

综述与展望

具有二次介孔分子筛材料的制备和应用

王全义^{1,2}, 李丹东¹, 齐越², 曹祖宾¹, 刘中民²

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺 131001;

2. 中国科学院大连化学物理研究所应用催化研究室, 辽宁 大连 116023)

摘要:综述了近年来分子筛二次介孔的制备方法和应用进展。以不同手段在现有分子筛的基础上制备二次介孔,是目前常用微孔-介孔复合孔结构分子筛材料的制备方法。制备方法可分为高温热处理、水蒸汽热处理、碱处理、酸处理、化学试剂处理和二次合成等。二次介孔的应用以工业催化领域为重点,详细介绍了在裂化反应、芳构化反应、异构化反应和烷基化反应中的应用。二次介孔的出现促进了反应物和产物的扩散和分子筛的容碳能力,促进了反应的进行,而保留的分子筛的微孔结构仍具有很好的择形性能。

关键词:沸石;分子筛;微孔;二次介孔

中图分类号: TQ424.25; TQ426.94 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-1143(2007)07-0010-07

Advances in preparation and application of zeolites with secondary mesopores

WANG Quanyi^{1,2}, LI Dandong¹, QI Yue¹, CAO Zubin¹, LIU Zhongmin²

(1. School of Petroleum and Chemical Technology, Liaoning University of Petroleum and Chemical Technology, Fushun 131001, Liaoning, China; 2. Laboratory of Applied Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: The approaches for generation of secondary mesopores in zeolite crystals and application of zeolites with secondary mesopores were reviewed. Generation of secondary mesopores in situ in zeolite crystals is the most frequently adopted way for preparation of zeolites with both micropores and mesopores, which may be classified as high temperature, steaming, alkaline leaching, acid leaching, chemical treatment and secondary synthesis. Application of the zeolites with secondary mesopores as the catalysts for fluid catalytic cracking (FCC), aromatization, isomerization and alkylation was reviewed in detail. Existence of mesopores promotes diffusion of molecules of the reactants and products and enhances the tolerance to carbonaceous deposits, while the co-existing micropores have good shape-selective properties.

Key words: zeolite; molecular sieve; micropore; secondary mesopore

CLC number: TQ424.25; TQ426.94 **Document code:** A **Article ID:** 1008-1143(2007)07-0010-07

微孔沸石分子筛,如 ZSM-5、Y 和 MOR 等,具有均匀发达的微孔结构、适宜的酸性以及良好的水热稳定性,成为现代石油和化学工业重要的催化剂^[1]。近年来,随着石油资源消耗量的日益增加和

石化产业原料中重油组份所占比例的逐步增大,对催化剂的大分子催化转化活性提出了更高的要求。传统的微孔分子筛有限的孔径尺寸限制了较大分子进入其孔道,不利于较大的烃类分子进行反应;同

收稿日期: 2007-01-09;修回日期: 2007-07-05

作者简介:王全义,1980年生,男,河南省周口市人,在读硕士研究生,主要从事沸石分子筛的合成、修饰、表征及相关催化研究。

通讯联系人:曹祖宾。E-mail: caozubin@tom.com;刘中民。E-mail: zml@dicp.ac.cn

时,其孔腔内形成的大分子产物不能快速逸出,导致结焦和副反应的发生,这些不利因素限制了沸石分子筛应用范围的进一步扩展^[2]。

20世纪90年代,美孚公司成功研制了以MCM-41^[3-4]为代表的M41S系列介孔分子筛。这些新颖的介孔材料具有独特的物化性能^[2-3,5],表现在具有较大的比表面积和较大且均匀单一的孔径,对于重油等大分子的催化转化提供了很好的机遇^[2]。这类介孔分子筛材料存在着自身的弱点^[2-3]:一是酸性较弱,不能提供较高的反应活性;二是此类材料的孔壁处于无定形态,其水热稳定性较低。为了提高介孔材料的水热稳定性,采用在合成MCM-41的过程中加入无机盐^[6]和加强后处理的方法^[7-9],使用三嵌段共聚高分子模板剂合成厚壁介孔分子筛^[5],使用中性表面活性剂合成介孔分子筛材料^[10]、混合模板剂^[11-13]和高温合成等方法^[14]。这些方法在一定程度上提高了介孔材料的水热稳定性,但是其催化活性与传统的微孔沸石分子筛相比,仍存在较大差距。

将传统分子筛与介孔材料的优势相结合的一种有效方法是在现有分子筛的基础上制备具有二次介孔的材料,即用一定手段在微孔分子筛上造出介孔,制备微孔-介孔复合孔材料,使其具有微孔和介孔双模型孔分布。结合介孔材料的孔道尺寸上的优势与微孔分子筛的强酸性和高水热稳定性,使两种材料优势互补、协同作用^[15]。本文以制备方法和应用为重点,详细介绍了目前国内外具有二次介孔的分子筛材料的研究现状。

1 具有二次介孔的分子筛材料的制备

1.1 高温热处理

Zhang C M等^[16]首次报道了对ZSM-5分子筛进行高温热处理可以制备具有微孔-介孔双孔分布的ZSM-5分子筛材料。万克树等^[17]和Zhang C M等^[18]系统研究了热处理温度和时间对ZSM-5分子筛孔结构的影响。在空气气氛下,石英管式炉中将ZSM-5分子筛在(900~1100) °C加热处理(2~12) h,然后自然冷却,得到具有微孔-介孔双模型孔分布的ZSM-5分子筛。这种材料在保留ZSM-5分子筛的部分微孔结构的同时,生成了一些孔径分布狭窄的介孔[(2~4) nm]。实验表明,

该材料的结构特征强烈依赖于热处理条件,即热处理温度和时间;热处理对ZSM-5的结晶度没有造成太大影响。热处理过程中孔结构变化比较复杂,可分为两个阶段:第一阶段,一部分微孔扩大,随着时间的延长,逐渐发展成介孔;第二阶段,在第一阶段形成的某些介孔逐渐收缩。微孔和介孔孔容的比例在一定范围内可通过改变热处理条件来控制。对于 $n(\text{Si})/n(\text{Al})=50$ 的ZSM-5分子筛,高温处理试样和原始试样的BJH孔径分布曲线表明,在4.0 nm附近的介孔来源于母体材料,约2.2 nm的介孔是经热处理后产生,后者占优势,且孔径分布很窄。该研究提供了一种制备微孔-介孔双模型孔分布的复合材料的简便方法,具有成本低、易控制和重复性好的优点。

1.2 水蒸汽热处理

水蒸汽热处理是一种分子筛改性的有效方法,将水蒸汽引入到处理体系,增加了分子筛中Si物种和Al物种的活动性能,使分子筛发生脱铝、重结晶和结构重排,进而改变分子筛的硅铝比、孔结构和酸性^[19]。因而,对分子筛进行水蒸汽热处理成为常用的分子筛孔道结构和酸性修饰方法。

早期的水蒸汽热处理的研究工作主要集中在Y分子筛上^[20-22],处理温度一般在650 °C左右,分子筛通常是H型或者NH₄⁺型。文献[23]已报道水热处理Y分子筛制备二次介孔的过程,当Y分子筛与水蒸汽接触时,Si-O-Al发生水解,形成的非骨架铝向表面迁移形成-OH空穴,进而形成二次介孔。硅原子向骨架迁移重排,改善沸石的结晶度。提高水蒸汽分压、处理温度和时间将增加沸石骨架脱铝程度和二次介孔数量^[20-21]。水热法处理Y分子筛制备二次介孔虽然简单易行,但催化剂中水热处理产生的非骨架铝影响催化剂的活性和选择性。

近年来,对ZSM-5^[24-27]、丝光沸石^[28-29]和^[30-31]等分子筛进行水蒸汽热处理的研究报道日趋增多。吕仁庆等^[24]将HZSM-5分子筛置于石英管的石英舟内,管式炉加热,分别在673 K、773 K、873 K、973 K和1073 K通入100%水蒸汽处理4 h,即得水热改性的HZSM-5分子筛。实验结果表明,在673 K、773 K和873 K下,水热处理的HZSM-5分子筛的正己烷吸附量比没有经过水热处理的HZSM-5分子筛大,低温水热处理对分子筛表面有净化作用;而较高温度的水热处理,脱铝严

重,造成正己烷吸附量相对减小。 N_2 吸附实验表明,随着水热处理温度的升高,介孔孔容有增大的倾向。吕仁庆等^[25]报道了在不同温度下,用含 10% NH_3 的水蒸汽处理 HZSM-5 分子筛 [$n(Si) : n(Al) = 25$] 的结果。实验结果表明,在碱性水热条件下,随着处理温度的提高, HZSM-5 的结构未发生明显变化;样品的总酸量下降很快,但弱酸分布量相对提高,而强酸分布量相对下降;样品的比表面积和微孔孔容减小,二次孔和介孔孔容及外表面积有增大的趋势。由此可见,通过控制水蒸汽或者碱性(酸性)水蒸汽处理温度,可制得结晶度差别不大、酸量、强酸和弱酸比例适中、小孔和中孔孔容比例适中的催化剂,从而在一定范围内达到调控分子筛的结构和酸性的目的。

1.3 碱性溶液处理

有关分子筛的碱处理的文献报道不多,报道的文献主要与清除分子筛中的无定型杂质和通过优先溶解小的分子筛晶体和纯化大的分子筛晶体有关。虽然也有对分子筛进行碱处理的报道^[32-33],但直至 Ogura M 等^[34-35]报道碱性溶液处理分子筛晶体可以产生二次介孔,才引发了新一轮的研究热潮。

Ogura M 等^[34-35]分别向 $0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液各 300 mL 中加入 4 g 的 $n(SiO_2) : n(Al_2O_3) = 39.4$ 的 ZSM-5 分子筛,处理不同时间后,对样品进行分析表征。实验结果表明,碱处理可以在 ZSM-5 上制备出规整介孔,且没有改变 ZSM-5 的微孔结构。Ogura M 等^[35]在此基础上提出介孔是由于分子筛骨架上的硅物种被碱溶液选择性脱除而形成。Suzuki T 等^[36]则采用 $0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH,不同温度下,对 $n(Si) : n(Al) = 37$ 的 ZSM-5 分子筛进行处理。实验结果表明,在该实验条件下,碱处理可以增加 ZSM-5 分子筛的总比表面积和外表面积;比表面积的增加是因为 ZSM-5 分子筛在碱处理后形成了孔径为 1.8 nm 的孔道;作者认为这种孔的形成是由于 ZSM-5 分子筛微晶间的无定型物质被碱溶液溶解所致。

Groen J C 等^[37,44]首先指出 Ogura M 等工作中的孔径分布图不科学,其介孔形成机制错误,之后,通过控制脱硅,制得具有中空结构的 ZSM-5 分子筛;在其工作的基础上,提出介孔形成机制^[42,45]:在碱处理脱硅造介孔过程中,分子筛上的铝起着孔导向剂的作用。可以看出,碱处理分子筛制备二次介

孔的造孔效果明显,但是二次介孔的形成机理还有待于进一步研究。

1.4 酸性溶液处理

Barrer R M 等^[48]于 1964 年首次报道了使用 HCl 溶液对斜发沸石进行酸处理可以从斜发沸石骨架上脱除铝。骨架铝的脱除程度和 HCl 溶液的浓度直接相关,直至骨架上的铝全部脱除;当骨架铝的脱除程度达到 65% 以上时,斜发沸石的相对结晶度和水热稳定性开始有较大下降。

随着研究工作的深入,发现除了盐酸外,采用其他的无机酸(硝酸和硫酸等)或者有机酸(草酸、柠檬酸和乙二酸等)对微孔沸石分子筛进行酸处理也可以造出二次介孔,但酸处理产生二次介孔的有效性和所使用的分子筛有关。通常来说,对 MOR^[28-29]和^[30-31]等分子筛直接进行酸处理可以得到较好的结果,但所使用酸的种类往往会影响到产生的介孔的结构和性能。Lee K H 等^[28]使用 HF 和 HCl 对不同硅铝比的 MOR 分子筛进行处理。实验结果表明,酸处理后, MOR 分子筛的相对结晶度均保持在 80% 以上,且两种酸处理之后所产生的二次介孔孔径都在 3.7 nm 左右^[49]。但由于 HF 既可以脱硅,又可以脱铝, HF 处理过的 MOR 分子筛具有较低的硅铝比。硅铝比的改变是对分子筛进行酸处理的一个重要问题,控制好酸处理前后分子筛的硅铝比和酸性变化必将引起进一步深入研究。

此外,在使用酸性溶液处理水蒸汽之后的微孔沸石分子筛时,发现酸性溶液处理之后的样品往往具有比单独使用水蒸汽热处理更大的介孔面积和介孔孔容^[28]。进一步研究证明,水蒸汽热处理后再进行酸处理可以移走分子筛在水蒸汽热处理过程中所产生的无定型非骨架物质(多为铝物种),使得更多的二次介孔的孔暴露出来,有效增大了分子筛介孔面积和介孔孔容;铝物种的脱除提高了分子筛的硅铝比^[29,31]。

1.5 化学试剂处理

使用化学试剂对分子筛进行处理也是在微孔分子筛上造二次介孔的常用方法, $SiCl_4$ 、EDTA 和 $(NH_4)_2 SiF_6$ 是常用的化学试剂。Triantafillidis C S 等^[50]采用 $(NH_4)_2 SiF_6$ 、 $SiCl_4$ 和 EDTA 分别对 $NH_4 NaY$ 或 NaY 进行处理。结果表明, $(NH_4)_2 SiF_6$ 、 $SiCl_4$ 、EDTA 对 Y 分子筛的处理都是进行的脱铝过程,且脱铝过程中都伴随着骨架的坍塌和 EFAI(非骨架铝)的形成。但脱铝速率和程度却因化学试剂

不同而有差异。使用 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 对 Y 分子筛进行处理且脱铝程度较大时,会产生大量富硅的无定型物质;而脱铝程度较小的时候,则会产生大量的非骨架铝。使用 SiCl_4 对 Y 分子筛进行处理时,通常产生的是硅铝酸盐。另外,化学试剂的浓度、处理时间和处理温度也对二次介孔的产生有着重要影响。像 EDTA 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$,由于络合铝的能力比较强,因此,要控制它们脱铝的速率,使其小于硅迁移的速率,否则易造成分子筛骨架塌陷,无法形成介孔;但在高温或者具有酸性物种的溶液处理时,往往又会导致大孔生成。

1.6 合成二次介孔

先合成微孔分子筛,然后将微孔分子筛加入到制备介孔材料的反应混合物中,实现微孔-介孔材料的复合生长,也是常用的制备微孔-介孔复合孔分子筛材料的一种方法。根据两种材料的复合方式,可分为二次模板合成、离子交换法、静电匹配法、微孔沸石硅源法和包埋法等。文献 [51-52] 还综述了合成方面的研究。

2 具有二次介孔的分子筛材料的应用

2.1 裂化反应

流化催化裂化反应 (FCC) 是原油二次加工的重要过程和炼油企业的核心技术。近年来,随着原油的重质和劣质化,富含介孔的 Y 分子筛的优异性能显示出来。Coma A 等^[2, 53]通过脱铝制备出一种具有大量介孔、微孔孔道部分塌陷的 Y 分子筛,比较该分子筛与原 Y 分子筛(具有极少介孔、完整微孔孔道)的裂化结果,发现具有大量介孔和微孔孔道部分塌陷的 Y 分子筛表现出更优异的性能。Ogura M 等^[35]使用碱处理制备了包含二次介孔的 ZSM-5,并对其异丙基苯裂化活性进行了考察。结果表明,与不含介孔的 ZSM-5 相比,含有介孔的 ZSM-5 的酸性没有太大改变,而裂化性能得到加强,活性提高的原因被认为是介孔的产生促进了反应物分子的扩散和裂化反应的进行。

2.2 芳构化反应

甲烷脱氢芳构化反应是天然气直接制有机化工原料的一个研究热点,而正在使用和研制开发的催化剂多是以 HZSM-5 及其金属改性催化剂为主^[54-55]。苏玲玲等^[46]使用碱处理制备了中孔和微孔共存的 ZSM-5,并对其甲烷的无氧芳构化活性进行了研究。结果表明,适当的碱处理后,微孔-介孔

复合 Mo/ZSM-5 上甲烷转化率和芳烃收率明显提高,中孔的存在提高了容碳能力,使得甲烷在碱处理后的 Mo/ZSM-5 催化剂上芳构化活性和稳定性都有所提高。宋月芹等^[47]同样采用碱处理的方法制备了微孔-介孔复合 ZSM-5 分子筛,并考察了丁烯在该分子筛上的芳构化活性。结果表明,缓和的碱处理使得 HZSM-5 分子筛催化剂上酸中心下降,从而减少了催化剂上的积炭量,芳构化稳定性有所提高;增加碱处理的苛刻度,分子筛的酸中心略有增加,催化剂上的积炭量没有明显下降,反应性能却大大提高。Lietz G 等^[56]的研究结果表明,丙烷在具有介孔的 ZSM-5 分子筛上的芳构化活性增强,这种活性的提高被认为是碱处理造成的非骨架铝和骨架铝的协同作用,而其芳构化反应的稳定性增加被认为是结焦反应被 ZSM-5 中介孔抑制的结果。

2.3 异构化反应

烷烃异构化是提高汽油辛烷值的有效手段,汽油质量向无铅、低蒸气压、低芳烃、高辛烷值和高氧含量方向发展,实现汽油的升级换代,生产出环境友好的高辛烷值汽油,已成为当前的研究热点^[57]。Van Donk 等^[58]使用酸处理制备了含有介孔的 Pt/MOR 分子筛催化剂,并对正己烷异构化反应在其上的活性进行了深入研究。结果表明,与不含介孔的 Pt/MOR 分子筛相比,含有介孔的 Pt/MOR 分子筛表现出更好的酸性、催化活性和稳定性。进一步的研究证实,酸处理增加了 Pt/MOR 分子筛催化剂的酸性,酸性的增加促进了反应的进行,而介孔的存在则增加了分子筛的扩散能力和抗积炭能力,降低了结焦,直接促进了反应的进行。

2.4 烷基化反应

苯与乙烯的烷基化反应是生产乙苯(约 $22 \text{ Mt} \cdot \text{a}^{-1}$)的重要工业过程,乙苯也是目前工业生产苯乙烯的原料^[59]。Christensen C H 等^[60]采用以介孔碳作为模板合成出来的富含介孔的 ZSM-5 分子筛作为催化剂,考察了与传统 ZSM-5 分子筛催化剂作用下的苯与乙烯烷基化反应性能。实验结果表明,在反应条件接近工业生产的条件下,富含介孔的 ZSM-5 分子筛的催化活性和选择性比传统 ZSM-5 分子筛催化剂都有大幅度的提升。乙苯的选择性由苯的转化率决定,可以提高 5%~10% 左右。使用富含介孔的 ZSM-5 分子筛时,介孔的存在提高了分子筛晶体间反应物分子的转移,进而促进了反应的进行,提高了乙苯的选择性。

异丙苯也是重要的化工产品,是苯酚和丙酮的生产原料。苯与丙烯烷基化生产异丙苯通常是两步,分别使用两种不同的深度脱铝的、具有高硅铝比 $[n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 78$ 和 54 的MOR沸石。深度脱铝的MOR沸石显现出较高的反应活性和稳定性,是因为酸脱铝造成了介孔,而MOR沸石的一维微孔孔道可以通过介孔形成类似于二维或者三维的孔道结构。尽管深度脱铝改变了MOR沸石的孔道结构,但是其择形催化性能仍然受MOR沸石12元环微孔的限制^[49]。

2.5 其他方面的应用

除了工业催化方面的应用外,微孔-介孔复合分子筛在分析科学、环境科学、生物医药和生命科学等领域也发挥着独特的作用。例如,作为气固色谱分离用的固定相,分子筛对永久性无机气体的分离至今仍然占据着一席之地。二次介孔的出现使得介孔和微孔物相共存,并且在形成过程中,介孔孔壁可能发生再结晶,变得较厚,相应热稳定性提高。因此,从理论上讲,对复杂气体的分离能力应有很好的发展前景^[61]。强吸附能力的应用使用吸附剂对水质净化、汽车尾气处理以及光催化降解有机废物长期以来是一种有效且简捷的手段。由于其本身具有的较大比表面积和孔容,可以在材料的孔道里载上卟啉和吡啶,或者固定包埋蛋白质等生物药物,通过对官能团修饰控释药物,提高药效的持久性并利用生物导向作用,可以有效、准确地击中靶子如癌细胞和病变部位,充分发挥药物的疗效。此外,酶、蛋白质和细胞/DNA的分离也是微孔-介孔复合分子筛在生物领域中较为广泛的应用^[62]。

3 结论与展望

二次介孔的制备方法主要是高温热处理、水蒸汽热处理、碱处理、酸处理、化学试剂处理和二次合成等。采用何种方法制备二次介孔往往要依据分子筛的种类而定。由于单一的制备方法往往存在不足,常用的制备方法是上述方法中的某些方法进行联用。随着材料科学的发展,现有的方法必将更加完善,介孔的形成机制也会更加清晰,新的、更好的制备方法也必将会出现。具有二次介孔的分子筛材料兼具了微孔和介孔的性能,因此,不仅具有择形性和较强的酸性,而且具有较大的孔道,克服了晶体内部扩散限制,促进催化性能的提高。但是,二次介孔的形成往往伴随着相对结晶度的降低和硅铝比的改

变,而硅铝比的改变又和酸性的变化密切相关,因此,有效调控分子筛的孔道结构和酸性必将引起进一步地深入研究。

参考文献:

- [1] Coma A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions[J]. *Chem Rev*, 1995, 95: 559 - 614.
- [2] Coma A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis[J]. *Chem Rev*, 1997, 97: 2373 - 2420.
- [3] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. *Nature*, 1992, 359: 710 - 712.
- [4] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates[J]. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 10834 - 10843.
- [5] Zhao D Y, Feng J, Huo Q S, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J]. *Science*, 1998, 279: 548 - 552.
- [6] Ryo R, Kim J M, Shin C H. Disordered molecular sieve with branched mesoporous channel network[J]. *J Phys Chem*, 1996, 100: 17718 - 17721.
- [7] Mokaya R. Ultrastable mesoporous aluminosilicates by grafting routes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 2930 - 2934.
- [8] Mokaya R, Jones W. Post-synthesis grafting of Al onto MCM-41[J]. *Chem Commun*, 1997: 2185 - 2186.
- [9] Ryo R, Jun S, Kim J M, et al. Generalised route to the preparation of mesoporous metal silicates via post-synthetic metal implantation[J]. *Chem Commun*, 1997: 2225 - 2226.
- [10] Kim S S, Zhang W, Pinnavaia T J. Ultrastable mesostructured silica vesicles[J]. *Science*, 1998, 282: 1302 - 1305.
- [11] Karlsson A, Stöcker M, Schmidt R. Composites of micro- and mesoporous materials: Simultaneous syntheses of MFI/MCM-41 like phases by a mixed template approach[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 1999, 27: 181 - 192.
- [12] Huang L, Guo W, Deng P. Investigation of Synthesizing MCM-41/ZSM-5 Composites[J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 2817 - 2823.
- [13] Kibetstra K R, Van Bekkum H, Jansen J C. Mesoporous material containing framework tectosilicate by pore-wall recrystallization[J]. *Chem Commun*, 1997: 2281 - 2282.
- [14] Han Y, Li D F, Zhao L. High-temperature generalized

- synthesis of stable ordered mesoporous silica-based materials by using fluorocarbon-hydrocarbon surfactant mixtures [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 3633 - 3637.
- [15] Zhu G S, Qiu S L, Gao F F, et al Template-assisted self-assembly of macro-micro bifunctional porous materials [J]. *J Mater Chem*, 2001, 11: 1687 - 1693.
- [16] Zhang C M, Liu Q, Xu Z, et al Synthesis and characterization of composite molecular sieves with mesoporous and microporous structure from ZSM-5 zeolites by heat treatment [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2003, 62: 157 - 163.
- [17] 万克树, 刘茜, 张存满. 热处理 ZSM-5 制备微孔介孔双孔分子筛 [J]. *无机材料学报*, 2003, 18 (5): 1097 - 1101.
- [18] Zhang C M, Xu Z, Wan K S, et al Synthesis, characterization and catalytic properties of nitrogen-incorporated ZSM-5 molecular sieves with bimodal pores [J]. *Appl Catal A*, 2004, 258: 55 - 61.
- [19] Beyer H K Dealumination techniques for zeolites [J]. *Molecular Sieves*, 2002, 3: 203 - 255.
- [20] Engelhardt G, Lohse U, PatzelovV, et al High resolution ²⁹Si NMR of dealuminated Y-zeolites. The dependence of the extent of dealumination on the degree of ammonium exchange and the temperature and water vapour pressure of the thermochemical treatment [J]. *Zeolites*, 1983, 3 (3): 233 - 238.
- [21] Engelhardt G, Lohse U, PatzelovV, et al High resolution ²⁹Si NMR of dealuminated Y-zeolites. Silicon, aluminium ordering in the tetrahedral zeolite lattice [J]. *Zeolites*, 1983, 3 (3): 238 - 243.
- [22] Zukal A, Patzelova V, Lohse U. Secondary porous structure of dealuminated Y zeolites [J]. *Zeolites*, 1986, 6: 133 - 136.
- [23] Marcilly C R. Les zeolithes: structures, synthe et modifications [J]. *Petrole et Techniques*, 1986, 328: 12.
- [24] 吕仁庆, 罗立文, 项寿鹤, 等. 水热处理的 HZSM-5 分子筛的孔结构及活性研究 [J]. *石油大学学报 (自然科学版)*, 2002, 26 (3): 97 - 100.
- [25] 吕仁庆, 王秋英, 项寿鹤. 碱性水蒸汽处理对 ZSM-5 沸石酸性质及孔结构的影响 [J]. *催化学报*, 2002, 23 (5): 421 - 424.
- [26] Luo L W, Lur Q. Impact of steam treatment on acidity and pore texture of HZSM-5 [J]. *燃料化学学报*, 2004, 32 (5): 606 - 610.
- [27] Song Y B, Sun C Y, Shen W J. et al Hydrothermal post-synthesis of HZSM-5 zeolite to enhance the coke-resistance of Mo/HZSM-5 catalyst for methane dehydroaromatization [J]. *Catal Lett*, 2006, 109: 21 - 24.
- [28] Lee K H, Ha B H. Characterization of mordenites treated by HCl/steam or HF [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 1998, 23: 211 - 219.
- [29] Nagabhatla V, Manoj K. Effect of dealumination severity on the pore size distribution of mordenite [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2006, 92: 31 - 37.
- [30] Beers A E W, Van Bokhoven J A, De Lathouder K M. Optimization of zeolite Beta by steaming and acid leaching for the acylation of anisole with octanoic acid: A structure-activity relation [J]. *J Catal*, 2003, 218: 239 - 248.
- [31] 余少兵, 李永红, 陈洪钊. 合成及改性条件对分子筛孔结构的影响 [J]. *石油化工*, 2004, 33 (1): 33 - 36.
- [32] Dessau R M, Valyocsik E W, Goeke N H. Aluminum zoning in ZSM-5 as revealed by selective silica removal [J]. *Zeolites*, 1992, 12: 776 - 779.
- [33] Mao L V, Xiao S, Ramsaran A. Selective removal of silicon from zeolite frameworks using sodium carbonate [J]. *J Mater Chem*, 1994, 4: 605 - 610.
- [34] Ogura M, Shinomiya S, Tateno J Kikuchi, et al Formation of uniform mesopores in ZSM-5 zeolite through treatment in alkaline solution [J]. *Chem Lett*, 2000, (8): 882 - 883.
- [35] Ogura M, Shinomiya S, Tateno J. Alkali-treatment technique —new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites [J]. *Appl Catal A*, 2001, 219: 33 - 43.
- [36] Suzuki T, Okuhara T. Change in pore structure of MFI zeolite by treatment with NaOH aqueous solution [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2001, 43: 83 - 89.
- [37] Groen J C, Pepez-Ramez J, Peffer L A A. Formation of uniform mesopores in ZSM-5 zeolite upon alkaline post-treatment [J]. *Chem Lett*, 2002: 94 - 95.
- [38] Groen J C, Jansen J C, Moulijn J A, et al Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 13062 - 13065.
- [39] Groen J C, Peffer L A A, Moulijn J A, et al On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2004, 69: 29 - 34.
- [40] Groen J C, Peffer L A A, Moulijn J A, et al Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium [J]. *Collid Surf A*, 2004, 241: 53 - 58.
- [41] Groen J C, Pepez-Ramez J. Critical appraisal of mesopore characterization by adsorption analysis [J]. *Appl Catal A*, 2004, 268: 120 - 124.
- [42] Groen J C, Peffer L A A, Moulijn J A, et al Mechanism

- of hierarchical porosity development in MFI zeolites by desilication: The role of aluminium as a pore-directing agent[J]. *Chem Eur J*, 2005, 11: 4983 - 4994.
- [43] Groen J C, Moulijn J A, Pérez-Ramírez J. Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication-dealumination [J]. *MicroporMesoporMater*, 2005, 87: 153 - 161.
- [44] Groen J C, Bach T, Ziese U, et al Creation of hollow zeolite architectures by controlled desilication of Al-zoned ZSM-5 crystals [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 10792 - 10793.
- [45] Groen J C, Moulijn J A, Pérez-Ramírez J. Desilication: On the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites[J]. *J Mater Chem*, 2006, 16: 2121 - 2131.
- [46] Su L L, Liu L, Zhuang J Q, et al Creating mesopores in ZSM-5 zeolite by alkali treatment: A new way to enhance the catalytic performance of methane dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 catalysts[J]. *Catal Lett*, 2003, 91: 155 - 167.
- [47] Song Y Q, Zhu X X, Song Y. et al An effective method to enhance the stability on-stream of butene aromatization: Post-treatment of ZSM-5 by alkali solution of sodium hydroxide[J]. *Appl Catal A*, 2006, 302: 69 - 77.
- [48] Barrer R M, Makki M B. Molecular sieve sorbents from clinoptilolite[J]. *Can J Chem*, 1964, 42(6): 1481 - 1487.
- [49] Meima G R. Advances in cumene production [J]. *Cattech*, 1998, 2: 5.
- [50] Triantafillidis C S, Vlessidis A G, Evmiridis N P. Dealuminated H-Y Zeolites: Influence of the degree and the type of dealumination method on the structural and acidic characteristics of H-Y zeolites[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39: 307 - 319.
- [51] 李玉平, 潘瑞丽, 李晓峰, 等. 微孔-介孔复合分子筛的合成研究进展 [J]. *石油化工*, 2005, 30(2): 188 - 194
- [52] Tao Y S, Kanoh H, Abrams L, et al Mesopore-modified zeolites: Preparation, characterization, and applications [J]. *Chem Rev*, 2006, 106: 896 - 910.
- [53] Coma A. Application of zeolites in fluid catalytic cracking and related process[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1989, 49: 49.
- [54] Crabtree R. H. Aspects of methane chemistry[J]. *Chem Rev*, 1995, 95: 987 - 1007.
- [55] 舒玉瑛, 徐奕德. 甲烷无氧脱氢芳构化反应研究进展 [J]. *石油与天然气化工*, 1998, 27(2): 80 - 84.
- [56] Literz G, Schnabel K H, Peuker C, et al Modification of HZSM-5 catalysis by NaOH treatment[J]. *J Catal*, 1994, 148: 562 - 568.
- [57] 徐东彦. 我国 C₅/C₆ 烷烃异构化催化剂研究进展 [J]. *工业催化*, 2000, 8(5): 9 - 12.
- [58] Van Donk S, Brouersma A, Gijzenan O L J, et al Combined diffusion, adsorption, and reaction studies of *n*-hexane hydroisomerization over Pt/H-mordenite in an oscillating microbalance[J]. *J Catal*, 2001, 204: 272 - 280.
- [59] Hartmann M. Hierarchical zeolites: A proven strategy to combine shape selectivity with efficient mass transport[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 5880 - 5882.
- [60] Christensen C H, Johannsen K, Schmidt I. Catalytic benzene alkylation over mesoporous zeolite single crystals improving activity and selectivity with a new family of porous materials [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 13370 - 13371.
- [61] Raimondo M, Perez G, Sinibaldi N, et al Mesoporous M41S materials in capillary gas chromatography[J]. *Chem Commun*, 1997, (15): 1343 - 1344.
- [62] 徐如人, 庞文琴, 于吉红, 等. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.

信息与动态

不同加氢液化催化剂催化性能比较

煤炭直接液化过程中, 催化剂具有非常重要的作用。在 100 mL 的间歇式反应釜中进行了一系列的煤炭加氢液化试验, 试验条件均比较温和, 反应温度 400 , 反应时间 30 min, H₂ 的初始压力 4 MPa。试验分别选用 FeS、FeS + S 以及 SO₄²⁻/ZrO₂ 为催化剂, 对神华煤炭做了一系列的加氢液化试验, 并通过傅立叶变换红外光谱、核磁共振波谱仪及元素分析仪对加氢液化产物进行分析。

分析结果表明, 与其他两种催化剂相比, 从煤炭

转化率和油气产率看, SO₄²⁻/ZrO₂ 对煤炭直接液化具有非常优异的催化性能。此外, FeS、FeS + S 和 SO₄²⁻/ZrO₂ 催化剂还可以改善煤群的高温分解性能。

由于在煤直接液化过程中, SO₄²⁻/ZrO₂ 对高温分解和氢化作用都表现出优异的催化活性, 因此, SO₄²⁻/ZrO₂ 将成为煤直接液化领域的一种新型的催化剂。

刘晓霞译自 *Fuel*, 2007, 86(5 - 6): 835 - 842