

酸碱处理对 H β 分子筛催化甲苯与三甲苯烷基转移性能的影响

徐 朵¹, 宋月芹¹, 李桂军², 史玉竹¹, 张颜馨¹, 周晓龙^{1*}

(1. 华东理工大学化工学院, 上海 200237; 2. 中国石化安庆分公司, 安徽 安庆 246000)

摘要:采用柠檬酸、尿素及其顺序联合处理对 H β 分子筛进行改性, 以调控其孔结构与酸性分布。通过 X 射线衍射 (XRD)、N₂ 物理吸附-脱附、氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD) 和红外吡啶吸附 (Py-IR) 等手段对样品结构与酸性进行表征, 并考察了改性前后 H β 分子筛在甲苯与偏三甲苯烷基转移反应中的催化性能。研究表明, 不同改性处理增加了 β 分子筛的介孔体积, 并调变了酸性分布, 有效地改善了反应物和产物的扩散性能, 使烷基转移反应的转化率和二甲苯收率均有不同程度的提高。其中, 二者顺序联合处理分子筛的提高幅度最大, 转化率从 43.9% 提高到 50.2%, 二甲苯收率从 26.7% 提高到 34%。

关键词: H β 分子筛; 烷基转移; 柠檬酸处理; 尿素处理; 二甲苯

中图分类号: TE624.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)09-0176-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.09.030

Effect of alkali-acid treatment on catalytic performance of H β zeolite in transalkylation of toluene with trimethylbenzene

XU Duo¹, SONG Yue-qin¹, LI Gui-jun², SHI Yu-zhu¹, ZHANG Yan-xin¹, ZHOU Xiao-long^{1*}

(1. College of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. SINOPEC Anqing Petrochemical Company, Anqing 246000, China)

Abstract: H β zeolites were modified by citric acid, urea, and their sequential combined treatments to regulate their pore structure and acidity distribution. The structural and acidic properties of the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption, ammonia temperature-programmed desorption (NH₃-TPD), and pyridine adsorption infrared spectroscopy (Py-IR). The catalytic performance of the zeolites before and after modification was evaluated in the transalkylation reaction of toluene with 1,2,4-trimethylbenzene (1,2,4-TMB). The results demonstrate that different modification treatments increased the mesopore volume of β zeolite and modulated the acidic distribution, which effectively enhanced the diffusion properties of reactants and products. These changes led to varying degrees of improvement in both the conversion of the transalkylation reaction and the xylene yield. Among these approaches, the sequential combined treatment exhibited the most significant enhancement, increasing the conversion from 43.9% to 50.2% and the xylene yield from 26.7% to 34%.

Key words: H β zeolite; transalkylation; citric acid treatment; urea treatment; xylene

二甲苯是世界上最重要的芳香族化合物之一, 广泛用于生产对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯等基础化工产品^[1-2]。工业上二甲苯的生产途径主要包括: 甲苯歧化^[3]、甲苯甲基化^[4]以及甲苯与三甲苯的烷基转移^[5]反应。与此同时, 炼化厂催化重整和催化裂化等装置副产大量 C₉ 芳烃^[6], 然而该类重芳烃资源尚未得到充分利用, 目前仅有少部分用来生产附加值很低的石油树脂, 大部分仍作为汽油调和组分消耗^[7], 三甲苯作为 C₉ 芳烃的主要成分, 其高附加值转化途径亟待开发。甲苯和三甲苯之间的烷基转移反应可实现 C₉ 芳烃的高效利用和二甲苯的增产, 具有重要的现实意义。

分子筛具有较好的热稳定性、合适的酸性、高的比表面积以及易于调控的酸分布, 因而作为甲苯与三甲苯烷基转移催化剂受到了广泛关注^[8-13]。分子筛的酸性和孔道结构对甲苯与三甲苯烷基转移性能的影响已有文献报道^[14-16]。Krejčí 等^[13]和 Almulla 等^[14]研究了不同硅铝比的 β 分子筛在甲苯与三甲苯烷基转移反应中的催化性能。Li 等^[15]和 Toda 等^[16]研究了不同孔结构分子筛对甲苯与三甲苯烷基转移反应性能的影响。结果表明, 甲苯与三甲苯烷基转移反应活性依赖于分子筛的酸性和孔道结构。因此对催化剂酸性和孔道结构进行调控, 势必会改善催化剂烷基转移反应活性和稳定性。关于酸

收稿日期: 2025-12-02; 修回日期: 2026-07-06

基金项目: 中央高校基本科研业务费

作者简介: 徐朵 (2001-), 女, 硕士生, 研究方向为分子筛催化烷基转移, Y82230144@mail.ecust.edu.cn; 周晓龙 (1964-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为轻质烷烃异构化、轻石脑油综合利用、沥青组分综合利用等, 通讯联系人, xiaolong@ecust.edu.cn。

性调节和孔道结构的调控手段主要包括:酸处理、碱处理及水热处理等^[17-18],其中,通过酸或碱处理来进行选择性脱铝或脱硅被认为是一种简便有效的方法。已有研究表明^[18-20],这 2 种改性方法可以有效地调变分子筛的孔道结构和酸性分布从而提高其催化活性,但酸、碱及其顺序联合处理 β 分子筛用于甲苯与三甲苯烷基转移反应的研究报道甚少。

本文考察了尿素处理、柠檬酸处理及其顺序联合处理对 β 分子筛物化性能的影响,通过 X 射线衍射(XRD)、氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)、吡啶红外(Py-IR)等手段对样品进行表征,并考察了后改性 β 分子筛的烷基转移性能,旨在为开发新型烷基转移催化剂提供指导。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

甲苯,分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;偏三甲苯,质量分数 98%,购自上海麦克林生化科技有限公司;尿素,99%,购自上海玻尔化学试剂有限公司;一水合柠檬酸,分析纯,购自博奥森;氢型 β 分子筛, $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3)=25:1$,购自南开催化剂厂。

1.2 催化剂的制备

首先,将干燥的 H β 分子筛样品悬浮在质量分数 5% 的尿素水溶液中(体积比 50 mL/g),在 85℃ 下加热并连续搅拌 5 h。冷却后,使用离心分离并用去离子水洗涤至 pH 约为 7,之后在 100℃ 的烘箱中干燥过夜,并在 500℃ 下煅烧 6 h,得到碱处理分子筛(UT-H β)。随后,取 UT-H β 样品,将其悬浮在 0.1 mol/L 柠檬酸水溶液中(体积比 20 mL/g),在 85℃ 下加热并搅拌 4 h,冷却后再次离心洗涤至 pH 为 7,干燥并在 500℃ 下煅烧 6 h,得到尿素-柠檬酸顺序联合处理分子筛(UT-CT-H β)。此外,单独对原粉 H β 分子筛进行酸处理,将 H β 分子筛样品悬浮在 0.1 mol/L 柠檬酸水溶液中(体积比 20 mL/g),在 85℃ 下加热搅拌 4 h,冷却后离心并用去离子水洗涤至 pH 为 7,干燥后在 500℃ 下煅烧 6 h,得到酸处理分子筛(CT-H β)。

1.3 催化剂的表征

采用 Smart Lab 9 kW 型 X 射线粉末多晶衍射仪(XRD)对催化剂的晶相结构进行分析,扫描范围为 3~50°,扫描速度为 10°/min;采用 Regulus 8600 型扫描电子显微镜(SEM)对样品的微观形貌进行表征,工作电压为 5.00 kV。

采用 ASAP2460 型物理化学吸附仪测定催化剂的比表面积和孔径分布。将催化剂样品在抽真空的状态及 300℃ 下进行预处理脱气 8 h。脱气完成后,样品管在液氮氛围下进行吸附,测定催化剂的孔径结构。

采用 TP-5080 型化学吸附仪进行氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)测定催化剂的酸强度。取 0.1 g 催化剂样品,用氦气(预处理气)在 500℃ 下(程序升温速率为 10℃/min)吹扫 1 h 后降至 60℃。然后将载气/参比气切换为 NH₃,以 30 mL/min 的流量吸附 30 min 后,将载气切换为氦气,并在 60℃ 下吹扫 1 h,待基线稳定后升温,以 10℃/min 升到 800℃,每 1 s 记录 10 次信号。

采用 Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪通过原位吡啶红外测定催化剂的 B 酸和 L 酸的酸量和酸强度。首先将样品压成约 10~20 mg/cm² 的薄片,置于样品池框架内。在真空下经 400℃ 脱水 1 h 后冷却到 150℃,纪录背景谱图。然后在 100℃ 恒温条件下吸附吡啶 20 min,平衡 5 min 后,以 10℃/min 的速率程序升温至 150℃ 和 350℃,在每个温度下恒温脱附 30 min,并采集谱图。

1.4 催化剂性能测试

采用连续流动固定床微反装置评价催化剂的烷基转移性能,催化剂装填量为 1 g,反应条件为 $T=400^\circ\text{C}$, $P=10\text{ bar}$, $\text{H}_2/\text{HC}=4$, WHSV 为 5 h⁻¹。液体原料为质量分率为 50:50 的偏三甲苯与甲苯混合物。在进入反应器之前,将其与计算量的氢气混合。氢气流量使用质量流量控制器调节,每次测试持续 10 h,定期收集产品样品并进行分析。分析结果采用面积归一法定量,转化率和二甲苯产率用公式(1)、(2)计算,其中 m_{Tol} 和 m_{TMB} 分别为甲苯和偏三甲苯的质量分数(%)。

$$\text{转化率} = \frac{[(m_{\text{Tol}} + m_{\text{TMB}})_{\text{in}} - (m_{\text{Tol}} + m_{\text{TMB}})_{\text{out}}]}{(m_{\text{Tol}} + m_{\text{TMB}})_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{二甲苯收率} = [(m_{\text{xylenes}})_{\text{out}} / (m_{\text{Tol}} + m_{\text{TMB}})_{\text{in}}] \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 表征结果

2.1.1 形貌和晶相结构表征

不同处理条件下 H β 分子筛 SEM 照片如图 1 所示。由图可见,在所有的分子筛样品中均能清晰地看到规则堆积的晶粒,粒径约为 0.2 μm ,整体形貌未发生明显变化。

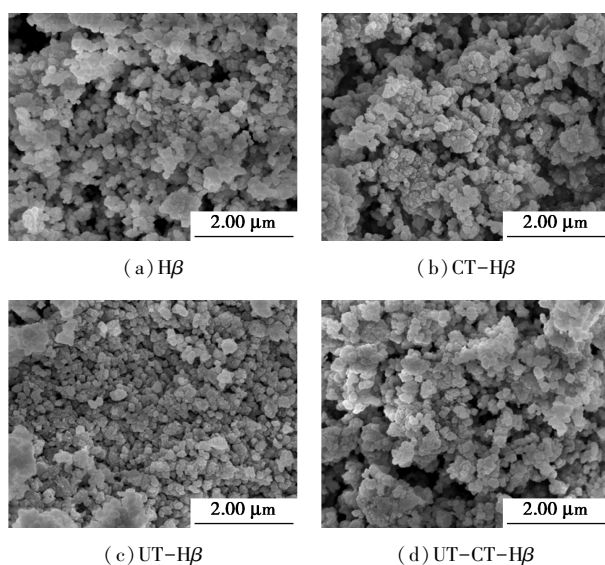
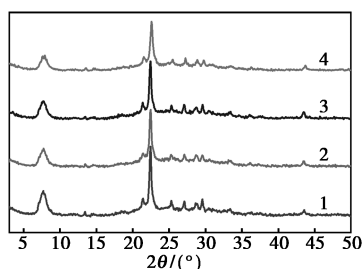
图 1 酸碱处理前后 H β 分子筛的 SEM 图

图 2 为原粉和改性 H β 分子筛样品的 X 射线衍射 (XRD) 图。可以看出, 所有样品在 $2\theta = 7.9^\circ$ 、 13.4° 、 21.6° 、 22.5° 、 25.5° 、 27.1° 和 29.8° 处均出现 H β 分子筛典型的特征衍射峰^[21], 且峰位置未发生偏移, 说明不同酸碱处理后分子筛的基本晶体结构仍然保持不变。将原粉 H β 分子筛的结晶度记为 100%, 取 2θ 为 7.9° 和 22.5° 处特征峰的面积之和计算其他 3 个改性样品的相对结晶度, 结果如表 1 所示, 改性 H β 分子筛样品的峰强度和相对结晶度均有下降, 其中尿素-柠檬酸顺序联合处理 H β 分子筛的相对结晶度下降到 78%, 表明 H β 分子筛在酸碱复合处理过程中发生了骨架脱铝, 造成了分子筛骨架缺陷。

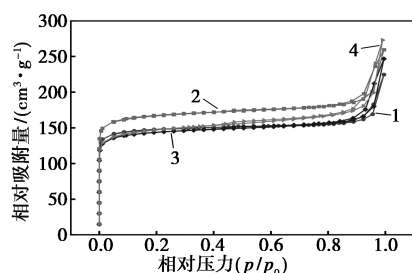
1—H β ; 2—CT-H β ; 3—UT-H β ; 4—UT-CT-H β 图 2 酸碱处理前后 H β 分子筛的 XRD 谱图表 1 酸碱处理前后 H β 分子筛的相对结晶度

样品	H β	CT-H β	UT-H β	UT-CT-H β
相对结晶度/%	100	87	84	78

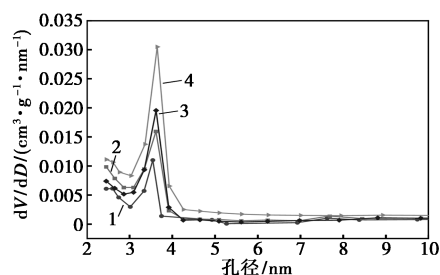
2.1.2 孔结构表征

采用 N₂ 吸附-脱附对样品进行表征分析, 图 3

(a)、(b) 为原粉和改性 H β 分子筛样品的 N₂ 吸附-脱附等温线和相应的 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 孔径分布曲线。从图 3(a) 中可以看出, 4 种分子筛在低压区 ($p/p_0 < 0.1$) 的 N₂ 吸附量急剧上升并且在中压区开始出现转折, 并在相对压力为 0.1~0.4 时出现一个平台, 这符合 N₂ 吸附-脱附等温线的 I 型等温线, 说明 4 种分子筛均存在微孔结构。在高相对压力 (约 0.7~0.9) 下出现了滞后回路, 这属于 N₂ 吸附-脱附等温线的 IV 型等温线, 说明 4 种分子筛中还存在介孔结构。在低压区, UT-CT-H β 和 UT-H β 分子筛的氮气吸附量低于 H β , 说明尿素处理破坏了一部分微孔孔道, 导致微孔孔容减小, 其中 UT-CT-H β 分子筛在相对压力为 0.4~0.9 时表现出更明显的滞后环, 表明结构中产生了明显的介孔。如图 3(b) 所示, 所有样品在 3~5 nm 范围内存在介孔, UT-CT-H β 分子筛在该范围内的孔浓度最高, 其次是 UT-H β 和 CT-H β 分子筛, 而 H β 分子筛的介孔含量最少。说明尿素-柠檬酸顺序联合处理导致了大量介孔的生成。



(a) 氮气吸附-脱附等温线



(b) BJH 孔径分布曲线

1—H β ; 2—CT-H β ; 3—UT-H β ; 4—UT-CT-H β 图 3 酸碱处理前后 H β 分子筛的氮气吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布曲线

表 2 为改性和未改性分子筛样品的孔隙体积和比表面积。总比表面积采用 BET 法计算, 外比表面积通过 t-plot 方法获取, 中大孔部分用 BJH 法分析, 微孔部分采用 HK 法。与原粉 H β 分子筛相比, 酸碱处理后的样品的外比表面积、孔容、孔径较原样品都有所增加, 总孔容的增加主要源于介孔体积的增

大,酸、碱及其顺序联合处理后分子筛的介孔体积与原粉分子筛相比,分别增加了 25%、25%、80%。柠檬酸处理使得分子筛微孔和介孔体积均有轻微增加,因为柠檬酸处理优先去除孔道内部的非骨架铝和无定形铝,疏通孔道,增加了微孔和介孔含量^[22]。碱处理分子筛的介孔孔容由原粉分子筛的 0.2 cm³/g 增加到 0.25 cm³/g,但微孔体积略有减少,表明碱处理分子筛中介孔的形成以微孔的减少为代价,这与前人的研究结果一致^[23],碱处理过程会导致一些骨架硅的去除,从而产生骨架空穴,促进了微孔向介孔的过渡。尿素-柠檬酸顺序联合处理后,介孔孔容显著提高,由 0.2 cm³/g 增加到 0.35 cm³/g,总表面积由 525 m²/g 增加到 562 m²/g,而微孔表面积大幅度下降。一方面是由于脱硅-脱铝产生大量介孔^[22],另外,由于联合处理,使得分子筛结晶度下降,意味着无定型硅铝增加,这也是导致介孔增加的原因之一。

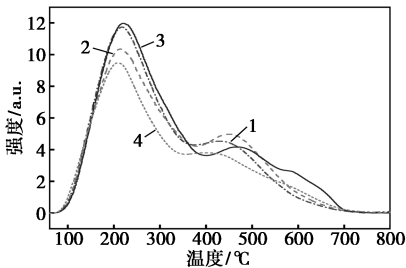
表 2 酸碱处理前后 H β 分子筛的孔结构性质

样品	表面积			孔隙体积			平均孔径/ nm
	$S_{\text{total}}/$ (m ² · g ⁻¹)	$S_{\text{micro}}/$ (m ² · g ⁻¹)	$S_{\text{ext}}/$ (m ² · g ⁻¹)	$V_{\text{total}}/$ (cm ³ · g ⁻¹)	$V_{\text{micro}}/$ (cm ³ · g ⁻¹)	$V_{\text{meso}}/$ (cm ³ · g ⁻¹)	
H β	525	422	103	0.34	0.14	0.20	2.6
CT-H β	591	458	133	0.40	0.15	0.25	2.7
UT-H β	506	393	113	0.38	0.13	0.25	3.0
UT-CT-H β	562	238	324	0.42	0.07	0.35	3.0

2.1.3 酸性表征

图 4 为分子筛样品 NH₃-TPD 谱图。NH₃-TPD 曲线图中位于 100~350℃ 和 350~800℃ 范围内的 2 个脱附峰分别代表分子筛上的弱酸中心和中强酸中心,酸量分析结果如表 3 所示。由图可见,柠檬酸处理的分子筛的中强酸量较原粉 H β 分子筛有所增加,总酸量和弱酸量较原粉 H β 分子筛减少。这是因为低浓度的柠檬酸主要脱除分子筛的非骨架铝,使得弱酸含量明显下降^[24],而中强酸量增加可能因为柠檬酸的补铝现象^[25]。尿素处理后的 H β 分子筛的弱酸量和中强酸量均有所增加,同时在 600℃ 出现了新的氨脱附峰,意味着更强酸中心的产生,有研究表明该更强酸中心与 β 分子筛上的非骨架铝有关^[26],表明尿素处理导致 β 分子筛骨架脱铝和非骨架铝的生成^[27]。柠檬酸-尿素顺序联合处理 H β 分子筛伴随着大量弱酸量流失,中强酸酸量不变但强度有所降低,且尿素处理产生的新的高温脱附峰面

积明显减小,这是因为柠檬酸处理脱除了分子筛上的非骨架铝^[22]。



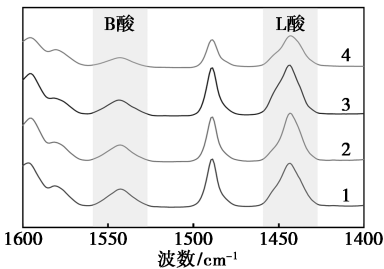
1—H β ; 2—CT-H β ; 3—UT-H β ; 4—UT-CT-H β

图 4 酸碱处理前后 H β 分子筛的 NH₃-TPD 曲线

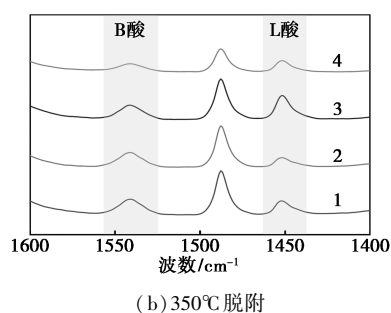
表 3 酸碱处理前后 H β 分子筛的 NH₃-TPD 分析结果

样品	弱酸/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	中强酸/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	总酸量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
H β	633	264	897
CT-H β	595	285	880
UT-H β	683	275	958
UT-CT-H β	493	267	760

图 5 为原粉和改性 H β 分子筛样品的吡啶红外 (Py-IR) 图谱。位于 1 542 cm⁻¹ 处的振动峰归属于样品的 B 酸中心,1 443 cm⁻¹ 处的振动峰归属于样品的 L 酸中心,位于 1 489 cm⁻¹ 处的振动峰归属于 B 酸和 L 酸共同作用的吸收峰。150℃ 脱附后的红外吸收峰代表催化剂上的总酸中心,350℃ 脱附后的红外吸收峰代表催化剂上的强酸中心。B 酸和 L 酸酸量分别用 1 542 cm⁻¹ 和 1 443 cm⁻¹ 处的振动峰面积积分并通过计算得到,结果如表 4 所示。可以看出,柠檬酸处理 H β 分子筛的总 B 酸酸量与原粉 H β 分子筛基本相同,强 L 酸酸量明显减少,强 B/L 酸量比明显增大。与原粉分子筛相比,经尿素处理后,总酸量和强酸量均有所增加,其中强 L 酸酸量明显增加,强 B 酸酸量略微减少,强 B/L 酸量比明显减小,主要是由于尿素处理导致 β 分子筛骨架脱铝和非骨架铝的生成^[27],与 NH₃-TPD 结果一致。尿素-柠檬酸顺序联合处理导致 β 分子筛 B 酸与 L 酸酸量



(a) 150℃ 脱附



1—H β ; 2—CT-H β ; 3—UT-H β ; 4—UT-CT-H β

图5 酸碱处理前后 H β 分子筛的 Py-IR 谱图

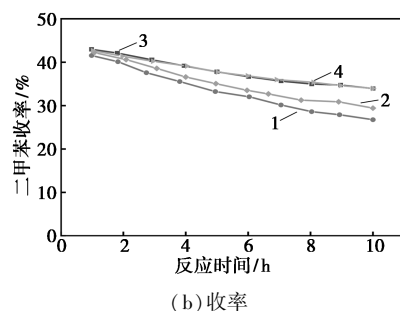
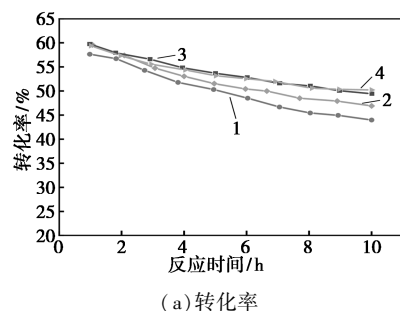
表4 酸碱处理前后 H β 分子筛的 Py-IR 分析结果

样品	150℃脱附/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)		350℃脱附/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)		150℃ 脱附	350℃ 脱附
	B	L	B	L	B/L	B/L
H β	318	553	265	133	0.57	1.99
CT-H β	314	543	261	91	0.58	2.87
UT-H β	289	616	243	220	0.47	1.10
UT-CT-H β	162	401	121	102	0.40	1.19

均显著减少,强 B/L 酸量比较尿素处理分子筛有所增加。

2.2 催化剂的烷基转移反应性能评价

图6为不同改性 H β 分子筛上转化率和二甲苯收率随反应时间的变化。如图所示,与原粉 H β 分子筛相比,不同方法改性后的 H β 分子筛上初始阶



1—H β ; 2—CT-H β ; 3—UT-H β ; 4—UT-CT-H β

图6 不同改性 H β 分子筛上烷基转移反应转化率随反应时间的变化

段的转化率均由 57.6% 提高到 59.7%,二甲苯收率没有显著变化。随着反应时间延长,下降幅度不同。反应 10 h 后,原粉 H β 分子筛的转化率降至 43.9%,二甲苯收率降至 26.7%,CT-H β 分子筛上的转化率和二甲苯收率降低幅度略减小,分别降至 46.9% 和 29.4%。而 UT-H β 和 UT-CT-H β 分子筛上的转化率和二甲苯收率随反应时间的延长显著降低,且一致,反应 10 h 时,两者的二甲苯收率均为 34%,较原粉 H β 分子筛提高 7.3%。

可见,不同改性方法对烷基转移反应有明显影响,其中尿素处理以及尿素-柠檬酸顺序联合处理 H β 分子筛能显著改善其烷基转移活性和反应稳定性,而柠檬酸处理 β 分子筛改善有限。结合分子筛孔结构和酸性表征结果可以看出,烷基转移反应活性的变化大致与介孔体积的变化一致,说明介孔体积的增加有利于反应的进行,这可能是因为增加的总孔容和外表面积增强了酸性中心的可接近性,有利于反应原料和产物在孔道中的扩散,同时减少了由扩散限制引起的焦炭沉积,缓解了催化剂失活^[28]。

然而拥有相同介孔体积的 UT-H β 和 CT-H β 分子筛反应活性提升程度却有所不同,UT-H β 分子筛较 CT-H β 分子筛表现出更高的转化率和二甲苯收率,结合 NH₃-TPD 结果发现,CT-H β 分子筛的总酸量较原粉分子筛减少,为 880 $\mu\text{mol/g}$ 而 UT-H β 分子筛的总酸量明显增加,且表现出最高的总酸量,为 958 $\mu\text{mol/g}$,提供了更多的反应活性位点,提高了反应活性和稳定性。为进一步分析不同酸类型在其中的影响,通过吡啶红外测定 UT-H β 和 CT-H β 分子筛 B、L 酸量,结果如表 4 所示,可以看出 UT-H β 分子筛的总 B、L 酸量比 CT-H β 分子筛更高,且强 B/L 酸量比更低,有研究表明^[29] 强 B 酸位点更易诱导异构化副反应的发生和焦炭沉积,这可能是 UT-H β 分子筛比 CT-H β 分子筛表现出更高的催化活性和稳定性的原因。因此,酸、碱及其顺序联合处理导致的烷基转移反应活性和稳定性的提高与分子筛的酸性和孔道结构双重因素有关,其中孔道结构的变化起主要作用。

3 结论

(1) 通过酸、碱及酸碱复合方法对 H β 分子筛进行改性,增加了介孔的比表面积和孔体积,形成了微孔-介孔多级孔道的结构,同时调变了分子筛的酸量。

(2) 调节分子筛的孔道结构和酸度在烷基转移

过程中具有明显的优势。尿素-柠檬酸顺序联合处理的 UT-CT-H β 分子筛具有最大的外表面积和介孔体积,表现出良好的甲苯与偏三甲苯烷基转移催化性能。尿素处理分子筛在介孔体积增加的同时,具有较高的总酸量与适宜的酸强度,有利于烷基转移反应的进行,表现出与 UT-CT-H β 分子筛相近的反应活性和稳定性。

参考文献

- [1] Demikhova N R, Rubtsova M I, Vinokurov V A, *et al.* Isomerization of xylenes (a Review) [J]. *Petroleum Chemistry*, 2021, 61 (11): 1158–1177.
- [2] Shi Q, Gonçalves J C, Ferreira A F P, *et al.* A review of advances in production and separation of xylene isomers [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2021, 169: 108603.
- [3] Kostyukov I A, Ponomareva O A, Kolyagin Y G, *et al.* Effects of synthesis method on the localization of aluminum atoms and on catalytic performance of BEA zeolite in toluene disproportionation [J]. *Petroleum Chemistry*, 2024, 64 (2): 202–209.
- [4] Abd El Salam H M, Abd El-Hafiz D R. Single site MIL-101 for novel low-temperature liquid-phase toluene methylation [J]. *Journal of Chemical Sciences*, 2020, 132 (1): 57.
- [5] Shih R, Jeroro E. Honeywell UOP tatoray process: Maximizing feed utilization for aromatics production (Case Study) [M]. *Industrial Arene Chemistry*, 2023: 439–453.
- [6] 任慧勇, 杨卫兰, 张蓓. 中国重整 C₉ 重芳烃分离和利用机会分析 [J]. *现代化工*, 2020, 40 (8): 11–14, 20.
- [7] Margarit V J, Portilla M T, Navarro M T, *et al.* One-pot co-crystallization of beta and pentasil nanozeolites for the direct conversion of a heavy reformat fraction into xylenes [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 581: 11–22.
- [8] Al-Mubaiyedh U A, Ali S A, Al-Khattaf S S. Kinetic modeling of heavy reformat conversion into xylenes over mordenite-ZSM5 based catalysts [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2012, 90 (11): 1943–1955.
- [9] Ali S A, Almulla F M, Jermy B R, *et al.* Hierarchical composite catalysts of MCM-41 on zeolite Beta for conversion of heavy reformat to xylenes [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 98: 189–199.
- [10] Molinier M, Abichandani J S. ExxonMobil PxMax SM process: Production of paraxylene. *Industrial Arene Chemistry* [M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2023: 357–382.
- [11] Hussain H K. Aromatic disproportionation and transalkylation over modified beta zeolites [D]. Manchester: The University of Manchester, 2024.
- [12] Cha S H, Hong S B. Reaction intermediates and mechanism of the zeolite-catalyzed transalkylation of 1,2,4-trimethylbenzene with toluene [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 357: 1–11.
- [13] Krejčí A, Al-Khattaf S, Ali M A, *et al.* Transalkylation of toluene with trimethylbenzenes over large-pore zeolites [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 377 (1): 99–106.
- [14] Almulla F M, Ali S A, Aldossary M R, *et al.* Transalkylation of 1,2,4-trimethylbenzene with toluene over large pore zeolites: Role of pore structure and acidity [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 608: 117886.
- [15] Li Y, Wang H, Dong M, *et al.* Effect of zeolite pore structure on the diffusion and catalytic behaviors in the transalkylation of toluene with 1,2,4-trimethylbenzene [J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (81): 66301–66310.
- [16] Toda J, Corma A, Sastre G. Diffusion of trimethylbenzenes and xylenes in zeolites with 12- and 10-ring channels as catalyst for toluene-trimethylbenzene transalkylation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120 (30): 16668–16680.
- [17] 臧甲忠, 马明超, 于海斌, 等. 柠檬酸复合改性对多环芳烃选择性开环铂/Beta 催化剂性能的影响 [J]. *无机盐工业*, 2021, 53 (6): 205–211.
- [18] Azam M U, Fernandes A, Ferreira M J, *et al.* Pore-structure engineering of hierarchical β zeolites for the enhanced hydrocracking of waste plastics to liquid fuels [J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14 (21): 16148–16165.
- [19] Chen Z, Liu Q, Liu Z, *et al.* Largely enhanced acidic structure of HZSM-5 zeolite by hydrothermally modifying with urea and TiO₂ boosting performance of cracking hexane [J]. *Fuel*, 2026, 406: 136890.
- [20] Guo K, Ma A, Li J, *et al.* Alkali-acid treated hierarchical Pt/Beta bifunctional catalyst for higher selectivity of multi-branched i-heptane in n-heptane hydroisomerization [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2025, 138 (4): 2277–2295.
- [21] Zou Q, He H, Xie J, *et al.* Study on the mechanism of acid modified H-Beta zeolite acidic sites on the catalytic pyrolysis of Kraft lignin [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 462: 142029.
- [22] Sun H, Peng P, Wang Y, *et al.* Preparation, scale-up and application of meso-ZSM-5 zeolite by sequential desilication-dealuminum [J]. *Journal of Porous Materials*, 2017, 24 (6): 1513–1525.
- [23] Zhao J P, Cao J P, Wei F, *et al.* Catalytic upgrading of lignite pyrolysis volatiles to aromatics over urea-modified HZSM-5: Study on desilication of preserved micropores [J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37 (9): 6515–6523.
- [24] Bai G, Ma Z, Shi L, *et al.* Continuous synthesis of bis (indolyl) phenylmethane over acid modified H β zeolite [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 427: 114–118.
- [25] Xie Z K, Chen Q L, Zhang C F, *et al.* Influence of citric acid treatment on the surface acid properties of zeolite beta [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104 (13): 2853–2859.
- [26] 宋月芹, 刘锋, 康承琳, 等. 碱处理法改善 Pt/ZSM-5 异构化性能 [J]. *催化学报*, 2009, 30 (2): 159.
- [27] Li J, Li X, Zhou G, *et al.* Catalytic fast pyrolysis of biomass with mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by desilication with NaOH solutions [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 470: 115–122.
- [28] Guo Y, Zhang Y, Zhao Z. Ceria-modified hierarchical H β zeolite as a robust solid acid catalyst for alkenylation of p-xylene with phenylacetylene [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39 (1): 181–189.
- [29] Wu Y, Deng P, Liu L, *et al.* Dynamic evolution of metal structures on/in zeolites for catalysis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2025, 54 (10): 4745–4762. ■