



高岭土基质上原位合成 ZSM-5 沸石研究进展*

王有和^{1,2}, 阎子峰²

(1. 中国石油大学(华东)理学院, 青岛, 266555; 2. 中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, CNPC 催化重点实验室, 青岛, 266555)

摘要:总结了原位晶化以及高岭土改性处理技术, 综述了国内外在高岭土基质上原位晶化合成 ZSM-5 沸石及其应用的研究进展, 指出了原位晶化法制备 FCC 助剂存在的问题和不足, 同时探讨了其发展前景。

关键词:原位晶化; 高岭土; ZSM-5 沸石; 催化裂化助剂

中图分类号: TD985; TE624.9⁺5 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2011)04-0052-06

Advances in In-situ Synthesis of ZSM-5 Zeolites on Kaolin Substrates

WANG You-He, YAN Zi-Feng

(School of Science, China University of Petroleum (Huadong), Qingdao 266555, China)

Abstract: The in-situ crystallization method and different modification techniques of kaolin were introduced. Advances in in-situ synthesis and application of ZSM-5 zeolites on kaolin substrates were reviewed. Combined with the recent results obtained in our laboratory, the problems and prospect of the in-situ hydrothermal crystallization techniques for preparing FCC additive had also been presented.

Key words: In-situ crystallization; Kaolin; ZSM-5 zeolite; FCC additive

1 前言

ZSM-5 是 Mobil 公司于 20 世纪 70 年代开发成功的高硅择形沸石, 具有独特的双十元环的交叉孔道结构。其中一种是平行于(001)的正弦孔道, 孔径为 0.51 nm × 0.54 nm 的椭圆形开口; 另一种是平行于(010)的直线型孔道, 椭圆形孔道的孔径为 0.54 nm × 0.56 nm, 以上结构构成了 ZSM-5 沸石择形催化的基础^[1~2]。当前改性的 ZSM-5 分子筛由于在芳构化、异构化、烷基化、脱烷基、取代芳烃的歧化等反应中表现出独特的性能而被广泛地用作

FCC(Fluid Catalytic Cracking) 催化剂助剂, 满足炼油企业降低汽油烯烃含量、生产高辛烷值汽油或多产低碳烯烃(乙烯、丙烯)的需要^[3~6]。

FCC 催化剂的制备通常采用“合成法”或“原位晶化法”。所谓“合成法”, 即先晶化得到沸石原粉, 然后借助黏结剂将原粉与载体黏结成型后制得沸石催化剂, 其活性组分种类和数量、堆比、孔体积等性能的调节具有很大的灵活性, 工艺较成熟; 缺点就是活性组分沸石在载体中很难完全均匀分散开, 同时黏结剂将会堵塞沸石部分微孔孔道^[7], 从而不能充分发挥活性组分的功效, 降低沸石催化剂的活性。“原位晶化法”是指先成型后晶化的技术, 即载体先

* 收稿日期: 2011-02-21; 修回日期: 2011-08-12

作者简介: 王有和(1976-), 男, 博士, 讲师, 主要从事催化新材料与新型催化剂的研究; 通讯作者: 阎子峰, 男, 教授、博士生导师, Email: zfyancat@upc.edu.cn。

成型,然后沸石在载体上直接晶化长大,这样产物中既含沸石组分,也含非沸石基质组分。与合成法相比,采用原位晶化技术制备的催化剂由于其活性组分和基质都是载体经特殊工艺处理转化而来,因此催化剂的活性、水热稳定性、抗重金属性、选择性以及抗磨性能、再生性能等都将得到改善^[8]。

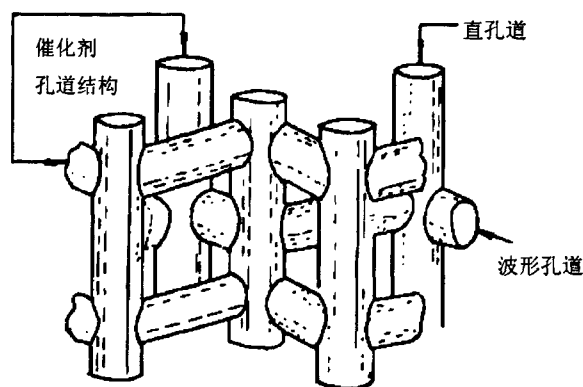


图1 ZSM-5 沸石的二维孔道结构

高岭土由于来源丰富、成本低,而且其主要化学成分为硅和铝,经高温焙烧或酸碱处理后可提供沸石合成所需的部分或全部硅铝源,因此高岭土基上通过原位晶化技术合成 ZSM-5 沸石引起了国内外的兴趣。虽然目前尚没有成熟的已工业化的原位晶化技术引入 ZSM-5 沸石,但从技术上来说,已有相当数量有关在高岭土基上通过原位晶化技术合成 ZSM-5 沸石的研究报道。本文对国内外在高岭土基上原位合成 ZSM-5 沸石的研究进展进行了详细论述。

2 原位晶化技术

原位晶化技术是由 Haden 等^[9]在 20 世纪六、七十年代发明的以高岭土为原料采用一步法同时制备活性组分和基质的原位晶化合成沸石技术。其基本制备过程^[10]就是首先以高岭土为原料,经过喷雾干燥或挤压等方式成型后在一定温度下焙烧,而后在碱性条件下使焙烧后的成型高岭土原位晶化,高岭土中部分硅和铝源被抽提到成型高岭土和孔道表面,进而在成型高岭土孔道内壁和表面结合生成 Y 或 ZSM-5 等沸石晶体,而剩余的硅铝源作为基质存在于催化剂体系内。

采用原位晶化技术合成催化剂具有如下优

点^[11]:(1)在原位晶化过程中,同时生成分子筛和基质,并以化学键的形式相连,使分子筛具有很好的稳定性;(2)分子筛均匀分布在基质孔壁上,大大提高了分子筛的利用率;(3)基质具有丰富的内表面,且孔径分布集中在 5~10 nm 之间,更适合渣油预裂化;(4)具有尖晶石结构的富铝基质,具有捕集钒、镍的作用;(5)基质本身的热容大,可防止高温下催化剂结构坍塌,延长催化剂寿命。此外沸石能均匀分布在基质孔壁上,且在基质上可生成亚微米-纳米沸石,这样还可大大提高沸石的利用率,因此原位晶化合成技术已成为制备新型高效沸石催化剂的发展方向之一。

3 高岭土

3.1 高岭土资源概况

高岭土是一种以高岭石族矿物为主要成分的黏土矿物和非黏土矿物组成的白色黏土。其主要矿物成分是高岭石和多水高岭石,除高岭石族矿物外,还有蒙脱石、伊利石、叶蜡石、石英和长石等其它矿物伴生。高岭土的化学成分中含有大量的 Al_2O_3 、 SiO_2 和少量的 Fe_2O_3 、 TiO_2 以及微量的 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 和 MgO 等。高岭土的主要成分高岭石属 1:1 型二八面体层状硅酸盐黏土矿物,理想的化学组成为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。高岭土成型后既可作为载体承载催化剂,也可以作为合成沸石的原料,提供沸石合成所需的部分或全部硅铝源,因此是一种理想的原位晶化载体。

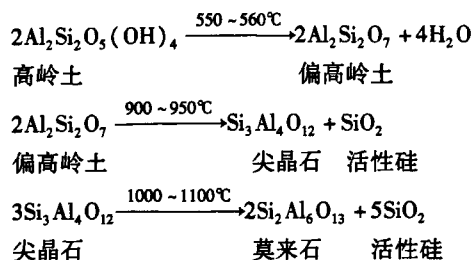
高岭土资源主要分为煤系和非煤系高岭土。目前,世界上有 60 多个国家和地区拥有高岭土,主要生产国有美国、巴西、法国、英国、中国、德国、新西兰等。世界高岭土总储量约 300 亿 t(含煤系高岭土),年产量 4 000 万 t^[12]。其中,美国以 79 亿 t 居世界第一位,同时美国也是世界上最大的高岭土生产国^[13]。我国高岭土资源以成因类型齐全、储量丰富、质地优良闻名于世,已探明储量 35 亿 t,其中非煤系高岭土约 15 亿 t,煤系高岭土约 20 亿 t^[12]。

3.2 高岭土的改性处理

3.2.1 高岭土的焙烧处理

由于高岭土晶体结构中的硅和铝都是非活性的,无法对其直接改性。因此,采用高岭土为原料来合成沸石,通常需要预先将高岭土经过高温焙烧处

理,使其结构中有序的硅铝转化为具有化学活性的无定形硅铝。高岭土在焙烧过程中一般经历以下几个阶段的变化^[14]:



对于同一高岭土土源来说,具有化学活性的 SiO_2 和 Al_2O_3 的多少与焙烧温度有关。有关高岭土的焙烧温度与活性硅铝源以及莫来石的关系分别见图2和图3所示^[15]。

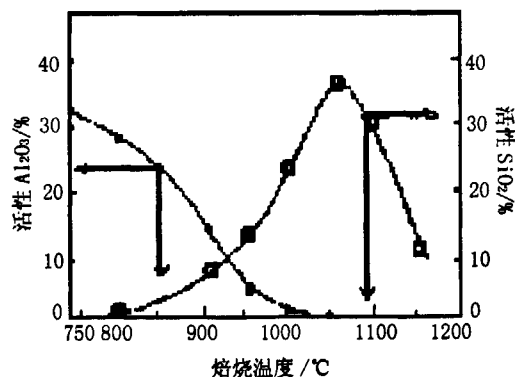


图2 焙烧温度与活性 SiO_2 和 Al_2O_3 的关系

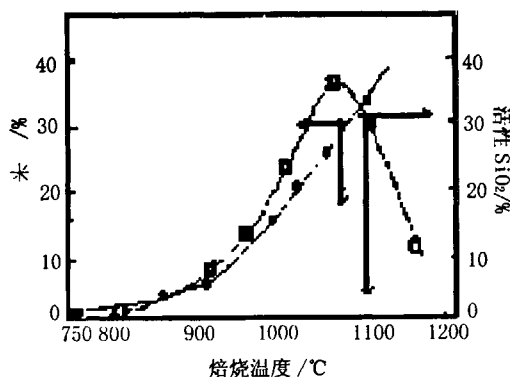


图3 焙烧温度与活性 SiO_2 和莫来石的关系

图2和图3结果表明,在焙烧过程中,相对低温有利于高岭土中的活性铝形成;随着温度升高,活性硅增加,但超过一定温度,活性硅含量降低;高温会促使莫来石的形成,有利于提高高岭土基质的抗磨损性能。因此,在确定高岭土的焙烧温度时,必须协

调其中活性 SiO_2 、活性 Al_2O_3 、莫来石的含量和基质强度,以达到最佳状态^[15]。

3.2.2 高岭土的酸碱处理

对于沸石合成,反应体系中 SiO_2 与 Al_2O_3 的比例是合成沸石种类和质量的主要影响因素之一。高岭土属于富铝的黏土矿物,由于其晶体结构中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为2左右,因此高岭土更多地用于合成低硅沸石。例如合成低硅NaA沸石无须外加硅化合物,但ZSM-5沸石由于硅铝比高(一般 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 10$),因此以高岭土为原料原位合成ZSM-5沸石时,往往需要在晶化反应体系中补充硅源,或者对高岭土进行酸抽提处理以降低高岭土中铝的含量。此外,对高岭土进行酸、碱化学处理,还可以达到提高活性和改善孔结构的目的。刘从华等^[16]对酸碱改性后高岭土的性能进行了研究,发现高岭土经过酸或碱改性,都可以获得平均孔径在4.0 nm左右的中孔材料,但是碱改性白土的吸附量更大,孔分布更集中。结果见图4和图5所示。

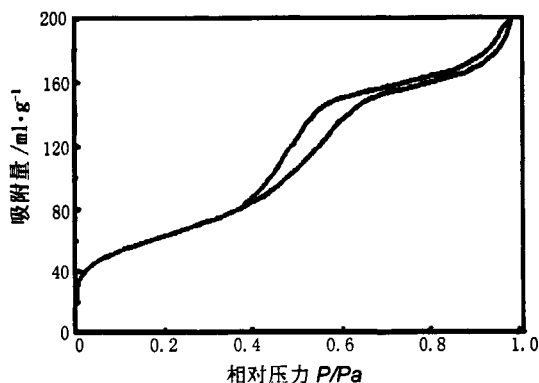


图4 碱改性高岭土的吸附脱附等温线

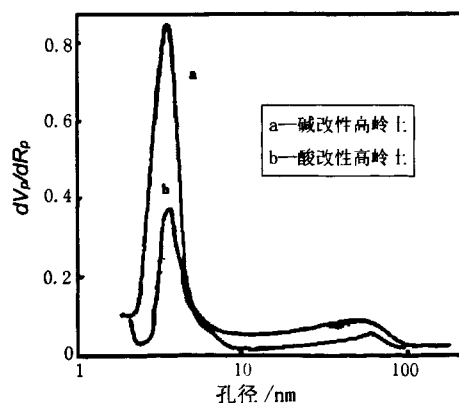


图5 酸、碱改性高岭土的孔径分布对比

总之,研究表明^[16~22],焙烧高岭土经过酸、碱抽

提后,将在高岭土中形成比较通畅的孔道结构,同时,比表面积提高,酸量(指高岭土具有 L 酸(路易斯酸)和 B 酸(布朗斯特酸)的总酸量)增加。由于高温下形成了莫来石、尖晶石成分,使酸碱抽提的高岭土具有更好的耐高温特性,若用于催化裂化过程中,则表现出很好的捕集镍、钒等重金属的作用。

4 高岭土原位合成 ZSM-5 沸石

目前世界上采用原位晶化技术已成功实现工业化生产催化剂的活性组分仅有 Y 沸石,生产厂商也只有美国的 Engelhard 公司(现已被德国 BASF 公司兼并)和中石油兰州石化分公司。活性组分为 ZSM-5 沸石的原位晶化产物尚未实现工业化,但已有相当数量在高岭土基上通过原位晶化技术来合成 ZSM-5 沸石的研究报道,其中国外研究较多的主要有美国的 Mobil 和 Engelhard 等公司,国内主要有中石油兰州石化分公司以及中国石油大学等单位。

在高岭土基上原位合成 ZSM-5 沸石原则上可以采用目前已开发的任何一种沸石合成方法。本文则根据合成过程中是否使用有机胺作模板剂,将其分为有胺法和无胺法两大类。

4.1 有胺法原位合成 ZSM-5 沸石

在 ZSM-5 沸石的原位合成过程中,使用有机胺作模板剂是最早也是最常用的方法。早在 1978 年,Dwyer F G 等^[23]就在 982℃ 焙烧的挤压成型高岭土上使用四丙基溴化铵为模板剂合成出了含 ZSM-5 的产物。1993 年又通过改进试验方法^[24],即将 ZSM-5 晶种预置于高岭土等原料中,然后再成型,高温焙烧后,使用相对廉价的正丙胺作模板剂合成含 ZSM-5 的产物,产物用作处理汽车尾气 NO_x 的催化剂。

1983 年 Reid P I 等^[25]报道了一种利用经强酸处理脱铝后的偏高岭土为原料,并以四丙基溴化铵作模板剂合成 ZSM-5 沸石的方法。

1998 年,Komarneni S 等^[26-27]报道了在 1 650℃ 焙烧高岭土上以四丙基溴化铵作模板剂合成出了表层为 ZSM-5 (20 ~ 60 μm),中间层为 ZSM-5 + 莫来石,中心位置为多孔莫来石(平均孔径 0.57 μm)的微孔~大孔复合材料的方法,所得产物用于降低汽车尾气中 CO 和 NO_x 的排放。

早期研究中所制备的原位 ZSM-5 沸石主要用

于处理汽车尾气中的 NO_x,而近年来的研究更多的集中在将原位 ZSM-5 沸石用作 FCC 催化剂助剂,满足炼油企业生产高辛烷值汽油或多产丙烯、乙烯等低碳烯烃的需要。

中石油兰州石化研究院的孙书红等^[28]首先将 ZSM-5 晶种预置在预先经过碱处理的焙烧高岭土等原料中,然后成型、焙烧,最后以正丙胺为模板剂在高岭土基上合成了小晶粒(0.2 ~ 1 μm)原位 ZSM-5 晶化产物。所得产物用作 FCC 催化剂助剂,微反评价结果表明,所合成的原位晶化 ZSM-5 沸石助剂具有增产液化气和低碳烯烃的功能,同时能提高汽油的辛烷值。

中国石油大学(北京)的申宝剑课题组^[29]则利用正丁胺为模板剂在高岭土微球内外表面原位生长 ZSM-5 分子筛,系统考察了模板剂用量、碱度、水量、外加晶种等因素对合成 ZSM-5 分子筛结构、性能的影响。所得高岭土原位晶化产物能有效地增加低碳烯烃的产率,特别是对丙烯选择性较好。此外,该课题组还利用两步水热晶化的方法^[30],在第一步原位晶化得到 NaY 的基础上,通过改变合成体系凝胶的碱度等合成条件,继续进行第二步水热晶化,最终在高岭土微球上原位晶化得到 Y 和 ZSM-5 两种分子筛材料(ZSM-5/Y/MS-Kaolin)。固定及流化床反应评价结果均表明,该产物对丁烯具有较好的选择性。

中国石油大学(华东)的冯会等^[31-34]在相对低温焙烧成型的高岭土上以正丙胺为模板剂原位合成出了 ZSM-5 沸石,并对合成条件进行了比较深入的研究。将所得产物用作 FCC 催化剂助剂,微反评价结果表明,原位产物对丙烯具有较好的选择性。

目前虽然在高岭土基上原位晶化合成 ZSM-5 沸石的文献报道较多,但对其机理进行研究的报道目前仅见到孙书红等^[35]采用 XRD、SEM 和化学分析等方法,研究了碱性体系中在高温焙烧的高岭土基上合成 ZSM-5 的形成机理。其研究结果表明:微球在 NaOH 溶液中部分溶解,并伴有硅酸钠凝胶形成。在碱液作用下,微球不断溶解和凝胶化,形成的凝胶在液相参与下形成 ZSM-5 沸石前驱并成长为沸石,同时消耗了凝胶相,这样又促进了高岭土微球的进一步凝胶化,也就是说,高岭土微球的不断凝胶化和凝胶转变为 ZSM-5 沸石的过程是同时进行的,一直持续到晶化结束。

4.2 无胺法原位合成 ZSM-5 沸石

在合成 ZSM-5 沸石的过程中,使用有毒而又较贵的有机模板剂来合成 ZSM-5 沸石,不仅使得生产成本较高,而且危害操作人员的身体健康;另外通过焙烧除去模板剂,不仅对环境造成污染,而且浪费资源。因此,在无胺体系中原位合成 ZSM-5 沸石的路线也越来越受到关注。

4.2.1 利用 ZSM-5 晶种原位合成 ZSM-5 沸石

Chu P 等^[36]最早利用 20 nm 的 ZSM-5 作晶种,首先将高岭土、外加硅源、水以及 5%~10% 的晶种混合均匀,然后成型,980℃焙烧,再在 NaOH 溶液中水热晶化,最后可得到含 35%~60% ZSM-5 沸石的晶化产物。将其用作催化裂化助剂,具有增产液化气和提高汽油辛烷值的功能。孙书红等^[37]利用 ZSM-5 分子筛作晶种,通过严格控制合成条件,在焙烧高岭土微球或碱改性高岭土微球上原位合成出了 ZSM-5 分子筛。本课题组^[38]最近也仅以商业 ZSM-5 分子筛为晶种,温和条件下,在高温焙烧的高岭土微球上成功合成出了颗粒小于 1 μm 的小晶粒原位 ZSM-5 分子筛。直接将其用作 FCC 催化剂助剂,重油微反评价结果显示,所得产物同样具有明显增产液化气和丙烯等低碳烯烃的功能。

4.2.2 利用异质晶种(液)原位合成 ZSM-5 沸石

利用异质晶种(液)原位合成 ZSM-5 沸石,目前仅见到 Xu Mingting 等在系列专利^[39~40]中报道了一种在高岭土微球上利用 Y 沸石的晶种溶液作导向剂来原位合成 ZSM-5 的新方法,它的特别之处就在于不使用任何模板剂或 ZSM-5 晶种,而是利用异质晶种液作导向剂来原位合成 ZSM-5 沸石。利用这种工艺制得的 ZSM-5 催化剂应用到催化裂化反应中,结果发现具有较高的催化反应活性和丙烯选择性。

由于 Y(FAU)与 ZSM-5(MFI)沸石分属于不同的结构类型,晶体结构差异较大,其中 Y 沸石的结构单元是 β 笼,其骨架是由四元环、六元环、八元环和 6-6 六方柱笼组装起来的,而 ZSM-5 沸石的特征结构单元是 8 个五元环组成的。Y 晶种液如何导向五元环的生成是一个令人十分感兴趣的课题,遗憾的是未见任何有关该过程机理的文献报道。

5 结束语

尽管在高岭土基质上原位晶化合成 ZSM-5 沸石的研究方面,前人已经做了一定的工作,尤其是在制备过程中取得了较大的进展。但是从以上的论述中我们可以发现,目前在该领域的研究还存在着一些问题有待解决:

(1)虽然无胺法取得了一定的进展,但是利用有机模板剂来原位合成 ZSM-5 沸石仍然是主流,这必将会造成生产成本居高不下,而且会产生比较严重的环境污染,并危害操作人员的健康,因此开发并利用环境友好、可重复使用的有机模板剂将成为未来的一个发展方向。

(2)目前研究工作对高岭土基质上 ZSM-5 的原位晶化合成机理基本没有系统研究,尤其是对原位 ZSM-5 沸石与高岭土基质之间的相互作用以及高岭土基质、模板剂或晶种(晶种液)以及无机物种之间的微观作用机制则没有任何论述,因此原位晶化的合成机理有待进一步完善。

(3)通常情况下,在高岭土微球原位晶化体系中都伴随有一定的非原位液相结晶产物,研究非原位结晶的形成机制以及影响因素,找到减少或控制非原位晶化反应发生的可能方法,将是下一步的研究重点。

(4)目前大多数研究工作集中在提高产物的结晶度,没有充分考虑到产物的机械强度(磨损指数)以及粒度分布等,而这些因素都会对产物的最终应用效果产生重要影响。因此,针对以上问题,在高岭土基质上开发一种环境友好、成本低、工艺相对简单且高效的原位晶化合成 ZSM-5 分子筛的途径,以及弄清原位晶化的合成机理,将具有比较重要的实际与理论意义。

参考文献:

- [1] Kokotailo G T, Lawton S L, Olson D H, et al. Structure of synthetic zeolite ZSM-5[J]. Nature, 1978, 272: 437-438.
- [2] Olson D H, Kokotailo G T, Lawton S L, et al. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5[J]. J. Phys. Chem., 1981, 85: 2238-2243.
- [3] 刘从华,谷育生,高雄厚.降低汽油烯烃含量 FCC 催化剂技术进展[J].石化技术与应用,2004,22(4):244-248.

- [4] 戴逸云. ZSM-5 分子筛用作 FCC 辛烷值助剂的进展[J]. 金陵石化化工, 1998(1): 39-43.
- [5] Buchanan J S. The chemistry of olefin production by ZSM-5 addition to catalytic cracking units[J]. Catalysis Today, 2000, 55(3): 207-212.
- [6] 田辉平. 催化裂化催化剂及助剂的发展[J]. 炼油技术与工程, 2006, 36(11): 6-11.
- [7] 欧书能, 王志光, 宋家庆, 等. FCC 催化剂中不同形状高岭土对分子筛微孔的影响[J]. 工业催化, 2007, 15(4): 11-13.
- [8] 郑淑琴, 羊建国, 高雄厚. 贵州高岭土原位晶化制备全白土型 FCC 催化剂的探索性研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2003(2): 27-29.
- [9] Haden W L, Dzierzanowski F J. Method for producing faujasite-type zeolites [P]. USP:3391994, 1968.
- [10] 郑淑琴, 王智峰, 谭争国, 等. 高岭土原位晶化合成 Y 型沸石的特性研究[J]. 石化技术与应用, 2006, 24(2): 104-106.
- [11] 刘宏海. 原位晶化合成 NaY 高岭土复合催化材料的研究及应用[D]. 兰州: 兰州大学, 2006.
- [12] 尤振根. 国内外高岭土资源和市场现状及展望[J]. 非金属矿, 2005, 28(增刊): 1-8.
- [13] 柴国樑. 国内外高岭土市场分析[J]. 上海涂料, 2005, 43(1&2): 53-55.
- [14] Breck D W. Zeolite Molecular Sieves - structure, Chemistry and Use[M]. New York: John Wiley, 1974: 314-315.
- [15] 郑淑琴, 常小平, 高雄厚, 等. 高岭土原位晶化体系中焙烧微球特性研究[J]. 非金属矿, 2002, 25(6): 5-7.
- [16] 刘从华, 马燕青, 张忠东, 等. 酸碱改性高岭土性能的研究 II. 表面积和孔结构[J]. 石油炼制与化工, 1999, 30(5): 30-34.
- [17] 聂海波, 沈志虹, 李淑云, 等. 渣油催化裂化催化剂基质的改性研究. 燃料化学学报, 2001, 29(增刊): 1-3.
- [18] 刘从华, 邓友全, 高雄厚, 等. 酸改性高岭土基质 FCC 催化剂的反应性能[J]. 工业催化, 2003, 11(4): 49-52.
- [19] 刘从华, 邓友全, 庞新梅, 等. 含碱改性高岭土裂化催化剂的表征和反应性能[J]. 工业催化, 2003, 11(7): 41-44.
- [20] 沈志虹, 付玉梅, 李淑云. 活性基质在降烯烃渣油裂化催化剂中的应用[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(3): 259-262.
- [21] Lussier R J. A novel clay-based catalytic material preparation and properties[J]. J. Catal., 1991, 129(1): 225-237.
- [22] 刘从华, 孙书红, 马燕青, 等. 高岭土基质与重金属的相互作用[J]. 催化学报, 1999, 20(2): 174-176.
- [23] Dwyer F G, Schwartz A B. Preparation of zeolites [P]. USP:4091007, 1978.
- [24] Bhore N A, Dwyer F G, Marler D O, et al. Method for reducing automotive NO. sub. x emissions in lean burn internal combustion engine exhaust using a transition metal-containing zeolite catalyst which is in-situ crystallized [P]. USP:5254322, 1993.
- [25] Reid P I. Manufacture of Zeolite [P]. EP: 0068817, 1983.
- [26] Komarneni S, Katsuki H, Furuta S. Novel Honeycomb Structure: A Microporous ZSM-5 and Macroporous Mullite Composite[J]. J. Mater. Chem., 1998, 8(11): 2327-2329.
- [27] Katsuki H, Furuta S, Komarneni S. Formation of Novel ZSM-5/Porous Mullite Composite from Sintered Kaolin Honeycomb by Hydrothermal Reaction[J]. J. Am. Ceram. Soc., 2000, 83(5): 1093-1097.
- [28] 孙书红, 马建泰, 庞新梅, 等. 高岭土微球合成 ZSM-5 沸石及其催化裂化性能[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(6): 757-761.
- [29] 刘涛. 高岭土微球原位晶化 ZSM-5 分子筛的研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2007.
- [30] 刘佳. 高岭土微球原位晶化 Y/ZSM-5 复合分子筛的研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2007.
- [31] 冯会, 李春义, 山红红. 以苏州高岭土为原料合成 ZSM-5 分子筛[J]. 炼油技术与工程, 2008, 31(1): 50-54.
- [32] 冯会, 李春义, 山红红. 晶化时间对高岭土微球上 ZSM-5 沸石的原位合成及其催化性能的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2008, 24: 445-449.
- [33] Feng H, Li C Y, Shan H H. Effect of calcination temperature of kaolin microspheres on the in-situ synthesis of ZSM-5[J]. Catalysis Letters, 2009, 129: 71-78.
- [34] Feng H, Li C Y, Shan H H. In-situ synthesis and catalytic activity of ZSM-5 zeolite[J]. Applied Clay Science, 2009, 42: 439-445.
- [35] 孙书红, 王宁生, 刘涛, 等. 在高岭土微球中合成 ZSM-5 沸石的机理研究[J]. 石油学报, 2006, 10(增刊): 292-295.
- [36] Rosinski E J, Chu P, West A H. Process for preparing discrete, zeolite-containing particles [P]. EP: 0156595A2, 1985.
- [37] Sun S H, Ma J T, Gao X H. Synthesis of ZSM-5 on kaolin microspheres in the absence of an organic amine template[J]. Clay Mineral, 2007, 42: 203-211.
- [38] 王有和, 李翔, 阎子峰, 等. 高岭土微球上无胺法 ZSM-5 的原位合成[J]. 无机化学学报, 2009, 40(8): 41-45.
- [39] Xu Mingting, Macaoay J. In-situ ZSM-5 synthesis [P]. USP:6908603 B2, 2005.
- [40] 徐 M, 马考亚 J. 原位 ZSM-5 的合成方法[P]. 中国专利: 1798608-A, 2006.