

# 多级孔沸石催化剂合成和催化研究进展

陈丽娟<sup>1,2\*</sup>, 陈资文<sup>1</sup>, 王鹏飞<sup>3</sup>, 洪国志<sup>1</sup>, 鄢日清<sup>1</sup>, 崔召伟<sup>1</sup>

(1. 湖南科技大学化学化工学院, 湖南湘潭 411201; 2. 湖南省“理论化学与分子模拟”  
省部共建教育部重点实验室, 湖南湘潭 411201; 3. 湖南科技大学能源学院, 湖南湘潭 411201)

**摘要:**总结了近 15 年多级孔沸石合成和催化应用相关文献, 对后合成法、模板法、无模板法等不同合成方法进行总结和评述, 从酸性、多级孔性与催化活性、多级孔性与催化剂失活等方面比较了传统微孔沸石和多级孔沸石, 并对多级孔沸石合成与催化发展进行了展望。

**关键词:** 多级孔结构; 后合成法; 模板法; 失活; 催化应用

**中图分类号:** O643.31

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2015)12-0034-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2015.12.009

## Advances in synthesis and catalysis of hierarchical zeolites

CHEN Li-juan<sup>1,2\*</sup>, CHEN Zi-wen<sup>1</sup>, WANG Peng-fei<sup>3</sup>, HONG Guo-zhi<sup>1</sup>, YAN Ri-qing<sup>1</sup>, CUI Zhao-wei<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry & Chemical Engineering, Hunan University of Science & Technology, Xiangtan 411201, China; 2. Key Laboratory of “Theoretical Chemistry and Molecular Simulation” of Ministry of Education, Hunan Province, Xiangtan 411201, China; 3. School of Energy Source, Hunan University of Science & Technology, Xiangtan 411201, China)

**Abstract:** Based on the generalization of literatures in recent fifteen years, the advantages and disadvantages of three different synthesis methods including post synthesis method, templating technology and non-template assisted synthesis method are addressed. In addition, a systematic comparison between hierarchical zeolites and conventional zeolites from the respects of acidity, catalytic activity and deactivation properties is given. Finally, the development of the synthesis and catalytic application of hierarchical zeolites is prospected.

**Key words:** hierarchical structure; post-synthesis method; templating technology; deactivation; catalytic application

沸石催化剂的一个突出优点是其择形选择性, 沸石独特的微孔结构能使满足空间要求的某种立体结构的反应中间体优先形成, 从而获得高选择性产物。但微孔结构的主要弊端在于不利于反应物分子扩散, 产物不能及时脱附导致副反应, 不适用大底物分子的转化过程。某些重要的工业反应, 如催化重整, 目前尚未出现能取代沸石的活性催化剂, 而炼油工业存在处理重石油馏分及渣油的需求, 因此, 改造传统沸石形成微介孔多级结构, 已成为沸石合成研究的重点和热点。多级孔沸石分子筛具有更短分子扩散路径, 有利于获得更高的活性和选择性, 同时, 焦化物前驱体可以快速扩散而避免结焦。

形成微介孔多级孔沸石的方法有后合成法、模板法、非模板法等。本文中将对近年来多级孔沸石的合成方法进行评述, 并比较多级孔沸石与同类型微孔沸石的催化行为。

## 1 后合成法合成多级孔沸石

后合成法是指对微孔沸石进行脱铝和脱硅, 分

别适用于不同 Si/Al 比的沸石材料<sup>[1-4]</sup>。脱除的骨架铝和硅使沸石晶体产生一定畸变, 形成“蚀刻”的介孔。脱铝通常适用于 Si/Al 比小于 15 的沸石, 主要有煅烧、蒸汽处理、酸浸渍和氟硅酸盐脱铝等。脱硅主要以碱性溶液如 NaAlO<sub>2</sub>、NaCO<sub>3</sub>、NaOH、氢氧化四乙基铵等处理微孔沸石, 适用于 Si/Al 比为 25 ~ 50 的沸石, 高的 Al 含量会减少骨架硅的脱除量, 导致介孔数量减少。脱铝和脱硅也可以同时采用, Qin 等<sup>[2]</sup>比较了先 NaOH 脱硅然后六氟硅酸铵脱铝和单用六氟硅酸铵脱铝 2 种方法, 指出前者制备的介孔 Y 型沸石脱铝更均匀, 而单六氟硅酸铵脱铝造成 Si 在沸石表面大量沉积。

后合成法的优点是合成路线较为简单, 成本低廉, 适合工业化应用。缺点是脱硅和脱铝产生局部塌陷的无定形区域, 部分活性中心因此堵塞, 晶体内介孔除了有和外表面相通的介孔, 还有部分与外表面不相通的封闭介孔, 封闭介孔不利于体型分子扩散, 会降低沸石催化剂效率。

收稿日期: 2015-08-06; 修回日期: 2015-10-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(21406058; 51306047); 湖南省科技厅项目(2014NK3060)

作者简介: 陈丽娟(1974-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为多相催化, 0731-58290045, ljchen11@163.com。

## 2 介孔模板辅助法合成多级孔沸石

### 2.1 硬模板法

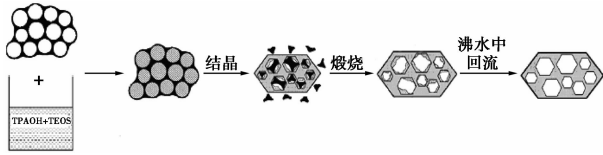


图 1 CMK 介孔碳为模板合成介孔沸石的“纳米浇铸”法

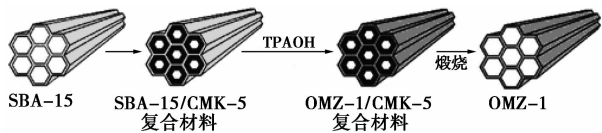


图 2 SBA-15 存在下原位生成 CMK-5 为硬模板的介孔沸石 OMZ-1 合成步骤

硬模板包括碳模板、无机纳米粒子和生物质等,碳模板报导最多,有纳米碳、介孔碳和碳气溶胶等<sup>[5-11]</sup>。Jacobsen 等<sup>[5]</sup>最早以碳纳米粒子( $<12\text{ nm}$ )为硬模板合成介孔 ZSM-5 沸石。介孔碳即 CMK,是以 MCM-48、SBA-15 和无定形氧化硅为模板制备的有序介孔碳。CMK 模板合成介孔沸石的方法是“纳米浇铸”(nanocast),即沸石凝胶先填充 CMK 介孔并晶化,煅烧除去 CMK 模板(图 1)<sup>[7]</sup>。除了浇铸法,Fang 等<sup>[10]</sup>报导由 SBA-15 重排结晶 CMK 模板法合成多级孔沸石 OMZ-1,无序介孔 SBA-15 在原位形成的 CMK-5 模板上晶化

转变成结晶介孔结构(图 2)。XRD 衍射显示 OMZ-1 为 MFI 结构,晶区尺寸大于  $100\text{ nm}$ 。Tao 等<sup>[11]</sup>以间苯二酚-甲醛缩聚物热解制备碳气溶胶并模板合成介孔 NaY,微孔平均孔径为  $0.75\text{ nm}$ ,介孔平均孔径为  $10\text{ nm}$ 。无机纳米粒子、聚合物和生物质模板合成的多级孔沸石介孔或大孔的大小与模板剂粒子接近,通常具有大介孔或大孔,水热稳定性低,如纳米碳酸钙合成 silicalite-1 ( $50\sim 100\text{ nm}$ )<sup>[12]</sup>,聚苯乙烯微球合成 silicalite-1 ( $10\text{ }\mu\text{m}$ )<sup>[13]</sup>,淀粉和羧甲基纤维素合成 silicalite-1、ZSM-5 和 TS-1 ( $0.5\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ )<sup>[14]</sup>。

### 2.2 软模板法

沸石合成液中加入表面活性剂为模板可获得微介孔沸石,但微介孔模板直接混合作用,会形成晶相和非晶相混合产物<sup>[15]</sup>。改进的方法是采用双功能介孔模板剂,同时参与沸石晶化与介孔形成,如离子型有机硅烷、双季铵盐表面活性剂等。Choi 等<sup>[16]</sup>将两亲有机硅烷 $[(\text{CH}_3\text{O})\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]\text{Cl}$ 介孔模板剂加到四丙基铵盐( $\text{TPA}^+$ )为沸石模板的沸石凝胶中,制备孔径可调的微介孔沸石, $n=12、16、18$ 时,介孔孔径分别为  $2.1、3.1、3.9\text{ nm}$ 。Serrano 等<sup>[17]</sup>通过有机硅烷接枝沸石晶种表面抑制晶种生长,合成  $300\sim 400\text{ nm}$  的介孔 ZSM-5,介孔孔径约  $4.5\text{ nm}$ ,由  $<10\text{ nm}$  的沸石单元在有机硅烷的自组装作用下形成[图 3(a)]。Inayat 等<sup>[18]</sup>报导了在 3-甲氧硅基丙基-16 烷基三甲基氯化铵作用下,由 FAU 型微孔沸石纳米层组装形成多级孔 FAU-X 沸

(上接第 33 页)

- [13] Kuc A, Zibouche N, Heine T. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS2[J]. Phys Rev B, 2011, 83(24): 245213(1) - 245213(4).
- [14] Gordon R A, Yang D, Crozier E D, et al. Structures of exfoliated single layers of WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, and MoSe<sub>2</sub> in aqueous suspension[J]. Phys Rev B, 2002, 65(12): 125407(1) - 125407(5).
- [15] Soon J M, Loh K P. Electrochemical double-layer capacitance of MoS<sub>2</sub> nanowall films[J]. Electrochem Solid St, 2007, 10(11): A250 - A254.
- [16] Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y, et al. New directions for low-dimensional thermoelectric materials[J]. Advanced Materials, 2007, 19(8): 1043 - 1053.
- [17] Tanaka H, Okumiya T, Ueda S K, et al. Preparation of nanosheet by exfoliation of layered iron phenyl phosphate under ultrasonic irradiation[J]. Materials Research Bulletin, 2009, 44(2): 328 - 333.
- [18] Mak K F, Lee C G, Hone J, et al. Atomically thin MoS<sub>2</sub>: A new direct-gap semiconductor[J]. Phys Rev Lett, 2010, 105, 136805(1) - 136805(4).

- [19] Tang P, Xiao J J, Zheng C, et al. Graphene-like molybdenum disulfide and its application in optoelectronic devices[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2013, 29(4): 667 - 677.
- [20] Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W J, et al. Synthesis of large-area MoS<sub>2</sub> atomic layers with chemical vapor deposition[J]. Adv Mater, 2012, 24(17): 2320 - 2325.
- [21] Seo J W, Jun Y W, Park S W, et al. Two-dimensional nanosheet crystals[J]. Angew Chem Int Edit, 2007, 46(46): 8828 - 8831.
- [22] Zeng Z Y, Yin Z Y, Huang X, et al. Single-layer semiconducting nanosheets: High-yield preparation and device fabrication[J]. Angew Chem Int Edit, 2011, 50(47): 11093 - 11097.
- [23] Coleman N J, Lotya M, O'Neill A, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials[J]. Science, 2011, 331(6017): 568 - 571.
- [24] Smith R J, King P J, Lotya M, et al. Large-scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions[J]. Advanced Materials, 2011, 23(34): 3944 - 3948.
- [25] Joensen P, Frindt R F, Morrison S R. Single-layer MoS<sub>2</sub>[J]. Materials Research Bulletin, 1986, 21(4): 457 - 461. ■

石晶体,存在层内 0.74 nm 微孔、7 nm 层间介孔和 200 nm 晶体间大孔[图 3(b)]。Na 等<sup>[19]</sup>以双季铵盐  $C_{22}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}$  ( $C_{22-6-6}$ )为模板,先形成单位晶胞厚度 MFI 沸石纳米层,再经溶解-重结晶过程转变成有序多层介孔(图 4)。

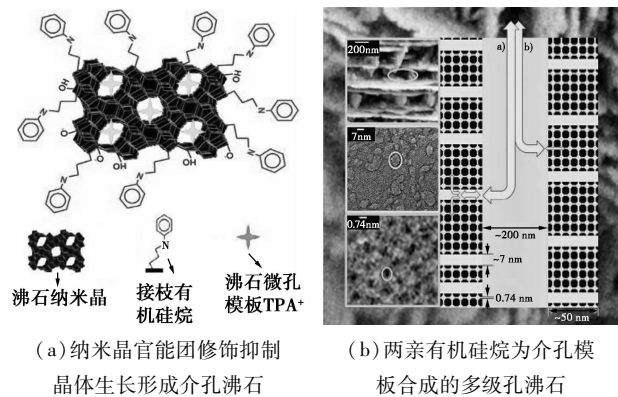


图 3 晶种官能团修饰和两亲有机硅烷为模板制备介孔沸石

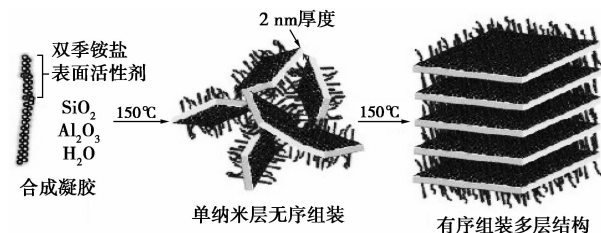


图 4 双季铵盐表面活性剂作用下单晶胞厚度 MFI 沸石层组装有序多层纳米结构

除了上述表面活性剂胶束作用形成介孔外,Zhu 等<sup>[20]</sup>报导了以阳离子聚合物聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDADMA)为软模板的非胶束介孔  $\beta$  沸石合成,这种柔性聚合物因没有憎水基,不能自发形成胶束,但丰富的季铵阳离子促使沸石晶化,PDADMA 的高度柔性使沸石晶化形成包裹 PDADMA 的热力学稳定单晶,脱除 PDADMA 后产生无规晶内介孔(图 5)。改变 PDADMA 分子质量,介孔在 4 ~ 10 nm 可调。

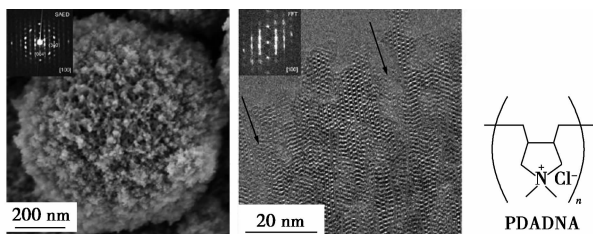


图 5 聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDADMA)和单晶介孔  $\beta$  沸石(Beta-MS)介孔

模板合成技术是多级孔沸石合成中研究较多的技术,通过硬模板的造孔作用和软模板的自组合作用形成介孔。硬模板介孔为无规分布,孔径与模板剂相近。软模板介孔是超分子自组装形成的有序介孔,模板合成的局限是模板剂价格昂贵,原料与环境成本高。

### 3 无介孔模板辅助下合成多级孔沸石

在沸石模板作用下控制结晶使之形成纳米晶,纳米沸石晶在无介孔模板下可产生一定晶间介孔。如 Petushkov 等<sup>[21]</sup>以  $TPA^+$  为模板,通过蒸发部分水热生成乙醇的方法,制备 6 nm 左右的沸石纳米晶粒,聚集形成约 200 nm 的介孔沸石。最近,Xu 等<sup>[22]</sup>报导无介孔模板辅助下晶内介孔合成,他们在四丁基氢氧化铵和四丁基氢氧化磷沸石模板作用下

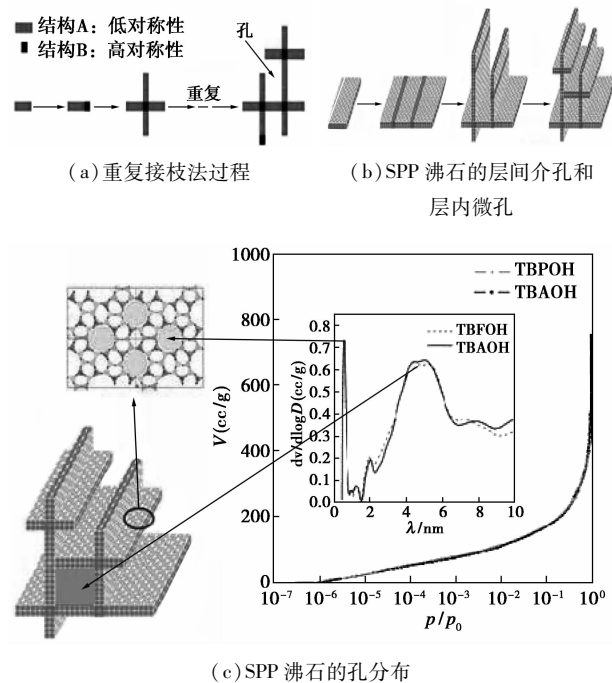


图 6 低对称 MFI 和高对称 MEL 结构正交连接形成的自层柱多级孔结构及孔分布

合成对称性不同的 MFI 和 MEL 单晶胞纳米沸石,然后通过重复接枝(repetitive branching),合成自层柱多级孔沸石(SPP)(图 6)。这一方法由于需严格控制沸石纳米层厚度(单晶胞层),尚无法普及应用。

### 4 多级孔沸石和同类型微孔沸石催化行为的比较

#### 4.1 酸性

Groen 等<sup>[23]</sup>以碱处理 Si/Al 比为 20 ~ 30 的丝光沸石制备介孔沸石催化剂,并以苯和乙烯烷基化

反应测试其催化活性。经碱处理后,丝光沸石(MOR20)的 Si/Al 比从 21 降低到 17,微孔孔体积从  $0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$  减少到  $0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,介孔表面积则从  $8 \text{ m}^2/\text{g}$  增加到  $90 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{NH}_3$  吸收值从  $0.80 \text{ mmol}/\text{g}$  微减至  $0.78 \text{ mmol}/\text{g}$ ,表明酸中心强度没有明显改变。van Laak 等<sup>[24]</sup>比较了单独酸处理、单独碱处理和酸碱连续处理制备的多级孔丝光沸石结构和催化行为的差异。单独酸处理没有显著增加介孔表面积( $36 \text{ m}^2/\text{g}$  到  $67 \text{ m}^2/\text{g}$ ),单独碱处理介孔表面积增加( $36 \text{ m}^2/\text{g}$  到  $170 \text{ m}^2/\text{g}$ ),Si/Al 比降低。酸碱连续处理介孔表面积增加( $36 \text{ m}^2/\text{g}$  到  $289 \text{ m}^2/\text{g}$ ),且 Si/Al 比提高,以苯与丙烯烷基化反应测试,酸碱连续处理的丝光沸石活性明显高于单独酸、碱处理的丝光沸石催化剂,其原因是介孔表面积增加和高 Si/Al 比抑制正丙苯副产物的选择性。从上述研究可知,多级孔沸石酸性相比同类型微孔沸石没有明显变化,不会改变沸石的酸催化活性。

## 4.2 催化活性

Li 等<sup>[25]</sup>比较了  $0.1 \sim 0.5 \text{ mol}/\text{L}$  NaOH 脱硅介孔 ZSM-5 对生物质的快速催化热解特性。形成介孔提高了 ZSM-5 的催化活性,芳烃产率从 23.5% 提高到 26.2% ~ 30.2%,同时更不易失活,焦炭生成率从 44.4% 降至 39.9% ~ 41.2%。Liu 等<sup>[26]</sup>研究了 b 轴排列有序介孔 ZSM-5 (ZSM-5-OM) 催化甲醛与季戊四醇的醛基保护反应(PBP)、苯甲醛与苯乙酮缩合反应(CBH)、苯甲醛与正戊醇缩合反应(CBP)的反应特性,并与无序介孔 ZSM-5 (ZSM-5-M) 比较。对于大底物分子的 PBP 和 CBH, ZSM-5 活性最低,转化率分别为 12.8% 和 18.7%; ZSM-5-M 其次,转化率分别为 49.5% 和 45.7%, ZSM-5-OM 活性最高,转化率分别为 88.4% 和 90.8%。3 种 ZSM-5 具有相似的 Si/Al 比(37、39、41)和酸强度, ZSM-5-OM 的高活性源于其独特的介孔特性,其直行开放性介孔通道更有利于体积较大底物分子与活性中心接触。Liu 等<sup>[27]</sup>比较了硅胶层柱 MWW 沸石、硅胶层柱 MFI 沸石和自层柱沸石(SPP)催化烷基化/酯化平行反应活性与选择性(图 7)。层柱 MWW 为独立的微孔和介孔(微介孔不相通),层柱 MFI 和 SPP 为高度相连的微孔和介孔。层柱 MWW 只能催化介孔内的烷基化/酯化平行反应,而层柱 MFI 和 SPP 能催化介孔内的烷基化/酯化平行反应及微孔内的酯化反应,说明多级孔结构对选择反应路径有重要影响。上述研究表明,形成多级孔结构明显提高了沸石催化活性,不同微介孔结构也会影

响反应路径的选择。

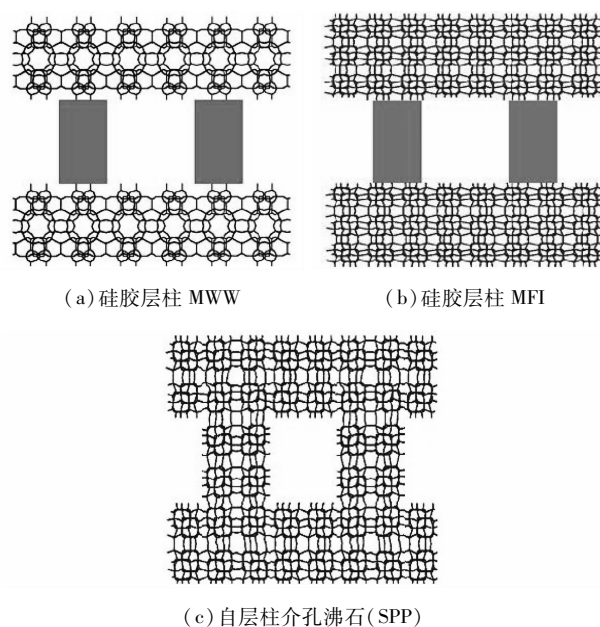


图 7 不同多级孔结构对烷基化/酯化平行反应活性和选择性影响

## 4.3 失活行为

Kim 等<sup>[28]</sup>研究了脱硅、纳米碳硬模板、有机硅烷软模板制备的介孔沸石在甲醇羟构化反应中的失活特性。结果表明,沸石催化剂寿命随介孔表面积增加呈线性增加,介孔表面积增加 1 倍,寿命约增加 3 倍,微孔沸石 ZST-12 上焦炭形成速度(40 h 后  $115 \text{ mg}/\text{g}$ )比高介孔沸石 OSD-5(40 h 后  $50 \text{ mg}/\text{g}$ )迅速得多。在甲醇羟转化反应中, Bleken 等<sup>[29]</sup>分析了微孔和脱硅介孔 HZSM-5 催化剂的失活行为。脱硅介孔 HZSM-5 含有更多的外表面焦炭,微孔 HZSM-5 的焦炭主要积聚在微孔部位。上述研究说明多级孔沸石比同类型微孔沸石更不易失活且存在不同的焦炭形成机理。

## 5 结语

合成多级孔沸石的方法各有优缺点。脱铝和脱硅的后合成法有适用的硅铝比范围,脱铝和脱硅联用可扩大硅铝比适用范围。后合成法局限于孔分布和孔径难以控制,孔利用率不高。硬模板法形成随机分布介孔,孔径与模板剂粒径相近,软模板法可形成有序介孔,需选择合适介孔模板剂和合成方法以获得均一沸石相。模板法的局限在于模板剂价格昂贵,原料与环境成本高。非模板法虽无需介孔模板,但合成条件难以控制,为晶间介孔,分布宽,水热稳定性差。催化应用上,多级孔沸石在保留了微孔

沸石大部分酸强度同时,提供了更多的介孔外表面和外表活性中心,利于体型分子的转化反应,同时多级孔沸石与微孔沸石焦炭形成机理不同,多级孔沸石更不易失活。多级孔沸石的未来发展方向是进一步改进合成方法,避免昂贵模板剂的使用,使多级孔沸石合成更简化,孔径和分布可控,能适合规模化生产要求。

### 参考文献

- [1] 何依隆,张磊,胡鑫,等. 碱溶液刻蚀法制备介孔 Y 型分子筛及其性能表征[J]. 石油化工高等学校学报,2015,28(2):31-34.
- [2] Qin Z, Shen B, Gao X, *et al.* Mesoporous Y zeolite with homogeneous aluminum distribution obtained by sequential desilication-dealuminum and its performance in the catalytic cracking of cumene and 1,3,5-trisopylbenzene[J]. *J Catal*, 2011, 278:266-275.
- [3] van Donk S, Janssen A H, Bitter J H, *et al.* Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts[J]. *Catal Rev Sci Eng*, 2003, 45:297-319.
- [4] Groen J C, Jansen J C, Moulijn J A, *et al.* Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108:13062-13065.
- [5] Jacobsen C J H, Madsen C, Houzvicka J, *et al.* Mesoporous zeolite single crystals[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122:7116-7117.
- [6] Schmidt I, Boisen A, Gustavsson E, *et al.* Carbon nanotube templated growth of mesoporous zeolite single crystals[J]. *Chem Mater*, 2001, 13:4416-4418.
- [7] Li H, Sakamoto Y, Liu Z, *et al.* Mesoporous silicalite-1 zeolite crystals with unique pore shapes analogous to the morphology[J]. *Micro Meso Mater*, 2007, 106:174-179.
- [8] Yang Z, Xia Y, Mokaya R. Zeolite ZSM-5 with unique supermicropores synthesized using mesoporous carbon as a template[J]. *Adv Mater*, 2004, 16:727-732.
- [9] Cho H S, Ryou R. Synthesis of ordered mesoporous MFI zeolite using CMK carbon template[J]. *Micro Meso Mater*, 2012, 151:107-112.
- [10] Fang Y, Hu H. A ordered mesoporous aluminosilicate with completely crystalline zeolite wall structure[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128:10636-10637.
- [11] Tao Y, Kanoh H, Kaneko K. Uniform mesopore-donated zeolite Y using carbon aerogel templating[J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107:10974-10976.
- [12] Zhu H, Liu Z, Wang Y, *et al.* Nanosized CaCO<sub>3</sub> as hard template for creation of intracrystal pores within silicalite-1 crystal[J]. *Chem Mater*, 2008, 20:1134-1139.
- [13] Valtchev V. Preparation of macroporous structures built of intergrown silicalite-1 nanocrystals[J]. *J Mater Chem*, 2002, 12:1914-1918.
- [14] Tao H, Li C, Ren J, *et al.* Synthesis of mesoporous zeolite single crystals with cheap porogens[J]. *J Solid State Chem*, 2011, 184:1820-1827.
- [15] Karlsson A, Stocker M, Schmidt R. Composites of micro- and mesoporous materials: Simultaneous syntheses of MFI/MCM-41 like phases by a mixed template approach[J]. *Micro Meso Mater*, 1999, 27:181-192.
- [16] Choi M, Cho H S, Srivastava R, *et al.* Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity[J]. *Nature*, 2006, 5:718-723.
- [17] Serrano D P, Aguado J, Morales G, *et al.* Molecular and meso- and macroscopic properties of hierarchical nanocrystalline ZSM-5 zeolite Prepared by seed silanization[J]. *Chem Mater*, 2009, 21:641-654.
- [18] Inayat A, Knoke I, Spiecker E, *et al.* Assemblies of mesoporous FAU-type zeolite nanosheets[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51:1962-1965.
- [19] Na K, Park W, Seo Y, *et al.* Disordered assembly of MFI zeolite nanosheets with a large volume of intersheet mesopores[J]. *Chem Mater*, 2011, 23:1273-1279.
- [20] Zhu Y, Zhu L, Zhu J, *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, 136:2503-2510.
- [21] Petushkov A, Merilis G, Larsen S C. From nanoparticles to hierarchical structures: Controlling the morphology of zeolite beta[J]. *Micro Meso Mater*, 2011, 143:97-103.
- [22] Xu D, Swindlehurst G R, Wu H, *et al.* On the synthesis and adsorption properties of single-unit-cell hierarchical zeolites made by rotational intergrowths[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, 24:201-208.
- [23] Groen J C, Sano T, Moulijn J A, *et al.* Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions[J]. *J Catal*, 2007, 251:21-27.
- [24] van Laak A N C, Sagala S L, Zečević J, *et al.* Mesoporous mordenites obtained by sequential acid and alkaline treatments-catalysts for cumene production with enhanced accessibility[J]. *J Catal*, 2010, 276:170-180.
- [25] Li J, Li X, Zhou G, *et al.* Catalytic fast pyrolysis of biomass with mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by desilication with NaOH solutions[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2014, 470:115-122.
- [26] 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, 134:4557-4560.
- [27] Liu D, Zhang X, Bhan A, *et al.* Activity and selectivity differences of external Brønsted acid sites of single-unit-cell thick and conventional MFI and MWW zeolites[J]. *Micro Meso Mater*, 2014, 200:287-290.
- [28] Kim J, Choi M, Ryou R. Effect of mesoporosity against the deactivation of MFI zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process[J]. *J Catal*, 2010, 269:219-228.
- [29] Bleken F L, Barbera K, Bonino F, *et al.* Catalyst deactivation by coke formation in microporous and desilicated zeolite H-ZSM-5 during the conversion of methanol to hydrocarbons[J]. *J Catal*, 2013, 307:62-73. ■