的 Si-OH 振动峰没有预期的强，可能是这个样品的硅铝比低 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{gel}}=30$) 剥离不完全，另外是按传统方法合成的，由于插层膨胀和超声剥离时溶液的碱度大，造成脱硅使合成的 ITQ-2 分子筛的硅铝比大大降低有关。

2.3.3 N_2 吸附表征

表 4.8 给出了由 N_2 吸附等温线得到的样品的比表面、孔容及平均孔径。

表4.8 样品的织构性质

Table 4.8 Composition of gel and the textural properties of samples

Sample	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{gel}}$	S_{total} /m ² /g	S_{ext} /m ² /g	S_{microt} /m ² /g	V_{micro} /cm ³ g ⁻¹	V_{meso} /cm ³ g ⁻¹
mcm-22	30	438.1	240.8	197.1		
ITQ-2	30	669.1	529.4	139.7	0.06437	0.5218
ITQ-2	50	743.3	660.7	82.6	0.03439	1.0789
ITQ-2	100	848.8	867.4	-18.6	-0.01977	0.9964

ITQ-2 的比表面积比 MCM-22 大得多，尤其是外表面积占绝对比例。随着硅铝比的提高，比表面积越大，说明硅铝比越高，膨胀和剥离相对越容易一些，因此剥离得更彻底。完全剥离的 ITQ-2 分子筛称为全表面分子筛，其外表面当然应该很大。ITQ-2 的微孔体积很小，介孔体积比较大，这是由于 ITQ-2 分子筛不是平展的，而是弯曲、卷折堆积在一起，这样颗粒之间会形成许多介孔。这个可以从 ITQ-2 的孔径分布曲线和 N_2 吸附等温线看出（见图 4.12 和图 4.13）。ITQ-2 的孔径分布曲线有很宽的介孔分布区，这个和 Corma^[92] 的结果相同，而 MCM-22 只有一个微孔孔径。ITQ-2 的 N_2 吸附等温线在 $P/P_0=0.4$ 附近吸附有一个突变，这是存在介孔的特征，说明 ITQ-2 存在介孔。另外从图还可以看出，ITQ-2 的总体积和表面积比 MCM-22 大得多。

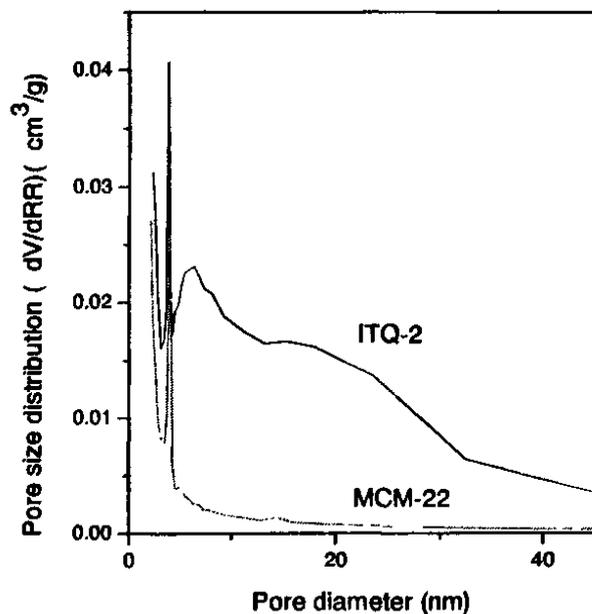


图 4.12 样品的孔径分布曲线
Fig 4.12 Pore size distribution plots for MCM-22 and ITQ-2

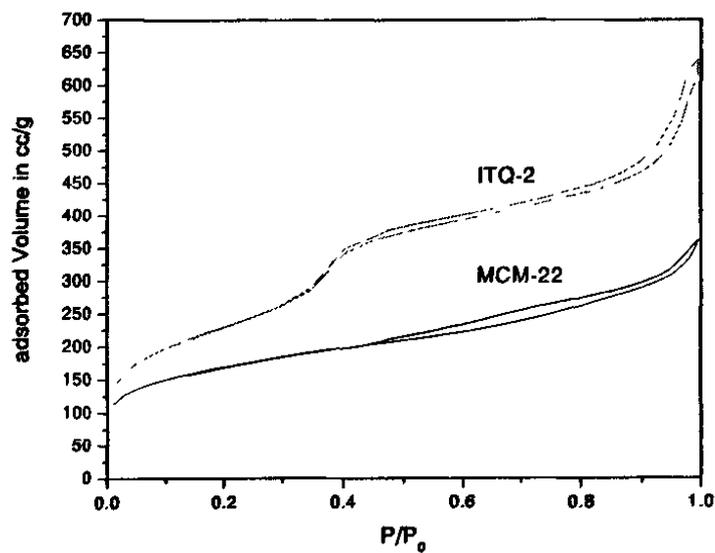


图 4.13 MCM-22 和 ITQ-2 的 N₂ 吸附等温线
Fig 4.13 N₂ adsorption isotherms of MCM-22 and ITQ-2

2.3.4 形貌特征

以工业柱层硅胶为硅源合成的 ITQ-2 的形貌见图 4.11。

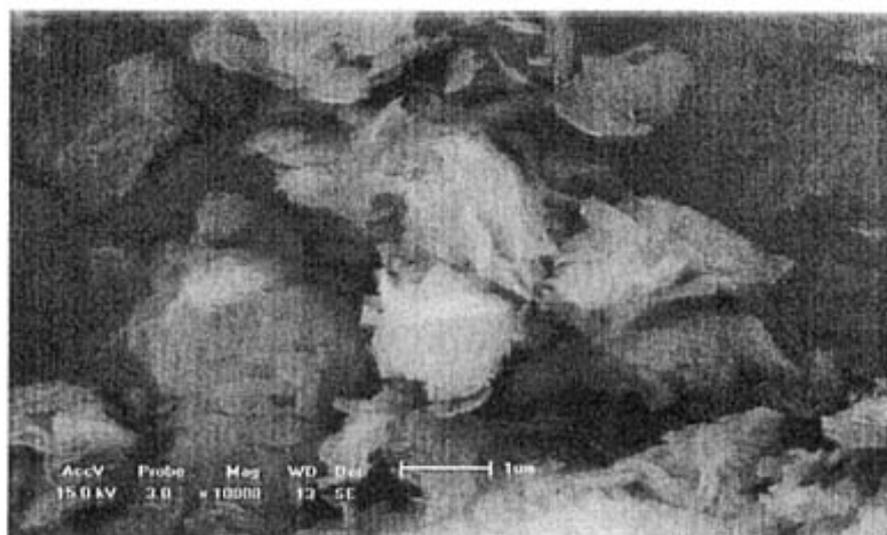


图 4.11 ITQ-2 的形貌

Fig 4.11 SEM photographs of ITQ-2 samples

从形貌照片看出, ITQ-2 由不到 $1\mu\text{m}$ 的薄片无规律地堆积在一起形成 2— $15\mu\text{m}$ 左右大小不等的颗粒, ITQ-2 薄片不是平展的, 而是呈弯曲状。

第三节 结论

1. 对于插层膨胀

- a) CTMABr 只有在 TPAOH 存在条件下才能实现对层状前驱体 MCM-22(P) 的插层膨胀, 单独使用 CTMABr 不能进行插层反应。
- b) 在 TPAOH 存在条件下, 插层膨胀速度很快, 2h 即可完成
- c) 当 CTMABr 的浓度比较大时, 溶液的 $\text{pH}=12$ 才能把前驱体 MCM-22(P) 的层膨胀开, 碱度大脱硅也严重, 产品收率低。采取同时降低 CTMABr 和 TPAOH 的方法, 在 $\text{pH}=11$ 即可进行插层反应, 而且由于碱度大大降低, 膨胀后得到的产品收率大幅度提高, 产品的硅铝比基本没有改变。
- d) 硅铝比越大, 层表面的电荷越少, 静电作用越小, 越容易插层膨胀。

2. 对于剥离过程

- a) 插层膨胀的层间距要大于 3.7nm 才能超声剥离成无序的单层。
- b) 硅铝比越大, 超声剥离越容易。
- c) 超声处理时, 溶液的 pH 值不能超过 12.5 , 否则会生成 MCM-41 介孔分子筛。
- d) 最后还要经过一个酸处理步骤絮凝悬浮在溶液中的很小的 ITQ-2 颗粒, 以免分离时造成损失。

3. 合成的 ITQ-2 分子筛具有很大的比表面积, 很高的 S_H/S_M 。并且还有很宽的介孔分布。

4. 插层膨胀的最佳配比和反应条件为: $\text{MCM-22(P)}/\text{CTMABr}/\text{TPAOH}/\text{H}_2\text{O} = 1/2.5/2.75/16$, $T=80^\circ\text{C}$, $t=4\text{h}$ 。

第五章 MCM-36 分子筛的合成

沸石分子筛在石油化工领域的许多催化过程，如催化裂化、催化重整、加氢裂化等已广泛应用。但是，由于沸石分子筛的微孔结构（孔径为 0.3-1.0nm），只能选择适当的分子进入其骨架内部。对于诸如重油、渣油的催化裂化、大分子物质的吸附分离及反应、大环状物质的固载等问题，受到了微孔结构的限制。微孔分子筛已不能满足现代化学工业的需求。介孔分子筛虽然突破了微孔分子筛孔径的限制，但是，与微孔沸石相比，由于孔壁结构的无定型性直接导致了介孔分子筛较低的热、水热稳定性，酸强度也较低，并且较大的孔径也降低了催化剂的择形性能。这些原因严重地限制了它们在石化工业和催化研究中的应用。尽管通过对介孔分子筛改性取得了一定的效果，比如合成孔壁具有微晶结构单元的介孔分子筛，但是它们的催化活性、稳定性等与微孔分子筛相比仍然存在着很大差别。

因此，结合微孔沸石分子筛的强酸性、高水热稳定性与介孔分子筛的大比表面、大孔道从而制备具有高水热稳定性和强酸性的新型材料成为广大科研工作者研究的重点。而 MCM-36 就是具备上述性质的分子筛，它是一个既有微孔又有介孔的双重孔结构特性的分子筛。其中微孔位于层内，由二维正弦 10 元环孔道和位于层面的 12 元环孔穴组成。介孔位于层间，是通过层间无机氧化物低聚体的柱化形成的^[98, 102, 145]。因此 MCM-36 既有微孔分子筛的酸性、稳定性，同时由于层间的介孔使其活性位对大分子来说具有好的可接近性，另外，其比表面非常大。因此在涉及较大分子的催化反应时 MCM-36 无疑具有广泛的应用前景。

MCM-36分子筛是层柱结构的分子筛，层柱材料的合成方法一般可分为直接嵌入法，间接嵌入法，模板合成和阴离子置换四种^[206]。直接嵌入法就是层状化合物通过离子交换直接将无机聚合阳离子引入层间后，热处理去掉不稳定的有机部分制得稳定的金属氧化物柱支撑的层柱状材料。这种方法适用于层间电荷密度较低的粘土类矿物如蒙脱土。间接嵌入法也叫分步嵌入法，一般适用于骨架电荷密度较高，无法直接用无机聚合离子同骨架中层间阳离子交换的层状化合物。间接嵌入法不同于直接嵌入法的步骤在于在嵌入无机聚合物离子之前，先选一种容易引进层间的预嵌入前驱体（如质子化的直链胺）嵌入层间，然后

再用无机聚合离子将预先引入的离子置换出来。模板合成法也是用于电荷密度较高，无法直接用无机聚合离子同骨架中层间阳离子交换的层状化合物。它是制备硅氧柱支撑的层状氧化物常用的方法。首先，铵根离子交换层状金属氧化物的层间阳离子，然后有机柱的前驱体如有机硅烷（AMPS）吸附进亲有机物质的层间。通过层间的水解聚合过程，形成了硅烷聚合物。链状铵作为有机模板作用的表面活性剂，有助于硅烷的嵌入。焙烧嵌入产物，得到稳定的硅氧柱支撑的层柱状化合物。模板合成的优点在于，通过调变预嵌入试剂，可以改变硅烷的进入量，从而调变孔道大小。MCM-36 分子筛就是这种方法合成的。

由于可以选用不同的无机氧化物作为柱化剂对膨胀的 MCM-22(P) 进行组装，目前 MCM-36 已经形成一个家族。除了聚合 SiO_2 用作柱子外，多种金属氧化物或单独或几种氧化物混合物(Al_2O_3 , $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 和 $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 等)^[102,145]亦可作为柱子组装成不同性质和功能的 MCM-36。通过选择合适的无机氧化物以及用量可以①. 裁剪层间介孔的大小；②. 创造各种强度的酸性或碱性中心从而影响催化反应；③. 通过形成更稳定的氧化物种类改变热力学稳定性；④. 改变吸附性质。Kornatowski 等^[102] 的实验结果表明，以这些无机氧化物作柱子的 MCM-36 的层间距在 0.5—2.5nm 之间， N_2 和 Ar 气吸附揭示孔尺寸分布大约在 2.1—3.8nm 之间，介孔的大小、分布取决于柱子的大小、分布。Kornatowski 对 MCM-36 的吸附性质也进行了详细的研究，认为其吸附与柱子的组成以及被吸附分子的大小、极性、电子结构有关，并认为柱子中是否含有硅直接影响其吸附容量，因为硅的引入能导致更大的介孔体积。总之，硅和各种金属氧化物按一定比例混合作为柱化剂是一种有效的裁剪工具，① 调整介孔大小和结构稳定性 ② 更精细地调节酸碱性质 ③ 最大量保存原来分子筛的微孔以寻求优良的性质和应用。

关于 MCM-36 分子筛中柱子的分布（多少）、厚度、形状、排列顺序由于实验手段的限制，目前还不清楚。

图 5.1 是 MCM-36 的合成过程示意图。

在 MCM-36 分子筛的合成中，所有的研究论文都是用正硅酸乙酯作为柱化剂，使用正硅酸乙酯作为柱化剂有以下缺点：①. 正硅酸乙酯不带电荷，它是依靠相似相溶原理吸附进层间和十六烷基三甲基铵离子的非极性基团结合在一起，再加上正硅酸乙酯的体积较大，因此它的插层比较慢。②. 由于正硅酸乙酯

的水解，需要在非水体系中进行反应，为此需要把撑开的层状前驱体先进行干燥处理，然后在 N_2 保护下进行插层反应。③. 由于正硅酸乙酯的体积较大不易进入层间，为此插层反应要在较高温度（ $90^\circ C$ ）下连续搅拌一天左右。④插层反应后还要在一定温度下水解几个小时使层间形成 SiO_2 低聚体。而且合成的 MCM-36 的层间距不均一。Kresge 等^[207]在专利里提到用四甲基铵硅酸盐作为柱

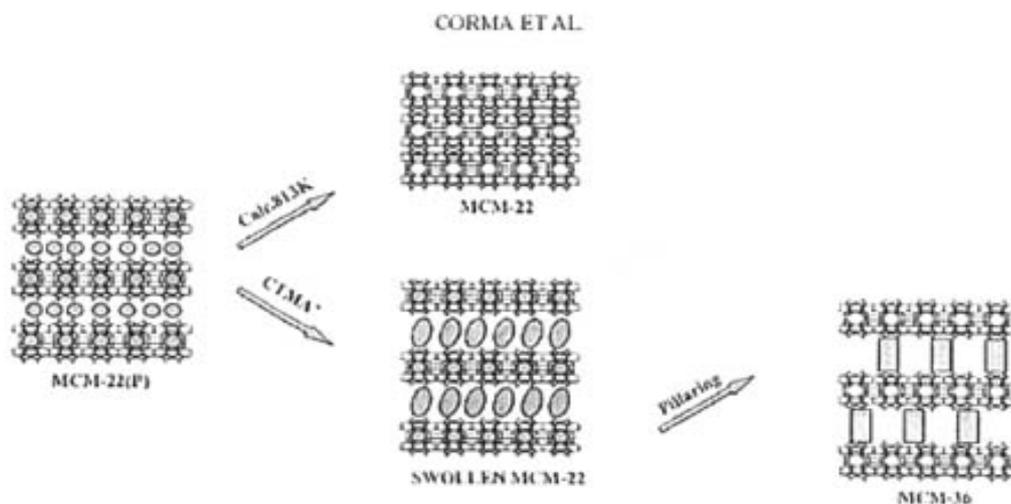


图 5.1 MCM-36 的合成过程示意图
Fig 5.1 Schematic diagrams for the synthesis of MCM-36

化剂可以直接在含水体系中进行插层反应，但是柱化过程需要在蒸汽箱中加热 20h。

制备 MCM-36 的关键是选择合适的柱化剂和如何让柱化剂快速、均匀地进入已用有机铵离子撑开的层状前驱体的层间。本文采用四甲基铵硅酸盐作为柱化剂，利用超声波的机械效应试图快速、简便地合成高质量的 MCM-36 分子筛。

第一节 实验部分

1.1 层状前驱体 MCM-22(P) 的制备

膨胀前驱体 MCM-22(P) 的制备方法同 ITQ-2 部分。

1.2 柱化剂的制备

将 25% (Wt) 四甲基铵氢氧化铵 (TMAOH) 和工业柱层硅胶按摩尔比 $\text{TMA}:\text{SiO}_2=0.5$ 的比例装入反应釜中, 然后加入 H_2O 使 SiO_2 在溶液中的质量百分含量为 10%。在 130°C 下反应 10h 制备四甲基铵硅酸盐。

1.3 膨胀前驱体的柱化

方法1 以正硅酸乙酯作为柱化剂

按传统方法, 将正硅酸乙酯和室温下干燥的膨胀前驱体按质量比 5:1 的比例混合后, 在 N_2 保护下于 90°C 连续搅拌反应 25h, 然后过滤, 室温干燥。将所得的固体产物和水按质量比 1/10 的比例混合, 在 140°C 下水解 6h, 然后用 1M HNO_3 调 $\text{pH}=1.9$ 。过滤, 室温干燥, 最后焙烧即得 MCM-36分子筛。

焙烧程序: 先在 N_2 气氛下以 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ 的速度升至 450°C 焙烧 3h, 然后以 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ 的速度升至 550°C 再焙烧 6h。

方法2 以四甲基铵硅酸盐作为柱化剂

将上述制备的四甲基铵硅酸盐溶液和室温干燥的膨胀前驱体 MCM-22(P) 按质量比 10:1 的比例混合, 搅拌均匀后置于超声仪中, 在一定的功率下超声到指定的时间, 过滤后用 0.1M 的 HCl 交换两次, 再过滤、洗涤、焙烧即得 MCM-36。

1.4 H-MCM-36 的制备

将焙烧后的 MCM-36 与 1M 硝酸铵溶液按固液比=1:10(g/ml) 放入锥形瓶, 在 80°C 下离子交换 8h, 离心分离后, 在相同条件下连续进行三次离子交换后, 过滤、洗涤、干燥、空气氛下由室温程序升温至 500°C (升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$)焙烧 5h 即得到 H-MCM-36。

第二节 结果与讨论

2.1 合成方法的影响

按照方法1 和方法2 分别使用不同的柱化剂制备 MCM-36。所得结果见表

5.1。图 5.2 为样品的 XRD 谱图。方法2 的柱化条件： $T=50^{\circ}\text{C}$ ， $t=3\text{h}$ ，超声波频率为40KHz，超声功率30W。

表 5.1 柱化剂的影响

Sample	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (MCM-22 (P))	pilling agents	interlayer distances / nm
A1	69.01	TEOS	4.24-5.22
A2	69.01	TMA-Si	4.77
A3	124.68	TEOS	3.36-5.51
A4	124.68	TMA-Si	5.07

从图 5.1 可以看出,用正硅酸乙酯合成的 MCM-36 的低角度峰宽化且不对称,这说明该方法合成的 MCM-36 的层间距有一个分布范围(见表 5.1 的A1和A3)。而用四甲基铵硅酸盐作柱化剂,利用超声促进插层的合成方法2 合成的 MCM-36,在低角度峰都是只出现一个非常强的、尖锐的、对称性比较好的衍射峰,说明该方法合成的 MCM-36 分子筛的层间距较均一。

柱化剂进入层间是一个扩散过程。扩散过程受许多因素影响,但最主要的是扩散分子的体积和层内原有分子的阻碍。正硅酸乙酯的体积比较大,另外受层内膨胀剂的阻碍,因此扩散速度很慢,如果时间不够长势必在层间形成一个浓度梯度,另外各层的铝分布不一样造成各层的CTMA⁺浓度、分布也不一样,进而影响各层的正硅酸乙酯浓度,因此得到一个层间距不均一的 MCM-36 分子筛。

用四甲基铵硅酸盐作柱化剂,在超声作用下仅3h层间距就得到最大。这是由于声空化所产生的局部高温、高压、冲击波、微射流等机械效应增加固体颗粒间的碰撞频率和速率,加快柱化剂的传质速度^[182],把柱化剂快速挤压进入层间,显著缩短了柱化剂插层过程的时间。并且由于超声分散作用使各层间的柱化剂浓度以及同一层间各区域的浓度很快达到平均分布,因此得到的 MCM-36 分子筛的层间距较均一,在孔径分布图上表现为只有一个尖锐的峰(见图 5.6)。另外,由于采用四甲基铵硅酸盐作为柱化剂,插层反应可以直接在含水体系中进行,不需要对膨胀后的产物进行干燥处理,操作简便^[207]。

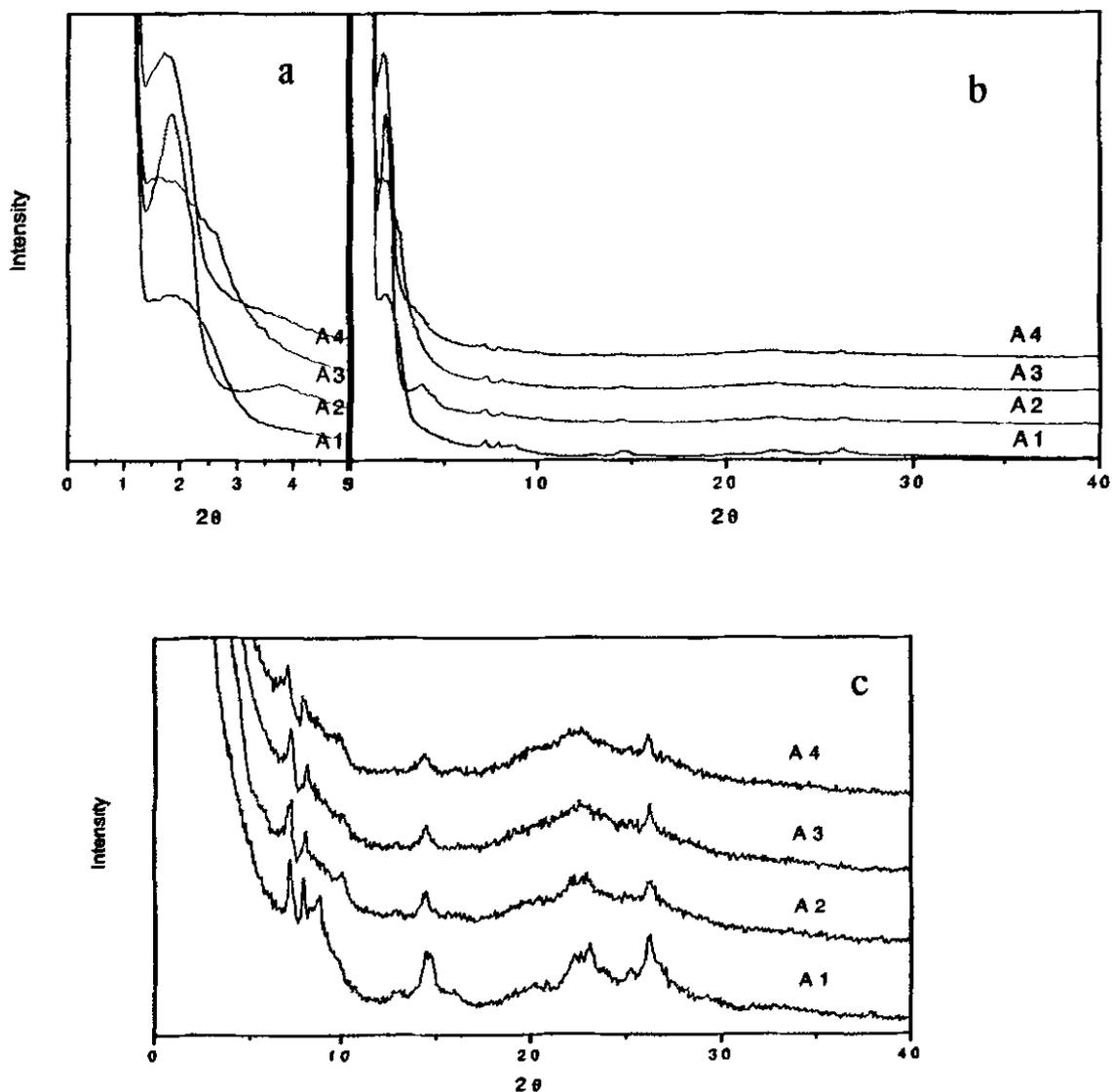


图 5.2 样品的 XRD 图谱. a: 样品的低角度峰; b: XRD 峰; c: b 强度放大 10 倍的峰
 Fig 5.2 powder X-ray diffraction patterns of samples. a: low angle peak of b; b: XRD peak; c: 10-fold magnification of intensity

2.2 样品组成和超声时间对合成的影响

超声给柱化剂的扩散提供了一个外力, 加快柱化剂进入层间的速度。时间不同进入层间的浓度也不同。表 5.2 是超声时间对合成的影响结果。图 5.3 是合成样品的 XRD 谱图。

表 5.2 Composition of MCM-22 (P) 超声时间对合成的影响

Table 5.2 The effect of composition of MCM-22 (P) and ultrasonic time in intercalation process on the synthesis

Sample	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Ultrasound time / h	interlayer distances / nm
B1	46.11	3	4.33
B2	69.01	3	4.53
B3	124.68	0.5	3.73
B4	124.68	1	4.28
B5	124.68	3	4.77
B6	124.68	5	4.85

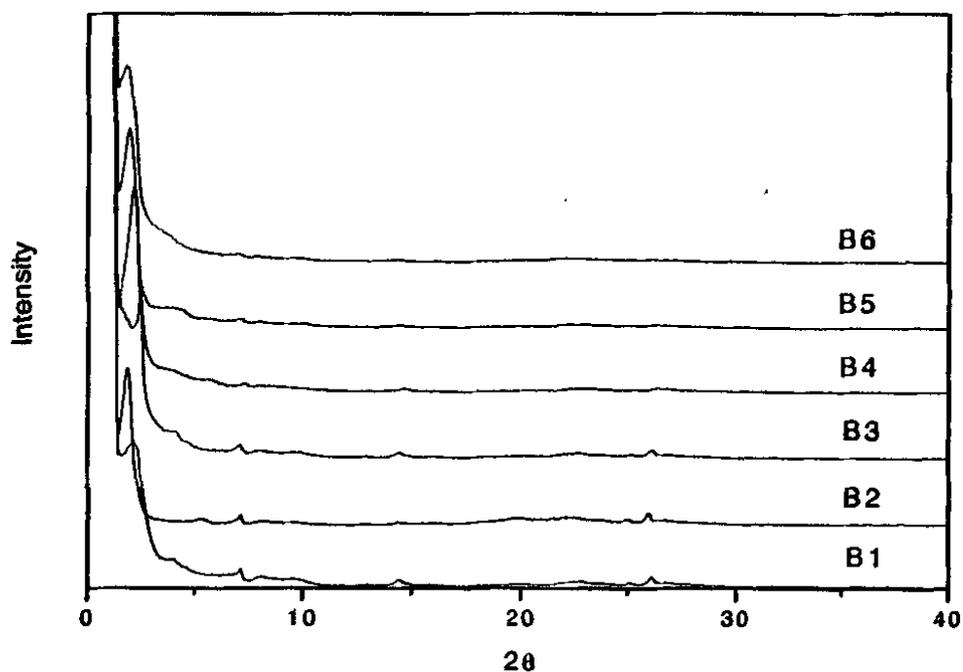


图 5.3 样品的 XRD 谱图
Fig 5.3 XRD patterns of samples

MCM-36 分子筛的层间距取决于柱化前 MCM-22(P) 前驱体的膨胀过程和随后的柱化过程。对于膨胀过程,从表 5.2 (B1、B2 和 B5) 看出,在本文的实验条件下,随着硅铝比的提高产品的层间距越来越大。正如上章分析的,MCM-22(P)的硅铝比不同膨胀的难易程度不同。硅铝比越低,层表面的铝原子越多,层表面的电荷密度就越大,层间的静电引力越大,而且平衡层表面电荷所需的层间模板剂浓度也越大,有机铵离子进入层间的阻力越大,使层的膨胀就越困难,得到的膨胀产物的层间距就越小,相应柱化得到的 MCM-36 的层间距就越小。原来膨胀产物的层间距越大,柱化得到的 MCM-36 的层间距就越大,柱化过程不会使层间距再增大。对于柱化过程,从表 5.2 数据可知,随着超声时间的延长,层间距逐渐增大。3h 后层间距基本不再变化。这是由于超声空化产生的冲击作用加快柱化剂的传质速度^[182],把柱化剂快速挤压进入层间。随着时间延长挤入层间的柱化剂越多,因此层间距越大。当超声三个小时后,层间柱化剂的浓度已达到最大值,因此层间距基本不再变化。超声三个小时后层间距还会略为增大,这是由于超声空化产生的局部高温、高压以及超声剪切破碎作用会使少量的有机铵分解,有机铵分解会使二氧化硅的聚合度增大,因此层间距略为变大。

2.3 柱化剂性质的影响

制备四元铵硅酸盐柱化剂时也可以用其它有机碱,比如,四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵和四丁基氢氧化铵,但是效果都不如四甲基氢氧化铵好。表 5.3 给出了四元铵有机碱对合成的影响结果。

表 5.3 四元铵有机碱对合成的影响

Table 5.3 The effect of quaternary ammonium hydroxide on the synthesis

Sample	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Ultrasound time / h	interlayer distances / nm
C1	124.68	3	3.94
C2	124.68	3	4.22
C3	124.68	3	4.41
C4	124.68	3	4.77

四甲基氢氧化铵的效果最好，因为四甲基氢氧化铵的碱性最强，生成的四甲基铵硅酸盐的体积最小，因此进入层间就容易，层间距就大。四丁基氢氧化铵得到的层间距只有 3.94nm，它形成的四丁基铵硅酸盐体积最大，进入层间最困难，3h 对于四甲基铵硅酸盐层间浓度已经得到最大，但是对于四丁基铵硅酸盐却没有得到最大，因此层间距就小。另外 TMA:SiO₂ 比不能大于 1，否则柱化剂的碱性太大会造成柱化过程脱硅而影响产率。TMA:SiO₂ 最佳为 0.5，太小溶解硅源制备甲基铵硅酸盐速度慢甚至溶解不完全。

2.4 酸处理的影响

柱化剂进入层间后还要经过一个酸处理程序，酸处理可以用 0.1mol/L 的盐酸或硝酸。酸处理主要使进入层间的柱化剂快速水解聚合形成聚合 SiO₂ 柱子，实验发现，TMA-Si 在 pH<8 时会快速聚合。如果不用酸处理直接焙烧，由于膨胀剂的分解层间距会减小。

2.5 物化性质表征

2.5.1 XRD 表征

几种典型的 XRD 谱图见图 5.4。

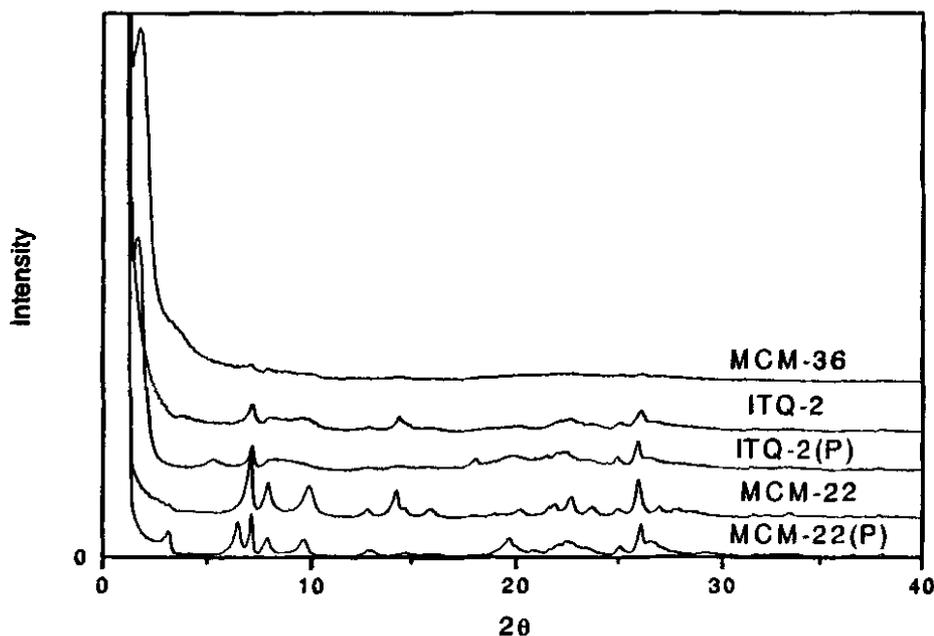


图 5.4 MCM-22(P)和它的衍生物的 XRD 图
Fig 5.4 X-ray diffraction patterns of the MCM-22(P) and its derivatives

对于 MCM-36 分子筛, 其 XRD 衍射峰和 MCM-22、ITQ-2 比较, 在 $2\theta = 2^\circ$ 左右出现一个非常强的低角度峰, 说明 MCM-36(P) 是一个层柱结构的分子筛。在高角度的峰和 ITQ-2 及 ITQ-2(P) 基本相同。MCM-36、MCM-22 和 ITQ-2 都是从 MCM-22 (P) 衍生出来的, 它们具有相同的单层结构, 所不同的是 c 轴方向的排列, ITQ-2 是单层结构, MCM-36 在 c 轴方向的层间距较大, 因此它们在高角度峰相似但比 MCM-22(P) 更弱、更加宽化, 长程有序性更低。

2.6.2 TEM 分析

图 5.5 给出了样品 B5 的高分辨透射电镜照片。上图为 $hk0$ 面的 TEM 图, 可以看出该面上整齐排列的小孔应为 12 元环孔穴。下图是沿 $h0l$ 方向的 TEM 图, 可以看出合成的 MCM-36 具有很好的层状结构。从下图中的插图可看出, 层内浅色区是小的微孔区, 层间浅色区是大的介孔区, 层间距大约为 4.7nm, 和 XRD 给的数据相吻合。



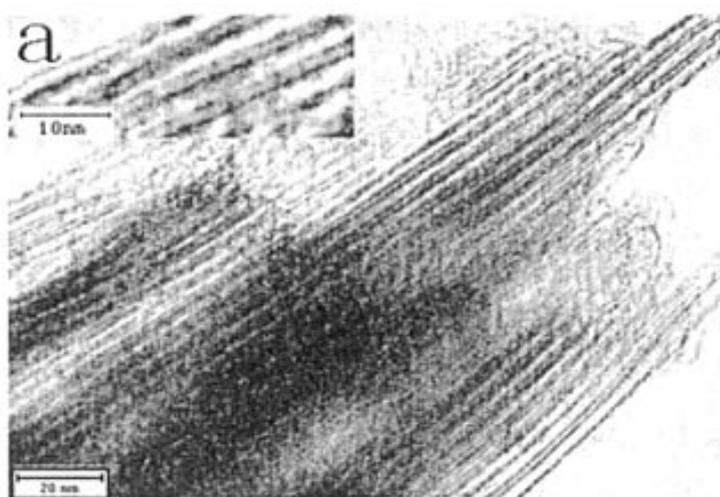


图 5.5 样品 5 的 TEM 照片
Fig 5.5 The TEM micrographs of layer structure of sample 5

2.6.3 红外光谱

图 5.6 是 MCM-22、ITQ-2 和 MCM-36 的羟基和骨架红外振动光谱。在羟基振动区 ITQ-2 和 MCM-36 外表面的端硅羟基峰特别突出，这是由

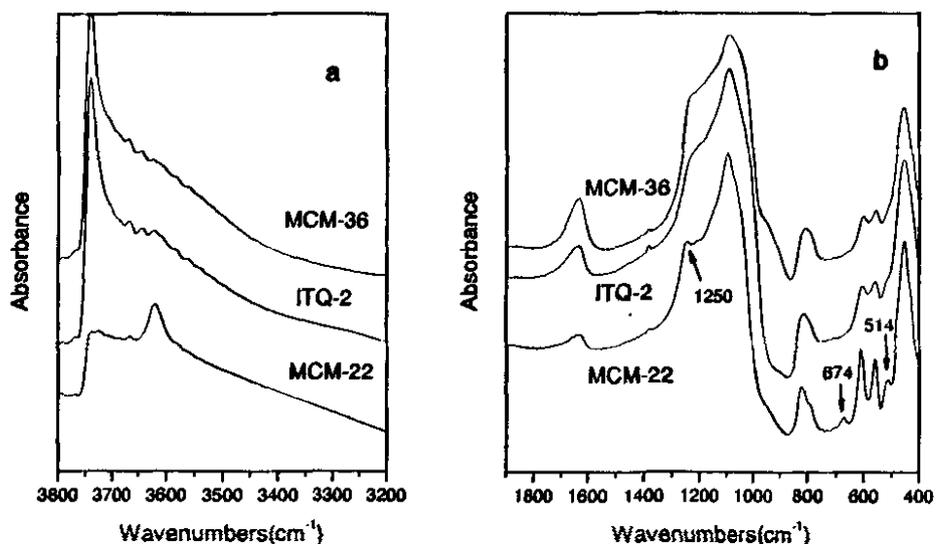


图 5.6 MCM-22、ITQ-2 和 MCM-36 的羟基红外振动和骨架振动光谱
Fig 5.6 IR spectra in the hydroxyl (a) and framework regions (b) of the MCM-22 , ITQ-2 and MCM-36

于 MCM-22(P) 无论插层剥离为 ITQ-2 还是柱化成 MCM-36, 其外表面急剧增大, 暴露在外表面的羟基数量急剧增多, 表现在羟基红外光谱里的端硅羟基 Si-OH 的吸收峰就特别强。而它们在 3620 cm^{-1} 处的桥羟基 Si-OH-Al 伸缩振动峰降低, 特别是 MCM-36 降低更多。

在骨架振动区, 这三种分子筛区别不大。对于 MCM-22 分子筛, 分别在 514 cm^{-1} 和 674 cm^{-1} 处有两个振动峰, 而 ITQ-2 和 MCM-36 没有。

2.3.3 N₂ 吸附表征

表 5.4 给出了不同条件下合成样品的织构性质。从表中数据可以看出, 合成的 MCM-36 都具有很大的比表面积, 特别是外表面和 ITQ-2 一样很大, $S_{\text{外}}/S_{\text{内}}=3-13$, 这在石油加氢催化裂解反应中符合多产中间馏分油对分子筛高的 $S_{\text{外}}/S_{\text{内}}$ 的要求。随着硅铝比的提高或超声时间的延长比表面积越大。MCM-36 的介孔体积比较大, 根据 N₂ 吸附获得的平均孔径都在介孔范围内。

表 5.4 MCM-22 (P) 的组成、超声插层的时间及样品的织构性质
Table 5.4 Composition of MCM-22 (P), ultrasonic time in intercalation process and the textural properties of samples

Sample	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Ultrasound time / h	d ^a / nm	S _{total} / m ² /g	S _{ext} / m ² /g	V _{micro} / cm ³ /g	V _{meso} / cm ³ /g	d ^b / nm
1	46.11	3	4.33	651	483	0.0790	0.3299	3.15
2	69.01	3	4.53	664	583	0.0346	0.7123	5.00
3	124.68	0.5	3.73	612	532	0.0353	0.4053	4.11
4	124.68	1	4.28	743	661	0.0344	0.8291	5.53
5	124.68	3	4.77	821	724	0.0415	0.8503	4.81
6	124.68	5	4.85	813	755	0.0204	0.8161	4.97
f	124.68		3.39-5.89	727	709	0.0102	0.7535	5.50

a. The interlayer distances of samples b. Adsorption average pore diameter by BET c. Using tetraethylorthosilicate as pillaring agent without the assistance of ultrasonic

图 5.6 和图 5.7 分别是 MCM-22、ITQ-2 和 MCM-36 的孔径分布曲线和 N₂ 吸附等温线。MCM-36 的孔径分布曲线和 ITQ-2 不同, 它在介孔区只有一个尖锐的峰, ITQ-2 的孔径分布曲线有很宽的介孔分布区, 说明了本方法合成的 MCM-36 分子筛的层间距较均一。这和从 XRD 谱图得到的结果相吻合。

MCM-36 的 N₂ 吸附等温线和 ITQ-2 相似, 都属于 Brunauer^[208] 的 IV 型吸附等温线, 说明它们都存在介孔。但是 MCM-36 在 $P/P_0=0.45$ 附近吸附有一个突变, 比 ITQ-2 的 $P/P_0=0.4$ 大。ITQ-2 有大小不同的介孔, 小介孔的存在

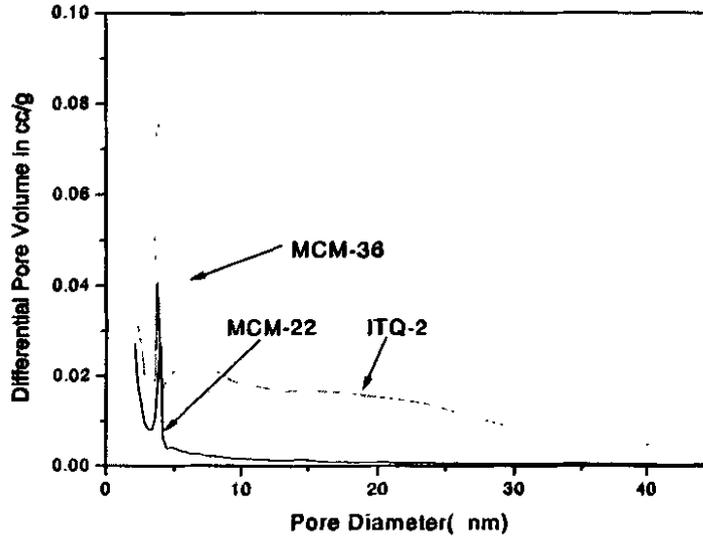


图 5.6 MCM-22、ITQ-2 和 MCM-36 的孔径分布曲线
 Fig 5.6 Pore size distribution plots for MCM-22, ITQ-2 and MCM-36

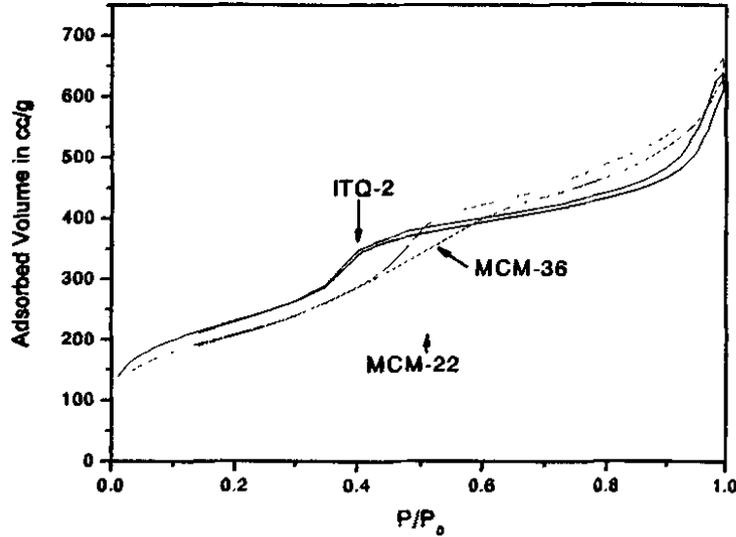


图 5.7 MCM-22、ITQ-2 和 MCM-36 的 N₂ 吸附等温线
 Fig 5.7 N₂ adsorption isotherms of MCM-22, ITQ-2 and MCM-36

使它在相对较低的压力下就发生毛细凝聚吸附，因此在较低的相对压力下即发生介孔吸附。另外，从吸附支和脱附支的形状分析，MCM-36 分子筛属于平板狭缝状的吸附，而 ITQ-2 分子筛的吸附支在中等 P/P_0 也向上翘，这是尺寸不均匀的介孔导致的吸附支的特征，说明它的介孔大小分布不均匀。

从 N_2 吸附等温线还可以看出, MCM-36 和 ITQ-2 的总体积和表面积比较接近, 但是都比 MCM-22 大得多。由于高的 S_m/S_m , 同时 MCM-36 也具有多级孔道体系的特征, 能同时提供不同大小的孔道以利于解决反应过程中不同大小分子的传质问题, 这些都符合重油组分对多级孔道体系复合分子筛为载体的要求, 因此 MCM-36 在石油催化裂解方面具有很大的应用前景。

2.3.4 形貌特征

本方法合成的 MCM-36 分子筛的形貌很不规则, 有些像块状固体的颗粒, 有些像草团一样的颗粒, 颗粒大小在 2—5 μm 之间。不规则的形状可能与超声有关。

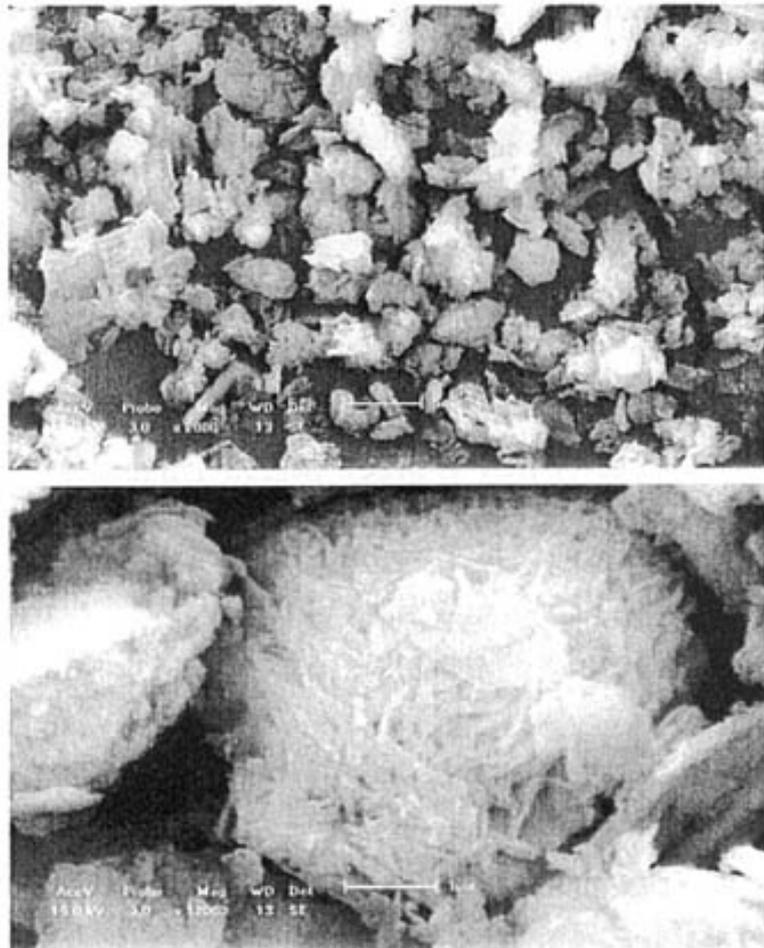


图 5.8 MCM-36 的形貌

Fig 5.8 SEM photographs of MCM-36

第三节 结论

1. 以四甲基铵硅酸盐为柱化剂合成 MCM-36 分子筛时。使用超声处理加快柱化剂的传质速度的方法，显著缩短了柱化剂插层过程的时间，使柱化剂插层过程仅需 3h 即可完成。而且以四甲基铵硅酸盐为柱化剂可以直接在含水体系中进行插层反应，不需要把已撑开的层状前驱体先进行干燥处理，操作简便。
2. 通过控制超声时间可以合成出具有不同层间距的 MCM-36 分子筛，且合成的同一样品内 MCM-36 分子筛的层间距较均一，不会出现同一样品内存在层间距相差很大的 MCM-36 分子筛。
3. 随着硅铝比的提高和超声时间的延长，层间距和比表面积逐渐增大。3h 后层间柱化剂的浓度已达到最大值，层间距基本不再变化。
4. 制备四元铵硅酸盐柱化剂时四甲基氢氧化铵的效果最好。TMA:SiO₂ 比不能大于 1，否则柱化剂的碱性太大会造成柱化过程脱硅而影响产率，太小溶解硅源制备甲基铵硅酸盐速度慢甚至溶解不完，TMA:SiO₂ 最佳为 0.5。
5. 柱化剂进入层间后还要经过一个酸处理程序，以使进入层间的柱化剂快速水解聚合形成聚合 SiO₂ 柱子。
6. N₂ 吸附和孔径分布表征结果显示，合成的 MCM-36 分子筛具有很大的比表面积和高的 $S_{外}/S_{内}$ ，且介孔体积也很大，介孔分布均一。
7. 使用超声处理可以显著缩短柱化剂插层过程的时间。这种促进作用是由于声空化所产生的局部高温、高压、冲击波、微射流等增加固体颗粒间的碰撞频率和速率，加快柱化剂的传质速度。

第六章 全文总结

本文以工业柱层硅胶为硅源，分别考察了静态和动态条件下高硅 MCM-22 分子筛的合成条件，并在此基础上分别合成出了 ITQ-2 和 MCM-36 分子筛，归纳起来本文得到的主要结论有：

一. 对于MCM-22分子筛的合成：

1. 静态条件下低硅MCM-22分子筛在模硅比、水硅比很低时即可合成出来，而且不含杂晶。超声老化对合成MCM-22分子筛有明显的促进作用。特别是在静态条件下，此成胶方法可明显提高MCM-22的晶化速度，缩短晶化时间，降低模板剂用量。
2. 静态条件下影响高硅MCM-22分子筛合成的最主要因素是温度和碱度。温度高、碱度大时晶化速度太快，以致于很快向下一个热力学更稳定的晶相转化或直接生成杂晶。静态条件下合成高硅MCM-22分子筛应该遵循“先快后慢”（快速成核慢速生长）的合成原则，即设法提高晶核的形成速度，降低后半段的晶化速度。据此采取先高后低的变温晶化法，并在后半段把反应釜颠倒过来减小因模板剂浓度梯度造成影响的办法在 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{gel}}=100$ 的体系中成功地合成出了纯的高硅MCM-22分子筛。为了减少杂晶的形成机会，溶液的碱度不能太高。适当提高模板剂的浓度并采用超声老化促进晶核的形成，缩短晶化诱导期。
2. 使用活性最高的合成母液和已超声剥离为单层但未焙烧的 ITQ-2 作晶种显著缩短了晶化诱导期，加快了晶化速度，提高了产品结晶度。这与合成母液中含有大量晶核以及形成晶核的所需的基本结构单元和形成基本结构单元所需的二级结构有关，它们均匀地分散在合成液中，因此活性最高；没有焙烧的 ITQ-2，其表面有大量的缺陷导致其在碱性溶液中部分溶解快速产生大量晶核缩短晶化诱导期。研究发现：晶种的分散度和晶种的表面积越大，晶化速度愈快；晶种活性大小顺序为：合成母液 \approx IPQ-2(P) $>$ MCM-22(P) $>$ MCM-22 $>$ 无晶种。少量晶种的加入显著缩短晶化诱导期，提高晶化速度，证明了成核是速度决定步骤。
3. 动态条件下，影响合成的最主要因素是温度。150℃时合成不出纯的高硅 MCM-22 分子筛，高温易转化为稳定性更高的杂晶 ZSM-12，低温条件有利

于高硅铝比纯 MCM-22 分子筛的合成。动态晶化的可合成时间段比静态的长，动态合成所需的水硅比和碱度的范围较宽，结晶度较大。采取变温晶化法在 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{gel}}=150$ 的体系中成功地合成出了纯的高硅 MCM-22 分子筛。

4. 杂晶的形成规律

静态条件下 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ 时，随着晶化时间的延长或碱度的增大会产生杂晶 MCM-49，模硅比提高或碱度降低会生成杂晶 ZSM-5。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$ 时随着模硅比提高、水硅比降低、晶化时间的延长或碱度的增大会生成 Kenyaite 和 ZSM-5 杂晶。对于高硅 MCM-22 分子筛，水硅比增大、模硅比大、温度高易生成 Kenyaite 杂晶，水硅比降低、碱度增大易生成 ZSM-12 杂晶。

动态条件下合成高硅 MCM-22 分子筛时总的规律是：温度越高、模硅比越高、晶化时间越长、水硅比越小、硅铝比越大越易形成 ZSM-12 杂晶。反之易形成 kenyaite 杂晶。

对于高硅 MCM-22 分子筛，静态易形成 Kenyaite 杂晶，动态易形成 ZSM-12 杂晶。

5. 合成高硅 MCM-22 分子筛的最佳配比

静态条件下合成高硅 MCM-22 分子筛 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80\sim 100$) 的凝胶组成：
 $\text{HMI}/\text{SiO}_2=0.3\sim 0.5$, $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=30\sim 45$, $\text{seed}(\text{ITQ-2(P)})=1\text{wt}\%$ of SiO_2 (合成母液作晶种时，体积比占合成液的 5%)

动态条件下合成高硅 MCM-22 分子筛 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100\sim 150$) 的凝胶组成：
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100\sim 150$, $\text{HMI}/\text{SiO}_2=0.3\sim 0.5$, $\text{OH}/\text{SiO}_2=0.1\sim 0.15$,
 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=30\sim 60$, $\text{seed}=1\text{wt}\%$ of SiO_2 , $\text{seed}(\text{ITQ-2(P)})=1\text{wt}\%$ of SiO_2 。(合成母液作晶种时，体积比占合成液的 5%)，动态条件下也采用先高后低的变温晶化法。

6. 动态条件下合成样品的颗粒比静态条件下小，超声合成颗粒比不超声的小。超声老化成胶改变了 MCM-22 分子筛的形貌，得到的样品为薄片状。超声对动态合成高硅铝比 MCM-22 分子筛的形貌没有影响。超声老化不影响晶化机理，杂晶形成的规律不变。

二. 对于 ITQ-2 分子筛的合成：

1. 对于膨胀前驱体的插层膨胀。插层膨胀和 CTMABr 的用量及溶液 pH 值有关。当 CTMABr 的浓度比较大时，溶液的 $\text{pH}\geq 12$ 才能把前驱体 MCM-22(P) 的层膨胀开， $\text{pH}\geq 14.5$ 则转晶为 Na-P₁ 分子筛。用本文改进的方法，把 CTMABr

的用量降低到传统方法的 1/5, 在溶液的 $\text{pH}=11$ 时即可完成插层膨胀。由于碱度大大降低, 消除了脱硅对产品硅铝比的影响, 膨胀后得到的产品收率由传统方法的 22% 提高到 87%, 产品的硅铝比基本没有改变。因碱度的降低在随后的剥离过程中也避免了杂晶 MCM-41 介孔分子筛的生成。

2. 对插层剂插层膨胀的机理研究发现, CTMA⁺插层首先在层状化合物的边缘进行, 短时间得到的是较大和较小的层间距共存的层状嵌入化合物。其中较小层间距 $d=37.09 \text{ \AA}$ 对应的是 TPA⁺插层的较小层间距, $d > 46 \text{ \AA}$ 的较大层间距对应的是已经完全被 CTMA⁺撑开的较大层间距。硅铝比越大, 层表面的电荷越少, 静电作用越小, 插层膨胀和随后的超声剥离越容易。插层膨胀属于长程膨胀, 但不产生渗透膨胀。
3. 对于剥离过程。单独使用 TPAOH 插层的层间距为 3.7nm, 此时超声处理不能使膨胀前驱体剥离成无序的单层。采取同时降低 CTMABr 和 TPAOH 的方法, 在短时间、低功率、较低的温度下即可把膨胀的层状前驱体完全剥离开。由于碱度降低, 同时消除了脱硅的影响, 超声剥离过程中不用考虑温度的影响, 即使温度为 75℃ 也不会产生 MCM-41。对于传统合成方法, 如果在超声之前先把溶液的 pH 值调到小于 11 也可以避免 MCM-41 的产生, 而且 pH 值降低也减小了层表面的电荷密度, 使随后的剥离容易些, 但仍然不如本文改进的方法快速、经济、简便。
4. 插层膨胀的最佳配比和反应条件为: MCM-22(P)/CTMABr/TPAOH/H₂O = 1/2.5/2.75/16, T=80℃, t= 4h。

三. 对于 MCM-36 分子筛的合成:

1. 以四甲基铵硅酸盐为柱化剂合成 MCM-36 分子筛时, 使用超声处理加快柱化剂的传质速度的方法显著缩短了柱化剂插层过程的时间, 使柱化剂插层过程由原来的 24h 左右缩短为 3h。
2. 随着超声时间延长进入层间的柱化剂越多, 层间距越大。通过控制超声时间可以合成出具有不同层间距的 MCM-36 分子筛。由于超声分散作用使各层间的柱化剂浓度以及同一层间各区域的浓度很快达到平均分布, 因此得到的 MCM-36 分子筛的层间距较均一, 不会出现同一样品内存在层间距相差很大的 MCM-36 分子筛。
3. 制备四元铵硅酸盐柱化剂时以四甲基氢氧化铵的效果最好。TMA:SiO₂ 比不能大于 1, 否则柱化剂的碱性太大会造成柱化过程脱硅而影响产率, 太小溶

解硅源制备甲基铵硅酸盐速度慢甚至溶解不完, TMA:SiO₂ 最佳为 0.5。

4. N₂ 吸附和孔径分布表征结果显示, 合成的 MCM-36 分子筛具有很大的比表面积 ($S_{外} > 800 \text{m}^2/\text{g}$) 和高的 $S_{外}/S_{内}$ ($S_{外}/S_{内max} = 13$), 且介孔体积也很大, 介孔分布均一。
5. 超声给柱化剂向层内的扩散提供了一个外力, 这种促进作用是由于声空化所产生的局部高温、高压、冲击波、微射流等增加固体颗粒间的碰撞频率和速率, 加快柱化剂的传质速度。

参考文献

- 1 徐如人, 庞文琴, 屠昆岗. 沸石分子筛的结构与合成. 长春: 吉林大学出版社, 1987
- 2 高滋, 何鸣元, 戴逸云. 沸石催化与分离技术. 北京: 中国石化出版社, 1999
- 3 Wilson S T, Lok B M, Messina C A, et al. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 1146-1147
- 4 Davis M E, Saldarriaga C, Monte C, et al. A molecular sieve with eighteen-membered rings. *Nature*, 1988, 331: 698-699
- 5 Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. A New family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 10834-10843
- 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 Rubin M K, Chu P. Composition of synthetic porous crystalline material, its synthesis and use. US Patent, 4954325, 1990-09-04
- 8 Leverkusen D E, Dormagen D E. Crystalline aluminosilicate PSH-3 and its process of preparation. US Patent. 4439409, 1984-5-27
- 9 Chan I Y, Labun P A, Pan M, et al. High-resolution electron microscopy characterization of SSZ-25 zeolite. *Microporous Mater*, 1995, 3(4-5): 409-418
- 10 Lobo R F, Pan M, Chan I, et al. SSZ-26 and SSZ-33: two molecular sieves with intersecting 10- and 12-ring pores. *Science*, 1993, 262: 1543-1546
- 11 Lobo R F, Davis M E. CIT-1: a new molecular sieve with intersecting pores bounded by 10- and 12-rings. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 3766-3779
- 12 Baerlocher Ch, Meier W M, Olson D H. Atlas of zeolite framework types (Fifth Revised Edition). Amsterdam: Elsevier, 2001
- 13 <http://www.iza-structure.org/databases>
- 14 Wagner P, Zones S I, Davis M E, et al. SSZ-35 and SSZ-44: two related zeolites containing pores circumscribed by ten- and eighteen-membered rings. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38(9): 1269-1273
- 15 Shannon M D, Casci J L, Cox P A. Structure of the two-dimensional medium-pore high-silica zeolite NU-87. *Nature*, 1991, 353: 417-420

- 16 Price R C. Flow improvers .US Patent, 4010006,1977-5-1
- 17 Kushnerick J D, Marler D O, McWilliams J P, et al. Process for preparing short chain alkyl aromatic compounds. US Patent, 4992606,1991-2-12
- 18 Chan I Y, Labun P A, Pan M, et al. High-resolution electron microscopy characterization of SSZ-25 zeolite. *Microporous Mater*, 1995,3(4-5):409-418
- 19 Villaescusa L A, Barrett P A, Cambior M A. ITQ-7: A New Pure Silica Polymorph with a Three-Dimensional System of Large Pore Channels. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38(13-14): 1997-2000
- 20 Corma A, Díaz-Cabañas M J, Rey F, et al. ITQ-15: The first ultralarge pore zeolite with a bi-directional pore system formed by intersecting 14- and 12-ring channels, and its catalytic implications. Electronic supplementary information (ESI) available: SDA plot, further experimental details, TEM images, atomic coordinates and adsorption results. *Chem Commun*, 2004, 1356-1357
- 21 Conradsson T, Dadachov M S, Zou X D. Synthesis and structure of $(\text{Me}_3\text{N})_6[\text{Ge}_{32}\text{O}_{64}]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{4.5}$, a thermally stable novel zeotype with 3D interconnected 12-ring channels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 41: 183-191
- 22 Li, Q , Navrotsky A, Rey F, et al. Enthalpies of formation of Ge-zeolites: ITQ-21 and ITQ-22. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, (74) : 87—92
- 23 Corma A, Díaz-Cabañas M J, Lopez C, et al. A large-cavity zeolite with wide pore windows and potential as an oil refining catalyst. *Nature*, 2002, 418: 514-517
- 24 Castaneda R, Corma A, Fornés V, et al. Synthesis of a new zeolite structure ITQ-24, with intersecting 10- and 12-membered ring pores. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 7820-7821
- 25 Corma A, Diaz-Cabanans M J, Lopez C, et al. Hydrocracking catalysts based on the new large-pore ITQ-21 zeolite for maximizing diesel products. 14th International Zeolite Conference. South Africa .2004, April :2380-2386
- 26 Kresge C T, Roth W J, Simmons K G, et al. Crystalline oxide material. US Patent, 5229341, 1993-07-21
- 27 Bennett J M, Lawton S L, Leonowicz M E, et al. Synthetic porous crystalline MCM-49, its synthesis and use. US Patent, 5236575, 1993-8-17
- 28 Fung A S, Lawton S L. Synthetic layered MCM-56, its synthesis and use. US Patent, 5362697, 1994-11-8

- 29 Lobo R F, Tsapatsis M, Freyhardt C C, et al. Characterization of the extra-large-pore zeolite UTD-1 *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 8474-8484
- 30 Wagner P, Yoshikawa M, Lovallo M, et al. CIT-5: a high-silica, zeolite with 14-ring pores. *Chem Commun*, 1997, 22, 2179-2180
- 31 Burton A, Elomari S, Chen C Y, et al. SSZ-53 and SSZ-59: two novel extra-large pore zeolite. 14th International Zeolite Conference. Cape Town, South Africa. 2004, 126—132
- 32 Dessau R M, Schlenker J L, Higgins J B. Framework topology of AlPO₄-8: the first 14-ring molecular sieve. *Zeolites*, 1990, 10: 522-524
- 33 Thierry Loiseau, Gérard Férey. Oxyfluorinated microporous compounds: VII. synthesis and crystal structure of ULM-5, a new fluorinated gallophosphate Ga₁₆(PO₄)₁₄(HPO₄)₂(OH)₂F₇, [H₃N(CH₂)₆NH₃]₄, 6 H₂O with 16-membered rings and both bonding and encapsulated. *Journal of Solid State Chemistry*, 1994, 111: 403-415
- 34 McCusker L B, Baerlocher C, Jahn E, et al. The triple helix inside the large-pore aluminophosphate molecular sieve VPI-5. *Zeolite*, 1991, 11(8): 308-313
- 35 Strohmaier K G, Vaughan D E W. Structure of the first silicate molecular sieve with 18-ring pore openings, ECR-34. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 16035-16040
- 36 Jones R H, Thomas J M, Chen J S, et al. Chippindale structure of an unusual aluminium phosphate ([Al₅P₆O₂₄H]²⁻ 2[N(C₂H₅)₃H]⁺ · 2H₂O) JDF-20 with large elliptical apertures, *J. Solid state Chem.* 1993, 102(1): 204-208
- 37 Estermann M, McCusker L B, Baerlocher C, et al. A synthetic gallophosphate molecular sieve with a 20-tetrahedral-atom pore opening. *Nature*, 1991, 352: 320-323
- 38 Yang G Y, Sevov S C. Zinc phosphate with gigantic pores of 24 tetrahedra. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 8389-8390
- 39 Plévert J, Gentz T M, Laine A, et al. A flexible germanate structure containing 24-ring channels and with very low framework density. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 12706-12707
- 40 Guillou N, Gao Q, Forster P M, et al. Nickel(II) phosphate VSB-5: a magnetic nanoporous hydrogenation catalyst with 24-ring tunnels. *Angew Chem Int. Ed.* 2001, 40(15): 2831-2834
- 41 Zhou Y H, Zhu Z, Chen M, et al. A large 24-membered-ring germanate zeolite-type open-framework structure with three-dimensional intersecting channels. *Angew Chem Int Ed.* 2001, 40(11): 2166-2168
- 42 陈珍霞, 周亚明, 赵东元. 一种 24 元环大孔氧化锆分子筛及其制备方法. CN Patent

- 1362364A, 2002-08-07
- 43 Reddy K M, Moudrakovskil, Sayari A J. Improving the stability of MCM-41 by monolayer dispersion of a metal oxide .Chem Commun, 1994:1059-1063
 - 44 Tanev P T, Pinnavia T J. Biomimetic templating of porous lamellar silicas by vesicular surfactant assemblies. Science, 1995,267: 865-867
 - 45 Liu Y, Zhang W, Pinnavaia T J. Steam-Stable MSU-S Aluminosilicate Mesoporous Structures Assembled from Zeolite ZSM-5 and Zeolite Beta Seeds Angew Chem Int Ed, 2001,40 :1255-1258
 - 46 Zhang Z, Han Y, Zhu L, et al. Strongly Acidic and High-Temperature Hydrothermally Stable Mesoporous Aluminosilicates with Ordered Hexagonal Structure. Angew Chem Int Ed, 2001,40 : 1258-1262
 - 47 Kloetstra K R, Bekkum H V, Jansen J C. Mesoporous material containing framework tectosilicate by pore-wall recrystallization. Chem Commun, 1997, 23: 2281-2282
 - 48 林森. 沸石分子筛前驱体的酸性表征及催化性质研究:[博士学位论文].长春: 吉林大学, 2004.12
 - 49 Davis M E, Lobo R F. Zeolite and molecular sieve synthesis. Chem Mater, 1992, 4: 756-768
 - 50 Gier T E, Bu X H, Feng P Y, et al. Synthesis and organization of zeolite-like materials with three-dimensional helical pores. Nature, 1998, 395: 154-157
 - 51 Yan W F, Yu J H, Shi Z, Xu R R. A novel open-framework aluminophosphate $[AlP_2O_6(OH)_2][H_3O]$ containing propeller-like chiral motifs .Chem. Commun., 2000, 1431-1432
 - 52 Steigleder K Z. Middle distillate producing hydrocracking process. US Patent 4661239, 1987-4-28
 - 53 Bezmen R D, Rabo J A. Midbarrel hydrocracking. US Patent 4401556, 1983-8-30
 - 54 Taramasso M. Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides .US Patent. 4410501, 1983-10-18
 - 55 Wu P, Lin H, Komatsu T, Yashima T. Synthesis of ferrisilicate with the MCM-22 structure Chem Commun, 1997, 663-664
 - 56 Wu P, Tatsumi T. Extremely high trans selectivity of Ti-MWW in epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide. Chem Commun, 2001, 897-898
 - 57 Biswas J, Maxwell I E. Octane enhancement in fluid catalytic cracking; I. Role of ZSM-5

- addition and reactor temperature. *Appl Catal*, 1990,58: 1-18
- 58 Corma A, Corell C, Pérez-Pariente J, et al. Adsorption and catalytic properties of MCM-22: The influence of zeolite structure. *Zeolites*, 1996, 16(1): 7-14
- 59 Kukes S G, Marshall C L, Hopkins P D, et al. Hydrocracking catalyst. US Patent 4980328, 1990-12-25
- 60 Benazzi E, Mignard S, George-Marchal N, et al. Catalyst comprising a faujasite type zeolite and a ton type zeolite and a process for the hydroconversion of hydrocarbon petroleum feeds. US Patent 5762902, 1998-6-9
- 61 Ward J W. Catalyst containing zeolite beta and processes for its use. US Patent 5279726 1994-1-28
- 62 Ward J W. Catalyst containing zeolite Beta. US Patent 5536687 1996-7-16
- 63 Kloetstra, K.R.; Zandbergen, H.W.; Jansen, J.C.; van Bekkum, H. Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasite. *Microporous Mater.* 1996, 6: 287-293
- 64 郭万平, 黄立民, 陈海鹰, 李全芝. 新型 MCM-41-B-沸石中孔-微孔复合分子筛. *高等学校化学学报*, 1999, 20(3): 356-358
- 65 Guo W P, Huang L M, Deng P, et al. Characterization of Beta/MCM-41 composite molecular sieve compared with the mechanical mixture. *Micro Mesop Mater*, 2001, 44-45: 427-434
- 66 Kokotailo G T. Crystalline zeolite product constituting ZSM-5/ZSM-11 intermediates. US Patent, 4229424 1980-10-21
- 67 Wang Q X, Zhang S R, Cai G Y et al. Rare earth--ZSM-5/ZSM-11 cocrystalline zeolite. US Patent, 5869021, 1999-2-9
- 68 Wang Q X, Zhang S R, Cai G Y, et al. Alkylation catalyst and the application thereof. US Patent, 6093866, 2000-7-25
- 69 Cambor M A, Corma A, Valencia S. Characterization of Nanocrystalline zeolite Beta. *Micro Mesop Mater*, 1998, 25: 59-74
- 70 Bezman R D, Cash D R. Hydrocracking process. US Patent, 5277793, 1994-1-11
- 71 Blasco T, Corma A, Diaz-Cabanas M J. et al. Synthesis, Characterization, and Framework Heteroatom Localization in ITQ-21. *J AM Chem Soc*, 2004.126 (41) : 13414-13423
- 72 Anne C, Gilbert R, Daniel B. Monoglyceride Synthesis by heterogeneous catalysis using MCM-41 type silicas functionalized with amino groups. *J Org Chem*, 1997, 62: 749-751

- 73 Daniel B. Functionalized micelle-templated silicas (MTS) and their use as catalysts for fine chemicals. *Micro Meso.Mater*,1999, 27: 329-344
- 74 Carmona A, Corma A, Iglesias M, et al. Synthesis and characterization of new chiral Rh(I) complexes with N,N'- and N,P-ligands. A study of anchoring on the modified zeolites and catalytic properties of heterogenized complexes. *J Organometal Chem*, 1995, 492: 11-21
- 75 Jones C W, Tsapatsis M, Okubo T, Davis M E. Organic-functionalized molecular sieves. III. Shape selective catalysis. *Micro Meso Mater*, 2001,42: 21-35
- 76 Morigami Y, Kondo M, Abe J et al. The First Large-scale Pervaporation Plant Using Tubular-type Module with Zeolite NaA Membrane, *Separation and Purification Technology*. 2001, 25(1~3): 251~260
- 77 van de Graaf J M, Zwiep M, Kapteijn F et al. Application of a Silicalite-1 Membrane Reactor in Metathesis Reactions. *Appl Catal A*. 1999, 178(2): 225~241
- 78 van de Graaf J M, Zwiep M, Kapteijn F et al. Application of a Zeolite Membrane Reactor in the Metathesis of Propene. *Chem Eng Sci*. 1999, 54(10): 1441~1445
- 79 Ikegami T, Yanagishita H, Kitamoto D et al. Production of Highly Concentrated Ethanol in a Coupled Fermentation/Pervaporation Process Using Silicalite Membranes. *Biotech Tech*. 1997, 11(12): 921~924
- 80 Suzuki H. Composite membrane having a surface layer of an ultrathin film of cage-shaped zeolite and processes for production thereof. US Patent, 4699892,1987-10-13
- 81 Kita H, Horii K, Ohtoshi Y et al. Synthesis of a Zeolite NaA Membrane for the Pervaporation of Water/Organic Liquid Mixtures, *J Mater Sci Lett*. 1995, 14(3): 206~208
- 82 Nair S, Lai Z, Nikolakis V et al. Separation of Close-boiling Hydrocarbon Mixtures by MFI and FAU Membranes Made by Secondary Growth, *Microporous .Mesoporous Mater*. 2001, 48(1~3): 219~228
- 83 Tanaka K, Kiyozumi Y, Kita H et al. Application of Zeolite Membranes to Esterification Reactions. *Catalysis Today*. 2001, 67(1~3): 121~125
- 84 Lai Z, Bonilla G, Diaz I et al. Microstructural Optimization of a Zeolite Membrane for Organic Vapor Separation. *Science*. 2003, 300(5618): 456~460
- 85 Li G, Lin X, Kikuchi E et al. Growth of Oriented Mordenite Membranes on Porous α -Al₂O₃ Supports. *Stud Surf Sci Catal*. 2001, 135: 3153~3159
- 86 Tomita T, Nakayama K, Sakai H. Gas Separation Characteristics of DDR Type Zeolite

- Membrane. *Microporous and Mesoporous mater.* 2004, 68(1~3): 71~75
- 87 Corma A, Fornés V, Castilla S B. Oxide materials and catalyst compositions containing them. WO 9717290, 1997-05-15
- 88 Leonowicz M E, Lawton J A, Rubin M K. MCM-22 a molecular sieve with two independent multidimensional channel systems. *Science*, 1994, 264(24): 1910-1913
- 89 IZA Structure Commission Web Site.
<http://www.iza-sc.ethz.ch/IZA-SC/Atlas/data/MWW.html>
- 90 Corma A, Fornés V, Pergher S B, et al. Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts. *Nature*, 1998, 396: 353-356
- 91 Gopalakrishnan G J, Raul F L. Characterization and catalytic properties of MCM-56 and MCM-22 Zeolite . *Micro Meso Mater*, 2000, 40: 9-23
- 92 Corma A, Fornés V, Martínez-Triguero J, Pergher S B. Delaminated Zeolites: Combining the Benefits of Zeolites and Mesoporous Materials for Catalytic Uses. *Journal of Catalysis*, 1999, 186: 57-63
- 93 Lawton S L, Leonowicz M E, Partridge R D, et al. Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals. *Micro Meso Mater*, 1998, 23(1-2): 109-117
- 94 Onida B, Borello L, Bonelli B, et al. IR study of the acidity of ITQ-2, an "all-surface" zeolitic system. *Journal of Catalysis*, 2003, 214: 191-199
- 95 Corma A, Díaz U, Fornés V. et al. Characterization and Catalytic Activity of MCM-22 and MCM-56 Compared with ITQ-2. *Journal of Catalysis*, 2000, 191: 218-224
- 96 Laforge S, Ayrault P, Martin D, Guisnet M. Acidic and catalytic properties of MCM-22 and MCM-36 zeolites synthesized from the same precursors. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 279: 79-88
- 97 袁忠勇, 张怀彬, 王敬中, 等. 沸石分子筛 MCM-22 的合成与表征. *石油学报(石油加工)*, 1998, 14(2): 28-31
- 98 Barth J O, Jentys A, Iliopoulou E F, et al. Novel derivatives of MCM-36 as catalysts for the reduction of nitrogen oxides from FCC regenerator flue gas streams. *Journal of Catalysis*, 2004, 227: 117-129
- 99 Dumitriu E, Meloni D, Monaci R, et al. Liquid-phase alkylation of phenol with t-butanol over various catalysts derived from MWW-type precursors. *C R Chimie*, 2005, 8: 441-456
- 100 刘宗健, 袁忠勇. MCM-22 和 MCM-49 沸石的合成及性能和结构考察. *浙江工业大学*

- 学报, 1998, 26: 267-270
- 101 Canos A C, Segui V F, Pregher S B C, et al. Oxide materials and catalyst compositions containing them. WO9717290.1997-05-15
- 102 Kornatowski J, Barth J O, Erdmann K, Rozwadowski M. Microporous and derivatives J. Effect of various pillaring oxides on adsorption behaviour of novel MCM-36. *Mesoporous Materials*, 2006, 90: 251-258
- 103 He H J, Nivarthi G S, Eder F, et al. Synthesis, characterization and catalytic activity of the pillared molecular sieve MCM-36 *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 25: 207-224
- 104 Corma A, Corell C, Fornes V, et al. Infrared-Spectroscopy, Thermoprogrammed Desorption, and Nuclear-Magnetic-Resonance Study of the Acidity, Structure, and Stability of Zeolite MCM-22. *Zeolites*, 1995, 15(7): 576-582
- 105 Onida B, Geobaldo F, Testa F, et al. FTIR investigation of the interaction at 77 K of diatomic molecular probes on MCM-22 zeolite. *Microporous Mesoporous Mat*, 1999, 30(1): 119-127
- 106 Sastre G, Fornes V, Corma A. Preferential Siting of Bridging Hydroxyls and Their Different Acid Strengths in the Two-Channel System of MCM-22 Zeolite. *J Phys Chem B*, 2000, 104(18): 4349-4354
- 107 Xiao F S, Qiu S L, Pang W Q, Xu R R. New developments in microporous materials. *Advanced Materials*, 1999, 11: 1091-1099
- 108 Morris R E, Weigel S J. The synthesis of molecular sieves from non-aqueous solvents. *Chem Soc Rev*, 1997, 26: 309-317
- 109 Xu R, Huo Q, Pang W. Proceedings from the 9th International Zeolite Conference I and II. Butterworth-Heinemann Boston, MA, 1993, R von Ballmoos, J B Higgins and M M J Treacy eds. 271
- 110 Chen J S, Pang W Q, Xu R R. Mixed-bonded open-framework aluminophosphates and related layered materials. *Topics in Catalysis*, 1999, 9: 93-103
- 111 Crea F, Aiello R, Nastro A, et al. Synthesis of ZSM-5 zeolite from very dense systems: formation of pelleted ZSM-5 zeolite from (Na, Li, TPA, Si, Al) hydrogels. *Zeolites*, 1991, 11: 521-527
- 112 Xu W Y, Dong J X, Li J P, et al. A novel method for the preparation of zeolite ZSM-5. *Chem Commun*, 1990, 755-756

- 113 Meng X, Xu W, Tang S, et al. Hydrothermal synthesis of zeolite NaA by microwave radiation. *Chin Chem Lett*, 1992, 3: 69-70
- 114 Zones, Stacey I, Holtermann, et al. Zeolite SSZ-25. US Patent, 4826667, 1989-5-2
- 115 Millini R, Perego G, Parker W O, et al. Layered structure of ERB-1 microporous borosilicate precursor and its intercalation properties towards polar molecules. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1995, 4: 221-230
- 116 Güray I, Warzywoda J, Bac N, et al. Synthesis of zeolite MCM-22 under rotating and static conditions. *Micro Meso Mater*, 1999,31(3): 241-251
- 117 Lawton S L, Fung A S, Kennedy G J, et al. Zeolite MCM-49: A three-dimensional MCM-22 analogue synthesized by in situ crystallization. *J Phys Chem*, 1996,100(9): 3788-3798.
- 118 Corma A, Corell C, Pérez-Pariente J. Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite. *Zeolites*, 1995, 15: 2-8
- 119 Cheng M J, Tan D L, Liu X M, et al. Effect of aluminum on the formation of zeolite MCM-22 and kenyaite. *Micro Meso Mater*, 2001, 42: 307-316
- 120 吴建梅. MCM-42 和 MCM-49 分子筛的合成研究.[博士学位论文], 天津, 南开大学, 2005
- 121 Wu P, Tatsum T. Hydrothermal synthesis of a novel titanosilicate with MWW topology. *Chem Lett*, 2000: 774-775
- 122 Fan W B, Wu P, Namba S, et al. A titanosilicate that is structurally analogous to an MWW-Type lamellar precursor. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 236-240
- 123 Testa F, Crea F, Diodati G D, et al. Synthesis and characterization of Fe- and [Fe,Al]-MCM-22 zeolites. *Micro Meso Mater*, 1999,30: 187-197
- 124 Morrison, Roger A, Rubin, et al. Gallium-containing zeolite MCM-22. US Patent, 5382742,1995-1-17
- 125 刘中清. MWW 结构分子筛的合成、表征及其催化烃裂化反应性能的研究:[博士学位论文]. 北京:石油化工科学研究院, 2001
- 126 Prasad R, Hari P R, Leony C A, et al. Synthesis of BEA by dry gel conversion and its characterization. *Micropor Mesopor Mater*, 1998,21: 305-313
- 127 Matsukata M, Osaki T, Ogura M, et al. Crystallization behavior of zeolite beta during steam-assisted crystallization of dry gel. *Micropor Mesopor Mater*, 2002, 56(1): 1-10
- 128 Matsukata M, Nishiyama N, Ueyama K. Crystallization of FER and MFI zeolites by a

- vapor-phase transport method. *Micropor Mesopor Mater*, 1996, 7: 109-117
- 129 Inagaki S, Hoshino M, Kikuchi E, et al. Synthesis of MCM-22 zeolite by the vapor-phase transport method. *Stud Surf Sci Catal*, 2002, 142: 53-60
- 130 Chang C D, Mitko D M. Synthesis of a synthetic porous crystalline material, US Patent 5 173281, 1992-12-22
- 131 Chang, Clarence D, Mitko, et al. Synthesis of a synthetic porous crystalline material. US Patent, 5173281, 1992-12-22
- 132 谢素娟, 王清遐, 徐龙伢, 等. MCM-22 型分子筛的合成及其用于生产异丙苯的催化性能. *催化学报*, 1999, 20(6): 583-584
- 133 白杰, 谢素娟, 王清遐, 等. MCM-22 分子筛的合成和应用. *石油与天然气化工*, 2000, 29(3): 110-113
- 134 卜亿峰, 杨立英, 陈曙. MCM-22 沸石分子筛的静态合成. *北京服装学院学报(自然科学版)*, 2001, 21(2): 40-44
- 135 彭建彪, 谢素娟, 王清遐, 徐龙伢. 几种分子筛转晶和混晶的控制及单一晶体的优化合成. *催化学报*, 2002, 23(4): 363-366
- 136 Mitsuo Sato, Kayo Ando, Hirohumi Uehara, et al. 12th international zeolite conference. 2000:445
- 137 Marques A L S, Monteiro J L F, Pasrore H, et al. Static crystallization of zeolites MCM-22 and MCM-49. *Micro Meso Mater*, 1999, 32(1-2):131-145
- 138 Mochida I, Eguchi S, Hironaka M, et al. The effects of seeding in the synthesis of zeolite MCM-22 in the presence of hexamethyleneimine. *Zeolites* 1997, 18: 142-151
- 139 刘中清, 王一萌, 傅军, 何鸣元. 静态水热晶化法高效合成 MCM-22 分子筛. *催化学报*, 2002, 23(5): 439-442
- 140 刘子玉, 刘中民, 齐越, 等. 凝胶硅铝比对合成 MCM-22、UTM-1 和 Kenyaite 的影响. *催化学报*, 2004, 25(7): 542-546
- 141 Subotic B, et al. In: Drzaj B, et al. eds. *Zeolites, synthesis, structure technology and application studies in surface science and catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 1985, 24:199
- 142 刘志城, 沈绍典, 田博之, 等. 高硅沸石 MCM-22 的静态法合成. *科学通报*, 2004, 49(4): 325-330
- 143 Vuono D, Pasqua L, Testa F, et al. Influence of NaOH and KOH on the synthesis of MCM-22 and MCM-49 zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* 2006, 97: 78-87

- 144 Aiello R, Crea F, Testa F, et al. Synthesis and characterization of aluminosilicate MCM-22 in basic media in the presence of fluoride salts. *Micro Meso Mater*, 2000,35-36: 585-595
- 145 Barth J O, Kornatowski J, Lercher J A. Synthesis of new MCM-36 derivatives pillared with alumina or magnesia — alumina. *J.Mater.Chem*,2002,12:369-373
- 146 Chu, Cynthia T-W. Process for converting olefins to higher hydrocarbons. US Patent, 4956514,1990-9-11
- 147 Huss Jr, Albin, Kirker, et al. Isoparaffin-olefin alkylation process. US Patent, 4992615,1991-2-12
- 148 Chu, Pochen, Landis, et al. Production of ethylbenzene. US Patent, 5334795,1994-8-2
- 149 Shu Y Y, Ma D, Xu L Y, et al. Methane dehydroaromatization over Mo/MCM-22 catalysts: a highlyselective catalyst for the formation of benzene. *Catal Lett*, 2000, 70 (1-2) : 67-73
- 150 舒玉瑛.甲烷脱氢异构化不同分子筛载体的影响和Mo物种的表征:[博士学位论文].大连:中国科学院大连化学物理所,2000
- 151 Wu P, Komatsu T, Yashima T. Selective formation of p-xylene with disproportionation of toluene over MCM-22 catalysts. *Micro Meso Mater*, 1998,22(1-3): 343-356
- 152 Collins N, Harandi M. Desulfurization of Hydrocarbon Streams. US Patent, 5482617,1996-01-09.
- 153 Verhoef M J, Creighton E J, Peters J A, et al. Reductive etherification of substituted cyclohexanones with secondary alcohols catalysed by zeolite H-MCM-22. *Chem Commun*,1997, 20: 1989-1990
- 154 Verhoef M J, Creighton E J, Peters J A, et al. Reductive etherification of substituted cyclohexanones with secondary alcohols catalysed by zeolite H-MCM-22. *Chem Commun*,1997, 20: 1989-1990
- 155 Kirker G, Shih S. Process for upgrading Hydrocarbons. US Patent, 4968402,1990-11-06
- 156 Absil, Robert P L, Bowes, et al. Catalytic cracking of hydrocarbons. US Patent, 5085762, 1992-2-4
- 157 Farnos, Maria D, McWilliams, et al. Catalytic system for the reducton of nitrogen oxides. US Patent, 5589147,1996-12-31
- 158 Martínez A, Peris E, Sastre G. Dehydroaromatization of methane under non-oxidative conditions over bifunctional Mo/ITQ-2 catalysts. *Catalysis Today*, 2005, 107-108: 676-684
- 159 Wu P, Nuntasri D, Ruan J F, et al. Delamination of Ti-MWW and high efficiency in

- epoxidation of alkenes with various molecular sizes. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 19126-19131
- 160 Corma A, Garcia H, Miralles J. High activity of layered zeolite ITQ-2 as catalyst for the hydroxyalkylation of 2-methoxynaphthalene and naphthalene with paraformaldehyde. Comparison of its performance with that of conventional zeolites or mesoporous Al/MCM-41. *Microp Mesop Mater*, 2001, 43: 161-169
- 161 Corma A, Martínez A, Martínez-Soria V. Catalytic Performance of the New Delaminated ITQ-2 Zeolite for Mild Hydrocracking and Aromatic Hydrogenation Processes. *Journal of Catalysis*, 2001, 200: 259-269
- 162 Dumitriu E, Secundo F, Patarin J, et al. Preparation and properties of lipase immobilized on MCM-36 support. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 22 (2003) 119-133
- 163 李廷盛, 尹其光. 超声化学. 北京: 科学出版社, 1995
- 164 张凯, 范敬辉, 马艳, 黄渝鸿. 声化学技术在聚合物领域中的研究进展. *化工技术与开发*. 2006, 35 (7): 7-10
- 165 罗登林, 丘泰球, 卢群. 超声波技术及应用(I)—超声波技术. *日用化学工业*. 2005, 35 (5): 323-326
- 166 Hagenson L C, Doraiswamy L K. Comparison of the effects of ultrasound and mechanical agitation on a reacting solid-liquid system. *Chemical Engineering Science*, 1998, 53(1):131-148
- 167 Han B H, Boudjouk P. Organic Sonochemistry. Sonic Acceleration of the Reformatsky Reaction. *J Org Chem*, 1982, 47:5030-5032
- 168 Price G L, Hearn M P, et al. Ultrasonically Assisted Synthesis and Degradation of Poly (dimethyl siloxane). *Polymer*, 1996, 37(12): 2303-2308
- 169 俞义册, 徐僖, 李惠林. 在超声辐照作用下聚氧化乙烯和丙烯腈嵌段共聚的研究. *高分子学报*, 1987 (4): 292 - 298
- 170 黄开辉, 万惠霖. 催化原理. 科学出版社, 北京, 1983
- 171 张喜梅, 丘泰球, 李月花. 声场对溶液结晶过程动力学影响的研究. *化学通报*. 1997, 1 (3): 44-47.
- 172 王伟宁, 吕秉玲. 超声波在碱式氧化镁结晶中的应用研究. *无机盐工业*, 1990, 3: 22-23
- 173 Contamine F, Faid F, Wilhelm A M, et al. Chemical reactions under ultrasound: discrimination of chemical and physical effects. *Chem Eng Sci*, 1994, 49 (24B): 5865-5873

- 174 Hagensohn L C, Doraiswamy L K. Comparison of the effects of ultrasound and mechanical agitation on a reacting solid-liquid system. *Chemical Engineering Science*, 1998, 53(1):131-148
- 175 丛义春, 高金森, 徐春明. 国内外加氢技术的最新进展. *当代石油化工*, 2003, 11(12): 29-32
- 176 Corma A, González-Alfaro V, Orchillés, A V. Decalin and Tetralin as Probe Molecules for Cracking and Hydrotreating the Light Cycle Oil. *Journal of Catalysis*. 2001, 34-44
- 177 González-Arellano C, Corma A, Iglesias M, et al. Improved Palladium and Nickel Catalysts Heterogenised on Oxidic Supports (Silica, MCM-41, ITQ-2, ITQ-6) *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2004, 346 (11) : 1316-1328
- 178 Plevert J, Yamamoto K, Chiari G, Tatsumi T. UTM-1: An Eight-Membered Ring Zeolite with the Basic Building Chains of the MFI Topology. *J Phys Chem B*, 1999, 103 (41) : 8647-8649
- 179 Cambor M A, Corma A, Diaz-Cabanas M J, Baerlocher C. Synthesis and Structural Characterization of MWW Type Zeolite ITQ-1, the Pure Silica Analog of MCM-22 and SSZ-25 *J Phys Chem B*, 1998, 102 (1) : 44-49
- 180 刘中清, 王一萌, 何鸣元, 等. MCM-22 分子筛合成中硅源的影响. 钟炳等《新世纪的催化科学技术》(第十届全国催化学术会议论文集) 2000
- 181 Vtjurina L M, Khvoshchev S S, Karetina I V. Synthesis of high-silica MWW zeolite. *Stud Surf Sci Catal*, 2001, 135:02-P-24
- 182 Suslick K. S. Sonochemistry. *Science*, 1990, 247(49): 1469-1445
- 183 Kunio Suzuki, Takashi Hayakawa. The effects of seeding in the synthesis of zeolite ZSM-48 in the presence of tetramethylammonium ion. *Microporous and Mesoporous Materials* 77 (2005) 131-137
- 184 Dutta P K, Josip Bronic. Mechanism of zeolite formation: Seed-gel interaction. *zeolite*. 1994: 250-255
- 185 Edelman R D, Dinesh V. Kudalkar, et al. Crystallization phenomena in seeded zeolite syntheses. *zeolite*. 1989: 496-502
- 186 Barrer R M. *Hydrothermal chemistry of zeolites*. London: Academic Press, 1992
- 187 Ravishankar R, Sen T. *Stud Sci Catal*, 1994, 84, 331
- 188 刘冠华, 左澜华, 舒兴田. B 沸石的合成方法. 中国专利: 1154342. 1997

- 189 Galletero M S, Corma A, Ferrer B, et al. Confinement Effects at the External Surface of Delaminated Zeolites (ITQ-2): An Inorganic Mimic of Cyclodextrins. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 1135-1141
- 190 Corma A, Fornés V, Guil J M, et al. Preparation, characterisation and catalytic activity of ITQ-2, a delaminated zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 38 (2000) 301-309
- 191 Sasaki T, Ebina Y, Watanabe M, et al. Multilayer ultrathin films of molecular titania nanosheets showing highly efficient UV-light absorption, *Chem. Commun.*, 2000, 2163-2164
- 192 Omomo Y, Sasaki T, Wang L Z, et al. Redoxable Nanosheet Crystallites of MnO₂ Derived via Delamination of a Layered Manganese Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125: 3568—3575
- 193 Liu Z H, Ooi K, Kanoh H, Tang W P, et al. Swelling and Delamination Behaviors of Birnessite-Type Manganese Oxide by Intercalation of Tetraalkylammonium Ions. *Langmuir* 2000, 16: 4154-4164
- 194 彭莉. 基于层状磷酸铝的插层与合成研究. [博士学位论文], 长春, 吉林大学, 2005
- 195 Izawa H, Kikkawa S, Koizumi M., Effect of intercalated alkylammonium on cation exchange properties of H₂Ti₃O₇, *J. Solid State Chem.*, 1987, 69, 336-342
- 196 Kim D. W, Blumstein A, Kumar J, et al. Layered aluminosilicate/chromophore nanocomposites and their electrostatic layer-by-layer assembly, *Chem. Mater.*, 2001, 13, 243-246
- 197 Saupe G. B, Waraksa C C, Kim H N, et al. Nanoscale tubules formed by exfoliation of potassium hexaniobate, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 1556-1562
- 198 Alameau A, Barodawalla A, Pinnavaia T J. Porous clay heterostructures formed by gallery—templated synthesis. *Nature*, 1995, 374: 529—531
- 199 Sasaki T, Watanabe M. Osmotic Swelling to Exfoliation. Exceptionally High Degrees of Hydration of a Layered Titanate. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 4682-4689
- 200 Frontera P, Testa F, Aiello R, et al. Transformation of MCM-22(P) into ITQ-2: the role of framework aluminium. Accepted Manuscript. *Microporous and Mesoporous Materials*. Accepted Date: 17 February 2007
- 201 Ayala V, Corma A, Iglesias M, et al. Hybrid organic—inorganic catalysts: a cooperative effect between support, and palladium and nickel salen complexes on catalytic

- hydrogenation of imines. *Journal of Catalysis* 224 (2004) 170–177
- 202 Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114(27): 10834-10843
- 203 Feuston B P, Higgins J B. Model Structures for MCM-41 Materials: A Molecular Dynamics Simulation. *J Phys Chem.*1994, 98: 4459 – 4462
- 204 Martínez A, Peris E, Sastre G. Dehydroaromatization of methane under non-oxidative conditions over bifunctional Mo/ITQ-2 catalysts. *Catalysis Today* 107–108 (2005) 676–684
- 205 Iler R K. *The chemistry of Silica*. John Wiley and Sons, New York, 1979
- 206 Kunio Ohtsuka. *Chem. Mater.*1997,9,2039-2050
- 207 Kresge C T, Roth W J. Method for preparing a pillared layered oxide material. US Patent, 5310715, 1994–5–10
- 208 刘希尧. 工业催化剂分析测试表征. 中国石化出版社, 北京, 1993

致 谢

三年弹指而过，已到收获季节。几百个日日夜夜的奋战，如今总算交出了十余万字的答卷。虽然不尽人意，心里却如释重负。回首求学之路，要感谢的人很多。

首先要感谢项寿鹤教授，正是在项寿鹤教授的帮助下，我终于有了圆“博士梦”的机会。学校的发展、知识的更新和生活的压力使我有读了博的梦想。正是为了圆这个“梦”，已到不惑之年的我考入了向往已久的南开大学，再度体验求学的甘苦。能成为项寿鹤教授的关门弟子，我深感荣幸。导师渊博的学识、严谨的治学态度、谦和的心态、亮节的人品给我以感染和熏陶。我能顺利完成学业是与导师的谆谆教诲、精心指导和大力帮助分不开的。兹此谨向项老师致以最崇高的敬意和衷心的感谢！

李牛老师的平易近人让我感到像朋友一样亲切。他对工作和科研的态度让我敬佩并对我起到了潜移默化的作用，是我做人、做事、做学问的楷模。在本人的实验以及文章的写作和翻译等方面李老师给予了慷慨、无私的帮助，使本人得以顺利完成学业，本人在此感激不尽。

还要特别感谢吴建梅博士在本人的实验设计、结果分析、性能表征、文章及论文的写作和修改等方面给予的无私指导和帮助。

感谢袁忠勇老师在电镜测试和文章翻译方面提供的帮助。在数据表征过程中，中心实验室的郭虎成老师给予了厚爱，在此对郭老师表示感谢。

感谢本实验室陆爱玲、李代平硕士在实验上给予的帮助。

我的工作单位洛阳师范学院给我到南开深造创造了条件，提供了大力帮助；安排了我妻子的工作，解决了我的后顾之忧。化学学院领导多次来看望我，关心我的学习和生活。在此对洛阳师范学院领导和化学学院领导表示衷心的感谢。

年迈的母亲虽目不识丁，但一直很关心、支持我的学业；我的妻子辛苦持家、教子，使我能全身心投入学习之中。对家人的感激远非言语所能表达。

学无止境，勤能补拙。资质愚钝的我，在今后的人生征途中，只有更加努力地工作和学习，才不至于辜负老师和家人对我的期望。

三年情永不忘！

王保玉 2007年4月29日于南开大学博士楼B-1-301

个人简历

王保玉，男，1964年11月3日生。1981年考入河南大学化学系，1985年本科毕业。同年分配到洛阳师范学院，从事教学工作。1994年到天津大学作访问学者。1999年到河南大学学习硕士课程。2004年9月考入南开大学化学学院物理化学专业攻读博士学位，师从项寿鹤教授。

在校期间发表的论文

1. TiO₂ 纳米薄片的制备和光催化性能研究 王保玉，精细化工，2005,22(11):814-818
2. 钛酸纳米管和钛酸纳米薄片相变规律比较.王保玉，吴建梅，李冠峰.化学研究与应用，2006,18(3):316-319
3. 超声老化对 MCM-49 分子筛合成的影响 .吴建梅，王保玉，催化学报，2006，27（5）：1-3.
4. 氟化物体系中老化对合成 MCM-22 分子筛的影响 .吴建梅，王保玉，李牛，项寿鹤，催化学报,2006 ， 27（7）：585—590.
5. 几种金属盐对合成 MCM-22 分子筛的影响 ， 吴建梅，王保玉，李牛，项寿鹤，南开大学学报, 2006，39（4）：1—6.
6. 高硅铝比 MCM-22 分子筛的合成 .王保玉，李牛，吴建梅，项寿鹤.石油学报，2006，22：245—248
7. MCM-36 分子筛的快速合成. 王保玉，吴建梅，李牛，袁忠勇，项寿鹤.催化学报，2006，28（5）.
8. Synthesis of MCM-22 zeolite by an ultrasonic-assisted aging procedure . Baoyu Wang a, Jianmei Wu b, Zhong-Yong Yuan a, Niu Li a, Shouhe Xiang, Ultrasonic Sonochemistry. in review.