

多级孔 ZSM-5 沸石的制备及其催化性能

勾明雷, 韩志远, 刘一君, 李晨铭, 宋文生, 刘 振

(河南科技大学化工与制药学院, 河南 洛阳 471023)

摘 要: 采用干胶转化法, 在晶种辅助下, 制备出多级孔 ZSM-5 沸石, 考察了晶种加入量、水加入量和晶化时间等因素对多级孔沸石结构和形貌的影响。结果表明: 加入晶种, 大大加快了沸石合成的晶化速率, 无定形硅铝凝胶直接在晶种表面形成的水膜中溶解并就近快速生长为 ZSM-5 纳米沸石, 纳米沸石相互聚集, 并在纳米沸石间形成了介孔孔道。通过调节晶种加入量、水加入量和晶化时间, 可以调节纳米沸石的大小, 进而改变介孔孔道的大小。纳米沸石相互聚集形成了同时含有微孔和介孔的多级孔 ZSM-5 沸石, 在催化氧化苯乙烯重排制备苯乙醛反应中的稳定性较传统沸石提高了 5 倍。

关键词: 干胶转化; 晶种; 多级孔; 纳米沸石; 催化性能

中图分类号: TQ426.6 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0805-07

网络出版时间: 2022-01-24



Synthesis of Hierarchical ZSM-5 Zeolite and Its Catalytic Performance

GOU Minglei, HAN Zhiyuan, LIU Yijun, LI Chenming, SONG Wensheng, LIU Zhen

(School of Chemical Engineering and Pharmaceutics, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, Henan, China)

Abstract: Hierarchical ZSM-5 zeolite was synthesized by a seed-assisted dry-gel conversion method, and the effects of seed amount, deionized water amount and crystallizing time on the structure and morphology of hierarchical zeolite were investigated. The results show that the crystallization rate of zeolite is increased with seed addition. Amorphous silica-aluminium gel can directly dissolve in the water film condensing on the seed surface and rapidly grew into ZSM-5 nano-zeolite near the seed. Simultaneously, nano-zeolites aggregate and some mesoporous channels are formed between the nano-crystals. The size of nano-zeolite and the resulting mesoporous pores can be adjusted by seed amount, deionized water amount and crystallizing time. The catalytic stability of the resulting hierarchical ZSM-5 zeolite is improved by nearly 5 times, compared with the conventional zeolite in the isomerization of styrene oxide to phenylacetaldehyde.

Keywords: dry-gel conversion; seed crystal; hierarchical pore; nano-zeolite; catalytic performance

纳米沸石(<100 nm)具有较大的外比表面积、较短的传输距离和丰富的表面硅羟基, 在催化反应、离子交换、气体吸附等领域具有独特的优势, 如提高沸石的利用率、增强大分子的传输能力、减少产物的深度反应、降低积碳失活速率和提高选择性^[1-2]。但纳米沸石难以分离, 易发生无序聚集, 严重限制了其孔道及外表面的充分利用^[3]。将纳米沸石组装成具有特定形貌和多级孔结构的宏观沸石晶体, 利用晶体间或晶体内的介孔孔道作为客体分子

的传输通道, 既可充分发挥纳米沸石的优势, 又解决了其难以分离的问题, 成为近年来沸石材料领域的研究热点^[4-5]。

采用多步法, 将含有沸石晶种的前驱体与介孔模板剂混合, 或将含有沸石晶种的前驱体浸渍在介孔孔壁上, 在水热条件下继续晶化, 可得到介孔分子筛材料, 但介孔孔壁为“伪沸石”结构, 不具备长程有序性, 其水热稳定性和酸性与沸石晶体相比仍较差^[6-7]。以有序介孔碳为模板剂, 使沸石前驱体在

收稿日期: 2021-05-21。 修订日期: 2021-10-05。

基金项目: 河南科技大学青年骨干教师培养计划(4008-13450008); 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: 2021-05-21. Revised date: 2021-10-05.

First author: GOU Minglei (1984—), male, Ph. D., Associate Professor.

E-mail: mingleigou@haust.edu.cn

碳模板剂的介孔孔道内结晶, 除去模板剂后可得到介孔 ZSM-5 沸石^[8–10]。但是, 此方法中碳模板剂与沸石前驱体溶液不兼容, 生产成本较高, 去除碳模板剂的过程还会对孔道结构造成一定的破坏^[11–12]。一些特殊结构的大分子有机胺, 同时具有微孔和介孔结构的导向能力, 可以避免相分离问题, 经水热反应可直接合成介孔 MFI 沸石, 介孔孔壁由纳米沸石晶体组成^[13–15]。这些季铵盐型表面活性剂大多没有商业化, 制备步骤复杂, 所合成的介孔沸石中微孔和介孔结构难以同时具备长程有序性^[16]。

采用干胶转化法(DGC)制备沸石, 结晶条件温和, 微孔模板剂用量少, 压力较低, 具有结晶速度快、原料转化率高、生产成本低、无废液污染等优点^[17–18]。如果能够通过干胶转化法将纳米沸石直接组装成多级孔结构的宏观沸石晶体, 无需对纳米沸石进行分离, 既简化了合成过程, 又提高了沸石产率。陈艳红等^[19]在晶种替代有机模板剂的条件下采用干胶法合成了 ZSM-5 微孔分子筛。肖霞等^[20]采用干胶转化法, 通过添加嵌段共聚物、十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基硫酸钠和聚乙烯吡咯烷酮等不同软模板剂制备出了多级孔 ZSM-5 分子筛。另外, 在干胶转化过程中通过添加硬模板剂^[21]、生长抑制剂^[22]等也可得到多级孔沸石。

采用干胶转化法, 在晶种辅助下, 不另外添加任何模板剂, 制备出多级孔 ZSM-5 沸石, 并考察了晶种加入量、水加入量和晶化时间等因素对纳米沸石结构和形貌的影响。

1 实验

1.1 试剂

硫酸铝(纯度>99%(质量分数), 碱金属<0.25%, 重金属<0.004%)、硅胶(30% SiO₂ in H₂O, Na₂O<0.3%)、硅酸四乙酯(纯度>98%, 硅酸<2%, 金属氧化物<0.01%)、四丙基氢氧化铵(TPAOH 1.0 M in H₂O, 溴化物<0.01%), 所用去离子水为实验室自制。

1.2 催化剂制备

按照配比 0.35TPAOH:1SiO₂:35H₂O 制备晶种导向胶。例如, 将 6 g 硅酸四乙酯在搅拌下加入到 10 mL 去离子水中, 然后加入 10 mL 1.0 M TPAOH, 在室温下继续搅拌 12 h, 然后转移至 25 mL 聚四氟反应釜中, 在 100 °C 处理 24 h, 即得到晶种导向胶。

多级孔 ZSM-5 沸石的制备: 取 0.17 g 硫酸铝加入 10 mL 去离子水中, 搅拌溶解, 然后将 10 g 硅胶在不断搅拌下逐渐滴加到上述溶液中, 搅拌均匀;

按照晶种导向胶中所含 SiO₂ 占硅胶中 SiO₂ 含量计算, 分别加入不同量的晶种导向胶, 在室温下搅拌 2 h, 然后转移到 70 °C 烘箱中干燥 12 h; 将所得干胶转移到特制的聚四氟反应釜(25 mL)中, 并在反应釜中添加一定量的去离子水, 使去离子水与干胶不接触, 然后置于 120 °C 烘箱中, 晶化反应一段时间后取出, 急冷; 冷却后取出样品, 在 120 °C 干燥 5 h 和 550 °C 煅烧 6 h, 即得多级孔 ZSM-5 沸石样品, 记为样品 NZ-*x*-*y*-*z*。另外, 用 TPAOH 代替晶种, 采用干胶转化法制得了传统微米级沸石样品, 记为样品 MZ-TPA-*y*-*z*。其中: *x* 为加入晶种导向胶所含 SiO₂ 占硅胶中 SiO₂ 的含量; *y* 为反应釜中去离子水的加入量; *z* 为晶化反应时间。上述所有过程几乎没有废物产生, 样品收率接近 100%。

1.3 催化剂评价

以氧化苯乙烯重排制备苯乙醛为目标反应, 在固定床反应器(内径 9 mm, 长度 30 cm)上, 分别对多级孔 ZSM-5 沸石和传统微米沸石的催化性能进行了测定。称取 0.5 g 催化剂颗粒(0.60~0.85 mm)装填到固定床上, 在反应温度 200 °C、载气(N₂)流量 120 mL/min 和氧化苯乙烯质量空速 3.0 h⁻¹ 下连续进料, 产物经冷凝后收集到样品瓶中, 并每隔 1 h 对产物进行定量和定性分析。

1.4 催化剂表征

用 Burx D8A 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的物相结构, 测试条件: Cu 靶, k_{α} 射线($\lambda=0.1541$ nm), 扫描范围 $2\theta=5^{\circ}\sim 50^{\circ}$, 扫描速率 5(°)/min。用 Autosorb-1 型物理吸附仪测量样品的 N₂ 吸附-解吸等温线。用 FlexSEM1000 型扫描电子显微镜(SEM)检测样品的形貌。用 JEM-2100F 型场发射透射电子显微镜对晶体界面和微观形貌进行了测试。用 Bruker S4 Pioneer 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定样品中元素含量, 并计算 Si/Al 比。用 NH₃ 程序升温脱附(NH₃-TPD)分析样品的酸性, 样品装填量 0.1 g。用 Perkin-Elmer Pyris 6 型热分析仪(TG-DTA)分析催化剂表面的积碳。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

在控制去离子水的加入量(1.0 mL)和晶化时间(72 h)不变的情况下, 首先考察了晶种导向胶的加入量(0%、2.5%、5%、10%、15%、20%)对 ZSM-5 沸石的影响, 不同晶种导向胶加入量下 ZSM-5 沸石的 XRD 谱如图 1 所示, 并根据 $2\theta=9^{\circ}\sim 10^{\circ}$ 的衍射峰面

积计算了样品的相对结晶度(RC%, 下同)。晶种的衍射峰主要分布在 $2\theta=9^\circ\sim 30^\circ$ 之间, 与标准图谱(JCPDS 49-657)对比, 所有衍射峰均为 MFI 骨架结构的特征峰, 晶胞参数均为 $a=2.017\text{ nm}$, $b=1.996\text{ nm}$, $c=1.343\text{ nm}$ 。当晶种导向胶的加入量为 0~5% 时, 所得样品几乎为无定形结构, 没有沸石的形成, 这是因为晶种导向胶的加入量太少, 凝胶结晶化程度不足, 相对结晶度接近 0%; 当晶种导向胶的加入量达到 10% 时, 有明显的 MFI 结构特征衍射峰出现, 相对结晶度达到 26%, 继续增加晶种加入量至 15% 和 20%, 特征衍射峰的强度有所增加, 相对结晶度分别为 95% 和 100%, 这说明在干胶转化过程中, 晶种导向胶起着结构导向的作用, 且加入量越多, 沸石的结晶化程度越高。

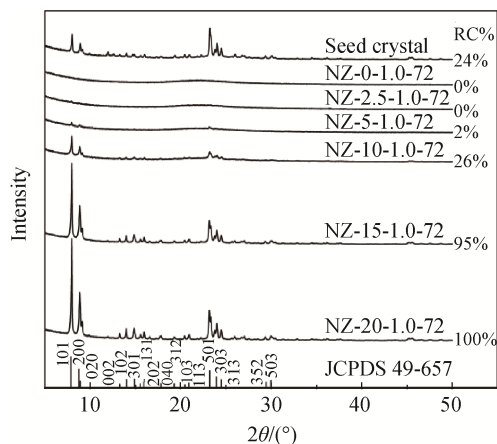


图 1 晶种和不同晶种加入量 ZSM-5 沸石的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of seed crystal and ZSM-5 zeolites with different amount of seed crystal

在控制晶种导向胶的加入量(10%)和晶化时间(72 h)不变的情况下, 考察了干胶转化过程中去离子水的加入量(0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.5、2.0 mL)对 ZSM-5 沸石的影响, 不同去离子水加入量下 ZSM-5 沸石的 XRD 谱如图 2 所示。所有样品的衍射峰均为 MFI 骨架结构的特征峰; 随着反应釜中去离子水加入量的增加, 样品衍射峰的强度逐渐增强, 相对结晶度从 20% 提高到 100%。与传统的水热合成法相比, 干胶转化法合成沸石的过程中, 干胶与去离子水不直接接触, 只是在有限区域内发生溶解形成水凝胶, 因而溶解的硅铝中间体难以长距离迁移, 而是就近晶化重组形成纳米沸石^[23]。反应釜中去离子水的加入量越大, 反应体系的湿度越大, 由于毛细凝聚作用, 饱和水蒸汽在固体表面凝聚形成水膜越多, 干胶越容易发生溶解并在晶种附近快速晶化形成 ZSM-5 纳米沸石。

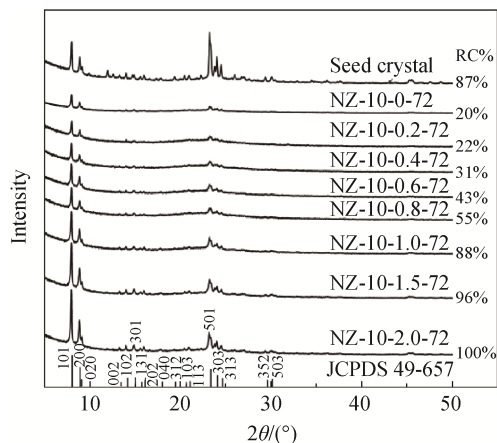


图 2 晶种和不同去离子水加入量 ZSM-5 沸石的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of seed crystal and ZSM-5 zeolites with different amount of deionized water

在控制晶种导向胶的加入量(10%)和去离子水的加入量(1.0 mL)不变的情况下, 考察晶化时间(0、2、5、12、24、48、72、120 h)对 ZSM-5 沸石的影响, 不同晶化时间下 ZSM-5 沸石的 XRD 谱如图 3 所示。所有样品的衍射峰均为 MFI 骨架结构的特征峰, 没有杂峰出现; 随着晶化时间增加, 衍射峰强度逐渐增强, 相对结晶度也从 5% 提高到 100%。沸石的晶化生长过程一般包括诱导期和生长期, 诱导期主要是晶核的形成过程, 往往需要较长的时间(一般需要 7~10 d)^[24]。而在此晶化过程中, 通过加入晶种, 经过 72 h 无定形硅铝凝胶就可以在晶种表面快速生长为 ZSM-5 纳米沸石, 大大加快了沸石合成的结晶速率。

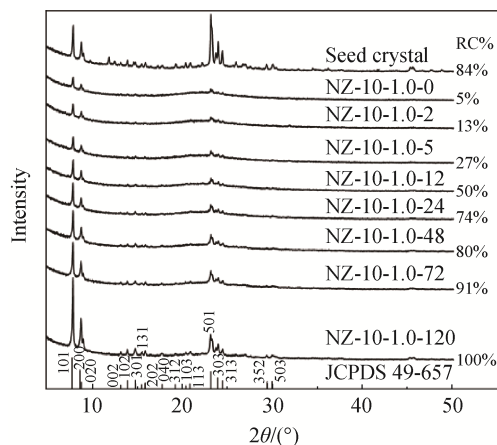


图 3 晶种和不同晶化时间条件下 ZSM-5 沸石的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of seed crystal and ZSM-5 zeolites with different crystallization time

2.2 形貌分析

图 4 为晶种导向胶、多级孔沸石及传统微米沸石的 SEM 照片。由图 4a 可知, 晶种中含有大量的

球形纳米沸石颗粒, 粒径为 100 nm 左右, 纳米颗粒之间相互聚集在一起, 且结晶度较高。如图 4b~图 4e 所示, 在干胶转化过程中加入晶种, 无定形硅铝凝胶在晶种表面快速生长为一定大小的纳米沸石颗粒, 并随着晶种加入量的增加, 纳米沸石的大小有所减小且分布更均匀, 同时在纳米颗粒之间形成了一定的介孔孔道(这可由 N_2 吸附-脱附等温线分析得到)。如图 4e~图 4h 所示, 干胶转化过程中去离子水的加入量对纳米沸石的影响较大, 去离子水的加入量太少(如 0.2 mL), 纳米沸石结晶化不足, 大多为无定形颗粒; 去离子水加入量太多(如 2.0 mL), 反应体系湿度过大, 纳米沸石之间发生溶解并迁移长大, 逐渐形成微米级沸石; 只有加入适量的去离子水(如 1.0 mL 和 1.5 mL), 才能使得干凝胶在有限区域内发生溶解且难以长距离迁移, 而是就近晶化重组形成纳米沸石。直接向硅铝凝胶中加入结构导向剂(TPAOH), 采用干胶转化法, 在同样的条件下只得了传统的微米级沸石, 沸石颗粒大小为 1~2 μm , 并在颗粒之间形成了一些大孔孔道, 如图 4i 所示。

综上所述, 样品 NZ-10-1.0-72 是所有样品中的结晶度较高、介孔孔道较多的多级孔沸石, 因此选取样品 NZ-10-1.0-72 作为多级孔沸石的代表, 并选取样品 MZ-TPA-1.0-72 代表传统微米沸石, 分别对其性质进行了详细的分析。

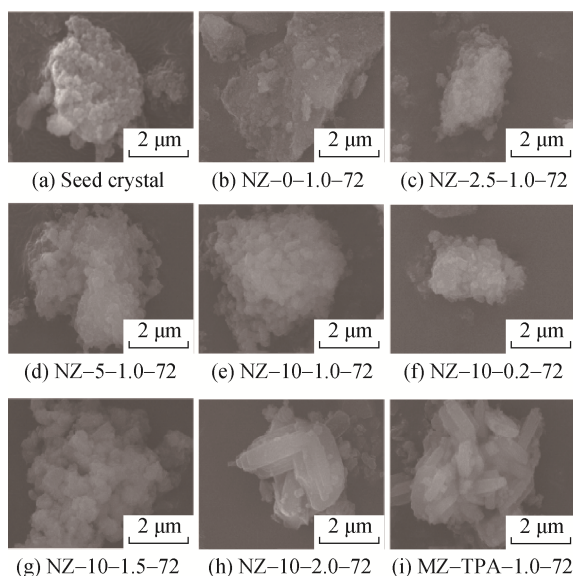


图 4 晶种、多级孔沸石和传统微米沸石的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of seed crystal, hierarchical zeolite and traditional micro-zeolite

图 5 为多级孔沸石和传统微米沸石的 TEM 照片。由图 5a 可见, 样品 NZ-10-1.0-72 由纳米颗粒聚集形成, 纳米颗粒之间形成了一定的介孔孔道, 并

在纳米颗粒接触的位置发生融合, 形成了具有多级孔结构的宏观沸石晶体。样品 MZ-TPA-1.0-72 的晶体较为完美, 没有明显的介孔, 如图 5b 所示。

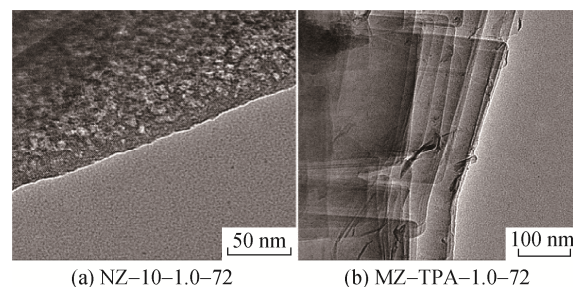


图 5 多级孔沸石和传统微米沸石的 TEM 照片

Fig. 5 TEM images of hierarchical zeolite and traditional micro-zeolite

2.3 结构分析

图 6 为多级孔沸石和传统微米沸石的 N_2 吸附-脱附等温线。样品的总比表面积(S_{BET})和总孔体积(V_{total})由 BET 模型和 BJH 模型计算得到, 样品的微孔比表面积(S_{micro})和微孔体积(V_{micro})由 t -plot 法计算得到, 外比表面积(S_{exter})由总比表面积减去微孔比表面积得到, 结果如表 1 所示。传统微米沸石的 N_2 吸附-脱附等温线为典型的 I 型吸附等温线, 在较低的相对压力范围内($p/p_0 = 0.05 \sim 0.40$), N_2 吸附量迅速增加, 之后几乎保持不变; 而在 $p/p_0 = 1.0$ 时, N_2 吸附等温线出现一个陡增的“拖尾”, 这主要是因为 N_2 在晶体间大孔内发生吸附造成的, 说明该样品为多微孔材料, 并含有少量的大孔, 微孔比表面积和微孔体积分别为 $290.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.143 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。多级孔沸石在相对压力范围($p/p_0 = 0.05 \sim 0.40$)较低时也具有较大的 N_2 吸附量, 并在较高的相对压力($p/p_0 = 0.50 \sim 0.90$)下出现了明显的“滞后环”, 说明该样品

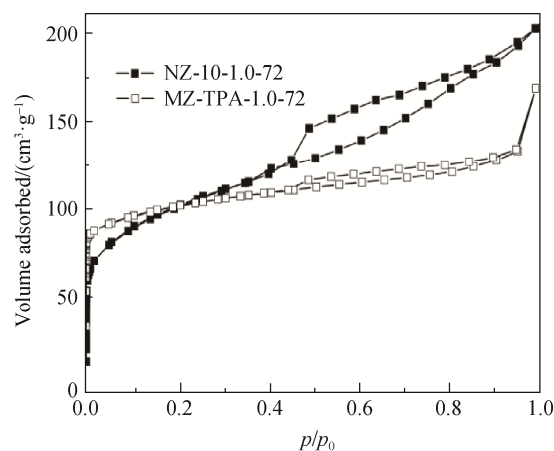


图 6 多级孔沸石和传统微米沸石的 N_2 吸附-脱附等温线
Fig. 6 N_2 adsorption-desorption isotherms of hierarchical zeolite and traditional micro-zeolite

除含有大量的微孔孔道外,还含有一定的介孔结构, 外比表面积可达 $106.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

表 1 多级孔沸石和传统微米沸石的结构性质

Table 1 Textural properties of hierarchical zeolite and traditional micro-zeolite

Sample No.	Si/Al	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{exter}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
NZ-10-1.0-72	98.9	342.1	235.6	106.5	0.36	0.14
MZ-TPA-1.0-72	99.5	310.5	290.8	19.7	0.15	0.14

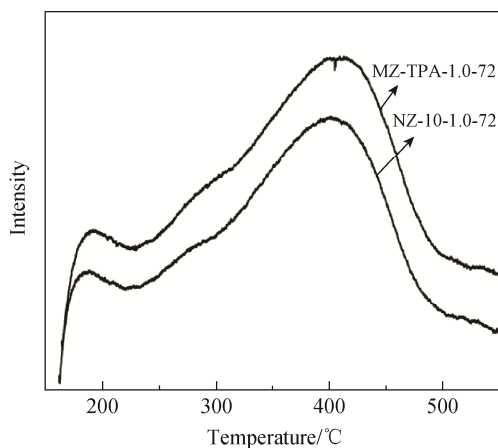


图 7 多级孔沸石及传统微米沸石的 NH_3 -TPD 曲线

Fig. 7 NH_3 -TPD curves of hierarchical zeolite and traditional micro-zeolite

2.4 酸性分析

图 7 为多级孔沸石和传统微米沸石的 NH_3 -TPD 曲线。由图 7 可见, 低于 200°C 的脱附峰为物理吸附的 NH_3 , $280\sim 290^\circ\text{C}$ 的脱附峰对应沸石的弱酸位, 400°C 左右的脱附峰对应沸石的强酸位, 样品 NZ-10-1.0-72 和样品 MZ-TPA-1.0-72 具有相同强度的弱酸位和强酸位。 NH_3 脱附峰的峰面积表示酸性位的数量, 由图 7 可见, 多级孔沸石和微米沸石具有相似数量的弱酸位和强酸位。另外, 如表 1 所示, XRF 测定结果显示样品 NZ-10-1.0-72 和样品 MZ-TPA-1.0-72 具有相似的 Si/Al 比, 因此两者也具有相似数量的酸性位, 这与 NH_3 -TPD 测定结果一致。

2.5 催化剂的评价

以氧化苯乙烯重排生成苯乙醛为目标反应, 多级孔沸石和传统微米沸石催化反应的稳定性如图 8 所示。样品 MZ-TPA-1.0-72 只含有单一的微孔孔道, 物质在微孔孔道内的传输速率较慢, 且反应过程中很容易因积碳而堵塞孔道, 所以样品 MZ-TPA-1.0-72 连续催化反应 4 h 后氧化苯乙烯的转化率就开始下降。样品 NZ-10-1.0-72 为多级孔沸石, 且纳米沸石间形成了大量的介孔孔道, 不仅大大缩短了物质在微孔孔道的传输距离, 沸石间的介孔孔道还加快了物质的传输速率, 因而减少了积碳的发生, 另外介孔孔道同时也能够容纳更多的积碳, 所以样

品 NZ-10-1.0-72 催化重排反应的稳定性较样品 MZ-TPA-1.0-72 提高了 5 倍, 这可由催化剂表面积碳的 TG-DTA 分析得到证实。其他多级孔沸石或因结晶度较低, 或因介孔孔道较少, 在催化反应中的稳定性都低于样品 NZ-10-1.0-72。

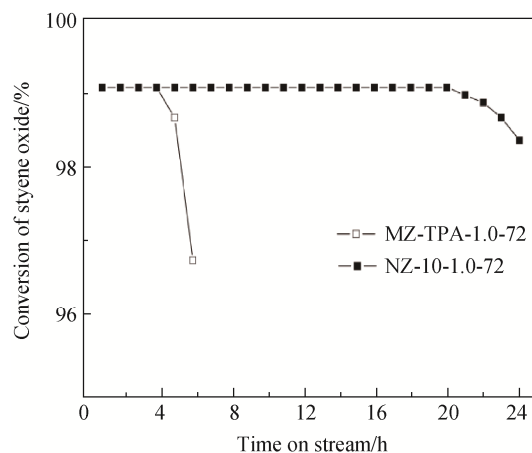


图 8 多级孔沸石及传统微米沸石催化氧化苯乙烯重排反应的稳定性

Fig. 8 Catalytic stability of hierarchical zeolite and traditional micro-zeolite in the isomerization of styrene oxide

图 9 为多级孔沸石和传统微米沸石催化剂表面积碳的 TG-DTA 曲线。由图 9 可见, 所有样品的 TG 曲线均可分为 3 个质量损失段: 小于 200°C 、 $200\sim 400^\circ\text{C}$ 和 $400\sim 650^\circ\text{C}$, 小于 200°C 的质量损失为催化剂表面吸附的水分, $200\sim 400^\circ\text{C}$ 和 $400\sim 650^\circ\text{C}$ 的质量损失为催化剂表面的积碳, 分别称为软积碳和硬积碳。所有积碳在空气气氛下经高温煅烧发生氧化分解, 并最终转化为 CO_2 , 因此 DTA 曲线都为放热峰。连续反应 4 h 后, 样品 MZ-TPA-1.0-72 上软积碳量和硬积碳量分别达到了 2.6% 和 10.9%, 此时氧化苯乙烯的转化率开始下降; 同样连续反应 4 h 后, 样品 NZ-10-1.0-72 上的软积碳量和硬积碳量分别为 7.0% 和 5.3%, 尽管软积碳量较样品 MZ-TPA-1.0-72 增加, 但其硬积碳量大大下降, 氧化苯乙烯的转化率并没有降低; 继续连续反应 20 h 后, 样品 NZ-10-1.0-72 上的软积碳量和硬积碳量分别达到了 10.5% 和 10.4%, 氧化苯乙烯的转化率开始下降。通过对比可知, 软积碳对

氧化苯乙烯的转化率影响较小,硬积碳才是引起催化剂催化活性下降的主要原因。传统微米沸石(样品 MZ-TPA-1.0-72)的外比表面积和介孔体积只有 $19.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (见表 1),几乎只含有单一的微孔孔道,因而碳速率较快。而多级孔沸石(样品

NZ-10-1.0-72)同时含有微孔和介孔,其外比表面积和介孔体积分别为 $106.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.22 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (见表 1),缩短了物质在微孔孔道的传输距离,加快了物质的传输速率,硬积碳速率大大下降,催化重排反应的稳定性大大提高。

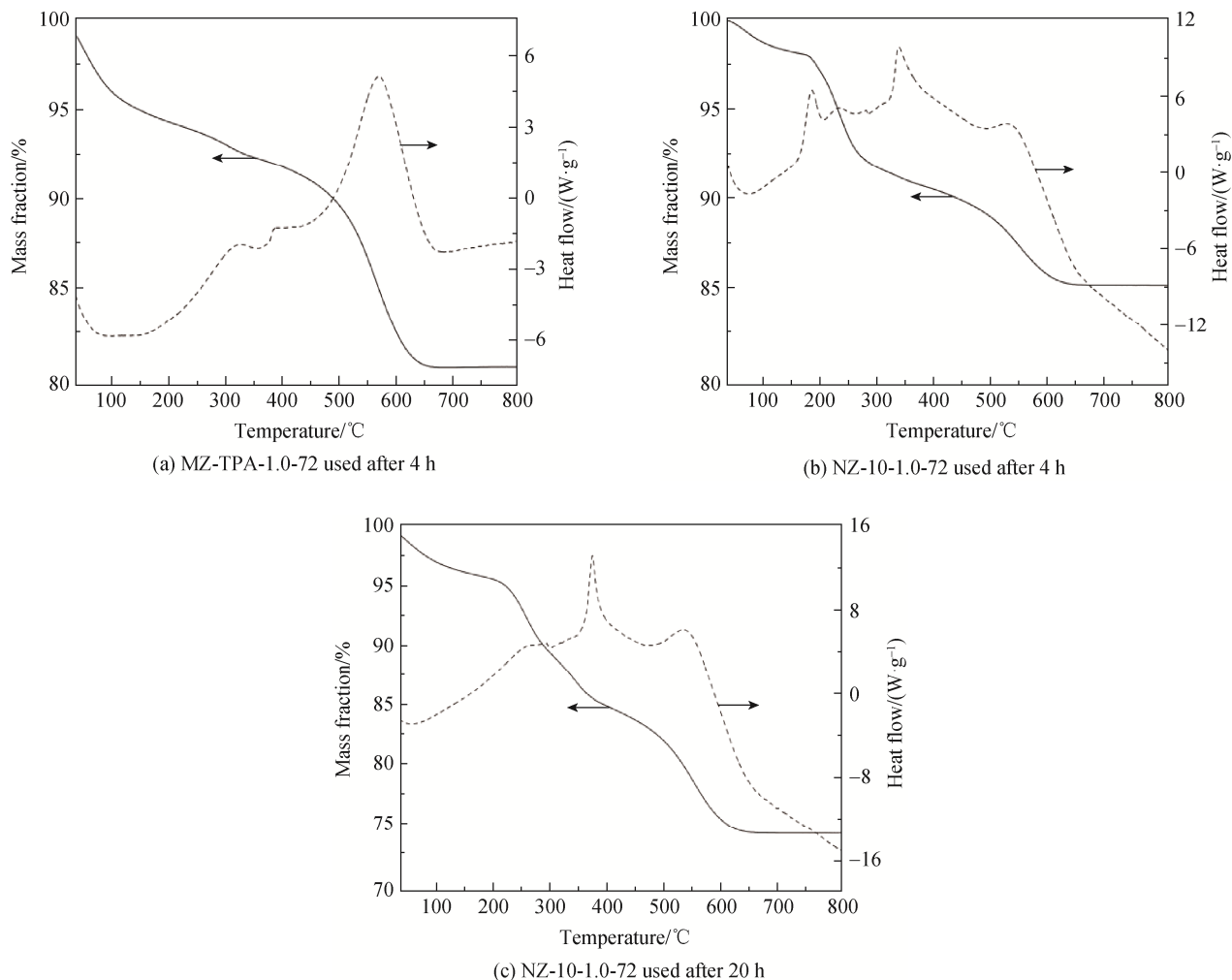


图 9 多级孔沸石及传统微米沸石催化剂表面积碳的 TG-DTA 曲线
Fig. 9 TG-DTA curves of hierarchical zeolite and traditional micro-zeolite

3 结论

采用干胶转化法,在晶种辅助下,制备出了多级孔 ZSM-5 沸石。结果表明,加入晶种,大大加快了沸石合成的结晶速率,无定形硅铝凝胶直接在晶种表面形成的水膜中溶解并就近快速晶化为 ZSM-5 纳米沸石,纳米沸石相互聚集,并在纳米晶体间形成了一定的介孔孔道。

通过调节晶种加入量、水加入量和晶化时间,可以调节纳米沸石的大小,进而改变介孔孔道的大小。纳米沸石相互聚集形成了同时含有微孔和介孔的多级孔 ZSM-5 沸石,其在催化氧化苯乙烯重排制

备苯乙醛反应中的稳定性较传统沸石提高了 5 倍。

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: 213–217.
- [2] MINTOVA S, JABER M, VALTCHEV V. Nanosized microporous crystals: emerging applications[J]. Chem Soc Rev, 2015, 44(20): 7207–7233.
- [3] 韩宇, 肖丰收. 由沸石纳米粒子自组制备具有高催化活性中心和水热稳定的新型介孔分子筛材料[J]. 催化学报, 2003, 24(2): 149–158.
HAN Yu, XIAO Fengshou. Chin J Catal (in Chinese), 2003, 24(2): 149–158.
- [4] MÖLLER K, BEIN T. Mesoporosity- a new dimension for zeolites[J].

- Chem Soc Rev, 2013, 42(9): 3689–3707.
- [5] YANG X Y, CHEN L H, LI Y, et al. Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design[J]. Chem Soc Rev, 2017, 46(2): 481–558.
- [6] CHOI M, CHO H S, SRIVASTAVA R, et al. Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity[J]. Nat Mater, 2006, 5(9): 718–723.
- [7] AZHATI A, XIE S, WANG W, et al. Ordered highly-zeolitized mesoporous aluminosilicates produced by a gradient acidic assembly growth strategy in a mixed template system[J]. Chem Mater, 2016, 28(13): 4859–4866.
- [8] CHEN H, WYDRA J, ZHANG X, et al. Hydrothermal synthesis of zeolites with three-dimensionally ordered mesoporous-imprinted structure[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(32): 12390–12393.
- [9] CHO H S, RYOO R. Synthesis of ordered mesoporous MFI zeolite using CMK carbon templates[J]. Micropor Mesopor Mat, 2012, 151: 107–112.
- [10] WANG Z, DORNATH P, CHANG C C, et al. Confined synthesis of three-dimensionally ordered mesoporous-imprinted zeolites with tunable morphology and Si/Al ratio[J]. Micropor Mesopor Mat, 2013, 181: 8–16.
- [11] WEI F, ZHANG Q, WU H, et al. Direct synthesis of ordered mesoporous ZSM-5 zeolites from *in situ* crystallization of carbonaceous SBA-15[J]. Sci China Chem, 2017, 60(12): 1588–1595.
- [12] LIU F, WILLHAMMAR T, WANG L, et al. ZSM-5 zeolite single crystals with *b*-axis-aligned mesoporous channels as an efficient catalyst for conversion of bulky organic molecules[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(10): 4557–4560.
- [13] CHOI M, NA K, KIM J, et al. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts[J]. Nature, 2009, 461(7261): 246–249.
- [14] NA K, JO C, KIM J, et al. Directing zeolite structures into hierarchically nanoporous architectures[J]. Science, 2011, 333(6040): 328–332.
- [15] XU D, MA Y, JING Z, et al. π - π interaction of aromatic groups in amphiphilic molecules directing for single-crystalline mesostructured zeolite nanosheets[J]. Nat Commun, 2014(5): 4262.
- [16] ZHU J, ZHU Y, ZHU L, et al. Highly mesoporous single-crystalline zeolite beta synthesized using a nonsurfactant cationic polymer as a dual-function template[J]. J Am Chem Soc, 2014, 136(6): 2503–2510.
- [17] GERARDIN C, REBOUL J, BONNE M, et al. Ecodesign of ordered mesoporous silica materials[J]. Chem Soc Rev, 2013, 42(9): 4217–4255.
- [18] ZHANG Q, MAYORAL A, TERASAKI O, et al. Amino acid-assisted construction of single-crystalline hierarchical nanozeolites via oriented-aggregation and intraparticle ripening[J]. J Am Chem Soc, 2019, 141: 3772–3776.
- [19] 陈艳红, 崔红霞, 韩东敏等. 晶种导向下干胶法合成 ZSM-5 分子筛[J]. 无机化学学报, 2018, 34(3): 461–466.
- CHEN Yanhong, CUI Hongxia, HAN Dongmin et al. J Inorg Mater(in Chinese), 2018, 34(3): 461–466.
- [20] 肖霞, 孙兵, 范晓强等. 干胶法合成多级孔 ZSM-5 分子筛及其正辛烷催化裂解反应性能[J]. 工业催化, 2019, 27(10): 29–36.
- XIAO Xia, SUN Bing, FAN Xiaoqiang, et al. Ind Catal(in Chinese), 2019, 27(10): 29–36.
- [21] CHO H S, RYOO R. Synthesis of ordered mesoporous MFI zeolite using CMK carbon templates[J]. Micropor Mesopor Mat, 2012, 151: 107–112.
- [22] ZHENG J, ZHANG W, Liu Z, et al. Unraveling the non-classic crystallization of SAPO-34 in a dry gel system towards controlling meso-structure with the assistance of growth inhibitor: growth mechanism, hierarchical structure control and catalytic properties[J]. Micropor Mesopor Mater, 2016, 225: 74–87.
- [23] 岳明波, 杨娜, 王一萌. 晶种导向干凝胶法制备成型 ZSM-5 分子筛[J]. 物理化学学报, 2012, 28(9): 2115–2121.
- YUE Mingbo, YANG Na, WANG Yimeng. Acta Phys Chim Sin(in Chinese), 2012, 28(9): 2115–2121.
- [24] WANG Y, SONG J, BAXTER N C, et al. Synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolites by solid-state crystallization and their catalytic properties[J]. J Catal, 2017, 349: 53–65.