第 49 卷第 2 期
2021 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 2
February，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200028

乙酰丙酸改性对 HZSM-5 甲醇芳构化催化剂性能的影响

李 剑[1]，曹 蕾[1]，王丽娟[2]，杨丽娜[1]

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院，辽宁 抚顺 113001；2. 中国石油化工股份有限公司茂名分公司，广东 茂名 525000)

摘 要：利用葡萄糖水解原位产生的乙酰丙酸对 HZSM-5 分子筛进行改性，通过 X 射线衍射、X 射线荧光分析、N_2吸附-脱附、扫描电子显微镜、NH_3-TPD、Py-Fourier 透射红外光谱、热分析等手段对催化剂进行表征，在固定床微型反应器上评价催化性能。结果表明：改性后的 HZSM-5 在保留完整晶相结构的基础上产生了微孔–介孔结构，酸量和酸强度降低，B 酸/L 酸值增加，这些变化有利于提高催化剂的寿命、油相收率和苯、甲苯及二甲苯(BTX)的总选择性。在反应温度 410 ℃、反应压力 0.1 MPa、质量空速(WHSV) 2.2 h^{-1} 的条件下，催化剂寿命达到 174 h，油相收率达到 23.84%，BTX 总选择性达到 61.39%。与相同条件下未改性的催化剂相比分别提高了 144 h、7.29%和 3.42%。

关键词：分子筛；葡萄糖；水解；乙酰丙酸；改性；甲醇芳构化；催化剂
中图分类号：TE65　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)02–0365–07
网络出版时间：2020–12–31



Effect of Levulinic Acid Modification on Performance of HZSM-5 Methanol Aromatization Catalyst

LI Jian[1], *CAO Lei*[1], *WANG Lijuan*[2], *YANG Lina*[1]
(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, Liaoning, China;
2. Sinopec Maoming Petrochemical Company, Maoming 525000, Guangdong, China)

Abstract: HZSM-5 zeolite was modified with levulinic acid produced *in situ via* glucose hydrolysis, and the catalysts were characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectroscopy, N_2 adsorption-desorption, scanning electron microscopy, NH_3-temperature programmed desorption, Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis. The catalytic performance was evaluated in a fixed-bed micro reactor. The results show that the modified HZSM-5 catalyst has a microporous-mesoporous structure based on the retaining complete crystal structure, its acid content and acid strength decrease and the ratio of B acid to L acid increases, which are conducive to improving the catalyst longevity, oil yield and total selectivity of benzene, toluene and xylene (BTX). At 410 ℃, 0.1 MPa and methanol (WHSV) 2.2 h^{-1}, the longevity of modified HZSM-5 catalyst reaches 174 h, the oil phase yield is 23.84%, and total selectivity of BTX is 61.39%. Compared to the unmodified catalyst, the longevity of modified HZSM-5 catalystis increased by 144 h, oil yield is increased by 7.29%, and total selectivity of BTX is increased by 3.42%.

Keywords: zeolite; glucose; hydrdysis; levulinic acid; modification; aromatization of methanol; catalyst

酸处理是 ZSM-5 甲醇芳构化催化剂的重要改性方法。常见酸处理剂为盐酸[1]和硝酸[2]等无机强酸，这些酸可有效脱除分子筛中的铝，扩宽分子筛孔道，但容易破坏催化剂的骨架结构，且不易实现对催化剂的精细调变。因此有研究者探索使用酒石酸、草酸和柠檬酸等有机弱酸对 ZSM-5 分子筛改性[3]，虽然改性后分子筛催化活性有所提高，但草酸有毒性[4]，酒石酸制备过程复杂[5]，柠檬酸成本较高。利用绿色、廉价的有机弱酸对 HZSM-5 催化剂进行改性成已为研究者关注的重点方向。

收稿日期：2020–01–14。　修订日期：2020–06–24。
基金项目：辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划(LJQ2015062)；辽宁省科学技术厅项目(20170540585)；辽宁省教育厅项目(L2015296，L2016018)；抚顺市科技计划项目(FSKJHT201376)。
第一作者：李 剑(1974—)，男，教授。
通信作者：杨丽娜(1976—)，女，教授。

Received date: 2020–01–14.　**Revised date:** 2020–06–24.
First author: LI Jian (1974–), male, Professor.
E-mail: jlqdsd@163.com
Correspondent author: YANG Lina (1976–), female, Professor.
E-mail: yanglnzg@163.com

乙酰丙酸是一种有机弱酸，其酸性弱于草酸。如果用于 ZSM-5 分子筛的改性，有望实现精细调变。乙酰丙酸的合成主要以葡萄糖等生物质为原料，葡萄糖在 160~190 ℃条件下，经 HZSM-5 的催化作用，可以发生水解，产物以乙酰丙酸为主[6]。

利用葡萄糖水解原位合成乙酰丙酸对 HZSM-5 甲醇芳构化催化剂改性，HZSM-5 本身既是合成乙酰丙酸的催化剂又是被改性的对象，该过程同时实现乙酰丙酸合成和催化剂的酸改性，缩短了工艺路线，降低了操作成本，而且处理过程绿色、环保、无腐蚀。

1 实验

1.1 原料

无水甲醇、氯化铵、葡萄糖(分析纯，国药集团化学试剂有限公司提供)；ZSM-5，n(Si)/n(Al)=61(摩尔比)，南开大学催化剂厂提供。

1.2 催化剂制备

将 NaZSM-5 分子筛和 1 mol/L 的氯化铵溶液按质量比 1:30 混合，于 70 ℃搅拌 3 h，随后用去离子水洗涤、抽滤至滤液为中性，将所得滤饼在 100 ℃干燥过夜，560 ℃热处理 4 h，上述步骤重复 3 次，即得 H 型 ZSM-5 分子筛，记为 HZSM-5。

取 5.0 g HZSM-5 和 200.0 g 去离子水在 45 ℃搅拌 24 h，将所得混合物于 180 ℃水热处理 12 h，取出冷却后过滤、水洗至滤液为中性，滤饼干燥 2 h，560 ℃热处理 4 h，即得到水热处理后的 HZSM-5，记为 T-HZSM-5。

取 5.0 g HZSM-5 分子筛，分别加入到 200.0 g 不同浓度的葡萄糖溶液中，其余处理步骤同上水热处理，采用浓度为 1%、5%、10%的葡萄糖溶液处理后的催化剂分别记为 G1-HZSM-5、G5-HZSM-5 和 G10-HZSM-5。

1.3 催化剂表征

采用日本 Rigaku 公司的 D/max 型衍射仪(XRD)测定样品的晶相结构，铜靶，K_α 射线(λ=0.15418 nm)为辐射源，管电压 40 kV，管电流 80 mA，衍射角 2θ 扫描范围 5°~60°，扫描速率 4 (°)/min。采用日本理学电机株式会社的 D/max-R 型衍射仪(XRF)测定样品硅铝比，钨钯，激发电压 40 kV，激发电流 50 mA。采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP2010 型物理吸附仪(N_2 吸附–脱附)表征样品的孔道结构，吸附质为液态氮，样品在测试前置于 300 ℃真空脱气 12 h，采用 BET 方程计算样品的比表面积，采用 DFT 方法计算样品的孔径分布。采用日立高新公司的 SU3500 型扫描电镜(SEM)观测样品的外观形貌，加速电压为 0.3~30 kV，电子枪为预对中的钨灯丝。采用美国康塔公司 TPD/TDR-Pulsar 全自动动态化学吸附分析仪(NH_3-TPD)进行催化剂酸性表征，称取 0.2 g 分子筛样品放入 U 形石英管中，对样品通氦气处理，以 20 ℃/min 的速率由室温升温至 800 ℃后恒温 30 min，然后以 40 ℃/min 的速率降温至 100 ℃，直至吸附达到饱和。利用氦气吹扫除去吸附的氨气，脱附的氨气采用 TCD 检测。采用德国布鲁克公司 Vertex 70 型 Fourier 变换红外光谱(Py-FTIR)进行催化剂酸性分布表征。测试之前将样品压片后置于吡啶吸附池里，在真空条件下以 10 ℃/min 的升温速率将样品由室温升至 100 ℃并保持 1 h，后降至 150 ℃，吡啶吸附 1 h 至饱和，再将多余的吡啶从吡啶吸附池中抽出，最后将吡啶吸附池放在 Fourier 变换红外光谱仪上于 30 ℃进行测试。采用美国 TA 公司的 Q600 型热重分析仪(TG-DTG)表征催化剂的热性质，初温为室温，终温为 800 ℃，升温速率为 10 ℃/min，用空气作载气，载气流量为 100 mL/min。

1.4 催化剂性能评价

催化剂性能评价在微型固定床反应器上进行。反应条件为：反应温度 410 ℃、压力 0.1 MPa、质量空速 2.2 h^{-1}。油相组成分析采用 SP-1000 气相色谱仪分析，配备火焰离子化检测器(FID)，毛细色谱柱为 KB-PONA，检测器温度为 250 ℃，柱温：初始温度 50 ℃，恒温 3 min；以 24 ℃/min 的速率升温至 270 ℃，恒温 10 min。水相产物分析采用 SP-1000 气相色谱仪分析，配有 OV-101 毛细管柱，热导检测器(TCD)。柱温：80 ℃，汽化室与检测室的温度均为 150 ℃，各产物的含量按面积归一法计算。

1.5 产物计算方法

甲醇转化率、油相收率和苯、甲苯及二甲苯(BTX)总选择性计算方法如下：

$$C_{\mathrm{M}}=\frac{(Q_{\mathrm{M0}}-Q_{\mathrm{M1}})}{Q_{\mathrm{M0}}}\times 100\% \tag{1}$$

$$Y_{\mathrm{o}}=\frac{Q_{\mathrm{o}}}{(Q_{\mathrm{M0}}-Q_{\mathrm{M1}})}\times 100\% \tag{2}$$

$$S_{\mathrm{BTX}}=\frac{C_{\mathrm{BTX}}}{C_{\mathrm{o}}}\times 100\% \tag{3}$$

式中：C_M、Y_o 和 S_{BTX} 分别表示甲醇转化率、油相收率和 BTX 选择性；Q_{M0} 为甲醇进料质量；Q_{M1} 为产品中甲醇质量；Q_o 为油相质量；C_{BTX} 为 BTX 总含量；C_o 为油相产物总含量。

2　结果与讨论

2.1　物相特征

图 1 为催化剂的 XRD 谱。从图 1 可见：5 种催化剂均出现了 d 值为 1.11、1.00、0.39、0.37、0.36 nm 的 ZSM-5 特征衍射峰，说明水热改性及乙酰丙酸改性没有破坏 HZSM-5 的 MFI 晶型结构。相对结晶度=S_x/S_{HZSM-5}×100%，S_x 为样品在 2θ=7.9°、8.8°、23.0°和 23.9°处的峰面积之和，S_{HZSM-5} 为 HZSM-5 的相应峰面积之和。T-HZSM-5、G1-HZSM-5、G5-HZSM-5、G10-HZSM-5 的相对结晶度分别为 86.0%、83.3%、77.0%和 84.3%，其中 G5-HZSM-5 的相对结晶度较小，是脱铝作用较强导致的。

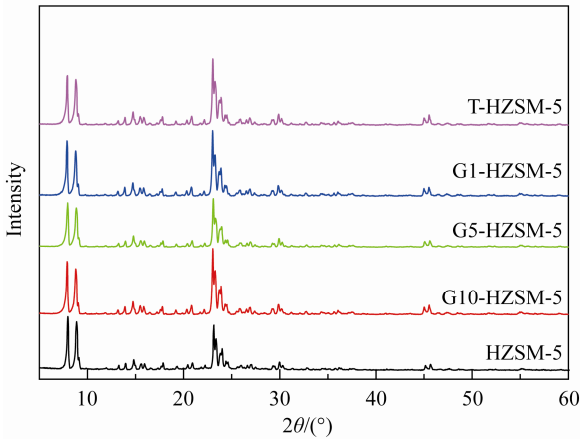


图 1　改性前后催化剂的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of catalysts before and after modification

2.2　成分特征

表 1 为催化剂改性前后的成分。表 1 中，与 HZSM-5 相比，T-HZSM-5 中的 Al_2O_3 含量有所减少，表明水热处理起到了脱铝的作用[7]。G1-HZSM-5、G10-HZSM-5 与 HZSM-5 中 Al_2O_3 含量相差不大。而 G5-HZSM-5 在所有样品中 Al_2O_3 含量最少，Si/Al 值最高，是因为葡萄糖在较小浓度时生成的乙酰丙酸量少，较高浓度时且易结焦积碳或生成腐殖质[8]，减少了目标产物乙酰丙酸的生成，因此 5%的浓度较为合适，生成乙酰丙酸量大，且脱铝作用强于水热处理。

表 1　改性前后催化剂的 XRF 表征结果

Table 1　XRF characterization results of catalysts before and after modification

Sample No.	$w(SiO_2)$/%	$w(Al_2O_3)$/%	$n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$
T-HZSM-5	98.78	1.22	68.89
G1-HZSM-5	98.65	1.35	62.36
G5-HZSM-5	98.82	1.18	71.03
G10-HZSM-5	98.68	1.32	63.85
HZSM-5	98.63	1.37	61.40

w is mass fraction.

2.3　比表面积与孔结构

图 2 为改性前后催化剂的 N_2 吸附–脱附等温线。由图 2 可见：HZSM-5 具有 I 型吸附–脱附等温线，这是微孔材料的典型特征[9]。与 HZSM-5 相比，T-HZSM-5、G1-HZSM-5、G5-HZSM-5 和 G10-HZSM-5 的等温线均发生了明显变化，出现了回滞环，表明催化剂中出现了介孔[10]。相对来讲，G5-HZSM-5 等温线上的回滞环面积最大，表明其介孔数量最多，这同样与生成的乙酰丙酸浓度有关，葡萄糖浓度为 5%时脱铝作用明显。

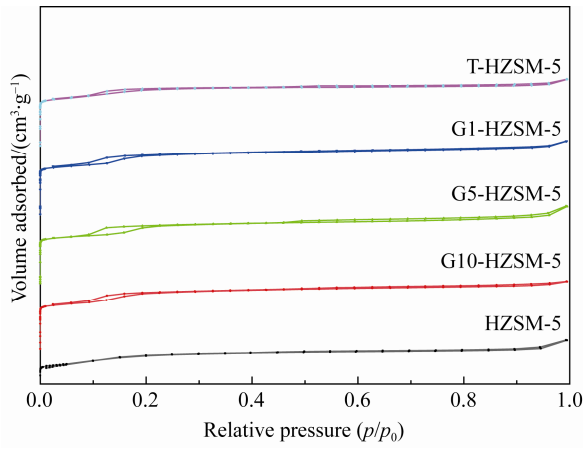


图 2　改性前后催化剂的 N_2 吸附–脱附等温线

Fig. 2　N_2 adsorption-desorption isotherms of catalystsbefore and after modification

图 3 为改性前后催化剂的孔径分布。从图 3 可见：水热改性和乙酰丙酸改性均使 HZSM-5 出现了介孔结构，这与 N_2 吸附–脱附等温线表征结果一致，介孔的出现对反应过程中芳烃分子和积碳前驱体的扩散是有利的。表 2 为改性前后催化剂的孔结构参数。表 2 中，与 HZSM-5 相比，水热和葡萄糖处理后的催化剂平均孔径增大，孔容略有增加，这是因为发生了部分微孔的融合，增加了介孔的数量。G5-HZSM-5 的平均孔径最大，可能是因为葡

葡萄糖浓度为 5%时，生成的乙酰丙酸量大[8]，脱除骨架铝作用效果最显著。受平均孔径和孔容影响，水热和葡萄糖处理后的催化剂的比表面积也相应发生了变化。

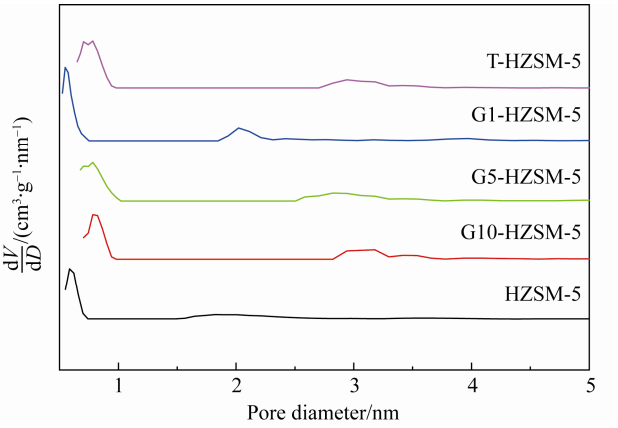


图 3 改性前后催化剂的孔径分布

Fig. 3 Pore size distribution of catalysts before and after modification

表 2 改性前后催化剂的孔结构参数

Table 2 Structure properties of catalystsbefore and after modification

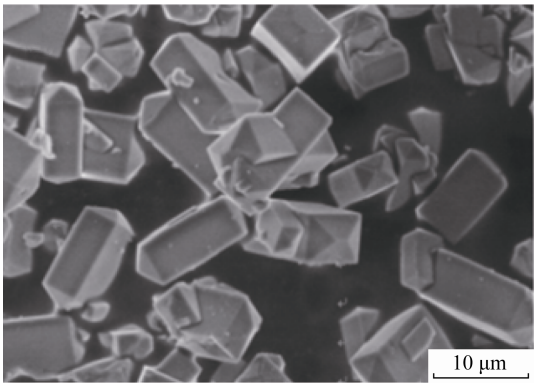
Catalyst	S_{BET}/(m²·g⁻¹)	V_{total}/(cm³·g⁻¹)	Average pore diameter/nm
T-HZSM-5	365.1	0.19	2.08
G1-HZSM-5	415.2	0.21	2.04
G5-HZSM-5	352.9	0.22	2.49
G10-HZSM-5	411.5	0.21	2.00
HZSM-5	408.4	0.19	0.90

2.4 晶体形貌

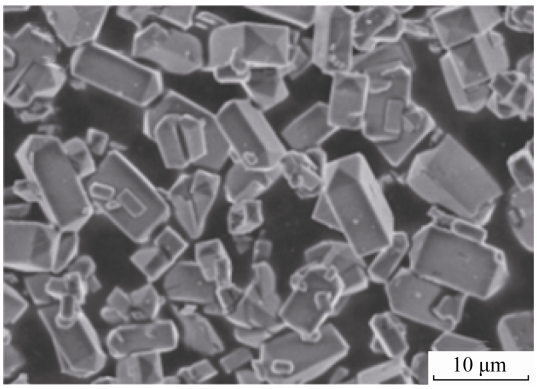
图 4 为 HZSM-5 和 G5-HZSM-5 的 SEM 照片。由图 4 可见：HZSM-5 呈典型的六棱柱形，经葡萄糖处理后，G5-HZSM-5 仍然保持了原有的六棱柱形貌。说明乙酰丙酸对 HZSM-5 的酸处理较温和，没有破坏分子筛的骨架结构，这与 XRD 表征结果一致。

2.5 酸分布

图 5 为改性前后的催化剂的的酸分布。由图 5 可见：未改性的、水热处理下的及不同浓度乙酰丙酸改性的催化剂均在 180~280 ℃附近的出现了对应弱酸的脱附峰、400~500 ℃出现了对应强酸的高温脱附峰[11]。与 HZSM-5 相比，G1-HZSM-5、G5-HZSM-5、G10-HZMS-5、T-HZSM-5 的强酸、弱酸脱附峰均向低温方向移动，且峰面积减少，表明改性后的分子筛酸强度降低、酸量减少。具体酸性数据见表 3，可以看出水热改性和乙酰丙酸改性，尤其是后者，对弱酸的脱除作用更明显。强酸中心源于分子筛晶体结构中的骨架铝物种，而弱酸源于缺陷位和无定型铝物种[12]，可以认为乙酰丙酸改性处理过程中使分子筛的无定形铝被优先脱除[13]。



(a)



(b)

图 4 HZSM-5 (a)和 G5-HZSM-5 (b)的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of HZSM-5 (a) and G5-HZSM-5 (b)

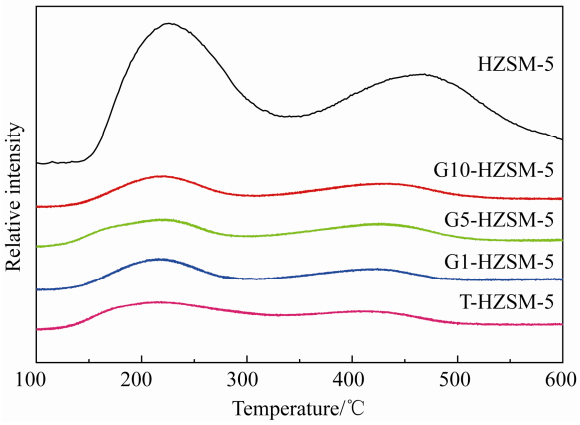


图 5 改性前后催化剂的 NH_3-TPD

Fig. 5 Catalysts NH_3-TPD before and after modification

表 3　改性前后催化剂的 NH_3-TPD

Table 3　NH_3-TPD before and after catalysts modification

Catalyst	Acid amount/(mmol·g^{-1})		
	Weak acid	Strong acid	Total acid
T-HZSM-5	0.275	0.195	0.470
G1-HZSM-5	0.167	0.161	0.428
G5-HZSM-5	0.181	0.204	0.485
G10-HZSM-5	0.190	0.214	0.504
HZSM-5	0.536	0.347	0.883

2.6　酸类型

图 6 为催化剂改性前后的 Py-FTIR 曲线。由图 6 可见：T-HZSM-5、G1-HZSM-5、G5-HZSM-5、G10-HZMS-5、HZSM-5 均在 1 450，1 546 cm^{-1} 和 1 490 cm^{-1} 附近出现了吸收峰，分别对应于 L 酸、B 酸中心以及 L 酸与 B 酸的协同酸性位[14]，总体来看，改性后酸种类，没有变化，但各种类型的酸量都降低了。结合表 4 可以看出，水热改性和乙酰丙酸改性均使催化剂的 B 酸、L 酸数量减少，但后者 L 酸减少幅度更大，表明后者对非骨架铝的脱除作用更强[15]，因此改性后 B/L 比增大，表中 G5-HZSM-5 的 B/L 值最大。

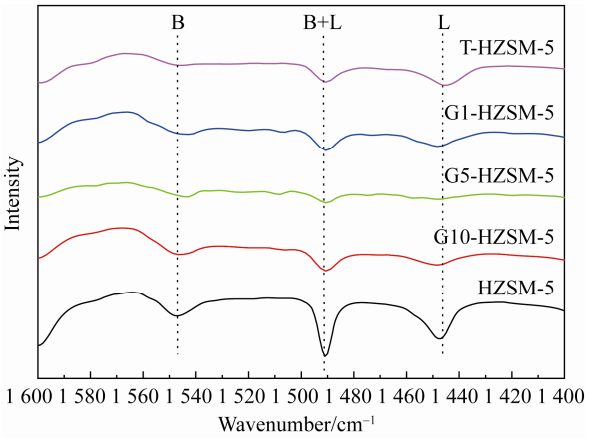


图 6　改性前后催化剂的 Py-FTIR 谱

Fig. 6　Py-FTIR patterns of catalysts before and after modification

表 4　改性前后催化剂的 Py-FTIR 结果

Table 4　Py-FTIR results before and after catalysts modification

Catalyst	Acid amount/(mmol·g^{-1})		B/L ratio
	L	B	
T-HZSM-5	0.297	0.196	0.66
G1-HZSM-5	0.191	0.128	0.67
G5-HZSM-5	0.206	0.147	0.71
G10-HZSM-5	0.179	0.116	0.65
HZSM-5	0.398	0.255	0.64

2.7　热稳定性

图 7 为 HZSM-5 和 G5-HZSM-5 的 TG–DTG 曲线。由图 7 可见：在 TG 曲线中，2 种催化剂在 30~180 ℃之间有质量损失，质量损失率都约为 1.1%，主要是由少量结晶水的脱附引起的；在 180~800 ℃之间 2 种催化剂的 TG/DTG 曲线基本保持不变，说明葡萄糖改性并未破坏分子筛的热稳定性。

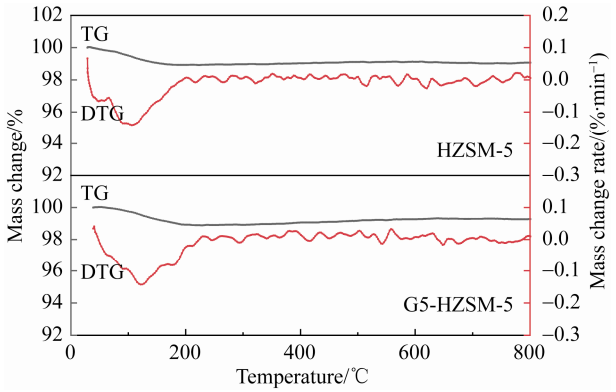


图 7　改性前后催化剂的 TG–DTG 曲线

Fig. 7　TG–DTG curves of catalysts before and after modification

2.8　催化性能

图 8 为催化剂改性前后不同催化剂上的甲醇转化率。由图 8 可见：各催化剂上的甲醇转化率均可以达到 100%，但改性后催化剂寿命均增加，与 HZSM-5 相比，T-HZSM-5 的寿命增加了 62 h，G5-HZSM-5 较其他乙酰丙酸改性的催化剂的寿命更长，达到了 174 h，比 HZSM-5 增加了 144 h。影响 MTA 催化剂失活的原因主要是孔道结构和酸性，催化剂介孔的出现有利于积碳前驱体的扩散，可以减小积碳生成的几率[16]。酸量的减少，尤其是 B 酸量的减少对提高催化剂寿命具有显著作用，这是因为 B 酸是积碳生成的主要活性中心[17]。G5-HZSM-5 的 B 酸量较高，但寿命最长，表明介孔孔径的作用更明显。

图 9 为催化剂改性前后的油相收率。从图 9 可见：G5-HZSM-5 的油相收率明显高于其他催化剂。由于 B 酸是芳构化的活性中心，在 MTA 反应中，大量的醚类中间体在强酸、B 酸上继续裂解为芳烃[18]，因此强酸、B 酸量适当的增加有利于芳构化目的产物收率的提高；同时孔径的增加有利于反应物和产物从 HZSM-5 中扩散出来，减少积碳副反应的发生，提高油相收率。结合酸性数据和孔径分布图，G5-HZSM-5 同时具有较高的强酸、B 酸酸量和较大的孔径，因此其油相收率最高。

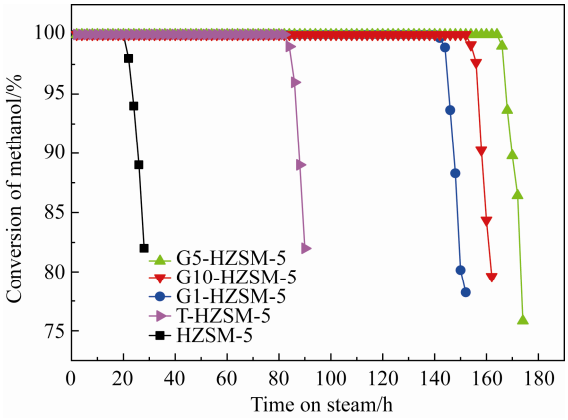


图 8 改性前后催化剂的甲醇转化率

Fig. 8 Conversion of methanol before and after modification

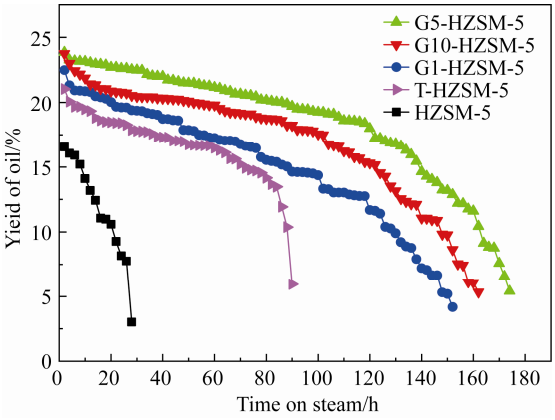


图 9 改性前后催化剂的油相收率

Fig. 9 Oil phase yield of catalysts before and after modification

图 10 为改性前后的催化剂的 BTX 总选择性。由图 10 可见：乙酰丙酸改性的催化剂的 BTX 总选择性具有明显优势，高于 T-HZSM-5 和 HZSM-5，BTX 总选择性的影响因素有孔径和酸性分布，相比于其他催化剂，G5-HZSM-5 孔径最大，B/L 比最高，对应的 BTX 总选择性也最高。这可能是因为芳构化是 B 酸、L 酸协同作用下的反应[19]，B/L 比的增加有利于 C_2-C_5 向 BTX 的转化，即有利于提高 BTX 的总选择性。

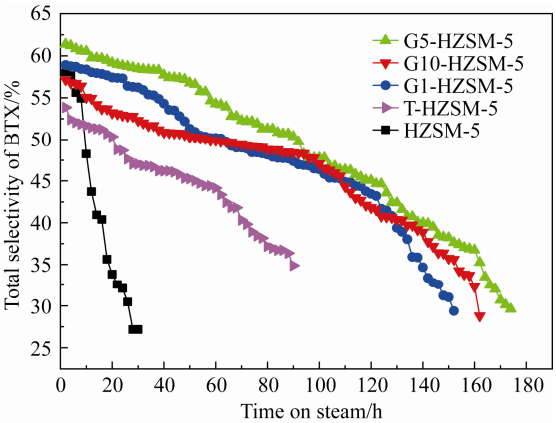


图 10 改性前后催化剂的 BTX 总选择性

Fig. 10 Total BTX selectivity of catalysts before and after modification

3 结论

1) 乙酰丙酸对 HZSM-5 有着良好的酸改性作用，在不改变分子筛晶型结构的情况下，脱除分子筛中的铝，使出现微孔–介孔结构，孔径的增加，有利于积碳前驱体扩散。

2) 改性作用使酸强度降低、酸量减少，有利于催化剂寿命的提高。

3) B/L 比值的增加、酸协同催化作用增强有利于提高 BTX 总选择性。

4) 在相同反应条件下，G5-HZSM-5 与 HZSM-5 相比，寿命增加了 144 h，油相收率提高 7.29%，BTX 总选择性提高 3.42%。

参考文献:

[1] FAN Y, LIN X, SHI G, et al. Realumination of dealuminated HZSM-5 zeolite by citric acid treatment and its application in preparing FCC gasoline hydro-upgrading catalyst[J]. Microp Mesop Mater, 2007, 98(1/3): 174–181.

[2] 李君华, 王丽娜, 张丹, 等. ZSM-5 酸改性对甲醇芳构化性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2019, 47(8): 957–963.
LI Junhua, WANG Lina, ZHANG Dan, et al. J Fuel Chem Technol (in Chinese), 2019, 47(8): 957–963.

[3] 陈小迪, 李学刚, 李虎, 等. 高硅 HZSM-5 分子筛的有机酸改性及其在甲醇制丙烯中的应用[J]. 石油化工, 2018, 47(5): 11–17.
CHEN Xiaodi, LI Xuegang, LI Hu, et al. Petrochem Technol (in Chinese), 2018, 47(5): 11–17.

[4] AZAM M, KESARWANI M, NATARAJAN K, et al. A secretion signal is present in the collybiavelutipes oxalate decarboxylase gene[J]. Biochem Biophys Res Commun, 2001, 289(4): 807–812.

[5] NACQUET A. Preparation of tartaric acid from starch, dextrin, or glucose[J]. J Soc Dyers Col, 2010, 10(3): 53–53.

[6] 隋小玉, 林鹿. ZSM-5 催化葡萄糖清洁转化合成乙酰丙酸[J]. 化学反应工程与工艺, 2010, 26(1): 74–78.
SUI Xiaoyu, LIN Lu. Chem React Eng Technol (in Chinese), 2010, 26(1): 74–78.

[7] FUJITA S, KANAI T, OUMI Y, et al. Dealumination behavior of ZSM-5 type zeolite containing alkaline earth metal[J]. Studies Surface Sci Catal, 2005, 158(5): 191–198.

[8] 曾珊珊, 林鹿, 刘娣, 等. 磷钨酸盐催化转化葡萄糖合成乙酰丙酸[J]. 化工学报, 2012, 63(12): 3875–3881.
ZENG Shanshan, LIN Lu, LIU Di, et al. J Chem Ind Eng (in Chinese), 2012, 63(12): 3875–3881.

[9] YU Xin, WANG Jianjun. Synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolites by solid-state crystallization and their catalytic properties[J]. J Catals, 2017, 349: 53–65.

[10] ZHOU H, SUN J, REN B, et al. Effects of alkaline media on the controlled large mesopore size distribution of bimodal porous silicas via sol-gel methods[J]. Powder Technol, 2014, 259: 46–51.

[11] LIU N, ZHU X, HUA S, et al. A facile strategy for preparation of phosphorus modified HZSM-5 shape-selective catalysts and its performances in disproportionation of toluene[J]. Catal Commun, 2016, 77: 60–64.

[12] 赵国良, 滕加伟, 谢在库, 等. P 改性 HZSM-5 分子筛的酸性结构表征[J]. 石油化工, 2004, 33(s1): 598–600.
ZHAO Guoliang, TENG Jiawei, XIE Zaiku, et al. Petrochem Technol (in Chinese), 2004, 33(s1): 598–600.

[13] YOU S J, PARK E D. Effects of dealumination and desilication of H-ZSM-5 on xylose dehydration[J]. Microp Mesop Mater, 2014, 186: 121–129.

[14] WEI Z H, XIA T F, LIU M H, et al. Alkaline modification of ZSM-5 catalysts for methanol aromatization: The effect of the alkaline concentration[J]. Front Chem Sci Eng, 2015, 9(4): 450–460.

[15] LI Chengeng, VIDAL-MOYA A, MIGUEL P J, et al. Selectively introducing acid sites in different confined positions in ZSM-5 and its catalytic implications[J]. Acs Catal, 2018, 7: 1–11.

[16] CHU N, YANG J, LI C, et al. An unusual hierarchical ZSM-5 microsphere with good catalytic performance in methane dehydroaromatization[J]. Microp Mesop Mater, 2009, 118(1–3): 169–175.

17] CHANG J W, FU T J, ZHANG H J, et al. Effect of alkaline concentration on mesopore formation in acid pre-treated hzsm-5 zeolite and its catalytic performance in the methanol-to-gasoline reaction[J]. Chin J Inorg Chem, 2015, 31(11): 2119–2127.

[18] 张金贵, 骞伟中, 汤效平, 等. 甲醇芳构化中催化剂酸性对脱烷基、烷基化和异构化反应的影响[J]. 物理化学学报, 2013, 29(6): 1281–1288.
ZHANG Jingui, QIAN Weizhong, TANG Xiaoping, et al. Acta Phys Chim Sin (in Chinese), 2013, 29(6): 1281–1288.

[19] BHAN A, NICHOLAS DELGASS W. propane aromatization over HZSM-5 and Ga/HZSM-5 catalysts[J]. Catal Rev, 2008, 50(1): 19–151.