

汽相转化法制备纳米晶组成的块状 ZSM-5 多孔沸石

郑家军, 张鸿雁, 潘梦, 李彪, 张球, 孔庆岚, 刘芝平, 李瑞丰

(太原理工大学 能源化工与催化研究中心, 太原 030024)

摘要: 在 ZSM-5 沸石前驱体中加入羧甲基纤维素钠并制得干胶, 然后通过蒸汽相转化制得了大块状 ZSM-5 沸石。由于羧甲基纤维素钠与硅铝物种之间的相互作用干扰了沸石晶体的正常生长, 这种干扰所产生的“键阻断”作用导致合成的大块状 ZSM-5 沸石由 100~150 nm 的初级 ZSM-5 沸石晶体组成, 在这些初级粒子之间存在 2~20 nm 的二次介孔结构。异丙苯催化裂化结果表明, 由于纳米沸石具有较高的外表面积和较大的介孔孔容, 比参比催化剂表现出更高的异丙苯转化率。

关键词: ZSM-5; 汽相转化法; 纳米沸石; 多级孔; 键阻断

中图分类号: TQ426 文献标识码: A

Synthesis of Monolith Hierarchical ZSM-5 Zeolite Composed of Nanocrystals by Vapor-phase Transformation Method

ZHENG Jia-Jun, ZHANG Hong-Yan, PAN Meng, LI Biao, ZHANG Qiu,
KONG Qing-Lan, LIU Zhi-Ping, LI Rui-Feng

(Research Centre of Energy Chemical & Catalytic Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: A monolith ZSM-5 composed of nano-sized MFI crystals was prepared from a dry gel by a vapor-phase transformation method, in which the dry gel was obtained from a mixture of sodium carboxymethylcellulose and a precursor yielding ZSM-5 zeolite crystals. The as-synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), N₂ adsorption-desorption, *in-situ* IR spectra of pyridine and FT-IR. Organic Si- or/and Al-species replace the classic inorganic Si- or/and Al-species to take part in the construction of MFI zeolite frameworks. And the long chain organic groups, which connect with the Si- and Al-species, disturb the normal growth of the zeolites crystals in the manner of the so called “bond block”. The evenly nano-sized zeolite crystals with the sizes of 100–150 nm are therefore formed and then subsequently self-assembly form a monolith ZSM-5. A mesoporous system which centers around 2–20 nm is therefore introduced into the as-synthesized hierarchical zeolites samples. As compared with the references catalysts, the monolith ZSM-5 zeolite composed of nano-sized crystals displays an enhanced conversion of isopropylbenzene because of the dramatically increased external surface areas and mesopores volume as tested by the catalytic cracking of isopropylbenzene.

Key words: ZSM-5; vapor-phase transformation; nano-zeolite; hierarchical pores; bond block

沸石以其独特规整的孔道结构、酸性可调节及水热稳定性好等特点而被广泛用作固体酸催化剂和

吸附分离材料, 但是沸石狭窄的孔道结构限制了它在大分子催化与分离方面的应用^[1-3]。纳米沸石具有

收稿日期: 2015-04-08; 收到修改稿日期: 2015-05-14

基金项目: 国家自然科学基金委-中石化联合基金(重点支持: U1463209); 国家自然科学基金(21371129; 21376157; 51272169)
Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China-China Petroleum and Chemical Corporation (State Key Program. U1463209); National Natural Science Foundation of China (21371129; 21376157; 51272169)

作者简介: 郑家军(1972-), 男, 副教授. E-mail: zhengjiacun@tyut.edu.cn

大的外表面,其酸位可及性得以大大提高。同时由于晶粒尺寸很小,其微孔孔道被有效缩短^[3-5],大大减轻了反应分子在材料孔道内的扩散限制,有效地提高了分子在材料内部孔道的扩散速率,且反应产物在沸石材料的孔道中释放速率更快,大大降低二次反应发生的几率。

有关纳米沸石^[6-8]的合成很早就受到人们的关注。例如, Camblor 等^[6]以白炭黑为硅源,金属铝为铝源,四乙基氢氧化铵为模板剂,在无碱金属离子的条件下水热晶化合成出粒子大小在 10~200 nm 的 Beta 沸石。Landau 等^[7]则以硅溶胶为硅源,异丙醇铝为铝源,在低钠离子含量、高浓度体系中合成出粒径分布为 60~100 nm 的 Beta 沸石聚集体,这些聚集体由更小的初级粒子(10~20 nm)聚集成。利用 3D 多孔材料中纳米空隙的局域空间限制沸石晶体的成长,已成为制备纳米沸石材料的一种切实有效的办法。例如 Tao 等^[3-5]利用碳气凝胶为模板,将沸石前驱体引入这些气凝胶中,然后进行沸石化,成功地合成出一系列纳米沸石。由于沸石的生长受限于气凝胶的空隙(一般在纳米维度),最终形成囚禁在气凝胶中的沸石纳米多晶大块状聚集体,这些囚禁纳米沸石颗粒气凝胶骨架一旦脱出就形成了晶粒间的孔隙结构。

由于纳米沸石的晶粒太过于细微,且合成体系的凝胶特性,产物很难实现固-液分离^[3-4]。尽管采用碳气凝胶等 3D 多孔碳材料作为限制生长模板剂制备多孔沸石催化材料解决了纳米沸石合成后难于实现固-液分离的难题,但由于碳气凝胶模板剂价格不菲、制作繁琐以及沸石脱除模板剂较困难等原因,使这种合成路径很难工业化。本工作在 ZSM-5 沸石合成的前驱体中加入羧甲基纤维素钠然后进行脱水,得到块状的沸石前驱体干胶,然后在蒸汽相中进行沸石化,利用有机化后的硅铝物种替代传统的无机硅铝物种参与沸石骨架的构建,由于有机物种的存在干扰了沸石的正常生长,得到了大块状的纳米沸石的多晶聚集体。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

四丙基溴化铵(TPABr), AR, 北京福兴化学试剂厂, $w=96\%$; 氨水, AR, 太原化学试剂厂, $w=27\%$; 铝酸钠, AR, 上海国药试剂集团, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=41\%$, $w(\text{Na}_2\text{O})=35\%$; NaOH, AR, 天津科耐恩化学试剂开发中心, $w=96\%$; 硅溶胶, 工业品, 青岛海洋剂厂,

$w(\text{SiO}_2)=40\%$; 羧甲基纤维素钠(CMC-Na, 山东潍坊力特复合材料有限公司); 蒸馏水, 自制。

日本理学 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪(Cu K α 靶, Ni 滤波)表征样品的物相, 电压 40kV, 电流 80 mA, 扫描范围为 $5^\circ\sim 35^\circ$ 。日本 HITACHI-S4800 扫描电镜观察样品的形貌。在日本岛津公司 FT-IR 8400 型红外光谱仪上测试样品骨架红外光谱图和吡啶红外, 先将大约 12 mg 样品压成直径约为 10 mm 的薄片, 先在原位红外池中于 300°C 原位活化 2 h, 降至室温后记录其红外光谱, 然后将吡啶分子通入红外池中, 达到饱和吸附后, 在 250°C 脱附吡啶至原位池的真空度为 3×10^{-3} Pa, 随后通过红外光谱原位分析并记录样品吸收的红外光谱, 测定 B 酸和 L 酸。采用美国康塔公司 Quantachrome Quadrasorb SI 型物理吸附仪测定样品的 BET 数据和孔结构参数。

1.2 合成

室温下, 将 5.31 g 氯化钠、1.13 g 铝酸钠、5.3 g 四丙基溴化铵(TPABr)溶于 40 mL 蒸馏水中, 随后滴加 98% 的浓硫酸 1.2 mL, 继续搅拌 15 min 后, 缓慢加入 40% 硅溶胶 22.48 mL, 再加入 1.0~8.0 g 氢氧化钠, 继续搅拌 3h 后, 相同条件配制 3 份, 分别记为 A、B 和 C。在 A 中加入适量的羧甲基纤维素钠, 继续搅拌 2 h, 然后将 A 和 B 放入恒温烘箱中干燥制得干胶备用。蒸汽相转化按照文献[9-10]进行。其中蒸汽相及其组成为乙二胺: 三乙胺: 水: 氨水的体积比为 0.5: 3.82: 1.34: 0~5, 密封后在 180°C 下晶化 3 d, 记为 ZSM-5(A)和 ZSM-5(B); 将 C 放入 180°C 恒温烘箱中水热晶化 3 d, 产物记为 ZSM-5(C)。

1.3 催化评价

常压下, 在固定床微型反应装置中评价纳米 ZSM-5 沸石的催化性能, 并与参照物进行比较。H-型催化剂粉末经挤压破碎制成 $420\sim 840\ \mu\text{m}$ 的颗粒, 反应前在 50 mL/min 的 N_2 气流中于 550°C 活化 2 h, 然后降温至反应温度。催化剂装填量为 100 mg, 反应温度为 300°C , $n(\text{异丙苯})/n(\text{N}_2)=0.006$, 混合气体通过质量流量计控制在 50 mL/min。气体流经的整个线路用加热带控制在 100°C 以上, 气相色谱在线分析(氢焰, GDX101 色谱柱)产物组成。

2 结果与讨论

图 1 为样品的 XRD 图谱。所有的样品都在低角度衍射区 2θ 为 7.90° 、 8.75° 和 23.00° 附近出现衍

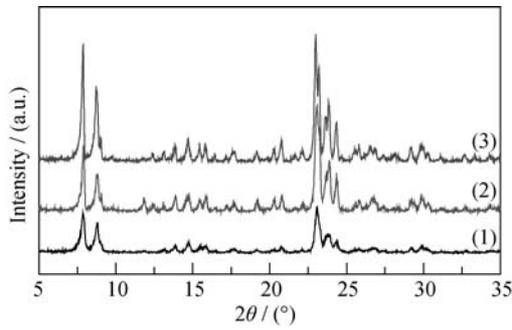


图 1 合成样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples

(1) ZSM-5(A); (2) ZSM-5(B); (3) ZSM-5(C)

射峰, 这是 MFI 拓扑结构的特征衍射峰^[10-11], 表明羧甲基纤维素钠的加入并不影响 ZSM-5 沸石的形成。图 1 还表明, 通过传统的水热法和蒸汽相转化法制备的 ZSM-5 均具有很高的结晶度, 没有出现其他明显可见的杂质衍射峰。在相同晶化时间条件下, 水热法得到的样品结晶度最高, 蒸汽相转化法次之。另外, 与其他两个样品相比, 加入羧甲基纤维素钠后的 ZSM-5(A)的 XRD 图谱中对应的衍射峰半峰宽明显宽化, 表明得到的样品可能是小晶粒 MFI 沸石。

图 2 为样品的红外光谱图。从图 2(A)可以看出三个样品均具有 ZSM-5 沸石的主要特征骨架^[9], 这与图 1 的观察结果是一致的。1000~1100 cm^{-1} 处的红外骨架特征振动峰通常可以用来判定沸石骨架的硅/铝比^[9, 12], 蒸汽相转化法得到的 ZSM-5 沸石的 T-O-T 键反对称伸缩振动峰位于 1089 cm^{-1} , 而通过水热法制备的 ZSM-5 沸石样品的 T-O-T 键反对称伸缩振动峰位于 1099 cm^{-1} , 表明蒸汽相转化法制得的 ZSM-5 沸石较相同配比条件下的通过水热法制备的 ZSM-5 沸石具有更低的骨架硅/铝比^[9]。

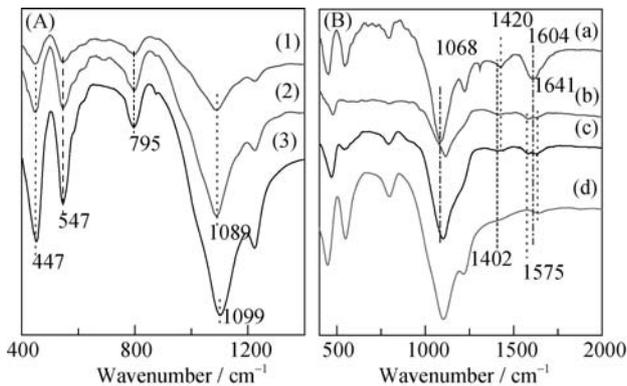


图 2 样品的 FT-IR 图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of sample of ZSM-5 zeolite

(A): (1) ZSM-5(A); (2) ZSM-5(B); (3) ZSM-5(C); (B): (a) CMC-Na; (b) the precursor gel with CMC-Na; (c) ZSM-5 contained CMC-Na; (d) ZSM-5 has been removed the concealed CMC-Na

由图 2(B)可见, 羧甲基纤维素钠与沸石前驱体硅铝凝胶接触后(图 2B(b, c)), 位于 1420 cm^{-1} 处归属于羧甲基纤维素钠的 $-\text{COO}^-$ 对称伸缩振动峰消失, 而在 1402 cm^{-1} 处产生一个新振动峰; 位于 1604 cm^{-1} 归属于 $-\text{COO}^-$ 的不对称伸缩振动峰消失, 在分别位于 1575 和 1641 cm^{-1} 处产生两个新峰; 沸石化后的样品脱除 CMC 后(图 2B(d)), 位于 1575 和 1402 cm^{-1} 产生的两个新振动峰消失。上述结果表明, 图 2B(b)和(c)样品中位于 1575 和 1402 cm^{-1} 处的两个新振动峰应该归属于羧甲基纤维素钠的 $-\text{COO}^-$ 与沸石前驱体中的 Si-OH, Al-OH 发生了配位或络合作用, 形成 CMC-Si 或 CMC-Al 复合物种^[13]。图 2(B)还表明羧甲基纤维素钠与沸石前驱体凝胶接触后, 位于 1069 cm^{-1} 处归属于羧甲基纤维素钠的 $-\text{O}-$ 的伸缩振动峰消失, 表明羧甲基纤维素钠的 $-\text{O}-$ 键也与沸石前驱体中的 Si-OH 和 Al-OH 键可能发生了配位或络合作用^[13]。

图 3 为样品的扫描电镜照片。采用水热法得到的 ZSM-5 沸石(图 3(4))为 20 μm 左右的菜花状颗粒, 进一步由多个 4 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 左右的棒状花瓣组成; 而采用蒸汽相转化法制备的 ZSM-5 沸石(无 CMC-Na 添加, 图 3(3))为数微米至 30 μm 大小不等且形貌不同的块状颗粒; 加入羧甲基纤维素钠后的 ZSM-5 沸石(图 3(1)和(2))为大块状颗粒, 块状沸石进一步由 100~150 nm 初级 ZSM-5 沸石晶粒组成, 这些初级粒子之间存在数纳米至数十纳米的二次介孔结构。

上述结果表明羧甲基纤维素钠的加入虽然不影响 MFI 结构的形成, 但影响沸石的结晶进程。CMC-Na 的存在对沸石生长所产生的干扰作用并由此所形成的纳米沸石聚集块材料机理见示意图 1: 存在于羧甲基纤维素钠的亲水基团, 如 COO^- , $-\text{O}-$ 键

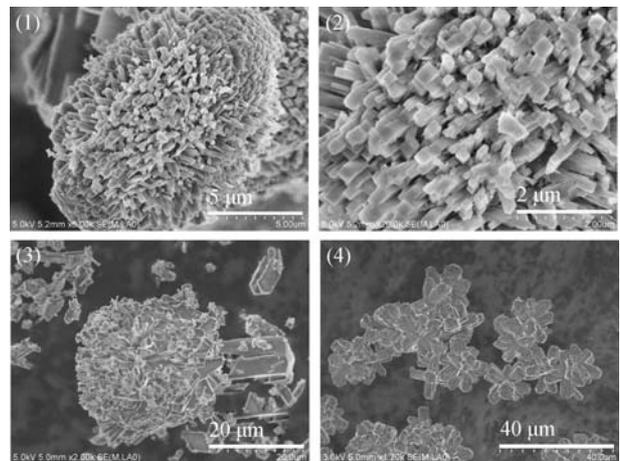


图 3 合成样品的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images of sample ZSM-5 zeolite

(1) and (2): ZSM-5(A); (3) ZSM-5(B); (4): ZSM-5(C)

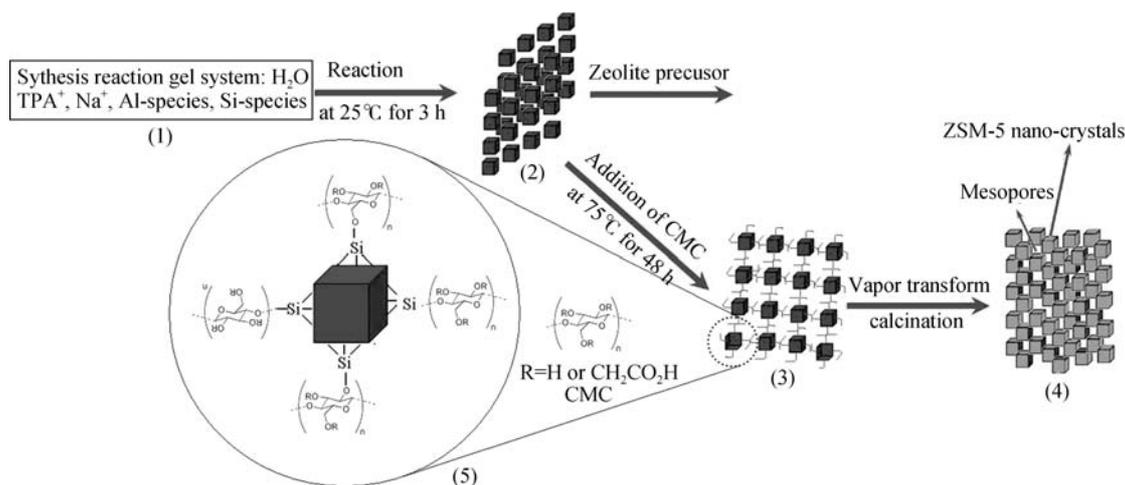


示意图 1 羧甲基纤维素钠对纳米沸石组成的大块状 ZSM-5 形成的影响

Scheme 1 Schematic representation of the process which CMC-Na affects the formation of monolith ZSM-5 consists of nanocrystals

与凝胶中的硅羟基、铝羟基等发生相互作用^[13], 形成羧甲基纤维素-硅(铝)物种(示意图 1(2)→(3)), 这种 CMC-Al 和 CMC-Si 物种替代了传统的无机 Al 和 Si 物种参与沸石晶体骨架的构建, 嫁接在 Si 或 Al 物种上的羧甲基纤维素干扰了沸石晶体的正常生长, 这种干扰所产生的类似“键阻断”^[14]作用抑制了晶体的成长并导致形成 100~150 nm 的 ZSM-5 沸石微粒, 这些微粒进一步组成大块状的沸石晶体(示意图 1(3)→(4))。显然, 本实验得到的块状纳米多晶 ZSM-5 沸石聚集体的形成与文献[3-5, 15]提及的局域限制效应是不同的。

图 4 为不同样品的 N₂ 吸附-脱附等温线。样品 ZSM-5(B)和 ZSM-5(C)样品的吸附-脱附等温线为“Ⅰ”型等温线, 表明仅存在微孔结构; 样品 ZSM-5(A)沸石的吸附-脱附等温线为“Ⅰ”型和“Ⅳ”型等温线的结合, 脱附曲线在 $p/p_0=0.44$ 以后处出现明显的滞后现象, 表明样品中存在二次介孔结构^[3-5, 14, 16-19]。

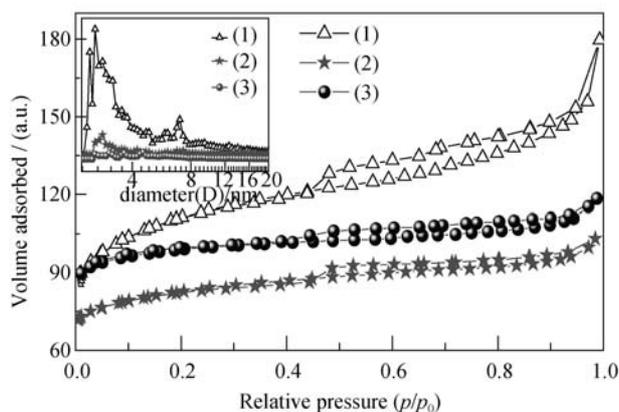


图 4 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线及孔径分布图
Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherm and pore size distribution curve (inset) of the samples
(1) ZSM-5(A); (2) ZSM-5(B); (3) ZSM-5(C)

孔径分布曲线(图 4 插图)说明样品 ZSM-5(A)中存在 2~20 nm 范围内的介孔孔道, 结合图 3 电镜观察结果, 上述孔分布应归结于纳米沸石颗粒堆积形成的晶粒间介孔结构^[17-19]; 而样品 ZSM-5(B)和样品 ZSM-5(C)中均未能观察到明显的相似的介孔分布。

表 1 表明样品 ZSM-5(B)和 ZSM-5(C)具有较高的比表面积, 微孔孔容和微孔面积, 归结于其较高的结晶度, 这与图 1 的观察结果是一致的。与样品 ZSM-5(B)和 ZSM-5(C)相比, ZSM-5(A)具有最高的 BET 面积, 但是其微孔面积, 微孔孔容均出现不同程度下降, 这归结于纳米晶粒的形成, 晶体缺陷较多引起晶体结构的有序度受到一定的破坏, 直接结果是导致其微孔面积, 微孔孔容下降^[4]。与水热合成样品 ZSM-5(C)相比, 样品 ZSM-5(A)的微孔面积下降了 76 m²/g, 而外表面积达到 105 m²/g, 较水热合成样品的 5 m²/g 高出了 100 m²/g, 同时其介孔孔容较 ZSM-5(C)则提高了 0.08 cm³/g。上述结果表明通过适度牺牲微孔结构可以在材料中引入适宜的介孔结构^[16-17, 20]。

吡啶红外实验结果如图 5 所示, 按文献[21]的方法进行数学拟合, 并计算 B 酸和 L 酸的量, 结果列于表 1。三个样品中 ZSM-5(A)的酸量最大, 接近 ZSM-5(B)沸石的酸量, 二者均高于 ZSM-5(C)样品的酸量, 表明通过蒸汽相转化法制得样品具有相对较高的铝含量, 这个结果与前述骨架红外的观察结果基本一致。与 ZSM-5(B)和 ZSM-5(C)相比, ZSM-5(A)具有较大的 Lewis 酸量, 其相对较高的 L/B 值可以归结于晶粒尺寸的影响。较小的晶粒尺寸就意味着更多的晶格缺陷, 必然会导致催化剂中 B 酸位的显著下降, L 酸位的显著上升^[22-24]。

表 1 样品的物理结构性质
Table 1 Physical structural properties of the samples

| Samples | S_{BET} /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | S_{mic} /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | S_{ext} /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | S_{meso} /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | V_{mic} /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | V_{meso} /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | Acidity (Py)*/($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) | | B/L (Py) | Total acidity /($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) |
|----------|---|---|---|--|--|---|---|-------|----------|---|
| | | | | | | | Brönsted | Lewis | | |
| ZSM-5(A) | 467 | 362 | 105 | 25 | 0.13 | 0.10 | 191 | 280 | 0.7 | 471 |
| ZSM-5(B) | 423 | 396 | 27 | 15 | 0.15 | 0.03 | 279 | 173 | 1.6 | 452 |
| ZSM-5(C) | 443 | 438 | 5 | 9 | 0.16 | 0.02 | 240 | 163 | 1.5 | 403 |

*: Pyridine desorbed at 250°C, C(Pyridine on B sites)=1.881A(B)R²/W; C(Pyridine on L sites)=1.421A(L)R²/W^[21]

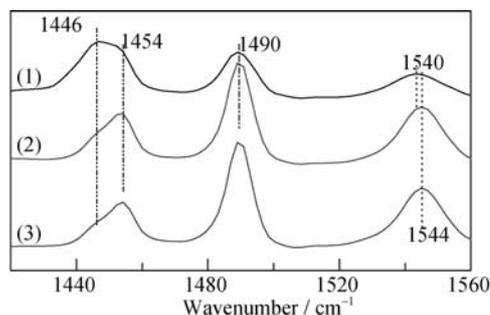


图 5 200°C 时的吡啶红外图谱

Fig. 5 Infrared spectra of pyridine absorbed at 200°C
(1) ZSM-5(A); (2) ZSM-5(B); (3) ZSM-5(C)

异丙苯的动力学直径为 0.67 nm, 而 ZSM-5 微孔尺寸为 0.54×0.56 ^[19], 显然异丙苯很难进入 ZSM-5 沸石的微孔孔道中, 即便能进入微孔孔道中, 扩散的阻力势必很大, 因此异丙苯裂解只能在 ZSM-5 的外表面上进行。本工作选用异丙苯催化裂化来探讨纳米沸石因晶粒缩小导致外表面增大对其催化性能的影响。

如图 6 所示, ZSM-5(A) 上异丙苯的初始转化率为 87%, 高于 ZSM-5(B) 上的 54%, 远高于 ZSM-5(C) 上的 44%。纳米沸石上提高的活性应该归结于其增大的外表面, 由于异丙苯分子动力学直径大于 ZSM-5 沸石的微孔孔道尺寸, 异丙苯很难进入到沸石微孔孔道中去, 催化裂化只能在沸石的外表面进行。表 1 表明 ZSM-5(A) 的外表面积远高于 ZSM-5(B)

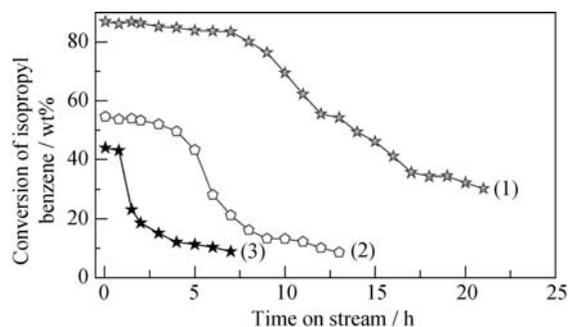


图 6 300°C 下催化剂的异丙苯裂解性能

Fig. 6 Cracking of isopropyl benzene at 300°C
(1) ZSM-5(A); (2) ZSM-5(B); (3) ZSM-5(C)

和 ZSM-5(C), 较高的外表面积和较大的介孔孔容是纳米沸石 ZSM-5(A) 具有较高的异丙苯转化率的主要原因。

3 结论

从相同的前驱体出发利用水热合成法和蒸汽相转化法分别得到了具有相同拓扑结构的 MFI 沸石晶体。结果表明: 水热法得到的样品具有最高的结晶度、较大的 BET 比表面积、较大的微孔面积和微孔孔容; 干胶的制备条件影响 ZSM-5 沸石晶体形貌; 羧甲基纤维素钠与硅铝物种之间的相互作用形成的有机-无机复合物种替代了传统的纯无机物种参与沸石晶体骨架的构建, 与硅铝物种相连的长链有机基团干扰了沸石晶体的正常生长, 形成所谓的“键阻断”作用导致合成的大块状 ZSM-5 沸石由 100~150 nm 的初级 ZSM-5 沸石晶体组成, 并在这些初级粒子之间引入了 2~20 nm 的二次介孔结构。由于合成过程中采用大块沸石前驱体干胶且沸石化过程中固(沸石前驱体)液(模板剂)互不接触, 既解决了纳米沸石制备中存在的固-液分离的难题, 也为多孔沸石催化材料的制备提供了一种全新路径。异丙苯催化裂化结果表明, 由于其较高的外表面积和较大的介孔孔容, 纳米沸石具有较高的异丙苯转化率。

参考文献:

- [1] PÉREZ-RAMÍREZ J, CHRISTENSEN C H, EGEGLAD K, *et al.* Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**: 2530–2542.
- [2] VAN DONK S, JANSSEN A H, BITTER J H, *et al.* Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts. *Catal. Rev.*, 2003, **45**(2): 297–319.
- [3] TAO Y S, KANO H, ABRAMS L, *et al.* Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization, and applications. *Chem. Rev.*, 2006, **106**(3): 896–910.

- [4] TAO Y S, KANO H, KANEKO K. Synthesis of mesoporous zeolite A by resorcinol-formaldehyde aerogel templating. *Langmuir*, 2005, **21(2)**: 504–507.
- [5] TAO Y S, KANO H, KANEKO K. ZSM-5 monolith of uniform mesoporous channels. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125(20)**: 6044–6045.
- [6] CAMBLOR M A, CORMA A, VALENCIA S J. Characterization of nanocrystalline zeolite Beta. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1998, **25(1/2/3)**: 59–74.
- [7] LANDAU M V, TAVOR D, REGEV O, *et al.* Colloidal nanocrystals of zeolite β stabilized in alumina matrix. *Chem. Mater.*, 1999, **11(8)**: 2030–2037.
- [8] SCHOEMAN B J, BABOCHKINA E, MINTOVA S, *et al.* The Synthesis of discrete colloidal crystals of zeolite Beta and their application in the preparation of thin microporous films. *J. Porous Mater.*, 2001, **8(1)**: 13–22.
- [9] ZHANG Q, TAN W, ZHENG J J, *et al.* Hierarchical zeolite-zeolite composite prepared by a vapor phase transport method. *J. Inorg. Mater.*, 2014, **29(9)**: 985–990.
- [10] WANG D J, LIU Z N, XIE Z K. Preparation of binder-free ultrafine ZSM-5 zeolite monoliths by vapor-phase transformation method. *J. Inorg. Mater.*, 2008, **23(3)**: 592–596.
- [11] WANG D J, ZHU G B, ZHANG Y H, *et al.* Template-free secondary growth preparation of zeolite foams with controllable macropores. *J. Inorg. Mater.*, 2005, **20(3)**: 635–640.
- [12] ZHAO Q Q, QIN B, ZHENG J J, *et al.* Core-shell structured zeolite-zeolite composites comprising Y zeolite cores and nano-b zeolite shells: synthesis and application in hydrocracking of VGO oil. *Chem. Eng. J.*, 2014, **257(1)**: 262–272.
- [13] WANG L, PANG F L, WANG A, *et al.* Preparation and structure characterization of sodium carboxymethylcellulose/montmorillonite nanocomposites. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2010, **38(9)**: 1820–1825.
- [14] XUE Z T, MA J H, HAO W M, *et al.* Synthesis and characterization of ordered mesoporous zeolite LTA with high ion exchange ability. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**: 2532–2538.
- [15] LV J, ZHANG G C, MA Z Q, *et al.* Continuous-flow synthesis of submicron and nano-zeolites in capillary microchannel reactor. *J. Inorg. Mater.*, 2011, **26(12)**: 1304–1308.
- [16] ZHENG J J, ZENG Q H, YI Y M, *et al.* The hierarchical effects of zeolite composites in catalysis. *Catal. Today*, 2011, **168(1)**: 124–132.
- [17] ZHENG J J, WANG G S, PAN M, *et al.* Hierarchical core@shell zeolite composite ZSM-5@SAPO-34 fabricated by using ZSM-5 as the nutrients for the growth of SAPO-34. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2015, **206**: 114–120.
- [18] ZHENG J J, YI Y M, WANG W L, *et al.* Synthesis of bi-phases composite zeolites MFZ and its hierarchical effects in isopropylbenzene catalytic cracking. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2013, **171**: 44–52.
- [19] ZHENG J J, ZHANG X W, ZHANG Y, *et al.* Structural effects of hierarchical pores in zeolite composite. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2009, **122(1/2/3)**: 264–269.
- [20] ZHENG J J, ZENG Q H, ZHANG Y Y, *et al.* Hierarchical porous zeolite composite with a core-shell structure fabricated using β -zeolite crystals as nutrients as well as cores. *Chem. Mater.*, 2010, **22(22)**: 6065–6074.
- [21] EMEIS C A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *J. Catal.*, 1993, **141(2)**: 347–354.
- [22] SIMON-MASSERON A, MARQUES J P, LOPES J M, *et al.* Influence of the Si/Al ratio and crystal size on the acidity and activity of HBEA zeolites. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2007, **316**: 75–82.
- [23] CHICA A, CORMA A. Hydroisomerization of pentane, hexane, and heptane for improving the octane number of gasoline. *J. Catal.*, 1999, **187(1)**: 167–176.
- [24] ARRIBAS M A, MARTÍNEZ A. Simultaneous isomerization of *n*-heptane and saturation of benzene over Pt/Beta catalysts. (The influence of zeolite crystal size on product selectivity and sulfur resistance). *Catal. Today*, 2001, **65(2/3/4)**: 117–122.