

文章编号:1674-2869(2018)03-0237-06

晶化温度对 ZSM-5-KIT-6 复合材料结构及加氢脱硫性能的影响

高 琦^{1,2,3}, 吴华东^{1,2,3}, 张林锋^{*1,2,3}, 郭 嘉^{*1,2,3}

1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430205;

2. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430205;

3. 新型反应器与绿色化学工艺湖北省重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430205

摘 要: 为了实现超低硫柴油产品的生产, 以三嵌段共聚物 P123 和正丁醇为混合模板剂, 采用水热晶化法制备了介孔复合材料 ZSM-5-KIT-6 (ZK), 并将其负载活性组分 NiMo, 制备出加氢脱硫催化剂, 并用 X 射线衍射, 透射电镜, 傅立叶变换红外光谱及 N₂ 吸附-脱附等表征方法对制备的催化剂进行了柴油加氢脱硫活性评价。研究了晶化温度从 100 ℃ 升高到 180 ℃ 对复合材料结构及其催化活性的影响。结果表明, 在研究的温度范围内 (100 ℃~180 ℃), 随着晶化温度的升高, ZK 复合材料的孔径变大, 比表面积及孔容降低, 结构的有序性变差; 在柴油的加氢脱硫反应中, 随着晶化温度的升高, 催化剂的活性逐渐降低, 当晶化温度为 100 ℃ 时, 催化剂活性最佳, 脱硫率达到 96.4%。

关键词: 晶化温度; 介孔复合材料; 结构; 加氢脱硫

中图分类号: O643.3 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2018.03.001

Effect of Crystallization Temperature on Structure and Hydrodesulfurization Catalytic Performance of ZSM-5-KIT-6 Composites

GAO Qi^{1,2,3}, WU Huadong^{1,2,3}, ZHANG Linfeng^{*1,2,3}, GUO Jia^{*1,2,3}

1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

2. Key Laboratory of Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430205, China;

3. Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor & Green Chemical Technology (Wuhan Institute of Technology),
Wuhan 430205, China

Abstract: To deeply hydrodesulfurize diesel fuel, the present study synthesizes the micro-mesoporous composite material ZSM-5-KIT-6 (ZK) as the hydrodesulfurization (HDS) catalyst support by hydrothermal crystallization method using triblock copolymers P123 and n-butanol as mixed templates. Ni and Mo were supported on ZK as the active components. The effects of the crystallization temperature on catalyst structure were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and N₂ adsorption-desorption methods. Moreover, the HDS catalytic performances of the prepared catalysts were evaluated. The results showed that the pore sizes of ZK composites increased with increasing crystallization temperatures from 100 ℃ to 180 ℃, while the specific surface area and pore volume decreased, the ordering of structure also became worse. The catalytic activity gradually decreased when crystallization temperature increased. At 100 ℃, the desulfurization rate reached up to 96.4%, showing the best catalytic activity.

Keywords: crystallization temperature; micro-mesoporous composite; structure; hydrodesulfurization

收稿日期: 2018-01-10

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21503152); 武汉工程大学研究生创新基金(CX2016085)

作者简介: 高 琦, 硕士研究生。E-mail: gaoqi14@qq.com

*通讯作者: 郭 嘉, 博士, 教授, 博士研究生导师。E-mail: guojia@wit.edu.cn

引文格式: 高琦, 吴华东, 郭嘉, 等. 晶化温度对 ZSM-5-KIT-6 复合材料结构及加氢脱硫性能的影响[J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(3): 237-242, 249.

机动车尾气污染是造成光化学烟雾、雾霾等大气污染的重要原因,已成为我国大气污染的重要来源之一,尤其是尾气中的硫化物不仅会造成酸雨,还会引发致癌物质,给人类的身体健康和生存环境带来了极大的危害,因此很多国家都制定了严格的标准来限制燃油中的硫含量^[1-2]。只有通过改善油品的品质,才能从源头解决硫化物的污染问题。目前,加氢脱硫(hydrodesulfurization, HDS)技术是我国大规模生产商用汽柴油的有效方法,而制备高效的加氢脱硫催化剂是其中的关键^[3-4]。

介微孔复合材料既保留了介孔材料孔径较大,有利于反应物扩散的的孔道优势,又兼顾了微孔材料高的水热稳定性以及酸性可调的特点,同时具有微孔介孔双模板型孔分布,这些显著的优点使其在催化反应方面具有无可比拟的优势,因此被广泛应用于石油化工的催化反应^[5-9]。Zhang等^[10]以Beta微晶乳液为前驱体,在水热的条件下成功制备了介微孔复合材料Beta-KIT-6(BK)。由于该材料的孔道结构开阔且酸性适宜,在二苯并噻吩的HDS反应中,NiMo/BK比传统的氧化铝基负载的催化剂具有更高的二苯并噻吩转化率。Wu等^[11]通过包覆法,制备出具有复合梯级孔的材料ZSM-5/KIT-6(ZK-W)。催化剂表征结果表明,包覆型复合介微孔材料担载催化剂的B及L酸总酸量和中强酸量要明显强于机械混合物担载的催化剂,并且发现在4,6-二甲基二苯并噻吩的加氢脱硫反应中,异构化脱硫路径得到了明显的促进,因而极大的提高了催化剂的脱硫性能。

晶化过程主要包含扩散反应和界面反应,温度较高时以扩散反应为主,较低温度下以界面反应为主,由于晶体各个面族的生长速率比例和温度直接相关,导致生成晶体的尺寸和形貌存在较大差异,表现在不同合成温度下晶体的各种结晶形态有明显区分。通常,提高晶化温度对传统沸石的晶化过程具有促进作用,且在一定晶化时间内,不会显著影响产物的质量^[12]。但随着技术手段的发展,合成具有介孔结构的分子筛时所用的模板剂已不再是单个的、溶剂化的有机物分子或金属离子,而是具有自身组配能力的阳离子表面活性剂分子形成的超分子聚集体——胶团。这种由超分子聚集体组成的胶团结构因温度升高而引起的变形或破坏将严重影响其作模板剂形成的介孔产物的质量。因此,在具有晶体结构的介微孔分子筛的合成过程中,选择合适的晶化温度就显

得意义重大。

目前采用纳米组装法制备介微孔复合材料ZK的研究鲜有报道,更未见晶化温度对合成ZK复合材料性能影响的详尽报道,因此研究合成过程中晶化温度对材料性能的影响具有一定的理论和现实意义。本文采用ZSM-5的结构单元搭建KIT-6的介孔孔道,调节晶化温度,以便实现两者的良好组装,并将其制备成催化剂应用于柴油加氢脱硫反应,为超清洁油品的生产奠定理论基础。

1 实验部分

1.1 设备与试剂

X射线衍射仪(D8 Advance and Empyrean);傅立叶红外光谱仪(American Thermo Electron, Nicolet 6700);透射电子显微镜(JEM-2100);全自动比表面分析仪(America Micrometrics, ASAP2020);高压加氢微反装置(JQ-III);硫氮分析仪(China Tai-zhou, RPP-2000)。

三嵌段共聚物P123(Aldrich),四丙基氢氧化铵(TPAOH,浙江肯特),硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 国药),钼酸铵($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 天津凯达),浓盐酸(质量分数35%~37%,开封神马),异丙醇铝,正硅酸四乙酯,正丁醇,氢氧化钠(国药集团,分析纯)。

1.2 方 法

1.2.1 载体材料的制备 介微孔复合材料ZSM-5-KIT-6(ZK)以三嵌段共聚物P123和正丁醇(BuOH)为介孔导向剂,以ZSM-5微晶溶液为前驱体在水热的条件下合成^[10]。第一步:室温下26.2 g质量分数为25%的TPAOH溶液与20 g去离子水混合,搅拌约30 min;接着加入0.4 g异丙醇铝和0.2 g氢氧化钠;待异丙醇铝完全溶解以后,缓慢加入12.24 g正硅酸四乙酯(TEOS),并搅拌16 h,将最终的液固混合物转移至晶化釜中,150 ℃晶化24 h得到ZSM-5微晶乳液。第二步:将2 g P123溶解在19 g 2 mol/L的HCl和57 g去离子水中,在35 ℃搅拌4 h;然后逐滴加入2.56 g正丁醇,并连续搅拌约1 h,之后再加入4.09 g TEOS和上述ZSM-5微晶溶液,然后持续搅拌24 h,然后将混合物加入反应釜中,设置晶化温度分别为100 ℃、120 ℃、140 ℃、160 ℃、180 ℃,晶化24 h,然后将得到的固体产品过滤、洗涤、干燥,在马弗炉中550 ℃焙烧6 h,得到晶化温度不同的复合材料记为ZK-100、ZK-120、ZK-140、ZK-160和ZK-180。同时,按照上述的方法制备了ZSM-5沸石,不同的是

晶化条件为 170 ℃ 晶化 48 h,参照文献^[13-14]制备了介孔硅材料 KIT-6。

1.2.2 催化剂的制备 采用等体积浸渍法,分两步分别浸渍活性组分 Mo 和 Ni。首先,将得到的 ZK 复合材料在 80 ℃ 水浴的条件下与 1 mol/L 的 NH₄Cl 溶液进行离子交换 2 h,得到的复合材料与四倍于其质量的商业氧化铝混合在一起作为混合载体,分两次分别浸渍 Mo 和 Ni,每浸渍完一次,焙烧一次,制得的催化剂中 Mo 以 MoO₃计,质量分数为 10%;Ni 质量以 NiO 计,质量分数为 3.5%。与此同时,制备了具有相同 NiMo 负载量的催化剂 Ni-Mo/ZSM-5 和 NiMo/KIT-6(混有四倍质量的商业氧化铝)作为对照。

1.2.3 载体的表征 广角 XRD 图谱是在德国 Bruker AXS 公司生产的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪上检测的,使用 Cu K α 射线源,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 5°~90°,扫描速率 1(°)/min。小角 XRD 图谱是在荷兰帕纳科公司生产的 Empyrean 型 X 射线衍射仪上测得,管压 60 kV,管流 60 mA,扫描范围 0.5°~5°。傅立叶变换红外光谱 FTIR 是在美国 Thermo Electron 公司生产的 Nicolet 6700 型傅立叶红外光谱仪上测得,将待测样品在 100 ℃ 下干燥 4 h,然后将样品与 KBr 混合压片(样品与 KBr 的质量比为 1:100),扫描范围 400 cm⁻¹~4 000 cm⁻¹,分辨率为 2 cm⁻¹。透射电镜照片 TEM 是在日本电子株式会社生产的 JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜上检测,测试电压为 200 kV,Cs =0.5 mm。氮气吸附-脱附结果是在美国 Micrometrics 公司生产的 ASAP 2020 型全自动比表面积分析仪上测得,样品在 300 ℃ 脱气 4 h,在 77 K 测得吸附-脱附等温线,用 BET 模型计算比表面积,通过 BJH 模型计算孔径分布。

1.2.4 催化剂柴油的 HDS 评价 催化剂的柴油加氢脱硫性能采用高压加氢微反装置评价。首先用质量分数为 2.5% 的 CS₂ 环己烷溶液对催化剂进行预硫化,将 2.00 g 催化剂(粒径 250 μ m~375 μ m)和一定量的石英砂(粒径 >375 μ m)装在内径为 8 mm,长度约为 400 mm 的反应管中,在 4 MPa、320 ℃ 的条件下预硫化 4 h,之后将压力升至 5 MPa,温度升为 350 ℃,在氢油体积比 300:1 (mL/mL)的条件下,运行约 9 h,待反应达到稳定后,每隔 2 h 收集一次脱硫产物。所有产物硫含量通过 RPP-2000 SN 硫氮分析仪(泰州市中环分析仪器有限公司)检测其硫含量。

2 结果与讨论

2.1 载体的 XRD 表征

样品的 XRD 图谱如图 1 所示,在图 1(a)中,样品 KIT-6 在 $2\theta \approx 0.9^\circ$ 出现明显的(211)晶面的衍射峰,在 1.1° 出现一个微弱的肩峰属于(211)晶面,在 $1.3^\circ \sim 1.9^\circ$ 之间 d 的系列衍射峰属于(321)、(400)、(420)和(332)晶面。XRD 结果表明,合成的介孔 KIT-6 材料拥有良好的有序结构,属于体心立方三维 $1a\bar{3}d$ 结构^[15]。但是对于不同晶化温度的 ZK 复合材料,当晶化温度较低时,ZK 复合材料出现了这些特征峰,证明 ZK 复合保留了 KIT-6 三维立方 $1a\bar{3}d$ 孔道结构。随着晶化温度的升高,特征峰的强度逐渐减弱,当晶化温度高于 140 ℃ 时,ZK 复合材料只保留了属于(211)晶面的主峰,说明 ZK 复合材料的结晶度下降,晶化温度越高,结晶度越低。所合成的 ZSM-5 在 $2\theta=7.9^\circ、8.8^\circ、20.3^\circ、23.9^\circ$ 和 29.9° 表现出一系列的特征衍射峰^[16]。ZK 样品在 8.0° 和 8.9° 也出现两个尖峰,并且在 23° 附近出现几个小峰,然而峰的强度比 ZSM-5 低很多,并且在 29.9° 附近没有出现特征峰,表明并不是完整的 ZSM-5 颗粒组装在 ZK 复合材料中,仅仅是 ZSM-5 的初级结构和次级结构组装在 ZK 的介孔结构中。随着晶化温度的提高,这些峰的强度也逐渐减弱直至消失,只剩下 23° 附近属于无定型硅铝的大包峰。一方面由于 ZSM-5 晶种不容易被介孔导向剂组装,导致特征峰的强度降低,另一方面晶化温度的提高降低 ZK 复合材料的结晶度,破坏复合材料的有序性,导致形成更多无定型硅铝的成分。Al₂O₃ 材料展现出 3 个清晰的峰,分别在 $2\theta = 37.3^\circ、45.8^\circ$ 和 67.1° ,属于典型的 γ -Al₂O₃ 的特征峰^[4]。

2.2 载体的 TEM 表征

样品的 TEM 图如图 2 所示,可以看到纳米晶体 ZSM-5 颗粒(图 2(a))有着良好的分散度,并且颗粒的尺寸比较规则,约为 150 nm。KIT-6 的电镜图展现出有序规则的介孔孔道结构。随着晶化温度的升高,ZK 复合材料的结构有序性逐渐降低,孔道结构也发生了变化,从三维立方结构逐渐地变成二维直通道结构;无机骨架的有序度下降,这与高温下结构的过度缩合密切相关,高温下无机物种的缩聚反应使有序结构遭到破坏。另外,骨架的含水量也可以进一步验证这一点,随晶化温度升高,样品的介观结构致密化程度增加,骨架羟基含量减少,导致整个介孔结构趋于致密化。又

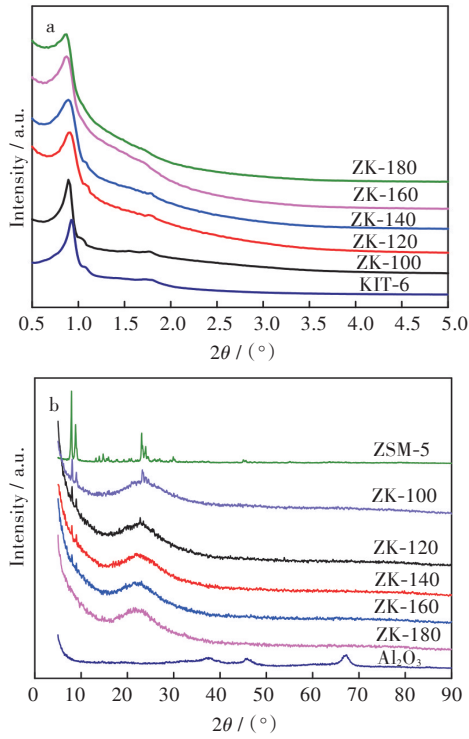


图 1 样品的(a)小角 XRD 图与(b)广角 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of the samples at (a) small-angle domain and (b)wide-angle domain

由于介孔结构的孔壁较薄,高温下容易坍塌,因此形成了更多成分的无定型硅铝。并且在电镜图中没有发现明显的 ZSM-5 颗粒,表明 ZK 复合材料并不是 ZSM-5 与 KIT-6 简单地机械混合。

2.3 载体的 FTIR 表征

样品 FTIR 谱图如图 3 所示,ZK 样品在 460 cm^{-1} , 574 cm^{-1} , 806 cm^{-1} , 96 cm^{-1} 和 $1\,080\text{ cm}^{-1}$ 处出现 5 个特征峰。在 460 cm^{-1} 处的吸收峰代表了 Si—O—Si 键的弯曲振动,在 806 cm^{-1} 处的吸收峰代表了 Si—O—Si 键对称的伸缩振动,另外在 $1\,080\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰代表了 Si—O—Si 键的不对称伸缩振动^[17-18]。在 966 cm^{-1} 处的吸收峰为有缺陷的 Si—OH 基团^[19]。温度较低时, Si—O—Si 键逐渐被界面水分解,形成了 Si—OH 基团,但随着温度的升高, Si—OH 基团之间发生聚合反应又产生水及 Si—O—Si 键,当温度高于一定程度,由于受键合面积的限制,键合强度不在增强,几乎所有的 Si—OH 基团都变为 Si—O—Si 键。因此,从 FTIR 图中可以看到,代表 Si—O—Si 键的吸收峰强度随着温度的升高逐渐增强,而 Si—OH 基团的吸收峰逐渐减弱,晶化温度为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的样品几乎没有 Si—OH 基团的吸收峰。另外 ZK 样品在 574 cm^{-1} 处展现出微弱的吸收峰,相对于 ZSM-5 在 550 cm^{-1} 处的特征峰产生

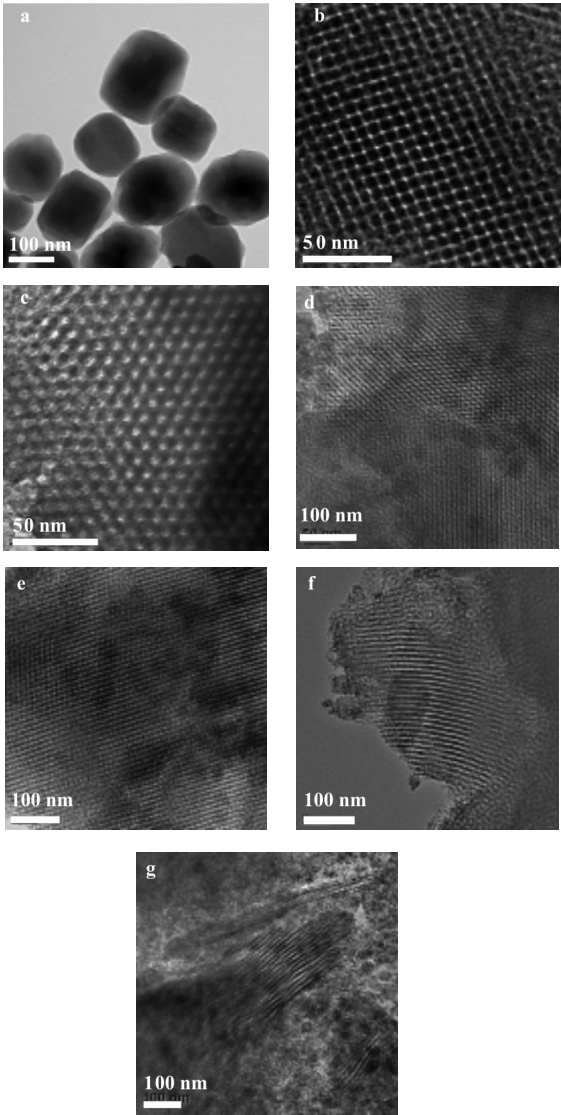


图 2 样品 TEM 照片 (a) ZSM-5, (b) KIT-6, (c) ZK-100, (d) ZK-120, (e) ZK-140, (f) ZK-160, (g) ZK-180
Fig. 2 TEM images of the samples: (a) ZSM-5; (b) KIT-6; (c) ZK-100; (d) ZK-120; (e) ZK-140; (f) ZK-160 and (g) ZK-180

了红移,代表了典型的 T—O—T(T=Si 或 Al))的五元环或六元环的振动吸收峰^[20-21]。这些结果表明 ZSM-5 沸石的一些结构组装在 KIT-6 介孔硅材料中,因此介微孔复合材料 ZK 不仅具有沸石分子筛 ZSM-5 的微孔结构,还具有硅材料 KIT-6 的介孔结构。FTIR 的表征结果与 XRD 和 TEM 结果相一致。

2.3 载体的 N₂ 吸附-脱附表征

样品的氮气吸附-脱附曲线和孔径分布图分别如图 4 和图 5 所示, KIT-6 和 ZK 复合材料为 IV 型等温线带有 H1 型滞后环,属于典型的介孔结构,但是 ZK 复合材料滞后环的高度有所降低,随着晶化温度的升高,降低的越来越明显,这是由于在制备过程中,ZSM-5 晶种的组装造成了部分孔道的堵

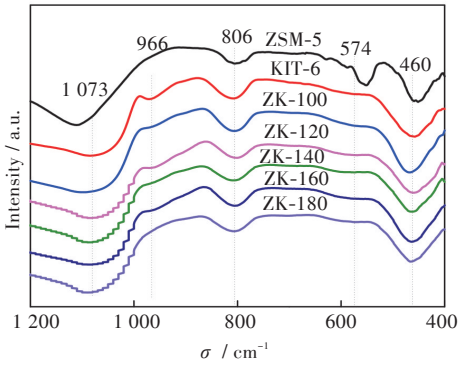


图3 不同材料的红外图谱

Fig. 3 FTIR spectra of different samples

塞,另外晶化温度的提高破坏了晶体的有序性,生成了更多成分的无定型硅铝,使材料丧失了原本的孔道结构。 Al_2O_3 表现出IV型等温线带有H4型滞后环,ZSM-5属于I型等温线,在相对压力较高的地方出现一个小的滞后环,这是由于ZSM-5颗粒间的缝隙吸附造成的。当晶化温度升高时,滞后环向高 P/P_0 移动,表明材料的孔径变大。在图5中,除了ZK-180外,ZK样品具有较窄的孔径分布,说明样品的孔道尺寸比较均匀,结构有序性较好,并且随着晶化温度的升高,复合材料的平均孔径逐渐变大,与等温线一致。

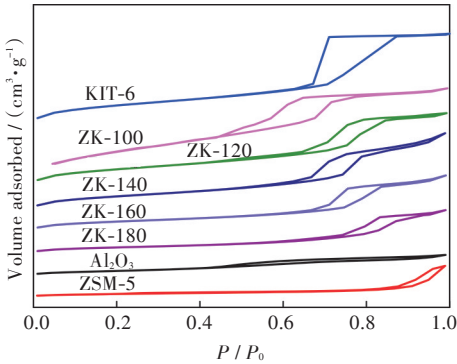


图4 不同材料的氮气吸附-脱附曲线

Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms of different samples

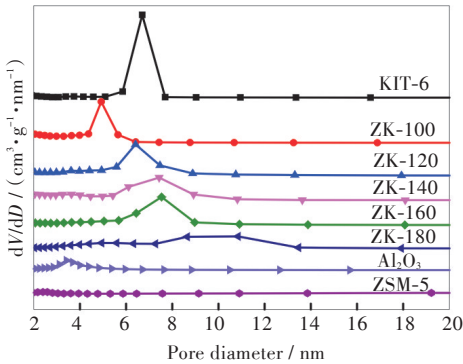


图5 不同材料的孔径分布图

Fig. 5 BJH pore diameter distribution patterns of different samples

样品的结构性质参数如表1所示,从表中可以看到,随着晶化温度的升高,ZK复合材料的比表面积和孔容呈下降趋势,平均孔径逐渐增大。这可能是由于在复合材料的制备过程中晶化温度改变了混合模板剂P123和正丁醇的结构^[22]。P123(PEO-PPO-PEO)是一种非离子表面活性剂,由亲水的PEO嵌段和疏水的PPO嵌段组成。当其在水溶液中浓度较低,PPO嵌段的链长足够长时,会自发形成以疏水的PPO嵌段为内核,以亲水的PEO嵌段为外壳的球形胶束^[23]。球形胶束在溶液中并不能够稳定的存在,所以这些胶束在搅拌的作用力下相互碰撞形成较为稳定的柱状结构。中等链长的醇是改善表面活性剂的常用添加剂,正丁醇能够与P123一起组成混合胶束。这些胶束在与溶液中硅物种的相互作用下,再经交联形成特定结构的三维网状结构。当晶化温度升高时,导致形成胶束外壳的PEO嵌段的亲水性降低,疏水性增强,此时PEO嵌段与硅物种之间的相互作用变弱,从而使胶束形成的聚集体的疏水体积增加,三维网状结构遭到一定的破坏,最后导致形成的ZK复合材料的孔径增大,结构有序性变差。由于复合材料孔径增大,致使材料的比表面积减小。

表1 不同材料的结构性质参数			
Tab. 1 Textural properties of as-synthesized samples			
样品	比表面积 ^a /(m^2/g)	孔容/(cm^3/g)	平均孔径 ^b /nm
Al_2O_3	165	0.24	3.5
ZSM-5	304	0.43	—
KIT-6	892	0.97	6.9
ZK-100	844	0.86	4.6
ZK-120	804	0.79	5.7
ZK-140	670	0.74	6.8
ZK-160	567	0.67	7.3
ZK-180	464	0.52	8.4

注:a 通过BET模型计算;b BJH模型脱附分支平均孔径

2.4 催化剂的HDS评价

催化剂的柴油加氢脱硫性能图如图6所示,从图中可以看出,使用ZK复合材料制备的催化剂都表现出良好的脱硫性能,NiMo/ZK-100有最好的催化活性,脱硫率达到96.4%。随着晶化温度的升高,催化剂的HDS活性呈下降趋势,甚至低于单体材料担载的催化剂。这是由于在晶化温度较低条件下,复合材料结合了ZSM-5的微孔结构和KIT-6的介孔结构,材料的结晶度较高,孔道比较有序规则,有利于柴油中的硫化物分子在孔道内

的扩散并与催化剂的活性位点接触;而当晶化温度较高时,晶体的结构遭到破坏,复合材料的有序性降低,无定型硅铝的成分逐渐增多,影响了反应物分子的扩散,阻碍了HDS反应的进行,脱硫活性较差。

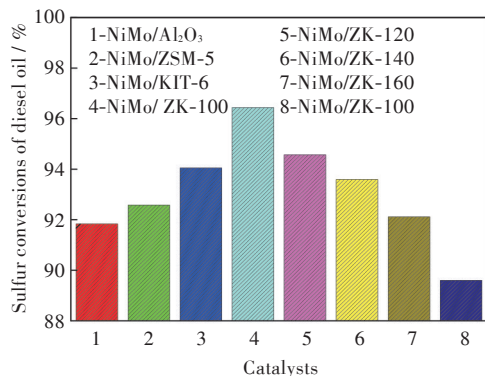


图6 催化剂的加氢脱硫性能图

Fig. 6 Sulfur conversions in the HDS reaction of diesel oil over different NiMo supported catalysts

3 结 语

采用纳米组装法制备了ZK介微孔复合材料,考察了在水热条件下晶化温度对材料结构的影响。研究发现晶化温度对ZK复合材料结构的影响很大。在研究的温度范围内,随着晶化温度的升高,复合材料的孔径增大,比表面积降低,结晶度和孔道有序性下降,并且形成的无定型硅铝的成分越来越多。将其应用于柴油的加氢脱硫反应发现,使用ZK复合材料为载体的NiMo催化剂表现出良好的HDS活性,NiMo/ZK-100具有最高的HDS催化活性,脱硫率为96.4%。

参考文献:

- [1] DUAN A J, LI T S, ZHAO Z, et al. Synthesis of hierarchically porous L-KIT-6 silica-alumina material and the super catalytic performances for hydrodesulfurization of benzothiophene [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 165(4): 763-773.
- [2] 方柳亚,王国清,石国芳,等. 汽油脱硫技术现状及发展趋势[J]. *武汉工程大学学报*, 2016, 38(3): 218-225.
- [3] 孙伟,王鹏,杨犁,等. 二苯并噻吩加氢脱硫过程在镍钼硫催化剂表面的吸附[J]. *武汉工程大学学报*, 2013, 35(2): 51-56.
- [4] WANG X L, ZHAO Z, ZHENG P, et al. Synthesis of NiMo catalysts supported on mesoporous Al₂O₃ with different crystal forms and superior catalytic performance for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene [J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 344(12): 680-691.
- [5] ZHOU F, LI X, WANG A, et al. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by Pd supported on overgrowth-type MCM-41/HY composite [J]. *Catalysis Today*, 2010, 150(3/4): 218-223.
- [6] VAN DONK S, BITTER J H, VERBERCKMOES A, et al. Physicochemical characterization of porous materials: spatially resolved accessibility of zeolite crystals [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(9): 1360-1363.
- [7] OSTERHOLM H, KUMAR N, LINDBLAD M, et al. Characterization of MFI and BEA embedded in mesoporous molecular sieve-Thermal stability [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 154: 124-132.
- [8] JIANG T, QI L, JI M, et al. Characterization of Y/MCM-41 composite molecular sieve with high stability from Kaolin and its catalytic property [J]. *Applied Clay Science*, 2012, 62/63(7): 32-40.
- [9] LI X, ZHOU F, WANG A, et al. Influence of templates on the overgrowth of MCM-41 over HY and the hydrodesulfurization performances of the supported Ni-Mo catalysts [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(6): 2870-2877.
- [10] ZHANG D Q, DUAN A J, ZHAO Z, et al. Synthesis, characterization, and catalytic performance of NiMo catalysts supported on hierarchically porous Beta-KIT-6 material in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 274(2): 273-286.
- [11] WU H, DUAN A, ZHAO Z, et al. Synthesis of NiMo hydrodesulfurization catalyst supported on a composite of nano-sized ZSM-5 zeolite enwrapped with mesoporous KIT-6 material and its high isomerization selectivity [J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 317(8): 303-317.
- [12] 马富,赵红建. 晶化温度对合成二氧化锆介孔分子筛介观结构的影响[J]. *宁夏师范学院学报*, 2012, 33(6): 44-47.
- [13] KIM T W, KLEITZ F, PAUL B, et al. MCM-48-like large mesoporous silicas with tailored pore structure: facile synthesis domain in a ternary triblock copolymer-butanol-water system [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(20): 7601-7610.

(下转第249页)