

多级孔道 ZSM-5 分子筛的研究进展

李贵贤*, 孙烈东, 季东, 高远, 李宏伟

(兰州理工大学石油化工学院, 甘肃兰州 730050)

摘要: 阐述了多级孔道 ZSM-5 分子筛的结构, 多种合成机理以及改性过程, 并指出了不同路径下催化剂的优缺点。最后展望了其未来的探究方向, 提出优化其制备过程及运用多金属进行改性将是接下来研究的重点, 为了顺应绿色化学的大趋势, 对于无溶剂制备过程的研究也很有必要。

关键词: ZSM-5; 多级孔道分子筛; 结构; 合成; 改性

中图分类号: TQ426.61

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)04-0020-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.04.005

Research progress of ZSM-5 zeolite with multiple channels

LI Gui-xian*, SUN Lie-dong, JI Dong, GAO Yuan, LI Hong-wei

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The structure, synthesis mechanism and modification process of the ZSM-5 molecular sieve with multiple channels are described. The advantages and disadvantages of the catalyst in different ways are pointed out. The development directions in the future are prospected as well. The optimization of the preparation process and the use of multi-metal modification are proposed as the key point of the coming future. In order to comply with the trend of green chemistry, it is necessary to study the solvent-free preparation process.

Key words: ZSM-5; multiple channel; molecular sieve; structure; synthesis; modified method

沸石分子筛因其具有均一、有序的微孔隙, 大比表面积和良好的水热稳定性而被广泛应用于吸附、分离和催化过程^[1]。多数催化反应是通过 γ 、 β 、ZSM-5 和丝光沸石来进行催化的, 它们常常表现出独特的性质和选择性。然而, 在沸石微孔隙内的扩散限制了化学反应速率以及催化性能, 尤其是在大分子参与的过程当中, 易发生积炭现象。

因此一种兼具介孔和微孔的复合孔道沸石分子筛成为目前主要的研究方向^[2], 它具有扩散阻力小、大分子易进出、催化剂寿命长、沸石利用率高及载体分散度高等优点, 不管是在催化剂应用还是载体应用方面都拥有良好的工业前景。如今对于这种复合型沸石分子筛的合成路径大致有以下几种: 一是进行酸碱处理; 二是添加模板剂; 三是利用原位合成法。而对于分子筛的改性主要是通过负载金属或非金属助剂, 不同的元素负载可以调变分子筛的酸量和活性中心分布, 提高催化性能和目标产物的选择性。改性的方向主要集中在过渡金属及贵金属方面。

就近些年来讲, 对于有孔分子筛的制备方法还增加了离子热合成、固相合成(干凝胶转换)、超声波或微波协助合成等。为了顺应绿色环保的理念, 人们开始致力于更廉价、更环保的合成沸石分子筛材料的方法, 即无溶剂合成^[3]、无模板合成^[4]、循环

利用模板剂合成等。与传统的水热合成相比, 无溶剂合成途径可以有效地减少污染, 降低生产成本, 更适用于工业化生产。本文中主要阐述了多级孔道 ZSM-5 分子筛的合成路径、改性及今后的发展前景。

1 多级孔道 ZSM-5 分子筛的结构

ZSM-5 沸石分子筛也称为高硅五元环型沸石^[5], 由 8 个五元环组成; 它们利用相同的边连接成

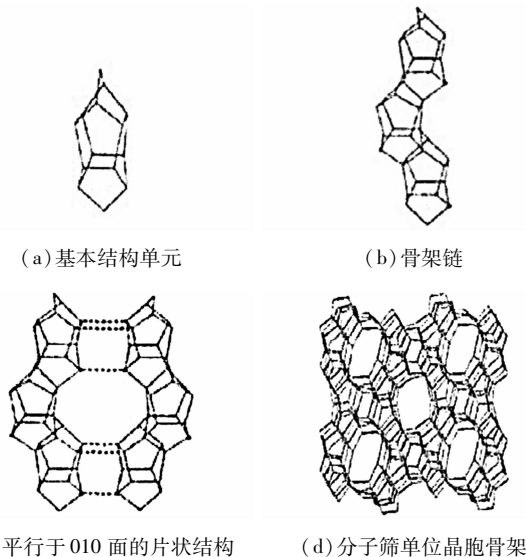


图 1 ZSM-5 结构示意图

链状;链与链之间通过桥氧键按对称关系连成面,面与面之间利用二次螺旋轴联结成三维骨架结构,如图1所示。

传统方式制备出来的分子筛材料仍具有原来的骨架结构,而多级孔道 ZSM-5 分子筛只是在普通材料中引入了细小的孔道,并没有改变其晶体结构。它的 BET 表面积和总体积比普通材料都大,如表1所示,与普通 ZSM-5 分子筛的微孔体积基本一致,介孔体积明显增大,孔径分布均匀,约为 10 nm。

表1 多级孔道 ZSM-5 和普通 ZSM-5 分子筛的结构分析

样品	$S_{\text{BET}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{总}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{微}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{内}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	中孔大 小/nm
ZSM-5	381	0.25	0.07	0.18	—
HP-ZSM-5	454	0.45	0.11	0.34	10

注:HP-ZSM-5 指的是多级孔道 ZSM-5 分子筛。

2 多级孔道 ZSM-5 分子筛的制备

2.1 化学后处理法

2.1.1 碱液处理脱硅改性

研究发现,把制备的材料与适当浓度的碱液混合,会导致部分骨架硅脱除,并且可以引入介孔,使其相对结晶度降低,形成多级孔道沸石分子筛。

Fathi 等^[6]用不同种类的碱性(NaOH、 Na_2CO_3 、 CaCO_3)溶液对 HZSM-5 分子筛进行处理,证明了与碱液作用后确实可以脱除骨架当中的硅。Abello 等^[7]利用碱性有机溶液处理分子筛,与常规碱液相比,优势有 2 点:①有机碱溶液处理后的 ZSM-5 分子筛经焙烧后直接形成 HP-ZSM-5 分子筛,省去了

碱溶液处理后再利用 NH_3NO_3 交换离子的步骤;②TPAOH 溶液中硅的溶解速度比 NaOH 慢得多,使脱硅过程高度可控。缺点是有机溶液脱硅的选择性比无机溶液差。

2.1.2 脱铝改性引入介孔

脱铝改性的方法有 2 种:①高温水热处理脱铝;②化学脱铝。主要是为了提高分子筛应用方面的稳定性。化学脱铝的工艺主要有酸处理脱铝、螯合脱铝、无机配位离子(如 F^-)与铝反应进行骨架脱铝、气-固相反应脱铝。此外,在脱铝改性的同时还可以引入 5 ~ 50 nm 的介孔,从而形成多级孔道。

Kumar 等^[8]用化学脱铝法处理普通的 ZSM-5 分子筛,硅铝比、酸量及比表面积均增加,提高了催化活性。

通过以上方式对多级孔道沸石分子筛进行改性,虽然成本低、过程简单,但只有在特定的条件下它的孔道才会具有较好的连续性,并且形成的介孔大多不均一。经过酸碱处理后,难免会引起分子筛骨架的坍塌以及某些孔结构的破坏,影响其结晶度,从而降低催化活性。因此仍需其他更有效的方法来制备这种复合型孔道分子筛。

2.2 模板法

2.2.1 硬模板法

在用硬模板法合成分子筛的过程当中,将预先处理好的前驱溶液与有序多孔介质混合,然后在一定条件下水热晶化,最后利用高温脱去其中的多孔材料,在其空位处形成介孔,便得到多级孔道分子筛。在诸多模板材料当中因炭材料具有廉价易得、孔径大小可调变、孔道彼此连通、大比表面积、碳骨架易除去等优点而被看好^[9]。

(上接第 19 页)

[22] Chang H, Liu J S, Ho C D, et al. Simulation of membrane distillation modules for desalination by developing user's model on Aspen Plus platform[J]. Desalination, 2009, 249: 380 - 387.

[23] Khayet M, Cojocaru C. Artificial neural network modeling and optimization of desalination by air gap membrane distillation[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 86: 171 - 182.

[24] Dehesa-Carrasco U, Perez-Rabago C A, Arancibia-Bulnes C A. Experimental evaluation and modeling of internal temperatures in an air gap membrane distillation unit [J]. Desalination, 2013, 326 (5): 47 - 54.

[25] He Q, Li P, Geng H, et al. Modeling and optimization of air gap membrane distillation system for desalination [J]. Desalination, 2014, 354: 68 - 75.

[26] Asghari M, Harandizadeh A, Dehghani M, et al. Persian Gulf desali-

nation using air gap membrane distillation: Numerical simulation and theoretical study[J]. Desalination, 2015, 374: 92 - 100.

[27] Xu Z, Pan Y, Yu Y. CFD simulation on membrane distillation of NaCl solution [J]. Frontiers of Chemical Engineering in China, 2009, 3: 293 - 297.

[28] 秦英杰, 刘立强, 何菲, 等. 内部热能回收式多效膜蒸馏用于海水淡化及浓盐水深度浓缩[J]. 膜科学与技术, 2012, 32 (2): 52 - 58.

[29] Winter D, Koschikowski J, Wiegand M. Desalination using membrane distillation: Experimental studies on full scale spiral wound modules [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 375 (1/2): 104 - 112.

[30] Duong H C, Chivas A R, Nelemans B, et al. Treatment of RO brine from CSG produced water by spiral-wound air gap membrane distillation-A pilot study [J]. Desalination, 2015, 366: 121 - 129. ■

(1) 晶体间介孔沸石团聚体的制备

空间限域法最早是用来制备晶体间介孔沸石团聚体的合成工艺,其过程如图 2 所示。它是指在纳米尺度空间内合成沸石分子筛,最后转化为沸石晶体的方法^[10]。

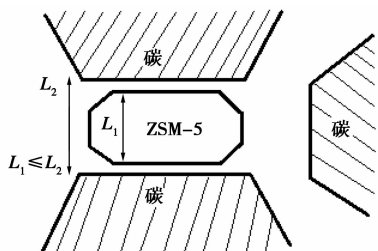


图 2 以惰性材料为密闭空间合成沸石分子筛示意图

Kim 等^[11]利用不同孔径的胶体炭作为模板,用空间限域法制备出了尺寸均一的 ZSM-5 沸石晶体,其粒径和模板的孔径尺寸紧密相关,所得到的沸石晶体与胶体炭的结构保持一致。不同的胶体炭孔径决定着分子筛不同的外表面积,一般变化范围在 16 ~ 127 cm²/g,介孔孔容能控制在 0.05 ~ 1.19 cm³/g。

(2) 介孔沸石单晶

介孔沸石单晶是以炭材料为模板,通过精确控制晶化条件而形成的。

Jacobsen 等^[12]以过量凝胶为模板,通过控制沸石生长的过程合成了介孔沸石单晶。该方法合成的 ZSM-5 沸石单晶孔径最大约为 100 nm,最小约为 10 nm。除此之外,他还用多壁炭纳米管来代替过量凝胶,经过相同的过程形成了沸石单晶^[13]。而该材料的优点是结晶度高,含有规则直孔道且粒径范围在 100 ~ 500 nm。

但是,用炭材料作为模板合成介孔沸石单晶时,易形成不含有晶体内介孔的纳米沸石团聚体,但此方法制备的单晶更像是含有晶体内介孔的沸石分子筛。

2.2.2 软模板法

在有序介孔材料合成过程中,表面活性剂与无机物种的共组装是有序介孔结构形成的重要机理,但常规的表面活性剂并不能导向沸石结构的形成,因此,可以通过对模板的修饰或特殊模板的选择,实现一步水热晶化法合成多级孔道沸石分子筛。

Cho 等^[14]利用具有氧化功能的有机硅烷的季铵型表面活性剂([(CH₃O)₃SiC₃H₆N⁺(CH₃)₂C₁₆H₃₃]Cl⁻:TPHAC)来合成介孔沸石材料,在合成前驱体中加入适量的 TPHAC,搅拌均匀,大量有机层可以保留

在沸石晶体内部。而在碱性氛围下,带负电荷的沸石材料与阳离子聚合物间相互作用,使聚合物能导向其结构的形成,并且所得的样品尺寸和所用聚合物的尺寸联系紧密。

2.3 原位合成法

原位合成中的一步合成法是在同样的制备条件下形成 2 种分子筛材料,并采用 2 种模板剂,要求在一种分子筛成型的过程中确定出另一种分子筛的晶化条件;而分步合成法是在一种分子筛形成之后,仅稍稍改变制备条件即可形成第二种分子筛。

3 多级孔道 ZSM-5 分子筛的改性

对于多级孔道分子筛的改性方法大致分为 3 类^[15]:第一类是表面改性,例如通过添加大分子金属氧化物来缩小孔径;第二类是对其内部孔道结构进行改性,通过限制内孔直径或调变分子筛的酸性实现改性目的;第三类是改性分子筛的结构,调节沸石中 SiO₂ 和其他金属的比例来控制分子筛的酸性。

经研究发现,使用一些金属或非金属对多级孔道 ZSM-5 分子筛进行改性,可以明显提高其催化活性,增加反应收率。其中,改性助剂以过渡金属及某些非金属为主。目前对它的改性方法主要分为以下几类。

3.1 离子交换改性

离子交换改性就是把催化剂中的离子用溶液中的离子替换下来,其反应机理是:催化剂与携带改性离子的溶液混合后,相互之间的作用力增强,导致离子负载到催化剂上,由于溶液必须保持电中性,所以需要催化剂释放出等价的阳离子与其交换^[16]。此过程可以用来调节晶体内部的电场、孔径大小及表面酸性。对于沸石离子的交换,特别要注意的条件有硅铝比、沸石的制备工艺和结构类型、反应温度、水解度以及在其内部是否还有可交换的位置等。

Yashima 等^[17]利用离子交换法制备 Ag-ZSM-5 分子筛(Si/Al₂ = 42),且通过甲醇芳构化反应进行性能评价。结果表明,经过 Ag 改性后其催化性能显著提高,芳烃收率也明显增加。在 427℃ 条件下,芳烃总收率达 68.8%;继续升温度至 477℃,芳烃收率可达 80.3%,甲醇芳构化产物中拥有较高的芳烃选择性和较低的烷烃收率,表明经过 Ag 改性后的 ZSM-5 分子筛具有很强的环化脱氧性能。

3.2 浸渍法改性

浸渍法是将不同的金属盐溶液与未改性的催化

剂混合,使载体上负载活性组分,而它通常情况下会吸附在分子筛的外表面或孔道当中,再除去多余的液体,最后要让元素完全负载到载体上,还需要烘干及焙烧。浸渍法改性的方法主要包括以下几种:等体积浸渍法、过量溶液浸渍法、重复浸渍法、浸渍沉淀法和蒸汽浸渍法。

Sami 等^[18]用浸渍法制备了 Zn/HZSM-5 催化剂,经表征发现 Zn 物种主要分布于分子筛外表面,并与 B 酸中心相互作用。李晓龙等^[19]使用不同的浸渍方法对分子筛进行改性,并且通过反应对其催化性能加以评价,结果显示,经过浸渍改性后的分子筛,芳构化以及异构化的催化性能均有所提高,而且使用共浸渍法比使用分步浸渍法的效果好。

目前催化剂工业生产中应用很广泛的一种改性方法就是浸渍法,具有以下几个优点:①活性组分大多吸附在载体外表面上,负载率高、成本低;②可用已成型的载体直接改性,不用再次成型,操作简便快捷;③可根据要求,选择孔结构、晶粒大小、酸性质等物化性能合适的分子筛,简化筛选步骤。

3.3 水蒸汽处理改性

水蒸汽改性过程操作简单且较为常用。其改性机理是通过调变分子筛硅铝比,使其发生骨架脱铝反应,从而产生介孔结构,而这一改性过程还会伴随重结晶和结构重排。

Niwa 等^[20]研究发现,温和条件下通过水热处理可以改变酸强度,增加水汽分压,减少酸中心数量,但酸强度增强。

除此之外,影响分子筛性能的因素还有水蒸汽压力、温度及处理时间,其中温度影响最为显著。此方法的优点是:水蒸汽的改性在并不影响 ZSM-5 分子筛结构的前提下,提高了其稳定性;缺点是随着水热处理温度的升高,ZSM-5 分子筛比表面积减小,活性降低,酸性明显减弱,而且得到的介孔孔道不均一。

3.4 原位改性

原位改性是指在合成分子筛的过程中,在水热晶化的同时将金属杂原子引入,使其分散到分子筛的骨架当中。其改性机理就是用某些金属元素对分子筛骨架中的硅或铝进行取代,形成杂原子分子筛,这一过程可以改变分子筛的酸性以及微孔结构,使之成为一种优良的多功能型催化剂。

Ni 等^[21]采用原位改性法将原子引入到分子筛骨架结构中,同时取代骨架中硅铝原子,并额外生成羟基官能团。

3.5 其他方法改性

对于某些易挥发的金属化合物,将它们沉积在沸石固体表面,在一定条件下可合成固体复合材料,此过程被称为化学气相沉积法,近年来也被用于改性分子筛^[22]。其优点是有效调节了沸石的孔径,使产物的选择性显著提高。化学液相沉积法^[23]是在溶液中加入特殊试剂,使其与沸石上的羟基发生反应,在沸石的孔口和外表面形成 SiO₂ 涂层,以此来调节沸石的孔径。其优点是沸石的适用范围广,且反应条件温和,对反应设备要求不高,便于生产。与化学气相沉积法相比,其调变精度更高,是应用较广的一种改性方法。

赵环宇等^[24]利用甲苯歧化反应来探究液相沉积法改性 ZSM-5 分子筛的催化性能,结果表明,形成的 SiO₂ 涂层覆盖了分子筛表面的酸中心,孔口也明显缩小,比表面积也因为 SiO₂ 涂层的增加而减小,而在催化反应当中更多体现出其对位选择性,但甲苯的转化率降低。

综上所述,浸渍法操作简易且重复性好,水蒸汽处理法可有效延长催化剂寿命,它们常用在分子筛改性工艺中。离子交换法工艺步骤较烦琐,不合适工业化应用,化学气相沉积法和化学液相沉积法的研究不够深入,因此也无法实现工业化应用。

对于改性后的 ZSM-5 催化剂,可用甲醇的芳构化作为探针反应来评价其催化性能的好坏,下面将不同金属改性的 ZSM-5 催化剂的甲醇芳构化性能总结如表 2 所示。

表 2 不同金属改性的 ZSM-5 催化剂上甲醇芳构化性能 %

改性金属	转化率	C ₁ ~ C ₅ 苯质量分数	甲苯质量分数	二甲苯质量分数	BTX 总收率	
HZSM-5	100	48.10	2.9	15.5	23.1	41.5
0.5% Zn	100	36.50	2.5	19.5	29.7	51.7
0.5% Sn	100	54.40	1.6	10.4	24.7	36.7
0.5% Ce	100	57.20	2.0	10.9	20.3	33.2
0.5% Fe	100	51.10	2.1	13.9	24.5	40.5
0.5% Co	100	45.30	2.9	12.5	28.0	43.6
0.5% Ag	100	42.60	1.5	12.6	32.0	46.1
0.5% Ni	100	44.60	2.7	17.1	25.0	44.8

4 展望

多级孔道 ZSM-5 分子筛材料因综合了介孔分子筛和微孔分子筛的优点而备受青睐,突破了传统

的 ZSM-5 分子筛的局限性,是一种新型的催化材料,其制备、改性及催化应用已引起人们的普遍关注。

根据本文中对多级孔道 ZSM-5 分子筛的综述,现将该领域今后的发展方向大体归纳如下。

(1) 优化其制备过程。为了增加分子筛上的活性位点,提高催化性能,可在制备分子筛的过程中掺杂金属元素,例如 Fe、Ti 等。此外,也可将某些合金掺杂进分子筛的骨架中,合成多功能催化剂。

(2) 顺应目前绿色化学的大趋势,采用更廉价、环保的模板剂来制备多级孔道 ZSM-5 分子筛,并且为了减少三废的排放,对于无溶剂、无模板剂的制备过程及对更温和的晶化条件的探究也是很有必要的。

(3) 通过调节多级孔道 ZSM-5 分子筛孔道尺寸,制备催化能力更强的择型催化剂,也将成为未来的发展趋势。

(4) 研发新型改性工艺。目前分子筛的改性大多针对传统 ZSM-5 分子筛,而对多级孔道 ZSM-5 的改性研究鲜有报道;利用金属或非金属对该类催化剂进行改性,以提高其催化性能,尤其采用双金属进行负载改性,在今后的催化行业中有着良好的发展前景。

参考文献

[1] Primo A, Garcia H. Zeolites as catalysts in oil refining[J]. Chem Soc Rev, 2014, DOI:10.1039/C1033CS60394F.

[2] Gueudré L, Milina M, Mitchell S, et al. Superior mass transfer properties of technical zeolite bodies with hierarchical porosity[J]. Adv Funct Mater, 2013, 24(2): 209-219.

[3] Maldonado M, Oleksiak M D, Chinta S, et al. Controlling crystal polymorphism in organic-free synthesis of Na-zeolites[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(7): 2641-2652.

[4] Meng X, Xiao F. Green routes for synthesis of zeolites[J]. Chem Rev, 2013, 114(2): 1521-1543.

[5] Möller K, Bein T. Mesoporosity-A new dimension for zeolites[J]. Chem Soc Rev, 2013, 42(9): 3689-3707.

[6] Fathi Sohrab, Sohrabi Morteza, Falama kiCavus. Improvement of HZSM-5 performance by alkaline treatments; Comparative catalytic study in the MTG reactions[J]. Fuel, 2014, 116: 529-537.

[7] Abello S, Bonilla A, Perez-Ramirez J. Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysis prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 364(1): 191-198.

[8] Kumar S, Sinha A K, Hegde S G, et al. Influence of mild dealumination on physicochemical, acidic and catalytic properties of H-ZSM-5[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 154:

115-120.

[9] 于吉红, 闫文付. 纳米孔材料化学: 合成与制备(II)[M]. 北京: 科学出版社, 2013.

[10] Cho H S, Ryoo R. Synthesis of ordered mesoporous MFI zeolite using CMK carbon templates[J]. Micropor Mesopor Mater, 2012, 151: 107-112.

[11] Kim S S, Shan J, Pinnavaia T J. Colloid-imprinted carbons as templates for the nano-casting synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolite[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(8): 1664-1668.

[12] Jacobsen C J H, Madsen C, Houzvicka J. Mesoporous zeolite single crystals[J]. Joura of the American Chemistry Society, 2000, 122(36): 7116-7117.

[13] Zhang S, Gong Y, Zhang L, et al. Hydrothermal treatment on ZSM-5 extrudates catalyst for methanol to propylene reaction; Finely tuning the acidic property[J]. Fuel Process Technol, 2015, 129: 130-138.

[14] Cho K, Ryoo R, Asahina S, et al. Mesopore generation by organosilane surfactant during LTA zeolite crystallization, investigated by high-resolution SEM and monte carlo simulation[J]. Solid State Sci, 2011, 13(4): 750-756.

[15] Long H Y, Jin F Y, Xiong G, et al. Effect of Lanthanum and phosphorus on the aromatization activity of Zn/ZSM-5 in FCC gasoline upgrading[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 198(1): 29-34.

[16] Hajimirzaee S, Ainte M, Soltani B, et al. Dehydration of methanol to light olefins upon zeolite/alumina catalysts: Effect of reaction conditions, catalyst support and zeolite modification[J]. Chem Eng Res Des, 2015, 93: 541-553.

[17] Yashima T, Ahmad H, Yamazaki K, et al. Alkylation on synthetic zeolites: I. Alkylation of toluene with methanol[J]. Journal of Catalysis, 1970, 16(3): 273-280.

[18] Sami M, Brahim M, Pieter C, et al. Structure and reactivity of Zn-modified ZSM-5 zeolite: The importance of clustance cationic Zn complexes[J]. Catalysis, 2012, 2(1): 71-83.

[19] 李晓龙, 柯明, 范志明, 等. Nip/ZSM-5 催化异构化及芳构化[J]. 石油化工, 2002, 31(4): 320-324.

[20] Niwa M, Sota S, Katada N. Strong bronsted acid site in HZSM-5 created by mild steaming[J]. Catalysis Today, 2012, 185(1): 17-24.

[21] Ni Y M, Sun A M, Wu X L, et al. The preparation of nano-sized H[Zn, Al]ZSM-5 zeolite and its application in the aromatization of methanol[J]. Microporous and Mesoporous, 2011, 143(2/3): 435-442.

[22] 杨少华, 崔英德, 陈循军. ZSM-5 沸石分子筛的合成和表面改性研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2003, 4(4): 47-50.

[23] Berger C, Raichle A, Rakoezy R A, et al. Nanocrystalline zeolite-A: Synthesis ion-exchange and dealumination[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 59: 69-78.

[24] 赵环宇, 柳云骐, 刘平, 等. 液相沉积硅改性 ZSM-5 条件对催化甲苯歧化反应的影响[J]. 中国石油大学学报, 2006, 30(6): 117-120. ■