

层柱粘土材料制备与应用研究

周春晖, 葛忠华, 李春生, 李小年

(浙江工业大学 化工学院催化新材料研究室, 浙江省多相催化重点实验室, 浙江 杭州 310014)

摘要: 简述了层柱粘土矿物材料研究与应用的现状和进展。利用粘土矿物蒙脱石作母体, 通过大体积的铝、锆、硅等交联剂插层可制成层柱多孔材料, 在酸催化、氧化还原催化中均有十分广阔的应用前景。研究表明, 改进制备工艺后可提高层柱蒙脱石的热稳定性、比表面积和催化活性; 通过酸或表面活性剂等预处理, 再进行粘土的支撑, 可以调节和控制层柱粘土的结构与性能; 采用有机改性和模板导向等技术, 可获得孔径介于大微孔和中孔之间的新型层柱粘土矿物材料, 并应用于大分子催化反应与吸附, 为粘土矿物材料的合成和应用开辟了新方向。

关键词: 层柱粘土; 蒙脱石; 中孔材料; 催化与吸附

中图分类号: 578.964 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2002)04-0242-05

层柱粘土(pillared layered clays, PILCs)是近年来国际上正在研究开发的一种类似分子筛的新型催化材料, 是化学、材料学与地学领域新的生长点; 它是利用某些粘土矿物在强极性分子作用下所具有的可膨胀性和离子可交换性, 在层状结构粘土的层间引入大体积的柱化剂而被撑开, 并经焙烧等处理后形成具有一定热稳定性的层柱状结构的多孔固体材料^[1]。目前研究较多且性能较佳的层柱粘土的原料主要为皂石族(smectites)粘土矿物。其中膨润土资源丰富, 常用来研究开发作为多孔层柱粘土催化材料, 一直倍受重视并具有典型意义。

20世纪30年代, 蒙脱石类粘土曾是最早的工业催化裂化催化剂^[1~4]。但由于其性质上的一些缺陷, 最初被无定形硅酸铝盐所取代, 然后是被分子筛所取代。随着石油资源的减少和重质化, 以及大分子吸附和催化反应的要求, 暴露出微孔分子筛孔径和应用的局限性, 促使人们研究开发孔径更大的催化材料。层柱粘土的孔径大于微孔沸石分子筛, 弥补了微孔分子筛孔径的不足^[5~8]。近年来, 新的层柱粘土的制备方法不断开发并成功用来制备层柱粘土材料。作者结合近期研究结果, 试图评述层柱粘土的改性、制备和催化应用的最新进展。

1 层柱粘土的制备与应用

1.1 层柱粘土的制备

层柱粘土的制备原理是用大的无机羟基阳离子和层间的 Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} 进行交换反应, 这些羟基物种是由Al、Zr、Cr、Ga、Si、Ti、Fe及其混合金属盐水解而成的聚合或低聚的羟基金属阳离子。当这些交换后的样品经过热处理使之脱氢和脱水, 形成稳定的金属氧化物柱子, 从而把片层柱撑开, 形成具有开口的二维孔道。经过适当的制备, 孔道高度可以达到1 nm以上。正确选择嵌入的化合物、层柱过程及活化过程不仅可适当提高其机械稳定性和热稳定性, 而且对产生催化作用所需的活性位都是必要的。但是必须注意避免过多或过少地把柱子填充在层间, 以免产生无孔的或热稳定性不好的PILCs。把层柱的高度作为柱间的径向间距, 可产生一个近似规整的孔径分布的多孔材料。

层柱粘土的制备主要采用层电荷密度低的粘土作为主体, 带高正电荷的化学物种作为客体。为了获得实用的多孔材料, 且孔径稍大于微孔沸石($>0.7\text{ nm}$), 必须考虑以下因素: 柱体分布均匀; 粘土层板为刚性, 不弯曲; 所有的层均被撑开; 层柱分子在外表面的吸附可忽略。层柱粘土材料的最终性质可

由制备参数来调节, 根据柱化剂的类型和性质, 粘土矿物类型, 层柱支撑过程, 焙烧方法等可以改变其层间距的大小和孔结构。

文献中报道的柱化剂有: 有机化合物、金属簇阳离子、有机金属复合物、金属氧化物溶胶和聚羟基阳离子等。多数柱化剂均存在活性位或热稳定性等缺陷。其中研究十分广泛的是聚羟基阳离子。研究的粘土层间插入的聚羟基金属离子较多的是 $\text{Al}^{[9, 10]}$ 、 $\text{Zr}^{[11]}$, 此外还有 $\text{Cr}^{[12]}$ 、 $\text{Ta}^{[13]}$ 、 $\text{Si}^{[14]}$ 、 $\text{Ti}^{[15-17]}$ 、 $\text{Fe}^{[18]}$ 、 $\text{Ga}^{[19]}$ 和 Ni 、 Mg 、 Bi 、 Be 、 B 、 Nb 、 Mo 、 $\text{Cu}^{[20, 21]}$ 等。在众多层柱剂中, 只有聚羟基铝离子的化学组成、结构和电荷的研究最透彻。它的分子式为 Keggin 离子 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ 。

1.2 层柱粘土的结构与酸性

由于粘土的层状结构特点, 表征层柱粘土孔结构最简单的方法是 X 射线粉末衍射法和物理吸附法。前者可测定 d_{001} , 从中得到净层间距 Δd_{001} 。孔容和比表面积的测定也常用来表征层柱粘土的孔结构, BET 三参数法比较适宜于层柱粘土比表面的测定。用不同的吸附质探讨层柱粘土的吸附特征, 可进一步表征其孔结构。表 1 是我们用美国怀俄明 (WM) 和浙江临安蒙脱石 (ZM) 制备的铝层柱材料 d_{001} 值与比表面积^[22]。

表 1 不同焙烧温度处理的铝层柱蒙脱石的 d_{001} 值与表面积

Table 1 Basal spacings and surface areas of alumina pillared montmorillonites, calcined at different temperature

样 品	d_{001}/nm		表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	
	500℃	800℃	500℃	800℃
AIWN	1.77	1.73	230	219
AlZM	1.81	1.71	221	212
H^+/AIWM	1.75	1.66	203	153
H^+/AlZM	1.81	1.71	187	121

一般铝层柱蒙脱石只能经受 550℃ 的热处理, 超过此温度柱层会坍塌。目前所知热稳定性提高的主要因素有: 粘土本身的结构; 矿物晶层与层间柱体的相互作用; 层间柱的层柱密度与均匀分布。葛忠华等^[22-24] 通过改进和优化铝层柱蒙脱石的制备方法, 用来自不同国家的原土, 成功合成了一种高稳定性的铝支层柱蒙脱石。图 1 是采用浙江的钠基膨润土所得的铝层柱蒙脱石在不同焙烧温度下的 X 射线衍射图谱。结果表明, 这种铝层柱蒙脱石在 800℃ 下可耐热 4 h, 且层柱化后粘土层结构随温度的变化与层柱化前有很大不同。实验证明, 该层柱蒙脱石存在着高比表面积及 Lewis 和 Bronsted 酸位。

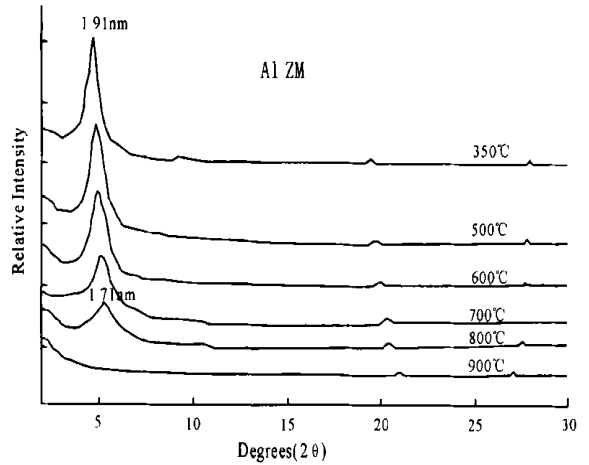


图 1 不同热处理下层柱蒙脱石 XRD 谱图

Fig 1 X-ray powder diffraction patterns for calcined form of Al-pillared Zhejiang montmorillonites from the pristine Na-MMT

1.3 层柱粘土的催化性能

无机层柱蒙脱石在催化反应中主要应用于催化裂化反应、酸催化反应及氧化还原反应。

许多研究者^[25-27] 评价了层柱粘土在催化裂化反应中的活性, 发现与传统的 FCC 催化剂相比, 它较晶态硅酸铝有较好的催化性能, 但产生更多的碳质, 此外热稳定性及水热稳定性也差。层柱粘土作为酸催化剂的另一应用是取代矿物酸如 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 AlCl_3 、 HF 等催化剂制备化学物质^[28]。同样, PILCs 也可用在需 Lewis 和 Bronsted 酸的反应中, 如在酰化反应、Friedel-Crafts 反应上均是较好的催化剂^[29]。

葛忠华等^[30] 采用酸化后的膨润土来制备铝层柱材料, 提高了材料的固体性能和催化性能。铝层柱酸化蒙脱石中柴油转化为汽油和联二苯丙烯烷基化反应的催化性能见表 2。

表 2 不同温度处理的铝支撑酸化蒙脱石的酸性和催化柴油转化性能

Table 2 L/B ratio and catalysis of alumina pillared H^+ -montmorillonites at different calcination temperature

焙烧温度/℃	L 酸量/B 酸量		转化率/%	
	H^+/AlZM	AlZM	H^+/AlZM	AlZM
25	3.83	4.42	78.5	71.4
500	4.79	5.42	73.5	66.9
800	3.08	3.21	53.5	45.8

此外, 层柱蒙脱石也应用在加氢处理和氧化还原催化反应中, 如 Ti 层柱蒙脱土可把 NH_3 选择催化氧化成 $\text{NO}^{[31]}$ 。

2 无机复合层柱型粘土材料

虽然层柱粘土材料在固体酸催化、催化氧化过

程已显示出极好的应用前景。但作为择形催化材料的重要性质:活性、热稳定性和孔结构,尚未得到圆满解决。研究发现,传统的交联剂柱撑方法所得材料往往层柱不匀、孔径分布宽、稳定性不高,因而择形吸附和催化能力差,无法满足工业要求。近十多年来,有关复合型层柱粘土的制备和应用研究较多。层柱剂中加入少量第二成分,以期提高层柱热稳定性和催化性能。由于 Si 和 Al 是分子筛和硅酸盐的主要成分,加上层柱粘土大多作为分子筛型材料,因此,大多复合型层柱是含 Si 和 Al 的复合型层柱体系^[32~34](表 3)。从试验结果看,含 Si 复合型层柱的 d_{001} 值是 Al 复合层柱体系的两倍以上;含 Si 复合型层柱材料的表面积一般在 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上,而 Al 复合体系则绝大多数小于 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 。研究表明,混合交联剂如 Zr-Al、Si-Al、Ga-Al 等形成的层柱蒙脱石的热稳定性明显比单一交联剂的层柱粘土材料好;此外,由于第二种成分的添加,使催化功能得到调整,根据交联剂的性能,可分别用于裂解、氢转化、异构化、氧化还原等催化反应。

表 3 复合型层柱粘土的结构和催化性能

Table 3 some structures and catalysis of days pillared with mixed ion system			
复合型 层柱	层间距 d_{001}/nm	比表面积 $/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	催化应用研究
Ga-Al	1.71~1.81	151~322	脱氢环化二聚, 烯烃转化, 加氢转化, 异构化, 烷基化
La-Al	1.64~2.54	198~426	裂解, 加氢转化, 歧化
Ce-Al	1.46~2.56	122~431	加氢转化
Fe-Al	1.26~1.86	93~237	加氢裂解, 合成气转化, NO 还原, 氧化
Cr-Al	1.53~1.76	164~181	加氢转化, 异构化, 歧化, 氧化
Ru-Al	1.75	176	丙烯转化, 氧化
Zr-Al	1.51~1.64	260~300	裂解
Cu-Al	1.7~1.8	109~159	酚氧化
Mo-Al	17.4~17.9	40~173	烯键转移
Mn-Al	1.81	106~141	—
Ca-La-Al	1.45	175~299	—
M-Ce-Al(M=Mo, Ni, Zr, Mg)	1.55~1.84	49~219	—
Sn-Mn-Al	1.54~1.82	119~204	—
Si-Al	1.71~1.96	167~300	裂解, 加氢转化
Si-Ti	3.26~3.66	325	氧化
Si-Fe	5.70	600	—
Si-Cr	4.65	423	—

3 无机-有机复合层柱粘土材料

层柱过程使用聚合物和表面活性剂能改进层柱

粘土的性能。聚合物和表面活性剂预先交换或与金属聚合物共同交换。聚合物和表面活性剂用以促进层的溶胀和扩大层间距,以利金属多价离子嵌入层间。再焙烧除去聚合物和表面活性剂,得到层柱粘土。这是设计层柱粘土孔结构的新途径。

葛忠华等^[35~37]以聚乙烯醇为支撑前体,合成了一类新型的表面活性剂改性的铝交联膨润土,其催化柴油转化活性和热稳定性均有所改进。表 4 是表面活性剂改性的铝交联膨润土的结构与性能。

表 4 表面活性剂改性的铝交联膨润土的结构与性能

Table 4 Structures and catalysis of alumina pillared montmorillonites by surfactant modification			
焙烧温度/ $^{\circ}\text{C}$	d_{001}/nm	表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	转化率/%
25	2.01	94.5	—
350	1.88	104.1	—
550	—	234.9	62.3
750	1.73	227.7	—

最近, Galameau 等^[38,39]应用有机改性的锂蒙脱石(fluorohectorite, FH)和合成粘土,再引入 Si 源进行原位缩聚,合成多孔层柱粘土异构体材料(PCHs),其孔径扩展到 1.4~2.2 nm。介于传统的微孔沸石和 M41S 中孔分子筛之间,孔径分布均匀,比表面积 $470\sim 750\text{ m}^2/\text{g}$,具有良好的机械稳定性,重油、生物分子和大分子都能进入这种多孔材料层间,可用于吸附和进行固体酸催化反应。这一新的层柱合成方法包含表面活性剂和无机前驱体在层间的模板导向过程,即利用嵌入层间的季铵盐阳离子(Q^+)和中性胺作为共表面活性剂模板导向作用,使无机前驱体(如正硅酸乙酯,TEOS)在粘土的层通道内进行水解和缩合。Pinnavaia 等指出,高密度电荷的蒙脱石类粘土(如锂蒙脱石)就非常适合于这种方法。由该方法所制得层柱粘土的孔道高度取决于中性胺的链长,孔道的高度可从 1.49nm(六烷基)变化到 2.34 nm(十二烷基)(表 5),氮气 BET 表面积为 $470\sim 750\text{ m}^2/\text{g}$ 。从表中可看出,PCHs 的孔径随中性胺共模板剂的链长增长而增大,但是季铵盐阳离子 Q^+ 的链长在合成过程中同样很重要。

PCHs 层柱材料除了孔径介于微孔沸石($< 1\text{ nm}$)和中孔结构材料之间,以及孔径和孔道高长可调节以外,还有下列特点:其一,经焙烧移去表面活性剂的过程,释放质子平衡粘土层间负电荷,使粘土的层间显现较强酸性,可用于大分子酸择形催化反应。反应中蒙脱石层间的质子传递到吸附在层间微

孔上的有机化合物中, 如用 Si-PCHs 进行大分子有机化合物的酸催化脱水反应, 其选择性大于 99%。其二, PCHs 的结构无限期稳定, 相比之下, 新的中孔材料 MCM-41^[40] 在室温下两个月后结构就会降解。最近, 作者等^[41-43] 采用蒙脱石为原料, 经有机改性后再在适当模板剂作用下, 进行层间 Si 原位缩聚,

成功获得比表面积为 661 m²/g、稳定性大于 700℃、孔径 2.5 nm、孔结构规整的硅层柱蒙脱石材料; 此外, 随着模板剂的改变, 孔径呈规律性变化, 结构和性能容易调节和控制。这种新颖的层柱粘土材料合成的研究为多相催化剂的设计提供了一个新的方向。

表 5 用孔道-模板合成方法制备的 PCHs 的性质

Table 5 Characteristics of porous clay heterostructures (PCHs) by gallery-template synthesis

季铵盐交换离子 Q ⁺	中性胺 (共模板剂)	PCH 孔径 /nm	孔道高度/nm		
			PCH(焙烧)	空气干燥	胺-Q ⁺ -FH
C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ ⁺	C ₆ H ₁₃ NH ₂	1.5	1.49	2.22	3.22(3.05)
	C ₈ H ₁₇ NH ₂	1.7	1.84	2.24	3.44(3.30)
	C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	2.1	2.24	2.84	3.64(3.55)
	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	2.2	2.34	3.44	3.84(3.80)
C ₁₀ H ₂₁ N(CH ₃) ₃ ⁺	C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	1.4	1.43	2.39	2.95(2.93)

4 结束语

层柱粘土研究开发已有近 30 年的历史, 作为一种新型多孔催化材料已日益受到重视。新型蒙脱石材料在催化上的应用具有其它材料所不能比拟的优越性, 但也有其弱点。提高支撑后结构的热稳定性、掌握孔结构的调控规律、增强其催化功能是今后研究开发的重点。现已找到一些克服其弱点的方法, 如改用配合物或有机金属化合物, 或改用聚合物和表面活性剂, 以及采用酸化活性土等制备层柱蒙脱石催化材料; 尤其是作为环境友好对蒙脱石固载试剂型催化剂和 PCHs 材料方面的研究虽刚刚起步, 但已显示出极诱人的前景。实践上, 新型蒙脱石材料要在工业上找到广泛而合适的用途, 还需从事催化工作者的探索和创新。但随着对其研究的不断加深及其它相关科学技术的进步, 相信不久的将来, 这一新型催化材料必定会在催化领域中发挥其特有的作用。

参考文献:

[1] Schoonheydt R A, Pinnavaia T, Lagaly G, Gangas N. Pillared Clays and Pillared Layered Solids [J]. Pure Appl. Chem., 1999, 71(12): 2367-2371.

[2] 王知群, 闵恩泽. 层柱状粘土催化剂 [A]. 梁娟, 王善均. 催化科学与技术——催化剂新材料 [C]. 北京: 化学工业出版社, 1990. 52-71.

[3] 葛忠华, 周望岳, 葛忠华. 膨润土作重质油催化裂化催化剂的开发 [J]. 浙江工学院学报, 1989, 1: 38-42.

[4] 葛忠华, 姚力, 王瑞珍, 等. 膨润土酸活化的催化活性 [J]. 浙江工学院学报, 1989, 3: 51-55.

[5] Pinnavaia T J. Intercalated clay catalysts [J]. Science, 1983, 220: 365-371.

[6] Figueras F. Pillared clays as catalysts [J]. Catal. Rev. Sci. Eng.,

1988, 30: 457-489.

[7] 郝玉芝, 陶龙骧, 郑禄彬. 交联粘土催化剂结构、酸性和反应性能 [J]. 催化学报, 1989, 10(4): 383-396.

[8] 王忠杰, 蔡晔, 陈银飞, 葛忠华. 交联粘土的研究与发展 [J]. 化工生产与技术, 1997, 4(4): 23-28.

[9] Narayanan S, Deshpande K. Alumina pillared montmorillonite: Characterization and catalysis of toluene benzylation and aniline ethylation [J]. Appl. Catal. A., 2000, 193(1-2): 17-27.

[10] Moreno S, Sun Kou R, Poncelet G. Influence of preparation variables on the structural, textural and catalytic properties of Al-pillared smectites [J]. J. Phys. Chem. B., 1997, 101: 1569-1575.

[11] Moreno S, Sun Kou R, Molina R, Poncelet G. Al³⁺, Al⁺, Zr⁴⁺, and Zr²⁺ pillared montmorillonites and saponites: preparation, characterization and catalytic activity in heptane hydroconversion [J]. J. Catal., 1999, 182: 174-185.

[12] Sychev M, San de Beer V H J, Kodentsov A, et al. Chromium- and chromium sulfide-pillared clays: Preparation, characterization and catalytic activity for thiophene hydrodesulfurization [J]. J. Catal., 1997, 168: 245-254.

[13] Guin G, Gil A, Montes M, Grange P. Tantalum-pillared montmorillonite 1: synthesis and physicochemical characterization [J]. J. Catal., 1997, 168: 450-462.

[14] Lewis R M, Ott K C, Van Santen R A. Silica-clay complexes [P]. USP patent: 4510257, 1985, April 9.

[15] Choudry B M, Valli V L, Prasad K, Durga A. Design and synthesis of new pillared catalysts for highly selective organic transformations [A]. Graziani M, Rao C N R. Advances in catalyst designs [C]. Singapore: World Scientific, 1991.

[16] Castillo H L D, Grange P. Preparation and catalytic activity of titanium pillared montmorillonite [J]. Appl. Catal. A., 1993, 103: 23-34.

[17] Chae H J, Nam IS, Ham S W, Hong S B. Physicochemical characteristics of pillared interlayered clays [J]. Catal. Today, 2001, 68: 31-40.

[18] Choudary B M, Kantam M L, Sateesh M, et al. Iron pillared clays-efficient catalysts for Friedel-Crafts reactions [J]. Appl. Catal. A., 1997, 149: 257-264.

[19] Bradley M, Kydd R A. Ca₁₃, Al₁₃, GaAl₁₂ and chromium-pillared montmorillonites: Acidity and reactivity for cumene conversion [J]. J. Catal., 1993, 142: 448.

- [20] Vaccari A. Clays and catalysis: a promising future[J]. Appl. Clay Sci., 1999, 14: 161– 198.
- [21] Vaccari A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays[J]. Catal. Today, 1998, 41: 53– 71.
- [22] Ge Zhonghua, Li Danyun, Pinnavaia Thomas J. Preparation of alumina-pillared montmorillonites with high thermal stability, regular microporosity and Lewis/Bronsted acidity[J]. Microporous Materials, 1994 (3): 165– 167.
- [23] 葛忠华, Pinnavaia T J. 高热稳定性的铝支撑蒙脱土的制备和表征[J]. 催化学报, 1995, 16(3): 222– 226.
- [24] 葛忠华, Butruille Jean-R mi. 铝支撑含氟蒙脱石的表征及酸性[J]. 催化学报, 1995, 16(3): 227– 231.
- [25] He H, Zhang L, Klinowski J, Occelli M L. In situ ^{13}C solid state NMR studies of the catalytic conversion of methanol on expanded montmorillonites and saponites[J]. J. Phys. Chem., 1995, 99: 6980– 6985.
- [26] Shen Y F, Ko A N, Grange P. Study of phosphorus-modified aluminum-pillared montmorillonite[J]. Appl. Catal. A, 1990, 67: 93– 106.
- [27] Swamankar R., Brandt K B, Kydd R A. Catalytic activity of Ti- and Al-pillared montmorillonite and beidellite for cumene cracking and hydrocracking[J]. Appl. Catal. A, 1996, 142: 61– 71.
- [28] 罗锡平. 蒙脱土负载固体酸催化剂的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学化工学院, 2001.
- [29] 罗锡平, 蔡晔, 周春晖, 等. 蒙脱土负载 ZnCl_2 催化剂的烷基化反应活性研究[J]. 浙江工业大学学报, 2001, 29(3): 217– 225.
- [30] 葛忠华, 陈银飞, 孙勤, 单志平. 铝支撑酸化蒙脱土的表征与催化性能[J]. 高校化学工程学报, 1997, 11(1): 50– 54.
- [31] Chen J P, Hansliden M C, Yang R T. Delaminated Fe_2O_3 pillared clays: Its preparation and activities for selective reduction of NO by NH_3 [J]. J. Catal., 1995, 151: 135– 146.
- [32] Gil A, Gandia L M. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays, [J]. Catal. Rev. Sci. Eng., 2000, 42 (1& 2): 145– 212.
- [33] Choy J H, Park J H, Toon J B. Highly porous pillared clay with multistacked $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nanosols[J]. Bull. Korean Chem. Soc., 1998, 19(11): 1185– 1188.
- [34] Zhao D Y, Yang Y S, Guo X X. Preparation and characterization of hydroxysilicaluminum pillared clays[J]. Inorg. Chem., 1992, 31: 4727– 4732.
- [35] 王忠杰, 蔡晔, 陈银飞, 葛忠华. 表面活性剂改性的铝交联蒙脱土的表征和催化性能[J]. 高校化学工程学报, 1998, 12(3): 271– 276.
- [36] 蔡晔, 王忠杰, 陈银飞, 葛忠华. 表面活性剂改性的铝交联蒙脱土的表征和催化性能[J]. 催化学报, 1998, 19(5): 442– 446.
- [37] 蔡晔, 王忠杰, 陈银飞, 葛忠华. 表面活性剂改性的铝交联粘土的表征和水蒸气吸附动力学研究[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(1): 11– 17.
- [38] Polverejan M, Liu Y, Pinnavaia T J. Mesoporous clay catalysts: a new porous clay heterostructure (pchl) derived from synthetic saponite [J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2000, 129: 4012– 4018.
- [39] Galarneau A, Barodavala A, Pinnavaia T J. Porous clay heterostructures formed by gallery-templated synthesis[J]. Nature, 1995, 374: 529– 531.
- [40] Beck J C, Vartuli J C, Roth W J, *et al.* A family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates [J]. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114(27): 10834– 10843.
- [41] 周春晖, 蔡晔, 葛忠华. 有机膨润土制备研究与应用[J]. 浙江化工, 2001, 32(3): 3– 6.
- [42] 李庆伟, 周春晖, 葛忠华, 等. 蒙脱土多孔异构材料合成初探[J]. 浙江工业大学学报, 2002, 30(2): 95– 99.
- [43] Zhou C H, Li Q W, Ge Z H, Li X N. Synthesis and catalysis of mesoporous silica-heterostructured materials based on montmorillonite[A]. Feng S H, Chen J S. Frontiers of solid state chemistry[C]. Singapore: World Scientific, 2002, 275– 282.

Recent Advances in Preparation and Applications of Pillared Clay Materials

ZHOU Chun-hui, GE Zhong-hua, LI Chun-sheng, LI Xiao-nian

(Zhejiang Provincial Key Laboratory of Heterogeneous Catalysis, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: In present paper, the recent advances and present situation on preparations and applications of PILCs have been summarized. Using layered clays, especially naturally abundant montmorillonite (MMT) as starting host, porous pillared clay materials can be synthesized by intercalation of a variety of polyoxocation such as aluminum Keggin ions $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7-}$ and tetrameric $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ and silicon oligomers. As novel catalytic materials, the PILCs have demonstrated extensive possibility of applications in solid acid-based catalysis or oxidation-reduction catalysis. Through adjusting and optimizing the procedure during preparation, the structure, thermal stability and catalytic performance of PILCs can be improved. It should be noted that recently using surfactant-pretreated or acid-treated montmorillonite, the pore structure and performances of PILCs are adjustable and controllable. Especially a new approach to designing porous clay materials is based on the use of intercalated quaternary ammonium cations and neutral amines as co-surfactants to direct the interlamellar hydrolysis and condensation polymerization of neutral inorganic precursor within the galleries of an ionic lamellar solid. The resulting materials have larger pore sizes bridging between supermicropore and mesopore. The novel method affords a new prospect and direction for design of pillared clay materials.

Key words: pillared layered clays; montmorillonite; porous materials; catalysis and adsorption