

高酸度和高水热稳定性 MCM-41 的合成及萘加氢催化性能

张海娟¹ 王卫强^{*,2} 吴明²

(¹ 天津大学化工学院工业催化科学与工程系, 天津 300072)

(² 辽宁石油化工大学油气储运工程系, 抚顺 113001)

摘要: 以十六烷基三甲基溴化铵为模板剂, 以具有 Y 沸石次级结构单元的水凝胶为前驱体, 在 pH=10 左右的条件下合成了与 MCM-41 相类似的介孔分子筛。同时利用各种表征手段对合成的样品进行了一系列的表征。结果表明, 所合成的样品具有六方规整结构和较厚的孔壁, 并具有较强酸强度和水热稳定性。同时, 考察了其负载 Pd-Pt 活性组分后的萘加氢反应活性和抗硫性, 并与常规法合成的具有相同硅铝比的 MCM-41 载体进行了比较。

关键词: Y 沸石次级结构单元; 酸性; 水热稳定性; 萘加氢反应

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)09-1628-07

Acidity and Hydrothermal Stability MCM-41 and Its Catalytic Activity for Naphthalene Hydrogenation

ZHANG Hai-Juan¹ WANG Wei-Qiang^{*,2} WU Ming²

(¹Department of Catalysis Science and Technology, School of Chemical Engineering,

Tianjin University, Tianjin 300072)

(²Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Gas & Oil Storage and Transportation Engineering, Fushun, Liaoning 100031)

Abstract: A synthesis route for the preparation of MCM-41 with secondary building units of Y zeolite has been developed. The material was characterized by various techniques. The results indicate that the material has well-ordered hexagonal structure, with a thicker wall than that of the MCM-41 synthesized by a direct hydrothermal route. SEM images show a very uniform net-like morphology, which is different from the loose appearance of the direct sample from the direct route. Furthermore, it has a stronger acid strength and a higher hydrothermal stability. The sample was used as the support of a Pd-Pt catalyst for the naphthalene hydrogenation. The sulfur tolerance and the activity of the catalyst was found to be superior to that prepared with the normal MCM-41 as support. The enhancing effect is attributed to the combination of the advantages of both MCM-41 and the secondary building units of Y zeolite.

Key words: secondary building unit of Y zeolite; acid strength; hydrothermal stability; naphthalene hydrogenation

0 引言

贵金属催化剂拥有良好的加氢反应活性, 能够在较温和条件下实现芳烃的深度加氢, 因此得到了广泛的关注。载体对芳烃加氢催化反应的影响也是

显著的^[1-12], 文献中普遍认为使用酸性载体能够提高反应的催化活性, 但在反应中什么样的酸强度、酸类和酸量更适宜于芳烃加氢反应还有待于更详细的研究。同时, 载体的比表面和孔径、孔径分布也需要考虑。大孔径、高孔容和高的比表面有利于活性组分的

收稿日期: 2006-03-26。收修改稿日期: 2006-05-13。

*通讯联系人。E-mail: wwq920285@163.com

第一作者: 张海娟, 女, 32岁, 在读博士; 研究方向: 从事催化新材料的研究。

分散,增加反应的活性中心;也有利于芳烃等大分子在催化剂上的吸附扩散,增大传质效率,提高催化剂的反应活性。

MCM-41 是 1992 年由 Mobil 公司的研究人员利用表面活性剂的超分子自组装作用合成的 M41S 系列介孔分子筛中的一个主要成员,该种材料以其长程有序的一维孔道结构、较大的孔径、孔容和高比表面积等特点,但是 MCM-41 介孔分子筛较弱的酸性和较差的水热稳定性仍是亟待解决的两个主题^[13-17]。

近年来,纳米尺寸的沸石前驱体与表面活性剂组装的介孔材料的研究受到关注。将沸石次级结构单元引入到 MCM-41 的孔壁中,来提高其酸性和水热稳定性的方法近年来备受人们的重视^[18,19]。以纳米尺寸的 β 沸石前驱体与表面活性剂组装的介孔材料在提高其水热稳定性和酸性方面取得了一定的进展,但是在 β 沸石前驱体的合成方面,存在着有机模板剂价格高、用量大,硅铝比范围窄、晶化时间长等诸多问题。基于上述认识,本工作将 Y 沸石次级结构单元引入到了 MCM-41 的孔壁中,来改善它的酸性和水热稳定性,并将其应用到了柴油深度加氢脱芳过程中,取得了良好的效果。

1 实验部分

1.1 实验原料

所用氢氧化钠、偏铝酸钠和十六烷基三甲基溴化铵均为分析纯试剂,工业级硅溶胶($w_{\text{SiO}_2}=25\%$)购自天津乐泰化工。

1.2 合成步骤

将 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{Na}_2\text{O}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:0.1:1:36$ 的硅铝水凝胶的混合物在 98 °C, pH=13 左右的条件下剧烈搅拌 12 h 后,陈化 24 h,得到含有 Y 沸石次级结构单元的前驱体水凝胶 A^[18]。用计量泵将水凝胶 A 以 0.86 mL·min⁻¹ 滴入质量百分数为 25% 的十六烷基三甲基溴化铵溶液中,搅拌 3 h 后,调节 pH=10 左右,使最终的配料比为 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{CTAB}}:n_{\text{Na}_2\text{O}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:0.1:(0.15\sim 0.25):1:(60\sim 100)$,继续搅拌 15 min 后,将物料装入内衬聚四氟乙烯的晶化釜,于 110 °C 晶化 1~4 d,然后过滤、洗涤,于 100 °C 下干燥 24 h,再于空气气氛下以约 2 °C·min⁻¹ 的速率升温至 550 °C,焙烧 8 h,得到目的产物。同时,采用常规的水热合成法合成了具有相同硅铝比的 MCM-41 样品。将所有样品与 1 mol·L⁻¹ 硝酸铵溶液在 50 °C 下进行离子交换 8 h,干

燥后在 550 °C 下焙烧 10 h,即得氢型分子筛样品。

1.3 合成样品的表征

采用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert Pro 型 X 光衍射仪来表征样品的物相结构, Co K α ($\lambda_{\text{Co}}=0.1789$ nm)光源,管电压 40 kV,管电流 40 mA,狭缝尺寸 0.057 3°,扫描范围 $2\theta=1.5^\circ\sim 50^\circ$;扫描起始位置 1.520 7°,步长 0.033 0°,步长扫描时间 16.240 0 s。傅立叶红外(FTIR)测试在 NICOLET Nexus FTIR 光谱仪上进行。KBr 压片法,分子筛原粉与 KBr 按 1:600 的比例混合研磨。采用 Philips XL-30 型扫描电镜(SEM)对催化剂样品的整体形貌进行观察。高分辨电镜(HRTEM)实验在 PHILIPS TECNAI G² F20 场发射透射电子显微镜上进行。样品经超声分散后,滴到铜网支撑的碳膜上,空气中风干,加速电压 200 kV。魔角旋转核磁共振(MAS NMR)谱图在 Infinityplus 300 MHz 型超导付立叶变换固体核磁共振仪上得到。N₂ 的吸附-脱附等温线在 Thermo Finnigan Sorptomatic 1990 静态吸附仪上测定,采用吸附支数据用 BJH 模型计算介孔区的孔径分布。NH₃ 的程序升温脱附(NH₃-TPD)实验在本组自己组装的装置上进行,载气流速为 40 mL·min⁻¹,升温区间 120~600 °C,升温速率 10 °C·min⁻¹,600 °C 恒温 30 min 后降温到 120 °C 保持恒定,脉冲通氨气 30 min 后载气吹扫至基线平稳。

1.4 催化剂加氢性能评价

采用离子交换法制备催化剂, Pd、Pt 物质的量的比为 4:1。加氢反应在 PARR 公司生产的容积为 300 mL 的间歇高压搅拌反应釜中进行。萘加氢反应中,9 g 萘、120 mL 十三烷和 0.3 g 预先已还原的催化剂组成清洁物料反应物系;加硫实验中,向上述物系中加入 200 mg·kg⁻¹ 的硫,含硫物种为 4,6-二甲基二苯并噻吩(DMDBT),反应于 250 °C、6 MPa 恒温恒压进行,搅拌转速 650 r·min⁻¹。反应产物用 Agilent 6890N GC-MS 定性;用配有 HP-PONA Methyl Siloxane(Agilent 19091S-001)毛细管柱(30 m × 0.53 mm × 1 μ m)Agilent 6890 气相色谱定量,FID 检测器。H₂ 流量 30 mL·min⁻¹、空气流量 300 mL·min⁻¹、载气 N₂ 流量 23.9 mL·min⁻¹、分流比 30、柱前压 2.82 × 10⁵ Pa、升温速率 10 °C·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 Y 次级结构单元

将含有 Y 沸石次级结构单元的前驱体水凝胶

A 抽滤、干燥后,制得的粉末进行 ^{27}Al MAS NMR 实验,结果如图 1。

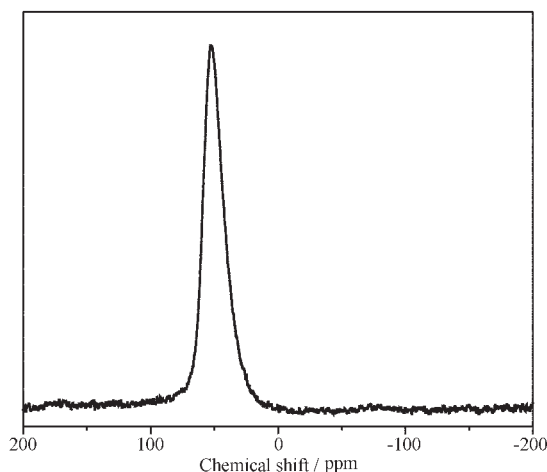


图 1 前驱体 A 的 ^{27}Al MAS NMR 图

Fig.1 ^{27}Al MAS NMR of precursor A

^{27}Al MAS NMR 的谱图中只出现了化学位移 $\delta=52$ ppm 的一个谱峰,这表明在前驱体水凝胶 A 中 Al 全部以特殊的四配位的形式存在,而没有游离在骨架外的六配位 Al 存在,可以初步判断含有 Y 沸石次级结构单元的 Y 沸石纳米簇的前驱体已经形成。

对该前驱体的 XRD 测试结果示于图 2。在 XRD 图中未见 Y 沸石特征衍射峰,说明制备的前驱体只是具有特殊结构的 Y 沸石的次级结构单元,而没有 Y 沸石的晶粒的出现。FTIR 测试中 589 cm^{-1} 骨架双环振动峰的存在可以充分证明在实验室合成的前驱体中的确含有 Y 沸石的次级结构单元,因为一定的物质的量比的硅铝溶胶凝胶的混合物的红外光谱中没有骨架双环振动峰 589 cm^{-1} 的存在^[20]。结合 ^{27}Al MAS NMR 和 XRD 的实验结果,充分证明了在前驱

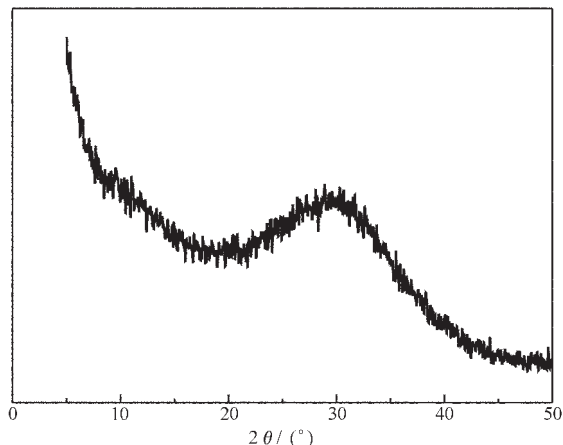


图 2 前驱体 A 的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of precursor A

体的水凝胶中有 Y 沸石的次级结构单元的存在,而不是 Y 沸石晶体颗粒。

2.2 合成样品

2.2.1 物相鉴定

将所合成的样品 MSUY-41 进行了 XRD 表征,结果如图 3 所示。由合成样品 MSUY-41 的 XRD 图可见,在实验室中所制备的分子筛 MSUY-41 在低角度衍射区域呈现出与 MCM-41 相同的衍射峰,其特征衍射峰可依次归属于(100)、(110)和(200)晶面衍射,这说明样品具有传统方法合成的 MCM-41 的典型六方排列介孔结构。而在高衍射角度区域内的 XRD 图则没有出现 Y 沸石的特征衍射峰。由此可以说明,在实验室中制备的材料只是 MCM-41 的纯相,没有其他杂相的存在。XRD 图中 d_{100} 、 d_{110} 和 d_{200} 晶面衍射的分辨程度可作为样品长程有序性的标志。可以看出,用此合成方法的 MSUY-41 的有序性很高。至于 Y 沸石的次级结构单元是否被引入 MCM-41 的孔壁中,则需要进行红外表征来进一步的判断。

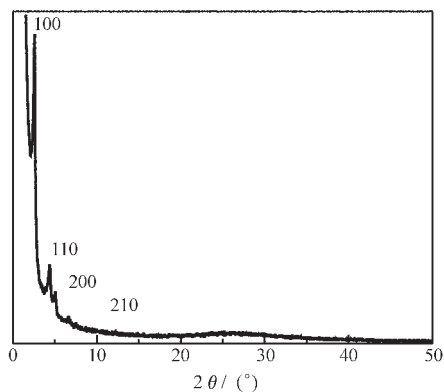


图 3 合成样品 MSUY-41 的 XRD 图

Fig.3 XRD of MSUY-41 sample

2.2.2 样品的 FTIR 特征

合成样品 MSUY-41 和传统方法合成相应硅铝比的 MCM-41 的 IR 光谱在骨架振动区的谱图示于图 4。可以看出,各条谱线与无定形 SiO_2 相似。图 4 显示出了 MCM-41 的特征振动峰,同时还发现了 Y 型沸石的主要特征骨架振动峰:四面体内部和外部伸缩振动 786 和 705 cm^{-1} ; 骨架双环 576 cm^{-1} ; 弯曲振动 463 cm^{-1} 。常规水热法合成的 MCM-41 样品只有 Si-O-Si 对称伸缩振动与反对称伸缩振动和 Si-O 弯曲振动所引起的 $1090\sim 1120\text{ cm}^{-1}$, $790\sim 820\text{ cm}^{-1}$, $450\sim 470\text{ cm}^{-1}$ 谱峰,并没有典型的 Y 型沸石骨架双环的特征谱峰(576 cm^{-1})^[20,21]。 576 cm^{-1} 骨架双环振动峰的存在可以充分证明在实验室合成的 MCM-

41 介孔分子筛孔壁中的确含有 Y 沸石的次级结构单元。

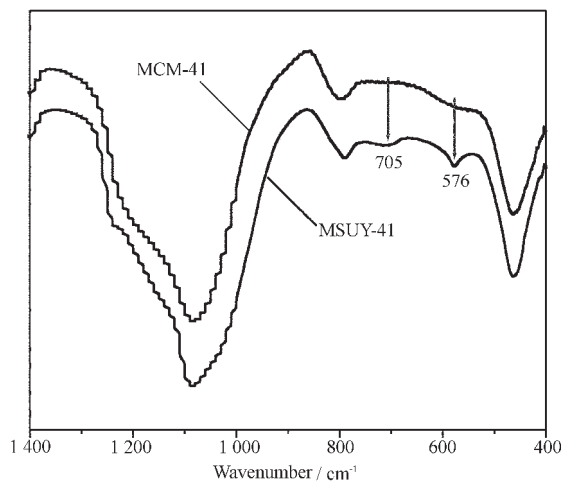


图4 合成样品 MSUY-41 和 MCM-41 的 FTIR 谱图

Fig.4 FTIR spectra of MSUY-41 sample and MCM-41

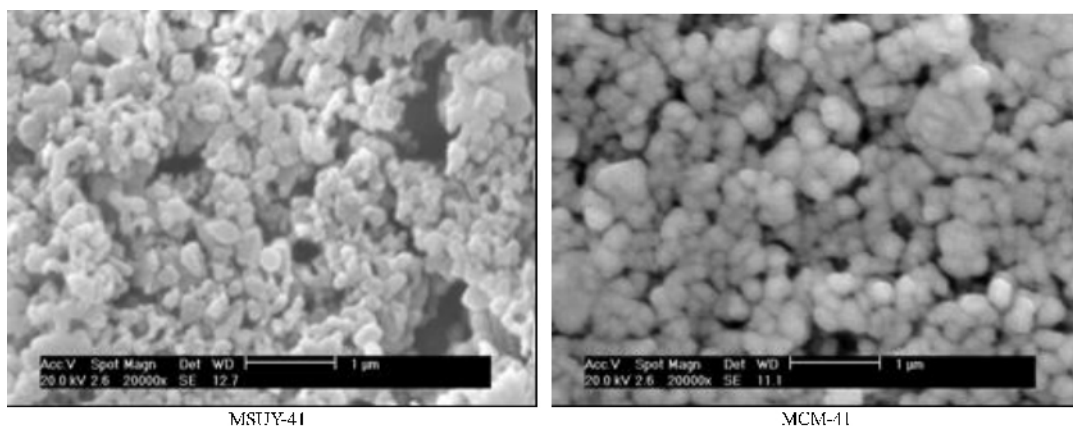


图5 合成 MSUY-41 和 MCM-41 的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of MSUY-41 and MCM-41 particles

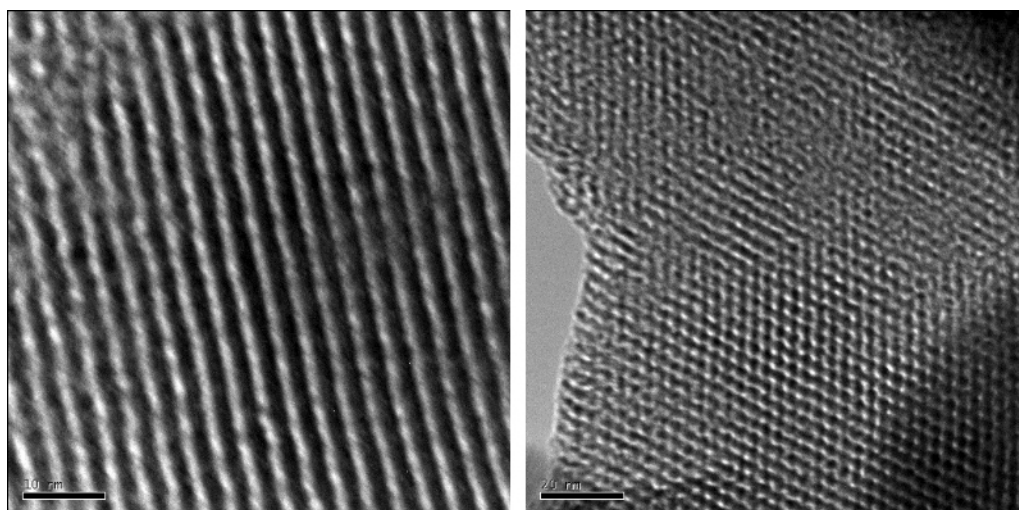


图6 合成样品 MSUY-41 的 HRTEM 照片

Fig.6 HRTEM image of MSUY-41 particles

2.2.3 SEM 和 HRTEM 观察

SEM 表征了合成的样品 MSUY-41 的外貌,如图 5。常规法合成的 MCM-41 是不规则形状,颗粒轮廓比较模糊,表面疏松的形貌。Y 型分子筛为棱角分明的结晶完好的八面沸石颗粒,而合成的样品 MSUY-41 的外貌是具有特殊形貌的、相互交叉的紧密连接的网状结构。这进一步说明了合成的样品 MSUY-41 不是 MCM-41 和 Y 沸石的复混相,而且也不同于常规法的 MCM-41。

样品 MSUY-41 的 HRTEM 的结果如图 6。图 6 显示样品 MSUY-41 具有规整有序的六方排列的介孔孔道结构。从图中还可以看出,合成样品的孔径大约为 3.2 nm,孔壁厚度在 1.5~1.7 nm 之间,这和 N_2 吸附法测得的孔径大小和孔壁厚度基本一致。

2.2.4 孔结构性质表征

所合成的样品 MSUY-41 的 N_2 的吸附-脱附等

温线见图 7。样品 MSUY-41 的物理吸附等温线是典型的 IV 型,在低压段,吸附量随 P/P_0 的增加平缓增加,在较高的 P/P_0 区,吸附量随 P/P_0 的增加急剧增大,但是与相应硅铝比的传统的 MCM-41 比较,样品 MSUY-41 的飞跃处的 P/P_0 值向低值移动。在 $P/P_0=0.4\sim 1.0$ 之间较为开阔的滞后环则是由于吸附质在孔道或晶格堆积所造成的二次孔中的吸附所引起的。从孔分布的图可以看出样品 MSUY-41 的平均孔径为 3.2 nm 左右,结合公式 $a_0=2d_{100}/\sqrt{3}$ 和 $t=a_0-D$ 计算,可以得到样品 MSUY-41 孔壁的壁厚为 1.66 nm,大于常规法合成的 MCM-41 的 1.41 nm,这可能是由于 Y 次级结构单元引入孔壁所引起的。

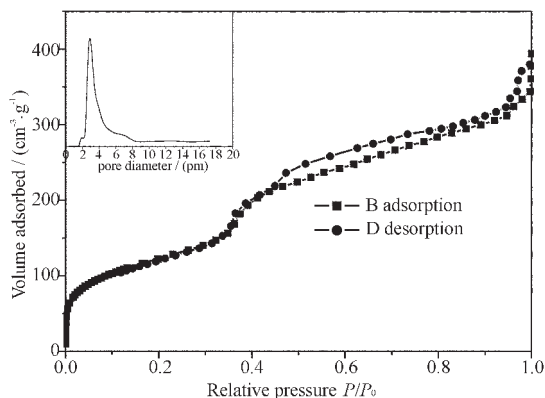


图 7 合成样品的 N_2 吸附-脱附等温线($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig.7 N_2 adsorption-desorption isotherms of MSUY-41 particles at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.2.5 合成样品的固体核磁共振分析

图 8 给出了样品的 ^{27}Al MAS NMR 图。在图中可以看出,Al 的化学位移为 $\delta_{\text{Al}}=59.5\text{ ppm}$,没有检测到化学位移在附近的骨架外六配位铝的谱峰,也未发现分子筛脱铝所产生的骨架外四配位铝物种的谱峰(一般出现在 $\delta_{\text{Al}}\ 30\sim 40$)^[20]。这说明所合成的样品 MSUY-41 和常规法合成的 MCM-41 骨架结构一样,绝大多数的铝都是以四配位体的形式进入了分子筛的骨架。经过 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧 8 h,骨架四配位铝稳定存在于介孔分子筛中,没有骨架外六配位铝的谱峰出现。

^{29}Si 魔角旋转核磁谱可用于表征中孔分子筛中 Q^3/Q^4 的比值。MCM-41 的 ^{29}Si 魔角旋转核磁谱与无定形 SiO_2 很相似,可出现三个较宽的信号。其中,化学位移为 $-89\sim -92\text{ ppm}$ 可归属于 $\text{Si}(2\text{OSi})(2\text{OH})=Q^2$ 的磁共振信号,化学位移为 $-98\sim -102\text{ ppm}$ 可归属于 $\text{Si}(3\text{OSi})(\text{OH})=Q^3$ 的磁共振信号,而化学位移为 $-108/$

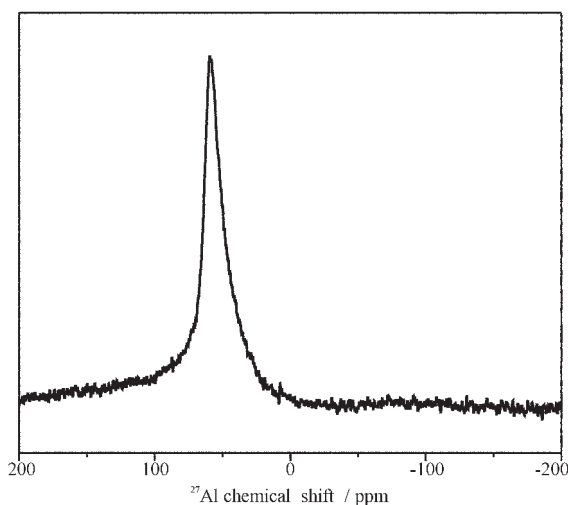


图 8 合成样品 HMSUY-41 的 MAS NMR

Fig.8 MAS NMR of HMSUY-41 sample

-111 ppm 则为 $\text{Si}(4\text{OSi})=Q^4$ 的磁共振信号。 Q^2 和 Q^3 是分子筛中硅不完全聚合而形成的, Q^4 则是分子筛中硅的完全聚合而形成的。根据 Q^3/Q^4 谱峰相对量大小,可知道中孔分子筛结构中硅的聚合程度,或者说 Q^3/Q^4 比对应于分子筛中羟基的量,其值越低表明缩合程度提高,羟基量越少。

图 8 示出了样品 MSUY-41 的 ^{29}Si 魔角核磁谱。可以看出,在化学位移为 -105 ppm 左右有一个强信号,代表了分子筛骨架 Si 的 Q^4 物种;在化学位移为 -98 ppm 左右有一个弱信号,代表了分子筛骨架的 Q^3 物种。从 Q^3 和 Q^4 的相对量来看,分子筛骨架聚合度较高,这说明 Y 沸石纳米簇被组装进入介孔分子筛骨架且其中硅氧四面体和铝氧四面体的紧密联结方式得以保留。

2.2.6 样品的酸性

采用 NH_3 -TPD,脱附的 NH_3 用稀盐酸标准溶液

吸收,再用标准 NaOH 溶液滴定吸氨后的盐酸,对氢型样品的酸量进行了考察,结果如图 9,表 1。

表 1 不同催化剂载体的酸量

Table 1 Acid amount in different supports

Sample	Acid amount / ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)
HMSUY-41	622.78
HMCM-41	387.96

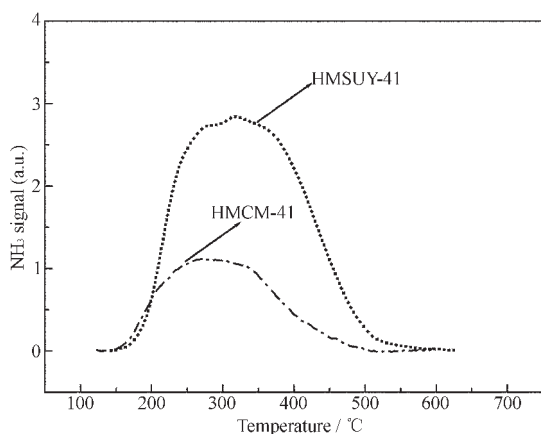


图 9 合成样品 HMSUY-41 和 HMCM-41 的 NH_3 -TPD

Fig.9 NH_3 -TPD profiles of HMSUY-41 sample and HMCM-41

由表 1 可知,在沸石样品中,HMSUY-41 上酸量比相应硅铝比的传统的 HMCM-41 酸量大。

在图 9 中也能看到类似的结论,所合成的样品 HMSUY-41 有一个比较宽的脱附峰,对应于弱酸位吸附 NH_3 的脱附和强酸位吸附 NH_3 的脱附,脱附的温度向高温移动。HMSUY-41 峰面积比 HMCM-41 的峰面积大很多。这充分证明了所合成的样品

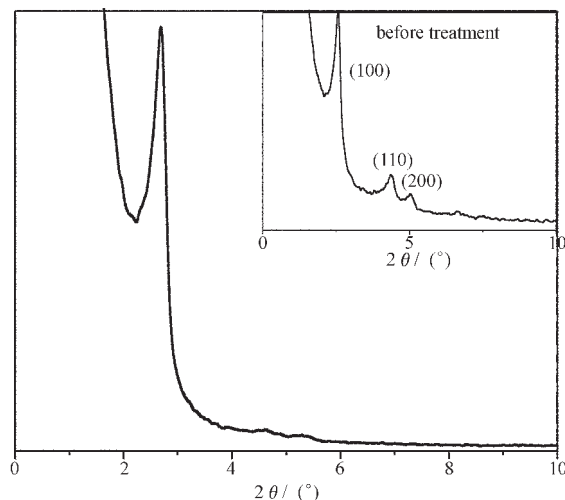


图 10 合成样品在 750 °C 水蒸汽处理 2 h 的 XRD 图

Fig.10 XRD patterns of MSUY-41 sample after treated with water gas at 750 °C for 2 h

HMSUY-41 具有常规法合成的 HMCM-41 所没有的强酸性位,可以满足某些酸催化反应所需的酸强度的要求。

2.2.7 样品的热稳定性

对所合成的样品 MSUY-41 进行了水热稳定性的考察。在 750 °C 水蒸气处理 2 h 后,对其进行 XRD 表征,结果如图 10。从图中可以看出,750 °C 水蒸气苛刻条件下处理 2 h 后,(100) 晶面的衍射峰仍然存在,只是强度有所下降,这说明样品 MSUY-41 经过 750 °C 水蒸气处理 2 h 后仍然保持了基本的介孔结构相,有很高的热稳定性,这可能是由于孔壁中引入了 Y 沸石次级结构单元,使得介孔孔壁部分产生一定程度的结晶化的同时,也使孔壁变厚的缘故。

3 萘加氢及其抗硫性

分别以 PdPt/HMSUY-41 和 PdPt/HMCM-41 为催化剂,清洁物系及含 200 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 硫的物系中萘的转化率随时间的变化见图 11;有十氢萘生成时,十氢萘含量随时间的变化见图 12。在清洁物系中,PdPt/HMSUY-41 催化剂上反应进行 2 h 时,萘接近于完全转化,体系中开始有顺式和反式十氢萘生成;反应接近 4 h 时,体系中十氢萘的含量达到 8 %。当反应物系中含有 200 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 硫、含硫物种为 DMDBT 时,催化剂 PdPt/HMSUY-41 表面生成十氢萘的路径被完全抑制。在具有相同硅铝比的 PdPt/HMCM-41 催化剂上,体系中没有顺式和反式十氢萘生成,这进一步证明了介孔孔壁引入了 Y 沸石次级结构单元使酸量和酸性都有所增加。

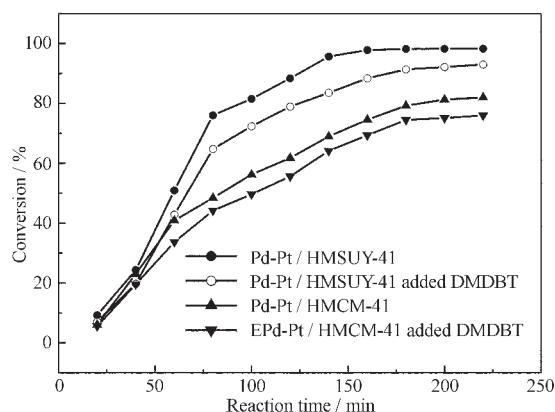


图 11 不同催化剂上,清洁物系和含硫物系萘的转化率随时间的变化

Fig.11 Naphthalene conversion versus reaction time over different catalysts in the absence and presence of 200 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ S

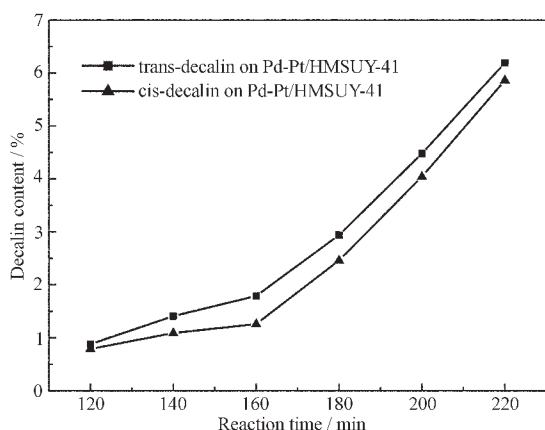


图 12 清洁物系, PdPt / HMSUY-41 催化剂上十氢萘的含量随时间的变化

Fig.12 Decalin formation courses *versus* reaction time over PdPt / HMSUY-41 catalyst in the absence of DMDBT

4 结 论

本工作中,用分步法成功地将 Y 沸石分子筛次级结构单元的前驱体引入到了 MCM-41 的孔壁中,通过 XRD, IR, SEM, HRTEM, MAS NMR, N_2 吸附-脱附和 NH_3 -TPD 等手段对合成的材料进行了表征,并与 MCM-41 分子筛的有关性能进行了比较,合成的样品具有普通 MCM-41 所没有的强酸性位,水热稳定性也明显得到了提高。将其负载的 Pd-Pt 催化剂用于萘加氢的反应中,具有很高的转化率和抗硫性。

参考文献:

- [1] Dalla Betta R A, Boudart M, Gallezot P, et al. *J. catal.*, **1981**,**69**:514~515
- [2] Yasuda H, Sato T, Yoshimura Y. *Catal. Today*, **1999**,**50**:63~71
- [3] Simon L J, van Ommen J G, Jentys A, et al. *J. Catal.*, **2001**, **201**:60~69
- [4] Simon L J, van Ommen J G, Jentys A, et al. *J. Catal.*, **2001**, **203**:434~442
- [5] Yasuda H, Kameoka T, Sato T, et al. *Appl. Catal. A: General*, **1999**,**185**:199~201
- [6] Corma A, Martinez A, Martinez-Soria V. *J. Catal.*, **1997**,**169**: 480~489
- [7] Reddy K M, Song C. *Catal. Today*, **1996**,**31**:137~144
- [8] Wojcieszak R, Monteverdi S, Mercy M, et al. *Appl. Catal. A: General*, **2004**,**268**:241~253
- [9] Yao N, Pinckney C, Lim S, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**,**44-45**:377~384
- [10] Albertazzi S, Ganzerla R, Gobbi C, et al. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2003**,**200**:261~270
- [11] Johnson B F G, Raynor S A, Brown D B, et al. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2002**,**182-183**:89~97
- [12] Lewandowska A, Monteverdi S, Bettahar M, et al. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2002**,**188**:85~95
- [13] Han Y, Wu S, Sun Y Y, et al. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**: 1144~1148
- [14] Chen X, Huang L, Ding G, et al. *Catal. Lett.*, **1997**,**44**:123~128
- [15] Ying J Y, Mehnert C P, Wong M S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**,**38**:56~77
- [16] Sayari A. *Chem. Mater.*, **1996**,**8**:1840~1852
- [17] Ciesla U, Schüth F. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**,**27**: 131~149
- [18] Liu Y, Zhang W Z, Pinnavania T J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**:8791~8792.
- [19] Zhang Z T, Han Y, Xiao F S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**:5014~5021
- [20] Flanigen E M. In: Rabo J A, ed. *Zeolite Chemistry and Catalysis*. Washington: American Chemical Society, **1976**,95
- [21] Chen C Y, Burkrtt S L, Davis M E, et al. *Micropor. Mater.*, **1993**,**2**:1~17
- [22] Luan Z, Hartmann M, Zhao D. *Chem. Mater.*, **1999**,**11**: 1621~1627