

进展与述评

无黏结剂沸石分子筛的制备和应用进展

王德举,刘仲能,杨为民,谢在库

(中国石油化工股份有限公司 上海石油化工研究院,上海 201208)

[摘要] 对无黏结剂沸石分子筛的制备和应用进展进行了综述,介绍了无黏结剂沸石分子筛的3种制备方法:液固相转化法、气固相转化法和组装成型法,概述了无黏结剂沸石分子筛在吸附分离、离子交换、催化反应以及生物大分子分离等领域的应用状况,探讨了今后无黏结剂沸石分子筛在优化制备工艺、改善机械强度、拓展应用和提高性能等方面的研究重点。

[关键词] 无黏结剂沸石分子筛;吸附;催化

[文章编号] 1000 - 8144(2007)10 - 1061 - 06

[中图分类号] TQ 424. 25

[文献标识码] A

Development in Preparation and Application of Binderless Zeolite Molecular Sieves

Wang Deju, Liu Zhongneng, Yang Weimin, Xie Zaiku

(Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208, China)

[Abstract] Zeolite molecular sieves, without any kind of inert binder, have high zeolite molecular sieve content and possess excellent physical and chemical properties. The development in preparation and application of binderless zeolite molecular sieves was reviewed. Three methods of their preparation including liquid - solid transformation, gas - solid transformation and assembly method, were introduced. Application of binderless zeolite molecular sieves in adsorption, separation, ion exchange, catalysis, and purification of biological macromolecules were discussed. Furthermore, researches in optimization of preparation process, enhancement of their mechanical strength, broadening of application field and improvement of their performance were emphasized.

[Keywords] binderless zeolite molecular sieve; adsorption; catalysis

沸石分子筛具有均匀有序的微孔、较大的比表面积和孔体积、良好的水热稳定性,广泛应用于催化和吸附分离等领域^[1]。通常合成的沸石分子筛呈粉末状,尺寸从几十个纳米到几十个微米不等,在实际应用中会形成粉尘,操作不方便,存在难回收、易失活和聚集等缺点。因此,沸石分子筛粉末在催化反应中应用时需要加入黏结剂成型制成具有一定机械强度和形状的颗粒。常用的黏结剂包括氧化铝和二氧化硅等一些氧化物及高岭土等一些黏土质矿物。引入黏结剂会降低有效沸石分子筛组分的含量且可能会部分堵塞沸石分子筛孔口,造成吸附能力减弱并增加了扩散限制,导致吸附选择性及吸附和脱附速率下降,在催化反应中则表现为活性和选择性下降,且黏结剂成分还可能会引发一些副反应^[2]。

无黏结剂沸石分子筛是指沸石分子筛颗粒中不含惰性黏结剂或只含有少量黏结剂,主要依靠沸石晶粒间的相互作用自支撑存在的具有一定形状和尺寸的沸石块材料。无黏结剂沸石分子筛中沸石分子筛的含量较高,因此可利用的有效表面积较大,在吸附分离、离子交换及催化方面具有优良的性能,因此对无黏结剂沸石分子筛的研究备受关注。

本文综述了无黏结剂沸石分子筛的制备和应用方面的研究现状和进展。

[收稿日期] 2007 - 04 - 26; [修改稿日期] 2007 - 07 - 03。

[作者简介] 王德举(1975—),男,山东省蒙阴县人,硕士,工程师,电话 021 - 68462197 - 9522,电邮 djwang@sript.com.cn。

[基金项目] 国家重大基础研究计划(973)项目(2003CB615804);国家自然科学基金项目(20405010)。

1 无黏结剂沸石分子筛的制备

1.1 液固相转化法

液固相转化法的一般步骤是将含有或不含沸石分子筛的硅铝原料进行喷雾、挤压或压片成型,然后在适当配比的生长液里进行水热晶化得到无黏结剂沸石分子筛。在硅铝原料成型过程中可根据需要添加致孔剂、矿化剂或模板导向剂以提高产品孔隙率或有利于原料转化,得到高沸石分子筛含量的产物。

高岭土、煤矸石等矿物是制备低硅铝比沸石分子筛经常采用的硅铝原料。将煤矸石进行成型、干燥、焙烧活化后放入一定浓度的氢氧化钠溶液中,在一定温度下进行晶化可直接转化为低硅铝比的无黏结剂沸石分子筛^[3]。在高岭土成型过程中添加适量氢氧化钠,成型后干燥并焙烧活化后在氢氧化钠生长液中进行晶化,得到无黏结剂 4A 沸石分子筛^[4]。将高岭土、偏高岭土及硅藻土等矿物与沸石分子筛按一定比例混合成型,活化后在不同配比的生长液中进行晶化,可分别得到无黏结剂的 A、X (或 Y)沸石分子筛^[5]。这种将高岭土等黏土矿物作为黏结剂与一定量的沸石分子筛混合成型,然后进行水热晶化将黏结剂转化为沸石分子筛的方法称为黏结剂转化法。Tosoh公司^[6]公开了一种无黏结剂丝光沸石的制备方法:按所需的硅铝比将硅酸盐、铝酸盐和碱源等物料混合成型,成型体经干燥焙烧后,在含硅酸钠的生长母液中进行晶化,可得到结晶度较高(大于 80%)的丝光沸石。

利用黏结剂转化法可制备一系列无黏结剂沸石分子筛。将沸石分子筛粉体和一定量的二氧化硅黏结剂成型焙烧后放入生长液中进行晶化,在晶化过程中无定形二氧化硅转化为沸石晶体,并与原有的沸石晶体相互结合形成无黏结剂沸石分子筛。该方法可成功制备 ZSM - 5, Silicalite - 1, ZK - 5, Y^[7], L^[8]无黏结剂沸石分子筛。复旦大学^[9]公开了一种制备无黏结剂 ZSM - 5 疏水硅沸石的方法,将 ZSM - 5 疏水硅沸石粉体与二氧化硅黏结剂混合成型干燥后,于有机胺或有机季铵碱水溶液中水热处理制得一种无黏结剂 ZSM - 5 疏水硅沸石。将表面包覆纳米沸石的介孔二氧化硅小球通过自沉降排列成三维阵列,在含硅的四丙基氢氧化铵(TPAOH)母液中进行液固相转晶,可得到机械强度很高的大孔之间不连通的“闭孔”三维有序沸石块材料,其形状可任意调节;如果在模板的介孔孔道中预先植入客体物种,它们会在大孔形成的同时留在空腔内,完成对材料的

功能化^[10,11]。而将介孔二氧化硅小球先排列成三维阵列再用沸石晶种修饰,然后在含硅的 TPAOH 母液中进行液固相转晶,可得到大孔之间相互连通的“开孔”三维有序沸石块材料^[12]。利用类似的方法,将多孔无定形二氧化硅颗粒在制备的 ZSM - 5 晶种悬浊液中晶化生长,可制得纳米 ZSM - 5 沸石晶体颗粒紧密生长在一起的沸石块材料^[13]。

液固相转化法也可直接转化具有一定形状的硅铝原料。多孔硼玻璃可水热转化为大孔-微孔复合的无黏结剂 B - A1 - ZSM - 5 沸石分子筛,产物的比表面积高达 $333 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[14]。一种称为大块材料溶解转化的技术可将石英管转化为毫米级大晶粒沸石(包括 MFI 和 JBW 沸石)^[15],如果在沸石晶种的辅助作用下可将石英管动态水热转化为沸石管,转化后管状结构保持不变,该技术需要在较高的温度下进行,所需时间较长^[16]。流化催化裂化催化剂需要具有一定的形状和尺寸^[17],除使用特定形状和尺寸的前体进行转化外^[18],还可调整合成配比和原料直接进行水热合成,得到粒径 $150 \mu\text{m}$ 左右的 Y 沸石分子筛微球^[19]。Nakahira 等^[20]报道了一种热压水热合成(Hydrothermal Hot-Pressing)制备致密 Y 沸石块材料的方法,该方法以 Y 沸石分子筛粉体为原料,将原料放入一个钢制容器中,加入氢氧化钠溶液,然后在 40 MPa 、 150°C 下反应 2 h,得到特定形状的高强度的致密 Y 沸石块材料,该材料的比表面积高达 $700 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

1.2 气固相转化法

气固相转化法是一种有效制备沸石分子筛的方法^[21]。该方法的一般步骤是将一定配比的硅铝原料或干胶在水蒸气或含有机胺的蒸气中进行晶化,反应过程中固相原料和挥发性液体不直接接触。该方法包括采用挥发性结构导向剂的气相转移法^[21]、采用季胺碱和季胺盐等非挥发性结构导向剂的蒸气辅助转化法^[22](或称干胶转化^[23]法)。采用气固相转化法可合成多种沸石及沸石膜,也是制备无黏结剂沸石分子筛的方法之一。

在有机胺与水蒸气作用下处理包覆纳米沸石的介孔二氧化硅小球,可获得自支撑的 ZSM - 5 沸石空心球,并可实现对客体物种的封装^[24]。利用载体本身含硅的特性,使用同样的方法可将沸石晶种修饰的硅藻土转化为 ZSM - 5 沸石分子筛,硅藻土的宏观形貌保持不变,所制得的产品由纳米沸石分子筛构成且具有丰富的大孔^[25]。多孔硼玻璃在乙胺与水的蒸气中可原位转化为 B - A1 - ZSM - 5 沸石

分子筛^[26]。将含混合沸石晶种导向剂的硅铝原料预先成型,然后采用气固相转化法可得到无黏结剂的小晶粒 ZSM - 5 沸石分子筛^[27]。

Crea 等^[28]利用干胶转化法制备了无黏结剂的 ZSM - 5 沸石分子筛球形颗粒。将一定量的硅源、铝源、碱金属氢氧化物、有机模板剂和去离子水充分混合形成摩尔比为 $a\text{Li}_2\text{O} \cdot b\text{Na}_2\text{O} \cdot 2b\text{TPABr}$ (四丙基溴化铵) $b\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 150\text{SiO}_2 \cdot 490\text{H}_2\text{O}$ ($8 < a < 9$, $14 < b < 16$) 的凝胶,然后将一定形状的凝胶在水蒸气中于 170 °C 下晶化,所得 (Li, Na) ZSM - 5 沸石分子筛具有与合成前成型凝胶相同的形状。若体系中不存在 Li,仅存在 Na 或 K,则只能得到粉末状的 ZSM - 5 沸石分子筛,这可能是 Li 在合成过程中形成的 LiAlO_2 具有重要的黏结作用。用类似的方法还制备了无黏结剂的丝光沸石和 ZSM - 11 沸石分子筛球形颗粒^[29]。

Naik 等^[30]将四丙基铵阳离子 (TPA) - Silicalite 前体溶胶沉淀干燥,然后利用干胶转化法处理,得到纳米沸石分子筛聚集体颗粒,所得颗粒具有较高的强度,可认为是一种无黏结剂沸石分子筛。产生较高强度的可能原因一方面是由于沸石颗粒小、表面能大,因此具有较强的相互键合作用;另一方面是由于干胶处理使沸石颗粒之间交互生长。利用蒸气辅助转化的方法可将预先浸渍铝源和模板剂的微米级尺寸的无定形二氧化硅颗粒转化为纳米沸石的聚集体^[31]。

1.3 组装成型法

纳米沸石颗粒晶粒小、单分散性好、表面电荷及硅羟基丰富,通过改变条件可调变其自聚集性和溶胶的稳定性,在一定条件下能以胶体粒子的形式分散于溶剂中,形成稳定的沸石溶胶,是纳米工程组装的理想构件单元^[32]。利用粒子间的静电、氢键或化学键间的相互作用,能构筑出各类具有特殊结构和功能的沸石材料^[33]。

近年来,采用模板技术的组装方法在材料研究中得到广泛研究,模板技术也是制备沸石分子筛组装材料的有效方法之一。Holland 等^[34]采用假固相转化法使填充在密堆积的聚苯乙烯小球空隙间的含有导向剂 TPAOH 的无定形二氧化硅转化为 Silicalite 沸石,焙烧除去聚苯乙烯小球后得到大孔 - 微孔复合的沸石材料,比表面积达 $421 \text{ m}^2/\text{g}$ 。利用受限空间法在密堆积的聚苯乙烯小球空隙间填充纳米沸石,然后通过焙烧除去聚苯乙烯小球并使纳米沸石颗粒胶连,也可制备出具有大孔 - 微孔双孔道结

构的沸石块材料^[35]。这类材料中存在丰富的大孔,大孔孔壁由晶化的微孔沸石构成,因此预期它们将具有较好的水热稳定性。细菌或树木组织等作为模板可合成出具有纤维结构或树木细胞结构的多级孔道沸石材料^[36,37];用聚氨酯泡沫为模板可合成出具有可控宏观形貌的沸石“泡沫”等^[38,39]。另外,在阴离子交换树脂微球孔中合成沸石,焙烧除去有机物后可形成沸石微球^[40]。

由于沸石粒子在组装过程中是通过静电作用力结合在一起的,粒子之间必然存在空隙,虽然通过焙烧可使沸石颗粒表面上的硅羟基部分缩合,但由于颗粒间的接触面积有限,组装材料的强度还是很弱,难以满足一些实际需要。利用沸石具有二次生长的特性,将包覆沸石晶种的聚苯乙烯微球阵列进行水热处理,使沸石颗粒长大并交错生长在一起,可提高沸石空心球的机械强度^[41]。将用模具成型的酚醛树脂气凝胶首先浸渍含硅的 TPAOH 母液,然后经老化和水热处理后进行晶化,焙烧除去有机模板,得到的成型沸石材料由于沸石晶粒之间相互连接的程度较低,在外界压力下极易破碎;若水热处理后在惰性气氛下焙烧使有机凝胶碳化后,再浸渍含硅母液及水热处理,所得的沸石块材料将会具有更好的机械强度,能保持一定的稳定性^[2]。凝胶注模成型是制备陶瓷的技术之一,Wang 等^[42]采用该技术将水溶性有机单体丙烯酰胺、交联剂 N,N - 亚甲基双丙烯酰胺、引发剂过硫酸铵及纳米沸石胶体的混合物一起浇铸到模具中,然后升温使之交联固化,焙烧除去有机物并使纳米沸石烧结,可制得预先设计形状的多级孔道沸石成型材料。

2 无黏结剂沸石分子筛的应用

2.1 吸附分离

以高岭土等低硅矿物为原料制备的低硅无黏结剂沸石分子筛纯度高、机械性能好、吸附效率高、吸附速率快、吸附选择性好和吸附容量大,特别适于气体吸附分离 (如氮氧变压分离)^[43]。金陵石油化工有限公司南京炼油厂^[44]开发的无黏结剂 5A 小球分子筛可用于正、异构烷烃的吸附分离,在全异构化过程中表现出很好的吸附性能,完全满足全异构化工艺的要求^[45],另外还可用于液蜡的生产。工业应用结果表明,该吸附剂完全满足 Molex 工艺所要求的操作条件,产品液蜡的纯度大于 98.5%^[46]。无黏结剂 MFI 疏水硅沸石吸附剂吸附速率快、耐高温及耐有机溶剂侵蚀,在吸附分离时,可避免因黏结剂引起

的一些不良副作用^[9],并用于从混合二氯苯中吸附分离间二氯苯^[47,48]。无黏结剂沸石分子筛由于其出色的吸附性能,可用作干燥剂、吸附分离剂、除臭剂等。

2.2 离子交换

离子交换性能是沸石分子筛的重要性质之一,与沸石分子筛的硅铝比、比表面积、阳离子位置、骨架结构及结晶度有关。无黏结剂沸石分子筛由于纯度较高,因此具有更高的离子交换度,可用于废水处理、去除或回收重金属离子、放射性废物的处理及软化去盐等水处理和环境治理等方面^[49]。

2.3 催化反应

无黏结剂沸石分子筛在制备过程中可调变组成,在某些催化反应中表现出良好的催化性能,在石油化工领域中有重大应用前景。Toa Nenryo Kogyo K K公司^[50]公开了一种无黏结剂沸石分子筛,该分子筛在裂解反应和烷基化反应中均具有较好的催化效果。Exxon公司^[8,51-53]申请了一系列专利,其中公开的无黏结剂沸石分子筛在烃类催化转化反应中具有优良的催化性能。ExxonMobil公司^[54]公开了一种无黏结剂MFI沸石分子筛的制备方法,其中将一种较低硅铝比($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 80$)的MFI沸石分子筛和无定形二氧化硅成型,然后将无定形二氧化硅水热转化为较高硅铝比($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 900$)的小晶粒MFI沸石分子筛,新形成的沸石相围绕原有沸石分子筛生长并相互生长在一起,所得无黏结剂MFI沸石分子筛比二氧化硅黏结成体的前体强度高许多。该无黏结剂MFI沸石分子筛在常规甲苯歧化条件下反应340 h,对二甲苯的选择性仍达到92%~94%;在高选择性甲苯歧化条件下继续反应,虽然反应温度比使用常规ZSM-5沸石分子筛催化剂稍高一些,但对二甲苯的选择性可达到94%~95%。在实验条件下,与氧化铝成型的ZSM-5沸石分子筛催化剂相比,无黏结剂MFI沸石分子筛表现出较高的甲苯转化率和对二甲苯选择性,且具有较好的抗积碳能力。另外,该无黏结剂MFI沸石分子筛经水蒸气处理后用于石脑油裂解反应,乙烯、丙烯的收率比硅铝黏结剂成型的ZSM-5沸石分子筛催化剂高,而芳烃等非目标产物的收率明显降低。

ExxonMobil公司^[55]公开了一种无黏结剂丝光沸石和沸石分子筛的制备方法,并分别用于苯的长链烷基化、乙基化及烷基转移反应,实验结果表明,无黏结剂沸石分子筛比氧化铝成型的沸石

分子筛催化剂具有更好的烷基化活性和选择性;无黏结剂丝光沸石比氧化铝成型的丝光沸石催化剂具有更好的烷基转移活性和二甲苯选择性。ExxonMobil公司^[56]使用黏结剂转化法制备了由至少两种沸石分子筛复合的无黏结剂沸石分子筛,可在诸多的烃类转化中用作催化剂载体或催化剂,其中无黏结剂复合沸石分子筛在甲苯歧化反应中的活性比单纯使用ZSM-5或MCM-22沸石分子筛催化剂高10倍左右。用酚醛树脂气凝胶多次浸渍含硅母液及水热处理晶化制备的Silicalite-1沸石块材料用于催化环己酮肟Beckmann重排制己内酰胺反应,在反应速率(单位时间内每克催化剂上己内酰胺的生成量)0.46 g/(g·h)的情况下,己内酰胺的选择性达到80%,远远高于文献[2]报道的结果。

2.4 生物大分子分离

沸石组装体在生物分子分离方面也取得了一定进展^[57,58]。利用开孔的Silicalite-1三维大孔材料对酶的固定具有良好效果^[12]。采用聚合诱导胶体团聚法,在纳米沸石胶体溶液中,通过尿素和甲醛的缩聚反应制备出单分散脲醛/纳米沸石分子筛的复合微球,焙烧除去有机物后可得到含有丰富二次孔结构的纳米沸石分子筛微球。这种材料最大程度地保持了纳米沸石分子筛的性质,蛋白吸附量与分散的纳米沸石分子筛相当,且蛋白吸附速率很快^[59]。

3 结语

目前制备无黏结剂沸石分子筛的方法包括液固相转化法、气固相转化法和组装成型法,这些方法制备的无黏结剂沸石分子筛在催化、吸附分离及生物大分子分离等领域具有良好的性能。在无黏结剂沸石分子筛的制备方法和应用方面仍需开展以下方面的研究:优化制备条件,简化无黏结剂沸石分子筛的制备步骤并降低成本;提高沸石组装成型体的机械强度,使其能大规模应用;拓展无黏结剂沸石分子筛的应用领域,提高其应用性能。

随着研究的深入,将会制备出更多的新型结构的无黏结剂沸石分子筛材料。除在催化、离子交换、吸附分离等领域的应用,这些新型材料将有可能在传感器、介电材料、主体材料等高级功能材料方面得到应用。

参 考 文 献

- 1 Breck D W. Zeolite Molecular Sieves. New York: Wiley, 1974. 1~784

- 2 Li W encui, Lu A nhui, Palkovits R, et al Hierarchically Structured Monolithic Silicalite - 1 Consisting of Crystallized Nanoparticles and Its Performance in the Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime J Am Chem Soc, 2005, **127**(36): 12 595 ~ 12 600
- 3 贾立胜, 田震. 无黏结剂 A 型沸石合成. 非金属矿, 2002, **25**(6): 26 ~ 27
- 4 关伟宏. 无黏结剂 4A 分子筛的制备技术. 陕西化工, 2000, **29**(1): 46 ~ 48
- 5 UOP. Process for Preparing Molecular Sieve Bodies US Pat Appl, US 4818508. 1989
- 6 Tosoh Cop. Production of Synthetic Zeolite Molded Form. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP 01 - 103917 A. 1989
- 7 Exxon Chemical Patents Inc. Process for Producing Substantially Binder - Free Zeolite US Pat Appl, US 5665325. 1997
- 8 Exxon Chemical Patents Inc. Hydrocarbon Conversion Process Using Binderless Zeolite L Catalyst US Pat Appl, US 5849967. 1998
- 9 复旦大学. 一种无黏结剂疏水硅沸石吸附剂及其制备. 中国, CN 1105906. 1995
- 10 Dong Angang, Wang Yajun, Tang Yi, et al Mechanically Stable Zeolite Monoliths with Three - Dimensional Ordered Macropores by the Transformation of Mesoporous Silica Spheres Adv Mater, 2002, **14**(20): 1 506 ~ 1 510
- 11 Dong Angang, Ren Nan, Yang Wuli, et al Preparation of Hollow Zeolite Spheres and Three - Dimensionally Ordered Macroporous Zeolite Monoliths with Functionalized Interiors Adv Funct Mater, 2003, **13**(12): 943 ~ 948
- 12 Wang Yajun, Caruso F. Macroporous Zeolitic Membrane Bioreactors Adv Funct Mater, 2004, **14**(10): 1 012 ~ 1 018
- 13 Mintova S, Hölzl M, Valchev V, et al Closely Packed Zeolite Nanocrystals Obtained via Transformation of Porous Amorphous Silica Chem Mater, 2004, **16**(25): 5 452 ~ 5 459
- 14 Rauscher M, Selvam T, Schwieger W, et al Hydrothermal Transformation of Porous Glass Granules into ZSM - 5 Granules Microporous Mesoporous Mater, 2004, **75**(3): 195 ~ 202
- 15 Shimizu S, Hamada H. Synthesis of Giant Zeolite Crystals by a Bulk - Material Dissolution Technique Angew Chem Int Ed, 1999, **38**(18): 2 725 ~ 2 727
- 16 Shimizu S, Hamada H. Direct Conversion of Bulk Materials into MFI Zeolites by a Bulk - Material Dissolution Technique Adv Mater, 2000, **12**(18): 1 332 ~ 1 335
- 17 Berger C, Gläser R, Rakoczy R A, et al The Synthesis of Large Crystals of Zeolite Y Re - Visited Microporous Mesoporous Mater, 2005, **83**(1 ~ 3): 333 ~ 344
- 18 Exxon Chemical Patents Inc. Method of Making Zeolite Y. US Pat Appl, US 4482530. 1984
- 19 Ferchiche S, Warzyoda J, Sacco Jr A. Direct Synthesis of Zeolite Y with Large Particle Size Int J Inorg Mater, 2001, **3**(7): 773 ~ 780
- 20 Nakahira A, Takezoe S, Yamasaki Y. Synthesis of Dense Y - Zeolite Bulks with Large Surface Area Using a Hydrothermal Hot - Pressing (HHP) Process Chem Lett, 2004, **33**(10): 1 400 ~ 1 401
- 21 Xu W enyang, Dong Jinxiang, Li Jinping, et al A Novel Method for the Preparation of Zeolite ZSM - 5. J Chem Soc, Chem Commun, 1990, (10): 755 ~ 756
- 22 Hari P R, Matsukata M. Dry - Gel Conversion Technique for Synthesis of Zeolite BEA. Chem Commun, 1996, (12): 1 441 ~ 1 442
- 23 Matsukata M, Ogura M, Osaki T, et al Conversion of Dry Gel to Microporous Crystals in Gas Phase Top Catal, 1999, **9**(1 ~ 2): 77 ~ 99
- 24 Dong Angang, Wang Yajun, Tang Yi, et al Hollow Zeolite Capsules: A Novel Approach for Fabrication and Guest Encapsulation Chem Mater, 2002, **14**(8): 3 217 ~ 3 219
- 25 Wang Yajun, Tang Yi, Dong Angang, et al Zeolitization of Diatomite to Prepare Hierarchical Porous Zeolite Materials Through a Vapor - Phase Transport Process J Mater Chem, 2002, (12): 1 812 ~ 1 818
- 26 Dong Weiyang, Sun Yaojun, He Heyong, et al Synthesis and Structural Characterization of B - Al - ZSM - 5 Zeolite from Boron³/ Silicon Porous Glass in the Vapor Phase Microporous Mesoporous Mater, 1999, **32**(1 ~ 2): 93 ~ 100
- 27 上海石油化工研究院. 无黏结剂小晶粒 ZSM - 5 沸石的制备方法. 中国, CN 191582. 2007
- 28 Crea F, Aiello R, Nastro A, et al Synthesis of ZSM - 5 Zeolite from Very Dense Systems: Formation of Pelleted ZSM - 5 Zeolite from (Na, Li, TPA, Si, Al) Hydrogels Zeolites, 1991, **11**(5): 521 ~ 527
- 29 de Luca P, Crea F, Fonseca A, et al Direct Formation of Self - Bonded Pellets During the Synthesis of Mordenite and ZSM - 11 Zeolites from Low Water Content Systems Microporous Mesoporous Mater, 2001, **42**(1): 37 ~ 48
- 30 Naik S P, Chen J C, Chiang A S T. Synthesis of Silicalite Nanocrystals via the Steaming of Surfactant Protected Precursors Microporous Mesoporous Mater, 2002, **54**(3): 293 ~ 303
- 31 Majano G, Mintova S, Ovsitser O, et al Zeolite Beta Nanosized Assemblies Microporous Mesoporous Mater, 2005, **80**(1 ~ 3): 227 ~ 235
- 32 王星东, 王亚军, 杨武利等. 纳米沸石胶体化学性质的研究. 化学学报, 2003, **61**(3): 354 ~ 358
- 33 Huang Lin in, Wang Zhengbao, Sun Jinyu, et al Fabrication of Ordered Porous Structures by Self - Assembly of Zeolite Nanocrystals J Am Chem Soc, 2000, **122**(14): 3 530 ~ 3 531
- 34 Holland B T, Abrams L, Stein A. Dual Templating of Macroporous Silicates with Zeolitic Microporous Frameworks J Am Chem Soc, 1999, **121**(17): 4 308 ~ 4 309
- 35 Wang Yajun, Tang Yi, Ni Zheng, et al Synthesis of Macroporous Materials with Zeolitic Microporous Frameworks by Self - Assembly of Colloidal Zeolites Chem Lett, 2000, **29**(5): 510 ~ 511
- 36 Zhang Baojian, Davis S A, M endelson N H, et al Bacterial Templating of Zeolite Fibres with Hierarchical Structure Chem Commun, 2000, (9): 781 ~ 782
- 37 Dong Angang, Wang Yajun, Tang Yi, et al Zeolitic Tissue Through Wood Cellular Templating Adv Mater, 2002, **14**(12):

- 926 ~ 929
- 38 Lee Y J, Lee J S, Park Y S, et al Synthesis of Large Monolithic Zeolite Foams with Variable Macropore Architectures. *Adv Mater*, 2001, **13**(16): 1 259 ~ 1 263
- 39 王德举, 朱桂波, 张亚红等. 无模板剂二次生长法制备可调大孔的沸石泡沫. *无机材料学报*, 2005, **20**(3): 635 ~ 640
- 40 Tosheva L, Mihailova B, Valtchev V, et al Zeolite Beta Spheres Microporous Mesoporous Mater, 2001, **48**(1): 31 ~ 37
- 41 Valtchev V. Silicalite - 1 Hollow Spheres and Bodies with a Regular System of Macrocavities. *Chem Mater*, 2002, **14**(10): 4 371 ~ 4 377
- 42 Wang Huanting, Huang Limin, Wang Zhengbao, et al Hierarchical Zeolite Structures with Designed Shape by Gel - Casting of Colloidal Nanocrystal Suspensions. *Chem Commun*, 2001, (15): 1 364 ~ 1 365
- 43 侯梅芳, 崔杏雨, 李瑞丰. 沸石分子筛在气体吸附分离方面的应用研究. *太原理工大学学报*, 2001, **32**(2): 135 ~ 144
- 44 金陵石油化工公司南京炼油厂. 无粘剂球状 A 型分子筛制备方法. 中国, CN 87105499. 1988
- 45 王瑞英, 李斌, 李善安等. C₅/C₆ 烷烃全异构化中型试验. *石油炼制与化工*, 1995, **26**(7): 22 ~ 28
- 46 丁云龙. 国产 5A 分子筛小球吸附剂用于液蜡生产. *石油炼制与化工*, 2003, **34**(11): 27 ~ 30
- 47 孙尧俊, 郭国清, 王力平等. 气相吸附分离间二氯苯. *石油化工*, 2000, **30**(3): 178 ~ 181
- 48 郭国清, 龙英才. 疏水硅沸石吸附分离混合二氯苯静态液相平衡的研究. *石油化工*, 2001, **31**(2): 121 ~ 125
- 49 田金星, 雷绍民. 沸石的吸附、离子交换特性与环境保护. *国外建材科技*, 1995, **16**(1): 46 ~ 52
- 50 Toa Nenryo Kogyo K K. Binderless Zeolite Catalysts, Production Thereof and Catalytic Reaction Therewith. US Pat Appl, US 4977120. 1990
- 51 Exxon Chemical Patents Inc. Hydrocarbon Conversion Process Using a Zeolite Bound Zeolite Catalyst. US Pat Appl, US 5993642. 1999
- 52 Exxon Chemical Patents Inc. Hydrocarbon Conversion Process Using a Zeolite Bound Zeolite Catalyst. US Pat Appl, US 6039864. 2000
- 53 Exxon Chemical Patents Inc. Toluene Disproportionation Process Using a Zeolite Bound Zeolite Catalyst. US Pat Appl, US 6198013. 2001
- 54 ExxonMobil Chemical Patents Inc. Hydrocarbon Conversion Process Using a Zeolite Bound Zeolite Catalyst. US Pat Appl, US 6458736. 2002
- 55 ExxonMobil Chemical Patents Inc. Aromatic Conversion Processes and Zeolite Catalyst Useful Therein. US Pat Appl, US 6864203. 2005
- 56 ExxonMobil Chemical Patents Inc. Tailored Zeolite Bound Zeolite Catalysts and Its Use for Hydrocarbon Conversion. US Pat Appl, US 6858129. 2005
- 57 Xu Fang, Wang Yajun, Wang Xingdong, et al. A Novel Hierarchical Nanozeolite Composite as Sorbent for Protein Separation in Immobilized Metal - Ion Affinity Chromatography. *Adv Mater*, 2003, **15**(20): 1 751 ~ 1 753
- 58 Wang Deju, Zhang Yahong, Xu Fang, et al. The Application of Zeolite /Fac Composites in Protein Separation. *Stud Surf Sci Catal*, 2004, **154**: 2 027 ~ 2 033
- 59 Kang Yijin, Shan Wei, Wu Jingyi, et al. Uniform Nanozeolite Microspheres with Large Secondary Pore Architecture. *Chem Mater*, 2006, **18**(7): 1 861 ~ 1 866

(编辑 安 静)

· 技术动态 ·

抚顺石化公司聚丙烯生产以专用料为主

中国石油天然气股份有限公司抚顺石化公司乙烯化工厂今年上半年开发生产出的聚丙烯专用料比例达 95.5%, 比去年同期增长 4%。为适应市场需求, 该厂成功开发并生产出了聚丙烯吹胀膜 RF075 和流延膜 RC090。经测试, 产品的各项性能指标均达到规定要求, 尤其是产品的熔体流动指数和乙烯含量等技术指标达到国际领先水平。

自主开发的聚丙烯双向拉伸薄膜专用料 T38FE 的累计产量近 60 kt, 聚丙烯透明专用料 RT075 的累计产量也接近 3 kt。根据市场需求, 又推出了 RT075 的升级换代产品 RT180, 产品质量更稳定。

目前已初步形成以双向拉伸薄膜专用料 T38FE、流延膜专用料 RC090 为龙头的透明聚丙烯专用料、双向拉伸薄膜专用料、吹胀膜专用料、流延膜专用料等多个聚烯烃系列牌号, 收到了较好的经济效益和社会效益。

江苏中科金龙公司 20 kt/a 二氧化碳基树脂装置投产

江苏中科金龙化工股份有限公司采用中国科学院广州化学所技术建造的 20 kt/a 以二氧化碳为原料的树脂装置成功投产。这种二氧化碳基树脂性能独特, 同时具备了聚醚的耐水解性能和聚酯的耐磨、耐油性能, 而且生物降解性能与天然植物纤维相近。

江苏玉华金龙科技集团与中国科学院广州化学所在几年前签署了 2 kt/a 二氧化碳基树脂的工业化生产试验协议。2 kt/a 装置建成并投产后, 他们又投入了近亿元建设 20 kt/a 装置, 使中试成果实现工业化规模生产。生产工艺也从当初的间歇式釜式合成发展为连续自动化管式合成, 同时还完成了从树脂产品向成型制品的跨越。

双方合作成立的江苏中科金龙化工股份有限公司在实现这一项目的产业化过程中, 开发出新型聚合催化剂、新型生产工艺及新的应用领域, 如全生物降解及可控生物降解高回弹软泡、塑料母料、黏合剂和涂料等。