

以聚乙二醇为模板凝胶转化制备介孔 ZSM-5 沸石及其催化性能

安建国¹, 高翔¹, 金军江¹, 顾金楼¹, 李亮¹, 李永生¹, 施剑林^{1,2}

(1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘要: 以聚乙二醇为介孔导向剂, 通过凝胶转化制备了介孔 ZSM-5 沸石。研究表明, 在 $\text{TPA}^+/\text{SiO}_2=0.1$ 时经过 9~15 h 溶剂挥发制得的凝胶, 在 160℃处理 24 h 可得到介孔 ZSM-5 沸石; 挥发时间太短或太长会得到纯的 ZSM-5 沸石或介孔材料, 说明在凝胶的制备过程中, 通过控制溶剂的挥发程度, 既可为沸石生长过程提供所需的水分, 又能避免沸石晶体形成过程中无定型相的产生, 从而在较低的 TPA^+ 浓度下获得介孔 ZSM-5 沸石。与传统的 ZSM-5 沸石相比, 利用该方法制备的介孔 ZSM-5 沸石不仅具有微孔/介孔多级孔结构, 同时具有沸石材料较强的酸性、较高的水热稳定性和择形催化性能, 使其在苯甲醛与正丁醇的大分子醇醛缩聚反应中能有效地克服传统沸石孔径限制的缺点, 收率高达 42.4%。

关键词: 介孔沸石; 聚乙二醇; 凝胶转化; 一锅法

中图分类号: O611 文献标识码: A

Mesoporous Zeolite ZSM-5 Synthesized *via* Gel Conversion with Polyethyleneglycol as Template and Its Catalytic Performance

AN Jian-Guo¹, GAO Xiang¹, JIN Jun-Jiang¹, GU Jin-Lou¹, LI Liang¹, LI Yong-Sheng¹, SHI Jian-Lin^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: A simple strategy for synthesizing mesoporous zeolite ZSM-5 *via* gel conversion was successfully developed with polyethyleneglycol as mesopore directing agent. It is revealed that the gel obtained after 9–15 h evaporation of solvents could be transferred into mesoporous ZSM-5 zeolite after treatment at 160℃ for 24 h. However, pure ZSM-5 zeolite or mesoporous silica was achieved with too short or too long evaporation periods. The results indicate that the gelation process through solvent evaporation controls the hierarchical structure formation kinetically, which not only provides an appropriate amount of water for zeolite crystallization, but also prevents the phase-separation between zeolite and amorphous phases. Due to the introduction of the mesoporosity of several tens of nanometers in size, this hierarchical micro/mesostructured zeolite exhibits enhanced catalytic activities in the large molecules involved reactions, including aldol condensation of benzaldehyde with n-butyl alcohol and Pechmann reaction of resorcinol with ethylacetoacetate.

Key words: mesoporous zeolite; polyethyleneglycol; gel conversion; one-pot

在过去的几十年里, 沸石材料因具有较强的酸性和较高的水热稳定性而被广泛应用于石油化工领域, 但受其孔道尺寸的限制, 在大分子催化方面应用却较少。研究表明, 具有多级孔道结构的沸石可以有效缩短传质路径, 进而提高催化剂活性^[1-8]。因此, 设计和制备含有介孔结构的多级孔沸石已成为研究热点^[9-10]。合成介孔沸石的方法大致分为两种: 非模板法和模板法。其中, 非模板法主要包括蒸汽、酸或碱的后处理和在不二次成孔剂情况下纳米沸石晶体的自组装^[11-15]; 模板法按照模板剂种类又分为硬模板法和软模板法^[16-20]。相比于硬模板法, 软模板(阳离子聚合物、阳离子表面活性剂、硅烷化聚合物和硅烷化表面活性剂等)法因其制备方法简单和高效致孔的特点而得到广泛的关注^[21-28]。一般来说, 表面活性剂可以导向产生小于 10 nm 的均一介孔, 而聚合物模板更容易产生几十纳米且孔径分布较宽的介孔^[29-30]。

聚乙二醇(PEG)作为低成本聚乙烯类聚合物已广泛应用于工业制造和生物医药领域, 并且由于其与硅源具有良好的相容性, 也常作为二氧化硅材料的致孔剂^[31-38]。1990 年, Nakanishi 研究小组通过诱导硅烷与聚乙烯的相分离首次制备了具有多级孔道结构的无定型块体二氧化硅材料^[35]。更重要的是, PEG 因具有辅助成孔作用而被应用到多级孔沸石的制备研究中。相关研究发现, PEG 的用量及晶化时间对沸石材料的结构有重要影响^[39-40]。而且具有高 $\text{TPA}^+/\text{SiO}_2$ 比(通常大于 0.25)的前驱体聚集体, 通过蒸汽辅助转化法不仅可以形成晶间大孔, 而且可以形成以 PEG 为模板的晶内介孔(2~10 nm)。但是在合成过程中, TPA^+ 的大量使用会增加合成成本。因此, 在工业化生产中, 必须简化合成步骤, 减少 TPA^+ 的用量^[31-34, 41-42]。

本工作通过研究溶胶-凝胶挥发过程对以聚乙二醇为介孔结构导向剂制备介孔 ZSM-5 沸石材料的影响, 在较低的 TPA^+ 浓度下合成了具有介孔/微孔多级孔结构的 ZSM-5 沸石。并选取苯甲醛与正丁醇的醇醛缩聚反应和间苯二酚与乙酸乙酰乙酯的 Pechmann 反应作为探针反应, 比较介孔 ZSM-5 与传统 ZSM-5 沸石的催化活性。

1 实验方法

1.1 样品制备

首先, 将 3.2 g 聚乙二醇($\text{MW}=10,000 \text{ g/mol}$)溶解在 36 g 高纯水中, 室温搅拌至澄清后加入 0.2 g

异丙醇铝和 10.36 g 正硅酸乙酯(TEOS)的混合溶液, 40℃搅拌 30 min, 加入 4.1 g 四丙基氢氧化铵(TPAOH, 25 wt%)。混合体系各物质摩尔比为 $\text{Al}(\text{iPrO})_3$: TEOS: TPAOH: PEG: $\text{H}_2\text{O}=1: 50: 5: 0.32: 2171$, 其中 $\text{TPA}^+/\text{SiO}_2=0.1$ 。敞口搅拌不同时间, 将得到的凝胶置于反应釜中 160℃处理 24 h, 取出得到的粉末, 使用去离子水洗涤离心 3 次, 100℃过夜干燥, 最后在 600℃煅烧 10 h 得到样品, 命名为 MZ-X, X 代表敞口挥发时间(h)。最后将所有的样品转化为氢型沸石, 进行催化对比实验。

1.2 表征

在 Bruker D8 型 X 射线衍射仪上测试样品的 XRD 谱图, 使用 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.15405 \text{ nm}$)射线为光源, 工作电压和电流分别为 40kV 和 40 mA, 扫描速度是 5°/min。通过 Quantachrome NOVA 4200e 型比表面积仪测得氮气吸附/脱附等温线, 样品在测试前先在 120℃真空脱气 6 h。比表面积及孔径分布分别由 Brunauer-Emmett-Teller(BET)和 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方法计算得到, 微孔比表面积和微孔孔容由 t-plot 方法计算得到, 总孔容是在相对压力 $P/P_0=0.98$ 处累积计算得到。用 Hitachi-4800 型场发射扫描电镜(FE-SEM)表征材料的形貌。在 JEM-2010 型透射电镜上获得透射电镜(TEM)形貌和选区电子衍射(SAED)图案, 操作电压为 200kV。 ^{29}Si 和 ^{27}Al 核磁共振谱(NMR)在 Bruker AVANCE 500 型波谱仪上测得, 在 99.4 MHz 处得到 ^{29}Si 谱图, 脉冲宽度为 13 μs , 脉冲延迟时间是 5s, 旋转速率为 38 kHz; 在 130.3 MHz 处得到 ^{27}Al 谱图, 脉冲宽度为 8.1 μs , 脉冲延迟时间是 5s, 旋转速率为 62 kHz。在 NETZSCH STA 409PG/PC 型热重仪上进行热重分析(TGA), 在空气氛围中以 10℃/min 的升温速度进行升温测量。在天津先权公司产的全自动多用途吸附仪上完成氨气-程度控温脱附测试(NH_3 -TPD), 具体步骤为: 称取 150 mg 样品放入吸附仪中, 升温至目标温度(550℃)并通氮气吹扫, 待冷却至室温后通入 NH_3 至吸附饱和, 然后用纯氮吹扫除去物理吸附的多余 NH_3 至基线平整, 最后保持 N_2 流量恒定下以 10℃/min 的速率升温并用色谱记录脱附氨气信号。通过电感耦合等离子发射光谱测得(Varian 710-ES) Si/Al 比。

1.3 催化反应

室温下, 将 5.3 g 苯甲醛(0.05 mol)和 14.8 g 正丁醇(0.2 mol)加入带有回流冷凝管的三口烧瓶中, 氮气保护下持续搅拌 10 min 后, 将温度升至 78℃, 加入 0.2 g 催化剂。每隔一定时间取样, 离心分离, 使用 GC-MS(Agilent, 7890A/5975C)对所取样品进行

分析。

在合成 7-羟基-4-甲基香豆素的反应中, 0.55 g 间苯二酚(5 mmol)、0.98 g 乙酰乙酸乙酯(7.5 mmol) 和 0.1 g 催化剂混合, 150℃ 反应 4 h。最后用丙酮定容, 通过 GC-MS(Agilent, 7890A/5975C)分析。

2 结果与分析

2.1 介孔 ZSM-5 沸石的合成

图 1 是传统 ZSM-5 沸石和 MZ-X 的 XRD 图谱。除 MZ-21 外, 其他样品在 2θ 为 7.9° 、 8.8° 、 23.1° 、 23.9° 和 24.4° 处均有衍射峰, 与 MFI 拓扑结构的特征峰对应。MZ-21 样品在 $5^\circ\sim 50^\circ$ 范围内的宽化衍射峰说明其具有无定形结构。以 MZ-0 为基准, MZ-9 和 MZ-15 样品相对结晶度分别为 87% 和 74%。较高的结晶度说明溶剂的适当挥发和 PEG 的添加并没有影响 ZSM-5 沸石晶体结构的形成, 但溶剂挥发时间过长(≥ 21 h)时, 得到的样品则为无定形态。

图 2(a) 为 MZ-X 系列样品的氮气吸附-脱附等温线。MZ-0 的吸脱附等温线为典型的 I 型等温线 (Langmuir); 但 MZ-9 和 MZ-15 样品具有 I 型和 IV 型等温线特征, 在 $P/P_0 > 0.8$ 区域具有明显的回滞环和突跳, 说明样品中存在介孔结构。BJH 数据表明, MZ-9 样品介孔孔径主要分布在 $10\sim 50$ nm 的范围内 (图 2b), 这与相关文献中报道的晶内大孔 ($50\sim 90$ nm) 和晶内介孔 ($2\sim 10$ nm) 均不同^[39-40]。这可能是由于在前期的凝胶制备过程中, 由于溶剂的挥发程度不同, 造成 PEG 作为模板剂制孔的性能也不同。

为了定量凝胶制备过程中溶剂挥发程度对合成沸石的影响, 这里对凝胶在 300°C 下的重量变化进行了分析。从表 1 给出的数据可看出, 随着挥发时

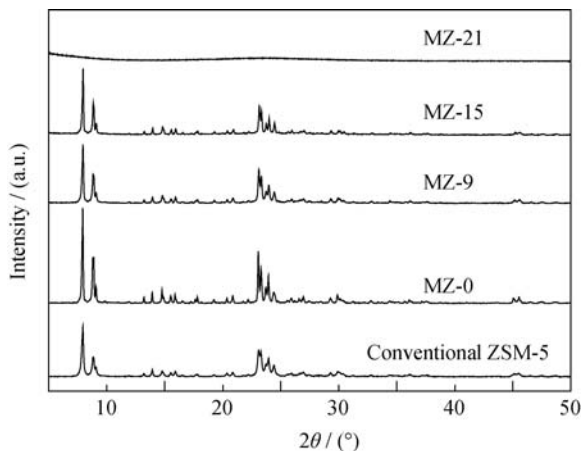


图 1 传统 ZSM-5 和 MZ-X 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of conventional ZSM-5 and MZ-X samples

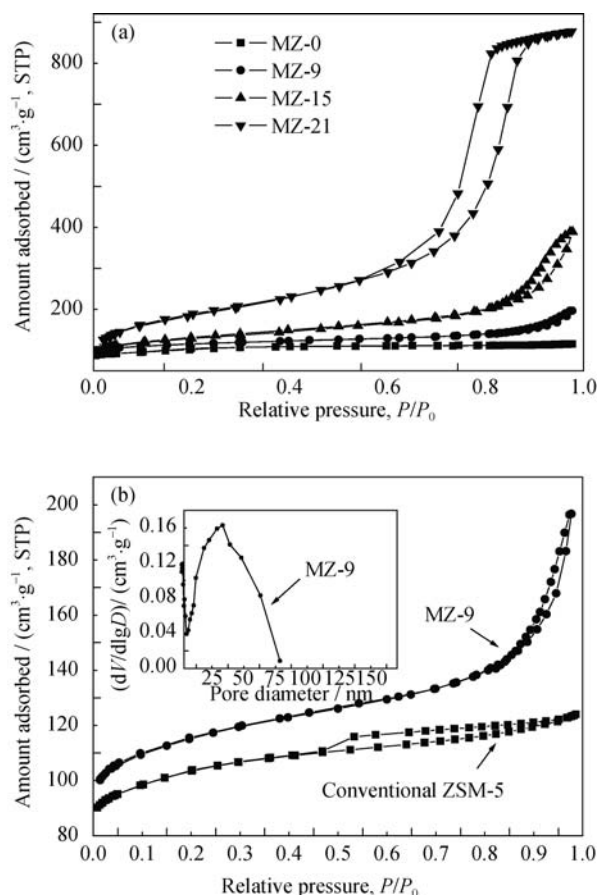


图 2 MZ-X 系列样品的氮气吸附脱附等温线(a)和 MZ-9 样品和传统 ZSM-5 的氮气吸附脱附等温线以及 MZ-9 脱附曲线对应的 BJH 孔径分布图(b)

Fig. 2 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms of MZ-X samples and (b) N_2 adsorption-desorption isotherms of conventional ZSM-5 and MZ-9 with the pore-size distribution curve of MZ-9 (inset)

间的延长, 凝胶的重量变化逐渐减少, 在 21 h 时达到最小值。这表明随着挥发时间的延长, 凝胶体系中含有的水分等逐渐减少。据此可推测, 水量过多 (未挥发处理) 会使物种方便迁移, 导致分相; 而水量过少 (失重率低于 64%) 则会阻碍沸石的晶化。因此, 通过适当的溶剂挥发可以调节凝胶中的水量, 从而在晶化过程中可控制介孔 ZSM-5 的合成, 避免形成无定形相^[41, 43]。从表 1 还可看出, MZ-0 和传统的 ZSM-5 结构参数相似, 说明 MZ-0 晶化程度较高。当凝胶挥发时间从 0 h 延长至 21 h 时, 微孔体积由 $0.12 \text{ cm}^3/\text{g}$ 降至 $0 \text{ cm}^3/\text{g}$, 但由于存在介孔结构, 导致相应的比表面积和孔容等明显提高。

扫描电子显微镜可以更加直观地表征凝胶不同挥发时间对所得样品形貌和结构的影响。未经凝胶挥发处理制备的 MZ-0 颗粒表面光滑, 形貌规则 (图 3(a)); 而 MZ-9 形貌近似球形且表面粗糙, 在更高倍率的扫描电镜中可以直接观察到介孔的存在 (图

表 1 不同样品的孔结构参数^[a]
Table 1 Textural properties of the samples

Sample	Gel weight loss /%	S_{BET} /($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	S_{external} /($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{total} /($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{micro} /($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{external} /($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore size /nm
MZ-0	95	385	85	0.18	0.12	0.06	—
MZ-9	87	441	172	0.30	0.11	0.19	10–50
MZ-15	82	469	365	0.60	0.06	0.54	10–40
MZ-21	64	603	603	1.36	0	1.36	5–15
Conventional ZSM-5	-	395	98	0.18	0.11	0.07	—

[a] The weight loss (%) of gel is calculated from weight loss upon calcination at 300 °C. BET surface area (S_{BET}) is calculated from Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. The micropore surface area (S_{micro}), external specific surface area (S_{external}) and the micro-pore volume (V_{micro}) are calculated from t-plot method; The total pore volume (V_{total}) is evaluated at $P/P_0=0.98$; the external pore volume (V_{external}) is calculated according to $V_{\text{total}}-V_{\text{micro}}$. The diameter of mesopore is estimated from Barrett-Joyner-Halenda(BJH) method using the desorption branch of the isotherm curve

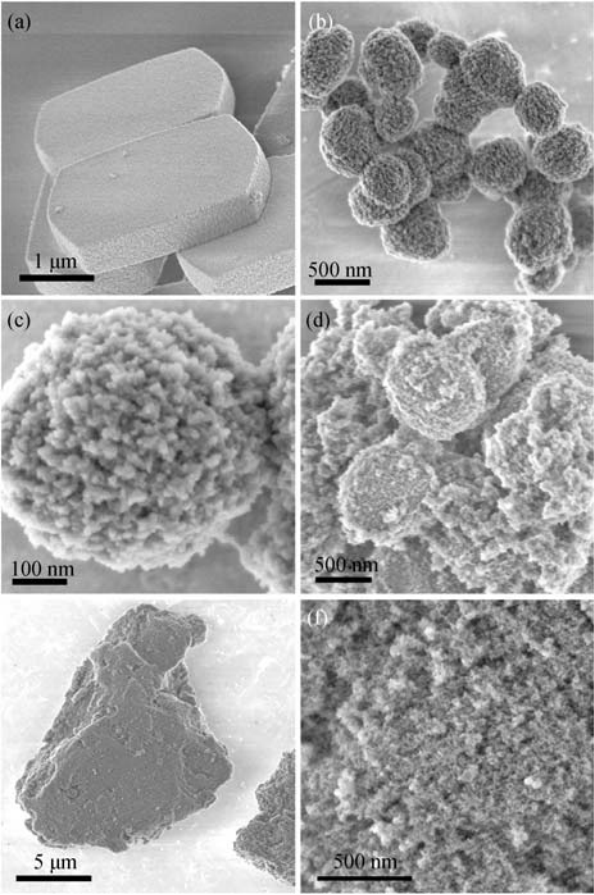


图 3 MZ-0(a)、MZ-9(b, c)、MZ-15(d)和 MZ-21(e, f)样品的扫描电镜照片
Fig. 3 SEM images of MZ-0 (a), MZ-9 (b, c), MZ-15 (d) and MZ-21 (e, f)

3(b, c)); MZ-15 球状颗粒表面粗糙, 且有大量不规则的无定型结构。当凝胶挥发时间延长至 21 h 时, MZ-21 几乎完全由大块不规则颗粒组成, 并且颗粒中含有大量的介孔(图 3(e, f))。

在图 4(a, b)中可以看到无序介孔结构的存在; 从图 4(c)中可以看出连续且清晰的晶格条纹随机分布在一些较亮区域, 反映了在晶体颗粒中单晶微孔骨

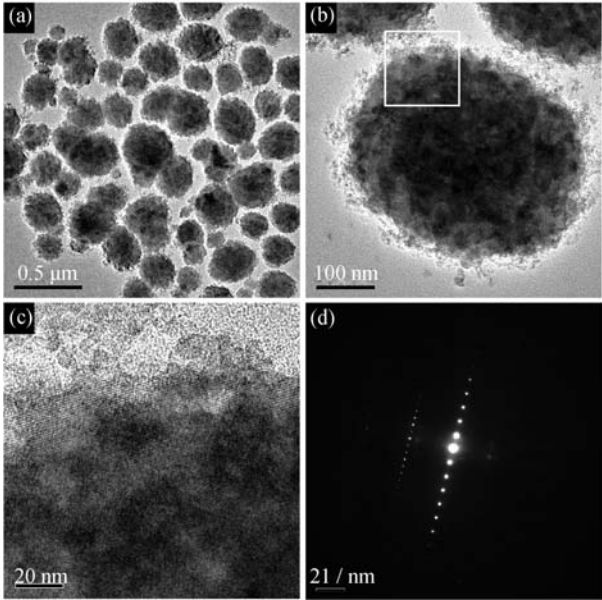


图 4 MZ-9 样品在不同倍率下的透射电镜照片(a, b)和(b)图中白色矩形区域的高分辨透射电镜照片(c)以及(c)图对应的选区电子衍射结果(d)
Fig. 4 TEM images of MZ-9 at different magnifications (a, b) and HR-TEM images from the area marked by a white square in b (c), as well as selected area electron diffraction (SAED) corresponded to c (d)

架和介孔共存的事实。而且, 从对应的选区电子衍射图(图 4(d))可以看出具有单晶结构的颗粒, 说明所制备的单晶材料内部分布着介孔。

MZ-9 样品中铝和硅物种的配位状态以及性质可以通过 ^{29}Si 和 ^{27}Al 固体核磁共振谱图来表征, 结果如图 5 所示。在 ^{29}Si 图谱中, MZ-9 在 $\delta=-112$ 和 -105 处有明显的化学位移, 分别对应于 $\text{Si}(\text{OSi})_4(\text{Q}^4)$ 和 $(\text{AlO})\text{Si}(\text{OSi})_3$; 而在 ^{27}Al 图谱中, 只在 $\delta=55$ 处具有十分明显的化学位移, 对应于骨架中四配位的铝, 说明铝原子完全进入到沸石骨架中。另外, 核磁共振谱图表明介孔结构的形成对骨架中硅和铝的配位状态无明显影响。

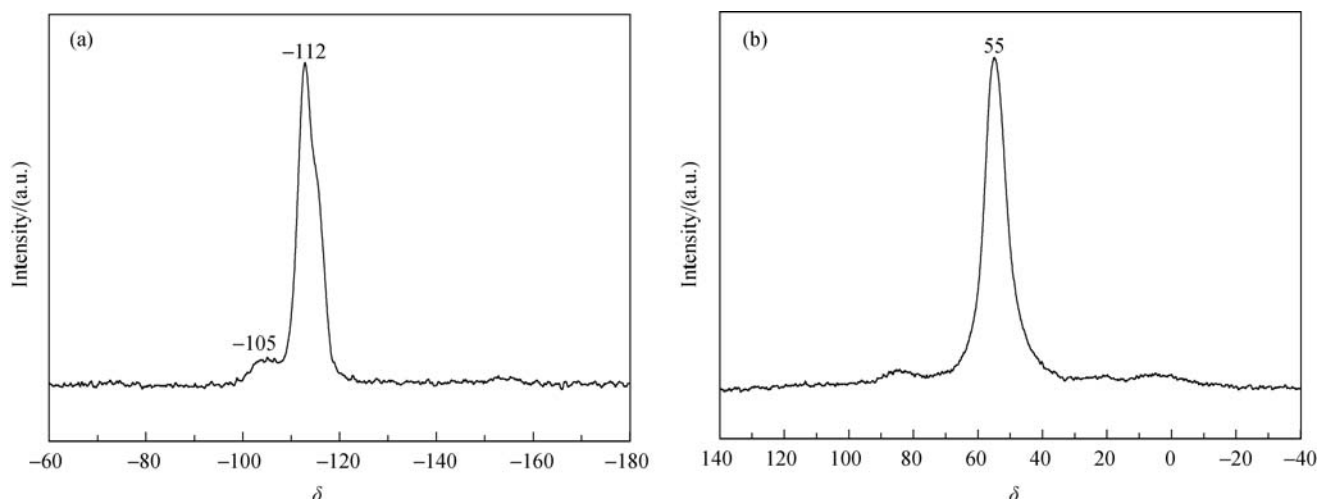


图 5 MZ-9 样品的 ^{29}Si (a)和 ^{27}Al (b)核磁共振谱
Fig. 5 ^{29}Si (a) and ^{27}Al (b) MAS NMR spectra of MZ-9

热重分析可以提供材料在加热过程中的热分解信息,如图 6 所示。传统的 ZSM-5 具有 12.7% 的失重,这可归因于水的脱附以及四丙基氢氧化铵的分解。相比之下, MZ-9 在同等条件下有 16.2% 的失重,明显高于传统 ZSM-5 的失重,说明在 300~410℃ 温度范围内的热降解部分是由聚乙二醇引起的^[44],即聚乙二醇在介孔 ZSM-5 制备过程中起到了介孔模板剂的作用。

在此基础上,本课题组提出聚乙二醇作为介孔模板剂时通过溶胶-凝胶法制备介孔 ZSM-5 的机理,如图 7 所示。在合成过程中,聚乙二醇和四丙基氢氧化铵作为介孔模板剂和微孔模板剂分别造孔,四丙基氢氧化铵主要与硅铝源作用形成晶体相,而聚乙二醇则是形成无定形的介孔相^[36]。在此基础上得

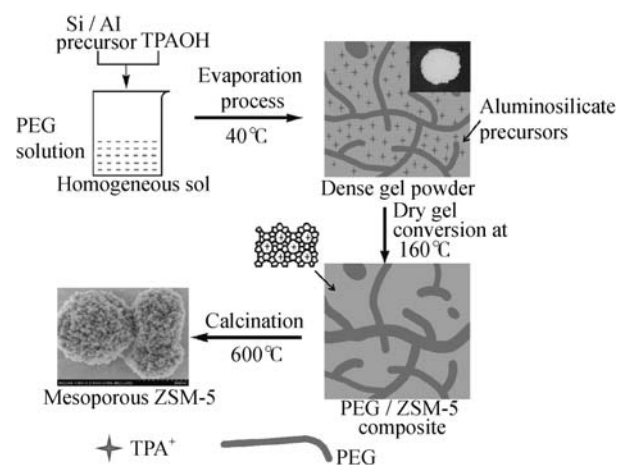


图 7 聚乙二醇作为介孔模板制备介孔 ZSM-5 沸石的机理示意图
Fig. 7 Proposed synthesis procedure of mesoporous ZSM-5 templated by PEG

到的凝胶,在高压釜中通过一锅式干凝胶法将无定型相转化为晶体相,得到具有介孔结构的 ZSM-5 沸石,最后通过高温煅烧除去模板剂。该制备方法的凝胶化和晶化过程与文献[34, 40]不同。

2.2 酸性能以及催化性能

采用氨气程序控温脱附对具有相同硅铝比的传统氢型 ZSM-5 和介孔 MZ-9 的酸性能进行对比,结果如图 8 所示。从图 8 可以看出,传统氢型 ZSM-5 和介孔 MZ-9 沸石具有相似的氨气脱附曲线,均具有两个明显的脱附峰,说明两种材料都具有弱的 L 酸(185℃)和强的 B 酸(425℃)。弱酸主要来自骨架外的 Al 以及沸石中的一些缺陷,而强酸主要与骨架 Al 有关。对比发现,实验制备的 MZ-9 沸石在酸性位强

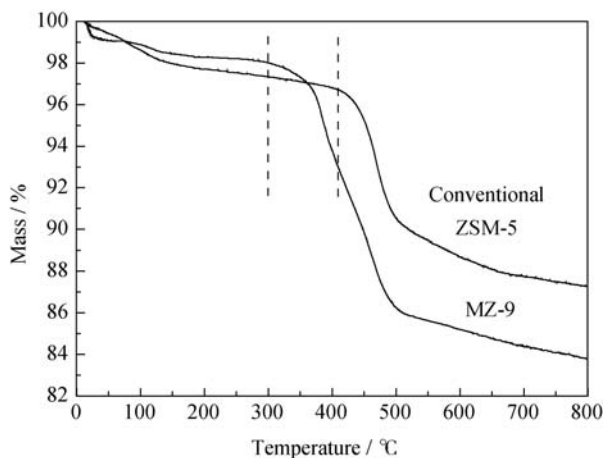


图 6 传统 ZSM-5 和 MZ-9 样品的热重曲线
Fig. 6 Thermogravimetric analysis (TGA) curves of conventional ZSM-5 and MZ-9

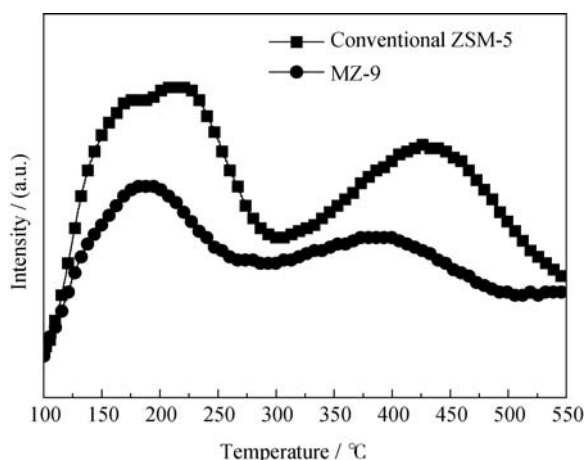


图 8 氢型传统 ZSM-5 和介孔沸石 MZ-9 的氨气-程序控温脱附曲线

Fig. 8 NH_3 -TPD profiles of conventional H-ZSM-5 and MZ-9

度和酸性位数量上均不及传统氢型 ZSM-5 沸石, 这可能是由于 MZ-9 的结晶度相对较低所造成^[45]。

对比具有相同硅铝比的 MZ-9 和传统氢型 ZSM-5 在苯甲醛与正丁醇的缩合反应以及间苯二酚与乙酰乙酸乙酯的佩希曼反应(如图 9)^[46-47]的催化性能, 可以看出, 在相同催化条件下, MZ-9 在大分子催化方面具有更加优异的催化性能(表 2)。表 2 数据表明, 具有介孔结构的 MZ-9 对两种反应转化率分别为 43.3% 和 40.0%, 均高于传统氢型 ZSM-5 沸石的 19.1% 和 17.5%, 且 MZ-9 对两种反应的选择性均大于 98%, 收率分别为 42.4% 和 39.2%。与传统氢型 ZSM-5 沸石相比, 介孔沸石 MZ-9 更高的催化活性主要是由反应物和产物在介孔沸石多级孔道中较短的传质路径引起的。

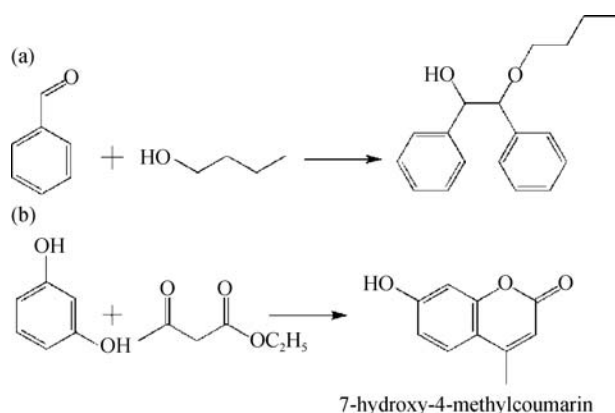


图 9 苯甲醛与正丁醇的醇醛缩合反应(a)和间苯二酚与乙酰乙酸乙酯的佩希曼缩合反应(b)

Fig. 9 Aldol condensation of benzaldehyde and n-butyl alcohol (a) and Pechmann reaction of resorcinol with ethyl acetoacetate (b)

表 2 MZ-9 和传统 ZSM-5 沸石催化性能对比

Table 2 Catalytic properties of MZ-9 and conventional ZSM-5^[a]

Reactions	MZ-9 (Si/Al=25)	Con ZSM-5 (Si/Al=25)
Benzaldehyde + n-butyl alcohol	43.3	19.1
Resorcinol+ethylacetoacetate	40.0	17.5

[a] Catalytic properties were compared on the basis of the same weight of the catalysts; All catalysts had the same Si/Al ratio of 25; The data value represents the reactant conversion (benzaldehyde or resorcinol)/[%]. The selectivities of both reactions are above 98%.

3 结论

利用聚乙二醇作为介孔模板剂, 通过凝胶转化成功制备了具有介孔结构的 ZSM-5 沸石。研究结果表明, 通过控制凝胶中溶剂的挥发程度, 在 PEG 的介孔导向剂作用和较低的 TPA^+ 浓度($\text{TPA}^+/\text{SiO}_2=0.1$)下, 可在 ZSM-5 沸石内形成孔径在 10~50 nm 的较大介孔。由于介孔沸石中存在介孔结构, 催化过程中反应物和产物的传质路径缩短, 在正丁醇与苯甲醛的缩合反应以及间苯二酚和乙酰乙酸乙酯的佩希曼反应中, 介孔沸石催化收率相对于传统沸石有很大的提高。

参考文献:

- [1] DAVIS M E. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature*, 2002, **417**(6891): 813–821.
- [2] CORMA A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. *Journal of Catalysis*, 2003, **216**(1): 298–312.
- [3] TAO Y, KANOH H, ABRAMS L, *et al.* Mesopore modified zeolites: preparation, characterization, and applications. *Chemical Reviews*, 2006, **106**(3): 896–910.
- [4] PEREZ-RAMIREZ J, CHRISTENSEN C H, EGBLAD K, *et al.* Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. *Chemical Society Reviews*, 2008, **37**(11): 2530–2542.
- [5] LE HUA Z, ZHOU J, SHI J L. Recent advances in hierarchically structured zeolites: synthesis and material performances. *Chemical Communications*, 2011, **47**(38): 10536–10547.
- [6] CHEN L H, LI X Y, ROOKE J C, *et al.* Hierarchically structured zeolites: synthesis, mass transport properties and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(34): 17381–17403.
- [7] MOLLER K, BEIN T. Mesoporosity a new dimension for zeolites. *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**(9): 3689–3707.
- [8] SERRANO D P, ESCOLA J M, PIZARRO P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**: 4004–4035.
- [9] HOFFMANN N. Photochemical reactions as key steps in organic synthesis. *Chemical Reviews*, 2008, **108**(3): 1052–1103.
- [10] SOLER I G, SANCHEZ C, LEBEAU B, *et al.* Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chemical Reviews*, 2002, **102**(11): 4093–4138.
- [11] JANSSEN A H, KOSTER A J, DE Jong K P. Three-dimensional transmission electron microscopic observations of mesopores in

- dealuminated zeolite Y. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, **40**(6): 1102–1104.
- [12] VAN D S, JANSSEN A H, BITTER J H, *et al.* Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts. *Catalysis Reviews*, 2003, **45**(2): 297–319.
- [13] PEREZ R J, ABELLO S, VILLAESCUSA L A, *et al.* Toward functional clathrasils: size and composition controlled octadecasil nanocrystals by desilication. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**(41): 7913–7917.
- [14] CHEN L H, LI X Y, TIAN G, *et al.* Highly stable and reusable multimodal zeolite TS-1 based catalysts with hierarchically interconnected three level micro-meso-macroporous structure. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, **50**(47): 11156–11161.
- [15] DING J, LIU H, YUAN P, *et al.* Catalytic properties of a hierarchical zeolite synthesized from a natural aluminosilicate mineral without the use of a secondary mesoscale template. *Chem CatChem*, 2013, **5**(8): 2258–2269.
- [16] JACOBSEN C J H, MADSEN C, HOUZVICKA J, *et al.* Mesoporous zeolite single crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, **122**(29): 7116–7117.
- [17] SCHMIDT I, BOISEN A, GUSTAVSSON E, *et al.* Carbon nanotube templated growth of mesoporous zeolite single crystals. *Chemistry of Materials*, 2001, **13**(12): 4416–4418.
- [18] TAO Y, KANO H, KANEKO K. ZSM-5 monolith of uniform mesoporous channels. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**(20): 6044–6045.
- [19] KUSTOVA M, EGEHLAD K, ZHU K, *et al.* Versatile route to zeolite single crystals with controlled mesoporosity: in situ sugar decomposition for templating of hierarchical zeolites. *Chemistry of Materials*, 2007, **19**(12): 2915–2917.
- [20] FAN W, SNYDER M A, KUMAR S, *et al.* Hierarchical nanofabrication of microporous crystals with ordered mesoporosity. *Nature Materials*, 2008, **7**(12): 984–991.
- [21] CHOI M, CHO H S, SRIVASTAVA R, *et al.* Amphiphilic organosilane directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity. *Nature Materials*, 2006, **5**(9): 718–723.
- [22] WANG H, PINNAVAIA T J. MFI zeolite with small and uniform intracrystal mesopores. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, **45**(45): 7603–7606.
- [23] KIRSCHHOFF C E A, KREMER S P B, VERMANT J, *et al.* Design and synthesis of hierarchical materials from ordered zeolitic building units. *Chemistry—a European Journal*, 2005, **11**(15): 4306–4313.
- [24] BERMEJO D R, GOUNDER R, DAVIS M E. Framework and extraframework tin sites in zeolite beta react glucose differently. *ACS Catalysis*, 2012, **2**(12): 2705–2713.
- [25] WANG L, ZHANG Z, YIN C, *et al.* Hierarchical mesoporous zeolites with controllable mesoporosity templated from cationic polymers. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, **131**(1): 58–67.
- [26] ZHU Y, HUA Z, ZHOU J, *et al.* Hierarchical mesoporous zeolites: direct self-assembly synthesis in a conventional surfactant solution by kinetic control over the zeolite seed formation. *Chemistry—A European Journal*, 2011, **17**(51): 14618–14627.
- [27] NA K, JO C, KIM J, *et al.* Directing zeolite structures into hierarchically nanoporous architectures. *Science*, 2011, **333**(6040): 328–332.
- [28] LIU F, 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. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(10): 4557–4560.
- [29] MENG X, NAWAZ F, XIAO F S. Templating route for synthesizing mesoporous zeolites with improved catalytic properties. *Nano Today*, 2009, **4**(4): 292–301.
- [30] HOLM M S, TAARNING E, EGEHLAD K, *et al.* Catalysis with hierarchical zeolites. *Catalysis Today*, 2011, **168**(1): 3–16.
- [31] LIU Y, ZHANG W, LIU Z, *et al.* Direct observation of the mesopores in ZSM-5 zeolites with hierarchical porous structures by laser hyperpolarized ^{129}Xe NMR. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(39): 15375–15381.
- [32] ZHU H, LIU Z, KONG D, *et al.* Synthesis of ZSM-5 with intracrystal or intercrystal mesopores by polyvinyl butyral templating method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **331**(2): 432–438.
- [33] TAO H, LI C, REN J, *et al.* Synthesis of mesoporous zeolite single crystals with cheap porogens. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, **184**(7): 1820–1827.
- [34] ZHOU J, HUA Z, LIU Z, *et al.* Direct synthetic strategy of mesoporous ZSM-5 zeolites by using conventional block copolymer templates and the improved catalytic properties. *ACS Catalysis*, 2011, **1**(4): 287–291.
- [35] NAKANISHI K. Pore structure control of silica gels based on phase separation. *Journal of Porous Materials*, 1997, **4**(2): 67–112.
- [36] TAKAHASHI R, NAKANISHI K, SOGA N. Aggregation behavior of alkoxide-derived silica in Sol-Gel process in presence of poly (ethylene oxide). *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2000, **17**(1): 7–18.
- [37] TAKAHASHI R, SATO S, SODESAWA T, *et al.* Silica alumina catalyst with bimodal pore structure prepared by phase separation in Sol-Gel process. *Journal of Catalysis*, 2001, **200**(1): 197–202.
- [38] SUN Q, BEELEN T P M, VAN Santen R A, *et al.* PEG-mediated silica pore formation monitored *in situ* by USAXS and SAXS: systems with properties resembling diatomaceous silica. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106**(44): 11539–11548.
- [39] CHEN G, JIANG L, WANG L, *et al.* Synthesis of mesoporous ZSM-5 by one-pot method in the presence of polyethylene glycol. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, **134**(1): 189–194.
- [40] TAO H, YANG H, LIU X, *et al.* Highly stable hierarchical ZSM-5 zeolite with intra and inter crystalline porous structures. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **225**: 686–694.
- [41] NAIK S P, CHIANG A S T, THOMPSON R W. Synthesis of zeolitic mesoporous materials by dry gel conversion under controlled humidity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**(29): 7006–7014.
- [42] DENG X, WANG Y, SHEN L, *et al.* Low-cost synthesis of titanium silicalite-1 (TS-1) with highly catalytic oxidation performance through a controlled hydrolysis process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, **52**(3): 1190–1196.
- [43] ZHOU J, HUA Z, ZHAO J, *et al.* A micro/mesoporous aluminosilicate: key factors affecting framework crystallization during steam assisted synthesis and its catalytic property. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**(32): 6764–6771.
- [44] GRANDI S, MAGISTRIS A, MUSTARELLI P, *et al.* Synthesis and characterization of SiO_2 -PEG hybrid materials. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2006, **352**(3): 273–280.
- [45] ZHOU J, LIU Z C, LI L Y, *et al.* Hierarchical mesoporous ZSM-5 zeolite with increased external surface acid sites and high catalytic performance in oxylene isomerization. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, **34**(7): 1429–1433.
- [46] SHETTI V N, KIM J, SRIVASTAVA R, *et al.* Assessment of the mesopore wall catalytic activities of MFI zeolite with mesoporous/microporous hierarchical structures. *Journal of Catalysis*, 2008, **254**(2): 296–303.
- [47] HORNING E C, DENEKS M O, FIELD R E. 3, 5-Dimethyl-4-Carboxy-2-Cyclohexen-1-One and 3, 5-Dimethyl-2-Cyclohexen-1-One. *Organic Syntheses*, 1955: 24.