

HY/MCM-41 包覆型复合分子筛的合成及其在二甲酚加氢脱甲基反应中的催化性能研究

徐亚津,陶宁,冯宇辰,吕建华,刘继东*
(河北工业大学化工学院,天津 300130)

摘要:用 HY 沸石溶解的硅铝合成出 HY/MCM-41 包覆型复合分子筛。考察了 HY 添加量、体系 pH、晶化时间对其合成的影响。利用 XRD、SEM、N₂ 吸附-脱附、NH₃-TPD 等对样品进行表征。以 3,4-二甲酚为模型化合物,对负载 TiO₂ 的 HY/MCM-41 催化剂加氢脱甲基性能进行评价。结果表明,TiO₂/YM-c 复合催化剂特殊的孔道结构和酸性质的协同作用在 3,4-二甲酚加氢脱甲基反应中表现出较好的催化性能。3,4-二甲酚转化率及苯酚和间甲酚的选择性分别为 50.82%、62.17% 和 36.32%。

关键词:3,4-二甲酚;加氢;复合材料;包覆型

中图分类号:TQ032

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)01-0179-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.01.036

Synthesis of MCM-41 coated HY composite molecular sieve and its catalytic property in hydrodemethylation of xylenol

XU Ya-jin, TAO Ning, FENG Yu-chen, LV Jian-hua, LIU Ji-dong*

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract:HY/MCM-41 coated composite molecular sieve is synthesized by using silica-alumina dissolved from HY zeolite as the "nutrient" substance for synthesizing MCM-41. Effects of the addition amount of HY, pH value of the system, and the crystallization time on the synthesis are investigated. XRD, SEM, N₂ adsorption-desorption, and NH₃-TPD characterization methods are utilized to characterize the samples. Taking 3,4-xyleneol as a model compound, the catalytic performance of HY/MCM-41 catalyst supported TiO₂ in the hydrodemethylation reaction is evaluated. It is shown that TiO₂/YM-c composite catalyst exhibits better catalytic performance and stability in the hydrodemethylation reaction of 3,4-xyleneol due to the synergistic effect between special pore structure and acid properties of the catalyst, and the conversion of 3,4-xyleneol, and the selectivity to phenol and m-cresol is 50.82%, 62.17% and 36.32%, respectively.

Key words:3,4-xyleneol; hydrogenation; composite material; coated; reaction

苯酚、甲酚、二甲酚是重要的精细化工中间体,主要通过化学合成或从煤焦油中提取分离得到^[1-2]。我国陕北中低温煤焦油中 180~230℃ 馏分段中酚类物质质量分数高达 20%~30%^[3],而从中提取得到的苯酚和甲酚质量之和占酚总质量约 55%,二甲酚质量占酚总质量约 30%。从煤焦油中得到的二甲酚通常为 2,4-二甲酚、2,3-二甲酚、3,4-二甲酚等的混合物,实用价值有限^[4],若将其进一步分离精制为二甲酚单体,则会大大提升其利用价值。

烷基酚脱烷基过程按照其操作条件分为非催化过程和催化过程。非催化过程存在反应温度高、产物收率低等问题^[5],研究者逐渐把目标转向催化脱烷基过程^[6-7]。其中,加氢脱烷基催化剂上的金属-酸平衡是影响加氢脱烷基性能的关键因素^[8]。酸性载体负载金属氧化物(NiO、TiO₂)催化剂表现出

良好的加氢脱烷基性能^[9-11]。而对于烷基酚加氢脱烷基反应酸性载体的研究也十分重要。

沸石是脱烷基催化剂重要的酸性载体之一。目前,在对微孔沸石烷基酚脱烷基反应的大量研究中发现^[12-14],由于其具有较多的强酸位点而具有较高的转化活性,但其孔径狭小使得反应物在微孔内受到较强的扩散限制^[15-16],增大了次级反应发生几率,导致产物选择性降低。MCM-41 介孔材料减弱了物质在孔道内的扩散限制而具有高产物选择性^[17],但与微孔沸石相比,由于其弱酸性而导致脱烷基转化活性低下^[18]。

微/介孔复合分子筛可结合 2 种不同类型分子筛的孔结构和酸性优势^[19],有望成为提高脱烷基反应性能的有效方法。因此,笔者以 HY 沸石溶解的硅铝合成了 HY/MCM-41 包覆型复合分子筛,考察了 HY 质量分数、体系 pH、晶化时间对其合成的

收稿日期:2020-02-29;修回日期:2020-11-17

作者简介:徐亚津(1992-),女,硕士研究生,研究方向为传质与分离,1054110861@qq.com;刘继东(1972-),男,博士,教授,研究方向为传质与分离,通讯联系人,liujidong@hebut.edu.cn。

影响。以 3,4-二甲酚为模型化合物,对负载 TiO_2 的 HY/MCM-41 催化剂催化加氢脱甲基性能进行了评价,并与其他负载 TiO_2 样品进行了对比。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

Al-MCM-41 分子筛的制备^[20]:在十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶液中于 80℃ 搅拌条件下加入硫酸铝溶液;向其滴加正硅酸乙酯(TEOS),使各组分摩尔比为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{CTAB}):n(\text{H}_2\text{O})=1.00:0.10:0.20:90.00$ 。搅拌下滴加氨水(质量分数为 10%),调节体系 pH,继续搅拌 5 h,制得凝胶溶液 A。将所得溶液装入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,于 120℃ 下晶化 48 h。晶化产物经过滤、洗涤、110℃ 干燥 3 h 后,于马弗炉中 550℃ 下焙烧 5 h,得到 Al-MCM-41 分子筛。

HY/MCM-41 复合分子筛的制备:将称取的 HY 分子筛($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 35)研磨后分散于蒸馏水中制得悬浊液,然后将制得的悬浊液滴加到由以上方法制备的凝胶溶液 A 中搅拌 30 min,其他制备条件相同,记为 Y/MCM-41。

HY 和 Al-MCM-41 分子筛机械混合物(HY+MCM-41)的制备:按复合分子筛中 HY 分子筛质量分数为 50% 配制机械混合物,研磨混合均匀后得到机械混合物,记为 HY+MCM-41。

称取一定量分子筛并溶于 0.15 mol/L 的硫酸钛溶液中,固液比为 1:20 g/mL,于 50℃ 下浸泡 5 h 后,洗涤过滤,然后在 110℃ 下干燥 12 h,再将烘干后的样品于马弗炉中 550℃ 焙烧 6 h,即得到 $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{YM-m}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{YM-c}$ 和 TiO_2/Y 。

1.2 催化剂表征

利用德国布鲁克 AXS 有限公司生产的 D8 Discover 型 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 表征,Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射,扫描范围 $1\sim 40^\circ$ 。利用美国麦克仪器公司生产的 ASAP 2020 型分析仪并通过 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法测定样品的总比表面积,在吸附 N_2 之前,样品在 220℃ 下脱气 3 h;通过 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模型获得样品的孔径分布。利用 Micromeritics 公司生产的 Auto Chem II 2920 型程序升温化学吸附-脱附仪对试样进行 NH_3 -TPD 表征,氦气作为载气,在 He 氛围下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 500℃,用 TCD 检测器检测脱附 NH_3 。利用 Nova Nano SEM450 型扫描电子显微镜对催化剂的表面形貌进行表征。

1.3 催化剂评价

以 3,4-二甲酚为原料,在固定床反应器中对催化剂进行加氢脱甲基性能评价。首先将装填在固定反应器中的 10 mL 催化剂在 450℃、0.5 MPa、 H_2 流速 20 mL/min 下还原活化 4 h,然后降温至反应所设定的温度,将 3,4-二甲酚以一定的体积流量输送至反应器,反应产物经冷凝器冷凝和气液分离器分离后得到水相和有机相,采用分光光度法对水相中总酚含量进行测定。采用 SP-3420A(HJ-1701 毛细柱 30 m×0.32 mm×0.25 μm)气相色谱仪对有机相中组分进行分析,色谱柱条件:载气为高纯 N_2 (流速为 30 mL/min),FID 检测器;检测器温度为 250℃,汽化室温度为 250℃,初始柱温 50℃,保持 5 min,升温速率 $8^\circ\text{C}/\text{min}$,升至 240℃,保持 10 min。

2 结果与讨论

2.1 HY/MCM-41 复合分子筛的合成条件

2.1.1 HY 质量分数的影响

在体系 pH 为 11、晶化时间为 48 h 时,不同 HY 沸石质量分数下合成的 HY/MCM-41 复合分子筛小角和大角 XRD 谱图如图 1 所示。

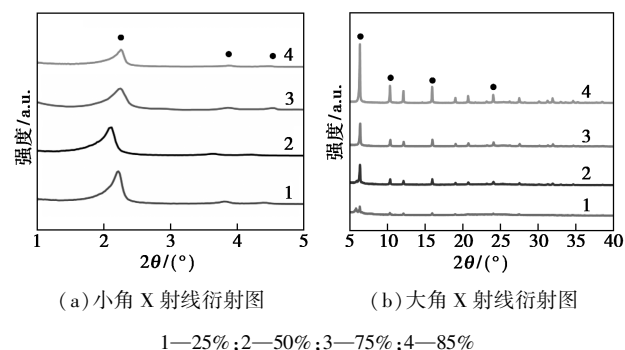


图 1 不同 HY 质量分数 [$m(\text{HY})/m(\text{体系})$] 合成的复合分子筛的 XRD 谱图

由图 1 中可以看出, 2θ 在 2.16° 、 3.73° 、 4.31° 和 6.23° 、 10.19° 、 15.75° 、 23.77° 等处的衍射峰分别为 MCM-41 和 HY 沸石的特征衍射峰^[21-22]。表明该样品中含有 HY 和 MCM-41 2 种分子筛结构。随着 HY 质量分数的增加,复合样品中 Al-MCM-41 分子筛质量分数减少的同时添加的 HY 沸石会对 MCM-41 的形成过程造成干扰,不利于 MCM-41 的形成^[23]。相应地,随着 HY 质量分数的增加复合样品中 HY 分子筛的衍射峰强度逐渐增强。当 $m(\text{HY})/m(\text{体系})=50\%$ 时,复合样品中的 MCM-41 相和 HY 沸石皆具有较强的衍射峰强度,是较为适宜的 HY 质量分数。

2.1.2 体系 pH 的影响

保持其他制备条件不变,不同体系 pH 下合成的 HY/MCM-41 复合分子筛小角和大角 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2(a)可以看出,MCM-41 的衍射峰强度随 pH 的增加先增强后减弱。原因是当 pH 较小时,体系 pH 的增大加快了模板剂周围硅铝酸根阴离子的聚合速度,有利于 MCM-41 相的生成^[24],而当 pH 较高时,体系中硅铝酸根阴离子的聚合速度较低,且对阳离子胶束具有破坏作用^[25],不利于 MCM-41 相的生成。由图 2(b)可以看出,随着体系 pH 的增大 HY 沸石的特征衍射峰强度逐渐降低,且 pH 增大至 12 时, HY 沸石的特征衍射峰强度最弱。表明体系碱性越强 HY 沸石的脱硅铝程度加大,导致其结晶度不断下降。而当体系 pH 为 11 时,2 种分子筛都具有良好的结晶度,是适宜的体系 pH。

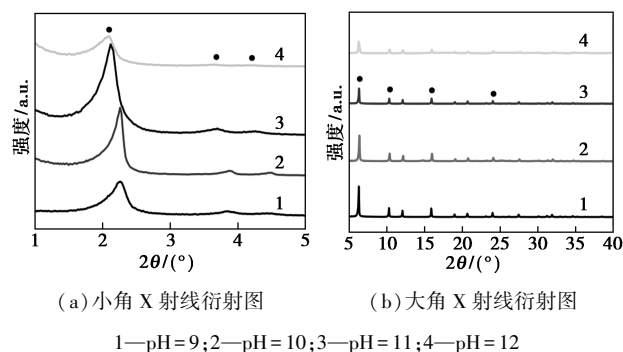


图 2 不同体系 pH 合成复合分子筛的 XRD 谱图

2.1.3 晶化时间的影响

保持其他制备条件不变,不同晶化时间下合成的 HY/MCM-41 复合分子筛的小角和大角 XRD 谱图如图 3 所示。

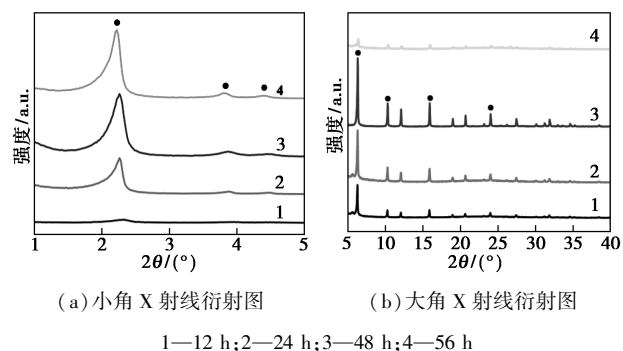


图 3 不同晶化时间合成复合分子筛的 XRD 谱图

从图 3(a)可以看出,复合分子筛中 MCM-41 相的特征衍射峰强度随着晶化时间的延长而不断增强。这是由于晶化时间的延长促进了无机硅铝与有机表面活性剂的有效自组装过程,有利于 MCM-41

相的形成^[26]。从图 3(b)可以看出,随着晶化时间的延长 HY 沸石的衍射峰强度先增强后减弱,在晶化时间延长至 56 h 时,其特征衍射峰强度迅速减弱。可见,虽然晶化时间的延长有利于 MCM-41 相的形成,但会降低 HY 沸石的结晶度和有序性。与其他晶化时间下合成的样品相比,晶化时间为 48 h 合成的复合样品中的 MCM-41 相和 HY 沸石都具有良好的结晶度。因此,确定晶化时间为 48 h。

2.2 催化剂表征

2.2.1 形貌表征

改性 HY、Al-MCM-41、HY+MCM-41 机械混合和 HY/MCM-41 复合样品的 SEM 图如图 4 所示。

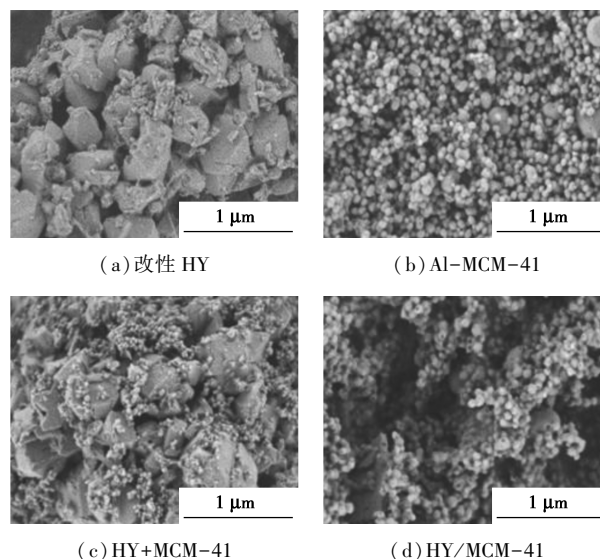


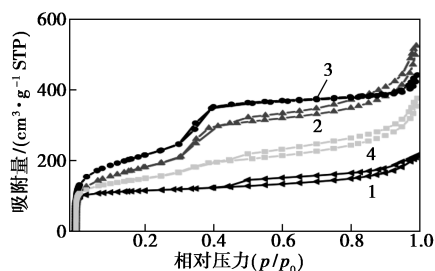
图 4 不同样品的扫描电镜图

由图 4(a)中可以看出, HY 沸石颗粒表面平整洁净,颗粒间隙含有少量碎屑。由图 4(b)中可以看出, Al-MCM-41 颗粒均匀且粒径较小,呈小球型。由图 4(c)中可以看出, Al-MCM-41 颗粒稀疏分散在 HY 颗粒表面,且 2 种颗粒独立存在。由图 4(d)中可以看出,复合样品中的 HY 颗粒外表面包覆了一层 Al-MCM-41 相,并且由其表面生长,几乎看不到 HY 颗粒,表明 HY 颗粒被 Al-MCM-41 相完全包覆,形成了 HY/MCM-41 包覆型复合分子筛。复合样品颗粒大小较机械混合样品颗粒明显变大,晶粒间隙也明显变宽,因此可以推断 HY/MCM-41 复合分子筛较 HY+MCM-41 机械混合物具有更好的 HY 颗粒分散度。

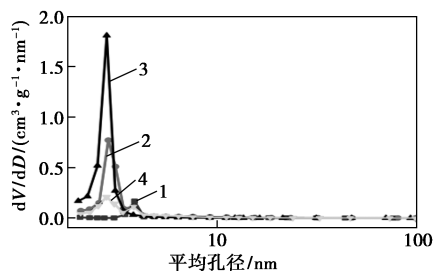
2.2.2 N₂ 吸附-脱附表征

HY、Al-MCM-41、HY+MCM-4 机械混合物和 HY/MCM-41 包覆型复合分子筛的 N₂ 吸附-脱附等温线及其对应的孔径分布如图 5 所示。HY、Al-

MCM-41、HY+MCM-4 和 HY/MCM-41 包覆型复合分子筛的物性参数如表 1 所示。



(a) N₂ 吸附-脱附等温线



(b) BJH 孔径分布

1—HY 分子筛; 2—HY/MCM-41; 3—Al-MCM-41;
4—HY+MCM-41

图 5 HY 分子筛、Al-MCM-41 分子筛、HY+MCM-41 机械混合物和 HY/MCM-41 包覆型复合分子筛的 N₂ 吸附-脱附等温线及 BJH 孔径分布

表 1 HY、Al-MCM-41、HY+MCM-4 和 HY/MCM-41 包覆型复合分子筛的物性参数

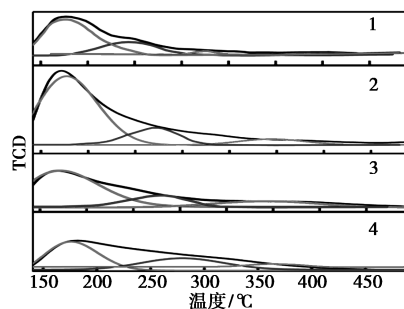
分子筛	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	介孔孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔 径/nm
HY	547	0.28	0.19	0.10	1.16
Al-MCM-41	1081	0.99	0.04	0.95	2.57
HY+MCM-41	647	0.78	0.05	0.73	1.56
HY/MCM-41	761	0.87	0.03	0.84	1.97

由图 5 中可以看出, HY 催化剂的吸附-脱附等温线为典型的微孔 I 型曲线^[27]。另外 3 种分子筛的吸附-脱附等温线皆属于 IV 型曲线^[28-29], 并且相对压力在 0.35 < p/p₀ < 0.45 范围内时, 出现明显的滞后环, 这是由 N₂ 在骨架围成的中孔内产生的毛细孔凝聚引起的, 表明样品中皆存在介孔^[30]。其中 HY+MCM-41 与 HY/MCM-41 样品的等温线在较低的分压下随压力的增加 N₂ 吸附量迅速增加, 表明样品中存在微孔^[31]。而在 p/p₀ > 0.45 时, HY/MCM-41 复合分子筛的吸附-脱附曲线明显出现较大的滞后环, 这是由颗粒间孔隙的毛细凝聚造成的,

表明合成的复合样品中含有大孔^[32]。由表 1 中可以看出, HY/MCM-41 复合样品的孔体积、平均孔径和比表面积皆比 HY+MCM-41 机械混合物要高, 这是由于 Al-MCM-41 在围绕 HY 晶粒表面生长、松散堆积的过程中形成了更为丰富的孔道结构所致。这与 SEM 结果一致。

2.2.3 酸性质表征

利用 NH₃-TPD 研究了催化剂样品的表面酸性质, 结果如图 6 所示。NH₃-TPD 测定的不同催化剂的酸中心的质量摩尔浓度如表 2 所示。



1—TiO₂/MCM-41; 2—TiO₂/Y; 3—TiO₂/YM-m; 4—TiO₂/YM-c

图 6 TiO₂/MCM-41、TiO₂/Y、TiO₂/YM-m 和 TiO₂/YM-c 的 NH₃-TPD 谱图

表 2 NH₃-TPD 测定不同催化剂的酸中心摩尔质量浓度

催化剂	酸量/(mmol·g ⁻¹)			
	弱酸量	中强酸量	强酸量	总酸量
TiO ₂ /Y	0.612	0.346	0.375	1.333
TiO ₂ /MCM-41	0.404	0.215	0.015	0.634
TiO ₂ /YM-m	0.516	0.213	0.246	0.975
TiO ₂ /YM-c	0.385	0.201	0.212	0.798

由图 6 中可以看出, 在 150~250、250~350、350~450°C 的温度范围内出现 3 个氨的解吸峰, 分别对应着弱酸、中强酸和强酸位点^[33-34]。而 TiO₂/MCM-41 催化剂只在 150~250°C 和 250~350°C 温度范围内出现 2 个氨的解吸峰, 对应着弱酸和中强酸位点。由表 2 可知, TiO₂/Y 催化剂的 3 种酸性位点含量皆具有最大值, 而 TiO₂/MCM-41 催化剂则具有最少强酸量和总酸量。与 TiO₂/MCM-41 催化剂相比, TiO₂/YM-m 和 TiO₂/YM-c 催化剂具有较高的强酸量和总酸量, 这是由于 HY 沸石的加入导致催化剂中 MCM-41 相对含量的减少所致。另外, 与 TiO₂/YM-m 催化剂相比, TiO₂/YM-c 催化剂的 3 种酸性位点含量均较低。这是因为 TiO₂/YM-c 催化剂在前期水热晶化条件导致骨架硅铝的破坏与流

失,进而导致其酸性与酸量的改变^[35]。

3 催化剂性能评价

3,4-二甲酚加氢催化反应最可能生成的几种产物如图7所示。

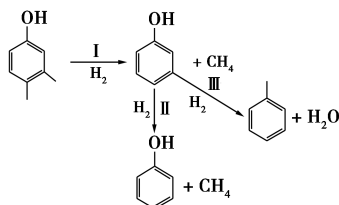


图7 3,4-二甲酚加氢脱烷基反应路径

由图7中可以看出,I为脱掉1个甲基生成间甲酚;II为脱去2个甲基生成苯酚;III为I中生成的间甲酚进一步加氢脱水生成甲苯。

在温度为400℃、压力为2.5 MPa、氢酚摩尔比为55、液时空速为1.0 h⁻¹条件下,考察不同催化剂催化3,4-二甲酚加氢脱甲基反应性能,结果如表3所示。

表3 分子筛催化剂加氢脱甲基性能比较

催化剂类型	3,4-二甲酚 转化率/%	苯酚 选择性/%	间甲酚 选择性/%	甲苯 选择性/%
TiO ₂ /Y	57.12	60.97	23.60	15.43
TiO ₂ /MCM-41	13.73	53.31	46.69	0.00
TiO ₂ /YM-m	38.15	66.15	26.11	7.74
TiO ₂ /YM-c	50.82	62.17	36.32	1.51

由表3中可以看出,3,4-二甲酚的转化率大小为:TiO₂/Y>TiO₂/YM-c>TiO₂/YM-m>TiO₂/MCM-41,这与NH₃-TPD表征结果中催化剂表面强酸量顺序相符合,表明反应转化率的大小与催化剂的强酸量有关。TiO₂/Y催化剂在所研究的催化剂中具有最高的3,4-二甲酚转化率。与TiO₂/MCM-41催化剂相比,TiO₂/YM-c和TiO₂/YM-m催化剂具有更高的转化活性,这应归因于HY沸石的加入弥补了MCM-41酸性位的不足。然而TiO₂/YM-c催化剂具有比TiO₂/YM-m催化剂更少的强酸量却具有更高的转化活性,这是由于HY/MCM-41在合成过程中形成了更为丰富的孔道结构,减弱了反应物在孔道内的扩散限制,增加了反应物与酸性位点的接触几率,进而增大了反应转化活性。这与N₂吸附-脱附表征结果一致。

对于产物选择性而言,由表3可以看出,在只含HY沸石的双功能催化剂上发生了加氢脱水生成甲

苯的副反应(III),而在TiO₂/MCM-41催化剂中没有发现甲苯的存在。这是因为TiO₂/MCM-41催化剂较大的孔径结构使得反应产物或反应中间体在其孔道不受扩散的限制快速地从孔道中解析出来,从而阻止了酸性位点上加氢脱水次级反应的发生。相应地,TiO₂/MCM-41催化剂上具有最高的间甲酚选择性(I)和最低的苯酚选择性(II)。与TiO₂/Y催化剂相比,TiO₂/YM-c和TiO₂/YM-m催化剂明显具有更低的甲苯选择性,这可由TiO₂/MCM-41催化剂的加入来解释。而对于TiO₂/YM-c和TiO₂/YM-m催化剂来讲,TiO₂/YM-c比TiO₂/YM-m催化剂具有更高的目标产物选择性,这与其特殊的包覆型结构有关。TiO₂/YM-c催化剂中的HY沸石表面的MCM-41的生长阻止了HY沸石的紧密接触(如TiO₂/YM-m),进而减少了反应产物或中间体多次进入微孔沸石中进行次级反应所致。因此,TiO₂/YM-c催化剂因其独特的酸性质和结构所产生的协同作用使其在3,4-二甲酚加氢脱甲基反应中具有好的催化性能。

4 结论

(1)在碱性水热晶化条件下以HY沸石溶解的硅铝合成出MCM-41在HY沸石表面生长的HY/MCM-41包覆型复合分子筛。

(2)采用XRD、SEM、N₂吸附-脱附和NH₃-TPD方法对所制备的样品进行表征。结果表明,HY/MCM-41包覆型复合分子筛较HY+MCM-41机械混合物具有更高比表面积和多级孔道结构。同时由于HY沸石的加入,HY/MCM-41复合分子筛和HY+MCM-41机械混合物具有一定的酸强度和酸量。

(3)TiO₂/YM-c双功能催化剂因其独特的孔道结构和酸性质产生的协同效应,使其在3,4-二甲酚加氢脱甲基反应中表现出良好的催化性能。3,4-二甲酚转化率及苯酚和间甲酚选择性分别为50.82%、62.17%和36.32%。

参考文献

- [1] Milnes M H, Dean R E. The catalytic dealkylation of alkylphenols at atmospheric pressure [J]. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 1971, 21(10): 287-296.
- [2] 侯玉翠, 彭威, 杨春梅, 等. 咪唑基离子液体萃取分离模拟油酚混合物 [J]. *化工学报*, 2013, 64(S1): 118-123.
- [3] Wang R C, Sun M, Liu Q X, et al. Extraction and GC/MS analysis of phenolic compounds in low temperature coal tar from Northern

- Shaanxi [J]. Meitan Xuebao/Journal of the China Coal Society, 2011, 36(4): 664-669.
- [4] 张生娟, 高亚男, 陈刚, 等. 煤焦油中酚类化合物的分离及其组成结构鉴定研究进展 [J]. 化工进展, 2018, 37(7): 139-147.
- [5] Wells G L, Long R. Thermal dealkylation-hydrocracking of alkylphenols [J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1962, 1(1): 73-79.
- [6] Sato T, Osada M, Watanabe M, *et al.* Gasification of alkylphenols with supported noble metal catalysts in supercritical water [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(19): 4277-4282.
- [7] Haw K G, Goupil J M, Gilson J P, *et al.* Embryonic ZSM-5 zeolites: Zeolitic materials with superior catalytic activity in 1,3,5-triisopropylbenzene dealkylation [J]. New Journal of Chemistry, 2016, 40(5): 4307-4313.
- [8] Shen Q, Zhu X, Dong J, *et al.* Hydrodealkylation of C₉⁺ heavy aromatics to BTX over zeolite-supported nickel oxide and molybdenum oxide catalysts [J]. Catalysis Letters, 2009, 129(1): 170-180.
- [9] Litvishkov Y N, Tret'yakov V F, Talyshinskii R M, *et al.* Microwave enhancement of the toluene steam dealkylation reaction in the presence of Ni-Co-Cr/Al/Al₂O₃ catalyst [J]. Petroleum Chemistry, 2012, 52(3): 186-188.
- [10] Jian L, Jian-Wei D U. Hydrodealkylation of heavy aromatics on NiO/HMCM-56 molecular catalyst modified by phospho-molybdic acid [J]. Polyester Industry, 2017, 30(6): 19-23.
- [11] Shimada H, Sato K, Honna K, *et al.* Design and development of Ti-modified zeolite-based catalyst for hydrocracking heavy petroleum [J]. Catalysis Today, 2009, 141(1-2): 43-51.
- [12] Verboeckend D, Liao Y, Schutyser W, *et al.* Alkylphenols to phenol and olefins by zeolite catalysis: A pathway to valorize raw and fossilized lignocellulose [J]. Green Chemistry, 2016, 18(1): 297-306.
- [13] Jianguang Z, Loris L, Kalp G, *et al.* Single-step conversion of lignin monomers to phenol: Bridging the gap between lignin and high-value chemicals [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(9): 1445-1452.
- [14] Liao Y, Halluin D, Martin, *et al.* Shape selectivity vapor-phase conversion of lignin-derived 4-ethylphenol to phenol and ethylene over acidic aluminosilicates: Impact of acid properties and pore constraint [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 234: 117-129.
- [15] Jie L, Guangjian C. Effect of silicon deposition modification HZSM-5 molecular sieve on C₈ aromatics ethylbenzene dealkylation catalytic reaction [J]. Chemical Production and Technology, 2015, 22(6): 18-22+40+66.
- [16] Hu C, Li J, Jia W, *et al.* Influence of metallic modification on ethylbenzene dealkylation over ZSM-5 zeolites [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2015, 033(2): 247-252.
- [17] Selvaraj, Pandurangan, Sinha, *et al.* Comparison of mesoporous Zn-Al-MCM-41 and Al-MCM-41 molecular sieves in the production of p-cymene by isopropylation of toluene [J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2004, 186(1): 173-186.
- [18] Arribas M A, Martínez A. Production of high cetane diesel fuels by simultaneous hydrogenation of aromatics and ring opening of naphthenes over bifunctional molecular sieves based catalysts [J]. Studies in Surface Science & Catalysis, 2000, 130(9): 2585-2590.
- [19] Wang S, Dou T, Li Y, *et al.* A novel method for the preparation of MOR/MCM-41 composite molecular sieve [J]. Catalysis Communications, 2005, 6(1): 87-91.
- [20] Liu C, Yu X, Yang J, *et al.* Preparation of mesoporous Al-MCM-41 with stable tetrahedral aluminum using ionic liquids as a single template [J]. Materials Letters, 2007, 61(30): 5261-5264.
- [21] Boldrini D E, Angeletti S, Cervellini P M, *et al.* Highly ordered mesoporous Al-MCM-41 synthesis through valorization of natural sediment [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(none): 4684-4691.
- [22] Zhang Z, Cheng J, Qiu Y, *et al.* Study on catalytic deoxygenation and debonding of bio-jet fuel by alkali-treated desilicized mesoporous molecular sieve [J]. The Chemical Industry and Engineering Society of China, 2019, 70(8): 2919-2927.
- [23] Guan Y, Wang S, Wang X, *et al.* Preparation of mesoporous Al-MCM-41 from natural palygorskite and its adsorption performance for hazardous aniline dye-basic fuchsin [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 265: 266-274.
- [24] Rozwadowski M, Lezanska M, Wloch J, *et al.* Investigation of coke deposits on Al-MCM-41 [J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(5): 1609-1616.
- [25] Arribas M A, Martínez A. Production of high cetane diesel fuels by simultaneous hydrogenation of aromatics and ring opening of naphthenes over bifunctional molecular sieves based catalysts [J]. Studies in Surface Science & Catalysis, 2000, 130(9): 2585-2590.
- [26] Poladi R H P R, Landry C C. Synthesis, characterization, and catalytic properties of a microporous/mesoporous material, MMM-1 [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2002, 167(2): 363-369.
- [27] Huang Z H, Zhang J, Li P, *et al.* Tert-butylation of naphthalene by tertiary butanol over HY zeolite and cerium-modified HY catalysts [J]. Catalysis Science and Technology, 2017, 7(20): 4700-4709.
- [28] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates [J]. Journal of the American Chemical Society, 1992, 114(27): 10834-10843.
- [29] Zhao Q, Wang G, Wu D, *et al.* Microwave synthesis and textural property of europium substituted mesoporous molecular sieves [J]. Journal of the Physics and Chemistry of Solids, 2011, 72(1): 34-38.
- [30] Takahashi R, Sato S, Sodesawa T, *et al.* High surface-area silica with controlled pore size prepared from nanocomposite of silica and citric acid [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(51): 12184-12191.

- 2013,5(1):72-88.
- [4] Bazito F F, Torresi R M. Macroporous MnO₂ electrodes obtained by template assisted electrodeposition for electrochemical capacitors [J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2006, 17(9):627-642.
- [5] Lu X H, Zhai T, Zhang X H, *et al.* WO_{3-x}@Au@MnO₂ core-shell nanowires on carbon fabric for high performance flexible supercapacitors [J]. Advanced Material, 2012, 24(7):938-944.
- [6] Lu X, Zhang W, Wang C, Wen T C, *et al.* One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications [J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(5):671-712.
- [7] Vigil J A, Lambert T N, Eldred K. Electrodeposited MnO_x/PEDOT composite thin films for the oxygen reduction reaction [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(41):22745-22750.
- [8] Gaynor W, Burkhard G F, McGehee M D, *et al.* Smooth nanowire/polymer composite transparent electrodes [J]. Advanced Materials, 2011, 23(26):2905-2910.
- [9] Jiang H, Zhao T, Yan C, *et al.* Hydrothermal synthesis of novel Mn₃O₄ nano-octahedrons with enhanced supercapacitors performances [J]. Nanoscale, 2010, 2(10):2195-2198.
- [10] Wang D, Li Y, Wang Q, *et al.* Facile synthesis of porous Mn₃O₄ nanocrystal-graphene nanocomposites for electrochemical supercapacitors [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 2012(4):628-635.
- [11] Tang P, Han L, Zhang L. Facile Synthesis of graphite/PEDOT/MnO₂ composites on commercial supercapacitor separator membranes as flexible and high-performance supercapacitor electrodes [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(13):10506-10515.
- [12] Liu R, Duay J, Lee S B. Electrochemical formation mechanism for the controlled synthesis of heterogeneous MnO₂/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanowires [J]. ACS Nano, 2011, 5(7):5608-5619.
- [13] Wang T, Zhang X, Chen D, *et al.* Preparation of a hybrid core-shell structured BaTiO₃@PEDOT nanocomposite and its applications in dielectric and electrode materials [J]. Applied Surface Science, 2015, 356:232-239.
- [14] Wang F, Zhang X, Yang L, *et al.* A scalable route to prepare core-shell structured ZnO@PEDOT nanowires and PEDOT nanotubes and their properties as electrode materials [J]. Applied Surface Science, 2016, 370:102-110.
- [15] Zhao M, Chen D, Shi Y, *et al.* Polymerization mechanism of MMA in the presence of 1, 1-diphenylethylene [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2013, 214(15):1688-1698.
- [16] Zhang Y, Wang W, An Y. Semi-tubular structure of manganese oxide and their electrochemical properties [J]. Materials Letters, 2012, 69:7-9.
- [17] Yuan C, Chen L, Gao B, *et al.* Synthesis and utilization of RuO₂ center dot xH₂O nanodots well dispersed on poly(sodium 4-styrene sulfonate) functionalized multi-walled carbon nanotubes for supercapacitors [J]. Journal of Material Chemistry, 2009, 19(2):246-252.
- [18] Fan X, Luo C, Lamb J, *et al.* PEDOT encapsulated FeOF nanorod cathodes for high energy lithium-ion batteries [J]. Nano Letters, 2015, 15(11):7650-7656.
- [19] Patrice R, Dupont L, Aldon L, *et al.* Structural and electrochemical properties of newly synthesized Fe-substituted MnO₂ samples [J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(14):2772-2782.
- [20] Singh K, Ohlan A, Saini P, *et al.* Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) γ -Fe₂O₃ polymer composite-super paramagnetic behavior and variable range hopping 1D conduction mechanism-synthesis and characterization [J]. Polymer for Advanced Technologies, 2008, 19(3):229-236.
- [21] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors [J]. Natural Materials, 2008, 7(11):845-854.
- [22] Li W, Chen J, Zhao J, *et al.* Application of ultrasonic irradiation in preparing conducting polymer as active materials for supercapacitor [J]. Materials Letters, 2005, 59(7):800-803.
- [23] Long Y Z, Li M M, Gu C, *et al.* Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers [J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(10):1415-1442.
- [24] Liu R, Duay J, Lee S B. Redox exchange induced MnO₂ nanoparticle enrichment in poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanowires for electrochemical energy storage [J]. ACS Nano, 2010, 4(7):4299-4307.
- [25] Liu R, Lee S B. MnO₂/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) coaxial nanowires by one-step coelectrodeposition for electrochemical energy storage [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(10):2942-2943. ■

(上接第 184 页)

- [31] Jiang T, Qi L, Ji M, *et al.* Characterization of Y/MCM-41 composite molecular sieve with high stability from Kaolin and its catalytic property [J]. Applied Clay Science, 2012, 62-63(none):32-40.
- [32] Wang Y, Cui D, Li Q. Synthesis, characterization and influence parameters on the overgrowth of micro/mesoporous Y-zeolite-MCM-41 composite material under acidic conditions [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2011, 142(2-3):503-510.
- [33] Ya'aini, Nazlina, Amin N A S, *et al.* Characterization and performance of hybrid catalysts for levulinic acid production from glucose [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 171:14-23.
- [34] Lee H W, Kim Y M, Lee B, *et al.* Catalytic coprolysis of torrefied cork oak and high density polyethylene over a mesoporous HY catalyst [J]. Catalysis Today, 2018, 307:301-307.
- [35] Jiao W Q, Ding J, Shi Z B, *et al.* Preparation of Y zeolite composites with adjustable, highly dispersed intra-crystal mesoporosity: Effect of lactic acid treatment in CTAB-assisted two-step approach [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 228:237-247. ■