

煤直接液化用新型柱撑蒙脱石催化剂研究及展望

方亮 周圣文 赵欢 吕晓璇 王力
(山东科技大学 化学与环境工程学院 山东 青岛 266590)

摘要: 基于煤直接液化催化剂的发展现状,提出以蒙脱石作为催化剂载体,选择对煤液化有良好加氢活性的 Fe 与 Cr、Co、Ni 等作为活性组分,通过“柱撑”工艺制备适用于煤炭直接液化的新型柱撑蒙脱石催化剂。分析了柱撑蒙脱石催化剂在煤直接液化工艺中的优势,考察了国内外柱撑蒙脱石制备工艺的研究进展,指出了影响柱撑蒙脱石催化活性、热稳定性的关键因素及进一步研究方向。将活性金属组分“柱撑”到蒙脱石层间所得的柱撑蒙脱石催化剂具有优异的催化加氢性能,但是需要在柱撑工艺、催化剂热稳定性、孔径分布调控等方面进一步深入探究。

关键词: 煤直接液化; 柱撑蒙脱石催化剂; 预处理; 预柱撑法

中图分类号: TQ529 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2016)01-0043-05

Research progress and prospect of new type pillared montmorillonite catalyst based on direct coal liquefaction

FANG Liang ZHOU Shengwen ZHAO Huan LYU Xiaoxuan WANG Li

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: Based on the development status of catalysts for direct coal liquefaction, a new type of pillared montmorillonite catalyst was prepared through pillaring technique using montmorillonite as catalysts support. Fe and Cr, Co, Ni as active hydrogenation components. The advantages of pillared montmorillonite catalyst in direct coal liquefaction technique was analyzed, the domestic and foreign research progress of the pillared montmorillonite's preparation technique was reviewed. The main preparation process of new type pillared montmorillonite catalyst was summarized. Finally, the key factors which affected the catalytic activity and thermal stability of the pillared montmorillonite were pointed out. The results showed that, the pillared montmorillonite catalyst obtained by pillaring active hydrogenation components into the montmorillonite layer had excellent catalytic hydrogenation performance. The optimization of pillaring process, the development of catalyst with good thermal stability, and the adjustment of pore size distribution was the focus in the future.

Key words: direct coal liquefaction; pillared montmorillonite catalyst; pretreatment; prepillared method

0 引言

2014 年全国原油产量 2.1 亿 t, 进口量近 3.08 亿 t, 原油进口量创历史新高, 对外依存度高达 59.6%, 而同年全国的原煤产量为 38.7 亿 t。在这种能源消费结构前提下, 煤炭直接液化技术不仅是未来能源洁净转化和高效利用领域的“先行者”, 也是当前弥补我国石油资源不足、缓解对外原油需求紧张现状的有效手段。煤炭直接液化过程中, 催化

剂的研制和开发是核心技术之一。世界上煤直接液化技术较为领先的国家已经成功开发了一些具有工业实用价值的直接液化催化剂, 如德国 IGOR⁺ (Integrated Gross Oil Refining) 工艺中的“赤泥”可弃性铁系催化剂、美国 HTI (Hydrocarbon Technology Incorporated) 工艺中的凝胶状高效铁系催化剂、日本 NEDOL (New Energy and Industrial Technology Development Organization) 工艺中的合成黄铁矿催化剂^[1-5]。其中, 日本开发的人工合成黄铁矿和我国

收稿日期: 2015-09-09; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2016.01.009

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21276146)

作者简介: 方亮(1992—), 男, 山东济南人, 硕士研究生, 研究方向为能源化工。E-mail: 1421910186@qq.com

引用格式: 方亮, 周圣文, 赵欢, 等. 煤直接液化用新型柱撑蒙脱石催化剂研究及展望[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(1): 43-47. 53.

FANG Liang, ZHOU Shengwen, ZHAO Huan, et al. Research progress and prospect of new type pillared montmorillonite catalyst based on direct coal liquefaction[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(1): 43-47. 53.

开发的可弃性黄铁矿催化剂在煤液化研究中应用较为广泛,但这类催化剂不宜保存,在空气中易氧化。国内神华煤炭直接液化工艺中采用超细水合氧化铁($\gamma\text{-FeOOH}$)作为煤液化催化剂^[1-6]。其他合成催化剂鲜有报道,应用不多。因此,实现煤直接液化技术大规模工业化的关键问题之一是研制高效新型催化剂。笔者基于煤直接液化催化剂的发展现状和国内外柱撑蒙脱石制备工艺,提出以蒙脱石作为催化剂载体,选择对煤液化有良好加氢活性的Fe与Cr、Co、Ni等作为活性组分,通过“柱撑”工艺制备适用于煤炭直接液化的新型柱撑蒙脱石催化剂。

1 煤直接液化催化剂的研究现状

煤直接液化中常用的催化剂主要分为贵金属(钌、镍、钴系)催化剂、金属卤化物(Zn、Sn的氯化物)催化剂和铁系催化剂三类,其中铁系催化剂因其价格低廉、来源广泛、效果良好、用后无需回收,是目前煤炭直接液化催化剂研究的重点和方向^[7]。国内外对于煤直接液化工艺开发研究最多的催化剂主要是高活性的钼基硫化物催化剂、黄铁矿催化剂和人工合成的高分散催化剂。

Garcia等^[8]使用四硫代钼酸铵(ATTM)、硫代钼酸铵和硫化钼(MoS_2)3种催化剂对硫含量12%的西班牙褐煤进行加氢液化,研究了一系列停留时间和温度条件下的煤液化转化率。实验证明, MoS_2 催化剂提高了液化反应的转化率和脱硫率;当温度升高到275℃时含钼的铵盐才开始分解释放具有催化活性的物质;温度高于325℃时,就褐煤液化的转化率和脱硫率而言,硫代钼酸铵和ATTM要优于 MoS_2 ,且此时硫代钼酸铵的催化活性要高于ATTM和 MoS_2 。

Artoka等^[9]在9,10-二氢菲作供氢溶剂的条件下,以美国煤为参照对比研究了土耳其褐煤的加氢液化,也发现 MoS_2 催化剂具有较高的催化活性。无催化剂时, ζ_{can} 褐煤中大部分的氢转移都来自供氢溶剂;当加入 MoS_2 催化剂时, ζ_{can} 褐煤中大部分的氢转移则都来自于气相氢。

Kuznetsov等^[10]考察了四氢萘作供氢溶剂时,各种含铁矿物催化剂对Kansk-Atchinsk褐煤加氢液化性能的影响。实验发现黄铁矿的催化活性最高,且黄铁矿作催化剂和工业钨钼作催化剂得到的液化产率和正己烷可溶物的组分量相当。

Mochida等^[11]对比分析了0.5 μm 天然黄铁矿

和0.7 μm 合成硫化铁催化剂在烟煤和次烟煤的液化实验中表现,发现了两者作催化剂时所得液化油收率相当。

为使催化剂达到最佳的催化活性和良好的键裂解选择性,在催化剂的制备过程中需要考虑到催化剂的比表面积及其在煤浆中的分散性。各种天然铁矿石在使用前要依靠机械研磨来降低催化剂的粒径^[12],这无疑增加了液化成本,而人工合成的高分散催化剂的粒径在降至纳米级别的同时,催化剂的使用量也大为减少。

Li等^[13]在油酸存在的条件下,通过铁和油酸复合物的热分解制备了油酸包覆的纳米 Fe_3O_4 晶体催化剂,催化剂颗粒呈球形,粒径为15 nm,对将军庙煤有较高的催化活性,转化率可达97.2%,油收率可达86.5%,液化度可达92.0%。

我国神华煤直接液化工艺采用了自主研发的超细水合氧化铁($\gamma\text{-FeOOH}$)作为催化剂,其以部分液化原料煤为载体通过添加活性金属 Fe^{2+} 制成。催化剂为长条形,长100~180 nm、直径20~30 nm^[14-15]。

2 柱撑蒙脱石催化剂的催化活性及制备工艺进展

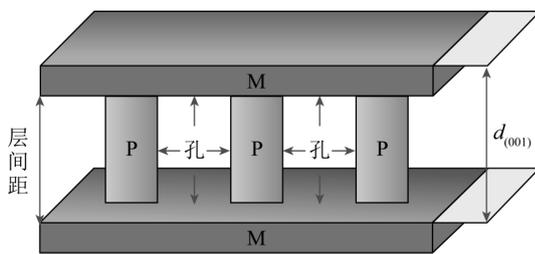
2.1 催化活性

Fe系催化剂具有较高的催化活性和选择性,是目前煤炭液化中广泛应用的催化剂,其中的活性金属Fe是关键,此外对煤液化有良好加氢活性的过渡金属元素还有Cr、Co、Ni等。载体是催化剂的重要组成部分^[16]。在煤液化催化剂制备过程中,合适的催化剂载体更容易与金属组分发生相互作用,提供更多的活性中心,从而节省活性组分用量;还能在一定程度上抑制液化反应过程中积碳的生成,改善催化剂的热稳定性和降低催化剂成本。

蒙脱石是一种2:1型层状硅酸盐矿物,即两层硅氧四面体中间夹一层铝氧八面体片层,结构单元层中存在具有不完全类质同象置换性质的阳离子^[17]。蒙脱石具有良好的吸水膨胀性、吸附性和层间阳离子交换性^[18]。柱撑蒙脱石(PILM)则是利用蒙脱石层间阳离子的可交换性,将金属氧化物或金属盐水解得到的聚合羟基金属阳离子通过离子交换置换出蒙脱石层间的 Na^+ 、 Ca^{2+} 等阳离子,再经过进一步煅烧和脱羟基作用,进入蒙脱石层间的聚合羟基金属阳离子转化为更稳定的金属氧化物柱子^[19],

并在层间形成永久性的空穴和通道。自 1955 年 Barrer 等^[20]首次将四烷基胺离子引入蒙脱石层间制得有机柱撑蒙脱石,开创了柱撑蒙脱石这一研究领域,到后来 Al、Zr、Ti 等无机金属阳离子柱撑蒙脱石的广泛研究^[21-23]柱撑蒙脱石材料的制备及应用已成为国内外研究的热点。但是,直到 2003 年柱撑蒙脱石材料才被应用到煤炭直接液化中,Bodman 等^[24]首次将锡、铬、铝柱撑蒙脱石以及由钒酸盐和钼酸盐制备的层状双金属氢氧化物应用到煤直接液化实验中,通过与商业 Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂对比发现铬柱撑蒙脱石实验效果较好,其制备的 Cr-PILM (500℃) 对 Pitt8 号煤提取物的液化转化率达到 70.4%,但是其热稳定性有待提高。Cong 等^[25]也以钠基蒙脱石为原料制备了 Fe/Cr-Si 复合柱撑蒙脱石材料,并将其应用到龙口褐煤的液化实验中,煤液化转化率达到 68.66% (3% PILM),而使用了常用 Fe₂O₃+S 催化剂的龙口褐煤的液化转化率为 67.91% (3% Fe₂O₃+1% S),可见柱撑蒙脱石催化剂在煤直接液化工艺中也具有较高的催化加氢活性,研制的 Fe/Cr-Si-PILM 具有较好的热稳定性,能耐 640℃ 高温。

研究表明,与沸石类分子筛相比,这种柱撑蒙脱石材料具有更大的孔径结构和比表面积^[26-27],由于层间金属氧化物柱子的引入导致其 Lewis 酸性明显增强^[28],同时克服了有机柱撑蒙脱石热稳定性较差的缺点,且多金属复合柱撑蒙脱石的热稳定性要比单一金属柱撑蒙脱石的热稳定性好。柱撑蒙脱石材料的结构模型如图 1 所示。



M—蒙脱石片层; P—层间物种(柱子)

图 1 柱撑蒙脱石的结构模型

Fig. 1 Structure model of the pillared montmorillonite

因此利用蒙脱石作为煤直接液化催化剂的载体,选择对煤液化有良好加氢活性的 Fe 与 Cr、Co、Ni 作为活性组分,通过“柱撑”在蒙脱石的层间构建 Fe/M (Fe/Cr、Fe/Co 或 Fe/Ni) 等活性金属氧化物的柱子,对蒙脱石的层间距、孔结构、酸强度及分布等进行多尺度调变,期望获得一类具有较高比表面积、

良好催化活性和热稳定性的新型煤液化柱撑蒙脱石催化剂。

2.2 制备工艺

制备工艺过程主要分为三部分,即蒙脱石的预处理,Fe-M 聚合羟基金属阳离子团簇柱化剂的制备和预柱撑法柱撑。

2.2.1 蒙脱石的预处理

我国蒙脱石多以钙基蒙脱石为主。钠基蒙脱石储量极少,但钙基蒙脱石在水中的分散性及层间阳离子交换性都不如钠基蒙脱石,若直接使用钙基蒙脱石进行柱撑,效果不好,故传统的制备柱撑蒙脱石工艺中一般都选择先将钙基蒙脱石钠化改型制成钠基蒙脱石后再进行下一步柱撑,制备工艺复杂且生产成本低。丛兴顺等^[29]通过钙基蒙脱石的预处理工艺(图 2)将钙基蒙脱石的平均粒径降至 0.964 μm,显著提高了钙基蒙脱石在水中的分散性,简化了传统制备柱撑蒙脱石繁琐的工艺流程,降低生产成本,是制备柱撑蒙脱石工艺中的一大突破。



图 2 钙基蒙脱石预处理流程

Fig. 2 Process of Ca-montmorillonite's pretreatment

2.2.2 Fe-M 聚合羟基金属阳离子团簇柱化剂的制备

对煤直接液化柱撑蒙脱石催化剂来说,柱化剂的制备是为了寻求合适的能促进煤液化过程中各种化学键的裂解以及对加氢过程中氢自由基的产生、转移有良好效果的活性金属离子来取代蒙脱石层间的 Na⁺、Ca²⁺ 等可交换阳离子。因此,对煤液化有催化活性的金属离子的选择和柱化剂的制备是研究新型煤直接液化柱撑蒙脱石催化剂的关键,可以显著改变蒙脱石的层间结构、比表面积和酸位中心。

选择 Fe 和 M (Cr、Co、Ni 之一) 作为活性组分,采用柱化剂常用制备方法共聚法^[30],以 Na₂CO₃ 溶液作为水解介质,通过合理调控水解时的 pH 值,Fe 和 M 两种金属离子在水溶液中同时水解形成 Fe-M 聚合羟基金属阳离子团簇,老化一段时间即得 Fe-M 柱化剂。

采用共聚法制备 Fe-M 柱化剂时,主要影响因素有两方面:一是水解程度即碱用量与金属离子用量((CO₃²⁻)/(Fe+M)) 摩尔比,二是不同金属离子

(Fe/M) 摩尔比。Zhu 等^[31]在制备 Fe/Ni 柱撑蒙脱石时探索了解程度 ($n(\text{CO}_3^{2-})/n(\text{Fe}+\text{M})$) 对柱化剂制备的影响, 得出了 $n(\text{CO}_3^{2-})/n(\text{Fe}+\text{Ni}) = 1.2$ 为 Fe-Ni 柱化剂的最佳制备条件。通过对比煅烧前后 XRD 图谱, 探索了不同 Fe/Ni 摩尔比制备的柱化剂的柱撑效果。当 Fe/Ni 摩尔比为 7:3 时, 煅烧前层间距为 2.4001 nm, 400 °C 煅烧后其层间距稳定在 1.78 nm 左右, 001 面衍射峰清晰可见, 结晶状态良好, 具有较好的热稳定性。另外, 在 Fe-M 柱化剂的制备过程中还需要考虑柱化温度、滴定和搅拌速度、老化时间等其他因素的影响^[31]。

2.2.3 预柱撑法柱撑

常规制备柱撑蒙脱石使用的是离子交换法, 其核心思想是聚合羟基金属阳离子团簇直接与蒙脱石层间的可交换阳离子进行置换。钙基蒙脱石经过前述预处理工艺后, 在水中的分散性得到提高, 柱化剂离子与层间可交换阳离子的交换也变得相对容易, 但考虑到一些柱化剂中的聚合羟基金属阳离子团簇由于体积较大, 较难与蒙脱石层间离子直接交换, 为此, 制备煤直接液化柱撑蒙脱石催化剂时, 采用预柱撑法^[32]进行柱撑。此法先将能较易进入蒙脱石层间且可通过热分解去除的物质(如十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等长链有机季铵盐)交换到蒙脱石层间, 后将柱化剂中的 Fe-M 聚合羟基金属阳离子团簇交换到蒙脱石层间, 预柱撑物质通过高温煅烧分解, 即得 Fe-M 柱撑蒙脱石。

Zhu 等^[33]指出随 CTAB 浓度的增加, CTAB 分子及 CTA^+ 阳离子在蒙脱石层间的排列方式会由平铺式向倾斜式转变, 也可能存在两者的混合形式。Yu 等^[34]研究 CTAB 柱撑蒙脱石在二甲苯中溶胀机理时验证了此模型的正确性。

在对聚苯硫醚和有机蒙脱石复合改性材料及其热性能研究中, Xing 等^[35]制备的 CTAB 柱撑蒙脱石的层间距高达 3.616 nm。Zhu 等^[31]发现, 当温度升高到 400 °C 时 CTAB 可在蒙脱石层间完全分解, 先通过预柱撑法制得层间距为 3.9756 nm(3.0 CEC) 的 CTAB 柱撑蒙脱石, 再将柱化剂中的 Fe/Ni 聚合羟基金属阳离子团簇交换到蒙脱石层间, 最后在 400 °C 下煅烧去除层间 CTAB, 得到的 Fe/Ni 柱撑蒙脱石的层间距最终保持在 1.7876 nm, 具有较好的热稳定性。

不管 CTAB 分子在蒙脱石层间排列方式如何, 可以证实的是 CTAB 分子很容易与钙基蒙脱石层间

的 Ca^{2+} 进行交换, 并使蒙脱石的层间距显著增大, 且可通过热分解除去。所以, 制备煤液化柱撑蒙脱石催化剂时, 选用 CTAB 作为预撑剂, 通过预柱撑法, 能取得较好的预期效果。

3 展 望

煤直接液化用新型柱撑蒙脱石催化剂是以我国储量丰富、价格低廉、层间可交换阳离子容量大的蒙脱石为载体, 选择 Fe 与 M(Cr、Co、Ni) 作为活性金属, 经蒙脱石预处理、Fe-M 聚合羟基金属阳离子团簇柱化剂的制备、预柱撑法柱撑等主要工艺制备而成。柱撑蒙脱石催化剂具有以下优点: ① 蒙脱石内存丰富的层状纳米结构, 在其层间形成活性金属氧化物的柱子, 提高了活性组分的分散性, 节省了活性组分用量; ② 与传统单一铁系催化剂相比, 柱撑蒙脱石催化剂中的活性组分 Fe 与 Cr、Co、Ni 对煤加氢液化具有协同效应, 可提高煤的液化转化率及油收率; ③ 催化剂较大的孔径结构和比表面积, 满足了煤直接液化对催化剂活性的要求。但是, 关于柱撑蒙脱石催化剂的研究还需进行以下探索:

1) 优化柱撑工艺。通过优化柱撑工艺, 确保 Fe-M 聚合羟基金属阳离子团簇与蒙脱石层间阳离子达到更大程度的交换, 从而显著提高催化剂中活性组分含量。

2) 提高催化剂热稳定性。目前在研的主要是两组分活性金属(Fe-Cr、Fe-Ni) 柱撑蒙脱石催化剂, 其在煤直接液化工艺中的热稳定性和水热稳定性有待提高。通过多元(至少三元) 活性组分的复合柱撑及助剂的添加来提高柱撑蒙脱石催化剂的热稳定性。

3) 调控孔径分布。柱撑蒙脱石催化剂具有较大的孔径结构和比表面积, 但其孔径大小及分布不均匀。下一步应借鉴其他纳米材料的制备过程, 实现柱撑蒙脱石催化剂的孔径可调、分布均匀。

参考文献:

- [1] 舒歌平, 史士东, 李克健, 等. 煤炭液化技术[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2003: 89-93.
Shu Geping, Shi Shidong, Li Kejian, et al. Coal liquefaction technology[M]. Beijing: Coal Industry Press, 2003: 89-93.
- [2] 许建文, 王继元, 堵文斌, 等. 煤直接液化技术进展[J]. 化工进展, 2012, 31(S1): 119-123.
Xu Jianwen, Wang Jiyuan, Du Wenbin, et al. Advances in the direct coal liquefaction[J]. Chemical Industry and Engineering Pro-

- gress 2012 31(S1): 119–123.
- [3] 李克健,史士东,李文博. 德国 IGOR 煤液化工艺及云南先锋褐煤液化[J]. 煤炭转化 2001 24(2): 13–16.
Li Kejian, Shi Shidong, Li Wenbo. IGOR process of direct coal liquefaction and XianFeng brown coal liquefaction in it [J]. Coal Conversion 2001 24(2): 13–16.
- [4] Japan Coal Energy Center. Bituminous coal liquefaction technology (NEDO) [R]. Japan: Clean Coal Technologies in Japan, 2006: 59–60.
- [5] Shui Hengfu, Cai Zhenyi, Xu Chunbao. Recent advances in direct coal liquefaction [J]. Energies 2010 3(2): 155–170.
- [6] Liu Zhenyu, Shi Shidong, Li Yongwang. Coal liquefaction technologies—development in China and challenges in chemical reaction engineering [J]. Chemical Engineering Science 2010 65(1): 12–17.
- [7] 张晓煜,袁明. 煤直接液化催化剂专利信息分析[J]. 神华科技 2009 7(3): 67–71.
Zhang Xiaoyu, Yuan Ming. Analysis of patent information of catalyst for coal direct liquefaction [J]. Shen Hua Science and Technology 2009 7(3): 67–71.
- [8] Garcia A B, Schobert H H. Comparative performance of impregnated molybdenum–sulphur catalysts in hydrogenation of Spanish lignite [J]. Fuel 1989 68(12): 1613–1616.
- [9] Artoka L, Schobert H H, Erbaturo O. Temperature–staged liquefaction of selected Turkish coals [J]. Fuel Processing Technology, 1994 37(3): 211–236.
- [10] Kuznetsov P N, Sharypov V I, Korniyets E D *et al.* Influence of iron–containing ore catalysts on Kansk–Atchinsk lignite hydrogenation in tetralin [J]. Fuel 1990 69(3): 311–316.
- [11] Mochida I, Sakanishi K, Suzuki N *et al.* Progresses of coal liquefaction catalysts in Japan [J]. Catalysis Surveys from Asia 1998, 2(1): 17–30.
- [12] Hirano K, Kouzua M, Okadab T, *et al.* Catalytic activity of iron compounds for coal liquefaction [J]. Fuel 1999, 78(15): 1867–1873.
- [13] Li Yizhao, Ma Fengyun, Su Xintai *et al.* Synthesis and catalysis of oleic acid–coated Fe₃O₄ nanocrystals for direct coal liquefaction [J]. Catalysis Communications 2012 26: 231–234.
- [14] 李克健,吴秀章,舒歌平. 煤直接液化技术在中国的发展[J]. 洁净煤技术 2014 20(2): 39–43.
Li Kejian, Wu Xiuzhang, Shu Geping. Development of direct coal liquefaction technologies in China [J]. Clean Coal Technology, 2014 20(2): 39–43.
- [15] 张玉卓,舒歌平,金嘉璐,等. 一种煤炭直接液化的方法: 中国, CN1587351A [P]. 2005–03–02.
Zhang Yuzhuo, Shu Geping, Jin Jialu, *et al.* A method for direct coal liquefaction: China, CN1587351A [P]. 2005–03–02.
- [16] 徐振刚,罗伟,王乃继,等. 费托合成催化剂载体的研究进展[J]. 煤炭转化 2008 31(3): 92–95.
Xu Zhengang, Luo Wei, Wang Naiji, *et al.* Research progress of carriers for Fischer–Tropsch synthesis catalysts [J]. Coal Con-
- version 2008 31(3): 92–95.
- [17] 周跃花,杜晓莉,李学坤,等. 有机–无机复合改性蒙脱石同时吸附水中苯酚和铬(VI) [J]. 环境化学 2014 33(4): 663–668.
Zhou Yuehua, Du Xiaoli, Li Xuekun *et al.* Simultaneous sorption of aqueous phenol and Cr(VI) onto inorganic–organic modified montmorillonite [J]. Environmental Chemistry 2014 33(4): 663–668.
- [18] Leea S D, Parka M S, Kima D W *et al.* Catalytic performance of ion–exchanged montmorillonite with quaternary ammonium salts for the glycerolysis of urea [J]. Catalysis Today 2014 232: 127–133.
- [19] Gao Han, Zhao Binxia, Luo Jinchao, *et al.* Fe–Ni–Al pillared montmorillonite as a heterogeneous catalyst for the catalytic wet peroxide oxidation degradation of orange acid II: preparation condition and properties study [J]. Microporous and Mesoporous Materials 2014 196: 208–215.
- [20] Barrer R M, McLeod D M. Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra–alkyl ammonium montmorillonites [J]. Transactions of the Faraday Society, 1955 51: 1290–1300.
- [21] Poncelet G, Moreno S, Gutierrez E *et al.* Al–pillared clays: from lab syntheses to pilot scale production characterization and catalytic properties [J]. Applied Catalysis A: General 1997 165(1): 103–114.
- [22] Miché–Brendlé J, Khouchaf L, Baron J *et al.* Zr–exchanged and pillared beidellite: preparation and characterization by chemical analysis, XRD and Zr K EXAFS [J]. Microporous Materials 1997, 11(3): 171–183.
- [23] Guio G, Montes M, Grange P *et al.* Tantalum–Pillared Montmorillonite. I: synthesis and physicochemical characterization [J]. Journal of Catalysis 1997 168(2): 450–462.
- [24] Bodman S D, McWhinnie W R, Begon V *et al.* Metal–ion pillared clays as hydrocracking catalysts(II): effect of contact time on products from coal extracts and petroleum distillation residues [J]. Fuel 2003 82(18): 2309–2321.
- [25] Cong X S, Li M. Preparation and catalytic performance of Fe–Cr–Si–pillared montmorillonite as coal liquefaction catalyst [J]. Advanced Materials Research 2012 557/558/559: 1629–1632.
- [26] Ding Z, Klopogge J T, Frost R L, *et al.* Porous clays and pillared clays–based catalysts–part 2: a review of the catalytic and molecular sieve applications [J]. Journal of Polymer Materials 2001 8(4): 273–293.
- [27] Cecilia J A, García–Sancho C, Franco F. Montmorillonite based porous clay heterostructures: influence of Zr in the structure and acidic properties [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013 176: 95–102.
- [28] Mnasri S, Frini–Srasra N. Evolution of Brönsted and Lewis acidity of single and mixed pillared bentonite [J]. Infrared Physics and Technology 2013 58: 15–20.

(下转第53页)

- [7] 张会平,叶李芝,傅志鸿,等. 活性炭的电化学再生技术研究[J]. 化工进展 2001 20(10): 17-20.
Zhang Huiping, Ye Liyi, Fu Zhihong *et al.* Regeneration of spent activated carbon by electrochemical method [J]. Technology Progress 2001 20(10): 17-20.
- [8] 刘安源,刘石. 流化床内颗粒碰撞传热的理论研究[J]. 中国电机工程学报 2003 23(3): 161-165.
Liu Anyuan, Liu Shi. Theoretical study on impact heat transfer between particles in fluidized bed [J]. Progress of the Chinese Society for Electrical Engineering 2003 23(3): 161-165.
- [9] 武锦涛,陈纪忠,阳永荣. 移动床中颗粒接触传热的数学模型[J]. 化工学报 2006 57(4): 719-725.
Wu Jintao, Chen Jizhong, Yang Yongrong. Model of contact heat transfer in granular moving bed [J]. Journal of Chemistry Industry and Engineering (China) 2006 57(4): 719-725.
- [10] 武锦涛. 移动床中固体颗粒运动与传热的研究[D]. 杭州: 浙江大学 2005: 103-116.
Wu Jintao. Research on motion and heat transfer in granular moving bed [D]. Hangzhou: Zhejiang University 2005: 103-116.
- [11] 卜昌盛,陈晓平,刘道银,等. 基于颗粒尺度的离散颗粒传热模型[J]. 化工学报 2012 63(3): 698-704.
Bu Changsheng, Chen Xiaoping, Liu Daoyin, *et al.* Heat transfer model for particles with discrete element method [J]. Journal of Chemistry Industry and Engineering (China) 2012 63(3): 698-704.
- [12] 朱立平,袁竹林,闫亚明,等. 基于离散单元法的丝状颗粒传热数学模型[J]. 化工学报 2012 63(7): 2051-2058.
Zhu Liping, Yuan Zhulin, Yan Yaming *et al.* Model of heat transfer in filamentous granular materials based on discrete element method [J]. Journal of Chemistry Industry and Engineering (China) 2012 63(7): 2051-2058.
- [13] 傅巍. 移动床内颗粒物料流动的数值模拟与实验研究[M]. 沈阳: 东北大学 2006: 1-62.
Fu Wei. Simulation and experiments of particles flow in moving beds [M]. Shenyang: Northeastern University 2006: 1-62.
- [14] Wen C Y, Chang T M. Particle to particle heat transfer in air fluidized beds [C] // Proceedings of International Symposium on Fluidization. Eindhoven [s. n.]. 1967: 491-506.
- [15] Sun J, Chen M M. A theoretical analysis of heat transfer due to particle impact [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer 1988 31(5): 969-975.
- [16] 罗贤芝,何文军,徐佩若,等. 醋酸乙烯合成环柱状催化剂固定床传热参数[J]. 华东理工大学学报 2000 26(3): 240-243.
Luo Xianyi, He Wenjun, Xu Peiruo *et al.* Heat transfer parameters of fixed bed of hollow cylindrical catalyst for ethylene acetoxylation to vinyl acetate reaction [J]. Journal of East China University of Science and Technology 2000 26(3): 240-243.
- [17] 吴建民,张海涛,应卫勇,等. 钴基催化剂固定床有效导热系数[J]. 过程工程学报 2010 10(1): 29-34.
Wu Jianmin, Zhang Haitao, Ying Weiyong *et al.* Effective thermal conductivity of fixed packing bed of cobalt-based catalyst [J]. The Chinese Journal of Progress Engineering 2010 10(1): 29-34.
- [18] 刘玉兰,吴勇强,朱子彬. 固定床冷却的错流传热[J]. 化学反应工程与工艺 2004 20(3): 260-264.
Liu Yulan, Wu Yongqiang, Zhu Zibin. Cross flow heat transfer in a cooled fixed bed [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology 2004 20(3): 260-264.
- [19] 唐猷峰. 管内流体温度对给热系数影响的实验研究[J]. 攀枝花学院学报 2007 24(6): 113-121.
Tang Taifeng. The test and study of influence of the fluid temperature inside the tube in heat conveyance coefficient [J]. Journal of Panzhihua University 2007 24(6): 113-121.
- [20] 傅月梅,刘静,唐夕山. 活性焦传热系数的测定[J]. 洁净煤技术 2015 21(2): 56-63.
Fu Yue mei, Liu Jing, Tang Xishan. Measurement of heat transfer coefficient of activated coke [J]. Clean Coal Technology, 2015 21(2): 56-63.
- [21] 朱曦曦,王力. 双金属柱撑蒙脱石制备及应用研究进展[J]. 科技导报 2014 32(9): 67-70.
Zhu Xixi, Wang Li. Preparation and application of Bi-metal pillared montmorillonite [J]. Science & Technology Review 2014, 32(9): 67-70.
- [29] 丛兴顺,王力. 蒙脱石预处理对制备柱撑蒙脱石的促进作用研究[J]. 工业催化 2007 15(10): 60-63.
Cong Xingshun, Wang Li. Studies on the promotional effects of montmorillonite pretreatment on preparation of pillared montmorillonite [J]. Industrial Catalysis 2007 15(10): 60-63.
- [30] 刘晓文,毛小西,刘庄,等. 镍铝基柱撑蒙脱石的制备及孔道结构研究[J]. 矿物岩石 2010 30(4): 7-11.
Liu Xiaowen, Mao Xiaoxi, Liu Zhuang *et al.* Preparation and research on the channel structure of Ni-Al-pillared montmorillonite [J]. Mineral Petrol 2010 30(4): 7-11.
- [31] Zhu Xixi, Wang Li, Gao Weijia. Study on preparation and interlayer ion state of Fe/Ni pillared montmorillonite [J]. Advanced Materials Research 2014 873: 267-272.
- [32] 主曦曦,王力. 双金属柱撑蒙脱石制备及应用研究进展[J]. 科技导报 2014 32(9): 67-70.
Zhu Xixi, Wang Li. Preparation and application of Bi-metal pillared montmorillonite [J]. Science & Technology Review 2014, 32(9): 67-70.
- [33] Zhu Jianxi, He Hongping, Guo Jiugao *et al.* Arrangement models of alkylammonium cations in the interlayer of HDTMA⁺ pillared montmorillonites [J]. Chinese Science Bulletin, 2003 48(4): 368-372.
- [34] Yu Weihua, Ren Qianqian, Tong Dongshen *et al.* Clean production of CTAB-montmorillonite: formation mechanism and swelling behavior in xylene [J]. Applied Clay Science 2014 97/98: 222-234.
- [35] Xing Jian, Deng Bingyao, Liu Qingsheng. Preparation and thermal properties of polyphenylene sulfide/organic montmorillonite composites [J]. Fibers and Polymers 2014 15(8): 1685-1693.

(上接第47页)