

# 酸处理 ZSM-5 分子筛对甲醇芳构化反应的影响

李君华<sup>1,2</sup>, 王丽娜<sup>2</sup>, 张丹<sup>1\*</sup>, 钱建华<sup>1</sup>, 刘琳<sup>2</sup>

(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001;  
2. 渤海大学化学与化工学院, 辽宁锦州 121013)

**摘要:**利用酒石酸、草酸和 EDTA-2Na 对 ZSM-5 分子筛进行酸处理, 并采用  $\text{NH}_3$ -TPD、 $\text{N}_2$  吸附-脱附、XRD、SEM、IR 等表征方法对催化剂结构和酸性进行表征。在酸处理前后的 ZSM-5 分子筛上进行甲醇芳构化反应, 考察酸处理对 ZSM-5 分子筛催化性能的影响。结果表明, ZSM-5 分子筛经酸处理后, 催化剂孔体积和表面积增加, 强酸量减少, 芳烃的选择性增加。相比未处理的 ZSM-5 分子筛, E-ZSM-5 分子筛的总芳烃收率由 24.64% 提升至 49.23%, BTX 收率由 19.6% 提升至 34.09%, 表现出良好的催化性能。

**关键词:** ZSM-5 分子筛; 酸处理; 芳构化

**中图分类号:** O643; TQ246

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2020)03-0107-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.03.024

## Effect of acid treatment of ZSM-5 molecular sieve on methanol to aromatics

LI Jun-hua<sup>1,2</sup>, WANG Li-na<sup>2</sup>, ZHANG Dan<sup>1\*</sup>, QIAN Jian-hua<sup>1</sup>, LIU Lin<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

**Abstract:** ZSM-5 molecular sieves are treated by tartaric acid, oxalic acid and EDTA-2Na, respectively. The structure and acidity of the treated molecular sieves are studied by means of  $\text{HN}_3$ -TPD,  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms, XRD, SEM, IR and other characterization methods. Aromatization of methanol is carried out over the treated and untreated ZSM-5 molecular sieves, respectively to evaluate the effect of acid treatment on the catalytic performance of ZSM-5. The results show that after acid treatment, ZSM-5 molecular sieves have a higher pore volume and surface area, a lower amount of strong acid, and a higher selectivity of aromatics. Compared with the untreated ZSM-5, the yield rates of total aromatics and BTX over the treated ZSM-5 increase from 24.64% to 49.23%, from 19.6% to 34.09%, respectively, showing excellent catalytic performance.

**Key words:** ZSM-5 molecular sieve; acid modification; aromatization

芳烃作为基本的有机原料, 广泛应用于精细化工、石油化工和高分子聚合物工业。传统芳烃的商业生产基于石油化学过程, 如石脑油重整和石油热裂解。然而, 随着石油储备的逐渐枯竭, 芳烃的供应持续紧张, 芳烃成本居高不下, 因此, 必须寻找一种有效途径来增加芳烃的产量。甲醇制芳烃 (MTA) 被认为是增加芳烃产量的高效途径<sup>[1-3]</sup>。ZSM-5 分子筛由于具有高催化活性和择形选择性而被最广泛地应用于 MTA 反应<sup>[4-5]</sup>。但 MTA 是较为复杂的过程, 副反应较多, 传统 ZSM-5 分子筛应用于 MTA 反应时, 易积碳失活影响其活性、稳定性及寿命<sup>[6-7]</sup>。改性 ZSM-5 分子筛以提高催化活性是目前 MTA 的研究热点<sup>[8-9]</sup>。

在 MTA 反应中形成的碳正离子中间体很容易

吸附在催化剂的强酸中心上, 不仅阻断活性位点而且阻断催化剂中的孔口或交叉点 (焦化), 导致催化剂严重失活<sup>[10]</sup>。高酸密度往往会导致催化剂积碳失活<sup>[11]</sup>。因此, 通过酸处理使分子筛脱铝来调节分子筛的酸密度是一种有效提高催化剂稳定性的方法。Inagaki 等<sup>[12]</sup>采用硝酸对 ZSM-5 分子筛进行处理, 能选择性浸出外表面铝原子, 调节分子筛的酸性, 有效地提高催化剂的稳定性及活性。Wu 等<sup>[13]</sup>采用盐酸对 Fe-MFI 分子筛进行后处理, 研究了酸处理对催化性能的影响。研究发现, 酸处理诱导其骨架脱铝, 使催化剂的酸性位点显著减少, 提高了产物丙烯的选择性, 进而使丙烯收率明显增大。目前, 关于无机酸处理 ZSM-5 分子筛的报道很多, 但由于无机酸酸性较强, 即使在低浓度下对分子筛结

收稿日期: 2019-05-07; 修回日期: 2020-01-05

基金项目: 国家自然科学基金 (21606117); 辽宁省自然科学基金 (2015020623, 201602380)

作者简介: 李君华 (1982-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为多相催化, lijunhua0521@163.com; 张丹 (1980-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为甲醇催化转化, 通讯联系人, bestzhangdan@163.com。

构的破坏程度较大,大大影响催化剂的使用寿命<sup>[14-15]</sup>。与无机酸相比,有机酸酸性较温和,对分子筛结构破坏程度较小。因此,笔者采用二羧酸(酒石酸、EDTA-2Na、草酸)对 ZSM-5 分子筛进行酸处理,比较不同结构的酸对分子筛孔结构、酸性、形貌等方面的影响,并考察甲醇芳构化反应催化活性。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

将 ZSM-5 原粉在 80℃ 下用 1 mol/L  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液离子交换 2 次,每次 6 h,然后将其过滤,去离子水洗涤多次,100℃ 烘干 10 h,程序升温(5℃/min)至 550℃ 煅烧 5 h。采用实验室自制的去离子水配置 0.2 mol/L 的 EDTA-2Na 溶液;称取 10 g HZSM-5 分子筛倒入 EDTA-2Na (200 mL) 溶液,在 80℃ 油浴锅中搅拌回流 12 h,冷却后过滤,用去离子水洗涤多次,直至滤饼呈现中性,在 100℃ 下干燥 10 h,最后在马弗炉中以 5℃/min 速度升温至 550℃ 煅烧 5 h,得到的分子筛标记为 E-ZSM-5。再依次配置 0.2 mol/L 的酒石酸和草酸溶液,按照上述步骤进行处理,得到的催化剂分别记为 T-ZSM-5、O-ZSM-5。

### 1.2 催化剂的表征

催化剂的物相结构采用 X 射线衍射仪进行分析(日本 Rigaku 公司 D/max-1AX 型), $\text{CuK}\alpha$  辐射,扫描角度范围为 5~60°。催化剂的表面积和孔结构参数采用  $\text{N}_2$  物理吸附脱附仪进行分析(美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP2020 型物理吸附仪),80℃ 和 1 330 Pa 下脱气 12 h,于 -196℃ 下测得  $\text{N}_2$  吸附脱附等温线。催化剂的微观形貌采用扫描电子显微镜进行分析(日本日立公司 S-4800 型)。催化剂的酸量采用程序升温动态吸附仪进行分析(天津先权公司 TP-5076 型),样品从 60℃ 升至 550℃ (10℃/min)。红外光谱采用中国岛津的 IRTracer-100 型傅里叶变换红外光谱仪进行分析,样品与溴化钾的质量比 1:300。

### 1.3 催化剂的活性测试

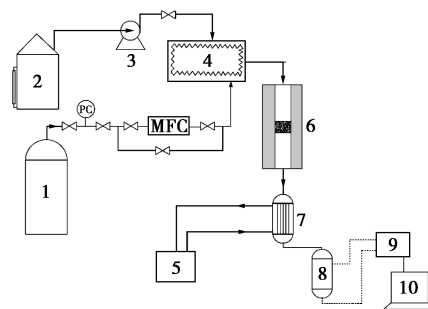
催化剂活性测试流程如图 1 所示。甲醇芳构化(MTA)催化剂的活性评价在常压微型固定床反应器(北京欣航盾公司生产)上进行,将 1 g 粒径 40~60 目的催化剂样品置于内径 0.8 cm 的反应器中部的恒温段,其他部分填充石英砂。首先,催化剂在 500℃ 的高纯氮气气流中预处理 1 h,随后反应器降至反应温度 420℃,最后甲醇( $WHSV = 4.74 \text{ h}^{-1}$ )经

柱塞泵打入预热器,经氮气气流引入不锈钢管式反应器开始反应。采用 GC-7900 型气相色谱仪对产物进行分析,色谱仪进样器与检测器的温度分别为 220、230℃,初始柱温为 50℃。甲醇的转化率( $x$ )与芳烃收率( $y$ )的计算式分别为:

$$x_i = [(n_0 - n_1)/n_0] \times 100\% \quad (1)$$

$$y_i = (n_a/n_0) \times 100\% \quad (2)$$

式中, $n_0$  为进料甲醇的物质的量; $n_1$  为未转化的甲醇的物质的量; $n_a$  为转化物质 a 需甲醇的物质的量。



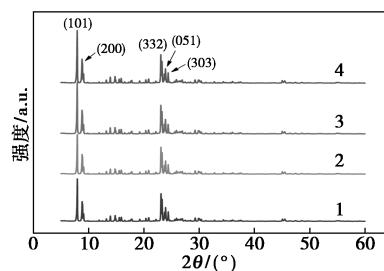
1—氮气;2—甲醇;3—柱塞泵;4—预热器;5—循环冷却水;  
6—反应器;7—冷凝器;8—气液分离器;9—气相色谱;  
10—计算机

图 1 催化剂活性测试流程图

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

酸处理前后 ZSM-5 样品的 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,酸处理后的 ZSM-5 分子筛在  $2\theta = 8 \sim 10^\circ$  和  $2\theta = 23 \sim 25^\circ$  处存在 5 个典型的 MFI 拓扑结构的特征峰,且分别对应于 (101)、(200)、(332)、(051) 和 (303) 晶面<sup>[16]</sup>。与未处理的 ZSM-5 分子筛相比,酸处理后的分子筛的 5 个特征衍射峰的峰强度和出峰位置没有明显变化,说明酸处理对晶体结构及结晶度没有显著影响。这是由于分子筛的酸处理采用的有机酸浓度较小,有机酸的酸强度较弱,在酸处理过程中分子筛脱铝量较小,因此对分子筛的晶体结构和结晶度影响较小。

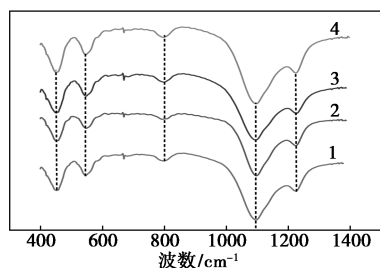


1—ZSM-5;2—T-ZSM-5;3—O-ZSM-5;4—E-ZSM-5

图 2 酸处理的 ZSM-5 样品的 XRD 谱图

## 2.2 FT-IR 分析

酸处理前后催化剂的 FT-IR 谱图如图 3 所示。由图 3 可以看出,酸处理前后 ZSM-5 分子筛均出现 MFI 拓扑结构的 5 个特征吸收峰,其中,400~600  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是由于 T—O (T 为 Si 或 Al) 键变角振动,800  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是由于 T—O 键对称伸缩振动,1 225  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰由于 T—O—T (T 为硅或铝) 键的反对称伸缩振动,此吸收峰与外部连结方式相关<sup>[17]</sup>。1 090  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是 T—O—T 键的反对称伸缩振动,与铝的含量有关。当酸处理导致分子筛严重脱铝时,分子筛的硅铝摩尔比  $n(\text{Si})/n(\text{Al})$  增加,此吸收峰会向高波数方向偏移<sup>[18]</sup>。由图 3 还可以看出,ZSM-5 分子筛经酸处理后,各吸收峰的位置没有改变,说明此实验条件的酸处理不会造成分子筛严重脱铝,这与 XRD 表征结果一致。



1—ZSM-5;2—T-ZSM-5;3—O-ZSM-5;4—E-ZSM-5

图 3 酸处理的 ZSM-5 样品的 FT-IR 谱图

## 2.3 SEM 分析

酸处理前后催化剂的 SEM 图如图 4 所示。从图 4(a) 可以看出,ZSM 分子筛是由许多形状不规则的大块晶粒堆积所形成的大聚集体,其表面存在一些尺寸较小的杂质。从图 4(b)~图 4(d) 可以看

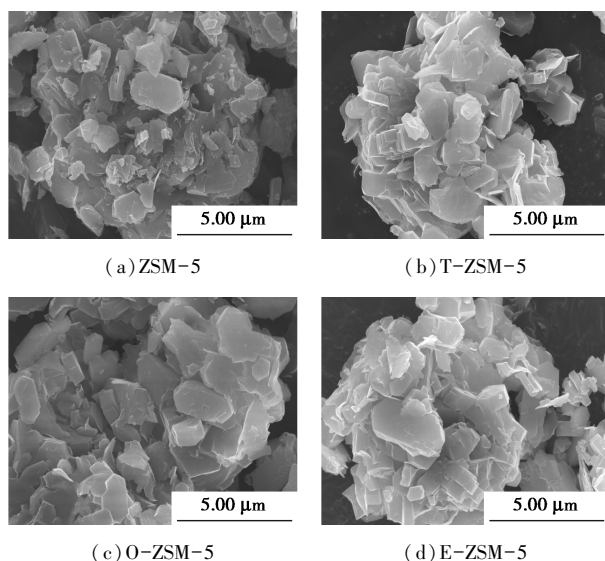


图 4 酸处理的 ZSM-5 样品的 SEM 图片

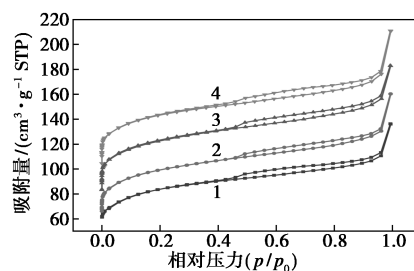
出,与未处理的 ZSM-5 分子筛相比,经有机酸处理后晶体表面的杂质减少,表面较为光滑平整。表明分子筛经有机酸处理后晶体形貌没有明显变化,与 XRD 和吡啶红外的结果一致。采用 SEM-EDS 测得分子筛的表面 Si/Al 值如表 1 所示,从表 1 中可以看出,分子筛经酒石酸处理后表面 Si/Al 摩尔比没有明显变化,而经草酸和 EDTA-2Na 处理后,分子筛表面 Si/Al 摩尔比分别有增大和减少的趋势。说明酒石酸处理主要脱除表面的杂质,草酸处理脱除分子筛表面杂质的同时脱除表面的小部分的铝,导致 Si/Al 摩尔比小幅度增加。而分子筛经 EDTA-2Na 处理后 Si/Al 摩尔比降低主要是因为 EDTA-2Na 既可以脱除表面杂质,又能溶解分子筛表面的硅<sup>[19]</sup>。

表 1 ZSM-5 样品的结构性质参数

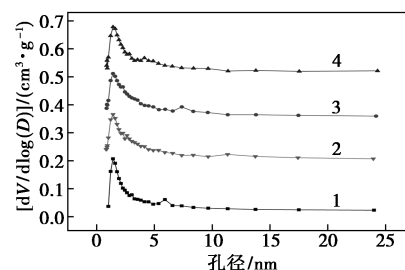
催化剂	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$n(\text{Si})/n(\text{Al})$	相对酸量		强酸位点温度/ $^{\circ}\text{C}$
				弱酸量	强酸量	
E-ZSM-5	363	0.256	18.59	0.586787	0.693708	388
O-ZSM-5	368	0.247	20.69	0.584582	0.891192	395
T-ZSM-5	369	0.248	19.37	0.609763	0.814012	392
ZSM-5	306	0.211	19.97	1	1	405

## 2.4 BET 分析

酸处理前后催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线和 BJH 孔径分布曲线如图 5 所示,ZSM-5 样品的结构性质



(a)  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线和



(b) BJH 孔径分布曲线

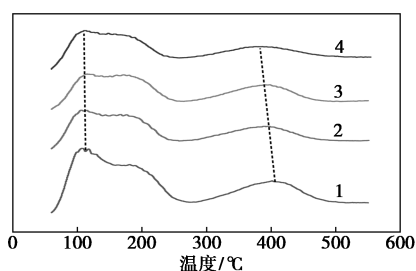
1—ZSM-5;2—T-ZSM-5;3—O-ZSM-5;4—E-ZSM-5

图 5 酸处理的 ZSM-5 样品的  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线和 BJH 孔径分布曲线

参数如表 1 所示。从图 5(a) 中可以看出, 4 种催化剂的  $N_2$  吸附-脱附曲线在相对压力为 0.5~0.99 之间均存在明显的滞后环, 表明 ZSM-5 分子筛是典型的微-介孔结构。从图 5(b) 中可以看出, 4 种分子筛的介孔尺寸主要集中在 2~10 nm 之间, 此多级孔结构很大程度提高了分子筛的催化性能, 从图 4 的 SEM 图可以看出, 介孔归因于 ZSM-5 晶粒堆积产生的晶间介孔<sup>[20]</sup>。从图 5(b) 和表 1 中可以看出, 与未处理的 ZSM-5 分子筛相比, 经酸处理后的分子筛的比表面积和孔体积均增加, 表明酸处理对 ZSM-5 分子筛的比表面积及孔结构性影响较大。这主要是因为酸处理脱除分子筛表面的无定型铝, 清除了堆积在孔道内的无定形铝使其暴露出较多的有效面积, 孔道更为通畅。

## 2.5 $NH_3$ -TPD 分析

酸处理前后催化剂的  $NH_3$ -TPD 曲线如图 6 所示, 催化剂的相对酸量如表 1 所示。由图 6 可以看出, 4 种样品的  $NH_3$ -TPD 谱图均出现 2 个  $NH_3$  脱附峰, 其中  $NH_3$  低温脱附峰和高温脱附峰分别代表 ZSM-5 分子筛的弱酸位点和强酸位点。ZSM-5 分子筛经酸处理后 2 个脱附峰的位置略向低温方向移动, 表明分子筛的酸强度降低。从图 6 和表 1 中可以看出, ZSM-5 分子筛经酸处理后酸量明显减少, 这是由于 ZSM-5 分子筛的酸性主要由铝的数量、分布及落位决定, 酸处理脱除分子筛的部分铝物种, 减少分子筛中的铝的数量, 因此酸量减少。综上所述, 酸处理对 ZSM-5 分子筛的酸量及酸强度具有较大影响。



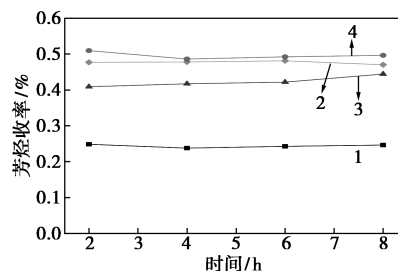
1—ZSM-5; 2—T-ZSM-5; 3—O-ZSM-5; 4—E-ZSM-5

图 6 酸处理的 ZSM-5 样品的  $NH_3$ -TPD 谱图

## 2.6 催化剂活性评价

在甲醇芳构化 (MTA) 反应中, 催化剂的酸性和孔结构是影响催化剂催化活性的 2 个关键因素。有机酸处理 ZSM-5 分子筛降低了催化剂的酸密度, 比表面积和孔体积明显增大, 有利于大分子的扩散及对反应物的吸附, 产物的选择性增大。在 MTA 反应

中, 总芳烃、BTX 收率及甲醇转化率是评价催化剂性能的重要参数。ZSM-5 分子筛样品在 MTA 反应 6 h 的评价结果如图 7 和表 2 所示。从图 7 和表 2 中可以看出, 各催化剂的甲醇转化率都是 100%, 酸处理后的 ZSM-5 样品的总芳烃收率和 BTX 收率明显高于未处理的 ZSM-5 分子筛。由于酸处理改变了 ZSM-5 分子筛的孔道结构, 显著降低芳烃等大分子从笼内向外扩散的阻力, 显著提高了芳烃的收率。E-ZSM-5 具有较大的孔体积, 因此芳烃收率较高 (49.23%)。另一方面, 酸处理显著影响 ZSM-5 分子筛的酸性, 酸性位点的密度和酸强度与烷基化、脱烷基等反应有关。当 ZSM-5 分子筛的强酸位点数目和酸强度降低时不利于脱烷基反应<sup>[21]</sup>, 而二甲苯等芳烃更容易发生彻底的烷基化生成多甲基苯。与 T-ZSM-5 和 O-ZSM-5 相比, E-ZSM-5 的强酸位点较少, 酸强度较弱, 抑制脱烷基反应的进行, 导致产物中的 BTX 占比降低, 而 T-ZSM-5 和 O-ZSM-5 产物中的 BTX 占比较高。因此, 在 MTA 反应中, 酸处理能显著改变催化剂的催化性能。



1—ZSM-5; 2—T-ZSM-5; 3—O-ZSM-5; 4—E-ZSM-5

图 7 酸处理的 ZSM-5 样品的芳烃收率

表 2 酸处理的 ZSM-5 分子筛催化甲醇芳构化反应的产物分布

催化剂	甲醇转化率/%	收率/%				
		苯(B)	甲苯(T)	二甲苯(X)	BTX	总芳烃
E-ZSM-5	100	1.52	14.37	18.20	34.09	49.23
O-ZSM-5	100	0.51	9.52	21.87	31.90	44.89
T-ZSM-5	100	2.18	18.2	18.38	38.76	47.52
ZSM-5	100	0.53	6.56	12.51	19.60	24.64

注: 反应条件:  $p=0.1$  MPa,  $T=420^{\circ}\text{C}$ ,  $WHSV=4.74$   $\text{h}^{-1}$ , 反应时间为 6 h。

## 3 结论

(1) 采用的酸处理条件不会造成 ZSM-5 分子筛明显脱铝, 对分子筛的晶体结构无明显影响, 但对酸量及酸强度的影响较明显。酸处理造成 ZSM-5

分子筛的酸量和强酸的酸强度降低,从而影响了脱烷基反应,导致 BTX 在产物中的占比降低。

(2) 酸处理使 ZSM-5 分子筛的比表面积和孔体积增加,显著降低芳烃等大分子从孔道内向外扩散的阻力,提高芳烃的选择性,导致芳烃收率升高。

(3) 与未处理的 ZSM-5 分子筛相比,酸处理的 ZSM-5 分子筛的总芳烃收率和 BTX 收率均有明显提高。其中 E-ZSM-5 的总芳烃收率从 24.64% 升高到 49.23%, T-ZSM-5 的 BTX 的收率从 19.6% 升高至 38.76%, 催化性能得到明显改善。

### 参考文献

- [1] Shen Xinquan, Kang Jincan, Niu Wei, *et al.* Impact of hierarchical pore structure on catalytic performances of MFI zeolites modified by ZnO for the conversion of methanol to aromatics [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(16): 3598–3612.
  - [2] Yang Lingzhi, Liu Zhiyuan, Liu Zhi, *et al.* Product distribution and catalytic performance of nano-sized H-ZSM-5 zeolites in the methanol-to-aromatics (MTA) reaction [J]. *Petroleum Science and Technology*, 2017, 35(10): 955–962.
  - [3] Liu Bei, Lu Siwu, Liu Enzhou, *et al.* Methanol aromatization over CrZn-modified HZSM-5 catalysts [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2018, 35(4): 867–874.
  - [4] Jia Yanming, Wang Junwen, Zhang Kan, *et al.* Catalytic conversion of methanol to aromatics over nanosized HZSM-5 zeolite modified by  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(8): 1776–1791.
  - [5] 于跃, 张玲, 徐玉林, 等. Zn 改性 SAPO-34/ZSM-5 复合分子筛及其催化甲醇芳构化性能研究 [J]. *应用化工*, 2015, 44(4): 44–47.
  - [6] 何英萍, 刘民, 代成义, 等. 四丙基氢氧化铵改性纳米 HZSM-5 分子筛及其在甲醇制汽油中的催化性能 [J]. *催化学报*, 2013, 34(6): 1148–1158.
  - [7] Ni Youming, Peng Weiye, Sun Aiming, *et al.* High selective and stable performance of catalytic aromatization of alcohols and ethers over La/Zn/HZSM-5 catalysts [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010, 16(4): 503–505.
  - [8] Bjørgen Morten, Joensen Finn, Holmb Martin Spangsborg, *et al.* Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 345(1): 43–50.
  - [9] Ni Youming, Sun Aiming, Wu Xiaoling, *et al.* The preparation of nano-sized H[Zn, Al]ZSM-5 zeolite and its application in the aromatization of methanol [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 143(2–3): 435–442.
  - [10] Kim Sungtak, Kim Yongtae, Hwang Ahron, *et al.* Coke-tolerant gadolinium-promoted HZSM-5 catalyst for methanol conversion into hydrocarbons [J]. *Chem Cat Chem*, 2017, 9(9): 1569–1573.
  - [11] Huang Jun, Jiang Yijiao, Marthala V R Reddy, *et al.* Effect of pore size and acidity on the coke formation during ethylbenzene conversion [J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 263: 277–283.
  - [12] Inagaki Satoshi, Shinoda Shoma, Kaneko Yoshihir, *et al.* Facile fabrication of ZSM-5 zeolite catalyst with high durability to coke formation during catalytic cracking of paraffins [J]. *ACS Catalysis*, 2012, 3(1): 74–78.
  - [13] Wu Guangjun, Hei Fei, Guan Naijia, *et al.* Oxidative dehydrogenation of propane with nitrous oxide over Fe-MFI prepared by ion-exchange: Effect of acid post-treatments [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(5): 1333–1342.
  - [14] Meng Fanjun, Wang Yaquan, Wang Shuhai, *et al.* Methanol to gasoline over zeolite ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with HF [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(63): 58586–58593.
  - [15] Kumar S, Sinha A K, Hegde S G, *et al.* Influence of mild dealumination on physicochemical acidic and catalytic properties of H-ZSM-5 [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 154(1–2): 115–120.
  - [16] Zhou Jian, Teng Jiawei, Ren Liping, *et al.* Full-crystalline hierarchical monolithic ZSM-5 zeolites as superiorly active and long-lived practical catalysts in methanol-to-hydrocarbons reaction [J]. *Catalysis*, 2016, 340: 166–176.
  - [17] 郭文珪, 辛勤, 张慧, 等. ZSM-5 型沸石的红外光谱结构分析 [J]. *催化学报*, 1981, 2(1): 36–41.
  - [18] 赵国良, 滕加伟, 谢在库, 等. 氟硅酸铵改性的 HZSM-5 催化剂的表征及其碳四烯烃裂解催化性能 [J]. *催化学报*, 2005, 26(12): 1083–1087.
  - [19] Feng Rui, Yan Xinlong, Hu Xiaoyan, *et al.* Hierarchical ZSM-5 zeolite designed by combining desilication and dealumination with related study of n-heptane cracking performance [J]. *Journal of Porous Materials*, 2018, 25(6): 1743–1756.
  - [20] 吴红, 刘飞, 曹建新, 等. ZSM-5 预晶化时间对 SAPO-34/ZSM-5 复合分子筛物化性质及 MTO 反应的影响 [J]. *人工晶体*, 2018, 48(10): 2044–2050.
  - [21] 张金贵, 蹇伟中, 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]. *物理化学报*, 2013, 29(6): 1281–1288. ■
- .....
- (上接第 106 页)
- [15] Wu Chengyou, Yu Hongfa, Zhang Huifang. Extraction of aluminum by pressure acid-leaching method from coal fly ash [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, (22): 2282–2288.
  - [16] 钞晓光. 粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝残渣资源化利用研究 [J]. *当代化工研究*, 2017, (4): 24–25.
  - [17] 钞晓光. 粉煤灰酸法提取氧化铝工艺研究现状 [J]. *化工管理*, 2017, (15): 75–77.
  - [18] Pilatau Aliaksandr, Czajka Krzysztof M, Petraconi Filho Gilberto. Evaluation criteria for the assessment of the influence of additives ( $\text{AlCl}_3$  and  $\text{ZnCl}_2$ ) on pyrolysis of sunflower oil cake [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2017, (8): 2595–2607.
  - [19] 李广玉, 李军旗, 徐本军, 等. 从粉煤灰盐酸浸出液中结晶氯化铝 [J]. *湿法冶金*, 2016, 35(2): 125–127.
  - [20] 马振国. 粉煤灰酸法提取氧化铝工艺中结晶氯化铝洗涤除杂的研究 [J]. *内蒙古石油化工*, 2017, 43(8): 9–11.
  - [21] 李辽沙, 李洪花, 王梅, 等. 含铝废液制备超细硅酸铝中除杂机理探讨 [J]. *硅酸盐通报*, 2007, (3): 436–440. ■