

介孔分子筛材料合成的研究进展

高雄厚^{1*}, 杜晓辉²

1 中国石油石油化工研究院, 北京 100195

2 中国石油石油化工研究院 兰州化工研究中心, 兰州 730060

* 通信作者, gaioxionghou@petrochina.com.cn

收稿日期: 2016-05-03

摘要 介孔分子筛材料含有丰富的介孔, 它不仅具备微孔分子筛良好的热稳定性和水热稳定性、优异的选择性和活性, 而且由于介孔的引入改善了其对大分子的吸附和扩散性能, 成为多孔催化材料研究领域的热点。合理地调节孔道结构与表面酸性, 成为提高分子筛反应效率、延长其使用寿命的有效途径。本文从介孔分子筛材料的合成方法角度, 重点概述了介孔Y型分子筛以及介孔ZSM-5分子筛制备方法的研究现状。

关键词 介孔材料; Y型分子筛; ZSM-5分子筛; 微-介孔

0 引言

随着科技发展的日新月异, 人们对天然沸石的微观结构有了更多的了解, 发现了微结构的诸多优点和应用前景, 同时人工合成的适用于不同领域和生产环境下的分子筛新材料如雨后春笋般地出现, 介孔分子筛就是其中之一。按照国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的定义, 把孔道尺寸在2~50 nm之间具有规则孔道结构的物质称为介孔材料。介孔材料具有的孔道结构使得它在大分子吸附等催化反应中发挥出重要作用, 而这些反应在微孔材料上是很难完成的。相对于大孔材料而言, 它又具有较高的比表面积; 因此, 介孔材料在催化反应领域得到广泛应用, 特别是在大分子参与的反应中, 有序介孔材料显示出特有的优于微孔分子筛的催化活性。

近年来的研究^[1-3]表明, 采用不同方法制备的介孔沸石分子筛, 由于既具有微孔沸石的强酸性和高的水热稳定性, 同时其介孔孔道又有利于大分子的传质、扩散以及参与反应, 因此表现出优异的反应性能。本

文从介孔分子筛材料的合成方法角度, 概述介孔Y型分子筛以及介孔ZSM-5分子筛制备方法的研究现状。

1 介孔分子筛的合成方法

20世纪90年代Kresge等^[4]采用水热法首次合成出M41S系列介孔分子筛。在此基础上人们对介孔分子筛的合成方法进行了大量的研究工作。合成方法从水热法发展到室温合成、微波合成等方法^[5-6], 所采用的模板剂由传统表面活性剂发展到各种类型^[7-9], 都是为了简化合成方法、降低合成成本和提高介孔分子筛的稳定性, 并且使所合成的介孔分子筛具有不同的性能。到目前为止, 介孔分子筛材料主要通过合成法以及后处理法得到^[10]。

1.1 介孔材料的沸石化

介孔材料沸石化是指在使用分子微孔导向模板剂的作用下晶化无定形有序介孔材料。使用微孔结构导向剂浸渍介孔材料, 在适当条件下进行水热处理, 使

引用格式: 高雄厚, 杜晓辉. 介孔分子筛材料合成的研究进展. 石油科学通报, 2016, 01: 164-170

GAO Xionghou, DU Xiaohui. Overview of synthesis of mesoporous zeolitic materials. Petroleum Science Bulletin, 2016, 01: 164-170.

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2016.01.011

介孔孔壁部分晶化形成有序介孔材料^[11]。介孔材料沸石化的另一种方法是以无定形介孔的矩阵作为沸石前驱体或以纳米晶作为支撑,在高温条件下,将预制好的介孔材料浸渍沸石晶种,获得半晶化的分子筛介孔层^[12]。On等^[13]使用介孔尺寸为16 nm左右的无定形介孔泡沫氧化硅材料(MCF),浸渍后得到了与ZSM-5或NaY沸石晶体的复合材料。Majano等^[14]在含铝源和有机模板剂的溶液中用蒸汽辅助转化无定形硅聚集体,制备了组装纳米沸石,晶化后材料出现9.5 nm左右的晶粒间介孔。

1.2 双模板法

双模板法合成策略是将微孔模板剂和介孔模板剂与硅铝酸盐前驱体混合。Kloetstra等^[15]使用包含了Y型分子筛和介孔氧化硅MCM-41两种模板的凝胶相,通过控制钠的浓度并诱导NaY结晶,并在其表面生成了MCM-41介孔层。Choi等^[16]通过向微孔分子筛合成凝胶中加入有机硅烷分子作为介孔结构导向剂,制备出具有介孔骨架的微孔分子筛。

1.3 沸石的介孔结构化

“建设性方法”(Constructive Synthesis Strategies)通过微孔和介孔结构单独引入或者两者同时引入,实现微孔—介孔复合材料的合成。但是“建设性”方法的工业化前景则由于模板剂成本问题以及模板剂去除过程可能引发的环境污染问题而受到严重制约。与之相反,“破坏性方法”(Destructive Synthesis Strategies)是通过选择性地脱除沸石骨架原子,得到介孔复合材料的方法。根据选择性脱除的骨架原子不同,可将“破坏性方法”分为脱铝处理与脱硅处理

1.3.1 分子筛骨架脱铝

分子筛骨架硅铝比与分子筛的热与水热稳定性、分子筛的酸性与催化活性等密切相关。不同类型的分子筛具有不同的硅铝比。硅铝比越高的分子筛具有更高的化学稳定性,从而更有利于分子筛在后处理过程中形成介孔,而有较低硅铝比的分子筛更容易通过水处理得到介孔。

水蒸气处理是常用的获得介孔沸石的方法。水热处理时Al-O-Si键水解导致骨架的无定形化及沸石结构缺陷,从而形成大量的硅羟基。在蒸汽处理过程中,分子筛骨架脱铝及相应的硅迁移造成晶胞的坍塌并形成介孔结构^[17-18]。

酸处理脱铝对水解分子筛骨架Al-O-Si键非常有效,能直接脱出骨架中的铝,使孔结构中形成缺陷并

进一步发展产生介孔。硝酸、盐酸等无机酸和草酸、柠檬酸等有机酸都可以用来脱铝。酸的类型和分子筛的结构都对脱铝效率有很大的影响。

化学处理脱铝通过使用螯合剂EDTA,能较快速地去骨架中的铝,但会导致部分结构破坏甚至坍塌;或使用六氟硅酸铵和四氯化硅对分子筛进行硅同形取代铝,不仅可以避免局部过度脱铝和表面硅沉积的发生,而且得到的分子筛产品骨架硅铝分布均匀,且富含介孔。

1.3.2 分子筛骨架脱硅

与分子筛骨架脱铝相似,脱硅也可以引入介孔,特别在处理高硅铝比分子筛时非常有效。而碱浓度、处理温度和时间对分子筛介孔的形成影响甚大;大多数无机碱如NaAlO₂、Na₂CO₃、NaOH等都可以用来进行分子筛脱硅。

2 介孔Y型分子筛制备的研究进展

Y型分子筛由于酸量大、水热稳定性高,曾引起催化裂化工艺的革命。在现代催化裂化工艺中且在可预见的未来,Y型分子筛仍是主要的催化材料,其地位不容置疑;但从另一个角度分析,目前使用的Y型分子筛存在着一些弊端,如Y型分子筛的主孔道由十二元环构成,孔口直径大约为0.74 nm,使得具有较大动力学直径的重油分子不可能进入Y型分子筛的孔道进行裂化反应,会降低汽柴油产率。另外,由于Y型分子筛是笼形结构,当烃类化合物进入笼内并进行催化裂化时产生的一些组分不容易扩散出去,易形成积炭,从而造成催化剂活性中心的失活。

介孔分子筛由于其较大的孔径克服了传质障碍,提高了反应速率,并且具有良好稳定性,在FCC领域被认为是一种性能优越、反应高效的活性组分。关于介孔沸石分子筛的制备方法的报道层出不穷。Fu等^[19]通过使用含阳离子的水玻璃作为介孔模板成功地合成了介孔Y型分子筛并负载金属Pd。White等^[20]从生物物质中获得的含氮碳质的大块模板合成了高品质的介孔MFI型沸石分子筛纳米晶体,并通过调整模板的尺寸和化学性质,获得了不同的微孔/介孔沸石分子筛。Zhu等^[21]首次采用一种商业的非表面活性剂阳离子聚合物作为双功能模板合成出了高介孔含量的beta沸石单晶。与表面活性剂作模板剂合成的介孔beta沸石分子筛相比,其具有更好的水热稳定性。

通常,介孔分子筛的合成仅局限于碱性条件下。强酸性条件下合成的介孔分子筛如SBA-15等其性能

远优于碱性条件下合成的介孔分子筛,如具有更厚的骨壁厚度、更规则的孔道、更好的水热稳定性等。纯硅的分子筛是没有催化活性的,必须引入杂原子才能提供催化活性中心,而且可以很大程度上提高介孔分子筛材料的水热稳定性;但是在强酸性条件下向介孔分子筛材料中引入杂原子非常困难。针对强酸性条件下合成的介孔分子筛,目前常用的处理方法主要有直接法和后处理法。直接法操作简单,但在强酸性条件下引入杂原子,合成效率很低。后处理方法可以引入更多的杂原子,但其操作过程繁琐。一般是先制备得到纯硅的介孔分子筛,再经过灼烧、浸泡、再灼烧等一系列过程才能把杂原子引入到分子筛的骨架中;但是经过上述一系列处理过程,介孔分子筛的结构严重破坏,而且,后处理方法得到的介孔分子筛,其杂原子常以金属氧化物的形式存在,容易堵塞孔道,这将极大限制其应用。

近年来,刘洪涛课题组^[22-24]以嵌段共聚物为主模板剂,用含有三甲氧基硅烷的化合物对聚合物进行改性,利用改性的聚合物(聚乙烯胺、聚苯胺、聚丙烯亚胺等)作为助模板剂,用双重模板剂对微孔分子筛的前驱体结构单元进行组装,合成了高稳定性介孔分子筛。制备得到的介孔分子筛具有极好的水热稳定性及可调变的孔道结构,酸活性位和稳定性大幅度增加。该课题组^[25-26]并且首次采用助晶种法实现了介孔分子筛的合成和工业放大,模板剂用量下降了50%,水用量下降了64%,产品收率增加,合成成本大幅下降,

合成过程更绿色。

2.1 Y型分子筛骨架脱铝

水蒸汽处理并酸洗可以提高分子筛的水热稳定性,同时能够形成介孔结构,重复这一过程得到的USY具有更高的介孔率。分子筛水热脱铝是在水热处理过程中酸活性中心脱羟基导致的,脱羟基之后,体系处于亚稳状态,这时Al原子能很容易地从分子筛骨架结构上脱离出来而形成非骨架铝,而邻近最近Al原子的存在会促进脱铝效率的提高^[27]。高温水热处理脱除骨架铝的过程如图1所示。

2.2 Y型分子筛骨架脱硅

2010年de Jong等^[28]利用NaOH溶液在常温下处理HY-30(CBV760, SiO₂/Al₂O₃=60)分子筛,得到3~30 nm尺寸的介孔Y型分子筛, VGO裂化结果表现出优异的反应性能。而对常规Y型分子筛来说,通常其SiO₂/Al₂O₃都比较小,在碱性条件下介孔难以形成。Martinez^[29]等提出先对低硅铝的Y分子筛酸处理,提高其硅铝比后再进行脱硅处理,能够使分子筛SiO₂/Al₂O₃比恢复到原来的水平,同时形成介孔。Verboekend等^[30]对这部分工作做了进一步的研究,研究指出,通过先脱铝后脱硅的方式虽然能在微孔分子筛中引入介孔,但同时分子筛收率降低且结晶度也遭到了破坏。图2为分子筛碱处理脱除骨架硅过程示意图。

低硅铝比HY分子筛可直接通过水蒸汽处理的方

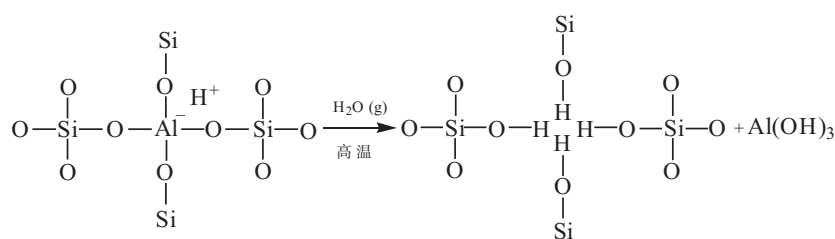


图1 分子筛水热处理脱除骨架铝

Fig. 1 Dealumination of the zeolite framework during hydrothermal treatment

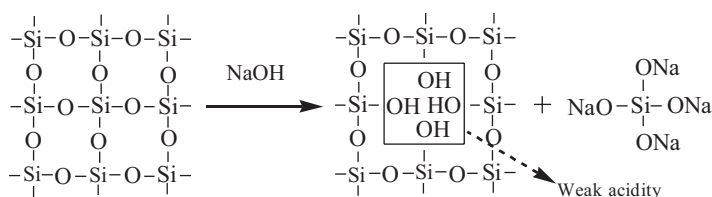


图2 分子筛碱处理脱除骨架硅

Fig. 2 Desilication of the zeolite framework during alkali treatment

式提高硅铝比的同时形成晶内介孔。经水热处理后的Y型分子筛再通过酸处理除去富集在分子筛孔道内的碎片铝,然后在结构导向剂存在的条件下进行碱处理脱硅,在尽量保持分子筛微孔结构的前提下引入规则的介孔。另外,低硅铝比的Y型分子筛通过温和的脱铝方式提高硅铝比,之后在NaOH溶液中脱硅也可引入介孔。其中的关键步骤是通过酸洗除去所得分子筛中的富铝碎片。水蒸气处理虽然操作简单,但通过这种方法产生的介孔存在于分子筛内部,不是开放的孔道结构,不能有效的促进分子扩散,而且水热处理周期长,成本高;传统的碱脱硅方法,能够形成连通的二级孔道结构,可以有效改善扩散限制,但其对结构的破坏不容忽视。

申宝剑课题组提出了直接对NaY分子筛首先实施碱处理脱硅,然后再进行离子交换、水热处理法脱铝^[31-32]。这一方法的特点在于首先利用碱处理脱硅在NaY分子筛的骨架上形成缺陷位,这些缺陷位除了常规的硅羟基窝外,还有含铝的羟基窝。这种含铝的独特羟基窝不可能通过水热脱铝的方法产生。常规的硅羟基窝可被后续处理过程迁移而来的硅修复,不会直接导致介孔的形成;但含铝羟基窝的生成,可以导致后续水热处理脱铝过程产生具有两个T空位、有“不可修复性”的缺陷位,这些缺陷位的存在有利于后续水热脱铝产生介孔。与常规离子交换、水热处理方法相比,该方法所得材料的介孔体积比USY提高了67%。

3 介孔 ZSM-5 分子筛制备的研究进展

目前,ZSM-5分子筛在石油加工领域常常被作为一种性能优良的择型催化材料使用,广泛应用于催化裂化反应、异构化与芳构化等诸多反应中。在分子筛催化剂中,孔道结构是活性中心主要的附着位置,也是反应物、中间过渡态物种与产物分子进行传质、扩散过程的通道。此外,孔道结构的分布状况还会通过影响调节分子筛的比表面积,进而影响着分子筛催化反应的效率。

ZSM-5分子筛属于一种典型的微孔分子筛材料,其孔道尺寸为0.54 nm × 0.56 nm。当反应物、中间过渡态以及产物分子在ZSM-5分子筛孔道内进行传质和扩散过程时,常常会受到较小的孔道尺寸限制,极易因烃类分子在孔道内停留时间过长而发生二次反应生成焦炭,导致分子筛孔道被堵塞或活性中心被覆盖,使分子筛内部活性中心的利用率降低。这样只有分布

于分子筛外表面上的酸性中心活性位可以起到催化反应进行的作用,降低了分子筛对反应的催化效率。微孔结构的ZSM-5分子筛在工业化应用中具有以下缺陷^[33]:

1)微孔结构阻碍了原料油中的大分子烃类进入分子筛内部进行反应,降低了分子筛活性中心的利用率,也限制了分子筛材料的应用范围;

2)微孔结构减弱了反应物、中间过渡态和产物分子的传质扩散速率,降低了反应物的催化效率;

3)微孔结构会导致反应物在分子筛孔道内停留时间的过长,容易诱发二次反应生成焦炭等副产物,降低反应的选择性;

4)微孔结构降低了分子筛材料的容炭能力,容易导致分子筛因焦炭覆盖活性中心而引起的失活现象。

目前,国内外针对介—微孔结构ZSM-5分子筛材料的研发和应用进行了大量的科学研究。采用多种处理方法在沸石分子筛的晶体骨架中产生介孔结构,制备得到具有微介复合孔道结构的ZSM-5分子筛,使其平均孔径增大,介孔结构和外比表面积显著增加,孔径分布逐渐宽泛化,有效地优化了分子筛的催化性能^[34]。有以下几种常见方法可以对ZSM-5分子筛产生较好的扩孔效果。

3.1 ZSM-5 分子筛骨架脱铝

常见的对ZSM-5分子筛具有脱铝作用的处理方法有高温水热处理法、酸溶液处理法和气相SiCl₄处理法^[35-36]。

在高温水蒸气处理的条件下,ZSM-5分子筛中的Si-O-Al键发生水解而断裂,部分骨架铝从分子筛晶体结构中脱除而形成具有4个羟基的空穴结构。随着水蒸气温度的升高或者处理时间的延长,脱铝程度会逐渐加剧,空穴结构相互连通,最终坍塌形成孔径较大的介孔结构。

经酸溶液处理后的ZSM-5分子筛也会脱除一定量的铝,产生介孔结构。扩孔效果常与溶液的酸度有关。酸性越强,脱铝作用越剧烈,扩孔效果越显著。弱酸溶液中含有较少的游离态H⁺,通常只能清除分子筛表面和孔道壁上的无定形硅、铝,起到疏通孔道、提高结晶度的作用,孔体积和比表面积增大幅度较小。

SiCl₄处理法在抽提脱除ZSM-5分子筛中骨架铝的同时还可以进行骨架补硅,不仅能够形成较大尺寸的介孔道结构,而且可以针对不同的反应需求,调节分子筛的酸量和强酸中心、弱酸中心的分布。

3.2 ZSM-5 分子筛骨架脱硅

采用碱溶液后处理改性的方法,可以有效地抽提、脱除分子筛骨架结构中的硅^[37-38]。由于ZSM-5分子筛通常具有较大的硅铝比,故而采用此方法可以在分子筛表面和内部产生较多的介孔结构,明显增大分子筛的比表面积和孔体积,使得分子筛的孔径分布更加宽泛化。介、微复合孔道结构更有利于原料油中不同尺寸烃类分子在分子筛孔道中进行分级扩散、裂解反应,较大程度地提高了ZSM-5分子筛的催化效率和反应活性。NaOH溶液处理脱除分子筛中的骨架硅、部分骨架铝形成介孔结构,促进不同大小的原料油进行催化裂解,如图3所示。

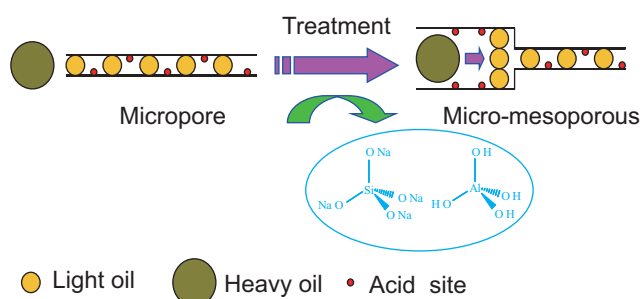


图3 分子筛经碱溶液处理优化反应性能

Fig. 3 Optimizing catalytic performance of the zeolite through alkali treatment

碱脱硅是利用碱性试剂溶解分子筛骨架中的硅原子,从而在分子筛晶体内产生介孔。碱处理路径简单,仅通过控制碱处理时间、碱浓度和温度即可调节产品的组成、结构等性质,对大多数分子筛,特别是ZSM-5,更容易通过脱硅处理形成介孔结构。而用低浓度碱处理分子筛,可以成功制备富介孔的ZSM-5微介孔复合体,操作简单,成本低。采用酸碱耦合方法,可以有效提高分子筛的比表面积、孔容,并改变酸性分布。

3.3 模板剂法

采用原位晶化法制备ZSM-5分子筛时,在晶粒生长的过程中,如果加入一定量的硬模板剂不仅可以让沸石在模板剂的微小孔道中成核,也可以将惰性模板剂包裹生长在沸石晶体内部,当通过焙烧除去惰性模板剂

后,便可以在分子筛内部形成一定量的介孔结构。常被用作硬模板剂的材料有炭黑、碳纳米管、纳米碳纤维等,而且还可以通过改变相应模板剂的大小和形状,来实现对ZSM-5分子筛的孔道结构、尺寸和形状的有效控制。软模板剂法是目前催化领域合成介孔ZSM-5分子筛材料常用的一种方法^[39],该方法利用有机铵和阳离子聚合物的双重模板作用,可以合成孔径较大、外比表面积和介孔体积所占比例高,同时具有丰富的大—介—微多级孔道结构的ZSM-5分子筛材料。

4 讨论与展望

近年来,介孔分子筛复合多级孔材料得到越来越多研究者的重视,许多新型的介孔分子筛材料不断被合成制备。由于介孔孔道优异的扩散和传质性能,同时又兼具微孔孔道择形催化的优点,这种多孔材料在石油化工领域有着重大的应用价值;然而时至今日,介孔分子筛仍没有广泛应用到催化裂化这种较为苛刻的工艺中,这是由于介孔分子筛酸量,酸性稳定性和水热稳定性不足造成的。同时,介孔分子筛还存在制备成本高、耗时费力、物化性能不能满足苛刻的工业生产要求等问题,还需进一步的研究和探索。就制备方法来说,不同方法在合成特定形貌的介孔分子筛材料时都具有各自独特的优势与不足。

模板法依然是目前的研究热点,许多新的模板剂被发现并应用到介孔分子筛的合成中;但是硬模板法制备的介孔沸石分子筛普遍存在介孔结构的连通性较差的问题,而软模板价格比较昂贵,一定程度上限制了模板法的应用。后处理法可以在分子筛中形成介孔,这种方法工艺简单,适合于工业大规模应用,缺点是对分子筛材料性能要求较高,介孔可控性差、结晶度低以及存在环境污染等问题,有待进一步改进。前驱体组装法可以合成具有较大介孔孔容的分子筛;但是由于介孔结构主要由分子筛的初级单元堆积而成,所以一般产物的结晶度都不高,而且介孔结构的稳定性较差。综上所述,开发一种成本低、工艺相对简单,结晶度较高、介孔连通性好并且稳定性良好、适用于工业应用的介孔分子筛的制备方法将成为未来的主要研究方向。

参考文献

- [1] LUTZ W. Zeolite Y synthesis modification and properties-a case revisited[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2014, 2014(1): 1-20.

- [2] QIN Z X, SHEN B J, YU Z W, et al. A defect-based strategy for the preparation of mesoporous zeolite Y for high-performance catalytic cracking[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 298(5): 102-111.
- [3] QIN Z X, SHEN B J, GAO X H, et al. Mesoporous Y zeolite with homogeneous aluminum distribution obtained by sequential desilication-dealumination and its performance in the catalytic cracking of cumene and 1,3,5-triisopropylbenzene[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 278(2): 266-275.
- [4] KRESGE C T, LEONOWIEZ M E, ROTH W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. *Nature*, 1992, 359: 710-712.
- [5] SETOGUEHI Y M, TERAOKA Y, MORIGUCHI I, et al. Rapid room temperature synthesis of hexagonal mesoporous silica using inorganic silicate sources and cationic surfactants under highly acidic conditions[J]. *Journal of Porous Materials*, 1997, 4(2): 129-134.
- [6] 闰明涛, 张大余, 吴刚, 等. 介孔分子筛MCM-48的室温合成与表面修饰[J]. *无机化学学报*, 2005, 21(8): 1165-1169. [RUN M T, ZHANG D Y, WU G, et al. Room-temperature synthesis of MCM-48 and its modification with organic groups[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, 21(8): 1165-1169.]
- [7] 胡小夫, 刘迪, 李广慈, 等. 模板法合成梯度孔分子筛[J]. *石油化工*, 2011, 40(1): 100-110. [HU X F, LIU D, LI G C, et al. Synthesis of hierarchical porous zeolite by template method[J]. *Petrochemical Technology*, 2011, 40(1): 100-110.]
- [8] 张兰兰, 宋宇, 李国栋, 等. 不同模板剂合成具有介微结构的ZSM-5分子筛及其甲醇制丙烯性能[J]. *物理化学学报*, 2015, 31(11): 2139-2150. [ZHANG L L, SONG Y, LI G D, et al. ZSM-5 zeolite with micro-mesoporous structures synthesized using different templates for methanol to propylene reaction[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 31(11): 2139-2150.]
- [9] 王全义, 魏迎旭, 徐舒涛, 等. 以一种新型Gemini表面活性剂作为介孔模板剂通过转晶过程合成介孔ZSM-5分子筛[J]. *催化学报*, 2014, 35(10): 1727-1739. [WANG Q Y, WEI L X, XU S T, et al. Synthesis of mesoporous ZSM-5 using a new gemini surfactant as a mesoporous directing agent: A crystallization transformation process[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(10): 1727-1739.]
- [10] CHAL R, GÉRARDIN C, BULUT M, et al. Overview and industrial assessment of synthesis strategies towards zeolites with mesopores [J]. *ChemCatChem*, 2011, 3(1): 67-81.
- [11] ON D T, LUTIC D, KALIAGUINE S. An Example of meso structured zeolitic material: UL-TS-1[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 44/45(6): 435-444.
- [12] ON D T, KALIAGUINE S. Ultra stable and highly acidic zeolite-coated mesoporous alumino silicates[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(6): 1036-1040.
- [13] ON D T, KALIAGUINE S. Zeolite-coated mesostructured cellular silica foams[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(3): 618-619.
- [14] MAJANO G, MINTOVA S, OVSITSER O, et al. Zeolite beta nanosized assemblies[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 80(1): 227-235.
- [15] KLOETSTRA K, ZANDBERGEN H, JANSEN J, et al. Over growth of mesoporous MCM-41 on faujasite[J]. *Microporous Materials*, 1996, 6(5): 287-293.
- [16] CHOI M, CHO H S, SRIVASTAVA R, et al. Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity[J]. *Nature Materials*, 2006, 5(9): 718-723.
- [17] XIE B, SONG J, REN L, et al. Organotemplate-free and fast route for synthesizing beta zeolite[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(14): 4533-4535.
- [18] 高秀枝, 刘冬云, 徐广通, 等. Y分子筛焙烧脱铝影响因素的考察[J]. *石油炼制与化工*, 2014, 45(4): 8-13. [GAO X Z, LIU D Y, XU G T, et al. Study on influence factors of dealumination of Y zeolite by calcination[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2014, 45(4): 8-13.]
- [19] FU W, ZHANG L, TANG T, et al. Extraordinarily high activity in the hydrode sulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Pd supported on mesoporous zeolite Y[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133: 15346-15349.
- [20] WHITE R, FISCHER A, GOEBEL C, et al. A sustainable template for mesoporous zeolite synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136: 2715-2718.
- [21] ZHU J, ZHU Y, ZHU L, et al. Highly mesoporous single-crystalline zeolite beta synthesized using a nonsurfactant cationic polymer as a dual-function template [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136: 2503-2510.
- [22] LIU H T, ZHAO X Z, CHEN P G, et al. Hydrothermally stable mesoporous alumino silicates with moderate acidity via degradation-assembly process and improved catalytic properties[J]. *Journal of Porous Materials*, 2014, 21(4): 379-386.
- [23] CAO L, HU Q X, JIN J S, et al. A multiple-assembly/one-pot-crystallization strategy for a relatively more eco-friendly synthesis of hydrothermally stable mesoporous alumino silicates[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(106): 61631-61633.
- [24] LIU H T, WANG K, Y. SHI G, et al. Hydrothermally stable macro-meso-microporous materials: Synthesis and application in heavy oil cracking[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(56): 29694-29697.
- [25] JIN J S, CAO L, HU Q X, et al. An efficient synthesis of hydrothermally stable mesoporous aluminosilicates with significant decreased

- organic templates by a seed-assisted approach[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2014, 2: 7853-7861.
- [26] CAO L, ZHAO X Z, JIN J S. Crystal-seeds-based strategy for the synthesis of hydrothermally stable mesoporous aluminosilicates with a largely decreased H₂O amount[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2014, 53(44): 17286-17293.
- [27] CHEN T, MEN A, SUN P, et al. Lewis acid sites on dehydroxylated zeolite HZSM-5 studied by NMR and EPR[J]. *Catalysis Today*, 1996, 30(1-3): 189-192.
- [28] JONG K P D, ZECEVIC J, FRIEDRICH H, et al. Zeolite Y crystals with trimodal porosity as ideal hydrocracking catalysts[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 122(52): 10272-10276.
- [29] MARTINEZ J G, SENDEROV E, HINCHEY R. Mesoporous framework-modified zeolites: US20120258852[S]. [2016-04-15].
- [30] VERBOEKEND D, VILÉ G, J. Pérez-Ramírez. Zeolites: Hierarchical Y and USY zeolites designed by post-synthetic strategies[J]. *Advanced Functional Materials*[J], 2012, 22(5): 881-890.
- [31] QIN Z X, SHEN B J, YU Z W, et al. A defect-based strategy for the preparation of mesoporous zeolite Y for high-performance catalytic cracking[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 298: 102-111.
- [32] QIN Z X, SHEN B J, GAO X H, et al. Mesoporous Y zeolite with homogeneous aluminum distribution obtained by sequential desilication-dealumination and its performance in the catalytic cracking of cumene and 1, 3, 5-triisopropylbenzene[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 278: 266-275.
- [33] WANG J, GROEN J C. Facile synthesis of ZSM-5 composites with hierarchical porosity[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(4): 468-478.
- [34] 盛清涛, 凌开成, 李振荣等. 水蒸汽及盐酸处理对ZSM-5分子筛性能的影响[J]. *太原理工大学学报*, 2012, 43(4): 425-430. [SHENG Q T, LING K C, LI Z R, et al. Effect of steam treatment and HCl solution treatment on catalytic performance of ZSM-5 zeolite for the conversion of ethanol to ethylene[J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2012, 43(4): 425-430.]
- [35] 吕仁庆, 王秋英, 项寿鹤. 碱性水蒸气处理对ZSM-5沸石酸性性质及孔结构的影响[J]. *催化学报*, 2002, 23(5): 421-424. [LU R Q, WANG Q Y, XIANG S H. Investigation of acid properties and structure of ZSM-5 zeolite treated with alkaline steaming[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2002, 23(5): 421-424.]
- [36] LUO L W, LV R Q. Impact of steam treatment on acidity and pore texture of ZSM-5[J]. *Journal of Fuel Chemistry Technology(China)*, 2004, 32(5): 606-610.
- [37] HE Y P, LIU M, DAI C Y, et al. Modification of nanocrystalline HZSM-5 zeolite with tetrapropylammonium hydroxide and its catalytic performance in methanol to gasoline reaction[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, 34(6): 1148-1158.
- [38] 肖何, 高俊华, 胡津仙, 等. 酸碱改性HZSM-5分子筛上甲醇制取均四甲苯的研究[J]. *燃料化学学报*, 2013, 41(1): 102-109. [XIAO H, GAO J H, HU J X, et al. Synthesis of durene from methanol over alkali and acid modified HZSM-5[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, 41(1): 102-109.]
- [39] BECK J S, VATULI J C, ROTH W J, et al. A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal template[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114(27): 10834-10843.

Overview of synthesis of mesoporous zeolitic materials

GAO Xionghou¹, DU Xiaohui²

1 Petrochemical Research Institute, PetroChina, Beijing 100195, China

2 Lanzhou Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute, PetroChina, Lanzhou 730060, China

Abstract Mesoporous zeolitic materials, which are defined as the crystalline zeolite materials containing a large amount of mesopores, have become an important topic in the field of porous catalyst materials. That is because they not only have high heat and hydrothermal stability, significant shape selectivity and high activity, but also improve the adsorption and diffusion of large molecules due to the presence of mesopores. Appropriately adjusting the structure of the pores and surface acidity becomes an effective way to improve the reaction efficiency and prolong the working lifetime of ZSM-5 zeolite. In this paper the research status of methods of synthesizing mesoporous Y and ZSM-5 zeolites is presented.

Keywords mesoporous material; Y-zeolite; ZSM-5 zeolite; micro-mesoporous

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2016.01.011

(编辑 朱秀芹 马桂霞)