

# 微孔-介孔复合分子筛的合成及催化应用

张君涛<sup>1</sup>, 闫圆圆<sup>1</sup>, 郝娜娜<sup>2</sup>, 申志兵<sup>1</sup>, 梁生荣<sup>1</sup>

(1. 西安石油大学石油炼化工程技术研究中心, 陕西 西安 710065;

2. 上海新佑能源科技有限公司, 上海 201210)

**摘要:**综述了近几年微孔-中孔复合分子筛的合成和催化应用,重点介绍了不同复合模式的微孔-中孔复合分子筛的合成方法,包括原位合成法、后合成法和纳米组装法等,并对微孔-介孔复合分子筛的应用前景进行了展望。

**关键词:**介孔分子筛;微孔分子筛;复合分子筛;合成方法;催化应用

中图分类号:O643;TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)01-0043-05

## Synthesis and catalytic applications of micro/mesoporous composite molecular sieves

ZHANG Jun-tao<sup>1</sup>, YAN Yuan-yuan<sup>1</sup>, HAO Na-na<sup>2</sup>, SHEN Zhi-bing<sup>1</sup>, LIANG Sheng-rong<sup>1</sup>

(1. Research Center of Petroleum Processing & Petrochemicals, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China;

2. Shanghai New Save energy Technology Co., Ltd., Shanghai 201210, China)

**Abstract:** The synthesis methods and catalytic applications of micro/mesopore composite molecular sieves in recent years have been summarized. The various routes for the synthesis of micro/mesoporous composite materials are introduced, including *in-situ* synthesis method, post-synthesis method and nano self-assembly method. Finally, the application of the micro/mesoporous composite molecular sieves in chemical industry is prospected.

**Key words:** mesoporous molecular sieve; microporous molecular sieve; composite zeolite; synthetic method; catalytic application

微孔分子筛晶体结构和孔道结构独特的规整性、较强的酸性以及良好的水热稳定性使其在催化、吸附等领域得到了广泛应用,但其孔径较小,扩散阻力较大,使大分子进入孔道和扩散逸出孔道比较困难,限制了其在大分子催化转化中的研究和应用<sup>[1]</sup>。介孔分子筛具有较大的比表面积,可以有效地解决微孔沸石的扩散限制,为大分子的催化、吸附及分离等提供有利的空间构型,但介孔分子筛的酸性较弱,水热稳定性较差。

近年来出现的微孔-介孔复合分子筛材料既可突破微孔分子筛的孔径限制,也在一定程度上弥补了介孔分子筛孔壁无定型的劣势<sup>[2]</sup>,因此备受关注。目前,微孔-介孔复合分子筛的合成研究主要集中于2种类型的材料:一类是孔壁为微孔沸石结构的介孔复合材料;另一类是有微孔分子筛和介孔分子筛的复合分子筛材料。合成方法按照2种材料合成顺序的不同可分为原位合成法、后合成法等,按合成机理的不同分为水热合成法、水蒸汽转化法等。本文中重点概述了微孔-介孔复合材料的合成方法和应用近况。

## 1 原位合成法

原位合成法是在一个反应体系中同时合成微孔

和介孔2种分子筛的方法,根据所用模板剂的数量,可分为单模板合成法和双模板合成法。

### 1.1 单模板合成法

单模板合成法是指合成体系中只有1种有机模板剂,通过调节合适的合成条件得到复合分子筛。1996年,Kloetstra等<sup>[3]</sup>首次报道了以十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)为单一模板剂,白炭黑、偏铝酸钠分别为硅铝源,一步合成具有介孔-微孔复合结构的MCM-41/FAU材料的方法,并将该复合材料用于减压蜡油(VGO)的裂化反应,其转化率虽比USY低10%,但相同转化率下显示出了较高的汽油选择性,且焦炭产率也比较低,表明该复合材料对重馏分的裂化具有相对较高的选择性。

Kollar等<sup>[4]</sup>以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂,两步水热合成了MCM-22/MCM-41复合分子筛。XRD、TEM和N<sub>2</sub>吸附脱附表征结果均表明,复合材料中仍存在层状结构的MCM-22;与纯介孔MCM-41相比,复合材料具有较高的比表面积和结构稳定性;在正庚烷的临氢异构化反应中,其催化活性较纯MCM-22沸石低,但其异构化选择性高达82.2%。随后,Zhang等<sup>[5]</sup>以CTAB为模板剂,NaY沸石为晶种,水热一步法合成了Y/MCM-48复合分子筛,合成的复合分子筛孔壁较厚,具有较高的水热

稳定性及强酸性, SEM 显示,合成的样品表面颗粒分散均匀,不同于 MCM-48 的表面颗粒的不规则性,但有类似于 NaY 的八面体晶型,具有明显的晶体界面[见图 1(a)]。而陈艳红等<sup>[6]</sup>添加了少量 ZSM-5 为晶种,以水热一步法合成出的微介孔 MCM-41/ZSM-5 复合分子筛已经没有明显的六面体型 ZSM-5 结构与 MCM-41 结构的晶面[见图 1(b)],但 XRD 和  $N_2$  吸脱附表征结果说明,所合成的复合分子筛中 MCM-41 的有序度不高。

以上方法合成的复合分子筛晶貌结构的不同使其本身特性有所改变,从而具有不同的催化性能,若在已有性能的基础上扩大其孔径,增加比表面积,则可使其具有更好的催化性能。Jiang 等<sup>[7]</sup>以 CTAB 为模板剂,首先制备导向剂,然后滴加 CTAB 溶液到微孔前驱体导向剂中,按照 ( $SiO_2 : 1.33Na_2O : 0.17Al_2O_3 : 0.16CTAB : 60H_2O$ ) 的摩尔配比制备凝胶,调节 pH 为 11,搅拌后装釜于  $100^\circ C$  晶化 48 h,一步水热合成了复合分子筛,合成的复合分子筛不同于 Y 沸石的八面体晶型,但类似于 MCM-41,其表面颗粒不规则[见图 1(c)];样品在  $800^\circ C$  焙烧 3 h 或在  $100^\circ C$  的沸水中处理 10 d,其介孔结构依然存在,说明其具有良好的水热稳定性; $N_2$  吸脱附表征显示其比表面积为  $550.4 m^2/g$ ,平均孔径  $2.74 nm$ ,将复合分子筛用于苯酚的烷基化反应,其转化率和选择性分别为 62.3% 和 86.2%。

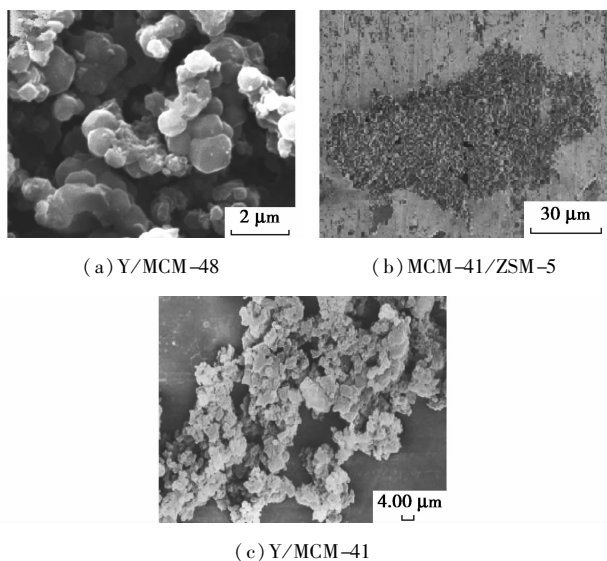


图 1 复合分子筛样品的 SEM 图

## 1.2 双模板合成法

双模板合成法<sup>[8]</sup>是在合成过程中采用 2 种不同的模板剂,一般采用大分子表面活性剂和小分子表面活性剂分别作为合成介孔分子筛和微孔分子筛的

模板,2 种模板剂可同时加入也可分步加入,但 2 种分子筛的合成条件(如晶化温度、碱度等)必须要有一定的相互交叉、重叠范围。2 种模板剂同步加入时可能会发生竞争作用,而分步加入时则会产生协同作用。

Liu 等<sup>[9]</sup>以 CTAB 和四丙基氢氧化铵(TPAOH)为模板剂,基于 KIT-1 结构一步合成 ZSM-5/KIT-1 复合分子筛,发现晶化温度可调变复合分子筛的结构、多孔性及其形态;随着晶化温度的升高,样品的介孔峰(100)向低角度偏移,孔壁变薄,介孔尺寸增大,且样品由单一的介孔相向介孔-微孔两相结构转变,说明低温有利于单相结构的形成,高温有利于两相结构的形成。Chen 等<sup>[10]</sup>采用四丙基溴化铵(TPABr)及 CTAB 双模板两步晶化法合成的 ZSM-5/MCM-41 复合分子筛,XRD 图中没有看到 ZSM-5 的特征衍射峰,这主要是因为 MCM-41 的孔壁太薄( $<2 nm$ ),只有 ZSM-5 的基本单元 [ $SiO_4$  或 SBU] 被引入孔壁,ZSM-5 沸石晶体在如此小的空间很难成长,且这些基本单元大小不一、排列无序所致。

两步合成法是在 2 个合成步骤中分别使用 2 种不同的模板剂合成微介孔复合分子筛,合成过程中晶化温度、晶化时间及硅铝比等的不同均可影响复合分子筛的催化性能。Niphadkar 等<sup>[11]</sup>采用双模板两步晶化法合成 Sn-MFI/MCM-41 复合分子筛,发现前驱体物种的再结晶时间是合成过程中得到不同类型分子筛的控制因素,再结晶是 MFI 相在 MCM-41 墙中逐渐增长的过程,且随着再结晶时间的延长,所得分子筛依次由 Sn-MCM-41、Sn-MFI/MCM-41 向 Sn-MFI 类型转变。李旭光等<sup>[12]</sup>以四乙基氢氧化铵(TEAOH)和 CTAB 分别作为微孔和介孔相模板,经两步合成得到 Beta/MCM-41 复合分子筛,复合样品中既有 L 酸又有 B 酸,吡啶吸附红外光谱表征和正庚烷裂解反应结果说明,随着合成体系中投料硅铝比的增加,铝源的水解作用减弱,使得复合分子筛的介孔相有序性逐渐提高,微孔相结晶度则逐渐减小,酸量降低,正庚烷的裂解转化率明显降低,说明可通过控制样品的硅铝比来调节复合分子筛的性能。

## 2 后合成法

后合成法是指微孔和介孔材料不在同一反应体系中合成,即在复合分子筛合成之前微孔或介孔分子筛至少有一种已经合成,然后对已经合成的微孔或介孔分子筛进行处理,实现 2 种分子筛的复合生

长。后合成法主要包括微孔沸石处理法、微孔沸石硅源法、孔壁晶化法、附晶生长法等。

### 2.1 微孔沸石处理法

微孔沸石处理法是指采用不同浓度的酸或碱溶液对微孔沸石进行处理,选择性地脱除沸石的部分骨架硅,使沸石晶体内产生介孔孔道,同时仍能保持微孔沸石的拓扑结构,以合成具有微孔-介孔复合结构分子筛的方法<sup>[13-17]</sup>。

Ogura等<sup>[13]</sup>考察了用NaOH溶液处理ZSM-5微孔沸石时碱浓度、处理温度及时间对形成介孔的影响。Ogura等认为,介孔的形成是在处理过程中相邻沸石晶体边缘上的硅被碱溶解掉,从而在晶体之间产生的。随后,Groen等<sup>[14-15]</sup>采用碱、水热及酸等处理拓扑结构为MFI、BEA、MOR、FER的沸石,得到了一系列微孔-介孔复合材料。Groen发现用水热处理和酸处理诱导微孔沸石形成介孔,会使部分骨架Al脱除,且脱去的Al仍不均匀地分布在骨架结构的表面上,造成对介孔的堵塞,阻碍反应分子的传递;而采用碱处理微孔沸石,并用震荡天平[TEOM]技术能选择性地脱去Si,且脱除的Si也不会对孔道造成堵塞,能使反应分子在较快的扩散速率下进行选择性地传递,脱Si后仍然能够保持其晶体结构的完整性。Khitiev等<sup>[16]</sup>以碱溶液处理镁碱沸石(FER),在重结晶过程中形成了2种类型的中孔:5~10 nm的孔均匀地分布在晶体内部,结晶内的有序介孔层覆盖在FER沸石晶体上;由于FER晶体上覆盖了介孔层,防止了催化剂表面因形成稠合芳烃和焦炭而失活;Khitiev将合成的复合材料用于1-丁烯骨架异构化的催化反应中,发现它具有较好的催化性能。

姜健准等<sup>[17]</sup>以ZSM-5分子筛为骨架及硅铝源,通过碱溶液处理和后续晶化两步法制备的介孔复合分子筛ZSM-5/MCM-41形貌均一,MCM-41分子筛的片状结构生长在ZSM-5分子筛块状结构之上,未出现相分离。研究发现,适当调节凝胶混合体系中ZSM-5晶种和模板剂含量,即在较低晶化温度下,增加ZSM-5晶种含量,减少CTAB含量,在较高晶化温度下则相反,均可得到较理想的复合材料。该复合样品在催化乙醇脱水反应中的乙醇转化率>99%,乙烯选择性>96%。微孔沸石处理法现已成为在微孔沸石上产生介孔的一种有效方法<sup>[18-19]</sup>。

### 2.2 微孔沸石硅源法

微孔沸石硅源法指复合分子筛中的一种分子筛(一般为微孔沸石如Beta、ZSM-5、MOR等)经过酸

或碱等处理后作为合成另一种分子筛的全部或部分硅铝源来制备复合分子筛的方法<sup>[20-22]</sup>。

Liu等<sup>[21]</sup>以碱处理的 $\beta$ 沸石为硅铝源,CTAB为模板剂水热法合成 $\beta$ /MCM-41复合分子筛,并通过浸渍法制备了双功能催化剂Pt/ $\beta$ -MCM-41。样品中介孔结构的存在使其比碱处理的脱硅 $\beta$ 沸石(Pt/D $\beta$ )及机械混合物(Pt/( $\beta$ +MCM-41))具有更高的比表面积、酸性及正庚烷异构化选择性。 $N_2$ 吸脱附显示,处理沸石的碱浓度越高,合成样品中介孔结构越多,越有利于大分子的扩散,正庚烷的临氢异构化选择性也越高,然而碱浓度过高会导致 $\beta$ 沸石的结构坍塌,酸性急剧下降,从而使正庚烷异构化的转化率下降。最近,Jermy等<sup>[22]</sup>以碱处理的HZSM-5作为全部硅铝源,CTAB为模板剂考察了ZSM-5/MCM-41复合分子筛的合成,发现与纯ZSM-5和MCM-41相比,复合分子筛结构中含有次级结构单元,将水蒸汽老化处理后的ZSM-5/MCM-41复合分子筛用于催化裂化反应,并与以MCM-41为裂化催化剂时相比,裂化产物中丙烯收率有所提高,而且由于复合分子筛中ZSM-5分子结构的存在,使产物中芳烃含量明显增加,汽油的辛烷值提高约6~12个单位。

微孔沸石硅源法充分利用了微孔沸石晶粒中的无定形硅铝,选择性地溶解晶粒中的部分硅铝,作为合成介孔分子筛的硅铝源。由于介孔骨架孔壁中引入了沸石次级结构单元,使得介孔分子筛不仅具有较高的水热稳定性及较强的酸位,还可为较大分子提供更大的扩散空间。而酸或碱处理沸石的时间、温度和浓度等均对重结晶材料的结构优化有重要影响,被酸或碱溶解的沸石的硅铝碎片仅仅是覆盖在沸石表面,或形成沸石/MCM-41复合材料,亦或是完全浸没于残余沸石中,取决于沸石溶解的程度<sup>[23]</sup>。

### 2.3 孔壁晶化法

常规介孔材料水热稳定性差及酸性较弱的本质原因在于其孔壁的无定形性,为提高其水热稳定性及酸性,可将合成微孔用的模板剂阳离子交换到介孔分子筛上,与孔壁中的无定形物质相互作用,使无定形孔壁晶化或部分晶化<sup>[24]</sup>。

Verhoef等<sup>[25]</sup>研究了MCM-41的孔壁再结晶,用TPAOH溶液浸渍MCM-41,随后再进行水热处理,结果表明,在孔壁形成了均匀分布的3 nm微粒类似于ZSM-5形成的初步阶段。随后,Campos等<sup>[26]</sup>采用TPAOH和NaAlO<sub>2</sub>溶液浸渍SBA-15,考

察了 SBA-15 在不同水含量的甘油压力下进行重结晶,发现只有当水质量分数 >30% 时才可以观察到 ZSM-5 的形成;由 SEM 照片可知,SBA-15 颗粒和 ZSM-5 晶体是被隔离开的;无定形重结晶样品在间二甲苯异构化反应中的活性比结晶的 ZSM-5 样品低,但后者可增强对二甲苯的选择性,这表明该反应发生在微孔 ZSM-5 结构的 B 酸位上。

Huang 等<sup>[27]</sup> 采用四丙基溴化铵 (TPABr) 和 CTAB 为双模板剂,首先形成 MCM-41 介孔结构,然后在介孔结构中引入 TPA<sup>+</sup>,使 MCM-41 的孔壁再结晶,再晶化时样品中出现了长程有序的 ZSM-5 相,且其六方结构的介孔相的长程有序度降低;该复合材料具有双重孔道,酸性较强,与 MCM-41 和 MCM-41、ZSM-5 的机械混合物相比,对大分子的催化反应具有更加优异的性能。Trong 等<sup>[24]</sup> 研究了该分子筛以及 ZSM-5、MCM-41 的机械混合材料在十二烷烃裂化反应中的活性,结果表明,前者的裂化活性比后者高 9%,说明微孔与介孔复合分子筛更有利于催化裂化反应。

## 2.4 附晶生长法

附晶生长法是把模板剂的阳离子交换到首先生成的分子筛上,使模板剂与液相凝胶中的硅铝酸盐相互作用,在第一种分子筛的表面上生长第二种分子筛的纳米薄层而形成复合材料。Zhang 等<sup>[28]</sup> 研究了在 Y 型沸石内核的外表面上生长 MCM-41 介孔相形成 MCM-41/Y 包络型复合材料。NH<sub>3</sub>-TPD 显示其酸强度及表面酸量均较机械混合小,在茚的加氢反应中活性较低,但其在萘的加氢反应中有较好的耐硫性;2 种分子筛的密切结合和界面效应使 FTIR 和 NMR 均出现了附加峰。随后 Xiang 等<sup>[29]</sup> 研究发现,用不同模板剂以附晶生长法合成的复合材料结构不同。以 CTAB 为模板剂合成复合分子筛 MY(Br) 的 SEM 和 TEM 照片显示,MCM-41 介孔是从 HY 沸石内核表面向外生长的,而以 CTAC 为模板剂的复合分子筛 MY(Cl),其 HY 晶体则是被独立地埋藏在 MCM-41 相内,这与 N<sub>2</sub> 吸脱附显示的 MY(Cl) 比 MY(Br) 的滞后环小的结果一致。在二苯并噻吩的加氢脱硫反应中,Ni-Mo/MY(Br) 和 Ni-Mo/MY(Cl) 均比 Ni-Mo/MCM-41 具有较高的加氢脱硫活性和还原能力。

对硅铝比较低的 Y 型沸石,其表面有大量 Na<sup>+</sup> 富集,故可通过离子交换使 MCM-41 在其表面附晶生长。但对于硅铝比较高的沸石,其晶体表面 Na<sup>+</sup> 含量较低,故不能通过离子交换法实现 MCM-41 的

附晶生长。为此,宋春敏等<sup>[30]</sup> 对商业 ZSM-5 进行适宜的碱处理,使 ZSM 微粒的表面粗糙度增加而成为具有活性表面的粒子,然后与 MCM-41 在水热条件下进行组装,成功合成了具有微孔-介孔双分布的复合结构分子筛,且该复合材料显示出良好的正十二烷非临氢异构化反应,其在 300℃ 的转化率和异构化选择性分别为 56.68% 和 99.33%。最近,Zhang 等<sup>[31]</sup> 采用磷预涂法制备核-壳结构的复合分子筛 ZSM-5/SAPO-5,并通过各晶化阶段样品的 TEM 照片证实了这种结构的形成。制备过程:首先用磷酸处理 ZSM-5 沸石使 P 与 ZSM-5 通过化学键连接,均匀地分散并固定在 ZSM-5 沸石表面,然后与加入的模板剂和铝源作用在 ZSM-5 的外表面生成 SAPO-5 晶体。该复合材料在重质油的裂解反应中表现出了良好的催化性能,原料转化率和烯烃产率分别为 80.03% 和 39%。

## 3 纳米组合法

纳米组合法利用微孔沸石的结构单元与模板胶束自组装来制备复合分子筛。Liu 等<sup>[32]</sup> 采用 Beta 沸石晶种与非表面活性剂(玉米淀粉)进行自组装合成了 Al-MSU-AS 复合材料,TEM 照片显示,Beta 沸石的次级结构单元进入了介孔壁,壁厚 7 ~ 15 nm,因此其水热稳定性较商业裂化催化剂 USY 明显提高;虽其纳米颗粒并不规则,但该复合分子筛具有双重孔道结构和较强的酸性,故对二异丙基苯等大分子烃类的裂化反应显示出比介孔分子筛更加独特的催化活性和寿命。

陈云建等<sup>[33]</sup> 利用 MCM-22 与 CTAB 自组装制备 MCM-22/MCM-41 复合分子筛,用于催化裂化汽油改质,发现 MCM-22/MCM-41 复合分子筛较 MCM-22 具有更强的芳构化性能,且初始活性高,稳定性好;催化裂化汽油经复合分子筛催化改质后,芳烃体积分数由 28.6% 升至 51.1%,烯烃的体积分数由 34.0% 降至 5.8%。冀德坤等<sup>[34]</sup> 也利用纳米自组合法合成出了 MCM-22/MCM-41 和 ZSM-5/MCM-41 复合分子筛,发现 MCM-22/MCM-41 的总酸量比 ZSM-5/MCM-41 的大,且前者表现出较高的芳构化反应活性和较好的降烯烃活性(可降低 84.34%),但后者则具有较高的异构化反应活性,表明催化剂的酸性是影响其芳构化、异构化反应活性的主要因素。

Tang 等<sup>[35]</sup> 利用碱溶解沸石形成硅铝酸盐与 CTAB 自组装聚合形成介孔墙,制备微孔-介孔复合

分子筛, BET 表征说明经碱处理的 ZSM-5, 一些微孔结构转化成介孔结构, 其孔径、孔容、比表面积等均有所增加; 甲醇催化脱水制二甲醚的实验结果证明, 复合分子筛比 ZSM-5 具有较高的选择性及稳定性, 用 1.5 mol/L 的 NaOH 处理 30 d 后, 其甲醇转化率仍保持在 85%, 而 ZSM-5 在相同条件下处理 30 d 后降至 45%, 这可能是由于 ZSM-5 失活碳沉积而堵塞孔道所致。

尽管纳米组装法所合成材料的介孔孔道依然无序, 但其酸性、水热稳定性及催化性能均优于一般方法合成的介孔材料, 因此具有良好的开发应用前景。

## 4 结语

微孔-介孔复合分子筛实现了孔结构的梯度分布和酸性位的合理搭配, 结合了微孔和介孔双模型孔分布, 使介孔分子筛的孔道优势和微孔分子筛的强酸性及高水热稳定性优势互补、协同作用, 在石油化工行业、环保等领域有着较大的潜在应用价值。但目前的方法所合成的复合材料在结构特性及催化应用等方面仍有诸多问题需要解决, 且复合材料中有相当量的组分仍以无定形态存在, 这些都将在日后复合材料的研究领域要解决的问题, 随着研究的不断深入, 复合分子筛的合成及应用将得到进一步的发展。

## 参考文献

- [1] 宋春敏, 阎子峰. 微孔-介孔复合结构分子筛的研究新进展[J]. 分子催化, 2008, 22(3): 280-285.
- [2] 陈洪林, 申宝剑, 潘惠芳. ZSM-5/Y 复合分子筛的酸性及其重油催化裂化性能[J]. 催化学报, 2004, 25(9): 715-720.
- [3] Kloetstra K R, Zandbergen H W, Jansen J C, et al. Ovengrowth of mesoporous MCM-41 on fanjaite[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1996, 6(5/6): 287-293.
- [4] Kollar M, Mihalyi R M, Pal-Borbely G, et al. Micro/mesoporous aluminosilicate composites from zeolite MCM-22 precursor[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 99(1/2): 37-46.
- [5] Zhang Y H, Liu Y C, Li Y X. Synthesis and characteristics of Y-zeolite/MCM-48 biporous molecular sieve[J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 345(1): 73-79.
- [6] 陈艳红, 李春义, 杨朝合. 以十六烷基三甲基溴化铵为模板剂合成 MCM-41/ZSM-5 复合分子筛的研究[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(12): 944-949.
- [7] Jiang T S, Qi L W, Ji M R, et al. Characterization of Y/MCM-41 composite molecular sieve with high stability from Kaolin and its catalytic property[J]. Applied Clay Science, 2012, 62/63: 32-40.
- [8] 李倩, 马祥麟. 微孔-介孔复合分子筛的合成研究进展[J]. 精

细石油化工进展, 2012, 13(4): 33-35.

- [9] Liu L P, Xiong G, Wang X S, et al. Direct synthesis of disordered micro-mesoporous molecular sieve[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 123(1/2/3): 221-227.
- [10] Chen H Y, Xi H X, Cai X Y, et al. Experimental and molecular simulation studies of a ZSM-5/MCM-41 micro-mesoporous molecular sieve[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 118(1/2/3): 396-402.
- [11] Niphadkar P S, Jha R K, Garade A C, et al. Micro-/meso-porous stannosilicate composites (Sn-MFI/MCM-41) via two-step crystallization process: Process parameter-phase relationship[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2010, 136(1/2/3): 115-125.
- [12] 李旭光, 王义, 薛志元, 等. 不同硅铝比的 Beta/MCM-41 复合分子筛的合成和性能[J]. 复旦学报: 自然科学版, 2009, 48(1): 1-3.
- [13] Ogura M, Shinomiya S Y, Tateno J, et al. Alkali-treatment technique—new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 219(1/2): 33-43.
- [14] Groen J C, Bach T, Ziese U, et al. Creation of hollow zeolite architectures by controlled desilication of Al-zoned ZSM-5 crystals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(31): 10792-10793.
- [15] Groen J C, Zhu W, Brouwer S, et al. Direct demonstration of enhanced diffusion in mesoporous ZSM-5 zeolite obtained via controlled desilication[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(2): 355-360.
- [16] Khitev Y P, Ivanova I I, Kolyagina Y G, et al. Skeletal isomerization of 1-butene over micro/mesoporous materials based on FER zeolite[J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 441/442: 124-135.
- [17] 姜健准, 亢宇, 张明森. ZSM-5/MCM-41 复合分子筛的制备及对乙醇脱水的催化活性[J]. 化工进展, 2012, 31(1): 112-116.
- [18] 祁晓岚, 陈雪梅, 孔德金, 等. 介孔丝光沸石的制备及其对重芳烃转化反应的催化性能[J]. 催化学报, 2009, 30(12): 1197-1202.
- [19] Jin L J, Zhou X J, Hu H Q, et al. Synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene by methylation of 2-methylnaphthalene on mesoporous ZSM-5 by desilication[J]. Catal Comm, 2008, 10(3): 336-340.
- [20] Xu H Y, Guan J Q, Wu S J, et al. Synthesis of Beta/MCM-41 composite molecular sieve with high hydrothermal stability in static and stirred condition[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 329(2): 346-350.
- [21] Liu P, Tao Y, Wang J, et al. Using  $\beta$ /MCM-41 composite molecular sieves as supports of bifunctional catalysts for the hydroisomerization of *n*-heptane[J]. Reaction Kinetics Mech Catalysis, 2010, 101(2): 465-475.
- [22] Jermy B R, Siddiqui M A B, Aitani A M, et al. Utilization of ZSM-5/MCM-41 composite as FCC catalyst additive for enhancing propylene yield from VGO cracking[J]. Journal of Porous Materials, 2012, 19(4): 499-509.

入与胶体粒子带相反电荷的絮凝剂,使胶体颗粒的Z电位降低到足以克服DLVO理论中所说的能量障碍而产生絮凝沉淀的过程。

### 1.2 架桥吸附作用

溶液中胶体和悬浮物颗粒通过有机或无机高分子絮凝剂活性部位的吸附作用形成胶粒-絮凝剂-胶粒结构的絮体,从溶液中沉淀下来,此过程中,胶粒与胶粒之间并不是直接接触,而是借助于高分子聚合物连接在一起,高分子絮凝剂具有线性结构、与胶粒表面某些部位起作用的化学基团,当高聚物分子与胶粒接触时,基团与胶粒表面产生特殊作用而相互吸附,高聚物分子的其余部分则伸展在溶液中,与另一个表面有空位的胶粒吸附,这样聚合物就起到了架桥连接的作用。高分子絮凝剂吸附在固体颗粒物表面时主要有环式、尾式、列车式3种吸附形态。聚合物在胶粒表面的吸附来源于各种物理化学作用,如范德华引力、静电引力、氢键、配位键等,取决于聚合物同胶粒表面的化学结构特点<sup>[8]</sup>。

### 1.3 网捕和卷扫作用

絮凝剂在溶液中能形成高聚合度的多羟基化合物,这些化合物和脱稳后的颗粒物共同充当絮体的凝结核<sup>[9]</sup>。由于絮凝和凝聚作用,絮体逐渐张大,这些絮体在沉降过程中会黏附溶液中较小的颗粒物和其他絮体,促使或加速它们沉降。网捕卷扫作用

与絮体的体积、分散度和紧密度有关<sup>[10]</sup>。

## 2 絮凝剂的应用

### 2.1 无机絮凝剂

无机絮凝剂含有正离子、负离子或二者兼有的电解质,当将含有相反电荷的离子的无机絮凝剂加入废油中,相反电荷的离子被带电的胶体粒子吸附,中和胶质粒子所带的电荷,消除分散的粒子间的相斥的电性力,使粒子间的引力场起作用,实现凝聚。

董元虎等<sup>[11]</sup>针对废压缩天然气/汽油两用燃料发动机油优化设计絮凝实验,考察了硅酸钠溶液浓度、硅酸钠溶液添加量、搅拌温度、搅拌时间、搅拌速度、沉降温度和沉降时间等因素对废机油再生质量的影响,得出最佳工艺参数:硅酸钠溶液质量分数为20%,硅酸钠溶液加量为10%,搅拌温度为75℃,搅拌时间为20 min,搅拌速度为1 000 r/min,沉降温度为70~80℃,沉降时间为16 h以上。

### 2.2 有机絮凝剂

#### 2.2.1 有机低分子絮凝剂

有机低分子絮凝剂大都为分子质量较小的有机分子,往往对某一类废油有着较好的絮凝效果。如丁福臣<sup>[12]</sup>通过废发动机油再生的实验研究,筛选出一种由极性溶剂与烃类组合的复合萃取-絮凝溶剂,当溶剂组成比为1:1,剂油比为3:1时,再生油质

(上接第47页)

[23] Konnov S V, Ivanova I I, Ponomareva O A, *et al.* Hydroisomerization of *n*-alkanes over Pt-modified micro/mesoporous materials obtained by mordenite recrystallization [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 164: 222 - 231.

[24] Trong On D, Latic D, Kaliaguine S. An example of mesostructured zeolitic materials; UL-TS-1 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 44/45: 435 - 444.

[25] Verhoef M J, Kooyman P J, Van der Waal D W, *et al.* Partial transformation of MCM-41 material into zeolites; Formation of nanosized MFI type crystallites [J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13 (2): 683 - 687.

[26] Campos A A, Dimitrov L, Da Silva C R, *et al.* Recrystallisation of mesoporous SBA-15 into microporous ZSM-5 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 95 (1/2/3): 92 - 103.

[27] Huang L M, Guo W P, Deng P, *et al.* Investigation of synthesizing MCM-41/ZSM-5 composites [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104 (13): 2817 - 2823.

[28] Zhang H J, Meng X C, Li Y D, *et al.* MCM-41 Overgrown on Y composite zeolite as support of Pd-Pt catalyst for hydrogenation of polyaromatic compounds [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46 (12): 4186 - 4192.

[29] Xiang L, Zhou F, Wang A J, *et al.* Influence of templates on the overgrowth of MCM-41 over HY and the hydrodesulfurization performances of the supported Ni-Mo catalysts [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48 (6): 2870 - 2877.

[30] 宋春敏, 姜杰, 乔柯, 等. 微孔-介孔复合结构分子筛的合成及表征研究 [J]. *分子催化*, 2006, 20 (4): 294 - 299.

[31] Zhang Q, Li C Y, Xu S Y, *et al.* Synthesis of a ZSM-5 (core)/SAPO-5 (shell) composite and its application in FCC [J]. *Journal of Porous Materials*, 2013, 20: 171 - 176.

[32] Liu Y, Pinnavaia T J. Aluminosilicate nanoparticles for catalytic hydrocarbon cracking [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2003, 125 (9): 2376 - 2377.

[33] 陈云建, 冀德坤, 丁福臣. MCM-22/MCM-41 复合分子筛改性 FCC 汽油研究 [J]. *北京石油化工学院学报*, 2009, 17 (1): 5 - 8.

[34] 冀德坤, 李术元, 丁福臣, 等. MCM-22/MCM-41 与 ZSM-5/MCM-41 复合分子筛汽油降烯烃性能的对标分析 [J]. *中国石油大学学报: 自然科学版*, 2010, 34 (3): 140 - 144.

[35] Tang Q, Xu H, Zheng Y Y, *et al.* Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over micro-mesoporous ZSM-5/MCM-41 composite molecular sieves [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 413/414: 36 - 42. ■