

核壳结构 Pt@ZSM-5@S-1 分子筛用于 甲苯甲醇烷基化制对二甲苯的研究

齐美美¹, 李孝国², 常 洋², 赵成浩¹, 张安峰^{1*}, 侯章贵², 郭新闻¹
(1.大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024;
2.中海油炼油化工科学研究院, 北京 102209)

摘要:以四丙基氢氧化铵为模板剂、正硅酸乙酯为硅源、硫酸铝为铝源,采用原位的方法直接合成出 Pt@ZSM-5 分子筛,通过外延生长法在 Pt@ZSM-5 表面生长 Silicalite-1 壳层,制备具有核壳结构且表面富硅的含 Pt 分子筛催化剂。通过 XRD、SEM、TEM、N₂ 吸附-脱附、ICP-AES、TG 等表征手段对催化剂进行表征,并考察不同壳层厚度的 Pt@ZSM-5@S-1 分子筛在甲苯甲醇烷基化反应中的性能。结果表明,随着壳层厚度的增加,甲苯转化率逐渐降低,对二甲苯的选择性不断提高。

关键词: ZSM-5; 核壳分子筛; 择形催化; 烷基化反应; 对二甲苯

中图分类号: TQ204.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)09-0131-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.09.027

Core-shell Pt@ZSM-5@S-1 molecular sieve for alkylation of toluene and methanol to make p-xylene

QI Mei-mei¹, LI Xiao-guo², CHANG Yang², ZHAO Cheng-hao¹, ZHANG An-feng^{1*},
HOU Zhang-gui², GUO Xin-wen¹

(1.State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
2.CNOOC Research Institute of Refining and Petrochemicals, Beijing 102209, China)

Abstract: Taking tetrapropylammonium hydroxide as a template, tetraethyl orthosilicate as silicon source, and aluminum sulfate as aluminum source, Pt@ZSM-5 molecular sieve is directly synthesized by in-situ synthesis method. Silicalite-1 shell grows on the surface of Pt@ZSM-5 via epitaxial growth method, and a Pt molecular sieve catalyst with core-shell structure and silicon-rich surface is gained. The catalyst is characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), N₂ adsorption-desorption, inductively coupled plasma (ICP-AES), and thermogravimetry (TG). The catalytic performance of Pt@ZSM-5@S-1 molecular sieves with different shell layers thickness is evaluated in the alkylation of toluene and methanol. The results show that as the thickness of the shell increases, the conversion of toluene gradually decreases and the selectivity of para-xylene increases.

Key words: ZSM-5; core-shell molecular sieve; shape selective catalysis; alkylation reaction; p-xylene

对二甲苯是一种重要的有机化工原料,主要用于生产对苯二甲酸(PTA),广泛应用于医药、油墨、香料等领域^[1]。近年来,聚酯产业链需求量不断增加,对二甲苯的需求量也在逐年增加。

目前,工业上对二甲苯主要通过二甲苯异构化、甲苯歧化、C₉芳烃烷基转移和甲苯选择性歧化等方法制得^[2]。但 C₈芳烃中乙苯和二甲苯难以分离,为得到高浓度对二甲苯所需要的分离成本较高。近几年甲醇产量增加、成本降低,利用甲苯与甲醇反应直接生成高浓度对二甲苯,无需分离精制过程,设备投入和能耗均降低,与其他工艺相比具有更高的经济效益。

ZSM-5 分子筛因具有优异的择形性在甲苯与

甲醇烷基化制对二甲苯反应中备受青睐。但同时也存在 2 个主要的副反应:一方面甲醇先被酸性位点活化^[3],脱水生成二甲醚^[4],进一步转化生成烯烃甚至重芳烃,从而堵塞孔道、覆盖酸中心,导致催化剂失活;另一方面,扩散出孔口的对二甲苯会在分子筛的外表面进一步发生异构化反应^[5-6],生成热力学平衡的二甲苯混合物,不仅会缩短催化剂的寿命,也会降低对二甲苯的选择性,目前常采用的解决办法是对 ZSM-5 进行改性或者后处理。

常见的改性元素有非金属(Si、P、B)改性^[7-11]、金属(Mg、Ca、Ga、Ba、Pt、Pd、Co、Ni)改性^[12-13]以及复合多步改性。分子筛的后处理方式主要有:酸处理选择性移除外表面酸中心^[14]、碱处理引入介

收稿日期:2019-11-30;修回日期:2020-07-04

作者简介:齐美美(1995-),女,硕士研究生,研究方向为沸石分子筛的合成及其工业应用,qimeimei99@163.com;张安峰(1978-),男,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为分子筛酸催化方面,通讯联系人,zhangaf@dlut.edu.cn。

孔^[15-16],降低积碳速率、高温水热处理脱铝增加孔道曲折度以及预积碳等方法^[17]。但是,以上修饰改性方法不仅会覆盖沸石分子筛外表面的酸中心,也会造成孔道内酸性位点有效利用率的降低;后处理的方法则会产生大量废酸或废碱溶液,能耗较高,不符合绿色化工的要求。以 ZSM-5 沸石分子筛为母体二次外延生长 Silicalite-1 壳层,可以有效地覆盖外表面酸中心,抑制外表面副反应的发生;同时可以延长扩散孔道,发挥对二甲苯的扩散优势,提高对二甲苯的选择性。其中,Rollmann 最早合成 ZSM-5@Silicalite-1 分子筛。孔德金等^[18]以方枕状晶粒大小为 2 μm 的 ZSM-5 为母体,经 2 次外生长 Silicalite-1 壳层,制备核壳结构催化剂,用于甲苯甲醇烷基化反应,对二甲苯选择性大于 38%,仅反应 5 h,甲苯转化率由 43% 下降到 26%,失活严重。贾银娟等^[19]在一定壳核比范围内,合成出包覆度较高的 ZSM-5@Silicalite-1 分子筛,当 ZSM-5 母体晶粒大小为 0.3 μm、壳核比为 6 时,甲苯转化率为 10%,对二甲苯选择性为 65.1%,但二次包覆所需硅源量较高且选择性提高不明显。笔者首先原位合成出 Pt@ZSM-5,再采用二次外延生长的方法调节不同包覆量制得一系列 Pt@ZSM-5@S-1 分子筛,使其外表面富硅。应用于甲苯甲醇烷基化反应时,Pt 的加入可以将反应中生成的烯烃积碳前驱体转化为烷烃,减缓积碳速率,提高催化剂稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲苯,化学纯,中国石油辽河石化公司生产;甲醇,分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;正硅酸乙酯,分析纯,西陇科学股份有限公司生产;硫酸铝,分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;四丙基氢氧化铵(25%),上海才锐化工科技有限公司生产;四氨合硝酸铂,分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 Pt@ZSM-5 分子筛的制备

以四丙基氢氧化铵为模板剂,硫酸铝为铝源,正硅酸乙酯为硅源。原料摩尔比 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{TPAOH}):n(\text{H}_2\text{O}):n[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]=1:0.0025:0.38:35:0.0003$,先将正硅酸乙酯、四丙基氢氧化铵、水混合,35℃ 搅拌 10 min,标记为 A 液。然后硫酸铝溶液缓慢滴加至 A 液中,继续搅拌 6 h 后,再将四氨合硝酸铂溶液缓慢滴加至混合液 A 中,再搅拌 30 min 后转入带有聚四氟内衬的晶化釜

内,170℃ 晶化 72 h,晶化得到的悬浊液经离心分离、去离子水洗涤至中性,120℃ 干燥 12 h,540℃ 焙烧 6 h,得到 H 型 ZSM-5,标记为 Pt@ZSM-5。

1.2.2 核壳 Pt@ZSM-5@S-1 分子筛的制备

将 TPAOH、H₂O、TEOS 按摩尔比 $n(\text{SiO}_2):n(\text{TPAOH}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{Pt@ZSM-5})=(0.5,1,1.5,2,3):0.1:180:1$ 混合,在 35℃ 搅拌 7 h 后,加入 Pt@ZSM-5 粉末,继续搅拌 1 h 后转入带有聚四氟内衬的晶化釜内,170℃ 晶化 72 h,晶化得到的悬浊液经离心分离、去离子水洗涤至中性,120℃ 干燥 12 h,540℃ 焙烧 6 h,得到 H 型 Pt@ZSM-5@S-1,标记为 Pt@ZSM-5@xS-1,其中 x 表示 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Pt@ZSM-5})$ 。

1.3 分子筛的表征

利用日本 Hitachi 公司生产的 SU-8200 扫描电镜(SEM)进行形貌观测。

利用日本 Rigaku 公司生产的 SmartLab 型 XRD 仪器测定晶体结构,Cu Kα 射线,操作电压为 40 kV,电流为 100 mA,扫描范围 2θ 为 5~50°,扫描速度为 8°/min。

利用美国 Tecnai 公司生产的 G2 20 S-twin 型透射电镜(TEM)进行形貌观测。加速电压为 200 kV。

利用美国康塔仪器公司(Quantachrome)生产的 autosorb Q2 气体吸附仪进行氮气吸附-脱附分析。BET 比表面积的测定采用多点 BET 方法,微孔孔容的测定采用 SF 方法,孔径分布采用 NLDFT 方法。

采用电感耦合等离子体法(ICP-AES)测定元素含量。在美国 Leem labs 公司生产的 Plamsa-Spec-I 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)上进行。

热重(TG)分析在梅特勒-托利多公司生产的 TGA/SDT851 型热分析仪上进行,按 10℃/min 的速率在空气气氛下升温至 800℃,得到样品的热失重数据。

1.4 催化剂评价

1.4.1 反应装置

甲苯(T)和甲醇(M)择形烷基化反应采用实验室自建小型固定床评价,在恒温反应管中进行。将甲苯和甲醇按摩尔比为 6:1 混合,将原料液和一定量的水(水与原料的摩尔比为 2)同时输入反应管;氢气为载体[$n(\text{H}_2)/n(\text{T}+n\text{M})=2$],常压,反应温度为 460℃。评价时,催化剂装填质量为 0.6 g,控制原料质量空速(WHSV)为 6 h⁻¹。反应前,催化剂

在 500℃ 下还原 2 h, 还原气氛为氢气, 流量为 50 mL/min。

1.4.2 产物分析

产物经气液分离后, 利用安捷伦 GC6890N 型气相色谱仪分析液相产物, 采用 HP-INNOWAX Polyethylene Glycol 毛细管柱 (60 m×0.32 mm×0.5 μm) 和 FID 检测器。利用福立 GC-7890 型气相色谱仪分析气相产物, 采用 HP-PLOT/Q plot 柱 (30 m×0.535 mm×40 μm) 和 FID 检测器, 手动进样。

评价指标为甲苯转化率 (C_T) 和对二甲苯选择性 (S_{PX}):

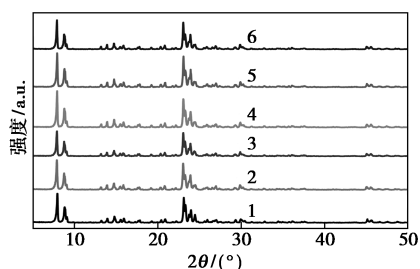
$$C_T = (1 - \text{产物中甲苯的摩尔数} / \text{产物中芳烃总摩尔数}) \times 100\%$$

$$S_{PX} = \text{产物中对二甲苯摩尔数} / \text{产物中二甲苯总摩尔数} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

Pt@ZSM-5 及不同包覆量核壳结构催化剂的 XRD 衍射谱图如图 1 所示。



1—Pt@ZSM-5; 2—Pt@ZSM-5@0.5S-1;
3—Pt@ZSM-5@1S-1; 4—Pt@ZSM-5@1.5S-1;
5—Pt@ZSM-5@2S-1; 6—Pt@ZSM-5@3S-1

图 1 Pt@ZSM-5 及不同包覆量核壳结构的 XRD 衍射谱图

由图 1 中可以看出, 所有样品在 7.8、8.8、23.1、23.9、24.4° 处出现了 MFI 拓扑结构的特征衍射峰, 结晶度较高, 晶化良好, 未观察到 Pt 颗粒的衍射峰, 说明 Pt 物种分散良好。经过外延生长后, 核壳结构催化剂的相对结晶度均高于 Pt@ZSM-5, 这是由于包覆之后核壳分子筛的粒径变大。

2.2 SEM 表征

Pt@ZSM-5 及不同包覆量核壳结构的 SEM 图如图 2 所示。

图 2 中可以看到, Pt@ZSM-5 晶粒呈圆饼状, 形貌均匀, 大小约为 200 nm。随着包覆量的增加, 催化剂形貌由圆饼状向板状转变, 且晶粒不断增大,

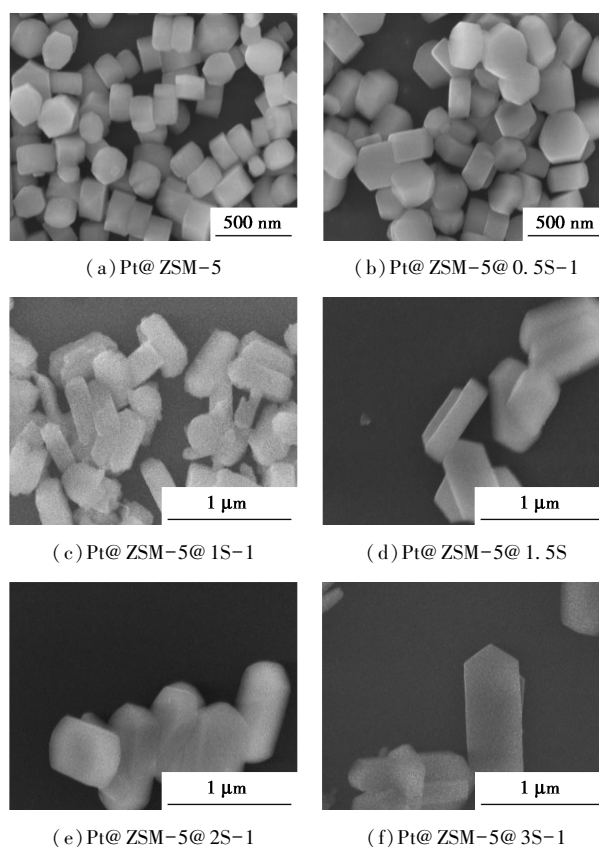
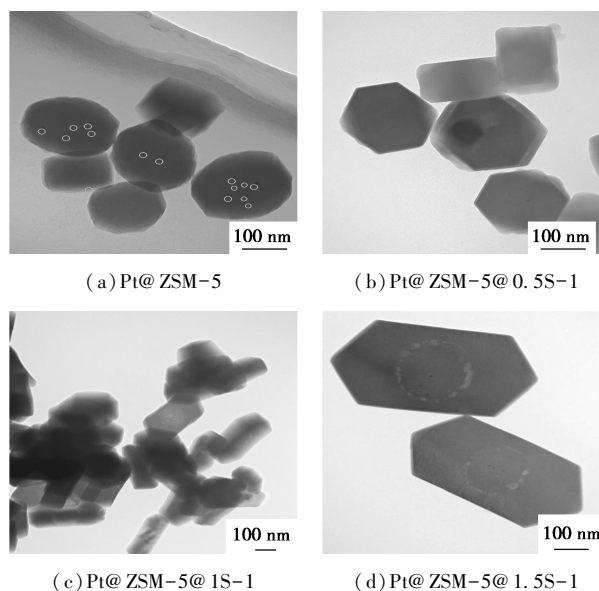


图 2 Pt@ZSM-5 及不同包覆量核壳结构的 SEM 图

粒径长度分别约为 250、500、600、750 nm 和 1 μm。经外延生长后各样品均匀, 未发现 Silicalite-1 单独成核现象, 说明 Si 源在 Pt@ZSM-5 上有效地进行了外延生长, 形成了外表面富硅的核壳结构催化剂。

2.3 TEM 表征

Pt@ZSM-5 及不同包覆量核壳结构的 TEM 图如图 3 所示。



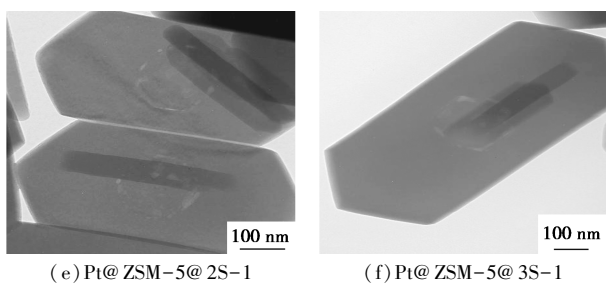
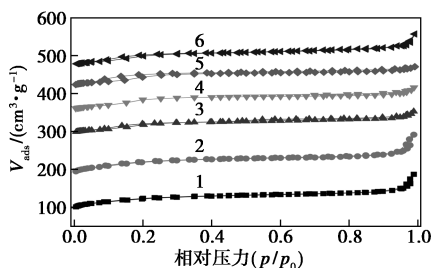


图 3 Pt@ZSM-5 及不同包覆量核壳结构的 TEM 图

从图 3 中可以看出, Pt@ZSM-5 母体中具有均匀且分散的 Pt 颗粒。催化剂经过外延生长后, 在母体与外延生长的位置出现了明显的边界。表明二次外延生长样品均以 Pt@ZSM-5 为中心, 有效地进行了外延生长, 形成了明显的核壳结构。随着包覆量的增加, 壳层厚度明显增加, 不同厚度壳层对 Pt@ZSM-5 母体均包覆良好。

2.4 N₂ 吸附-脱附表征

Pt@ZSM-5 及不同包覆量核壳结构的 N₂-物理吸附结果如图 4 所示。



1—Pt@ZSM-5; 2—Pt@ZSM-5@0.5S-1; 3—Pt@ZSM-5@1S-1; 4—Pt@ZSM-5@1.5S-1; 5—Pt@ZSM-5@2S-1; 6—Pt@ZSM-5@3S-1

图 4 Pt@ZSM-5 及不同包覆量核壳结构的 N₂-物理吸附图

由图 4 中可以看出, Pt@ZSM-5 母体以及经过外延生长后的核壳结构分子筛催化剂均表现出典型的 I 型吸附等温线, 属于微孔材料。在 $p/p_0 > 0.9$ 时, 吸脱附等温线出现了明显的上翘现象, 这是由于分子筛晶粒间堆积形成的晶间孔道。其孔结构参数如表 1 所示。由表 1 中可以看出, 核壳结构催化剂

表 1 焙烧后 Pt@ZSM-5 及不同包覆量核壳结构的孔结构参数

催化剂	BET 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	微孔孔容/ (mL·g ⁻¹)	总孔容/ (mL·g ⁻¹)
Pt@ZSM-5	478	0.19	0.24
Pt@ZSM-5@0.5S-1	410	0.16	0.23
Pt@ZSM-5@1S-1	372	0.16	0.19
Pt@ZSM-5@1.5S-1	413	0.18	0.21
Pt@ZSM-5@2S-1	404	0.18	0.20
Pt@ZSM-5@3S-1	422	0.17	0.22

的 BET 比表面积相比于 Pt@ZSM-5 有所减少, 这是由于经包覆之后催化剂粒径变大。并且核壳结构分子筛催化剂的微孔孔容和总孔容也均小于 Pt@ZSM-5 样品。

2.5 电感耦合等离子体 (ICP-AES) 表征

催化剂经 ICP 测得的 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 以及 Pt 质量分数如表 2 所示。

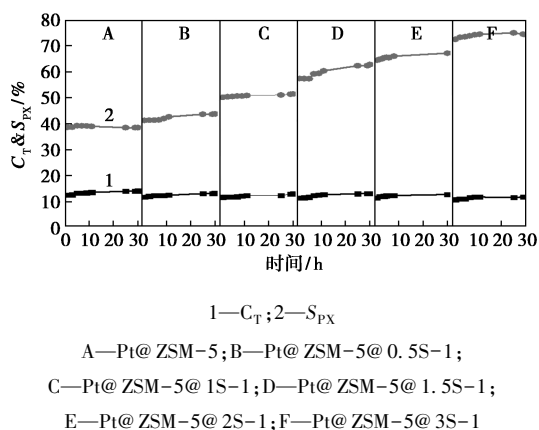
表 2 Pt@ZSM-5 及不同包覆量核壳结构的物化参数

催化剂	$n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Pt})/\%$
Pt@ZSM-5	377	0.034
Pt@ZSM-5@0.5S-1	445	0.016
Pt@ZSM-5@1S-1	657	0.014
Pt@ZSM-5@1.5S-1	761	0.011
Pt@ZSM-5@2S-1	832	0.008
Pt@ZSM-5@3S-1	909	0.004

由表 2 中可以看出, 以 Pt@ZSM-5 为核外延生长 Silicalite-1 壳层, 包覆量逐渐增加, 既壳层硅量在不断增加, 所以样品的 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比在不断提高。又因 Pt 存在于 Pt@ZSM-5 内部, 壳层增加 Pt@ZSM-5 在核壳分子筛的质量分数便降低, Pt 的质量分数随之相应降低。

2.6 反应评价

Pt@ZSM-5 及不同包覆量核壳结构的反应评价结果如图 5 所示。



1—C_T; 2—S_{PX}
A—Pt@ZSM-5; B—Pt@ZSM-5@0.5S-1;
C—Pt@ZSM-5@1S-1; D—Pt@ZSM-5@1.5S-1;
E—Pt@ZSM-5@2S-1; F—Pt@ZSM-5@3S-1

图 5 Pt@ZSM-5 及不同包覆量核壳结构的反应评价

反应条件: 反应温度为 460℃, WHSV=6 h⁻¹, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{T}+\text{M})=2$, $n(\text{H}_2)/n(\text{T}+\text{M})=2$, $n(\text{T})/n(\text{M})=6$ 。

由图 5 中可以看出, Pt@ZSM-5 母体甲苯转化率为 13.4%, 对二甲苯选择性仅为 38.5%。随着包覆量的增加, 甲苯的转化率有所降低, 分别为 12.8%、12.2%、11.9%、11.6% 和 10.9%, 对二甲苯的选择性分别为 42.6%、50.6%、59.5%、65.0% 和

73.5%,呈不断提高的趋势。说明通过外延生长的办法制备的核壳结构催化剂,因硅铝摩尔比的不断提高,甲苯转化率降低;对二甲苯选择性的提高,主要归因于:一方面壳层的 Silicalite-1 有效地覆盖了 Pt@ZSM-5 的外表面的酸中心,减少了对二甲苯在外表面的异构化副反应的发生;另一方面,外延生长的壳层延长了扩散路径,发挥了对二甲苯扩散速率高的优势。

据文献[2]中报道,低碳烯烃是甲苯甲醇烷基化反应的积碳前驱体,极易发生副反应生成稠环芳烃堵塞孔道,造成催化剂失活。为探究催化剂的稳定性,对反应尾气组成数据进行分析。随着包覆量增加,尾气产物中的乙烯、丙烯的摩尔分数都在增加,乙烷、丙烷摩尔分数都在减少,对应的乙烯/乙烷、丙烯/丙烷的值在提高,这是因为随着包覆量增加,加氢金属 Pt 的质量分数降低,加氢能力降低,在反应中生成的乙烯、丙烯在临氢条件下转化为烷烃的比例也随之减少。但是,即使 Pt 质量分数较低, Pt@ZSM-5@3S-1 催化剂的乙烯/乙烷、丙烯/丙烷摩尔比也远低于普通的 H 型 ZSM-5 催化剂^[20],因此具有更高的稳定性。

Pt@ZSM-5 及不同包覆量核壳结构的反应评价的尾气分析见表 3。

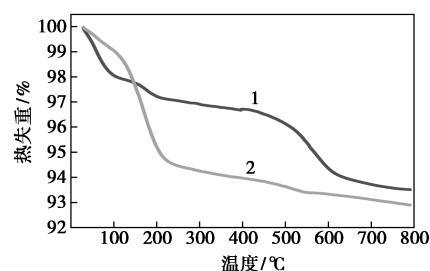
表 3 Pt@ZSM-5 及不同包覆量核壳结构的

催化剂	反应评价的尾气分析				摩尔分数/%	
	乙烯	乙烷	丙烯	丙烷	乙烯/ 乙烷	丙烯/ 丙烷
ZSM-5	33.99	0.19	25.03	0.70	175.87	35.03
Pt@ZSM-5	0.28	5.28	1.17	2.07	0.06	0.57
Pt@ZSM-5@0.5S-1	10.38	20.35	13.14	4.82	0.52	2.76
Pt@ZSM-5@1S-1	20.45	14.82	15.52	3.34	1.38	4.70
Pt@ZSM-5@1.5S-1	25.57	9.85	17.75	1.55	2.66	11.54
Pt@ZSM-5@2S-1	28.20	10.11	19.27	1.55	2.79	12.43
Pt@ZSM-5@3S-1	34.28	12.05	21.91	1.57	2.91	14.08

2.7 热重分析

Pt@ZSM-5 及 Pt@ZSM-5@3S-1 催化剂反应 30 h 后的热失重曲线如图 6 所示。

由图 6 中可以看出,在 25~800℃ 之间,主要有 2 个明显的失重阶段:第 1 阶段在 25~200℃ 之间,失重的主要原因为水和轻烃的挥发;第 2 阶段为 200~800℃ 之间,失重的主要原因是积碳的燃烧。所以,以热失重曲线在 200~800℃ 对应的失重比作差,作为催化剂的积碳量,结果发现, Pt@ZSM-5 催化剂从 97.22% 下降到 93.51%,积碳量为 3.71%,



1—Pt@ZSM-5;2—Pt@ZSM-5@3S-1

图 6 Pt@ZSM-5 及 Pt@ZSM-5@3S-1 催化剂反应 30 h 后的热失重曲线

Pt@ZSM-5@3S-1 催化剂的失重率从 95.2% 下降到 92.94%,积碳量为 2.26%,仅为母体的 60.92%。主要是因为母体 Pt@ZSM-5 的硅铝摩尔比低,反应活性中心多,生成的失活物种更多,外表面的酸中心更容易发生副反应,导致积碳较多。而壳核比提高至 3 时,硅铝摩尔比提高,反应活性中心减少,生成的失活物种减少,且壳层的存在抑制了催化剂外表面的副反应,减少了催化剂的积碳量,有助于延长催化剂寿命,提高稳定性。

3 结论

采用外延生长法在 Pt@ZSM-5 外表面直接生长 Silicalite-1 壳层制备出不同壳核比的分子筛催化剂,通过表征发现,随着壳核比增加,晶粒不断增大,应用于甲苯甲醇烷基化制对二甲苯反应时, Pt@ZSM-5@3S-1 的甲苯转化率为 11.2%,对二甲苯选择性提高至 74%,反应 30 h 积碳量为 3.05%。有效提高了催化剂的稳定性与对二甲苯的选择性。

参考文献

- [1] 崔小明.国内外对二甲苯产业现状及发展展望[J].石油化工技术与经济,2019,35(1):6-11.
- [2] 李忠才,范能全,郭振宇.对二甲苯分离技术进展[J].浙江化工,2018,49(7):4-5.
- [3] Ghiaci M, Abbaspur A, Arshadi M, et al. Internal versus external surface active sites in ZSM-5 zeolite Part 2: Toluene alkylation with methanol and 2-propanol catalyzed by modified and unmodified H₃PO₄/ZSM-5[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 316(1): 32-46.
- [4] Zhu Z, Xie Z, Chen Q, et al. Chemical liquid deposition with polysiloxane of ZSM-5 and its effect on acidity and catalytic properties [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 101(1-2): 169-175.
- [5] Mavrodinova V, Popova M. Selective p-xylene formation upon toluene disproportionation over MCM-22 and ZSM-5 zeolites modified with indium[J]. Catalysis Communications, 2005, 6(4): 247-252.

(下转第 141 页)

- (VI) from aqueous solutions using black wattle tannin-immobilized nanocellulose[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 339: 91–99.
- [4] Han S W, Kim J, Ryoo R. Dry-gel synthesis of mesoporous MFI zeolite nanosponges using a structure-directing surfactant [J]. *Microporous Mesoporous Mat*, 2017, 240: 123–129.
- [5] 陈晨, 赵健东, 程婷, 等. 纳米锰铈/ γ - Al_2O_3 复合催化剂的制备及其对抗生素生产废水的催化湿式氧化处理研究[J]. *人工晶体学报*, 2018, 47(11): 2288–2294.
- [6] Choi M, Na K, Kim J, *et al.* Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts [J]. *Nature*, 2009, 461(7261): 246–250.
- [7] 李春全, 艾伟东, 孙志明, 等. V-TiO₂/凹凸棒石复合光催化材料的制备与研究[J]. *人工晶体学报*, 2016, 45(3): 655–660.
- [8] Fan C, Li K, Ying D, *et al.* Comparative and competitive adsorption of Pb(II) and Cu(II) using tetraethylene pentamine modified chitosan/CoFe₂O₄ particles [J]. *J Hazard Mater*, 2017, 326: 211–220.
- [9] Ma H, Hei Y, Wei T, *et al.* Three-dimensional interconnected porous tablet ceramic: Synthesis and Pb(II) adsorption [J]. *Mater Lett*, 2017, 196: 396–399.
- [10] Wang Z, Tan K, Cai J, *et al.* Silica oxide encapsulated natural zeolite for high efficiency removal of low concentration heavy metals in water [J]. *Colloid Surface A*, 2019, 561: 388–394.
- [11] 程婷, 陈晨, 吴伟, 等. 粉煤灰合成沸石对磷酸根离子、氟离子与六价铬离子的竞争吸附研究[J]. *材料导报*, 2015, 29: 305–309.
- [12] 陈晨, 程婷, 贡伟亮, 等. 粉煤灰地聚物反应体系下的反应动力学研究[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(9): 2717–2723.
- [13] Cheng T, Chen C, Tang R, *et al.* Competitive adsorption of Cu, Ni, Pb, and Cd from aqueous solution onto fly ash-based Linde F(K) zeolite [J]. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2018, 37(1): 61–72.
- [14] Chen C, Cheng T, Shi Y S, *et al.* Adsorption of Cu(II) from aqueous solution on fly ash based Linde F(K) zeolite [J]. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2014, 33(3): 29–35.
- [15] Kyungsu N, Changbum J, Jeongnam K, *et al.* Directing zeolite structures into hierarchically nanoporous architectures [J]. *Science*, 2011, 333: 328–332.
- [16] Kanghee C, Kyungsu N, Jaechon K, *et al.* Zeolite synthesis using hierarchical structure-directing surfactants: Retaining porous structure of initial synthesis gel and precursors [J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24: 2733–2738.
- [17] Kyungsu N, Woojin P, Yongbeom S, *et al.* Disordered assembly of MFI zeolite nanosheets with a large volume of intersheet mesopores [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23: 1273–1279.
- [18] Chen C, Gong W, Lutze W, *et al.* Kinetics of fly ash leaching in strongly alkaline solutions [J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(3): 590–597.
- [19] Chen C, Gong W, Lutze W, *et al.* Kinetics of fly ash geopolymerization [J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(9): 3073–3083. ■

(上接第 135 页)

- [6] Zhu Z R, Chen Q L, Xie Z K, *et al.* The roles of acidity and structure of zeolite for catalyzing toluene alkylation with methanol to xylene [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 88(1–3): 16–21.
- [7] Breen J P, Burch R, Kulkarni M, *et al.* Improved selectivity in the toluene alkylation reaction through understanding and optimising the process variables [J]. *Applied Catalysis A-General*, 2007, 316(1): 53–60.
- [8] Kim J H, Ishida A, Okajima M, *et al.* Modification of HZSM-5 by CVD of various silicon compounds and generation of para-selectivity [J]. *Journal Of Catalysis*, 1996, 161(1): 387–392.
- [9] 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]. *Catalysis Communications*, 2016, 77: 60–64.
- [10] Lyu J, Hu H, Tait C, *et al.* Benzene alkylation with methanol over phosphate modified hierarchical porous ZSM-5 with tailored acidity [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2017, 25(9): 1187–1194.
- [11] Janardhan H L, Shanbhag G V, Halgeri A B. Shape-selective catalysis by phosphate modified ZSM-5: Generation of new acid sites with pore narrowing [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 471: 12–18.
- [12] 汪彩彩, 王邓军, 孙西巍, 等. 用于甲苯甲醇烷基化制备对二甲苯反应的 ZSM-5 分子筛改性研究 [J]. *山东化工*, 2013, 42(7): 61–64.
- [13] 赵岩. 高选择性高稳定性合成对二甲苯催化剂的研制 [D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [14] Zhao X, Hong Y, Wang L, *et al.* External surface modification of as-made ZSM-5 and their catalytic performance in the methanol to propylene reaction [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(8): 1418–1426.
- [15] Fu T, Qi R, Wang X, *et al.* Facile synthesis of nano-sized hollow ZSM-5 zeolites with rich mesopores in shell [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 250: 43–46.
- [16] 李洪坤, 张安峰, 侯章贵, 等. 碱处理调变 ZSM-5 孔结构及甲苯甲醇烷基化制对二甲苯性能研究 [J]. *现代化工*, 2019, 39(10): 165–169.
- [17] Al-Khattaf S. Xylenes reactions and diffusions in ZSM-5 zeolite-based catalyst [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(1): 59–69.
- [18] 孔德金, 刘志成, 房鼎业. 外延生长法合成择形功能的核壳 ZSM-5/Silicalite-1 分子筛 [J]. *催化学报*, 2009, 30(9): 885–890.
- [19] 贾娟娟, 刘志成, 高焕新. ZSM-5/Silicalite-1 核壳分子筛的合成与择形催化性能 [J]. *化学反应工程与工艺*, 2012, 28(6): 519–524.
- [20] 韩贺. 甲苯与甲醇烷基化制对二甲苯高稳定性催化剂的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2013. ■