

文章编号: 1000-324X(2003)04-0725-06

纳米介孔材料的催化应用前景

闫继娜, 施剑林, 陈航榕, 张玲霞, 李 蕾

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 介孔材料大的比表面积和规则的孔道结构使其具有很高的活性和极大的吸附容量, 大的孔径使其在催化裂化、精细化工等大分子加工领域具有潜在的应用价值. 文中介绍了近年来介孔材料在催化领域的应用情况, 同时对今后的发展方向和应用前景进行预测和展望.

关 键 词: 介孔材料; 催化

中图分类号: O 643 **文献标识码:** A

1 引言

沸石分子筛凭借其特殊的结构和性能引发了催化领域的一场变革, 但在众多的催化加工中, 常常会遇到一些较大分子的加工问题. 例如, (1) 重质油的催化裂化; (2) 大分子物质的吸附分离; (3) 大环状配合物的固载等. 这时, 微孔分子筛 (0.3~1.0nm) 就不能满足要求了, 而孔径在 2~50nm 的介孔材料的出现为解决上述问题提供了新的希望.

自 20 世纪 90 年代初, Mobil^[1] 石油公司的科学家发现新型有序纳米结构介孔材料 M41S 以来, 介孔材料逐渐成为材料、化学、物理等学科的研究热点. 该种材料所具有的巨大的比表面积使其具有很高的活性和极大的吸附容量, 大的孔径 (相当于微孔分子筛) 可固定或装填大的活性化合物, 减少反应物的扩散限制, 使反应可在体内进行. 而且其所具有的规则 (MCM-41 孔道呈现一维六方规则有序排列, 孔道大小均匀)、可调节的纳米级孔道, 可作为担载纳米微粒的“微型反应器”, 从而为人们从微观角度研究纳米材料“客体”在介孔材料“主体”中组装或负载时可能具有的尺寸效应、表面效应及量子效应等奇特功能提供了重要的物质基础.

2 介孔材料的应用现状

2.1 介孔材料的酸催化性能

介孔材料作为酸催化剂主要用于石油加工过程. 由于 MCM-41 分子筛具有较大的比表面积和较高的吸附容量, 因而它对芳烃烷基化、烯烃齐聚及渣油裂化反应具有独特的催化性能. 将它用于催化 Friedel Crafts 烷基化反应, 对于大分子 2,4 二叔丁基酚用肉桂醇的烷基化^[2] 以及醇类和酚类的四氢呋喃烷基化^[3] 中, 小孔分子筛只有很低的催化活性, 而在

收稿日期: 2002-07-09, 收到修改稿日期: 2002-09-16

基金项目: 国家自然科学基金 (50172057); “863” 国家高技术发展计划资助项目 (2002AA321010)

作者简介: 闫继娜 (1970-), 女, 博士, 副研究员. 通讯联系人: 施剑林. E-mail: jishi@sunm.shcnc.ac.cn

MCM-41 介孔分子筛上的转化率则在 60% 以上。Corma 等^[2]报道 MCM-22 对于短链烯烃与苯的烷基化反应也有很强的催化性能和选择性, 与 β 沸石相比, 它具有类似的活性和较好的稳定性。

Mobil 公司提出利用 MCM-22, MCM-36, MCM-49 等介孔分子筛作为催化剂^[4], 在低碳烯烃间转化的骨架异构反应中, 虽然 MCM-22 与 ZSM-5 相比, 需要提高反应温度 50°C 才能获得较高的转化率, 但由于 MCM-22 具有 12 员环和 1.8nm 的笼, 可获得较少的烯烃和较多的 C5 饱和烃^[5]。直馏石脑油裂解过程中, 和 ZSM-5 相比, 在 540°C 和 0.3Mpa 的条件下, MCM-41 可获得更多的 C3~C5 烯烃 (74%:54%) 和较少的低碳气体和直链烃 (11%:29%), 而且它对异构烷烃的选择性特别高。

2.2 介孔材料的碱催化性能

除了酸催化作用外, Na-MCM-41 和 Cs-MCM-41 在碱催化作用中也具有很好的功能。如在 100°C 的水溶液中, 苯甲醛和氰基乙酸酯的 Knoevenagel 缩合反应, 3h 内, 苯甲醛的转化率可达 90%, 产物的选择性达 100%^[6]。

进一步研究表明, 碱金属很容易被引入具有高 Al(IV) 含量的 MCM-41 中, 得到碱性 Al-MCM-41 催化剂, 对于弱碱催化的大分子反应活性很高。而且 Al-MCM-41 的大比表面可用来支持 Cs₂O 颗粒, 得到的 Cs₂O-Al-MCM-41 对需强碱催化的反应有很高的活性。

2.3 通过同晶取代制氧化还原催化剂

这是目前开发介孔分子筛催化剂最活跃的领域。在 Si 骨架中通过同晶取代, 例如, 引入 Ti(IV)^[7,8]、Zr(IV)^[9,10]、V(V)^[11,12]、Cr(III)^[13]、Mo(VI)^[14]、W(VI)^[15]、Mn(II)^[16,17] 等具有氧化还原能力的活性中心, 嵌入介孔分子筛骨架, 即可得到相应的分子筛氧化还原催化剂, 在其孔道内表面骨架中的杂原子附近的有限反应场对有机分子的转化具有特殊的作用。Corma 等^[18]首次制备了 Ti-MCM-41 分子筛, 并研究了其在以 H₂O₂ (30wt%) 选择氧化 1-己烯和以叔丁基过氧化氢 (TBHP) 选择氧化降冰片烯过程中的催化活性, 得到了较好的反应结果, 而在同一反应中 TS-1 等微孔分子筛则无活性, Thomas 等^[19]将 Ti 修饰到 MCM-41 表面, 这种钛活性中心在催化环己烯氧化反应中表现出很高的活性, 且再生性良好。TS-1 分子筛对大分子萘酚的羟化无催化活性^[20], 而 Cu-MCM-41 分子筛则表现出较高的萘酚羟化催化活性^[21], 这是因为 TS-1 的孔结构不允许这样大的分子进入内表面与活性部位 Cu 接触。在 NO_x 的选择还原反应中, 这类化合物 Ti(6.1%)-V(2.5%)/MCM-41 和负载在 SiO₂ 上的同类型催化剂 Ti(3.0%)-V(2.6%)/SiO₂ 相比具有更好的活性, (350°C, NO_x 转化率分别为 81%:70%), 因为 MCM-41 的大比表面积可使活性组份更好地分散^[22]。

2.4 作为载体负载金属、金属配合物和酸

介孔分子筛具有大的比表面积和规则孔径, 不仅可接受较大的分子, 而且催化活性组份可较好地分散, 因此可以负载一些活性物质以增强其酸催化、碱催化及氧化还原催化的性能。Corma^[23]等使用浸渍 Ni(3%)-Mo(12%) 的 Al-MCM-41 作为催化加氢裂化汽油的催化剂, 研究结果表明, MCM-41 催化剂较浸渍 Ni、Mo 的 USY 具有更高的加氢脱硫和加氢脱氮功能。即使酸性不高, Ni-Mo/MCM-41 催化剂在温和的加氢裂化条件下也比 USY 的活性高。Grieken 等^[24]将 MCM-41 负载型催化剂用于高密度和低密度聚乙烯的催化裂解反应中, 与 n-HZSM-5、HY zeolites、无定形铝硅酸盐等相比, 得到了均匀性和稳定性较好的蜡制产物。Shinoda 等^[25]利用 FSM-16 介孔硅铝酸, 由相应的芳醛和吡咯合成 meso-四苯基

叶琳, 在所有情况下, 除邻甲基苯甲醛之外, 以 FSM-16 为基础的催化剂都可与常用的液体酸催化剂 $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ 相比. 而且, 与可溶性催化剂和以 KIO 处理过的蒙脱土不同, FSM-16 经 500°C 焙烧再生后还可反复使用. 在 MCM-41 上固载杂多酸 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_4$ 制成的新型催化剂具有较高的酸强度, 尤其对 NO_x 选择性还原形成 N_2 有很高的活性^[26]. 当杂多酸在介孔分子筛 (HMS、MCM-41) 上负载形成 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 时, 其酸催化活性也得到大幅度提高^[27]. 吴越等^[28] 将金属配合物负载于 HMS 上制得的催化剂, 用于催化苯酚羟化反应时, 发现 Cu-HMS 与 TS-1, Cu-ZSM-5 和 Cu-Y 相比, 具有较高的催化活性.

3 介孔分子筛存在的问题及解决办法

介孔分子筛的合成成为分子筛在大分子催化反应中的应用带来了希望, 但此类介孔材料由于以下几方面原因, 限制了它的使用.

1) 纯硅的介孔材料, 由于骨架网络中缺陷少, 酸性较弱, 尤其对于强酸催化的反应, 催化活性不高, 因此提高介孔分子筛的酸强度是亟待解决的问题.

2) 由于介孔分子筛多为无定形孔壁, 且易与水等极性介质作用而呈现差的热稳定性和水热稳定性.

3) 介孔分子筛合成所用的模板剂往往与骨架结构有较强的静电匹配或氢键作用, 使得模板剂较难脱除, 影响了介孔分子筛的稳定化.

4) 制备过程中使用的表面活性剂价格较高, 再生较为困难, 使得总体成本增加.

近年来, 科研工作者针对以上问题进行了深入系统的研究, 归纳起来, 主要需解决以下几方面问题. 1) 增强其本身酸性^[29], 如引入一些强酸基团 (如 SO_2 -4 等); 2) 提高介孔分子筛的稳定性, 如表面疏水化, 防止羟基脱水; 增加壁厚, 加强骨架强度; 组成孔腔的孔壁晶体化^[30], 即增加“介孔墙”的结晶度; 介孔材料附晶生长于微孔沸石表面上的方法^[31]; 选择适当的模板剂. 3) 研制出更大孔径的介孔分子筛用于催化那些更大体积的分子 (如生物分子) 反应. 介孔分子筛以其大的比表面积和规则的介孔结构, 一定会将催化学科的发展引向新高潮.

研究表明, 通过将铁、镧、铝等杂原子引入介孔分子筛骨架, 可有效地提高分子筛稳定性^[32]. Mobil 公司对已结晶物质采用粘合剂后处理的方法, 提高了介孔分子筛的结构稳定性. 高雄厚等^[33] 应用扩大模板胶束间距技术, 采用普通铝源和简单合成工艺, 开发出壁厚约 3.5nm 的高稳定性 MCM-41 介孔分子筛, 其热稳定性尤其水热稳定性大幅度提高, 满足了 FCC 中水热稳定性的要求. Kim 等^[34] 合成了具有超热 / 水热稳定性的介孔分子筛 MSUG, 热稳定温度达 1000°C , 水热稳定性在 100°C 下超过 150h. 本课题组通过加入适量的无机盐合成了高水热稳定性的介孔材料, 于 100°C 水热处理 120h, 比表面积和孔隙率下降均小于 10%^[35]. 通过对介孔分子筛的深入研究以提高稳定性和实用性, 使它在石油化工等涉及大分子的催化反应中的应用可望成为现实.

4 介孔分子筛展望

4.1 介孔材料的发展方向

1) 开发新型介孔分子筛催化剂

(1) 发现新组成或新结构介孔分子筛

(2) 对现有的硅基介孔材料进行有机官能化

由于催化反应大多涉及有机物,近年来对介孔分子筛进行表面有机官能化的研究引起了人们的广泛关注^[36],有机官能团的引入不仅使得介孔分子筛骨架带有疏水特性,有利于有机反应的进行,同时可将有机官能团的特殊催化特性引入介孔分子筛体系,实现介孔分子筛功能化.目前已成功合成了烷基、苯基、氨基、巯基等多种有机官能化的介孔分子筛,并将它用于催化反应,显示出了良好的催化活性.

(3) 实现介孔分子筛的设计及合成目标

介孔、大孔分子筛的合成,使人们认识到分子筛合成过程中化学裁剪的作用,对分子筛形成机理的计算机模拟辅助手段的快速进展,可望实现介孔分子筛的分子设计及合成的目标.

(4) 制备结构理想、大面积无缺陷的介孔薄膜

(5) 对非硅体系介孔材料进行深入系统的研究

非硅基介孔材料由于孔结构在除去表面活性剂后容易坍塌,制备难度较大,至今报道较少,但非硅组成的过渡金属氧化物介孔材料,如 ZrO_2 , 同时具有酸性与碱性表面中心及良好的离子交换性能,是一种理想的多功能催化剂^[37], TiO_2 是一种重要的选择性氧化催化剂,掺杂、组装其它过渡及稀土纳米活性金属团簇于该类介孔材料的有序孔道中,有望发现新的催化特性.

2) 将介孔分子筛催化剂应用于催化过程强化技术中

(1) 探索新的催化反应过程

发展介孔分子筛在不同催化体系中的催化作用,是实现介孔分子筛催化剂定向设计合成必不可少的重要部分.

(2) 介孔薄膜

膜催化反应器是一种同时具有催化功能和分离功能的新催化材料,将反应分离耦合实现催化过程强化.

(3) 介孔复合材料

将介孔材料与金属、金属配合物、酸及介孔-微孔分子筛等复合,提高介孔材料在催化领域中的应用.

3) 开发介孔分子筛催化剂制备共性技术

由于介孔分子筛可以精确控制组成、结构,使其呈现多样性,因此开发介孔分子筛催化剂制备共性技术,有效地调节催化剂孔结构、孔分布、晶粒尺寸、粒径分布、形貌等,并通过控制活性组分分析、与载体间相互作用等方法,可以提高催化剂性能.目前,较为活跃的研究领域主要有杂多酸、固体酸、固体碱、金属氧化物及其复合物、层状化合物、均相催化剂和酶固载化载体、金属超微粒子和纳米材料等.将这些领域与介孔材料结合起来,必将在工业应用中取得意想不到的结果.

4.2 介孔分子筛应用前景

1) 石油化工方面

传统的石油化工技术基本趋于成熟,但需要新的催化剂和新的工艺以满足日趋苛刻的环保要求,利用介孔分子筛的大孔径和规整结构,围绕催化裂化、加氢、重整等关键技术,

部分取代传统的沸石分子筛催化剂。

2) 在基本有机合成方面

目前用于高附加值化学品和药物中间体合成为主的精细化工催化技术相对较为分散, 将介孔分子筛跻身于该领域, 可望取得较好的经济效益^[38]。

3) 在聚烯烃方面

茂金属催化剂的发展与工业应用被誉为 20 世纪聚烯烃技术的一次革命。聚合用茂金属催化剂一般是指由过渡金属 (如 Ti, Zr, Hf, V, Co 等) 的环戊二烯基 (或茚基) 络合物和铝氧化物所组成的催化剂体系。单一活性中心的茂金属催化剂具有活性高 (1-2 个数量级)、聚合物分子量分布集中、催化共聚能力优异等独特优点, 可将茂金属负载于介孔材料上, 开发新一代聚合催化剂。

4) 在碳一化学方面

在烃类转化、合成气制甲醇、甲酸甲酯合成、二甲醚合成、合成气制烃类、碳酸二甲酯合成、甲醇制烯烃、甲醇羰基化制醋酸、合成气制乙醇等方面, 利用负载型介孔材料如负载金属、金属配合物及介孔-微孔复合, 提高其转化率。

5) 在环保方面

以环境治理和环境保护为目的的催化技术得到了广泛的重视, 环保用催化工艺及相应的新型催化剂, 也是今后催化剂和催化技术的主要发展方向。

介孔材料作为环境友好催化剂, 可用作固体酸催化剂, 在酯化、烷基化、异构化等重要反应替代传统硫酸催化剂; 固体碱催化剂, 在环氧化物开环加成合成表面活性剂、酯交换制备精细化学品中替代传统氢氧化钠等液碱催化剂; 选择性氧化催化剂。从源头杜绝污染, 将成为发展势头最为强劲的一类新型催化剂。

利用高比表面积的介孔材料作为载体, 取代传统的氧化铝, 用于汽车尾气处理, 是发展新的尾气净化催化剂的一个重要研究方向。

参考文献

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al.* *Nature*, 1992, **359**: 710-712.
- [2] Corma A, Martinez-Soria V, Schnoefeld E. *J. Catal.*, 2000, **192**: 163-173.
- [3] Kloestra K R, Van Bekkum H J. *J. Chem. Res.*, 1995. 26-27.
- [4] Husain A, Huss A J, Klocke D J. *WP* 1993, **93**: 106-107.
- [5] Pei-Shing E D. *Catal Today*, 1995, **26**: 3-11.
- [6] Kloestra K R, Van Bekkum H J. *Chem. Commun.*, 1995. 1005-1006.
- [7] Blasco T, Corma A, Navarro M T. *J. Catal.*, 1995, **156**: 65-74.
- [8] Zi-Le Hua, Jian-Lin Shi, Wen-Hua Zhang, *et al.* *Mater. Lett.*, 2002, **53**: 299-304.
- [9] Tuel A, Gontier S, Teissier R. *Chem. Commun.*, 1996, **5**: 651-652.
- [10] Wang Xu Xu, Lefebvre, Frédéric, Patarin, Joël, *et al.* *Micro. Meso. Mater.*, 2001, **42 (2-3)**: 269-276.
- [11] Gontier S, Tuel A. *Appl. Catal.*, 1996, **143**: 125-135.
- [12] Reddy K M, Moudrakovski I L, Sayari A. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1994. 1059-1060.
- [13] Kawi S, Te M. *Catalysis Today* 1988, **44**: 101-109.
- [14] Zhang W Z, Wang J L, Tanev P T, *et al.* *Chem. Commun.*, 1996. 979-980.
- [15] Brégeault J M, Piquemal J Y, Briot E, *et al.* *Micro. Meso. Mater.*, 2001, **44-45**: 409-417.

- [16] Zhao D Y, Goldfarb D. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1995. 875-876.
- [17] Das T K, Chaudhari K, Chandwadkar A J, *etal.* *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995. 2495-2496.
- [18] Corma T, Navarro M T, Perez-Pariente. *J. Chem. Commun.*, 1994. 147-148.
- [19] Maschmeyer T, Rey F, Sankar G, *et al.* *Nature*, 1994, **378**: 159-162.
- [20] Tanev P T, Chibwe M, Pinnavaia T J. *Nature*, 1994, **368**: 321-323.
- [21] 孙建敏, 孟祥举, 肖丰收, 等. 高等学校化学学报, 2000, **21** (9): 1451-1454.
- [22] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, *et al.* *J. Amer. Chem. Soc.*, 1992, **114**: 10834-10843.
- [23] Corma A, Martinez A, Martinez-Soria V, *et al.* *J. Catal.*, 1995, **153**: 25-31.
- [24] Grieken R Van, Serrano D P, Aguado J, *et al.* *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2001, **58-59**: 127-142.
- [25] Shinoda T, Izumi Y, Makoto O. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1995. 1801-1802.
- [26] Jentys A, Schießer W, Vinek H. *Catalysis Today*, 2000, **59**: 313-321.
- [27] Toshio Okuhara A, Noritaka Mizunob, Makoto Misono. *Appl. Catal. A: General*, 2001, **222**: 63-77.
- [28] 刘持标, 朱凯征, 吴越, 等. 应用化学, 1997, **12** (5): 10-14.
- [29] 王连洲, 禹剑, 施剑林, 等 (WANG Lian-Zhou, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1999, **27** (1): 89-94.
- [30] Zhang Zongtao, Han Yu, Xiao Fengshou, *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40** (7): 1258-1262.
- [31] Liu Yu, Zhang Wenzhong, Pinnavaia Thomas J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40** (7): 1255-1258.
- [32] 戴逸云. 新型超大孔沸石分子筛的合成与应用, 石油与天然气化工, 1997, **26** (4): 210-214.
- [33] 高雄厚, 毛学文, 曹镭, 等. 石油炼制与化工, 1997, **28** (5): 16-20.
- [34] Kim Seong Su, Zhang Wenzhong, Pinnavaia Thomas. *J. Science*, 1998, **282** (13): 1302-1305.
- [35] Yu Jian, Shi Jian-Lin, Chen Hang-Rong, *et al.* *Micro. Mes. Mater.*, 2001, **46**: 153-162.
- [36] Jones C W, Tsuji K, Davis M E. *Nature*, 1998, **393**: 52-54.
- [37] Chen H R, Shi J L, Li L, *et al.* *J. Chem. Ind. Eng.*, 2002, **53**: 204-206.
- [38] Choudary B M, Lakshmi Kantam M, Lakshmi Santhi P. *Catalysis Today*, 2000, **57**: 17-32.

Catalytic Applied Prospect of Mesoporous Materials

YAN Ji-Na, SHI Jian-Lin, CHEN Hang-Rong, ZHANG Ling-Xia, LI Lei

(State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Mesoporous materials possess extra-high specific surface area and regular pore diameters in the range of 1.5~50nm and distinct adsorption capacity. These characteristics open up the potential use in fluidized catalytic cracking and the manufacture of fine materials. The development of mesoporous materials in catalytic fields has been reviewed in this paper, and widely applied prospect has been summarized.

Key words mesoporous materials; catalysis