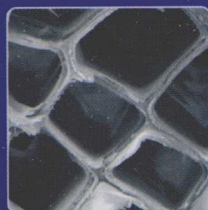
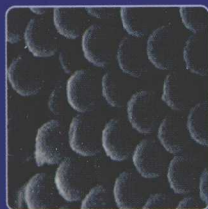


POROUS CATALYTIC MATERIALS WITH NEW STRUCTURE
AND IMPROVED PERFORMANCE

新结构高性能 多孔催化材料



谢在库 等著

中國石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

新结构高性能多孔催化材料

谢在库 等著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书是《国家重点基础研究发展计划》项目“新结构高性能多孔催化材料创制的基础研究”的系统总结。涉及多孔催化材料孔结构调变、催化功能化修饰、原位表征和理论模拟以及石油化工催化应用等内容,包括含骨架杂原子的亚纳米孔催化材料、多级复合孔催化材料、有机-无机杂化多孔催化材料、金属及氧化物修饰与组装的多孔催化材料、反应控制相转移及选择氧化多孔催化材料、催化材料原位动态谱学表征、催化新材料合成的分子设计与方法等方面的研究进展。

本书内容丰富、专业性强,对于从事上述专业的科研人员具有重要的参考价值,也可以供相关专业的教师、研究生和高年级大学生参考。

图书在版编目(CIP)数据

新结构高性能多孔催化材料 / 谢在库等著. —北京:中国石化出版社, 2009
ISBN 978-7-5114-0102-1

I. 新… II. 谢… III. 催化剂-多孔性材料 IV. TQ426.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 181288 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京科信印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 30.25 印张 738 千字

2010 年 1 月第 1 版 2010 年 1 月第 1 次印刷

定价:128.00 元

《新结构高性能多孔催化材料》

撰 稿 人

第1章 谢在库 王仰东 任丽萍 刘志成(上海石油化工研究院)

第2章 关乃佳 李 牛 武光军 杨雅丽(南开大学)

杨为民 刘红星(上海石油化工研究院)

龙英才 郭 娟(复旦大学)

吴 鹏 刘月明(华东师范大学)

第3章 徐龙伢 谢素娟(中科院大连化学物理研究所)

孔德金 祁晓岚 郑均林 朱志荣 高焕新 刘志成 李 为(上海石油化工研究院)

肖丰收 李守贵(吉林大学)

袁忠勇(南开大学)

第4章 杨启华 丁云杰 严 丽 朱何俊(中科院大连化学物理研究所)

何文军 周 斌(上海石油化工研究院)

第5章 谢在库 滕加伟 许中强 袁志庆 赵国良 刘俊涛(上海石油化工研究院)

丁维平(南京大学)

孙 淮(上海交通大学)

第6章 高焕新 金国杰(上海石油化工研究院)

高 爽(中科院大连化学物理研究所)

杨向光(中科院长春应用化学研究所)

第7章 冯兆池 张维萍(中科院大连化学物理研究所)

第8章 贺鹤勇 曹 勇 王文宁 唐 颐 任 楠 张亚红(复旦大学)

陈剑锋 文利雄(北京化工大学)

肖丰收(吉林大学)

序

催化是化学工业的核心技术，催化新材料的发明和应用是推动化学工业技术进步的重要动力。多孔催化材料是石油化工中应用最为广泛的高效催化材料，从 20 世纪 60 年代开始将分子筛(微孔)材料首次应用于催化裂化过程以来，多孔催化材料的研究就成为催化科学和材料科学领域非常活跃的一个分支，特别是近 20 年来，具有不同孔道结构和骨架组成的多孔材料的合成发展迅速，各种新结构多孔材料层出不穷，通过调变材料的孔道结构和骨架组成，可以制备出具有优良性能的催化功能材料，并使相关石油化工工艺技术获得进步。近年来，随着石油资源紧张形势日益严重，通过石油化工新技术的开发，提高石油资源利用率或开辟石化产品生产的替代资源新路线，实现石油化工过程的节能环保，已成为石油化工技术发展的必然趋势，而多孔催化材料的创新是实现石油化工技术创新发展的关键。

2003 年，国家科学技术部《国家重点基础研究发展计划》设立了“新结构高性能多孔催化材料创制的基础研究”项目，其目标是通过从多孔催化材料的基础研究入手，开展催化材料合成的理论计算及分子设计研究，发展多孔催化材料的合成方法学，解决多孔催化材料的催化功能化、孔道尺寸调变、原位谱学表征和分子设计等关键科学问题，从而合成新结构、高性能多孔催化材料，促进石油化工技术的创新。该项目通过“产学研”的紧密结合，将多孔催化材料的创新方向与石油化工的重大需求紧密结合，凝练并解决多孔催化材料研究中的关键科学问题。特别通过发展催化原位表征技术，实现在原子和分子层次对催化材料结构以及催化反应机理本质的认识，对于促进多孔材料的创新及催化技术的提升具有重要的意义。通过 5 年的研究工作，在满足石油化工重大需求方面和催化基础理论与催化研究新方法等方面均取得了重要的进展。

根据项目专家的建议，项目组将主要研究工作和重要进展进行了系统的总结，并汇编成这本学术著作。本书内容较为丰富，并具有重要的参考价值。该书的出版将对我国材料科学、催化科学，特别是石油化工催化技术的研究提供有益的参考。

李灿

前 言

催化技术所支撑的石油化学工业是关系国家能源安全和国计民生的支柱产业。作为石油化工重要的基本原料，烯烃、芳烃及其衍生物等大宗化学品的生产目前正面临着供需矛盾更加突出、原油价格不断攀升、资源环保压力日益严峻的挑战，发展以节约资源、替代资源及环境友好为特征的催化新技术对石油化工可持续发展意义重大。催化技术的灵魂是催化剂，而催化材料又是制造催化剂的主体，所以说，催化材料的创新是催化技术创新的根本和源泉，要想在催化技术的开发和应用中居于领先地位，必须首先进行催化材料的创新。

2003 年 3 月，美国《Science》杂志针对催化科学的最新进展及发展趋势出版了专刊，特别强调催化材料和催化技术的创新对化学工业发展的巨大作用。事实上，关于这种重大影响的例子有很多，如：ZSM-5 分子筛催化材料的成功合成，开创了择形催化新领域，在甲苯歧化反应工艺中，通过对多孔材料择形孔径及表面酸中心分布的控制，使对二甲苯选择性从 24% 提高到 90% 以上，大大提高了整个工艺的效率；在苯烷基化制异丙苯工艺中，上世纪末，新一代具有 MWW 结构多孔材料的发现和成功应用，提高了苯烷基化的效率，使上述反应过程中苯/烯烃比大幅度下降，降低了大量苯原料的分离循环引起的高能耗物耗；甲醇制烯烃工艺，也正是由于小孔结构的磷铝硅 SAPO-34 分子筛材料的成功合成，使乙烯和丙烯总收率大幅提高，为甲醇制烯烃(MTO)工艺开发奠定了基础。正是由于催化材料对经济及社会的巨大贡献，与其相关的科学研究和技术开发一直是一个非常活跃、竞争激烈的领域。2000 年，在闵恩泽院士、魏可镁院士的积极倡导下，国家科学技术部召开了题为“21 世纪催化材料的前沿”的第 142 次香山科学会议，标志着我国催化材料科学及催化技术研究已进入新的发展阶段。会议分析了催化技术的发展方向，强调了催化材料和催化技术在化学工业和环境保护等产业中不可或缺的重要作用。与会代表一致认为，随着催化材料的不断创新与积累，必将带来催化技术的重大变革。

从催化发展方向看，通过催化材料的创新实现有限资源的合理利用，提高石化产品的产量，减少石油化工生产的环境污染，以及以煤或生物质等替代传统生产大宗化学品的化工技术，都是目前催化技术研究的热点和难点。如在乙烯生产过程中，利用蒸汽裂解的副产碳四、碳五烯烃催化裂化增产高附加值的乙烯、丙烯；甲苯甲醇甲基化直接生产对二甲苯；利用甲醇制备低碳烯烃；在环氧丙烷生产过程中利用分子氧直接选择氧化丙烯的绿色过程等都是世界各国催化技术研究开发的重点，而实现上述目标的关键在于多孔催化材料的创新。

从整体上看，目前人们对催化材料的合成与结构的关系、结构组成与催化性能的本质联系认识仍不清楚；催化基础理论研究还较为薄弱，这些环节都是制约催化材料合成由配方筛选提升到分子设计的“瓶颈”。与发达国家相比，我国催化材料的研究尽管有了长足的进步，但是针对国家对化学品需求所涉及的原创性新催化材料制备研究的整体水平还亟待提高。在催化材料的制备方法、分子设计以及结构性能原位动态表征等方面仍需大量的知识积累。从科学方面看，将催化材料研究提升为材料科学的研究，是 21 世纪催化科学技术发展的核心内容。通过加强催化材料的导向性基础研究，进一步积累材料的结构、性能知识，发展材料的合成新技术，有可能创制出新催化材料，推动石油化工技术的跨越式进步。从催化应用方面看，多孔催化材料是应用最广、竞争最激烈的重要催化材料，目前，在石油化工工艺过程中，诸如催化裂化、加氢、烷基化、异构化、芳构化、烯烃制汽油、甲醇制汽油、甲醇制烯烃、甲苯歧化和重芳烃烷基转移、选择催化氧化等石油化工过程均涉及多孔催化材料。随着石化技术的发展，多孔催化材料的应用前景将更加广阔。

因此，2003 年，国家科学技术部《国家重点基础研究发展计划》设立了“新结构高性能多孔催化材料创制的基础研究”项目，项目的目标就是通过对石油化工核心技术多孔催化材料的创新，推动石油化工技术的跨越式进步，从而满足国民经济对石油化工大宗化学品的重大需求，提高我国石油化学工业的国际竞争力，并促进我国催化科学基础研究水平的提高。项目分为七个研究方向(课题)，分别围绕不同的催化反应，从多孔催化材料的孔结构调变、催化功能化修饰以及原位表征和理论模拟等方面开展了研究工作，研究内容包括：

- 含骨架杂原子的亚纳米孔催化材料
- 亚纳米孔/纳米孔多级复合催化材料
- 有机-无机杂化孔催化材料
- 金属及氧化物组装修饰的多孔催化材料
- 反应控制相转移多孔催化材料
- 催化材料的原位动态谱学表征
- 催化新材料合成的分子设计

在过去 5 年中，我们围绕多孔材料及择形催化的核心问题——“孔道”的组装、调变和功能化开展了研究工作：针对大分子择形催化反应，通过研究模板效应和晶化动力学规律，发展了“晶化速率控制”、“多级孔模板剂组装”等多级孔组装方法，合成出共结晶分子筛、介孔沸石和高稳定介孔材料等具有大孔径和多级孔的催化材料。针对孔道的精细调变，研究了聚合硅氧烷在分子筛表面分解聚合机理，实现了对 ZSM-5 分子筛的酸中心定向钝化和孔口修饰，大幅度提高了材料的择形选择性。针对孔道的催化功能化调变，从多孔催化材料的活

性位结构模型及形成机理入手,发展了“杂原子引入”、“氧化物组装”和“有机-无机杂化”等多孔材料催化功能修饰新方法。建立了如紫外拉曼光谱(UV-Raman)、超极化 ^{129}Xe 核磁共振(NMR)等多孔催化材料活性位和多级孔结构表征方法,开展了多孔材料水热晶化过程、分子筛脱铝和丙烷氧化脱氢等机理的原位表征和分子模拟研究。在解决多孔催化材料“催化功能化”、“孔道尺寸调变”、“原位动态表征和分子模拟设计”等关键科学问题方面取得了重要的进展,促进了石油化工关键催化材料的创新。项目共发表论文500余篇,申请及已授权专利200余件,部分研究成果在国际催化领域产生了较大的影响,特别是紫外拉曼光谱原位表征技术被第十五届国际分子筛大会评为重要进展之一。并且,MTO技术、烯烃裂解制丙烯技术、甲苯择形歧化、异丙苯等催化技术的研究成果实现了工业示范或工业应用,技术水平达到国际先进,为推动我国大宗化学品(如乙烯、丙烯、对二甲苯等)生产技术创新、满足国民经济重大需求奠定了重要基础。

项目依托于中国科学院和中国石油化工集团公司,由中国石化上海石油化工研究院、中科院大连化学物理研究所、南开大学、南京大学、复旦大学、清华大学、大连理工大学等十多家单位承担,创建了一支产学研紧密结合、优势互补的创新团队。特别要提到的是,本项目的学术指导李灿院士在项目的申请、研究方案的规划及项目的具体研究过程中都给予了悉心指导,项目顾问组闵恩泽院士、林励吾院士、曹湘洪院士、何鸣元院士、关兴亚院士、陈懿院士、洪定一教授、高滋教授、陈庆龄教授、辛勤教授、韩钟淇教授等各位专家也密切关注本项目的进展情况,从学术研究和实际应用的角度,对本项目研究的逐步深化提出了许多有重要价值的意见和建议,在此表示衷心的感谢!

本书以国家科学技术部《国家重点基础研究发展计划》“新结构高性能多孔催化材料创制的基础研究”项目研究为背景,系统介绍了该项目所取得的创新性研究成果。本书各章节由承担项目研究任务的研究骨干负责编写,高滋教授对书稿内容进行了全面的审阅和修改。我们希望,本书的出版对于促进多孔材料的理论研究和技术开发、交流催化材料的最新研究成果、推动石油化工大宗化学品催化技术的创新,能够发挥积极的作用。

目 录

第1章 多孔催化材料发展综述	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 石油化工及替代能源化工的需求和多孔催化材料的应用现状	(3)
1.2.1 多孔催化材料在低碳烯烃生产中的应用	(5)
1.2.2 多孔催化材料在芳烃生产中的应用	(6)
1.2.3 多孔催化材料在选择催化氧化及其他方面的工业应用	(9)
1.3 新结构高性能多孔催化材料创制的基础研究	(9)
1.3.1 活性中心的调变	(11)
1.3.2 孔结构的调变	(15)
1.3.3 催化材料的原位动态谱学表征	(16)
1.3.4 催化新材料合成的分子设计	(18)
1.4 多孔催化材料研究展望	(19)
参考文献	(20)
第2章 含骨架杂原子的亚纳米孔催化材料	(26)
2.1 引言	(26)
2.2 含氮杂原子亚纳米孔材料合成、表征与催化性能	(28)
2.2.1 含氮分子筛的合成	(28)
2.2.2 含氮分子筛的表征	(30)
2.2.3 氮化机理的研究	(36)
2.2.4 分子筛氮化的计算研究	(37)
2.2.5 含氮分子筛的催化性能	(41)
2.3 有机-无机杂化沸石分子筛催化剂研究	(43)
2.3.1 研究背景	(43)
2.3.2 分子筛骨架低温杂化的作用基础	(43)
2.3.3 甲胺杂化沸石的酸碱性质	(57)
2.3.4 MFI 沸石与甲胺相互作用机制	(58)
2.3.5 MFI 沸石与其他胺类分子的杂化作用	(59)
2.3.6 FAU 沸石与胺类分子的杂化作用	(63)
2.3.7 有机-无机杂化 MFI 沸石醇类脱水高效催化剂	(65)
2.4 磷酸铝分子筛催化材料制备、表征及催化性能	(71)
2.4.1 磷酸铝分子筛的发展状况	(71)
2.4.2 合成硅磷酸铝分子筛的新路径研究	(77)
2.4.3 亚磷酸作为磷源合成磷酸铝硅分子筛的晶化机理	(80)

2.4.4	新型亚磷酸铝微孔晶体材料的合成	(82)
2.4.5	SAPO-34 分子筛合成与甲醇制烯烃反应	(85)
2.5	含钛杂原子分子筛的设计合成及液相氧化反应的研究	(108)
2.5.1	研究背景	(108)
2.5.2	Ti-MOR 钛硅分子筛的后处理合成以及氧化反应	(109)
2.5.3	Ti- β 钛硅分子筛的修饰和催化特性	(114)
2.5.4	新型钛硅分子筛 Ti-MWW 的制备及其催化特性	(119)
	参考文献	(124)
第3章	多级复合孔催化材料	(129)
3.1	共结晶分子筛结构和性质的特异性及其合成控制规律研究	(129)
3.1.1	MWW/FER 共结晶分子筛	(130)
3.1.2	BEA/MOR 共结晶分子筛	(143)
3.1.3	MFI/MOR 共结晶分子筛	(152)
3.2	介孔-微孔结构多孔催化材料合成新方法研究	(155)
3.2.1	聚阳离子模板法	(156)
3.2.2	以纳米炭黑为模板合成介孔沸石分子筛	(158)
3.2.3	淀粉模板法合成介孔 ZSM-5 分子筛	(159)
3.2.4	以纳米碳酸钙为模板合成介孔 Silicalite-1 沸石	(163)
3.2.5	高硅 ZSM-5 分子筛的介孔化合成及其在甲醇制丙烯中的应用	(166)
3.3	ZSM-5 分子筛择形催化与甲苯选择性歧化	(169)
3.3.1	化学修饰与分子筛择形催化	(169)
3.3.2	化学修饰与分子筛酸性	(171)
3.3.3	化学修饰与分子筛孔道性质	(173)
3.3.4	化学修饰对分子筛择形催化性能的影响	(174)
3.3.5	甲苯歧化的择形催化	(175)
3.4	具有稳定层状结构的新型分子筛(SRZ-21)合成表征及 苯与丙烯烷基化反应	(175)
3.4.1	SRZ-21 沸石的合成和表征	(176)
3.4.2	SRZ-21 沸石的催化性能	(177)
3.5	介孔-大孔复合结构催化材料的合成与表征	(178)
3.5.1	介孔-大孔复合结构的合成策略	(178)
3.5.2	介孔-大孔复合结构氧化物材料	(179)
3.5.3	介孔-大孔复合结构金属磷酸盐和磷酸盐材料	(186)
3.5.4	应用前景与存在问题	(191)
	参考文献	(191)
第4章	有机-无机杂化多孔催化材料	(197)
4.1	有机-无机杂化材料概述	(197)

4.1.1 有机-无机杂化介孔材料	(197)
4.1.2 含磺酸官能团有机-无机介孔材料的合成及酸催化性能研究	(206)
4.1.3 手性有机-无机介孔材料的合成与手性催化性能研究	(209)
4.1.4 纳米反应器中的手性催化反应研究	(213)
4.2 PPh ₃ -Rh/SiO ₂ 有机-无机杂化多相催化剂上的氢甲酰化反应	(217)
4.2.1 研究背景	(217)
4.2.2 PPh ₃ -Rh/SiO ₂ 催化剂上丙烯氢甲酰化反应研究及表征	(217)
4.2.3 PPh ₃ -Rh/MCF 催化剂上丙烯氢甲酰化反应研究及表征	(223)
4.2.4 PPh ₃ -Rh/SBA 催化剂上丙烯氢甲酰化反应研究及表征	(226)
4.3 有机-无机杂化纳米离子交换树脂材料在环氧乙烷催化水合 制乙二醇中的应用	(231)
4.3.1 研究背景	(231)
4.3.2 MWNTs/PS-DVB 催化剂的合成及表征	(232)
4.3.3 MWNTs/PS-DVB 的催化性能	(234)
参考文献	(238)
第5章 金属及氧化物修饰与组装的多孔催化材料	(243)
5.1 引言	(243)
5.2 氧化物修饰的分子筛催化材料	(244)
5.2.1 磷修饰的分子筛材料	(244)
5.2.2 二氧化硅修饰的分子筛材料	(254)
5.2.3 氧化铜修饰的分子筛材料	(260)
5.2.4 氧化钨及其他氧化物的修饰	(264)
5.3 氧化物修饰分子筛的结构模型及反应过程模拟	(270)
5.3.1 磷修饰分子筛的结构模型计算	(270)
5.3.2 氧化铜修饰分子筛的结构模拟计算	(274)
5.4 碳四烯烃催化裂解反应研究	(276)
5.4.1 分子筛酸性及孔道结构对碳四烯烃催化裂解反应的影响	(276)
5.4.2 烯烃裂解反应机理研究	(280)
5.4.3 烯烃裂解反应过程中的积炭机理研究	(286)
5.4.4 催化剂水热稳定性及工程基础	(289)
参考文献	(293)
第6章 反应控制相转移及选择氧化多孔催化材料	(296)
6.1 引言	(296)
6.2 反应控制相转移催化材料及烯烃环氧化反应	(297)
6.2.1 磷钨杂多酸季铵盐类反应控制相转移催化新材料	(297)
6.2.2 烯烃环氧化	(299)
6.2.3 直接以过氧化氢水溶液为氧源的丙烯环氧化研究	(302)

6.3 含钛多孔催化材料及烯烃环氧化反应	(311)
6.3.1 Ti-HMS 分子筛的水热合成和甲基接枝改性	(311)
6.3.2 气相四氯化钛接枝法制备 Ti-HMS 催化剂和甲基接枝改性	(317)
6.3.3 不同硅烷接枝对含钛 HMS 分子筛的物化和催化性能的影响	(325)
6.3.4 环己烯环氧化制环氧环己烷的研究	(331)
参考文献	(337)
第7章 催化材料的原位动态谱学表征	(340)
7.1 拉曼光谱表征技术进展	(340)
7.1.1 紫外激光拉曼光谱简介	(340)
7.1.2 过渡金属杂原子分子筛的紫外共振拉曼光谱研究	(342)
7.2 Fe/ZSM-5 分子筛的合成及谱学表征	(345)
7.2.1 分子筛合成机理研究	(345)
7.2.2 Fe/ZSM-5 催化剂中铁物种光谱表征	(354)
7.2.3 原位拉曼光谱研究 Fe/ZSM-5 催化剂上一氧化二氮分解的活性位 及其反应机理	(365)
7.3 核磁共振原位表征及其应用	(368)
7.3.1 共结晶分子筛孔结构的超极化氙核磁共振研究	(368)
7.3.2 烯烃歧化 Mo/H β + Al ₂ O ₃ 催化剂的固体核磁共振研究	(376)
7.4 负载型氧化锌催化材料的激光诱导荧光光谱研究	(389)
7.4.1 荧光光谱的原理	(389)
7.4.2 负载型氧化锌催化材料的激光诱导荧光光谱研究	(390)
7.4.3 亚纳米级氧化锌簇的稳态荧光光谱和时间分辨荧光光谱研究	(392)
7.5 二氧化钛、二氧化锆相变研究	(396)
7.5.1 二氧化锆表面相变的紫外拉曼光谱研究	(397)
7.5.2 二氧化钛表面相变的紫外拉曼光谱研究	(400)
参考文献	(407)
第8章 催化新材料合成的分子设计与方法	(413)
8.1 丙烷氧化脱氢催化剂的理论模拟与分子设计	(413)
8.1.1 丙烷氧化脱氢催化剂的量化模拟	(413)
8.1.2 丙烷氧化脱氢催化剂的反应研究及新型催化剂设计	(421)
8.2 正丁烷异构化反应的机理研究与催化剂设计	(425)
8.2.1 引言	(425)
8.2.2 催化剂的制备和核磁共振测试	(426)
8.2.3 SZ 系列催化剂上 1- ¹³ C-正丁烷的异构化反应	(427)
8.2.4 Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀ 催化剂上 1- ¹³ C-正丁烷的异构化反应	(431)
8.2.5 H-MOR 催化剂上 1- ¹³ C-正丁烷的异构化反应	(433)
8.2.6 正丁烷异构化反应机理的探讨	(433)

8.2.7 小结	(435)
8.3 新结构多孔催化材料的合成方法研究	(435)
8.3.1 介孔二氧化硅材料的形貌控制	(435)
8.3.2 多级有序沸石材料纳米组装及催化特性	(442)
8.3.3 无机-有机双模板法制备蛋壳型纳米材料	(452)
8.3.4 高水热稳定的介孔材料	(457)
参考文献	(461)

第 1 章 多孔催化材料发展综述

1.1 引言

多孔催化材料是具有规则孔道结构的固体化合物，包括硅酸盐类化合物、磷酸盐类化合物、金属有机配合物等。其中部分材料的孔道尺寸与烃类分子尺寸相当，同时在孔道内存在较强的酸性或其他基团，有利于烃类分子的吸附、活化和择形转化。20 世纪 60 年代，美国 Mobil 公司采用八面沸石（规整微孔材料）替代无定形 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 应用于催化裂化过程，使催化裂化的活性大幅度提高。此后，多孔催化材料在炼油、化工、环境保护、汽车等行业获得了广泛的应用，成为石油化工等过程中最重要的催化材料之一。因此，多孔催化材料的新结构合成、高性能化改性，以及孔道结构和组成的表征研究一直是催化领域和材料领域重要的研究内容^[1,2]。

由于不同化学反应对多孔催化材料的孔道及表面结构有不同的要求，几十年来，人们不断探索合成新型结构的多孔材料，包括通过改变多孔材料的孔道尺寸以适应不同尺寸分子的催化转化，改变多孔材料的骨架组成使其具有特殊的催化性能，目前已合成出上百种结构的多孔材料。一般来说，多孔催化材料主要是按孔径大小进行分类^[3]，包括微孔催化材料（孔径小于 2nm），介孔催化材料（孔径，2 ~ 50nm）和大孔催化材料（孔径大于 50nm）三大类。不同类别的代表性多孔催化材料实例列于表 1-1。

表 1-1 多孔催化材料分类及实例

种 类	孔径范围/nm	实 例
微孔催化材料	<2	沸石，杂原子沸石，磷酸盐分子筛，类沸石（硫化物等），MOFs ^① ，活性炭等
介孔催化材料	2 ~ 50	介孔分子筛（MCM-41、SBA-15 等），气溶胶，层状化合物（层间化合物、层状黏土、磷酸盐、金属氧化物和层柱分子筛）等
大孔催化材料	>50	复合孔金属氧化物，多孔陶瓷，多孔玻璃等

① MOFs: Metal - Organic Frameworks，金属有机骨架杂化材料。

对于绝大多数催化反应来说，反应物及产物分子的尺寸一般小于 1nm，因此微孔材料作为催化剂的应用最为广泛，沸石分子筛材料是其中最重要的一类微孔材料。沸石分子筛材料是具有多孔骨架结构的硅酸盐化合物，即它的三维骨架是由 TO_4 （T = 硅、铝或杂原子）四面体构成，四面体中 4 个氧原子与另一个四面体共用，若干四面体连接先形成次级结构单元（SBU）、再组成不同拓扑结构的各种沸石。其中最常见的沸石是硅铝酸盐，硼、镓、锗、铁、钛等杂原子部分取代硅原子或碳、氮、磷等原子取代氧原子即为杂原子沸石。迄今已有 176 种拓扑结构的沸石被合成和发现，除 40 余种沸石存在于自然界的天然矿物中，其他均为人工合成。沸石微孔材料在炼油与石油化工中的应用最为广泛，其中占市场份额最大的是 Y 型沸石，应用于石油炼制流化床催化裂化过程，其次是 ZSM-5 和丝光沸石，应用于重整、歧化、异构化和烷基化等石油化工过程。20 世纪 80 年代发现了钛硅分子筛具

有选择氧化的催化功能^[4], 包括 TS-1、TS-2、Ti-MWW 等钛硅分子筛已被用于苯酚氧化制对苯二酚、环己酮氨氧化制环己酮肟、丙烯环氧化等过程, 实现了这些反应过程的绿色化。

磷酸盐材料是另一类重要的微孔材料, 其骨架由 AlO_4 四面体和 PO_4 四面体连接而成。20 世纪 80 年代初由 Wilson 和 Flanigen 等^[5] 开发合成的以 AlPO_4-5 为代表的磷酸铝系列分子筛, 是微孔材料领域的一大重要进展。从概念上讲, 中性的磷酸铝骨架可以被认为是纯硅分子筛中的 2 个硅原子被 1 个铝原子和另一个磷原子所取代, 这突破了硅酸盐分子筛的限制, 使分子筛的概念大大扩展。磷酸盐系列分子筛的结构类型与沸石分子筛类似, 具有结构多样性, 并且有些拓扑结构在沸石分子筛中是没有的。此外, 因为磷酸铝骨架的可塑性很大, 多种元素可以进入磷酸铝结构, 改变磷酸铝的酸性、催化以及离子交换性质。这些都引起了沸石化学家浓厚的研究兴趣, 并合成与发现了一系列新型磷酸铝材料, 包括 $\text{SAPO}-n$ ^[6]、 $\text{MeAPO}-n$ 和 $\text{MeAPSO}-n$ ^[7] 等分子筛。其中, 一些磷酸铝分子筛由于具有优越的催化性能, 目前已被用在工业催化上, 例如 $\text{SAPO}-31$ 分子筛已被用于润滑油脱蜡^[8], $\text{SAPO}-34$ 分子筛被用于甲醇制烯烃(MTO)转化过程^[9]。

国际分子筛协会结构委员会根据主要已知沸石和磷酸盐分子筛的结构以三字代码标记对微孔材料进行分类^[10], 到 2007 年, 这个数据库包含 176 种不同的结构类型, 其中有 17 种具有商业吸引力并开始生产, 即 AEL、AFY、BEA、CHA、EDI、FAU、FER、GIS、LTA、LTL、MER、MFI、MOR、MTT、MWW、TON、RHO^[11,12,13], 另外, 一种具有 Sitalakite 结构的钛硅酸盐微孔晶体被命名为 UOP IONSIV IE911 或 TAM-5^[14,15], 并已经工业化^[16]。其中作为催化剂, 在石油炼制及化工过程中应用最为广泛的沸石和磷酸盐分子筛为 Y 型沸石 (FAU)、ZSM-5 分子筛 (MFI)、丝光沸石 (MOR)、 β 沸石 (BEA)、MCM-22 沸石 (MWW)、SAPO-11 分子筛 (AEL)、SAPO-31 分子筛 (ATO)、SAPO-34 分子筛 (CHA) 等。

微孔催化材料在石油化工获得广泛应用的同时, 开发更大孔径的新型多孔催化材料用于大分子的择形催化转化一直是催化材料合成研究的热点。1992 年, Mobil 公司报道了 MCM-41 介孔材料^[17], 将多孔材料的结构从有序亚纳米孔拓展到有序纳米孔的范围, 它们的发现是分子筛材料合成发展的又一个里程碑。近年来, 有序介孔(纳米孔)材料^[18], 乃至大孔(微米孔)材料的合成发展迅速^[19], 各种新结构孔材料层出不穷, 成为材料科学领域中非常活跃的一个分支。催化学者一直试图将这些具有纳米孔有序结构的介孔材料应用于催化过程, 以解决分子动态直径大于 1nm 的大分子反应的扩散问题。近年来的介孔材料研究也多侧重在孔材料本身的合成, 而大部分介孔材料水热稳定性较差, 而且催化活性弱或未显示出特殊催化功能。现在, 人们已经开始将注意力转移到提高介孔材料水热稳定性和催化功能化上, 其中一类是有机无机杂化介孔材料, 它包括骨架杂化介孔材料和表面修饰杂化介孔材料; 另一类是介孔微孔复合材料, 它包括介孔沸石^[20]、沸石与介孔材料的共生^[21]以及厚壁介孔材料的沸石化^[22]或沸石化的墙壁^[23]材料, 这类材料近几年来引起人们越来越多的兴趣与关注, 它们不仅保持了微孔沸石的结构(或结构单元)和酸性, 而且具有介孔的孔道特征, 其中一些材料的水热稳定性优于一般的介孔材料。

在不断拓展多孔催化材料的孔径的同时, 通过改变多孔材料的骨架组成以期获得特定的催化性能也是多孔催化材料领域研究的另一重点, 除了在硅铝或磷铝分子筛骨架中以金属杂

原子进行同晶取代调变分子筛性质外,近年来,将有机片段杂化或嫁接到多孔材料的骨架中,合成有机-无机杂化多孔材料成为近期多孔材料研究的新的热点^[24]。其中包括在SiO₂基的介孔材料骨架中杂化或嫁接有机片段,通过对有机片段的衍生化,在多孔材料骨架中引入各类基团,增加多孔材料催化功能的可调变性。

具有开放骨架结构的金属有机骨架杂化材料(MOFs)是另一类新兴的微孔材料。实际上这类材料由来已久,以前被称为配位聚合物,例如过渡金属氰化物和双-(己二氰)硝酸铜(I)等^[25]。这类开放骨架结构的材料到20世纪90年代初期又重新引起人们的注意,以往,这类材料主要的缺点是热稳定性差,除去客体小分子后结构即破坏。但到1999年,Yaghi及其合作者^[26]成功地合成出了热稳定性较高的、具有孔吸附性质的MOFs系列配位聚合物分子筛,大大推动了这类材料的发展。例如MOF-5,它的空腔直径为1.85nm,它的Langmuir比表面积约为2900m²/g,比目前任何沸石分子筛都高。Eddaoudi等^[27]发展了这类MOF型固体材料并显示了极低的密度(0.41~0.21g/cm³)和很高的甲烷存储量。此外,Férey及其合作者合成了一大批MIL系列配位聚合物分子筛也非常引人注目^[28],它们由无机金属氧多面体组成的单元(簇、链、面)与有机配体连接而成,热稳定性相对较高。MOFs材料除了吸附方面的优点外,还具有以下几方面突出优点:一是它们易于引入功能化的有机基团,可以用于结合客体或通过吸附客体分子来催化某些化学反应。另一方面,它们具有某些独特性质,如氧化电势、光吸收性质和磁性质等,可以用于电化学、光和磁材料。此外,此类材料似乎适合用来建构手性多孔环境^[29],用于手性对映体的选择性吸附和催化。

多孔材料家族还有一些类沸石材料,包括金属氧化物^[30]、硫化物^[31]、氯化物^[32]以及氮化物^[33]等,它们所占的比例较小,研究也相对较少。但是,其中一些材料除带有多孔特征外,有些还具有半导体性质等特殊性质,因此它们有可能在电催化、光催化、电化学传感器方面得到应用。

1.2 石油化工及替代能源化工的需求和多孔催化材料的应用现状

石油化学工业是我国国民经济的重要基础和支柱产业,2007年,我国石化行业实现工业总产值为5.3万亿元,占同年全国GDP(24.66万亿元)的20%以上。其中合成树脂、合成纤维和合成橡胶等重大石油化工产品的产量居世界前5名。

进入21世纪以来,石油化学工业的发展面临资源短缺的巨大挑战,采用新工艺、新技术,追求石油化工过程的节能降耗已经成为石油化工发展的必然趋势,同时开发以煤炭、天然气、生物质原料制备石油化工产品的新工艺也是近年来的研究热点。

在化学工业中,80%以上的过程涉及催化技术,催化技术是石油化工的核心技术,催化材料的创新是石油化工技术进步的源泉,目前几乎所有的石油炼制、化工过程都离不开催化剂,特别是多孔催化材料在石油化工过程中的应用最为广泛。表1-2列出了多孔催化材料在石油化工过程中的应用。

石油化工过程可以分为基本有机原料等大宗化学品及合成材料的生产,其中基本有机原料主要为低碳烯烃、芳烃及其衍生物,在上述基本有机原料的生产过程中,大多数反应涉及多孔催化材料的应用。

表 1-2 多孔催化材料在石油化工过程中的应用

工业催化反应	相关工艺过程	目标描述	使用的多孔催化材料
裂化	FCC	粗柴油制汽油和馏分油	REY, USY, ZSM - 5 等
加氢裂化	MPHC	重油制石脑油和馏分油	NiMo 或 NiW/USY 等
燃油加氢	MIDW	蒸馏脱蜡提高燃料油的流体性质	贵金属沸石
润滑油加氢	MDDW, MLDW, MSDW	馏分油和润滑油脱蜡	ZSM - 5 等
烷烃择形裂化	选择重整	提高汽油辛烷值并生产液化石油气	毛沸石
烷烃裂化及芳烃烷基化	M - 重整	提高汽油辛烷值和产率	ZSM - 5
正构烷烃加氢异构化	TIP CKS	戊烷、己烷异构化提高汽油辛烷值或制异丁烷	Pt/MOR, Pt/FRR 等
烯烃和异丁烷烷基化	AlkyClean	制高辛烷值烷基化油	ZSM - 5
烯烃制汽油	MOGD	烯烃转化成汽油和馏分油	ZSM - 5
甲醇制汽油	MTG	甲醇转化制汽油	ZSM - 5
甲醇制烯烃	MTO/MTP, S - MTO/MTP, DMTO	甲醇脱水制烯烃	SAPO - 34, ZSM - 5
C ₄ ~ C ₈ 烯烃裂解	FCFCC, INDMAX, DCC, Superflex, MOI, PCC, OCP, PROPYLUR, OCC	C ₄ ~ C ₈ 烯烃转化为乙烯或丙烯	Y 型沸石, ZSM - 5 等
二甲苯异构化	MLPI, MVPI, MHTI, XyMax, Isomar Octafining	二甲苯、乙苯异构化制对二甲苯	ZSM - 5, Pt/Al ₂ O ₃ /MOR 等
传统甲苯歧化	Tatoray, MTDP, S - TDT	甲苯制苯和二甲苯	ZSM - 5, MOR 等
择形甲苯歧化	MSTDP, PxMax, SD	甲苯制对二甲苯	ZSM - 5 等
重芳烃烷基转移	TransPlus, Tatoray, HAP	C ₉ ⁺ 与苯或甲苯反应制二甲苯	ZSM - 5, MOR, β 沸石等
乙苯合成	MEB, EBMax, EB One	苯与乙烯烷基化制乙苯	ZSM - 5, Y 型沸石, β 沸石, MCM - 22 等
异丙苯合成	Mobil - Badger, Q - Max, CDCumene, 3DDM, MP	苯与丙烯烷基化制异丙苯	MCM - 22, USY, MgSAPO - 31 MOR, B/ β , MCM - 56 等
芳构化	M2 - 重整, Cyclar, Z - 重整, Aroforming, Pyroform	丙烷、丁烷或含烯烃和石蜡的轻质原料转变成苯、甲苯和二甲苯	ZSM - 5, Ga/MFI, Pt/KL 等