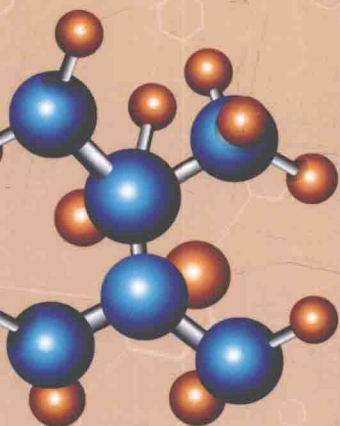
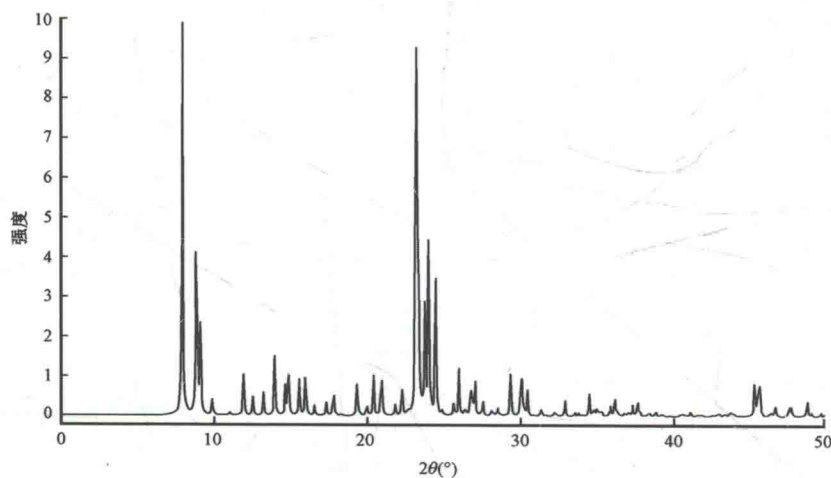


FENZISHAI CAILIAO DE HECHENG JI YINGYONG

分子筛材料的 合成及应用



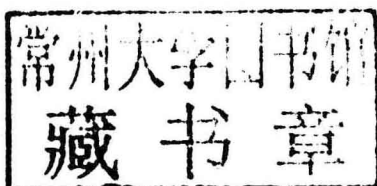
陈艳红 于庆君 许孝玲 韩东敏 等◎编著



石油工业出版社

分子筛材料的合成及应用

陈艳红 于庆君 许孝玲 韩东敏 等编著



石油工业出版社

内 容 提 要

本书综合了近几十年来分子筛材料所取得的一些突破性研究成果,较为系统地介绍了分子筛材料的合成规律、表征手段以及主要应用领域等基础知识。同时,书中还重点介绍了近年来国内外学者在分子筛材料合成和应用等领域的最新研究进展和技术亮点。

本书可供初步涉入分子筛材料领域的研究人员和科技人员阅读,也可以作为高等院校相关专业师生的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

分子筛材料的合成及应用/陈艳红等编著. —
北京:石油工业出版社,2018.2

ISBN 978-7-5183-2184-1

I. 分… II. ①陈… III. ①分子筛-合成-研究
IV. ①O647.33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 247185 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号楼 100011)

网 址:www.petropub.com

编辑部:(010)64523546 图书营销中心:(010)64523633

经 销:全国新华书店

印 刷:北京中石油彩色印刷有限责任公司

2018 年 2 月第 1 版 2018 年 2 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:17

字数:390 千字

定价:100.00 元

(如出现印装质量问题,我社图书营销中心负责调换)

版权所有,翻印必究

《分子筛材料的合成及应用》

编 写 组

组 长：陈艳红

副组长：于庆君 许孝玲 韩东敏

成 员：刘富余 孙金鹏 张 强 魏麟骄

朱 晓 李苹苹 崔红霞 孙亚楠

王成秀 刘特林 钟国财 夏祖虎

张 登 董夫强 尤廷正 曹德全

前 言

自 20 世纪 50 年代人工合成沸石获得成功以来,经众多合成沸石工作者的不懈努力,许多不同骨架元素组成、不同化合物类型、不同骨架结构的新型分子筛被合成出来。由于微孔分子筛具有独特的孔道结构、较强的酸性及离子交换性能等特点,使得对其合成及性质应用研究一直受到学术界和产业界的高度关注,特别是近 20 多年来,分子筛材料在工业上已获得了广泛的应用,尤其是在炼油工业和石油化工中作为工业催化剂占有重要的地位。随着人们对分子筛研究的不断深入和发展,合成的分子筛孔径也从微孔发展到介孔。近十几年来,研究者们制备了各种新结构的分子筛材料,一些新的反应工艺也随着新催化材料的开发应运而生。对于常规分子筛来说,研究者对分子筛晶粒大小和形貌控制技术水平也取得了大幅度的提高。此外,许多研究者还通过对合成方法、工艺与设备的改进以及分子筛合成成本的降低有望将更多类型的分子筛实现商业应用,并在选择性氧化和选择性催化还原(SCR- NO_x)等绿色化工和环保领域有了越来越多新的应用。根据以上这些主要的研究成果,本书主要综述了分子筛材料的合成及性质应用方面的基础知识,以及近十几年来国内外主要相关的研究进展,并对其中一些问题进行了探讨。

本书内容共分八章:第一章为概论;第二章简单介绍了微孔分子筛材料的结构和一般性质;第三章主要介绍了分子筛材料常用的表征手段;第四章主要阐述了微孔分子筛合成的一般规律以及晶体形貌的控制和最新合成进展;第五章从绿色合成的角度阐述了近年来分子筛合成的主要成果;第六章主要阐述了目前微孔分子筛催化性能的主要应用和前景;第七章主要介绍了介孔分子筛材料的合成;第八章主要为多级孔分子筛的合成及应用。

由于编著者水平有限,书中可能会存在一些不当之处,恳请读者批评指正。

目 录

第一章 概论	(1)
第一节 分子筛材料的发展历史	(1)
第二节 分子筛材料的物理性质及应用	(3)
参考文献	(5)
第二章 微孔分子筛材料的结构及性质	(7)
第一节 分子筛的结构	(8)
第二节 分子筛的组成和结构	(11)
第三节 几种典型分子筛的结构	(13)
第四节 分子筛的性质特点	(19)
参考文献	(24)
第三章 分子筛材料的表征	(25)
第一节 X 射线衍射分析	(25)
第二节 红外光谱法	(29)
第三节 核磁共振法	(34)
第四节 电子显微技术	(38)
第五节 热分析技术	(42)
第六节 吸附分析	(46)
参考文献	(50)
第四章 微孔分子筛材料的合成	(52)
第一节 沸石分子筛合成的原料	(52)
第二节 沸石分子筛的合成机理	(61)
第三节 沸石分子筛的合成	(64)
第四节 特殊聚集形态微孔分子筛的合成	(79)
第五节 分子筛的二次合成	(90)
第六节 新结构沸石类材料的合成	(92)
参考文献	(98)
第五章 微孔分子筛材料的绿色合成	(106)
第一节 合成体系模板剂的绿色化	(106)
第二节 分子筛合成原料的绿色化	(119)
第三节 分子筛合成方法的绿色化	(122)

第四节	分子筛绿色合成展望	(128)
参考文献		(128)
第六章	微孔分子筛材料的催化应用	(135)
第一节	分子筛在石油化工领域的应用	(136)
第二节	分子筛在煤化工领域的应用	(163)
第三节	分子筛在大气污染治理方面的应用	(169)
参考文献		(174)
第七章	介孔分子筛材料的合成及应用	(188)
第一节	介孔分子筛材料的合成	(188)
第二节	介孔分子筛的合成过程及形成机理	(201)
第三节	几类代表性介孔硅材料的结构	(207)
第四节	介孔材料的组成	(217)
第五节	介孔分子筛材料的形貌控制	(221)
第六节	介孔分子筛材料的应用	(223)
第七节	介孔分子筛材料展望	(224)
参考文献		(224)
第八章	多级孔分子筛的合成及应用	(231)
第一节	多级孔分子筛的制备方法	(232)
第二节	多级孔分子筛的应用	(250)
第三节	多级孔分子筛展望	(255)
参考文献		(256)

第一章 概 论

第一节 分子筛材料的发展历史

一、分子筛材料的一般介绍

分子筛材料是一种具有内部空旷孔结构的固体材料,具有比表面积大、孔道尺寸可调节等特点。因此,分子筛材料一直是全世界关注和研究的热点。分子筛的定义最早是由麦克拜因(McBain)于1932年提出的,表示可以在分子水平上筛分物质的多孔材料。当时,只有天然沸石和活性炭两类分子筛材料是已知的。后来,又有多种分子筛材料被发现,包括硅酸盐、磷酸盐、氧化物等。沸石,通常指自然界存在或人工合成的结晶型硅铝酸盐(由于晶体中含有大量结晶水,加热汽化,产生类似沸腾的现象,故称为沸石);沸石只是分子筛的一种,但是沸石在其中最具代表性,因此沸石和分子筛这两个词经常被混用。将分子筛材料按照孔径尺寸分类,孔径小于2nm的称为微孔分子筛;孔径为2~50nm的为介孔分子筛。其中,沸石属于微孔分子筛,通常又称为沸石分子筛。

微孔分子筛材料具有独特的孔道分布、大的比表面积以及可调变的酸性位等优点,因此在催化、吸附和离子交换领域都具有重要突出的贡献,然而微孔分子筛的较小孔径限制了其在大分子方面的转化。介孔分子筛材料的孔径在2~50nm之间,是一种具有大比表面积、窄孔径分布和规则孔道结构的无机多孔材料。然而,介孔分子筛的酸强度低于具有晶体骨架结构的微孔分子筛。另外,由于介孔分子筛的孔壁是无定形的,其水热稳定性也较差,不适于强酸反应,制约了其在工业中的应用。多级孔分子筛同时具备微孔分子筛及介孔分子筛材料的优点,既具有很高的酸性、水热稳定性及多级孔道结构,同时又具有很好的择形性能和传质能力,被认为是潜在的下一代催化材料,有望在重油裂化、大分子催化等领域中发挥重要作用。本书主要介绍了微孔、介孔和多级孔三种类型分子筛的合成、性质及主要应用方面的基础知识以及近十几年来国内外主要相关的研究进展,并对其中一些问题进行了简单探讨。

二、分子筛材料的发展

沸石分子筛狭义上指结晶态的硅酸盐或硅铝酸盐,由硅氧四面体或铝氧四面体通过氧桥键相连形成分子尺寸大小(通常为0.3~2.0nm)的孔道或空腔(笼)体系;而具有类似结构的磷酸盐和锆酸盐等化合物应该称为类沸石材料。随着大量分子筛类材料的出现,沸石分子筛的定义也在变化。最早在1756年,瑞典矿物学家Cronstedt等^[1]发现一类天然硅铝酸盐矿物在灼烧时会产生起泡膨胀类似沸腾的现象,因此将其称为沸石,这是人类最早发现的天然沸石。直到19世纪中期,人们对天然沸石的微孔性质以及在吸附、离子交换等方面的性能才有了进一步的认识。到20世纪40年代,以Barrer为首的沸石化学家成功模拟了天然沸石的生



成环境,在水热条件下合成了首批低硅铝比的丝光沸石——X型、Y型沸石,并尝试将它们应用于催化反应,为分子筛工业与科学的大踏步发展奠定了科学基础^[2,3]。20世纪70年代,美国Mobil公司的科学家将季铵盐作为分子筛合成中的模板剂,得到了以ZSM-5为代表的高硅三维交叉孔道新型沸石分子筛,之后ZSM-11、ZSM-12、ZSM-21和ZSM-34等合成沸石相继出现,高硅沸石的硅铝比为20~100,甚至更高^[4]。

20世纪80年代,UCC公司的科学家Wilson等^[5]成功合成并开发了一个全新的分子筛家族——磷铝分子筛 AlPO_4 ,打破了分子筛组成元素仅限于硅、铝的界限。由于骨架元素为非硅、铝元素,按照沸石的严格定义,该类材料通常称为“磷铝分子筛”,而非“磷铝沸石”。另外,将13种元素如Li、B、Mg、Si、Fe、Ga等主族金属和过渡金属及非金属元素引入骨架,生成具有24种开放骨架结构类型的六大类微孔化合物: AlPO_4-n , $\text{SAPO}-n$, $\text{MeAPO}-n$ (Me = Fe、Mg、Mn、Zn、Co等), $\text{MeASO}-n$, $\text{ElAPO}-n$ (El = Ba、Ga、Ge、Li等)与 $\text{ElAPSO}-n$ 。与此同时,钛硅分子筛也问世了。1988年,M. E. Davis等^[6]成功合成出第一个具有十八元环的圆形孔口的磷酸铝VPI-5(1.27nm×1.27nm),从此出现了超大微孔,它的出现使分子筛结构中大分子催化的研究领域得到了快速发展。20世纪90年代,Estermann和徐如人分别报道了两种新的具有二十元环的超大孔Cloverite和JDF-20分子筛,分子筛的合成方法也由传统的水热晶化合成法发展到非水体系合成、气固相合成、高压合成、超临界条件合成、失重条件合成等多种方法,新型分子筛材料不断涌现。目前,分子筛材料已成为石油炼制和石油化学工业中最重要的吸附与催化材料,在工业应用中产生了显著的经济效益和社会效益。

1992年,Mobil公司最先报道了有序介孔二氧化硅材料的合成,通过调节表面活性剂的浓度,分别得到了MCM-41、MCM-48和MCM-50,从而将分子筛的规则孔径从微孔范围扩展到介孔领域,被认为是分子筛发展史的一个里程碑。与微孔分子筛相比,介孔分子筛具有规则的介孔孔道(2.0~50nm)和更大的比表面积^[7]。最初,介孔材料的研究与微孔分子筛材料发展历史相似,也是从硅酸盐和硅铝酸盐开始的。研究工作者通过改变模板剂和合成工艺以及使用有机添加剂等办法,合成了一系列不同孔道大小和孔道结构的硅酸盐及硅铝酸盐的介孔材料,介孔分子筛的合成成为多孔材料领域一个非常热门的方向。

然而,由于介孔分子筛的孔壁是无定形的,使得介孔分子筛的热稳定性和水热稳定性都比较差,同时,较弱的酸性等问题也限制了介孔分子筛在工业中的应用。因此,研究者们继续寻找具有较大孔径和热稳定性良好的分子筛材料,并在近年来取得了显著的成绩。例如,合成了一些(硅)磷铝和(硅)锗微孔分子筛材料,其孔径超过0.74nm并且具有比介孔材料更优良的稳定性^[8-13]。其中,利用有机大分子填充物和更易溶的硼硅物种代替硅铝凝胶可以制备得到具有管状形貌的DON-、CFI-、SFN-和SFH系列,其孔径约为0.8nm^[14,15];利用更易溶的硅锗物种代替硼硅凝胶则可以制备得到具有更大开放孔道的拓扑结构,例如,具有0.8nm和0.7nm交叉孔道的UTL型结构以及具有约为1.3nm大孔径的ITQ-33^[16]。另外,采用传统的无机填充物在一定条件下也可以制备得到大开放骨架的微孔分子筛材料。例如,采用钙或铜与钾元素共同作为结构导向剂可以制备得到具有最低骨架密度的TSC型分子筛^[17];镓硅物种体系中加入无机填充剂可以合成得到具有约为1.0nm大孔径的ETR型镓硅铝分子筛材料^[18]。尽管近年来在超大微孔分子筛材料合成方面已取得了引人注目的成就,然而对于这些材料具体的催化应用目前还没有更深入的认识。

多级孔复合,特别是介孔和微孔的复合是近年来多孔催化材料研究的另一热点。鉴于目前报道的大部分介孔材料存在着热稳定性和水热稳定性较差,缺少一定强度的表面酸性中心及酸中心易流失等缺点,而微孔分子筛虽然具有良好的结构稳定性和较强的酸性中心,但存在分子扩散限制,带来催化反应活性和选择性不佳等问题,具有微孔与介孔或大孔的多级孔复合材料有望结合二者优点并在实际应用中发挥优势^[19]。近年来,多级孔复合分子筛材料已成为研究热点,目前主要的制备方法有后处理法、在合成过程中引入介孔模板剂、介孔孔壁晶化法以及制备前驱体自组装等方法。Ryoo 等^[20]在微孔—介孔复合材料领域做了很多工作,他们利用含有 3 个季铵基团的有机模板剂(18-N₃-18)成功合成了微孔—介孔复合材料,该材料具有有序六方介孔结构,介孔孔壁为完全结晶的微孔分子筛 MFI,通过改变有机模板剂分子大小可以调整介孔孔壁的厚度及介孔孔道尺寸。这类有序介孔分子筛催化剂材料在 Friedel-Crafts 烷基化以及维生素 E 的合成反应中,尤其是针对大分子的催化反应,表现出非常高的催化活性及选择性。最近,许多研究者在这方面各自开展了研究工作,通过设计不同结构的亲水性表面活性剂都得到了具有独特介孔孔道的纳米层结构复合分子筛^[21,22]。

分子筛材料除了在催化、吸附、分离以及离子交换等传统领域有着巨大的应用价值外,研究者还试图将分子筛应用到传感、膜、光电子学、电流变流体和功能性纳米材料组装等新领域^[23]。通常这些领域对分子筛的晶体形貌要求很高,因此通过寻找合适的合成策略来控制分子筛的晶体尺寸和形貌以满足不同层次的需求是一项非常有意义的工作。目前,研究者在晶体形貌及尺寸大小的控制方面已取得了很大的进展,且在该领域的研究仍在持续增长。然而,到目前为止,该方面的研究仍处于理论研究阶段,尚未实现商业化。

第二节 分子筛材料的物理性质及应用

一、分子筛材料的主要物理性质

合成的分子筛材料一般为白色晶体粉末,当采用天然矿物作原料或在合成过程中混入杂质时,得到的分子筛产品有时会略带颜色。分子筛为多孔材料,具有均匀的孔道分布、大比表面积和较大的孔体积等物理性质,使得分子筛材料在吸附、分离等领域都有着重要的应用价值。

1. 孔径分布

分子筛材料具有大量均匀的孔分布,与其他多孔材料相比,分子筛的孔径是非常均匀的。图 1-1 为几种多孔材料的孔径分布情况,从图 1-1 中可以看出,分子筛的孔径分布是非常集中的。其中,微孔分子筛孔径小于 2nm,与一般物质的分子大小的数量级相当,吸附位或活性位绝大多数是在其微孔孔道内。介孔分子筛材料,其孔径分布在 2~50nm 之间,与微孔分子筛相比,其孔径分布要略宽,同时,通过在合成体系中加入一定量的有机添加剂可以在 2~10nm 的范围内很容易地调节介孔分子的孔径尺寸。

2. 比表面积

与其他多孔材料相比较,分子筛材料具有很大的比表面积,这些比表面积主要存在于分子

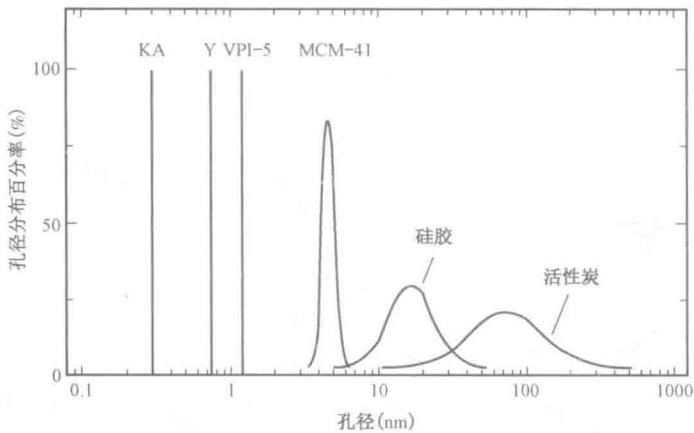


图 1-1 几种多孔材料的孔径分布比较

筛晶粒的内部,外表面积仅占总比表面积的1%左右。例如,对于ZSM-5沸石,其比表面积一般为 $400 \sim 500\text{m}^2/\text{g}$,而介孔分子筛MCM-41、MCM-48的比表面积可高达 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上。分子筛晶粒尺寸越小,分子筛的比表面积越大。

3. 孔体积

分子筛材料具有空旷的多孔结构,分子筛骨架密度低,其内部孔体积约为总体积的40%~50%。分子筛的孔体积与分子筛的吸附性能有很大关系,它直接决定着分子筛的饱和吸附量。

4. 稳定性

分子筛的稳定性通常是指它在经过高温处理后,分子筛结构是否破坏以及性能是否降低。对于微孔分子筛,其分子筛骨架为晶体结构,因此具有良好的热稳定性和水热稳定性,在高温水热条件下,仍能保持较好的晶体结构。一般来说,沸石的硅铝比越高,其稳定性越好。例如,对于低硅沸石Y($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$)来说,其骨架开始发生破坏的温度为 660°C ;而对于高硅沸石ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 30$),其骨架开始发生破坏的温度为 900°C 。介孔分子筛材料,由于其分子筛孔壁是无定形的,因此其热稳定性和水热稳定性要比微孔分子筛差得多。

二、分子筛材料的主要应用

微孔分子筛材料应用最为广泛的是硅铝型沸石分子筛。最早沸石分子筛是以天然矿物的形式被发现的,其应用也只限于吸附、离子交换和气体分离。直到20世纪40年代,人工合成沸石分子筛的成功开发,揭开了沸石分子筛合成与应用的新篇章。随着合成方法的不断改进和沸石种类的不断增加,沸石分子筛晶体材料的应用领域也越来越广泛。目前,沸石分子筛已成为石油化工领域重要的吸附材料和催化材料。例如,A型沸石的孔口直径为 0.4nm ,正好介于 O_2 和 N_2 之间(O_2 为 $0.38\text{nm} \times 0.28\text{nm}$, N_2 为 $0.42\text{nm} \times 0.32\text{nm}$),因此,A型沸石膜对于空气中的氮气与氧气分离具有非常好的效果^[24];b轴定向生长的MFI分子筛更是可以实现动力学半径差值小于 0.1nm 的二甲苯异构体(邻二甲苯和对二甲苯)的分离^[25]。沸石分子筛最重

要的价值是其在催化反应中的应用。自最初 Y 型沸石在烷烃催化裂化反应成功应用后,沸石晶体材料在石油炼制、石油化工等领域得到了快速发展和广泛关注,Y 型沸石也成为工业化的流化催化裂化(FCC)催化剂。通过调节骨架铝含量或采用杂原子 Ga、B 等对 Al 的取代可以实现对分子筛酸密度和酸强度的调控^[26]。硅铝沸石分子筛作为一类重要的固体酸催化剂,弥补了均相催化反应中催化剂和反应物不能分离的缺点,已经被用在许多酸催化反应中,如催化裂化、加氢裂化、异构化、甲醇制烯烃(MTO)反应等^[27]。另外,通过将过渡金属元素引入沸石分子筛骨架中还实现了其在氧化还原反应中的应用,最典型的例子是钛硅分子筛的合成,合成的含钛分子筛在催化氧化反应中表现出相当高的催化活性,如 TS-1、Ti-Beta、Ti-MWW 等分子筛已被广泛地用于苯酚羟化、烯烃环氧化、烷烃氧化等反应^[28-30]。沸石分子筛经过 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 交换后可以用来降解汽车和制酸工厂排出的氮氧化物气体^[31],在环境保护和净化方面显示出一定的价值。作为催化剂或催化剂载体,与其他材料相比沸石分子筛有着相对明显的优势:高的热稳定性和水热稳定性使催化反应可以在苛刻的条件下进行,规则的孔道结构可以实现对某种产物的高选择性,而可调变的活性中心使其可以应用在各种反应中。

介孔分子筛因具有高度有序和均匀分布的孔道结构,孔径尺寸调变范围较宽(2~50nm),比表面积大(大于 $1000\text{m}^2/\text{g}$),并且其骨架组分具有多样性等特点,在很多领域具有良好的应用前景,已成为孔材料研究领域新的热点。最初,介孔分子筛主要应用于催化反应,后来研究人员又利用其孔道特性不断拓展,相继发展到纳米材料和生物吸附分离等领域。近几年的研究主要是在以前研究的基础上,将介孔分子筛改性负载官能团及金属离子,以应用于更多领域。

参考文献

- [1] Cronstedt A F, Schlenker J L, Kühl G H. Observations and descriptions; on an unknown mineral - species called zeolites [C]. van Ballmoos R, Higgins J B, Treacy M M J (eds.). Proceedings from the Ninth International Zeolite Conference, 1993; 3-9.
- [2] 徐如人, 庞文琴. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [3] Rabo J A, Schoonover M W. Early discoveries in zeolite chemistry and catalysis at Union Carbide, and follow-up in industrial catalysis [J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 222(1-2): 261-275.
- [4] Chen N Y. Personal perspective of the development of para selective ZSM-5 catalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(20): 4157-4161.
- [5] Wilson S T, Lok B M, Flanigen E M. Crystalline metallophosphate compositions; US, 4310440 [P]. 1982-01-12.
- [6] Davis M E, Saldarriaga C, Montes C, et al. A molecular sieve with eighteen-membered rings [J]. Nature, 1988, 331: 698-699.
- [7] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. Nature, 1992, 359: 710-714.
- [8] 张铨昌, 刘蔚玲, 韩成, 等. 超大沸石矿物的合成 [J]. 科学通报, 1994, 39(4): 352-356.
- [9] Martinez J O, McCusker L B, Baerlocher C. Characterization and structural analysis of differently prepared samples of dehydrated VPI-5 [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 34(1): 99-113.
- [10] Plevart J, Gentz T M, Laine A, et al. A flexible germanate structure containing 24-ring channels and with very low framework density [J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123(17): 12706-12707.
- [11] Zhou Y, Zhu H, Chen Z, et al. A large 24-membered-ring germanate zeolite-type open-framework structure with three-dimensional intersecting channels [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40(11): 2166-2168.



- [12] Li Y, Zou X. SU - 16; A three - dimensional open - framework borogermanate with a novel zeolite topology[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44(13): 2012 - 2015.
- [13] Tang L, Dadachov M S, Zou X. SU - 12; A silicon - substituted ASU - 16 with circular 24 - rings and templated by a monoamine[J]. *Chem. Mater.*, 2005, 17(10): 2530 - 2536.
- [14] Freyhardt C C, Tsapatsis M, Lobo R F, et al. A high - silica zeolite with a 14 - tetrahedral - atom pore opening [J]. *Nature*, 1996, 381(6580): 295 - 298.
- [15] Wagner P, Yoshikawa M, Tsuji K, et al. CIT - 5; a high - silica zeolite with 14 - ring pores[J]. *Chemical Communications*, 1997(22): 2179 - 2180. DOI:10. 1039/A704774F.
- [16] Corma A, Diaz - Cabanas M J, Jorda J L, et al. High - throughput synthesis and catalytic properties of a molecular sieve with 18 - and 10 - member rings[J]. *Chem. Commun.*, 2007, 38(3): 842 - 845.
- [17] Low J J, Lewis G J. Synthetic crystalline tschortnerite - structured alkali/alkaline earth aluminosilicate zeolites for air separation (UOP LLC, USA); US, 6534034[P]. 2003 - 03 - 18.
- [18] Strohmaier K G, Vaughan D E W. Structure of the first silicate molecular sieve with 18 - ring pore openings, ECR - 34[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(51): 16035 - 16039.
- [19] 王义, 李旭光, 薛志元, 等. 多孔分子筛材料的合成[J]. *化学进展*, 2010, 22(2/3): 322 - 329.
- [20] Na K, Park W, Seo Y, et al. Disordered assembly of MFI zeolite nanosheets with a large volume of intersheet mesopores. [J]. *Chem. Mater.*, 2011, 23(5): 1273 - 1279.
- [21] Singh B K, Xu D, Han L, et al. Synthesis of single - crystalline mesoporous ZSM - 5 with three - dimensional pores via the self - assembly of a designed triply branched cationic surfactant [J]. *Chem. Mater.*, 2014, 26(24): 7183 - 7188.
- [22] Wu Q, Li M, Huang Y, et al. Hierarchical ZSM - 5 by 90° twin intergrowth of mesoporous nanofibers; Synthesis and application in methanol/propanol to hydrocarbon reaction [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 226: 284 - 291.
- [23] Drews O, Tsapatsis M Progress in manipulating zeolite morphology and related applications[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2005, 10(5 - 6): 233 - 238.
- [24] Yin X, Zhu G, Yang W, et al. Stainless - steel - net - supported zeolite NaA membrane with high permeance and high permselectivity of oxygen over nitrogen [J]. *Advanced Materials*, 2005(17): 2006 - 2010.
- [25] Liu Y, Li Y, Yang W. Fabrication of highly b - oriented MFI film with molecular sieving properties by controlled in - plane secondary growth [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(6): 1768 - 1769.
- [26] Haag W D. Catalysis by Zeolites - Science and Technology [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994, 84: 1375 - 1394.
- [27] Erichsen M W, Svelle S, Olsbye U. H - SAPO - 5 as methanol - to - olefins (MTO) model catalyst; Towards elucidating the effects of acid strength [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 298: 94 - 101.
- [28] Wang L, Liu Y, Xie W, et al. Improving the hydrophobicity and oxidation activity of Ti MWW by reversible structural rearrangement [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112: 6132 - 6138.
- [29] Wells D H, Delgass W N, Thomson K T. Evidence of defect - promoted reactivity for epoxidation of propylene in titanosilicate (TS - 1) catalysts: A DFT study [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(9): 2956 - 2962.
- [30] Ratnasamy P, Srinivas D, Knozinger H. Active sites and reactive intermediates in titanium silicate molecular sieves [J]. *Advances in Catalysis*, 2004, 48: 1 - 169.
- [31] Colombo M, Koltsakis G, Nova I, et al. Modelling the ammonia adsorption - desorption process over an Fe - zeolite catalyst for SCR automotive applications [J]. *Catalysis Today*, 2012, 188: 42 - 52.

第二章 微孔分子筛材料的结构及性质

微孔分子筛材料之所以具有一些独特的性质,如吸附性能、离子交换性能、择形性和催化性能,主要是由它们本身的结构决定的。其中,微孔分子筛的吸附性能取决于孔口大小和孔体积;离子交换性能是由阳离子的数目、位置以及可通行性决定的;催化性能则取决于孔口尺寸、孔道维数、阳离子位置以及反应中间体的可容纳空间关系等因素。

沸石化学家很早就已经认识到,沸石的骨架结构是理解沸石化学的基础,因此早在 1970 年,Meier 和 Olson^[1]首次提出了按照沸石材料的骨架类型对沸石类材料进行分类,并在沸石界受到广泛认可。骨架类型仅仅表示了骨架中四配位原子(T 原子)的连通性,并不包括骨架组成、晶胞尺寸、孔道尺寸结构、孔道维数、笼的大小和排布以及阳离子类型。因此,按照该分类方式,不同的沸石材料可划分成一类代号。例如,十字沸石(garronite)、斜方钙沸石(gismondine)、戈硅钠铝石(gobbsinite)、Na-P1、Na-P2 和 SAPO-43 都具有 GIS 骨架类型。根据国际理论和应用化学联合会(IUPAC)的命名原则^[2,3],给每个确定的骨架结构赋予一个代码(由 3 个英文字母组成),代码通常取自分子筛材料名称中的字母。例如,FAU 来自于八面沸石(faujasite)前 3 个字母,LTA 来源于 Linde Type A,MFI 来源于 ZSM-5(Zeolite Socony Mobil-five)。关于骨架类型的相关信息可参考已出版的“Atlas of Zeolite Framework Types”^[4](《分子筛骨架类型图集》)。在 2007 年国际分子协会(IZA)结构委员会出版的第六版《分子筛骨架类型图集》中,收集的分子筛骨架结构类型共有 176 种,截至 2015 年 10 月,分子筛的骨架结构类型一共有 231 种,表 2-1 给出了几种常见分子筛的骨架类型及孔道结构。

表 2-1 分子筛的分类及代号

代表性分子筛	代号	孔道体系	维数	孔径
Linde A	LTA	8-8-8 ^①	3	0.41nm
菱沸石	CHA	8-8-8	3	0.38nm×0.38nm
毛沸石	ERI	8-8	3	0.36nm×0.51nm
ZSM-23	MTT	10	1	0.45nm×0.52nm
ZSM-48		10	1	0.53nm×0.56nm
镁碱沸石	FER	10-8	2	0.43nm×0.55nm
ZSM-5	MFI	10-10	3	0.53nm×0.56nm
ZSM-11	MEL	10-10	3	0.58nm×0.54nm
ZSM-12	MTW	12	1	0.55nm×0.59nm
Linde L	LTL	12	1	0.71nm
丝光沸石	MOR	12-8	2	0.65nm×0.70nm
菱钾沸石	OFF	12-8-8	3	0.67nm
八面沸石	FAU	12-12-12	3	0.74nm



续表

代表性分子筛	代号	孔道体系	维数	孔径
AlPO ₄ -8	AET	14	1	0.79nm × 0.87nm
VPI-5	VFI	18	1	1.21nm
三叶沸石	CLO	20-20-20	3	1.32nm × 0.40nm
JDF-20		20-10-8	3	1.45nm × 0.62nm

① 表示由 3 种八元环孔道结构构成。

然而,微孔分子筛的骨架组成、孔道内物种的性质以及分子筛的后处理改性对于分子筛特性也起着重要的作用。例如,硅铝沸石分子筛骨架呈电负性,而磷铝分子筛骨架则是中性结构;孔道内大尺寸阳离子能够堵塞或减小孔道的有效尺寸,而小尺寸阳离子可能造成孔道扭曲。另外,吸附物种还会影响分子筛的催化、光学、磁性等性能。因此,需要充分理解微孔分子筛的特性,还要掌握其分子筛结构的精确信息。本章将主要以硅铝沸石分子筛为例,介绍微孔分子筛化合物的基本结构和特点。

第一节 分子筛的结构

一、初级结构单元

分子筛最基本的结构是 TO_4 四面体,称为初级结构单元(PBU),骨架 T 原子通常是指 Si、Al 或 P 原子,四面体之间通过共享顶点形成三维四连接骨架。在这些四面体中,硅、铝等原子以高价氧化态的形式出现,采用 sp^3 杂化轨道与氧原子成键。在分子筛结构中,每个 T 原子与 4 个氧原子配位,每个氧原子同时桥连 2 个 T 原子,如图 2-1 所示。

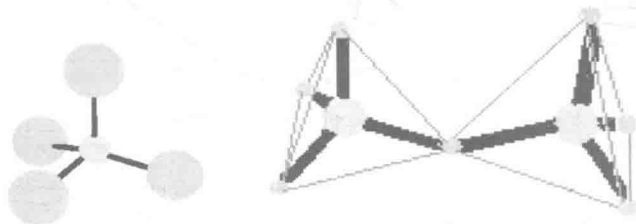


图 2-1 TO_4 四面体

对于大多数沸石分子筛,Si 原子和 Al 原子的排布是无序的,然而硅氧四面体和铝氧四面体相互连接时遵守如下规则:四面体中的每个氧原子都是共用的;相邻的两个四面体之间只能共用一个氧原子;两个铝氧四面体不直接相连,即不存在 $Al-O-Al$ 键,而硅氧四面体可以直接相连;然而对于磷铝分子筛来说,骨架中的 AlO_4 四面体和 PO_4 四面体严格交替。

二、次级结构单元

TO_4 四面体通过共享氧原子连接而成环,环通过氧桥连接成三维空间的多面体(笼),环和

笼称为分子筛的次级结构单元(SBU)。这些次级结构单元相互连接组成分子筛的三维骨架结构;骨架中由环组成的孔道是沸石材料的最主要结构特征,孔道结构对吸附性能、催化性能有重要影响。

(1)环结构: TO_4 四面体通过氧桥键形成,如图2-2所示。在环结构中,每个顶点代表一个T原子,每条边代表一个氧桥。由4个四面体形成的环称为四元环,5个四面体形成的环称为五元环,依此类推,还有六元环、八元环和十二元环等。如果把各种环近似地看成圆形,其直径称为孔径。通常把具有八元环的孔道称为小孔,十元环孔道称为中孔,而十二元环孔道称为大孔。需要注意的是,多元环上的原子可能不在同一平面上,有扭曲和褶皱,因此同种氧环的孔口的大小是有一定变化的。各种环的孔径尺寸见表2-2。

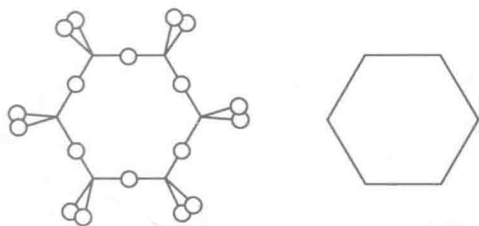


图2-2 分子筛的环结构

表2-2 各种环的孔径尺寸

多元环	最大自由直径(nm)
四	0.115
五	0.16
六	0.28
八	0.43
十	0.63
十二	0.80
十八	1.50

(2)笼、链和层状结构: TO_4 四面体通过氧桥相互连接形成多元环,各种不同的多元环通过氧桥相互连接,形成具有三维空间的多面体;这些多面体是中空的笼状,故称为笼。笼有多种形式,如立方柱(γ)笼、六方柱笼、 α 笼、 β 笼、八面沸石笼等(图2-3)。分子筛中的笼是三维空间的多面体,是构成分子筛的主要结构单元。笼形结构单元是由多元环构成的,例如 β 笼是由6个四元环和8个六元环围成,因此被定义为 $[4^6 6^8]$ 笼。

β 笼(方钠石笼):可以看作为在正八面体每个顶角 $1/3$ 处削去6个角而形成的,故又称为削角正八面体。在削去顶角的地方形成6个正方形(四元环)。原来8个三角面变成正六边形(六元环),顶点成了24个(即24个硅铝原子)。平均笼直径为 0.66nm ,空腔体积为 0.16nm^3 ,最大窗孔为六元环,孔径在 0.28nm 左右,仅允许 NH_3 、 H_2O 等小分子进出,是构成A型、X型、Y型沸石的骨架结构。

α 笼:二十六面体(6个八元环、8个六元环、12个四元环,48个顶点),平均笼直径为 1.14nm ,空腔体积为 0.76nm^3 ;最大窗孔为八元环,孔径在 0.41nm 左右,是构成A型沸石骨架的主晶穴(孔穴)。

三维空间的多面体,不同的分子筛骨架会含有相同的笼形结构单元,即同一笼形结构单元

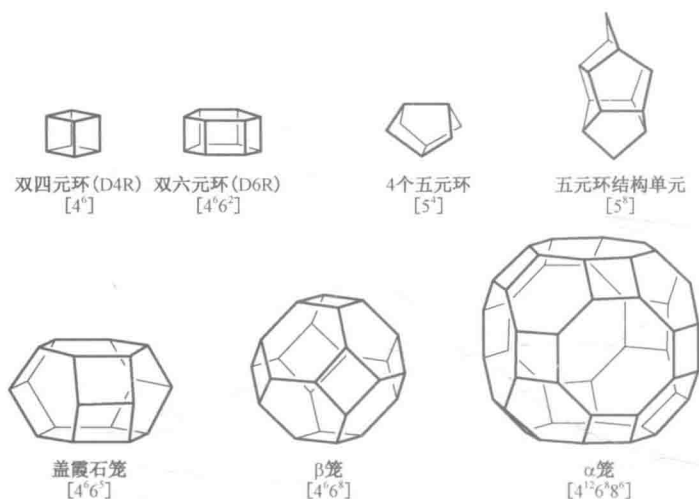


图 2-3 几种代表性的笼结构单元

通过不同的连接方式会形成不同的骨架结构类型。例如, β 笼间通过共面相连会形成方钠石 (SOD) 结构; 如果 β 笼通过双四元环连接, 会形成 A 型沸石 (LTA) 结构; 而当 β 笼间通过双六元环连接, 则会形成八面沸石 (FAU) 结构 (图 2-4)。

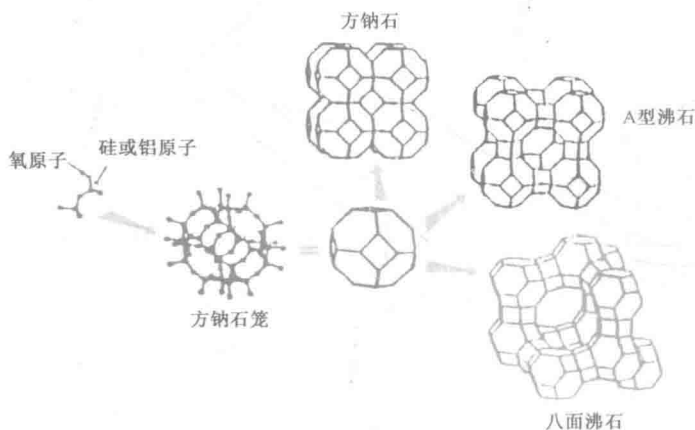


图 2-4 由 β 笼构成的不同的分子筛结构

在分子筛骨架结构中, 常会发现一些特征的链状结构单元, 如图 2-5 所示, 它们分别称为双 Z 字形链、双锯齿形链、双机轴链、短石柱链和 Pentasil 链。其中, 短石柱链常存在于 AlPO_4 磷铝分子筛中, 而通过共享 $[5^8]$ 笼形成的 Pentasil 链则常存在于高硅沸石家族中 (MFI, MEL)。

具有一维孔道结构的分子筛, 其孔壁通常完全由六元环构成, 在 AFI 和 CAN 骨架中由两种不同六元环走向构成的十二元环孔道结构如图 2-6 所示。分子筛的结构还可以通过一些二维三连接的网层来描述, 每一种层用与一个顶点相关的 3 个 n 元环表示。如图 2-6 中 GIS 骨架结构中的网层, 每一个顶点连接一个四元环和两个八元环, 因此成为 4.8^2 网层。三维四连接的骨架结构可以看成是由平行堆积的网层通过上下取向的三连接顶点间相互连接而形成