

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.07.011

金属氧化物改性丝光沸石柱状晶的制备及性能研究

李洪涛¹, 盛路阳², 王永利³, 展俊岭^{2,4}, 张钰²

- (1. 吉林化工学院 材料科学与工程学院, 吉林 吉林 132022;
2. 吉林化工学院 石油化工学院, 吉林 吉林 132022;
3. 吉林金隅冀东环保科技有限公司, 吉林 吉林 132201;
4. 吉林大学 化学学院, 长春 130012)

摘要:以六亚甲基亚胺为模板剂,采用动态水热合成法制备了柱状晶紧密堆砌形貌的丝光沸石。采用等体积浸渍法制备了 Cr₂O₃、MgO 以及 ZnO 改性丝光沸石,并对其催化 1-甲萘与均三甲苯的异构化-烷基转移耦合反应性能进行对比研究。采用 XRD、N₂ 吸附-脱附、SEM 和 NH₃-TPD 等手段对样品的结构和酸性质进行表征。结果表明,与颗粒形丝光沸石相比,丝光沸石柱状晶具有更大的比表面积、孔容和介孔孔容,酸强度相近而酸密度下降。在 1-甲萘与均三甲苯的异构化-烷基转移耦合反应中,明显提高了 1-甲萘及均三甲苯的转化率和产物中二甲基萘的收率。负载金属氧化物后,丝光沸石的比表面积和中强酸酸量下降,产物中 2-MN 选择性提高,而三甲基萘等大分子副产物选择性降低。可通过金属氧化物改性调变异构化-烷基转移耦合反应中产物的选择性。

关键词:丝光沸石;金属氧化物;1-甲基萘;异构化;烷基转移

中图分类号:TB34

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)07-0062-08

Study on Preparation and Performance of Metal Oxide Modified Mordenite Columnar Crystals

LI Hong-tao¹, SHENG Lu-yang², WANG Yong-li³, ZHAN Jun-ling^{2,4}, ZHANG Yu²

(1. College of Materials Science and Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, Jilin, China;

2. Petrochemical College, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, Jilin, China;

3. Jilin Jinyu Jidong Environmental Protection Technology Co., Ltd., Jilin 132201, Jilin, China;

4. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Mordenite with densely packed columnar crystal morphology was prepared by dynamic hydrothermal synthesis method using hexamethyleneimine as template. Cr₂O₃, MgO and ZnO modified mordenites were prepared by equal volume impregnation method, and catalytic performance on 1-methylnaphthalene isomerization-transalkylation coupling reaction was investigated. Structure and acid properties of samples were characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption, SEM and NH₃-TPD. The results indicate that, compared with mordenite with particle morphology, mordenite columnar crystals have larger specific surface area, total pore volume and mesoporous pore volume. NH₃-TPD profile

收稿日期:2021-02-26

基金项目:吉林省科技发展计划项目(20200401029GX)

作者简介:李洪涛(1995-),男,吉林通化人,硕士研究生;通信作者:张钰(1972-),女,吉林吉林人,博士,教授

indicates their acid strength is similar but acid density is reduced. In isomerization-transalkylation coupling reaction of 1-methylnaphthalene with mesitylene, both conversion of 1-methylnaphthalene, mesitylene and yield of dimethylnaphthalene are obviously improved with mordenite columnar crystals as catalyst. For metal oxide modified mordenite columnar crystals, specific surface area and amount of medium strong acid decrease. Selectivity to 2-MN increases, however selectivity to macromolecular by-products such as trimethylnaphthalene decreases. Selectivity of catalysts can be adjusted by metal oxide modification.

Key words: mordenite; metal oxide; 1-methylnaphthalene; isomerization; transalkylation

1-甲基萘(1-MN)是一种重要的精细化工原料。近年来,从石油馏分中分离提纯 1-MN,将其在分子筛催化作用下异构化生成 2-甲基萘(2-MN),继而与甲醇烷基化制备性能优异的聚酯单体 2,6-二甲萘(2,6-DMN)的研究备受关注^[1-2]。目前,围绕以 2-MN 为原料制备 2,6-DMN 的催化剂及催化工艺开展了大量的研究^[3-6],但存在 2,6-DMN 选择性低、催化剂稳定性差的不足,仍无法实现工业化生产^[7]。研究表明,由于异构化是可逆反应,由 1-MN 异构化生成的 2-MN 在与甲醇烷基化制备二甲基萘(DMN_s)时又部分异构化回 1-MN,既造成 DMN_s 选择性的下降,又造成资源、能源的浪费。我国具有丰富的 C₉、C₁₀资源,可以直接以 1-MN 为原料,以 C₉ 芳烃中的均甲苯为烷基转移试剂,通过异构化—烷基转移耦合反应,在催化 1-MN 异构化为 2-MN 的同时,催化 2-MN 与均三甲苯(1,3,5-TMB)烷基转移制备 DMN_s。1-MN 和 1,3,5-TMB 的分子动力学直径均较大,且烷基转移反应为双分子反应机理,形成中间过渡态也需要较宽敞的反应空间和较高的酸密度,因此具有较宽敞的十二元环孔道结构的硅铝分子筛比较适宜。

丝光沸石(MOR)是一种具有二维孔道结构的硅铝酸盐晶体,主要由椭圆形的十二元环孔道以及通道间相互贯通的八元环孔道构成,具有丰富的酸中心、比较温和的酸强度、良好的水热稳定性、耐酸碱性及抗水汽性,被广泛应用于催化裂化、加氢裂化、加氢异构和加氢脱蜡等石油加工过程^[8-9]。FERINO 等^[10]报道,MOR 在 1-MN 异构化反应中表现出较好的催化活性。SONG^[11]发现,MOR 在催化烷基化反应中具有良好的 2,6-DMN 选择性,并指出酸性的调变对其催化性能有明显影响。MOR 的形貌可通过改善合成条件或引入特殊的结构导向剂进行调控,以此达到改善其孔道结构以及催化特性的目的^[12-14]。任思帅等^[15]在合成体系中引入环己胺和六亚甲基亚胺(HMI)为二元复合模板剂,成功合成出薄片状、针柱状以及纤维束状的 MOR,并应用于直链烷基苯的合成中,表现出良好

的催化活性、稳定性以及较高的选择性。

以 HMI 为单一模板剂,采用动态水热合成方法制备出具有较高比表面积、一定介孔孔容的柱状晶紧密堆砌形貌的丝光沸石,并进一步负载多种金属氧化物对其结构、酸性进行调变,对其催化 1-MN 与 1,3,5-TMB 的异构化—烷基转移耦合的催化性能进行了研究。

1 试验

1.1 试剂与仪器

试剂:硝酸铵、硝酸铬、硝酸锌、硝酸镁、偏铝酸钠、六亚甲基亚胺、氢氧化钠、1,3,5-三甲苯和 1-甲基萘均为分析纯试剂,硅溶胶(SiO₂ 含量为 26%),商业丝光沸石(SiO₂/Al₂O₃ = 17.5)。

样品晶相分析(XRD)采用 D8 Focus 型 X 射线衍射仪。样品的比表面积和孔径分布测试(N₂ 吸附—脱附试验)采用 3H-2000PM1 型高性能比表面积及微孔分析仪。样品形貌(SEM)采用 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜进行测试。在 PINESORB-3010D 型全自动多用吸附仪上进行 NH₃ 程序升温脱附测试(NH₃-TPD)。

1.2 试验方法

MOR 柱状晶的制备:称取偏铝酸钠 2.833 3 g、氢氧化钠 2.083 3 g、六亚甲基亚胺 91.5 mL 和去离子水 90 mL 置于三口烧瓶中,加入商业 MOR 分子筛粉末作为晶种,晶种与 SiO₂ 摩尔比为 1 : 100。然后,在剧烈搅拌下于 0.5 h 内滴加 100 mL 硅溶胶配制成初始凝胶,凝胶组成为(摩尔比): $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{NaOH}) : n(\text{HMI}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.025 : 0.10 : 0.35 : 20$ 。初始凝胶于常温下搅拌 2 h,转移至体积为 100 mL 的具有聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中,在 175 °C 下动态旋转晶化 72 h,旋转速度为 12 r/min。晶化产物降至室温后经抽滤、洗涤至中性,于 110 °C 下烘干 12 h,再置于马弗炉中 540 °C 下焙烧 6 h 去除模板剂。所得样品记为 MOR*。用硝酸铵溶液(1 mol/L)以固液质量

比 1 : 10 在 85 °C 下对样品行三次离子交换(每次 6 h)。烘干后置于马弗炉中 540 °C 焙烧 6 h, 制得 HMOR*。

金属氧化物改性分子筛的制备: 采用等体积浸渍法制备金属氧化物负载的 HMOR* 分子筛催化剂。分别采用浓度为 5.0 mol/L 的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液在室温下等体积浸渍 2 g HMOR* 分子筛原粉, 干燥后在马弗炉中程序升温至 550 °C 焙烧 6 h, 分别标记为 $\text{Cr}_2\text{O}_3(5.0)/\text{HMOR}^*$ 、 $\text{MgO}(5.0)/\text{HMOR}^*$ 以及 $\text{ZnO}(5.0)/\text{HMOR}^*$ 分子筛。分别采用浓度为 0.5~5.0 mol/L 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液为浸渍液制备了不同氧化镁负载量的 HMOR*, 标记为 $\text{MgO}(0.5\sim5.0)/\text{HMOR}^*$ 。将制得的分子筛经压片成型并破碎成 0.25~0.36 mm 备用。

1.3 催化剂评价

在常压固定床微分反应器中部恒温床层内填充 0.5 g 催化剂, 床层上下填充惰性耐高温的陶瓷管。反应前, 在 N_2 保护下于 400 °C 活化 1 h。反应原料为摩尔比为 1 : 3 的 1-MN 与均三甲苯(1,3,5-TMB)混合溶液, 在常压、反应温度为 400 °C、质量空速为 0.5 h^{-1} (以 1-MN 计)、 N_2 流速为 20 mL/min 的条件下进行反应。反应产物经水冷后收集, 每隔 1 h 定时取样。反应产物采用 FULI-9790 II 气相色谱分析仪进行分析, 色谱柱为 Rtx-5 型毛细管 ($30 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm} \times 0.5 \mu\text{m}$)。通过 1-MN 转化率、1,3,5-TMB 转化率、产物分布以及 2-MN、DMNs 的收率来评价催化活性和选择性。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为样品的 XRD 谱。由图 1 可见, HMOR* 与负载金属氧化物后的 HMOR* 均具有典型的丝

光沸石拓扑结构的特征峰, 且无杂峰出现, 表明所合成的是纯净的丝光沸石^[16]。负载了金属氧化物后, HMOR* 的 XRD 谱图没有明显变化, 也未见 Cr_2O_3 、 MgO 以及 ZnO 的特征衍射峰, 表明负载该三种金属氧化物并没有影响分子筛的骨架结构且在分子筛上分散良好^[17-19]。

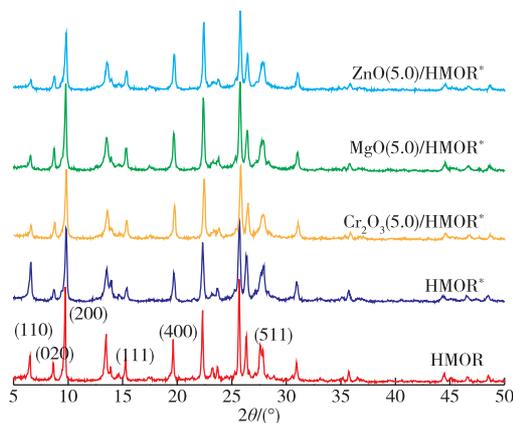


图 1 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples

2.2 比表面积及孔结构

样品的氮气吸附—脱附试验表征结果见表 1。HMOR 的比表面积为 $317 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔道结构主要为微孔结构, 存在少量介孔结构。与 HMOR 相比, 采用 HMI 模板剂制备的 HMOR* 具有更大的比表面积 ($457 \text{ m}^2/\text{g}$)、总孔容 ($0.33 \text{ cm}^3/\text{g}$) 和介孔孔容。负载金属氧化物后, 样品的比表面积及孔容都有一定程度的降低, 这是焙烧时金属氧化物扩散进部分孔道以及沉积在孔口所致。由图 2 可见, 在相对压力 $P/P_0 > 0.8$ 时并未出现明显的滞后环, 推测其介孔主要由晶间堆砌形成的二次孔。

表 1 样品的比表面积及孔结构参数

Table 1 Pore structure parameter of the samples

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	外表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	介孔孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均直径/ nm
HMOR	317	20	0.24	0.16	0.08	2.97
HMOR*	457	36	0.33	0.22	0.13	2.91
$\text{Cr}_2\text{O}_3(5.0)/\text{HMOR}^*$	376	36	0.27	0.17	0.10	2.90
$\text{MgO}(5.0)/\text{HMOR}^*$	365	31	0.25	0.17	0.09	2.74
$\text{ZnO}(5.0)/\text{HMOR}^*$	372	29	0.25	0.18	0.09	2.69

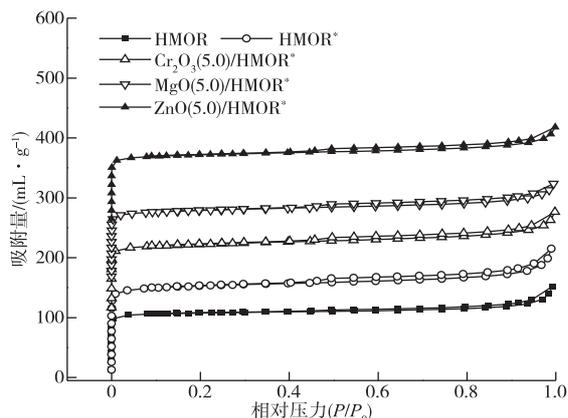


图2 样品的氮气吸附—脱附等温线

Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherms of samples

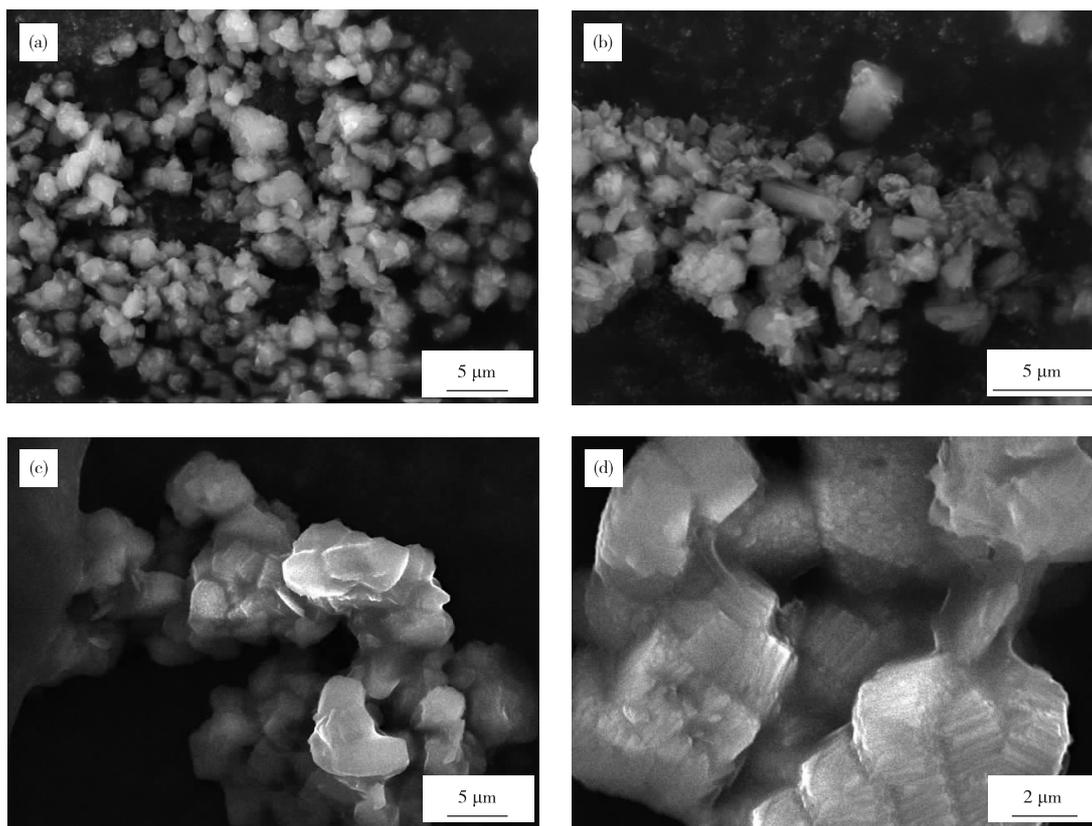
2.3 SEM 分析

图3为样品的SEM形貌照片。图3a和图3b为商业HMOR的形貌,为不规则的颗粒聚集形貌,

颗粒大小 $(1\sim 2)\mu\text{m}\times(2\sim 4)\mu\text{m}$,掺杂着较粗大的棒状晶体 $(4\mu\text{m}\times 1.5\mu\text{m})$ 。图3c和图3d是以HMI为模板剂合成的HMOR*,呈现出紧密堆砌的柱状晶体形貌,柱状晶的长度均匀,约为 $2.0\sim 2.5\mu\text{m}$,而直径仅为 $100\sim 200\text{nm}$ 左右。

2.4 NH₃-TPD

图4为样品的NH₃-TPD曲线。由图4可见,丝光沸石的NH₃脱附峰在 $100\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$,其弱酸位氨的脱附温度为 $215\text{ }^\circ\text{C}$,中强酸位氨的脱附温度为 $265\text{ }^\circ\text{C}$,高斯拟合计算结果表明其弱酸量大于中强酸量。HMOR*与HMOR的脱附峰温度一致,说明两者具有相近的酸强度。然而,HMOR*的脱附峰总面积略低于HMOR,说明其总酸量较低,这可能与柱状晶紧密堆砌的形貌有关,降低了氨的可接触酸性位。与其他样品相比,HMOR*具有最高的中强酸量占比。在负载金属氧化物后,HMOR*的总酸量变化不明显而中强酸的酸量下降。



(a) — HMOR-3000; (b) — HMOR-8000; (c) — HMOR* -3000; (d) — HMOR* -8000

图3 样品的SEM形貌

Fig. 3 SEM images of samples

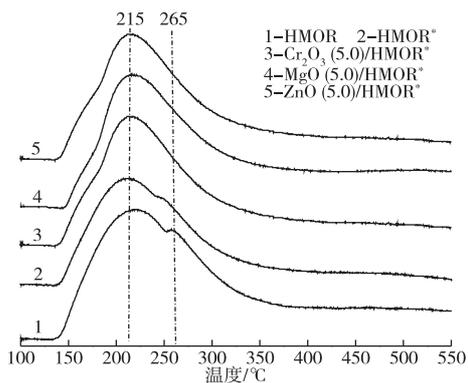


图4 样品的NH₃-TPD曲线

Fig. 4 NH₃-TPD spectra of samples

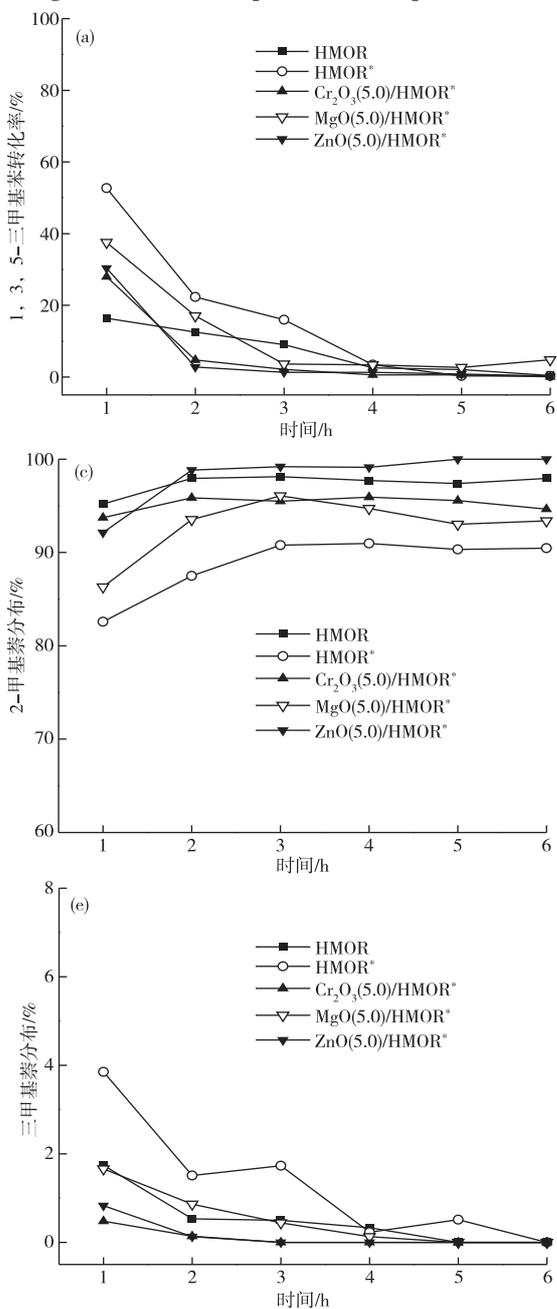


图5 反应时间对催化性能的影响

Fig. 5 Effects of reaction time on catalytic performance

2.5 催化性能对比分析

图5为催化稳定性评价结果。表2给出HMOR、HMOR*以及金属氧化物负载HMOR*的初始催化性能。该体系的主产物为2-MN,另外还有少量DMNs、TMNs和NP。其中,DMNs可经由1,3,5-TMB与MN的烷基转移反应或MN的歧化作用生成,NP由MN歧化生成,TMNs则来源于DMNs的进一步烷基化作用。另外,体系中还存在1,3,5-TMB、生成物的脱烷基化、异构化及芳环齐聚、结焦等副反应。

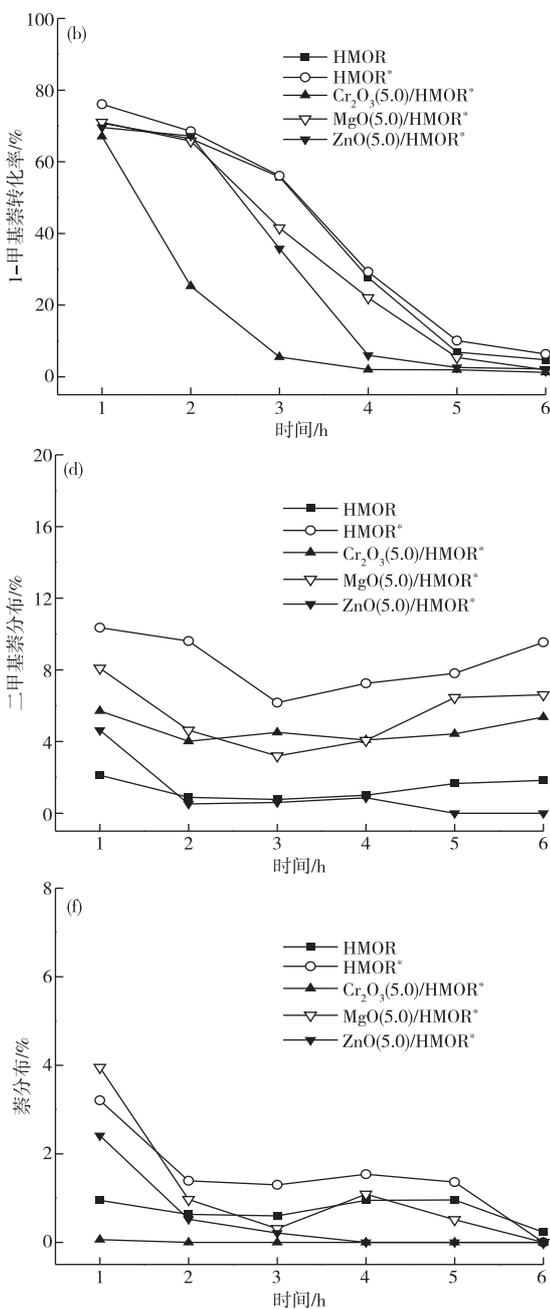


表2 分子筛催化异构化—烷基转移耦合反应催化性能
Table 2 Catalytic performance of samples on isomerization-transalkylation of 1-MN with 1,3,5-TMB

样品	HMOR	HMOR*	Cr ₂ O ₃ (5.0)/HMOR*	MgO(5.0)/HMOR*	ZnO(5.0)/HMOR*
转化率/%					
1-MN	70.77	76.08	67.06	70.98	69.60
1,3,5-TMB	16.37	52.68	27.95	37.55	30.35
产物分布/%					
2-MN	95.19	82.59	93.74	86.30	92.14
DMNs	2.12	10.35	5.71	8.09	4.63
TMNs	1.74	3.85	0.48	1.66	0.83
NP	0.95	3.21	0.07	3.95	2.40
收率/%					
2-MN	64.94	62.24	59.66	58.57	59.23
DMNs	1.44	7.80	3.63	5.49	2.97

注: T. O. S(反应时间)=1 h

由表2可见, HMOR* 上 1-MN 和 1,3,5-TMB 的初始转化率明显高于 HMOR, 分别达到 76.08% 和 52.68%, 具有更好的初始催化活性。与 HMOR 相比, HMOR* 具有更高的 DMNs 选择性(10.25%) 和收率(7.80%)。由物性表征结果可知, 柱状晶的 HMOR* 具有更高的比表面积、总孔容和介孔孔容, 利于大分子的催化转化。烷基转移反应遵循双分子反应机理, 其中间过渡态的形成需要较大的反应空间和较高的酸密度, HMOR* 更大的介孔孔容能够促进烷基转移。负载不同金属氧化物的 HMOR* 初始催化活性均有所降低, 2-MN 选择性提高。由图5可见, Cr₂O₃/HMOR* 上 1-MN 转化率随反应时间增长而急剧降低, 反应 3 h 后副产物几乎为零, 2-MN 分布达到 93% 左右。其中, MgO/HMOR* 在催化活性下降、副产物减少的同时, 仍保留较好的 DMNs 的选择性。

丝光沸石是二维孔道拓扑结构分子筛。其八元环孔道尺寸过小, 1-MN 和 1,3,5-TMB 难以扩散进入孔道, 其催化主要依靠十二元环直孔道的酸性位, 但孔道内易生成齐聚物、结焦前驱体等, 从而堵塞孔道导致催化活性明显降低。由图5可以看出, 除选择性外, 改性前后的 HMOR* 无明显差别。虽然 HMOR* 为柱状晶形貌且直径较低(100~150 nm), 但其紧密堆砌的聚集体形貌不利于产物的及时扩散。颗粒形貌 HMOR 的 DMNs 生成量很少, 烷基转移反应受到抑制, 更适合于 1-MN 异构化作用。而柱状晶形貌的 HMOR* 则兼具异构化—烷基转移催化能力, 通过金属氧化物的改性还可以进一步调整产物中异构化和烷基转移产物的比例, 推测这与 HMOR* 更大的孔容和介孔孔容有关。

2.6 负载金属氧化物浓度的影响

图6给出浸渍液浓度分别为 0.5、1.0、3.0、5.0 mol/L 时制备的 MgO/HMOR* 的初始催化性能对比。随着 MgO 负载量的增大, 1-MN 的转化率基本保持稳定而 1,3,5-TMB 转化率持续降低。1,3,5-TMB 的分子动力学直径约为 0.84 nm, 明显高于 1-MN(0.62 nm), 而 HMOR 的十二元环孔道尺寸为 0.65 nm×0.7 nm。我们推测, 1-MN 的催化转化可以发生在丝光沸石的外表面及十二元环孔道, 而 1,3,5-TMB 的转化则主要发生在催化剂外表面及孔口。MgO 负载量的增加会降低外表面及孔口酸量, 堵塞孔道, 从而明显降低 1,3,5-TMB 的转化率。随着 MgO 负载量的增加, 产物中 2-MN 的选择性提高而 DMNs 选择性下降, MgO(3.0)/HMOR* 获得最高的 2-MN 选择性, 这可能与金属氧化物易造成催化剂的孔道堵塞、中强酸酸密度的减少有关。

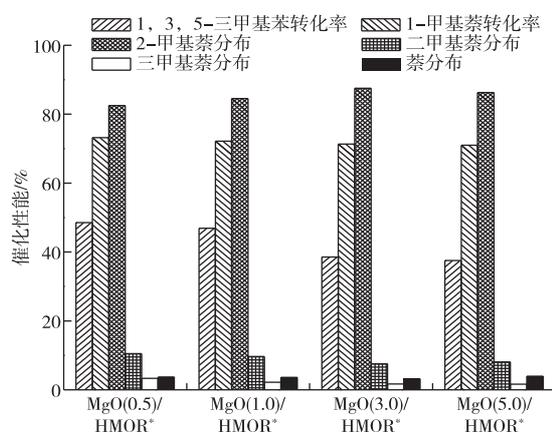


图6 MgO 负载量对催化性能的影响

Fig. 6 Effects of MgO loading amounts on catalytic performance

3 结论

1)以六亚甲基亚胺为单一模板剂,引入颗粒形貌丝光沸石为晶种,成功制备出具有较高比表面积及较多介孔的柱状晶密堆砌形貌的丝光沸石。

2)在1-MN与均三甲苯的异构化-烷基耦合反应中,颗粒形貌的HMOR更适用于1-MN异构化作用,而柱状晶HMOR*得益于其更大的比表面积和介孔孔容,表现出更高的1-MN和1,3,5-TMB转化率和DMNs选择性,兼具异构化-烷基转移催化能力。

3)负载金属氧化物 Cr_2O_3 、 MgO 以及 ZnO 后,柱状晶密堆砌形貌的丝光沸石的初始催化活性略有下降,2-MN选择性提高,而TMNs等大分子副产物的选择性降低。随着 MgO 负载量的提高,1,3,5-三甲苯转化率降低,2-MN选择性提高,可通过金属氧化物改性调变异构化-烷基转移耦合反应中产物的分布。

参考文献

- [1] ALANZNE G, JOSÉ M A, PEDRO C, et al. Effect of space velocity on the hydrocracking of light cycle oil over a Pt-Pd/HY zeolite catalyst[J]. Fuel Processing Technology, 2012, 95: 8-15.
- [2] 靳立军, 刘斯宝, 胡浩权. 纳米晶堆积结构 ZSM-5 微球的合成及其在 2-甲基萘甲基化中的应用[J]. 石油学报(石油加工), 2015, 31(3): 705-710.
- JIN L J, LIU S B, HU H Q. Synthesis of nanocrystalline stacked structural ZSM-5 microsphere and its application in alkylation of 2-methylnaphthalene with methanol [J]. Acta Petrol Sinica (Petroleum Processing Section), 2015, 31(3): 705-710.
- [3] SONG C, SHEN J P, REDDY K M, et al. Shape-selective Fe-MFI catalyst for synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene by methylation with methanol[J]. Studies in Surface Science & Catalysis, 2007, 170(7): 1275-1282.
- [4] 王潇潇, 刘振民, 温健, 等. 水蒸气处理改性的 SAPO-11 分子筛催化合成 2,6-二甲基萘的研究[J]. 分子催化, 2015, 29(4): 331-338.
- WANG X X, LIU Z M, WEN J, et al. Study on catalytic synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene over SAPO-11 zeolites modified by steam [J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2015, 29(4): 331-338.
- [5] 李民, 吕洁, 石鸣彦, 等. 2,6-二甲基萘的制备技术发展[C]//中国化工学会石油化学学术年会论文集. 中国化工学会, 南昌, 2012: 1-5.
- LI M, LV J, SHI M Y, et al. Progress in the preparation technology of 2,6-dimethylnaphthalene [C]//China Chemical Industry Association Annual Conference of Petrochemical Industry. China Chemical Industry Association, Nanchang, 2012: 1-5.
- [6] FATIH G, SHER F, KARADUMAN A. Catalytic performance of Cu-and-Zr-modified beta zeolite catalysts in the methylation of 2-methylnaphthalene[J]. Petroleum Science, 2019, 16: 161-172.
- [7] 王亚涛, 张新昇, 房承宣, 等. 中空 ZSM-5 分子筛的制备及其在 2-甲基萘烷基化合成 2,6-二甲基萘中的应用[J]. 石油化工, 2012, 41(12): 1351-1356.
- WANG Y T, ZHANG X Y, FANG C X, et al. Preparation of hollow ZSM-5 and its application in the methylation of 2-methylnaphthalene to 2,6-dimethylnaphthalene [J]. Petrochemical Technology, 2012, 41(12): 1351-1356.
- [8] 王雪源, 黄德奇, 岳金方, 等. 酸处理对 H-丝光沸石结构及其催化异构性能的影响[J]. 现代化工, 2020, 40(4): 124-128.
- WANG X Y, HUANG D Q, YUE J F, et al. Effect of acid treatment on structure of H-mordenite and its catalytic performance in isomerization [J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(4): 124-128.
- [9] 王喆, 谭科艳, 梁明会, 等. 天然丝光沸石表面重构改性及其在水中去除重金属的应用[J]. 岩矿测试, 2018, 37(6): 678-686.
- WANG Z, TAN K Y, LIANG M H, et al. Surface modification of natural mordenite and its application in removal of heavy metals from aqueous solution [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(6): 678-686.
- [10] FERINO I, MONACI R, ROMBI E, et al. Microcalorimetric investigation of mordenite and Y zeolites for 1-methylnaphthalene isomerisation [J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1998, 94(17): 2647-2652.
- [11] SONG C S. Shape-selective isopropylation of naphthalene over H-mordenite catalysts for environmentally friendly synthesis of 2,6-dialkylnaphthalene [J]. Comptes Rendus De Lacademie Des Sciences, 2000, 3(6): 477-496.
- [12] SHARMA P, RAJARAM P, TOMAR R. Synthesis and morphological studies of nanocrystalline MOR type zeolite material [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2008, 325(2): 547-557.
- [13] 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.
- WANG R. Synthesis and characterization of morphology-controlled mordenite zeolites [D]. Jinan: Shandong

- University, 2016.
- [14] 李晓峰, 张弛. 新颖形貌小晶粒丝光沸石的物性表征与合成优化[J]. 工业催化, 2010, 18(6): 8-12.
- LI X F, ZHANG C. Physical property characterization and synthesis optimization of small crystal mordenite with novel morphology[J]. Industrial Catalysis, 2010, 18(6): 8-12.
- [15] 任思帅, 崔岩, 李发永, 等. 不同形貌丝光沸石的合成及烷基化性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(12): 1976-1981.
- REN S S, CUI Y, LI F Y, et al. Synthesis and alkylation properties of mordenites with different morphologies [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2020, 48(12): 1976-1981.
- [16] WANG X S, LI R J, YU C C, et al. Enhanced activity and stability over hierarchical porous mordenite(MOR) for carbonylation of dimethyl ether: Influence of mesopores [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2020, 48(8): 960-969.
- [17] 吴美健, 高振源, 袁静, 等. 水热法制备氧化铬及其常温低浓度一氧化氮催化性能[J]. 无机材料学报, 2016, 31(11): 1191-1197.
- WU M J, GAO Z Y, YUAN J, et al. Hydrothermal fabrication and catalytic performance of chromium oxide for low-concentration NO oxidation at ambient temperature [J]. Journal of Inorganic Materials, 2016, 31(11): 1191-1197.
- [18] 陈金钟, 刘江宁, 李冰, 等. 氧化镁在镁电解质中的溶解度[J]. 有色金属(冶炼部分), 2006(5): 20-24.
- CHEN J Z, LIU J N, LI B, et al. Solubility of MgO in melt salt of the electrolysis magnesium[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2006(5): 20-24.
- [19] 吴景武, 于泓锦, 冯均利, 等. 粗制氧化锌的 X 射线衍射全谱图拟合定量相分析探讨[J]. 冶金分析, 2018, 38(9): 14-19.
- WU J W, YU H J, FENG J L, et al. Discussion on quantitative phase analysis of crude zinc oxide by X-ray diffraction full spectrum fitting [J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(9): 14-19.

(上接第 54 页)

- LIAO W X, WANG J K, LIANG D Q, et al. Acid pressure oxidative leaching of germanium-rich sphalerite[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2008, 32(3): 344-350.
- [12] 李哲雄, 王成彦, 尹锡矛, 等. 从含锗氧化锌烟尘中提取锌锗[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(9): 45-53.
- LI Z X, WANG C Y, YIN X M, et al. Extraction of germanium and zinc from germanium-bearing zinc oxide dust [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(9): 45-53.
- [13] 吴慧. 从氧化锌粉中综合回收镉、锗的实践应用[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2007.
- WU H. Applications of the comprehensive recovery of indium-germanium from the zinc oxide dust [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2007.
- [14] 王万坤. 微波焙烧含锗氧化锌烟尘回收锗的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- WANG W K. Recovery of germanium from germanium-bearing zinc oxide dust by microwave roasting [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013.
- [15] 付维琴, 杨大锦, 邹维, 等. 常压—加压联合浸出工艺从含锗氧化锌烟尘中高效浸出锌、锗[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(8): 48-51.
- FU W Q, YANG D J, ZOU W, et al. Study on high-efficient leaching of zinc and germanium from zinc oxide dust bearing germanium with atmospheric-pressure leaching process [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(8): 48-51.