第 49 卷第 12 期
2021 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 12
December，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210078

类固相法合成 ZSM-22 沸石及其结构特点

李梦晨，高善彬，于宏悦，沈雨歌，薄雅文，迟克彬

(中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院，北京 102206)

摘　要：以固体硅胶为硅源，采用类固相法合成了 ZSM-22 沸石，考察了硅源、晶种、碱硅比、晶化温度、晶化转速等合成条件对 ZSM-22 沸石的影响，并对晶化过程进行表征分析。结果表明：在原料摩尔比 n(KOH):n(Al_2O_3):n(SiO_2):n(H_2O):n(DAH):n(seed)=(0.150~0.180):0.012 5 000:1 000:(5.100~7.900):0.300:0.068、晶化温度为 443 K、时间为 16 h、晶化转速为 20 r/min 的条件下，可以获得具有高结晶度的 ZSM-22 沸石。与传统水热法相比，类固相合成法的水硅比，晶化时间大幅减低，投料固含量、单釜收率显著提高，类固相法合成的样品在酸分布和孔结构方面明显不同。

关键词：类固相法；ZSM-22 沸石；分子筛合成；晶种
中图分类号：TQ170.6　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)12–2659–08
网络出版时间：2021–10–12

Synthesis and Characteristics of Zsm-22 Zeolite by Like-solid-phase Method

LI Mengchen, *GAO Shanbin*, *YU Hongyue*, *SHEN Yuge*, *BO Yawen*, *CHI Kebin*
(Petrochemical Research Institute of PetroChina, Beijing 102206, China)

Abstract: The ZSM-22 zeolite was synthesized by like solid-phase method with solid silicon as a silicon source. The effects of silicon source type, seed, alkali/silica ratio, crystallization temperature/time and stirring rotational speed in the crystallization on the synthesis performance were investigated. The result indicate that the ZSM-22 zeolite with a high crystallinity can be prepared under the optimum conditions (i.e., n(KOH):n(Al_2O_3):n(SiO_2):n(H_2O):n(DAH):n(seed) of (0.150–0.180):0.012 5.000:1.000:(5.100–7.900):0.300:0.068, crystallization temperature of 443 K, crystallization time of 16 h and stirring rotational speed of 20 r/min). Compared to the conventional hydrothermal method, the like-solid-phase method can reduce the crystallization time and increase the solid content of feeds and product yield. The zeolites synthesized by hydrothermal and like-solid-phase method were characterized by X-ray diffraction, specific surface area measurement, pyrolysis infrared spectrometry and scanning electron microscopy，respectively, showing that they have differences in the acidity distribution and pore structure.

Keywords: like-solid-phase method; zeolite; molecular sieve; seed

ZSM-22 沸石是由美国的 Mobil 公司首先合成的一种拓扑结构为 TON 型的高硅沸石分子筛材料，由于其具有一维直孔道、独特的孔口尺寸和适宜的酸性特点，作为催化剂载体在异构脱蜡、费托合成油加氢异构、甲醇制烯烃、烯烃异构化等催化反应中有着优异的反应活性和选择性，并已在工业生产中应用。

目前，ZSM-22 沸石的合成多采用水热法，但存在合成时间长，合成相区较窄，容易产生杂晶的问题，因此对于合成方法的改进有很多报道。徐会青等[1]研究采用加入结构导向剂的方法，可将晶化时间缩短至 30～48 h，但合成工艺较之前复杂。王林英等[2]也研究了无有机模板剂合成 ZSM-22 沸石及 Me-ZSM-22 沸石的方法。肖丰收等[3–4]研究了在无晶种以及无有机模板剂的条件下合成 ZSM-22 沸石，缩短晶化时间并且避免使用有机模板剂产生的污染；此外还研究了在无水体系下通过引入 F-离子合成 ZSM-22 沸石[5]。相关研究多注重于减少有机

收稿日期：2021–01–26。　修订日期：2021–03–27。
基金项目：国家重点研发计划(2017YFB0306702)高性能润滑油生产关键技术攻关及应用。
第一作者：李梦晨(1988–)，男，硕士，工程师。

Received date: 2021–01–26.　**Revised date:** 2021–03–27.
First author: LI Mengchen(1988–), male, Master, Engineer.
E-mail: limengchen@petrochina.com.cn

模板剂的使用和缩短晶化时间，未解决水热合成工艺单釜产率较低的问题。类固相法作为一种合成方法，具有单釜产率高、晶化时间短，水用量少的优点。根据文献[6–11]，ZSM-5、Beta、SAPO-18、SAPO-34、P 型等的分子筛均已实现类固相法合成。由于 ZSM-22 沸石结构属于亚稳态，易发生转晶产生杂晶，目前在公开文献中鲜有在类固相体系下制备 ZSM-22 沸石的报道。

在未引入有机助剂和极性基团的情况下，本研究实现了类固相体系下合成高结晶度的 ZSM-22 沸石，研究了相关影响因素，并对合成的 ZSM-22 沸石进行了表征。

1 实验

1.1 试剂和材料

碱性硅溶胶(SiO_2≥30%(质量分数)，Na_2O≤0.2%)，气相白炭黑(Al_2O_3≥70%)，固体硅胶(75~25 μm，Al_2O_3≥70%)，$Al_2(SO_4)_3·18H_2O$ (≥99.26%)，1,6-己二胺即 DAH(≥99%)，KOH (≥85%)。

1.2 沸石合成及催化剂制备

水热合成法：以碱性硅溶胶为硅源，采用水热法合成，按照专利 US4902406 公开的水热法合成 ZSM-22 沸石，并以此作为晶种。

类固相合成法：以固体硅源(固体硅胶或气相白炭黑)，按 n(KOH):n(Al_2O_3):n(SiO_2):n(H_2O):n(DAH):n(seed) = (0.150 ~ 0.180):0.012 5.000:1.000:(5.100 ~ 7.900):0.300:0.068 的组成混合均匀后，放入带有 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢晶化釜中，在一定温度下动态晶化。完成后取出经水洗、抽滤、烘干、焙烧，得到 ZSM-22 沸石。

1.3 样品表征

采用 Bruker D2phaser 型 X 射线粉末衍射仪进行物相分析，条件为 Cu K_α 辐射，管电流 30 mA，管电压 40 kV，扫描角度 2θ 为 5° ~50°，扫描速率 4(°) /min。相对结晶度的计算方法为，选取样品 2θ 为 8.16°、20.28°、24.26°、24.56°、25.65°的 5 个特征峰，计算峰强度之和，定义常规水热法(专利 US4902406)所合成的样品的相对结晶度为 100%，其他样品与其峰强度之比为该样品的相对结晶度。采用 Micrometrics ASAP 2460 型物理吸附仪进行 N_2 等温吸附–脱附分析孔结构及比表面。采用 Bruker Vertex 70 型红外光谱仪进行吡啶红外分析酸性质，记录 1 700～1 400 cm^{-1} 波数区域的红外光谱。采用 FEI NanoSEM 450 型发射扫描电子显微镜进行形貌分析，工作电压为 5~20 kV，放大倍数为 1 000~50 000 倍。采用 Bruker Avance 600 MHz 型固体核磁仪进行 ^{27}Al 谱测定，转速 12 000 Hz，定标化合物 $Al(NO_3)_3$。采用 Rigaku TG-DTA8122 型分析仪进行差热热重分析，气氛为空气，流速为 20 mL/min，升温速率为 10 ℃/min，温度区间为 298~1 276 K。

2 结果与讨论

2.1 碱硅比对物相组成和结晶度的影响

图 1 为不同 n(KOH):n(SiO_2)条件下样品 XRD 谱。由图 1 可以看出，当 n(KOH):n(SiO_2)=0.180 时，样品为纯相 ZSM-22 沸石。当 n(KOH):n(SiO_2)≤0.15 时，在 21.7°位置出现白硅石晶体(属石英晶体，化学组成为 SiO_2)的衍射峰，且结晶度随 n(KOH): (SiO_2) 的降低而进一步降低，这可能是因为在类固相体系下硅源浓度较高，未参与反应的硅酸离子极易重新聚合为白硅石杂晶；当 n(KOH): n(SiO_2)≥0.20 时，在 22.6°出现的衍射峰说明有少量 ZSM-5 和白硅石杂晶，当 n(KOH): n(SiO_2)进一步增加至 0.25 时，样品基本为 ZSM-5 沸石，这是由于 ZSM-5 沸石和 ZSM-22 沸石的相区有部分重合，较低的 pH 值有利于 ZSM-22 沸石的形成，较高 pH 值有利于 ZSM-5 沸石的形成。此外在类固相体系下，白硅石作为 ZSM-22 沸石伴生相很容易出现。

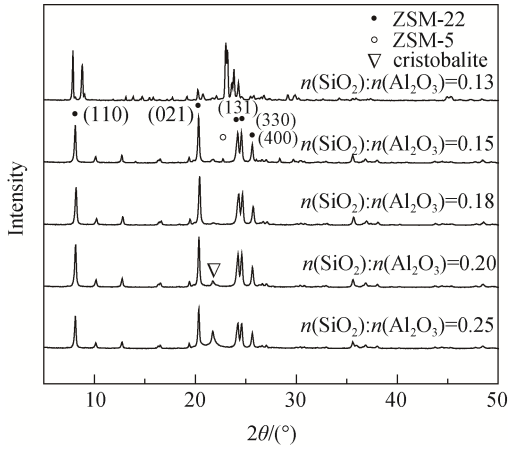
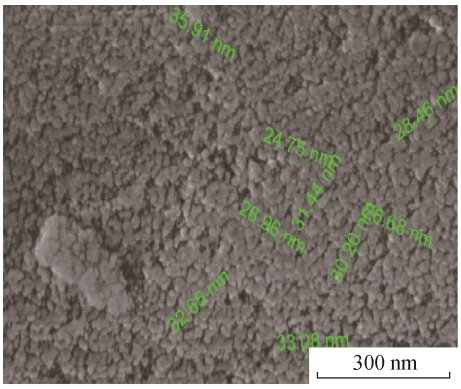


图 1 不同 n(KOH):n(SiO_2)下合成样品的 XRD 谱

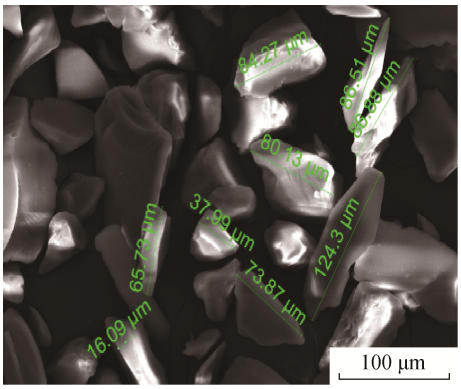
Fig. 1 XRD patterns of synthesized samples at different n(KOH):n(SiO_2) ratio

2.2 硅源对物相组成和结晶度的影响

图 2 为 2 种固体硅源的 SEM 照片，由图 2 可知，气相白炭黑的颗粒尺寸为 25~35 nm(图 2a)，固体硅胶的颗粒尺寸为 16~124 μm(图 2b)，说明 2 种硅源颗粒尺寸相差较大。



(a) Solid silica gel



(b) Fumed silica

图 2　2 种硅源的 SEM 照片

Fig. 2　SEM micrographs of silicon source

图 3 为 2 种硅源所得样品 XRD 谱，2 种硅源合成的样品都为高结晶度的 ZSM-22 沸石，且衍射峰强度基本一致，说明硅源颗粒的大小对合成沸石的结晶度和晶型无影响。因此，基于经济性考虑，选用成本较低的固体硅胶作为固体硅源更佳。

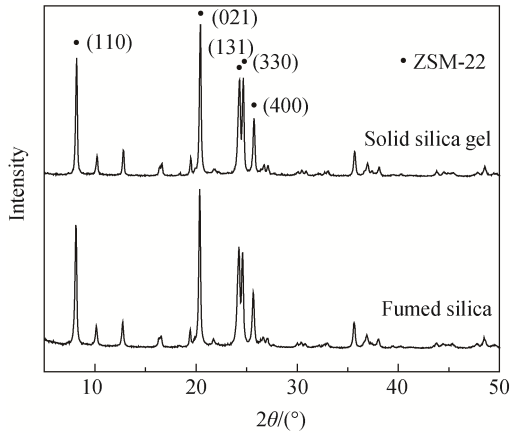


图 3　不同硅源合成样品的 XRD 谱

Fig. 3　XRD patterns of synthesized samples at different n(KOH):n(SiO_2)

2.3　水量对物相组成和结晶度的影响

在以往的研究中，类固相体系的合成机理被认为是液相和固相双向转化机理[9,12]，因此水在合成体系中仍有溶解解聚和离子羟基化的重要作用。表 1 为水量对 ZSM-22 沸石的相对结晶度的影响。由表 1 可知，当 n(H_2O):n(SiO_2)在 5.1~7.9 范围内时，相对结晶度保持在 95%以上；当 n(H_2O):n(SiO_2)升至 9.9 时，相对结晶度有所降低，这是由于水量的增加导致各原料浓度的降低，从而影响了晶化的速度；当 n(H_2O):n(SiO_2)降低至 3.2 时，由于体系水含量过低，相对结晶度明显降低，同时在实验中还发现出现白硅石和 ZSM-5 沸石的杂晶。

表 1　不同 n(H_2O):n(SiO_2)时产品的相对结晶度

Table 1　Relative crystallinity of product at different n(H_2O):n(SiO_2) feed ratio

Sample No.	n(H_2O):n(SiO_2)	Relative crystallinity/%
A	9.9	91.2
B	7.9	95.5
C	6.5	94.8
D	5.1	96.1
E	3.2	85.4

n(KOH):n(Al_2O_3):n(SiO_2):n(DAH):n(seed)=0.150 0:0.012 5:1.000 0:0.3:0.068 0.

2.4　晶种加入量对物相组成和结晶度的影响

在诸多文献报道中[3,12–16]，晶种对分子筛的晶化都有一定促进和诱导作用。图 4 为不同晶种加入量下样品的 XRD 谱。由图 4 可以看出，当不加入晶种时，样品基本为 ZSM-5 沸石和少量 ZSM-22 沸石，这是因为在该条件下 ZSM-5 沸石和 ZSM-22 沸石竞争生长；但当晶种加入量为 m(seed):m(SiO_2)=0.06 时，样品为 ZSM-22 沸石，当加入量进一步升高时，样品的晶相和衍射峰强度没有变化，说明加入晶种可以有结构作用，能够抑制 ZSM-5 沸石的形成并促进 ZSM-22 沸石的晶化。

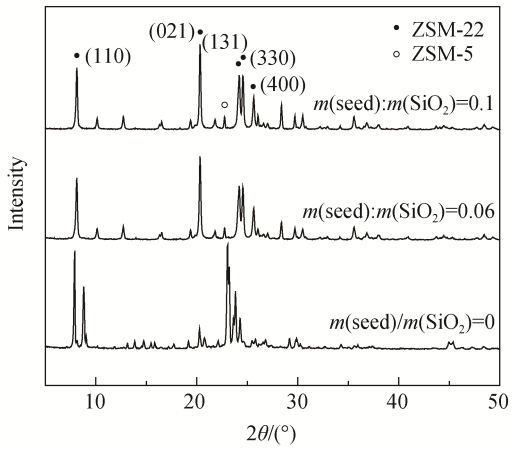


图 4　不同晶种加入量的样品 XRD 谱

Fig. 4　XRD patterns of synthesized samples at different m(seed):m(SiO_2) ratio

2.5 晶化过程分析

图 5 和图 6 分别为不同晶化时间样品的 XRD 谱和 SEM 照片。由图 5 和图 6 可知，在 t=0 时，即初始凝胶时，整体处于无定型，但由于晶种的存在，可以观察到微弱的 ZSM-22 沸石衍射峰；当 t=0~6 h 时，衍射峰强度无明显变化，反应物料为无定型状态，说明处于晶化的诱导期；当 t=8~11.5 h 时，衍射峰强度显著增强，沸石晶体初步形成，但形状还未生长规则，表明此阶段为成长期；当 t=16.0 h，衍射峰强度增加缓慢，晶体生长为均一的棒状，最终由于表面能聚集在一起，说明反应在 11.5 h 后进入平稳期，晶化反应完成。

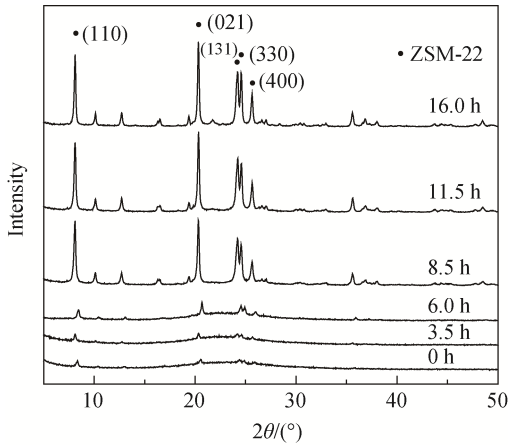
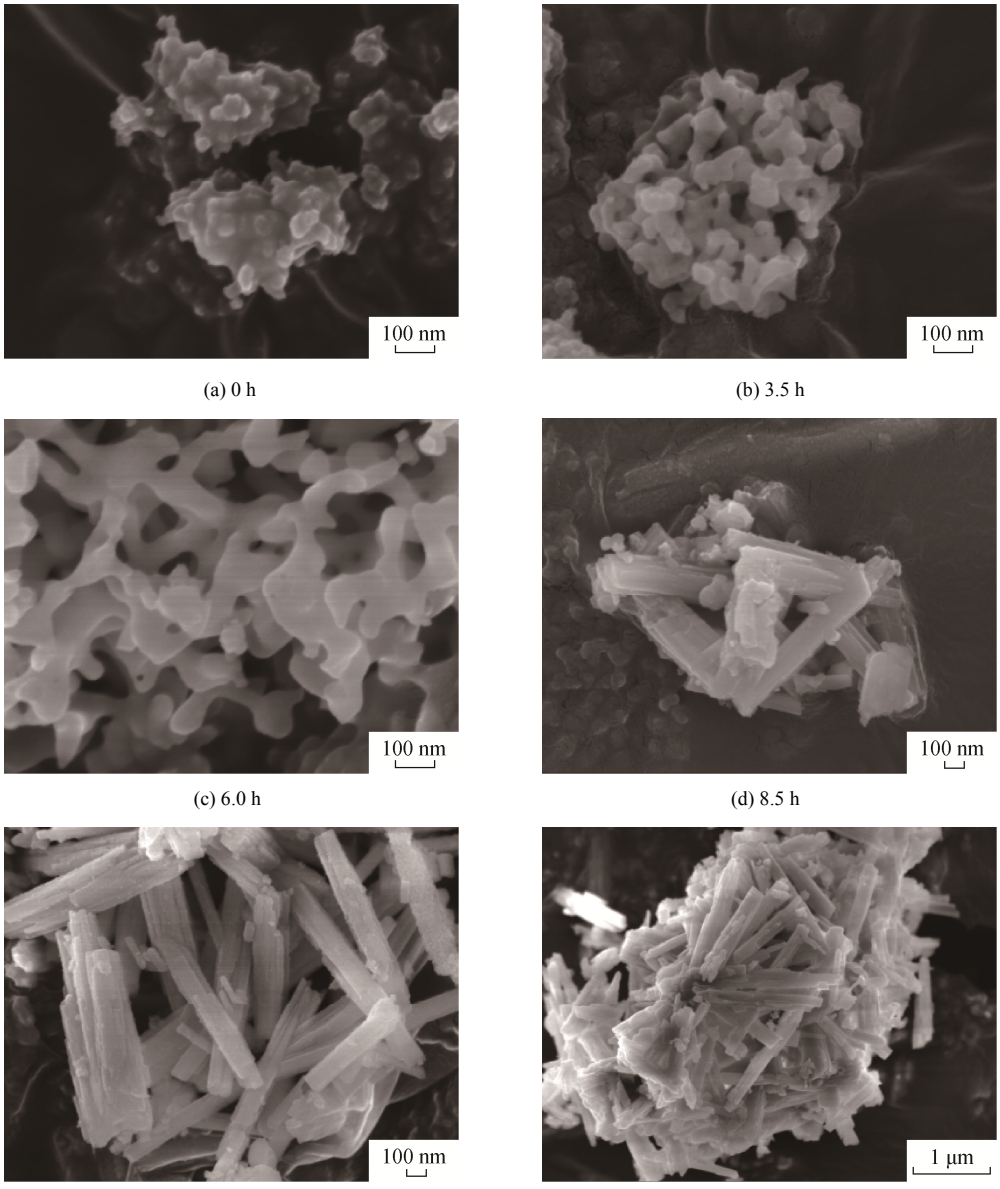


图 5 类固相法晶化过程样品 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of synthesized samples in the crystallization process by solid-like method



(a) 0 h (b) 3.5 h

(c) 6.0 h (d) 8.5 h

(e) 11.5 h (f) 16.0 h

图 6 类固相法晶化过程样品 SEM 照片

Fig. 6 SEM micrographs of synthesized samples in the crystallization process with solid-like method

图 7 为 3 种合成方法的晶化曲线。由图 7 可以看出，与水热合成法相比，类固相法合成过程的诱导期大幅降低，由 15.5 h 降至 3.5 h。作为对比的水热合成法(加晶种)的诱导期与类固相法基本一致，这说明晶种有较强的结构导向作用。在成长期，同样因为晶种的作用，类固相法的晶化速度明显快于水热合成法。类固相法的晶化速度快于水热合成法(加晶种)是因为前者原料浓度高的原因。最后，在晶化进入平稳期后，类固相法合成的样品的结晶度达到 96%，低于水热合成法，这是因为在成胶期加入的干晶种吸附了部分的体系内原有的水[15]，使得体系内原有的少量的水进一步减少，导致晶化过程由于水量过少受到影响。作为对比的水热合成法(加晶种)的样品结晶度也到达 99%。

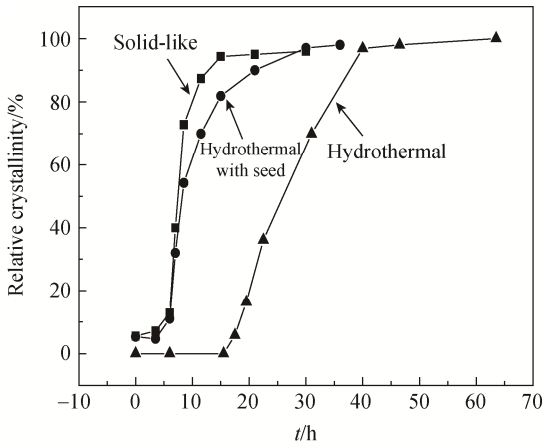
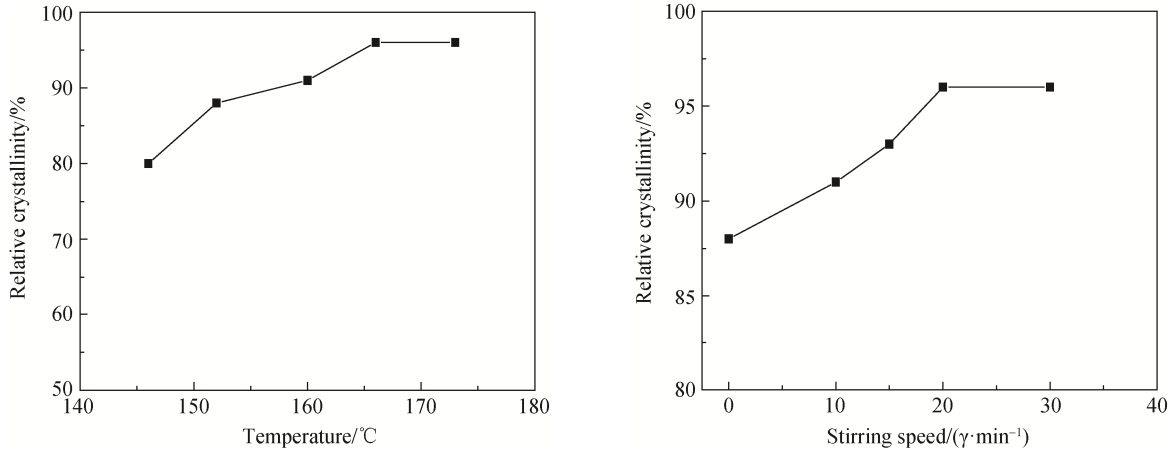


图 7　3 种合成方法的晶化动力学曲线

Fig. 7　Curve of crystallinity with time by different methods

2.6　晶化条件对结晶度的影响

图 8 为晶化温度和晶化转速对结晶度的影响。由图 8a 可知，静态晶化即晶化转速为 0 时，由于晶种和模板剂的结构诱导和导向作用，可以合成相对结晶度较低的 ZSM-22 沸石。随着晶化转速的增加，传质效率增高，样品的相对结晶度增大，当晶化转速到达 20 r/min 时，相对结晶度达到最大，传质效率达到饱和。由图 8b 可知，随着晶化温度的提高，体系传质效率和晶化速率提高，相对结晶度随之提高，当温度达到 173 ℃时相对结晶度达到最高。



(a) Crystallization temperature　　(b) Stirring speed

图 8　晶化温度和晶化转速对结晶度的影响

Fig. 8　Curve of crystallinity with crystallization temperature and rotating speed

2.7　对比类固相法和常规水热法合成的 ZSM-22 的结构和性质

表 2 为不同方法合成 ZSM-22 沸石的 Py-IR 数据。由表 2 可知，2 种方法所合成的沸石中的 B 酸酸量均大于 L 酸酸量，L 酸量基本相同，但类固相法合成的沸石的 B/L 酸比低于水热法，这是因为类固相法的 B 酸酸量少。

图 9 为不同方法合成 ZSM-22 的 N_2 吸附–脱附等温线。通过对比发现，2 种方法合成的 ZSM-22 沸石有共同的特征：当 p/p_0=0~0.04 时 2 种产品的 N_2 吸附量明显上升以及在 p/p_0＞0.9 时吸附等温线出现相似幅度的上翘，说明两者都存在微孔和 2 次堆积孔道。类固相法 ZSM-22 沸石(图 9b)在 p/p_0＞

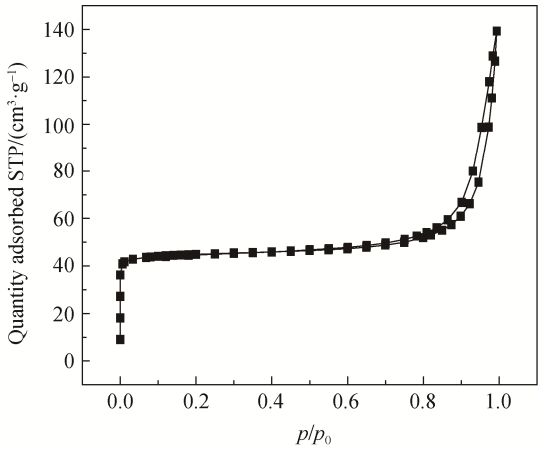
表 2　不同方法合成 ZSM-22 的 Py-IR 数据

Table 2　Py-IR result of ZSM-22 by different methods

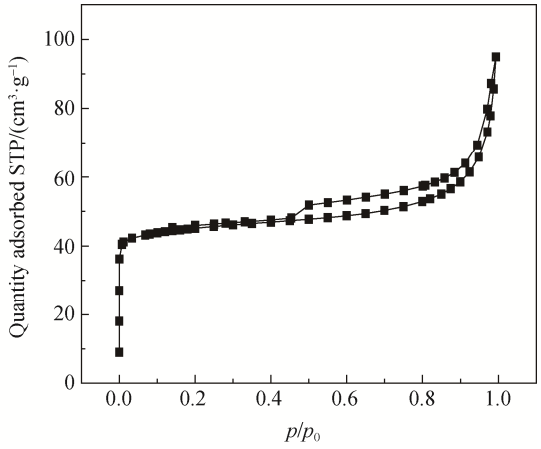
Sample	Acidity quantity/(μmol·g^{-1})					
	200 ℃			350 ℃		
	L acid	B acid	B/L	L acid	B acid	B/L
Hydrothermal	62.8	359.6	5.7	53.9	328.2	6.1
Solid-like	77.3	212.3	2.7	67.9	198.6	2.9

0.4 有较大的滞后环，说明存在介孔结构，从滞后环的类型分析可能为狭缝状孔道，这可能是采取类固相工艺合成沸石特有的介孔结构。

表 3 为不同方法合成 ZSM-22 沸石的 BET 结果。由表 3 可知，在类固相法合成的沸石比表面积和孔容略小于水热合成法，微孔孔径相近。



(a) Hydrothermal



(b) Solid-like

图 9 不同方法合成 ZSM-22 沸石的 N_2 吸附–脱附等温线

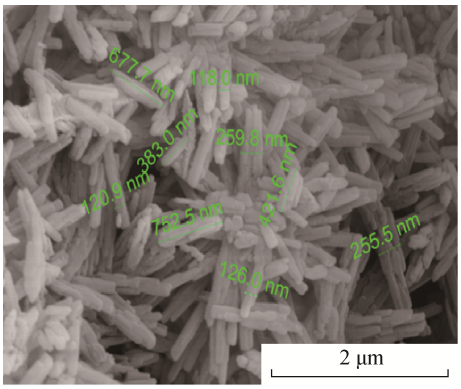
Fig. 9 N_2 Adsorption–desorption isotherm of ZSM-22 by different method

表 3 不同方法合成 ZSM-22 沸石的 BET 结果

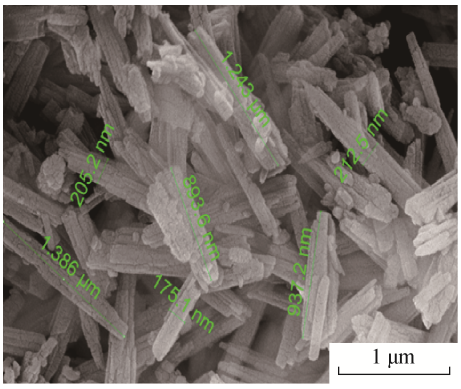
Table 3 BET result of ZSM-22 by different methods

Method	BET surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	*t*-Plot micropore volume /($cm^3 \cdot g^{-1}$)	*H–K* median pore width /nm
Hydrothermal	143.1	0.061	0.56
Solid-like	145.1	0.057	0.55

图 10 为不同方法合成 ZSM-22 沸石的 SEM 照片。由图 10 可以看出，2 种方法所合成的样品在形貌上均为聚集态的棒状，并且两者在尺寸上有所差距，水热法的样品(图 10a)长为 380~750 nm，直径为 110~130 nm；类固相法的样品(图 10b)长为 900~1 400 nm，直径为 170~220 nm，前者晶粒略小于后者。此外，还可以观察到类固相法的样品晶粒上有明显的狭缝，与 N_2 吸附–脱附表征结果一致，说明在类固相法合成的样品所特有的介孔尺度的狭缝状孔道。



(a) Hydrothermal



(b) Solid-like

图 10 不同方法合成 ZSM-22 的 SEM 照片

Fig. 10 SEM micrographs of ZSM-22 by different methods

图 11 为类固相法合成样品的 ^{27}Al MAS NMR 谱图。由图 11 可知，在化学位移为 54.3 处出现的

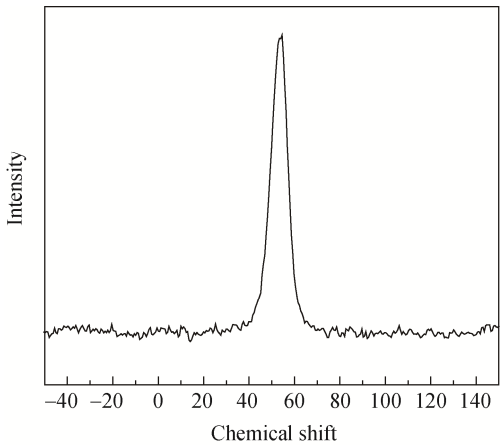
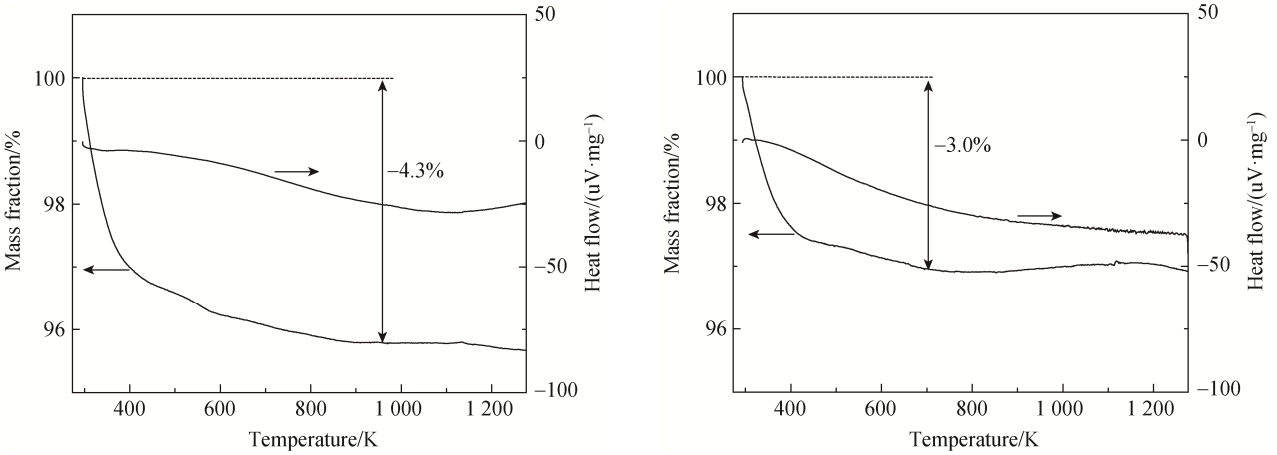


图 11 类固相法合成 ZSM-22 沸石的 ^{27}Al MAS NMR 谱

Fig. 11 ^{27}Al MAS NMR spectrum of ZSM-22 by solid-like method

谱峰归属于骨架四配位铝[17]，谱峰峰型尖锐对称，表明 Al 原子以四配位形式存在于沸石骨架中，无非骨架铝存在。

图 12 为 2 种方法所合成样品的 TG–DTA 曲线。由图 12 可知，在 298~1 276 K 间 2 种样品的总质量损失接近且均小于 5%。其中大部分质量损失的温度区间为 298~430 K，主要为水的脱附。430~650 K 为微量模板剂的脱除。此外，DTA 曲线较平滑，升温至 1 276 K 无吸热峰，说明类固相法的产品热稳定性与常规水热法相近。



(a) Hydrothermal　　(b) Solid-like

图 12　不同方法合成 ZSM-22 沸石的 TG–DTA 曲线

Fig. 12　TG–DTA curves of ZSM-22 by different method

2.8　类固相法与常规水热法的工艺对比

对比类固相法与常规水热法的效果，如表 4，可以发现，2 种工艺所合成的产品相对结晶度分别为 96%和 100%，结果相近。但是类固相法通过减少加入水的量以及采用固体硅胶替代硅溶胶，使得投料水硅比由 34.2 降低至 5.1，从而固含量由 8.5%增至 36.2%，单釜产率(Yeild)由 7.1%升至 31.4%，此外，晶化时间从 63 h 减至 16 h 说明大幅提高了合成效率。

表 4　类固相法与常规水热法工艺对比

Table 4　Comparison of solid-like process and hydrothermal process

Method	$n(H_2O)$: $n(SiO_2)$	Solid content/%	Yield/%	Crystallization time/h	Relative crystallinity/%
Hydrothermal	34.2	8.5	7.1	63	100
Solid-like	5.1	36.2	31.4	16	96

Yield is single kettle production/raw material quality of single kettle.

3　结论及展望

在类固相体系下，以固体硅胶为硅源，通过调控原料配比和晶化条件，合成具有高结晶度的纯相 ZSM-22 沸石。在低水硅比条件下，该体系遵从液相和固相双相转化机理，且晶种和碱硅比对产品晶相纯度和结晶度的影响较大。与常规水热合成体系相比，类固相合成体系投料固含量由 8.5%升至 36.2%，单釜产率由 7.1%提至 31.4%，晶化时间缩短 70%，合成效率大幅提高。

对类固相法和常规水热法的合成样品结构表征，对比发现，类固相法合成的 ZSM-22 沸石，具有 L 酸占比高、特有的原生介孔尺度的狭缝状孔道等结构特点，有望在芳构化、异构裂化、催化裂解等反应上有不同催化性能。

参考文献:

[1] 徐会青, 刘全杰, 贾立明, 等. 一种合成 TON 结构分子筛的方法[P]. CN Patent, 101941718. 2011–01–12.
XU Huiqing, LIU Quanjie, JIA Liming, et al. Method for the synthesis of molecular sieve with TON structure (in Chinese), CN Patent, 101941718. 2011–01–12.

[2] 王林英, 田鹏, 刘中民, 等. 一种 ZSM-22 分子筛及 Me-ZSM-22 的合成方法[P]. CN Patent, 104370292. 2015–02–25.
WANG Linying, TIAN Peng, LIU Zhongmin, et al. Method for synthesis of ZSM-22 zeolite and Me-ZSM-22 (in Chinese). CN Patent, 104370292. 2015–02–25.

[3] WANG Y Q, Wang X, Wu Q M, et al. Seed-directed and organotemplate-free synthesis of TON zeolite [J]. Catal Today, 2014,

226:103–108.

[4] WANG Y Q, ZHU C Q, QIU J, et al. Organotemplate-free synthesis of a high-silica zeolite with a TON structure in the absence of zeolite seeds [J]. Eur J Inorg Chem, 2016, 2016(9): 1364–1368.

[5] WU Q M, LIU X L, ZHU L F, et al. Solvent-free synthesis of zeolites from anhydrous starting raw solids [J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(3): 1052–1055.

[6] 刘冠华, 左丽华, 舒兴田, 等. β 沸石合成方法(一) [P]. CN Patent, 94102212. 1995–09–13.
LIU Guanghua, ZUO Lihua, SHU Xingtian, et al. Method for the synthesis of zelite β (in Chinese). CN Patent, 94102212. 1995–09–13.

[7] 张恕, 郭宏飞, 刘秀伍, 等. 类固相法快速合成高钙镁离子交换性能的 *P* 型分子筛[J]. 无机化学学报, 2019, 35(12): 2323–2330.
ZHANG Shu, GUO Hongfei, LIU Xiu Wu, et al. Chin J Inorg Chem (in Chinese), 2019, 35(12): 2323–2330.

[8] LI H Y , QIN L H , GAO G B , et al. The Effect of Surfactant on synthesis of ZSM-5 in a super-concentrated system [J]. China Pet Process Petrochem Technol, 2016.18(3): 35–40.

[9] 康善娇, 窦涛, 雷小松. NaY 分子筛的类固相合成及其晶化机理初探[J]. 石油学报, 2009, 25(S2): 58–60, 69.
KANG Shanjiao, DOU Tao, LEI Xiaosong. Acta Pet Sin(in Chinese), 2009, 25(S2): 58–60, 69.

[10] 石秀峰, 李玉平, 任蕾, 等. 超浓体系下 SAPO-34 及其共晶分子筛的合成[J]. 石油学报(石油加工), 2008, 024(S1): 230–233, 244.
SHI Xiufeng, LI Yuping, REN Lei, et al. Acta Pet Sin, Pet Proces Sect (in Chinese), 2008, 024(S1): 230–233, 244.

[11] 崔岩, 王晓化, 韩明汉, 等. 小晶粒 Beta 分子筛的微波合成[J].硅酸盐学报, 2019, 47(1): 48–54.
CUI Yan, WANG Xiaohua, HAN Minghan, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(1): 48–54.

[12] 徐如人, 庞文琴. 无机合成与制备化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002: 429–430.

[13] WU Q M, WANG X, MENG X J, et al. Organotemplate-free, seed-directed, and rapid synthesis of Al-rich zeolite MTT with improved catalytic performance in isomerization of m-xylene [J]. Micropor Mesopor Mater. 2014, 186, 106–112.

[14] 谢传欣, 潘惠芳. 表面润湿法合成β沸石体系中晶种作用的研究[J]. 化学物理学报, 2005(1): 129–135.
XIE Chuanxin, PAN Huifang. Chin J Chem Phys (in Chinese), 2005(1): 129–135.

[15] 张海燕, 杨承广, 孟祥举, 等. 无有机模板条件下晶种导向合成微孔分子筛晶体材料[J]. 化学学报, 2012, 70(23): 2387–2392.
ZHANG Haiyan, YANG Chenguang, MENG Xiangju, et al. Acta Chim Sin (in Chinese), 2012, 70(23): 2387–2392.

[16] 张海娇, 刘月明, 焦正, 等. 晶种对 TS-1 分子筛干胶合成及其催化性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(3): 453–457.
ZHANG Haijiao, LIU Yueming, JIAO Zheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(3): 453–457.

[17] 王宏浩, 刘粟侥, 张怀科, 等. ZSM-22 分子筛的合成、表征及烷基化性能研究[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(8): 1010–1016.
WANG Honghao, LIU Liyao, ZHANG Huaike, et al. J Fuel Chem Technol (in Chinese), 2016, 44(8): 1010–1016.