

CTAB 对多级孔分子筛合成及孔道层次结构影响

李红玘^{1,2}, 周孝德¹, 张建民², 杨靖², 王发良², 王向阳²

(1. 西安理工大学 水利水电学院, 西安 710048; 2. 西安工程大学 环境与化学工程学院, 西安 710048)

摘要: 以预处理后的凹凸棒石(Si-ATP)为前驱体, 采用双模板剂一步法合成了多级孔分子筛, 研究了结构导向剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)用量对分子筛孔道层次结构和种类的影响。结果表明: 当 CTAB 用量为 0.01~0.03 g 或 0.05~0.07 g 时, 孔道层次结构因子(HF)与 CTAB 用量呈线性相关; XRD 结果显示, 当 CTAB 用量为 0.03~0.05 g 时, 分子筛从 ZSM-5 型向(H)ZSM-11 型转变, 这说明在利用此方法制备多级孔分子筛时, 可通过调变 CTAB 用量定向调控分子筛微介孔比例。CTAB 用量为 0.05 g, 合成的(H)ZSM-11 分子筛比表面积(S_{BET})为 432.02 m²/g, 总孔体积(V_{tot})为 0.40 cm³/g, 亚甲基蓝(MB)的吸附容量为 366.45 mg/g, 说明 CTAB 导向构筑的介孔孔道有利于吸附大分子物质。

关键词: Si-ATP; CTAB; 多级孔分子筛; 孔道层次结构因子

中图分类号: TQ426 文献标识码: A

CTAB on Synthesis and Pore Structure of Hierarchical Zeolite

LI Hong-Ji^{1,2}, ZHOU Xiao-De¹, ZHANG Jian-Min², YANG Jing², WANG Fa-Liang², WANG Xiang-Yang²

(1. Faculty of Water Resources and Hydraulic Power, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;

2. School of Environment and Chemistry Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: Hierarchical zeolite was successfully synthesized with pretreated attapulgite (Si-ATP) by dual-template in one pot. Influence of the amount of structure-directing agent, hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), on hierarchical pore structure and crystal morphology was systematically investigated. The results showed that the hierarchy factor (HF) had a good linear dependence on CTAB amount when it was between 0.01 and 0.03 g or 0.05 and 0.07 g. XRD revealed that the crystal morphology transferred from ZSM-5 to (H)ZSM-11 when CTAB amount ranged from 0.03 to 0.05 g. These results indicated that the ratio of micropore and mesopore could be controlled by CTAB amount when preparing hierarchical zeolites by this method. (H)ZSM-11 zeolites, prepared with 0.05 g of CTAB, exhibited a high specific surface area (S_{BET} =432.02 m²/g), a large total volume (V_{tot} =0.40 cm³/g), and an adsorption capacity of methylene blue (MB) (366.45 mg/g). Therefore, the mesoporous pore built by CTAB is beneficial for adsorbing of macromolecules.

Key words: Si-ATP; CTAB; hierarchical zeolite; hierarchical factor

近年来, 多级孔分子筛因兼具微孔分子筛良好热稳定性和介孔分子筛较强分子扩散性的特点而备

受广大研究者亲睐。目前, 合成多级孔分子筛的方法主要有两种: 一种是模板法, 即利用模板剂构

收稿日期: 2017-07-17; 收到修改稿日期: 2017-10-26

基金项目: 国家自然科学基金(21573171); 陕西省重点研发计划(2017GY-121); 陕西省教育厅专项科研计划(17JK0327); 陕西省大学生创新创业计划(1715, 1731)

National Natural Science Foundation of China (21573171); Shaanxi Province Key Research and Development Plan (2017GY-121); Shaanxi Provincial Natural Science Foundation (17JK0327); Research and Innovation Training Project for Graduate in General Universities of Shaanxi Province (1715, 1731)

作者简介: 李红玘(1986-), 女, 讲师. E-mail: lhj861106@126.com

筑微、介孔孔道形成多级孔^[1-3],此方法简单易行、应用普遍;另一种是后处理法^[4],即先水热合成微孔分子筛,再脱除晶体骨架中硅和铝形成介孔孔道^[5-7],以扩大微孔而构建介孔,但这种方法降低了分子筛稳定性,因此在应用中受限。合成采用的硅源一般为有机硅(正硅酸乙酯)、硅胶、固体二氧化硅和无定形硅,通常这些物质只提供化合价态的硅作为合成原料,而不具有与分子筛类似的孔道层次结构。凹凸棒石(Attapulgite, ATP)^[8-10]是一种天然纳米层状硅酸盐材料,富含两层硅氧四面体,横断面具有 $0.37\text{ nm}\times 0.63\text{ nm}$ 孔道,通过碱焙烧、酸活化处理后,可以保留原有纳米孔道,在结构导向剂 CTAB 作用下重新构筑孔道层次结构,利用硅氧四面体作为基本骨架定向合成某种多级孔分子筛。

ZHAO 等^[11]利用碱溶 ATP 作为硅源,与铝酸钠在 90°C 水热晶化 6 h ,成功制备 4A 分子筛,说明 ATP 为硅源合成分子筛具备可行性。SHAO 等^[12]在 H_3PO_4 和四乙基氢氧化铵(TEA)作用下,利用预处理 ATP 成功合成出 Me SAPO-5 分子筛,进一步证明二者之间可相互转化。ZHENG 等^[13]在高岭土微球中加入硅铝凝胶作为硬模板,通过水热晶化成功合成 NaY 分子筛为基质的多孔复合材料,其介孔孔容为 $0.22\text{ cm}^3/\text{g}$,介孔比表面积为 $98.90\text{ m}^2/\text{g}$,为粘土类硅酸盐矿物作为前驱体合成多级孔分子筛提供了有利证据。ZHOU 等^[14]利用酸活化 ATP 作为硅源,合成出介孔孔容为 $0.08\text{ cm}^3/\text{g}$ 的多级孔 Fe/Ti-ZSM-5 分子筛。但利用预处理 ATP 作为分子筛前驱体,考察结构导向剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对合成的多级孔分子筛孔道层次结构和种类影响的研究鲜有报道。

本工作以碱焙烧复合酸活化后的凹凸棒石(Si-ATP)为前驱体,采用双模板剂一步水热晶化法,定向合成具有微介孔的多级孔分子筛。通过 FT-IR、XRD、SEM 和 N_2 吸附-脱附仪等表征分子筛的组分、形貌及孔道结构,分析产物孔道和种类变化,揭示孔道层次结构因子 HF 与 CTAB 用量之间的关系,研究 CTAB 用量对多级孔分子筛孔道层次结构及种类的影响。

1 实验方法

1.1 多级孔分子筛合成

将 ATP 与 NaOH 按质量比 1:1 放入马弗炉,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 550°C 焙烧 2 h ,冷却至室温,用 1.00 mol/L NaCl 溶液洗涤干燥。称取一定量焙烧产物,按固液比 1:8 加入 9% 盐酸溶液,置于 180°C

烘箱中水热 12 h ,取出离心洗涤干燥,即得分子筛前驱体记为 Si-ATP。

准确称取 0.011 g NaAlO_2 和 7.70 mL 四丙基氢氧化铵(TPAOH),加入一定量 CTAB,置于 5.20 mL 去离子水中均匀溶解,称取 0.80 g Si-ATP 加入其中,室温环境下搅拌 4 h 得初始凝胶;将其移入 25 mL 水热晶化釜中,在 180°C 恒温烘箱中晶化反应 4 h ,待冷却后对产物进行抽滤、洗涤、干燥, 550°C 马弗炉中煅烧 5 h ,去除模板剂后获得最终反应产物,记为 CTAB n 。 n 即 CTAB 投加量,分别为 0.01 、 0.02 、 0.03 、 0.04 、 0.05 、 0.06 、 0.07 g 。

1.2 亚甲基蓝水样制备

准确称取 50.00 mg 亚甲基蓝染料,溶于 1.00 L 去离子水中,定容至 50.00 mg/L 。

1.3 样品表征

使用日本岛津公司 IRPrestige-21 傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)对样品表面官能团进行分析;利用日本岛津公司 X 射线衍射分析仪(XRD)分析样品的晶型和种类;采用英国 FEI Quanta-450-FEG 扫描电镜(SEM)对样品表面形貌进行观察;采用美国 Micromeritics ASAP 2020 PlusHD88 型物理吸附仪测定样品 N_2 吸脱附等温线,总孔容由相对压力(p/p_0)为 0.95 时的氮吸附量换算成液氮体积得到,采用 BET 法计算比表面积,孔面积由 t 图法获得,由 BJH 法计算孔径参数。引入孔道层次结构因子(HF)评价分子筛的孔道层次结构^[15-16],公式如下:

$$\text{HF}=(V_{\text{micro}}/V_{\text{tot}})\times(S_{\text{mes}}/S_{\text{BET}}) \quad (1)$$

式中, V_{micro} 为微孔体积, V_{tot} 为总孔体积; S_{mes} 为孔外表面积, S_{BET} 为孔总比表面积。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为 ATP、Si-ATP 和 CTAB0.05 样品的红外谱图,产物在 1631.83 、 954.01 、 551.71 cm^{-1} 处出现了新峰,说明产生了新结构及官能团; 1631.83 cm^{-1} 处为 $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$ 键说明 Si-ATP 存在结构水; 954.01 cm^{-1} 处为 Si-O 键不对称伸缩振动峰,主要是活化导致结构非对称性变化并形成 T-O 四面体 Si-O₄在 i 轴方向的伸缩振动,说明 Si-ATP 活化后导致层链状结构破坏,从而形成分子筛结构中常见的 Si-O₄ 自由基团; 551.71 cm^{-1} 处一般为(H)ZSM-11 分子筛骨架中 d5r 特征峰,属于双环孔道结构,进一步说明 Si-ATP 与分子筛具有类似结构。特征峰位置发生四处移动,分别是 O-Si-O 非对称键伸缩振动峰从 1080.08 cm^{-1} 移至 1093.56 cm^{-1} ; $\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ 振动峰从 781.23 cm^{-1} 移至 798.04 cm^{-1} ; O-Si-O 弯曲振动峰

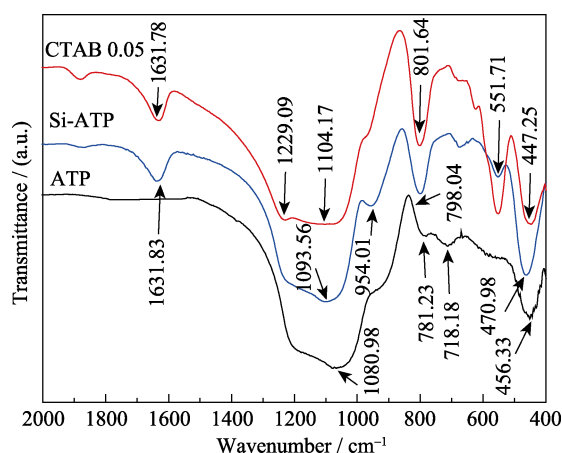


图1 ATP、Si-ATP 和 CTAB0.05 晶化产物的 FT-IR 谱图

Fig. 1 Infrared spectra of ATP, Si-ATP and crystalline product with 0.05 g CTAB

从 456.33 cm^{-1} 移至 470.98 cm^{-1} , 振动峰均朝高波数方向偏移, 说明其键强增强; Si-O 键对称伸缩振动峰从 718.18 cm^{-1} 移至 668.79 cm^{-1} , 振动峰朝低波数方向偏移, 则其键强减弱。上述结果说明 Si-ATP 整体骨架结构发生不对称和非稳定转化, 降低反应所需活化能。

2.2 XRD 分析

图2为 ATP、Si-ATP 及不同 CTAB 用量下晶化产物的 XRD 图谱, 从该图可以看出, 分子筛前驱体 Si-ATP 的特征峰强度较 ATP 的特征峰明显减弱, 呈非晶态, 产物 $2\theta=16.13^\circ$ 、 27.16° 处的特征峰与 Na 型 4A 分子筛特征峰相近; 当 CTAB 用量为 0 g, 产物 $2\theta=21.55^\circ$ 、 27.08° 和 50.65° 处出现的特征峰与 ATP 特征峰类似, 说明未形成分子筛结构; 当 CTAB 用量为 0.01 g 时, 产物 $2\theta=23.08^\circ$ 、 23.32° 、 23.95° 、 24.41° 和 24.78° 处形成明显的 ZSM-5 分子筛特征峰; CTAB 用量增至 0.04 g, 产物 $2\theta=22^\circ\sim 24^\circ$ 范围内五指峰的分峰减弱, 同时 $2\theta=44^\circ\sim 45^\circ$ 处逐渐形成分裂峰, 说明产物从 ZSM-5 型向 (H)ZSM-11 型转化^[15]; CTAB 用量为 0.05~0.07 g 时, 产物仅有 $2\theta=23.03^\circ$ 、 23.86° 和 24.36° 三个特征峰, 说明此样品为 (H)ZSM-11 分子筛。

2.3 SEM 分析

图3为晶化产物的表面形貌, 可以看到 CTAB 用量为 0.01~0.03 g, 颗粒呈典型 ZSM-5 分子筛的六面体形状, 且尺寸从 $350\text{ nm}\times 400\text{ nm}$ 增至 $680\text{ nm}\times 800\text{ nm}$, 说明 CTAB 可促使颗粒生长; 当 CTAB 用量增至 0.04 g, 产物中出现六面体和椭球状混晶, 说明产物发生了晶体形状变化, 结合 XRD 结果可知, 产物由 ZSM-5 型向 (H)ZSM-11 型转变; 当 CTAB 增至 0.05 g 时, 颗粒呈椭球形, 是典型的 (H)ZSM-11

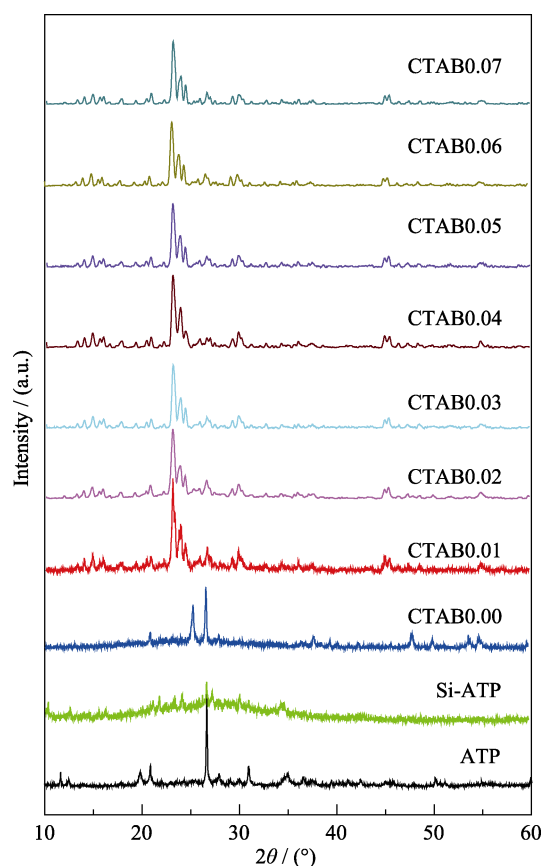


图2 ATP、Si-ATP 及不同 CTAB 用量条件下晶化产物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of ATP, Si-ATP and crystalline products with different CTAB additions

分子筛形状。结合 FT-IR 分析, Si-ATP 分子筛前驱体具有 Si-O₄ 官能团和双环孔道结构, 结构导向剂 CTAB 用量为 0.04 g 时, 促使前驱体环状结构链长增长, 从 ZSM-5 分子筛的五元环结构变为 (H)ZSM-11 分子筛的十元环结构^[17], 并抑制了晶面在 *c* 轴方向上的生长, 导致颗粒从六面体转化为椭球型。

2.4 比表面积及孔径分析

图4的曲线显示, 根据 IUPAC 划分, CTAB 用量为 0.01~0.04 g 时, 晶化产物的吸附-脱附曲线符合 I 型等温线^[18], 相应于朗格缪尔单层窄孔可逆吸附, 说明晶化产物孔道以微孔为主; CTAB 用量为 0.05~0.06 g 时分子筛吸附-脱附曲线符合 IV 型等温线, 在较低 p/p_0 曲线凸向上, 呈现单分子层的饱和吸附量, 至较高 p/p_0 时, 等温线迅速上升, 主要是因为吸附质发生毛细管凝聚, 由此发生脱附等温线与吸附等温线不重合的滞后现象, 滞后环与孔的形状及其大小有关。结合图5孔径分布分析, 孔径从 2.00 nm 扩展至 4.50 nm, 说明产物出现明显的介孔孔道, 与上述 N₂ 吸附-脱附曲线中滞后环出现一致, 由此证实 CTAB 作用于分子筛孔道结构变化。

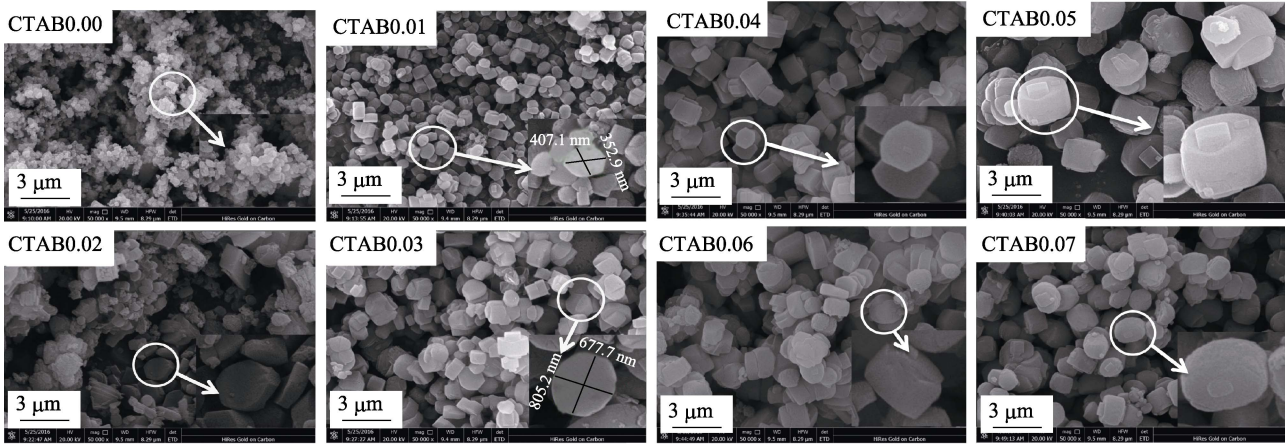


图 3 不同 CTAB 用量条件下晶化产物 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of crystalline products with different CTAB additions

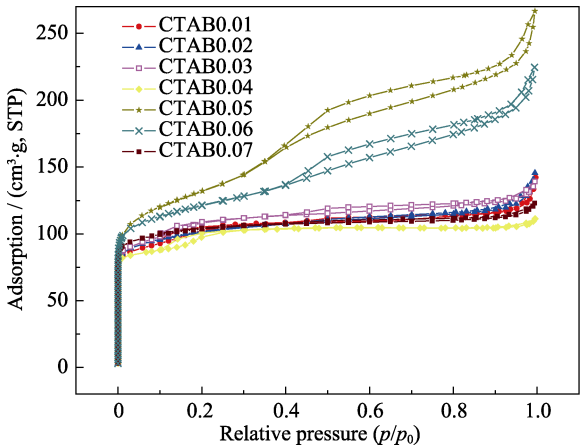


图 4 不同 CTAB 用量条件下晶化产物 N₂ 吸附-脱附曲线
Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms of crystalline products with different CTAB additions

2.5 孔道层次结构分析

CTAB 用量对晶化产物比表面积(S_{BET})、孔体积(V_{tot})等参数的影响如表 1 所示,孔道层次结构因子 HF 计算结果见图 6。CTAB 用量为 0.01~0.04 g,分子筛 S_{BET} 变化保持在 $(300 \pm 25) \text{ m}^2/\text{g}$, V_{tot} 为 $(0.20 \pm 0.04) \text{ cm}^3/\text{g}$,说明在少量结构导向剂 CTAB 作用下,

表 1 不同 CTAB 用量条件下晶化产物物构特性
Table 1 Textural properties of crystalline products with different CTAB additions

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{mic}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{mes}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{tot}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mes}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	HF
CTAB0.01	324.73	132.34	192.39	0.20	0.07	0.13	0.21
CTAB0.02	321.85	118.35	203.50	0.21	0.07	0.14	0.20
CTAB0.03	301.06	177.49	123.57	0.21	0.10	0.11	0.21
CTAB0.04	313.20	112.75	200.45	0.16	0.06	0.10	0.24
CTAB0.05	432.02	165.65	266.37	0.40	0.08	0.32	0.12
CTAB0.06	372.38	189.08	183.30	0.34	0.11	0.23	0.18
CTAB0.07	300.28	212.81	87.47	0.19	0.12	0.07	0.16

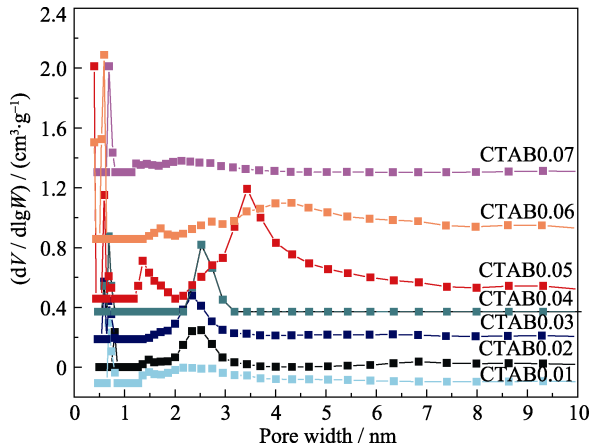


图 5 不同 CTAB 用量条件下晶化产物孔径分布图
Fig. 5 Pore size distribution of crystalline products with different CTAB additions

形成具有稳定的比表面积和孔道结构的多级孔分子筛;CTAB 用量为 0.05 g 时, S_{BET} 为 $432.02 \text{ m}^2/\text{g}$, V_{tot} 为 $0.40 \text{ cm}^3/\text{g}$,说明此时形成的分子筛孔道发达程度最高。

结合 HF 计算结果,CTAB 用量在 0.01~0.03 g 范围内, $S_{\text{mes}}/S_{\text{BET}}$ 与 CTAB 用量呈线性正相关,相关系数为 0.9977, HF 为 (0.20 ± 0.01) ,说明 CTAB 用量越高, S_{mes} 越大,导致介孔所占比例越大,此时 CTAB 用量主要作用于介孔孔道构筑。CTAB 用量在 0.05~0.07 g 范围内, $S_{\text{mes}}/S_{\text{BET}}$ 与 CTAB 用量呈线性负相关,相关系数为 0.9773,说明 CTAB 用量继续增加将导致介孔所占比例减小。CTAB 用量为 0.03~0.05 g 时, HF 值呈无规律变化,结合 XRD 和 SEM 分析可知,此时 CTAB 主要使分子筛从五元环结构扩展至十元环结构,晶型从 ZSM-5 型转化为(H)ZSM-11 型,并导致晶体颗粒形状改变。孔道结构中, HF 值越小则介孔越发达^[19], CTAB0.05 的 HF 值为 0.12,说明此时 CTAB 用量对介孔孔道构筑最有利。

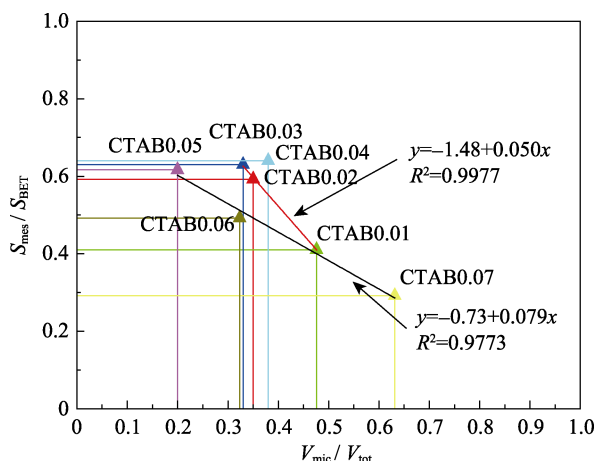


图6 不同CTAB用量条件下晶化产物层次因子分布

Fig. 6 Hierarchy factor of crystalline products with different CTAB additions

2.6 MB 吸附效果对比

通过研究产物对 MB 的吸附效果分析分子筛的孔道层次结构变化。在 50.00 mg/L MB 溶液中, 分别加入 0.10 g 不同 CTAB 用量下的晶化产物, 室温吸附 12 h, 吸附结果如图 7 所示。吸附效率顺序为: CTAB0.05 > CTAB0.06 > CTAB0.07 > CTAB0.04 > CTAB0.03 > CTAB0.02 > CTAB0.01; 其中, CTAB0.05 样品的 S_{BET} 为 432.02 m^2/g , 层次因子 HF 为 0.12, 吸附容量最高为 366.45 mg/g , 说明分子筛的比表面积及孔道层次结构对吸附效果的影响显著, S_{BET} 越大, 介孔越发达, 吸附容量就越大, 证明介孔有利于大分子物质的进入。相比而言, CTAB 用量为 0.05 g 时, 产物的吸附过程除孔道层次结构作用外, 还取决于 (H)ZSM-11 分子筛具有的垂直孔道^[20]。因此, 在结构导向剂 CTAB 作用下, 多级孔分子筛的晶体种类、孔道结构层次变化显著影响吸附过程。

3 结论

1) Si-ATP 产物中存在 Si-O₄ 非对称结构和四面体双环结构, 证明 Si-ATP 的骨架结构与分子筛的骨架结构相似。

2) XRD 分析说明 CTAB 用量导致分子筛从 ZSM-5 型向 (H)ZSM-11 型转化, SEM 结果显示粒径的尺寸和形状发生不规则变化。

3) CTAB 用量为 0.05 g 时, HF 值为 0.12, 说明 (H)ZSM-11 分子筛存在以介孔为主的多级孔道; 研究 HF 与 CTAB 用量之间的线性关系, 说明结构导向剂 CTAB 导致分子筛的孔道层次结构发生变化。

4) MB 吸附过程中, 证实分子筛的表面形态及孔道层次结构显著影响其吸附效果, 且介孔有利于

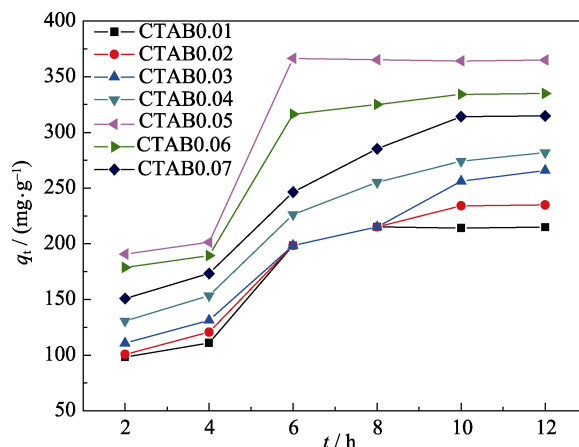


图7 晶化产物对 MB 的吸附性能

Fig. 7 Adsorption properties of crystalline products to MB

大分子物质的进入。

参考文献:

- [1] NA K, CHOI M, PARK W, *et al.* Pillared MFI zeolite nanosheets of a single-unit-cell thickness. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(12): 4169–4177.
- [2] GUO YA-PING, WANG HAI-JIN, GUO YA-JUN, *et al.* Fabrication and characterization of hierarchical ZSM-5 zeolites by using organosilanes as additives. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **166**(1): 391–400.
- [3] SERRANO D P, SANZ R, PIZARRO P, *et al.* Synthesis of hierarchical TS-1 zeolite from silanized seeds. *Topics in Catalysis*, 2010, **53**(19/20): 1319–1329.
- [4] CUI SHENG-HANG, ZHANG JUN-TAO, SHEN ZHI-BING. Hierarchical ZSM-5 zeolite: synthesis and catalytic applications. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, **34**(9): 3331–3336.
- [5] TAO YOU-SHENG, KANO H, ABRAMS L, *et al.* Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization, and applications. *Chemical Reviews*, 2006, **37**(21): 896–910.
- [6] CHAL R, GERARDIN C, BULUT M, *et al.* Overview and industrial assessment of synthesis strategies towards zeolites with mesopores. *ChemCatChem*, 2011, **3**(1): 67–81.
- [7] DENG QIANG, ZHANG XIANG-WEN, WANG LI, *et al.* Catalytic isomerization and oligomerization of endo-dicyclopentadiene using alkali-treated hierarchical porous HZSM-5. *Chemical Engineering Science*, 2014, **135**: 540–546.
- [8] XU YI-QUAN, FANG YE-SEN. Classification and designation of clay minerals. *Silicate Bulletin*, 1982, **3**(1): 3–10, 16.
- [9] YANG DONG-HUA, LI JIAN-HUA, WANG XIN-BO, *et al.* Rapid synthesis and catalytic application of B-EU-1/ZSM-5 composite zeolite based on dual template. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(3): 248–256.
- [10] LU LEI, LI XING-YANG, LIU XIAO-QIN, *et al.* Enhancing hydrostability and catalytic performance of metal-organic frameworks by hybridizing with attapulgite, a natural clay. *J. Mater. Chem.*, 2015, **3**(13): 6998–7005.
- [11] ZHAO DENGSHAN, LI DENGHAO. Study on preparation of 4A zeolite molecular sieve from attapulgite clay. *Non-Metallic Mines*,

- 2008, **31(6)**: 7–9.
- [12] SHAO HUI, CHEN JING-JING, ZHONG JING, *et al.* Development of MeSAPO-5 molecular sieves from attapulgite for dehydration of carbohydrates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, **54(5)**: 1470–1477.
- [13] ZHENG SHU-QIN, GAN JIE, REN SHAO, *et al.* Synthesis of hierarchical catalytic materials from Si-Al gel and kaolin by hydrothermal crystallization. *Acta Petroleisica*, 2014, **30(1)**: 32–37.
- [14] ZHOU XIAO-ZHAO, LIU YAN, MENG XIANG-JU, *et al.* Synthesis and catalytic cracking performance of Fe/Ti-ZSM-5 zeolite from attapulgite mineral. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, **34(8)**: 1504–1512.
- [15] FYFE C, LIN Z, TONG C, *et al.* Simple, efficient synthesis of zeolite ZSM-11 (MEL) at temperatures below 100°C using very dense gels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, **150(1)**: 7–13.
- [16] RUTKOWSKA M, PACIA I, BASAG S, *et al.* Catalytic performance of commercial Cu-ZSM-5 zeolite modified by desilication in NH_3 -SCR and NH_3 -SCO processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, **246**: 193–206.
- [17] ZHANG KE, LIU YUN-QI, ZHAO JIN-ZHONG, *et al.* Hierarchical porous ZSM-5 zeolite synthesized by *in situ* zeolitization and its coke deposition resistance in aromatization reaction. *Chinese J. Chem*, 2012, **30(3)**: 597–603.
- [18] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**: 1051–1069.
- [19] BIEMELT T, SELZER C, SCHMIDT F, *et al.* Hierarchical porous zeolite ZSM-58 derived by desilication and desilication reassembly. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, **187(3)**: 114–124.
- [20] YU QING-JU, CUI CHAOYUE, ZHANG QIANG, *et al.* Hierarchical ZSM-11 with intergrowth structures: synthesis, characterization and catalytic properties. *Journal of Energy Chemistry*, 2013, **22(5)**: 761–768.