

MCM-48 分子筛的合成及在催化领域的应用进展

汪颖军¹⁾, 杨美娥, 所艳华, 崔莹雪

(东北石油大学 化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318)

关键词: MCM-48; 合成; 催化作用

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

自从 M41S 系列分子筛问世以来, 介孔分子筛的合成和应用研究便成为热门领域之一. 其中 MCM-48 具有 ~ 2.6 nm 的均匀孔径、三维螺旋面的孔道结构、良好的长程周期性和稳定的骨架结构^[1-3]. MCM-48 的这种三维螺旋结构孔道比 MCM-41 一维结构孔道更有优势, 可以有效地避免客体

分子的堆积现象促进物质的传递与分散, 能够明显加强反应传质过程及缓解催化剂结焦^[4], 改善材料的性能, 并且对某些大分子反应有择形作用^[5], 这种特殊的结构特征使得 MCM-48 成为优异的功能性离子和分子的载体材料, 因而研究立方相 MCM-48 也显得极为重要.

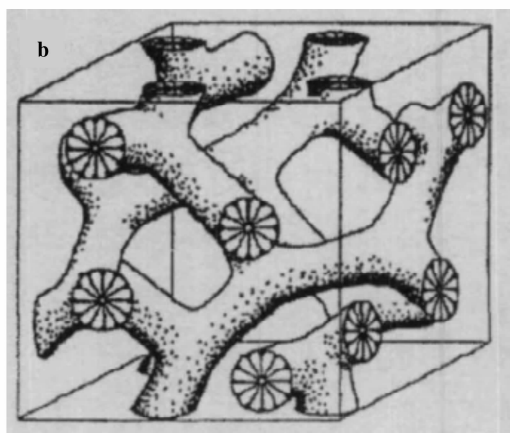
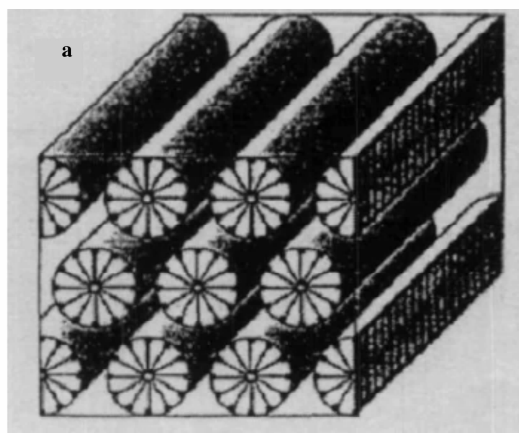


图1 介孔材料孔道结构示意图

Fig. 1 The pore structure of mesoporous materials diagram

(a) MCM-41; (b) MCM-48

我们详细概述了国内外 MCM-48 分子筛的合成方法、影响因素以及在催化领域的应用近况, 并对 MCM-48 的发展前景进行了评述和展望.

1 MCM-48 分子筛的合成

目前 MCM-48 的合成主要是在含水体系中完成的, 主要有室温合成、微波合成、高压合成、溶胶-

凝胶合成、湿胶焙烧合成^[6]以及相转变合成^[7]等合成方法.

1.1 水热合成法

在分子筛合成中, 水热合成一般先生成较为柔顺松散的表面活性剂及无机物种的复合产物, 其次经过水热处理提高无机物种的缩聚程度, 即提高复合产物结构的稳定, 最后通过焙烧或溶剂抽提除去

收稿日期: 2012-07-14; 修回日期: 2012-09-16.

基金项目: 黑龙江省教育厅科技项目(12521063).

作者简介: 汪颖军, 男, 生于1963年, 博士, 教授.

1) 通讯联系人, Tel: 0459-6503499; Email wangying-jun@163.com.

复合产物中的表面活性剂,得到的结晶体即为 MCM-48 分子筛.

Wang^[8]通过直接添加阴离子助剂如 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 在较短的时间内成功的合成出了 MCM-48 分子筛. 通过比较得知 NO_3^- 更有利,合成出的分子筛热稳定性和水热稳定性更好. 孔令东^[9]等人在 2005 年报道了以 CTAB、OP-10 和 SL 作为三元表面活性剂以 $\text{S}_{\text{ss}}^{+} \text{I}^-$ 的合成路线制备出了颗粒状 MCM-48 分子筛. 由于中性表面活性剂和阴性表面活性剂的加入,能增加由正离子表面活性剂组装形成胶束的有效离子装填参数,减小了正离子表面活性剂头部的斥力,致使胶束头部曲率减小,导致模板剂用量减小. 研究表明,表面活性剂与硅的摩尔比下降到 0.05 ~ 0.07 时,合成的 MCM-48 具有长程有序的孔道结构和较大的比表面积. 王冬林等^[10]采用水热合成法合成出了有序性较高的 MCM-48,并考察了焙烧温度及气氛对 MCM-48 的影响,结果显示,当温度为 20 °C 时滴加正硅酸乙酯得到的具有高度的孔道有序性. 翟尚儒^[11]通过加入 TX-100 与 CTAB 形成混合表面活性剂以及用醋酸调节 pH 值,增大了 MCM-48 的产率(93%),且模板及利用率也达 6.0,晶胞和孔径增大,孔壁结构更完善. 但是,比面积和孔体积有所下降. 水热稳定性没有提及,但是,由于 PH 值的降低,有利于硅酸根进一步聚合,可使孔壁增厚,可以推测能够提高其水热稳定性.

溶胶-凝胶法属于水热合成法中的一种,是采用合适的有机或无机盐配制成溶液,然后加入能使之成核、凝胶化的溶液,控制其凝胶化过程得到具有球形颗粒的凝胶体,经一定温度煅烧分解得到所需物相的方法.

Rujirat 等^[12]用一种新的化合物杂氮硅三环作为硅源,十六烷基三甲基溴化铵作为模板剂成功的合成出了 MCM-48. 经 XRD, TEM 和 SEM 表明通过凝胶溶胶法合成出的分子筛具有有序的孔道结构,较高的比表面积,并且模板剂用量减少,使得成本降低,但是孔径狭小. Hua^[13]采用一步溶胶-凝胶法在 120 °C 下合成了 W-MCM-48 分子筛. 通过一系列表征得知钨元素高度分散在 MCM-48 的硅骨架中,当 $\text{Si}/\text{W} > 28$ 时, W-MCM-48 具有高比表面积且框架结构有良好的长程有序性. Pomonisp^[14]以十六烷基三甲基溴化铵为模板剂,正硅酸乙酯作为前驱体,在氨水环境中进行水解,然后立刻过滤白色

沉淀,得到 Al-MCM-48,即室温条件下用溶胶-凝胶法制备立方相产物.

1.2 室温合成法

水热合成法合成 MCM-48 所需的时间比较长温度比较高,致使合成过程费时间费能源,因此一部分研究者开始对材料的常温合成进行研究. 一般室温合成主要过程为两个方面,一是用氨水营造溶胶碱性环境的来源;另一方面是用乙醇作为助溶剂来增加表面活性剂的组装能力.

Gucbilmez^[15]同时采用室温合成和常规水热合成法合成 MCM-48 分子筛,并对两种方法进行了对比,结果表明室温合成需要的时间远远低于水热合成,并且合成步骤比较简单,合成出的分子筛晶体结构有序度更高,比表面积及孔径更大. 曲玉凤等^[16]在较低的温度下,通过调节合成温度(30 ~ 40 °C),采用乙醇和十六烷基三甲基溴化铵为共模板剂,快速、简单、高产率(98%)地合成出了 MCM-48 分子筛. 通过表征得知,经过焙烧除去模板剂后, MCM-48 仍然保持高度有序的立方相介孔结构.

闰明涛等^[17]以氨水作为碱源,乙醇作为共溶剂,在室温条件下制备出了介孔分子筛 MCM-48,这种合成方法耗时较少,能源利用较充分. 也有文献报道^[18]通过采用超声波作为辅助手段在室温碱性介质中,以 460 W 功率的 20 kHz 超声波反应 1.5 h 辅助合成了介孔分子筛 MCM-48. 结果显示,在相同反应时间内,经超声波辅助可以得到比普通室温合成法具有更高有序度、更大孔径的 MCM-48.

1.3 微波合成法

用微波法合成的 MCM-48 晶粒较小且分布狭窄. Laha 等^[19]采用氢氧化钠为碱源,无定形硅为硅源,十六烷基三甲基溴化铵为模板剂,在混合液中加入乙醇,于 150 W 微波功率下晶化半个小时至两个小时,合成了 MCM-48. 研究发现,采用微波法合成的 MCM-48,其物理化学性质、产品收率和重复性跟水热合成法的类似,但微波合成 MCM-48 分子筛的长程有序性得到加强. Gies 等^[20]通过微波水热合成了介孔分子筛 MCM-48,并与水热合成的 MCM-48 进行了比较,结果显示,微波合成的 MCM-48 比表面积以及孔容均减小.

张青山等^[21]以新型表面双分子活性剂 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{10}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_{18}\text{H}_{37} \cdot 2\text{Br}^-$ 作为模板剂,采用全微波辐射工艺合成出有序介孔材料 MCM-48,研究了全微波合成过程中的体系配比、

酸碱度、微波功率和时间对反应晶化和脱模的影响。结果表明,利用全微波技术合成介孔分子 MCM-48,与水热法相比可缩短反应时间,所得产物具有三维的介孔排列结构,孔径约 3.15 nm。

1.4 高压合成法

高压合成严格来说属于水热合成的一种,通常将要制备物质的原料组分按一定比例加入到一定浓度的溶液中,混合液移入高压釜,并通入气体以增加压力使物质在釜内水热合成。王树国等^[22]在 7 MPa 的高压下合成出 MCM-48。与常压合成相比,高压有利于分子筛孔壁的聚合,导致分子筛结构更加完善,从而使其具有更高的稳定性,而且高压下合成的 MCM-48 具有更高的热稳定性和水热稳定性。与水热法相比,高压法大大缩短了合成时间,且具有工艺简单、操作方便、省电节能等优点。因此,此方法有可能成为中孔分子筛合成的新方法。

2 影响 MCM-48 分子筛合成的因素

在 MCM-48 分子筛催化剂的制备和处理过程中,每一步的不同都可能造成相应催化剂的比表面积、晶相结构、水热稳定性和晶粒尺寸等性质发生显著变化,从而影响催化剂的催化活性。近年来,研究者们对影响 MCM-48 分子筛催化剂制备的因素进行了大量的研究。

2.1 有机模板剂的影响

模板剂在 MCM-48 分子筛合成过程中主要有 3 个方面的作用,结构导向作用,空间填充作用以及平衡骨架电荷的作用。它的性能直接影响分子筛的稳定性和特性,因此在合成 MCM-48 过程中模板剂的选择极为重要。

姜兆波等^[23]研究表明,以混合非离子-阳离子表面活性剂为模板合成 MCM-48 介孔分子筛,不仅晶化过程中不易发生转晶,而且大大缩短了晶化时间,减少了模板剂用量,提高了产物的结晶度和稳定性;辅助模板剂 TX-100 具有生物降解性,可减少对环境的污染,用盐酸来调节晶化后溶液的 pH 值,可提高分子筛的产率。翟尚蒲等^[24]以非离子表面活性剂 OP 和阳离子表面活性剂 CTAB 为共模板合成了 MCM-48 介孔分子筛。结果发现利用较强的氢键和范德华力,OP 可在很大程度上降低合成 MCM-48 所需阳离子表面活性剂的用量,且用该方法制备出的 MCM-48 有序性好、骨架聚合度高、稳定性好。通过调节 OP 与 CTAB 的比例,可得到不同物

相结构的分子筛,这恰好说明聚乙二醇辛基苯基醚和十六烷基三甲基溴化铵是起共模板作用的,并且采用相同模板剂可合成多种分子筛。Hsien^[25]等用双子表面活性剂合成出 Al-MCM-48,使用双子表面活性剂前驱体能够将更多的铝掺入(硅/铝比高达 20)到 MCM-48 框架而不破坏完整的立方孔结构。用这种材料合成出的 Al-MCM-48 具有较高的水热稳定性和更好的异丙苯裂解活性。

2.2 碱量的影响

蔡强^[26]在 100 ℃,晶化 3 d 的条件下,考察合成体系中氢氧化钠用量对反应的影响。研究结果表明,在 Na₂O 与 SiO₂ 摩尔比为 0.137 ~ 0.273 范围内均可合成出介孔分子筛 MCM-48。氢氧化钠用量过多,则正硅酸乙酯水解的硅酸根以单聚态 SiO₄⁴⁻ 形式存在,强碱会使得硅酸根之间不能进一步聚合,以至于形成清液;氢氧化钠用量较多,可使硅酸根以 D_{4R}(Si₈O₂₀⁸⁻)形式存在,这种 D_{4R} 非常有利于 MCM-50 及 MCM-41 的自组装,因此产物为 MCM-50 及 MCM-41 的混相;适量的碱有利于硅酸根的聚合,并使硅酸根的聚合速度与介孔分子筛 MCM-48 的自组装形成速度相吻合,从而形成 MCM-48;较少的碱量使硅酸根的聚集态进一步增大,使有序的自组装过程受到破坏,因而形成具有非典型衍射的 MCM-48 相或无定形中介相,其外观形态为凝胶状。

2.3 pH 值的影响

在 MCM-48 分子筛形成过程中,pH 是一个很重要的影响因素,pH 变化是引起产物由立方相向层状相转变的一个主要推动力,通过调节 pH,控制适宜的 pH,不仅可抑制立方相向层状相的转变,还可以提高硅物种的缩聚程度和分子筛的晶化程度,并且有助于提高 MCM-48 分子筛的合成产率及水热稳定性,但往往因数次调整体系的 pH 而使得水热反应中断^[27]。

Doyle 等^[28]通过调节 pH 合成出了介孔分子筛 MCM-48。实验发现,当 pH < 5.4 时,合成出的 MCM-48 较为稳定,比表面积大于 1 000 m²·g⁻¹;当 pH = 6.9 时,比表面积减小到 450 m²·g⁻¹;当 pH = 9.1 时,MCM-48 呈现无序状,结构出现坍塌。翟尚蒲等^[29]通过反复调节 pH 合成出高水热稳定性的 MCM-48,并发现缩短调节时间,增加调节次数虽然使得分子筛的孔容和比表面积有所下降,但是 MCM-48 的收率和孔壁聚合程度都有所提高。采用

此方法可以降低批量合成 MCM-48 的成本和提高 MCM-48 的水热稳定性。

2.4 合成温度的影响

温度的控制在分子筛合成过程中也很重要,这是因为 MCM-48 在合成中易发生晶相转变,同时温度对模板剂的聚集结构也有很大影响。Guan S 等^[30]则通过控制合成温度,利用白炭黑为硅源, TMAOH 为碱源, CTAB 为模板剂, 在 120 °C 以下合成出 MCM-41, 在大约 130 °C 下得到高质量 MCM-48, 而在 135 °C 以上温度得到层状相。蔡强等^[31]考察了不同晶化温度下合成 MCM-48 的情况。结果发现, 晶化温度在 100 ~ 120 °C 时, 产物基本没有变化, 仍可观察到明显的 MCM-48 的衍射峰; 120 ~ 140 °C 时有转晶, 从 MCM-48 立方相向层状相转变; 160 °C 时完全转变为层状 MCM-50; 180 °C 或更高温度时观察不到介孔分子筛的衍射特征谱峰而生成无定形物。这一变化可能是介孔骨架水热稳定性较差所致, 同时也说明水热稳定性的顺序为: 无定形 > MCM-50 > MCM-48。

影响 MCM-48 分子筛催化剂性能的因素除了上述的模板剂、碱量、pH 值、温度, 还有压力、有机辅助试剂、焙烧温度及升温速率、晶化时间^[32]等。晶化时间相对来说也是一个很重要的影响因素, 晶化 3 d 后, 产物的 (211) 衍射峰最强, 且 (220), (420) 和 (332) 面衍射峰隐约可见; 晶化 4 ~ 5 d 后产物的 (211) 衍射峰变小、变宽且看不 3° 以后的衍射峰; 晶化 6 d 的产物的衍射峰更小, 当晶化时间为 7 d 时, 产物则变为层状。

由上述影响 MCM-48 分子筛催化剂性能的因素可知, 通过采用混合模板剂和新型模板剂降低模板剂用量、延长晶化时间、提高反应压力、多次调节 pH 等方法可以提高 MCM-48 的水热稳定性和机械强度。

3 MCM-48 分子筛在催化领域的应用

MCM-48 具有规整的孔道结构和较高的比表面积, 且热稳定性好, 是催化剂的优良载体。杂多酸、有机碱、纳米粒子、金属氧化物和过渡金属络合物等都可以经材料的表面改性负载到 MCM-48 孔道中, 其在催化领域潜在的应用价值引起了人们高度重视, 以 MCM-48 作载体, 金属离子作活性组分为介孔分子筛在催化领域应用的研究热点之

一。^[33-35] 介孔分子筛 MCM-48 在催化领域中主要应用于异构化反应, 氧化反应, 聚合反应, 烷基化反应, 催化加氢及光催化等方面。

3.1 异构化反应

MCM-41 分子筛在异构化方面的应用已有很多报道^[37-42], 但是 MCM-48 在异构化方面的应用却鲜有报道。

汪颖军等^[43]对所制备的 MCM-48 催化剂进行了一系列的表征, 并考察了其对异构化催化性能的影响。结果表明, MCM-48 负载镍和杂多酸后, 仍然保持着良好的长程有序性, 比表面积为 943 m²/g, Ni-HPA/MCM-48 催化剂具有 B 酸性和 L 酸性, 对正庚烷异构化反应具有较好的异构化性能, 当 H₂ 流速为 30 mL/min, 反应温度为 300 °C, 还原温度为 400 °C 时, 催化剂催化性能最好, 异构化选择性达到 70.6%。笔者也对 MCM-48 分子筛催化剂在庚烷异构化中的应用做了初步研究, 结果发现, Ni/Ce-MCM-48 催化剂具有良好的催化活性和异构性。

MCM-48 特殊的孔道结构和良好的扩散性能特点更适合于异构化反应后的大分子的传输, 其孔道在 2 ~ 50 nm 之间可调等优点, 为制备高金属分散度和具有良好扩散性能的多相催化剂提供了契机。

3.2 催化氧化反应

MCM-48 分子筛表面的可修饰性及骨架组成的可调变性, 使催化活性中心可通过合成后负载引入分子筛表面或孔道, 或者经过骨架取代引到骨架内, 以获得具有高分散度, 高催化活性的催化剂, 此类催化剂在催化氧化领域中表现出了其特有的反应特性, 已受到广泛关注。金属离子引入到 MCM-48 已有大量研究报道, 其中包括 Mo、Au、Ti、Sn、Cu、Co 等金属的引入均有报道^[44-45]。Gómez 等^[46]将过渡金属 (钒、锰、铬) 掺杂到介孔分子筛 MCM-48 上, 进行苯乙烯催化氧化试验, 结果表明 V-MCM-48 和 Mn-MCM-48 表现出良好的催化性能, 而 Cr-MCM-48 对苯乙烯无催化效果。采用 V-MCM-48 为催化剂, 苯乙烯的转化率达到 100%, 苯甲醛选择性达到 88%。采用 Mn-MCM-48 为催化剂, 苯乙烯的转化率也达到了 58%。

钨掺杂的 MCM-48 催化剂也具有催化氧化性能^[47-48]。Yang^[49]等将钨元素引入到 MCM-48 上, 研究表明, W-MCM-48 对环戊烯氧化起到了良好的催化性能。当钨含量达到 20% 时, 环戊烯的转化率达到 85.2%, 且戊二醛的产率达到 66.9%。

金忠秀^[50]等人以混合模板剂与 pH 调节水热合成相结合合成了铈掺杂的 Ce-MCM-48 分子筛, 结果表明, 新合成的铈掺杂的 Ce-MCM-48 仍保持立方介孔的有序结构, 吸附性能及有序性得到改善, 在催化氧化环己烷的反应中, Ce-MCM-48 催化环己烷氧化反应的选择性和转化率都得到了提高了。Zhan^[51]等人采用水热合成法将铈掺杂到 MCM-48 中, 并将其应用到环己烷的氧化反应中, 结果表明, 铈进入到 MCM-48 骨架中, 当铈硅比为 0.02, 0.5 MPa O₂ 下 140 °C 时在强氧化无机溶剂中反应 5 h, 环己烷的转化率为 8.1%, 环己酮的选择性达到 98.7%, 显示出了良好的催化性能。当铈硅比增大, 环己烷的转化率及选择性均下降。

3.3 聚合反应

Zhang^[52]使用浸渍法制备出一种新的环境友好催化剂 H₃PW₁₂O₄₀/MCM-48, 在甲基丙烯酸丁酯的聚合反应上显示出良好的催化性能。在最佳条件: 甲基丙烯酸与乙醇的摩尔比为 1:1.6, 反应时间 2.0 h, 甲基丙烯酸丁酯的产率达到 93.7%。何静^[53]等采用浸渍法将杂多酸负载到 MCM-48 上并用于催化四氢呋喃的开环聚合反应, 酸性聚合中心磷钨酸被引入到 MCM-48 孔内, 四氢呋喃在 HPA/MCM-48 的纳米尺寸孔内可实现开环聚合。

3.4 光催化

对于将单金属掺杂到 MCM-48 分子筛中并用于催化光反应已有很多报道^[54-59]。研究表明, Ti, Mo, V 的氧化物分散在 MCM-48 骨架当中, 在 UV 照射下显得十分活跃。Zhao^[60]等人在室温下快速合成了 W-MCM-48, 此催化剂经过 UV-Vis 光谱分析, 在可见光范围内表现出了显著的光催化活性。当 Si/W 为 100 时, 氢析速率达 6 015 μmol/h · g_w。Liu^[61]等人将一种发荧光的材料连同甲基紫罗碱电子单元掺杂到 MCM-48 中, 研究表明, 在 380 nm 和 420 nm 处出现两个明显的特征峰, 这种荧光材料的发光强度增大。

肖奇^[62]等人以 MCM-48 分子筛为硬模板, 利用纳米铸造法在 550 °C 下成功制备了具有良好结晶度的纯相单斜介孔钒酸铋 (BiVO₄)。采用 TEM、XRD、BET 及 UV-Vis 光谱等一系列表征手段对样品的结构进行了分析, 研究表明: 与水热法制备的大颗粒样品相比, 此介孔 BiVO₄ 的比表面积高达 22.9 m²/g, 孔体积为 0.1 cm³/g, 平均孔径为 16.8 nm, 大大减少了空穴复合和光生电子的几率, 在可

见光范围内表现出了良好的可见光催化性能, 90 分钟内对黄原酸钾的光催化降解率高达 78%。郝仕油^[63]利用正硅酸乙酯为硅源, 十六烷基三甲基溴化铵为模板剂, 在一定条件下合成了 MCM-48 分子筛, 通过浸渍方式制备了负载型 Ce-MCM-48 催化剂。由于 Ce-MCM-48 具有较大的比表面积和三维螺旋立体的孔道结构, 且在 MCM-48 孔道中生成的 CeO₂ 为纳米结构, 所以 Ce-MCM-48 催化剂对可见光具有较大的吸收, 其中 10% Ce-MCM-48 在可见光下对罗丹明 B 的催化降解作用最好。

Peng^[64]等人用一种快速简单的方法成功将 Ti 掺杂到了 MCM-48 和 MCM-41 之中, 作为水光解的催化剂, 将太阳能转化成化学能, 即转化成氢和氧。此实验首次考察了 Ti⁴⁺ 在不同配位和不同物相上的光催化活性。结果表明, 将钛负载到分子筛上能提高光催化的活性, Ti-MCM-48 的最大表面量子产率达 6.5%。而且光催化活性具有这样的一种趋势: 四配位的 Ti⁴⁺-MCM-48 > 八面体的 Ti⁴⁺-MCM-48 ≥ 四配位的 Ti⁴⁺-MCM-41。这是由于 MCM-48 分子筛比表面积大, 钛能高度分散在硅骨架当中, 并且 MCM-48 这种三维螺旋的孔道结构可以有效地促进物质的传递与分散, 增强反应传质过程。

3.5 催化加氢

Park 等^[65]将 MCM-48 用于催化聚丙烯裂解。Al-MCM-48 催化剂显示了高度的催化稳定性。Chatterjee 等^[66]对肉桂醛的选择性加氢进行了研究, 结果表明, 在超临界 CO₂ 介质中, Pt-MCM-48 对加氢反应显示出了良好的催化性能。Adrian 等^[67]将双膦配体铑配合物分别固定在 Al-MCM-41, Al-MCM-48 和 Al-SBA-15 上, 制备新型非均相手性催化剂, 并对二甲基亚甲基丁二酸, 甲基-乙酰氨基丙烯酸盐, 甲基-乙酰氨基肉桂酸盐加氢作为测试反应进行了研究。结果表明 (表 1), 固定化催化剂表现出较高的活性和良好的化学选择性及对映选择性, 转化率及选择性均大于 99%, 尤其是当 Al-MCM-48 作为载体时, 生成对映异构体的比率高达 98%, 并且该催化剂可重复使用而催化活性不会降低。

Alsobaai 等^[68]使用 MCM-48-USY 作为复合载体, 通过浸渍法负载 Ni 和 W, 制备成 NiW/MCM-48-USY 复合催化剂, 并将其催化汽油的加氢裂化。实验结果表明, 在反应温度为 450 °C, 反应时间为 90 min, 催化剂与汽油比为 0.04 时, 增加 SiO₂/USY 的比例, 总转化率和液体产品 (总馏分油

表 1 新型非均相手性催化剂的催化性能
Table1 Catalytic performance of new heterogeneous chiral catalysts

Substrate	Carrier	Conversion/%	Selectivity/%	e. e/%
dimethyl itaconate	Al-MCM-41	99	100	92
	Al-MCM-48	99	100	98
	Al-SBA-15	99	100	89
methyl a-acetamidoacrylate	Al-MCM-41	99	100	97
	Al-MCM-48	99	100	97
	Al-SBA-15	99	100	93
methyl a-acetamidocinnamate	Al-MCM-41	99	100	99
	Al-MCM-48	99	100	98
	Al-SBA-15	99	100	90

燃料)逐渐增加,当 SiO₂/USY 为 0.05 时,达到最大值. 不同的 SiO₂/USY 比对催化剂的活性影响很大,这与酸位和孔隙度有密切关系. MCM-48 提供了较大的比表面积,并且其特殊的孔道结构有利于物质传递,与 USY 形成复合载体之后又有了相对较强的酸性,这就导致了催化剂的高加氢裂化活性.

3.6 烷基化反应

1997 年 Pu 等^[69]将 Al-MCM-48 催化剂用于丙烯与萘的烷基化反应中. 结果发现 Al-MCM-48 的活性和寿命高于 HY 沸石和硅铝酸. 之后,Robert^[70]等人测试了不同硅铝摩尔比的 Al-MCM-48 催化剂上的萘与丙烯的烷基化反应,结果表明催化剂活性随着硅铝摩尔比的减小而增大,烷基化产物是由动力学和热力学因素决定的,不幸的是二异丙基萘的高选择性并没有达到.

4 结束语

随着人们环保意识的增强,空气净化、低能消耗、能源清洁和绿色合成等成为研究者今后研究的主要方向,而 MCM-48 分子筛的孔径均一可调、孔道立体规整且比表面积大等特点成为具有很大应用前景的催化剂和催化剂载体.

目前,MCM-48 分子筛的应用研究已经涉及到很多领域,但仅限于实验室研究阶段,这主要是由于 MCM-48 分子筛制备条件苛刻,自身无明显活性,水热稳定性差,作为载体结构容易塌陷. 笔者认为,对 MCM-48 的合成机理、分子筛的改性、提

高稳定性及机械性的研究将成为今后研究的重点. 随着人们对 MCM-48 分子筛研究的进一步深入,合成自身具有催化活性、表面积比较大的 MCM-48 分子筛在催化上将具有广泛的应用前景.

参考文献:

[1] Huang M H, Choudrey A, Yang P D. Physico-chemical properties and structure determination [J]. *Chem. Commun*, 2000, 1063-1064

[2] Ogama M, Nakamura T, Mori. J. Luminescence of tris (2, 2'-bipyridine) ruthenium (II) cations ([Ru (bpy)₃]²⁺ adsorbed in mesoporous silica phys [J]. *J. Chem. B*, 2000, **104**(35): 8554-8556

[3] Jae Wook Lee, Jong Won Lee, Wang Geun Shim. Adsorption of chlorinated volatile organic compounds on MCM-48 [J]. *Chem. Eng. Data*, 2003, **48**: 381-387

[4] Akita T, Haruta M, *et al.* Vapor-Phase Epoxidation of Propene Using H₂ and O₂ over Au/Ti-MCM-48 [J]. *J. Catal.*, 2003, **209**(2): 331-340

[5] Krithiga T, Vinub A, Ariga K. Selective formation 2, 6-diisopropyl naphthalene over mesoporous MCM-48 catalysts [J]. *Journal of Molecular CatalysisA: Chemical*, 2005, (237): 238-245

[6] Lin W, Chen J, Sun Y, *et al.* Bimodal mesopore distribution in a silica prepared by calcining a wet surfactant-containing silicate gel [J]. *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 1995, 2367-2368

[7] Gallis K W, Landry C. Synthesis of MCM-48 by a phase transformation process [J]. *Chem. Mater*, 1997, **9**: 2035-2038

[8] Lingzhi Wang, Yaofeng Shao, Jinlong Zhang. Synthesis of

- MCM-48 mesoporous molecular sieve with thermal and hydrothermal stability with the aid of promoter anions [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, **95**: 17-25
- [9] Kong L, Lius, Yanx. Synthesis of hollow-shell MCM-48 using the tern surfactant templating method [J]. *Micro. Meso. Mater*, 2005, **81**: 251-257
- [10] Wang Dong-lin (王冬林), Li Qing (李青), Zeng Chang-feng (曾昌凤), *et al.* Synthesis of MCM-48 molecular sieve (MCM-48 中孔分子筛的合成) [J]. *J. Nanjing Univ. Tech.* (南京工业大学学报), 2006, **28** (1): 89-92
- [11] Zhai Shang-ru (翟尚儒), Pu Min (蒲敏), Zhang Ye (张晔), *et al.* Synthetic high yield rate molecular sieve MCM-48 (合成高产率分子筛 MCM-48) [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2003, **19** (2): 167-170
- [12] Rujirat Longloilert, Thanyalak Chaisuwan. Synthesis of MCM-48 from silatrane via sol-gel process [J]. *Sol-Gel Sci Technol*, 2011, (58): 427-435
- [13] Derun Hua, Shengli Chen, Guimei Yuan. Synthesis and characterization of tungsten-incorporated mesoporous molecular sieve MCM-48 by one step [N]. *J. Porous Mater Dol.*, 10934-010(2010)9 434-9
- [14] Pomonis P J, Armatas G S, Kolonia K M. Morphometry of Porous solids; Lacunarity, Fraetal Dimensions, Connectivity and Some Topological Similarities with Neurons [J]. *Langmuir*, 2002, (18): 10421-10429
- [15] Gucbilmez Y, Yargic A S, Galis I. A comparative characterization of the hpa-mcm-48 type catalysts produced by the direct hydrothermal and room temperature synthesis methods [J]. *J. Nano*, 2012, 437-448
- [16] Qu Yu-feng (曲玉凤), Li Jian-hua (李建华), Liu Feng-hua (刘凤华), *et al.* High yield synthetic of MCM-48 in low temperature (低温下 MCM-48 的高产量合成) [J]. *Chem. Jour. Chin. Univ.* (高等学校化学学报) [J], 2008, **29** (7): 1304-1306
- [17] Run Ming-tao (闰明涛), Zhang Da-yu (张大余), Wu Gang (吴刚). Synthesis and surface modification of mesoporous molecular sieve MCM-48 under room temperature (介孔分子筛 MCM-48 的室温合成与表面修饰) [J]. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2005, **21** (8): 1165-1169
- [18] Liu Yong-mei (刘永梅), Zhao Yan-sheng (赵彦生), Dou Tao (窦涛). Ultrasonic auxiliary under room temperature synthesis of MCM-48 mesoporous materials (超声波辅助室温下合成介孔材料 MCM-48) [N]. *Chemistry and Bioengineering* (化学与生物工程), 1672-5425 (2008) 04- 0025- 03
- [19] Laha S C, Glaser R. Characterization and catalytic performance of [Cr] MCM-41 and [Cr] MCM-48 prepared by either classical or microwave heating [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, **99** (1-2): 159-166
- [20] Bandyopadhyay M, Gies H. Synthesis of MCM-48 by microwave-hydrothermal process [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2005, **8** (3-4): 621-626
- [21] Zhang Qing-shan (张青山), Zhang Hui-miao (张辉淼), Guo Bing-nan (郭炳南). To gemini surfactant as templates all microwave radiation synthesis of MCM-48 molecular sieve (以双子表面活性剂为模板全微波辐射合成介孔分子筛 MCM-48) [N]. *J. Beijing Univ. Tech.* (北京理工大学学报), 1001-0645 (2003) 03-0394- 03
- [22] Wang Shu-guo (王树国), Wu Dong (吴东), Sun Yuhuan (孙予罕), *et al.* Synthesis of MCM-48 molecular sieve in high-pressure (MCM-48 介孔分子筛的高压合成) [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica.* (物理化学学报), 2001, **17** (7): 659-661
- [23] Jiang Zhao-bo (姜兆波), Lao Zhen-hua (劳振花). Synthesis of MCM-48 molecular sieve with mixed nonionic, cationic surfactants as a template agent (以混合非离子-阳离子表面活性剂为模板剂合成 MCM-48 介孔分子筛) [J]. *J. Inner. Mongolia Univ. (Natural Sciences)* (内蒙古民族大学学报(自然科学版)), 2006, **21** (3): 285-287
- [24] Zhai Shang-ru, Gong Yan-jun, Zhang Ye, *et al.* Synthesis, characterization and catalytic activities of mesoporous AlMSU-X with wormhole-like framework structure [J]. *Catalysis Letters*, 2003, **89** (3-4): 261-267
- [25] Kao Hsien-Ming, Wu Hsin-Mow, Liao Yun-Wen. Aluminosilicate MCM-48 mesostructures assembled from dried zeolite precursors and gemini surfactant [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, **86** (1-3): 256-267
- [26] Cai Qiang (蔡强), Zhang Hui-bo (张慧波), Lin Wen-yong (林文勇). Synthesis of MCM-48 mesoporous molecular sieves (MCM-48 介孔分子筛的合成研究) [J]. *Chem. Jour. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 1999, **20** (5)
- [27] Liu Hong-tao (刘洪涛), Bao Xiao-jun (鲍晓军), Wei Wei-sheng (魏伟胜), *et al.* Improve the hydrothermal stability of mesoporous molecular sieve technology research progress (提高中孔分子筛水热稳定性技术研究进展) [J]. *Chem Ind Eng Prog.* (化工进展), 2003, **22** (6): 578-582
- [28] Doyle A, Hodnett B K. Stability of MCM-48 in aqueous

- solution as a function of pH [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, **63**(1-3): 53-57
- [29] Zhai Shang-ru(翟尚儒), Zhang Ye(张 晔), Wu Dong(吴 东), *et al.* The mixed surfactant to adjust the pH of highly efficient synthesis of MCM-48(混合表面活性剂与调节 pH 值法高效合成 MCM-48)[J]. *Acta Chimica Sinica*. (化学学报), 2001, **61**(3): 345-349
- [30] Guan S, Ohsuna T, Terasaki O, Inagaki S. Cubic hybrid organic-inorganic mesoporous crystal with a decaoctahedral shape [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**(23): 5660-5661
- [31] Cai Qiang(蔡 强), Zhang Hui-bo(张慧波), Lin Wen-yong(林文勇). Synthesis of MCM-48 mesoporous molecular sieves (MCM-48 介孔分子筛的合成研究)[J]. *Chem. Jour. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 1999, **20**(5)
- [32] Cai Qiang(蔡 强), Zhang Hui-bo(张慧波), Lin Wen-yong(林文勇). Synthesis of MCM-48 mesoporous molecular sieves (MCM-48 介孔分子筛的合成研究)[J]. *Chem. Jour. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 1999, **20**(5)
- [33] Yuan Y B, Nie J, Zhang Z B, *et al.* New Pd/hierarchical macro-mesoporous ZrO_2 , TiO_2 and ZrO_2 - TiO_2 catalysts for VOCs total oxidation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, **295**(2): 61-69
- [34] Song C E, Lee S G. Heterogeneous Pd-catalyzed asymmetric allylic substitution using resin-supported trost-type bisphosphane ligands[J]. *Chem. Rev.*, 2002, **102**(10): 3495-3524
- [35] Masteri Farahani M, Farzaneh F, Ghandi M. Synthesis and characterization of a new epoxidation catalyst by grafting $\text{cis-MoO}_2(\text{salpr})$ complex to functionalized MCM-41 [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **243**(2): 170-175
- [36] Zou Ji-Jun, Xu Yan, Zhang Xiang-wen. Isomerization of endo-dicyclopentadiene using Al-grafted MCM-41 [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, (421-422): 79-85
- [37] Elangovan S P, Hartmann Martin. *Journal of Catalysis* [J]. 2003, **217**(2): 388-395
- [38] Wang Jung-Hui, Mou Chung-Yuan. Characterizations of aluminum-promoted sulfated zirconia on mesoporous MCM-41 silica: butane isomerization [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, **110**(2/3): 260-270
- [39] Izabela Sobczak, Maria Ziolek, Elena Pérez-Mayoral, *et al.* Evaluation of Pt/MCM-41/MgAPO-n composite catalysts for isomerization and hydrocracking of n-decane [J]. *Catalysis Today*, 2012, **179**(1): 159-163
- [40] Stéphane Pariente, Philippe Trens, François Fajula. Heterogeneous catalysis and confinement effects: The isomerization of 1-hexene on MCM-41 materials [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, **307**(1): 51-57
- [41] Qi Li-li, Min J I, Wang Xin-kui. $\text{AlCl}_3/\text{MCM-41}$ as a Catalyst for Isomerization of Endo-tricyclodecane [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2010, **31**(4): 383-385
- [42] Carmen M López, Leyda Ramírez, Virginia Sazo. 1-Pentene isomerization over SAPO-11, BEA and Al MCM-41 molecular sieves [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, **340**(1): 1-6
- [43] Wang Ying-jun(汪颖军), Sun Bo(孙 博), Zhang Hai-ju(张海菊). Synthesis, characterization and isomerization performance analysis of MCM-48 catalyst (MCM-48 催化剂的合成、表征与异构化性能分析) [J]. *Chem Ind Eng Prog.* (化工进展), 2009, **28**(4)
- [44] Taralkar U S, Kalita P, Kumar R. Synthesis, characterization and catalytic performance of Sn-MCM-48 in solvent-free mukaiyama-type aldol condensation reactions [J]. *Appl. Catal.*, 2009, **358**: 88-94
- [45] Cai Q, Wei C P, Xu Y Y. Synthesis, characterization and catalysis activity of the MCM-48 framework containing Ti, Co, Cr, Mn, Cu, Mo [J]. *Chem. Jour. Chin. Univ.*, 1999, **20**: 344-349
- [46] Gómez S, Garces L J, Villegas J. *et al.* Synthesis and characterization of TM-MCM-48 (TM = Mn, V, Cr) and their catalytic activity in the oxidation of styrene [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, **233**(1): 60-67
- [47] Dai W L, Chen H, Cao Y. Ambient-temperature incorporated hydrogen in Nb:SrTiO_3 single crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, **19**: 3 296-3 298
- [48] Chen H, Dai W L, Deng J F. Reaction-controlled phase-transfer catalytic oxidative cleavage of cyclopentene to glutaraldehyde over peroxy-niobic acid [J]. *Catal. Lett.*, 2002, **81**: 220-221
- [49] Yang Xin-Li, Dai Wei-Lin, Gao Rui-hua, *et al.* Synthesis, characterization and catalytic application of mesoporous W-MCM-48 for the selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, **241**(1/2): 205-214
- [50] Jin Zhong-xiu(金忠秀), Tong Hong-wu(童红武), Yong Guo-ping(雍国平). Synthesis, characterization and catalytic properties of Ce-MCM-48 mesoporous molecular sieve (Ce-MCM-48 介孔分子筛的合成、表征和催化性能) [N]. *Chinese J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1003-7713(2005)06-1057-5

- [51] Zhan Wang-cheng, Lu Guan-zhong, Guo Yang-long. Synthesis of cerium-doped MCM-48 molecular sieves and its catalytic performance for selective oxidation of cyclohexane[J]. *Journal of Rare Earths*, 2008, **26**(4): 515
- [52] Zhang Yi-jun, Yang Shui-jin. Synthesis, characterization and catalytic application of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /MCM-48 in the esterification of methacrylic acid with n-butyl alcohol [N]. *J. Wuhan Univ Tech Mater. Sci. Ed.*, 11595-007 (2008)06-3346-9
- [53] He Jing(何静), Feng Tao(冯桃), Yang Jia(杨佳), et al. HPA/MCM-48 catalyst tetrahydrofuran ring-opened polymerization (HPA/MCM-48 催化剂上四氢呋喃开环聚合)[J]. *Acta petrolei Sinica* (石油学报), 2002, **18**(1): 37-41
- [54] Anpo M, Kim, T-H Matsuoka. Enhancement of adhesion strength and cellular stiffness of osteoblasts on mirror-polished titanium surface by UV-photofunctionalization [J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, **12**: 4578-4588
- [55] Hu Y, Nagai Y, Anpo M. Preparation of TiO_2 nano-particle photocatalysts by a multi-gelation method: the effect of pH change [J]. *Catal. Lett*, 2008, **1**: 103-111
- [56] Anpo M, Thomas J M. Single-site photocatalytic solids for the decomposition of undesirable molecules [J]. *Chem. Commun*, 2006, 3273-3278
- [57] Hu Y, Wada N, Anpo M. Photocatalytic water splitting using Pt-loaded visible light-responsive TiO_2 thin film photocatalysts [J]. *Catal. Today*, 2007, **2**: 133-138
- [58] Shen S H, Guo L. Preparation of Ce- TiO_2 catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide based on esterification reaction and study on its photocatalytic activity [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **1**: 382-388
- [59] HuY, Martra G, Anpo M. Characterization of the local structures of Ti-MCM-41 and their photocatalytic reactivity for the decomposition of NO into N_2 and O_2 [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **4**: 1680-1685
- [60] Dan Zhao, Adrian Rodriguez, Nada M Dimitrijevic. Synthesis, structural characterization, and photocatalytic performance of mesoporous W-MCM-48 [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**: 15728-15734
- [61] Liu Ai-feng, Han Shu-hua, Che Hong-wei. Fluorescent hybrid with electron acceptor methylene viologen units inside the pore walls of mesoporous MCM-48 silica lamellae [J], 2010, **26**(5): 3555-3561
- [62] Xiao Qi(肖奇), Gao Lan(高兰), Zhang Xiang(张响). Synthesis and characterization of high visible light responsive single the helical mesoporous BiVO_4 (高可见光响应型单斜介孔 BiVO_4 的合成与表征) [J]. *J. Inorg. Mater* (无机材料学报), 2011, 12
- [63] Hao Shi-you(郝仕油), Zhang Jing(张静), Sun Shuo-rong(孙烁榕). Synthesis and visible light catalytic properties of Ce-MCM-48 mesoporous (介孔 Ce-MCM-48 的合成及其可见光催化性能研究) [J]. *Journal of Rare Earths* (中国稀土学报), 2012, **30**(2)
- [64] Rui Peng, Dan Zhao, Nada M Dimitrijevic. Room temperature synthesis of Ti-MCM-48 and Ti-MCM-41 mesoporous materials and their performance on photocatalytic splitting of water [J]. *Phys. Chem. C*, 2012, **116**: 1605-1613
- [65] Hyun Ju Park, Jin-Heong Yim, Jong-Ki Jeon. Pyrolysis of polypropylene over mesoporous MCM-48 material [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, (69): 1125-1128
- [66] M Chatterjee, F Y Zhao, Y I kushima. Effect of synthesis variables on the hydrogenation of cinnamaldehyde over Pt-MCM-48 in supercritical CO_2 medium [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, **262**(1): 93-100
- [67] Adrian Crosman, Wolfgang F. Hoelderich. Enantioselective hydrogenation over immobilized rhodium diphosphine complexes on mesostructured materials [J]. *Catalysis Today*, 2007, **121**: 130-139
- [68] Alsobaai A M, Zakaria R. Hydrocracking of petroleum gas oil over NiW/MCM-48-USY composite catalyst [J]. *Fuel Processing Technology*, 2007, **88**: 921-928
- [69] PU S B, Kim J B, Seno M, et al. Isopropylation of polynuclear aromatic hydrocarbons on Al-containing M41S mesoporous catalysts [J]. *Microporous Mater*, 1997, **16**(1/3): 25-33
- [70] Robert Brzozowski, Ajayan Vinu, Toshiyuki Mori. Alkylation of naphthalene using propylene over mesoporous Al-MCM-48 catalysts [J]. *Catalysis Communication*, 2007, **11**(8): 1681-1683