

无模板剂预晶化液添加法合成 ZSM-5 分子筛

黄先亮 张荣荣 王正宝*

(浙江大学化学工程与生物工程学系, 杭州 310027)

摘要: 研究了旋转烘箱中无模板剂条件下, 预晶化液添加对合成 ZSM-5 分子筛的影响。系统研究了预晶化液加入量对合成分子筛晶化速率及颗粒大小的影响。采用 X 射线衍射, 扫描电镜, N_2 吸附-脱附, 和激光粒度分布等分析方法对合成的 ZSM-5 分子筛样品的物化性能进行了表征。结果表明, 预晶化液的添加可以明显加快分子筛的晶化速率, 预晶化液添加量为 33.3wt% 时达到最大结晶度的合成时间由未添加时的 48 h 减少到 24 h。添加预晶化液的母液在 150 °C 晶化 24 h 时所得 ZSM-5 分子筛团聚体的颗粒大小随着预晶化液加入量的增大而增大, 由 5.5 μm 增大到 26.3 μm 。团聚体颗粒的比表面积比未添加预晶化液得到的分子筛($292 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)有了不同程度的提高, 如添加量为 33.3wt% 时为 $394 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。对预晶化液添加法合成 ZSM-5 分子筛团聚体颗粒的生长机理进行了讨论。

关键词: ZSM-5 分子筛; 无模板剂; 团聚体; 预晶化液添加法; 机理

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2012)11-2285-09

Synthesis of Aggregate ZSM-5 Zeolite with Nucleation Gel in the Absence of Organic Template

HUANG Xian-Liang ZHANG Rong-Rong WANG Zheng-Bao*

(Department of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027 China)

Abstract: The effect of nucleation gel on the preparation of aggregate ZSM-5 zeolite was studied under rotating autoclaves free from the organic structure-directing agent. The influence of the nucleation gel on the crystallization rate and particle size was investigated in detail. The physicochemical properties of the products were characterized by using XRD, SEM, and N_2 adsorption. The results indicate that the crystallization rate of the ZSM-5 zeolite is increased by the addition of the nucleation gel. The crystallization time with 33.3wt% nucleation gel is 24 h while that without nucleation gel is 48 h. When 33.3wt% nucleation gel is added, after crystallization at 150 °C for 24 h, the average size of the aggregate is increased from 5.5 μm to 26.3 μm , and the specific surface area is increased from $292 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ to $394 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The mechanism for the crystal growth of the aggregate zeolite ZSM-5 without organic template by the nucleation gel method is also discussed in this work.

Key words: ZSM-5 zeolites; template-free; aggregate; nucleation gel method; mechanism

ZSM-5 分子筛因其独特均一的微孔和择形性结构, 而广泛用作非均相催化剂^[1-2]。1972 年美孚公司首次报道 ZSM-5 分子筛的合成^[3], 该分子筛的合成大都利用有机模板剂来合成^[4-7]。为了获取尺寸均一、分布窄的分子筛, 通常使用大量的水以及模板剂来

抑制晶体的生长速率。尽管 TPA⁺是一种优良的模板剂, 但成本高, 且脱除不完全容易造成孔道堵塞, 同时造成环境污染。

因此, 无模板剂法 ZSM-5 分子筛的合成成为分子筛合成研究的热点^[8-22]。相比较而言, 无模板剂法

收稿日期: 2012-04-30。收修改稿日期: 2012-05-30。

浙江省科技厅(2009R50020)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zbwang@zju.edu.cn, hxl2001170114@163.com; 会员登记号: S060019221M。

合成 ZSM-5 分子筛通常需要的时间更长。这主要是因为无模板剂法在晶体诱导成核阶段不容易成核,而有机模板法在结构导向剂的作用下更容易诱导成核。从晶体动力学方面也可以看出,无模板剂法合成 ZSM-5 分子筛的成核活化能与生长活化能比有机模板法的要高出许多^[18]。研究发现,利用无模板剂法合成 ZSM-5 分子筛,合成条件需要严格控制,否则晶体会发生转晶和共生问题。

预晶化液添加法合成分子筛最早报道是合成 NaY 分子筛^[23-25]。用铝酸钠和硅胶在水热条件下晶化一定时间,作为预晶化液,水热晶化 24 h,晶体尺寸 0.3~0.35 μm 的 NaY 分子筛被合成出来。如果没有结构导向剂或预晶化液的加入,高结晶度的 NaY 分子筛的合成需要 3~8 d 的时间才能完成。因此,预晶化液添加法在工业上合成 NaY 分子筛沿用至今。虽然利用预晶化液添加法合成 NaY 分子筛很早就有报道,但该方法合成 ZSM-5 分子筛的报道却非常少。Tang 等^[26]系统研究了利用 silicalite-1 的晶种诱导剂合成 ZSM-5 分子筛,并提出了一种新的晶化过程机理,发现晶化主要发生在 silicalite-1 的表面。Gerardo 等^[27]报道了利用含有 ZSM-5 分子筛的晶种诱导剂合成 ZSM-5 分子筛,详细报道了影响合成分子筛的参数,比如温度,时间和晶种诱导剂的加入量。但是,上述方法中晶种诱导剂的合成都采用了有机模板剂。采用旋转烘箱合成分子筛也已有报道,比如合成 L^[28],SSZ-57^[29]和 ZSM-5^[30]分子筛等。旋转烘箱合成分子筛操作简单,一次可以合成多批次分子筛,如考察不同配方,晶化时间的影响等更为方便。我们组也报道了利用旋转烘箱在硅片上合成 *b* 轴取向的 MFI 结构的分子筛膜^[31]。但在旋转烘箱中在无模板剂条件下采用预晶化液添加法合成 ZSM-5 分子筛的研究尚未见报道。

最近,我们报道了在旋转烘箱中无模板剂条件下利用高温预晶化和低温晶化两步法成功合成小颗粒团簇 ZSM-5 分子筛^[22]。本文报道在无模板剂及旋转烘箱的条件下,采用预晶化液添加法成功合成 ZSM-5 分子筛团聚体颗粒。详细研究了预晶化液加入量对合成分子筛晶化速率及颗粒大小的影响。对 ZSM-5 分子筛团聚体颗粒的生长过程进行了探讨。

1 实验部分

1.1 ZSM-5 分子筛的合成

以硅酸钠(浙江省嘉善县助剂一厂)为硅源,硫

酸铝(上海美兴, Al_2O_3 质量分数 15%) 为铝源合成 ZSM-5 分子筛。将一定量的去离子水分成 2 份,称取一定量的水玻璃和 NaOH 依次加入到其中一份水中,用磁力搅拌器搅拌均匀;然后将一定量硫酸铝完全溶解在另一份水中,加入一定量的硫酸。之后将完全溶解的硫酸铝溶液缓慢滴入含有水玻璃的溶液中,室温搅拌 24 h。合成液物质的量的组成为 $18\text{Na}_2\text{O}-100\text{SiO}_2-2.5\text{Al}_2\text{O}_3-12\text{SO}_4^{2-}-4000\text{H}_2\text{O}$ 。

预晶化液添加法:称取一定量上述溶液移至旋转烘箱中,温度设置为 190 $^{\circ}\text{C}$,转速 30 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,晶化一定时间(2、4 和 8 h)后取出,急冷,此溶液称为预晶化液;将预晶化液与新鲜母液混合,预晶化液占混合液的比例为 9.0wt%, 16.7wt%, 33.3wt% 和 50.0wt%。磁力搅拌 1 h 后,将混合液转移至合成釜里,在旋转烘箱中温度设置 150 $^{\circ}\text{C}$,转速 30 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,晶化一定时间后取出,急冷。

将所得的样品用去离子水反复冲洗至 pH 值 < 8.0,于 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘干。

1.2 ZSM-5 分子筛的表征

X 射线衍射(XRD)分析在日本理学 Dmax-RA 型 X 射线仪上测得,以 $\text{Cu K}\alpha$ 为射线源,电压 40 kV,电流 40 mA,波长 0.154 18 nm,步长 0.02 $^{\circ}$,扫描范围 $2\theta=5^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 。分子筛的形貌通过 Hitachi TM-1000 和 FE-SEM (Hitachi S-4800)型电镜观察,电压分别为 15 kV 和 5 kV。团聚体的粒径分布通过激光粒度仪(LLS, Malvern 2000)测得。 N_2 吸附-脱附等温线采用美国麦克公司 ASAP 2020 物理吸附仪测得。采用 BET 法计算样品的比表面积, *t*-plot 法等表征微孔结构、微孔比表面积和微孔体积等信息。

2 结果与讨论

2.1 预晶化液处理时间对合成 ZSM-5 分子筛的影响

首先考察了预晶化液处理时间对合成样品的影响。图 1 给出了预晶化液(33.3wt%),在 190 $^{\circ}\text{C}$ 分别加热 2、4 和 8 h 后添加到母液中,整体合成液 150 $^{\circ}\text{C}$ 晶化 24 h 的 XRD 图。由图 1 可见,预晶化液处理 2 h 后整体合成液晶化所得样品(A)的结晶度较低,随着预晶化处理时间的延长(4 h),所得样品(B)的结晶度增加,但是延长到 8 h(样品 C)时已经没有太大变化。图 2 给出了 A、B 和 C 3 个样品的 SEM 照片。从 SEM 照片中可以看到随着预晶化液处理时间的延长,整体合成液晶化所得样品的颗粒(团聚体)变大。由图 3 粒径分布图可见,样品 C 的粒径最大(20.5

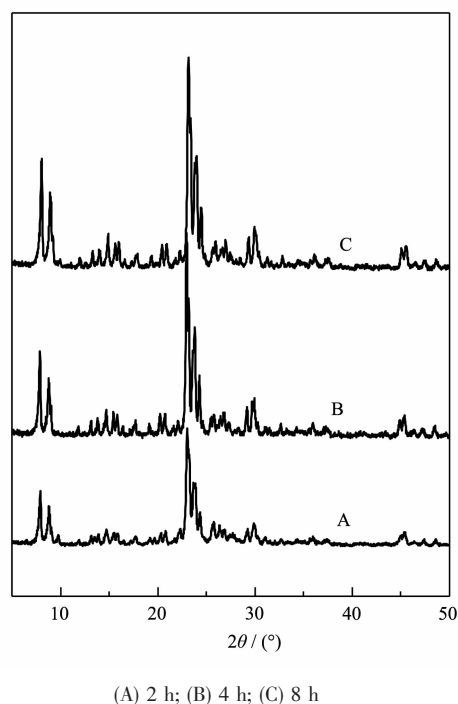


图 1 含不同处理时间的预晶化液的母液晶化所得样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of products synthesized at 150 °C for 24 h by adding nucleation gel (33.3wt%) with different pre-crystallization times

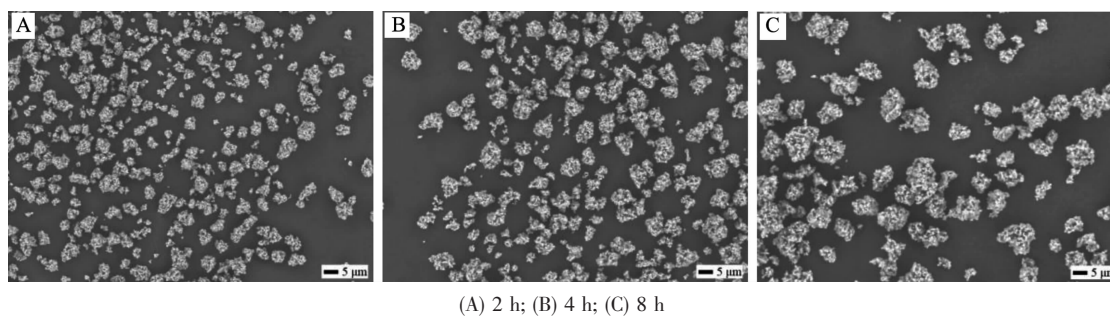


图 2 含不同处理时间的预晶化液的母液晶化所得样品的 SEM 图像

Fig.2 SEM images of products synthesized at 150 °C for 24 h by adding nucleation gel (33.3wt%) with different pre-crystallization times

μm), 样品 B(15.0 μm) 次之, 样品 A 的颗粒最小 (7.5 μm)。根据之前我们报道的结果^[22], 高温预晶化 2 h, 反应产物还是属于无定形态, 样品 XRD 图中没有明显的特征衍射峰; 高温预晶化 4 h, 反应产物具有一定的衍射峰, 表明反应产物有了一定的结晶度; 随着预晶化时间的延长(8 h), 反应产物有了明显的特征衍射峰。即随着预晶化液处理时间的增加, 生成的晶体“雏形”变多, 预晶化液添加到母液之后, 整体合成液晶化 24 h 的过程中晶化速度变快, 得到的样品晶体颗粒变大。

2.2 预晶化液添加对晶化速率的影响

我们选择预晶化 4 h 后的预晶化液来考察预晶

化液添加对晶化速率的影响。图 4 给出了未加入预晶化液和预晶化液加入量为 33.3wt% 时合成分子筛的晶化曲线。从图中可以看出, 150 °C 晶化时未添加预晶化液(图 4, 曲线 A)需要 48 h 才能合成结晶度接近 100% 的分子筛。与未加入预晶化液相比, 预晶化液的加入(33.3wt%)可以明显加快分子筛的晶化速率, 由原来的 48 h 减少到 24 h(图 4, 曲线 B)。加入预晶化液, 晶化过程的成核诱导大大缩短, 由 8 h 缩短到 4 h。这是因为加入的预晶化液已经含有一定的晶核, 在一定条件下晶体很容易长大。

2.3 预晶化液的添加量对晶化速率的影响

我们考察了 190 °C 预晶化 4 h 的预晶化液的添

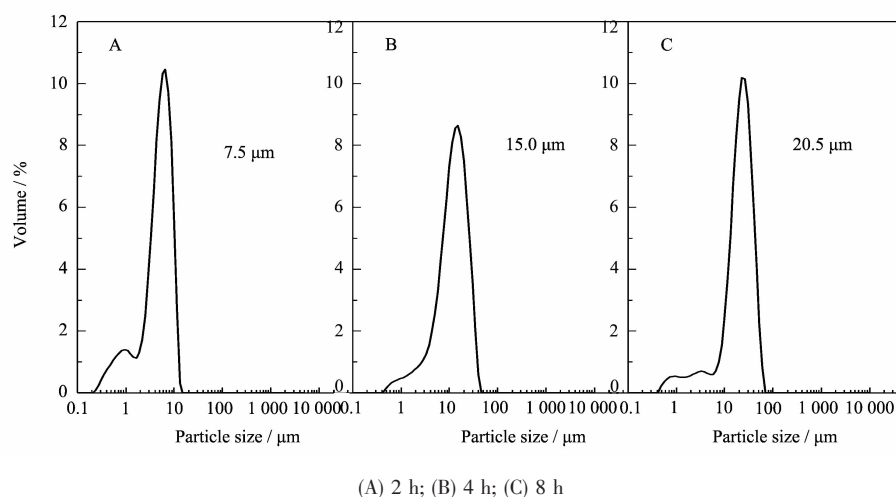


图 3 含不同处理时间的预晶化液的母液晶化所得样品的粒径分布图

Fig.3 Particle size distributions of products synthesized at 150 °C for 24 h by adding nucleation gel (33.3wt%) with different pre-crystallization times

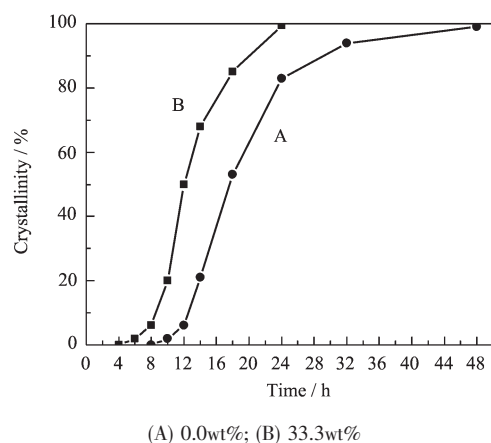
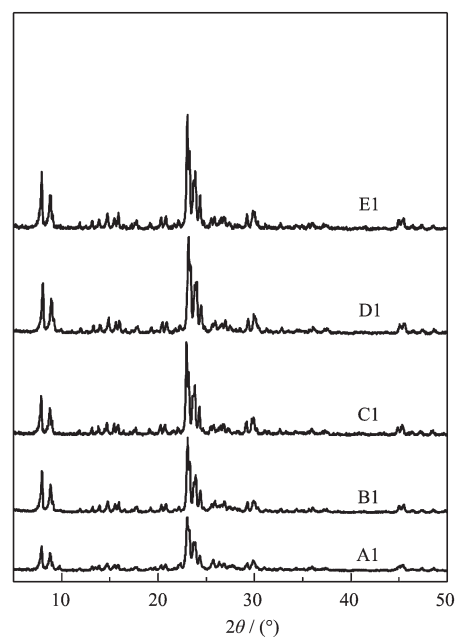


图 4 不同样品的晶化曲线

Fig.4 Crystallization curves of zeolite ZSM-5 synthesized at 150 °C with different nucleation gel contents

加量对合成样品的影响。图 5 为加入不同预晶化液量后,150 °C 晶化 18 h 的样品的 XRD 图。由图可见,随着预晶化液加入量的增加,样品的结晶度明显增加,其中未加入预晶化液合成的样品(A1)的结晶度还不到预晶化液加入量为 33.3wt% 时样品 (D1) 结晶度的一半。同时也注意到预晶化液加入量从 16.7wt% 增加到 50.0wt% 时,样品的结晶度的增加并不是非常明显。这说明当新鲜合成液一定时,加入一定量预晶化液对加快晶化速率有帮助;当预晶化液加入量过大时,对加快晶化速率效果不是很明显,这是因为新鲜合成液的存在,总是需要一定时间才能完全晶化。

表 1 列出了 190 °C 预晶化 4 h, 不同预晶化液



(A1) 0.0wt%; (B1) 9.0wt%; (C1) 16.7wt%; (D1) 33.3wt%; (E1) 50.0wt%

图 5 不同预晶化液加入量晶化 18 h 所得样品的 XRD 图
Fig.5 XRD patterns of products synthesized at 150 °C for 18 h with various nucleation gel (190 °C 4 h) contents

加入量,150 °C 晶化 18 h 的样品的结构性能。从表中可以看出样品的比表面积随着预晶化液加入量的增加而增加,从 $222 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $312 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,微孔面积从 $180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $244 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,微孔体积从 $0.02 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $0.08 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。这与 XRD 图一致,说明更多的无定形物质转化为具有微孔结构的晶

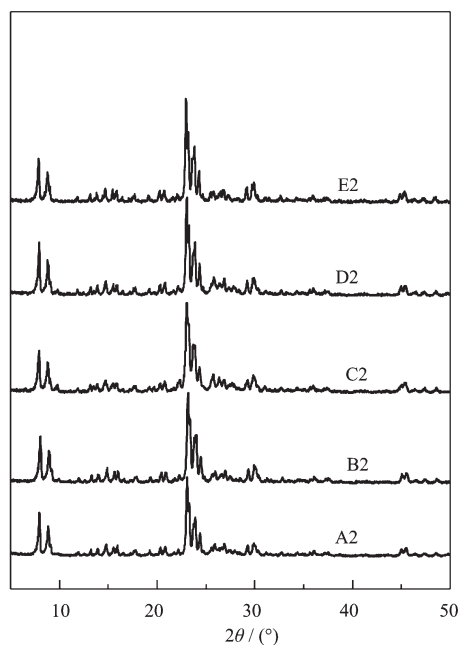
表 1 不同预晶化液加入量晶化 18 h 所得样品的织构性质

Table 1 Textural properties of various ZSM-5 samples synthesized at 150 °C for 18 h

	A1	B1	C1	D1	E1
Nucleation gel contents / %	0	9.0	16.7	33.3	50.0
BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	222	246	268	289	312
Micropore area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	180	209	224	233	244
External surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	42	37	44	56	69
Micropore volume / ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.02	0.03	0.04	0.06	0.08
Relative crystallinity / %	40.0	51.7	70.4	73.7	79.2

体。样品 C1, D1 和 E1 的微孔表面积随着晶种导向剂添加量的增加缓慢增加,这与从 XRD 所得到的结晶度数据(表 1)一致。

图 6 为 190 °C 预晶化 4 h, 不同预晶化液加入量, 150 °C 晶化 24 h 的样品的 XRD 图。由图可见, 当预晶化液加入量从 16.7wt% 增加到 50.0wt%, 样品晶化 24 h, 其结晶度变化不是很大, 说明样品都达到了一个较高的结晶度, 而未加入预晶化液合成的样品的结晶度却只有最高值的 80% 左右, 说明未加入预晶化液合成分子筛的晶化速率低于预晶化液添加法。

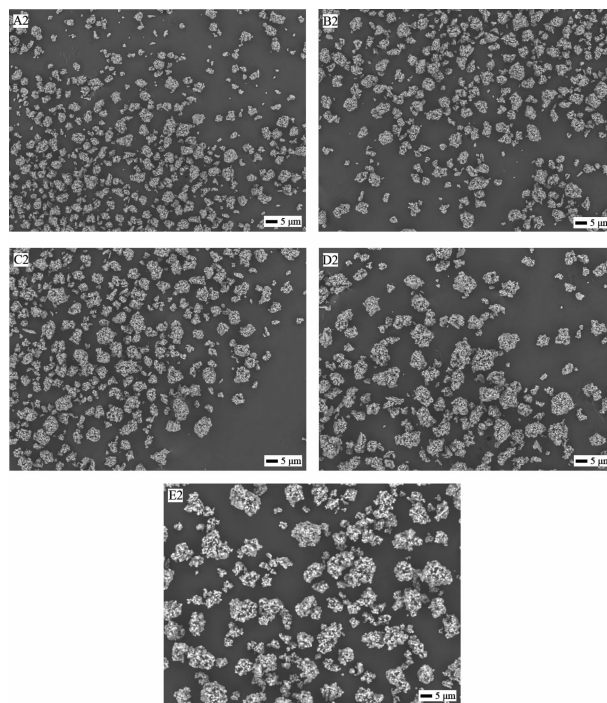


(A2) 0.0wt%; (B2) 9.0wt%; (C2) 16.7wt%; (D2) 33.3wt%;
(E2) 50.0wt%

图 6 不同预晶化液加入量晶化 24 h 所得样品的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of samples synthesized at 150 °C for 24 h with various nucleation gel (190 °C 4 h) contents

图 7 为 190 °C 预晶化 4 h, 不同预晶化液加入量, 150 °C 晶化 24 h 的样品的 SEM 图。由图可见, 加入预晶化液, 团聚比较明显。未加入预晶化液合成得到的分子筛同样也有少许团聚现象。

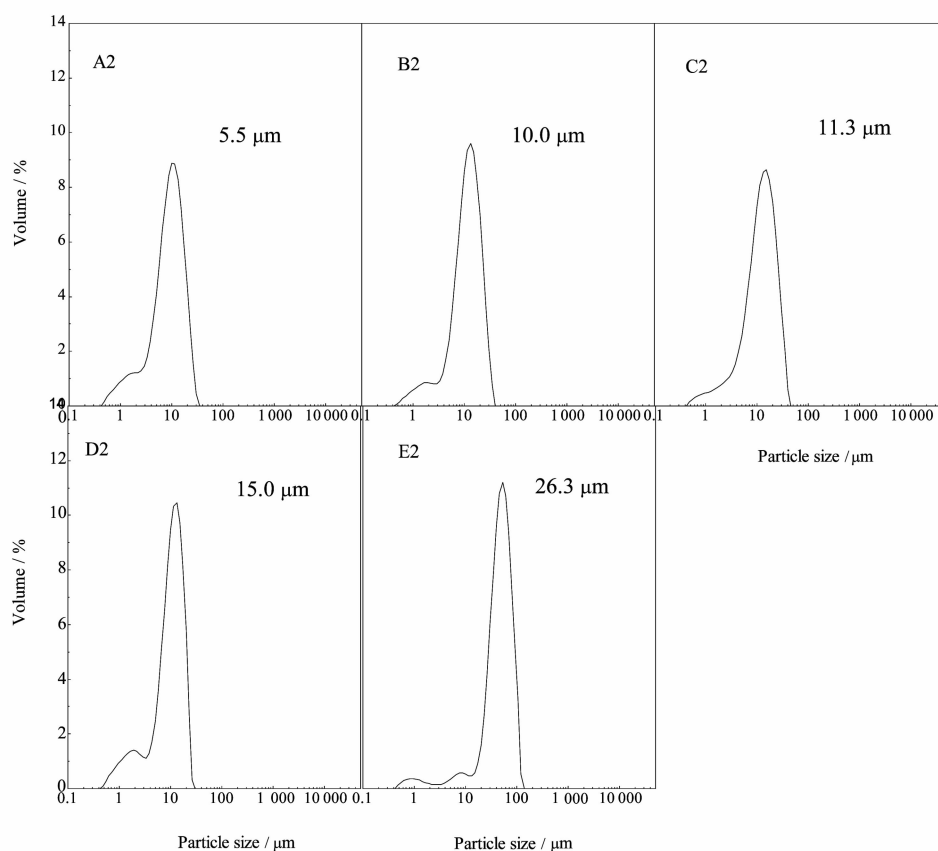


(A2) 0.0wt%; (B2) 9.0wt%; (C2) 16.7wt%; (D2) 33.3wt%;
(E2) 50.0wt%

图 7 不同预晶化液加入量晶化 24 h 所得样品的 SEM 图像

Fig.7 SEM images of samples synthesized at 150 °C for 24 h with various nucleation gel (190 °C 4 h) contents

图 8 为不同 ZSM-5 分子筛样品的粒径分布图。团聚的颗粒通过激光粒度仪表征, 得到粒径分布很广, 从小于十微米到几十个微米。采用动态光散射测粒径时, 小颗粒团聚体很容易沉降到底部, 所测的只是悬浮在分散液中的一部分颗粒, 很难获得整体颗



(A2) 0.0wt%; (B2) 9.0wt%; (C2) 16.7wt%; (D2) 33.3wt%; (E2) 50.0wt%

图 8 不同预晶化液添加量晶化 24 h 所得样品的粒径分布图

Fig.8 Particle size distributions of products synthesized at 150 °C for 24 h with various nucleation gel (190 °C 4 h) contents

粒大小数据。因此我们采用激光粒度仪测定粒径分布,因为在整个测量过程中颗粒处在超声振动状态,不容易沉降,得到的数据比较准确。随着预晶化液的增加,团聚体颗粒越来越大,由 10.0 μm 增大到 26.3 μm 。这是因为随着预晶化液加入量的增多,引入的“晶种”增多,从而使包覆在凝胶颗粒中的“晶种”增多。由于核的存在,容易诱导晶体生长。此时,无定形物质来不及溶解,在预晶化液的作用下,成核诱导期缩短,很快形成晶体,晶体在生长过程中相互

生长聚成团聚体。预晶化液加入越多,“晶种”越多,团聚体越大。未加入预晶化液合成过程诱导时间较长,同时在晶核长大过程中,根据表面能最低原理 (Ostwald Ripening) 会自发产生部分团聚,因此团聚体较小。

图 9 为不同预晶化液加入量,150 °C 晶化 24 h 的样品的 N_2 吸附-脱附曲线。表 2 列出了不同 ZSM-5 分子筛样品的结构性质。预晶化液添加法得到的颗粒都是团聚颗粒,样品或多或少出现介孔(出现回

表 2 不同预晶化液添加量晶化 24 h 所得样品的结构性质

Table 2 Textural properties of various ZSM-5 samples synthesized at 150 °C for 24 h

	A2	B2	C2	D2	E2
Nucleation gel contents / %	0	9.0	16.7	33.3	50.0
BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	292	348	361	394	375
Micropore area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	237	278	281	296	292
External surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	55	67	80	98	81
Micropore volume / ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.07	0.12	0.13	0.13	0.12
Mesopore volume / ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.06	0.08	0.11	0.13	0.09

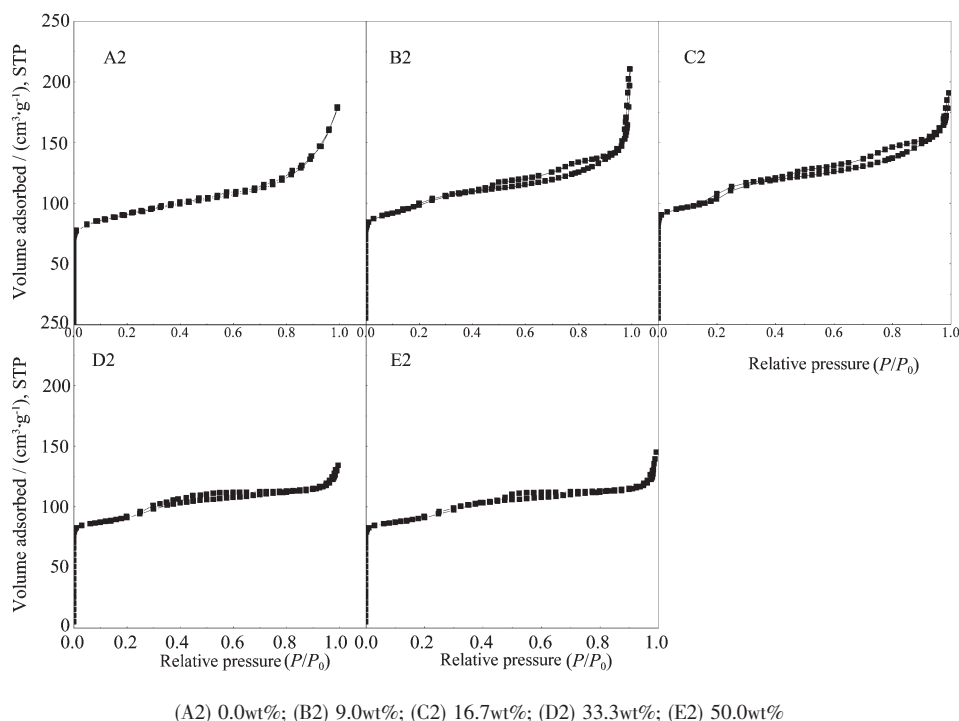


图 9 不同预晶化液添加量晶化 24 h 所得样品的 N_2 吸附-脱附曲线

Fig.9 N_2 adsorption-desorption isotherms of products synthesized at 150 °C for 24 h with various nucleation gel (190 °C 4 h) contents

滞环),这种介孔属于晶间介孔,介孔的产生是由于晶体的杂乱堆积产生空隙。从表 1 和表 2 可以看出,利用预晶化液添加法合成的样品比表面积比未加入预晶化液合成样品的要大。主要原因有:(1) 预晶化液添加法合成的样品虽然是团聚体,但其是由小颗粒晶体相互生长得到,小颗粒和它们之间的介孔增加造成外表面积增加,以致比表面积也增加;(2) 未加入预晶化液合成时,由于晶化速度慢,样品在相同时间里没有达到很高的结晶度,因此样品的微孔体积、外表面积和比表面积都偏小。

2.4 预晶化液添加法合成 ZSM-5 分子筛的生长机理

了解和掌握 ZSM-5 分子筛晶体生长过程,尤其是诱导成核以及后期晶体生长过程,对于合成 ZSM-5 分子筛以及研发新结构分子筛和拓展应用有着重要作用。这里,我们对旋转烘箱中无模板剂条件下预晶化液添加法合成 ZSM-5 分子筛的生长机理作简单讨论。

母液室温下陈化 24 h,在扫描电镜下呈无规则的块状形貌,XRD 表征显示该块状物质为无定形结构。之前我们报道^[22]预晶化液经过高温(190 °C)预晶化 4 h,具有微小的结晶度。该物质为晶体的雏形,在合成的体系中充当“晶种”。预晶化液加入到陈化

了 24 h 的母液之后,被这种凝胶物质包围,在 150 °C 晶化较短时间时来不及完全发生溶解,便会围绕这些“晶种”迅速生长。加入的预晶化液越多,被无定形包覆的晶种也越多,以后长成的颗粒也越大。同时,无定形物质的一小部份也会慢慢溶解,分散开来,与散落的预晶化液粘附。示意图如图 10B 所示。而没有预晶化液的加入,无定形物质在低温晶化的过程中需要相当长的诱导时间,在此过程中凝胶可以溶解成更小的单元。

随着晶化时间的延长,加入预晶化液的凝胶物质在旋转烘箱的作用下,慢慢滚成“球状”。此时颗粒结晶度升高,大颗粒物质开始显现。示意图如图 10C 所示。而没有加入预晶化液的凝胶物质经过长时间的诱导期自发产生晶核,并且围绕晶核生长。此时也会发生小部分颗粒团聚现象。随着晶化时间的继续延长,加入预晶化液的晶化完成,大颗粒长成,伴随部分小颗粒,示意图如图 10D 所示。而没有加入预晶化液时小颗粒团聚体居多,且结晶度不高。

作为对比我们同样采用预晶化液添加法,在搅拌釜(100 $r \cdot \min^{-1}$)中合成了 ZSM-5 分子筛,得到的晶体颗粒与转动烘箱中的颗粒有明显区别。从图 11 中可以看到,搅拌釜中得到的颗粒单个分散较多,同时

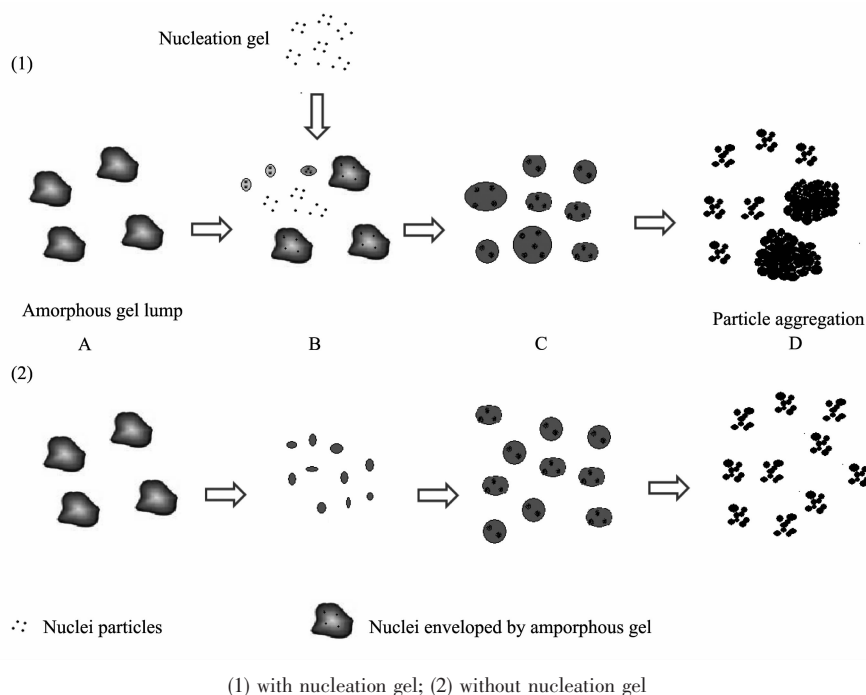


图 10 预晶化液添加法合成 ZSM-5 分子筛的生长机理

Fig.10 Schematic representation of proposed zeolite growth mechanism

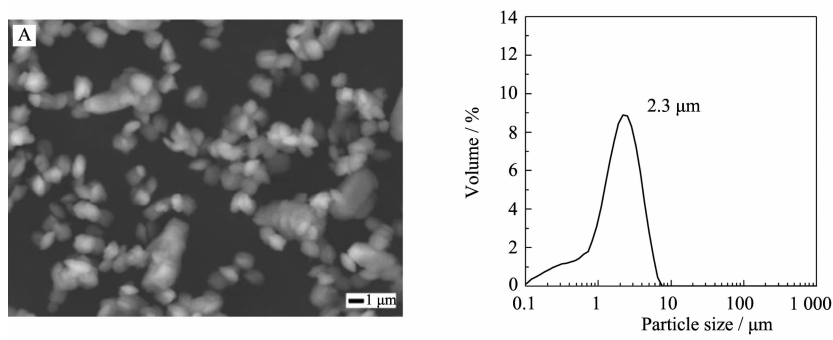


图 11 搅拌釜中所得样品的 SEM 图像及粒径分布图

Fig.11 SEM images and particle size of sample, synthesized at 150 °C for 24 h with nucleation gel (33.3wt%)

也少量团聚体。平均颗粒大小在几个微米。比旋转烘箱得到的样品颗粒要小许多。如果采用完全静态水热合成条件,预晶化液添加法合成得到的颗粒是非常大的,有的甚至结成大块,颗粒达到几十到上百微米,甚至到几个毫米。据此,我们推断与搅拌釜反应器相比,旋转烘箱下这种大颗粒团聚体生成的主要原因是旋转烘箱的搅拌效果没有搅拌釜反应器充分,凝胶物质在预晶化液的诱导下容易长大成团聚体颗粒。

3 结 论

本文主要考察了在转动烘箱中无模板剂条件下

添加预晶化液对合成 ZSM-5 分子筛的影响,详细研究了预晶化液加入量对合成的样品的形貌和织构性质的影响。研究发现,预晶化液的加入可以明显加快分子筛的晶化速率,晶化时间由原来的 48 h 缩短到 24 h。添加预晶化液的母液在 150 °C 晶化 24 h 时所得 ZSM-5 分子筛团聚体的颗粒大小随着预晶化液加入量的增加而增大,由 6.5 μm 增大到 26.3 μm。团聚体颗粒的比表面积比未添加预晶化液得到的分子筛(292 m²·g⁻¹)有了不同程度的提高,如添加量为 33.3wt% 时为 394 m²·g⁻¹。采用预晶化液添加法合成 ZSM-5 分子筛,团聚体颗粒的形成主要是由于旋转烘箱中凝胶液没有得到充分搅拌造成的。

参考文献:

- [1] Nicolaides C P, Kung H H, Makgoba N P, et al. *Appl. Catal.*, **2002**,**223**(1/2):29-33
- [2] Adewuyi Y G, Klocke D J, Buchanan J S. *Appl. Catal.*, **1995**, **131**(1):121-133
- [3] Argauer R J, Landolt G R. *US Patent: US3702886*
- [4] Tosheva L, Valtchev V P. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**(10):2494-2513
- [5] YANG Jian-Hua(杨建华), YU Su-Xia(于素霞), HU Hui-Ye(胡慧晔), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2011**,**32**(2): 362-367
- [6] YU Su-Xia(于素霞), YANG Jian-Hua(杨建华), CHU Nai-Bo(初乃波), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2009**,**30**(10): 1035-1040
- [7] LIU Bai-Jun(刘百军), ZENG Xian-Jun(曾贤君). *Acta Phys. Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(3):1921-1927
- [8] Grose R W, Flanigen E M. *US Patent: US 4257885*
- [9] Plank C J, Rosinski E J. *US Patent: US 5102644*
- [10] Klocke D J. *US Patent: US 5240892*
- [11] Martinez N P, Lujano J A, Alvarez N, et al. *US Patent: US 5254327*
- [12] Kang N Y, Song B S, Lee C W, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2009**,**118**(3):361-372
- [13] Kalipcilar H, Culfaz A. *Cryst. Res. Technol.*, **2001**,**36**(11): 1197-1207
- [14] Machado F J, Lopez C M, Centeno M A, et al. *Appl. Catal.*, **1999**,**181**(1):29-38
- [15] Han W, Jia Y X, Xiong G X, et al. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2007**,**8**(1):101-105
- [16] Uguina M A, Delucas A, Ruiz F, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**,**34**(2):451-456
- [17] Shiralkar V P, Clearfield A. *Zeolites*, **1989**,**9**(5):363-370
- [18] Kim S D, Noh S H, Seong K H, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**,**72**(3):185-192
- [19] Sun H Y, Wang J G, Hu X, et al. *Catal. Lett.*, **2000**,**69**(2): 245-247
- [20] Li Y S, Zhang X F, Wang J Q. *Sep. Purif. Technol.*, **2001**, **25**(2):459-466
- [21] Pan M, Lin Y S. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**,**43**(3): 319-327
- [22] HUANG Xian-Liang(黄先亮), WANG Zheng-Bao(王正宝), *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2011**,**32**(11):1702-1711
- [23] Edwin E J, Elmer N J. *US3492090*
- [24] Miyazaki H, Arika J, Aimoto M. *US Patent: US 4678651*
- [25] Liu Z Q, He M Y, Li M G. *CN1621349*
- [26] Ren N, Yang Z J, Lü X C, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2010**,**131**(3):103-114
- [27] Majano G, Darwiche A, Mintova S, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**,**48**(15):7084-7091
- [28] Marc P, Stefan H, Rachel M R, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**,**40**(15):2839-2842
- [29] Christian B, Thomas W, Lynne B, et al. *Science*, **2011**,**333**: 1134-1137
- [30] Shan Z, Oudshoorn O L, Jansen J C, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2000**,**34**(2):81-89
- [31] LI Xian-Ming(李显明), WANG Zheng-Bao(王正宝), ZHENG Jie(郑洁), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2011**,**32** (11):217-224