

一步合成核壳结构 ZSM-5/EU-1 复合分子筛及其表征

李建华¹, 杨冬花¹, 吕爱凝¹, 马存存¹, 李晓峰¹, 窦涛^{1,2}

(1. 太原理工大学 化学化工学院, 太原 030024; 2. 中国石油大学(北京)化工学院 CNPC 催化重点实验室, 北京 102249)

摘要: 在添加适量柠檬酸的条件下采用双模板剂一步法, 一次晶化合成 ZSM-5/EU-1 核壳共生复合分子筛, 对其物理化学性质进行表征, 结果显示: 核壳分子筛中存在 ZSM-5 和 EU-1 两种分子筛晶相, 且 EU-1 分子筛在 ZSM-5 分子筛表面缺陷处外延生长; 复合以后核壳分子筛为微孔-介孔多级孔道结构, 且其微孔孔径达到 0.94 nm; 相比于单一分子筛, 核壳分子筛的强酸量相对提高, 酸性质有所改善。通过对柠檬酸加入量、晶化时间影响因素的分析, 得到合成核壳共生结构的最佳条件为: $n(\text{citrate})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=0.8\sim 1.2$, 晶化时间为 72~96 h, 并推测核壳分子筛可能的生长过程。

关键词: 核壳分子筛; ZSM-5/EU-1; 多级孔道; 酸性

中图分类号: O643; TQ426 文献标识码: A

Synthesis and Characterization of ZSM-5/EU-1 Composite Zeolite with Core-shell Structure by One Step

LI Jian-Hua¹, YANG Dong-Hua¹, LV Ai-Ning¹, MA Cun-Cun¹, Li Xiao-Feng¹, DOU Tao^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China ; 2. CNPC Key Laboratory of Catalysis, College of Chemical Engineering, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

Abstract: ZSM-5/EU-1 core-shell intergrowth composite zeolite was synthesized by one-step crystallization method based on dual-template and appropriate citric acid addition. The properties of core-shell zeolite were characterized by XRD, TEM, FT-IR, NH_3 -TPD, *etc.* The results showed that there were ZSM-5 and EU-1 zeolite crystalline phases formed in the core-shell zeolite, as EU-1 overgrowing around ZSM-5 surface defects. The synthetic sample composed of microporous and mesoporous multiple porous composite zeolite, with micropore diameter of 0.94 nm. The core-shell structure increased strong acid content and improved its acidity as compared with the single zeolite. Based on the investigation of citric acid addition and crystallization time influence on the structure and Zeta potential of core-shell zeolite, the optimum condition of core-shell intergrowth was as follows, *i.e.* $n(\text{citrate})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=0.8\sim 1.2$ and crystallization time of 72~96 h. And the possible growth process of core-shell zeolite was proposed.

Key words: core-shell zeolite; ZSM-5/EU-1; multiple porous; acidity

收稿日期: 2015-10-20; 收到修改稿日期: 2015-12-06

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2012CB215002); 国家自然科学基金(20973123); 山西省自然科学基金(2013011041-1)

National Basic Research Program of China (2012CB215002); National Natural Science Foundation of China (20973123); Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (2013011041-1)

作者简介: 李建华(1991-), 女, 硕士研究生. E-mail: ljhwxb0904@163.com

通讯作者: 杨冬花, 教授. E-mail: ydh1962@163.com

核壳分子筛作为复合分子筛中的一种特殊结构, 成为当前研究热点之一。它通过壳层在核相表面外延生长或者包覆生长可以有效地改善核相分子筛的孔道及表面酸性, 且在保留原有分子筛特性的基础上增强活性中心, 大大提高两种分子筛的协同作用, 在催化反应中表现优异的催化性能^[1-4]。合成核壳复合分子筛一般都是将酸、碱、聚阳离子预处理的核相加入到壳层合成液中进行二次晶化, 这说明预处理剂的加入对核壳分子筛的合成起关键性作用。

核相和壳相拥有相似或者相同的骨架结构, 则更易异构化形成具有分布合理的酸性孔道性质的核壳结构复合分子筛。ZSM-5 分子筛具有特定三维十元环孔道结构, 且择形性较好, 并有利于甲醇芳构化反应^[5-6]; EU-1 分子筛具有特殊一维正弦十元环孔道及十二元环侧袋, 且有较强的酸性、稳定性及择形性, 是二甲苯异构化反应的良性催化剂^[7-8]。利用十元环结构的共同特点可合成 ZSM-5/EU-1 核壳分子筛, 以期在甲醇转化制对二甲苯反应(MTP)中表现出优良的催化性能, 提高对二甲苯产物的选择性。

本课题组前期采用双模板剂一步法合成了 B-EU-1/ZSM-5 复合分子筛^[9], 之后将其应用于 MTP 反应, 对二甲苯选择性不断升高。为了进一步提升对二甲苯的选择性, 在前期工作的基础上, 本工作采用一步法并添加适量柠檬酸, 合成核壳结构复合分子筛, 改善其酸性分布和孔道结构。对合成产物的物理化学性质进行表征, 并讨论不同柠檬酸含量和晶化时间对核壳分子筛合成过程的影响, 推测其可能的生长过程, 为解释核壳分子筛的生长机理提供理论依据。

1 实验方法

1.1 核壳分子筛的制备

将四丙基溴化铵(AR, 国药)、溴化六甲双铵(自制)、氢氧化钠(AR, 天津科密欧化学试剂开发中心)、十八水硫酸铝(AR, 国药)、硅溶胶(25%SiO₂, 北京兴达信化工公司)按照 2.3:28.3:107.5:1:94.1 的比例加入 1000 g 水中, 待溶液搅拌均匀, 再加入 150~200 g 柠檬酸(AR, 天津科密欧化学试剂开发中心), 搅拌 40 min 后调节溶液 pH 为 10~11, 将凝胶液装入带聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜中, 180℃下晶化一定时间。晶化完全后淬冷至室温并用蒸馏水洗涤至中性, 过滤干燥得到粉末状核壳分子筛。将合成的产物在 550℃下焙烧 6 h 以脱除有机模板剂。

焙烧过的样品以 1 g/15 mL 的比例与 1 mol/L NH₄NO₃ 溶液交换三次得到 H-ZSM-5/EU-1 核壳分子筛。

1.2 核壳分子筛的表征和相对结晶度的计算

在日本 Rigaku/miniFlex 型全自动 X 射线衍射仪上进行 XRD 表征。采用美国 FEI NOVANANO 型扫描电子显微镜观察样品形貌。采用 JEOL JEM-1230 型仪器进行 TEM 分析。采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP2000 型表面分析仪进行 N₂ 吸附-脱附测试。在德国 Netzsch 厂家型号为 STA409C 的分析仪上进行 TG-DTG 分析。在自制脱附装置上测试 NH₃-TPD, 脱附尾气采用海欣 SP-2100 型气相色谱分析仪。采用 JS94H 型微电泳仪测定 Zeta 电位。

核壳分子筛相对结晶度的计算公式为^[10]: $R_c = (\sum I_i / \sum I_j) \times 100\%$, $\sum I_i$ 为核壳分子筛样品的特征衍射峰强度之和, $\sum I_j$ 为核壳分子筛标样特征衍射峰强度之和, 以各个样品和相对结晶度作曲线, 即得到核壳分子筛样品的相对结晶度曲线图。

2 结果与讨论

2.1 核壳分子筛的结构分析

图 1 为 EU-1、ZSM-5 及合成的核壳分子筛 ZSM-5/EU-1 分子筛的 XRD 和 FT-IR 图谱, 从图中可以看到, 核壳分子筛 ZSM-5/EU-1 在 $2\theta=7.8^\circ$ 、 8.7° 、 23.2° 、 23.9° 、 24.4° (由 ■ 显示)出现 ZSM-5 的特征衍射峰^[11], 在 $2\theta=7.8^\circ$ 、 8.7° 、 19° 、 20.4° 、 22.1° (由 ● 显示)出现 EU-1 的特征衍射峰^[12], 峰型尖锐且结晶度较高。FT-IR 图谱中核壳分子筛在 463、556、785、1098 cm⁻¹ 处显示出分子筛骨架的 T-O-T(T 为 Si 或 Al)弯曲振动、分子筛内部连接五元环振动、分子筛骨架的对称伸缩振动及分子筛内部四面体连接不对称伸缩振动, 与 EU-1、ZSM-5 的特征吸收峰位置相吻合^[13-14]。核壳分子筛的吸收峰相对于 ZSM-5 分子筛来说, 550 cm⁻¹ 处的五元环吸收振动峰向高波数方向有所移动, 这可能是由于柠檬酸的加入破坏了 ZSM-5 五元环骨架结构, 且 EU-1 分子筛在 ZSM-5 表面的生长与 ZSM-5 相互作用的结果^[11]。说明合成的核壳分子筛样品是包含两种骨架结构且相互作用的复合分子筛。

2.2 核壳分子筛的形貌表征

图 2 为合成样品的 SEM 及 TEM 照片, 从图 2(c)中观察到, 采用一步法合成的核壳分子筛的形貌不同于单一合成的 ZSM-5 四方长棒状(2(b))或椭圆状 EU-1(2(a)), 而是趋于立方结构的 ZSM-5 及球状颗粒的 EU-1 分子筛, EU-1 分子筛沿着 ZSM-5 表面缺陷处

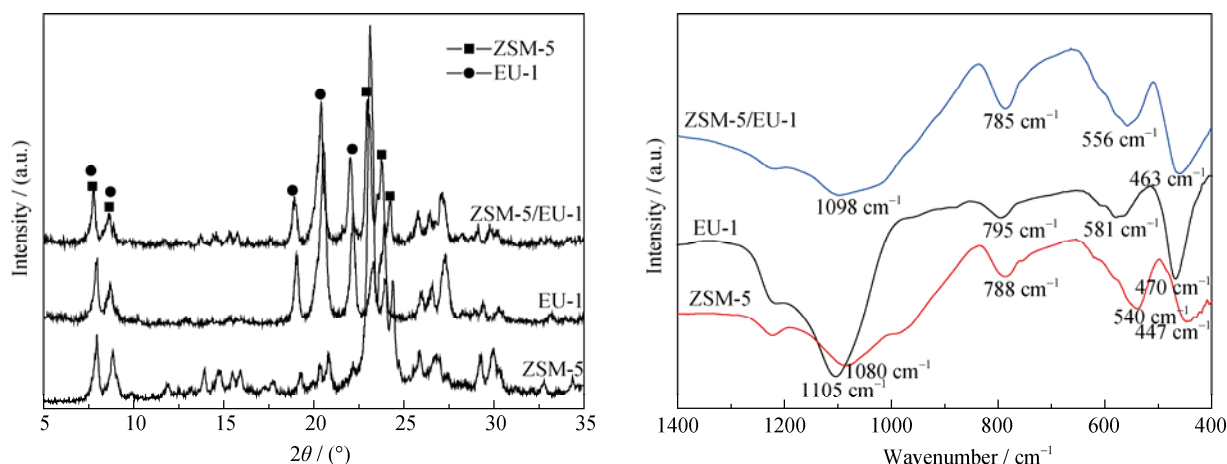


图 1 分子筛样品的 XRD 谱图和 FT-IR 谱图
Fig. 1 XRD patterns and FT-IR spectra of different zeolites

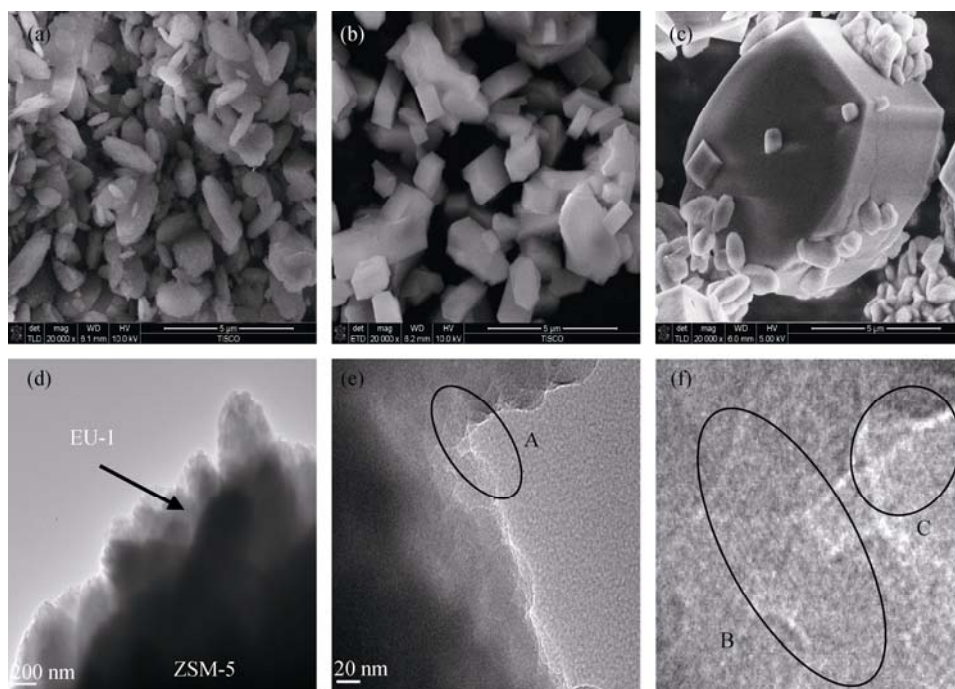


图 2 EU-1 分子筛(a)、ZSM-5 分子筛(b)的 SEM 照片和核壳结构复合分子筛的 SEM 照片(c)及其不同放大倍数下的 TEM(d, e, f) 照片

Fig. 2 SEM images of EU-1 zeolite (a), ZSM-5 zeolite (b), and SEM (c) and different magnifications TEM (d, e, f) images of core-shell composite zeolite

不均匀的生长。这可能是由于 TPABr 在溶液中较强的导向作用使 ZSM-5 分子筛生长激烈, 而之后加入的柠檬酸破坏了 ZSM-5 的骨架 Si-O-Al(或 Si-O-O-Al)结构, 脱除的 Al 为 EU-1 的生长提供了铝源, 因此在 HMBR₂ 的导向作用下, EU-1 分子筛以 ZSM-5 表面缺陷处为成核中心外延生长, 形成了如图 2(c)中的核壳共生结构。另外, 由于溶液中存在两种有机模板剂的竞争作用, 导致形成的 EU-1 分子筛的初级结构单元具有一定随机性, 这些初级单元重排、聚合形成 EU-1 分子筛的位置也不确定^[15], 以至于 ZSM-5

表面形成的 EU-1 分布不均, 有部分 EU-1 脱离 ZSM-5 在溶液中团聚生长。图 2(f)为图 2(e)中 A 处的放大图片, 从图 2(f)B 中可清晰地看到核壳分子筛排列有序的微孔孔道结构, 而 C 处观察到的明纹是晶粒堆积产生的介孔孔道, 说明合成的核壳分子筛样品为孔道融合度较高的微孔-介孔复合分子筛。

2.3 核壳分子筛的孔结构表征

图 3 为核壳分子筛氮气吸脱附等温线, 插图为核壳分子筛孔径分布图。从图 3 可看出, 吸附发生在低压条件下, 且吸附量较高, 这说明核壳分子筛

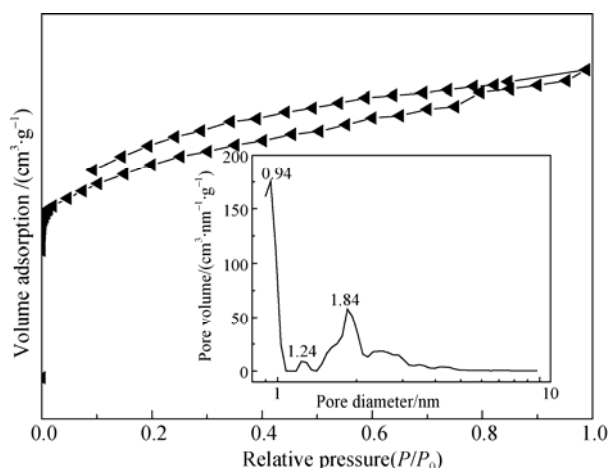
图3 核壳分子筛 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布图

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms pore size distribution of core/shell zeolite

ZSM-5/EU-1 中含有微孔结构,但随着 N_2 分压的增大,在 P/P_0 为 0.1 处,曲线出现明显的回滞环,一方面是由于晶粒堆积产生了介孔结构,另一方面是由于 EU-1 分子筛在 ZSM-5 表面不均匀生长,这也与 SEM 分析结果一致。说明采用一步法并添加柠檬酸合成了微孔-介孔核壳结构 ZSM-5/EU-1 分子筛,即多级孔道复合核壳分子筛。

表 1 为核壳分子筛及 EU-1、ZSM-5 分子筛的孔结构数据,从表中可看到核壳分子筛的比表面积为 $208.9 \text{ m}^2/\text{g}$,微孔体积为 $0.063 \text{ cm}^3/\text{g}$,总孔体积为 $0.1313 \text{ cm}^3/\text{g}$,比 EU-1 和 ZSM-5 明显减小。这是由于在形成核壳结构复合分子筛时,ZSM-5 骨架中铝脱除导致骨架部分无定形化^[16-17],复合以后平均微孔孔径为 0.94 nm ,相对于单一分子筛的微孔孔径明显增大,可能是由于 EU-1 分子筛在十元环孔道侧边含有较大的十二元环结构($0.68 \text{ nm} \times 0.58 \text{ nm} \times 0.81 \text{ nm}$),它的存在会导致复合后孔径增大;其次是由于添加柠檬酸以后形成的介孔孔道结构的协同作用。这为甲醇芳构化反应的进行提供了良好的孔道结构,有利于对二甲苯从孔道顺利扩散。

2.4 核壳分子筛 TG-DTG 分析

图 4 为核壳分子筛 ZSM-5/EU-1 的差热-热重分析曲线,在 366 K 的失重峰源于样品表面水的脱除;

697 K 和 772 K 出现核壳分子筛孔道内部模板剂的失重峰, 1025 K 处出现核壳分子筛骨架燃烧产生的吸收峰。由于该核壳分子筛中存在两种不同模板剂,且由于核壳分子筛孔道中介孔与微孔孔道融合度较好,失重峰呈现为三角包峰(697 K 失重率为 5.63%),与本课题组前期采用双模板剂一步法合成的复合分子筛 EU-1/ZSM-5(模板剂脱除峰为 733 K ,且为一尖峰,失重率为 5.67%)相比,说明在溶液中添加柠檬酸并未改变分子筛的热稳定性,但核壳分子筛比复合分子筛具有更均一的孔道结构。

2.5 柠檬酸添加量对核壳分子筛合成过程的影响

2.5.1 XRD 分析

图 5 为不同柠檬酸加入量所合成的核壳分子筛 ZSM-5/EU-1 的 XRD 图谱,柠檬酸的加入量从 a 到 e 依次增加,随着柠檬酸加入量的增加,其特征峰表现为先增强后减弱的特征。当柠檬酸加入量较少时,与溶液中的非铝骨架结合形成络合物,这种络合物活性较高,促进了两种分子筛的生长;当 $n(\text{Citrate})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=1.2$ 时,柠檬酸脱除了先合成 ZSM-5 分子筛的骨架铝原子,这种骨架缺陷促进 EU-1 分子筛的生长,且有利于形成较单一分子筛更稳定的骨架结构;当 $n(\text{citrate})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=1.5$ 时,过量的柠檬酸与溶液中的 Al 离子结合形成大于四配位的稳定络合物,抑制了两种分子筛的生长^[18]。因此,合成核壳分子筛的柠檬酸最佳添加量为 $n(\text{Citrate})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=0.8\sim 1.2$ 。

2.5.2 表面电荷分析

通过测定不同柠檬酸加入量对核壳分子筛合成过程中 Zeta 电位的影响,可以为核壳分子筛的合成机理提供更好的理论基础。图 6 为不同浓度柠檬酸合成核壳分子筛的 Zeta 电位图及相对结晶度曲线。溶胶的初始电位为 -19.861 mV ,为负溶胶,但相比于硅胶的 Zeta 电位较不稳定,这可以解释为溶液中加入两种分子筛的模板剂会中和部分负溶胶且两种模板剂存在的竞争关系,使得凝胶液变得不稳定。当加入柠檬酸后,柠檬酸电离形成的 H^+ 、 H_2Cit^- 、 HCit^{2-} 及 Cit^{3-} 会相应地增加凝胶液的负电性,即 Zeta 电位

表 1 分子筛的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of different zeolites

Sample	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D/nm
EU-1	271.0	0.1914	0.1152	0.6031
ZSM-5	332.0	0.1908	0.1406	0.5121
ZSM-5/EU-1	208.9	0.1313	0.0630	0.9400

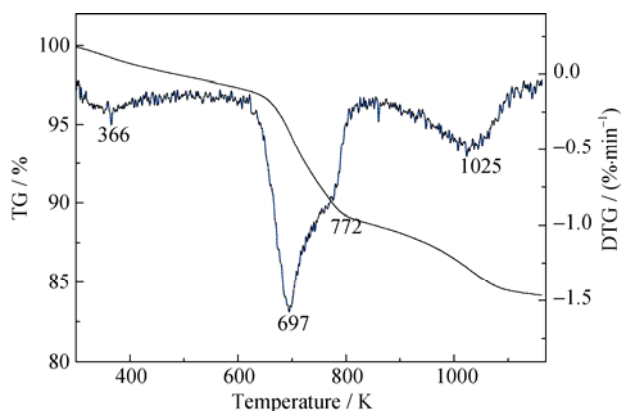


图 4 核壳 ZSM-5/EU-1 分子筛 TG-DTG 曲线

Fig. 4 TG-DTG curves of ZSM-5/EU-1 core-shell zeolite

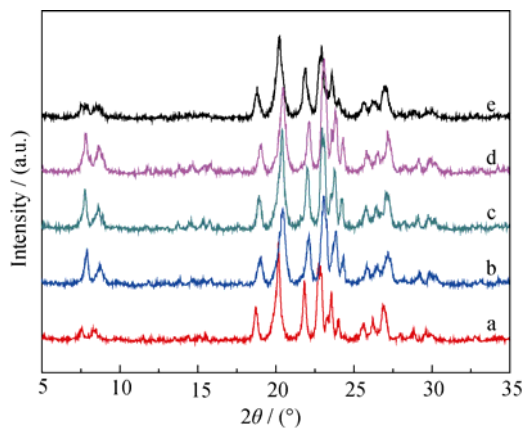


图 5 不同柠檬酸添加量合成 ZSM-5/EU-1 核壳分子筛的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of core/shell ZSM-5/EU-1 zeolites synthesized with different citric acid additions

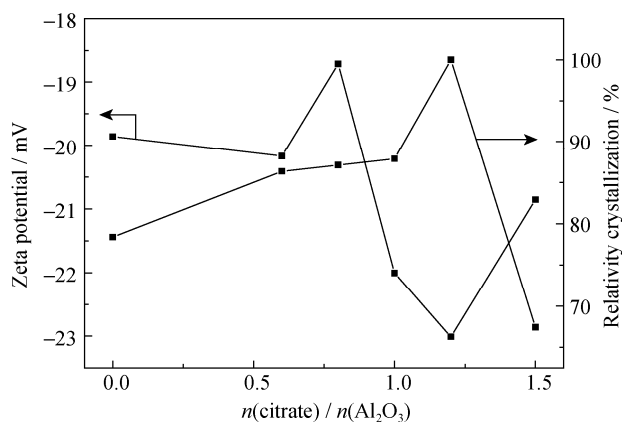
 $n(\text{Citrate})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=0.6$ (a), 0.8 (b), 1.0 (c), 1.2 (d), 1.5 (e)

图 6 不同柠檬酸加入量合成核壳分子筛的 Zeta 电位图及相对结晶度曲线

Fig. 6 Zeta potential and relativity crystallization curves for core/shell ZSM-5/EU-1 zeolites synthesized with different citric acid additions

会降低,使溶胶变得稳定,易于形成稳定的分子筛结构。随着柠檬酸加入量的增多,柠檬酸与溶液中 Al 离子的结合方式以四配位结合变为其它配位形式,表现为 Zeta 电位升高,溶胶体系稳定性相应降低,且复合分子筛的相对结晶度相应降低。

2.5.3 形貌特征分析

为了解核壳分子筛生长过程,进一步观察了核壳分子筛 ZSM-5/EU-1 的形貌特征,如图 7 所示。由图 7(a)中可知, ZSM-5 表面有一部分较为粗糙(红色圆圈内),而另一部分则较为光滑(黄色圆圈),且 EU-1 分子筛正是从粗糙部分外延生长,从这两部分的 TEM 照片(图 7(d), 7(b))中可观察到其为层状堆积,

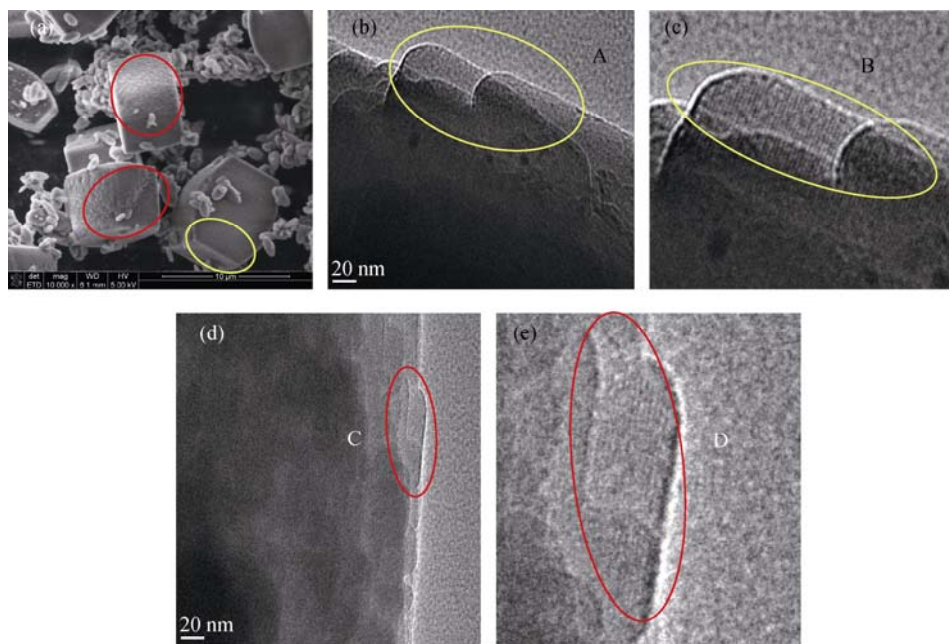


图 7 核壳分子筛的 SEM(a)和不同放大倍数下的 TEM(b-e)照片

Fig. 7 SEM(a) and different magnifications TEM(b-e) images of core-shell zeolite

而将两图中的 C 和 A 处分别放大为 D、B, 可明显看到其孔道结构为排列有序的直孔道, 这些直孔道属于不同生长方向的 ZSM-5 分子筛。因此, 柠檬酸的加入选择性破坏了 ZSM-5 分子筛某一生长方向上骨架 Si-O-Al 中的亚稳态铝氧四面体, 使其在 Al-O 键处发生断裂, 其表面则形成较多的 Si-OH 并吸附 HMBR₂, 促进 EU-1 分子筛在其表面外延生长, 合成核壳共生结构复合分子筛。

2.6 晶化时间的影响

通过了解不同晶化时间核壳分子筛特征衍射峰的影响, 可以进一步调节核壳分子筛的晶相结构。图 8 是不同晶化时间合成的核壳分子筛 ZSM-5/EU-1 的 XRD 图谱, 从图中可看出, 晶化 8 h 时, 核壳分子筛呈无定形态; 晶化 12 h 时, 图谱中主要为 ZSM-5 分子筛的特征衍射峰; 晶化 24 h 时, ZSM-5 和 EU-1 的衍射峰已基本出现, 但结晶度很低, 说明 ZSM-5 与 EU-1 的基本结构单元及微孔介孔相已经基本形成, 但晶相较不稳定。晶化时间在 72~96 h 时, 核壳分子筛的结晶度最高, 说明适宜的晶化时间内可合成稳定的微孔介孔复合材料。晶化 108 h 时, 其结晶度明显降低, 且 EU-1 分子筛在 $2\theta=26^\circ$ 、 26.3° 、 27.7° 左右的衍射峰已经变得非常弱, 说明晶化时间过长, 抑制了 EU-1 分子筛的生长, 破坏了复合材料结构。核壳分子筛结构随着晶化时间的变化, 可进一步说明其形成过程为: 先合成 ZSM-5 晶体, 随着晶化时间的延长及 HMBR₂ 的导向作用, EU-1 分子筛形成结构单元并在 ZSM-5 表面外延生长, 从而形成 ZSM-5/EU-1 核壳共生复合分子筛。

2.7 核壳分子筛的酸性表征

图 9 为 H-ZSM-5(a)、H-EU-1(b)和核壳分子筛 H-ZSM-5/EU-1(c)的 NH₃-TPD 图, 相比于 H-ZSM-5, H-ZSM-5/EU-1 的低温和高温吸收峰分别降低了 59℃、93℃; 相比于 H-EU-1, H-ZSM-5/EU-1 的分别

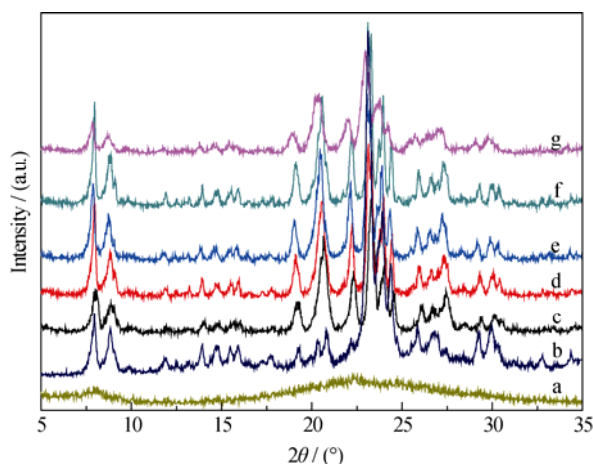


图 8 不同晶化时间下核壳分子筛 ZSM-5/EU-1 的 XRD 图谱
Fig. 8 XRD patterns of core-shell ZSM-5/EU-1 synthesized with different crystallization time
a,b,c,d,e,f,g=8 h, 12 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h, 108 h

降低了 10℃、20℃, 说明正是因为核壳共生结构的形成, 改变了铝在复合分子筛中的分布^[19], 且由于柠檬酸结合了部分铝, 导致铝含量减少, 因此相应的酸强度也会减弱^[20]。根据拟合以后两个峰面积比(即 A(强酸): A(弱酸)), H-EU-1 为 1.03, H-ZSM-5 为 0.95, H-ZSM-5/EU-1 核壳分子筛为 1.59, 由此可知, 合成核壳分子筛改善了单一分子筛酸性性质, 强酸量有所提高, 相对于单一分子筛的催化活性进一步增强, 可在催化反应中表现出较长的寿命及催化效率, 关于催化实验有待进一步研究。

3 结论

采用一步法并添加适量柠檬酸的条件下, 合成了具有微孔和介孔核壳结构 ZSM-5/EU-1 复合分子筛。通过表征认为核壳分子筛的生长过程为: 先合容易聚集生长的 ZSM-5 分子筛, 随着晶化时间的延

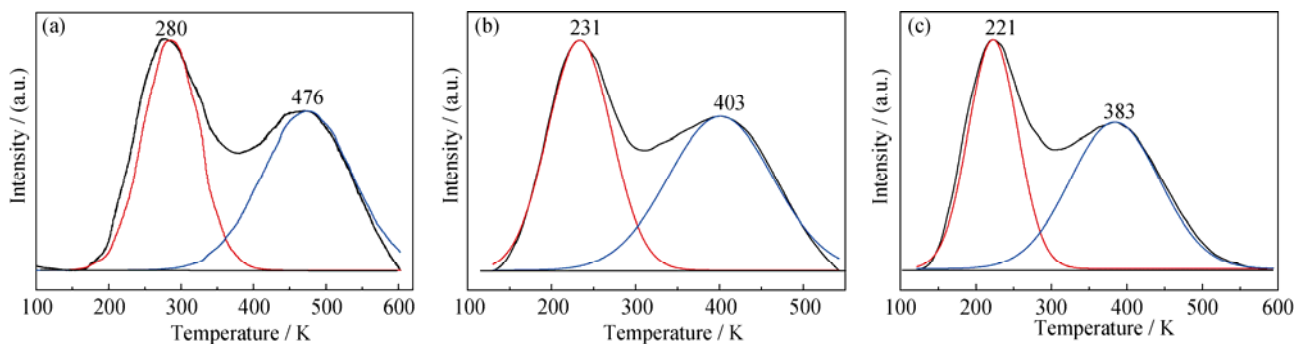


图 9 H-ZSM-5(a)、H-EU-1(b)、核壳分子筛 H-ZSM-5/EU-1(c)的 NH₃-TPD 图谱
Fig. 9 NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 (a), H-EU-1 (b), and core/shell ZSM-5/EU-1 zeolite (c)

长及溶液中柠檬酸与 Al 的作用关系, 形成 EU-1 分子筛的基本结构单元并在 ZSM-5 表面外延生长。合成核壳复合分子筛的酸强度和酸性相对单一分子筛有所降低, 且强酸量相对增强, 这有利于在催化反应中表现出较高的催化活性。

参考文献:

- [1] ZHAO QIANG-QIANG, QIN BO, ZHENG JIA-JUN, *et al.* Core-shell structured zeolite-zeolite composites comprising Y zeolite cores and nano- β zeolite shells: synthesis and application in hydrocracking of VGO oil. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **257**: 262–272.
- [2] OKAOTO MASAKI, OSAFUNE YUKIO. MFI-type zeolite with a core-shell structure with minimal defects synthesized by crystal overgrowth of aluminum-free MFI-type zeolite on aluminum-containing zeolite and its catalytic performance. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, **143**: 413–418.
- [3] TENG HUI, WANG JUN, CHEN, DE-MIN, *et al.* Silicalite-1 membrane on millimeter-sized HZSM-5 zeolite extrudates: controllable synthesis and catalytic behavior in toluene disproportionation. *Journal of Membrane Science*, 2011, **381**: 197–203.
- [4] ZHU SHU-JIN, LIU SU-YAO, ZHANG, HUAI-KE, *et al.* Investigation of synthesis and hydroisomerization performance of SAPO-11/beta composite molecular sieve. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, **35**(10): 1676–1686.
- [5] GABRIELE MIRTH, JOHANNES CEJKA. Transport and isomerization of xylenes over HZSM-5 zeolites. *J. Catal.*, 1993, **139**: 24–33.
- [6] NI YOU-MIN, SUN AI-MIN, WU XIAO-LIN, *et al.* Aromatization of methanol over La/Zn/HZSM-5 catalysts. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2011, **19**(3): 439–445.
- [7] MIHINDOU-KOUMBA P C, COMPAROT J D, LAFORGE S, *et al.* Methylcyclohexane transformation over H-EU-1 zeolite: selectivity and catalytic role of the acid sites located at the pore mouths. *J. Catal.*, 2008, **255**(2): 324.
- [8] MOREAU F, MOREAU P, GNEP N S, *et al.* Ethylbenzene isomerization over bifunctional platinum alumina-EUO catalysts: location of the active sites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, **90**(1/2/3): 327–338.
- [9] WANG XIN-BO, YANG DONG-HUA, SHI BAO-BAO, *et al.* Synthesis and characterization of B-EU-1/ZSM-5 composite molecular sieves based on dual template. *New Chemical Materials*, 2015, **2**: 123–125.
- [10] REN YONG-LI, WANG YA-QUAN, MI ZHEN-TAO. Study on hydrothermal crystallization process of Fe- AlPO_4 -5 molecular sieve. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2004, **20**(3): 209–212.
- [11] XU RU-REN, PANG WEN-QIN, YU JI-HONG, *et al.* Chemistry-zeolite and Porous Materials. BeiJing: Science Press, 2004: 269, 171–173.
- [12] MARLER B, DANIELS P, MUNE J S. Synthesis and structure of RUB-35, a disordered material of the EUO-NES-NON family. *Microporous and Mesoporous Mater*, 2003, **64**: 185–201.
- [13] RAO G N, JOSHI P N, KOTASTHANE A N, *et al.* Synthesis and characterization of high-silica EU-1. *Zeolites*, 1989, **9**(6): 483–490.
- [14] SUN CHANG-YONG, SONG YI-BING, YE FEI, *et al.* Synthesis and characterization of heteroatom-containing zeolite Fe-ZSM-5. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2003, **20**(3): 448–451.
- [15] ZHANG QIANG, LI CHUN-YI, SHAN HONG-HONG, *et al.* Comparison of core/shell binary structure zeolite ZSM-5/SAPO-5 synthesized by vapor-phase transport and hydrothermal synthesis. *Chinese Journal of Catalysis*, 2007, **28**(6): 541–546.
- [16] ZHENG JIA-JUN, ZENG QING-HU, YI YU-MING, *et al.* The hierarchical effects of zeolite composites in catalysis. *Catalysis Today*, 2011, **168**(1): 124–132.
- [17] VAN DONK SANDER, JANSSEN ANDRIES, BITTER JOHANNES, *et al.* Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts. *Catal. Rev.*, 2003, **45**(2): 297–319.
- [18] ZHOU ZHOU, PAN WEI-XIONG. Synthesis of nano-4A molecular sieves. *Natural Gas Chemical Industry*, 2001, **26**(6): 4–7.
- [19] ZHANG PEI-SHAN, MA BO, YANG WEI-YA, *et al.* Synthesis and characterization of core-shell Beta/MCM-22 micro-microporous composite zeolites. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2014, **42**(10): 1240–1245.
- [20] LOUIS B, KIWI-MINSKER L. Synthesis of ZSM-5 zeolite in fluoride media: an innovative approach to tailor both crystal size and acidity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, **74**(1/2/3): 171–178.