

中空 ZSM-5 分子筛微球及其吸附与催化性能

孙莉莉¹, 闫凯¹, 罗稳², 周健³

(1. 黄河水利职业技术学院, 开封 475003; 2. 河南大学 河南省天然药物与免疫工程重点实验室, 开封 475004; 3. 中国石化 上海石油化工研究院, 上海 201208)

摘要: 首先利用聚乙二醇作为软模板合成出具有一定介孔结构的 ZSM-5 分子筛微球, 再通过快速可控碱刻蚀的方法, 成功制备出尺寸均一的中空分子筛微球。利用 X 射线衍射(XRD)、氮气吸附等温线分析(N₂ isotherm)、扫描和透射电子显微镜(SEM, TEM)对所制备的中空分子筛微球进行了表征, 并研究了中空分子筛微球对有机物废水的吸附性能和对大分子的催化裂解性能。结果表明, 刻蚀后分子筛结晶度略有下降, 但是介孔度和孔体积明显提升。中空分子筛微球外径在 600 nm, 壳层厚度在 100 nm 左右。此外, 该中空结构不仅对苯等有机分子具有吸附富集作用, 其饱和吸附量几乎达到了常规分子筛微球的 3 倍, 并且六次循环使用后的吸附容量依然保持基本不变, 显示出较高的吸附容量和循环使用稳定性。在异丙苯和三异丙苯裂解反应中空分子筛微球也显示出较高的催化活性。

关键词: 中空分子筛微球; 碱刻蚀; 吸附; 苯废水; 催化裂解

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Hollow ZSM-5 Zeolite Microspheres with Improved Adsorption and Catalytic Properties

SUN Li-Li¹, YAN Kai¹, LUO Wen², ZHOU Jian³

(1. Yellow River Conservancy Technical Institute, Kaifeng 475003, China; 2. Key Laboratory of Natural Medicine and Immuno-Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, China; 3. Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208, China)

Abstract: A new kind of uniform hollow zeolite spheres were successfully synthesized by non-hard template synthetic method, which involves two key steps: firstly, the conventional hydrothermal synthesis process of zeolite spheres by using polyethylene glycol (PEG) as soft template, and then, the rapid post-alkaline-etching (PAE) technique. Structural features were characterized by XRD, N₂ isotherm, SEM, and TEM. The performance in the organic-waste-water treatment and catalytic cracking of bulky molecules were also measured. It was found that crystallinity of the product underwent a reducing tendency after alkaline etching treatment, but the mesoporosity and pore volume were promoted. The diameter and shell thickness of hollow zeolite spheres were about 600 nm and 100 nm, respectively. Moreover, such hollow structure demonstrates remarkably a threefold capability increase in adsorption of benzene molecules in methanol solution if compared with conventional zeolite spheres. Such capability can be basically kept after repeating 6 times, indicating high capability and stability in adsorption. Enhanced catalytic activities were also approved in cracking of isopropyl benzene and triisopropyl benzene.

Key words: hollow zeolite sphere; alkaline etching; adsorption; benzene; waste water; catalytic cracking

中空微球是一类备受关注的具有重要功能的结构材料^[1-2],内部的空腔赋予其低密度、高比表面积等性质,更重要的是,通过将特定组分封装入空腔中,可以形成具有特殊功能的核/壳复合微球颗粒。因此中空微球在催化、环境保护和生物医药等领域具有重要的应用前景^[3-5],其组成已经从碳、金属以及聚合物扩展到无机氧化物等^[6-8]。近年来,具有中空结构的氧化硅微球的合成与应用探索成为无机材料研究中的一个热点,但是到目前为止,绝大部分文献报道的氧化硅微球是无定形的氧化硅^[2,3,5],这使其在苛刻条件下或者长时间、多次循环中的应用受到限制。

沸石分子筛是一种具有结晶结构和规整微孔孔道的氧化硅/硅铝酸盐,其作为催化剂和吸附剂已经在石油化工、分离和环境保护等领域获得了广泛的应用^[9]。相对于无定形的氧化硅材料,沸石分子筛因为其结晶结构而具有更高的水热和机械稳定性,所以更具应用前景。近年来,中空沸石分子筛的制备日益引起广泛的研究兴趣,人们发明了各种不同的合成技术,包括层层自组装(LbL)法^[10]、硬模板法^[11]、二次生长法或 LbL/二次生长法^[12]等先后被用于制备中空沸石。以介孔氧化硅微球为硬模板和硅源,纳米沸石颗粒为初始结构单元,利用水热法或蒸汽处理法制备出的中空沸石^[13],壳层大都是由交叉生长的沸石颗粒组成,这使其稳定性相对于只用 LbL 法制备的中空分子筛微球大为提高^[14]。但是这些方法通常用到硬模板并用纳米沸石作为初始结构单元,因此所合成出的中空分子筛微球,形貌和尺寸通常取决于所使用的硬模板的结构和 LbL 技术;同时,基于提高所得产物稳定性的考虑,需要中空微球具有一定的壳层厚度,通常需要多次重复 LbL 工艺包覆,造成制备过程复杂而耗时。因此壳层厚度的有效调节依然是困扰中空沸石微球制备的重要难题。

另一方面,当分子筛微球应用在化学吸附中,或者在催化工程中作为微反应器时,其表面壳层中的介孔孔道具有重要作用,它将为反应分子进入其内部的巨大空腔提供扩散通道,因此壳层中的介孔孔道是空心微球内外物质传输所必需的^[14-16]。

碱刻蚀是近年来发展起来的一种无模板制备中空结构的工艺,其尤为适用于制备中空微孔分子筛和介孔材料微球。但是目前大部分文献报道需要有机碱(胺),如乙胺(EA)、二乙胺(DEA)、四甲基氢氧化铵(TMAOH)、四丙基氢氧化铵(TPAOH)、四丁基氢氧化铵(TBAOH)等,作为碱源^[17-21],来制备 Silicalite-1^[17]、ZSM-5^[15,18-19]和 TS-1^[20]等 MFI 型中空分子筛微球,这些有机胺既作为碱可以将分子筛

中的硅溶解,又可以作为结构导向剂(SDA)以“加固”分子筛壳层腔结构,并利用这些有机胺为模板剂再结晶成分子筛,进一步形成“外壳层”。但利用更廉价易得的无机碱刻蚀形成具有空心结构的分子筛难度更大,因为无机碱难以作为结构导向剂使溶解的硅物种再结晶,这样造成刻蚀后形成的结构难以控制。并且如果采用常用的单晶分子筛为刻蚀先驱体^[15,21],由于其内部并不存在介孔,造成刻蚀条件也较苛刻,所得介孔结构也并不明显。

新近研究报道,聚乙二醇在利用凝胶转化方法制备介孔沸石分子筛过程中,具有介孔导向剂的作用^[22]。借助于这种作用,有可能克服无机碱刻蚀的不足,快速制备中空沸石分子筛微球,避免复杂繁琐的 LbL 工艺,实现壳层厚度连续可调。

本研究基于聚乙二醇可作介孔导向剂的作用,研制了新型的中空分子筛微球,并检测了其对有机废水的吸附和在异丙苯与三异丙苯裂解反应中的催化性能。

1 实验方法

1.1 试剂

正硅酸乙酯(TEOS)、四丙基氢氧化铵(TPAOH)、异丙醇铝、氢氧化钠(NaOH)、活性炭和聚乙二醇均购自国药试剂公司,所有试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

1.2 制备方法

中空沸石微球的制备包含两个主要步骤,首先是沸石分子筛微球的制备,然后是碱刻蚀去除沸石核的过程。具体制备过程如下:先将 0.11 g 异丙醇铝和 5.2 g TEOS 先后加入 10.8 g 去离子水中,剧烈搅拌数小时后,逐滴加入 2.1 g TPAOH 溶液,持续搅拌至澄清,然后将 2.4 g PEG 加入上述溶液,继续搅拌 2 h。所得混合物在 150℃ 晶化 10 h。产物经过洗涤干燥、过滤后再在 550℃ 下煅烧 5 h 去除有机模板。所得样品标记为 ZS。碱刻蚀去除沸石核的具体过程如下:取 1.0 g 煅烧后的沸石分子筛微球放入 100 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 水溶液,并持续搅拌约 0.5 h。整个搅拌在 50℃ 水浴中进行。搅拌结束后,将所得产物用去离子水洗涤并干燥,所得白色粉末即为中空沸石分子筛微球,样品标记为 HZS。

1.3 吸附与催化实验

以苯的吸附实验考察中空沸石分子筛微球(HZS)和常规分子筛微球(ZS)对有机废水的吸附性能。首先配制出不同浓度的苯/甲醇溶液,然后将 0.5 g 的

吸附剂加入 50 mL 溶液中, 超声分散约 5 min 后再持续搅拌 4 h 至吸附平衡。离心分离后, 取上层清液做色谱分析以测定剩余溶液中苯的含量。苯的吸附量利用气相色谱法(Agilent 6820, HP-PLOT/Q 毛细柱)分析测定。吸附动力学实验在浓度恒定的苯/甲醇溶液中测量完成, 苯浓度为 30 mmol/L, 并在不同时间点, 分别取出微量液体离心分离后, 再取上层清液用气相色谱法测定吸附量。吸附循环实验与吸附动力学实验条件相同, 也在 50 mmol/L 的苯/甲醇溶液中进行, 吸附 4 h 至吸附平衡后离心分离, 取上层清液测定其吸附量, 如此循环 6 次。

对异丙苯和三异丙苯的催化裂解反应在脉冲反应器中进行, 催化剂用量为 35 mg, 氮气作为载气, 流量为 80 mL/min, 异丙苯和三异丙苯每次脉冲用量均为 0.4 mL。催化活性测试在 300 °C 至 500 °C 之间, 每 50 °C 测试一次。反应产物用装有 FID 探测器的在线气相色谱(Agilent 5820)检测。

2 结果与讨论

2.1 XRD 与孔结构分析

图 1 的 XRD 图谱显示, 沸石微球具有典型的 MFI 型沸石分子筛的特征衍射峰, 结晶良好。经过碱刻蚀后, 沸石微球虽然也在相应位置出现特征衍射峰, 但是峰强度较弱, 并且大部分衍射峰出现了展宽的现象, 尤其在 $2\theta=(20^\circ-25^\circ)$ 时更为明显。XRD 图谱中衍射峰强度减弱, 峰有所展宽, 这是在纳米材料合成中经常出现的现象, 一般说明材料的晶粒尺寸明显减小, 结晶度相应下降, 其长程有序性受到了一定的影响。中空分子筛微球是在沸石晶体中引入空腔结构, 因此其对晶体长程有序性的影响与合成纳米材料的作用是相似的, 这就是中空分子筛微球的 XRD 图谱同样出现衍射峰强度减弱、峰宽展宽现象的原因^[11, 13, 15-16]。

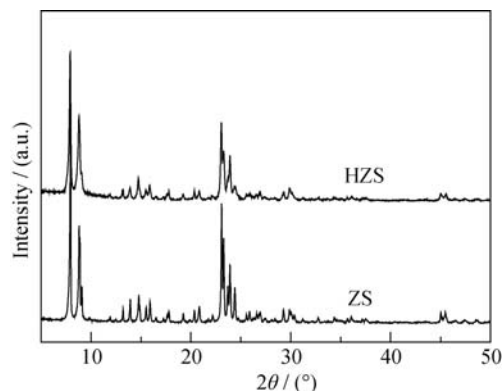


图 1 沸石分子筛微球(ZS)与中空沸石分子筛微球(HZS)的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of zeolite spheres (ZS) and hollow zeolite spheres (HZS)

从氮气吸附/脱附等温线(图 2)可以看出碱刻蚀前后沸石分子筛微球的 N_2 吸附脱-附等温线从 H1 型变为 H3(或 H4)型, 说明他们之间的孔结构特征呈现出巨大差异。常规分子筛微球在所测试的相对压力范围内($P/P_0>0.1$)均没有明显的突跳和滞后环, 而经过碱刻蚀后形成的中空沸石微球在相对压力较高处出现了尖锐的突跳和明显的滞后环, 这是多孔体系中存在介孔孔道结构的典型特征。结合上述 XRD 和电子显微镜照片(图 3)结果, 可以说明 HZS 具有微孔/介孔的多级孔结构体系, ZS 则仅存在微孔孔道, 而不具有介孔结构。

进一步从孔径分布图中可以看出, 中空分子筛微球的介孔尺寸大致在 10~20 nm 之间。但是其孔结构特征却发生了很大的变化, 介孔孔径分布也在刻蚀后大大展宽。另一方面, 经过碱刻蚀后的分子筛比表面积和孔体积明显增大(表 1), 这说明介孔结构的大量产生, 都是碱刻蚀沸石后留下的典型特征^[15-16]。

2.2 电镜表征分析

图 3 为分子筛微球在碱刻蚀前后的扫描电镜照片, 从该图可以看出, 刻蚀前分子筛微球的尺寸均一, 外径约为 600 nm, 并且外表面凹凸不平(图 3(a, b))。经过碱刻蚀后, 中空分子筛的尺寸依然均一。选取图中少量的破损沸石微球可以看到, 分子筛微球具有中空结构, 而且微球的内、外表面凹凸不平(图 3(c, d))。据相关文献报道, 这是沸石经过碱溶液刻蚀处理后的典型特征^[15-16]。

因为分子筛导电性差, 样品在拍摄 SEM 照片时需要喷涂一层导电层以增强信号强度。为了获取表面状态更准确的信息, 将同样的上述样品在另一台无需喷涂导电层的扫描电镜上观察, 图 3(e, f)

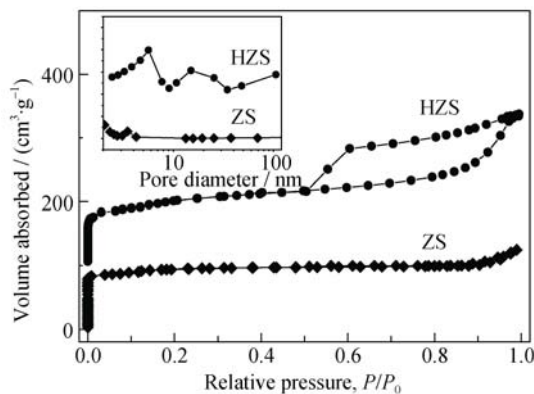


图 2 沸石分子筛微球(ZS)与中空沸石分子筛微球(HZS)的 N_2 吸附-脱附等温线与孔径分布(插图)图

Fig. 2 N_2 isotherms and pore size distributions (inset) of zeolite spheres (ZS) and hollow zeolite spheres (HZS)

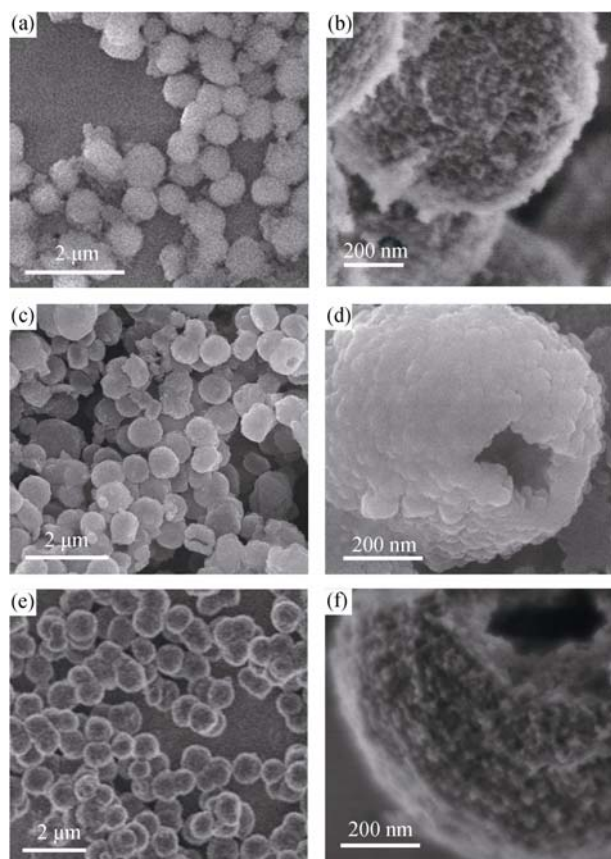


图 3 沸石分子筛微球(a, b)与中空沸石分子筛微球(c~f)的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images of zeolite spheres (a, b) and hollow zeolite spheres (c-f)

表 1 两种分子筛微球的组成、结构和性能比较

Table 1 Textural and structural properties of zeolite spheres(ZS) and hollow zeolite spheres(HZS)

Sample	Al content ^a /%	S_{BET}^b / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{meso}^c / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{pore}^d / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{meso}^c / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
ZS	1.74	347	152	0.21	0.09
HZS	2.01	335	167	0.37	0.29

a: measured by ICP testing; b-d: calculated by BET, t-Plot and BJH method, respectively

给出了较低倍数与较高倍数下的介孔沸石球的 SEM 照片。中空分子筛微球的壳层具有“海绵状”多孔结构。不同于常规的有序介孔孔道,也并非纳米分子筛的杂乱聚集体,这种“海绵状”多孔结构的孔道是无序的。同时,沸石的骨架依然存在,多孔特征也十分明显。进一步展示出了空心介孔沸石球的特殊形貌,并且其微观颗粒尺寸均一,形貌也十分相似,说明碱刻蚀是一种制造空心沸石分子筛的有效方法。值得注意的是,碱液刻蚀并未改变沸石微球的外形,也再次证明了碱液对沸石由内而外的“优先刻蚀”规律。这种经过碱腐蚀后保留下的较为

完整的球状外形结构以及交织生长的沸石骨架,具有更高的机械稳定性,为其进一步应用打下了基础。

采用透射电镜观察所得分子筛微球的微观结构如图 4 所示。与 SEM 观察结果相同,刻蚀前分子筛微球的尺寸均一,直径在 500~800 nm 之间(图 4(a, b))。经过碱刻蚀后,几乎所有观察到的中空分子筛微球颗粒都具有球形或者近球形的形貌,并具有基本均一的尺寸和空心的结构。此外,利用 TEM 可以更准确地测量出分子筛微球的尺寸和壳层厚度。结果表明,绝大部分微球的外径分布在 500~700 nm 之间,选取其中一个代表性颗粒观察,可以看出其壳层厚度介于 80~120 nm,所以其球直径/壳层(径/壳)比约为 6,远远小于用常规 LbL 法所制备空心沸石微球约 10~20 的径壳比。径壳比是影响空心微球机械稳定性的重要因素。一般地,在相同颗粒直径时,壳层厚度越大,径壳比越小,空心结构越稳定^[11]。同时,在碱刻蚀法中可以通过调节所用溶液浓度和刻蚀时间等因素来获得不同壳径比的空心沸石微球,所以从减小径壳比进而增强其稳定性的角度来看,用碱刻蚀法来获得空心结构具有 LbL 法无法比拟的优势。

在基于 TPAOH 为结构导向剂的溶液体系中,所制备的 MFI 型分子筛晶体颗粒内部 Al 浓度并不均匀,存在着分布梯度,并且往往是从颗粒的中心到边缘,Al 的含量逐渐增加^[23]。如果分子筛中 Al 以骨架 Al 的形式存在于沸石骨架中,此时 Al 周围

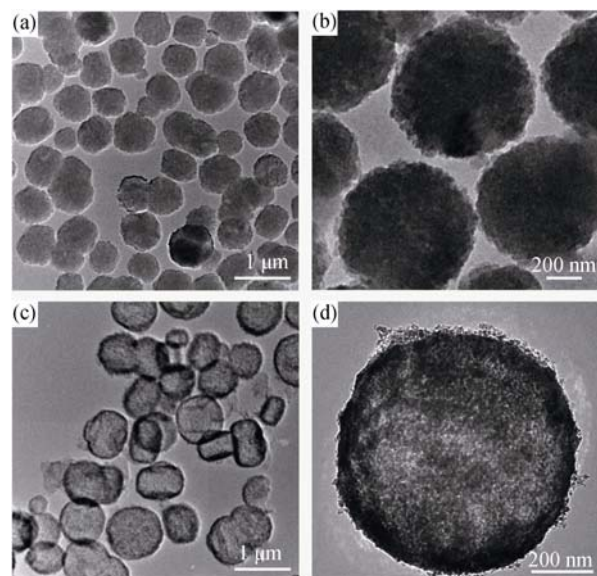


图 4 沸石分子筛微球(a, b)与中空沸石分子筛微球(c, d)的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of zeolite spheres (ZS) and hollow zeolite spheres (HZS)

带有负电荷。在碱刻蚀过程中,将沸石骨架中 Si 溶解脱出的 OH^- 离子受到同种电荷之间相互排斥的影响,难以将 Al 周围的 Si 从沸石骨架中溶解脱出。所以,当沸石颗粒经过碱溶液处理后,会发现刻蚀后其外层的 Si 因为受到负电荷的“保护”而得以保留,相反,内核则逐渐被刻蚀,此即“选择性脱硅”,最终在沸石微球的内核中形成空心结构^[15-16, 21, 24]。刻蚀前后分子筛固体和刻蚀液中 Al 的含量表明,刻蚀前分子筛中铝与硅的摩尔比为 3.95: 96.05,刻蚀后空心分子筛中铝与硅的摩尔比为 4.53: 95.47,此外碱刻蚀后溶解形成的刻蚀液中铝与硅的摩尔比为 1.31: 98.69。可以看出刻蚀液中的铝含量大大低于分子筛中的铝含量,间接证实了选择性脱硅的机理。但值得注意的是,Al 的梯度分布并非 ZSM-5 分子筛的固有性质,而是取决于 ZSM-5 分子筛的具体合成条件^[12]。

2.3 吸附性能分析

基于高效吸附剂吸附处理有机废水的方式流程简洁、操作方便、成本低廉而备受关注^[17, 25-26]。常用的吸附剂有多孔树脂和活性炭等,因为量大、吸附速率快而成为吸附剂的首选,但是有机吸附剂因为无法承受高温下的煅烧,因此在应用中的一大难题是难以循环利用^[27]。一些硅酸盐矿物虽也可用作吸附剂并循环使用^[11, 28],但是他们的吸附容量通常较小,而沸石分子筛因为具有的独特多孔结构,不仅吸附量大,而且可以通过煅烧去除吸附质之后循环使用。

本实验用苯/甲醇溶液作有机废水的代表测定空心沸石分子筛微球的吸附性能。图 5 是沸石分子

筛微球(ZS)和空心沸石微球(HZS)在苯/甲醇溶液中对苯的吸附动力学曲线。可以看出,空心沸石分子筛微球对苯的饱和吸附量为 120.8 mg/g,约为常规分子筛微球(44.2 mg/g)的 3 倍。表明独特的内空腔结构可以显著提高吸附性能。

中空分子筛微球对苯的吸附速率也高于常规分子筛微球,需要指出的是,中空分子筛微球达到饱和吸附时,70%的吸附量都在不超过 20 min 的时间内完成,并且基本上在 2 h 内达到饱和吸附。此外,其饱和吸附量接近于市售活性炭吸附量的 50% (254.7 mg/g),如果扣除掉活性炭密度低使其体积更大这一优势,中空分子筛微球对苯的单位体积吸附量甚至高于活性炭。

从吸附等温线(图 6)可以看出,在相同的平衡浓度下,中空分子筛微球的吸附量依然高于常规分子筛微球,并且达到吸附平衡之后,前者具有更低的吸附平衡浓度,这就意味着,在利用相同量的吸附剂进行充分饱和吸附后,有机废水中的苯浓度会更低。并且中空分子筛微球对苯的吸附趋向于 II 型或者 IV 型等温线,说明大孔或者介孔中的吸附对整个吸附的贡献逐渐明显。

为了验证沸石分子筛循环使用稳定性,将吸附饱和的分子筛微球和空心分子筛微球分别煅烧后再次使用,发现它们的吸附性能仅略有降低。常规分子筛微球循环使用 6 次后,其吸附容量下降约 10.8%,而中空分子筛微球的吸附容量降低了 12.6%(图 7),两者相近。说明它们均具有高的使用稳定性,并且通过碱刻蚀形成中空分子筛微球后,中空结构对有机物的吸附量大大增加,但是对吸附剂的吸附稳定性并没有明显影响。

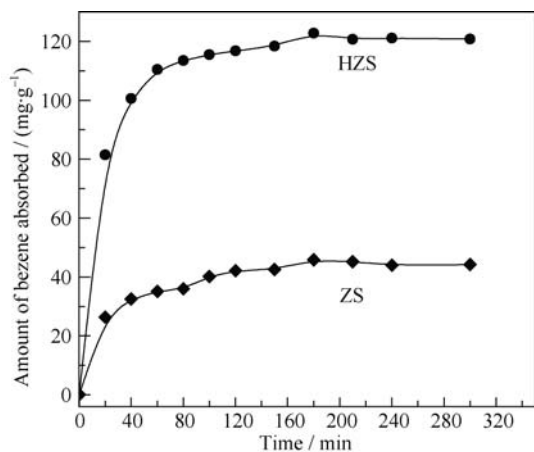


图 5 沸石分子筛微球与中空沸石分子筛微球吸附苯/甲醇溶液的吸附动力学曲线

Fig. 5 Adsorption dynamic curves of benzene by zeolite spheres (ZS) and hollow zeolite spheres (HZS) in methanol solution

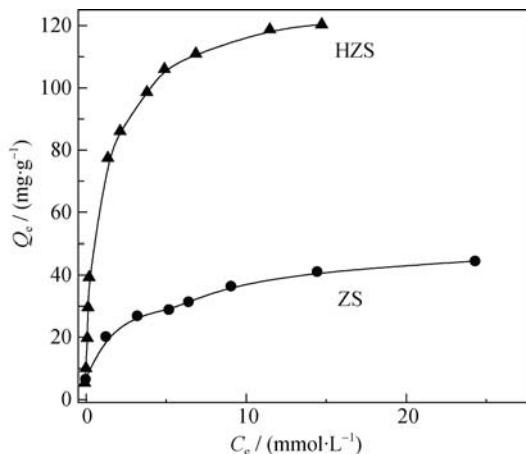


图 6 沸石分子筛微球与中空沸石分子筛微球的吸附等温线
Fig. 6 Adsorption isotherms of benzene by zeolite spheres (ZS) and hollow zeolite spheres (HZS). C_e is the equilibrium concentration in the benzene/methanol solution and Q_e is the amount of benzene adsorbed at equilibrium concentration

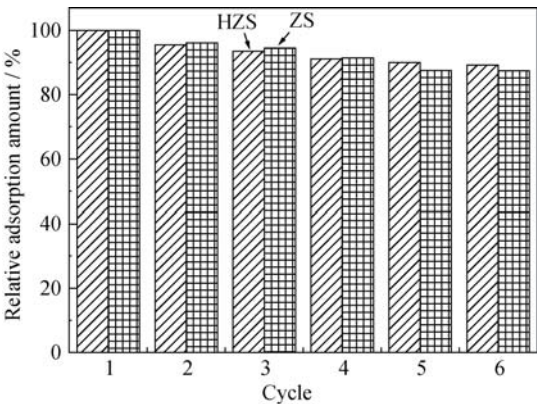


图 7 沸石分子筛微球与中空沸石分子筛微球的吸附稳定性
Fig. 7 Adsorption stability testing results of zeolite spheres (ZS) and hollow zeolite spheres (HZS). Relative adsorption amount is the ratio of adsorption amount in the single cycle to the adsorption amount in the first cycle

本实验还用 TEM 观察了多次循环使用后中空分子筛微球的结构(图 8)。尽管有很少量的微球破裂,大部分在使用后依然保持完整,并且电子衍射结果表明分子筛的结晶性并没有受到影响,表明空心分子筛微球结构具有较好的稳定性。

2.4 催化性能分析

采用异丙苯和三异丙苯的裂解作为代表反应评价中空分子筛微球的催化性能。从结果(表 2)来看,未形成中空结构的 MFI 分子筛微球对异丙苯和三异丙苯已经具有一定的裂解活性,并且随着温度的升高而逐渐上升,表明其已经具有了一定的复合孔结构,使异丙苯的扩散传质可接触到更多的表面酸性位。而中空 MFI 分子筛微球则在两种物质的裂解反应中均展示出更高的催化活性,因此可以判断,其酸性位更容易接触。尤其需要指出的是,三异丙苯分子因为尺寸较大,仅能在分子筛的外表面酸性位上进行裂解,因此三异丙苯裂解活性较高,说明形

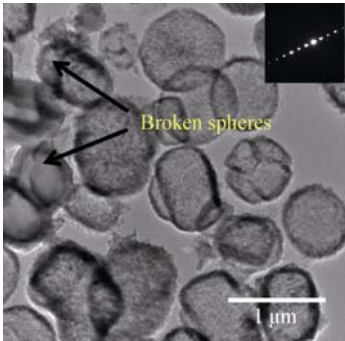


图 8 中空沸石分子筛微球在循环使用后的 TEM 照片及电子衍射斑点
Fig. 8 TEM images and electron diffraction patterns (insert) of hollow zeolite spheres (HZS) after cycle use

表 2 两种分子筛微球的催化裂解性能比较
Table2 Catalytic properties of zeolite spheres (ZS) and hollow zeolite spheres (HZS) in cracking reaction

Reaction	Conversion in cumene cracking /%		Conversion in triisopropylbenzene cracking /%	
	ZS	HZS	ZS	HZS
Catalyst				
573 K	55.1	66.9	12.6	34.8
623 K	72.6	80.2	27.6	50.0
673 K	82.7	90.0	39.9	61.1
723 K	88.8	94.3	51.0	72.5
773 K	92.2	97.3	61.0	78.4

表 3 两种分子筛微球在三异丙苯裂解反应中产物选择性
Table3 Selectivity of products by zeolite spheres (ZS) and hollow zeolite spheres (HZS) in cracking reaction of TIPB

Reaction	Selectivity of benzene: isopropylbenzene: diisopropylbenzene	
	ZS	HZS
Catalyst		
300	11: 20: 69	13: 23: 64
350	15: 18: 67	16: 22: 62
400	19: 19: 62	19: 24: 57
450	22: 25: 55	25: 26: 49
500	28: 30: 42	28: 33: 39

成了中空结构后,外表面酸量有显著增加。两者在产物选择性中的差别没有转化率的差别明显,但是中空分子筛的裂解产物中苯和异丙苯的比例依然较高,说明其裂解深度较高(见表 3)。

3 结论

本研究开发出了一种制备中空沸石分子筛微球的非硬模板新方法。首先利用软模板基于常规的水热合成法合成出具有一定复合孔结构的分子筛微球,再利用碱刻蚀硅的方法将分子筛微球富硅的内核溶去,从而成功制备出中空分子筛微球。该方法避免了复杂繁琐的 LbL 工艺,简洁易行,且在调变碱刻蚀工艺参数条件下,壳层厚度连续可调。基于这种新型的中空分子筛微球,研究了其对有机废水的吸附性能,发现空心结构可显著提高分子筛微球对苯的吸附,展示出较大的吸附容量和循环稳定性,在有机废水吸附处理中具有较大的应用前景。此外,该空心沸石球因为表面酸性位更易接触,还显示出更高的催化裂解反应活性。

参考文献:

[1] BAO Y, YANG Y, MA J. Research progress of hollow structural

- materials prepared via templating method. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(5): 459–468.
- [2] CAO F, LI D, WU Z, *et al.* Research progress on the preparation technique of hollow inorganic micropores. *Bulletin of the Chinese ceramic society*, 2014, **33**(2): 821–825.
- [3] SHI J, CHEN Y, CHEN H. Progress on the multifunctional mesoporous silica-based nanotheranostics. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(1): 1–11.
- [4] YU J G, GUO H T, DAVIS S A, *et al.* Fabrication of hollow inorganic microspheres by chemically induced self-assembly. *Advanced Functional Materials*, 2006, **16**(15): 2035–2041.
- [5] CAO F, LI D, GUAN Z. Preparation of silica hollow microspheres with special surface morphology by biotemplate method. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(3): 501–506.
- [6] XIONG Y J, WILEY B, CHEN J Y, *et al.* Corrosion-based synthesis of single-crystal Pd nanoboxes and nanocages and their surface plasmon properties. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, **44**(48): 7913–7917.
- [7] ZHANG L D, FANG M. Nanomaterials in pollution trace detection and environmental improvement. *Nano Today*, 2010, **5**(2): 128–142.
- [8] ZHAO Y, JIANG L. Hollow micro/Nanomaterials with multilevel interior structures. *Advanced Materials*, 2009, **21**(36): 3621–3638.
- [9] XU R, PANG W, YU J, *et al.* Zeolite and Porous Materials Chemistry. Science Press, 2004: 13–18.
- [10] CARUSO F. Hollow capsule processing through colloidal templating and self-assembly. *Chemistry-A European Journal*, 2000, **6**(3): 413–419.
- [11] VALTCHEV V, MINTOVA S. Layer-by-layer preparation of zeolite coatings of nanosized crystals. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **43**(1): 41–49.
- [12] CHU N B, WANG J Q, ZHANG Y, *et al.* Nestlike hollow hierarchical MCM-22 microspheres: synthesis and exceptional catalytic properties. *Chemical Materials*, 2010, **22**(9): 2757–2763.
- [13] DONG A G, WANG D J, TANG Y. Hollow zeolite capsules: a novel approach for fabrication and guest encapsulation. *Chemical Materials*, 2002, **14**(8): 3217–3219.
- [14] REN N, YANG Y H, SHEN J. Novel, efficient hollow zeolitically microcapsulized noble metal catalysts. *Journal of Catalysis*, 2007, **251**(1): 182–188.
- [15] MEI C S, LIU Z C, WEN P Y, *et al.* Regular HZSM-5 microboxes prepared via a mild alkaline treatment. *Journal of Material Chemistry*, 2008, **18**(29): 3496–3500.
- [16] GROEN J C, BACH T, ZIESE U, *et al.* Creation of hollow zeolite architectures by controlled desilication of aluminated ZSM-5 crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**: 10792–10793.
- [17] DAI C Y, ZHANG A F, GUO X W, *et al.* Synthesis of hollow nanocubes and macroporous monoliths of silicalite-1 by alkaline Treatment. *Chemical Materials*, 2013, **25**(21): 4197–4205.
- [18] WANG Y R, TUEL A. Nanoporous zeolite single crystals: ZSM-5 nanoboxes with uniform intracrystalline hollow structures. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008(**113**): 286–295.
- [19] LI S W, TUEL A, LAPRUNE D, *et al.* Transition-metal nanoparticles in hollow zeolite single crystals as bifunctional and size-selective hydrogenation Catalysts. *Chemical Materials*, 2015, **27**: 276–282.
- [20] ZUO Y, SONG W C, GUO X W, *et al.* Modification of small-crystal titanium silicalite-1 with organic bases: recrystallization and catalytic properties in the hydroxylation of phenol. *Applied Catalysis A: General*, **453**: 272–279.
- [21] FODOR D, PACOSOVA L, VAN BOKHOVEN J A, *et al.* Facile synthesis of nano-sized hollow single crystal zeolites under mild conditions. *Chemical Communications*, 2014, **50**: 76–78.
- [22] AN J, GAO X, LI Y, *et al.* Mesoporous zeolite ZSM-5 synthesized via gel conversion with polyethyleneglycol as template and its catalytic performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(3): 1148–1154.
- [23] VON BALLMOOS R, MEIER W M. Zoned aluminium distribution in synthetic zeolite ZSM-5. *Nature*, 1981, **289**: 782.
- [24] ZHOU J, HUA Z, WU W, *et al.* Hollow mesoporous zeolite microspheres: hierarchical macro-/meso-/microporous structure and exceptionally enhanced adsorption properties. *Dalton Transactions*, 2011, **40**: 12667–12669.
- [25] TU W. Progress on the high concentration organic wastewater treatment technology. *Science and Technology Innovation*, 2014, **14**: 153–154.
- [26] ZHAO Y, SUN Y, WANG H, *et al.* The application of hollow microspheres. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2014, **22**(5): 68–72.
- [27] WANG H, ZHOU W, LINGHU W. Adsorption of terephthalic acid waste water over activated carbon. *Hebei Chemical Engineering and Industry*, 2009, **32**(4): 74–76.
- [28] XIE Z, CHEN Z, DAI Y. Preparation of sepiolite complex sorbent and its treatment properties for dyeing wastewater. *Environmental Science & Technology*, 2009, **32**(2): 130–133.