

硅铝酸盐分子筛对 HCl 电子气体的深度除水性能研究

叶向荣^{1,2*}, 张广第¹, 叶素芳³, 夏添¹, 周井森¹, 张云峰¹, 廖进¹, 刘俊明¹

(1.浙江博瑞电子科技有限公司, 浙江衢州 324004; 2.浙江师范大学先进催化材料教育部重点实验室, 浙江金华 321004; 3.金华职业技术学院, 浙江金华 321007)

摘要:耐 HCl 和水协同腐蚀、低二次杂质释出是吸附材料用于 HCl 电子气体深度除水的先决条件。在考察了一系列工业化硅铝酸盐分子筛的耐蚀性、杂质释出和真实 HCl 电子气体环境下的深度除水性能后证实, 硅铝酸盐分子筛的耐蚀性和除水性能与硅铝摩尔比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比)密切相关。硅铝摩尔比为 2 的分子筛耐蚀性较差, 硅铝摩尔比为 16~360 的分子筛均具有较好的耐蚀性; 硅铝摩尔比介于 2~300 之间的分子筛可将 HCl 电子气体中约 $2\ \mu\text{L/L}$ 水分脱除至 130~200 nL/L, 除水效率与速度均随硅铝摩尔比增加呈下降趋势。根据上述规律开发的 MS-1 分子筛可脱除 HCl 电子气体中的水分至约 160 nL/L, MS-1 分子筛经改性后则可将水分除至 <100 nL/L, 且对 HCl 中的金属离子无显著影响。

关键词:氯化氢; 电子气体; 硅铝酸盐; 分子筛; 深度除水

中图分类号: TQ117

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)01-0103-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.01.021

Deep dehydration of electronic grade HCl gas by aluminosilicate molecular sieves

YE Xiang-rong^{1,2*}, ZHANG Guang-di¹, YE Su-fang³, XIA Tian¹, ZHOU Jing-sen¹,
ZHANG Yun-feng¹, LIAO Jin¹, LIU Jun-ming¹

(1.Zhejiang Britech Co., Ltd., Quzhou 324004, China; 2.Key Laboratory for Advanced Catalysis Materials of The Ministry of Education, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China; 3.Jinhua Polytechnic, Jinhua 321007, China)

Abstract: High resistance to synergistic corrosion of HCl and moisture as well as negligible emission of secondary impurities are essential properties for a qualified adsorbent to dehydrate deeply HCl electronic gas, considering the fact that HCl is highly hydrophilic, and could be triggered to be strongly corrosive and reactive. Herein a number of commercial aluminosilicate molecular sieves are investigated regarding their corrosion resistance, impurity release and deep dehydration performance for real HCl electronic gas. Results indicate that both corrosion-resistance and dehydrating performance of aluminosilicate molecular sieves are closely tied to their silica to alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) ratios. A ratio of 2 results in poor corrosion resistance whilst those of 16-360 enable excellent corrosion-resistance. Molecular sieves with 2-300 of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio can reduce around $2\ \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ of moisture in HCl electronic gas down to 130-200 nL $\cdot\text{L}^{-1}$ level. Both the dehydrating efficiency and speed exhibits a downward trend along with the increase of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio. Accordingly, MS-1 molecular sieve and its modified version have been developed which are capable of removing the moisture in HCl electronic gas down to around 160 and less than 100 nL $\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, without significant contribution to metal impurities in HCl.

Key words: hydrogen chloride; electronic gas; aluminosilicate; molecular sieve; deep dehydration

在半导体器件制程中, HCl 电子气体广泛应用于单晶硅片抛光、外延与基座刻蚀和反应炉管清洗等对水分敏感的工艺^[1-6]。HCl 电子气体中的水分不仅诱发充装、储存和输送过程中 HCl 对所接触材料的腐蚀(协同腐蚀), 导致金属化合物等腐蚀产物对 HCl 的二次污染使气体纯度和品质一致性下降, 而且污染刻蚀或清洗工艺中严重影响器件性能、良率和可靠性^[7]。大尺寸、高集成化、高均匀性和高完整性的先进制程要求 HCl 电子气体纯度 $\geq 99.999\%$ 、水分体积分数 $< 11 \times 10^{-6}$ 甚至 100×10^{-9} 、

单一金属杂质质量分数 $< 1 \times 10^{-9}$, 且品质稳定^[8-13]。深度除水将 HCl 电子气体中的 nL/L 级水分降至 $\mu\text{L/L}$ 级, 对提高气体品质和制程工艺一致性, 增加器件产量和良率, 延长基台设备和器具寿命, 降低工艺成本至关重要^[14-22], 迄今仍是制约国产 HCl 电子气体在先进制程中应用、亟待取得突破的技术瓶颈。

在 HCl 电子气体除水诸多方法中, 吸附是适用于大规模生产的主要手段之一^[23-25]。HCl 的强亲水性和含水分时的强反应性, 要求用于除水的吸附材料耐 HCl 与水分的协同腐蚀且低杂质释出, 以免

收稿日期: 2020-03-13; 修回日期: 2020-11-22

基金项目: 国家重点研发计划课题(2017YFB04055801)

作者简介: 叶向荣(1968-), 男, 博士, 教授, 主要从事电子化学材料、新能源材料研究, 通讯联系人, daniel_je@grandit.com.cn。

造成除水性能和 HCl 电子气体纯度与一致性的下降。表面氯硅烷化的 Al_2O_3 可以将 HCl 气体中的痕量水分去除至 $<100 \text{ nL/L}$ ^[26], 但存在明显不足: 氯硅烷化采用 SiCl_4 处理 Al_2O_3 , 过程复杂昂贵; 活化时间冗长, 需用 HCl 电子气体并产生水, 还伴随急剧温升至 $120\sim 150^\circ\text{C}$, 管路部件极易腐蚀; Al_2O_3 不耐 HCl 与水分的协同腐蚀, 比表面积较低, 用于 HCl 脱水易造成二次污染且除水容量有限, 需频繁更换。3A、4A、5A、13X 等硅铝酸盐分子筛虽被广泛用作吸水材料, 但因不耐 HCl 与水分的协同腐蚀, 不宜用于 HCl 电子气体除水^[26-28]。有专利文献中指出^[26-28], 硅铝酸盐分子筛对含水分 HCl 的稳定性与硅铝摩尔比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比) 有关。硅铝摩尔比分别为 2 和 2.5 的 A 型和 X 型分子筛在含水分 HCl 中均不稳定。硅铝摩尔比达到 10 以上的硅铝氧化物分子筛如硅铝摩尔比 >50 的丝光沸石, 骨架中的铝不易被 HCl 腐蚀释出, 热稳定性、水热稳定性、可再生性较好, 可用于 HCl 及其混合气体的除水^[26-28]。由于影响工业化分子筛实际吸附除水性能的因素较为复杂, 包括分子筛的组成、结构、造粒配方和工艺等, 必须在含 HCl 和水分的真实腐蚀性环境下对工业化分子筛进行测试, 才能筛选出适用于 HCl 电子气体工业化制备的耐蚀、高效、低杂质释出深度除水吸附材料, 相关工作尚未见报道。因此, 笔者选取不同硅铝摩尔比的硅铝酸盐分子筛, 并对其耐蚀性和在含痕量水分 HCl 电子气体中的除水性能、杂质释出进行系统研究考察, 筛选开发可脱除 HCl 电子气体中水分至 $<1 \mu\text{L/L}$ 的工业化分子筛, 通过修饰改性进一步提高其吸附性能, 去除 HCl 电子气体中水分至 $<100 \text{ nL/L}$ 且无显著金属离子释出。

1 实验部分

1.1 实验材料

工业化硅铝酸盐分子筛: 5A、MS 50016、HZSM-5 38、MS-1、HZSM-5 50、ZSM-5 50 和 HZSM-5 360, 平均粒径为 $1.5\sim 2 \text{ mm}$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比分别为 2、16、38、10~50、50、50 和 360, 天津南化催化剂有限公司及上海沸石分子筛有限公司生产; 超高纯氮气纯度 $>99.9999\%$ (7N), 水分 $<15 \text{ nL/L}$, 浙江博瑞电子科技有限公司生产; HCl 电子气体纯度为 99.999% (5N), 水分约 $2 \mu\text{L/L}$, Linde 公司生产; 超纯水, 电阻率大于 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, 浙江博瑞电子科技有限公司生产。

1.2 实验仪器

HALO KA 型光腔衰荡光谱水分仪, 美国 Tiger Optics 公司生产; 7900s 型电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS), 美国 Agilent 公司生产。

1.3 分子筛耐蚀性与除水性能分析

1.3.1 盐酸浸蚀

为防止粉尘等来自环境的污染, 试验全过程在百级洁净室内进行。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 2、16、38、50、50 和 360 的工业化分子筛 5A、MS50016、HZSM-5 38、HZSM-5 50、ZSM-5 50 和 HZSM-5 360 分别用超纯水清洗 5 次, 250°C 下真空干燥 24 h 后备用; 用超纯水吸收 Linde 公司 5N HCl 电子气体, 并稀释至 0.01 mol/L , 配制成超高纯盐酸浸蚀液; 室温下, 取清洗干燥后的分子筛各 0.1 g , 分别浸渍于 $100 \text{ mL } 0.01 \text{ mol/L}$ 的超高纯盐酸溶液中 8 h; 浸渍后的盐酸溶液经过 $0.22 \mu\text{m}$ ECM 微孔过滤, 采用 ICP-MS 分析其中的金属离子, 并用 0.01 mol/L 超高纯盐酸作空白对照。

1.3.2 HCl 电子气体深度脱水

分子筛对 HCl 电子气体的深度除水试验在固定床纯化器装置上进行。将工业化分子筛 5A、MS50016、HZSM-5 38、HZSM-5 50、ZSM-5 50 和 HZSM-5 360 分别封装在内体积 10 mL 、内表面粗糙度 $<0.3 \text{ Ra}$ 和内置 3 nm 滤芯的 316L 不锈钢纯化器圆柱中形成吸附固定床; 在连续通以 1 slpm 、 $>7\text{N}$ 超高纯氮气条件下, 将固定床于 250°C 加热 12 h 后冷却至室温; 1 slpm 、 137895 Pa 、含水约 $2 \mu\text{L/L}$ 的 5N HCl 连续通过固定床, 利用 HALO KA 型光腔衰荡光谱水分仪检测通过固定床后 HCl 中的含水量。

1.3.3 筛选分子筛的吸附除水综合性能考察

根据 1.3.1 和 1.3.2 的实验结果, 选择 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比在合适范围的分子筛并按文献[14-16]所报道的方法进行修饰改性, 采用 1.3.2 中所述的方法考察修饰改性前后分子筛对 HCl 电子气体的深度除水作用; 参照国标 GB/T 14602—2014^[29], 用超纯水分别取样吸收经分子筛固定床除水前后的 HCl 电子气体, 通过 ICP-MS 检测所得盐酸溶液中的金属离子浓度, 进而得到分子筛吸附除水前后 HCl 中的金属杂质含量, 考察分子筛对金属离子的可能贡献。

2 结果与讨论

2.1 分子筛耐酸性

浸渍分子筛后稀盐酸溶液中的金属离子分析结

果如表 1 所示。由表 1 中可以看出,与文献[26-28]报道的数据一致,工业化硅铝酸盐分子筛的耐盐酸腐蚀能力与 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比有关, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比超过 10 的被试分子筛对稀盐酸稳定。5A 分子筛: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 2,浸出液 Al 质量分数为 $0.94 \mu\text{g}/\text{g}$,表明分子筛被稀盐酸腐蚀,骨架

Al 被溶出;MS 50016 分子筛: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 16,浸出液 Al 质量分数为 $0.095 \mu\text{g}/\text{g}$,分子筛在稀盐酸中无显著腐蚀;HZSM-5 38、HZSM-5 50、ZSM-5 50、HZSM-5 360 分子筛: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比分别为 38、38、50 和 360,浸出液 Al 质量分数 $<0.017 \mu\text{g}/\text{g}$,分子筛在稀盐酸中基本无腐蚀。

表 1 浸蚀分子筛后稀盐酸溶液金属离子质量分数

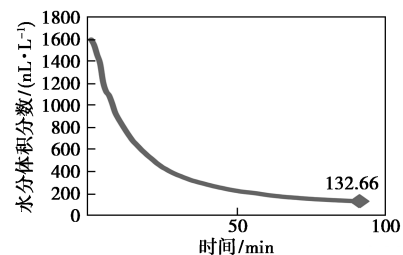
 $\mu\text{g}/\text{g}$

浸出离子	分子筛						空白
	HZSM-5 360 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 360\text{SiO}_2$)	HZSM-5 50 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{SiO}_2$)	5A ($\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$)	HZSM-5 38 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 38\text{SiO}_2$)	ZSM-5 50 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{SiO}_2$)	MS 50016 ($\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_{32}\text{O}_{72}(\text{H}_2\text{O})_4$)	
Al	0.017	0.013	0.940	0.030	0.008	0.095	0.005
B	0.136	0.081	0.074	0.040	0.153	0.048	0.037
Ca	2.531	0.535	0.299	1.306	0.090	2.729	0.131
Cd	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Co	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cr	0.018	0.214	0.003	0.089	0.071	ND	0.002
Cu	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fe	0.004	0.007	0.002	0.008	0.001	0.064	ND
K	0.009	0.013	0.627	0.177	0.112	2.633	0.085
Mg	0.903	9.444	0.275	14.489	0.011	0.667	0.047
Mn	0.006	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Mo	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Na	0.261	0.545	88.443	1.272	18.924	70.463	0.705
Ni	ND	0.016	0.019	0.018	0.022	0.009	0.020
Ti	ND	ND	ND	ND	ND	0.004	ND
Zn	0.006	0.004	0.002	0.003	0.008	0.002	0.003
Zr	0.001	ND	ND	ND	ND	0.001	ND

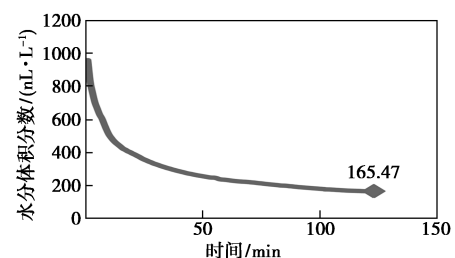
2.2 分子筛对 HCl 电子气体的深度除水作用

水分体积分数约 $2 \mu\text{L}/\text{L}$ 的 Linde 公司 5N HCl 电子气体,以 1 slmp 流量持续输入分子筛吸附固定床,输出 HCl 含水量随时间的变化情况(深度除水曲线)如图 1 和表 2 所示。

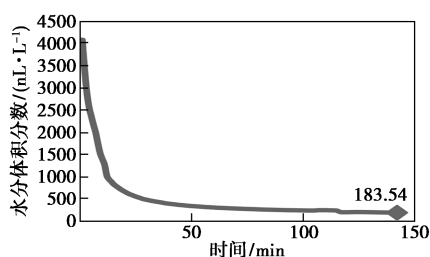
由图 1、表 2 中可以看出,随着 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比增加,分子筛对 HCl 电子气体的吸附除水效率与速度均呈下降趋势。5A 分子筛: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 2,输出 HCl 中水分在约 90 min 后降至 $130 \text{ nL}/\text{L}$;MS 50016 分子筛: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 16,输出 HCl 中水分含量在约 120 min 后降至 $<170 \text{ nL}/\text{L}$;HZSM-5 38、HZSM-5 50、ZSM-5 50 分子筛: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比分别为 38、50、50,经 140~180 min 后输出 HCl 中水分降至 $180 \sim 190 \text{ nL}/\text{L}$;HZSM-5 360 分子筛: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 360,约 300 min 后输



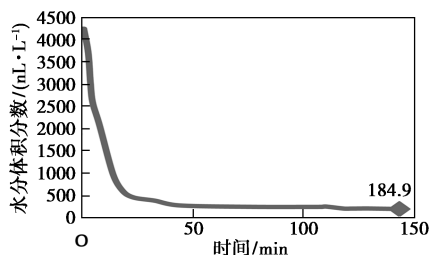
(a) 5N HCl 脱水, 5A 分子筛



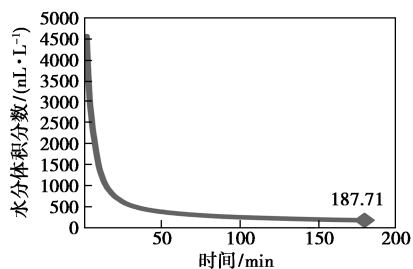
(b) 5N HCl 脱水, MS50016 分子筛



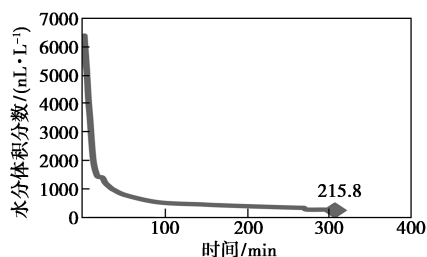
(c) 5N HCl 脱水, HZSM-5 38 分子筛



(d) 5N HCl 脱水, HZSM-5 50 分子筛



(e) 5N HCl 脱水, ZSM-5 50 分子筛



(f) 5N HCl 脱水, HZSM-5 360 分子筛

图 1 硅铝酸盐分子筛对 Linde 5N HCl 电子气体的深度除水曲线

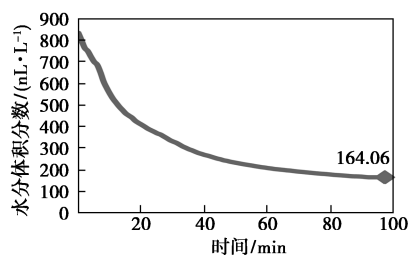
表 2 分子筛吸附深度去除 HCl 电子气体中痕量水结果比较

分子筛	硅铝摩尔比	深度除水开始水分峰值/ ($\text{nL}\cdot\text{L}^{-1}$)	深度除水后水分体积分数/ ($\text{nL}\cdot\text{L}^{-1}$)	深度除水时间/ min
5A	2	1602.28	132.66	91
MS 50016	16	956.79	165.47	123
HZSM-5 38	38	4081.07	183.54	142
HZSM-5 50	50	4233.00	184.90	143
ZSM-5 50	50	4550.34	187.71	180
HZSM-5 360	360	6374.00	215.80	308

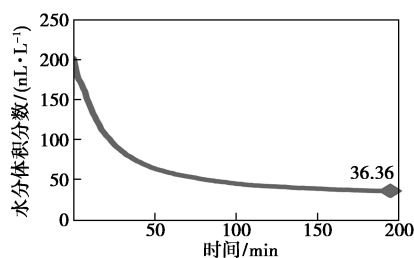
出 HCl 中水分降至 $<220 \text{ nL/L}$ 。SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比超过 10 的 5 种分子筛的耐酸性远优于 5A, 除水效率与速度不如后者, 虽然未见达到 100 nL/L 以下, 但均可将 HCl 电子气体中的 $\mu\text{L/L}$ 级水分去除至 $<1 \mu\text{L/L}$ 。

2.3 筛选分子筛用于 HCl 电子气体深度除水的综合性能

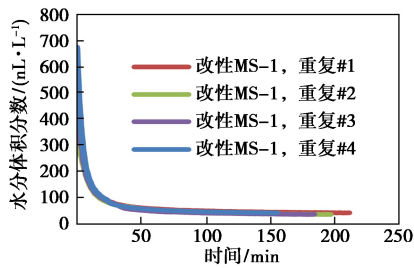
根据 2.1 和 2.2 的初步结果, 选择 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比介于 10~50 的 MS-1 分子筛, 按文献 [14-16] 中报道的方法进行改性, 考察改性前后 MS-1 分子筛对 Linde 公司 5N HCl 的深度除水性能, 以及深度除水可能引起的 HCl 中金属杂质质量分数的变化, 结果如图 2、表 3 和表 4 所示。由图 2、表 3 和表 4 中可以看出, 直接采用 MS-1 分子筛, 深度除水开始近 100 min 后, 输出 HCl 中水分体积分数降至 $\sim 164 \text{ nL/L}$ 趋稳定, 继续降至 $<100 \text{ nL/L}$ 难度较大; 采用改性后的 MS-1 分子筛深度除水, 仅 25 min HCl 电子气体中水分体积分数即减至 100 nL/L , 不到 200 min 便进一步降至约 36 nL/L , 显示了优异的深度除水性能。采用 4 批次改性 MS-1 分子筛分别进行重复性试验, 深度除水曲线显示, Linde 公司 5N HCl 电子气体连续流过改性 MS-1 分子筛固定床后, 200 min 内水分体积分数均降至 $36\sim 42 \text{ nL/L}$, 结果重现性良好。深度除水前后 HCl 中金属离子杂质质量分数无明显变化, 单一金属离子质量分数均远低于 1 ng/g , 表明无论是否改性, MS-1 分子筛用于 HCl 深度除水时都具有良好的耐蚀性, 无显著的二次杂质释出, 这为制备超低水分、超低金属杂质质量分数的高品质国产 HCl 电子气体创造了条件。



(a) 5N HCl 脱水, MS-1 分子筛



(b) 5N HCl 脱水, 改性 MS-1 分子筛



(c) 5N HCl 脱水重复试验, 改性 MS-1 分子筛

图 2 MS-1 分子筛对 Linde 5N HCl 的深度除水效率曲线及重复性实验

表 3 HCl 电子气体经 MS-1 分子筛深度除水前后的金属杂质质量分数

金属离子	深度除水前	深度除水后	金属离子	深度除水前	深度除水后
	质量分数/ (ng·g ⁻¹)	质量分数/ (ng·g ⁻¹)		质量分数/ (ng·g ⁻¹)	质量分数/ (ng·g ⁻¹)
Na	0.049	0.017	Co	0.002	0.004
Mg	0.004	0.039	Ni	0.032	0.003
Al	0.091	0.071	P	0.732	0.650
K	0.021	0.009	Zn	0.024	0.020
Ca	0.046	0.128	Cu	0.022	0.018
Cr	0.094	0.059	Mo	0.072	0.009
Mn	0.004	0.005	Cd	<0.001	<0.001
Ti	0.002	0.003	W	0.009	0.001

表 4 HCl 电子气体经改性 MS-1 分子筛深度除水前后的金属杂质浓度

金属离子	深度除水前	深度除水后	金属离子	深度除水前	深度除水后
	质量分数/ (ng·g ⁻¹)	质量分数/ (ng·g ⁻¹)		质量分数/ (ng·g ⁻¹)	质量分数/ (ng·g ⁻¹)
Na	0.042	0.069	Co	0.002	0.001
Mg	0.003	0.009	Ni	0.105	0.005
Al	0.050	0.013	P	0.046	<0.001
K	0.016	0.024	Zn	0.006	<0.001
Ca	0.023	0.182	Cu	0.002	0.003
Cr	0.185	0.031	Mo	0.071	0.043
Mn	0.006	0.001	Cd	<0.001	<0.001
Ti	0.022	0.007	W	0.002	<0.001

3 结论

在真实腐蚀性环境下考察了一系列工业化硅铝酸盐分子筛的耐蚀性、杂质释出和对 HCl 电子气体深度除水性能。结果表明, 硅铝酸盐分子筛的耐蚀

性和除水性能与 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比密切相关。低 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比分子筛耐蚀性较差, SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 16~360 的分子筛均具有较好的耐蚀性; SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比介于 2~300 之间的分子筛可将 HCl 电子气体中体积分数约 2 μL/L 水分脱除至 130~200 nL/L, 除水效率与速度均随硅铝摩尔比增加呈下降趋势。根据上述规律开发了 MS-1 分子筛可脱除 HCl 电子气体中的水分至约 160 nL/L, 改性后则可将水分除至 <100 nL/L, 而且对 HCl 中的金属离子无显著影响。

参考文献

- [1] Choi S R. Method for cleaning electronic device and substrate using a laser and vapor phase cleaning compound; KR 2002000197A [P]. 2002-01-05.
- [2] Choi S R. Method for cleaning electronic device and substrate using laser and HCl annealing; KR 2002000193A [P]. 2002-01-05.
- [3] 丁波, 李轶, 陈翰, 等. 带氯化氢清洗功能的低压化学气相沉积设备; CN 104498903A [P]. 2015-04-08.
- [4] Hirasawa T. Formation of patterns and electron beam drawing apparatus; JP, 07297098A [P]. 1995-11-10.
- [5] O'Donnell R, Goldspring G J. Techniques for etching a transition metal-containing layers in manufacture of electronic devices; WO, 9933086A1 [P]. 1999-12-19.
- [6] Brabant P D, Jacobson P, Weeks K D. Purifier for chemical reactor in integrated-circuit fabrication; US 20060211248A1 [P]. 2006-09-21.
- [7] Nakamura M, Kijima T, Makihara K, et al. Removing of water from gases; EP 662339A2 [P]. 1995-09-01.
- [8] SEMI Standard C 3.35-1101. Specification for hydrogen chloride (HCl), 99.997% Quality [S]. San Jose; SEMI, 2015-05-19.
- [9] 孙福楠, 于大秋, 任越, 等. 中国气体的现状与发展 [J]. 低温与特气, 2014, 32(6): 1-6.
- [10] Zhang J R. Manufacturing process of electronic grade hydrogen chloride, high-tech market seminar of specialty chemicals for electronic [M]. Beijing; Electronics Materials Industry Association, 2004; 83-90.
- [11] Cowles D, Raynor M W, Geiger W M. GC/MS, GC/AED, and GC-ICP-MS analysis of electronic specialty gases [C]. Geiger W M, Raynor M W. Trace Analysis of Specialty and Electronic Gases. Hoboken, New Jersey; John Wiley & Sons, Inc, 2013; 151-194.
- [12] Raynor M W, Bertness K A, Cossel K C, et al. Trace water vapor analysis in specialty gases; Sensor and spectroscopic approaches [C]. Geiger W M, Raynor M W. Trace Analysis of Specialty and Electronic Gases. Hoboken, New Jersey; John Wiley & Sons, Inc, 2013; 195-249.
- [13] Whitlock W H, Ezell E F, Hwang S C. High purity gases; Kirk-Othmer Separation Technology [M]. (2nd Edition), Hoboken, New Jersey; John Wiley & Sons, Inc, 2008; 285-299.

(下转第 112 页)

族向芳烃的转化具有促进作用。添加 5% Mg-1% Co/USY 催化剂的脂肪族质量分数相比未加催化剂变化很小,但是含氧组分降低了 5%。

3 结论

(1) 负载金属 Co、Mg 及双金属掺杂 USY 催化剂并未改变 USY 分子筛金属骨架。同时浸渍负载金属使 USY 分子筛比表面积增大,并且有效调控了分子筛的 B 酸活性位点和 L 酸活性位点。特别是中强 B/L 较大的催化剂对裂解更优。

(2) 负载 Co、Mg 单金属及双金属掺杂 USY 催化剂都提高了树皮煤催化热解芳烃的产率,其中 5% Mg/USY 催化剂最大提高了 15%,相比原煤脂肪族减少了 12%,说明催化剂对树皮煤脂肪族成环形成芳烃有促进作用。

(3) 1% Mg-5% Co/USY 催化剂对原煤热解产生的芳烃收率大于 1% Co-5% Mg/USY 催化剂,1% Co-5% Mg/USY 催化剂抑制了树皮煤中脂肪族的转化。结合酸性变化,特别是中强 B/L 较大的对裂解更优。

参考文献

- [1] 唐跃刚,郭亚楠,王绍清.中国特殊煤种—树皮煤的研究进展[J].中国科学基金,2011,25(3):154-163.
[2] 韩德鑫.中国煤岩学[M].徐州:中国矿业大学出版社,1996.

(上接第 107 页)

- [14] 叶向荣,陈刚,周黎瑜.电子气体净化器现状与趋势[J].低温与特气,2015,33(2):1-6.
[15] 叶向荣,刘华平,黄明星,等.HCl 电子气体超纯化技术研究[J].低温与特气,2019,37(1):34-39.
[16] 叶向荣,刘华平,黄明星,等.基于表面官能团反应的 HCl 电子气体深度除水研究[J].低温与特气,2020,38(2):1-10.
[17] Roy B, Rieth R, Nine R. Analytical methodology for evaluating purifiers containing a novel purification medium for hydrogen chloride gas[J]. Gases & Instrumentation, 2009, 1: 8-13.
[18] Pall Premium Process. Gas purification solutions[DB/OL]. [2019-12-20]. <https://microelectronics.pall.com/en/semiconductor/process-gas-purification.html>.
[19] Bowling for contaminants: The new science of gas purification[DB/OL]. [2019-12-20]. https://info.entegris.com/white-paper-bowling-for-contaminants?utm_campaign=Gas%20Purity&utm_source=entegris_website&utm_medium=campaign_page&utm_content=whitepaper.
[20] Specialty gases, gas detection, purification and control equipment[DB/OL]. [2019-12-20]. http://www.mathesongas.com/catalog/category.aspx?category_id=15&mode=EDGE.

- [3] 王绍清,唐跃刚.富含树皮体煤的热重特性研究[C].//中国矿业大学.中央高校基本科研业务费项目研究成果学术交流会论文集,2011:241-250.
[4] 申浩,张乾,梁丽彤,等.内蒙褐煤催化解聚过程中催化剂与助剂作用探究[J].煤炭学报,2018,43(12):3532-3538.
[5] Pouya Sirous Rezaei, Hoda Shafaghath, Wan Mohd Ashri Wan Daud. Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review[J]. Applied Catalysis A, General, 2014, 469: 490-511.
[6] 张穗穗,李刚,闵小建,等. M_xO_y /USY 双功能催化剂对神东煤的快速热解产物的调控[J].化工进展,2018,37(8):3029-3037.
[7] 邓澄浩,祁晓岚,郑均林,等.贵金属/分子筛催化芳烃转化的研究进展[J].化工进展,2017,36(5):1711-1718.
[8] 高婷,兰婷玮,强路遥,等.过渡金属氧化物担载型 USY 分子筛对神东煤催化热解行为的影响[J].煤炭转化,2019,42(4):17-25.
[9] Veses A, Puértolas B, Callén M S, et al. Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: Effect of different metal cations on the bio-oil final properties[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 209: 189-196.
[10] 闫伦靖,孔晓俊,白永辉,等. Mo 和 Ni 改性的 HZSM-5 催化剂对煤热解焦油的改质[J].燃料化学学报,2016,44(1):30-36.
[11] Yan Lunjing, Kong Xiaojun, Zhao Ruifang, et al. Catalytic upgrading of gaseous tars over zeolite catalysts during coal pyrolysis[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 138: 424-429.
[12] Zhang M, Moutsoglou A. Catalytic fast pyrolysis of prairie cordgrass lignin and quantification of products by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Energy Fuels, 2014, 28(2): 1066-1073. ■
[21] Ultra high purity gas purification [DB/OL]. [2019-12-20]. <http://www.nupure.com/Pages/ultrapure.htm>.
[22] High purity filters [DB/OL]. [2019-12-20]. <http://www.mottcorp.com/media/high-purity-media.cfm>.
[23] Neumann E, Himmler W, Buettner W, et al. Procedure for the purification of corrosive gases; DE, 10115345A1 [P]. 2002-05-04.
[24] Itabashi K, Igawa K. Purification method of acid gas; JPS 6154235A [P]. 1986-03-18.
[25] Pereira S C, Shogren P K, Gipson R D. High purity gas purifier; WO 2015161245A1 [P]. 2015-10-22.
[26] Bhadha P M, Watanabe T, Fraenkel D. Methods for removal of impurity metals from gases using low metal zeolites; WO 0176723A1 [P]. 2001-10-18.
[27] Fraenkel D, Funke H H, Cooper G. Methods for removal of water from gases using superheated zeolites; WO 2000020101A1 [P]. 2000-04-13.
[28] Alvarez D, Spiegelman J J. Methods for water removal from corrosive gas streams; US 5910292A [P]. 1999-06-08.
[29] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局/中国国家标准化管理委员会. GB/T 14602—2014, 电子工业用气体氯化氢[S]. 北京:中国标准出版社,2014-12-22. ■