



纳米科学与技术

纳米孔材料化学

催化及功能化

于吉红 闫文付 主编



科学出版社



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

纳米科学与技术

纳米孔材料化学：催化及功能化

于吉红 闫文付 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

“纳米孔材料化学”汇集了国内科技工作者在纳米孔材料科学领域所取得的优秀研究成果。本册主要介绍纳米孔材料的催化及功能化,包括分子筛催化的重要工业应用进展及DMTO技术,杂原子分子筛与环境友好选择氧化催化,孔材料的多级复合及催化,介孔材料的催化,金属-有机框架化合物非均相催化,无机-有机杂化纳米孔材料的功能化组装,光物理性质及应用,介孔材料表面性质的设计与控制,纳米孔主客体材料,仿生智能纳米通道,介孔二氧化硅纳米材料的生物医学应用与生物学效应以及生物基纳米孔材料等内容。

本书可供高等院校以及科研院所相关专业的研究生和教师参考,也可供化工、生物医药、环境、材料与其他高新技术领域从事开发应用研究及在厂矿企业工作的科技工作者、工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米科学与技术 / 白春礼总主编. —北京: 科学出版社, 2014

国家出版基金项目

ISBN 978-7-03-042826-4

I. ①纳… II. ①白… III. ①纳米技术 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 299072 号

责任编辑: 张淑晓 张 星 / 责任校对: 郭瑞芝

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京厚诚则铭印刷科技有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 1 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2015 年 1 月第一次印刷 印张: 25 1/2

字数: 493 000

定价: 12 000.00 元 (全 80 册)

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明 封松林 傅小锋 顾 宁 汲培文 李述汤

李亚栋 梁 伟 梁文平 刘 明 卢秉恒 强伯勤

任咏华 万立骏 王 琛 王中林 薛其坤 薛增泉

姚建年 张先恩 张幼怡 赵宇亮 郑厚植 郑兰荪

周兆英 朱 星

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析,使之形成体系并付诸实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,其对经济和社会发展的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家战略。

兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去,为我国

纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,从而为提高全民科学素养作出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

前 言

以分子筛为代表的纳米孔材料具有大的比表面积、规整的孔道结构以及可调控的活性中心和功能基元,作为催化、吸附分离以及离子交换材料在石油化工、精细化工和日用化工等领域有极其重要的应用。按照国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类,孔径在 2 nm 以下的称为微孔(micropore),孔径为 2~50 nm 的称为介孔(mesopore),而孔径在 50 nm 以上的则称为大孔(macropore)。传统的纳米孔材料主要是指硅铝酸盐沸石分子筛。自 1940 年人类首次合成人工沸石以来,经过七十余年的研究与开发,纳米孔材料的范围得到了极大的扩展,骨架元素涵盖了元素周期表中的绝大多数元素,骨架组成从纯无机成分,即传统的分子筛和无机介孔材料,扩展至无机-有机杂化成分,如配位聚合物、金属-有机框架化合物以及由纯有机成分组成的共价骨架化合物。这些纳米孔材料展现出一系列优异的性能,在能源、环境、生命、材料等领域显示出广阔的应用前景。

近年来,国内科技工作者围绕纳米孔材料开展了大量卓有成效的研究。为了集中展现这些突出的研究成果,促进国内纳米孔材料研究领域的学科交叉,《纳米科学与技术》丛书编委会与国家自然科学基金委员会化学科学部特委托我们主编了“纳米孔材料化学”系列图书。同以往出版的有关纳米孔材料的专著相比,本系列书力图涵盖纳米孔材料领域的各个方面。

“纳米孔材料化学”包括 4 个分册:(1)合成与制备(I);(2)合成与制备(II);(3)NMR 表征、理论模拟及吸附分离;(4)催化及功能化。每一分册的不同章节分别由国内该领域的著名专家撰写。

《纳米孔材料化学:合成与制备(I)》分册包括 7 章,涉及分子筛微孔晶体、含骨架氮/碳杂原子分子筛、有序介孔碳、手性介孔材料、非氧化硅介孔材料、大孔径有序介孔材料以及多孔有机材料的合成与制备,主要由吉林大学于吉红教授、南开大学关乃佳教授、复旦大学赵东元院士、上海交通大学车顺爱教授、上海师范大学万颖教授、复旦大学邓勇辉教授、兰州大学王为教授和华中科技大学谭必恩教授等撰写。

《纳米孔材料化学:合成与制备(II)》分册包括 10 章,涵盖无机-有机杂化纳米孔材料的合成与制备以及纳米孔材料的特殊聚集态的制备,涉及多孔配位聚合物晶体工程、发光金属-有机框架材料、氧合簇单元构建的多孔晶体化合物、多级孔沸石分子筛材料、多级孔材料的制备、特殊形貌的分子筛材料、分子筛膜、特殊形貌的介孔材料、金属-有机框架化合物膜以及纳米孔聚合物膜等,主要由中山大学陈小

明院士、浙江大学钱国栋教授、中国科学院福建物质结构研究所杨国昱研究员、浙江大学肖丰收教授、武汉理工大学苏宝连教授、复旦大学唐颐教授、中国科学院大连化学物理研究所杨维慎研究员、华东理工大学卢冠忠教授、吉林大学朱广山教授和浙江大学徐志康教授等撰写。

《纳米孔材料化学：NMR 表征、理论模拟及吸附分离》分册包括 7 章，涉及纳米孔材料结构与性能的固体核磁共振(NMR)研究、分子筛的理论计算和分子模拟、介孔材料的理论模拟以及金属-有机框架材料中气体吸附与分离的分子模拟、微孔分子筛材料的吸附与分离、介孔材料的吸附与分离以及金属-有机框架化合物的吸附与分离等内容，主要由中国科学院武汉物理与数学研究所邓风研究员、中国科学院山西煤炭化学研究所王建国研究员、中国石油大学(北京)陈玉教授、上海交通大学孙淮教授、辽宁石油化工大学宋丽娟教授、南京大学朱建华教授和中国科学院福建物质结构研究所曹荣研究员等撰写。

《纳米孔材料化学：催化及功能化》分册包括 11 章，涵盖了纳米孔材料的催化及功能化两大部分。催化部分包括 5 章，涉及分子筛催化的重要工业应用进展及 DMTO 技术、杂原子分子筛与环境友好选择氧化催化、孔材料的多级复合及催化、介孔材料的催化以及金属-有机框架化合物非均相催化等内容，主要由中国科学院大连化学物理研究所刘中民研究员、华东师范大学吴鹏教授、中国石油化工集团公司谢在库研究员、中国科学院上海高等研究院孙予罕研究员和浙江大学吴传德教授等撰写。功能化部分包括 6 章，涵盖无机-有机杂化纳米孔材料的功能化组装、光物理性质及应用、介孔材料表面性质的设计与控制、纳米孔主客体材料、仿生智能纳米通道、介孔二氧化硅纳米材料的生物医学应用与生物学效应以及生物基纳米孔材料等内容，主要由同济大学闫冰教授、中国科学院化学研究所杨振忠研究员、上海交通大学陈接胜教授、中国科学院化学研究所江雷院士、中国科学院上海硅酸盐研究所施剑林研究员和吉林大学徐雁教授等撰写。

本系列书涉及的内容比较广泛，相关章节内容有一定交叉，难免有部分重复之处。另外，一些内容已经有综述和专著专门论述，本书并未涉及。尽管本书试图涵盖纳米孔材料研究领域的各个方面，但由于编者水平及认知有限，难免有疏漏之处，请广大读者见谅，并提出宝贵意见。

感谢科学出版社同志细致、认真的工作，感谢国家出版基金的资助。

于吉红

吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室

2012 年 9 月于长春

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

前言

第 1 章 分子筛催化的重要工业应用进展及 DMTO 技术	1
1.1 引言	1
1.2 近年来分子筛催化工业应用的重要发展	1
1.2.1 石油炼制	2
1.2.2 石油化工	3
1.2.3 精细化学品生产	6
1.3 甲醇制烯烃分子筛催化剂及基础研究进展	6
1.3.1 甲醇转化制烯烃催化剂的发展	7
1.3.2 分子筛催化甲醇转化反应机理研究	8
1.3.3 分子筛催化甲醇转化的积碳研究	13
1.4 甲醇制烯烃技术及其工业应用	16
1.4.1 甲醇转化为烯烃的反应特征	16
1.4.2 国外甲醇制烯烃技术发展情况	17
1.4.3 国内甲醇制烯烃技术发展情况	21
1.5 结论与展望	30
参考文献	31
第 2 章 杂原子分子筛与环境友好选择氧化催化	35
2.1 引言	35
2.2 钛硅分子筛表征、合成及后处理改性	36
2.2.1 钛硅分子筛的活性中心及其表征	38
2.2.2 钛硅分子筛的合成	42
2.3 钛硅分子筛的催化应用	58
2.3.1 苯酚的羟化	59
2.3.2 酮类氨氧化(肟化)反应	60
2.3.3 环氧丙烷的合成	64
2.4 结论与展望	65
参考文献	65

第3章 孔材料的多级复合及催化	69
3.1 引言	69
3.2 多级复合孔概念及其分类	71
3.3 微孔/微孔复合孔材料及其催化应用	74
3.3.1 共同结晶生长法	75
3.3.2 外延生长法	79
3.3.3 二次生长法	81
3.4 微孔/介孔复合孔材料及其催化应用	82
3.4.1 二次造孔法	83
3.4.2 重结晶组装法	89
3.4.3 层状柱撑法	90
3.4.4 介孔分子筛孔壁晶化法	93
3.4.5 组装生长法	94
3.4.6 模板法	98
3.5 微孔/介孔/大孔复合孔材料及其催化应用	106
3.5.1 模板法	107
3.5.2 大孔材料的孔壁晶化	110
3.5.3 组装法	114
3.6 结论与展望	116
参考文献	117
第4章 介孔材料的催化	124
4.1 背景	124
4.2 主客体介孔催化材料	125
4.2.1 介孔氧化硅主客体催化材料	125
4.2.2 介孔碳主体	136
4.2.3 介孔氧化铝	139
4.2.4 介孔氧化锆	140
4.3 官能化介孔催化材料	140
4.3.1 骨架掺杂	140
4.3.2 表面接枝	144
4.4 功能型介孔催化材料	150
4.5 限域效应	152
4.6 结论与展望	154
参考文献	155

第5章 金属-有机框架化合物非均相催化	161
5.1 金属-有机框架材料简介	161
5.1.1 金属-有机框架材料	161
5.1.2 金属-有机框架材料的合成方法	161
5.1.3 金属-有机框架材料的特点	162
5.1.4 金属-有机框架材料的应用领域	163
5.2 金属-有机框架材料的非均相催化性能研究	163
5.2.1 金属-有机框架催化剂	163
5.2.2 金属-有机框架酸催化剂	164
5.2.3 金属-有机框架碱催化剂	172
5.2.4 金属-有机框架氧化催化剂	175
5.2.5 金属-有机框架光催化剂	181
5.3 金属-有机框架材料的后修饰及催化应用	184
5.3.1 金属-有机框架材料的后修饰方法	184
5.3.2 金属-有机框架材料的后修饰及催化活性研究	185
5.4 不对称催化	190
5.5 结论与展望	193
参考文献	194
第6章 无机-有机杂化纳米孔材料的功能化组装、光物理性质及应用	197
6.1 引言	197
6.2 无机-有机杂化纳米孔材料与纳米孔材料功能化的化学基础	197
6.3 无机-有机杂化微孔材料的功能化及光物理性质	200
6.4 无机-有机杂化介孔材料的功能化及光物理性质	206
6.4.1 MCM 型系列介孔杂化材料	206
6.4.2 SBA 型系列介孔杂化材料	211
6.4.3 周期性介孔有机-氧化硅杂化材料	216
6.5 多重构筑基元的纳米孔杂化材料的功能化组装及光物理性质	219
6.6 功能化纳米孔材料的光物理性质及应用研究	225
6.7 结论与展望	228
参考文献	229
第7章 介孔材料表面性质的设计与控制	233
7.1 引言	233
7.2 有序介孔材料的合成机理	233
7.3 有序介孔材料表面性质的设计与控制	236
7.3.1 硅基有序介孔材料	237

7.3.2 非硅无机有序介孔材料	247
7.3.3 无机-有机杂化介孔材料	248
7.3.4 有机介孔材料和碳材料	249
7.4 结论与展望	252
参考文献	252
第8章 纳米孔主客体材料	257
8.1 引言	257
8.2 无机纳米孔主体中的金属离子、金属簇及金属氧簇	257
8.2.1 纳米孔主体与碱金属簇	258
8.2.2 纳米孔主体中的贵金属簇	260
8.2.3 纳米孔主体中的过渡金属离子及金属簇	262
8.2.4 纳米孔主体中的其他金属簇	263
8.3 纳米孔主体中的聚合物及碳物质	265
8.3.1 纳米孔主体中组装聚合物	265
8.3.2 纳米孔主体中的富勒烯	266
8.3.3 纳米孔主体中的碳纳米管	267
8.3.4 利用纳米孔主体制备碳材料	269
8.4 无机纳米孔主体中的半导体纳米粒子	270
8.5 纳米孔主体中组装有机分子及金属配合物	273
8.5.1 金属-Schiff 碱配合物	274
8.5.2 金属-吡啶类配合物	275
8.5.3 卟啉、酞菁类配位化合物	276
8.5.4 纳米孔主体与其他金属配合物的组装复合体系	277
8.6 其他纳米孔主体材料	278
参考文献	280
第9章 仿生智能纳米通道	285
9.1 引言	285
9.2 仿生智能纳米通道的制备及修饰	286
9.2.1 纳米孔道的制备方法	287
9.2.2 纳米孔道的修饰	292
9.3 单一智能响应性纳米通道	300
9.3.1 pH 响应纳米通道	300
9.3.2 温度响应纳米通道	304
9.3.3 离子响应纳米通道	305
9.3.4 光响应纳米通道	307

9.3.5 电响应纳米通道	308
9.3.6 配体分子响应纳米通道	309
9.4 多响应性智能纳米通道	311
9.4.1 温度/pH 双响应纳米通道	312
9.4.2 pH/光双响应纳米通道	313
9.4.3 pH/配体双响应纳米通道	313
9.5 仿生智能纳米通道的应用	315
9.5.1 生物传感器	315
9.5.2 离子整流器件	318
9.5.3 能源转换器件	320
参考文献	321
第 10 章 介孔二氧化硅纳米材料的生物医学应用与生物学效应	324
10.1 基于 MSN 载体的可控药物释放与治疗	324
10.1.1 药物可控缓释	324
10.1.2 环境响应性药物控释	326
10.1.3 基因治疗	330
10.1.4 光动力学治疗	332
10.1.5 高强度聚焦超声(HIFU)治疗	332
10.1.6 多药联合治疗	335
10.2 介孔纳米医学诊治	337
10.2.1 核磁共振成像(MRI)	337
10.2.2 荧光成像	341
10.2.3 多模式成像的联合	342
10.3 靶向药物输运	344
10.4 生物学效应	346
10.5 结论与展望	348
参考文献	351
第 11 章 生物基纳米孔材料	356
11.1 引言	356
11.2 生物孔材料	357
11.2.1 从硅藻到硅藻纳米技术	357
11.2.2 生物孔材料的形成过程	359
11.2.3 生物孔材料的启示	364
11.3 生物基孔材料的研究进展	370
11.3.1 磷脂的启示及介孔材料	370

11.3.2 蛋白质与生物基孔材料	377
11.3.3 多糖与生物基孔材料	380
11.3.4 生物体的结构颜色及多孔光子晶体材料	384
11.4 结论与展望	386
参考文献	387

第 1 章 分子筛催化的重要工业应用 进展及 DMTO 技术

1.1 引言

1962 年 FAU(Faujasite)分子筛在催化裂化过程中的应用成为石油炼制发展史上的一个里程碑,它使得催化裂化工艺发生了质的飞跃^[1]。20 世纪 70 年代,美孚(Exxon Mobil)公司开发的 ZSM-5 分子筛催化剂成功应用于多种炼油和石油化工过程,标志着分子筛的催化工业应用进入了新的发展阶段^[2]。此后,80 年代和 90 年代钛硅沸石的发展和应用成为高选择性催化氧化体系的典范^[3]。进入 21 世纪,分子筛材料的催化应用拓展到煤化工和天然气化工领域,甲醇转化制烯烃过程的工业化开拓了以煤和天然气原料转化制备石油化工产品的新途径^[4]。本章首先概述分子筛材料在石油炼制、石油化工和精细化学品生产方面的工业应用进展,然后详细介绍近年来分子筛工业应用方面最为重要的突破——甲醇制烯烃的发展历程,最后对分子筛工业催化的未来进行展望。

1.2 近年来分子筛催化工业应用的重要发展

近年来,石油炼制和石油化工生产过程的环保要求不断提高,油品质量标准更加严格,这些都促使人们致力于开发新型环境友好的催化剂,改进石油炼制和石油化工生产工艺。分子筛具有催化活性好、选择性高和容易再生等特点,并且对人体无害,使用后不会造成新的环境污染,这使其在各种烃类转化反应中显示出优势。分子筛在石油炼制和石油化工生产过程中的应用,降低了燃料油燃烧后尾气对环境的污染,减少了石化生产过程中有毒、有害副产物和废弃物的排放和处理,为石化工业实现绿色环保目标提供了大量可靠的技术支持^[5]。同时分子筛在精细化学品生产过程中的应用也为化工过程的高效清洁生产作出了贡献。

目前分子筛作为多相催化反应催化剂已被广泛应用于石油炼制和石油化工中的催化裂化、加氢裂化、异构脱蜡、重整、异构化、芳构化、烷基化、聚合、歧化和精细化学品生产等多个工业过程中(表 1-1)。下面将分节详述这些分子筛催化过程的最新进展。

表 1-1 分子筛在工业催化过程中的应用

工业催化过程	工艺过程	目标产物	分子筛催化剂
催化裂化	FCC	汽油、柴油、煤油等成品油	REY, USY, ZSM-5 等
加氢异构	MIDW, MDDW, MLDW, MSDW	优质燃料油、高档润滑油	ZSM-5, ZSM-22, SAPO-11 等
二甲苯异构化	MLPI, MVPI, MHTI, XyMax, Iso-mar, Octafining	对二甲苯	ZSM-5, Pt/Al ₂ O ₃ /MOR 等
甲苯歧化	Tatoray, MITDP, S-TDT, PxMax SM	苯和二甲苯	ZSM-5, MOR 等
重芳烃烷基转移	TransPlus SM , Tatoray, HAP	二甲苯	ZSM-5, MOR, Beta 分子筛等
乙苯的合成	MEB, EBMax SM , EB One	乙苯	ZSM-5, Y 型, Beta, MCM-22 等分子筛
异丙苯的合成	Mobil-Badger, Q-Max, CDCumene, 3DDM, MP	异丙苯	MCM-22, USY, Mg/PSO-31, MOR, Beta 分子筛, MCM-56 等
低值烯烃裂解制丙烯	FCFCC, INDMAX, DCC, Superflex, MOI, PCC, OCP, PROPY-LUR, OCC	丙烯	ZSM-5, Y 型分子筛等
选择催化氧化	丙烯环氧化, 苯水合氧化	环氧丙烷, 苯酚	TS-1, TS-2, TS-MWW
甲醇制烯烃	MTO/MTP, DMTO/DMTP, SMT0/SMTF	烯烃	SAPO-34, ZSM-5
甲醇制汽油	MTG	汽油	ZSM-5

1.2.1 石油炼制

1.2.1.1 催化裂化

催化裂化(FCC)是最早的分子筛工业应用过程,主要用于生产汽油、柴油、煤油等成品油,同时生产少量的丙烯和乙烯等低碳烯烃。随着社会经济的快速发展,对丙烯和异丁烯的需求量持续增长,多产低碳烯烃的工艺和催化剂成为 FCC 技术发展的热点。催化剂的改进方式主要以在 FCC 催化剂中添加 ZSM-5 分子筛作为提高丙烯收率的途径^[6]。通过向原有的 Y 型分子筛催化剂中添加具有择形催化作用的 ZSM-5 分子筛,催化裂化过程中在 Y 型分子筛上发生裂化反应的烃类碳正离子扩散到 ZSM-5 分子筛上进一步反应生成低碳烯烃,从而增加低碳烯烃

收率^[7]。

对 USY 分子筛催化剂的外表面进行改性处理能够增强其催化活性。Engelhard公司通过精确控制合成条件成功合成出微小 USY 分子筛晶体,该催化剂可以促进脱烷基反应,同时抑制聚合反应和积碳,提高汽油产量^[8]。Grace Davison 和 Exxon Mobil 公司最近商业化的一系列催化剂中含有活性氧化铝,该系列催化剂通过引入高比表面氧化铝促进裂化反应从而提高汽油产量并减少积碳^[9]。

中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院(以下简称石科院)成功开发了 USY 和 REHY 双分子筛复合和改性的 Orbit-300 及 Lanet-35 催化剂以及以 USY、REHY 和 ZSM-5 三种分子筛复合而成的 Comet-400 催化剂等。催化剂含有的多个分子筛组分在性能上可以互补,使其具有良好的抗重金属污染能力和很强的重油裂解能力^[10]。通过采用 REY 型分子筛异晶导向的方法,成功实现将大于 ZSM-5 分子筛孔口的 Re^{3+} 引入 ZSM-5 分子筛中,从而合成一种具有优异水热稳定性的新型分子筛,命名为 ZRP^[11,12]。ZRP 分子筛中含有稀土元素(Re),骨架中含有磷元素,从而增强了其热稳定性和水热稳定性^[13]。ZRP-1 分子筛作为活性组分的催化裂化催化剂,在工业应用中显示出良好的裂化活性和产品选择性^[14]。

1.2.1.2 加氢异构

烷烃加氢异构化反应主要用于生产优质燃料油和高档润滑油。2008 年由中国科学院大连化学物理研究所(以下简称中科院大连化物所)与中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院合作开发、具有自主知识产权的润滑油基础油加氢异构脱蜡催化剂及成套技术在中国石油大庆炼化分公司 20 万 t/a 高压加氢装置上成功应用^[15]。该技术采用担载贵金属的分子筛催化剂,利用分子筛的十元环一维直孔道的空间约束作用限制了双取代和多取代碳正离子的生成,抑制多取代产物和裂化产物等副产物的生成^[16]。

1.2.2 石油化工

1.2.2.1 二甲苯异构化

重整获得的碳八芳烃中,对二甲苯的含量仅占混合二甲苯总量的 1/4 左右,并且含有乙苯。对二甲苯异构化工艺是将混合二甲苯中的邻二甲苯和间二甲苯转化为价值较高的对二甲苯,同时将乙苯转化或脱除。20 世纪 90 年代 UOP 公司推出了双功能催化剂 I-9 和 I-100,实现了对碳八芳烃中二甲苯组分的异构化和乙苯的处理。I-9 为 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和氢型丝光沸石催化剂,可将乙苯转化为二甲苯;I-100 为 ZSM-5 分子筛催化剂,可使乙苯脱去乙基生成苯和乙烯^[17]。