第 48 卷第 12 期
2020 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 12
December，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200302

介孔 ZSM-5 沸石外表面酸性位选择性钝化及其催化性能

勾明雷，王俊锴，宋文生

(河南科技大学化工与制药学院，河南 洛阳 471023)

摘 要：采用碱处理方法在 ZSM-5 沸石晶体中引入了一定的介孔孔道，然后采用磷改性方法选择性地对表面活性剂修饰后的外表面酸性位进行钝化。结果表明，碱处理能够在 ZSM-5 沸石晶体中引入一定的介孔结构，同时也造成了外表面酸性位增加和反应选择性的下降。介孔沸石在不同浓度的表面活性剂溶液中达到吸附平衡时分别形成了单层吸附结构和双层吸附结构，单层吸附结构的表面活性剂几乎不吸附磷酸根离子，而双层吸附结构的表面活性剂能够吸附磷酸根离子，在煅烧除去表面活性剂后磷酸根离子与沸石外表面接触并选择性地钝化了外表面酸性位，得到了高活性、高稳定性和高选择性的催化剂，氧化苯乙烯重排生成苯乙醛的产率可达 95%以上，且连续运行 100 h 未发现明显失活。

关键词：ZSM-5；介孔沸石；外表面酸性位；钝化；催化性能
中图分类号：TQ426.94　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)12–1960–06
网络出版时间：2020–10–13

Mesoporous ZSM-5 Zeolites with External Acid Sites Selective Passivation and Their Catalytic Performances

GOU Minglei, *WANG Junkai*, *SONG Wensheng*
(School of Chemical Engineering and Pharmaceutics, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, Henan, China)

Abstract: Mesoporosity was introduced into the ZSM-5 zeolites by alkaline treatment and the external acid sites were passivated selectively *via* adsorption of phosphate anions on the surfactant modified surface. The results showed that the mesoporosity was successfully obtained after alkaline treatment, meanwhile, the external acid sites increased and the selectivity decreased. A monolayer or bilayer structutre of surfactant on the surface of zeolites could be formed in the different concentrations of surfactant solutions. The monolayer structure did not absorb the phosphate anions. While the bilayer structure selectively absorbed the phosphate anions on the external surface, which could passivate the external acid sites after calcining. The modified zeolites had high activity, stability and selectivity in the isomerization of styrene oxide with yield of phenylacetaldehyde more than 95% and no significant deactivation after 100 h time on stream.

Keywords: zeolite socony mobil-5; mesoporous zeolite; external acid site; passivation; catalytic performance

沸石具有规则的微孔孔道、较强的酸性、较高的比表面积和水热稳定性，在催化反应中具有独特的优势[1–2]。但沸石单一的微孔孔道很容易因积碳而失活[3]。在沸石中引入介孔孔道，既可以加快反应物在孔道内的传输速率，又能使产物分子尽快脱离催化剂，从而提高催化剂的活性和稳定性[4–5]。然而在引入介孔孔道的同时，还会造成沸石外表面酸性位的增加，这些外表面酸性位往往会导致副反应发生，大大降低了反应的选择性[6]。

在不影响介孔孔道的同时选择性地钝化外表面上的酸性位，有望得到高活性、高稳定性和高选择性的催化剂。化学气相沉积(chemical vapor deposition，CVD)[7]、化学液相沉积(chemical liquid deposition，CLD)[8–9]、硼改性[10]或磷改性[11–12]都曾用于钝化沸石表面，但是这些方法或多或少的都会造成沸石孔道的堵塞和酸性位的减少，进而影响沸石的催化效率。表面活性剂(尤其是阳离子表面活性剂)改性沸石，能够吸附含氧酸阴离子和有机物，常

收稿日期：2020–04–28。　修订日期：2020–05–19。
基金项目：河南科技大学博士科研基金项目(4008-13480049)；河南省重点攻关项目(182102310795)。
第一作者：勾明雷(1984—)，男，博士，副教授。

Received date: 2020–04–28.　**Revised date:** 2020–05–19.
First author: GOU Minglei (1984–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: mingleigou@haust.edu.cn

被用于水中污染物的去除[13−14]。如利用大分子表面活性剂对介孔沸石外表进行改性，让其吸附磷酸根离子，则可将磷酸根离子选择性地分布在沸石外表面，进而选择性地钝化沸石外表面的酸性位。

采用碱处理方法在 ZSM-5 沸石晶体中引入了一定的介孔孔道，然后采用磷改性方法选择性地对表面活性剂修饰后的外表面酸性位进行钝化，所得催化剂的选择性明显提高，苯乙醛的产率可达 95%以上，连续运行 100 h 未发现明显失活。

1　实验

1.1　试剂

HZSM-5 沸石(SiO_2/Al_2O_3=135)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、氢氧化钠、磷酸、硝酸铵等均为分析纯，所用去离子水为实验室自制。

1.2　催化剂的制备

HZSM-5 沸石在 550 ℃煅烧 4 h 进行预处理，备用。首先采用碱处理的方法来制备介孔沸石[15]。将一定量(5.0 g)的 HZSM-5 沸石置于 50 mL 的 0.2 mol/L NaOH 溶液中，不断搅拌，并在 65 ℃处理 1 h，过滤，用去离子水洗涤至中性，然后将湿样品置于 50 mL 的 0.1 mol/L NH_4NO_3 溶液中离子交换 3 次，最后将样品在 550 ℃煅烧 4 h，即可得介孔沸石，记作样品 MZ。

将 1.0 g 样品 MZ 分别置于 10 mL 不同浓度(0、5、10、15、20 mmol/L)的 CTAB 溶液中，不断搅拌，在 30 ℃处理 10 h 达到吸附平衡，过滤，用去离子水洗涤，然后将湿样品置于 10 mL 的 0.1 mol/L H_3PO_4 溶液中，室温下放置 24 h，最后将样品在 550 ℃煅烧 4 h，即可得磷改性的介孔沸石，分别记作样品 MZ-0、样品 MZ-5、样品 MZ-10、样品 MZ-15、样品 MZ-20。

1.3　催化剂的评价与表征

将 0.5 g 20~30 目(0.85~0.60 mm)大小的催化剂颗粒装填在固定床反应器的恒温区，通入氮气并升温至 500 ℃预处理 2 h，然后在反应温度 300 ℃、氮气流量 120 mL/min 和质量空速(WHSV)3.0 h^{-1} 下连续通入氧化苯乙烯，产物经冷凝后收集到样品瓶中，用 GC (Agileng 6820，FID) 和 GC-MS(Agilent 6890/5873，MSD)对产物进行定性和定量分析。

用 Bruker S4 Pioneer 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定样品中 Si、Al、P 等元素含量，并计算 Si/Al 和 P/Al 比值。用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射光谱仪(XRD)分析样品的物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 40 mA。用 Autosotb-1 型物理吸附仪测量样品的 N_2 吸附–解吸等温线；用 Perkin-Elmer Pyris 6 热重分析仪(TG)分析样品上表面活性剂的吸附量。用 NH_3 程序升温脱附(NH_3-TPD)和吡啶、2,4,6-三甲基吡啶吸附的红外光谱(Py-FTIR、Coll-FTIR)分析样品的酸性，NH_3-TP 样品量 0.1 g，FTIR 样品量 15 mg。

2　结果与讨论

2.1　催化剂的表征

图 1 为 HZSM-5 及改性沸石的 XRD 谱。与标准谱图(JCPDS 49-657)对比，所有样品的衍射峰均为 MFI 骨架结构的特征峰，晶胞参数均为 a=2.017 nm，b=1.996 nm，c=1.343 nm，没有其他杂峰出现，说明经过碱处理、CTAB 吸附及磷酸改性，沸石的结构都没有发生变化，而且衍射峰的强度基本没有降低，说明改性后沸石仍具有较高的结晶度。

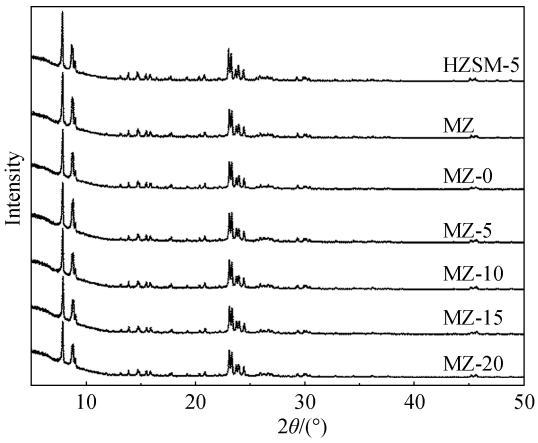


图 1　HZSM-5 及改性沸石的 XRD 谱

Fig 1　XRD patterns of HZSM-5 and modified zeolites

图 2a 为催化剂的 N_2 吸附-解吸等温线，并根据 BET 模型和 BJH 模型计算了样品的总比表面积(S_{total})、总孔体积(V_{total})，根据 t-plot 法计算了样品的微孔比表面积(S_{micro})和微孔体积(V_{micro})，外比表面积(S_{exter})为总比表面积减去微孔比表面积，介孔体积(V_{meso})为总孔体积减去微孔体积，结果如表 1 所示。根据 IUPAC 分类，HZSM-5 的 N_2 吸附–脱附等温线为典型的“I”型等温线，在 p/p_0 < 0.1 时，N_2 的吸附量就迅速增加，此后吸附量变化缓慢，且没有明显的滞后环，表明其主要为多微孔材料，几乎不含介孔，微孔比表面积和微孔体积达 274.8 m^2/g 和 0.131 cm^3/g，外比表面积和介孔体积只有 15.6 m^2/g 和 0.013 cm^3/g。在 p/p_0≈0.96~0.98 附近，HZSM-5 及改性沸石的 N_2 吸附–脱附等温线都出现一个突然

上升的“拖尾”，这主要是发生在沸石晶体间的大孔孔道内的吸附。经碱溶液处理后，样品 MZ 的 N_2 吸附–脱附等温线同时具有“Ⅰ”和“Ⅳ”型等温线的特征，在 p/p_0=0.4~0.9 处出现了明显的滞后环，表面碱处理成功在沸石晶体中引入了介孔结构，样品 MZ 的外比表面积和介孔体积为 106.2 m^2/g 和 0.144 cm^3/g。经不同浓度的 CTAB 吸附平衡后，再经磷酸吸附改性，沸石的 N_2 吸附–脱附等温线与样品 MZ 类似，沸石的结构性质变化很小，表明 CTAB 吸附及磷酸改性几乎不会影响沸石的微孔和介孔结构。HZSM-5 及改性沸石的介孔孔径分布如图 2b 所示，HZSM-5 不含介孔结构，而碱处理沸石及随后的 CTAB 吸附和磷改性沸石都含有一定的介孔结构，介孔孔径为 10~20 nm。

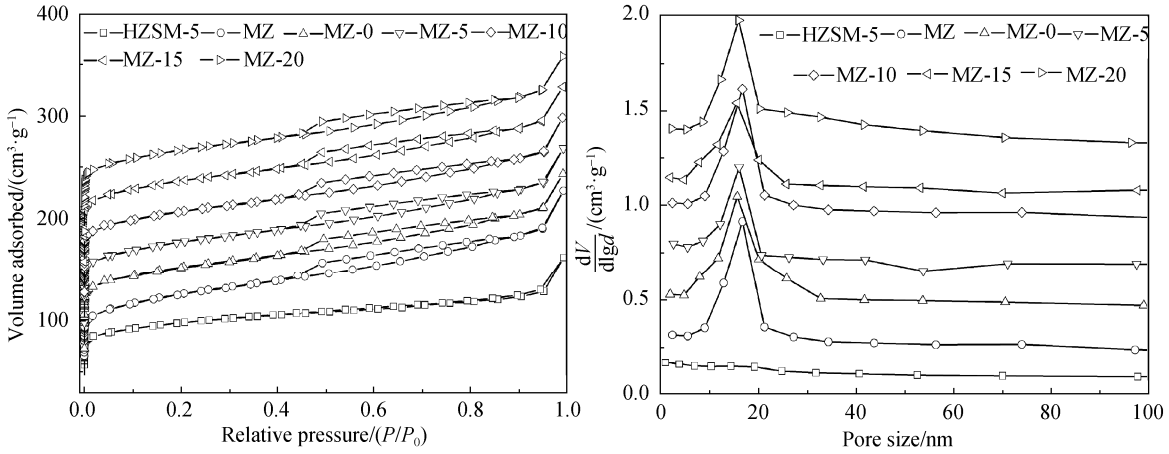


图 2 HZSM-5 及改性沸石的 N_2 吸附–脱附等温线

Fig 2 N_2 adsorption-desorption isotherms of HZSM-5 and modified zeolites

表 1 HZSM-5 及改性沸石的组成和结构性质

Table 1 Composition and textural properties of HZSM-5 and modified zeo lites

Sample No.	Mole ratio		S_{total}/($m^2\cdot g^{-1}$)	S_{micro}/($m^2\cdot g^{-1}$)	S_{exter}/($m^2\cdot g^{-1}$)	V_{total}/($cm^3\cdot g^{-1}$)	V_{micro}/($cm^3\cdot g^{-1}$)	V_{meso}/($cm^3\cdot g^{-1}$)
	Si/Al	P/Al						
HZSM-5	67.3		290.4	274.8	15.6	0.144	0.131	0.013
MZ	52.2		339.7	233.5	106.2	0.240	0.096	0.144
MZ-0	52.6		339.4	233.1	106.3	0.247	0.097	0.150
MZ-5	52.8		339.9	233.9	106.0	0.244	0.093	0.151
MZ-10	52.7		339.2	233.7	105.5	0.239	0.090	0.149
MZ-15	52.8	0.03	338.8	235.2	103.6	0.234	0.091	0.143
MZ-20	52.9	0.05	337.4	236.1	101.3	0.23	0.091	0.145

采用热重分析对介孔沸石在不同浓度 CTAB 溶液中的吸附量进行了测定，结果如图 3 所示。由图 3 可见，小于 200 ℃的质量损失属于沸石吸附的水分，200~400 ℃之间质量损失段属于沸石吸附的 CTAB，CTAB 在样品 MZ-5、样品 MZ-10、样品 MZ-15、样品 MZ-20 的吸附量分别为 1.44%、2.40%、4.13%、4.46%(质量分数)。经 X 射线荧光光谱测定(如表 1 所示)，不同 CTAB 吸附量的沸石在磷酸溶液中吸附磷酸根的性能不同，样品 MZ-5 和样品 MZ-10 几乎不吸附磷酸根，P 和 Al 摩尔比为零，这是因为 CTAB 在样品 MZ-5 和样品 MZ-10 上为单层吸附结构，CTAB 带正电荷的阳离子与沸石表面带负电荷的活性位通过 Coulomb 力吸附在一起，CTAB 疏水的长碳链暴露在外边，不具有吸附阴离子的能力；样品 MZ-15 上 P 和 Al 摩尔比为 0.03，样品 MZ-20 上 P 和 Al 摩尔比为 0.05，表明磷酸根能够吸附在样品 MZ-15 和样品 MZ-20 表面，且吸附量逐渐增加，这是因为随着 CTAB 浓度增加，CTAB 在样品 MZ-15 和样品 MZ-20 上形成了部分的双层吸附结构，第 1 层 CTAB 带正电荷的阳离子通过 Coulomb 力吸附在带负电荷的沸石表面，第 2 层 CTAB 的长碳链与第 1 层 CTAB 的长碳链通过碳链缔合的形式吸附在一起，而第 2 层 CTAB 带正电荷的阳离子具有吸附阴离子的能力[16]。

各种催化剂的 NH_3-TPD 曲线如图 4 所示。由图 4 可见，小于 200 ℃的脱附峰为物理吸附的 NH_3，250~270 ℃的脱附峰对应沸石的弱酸位，417~435 ℃的脱附峰对应沸石的强酸位，弱酸位和强酸位的酸

强度几乎不发生变化。不同强度酸性位的酸量如表 2 所示，碱处理造成沸石的强酸位稍减少和弱酸位稍增加，而 CTAB 吸附及磷酸改性对沸石强酸位和弱酸位的酸量影响都较小。

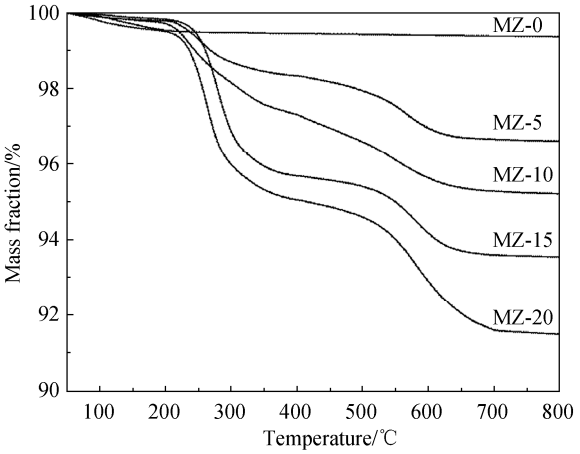


图 3　表面活性剂改性沸石的 TG 曲线

Fig. 3　TG curves of surfactant-modified zeolites

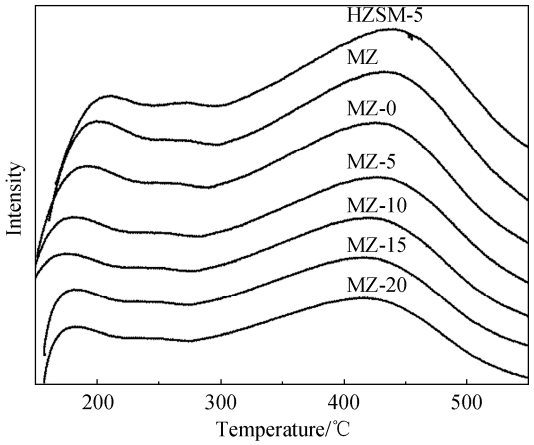


图 4　HZSM-5 及改性沸石的 NH_3-TPD 曲线

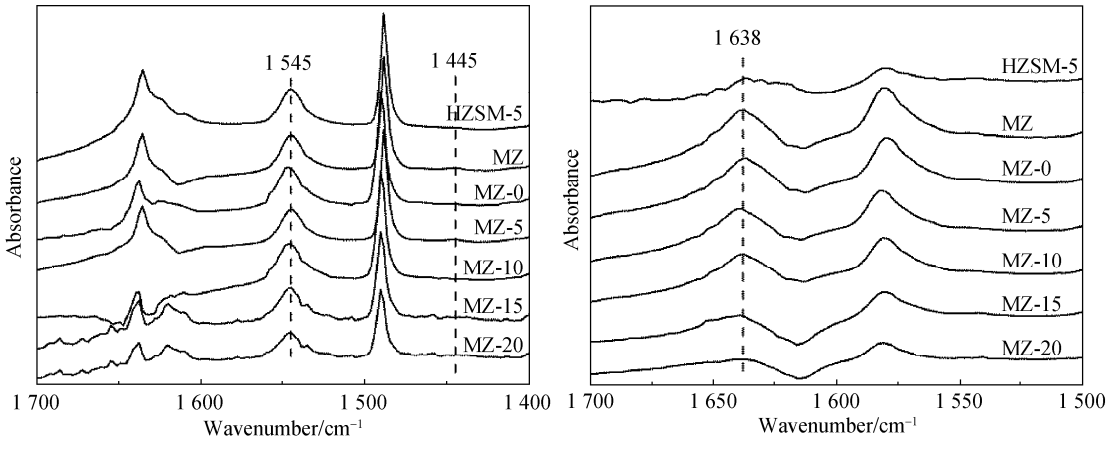
Fig. 4　NH_3-TPD curves of HZSM-5 and modified zeolites

图 5 为各种催化剂的 Py-FTIR 和 Coll-FTIR 谱。由图 5a 可见，1 545 cm^{-1} 为吡啶分子吸附在 Brønsted 酸位产生的特征吸收峰，1 445 cm^{-1} 为吡啶分子吸附在 Lewis 酸性位产生的特征吸收峰[17]。分别用 1 545 cm^{-1} 和 1 445 cm^{-1} 处特征峰的峰面积表示 Brønsted 酸位和 Lewis 酸位的数量，结果如表 2 所示。碱处理造成沸石 Brønsted 酸位稍减少和 Lewis 酸位稍增加，而 CTAB 吸附及磷酸改性对沸石 Brønsted 酸位和 Lewis 酸位的酸量影响较小，这和 NH_3-TPD 结果类似。如图 5b 所示，1 638 cm^{-1} 为 2,4,6-三甲基吡啶吸附在外表面酸性位产生的特征吸收峰[18]。用 1 638 cm^{-1} 处特征峰的峰面积表示外表面酸性位的数量，结果如表 2 所示。HZSM-5 沸石几乎没有外表面酸性位，但经碱处理后，沸石外表面酸性位明显增加，这是因为碱处理沸石含有大量的介孔孔道，这些介孔孔道使得原先位于微孔中的酸性位暴露在了外表面上。经 CTAB 吸附及磷酸性，样品 MZ-0、样品 MZ-5、样品 MZ-10 上外表面酸性位几乎没有变化，而样品 MZ-15 和样品 MZ-20 上外表面酸性位明显减小，尤其样品 MZ-20 几乎不含外表面酸性位，这是因为 CTAB 在样品 MZ-15 和样品 MZ-20 上形成了双层吸附结构，磷酸根吸附在第 2 层 CTAB 带正电荷阳离子周围，经煅烧除去 CTAB 后，磷酸根与沸石表面接触并钝化了外表面酸性位。

表 2　HZSM-5 及改性沸石的酸性

Table 2　Acid properties of HZSM-5 and modifyed zeolites

Sample No.	NH_3-TPD/(mmol·g^{-1})		Py/Coll-FTIR/cm^{-1}		
	Weak	Strong	Brønsted	Lewis	External
HZSM-5	0.114	0.256	0.442	0.009	Trace
MZ	0.154	0.232	0.347	0.022	0.554
MZ-0	0.155	0.231	0.340	0.021	0.553
MZ-5	0.154	0.230	0.341	0.020	0.492
MZ-10	0.153	0.228	0.330	0.019	0.440
MZ-15	0.145	0.225	0.298	0.018	0.120
MZ-20	0.140	0.219	0.287	0.017	Trace



(a) Py-FTIR　　(b) Coll-FTIR

图 5　HZSM-5 及改性沸石的 Py-FTIR 谱和 Coll-FTIR 谱

Fig. 5　Py-FTIR and Coll-FTIR spectra of HZSM-5 and modified zeolites

2.2 催化剂的评价

各种催化剂催化氧化苯乙烯重排生成苯乙醛的结果如表 3 所示。由表 3 可见，所有催化剂催化反应的初始转化率都大于 99%，表明 HZSM-5 及改性沸石的酸性都能够完全催化该反应发生。经 GC-MS 分析，该重排反应的副产物主要为苯乙醛的二聚体(2,4-二苯基-2-丁烯醛)和三聚体(2,4,6-三苄基-s-三氧杂环己烷)，二聚体是由苯乙醛经羟醛缩合反应生成的，三聚体是苯乙醛经三聚反应生成的。HZSM-5 沸石上没有三聚体的生成，而碱处理沸石样品 MZ 及磷改性沸石样品 MZ-0、样品 MZ-5、样品 MZ-10、样品 MZ-15 上都有一定量的三聚体。由 Coll-FTIR 可知，HZSM-5 几乎不含有外表面酸性位，而样品 MZ 及样品 MZ-0、样品 MZ-5、样品 MZ-10、样品 MZ-15 都含有一定量的外表面酸性位，通过对比可知，三聚体主要是在沸石外表面酸性位上经苯乙醛三聚反应生成的。沸石经 CTAB 吸附形成双层吸附结构后再经磷酸吸附改性，样品 MZ-15 和样品 MZ-20 上的外表面酸性位明显降低，尤其是样品 MZ-20 上的外表面酸性位几乎消失，所以样品 MZ-15 上三聚体的选择性只有 2.1%，样品 MZ-20 上三聚体的选择性为零。二聚体在所有催化剂上的选择性几乎不发生变化(1.95%~2.4%)，表明苯乙醛的羟醛缩合反应几乎不受沸石孔道结构和酸性的影响，这可能是一个由热力学控制的自发过程。

表 3 HZSM-5 及改性沸石对氧化苯乙烯重排反应的影响

Table 3 Effects of HZSM-5 and modified zeolites on the isomerization of styrene oxide

Sample No.	Conversion rate/%	Selectivity/%		
		S_p [a]	S_d [a]	S_t [a]
HZSM-5	99.1	97.0	2.1	0
MZ	99.1	87.3	2.3	9.5
MZ-0	99.1	87.4	2.4	9.3
MZ-5	99.1	88.5	2.1	8.6
MZ-10	99.1	89.6	1.9	7.7
MZ-15	99.1	94.9	2.0	2.1
MZ-20	99.1	96.9	2.1	0

[a] S_p—Selectivity of phenylacetaldehyde; S_d—Selectivity of dimer; S_t—Selectivity of trimer; TOS=1.0 h.

HZSM-5 和样品 MZ-20 催化氧化苯乙烯重排反应的稳定性如图 6 所示。由图 6 可见，HZSM-5 沸石只含有微孔孔道，很容易因积碳而失活，连续反应 8 h 后氧化苯乙烯的转化率就开始明显下降。样品 MZ-20 含有大量的介孔孔道，这些介孔孔道既能够加快反应物在孔道内的传输速率，又能使产物尽快脱离催化剂，减少积碳的发生，另外这些介孔孔道也能够容纳更多的积碳，所以样品 MZ-20 催化重排反应连续运行 100 h 未发现明显失活。

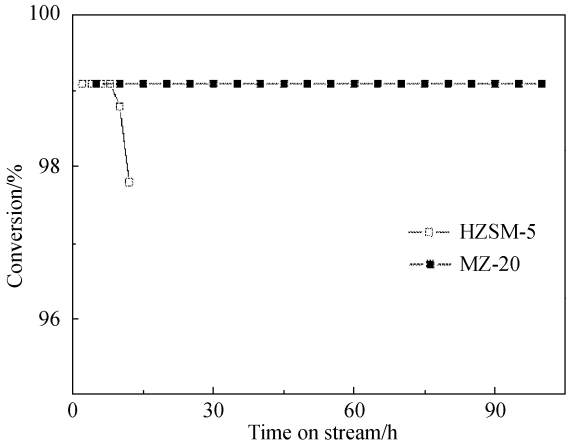


图 6 HZSM-5 及 MZ-20 催化氧化苯乙烯重排反应的稳定性

Fig. 6 Catalytic stability of HZSM-5 and MZ-20 in the isomerization of styrene oxide

3 结论

碱处理在 ZSM-5 沸石晶体中引入了大量的介孔结构，同时也造成了外表面酸性位增加和反应选择性的下降。不同浓度下 CTAB 能够吸附在沸石外表面形成单层吸附结构和双层吸附结构，双层吸附结构的 CTAB 能够吸附磷酸根离子，煅烧除去 CTAB 后磷酸根离子与沸石外表面接触并选择性地钝化了外表面酸性位，大大提高了反应的选择性，其中样品 MZ-20 催化氧化苯乙烯重排生成苯乙醛的产率可达 95%以上，连续运行 100 h 未发现明显失活。

参考文献:

[1] 徐如人, 庞文琴. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 13–18.

[2] CORMA A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts[J]. J Catal, 2003, 216: 298–312.

[3] DEVARAJ A, VIJAYAKUMAR M, BAO J, et al. Discerning the location and nature of coke deposition from surface to bulk of spent zeolite catalysts[J]. Sci Rep, 2016, 6: 37586

[4] HU T, LIU J, CAO C, et al. Synthesis of ZSM-5 monoliths with hierarchical porosity through a steam-assisted crystallization method using sponges as scaffolds[J]. Chin J Catal, 2017, 38: 872–878.

[5] PARLETT C M A, WILSON K, LEE A F. Hierarchical porous materials: catalytic applications[J]. Chem Soc Rev, 2013, 42: 3876–3893.

[6] GOU M, WANG R, QIAO Q, et al. Effect of mesoporosity by desilication on acidity and performance of HZSM-5 in the isomerization of styrene oxide to phenylacetaldehyde[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2015, 206: 170–176.

[7] MITSUYOSHI D, KUROIWA K, KATAOKA Y, et al. Shape selectivity in toluene disproportionation in to para-xylene generated by chemical vapor deposition of tetramethoxysilane on MFI zeolite

catalyst[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2017, 242: 118–126.

[8] LOSCH P, BOLTZ M, BERNARDON C, et al. Impact of external surface passivation of nano-ZSM-5 zeolites in the methanol-to-olefins reaction[J]. Appl Catal A: Gen, 2016, 509: 30–37.

[9] LV J, HUA Z, ZHOU J, et al. Surface-passivated hierarchically structured ZSM-5 zeolites: high-performance shape-selective catalysts for para-xylene production[J]. ChemCatChem, 2018, 10: 2278–2284.

[10] QIAO Q, WANG R, GOU M, et al. Catalytic performance of boron and aluminium incorporated ZSM-5 zeolites for isomerization of styrene oxide to phenylacetaldehyde[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2014, 195: 250–257.

[11] GOU M, WANG R, QIAO Q, et al. Effect of phosphorus on acidity and performance of HZSM-5 for the isomerization of styrene oxide to phenylacetaldehyde[J]. Appl Catal A: Gen, 2014, 482: 1–7.

[12] ZHANG J, ZHU X, ZHANF S, et al. Selective production of para-xylene and light olefins from methanol over the mesostructured Zn-Mg-P/ZSM-5 catalyst[J]. Catal Sci Technol, 2019, 9: 316–326.

[13] REEVE P J, FALLOWFIELD H J. Natural and surfactant modified zeolites: A review of their applications for water remediation with a focus on surfactant desorption and toxicity towards microorganisms[J]. J Environ Manage, 2018, 205: 253–261.

[14] HANACHE L E, SUNDERMANN L, LEBEAU B, et al. Surfactant-modified MFI-type nanozeolites: super-adsorbents for nitrate removal from contaminated water[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2019, 283: 1–13.

[15] VERBOEKEND D, PEREZ-RAMIREZ J. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication[J]. Catal Sci Technol, 2011, 1: 879–890.

[16] LI Z. Sorption kinetics of hexadecyltrimethylammonium on natural clinoptilolite[J]. Langmuir, 1999, 15: 6438–6445.

[17] BRODU N, MANERO M, ANDRIANTSIFERANA C, et al. Role of lewis acid sites of ZSM-5 zeolite on gaseous ozone abatement[J]. Chem Eng J, 2013, 231: 281–286.

[18] SONG W, LIU Z, LIU L, et al. A solvent evaporation route towards fabrication of hierarchically porous ZSM-11 with highly accessible mesopores[J]. RSV Adv, 2015, 5: 31195–31204.