

文章编号: 1001-3555(2007)02-0186-07

高岭土合成沸石分子筛的研究进展

孙书红^{1,2}, 王智峰², 马建泰^{1*}

(1 兰州大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730000; 2 中国石油兰州石化公司石化研究院炼制所, 甘肃 兰州 730060)

关键词: 高岭土; 沸石; 分子筛; 合成
中图分类号: O643.3 文献标识码: A

高岭土的化学成分主要为硅和铝, 可以作为硅铝源, 用于沸石分子筛的合成过程. 与以常规的凝胶法合成的沸石相比, 以高岭土为原料合成的沸石分子筛以及催化剂, 在沸石晶粒大小、水热稳定性、活性和抗重金属性能等方面具有独特的特点, 且由于高岭土价格低廉、合成沸石成本低, 因此在学术界和企业界引起人们的开发研究兴趣. 本文对以高岭土为原料合成沸石分子筛的机理及其研究进展进行了综述.

1 高岭土的基本性质^[1]

高岭土(kaolin), 主要由粘土矿物和非粘土矿物组成, 是以高岭石族矿物为主组成的白色粘土. 前者主要包括高岭石、迪开石、珍珠陶土、埃洛石及水云母和蒙脱石, 其中最常见的是高岭石和埃洛石, 其次是水云母、迪开石、蒙脱石; 后者主要是石英、长石、云母等碎屑矿物、少量的重矿物及一些自生和次生的矿物.

高岭石的理论结构式为 $Al_4[Si_4O_{10}] \cdot (OH)_8$, 是由 $[SiO_4]$ 四面体的六方网层与“氢氧化铝”的八面体层按 1: 1 结合成层状结构, 属 1: 1 型二八面体的层状硅酸盐, 单位构造高度 0.713 ~ 0.715 nm, 层电荷近于 0, 层间没有离子和水分子, 以氢键相连接, 结构示意图见图 1^[2].

埃洛石的单元层与高岭石相同, 但层间有一层水分子; 水云母是高岭土中除了高岭石、埃洛石外最常见的粘土矿物, 其基本结构为二八面体 2: 1 型的层状硅酸盐; 迪开石主要出现在热液蚀变的高岭土矿床中.

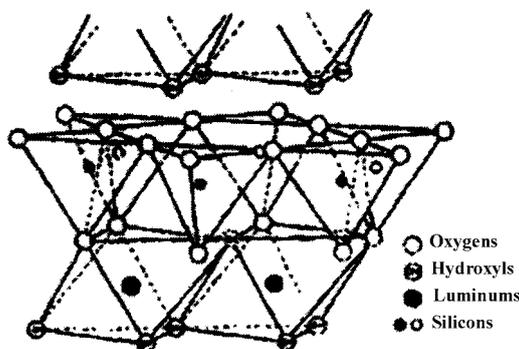


图 1 高岭土晶体结构示意图

Fig. 1 Diagram matics ketch of the structure of the kaolin crystal
表 1 为我国某些高岭土的主要化学成分^[3, 4].

2 高岭土的热处理

由于高岭土中硅、铝以晶体形式存在, 性质稳定, 不具有与酸碱发生反应的反应活性, 因此, 用于合成沸石时, 目前的研究首先将高岭土进行高温焙烧, 破坏高岭土稳定的晶体结构. 根据焙烧温度的不同, 650 °C ~ 900 °C 焙烧的高岭土为偏土, 其中活性氧化铝的含量高, 活性氧化硅的含量低; 900 °C 以上焙烧的高岭土为高土, 其中活性氧化硅的含量高, 活性氧化铝含量低. 在碱性条件下, 高土或者偏土中的氧化硅、氧化铝溶解, 作为沸石合成的部分或全部硅源, 进行结构重排合成具有不同结构的沸石.

表 2 为张锡秋等^[5]报道的高岭土受热过程的热反应方程式. 刘欣梅等^[6, 7]报道了类似的结果.

3 高岭土合成沸石机理

利用含硅铝的材料合成不同类型沸石, 目前的

收稿日期: 2005-12-19; 修回日期: 2006-03-13.

作者简介: 孙书红, 女, 生于 1970 年, 高级工程师, 博士研究生. Tel: (0931)7935420; e-mail: sunshuhong@netease.com.

1) 通讯联系人, Tel: (0931)8913597; e-mail: Majiantai@lzu.edu.cn.

表1 国内高岭土的主要化学成分

Table 1 Main chemical components of kaolin produced in China

Producing area	Chemical components (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Impurity limit
Shanxi Datong	42.28	39.37	0.33	0.09	0.58	0.15	0.94	0.36	15.22
Shanxi Yangquan	44.78	39.05	0.45	0.05	0.66	0.44	0.15	0.10	15.31
Jiangsu Xuzhou	45.73	38.69	0.47	0.45	0.09	0.16	0.16	0.14	13.92
Anhui HuaiBei	45.67	37.75	0.28	0.29	0.62	0.48	0.19	0.88	14.00
Shanxi Tongchuan	44.75	37.43	0.99	1.43	0.07	0.15	0.56	0.08	13.62
Neimeng Daqingshan	46.35	37.62	0.53	0.98	0.33	0.09	0.08	0.03	14.62
Hainan Changchang	59.68	27.59	3~5	-	0.72	0.15	-	-	-
Shanxi Pingsuo	41.30	35.98	0.28	0.65	0.17	0.21	0.07	0.067	21.43
Shandong Zhangqiu	44.90	38.12	1.16	0.50	-	-	0.17	0.17	14.00
Guangdong Maoming	49.70	34.90	-	0.54	0.07	0.23	0.56	0.11	-

表2 高岭土热反应历程

Table 2 Thermal reaction of kaolin

Temperature (°C)	Thermal changes	Reaction equation	Heat effect
100 ~ 110	Removal of absorbed water		Endothermic
450 ~ 750	Removal of hydroxyl water and formation of meta-kaolin	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$	Endothermic
	Transformation of meta-kaolin to AlSi spinel	$2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$	Endothermic
925 ~ 1 000	Transformation of AlSi spinel to pseudo-mullite	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \rightarrow 2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) + \text{SiO}_2$	Endothermic
	Transformation of pseudo-mullite to mullite	$3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$	Endothermic

报道包括, 利用钾长石、粉煤灰合成 13X 沸石^[8,9], 利用蒙脱土、膨润土合成 4A 沸石、P 沸石^[10~12], 以及利用高岭土提供硅铝源合成各类沸石。

高岭土更多地用于合成低硅沸石, 合成低硅沸石的工艺包括两个过程: (1) 高岭土经过预先热处理得到脱羟基的无定形产物(偏高岭土/偏土); (2) 偏高岭土在碱性条件下水热合成沸石, 合成 NaA 沸石无须外加硅化合物, 合成 NaY、NaX 等沸石往往需要在反应体系中额外补充硅。一般情况下, SiO₂与 Al₂O₃之比(物质的量之比)在 2 左右时对 4A 沸石的形成最有利; 在 2.5~4.0 时生成 X 型沸石; 在 4.0~6.0 时生成 Y 型沸石。

关于沸石的合成机理, 不同研究者的实验结果可以归纳为^[13~15], 焙烧高岭土在碱液的作用下溶解, 形成硅酸根离子和铝酸根离子, 并相互交联形成硅铝酸根及硅铝酸盐胶体。当硅铝酸盐体系的浓度达到分子筛的饱和浓度时, 溶液中开始形成晶核, 并不断生长出分子筛晶体。

王建等^[15~17]认为, 偏高岭土在碱液的作用下凝胶化, 以及生成的凝胶进一步转变为 4A 沸石, 这两个过程在大部分反应时间里是同时进行的, 直到晶化结束; 液相参与凝胶、4A 沸石前驱及晶核等的形成和 4A 沸石的成长; 偏高岭土的凝胶化速度是整个晶化过程的决定步骤, 该晶化过程极易形成大量聚晶。

李凯琦等^[18]的研究取得了一致的结果。

4 沸石合成进展

4.1 4A 沸石合成

由于高岭土的化学成分和 4A 沸石的非常相近, 因此常被用来合成 4A 沸石。在高温处理下, 高岭土转化为无定形活性硅铝源, 即偏高岭土, 然后在碱性条件下, 水热合成 4A 沸石。该法的特点为原料价廉易得、工艺简单, 有助于降低洗涤剂用 4A 沸石的生产成本。

以偏高岭土为原料, 典型 4A 沸石的合成工艺

为^[19-23]: $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.9 \sim 2.1$, $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2) = 1.5 \sim 1.7$, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}) = 40 \sim 55$; 晶化温度为 $85 \sim 96\text{ }^\circ\text{C}$, 时间为 $3 \sim 6\text{ h}$.

除了采用常规水热方法合成外, 采用微波合成沸石也有报道. 陈晶、JIN PARK 等^[24-26]用微波法煅烧高岭土并在微波辐射下合成 4A 沸石, 与传统的水热合成方法相比, 微波法合成的样品在结晶度、白度和钙离子交换能力等方面均显优势, 且大大加快了沸石晶化反应速率. 经动力学处理, 发现微波法合成 4A 沸石的晶核形成及晶体成长的表现活化能均有所下降.

以高岭土为原料合成沸石, 沸石合成质量受高岭土焙烧活化温度、晶化体系的碱度、凝胶形成温度和时间、晶化温度和时间以及高岭土中的杂质的影响^[19, 16].

碱度是影响产品质量的重要因素, 碱除了作沸石的组成成分外, 还对晶化起作用, 因此在合成沸石中碱是过量的. 不同的碱度会形成不同的沸石, 一般提高碱度可促进偏高岭土中的 Al_2O_3 和 SiO_2 的溶解, 提高凝胶单位时间生成量, 并可加快晶化速率, 缩短晶化时间, 使结晶产物的平均粒径减小. 在一定时间内, 碱度太高, 凝胶容易转变为方钠石等杂晶, 孔径变小, 使产品性能下降; 碱度太低, 则凝胶生成量少, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 降低, 液相中 SiO_3^{2-} 、 AlO_2^- 浓度低, 成核与结晶生长速率慢, 会生成八面沸石, 在其他条件固定时, 反应不完全, 产品性能下降.

偏高岭土溶解于 NaOH 溶液中需要一定时间, 否则无法生成凝胶. 另外, 晶化温度高, 可以促进凝胶中固相溶解以及液相浓度的增加, 从而加速生成晶核, 进而形成沸石晶体, 水热体系中的晶体成核和生长速度快, 晶化时间可缩短. 但晶化温度过高, 反应时间不变, 则生成的 4A 沸石晶体会进一步长大生成方钠石等杂晶; 晶化温度太低, 则反应速度太慢, 对沸石生产不利. 老化时间长, 有利于降低沸石的粒度.

关于高岭土中杂质对合成沸石的影响, 李凯琦等^[18]认为, 在合成分子筛的反应体系中, Fe_2O_3 的行为与 Al_2O_3 类似. 煅烧高岭土中的铁离子在碱性的反应体系中部分地溶解, 又由于 Fe^{3+} 与 Al^{3+} 的离子半径分别是 0.67 和 0.55 , 它们可以形成不完全的类质同相, 所以, 在合成分子筛的溶液中 Fe_2O_3 可以部分地替代 Al_2O_3 进入分子筛晶格. K^+ , Ca^{2+} ,

Mg^{2+} 对合成分子筛的影响主要是它们对分子筛阴离子骨架几何排列的控制. K 和 Na 同属碱金属元素, 但因离子半径不同, 特别是水合离子的大小不同, 从而影响阴离子骨架的排列, 加入的 KOH 越多, 阴离子骨架偏离 4A 分子筛的程度越远, 产品质量越差; 在合成 A 型分子筛的反应体系中存在 Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子时, 由于它们的电价高, 对极性的水分子束缚能力强, 水合离子半径大, 严重破坏向 4A 分子筛转化的阴离子的骨架结构, 因此, 这些离子是影响分子筛晶体生长的主要杂质.

Sathy Chandrasekhar 等^[16]认为, 高岭土中的杂质影响热处理过程中的化学变化, 例如, 钠使形成莫来石和尖晶石的温度降低; 另外, 高岭土中的痕量杂质元素, 如 Fe 、 Ti 等, 在沸石合成过程中进入沸石骨架, 或吸附在沸石表面.

4.2 NaY 沸石合成

在 NaY 沸石合成方面, 有的技术以高岭土为原料合成结晶度很高的沸石粉末, 合成过程中沸石不是负载在载体上; 有的则对高岭土材料成型后, 再进行晶化反应, 高岭土中的部分成分转化为 NaY 沸石, 剩余部分作为负载沸石的载体, 这种催化材料经过离子交换等活化处理后, 用于相关的催化反应过程中.

全白土型催化裂化催化剂属于上述技术的后者, 是以高岭土原位晶化为核心技术制备而成的, 典型的制备工艺为, 高岭土浆化, 经喷雾干燥成型制成 $20 \sim 110\mu\text{m}$ 的微球, 然后利用偏土和高土中具有化学反应活性的 SiO_2 和 Al_2O_3 , 作为合成 NaY 分子筛的硅源和铝源之一, 在碱性条件下水热合成 Y 型分子筛. Engelhard 公司制备全白土型催化剂最基本的工艺路线为^[27], 在碱性条件下, NaOH 与经过焙烧的高岭土微球中的自由 SiO_2 反应, 使 SiO_2 溶解进入液相, 微球中的尖晶石和少量莫来石基本保留下来, 形成碱抽提微球尖晶石 (CLS), 原位 Y 沸石晶体就生长在微球表面和碱改性高岭土的内孔表面上, 经碱改性的这部分高岭土作为催化剂基质, 具有许多与催化反应相关的重要功能. Oblad 认为^[27]: 这种基质具有稳定沸石组分的作用, 同时可以稀释沸石, 提高其水热稳定性和耐磨性及孔隙率, 使催化剂具有最大的孔容和较好的再生能力, 它所具有的大比热性能对于催化剂的再生和裂化期间的热转移和大规模催化裂化时所需的贮热能力是非常重要的.

总之,这一特殊制备工艺使全白土型催化剂具有如下特点:高岭土微球经高温焙烧后含有尖晶石、莫来石等捕集重金属镍和钒的组分,提高了基质活性和捕集重金属的能力;高温焙烧微球水热晶化时其中部分 SiO_2 和 Al_2O_3 进入液相,使微球表面形成了丰富的大孔,微球具有了非常理想的孔径分布,Y型分子筛就生长在微球微孔的内外表面上,使其具有很好的原料油分子可接近性,增加了催化剂对重质油大分子的裂化活性;原位结晶的产物中Y沸石与基质以类似化学键的方式相结合,使高岭土型 FCC 催化剂具有较高的热和水热稳定性.所以这类催化剂的活性、活性稳定性、抗重金属性能、渣油裂化性能、汽油选择性能以及抗磨性能、再生性能等都很好^[28].

目前,世界上采用高岭土原位晶化技术生产催化裂化催化剂的生产商只有美国 Engelhard 公司和中国石油股份公司兰州石化分公司催化剂厂,两家公司对催化剂的制备技术都申请了不少专利^[29~36].兰州石化公司针对国内原油组分重、重金属镍和钒含量高现状,研制生产出多种类型的高岭土型系列催化剂,如 REY、REHY 和 REUSY 型高岭土催化剂及高岭土型抗钒助剂,其中 REY(牌号 LB-1)型和 REHY(牌号 LB-2)型高岭土催化剂实现工业化生产.

郑淑琴等^[37]根据高岭土高温焙烧后活性 SiO_2 含量高而活性 Al_2O_3 低、低温焙烧后活性 SiO_2 含量低而活性 Al_2O_3 高的特点,选择两种不同温度焙烧的高岭土 CMA(高温焙烧)和 CMB(低温焙烧)微球制备 LB-2 催化剂.将 CMA 和 CMB 同时按比例投入晶化釜中进行水热晶化,通过液相传质,使 CMA 中 SiO_2 向 CMB 迁移,CMB 中的 Al_2O_3 向 CMA 迁移,达到彼此生成 Y 分子筛所需要的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比例的要求.在 CMB/CMA = 20/80 ~ 40/60 时,合成结晶度为 30% 左右, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 4.8 ~ 5.0 的产物.

高岭土的产地、质量不同,晶化合成 Y 沸石催化剂的性能有所不同.张永明等^[38]认为,随着原料高岭土中无序度高的埃洛石含量增加,晶化产物结晶度提高,喷雾成型后的微球磨损指数上升,强度下降;反之亦然.因此,适于制备全白土催化剂的原料高岭土应具有中等有序度,也可以将不同有序度高岭土混兑成中等有序度高岭土,制备使用性能较好的全白土催化剂.

也有人报道了采用高岭土合成 Y 沸石材料.Xinmei Liu 等^[39,40]利用煤系高岭土,在外加 Na_2SiO_3 的碱性体系中通过水热方法合成结晶度 65% ~ 88% 的 NaY 沸石.

Wang 等^[41]报道了以淀粉为添加组分,在外加 Na_2SiO_3 的碱性体系中,利用偏高岭土通过水热方法合成小晶粒 NaY 沸石.沸石的孔直径为 50 ~ 100 nm,平均孔径为 75 nm,比反应体系中不添加淀粉合成的 NaY 沸石的孔径小 30 nm;沸石的硅铝比高 ($\text{Si}/\text{Al} = 4.6 \sim 6.1$),比表面积高 ($1\,090 \text{ m}^2/\text{g}$).

许名灿等^[42]采用导向剂,用 600 °C 焙烧的高岭土微球合成小晶粒 NaY 沸石,晶粒直径约 300 nm.其中,导向剂为硅溶胶、氢氧化钠、十八水硫酸铝和去离子水,配成的均匀体系,各组分含量为 $16\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{SiO}_2 \cdot 283\text{H}_2\text{O}$;晶化凝胶组成为 $78 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{SiO}_2 \cdot 400\text{H}_2\text{O}$.

4.3 NaX 沸石合成

王德举等^[43]采用导向剂,以酸抽提偏高岭土为原料,在碱性体系中通过水热方法合成了 NaX 沸石,晶粒大小在 2 ~ 10 μm .

施平等^[44]以煅烧高岭土为原料,在氢氧化钠碱性体系中通过水热方法合成了平均粒径为 20 ~ 30 μm 、结晶度 92% 的 NaX 沸石,合成条件为, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3.8$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40$,晶化时间为 5.5 h,搅拌速率为 800 r/min. $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 配比、晶化时间和搅拌速度是影响 NaX 沸石晶粒大小的因素,降低 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 配比、缩短晶化时间以及提高搅拌速度,有利于得到小晶粒沸石.

Chandrasekhar 等^[45]以经过 700 °C 以上焙烧的高岭土为原料,在水热条件下合成 NaX 沸石.典型反应条件为,高岭土在 900 °C 焙烧 1 h,反应物配比(物质的量之比)为, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40$,室温老化 24 h,87 °C 自压反应 15 h,无需加入晶种.

4.4 ZSM-5 沸石合成

在石油化学工业中,ZSM-5 沸石是一种很重要的催化剂,美国 Mobil 公司首次利用有机胺(TPA^+)合成了 ZSM-5 沸石,之后,使用不同的原料、不同的模板剂合成 ZSM-5 沸石均有报道.其中,以高岭土为原料合成 ZSM-5 沸石,需要对高岭土进行酸抽提铝处理,或者在晶化反应体系中补充硅源.

Katsuki 等^[46,47]合成了含微孔 ZSM-5 沸石和大

孔莫来石的复合材料,用于降低汽车尾气中一氧化碳和氮氧化物的排放.首先将高岭土在 500 °C 焙烧 3 h 脱除吸附水,接着在 1 650 °C 焙烧、磨细,与 10% 甲基纤维素粘结剂、25% 水混合,挤条,然后在 300 °C 焙烧 2 h 除去粘结剂,1 650 °C 焙烧 2 h,得到含有 58% 莫来石和 42% 氧化硅的成型材料.在 190 °C、水热条件下,成型材料中的氧化硅经过 14 ~ 28 d 晶化反应转化为 ZSM-5 沸石;晶化体系的物料配比为,焙烧材料中的 SiO_2 : NaOH : 四丙基溴化铵(TPAB): H_2O = 100: 12.8(或 25.5): 5: 2 800.合成的复合材料表层为 ZSM-5,中间层为 ZSM-5 + 莫来石,中心位置为多孔莫来石,其中, ZSM-5 晶粒大小在 20 ~ 60 μm 范围内,莫来石平均孔径为 0.5 μm .

McWilliams 等^[48,49]通过将粘土、硅铝化合物、碱金属挤条或喷雾成型,使用有机模板剂、晶种合成 ZSM-5.

Xu Mingting 等^[50,51]将喷雾成型的高岭土微球焙烧后,通过酸处理降低其中的活性氧化铝含量,使微球 SiO_2 : Al_2O_3 摩尔比在 10 ~ 200: 1 范围内;在 ZSM-5 的合成条件下,合成 ZSM-5 沸石.

4.5 其它沸石合成技术

刘洪涛等^[52]在高岭土微球上原位晶化合成了高岭土-NaY-MCM-41 复合物, MCM-41 附晶生长于 NaY 表面,这种复合物具有大、介、微梯度分布的孔结构和合理的酸性分布.其制备方法是,在水玻璃、水、NaOH 和导向剂存在的碱性体系中,高岭土微球动态恒温晶化,首先得到高岭土-NaY 复合物,然后在 MCM-41 的合成条件下,经水热合成得到高岭土-NaY-MCM-41 复合物.

冯芳霞等^[53]以煤矸石为原料,在水热体系中合成了丝光沸石.550 °C 焙烧的煤矸石,用强酸处理除去多余的铝,使其硅铝比从原来的 2.03 提高到 12 ~ 18,然后与 NaOH、水混合,在 180 °C 下晶化 80 h,反应物配比为: $(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}) = 10 \sim 30$, $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2) = 0.2 \sim 0.6$, $(\text{SiO}_2)/(\text{Al}_2\text{O}_3) = 12 \sim 18$.由化学分析测得该丝光沸石的硅铝比为 17.7,晶体为板状,晶粒大小约为 30 μm × 10 μm × 6 μm ,用于 CO 加氢直接合成低碳烯烃反应中,作为催化剂对 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 烯烃表现出较高的选择性.

另外,冯芳霞等^[54]以煤矸石为原料,用酸多次处理激活,以乙二胺(EDA)为模板剂,在碱性体系

中 180 °C 下晶化 80 h,合成了 ZSM-35 沸石,用于 CO 加氢直接合成低碳烯烃反应中.

5 结束语

以高岭土为原料,进行催化剂喷雾成型制成微球,然后采用原位晶化技术在高岭土微球上直接合成沸石.合成反应通常在碱性条件下进行,微球中的硅铝源溶解,进行结构重排合成沸石,同时,在微球内部形成孔道结构,微球中没有参与合成沸石的部分就作为基质,沸石就负载在微球表面和内部.晶化后的微球经过活化后直接作为催化剂使用,这种技术合成的 Y 沸石具有其独特的性能和特点.以高岭土为原料合成 4A 沸石,由于其价格低廉,原料易得,也普遍受到关注.

相信随着催化剂技术的发展,以及高岭土资源开发利用技术的提高,采用不同技术开发的新材料和催化剂将被应用,以满足催化过程中不同的用途.

参考文献:

- [1] Wang Pu(王 濮), *et al.* System Mineralogy (mid volume) (系统矿物学(中册)) [M]. Beijing(北京): Geologic Publishing Company(地质出版社), 1984, 386
- [2] Gao Feng(高峰), Zhao Zeng-li(赵增立), Cui Hong(崔 洪), *et al.* J. Fuel. Chem. Technol. (China)(燃料化学学报) [J], 1998, **26**(1): 24 ~ 29
- [3] Sun Cheng-lin(孙成林). S P & BMH Related Engineering (China)(硫磷设计与粉体工程) [J], 2004, (4): 1 ~ 7
- [4] Zhu Fen-li(朱粉利), Zeng Wei-neng(曾伟能), Wang Qin-yan(王勤燕), *et al.* M iner. Res. Geolo. (China)(矿产与地质) [J], 2004, **18**(2): 168 ~ 172
- [5] Zhang Xi-qiu(张锡秋), Fang Ye-sen(方郄森), Hu Li-qi(胡立勋). Kaolin(高岭土) [M]. Beijing(北京): Light Industry Publishing Company(轻工业出版社) [M], 1988, 79
- [6] Zheng Shu-qin(郑淑琴), Chang Xiao-ping(常小平). Non-Metallic Mines (China)(非金属矿) [J], 2002, **25**(6): 5 ~ 7
- [7] Liu Xin-mei(刘欣梅), Pan Zheng-hong(潘正鸿), Li Guo(李国), *et al.* J. Univer. Petro. (China)(石油大学学报(自然科学版)) [J], 2005, **29**(2): 121 ~ 124
- [8] Tao Hong(陶红), Ma Hong-wen(马鸿文). (无机材料学报) [J], 2001, **16**(1): 63 ~ 68
- [9] Zhang Xi-huan(章西焕), Ma Hong-wen(马鸿文),

- Yang Jing(杨静), *et al. Chin. Non-Metallic Mines Ind.* (中国非金属矿工业导刊)[J], 2003, (2): 23~26
- [10] Liu Zhi-cheng(刘志城), Wang Yang-dong(王仰东), Dong Hong(董虹), *et al. J. Nanjing Univer.* (Natural Sciences) (China)(南京大学学报(自然科学))[J], 2001, **37**(1): 97~103
- [11] Chen Quan-shui(陈泉水). *Non-Metallic Mines*(China)(非金属矿)[J], 2001, **24**(3): 43~45
- [12] Cao Ji-lin(曹吉林), Tan Zhao-yang(谭朝阳), Meng Fan-bin(孟凡斌), *et al. J. Hebei Univer. Technol.* (河北工业大学学报)[J], 2003, **32**(1): 54~57
- [13] Deepak Akolekar, Alan Chaffee, Russell F. Howe. *Zeolites*[J], 1997, **19**: 359~365
- [14] Warzywoda J, Thompson R W. *Zeolites*[J], 1991, **11**: 577~588
- [15] Wang Jian(王建), Dong Jia-lu(董家禄), Liu Yang(刘杨), *et al. Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报)[J], 2000, **16**(1): 31~36
- [16] Sathy Chandrasekhar. *Metals Mater. Pro.* [J], 2001, **13**(2~4): 109~120
- [17] Lei Jia-qian(雷家珩), Dong Yu(佟钰), Lei Li-wen(雷丽文), *et al. Functional Merterial*(China)(功能材料)[J], 1999, **30**(4): 418~450
- [18] Li Kai-qi(李凯琦), Han Xing-xia(韩星霞). *J. Chin. Coal Soc.* (煤炭学报)[J], 2003, **28**(3): 294~298
- [19] Li Feng-chun(李凤春), Chen Yu(陈毓). *Jiangsu Chemical Industry*(China)(江苏化工)[J], 2002, **30**(3): 40~43
- [20] Wu Jie(吴杰), Qin Yong-ning(秦永宁), Ma Zhi(马智), *et al. Non-Metallic Mines*(China)非金属矿[J], 2004, **27**(6): 25~27
- [21] Cai Qi-xiong(蔡奇雄), Wen Huan-xin(翁焕新). *Zhejiang Geology*(China)(浙江地质)[J], 1995, **11**(1): 79~84
- [22] Chandrasekhar S. *Clay Minerals*[J], 1996, **31**: 253~261
- [23] Liu Bao-zhu(刘宝珠), Huo Li-hua(霍丽华), Zhang Bin(张斌), *et al. J. Heilongjiang Univer.* (Natural Sciences)(China)(黑龙江大学自然科学学报)[J], 1997, **14**(3): 73~75
- [24] Chen Jing(陈晶), Sun De-kun(孙德坤), Dong Shao-chun(董少春), *et al. Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报)[J], 2000, **16**(5): 769~773
- [25] Jin Park, Byoung Chan Kim, Seong Soo Park, *et al. J. Mater. Sci. Lett.* [J], 2001, **20**: 531~533
- [26] Lee S G, Kim J K, Kwon J Y, *et al. Mater. Sci. Forum* [J], 2005, **486~487**: 281~284
- [27] Brown Stanley M, Durante Vincent A, Reagan William J, *et al. U. S.* [P], 4493902, 1985
- [28] Zheng Shu-qin(郑淑琴), Yang Jian-guo(羊建国), Gao Xion-hou(高雄厚). *Chin. Non-Metallic Mines Indus.* (中国非金属矿工业导刊)[J], 2003, (2): 27~29
- [29] Stockwell David M, Brown Randall P. Brown Stephen H. U. S. [P], 6943132, 2005
- [30] Madon Rostam, Harris David H, Xu Mingting, *et al. U. S.* [P], 6716338, 2004
- [31] Himpls Francis L. U. S. [P], 4581342, 1986
- [32] Brown Stanley M, Durante Vincent A, Reagan William J, *et al. U. S.* [P], 4493902, 1985
- [33] Madon Rostam J, Macaoay John M. . U. S. [P], 5993645, 1999
- [34] Zhang Yong-ming(张永明), Tang Rong-rong(唐荣荣), Liu Hong-hai(刘宏海), *et al. CN* 1232862[P], 1998
- [35] Liu Hong-hai(刘宏海), Zhang Yong-ming(张永明), Zheng Shu-qin(郑淑琴), *et al. CN* [P]. 1334142, 2002
- [36] Zheng Shu-qin(郑淑琴), Zhang Yong-ming(张永明), Liu Hong-hai(刘宏海), *et al. CN*[P]. 1334314, 2002
- [37] Zheng Shu-qin(郑淑琴), Zhang Yong-ming(张永明), Tang Rong-rong(唐容容), *et al. Indus. Catal.* (China)工业催化[J], 1999, (2): 32~36
- [38] Zhang Yong-ming(张永明), Tang Rong-rong(唐容容), Zheng Shu-qin(郑淑琴), *et al. Petro. Proce. d Petrochem.* (China)(石油炼制与化工)[J], 1997, **28**(5): 51~56
- [39] Liu Xin-mei(刘欣梅), Yan Zi-feng(阎子峰), Wang Huai-ping(王槐平), Luo Yan-tuo. *J. Natural Gas Chem.* [J], 2003, **12**: 63~70
- [40] Liu Xin-mei(刘欣梅), Yan Zi-feng(阎子峰), Wang Huai-ping(王槐平). *J. Univer. Petrol.* (China)(石油大学学报(自然科学版))[J], 2002, **26**(5): 94~99
- [41] Wang Bo, Ma Hong-zhu, Shi Qi-zhen. *Chin. Chem. Lett.* [J], 2002, **13**(4): 385~388
- [42] Xu Ming-chan(许名灿), Cheng Mo-jie(程谟杰), Tan Da-li(谭大力), *et al. Chin. J. Catal.* (催化学报)[J], 2001, **22**(1): 31~34
- [43] Wang De-ju(王德举), Tang Yi(唐颐), Liu Zhong-neng(刘仲能), *et al. Petrochem. Technol.* (China)(石油化工)[J], 2004, **33**(2): 136~140
- [44] Shi Ping-ping(施平平), Wang Yin-ye(王银叶), Qin Yong-ning(秦永宁). *Tianjin Chem. Indus.* (China)(天津化工)[J], 2004, **18**(3): 19~21

- [45] Chandrasekhar S, Pramada P N. *J. Porous Mater.* [J], 1999, **6**: 283 ~ 297
- [46] Sridhar Komarneni, Hiroaki Katsuki, Sachiko Furuta. *J. Mater. Chem.* [J], 1998, **8**(11): 2 327 ~ 2 329
- [47] Hiroaki Katsuki, Sachiko Furuta. *J. Am. Ceram. Soc.* [J], 2000, **83**(5): 1 093 ~ 1 097
- [48] McWilliams John P. . Preformed matrices containing zeolites. U. S. [P], 5145659, 1992
- [49] Bhore Nazeer A, Dwyer Francis G, Marler David O, *et al.* Method for reducing automotive NO. sub. x emissions in lean burn internal combustion engine exhaust using a transition metal-containing zeolite catalyst which is in-situ crystallized. U. S. [P], 5254322, 1993
- [50] Xu Mingting, Macaoay John. In-situ ZSM-5 synthesis. U. S. [P], 6908603, 2005
- [51] McWilliams John P. Preformed matrices containing zeolites. EP, 0068817, 1983
- [52] Liu Hong-tao (刘洪涛), Bao Xiao-jun (鲍晓军), Wei Wei-sheng (魏伟胜), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2003, **17**(4): 241 ~ 246
- [53] Feng Fang-xia (冯芳霞), Dou Tao (窦涛), Shi Yan-jun (石岩峻), *et al.* *Acta. Petro. Sin.* (Petroleum Processing Section) (China) 石油学报(石油加工) [J], 1999, **15**(1): 75 ~ 77
- [54] Feng Fang-xia (冯芳霞), Dou Tao (窦涛), Shi Yan-jun (石岩峻), *et al.* *Acta Petro. Sin.* (Petroleum Processing Section) (China) 石油学报(石油加工) [J], 1997, **13**(4): 104 ~ 107

《分子催化》2005 年影响因子在国内化学类期刊中的排名

No.	期刊名称	影响因子	总被引频次	No.	期刊名称	影响因子	总被引频次
1	催化学报	0.990	1466(4)	19	中国科学 B 辑	0.500	1142(9)
2	燃料化学学报	0.982	863(16)	20	结构化学	0.498	367(26)
3	化学学报	0.893	2086(3)	21	感光科学与光化学	0.470	227(30)
4	物理化学学报	0.848	1380(7)	22	功能高分子学报	0.422	589(18)
5	有机化学	0.836	1065(12)	23	分析试验室	0.416	889(18)
6	高等学校化学学报	0.787	4063(1)	24	化学研究	0.351	152(33)
7	化学进展	0.777	524(19)	25	分析科学学报	0.344	501(20)
8	高分子学报	0.772	1423(5)	26	化学研究与应用	0.325	647(17)
9	无机化学学报	0.703	1150(8)	27	电化学	0.324	274(29)
10	煤炭转化	0.679	386(25)	28	化学试剂	0.314	466(22)
11	分析测试学报	0.672	898(14)	29	高分子通报	0.301	475(21)
12	分析化学	0.662	3085(2)	30	合成化学	0.269	324(27)
13	色谱	0.613	1099(10)	31	<i>Chem Res Chin Univ</i>	0.268	166(31)
14	应用化学	0.575	1408(6)	32	<i>Chin J Polym Sci</i>	0.268	166(31)
15	分子科学学报	0.573	152(33)	33	化学与粘合	0.258	281(28)
16	环境化学	0.546	982(13)	34	<i>Chin Chem Lett</i>	0.192	449(23)
17	化学通报	0.534	1099(10)	35	化学与生物工程	0.174	163(32)
18	分子催化	0.527	443(24)				

数据来源:中国科学技术信息研究所《2006 年版中国科技期刊引证报告(核心版)》。括号中的数字为总被引频次的排名。