

硬模板法制备微孔-介孔复合 SAPO-11 分子筛 及其长链烷烃异构化反应

刘 振^{1,2}, 马志鹏^{1,2}, 孙常庚^{1,2}, 李婷婷^{1,2}, 宋 浩^{1,2}, 阎子峰^{1,2}

(1. 中国石油大学重质油国家重点实验室, 山东青岛 266580; 2. 中国石油大学 CNPC 催化重点实验室, 山东青岛 266580)

摘要:以常规 SAPO-11 分子筛水热合成方法为基础,在分子筛晶化过程中加入一定量的炭黑颗粒作为硬模板构造介孔结构,得到具有微孔-介孔复合结构的 SAPO-11 分子筛。考察不同碳模板含量对所得分子筛中介孔容量和表面酸性质的影响,并利用 N₂ 吸脱附测试、X-射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)和吡啶吸附红外光谱(Py-FTIR)对所得分子筛的晶体结构、孔结构和酸类型进行分析。以正十二烷作为模型化合物,对负载 0.5% Pt 的 SAPO-11 分子筛的异构化反应催化性能进行评价。结果表明:随着碳模板加入量的增加,分子筛介孔容量先增加后降低,在 10% 时达到最大;适量碳模板的加入并没有影响分子筛的晶体结构;分子筛中有明显介孔结构产生;异构化反应结果显示催化剂活性与分子筛介孔容量以及表面酸类型相关:一方面,介孔孔容增大可以降低传质阻力,暴露更多孔口活性位,从而提高异构化催化活性;另一方面,提高分子筛孔道内 B 酸和 L 酸比值,有利于提高异构化反应的异构化选择性;随着反应温度升高转化率升高,但选择性明显下降。

关键词:SAPO-11 分子筛;微-介复合结构;硬模板;碳材料;临氢异构

中图分类号:TQ 032.4 **文献标志码:**A

Synthesis of meso-microporous SAPO-11 by hard template method and its catalytic application for long-chain alkanes hydroisomerization

LIU Zhen^{1,2}, MA Zhi-peng^{1,2}, SUN Chang-geng^{1,2}, LI Ting-ting^{1,2}, SONG Hao^{1,2}, YAN Zi-feng^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. CNPC Key Laboratory of Catalysis in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: Hierarchically SAPO-11 zeolite with meso-microporous structures (meso-SAPO-11) was synthesized by adding carbon black as a hard template in crystallization process of traditional hydrothermally prepared method. The effect of different amounts of carbon addition on the mesoporous volume and acid property was evaluated. N₂ adsorption/desorption isotherm, XRD, TEM and Py-FTIR characterization were employed to identify the crystalline structures, pore properties, and acid types. Catalytic hydroisomerization performances of Meso-SAPO-11 catalysts with 0.5% Pt loading were evaluated by using *n*-C₁₂ as a model compound. It is found that the mesoporous volume shows a parabolic tendency with the increasing amount of carbon addition, and the volume reaches the highest at the 10% addition of carbon. No significant change on crystalline structure is observed by XRD pattern, and obvious mesoporous structure is presented by TEM images. The results of hydroisomerization test demonstrate that the catalytic performance is related to the mesoporous volume and acid property of SAPO-11 zeolite; on one hand, increasing the mesoporous volume in microporous SAPO-11 can increase the speed of mass transfer, as well as expose more activated microporous pores to enhance the isomerization activity; on the other, raising the ratio of Brønsted acid to Lewis acid can also enhance the hydroisomerization activity. Reaction temperature investigation shows that isomer products selectivities remarkably decrease with the increase of the reaction temperature.

Key words: SAPO-11; meso-microporous structure; hard template; carbon material; hydroisomerization

收稿日期:2013-09-11

基金项目:国家自然科学基金项目(21206196);山东省优秀中青年科学家奖励基金项目(BS2012NJ013);中央高校基本科研业务费专项(27R1204003A)

作者简介:刘振(1982-),男,讲师,博士,研究方向为催化剂开发与催化新材料合成等。E-mail:zhenliu@upc.edu.cn。

正构烷烃异构化是石油炼制中一个重要的加工过程,在提高汽油的辛烷值、降低柴油凝点和改善润滑油基础油的低温性能等方面有广泛应用^[1]。磷酸硅铝分子筛 SAPO-n 是美国 UOP 公司开发的一种新型分子筛材^[2],其中 SAPO-11 分子筛具有一维 10 元环孔道结构和适宜的表面酸性,在长链烷烃异构化反应中展现出良好的稳定性和选择性而被广泛应用于石油加工过程中^[3-8]。烷烃异构化过程中伴随着的烃类裂化分解反应随着碳链的增长而越为明显。有效控制长链烷烃的裂化程度、提高催化异构化选择性是长链烷烃异构化催化剂开发中的热点问题。在长链烷烃的异构化过程中,传统 SAPO-11 分子筛的微孔结构在一定程度上限制了其应用范围。由于传质通道较窄,传质速率较低,大大降低了异构化反应的转化率和选择性。虽然通过提高反应温度可以提高反应分子在催化剂孔道内的扩散速率,却不可避免的增加了裂化活性,降低了异构产物选择性。在 SAPO-11 中引入介孔结构不仅可以很好地降低传质阻力,同时还能提供更多的孔口,提高催化性能^[9],因此具有介孔结构的 SAPO-11 分子筛引起了广泛关注与研究^[10-11]。目前在 SAPO-11 分子筛内构造介孔结构多采用模板法,且所用模板多为有机大分子表面活性剂^[11]等,以硬模板构造介孔结构的报道较少^[12]。笔者以纳米炭黑为硬模板制备具有介孔结构的 SAPO-11 分子筛,并通过 N₂ 吸附-脱附曲线、X-射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)等手段表征催化剂,考察碳模板对 SAPO-11 分子筛的合成、结构及物化性质的影响。以正十二烷作为模型反应分子,对负载 Pt 的微-介孔复合 SAPO-11 分子筛的临氢异构化催化性能进行研究,确定较优的实验条件,考察催化剂孔结构和酸性质对临氢异构化活性的影响。

1 实验

1.1 仪器和试剂

仪器包括 PANalytical (D/max 为日本理学仪器)型 X-射线粉末衍射仪(CuK α 射线, $\lambda=0.15418$ nm);Micromeritics TriStar 3000 型 N₂ 吸附-脱附测试仪(300 °C 下真空脱气 3 h,液氮温度下测试);日本电子 JEM-2100UHR 型透射电镜(加速电压 200 kV);Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR)。

试剂包括异丙醇铝(C₉H₂₁AlO₃,CP),磷酸(H₃PO₄,AR),氯铂酸(H₂PtCl₆·6H₂O,AR),二正丙胺(C₆H₁₅N,AR),二异丙胺(C₆H₁₅N,AR),硅溶

胶(SiO₂·nH₂O,30%,工业级),正十二烷(n-C₁₂H₂₆,AR),工业级 Degussa FW-200 炭黑,所用蒸馏水均为实验室自制。

1.2 介孔结构 SAPO-11 分子筛的制备

以异丙醇铝为铝源,以磷酸为磷源,以酸性硅溶胶为硅源,以二正丙胺和二异丙胺的 1:1 混合物为微孔模板剂,混合搅拌一段时间后制成均匀溶胶,置于 200 °C 下晶化 24 h,晶化产物经过滤、洗涤,于 373 K 下干燥 12 h,后在 873 K 下焙烧 12 h 得到常规的微孔 SAPO-11 分子筛。基于常规 SAPO-11 分子筛的水热合成方法,将一定比例的 FW-200 炭黑颗粒加入到所制备凝胶中,同等条件进行晶化与焙烧,得到具有微孔-介孔复合结构的 SAPO-11 分子筛,分别命名为 FW-0、FW-2、FW-5、FW-8、FW-10 和 FW-12,其中的数字代表质量分数,%。

1.3 表征方法

样品的晶体结构采用 XRD 分析,操作电压 40 kV,操作电流 40 mA,扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim60^\circ$,扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。采用 N₂ 低温吸脱附法分析样品比表面积和孔结构,吸附温度为 77 K,用 BET 法计算总比表面,用 BJH 法计算介孔分布。分析分子筛微观形貌结构。采用红外光谱仪对分子筛表面酸性进行分析。样品经过 300 °C 高温焙烧后,立即置于吡啶池内,真空吸附 24 h;之后在 120 °C 下真空干燥箱内脱附 2 h,以去除表面物理吸附的部分水分和吡啶。将准备好的样品在漫反射样品池内压片,使其表面保持平整,以未吸附吡啶样品的红外谱图作为扣除背景,得到吡啶吸附样品的红外吸收光谱。

1.4 催化剂的制备及性能评价

以氯铂酸(H₂PtCl₆·6H₂O,AR)为铂源,采用等体积浸渍法将 0.5% 的 Pt 负载到 meso-SAPO-11 微介复合体上,浸渍时间 12 h。在 383 K 下干燥 2 h 后,在 753 K 下焙烧 4 h,即得金属负载双功能型 Pt/meso-SAPO-11 催化剂。

正十二烷的临氢异构化反应催化剂性能评价采用连续流动式固定床反应器。催化剂用量为 1.2 g,反应压力为常压。反应前催化剂首先在 673 K 下还原 4 h。反应重时空速为 1.5 h^{-1} ,氢气与正十二烷的摩尔比为 25。产物用 Agilent 7820A GC(HP-PONA 毛细柱,长 50 m,直径 0.2 mm,氢火焰离子化检测器)进行在线分析,根据分析结果计算反应的转化率和选择性。

2 结果分析

2.1 孔结构

图 1(a) 为不同碳模板用量制成的 SAPO-11 分子筛的氮气吸附-脱附等温线。可以看出,曲线在低压吸附区氮气吸附量随着碳模板用量的增加而逐渐降低,表明分子筛微孔孔容随碳模板用量的增加而降低,说明碳模板的引入使得 SAPO-11 分子筛原有的部分微孔结构遭到破坏。当相对压力大于 0.4 时,尤其是相对高压区部分,所制备 meso-SAPO-11 微介复合体吸附-脱附曲线均出现明显的滞留回环,说明这些样品中除微孔结构外,还具有一定比例的介孔结构。随着碳模板用量的增加,吸附-脱附曲线的滞留回环面积先增大后减小,当碳模板用量为 10% 时吸附-脱附曲线的滞留回环面积相对较大,高压区曲线上升趋势明显,表现出了典型介孔结构的特点,说明 FW-10 分子筛的介孔结构最佳。图 1(b) 为不同碳模板用量制成的 meso-SAPO-11 微介复合体的孔径分布图,显示所制备分子筛均存在部分介孔结构,当碳模板用量在 10% 时,SAPO-11 的介孔容量最大。因此,由 N₂ 吸附-脱附测试结果表明,当碳模板用量为 10% 时制成的 meso-SAPO-11 微介复合体具有较好的介孔特性。

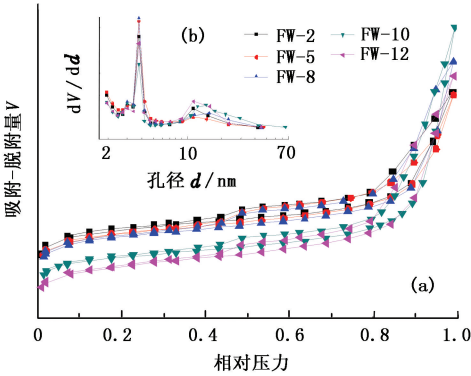


图 1 不同碳模板用量制成的 SAPO-11 分子筛的吸附-脱附等温线及孔径分布
Fig. 1 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of SAPO-11 made from different amount of carbon

表 1 为对 N₂ 吸附/脱附曲线分别采用 BET 法和 BJH 法计算的总比表面和介孔分布结果,下角 micro 代表微孔,meso 代表介孔。正如 N₂ 吸附/脱附曲线所分析所知,适宜的碳模板用量是制备具有微介复合结构 SAPO-11 分子筛的关键因素。随着碳模板用量的增加,SAPO-11 分子筛 BET 比表面积

减小,其直接原因是微孔比表面积减小,即部分微孔结构在焙烧脱除模板剂过程中被破坏。分子筛随着碳模板用量的增加其介孔体积呈现先增大后减小的趋势,说明当加入少量碳模板时可以明显起到增加介孔的作用,当碳模板用量超出一定范围后,其产生的大量介孔结构导致分子筛孔道不稳定,在焙烧脱除模板过程中很容易塌陷,一定程度上堵塞了分子筛内部孔道,造成介孔孔容降低。当碳模板用量为 10% 时,所得分子筛介孔体积最大,即表明此用量下分子筛的介孔特性最佳。

表 1 不同碳模板用量制成的 SAPO-11 分子筛的比表面及孔容分布

Table 1 Pore structure properties of SAPO-11 made from different amount of carbon

样品	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{meso}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}} / (\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}} / (\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
FW-0	142.89	119.60	26.57	0.062	0.065
FW-2	133.88	98.57	39.82	0.051	0.086
FW-5	130.04	92.60	42.50	0.048	0.088
FW-8	127.25	90.94	43.47	0.047	0.106
FW-10	111.15	80.09	40.58	0.039	0.132
FW-12	99.09	61.98	44.92	0.032	0.115

2.2 表面酸性质

实验通过对不同碳模板用量合成的 meso-SAPO-11 分子筛材料进行吡啶吸附红外测试分析来考察制备条件对合成材料的酸性质的影响(图 2)。可以看出,吸附吡啶后的红外谱图均具有典型的酸性中心与吡啶结合后的特征伸缩振动峰,其中 1450 cm⁻¹ 和 1540 cm⁻¹ 处吸附峰分别代表材料表面的 L

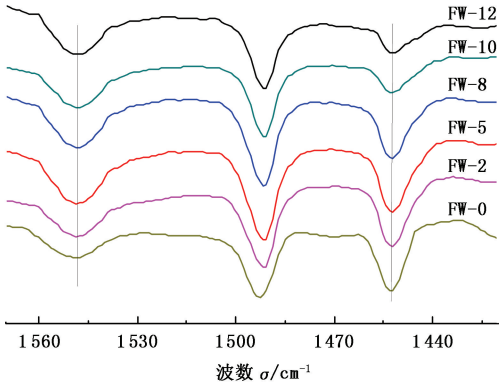


图 2 FW-200 碳板构造 meso-SAPO-11 微介复合体吡啶红外谱图

Fig. 2 In suit Py-FTIR spectroscopy of meso-SAPO-11 by FW-200 carbon template

酸中心和 B 酸中心。表面 B 酸量随硬模板的添加量的增加略有增强,L 酸量则大幅减少,使 B 酸与 L

酸的比值逐渐提升。当 FW-200 的添加量增加到 12% 时,合成的 meso-SAPO-11 微介复合体的 B/L 达到最高。由此可见,通过增加 FW-200 碳模板用量可以显著提高合成的 meso-SAPO-11 微介复合体的 B 酸与 L 酸的比值。

2.3 晶体结构及表面形貌分析

图 3 为碳模板添加量分别为 0%、5%、10% 和 12% 时制备的 meso-SAPO-11 微介复合体和常规微孔 SAPO-11 分子筛的 X-射线衍射谱图。可以看出,合成的 meso-SAPO-11 微介复合体与没有添加任何碳模板剂的 SAPO-11 分子筛具有完全相同的晶体衍射峰,说明 meso-SAPO-11 分子筛样品保持了良好的 AEL 晶相结构^[13-14]。当碳模板用量增加到 12% 时,样品的 AEL 特征衍射峰出现了明显的降低,说明过多的碳模板会导致材料结晶度的下降。主要原因可能为大量的介孔结构破坏了 AEL 微孔晶体结构的热稳定性,使其在高温焙烧过程中发生大量的结构性塌陷。另外,大量的碳模板在焙烧脱除过程中放出的热量可以使材料局部温度过高,进一步加剧了晶体孔道结构的破坏,这与介孔孔容先增大后减小的趋势一致。10% 添加量所得产品的结晶度相对较高,综合孔结构性质和表面酸性特点,因此认为 10% 是以 FW-200 为模板制备 meso-SAPO-11 微介复合体的最佳用量。

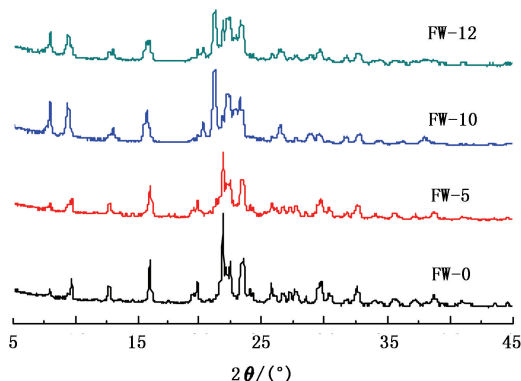


图 3 以 FW-200 为模板所得 meso-SAPO-11 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD pattern of meso-SAPO-11 templated by FW-200 carbon black

以硬模板法制备的微孔-介孔复合 SAPO-11 分子筛中,介孔多为附着在生长晶体的表面或层间纳米形态的碳材料,在焙烧后所形成的腔体或缝隙等结构。碳模板的添加量直接影响了微介复合体中介孔的数量及形态。图 4 为常规 SAPO-11 分子筛 (a)、(c) 与微介复合分子筛 (b)、(d) 的 SEM 和 TEM 照片。常规 SAPO-11 分子筛为规则的细棒晶

体组成的颗粒,表面平整光滑,界面完整;meso-SAPO-11 微介复合体微晶颗粒相对常规分子筛尺寸更小,微晶形状不规则,表面粗糙。由此可知,通过在常规合成条件下添加碳模板,分子筛的表面性质发生了改变。分子筛在焙烧过程中,晶体中的碳模板被高温脱除,其原先占据的位置即构造成了分子筛的介孔结构。这与样品的 XRD 和氮气吸脱附测试结果相符。

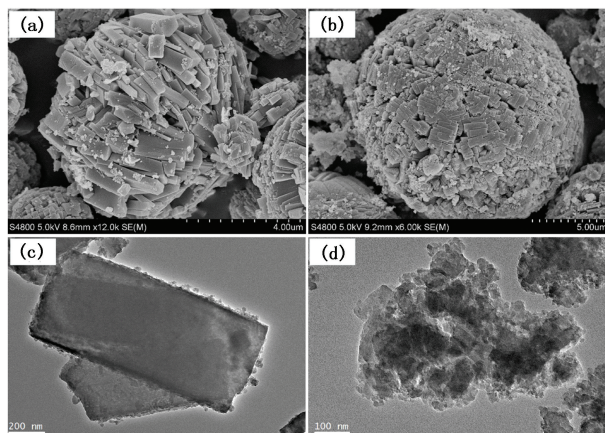


图 4 常规 SAPO-11 催化剂与改性的 FW-10 的 SEM 和 TEM 图

Fig. 4 SEM and TEM images of microporous SAPO-11 and mesostructured SAPO-11 templated with 10% CNPs

2.4 异构化反应评价

实验选取正十二烷($n\text{-C}_{12}$)作为模型化合物进行加氢异构化反应评价,考察所制备的 meso-SAPO-11 微介复合体的孔结构和表面酸性对于长链烷烃异构化性能的影响。表 2 为 350 °C 下 Pt 负载不同碳模板用量合成的 meso-SAPO-11 分子筛的异构化反应催化性能结果。当采用没有添加任何碳模板剂的 SAPO-11 分子筛进行异构化反应时,主要为裂化产物,异构化产物也主要以多支链为主。在实验的碳模板用量范围内, C_{12} 转化率基本保持不变,而裂化选择性先降低后升高,异构化产品收率先升高后降低。当碳模板用量为 10% 时,裂化选择性降至最低,异构化产率及多链烷烃异构化产率达到最高。

扩大传质通道,提高微孔及表面的暴露程度,降低分子传质与异构化活性位之间的扩散阻力是提升催化剂异构化反应性能的有效途径。以上结果表明,在一定的范围内,碳模板用量的增加可以使介孔增多和介孔孔容增大,从而使得催化剂性能得到改善。介孔的增多会减小长链烷烃进入微孔内反应的阻力,缩短反应产物在孔道内的停留时间,从而阻止裂化反应。此外,长链烷烃由于空间位阻效应,难以在狭小

的微孔孔道内进行多支链异构化反应。根据经典的饱和直链烷烃孔口催化机制^[15]可知,介孔孔容增大可以暴露更多的微孔孔口,并为催化剂的异构化反应提供更多的活性位,从而显著提高异构化选择性。

表 2 不同碳模板用量合成的 SAPO-11 对 *n*-C₁₂ 临氢异构化反应的催化性能

Table 2 SAPO-11 (made from different amount of carbon) catalytic activity and product distribution for hydroisomerization of <i>n</i> -C ₁₂					
催化剂	转化率/%	选择性/%			异构体产率/%
		裂化	单支链	多支链	
Pt/FW-0	99.65	72.98	8.45	18.57	26.93
Pt/FW-2	97.84	58.95	19.15	21.89	40.16
Pt/FW-5	97.75	51.27	21.67	27.05	47.63
Pt/FW-8	97.76	50.33	22.39	27.28	48.55
Pt/FW-10	95.18	30.74	41.38	27.88	65.92
Pt/FW-12	97.27	52.85	23.54	23.61	45.86

Zhang 等^[16]通过对比不同介质合成出 SAPO-11 分子筛的 B 酸及 L 酸的分布情况,发现正十六烷异构化活性与 B 酸量有关,而其裂化活性与分子筛表面的强酸位 L 酸有关。在本实验中,通过吡啶吸附红外光谱可以清楚地看到,随着碳模板用量的增加可以有效地提高 B 酸与 L 酸的比例,可以促进异构化过程中对多支链烷烃的选择性。但是,当碳模板的用量超出一定的范围后,焙烧后产生的大量介孔将会导致催化剂结构失稳,甚至使原有的微孔和介孔塌陷,堵塞了分子筛内部部分微孔,使得异构化反应活性位减少,催化异构化活性下降。

不同碳模板量制成的 meso-SAPO-11 微介复合体临氢异构化的转化率与异构化产品收率的对比见图 5。可以看出,在转化率相近的情况下,碳模板添加量为 10% 的 meso-SAPO-11 微介复合体异构产率远超其他样品。因此,以碳模板加入量为 10% 时合成的 meso-SAPO-11 微介复合体作为载体可以制得性能最优的临氢异构催化剂。

表 3 为碳模板添加量为 10% 的 meso-SAPO-11 微介复合体在不同温度下对 *n*-C₁₂ 临氢异构化反应评价表。在实验温度变化范围内,随着温度的升高,转化率有所升高,但异构化产品收率大幅降低,多链烷烃异构化选择性有先升高后降低的趋势。主要原因可能为二次异构化反应(多支链异构化产物主要生成途

径)和裂化反应(裂化产物主要生成途径)是一对平行竞争反应。当反应温度低于 330 ℃ 时二次异构化反应活性要高于裂化反应,而温度高于 330 ℃ 后,裂化反应开始占据主导,导致微介复合分子筛对 *n*-C₁₂ 临氢异构化反应的多支链异构产率先增后减,并在 330 ℃ 时多支链异构产率出现极大值。此外,随着温度升高,裂化反应加剧,抑制了 *n*-C₁₂ 的直链异构化,导致异构化产品收率的整体降低。综合考虑选择性和转化率的影响,可确定 330 ℃ 为反应的最优化温度。

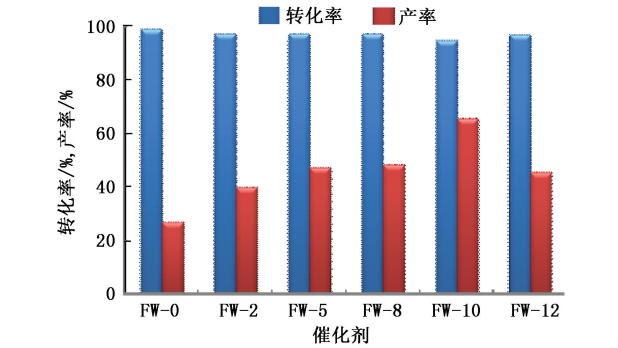


图 5 不同碳模板用量制备微介复合 SAPO-11 催化剂对 *n*-C₁₂ 临氢异构化反应的转化率和异构化产率

Fig. 5 Meso-SAPO-11 (made from different amount of carbon) catalytic conversion and isomer yield for hydroisomerization of *n*-C₁₂

表 3 不同温度下碳模板添加量 10% 微介复合化分子筛对 *n*-C₁₂ 临氢异构化反应的催化性能

Table 3 FW-10 catalytic activity and product distribution for hydroisomerization of <i>n</i> -C ₁₂ under different temperature					
温度/℃	转化率/%	选择性			异构体产率/%
		裂化	单支链	多支链	
310	93.86	19.62	51.85	28.52	80.38
330	95.96	29.39	37.73	32.89	70.61
350	95.18	30.74	41.38	27.88	65.92
370	98.28	56.16	18.77	25.07	43.84

3 结 论

(1) 通过在分子晶化过程中添加一定量的碳模板剂可以成功合成具有介孔结构的 meso-SAPO-11 微介复合体。与常规 SAPO-11 相比,其介孔孔容显著升高。根据 XRD 分析结果可知,采用适量的碳模板制成的微介复合 SAPO-11 的微孔结构仅有少量破坏,能够保持较高 SAPO-11 的结晶度,不会对分子筛整体结构的稳定性造成太大的影响。

(2) 分子筛的孔道结构和表面酸中心类型分布对正构烷烃的临氢异构化反应有着决定性作用。分子筛介孔孔容的增大可显著提升正构烷烃的异构化效率。同时,B 酸中心可以更好地催化异构化反应。在本文的实验条件下,碳模板用量在 10% 时,所制成的改性 SAPO-11 分子筛的介孔特性最佳。

(3) 温度对催化剂对正构烷烃的临氢异构化反应有重大影响。低温条件有利于提高催化剂对正十二烷临氢异构化反应的选择性,不利于反应转化率的提高;高温条件有利于提高催化剂对正十二烷临氢异构化反应的转化率,不利于反应选择性的提高。通过对比转化率与选择性对反应的影响,可确定 $n\text{-C}_{12}$ 临氢异构化反应的最优温度为 330 ℃。

参考文献:

- [1] KOBAYASHI M, SAITOH M, TOGAWA S, et al. Branching structure of diesel and lubricant base oils prepared by isomerization/hydrocracking of Fischer-Tropsch waxes and α -olefins[J]. *Energy & Fuels*, 2008,23(1):513-518.
- [2] LOK B M, MESSINA C A, PATTON R L, et al. Crystalline silicoaluminophosphate: US, 4440871[P]. 1984-04-03.
- [3] MILLER S J. Wax isomerization using catalyst of specific pore geometry: US, 5135638[P]. 1992-08-04.
- [4] TAYLOR R J, PETTY R H. Selective hydroisomerization of long chain normal paraffins[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1994,119:121-138.
- [5] PARK K C, IHM S K. Comparison of Pt/zeolite catalysts for n -hexadecane hydroisomerization[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000,203(2):201-209.
- [6] GIRGIS M J, TSAO Y P. Impact of catalyst metal-acid balance in n -hexadecane hydroisomerization and hydrocracking[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996,35(2):386-396.

- [7] CORMA A, PALOMARES A, MÁRQUEZ F. Determining the nature of the active sites of Cu-beta zeolites for the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x by using a coupled reaction-XAES/XPS study[J]. *Journal of Catalysis*, 1997,170(1):132-139.
- [8] 胡健, 王建伟, 田松柏. SAPO 分子筛在烃类异构化反应中的应用[J]. *化工进展*, 2005,24(11):1211-1215.
HU Jian, WANG Jian-wei, TIAN Song-bo. Application of SAPO molecular sieves in isomeric catalysis[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2005,24(11):1211-1215.
- [9] LOPEZ-OROZCO S, INAYAT A, SCHWAB A, et al. Zeolitic materials with hierarchical porous structures[J]. *Advanced Materials*, 2011,23(22/23):2602-2615.
- [10] YANG X, LU T, CHEN C, et al. Synthesis of hierarchical AlPO- n molecular sieves templated by saccharides[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011,144(1/3):176-182.
- [11] FAN Y, XIAO H, SHI G, et al. Alkylphosphonic acid- and small amine-templated synthesis of hierarchical silicoaluminophosphate molecular sieves with high isomerization selectivity to di-branched paraffins[J]. *Journal of Catalysis*, 2012,285(1):251-259.
- [12] LIANG J, WANG F P. Synthesis and characterization of mesoporous SAPO-11 by using carbon particles[J]. *Advanced Materials Research*, 2011,306:1576-1579.
- [13] YANG S-M, LIN J-Y, GUO D-H, et al. 1-Butene isomerization over aluminophosphate molecular sieves and zeolites[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999,181(1):113-122.
- [14] WALENDZIEWSKI J, PNIAK B. Synthesis, physicochemical properties and hydroisomerization activity of SAPO-11 based catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003,250(1):39-47.
- [15] MARTERNS J A, PARTON R, UYTTERHOEVEN L, et al. Selective conversion of decane into branched isomers: a comparison of platinum/ZSM-22, Platinum/ZSM-5 and Platinum/USY zeolite catalysts [J]. *Appl Catal*, 1991,76(1):95-116
- [16] ZHANG S, CHEN Shengli, DONG P, et al. Characterization and hydroisomerization performance of SAPO-11 molecular sieves synthesized in different media [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007,332(1):46-55.

(编辑 刘为清)