

文章编号: 1003-9015(2012)02-0338-06

气相低浓度甲苯在超稳 Y 分子筛的吸附-脱附性能

卢晗锋, 周春何, 周 瑛, 黄海凤, 陈银飞

(浙江工业大学 化学工程与材料学院 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310014)

摘 要: 为提高 Y 分子筛对可挥发性有机废气的选择性吸附能力, 采用高温水热处理技术对 NaY 分子筛进行骨架脱铝制备超稳 Y 分子筛(USY), 并在固定床反应器中考察了 USY 在水汽存在下动态吸附低浓度甲苯的性能。结果表明, 随着 USY 分子筛骨架 Si/Al 比的增加, 虽然其微孔孔体积和比表面积发生了下降, 但形成了较多的中孔结构。并且骨架硅含量增加后, USY 对非极性的甲苯分子选择性吸附能力明显增加, 当 Si/Al 为 22 左右, 在相对湿度 50% 下, 单位面积甲苯吸附量要比水吸附量大 5.6 倍。热重脱附研究表明, 经过改性后, 甲苯脱附温度可从 NaY 的 300 下降到超稳 Y 分子筛的 160, 具有优良的热再生性能。

关键词: 超稳 Y 分子筛; 吸附; 脱附; 甲苯; VOCs

中图分类号: TQ426.6; X511

文献标识码: A

Adsorption-Desorption of Toluene in Gas Phase on Dealuminated Ultrastable Y Zeolites

LU Han-feng, ZHOU Chun-he, ZHOU Ying, HUANG Hai-feng, CHEN Yin-fei

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: In order to increase the selective adsorption of volatile organic compounds (VOCs) on faujasite type zeolites, dealuminated ultrastable Y zeolites (USY) were prepared by the high-temperature hydrothermal technology. The results show that the microspores and surface area of USY decrease with the increase of Si/Al ratio of the USY, but secondary pores or mesoporous structures are formed after hydrothermal treatment. It was found that the ability of selective adsorption for toluene is enhanced with the increase of Si content in the zeolite framework. The amount of toluene adsorbed is 5.6 times higher than that of water adsorbed on USY (Si/Al=22) zeolites under the condition of RH=50%. The TG-DTG test shows that, after adsorption, the used USY (Si/Al=22) zeolites could be regenerated completely at low temperature (160), which allows it to be still reusable after several adsorption desorption cycles.

Key words: dealuminated ultrastable Y zeolites; adsorption; desorption; toluene; VOCs

1 引 言

可挥发性有机废气(VOCs)已经成为目前最主要的大气污染物之一, 吸附法具有节能、操作成本低的特点, 一直被认为是最有效的低浓度 VOCs 处理技术之一^[1-4]。活性炭凭借其价格低廉和对各类有机分子具有广谱吸附性的优点, 一直占据主导地位。但活性炭同时存在几个不可忽视的缺陷, 如可燃、孔道易堵塞和再生困难, 使其在应用中受到很大的限制^[1,5,6]。而具有十二元环的笼形孔道 Y 型沸石分子筛, 不仅热稳定性高, 而且对各类有机废气具有广谱吸附性, 在低浓度有机废气中的吸附容量要大于活性炭^[7-9], 是替代活性炭的理想吸附剂。但 Y 分子筛的低硅铝比骨架结构使其具有很强的亲水性, 在水汽共存的情

收稿日期: 2010-09-08; 修订日期: 2011-02-22。

基金项目: 浙江省科技重大专项(2007C13042); 浙江省自然科学基金(Y5090202)。

作者简介: 卢晗锋(1977-), 男, 浙江东阳人, 浙江工业大学副教授, 博士。通讯联系人: 陈银飞, E-mail: yfchen@zjut.edu.cn

况下有机分子几乎不能在 NaY 表面吸附^[10-12]。为提高 Y 分子筛疏水性和对有机分子的选择吸附能力，对 Y 分子筛进行骨架脱铝改性制备超稳 Y 分子筛(USY)是最为有效的技术之一^[13,14]。研究发现^[14-18]，当 Y 分子筛骨架铝脱除后，可以有效地降低分子筛表面电荷数和表面平衡阳离子数，能提高 Y 分子筛的水热稳定性。同时在脱铝过程中，骨架硅醇基会发生交联缩合，形成非极性和超疏水性的硅氧烷表面。

论文以 NaY 分子筛为原料，通过离子交换和高温水热处理技术，制备得到一系列具有不同 Si/Al 比的超稳 Y 分子筛，并以典型有机污染物甲苯为吸附对象，考察超稳 Y 分子筛对低浓度甲苯的吸-脱附性能，目的在于探索其 Y 分子筛结构与吸-脱附性能之间的关系规律，从而指导高效 VOCs 沸石分子筛吸附剂的制备。

2 实验部分

2.1 超稳 Y 分子筛制备

取 NaY 分子筛原粉加入到 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中，升温至 90°C 下交换 2 h，然后用蒸馏水洗涤 3 次， 110°C 烘干，得到一次交换的样品，重复以上步骤，可得到 NH_4^+ 交换多次的 NH_4Y 型分子筛。经 NH_4^+ 交换后的 Y 分子筛在 650°C 下进行水热处理 7 h，水热处理装置用恒温箱维持去离子水温度为 100°C ，氮气推动水蒸汽进入分子筛床层，分子筛用石英砂芯支撑，热电偶控制加热炉温度，升温速率 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ，从而对分子筛进行一定温度下水热处理。根据 NH_4^+ 交换次数的不同，超稳化后的 Y 分子筛分别标号为：USY-1、USY-2、USY-3、USY-4，数字表示 NH_4^+ 离子交换的次数。

2.2 样品表征

2.2.1 XRD 表征

XRD 测试采用瑞士 ARL 公司 SCINTAG X'TRA 高分辨多晶 X 射线衍射仪。试验条件： $\text{CuK}\alpha$ 源，管压 40 kV，管流 50 mA，扫描范围： $10^\circ\sim 50^\circ$ ，步长 0.02° 。

根据 JCPDF 43-0168 卡，Y 分子筛主要有两个晶面，分别为 331 和 533，设未改性的 NaY 分子筛的结晶度为 100%，结晶度计算^[19]如下：

$$\text{Crystallinity} / \% = \frac{I_{331} \cdot W_{331} + I_{533} \cdot W_{533}}{I_{R331} \cdot W_{R331} + I_{R533} \cdot W_{R533}} \quad (1)$$

立方晶系晶胞参数计算如下：

$$a = \frac{\lambda}{2} \times \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{\sin \theta} \quad (2)$$

分子筛骨架硅铝比计算如下^[20]：

Sohn 公式：

$$N_{\text{Al}} = 107.1 \times (a \times 10 - 24.238) \quad (3)$$

$$n(\text{Si}) / n(\text{Al}) = \frac{192 - N_{\text{Al}}}{N_{\text{Al}}} \quad (4)$$

Fichtner-Schmittler 公式：

$$n(\text{Si}) / n(\text{Al}) = \frac{192}{(112.4 \times (a \times 10 - 24.233)) - 1} \quad (5)$$

2.2.2 BET 表征

样品比表面积、孔体积和吸脱附曲线在 Micromeritics ASAP2010C 型吸附仪上测定，吸附测定之前，样品于 250°C 下脱气 2 h 以上。样品的比表面积采用 BET 法计算；孔体积以吸附质相对压力为 0.995 时的吸附量来计算；孔径分布的测定采用 BJH 法并以吸附等温线的吸附支为基准。

2.3 吸附-脱附实验

2.3.1 吸附实验

吸附实验在常压连续流动气固反应装置上进行。有机气体发生器采用鼓泡法，置于冰水浴中以保证 0 有机物蒸汽压，通过控制三路气体流量比例，可以较精确地控制有机废气的浓度和相对湿度。吸附尾

气经六通阀进入在线色谱(GC9790)分析有机物浓度。吸附管直径为 1.0 cm。

而有机物的平衡吸附容量则通过吸附穿透曲线确定,其计算公式如下:

$$q = \frac{F \times C_0 \times 10^{-9}}{W} \left[\frac{C_i}{C_0} \times t_s - \int_0^{t_s} \frac{C_i}{C_0} dt \right] \quad (6)$$

2.3.2 脱附实验

脱附实验在 STA449 型热重分析仪上进行,吸附甲苯饱和的分子筛在 10 mL·min⁻¹ 氩气保护下,以 10 °C·min⁻¹ 的速率程序升温,测定分子筛失重情况。

3 结果与讨论

3.1 超稳 Y 分子筛结构表征

图 1 为不同交换次数 USY 和 NaY 的 XRD 图,由图可知,USY 和 NaY 均出现典型的 Y 沸石分子筛的立方晶相(JSPDF-43-0618),在 2θ = 15°和 24°左右强衍射峰,分别对应 331 和 533 晶面。表 1 对 XRD 数据进行了分析,发现随着交换次数增加,衍射峰位置逐渐向高角度移动,这表明 Y 分子筛水热改性后其晶胞参数发生了变化,晶胞参数 α 从 NaY 的 2.4741 nm 下降到 USY-4 的 2.4313 nm,导致晶胞收缩是由于水热条件下骨架脱铝引起的^[21]。因此通过晶胞参数可以

计算出分子筛骨架硅铝比,从表 1 中可知,交换 1 次后水热处理, Si/Al 上升到 6~7,当交换 4 次后 Si/Al 达到 22。这主要是由于 NaY 分子筛骨架结构因 Na⁺ 的存在而稳定,因此脱铝程度与 Na⁺ 含量密切相关^[22],具有高 Na⁺ 离子含量时,骨架铝不容易被脱除。在水溶液中 Na⁺ 可被 NH₄⁺ 交换,并且随着硫酸铵交换次数的增加,交换程度加深,Na⁺ 含量减少,脱铝程度加深。但同时随着脱铝程度的加深,骨架中脱铝造成的部分 SiO₂ 空穴未能及时填补而引起结构破坏,导致 USY 分子筛结晶度下降。

表 2 给出了不同交换次数制备的 USY 结构性质,由表可知,不经改性的 NaY 分子筛比表面积最大(818.42 m²·g⁻¹),经水热处理后,骨架脱铝会造成部分孔道坍塌,因此随着交换次数增加和脱铝程度的加深,USY 比表面积也呈现有规律的下降,交换 1 和 2 次的 USY 比表面积损失不大,但 Si/Al 比为 22 的 USY-4 比表面积则下降到 408.78 m²·g⁻¹,几乎损失一半。随着脱铝进行,USY 分子筛的孔体积却有所增加,USY-2 样品达到最大,这主要是由水热改性后二次成孔造成的,从图 2(a)中可知,经过水热改性 Y 分子筛样品 N₂ 吸附等温线中出现一个属于中孔特性的滞后环,并且外比表面积和中孔孔体积所占比例随着硅铝比增加而增加。图 2(b)孔径分布中发现 USY 样品二次成孔的孔径分布在 4 nm 左右,这表明水热改性可导致 Y 分子筛微孔减少,二次成孔后可形成中孔的特性。

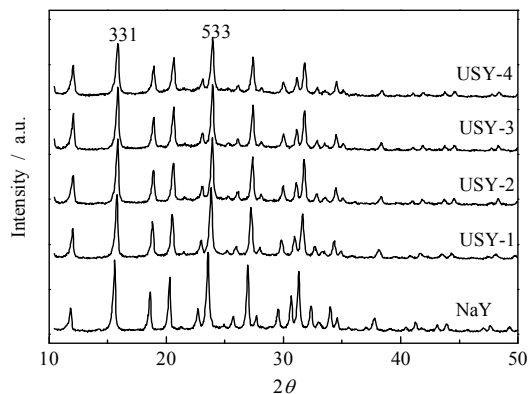


图 1 超稳 Y 分子筛的 XRD 图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of zeolites USY

表 1 超稳 Y 分子筛的结构和晶格参数

Samples	2θ(533) /degree	Crystallinity /%	α /nm	n(Si)/n(Al) ^a /ratio	n(Si)/n(Al) ^b /ratio
NaY	23.56	100	2.4741	2.56	3.42
USY-1	23.82	91.2	2.4474	6.60	7.36
USY-2	23.92	85.7	2.4373	12.28	13.03
USY-3	23.96	82.8	2.4333	17.87	18.75
USY-4	23.98	75.2	2.4313	22.90	24.02

a) Calculated according to Sohn equation

b) Calculated according to Fichtner-Schmittler equation

表 2 超稳 Y 分子筛的结构性性质

Sample	S _{BET} ^{micro} /m ² ·g ⁻¹	S _{micro} /m ² ·g ⁻¹	S _{external} /m ² ·g ⁻¹	V _{pore} /cm ³ ·g ⁻¹	V _{micro} /cm ³ ·g ⁻¹	V _{Meso} /cm ³ ·g ⁻¹
NaY	818.42	762.69	55.73	0.38	0.31	0.07
USY-1	734.38	633.30	101.08	0.46	0.31	0.15
USY-2	671.84	558.93	112.91	0.47	0.28	0.19
USY-3	467.40	384.77	82.63	0.32	0.19	0.13
USY-4	408.78	328.17	80.61	0.29	0.16	0.13

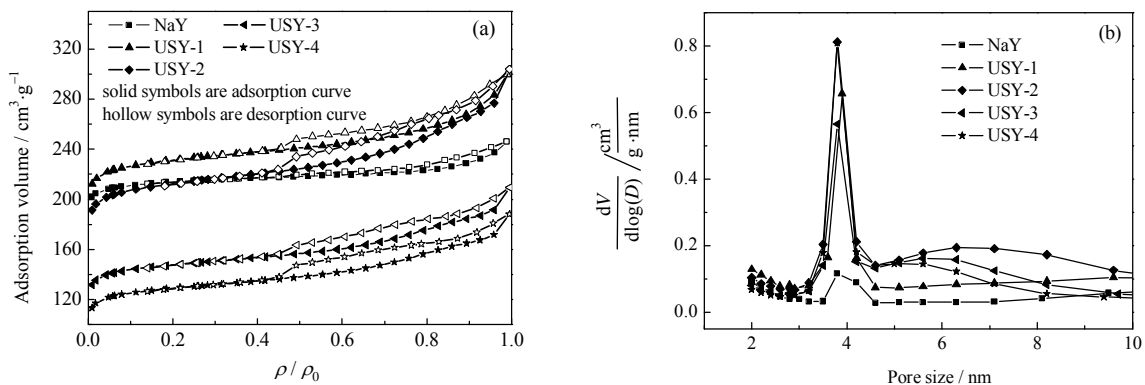


图2 超稳Y分子筛的N₂吸附等温曲线和孔径分布

Fig.2 N₂ adsorption isotherm and pore size distribution curves of USY zeolites
(a) N₂ adsorption isotherm ; (b) pore size distribution

3.2 超稳Y分子筛吸附甲苯性能

图3为USY吸附单一甲苯的穿透曲线,由图可知,当相对湿度为0%时,与NaY相比USY并没有提高对甲苯的吸附能力,随着交换次数和硅铝比的增加,甲苯在USY上的穿透时间和吸附量逐渐下降,由表3可知,USY-4样品的平衡吸附量只有0.1442 g·g⁻¹,这主要与USY比表面积下降有关;当相对湿度为50%时,NaY分子筛在水气存在下对甲苯的吸附量只有0.0232 g·g⁻¹,并且在30 min以后,C/C₀的浓度大于1.0,这说明水分子可以置换出大部分已吸附的甲苯,水分子的吸附强度要明显大于甲苯。而当NaY分子筛经过水热处理后变为超稳Y分子筛(USY)后,其穿透曲线中C/C₀大于1的现象变得不明显,这表明甲苯和水可以在USY表面共吸附,不会出现水分子取代甲苯分子的现象。随着USY分子筛硅铝比的提高,对甲苯的选择性吸附能力也越来越强,在USY-3分子筛表面,甲苯吸附量可达到0.1296 g·g⁻¹。

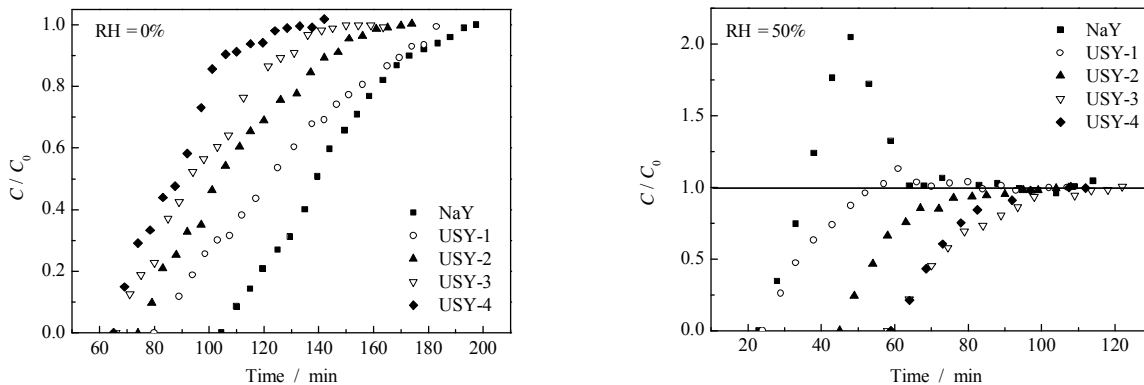


图3 超稳Y分子筛吸附甲苯穿透曲线

Fig.3 Breakthrough curve of toluene on zeolites USY in different relative humids
C₀=1645 mg·m⁻³, GHSV = 60000 mL·(h·g)⁻¹, T = 40

由于水热改性脱铝过程中,USY的结晶度和比表面积会下降,从单位质量吸附量上不能较明显地反映USY随着硅铝比变化对甲苯选择性吸附能力的变化。图4给出了在相对湿度50%下,水和甲苯在USY上单位比表面积吸附量与USY硅铝比的关系,从图

表3 USY吸附甲苯数据统计

Table 3 Statistics of toluene on zeolites USY

Adsorbent	Relative humidity / %	Breakthrough time / min	Saturation time / min	Lead time percentage / % ¹	Uptake of toluene / g·g ⁻¹	Uptake of water / g·g ⁻¹
NaY	0	110	198	/	0.2326	/
	50	23	/	79	0.0232	0.2663
USY-1	0	89	183	/	0.2061	/
	50	24	57	74	0.0585	0.1857
USY-2	0	79	170	/	0.1881	/
	50	45	90	43	0.0964	0.0781
USY-3	0	71	150	/	0.1599	/
	50	61	121	20	0.1296	0.0449
USY-4	0	70	133	/	0.1442	/
	50	62	110	16	0.1212	0.0247

1. Lead time percentage (%): $(1-t_{RH}/t_{RH=0}) \times 100\%$, t_{RH} = breakthrough time (at C/C₀=0.05)

中可知,随着 USY 中硅铝比提高,单位面积吸附水分子量逐渐减少,从最初的 $0.325 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ (硅铝比为 2.5)下降到 $0.05 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ (硅铝比为 22)。而甲苯的吸附量却随着硅铝比增加而增加,从最初的 $0.025 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ 急剧增加到 $0.28 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$,吸附容量增加了 10 倍,这表明 USY 分子筛硅铝比与表面极性密切相关,当 USY 硅铝比大于 20 时,分子筛即可表现出较好的疏水性,可以对有机分子进行有效地吸附。

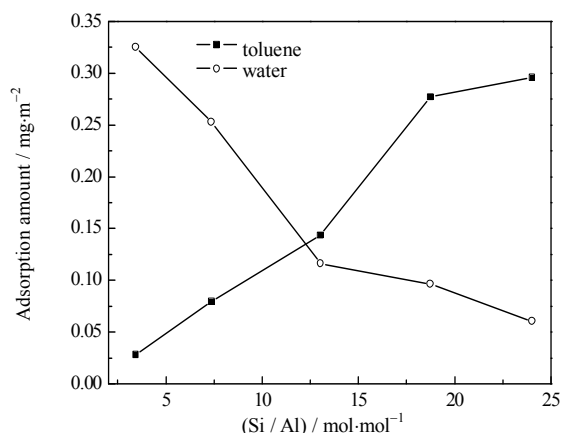


图4 甲苯和水吸附量与 Y 分子筛硅铝比的关系

Fig.4 Relationship between Si/Al ratio of USY zeolites and adsorption capacity for toluene or water

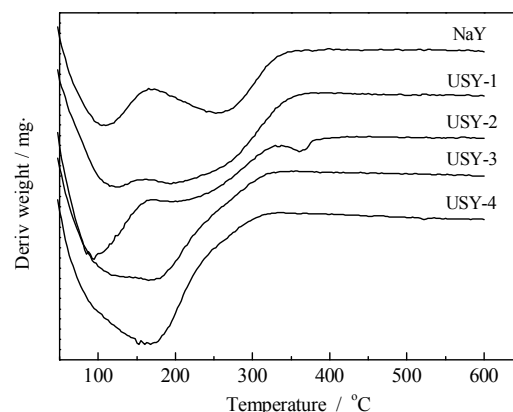


图5 吸附甲苯后超稳 Y 分子筛的 DTG 曲线

Fig.5 DTG analysis of the zeolites USY after toluene adsorption

3.3 甲苯在 USY 分子筛的脱附

一个好的吸附剂,除了具有大的吸附容量外,同样需要优良的可再生性能。图 5 给出了甲苯饱和吸附的 Y 分子筛 DTG 曲线,由图可知,甲苯在 NaY 分子筛上有两种吸附形态,一种为吸附强度较弱,大约在 150 即可全部脱附,这部分甲苯可能在 NaY 分子筛的孔口和外比表面吸附;还有一部分甲苯吸附强度大,大约在 300 才能完全脱附,这部分甲苯可能进入了 NaY 的十二元环的笼内。NaY 经过离子交换和水热改性后,发现高温脱附峰逐渐消失,低温脱附峰增加,交换 4 次后水热改性的 USY-4 则只在 160 左右出现一个脱附峰。表明 Y 分子筛经过高温水热脱铝改性后,表面极性下降,对甲苯的吸附强度也有所下降。另外,从 BET 上的孔径分析可知,USY 分子筛在脱铝过程中会造成二次成孔,孔道尺寸变大,使甲苯吸附和脱附的空间位阻效应减弱,使 USY 有着比 NaY 分子筛更优良的热脱附再生性能。

4 结 论

(1) 在 Y 分子筛高温脱铝水热改性中, NH_4^+ 交换程度越高, Y 分子筛脱铝程度越高。随着超稳 Y 分子筛硅铝比的升高,分子筛微孔和比表面积下降,但微孔体积减少,二次成孔后会形成中孔。

(2) 低硅铝比的 NaY 在水汽存在下,几乎不能有效吸附甲苯分子。随着超稳 Y 分子筛硅铝比的提高,单位面积吸附甲苯能力急剧提高。当 Si/Al 比达到 20 以上时,超稳 Y 分子筛具有强的疏水性,对甲苯选择性吸附能力高。

(3) 随着硅铝比增加,甲苯在 Y 分子筛表面脱附温度下降,当 Si/Al 达到 20 以上时,吸附甲苯的超稳 Y 分子筛在 160 下即可完成再生。

符号说明:

C_0	— 有机废气进口有机物浓度, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	t_s	— 饱和吸附时间, min
C_i	— 有机废气出口浓度, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	W	— 吸附剂重量, g
D	— 孔道尺寸, nm	W_{331}	— 331 晶面 x 衍射峰半峰宽, (rad)
F	— 有机废气体积流速, $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	W_{533}	— 533 晶面 x 衍射峰半峰宽, (rad)
h, k, l	— 晶面指数	W_{R533}	— NaY 分子筛晶面 x 衍射峰半峰宽, (rad)
I_{331}	— 331 晶面 x 射线衍射峰相对强度	α	— 晶胞参数, nm
I_{533}	— 超稳 533 晶面 x 射线衍射峰相对强度	λ	— x 射线波长, nm
I_{R331}	— NaY 分子筛的 331 晶面 x 射线衍射峰相对强度	θ	— x 射线衍射角, °
q	— 单位质量吸附剂对甲苯的平衡吸附量, $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	v	— 分子筛孔尺寸, nm
t	— 吸附时间, min		

参考文献：

- [1] Parmar G R, Rao N N. Emerging control technologies for volatile organic compounds [J]. *Crit Rev Env Sci Technol*, 2009, 39(1): 41-78.
- [2] Qu F, Zhu L Z, Yang K. Adsorption behaviors of volatile organic compounds (VOCs) on porous clay heterostructures (PCH) [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 170(1): 7-12.
- [3] HUANG Hai-feng (黄海凤), CHU Xiang (褚翔), LU Han-feng (卢晗锋), *et al.* Dynamic adsorption of volatile organic compounds on two kinds of mesoporous molecular sieves (两种介孔分子筛动态吸附VOCs的研究) [J]. *China Environmental Science* (中国环境科学), 2010, 30(4): 442-447.
- [4] LU Han-feng (卢晗锋), HUANG Hai-feng (黄海凤), LIU Hua-yan (刘华彦), *et al.* The preparation of monolithic La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ catalysts and its performance for VOCs catalytic combustion (整体构件型La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃催化剂的制备和催化燃烧特性) [J]. *J Chem Eng of Chinese Univ* (高校化学工程学报), 2009, 23(6): 973-978.
- [5] Zhao X S, Ma Q, Lu G Q. VOC removal: Comparison of MCM-41 with hydrophobic zeolites and activated carbon [J]. *Energy & Fuels*, 1998, 12(6): 1051-1054.
- [6] QIANG Hui-xian (乔惠贤), YIN Wei-dong (尹维东), RUAN Zhi-qiang (栾志强), *et al.* Treating technique for large flow flue gas containig VOCs(大风量VOCs废气治理) [J]. *Environmental Engineering*(环境工程), 2004, 22(1): 36-38.
- [7] ZHOU Chun-he (周春何), LU Han-feng (卢晗锋), HUANG Hai-feng (黄海凤). Relative performance of zeolites and activated carbon in gaseous phase adsorption and desorption of toluene(沸石分子筛和活性炭吸附/脱附甲苯性能对比) [J]. *Environmental Pollution and Control* (环境污染与防治), 2009, 31(4): 38-41.
- [8] Cheng H F, Reinhard M. Sorption of trichloroethylene in hydrophobic micropores of dealuminated Y zeolites and natural minerals [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40 (24): 7694-7701.
- [9] Pires J, Carvalho A, Carvalho M B. Adsorption of volatile organic compounds in Y zeolites and pillared clays [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2001, 43(3): 277-287.
- [10] ZHOU Chun-he (周春何). Research on the Adsorption-Desorption Performance of Low Concentration and Large Flow VOCs onto Zeolites(分子筛对低浓度VOCs的吸附-脱附性能研究) [D]. Hangzhou(杭州): Zhejiang University of Technology(浙江工业大学), 2009.
- [11] Guillemot M, Mijoin J, Mignard S, *et al.* Adsorption of tetrachloroethylene on cationic X and Y zeolites: Influence of cation nature and of water vapor [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46(13): 4614-4620.
- [12] Tao W H, Yang T C K, Chang Y N, *et al.* Effect of moisture on the adsorption of volatile organic compounds by zeolite 13X [J]. *J Environ Eng*, 2004, 130 (10): 1210-1216.
- [13] Pires J, Carvalho A, Veloso P, *et al.* Preparation of dealuminated faujasites for adsorption of volatile organic compounds [J]. *J Mater Chem, Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12(10): 3100-3104.
- [14] Guillemot M, Mijoin J, Mignard S, *et al.* Adsorption of tetrachloroethylene (PCE) in gas phase on zeolites of faujasite type: Influence of water vapour and of Si/Al ratio [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, 111(1-3): 334-342.
- [15] Cheng H F, Reinhard M. Sorption and inhibited dehydrohalogenation of 2,2-dichloropropane in micropores of dealuminated Y zeolites [J]. *Env Sci Technol*, 2007, 41(6): 1934-1941.
- [16] Sakuth M, Meyer J, Gmehling J. Vapor-phase adsorption equilibria of toluene plus 1-propanol mixtures on Y-zeolites with different silicon to aluminum ratios [J]. *J Chem Eng Data*, 1995, 40(4): 895-899.
- [17] Clause B, Garrot B, Cornier C, *et al.* Adsorption of chlorinated volatile organic compounds on hydrophobic faujasite: correlation between the thermodynamic and kinetic properties and the prediction of air cleaning [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, 25(1-3): 169-177.
- [18] El Brihi T, Jaubert J N, Barth D, *et al.* Determining volatile organic compounds adsorption isotherms on dealuminated Y zeolite and correlation with different models [J]. *J Chem Eng Data*, 2002, 47(6): 1553-1557.
- [19] SHENG Chun-yu (沈春玉), CU Gan (储刚), LIU Fa-qi (刘发起). Determination of crystallinity and Si - to - Al ratio of synthetic molecular sieve by X-ray diffraction (X 射线衍射法测定分子筛硅铝比与结晶度) [J]. *Journal of Fushun Petroleum Institute* (抚顺石油学院学报), 2002, 22 (4): 34-37.
- [20] PAN Hui-hua (潘晖华), HE Ming-yuan (何鸣元), SONG Jia-qing (宋家庆). Chemical state of non-framework aluminum in USY zeolite and its influence on zeolite acidity (USY沸石中非骨架铝形态分析及其对沸石酸性的影响) [J]. *Acta Petrole Sinica (Petroleum Processing Section)* (石油学报(石油加工)), 2007, 23 (2): 2-7.
- [21] DONG Song-tao (董松涛), LI Xuan-wen (李宣文), LI Da-dong (李大东). Study on the formation of mesopore during hydrothermal dealumination of Y zeolite (水热处理USY二次孔形成规律研究) [J]. *Acta Phy-Chim Sin* (物理化学学报), 2002, 18 (3): 201-206.
- [22] XU Ru-ren (徐如人), PANG Wen-qin (庞文琴). *Zeolite and Porous Material Chemistry* (分子筛与多孔材料化学) [M]. Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 2004.