

复合分子筛制备方法研究进展

郭磊,朱伟平,李飞,薛云鹏
(北京低碳清洁能源研究所,北京102211)

摘要:概述了近年来在复合分子筛制备方面的一些常用方法,分析比较了各种方法的特点,并对今后复合分子筛制备技术的发展进行了展望。

关键词:复合分子筛;制备方法;催化;发展趋势

中图分类号:TQ426.94

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)06-0023-05

Research advances in synthesis of composite molecular sieve

GUO Lei, ZHU Wei-ping, LI Fei, XUE Yun-peng

(National Institute of Clean and Low Carbon Energy, Beijing 102211, China)

Abstract: The commonly used methods for synthesis of composite molecular sieves are introduced. Their characteristics are systematically compared. The development of synthesis methods for composite molecular sieves in the future is also prospected.

Key words: composite molecular sieve; synthesis method; catalysis; development trend

分子筛按孔道大小划分,孔道尺寸 $<2\text{ nm}$ 、 $2\sim 50\text{ nm}$ 和 $>50\text{ nm}$ 的分子筛分别称为微孔、介孔和大孔分子筛;按骨架元素组成可分为硅铝类分子筛、磷铝类分子筛和骨架杂原子分子筛。在众多类别的分子筛中,各种分子筛都有着其独特的优缺点。例如,微孔分子筛有着微孔结构均匀发达、酸性强和高水热稳定性等优点,但由于其孔径小,对大分子催化却难以应用;而介孔分子筛具有较大的孔径、孔道排布规则,但却存在酸强度较弱和水热稳定性差等缺点。因此,单一种类的分子筛很难完全满足人们的需要。近年来,随着分子筛研究的不断深入与应用领域的不断扩大,人们开始探索将2种或2种以上不同种类的分子筛通过不同方法复合在一起,希望通过不同组分的协同作用来获得单一种类不具备的优越性能。这种具有多重结构和叠加功能的复合分子筛可以避免单一种类分子筛的缺陷,实现优势互补,从而满足不同应用领域的需要,成为人们的“理想材料”^[1-2]。这类材料在分子吸附和催化等方面有着广阔的应用前景。复合分子筛的合成方法众多,本文中根据不同种类分子筛的复合方式与合成机理,从复合结构的物理方式合成和化学方式合成2个角度对复合分子筛的制备方法做了系统的概述,并对其发展远景进行了展望。

1 物理方式

1.1 机械混合法

这种方法是将不同种类的分子筛进行机械混

合,要求2种分子筛粒子都具有较小的颗粒尺寸,它们的外表面没有彼此连接,但二者仍存在着协同作用,在催化过程中可显示出独特的催化效果。Kochvon等^[3]研究了不同比例的MCM-41与Y型沸石机械混合物在正十六烷催化裂解反应中的表现,结果表明,MCM-41、Y型沸石和硅铝酸盐基体之间存在协同作用,其机械混合物对裂解活性和选择性均有利。这种制备方法虽然简单,易于操作,2种分子筛比例易于控制,但并非所有分子筛通过该方法混合后都存在协同作用。如Degnan等^[4]将ZSM-5与Y型沸石机械混合后用于催化反应,并未发现两者之间存在协同作用。

1.2 浸渍法

浸渍法是制备固体催化剂常用的方法之一,即将一种或几种活性组分通过浸渍载体的方法负载到载体上。由于其比较经济,载体易于选取等特点,近年来也被用来制备复合分子筛。周志辉等^[5]利用浸渍提拉法,在平均孔径为 500 nm 的管状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管载体上制备了Beta/碳纳米复合分子筛膜。制备方法是将制备好的不同量的纳米级Beta分子筛加入到聚糠醇/丙酮混合液中,在一定温度下超声分散一段时间,将混合液均匀涂覆到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管载体上。该法制得的复合分子筛膜气体渗透通量明显提高,比碳膜高一个数量级且无缺陷。刘霞等^[6]利用浸渍法将具有光催化活性的多金属氧酸盐负载于具有大比表面积和均匀孔道结构的MCM-41分子筛。结果表明,所合成的复合材料同时保留

了母体多酸的 Keggin 特征结构和载体 MCM-41 分子筛均匀的六方孔道结构,具有较大的表面积和较高的光催化活性。

2 化学方式

2.1 原位合成法

原位合成是指复合分子筛在一个反应体系中生成,同时具有 2 种分子筛的结构特征。根据晶化过程不同,原位合成可分为一步晶化法和分步晶化法。根据使用模板剂的种类的不同,又可分为单模板剂合成法和双模板剂合成法。而在实际的复合分子筛制备过程中,原位合成的分类并无明显的界限,时常会出现晶化过程与模板剂种类交叉的情况。

一步晶化法,顾名思义,即无需改变合成条件,通过一步反应便可晶化得到复合分子筛。采用这种方法时,2 种分子筛的合成条件必须有相互交叉的范围,如碱度和投料比等,即在一种分子筛结晶的过程中会出现适合第二种分子筛生成的条件,只有这样才能一步合成复合分子筛。赵昱等^[7-8]利用一步晶化法,通过调整原料中硅源、磷源、铝源及模板剂的配比组成,制备了 SAPO-18/SAPO-34、SAPO-5/SAPO-34 共生分子筛,并控制 SAPO-34 分子筛占共生分子筛质量分数为 50% ~ 98%。所制备的分子筛具有多级孔道,在甲醇制低碳烯烃反应中表现出较高的活性。

而分步晶化法则需要在反应过程中调节反应条件,分步晶化合成得到复合分子筛。该方法需要首先在一定条件下晶化合成出一种分子筛的前体,然后调节体系的反应条件,如温度、pH 等,或者向该体系加入另一种分子筛的模板剂,再进行晶化,进而制得复合分子筛。周志华等^[9]采用两步晶化法,在合成 ZSM-5 的前驱液中加入一定量溶于氢氧化钠水溶液的十六烷基三甲基溴化铵,在 150℃ 晶化得到 MCM-48/ZSM-5 介孔复合分子筛。通过 SEM、TEM、XRD 等表征,结果显示,该复合分子筛的结构不同于简单的机械混合,而是具有微孔 ZSM-5 的有

序孔壁和介孔 MCM-48 的三维孔道结构,其水热稳定性好于 MCM-48 分子筛。研究还发现,晶化时间是影响复合分子筛形成的重要因素,介孔和微孔的组装是一个竞争过程,复合分子筛中介孔和微孔结构的比例会随晶化时间的变化而变化。张强等^[10]通过分步晶化水热处理的方式合成了 ZSM-5/SAPO-5 复合分子筛。研究了 2 种分子筛凝胶的混合方式、调节 ZSM-5 母液的酸类型、SAPO-5 凝胶组成以及晶化时间对复合分子筛的影响。结果表明,直接将 SAPO-5 的合成原料加入到碱性或调节 pH 后的中性 ZSM-5 分子筛的晶化产物中,不能得到复合分子筛。采用硫酸调节 ZSM-5 合成母液的 pH,ZSM-5 与 SAPO-5 理论质量比为 3.5,SAPO-5 凝胶中 P₂O₅ 与 Al₂O₃ 摩尔比为 1.2 的条件下可以得到 ZSM-5/SAPO-5 复合分子筛。

2.2 纳米组装法

纳米组装法是目前合成介孔复合分子筛的主要方法之一,利用合成好的具有微孔沸石初级结构和次级结构单元的纳米簇与表面活性剂胶束模板进行自组装,制备出介孔孔壁中含有沸石结构单元的复合分子筛。该方法制备的复合分子筛与传统方法制备的介孔分子筛相比,增加了介孔材料的短程有序化程度,使水热稳定性和酸性有明显的提高。

Liu 等^[11-12]利用被称为“zeolite seeds”的纳米簇前驱体(Y、ZSM-5)组装合成了介孔材料 MSU-S。XRD 结果表明,800℃ 以上由沸石纳米簇组装的介孔材料 MSU-S 仍保持着有序的六方介孔结构,具有较高的热稳定性,同时表现出比 Al-MCM-41 更为优异的催化裂化活性。魏兵等^[13]也利用硅铝基微孔分子筛作为前驱体,组装合成了 MSU-S 介孔分子筛,并考察了前驱体晶化时间对 MSU-S 分子筛的影响。结果表明,晶化一定时间的前驱体可以组装出有序度高、水热稳定性好的介孔分子筛 MSU-S。

宋春敏等^[14]利用碱溶解工业用 ZSM-5 作为硅铝纳米簇,与十六烷基三甲基溴化铵在水热条件下

(上接第 22 页)

[24] Li Z. Surface functionalization of ordered mesoporous carbons: a comparative study[J]. *Langmuir*, 2005, 21(25): 11999-12006.

[25] 叶修群,王希龙,黄曜.有序含氮介孔碳对金属离子的吸附性能[J]. *复旦学报:自然科学版*, 2013, 52(1): 15-22.

[26] Lee H I, Jung Y, Kim S, et al. Preparation and application of chelating polymer-mesoporous carbon composite for copper-ion adsorption[J]. *Carbon*, 2009, 47(4): 1043-1049.

[27] Li W, Chen D, Li Z, et al. Nitrogen-containing carbon spheres with very large uniform mesopores: The superior electrode materials for EDLC in organic electrolyte[J]. *Carbon*, 2007, 45(9): 1757-1763.

[28] Vinu A. Two-dimensional hexagonally-ordered mesoporous carbon nitrides with tunable pore diameter, surface area and nitrogen content[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(5): 816-827. ■

自组装合成微孔-介孔双孔分布的 MCM-41 型复合分子筛。由于碱处理程度的不同,采用滤液和浆液合成的复合分子筛略有不同,浆液合成的样品中含有少量 ZSM-5 沸石的晶粒,但随着碱浓度和处理时间的增长,沸石晶粒的量逐渐减少,甚至不存在。

2.3 分子筛硅铝源法

分子筛硅铝源法是指将一种分子筛经酸碱等处理,以含有该分子筛的溶液作为合成另一种分子筛的硅铝源来制备复合分子筛。通常,硅铝比较高的 ZSM-5、 β 等微孔分子筛常作为硅铝源合成分子筛。这种方法的特点是充分利用了微孔沸石间的无定形硅铝以及晶粒中的部分硅铝作为合成介孔分子筛硅铝源,而这些沸石次级结构的引入使得介孔分子筛的水热稳定性得到大大的提高,远高于普通方法合成的介孔分子筛。

何广湘等^[15]以 NaOH 溶液处理 β 分子筛为硅铝源,CTAB 为模板剂,合成了 β /MCM-41 介孔微孔复合分子筛。结果表明,碱度的高低影响着复合材料的形成,碱度太高,使得微孔相发生破坏;碱度太低,不足以产生足够的硅铝源,无法得到介孔结构。与单一分子筛相比,所制备的复合分子筛对萘异丙基化反应具有较好的催化性能,也表明介孔结构的引入确实提高了微孔分子筛的催化性能。姜健准等^[16]也采用该方法,以微孔 ZSM-5 分子筛为母体,经碱预处理,在模板剂十六烷基三甲基溴化铵作用下制备了 ZSM-5/MCM-41 复合分子筛。研究了晶化温度等因素对复合分子筛结构和形貌的影响,结果表明,在较低晶化温度条件下,增加 ZSM-5 分子筛晶种含量,适当减少模板剂用量,或在较高晶化温度条件下,减少 ZSM-5 分子筛含量,适当增加模板剂用量,均可以得到 ZSM-5/MCM-41 复合分子筛。所得分子筛在乙醇脱水制乙烯反应中,表现出较高的乙醇转化率和乙烯选择性。

2.4 碱处理法

相比于从分子筛骨架脱去 Al 元素改变分子筛骨架硅铝比的酸处理方法,近年来分子筛碱处理技术成为了一种新型的后处理技术。分子筛碱处理是选择性地从分子筛骨架中脱除 Si 元素从而达到改变分子筛结构等性质的方法。该方法一般是通过采用不同浓度的碱性水溶液(如 NaOH 和 Na_2CO_3 的水溶液)来处理微孔分子筛,选择性地脱去分子筛骨架的 Si,实现介孔孔道在分子筛晶体内的生长,同时保持微孔分子筛的拓扑结构,是一种微孔分子筛上产生介孔的有效方法^[17-19]。这种方法操作简单,

适合工业生产,但合成出的复合分子筛介孔孔道并不均匀。

祁晓岚等^[20]用不同浓度的 NaOH 溶液对丝光沸石进行改性,制备了具有复合孔道结构的介孔丝光沸石。结果表明,随着 NaOH 溶液浓度的升高,介孔丝光沸石的粒径逐渐减小,分子筛表面的介孔逐渐丰富,孔径分布逐渐变宽。而介孔的增加有利于产生扩散效应,从而提高了丝光沸石上 C_9 、 C_{10} 芳烃的转化率。郭晓野等^[21]用氢氧化钠溶液处理 MCM-22 分子筛进行改性,得到的分子筛微孔结构几乎保持不变,介孔尺寸变大。而介孔尺寸的变大使其可以容纳更多积碳,进而提高了催化剂的抗积碳性能。同时,其酸中心数量也有所增强,对反应的稳定性和活性都十分有利。李莎等^[22]将 ZSM-5 分子筛置于有机无机混合碱体系进行改性,制备了具有介孔和微孔结构的复合分子筛。通过对产物的表征发现,混合碱体系中碱浓度和处理时间对微孔结构影响较大,同时还会改变分子筛的酸性。当有机碱与无机碱比值合适时,生成介孔的同时还可最大程度保留微孔结构。而相比无机碱,有机碱 TPAOH 对分子筛的改性速率慢且温和,可以起到孔道生长调节剂的功能。

2.5 包埋法

包埋法又称滚雪球法,通常是指将常规合成的分子筛加入到合成另一种分子筛的反应母液中,然后水热晶化得到复合分子筛,这种方法无需离子交换和分步晶化,简单易行。申宝剑等^[23]将按常规方法合成的微孔分子筛直接或加水打浆后加入到合成 MSU 分子筛的反应母液中,晶化得到具有核壳结构的复合分子筛。盛清涛等^[24]同样采用包埋法合成了 ZSM-5/SAPO-11 双微孔结构复合分子筛,研究表明,所得复合分子筛用于乙醇脱水制乙烯反应,活性略低于 ZSM-5 分子筛,但稳定性比 ZSM-5 有大幅度提高。

3 其他方式

3.1 离子交换法

离子交换法是指将一种已合成分子筛 A 与另一种分子筛 B 的模板剂在一定条件下进行离子交换,使得分子筛中 A 的阳离子(通常为 Na)被分子筛 B 模板剂的阳离子所取代,形成模板剂阳离子分子筛 A 复合物,以此复合物来引导分子筛 B 的形成。荷兰的 Kloetstra 等^[25-26]在这方面做了较多的工作,FAU/MCM-41 复合分子筛的合成,是将预先

制备的 NaX 或 NaY 沸石与十六烷基三甲基氯化铵 (CTMACl) 溶液进行离子交换, 然后将混合溶液加入到新鲜的 MCM-41 介孔分子筛合成凝胶中进行水热晶化。透射电镜结果表明, FAU 分子筛晶体表面覆盖了一层几个纳米厚的 MCM-41 分子筛, 这也说明, 利用该方法制备的复合分子筛成功实现了 MCM-41 介孔分子筛在 Y 型沸石表面的附晶生长。对于硅铝比较低的 FAU 型沸石, 表面富集了大量的 Na^+ , 通过离子交换作用使其表面 Na^+ 被表面活性剂阳离子取代, 从而实现沸石表面介孔分子筛的生长; 而对于硅铝比较高的 ZSM-5 分子筛而言, 其表面 Na^+ 含量较少, 故不能通过表面活性剂阳离子取代来实现其表面 MCM-41 的附晶生长。之后, Kloetstra 等又通过该方法制备了 MCM-41/HMS 复合分子筛, 利用四丙基铵离子 (TPA) 与制备好的 MCM-41 和 HMS 介孔分子筛中的 Na^+ 进行离子交换, 在介孔分子筛孔壁引入 TPA, 使 MCM-41 和 HMS 的孔壁部分再结晶, 从而增加其酸强度和催化裂化活性。这种通过使介孔无定形的孔壁晶化的方法, 可以有效地改善介孔分子筛水热稳定性和提高酸的强度。

3.2 静电匹配法

静电匹配法是指在制备复合分子筛时在分子筛的表面引入一种离子, 以增强或改变该分子筛表面的电性, 使分子筛的表面存在离子, 从而产生静电场, 有利于分子筛复合物的形成。

根据 Huo 等^[27] 提出的静电组配机理, 李福祥等^[28] 制备了 MCM-41/ZSM-5 复合分子筛, 通过改变 ZSM-5 分子筛表面电场性能, 使 MCM-41 分子筛附晶生长在 ZSM-5 表面。其中 ZSM-5 分子筛表面静电场的增强主要依靠 F^- 的引入, 改善了表面活性剂阳离子在 ZSM-5 分子筛表面上的聚集, 从而有利于 MCM-41 分子筛在微孔沸石基体表面的生长。

童伟益等^[29] 用阳离子表面活性剂聚二烯丙基二甲基氯化铵 (PDDA) 对 ZSM-5 分子筛表面进行处理, 将 nano- β 晶种黏附在处理后的 ZSM-5 分子筛表面, 然后在 nano- β 晶化生长体系中水热合成得到以 ZSM-5 为核, 纳米晶 nano- β 在 ZSM-5 表面包覆生长的两相复合分子筛。结果表明, 该复合分子筛通过调变组成分子筛的酸性, 大大提高了其在 1,3,5-三甲苯裂化转化反应的催化性能, 同时延缓了失活速率。

3.3 气相转移法

气相转移法作为一种新的合成方法, 出现于 20

世纪 90 年代初。这种方法是将合成原料制备成凝胶, 然后将凝胶置于反应釜中部作为固相, 同时在釜底加入一定量的有机模板剂和水作为液相部分, 反应过程中凝胶在液相作用下转化为沸石分子筛。在此基础上, 又衍生出干胶法, 即将合成原料与有机模板剂制成干胶, 随后在水蒸汽气氛中转化为沸石分子筛。该法具有模板剂用量少、水量少、无需产物与母液分离等特点。

张强等^[30] 采用该法合成了 ZSM-5/SAPO-5 核壳结构的复合分子筛并考察了制胶条件、铝源、液相组成等合成条件对复合分子筛的影响。所合成的一系列复合分子筛通过 X 射线衍射、扫描电镜等表征证明其结构为 ZSM-5 为核, SAPO-5 为壳的双结构分子筛。气相转移法的采用减小了 SAPO-5 和复合分子筛颗粒的直径, 改善了 SAPO-5 分子筛在 ZSM-5 分子筛表面的分布, 增强了 2 种分子筛之间的协同作用。

3.4 微波合成法

微波合成分子筛的报道很多, 利用微波可以增加极性分子的碰撞, 体系从内到外加热均匀, 速度快。不仅节省合成时间, 降低能耗, 而且可以极大地改善产品的物化性能。李奕怀等^[31] 以廉价的高岭土为原料, 辅以一定硅源, 利用微波法合成了 Y-MCM-41 复合分子筛。通过分析测试表明, 所制备的分子筛具有介孔和微孔 2 种孔结构, 其平均孔径在 2.5 nm 左右, 是具有强酸性的大比表面积复合分子筛。崔苗等^[32] 用该法合成了 ZSM-5/MCM-41 复合分子筛, 首先用氢氧化钠溶液处理 ZSM-5 原粉, 然后加入 CTAB 水溶液, 随后装入微波消解系统晶化一段时间制得最终产物。制得的复合分子筛总酸量介于 HMCM-41 与 HZSM-5 酸量之间, 其在邻二甲苯异构化的催化性能高于同硅铝比的 MCM-41、ZSM-5 以及其机械混合物。

4 结论与展望

复合分子筛的制备, 究其根源是多孔材料孔结构和活性位的功能复合, 是期望以复合结构来满足多重的功能需求。它的出现, 极大地丰富了复合材料的种类, 而它在催化领域的广泛应用, 使得分子筛种类也有了极大的扩展。由于复合分子筛的研究还处于发展阶段, 在很多方面仍有较多的工作亟待深入研究。为此, 对复合分子筛的发展, 尤其是其制备技术的现状和发展趋势提出以下建议:

(1) 复合分子筛制备方法繁多, 但各种方法并

非单一存在,无明显的界限相区分。2种甚至多种制备方法相结合的研究也屡见不鲜,这就要求研究者要根据不同种类分子筛各自的特点及性质,来选择合适的制备方法。

(2)由于复合分子筛的合成过程中存在着复杂的物理和化学变化,影响因素较多,如原料的配比组成,模板剂的种类与组成,晶化的温度、酸度等。因此,复合分子筛合成机理的研究有着重要的指导意义。同时,复合分子筛的结构分析仍然不够清楚,任何一种表征方法都无法单独证明复合结构的形成。

(3)复合分子筛的研究仍局限于基础研究,成功应用于工业生产的很少。随着研究的不断深入,应探索更适合于工业应用、可大量生产的复合分子筛。这也会促进复合分子筛制备方法得到进一步的发展。

参考文献

- [1] 徐玲,徐海燕,吴通好,等. 新型复合分子筛的合成和催化应用[J]. 催化学报,2006,27(12):1149-1158.
- [2] 王博,张喜文,马波,等. 复合分子筛合成机理的研究进展[J]. 当代化工,2009,38(4):412-414.
- [3] Kochvon K, Roos K, Klemm A, *et al.* Catalytic cracking of *n*-hexadecane on industrial relevant catalytic systems containing MCM-41[J]. Erdol Erdgas Kohle, 1998, 114(12):609-613.
- [4] Degnan T F, Chitnis G K, Schipper P H. History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil[J]. Micropor Mesopor Mat, 2000, 35/36:245-252.
- [5] 周志辉,邵国林,杨建华,等. Beta/碳纳米复合分子筛膜的制备[J]. 过程工程学报,2007,7(2):404-408.
- [6] 刘霞,李彦周,冯长根. 多酸-介孔分子筛复合材料的制备、表征及光催化活性[J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(4):1020-1023.
- [7] 赵昱,刘红星,钱坤,等. SAPO-18/SAPO-34 共生分子筛的制备方法:CN,102372291A[P]. 2012-03-14.
- [8] 赵昱,刘红星,方敬东,等. SAPO-5/SAPO-34 共生分子筛的制备方法:CN,102372290A[P]. 2012-03-14.
- [9] 周志华,鲁金明,巫树锋,等. 两步晶化法制备 MCM-48/ZSM-5 复合分子筛[J]. 无机材料学报,2009,24(2):325-329.
- [10] 张强,李春义,山红红,等. 分步晶化法合成 ZSM-5/SAPO-5 复合材料[J]. 燃料化学学报,2009,37(6):722-727.
- [11] Liu Y, Zhang W Z, Pinnavaia T J. Steam-stable aluminosilicate mesostructures assembled from zeolite type Y seeds[J]. J Am Chem Soc, 2000, 122(36):8791-8792.
- [12] Liu Y, Zhang W Z, Pinnavaia T J. Steam-stable MSU-S aluminosilicate mesostructures assembled from ZSM-5 and zeolite beta seeds[J]. Angew Chem Int Ed, 2001, 40(7):1255-1258.
- [13] 魏兵,沈志红,张昌松,等. 前驱体组装高水热稳定性介孔分子筛 MSU-S[J]. 分子催化,2009,(3):233-236.
- [14] 宋春敏,阎子峰,王槐平,等. 用碱处理的 ZSM-5 沸石合成 MCM-41 型结构复合分子筛的研究[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2006,30(5):113-117.
- [15] 何广湘,靳海波,张瑛,等. β /MCM-41 分子筛的合成及其萘异丙基化催化性能[J]. 石油学报:石油加工,2009,(s2):129-133.
- [16] 姜健准,亢宇,张明森. ZSM-5/MCM-41 复合分子筛的制备及对乙醇脱水的催化活性[J]. 化工进展,2012,31(1):112-116.
- [17] Mao R L V, Xiao S Y, Ramsaran A, *et al.* Selective removal of silicon from zeolite frameworks using sodium carbonate[J]. J Mater Chem, 1994, 4(4):605-610.
- [18] Suzuki T, Okuhara T. Change in pore structure of MFI zeolite by treatment with NaOH aqueous solution[J]. Micropor Mesopor Mat, 2001, 43(1):83-89.
- [19] Janssen A H, Koster A J, de Jong K P. Three-dimensional transmission electron microscopic observations of mesopores in dealuminated zeolite Y[J]. Angew Chem Int Ed, 2001, 40(6):1102-1104.
- [20] 祁晓兰,陈雪梅,孔德金,等. 介孔丝光沸石的制备及其重芳烃转化反应的催化性能[J]. 催化学报,2009,30(12):1197-1202.
- [21] 郭晓野,戴洪义,闰海瑞,等. 碱处理对 MCM-22 分子筛催化汽油烷基化脱硫的影响[J]. 大连工业大学学报,2009,28(1):36-40.
- [22] 李莎,李玉平,狄春雨,等. TPAOH/NaOH 混合碱体系对 ZSM-5 沸石的改性及其催化性能研究[J]. 燃料化学学报,2012,40(5):583-588.
- [23] 申宝剑,黄海燕,李海丽,等. 一种核壳分子筛的合成方法:CN,1393400A[P]. 2003-01-29.
- [24] 盛清涛,凌开成,张晔,等. ZSM-5/SAPO-11 复合分子筛的制备及乙醇脱水催化性能[J]. 石油学报:石油加工,2012,28(2):310-316.
- [25] Kloetstra K R, Zandbergen H W, Jansen J C, *et al.* Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasite[J]. Micropor Mat, 1996, 6(5/6):287-293.
- [26] Kloetstra K R, Bekkum H Van, Jansen J C. Mesoporous material containing framework tectosilicate by pore-wall recrystallization[J]. Chem Commun, 1997, 23:2281-2282.
- [27] Huo Q, Margolese D I, Ciesla U, *et al.* Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials[J]. Nature, 1994, 368(6469):317-321.
- [28] 李福祥,吴岚,秦梦庚,等. 中孔 MCM-41 分子筛在微孔沸石 ZSM-5 上附晶生长的研究[J]. 燃料化学学报,1998,26(2):102-106.
- [29] 童伟益,刘志成,孔德金,等. 核壳型复合分子筛 ZSM-5/Nano- β 的合成与表征[J]. 高等化学学报,2009,30(5):959-964.
- [30] 张强,李春义,山红红,等. 气相转移法合成 ZSM-5/SAPO-5 复合分子筛[J]. 高等化学学报,2007,28(11):2030-2034.
- [31] 李奕怀,李艳慧,田震,等. 微波法制备强酸性 Y-MCM-41 复合分子筛[J]. 上海第二工业大学学报,2012,29(2):86-91.
- [32] 崔苗,李凤艳,孙桂大,等. ZSM-5/MCM-41 复合分子筛的微波合成及催化性能[J]. 工业催化,2009,17(3):24-27. ■