



Síntesis de zeolitas ZSM-11 con porosidad jerarquizada

Synthesis of hierarchical ZSM-11 zeolites

Presentación: 22/08/2019

Aprobación: 22/10/2019

Luciana BONETTO

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ)-UTN-CONICET, Maestro López esq. Cruz Roja, Córdoba.

lbonetto@frc.utn.edu.ar

Emilce D. GALARZA

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) -UTN-CONICET, Maestro López esq. Cruz Roja, Córdoba, Argentina.

egalarza@frc.utn.edu.ar

Liliana B. PIERELLA

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) -UTN-CONICET, Maestro López esq. Cruz Roja, Córdoba, Argentina.

lpierella@frc.utn.edu.ar

Clara SAUX

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) -UTN-CONICET, Maestro López esq. Cruz Roja, Córdoba, Argentina.

csaux@frc.utn.edu.ar

Resumen

En este trabajo se propone la creación de porosidad adicional en zeolitas microporosas con estructura ZSM-11 mediante síntesis directa utilizando un surfactante catiónico (CTAB) como plantilla mesoporosa. Se investigó el efecto del tiempo de cristalización y la modificación del contenido de CTAB en la síntesis sobre la obtención de la estructura cristalina y la generación de mesoporosidad. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX), Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno, área superficial BET,

Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP- AES). Los resultados confirmaron que las zeolitas obtenidas poseen mesoporosidad en su estructura conservando la microporosidad intrínseca de estos materiales.

Palabras Claves: Zeolita ZSM-11; Mesoporosidad; Surfactantes catiónicos; Síntesis directa

Abstract

In this work we propose the creation of additional porosity in microporous zeolites with structure ZSM-11 by direct synthesis using a cationic surfactant (CTAB) as a mesoporous template. Crystallization time and CTAB content in the synthesis effects the on the crystalline structure and the mesoporosity generation were investigated. The obtained solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption and desorption isotherms, BET surface area, scanning electron microscopy (SEM) and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). The results confirmed that the obtained zeolites possess mesoporosity in their structure conserving the intrinsic microporosity of the zeolite.

Keywords: ZSM-11 zeolite; Mesoporosity; Cationic Surfactant; Direct synthesis

Introducción

Las zeolitas ZSM-11 son aluminosilicatos cristalinos microporosos compuestos por óxidos de silicio y de aluminio tetraédricamente coordinados formando una red tridimensional. La estructura de las zeolitas presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en las cuales se encuentran los cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos. Este tipo de estructura microscópica hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande. Por esta razón, estos materiales sólidos presentan una gran área superficial. Además se caracterizan por presentar fuerte acidez, tamaño de poros bien definidos y uniformes ($d_{\text{poro}} < 2 \text{ nm}$), elevada estabilidad térmica e hidrotérmica, selectividad de forma para reactivos y productos, alta resistencia a la desactivación y capacidad de intercambio iónico. Estas excelentes propiedades les permiten ser ampliamente aplicados como tamices moleculares y catalizadores heterogéneos en industrias petroquímicas y refinerías. No obstante, a pesar de estas magníficas características, en las reacciones químicas que involucran moléculas voluminosas presentan inconvenientes difusionales de reactivos y productos hacia y desde los sitios activos en el interior de los poros. Por este motivo surge la necesidad de utilizar catalizadores con un mayor tamaño de poros ($2 \text{ nm} < d_{\text{meso}} < 50 \text{ nm}$), pero que conserven las características antes mencionadas de las zeolitas microporosas.

Existe una amplia variedad de alternativas que pueden aplicarse para la generación de mesoporosidad en la matriz microporosa de las zeolitas. Entre las alternativas existentes se pueden mencionar los tratamientos alcalinos post-síntesis (Liu et al.2015; Groen et al.2007) o bien la síntesis directa empleando diversos materiales como plantillas mesoporosas en el gel de síntesis (Chen et al., 2014; Liu et al., 2018; Yu et al., 2016; Xue et al., 2017; He et



al., 2010). El desarrollo del presente trabajo se centra en esta segunda alternativa, teniendo como objetivo la generación de mesoporosidad en las zeolitas ZSM-11, pero preservando las propiedades ácidas, propias de la zeolita microporosa tradicional, mediante la síntesis directa utilizando hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH) como agente director de estructura y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como plantilla mesoporosa.

El bromuro de hexadeciltrimetilamonio o bromuro de cetiltrimetilamnio ($(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$) es un tensoactivo catiónico cuya estructura química está compuesta por una cabeza polar o hidrófila cargada positivamente, y una larga cadena alquílica de naturaleza hidrofóbica. En soluciones acuosas las moléculas de surfactante forman agregados denominados micelas. Este agente tensoactivo se utiliza ampliamente en la síntesis de silicatos mesoporosos de la familia M41S (Sohrabnezhad et al., 2018; Ghorbani et al., 2013).

Para este trabajo, la selección del CTAB como plantilla mesoporosa se fundamenta en su bajo costo, disponibilidad comercial y alta eficacia en la formación de materiales mesoporosos. En el desarrollo del mismo se estudió la influencia del tiempo de cristalización en la formación de la estructura cristalina y el efecto del contenido de CTAB en la creación de mesoporosidad.

Metodología

Preparación de zeolitas ZSM-11 jerarquizadas

Para la síntesis de estos materiales se consideraron los procedimientos reportados para la preparación de zeolitas ZSM-11 microporosas (Chu, 1973) sobre los cuales se efectuaron algunas modificaciones.

Los materiales utilizados para la síntesis de zeolitas micro/mesoporosas fueron: aluminato de sodio ($NaAlO_2$, STREM CHEMICAL) como fuente de aluminio; dióxido de silicio (SiO_2 , pureza del 99,8%, Aldrich) como fuente de silicio; hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH, 40 % solución en agua, Fluka), hidróxido de sodio ($NaOH$, pro-análisis, Cicarelli) y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, ≥ 98 %, Sigma).

La síntesis se llevó a cabo mediante tratamiento hidrotérmico mezclando aluminato de sodio, dióxido de silicio y TBAOH en agua destilada, bajo agitación magnética, a temperatura ambiente ($25^\circ C$) hasta homogeneizar la mezcla.

Posteriormente, la mezcla resultante se añadió a una solución acuosa de CTAB e hidróxido de sodio, para ajustar el pH del gel de síntesis. Se mantuvo con agitación por 2 horas a temperatura ambiente.

Para estudiar el efecto del surfactante catiónico sobre las propiedades texturales y morfológicas de las zeolitas se trabajó con diferentes relaciones molares CTAB/ SiO_2 (0,034 y 0,046) variando la cantidad agregada del surfactante en el gel de síntesis.

Finalmente, la mezcla resultante se transfirió a un reactor de tipo autoclave de acero inoxidable recubierto con camisa de teflón, bajo presión autogenerada y se mantuvo en estufa a $140^\circ C$ a diferentes tiempos (2, 4, 5, 8 días) para cristalización.

Luego, el reactor se dejó enfriar a temperatura ambiente y los productos sólidos obtenidos fueron filtrados y lavados con agua destilada hasta alcanzar pH neutro. En forma posterior se secaron en estufa a $110^\circ C$ durante toda una noche. Estos materiales fueron desorbidos con flujo de nitrógeno de 20 ml/ min, con una rampa de calentamiento de $20^\circ C/min$ hasta

500 °C, durante 8 h. Por último, se calcinaron en mufla a 500 °C por 8 horas, en atmósfera estática, con el objeto de remover el agente director de estructura y el surfactante ocluidos en la estructura zeolítica. Los materiales sintetizados se designaron según el tiempo de cristalización y las relaciones molares CTAB/SiO₂ como Z-x-y, en donde **x** indica el tiempo de cristalización e **y** la relación molar surfactante/Si.

Por otro parte, se preparó ZSM-11 siguiendo el método de síntesis de la matriz microporosa tradicional (Z-T) para poder compararla con las zeolitas micro/mesoporosas. Cabe destacar que si bien el procedimiento es el mismo que el anteriormente descrito, sin la adición de hidróxido de sodio y CTAB, el período de cristalización empleado fue de 14 días.

Caracterización de los materiales

La estructura cristalina de las muestras obtenidas fue determinada por Difracción de Rayos X (DRX) en un difractómetro Philips X`pert PANanalytical en un rango de ángulos 2θ entre 5-60°, con un paso de 0.026° y a una velocidad de 5°/min.

Las propiedades texturales de las zeolitas sintetizadas se determinaron mediante isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno en un equipo Micromeritics ASAP 2000 operando a 77 K. Cabe aclarar que previo a cada medición los sólidos fueron desgasificados a 300 °C entre 2 a 4 horas. El área total específica se determinó con la ecuación Brunauer-Emmett-Teller (BET) y la distribución de tamaño de poro con el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). El área de superficie externa (SEXT) y área microporosa (SINT) fueron derivadas del método t-plot.

El volumen total de poro (V_{Total}) fue determinado a una presión relativa del gas (P/P₀)= 0,974 asumiendo un llenado completo de los poros. El volumen de microporos (V_{Micro}) se calculó empleando el método t-plot, mientras que el volumen de mesoporos (V_{Meso}) se determinó por diferencia entre el volumen total de poros y el de microporos.

Para obtener información sobre la morfología y tamaño de las partículas, los materiales fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio Zeiss Sigma.

La relación molar Si/Al de las muestras se estableció por espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP- AES) en un equipo 2100.DV Perkin Elmer, previa digestión por microondas.

Resultados y Discusión

Las Figuras 1 A y B presentan los difractogramas de rayos X de las zeolitas sintetizadas ZSM-11 tradicional y de las jerarquizadas acorde al tiempo de cristalización y las diferentes relaciones molares de CTAB/SiO₂.

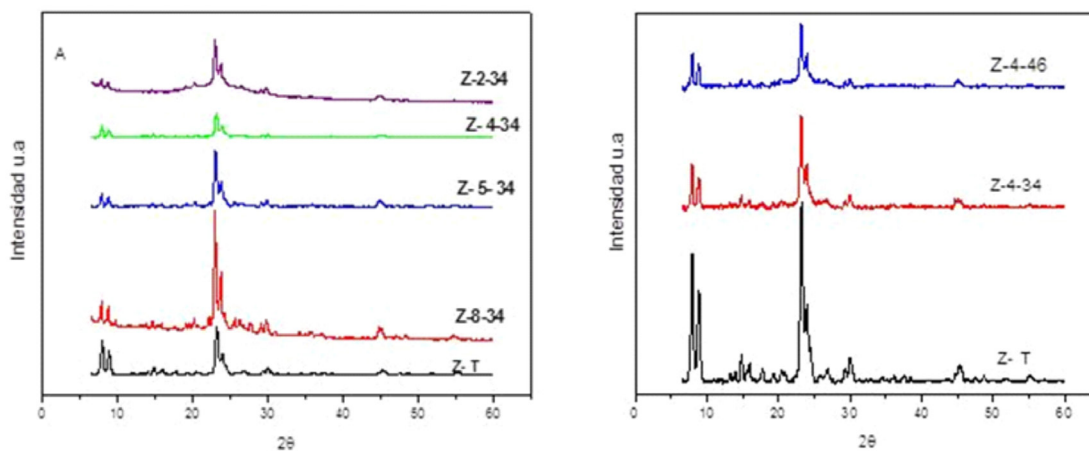


Figura 1. Patrones de DRX de las zeolitas (Z-T) y jerarquizadas. A) Efecto del tiempo de cristalización; B) Efecto de las relaciones molares CTAB/ SiO₂ en el gel de síntesis.

Como se observa en la Figura 1A los materiales obtenidos poseen estructura cristalina, puesto que exhiben los picos de difracción característicos de la tipología ZSM-11 ($2\theta = 7$ y 9° y $2\theta = 23$ y 24°) bien resueltos. Sin embargo, el patrón de la zeolita Z-2-34 mostró los picos característicos con la presencia de una fase amorfa (ensanchamiento de la base de los picos), en comparación con las otras muestras, indicando que la cristalinidad de las zeolitas aumenta con el tiempo de cristalización.

Por su parte, en la Figura 1B se evidencia que la variación de las relaciones molares CTAB/SiO₂ en el procedimiento de preparación de las zeolitas generó un impacto sobre la cristalinidad de las mismas, puesto que las intensidades de los picos de las jerarquizadas (Z-4-34 y Z-4-46) disminuyeron en comparación con los de la ZSM-11 microporosa tradicional. Además, la muestra Z-4-46 presentó un mayor contenido de material amorfo en la estructura en comparación con la Z-4-34, ambas con el mismo período de cristalización (4 días).

En las Figuras 2 A y B se presentan las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno medidas a -196°C de las zeolitas ZSM-11 tradicional y jerarquizadas. Los resultados de este análisis determinaron que la zeolita ZSM-11 tradicional presentó isotermas tipo I, según la clasificación de IUPAC. Por el contrario, las muestras jerarquizadas exhibieron isoterma combinada tipo I y IV.

Como se observa en los gráficos, estos materiales presentaron loops de histéresis a una presión relativa (P/P_0) entre 0,45 – 0,97, dependiendo del tratamiento. Estos loops corresponden al fenómeno de condensación capilar, lo que confirma la existencia de mesoporosidad.

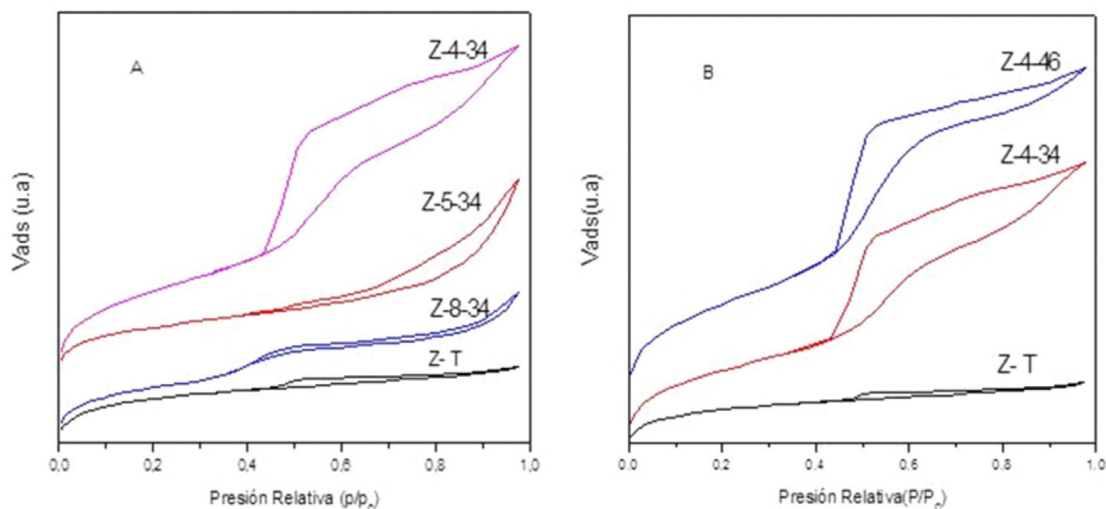


Figura 2. Isothermas de adsorción y desorción de N₂ a -196 °C de las zeolitas ZSM-11 tradicional (Z-T) y las jerarquizadas. A) Efecto del tiempo de cristalización; B) Efecto de la relación molar CTAB/ SiO₂ en la síntesis con 4 días de cristalización.

La isoterma tipo I que presenta Z-T, que es cóncava respecto al eje de P/P_0 y aumenta rápidamente a baja presión hasta alcanzar un plateau de saturación horizontal, es característica de materiales microporosos, de acuerdo a lo reportado por Greg y Sing (1982). La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones.

En el caso de las zeolitas jerarquizadas que presentan isothermas combinadas tipo I y IV, este resultado es una demostración de la generación de mesoporos adicionales a los microporos, tradicionales de las zeolitas. Así como las isothermas tipo I son características de los sólidos microporosos, las de tipo IV son características de los mesoporos. El ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar. La distribución de tamaño de poros está directamente relacionada con la forma del lazo de histéresis. Como se observa en la Figura 2B, el lazo de histéresis de la muestra Z-4-34 es mayor que el de la Z-4-46, lo que indicaría una distribución de tamaños de poros más estrecha.

En la Figura 3 se presentan las distribuciones de tamaños de poros calculadas por el método BJH, derivadas de las ramas de desorción de las isothermas. De la misma puede observarse que las zeolitas sintetizadas con porosidad adicional presentaron una amplia distribución de tamaños de poros revelando la existencia de micro y mesoporos en la estructura. Las zeolitas Z-4-34 y Z-4-46 mostraron una similar distribución de tamaños de poros, comprendido entre los 20 – 70 Å. Sin embargo, en el caso de la matriz con mayor relación de surfactante (Z-4-46) la amplitud del rango de distribución fue superior, coincidente con el resultado de la Figura 2B que indicaba una mayor apertura del loop de histéresis para este material. Por su parte, la muestra sintetizada con el mayor tiempo de cristalización (Z-8-34) mostró una menor dispersión, con un tamaño de poros entre los 15 – 45 Å, centrada en 30 Å.

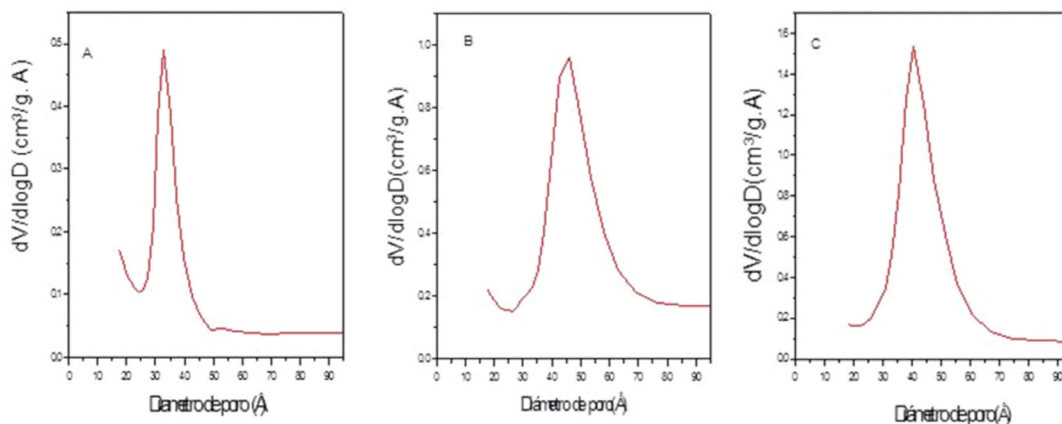


Figura 3. Distribución de tamaños de poros por BJH de las muestras A) Z-8-34; B) Z-4-34 y C) Z-4-46.

Las propiedades texturales de las zeolitas sintetizadas se exponen en la Tabla 1. Puede apreciarse que el incremento de la mesoporosidad en las zeolitas se da a expensas de la pérdida de microporosidad. El tiempo de cristalización tiene un efecto importante en las propiedades texturales puesto que el volumen de mesoporos, así como el diámetro de poro promedio de los materiales se incrementan a medida que disminuye el tiempo de cristalización. En este punto cabe destacar que cuando el tiempo de cristalización se redujo a 48 h, no se obtuvo un material cristalino. Por este motivo se considera 4 días como un tiempo adecuado a los fines de obtener estructura zeolítica jerarquizada.

Zeolitas	S_{BET} (m ² /g)	S_{EXT} (m ² /g)	S_{INT} (m ² /g)	V_{Micro} (cm ³ /g)	V_{Meso} (cm ³ /g)	D_{poro} (nm)
Z- T	282,89	85,20	197,69	0,127	-	2,7
Z-8-34	299,65	111,67	187,98	0,114	0,133	3,3
Z-5-34	280,70	100,37	180,33	0,117	0,175	4,16
Z-4-34	320,11	212,88	107,23	0,073	0,310	4,79
Z-4-46	370,13	300,82	69,31	0,047	0,376	4,58

Tabla 1. Propiedades texturales de las zeolitas sintetizadas.

Por otra parte, en las zeolitas Z-4-34 y Z-4-46 se observa que el volumen de mesoporos y el área específica aumentaron cuando se incrementó la relación molar de CTAB/SiO₂ a 0,046, en un mismo período de cristalización. Este resultado sugiere que la generación de mesoporosidad en las zeolitas podría ajustarse modificando la cantidad de CTAB incorporado en el gel de síntesis.

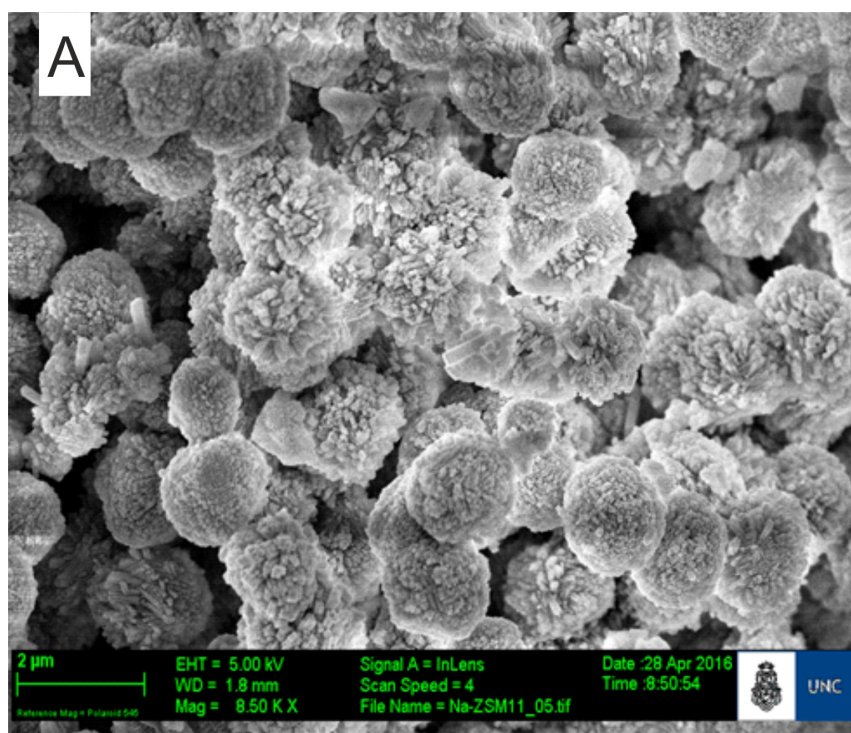
En cuanto a la composición elemental de los materiales preparados, por medio de la técnica analítica de ICP se determinó que la relación Si/Al de las zeolitas sintetizadas fue próxima a 17, en todos los casos.

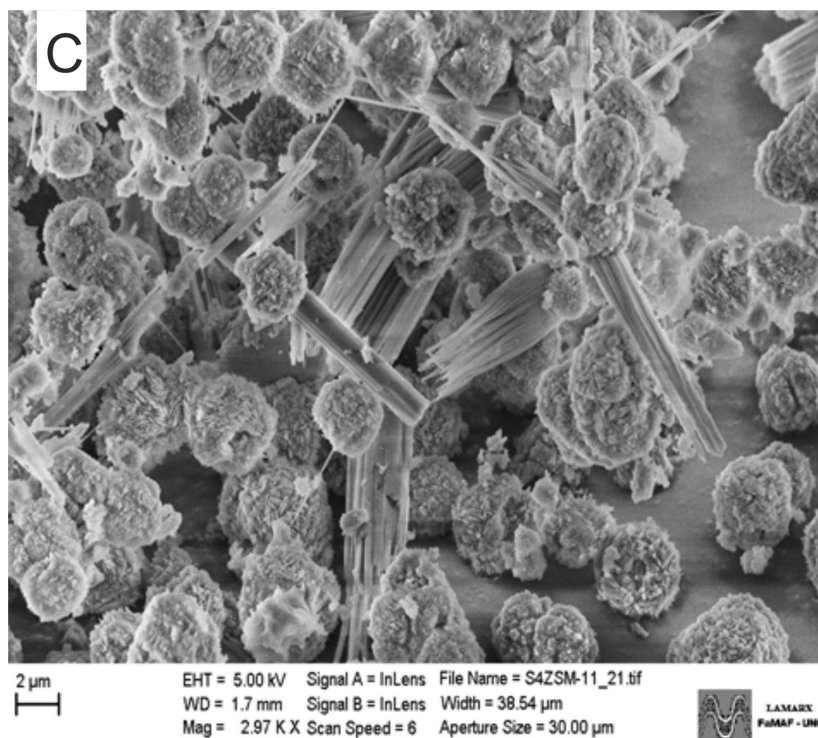
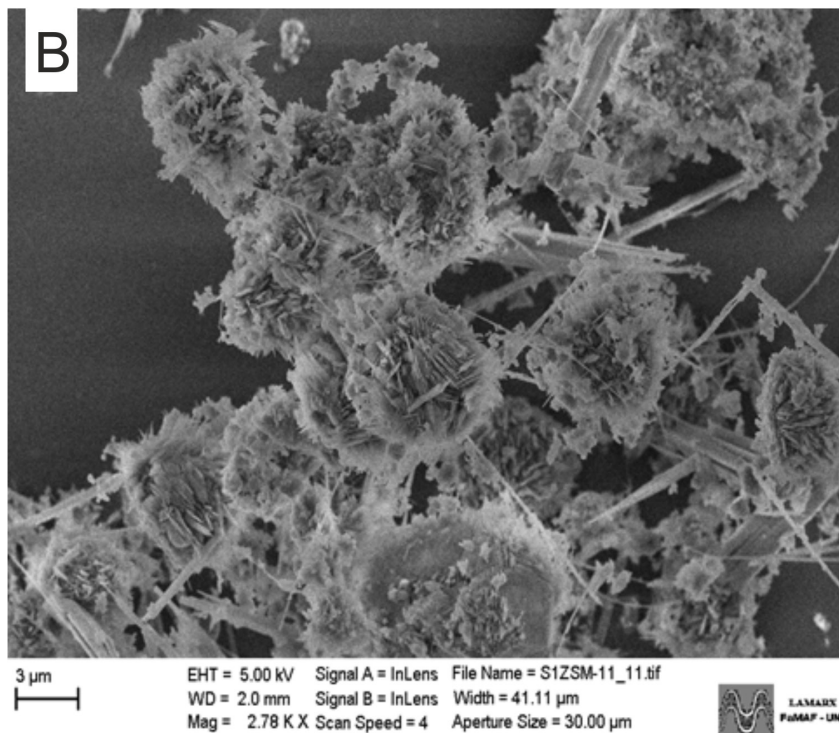
En la Figura 4 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de

Z-T y de las zeolitas micro/mesoporosas. Como se aprecia en las mismas, la morfología de los cristales se ve modificada con la incorporación del surfactante, con el cambio del tiempo de cristalización y con la variación de la relación molar CTAB/SiO₂.

En las imágenes correspondientes a Z-T (Figura 4A) se observan con claridad los cristales hexagonales propios de la morfología MEL de las zeolitas ZSM-11 tradicionales. Sin embargo, cuando se incorpora CTAB en el gel de síntesis se observa la aparición de barras hexagonales (Figura 4B) indicando la coexistencia de una fase adicional.

En las zeolitas jerarquizadas (Figura 4B-E) se aprecia la aparición de un componente amorfo característico de los materiales mesoporosos. Esta fase amorfa es particularmente notoria en las imágenes de la muestra Z-4-46 (Figura 4E), lo cual es concordante con los resultados de las isotermas de adsorción y desorción de N₂ y con los patrones de difracción de DRX que muestran una reducción en la cristalinidad de este material. Como puede observarse, la existencia de esta fase amorfa se ve incrementada a medida que disminuye el tiempo de cristalización y con el aumento del contenido de surfactante catiónico en la síntesis.





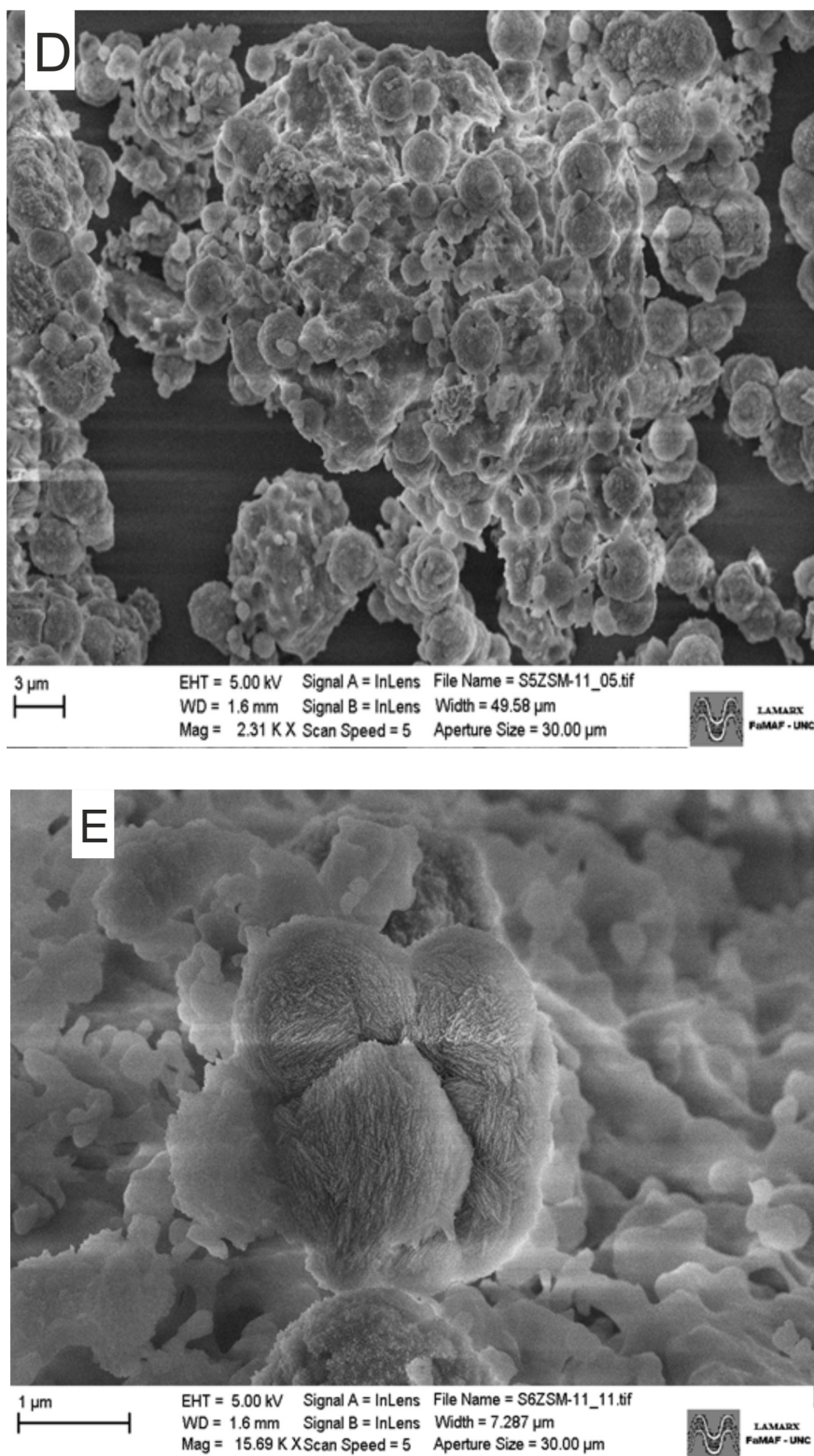


Figura 4. Imágenes de SEM de los sólidos cristalinos. A) Z-T; B) Z-8-34; C) Z-5-34; D) Z-4-34 y E) Z-4-46.



Los diferentes estudios de caracterización realizados sobre los materiales sintetizados (DRX, isotermas de adsorción-desorción de N_2 , SEM, BET) revelaron que la cantidad de agente surfactante agregado en la mezcla de síntesis influye tanto en la formación de la estructura cristalina como en la generación de mesoporosidad. Durante el tratamiento hidrotérmico se produce el ensamblaje entre las especies de silicatos disueltas en el medio alcalino con las micelas del CTAB, a causa de la fuerte interacción del tipo electrostática originada entre la parte polar hidrófila del surfactante cargada positivamente (CTA^+) y los oligómeros de silicatos cargados negativamente. Es fundamental la basicidad del medio de reacción para asegurar el correcto ensamblaje de las micelas. Cuando la síntesis se realizó sin ajuste del pH se obtuvo un material amorfo. Este resultado confirma lo propuesto por Jin et al. (2014) quienes encontraron que el NaOH, además de garantizar un medio alcalino, aporta iones sodio que compensan y colaboran en la formación de la estructura cristalina.

De este modo, gracias a las interacciones anteriormente detalladas se produce la formación de un producto sólido que contiene una gran cantidad de micelas de CTAB ocluidas en el interior de los poros. Por consiguiente, la remoción del surfactante orgánico en la etapa de calcinación da lugar a la creación de mesoporos en las zeolitas.

En base a los resultados obtenidos se observó que el aumento del tiempo de cristalización mejoró las características de cristalinidad de los sólidos. Sin embargo se encontró que la síntesis desarrollada en 4 días de cristalización fue la que aseguró las mejores características en cuanto a la mesoporosidad, conservando la estructura MEL de las matrices ZSM-11. En esta línea se decidió evaluar el efecto de la relación molar surfactante/Si y se encontró que el aumento del CTAB redujo la cristalinidad del material. Sin embargo en cuanto a las propiedades texturales, el aumento de la concentración del surfactante en el gel de síntesis redundó en un incremento en el área superficial y en volumen total de mesoporos. Estos resultados se deben a la coexistencia de la zeolita ZSM-11 y de una fase puramente mesoporosa semejante a los materiales de la familia M41S, tal como se observó en las micrografías de SEM

Conclusiones

En este trabajo se prepararon zeolitas ZSM-11 microporosas y micro/mesoporosas mediante tratamiento hidrotérmico. Para el caso de las zeolitas jerarquizadas se utilizó bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como plantilla mesoporosa. Los materiales sintetizados mostraron cristalinidad conservando la microporosidad propia de la estructura, una óptima relación Si/Al y áreas superficiales, por el método BET, similares o superiores a la obtenida para la zeolita ZSM-11 tradicional.

La incorporación del surfactante catiónico CTAB en el gel de síntesis, como el período de cristalización son factores importantes para la generación de mesoporosidad en las zeolitas. En este sentido, en la búsqueda de obtener una zeolita con mesoporosidad adicional, la relación molar CTAB/SiO₂ óptima fue de 0,034 y el período de cristalización de 4 días, en condiciones de presión autogenerada y temperatura de 140 °C.

En un corto tiempo de cristalización y manejando diferentes cantidades de agente tensoactivo se consiguió la jerarquización de la zeolita ZSM-11 con un diámetro promedio de poro superior a los 4 nm.

Agradecimientos

Las autoras desean expresar sus agradecimientos a CONICET (PIP 11220130100146CO), FONCYT (PICT-2014-1631) y UTN (UTN4333 y UTI3864TC).

Referencias

- Chen, H. L., Ding, J., & Wang, Y. M. (2014). "One-step synthesis of mesoporous ZSM-11 composites through a dual-template method". *New Journal of Chemistry*, 38(1), 308-316.
- Chu, P. "Crystalline zeolite ZSM-11", U.S. Patent No. 3,709,979- Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. (1973).
- Ghorbani, F., Younesi, H., Mehraban, Z., Celik, M. S., Ghoreyshi, A. A., Anbia, M. (2013). "Preparation and characterization of highly pure silica from sedge as agricultural waste and its utilization in the synthesis of mesoporous silica MCM-41". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(5), 821-828.
- Gregg S. J. and Sing K. S. (1982): *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press.
- Groen, J. C., Moulijn, J. A., & Pérez-Ramírez, J. (2007). "Alkaline posttreatment of MFI zeolites. From accelerated screening to scale-up". *Industrial & engineering chemistry research*, 46(12), 4193-4201.
- He, C., Li, J., Li, P., Cheng, J., Hao, Z., Xu, Z. P. (2010). "Comprehensive investigation of Pd/ZSM-5/MCM-48 composite catalysts with enhanced activity and stability for benzene oxidation". *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(3-4), 466-475.
- Jin, L., Liu, S., Xie, T., Wang, Y., Guo, X., Hu, H. (2014). "Synthesis of hierarchical ZSM-5 by cetyltrimethylammonium bromide assisted self-assembly of zeolite seeds and its catalytic performances". *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 113(2), 575-584.
- Liu, H., Liu, S., Xie, S., Song, C., Xin, W., Xu, L. (2015). "Effect of Desilication on the Performance of Hierarchical ZSM-11 Catalysts for Alkylation of Benzene with Dimethyl Ether." *Catalysis Letters*, 145(11), 1972-1983.
- Liu, H., Zhang, S., Xie, S., Zhang, W., Xin, W., Liu, S., Xu, L. (2018). "Synthesis, characterization, and catalytic performance of hierarchical ZSM-11 zeolite synthesized via dual-template route". *Chinese Journal of Catalysis* 39, 167-180.
- Sohrabnezhad, S., Jafarzadeh, A., & Pourahmad, A. (2018). "Synthesis and characterization of MCM-41 ropes". *Materials Letters*, 212, 16-19.
- Wang, X., Chen, H., Meng, F., Gao, F., Sun, C., Sun, L., Wang, Y. (2017). "CTAB resulted direct synthesis and properties of hierarchical ZSM-11/5 composite zeolite in the absence of template". *Microporous and Mesoporous Materials*, 243, 271-280.
- Xue, T., Liu, H., Zhang, Y., Wu, H., Wu, P., He, M. (2017). "Synthesis of ZSM-5 with hierarchical porosity: In-situ conversion of the mesoporous silica-alumina species to hierarchical zeolite". *Microporous and Mesoporous Materials*, 242, 190-199.
- Yu, D. K., Fu, M. L., Yuan, Y. H., Song, Y. B., Chen, J. Y., Fang, Y. W. (2016). "One-step synthesis of hierarchical-structured ZSM-5 zeolite". *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 44(11), 1363-1369.