

MCM-22 分子筛的合成、性质与催化应用

杨春雁, 杨卫亚, 凌凤香, 王丽君

(中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: MCM-22 分子筛具有独特的晶体结构、适宜的酸性和较高的稳定性, 在烯烃与苯烷基化反应、甲烷无氧芳构化、催化裂化、烯烃芳构化及甲苯歧化等方面显示出广阔的应用前景。在总结大量相关研究的基础上, 就目前 MCM-22 分子筛的合成、性质和催化应用方面的研究成果进行了概括和评述。

关键词: MCM-22; 分子筛; 合成; 性质; 催化应用

中图分类号: TQ426

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)06-0030-05

Synthesis, characterization and catalytic application of zeolite MCM-22

YANG Chun-yan, YANG Wei-ya, LING Feng-xiang, WANG Li-jun

(Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Fushun 113001, China)

Abstract: MCM-22 zeolite, possessing a kind of unique crystalline structure, modest acidity, high thermal and hydrothermal stability, exhibits wide prospects for application in alkylate of olefin and benzene, non-oxidative aromatization of methane, catalytic cracking, olefin aromatization and toluene dismutation. In this paper, some progress in synthesis, properties and catalytic application of zeolite MCM-22, are summarized and commented according to a great many of related literatures.

Key words: MCM-22; zeolite; synthesis; property; catalytic application

1990年,美国 Mobil 公司报道了与以往的分 子筛材料结构特征不同的新型沸石 MCM-22(拓扑代 码 MWW)。与 MCM-22 分子筛具有亲缘关系且具 有 MWW 结构的分子筛还有 ITQ-1、ITQ-2、MCM- 36、MCM-49 及 MCM-56,这些分子筛都具有 MWW 分子筛的基本单层结构,区别在于层间结合程度的 不同。MCM-22 分子筛是一种孔径 < 2 nm 的微孔 结晶分子筛,具有 2 种独立的孔道体系,即层内为二 维、正弦、交叉的 10 元环椭圆孔道,而层间为 0.71 nm \times 0.71 nm \times 1.82 nm 的 12 元环大型超笼,这些 超笼通过重合六元环,贯穿在近似椭圆形的 10 元环 窗口中。MCM-22 分子筛中 2 套独立的、互不相通 的孔道体系使其在某些催化反应中既表现出 10 元 环孔道特性,又表现出 12 元环的孔道特性^[1]。同时 MCM-22 分子筛还具有较高的热稳定性、水热稳定 性及适宜的酸性^[2-3]。因此,以 MCM-22 为代表的 MWW 型分子筛在烷基化、裂化、芳构化及甲苯歧化 等方面显示出广阔的应用前景^[4]。MCM-22 是目 前继 Y、 β 、A、MOR、ZSM-5 等分子筛之后又一具有 较强工业应用价值的人工合成分子筛。

由于 MCM-22 分子筛较强的应用潜力及在催 化反应中独特的催化行为,使其成为催化领域中的 一个热门课题,推动人们不断进行新合成方法和新 应用方面的探索,并已经取得了丰硕的研究成果。

本文总结并评述了近年来关于 MCM-22 分子筛在 合成、性质研究与催化应用方面的一些进展。

1 合成

MCM-22 分子筛的合成一般是采用有机胺模板 剂在水热条件下晶化而成。合成过程是将一定量的 铝酸钠、氢氧化钠、模板剂及水混合均匀,再向其中 加入硅源,继续搅拌一定时间后,密封于合成釜中, 在 $150 \sim 180^\circ\text{C}$ 自生压力下水热反应一定时间后,所 得产物经洗涤、干燥、焙烧,即得到焙烧型粉体 MCM-22 分子筛。

1.1 水热法合成 MCM-22 分子筛

1.1.1 原料及反应控制

合成 MCM-22 分子筛最常用的模板剂是价格 较为低廉的六亚甲基胺(HMI)。Corra 等^[5]认为 MCM-22 分子筛孔道中需存在部分 HMI 以降低表 面自由能,故分子筛中 HMI 含量高于铝含量。 MCM-22 分子筛中 $n(\text{Na})/n(\text{Al})$ 比远低于 1,说明 骨架铝产生的大部分骨架负电荷被胺质子化的 HMI 所抵消。但是在 HMI 模板剂作用下,MCM-22 分子筛并非唯一的导向产物,由于合成条件的不同, 还可能生成 ZSM-5、ZSM-35、MOR 等产物。因此, MCM-22 分子筛合成较为困难,需要严格控制反应 条件才能得到高结晶度的产物。

以硅胶、硅溶胶、硅酸、水玻璃和白炭黑等不同的硅源都可以合成 MCM-22 分子筛。Güray 等^[6]发现,高面积的硅胶对 MCM-22 分子筛的合成有利,这可能是由于比表面积大的硅胶表面羟基较多,在反应过程中容易解聚。这就表明硅胶的溶解是 MCM-22 分子筛晶化的控制步骤。

MCM-22 分子筛通常须在动态条件下合成^[6-7],合成条件一般为: $n(\text{NaOH})/n(\text{SiO}_2) = 0.18 \sim 0.30$,此值低于 0.18 则难于晶化,高于 0.30 则易伴生杂晶; $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 最佳值为 40;硅铝比 20~50;晶化温度一般为 140~180℃,温度低时晶化时间过长,温度高时可缩短晶化时间,但易发生转晶伴生 ZSM-35、ZSM-5、MCM-49、ZSM-12 及 MOR 等物种。

静态条件下 MCM-22 分子筛的合成条件更为苛刻。Güray 等^[6]认为在静态条件下,必须用高比表面积的硅源,并伴随陈化步骤,才能合成出 MCM-22 晶体。但在静态条件下,MCM-22 的合成条件范围更窄。

在动态和静态 2 种条件下,随硅铝比的降低,晶化的诱导期变短,而晶化速度不变,因此可以看出,铝的含量可影响晶体成核速度,但不影响生长速度。一般来说,在合成配比相同的情况下,动态合成的晶体晶粒较小,并且晶化速率较快,从这个结果看,MCM-22 晶化的控速步骤是硅的溶解,而陈化是晶核的产生阶段^[8]。

1.1.2 MCM-22 分子筛的超声、微波辅助合成

通过水热法制备的 MCM-22 分子筛的硅铝比一般难以达到 50 以上。通过超声、微波的特殊作用原理,则可以拓宽硅铝比等分子筛合成条件的范围。Wang 等^[9]以超声辅助技术处理硅铝凝胶,可缩短分子筛晶化时间、减少模板剂 HMI 的用量并可得到 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) > 100$ 的 MCM-22 分子筛。凌云等^[10]以微波辅助成功合成了 MCM-22 分子筛。由于微波促进了分子筛的成核,成核诱导期明显缩短,从而大幅度减小了晶化时间,经过 29 h 微波晶化得到与传统水热法合成 5d 相当结晶度的 MCM-22 分子筛。

1.1.3 杂原子 MCM-22 分子筛的合成

最早合成的杂原子 MCM-22 分子筛是 B-MCM-22^[11]。刘宁等^[12]以硝酸铁为原料经水热法合成了 Fe-MCM-22 分子筛,铁元素以同晶取代的方式进入 MCM-22 分子筛骨架,它的酸强度比 MCM-22 分子筛稍高。Kim 等^[13]以氧化镓为原料

合成了 Ga-MCM-22 分子筛,并通过⁷¹Ga 和²⁹Si MAS NMR 证明 Ga 进入 MCM-22 分子筛四面体骨架。Wu 等^[14]以硼酸和钛酸四丁酯为原料合成了 Ti-MCM-22,并通过紫外-可见光谱研究认为 Ti 进入了分子筛骨架。

1.2 气相转移法合成 MCM-22 分子筛

气相法(VPT)制备分子筛与传统水热法不同,该方法中凝胶固相与含有机胺的釜底液相(模板剂和水)不是直接以液态混合,而是通过加热产生的蒸气提供晶化所需的模板剂和水。Inagaki^[15-16]首次将 VPT 法成功应用于合成 MCM-22 分子筛。制备中首先将白炭黑、铝酸钠以一定比例制成硅铝干凝胶。所得干凝胶在 150℃或 175℃晶化 3~7 d,产物经洗涤、干燥、焙烧,得 MCM-22 分子筛。李英霞等^[17]采用 VPT 法制备了 MCM-22 分子筛催化剂颗粒,用于苯与丙烯烷基化反应中异丙苯选择性优于水热法制备的 MCM-22 催化剂。Wu 等^[14]则用 VPT 法成功制备了 Ti-MWW 分子筛。

通过 VPT 法制备分子筛,不仅单釜产率较高并且还可减少碱性废液的排放量,具有环境友好的特点。

2 晶体结构与形貌

2.1 晶体结构

MCM-22 分子筛具有独特的晶体结构。其晶体为层状结构,层与层之间以氧桥相连,并与晶胞 c 轴垂直。在六边形薄片的外表面含有高密度的 12 元环的袋状开口,深约 0.7 nm。此外,MCM-22 还拥有 2 套互不相通的多维孔道体系:一套为二维正弦孔道(0.4 nm × 0.59 nm),另一套为包含 12 元环的超笼(0.71 nm × 0.71 nm × 1.82 nm),通过 0.4 nm × 0.54 nm 的 10 元环与外部连通。

2.2 晶体形貌

Güray 等^[6]以硅酸为硅源,在动态晶化条件下合成的 MCM-22 分子筛形貌为片状或饼状,大小通常在 1~2 μm,薄片的厚度远小于 1 μm,这些薄片经常聚集成 4~8 μm 的颗粒。杨飘萍等^[18]以硅溶胶为硅源在动态晶化条件下合成的 MCM-22 晶体为纳米级片状单晶,晶体形状是边缘夹角为 120°的不规则六边形,大小为 400 nm × 400 nm × 40 nm。刘志城等^[19]分别以白炭黑和介孔分子筛 SBA-15 为硅源在静态晶化条件下合成的 MCM-22 分子筛呈中间凹洞山楂状,而高分辨扫描电镜(SEM)显示这些较大的粒子都是由 MCM-22 片状晶体聚集而

成的超结构。Liu等^[20]以VPT法制备的MCM-22呈现为多层片状聚集而成的厚饼状,形貌与Güray等^[6]以硅酸为原料在静态下制备的MCM-22相似。

3 基本物化性质

3.1 低温 N₂ 吸附性质

刘志城^[19]通过对MCM-22分子筛的结构物性测试表明,其BET比表面积为371~498 m²/g,微孔孔容为0.14~0.17 cm³/g。MCM-22的低温N₂吸附等温线及根据H-K方法计算的MCM-22样品孔径分布结果表明:吸附等温线表现为II型,孔径分布曲线出现双峰,可知它具有2种规整孔道结构。由于MCM-22由10元环、12元环孔道和超笼构成,故其孔容比由10元环交叉孔道构成的ZSM-5的孔容大,而比三维12元环大孔的Y型和Beta分子筛的孔容小^[8,21]。

3.2 表面酸性

用红外法和程序升温氨脱附法的测试结果表明,MCM-22分子筛的酸性质与ZSM-5分子筛非常相似^[1,22]。MCM-22具有2个酸中心,弱酸中心位于254℃ NH₃脱附位,强酸中心位于431℃ NH₃脱附位;MCM-22分子筛的3个红外—OH伸缩振动吸收带为3 620、3 670、3 750 cm⁻¹,分别对应于骨架铝上Si(OH)Al结构B酸中心的桥羟基及与非骨架铝相连的弱酸中心的羟基和端硅羟基。吸附吡啶后,低波数的2个吸收带消失,同时在1 540 cm⁻¹(B酸中心)和1 450 cm⁻¹(L酸中心)出现2个吸收带。

经过水热脱铝处理的MCM-22,酸中心数目减少,酸强度不变,在3 260 cm⁻¹和3 670 cm⁻¹的峰强度逐渐变小,并且在3 732 cm⁻¹出现吸收峰,这与脱铝MOR和高硅ZSM-5分子筛的情况类似^[23-24]。此外,MCM-22分子筛的酸性也和铝的配位情况有关。从其铝的MAS-NMR谱图可以看出,未经焙烧的MCM-22分子筛原粉的骨架中不含八面体配位的铝;经过焙烧后,MAS-NMR谱图在0附近出现一个新的尖锐峰,这是由骨架外以八面体配位方式孤立存在的B酸位铝离子引起的。

3.3 吸附和扩散性质

MCM-22分子筛对有机分子有较强的吸附能力。Lawton等^[25]发现正庚烷在REY、ZSM-5和MCM-22上都能快速达到吸附饱和,但对于三甲基戊烷的吸附,3种分子筛则表现各异。REY分子筛的吸附速率最快,ZSM-5分子筛较慢,而MCM-22分子筛的初始吸附速率与吸附正庚烷的相同,当吸

附量达到饱和吸附量的30%后,吸附速率下降且与ZSM-5相似。上述现象是由于Y分子筛的孔道为12元环、ZSM-5分子筛的孔道为10元环、而MCM-22分子筛兼具10元环和12元环孔道的原因。

对于MCM-22分子筛对芳烃的扩散系数,由于MCM-22的有效孔径小于芳烃的动力学直径,而且内部还有较大的超笼,分子在超笼之间的扩散受孔口限制需停留较长时间才能移出超笼,因此,其扩散系数小于ZSM-5和Beta分子筛^[21]。

3.4 稳定性

史建公等^[2]研究了MCM-22分子筛的热稳定性及在盐酸、NaOH和铵盐溶液介质中沸腾条件下的稳定性。结果表明,MCM-22分子筛的热稳定性较高,当焙烧温度达950℃时,MCM-22分子筛的相对结晶度下降30%,骨架结构仍基本保持不变。MCM-22分子筛的相对结晶度随盐酸浓度的增加而略有下降,但骨架结构保持不变,因此MCM-22分子筛具有良好的耐酸性;而当NaOH溶液浓度较高时,MCM-22分子筛结构被破坏,故其耐强碱性较差;MCM-22分子筛经1.5 mol/L的NH₄F溶液处理后,骨架结构完全被破坏,但对其他铵盐则表现出较好的稳定性。

丁春华等^[3]以蒸汽和质量分数为6%的氨水蒸气水热处理MCM-22分子筛,结果表明,在2种介质中及温度≤400℃条件下,分子筛的总酸量变化不大,强酸中心有所增加;当处理温度>500℃时,总酸量明显下降,强酸中心基本消失。同时,当蒸汽处理温度≤600℃时,处理后的分子筛依然保持MCM-22的骨架结构。

4 催化应用

4.1 烷基化反应

乙烯和丙烯分别与苯烷基化反应所生成的乙苯、异丙苯在工业生产中具有大量需求。MCM-22分子筛是良好的烯烃与苯烷基化反应的催化剂,并且以之为催化剂合成乙苯和异丙苯的工艺已经获得工业化应用。在丙烯与苯反应中,与Beta分子筛相比,MCM-22分子筛的初活性低于Beta分子筛,但稳定性远高于Beta分子筛;以丙烯计的异丙苯选择性比Beta分子筛低1%~2%,而反应产物中正丙苯含量仅为Beta分子筛的1/4~1/3^[26]。

4.2 甲烷无氧芳构化

许宁等^[27]采用动态法合成了小颗粒MCM-22分子筛,并以其为载体制备了5% Mo/HMCM-22复

合物作为催化剂进行甲烷无氧芳构化反应。结果表明,在相同反应条件下,与作为对比的4% MoO₃/H-ZSM-5的甲烷芳构化催化活性大致相当,但前者反应诱导期要长于后者,且苯选择性明显高于后者并可保持长时间稳定。

4.3 氯丙烯环氧化

以Ti-MWW分子筛为新型催化剂、H₂O₂为氧化剂的反应体系,在催化氧化烯烃和含官能团烯烃的反应中表现出非常高的活性和选择性,可以高效催化氯丙烯(ALC)直接环氧化合成环氧氯丙烷(ECH)。汪玲玲等^[28]以Ti-MWW催化烯丙基氯直接环氧化合成环氧氯丙烷,发现其催化活性和环氧氯丙烷选择性都优于传统的钛硅分子筛TS-1。姚明恺等^[29]在固定床Ti-MWW/H₂O₂催化体系中研究了ALC环氧化制备ECH的反应过程,在优化反应条件下,ALC转化率、ECH选择性、H₂O₂转化率及有效利用率分别达19.0%、99.9%、98.0%和97.0%。

4.4 裂化反应

Corma等^[30]的研究发现,MCM-22对纯烃的裂化性能介于10元环和12元环分子筛之间。Liu等^[31]对分别以MCM-22、ZSM-5和Beta分子筛为添加剂的催化裂化催化剂进行了对比。结果表明,MCM-22与ZSM-5相比,汽油、液化气产率较高而干气较少,但与Beta相比,汽油、液化气产率变低,而结焦量、干气变多。在催化裂化反应中,MCM-22的催化性能介于ZSM-5和Beta分子筛之间并接近于Beta分子筛,其12元环孔道在催化裂化中发挥重要作用。

4.5 催化裂化汽油烷基化脱硫

催化裂化汽油烷基化脱硫是在酸性催化剂上,通过烯烃与含硫化合物的烷基化反应给硫化物增加一个到数个碳链,从而增加其沸点,然后通过蒸馏达到油硫分离目的。此法为非加氢脱硫,反应条件温和,对汽油辛烷值影响较小。郭晓野等^[32]通过对MCM-22分子筛进行碱处理改性,使MCM-22分子筛中的介孔变大,而微孔结构基本不变,并将处理后的MCM-22分子筛用于汽油烷基化反应。结果表明,经碱处理后的分子筛在汽油烷基化脱硫反应中具有较高的活性、抗积碳和稳定性。

4.6 甲苯歧化反应

Wu等^[33]以脱铝处理后的MCM-22分子筛为催化剂,在200~300℃温度下,MCM-22对甲苯歧化反应有较高的活性,其活性高于ZSM-5而与丝光

沸石相当。MCM-22分子筛上的甲苯歧化反应主要发生在12元环超笼中,对二甲苯是主要的歧化产物。因此,对二甲苯选择性很高。同时随着脱铝程度的提高,分子筛的外表面半笼和10元环孔道中的铝被进一步脱除,相应的酸性位发生的对二甲苯异构化反应得到抑制,对二甲苯选择性进一步得到提高。

5 结语

MCM-22分子筛具有独特的晶体结构,拥有2套独立的孔道体系,已在多种催化反应中显示出优异的催化性能,是继Y、ZSM-5等分子筛之后又一种具有较高应用价值的新型分子筛催化材料,并且已成功在乙烯、丙烯与苯烷基化反应制备乙苯、异丙苯上得到工业化应用。

尽管人们已经对MCM-22及其相关分子筛材料已有相当丰富的研究,然而由于该分子筛的合成较为复杂,制备成本较高,这在一定程度限制了其在工业上的应用。因此,在合成上,应深入研究该类分子筛的晶化规律、减少模板剂用量以降低合成成本、扩大其应用范围;在催化上,要不断深入挖掘该类分子筛结构特点,探索其在石油炼制、精细化工等过程中新领域的应用。

参考文献

- [1] 袁忠勇,张怀彬,王敬中,等.沸石分子筛MCM-22的合成与表征[J].石油学报:石油加工,1998,14(2):28-31.
- [2] 史建公,卢冠忠,曹钢,等.MCM-22分子筛的稳定性研究[J].石油化工,2006,35(10):948-952.
- [3] 丁春华,王祥生,郭新闻.水热处理对MCM-22催化剂酸性、孔结构及甲苯/甲醇烷基化性能的影响[J].高等学校化学学报,2007,28(5):922-927.
- [4] 白杰,谢素娟,王清遐,等.MCM-22分子筛的合成和应用[J].石油与天然气化工,2000,29(3):110-116.
- [5] Corma A, Corell C, Pérez-Pariente J. Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite[J]. Zeolites, 1995, 15(1): 2-8.
- [6] Güray I, Warzywoda J, Baç N, et al. Synthesis of zeolite MCM-22 under rotating and static conditions[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 31(3): 241-251.
- [7] 许宁,阚秋斌,李雪梅,等.低钠条件下MCM-22分子筛的动态合成及其在甲烷无氧芳构化中的催化性能[J].高等学校化学学报,2000,21(6):949-951.
- [8] 彭建彪,谢素娟,徐龙旸,等.MCM-22分子筛的结构、性质及合成和应用前景[J].天然气化工,2001,26(2):42-52.
- [9] Wang Baoyu, Wu Jianmei, Yuan Zhongyong, et al. Synthesis of MCM-22 zeolite by an ultrasonic-assisted aging procedure[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2008, 15: 334-338.

- [10] 凌云,刘月明,郑玉婷.微波辅助法合成 MCM-22 分子筛[C]//15 届全国分子筛会议论文,2009:57.
- [11] Kushnerick J, Marler D, McWilliams J, *et al.* Process for preparing short chain alkyl aromatic compounds; US, 4992606 [P]. 1991 - 02 - 12.
- [12] 刘宁,郭泉辉. Fe - MCM - 22 分子筛催化苯一步氧化制苯酚[J]. 化学研究, 2008, 19(2): 25 - 27.
- [13] Kim S J, Jung K D, Joo O S. Synthesis and characterization of gallosilicate molecular sieve with the MCM-22 framework topology [J]. Journal of Porous Materials, 2004, 11(4): 211 - 218.
- [14] Wu Peng, Miyaji Takayuki, Liu Yueming, *et al.* Synthesis of Ti-MWW by a dry-gel conversion method [J]. Catalysis, Today, 2005, 99: 233 - 240.
- [15] Inagaki S, Hoshino M, Kikuchi E, *et al.* Synthesis of MCM-22 zeolite by the vapor-phase transport method [J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2002, 142: 53 - 60.
- [16] Inagaki S, Kamino K, Shibuya H, *et al.* Textural and catalytic properties of MCM-22 zeolite crystallized by the vapor-phase transport method [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2004, 77(6): 1249 - 1254.
- [17] 李英霞,陈标华,穆致君,等. VPT 法制备 MCM-22 分子筛催化剂颗粒及其烷基化性能[J]. 化工学报, 2004, 52(2): 2015 - 2019.
- [18] 杨飘萍,王振旅,于剑锋,等. 合成方法对 MCM-22 分子筛的结构、性质及催化性能的影响[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(11): 2108 - 2112.
- [19] 刘志城,沈绍典,田博之,等. 高硅沸石 MCM-22 的静态合成[J]. 科学通报, 2004, 49(4): 325 - 330.
- [20] Liu Xingsheng, Li Yingxia, Chen Biahua. In situ preparation of self-bonded zeolite MCM-22 bodies by vapor-phase transport method [J]. Journal of Materials Science, 2009, 44: 3211 - 3217.
- [21] 吴通好,许宁. MCM-22 分子筛的结构及催化性能[J]. 化学通报:网络版, 2004, 67: 102.
- [22] Unverricht S, Hunger M, Ernst S, *et al.* Zeolite MCM-22: Synthesis, dealumination and structural characterization [J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1994, 84A: 37 - 44.
- [23] Toshihide B, Norito K, Yoshio O, *et al.* Nature of the acidic protons in H-mordenite and H-MCM-22 as studied by variable temperature ¹H MAS NMR [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1998, 22(1/2/3): 203 - 210.
- [24] Mériaudeau P, Tuan Vu A, Nghiem Vu T, *et al.* Characterization and catalytic properties of hydrothermally dealuminated MCM-22 [J]. Journal of Catalysis, 1999, 185(2): 378 - 385.
- [25] Lawton S L, Leonowicz M E, Partridge R D, *et al.* Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1998, 23: 109 - 117.
- [26] 孟伟娟,陈标华,李英霞,等. Beta 和 MCM-22 沸石在丙烯与苯烷基化反应中的催化性能[J]. 石油学报:石油加工, 2003, 19(5): 47 - 52.
- [27] 许宁,阚秋斌,李雪梅,等. 低钠条件下 MCM-22 分子筛的动态合成及其在甲烷无氧芳构化中的催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(6): 949 - 951.
- [28] 汪玲玲,刘月明,张海娇,等. Ti - MWW 催化烯丙基氯环氧化高效合成环氧氯丙烷[J]. 催化学报, 2006, 27(8): 656 - 658.
- [29] 姚明恺,杨俊霞,赵松,等. Ti - MWW 催化氯丙烯环氧化固定床工艺研究[J]. 催化学报, 2008, 29(12): 1271 - 1276.
- [30] Corma A, Davis M, Fornés V. Cracking behavior of zeolites with connected 12- and 10-member ring channels: The influence of pore structure on product distribution [J]. Journal of Catalysis, 1997, 167(2): 438 - 446.
- [31] Liu Zhongqing, Fu Jun, He Mingyuan, *et al.* Cracking behavior of MCM-22, ZSM-5 and Beta as FCC catalyst additives [J]. Am Chem Soc Div: Fuel Chem, 2003, 48(2): 712 - 714.
- [32] 郭晓野,戴洪义,闫海瑞,等. 碱处理对 MCM-22 分子筛催化汽油烷基化脱硫的影响[J]. 大连工业大学学报, 2009, 28(1): 36 - 40.
- [33] Wu Peng, Takayuki K, Tatsuaki Y. Selective formation of *p*-xylene with disproportionation of toluene over MCM-22 catalysts [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1998, 22(1/2/3): 343 - 356. ■

国际化工展推广项目征集

2010(第十届)中国国际化工展览会将于2010年9月15日至17日在上海浦东新国际博览中心举办。现面向全国大专院校、研究所、重点企业等单位,征集近5年来涉及无机化工、有机化工、农用化学品、染料、颜料、精细与专用化学品、合成材料、石油石化、化工装备等领域具有自主知识产权和自主创新产业化的项目。

各单位请访问 www.tech110.net 阅读通知和下载表格,通过技术项目登记表提供需要推广的科技成果项目信息。请于2010年8月15日前以电子邮件的形式发送到邮箱 xm@tech110.cn。

所征集的科技成果项目,经整理,编辑,分类后,收录进《2010国际化工展科技推广项目汇编》,通过展会进行宣传 and 发放。同时在“国家科技成果网”网上特设栏

目进行特别推荐。

被收入“2010国际化工展科技推广项目汇编”的项目每项推荐费用为1000元人民币。

银行账号:

开户行:工行北京化信支行

户名:中国化工信息中心

账号:0200228219020180864

联系人:袁野 赵俐俐

联系电话:010-64444088-611/610

邮箱:yuanye747@sina.com/zhaoll@tech110.cn

联系地址:北京市朝阳区安定路33号化信大厦B座400(100029)