

具有多级孔结构的丝光沸石的合成与性能研究

代 光, 肖 欢, 郝文明, 马静红, 李瑞丰

(太原理工大学 化学化工学院, 太原 030024)

摘 要: 以表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为模板剂, 在不添加晶种和有机共溶剂的情况下采用简单的一步水热合成法制备了含有 2~4 nm 介孔的多级孔纳米丝光沸石。通过改变 CTAB 引入量可以调节所得多级孔丝光沸石样品的外比表面积以及介孔孔容, 最大外比表面积和介孔孔容可分别达到 191 m²/g 和 0.17 cm³/g。均三甲苯在丝光沸石样品上的吸附行为表明, 微孔丝光沸石仅能吸附少量的吸附质, 而多级孔丝光沸石吸附量较大, 并呈现出 IV 型等温线的特征, 展示出多级孔丝光沸石中介孔的特征。以均三甲苯与苄基氯的苄基化反应来考察多级孔丝光的催化性能。相比于传统微孔丝光沸石, 苄基化反应在多级孔丝光沸石的转化率提高了近 7 倍, 反应的表现速率常数提高了近 19 倍。这是由于多级孔丝光沸石较高的外表面积和介孔孔容可以有效地改善大分子反应物的可接近性和产物的传质速率, 从而提高了大分子催化反应的效率。

关 键 词: 表面活性剂 CTAB; 多级孔沸石; 丝光沸石; 苄基化反应; 均三甲苯吸附

中图分类号: TQ426 **文献标识码:** A

Synthesis and Characterization of Hierarchical Mordenite Zeolite

DAI Guang, XIAO Huan, HAO Wen-Ming, MA Jing-Hong, LI Rui-Feng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Hierarchical MOR zeolite nanocrystallines with mesoporous architecture composed of 2~4 nm pores were synthesized *via* a simple hydrothermal route by adding surfactant CTAB as mesoporous template in the absence of organic co-solvent and zeolite seeds, in which the mesoporous volume and external surface area could be adjusted by changing the amount of CTAB. The largest external surface area and mesoporous volume were 191 m²/g and 0.17 cm³/g. Adsorption of mesitylene on the MOR zeolitic samples showed that only a small amount of adsorption could be found in the microporous mordenite, but a large amount of adsorption in hierarchical mordenite which presented the characteristics of typical IV isotherm indicating a mesoporous structure. Catalytic properties of the MOR zeolitic samples were investigated by benzylation reaction of mesitylene and benzyl chloride. Compared with the traditional microporous mordenite, the reaction conversion on the hierarchical mordenite increased ~7 times and the reaction apparent rate constant increased ~19 times. This property is due to the expansive external surface areas and mesopores volume in the hierarchical mordenite zeolite which can effectively improve accessibility of the bulky reactants to acid sites and mass transfer rate of big products, and greatly promote the catalytic efficiency of bulky molecules.

Key words: CTAB; hierachical pores; benzylation; mordenite; mesitylene adsorption

丝 光 沸 石 是 化 学 组 成 结 构 式 为 $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, 具有二维层状孔道结构的

收稿日期: 2017-05-10; 收到修改稿日期: 2017-06-26

基金项目: 国家自然科学基金(U1510127) National Natural Science Foundation of China (U1510127)

作者简介: 代 光(1989-), 男, 博士研究生. E-mail: daiguang188@163.com

通讯作者: 马静红, 教授. E-mail: majinghong@tyut.edu.cn

沸石分子筛, 十二元环的主通道平行于 c 轴的椭圆形通道, 其孔口尺寸为 $0.65\text{ nm}\times 0.70\text{ nm}$, 平行于 b 轴的八元环侧通道连接十二元环主孔道, 其孔口尺寸为 $0.26\text{ nm}\times 0.57\text{ nm}^{[1-3]}$ 。丝光沸石具有较高的热稳定性及适宜的酸性, 作为催化剂在加氢裂化、加氢异构、烷基化、重整、脱蜡等重要催化反应中表现出良好的催化性能, 此外丝光沸石还被应用于气体或液体混合物的分离^[4-6]。但是, 由于与十二元环孔道交叉的八元环侧孔道孔径尺寸较小, 仅仅小分子可在其二维空间扩散, 而较大的分子只能在一维空间扩散, 并且由于错位等原因, 其主要通道易于堵塞, 从而失去活性^[7-8]。因此, 在传统的微孔丝光沸石分子筛中引入二次介孔制备具有微孔-介孔多级孔道结构丝光沸石, 克服 MOR 沸石固有的一维扩散限制, 增加扩散途径, 缩短扩散路线, 加快分子的扩散, 并增加沸石表面活性位的有效利用率具有重要意义。

据文献报道, 多级孔丝光沸石可通过碱处理、酸处理或者酸碱联合处理的后处理法和模板直接合成法进行制备。Groen^[9]和 Ordonsky^[10]等分别采用 NaOH 对硅铝比为 48 高硅的丝光沸石进行脱硅处理, 获得了外比表面积较高的介孔丝光沸石。Narayanan 等^[11]采用 HCl 对丝光沸石进行脱铝处理, 得到含有介孔的高硅铝比的丝光沸石。Leng 等^[12]用 HNO_3 对硅铝比为 15 的丝光沸石进行处理, 得到了介孔丝光沸石。Li 等^[13]用 HNO_3 脱铝和 NaOH 脱硅处理其合成的硅铝比为 15 的丝光沸石, 得到了含有介孔的丝光沸石。王侨等^[14]采用三元有机超分子胶束软模板剂四乙基氢氧化铵(TEAOH)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、正十六烷基胺(CA), 在 140°C 静态水热处理 3 h, 程序升温(约 $2^\circ\text{C}/\text{min}$)至 170°C , 继续晶化 196 h, 制备了具有较高的相对结晶度、介孔比表面积和介孔孔容, 晶内介孔在 3~50 nm 区间呈多级分布的梯级孔 MOR 沸石分子筛。Aguado 等^[15]将丝光沸石晶种用有机硅烷进行官能团化后, 继续晶化获得了具有介孔的丝光沸石。Liu 等^[16]借助 CTAB 和 PEG 的共同作用合成了纳米片状丝光沸石聚集体。Yuan 等^[17]在有机模板剂 TEAOH 和表面活性剂 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}_2$ 共存的体系中合成了纳米晶粒堆积的多级孔丝光沸石。Li 等^[18]利用模板剂 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{Br}^-)_2$ 通过一系列的预处理成功合成了由直径为 30~40 nm 纳米棒聚集而成的多级孔丝光沸石分子筛。

由此看来, 通过简单的碱处理、酸处理或者酸碱联合处理法虽然可以得到具有多级孔结构的丝光

沸石, 但是处理条件苛刻且较为复杂, 得到的丝光沸石分子筛结晶度也会降低, 并且使用大量酸碱对环境也会造成严重的污染。而作为近年来备受关注的模板法虽然是一种合成多级孔分子筛有效的方法, 但是从合成的多级孔丝光沸石情况来看, 实验过程操作复杂, 同时在合成过程中用了较昂贵的有机模板剂, 所得多级孔丝光沸石的孔径分布范围较宽, 且无法实现调变。本工作仅仅采用廉价易得的 CTAB 作为模板剂, 并且不添加晶种和有机共溶剂, 采用一步法直接合成了具有窄的介孔孔径分布的多级孔丝光沸石。

1 实验方法

1.1 样品制备

物料按照摩尔比为 $30\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 7.5\text{Na}_2\text{O} : 615\text{H}_2\text{O} : 30\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : 2\text{NH}_4\text{NO}_3 : x\text{CTAB} : \text{NaCl}$ 称量。在 40°C 将一定量的 CTAB 加入到 24 mL 蒸馏水和 6 mL 无水乙醇中, 搅拌澄清后加入 1.02 g 氢氧化钠, 溶解后再加入 0.54 g 偏铝酸钠, 完全溶解后再加入 0.33 g 硝酸铵和 0.12 g 氯化钠, 继续搅拌至溶液均匀, 然后将 3.84 g 气相二氧化硅缓慢加入并搅拌均匀, 最后将得到的硅铝凝胶装入密封的带聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 在 100°C 下预晶化 12 h, 然后 130°C 下晶化 12 d。将得到的固体产物用蒸馏水洗至中性, 干燥, 550°C 下氧气气氛中焙烧 6 h 即得样品。根据 x ($x=0, 1, 2, 3$) 不同将得到的系列丝光沸石样品命名为 C-MOR(n) ($n=0, 1, 2, 3$)。为获得氢型样品, 用 1 mol/L 的 NH_4NO_3 溶液在 60°C 下将钠型丝光沸石交换三次, 每次 2 h, 过滤并用去离子水充分洗涤, 干燥, 在 500°C 下焙烧 5 h, 命名为 C-HMOR(n)。

1.2 样品表征

采用日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射源、Ni 滤波), 在工作电压 40 kV, 管电流 30 mA 下进行测试, 扫描步长为 0.01° , 扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $5^\circ\sim 35^\circ$ 。采用美国康塔(Quantachrome)公司 QUADRASORB SI 型物理吸附仪在液氮温度 77.35 K, 通过 N_2 吸附-脱附曲线的测试和计算获得沸石样品比表面积、孔径分布和孔体积。样品的比表面积按 BET 方程计算, 微孔体积、微孔比表面积、外比表面积由 t -plot 作图法求得, T 点选取范围为 $p/p_0=0.2\sim 0.4$, DFT 孔分布由等温线的吸附支计算。

采用 JEOL/JSM-6700F 型扫描电子显微镜观测沸石晶体颗粒形貌及尺寸。采用 NH_3 -TPD 法测试样品的酸性, 主要操作步骤如下: 将 0.1 g 样品放在石

英玻璃管中,以流量为 20 mL/min 的速度进行氮气吹扫,然后以 10°C/min 升温至 550°C 保持 1 h 对样品进行活化处理,温度降至 120°C 后吸附 0.5 h,再用氮气吹扫 0.5 h,然后闭合桥段调整基线,待基线调零平稳后,以 10°C/min 升温至 600°C 进行脱气, TCD 检测器检测脱附量并记录 NH_3 -TPD 谱图。采取分峰拟合的方式进行 NH_3 -TPD 数据处理,比较各个样品的峰面积和峰位置,确定样品间的酸量和酸强度。

1.3 样品吸附及催化性能测试

采用 IGA-002 智能重量分析仪(Intelligent Gravimetric Analyser)测定均三甲苯在丝光沸石样品上的吸附等温线。实验开始前,先将质量约 50 mg 的吸附剂样品在 400°C、压力小于 10^{-4} Pa 的条件下进行活化,以除去样品中含有的水分及杂质。然后,在设定的实验温度下,根据预先设定的压力点自动进行吸附实验,最终得到一定压力范围内吸附质在吸附剂样品上的吸-脱附等温线。本实验的具体条件为:温度 308 K,压力范围 0~600 Pa。

在三口烧瓶内进行均三甲苯在丝光沸石样品上的苄基化催化性能测试。先将 0.1 g HMOR 样品放入三口烧瓶中,加入 13 mL 苯,90°C 下搅拌回流 30 min,然后加入 1 mL 苄基氯,计时反应开始,间歇式地取样进行分析。反应产物用气相色谱(FID 检测器, HP-5(60 m×0.32 mm×1.00 μm)毛细管柱)分析。

2 结果与讨论

图 1 为合成体系中加入不同模板剂 CTAB 量合成的丝光沸石样品 C-MOR(n) ($n=0, 1, 2, 3$)的 XRD 谱图,从图中可以看出,所有样品都具有丝光沸石拓扑结构。与没有加入 CTAB,但在同样方法下制备的丝光沸石样品 C-MOR(0)相比, C-MOR(n)($n=1, 2, 3$)与 C-MOR(0)的 XRD 图谱相同,均具有较高的衍射峰强度,且没有任何杂峰出现,说明加入 CTAB 可以得到较高结晶度的丝光沸石。但是随着 CTAB 用量的增加,样品 C-MOR(1)、C-MOR(2)和 C-MOR(3)的特征峰强度逐渐降低且宽化,反映了合成样品晶粒的纳米化。由衍射峰强度和谢乐公式分别计算得到的相对结晶度(RC)和晶粒尺寸(如表 1 所示)表明,随着 CTAB 加入量增加,合成样品的结晶度逐渐降低,且粒度减小。这主要是因为 CTAB 用量加大,胶束浓度变大,对丝光沸石骨架增长的限制作用增强,从而导致衍射峰强度降低,同时也限制了沸石晶粒增大^[18-19]。

图 2 为样品 C-MOR(n) ($n=0, 1, 2, 3$)的氮气吸附/脱附等温线图和 DFT 孔径分布图,从图 2(a)等温

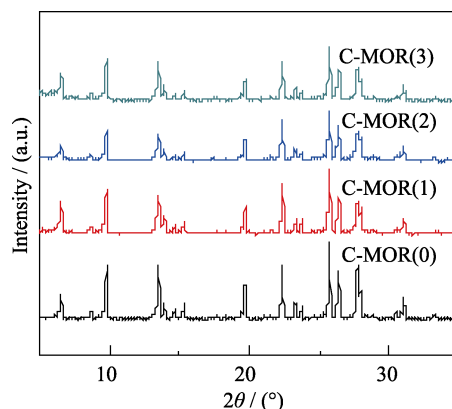


图 1 加入不同量的模板剂 CTAB 合成丝光沸石样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of MOR zeolites synthesized with different amounts of CTAB

线图中可以看出,样品 C-MOR(n)($n=1, 2, 3$)表现出了和样品 C-MOR(0)不同的吸附/脱附等温线。样品 C-MOR(0)的氮气吸附/脱附等温线特征属于 I 型等温线,即在较低的相对压力($p/p_0 < 0.01$)下吸附量随压力的增大迅速上升,达到一定相对压力后吸附接近饱和,之后随着压力的增加吸附量不再出现明显变化,是典型的微孔材料特征。而样品 C-MOR(n)($n=1, 2, 3$)呈现出与 C-MOR(0)明显不同的吸附/脱附等温线形状,在较低的相对压力($p/p_0 < 0.01$)下,吸附量随压力的增大迅速上升,即微孔填充,而后吸附量随压力的增加继续缓慢增加,并且吸附和脱附线不重合,出现明显的滞后环,体现出 I 和 IV 型两种等温线结合的特征,表现出典型的介孔材料特征。从图 2(b)样品 C-MOR(n) ($n=0, 1, 2, 3$)DFT 孔分布图中可以看出,样品 C-MOR(n) ($n=1, 2, 3$)存在孔径大小在 2~4 nm 的介孔,且介孔的孔容随着 CTAB 加入量的增加而增大,至样品 C-MOR(3)时达到最大。

表 1 列出了不同 CTAB 加入量合成的 C-MOR(n) ($n=0, 1, 2, 3$)样品的孔结构参数表,从表中可以看出,加入表面活性剂 CTAB 后所得样品 C-MOR(n) ($n=1, 2, 3$)的外比表面积和介孔孔容均高于未加入 CTAB 的丝光沸石样品 C-MOR(0),且随着 CTAB 引入量的增加,沸石的外比表面积和介孔孔容逐渐增大,样品 C-MOR(3)的外比表面积和介孔孔容达到最大,分别为 191 m^2/g 和 0.17 cm^3/g 。图 3 为 C-MOR(n) ($n=0, 1, 2, 3$)丝光沸石系列样品的 SEM 照片。由图 3(a)可知,微孔丝光沸石样品 C-MOR(0)为表面致密光滑的 5~10 μm 左右块状大晶粒,而加入 CTAB 所得的丝光沸石样品 C-MOR(n) ($n=0, 1, 2, 3$)却呈现与 C-MOR(0)不同的外观形貌,表面较为疏松且粗糙,并有纳米束状的晶体出现(图 3(b)~(d))。从图 3 系列

表 1 C-MOR(*n*)(*n* = 0, 1, 2, 3)样品的结构参数

Table 1 Texture parameters of zeolites MOR synthesized C-MOR(*n*)(*n* = 0, 1, 2, 3)

Samples	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{\text{mic}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	RC*/%	Crystal size/nm
C-MOR(0)	485	452	33	0.18	0.04	100	
C-MOR(1)	501	404	97	0.16	0.10	98.1	51.3
C-MOR(2)	497	368	127	0.16	0.12	87.8	46.1
C-MOR(3)	485	294	191	0.12	0.17	81.3	37.3

*: RC- Relative Crystallinity

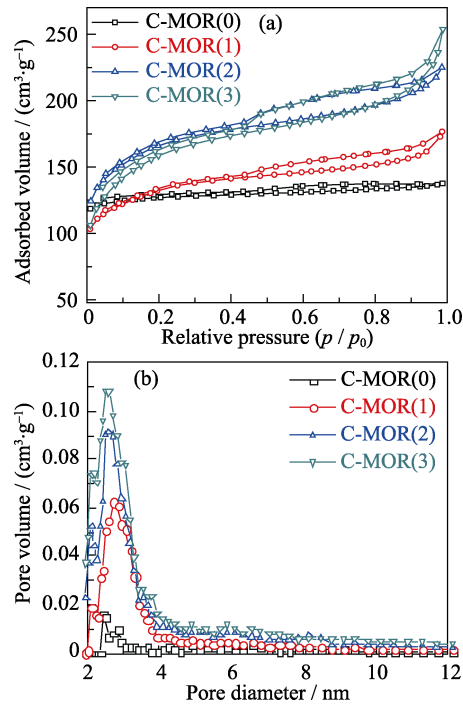


图 2 合成样品的 N₂ 吸附/脱附等温线(a)以及相应的 DFT 孔径分布图(b)

Fig. 2 N₂ adsorption/desorption isotherms (a) and DFT pore size distribution (b) of zeolites C-MOR(*n*) (*n* = 0, 1, 2, 3)

样品的形貌变化图中可以看出,多级孔丝光沸石样品与微孔丝光沸石相比,晶粒尺寸明显减小,可能是 CTAB 模板剂胶束对分子筛骨架形成和晶体生长的空间限制,使得多级孔丝光沸石呈现出与传统丝光沸石截然不同的特有外观形貌。

图 4 为 308 K 时均三甲苯在样品 C-MOR(*n*) (*n* = 0, 1, 2, 3)上的吸附等温线,从图中可以看出:在所研究的压力范围内,均三甲苯在微孔丝光沸石样品 C-MOR(0)中的吸附量极低,说明由于孔道尺寸限制均三甲苯几乎无法进入微孔丝光沸石固有的微孔孔道内,均三甲苯的吸附只能发生在微孔丝光沸石的外表面,而 C-MOR(0)外表面积小使其吸附量低。而均三甲苯在所合成的多级孔丝光沸石样品 C-MOR(*n*) (*n* = 1, 2, 3)上表现出 IV 型等温线的特征,吸附量随压力增加呈上升趋势,并表现出介孔材料吸附的特征,变化幅度与多级孔丝光沸石的介孔孔容和外比表面积大小成正比,这说明均三甲苯分子可以从与丝光沸石外表面相连通的介孔孔道进入到丝光沸石的内部,从而表现出较高的均三甲苯吸附量。从均三甲苯在样品 C-MOR(*n*)(*n* = 0, 1, 2, 3)中的

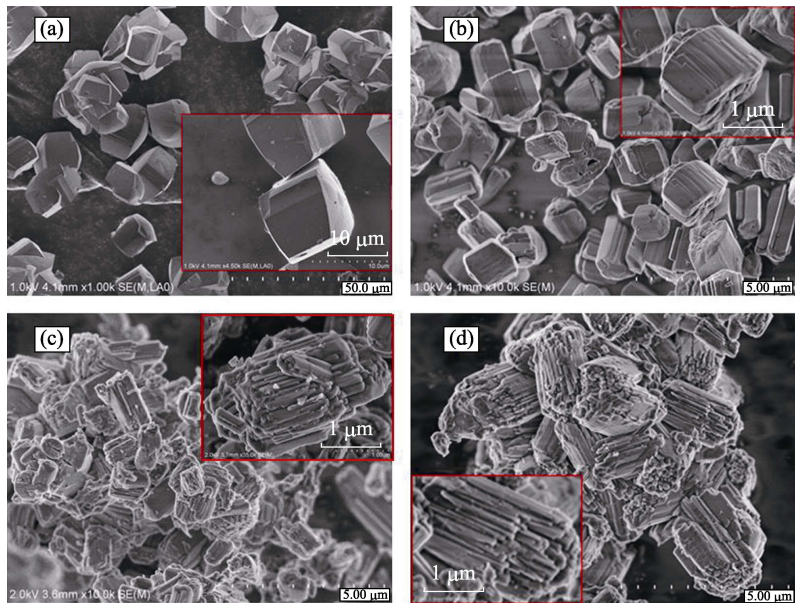


图 3 C-MOR(*n*) (*n* = 0, 1, 2, 3)丝光沸石系列样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of C-MOR(*n*). *n* = 0(a), 1(b), 2(c), 3(d)

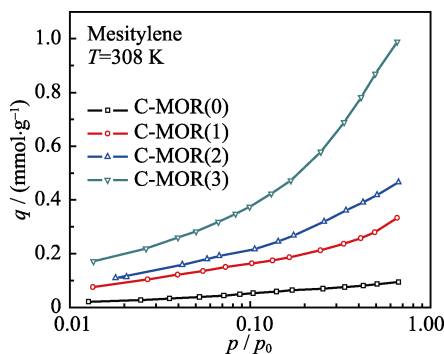


图4 308 K时均三甲苯在样品 C-MOR(n) ($n=0, 1, 2, 3$)的吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isotherms of mesitylene on C-MOR(n) ($n=0, 1, 2, 3$) samples at 308 K

吸附等温线分析来看,均三甲苯在多级孔丝光沸石中的吸附量和传统丝光沸石样品相比有明显变化,由于多级孔结构和较大的外比表面积使得均三甲苯的吸附量增大,更多的均三甲苯分子可以进入与外表面相连通的介孔孔道内,从而大大增加了大分子均三甲苯的吸附量,该特征为在涉及大分子有机物的吸附、分离和催化反应中的应用奠定了基础。

图5为 C-HMOR(n) ($n=0, 1, 2, 3$)丝光沸石系列样品的 NH_3 -TPD 图谱,经对脱附曲线进行拟合分峰处理看出,所有丝光沸石样品均存在三种酸中心:230℃附近的弱酸位、280℃附近的中强酸中心位以及 460℃附近的强酸中心位。与传统丝光沸石样品 C-MOR(0)相比,多级孔丝光沸石样品 C-MOR(n) ($n=1, 2, 3$)对应的脱附峰位置没有明显变化,说明多级孔的引入没有对丝光沸石固有的酸中心的强度产生影响。但是对各峰的面积进行比较发现,与传统微孔丝光沸石样品相比,多级孔丝光沸石样品 C-MOR(n) ($n=1, 2, 3$)中强酸的酸量有所降低,且随 CTAB 加入量的增加而呈现减小趋势,而弱酸和中强酸的酸量稍有增加,总酸量以样品 C-MOR(1)为最高,随之呈现出减势。

将 C-HMOR(n) ($n=0, 1, 2, 3$)丝光沸石系列样品作为催化剂应用于具有较大分子尺寸的均三甲苯的苯基化催化反应。由图6所示的苯基氯的转化率随反应时间的变化情况看出,总的来说,多级孔丝光沸石样品 C-MOR(n) ($n=0, 1, 2, 3$)明显比 C-MOR(0)呈现出更高的催化活性。在 C-MOR(0)催化剂上,苯基氯表现出很低的催化活性,并且随时间的延长其增加幅度也很小,但是对于多级孔丝光沸石样品 C-MOR(1)、C-MOR(2)和 C-MOR(3)上苯基氯的转化率随时间的延长迅速提高,反应进行到 320 min 时,丝光沸石样品 C-MOR(0)上苯基氯的转化率仅仅为 14.3%,而

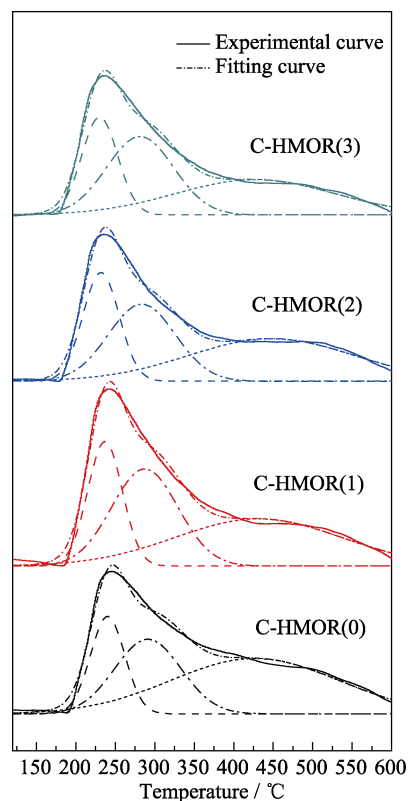


图5 样品 C-MOR(n) ($n=0, 1, 2, 3$)的 NH_3 -TPD 图谱

Fig. 5 NH_3 -TPD profiles of C-HMOR(n) ($n=0, 1, 2, 3$)

多级孔丝光沸石样品 C-MOR(1)、C-MOR(2)和 C-MOR(3)上苯基氯的转化率分别达到 98.4%、86.0%和 57.7%。对丝光沸石系列样品上苯基氯转化率随反应时间的变化进行拟合,发现其满足准一级动力学方程 $\ln(1/(1-x)) = k_a t$, 计算得到的表观速率常数分别为 0.48×10^{-4} 、 9.09×10^{-3} 、 4.69×10^{-3} 和 $2.27 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。从催化结果的分析来看,多级孔丝光沸石作为催化剂的使用大大提高了均三甲苯苯基化反应的活性和反应速率,使得这一涉及大分子的反应成为可能。这主要归功于多级孔丝光沸石样品中二次介孔的存在使得外比表面积增大的同时,反应物大分子可以进入到与外表面相连通的介孔孔道内,使得参与反应的酸性位增多;此外,介孔的存在改善了大分子反应物和产物分子的扩散性能,提高了传质效率,使得反应物分子的转化率提高,反应速率加快^[20]。而传统微孔丝光沸石样品由于微孔孔道的扩散限制,具有较大尺寸的反应物分子很难进入到丝光沸石内部孔道中。虽然从 NH_3 -TPD 分析的结果来看,传统微孔丝光沸石的总酸量很大,但是从均三甲苯在丝光沸石中的吸附等温线分析来看,均三甲苯在微孔丝光沸石上的吸附极少,反应物分子只在丝光沸石的外表面和孔口进行反应,活性位有效利用率低,造成其催化活性极低。随着丝光沸

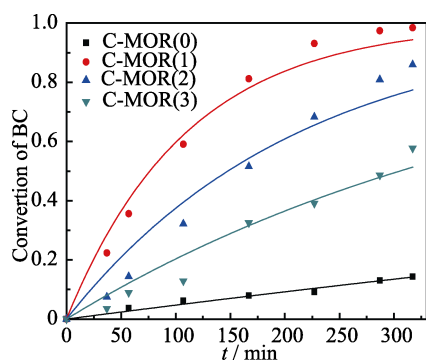


图6 样品 C-MOR(n) ($n = 0, 1, 2, 3$) 在均三甲苯苯基化反应中的催化活性与时间的关系

Fig. 6 Catalytic activities of C-MOR(n) ($n = 0, 1, 2, 3$) zeolites in the benzylation of mesitylene

石合成过程中 CTAB 加入量的增加, 虽然外表面积增加, 但结晶度和酸性均有所降低, 使得 C-MOR(2) 和 C-MOR(3) 较 C-MOR(1) 表现出较低的催化活性。

3 结论

在不加入有机共溶剂和晶种的情况下, 以廉价易得的 CTAB 作为模板剂, 采用一步水热合成法制备了具有多级孔结构的丝光沸石。介孔孔径分布在 2~4 nm 之间, 通过改变 CTAB 的引入量可以调节外比表面积和介孔体积, 多级孔丝光沸石样品最大的外表面积和介孔孔容分别达到 191 m²/g 和 0.17 cm³/g。由于丝光沸石内二次介孔的引入, 大大促进了均三甲苯在丝光沸石上的吸附, 其结果再次证明所合成材料中二次介孔的存在以及其与沸石颗粒外表面的直接连通性。将所合成的多级孔丝光沸石样品应用于均三甲苯与苯基氯的苯基化反应中, 比微孔丝光沸石表现出更高的催化活性, 由于多级孔丝光沸石样品中介孔结构的存在, 提供了更大的外比表面积, 并提高了酸性位的可接近性, 改善了大分子反应物和产物分子的扩散性能, 提高了传质效率, 比传统微孔丝光沸石在均三甲苯苯基化反应中多级孔丝光沸石的转化率提高了近 7 倍, 反应的表现速率常数提高了近 19 倍。结果再次表明多级孔丝光沸石中二次介孔的存在对于大分子的吸附与催化反应的促进作用, 展示了其作为大分子吸附剂与催化剂的可能性与优良性能。随着 CTAB 加入量增加, 丝光沸石粒径减小。这是由于 CTAB 极大地提高了体系反应物(胶体颗粒)的分散度, 降低了反应物的晶化速率, 导致在相同条件下产品结晶度的降低。如果 CTAB 的量达到形成胶束的最低浓度, 则反应体系将不会发生晶化, 得到无定形介孔分子筛。

参考文献:

- [1] OLSON D, MEIER W M, BAERLOCHER C. Atlas of Zeolite Framework Types, 5th Rev., 2001.
- [2] BAJPAI P K. Synthesis of mordenite type zeolite. *Zeolites*, 1986, **6**(1): 2–8.
- [3] KLADNIG W F. Catalysis with zeolites-review. *Acta Científica Venezolana*, 1975, **26**(1): 40–69.
- [4] LI TONGLIN, LIU XIYAO, PIAO YULING, *et al.* Alkylation of naphthalene with various alkylating agents over some zeolites. *Chinese Journal of Catalysis*, 1998, **19**(2): 181–183.
- [5] ČEJKA J, WICHTERLOVA B. Acid-catalyzed synthesis of mono- and dialkyl benzenes over zeolites: Active sites, zeolite topology, and reaction mechanisms. *Catalysis Reviews*, 2002, **44**(3): 375–421.
- [6] SHELDON R A, DOWNING R S. Heterogeneous catalytic transformations for environmentally friendly production. *Applied Catalysis A: General*, 1999, **189**(2): 163–183.
- [7] SONG C. Recent advance in shape-selective catalysis over zeolites for synthesis of specialty chemicals. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1998, **113**: 163–186.
- [8] SHAO C, KIM H Y, LI X, *et al.* Synthesis of high-silica-content mordenite with different SiO₂/Al₂O₃ ratios by using benzene-1, 2-diol as additives. *Materials Letters*, 2002, **56**(1): 24–29.
- [9] GROEN J C, SANO T, MOULIJN J A, *et al.* Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions. *Journal of Catalysis*, 2007, **251**(1): 21–27.
- [10] ORDOMSKY V V, IVANOVA I I, KNYAZEVA E E, *et al.* Cumene disproportionation over micro/mesoporous catalysts obtained by recrystallization of mordenite. *Journal of catalysis*, 2012, **295**: 207–216.
- [11] GROEN J C, SANO T, MOULIJN J A, *et al.* Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions. *Journal of Catalysis*, 2007, **251**(1): 21–27.
- [12] LENG K, WANG Y, HOU C, *et al.* Enhancement of catalytic performance in the benzylation of benzene with benzyl alcohol over hierarchical mordenite. *Journal of Catalysis*, 2013, **306**: 100–108.
- [13] AGUADO J, SERRANO D P, ESCOLA J M, *et al.* Catalytic cracking of polyethylene over zeolite mordenite with enhanced textural properties. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2009, **85**(1/2): 352–358.
- [14] 王 桥, 刘显灵, 王 磊, 等. 具有介孔结构丝光沸石的合成与表征. *硅酸盐学报*, 2012, **40**(3): 421–431.
- [15] AGUADO J, SERRANO D P, ESCOLA J M, *et al.* Catalytic cracking of polyethylene over zeolite mordenite with enhanced textural properties. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2009, **85**(1): 352–358.
- [16] LIU M, JIA W, LI J, *et al.* Catalytic properties of hierarchical mordenite nanosheets synthesized by self-Assembly between sub-nanocrystals and organic templates. *Catalysis Letters*, 2016, **146**(1): 249–254.
- [17] YUAN Y, WANG L, LIU H, *et al.* Facile preparation of nanocrystal-assembled hierarchical mordenite zeolites with remarkable catalytic performance. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, **36**(11): 1910–1919.
- [18] LI YUPING, SUN CUIJUAN, JIA KUN, *et al.* Soft template-directed hierarchical mordenites and their performance in benzylation of benzene with benzyl alcohol. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(12): 1355–1362.
- [19] LIU B, TAN Y, REN Y, *et al.* Fabrication of a hierarchically structured beta zeolite by a dual-porogenic surfactant. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(35): 18631–18638.
- [20] SHI Y, LI X, HU J, *et al.* Zeolite microspheres with hierarchical structures: formation, mechanism and catalytic performance. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(40): 16223–16230.