



Research  
Green Chemical Engineering—Review

## 洞察无有机模板合成沸石分子筛催化材料

王叶青, 吴勤明, 孟祥举, 肖丰收\*

Key Lab of Applied Chemistry of Zhejiang Province, Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310007, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 24 October 2016

Revised 15 June 2017

Accepted 21 June 2017

Available online 18 July 2017

#### 关键词

无有机模板合成

沸石分子筛

沸石晶种

沸石导向剂溶液

Si/Al 比值

### 摘要

作为当前最重要的工业催化材料之一, 沸石分子筛的合成一般是在有机模板存在的条件下水热合成的, 但是该合成过程会产生大量的有害气体和废水, 不仅污染环境, 还增加了生产成本。本文旨在概述有机模板在沸石分子筛合成过程中的角色, 并据此分别设计沸石晶种和导向剂溶液导向的无有机模板条件下合成沸石分子筛的路线。在此基础上, 总结并揭示了在无有机模板的 Na<sup>+</sup> 体系中合成的沸石分子筛的微孔体积与 Si/Al 比值的关系, 即微孔体积越大, Si/Al 比值越小, 这对于无有机模板条件下合成 Si/Al 比值可调的沸石分子筛和设计它们的合成路线具有重要意义。

© 2017 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of the Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

沸石分子筛具有均匀的微孔孔道, 显示出了优异的离子交换、吸附和催化性能, 被广泛应用于工业领域中[1–11]。近年来, 又由于其合适的孔道尺寸和结构, 还被应用于药物缓释系统[12–15]。沸石分子筛的常规工业生产是在碱性条件下水热晶化进行的, 其温度为60~200℃ [16–21]。在初期, 沸石分子筛的合成一般以无机阳离子 (Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>) 作为结构导向剂, 典型的硅铝沸石分子筛如FAU (faujasite)、LTL (Linde-type L) 和MOR (mordenite)等[22–27]。后来, 随着有机季铵盐分子被引入到沸石分子筛合成体系中, 制备出了一系列新型拓扑结构沸石分子筛, 典型的实例如利用四丙基氢氧化铵和四乙基氢氧化铵分别合成ZSM-5和Beta沸石分子

筛[28–33]。然而, 有机季铵盐与无机阳离子相比, 存在着如下明显的缺点: ①有机模板剂价格高昂, 这大幅度增加了合成成本; ②高温焙烧去除有机模板会产生大量的氮氧化物等有害气体; ③水热过程产生大量含有有机模板的废水, 污染环境; ④高温燃烧产生的热量和水蒸气会对沸石分子筛的无机骨架产生一定的破坏作用[34,35]。这些特点都严重地制约沸石分子筛的工业应用。为了解决上述问题, 实现无有机模板条件下合成沸石分子筛势在必行。为此, 经过多年的努力, 在20世纪80年代完成了无有机模板合成富铝ZSM-5沸石分子筛[36–40], 这一里程碑式的成果使得ZSM-5沸石分子筛在工业上的应用更加广泛。但是, 无有机模板合成其他拓扑结构沸石分子筛依然是个不小的挑战。以具有优异催化性能的Beta沸石分子筛为例, 直到2008年才首次实现

\* Corresponding author.

E-mail address: [fsxiao@zju.edu.cn](mailto:fsxiao@zju.edu.cn)

无有机模板合成[41]。本文旨在归纳无有机模板合成沸石分子筛的绿色路线，并洞察它们的合成机制。

## 2. 有机模板的主要角色与无有机模板合成沸石分子筛的路线设计

图1 (a) 为全硅MFI沸石分子筛分别在添加和不添加四丙基氢氧化铵根离子( $\text{TPA}^+$ )情况下的晶化曲线[42]。实验结果表明,若初始凝胶中不存在 $\text{TPA}^+$ 模板剂,则无法获得MFI沸石分子筛,反之则可制备得到结晶完美的MFI晶体,说明 $\text{TPA}^+$ 对MFI沸石分子筛具有良好的结构导向作用。该晶化过程主要包括两个步骤,即诱导期和晶体生长期,如图1 (a)所示。注意到,这两个步骤的连接点对应着沸石分子筛晶核的形成,即成核期。另外,还可以看出,诱导期所需时间比晶体生长期更长,表明合成体系中一旦产生晶核,沸石分子筛晶体随之迅速生长,揭示了晶核在沸石分子筛晶化过程中扮演着重要角色。

当合成体系中存在有机模板时,Davis等[43,44]系统地研究了沸石分子筛的晶化过程,并提出主要包含两种活化能,即无机硅铝物种与有机模板离子组装成沸石晶核所需的能量和沸石分子筛晶核继续生长所需的能量,并认为有机模板在成核阶段被包裹在无机物种中,且晶核产生所需的活化能高于晶核生长,如图1 (b)所示。

基于上述实验基础,可以认为有机模板的主要作用是形成沸石分子筛晶核,一旦产生晶核,有机模板即被包裹于无机物种中,从而基本失去对晶体生长过程的影响。可以推测在沸石分子筛晶体生长过程中有机模板并不是必需的。因此我们大胆提出,若是在初始凝胶中引入晶核,也许可以实现无有机模板合成沸石分子筛。为此,我们已经设计出了两条引入分子筛晶核的路线,即直接添加沸石晶种和引入导向剂溶液。尽管导向剂溶液

的具体结构没法用X射线衍射(XRD)光谱检测,但可以通过红外光谱(IR)和拉曼光谱来确定其所含沸石结构单元[45-47]。

## 3. 晶种法合成沸石分子筛

2008年,Xie等[41]首次报道了在无有机模板条件下沸石晶种成功诱导合成Beta沸石分子筛,得到的样品表征结果如图2所示。XRD谱图显示样品具有典型的BEA沸石分子筛拓扑结构,确认了Beta沸石分子筛的成功合成。扫描电子显微镜(SEM)照片显示所得到的样品均一(100~160 nm)。氮气吸附结果表明所合成的Beta沸石分子筛即便没有焙烧也已经具有开放的微孔孔道。研究其晶化过程还发现,晶种法合成Beta沸石分子筛的诱导期明显低于采用有机模板剂的传统合成,这意味着晶种诱导生长的作用。

为了探究晶种法合成Beta沸石分子筛的生长机理,我们使用高分辨透射电镜(HRTEM)研究其晶化过程。十分有趣的是,晶种在硅铝凝胶体系中扮演着“核”的角色,无机硅铝原料附着在其表面使得晶体逐渐长大直至原料消耗完全,这表明了无有机模板条件下,晶种起到了诱导Beta沸石分子筛生长的作用,该合成方法被命名为晶种法(SDS)[41,48]。

进一步,我们研究了影响晶种法合成Beta-SDS沸石分子筛的因素,发现Beta晶种的添加量对Beta-SDS沸石分子筛的合成具有重要影响。通过优化条件,在120℃条件下只需加1.4%(质量分数)的晶种即可晶化得到具有高结晶度和大比表面积( $655 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )的Beta-SDS沸石分子筛[49]。在这一合成过程中,唯一不足的是产率普遍较低,而Otomoto和Yokoi[50]利用富铝的悬浮液前驱体技术成功获得了Beta沸石分子筛合成的高产率。

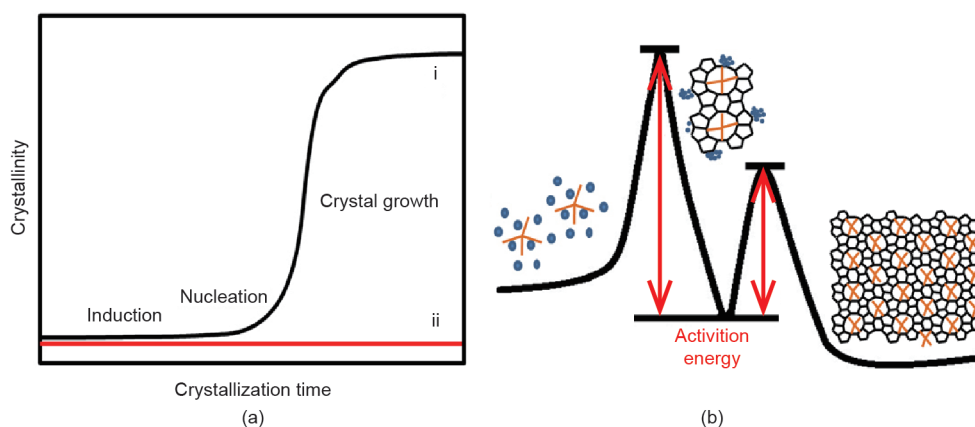


图1. (a) 添加 (i) 和不添加 (ii)  $\text{TPA}^+$ 模板剂时合成MFI沸石分子筛的晶化曲线; (b) 有机模板剂导向合成分子筛的晶化示意图[42]。

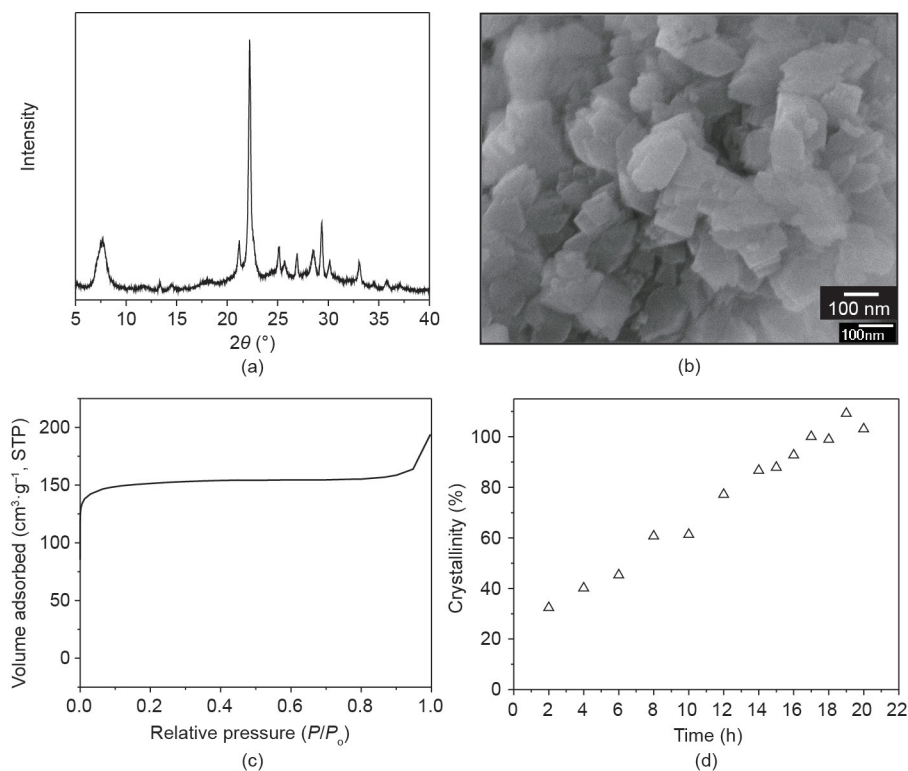


图2. Beta-SDS的XRD谱图 (a)、SEM照片 (b)、氮气吸附 (c) 和晶化曲线 (d) [41]。

2009年, Majano等[51]使用未焙烧的Beta晶种进行无有机模板合成Beta沸石分子筛, 所获得产物的Si/Al比值甚至低至3.9, 这和结构与BEA一样的天然矿物Tschernichite的Si/Al比值十分接近[52–54], 而采用有机模板合成的常规Beta沸石分子筛的Si/Al比值通常大于12 [55–61]。更重要的是, 富铝Beta沸石分子筛依然具有良好的热和水热稳定性。例如, Beta-SDS沸石分子筛在750°C时100%水蒸气处理8 h始终保持稳定的结晶度, 而用四乙基氢氧化铵合成的Beta沸石分子筛 (Beta-TEA) 的结晶度极速下降, 表明Beta-SDS沸石分子筛晶体中的缺陷位比传统的Beta-TEA沸石少[48]。基于富铝Beta沸石分子筛具有更多的Al物种和优异的稳定性的Beta-SDS为需要高密度酸性中心的沸石分子筛催化材料提供了一个新平台。

2010年, Kamimura等[62]通过调节合成因素, 实现了无有机模板条件下合成Beta沸石分子筛, 其Si/Al比值可以在5.2~6.8间有效调节。进一步, 用该合成的Beta沸石分子筛作为再生晶种还可以无有机模板合成Beta沸石分子筛, 彻底避免了有机模板的使用, 这些样品被命名为“绿色Beta沸石分子筛”, 如图3所示。

RTH沸石分子筛一般是以1,2,3,6,6-五甲基哌啶阳离子或者*N*-乙基-*N*-甲基-5,7,7-三甲基偶氮二环[4.1.1]辛烷为有机模板合成的[63]。直到2009年, Yokoi等[63]在不添加有机模板的情况下晶种法成功地合成了RTH沸石

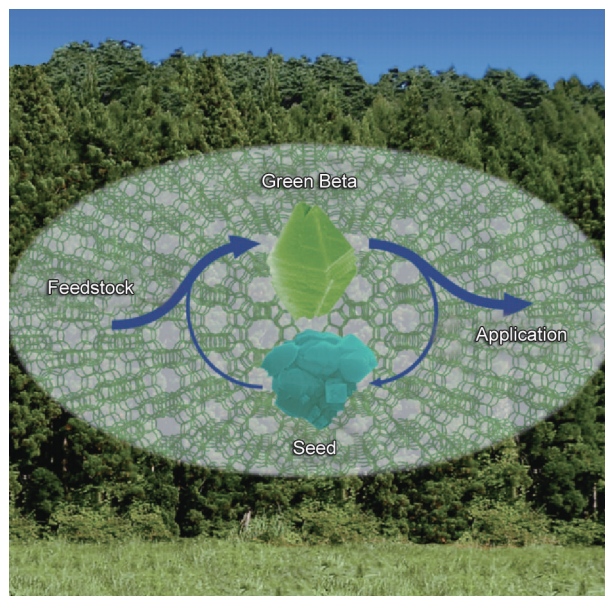


图3. “绿色Beta沸石分子筛”的合成示意图[62]。

分子筛, 命名为TTZ-1沸石分子筛。同时, 他们也用相同方法合成了一系列掺杂原子的TTZ-1沸石分子筛, 如[B]-TTZ-1、[Al,B]-TTZ-1、[Ga,B]-TTZ-1和[Al]-TTZ-1。TTZ-1沸石分子筛在甲醇转化为低碳烯烃 (MTO) 反应中表现出优异的催化性能, 是潜在的高效MTO反应催化材料[64,65]。

尽管无有机模板合成高硅沸石分子筛较难实现, 但

晶种法合成的TTZ-1沸石分子筛具有高硅特性, Si/Al比值在79~200间可调。该实验通过在初始凝胶体系中添加含硼物质, 使得 $Al^{3+}$ 和 $B^{3+}$ 同时进入沸石分子筛骨架, 经脱硼处理, 即可得到高Si/Al比值的TTZ-1沸石分子筛, 为合成高硅沸石分子筛提供了新的绿色路线。

2012年, Okubo等将晶种法分别拓展至合成具有三维十元环孔道的ZSM-5和ZSM-11、一维十二元环孔道的MTW以及二维十元环和八元环的ferrierite沸石分子筛中[66-68]。这些沸石与采用有机模板合成的样品相比具有富铝特性。例如, 晶种法合成的ZSM-11沸石分子筛的Si/Al比值只有8.3, 远远低于采用有机模板合成的33。富铝沸石分子筛在某些催化反应中具有特殊优势, 如对于需要高密度酸中心的反应来说, 骨架Al物种越多越有利于催化反应进行, 如催化裂化反应。

2012年, Zhang等[69]使用无有机模板晶种法合成了八元环LEV沸石分子筛(LEV-SDS), Yang等[70]也采用晶种法制备了ERI和OFF结构共生的ZSM-34沸石分子筛(ZSM-34-SDS)。这两种分子筛的Si/Al比值为3.8~4.1, 远低于添加有机模板合成的相对应沸石分子筛。H-ZSM-34-SDS沸石分子筛在MTO反应中具有优异的丙烯选择性(55.2%), 与工业上常用的SAPO-34催化材料相比显著提高[70]。

MTT和TON沸石分子筛具有一维十元环孔道, 在间二甲苯异构化反应和柴油脱蜡反应中具有优异的催化性能, 因此无有机模板合成这两种沸石分子筛意义重大[71,72]。2014年, 晶种法无有机模板合成高硅MTT和TON沸石分子筛得以实现, 分别命名为ZJM-6和ZJM-4[73,74]。催化测试表明, H-ZJM-6沸石分子筛在间二甲苯异构化反应中表现出比传统法合成的MTT沸石分子筛更高的选择性。

为了进一步阐明晶种在合成过程中的作用, Wu等分别研究ZJM-6、用 $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF)合成的ZSM-23和既添加DMF又添加晶种合成的ZSM-23

(ZSM-23-S)在150~170℃条件下的晶化曲线, 如图4[71]所示。但从图4(i)可以看出, 合成ZJM-6过程中几乎没有诱导阶段。相反的, 用有机模板合成的ZSM-23沸石分子筛需要经历12~34 h的诱导时间[图4(iii)], 而在DMF和晶种同时作用的条件下其诱导期明显缩短, 但仍需6~15 h[图4(ii)]。上述结果表明, 不同的沸石分子筛(ZJM-6、ZSM-23和ZSM-23-S)在相同晶化温度下诱导期完全不同, 这些结果揭示出沸石晶种在晶化过程中起着缩短诱导期的作用, 该步骤也是沸石分子筛晶化过程的决速步骤[71]。

除了硅铝分子筛, 无有机模板晶种法也可以合成一系列掺杂原子的分子筛。Yokoi等[63,75]成功在RTH沸石分子筛骨架中引入了 $B^{3+}$ 、 $Ga^{3+}$ 和 $Fe^{3+}$ 等离子, Xiao等[76,77]在ZSM-34和Beta沸石分子筛骨架中也实现了杂原子的引入, Fe-Beta-SDS催化材料中的Fe物种作为催化活性中心, 在 $N_2O$ 直接分解为 $N_2$ 和 $O_2$ 的反应中具有好的催化性能。

2011年, Sano等[78-81]拓展了晶种法合成沸石分子筛。他们以高硅FAU沸石分子筛代替初始硅铝凝胶中的硅铝源, 在无有机模板条件下由高硅FAU沸石分子筛转晶为BEA、LEV和MAZ等系列沸石分子筛。例如, 在只加入晶种却不加有机模板的条件下, FAU沸石分子筛可以直接转晶为LEV沸石分子筛, 所合成的样品具有独特的核壳结构[79]。

2015年, Goel等[82]提出了添加晶种却不加有机模板的条件下转晶法合成沸石分子筛的方案和指导原则。他们分别以FAU和BEA为母体转化成一系列高硅沸石分子筛, 如MFI(ZSM-5)、CHA(chabazite)、STF(SSZ-35)和MTW(ZSM-12)等。该转晶合成过程可以实现的前提是目标沸石分子筛比母体沸石分子筛具有更高的骨架密度, 在合适条件下, 通过与目标沸石分子筛具有相似结构的单元或者沸石晶种的诱导, 实现成核和晶化生长, 如图5所示[82]。

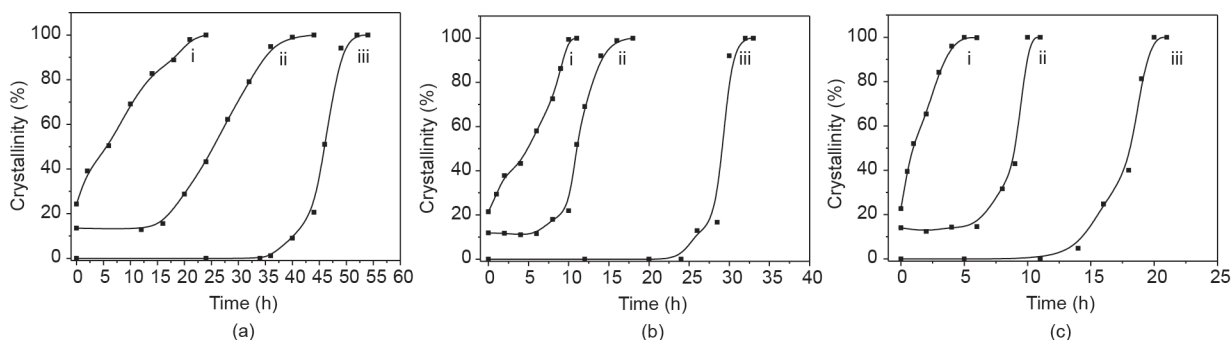


图4. ZJM-6 (i)、ZSM-23-S (ii) 和ZSM-23 (iii) 分别在 (a) 150℃、(b) 160℃和 (c) 170℃合成条件下的晶化曲线[71]。

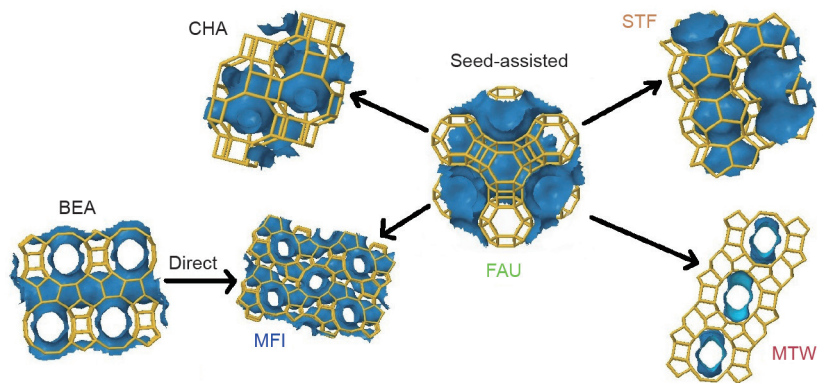


图5. 无有机模板条件下转晶合成系列沸石分子筛的示意图[82]。

综上所述，沸石分子筛晶种在初始凝胶中起到诱导晶核产生的作用，凝胶中的晶种可以通过XRD光谱有效检测。

#### 4. 导向剂溶液法无有机模板合成沸石分子筛

Zhou等[45,46]最早报道了使用导向剂溶液(2%~8%)在无有机模板条件下合成低Si/Al比值(4~8)的Beta沸石分子筛。这些合成过程中，配比为 $\text{Al}_2\text{O}_3/80\text{SiO}_2/2.5\text{TEA}^+/750\text{H}_2\text{O}$ 的硅铝初始凝胶在 $140^\circ\text{C}$ 陈化4 h即可得到导向剂溶液。作为导向剂溶液，其结构难以直接观察，因此需要添加表面活性剂使其自聚形成固体材料以利于表征。红外光谱检测到样品在 $520\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 区域内存在较明显的归属于沸石分子筛结构单元的峰[83]。采用HRTEM表征可以发现无定形相中存在小部分有序区域，被认为可能是沸石分子筛结构单元，如图6所示[84]。上述结果意味着导向剂溶液中已经存在着沸石分子筛结构单元。

ZSM-34沸石分子筛通常由胆碱或一些二胺有机模板结构导向合成，其具有cancrinite (CAN) 笼，是甲醇制低碳烯烃的良好催化材料[85–88]。2008年，Wu等[85]利用L沸石分子筛导向剂溶液在无有机模板条件下合成了高结晶度的ZSM-34沸石分子筛。在这一合成过程中，导向剂溶液中所含的CAN笼起了非常重要的作用[85]。

由十元环和八元环组成的高硅FER沸石分子筛一般是由有机模板导向合成的。2011年，Zhang等[89]研究发现利用结构明显存在差异的RUB-37沸石分子筛(CDO型结构)作为晶种可以无有机模板合成高硅ferrierite沸石分子筛(FER型结构)。CDO和FER沸石分子筛的层状结构非常相似，都能观察到层状体在水平方向上的偏移，表明ferrierite和RUB-37沸石分子筛的结构单元

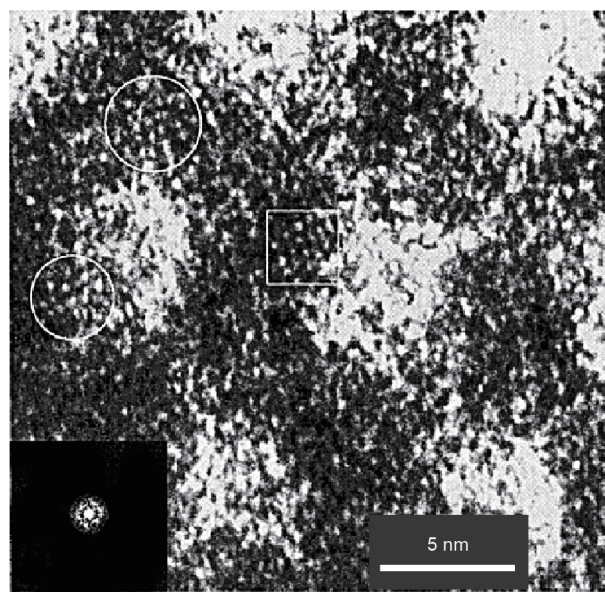


图6. MAS-7材料的HRTEM。圆圈部分存在着有序阵列，这也许与沸石分子筛的结构单元相关[84]。

几乎一样。值得注意的是，硅铝初始凝胶晶化12 h以后就无法用XRD检测到RUB-37沸石分子筛晶种的存在， $150^\circ\text{C}$ 晶化72~168 h以后可得到高硅FER沸石分子筛晶体，这些结果证明RUB-37沸石分子筛(CDO型结构)晶体首先降解为结构单元(导向剂溶液)，并进一步诱导生长为ferrierite沸石分子筛晶体[89]。

为了理解RUB-37晶种在晶化过程中的作用，用UV-Raman光谱分别表征RUB-37晶种存在和不存在条件下的无定形初始凝胶，结果如图7[89]所示。 $430\text{ cm}^{-1}$ 处的峰归属于五元环，这主要由RUB-37沸石分子筛溶解而来[90]。这个实验结果与前面提出的CDO结构单元诱导FER沸石分子筛晶核形成的假设相一致。

2012年，Kamimura等[67]也用拓扑结构不同的晶种来诱导合成目标分子筛，即无有机模板条件下，在硅铝初始凝胶中加入Beta晶种制备MTW沸石分子筛。一系列技术手段表征的结果表明添加晶种的初始硅铝凝胶中

含有目标沸石分子筛的结构单元，从而诱导生成MTW沸石分子筛晶体而不是自发形成其他沸石分子筛。

Iyoki等[91]以EUO沸石分子筛为晶种，无有机模板条件下合成了NES沸石分子筛。他们认为相同条件下，低密度的NES沸石分子筛在动力学上比高密度的EUO沸石分子筛更利于合成。对比NES和EUO沸石分子筛的结构单元可以发现（图8）[91]，两者含相似结构单元，这是EUO晶种能成功诱导NES分子筛成核的关键。这种经济且环保的方式合成沸石分子筛为分子筛催化材料的绿色合成提供了新路线。

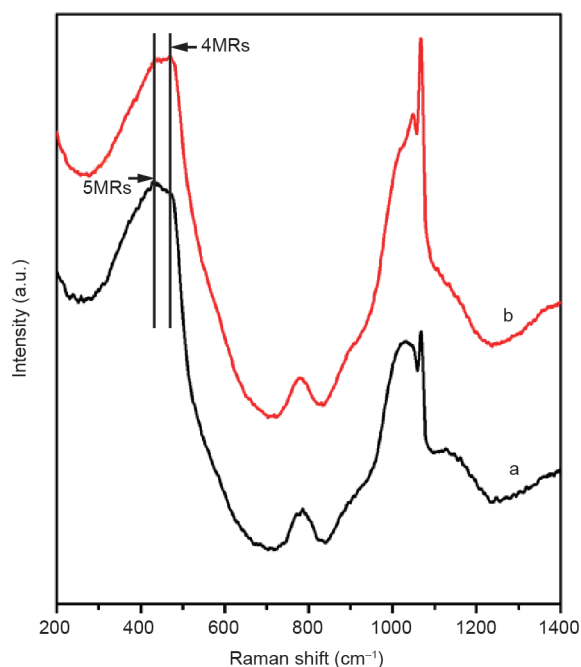


图7. (a) 存在和 (b) 不存在RUB-37晶种时初始凝胶晶化12 h的UV-Raman谱图[89]。

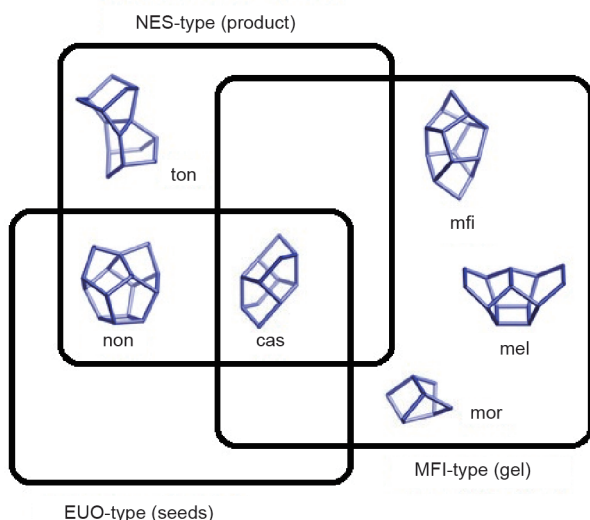


图8. NES、EUO和MFI沸石分子筛结构单元的相关性[91]。

综上所述，沸石分子筛结构单元对诱导沸石分子筛成核极其重要。尽管这些结构单元无法用XRD直接表征得到，但可以通过IR和UV-Raman等技术手段观察到特征信号。

## 5. 无有机模板合成的沸石分子筛 Si/Al 比值与微孔体积的关系

图9为对目前已经报道的在 $\text{Na}^+$ 体系中无有机模板合成的硅铝沸石分子筛的Si/Al比值与微孔体积的相对对应关系的总结[62,66–68,71,89,92–94]。可以得出，具有较大微孔体积的沸石分子筛一般具有较低的Si/Al比值，反之微孔体积较小的沸石分子筛其Si/Al比值较高，这表明无有机模板合成的沸石分子筛的Si/Al比很大程度上与微孔体积有关。因此，我们提出，该现象与分子筛骨架结构中的无机离子和负电荷间的库仑力相关[95–97]。孔体积较大的沸石分子筛孔道填充有更多的 $\text{Na}^+$ ，从而需要更多的负电荷来平衡骨架电荷。由于 $\text{Al}^{3+}$ 进入沸石分子筛骨架是负电荷的唯一来源，因此孔体积越大越富铝，孔体积越小Si/Al比值越高。例如，孔体积为 $0.20\sim 0.22\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 的Beta-SDS沸石分子筛的Si/Al比值为 $4\sim 6.8$  [62]，而孔体积只有 $0.046\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 的ZSM-23沸石分子筛的Si/Al比值达到 $20\sim 25$  [71]。因此，根据目标沸石分子筛的微孔体积可以推测样品的Si/Al比值。

基于无有机模板合成的硅铝沸石分子筛的Si/Al比值与微孔体积的关系，我们提出，如果较大的无机离子填充于微孔中，可以显著地减少孔道中无机离子的量，从而实现合成高Si/Al比值的沸石分子筛。正如我们所期望的，具有CHA结构的高硅Cu-SSZ-13沸石分子筛往往是在添加有机模板情况下合成的，是选择性催化还原反

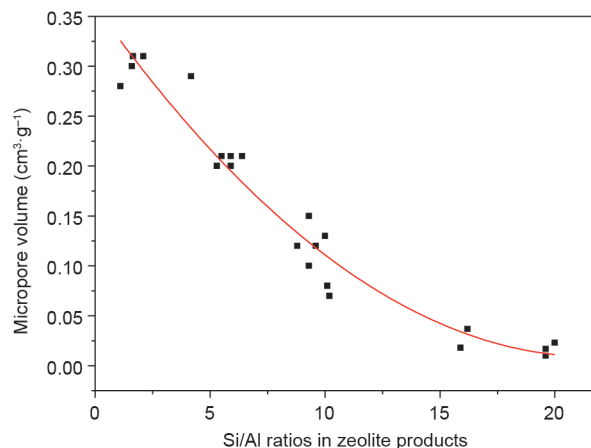


图9. 无有机模板条件下合成的沸石分子筛Si/Al比值与微孔体积的关系。

应 (SCR) 的高效催化材料[98–101], 使用无有机模板晶种法所合成的Si/Al比值通常小于4, 其工业化应用价值不大[102]。但是, Ren等[103]设计了一种分子较大的铜氨络合物用来填充CHA沸石分子筛孔道, 成功地合成Si/Al比值高于5的CHA沸石分子筛, 命名为ZJM-1沸石分子筛 (Cu-ZJM-1)。由于ZJM-1沸石分子筛的铜氨络合物模板中已经含有Cu<sup>2+</sup>, 因此无需离子交换引入, 这也简化了合成步骤。催化测试表明, 该Cu-ZJM-1沸石分子筛在选择性催化还原NO<sub>x</sub>反应中展现优异的催化性能, 如图10所示。

## 6. 总结与期望

本文旨在强调无有机模板合成沸石分子筛过程中晶核诱导晶体生长的作用机制以及微孔孔道中离子的填充作用。无有机模板合成沸石分子筛时, 硅铝初始凝胶中的沸石分子筛晶核可以来自于沸石晶种或者导向剂溶液中的结构单元。如果硅铝初始凝胶中已含有沸石分子筛晶核且微孔可以充分填充, 那么在合适条件下无有机模板合成沸石分子筛就得以实现。该路线不但避免使用昂贵有机模板, 还可以避免产生有害气体和废水, 是一条经济的绿色合成路线。

无有机模板法可以进一步与其他绿色路线相结合合成沸石分子筛。例如, Wu等[104]将无有机模板法和无溶剂法相结合制备了工业上广泛应用的ZSM-5和Beta沸石分子筛, 有效避免废水、废气的产生, 并且明显提高了沸石分子筛的产率。另外, Chen等[105]还研究了微波辐射法对无有机模板合成纳米A沸石分子筛晶体的过程, 观察到微波辐射法可以显著提高纳米A沸石分子筛的合成效率。

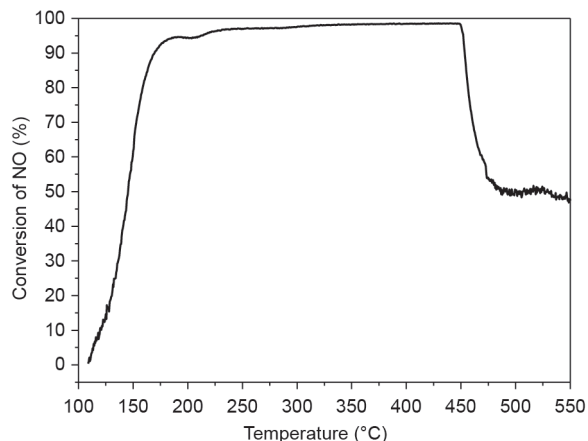


图10. Cu-ZJM-1沸石分子筛催化材料SCR催化性能研究[103]。

最近, 无有机模板合成路线更是被推广至合成磷铝分子筛中。例如, Yu等[106–108]在无有机模板条件下水热合成出JU93、JU102和JU103等磷铝分子筛, 这为将来使用无有机模板法合成更多的磷铝分子筛奠定了基础。

更为重要的是, 无有机模板绿色合成路线对工业生产沸石分子筛催化材料十分重要。例如, 德国BASF公司已经将无有机模板合成的Beta-SDS沸石分子筛实现了商业化生产。

## Acknowledgements

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (21273197 and 21333009).

## Compliance with ethics guidelines

Yeqing Wang, Qinming Wu, Xiangju Meng, and Feng-Shou Xiao declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## References

- [1] Iwamoto M, Yahiro H, Tanda K, Mizuno N, Mine Y, Kagawa S. Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process. 1. Decomposition on excessively copper-ion-exchanged ZSM-5 zeolites. *J Phys Chem* 1991;95(9):3727–30.
- [2] Corma A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. *Chem Rev* 1995;95(3):559–614.
- [3] Shelef M. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with N-free reductants. *Chem Rev* 1995;95(1):209–25.
- [4] Pärulescu VI, Grange P, Delmon B. Catalytic removal of NO. *Catal Today* 1998;46(4):233–316.
- [5] Corma A, Forness V, Pergher SB, Maesen TLM, Buglass JG. Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts. *Nature* 1998;396(6709):353–6.
- [6] Davis ME. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature* 2002; 417(6891):813–21.
- [7] Čejka J, Wichterlová B. Acid-catalyzed synthesis of mono- and dialkyl benzenes over zeolites: Active sites, zeolite topology, and reaction mechanisms. *Catal Rev* 2002;44(3):375–421.
- [8] Corma A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. *J Catal* 2003;216(1–2):298–312.
- [9] Cundy CS, Cox PA. The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time. *Chem Rev* 2003;103(3):663–702.
- [10] Zones SI. Translating new materials discoveries in zeolite research to commercial manufacture. *Microporous Mesoporous Mater* 2011;144(1–3):1–8.
- [11] Shi J, Wang Y, Yang W, Tang Y, Xie Z. Recent advances of pore system construction in zeolite-catalyzed chemical industry processes. *Chem Soc Rev* 2015;44(24):8877–903.
- [12] Corma A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem Rev* 1997;97(6):2373–420.
- [13] Amorim R, Vilaca N, Martinho O, Reis RM, Sardo M, Rocha J, et al. Zeolite structures loading with an anticancer compound as drug delivery systems. *J Phys Chem C* 2012;116(48):25642–50.
- [14] Rimoli MG, Rabaioli MR, Melisi D, Curio A, Mondello S, Mirabelli R, et al. Synthetic zeolites as a new tool for drug delivery. *J Bone Miner Res* 2008;87A(1): 156–64.
- [15] Dahm A, Eroksson H. Ultra-stable zeolites—A tool for in-cell chemistry. *J Biotechnol* 2004;111(3):279–90.
- [16] Barrer RM. Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties. *J Chem Soc* 1948;127–32.
- [17] Kerr GT. Chemistry of crystalline aluminosilicates. II. The synthesis and

- properties of zeolite ZK-4. *Inorg Chem* 1966;5(9):1537–9.
- [18] Schwochow F, Heinze G. Production of synthetic zeolites of faujasite structure. United States patent US 3720756. 1973 Mar 13.
- [19] Puppe L, Schwochow F. Pure synthetic zeolite with faujasite structure—Made by pptn. and crystallisation of faujasite-aluminosilicate gels at 60–105 °C. Deutsches patent DE 2605083. 1977 Aug 18.
- [20] Barrer RM, Lee JA. Hydrocarbons in zeolite L: II. Entropy, physical state and isotherm model. *Surf Sci* 1968;12(2):354–68.
- [21] Barrer RM. Syntheses and reactions of mordenite. *J Chem Soc* 1948:2158–63.
- [22] Bertsch L, Habgood HW. An infrared spectroscopic study of the adsorption of water and carbon dioxide molecular sieve X. *J Phys Chem* 1963;67(8):1621–8.
- [23] Howell PA. Low angle X-ray scattering from synthetic zeolites: Zeolites A, X and Y. *J Phys Chem* 1960;64(3):364–7.
- [24] Habgood HW. Surface OH group on zeolite X. *J Phys Chem* 1965;69(5):1764–8.
- [25] Nishimura Y. Synthesis and physico-chemical property of zeolite L. *Japan J Chem* 1970;91(23):1046–9. Japanese.
- [26] Eberly PE Jr. Adsorption and separation of hydrocarbons on mordenite zeolites. *Ind Eng Chem Prod Res Dev* 1971;10(4):433–7.
- [27] Baijpai PK, Rao MS, Gokhale KVGK. Synthesis of mordenite type zeolites. *Ind Eng Chem Prod Res Dev* 1978;17(3):223–7.
- [28] Barrer RM, Denny PJ. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part IX. Nitrogenous aluminosilicates. *J Chem Soc* 1961:971–82.
- [29] Argauer RJ, Landolt GR. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same. United States patent US 3702886. 1972 Nov 14.
- [30] Beck LW, Davis ME. Alkylammonium polycations as structure-directing agents in MFI zeolite synthesis. *Microporous Mesoporous Mater* 1998;22(1–3):107–14.
- [31] Jia CJ, Masslani P, Bartjomeuf D. Characterization by infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopies of calcined beta zeolite. *J Chem Soc Faraday Trans* 1993;89(19):3659–65.
- [32] Pérez-Pariente J, Sanz J, Fornés V, Corma A. <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS NMR study of zeolite β with different Si/Al ratios. *J Catal* 1990;124(1):217–23.
- [33] Pérez-Pariente J, Martens JA, Jacobs PA. Factors affecting the synthesis efficiency of zeolite beta from aluminosilicate gels containing alkali and tetraethylammonium ions. *Zeolite* 1988;8(1):46–53.
- [34] Gao XT, Yeh CY, Angevine P. Mechanistic study of organic template removal from ZSM-5 precursors. *Microporous Mesoporous Mater* 2004;70(1–3):27–35.
- [35] Oleksiak MD, Rimer JD. Synthesis of zeolites in the absence of organic structure-directing agents: Factors governing crystal selection and polymorphism. *Rev Chem Eng* 2014;30(1):1–49.
- [36] Grose RW, Flanigen EM. Novel zeolite compositions and processes for preparing and using same. United States patent US 4257885. 1981 Mar 24.
- [37] Li H, Xiang S, Wu D, Liu Y, Zhang X, Liu S. Study on the synthesis of zeolite ZSM-5. *Chem J Chin Univ* 1981;2(4):517–9. Chinese.
- [38] Shiralkar VP, Clearfield A. Synthesis of the molecular sieve ZSM-5 without the aid of templates. *Zeolite* 1989;9(5):363–70.
- [39] Narita E, Sato K, Yatabe N, Okabe T. Synthesis and crystal growth of zeolite ZSM-5 from sodium aluminosilicate systems free of organic templates. *Ind Eng Chem Prod Res Dev* 1985;24(4):507–12.
- [40] Narayanan S, Sultana A, Krishna K, Mériaudeau P, Naccache C. Synthesis of ZSM-5 type zeolites with and without template and evaluation of physicochemical properties and aniline alkylation activity. *Catal Lett* 1995;34(1):129–38.
- [41] Xie B, Song J, Ren L, Ji Y, Li J, Xiao F. Organotemplate-free and fast route for synthesizing beta zeolite. *Chem Mater* 2008;20(14):4533–5.
- [42] Wang Y, Xiao F. Understanding mechanism and designing strategies for sustainable synthesis of zeolites: A personal story. *Chem Rec* 2016;16(3):1054–66.
- [43] Corma A, Davis ME. Issues in the synthesis of crystalline molecular sieves: Towards the crystallization of low framework-density structures. *ChemPhysChem* 2004;5(3):304–13.
- [44] De Moor PPEA, Beelen TPM, Komanschek BU, Bech LW, Wagner P, Davis ME, et al. Imaging the assembly process of the organic-mediated synthesis of a zeolite. *Chemistry* 1999;5(7):2083–8.
- [45] Zhou Q, Li B, Qiu S, Pang W. Synthesis of low Si/Al β zeolite by using nucleation gel. *Chem J Chin Univ* 1999;20(5):693–5. Chinese.
- [46] Zhou Q, Qiu S, Pang W. Study on the crystallization mechanism of β zeolite synthesized with nucleation gel. *Chem J Chin Univ* 2000;21(1):1–4. Chinese.
- [47] Xiong X, Fan F, Jun M, Li C, Liu S, Feng Z, et al. Fast crystallization of LTA zeolite from highly efficient NaY seed solution. *Chem J Chin Univ* 2007;28(1):21–5. Chinese.
- [48] Xie B, Zhang H, Yang C, Liu S, Ren L, Zhang L, et al. Seed-directed synthesis of zeolites with enhanced performance in the absence of organic templates. *Chem Commun* 2011;47(13):3945–7.
- [49] Zhang H, Xie B, Meng X, Müller U, Yilmaz B, Feyen M, et al. Rational synthesis of beta zeolite with improved quality by decreasing crystallization temperature in organotemplate-free route. *Microporous Mesoporous Mater* 2013;180:123–9.
- [50] Otomo R, Yokoi T. Effect of the Al content in the precursor on the crystallization of OSDA-free beta zeolite. *Microporous Mesoporous Mater* 2016;224:155–62.
- [51] Majano G, Delmotte L, Valtchev V, Mintova S. Al-rich zeolite beta by seeding in the absence of organic template. *Chem Mater* 2009;21(18):4184–91.
- [52] Smith JV, Pluth JJ, Boqqs RC, Howard DG. Tschernichite, the mineral analogue of zeolite beta. *J Chem Soc Chem Commun* 1991(6):363–4.
- [53] Boggs RC, Howard DG, Smith JV, Klein GL. Tschernichite, a new zeolite from Goble, Columbia County, Oregon. *Am Mineral* 1993;78(7):822–6.
- [54] Szostak R, Pan M, Lillerud KP. High-resolution TEM imaging of extreme faulting in natural zeolite tschernichite. *J Phys Chem* 1995;99(7):2104–9.
- [55] De Ruite R, Famine K, Kentgens APM, Jansen JC, van Bekkum H. Synthesis of molecular sieve [B]-BEA and modification of the boron site. *Zeolite* 1993;13(8):611–21.
- [56] Lohse U, Altrichter B, Donath R, Fricke R, Jancke K, Parltz B, et al. Synthesis of zeolite beta. Part 1—Using tetraethylammonium hydroxide bromide with addition of chelates as templating agents. *J Chem Soc Faraday Trans* 1996;92(1):159–65.
- [57] Cambor MA, Corma A, Iborra S, Miquel S, Primo J, Valencia S. Beta zeolite as a catalyst for the preparation of alkyl glucoside surfactants: The role of crystal size and hydrophobicity. *J Catal* 1997;172(1):76–84.
- [58] Martínez-Franco R, Paris C, Martínez-Armero ME, Martínez C, Moliner M, Corma A. High-silica nanocrystalline beta zeolites: Efficient synthesis and catalytic application. *Chem Sci* 2016;7(1):102–8.
- [59] Borade RB, Clearfield AC. Synthesis of zeolite beta from dense system containing a minimum of template. *Catal Lett* 1994;26(3):285–9.
- [60] Eapen MJ, Reddy KSN, Shiralkar VP. Hydrothermal crystallization of zeolite beta using tetraethylammonium bromide. *Zeolite* 1994;14(4):295–302.
- [61] Van der Waal JC, Rigutto MS, van Bekkum H. Synthesis of all-silica zeolite beta. *J Chem Soc, Chem Commun* 1994(10):1241–2.
- [62] Kamimura Y, Chailittisilp W, Itabashi K, Shimojima A, Okubo T. Critical factors in the seed-assisted synthesis of zeolite beta and “green beta” from OSDA-free Na<sup>+</sup>-aluminosilicate gels. *Chem Asian J* 2010;5(10):2182–91.
- [63] Yokoi T, Yoshioka M, Imai H, Tatsumi T. Diversification of RTH-type zeolite and its catalytic application. *Angew Chem Int Ed* 2009;48(52):9884–7.
- [64] Vortmann S, Marler B, Gies H, Daniels P. Synthesis and crystal structure of the new borosilicate zeolite RUB-13. *Microporous Mater* 1995;4(2–3):111–21.
- [65] Liu M, Yokoi T, Yoshioka M, Imai H, Kondo JN, Tatsumi T. Differences in Al distribution and acidic properties between RTH-type zeolites synthesized with OSDAs and without OSDAs. *Phys Chem Chem Phys* 2014;16(9):4155–64.
- [66] Kamimura Y, Itabashi K, Okubo T. Seed-assisted, OSDA-free synthesis of MTW-type zeolite and “green MTW” from sodium aluminosilicate gel systems. *Microporous Mesoporous Mater* 2012;147(1):149–56.
- [67] Kamimura Y, Iyoki K, Elangovan SP, Itabashi K, Shimojima A, Okubo T. OSDA-free synthesis of MTW-type zeolite from sodium aluminosilicate gels with zeolite beta seeds. *Microporous Mesoporous Mater* 2012;163:282–90.
- [68] Itabashi K, Kamimura Y, Iyoki K, Shimojima A, Okubo T. A working hypothesis for broadening framework types of zeolites in seed-assisted synthesis without organic structure-directing agent. *J Am Chem Soc* 2012;134(28):11542–9.
- [69] Zhang H, Yang C, Zhu L, Meng X, Yilmaz B, Müller U, et al. Organotemplate-free and seed-directed synthesis of levynite zeolite. *Microporous Mesoporous Mater* 2012;155:1–7.
- [70] Yang C, Ren L, Zhang H, Zhu L, Wang L, Meng X, et al. Organotemplate-free and seed-directed synthesis of ZSM-34 zeolite with good performance in methanol-olefins. *J Mater Chem* 2012;22(24):12238–45.
- [71] Wu Q, Wang X, Meng X, Yang C, Liu Y, Jin Y, et al. Organotemplate-free, seed-directed, and rapid synthesis of Al-rich zeolite MTT with improved catalytic performance in isomerization of *m*-xylene. *Microporous Mesoporous Mater* 2014;186:106–12.
- [72] Wang Y, Wang X, Wu Q, Meng X, Jin Y, Zhou X, et al. Seed-directed and organotemplate-free synthesis of TON zeolite. *Catal Today* 2014;226:103–8.
- [73] Moller K, Bein T. Crystallization and porosity of ZSM-23. *Microporous Mesoporous Mater* 2011;143(2–3):253–62.
- [74] Masih D, Kobayashi T, Baba T. Hydrothermal synthesis of pure ZSM-22 under mild conditions. *Chem Commun* 2007(31):3303–5.
- [75] Yoshioka M, Yokoi T, Liu M, Imai H, Inagaki S, Tatsumi T. Preparation of RTH-type zeolites with the amount and/or kind of organic structure-directing agents (OSDA): Are OSDAs indispensable for the crystallization. *Microporous Mesoporous Mater* 2012;153:70–8.
- [76] Zhang L, Yang C, Meng X, Xie B, Wang L, Ren L, et al. Organotemplate-free syntheses of ZSM-34 zeolite and its heteroatom-substituted analogues with good catalytic performance. *Chem Mater* 2010;22(10):3099–107.
- [77] Zhang H, Chu L, Xiao Q, Zhu L, Yang C, Meng X, et al. One-pot synthesis of Fe-beta zeolite by an organotemplate-free and seed-directed route. *J Mater Chem A* 2013;1(10):3254–7.
- [78] Itakura M, Goto I, Takahashi A, Fujitani T, Ide Y, Sadakane M, et al. Synthesis of high-silica CHA type zeolite by interzeolite conversion of FAU type zeolite in the presence of seed crystals. *Microporous Mesoporous Mater* 2011;144(1–3):91–6.
- [79] Yashiki A, Honda K, Fujimoto A, Shibata S, Ide Y, Sadakane M, et al. Hydrothermal conversion of FAU zeolite into LEV zeolite in the presence of non-calcined seed crystals. *J Cryst Growth* 2011;325(1):96–100.
- [80] Honda K, Yashiki A, Itakura M, Ide Y, Sadakane M, Sano T. Influence of seeding on FAU-βBEA interzeolite conversions. *Microporous Mesoporous Mater* 2011;142(1):161–7.
- [81] Honda K, Yashiki A, Sadakane M, Sano T. Hydrothermal conversion of FAU



- and \*BEA-type zeolites into MAZ-type zeolites in the presence of non-calcined seed crystals. *Microporous Mesoporous Mater* 2014;196:254–60.
- [82] Goel S, Zones SI, Iglesia E. Synthesis of zeolites via interzeolite transformations without organic structure-directing agents. *Chem Mater* 2015;27(6):2056–66.
- [83] Zhang Z, Han Y, Xiao F, Qiu S, Zhu L, Wang R, et al. Mesoporous aluminosilicates with ordered hexagonal structure, strong acidity, and extraordinary hydrothermal stability at high temperatures. *J Am Chem Soc* 2001;123(21):5014–21.
- [84] Liu J, Zhang X, Han Y, Xiao F. Direct observation of nanorange ordered microporosity within mesoporous molecular sieves. *Chem Mater* 2002;14(6):2536–40.
- [85] Wu Z, Song J, Ji Y, Ren L, Xiao F. Organic template-free synthesis of ZSM-34 zeolite from an assistance of zeolite L seeds solution. *Chem Mater* 2008;20(22):357–9.
- [86] Rubin MK, Rosinski EJ, Plank CJ. Hydrocarbon conversion with crystalline zeolite ZSM-34. United States patent US 4116813. 1978 Sep 26.
- [87] Zhou F, Tian P, Liu Z, Liu G, Chang F, Li J. Synthesis of ZSM-34 and its catalytic properties in methanol-to-olefins reaction. *Chin J Catal* 2007;28(9):817–22.
- [88] Vartuli JC, Kennedy GJ, Yoon BA, Malek A. Zeolite syntheses using diamines: Evidence for *in situ* directing agent modification. *Microporous Mesoporous Mater* 2000;38(2–3):247–54.
- [89] Zhang H, Guo Q, Ren L, Yang C, Zhu L, Meng X, et al. Organotemplate-free synthesis of high-silica ferrierite zeolite induced by CDO-structure zeolite building units. *J Mater Chem* 2011;21(26):9494–7.
- [90] Suzuki Y, Wakihara T, Itabashi K, Ogura M, Okubo T. Cooperative effect of sodium and potassium cations on synthesis of ferrierite. *Top Catal* 2009;52(1):67–74.
- [91] Iyoki K, Takase M, Itabashi K, Muraoka K, Chaikittisilp W, Okubo T. Organic structure-directing agent-free synthesis of NES-type zeolites using EU-1 seed crystals. *Microporous Mesoporous Mater* 2015;215:191–8.
- [92] Awala H, Gilson JP, Retoux R, Boullay P, Goupil JM, Valtchev V, et al. Template-free nanosized faujasite-type zeolites. *Nat Mater* 2015;14(4):447–51.
- [93] Xie B. Seeded syntheses of zeolites in the absence of organic templates [dissertation]. Changchun: Jilin University; 2009. Chinese.
- [94] Majano G, Darwiche A, Mintova S, Valtchev V. Seed-induced crystallization of nanosized Na-ZSM-5 crystals. *Ind Eng Chem Res* 2009;48(15):7084–91.
- [95] Fan W, Shirato S, Gao F, Ogura M, Okubo T. Phase selection of FAU and LTA zeolites by controlling synthesis parameters. *Microporous Mesoporous Mater* 2006;89(1–3):227–34.
- [96] Kapko V, Dawson C, Treacy MMJ, Thorpe MF. Flexibility of ideal zeolite frameworks. *Phys Chem Chem Phys* 2010;12(30):8531–41.
- [97] Xu R, Pang W, Yu J, Huo Q, Chen J. *Chemistry—Zeolite and porous material*. Beijing: Science Press; 2004. Chinese.
- [98] Zones SI. Zeolite SSZ-13 and its method of preparation. United States patent US 4544538. 1985 Oct 1.
- [99] Zones SI. Conversion of faujasites to high-silica chabazite SSZ-13 in the presence of *N,N,N*-trimethyl-1-adamantammonium iodide. *J Chem Soc Faraday Trans* 1991;87(22):3709–16.
- [100] Zones SI. Direct hydrothermal conversion of cubic P zeolite to organozeolite SSZ-13. *J Chem Soc Faraday Trans* 1990;86(20):3467–72.
- [101] Wang X, Wu Q, Chen C, Pan S, Zhang W, Meng X, et al. Atom-economical synthesis of a high silica CHA zeolite using a solvent-free route. *Chem Commun* 2015;51(95):16920–3.
- [102] Imai H, Hayashida N, Yokoi T, Tatsumi T. Direct crystallization of CHA-type zeolite from amorphous aluminosilicate gel by seed-assisted method in the absence of organic-structure-directing agents. *Microporous Mesoporous Mater* 2014;196:341–8.
- [103] Ren L, Zhu L, Yang C, Chen Y, Sun Q, Zhang H, et al. Designed copper-amine complex as an efficient template for one-pot synthesis of Cu-SSZ-13 zeolite with excellent activity for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>. *Chem Commun* 2011;47(35):9789–91.
- [104] Wu Q, Wang X, Qi G, Pan S, Meng X, Xu J, et al. Sustainable synthesis of zeolite without addition of both organotemplates and solvents. *J Am Chem Soc* 2014;136(10):4019–25.
- [105] Chen Z, Li S, Yan Y. Synthesis of template-free zeolite nanocrystals by reverse microemulsion-microwave method. *Chem Mater* 2005;17(9):2262–6.
- [106] Wang Y, Sun Y, Mu Y, Zhang C, Li J, Yu J. Organotemplate-free hydrothermal synthesis of an aluminophosphate molecular sieve with AEN zeotype topology and properties of its derivatives. *Chem Commun* 2014;50(97):15400–3.
- [107] Mu Y, Wang Y, Li Y, Yu J. Organotemplate-free synthesis of an open-framework magnesium aluminophosphate with proton conduction properties. *Chem Commun* 2015;51(11):2149–51.
- [108] Sun Y, Yan Y, Wang Y, Li Y, Li J, Yu J. High proton conduction in a new alkali metal-templated open-framework aluminophosphate. *Chem Commun* 2015;51(45):9317–9.