

HZSM-5/Y 复合分子筛的制备、表征及催化裂化性能研究

徐天宇, 崔君君, 孙浩伟, 苏有勇

(昆明理工大学 农业与食品学院, 昆明 650500)

摘要:以商用 HZSM-5 分子筛为母体, 采用 NaOH 溶液对其进行预处理, 在添加铝源和 Y 导向剂的作用下合成了 HZSM-5/Y 复合分子筛, 并对其进行了 XRD、SEM 和 BET 表征。考察了 NaOH 溶液浓度对复合分子筛结构和形貌的影响。进一步考察了该复合分子筛催化剂在油酸裂化反应中的催化特性, 并与商用 HZSM-5 分子筛的催化特性作了对比。结果表明: 当 NaOH 溶液浓度为 1.5 mol/L 时制备的 HZSM-5/Y 复合分子筛具有良好的分子筛结构, 并且在催化裂化反应中表现出良好的性能。当使用该分子筛时, 在反应温度 475 °C、质量空速 6.99 h⁻¹ 条件下, 液体产物产率达到了 54.2%, 油酸脱氧率为 38.5%, 液体产物酸价 (KOH) 为 2.6 mg/g; 与使用商用 HZSM-5 分子筛相比, 该复合分子筛对 5~12 个碳原子的链烃类的选择性更高, 其裂化液体产物酸价更低, 但重复使用效果较差。

关键词:油酸; HZSM-5/Y 复合分子筛; 生物基燃料; 催化裂化

中图分类号: TQ170.7; O643.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2020)01-0076-06

Preparation, characterization and catalytic cracking properties of HZSM-5/Y composite molecular sieve

XU Tianyu, CUI Junjun, SUN Haowei, SU Youyong

(Faculty of Agriculture and Food, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: The commercial HZSM-5 molecular sieve was used as the precursor and pretreated with NaOH solution to synthesize HZSM-5/Y composite molecular sieve by the addition of aluminum source and Y-directing agent, and the HZSM-5/Y composite molecular sieve was characterized by XRD, SEM and BET. The effect of NaOH solution concentration on the structure and morphology of the composite molecular sieve was investigated. The catalytic properties of the composite molecular sieve in the cracking oleic acid reaction were further investigated and compared with the catalytic properties of commercial HZSM-5 molecular sieve. The results showed that the HZSM-5/Y composite molecular sieve prepared with 1.5 mol/L NaOH solution had a selected molecular sieve structure and exhibited good performance in the catalytic cracking reaction. When the molecular sieve synthesized was used, the liquid product yield reached 54.2%, the oleic acid deoxidation rate was 38.5%, and the acid value of the liquid product was 2.6 mgKOH/g at reaction temperature of 475 °C and mass space velocity of 6.99 h⁻¹. Compared with the commercial HZSM-5 molecular sieve, the composite molecular sieve had higher selectivity to acyclic alkane of 5-12 carbon atoms, and the cracked liquid product had lower acid value, but the life of the composite molecular sieve was poor.

Key words: oleic acid; HZSM-5/Y composite molecular sieve; bio-based fuel; catalytic cracking

收稿日期: 2019-04-28; 修回日期: 2019-10-10

基金项目: 国家自然科学基金(51466004)

作者简介: 徐天宇(1995), 男, 硕士研究生, 主要从事生物燃料研究 (E-mail) 15972141471@163.com。

通信作者: 苏有勇, 教授 (E-mail) youyongsu@gmail.com。

ZSM-5 和 Y 分子筛是石油化工产业中普遍应用的两种沸石, ZSM-5 分子筛具有良好的酸性以

及独特的三维孔道结构,因此在诸多领域具有广泛的应用。

催化裂化技术^[1-2]是通过催化剂的辅助将原料油转变为高品质烃类燃料的过程。众多研究学者对油脂催化裂化反应进行了大量研究。崔君君等^[3]采用HY分子筛为催化剂、小桐子油为原料进行催化裂化试验研究,发现液体产物成分主要为苯及其同系物,侧面体现了HY分子筛作为催化剂时的择形性为芳香族类化合物。Degnan等^[4]指出,Y和ZSM-5分子筛在机械混合共同催化时,其相互之间没有协同作用。Alipour^[5]将纳米ZSM-5分子筛作为石脑油催化裂化的催化剂,提高了烯烃产物的选择性以及催化剂的寿命。申宝剑^[6]、Chen^[7]等以Y分子筛为前驱体,以四丙基溴化铵为模板剂,采用两步晶化法合成了ZSM-5/Y复合分子筛,将其应用于大庆减压蜡油裂化时,具有较高的柴油产率和较低的汽油产率,但对产物具体成分结构以及反应机理的探究没有详细的阐述。本文使用商用HZSM-5分子筛为原料,延续前人制备催化剂的思路,通过Y导向剂合成了HZSM-5/Y复合分子筛,以期达到高效的协同催化作用,考察了碱液浓度对复合分子筛合成过程的影响。同时,以油酸为模化物,进行催化裂化反应,通过生物基燃料油的产率和品质来评价复合分子筛的催化效果,分析液体产物主要成分,并优选最佳复合分子筛进行催化裂化反应机理的探究。

1 材料与方法

1.1 试验材料

NaOH、KOH、硅酸钠溶液和无水乙醇等均为分析纯,购于国药试剂厂;HZSM-5($n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3)=27:1$)分子筛,购于天津南开催化剂厂。

SRJK-13高温管式炉,北京永光明医疗仪器有限公司;D8 Advance X射线衍射仪,德国Bruker公司;JEOL电子显微镜;Uadrasorb-evo全自动比表面积和孔径分析仪;TRACE DSQ气相色谱-质谱联用仪,美国Finnigan质谱公司;BW100蠕动泵。

1.2 试验方法

1.2.1 催化剂的制备

称取一定质量的HZSM-5分子筛,加入50 mL一定浓度的NaOH溶液,搅拌2 h,然后加入30%分子筛质量的硫酸铝,继续搅拌2 h,最后加入10%分子筛质量的Y导向剂(其合成按照 $n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{H}_2\text{O})=10.67:1:10:180$ 配制,室温陈化12 h^[8-9]),调节体系pH在10.5~

12.5范围内,继续搅拌1 h后移入150 mL聚四氟乙烯反应釜,在110℃下晶化20 h,冷却后洗涤、干燥,在550℃下焙烧6 h,得到ZSM-5/Y复合分子筛样品。

将15 g ZSM-5/Y复合分子筛样品置于150 mL 1.0 mol/L NH_4NO_3 溶液中,在80℃下离子交换3次,干燥后于550℃焙烧6 h,得到HZSM-5/Y复合分子筛。

将HZSM-5/Y复合分子筛粉末与拟薄水铝石按质量比6:4进行混合,加入少量田菁粉与适量稀硝酸溶液,混合均匀后搓揉成直径3 mm的球团,烘干后于马弗炉中550℃焙烧6 h成型。

将经0.5、1.0、1.5 mol/L NaOH溶液处理的HZSM-5制备的HZSM-5/Y复合分子筛样品分别记为A-HZSM-5/Y、B-HZSM-5/Y和C-HZSM-5/Y。

1.2.2 HZSM-5/Y复合分子筛的表征

采用X射线衍射仪分析复合分子筛晶相。分析条件为:Cu $K\alpha$ 射线,管电压30 kV,管电流40 mA,扫面范围 $5^\circ\sim 45^\circ$,扫描速率 $1^\circ/\text{min}$ 。

采用电子显微镜观察晶体的形貌。样品通过真空镀金使其表面带电后,进行扫描测定。

采用Uadrasorb-evo全自动比表面积和孔径分析仪进行 N_2 吸附脱附试验。分子筛经300℃真空脱气4 h后,在-196℃下测定 N_2 吸附脱附等温线以及比表面积。

1.2.3 油酸催化裂化反应

油酸裂化反应使用实验室自制的催化裂化固定床装置^[3],以油酸作为反应原料,分别利用HZSM-5分子筛和自制的HZSM-5/Y复合分子筛催化剂进行催化裂化反应。反应前将适量催化剂装入石英反应管中。油酸在蠕动泵的输送下以 6.99 h^{-1} 的质量空速进入475℃氛围下的石英反应管中进行催化裂化反应,收集冷凝后的液体产物于三角瓶中,气体产物利用排水集气法收集^[3]。

1.2.4 裂化反应液体产物酸价的测定

参照GB/T 5530—2005进行测定。

1.2.5 裂化反应液体产物产率和油酸脱氧率的计算

液体产物产率和油酸脱氧率按下式计算。

$$\varepsilon = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad (1)$$

$$\gamma = \frac{m_3 + m_4}{m_5} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ε 为液体产物产率,%; γ 为油酸脱氧

率,%; m 为油酸质量,g; m_1 为生成液体产物的质量,g; m_2 为液体产物中 H_2O 的质量,g; m_3 为液体产物 H_2O 中的氧含量,g; m_4 为气体产物 CO_2 中的氧含量,g; m_5 为油酸中的氧含量,g。

油酸中的氧含量依据 GB/T 33649—2017 进行测定。

1.2.6 裂化反应液体产物成分分析

采用气相色谱-质谱联用仪进行分析。分析条件:DB-5分析柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气为高纯氮(纯度>99.999%),流速1.0 mL/min;程序升温为起始温度35℃,保持5 min,以10℃/min升温至150℃,保持2 min,再以2℃/min升温到240℃;离子源为EI;离子源温度150℃;扫描方式为全扫描;溶剂延迟2 min。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD分析(见图1)

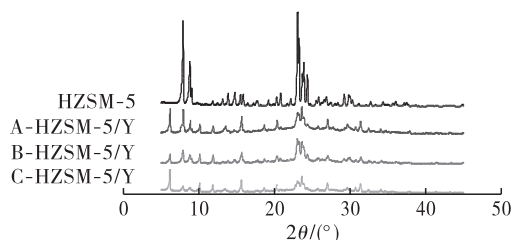


图1 商用 HZSM-5 分子筛和 HZSM-5/Y 复合分子筛的 XRD 谱图

商用 HZSM-5 分子筛的特征衍射峰 2θ 为 7.88° 、 8.79° 、 23.01° 、 23.85° 、 24.39° ,Y分子筛的特征衍射峰 2θ 为 6.17° 、 10.15° 、 11.86° 、 20.34° 、 27.09° 等^[10]。由图1可见,所制备的 HZSM-5/Y 复合分子筛均同时具有 HZSM-5 分子筛的特征衍

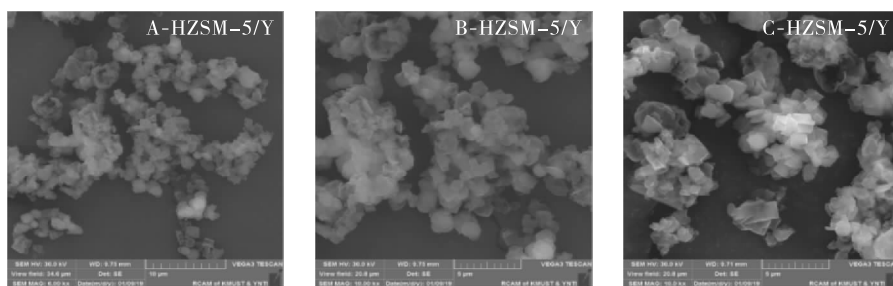


图2 HZSM-5/Y 复合分子筛的 SEM 图

2.1.3 孔结构参数

HZSM-5/Y 复合分子筛的 N_2 吸附脱附等温线和孔径分布如图3所示,孔结构数据如表1所示。

由图3可知:A-HZSM-5/Y、B-HZSM-5/Y 和 C-HZSM-5/Y 的 N_2 吸附脱附曲线均符合 I 型等温线,A-HZSM-5/Y 的 N_2 吸附脱附曲线在低压区时急速上升,展现出 N_2 单分子层吸附的特征,

射峰和 Y 分子筛的特征衍射峰,说明成功制备了 HZSM-5/Y 复合分子筛。通过对比 HZSM-5/Y 复合分子筛的特征衍射峰发现,A-HZSM-5/Y 和 B-HZSM-5/Y 中的 HZSM-5 分子筛的特征衍射峰高度与 Y 分子筛的特征衍射峰高度基本持平,说明在 NaOH 溶液浓度较低时,对 HZSM-5 分子筛的溶解作用较低,HZSM-5 分子筛骨架结构较完整,仅脱离下少部分的硅、铝,在 Y 导向剂的作用下,以 HZSM-5 分子筛为核的基础上成型;对比 C-HZSM-5/Y 与商用 HZSM-5,发现 HZSM-5 分子筛的特征衍射峰低于 Y 分子筛的特征衍射峰,可能的原因是提高 NaOH 溶液浓度后,对 HZSM-5 分子筛的破坏较大,其骨架结构可能被破坏,脱离的大部分硅和铝在被破坏的 HZSM-5 分子筛表面晶化形成 Y 分子筛。

2.1.2 HZSM-5/Y 复合分子筛的 SEM 表征(见图2)

由图2可见,HZSM-5/Y 复合分子筛晶界不明显,晶粒聚集现象较为严重,且该现象在 C-HZSM-5/Y 上表现得更加突出。分析其主要原因是碱液浓度较高,HZSM-5 分子筛脱离了大部分硅、铝,在 Y 导向剂的作用下并未全部晶化成 Y 分子筛,而保留了部分硅、铝镶嵌在 HZSM-5 分子筛主体结构表面^[11];次要原因是样品的单个晶粒较大,多个晶粒的壳层,即 Y 分子筛生长在了一起,从而造成了晶粒聚集现象。该复合分子筛晶粒虽大量聚集在一起,但从 A-HZSM-5/Y、B-HZSM-5/Y 上仍可发现其并未存在短棒状结构,而主要呈球形状,表明其是典型的 Y 和 HZSM-5 分子筛复合物的形貌特征,而不是 HZSM-5 分子筛和 Y 分子筛的物理混合物,这与申宝剑等^[6]得出的试验结果一致。

并且当 P/P_0 大于0.45时未出现滞回环,表明样品 A-HZSM-5/Y 为微孔材料,孔径分布较为单一;当 P/P_0 大于0.45时,B-HZSM-5/Y 和 C-HZSM-5/Y 的 N_2 吸附脱附曲线出现了滞回环,说明二者均存在介孔结构且孔径分布较广。上述现象表明随着 NaOH 溶液浓度的提高,复合分子筛的孔径分布范围随之扩大。

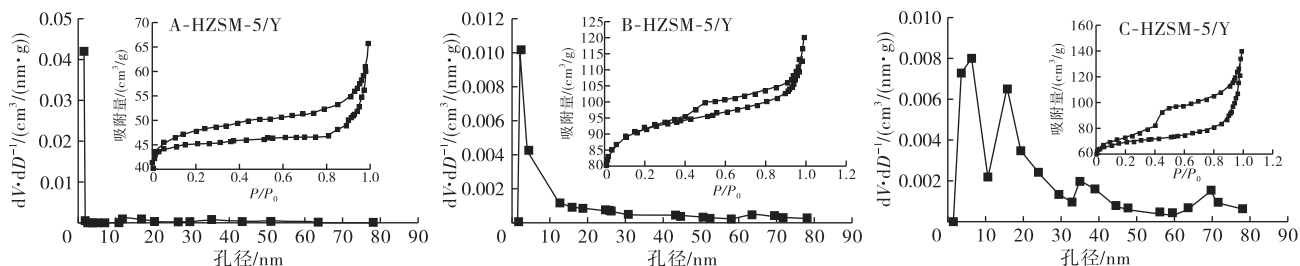
图3 HZSM-5/Y复合分子筛 N_2 吸附脱附等温线和孔径分布图

表1 HZSM-5/Y复合分子筛的表面结构参数

| 分子筛 | 比表面积/ (m^2/g) | 孔容/ (cm^3/g) | 平均 孔径/nm |
|------------|----------------------|---------------------|-------------|
| HZSM-5 | 403.06 | 0.232 | 1.89 |
| A-HZSM-5/Y | 372.20 | 0.097 | 2.49 |
| B-HZSM-5/Y | 407.36 | 0.187 | 2.93 |
| C-HZSM-5/Y | 513.57 | 0.202 | 3.57 |

由表1可知,随着NaOH溶液浓度的提高,HZSM-5/Y复合分子筛的平均孔径不断增大,孔容也随之增加,表明碱液对分子筛有扩孔效果。分析其原因,可能是在NaOH溶液条件下,HZSM-5分子筛表面的骨架结构被溶解,使分子筛孔道变宽,且NaOH溶液浓度越高,孔容和平均孔径越大,NaOH溶液在该试验中不仅起到了溶脱HZSM-5分子筛表面骨架中硅、铝的作用,以供给Y分子筛的合成,还带来了该复合分子筛扩孔的效果。但A-HZSM-5/Y的比表面积相较于商用HZSM-5分子筛的比表面积稍小,这可能是因为在NaOH溶液作用下,HZSM-5分子筛溶脱的硅、铝产生了一些沸石的四面体结构单元,这些四面体结构单元在Y导向剂的作用下生成了Y分子筛,HZSM-5分子筛和Y分子筛的孔道发生交叉^[12-13],使得A-HZSM-5/Y的比表面积稍有降低。

2.2 催化剂的评价

2.2.1 催化剂对液体产物产率的影响(见图4)

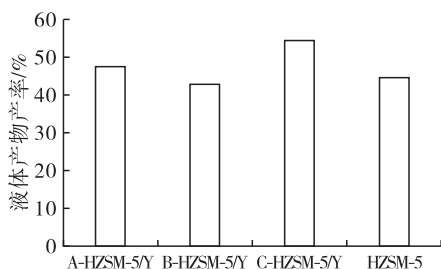


图4 催化剂对液体产物产率的影响

由图4可见,A-HZSM-5/Y和C-HZSM-5/Y复合分子筛上的液体产物产率较HZSM-5分子筛催化剂分别提高了6.3%、21.3%,说明使用HZSM-5/Y复合分子筛催化剂可提升液体产物产率。可能是由

于HZSM-5/Y复合分子筛择形裂化,对部分长碳链分子进行了阻隔,未使其发生充分裂化反应,导致小分子的气体产率较低而液体产物产率得到提升。

2.2.2 催化剂对油酸脱氧率的影响(见图5)

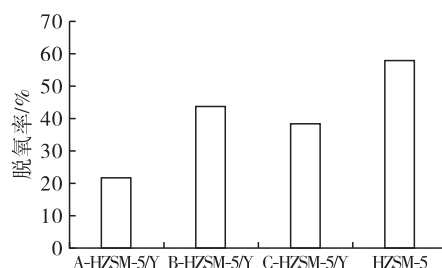


图5 催化剂对油酸脱氧率的影响

由图5可见,使用HZSM-5/Y复合分子筛油酸脱氧率较使用HZSM-5分子筛有不同程度的降低,表明油酸羧基中的氧未有效地通过 CO_2 、 H_2O 等小分子的形式被脱除,可能以羧基、醛基、羰基和羟基等形式被保留在液体产物中。由于HZSM-5/Y复合分子筛独特的曲折孔道结构,使得这些含氧大分子只能停留在HZSM-5/Y复合分子筛的表面,即以Y分子筛为主导进行裂化脱氧反应,而无法全部进入至内部的HZSM-5分子筛当中,故而使得HZSM-5/Y复合分子筛上油酸脱氧率降低。

2.2.3 催化剂对液体产物酸价的影响(见图6)

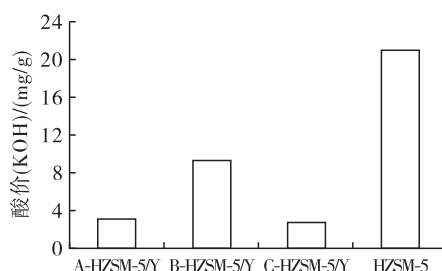


图6 催化剂对液体产物酸价的影响

由图6可见,使用HZSM-5/Y复合分子筛作催化剂,液体产物酸价较使用HZSM-5分子筛大幅降低,其中使用C-HZSM-5/Y复合分子筛的酸价最低,较使用HZSM-5分子筛降低了87.6%,说明C-HZSM-5/Y复合分子筛的缚酸效果更佳。

2.2.4 催化剂重复使用效果评价

以液体产物酸价为评价依据,进行催化裂化试验,考察 HZSM-5/Y 复合分子筛的重复使用效果,结果如表 2 所示。由表 2 可见,当第 3 次重复使用催化剂时,酸价较首次使用催化剂有大幅增加,表明该复合分子筛重复性使用效果较差。

表 2 HZSM-5/Y 复合分子筛催化剂重复使用效果

| 分子筛 | 酸价(KOH)/(mg/g) | | |
|------------|----------------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 |
| A-HZSM-5/Y | 3.0 | 11.8 | 51.6 |
| B-HZSM-5/Y | 9.3 | 14.7 | 39.1 |
| C-HZSM-5/Y | 2.6 | 9.4 | 24.7 |

2.2.5 催化剂对液体产物成分的影响(见表 3)

表 3 液体产物成分含量对比

| 分子筛 | 含氧化合物 | 芳香烃 | 烷烃 | 烯烃 | 炔烃 | C ₅ ~C ₈ | C ₉ ~C ₁₂ | C ₁₃ ~C ₁₈ | C ₁₈₊ | % |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------------|---|
| HZSM-5 | 2.51 | 92.34 | 0.07 | 0.24 | 0.18 | 59.90 | 36.52 | 0.38 | 0.12 | |
| A-HZSM-5/Y | 5.44 | 24.50 | 16.86 | 22.89 | 30.54 | 70.18 | 5.18 | 0.02 | - | |
| B-HZSM-5/Y | 3.09 | 27.82 | 0.11 | 10.57 | 53.04 | 73.99 | 3.58 | - | - | |
| C-HZSM-5/Y | 4.22 | 20.07 | 14.85 | 24.87 | 35.22 | 75.41 | 3.23 | - | - | |

由表 3 可见:A-HZSM-5/Y 复合分子筛与 HZSM-5 分子筛相比,液体产物中芳香烃的产率大幅降低,究其原因可能是因为烷烃的环化脱氢反应和烯烃的齐聚环化反应受到了抑制。可能的原因是因为 Y 分子筛的引入改变了 HZSM-5 分子筛催化剂 L 酸和 B 酸的强度和分布密度,使得芳构化反应较少发生;使用 A-HZSM-5/Y 复合分子筛催化剂进行反应,液体产物中的含氧化合物含量较使用 HZSM-5 分子筛多,其原因可能是 A-HZSM-5/Y 复合分子筛比 HZSM-5 分子筛孔道更加曲折,并且 A-HZSM-5/Y 复合分子筛仍以微孔结构为主,传质阻力较大,含有羧基、醛基和酮等官能团的大分子扩散效果较差,减少了在分子筛孔内酸性位点上的接触,使得脱氧能力较差,该复合结构对脱氧过程产生了抑制效果。同时,液体产物的主要成分为不同种类的烃类化合物,包括烷烃、烯烃、炔烃等直链烃类和芳香烃类。液体产物中以 5~12 个碳原子的烃类最为丰富,是汽油的主要成分,占液体产物含量的 75% 以上。可能的原因是 HZSM-5/Y 复合分子筛在合成的过程中形成非骨架铝,使其表面弱酸性相对增多,但 Su 等^[14]发现 Y 分子筛晶胞中有 20 个酸性较弱的铝原子容易脱除,即弱酸性中心脱除后,骨架上残留的铝原子周围环境发生变化,酸性中心强度增加,表现为液体产物产率的增加以及低碳烃类选择性较强。通过对比使用不同催化剂时液体产物中水的质量发现:油酸分子在 HZSM-5/Y 复合分子筛的作用下脱羧并断开碳链,羧基中的氧大部分转化为 H₂O。

2.3 最优催化剂下液体产物主要成分分析

综合催化剂的性能评价分析,发现当使用 C-HZSM-5/Y 复合分子筛催化剂时,液体产物产率最高、酸价最低,脱氧率较高、重复使用性较强,其催化

裂化反应得到的液体产物离子流图如图 7 所示,其主要成分和含量如表 4 所示。由表 4 可见,液体产物主要成分是经油酸转化为 C₄~C₉ 的可燃化合物,其中炔烃含量较高,并且油酸羧基中的氧除大部分转化为 H₂O 外,少部分以丙酮的形式存在于液体产物中,丙酮的含量为 3.31%。

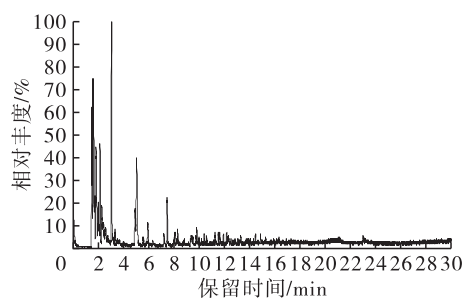


图 7 C-HZSM-5/Y 复合分子筛催化剂下液体产物离子流图

表 4 C-HZSM-5/Y 复合分子筛催化剂下液体产物主要成分和含量

| 保留时间/min | 分子式 | 名称 | 含量/% |
|----------|---------------------------------|-------------|-------|
| 1.49 | C ₅ H ₁₀ | 3-甲基-1-丁烯 | 12.89 |
| 1.58 | C ₄ H ₁₀ | 正丁烷 | 14.71 |
| 1.79 | C ₂ H ₆ O | 丙酮 | 3.31 |
| 3.02 | C ₇ H ₈ | 1,6-庚二烯-3-炔 | 25.16 |
| 5.02 | C ₈ H ₁₀ | 对二甲苯 | 14.23 |

2.4 催化裂化反应历程初探

以 C-HZSM-5/Y 复合分子筛作为催化剂,油酸为反应原料进行催化裂化反应,得到液体产物,以其中不同类型的化合物中含量最高的成分为例进行油酸反应历程初探研究,其反应历程如图 8 所示,油酸分子在催化剂作用及高温条件下首先裂化为短链羧酸和含碳正离子的碳链,经氢转移、脱氧、二次裂化、异构化、芳构化等反应生成表 4 中的液体产物主要成分。

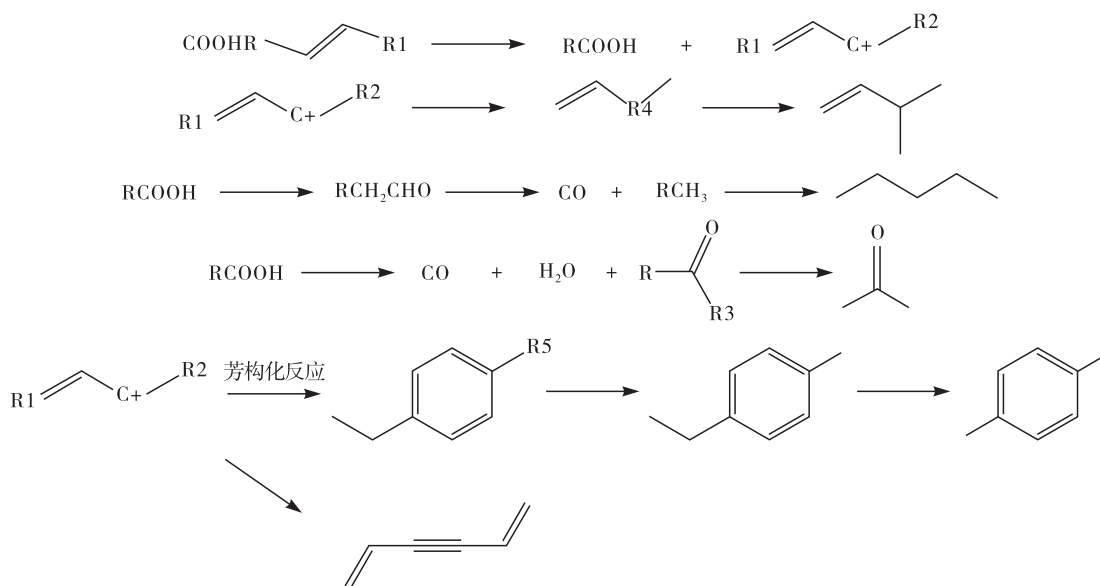


图9 催化裂化反应历程

3 结论

试验研究了 HZSM-5/Y 复合分子筛的制备并对其进行了 XRD、SEM 以及 BET 表征,考察了该催化剂在高温条件下裂化油酸的特性。研究发现:

(1) 反应温度 475 °C, 质量空速 6.99 h⁻¹, 催化剂采用 C-HZSM-5/Y 复合分子筛时, 油酸的裂化效果最好, 得到的液体产物产率达到了 54.2%, 油酸脱氧率为 38.5%, 液体产物酸价 (KOH) 为 2.6 mg/g。

(2) 采用 HZSM-5/Y 复合分子筛催化剂, 与商用 HZSM-5 分子筛催化剂相比, 产物中的芳香烃含量大幅降低, 而烷烃、烯烃以及炔烃等 5~12 个碳原子的饱和与不饱和烃类化合物含量则大幅升高, 体现了 HZSM-5/Y 复合分子筛的择形性与 HZSM-5 分子筛有较大不同, 但该催化剂重复使用效果较差。

参考文献:

- [1] SADEGHBEIGI R. Fluid catalytic cracking handbook[M]. Houston, TX: Gulf Publishing Company, 1995.
- [2] ADJAYE J D, KATIKANENI S P R, BAKHSHI N N. Catalytic conversion of a biofuel to hydrocarbons: effect of mixtures of HZSM-5 and silica-alumina catalysts on product distribution[J]. Fuel Process Technol, 1996, 48(2): 115-143.
- [3] 崔君君, 苏有勇, 王朝玮, 等. 小桐子油气相催化裂化制备生物基燃油的试验研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(11): 45-48.
- [4] DEGNAN T F, CHITNIS G K, SCHIPPER P H. History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil[J]. Micropor Mesopor Mat, 2000, 35/36: 245-252.
- [5] ALIPOUR S M. Recent advances in naphtha catalytic cracking by nano ZSM-5: a review[J]. Chin J Catal, 2016, 37(5): 671-680.
- [6] 申宝剑, 陈洪林, 潘惠芳. ZSM-5/Y 复合分子筛在烃类催化裂化催化剂中的应用研究[J]. 燃料化学学报, 2004(6): 745-749.
- [7] CHEN H, SHEN B, PAN H. In situ formation of ZSM-5 in NaY gel and characterization of ZSM-5/Y composite zeolite[J]. Chem Lett, 2003, 32(8): 726-727.
- [8] GINTER D M, BELL A T, RADKE C J. Synthesis of microporous materials. Molecular sieves[M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992: 6.
- [9] CHATELAIN T, PATARIN J, SOULARD M, et al. Synthesis and characterization of high-silica EMT and FAU zeolites prepared in the presence of crown-ethers with either ethylene glycol or 1, 3, 5-trioxane[J]. Zeolites, 1995, 15(2): 90-96.
- [10] ROBSON H. Verified synthesis of zeolitic materials[M]. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2001: 199.
- [11] 郭群, 贾卫, 赵忠林, 等. Y/ZSM-5 复合分子筛的合成及表征[J]. 太原理工大学学报, 2008(3): 222-225.
- [12] 贾卫, 郭群, 崔晓静等. 以乙二胺为模板剂合成 Y/ZSM-5 复合分子筛[J]. 石油化工, 2006(9): 832-836.
- [13] MISKOLCZI N, JUZSAKOVA T, SÓJA J. Preparation and application of metal loaded ZSM-5 and y-zeolite catalysts for thermo-catalytic pyrolysis of real end of life vehicle plastics waste[J]. J Energy Inst, 2019, 92(1): 118-127.
- [14] SU B, BARTHOMEUF D. Effect of reaction temperature on the alkylation of aniline by methanol over almost neutral zeolites LiY and NaY[M]//Studies in surface science and catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1995: 598-605.