

低温晶化温度对 B-ZSM-5 及 Ti-ZSM-5 物理化学性质的影响

高 健 刘 民 郭新闻* 王祥生 熊 光

(大连理工大学化工学院, 催化化学与工程系, 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

摘要: 采用变温晶化方法, 通过改变低温段晶化温度, 水热合成 B-ZSM-5 沸石. 以 B-ZSM-5 沸石为母体, 经脱硼处理后, 与 TiCl_4 进行气固相取代反应制得 Ti-ZSM-5 样品. 采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外(FT-IR)光谱、紫外-可见(UV-Vis)光谱、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)、拉曼光谱、 N_2 吸附-脱附及 1,2,4-三甲苯物理吸附等手段对其进行了表征, 并考察了 Ti-ZSM-5 样品在苯酚羟基化反应中的性能. 结果表明, 合成的母体均为长方体颗粒的聚集体且具有完整的 MFI 拓扑结构, 但其聚集体颗粒大小、载钛量、孔容及比表面积却存在明显差异; 低温晶化最佳温度为 333–353 K, 以此条件下合成出以 B-ZSM-5 为母体制得的 Ti-ZSM-5 具有更小的颗粒尺寸、较大的孔容及比表面积, 在苯酚羟基化反应中表现出更加优异的催化性能. 在苯酚与过氧化氢的摩尔比为 3 的条件下, 苯酚转化率最高可达到 20.5%.

关键词: Ti-ZSM-5; 低温晶化; 气固相同晶取代; 苯酚羟基化

中图分类号: O643

Effect of Crystallization Temperature on Physico-Chemical Properties of B-ZSM-5 and Ti-ZSM-5

GAO Jian LIU Min GUO Xin-Wen* WANG Xiang-Sheng XIONG Guang

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Department of Catalysis Chemistry and Engineering, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, Liaoning Province, P. R. China)

Abstract: B-ZSM-5 zeolites with different crystal sizes were synthesized by adjusting hydrothermal synthesis temperature. Ti-ZSM-5 samples were prepared by gas-solid reaction using acid-treated B-ZSM-5 as precursors with gaseous TiCl_4 . The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray powder diffraction (XRD), Fourier-transform infrared (FT-IR) spectra, ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), Raman spectra, nitrogen adsorption-desorption, and 1,2,4-trimethylbenzene adsorption. The catalytic performance of Ti-ZSM-5 for phenol hydroxylation was investigated. Results showed that all the precursors were agglomerated by the small cuboids particles and had MFI topology structure, but there were some differences in the crystal size, the amount of framework titanium species, and pore volume. The optimized temperature range of the low-temperature crystallization stage is from 333 to 353 K for the synthesis of B-ZSM-5. Moreover, Ti-ZSM-5 sample using this B-ZSM-5 as the precursor has a better catalytic performance for phenol hydroxylation, because of the smaller cuboids particles, the larger pore volume and surface area. In phenol hydroxylation, when the molar ratio of phenol to hydrogen peroxide was 3, the conversion of phenol was 20.5%.

Key Words: Ti-ZSM-5; Low-temperature crystallization; Gas-solid isomorphous substitution; Phenol hydroxylation

Received: April 15, 2009; Revised: June 2, 2009; Published on Web: August 26, 2009.

*Corresponding author. Email: guoxw@dlut.edu.cn; Tel: +86-411-39893990.

The project was supported by the Program for New Century Excellent Talent in University(NECT-04-0268) and 111 Project, China. 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-04-0268)和“111”引智计划资助项目

Taramasso 等^[1]于 1983 年首次成功地合成出具有 MFI 骨架结构的钛硅沸石(TS-1, titanium silicalite-1). TS-1 与过氧化氢溶液(30%, 质量分数, 下同)组成的催化体系在有机物选择氧化反应中表现出优异的催化性能, 引起人们广泛关注. 目前, TS-1 的合成方法主要有水热(直接)法和气固相同晶取代法. 相对水热法对原料及合成过程要求较苛刻而言, 气固相法则为合成 TS-1 提供了简单易行且重复性好的新途径. Kraushaar 和 van Hooff^[2]于 1988 年提出了以气固相同晶取代法制备钛硅沸石分子筛, 并以硅铝比为 50 的 ZSM-5 为原料, 经酸洗脱铝在沸石骨架中制造空穴, 高温下经 TiCl_4 蒸汽取代制备出 Ti-ZSM-5 沸石. 随后, 许多研究者^[3-10]在该方面做了大量工作. 然而, 其在选择氧化反应中的催化性能却远低于水热法合成的 TS-1 的催化活性^[11,12]. Liu 等^[13-15]以变温晶化方法合成的 B-ZSM-5 分子筛作为母体, 采用气固相同晶取代法制得的 Ti-ZSM-5 在苯酚羟基化等选择氧化反应中表现出接近于水热法合成钛硅沸石的催化活性. 本文在前期研究的基础上, 进一步考察了低温段晶化温度对所合成的母体 B-ZSM-5 物理化学性能的影响并比较其和 Ti-ZSM-5 样品在苯酚羟基化反应中的催化性能.

1 实验部分

1.1 实验药品

硅溶胶(青岛海洋化工厂)为工业级, 四丙基溴化铵(金坛市华东化工研究所)、四氯化钛(北京益利精细化学品有限公司)、浓盐酸($w=38\%$, 北京市固安县清远化工厂)、氢氧化钠(沈阳市联邦试剂厂)、硼酸(沈阳市联邦试剂厂)、丙酮(天津市富宇精细化工有限公司)、苯酚(沈阳市新西试剂厂)、过氧化氢($w=30\%$, 沈阳市联邦试剂厂)均为分析纯.

1.2 母体 B-ZSM-5 及 Ti-ZSM-5 的制备

母体 B-ZSM-5 按文献[16]方法合成, 原料配比为 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{B}_2\text{O}_3)=5$, 分别先在 313、333、353 和 373 K 下低温晶化 20 h 后, 升温至 438 K 继续晶化 72 h. 将晶化后得到的母体 B-ZSM-5 分别记为 S-1、S-2、S-3 及 S-4. 母体 B-ZSM-5 的脱硼及载钛过程按照文献[14]所述处理, 气固相取代温度为 773 K. 以不同变温晶化温度合成出的母体经过载钛处理后得到的样品 Ti-ZSM-5 分别记为 S-1-Ti、S-2-Ti、S-3-Ti 及 S-4-Ti.

1.3 母体 B-ZSM-5 及 Ti-ZSM-5 的表征

XRD 分析在日本理学 D/max2400 型 X 射线衍射

仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描范围 $2\theta=5^\circ-50^\circ$, 扫描速率 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描步幅 0.02° . FT-IR 分析采用德国布鲁克公司的 EQUINOX55 型 FT-IR 仪, KBr 压片. UV-Vis 漫反射光谱在日本分光 V-550 型紫外可见光自动记录仪上测定, 扫描范围 190–400 nm, 白板作参比. SEM 照片在日本日立 (Hitachi) 公司 S-4800 型扫描电子显微镜上摄取. UV-Raman 光谱在法国 Jobin Yvon U-1000 型拉曼光谱仪上进行. ICP-AES 在 optima 2000DV (美国 Perkin Elmer 公司) 型光谱仪上进行. 催化剂比表面积在美国 Quantachrome 公司 AUTOSORB-1 吸附仪上进行测定, 比表面积通过 BET 法计算, 微孔孔容通过 t-plot 法计算. 采用自制试验装置, 以流动重量法进行 1,2,4-三甲苯的物理吸附性能的表征^[17,18]. 在吸附前, 催化剂在 350 °C 吸附活化 60 min, 吸附在 25 °C 进行.

1.4 苯酚羟基化反应

Ti-ZSM-5 分子筛催化苯酚羟基化反应在间歇式玻璃反应器中进行, 水浴加热, 磁搅拌并带有循环水冷. 依次将一定量的 Ti-ZSM-5 样品、溶剂、苯酚以及氧化剂 (H_2O_2 , 30% (w)) 加入到 30 mL 自制的带玻璃夹套反应器中. 反应是在 353 K、6 h 条件下进行的. 催化剂用量占苯酚质量的 5%, 苯酚与过氧化氢的摩尔比为 3, 以丙酮为溶剂. 反应结束后, 分析产物组成. 用碘量法测定 H_2O_2 浓度.

产物的色谱分析采用上海天美科学仪器有限公司的 GC-7890F 型气相色谱仪, 色谱柱为 30 m×0.25 mm 毛细管柱, 固定液为 SE-30. N_2 为载气, 氢火焰检测器.

催化剂的评价指标定义如下:

$$X_{\text{PHE}} = \frac{n_{\text{PHE}}^0 - n_{\text{PHE}}}{n_{\text{PHE}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{\text{CAT}} = \frac{n_{\text{CAT}}}{n_{\text{HQ}} + n_{\text{CAT}} + n_{\text{PBQ}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{\text{HQ+PBQ}} = \frac{n_{\text{HQ}} + n_{\text{PBQ}}}{n_{\text{HQ}} + n_{\text{CAT}} + n_{\text{PBQ}}} \times 100\% \quad (3)$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0} \times 100\% \quad (4)$$

$$\eta_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{n_{\text{HQ}} + n_{\text{CAT}} + n_{\text{PBQ}}}{n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 \times X_{\text{H}_2\text{O}_2}} \times 100\% \quad (5)$$

式中 X 为转化率, S 为选择性, η 为有效利用率, n 为物种的物质的量, n^0 为物质初始的物质的量; PHE 为苯酚, CAT 为邻苯二酚, HQ 为对苯二酚, PBQ 为对苯醌.

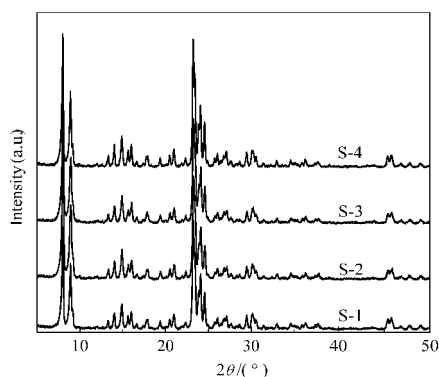


图 1 不同低温晶化温度合成母体 B-ZSM-5 的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of B-ZSM-5 precursors crystallized at different low-temperatures
S-1: 313 K; S-2: 333 K; S-3: 353 K; S-4: 373 K

2 结果与讨论

2.1 母体 B-ZSM-5 及 Ti-ZSM-5 的表征

图1、图2分别是不同低温晶化温度合成的母体 B-ZSM-5 及其相应 Ti-ZSM-5 样品的 XRD 谱图。可以看出,不同低温晶化温度合成的样品均保持较完整的 MFI 拓扑结构,由特征峰计算得到样品的相对结晶度分别为 100%、91.8%、91.7% 及 98.1%,经过预处理及气固相反应后,对应的 Ti-ZSM-5 样品的结晶度有所下降,分别为 97.3%、83.5%、80.7% 及 88.4%。

图3、图4是不同低温晶化温度合成的母体 B-ZSM-5 及其相应 Ti-ZSM-5 样品的 FT-IR 谱图。可以看出,气固相取代前后,样品均保持完整的骨架结构。母体 B-ZSM-5 在 1400 和 914 cm^{-1} 处出现吸收峰(图3),说明硼物种进入沸石骨架^[19,20]。经酸洗,与 TiCl_4 反应后,样品 Ti-ZSM-5 在此处的吸收峰消失,

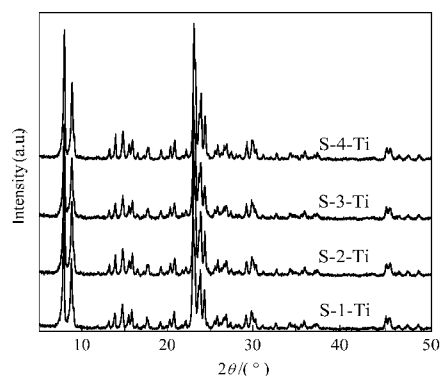


图 2 以不同低温晶化温度合成的 B-ZSM-5 样品为母体制备的 Ti-ZSM-5 的 XRD 谱图
Fig.2 XRD patterns of Ti-ZSM-5 prepared with B-ZSM-5 precursors crystallized at different low-temperatures
S-1-Ti: 313 K; S-2-Ti: 333 K; S-3-Ti: 353 K; S-4-Ti: 373 K

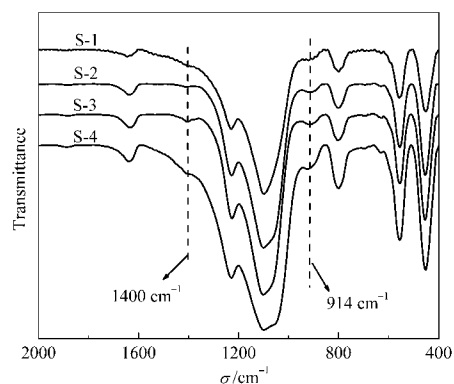


图 3 不同低温晶化温度合成母体 B-ZSM-5 的 FT-IR 谱图
Fig.3 FT-IR spectra of B-ZSM-5 precursors crystallized at different low-temperatures

随之 964 cm^{-1} 附近出现新吸收峰(图 4),该峰被认为是与钛原子相联 Si—O 键的伸缩振动吸收峰,虽其归属存在争议,但本体系中仅含杂原子硼和钛,故仍可作为钛原子已成功进入沸石骨架的一个间接证据。

图 5 是不同 Ti-ZSM-5 样品的 UV-Vis 谱。各样品均在 212 nm 附近出现强烈的电子跃迁信号,这是由骨架氧 2p 轨道上的电子跃迁到骨架钛 3d 轨道所引起的,表明钛在骨架中是以四配位形式存在^[21],同时,在 UV-Vis 谱中并未检测到明显非骨架钛物种的电子跃迁信号,也证明 Ti-ZSM-5 样品中钛物种主要以四配位形式的骨架钛存在。

图 6、图 7 分别是不同 Ti-ZSM-5 样品在 244 及 325 nm 激光线的 UV-Raman 谱图。由于拉曼光谱对骨架钛物种及非骨架钛物种所具有的灵敏性,它可

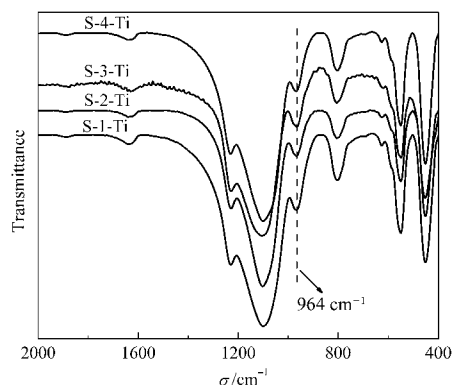


图 4 以不同低温晶化温度合成的 B-ZSM-5 样品为母体制备的 Ti-ZSM-5 的 FT-IR 谱图
Fig.4 FT-IR spectra of Ti-ZSM-5 prepared with B-ZSM-5 precursors crystallized at different low-temperatures

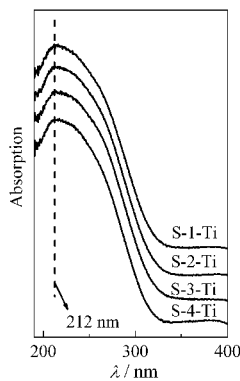


图5 以不同低温晶化温度合成的 B-ZSM-5 样品为母体制备的 Ti-ZSM-5 的 UV-Vis 谱图

Fig.5 UV-Vis spectra of Ti-ZSM-5 prepared with different B-ZSM-5 precursors crystallized at different low-temperatures

作为判断钛物种是否进入沸石骨架的直接证据^[22-24]. 从图 6 可发现, 在 502 及 1110 cm^{-1} 处样品均有谱峰出现, 这与文献^[22-24]报道的经典法合成 TS-1 的骨架钛特征谱峰出现位置有所差异, 这可能是气固相法合成的 Ti-ZSM-5 样品其骨架结构并不与传统水热法合成的 TS-1 的骨架结构完全相同, 而是在某种程度上存在着骨架畸变的现象, 从而使得样品骨架中钛原子的稳定性下降, 导致其相应谱峰位置向低波数方向发生迁移^[25]. 但仍可认为 1110 cm^{-1} 处的谱峰是 244 nm 激光线激发骨架钛与氧之间的荷电跃迁所导致, 表明样品中确有四配位形式的骨架钛物种存在. 在激光线为 325 nm 情况下, 拉曼光谱对非骨架锐钛矿物种较为灵敏, 在 144、390 及 627 cm^{-1}

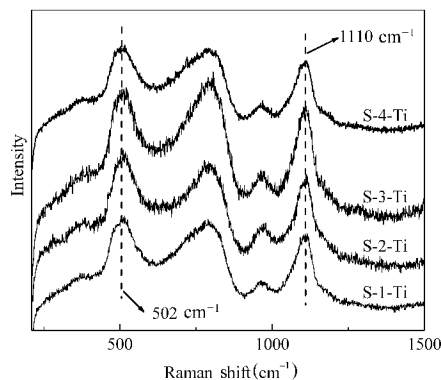


图6 以不同低温晶化温度合成的 B-ZSM-5 样品为母体制备的 Ti-ZSM-5 的紫外拉曼光谱

Fig.6 UV Raman spectra of Ti-ZSM-5 prepared with different B-ZSM-5 precursors crystallized at different low-temperatures

$\lambda=244 \text{ nm}$

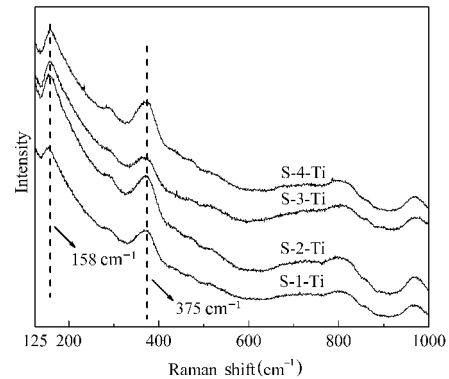


图7 以不同低温晶化温度合成的 B-ZSM-5 样品为母体制备的 Ti-ZSM-5 的近紫外拉曼光谱

Fig.7 Near-UV Raman spectra of Ti-ZSM-5 prepared with different B-ZSM-5 precursors crystallized at different low-temperatures

$\lambda=325 \text{ nm}$

附近会出现其特征谱峰, 如图 7 所示, 375 cm^{-1} 处出现的谱峰说明骨架结构基本保持完整, 而 158 cm^{-1} 出现的信号峰则是由于表征设备中的光栅转动干扰所致, 并非因为样品中有锐钛矿型非骨架钛物种存在, 此外, 并未出现其他谱峰, 表明气固相法合成 Ti-ZSM-5 过程中可有效避免过多锐钛矿型非骨架钛物种(TiO_2)生成, 这与紫外漫反射光谱(UV-Vis)的表征结果一致.

ICP-AES测定结果表明, 样品 S-1-Ti、S-2-Ti、S-3-Ti、S-4-Ti 中, 钛含量依次为 1.58% (w , 下同)、1.57%、1.56% 和 1.33%. 这说明合成母体过程中, 低温段晶化温度过高对随后沸石骨架中的钛原子引入影响较大.

图 8 是不同低温段晶化温度条件下合成母体 B-ZSM-5 的 SEM 照片. 由图可知, 母体 B-ZSM-5 颗粒为小颗粒组成的团聚体. 低温段晶化温度为 313 K 时, 母体 B-ZSM-5 粒径最大(约 5.4 μm), 373 K 时得到 B-ZSM-5 的粒径次之(约 4 μm), 而低温晶化温度为 333 或 353 K 时, 其粒径最小(约 3.3 μm). 这说明不同低温段的晶化温度对母体颗粒大小影响较大, 低温段晶化温度较低或较高均趋于形成粒径较大的团聚体, 且每个团聚体均由呈规则长方体形状的小颗粒团聚而成. 值得注意的是, 低温段晶化温度不同时, 这类长方体小颗粒生成的尺寸也各不相同, 其顺序为 S-3(200–300 nm) < S-2 \approx S-4(300–400 nm) < S-1(400–500 nm). 这说明, 合成样品的物料量一定的情况下, 成核数目及晶体生长受低温段晶化温度影响显著. 低温段晶化温度过低或过高时, 模板

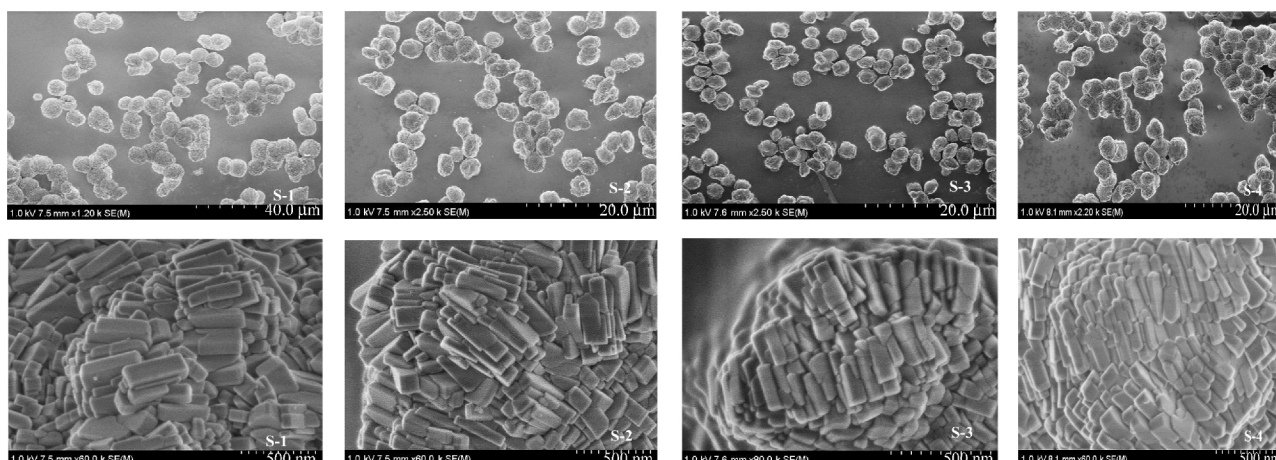


图 8 不同低温晶化温度合成母体 B-ZSM-5 的不同放大倍数的 SEM 照片

Fig.8 SEM images of B-ZSM-5 precursors crystallized with different magnifications at different low-temperatures

剂的模板作用较弱,导致成核数目减少,晶体尺寸变大^[26].因此,选择合适的低温段晶化温度范围,可控制生成晶核的数目及晶体的生长速度,从而得到尺寸相对较小的母体颗粒.

表 1 是采用 N_2 吸附-脱附方法对不同低温段晶化温度合成的母体 B-ZSM-5 进行的结构表征结果.表中数据说明,低温段晶化温度介于 333–353 K 之间时,样品比表面积及孔容均最高,313 K 时次之,373 K 时母体的孔容为最低.

图 9 是以不同低温段晶化温度合成的 B-ZSM-5 为母体得到的 Ti-ZSM-5 对 1,2,4-三甲苯(1,2,4-TMB)的物理吸附实验结果.1,2,4-TMB 的动力学当量直径 >0.6 nm, 大于 Ti-ZSM-5 孔道(约 0.55 nm).故 1,2,4-TMB 在 Ti-ZSM-5 上的吸附可能主要与分子筛的孔口及二次孔道有关.吸附结果表明,低温段晶化温度在 333–353 K 时,样品 Ti-ZSM-5 对 1,2,4-TMB 的吸附速度最快且吸附量为最高;而低温段晶化温度为 373 K 时,样品 Ti-ZSM-5 对 1,2,4-TMB 的吸附速度及吸附量均最小.这与对不同母体结构表征的结果所呈现出的趋势相同.因此,控制低温段晶化温度在适当范围内,可能会有效增加二次孔道即晶体颗粒间堆积形成的晶间孔或狭缝数目,这不

表 1 不同低温晶化温度合成 B-ZSM-5 样品的结构表征

Table 1 Structure characteristics of B-ZSM-5 precursors crystallized at different low-temperatures

B-ZSM-5	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
S-1	36	403
S-2	38	466
S-3	38	430
S-4	23	377

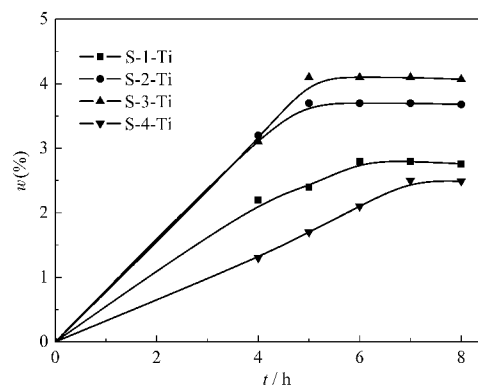


图 9 以不同低温晶化温度合成的 B-ZSM-5 样品为母体制备的 Ti-ZSM-5 对 1,2,4-三甲苯的吸附曲线

Fig.9 Adsorption curves of Ti-ZSM-5 prepared with different B-ZSM-5 precursors crystallized at different low-temperatures

仅有利于提高活性中心吸附更多吸附质的机会,而且也加快了物质在颗粒内部的传质速率.

2.2 Ti-ZSM-5 的苯酚羟基化性能

表 2 是不同 Ti-ZSM-5 样品对苯酚羟基化反应的催化性能.当合成母体 B-ZSM-5 的低温段晶化温度为 373 K 时,制备得到的 Ti-ZSM-5 样品,在苯酚羟基化反应中,其苯酚转化率仅为 9.7%,过氧化氢的转化率及有效利用率也仅分别为 67.8%和 45.6%;而当母体低温段晶化温度介于 333–353 K 之间时,样品在苯酚羟基化反应中所表现出的催化活性明显提高;但继续降低合成母体的低温段晶化温度,其催化活性则略有下降.这说明适当调节合成母体 B-ZSM-5 的低温段晶化温度,可有效增加分子筛的孔容大小,降低晶粒生成尺寸, N_2 吸附及 SEM 表征也证实了这一点.同时,晶粒尺寸的降低使 Ti-ZSM-5

表 2 以不同低温晶化温度合成的 B-ZSM-5 样品为母体制备的 Ti-ZSM-5 对苯酚羟基化反应的催化性能
Table 2 Catalytic performance of Ti-ZSM-5 prepared with B-ZSM-5 precursors crystallized at different low-temperatures for phenol hydroxylation

Ti-ZSM-5	$X_{\text{phenol}}(\%)$	$S_{\text{CAT}}(\%)$	$S_{\text{HQ+PBQ}}(\%)$	$X_{\text{H}_2\text{O}_2}(\%)$	$\eta_{\text{H}_2\text{O}_2}(\%)$
S-1-Ti	16.2	47.5	52.5	86.8	55.9
S-2-Ti	17.3	47.6	52.4	89.1	58.3
S-3-Ti	20.5	47.6	52.4	92.7	66.4
S-4-Ti	9.7	46.0	54.0	67.8	45.6

reaction conditions: $T=353\text{ K}$, $t=6\text{ h}$, $n(\text{phenol})/n(\text{H}_2\text{O}_2)=3$, $n(\text{Me}_2\text{CO})/n(\text{phenol})=2.7$, $m(\text{CAT})/m(\text{phenol})=5\%$. X : conversion, S : selectivity, η : efficiency, CAT: catechol, HQ: hydroquinone, PBQ: para-benzoquinone

中反应物及产物分子所受扩散限制作用缓解, 分子在孔道内的停留时间缩短, 传质效率提高, 有效抑制过氧化氢无效分解. 然而, 合成母体的低温段晶化温度过高时, 其孔容及比表面积下降明显, 同时晶粒尺寸的增大, 导致分子筛内部传质速率大大降低, 并且活性中心 Ti^{4+} 数目也明显减少, 使得样品 Ti-ZSM-5 的催化活性下降幅度明显. 由此可见, 控制好合成母体的低温段晶化温度, 可有效降低母体 B-ZSM-5 的颗粒大小并提高 Ti-ZSM-5 的催化性能; 最佳低温段晶化温度范围应控制在 333–353 K 范围内.

3 结论

调节水热合成母体 B-ZSM-5 过程中的低温段晶化温度, 得到的 B-ZSM-5 与 TiCl_4 气固相反应后, 可制得不同颗粒大小、钛含量、孔容及比表面积的 Ti-ZSM-5 沸石分子筛. 当低温段晶化温度过高时, B-ZSM-5 团聚现象加大, 团聚体尺寸增加, 孔容及比表面积下降明显, 导致孔道内扩散限制作用加大, 以之为母体制得的 Ti-ZSM-5 骨架钛含量降低. 低温段晶化温度在 333–353 K 范围, 可合成出具有更小颗粒尺寸的长方体状母体 B-ZSM-5, 经 TiCl_4 取代得到的 Ti-ZSM-5 分子筛在苯酚羟基化反应中具有较优异的催化性能.

References

- Taramasso, M.; Perego, G.; Notari, B. Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxide. U. S. Patent, 4410501. 1983
- Kraushaar, B.; van Hooff, J. H. C. *Catal. Lett.*, **1988**, *4*(1): 81
- Pang, W. Q.; Zuo, L. H.; Qiu, S. L. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **1988**, *9*(1): 428 [庞文琴, 左丽华, 裴式伦. 高等学校化学学报, **1988**, *9*(1): 428]
- Xia, Q. H.; Wang, G. W.; Zheng, L. B. *Petrochemical Technology (China)*, **1993**, *22*(12): 781 [夏清华, 王公慰, 郑禄彬. 石油化工, **1993**, *22*(12): 781]
- Guo, X. W.; Wang, G. R.; Wang, X. S. *Chin. J. Catal.*, **1995**, *16*(5): 420 [郭新闻, 王桂茹, 王祥生. 催化学报, **1995**, *16*(5): 420]
- Chen, G. H.; Xia, Q. H.; Gao, Z. *Chin. J. Catal.*, **1995**, *16*(6): 502 [陈国辉, 夏清华, 高 滋. 催化学报, **1995**, *16*(6): 502]
- Li, M. F.; Guo, X. W.; Wang, X. S. *Chin. J. Catal.*, **1997**, *18*(4): 269 [李明丰, 郭新闻, 王祥生. 催化学报, **1997**, *18*(4): 269]
- Yoo, J. W.; Lee, C. W.; Chang, J. S.; Park, S. E.; Ko, J. *Catal. Lett.*, **2000**, *66*: 169
- Zhang, S. D.; Xu, C. H.; Feng, L. R.; Qiu, F. L. *Acta Chimica Sinica*, **2004**, *62*(4): 381 [张术栋, 徐成华, 冯梁荣, 邱发礼. 化学学报, **2004**, *62*(4): 381]
- Guo, X. W.; Liu, M.; Gao, J. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, **2006**, *20*(5): 455 [郭新闻, 刘 民, 高 健. 分子催化, **2006**, *20*(5): 455]
- Wang, X. S. *Fine Chem.*, **1996**, *13*(1): 30 [王祥生. 精细化工, **1996**, *13*(1): 30]
- Wang, X. S.; Guo, X. W. *Catal. Today*, **1999**, *51*: 177
- Liu, M.; Guo, X. W.; Wang, X. S.; Liang, C. H.; Li, C. *Catal. Today*, **2004**, *93–95*: 659
- Liu, M.; Guo, X. W.; Wang, X. S. *Chin. J. Catal.*, **2004**, *25*(3): 169 [刘 民, 郭新闻, 王祥生. 催化学报, **2004**, *25*(3): 169]
- Liu, M.; Gao, J.; Guo, X. W. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, **2006**, *57*(4): 791 [刘 民, 高 健, 郭新闻. 化工学报, **2006**, *57*(4): 791]
- Cichocki, A.; Parasiewicz-Kaczmarek, J.; Michalik, M.; Bus, M. *Zeolites*, **1990**, *10*(6): 577
- Hudek, P.; Bobok, D.; Smiešková, A.; Židek, Z. *Adsorp. Sci. Technol.*, **1996**, *13*: 495
- Wang, K. Y. Ph. D. Dissertation. Dalian: Dalian University of Technology, 2006 [王坤院. 博士学位论文. 大连: 大连理工大学, 2006]
- Coudurier, G.; Auroux, A.; Viedrine, J. C. *J. Catal.*, **1987**, *108*(1): 1
- Kessler, H.; Chezeau, J. M.; Guth, J. L. *Zeolites*, **1987**, *7*(4): 360
- Klaas, J.; Kulawik, K.; Schulz-Ekloff, G.; Jaeger, N. I. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, *84C*: 2261
- Li, C.; Xiong, G.; Liu, J. K.; Ying, P. L.; Xin, Q.; Feng, Z. C.; Li, J.; Yang, W.; Wang, Y.; Wang, G.; Liu, X.; Lin, M.; Wang, X.; Min, E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*: 2220
- Li, C.; Xiong, G.; Liu, J. K.; Ying, P. L.; Xin, Q.; Feng, Z. C. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*: 2993
- Li, C. *J. Catal.*, **2003**, *216*: 203
- Yu, J. Q.; Feng, Z. C.; Xu, L.; Li, M. J.; Xin, Q.; Liu, Z. M.; Li, C. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*: 994
- Song, T. Y.; Liu, X. Y.; Li, X. K.; Sun, X.; Xu, R. R. *Chin. J. Catal.*, **1990**, *11*(4): 333 [宋天佑, 刘玺玉, 李锡凯, 孙 习, 徐如人. 催化学报, **1990**, *11*(4): 333]