

丝光沸石的形貌调控及其烷基化性能研究

常 玉, 张安峰*, 郭新闻, 尚淑洁, 张嘉兴
(大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要:片状丝光沸石合成中大多采用季铵盐阳离子为结构导向剂,不利于反应物及产物在分子筛内的传质。通过向合成体系中引入 N,N,N -三甲基-1,1-金刚烷基氢氧化铵(TMA da^+)和六亚甲基亚胺(HMI),研究了纳米颗粒堆积型以及纳米片状丝光沸石的形貌调控方法。结果表明,TMA da^+ 可以与 HMI 协同诱导纳米片状丝光沸石的形成,降低分子筛内部的传质阻力,提高苯和甲醇烷基化的转化率和甲苯选择性。

关键词:丝光沸石;纳米片; N,N,N -三甲基-1,1-金刚烷基氢氧化铵;协同作用;烷基化反应

中图分类号:O643

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S2-0219-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.043

Morphological control of mordenite and its performance in alkylation reaction

CHANG Yu, ZHANG An-feng*, GUO Xin-wen, SHANG Shu-jie, ZHANG Jia-xing

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: At present, quaternary ammonium cation is often used as structure directing agent in the synthesis of nanosheet mordenite, which is not conducive to the mass transfer of reactants and products in molecular sieves. By adding N,N,N -trimethyl-1,1-adamantane-ammonium hydroxide (TMA da^+) and hexamethylenimine (HMI) into the synthesis system, the morphology control methods for nanoparticle stacking mordenite and nano-sheets mordenite are studied. It is revealed that TMA da^+ together with HMI can synergistically induce the formation of mordenite nanosheets, which can reduce the mass transfer resistance inside molecular sieves, therefore improve the conversion in the alkylation reaction of benzene and methanol, and enhance toluene selectivity.

Key words: mordenite; nano-sheets; N,N,N -trimethyl-1,1-adamantane-ammonium hydroxide; synergistic effect; alkylation reaction

1948年, Barrer等^[1]采用水热合成法首次制备出丝光沸石(MOR)分子筛。丝光沸石的化学组成为 $Na_8[Al_8Si_{40}O_{96}]_{24}H_2O$,含有沿 c 轴孔径尺寸分别为(6.5×7.0 Å)和(2.6×5.7 Å)的十二元环和八元环直孔道,及沿 b 轴的八元环侧袋(3.4×4.8 Å)相连接的二维层状孔道结构^[2],在催化反应中,由于八元环孔道较狭窄,反应物只能通过MOR分子筛的十二元环主孔道扩散进入,表现为一维孔道分子筛的性质。不同形状和大小微孔沸石由于扩散限制不同,在反应中往往表现出不同的特性^[3],纳米片状沸石因其较短的扩散路径而被认为是一种很好的催化剂,在烷基化、异构化、催化裂化等反应中具有重要的应用价值。

丝光沸石的合成方法主要有水热合成法、离子热合成法、微波合成法等^[4],纳米片状丝光沸石制备困难多,成本低、结晶度好的水热合成法具有一定的应用前景。张嘉兴等^[5]采用晶种导向法水热合成出不同 b 轴厚度的片状ZSM-5分子筛催化剂,证明了薄纳米片状催化剂能够缩短反应物和产物的扩

散路径,提高催化剂的扩散性能,降低催化剂的积碳速率。马猛等^[6]采用特定合成的、具有烷基长链的单季铵盐表面活性剂为结构导向剂,水热合成出沿 c 轴方向厚度约为20~40 nm的片状丝光沸石,较传统微米级丝光沸石二甲醚烷基化反应的转化率由15%提升到37%。鲁昆等^[7]采用苄基季铵盐阳离子为结构导向剂制备了沿 b 轴方向厚度约11 nm的片状丝光沸石,极大地提高了甲醇-烯烃反应的乙烯选择性。但这些结构导向剂的合成步骤复杂、费用高,不利于工业化应用。

基于丝光沸石合成中常规模板剂的使用^[8-9],笔者采用亚甲基亚胺(HMI)和 N,N,N -三甲基-1,1-金刚烷基氢氧化铵(TMA da^+)为有机模板剂合成片状丝光沸石,并对MOR进行形貌调控。在体系中加入HMI得到规则的纳米组装形貌,通过添加TMA da^+ 模板剂及改变加料顺序,成功地合成出厚度为20~80 nm的片状MOR。通过扫描电子显微镜、 N_2 物理吸附、 NH_3 程序升温脱附对片状丝光沸石进行表征,阐明了硅胶碱处理方法的可行性及

收稿日期:2023-03-14;修回日期:2023-06-14

作者简介:常玉(1998-),女,硕士生,研究方向为分子筛的合成与应用, changyuki123@163.com;张安峰(1978-),男,博士,副教授,研究方向为催化新材料的设计合成,通讯联系人, zhangaf@dlut.edu.cn。

TMA⁺在片状 MOR 合成中形态调控中的作用。

1 实验部分

1.1 实验材料

硅溶胶 AS-30(30%), 青岛海湾精细化工有限公司生产; 硅胶, 青岛荣创硅胶生产; 偏铝酸钠(化学纯), 阿拉丁生产; 六亚甲基亚胺(98%), 东京化成工业株式会社生产; *N,N,N*-三甲基-1,1-金刚烷基氢氧化铵(25%), 北京伊诺凯科技有限公司生产; 氢氧化钠(分析纯), 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 丝光沸石晶种[投料 $n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 10$, 自制], 去离子水、苯(分析纯>99%), 天津市大茂化学试剂厂生产; 甲醇(分析纯>99%), 天津市津东天正精细化学试剂厂生产。

1.2 丝光沸石的合成

通过摩尔比为 $1\text{SiO}_2 : 0.1\text{NaAlO}_2 : 0.2\text{NaOH} : 0.1\text{HMI} : (0 \sim 0.15)\text{TMA}^+ : (30 \sim 50)\text{H}_2\text{O}$ 的溶液合成 MOR 样品。具体步骤为: 将溶液分为 A 液、B 液, A 液将 AS-30、模板剂、晶种(实验室自制, 投料 $n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 10$, 基于 SiO_2 质量的 3%) 加入去离子水中, 于室温搅拌 30 min。B 液中将 NaOH、 NaAlO_2 溶解在去离子水中超声 15 min 至澄清。将 A 液缓慢滴加至 B 液中, 室温搅拌 3 h 后, 在 170℃ 静置晶化 3 d。将晶化产物进行离心分离、过滤, 在 80℃ 烘箱干燥 10 h, 然后在空气气氛下 650℃ 焙烧 5 h。将产物与 1 mol/L 的 NH_4NO_3 溶液在 80℃ 下进行离子交换, 每次 2 h, 共 3 次。然后在 80℃ 下干燥 10 h, 于马弗炉中以 2℃/min 的速率升温至 550℃, 保持 4 h, 得到的丝光沸石样品记为 MOR-1。

使用硅胶作为硅源并分散在澄清的 NaOH、 NaAlO_2 水溶液中于 40℃ 搅拌 2 h, 加入 TMA⁺, 最后加入水, 室温搅拌 3 h 后在 170℃ 动态晶化 3 d。后续处理操作与上述步骤完全一致, 合成的样品记为 AMOR。

原料配比、加料顺序等条件均与 MOR-1 合成过程保持一致, 将静置晶化调整为动态晶化, 合成的样品记为 MOR-2。

将 AMOR 配方中的模板剂更换为 TMA⁺ 和 HMI 双模板剂, 晶化条件、加料顺序等操作步骤均与 AMOR 合成过程保持一致, 合成的样品记为 MOR-3。

将 MOR-1 配方中的模板剂更换为 TMA⁺ 和 HMI 双模板剂, 晶化条件、加料顺序等操作步骤均与 MOR-1 合成过程保持一致, 合成的样品记为 MOR-4。

1.3 样品表征

利用日本 Rigaku 公司生产的 SmartLab 型 XRD 仪分析催化剂的晶体结构(XRD), Cu K α 射线源($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 电压为 40 kV, 电流为 100 mA), 在扫描速度为 2°/min 的情况下, 扫描范围 2θ 为 5~50°。

利用日本 Hitachi 公司生产的 SU-8200 扫描电镜进行催化剂形貌表征(SEM)。

利用美国 Quantachrom 公司生产的 Autosorb-IQ 型物理吸附仪进行低温 N_2 物理吸附法测定催化剂比表面及孔隙度。样品的比表面积采用 Brunauer Emmett Teller (BET) 方法计算, 样品孔体积采用 t-plot 进行计算, 样品的孔径采用 Barrett Joyner Halenda (BJH) 方法计算。

利用美国 Quantachrom 公司生产的 ChemBET Pulsar TPR/TPD 化学吸附仪对催化剂进行 NH_3 -TPD 分析, 从 120℃ 升温至 800℃, 升温速率为 10℃/min。

利用美国 Nicolet Avatar 360 型傅里叶变换红外光谱仪分析被测试物的结构特征, KBr 压片分辨率 4 cm^{-1} , 测试范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

利用瑞士 Mettler Toledo 公司生产的 TGA/SDTA-851 型差热分析仪对催化剂样品进行热失重分析, 从常温升温至 850℃, 升温速率为 10℃/min, 空气气氛下进行。

1.4 催化性能评价

催化试验在固定床反应器中进行。将 0.5 g 催化剂(20~40 目)与适量石英砂(20~40 目)混合装入反应管中, 反应器在 410℃ 氮气流(28 mL/min)下加热, 然后将反应混合物(苯/甲醇摩尔比为 2)引入反应器。该反应在常压下进行, 反应温度为 400℃, 原料质量空速(GHSV)为 4 h^{-1} 。采用配备 TCD 和火焰电离检测器(FID)的在线气相色谱仪[SHIMADZU GC-2014C, HP-PLOT/Q 毛细管柱(30 m×0.53 mm×40 μm)]对进出料进行分析。苯转化率 $X(\text{B})$ 和甲苯选择性 $S(\text{T})$ 计算式如下:

$$X(\text{B}) = [(n_{\text{B},\text{in}} - n_{\text{B},\text{out}})/n_{\text{B},\text{in}}] \times 100\%$$

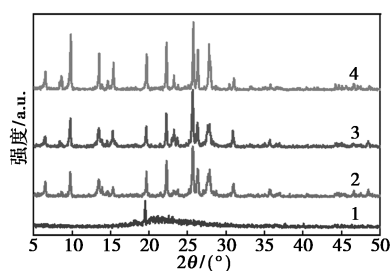
$$S(\text{T}) = [n_{\text{T},\text{out}}/(n_{\text{B},\text{in}} - n_{\text{B},\text{out}})] \times 100\%$$

式中: $n_{\text{B},\text{in}}$ 为原料中苯物质的量, mol; $n_{\text{B},\text{out}}$ 为产物中苯物质的量, mol; $n_{\text{T},\text{out}}$ 为产物中甲苯物质的量, mol。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

不同合成方法制备样品的 XRD 谱图如图 1 所示。



1—AMOR;2—MOR-1;3—MOR-2;4—MOR-3

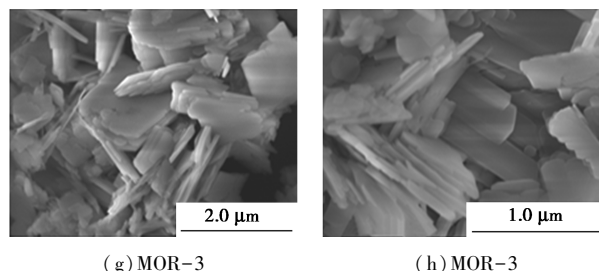
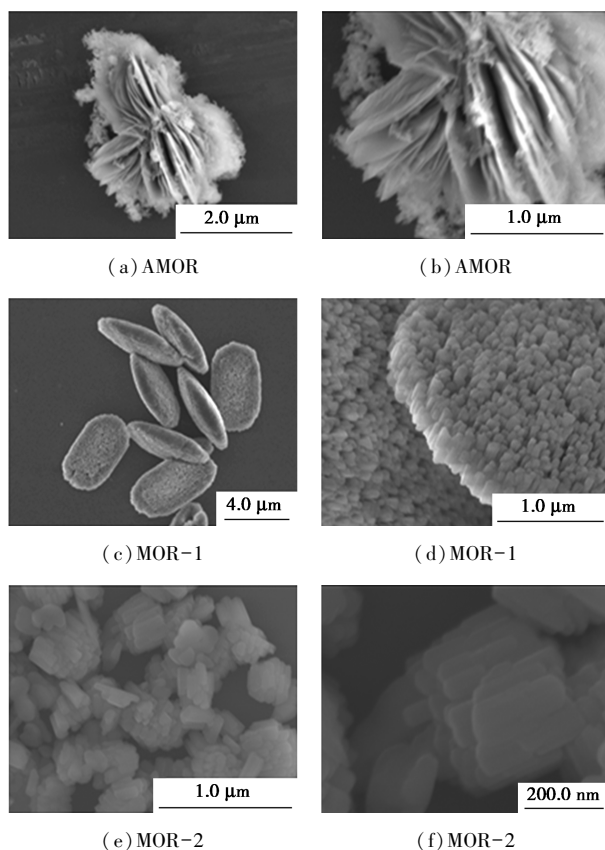
图 1 不同合成方法制备样品的 XRD 谱图

由图 1 中可以看出, HMI 模板剂合成的 MOR-1 (静置晶化)、MOR-2 (旋转晶化) 结晶度差别不大; 而 TMAda^+ 模板剂在相同晶化条件下合成的 AMOR 大部分呈未晶化的鼓包状, 但是 2θ 在 19.6° 对应的 (400) 晶面出现了衍射峰^[10]; 双模板剂合成的 MOR-3 相较于其他 3 个样品在 2θ 为 6.5 、 8.6 、 9.78 、 13.44 、 15.36 、 19.6 、 22.2 、 25.7 、 26.36° 和 27.67° 所有位置出峰都更加尖锐^[11], 其原因是采用了加料顺序 2 对硅粉进行碱处理使得硅组分更好地溶解, 进一步促进结晶^[12]。

2.2 SEM 表征

2.2.1 不同合成方法制备样品的 SEM 表征

不同合成方法制备样品的 SEM 照片如图 2 所示。



(g) MOR-3

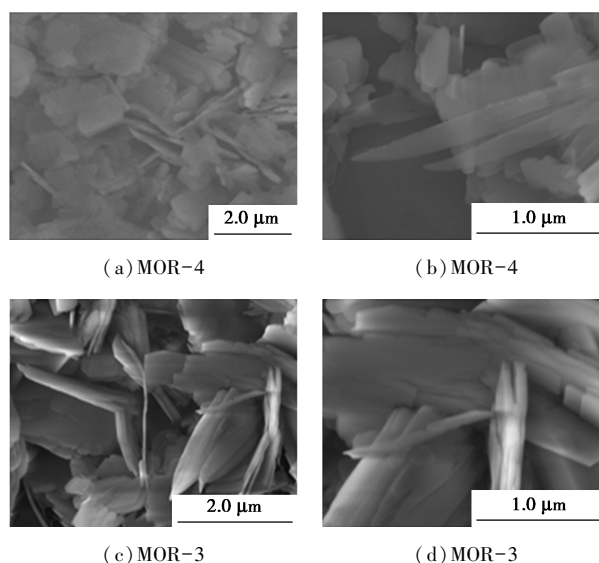
(h) MOR-3

图 2 不同合成方法制备样品的 SEM 照片

从图 2 中可以看出, 通过将 MOR-1、MOR-2、MOR-3 形貌进行对比可知, 纵向堆积程度依次减弱。从图 2(a)、图 2(b) 中可以看出, AMOR 样品呈现 20 nm 左右的片状与未晶化无定形状相混合形态, 说明 TMAda^+ 的加入会在一定程度上引导片状形貌的生成, 但未完全形成 MOR 纳米片, 晶化效率降低; MOR-1、MOR-2 均呈纳米颗粒堆积形貌, 静置晶化合成的 MOR-1 整体形貌在 $4\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 形貌排列规则; 动态晶化合成的 MOR-2 整体形貌在 $200\sim 400\text{ nm}$ 左右, 对比图 2(c)、2(e) 可以看出, 动态合成相比于静态合成可以有效缩短分子筛的尺寸, 这是由于动态晶化的搅拌作用能够促使生成较多的晶核, 而提供晶体长大的物质有限导致晶粒较小^[13]; 有机模板剂 TMAda^+ 和 HMI 作为共模板剂导向合成的 MOR-3 呈现片状堆积形貌, 厚度在 $20\sim 80\text{ nm}$ 之间, 说明该双模板剂之间存在协同效应, 可以导向片状丝光沸石的合成。Manjesh 等^[8]以 TMAda^+ 和 $\text{D6}_{1,2}$ 为双模板剂的片状丝光沸石合成报道可以佐证这一观点。

2.2.2 片状丝光沸石 SEM 表征

不同加料顺序合成的丝光沸石 SEM 照片如图 3 所示。



(a) MOR-4

(b) MOR-4

(c) MOR-3

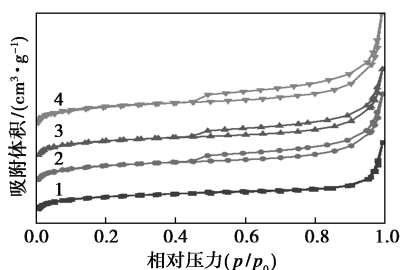
(d) MOR-3

图 3 不同加料顺序合成的丝光沸石 SEM 照片

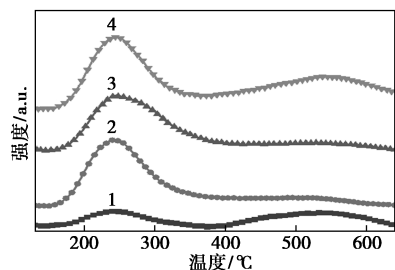
为了优化合成,研究了不同加料顺序对片状丝光沸石形貌的影响。由于硅胶在碱溶液中被预先进行了碱处理,硅胶中的小粒子首先溶解并部分沉积在大粒子上^[13],使得纳米堆积体附着位点的小颗粒消失,而硅胶大颗粒的存在有利于丝光沸石在横向和纵向生长,因而生长为片状形貌。另一方面,与硅酸分子的缩合机理相似,碱会催化硅胶粒子间的缩合^[14],更多的 TMA⁺大分子模板剂诱导了片状形貌的生成。

2.3 丝光沸石的理化性质

不同合成方法制备样品的氮气物理吸附和 NH₃-TPD 表征结果如图 4 所示,量化数据如表 1 所示。



1—AMOR;2—MOR-1;3—MOR-2;4—MOR-3
(a) 氮气吸附-脱附等温曲线



1—AMOR;2—MOR-1;3—MOR-2;4—MOR-3
(b) NH₃-TPD 曲线

图 4 不同合成方法制备样品的氮气物理吸附-脱附曲线和 NH₃-TPD 曲线

表 1 不同合成方法制备样品的理化性质

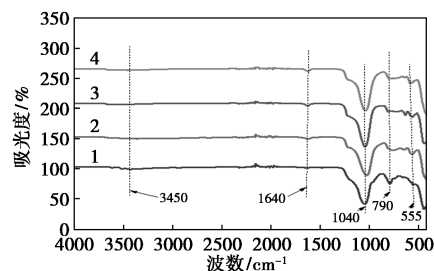
样品	$S_{BET}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{Micro}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$V_{meso}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$V_{Total}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	弱酸 酸量/ ($\mu mol \cdot g^{-1}$)	强酸 酸量/ ($\mu mol \cdot g^{-1}$)
AMOR	135.6	0.007	0.087	0.094	99	67
MOR-1	467.2	0.202	0.088	0.290	388	135
MOR-2	488.6	0.246	0.074	0.320	403	126
MOR-3	511.4	0.225	0.133	0.358	379	224

可以观察到丝光沸石催化剂在 250℃ 和 520℃ 附近有氨的解吸峰,低温(250℃)的解吸峰对应于

弱酸位点物理吸附或弱结合的氨解吸,而高温(520℃)的解吸峰对应于中/强酸性位点的氨解吸^[16-17]。AMOR 比表面积较低、孔容较小、酸量较低,这是由于晶化程度低,分子筛骨架结构及孔道尚未发育良好;MOR-2 与 MOR-1 相比,整体堆积形貌由微米级变为纳米级,比表面积(S_{BET})有所增加,介孔减少,主要为晶间堆积的介孔;两者的总酸量相近,以弱酸位点为主,强酸酸量相对较少;另外, MOR-3 比表面积达到 511 m^2/g ,微孔体积为 0.23 cm^3/g ,介孔体积达到 0.13 cm^3/g ,与 MOR-2 相比,其弱酸量略有减少,而强酸量大幅增加,为 224 $\mu mol/g$,约为 MOR-2 的 2 倍。从图 4(b)中可以看出,TMA⁺模板剂的加入有利于形成强酸位点,而 HMI 模板剂对弱酸位点的形成至关重要,这是由于不同模板剂对骨架 Al 的锚定程度不同^[18],模板剂中羟基的存在与骨架 Al³⁺相互作用产生 B 酸中心,导致强酸位点的增加^[10,16,19]。

2.4 FT-IR 分析

不同合成方法制备样品的 FT-IR 谱图如图 5 所示。



1—AMOR;2—MOR-1;3—MOR-2;4—MOR-3

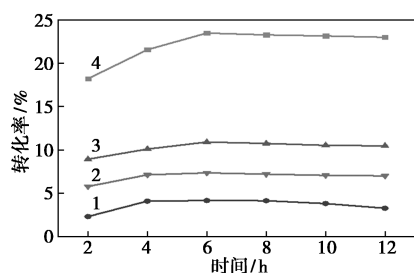
图 5 不同合成方法制备样品的 FT-IR 谱图

从图 5 中可以看出,400~4 000 cm^{-1} 范围内主要是骨架的振动位置变化。根据 FKS 规则^[20],445、790、1 040 cm^{-1} 处吸收峰为(Si,Al)-OH 四面体内部振动谱带,445 cm^{-1} 为 T—O 键弯曲振动峰,790 cm^{-1} 为 T—O 键对称伸缩振动峰^[21],在 1 040 cm^{-1} 处 TMA⁺加入后 MOR-3 样品的四面体特征吸收峰高增强、峰宽减弱,且由高频向低频发生位移,结合酸量的增加可知,更多的 Al 进入了分子筛骨架;555 cm^{-1} 处 MOR-3 样品相较于 MOR-1、MOR-2 由低频向高频发生位移,说明 TO₄ 四面体结构单元的连接更加紧密^[21-22];1 640 cm^{-1} 和 3 450 cm^{-1} 的弯曲振动,最典型的与沸石骨架中存在水分子有关,这通常是丝光沸石样品吸水所致^[23]。

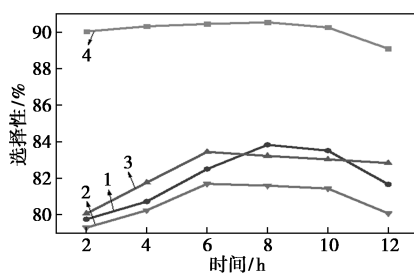
2.5 反应性能评价

不同合成方法制备样品的苯转化率和甲苯选择

性如图6所示。



(a) 苯转化率



(b) 甲苯选择性

1—AMOR;2—MOR-1;3—MOR-2;4—MOR-3

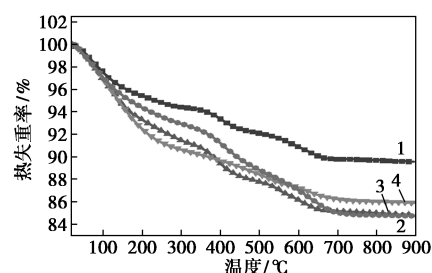
图6 不同合成方法制备样品的苯转化率和甲苯选择性

由图6中可以看出,在苯和甲醇烷基化反应中,反应物分子苯(5.8 Å)以及产物甲苯(6.0 Å)可以沿 c 轴的十二元环孔道(6.5×7.0 Å)自由进出,而较窄的八元环孔道(2.6×5.7 Å)和八元环侧袋(3.4×4.8 Å)不允许苯、甲苯分子的进出,导致丝光沸石的催化性能与HZSM-5相比较差;作为探针反应,催化剂形貌的改变及其带来十二元环所位于的 c 轴长短的变化引起的转化率和选择性的变化。MOR-2与MOR-1酸性质非常相近,比表面积和孔体积的增加导致转化率和选择性的差异;以MOR-3片状分子筛为催化剂时,苯的转化率为23.52%,甲苯选择性为90.45%,相较于MOR-1催化剂转化率增加了16个百分点,选择性提高了9个百分点左右,因为苯和甲醇烷基化主要为B酸催化反应^[24],纳米片状形貌一方面暴露出更多的酸性位点有利于转化率的提高;另一方面较短的沿 c 轴使扩散速率增加同时增加了活性位点的利用率。该反应容易因催化剂积碳堵塞通道而失活,通过合成沿 c 轴方向的薄片状催化剂,有效缩短了分子筛孔道长度,有利于产物扩散,是缓解失活的有效手段。由此可见,通过改变加料顺序以及利用双胺协同作用调节催化剂的整体形貌、酸分布,实现苯与甲醇烷基化反应中苯转化率和甲苯选择性的同步提高。

2.6 热重分析

反应1 d后不同合成方法制备样品的热重曲线

如图7所示。



1—AMOR;2—MOR-1;3—MOR-2;4—MOR-3

图7 反应1 d后不同合成方法制备样品的TG曲线

由图7中可以看出,在300°C之前,热重曲线下降幅度较大,而后趋于平缓。主要原因是由于脱去物理吸附的苯和甲醇以及分子筛内部水分所致,300~700°C为有机物及其他含碳物质进一步氧化导致的失重^[3,25]。MOR-1、MOR-2、MOR-3不同形貌分子筛催化剂的热失重为15.3%、15.1%、13.8%,平均到每个苯分子上分别为2.08、1.38、0.59(热失重/苯的转化率),可见相较于纳米堆积型催化剂,片状丝光因其较短的扩散路径、较大的比表面积和强酸酸量而具有更加优异的烷基化性能和更低的积碳量,是一类具有发展潜力的材料。

3 结论

合成体系中分别引入六亚甲基亚胺(HMI)和 N,N,N -三甲基-1,1-金刚烷基氢氧化铵(TMAd⁺)模板剂,合成了纳米颗粒堆积型以及纳米片状丝光沸石,并研究了双模板剂对片状丝光沸石生成过程的影响。研究发现,TMAd⁺能够引导片状结构的形成和引入强酸位点,而HMI引导了纳米结构的堆积排列和弱酸位点的形成。由双模板剂HMI与TMAd⁺协同作用合成的MOR-3具有更大的比表面积和更多的强酸位点数量,在苯和甲醇烷基化反应上,同时提高了苯的转化率和甲苯的选择性,且积碳量较小。双胺协同作用对丝光沸石形貌的影响,提供了纳米片状丝光沸石合成的新方法。

参考文献

- [1] Barrer R M. Syntheses and reactions of mordenite [J]. Journal of the American Chemical Society, 1948, 24: 2158-2163.
- [2] Molener M, Martinez C, Corma A. Multipore zeolites: Synthesis and catalytic applications [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2015, 54(12): 3560-3579.
- [3] He P, Li Y, Cai K, et al. Nano-assembled mordenite zeolite with tunable morphology for carbonylation of dimethyl ether [J]. ACS

- Applied Nano Materials, 2020, 3: 6460–6468.
- [4] 盛海兵. 二甲醚制乙醇分子筛催化剂研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2020.
- [5] Zhang J X, Ren L M, Zhou A J, *et al.* Tailored synthesis of ZSM-5 nanosheets with controllable b-axis thickness and aspect ratio; Strategy and growth mechanism [J]. Chemical of Materials, 2022, 34 (7): 3217–3226.
- [6] Ma M, Huang X M, Zhan E S, *et al.* Synthesis of mordenite nanosheets with shortened channel length and enhanced catalytic activity [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(19): 8887–8891.
- [7] Lv K, Huang J, Ren L, *et al.* High ethylene selectivity in methanol-to-olefin (MTO) reaction over MOR nanosheets [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2020, 59: 6258–6262.
- [8] Manjesh K, Berkon Z J, John R C, *et al.* Crystallization of mordenite platelets using cooperative organic structure-directing agents [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 141(51): 20155–20165.
- [9] 任思帅, 崔岩, 李发永, 等. 丝光沸石的合成及烷基化性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(12): 1976–1981.
- [10] 祁晓岚, 刘希尧. 丝光沸石合成与表征的研究进展[J]. 分子催化, 2002, 16(4): 312–316.
- [11] Yun H F, Meng J L, Li G X, *et al.* The miracle role of lattice imperfections in benzene alkylation with methanol over mordenite [J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2020, 67(8): 1423–1430.
- [12] 王蕊. 形貌可控的丝光沸石分子筛的合成与表征[D]. 济南: 山东大学, 2016.
- [13] 魏永生, 李保民. 动态法、静态法合成 MCM-22 分子筛[C]. 全国工业催化技术及应用年会, 2005.
- [14] 陈丽特, 邵长生, 沈钟, 等. 硅胶的碱处理和有机改性[J]. 江苏化工学院学报, 1990, (4): 1–7.
- [15] Iler R K. The chemistry of Silica [M]. New York: Wiley-Interscience, 1979: 532: 224.
- [16] Cao K P, Fan D, Zeng S, *et al.* Organic-free synthesis of MOR nano-assemblies with excellent DME carbonylation performance [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(9): 1468–1477.
- [17] Wang M X, Huang S Y, Lv J, *et al.* Modifying the acidity of H-MOR and its catalytic carbonylation of dimethylether [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(9): 1530–1537.
- [18] 刘琰, 陈玉晶, 李闯, 等. Beta 分子筛晶种法合成及其加氢脱氧性能[J]. 分子催化, 2019, 33(2): 113–123.
- [19] Rimer J D, Kumar M. Forming mordenite (MOR) material comprises combining N, N-trimethyl-1-1-adamantammonium, alcohol, sodium source, aluminum source and silica source at room temperature and separating the MOR material from the synthesis mixture: WO2019222371-A1 [P]. 2019–09–06.
- [20] Flahaut J, Domange L, Patrie M, *et al.* Advances in chemistry series [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1963, 50(5): 44A–44A.
- [21] Flanigh E M, Rabo J A. Zeolites chemistry and catalysis [M]. Washington D C: Journal of the American Chemical Society, 1976, 171: 80.
- [22] 须沁华, 于秋明. 红外光谱法研究不同硅铝比的 ZSM-5 及 ZSM-11 分子筛的骨架振动 [J]. 高等学校化学学报, 1988, (5): 508–509.
- [23] Tamizhdurai P, Ramesh A, Krishnan S P, *et al.* Effect of acidity and porosity changes of dealuminated mordenite on n-pentane, n-hexane and light naphtha isomerization [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 287: 192–202.
- [24] 李玲玲, 陈韧, 戴戡, 等. 苯和甲醇在 H-ZSM-5 催化剂上甲基化的反应机理 [J]. 物理化学学报, 2017, 33(4): 769–779.
- [25] Sheng H B, Ma H F, Qian W X, *et al.* Platinum-copper bimetallic modified nano-prism mordenite for carbonylation of dimethyl ether [J]. Energy Fuels, 2019, 33: 10159–10166. ■

(上接第 218 页)

- [10] 张婷, 张荣荣, 刘勇奇, 等. 萃余液与反萃液中油的去除或回收 [J]. 广东化工, 2022, 49(18): 137–139.
- [11] 刘凤梅, 李志强. 从工业钴萃余液、反萃取液中吸附除油试验研究 [J]. 湿法冶金, 2018, 37(3): 237–241.
- [12] 刘德鹏, 张蕴哲, 郑旭东, 等. 利用大孔吸附树脂吸附和回收稀土萃余液中 P507 萃取剂的研究 [J]. 中国稀土学报, 2022, 40(6): 1090–1097.
- [13] 黄攀, 胡克伟, 徐月冰. 臭氧氧化深度处理萃余废水的试验研究 [J]. 广东化工, 2020, 47(7): 177–178, 176.
- [14] 王莹. MnO₂/Al₂O₃ 催化臭氧微气泡氧化深度处理煤化工废水 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [15] 冯玥, 石文静, 谭德俊, 等. 活性炭催化臭氧氧化处理染料废水生化出水研究 [J]. 环境科学学报, 2013, 33(10): 2724–2729.
- [16] 王洪华, 赵雅晴, 牛建瑞. Cu-Mn-Ce/海泡石的制备及其催化臭氧氧化布洛芬废水性能研究 [J]. 现代化工, 2020, 40(11): 136–138, 143.
- [17] 陈蕊, 刘春, 杨旭, 等. 臭氧氧化法预处理工业废水研究进展 [J]. 应用化工, 2022, 51(4): 1168–1173.
- [18] 施佳泽, 张磊, 张静, 等. 微气泡催化臭氧氧化-生化耦合工程装置运行性能 [J]. 工业水处理, 2020, 40(8): 32–37.
- [19] 李红兰, 张克峰, 王永磊. 靛蓝三磺酸法测定水中臭氧浓度的应用 [J]. 山东建筑大学学报, 2006, 21(4): 331–334.
- [20] Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions [J]. Environmental Science and Technology, 1985, 19(12): 1206–1213.
- [21] 岳贵春, 黄惠明. 水中直链烷烃的光敏化降解 [J]. 环境化学, 1995, (1): 14–20.
- [22] Mu Shiqi, Chen Xinglong, Luo Yuanfeng, *et al.* Degradation of petroleum hydrocarbons in oil-based drilling cuttings by a zero-valent iron Fenton-like advanced oxidation system [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, 168: 883–891.
- [23] 卫鹏. MO_x-TiO₂ (M = Cu, Mn, Ag) 光催化臭氧氧化气相己烷同分异构体机理研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2019.
- [24] Debono O, Thévenet F, Gravejat P, *et al.* Gas phase photocatalytic oxidation of decane at ppb levels: Removal kinetics, reaction intermediates and carbon mass balance [J]. Journal of Photochemistry & Photobiology, 2013, 258: 17–29.
- [25] 姜鑫, 武春艳, 邵天华, 等. LaFe_{1-x}Mn_xO₃ 钙钛矿催化臭氧氧化降解间甲酚的研究 [J]. 现代化工, 2022, 42(12): 235–241.
- [26] 李程, 曾中贤. 溶剂萃取工艺中水相除油方法 [J]. 湿法冶金, 2014, 33(3): 161–164. ■