

多级孔分子筛的合成及催化应用研究进展

宋 菁, 张君涛*, 申志兵, 梁生荣

(西安石油大学炼化工程技术研究中心, 陕西 西安 710065)

摘要:综述了近几年国内外多级孔分子筛的研究进展,重点介绍了“自上而下”和“自下而上”两大类合成方法,并进一步阐述了脱硅法、重结晶法、硬模板法、软模板法、无模板自组装等具体合成方法的优势及局限性,同时介绍了不同方法制得的多级孔分子筛的催化应用,最后对多级孔分子筛的发展前景进行了展望。

关键词:多级孔分子筛;硬模板;软模板;扩散;催化应用

中图分类号:TQ426.65

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)04-0050-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.04.012

Research progress of synthesis and catalytic applications of hierarchical molecular sieves

SONG Jing, ZHANG Jun-tao*, SHEN Zhi-bing, LIANG Sheng-rong

(Research Center of Petroleum Processing & Petrochemicals, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: The synthesis methods and catalytic applications of hierarchical molecular sieves in recent years have been reviewed. Various synthesis approaches of hierarchical molecular sieves are introduced, including Top-down approach and Bottom-up approach. Advantages and limitations of the different methods such as demetalization, recrystallization, hard template, soft template, template-free, and so on, will also be addressed. Meanwhile, the catalytic applications of the as-synthesized zeolites are discussed. The prospect of hierarchical molecular sieves is outlined in the end.

Key words: hierarchical molecular sieves; hard template; soft template; diffusion; catalytic application

分子筛具有丰富均一的微孔相、良好的水热稳定性和表面性质可调控等特性,在催化、分离、吸附等多个领域具有广泛的应用^[1-2]。分子筛根据孔径大小可分为微孔、介孔和大孔分子筛3大类。微孔分子筛具有强酸性和高水热稳定性等优点和特殊的“择形催化”性能,但也存在着孔径狭窄、扩散阻力大等缺点,从而大大限制了其在大分子催化反应中的应用^[3]。介孔分子筛具有比表面积高、吸附容量大、孔径大等特点,在一定程度上解决了传质扩散限制问题,但其酸性较弱且水热稳定性较差,导致其工业应用受到了限制^[4]。为了解决上述问题,研究人员开发了多级孔分子筛,该分子筛结合了介孔和微孔分子筛的优点,在石油化工领域具有不可估量的应用前景^[5]。目前,已报道的多级孔分子筛的合成方法较多,按照多级孔引入顺序的不同可分为“自上而下”和“自下而上”2大类。本文中通过引用实例重点阐述了多级孔分子筛的合成方法和催化应用近况,并探讨多级孔分子筛的研究发展方向。

1 “自上而下”法(Top-down approach)

“自上而下”法是对已有分子筛进行后处理引

入介孔,主要包括分子筛骨架脱硅法、脱铝法和以表面活性剂为模板剂的重结晶法等。

1.1 脱硅法

脱硅法是通过将分子筛进行碱处理,选择性脱除沸石晶体中的硅原子,从而引入介孔结构的一种常用方法。脱硅改性后的分子筛微孔与介孔之间的孔道连通性较好,从而提高了传质性能。

Fathi等^[6]用Na₂CO₃溶液对HZSM-5分子筛进行碱处理脱硅合成了多级孔HZSM-5分子筛,并将其应用于甲醇制汽油反应,研究表明,与常规分子筛相比,制得的多级孔HZSM-5分子筛稳定性好、寿命长,催化反应活性、产品收率和选择性均有明显提高,甲醇转化率可高达90.93%。Groen等^[7]对不同硅铝比的ZSM-5分子筛进行碱处理脱硅,考察了硅铝比对脱硅处理的影响,研究发现,分子筛骨架中铝原子含量太高会阻碍硅脱除,导致介孔难以形成[如图1(a)];而硅原子含量过高会导致其无选择性过度脱除,使得晶体结构严重破坏从而产生大孔径孔道[如图1(c)];因此当硅铝比为25~50时,分子筛骨架硅可以有选择性地脱除,形成晶内介孔[如图1(b)]。

收稿日期:2016-08-18

基金项目:西安石油大学优秀硕士学位论文培育项目(2015yp140708)

作者简介:宋菁(1991-),女,硕士生;张君涛(1971-),博士,教授,主要从事炼油化工工艺及催化新材料研究,通讯联系人, zhangjt@xsyu.edu.cn。

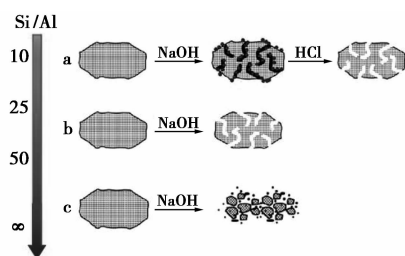


图1 不同硅铝比对碱处理脱硅的影响

脱硅法具有成本低、操作简单和易于工业化等优点。然而分子筛脱硅改性产生介孔的同时伴随着因沸石结构破坏而导致的产品孔结构不规整、微孔较少和结晶度降低等问题^[8],因此用脱硅法制备多级孔分子筛时,应合理优化碱处理条件防止无定形物质或非骨架铝的形成。

1.2 脱铝法

分子筛脱铝改性是通过焙烧、水热处理、酸处理或化学处理来脱除部分沸石骨架铝,从而引入晶内介孔的一种传统方法^[9]。水热处理通常可以在分子晶粒内产生5~50 nm的空穴陷,但这些空穴陷只能通过微孔与晶粒表面相连通,孔道连通性较差。为了改善脱铝性能,水热处理经常与酸或化学脱铝法相结合处理分子筛,例如焙烧或水热处理后进行温和的酸处理来除去孔道内的非骨架铝,或先化学处理再水热处理来减少羟基缺陷^[10]。

脱铝改性效果的好坏取决于酸的种类和分子筛本身的结构性质。Giudici等^[11]对比研究了硝酸和草酸作为脱铝剂对MOR脱铝改性的影响,研究表明,草酸比硝酸更容易脱除分子筛骨架铝,但无介孔生成;而用硝酸处理的分子筛产生了二次介孔,但硝酸溶液的高酸度在破坏晶体结构构建晶格缺陷的同时溶解了硅原子使得硅铝比降低^[12]。随后González等^[13]用盐酸分别对 β 、MOR和ZSM-5 3种不同结构的分子筛进行脱铝改性,结果表明,脱铝改性后的分子筛与常规分子筛相比,比表面积均增大,稳定性和催化性能均得以提高和改善。氧化苯乙烯异构化反应实验结果表明,与MOR和ZSM-5相比,用脱铝改性的 β 分子筛作为催化剂时,催化活性、产品收率和选择性较高,即脱铝效率 $\beta > \text{MOR} > \text{ZSM-5}$ 。

为了改善脱铝改性造成的总酸含量降低、酸性中心分布不均和传质性能减弱等问题,脱铝法常常与脱硅法相结合使用来制备多级孔分子筛。Yuan等^[14]使用 NaAlO_2 弱碱溶液和盐酸溶液依次处理ZSM-5分子筛,发现制得的多级孔分子筛在没有降

低结晶度和酸度的同时产生了大量介孔相,促进了分子间扩散从而提高了分子筛的催化性能,可见脱硅法与脱铝法相结合是制备多级孔分子筛的一种有效方法。

1.3 重结晶法

重结晶法合成多级孔分子筛是指将微孔分子筛在含有阳离子表面活性剂的温和条件(如低浓度碱溶液、低温、短时间)下溶解并重结晶,重结晶的纳米分子筛作为独立的介孔分子筛相重新沉积到分子筛表面从而形成微孔-介孔复合分子筛或介孔结构沸石分子筛(如图2所示)^[15-16]。

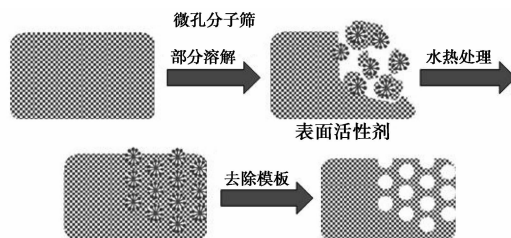


图2 重结晶法制备多级孔分子筛路线示意图

Goto等^[17]首次在碱溶液中加入表面活性剂CTAB合成了ZSM-5/MCM-41复合分子筛,并用于正己烷催化裂解反应。采用该方法制备的多级孔分子筛保留了ZSM-5的强酸位并且反应活性明显提高,正己烷转化率可达87.7%。Yoo等^[18]采用先碱处理再重结晶的方法合成了双重介孔ZSM-5分子筛,碱处理脱硅产生10~30 nm的晶内介孔,脱除的硅在CTAB的作用下生成3 nm左右的介孔,结果表明,碱浓度、Si/Al比和表面活性剂是否加入是影响多级孔分子筛合成的主要因素。随后Na等^[19]采用两步脱硅-重结晶法,用含有不同链长烷基三甲基溴化铵的NaOH碱溶液水热处理HZSM-5分子筛合成了不同孔径的ZSM-5/MCM-41复合分子筛,结果表明,合成的复合分子筛具有较完整的微孔、介孔结构和良好的物化性质,表面活性剂的链长对介孔孔径和酸性位可接近性影响很大;将ZSM-5/MCM-41复合分子筛用于正十二烷催化裂化反应,与ZSM-5为催化剂相比,催化活性明显提高,焦炭产率降低,正十二烷转化率提高了17%。

以表面活性剂为模板剂的重结晶法是工业制备多级孔分子筛的一种简单易行的方法,此法制备的多级孔分子筛在避免硅物种严重损失的同时,最大化保留了微孔结构。

2 “自下而上”法(Bottom-up approach)

“自下而上”法是指在一个反应体系中同时引

入微孔和介孔结构,从而制得多级孔分子筛。主要包括硬模板法、软模板法和无模板自组装法等。

2.1 硬模板法

硬模板法是指在水热合成体系中加入固体模板剂,分子筛晶体在硬模板外表面或孔道内进行二次生长从而制得多级孔道分子筛。碳模板由于具有多样性和多功能性等特点是最常见的硬模板,主要包括碳黑、碳纳米颗粒、碳纳米管、炭气凝胶、有序介孔碳和蔗糖等^[20]。

Tao 等^[21]在沸石前驱体中引入孔径为 23 nm、孔壁厚度为 10 nm 的炭气凝胶进行晶化,焙烧除去模板剂后制得了多级孔 ZSM-5 分子筛,其孔道结构规整有序,介孔孔径分布均匀且与炭气凝胶孔壁厚度相近(孔径为 11 nm 左右)。Chen 等^[22]采用三维有序介孔碳为模板剂,水热合成了 BEA、LTA、FAU 和 LTL 4 种分子筛,制备的多级孔分子筛均具有孔径为 3~7 nm 的三维有序介孔,此方法简单易行,但制备周期长且成本较高。Schmidt 等^[23]分别以碳纳米颗粒和碳纳米管为硬模板剂水热合成了多级孔 SAPO-34 分子筛,在保留结晶度和比表面积的同时,减少了无定形相的形成。碳纳米管为模板剂制得的样品性能更佳,提高了多级孔道体系的可接近性和催化稳定性,使得正丁烷吸附和甲醇转化反应性能得到大幅度提高。

采用硬模板法制备的多级孔分子筛的孔道尺寸、结构及组成均可控,但晶化时间较长,孔道连通性较差,不利于大分子传质,且成本较高等问题限制了其实际应用。

2.2 软模板法

软模板法是“自下而上”法中较常用的方法,即在晶化过程中,软模板和硅基物种相互作用进行自组装合成有序介孔结构分子筛,具有操作简单且介孔孔径可调控的优点。CTAB 等传统的表面活性剂与硅基分子筛之间相互作用较弱,易形成大量无定形介孔。因此近年来围绕新型软模板剂的开发做了大量研究工作。典型的新型模板包括双亲有机硅烷、多季铵基团烷基季铵盐表面活性剂和水溶性阳离子聚合物等。

Xue 等^[24]采用双亲有机硅烷 Z6032 为模板剂制备了一系列多级孔 ZSM-5 分子筛,得到的多级孔分子筛比表面积大、水热稳定性高、酸性强且含有大量规整的介孔结构,使得大分子能够更大程度地接触到酸性位,其介孔孔径可通过改变晶化时间和有机硅烷的链长进行调控。Ryoo 课题组^[25]研究了用

上述方法制备的多级孔分子筛的催化性能,结果表明,在有机大分子的催化反应中,与常规沸石分子筛相比,多级孔分子筛表现出更高的催化活性和选择性以及更好的抗积炭失活性能。

Choi 等^[26]首次使用双季铵盐表面活性剂(C_{22-6-6})合成出具有交叉共生结构的多级孔 MFI 纳米薄片,在该过程中 C_{22-6-6} 的亲水端作为微孔导向剂,疏水的长链烷基(C_{22})形成介孔相胶束,通过控制合成条件,可合成出结构规整的多层 MFI 型纳米片层或大介孔孔容的无序单层薄片(如图 3 所示),纳米薄片 MFI 结构分子筛具有孔道连通性好、比表面积大和稳定性强等特点。随后 Na 等^[27]以三季铵盐双功能表面活性剂(18-N₃-18)为软模板剂合成了六方有序介孔分子筛(MMS),具有厚度为 1.7 nm 的 MFI 沸石分子筛薄片和孔径为 3.5 nm 的有序介孔,比表面积高达 1 190 m²/g。研究发现,微孔孔壁厚度和拓扑结构可以通过改变表面活性剂的双亲端基进行调控,介孔孔径大小和孔壁厚度可通过改变疏水烷基链长度或加入胶束膨胀剂来调控,实现了对微孔和介孔的有序控制。多季铵盐表面活性剂法实现了介孔分子筛孔壁的晶化,目前主要应用于 MFI 和 BEA 2 种拓扑结构,关于其他结构的多级孔分子筛的合成还有待进一步研究。

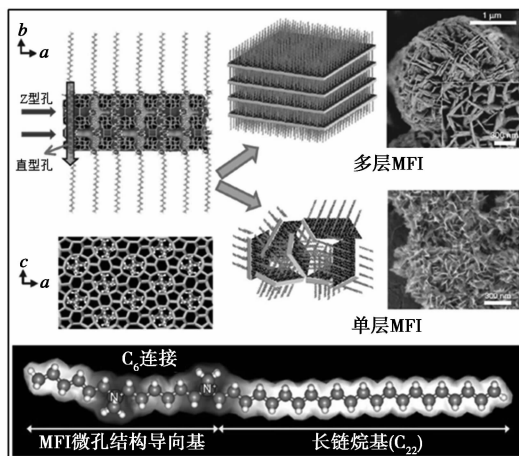


图 3 以双季铵盐表面活性剂(C_{22-6-6})为模板剂合成的 MFI 型多层规整纳米片层和无序单层纳米薄片结构示意图

Liu 等^[28]以阳离子聚合物(C-PSt-co-P4VP)为模板剂合成了介孔孔道沿 b 轴取向的多级孔 ZSM-5 分子筛。C-PSt-co-P4VP 表面具有高密度正电荷,增强了与带负电荷的硅铝物种的静电力,是制备有序介孔的有效模板。合成的催化剂孔径为 10~50 nm,在大分子催化转化反应中表现出极好的

水热稳定性和催化性能。Yuan 等^[29]以阳离子聚合物聚二烯丙基二甲基氯化铵 (PDADMA) 为双功能模板剂,水热合成了多级孔 β 分子筛,PDADMA 同时可作为微孔的导向剂和介孔的致孔剂,合成得到的多级孔分子筛均为单晶,具有较高的介孔孔容和较大的比表面积,分别为 $0.94 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $789 \text{ m}^2/\text{g}$,在 1,3,5-三异丙基苯 (TIPB) 裂化反应中催化活性和稳定性得到了显著提高,TIPB 的转化率高达 99%。

近年来,由于软模板法具有与分子筛前驱体相容性较好、介孔可调的优点而受到科研人员的广泛关注,但该类模板剂仍存在着成本较高和污染环境等缺点,导致该合成方法难以投入大规模工业化生产应用。

2.3 无模板自组装法

无模板自组装法是一种新兴的“自下而上”合成方法。这里无模板指的是在合成过程中不需要使用介孔模板剂,但仍需要微孔结构导向剂。该法通过纳米晶自组装形成稳定的介孔聚集体来实现多级孔分子筛的合成,即先合成具有微孔沸石结构单元的硅铝纳米簇,再与胶束模板自组装制备多级孔分子筛。在合成过程中,可以采用非常规结构导向剂,也可以在适宜纳米沸石生长的特殊条件下使用常规结构导向剂^[10]。

Wan 等^[30]以 ZSM-5 沸石初级和次级结构单元为前驱体,以四丙基氢氧化铵作为唯一的结构导向剂,无模板自组装合成了多级孔 ZSM-5 分子筛。结果表明,合成的多级孔分子筛在保留丰富微孔的同时也生成了平均孔径为 30 nm 的有序介孔。将其应用于催化甲醇制汽油反应中,结果表明,汽油烃类选择性达到 59%,甲醇转化率几乎高达 100%,相比于常规 ZSM-5 沸石,抗积炭性能显著提高。2015 年,Wang 等^[31]通过控制沸石前驱体的成核、生长过程,一步法无模板自组装合成了多级孔 ZSM-5 分子筛,该多级孔分子筛是以共生沸石为壳,以聚集态纳米粒子为核的核壳结构复合分子筛,不仅保留了大量微孔结构,同时生成的多级孔结构具有介孔孔径分布广(3 ~ 15 nm)、孔容大、比表面积大等优点。这类材料的传质性能、水热稳定性、酸性和催化性能均优于常规方法制备的介孔材料,且成本较低,因此具有良好的应用前景。

综上所述,近年来多级孔分子筛在合成和催化应用领域取得了显著成果。表 1 列举了不同合成方法制备的多级孔 MFI 型分子筛的物理性质和催化

应用。由表 1 可知,软模板法和重结晶法制备的多级孔分子筛具有较高的比表面积,尤其当使用双功能表面活性剂为模板剂时,比表面积显著增大,而脱铝法制得的多级孔分子筛比表面积普遍偏低,这主要是因为多级孔分子筛晶形的不同;软模板法产生的介孔孔径尺寸可有效调控,当使用阳离子聚合物作软模板剂时,产生的介孔尺寸较大且分布范围较广;无模板自组装法可生成平均孔径为 30 nm 的有序介孔。相比之下,“自下而上”法合成出的多级孔分子筛在催化反应中表现出更高的活性。

表 1 不同合成方法制备的多级孔分子筛的物理性质和催化应用

合成方法	Si/Al (摩尔比)	介孔 模板剂	介孔 尺寸/ nm	比表面 积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	催化应用
“自上而下”法					
脱铝法 ^[13]	22.4	HCl	4	300	苯乙烯异构化
脱硅法 ^[6]	12.4	Na_2CO_3	—	361	甲醇制汽油
脱硅法 ^[32]	50	NaOH	5.9	335	烯烃芳构化
脱铝/脱硅 ^[14]	31.4	$\text{NaAlO}_2, \text{HCl}$	10	383	乙醇脱水
重结晶法 ^[19]	50	CTAB, NaOH	3.9	739	催化裂化
“自下而上”法					
硬模板法 ^[21]	—	炭气凝胶	11	385	—
软模板法 ^[24]	60	Z6032 ^①	2.5 ~ 7	521	甲醇制汽油
软模板法 ^[27]	15	18-N ₃ -18 ^②	3.5	1190	—
软模板法 ^[28]	37	C-PSt-co-P4VP ^③	10 ~ 60	365	大分子转化
软模板法 ^[29]	29.3	PDADMA ^④	14	789	TIPB 裂化反应
无模板自组 装法 ^[30]	55		30	433	甲醇制汽油

注:①Z6032 为有机硅烷;②18-N₃-18 为三季铵盐双功能表面活性剂;③C-PSt-co-P4VP 为阳离子聚合物;④PDADMA 为聚二烯丙基二甲基氯化铵。

3 结论与展望

多级孔分子筛相比于常规微孔分子筛,具有扩散传质性能好、酸性强、热稳定性高和积炭失活速率缓慢等优点,已成为工业催化领域中分子筛研究的热点。“自上而下”法具有合成方法简单、经济、环保等优点,但需要精细优化合成条件,可重复性较差;“自下而上”法合成的多级孔分子筛催化性能较好,但模板法合成过程复杂,模板剂成本较高,且模板剂除去的同时会造成环境污染,这些问题限制了

工业应用,从目前已取得的研究成果看,无模板自组装法是今后研究的热点。

虽然近年来对多级孔分子筛的研究取得了突破性进展,但是在合成路线、合成机理、结构特性和催化应用等方面仍存在诸多问题亟需解决,能成功应用于工业化生产中的较少。因此研发具有适宜酸性和水热稳定性的多级孔分子筛以及简单易行、经济环保、可大规模生产应用的新合成方法是今后研究的重点。

参考文献

- [1] 孙莉,冯彧超,张强,等. MFI 型纳米片层分子筛的制备及应用研究进展[J]. 现代化工,2016,36(4):53-56.
- [2] 刘晓玲,姜健准,张明森. 合成多级孔分子筛的研究进展[J]. 工业催化,2016,24(3):11-15.
- [3] Koohsaryan E, Anbia M. Nanosized and hierarchical zeolites: A short review[J]. Chin J Catal,2016,37:447-467.
- [4] Zhang K, Ostraat M L. Innovations in hierarchical zeolite synthesis[J]. Catal Today,2016,264:3-15.
- [5] 陈丽娟,陈资文,王鹏飞,等. 多级孔沸石催化剂合成和催化研究进展[J]. 现代化工,2015,35(12):34-38.
- [6] Fathi S, Sohrabi M, Falamaki C. Improvement of HZSM-5 performance by alkaline treatments: Comparative catalytic study in the MTG reactions[J]. Fuel,2014,116:529-537.
- [7] 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(35):13062-13065.
- [8] 彭鹏,张占全,王有和,等. 多级孔分子筛的制备与催化应用[J]. 化学进展,2013,25(12):2028-2035.
- [9] Chal R, Gérardin C, Bulut M, et al. Overview and industrial assessment of synthesis strategies towards zeolites with mesopores[J]. Chem Cat Chem,2011,3:67-71.
- [10] Möller K, Bein T. Mesoporosity-a new dimension for zeolites[J]. Chem Soc Rev,2013,42:3689-3707.
- [11] Giudici R, Kouwenhoven H W, Prins R. Comparison of nitric and oxalic acid in the dealumination of mordenite[J]. Appl Catal A: General,2000,203:101-110.
- [12] Müller J M, Mesquita G C, Franco S M, et al. Solid-state dealumination of zeolites for use as catalysts in alcohol dehydration[J]. Micropor Mesopor Mater,2015,204:50-57.
- [13] González M D, Cesteros Y, Salagre P. Comparison of dealumination of zeolites beta, mordenite and ZSM-5 by treatment with acid under microwave irradiation[J]. Micropor Mesopor Mater,2011,144:162-170.
- [14] Yuan E H, Tang Z C, Mo Z L, et al. A new method to construct hierarchical ZSM-5 zeolites with excellent catalytic activity[J]. J Porous Mater,2014,21:957-965.
- [15] Ivanova I I, Knyazeva E E. Micro-mesoporous materials obtained by zeolite recrystallization: Synthesis, characterization and catalytic applications[J]. Chem Soc Rev,2013,42:3671-3688.
- [16] Ivanova I I, Kasyanov I A, Maerle A A, et al. Mechanistic study of zeolites recrystallization into micro-mesoporous materials[J]. Micropor Mesopor Mater,2014,189:163-172.
- [17] Goto Y, Fukushima Y, Ratu P, et al. Mesoporous material from zeolite[J]. J Porous Mater,2002,9(1):43-48.
- [18] Yoo W C, Zhang X Y, Tzatsis M, et al. Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolites through desilication and reassembly processes[J]. Micropor Mesopor Mater,2012,149(1):147-157.
- [19] Na J P, Liu G Z, Zhou T Y, et al. Synthesis and catalytic performance of ZSM-5/MCM-41 zeolites with varying mesopore size by surfactant-directed recrystallization[J]. Catal Lett,2013,143:267-275.
- [20] White R J, Fischer A, Goebel C, et al. A sustainable template for mesoporous zeolite synthesis[J]. J Am Chem Soc,2014,136(7):2715-2718.
- [21] Tao Y, Kanoh H, Abrams L, et al. Mesopore-modified zeolites: Preparation, characterization, and applications[J]. Chem Rev,2006,106(3):896-910.
- [22] 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.
- [23] Schmidt F, Paasch S, Brunner E, et al. Carbon templated SAPO-34 with improved adsorption kinetics and catalytic performance in the MTO-reaction[J]. Micropor Mesopor Mater,2012,164(4):214-221.
- [24] Xue Z T, Zhang T, Ma J H, et al. Accessibility and catalysis of acidic hierarchical ZSM-5 prepared by silanization[J]. Micropor Mesopor Mater,2012,151:271-276.
- [25] Cho K, Cho H S, De Menorval L C, et al. Generation of mesoporosity in LTA zeolites by organosilane surfactant for rapid molecular transport in catalytic application[J]. Chem Mater,2009,21(23):5664-5673.
- [26] Choi M, Na K, Kim J, et al. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts[J]. Nat,2009,461:246-249.
- [27] Na K, Jo C, Kim J, et al. Directing zeolite structures into hierarchically nanoporous architectures[J]. Science,2011,333(6040):328-332.
- [28] Liu F J, 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.
- [29] Yuan Y, Tian P, Yang M, et al. Synthesis of hierarchical beta zeolite by using a bifunctional cationic polymer and the improved catalytic performance[J]. RSC Adv,2015,5:31153-31165.
- [30] Wan Z, Wu W, Chen W, et al. Direct synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolite and its performance in catalyzing methanol to gasoline conversion[J]. Ind Eng Chem Res,2014,53(50):19471-19478.
- [31] Wang Z P, Li C, Cho H J, et al. Direct, single-step synthesis of hierarchical zeolites without secondary templating[J]. J Mater Chem A,2015,3:1298-1305.
- [32] 孔飞飞,王海彦,魏民,等. CoMo/HZSM-5 催化剂上的烯烃芳构化反应研究[J]. 现代化工,2016,36(2):50-54. ■