

## 低温加氢裂解脱除高硅 ZSM-5 分子筛内 TPAOH 模板剂

赵淑衡<sup>1,2</sup> 郎林<sup>1</sup> 阴秀丽<sup>1,\*</sup> 杨文申<sup>1</sup> 吴创之<sup>1</sup>(<sup>1</sup>中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640; <sup>2</sup>中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 分子筛膜的合成和应用是近年来的研究热点, 特别是具有独特孔道结构的 MFI 型分子筛膜. 但由于膜内有机模板剂在高温脱除时会导致膜产生缺陷, 进而影响分子筛膜的应用. 所以分子筛膜及分子筛晶体中有机模板剂的低温脱除工艺一直是研究者们致力解决的问题之一. 本文系统考察了高硅 ZSM-5 分子筛晶体内有机模板剂(四丙基氢氧化铵, TPAOH)在 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 气氛下的低温裂解脱除规律, 采用低温加氢裂解工艺, 在 350 °C 以下可有效脱除分子筛晶体孔道内的有机模板剂. 通过对裂解后分子筛晶体的比表面积(BET)、热失重(TG)、傅里叶变换红外(FTIR)光谱和拉曼光谱表征证实, 相比于空气和氮气气氛, 含氢还原性气氛更有利于模板剂的低温脱除, 脱除率随温度的升高而增加; 280 °C 时, 加氢裂解后晶体的 BET 比表面积已达到 252 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 仍有少量有机残余物; 350 °C 时, 加氢裂解后晶体的 BET 比表面积可达到 399 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 仅有微量无机碳残余物. 此外, 低温加氢裂解后的分子筛表面相对洁净, 且氨气程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)结果表明低温加氢裂解后的 ZSM-5 分子筛晶体具有相对较多的酸性位.

**关键词:** ZSM-5 分子筛; 脱除模板剂; 低温加氢裂解; 高硅铝比; 四丙基氢氧化铵

**中图分类号:** O643

## TPAOH Template Removal from High-Silica ZSM-5 by Low-Temperature Hydrocracking

ZHAO Shu-Heng<sup>1,2</sup> LANG Lin<sup>1</sup> YIN Xiu-Li<sup>1,\*</sup> YANG Wen-Shen<sup>1</sup> WU Chuang-Zhi<sup>1</sup>(<sup>1</sup>CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, P. R. China; <sup>2</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

**Abstract:** Zeolite membranes, especially the MFI-type zeolite membranes, have attracted significant attention for decades because of their special properties. While organic templates such as tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) have typically been used for the synthesis of ZSM-5 zeolite and zeolite membranes, the templates remain trapped in the as-synthesized zeolite crystals. A common method for removing organic templates and generating porous frameworks is calcination; however, during this process, the channel structure may be affected. In particular, for ZSM-5 membranes, membrane defects may be produced and the separation efficiency therefore may decrease to some extent. In this study, the low-temperature hydrocracking of TPAOH in ZSM-5 zeolite crystals was studied under H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, while N<sub>2</sub> adsorption, thermogravimetric (TG) analysis, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, temperature-programmed desorption of ammonia (NH<sub>3</sub>-TPD), and Raman spectroscopy were used to characterize zeolite samples. The results show that the organic template in the pores of ZSM-5 can be effectively removed below 350 °C by low-temperature hydrocracking. Characterization analyses by BET specific surface area, TG, FTIR, and Raman spectroscopy demonstrated that a reducing atmosphere containing H<sub>2</sub> was more conducive to template removal at low temperature than atmospheres of air or N<sub>2</sub>. The degree of template removal increased with temperature increasing. The BET

Received: October 28, 2014; Revised: February 23, 2015; Published on Web: March 2, 2015.

\*Corresponding author. Email: xlyin@ms.giec.ac.cn; Tel: +86-20-87057731.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51106165, 51202245) and Guangdong Natural Science Foundation, China (10251007006000000, S2013010014896)

国家自然科学基金(51106165, 51202245)和广东省自然科学基金(10251007006000000, S2013010014896)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

surface area of the crystal after hydrocracking at 280 °C reached 252 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, although a small amount of organic residue remained. Furthermore, after hydrocracking at 350 °C, the BET surface area reached 399 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, and only trace amount of inorganic carbon residue remained. In addition, the introduction of hydrogen at low temperatures could prevent coke deposits on acid sites and thus ZSM-5 zeolite crystals had greater numbers of acidic sites after low-temperature hydrocracking.

**Key Words:** ZSM-5 zeolite; Template removal; Low-temperature hydrocracking; High Si/Al ratio; Tetrapropylammonium hydroxide

## 1 引言

分子筛膜具有规整的孔道结构、良好的化学稳定性、机械强度、热稳定性和催化性能,在膜分离技术和膜催化反应等领域具有潜在的应用价值,从而引起研究者的广泛关注。<sup>1-14</sup>其中MFI型分子筛晶体(Silicalite-1和ZSM-5分子筛)具有独特的纳米孔道结构以及较为成熟的合成工艺,使得MFI型分子筛膜成为被研究最多的一种分子筛膜。<sup>8-14</sup>制备合成MFI型分子筛膜一般需要添加有机胺模板剂,在使用前需要去除。目前常用脱除模板剂的方法为高温煅烧法,但由于分子筛晶体与支撑载体热膨胀性质上的差异,使得分子筛膜在高温下产生热应力而形成裂纹等缺陷,这些缺陷会进一步影响分子筛膜的催化分离特性。<sup>15-17</sup>为了减少和消除分子筛膜的缺陷,采用的方法包括对高温煅烧后的分子筛膜进行修复,<sup>18</sup>以及制备分子筛膜时不使用有机模板剂等,<sup>19-21</sup>但这些方法也存在一定的局限性,如修复或合成条件相对苛刻,<sup>22,23</sup>所制备的高硅ZSM-5分子筛膜的渗透通量相对较小等。<sup>24</sup>在对分子筛膜和载体的热膨胀特性进行研究时发现,降低模板剂的煅烧温度至350 °C以下时有利于保持分子筛膜的完整性。<sup>15</sup>因此如何在较低温度下有效脱除分子筛膜内的有机模板剂是许多研究者们关注的热点问题。<sup>4,25-28</sup>

分子筛膜由分子筛晶体小颗粒在载体表面交联生长形成,其模板剂脱除规律与分子筛晶体颗粒有很多相似之处,而研究分子筛晶体颗粒内模板剂的低温脱除方法相对简单。现有低温脱除模板剂的方法主要包括两类:一种是通过使用强氧化剂氧化脱除分子筛内的模板剂,<sup>25,29,30</sup>氧化剂种类包括臭氧、双氧水和高锰酸钾等;另一种是物理化学方法来脱除模板剂,<sup>31-33</sup>如萃取法,或者采用微波、超临界或冷等离子体等技术来脱除分子筛内模板剂。这两类方法较多是针对介孔分子筛,如SBA-15和MCM-41等,<sup>29,31,32</sup>而微孔分子筛内模板剂与孔道壁结合力更

强导致其相对更难以脱除;且这些低温脱除模板剂方法一般需要特殊的仪器,具体操作过程也较为复杂,因此需要进一步研究和开发低温脱除微孔分子筛内有机模板剂的方法。此外,有文献报道脱模板剂时不同气氛的作用会对分子筛表面的酸性产生一定的影响,进而影响其催化分离等性能。<sup>34</sup>而目前关于分子筛内模板剂脱除方法的研究大多是在氧化性气氛或惰性气氛条件下进行的,<sup>35-37</sup>较少关于还原性气氛下分子筛内模板剂脱除情况的介绍。最近,Liu等<sup>38</sup>提出了低温催化加氢裂解脱除工艺,发现采用Pd/SiO<sub>2</sub>催化剂,可以在340 °C的氢气气氛中有效脱除AFI型分子筛内的有机模板剂,且其脱除规律不同于传统的高温煅烧工艺。本文则考察了在不添加金属催化剂条件下,高硅ZSM-5分子筛内有机模板剂在低温条件下(低于350 °C)的加氢裂解效果,并对比研究了低温条件下,有机模板剂在空气和氮气中的脱除效果。

## 2 实验部分

### 2.1 高硅ZSM-5分子筛的合成

高硅ZSM-5分子筛制备过程如下:取9.0 g质量浓度为25.0%的四丙基氢氧化铵(TPAOH, AR,天津市光复精细化工研究所)溶液加入82.0 g去离子水中,缓慢加入溶解了50.0 mg硝酸铝(Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, AR,天津市大茂化学试剂厂)的水溶液,在剧烈搅拌的条件下,再缓慢滴加12.0 g正硅酸乙酯(TEOS, AR,天津市大茂化学试剂厂),室温下搅拌5 h以上;然后置于150 °C均相反应器中晶化20 h,取出后倒除上层清液,对白色固体用去离子水洗涤,洗涤至中性后,于105 °C烘箱中烘干备用(as-synthesized)。

### 2.2 分子筛内有机模板剂的脱除

#### 2.2.1 低温热裂解法

取0.5 g左右烘干后的高硅ZSM-5分子筛原料放入瓷舟内,置于气氛炉中,如图1所示;通入某种特定气氛的气体,以3 °C·min<sup>-1</sup>的升温速率,程序升

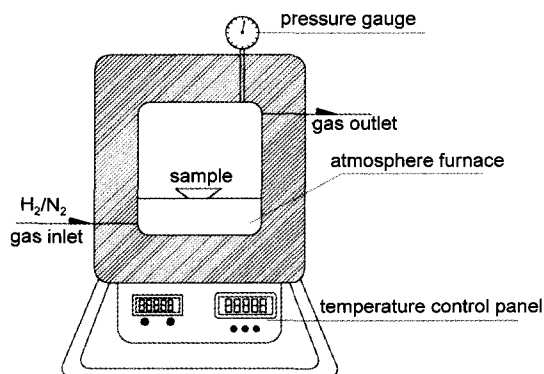


图1 气氛炉裂解示意图

Fig.1 Schematic diagram of the pyrolysis process in the atmosphere furnace

温至裂解温度(280, 300, 320 和 350 °C), 恒温 10 h, 裂解后将产物取出以备检测分析. 程序升温前, 先将炉内抽至负压状态, 再缓慢通入特定气体, 反复三次, 保证炉内充满某种特定气体; 进行低温裂解反应时, 气体流量控制为 200 mL·min<sup>-1</sup> 左右. 所采用的特定气体分别为 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气(体积比为 50% H<sub>2</sub>/50% N<sub>2</sub>), 高纯氮气(99.99%) 和干燥空气.

### 2.2.2 高温煅烧法

取 1 g 左右高硅 ZSM-5 分子筛样品, 置于马弗炉空气气氛中, 以 3 °C·min<sup>-1</sup> 的升温速率, 程序升温至 550 °C, 恒温 10 h, 所制得样品为高温煅烧后样品 (calcined).

### 2.3 分析仪器与表征方法

本文中所使用的分析仪器包括以下几种: 检测分子筛物相采用荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert Pro MPD X 射线衍射仪(XRD), 测试条件为 Cu K<sub>α</sub> 辐射 (λ=0.15406 nm), 靶流 40 mA, 靶压 40 kV, 扫描范围 5°–80°; 同样采用该公司型号为 AXIOSmAX 波长色散 X 射线荧光光谱仪(XRF) 来分析分子筛中硅铝元素所占的比例. 检测分子筛形貌使用日本 Hitachi 公司的 S4800 场发射扫描电镜(SEM). 检测分子筛比表面积使用美国 Quantachrome 公司的全自动程序升温物理吸附分析仪, 型号为 Autosorb-iQ-C/ChemBET Pulsar, 样品在 120 °C 预处理 600 min 后测定, 使用 BET 方法计算比表面积. 分子筛样品的热失重表征采用德国 Netzsch 公司的 STA409C 综合热分析仪, 空气为载气, 以 20 °C·min<sup>-1</sup> 的速率升温至 800 °C, 文中使用热失重数据为扣除结合水所占比例 1.3%(即高温煅烧后分子筛的热失重数据) 后结果. 样品的红外测试采用德国 Bruker 公司的 TEN-SOR27 傅里叶变换红外光谱仪, 扫描范围为 4000–

400 cm<sup>-1</sup>, 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>, KBr 压片; 样品的拉曼测试使用法国 HoribaJobinYvon 公司的 LabRAM HR800-LS55 型激光共聚焦拉曼光谱仪, 激光器的入射光波长为 325 nm, 扫描范围为 200–4000 cm<sup>-1</sup>. 样品表面颜色变化在日本 Nikon 公司的 SMZ1500 体视显微镜下观测, 放大倍数为 4 倍. 氨气-程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD) 采用美国 Quantachrome 公司的全自动程序升温化学吸附分析仪, 仪器型号为 CPB-1, 使用热导检测器(TCD) 检测, 先将样品在 250 °C 时预处理 1 h, 之后吸附 NH<sub>3</sub> 至饱和(吸附时间为 90 min), 再程序升温脱附 NH<sub>3</sub>, 同时记录信号变化来确定酸性位的多少和强弱.

## 3 结果与讨论

### 3.1 高硅 ZSM-5 分子筛样品的表征

图 2 为所合成的高硅 ZSM-5 分子筛晶体的 XRD 和 SEM 表征结果. 从图中可以发现, 所制备的分子筛晶体具有 MFI 型分子筛的典型形貌和 XRD 特征峰, 且晶粒大小均匀, 约为 1.5–2.0 μm. 其 XRF 表征结果表明样品的 Si/Al 摩尔比为 180, 为高硅 ZSM-5 分子筛.

### 3.2 不同温度下的低温加氢裂解结果

模板剂的脱除效果通常以 BET 比表面积结果和热失重(TG) 等分析方式进行表征. 表 1 为高硅 ZSM-5 分子筛样品不同温度条件下加氢裂解后的 BET 比表面积和热失重结果. 从表 1 中可以看出, 当分子筛内含模板剂时, 孔道被有机模板剂占据, 比表面积很小, 仅为 15 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>; 当有机模板剂发生裂解反应后, 分子筛内孔道逐渐被打开, BET 比表面积逐渐增大. 结果表明, 采用加氢裂解工艺可以在

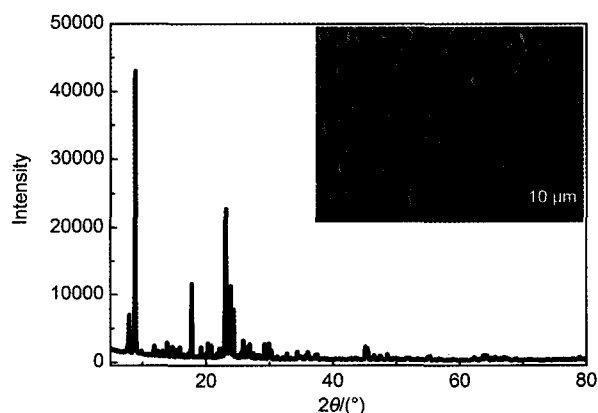


图2 合成的高硅 ZSM-5 分子筛样品的 XRD 和 SEM 图  
Fig.2 XRD pattern and SEM image of as-synthesized high silica ZSM-5 molecular sieve sample

表1 ZSM-5样品的BET比表面积和TG结果

Table 1 BET specific surface area and TG results of ZSM-5 samples

$T^{\circ}\text{C}$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$w/\%$
20 <sup>b</sup>	15	11.9
280	252	4.3
300	337	3.3
320	368	2.3
350	399	1.3
550	442	0

<sup>a</sup>the temperature of template removal; <sup>b</sup>the as-synthesized zeolite

较低温度下脱除分子筛孔道内的有机模板剂,且从300 °C开始,加氢裂解后的ZSM-5分子筛已具有较大的BET比表面积(大于300 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>).随反应温度的升高,分子筛的比表面积不断增加,说明提高反应温度可以促进分子筛孔道内有机模板剂的分解.但与空气气氛下高温煅烧结果相比,低温加氢裂解产物的分子筛孔道尚未完全打开,孔道中仍存有少量残余物.

对低温加氢裂解后的产物进行热失重表征,可知分子筛样品在不同反应温度下的残余物含量.图3是高硅ZSM-5分子筛原粉(as-synthesized)、空气高温煅烧样品(calcined)和不同温度下加氢裂解样品的热失重曲线图.图3中分子筛原粉的热失重曲线表明,有机模板剂在空气气氛下主要热失重区间大于350 °C,说明其在空气气氛下难以低温脱除.而低温加氢裂解样品的热失重都相对较小,如表1所示,当裂解温度高于280 °C时,分子筛内残余物所占比例小于5.0%,表明氢气氛更有利于有机模板剂的低温脱除.随着加氢裂解温度升高,分子筛内残余物含量不断减少,当热解温度为350 °C时,残余物含量仅为1.3%.对TG结果进一步分析,可以发现加

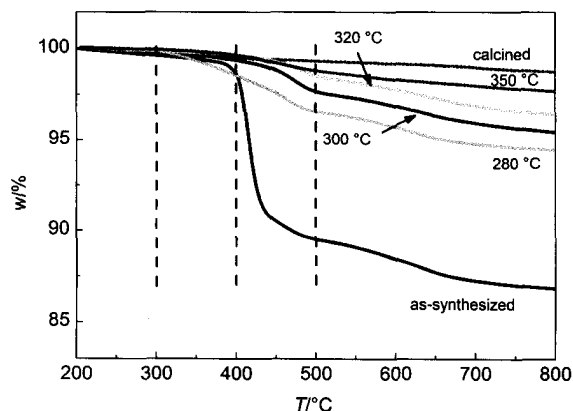


图3 ZSM-5样品的TG曲线图

Fig.3 TG curves of ZSM-5 samples

氢裂解样品存在两个不同的热失重区间(见图3),结合相关文献<sup>39</sup>报道,推测在350–450 °C阶段的热失重属于尚未完全分解有机模板剂的热分解区间,而450–500 °C阶段的热失重主要是有机模板剂裂解过程中形成积碳的失重区间.对比这两个热失重区间的结果,分析得出裂解温度为280 °C时,裂解残余物中可能仍含有部分有机物即未裂解完全的有机模板剂;当裂解温度大于300 °C时,裂解残余物中有机物较少,无机碳类物质较多.

综上所述,分子筛内有机模板剂在加氢条件下低温热分解效果较好,随温度升高,热解残余物减少,并推测在大于300 °C时,有机模板剂可完全分解,残余物种类为微量无机碳类物质.

### 3.3 低温加氢裂解样品的红外和拉曼光谱表征

为了进一步研究分子筛低温加氢裂解后模板剂脱除效率和裂解残余物的存在形式,采用傅里叶变换红外(FTIR)光谱和拉曼光谱对裂解后产物进行表征分析.

图4为不同分子筛样品的红外光谱图.结果表明:在分子筛原粉的FTIR谱图中存在有机模板剂的特征峰,即分别在3000 cm<sup>-1</sup>附近的C–H键的伸缩振动(图4a)和1400 cm<sup>-1</sup>附近的C–H键的弯曲振动(图4b).在280 °C加氢裂解后样品的FTIR谱图中,仍然存在少量的有机模板剂的特征峰,这表明280 °C加氢裂解后,分子筛内仍残余部分未分解的有机模板剂.而在空气高温煅烧样品和300 °C以上加氢裂解样品的FTIR谱图中,则不存在有机物特征峰,仅有分子筛骨架的官能团特征峰,即1000–1300 cm<sup>-1</sup>波段的Si–O键振动特征峰(图4b).由此说明,在低温加氢裂解条件下,不仅分子筛晶体的骨架不会被

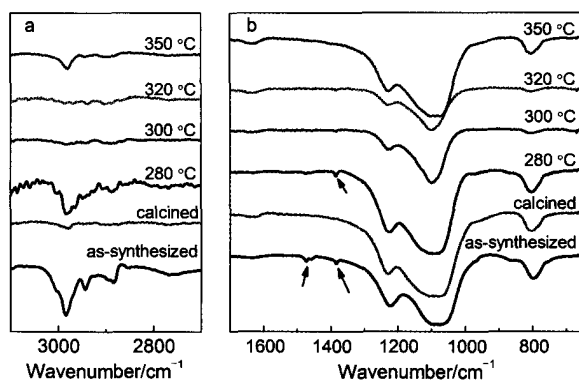


图4 ZSM-5样品的FTIR谱图

Fig.4 FTIR spectra of ZSM-5 samples

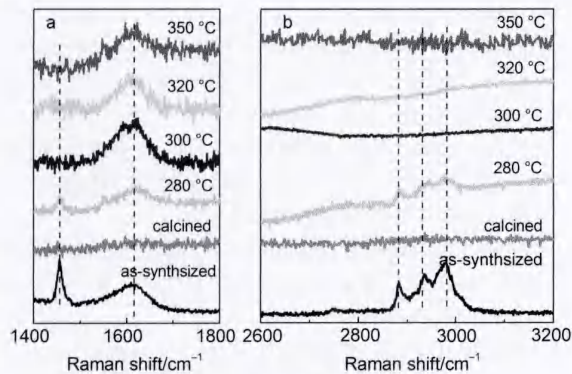


图5 ZSM-5样品的拉曼光谱图  
Fig.5 Raman spectra of ZSM-5 samples

破坏,而且当裂解温度高于300 °C时,高硅ZSM-5分子筛内的有机模板剂可以充分裂解,模板剂脱除效果较好。

图5为不同分子筛样品的拉曼光谱表征结果。分子筛原粉中的有机模板剂在2900–3000  $\text{cm}^{-1}$ 处具有明显的对称和反对称 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰,而在加氢裂解后,只有裂解温度为280 °C条件下仍有此特征峰,其他温度下的低温裂解产物则没有。同样还有1460  $\text{cm}^{-1}$ 处的 $-\text{CH}_3$ 变形振动峰,也在高于300 °C的加氢裂解后的产物中消失。说明分子筛内模板剂在高于300 °C的加氢裂解后分解较为完全,与红外表征结果相对应。值得注意的是1600  $\text{cm}^{-1}$ 附近的C–C伸缩振动峰,除空气气氛高温煅烧后样品,其他分子筛样品都具有此特征峰。但是,由于分子筛原粉和280 °C裂解后产物存在明显的有机特征峰,因而推断此处为有机模板剂中的C–C振动峰;而在高于300 °C加氢裂解后分子筛样品内未检测到任何C–H键振动峰,由此确定其为残留在分子筛内的微量无机碳类物质的C–C振动峰,这一结果也验证了图3中的热失重结果,表明分子筛加氢裂解的产物中尚存在有微量无机碳残留物质。

### 3.4 不同气氛下的模板剂低温分解程度及分子筛酸性变化情况

表2 不同气氛下低温脱除模板剂ZSM-5样品的BET比表面积和热失重结果  
Table 2 BET specific surface areas and TG results of the ZSM-5 samples after low temperature template removal under different atmospheres

$T/\text{°C}$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$			$w/\%$		
	$\text{H}_2/\text{N}_2$	$\text{N}_2$	air	$\text{H}_2/\text{N}_2$	$\text{N}_2$	air
280	252	33	37	4.3	10.4	10.4
300	337	241	277	3.3	3.9	3.7
320	368	289	302	2.3	3.6	3.6
350	399	303	316	1.3	1.9	1.8

为了深入研究高硅ZSM-5分子筛内有机模板剂的低温加氢裂解特性,对比考察了分子筛在不同气氛下的模板剂低温脱除效果,并对低温脱除模板剂后的分子筛进行了热失重和BET比表面积的表征,结果如表2所示。在低温条件下,氮气气氛分解后分子筛的热失重率大于空气气氛,对应的BET比表面积也小于空气气氛下的结果,这与文献报道的结果一致,即在低温条件下空气气氛中有机模板剂的分解比在氮气气氛中更充分。<sup>35,37</sup>而与氮气和空气气氛相比,有机模板剂在氢氮气氛下的分解脱除率更高。特别是在较低温度280 °C时,氢氮气氛对有机模板剂低温裂解过程的影响程度更显著:空气和氮气气氛下剩余物的BET比表面积分别为37和33  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,远低于氢氮气氛下剩余物的比表面积252  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。随着温度升高,不同气氛下的分解剩余物都有所减少,但 $\text{H}_2/\text{N}_2$ 还原性气氛下的低温裂解效果始终好于空气和氮气气氛下的结果。

此外,对比不同气氛下低温脱除模板剂后的高硅ZSM-5分子筛,发现其表面颜色存在差异,如图6所示。结合文献<sup>37,40,41</sup>报道和图5的拉曼检测结果,推断有机模板剂在低温脱除过程中会在分子筛晶体上形成积碳。但相对于氮气和空气气氛下的低温脱除模板剂结果(图6),氢氮气氛下脱除模板剂后的分子筛表面颜色较浅,与空气中高温煅烧后分子筛表面颜色最接近。由此推测,分子筛内有机模板剂在

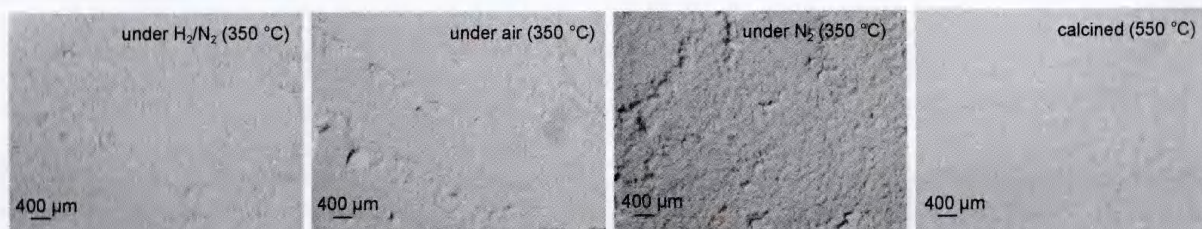


图6 不同气氛下脱模板剂后ZSM-5样品的光学显微镜图  
Fig.6 Optical microscope images of ZSM-5 samples after template removal under different atmospheres

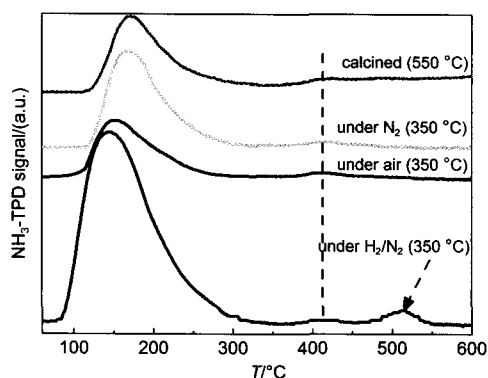


图7 不同气氛下脱模板剂后ZSM-5样品的NH<sub>3</sub>-TPD图  
Fig.7 NH<sub>3</sub>-TPD profiles of ZSM-5 samples after template removal under different atmospheres

氢氮气氛中分解时形成的积碳最少。而当分子筛颗粒上存在较多积碳类物质时,分子筛的酸性和催化活性等会有所下降。<sup>42,43</sup>因此,本文采用NH<sub>3</sub>-TPD对350 °C不同气氛下脱除模板剂后分子筛颗粒的酸性情况进行了表征,结果如图7所示。结果发现,氢氮气氛下低温脱除模板剂后的分子筛表面酸量最大,且其酸性有所增强;这说明采用低温加氢裂解法脱除模板剂有利于增强高硅分子筛的酸性。然而,在氮气和空气气氛下低温脱除模板剂时,由于在分子筛的酸性位上较易形成积碳类物质,所以会降低高硅分子筛的酸性。此外,实验结果也表明,采用空气高温煅烧的方法,会对高硅分子筛的骨架造成一定的破坏,从而降低其酸性。<sup>44,45</sup>

## 4 结论

本文采用低温加氢裂解法有效脱除了高硅ZSM-5分子筛内的季铵碱有机模板剂TPAOH。在280–350 °C的低温条件下,与空气和氮气气氛下分解结果相比,含氢还原性气氛更有利于有机模板剂的分解,且温度越低,加氢裂解效果越明显;当加氢裂解温度高于300 °C时,分子筛内的有机模板剂可以完全分解,虽仍有少量无机碳残留物,但低温加氢裂解后,分子筛的表面相对洁净,且分子筛的酸性有所增强。这种低温脱除分子筛晶体内模板剂的方法,也可为MFI型分子筛膜内模板剂的低温脱除提供一种有效的途径。

## References

- (1) Eslava, S.; Urrutia, J.; Busawon, A. N.; Baklanov, M. R.; Iacopi, F.; Aldea, S.; Maex, K.; Martens, J. A.; Kirschhock, C. E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17528. doi: 10.1021/ja8066572
- (2) Yordanov, I.; Knoerr, R.; De Waele, V.; Bazin, P.; Thomas, S.; Rivallan, M.; Lakiss, L.; Metzger, T. H.; Mintova, S. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 20974. doi: 10.1021/jp105490g
- (3) Wang, Z. X.; Yan, W. F.; Tian, D. Y.; Cao, X. J.; Yu, J. H.; Xu, R. R. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 2044. [王周翔, 闫文付, 田大勇, 曹学静, 于吉红, 徐如人. 物理化学学报, **2010**, *26*, 2044.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20100714
- (4) Zhang, Y. F.; Tokay, B.; Funke, H. H.; Falconer, J. L.; Noble, R. D. *J. Membr. Sci.* **2010**, *363*, 29. doi: 10.1016/j.memsci.2010.06.054
- (5) Yuan, W. H.; Chang, R. R.; Liu, X. C.; Li, L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 2493. [袁文辉, 常然然, 刘晓晨, 李莉. 物理化学学报, **2011**, *27*, 2493.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110917
- (6) Gascon, J.; Kapteijn, F.; Zornoza, B.; Sebastián, V.; Casado, C.; Coronas, J. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2829. doi: 10.1021/cm301435j
- (7) Hinkle, K. R.; Jameson, C. J.; Murad, S. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 23803. doi: 10.1021/jp507155s
- (8) Chen, H. L.; Li, Y. S.; Zhu, G. Q.; Yang, W. S. *Sci. China Ser. B -Chem.* **2009**, *52*, 579.
- (9) Zhong, Y. J.; Xu, X. H.; Xiao, Q.; Jiang, L.; Zhu, W. D.; Ma, C. A. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24*, 1875. [钟依均, 许晓华, 肖强, 姜丽, 朱伟东, 马淳安. 物理化学学报, **2008**, *24*, 1875.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20081023
- (10) Li, X. M.; Yan, Y. S.; Wang, Z. B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 5933. doi: 10.1021/ie1000136
- (11) Lang, L.; Zhang, C.; Yin, X. L.; Wu, C. Z. *Prog. Chem.* **2011**, *23*, 1022. [郎林, 张超, 阴秀丽, 吴创之. 化学进展, **2011**, *23*, 1022.]
- (12) Li, X. M.; Wang, Z. B.; Zheng, J.; Shao, S. Q.; Wang, Y. C.; Yan, Y. S. *Chin. J. Catal.* **2011**, *32*, 217. [李显明, 王正宝, 郑洁, 邵世群, 王胤超, 严玉山. 催化学报, **2011**, *32*, 217.] doi: 10.1016/S1872-2067(10)60167-2
- (13) Jin, W. Y.; Cheng, D. G.; Chen, F. Q.; Zhan, X. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, *29*, 139. [金炜阳, 程党国, 陈丰秋, 詹晓力. 物理化学学报, **2013**, *29*, 139.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201210263
- (14) Wang, Z.; Yu, T.; Nian, P.; Zhang, Q. C.; Yao, J. K.; Li, S.; Gao, Z. N.; Yue, X. L. *Langmuir* **2014**, *30*, 4531. doi: 10.1021/la500115t
- (15) Dong, J. H.; Lin, Y. S.; Hu, M. Z. C.; Peascoe, R. A.; Payzant, E. A. *Microporous Mesoporous Mat.* **2000**, *34*, 241. doi: 10.1016/S1387-1811(99)00175-4
- (16) Zhang, X. F.; Li, B. M.; Wang, J. Q.; Liu, C. H. *Petrochem. Technol.* **2002**, No. 1, 10. [张雄福, 李邦民, 王金渠, 刘长厚. 石油化工, **2002**, No. 1, 10.]
- (17) Wang, C.; Liu, X. F.; Cui, R. L.; Zhang, B. Q. *Prog. Chem.* **2008**, *20*, 1860. [王聪, 刘秀凤, 崔瑞利, 张宝泉. 化学进展, **2008**, *20*, 1860.]
- (18) Hong, Z.; Sun, F.; Chen, D. D.; Zhang, C.; Gu, X. H.; Xu, N. P. *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, *38*, 8409. doi: 10.1016/j.

- ijhydene.2013.04.154
- (19) Liu, X. F.; Zhang, B. Q.; Lin, Y. S. *J. Chin. J. Inorg. Chem.* **2008**, *24*, 1679. [刘秀凤, 张宝泉, 林跃生. 无机化学学报, **2008**, *24*, 1679.]
- (20) Cheng, Y.; Yang, Y. C.; Li, J. S.; Sun, X. Y.; Wang, L. J. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2005**, *21*, 796. [成岳, 杨宇川, 李健生, 孙秀云, 王连军. 无机化学学报, **2005**, *21*, 796.]
- (21) Kanezashi, M.; O'Brien, J.; Lin, Y. S. *J. Membr. Sci.* **2006**, *286*, 213. doi: 10.1016/j.memsci.2006.09.038
- (22) Zhang, B. Q.; Wang, C.; Lang, L.; Cui, R. L.; Liu, X. F. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3434. doi: 10.1002/adfm.v18:21
- (23) Jiang, H. Y.; Zhang, B. Q.; Lin, Y. S.; Li, Y. D. *Chin. Sci. Bull.* **2004**, *49*, 2133. [蒋海洋, 张宝泉, 林跃生, 李永丹. 科学通报, **2004**, *49*, 2133.] doi: 10.1007/BF03185778
- (24) Gopalakrishnan, S.; Yamaguchi, T.; Nakao, S. *J. Membr. Sci.* **2006**, *274*, 102. doi: 10.1016/j.memsci.2005.08.005
- (25) Heng, S.; Lau, P. P. S.; Yeung, K. L.; Djafer, M.; Schrotter, J. C. *J. Membr. Sci.* **2004**, *243*, 69. doi: 10.1016/j.memsci.2004.05.025
- (26) Jirka, I.; Zikánová, A.; Novák, P.; Kočířik, M.; Weber, J.; Pelouchová, H.; Čerňanský, M. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *90*, 116. doi: 10.1016/j.matchemphys.2004.10.019
- (27) Jareman, F.; Andersson, C.; Hedlund, J. *Microporous Mesoporous Mat.* **2005**, *79*, 1. doi: 10.1016/j.micromeso.2004.10.032
- (28) Li, Q. H.; Amweg, M. L.; Yee, C. K.; Navrotsky, A.; Parikh, A. N. *Microporous Mesoporous Mat.* **2005**, *87*, 45. doi: 10.1016/j.micromeso.2005.07.048
- (29) Patarin, J. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2004**, *43*, 3878.
- (30) Xie, L. L.; Li, Q. H.; Yuan, H.; Wang, L. J.; Tian, Z.; Bing, N. C. *Acta Chim. Sin.* **2008**, *66*, 2113. [解丽丽, 李庆华, 袁昊, 王利军, 田震, 邴乃慈. 化学学报, **2008**, *66*, 2113.]
- (31) Su, G. X.; Jin, J. S.; Cui, W. G.; Liu, H. T.; Zhang, Z. T. *Chin. J. Process Eng.* **2012**, No. 1, 64. [苏广训, 金君素, 崔文广, 刘洪涛, 张泽廷. 过程工程学报, **2012**, No. 1, 64.]
- (32) Wang, Y. H.; Tan, J.; Liu, J.; Chen, Y.; Li, X. Y. *Acta Chim. Sin.* **2010**, *68*, 2471. [王业红, 谭涓, 刘靖, 陈颖, 李旭影. 化学学报, **2010**, *68*, 2471.]
- (33) Liu, Y. Template Removal from Molecular Sieves Using Cold Plasma. Ph.D. Dissertation, Tianjin University, Tianjin, 2010. [刘媛. 冷等离子体脱除分子筛模板剂研究[D]. 天津: 天津大学, 2010.]
- (34) Serrano, D. P.; García, R. A.; Linares, M.; Gil, B. *Catal. Today* **2012**, *179*, 91. doi: 10.1016/j.cattod.2011.06.029
- (35) Pachtová, O.; Kocirik, M.; Zikánová, A.; Bernauer, B.; Miachon, S.; Dalmon, J. A. *Microporous Mesoporous Mat.* **2002**, *55*, 285. doi: 10.1016/S1387-1811(02)00430-4
- (36) Mateo, E.; Paniagua, A.; Güell, C.; Coronas, J.; Santamaría, J. *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44*, 1280. doi: 10.1016/j.materresbull.2009.01.003
- (37) Gao, X. T.; Yeh, C. Y.; Angevine, P. *Microporous Mesoporous Mat.* **2004**, *70*, 27. doi: 10.1016/j.micromeso.2004.02.014
- (38) Liu, X. G.; Xu, L.; Zhang, B. Q.; Liu, X. F. *Microporous Mesoporous Mat.* **2014**, *193*, 127. doi: 10.1016/j.micromeso.2013.12.034
- (39) Liu, X. B.; Liu, Z. M.; Chang, F. X.; Qu, L. H.; Sang, S. Y.; Zhang, Y. Y. *New Carbon Mater.* **2006**, *21*, 237. [刘献斌, 刘中民, 常福祥, 曲丽红, 桑石云, 张阳阳. 新型炭材料, **2006**, *21*, 237.]
- (40) Karwacki, L.; Weckhuysen, B. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3681. doi: 10.1039/C0CP02220A
- (41) Jirka, I.; Sazama, P.; Zikánová, A.; Hrabánek, P.; Kocirik, M. *Microporous Mesoporous Mat.* **2011**, *137*, 8. doi: 10.1016/j.micromeso.2010.08.015
- (42) Ivanov, D. P.; Sobolev, V. I.; Panov, G. I. *Appl. Catal. A* **2003**, *241*, 113. doi: 10.1016/S0926-860X(02)00462-3
- (43) Guisnet, M.; Costa, L.; Ribeiro, F. R. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *305*, 69. doi: 10.1016/j.molcata.2008.11.012
- (44) He, J.; Yang, X. B.; Evans, D. G.; Duan, X. *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *77*, 270. doi: 10.1016/S0254-0584(01)00557-0
- (45) Kuhn, J.; Motegh, M.; Gross, J.; Kapteijn, F. *Microporous Mesoporous Mat.* **2009**, *120*, 35. doi: 10.1016/j.micromeso.2008.08.061