

以 MCM-22 为原料合成高水热稳定性的介孔材料

刘子玉¹, 朱子彬¹, 王仁远², 朱学栋¹

(1 华东理工大学工业大型反应器教育部工程研究中心, 上海 200237; 2 上海宝钢化工有限公司技术中心, 上海 200942)

摘要: 以合成的微孔分子筛 MCM-22 为原料, 将其与表面活性剂及氢氧化钠一起回流溶解, 再调节溶液的 pH 值至 7~9, 使 MCM-22 转化为高水热稳定性的介孔材料. 所得介孔材料具有蠕虫状的均匀孔道, 骨架中不含有 MCM-22 的微观结构单元. 该介孔材料至少含有 18% 的表面活性剂, 经 823 K 焙烧脱除表面活性剂后, 其孔径为 2.2 nm, 比表面积为 1 038 m²/g, 孔容为 0.97 cm³/g. 焙烧后的介孔材料具有非常高的水热稳定性, 经沸水回流 100 h 后其比表面积为 896 m²/g, 孔容为 0.90 cm³/g, 孔径为 2.1 nm, 即使经过 300 h 的回流, 该材料仍能保持 698 m²/g 的比表面积和 0.90 cm³/g 的孔容. 固体 ²⁹Si MAS NMR 结果表明, 该介孔材料的高水热稳定性与其高表面缩合度有关.

关键词: MCM-22; 介孔材料; 水热稳定性; 后处理

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Synthesis of Mesoporous Materials with High Hydrothermal Stability from MCM-22

LIU Ziyu¹, ZHU Zibin¹, WANG Renyuan², ZHU Xuedong^{1*}

(1 Engineering Research Center of Large Scale Reactor Engineering and Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2 R&D, Baochem Co. Ltd., Shanghai 200942, China)

Abstract: A microporous zeolite MCM-22 was synthesized and transferred to mesoporous materials with high hydrothermal stability by refluxing MCM-22 with surfactant in the presence of NaOH followed by adjusting the pH to 7-9. The obtained material exhibited uniform wormhole mesopores while had no primary structural units of MCM-22 in the mesoporous framework. The as-synthesized mesoporous material contained at least 18% surfactant, which can be removed by calcination at 823 K. The calcined mesoporous material had a pore diameter of 2.2 nm, a BET specific surface area of 1 038 m²/g, and a pore volume of 0.97 cm³/g. The calcined mesoporous materials exhibited excellent hydrothermal stability. After being refluxed in boiling water for 100 h, the material remained a BET specific surface area of 896 m²/g, a high pore volume of 0.90 cm³/g, and a pore diameter of 2.1 nm. Even after refluxing for 300 h, a high BET specific surface area of 698 m²/g and a high pore volume of 0.90 cm³/g could still be obtained. The remarkable hydrothermal stability of this mesoporous material was due to its highly polymerized pore walls ascribed by solid-state ²⁹Si MAS NMR.

Key words: MCM-22; mesoporous material; hydrothermal stability; post-synthetic treatment

介孔材料的低水热稳定性大大限制了其应用. 尽管研究者们尝试了多种方法使介孔材料的水热稳定性有了较大程度的提高, 但与微孔分子筛相比, 介孔材料的水热稳定性仍然较低. 最近, Liu 等^[1, 2]和 Zhang 等^[3, 4]以微孔分子筛的晶种溶液代替常规的

硅源, 以阳离子表面活性剂做模板剂, 在碱性体系中合成了高水热稳定性的介孔硅铝材料, 所得介孔材料经沸水处理 300 h 而有序性没有明显变化. 随后, Han 等^[5, 6]成功地将合成范围扩展到酸性体系, 得到的介孔 MAS-5 也具有很好的有序性和水热稳

定性.然而,并不是所有的微孔分子筛都有晶种溶液(通常只有液相成核的分子筛才有可能得到晶种溶液).在无晶种溶液的情况下如何提高介孔分子筛的水热稳定性是研究者们所面临的问题.

在以前的工作中,我们通过调节凝胶中的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比分别合成了 MCM-22, kenyaite 和 UTM-1 三种材料的纯相^[7]并将 kenyaite 和 UTM-1 通过后处理法转变成了 MCM-41 型介孔材料^[8,9],特别是由 UTM-1 制得的 MS-7 硅基介孔材料具有非常高的水热稳定性,在沸水中处理 312 h 后仍能保持良好的介孔结构.因此,我们思索以 MCM-22 为原料能否制得介孔材料,所合成的介孔材料是否也具有高水热稳定性.

本文报道了以 MCM-22 为原料通过后处理方法合成介孔材料的路线,此路线共分作两步:(1)制备 MCM-22 分子筛;(2)将 MCM-22 与 NaOH 及表面活性剂一起回流溶解,通过调节 pH 值将其转变为介孔材料.通过优化合成条件,考察了 pH 值对介孔材料合成的影响,并考察了所得介孔材料的水热稳定性.

1 实验部分

1.1 介孔材料的合成

将 1.76 g 偏铝酸钠(分析纯,44.7% Al_2O_3 , 39.2% Na_2O ,上海江浦化学制品厂)和 20 g NaOH(分析纯,沈阳市联邦试剂厂)溶于 320 g 去离子水中,在搅拌下向所得溶液中加入 24 g 白炭黑(气相法制备,沈阳化工股份有限公司)和 20 g 六亚甲基胺(HMI,工业级,江苏射阳县化工厂),制得摩尔比例为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{HMI}:\text{H}_2\text{O}=1:0.02:0.18:0.5:45$ 的混合物.将上述混合物于高压釜中在 423 K 晶化 168 h(90 r/min),然后冷却到室温,所得固体经过离心、洗涤和干燥,得到 MCM-22 分子筛.

为了得到介孔材料,将 1.8 g 上述合成的 MCM-22 分散于含有 4.5 g 十六烷基三甲基氯化铵(CTAB,分析纯,天津市科密欧试剂开发中心)及 8 g NaOH 的 190 g 去离子水中,在 373 K 回流 4 h 后冷却到室温,用 2 mol/L 的 HCl 将所得溶液的 pH 值分别调节到 9,7,5 和 3.所得混合物于室温搅拌 12 h 后进行离心、洗涤和干燥,所得产物命名为 Ecust- n ($n=9,7,5,3$),其中 n 代表混合物的最终 pH 值.

将所得样品在空气气氛中于 823 K 焙烧 20 h,以脱除模板剂.为了考察介孔材料的水热稳定性,将焙烧后的介孔材料置于三颈瓶内,在沸水中回流不同时间(控制水与介孔材料的比例为 100 ml/g),分离并干燥后进行相关测试.

1.2 介孔材料的表征

采用日本理学 D/max-rb 型 X 射线衍射(XRD)仪进行物相分析(铜靶, K_α 辐射源,电压为 30~40 kV,电流为 40~50 mA).样品的红外光谱(FT-IR)测定在 Bruker EQUINOX 55 型仪器上进行,将样品按质量分数为 1:100 的比例与溴化钾混合,经充分研磨后压片,以纯溴化钾片的谱图做参比,在室温下扫描记录样品的谱图,扫描范围 400~4 000 cm^{-1} .采用扫描电子显微镜(SEM,中国科学院科学仪器厂, KYKY-1000B)对分子筛样品的形貌进行分析.样品的微观结构采用 JEOL JEM-2000Ex 透射电子显微镜(TEM)分析.热重-差热(TG-DTA)分析在 SDT Q600 型热分析仪上进行,以 10 K/min 的升温速率升至 1 073 K,在空气气氛下(35 ml/min)进行测定. N_2 吸附-脱附等温线采用 Micromeritics 2010 型物理吸附仪在 77 K 测定,测定前样品于 623 K 真空脱气处理至少 4 h.样品的比表面积通过 BET 方法求得,介孔样品的孔容及孔径分布由 BJH 方法计算,微孔样品的孔容及孔径分布由 HK 方法计算.固体 ^{29}Si MAS NMR 光谱采用 Bruker DAX300 型核磁共振波谱仪测定,使用 4 mm ZrO_2 样品管(转速为 4.2 kHz),共振频率为 59.6 MHz,弛豫时间为 15 s,化学位移以四甲基硅烷为参考外标.

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 表征

图 1 为 MCM-22 及不同 pH 值时所合成介孔材料样品的 XRD 谱.图 1(a)表明所得样品为纯 MCM-22 相^[10].经后处理后,样品的高角度衍射峰消失同时出现了低角度衍射峰(图 1(b)中(1)~(4)),说明 MCM-22 分子筛已被转变为介孔材料.计算表明由 MCM-22 合成介孔材料的收率为 78%.pH 值对所得介孔材料的结构有很大影响. Ecust-9 具有两个比较宽的衍射峰,分别集中于 $2\theta=1.88^\circ$ 和 3.5° .这两个衍射角的正弦平方比 $\sin^2\theta_2:\sin^2\theta_1=2.5$,因此不能归属为六方结构(六方结构的正弦平方比为 3).由于 Ecust-9 的结构与 KIT-1^[11]相

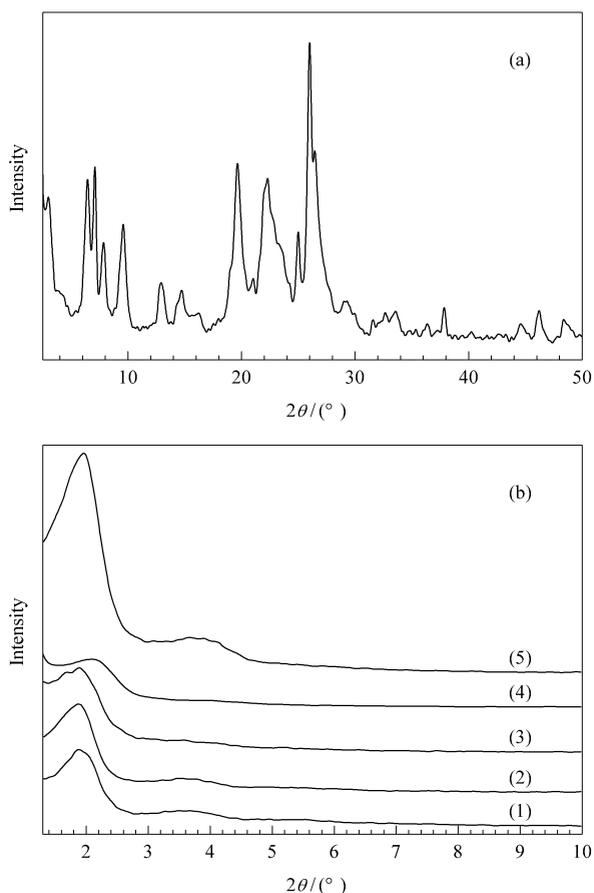


图 1 MCM-22 及不同 pH 值时所合成介孔材料样品的 XRD 谱
Fig 1 XRD patterns of MCM-22 (a) and mesoporous material sample Ecust-*n* (b)
(1) Ecust-9, (2) Ecust-7, (3) Ecust-5, (4) Ecust-3, (5) Ecust-7 calcined at 823 K

近,因此这两个衍射峰可归属为 KIT 结构中的 (100)和(200)衍射面.这个结果与我们以前的研究结果^[8,9]有所不同,以 UTM-1 和 kenyaite 为原料经过后处理得到的介孔材料均为六方结构.这可能是

因为 MCM-22 比 UTM-1 和 kenyaite 都难溶解,以 MCM-22 为原料时使用的 NaOH 量大约是后两者的 2 倍,这样就会在溶液中留下大量的 Na^+ 离子,采用盐酸调节 pH 值时又会留下大量的 Cl^- 离子.溶液中的 Na^+ 和 Cl^- 离子会形成盐效应,使表面活性剂发生一定程度的变形^[12,13],最终生成 KIT 型的介孔材料. Ecust-7 的谱图上也出现了两个与 Ecust-9 相似的衍射峰(图 1(b)中(2)),进一步降低 pH 至 5 和 3 则导致(100)衍射峰的强度下降,高级衍射峰消失(图 1(b)中(3)和(4)),说明其有序性下降.从图中还可看出,样品(100)衍射峰的位置随 pH 值的降低先向低角度移动到最小值,然后再向高角度移动,说明 Ecust-*n* 样品的 $d(100)$ 由 Ecust-9 开始逐渐增加,到 Ecust-5 后再减小.上述变化表明, pH=9~7 有利于生成较理想的介孔结构.焙烧后 Ecust-7 仍保留着(100)衍射峰(图 1(b)中(5)),而且由于表面活性剂的脱除,其衍射强度大幅度增加.但是焙烧后 Ecust-7 的衍射峰向高角度区域移动,表明在一定程度上发生了晶格收缩.

2.2 样品的 SEM 表征

图 2 为 MCM-22 和焙烧前后 Ecust-7 样品的 SEM 照片.图 2(a)表明 MCM-22 样品为纯相,该样品形态为外径约 $2 \mu\text{m}$ 的均匀薄片.经过后处理后,这种薄片结构消失,同时出现了粒径大约为 300 nm 的颗粒(图 2(b)),这与 MS-7^[8]的结果相近.这是因为 Ecust-7 是在室温搅拌下合成的,一般来说,低温搅拌有利于分子筛晶核的生成,从而得到小粒子.焙烧后 Ecust-7 粒子没有发生明显变化(图 2(c)),说明样品具有较好的热稳定性,这与 XRD 表征结果一致.

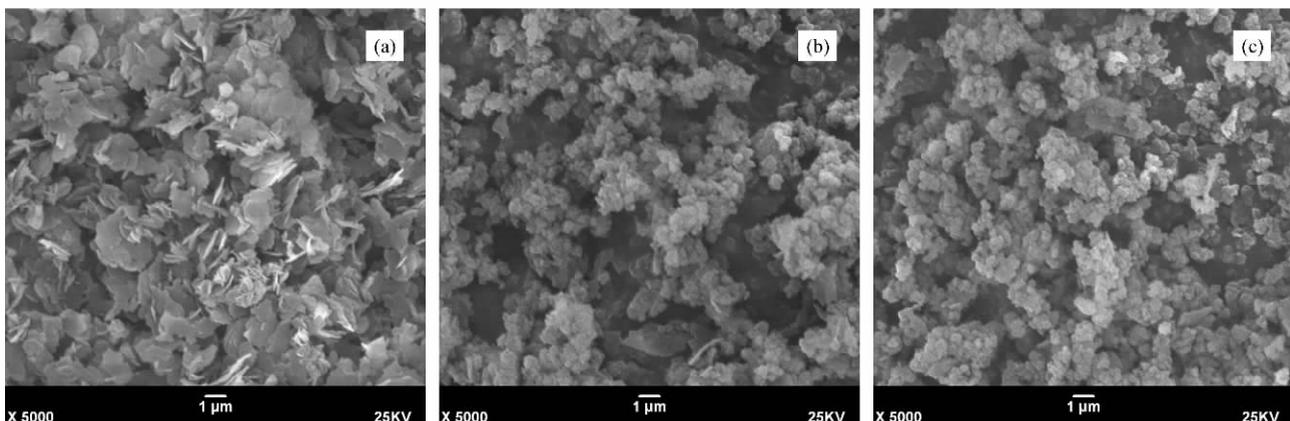


图 2 MCM-22 和焙烧前后 Ecust-7 样品的 SEM 照片
Fig 2 SEM images of as-synthesized MCM-22 (a), Ecust-7 (b), and Ecust-7 calcined at 823 K (c)

2.3 样品的 TEM 表征

焙烧后 Ecust-7 的 TEM 照片见图 3。从图中可以看出,样品中存在着大量蠕虫状的介孔孔道,这与 XRD 表征结果相吻合。由于 MCM-22 和 Ecust-7 原粉样品的孔道在电子束的照射下迅速坍塌,所以我们无法得到它们的原粉照片,然而这也再次证明焙烧后的 Ecust-7 比其原粉更加稳定。

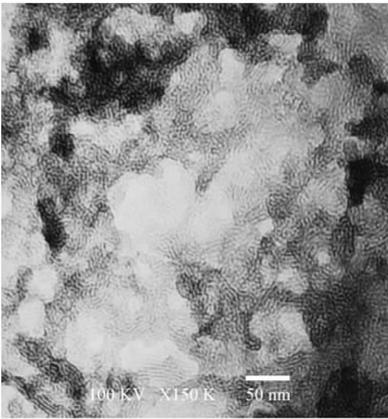


图 3 经 823 K 焙烧后 Ecust-7 的 TEM 照片
Fig 3 TEM image of Ecust-7 calcined at 823 K

2.4 样品的 FT-IR 表征

图 4 为样品的 FT-IR 光谱。对于 MCM-22 原粉,在 $3\ 000\sim 2\ 800$ 及 $1\ 465\text{ cm}^{-1}$ 处出现的振动峰来自 HMI 分子中的 C-H 伸缩和变形振动; $1\ 640\text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰来源于表面吸附水; $1\ 241$ 和 $1\ 090\text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰可归属为硅酸盐中 T-O-T 四面体(T=Si, Al)的不对称伸缩;而 798 cm^{-1} 的振动

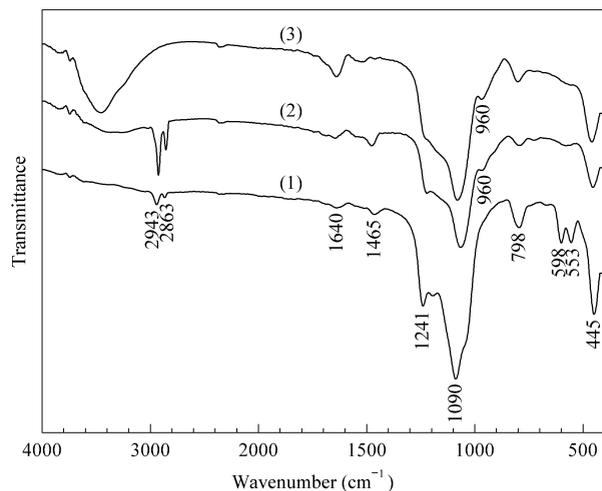


图 4 MCM-22 及焙烧前后 Ecust-7 样品的 FT-IR 谱图
Fig 4 FT-IR spectra of as-synthesized MCM-22 (1), Ecust-7 (2), and Ecust-7 calcined at 823 K (3)

峰来源于 T-O-T 四面体的对称伸缩^[14,15]; 598 和 553 cm^{-1} 的振动峰可归属为骨架中出现的四面体双环振动,这是微孔分子筛的典型特征^[4]; 445 cm^{-1} 的振动峰可能来自 T-O 的弯曲振动^[14-16]。经过后处理后, Ecust-7 的 C-H 振动大大加强,这是由样品中的 CTAB 所引起的。与 MCM-22 的谱图相比,处理后的 Ecust-7 在 960 cm^{-1} 处出现一个肩峰,这个振动峰通常出现于介孔材料中,并被归属为 SiO_2 基介孔材料的结构缺陷位^[17,18]。这个振动峰的出现说明 Ecust-7 具有介孔特征,这与 XRD 结果一致。在 $600\sim 520\text{ cm}^{-1}$ 范围内看不到振动峰,说明经过后处理后 MCM-22 的微观结构单元已经消失,不再出现于 Ecust-7 中。因此, 445 cm^{-1} 处的振动峰可能来自介孔材料无定形骨架中的 3 元和 4 元环^[4], 而非来自微孔分子筛中的 T-O 振动。上述 FT-IR 结果与由 UTM-1 制备的 MS-7 的结果^[8]相近。823 K 焙烧后,图 4(3)中的 C-H 振动消失,表明表面活性剂已被脱除;与图 4(1)和 4(2)相比,焙烧后 Ecust-7 样品谱图中吸附水的振动加强,这是由表面活性剂脱除引起的样品孔容增大造成的。

2.5 样品的 TG-DTA 表征

图 5 为 MCM-22 和 Ecust-7 样品原粉的 TG-DTA 曲线。图 5(a)表明 MCM-22 具有三个失重区间:在 473 K 以下的失重为物理和化学吸附水的脱除,对应于图 5(a)差热曲线中的吸热峰;另外两个失重区间分别位于 $473\sim 673\text{ K}$ 和 $673\sim 923\text{ K}$,对应于图 5(a)差热曲线中相同区间内 DTA 曲线中的两个放热峰,这可能与 MCM-22 中 HMI 分子的脱除有关。在 MCM-22 分子筛中存在着层间超笼和层内 10 元环两种孔道,位于层间的 HMI 可能在较低温度区间内脱除,而 10 元环内 HMI 的脱除则发生在相对较高的温度区间内^[19]。对于 Ecust-7 样品图 5(a)表明,除了水的脱附外,样品在 $473\sim 673\text{ K}$ 区间内主要有一个失重区间,该失重可归属为样品中原来包藏的 HMI 以及后加入的 CTAB 分子的脱除,对应于图 5(b)热差曲线中的强放热峰。从图 5 还可以看出, MCM-22 的总失重为 20%, 而 Ecust-7 的总失重为 38%, 说明经后处理后其孔道内有机物含量增加,这与 FT-IR 的结果一致。由于在碱处理过程中, MCM-22 中的部分模板剂 HMI 可能被脱除,因此在后处理过程中至少有 18% 的 CTAB 进入到 Ecust-7 的介孔结构中。

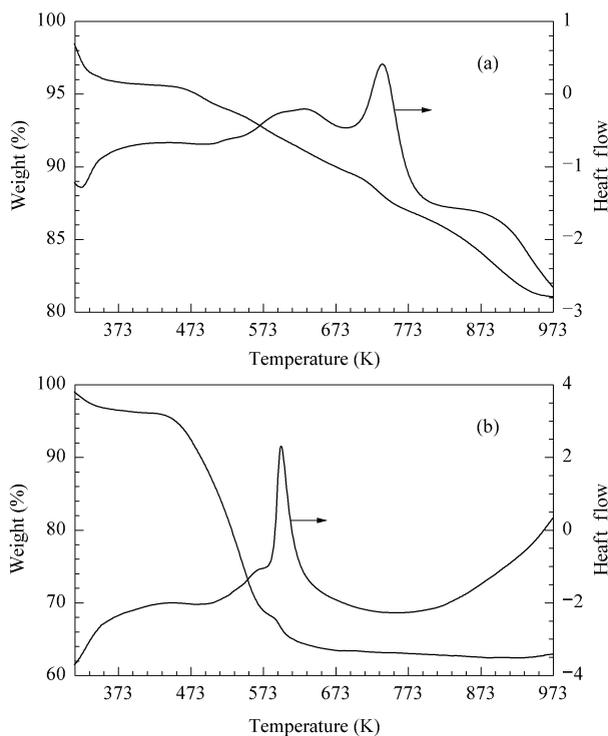


图 5 MCM-22 和 Ecust-7 原粉的 TG-DTA 曲线

Fig 5 TGA-DTA curves of as-synthesized MCM-22 (a) and Ecust-7 (b)

2.6 样品的 N₂ 吸附-脱附表征

图 6 为 823 K 焙烧后 MCM-22 和 Ecust-7 的 N₂ 吸附-脱附等温线及 Ecust-7 的孔径分布. MCM-22 样品呈现出 I 型等温线, 表明该样品为微孔结构(图 6(a)中(1)); 在高压区间内的滞后环可能来自 N₂ 在样品层间的空隙以及外表面上的凝聚^[20]. 计算表明, MCM-22 的 BET 比表面积为 403 m²/g, 孔容为 0.16 cm³/g, 与文献^[20, 21]报道的数据基本一致; 其孔径为 0.91 nm, 高于文献^[21]报道的 0.50 nm. 经过后处理后, Ecust-7 呈现出典型的 IV 型等温线, 当相对压力在 0.2~0.4 时, N₂ 的毛细凝聚现象使得吸附量大大增加(图 6(a)中(2)), 表明形成了介孔材料. 其 BET 比表面积和孔容分别剧烈增加到 1 038 m²/g 和 0.97 cm³/g, 孔径集中于 2.2 nm(图 6(b)). 上述结构数据表明, 采用后处理方法可将 MCM-22 转变为具有高比表面积和均匀孔径的介孔材料.

经沸水回流处理不同时间后 Ecust-7 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线见图 7. 表 1 为 823 K 焙烧及不同时间回流后 Ecust-7 样品的结构参数. 从图 7(2)中可以看出, 经过 100 h 回流后, 该样品在相对压力为

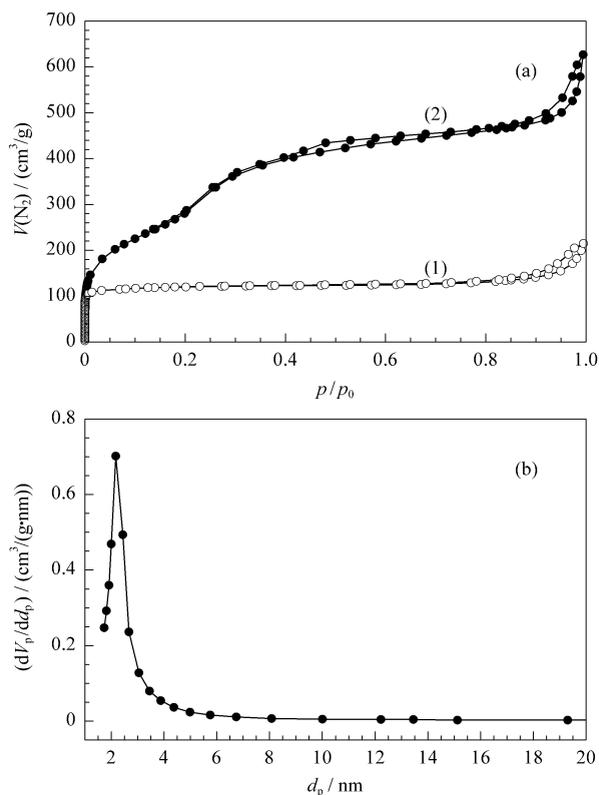
图 6 823 K 焙烧后 MCM-22 和 Ecust-7 的 N₂ 吸附-脱附等温线和 Ecust-7 的孔径分布

Fig 6 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) of MCM-22 (1) and Ecust-7 (2) after calcination at 823 K , and the pore diameter distribution (b) of Ecust-7 calcined at 823 K (V_p — Pore volume , d_p — Pore diameter.)

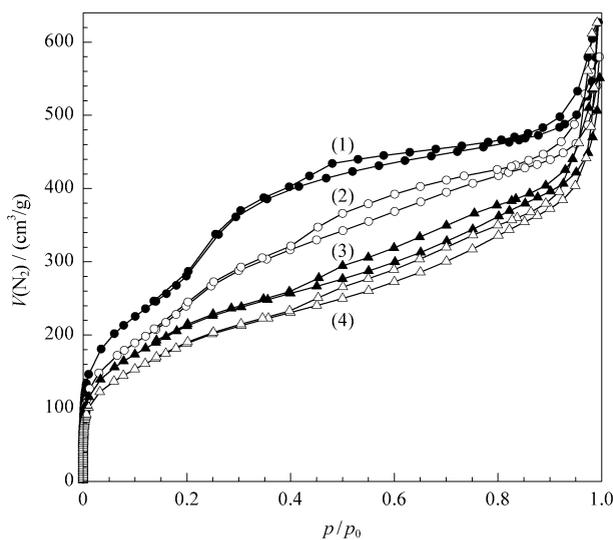
图 7 经 823 K 焙烧及不同时间回流后 Ecust-7 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig 7 N₂ adsorption-desorption isotherms of Ecust-7 calcined at 823 K and after being refluxed in boiling water for different times (1) 0 h , (2) 100 h , (3) 250 h , (4) 300 h

0.2~0.4 的区间内仍出现毛细凝聚现象,表明样品仍具有介孔结构。但与回流前相比,该样品的比表面积和孔容有所降低,分别为 $896 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.90 \text{ cm}^3/\text{g}$,其孔径为 2.1 nm (表 1)。延长回流时间至 250 和 300 h,这两个样品的比表面积略有下降,分别为 784 和 $698 \text{ m}^2/\text{g}$,但孔容和孔径的变化并不明显。 N_2 吸附-脱附等温线结果证明, Ecust-7 具有可以与 MS-7 相媲美的水热稳定性。

表 1 经 823 K 焙烧及不同时间回流后 Ecust-7 样品的结构参数

Table 1 Textural data for Ecust-7 calcined at 823 K and refluxed in boiling water

Refluxing time (h)	$A/(\text{m}^2/\text{g})$	$V_p/(\text{cm}^3/\text{g})$	d_p/nm
0	1038	0.97	2.2
100	896	0.90	2.1
250	784	0.86	2.0
300	698	0.97	1.9

2.7 样品的固体核磁表征

Ecust-7 材料具有非常高的水热稳定性,而 FT-IR 结果表明其骨架中不包含微孔分子筛的微观结构单元,说明它与 MAS-5 的稳定机理不同。具有蠕虫状结构的介孔材料虽然比 MCM-41 型的水热稳定性略高,但还没有超过 200 h 的报道,所以 Ecust-7 的超高水热稳定性应该不仅仅与其蠕虫状结构有关,还应该有其他的原因。为此,我们进行了固体核磁测试。 ^{27}Al MAS NMR 谱(图未示出)表明, MCM-41 与 Ecust-7 具有相似的 Al 环境,故 Al 环境不是二者水热稳定性不同的原因。图 8 给出了样品的 ^{29}Si MAS NMR 谱。从图中可以看出, MCM-41 有两个核磁共振峰,分别位于 -99.1 和 -107.1 处,可分别归属为 $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})(\text{Q}^3)$ 和 $\text{Si}(\text{OSi})_4(\text{Q}^4)$ 结构单元^[22~24],二者峰面积的比例为 $\text{Q}^4/\text{Q}^3 =$

0.54。一般来说, Q^4/Q^3 的比例可用来表示样品的表面缩合度,该比例增加说明样品的缩合程度提高。表面缩合度高则样品抵御水进攻的能力强,疏水性强,因此其水热稳定性也高。Ecust-7 的谱图中也呈现出 Q^4 和 Q^3 两个共振峰(图 8(2)),但其 Q^4/Q^3 比例为 1.55,远高于 MCM-41 的 0.54,这是二者水热稳定性差别大的主要原因。

3 结论

将 MCM-22 用 NaOH 溶解并与十六烷基三甲基溴化铵回流后,再采用调节 pH 的方法可以合成出具有均匀孔径的介孔材料。此材料具有蠕虫状介孔孔道,孔壁为无定形结构,经 823 K 焙烧后材料的比表面积高达 $1038 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容达 $0.97 \text{ cm}^3/\text{g}$,孔径集中于 2.2 nm 。该材料具有很高的水热稳定性,在沸水中回流 300 h 后仍保持着 $698 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积及 $0.90 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的孔容。该材料的高水热稳定性来自样品的高表面缩合度。

参 考 文 献

- Liu Y, Zhang W Zh, Pinnavaia T J. *J Am Chem Soc*, 2000, **122**(36): 8791
- Liu Y, Zhang W Zh, Pinnavaia T J. *Angew Chem Int Ed*, 2001, **40**(7): 1255
- Zhang Z T, Han Y, Zhu L, Wang R W, Yu Y, Qiu Sh L, Zhao D Y, Xiao F-S. *Angew Chem Int Ed*, 2001, **40**(7): 1258
- Zhang Z T, Han Y, Xiao F-S, Qiu Sh L, Zhu L, Wang R W, Yu Y, Zhang Z, Zou B S, Wang Y Q, Sun H P, Zhao D Y, Wei Y. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**(21): 5014
- Han Y, Xiao F S, Wu Sh, Sun Y Y, Meng X J, Li D Sh, Lin S, Deng F, Ai X J. *J Phys Chem B*, 2001, **105**(33): 7963
- Han Y, Wu Sh, Sun Y Y, Li D Sh, Xiao F-S, Liu J, Zhang X Z. *Chem Mater*, 2002, **14**(3): 1144
- 刘子玉,刘中民,齐越,许磊,何艳丽,杨越,张阳阳. 催化学报(Liu Z Y, Liu Zh M, Qi Y, Xu L, He Y Y, Yang Y, Zhang Y Y. *Chin J Catal*), 2004, **25**(7): 542
- Liu Z Y, Wei Y X, Qi Y, Zhang Sh G, Zhang Y, Liu Zh M. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, **93**(1-3): 205
- Liu Z Y, Wei Y X, Qi Y, Sang Sh Y, Liu Zh M. *Stud Surf Sci Catal*, 2007, **165**: 41
- Rubin M K, Chu P. US 4 954 325. 1990
- Ryoo R, Kim J M, Ko C H, Shin C H. *J Phys Chem*, 1996, **100**(45): 17718
- Imae T, Kohsaka T. *J Phys Chem*, 1992, **96**(24): 10030

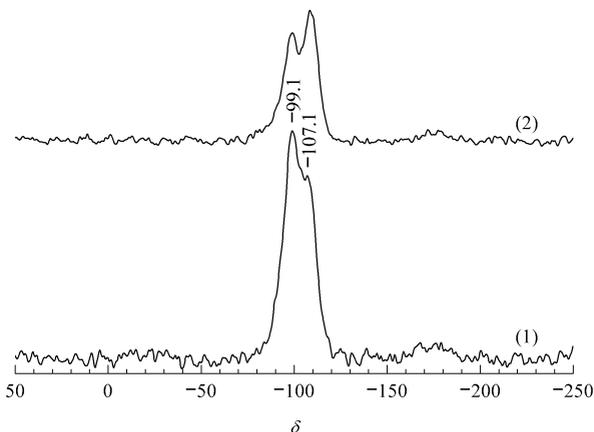


图 8 样品的 ^{29}Si 核磁共振谱

Fig 8 ^{29}Si MAS NMR spectra of as-synthesized MCM-41 (1) and Ecust-7 (2)

- 13 Cassidy M A , Warr G G. *J Phys Chem* , 1996 , **100**(8) : 3237
- 14 Corma A , Corell C , Fornes V , Kolodziejcki W , Perez-Pariente J. *Zeolites* , 1995 , **15**(7) : 576
- 15 许海红,郭岱石,蒋淇忠,马紫峰,李婉君,王铮. 催化学报(Xu H H , Guo D Sh , Jiang Q Zh , Ma Z F , Li W J , Wang Zh. *Chin J Catal*) , 2006 , **27**(12) : 1080
- 16 史建公,卢冠忠,曹钢,于晓东. 石油化工(Shi J G , Lu G Zh , Cao G , Yu X D. *Petrochem Technol*) , 2006 , **35**(10) : 948
- 17 Corma A , Navarro M T , Perez-Pariente J. *J Chem Soc , Chem Commun* , 1994 , (2) : 147
- 18 Blasco T , Corma A , Navarro M T , Pariente J P. *J Catal* , 1995 , **156**(1) : 65
- 19 Cheng M J , Tan D L , Liu X M , Han X W , Bao X H , Lin L W. *Microporous Mesoporous Mater* , 2001 , **42**(2-3) : 307
- 20 Marques A L S , Monteiro J L F , Pastore H O. *Microporous Mesoporous Mater* , 1999 , **32**(1-2) : 131
- 21 彭建彪,谢素娟,徐龙伢,王清遐. 天然气化工(Peng J B , Xie S J , Xu L Y , Wang Q X. *Nat Gas Chem Ind*) , 2001 , **26**(2) : 42
- 22 Leu C-M , Wu Z-W , Wei K-H. *Chem Mater* , 2002 , **14**(7) : 3016
- 23 Mokaya R. *J Phys Chem B* , 1999 , **103**(46) : 10204
- 24 Inagaki S , Fukushima Y , Kuroda K. *Stud Surf Sci Catal* , 1994 , **84** : 125