

用于甲醇制烯烃反应的 SAPO-34 分子筛改性研究

刘广宇^{1,2} 田 鹏¹ 刘中民^{1*}

(1. 中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023; 2. 河南工业大学化学化工学院 郑州 450001)

摘 要 甲醇制烯烃(MTO)反应是天然气或煤替代石油制取烯烃路线的关键过程。SAPO-34 分子筛由于具有适宜的孔道结构、酸性及良好的水热稳定性,在 MTO 反应中展现出优异的催化性能。对 SAPO-34 分子筛进行改性研究,不仅有助于其催化性能的提升,还可加深对反应机理的认识。本文综述了近年来用于 MTO 反应的 SAPO-34 的改性方法、改性原理及效果,如水蒸气处理、酸中心选择性中毒、引入金属杂原子、ship-in-a-bottle 法、硅烷化改性、F⁻ 改性、高温氮化改性等,并对今后的研究方向进行了展望。

关键词 SAPO-34 分子筛 改性 MTO 低碳烯烃

中图分类号: O643.3 ; TQ426.6 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2010)08-1531-07

Modification of SAPO-34 Molecular Sieve Used for Methanol to Olefins Reaction

Liu Guangyu^{1,2} Tian Peng¹ Liu Zhongmin^{1*}

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;

2. School of Chemistry & Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract Methanol to olefins (MTO) reaction is the key process of olefin production from coal or natural gas resources, which is a substitute of oil route. SAPO-34 molecular sieve exhibits excellent performance in MTO reaction, due to its small pore, suitable acidity and good thermal/hydrothermal stability. Research on the modification of SAPO-34 can not only help to improve its catalytic properties, but also benefit to better understand the reaction mechanism. The present article reviews various modification methods of SAPO-34 used as MTO catalyst, such as steam treatment, selective poisoning of acid sites, metal modification, ship-in-a-bottle method, silanization modification, F⁻ modification and nitridation modification, etc. The further research directions are also discussed.

Key words SAPO-34; molecular sieves; modification; methanol to olefins (MTO); light olefins

Contents

- 1 Introduction
- 2 Structure and acidity of SAPO-34
- 3 Modification of SAPO-34 molecular sieve used for MTO reaction
 - 3.1 Steam treatment
 - 3.2 Selective poisoning of acid sites
 - 3.3 Metal modification

- 3.4 Ship-in-a-bottle method
- 3.5 Silanization modification
- 3.6 F⁻ modification
- 3.7 Nitridation modification
- 3.8 Phosphorous compound modification
- 4 Conclusion and perspective

1 引言

低碳烯烃(乙烯、丙烯)作为石油化工中需求最

收稿: 2009 年 10 月,收修改稿: 2009 年 11 月

* Corresponding author e-mail: liuzm@dicp.ac.cn

大、用途最广的基本有机化工原料,在现代石油和化学工业中起着举足轻重的作用。目前低碳烯烃的生产主要采用轻烃(石脑油、轻柴油)裂解的石油化工路线^[1]。由于全球石油资源的日渐缺乏和原油价格的走高,传统的生产乙烯、丙烯方法将面临向原料来源多元化技术路线的转变。天然气或煤经由甲醇制乙烯、丙烯等低碳烯烃是最有希望替代石油路线制取烯烃的工艺^[2-4]。天然气(或煤)制取甲醇的单系列、大规模工业化的技术已十分成熟,而关系到这条路线是否能畅通的核心技术主要集中在甲醇制烯烃过程(MTO)。

MTO 催化剂的发展经历了 ZSM-5 沸石分子筛、小孔沸石分子筛和小孔 SAPO 分子筛的历程。到目前为止,具有小孔八元环的 SAPO 分子筛是较好的 MTO 催化剂,其中 SAPO-34 分子筛由于具有适宜的孔道结构、酸性及高水热稳定性,展现出优良的低碳烯烃选择性,是最佳的 MTO 催化剂。SAPO-34 在甲醇转化率达 100% 或接近 100% 的情况下, C_2-C_4 烯烃选择性达 90% 左右^[5-21]。但是,SAPO-34 在 MTO 反应中容易积炭失活,寿命较短。研究者希望通过各种改性方法来延长其反应寿命,并进一步提高低碳烯烃选择性。

MTO 反应是典型的酸催化过程,分子筛的酸性质和孔笼大小对反应结果均有重要影响。关于 MTO 的反应机理目前仍存在一定的争议,“碳池机理”能够较好地解释许多反应现象,获得了较多学者的认同^[13,14,22-34]。对分子筛的改性研究在优化其催化性能的同时,也可加深对反应机理的认识。近年来,关于 MTO 催化剂的改性研究多数是基于 SAPO-34 进行的。因此,本文对 SAPO-34 改性用于 MTO 反应的研究进行了综述,同时,对与反应性能密切相关的 SAPO-34 的结构和酸性作了简介。

2 SAPO-34 的结构和酸性

SAPO-34 是菱沸石型(CHA)分子筛,具有八元环椭圆形笼和三维交叉孔道结构,孔径为 $0.38\text{nm} \times 0.38\text{nm}$,笼大小 $1.0\text{nm} \times 0.67\text{nm}$ ^[35],属于小孔分子筛。其空间对称群为 $R3m$,属三方晶系。

SAPO 分子筛中的 Si 可以通过两种方式进入骨架:第一种是一个 Si 原子取代一个 P 原子(SM2),在分子筛上产生孤立的 Si(4Al)结构,使骨架产生净负电荷,从而呈现质子酸性;第二种是两个 Si 原子同时取代一对相邻的 P、Al 原子(SM3),这种取代不会产生骨架电荷。但为了避免 [Si—O—P]键的

产生^[36],SM3 机理必须与 SM2 机理同时发生,形成中心为 SM3 取代,外围是 SM2 取代的硅岛。不同的硅配位环境会形成不同强度的 B 酸中心,酸强度顺序为 $\text{Si}(4\text{Al}) < \text{Si}(3\text{Al}) < \text{Si}(2\text{Al}) < \text{Si}(1\text{Al})$ 。合成凝胶中的硅含量影响硅取代机理,当合成凝胶中硅含量较低时,硅原子主要以 SM2 机理取代进入骨架;当合成凝胶中硅含量较高时,硅原子则是 SM2 和 SM3 协同进行。因此可以通过改变合成凝胶中的硅量来调变 SAPO-34 的酸性。一般情况下,SAPO-34 分子筛酸强度介于 AlPO_4 和 ZSM-5 之间。我们近来的研究发现,SAPO-34 晶粒内硅含量分布不均匀,从内向外逐渐增加,即晶粒外表面的硅配位环境要更丰富些^[37]。这种结果说明 SAPO-34 晶粒外表面的酸中心数量和酸强度均要高于内部。

多种模板剂可用于 SAPO-34 的合成,如四乙基氢氧化铵、三乙胺、二乙胺、吗啉和哌啶等。相同初始无机物凝胶配比,不同模板剂合成 SAPO-34 的产品组成(硅含量)和酸强度会存在差别,从而在 MTO 反应中表现出不同的催化性能^[38]。这种差别主要是由于模板剂分子的体积和电负性不同,进入 SAPO-34 孔笼中的数量和键合方式存在差异,导致硅进入分子筛骨架的程度、硅的微观配位环境和骨架中允许存在的最大 Si(4Al)的量(即酸性)不同造成的^[39-41]。

3 用于 MTO 反应的 SAPO-34 分子筛改性研究

3.1 水蒸气处理

Barger^[42]将 SAPO-34 进行水热处理以破坏其大部分酸性中心,来改善其选择性。实验结果表明,在 775°C 下处理 10h 或更长,通过 NH_3 程序升温脱附测试表明,大部分的酸性位遭到破坏,酸性中心减少 60% 以上,而微孔体积仅下降 10%,低碳烯烃选择性由原来的最高 70% 提高到 79%,催化剂寿命延长近一倍。van Niekerk 等^[43]用含有水蒸气的 N_2 在 300°C 下对 SAPO-34 分子筛进行深床温和水热处理,发现处理后的 SAPO-34 分子筛相对结晶度下降为原来的 71%,强酸中心数量减少,反应寿命降低,而低碳烯烃的选择性基本没有变化。他们认为是在水蒸气处理过程中分子筛外表面形成了新的较强酸性位导致的。我们以二乙胺为模板剂合成的 SAPO-34 分子筛,经过 800°C 水蒸气处理后,分子筛结晶度和微孔比表面积基本不变,同时伴有少量的中孔生成(见图 1)。将高温水蒸气处理后的 SAPO-34 用作

MTO 催化剂,反应寿命有所降低,低碳烯烃的选择性基本没有变化^[44]。我们前期的工作发现高温水蒸气处理 SAPO-34 会导致晶粒表面富硅,即会造成分子筛内部的硅向表面迁移^[45]。硅迁移到晶粒表面必然会生成新的酸中心,从而对反应结果产生影响,这与 van Niekerk 等的结论有相似之处。

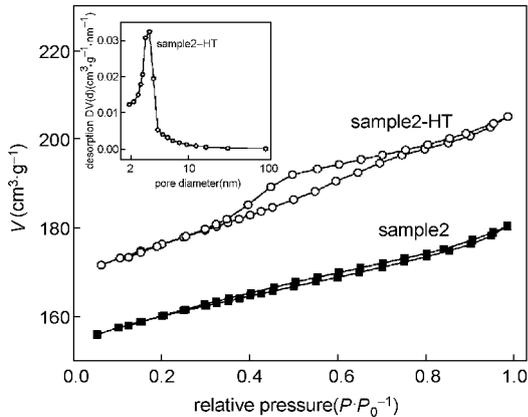


图 1 水热处理前后 SAPO-34 的 N_2 吸附-脱附等温线^[44]

Fig. 1 N_2 adsorption-desorption isotherms of SAPO-34 prior and post to hydrothermal treatment^[44] (sample 2: prior to hydrothermal treatment; sample 2-HT: post to hydrothermal treatment)

3.2 酸中心选择性中毒

使酸中心选择性中毒的方法有:使用碱性介质处理催化剂;使催化剂部分积炭。van Niekerk 等^[43]将焙烧处理过的 SAPO-34 在 100℃ 下吸附氨气,再将温度升高到反应温度 400℃,这样吸附在弱酸中心的氨被脱附,而强酸中心与氨继续作用,达到酸中心选择性中毒的目的。MTO 反应结果显示,氨处理后催化剂寿命缩短,低碳烯烃的选择性也有所降低。

3.3 引入金属杂原子

金属杂原子的引入主要有三种方法:直接水热晶化法、离子交换法和浸渍法。直接水热晶化法就是在合成 SAPO-34 分子筛的凝胶中加入金属离子硝酸盐或醋酸盐溶液,添加的金属杂原子通过同晶取代的方式(通过氧桥与别的骨架元素相连)进入分子筛骨架,一般认为金属杂原子取代骨架中的铝原子。已报道的能够进入 SAPO-34 骨架的金属元素包括 Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 和 Mg 等金属^[46-49]。通过离子交换法进入 SAPO-34 分子筛孔笼内的金属有限,主要是由于 SAPO-34 的孔口尺寸只有 0.38nm × 0.38nm,多数金属的水合离子半径都大于此值。具有较大水合离子半径的金属,即使

能进入 SAPO-34 的内部,量也非常少。SAPO-34 分子筛中引入金属杂原子可以调变分子筛的酸强度和酸中心数量,同时,有可能微缩孔口尺寸。另外,某些金属原子的存在还会改变 MTO 的反应历程,这些都有可能提升 SAPO-34 分子筛在 MTO 反应中的催化性能。需要注意的是,过渡金属在一定条件下会促进甲醇的非选择性分解,生成 CH_4 、 CO_2 和 CO 等副产物。

Inui 和 Kang^[50]研究了在 SAPO-34 分子筛中引入 Ni 对 MTO 反应的影响。当 NiAPSO-34 分子筛中的 Si/Ni = 40 时,在 450℃ 下乙烯选择性高达 88.04%,产品中未发现有芳烃。Kang^[51]还研究了各种金属元素的引入对 SAPO-34 分子筛 MTO 催化性能的影响。通过快速水热法合成的 MeAPSO-34 分子筛,在 450℃ 下催化 MTO 反应 1h,乙烯选择性为: NiAPSO-34 > CoAPSO-34 > FeAPSO-34 > SAPO-34 (见图 2)。不过,CoAPSO-34 生成的甲烷含量最低,抗失活性能最好^[51, 52]。

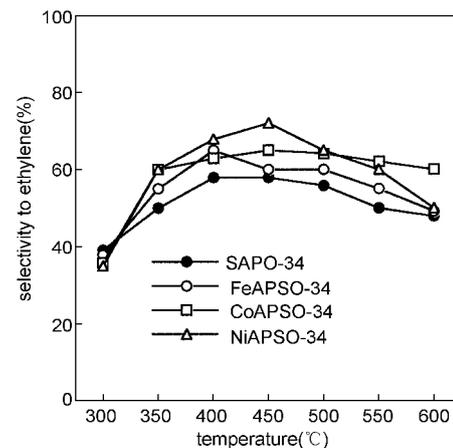


图 2 MTO 反应中 SAPO-34 和 MeAPSO-34 的乙烯选择性^[51]

Fig. 2 Selectivity to ethylene on SAPO-34 and MeAPSO-34 in MTO reaction^[51] (reaction condition: time 1h, 20—24 mesh, GHSV 1 000 h^{-1} ; gas condition: MeOH 15 mol% - N_2 85 mol%)

然而,也有研究者认为 Ni 很难进入分子筛骨架。van Niekerk 等^[43]根据欧洲专利 EP0161488 合成了含 Co 和含 Ni 的 SAPO-34 分子筛。他们认为,没有证据可以证明 Ni 进入分子筛的四配位位置, Ni 和 Co 的引入并没有改善分子筛的催化性能。

Kang 等^[53]还将碱土金属氧化物 (MgO、CaO 和 BaO) 利用机械研磨方法来改性 Ni-SAPO-34。改性后,

分子筛外表面的酸性位减少,积炭量相应下降,乙烯选择性和催化剂寿命提高,尤以 BaO 改性效果最佳。

SAPO-34 分子筛在高温时的 MTO 反应中会生成大量甲烷,降低了低碳烯烃的选择性,通过浸渍 K、Cs、Pt、Ag、Ce 等可以有效减少甲烷的生成,提高低碳烯烃的选择性^[54]。

3.4 Ship-in-a-bottle 法

根据现在被广泛认同的“碳池机理”^[13,14,22-34],MTO 反应中甲醇先在分子筛笼内形成多甲基取代的苯或萘,这些化合物具有很高的反应活性,能够快速地被甲醇甲基化,并进一步脱烷基释放出乙烯或丙烯等。其中,低取代的苯或萘容易生成乙烯,高取代的易生成 C₃ 以上产物,而多甲基取代的苯或萘又与分子筛笼内的酸中心数目和笼的体积有关。于是人们提出了 ship-in-a-bottle 法,就是在分子筛笼内引入一种小分子,这种小分子再与分子筛笼内的羟基或其他小分子作用,使分子筛笼内生成一个体积较大的分子,既降低了笼内的酸中心数目,又缩小了笼体积,从而有利于低取代的苯或萘生成,进而提高低碳烯烃,特别是乙烯选择性。

Song 和 Haw 等^[24,35,55]在 250℃ 下将 SAPO-34 置于反应器中,通入含有 PH₃ 的 He 气,同时脉冲 CH₃OH;PH₃ 与之在分子筛笼内反应,生成尺寸较大的 P(CH₃)₃ 和 P(CH₃)₄⁺ (图 3),降低笼体积,同时消耗掉了笼内的部分(如吗啉合成的 SAPO-34)或全部(如 TEAOH 合成的 SAPO-34) B 酸中心;再将样品在 600℃ 下焙烧后, P(CH₃)₃ 和 P(CH₃)₄⁺ 分解出无机磷物种,这样处理的 SAPO-34 较之未改性的,虽然转化率稍有下降,但乙烯选择性从 37% 提高到 46%。他们认为除了 PH₃, SiH₄、Si₂H₆ 和 B₂H₆ 也可以实现笼内修饰。

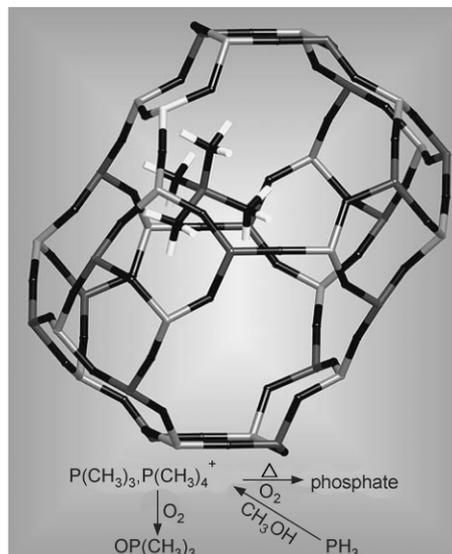


图 3 SAPO-34 笼中合成 P(CH₃)₄⁺ ^[24]

Fig. 3 The synthesis of P(CH₃)₄⁺ cation in the cages of SAPO-34 by using a ship-in-a-bottle approach ^[24]

Mees 等^[56]将 SAPO-34 在空气中焙烧除掉模板剂后,300℃ 下抽真空 12h,再降温至 150℃,然后在真空系统下,将 SiH₄ 或 Si₂H₆ 通入处理后的 SAPO-34 分子筛中,使之与 SAPO-34 分子筛中的 Si-OH 反应,通过产生的 H₂ 的量来监控反应过程,随后将未反应的 SiH₄ 或 Si₂H₆ 抽真空排出,然后将硅烷化的产物在 150℃ 同水反应,同样通过反应生成的 H₂ 的量来监控反应过程,最后将改性后的样品在 625℃ 除去多余的水。实验结果表明(表 1),硅烷化后,SAPO-34 分子筛中的部分 B 酸中心不可逆地转化成了 L 酸中心,笼体积变小造成甲醇吸附量降低,随(乙)硅烷化程度增加,乙烯/乙烷值升高,且催化剂的积炭量明显降低。但总体上,低碳烯烃的选择性在硅烷化后有所降低。

表 1 硅烷化/乙硅烷化后 SAPO-34 上的 MTO 反应产物选择性 ^[56]

Table 1 Weighed average product selectivities of SAPO-34 after silanation and disilanation reaction ^[56]

SiH ₄ / Si ₂ H ₆	Si content mmol/g	CH ₄	C ₂ ⁻	C ₂ ⁰	C ₃ ⁻	C ₃ ⁰	C ₄ -C ₆	coke	C ₂ ⁻ / C ₂ ⁰	C ₃ ⁻ / C ₃ ⁰
parent	0	0.85	32.3	0.82	41.7	3.09	21.2	22.0	39.3	13.5
SiH ₄	0.2	0.82	30.6	0.62	40.4	3.41	24.1	20.4	49.2	11.9
Si ₂ H ₆	0.4	1.16	32.5	0.58	39.5	2.17	24.0	15.7	56.0	18.2
SiH ₄	0.5	1.01	31.9	0.65	40.1	2.85	23.4	18.6	48.9	14.1
Si ₂ H ₆	0.8	0.95	26.5	0.45	41.3	2.06	28.8	13.2	58.9	20.0
Si ₂ H ₆	1.2	0.96	25.3	0.37	39.1	1.53	32.8	10.1	68.6	25.5

Wang ^[57,58]将焙烧后的 SAPO-34 放入盛有四氢呋喃或二甲基甲酰胺溶剂的烧瓶中,真空处理后,加入 NaBH₄ 或 LiAlH₄ 等氢化物搅拌,这些氢化物与

分子筛骨架上的羟基反应放出氢气,金属与骨架原子键合,进入分子筛孔道和笼内,使笼体积缩小,酸性降低,再通过一定温度下的热处理,去掉残余的

NaBH₄ 或 LiAlH₄, 恢复部分羟基, 这样处理后的催化剂可以提高低碳烯烃选择性。

3.5 硅烷化改性

除了 ship-in-a-bottle 法引入 SiH₄ 或 Si₂H₆ 进行硅烷化外, Hidaka 等^[59] 利用气相沉积法, 采用正硅酸乙酯或四氯化硅对 SAPO-34 进行了硅烷化改性。Wu 等^[60] 借助液相沉积法, 采用正硅酸乙酯和聚苯甲基硅氧烷为硅氧烷试剂对 SAPO-34 进行改性, 结果表明硅烷化处理后的 SAPO-34 低碳烯烃选择性提高, 积炭量降低。

3.6 F⁻ 改性

F⁻ 对分子筛合成有一定影响, 它除了起矿化作用外, 也起到结构导向和模板的作用。由于 F⁻ 可以同反应凝胶中的硅源和铝源形成络合物, 促进了硅源和铝源的溶解, 缩短晶化时间, 晶粒较大且形状很好。在合成 SAPO-34 和 CoAPSO-34 时, 使用 F⁻, 诱导时间变短, 但是晶体增长速率比没有 F⁻ 时要慢^[61, 62]。研究也发现 AlPO₄-34 只能在 F⁻ 存在的情况下才能合成出来^[63]。

刘红星等^[62, 64] 以 HF 和三乙胺为模板剂合成 SAPO-34, 发现由于 HF 的存在, 使得硅原子更容易单独取代 P 进入骨架, 形成孤立的 Si(4Al) 结构, 有利于减少 SAPO-34 分子筛的酸量。MTO 反应性能测试表明, 添加 HF 体系合成的 SAPO-34 分子筛乙烯选择性提高 3% 左右, 寿命提高 2 倍以上。

杜爱萍^[65] 发现, 合成体系中加入 HF 可以促进成核, 加快晶化速度, 提高分子筛结晶度, 抑制 Si(3Al) 的生成, 使分子筛骨架中易形成单一的 Si(4Al) 环境; 对合成后的 SAPO-34, 用 HF 或 NH₄F 水溶液处理, F⁻ 均具有选择脱硅作用, 并优先脱出富硅区的硅原子。这些改性措施都可以延长催化剂寿命, 提高低碳烯烃选择性。

3.7 高温氮化改性

采用氮化的方法对分子筛改性, 既能保持分子筛原有的晶体结构又能调变分子筛的酸性。关新新等^[66-68] 将 SAPO-34 分子筛在装有石英管的管式炉中进行氮化, 氮化开始前先抽空 30min, 然后控制 NH₃ 流速为 30ml/min, 在 700—900℃ 下氮化 5—15h, 氮化结束后先抽空石英管中的 NH₃, 使样品在 N₂ 中冷却至室温。发现高温下 NH₃ 氮化的 SAPO-34 晶体结构保持完好, 并且具有高比表面积; 表面酸性发生了变化, 强酸性位的酸强度降低比较明显, 弱酸性位的酸强度变化较小, 但酸性位的数目都有所减少, 并且产生了有一定强度的新的碱性位。

SAPO-34 氮化后, MTO 反应的乙烯选择性从 11.6% 提高到 39.7%, 乙烯与丙烯的选择性比值由 0.66 提高到 2.45。

3.8 磷/磷改性

对于硅铝组成的沸石分子筛, 磷/磷化物改性是一种用于调节酸中心密度和强度的有效手段, 其改性机理也相对比较清楚。磷与沸石表面铝原子键合, 抑制骨架脱铝, 同时, 磷原子上的羟基能提供质子酸, 从而使沸石保留一定的酸中心密度。经 H₃PO₄ 改性后的 ZSM-5 酸中心密度增加, 但酸强度减弱, 孔口有一定程度的缩小, 在 MTO 反应中的择形选择性提高 (低碳烯烃选择性升高)^[69]。

磷/磷改性用于 SAPO 分子筛的报道较少。由于 SAPO-34 的孔口较小, 磷改性一般只能作用于其晶粒外表面。田鹏等^[70] 采用无机磷酸、磷酸盐或有机磷化物对 SAPO-34 进行改性, 初始低碳烯烃选择性可由 80.58% 提高到 84.58%。Wu 等^[71] 采用磷酸、硼酸、乙酸三丁酯中的一种或任意组合来改性 SAPO-34, 使低碳烯烃选择性得到提高, 积炭量降低。Sun^[72] 提出利用齐聚膦腈来改性, 齐聚膦腈上的烷基会与分子筛上的羟基作用, 释放出 H₂ 的同时使整个分子覆盖在分子筛外表面, 缩小 SAPO-34 孔口尺寸, 使 MTO 反应的乙烯选择性从 46.4% 提高到 49.9%。

4 结论和展望

SAPO-34 分子筛优异的催化性能使其成为 MTO 反应的首选催化剂。对 SAPO-34 的改性本质上都是对分子筛酸性质和孔笼尺寸进行修饰以达到调变 MTO 反应性能的目的。但是, 对比文献结果可以看到, 相近的改性方法, 反应结果有时却不尽相同, 这主要是由于不同作者所使用的 SAPO-34 分子筛 (合成所用模板剂、原料配比、晶化条件和晶粒大小等) 存在一定的差别导致的。已经报道的改性效果较好的金属杂原子改性, 虽然能提高烃类产物中的烯烃选择性, 但同时副产物如 CH₄、CO、CO₂ 等有可能会增加, 不应忽视对无机产物的检测。

今后的研究工作需要注意以下几方面: (1) 结合 MTO 机理研究, 发展有特色的 MTO 催化剂, 如高产乙烯或高产丙烯的催化剂; (2) 延长催化剂的寿命, 除改性研究外, 也可从直接合成出发, 合成具有多级孔结构的分子筛等; (3) 进一步提高 MTO 反应的低碳烯烃选择性; (4) 改性方法应尽可能地简便、易于操作控制和实现。

参 考 文 献

- [1] 任 诚 (Ren C). 精 细 化 工 中 间 体 (Fine Chemical Intermediates), 2007, 37 (5): 6—9
- [2] Chang C D. Catal. Rev., 1983, 25 (1): 1—118
- [3] Sardesai A, Tartamella T, Lee S G. Fuel Sci. Technol. Int., 1996, 14 (5): 703—712
- [4] Stöcker M. Micropor. Mesopor. Mater., 1999, 29 (1/2): 3—48
- [5] Aguayo A T, Gayubo A G, Vivanco R, et al. Appl. Catal. A, 2005, 283 (1/2): 197—207
- [6] Qi G Z, Xie Z K, Yang W M, et al. Fuel Process. Technol., 2007, 88 (5): 437—441
- [7] Lee Y J, Baek S C, Jun K W. Appl. Catal. A, 2007, 329: 130—136
- [8] Wu X C, Abrahama M G, Anthony R G. Appl. Catal. A, 2004, 260 (1): 63—69
- [9] Dubois D R, Obrzut D L, Liu J, et al. Fuel Process. Technol., 2003, 83 (1/3): 203—218
- [10] Fu H, Song W G, Marcus D M, et al. J. Phys. Chem. B, 2002, 106 (22): 5648—5652
- [11] Park Y K, Baek S W, Ihm S K. J. Ind. Eng. Chem., 2001, 7 (3): 167—172
- [12] Song W G, Fu H, Haw J F. J. Phys. Chem. B, 2001, 105 (51): 12839—12843
- [13] Song W G, Fu H, Haw J F. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123 (20): 4749—4754
- [14] Hunger M, Seiler M, Buchholz A. Catal. Lett., 2001, 74 (1/2): 61—68
- [15] Arstad B, Kolboe S. Catal. Lett., 2001, 71 (3/4): 209—212
- [16] Chen D, Moljord K, Fuglerud T, et al. Micropor. Mesopor. Mater., 1999, 29 (1/2): 191—203
- [17] Chen D, Rebo H P, Gronvold A, et al. Micropor. Mesopor. Mater., 2000, 35 (6): 121—135
- [18] Wilson S, Barger P. Micropor. Mesopor. Mater., 1999, 29 (1/2): 117—126
- [19] Popova M, Minchev C, Kanazirev V. Appl. Catal. A, 1998, 169 (2): 227—235
- [20] Liang J, Li H Y, Zhao S Q, et al. Appl. Catal., 1990, 64 (1): 31—40
- [21] Xu Y, Grey C P, Thomas J M, et al. Catal. Lett., 1990, 4 (3): 251—260
- [22] Dahl I M, Kolboe S. Catal. Lett., 1993, 20 (3/4): 329—336
- [23] Dahl I M, Kolboe S. J. Catal., 1994, 149 (2): 458—464
- [24] Haw J F, Marcus D M. Top. Catal., 2005, 34 (1/4): 41—48
- [25] Haw J F, Song W G, Marcus D M, et al. Accounts. Chem. Res., 2003, 36 (5): 317—326
- [26] Arstad B, Kolboe S, Swang O. J. Phys. Chem. B, 2002, 106 (49): 12722—12726
- [27] Arstad B, Kolboe S, Swang O. J. Phys. Chem. B, 2004, 108 (7): 2300—2308
- [28] Arstad B, Kolboe S, Swang O. J. Phys. Org. Chem., 2006, 19 (2): 81—92
- [29] Arstad B, Nicholas J B, Haw J F. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126 (9): 2991—3001
- [30] Bjorgen M, Olsbye U, Kolboe S. J. Catal., 2003, 215 (1): 30—44
- [31] Bjorgen M, Olsbye U, Petersen D, et al. J. Catal., 2004, 221 (1): 1—10
- [32] Cui Z M, Liu Q, Song W G, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45 (39): 6512—6515
- [33] Song W G, Haw J F, Nicholas J B, et al. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122 (43): 10726—10727
- [34] Song W G, Nicholas J B, Haw J F. J. Phys. Chem. B, 2001, 105 (19): 4317—4323
- [35] Song W G, Haw J F. Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42 (8): 891—894
- [36] Sastre G, Lewis D W, Catlow C R A. J. Phys. Chem., 1996, 100 (16): 6722—6730
- [37] Liu G Y, Tian P, Zhang Y, et al. Micropor. Mesopor. Mater., 2008, 114 (1/3): 416—423
- [38] 李军 (Li J), 张凤美 (Zhang F M), 李黎声 (Li L S) 等. 石油炼制与化工 (Petroleum Processing and Petrochemicals), 2005, 36 (6): 49—52
- [39] 刘广宇 (Liu G Y). 中国科学院大连化学物理研究所博士学位论文 (Doctoral Dissertation of Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences), 2008
- [40] Pastore H O, Coluccia S, Marchese L. Ann. Rev. Mater. Res., 2005, 35: 351—395
- [41] Vomscheid R, Briend M, Peltre M J, et al. J. Phys. Chem., 1994, 98 (38): 9614—9618
- [42] Barger P T. US 5095163, 1992
- [43] Van Niekerk M J, Fletcher J C Q, O'Connor C T. Appl. Catal. A, 1996, 138 (1): 135—145
- [44] Liu G Y, Tian P, Li J Z, et al. Micropor. Mesopor. Mater., 2008, 111 (1/3): 143—149
- [45] 刘中民 (Liu Z M), 黄兴云 (Huang X Y), 何长青 (He C Q) 等. 催化学报 (Chinese Journal of Catalysis), 1996, 17 (6): 540—543
- [46] Xu L, Liu Z M, Du A P, et al. Stud. Surf. Sci. Catal., 2004, 147: 445—450
- [47] Hartmann M, Kevan L. Chem. Rev., 1999, 99 (3): 635—663
- [48] Flanigen E M, Lok B M, Patton R L, et al. Stud. Surf. Sci. Catal., 1986, 28: 103—112
- [49] Wilson S T. Stud. Surf. Sci. Catal., 2001, 137: 229—260
- [50] Inui T, Kang M. Appl. Catal. A, 1997, 164 (1/2): 211—223

- [51] Kang M. J. *Mol. Catal. A*, 2000, 160 (2): 437—444
- [52] Sun H N, Vaughn S N. US 5962762, 1999
- [53] Kang M, Inui T. *Catal. Lett.*, 1998, 53 (3/4): 171—176
- [54] Obrzut D L, Adekkanattu P M, Thundimadathil J, et al. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2003, 80 (1): 113—121
- [55] Haw J F, Song W G. US 7078364, 2006
- [56] Mees F D P, van der Voort P, Cool P, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107 (14): 3161—3167
- [57] Wang K. US 6812373, 2004
- [58] Wang K. US 6989470, 2006
- [59] Hidaka T, Yokose E. US 6153798, 2000
- [60] Wu A H, Melton R, Drake C A. US 6046371, 2000
- [61] Rajic N, Ristic A, Tuel A, et al. *Zeolites*, 1997, 18 (2/3): 115—118
- [62] 刘红星 (Liu H X), 谢在库 (Xie Z K), 张成芳 (Zhang C F) 等. *催化学报 (Chinese Journal of Catalysis)*, 2003, 24 (4): 279—283
- [63] Marchese L, Frache A, Gianotti E, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, 30 (1): 145—153
- [64] 刘红星 (Liu H X), 谢在库 (Xie Z K), 张成芳 (Zhang C F) 等. *催化学报 (Chinese Journal of Catalysis)*, 2003, 24 (11): 849—855
- [65] 杜爱萍 (Du A P). 中国科学院大连化学物理研究所硕士学位论文 (Master Dissertation of Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences), 2004
- [66] 关新新 (Guan X X), 刘克成 (Liu K C), 武光军 (Wu G J) 等. *分子催化 (Journal of Molecular Catalysis China)*, 2006, 20 (3): 270—272
- [67] 关新新 (Guan X X), 武光军 (Wu G J), 刘克成 (Liu K C) 等. *石油学报: 石油加工 (Acta Petrolei Sinica Petroleum Processing Section)*, 2007, 23 (1): 15—19
- [68] Guan X X, Zhang F X, Wu G J, et al. *Mater. Lett.*, 2006, 60 (25/26): 3141—3144
- [69] Zhao T S, Takemoto T, Tsubaki N. *Catal. Commun.*, 2006, 7 (9): 647—650
- [70] 田鹏 (Tian P), 刘中民 (Liu Z M), 杨立新 (Yang L X) 等. CN 101121531, 2008
- [71] Wu A H, Yao J H, Drake C A. US 6472569, 2002
- [72] Sun H N. US 5925586, 1999