

微孔-微孔复合分子筛的结构特征及应用

孙丽媛 张亚飞 巩雁军*

(中国石油大学(北京)化学工程学院, 重质油国家重点实验室, 中国石油天然气集团公司催化重点实验室, 北京 102249)

摘要: 微孔-微孔复合分子筛是指两种(或多种)微孔分子筛的复合晶体, 不仅具备单一分子筛的特性, 而且由于复合过程中产生的结构畸变使其具有独特的孔道结构和酸性质, 进而体现出优异的催化反应特性, 成为当今分子筛领域的研究热点。微孔-微孔复合分子筛可分为共晶分子筛和共生分子筛两种, 前者通过两种分子筛晶体的无限成分单元重排, 有利于构成新的完整的晶体结构, 后者则是两种分子筛共生长过程中得到的两相交错生长的复合体, 产生微结构畸变和界面效应。本文对微孔-微孔复合分子筛进行归纳和分类, 并系统介绍了微孔-微孔复合分子筛的研究进展, 着重阐述了共晶分子筛和共生分子筛的合成与微结构特点以及在催化反应领域中的应用。

关键词: 分子筛; 微孔-微孔复合分子筛; 共晶分子筛; 共生分子筛; 催化应用

中图分类号: O643

Structural Features and Application of Micro-Microporous Composite Zeolites

SUN Li-Yuan ZHANG Ya-Fei GONG Yan-Jun*

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, Key Laboratory of Catalysis of China National Petroleum Corporation, China University of Petroleum, Beijing 102249, P. R. China)

Abstract: Micro-microporous composite zeolites with binary (or more) structures not only possess the advantages of the two kinds of molecular sieves, but also tailor the pore structure and acid property of the composite samples. These changes induce the formation of special properties of the composites and further present special catalytic performance, which drives many research studies. Based on synthetic methods and micro-structural features, micro-microporous composites can mainly be divided into two types: intergrowth or co-existence composite zeolites. The former has a structural rearrangement that is produced by the stacking of distinct layers and leads to the generation of a new crystal structure. The latter is formed by staggered growth and has a compound interface when two or more zeolites appeared in the same gel system. Compared with the intergrowth zeolites, the co-existence zeolites do not possess the new and perfect crystal structure. This review summarizes the development of micro-microporous composites, focusing on their synthesis and structural characteristics as well as the application of intergrowth and co-existence composite zeolites in the field of catalytic reactions.

Key Words: Zeolite; Micro-microporous composite zeolite; Intergrowth zeolite; Co-existence zeolite; Catalytic application

Received: December 22, 2015; Revised: February 29, 2016; Published on Web: March 1, 2016.

*Corresponding author. Email: gongyj@cup.edu.cn; Tel: +86-10-89733066.

The project was supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (2012CB215002), National Natural Science Foundation of China (21176255, 21276278), and Project of China National Petroleum Corporation (2014A-2111).

国家重点基础研究发展计划(2012CB215002), 国家自然科学基金(21176255, 21276278)及中国石油股份公司项目(2014A-2111)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

1 引言

分子筛具有独特的孔道和酸性质,因广泛应用于吸附、分离及催化等领域而备受关注¹⁻³。分子筛骨架可以被看作是由有限或无限的成分单元构成,其中有限的成分单元主要指由 TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{P}$ 等)通过共享氧原子组成的多元环(即次级结构单元),而无限成分单元则指次级结构单元通过边共享构成的链或层⁴。一种分子筛具有不同的成分单元,而相同的成分单元也可能形成不同拓扑结构的分子筛。分子筛的这种构成方式使其在形成过程中一直处于亚稳定的状态。因此,严格的讲,完美的纯相分子筛晶体是不存在的⁵。在纯相分子筛的形成过程中常常伴有不同晶体结构或不同分子筛相的生长,促进了复合分子筛的形成,进而丰富了分子筛的内涵。

复合分子筛通常是由两种或两种以上分子筛通过化学方法形成的复合晶体。在结构上既具有单一组分的特性,又具有自身独特的结构特征和酸性质,在催化反应中表现出不同于纯相分子筛的独有的协同效应和特殊的反应性能。就微孔-微孔复合分子筛来说,其具有较低的合成成本,较高的水热稳定性以及可调的酸性能和微结构性能,从而有利于产物选择性的提高,在石油化工等行业中表现出更潜在的应用价值。

近年来,人们对微孔-微孔复合分子筛并没有给出明确的定义,而是更多地采用“复合(composite)”来定义其所得材料⁶⁻¹¹。大量文献研究表

明¹²⁻¹⁸,微孔-微孔复合分子筛的构建模式主要有两种,其一是两种(或多种)分子筛的无限成分单元由于排列方式的不同引起错层而产生得一种新的完整的晶体结构¹⁷;另一种是两种(或多种)分子筛复合后仍能保持原有晶体结构,没有新结构的产生¹⁸。因此,我们认为,微孔-微孔复合分子筛主要可以归纳为两类:共晶(intergrowth)分子筛,即两种(或多种)分子筛晶体由于相同或相近无限成分单元的层错或错序排列而形成的新的晶体;共生(co-existence)分子筛,两种(或多种)分子筛由于相区的调整或表面的处理而形成的具有原有晶体结构的复合体。本文主要围绕共晶分子筛及共生分子筛的结构和性能特点对微-微孔复合分子筛进行详细分类综述。

2 共晶分子筛

由于无限成分单元的层错或错序排列而形成一种新的完整晶体结构是共晶分子筛的重要特点,这种层错或错序排列一般发生在相邻的无限成分单元之间,或因为对称方式不同(镜面对称或中心对称)发生层错,或由于端元的无限成分单元发生错序排列,且并非具有规律性^{5,16}。因此,根据发生位置的不同,共晶分子筛可进一步分为两种:(1)多型(polytypism)共晶分子筛:两种(或多种)晶体共同生长时,二者无限成分单元在任意处发生层错如MFI/MEL¹⁹、MTT/TON⁵和FAU/EMT²⁰等,或错序排列如SSZ-33²¹、ETS-10¹⁴和Beta²²等;



孙丽媛, 1990年生, 中国石油大学(北京)化学工程学院硕士研究生。主要研究方向为微孔-微孔复合分子筛催化剂的合成和应用, 参与了国家973项目“石油馏分高效定向转化催化材料和催化剂”课题研究。



张亚飞, 1987年生, 中国石油大学(北京)化学工程学院博士研究生。主要研究方向为新型复合分子筛催化剂的构建、合成和应用, 参与了国家973项目、国家自然科学基金以及科技部支撑计划项目课题研究。



巩雁军, 1966年生, 1982年毕业于山西大学化学系, 2001年博士毕业于中国科学院山西煤炭化学研究所, 2003年中国科学院化学研究所博士后。现任中国石油大学(北京)化学工程学院, 重质油国家重点实验室, 中国石油天然气股份公司(CNPC)催化重点实验室教授, 博士生导师。主要从事分子筛材料/催化剂设计合成、微观结构表征及在石油炼制、石油化工和煤化工(甲醇转化)过程的应用研究。先后承担国家重点基础研究发展规划(973)课题、国家自然科学基金、科技部支撑计划、国际合作项目, 承担中国石油、神华宁煤集团等重大攻关项目, 获省部级科技进步奖2项。在国内外著名刊物发表论文100余篇。申请发明专利10余项。

(2) 外延(epitaxy)共晶分子筛: 层错或错序排列只存在于两种晶体交界处如 FAU@EMT²³、CAN@SOD¹⁵和 ETS-4@ETS-10²⁴, 而在非界面处各自晶体无限成分单元仍能保持规整排列。由于两种晶体通过晶体成分单元相互连接, 因此, 所得样品仍可视作为一种具有完整晶体结构的复合体。另外, 两种晶体(如 FAU 和 EMT)由于形成方式或合成方法的不同也可能导致不同类型共晶分子筛的产生(FAU/EMT 和 FAU@EMT)。所以, 共晶分子筛的晶体结构较单一分子筛更为复杂。相对于机械混合样品来说, 共晶分子筛新结构的产生会导致 X 射线衍射(XRD)某些特征峰的宽化和/或消失²⁵, 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)下晶格条纹的交错排布和选区电子衍射(SAED)中漫散射现象的出现。因此根据 XRD、HRTEM 以及 SAED 等表征方法可以较为准确地对共晶分子筛的结构类型进行分辨和确认。Willhammar 和 Zou²⁶运用电子晶体学和 X 射线衍射的方法较为详细的综述了沸石分子筛材料中存在的错层或错序排列现象。

2.1 多型共晶分子筛

2.1.1 MFI/MEL 多型共晶分子筛

MFI/MEL 是一类典型的多型共晶分子筛。其中 MFI 包括两种垂直交叉的孔道结构, 一种是沿 [001] 方向的正弦孔道, 孔口直径 $0.54 \text{ nm} \times 0.56 \text{ nm}$, 另一种是沿 [010] 方向的直通孔道, 其孔口直径 $0.51 \text{ nm} \times 0.54 \text{ nm}$ 。MEL 则包括两种垂直交叉的直通孔道, 孔口直径均为 $0.53 \text{ nm} \times 0.54 \text{ nm}$ ²⁷。MFI 与 MEL 两种分子筛具有相同的无限成分单元, 即由五硅链连接而成的带有十元环孔呈波状的网层结构(沿 [100] 方向), 但是其晶体形成方式不同。对于 MFI 结构分子筛, 其相邻网层呈中心对

称(图 1a), 形成三维骨架结构, 而对于 MEL 晶体, 其相邻网层则以镜面相关(图 1b)^{28,29}。这种成分单元相同, 对称方式不同的现象使得网层在平移过程中容易因为对称方式的改变而在任意处产生层错, 从而形成 MFI/MEL 多型共晶分子筛(图 1c)为结构模拟图)。

1980 年, Mobil 石油公司第一次报道了 MFI/MEL 多型共晶分子筛的合成³¹。之后, 该共晶分子筛得到广泛发展, 其结构也得到了详细地表征和解析^{19,31,32}。MFI/MEL 共晶分子筛的合成方法由双模板($\text{TPA}^+/\text{TBA}^+$)控制合成^{33,34}变化到单模板法(TBA^+)合成^{19,35}。近来, Zhang 等³⁶报道了无机、有机模板法合成 MFI/MEL 多型共晶分子筛, 并且发现在此合成体系中, 铝源的类型对合成相的组成影响较大。只有少量种类的铝源如铝酸钠和氢氧化铝等可以合成该共晶分子筛。图 2d 是 MFI/MEL 共晶分子筛(单模板法)XRD 图, 除具有 MFI 及 MEL 典型特征峰外, 还存在特征峰的宽化现象³³。纯相与共晶分子筛(双模板法)的扫描电子显微镜(SEM)图(图 2(a-c))表明, 共晶分子筛晶粒的堆积方向明显区别于纯相分子筛, 但无法观察分子筛的孔道结构以及层错现象²⁵, 这还需借助于高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和选区电子衍射(SAED)等表征手段。图 2e 为 MFI/MEL 共晶分子筛的 HRTEM 图^{14,25}, 右上角为沿 [010] 晶带轴的 SAED 图。图中表明样品沿 [100] 方向产生了漫散射, 这主要是由于沿着该方向的晶体结构发生层错引起的。研究表明, 不同于纯相分子筛, 任何晶相比比例的 MFI/MEL 共晶分子筛均存在明显的漫散射现象, 这进一步表明共晶分子筛的晶体结构完全不同于纯相样品, 且较其更为复杂。因此, 结合 SEM、HR-

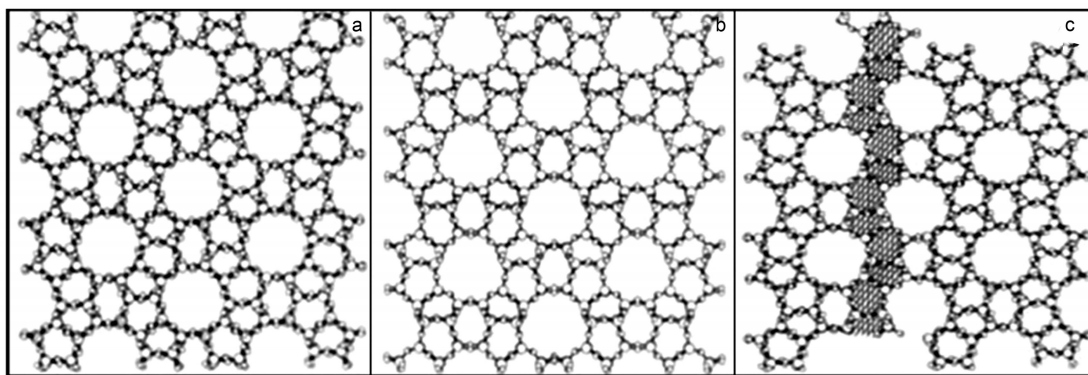


图1 沸石分子筛骨架结构示意图³⁰

Fig.1 Structure projections of zeolites³⁰

(a) MFI along [010]; (b) MEL along [010]; (c) MFI/MEL intergrowth along [010]

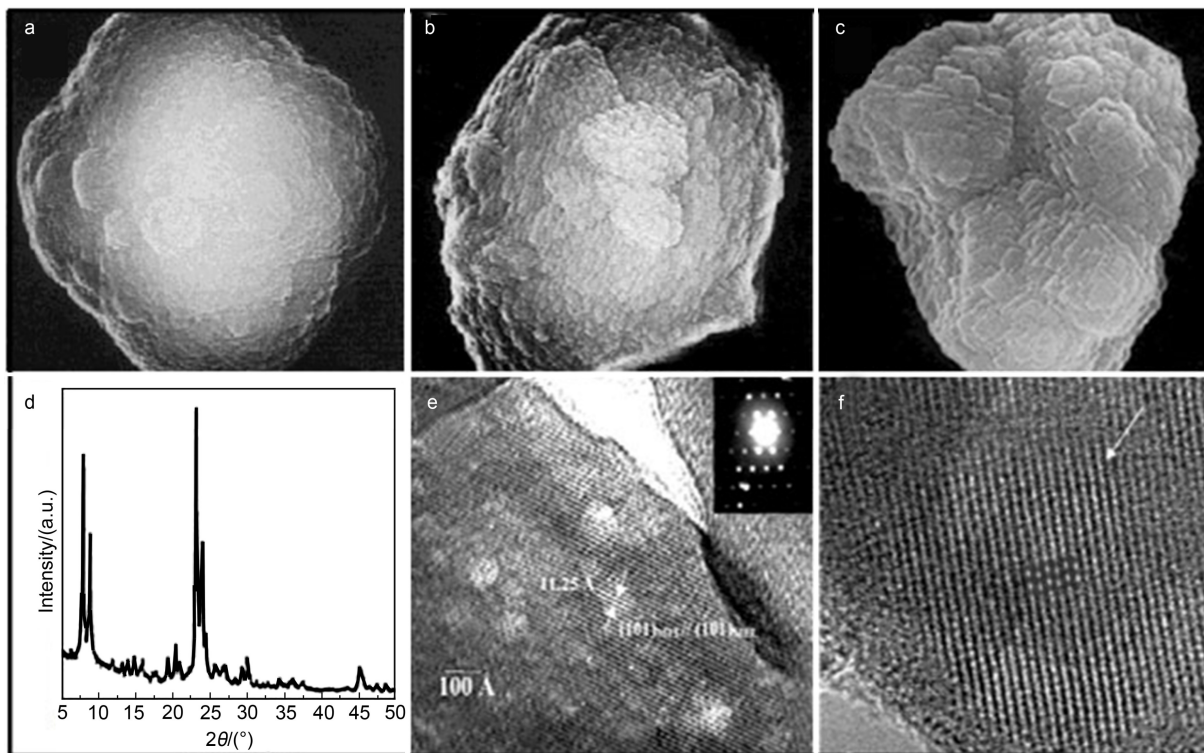


图2 沸石分子筛的SEM、XRD及HRTEM图²⁵

Fig.2 Scanning electron microscopy (SEM) images (a–c), X-ray diffraction (XRD) pattern (d), and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images (e, f) of zeolites²⁵

(a) MFI; (b) MEL; (c) MFI/MEL; (d) MFI/MEL; (e) MFI/MEL; (f) MFI; 1 Å = 0.1 nm

TEM以及SAED等表征手段充分证明MFI/MEL复合分子筛为一类典型的多型共晶分子筛。目前该多型共晶分子筛的合成已经较为成熟,而且在很多石油化工领域得到了广泛应用,且已经实现了工业化应用³⁷。对于MFI/MEL多型共晶分子筛在应用方面的进展,我们将在本文第4部分作详细阐述。

2.1.2 MTT/TON多型共晶分子筛

SSZ-54分子筛是一类典型的具有特定比例的MTT/TON多型共晶分子筛,其MTT含量约为70% (w)。Wang等³⁸同样报道了一种MTT/TON共晶分子筛,其MTT含量为60%。但是,严格的讲,MTT/TON共晶分子筛是一类与MFI/MEL共晶分子筛具有相同形成机理(由于无限成分单元对称方式的变化引起层错)的多型共晶分子筛。研究表明,MTT和TON虽然具有相同的无限成分单元^{39,40},但是MTT相邻层状结构单元是按照镜面对称形成的,而TON则以中心对称相互连接。因此,在MTT晶体的生长过程中,部分层状结构单元可能由镜面对称转变成中心对称从而发生层错,最终导致两种结构单元交错排列的MTT/TON多型共晶分子筛的形成⁴¹。

对于MTT/TON-70(指MTT含量为70%的MTT/TON共晶分子筛,即SSZ-54),其合成主要采用单一模板剂*N*-异丙基乙二胺或采用双模板剂*N*-异丙基-1,3-丙二酰胺与1-甲基丁胺。后者通过调整两种模板剂的比例得到该共晶分子筛³⁸。而对于MTT/TON-60,则采用二甲胺和二乙胺混合模板体系制备。研究表明,在此合成体系下,若采用硫酸铝为铝源,只有当 $n(\text{二乙胺}) : n(\text{二甲胺}) = 1 : 24$ (摩尔比)时才能得到MTT/TON-60共晶分子筛,而当铝酸钠为铝源时,二乙胺与二甲胺的摩尔比只需为1 : 12。因此,与MFI/MEL多型共晶分子筛相同,铝源对MTT/TON多型共晶分子筛地合成也有较大影响,这可能是由不同铝物种的反应活性不同造成的。

从SSZ-54样品XRD图谱(未给出)发现,该图谱中同时具有MTT和TON结构典型特征峰,但其 $2\theta = 20^\circ$ 附近特征峰发生了明显宽化,且有部分特征衍射峰消失,这表明该样品晶体结构发生了明显变化,可能是由于无限成分单元的层错排列引起的。通过DIFFaX程序模拟,并结合XRD数据对SSZ-54晶体结构进行分析(图3a)表明,呈镜面对称

的成分单元(MTT)与呈中心对称的成分单元(TON)交叉排列, 该晶体是一种具有全新结构单元排列序列的共晶分子筛。HRTEM图(图3b)表明, 该晶体部分区域结构单元的堆叠序列为ABA型, 而同一晶体上另一区域的结构单元却呈ABC型, 这分别属于MTT和TON的结构单元排列序列, 因此也进一步证明SSZ-54分子筛是由MTT与TON两种晶体相同成分单元在任意处发生交错排列而形成的新型多型共晶分子筛。

另外, FAU/EMT⁴²和CHA/AEI⁴³共晶分子筛也是典型的多型共晶分子筛。FAU分子筛是由方钠石层按照ABCABC的顺序堆积而成, 而EMT分子筛则是由方钠石层按照ABAB的顺序堆积而成。两种分子筛虽然具有相同的方钠石层成分单元, 但是前者的成分单元呈中心对称, 而后者则呈镜面对称。因此, FAU/EMT共晶分子筛同样属于多型共晶分子筛的范畴, 而CHA/AEI则为两种硅磷铝分子筛由于结构错层而形成的多型共晶分子筛。

2.1.3 SSZ-33分子筛

除了相同无限成分单元对称方式改变引起的层错导致多型共晶分子筛的形成外, 端元(端元是指由周期性结构单元按照三维有序排列所得的晶体, 而少于三维的有序排列便认为该晶体发生了层错)²¹成分单元堆叠的无序性引起的层错也是促进多型共晶分子筛生成的一个重要原因^{44,45}, 例如SSZ-33分子筛便是由两种具有相近成分单元的端元层错堆叠而成的共晶分子筛⁴⁶。

SSZ-33分子筛是一种硼硅分子筛, 具有 $12 \times 12 \times 10$ 三维孔道结构以及相互交叉的十元环和十二元环两种孔道⁴⁷。经过系列表征发现, 构成SSZ-33分子筛的一种端元的无限成分单元堆叠序列为

ABAB, 晶体结构呈正交对称, 另一种端元即CIT-1分子筛⁴⁸的无限成分单元堆叠序列为ABCABC, 晶体结构呈单斜对称。SSZ-33分子筛XRD图中具有与CIT-1较为一致的特征峰, 表明两种分子筛确实结构相关, 但是SSZ-33比CIT-1含有更少的衍射峰, 推测CIT-1的结构单元具有高度的有序性, 而SSZ-33分子筛是由于CIT-1成分单元堆叠的无序性引起的层错所形成的, 所以其晶体内部有序结构较短且随机出现, 导致XRD出现了漫散射峰, 即峰的宽化现象, 进而一部分峰消失或合并⁴⁹。结合由XRD模拟得到的SSZ-33的晶体结构图表明, SSZ-33是因为端元成分单元在任意处的层错而形成的一种多型共晶分子筛。

另外, SSZ-26^{46,48}硅铝分子筛同SSZ-33同属于CON家族的一员, 其孔道结构及形成原理与SSZ-33相近, 也属于多型共晶分子筛, 并且有文献报道SSZ-26分子筛中含有85% CIT-1的结构单元序列, 而SSZ-33分子筛中CIT-1相含量约为70%⁴²。

2.1.4 Beta分子筛

Beta分子筛是一种具有三维十二元环孔道结构的高硅沸石分子筛, 其最早由Mobil公司于1967年合成⁵⁰, 直到1988年人们对晶体结构有了较为全面的了解和认识^{22,51}。Beta分子筛是一种典型的多型共晶分子筛, 其骨架是由三种端元结构A型($P4_122$ 或 $P4_222$; $a = b = 1.266139$ nm, $c = 2.640612$ nm, $\beta = 114.89^\circ$)通过任意形式共晶而成⁵², 如图4b所示。而且, 此三种端元结构均是由相同的层状成分单元(图4a)通过不同的堆叠顺序排列而成, 而且Burton等⁵³预测将会有6种此类端元结构, 并将其

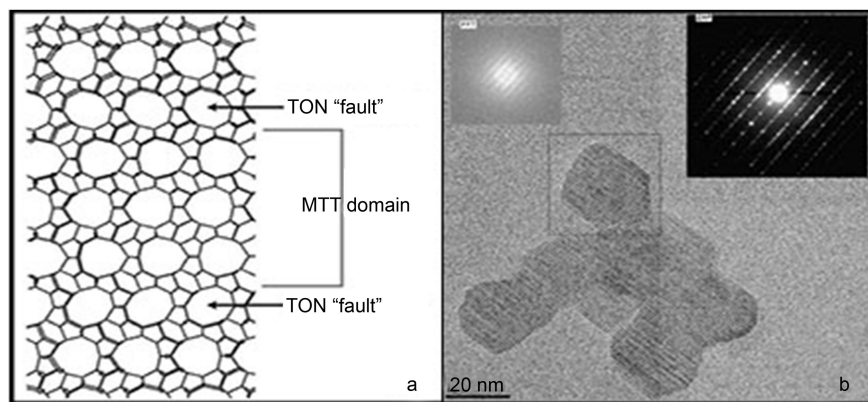


图3 MTT/TON共晶分子筛结构模拟图(a)和HRTEM图(b)⁵

Fig.3 A hypothetical structural domain (a) and HRTEM image (b) of MTT/TON intergrowth zeolite⁵

统称为Beta多型, 其中ITQ-16⁵⁴、SSZ-63⁵³、SU-78⁵⁵、ITQ-37⁵⁶、ITQ-38⁵⁷和ITQ-39⁵⁸等均是由此类Beta多型体共晶而成。

2.1.5 ETS-10分子筛

1989年首次合成的新型多微孔钛硅材料ETS-10分子筛⁵⁹, 经HRTEM及SAED(图5(c))表征发现具有与SSZ-33分子筛及Beta分子筛相同的形成原理, 其结构中存在两种端元的成分单元堆叠序列¹⁴。对这两种端元的结构进行模拟(图5(a, b))发现, 其中一种是按照ABAB序列沿着 c 轴方向顺时针堆叠而成的十二元环螺旋孔道, 而另一种是按照ABCDABCD序列沿着平行于 c 轴方向堆叠而成的十二元环直通孔道, 两种晶体构型分别为正交晶系和单斜晶系。无限成分单元堆叠的无序性导致两种端元在晶体的生长过程中发生层错, 进而产生一种具有新的成分单元堆叠序列的ETS-10分子筛。根据之前对复合分子筛的定义与分类, 认为ETS-10分子筛同样是一种由于端元成分单元在任意处堆叠的无序性引起错层而形成的多型共晶分子筛。

严格的讲, ZSM-48^{60,61}、SSZ-26⁴⁶、SSZ-31^{62,63}以及UTD-1⁶⁴等分子筛同SSZ-33及ETS-10等多型共晶分子筛的形成机理相似, 都是由于端元成分单元在任意处的无序排列导致层错引起的, 均属于一类典型的多型共晶分子筛。

2.2 外延共晶分子筛

与多型共晶分子筛相同的是, 形成外延共晶分子筛的两种晶体同样具有相同或相近的无限成分单元, 且都是因为成分单元的对称方式或堆叠顺序不同引起错层而导致共晶分子筛的形成¹⁷。但是, 外延共晶分子筛主要是指一种分子筛在另一种分子筛晶体表面生长而形成的复合体, 两种分子筛晶体在界面处通过成分单元的层错或错序排列而相互连接。换句话说, 指在一种分子筛前驱体的外表面由于成分单元的层错外延或错序排列而诱导另一种分子筛晶相的产生, 进而生成分子筛的复合体。因此, 外延共晶分子筛界面处的两种晶相在一定程度上交错生长, 部分重叠。

2.2.1 FAU@EMT外延共晶分子筛

FAU和EMT是拓扑结构相关的两种分子筛, 且都是由相同成分单元方钠石层按一定顺序堆叠而成²³。之前提到二者可以由于无限成分单元对称方式不同在晶体任意处引起层错而形成FAU/EMT多型共晶分子筛。但是, 如果其相同成分单元引起的层错主要发生在晶体界面处, 即在EMT微晶上定向包覆FAU分子筛膜, 且二者通过成分单元引起的层错相互连接, 则所得样品便可定义为FAU@EMT外延共晶分子筛。

FAU@EMT外延共晶分子筛通常采用传统水热法合成。首先将EMT晶种均匀分散到FAU合成体系中⁶⁶, EMT晶体外表面部分解离为层状成分单元, 该成分单元在FAU的合成体系中容易由镜面

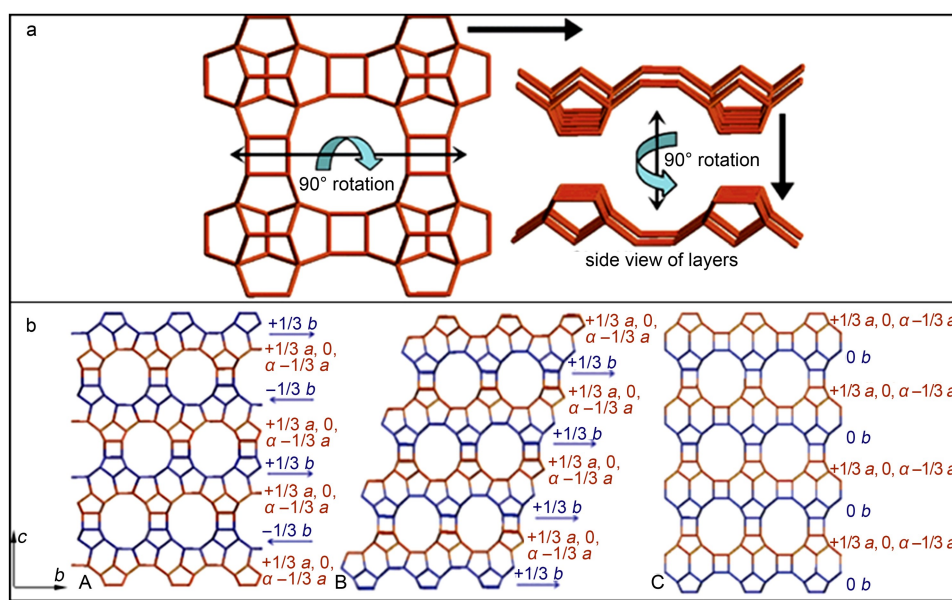


图4 Beta分子筛的基本结构单元(a)及三种多型体的层状结构(b)示意图⁵³

Fig.4 Schematic of the basic structure units (a) and three polymorphisms layers (b) in zeolite Beta⁵³

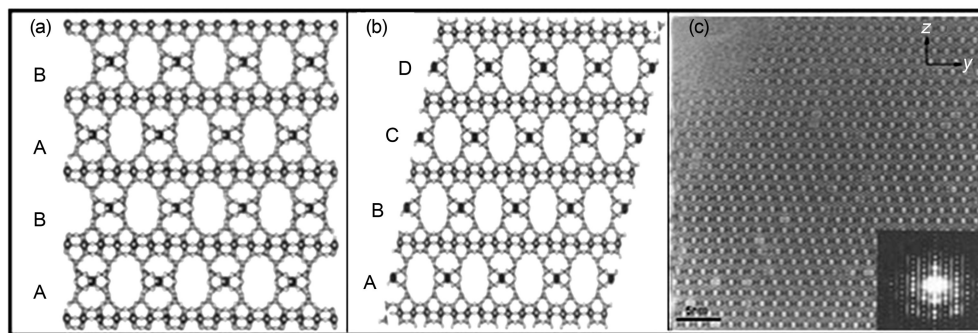


图5 两种晶型的结构模拟图及 ETS-10 的 HRTEM 图¹⁴

Fig.5 Structure models the structures of two end members and HRTEM image of ETS-10¹⁴

(a) polymorph A (ABAB stacking); (b) polymorph B (ABCD stacking); (c) HRTEM image of ETS-10.

The corresponding ED pattern is inserted at the bottom right of the figure.

对称发生层错变为中心对称, 从而在 EMT 的表面形成 FAU 晶相。之后这种 FAU 晶相充当了核中心, 并诱导了 FAU 晶体在 EMT 晶体表面外延生长, 最终得到 FAU@EMT 外延共晶分子筛。对比纯相 FAU 及 EMT 分子筛 XRD 表明(未给出), 所得外延共晶分子筛同时兼具 FAU 和 EMT 两种晶相特征峰, 且没有其他杂峰存在。SEM 图(图 6a)表明, 所得样品中 EMT 晶体完全被八面体 FAU 晶体包覆。测定该 FAU@EMT 外延共晶分子筛微孔体积表明, 所得样品高度结晶, 且两种晶体界面处孔道仍具有连通性。另外, FAU@EMT 共晶分子筛 HREM 及 SAED 图(图 6(b-d)), EMT 晶体确实被 FAU 包围生长, 且从放大的 HREM 图中可以清楚的看到在两种晶体的界面处明显存在两种晶相的交错生长, 并非简单的包覆生长, 其主要是由成分单元的层错引起的⁶⁵。这种由于晶相的交错生长而形成的外延共晶分子筛与下文将要提到的核壳结构共生分子筛在结构上形成了鲜明的对比。

2.2.2 CAN@SOD 外延共晶分子筛

外延共晶分子筛形成的原因除了像 FAU@EMT

外延共晶分子筛一样由于无限成分单元对称方式的改变而导致的之外, 另一个重要的原因是由于相近成分单元的错序排列引起的, 如 CAN@SOD 外延共晶分子筛。CAN 和 SOD 两种分子筛具有相似的六元环层状结构, 但层状结构的堆叠顺序存在差异, 其同属于 ABC-6 家族典型结构分子筛^{67,68}。CAN 是按照 ABAB 序列堆叠而成的分子筛, 而 SOD 则是按照 ABCABC 的序列堆叠而成(图 7)⁶⁹。

由于 CAN 和 SOD 两种分子筛的无限成分单元相近, 但其排列序列不同, Okubo 等¹⁵认为可以将这两种晶体如 FAU@EMT 外延共晶分子筛一样按照异质外延的方式连接在一起。在探索这种共晶分子筛合成的过程中发现, 若要成功使 CAN 外延生长在 SOD 表面, 首先要减少 CAN 的自成核现象, 其次要减少 SOD 的溶解现象。解决这些问题的关键是把握好加入 SOD 的时间。通过在不同晶化时间下将 SOD 前驱体加入到 CAN 的合成体系中的方法, 优化出 CAN@SOD 外延共晶分子筛的最佳合成条件为 298 K 下将 CAN 合成体系陈化 2 h, 358 K 下预晶化 18 h, 然后加入 SOD 前驱体, 并在

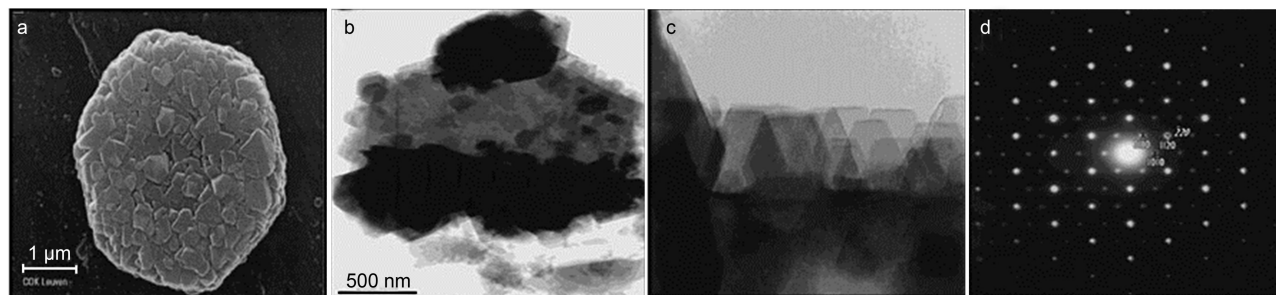


图6 FAU@EMT 外延共晶分子筛结构表征图⁶⁵

Fig.6 Structural characterization of the FAU-on-EMT overgrowth material⁶⁵

(a) SEM picture; (b) HREM image; (c) magnification of the edges of HREM image; (d) SAED pattern taken along the [0001] EMT zone axis

358 K下晶化48 h。SEM图表明,在SOD的界面处形成了规整的六角棱镜状纳米CAN晶体,且大小均匀,排列整齐。TEM及SAED图也表明CAN晶体稠密且有序的垂直生长在SOD晶体外表面,且界面处存在一定程度的重合。因此,由于两种晶体具有相近的成分单元,且在两种晶体界面处由于成分单元的错序排列同样可以得到结晶良好的外延共晶分子筛。

2.2.3 ETS-10@ETS-4 外延共晶分子筛

类似于硅铝分子筛的外延生长,两种钛硅分子筛同样可以通过外延生长形成外延共晶分子筛。在2.1.4节表明,ETS-10分子筛实际是一种由于端元成分单元在任意处堆叠的无序性引起错层而形成的多型共晶分子筛。Tsapatsis等²⁴经过研究发现,ETS-4与ETS-10在结构上具有很多相似性,均是由具有相近成分单元的端元通过层错形成的多型共晶微孔钛硅材料,而且这两种晶体同样可以通过外延生长的方式形成ETS-10@ETS-4外延共晶分子筛。

ETS-10@ETS-4外延共晶分子筛的合成过程与前面提到的外延共晶分子筛的相似。首先在一个非对称的多孔TiO₂底层上制备ETS-4前驱体,然后将该前驱体加入到制备ETS-10的混合凝胶中晶化一段时间,得到ETS-10@ETS-4外延共晶分子筛。该分子筛的XRD中同时具有ETS-10和ETS-4的特征峰,这说明所得产物中同时存在ETS-10与ETS-4两种晶相。SEM图表明,ETS-4前驱体的表面是较为疏松的,晶粒之间存在较大间隙。随着ETS-10分子筛在ETS-4前驱体上外延生长,将ETS-4表面覆盖的同时也将其间隙覆盖,表明这两种分子筛并非简单的包覆生长,界面处晶体的结构存在一定程度的重叠。

研究两种分子筛的结构发现,ETS-10的结构中沿着 a 、 b 轴方向形成的是十二元环直通孔道,沿着 c 轴方向形成的是十二元环非线性孔道。与它成分单元相近的ETS-4则由于层错的原因使其 c 轴方向的十二元环孔道遭到堵塞,从而使其物质运输受到限制^{70,71}。所以说在ETS-4表面外延生长ETS-10,将有利于提高ETS-4分子筛的扩散能力。

在磷铝分子筛中同样有外延共晶分子筛的存在。AlPO-18分子筛与SAPO-34分子筛具有相同的无限成分单元及相似的孔道尺寸(0.38 nm),所以张琳等⁷²将SAPO-34纳米晶直接加入到AlPO-18分子筛的合成凝胶中,晶化一段时间后得到两项界面处具有一定区域重叠的AlPO-18@SAPO-34外延共晶分子筛。

另外,Silicalite-1与ZSM-5分子筛具有完全相同的无限成分单元和晶体结构^{73,74},如果将ZSM-5前驱体直接加入到Silicalite-1生长体系中,Silicalite-1便可在ZSM-5晶体表面成核、生长,且与ZSM-5晶体表面存在一定区域的重叠,得到Silicalite-1@ZSM-5外延共晶分子筛^{16,75,76}。

因此,无论是硅铝分子筛、磷铝分子筛还是钛硅分子筛,只要两种分子筛晶体具有相同或相似的无限成分单元,均可能形成多型或外延共晶分子筛。同样,由于形成共晶分子筛的两种分子筛晶体必须具有相同或相似的无限成分单元,且共晶分子筛的结构通常较为复杂,这些都严重限制了该类微孔-微孔复合分子筛的合成和应用。

3 共生分子筛

与共晶分子筛不同,两种(或多种)分子筛形成复合体后并没有形成新的有序的晶体结构是共生分子筛一个重要的特点¹⁸。根据合成方法的不同,

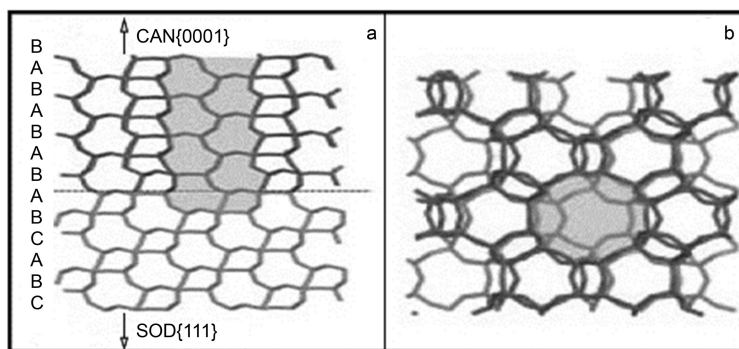


图7 CAN@SOD外延共晶分子筛的晶体结构模拟图(a)及复合图(b)¹⁵

Fig.7 A model of heteroepitaxial growth of cancrinite on sodalite (a) and a composite view (b)¹⁵

共生分子筛大致可以分为两类: (1) 多型(co-crystalline)共生分子筛: 主要通过调整合成凝胶组成, 使两种分子筛晶体在同一合成体系中共同交错生长, 两种晶体间依靠表面化学键力相互作用形成一种含有多种晶相组成的复合体, 如MCM-49&ZSM-35⁷⁷和BEA&MOR¹²等; (2) 核壳(core-shell)共生分子筛: 通过对一种分子筛晶体进行表面修饰, 使第二种分子筛晶体首先吸附于前者表面, 吸附的晶体作为第二种分子筛的晶核诱导其生长, 最终形成一种核壳结构的共生分子筛, 如MOR@MFI⁷⁸和BEA@MFI⁷⁹等。由于没有形成新的完整的晶体结构, 所以共生分子筛的XRD与机械混合样品并没有明显区别, 但二者从SEM、超极化氙核磁(^{129}Xe NMR)及傅里叶变换红外(FT-IR)光谱等表征技术仍可发现明显差异, 且二者在催化反应中也体现出不同的反应活性和产物选择性, 这点将在第4节作详细阐述。

3.1 多型共生分子筛

纯相分子筛的合成主要受到合成凝胶组成、性质以及晶化条件等方面的影响^{80,81}, 因此, 通过调整凝胶组成及晶化条件可以使两种(或多种)分子筛晶体在同一合成体系中共同生长、同时存在, 最终便可得到含有多种晶相组成的复合分子筛, 即多型共生分子筛。

3.1.1 MCM-49&ZSM-35 多型共生分子筛

MCM-49分子筛属于MWW构型, 其孔道结构与MCM-22分子筛几乎完全相同, 都具有两套独立的孔道结构, 即层内十元环正弦孔道($0.4\text{ nm} \times 0.59\text{ nm}$)及层间十二元环超笼($0.71\text{ nm} \times 0.71\text{ nm} \times 1.82\text{ nm}$)^{82,83}。ZSM-35分子筛则属于FER构型, 具有二维交叉孔道体系, 即分别沿[001]和[010]方向的十元环($0.54\text{ nm} \times 0.42\text{ nm}$)孔道和八元环($0.35\text{ nm} \times 0.48\text{ nm}$)孔道^{27,84}。由于二者具有相同的次级结构单元五元环, 因此二者在同一合成体系中很容易实现共生共存。

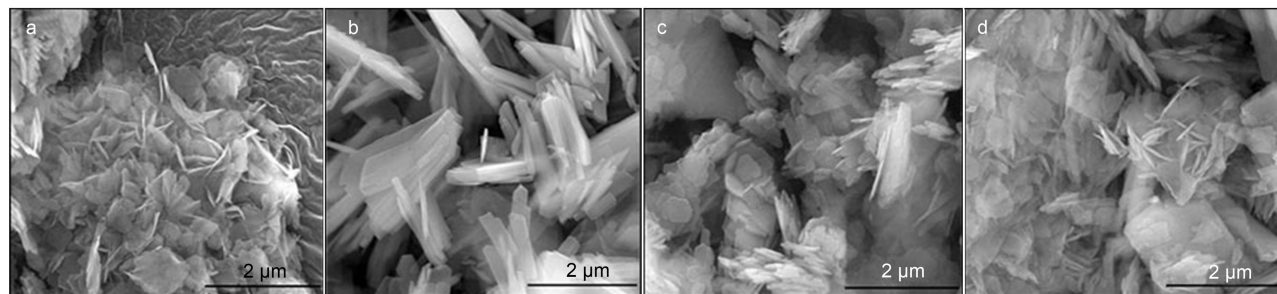
Xie等⁷⁷研究发现, 在含有六亚甲基亚胺(HMI)和环己胺(CHA)的混合胺体系中通过调整合成凝胶组成可以得到纯相MCM-49、ZSM-35以及晶相比比例不同的MCM-49&ZSM-35共生分子筛。而且, 在特定的合成体系下, 随着晶化时间的延长, 体系的晶相组成也在逐渐发生变化。先是产生MCM-49晶相, 48 h后开始出现ZSM-35晶相, 并且ZSM-35含量随着晶化时间逐渐提高, 得到不同晶

相比比例的MCM-49&ZSM-35共生分子筛, 88 h时产物变为纯相ZSM-35分子筛⁸⁵。MCM-49&ZSM-35共生分子筛的XRD中未出现峰的宽化和/或消失现象, 说明两种分子筛的共生并没有导致样品晶体结构的变化, 这一点与共晶分子筛形成了鲜明的对比。由于共生样品与机械混合样品的特征峰并无明显区别, 所以XRD不足以区分二者的差别¹⁸。SEM(图8)中MCM-49分子筛是直径小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的片状晶体, ZSM-35是长度在 $1.5\text{--}3.0\text{ }\mu\text{m}$ 之间的六面体, 而共生样品中两种晶体紧密生长, 与机械混合样品有略微差别⁷⁷。Liu等¹⁸提出采用一维和二维 HP^{129}Xe NMR方法研究MCM-49&ZSM-35共生分子筛的孔性质。研究表明, 在143 K时, 共生分子筛中归属于Xe吸附于ZSM-35中的高场信号与Xe吸附于MCM-49中的低场信号的化学位移的差值为34, 而对于机械混合样品, 二者的差值为65, 这就说明对于MCM-49&ZSM-35共生分子筛来说, 氙原子在MCM-49和ZSM-35晶相中的交换速度明显比机械混合样品快很多, 也就是说共生分子筛中MCM-49和ZSM-35两种分子筛晶体结合的更加紧密, 并由此进一步证明所得样品为MCM-49&ZSM-35共生分子筛而非两种晶体简单的机械混合。

3.1.2 BEA&MOR 多型共生分子筛

BEA和MOR是人类认识较早的沸石分子筛, 如前面所述, BEA分子筛结构具有无序性, 是一种典型的多型共晶分子筛, 其理想结构是一种三维十二元环交叉孔道分子筛, 其中直通孔道孔径为 $0.75\text{ nm} \times 0.57\text{ nm}$, 而二维正弦孔道的孔径为 $0.65\text{ nm} \times 0.56\text{ nm}$ 。MOR分子筛则是一种一维十二元环孔道分子筛, 孔径为 $0.69\text{ nm} \times 0.58\text{ nm}$ 。由于BEA和MOR分子筛都具有十二元环孔道, 且含有相同的次级结构单元, 而且研究表明, 四乙基铵(TEA)离子可以同时作为合成BEA和MOR的模板剂^{86,87}, 这使得二者的共生成为可能^{88,89}。另外, 由于二者具有优异的反应活性, 且在石油炼制和精细化工中应用广泛, 因此, BEA&MOR共生分子筛的研究不仅有望解决前者合成成本较高的问题, 而且可能提高后者的反应稳定性, 具有重要的研究和开发意义。

Qi等¹²使用四乙基铵-氟化物混合模板剂研究合成了BEA&MOR共生分子筛。通过XRD结果表明, 晶化初期首先形成BEA晶相, 随着反应进

图8 沸石分子筛样品的SEM图⁷⁷Fig.8 SEM images of zeolites⁷⁷

(a) H-MCM-49; (b) H-ZSM-35; (c) co-crystalline zeolite; (d) mechanical mixture

行, BEA 合成所需模板剂 TEA 物种逐渐转移到已形成的 BEA 分子筛中, 合成体系中游离的 TEA 物种逐渐减少, 以至于不能满足 BEA 分子筛的继续生长, 此时该体系则主要形成 MOR 晶相, 并逐渐形成 BEA&MOR 共生分子筛。研究共生样品与两种纯相分子筛及相组成相同的机械混合样品的 IR 谱图发现, 随着丝光沸石含量的增加, 523 cm^{-1} 处吸收带的强度逐渐减弱, 甚至消失。与机械混合样品不同的是, 共生样品中属于 T—O 弯曲振动的 459 cm^{-1} 附近的谱带不会随相组成的变化而变化, 而机械混合样品中该谱带随丝光沸石相的增加向低波数移动。同样的, 共生样品中归属于 T—O—T 面外对称伸缩振动的 792 cm^{-1} 附近谱带随着丝光沸石相的增加向高波数移动, 而机械混合样品中该谱带向低波数移动。由此可以确定合成产物为两相共生分子筛而非简单的机械混合样品⁹⁰。

3.1.3 其他多型共生分子筛

通过调整合成参数得到共生分子筛的例子还有很多。EU-1 是一种具有 EUO 拓扑结构的分子筛, 含有十元环直通孔道及与之垂直相连的十二元环侧袋结构⁹¹。本实验室在研究 EU-1 分子筛的合成过程中发现, 在溴化六甲双铵体系中, 高硅铝比 ($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) > 120$) EU-1 合成的同时伴随 ZSM-48 晶相的产生, 表明 EU-1 与 ZSM-48 具有相近的合成相区⁹²。随后对二者共生研究发现, 调变合成体系凝胶组成可以得到具有可控相比比例的 EU-1&ZSM-48 多型共生分子筛。该共生分子筛的 XRD 中除了 EU-1 和 ZSM-48 的特征峰外没有其他杂峰, 且不存在峰的宽化现象。通过比较共生分子筛与机械混合样品的 SEM 发现, 二者晶貌特征不同, 共生分子筛中 EU-1 与 ZSM-48 交错生长, 两者紧密结合, 而不同于机械混合样品随意混合。而且, 通过调变共生分子筛晶相比比例, 可以

实现两种单一分子筛结构和酸性的协同作用, 从而使得该共生分子筛具有更适宜的酸性质和孔道结构, 在石脑油催化裂解反应中体现出高反应活性和低碳烯烃选择性的特点⁹³。

此外, MCM-22&ZSM-35⁹⁴⁻⁹⁶、MZA&ZSM-5⁹⁷ 及 EU-1&ZSM-5⁹⁸ 等均是调整合成参数得到的多型共生分子筛。

除了两种硅铝分子筛的共生外, 硅铝分子筛与硅磷铝分子筛同样可以通过此方法实现共生共存。Zhang 等⁹⁹通过调整合成参数得到了 SAPO-11&Beta 多型共生分子筛, 研究表明, 该共生样品比机械混合样品具有更高的 B 酸密度和 B/L 酸比, 并且在 2-丁烯催化裂解反应中体现出更高的丙烯和乙烯选择性。Fan 等¹⁰⁰也报道合成了 SAPO-11&ZSM-5 多型共生分子筛。

因此, 不同于多型共晶分子筛, 多型共生分子筛可以摆脱无限成分单元的限制, 根据特定的反应类型和分子筛各自结构的特点设计合成, 在保留分子筛本身特点的情况下, 体现出不同于机械混合样品的独特的协同效应和反应特点, 具有重要的研究和应用价值。

3.2 核壳共生分子筛

与多型共生分子筛相比, 核壳共生分子筛的合成过程通常较为复杂, 如何解决核层和壳层分子筛晶体表面的不相容性是核壳共生分子筛合成的关键^{79,101}。另外, 分子筛最主要的特性之一在于其特殊的孔道择形性, 这一特性使得其在石油炼制方面得到广泛应用。但是, 在分子筛外表面存在有较多的无孔道限制的不具备择形性能的酸性位。由于这些酸性位的存在使得较多的分子筛更容易形成表面积炭, 堵塞孔道, 从而导致催化剂的快速失活。因此, 如果能够在一种分子筛外表面通过特殊的方法包裹另一种高硅或全硅的分子

筛壳, 不仅可以在不影响分子筛孔道扩散性能的同时实现对分子筛外表面酸性位的屏蔽, 而且还可将原有分子筛表面的亲水性变成亲油性, 大大降低分子筛表面的积炭行为。所以核壳共生分子筛的研究成为人们关注的热点¹⁰²。

3.2.1 MOR@MFI (Silicalite-1)核壳共生分子筛

Bouizi 等⁷⁸尝试将 Silicalite-1 包覆在丝光沸石表面以形成 MOR@MFI (Silicalite-1)核壳共生分子筛。研究表明, 采用传统水热法, 将丝光沸石晶粒直接加入到 Silicalite-1 的合成体系中并不能形成包覆完整的核壳结构样品, 这主要是因为丝光沸石与 Silicalite-1 不具有相同的无限成分单元, 所以 Silicalite-1 无法在丝光沸石表面外延生长。于是他们先将粒径较大的丝光晶体用质量分数(w)为 0.5%的聚铵阳离子溶液预处理, 使得丝光晶体表面带有正电荷, 然后将少量带负电荷的 Silicalite-1 吸附在预处理后的丝光沸石表面, 形成一种表面吸附有 Silicalite-1 晶粒的复合晶种, 然后将这种晶种加入到 Silicalite-1 的合成体系中, 最终形成包覆完整的核壳结构共生分子筛。

从 MOR@MFI 核壳共生分子筛 SEM 图(图9)可明显看出 Silicalite-1 完整包覆在丝光沸石表面, 且均匀生长, 表明附着在丝光沸石外表面的少量 Silicalite-1 晶粒成功起到了晶种的作用, 诱导了 Silicalite-1 的生长, 而且两种晶体存在明显相界面, 这与外延共晶分子筛形成鲜明对比。

3.2.2 BEA@MFI (Silicalite-1)核壳共生分子筛

采用类似的方法, Bouizi 等^{79,101,103}研究合成了 BEA@MFI (Silicalite-1)核壳共生分子筛。用聚铵阳离子试剂处理使 Beta 晶粒表面的负电性转为正电性, 通过静电作用在 Beta 晶粒表面吸附一层带负电荷的 Silicalite-1 纳米晶粒, 然后将表面吸附有

Silicalite-1 晶粒的 Beta 加入到 Silicalite-1 的合成母液中 200 °C 水热晶化, 得到 BEA@Silicalite-1 核壳共生分子筛。从合成结果来看, 吸附的 Silicalite-1 纳米晶种能够克服两种分子筛之间的化学不兼容性, 诱导壳的快速生长且保护核材料不被溶解。对该核壳共生分子筛进行研磨, 并采用 SEM 分析, 首先可以发现核壳两层晶体是不存在结构上的重叠的, 其次壳上的 Silicalite-1 与单独生长的 Silicalite-1 的大小是不同的, 前者明显小于后者, 这可能由于壳体上晶粒堆积密集, 所以在其生长过程中晶粒之间会发生位阻, 从而导致粒径减小, 但这也为提高扩散速率提供了条件。

正如文献¹⁰⁴报道, 分子筛既具有大小均匀的孔道结构, 又具有可以调节浓度和强度的酸性位, 是催化、分离过程不可缺少的材料。分子筛的分离能力主要取决于其孔口以及亲水与疏水性, 有些分子筛往往具有较高的分离能力但是吸附容量较小, 例如十元环高硅 ZSM-5 分子筛, 适合分离线性和支链的烷烃, 但由于相对较低的吸附容量导致储存能力较低¹⁰⁵。十二元环孔道体系往往具有较低的骨架密度, 较高吸附容量, 如 Beta 分子筛, 但是其分离能力较低。因此构建 BEA@Silicalite-1 核壳共生分子筛可以满足分离能力高且吸附容量大的需求。

3.2.3 其他核壳共生分子筛

由上述核壳共生分子筛的合成方法及表征可以发现, 其与外延共晶分子筛最大的区别就是核与壳在界面处是否存在一定程度的重叠。对于核壳共生分子筛来说, 因为形成核层和壳层的两种分子筛不具有相同或相似的无限成分单元, 会存在核层与壳层之间的化学不相容性以及核层晶体的水热稳定性等决定性因素¹⁰¹。将聚铵阳离子处理

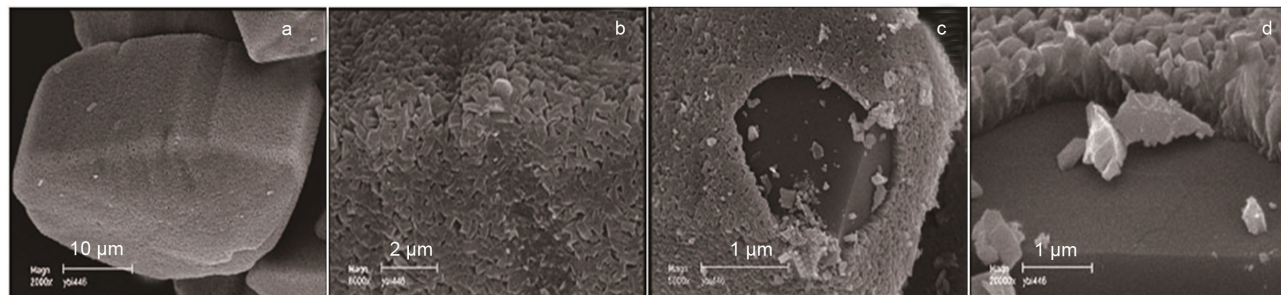


图9 MOR@MFI核壳共生分子筛的SEM图⁷⁸

Fig.9 SEM images of MOR@MFI core-shell co-existence zeolite⁷⁸

(a) MOR@Silicalite-1 core-shell material; (b) Silicalite-1 shell grown on the surface of MOR; (c) MOR@Silicalite-1 core-shell material where the integrity of the shell is interrupted after gentle grinding; (d) interrupted shell

且吸附壳层晶粒的晶种加入到壳层分子筛合成体系中时, 体系中明显同时存在核层晶体的逐渐溶解和壳层晶体的生长, 因此, 如果前者的溶解速率大于后者的生长速率, 那么也很难得到结晶良好且结构规整的核壳共生分子筛。

Bouizi 等¹⁰¹采用同样的聚铵阳离子预处理的方法详细研究了不同组合的核壳共生分子筛。研究表明, 核壳共生分子筛实际为单一核层和多晶壳层, 形成核壳共生分子筛的两种晶体仍然需要相容的骨架组成和部分重叠的晶化条件。但是, 核壳共生分子筛的合成方法和结构特征与外延共晶分子筛相比还具有较为明显的差别。

Zheng 等¹⁰⁶充分利用了核壳共生分子筛合成过程中核层晶体容易分解的特点, 选择将稳定性略低的 Beta 分子筛晶粒不作任何预处理直接加入到不含硅源的 Y 分子筛合成体系中, Beta 分子筛晶粒溶解的硅物种与合成体系中的铝源结合促进了壳层 Y 分子筛的生长。因此, Beta 分子筛晶粒不仅充当了核层, 而且作为壳层分子筛生长的硅源, 最终得到了 Beta@Y 核壳共生分子筛。

4 微孔-微孔复合分子筛的催化应用

对于任何微孔-微孔复合分子筛(共晶分子筛和共生分子筛), 不仅具有两种分子筛各自的反应特性, 而且能够调变分子筛的孔道性质和酸性质, 在催化反应中往往表现出独有的协同效应和反应性能。表 1 总结了典型微孔-微孔复合分子筛与其纯相和机械混合样品的催化反应性能。

对于共晶分子筛来说, 层错的存在会使其内部产生新的晶体结构, 从而对分子筛的催化反应性能产生一定影响^{25,112}。其中研究和应用最为广泛的为 MFI/MEL 多型共晶分子筛。中国科学院大连化学物理研究所对该多型共晶分子筛的应用做出了突出的贡献, 并成功用于工业化应用。他们发现 MFI/MEL 多型共晶分子筛在苯乙烯烷基化生成乙苯的反应中表现出优异的反应性能, 370 °C 下, 乙烯的转化率达到 98.8%, 且乙苯的选择性达到 91.5%³⁷。商业 MFI/MEL 多型共晶分子筛催化剂表现出优良的活性稳定性和可再生性能, 其单程寿命长达 180 d, 单程乙烯转化率在 95% 以上, 积炭量仅有 10% (w)^{113,114}。另外, MFI/MEL 多型共晶分子筛在甲醇转化制丙烯(MTP)反应中也表现出比纯

表 1 不同反应条件下微孔-微孔复合分子筛的催化性能

Table 1 Catalytic performance of micro-microporous composite zeolites on the different reaction conditions

Sample	Reaction	Reaction conditions			Main products		Ref.
		<i>T</i> /°C	<i>p</i> /MPa	WHSV/h ⁻¹	Yield or Selectivity	Value/%	
MFI/MEL	benzene alkylation	370	0.7	1.0	<i>S</i> (ethylbenzene)	91.5	37
MFI	methanol to propylene	450	—	—	<i>S</i> (propylene)	27.2	107
MFI/MEL						46.9	
Pt/TON	hydroisomerization of	320	8	1.0 (LHSV)	<i>Y</i> (<i>iso</i> -dodecane)	≈ 63.6	108
Pt/MTT	<i>n</i> -dodecane					≈ 56.3	
Pt/MTT/TON						68.3	
MCM-22	LPG aromatization	400	0.5	2.0	<i>S</i> (aromatics)	65.2	95
ZSM-35						67.7	
MCM-22&ZSM-35						24.5	
Beta	2-butylene cracking	490	0.1	1.0	<i>S</i> (propylene)	12.1% (w)	99
SAPO-11						21.4% (w)	
SAPO-11 + Beta						23.1% (w)	
SAPO-11&Beta						40.2% (w)	
ZSM-5 + SAPO-11	gasoline hydrougrading	370	2	2.0 (LHSV)	<i>Y</i> (<i>i</i> -paraffins)	40.2% (φ)	100
ZSM-5&SAPO-11						45.3% (φ)	
Y + Beta	VGO hydrocracking	385	15.7	1.5	<i>Y</i> (middle distillate)	50.1	109
Y&Beta						58.4	
ZSM-5	cracking of mixed C ₄	575	0.1	—	<i>Y</i> (C ₂ ⁺ + C ₃ ⁺)	33.3	110
ZSM-5&ZSM-57						40.9	
ZSM-5 + AlPO ₄ -5	heavy oil cracking	500	—	184	<i>Y</i> (C ₂ ⁺ - C ₅ ⁺)	66.1	111
ZSM-5@AlPO ₄ -5						70.7	

“≈” stands for the values estimated from the curves, “A + B” stands for the mechanical mixed samples of A and B. WHSV: weight hourly space velocity

相 MFI 分子筛更高的丙烯选择性^{107,115}。Conte 等¹⁰⁷发现, 当 MFI/MEL 多型共晶分子筛中 MEL 含量为 47% 时, 其丙烯选择性较纯相 MFI 提高 5 个百分点, 而且随着 MEL 含量增加, 其丙烯选择性将进一步提高(提高 13 个百分点)。研究表明, 共晶分子筛上丙烯选择性的增加主要是由于共晶分子筛中 MEL 结构的引入降低了 MFI 孔道交叉处的空间大小, 限制了碳正离子中间体的重排, 抑制了 MTP 反应过程中支链产物的生成。Li 等¹¹⁵研究表明, 磷改性 MFI/MEL 多型共晶分子筛可以有效降低样品 B 酸位和酸强度, 在 400 °C 时, 磷改性 MFI/MEL 多型共晶分子筛上丙烯/乙烯比为相同磷改性 MFI 样品的两倍, 达 8.0。而且, MFI/MEL 多型共晶分子筛在正癸烷催化裂解³³及正己烯芳构化¹¹⁶等反应中均表现出优异的反应性能。

Beta 分子筛在石油化工行业中应用较为广泛, 具有独特的三维十二元环孔道结构和酸性质, 在芳烃烷基化、酰基化和歧化反应以及烷烃烷基化、裂解和异构化反应中均体现出良好的反应性能, 而且其在苯与丙烯烷基化反应生产异丙基苯反应中已经实现了工业化应用¹¹⁷⁻¹²³。Perego 等¹²⁴对比研究 Beta、ZSM-12、Y、mordenite 和 ERB-1 等在苯与丙烯液相烷基化反应性能发现, Beta 分子筛在该反应中表现出最为优异的反应性能, 产物具有最高的异丙基苯收率和最低的丙烯聚合物收率, 而且产物中更高的间/对二异丙基苯比和较低的邻二异丙基苯含量也表明该分子筛具有较高的异构化和烷基化能力。另外, 在 2.1.4 节我们提到, Beta 分子筛是一种高度无序的多型共晶分子筛, 其主要由多型体 A、B、C 共晶所得。Newsam 等⁵¹利用 DIFFaX 粉末模拟的方法, 确定了 Beta 分子筛多型体 A : B = 44 : 56, 在工业上被广泛应用的 Beta 分子筛实际为该类多型共晶分子筛。但是, 考虑到多型体 A 具有明显的手性特征, A 型体过量的 Beta 分子筛被认为是一类手性结构明显的沸石分子筛。Tong 等¹²⁵分别采用 1-苯基环己烯和 β -甲基环乙烯的环氧化反应研究 Ti-Beta 分子筛的不对称催化反应性质, 研究表明, A 型体过量的 Beta 分子筛对该反应过程中顺、反两对对映体均具有较高的手性选择性, 在 1-苯基环己烯环氧化反应中, A 型体过量 Ti-Beta 分子筛比普通 Ti-Beta 分子筛对顺式环氧化物对映体过量(ee)值超出 10%, 达到 11.40%。因此, A 型体过量的 Beta 分子筛有

望在手性催化和手性吸附分离等方面具有广泛应用。

另一种应用较为广泛的多型共晶分子筛为 MTT/TON 多型共晶分子筛。Chi 等¹⁰⁸研究了负载 Pt 后 MTT/TON 多型共晶分子筛与纯相样品的加氢异构化反应性能。研究表明, 与纯相分子筛相比, 该共晶分子筛具有最低的酸量和相对较弱的酸性质, 在长链烷烃(正十二烷)的异构化反应中有效降低了裂解等副反应的发生, 表现出最高的异构烷烃产物选择性, 而且产物多为单支链异构体。320 °C 时, 负载 Pt 后的 MTT/TON 多型共晶分子筛上异十二烷烃收率达到最高, 为 68.3%。因此, 多型共晶分子筛的合成可以有效改变分子筛的酸性质, 从而体现出优异的催化反应性能。

二甲苯异构化反应是一种典型的酸催化反应, 常常用做模型反应用来表征固体酸催化剂的孔道性质和酸性质¹²⁶。将 FAU/EMT 多型共晶分子筛用于间二甲苯异构化反应中发现, 与对应的纯相分子筛相比, 该共晶分子筛间二甲苯异构化反应产生的对二甲苯/邻二甲苯比值较大, 并且生成了三甲基苯和甲苯等歧化反应产物。12% FAU/88% EMT 多型共晶分子筛上 1,2,4-三甲基苯的收率与对二甲苯和邻二甲苯收率相当, 而当共晶分子筛中 FAU 含量增加至 50% 时, 其产物中 1,2,4-三甲基苯的含量比对二甲苯和邻二甲苯略高。由于歧化反应需要形成体大的过渡态分子, FAU/EMT 共晶分子筛产物中歧化反应产物的出现也表明该共晶分子筛比纯相分子筛具有更大尺寸的腔或孔道结构, 而且随着共晶分子筛中两种晶相比比例的变化, 其孔道结构也会发生变化, 正是由于这种拓扑结构的改变导致该共晶分子筛具有更好的酸催化性能⁴²。因此, 多型共晶分子筛的合成也可以在一定程度上调变分子筛孔道结构, 进而影响其催化反应性能。

对于共生分子筛来说, 两种分子筛在晶化过程中偏离了单相晶化的相区, 在一定程度上引起了分子筛骨架组成、孔道结构及酸性质的改变, 进而对分子筛的催化及分离等性能产生重要影响^{127,128}。而且, 与共晶分子筛相比, 共生分子筛的构建较为简便, 因此其应用也更为广泛。

MCM-22&ZSM-35 是一种典型的多型共生分子筛, Niu 等⁹⁵采用水热法得到了不同晶相比比例的该共生分子筛, 而且其结构性质和酸性质都与机

械混合样品有较大区别, ZSM-35 含量为 55% (w) 的共生分子筛 BET 表面积比相同含量的机械混合样品高出 $72.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ($405.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ vs $333.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。研究其 LPG 芳构化反应性能发现, MCM-22 分子筛表现出相对较高的芳烃选择性(64.25%), 而 ZSM-35 上芳烃选择性只有 24.58%。随着共生分子筛中 ZSM-35 含量的增加, 产物芳烃的选择性逐渐降低, 但是, 当 ZSM-35 含量为 20% 时, 该共生分子筛体现出比 MCM-22 更高的芳烃选择性(67.76% (w) vs 65.24% (w)), 这主要是由共生分子筛中两种晶相的协同作用造成的。

陈洪林等¹²⁹研究了 ZSM-5&Y 多型共生分子筛及其机械混合样品在大庆减压蜡油的催化裂化中的应用。研究表明, 与相同相含量的机械混合样品相比, 该共生分子筛具有更高的柴油收率和低碳烯烃收率, 更低的汽油收率和蜡油转化率。一方面是由于共生分子筛中 ZSM-5 相孔径较小, 限制了支链烃类、柴油及大分子馏分进入 Y 分子筛孔道进行裂化; 另一方面共生分子筛中 ZSM-5 与 Y 形成聚集体结构, 使两相间的距离较机械混合分子筛大大缩小, 孔径更加曲折, 从而更有利于体积小的汽油分子充分裂化, 限制了大分子原料向分子筛晶体内部扩散, 进而使得汽油产率降低, LPG 产率和烯烃收率增加。而且, 该作者还研究了水热脱铝下 ZSM-5&Y 多型共生分子筛的物化性能及反应性能, 在相同的水热处理条件下, 该共生样品仍能体现出比机械混合样品更高的催化裂化反应性能¹³⁰。

在 3.1.3 节提到, 除了两种硅铝分子筛, 硅铝分子筛与硅磷铝分子筛以及硅铝分子筛与磷铝分子筛都同样可以实现共生。Zhang 等⁹⁹通过水热法设计合成了 SAPO-11&Beta 多型共生分子筛。不同于纯相和机械混合样品, 该多型共生分子筛在 895 和 942 cm^{-1} 处出现新的红外振动峰, 而且相对于机械混合样品, 共生分子筛的红外振动峰同样发生了一定程度的偏移, 这些现象都表明, 构成该共生分子筛的两种晶相(SAPO-11 和 Beta)的骨架结构发生化学键的连接, 而且形成了新的骨架缺陷位。³¹P MAS NMR 谱图发现, 该共生样品在 -18.2 出现新的信号峰, 表明共生分子筛存在新的磷配位环境 $\text{P}(\text{AlO}_4)_n$ ($n < 4$)。这种新的缺陷位和磷配位环境的出现直接导致了 SAPO-11&Beta 多型共生分子筛表现出较机械混合样品更高的 B 酸密度和 B/L

酸比, 而且在 2-丁烯裂解反应中, 该共生分子筛上丙烯选择性达到 40.2%, 分别比相同反应条件下的 Beta、SAPO-11 以及机械混合样品高 18.8%、28.1% 和 17.1%。因此, 共生分子筛的构建同样可以有效地调变分子筛的酸性质和催化性能。

另外, 在重油的催化裂化反应中, 由于 ZSM-5 分子筛孔径较小, 重油中的大分子很难扩散进入到 ZSM-5 分子筛孔道中, 造成重油转化率较低。张哲和宗保宁¹³¹通过将 ZSM-5 晶种加入到 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 合成体系中, 成功得到了 ZSM-5@ $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 核壳共生分子筛。红外谱图表明, 该核壳共生分子筛在 732 cm^{-1} 处出现新的振动峰, 该峰归属于 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 与 ZSM-5 共生后, $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 磷(铝)氧键的对称伸缩振动发生变化产生的。³¹P MAS NMR 谱图也表明, 该核壳共生分子筛在 $\delta = 18.66$ 处出现新的信号峰, 归属于 PAL_n ($n < 4$) 的信号峰, 这些结果均表明, 该核壳共生分子筛与简单机械混合样品存在结构上的明显差别。另外, 由于 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛具有弱酸性, 因此该核壳共生分子筛充分利用了壳层分子筛弱酸性的特点, 使得重油中长链分子在壳层首先发生裂化, 裂化产物进一步进入核层分子筛中进一步反应, 因此提高了重油的转化率。研究表明, 在重油催化裂化反应中, 该核壳共生分子筛比机械混合样品体现出更高的原油转化率和低碳烯烃及汽、柴油收率。

综上所述, 无论是共晶分子筛还是共生分子筛, 微孔-微孔复合分子筛的构建可在一定程度上对分子筛材料的孔道性质和酸性质产生调变, 并在众多反应中均表现出比纯相及机械混合样品更高的催化反应性能, 由于其独特的结构特性和明显的协同效应, 使得微孔-微孔复合分子筛具有更好的研究价值和应用前景。

5 结论与展望

共晶分子筛与共生分子筛是两种不同复合模式的微孔-微孔复合分子筛。二者的形成过程与结构特征具有相似而又有不同, 但经过由两种单相的晶体复合以后其微结构性能同样会发生不同程度的变化。正是由于复合结构分子筛具有独特的晶体结构或孔道结构使其在催化反应过程中表现出独有的两相协同效应、界面效应, 从而发挥出特殊的反应性能, 在吸附、分离及催化等领域具有潜在的应用前景。

共晶分子筛及共生分子筛的合成及表征应用有了很大的进展, 针对不同的应用目标设计制备结晶良好、适宜酸性质的微孔-微孔复合分子筛, 发挥其微结构的特殊作用仍是当前研究的重点。一方面, 微孔-微孔复合分子筛的合成目前多采用单一模板剂法、双模板剂法以及晶种辅助模板剂法等, 其合成的难点仍在于如何更好地控制相的种类、相组成比例和界面微结构, 更好地体现复合分子筛在合成过程中带来的分子筛的微结构的畸变及催化效应。微孔-微孔复合分子筛合成的关键在于对前驱体的优化、模板剂结构的调整以克服模板剂之间相互影响以及设计优化合成组成和晶化条件等, 更好地了解 and 认识复合分子筛的合成规律, 开发新的合成路线实现对复合分子筛相种类和相比比例的可控合成将会大大拓宽复合分子筛的应用领域。另一方面, 结合 XRD、SEM、TEM、IR、NMR 等表征手段对共晶分子筛及共生分子筛进行结构和组成的表征, 但如何从分子及介观层次分析复合分子筛的结构以及合成机理还有望进一步研究, 尤其是共生分子筛结构确定, 需要借助 SEM 研究其晶体生长过程及形貌的变化, 借助 IR 谱图中谱带偏移的程度研究界面微结构和组成的变化, 借助 ^{129}Xe NMR 中 Xe 原子的交换速度等方法进行孔结构的表征, 借助自动电子衍射层析成像(ADT)和旋转电子衍射(RED)等三维电子衍射技术解析复合分子筛的结构畸变, 同时发展先进小角 X 射线散射技术(SAXS)^[13]对复合分子筛形成的多级结构特征进行表征都将会大大推动复合分子筛的开发和利用。

在此基础上, 有针对性地设计和构建具有特定组成和晶相比比例的复合分子筛, 不仅可以有效的发挥每种分子筛独有的催化反应特性, 还能充分体现复合过程引起的分子筛孔道性质和酸性质的变化, 有望进一步提高目前石油化工领域中纯相分子筛催化剂对目的产物的选择性, 增加纯相分子筛催化剂的活性稳定性, 因此具有重要的研究价值和应用价值。

References

- (1) Corma, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559. doi: 10.1021/cr00035a006
- (2) Davis, R. J. *J. Catal.* **2003**, *216*, 396. doi: 10.1016/S0021-9517(02)00034-9
- (3) Corma, A. *J. Catal.* **2003**, *216*, 298. doi: 10.1016/S0021-9517(02)00132-X
- (4) Xu, R. R.; Pang, W. Q.; Yu, J. H.; Huo, Q. S.; Chen, J. S. *Zeolite Molecular Sieves and Porous Materials*; Science Press: Beijing, 2004. [徐如人, 庞文琴, 于吉红, 霍启升, 陈接胜. 分子筛与多孔材料化学. 北京: 科学出版社, 2004.]
- (5) Burton, A. W.; Zones, S. I.; Rea, T.; Chan, I. Y. *Microporous Mesoporous Mat.* **2010**, *132*, 54. doi: 10.1016/j.micromeso.2009.10.023
- (6) Fan, F.; Ling, F. X.; Wang, S. J.; Zhang, H. C.; Chen, X. G.; Yang, C. Y. Synthesis Method of the Composite Molecular Sieves of SAPO-34 and EU-1. CN Patent 10 459 1221.A, 2015-05-06. [范峰, 凌凤香, 王少军, 张会成, 陈晓刚, 杨春雁. 一种 SAPO-34 和 EU-1 复合分子筛及其合成方法: 中国, CN10 459 1221.A[P]. 2015-05-06.]
- (7) Zhang, X. F.; Xing, A. H.; Feng, Q. Y.; Shi, Y. L. Synthesis Method of the Composite Molecular Sieves of SAPO-5 and SAPO-34. CN Patent 10 482 8842.A, 2015-08-12. [张新锋, 邢爱华, 冯琦瑶, 石玉林. 一种 SAPO-5 和 SAPO-34 共生的复合分子筛的制备方法: 中国, CN10 482 8842.A[P]. 2015-08-12.]
- (8) Deng, G. J.; Zhang, Y.; Zhao, Y.; Dong, Z. Y.; Li, Z.; Jiao, L. P.; Niu, Z. M.; Jiao, F. R.; C, L. Synthesis Method of the Composite Molecular Sieves of H β and HMC-49. CN Patent 10 246 4328.A, 2012-05-23. [邓广金, 张钰, 赵胤, 董肇勇, 李正, 焦立平, 牛志蒙, 焦凤茹, 崔龙. 一种 H β /HMC-49 复合分子筛的制备方法: 中国, CN10 246 4328.A[P]. 2012-05-23.]
- (9) Chen, H.; Shen, B.; Pan, H. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 726. doi: 10.1246/cl.2003.726
- (10) Zhu, N.; Wang, Y.; Cheng, D. G.; Chen, F. Q.; Zhan, X. *Appl. Catal., A* **2009**, *362*, 26. doi: 10.1016/j.apcata.2009.04.013
- (11) Zheng, J.; Yi, Y.; Wang, W.; Guo, K.; Ma, J.; Li, R. *Microporous Mesoporous Mat.* **2013**, *171*, 44. doi: 10.1016/j.micromeso.2012.12.041
- (12) Qi, X.; Kong, D.; Yuan, X.; Xu, Z.; Wang, Y.; Zheng, J.; Xie, Z. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 5626. doi: 10.1007/s10853-008-2721-z
- (13) Mihailova, B.; Valtchev, V.; Mintova, S.; Faust, A. C.; Petkov, N.; Bein, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 2756. doi: 10.1039/b503150h
- (14) Terasaki, O.; Ohsuna, T. *Catal. Today* **1995**, *23*, 201. doi: 10.1016/0920-5861(94)00164-W
- (15) Okubo, T.; Wakihara, T.; Plévert, J.; Nair, S.; Tsapatsis, M.; Ogawa, Y.; Komiyama, H.; Yoshimura, M.; Davis, M. E. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2001**, *40*, 1069.
- (16) Ghorbanpour, A.; Gumidyala, A.; Grabow, L. C.; Crossley, S. P.; Rimer, J. D. *ACS Nano* **2015**, *9*, 4006. doi: 10.1021/acsnano.5b01308
- (17) Rao, C. N. R.; Thomas, J. M. *Accounts Chem. Res.* **1985**, *18*, 113. doi: 10.1021/ar00112a003
- (18) Liu, Y.; Zhang, W.; Xie, S.; Xu, L.; Han, X.; Bao, X. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 1226. doi: 10.1021/jp077396m
- (19) Jablonski, G. A.; Sand, L. B.; Gard, J. A. *Zeolites* **1986**, *6*, 396. doi: 10.1016/0144-2449(86)90069-2
- (20) Belandria, L. N.; González, C. S.; Aguirre, F.; Sosa, E.; Uzcátegui, A.; González, G.; Brito, J.; González-Cortés, S. L.;

- Imbert, F. E. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *281*, 164. doi: 10.1016/j.molcata.2007.09.011
- (21) Zones, S. I. Zeolite SSZ-33. US Patent 4 963 337, 1990-10-16.
- (22) Higgins, J. B.; LaPierre, R. B.; Schlenker, J. L.; Rohrman, A. C.; Wood, J. D.; Kerr, G. T.; Rohrbaugh, W. J. *Zeolites* **1988**, *8*, 446. doi: 10.1016/S0144-2449(88)80219-7
- (23) Treacy, M. M. J.; Vaughan, D. E. W.; Strohmaier, K. G.; Newsam, J. M. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1996**, *452*, 813. doi: 10.1098/rspa.1996.0041
- (24) Jeong, H. K.; Krohn, J.; Sujaoti, K.; Tsapatsis, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12966. doi: 10.1021/ja020947w
- (25) González, G.; Stracke, W.; Lopez, Z.; Keller, U.; Ricker, A.; Reichelt, R. *Microsc. Microanal.* **2004**, *10*, 224.
- (26) Willhammar, T.; Zou, X. Z. *Kristallogr.* **2013**, *228*, 11.
- (27) Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier: Amsterdam, 2001, 178.
- (28) Ohsuna, T.; Terasaki, O.; Nakagawa, Y.; Zones, S. I.; Hiraga, K. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9881. doi: 10.1021/jp971448y
- (29) Kokotailo, G. T.; Chu, P.; Lawton, S. L.; Meier, W. M. *Nature* **1978**, *275*, 119. doi: 10.1038/275119a0
- (30) Stucky, G. D.; Dwyer, F. G. *Intrazeolite Chemistry*, ACS Symposium Series: American Chemical Society, Washington, DC, **1983**, *218*, 181. doi: 10.1021/symposium
- (31) Kokotailo, G. T.; Woodbury, N. J. Crystalline Zeolite Product Constituting ZSM-5/ZSM-11 Intermediates. US Patent 4 229 424, 1980-10-21.
- (32) Thomas, J. M.; Millward, G. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1380.
- (33) Francesconi, M. S.; López, Z. E.; Uzcátegui, D.; González, G.; Hernández, J. C.; Uzcátegui, A.; Loaiza, A.; Imbert, F. E. *Catal. Today* **2005**, *107–108*, 809.
- (34) Kirschhock, C. E. A.; Ravishankar, R.; Looveren, L. V.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4972. doi: 10.1021/jp990298j
- (35) Yu, Q.; Li, C.; Tang, X.; Yi, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 2120. doi: 10.1021/ie505003g
- (36) Zhang, L.; Liu, S.; Xie, S.; Xu, L. *Microporous Mesoporous Mat.* **2012**, *147*, 117. doi: 10.1016/j.micromeso.2011.05.033
- (37) Wang, Q. X.; Zhang, S. R.; Cai, G. Y.; Li, F.; Xu, L. Y.; Huang, Z. X.; Li, Y. Y. Rare Earth- ZSM- 5/ZSM-11 Cocrystalline Zeolite. US Patent 5 869 021, 1999-02-09.
- (38) Wang, B.; Tian, Z.; Li, P.; Wang, L.; Xu, Y.; Qu, W.; Ma, H.; Xu, Z.; Lin, L. *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44*, 2258. doi: 10.1016/j.materresbull.2009.07.017
- (39) Marler, B.; Deroche, C.; Gies, H.; Fyfe, C. A.; Grondy, H.; Kokotailo, G. T.; Feng, Y.; Ernst, S.; Weitkamp, J.; Cox, D. E. *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 636. doi: 10.1107/S0021889893002006
- (40) Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th ed.; Elsevier Science: Amsterdam, 2007; p334.
- (41) Zones, S.; Burton, A. W.; Zeolite SSZ-54 Composition of Matter and Synthesis Thereof. US Patent 6 676 923.B1, 2004-01-13.
- (42) González, G.; González, C. S.; Stracke, W.; Reichelt, R.; García, L. *Microporous Mesoporous Mat.* **2007**, *101*, 30. doi: 10.1016/j.micromeso.2006.11.008
- (43) Smith, R. L.; Sławiński, W. A.; Lind, A.; Wragg, D. S.; Cavka, J. H.; Arstad, B.; Fjellvåg, H.; Attfield, M. P.; Akporiaye, D.; Anderson, M. W. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4205. doi: 10.1021/cm504284x
- (44) Zanardi, S.; Millini, R.; Frigerio, F.; Belloni, A.; Cruciani, G.; Bellussi, G.; Carati, A.; Rizzo, C.; Montanari, E. *Microporous Mesoporous Mat.* **2011**, *143*, 6. doi: 10.1016/j.micromeso.2011.01.025
- (45) Marler, B.; Daniels, P.; Sañé i Muné, J. *Microporous Mesoporous Mat.* **2003**, *64*, 185. doi: 10.1016/S1387-1811(03)00466-9
- (46) Lobo, R. F.; Pan, M.; Chan, I.; Medrud, R. C.; Zones, S. I.; Crozier, P. A.; Davis, M. E. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12040.
- (47) Pan, R. L.; Fan, W. B.; Li, Y. P.; Li, X. F.; Li, S.; Dou, T. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 2893. [潘瑞丽, 樊卫斌, 李玉平, 李晓峰, 李莎, 窦涛. 物理化学学报, **2011**, *27*, 2893.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20112893
- (48) Lobo, R. F.; Zones, S. I.; Davis, M. E. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 461. doi: 10.1016/S0167-2991(08)64146-4
- (49) Sławiński, W. A.; Wragg, D. S.; Akporiaye, D.; Fjellvåg, H. *Microporous Mesoporous Mat.* **2014**, *195*, 311. doi: 10.1016/j.micromeso.2014.04.024
- (50) Wadlinger, R. L.; Oneonta, Y. N.; Kerr, G. T.; Township, L.; County, M.; Rosinski, E. J.; Almonesson, N. J. Catalytic Composition of a Crystalline Zeolite. US Patent 6 3 308 069, 1967-03-07.
- (51) Newsam, J. M.; Treacy, M. M. J.; Koetsier, W. T.; Gruyter, C. B. D. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1988**, *420*, 375. doi: 10.1098/rspa.1988.0131
- (52) Corma, A.; Moliner, M.; Cantín, Á.; Diaz-Cabañas, M. J.; Jordá, J. L.; Zhang, D.; Sun, J.; Jansson, K.; Hovmöller, S.; Zou, X. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3218. doi: 10.1021/cm8002244
- (53) Burton, A. W.; Elomari, S.; Chan, I.; Pradhan, A.; Kibby, C. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20266. doi: 10.1021/jp052438x
- (54) Corma, A.; Navarro, M. A. T.; Rey, F.; Valencia, S. *Chem. Commun.* **2001**, 1720.
- (55) Yu, Z. B.; Han, Y.; Zhao, L.; Huang, S.; Zheng, Q. Y.; Lin, S.; Córdova, A.; Zou, X.; Sun, J. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3701.
- (56) Sun, J.; Bonneau, C.; Cantin, A.; Corma, A.; Diaz-Cabanias, M. J.; Moliner, M.; Zhang, D.; Li, M.; Zou, X. *Nature* **2009**, *458*, 1154. doi: 10.1038/nature07957
- (57) Moliner, M.; Willhammar, T.; Wan, W.; González, J.; Rey, F.; Jordá, J. L.; Zou, X.; Corma, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6473. doi: 10.1021/ja301082n K'sp
- (58) Willhammar, T.; Sun, J.; Wan, W.; Oleynikov, P.; Zhang, D.;

- Zou, X.; Moliner, M.; Gonzalez, J.; Martínez, C.; Rey, F.; Corma, A. *Nat. Chem* **2012**, *4*, 188. doi: 10.1038/nchem.1253
- (59) Kuznicki, S. M.; Easton, P. Large-pored Crystalline Titanium Molecular Sieve Zeolites. US Patent 4 853 202, 1989-08-01.
- (60) Lobo, R. F.; van Koningsveld, H. J. *Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13222. doi: 10.1021/ja020569v
- (61) Schlenker, J. L.; Rohrbaugh, W. J.; Chu, P.; Valyocsik, E. W.; Kokotailo, G. T. *Zeolites* **1985**, *5*, 355. doi: 10.1016/0144-2449(85)90124-1
- (62) Lobo, R. F.; Tsapatsis, M.; Freyhardt, C. C.; Chan, I.; Chen, C. Y.; Zones, S. I.; Davis, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3732. doi: 10.1021/ja963925g
- (63) Van Koningsveld, H.; Lobo, R. F. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10983. doi: 10.1021/jp027341e
- (64) Lobo, R. F.; Tsapatsis, M.; Freyhardt, C. C.; Khodabandeh, S.; Wagner, P.; Chen, C. Y.; Balkus, K. J.; Zones, S. I.; Davis, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8474. doi: 10.1021/ja9708528
- (65) Feijen, E. J. P.; De Vadder, K.; Bosschaerts, M. H.; Lievens, J. L.; Martens, J. A.; Grobet, P. J.; Jacobs, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2950. doi: 10.1021/ja00086a027
- (66) Goossens, A. M.; Wouters, B. H.; Buschmann, V.; Martens, J. A. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 561.
- (67) Jarchow, O. Z. *Kristallogr* **1965**, *122*, 407. doi: 10.1524/zkri.1965.122.5-6.407
- (68) Pauling, L. Z. *Kristallogr.* **1930**, *74*, 213.
- (69) B, R. M. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. Academic Press: London, 1982.
- (70) Nair, S.; Jeong, H. K.; Chandrasekaran, A.; Braunbarth, C. M.; Tsapatsis, M.; Kuznicki, S. M. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4247. doi: 10.1021/cm0103803
- (71) Braunbarth, C.; Hillhouse, H. W.; Nair, S.; Tsapatsis, M.; Burton, A.; Lobo, R. F.; Jacubinas, R. M.; Kuznicki, S. M. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1857. doi: 10.1021/cm9907211
- (72) Zhang, L.; Tian, P.; Su, X.; Fan, D.; Wang, D. H.; Liu, Z. M. *Chin. J. Catal.* **2012**, *33*, 1724. [张琳, 田鹏, 苏雄, 樊栋, 王德花, 刘中民. 催化学报, **2012**, *33*, 1724.]
- (73) Dai, C.; Zhang, A.; Li, L.; Hou, K.; Ding, F.; Li, J.; Mu, D.; Song, C.; Liu, M.; Guo, X. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4197.
- (74) Lupulescu, A. I.; Rimer, J. D. *Science* **2014**, *344*, 729. doi: 10.1126/science.1250984
- (75) Gora, L.; Sulikowski, B.; Serwicka, E. M. *Appl. Catal. A* **2007**, *325*, 316. doi: 10.1016/j.apcata.2007.02.047
- (76) Kong, D. J.; Liu, Z. C.; Fang, D. Y. *Chin. J. Catal.* **2009**, *30*, 885. [孔德金, 刘志成, 房鼎业. 催化学报, **2009**, *30*, 885.]
- (77) Xie, S.; Liu, S.; Liu, Y.; Li, X.; Zhang, W.; Xu, L. *Microporous Mesoporous Mat.* **2009**, *121*, 166. doi: 10.1016/j.micromeso.2009.01.027
- (78) Bouizi, Y.; Rouleau, L.; Valtchev, V. P. *Microporous Mesoporous Mat.* **2006**, *91*, 70. doi: 10.1016/j.micromeso.2005.11.016
- (79) Bouizi, Y.; Diaz, I.; Rouleau, L.; Valtchev, V. P. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1955.
- (80) Cundy, C. S.; Cox, P. A. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663. doi: 10.1021/cr020060i
- (81) Itani, L.; Liu, Y.; Zhang, W.; Bozhilov, K. N.; Delmotte, L.; Valtchev, V. J. *Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10127. doi: 10.1021/ja902088f
- (82) Leonowicz, M. E.; Lawton, J. A.; Lawton, S. L.; Rubin, M. K. *Science* **1994**, *264*, 1910. doi: 10.1126/science.264.5167.1910
- (83) Lawton, S. L.; Fung, A. S.; Kennedy, G. J.; Alemany, L. B.; Chang, C. D.; Hatzikos, G. H.; Lissy, D. N.; Rubin, M. K.; Timken, H. K. C.; Steuernagel, S.; Woessner, D. E. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3788.
- (84) Borade, R. B.; Clearfield, A. *Zeolites* **1994**, *14*, 458. doi: 10.1016/0144-2449(94)90172-4
- (85) Xie, S. J.; Liu, K. F.; Liu, S. L.; Liu, Y.; Zhang, W. P.; Xu, L. Y. *Chin. J. Catal.* **2010**, *31*, 1071. [谢素娟, 刘克峰, 刘盛林, 刘勇, 张维萍, 徐龙伢. 催化学报, **2010**, *31*, 1071.]
- (86) Lee, Y. J.; Kim, S. D.; Byun, S. C.; Park, J. W.; Jeong, Y. J.; Kwon, Y. J.; Song, H. O.; Kim, W. J. *J. Cryst. Growth* **2006**, *297*, 138.
- (87) Selvam, T.; Schwieger, W. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, *142*, 407. doi: 10.1016/S0167-2991(02)80055-6
- (88) de Ruiter, R.; Famine, K.; Kentgens, A. P. M.; Jansen, J. C.; van Bekkum, H. *Zeolites* **1993**, *13*, 611. doi: 10.1016/0144-2449(93)90132-M
- (89) Vaudry, F.; Renzo, F. D.; Fajula, F.; Schulz, P. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 163. doi: 10.1016/S0167-2991(08)64110-5
- (90) Xie, Z. K.; Guan, N. J.; Xu, L. Y.; Yang, Q. H. *Porous Catalytic Materials with New Structure and Improved Performance*; China Petrochemical Press: Beijing, 2010. [谢在库, 关乃佳, 徐龙伢, 杨启华. 新结构高性能多孔催化材料. 北京: 中国石化出版社, 2010.]
- (91) Briscoe, N. A.; Johnson, D. W.; Shannon, M. D.; Kokotailo, G. T.; McCusker, L. B. *Zeolites* **1988**, *8*, 74. doi: 10.1016/S0144-2449(88)80033-2
- (92) Xu, Q.; Gong, Y.; Xu, W.; Xu, J.; Deng, F.; Dou, T. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *358*, 252. doi: 10.1016/j.jcis.2011.03.027
- (93) Gong, Y. J.; Zhang, Y. F.; Sun, L. Y.; Xing, L. F. Synthesis and Application of the Composite Molecular Sieves of EU-1 and ZSM-48. CN Patent 10 500 0571.A, 2015-10-28. [巩雁军, 张亚飞, 孙丽媛, 邢隆飞. 一种 EU-1/ZSM-48 共生分子筛及其制备和应用: 中国, CN10 500 0571.A [P]. 2015-10-28.]
- (94) Corma, A.; Corell, C.; Pérez-Pariente, J. *Zeolites* **1995**, *15*, 2. doi: 10.1016/0144-2449(94)00013-1
- (95) Niu, X.; Song, Y.; Xie, S.; Liu, S.; Wang, Q.; Xu, L. *Catal. Lett.* **2005**, *103*, 211. doi: 10.1007/s10562-005-7156-4
- (96) Peng, J. B.; Xie, S. J.; Wang, Q. X.; Xu, L. Y. *Chin. J. Catal.* **2002**, *23*, 363. [彭建彪, 谢素娟, 王清遐, 徐龙伢. 催化学报, **2002**, *23*, 363.]
- (97) Wang, P.; Shen, B.; Gao, J. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 1161. doi: 10.1016/j.catcom.2006.10.021
- (98) Yan, P.; Ma, B.; Zhang, X. W.; Zhang, Z. Z. *Petroleum Processing and Petrochemicals* **2011**, *42*, 17. [闫萍, 马波,

- 张喜文, 张志智. 石油炼制与化工, **2011**, 42, 17.]
- (99) Zhang, X.; Wang, J.; Zhong, J.; Liu, A.; Gao, J. *Microporous Mesoporous Mat.* **2008**, 108, 13. doi: 10.1016/j.micromeso.2007.03.022
- (100) Fan, Y.; Lei, D.; Shi, G.; Bao, X. *Catal. Today* **2006**, 114, 388. doi: 10.1016/j.cattod.2006.02.050
- (101) Bouizi, Y.; Rouleau, L.; Valtchev, V. P. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4959. doi: 10.1021/cm0611744
- (102) Pirngruber, G. D.; Laroche, C.; Maricar-Pichon, M.; Rouleau, L.; Bouizi, Y.; Valtchev, V. *Microporous Mesoporous Mat.* **2013**, 169, 212. doi: 10.1016/j.micromeso.2012.11.016
- (103) Bouizi, Y.; Majano, G.; Mintova, S.; Valtchev, V. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 4535.
- (104) Corma, A. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373. doi: 10.1021/cr960406n
- (105) Cavalcante, C. L., Jr.; Ruthven, D. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 185. doi: 10.1021/ie00040a018
- (106) Zheng, J.; Zeng, Q.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Ma, J.; Zhang, X.; Sun, W.; Li, R. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 6065. doi: 10.1021/cm101418z
- (107) Conte, M.; Xu, B.; Davies, T. E.; Bartley, J. K.; Carley, A. F.; Taylor, S. H.; Khalid, K.; Hutchings, G. J. *Microporous Mesoporous Mat.* **2012**, 164, 207. doi: 10.1016/j.micromeso.2012.05.001
- (108) Chi, K. B.; Zhao, Z.; Tian, Z. J.; Hu, S.; Yan, L. J.; Li, T. S.; Wang, B. C.; Meng, X. B.; Gao, S. B.; Tan, M. W.; Liu, Y. F. *Pet. Sci.* **2013**, 10, 242. doi: 10.1007/s12182-013-0273-6
- (109) Zhang, X.; Guo, Q.; Qin, B.; Zhang, Z.; Ling, F.; Sun, W.; Li, R. *Catal. Today* **2010**, 149, 212. doi: 10.1016/j.cattod.2009.11.005
- (110) Liu, B. J.; Zeng, X. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, 25, 2055. [刘百军, 曾贤君. 物理化学学报, **2009**, 25, 2055.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20091032
- (111) Zhang, Z.; Zong, B. N. *Chin. J. Catal.* **2003**, 24, 856. [张 哲, 宗保宁. 催化学报, **2003**, 24, 856.]
- (112) Kloetstra, K. R.; Zandbergen, H. W.; Jansen, J. C.; van Bakkum, H. *Microporous Mater.* **1996**, 6, 287. doi: 10.1016/0927-6513(96)00036-3
- (113) Song, Y.; Liu, S.; Wang, Q.; Xu, L.; Zhai, Y. *Fuel Process. Technol.* **2006**, 87, 297. doi: 10.1016/j.fuproc.2005.05.003
- (114) Xu, L.; Liu, J.; Wang, Q.; Liu, S.; Xin, W.; Xu, Y. *Appl. Catal., A* **2004**, 258, 47. doi: 10.1016/j.apcata.2003.08.008
- (115) Li, P.; Zhang, W.; Han, X.; Bao, X. *Catal. Lett.* **2009**, 134, 124.
- (116) Li, X.; Wang, C.; Liu, S.; Xin, W.; Wang, Y.; Xie, S.; Xu, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, 336, 34. doi: 10.1016/j.molcata.2010.12.007
- (117) Bellussi, G.; Pazzuconi, G.; Perego, C.; Girotti, G.; Terzoni, G. *J. Catal.* **1995**, 157, 227. doi: 10.1006/jcat.1995.1283
- (118) Hoefnagel, A. J.; van Bakkum, H. *Appl. Catal. A* **1993**, 97, 87. doi: 10.1016/0926-860X(93)80076-3
- (119) Das, J.; Bhat, Y. S.; Halgeri, A. B. *Catal. Lett.* **1994**, 23, 161. doi: 10.1007/BF00812144
- (120) Wang, I.; Tsai, T. C.; Huang, S. T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 2005. doi: 10.1021/ie00106a005
- (121) Nivarthi, G. S.; Feller, A.; Seshan, K.; Lercher, J. A. *Microporous Mesoporous Mat.* **2000**, 35, 75.
- (122) Alberti, A.; Cruciani, G.; Galli, E.; Merlino, S.; Millini, R.; Quartieri, S.; Vezzalini, G.; Zanardi, S. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 10277. doi: 10.1021/jp021222h
- (123) Roldán, R.; Beale, A. M.; Sánchez-Sánchez, M.; Romero-Salguero, F. J.; Jiménez-Sanchidrián, C.; Gómez, J. P.; Sankar, G. *J. Catal.* **2008**, 254, 12. doi: 10.1016/j.jcat.2007.10.022
- (124) Perego, C.; Amarilli, S.; Millini, R.; Bellussi, G.; Girotti, G.; Terzoni, G. *Microporous Mater.* **1996**, 6, 395. doi: 10.1016/0927-6513(96)00037-5
- (125) Tong, M.; Zhang, D.; Fan, W.; Xu, J.; Zhu, L.; Guo, W.; Yan, W.; Yu, J.; Qiu, S.; Wang, J.; Deng, F.; Xu, R. *Scientific Reports* **2015**, 5, 11521. doi: 10.1038/srep11521
- (126) Guisnet, M.; Gnep, N. S.; Morin, S. *Microporous Mesoporous Mat.* **2000**, 35–36, 47.
- (127) Guo, W.; Xiong, C.; Huang, L.; Li, Q. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 1886. doi: 10.1039/b009903l
- (128) Huang, L.; Guo, W.; Deng, P.; Xue, Z.; Li, Q. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2817. doi: 10.1021/jp990861y
- (129) Chen, H. L.; Shen, B. J.; Pan, H. F. *Chin. J. Catal.* **2004**, 25, 715. [陈洪林, 申宝剑, 潘惠芳. 催化学报, **2004**, 25, 715.]
- (130) Chen, H. L.; Shen, B. J.; Pan, H. F. *J. Acta Phys. -Chim. Sin.* **2004**, 20, 854. [陈洪林, 申宝剑, 潘惠芳. 物理化学学报, **2004**, 20, 854.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20040814
- (131) Li, Z. H. *Chinese Physics C* **2013**, 37, 108002. [李志宏. 中国物理C, **2013**, 37, 108002.] doi: 10.1088/1674-1137/37/10/108002