

分类号：O611

学校代码：10363

密 级：公开

学 号：2220620106

题 目 缺陷位诱导合成多级孔分子筛及其催化性能研究

题 目 Defect-Induced Synthesis and Catalytic Performance
Research of Hierarchically Porous Zeolites

学生姓名： 张丹丹

指导教师： 李兴扬（副教授）、潘梦（副教授）

专 业： 化学

研究方向： 新型催化材料合成与应用

论文答辩日期： 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

论文作者签名：张丹丹

日期：2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：张丹丹

指导教师签名：李兴扬

日期：2025 年 5 月 10 日

日期：2025 年 5 月 10 日

缺陷位诱导合成多级孔分子筛及其催化性能研究

摘 要

沸石分子筛作为一种催化材料在石油化工等领域有着广泛的应用。晶体缺陷位是影响分子筛性能的重要因素,特别是在一些催化反应中,其易成为积炭形成的活性中心,加速催化剂失活。现有消除缺陷位的方法普遍依赖于含氟试剂,但其环境毒性大、处理成本高等问题制约了其工业应用。因此,本文旨在开发出不使用含氟试剂消除缺陷位,同时利用晶体缺陷位制备出特殊结构的沸石(如多级孔沸石和复合沸石)的方法,并探究它们大分子催化裂化性能。

1. 本文首先以传统 β 沸石为基础,探索了碱处理和氟处理两种消除缺陷位的方法,并对其效果进行了全面对比。利用 XRD、FT-IR、SEM、TEM、 N_2 吸附-脱附、原位红外等一系列表征结果表明,碱处理不仅在消除缺陷位方面与氟处理效果相当,还能增大沸石的外表面积,形成介孔结构。在 1,3,5-三异丙苯裂解反应中,经碱处理制备的多级孔 β 沸石相比于氟处理后的沸石表现出更好的催化性能,初始转化率提高了 1.8 倍。

2. 本文第二体系通过调控初始合成凝胶的配比制备出含有丰富的晶体缺陷结构的富铝 ZSM-5 沸石,借助缺陷位的介孔结构导向作用,利用常规碱处理成功制备了富铝多级孔 ZSM-5 沸石,打破了传统碱处理受骨架硅铝比的限制。该策略完全保留了常规碱处理方法易操作、成本低的优势,易于推广到工业规模。基于此方法成功制备出的硅铝比非常低 ($Si/Al=9.3$) 的富铝多级孔 ZSM-5 沸石具有显著的介孔结构。与母体沸石相比,其外比表面积和介孔体积分别增加了 9.1 倍和 8.3 倍。在大分子裂解反应中,富铝多级孔 ZSM-5 沸石

相互连通的开放孔道结构有效促进了反应物和产物的扩散，催化活性显著提升的同时，单位转化反应物对应的积炭量也明显降低。因此，表现出了比传统微孔沸石显著更好的催化性能。

3. 本文最后利用富铝 ZSM-5 沸石缺陷位在碱性溶液中溶解出的硅、铝物种作为 β 沸石合成的原料，成功制备出了 ZSM-5@ β 复合分子筛。不仅有效消除了 ZSM-5 沸石的缺陷位，形成了介孔结构，而且将溶解出的硅铝物种进行了再利用，提高了原子经济性。更重要的是，相较于对应的机械混合物，制备的复合沸石表现出了更好的催化裂解大分子的能力，1,3,5-三异丙苯的初始转化率是机械混合物的 2.3 倍。

总之，本文利用传统碱处理的方法有效消除了沸石缺陷位，同时还利用沸石缺陷位成功制备了富铝多级孔 ZSM-5 沸石和 ZSM-5@ β 复合沸石。所制备的沸石材料均表现出独特的物化性质和良好的催化性能。本文的研究成果对沸石缺陷位的消除和利用具有一定的参考价值。

关键词：缺陷位、 β 沸石、富铝 ZSM-5 沸石、复合沸石、催化性能

DEFECT-INDUCED SYNTHESIS AND CATALYTIC PERFORMANCE RESEARCH OF HIERARCHICALLY POROUS ZEOLITES

ABSTRACT

Zeolite molecular sieves are widely used as catalytic materials in petroleum and chemical industries. Crystal defects are important factors affecting the performance of molecular sieves, especially in some catalytic reactions, where they tend to become active centers for coke deposit formation, accelerating the deactivation of the catalyst. Current methods for eliminating defects generally rely on fluorine-containing reagents, but their environmental toxicity and high costs limit industrial applications. Therefore, this paper aims to develop a fluoride-free method for eliminating defects and producing special-structured zeolites like hierarchical and composite zeolites, while exploring their catalytic performance in macromolecular cracking.

1. Firstly, this paper compares alkaline and fluoride treatments of conventional β zeolite for defects elimination. Characterization (XRD, FT-IR, SEM, TEM, N_2 adsorption-desorption, in-situ IR) show that alkali treatment not only has a comparable effect to fluorine treatment in eliminating defects, but also can increase the surface area of zeolite and form mesoporous structures. In the cracking reaction of 1,3,5-triisopropylbenzene, the hierarchical β zeolites prepared by alkali treatment

exhibited better catalytic performance compared with the zeolite treated with fluorine, and the initial conversion rate increased by 1.8 times.

2. Then, Al-rich ZSM-5 zeolites with abundant crystal defect structures was prepared by adjusting the proportion of the initial synthetic gel. With the directing effect of the mesoporous structure at the defects, Al-rich hierarchical ZSM-5 zeolites were successfully prepared by conventional alkali treatment, breaking the limitation of the framework Si/Al ratio in traditional alkali treatment. This strategy retains the advantages of easy operation and low cost of conventional alkaline treatment, and is easy to be promoted to an industrial scale. Based on this method, the Al-rich hierarchical ZSM-5 zeolites with a very low Si/Al ratio (9.3) successfully prepared have a significant mesoporous structure. Compared with the parent zeolite, their external surface area and mesoporous volume increased by 9.1 and 8.3 times respectively. The interconnected open channel structure of the Al-rich hierarchical ZSM-5 zeolites effectively promote the diffusion of reactants and products in the macromolecular cracking reaction. While the catalytic activity is significantly enhanced, the amount of coke deposit corresponding to the unit conversion reactant is also significantly reduced. Therefore, they have demonstrated significantly better catalytic performance than traditional microporous zeolites.

3. Finally, the silicon and aluminum species dissolved from the defects of Al-rich ZSM-5 zeolites in an alkaline solution were used as raw materials for the synthesis of β zeolite, and ZSM-5@ β composite molecular sieves were successfully prepared. Not only were the defects of ZSM-5 zeolites effectively eliminated and a

mesoporous structure formed, but also the dissolved silicon-aluminum species were reused, improving the atomic economy. More importantly, compared with the corresponding mechanical mixture, the prepared composite zeolite exhibited a better ability to catalytically crack macromolecules, and the initial conversion rate of 1,3,5-triisopropylbenzene was 2.3 times that of the mechanical mixture.

In conclusion, the defects of zeolite were effectively eliminated by using the traditional alkali treatment method in this paper. Meanwhile, Al-rich hierarchical ZSM-5 zeolites and ZSM-5@ β composite zeolite were successfully prepared by using the defects of zeolite. The prepared zeolite materials all exhibit unique physicochemical properties and good catalytic performance. The research results of this paper have certain reference value for the elimination and utilization of zeolite defect sites.

KEY WORDS: Defects, β zeolite, Al-rich ZSM-5 zeolites, composite zeolite, catalytic performance

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 沸石分子筛简介.....	1
1.1.1 定义与分类.....	1
1.1.2 结构与性质.....	2
1.1.3 应用领域.....	3
1.2 分子筛缺陷位的概述.....	5
1.2.1 缺陷位的定义.....	5
1.2.2 缺陷位对性能的影响.....	7
1.3 分子筛缺陷位的消除方法.....	8
1.3.1 热处理法.....	9
1.3.2 硅烷基处理法.....	10
1.3.3 氟处理法.....	10
1.3.4 碱处理法.....	11
1.4 论文选题.....	12
第二章 碱处理消除 B 沸石缺陷位及其催化性能研究.....	14
2.1 引言.....	14
2.2 实验部分.....	15
2.2.1 试剂与原料.....	15
2.2.2 样品制备.....	16
2.2.3 样品表征.....	16
2.2.4 催化评价.....	17
2.3 结果与讨论.....	18
2.3.1 样品的表征分析.....	18
2.3.1 催化性能研究.....	23

2.4 本章小结	26
第三章 碱处理制备富铝多级孔 ZSM-5 沸石——缺陷位作为介孔导向剂	27
3.1 引言	27
3.2 实验部分	28
3.2.1 试剂与原料	28
3.2.2 富铝 ZSM-5 沸石母体的制备	28
3.2.3 富铝 ZSM-5 沸石的常规碱处理	29
3.2.4 表征方法	29
3.2.5 1,3,5-三异丙苯催化裂解评价	30
3.3 结果与讨论	30
3.3.1 富铝 ZSM-5 沸石母体的合成表征分析	30
3.3.2 常规碱处理制备富铝多级孔 ZSM-5 沸石的表征分析	35
3.3.3 富铝多级孔 ZSM-5 沸石的催化性能研究	42
3.3.4 积炭分析	45
3.4 本章小结	46
第四章 缺陷位诱导合成复合分子筛及其催化性能研究	47
4.1 引言	47
4.2 实验部分	48
4.2.1 试剂与原料	48
4.2.2 样品制备	48
4.2.3 样品表征	49
4.2.4 催化评价	49
4.3 结果与讨论	49
4.3.1 催化剂的合成与表征	49
4.3.2 催化性能研究	53
4.4 本章小结	54
第五章 总结与展望	56
5.1 结论	56

5.2 展望	57
5.3 创新点	57
参考文献.....	58
致谢.....	68

第一章 绪论

1.1 沸石分子筛简介

1.1.1 定义与分类

沸石分子筛是一类具有规则有序的微孔孔道结构的无机材料^[1]，最早于1756年以天然沸石被瑞典矿物学家Axel Fredrik Cronstedt首次发现^[2]。因具有丰富且规则的微孔孔道、可调控的酸性和良好的热/水热稳定性，于是这类特殊的材料持续引发科研界的广泛关注^[3]。截至目前为止，根据国际分子筛协会 (IZA) 最新统计数据显示，全球已系统性地鉴定并收录了258种具有独立拓扑结构的沸石分子筛^[4] (如图1-1所示)，这一数字充分体现了该领域近三个世纪以来的研究积累与突破。

ABW	ACO	AEI	AEL	AEN	AET	AFG	AFI	AFN	AFO	AFR	AFS	AFT	AFV	AFX
AFY	AHT	ANA	ANO	APC	APD	AST	ASV	ATN	ATO	ATS	ATT	ATV	AVE	AVL
AWO	AWW	BCT	BEC	BIK	BOF	BOG	BOZ	BPH	BRE	BSV	CAN	CAS	CDO	CFI
CGF	CGS	CHA	-CHI	-CLO	CON	CSV	CZP	DAC	DDR	DFO	DFT	DOH	DON	EAB
EDI	EEI	EMT	EON	EOS	EPI	ERI	ESV	ETL	ETR	ETV	EUO	EWf	EWO	EWS
-EWT	EZT	FAR	FAU	FER	FRA	GIS	GIU	GME	GON	GOO	HEU	-HOS	HZF	IFO
IFR	-IFT	-IFU	IFW	IFY	IHW	IMF	-ION	IRN	IRR	-IRT	-IRY	ISV	ITE	ITG
ITH	ITR	ITT	-ITV	ITW	IWR	IWS	IWV	IWW	JBW	JNT	JOZ	JRY	JSN	JSR
JST	JSW	JSY	JZO	JZT	KFI	LAU	LEV	LIO	-LIT	LOS	LOV	LTA	LTF	LTJ
LTL	LTN	MAR	MAZ	MEI	MEL	MEP	MER	MFI	MFS	MON	MOR	MOZ	MRT	MSE
MSO	MTF	MTN	MTT	MTW	MVY	MWF	MWW	NAB	NAT	NES	NON	NPO	NPT	NSI
OBW	OFF	OKO	OSI	OSO	OWE	-PAR	PAU	PCR	PHI	PON	POR	POS	PSI	PTF
PTO	PTT	PTY	PUN	PWN	PWO	PWW	RFE	RHO	-RON	RRO	RSN	RTE	RTH	RUT
RWR	RWY	SAF	SAO	SAS	SAT	SAV	SBE	SBN	SBS	SBT	SEW	SFE	SFF	SFG
SFH	SFN	SFO	SFS	SW	SGT	SIV	SOD	SOF	SOR	SOS	SOV	SSF	-SSO	SSY
STF	STI	STT	STW	-SVR	SVV	SWY	-SYT	SZR	TER	THO	TOL	TON	TSC	TUN
UEI	UFI	UOS	UOV	UOZ	USI	UTL	UWY	VET	VFI	VNI	VSV	WEI	-WEN	YFI
YUG	ZJN	ZON												

图 1-1 258 种沸石分子筛拓扑结构代码汇总表 (IZA) ^[4]

Fig. 1-1 IZA compendium of the topological structure codes of 258 kinds of zeolite molecular sieves^[4]

随着对沸石分子筛的不断深入探究与应用，研究人员发现其不仅存在于自然界，同时也可以通过人工合成^[5]，因此对于多种多样的沸石分子筛，可以根据其化学组成、晶体结构和孔径大小进行分类。第一根据化学组成，沸石分子筛可以分为硅酸盐、铝酸盐

和磷酸盐等类型^[6]。例如，ZSM-5 沸石是一种硅铝酸盐沸石^[7]，而 SAPO-34 沸石则是一种硅铝磷酸盐沸石^[8]。第二根据晶体结构，沸石分子筛可以分为不同的结构类型，如 FAU 型、MFI 型和 CHA 型等^[4]。例如，Y 型沸石属于 FAU 型结构，具有较大的孔径和较高的比表面积，广泛应用于石油炼制中的流化催化裂化过程^[9]。第三根据孔径大小，沸石分子筛可以分为微孔沸石（孔径 $<2\text{ nm}$ ）、介孔沸石（孔径在 $2\text{-}50\text{ nm}$ 之间）和大孔沸石（孔径 $>50\text{ nm}$ ）^[10]。例如，5 A 沸石的孔径为 $5\text{ \AA}$ ，属于微孔沸石，能够有效分离不同大小的分子，如在天然气脱水和净化中，5 A 沸石可以有效吸附水分子，而不会吸附甲烷等小分子^[11]。此外，沸石分子筛还可以根据其应用领域进行分类，如催化沸石、吸附沸石和离子交换沸石等^[1, 12]。

1.1.2 结构与性质

沸石骨架结构的基本单元是由硅 (Si)、铝 (Al) 等 T 原子构成的 TO_4 四面体。其中每个 T 原子都与四个氧原子相连接，而每个氧原子则同时连接着两个 T 原子。根据 Lowenstein 规则，硅铝分子筛中 Al-O-Al 连接被严格禁止，Al 原子孤立分布，导致 Si/Al 比可在 1 至无穷大范围内调控^[13, 14]。此外，沸石中 TO_4 四面体通过共享顶点氧原子的方式相互连接，形成一个复杂有序的三维网状结构。在沸石骨架中，由不同的结构单元经过不通过连接方式形成的沸石分子筛通常具有形状各异的孔道和笼结构^[15] (如图 1-2 所示)。以 ZSM-5 为例，它是一种具有两套相互垂直的十元环交叉孔道结构的沸石，其孔道尺寸约为 $5.1\times 5.5\text{ \AA}$ 与 $5.3\times 5.6\text{ \AA}$ ，这种特定的孔道结构使其在催化反应中表现出优异的择形催化性能^[16]。例如，在甲醇制烃类反应中，ZSM-5 沸石的孔道结构能够限制反应物分子的运动，使反应沿着特定的路径进行，从而提高目标产物的选择性^[17]。此外，ZSM-5 沸石的高硅铝比也使其具有良好的热稳定性和水热稳定性，使其在高温、高压等苛刻条件下仍能保持较高的活性和选择性^[18]。

孔穴和孔道的尺寸与形状对沸石分子筛的性能具有决定性影响^[19]。以 β 沸石为例，其具有独特的三维十二元环孔道，主孔道尺寸约为 0.7 nm 。沸石中较小的孔穴和孔道尺寸能够限制分子的进入，从而实现对特定尺寸分子的选择性吸附和筛分^[19, 20]。在一些催化反应中， β 沸石可以通过其孔道结构筛选出特定尺寸的反应物分子，使其进入孔道内

部与活性位点接触，而较大的分子则被阻挡在孔道外部，无法参与反应，从而提高了反应的选择性。

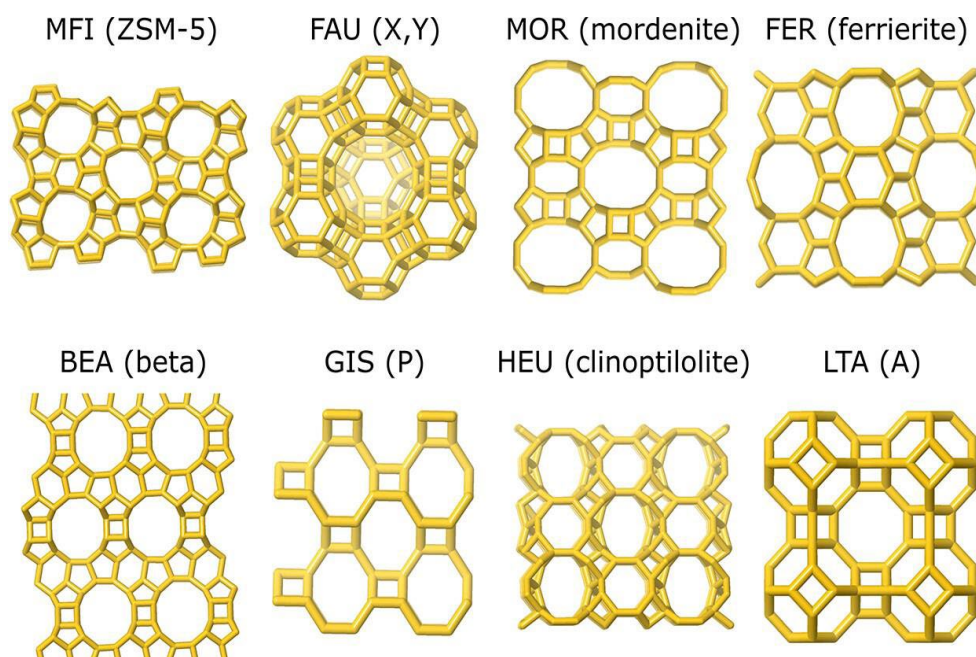


图 1-2 沸石分子筛的孔结构图解^[15]

Fig. 1-2 Pore structure diagram of zeolite molecular sieve^[15]

随着对沸石分子筛的结构深入研究发现，沸石晶体结构通常存在缺陷位，而这些缺陷位可能会影响其性能^[21-23]。例如，缺陷位可能会改变沸石的酸性中心分布和强度，从而影响其催化性能^[22]。此外，缺陷位还可能会影响沸石的孔道结构和扩散性能^[23]。研究表明，通过调控沸石的合成条件或进行后处理，可以控制缺陷位的数量和类型，从而优化沸石分子筛的性能^[24]。

1.1.3 应用领域

沸石分子筛在催化材料、吸附分离材料和离子交换材料这三个应用领域中脱颖而出，由于其独特的孔道结构、高比表面积、可调节的酸性以及优异的热稳定性与水热稳定性，成为现代工业中不可或缺的高性能材料^[1, 12]。这种材料不仅在石油化工中起着至关重要的作用，而且在精细化工、环境化工以及新能源等新兴领域中也展现出巨大的应用潜力^[25]。(图1-3)。

现如今，沸石分子筛在石油炼制中，特别是在催化裂化中将重质原油转化为轻质油和

高价值汽油的过程中发挥着至关重要的作用^[26,27]。作为催化剂的沸石分子筛，其多级孔结构为反应提供了大量的活性位点^[27]。以ZSM-5沸石为例，其独特的酸性中心和优异的热稳定性不仅确保了反应在高温环境下的高效进行，还能有效调控分子筛选效应，从而实现重质原油向轻质烃类的高选择性转化。这样，不仅大幅提高了汽油的产量和质量，同时也优化了产品的碳氢比和分子结构，使得最终产物更符合环保和高能效要求^[28]。

沸石分子筛在化工合成领域同样发挥着不可替代的作用。以甲醇制烯烃反应 (MTH) 为例，ZSM-5沸石分子筛能高效地将甲醇转化为汽油级烃类和重要的烯烃中间体，为下游的化工产品合成提供了关键原料^[29]。此外，沸石在选择性氧化反应中也表现出显著优势。例如，在环氧丙烷的环氧化反应和环己酮的氨氧化反应中^[30]，沸石凭借其微孔结构提供了均匀分布的活性位点，实现了分子级别的选择性控制，提高目标产物的收率和纯度，减少了副反应的发生^[31]。这些特性使得沸石分子筛成为化工合成的理想催化剂。

沸石分子筛凭借其微孔结构也可在吸附与分离领域展现出很大的应用价值。分子筛的孔径与分子尺寸十分相近，对于混合气体或液体中目标分子，能够实现精确筛分和高效分离。故沸石分子筛在气体净化、液体脱水和有机溶剂回收等工艺中有着广泛的应用^[32]。此外，在离子交换方面，沸石也可用于废水处理、重金属离子的去除以及放射性物质的捕捉等领域，不仅提高了处理效率，还保证了环境治理过程的安全与可持续^[33]。

沸石分子筛在环境治理领域的应用也更是备受瞩目。在选择性催化还原脱硝 (SCR) 技术中，沸石催化剂能有效催化氮氧化物 (NO_x) 转化为无害的氮气，显著降低工业排放的废气以及汽车尾气中的有害成分，从而减缓大气污染等问题^[34]。同时，沸石分子筛在催化脱硫反应中，其能够快速捕捉并转化燃料中的硫化物，提升燃料的清洁度和环保性能^[35]，有助于满足日益严格的环保标准和法规要求。

近年来，随着新能源技术的发展，沸石分子筛在能源存储和转换领域也有涉足。由于其独特的孔道结构和优异的离子交换能力，也被拓展至电池和超级电容器等储能设备的应用。与此同时，沸石分子筛也可作为优良的载体在催化电极和燃料电池中开辟一条新的道路。



图 1-3 沸石分子筛材料广泛的应用领域

Fig. 1-3 Applications of zeolite molecular sieve materials

1.2 分子筛缺陷位的概述

沸石分子筛作为一种重要的微孔材料，因其独特的孔道结构、高比表面积和优异的催化性能，在催化、吸附、分离等领域得到了广泛应用^[1, 12, 15]。然而，沸石在实际应用中常常面临缺陷位的问题，这些缺陷位不仅影响其结构稳定性，进而可能对其性能产生显著影响^[22, 23, 36]。因此，深入研究沸石缺陷位的定义与来源、其对性能的影响以及消除方法，对于优化沸石材料的性能具有重要意义。

1.2.1 缺陷位的定义

沸石缺陷位通常是指沸石晶体结构中原子排列的不完整区域，这些区域包括未闭合的硅羟基、铝原子的非骨架位置、晶格中的空位、位错和晶界或孔道结构的不连续性等^[37]。具体来说，在沸石理想晶体结构中由于 TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$ 等) 单元未能以完美的周期性方式连接而产生的局部结构扰动^[36]。这种结构偏离理想对称性的现象，可以发生在晶体内部或

表面，是由合成条件、原料纯度及后处理工艺等因素引起的^[38]。在这些缺陷位中，为了满足氧原子的配价要求，断裂的 Si-O-Si 键往往以硅羟基 (Si-OH) 的形式终止生成^[36]。

硅羟基 (Si-OH) 是典型的沸石晶体内部结构或外部表面上的结构缺陷表现形式^[36, 39]。由图 1-4 所示，孤立型硅羟基主要出现在晶体终止面或边缘处，通常以单个 Si-OH 基团的形式存在，彼此之间几乎不发生氢键作用。连通性缺陷引起的硅羟基是由于晶体内部因缺失一个或多个 T-O-T 键而产生局部结构断裂时，会在相邻硅原子上形成 Si-OH 基团。进一步可细分为：(1) Geminal 型硅羟基：指同一硅原子上同时结合两个 -OH 基团，常由局部缺陷导致。(2) Vicinal 型硅羟基：指位于相邻硅原子上的单个 -OH 基团，由于空间接近，往往通过氢键形成弱相互作用。(3) 桥联型硅羟基：当上述 Vicinal 硅羟基通过氢键互相连接时，形成的桥联结构^[40-42]。值得注意的是，在沸石的晶体结构中，硅羟基巢是缺陷位点的关键特征。当沸石骨架中出现 T 原子 (例如 Si) 缺失，就会在缺陷区域周围形成多个 Si-OH 基团，这些基团由于处于狭小空间内，通过强氢键相互作用而聚集成的一种“巢”状结构，形成所谓的硅羟基巢^[41, 43]。

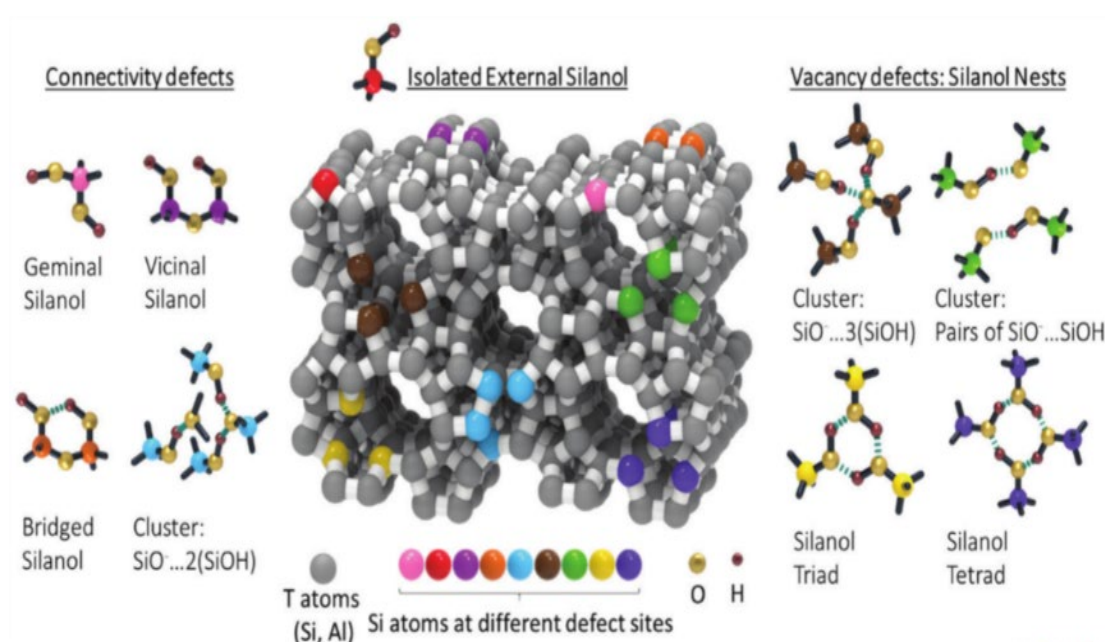


图 1-4 不同类型硅羟基示意图

Fig. 1-4 Schematic diagram of different types of Si-OH

1.2.2 缺陷位对性能的影响

研究发现，沸石缺陷位对其性能的影响表现为双刃剑效应：一方面，缺陷位可能为某些反应提供额外的活性中心，短期内有利于催化活性提升^[44]；但另一方面，缺陷位在催化过程中容易诱导积炭的形成，同时降低了沸石在高温及水热环境下的稳定性，导致催化剂寿命缩短和再生困难^[21, 45]。

沸石催化性能取决于其酸性中心，其中 Brønsted 酸和 Lewis 酸的分布和强度直接影响反应过程^[46]。沸石缺陷位的存在往往可以改变局部酸性中心的浓度。例如，框架铝的局部缺失会导致沸石内部缺陷的形成，不仅改变了原有的酸分布，还可能产生一些弱酸位点^[47]。在分子筛的催化裂化过程中，酸性过强或分布不均匀的缺陷位点容易促进烷基化、烯烃聚合以及后续的多环芳香族化反应，加速积炭的形成。积炭的生成主要是由于反应中间体在高温下的聚合和炭化，缺陷位在催化反应中提供了额外的反应位点，使得这些中间体更容易在局部聚集、缩合并最终形成难以脱附的大分子炭^[48-51]。就比如，在甲醇制烯烃的反应中，ZSM-5 沸石中的缺陷位可作为反应的活性位点，引导反应中间体的生成和转化。然而，这些位置也可以成为焦炭形成的中心。研究人员通过原位红外光谱和固体核磁共振分析了积炭样品，发现了缺陷位与聚合区域高度重叠，从而证实缺陷位在一定条件下可以“催化”积炭形成^[52]。另外，有研究表明，缺陷位丰富的沸石在高温高酸条件下，连续反应过程中的积炭量显著高于缺陷较少的沸石^[53]，这表明缺陷位的存在明显加剧了积炭的发生。催化反应中的焦炭堆积会阻塞沸石微孔，降低催化活性，从而大大降低了选择性和催化效率。此外，积炭层改变了反应物的传质，导致局部温度升高，加速了结构的破坏。由此可见，缺陷引起的积炭既影响了催化剂的短期活性又影响了长期稳定性^[54]。

沸石热稳定性是指沸石在高温条件下保持晶体结构而不坍塌或转变的能力^[55]。缺陷位的存在通常会削弱沸石的框架稳定性。由于缺陷处原子间的键合强度较低，这些区域在高温下更容易发生结构松弛或局部重构，从而引发整个晶体结构的不稳定。研究表明，与晶体结构完整的沸石样品相比，含有较多缺陷位的沸石在高温老化处理后，其 XRD 谱图显示出明显的峰强度衰减和峰位宽化现象^[56]。在高温环境中，沸石中的框架铝往往会发生迁移或脱附，形成额外的框架铝，这不仅破坏沸石结构的均匀性，还降低了沸石的催化活性。缺陷位为这种铝外迁提供了路径，使得铝原子更容易从框架中逸出，进而导致局部酸性位点的改变和整体结构的退化^[57]。研究表明，在流化催化裂化 (FCC) 过程中，具有丰富缺陷

位的沸石样品在高温条件下表现出更明显的铝向外骨架迁移，因此，导致了其热稳定性明显低于缺陷较少的样品^[58]。为了解决沸石缺陷位对热稳定性的负面影响，人们提出了各种改性策略，其中包括酸洗、二次结晶以及引入有机模板剂等，旨在减少缺陷位的数量或通过修复缺陷来提升沸石的热稳定性^[59,60]。例如，一些研究人员利用硅源来封闭缺陷位，将暴露的硅羟基基团转化为更稳定的硅氧烷桥，这有助于沸石在高温老化期间保持结构的完整性，进一步证明缺陷位置和热稳定性之间的之间联系^[36]。

水热稳定性是指沸石在含水蒸气环境下仍能保持结构完整和催化活性的能力^[61]。由于具有不饱和原子键的缺陷位点很容易吸附水分子，引发水解反应的发生。在水热条件下，水分子会首先攻击这些缺陷位点，导致局部结构水解、断键和随后的沸石框架坍塌^[62]。研究表明，缺陷较少的沸石结构在高温蒸汽中退化速率明显低于缺陷位丰富的沸石，证明缺陷位是沸石在水热过程中不稳定的关键因素^[57]。经长期水热处理后的沸石催化剂，其活性急剧下降，且再生难度大，这在重油加工和催化裂化的中尤为明显。通过固体核磁共振和红外光谱的表征发现，在水热老化后的沸石样品中，硅羟基团信号显著增强，表明缺陷位由于吸附水分子后导致局部结构被破坏。为了解决催化剂水热失活问题，人们提出了一系列在沸石合成或后处理过程中调控缺陷的手段。例如，一方面，通过在合成中优化 Si/Al 比、引入结构稳定剂、控制晶体生长速率等措施，在一定程度上可以降低缺陷位的生成；另一方面，通过高温煅烧和表面硅烷化等后处理方法，也能有效“封堵”部分缺陷位，减少水分子的侵入，提升沸石水热稳定性^[36,38]。

总之，沸石缺陷位对催化过程中积炭、热稳定性和水热稳定性的影响是一个复杂而多层次的问题。现有研究结果表明，通过合理调控缺陷位，可以显著改善催化剂的整体性能，并为工业应用中常见的失活问题提供新的解决思路。今后，随着新型表征技术与先进合成方法的发展，缺陷工程必将成为提升沸石催化剂性能的重要方向，也为实现绿色、高效和可持续的化工过程奠定坚实基础。

1.3 分子筛缺陷位的消除方法

深入理解并精准控制沸石缺陷位的形成和分布，对于优化沸石催化剂的性能至关重要。借助多样化的合成途径和后处理技术，可以有效减少缺陷位的数量，进而提高沸石

的催化活性和热稳定性，从而进一步拓展其在工业和科研领域的应用。下文将具体探讨一些不同方法的典型案例：

1.3.1 热处理法

热处理法是消除沸石缺陷的途径之一，其基本原理是通过高温焙烧或水热处理等手段，诱导沸石结构发生变化，使沸石中的硅羟基发生缩聚或重排，从而进一步来消除缺陷位点。Rubin 等人^[63]对 MWW 层状结构前驱体 (PMCM-22) 进行焙烧处理，在高温条件下，通过沸石层间终止处的硅羟基的拓扑缩合，成功生成了 MCM-22 三维沸石。焙烧后的沸石不仅保留了材料的微孔特性，还通过形成 12 元环超大孔隙，构建了独立的孔道系统。另外 Roth 等人^[64]对 EMP-10 研究发现，EMM-10P 是另一种更加无序的错位 MWW 层状结构前驱体，通过高温处理沸石层末端缺陷位点的硅羟基化学键会发生断裂和重组，形成更加稳定的结构的三维 EMP-10 沸石。

根据 Kawai 等人^[65]利用原位红外光谱技术，对八面体结构的沸石在热处理过程中结构内硅羟基巢的消除情况进行了深入的研究。随着温度的逐步升高，红外光谱清晰地显示了硅羟基巢逐渐发生重排与缩合。当温度升到 600°C 时，硅羟基巢几乎完全消除。如图 1-5 所示，沸石中硅羟基团数量地减少，说明是由于温度升高羟基巢内硅羟基团相互缩合从而脱除羟基，形成硅氧烷。

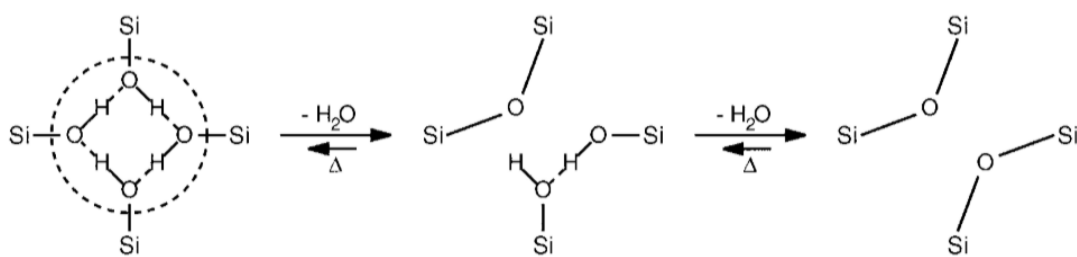


图 1-5 羟基巢的脱羟基反应机理

Fig. 1-5 Mechanism of dehydroxylation of hydroxyl nests

热处理常常因其操作简便、成本低廉和效果显著等优点，成为一种有效的消除沸石硅羟基缺陷的方法。通过合理的控制温度、时间和气氛，可以显著减少缺陷数量，提升沸石的性能。但是该方法也存在一定的局限性，热处理法主要适用于修复硅羟基缺陷，对于其

他类属性的缺陷，比如铝羟基缺陷处理效果不佳^[66]。此外，在热处理实施之前需要根据具体的沸石材料和应用需求进行优化，增加了操作工序。

1.3.2 硅烷基处理法

硅烷基处理法包括引入活性硅烷基分子，与沸石表面的 Si-OH 基团发生缩合反应，形成稳定的 Si-O-Si 键，有效地密封了硅羟基巢等缺陷。在反应初期，利用硅烷分子，如三甲基氯硅烷分子与硅羟基基团反应，释放出 HCl，形成一种称为“初级”的中间结构。随后，随着有机基团（如-CH₃）的逐步脱离，邻近的硅醇基团进一步交联生成新的 Si-O-Si 键，从而逐步构建起“次级”和“三级”的结构，最终实现类似巢状缺陷的修复^[67]，该工艺不仅消除了孤立的硅羟基，减少了催化过程中不利的催化反应位点，提高了材料的整体稳定性和催化性能。

此外，相关研究还表明，硅烷化处理能够根据应用需求调整沸石的表面性质和孔道结构。例如，在制备用于微电子学的旋涂沸石薄膜时，采用甲基三甲氧基硅烷进行官能化处理，可将沸石表面的 Si-OH 基团转变为疏水性的 Si-CH₃基团，从而改善薄膜的电性能^[68]。

硅烷基处理通过硅烷基分子的化学键合，不仅能够封闭沸石的缺陷区域，还能在维持或优化催化性能的同时调控材料的孔结构与表面特性。

1.3.3 氟处理法

氟处理在消除沸石缺陷已经得到了广泛的研究，研究结果表明，在合成凝胶中引入氟离子能够有效制备出几乎没有或者很少缺陷的沸石晶体^[69]。具体来说，反应介质中 F⁻的存在，是由于其独特的电荷平衡能力以及结构导向特性，使得有机结构导向剂引入的正电荷能够完全被中和，这种相互作用使体系中的硅酸根离子的缩聚过程更佳有序，显著减少了 Si-O 键的形成，从而也抑制了硅羟基巢等缺陷的生成^[70, 71]。

通常，氢氟酸 (HF) 被用作矿化剂引入到沸石的合成体系中，实现缺陷抑制与结晶度同步提升。然而，最新研究发现，其他的含氟介质同样具有减少沸石缺陷位的效果。例如，在以四丙基溴化铵为有机结构导向剂的合成凝胶中加入氟化铵，可以明显减少 ZSM-5 沸石中的硅羟基巢缺陷。值得注意的是，随着沸石 F/Si 比的增加，硅烷醇巢的减少效果更加明显^[72]。

此外,使用含氟介质溶液对沸石后处理,也被证明是可以直接修复硅羟基巢缺陷一种有效的方法。例如,通过使用 NH_4F 和四乙基氢氧化铵的混合水溶液对含有缺陷的沸石处理后,发现 TEA^+ 阳离子作为"分子楔"插入沸石孔道中,这样既修复了硅羟基巢,同时又保留了孔道的完整性。另外,处理后沸石的硅羟基巢缺陷不仅被消除,还展现出较高的热稳定性,对稳定沸石结构方面发挥了重要作用^[73]。

1.3.4 碱处理法

碱处理是一种常用的消除沸石缺陷位的方法,根据脱硅研究所揭示的机理:在含有 OH^- 的碱性条件下,相对于 Si-O-Al 键的水解, Si-O-Si 键的断裂更容易发生,因为带负电的 AlO_4^- 四面体的保护作用抑制了 Si-O-Al 键的水解。而位于沸石缺陷位处的内部硅羟基和硅羟基巢因其化学键的稳定性低于完整骨架,从而对碱性介质的抵抗力较弱,导致了氢氧根离子会优先攻击沸石框架中的缺陷位点。 OH^- 与缺陷位处的 Si 原子结合,水解 Si-O 键,导致硅原子从骨架中脱除,从而缺陷位被逐步“溶解”,进一步在沸石中形成介孔结构^[74, 75]。

Svelle 等人^[74]利用由许多融合亚基构成的 ZSM-5 沸石颗粒在碱处理中脱硅形成介孔结构,结果证明硅质区域的 Al 定向溶解以及沿边界、共生和缺陷处的硅羟基的选择性刻蚀是定向形成介孔的关键。换句话说,沸石晶粒的孪晶边界对碱性介质中的 OH^- 抵抗力较差,因此,溶解机制可能优先针对结构缺陷的区域,从而实现了通过简单且方便的碱处理方法形成介孔结构的目的,提高了沸石在实际催化应用中的传质效率,间接增强了其催化性能^[76]。

Sun 等人^[77]研究发现,相对于四丙胺 (TPA^+) 作为模板剂,使用正丁胺 (BA) 合成的系列 ZSM-5 分子筛中, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 80 的 ZSM-5 沸石具有更多的硅羟基巢,而这些位于沸石缺陷处的硅羟基有利于晶体在碱处理过程中均匀脱硅,从而形成相互连通的介孔结构,并且在 MTP 反应中表现出较高烯烃选择性,以及较长的寿命。因此,碱处理不仅可以有效的减少沸石缺陷位,还能改善沸石的孔道结构,使其多级孔结构在催化反应中表现出更好的性能。

1.4 论文选题

在当今的石油化工行业中，沸石分子筛凭借着其独特的孔道结构、可调的酸性、出色的热和水热稳定性以及优异的催化活性而被广泛应用。但在分子筛的合成过程中往往产生一些晶体结构缺陷，这些缺陷在一定程度上会影响其催化性能。特别是在大分子催化裂化过程中，这些缺陷位点极易成为积炭中心，加速了催化剂的失活速度，严重地限制了反应效率和催化剂的寿命。

近年来，利用制备出含有缺陷的沸石以及修复和消除沸石缺陷等工程成为调控沸石性质的重要手段。目前，通过后处理的方法修复或者消除沸石中的缺陷，可以有效提高沸石的热稳定性和催化性能。此外，富含缺陷的沸石通过合理的处理可形成多级孔结构，从而改善分子筛孔道内反应物与产物之间的扩散能力，避免快速积炭而引起催化剂的失活。

目前，现有消除缺陷位的方法普遍依赖于含氟试剂，但其环境毒性大、处理成本高等问题制约了其工业应用。因此，本文旨在开发出不使用含氟试剂，同时利用晶体缺陷位制备出特殊结构的沸石(如多级孔沸石和复合沸石)的方法，无需依赖昂贵的化学试剂或复杂的操作工艺，并研究这些沸石分子筛在大分子催化裂解反应中的性能。具体内容分为以下三个部分：

1. 碱处理消除 β 沸石缺陷位及其对催化性能的影响

以传统 β 沸石为基础，拟采用无机碱、有机碱和氟介质处理手段，利用 XRD、SEM、TEM、 N_2 吸附-脱附等温曲线、原位红外光谱等表征手段对处理前后的样品进行详细分析，其中碱处理（尤其是无机碱）不仅能像氟处理一样有效消除沸石缺陷位，还能进一步增大沸石的外表面积，产生大量的介孔结构。证明通过简单的无机碱处理能够有效减少沸石缺陷位，同时增加介孔含量。相比之下，氟处理虽能减少缺陷位，但会带来环境污染等问题。最后考察了所制备的多级孔 β 沸石催化剂在 1,3,5-三异丙苯裂解的催化性能。

2. 碱处理制备富铝多级孔 ZSM-5 沸石——缺陷位作为介孔导向剂

拟采用价格低廉的氢氧化铝，硅溶胶，四丙基溴化铵作为合成原料，并且无需特殊的工艺，仅通过调控初始凝胶组成即可构建含有丰富的晶体内部缺陷的富铝 ZSM-5 沸石。探究碱处理时间影响沸石中缺陷位诱导的介孔结构形成的情况，通过 XRD、SEM、TEM、 N_2

吸附-脱附等温曲线、原位红外光谱、核磁等表征手段，结果证明其介孔特性可通过碱处理的时间来精准调控，从而成功制备出富铝多级孔 ZSM-5 沸石。最后，考察了所制备的富铝多级孔 ZSM-5 沸石在大分子裂解反应中的催化性能。

3. 缺陷位诱导合成复合分子筛及其催化性能研究

采用传统的水热合成方法，在合成 β 沸石的凝胶体系中加入富铝 ZSM-5 沸石，利用沸石缺陷位在碱溶液中易溶解的特性，制备 ZSM-5@ β 复合分子筛。通过 XRD、SEM、TEM、 N_2 吸附-脱附等温曲线等表征手段，证明富含缺陷的 ZSM-5 沸石在碱性环境中溶解，释放出的硅、铝物种作为 β 沸石生长过程的原料。为进一步区分该复合沸石与机械混合物的区别，对制备的分子筛在大分子催化裂解中的性能进行了系统评价。

第二章 碱处理消除 β 沸石缺陷位及其催化性能研究

2.1 引言

沸石分子筛作为一种具有规则微孔结构的晶体材料，因其独特的择形催化能力、可调变的酸性位点及优异的热稳定性，在石油化工、环境催化和精细化学品合成等领域占据不可替代的地位^[1, 3, 12, 25]。 β 沸石作为一种重要的沸石材料，凭借其三维十二元环交叉孔道系统和较高的硅铝比，在一些大分子催化转化中展现出显著地优势，如重油裂解等^[19, 20]。然而，在传统水热合成中常因晶体生长动力学控制不足，如合成温度、压力、原料配比等因素，不可避免地会产生一些缺陷，导致 β 沸石晶体表面粗糙、内部骨架缺陷频发^[38, 42]。这些缺陷不仅暴露了不稳定的硅羟基巢结构，还降低材料的水热稳定性，并且还会成为积炭前驱体的优先吸附位点，加速催化剂失活^[78]。更关键的是，对于涉及大分子底物的反应(如 1,3,5-三异丙苯裂解)，缺陷位引发的传质阻力会显著限制反应效率，这一问题在工业级催化剂设计中尤为突出。

近年来，利用缺陷工程来调控沸石物理化学性质已成为重要的手段^[36]。研究发现，后处理是修复沸石缺陷位的一种常用手段，其可以使沸石的热/水热稳定性和催化选择性得到有效提高^[79]。此外，合理的修复沸石缺陷过程中，同时会伴随着多级孔结构的形成，从而在一些催化反应中，改善分子筛内部的物质传输与反应动力学的能力^[77]。

目前，针对沸石缺陷的修复，使用含氟溶液处理是应用最广泛的技术之一^[80]。该方法的原理是通过氟离子在反应介质中凭借其独特的电荷平衡能力，与合成体系中有机结构导向剂所带的正电荷完全中和，从而实现硅酸盐有序的缩合，进一步抑制硅羟基巢等沸石缺陷的生成^[70, 71]。但是氟处理却面临着一个很致命的难题，即环境污染严重，含氟废水的高毒性(半数致死浓度 LD50 低至 50 mg/kg) 以及难降解等问题，使其处理成本非常高昂^[81]。

另外，虽然氟处理能够巧妙地修复沸石材料中存在的缺陷位，并且可以优化其局部结构稳定性，但这一处理过程并未如预期结果能显著提升沸石材料的催化性能^[82]。原因在于氟处理在修复沸石骨架完整性的同时，强电负性可能会对酸性活性位点产生抑制作用，从而削弱其催化活性。其次，氟处理可能会导致微孔结构在一定程度上受限，阻碍了反应物

分子的扩散和传质。同时，氟处理还可能改变沸石表面的亲水性，从而进一步影响反应物在沸石表面的吸附和反应过程。因此，如何在环境友好的前提下，同步实现沸石缺陷位的消除以及多级孔的构建，是沸石性能改性的关键。

在本章的研究中，我们以传统 β 沸石为基础，进一步探究了无机碱、有机碱以及含氟介质溶液的后处理方法对晶体缺陷位的影响。其中碱处理（尤其是无机碱）不仅能像氟处理一样有效消除缺陷位，还能进一步增大沸石的外表面积，产生大量的介孔结构。在重油催化裂解反应中，经碱处理制备的多级孔 β 沸石相比于氟处理后的微孔沸石表现出显著的裂解性能，大分子底物在多级孔催化剂上的转化率增加了一倍多。因此，本章通过简单的无机碱处理方法不仅可以有效消除沸石缺陷位从而生成多级孔结构，还能避免氟处理带来的环境污染等负面作用。

2.2 实验部分

2.2.1 试剂与原料

表 2-1 本章节使用的化学试剂和原料
Table 2-1 Chemical reagents and raw materials used in this chapter

名称	含量	厂家
铝酸钠	41 % Al_2O_3 , 35 % Na_2O	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	96 %	麦克林 (Macklin)
四乙基溴化铵	98 %	麦克林 (Macklin)
硅溶胶	40 %	青岛海洋化工有限公司
氯化铵	99.9%	麦克林 (Macklin)
四乙基氢氧化铵	25%	麦克林 (Macklin)
溴化钾	99.9 %	麦克林 (Macklin)
1,3,5-三异丙苯	95 %	麦克林 (Macklin)
甲醇	99.5%	麦克林 (Macklin)
蒸馏水		自制

2.2.2 样品制备

在传统水热合成体系中按照摩尔组成：1 Al_2O_3 : 23.4 SiO_2 : 1.9 Na_2O : 6.4 TEABr: 430.5 H_2O 制备出 β 沸石。在典型的合成过程中，首先将 1.596 g 铝酸钠、0.6 g 氢氧化钠以及 11.532 g 四乙基溴化铵溶解在 42 mL 的去离子水中，待溶液搅至澄清后，在剧烈搅拌下逐滴加入 23 mL 硅溶胶至溶液中，随后继续剧烈搅拌 2 h。最后将合成凝胶装入 100 mL 自生压力反应釜内，在 180°C 下晶化 12 天。将得到的固体产物使用去离子水过滤、洗涤至中性，在 60°C 下干燥过夜。

为了去除沸石孔道内的有机模板剂，制备得到的 β 沸石在空气氛围中于 550°C 焙烧 6 h。将焙烧后的样品按照 1: 30 的固液比分散于浓度为 1 M 的氯化铵溶液中，并在 60°C 水浴下搅拌 2 h，离心后倒掉上层清液，此过程重复操作三次。结束后用去离子水洗涤 3-4 次，干燥得到铵型固体样品。氢型样品是通过将铵型样品在 550°C 下焙烧 4 h 得到，标记为 H β 。

按照 Pérez Ramírez 等人^[83]提出的碱处理标准操作：首先，按照 1: 30 的固液比将浓度为 0.2 M 的氢氧化钠溶液在水浴锅中加热至 65°C。随后，将铵型样品均匀分散在碱溶液中，在 65°C 水浴下搅拌 30 min 后迅速用冰浴冷却，接下来用去离子水过滤、洗涤至中性、干燥后得到固体产物。此外，分别使用 0.2 M 的四乙基氢氧化铵、氢氧化钾溶液对铵型样品进行平行实验碱处理，通过铵交换、焙烧得到氢型样品。碱处理后的样品分别编号为 H β -Na、H β -TEA、H β -K。

将氢型样品置于在含有 NH_4F 和 TEAOH 的水溶液中，TEAOH: NH_4F : H_2O 的摩尔比例为 0.1: 0.1: 15。按照固液比 1: 10 将悬浮液在室温下搅拌 30 min 后，转移到自生压力反应釜内，在静态条件下 140°C 水热处理 24 h。处理后，将固体样品过滤，蒸馏水多次洗涤至中性。最后，对得到的固体样品进行干燥、焙烧得到对照样品，编号为 H β -F。

2.2.3 样品表征

1. X 射线衍射分析是在 Shimadzu XRD-6100 仪器上进行，该设备配有 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射源及 Ni 过滤器，仪器的运行电压为 40 kV，运行电流为 30 mA，扫描范围为 5~35°，扫描速度为 5°/min，步长为 0.02°。

2. 傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱分析在配有 MCT 检测器的 Shimadzu FTIR-8400 光谱仪上进行, 使用 KBr 压片法进行记录, 测试波长在 $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ 范围内。

3. 采用美国赛默飞 Nicolet iS20 FT-IR 光谱仪对样品 -OH 伸缩振动进行分析。使用原位透射池来固定由 15 mg 样品制成的自支撑晶片。在表征之前, 原位池在真空状态下于 500°C 预处理, 持续 2 h。

4. 采用 Hitachi SU8600 扫描电子显微镜对样品的形貌及晶体颗粒的尺寸进行表征, 仪器工作电压为 1 kV, 工作电流为 $10\text{ }\mu\text{A}$ 。

5. 使用 Thermo Scientific Talos F200S G2 透射电子显微镜获取透射电镜图。在表征前, 利用超声将样品均匀分散在乙醇溶液中, 吸取少量混合液滴加在铜网上, 干燥即可。

6. 利用 Micromeritics 3Flex 在 -196°C 液氮中进行 N_2 吸附-脱附测量, 样品的比表面积和孔隙度分别由 BET 和 BJH 模型计算得到。在测试之前, 称取约 0.1 g 样品在 200°C 下真空脱气 10 h。

7. 采用岛津 DTG-60H 热重分析仪对积炭催化剂进行热重量分析。在空气氛围下, 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温开始加热, 温度最高升至 800°C 。

8. 在 Altamira AMI-300Neo 仪器采用 NH_3 程序升温脱附进行样品的酸性定量分析。在氨气吸附之前, 通过超纯氦气流将约 0.1 g 的 H 型样品在 550°C 下活化 1 h, 以去除样品吸附的水分。当温度降至 120°C 时, 使用 8% NH_3 和 He 的混合气体, 在 120°C 的恒定温度下进行 30 min 的 NH_3 吸附。随后, 使用超纯氦气持续吹扫 60 min 来净化管道。接着, 在氦气流为 $30\text{ mL}/\text{min}$ 的条件下, 将温度从 120°C 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温至 600°C , 完成 NH_3 脱附过程。

2.2.4 催化评价

采用在固定床反应器进行的 1.3.5-三异丙苯的催化裂解反应评价所制的 β 沸石催化剂的性能。具体实验操作步骤如下: 将 0.2 g 沸石催化剂颗粒 (20-40 目, 经压片筛分制备) 装填于内径为 12 mm 的不锈钢管式反应器中, 设定反应温度为 350°C 并维持在常压条件。以 $30\text{ mL}/\text{min}$ 的氮气作为载气, 通过微量泵以 $3.6\text{ mL}/\text{h}$ 的速率将 TIPB 原料连续泵入反应器中。反应产物采用配备了 HP-INNOWax 毛细管柱和氢火焰离子化检测器的在线福立 GC9790II 型气相色谱仪进行分析。为防止重组分产物冷凝, 反应器至色谱仪间的气

体管线通过电加热带维持 240°C 以上温度。每次催化测试持续 400 min 反应时间后终止，随后通入 200 mL/min 大流量氮气在 400°C 下吹扫 1 h 以清除反应器及催化剂表面残留物。

2.3 结果与讨论

2.3.1 样品的表征分析

1. XRD 分析

图 2-1 展示了所制备催化剂的 XRD 衍射图，其中 $2\theta = 7.5^\circ$ 、 22.5° 的衍射峰为 β 沸石的特征峰。从图中可以看出，处理后的催化剂均保留了 β 沸石的特征衍射峰，表明沸石的基本晶体结构得以保持。但值得注意的是，经过 KOH 溶液处理后的沸石 (H β -K) 衍射峰强度明显降低，表明 β 沸石的晶体结构遭到严重的破坏，导致沸石部分骨架坍塌。相比之下，其他四个催化剂 (H β 、H β -F、H β -TEA、H β -Na) 均保持了较高的结晶度 (具体数据见表 2-1)。

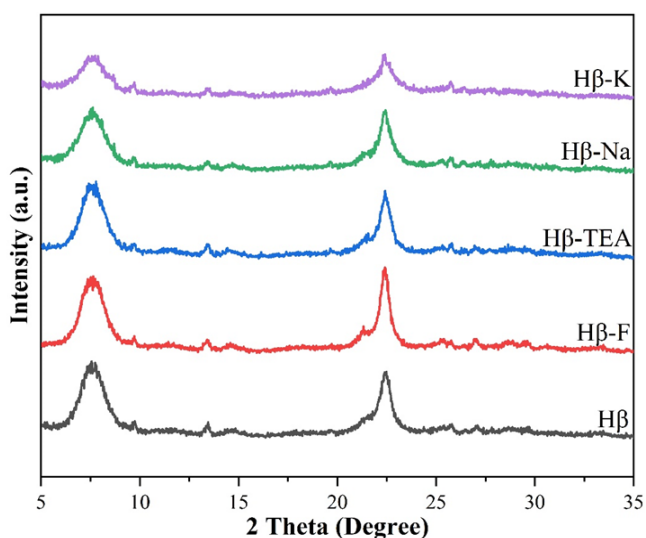


图 2-1 不同催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2-1 XRD pattern of the catalysts

2. FT-IR 分析

图 2-2 是不同样品的 FT-IR 谱图，从图中可以观察到，所有样品在 525 cm^{-1} 处均出现四元环骨架的振动峰，而在 575 cm^{-1} 处对应着二元环骨架的振动峰^[84]。 800 cm^{-1} 附近的振动峰对应于 T-O-T 骨架的对称拉伸^[85]，而 1090 cm^{-1} 附近的峰是由于四面体内部的不对称

伸缩振动，此处的波数随着沸石结构的铝含量增加而降低^[86]，经过对比分析，所有样品均保留 β 沸石特征峰，这说明所进行的处理并未对沸石的晶体结构产生影响。另外值得注意的是，H β -Na 和 H β -K 在 1090 cm^{-1} 处的峰位向低波数段偏移，说明沸石硅铝比有所降低，这一现象与表 2-1 中 XRF 测试结果相吻合。

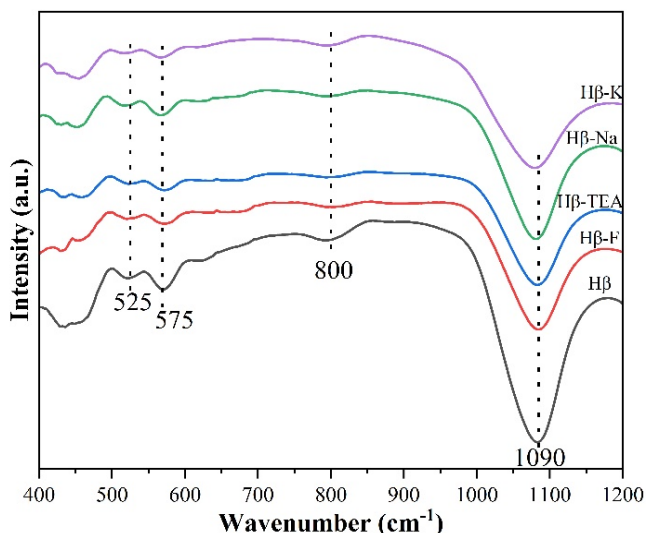


图 2-2 不同催化剂的 FT-IR 谱图

Fig. 2-2 FT-IR spectra of the catalysts

3. -OH 伸缩区的原位红外分析

图 2-3 展示了不同催化剂在 $3800\sim3400\text{ cm}^{-1}$ 范围内羟基伸缩振动红外光谱，通过对特征峰吸收的分析可知： $3500\sim3600\text{ cm}^{-1}$ 宽峰归属于硅羟基巢，通常与沸石骨架中的缺陷位点密切相关^[87]；位于 3650 cm^{-1} 的吸收峰归因于 Bronsted 酸位羟基^[88]； 3720 cm^{-1} 和 3744 cm^{-1} 附近的吸收峰分别对应于内部硅羟基和外表面的硅羟基^[37]。通过对比原样 H β ，发现样品 H β -Na、H β -K、H β -TEA 在 $3500\sim3600\text{ cm}^{-1}$ 区域的吸收峰强度均显著降低，这表明大部分巢状缺陷位点被有效消除。进一步观察 3720 cm^{-1} 处吸收峰的强度，发现处理后的样品均有所降低，但样品 H β -F 的降低最为明显，表明其选择性地去除内部硅羟基。硅羟基巢的丰度直接反应沸石晶间界面缺陷位的数量，峰强度越高表明缺陷位点越多，这一现象表明，无机碱处理不仅能够有效消除沸石骨架内部的缺陷位点，还可溶解晶体界面处的结构缺陷。相比之下，有机碱通过模板效应修复界面缺陷，而氟处理则仅能部分修复内部缺陷位点，且由于修复能力较弱，导致硅羟基巢残留量较高。

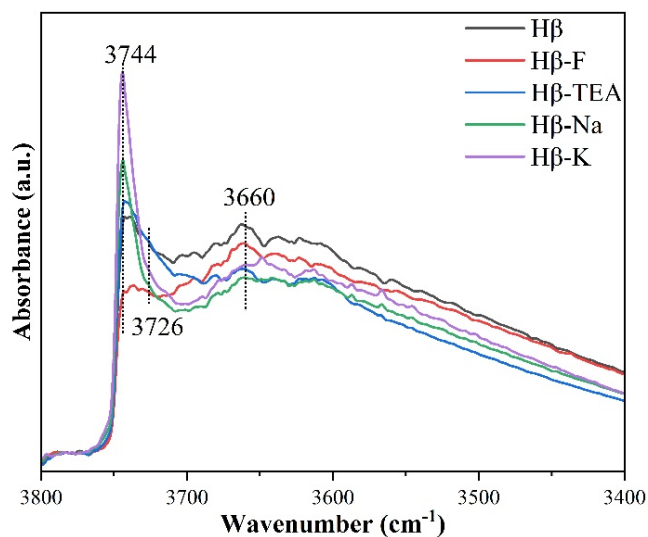


图 2-3 不同催化剂的 -OH 伸缩区的 FT-IR 谱图

Fig. 2-3 FT-IR spectra of dehydrated catalysts in the -OH stretch region

4. SEM 分析

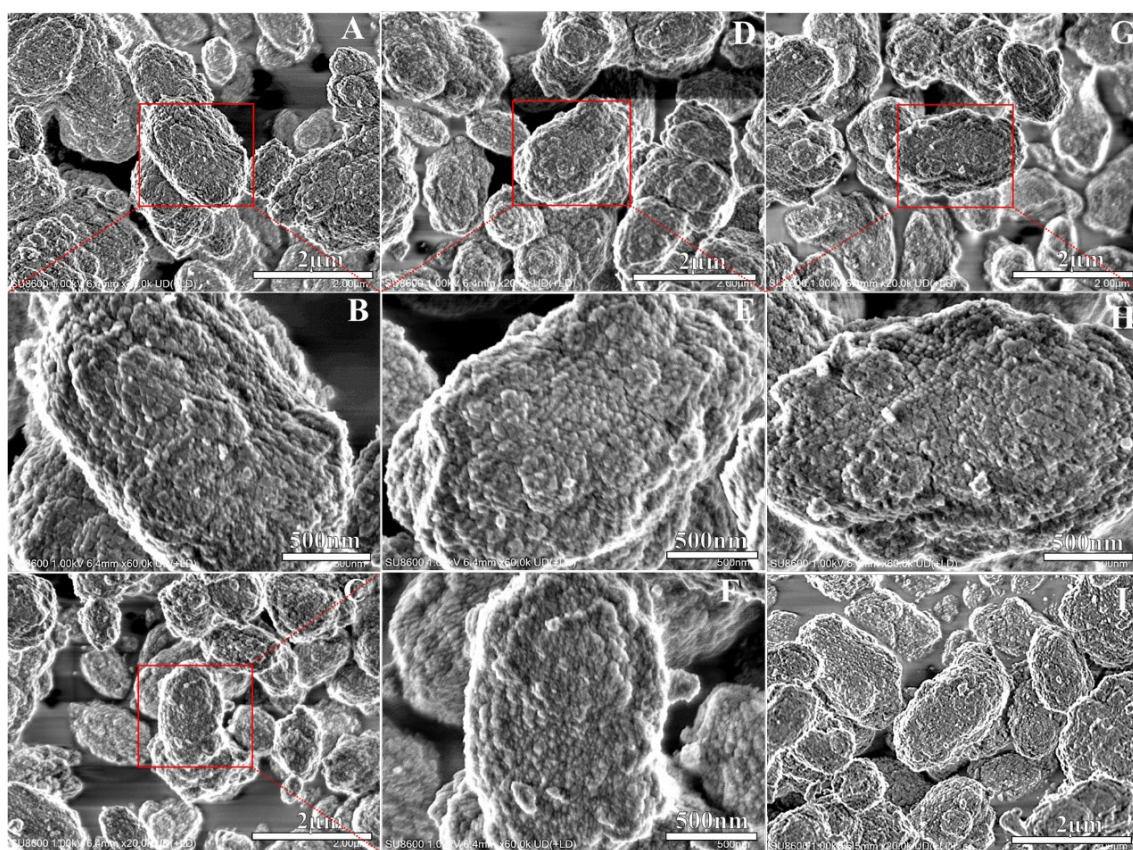


图 2-4 不同催化剂的 SEM 图: (A) 和 (B) Hβ-F; (D) 和 (E) Hβ-TEA; (H) 和 (G) Hβ-Na; (C) 和 (F) Hβ-K; (I) Hβ

Fig. 2-4 SEM images of the catalysts: (A) and (B) Hβ-F; (D) and (E) Hβ-TEA; (H) and (G) Hβ-Na; (C) and (F) Hβ-K; (I) Hβ

通过图 2-4 中的扫描电子显微镜图像观察发现，所有样品均呈现出典型的“桑葚状”晶体颗粒形貌，且整体尺寸分布均一，平均粒径约为 $2.4\mu\text{m}\times 1.4\mu\text{m}\times 0.8\mu\text{m}$ 。进一步观察可见，所有样品均有着复杂的晶体形貌，表面十分粗糙且不平整，样品颗粒由众多超小纳米晶体（亚基）紧密聚集而成，且在亚基交界处形成了丰富的共生界面^[74]。除此之外，可以观察到图 2-4 C 中样品 $\text{H}\beta\text{-K}$ 晶体尺寸有所减小外，其他样品均保持与原样 $\text{H}\beta$ 一致的尺寸大小。

5. TEM 分析

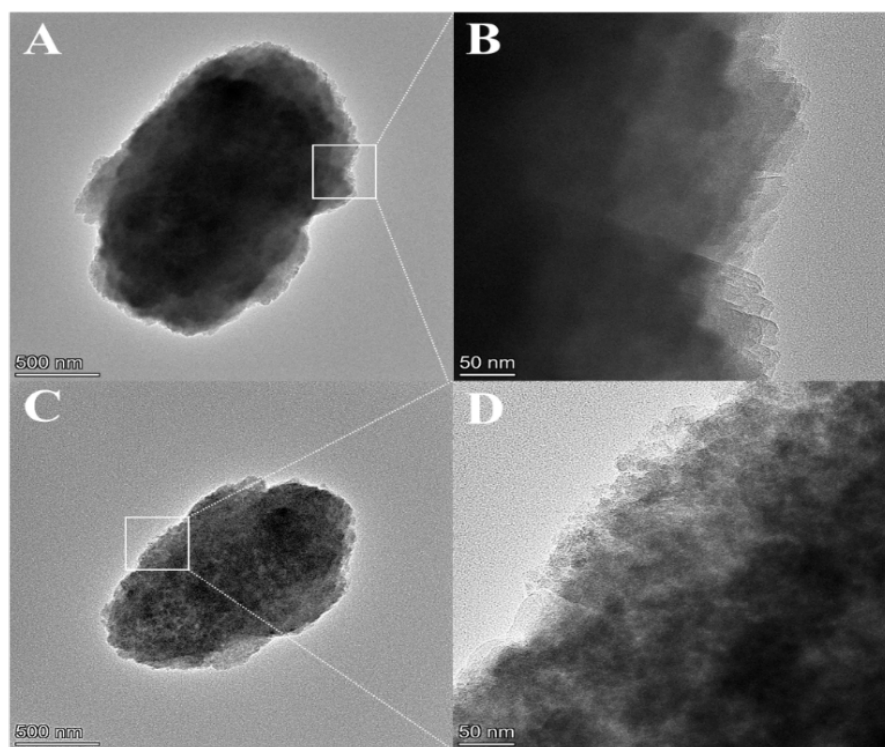


图 2-5 不同催化剂的 TEM 图：(A) 和 (B) $\text{H}\beta$ ；(C) 和 (D) $\text{H}\beta\text{-Na}$
Fig. 2-5 TEM images of the catalysts: (A) and (B) $\text{H}\beta$; (C) and (D) $\text{H}\beta\text{-Na}$

图 2-5 对比了原始样品与氢氧化钠溶液处理样品的透射电镜表征结果。图 2-5A、2-5 B 显示原始样品晶体结构确实存在许多由亚基结构通过融合而形成的清晰多层次界面。图 2-5C、2-5D 揭示了碱处理后的样品在共生边界区域出现了局部刻蚀现象，原致密的界面处出现介孔结构。

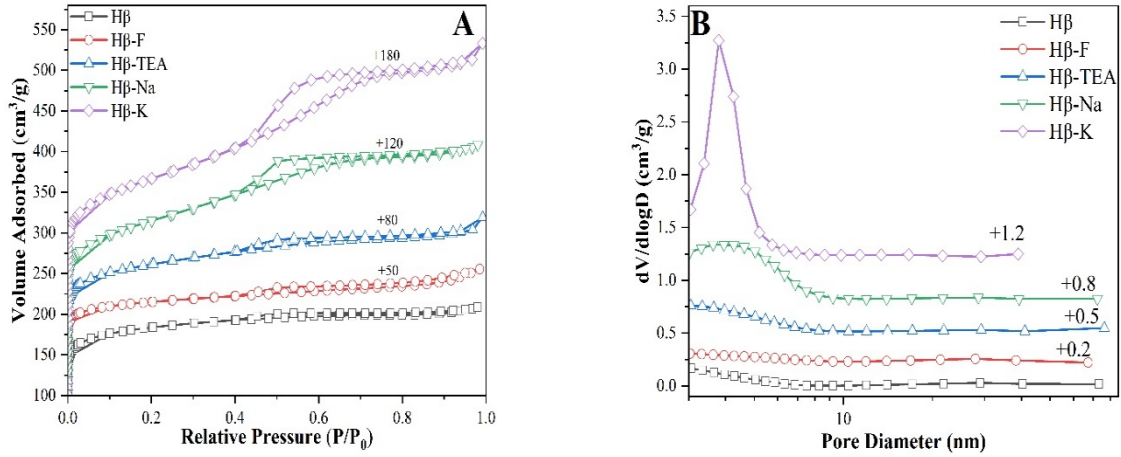
6. N₂ 吸附-脱附分析

图 2-6 不同催化剂的 (A) 氮吸附-脱附曲线和 (B) BJH 孔分布曲线

Fig. 2-6 (A) N₂ adsorption-desorption isotherms and (B) BJH pore size distribution curves of the samples

表 2-2 不同催化剂的物理-化学性质

Table 2-2 Physico-chemical properties of the catalysts

Catalysts	Relative crystallinity ^a (%)	Si/Al ratio ^b	S _{BET} ^c (m ² /g)	S _{mic} ^d (m ² /g)	V _{mic} ^d (cm ³ /g)	S _{ext} ^d (m ² /g)	V _{mes} ^e (cm ³ /g)
Hβ	100%	15.8	697	656	0.28	41	0.05
Hβ-F	99%	15.8	640	586	0.24	54	0.08
Hβ-TEA	95%	15.2	673	575	0.25	98	0.12
Hβ-Na	76%	10.9	695	322	0.14	373	0.21
Hβ-K	50%	10.0	658	210	0.09	447	0.35

^aValue obtained from XRD test. ^bValue obtained from XRF test. ^cValue evaluated using BET method. ^dValue evaluated using t-plot method. ^eValue determined by BJH method

不同样品的 N₂ 吸附-脱附等温曲线及相对应孔径分布如图 2-6 所示，表 2-2 展现了所制样品的理化性质。在图 2-6A 中，样品 Hβ、Hβ-F 和 Hβ-TEA 均呈现出典型的 I 型等温线，对应其微孔特性。无机碱处理后的样品，Hβ-Na、Hβ-K 在较低的相对压力 $P/P_0 > 0.45$ 下均表现出 IV 型等温线，且具有明显的 H3 滞回环，并且介孔表面面积明显增加，分别能达到 373 m²/g 和 447 m²/g，表明存在显著的介孔结构。图 2-6 B 的 BJH 孔径分布曲线进一步揭示了 Hβ-Na、Hβ-K 具有丰富的介孔，孔径大小主要集中在约 4 nm。其中，虽然 Hβ-K 的介孔孔容达到 0.35 cm³/g，但微孔度仅保留了 0.09 cm³/g，表明结晶度和微孔度受到了很大程度的破坏，与 XRD 测试结果一致。

7. NH₃-TPD分析

通过NH₃-TPD对五种催化剂的酸性特征进行了表征,如图 2-7 所示,所有样品在200℃和350℃附近均呈现两个特征脱附峰,分别归属于沸石骨架的弱酸位点与中-强酸位点,综合来看,所有样品在酸强度上基本保持一致。在NH₃-TPD曲线中峰面积能够反映出酸量,从图中及表2-3也可以看出,处理前后样品总酸强度发生了改变,可以进一步表明改性对催化剂的酸性强度分布与酸密度存在一定的影响。

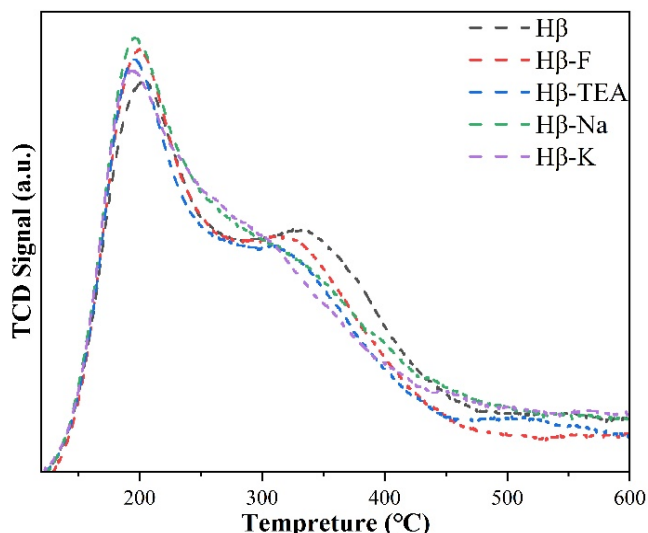


图 2-7 不同催化剂的 NH₃-TPD 曲线

Fig. 2-7 NH₃-TPD curves of the prepared catalysts

表 2-3 由 NH₃-TPD 曲线得到的酸位点浓度

Table 2-3 Concentration of the acid sites derived from NH₃-TPD curves

Catalysts	Acid concentration (μmol/g)		
	Weak	Middle-strong	Total
Hβ	396	582	978
Hβ-F	404	551	955
Hβ-TEA	402	547	949
Hβ-Na	467	531	998
Hβ-K	532	394	1063

2.3.1 催化性能研究

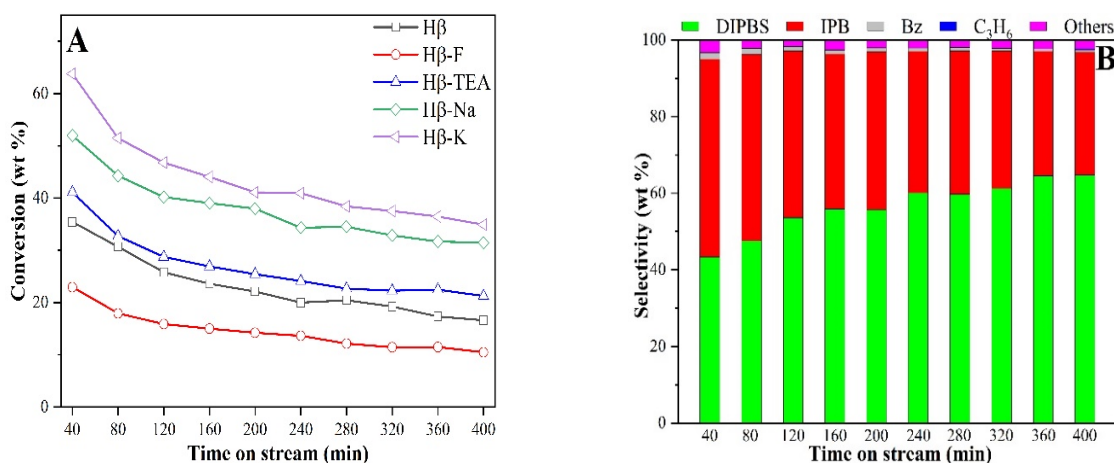
1. TIPB 催化性能评价

在连续流固定床反应器中,比较了五种催化剂在 1.3.5-三异丙苯裂解反应的催化性能。根据图 2-8 A 中的数据显示, Hβ-Na 和 Hβ-K 催化剂在 TIPB 上的转化率方面明显优于其他

三种催化剂 (即 H β 、H β -F 和 H β -TEA) , 这可能是由于在无机碱溶液处理过程中, 分子筛的共生界面被选择性的部分溶解, 从而在催化剂表面及之间形成了介孔结构。介孔结构的引入有效缓解了大分子 TIPB 在催化剂微孔通道内传质受限的问题, 使得 TIPB 不容易被局限于微孔内部, 进而更容易与内部的酸性活性位点充分接触, 从而提高了整体的转化率。

此外, 图 2-8 B 至 2-8 F 分别呈现了不同催化剂在 TIPB 裂解反应中对产物的选择性。在裂解反应中, 其主要产物是二异丙苯的三种同分异构体 (DIPBs)、异丙苯 (IPB)、苯 (Bz) 和丙烯。从这些图中可以看出, 五种催化剂对于异丙苯和二异丙苯的选择性很高, 而深度裂解产物苯和丙烯选择性不足 5%。尽管 H β -Na 和 H β -K 提高了反应物的转化率, 但其产物选择性分布与微孔主导的 H β 样品基本一致。

值得注意的是, 具有介孔结构的催化剂 (如 H β -Na 和 H β -K) 的 TIPB 转化率明显高于以微孔结构为主的样品。这一结果进一步证明了介孔结构在缓解大分子反应物扩散限制, 提高活性位点利用率方面的起到了重要作用。也就是说, 介孔不仅可以为大分子提供更宽敞的传质通道, 还能使反应物更容易进入催化剂内部, 与酸性活性位点发生作用, 从而显著提升催化性能。



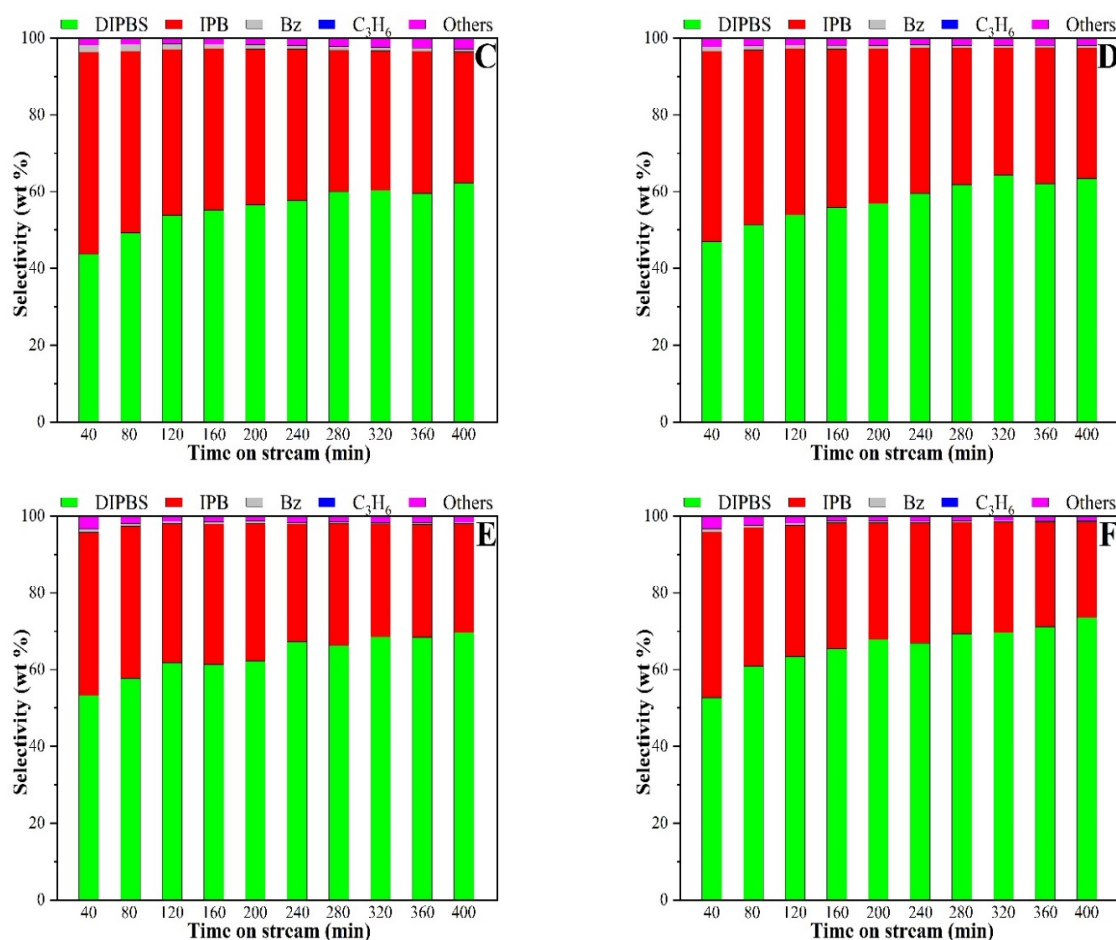


图 2-8 在连续流固定床反应器上催化裂解 TIPB 反应结果：(A) TIPB 裂解转化率随反应时间的变化；(B) H β 、(C) H β -F、(D) H β -TEA、(E) H β -Na 和 (F) H β -K 对产物的选择性

Fig. 2-8 Catalytic cracking of TIPB in a continuous flow fixed bed reactor: (A) TIPB conversion over reaction time; (B) Product selectivity of H β , (C) H β -F, (D) H β -TEA, (E) H β -Na, and (F) H β -K

2. TG 分析

通过热重分析 (TGA) 对反应后催化剂的积炭量进行分析，探究多级孔结构对积炭行为的影响，结果如图 2-9 所示。在反应 400 min 后，具有多级孔结构的 H β -Na 催化剂总积炭量较高，且其总积炭量与微孔的 H β 催化剂相当。然而在反应时间为 400 min 时，H β -Na 催化剂的催化活性明显高于其他催化剂，表明无机碱处理的沸石催化剂具有更强的抗积炭失活能力，其介孔结构显著优化了产物扩散路径，使制备的沸石催化剂具有良好的扩散性能，从而提升催化剂的稳定性。

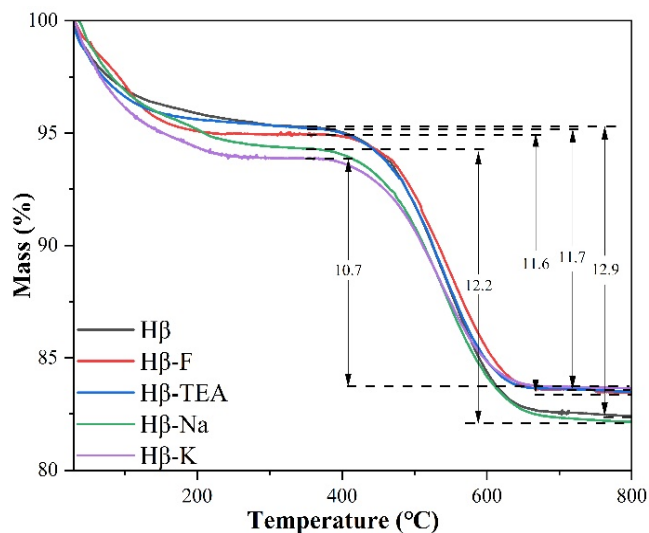


图2-9 不同沸石催化剂反应400 min后的热重曲线

Fig. 2-9 Thermogravimetric curves of different zeolite catalysts after 400 min reaction

2.4 本章小结

在本章研究中，以传统微孔 β 沸石为基础，进一步使用无机碱、有机碱以及含氟介质对其进行后处理，探讨不同处理方法对沸石缺陷位的调控效果及其对性能的影响。实验结果表明，简单的无机碱处理不仅能够显著地减少缺陷位，增大的外表面积也充分说明其在沸石结构中成功引入了介孔结构，从而构建出多级孔结构分子筛，在 TIPB 催化裂解中表现出较高的反应活性，TIPB 的初始转化率为 63.8%，是氟处理后微孔沸石的 2.8 倍。该方法既省去了使用昂贵的有机模板剂，又避免了氟介质处理带来的环境污染问题，为进一步使用简单的无机碱消除沸石缺陷位提供了新的思路。

第三章 碱处理制备富铝多级孔 ZSM-5 沸石——缺陷位作为介孔导向剂

3.1 引言

沸石作为一种重要的无机多孔材料, 凭借其特殊的化学组成和独特的孔道结构, 在炼油和石油化工领域中广泛用作催化剂、催化剂载体或吸附剂^[89,90]。然而, 其应用性能通常受到其单一微孔结构导致的扩散限制的影响, 特别是在涉及大分子的催化反应中^[91,92]。在过去二十年间, 学者们针对如何降低沸石催化剂的扩散限制开展了大量研究^[89-94]。其中, 构建多级孔沸石被认为是解决这一难题的最有效的途径之一^[93]。多级孔沸石是一类新型沸石材料, 在保留固有微孔结构的同时, 还额外引入了介孔和/或大孔结构^[95]。其优异的扩散传质性能使其在大分子催化转化中通常表现出高活性、高选择性和高稳定性^[96]。

迄今为止, 构建多级孔沸石的方法主要分为"自下而上"和"自上而下"两大类^[97]。硬模板法、软模板法和双功能模板法属于典型的"自下而上"策略^[98], 而"自上而下"方法主要包括脱硅和脱铝两种路线^[99]。其中, 碱处理脱硅法因具有成本低廉、操作简便和重复性好等优势, 被认为是最具应用前景的方法^[100, 101]。更重要的是, 该方法已成功应用于实际的工业领域中^[102], 因此, 在学术界和工业界都引起了广泛关注^[100-103]。然而, 以 NaOH 水溶液为处理剂的传统脱硅法存在一个严重的缺陷: 处理效果受母体沸石骨架硅铝比的显著影响^[104]。通常认为硅铝比在 25 至 50 之间是形成多级孔孔隙结构的最佳窗口范围^[105]。当硅铝比过高时, 处理过程中会发生不可控脱硅, 导致母体沸石过度溶解并形成大尺寸介孔和宏孔^[106]; 而当硅铝比较低时, 硅的萃取受到限制, 难以通过常规碱处理获得富含介孔的多级孔沸石^[107]。这一现象与脱硅机理密切相关^[108]: 在 NaOH 溶液中, 带负电的 AlO_4^- 四面体能阻碍 Si-O-Al 键的水解^[109]; 而 Si-O-Si 键在无相邻铝存在时更易断裂^[110]。因此, 骨架铝含量对脱硅效率具有决定性作用^[108]。

为突破母体沸石骨架硅铝比的限制, 学者们提出了多种创新策略^[111]。例如, 通过向处理溶液中添加四烷基铵阳离子、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 等"外模板剂", 可将碱处理的适用范围扩展至高硅铝比 (25 至无穷大) 的沸石^[112, 113]。这种策略除了成本略有增加外, 不会造成任何缺点,

因此具有很大的应用前景^[106]。然而，目前还没有很好的方法将脱硅的应用范围扩大到富铝沸石上（硅铝比 <20 ）。到目前为止，报道的唯一的有效的有效方法是顺序后合成处理法，如蒸汽-碱或酸-碱顺序处理法^[60]。该方法通常需要先利用蒸汽或酸处理，将沸石硅铝比提升至脱硅所需的最佳范围，然后再进行碱处理^[114]。尽管这种方法成功的构建了多级孔结构，但在实际工业应用中受到很大的限制，因为不仅增加了操作的负载型，而且对工艺设备需要更高的要求。此外，其他制备富铝多级孔沸石的方法往往需要昂贵的介孔模板^[115, 116]，同样不利于工业化应用。因此，开发新的富铝多级孔沸石制备策略具有重要意义。

本章通过常规碱处理工艺成功的制备了富铝多级孔 ZSM-5 沸石。丰富的晶内缺陷在介孔形成过程中发挥了孔道导向的作用，绕过了母体沸石骨架硅铝比的限制。该策略无需使用任何昂贵的试剂和特殊的操作，完整保留了常规碱处理法的优势。得益于丰富的介孔结构，制备的富铝多级孔 ZSM-5 沸石在大分子裂解反应中表现出优异的催化性能。

3.2 实验部分

3.2.1 试剂与原料

表 3-1 本章节使用的化学试剂和原料
Table 3-1 Chemical reagents and raw materials used in this chapter

名称	含量	厂家
氢氧化铝	99.99%	麦克林 (Macklin)
四丙基溴化铵	98 %	麦克林 (Macklin)
硅溶胶	30 %	青岛海洋化工有限公司
正己烷	97 %	麦克林 (Macklin)

本章节使用的其他试剂与原料同 2.2.1

3.2.2 富铝 ZSM-5 沸石母体的制备

富铝 ZSM-5 沸石母体通过传统的水热法合成，其摩尔组成为： $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{TPABr} : \text{H}_2\text{O} = x : 31.9 : 1.0 : 3.3 : 709.1$ （其中 $x = 0.7-3.0$ ）。典型操作步骤为：首先将 0.88 g 氢氧化铝、0.35–1.4 g 氢氧化钠和 5.0 g 四丙基溴化铵分散于 42 mL 去离子水中。在持续

搅拌状态下, 缓慢滴加 30 mL 硅溶胶, 并剧烈搅拌 2 h, 随后将混合凝胶转移至高压反应釜中, 于 180°C 自生压力下结晶 48 h。产物经过过滤、洗涤后, 于 60°C 干燥过夜。通过 550°C 空气氛围煅烧 6 h 去除模板剂。所得样品标记为 ARZm, 具体如下: ARZ0、ARZ1、ARZ2、ARZ3、ARZ4 分别对应使用了 0.35 g、0.5 g、0.8 g、0.96 g、1.4 g NaOH 合成的样品。NH₄⁺型样品的制备是通过在 1.0 M NH₄Cl 溶液, 60°C 水浴下下离子交换三次, 每次交换 2 h, H 型样品则由 NH₄⁺型样品经 550°C 煅烧 4 h 获得。

3.2.3 富铝 ZSM-5 沸石的常规碱处理

采用 ARZ3 样品为母体沸石, 通过常规的碱处理法制备富铝多级孔 ZSM-5 沸石。具体操作步骤如下: 将 0.2 M NaOH 溶液在水浴锅中加热至 65°C 后, 按照固液比 1:30 (g/mL) 加入 NH₄⁺型样品, 在 65°C 下碱处理一定时间, 将处理后的悬浮液迅速用冰浴冷却以终止反应, 随后经过滤、洗涤、干燥后得到固体产物。样品命名为 ARZ3-t (t 为碱处理时间, 单位: min), 例如 ARZ3-30 表示碱处理 30 min 的样品。对照实验以样品 ARZ1 为母体, 在相同条件下碱处理 30 min, 所得产物命名为 ARZ1-30。所有 H 型样品均通过上述的铵交换-煅烧流程制备得到。

3.2.4 表征方法

1. 使用岛津 XRD-6100 衍射仪 (Cu K α 辐射, Ni 滤波), 工作电压 40 kV, 电流 30 mA。以母体 ZSM-5 沸石为参比, 通过 7.9°、8.7°、23.0°、23.6°、23.8°、24.3° 处峰强度计算相对结晶度。

2. 通过布鲁克 AVANCE III 400 MHz 谱仪分别测定 ²⁷Al MAS NMR 与 ²⁹Si MAS NMR, 后者用于计算样品的骨架 Si/Al 比^[117]。具体而言, 位于 -115 ppm 和 -112 ppm 的两个峰对应于 Si(0Al) 位点。位于 -108 ppm 和 -96 ppm 的峰分别对应于 Si(1Al) 和 Si(2Al) 位点。骨架 Si/Al 比是通过公式 $\text{Si/Al} = (I_0 + I_1 + I_2) / (0.25I_1 + 0.5I_2)$ 计算得到, 其中 I_n (n=0,1,2) 对应于 Si(nAl) 位点的峰强度。

3. ²⁹Si{¹H} 交叉极化 (CP) MAS NMR 实验在 Bruker AVANCE NEO 400M 光谱仪上进行, 探针为 4mm H128922_0008 型。每次实验的脉冲为 2.5 μ s, 循环延迟为 3 s, 旋转速率为 10 kHz。

4. 在岛津 DTG-60H 仪器上对 TIPB 催化裂化后所用催化剂中的焦炭含量进行了热重分析。测试温度设置为 30 °C ~ 800 °C，加热速率为 10 °C /min。焦炭含量 (mg/gcat) 的计算方法是用 800 °C 时的残余质量除以热重曲线上 350 ~ 800 °C 之间的质量损失。平均积炭率定义为单位转化反应物对应的积炭量，计算公式如下：平均积炭率 = $C_t / (21.6 \times X_A)$ ，其中 21.6 为 400 min 内注入 TIPB 的总质量(g)， C_t 表示焦炭含量， X_A 表示各反应周期内的平均转化率。

其他表征方法同第二章 2.2.3 节所述。

3.2.5 1,3,5-三异丙苯催化裂解评价

采用固定床反应器对 1,3,5-三异丙苯和正己烷进行催化裂化，以评价所制备的富铝 ZSM-5 分子筛的催化性能。1,3,5-三异丙苯催化裂化操作步骤遵循第二章 2.2.4 节中所述的内容，不同的是这里的催化反应温度为 400 °C。需要特别指出的是，本章节中我们定义失活比例这一概念，它用于衡量测试末期转化率相对于初始阶段的衰减程度，具体计算公式为： $(X_i - X_e) / X_i \times 100\%$ ，其中 X_i 代表初始转化率 (即在反应开始 40 min 时的转化率)， X_e 为测试末期转化率 (即反应进行到 400 min 时的转化率)。

对于正己烷的催化裂化，反应温度为 550 °C，质量空速 (WHSV) 为 14.5。反应器与气相色谱仪之间的气路加热到 200 °C 以上。反应产物采用在线 Agilent GC6890 气相色谱仪，配备 HP-Plot-Q 毛细管柱和氢火焰电离检测器。

3.3 结果与讨论

3.3.1 富铝 ZSM-5 沸石母体的合成表征分析

1. XRD 分析

在富铝 ZSM-5 沸石母体的合成过程中，通过调节初始凝胶中 NaOH 的添加量对合成结果有着显著的影响。从 XRD 谱图中可以看出，当 NaOH 添加量过高时，合成产物 ARZ4 中会产生 MOR 型沸石杂晶 (如图中箭头所示)。相比之下，过低的 NaOH 添加量则会导致 ZSM-5 沸石结晶不完全，产物 ARZ0 中存在部分无定形相。

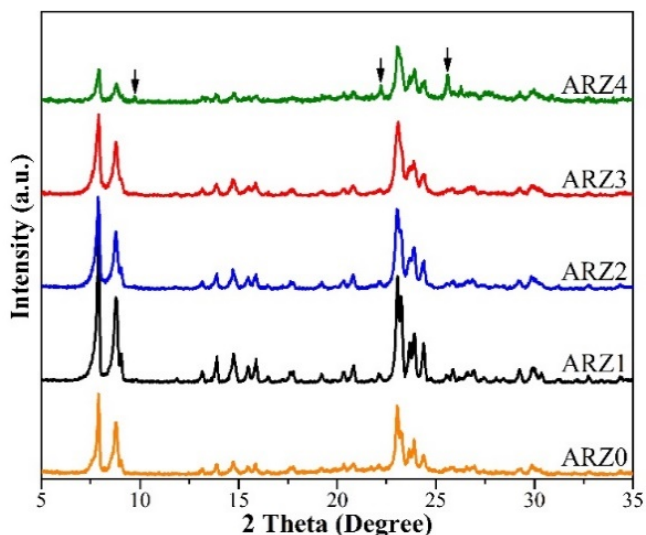


图 3-1 富铝 ZSM-5 沸石母体的 XRD 图

Fig. 3-1 XRD patterns of the parent Al-rich ZSM-5 zeolite

2. FT-IR 分析

图 3-2 所示的 FT-IR 谱图展现了 ZSM-5 沸石的典型振动带特征。在 547cm^{-1} 处，所观察的振动峰与分子筛中五元环的振动有关； 795cm^{-1} 附近的峰归属于 TO_4 (T 代表 Si 或 Al) 的对称伸缩振动， 1096cm^{-1} 附近的振动峰则对应 Si-O 或者 Al-O 反对称弯曲振动，谱图中的峰均证明了所制备的 ZSM-5 结构的完整性^[118]。

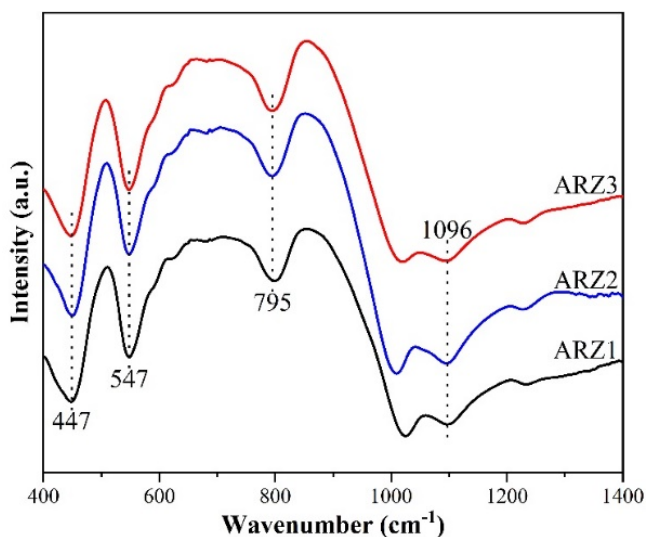


图 3-2 富铝 ZSM-5 沸石母体的傅里叶变换红外光谱

Fig. 3-2 FT-IR spectra of the parent Al-rich ZSM-5 zeolites

3. SEM 分析

结合图 3-1、图 3-2 结果所示，尽管在 NaOH 含量较宽的范围内均可制备出高结晶度

ZSM-5 沸石，但对于不同 NaOH 添加量下，所制备的样品形貌特征存在显著差异。如图 3-3 所示，样品 ARZ1 呈现出相对规整的棺木状形貌，其尺寸大小约为 $7\ \mu\text{m} \times 7\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ (图 3-3A 和 3-3B)，并且在颗粒表面可以观察到一些共生晶体 (图 3-3C)。随着 NaOH 添加量的增加，这种共生现象愈发明显。因此，样品 ARZ2 和 ARZ3 颗粒呈现出典型的聚集体形貌，其表面的粗糙程度也显著增加 (图 3-3D 到 3-3I)。样品 ARZ2 表现为片状晶体的聚集，有趣的是 ARZ3 样品中，可以观察到颗粒是由大量纳米次级结构紧密堆积而成 (图 3-3H 到 3-3I)。

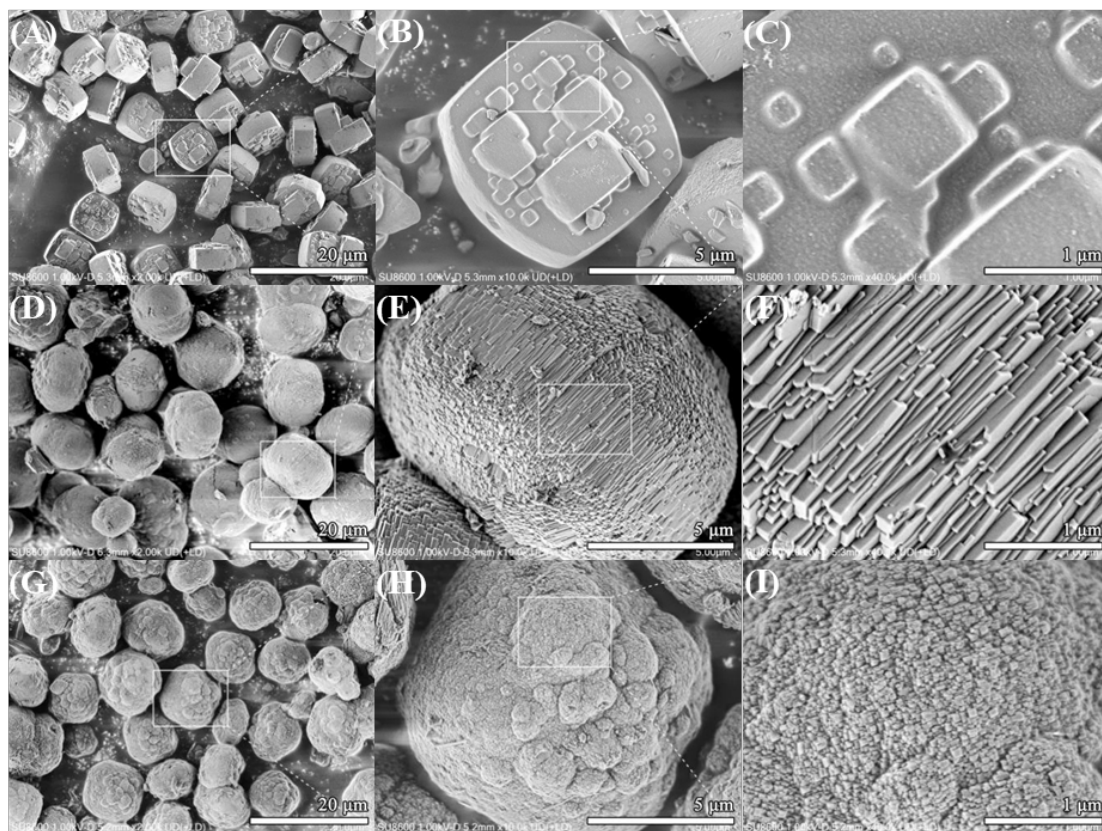


图 3-3 富铝 ZSM-5 沸石母体的扫描电子显微镜图像：(A),(B)和(C) ARZ1；(D),(E)和(F)ARZ2；(G),(H)和(I) ARZ3

Fig. 3-3 SEM images of the parent Al-rich ZSM-5 zeolites: (A), (B) and (C) ARZ1; (D), (E) and (F) ARZ2; (G), (H) and (I) ARZ3

4. TEM 分析

图 3-4 为样品 ARZ3 的 TEM 图，通过观察可知，样品团聚状的特殊形貌特征得到进一步证实。结果显示，该颗粒由大量纳米晶组成，但由于纳米晶之间的堆积致密，导致颗粒内部无介孔结构形成。

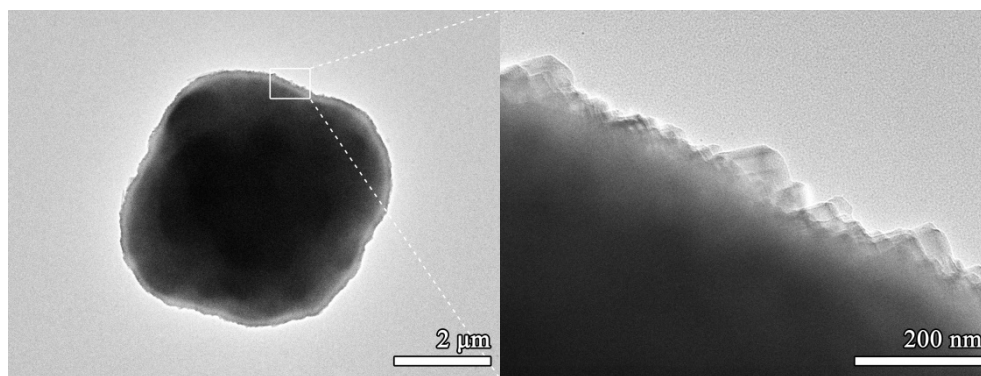


图 3-4 样品 ARZ3 的透射电镜图像

Fig. 3-4 TEM images of the sample ARZ3

5. N₂ 吸附-脱附分析

采用 N₂ 吸脱-脱附测试进一步研究了所合成富铝 ZSM-5 沸石的孔隙结构特征。图 3-5 A 显示, 样品 ARZ1 呈现出典型的 I 型等温线, 具有微孔材料的特征^[119]。虽然 ARZ2 和 ARZ3 样品的等温线均存在滞回环, 但其程度极其微小。此外, 在中高相对压力区间 ($P/P_0 > 0.1$) 的等温线斜率变化并不显著, 表明 ARZ2 和 ARZ3 样品仍然以微孔结构为主, 而介孔结构并不明显^[120]。图 3-5 B 的 BJH 孔径分布曲线进一步揭示了三个样品的介孔均可忽略不计。有趣的是, 图 3-5 C 的 NLDFT 孔径分布曲线中可以观察到样品 ARZ2 和 ARZ3 存在一个明显以 1.6nm 为中心的孔径分布, 而这种孔径分布是由沸石晶体中的缺陷位点引起的。表 3-2 数据显示, 初始凝胶中 NaOH 添加量的增加仅仅导致沸石产物的微孔特性轻微减弱, 介孔特征略有改善, 但总体而言, 三个样品的介孔特征均十分有限。其中样品 ARZ3 外表面积 (S_{ext}) 略有增加, 应归因于其极度粗糙的颗粒表面的形貌特征 (如图 3-3I 和图 3-4 所示)。

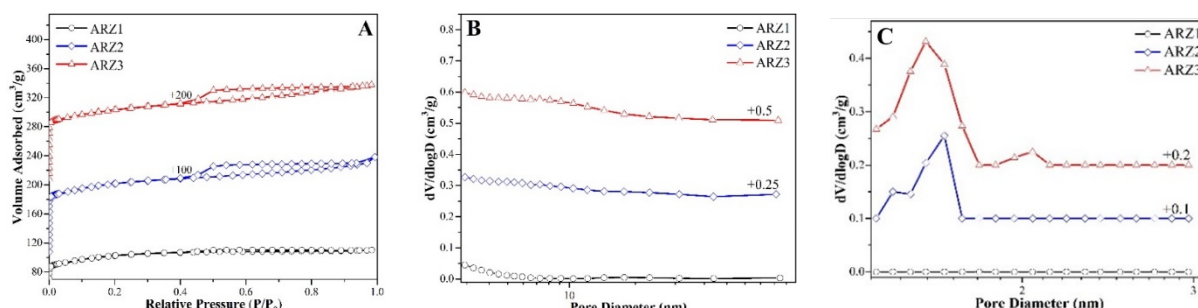
图3-5 富铝ZSM-5沸石母体的(A) 氮吸附-脱附等温曲线、(B) BJH孔径分布曲线和低压区($P/P_0 < 0.1$)得到的NLDFT孔径分布曲线

Fig. 3-5 N₂ adsorption-desorption isotherms (A) and BJH pore size distribution curves (B) and NLDFT pore size distribution curves obtained at the low pressure region ($P/P_0 < 0.1$) (C) of the parent Al-rich ZSM-5 zeolites

表 3-2 富铝 ZSM-5 沸石母体的物理-化学性质
Table 3-2 Physico-chemical properties of the parent Al-rich ZSM-5 zeolites

Catalysts	Si/Al ratio ^a	Si/Al ratio ^b	S _{BET} ^c (m ² /g)	V _{mic} ^d (cm ³ /g)	S _{mic} ^d (m ² /g)	S _{ext} ^d (m ² /g)	V _{mes} ^e (cm ³ /g)
ARZ1	13.7	15.3	386	0.15	366	20	0.04
ARZ2	14.0	--	372	0.14	318	54	0.09
ARZ3	14.2	16.1	381	0.13	312	69	0.09

^aValue obtained from XRF test. ^bValue calculated from ²⁹Si MAS NMR analysis. ^cValue evaluated using BET method. ^dValue evaluated using t-plot method. ^eValue determined by BJH method

6. XRF 及 ²⁹Si MAS NMR 分析

表 3-2 中的 XRF 分析表明, 三种 ZSM-5 沸石的体相 Si/Al 比均处于较低水平, 且数值非常相近, 均为 14.0 左右。通过图 3-6 和表 3-3 的 ²⁹Si MAS NMR 分析结果进一步确认可知, 样品 ARZ1 和 ARZ3 均为富铝 ZSM-5 沸石, 其骨架 Si/Al 比分别为 15.3 和 16.1。

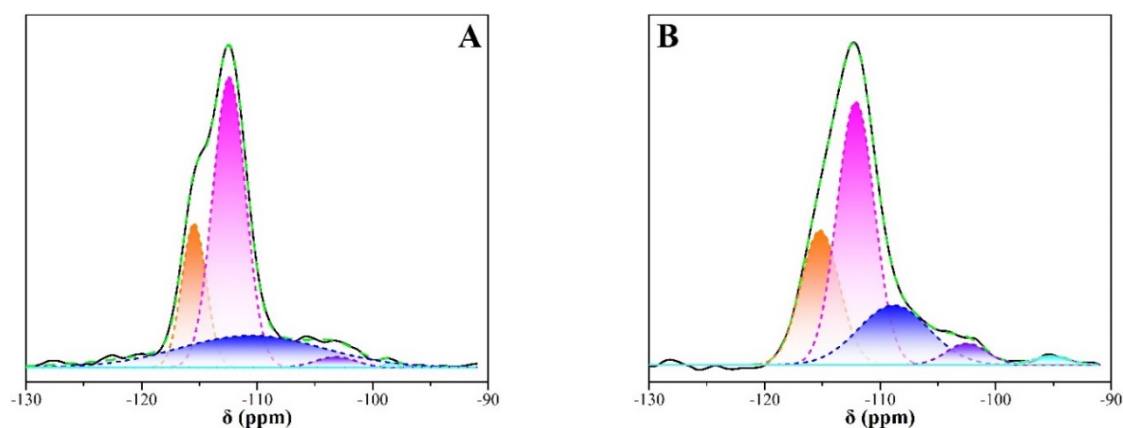


图 3-6 富铝 ZSM-5 沸石母体的 ²⁹Si MAS NMR 光谱: (A) ARZ1; (B) ARZ3
Fig. 3-6 ²⁹Si MAS NMR spectra of the parent Al-rich ZSM-5 zeolites: (A) ARZ1; (B) ARZ3

表 3-3 由 ²⁹Si MAS NMR 谱图计算得出的峰强度比例
Table 3-3 Proportion of peak intensity derived from ²⁹Si MAS NMR spectra

Samples	Proportion of peak intensity (%)				
	-115 ppm	-112 ppm	-108 ppm	-102 ppm	-96 ppm
ARZ1	20.8	51.5	25.0	2.4	0.3
ARZ3	25.4	48.1	20.6	4.3	1.6

7. 沸石缺陷位分析

采用原位红外光谱技术对富铝 ZSM-5 沸石母体的缺陷位含量进行表征 (-OH 伸缩振动区光谱见图 3-7A)。其中 3744 cm⁻¹和 3725 cm⁻¹处的特征峰分别归属于外部游离硅羟基和内部孤立硅羟基^[37]。3664 cm⁻¹附近的峰可归因于与骨架外铝或铝骨架缺陷相连的羟基基

团^[88]。而 3500-3600 cm^{-1} 范围内的特征峰则源自硅羟基巢，与沸石晶体中的硅缺陷密切相关^[87]。图 3-7A 显示，样品 ARZ2 和 ARZ3 在 3500-3600 cm^{-1} 区间的峰强度显著高于 ARZ1，表明其含有更多硅缺陷。更有趣的是，样品 ARZ2 和 ARZ3 在 3664 cm^{-1} 处的峰强度明显增强，表明其具有更高含量的骨架外铝或与铝相关的缺陷位。然而，图 3-7B 中的 ^{27}Al MAS NMR 谱图显示三种样品的骨架外铝含量并无显著差异^[29]。同时表 3-2 数据显示，ARZ1 样品的骨架与体相 Si/Al 比的差值与样品 ARZ3 相近，进一步反应了两者的骨架外铝含量相当。综合分析可知，样品 ARZ2 和 ARZ3 相较于 ARZ1 含有更丰富的铝缺陷位。此外如图 3-7C 所示的 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR 谱图，也表明样品 ARZ3 含有较多的缺陷。位于 -103 ppm 和 -92 ppm 处的信号分别与缺陷 $\text{Si}(\text{OH})(\text{OSi})_3$ 和 $\text{Si}(\text{OH})_2(\text{OSi})_2$ 相关联。显然，样品 ARZ3 比 ARZ1 呈现出更强的这两种信号，说明其含有更多的 Si 缺陷。基于以上结果，我们可以得出结论，在较高的 NaOH 浓度下合成的富铝 ZSM-5 沸石产生了更多的缺陷位点。根据文献报道^[121]，这些缺陷应该与图 3-3I 和图 3-4 所示的丰富的共生边界密切相关。已知合成凝胶中 NaOH 浓度的增加会导致体系过饱和度的增加。Palčić 等人报道，在高过饱和体系中，晶体生长涉及前驱体单元与核表面的粘附，过饱和越高，堆积越无序。这可以用来解释为什么在高 NaOH 浓度的体系中会形成大量的缺陷。

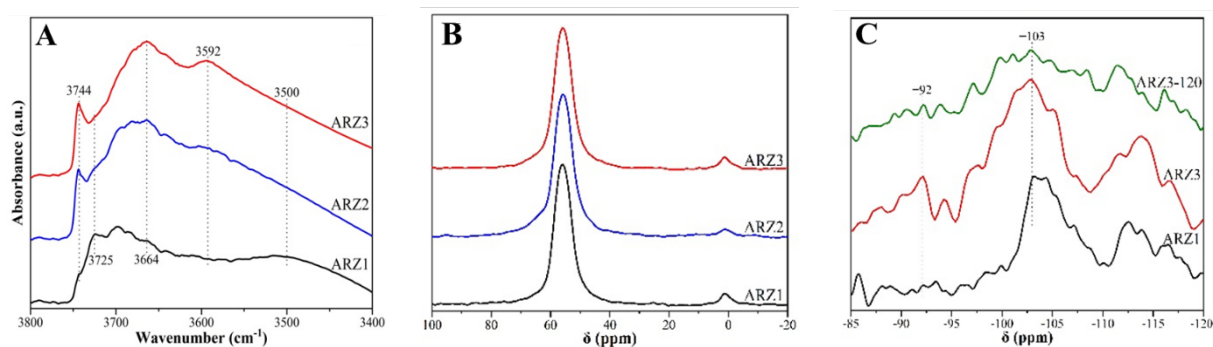


图 3-7 富铝 ZSM-5 沸石母体在 -OH 伸缩振动区的原位红外光谱 (A) 和 ^{27}Al MAS NMR 光谱 (B) 和 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR 谱图

Fig. 3-7 In-situ IR spectra in the OH-stretch region (A) and ^{27}Al MAS NMR spectra (B) and $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR spectra of the parent Al-rich ZSM-5 zeolites

3.3.2 常规碱处理制备富铝多级孔 ZSM-5 沸石的表征分析

1. XRD 分析

通过对样品 ARZ3 进行常规碱处理以制备富铝多级孔 ZSM-5 沸石。为了比较，对样品

ARZ1 和 ARZ2 也进行了相同条件的处理。由图 3-8 的 XRD 图谱和表 3-4 计算出结晶度的变化较小, 进一步反映了晶体破坏程度较弱。这一结果与前人报道的研究结果一致, 即富铝沸石在碱处理过程中, 由于骨架铝的阻碍作用使其溶解程度有限^[108, 109]。但是, 进一步分析 XRD 数据表明, ARZ3-30 的相对结晶度低于 ARZ1-30, 且随着处理时间的延长而持续下降。以上结果表明, 样品 ARZ3 在碱处理过程中经历了比 ARZ1 更严重的溶解, 且溶解程度可通过处理时间进行调控。

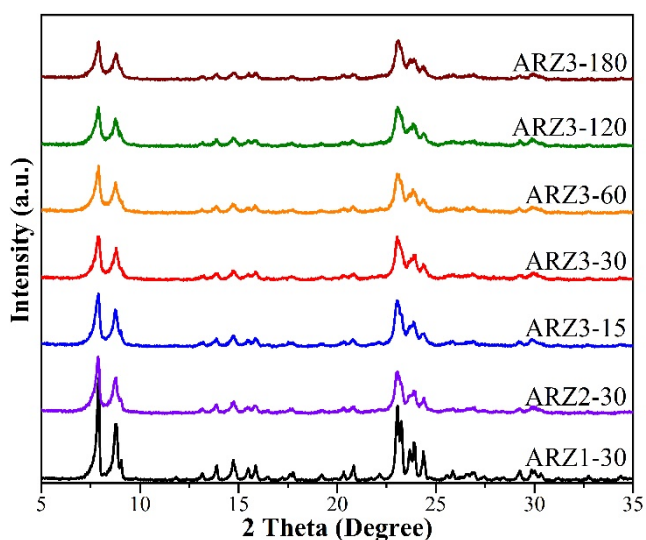


图 3-8 富铝 ZSM-5 沸石碱处理后的 XRD 图谱

Fig. 3-8 XRD patterns of the Al-rich ZSM-5 zeolites after alkali treatment

2. SEM 分析

图 3-9 展示了不同富铝 ZSM-5 沸石经碱处理后的 SEM 图像。通过对比图 3-9A、3-9B 与图 3-3B、3-3C 可以发现, 样品 ARZ1 在碱处理 30 分钟后形貌基本保持不变, 说明晶体的溶解程度可以忽略不计。然而, 样品 ARZ3 呈现出的情况却大相径庭。根据图 3-9C、3-9D 中样品 ARZ3-30 的 SEM 图像显示, 尽管碱处理后的晶体颗粒基本保持了原始形貌, 但其表面却出现了一些裂纹。并且随着处理时间的延长, 裂纹尺寸逐渐变大, 如图 3-9E、3-9F 所示。

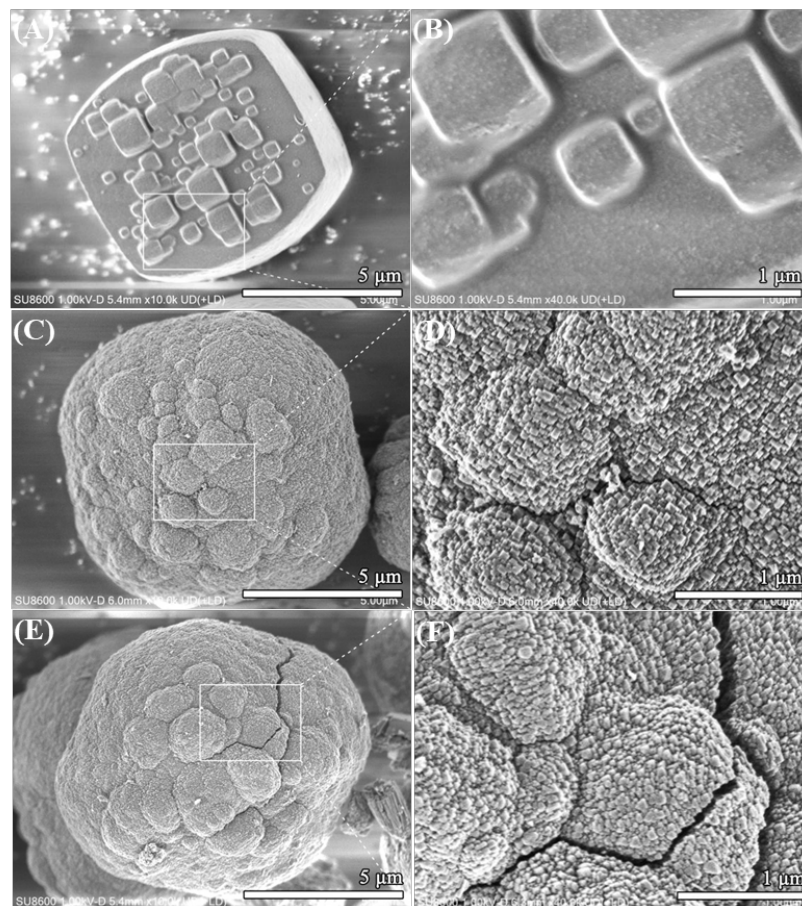


图 3-9 富铝 ZSM-5 碱处理后的扫描电镜图像：(A) 和 (B) ARZ1-30；(C) 和 (D) ARZ3-30；(E) 和 (F) ARZ3-120

Fig. 3-9 SEM images of the Al-rich ZSM-5 zeolites after alkali treatment: (A) and (B) ARZ1-30; (C) and (D) ARZ3-30; (E) and (F) ARZ3-120

3. N₂ 吸附-脱附分析

碱处理样品的 N₂ 吸附-脱附测试结果如图 3-10 和表 3-4 所示。图 3-10A 显示，经过碱处理的 ARZ3-t 系列样品等温线中，即使样品只经过了 15 分钟的碱处理，也可以观察到明显的滞回环，这些等温线同时兼具 I 型和 IV 型等温线特征^[120]。图 3-10B 的 BJH 孔径分布曲线表明，碱处理后的 ARZ3-t 样品中存在丰富的介孔，且介孔特征受处理时间的控制。随着处理时间的延长，介孔含量先增大后减小。同时，尽管介孔的平均尺寸增幅较小，但却呈现逐渐增大的趋势。表 3-4 中相关定量数据为 ARZ3-t 系列样品中存在丰富的介孔结构提供了更直接的证据。可以观察到，ARZ3-t 系列样品的外表面积和介孔体积明显大于其母体样品。随着处理时间的延长，介孔特性呈现先增大后减小的趋势。样品 ARZ3-30 和 ARZ3-60 具有最大的外表面积（181 m²/g），样品 ARZ3-120 具有最大的介孔体积（0.33 cm³/g），在图 3-10C 中可以更清楚地观察到这一趋势。与此相反，如图 3-10D 所示，样品 ARZ1-30 呈现 I 型吸附等温线，与母体沸石一样，没有观察到滞回环。图 3-10E 也揭示了

ARZ1-30 没有介孔分布。表 2 还进一步表明,碱处理后样品 ARZ1 的介孔特性改善不明显。综合以上数据可知,碱处理并没有引起 ARZ1-30 多级孔孔隙结构的产生。此外,表 3-4 所示的样品 ARZ2-30 中介孔含量高于 ARZ1-30, 但却低于 ARZ3-30。

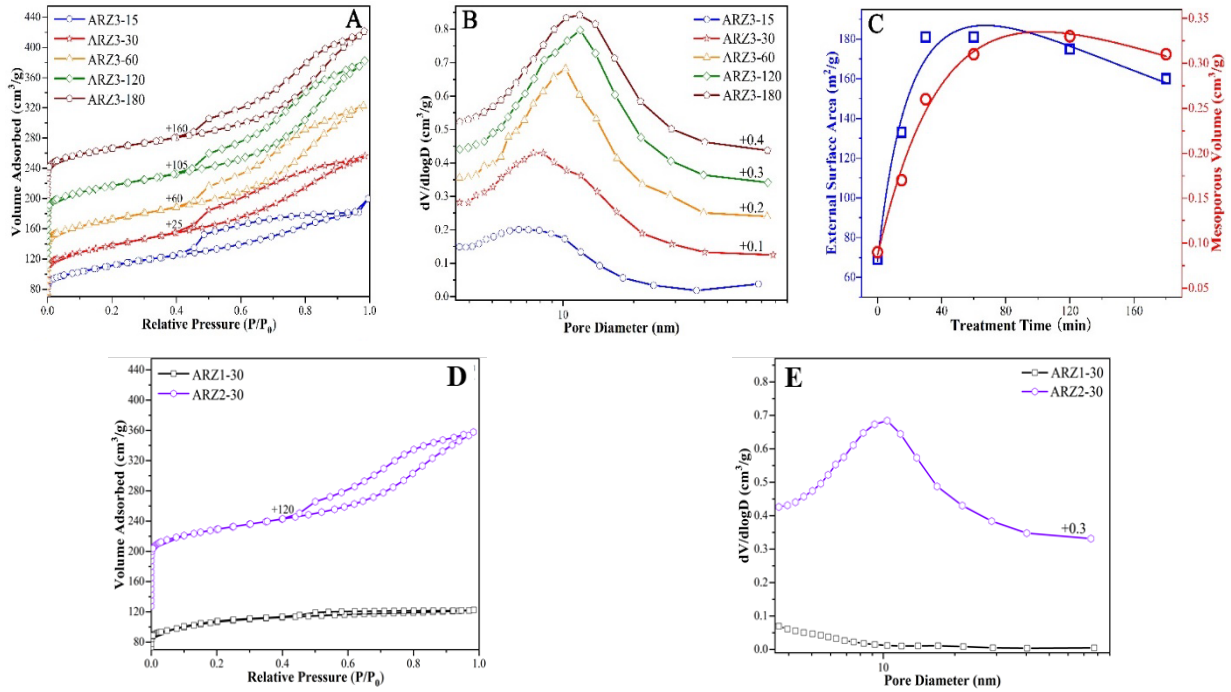


图 3-10 不同碱处理时间样品 ARZ3-t 及 ARZ1、ARZ2 碱处理 30min 后的 N₂吸附-脱附等温曲线 (A)、(D)和 BJH 孔径分布曲线(B)、(E)及样品 ARZ3-t 的介孔特性与碱处理时间的关系(C)

Fig. 3-10 N₂ adsorption-desorption isotherms (A) 、(D)and BJH pore size distribution curves (B)、(E) of samples ARZ3-t 、ARZ1-30、ARZ2-30 and (C) correlation of mesoporous characteristics to alkaline treatment time of ARZ3-t

表3-4 碱处理后的富铝ZSM-5沸石的物理-化学性质

Table 3-4 Physico-chemical properties of the Al-rich ZSM-5 zeolites after alkali treatment

Catalysts	Yield (%)	Relative crystallinity (%)	Si/Al ratio ^a	S _{BET} ^b (m ² /g)	V _{mic} ^c (cm ³ /g)	S _{mic} ^c (m ² /g)	S _{ext} ^c (m ² /g)	V _{mes} ^d (cm ³ /g)
ARZ1-30	80.2	97.6	12.6	394	0.15	353	41	0.06
ARZ2-30	73.2	91.8	12.1	395	0.10	244	151	0.26
ARZ3-15	--	98.9	11.8	405	0.12	272	133	0.17
ARZ3-30	70.7	93.8	11.7	407	0.10	226	181	0.26
ARZ3-60	--	92.5	10.0	404	0.10	223	181	0.31
ARZ3-120	65.6	86.1	9.4	404	0.10	229	175	0.33
ARZ3-180	62.3	83.0	9.3	387	0.10	227	160	0.31

^aValue obtained from XRF test. ^bValue evaluated using BET method. ^cValue evaluated using t-plot method. ^dValue determined by BJH method

4. TEM 分析

图 3-11 的 TEM 图像也证实了样品 ARZ3-t 内部存在大量相互连通的介孔网络, 并与

晶体外表面相连。根据文献^[122]所述, 这种介孔结构将会显著提升大分子的传质效率。

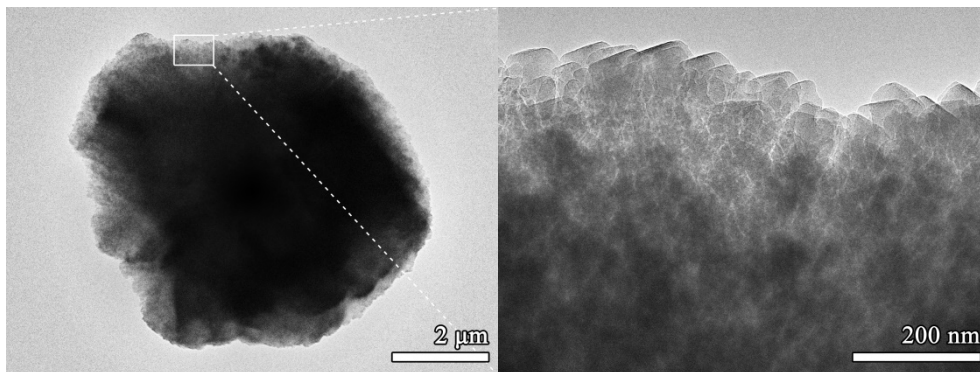


图 3-11 样品 ARZ3-30 的 TEM 图像

Fig. 3-11 TEM images of the sample ARZ3-30

5. XRF 及 ^{29}Si MAS NMR 分析

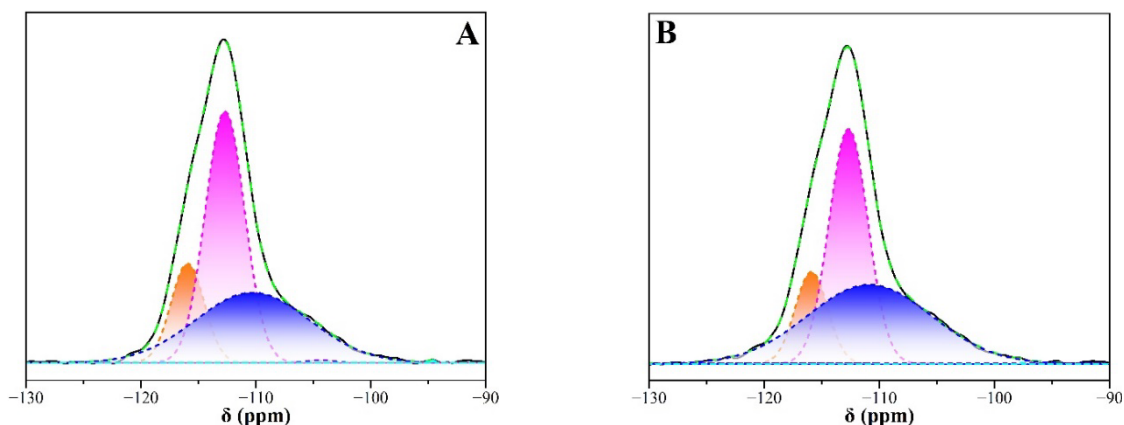


图 3-12 富铝 ZSM-5 分子筛经碱处理后的 ^{29}Si MAS NMR 谱图: (A) ARZ3-30; (B) ARZ3-120
Fig. 3-12 ^{29}Si MAS NMR spectra of the Al-rich ZSM-5 zeolites after alkali treatment: (A) ARZ3-30; (B) ARZ3-120

表 3-5 ARZ3-30 和 ARZ3-120 的 ^{29}Si MAS NMR 谱峰强度比例

Table 3-5 Proportion of peak intensity derived from ^{29}Si MAS NMR spectra of ARZ3-30 and ARZ3-120

Samples	Proportion of peak intensity (%)				
	-115 ppm	-112 ppm	-108 ppm	-102 ppm	-96 ppm
ARZ3-30	22.46	46.43	30.65	0.37	0.09
ARZ3-120	18.54	42.33	38.44	0.66	0.03

表 3-4 中 XRF 结果表明, 碱处理后样品硅铝比较母体相比有所降低, 尤其是 ARZ3-t 系列样品, 其硅铝比接近于文献报道的 ZSM-5 沸石的最低硅铝比^[114]。图 3-12 和表 3-5 的

^{29}Si MAS NMR 测试结果进一步表明,碱处理后的 ARZ3-t 样品具有非常低的骨架 Si/Al 比, ARZ3-30 为 12.9, ARZ3-120 为 10.3。

6. ^{27}Al MAS NMR 分析

图 3-13 的 ^{27}Al MAS NMR 光谱显示,碱处理后的 ARZ3-t 样品中骨架外铝含量高于原始样品 ARZ3。如 Verboekend 等所述,这可能与碱处理过程中形成的富铝非晶碎片有关。幸运的是,当处理时间从 30 分钟延长至 120 分钟时,该含量并未增加。从 ARZ3-30 到 ARZ3-180 几乎不变的微孔特征(如表 3-3 所示)也表明富铝非晶碎片的含量保持恒定。此外,由于碱处理后的 ARZ3 样品微孔特征的降低并不显著,因此这些富铝非晶碎片的影响应有限。上述结果有力地证明了通过常规碱处理成功构建了富含相互连通介孔的富铝多级孔 ZSM-5 沸石。

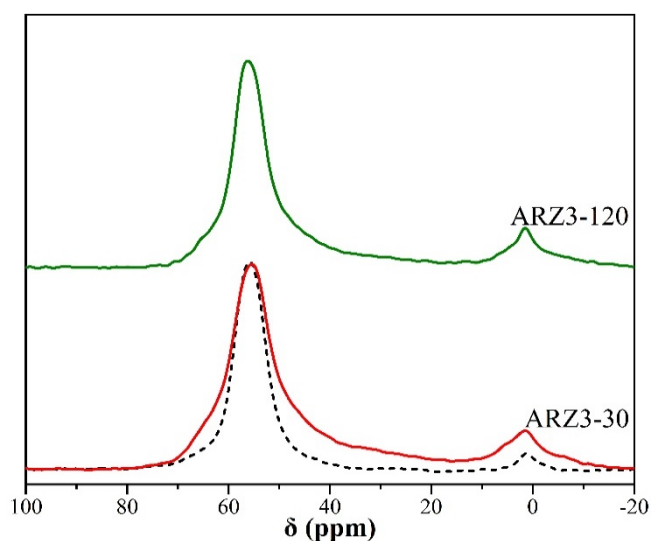


图 3-13 样品 ARZ3-30 和 ARZ3-120 的 ^{27}Al MAS NMR 谱图,叠加母体样品 ARZ3 的光谱(虚线)进行比较

Fig. 3-13 ^{27}Al MAS NMR spectra of the samples ARZ3-30 and ARZ3-120. The spectrum of the parent sample ARZ3 (dotted line) is superimposed for comparison

7. 原位红外分析

为了进一步探究沸石缺陷位点与介孔生成之间的关系,采用原位红外光谱分析了 ARZ3-t 系列样品中 -OH 基团的变化,如图 3-14 所示,碱处理后的样品在 3744 cm^{-1} 处的峰强度显著增强,表明外部游离硅羟基 ($\equiv\text{Si-OH}$) 数量增加^[37]。这一现象与 N_2 吸附-脱附测试中样品 ARZ3-t 外表面积显著增大的结果一致,并且该峰强度变化趋势与表 3-3 中外表

面积数据高度吻合。更有趣的是,图 3-14 显示,在碱处理后,3664 cm^{-1} 处的峰及 3500-3600 cm^{-1} 区域的峰强度急剧降低(即使仅仅处理了 15 分钟的 ARZ3-15 样品亦是如此),这表明碱处理可高效去除 ARZ3 样品中的铝缺陷和硅缺陷。图 3-7C 中 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR 谱也表明,碱处理导致样品 ARZ3 的 Si 缺陷含量急剧下降。Svelle 等^[74]研究指出,沸石晶体中缺陷位点在碱性介质中相对容易溶解,并且几乎不受骨架 Si/Al 比的影响。因此,对于富含缺陷的富铝沸石(如 ARZ3),介孔主要是通过碱处理过程中缺陷位点的溶解形成。由此,可得出结论:在常规碱处理制备富铝多级孔沸石过程中,样品 ARZ3 中丰富的缺陷起到了介孔导向剂的作用。更重要的是,这些缺陷的构建无需昂贵试剂或特殊工艺,这意味着本文提出的方法在富铝多级孔沸石的工业化制备中具有广阔的应用前景。

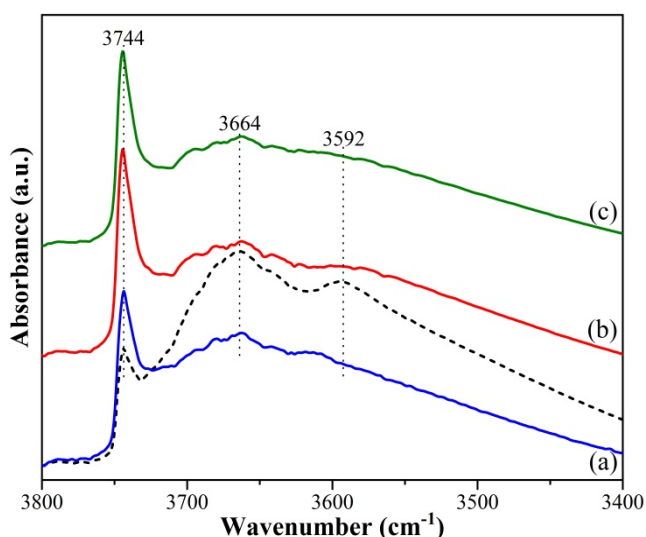
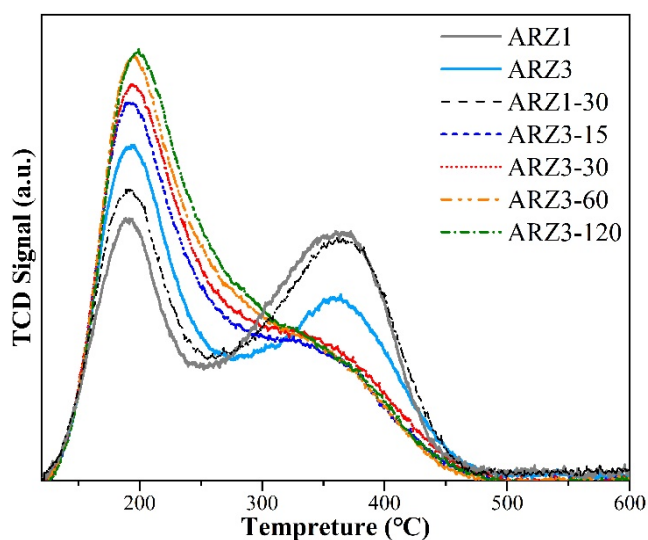


图 3-14 碱处理后的富铝 ZSM-5 沸石在-OH 伸缩振动区的原位红外光谱: (a) ARZ3-15; (b) ARZ3-30; (c) ARZ3-120。虚线代表原始样品 ARZ3

Fig. 3-14 In-situ IR spectra in the OH-stretch region of the Al-rich ZSM-5 zeolites after alkali treatment: (a) ARZ3-15; (b) ARZ3-30; (c) ARZ3-120. Dotted line represents the parent sample ARZ3

8. NH_3 -TPD 分析

鉴于沸石催化剂在裂解反应中的催化性能受孔结构以及酸性的双重调控^[27]。因此,通过 NH_3 -TPD 表征分析进一步研究了富铝 ZSM-5 沸石的酸性特征。图 3-15 以及表 3-5 结果显示,碱处理对样品 ARZ1 的酸性并没有很大的影响,相比之下,样品 ARZ3 经碱处理后酸性显著改变——中强酸位点的浓度降低,弱酸位点的浓度升高,这种结果进一步反映了碱处理针对含有不同缺陷量的富铝 ZSM-5 沸石的酸性产生了选择性调控。

图 3-15 不同富铝 ZSM-5 沸石催化剂的 NH_3 -TPD 曲线Fig. 3-15 NH_3 -TPD curves of the different Al-rich ZSM-5 zeolite catalysts表 3-6 由 NH_3 -TPD 曲线得到的酸位点浓度Table 3-6 Concentration of the acid sites derived from NH_3 -TPD curves

Catalysts	Acid concentration ($\mu\text{mol/g}$)		
	Weak	Middle-strong	Total
ARZ1	122	270	392
ARZ3	175	219	384
ARZ1-30	130	276	406
ARZ3-15	239	197	436
ARZ3-30	256	199	455
ARZ3-60	283	189	472
ARZ3-120	300	190	490

3.3.3 富铝多级孔 ZSM-5 沸石的催化性能研究

1. 正己烷裂解性能评价

正己烷裂解结果（图 S10）显示，碱处理后的 ARZ3-t 样品的催化活性低于母体 ARZ3 样品，进一步说明碱处理后的强酸位点浓度降低。随着碱处理时间的增加，活性呈下降趋势，这与表 3-6 所示的中强酸位点浓度一致。

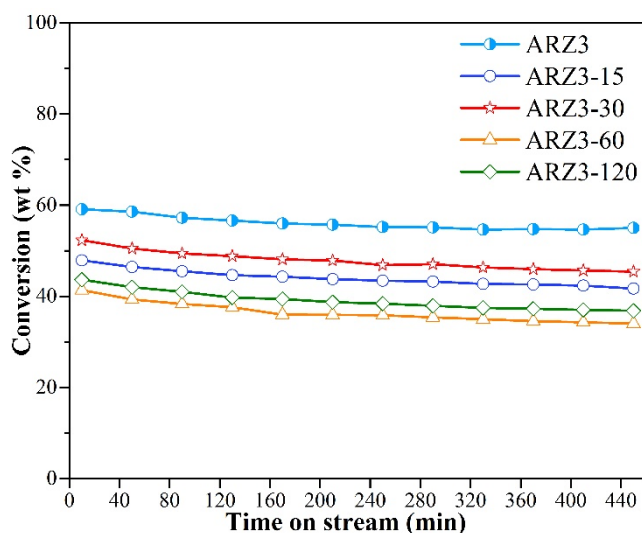


图 3-16 不同富铝 ZSM-5 沸石催化剂上正己烷转化率随时间的变化

Fig. 3-16 Conversion of n-hexane versus time on stream over different Al-rich ZSM-5 zeolite catalysts.

2. TIPB 裂解性能评价

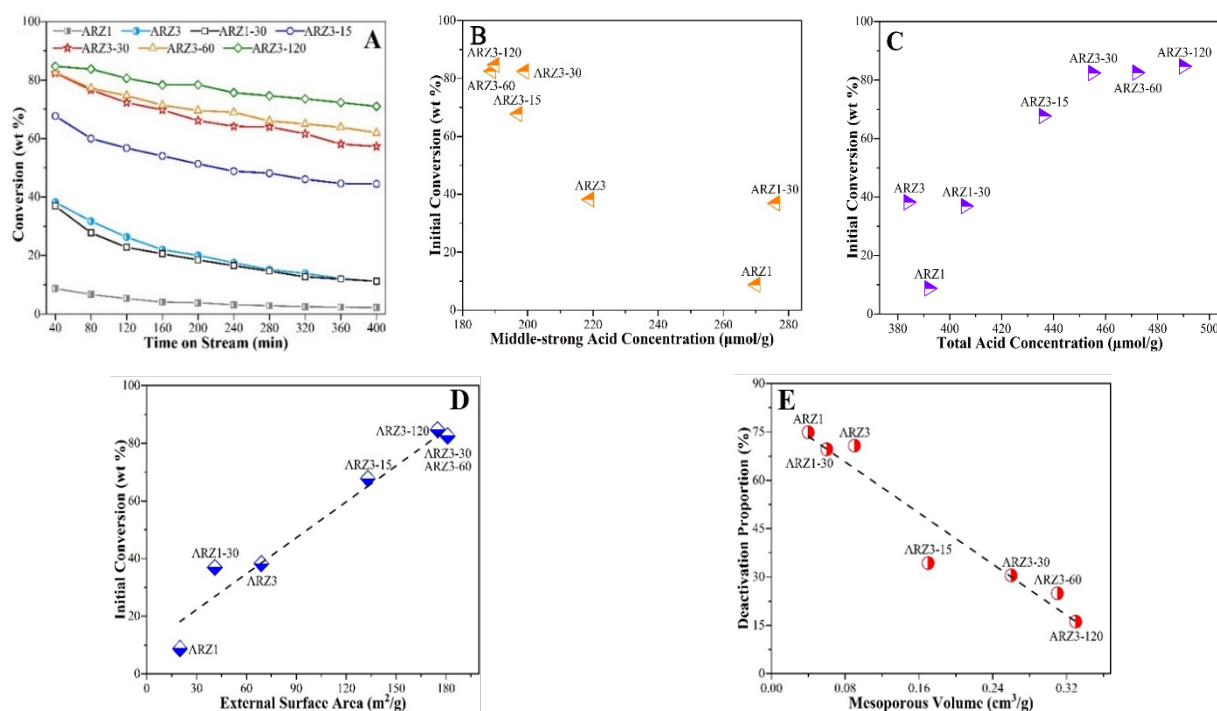


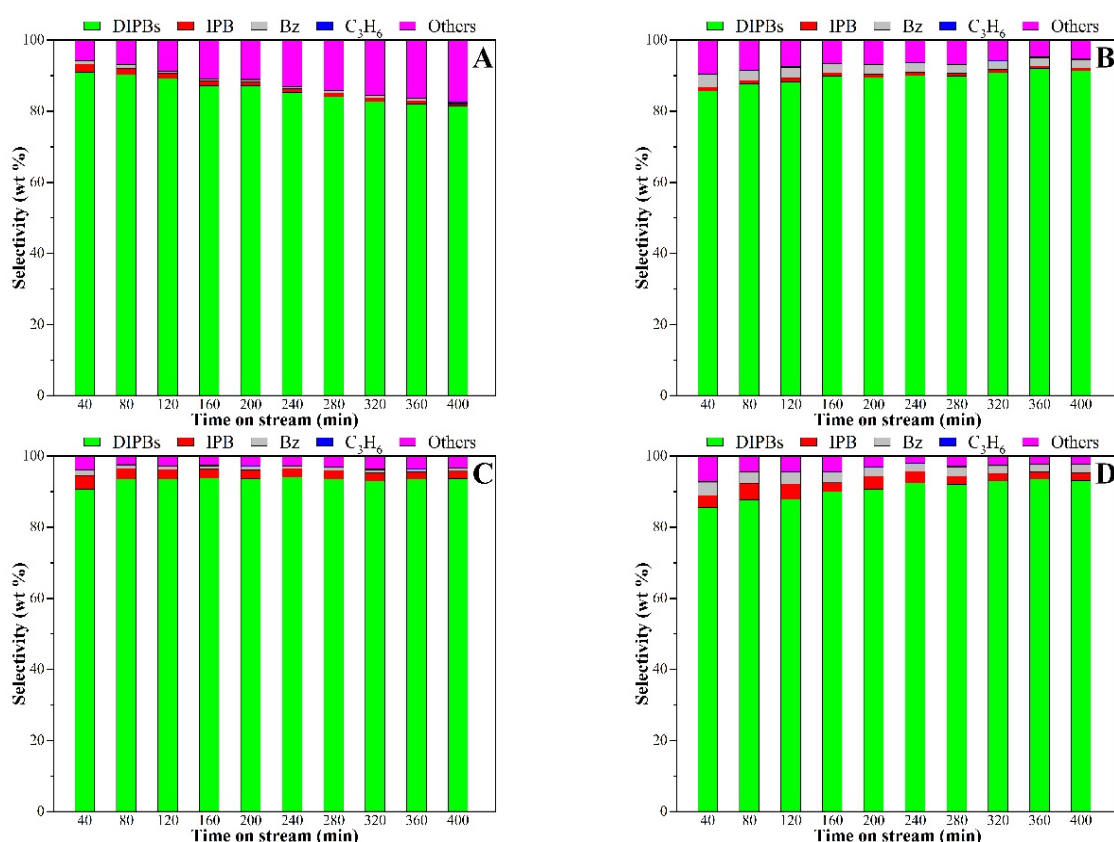
图 3-17 不同富铝 ZSM-5 催化剂上 TIPB 裂解反应结果: (A) TIPB 转化率随反应时间的变化; (B) 初始转化率与总酸浓度的关系; (C) 初始转化率与中强酸浓度的关系; (D) 初始转换与外表面积的关系; (E) 失活比例与介孔体积的关系

Fig. 3-17 Results of TIPB cracking reaction over different Al-rich ZSM-5 zeolite catalysts: (A) TIPB conversion versus time on stream; (B) correlation of initial conversion to middle-strong acid concentration; (C) correlation of initial conversion to total acid concentration; (D) correlation of initial conversion to external surface area; (E) correlation of deactivation proportion to mesoporous volume

通过在固定床反应器中的 TIPB 催化裂化反应,系统评估了所制备的富铝多级孔 ZSM-5 沸石的催化性能,并与母体催化剂进行了对比分析。实验结果如图 3-17 及图 3-18 所示。

图 3-17A 展示了不同富铝 ZSM-5 催化剂上 TIPB 转化率随反应时间 (TOS) 的变化规律：很明显可以看出，催化剂 ARZ1-30 的活性与微孔 ARZ3 催化剂接近，其较低的活性可能归因于介孔结构的缺失；而经过碱处理的 ARZ3-t 系列催化剂 (如 ARZ3-30、ARZ3-60、ARZ3-120) 的 TIPB 转化率显著高于 ARZ1、ARZ3 及 ARZ1-30 催化剂。此外，除了催化剂 ARZ3-15，其余 ARZ3-t 系列催化剂的初始活性十分相近，但失活速率却存在着显著的差异。值得注意的是，图 3-17B 和图 3-17C 显示样品初始转化率与中强酸量和总酸量无显著相关性，表明酸性并非催化活性的主导因素。但图 3-17D 揭示了初始转化率与外表面积呈现出高度的正相关关系，且图 3-17E 表明失活比例 (反应 400 分钟后活性衰减程度) 与介孔体积呈负相关。上述结果表明：通过介孔结构的引入使得所制备的富铝多级孔沸石在大分子裂解具有优异的催化性能。其中，初始活性的提高主要是由于外表面积的增加，而失活比例的降低归因于介孔体积的增加。

此外，图 3-18 显示 ARZ3-t 系列催化剂对深度裂解产物 (异丙苯、苯) 的选择性显著高于其他催化剂，进一步说明所制备的富铝多级孔沸石对大分子中间体具有良好的传质能力。



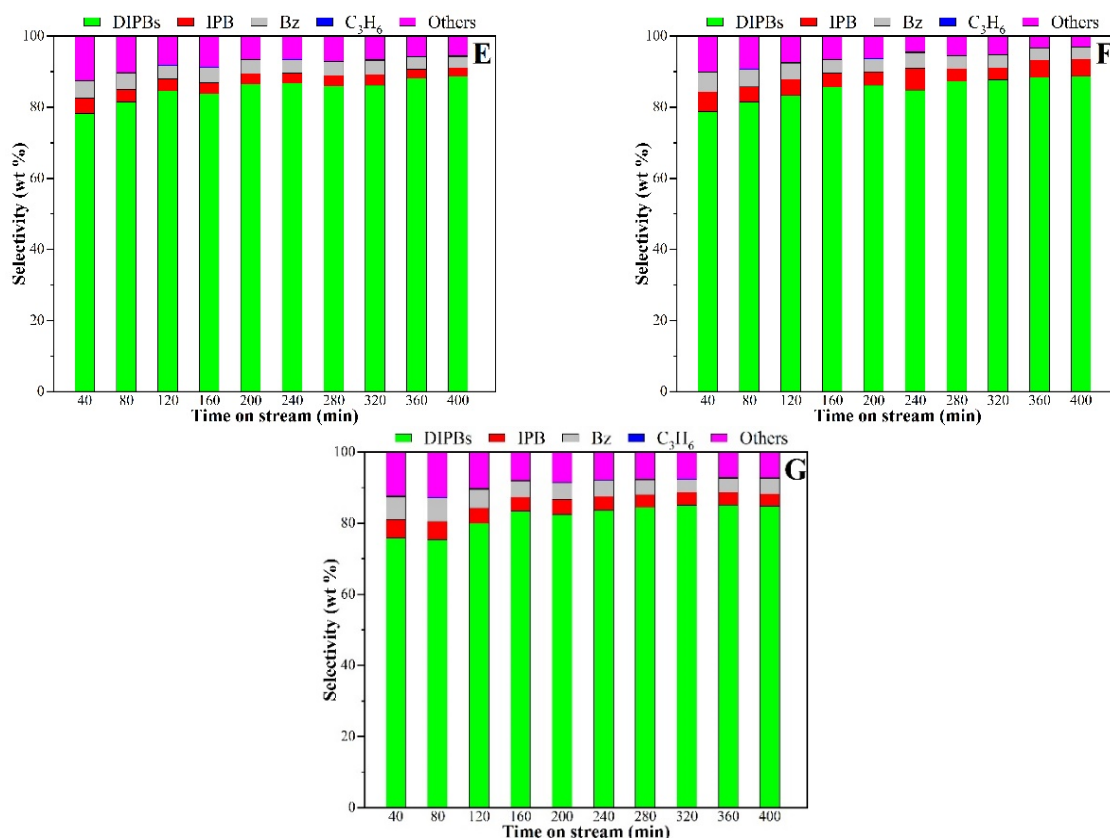


图 3-18 不同富铝 ZSM-5 催化剂的产物选择性随反应时间的变化: (A) ARZ1; (B) ARZ3; (C) ARZ1-30; (D) ARZ3-15; (E) ARZ3-30; (F) ARZ3-60; (G) ARZ3 - 120

Fig. 3-18 Product selectivities versus time on stream over different Al-rich ZSM-5 zeolite catalysts: (A) ARZ1; (B) ARZ3; (C) ARZ1-30; (D) ARZ3-15; (E) ARZ3-30; (F) ARZ3-60; (G) ARZ3-120

3.3.4 积炭分析

通过热重分析 (TGA) 对反应后催化剂的积炭量进行分析, 探究多级孔结构对积炭行为的影响, 结果如图 3-19 所示。图 3-19B 显示, 在反应 400 分钟后, 具有多级孔结构的 ARZ3-t 系列催化剂总积炭量高于微孔催化剂。然而, 结合图 3-17A 可知, 在 TOS=400 min 时, ARZ3-t 催化剂的催化活性明显高于其他催化剂, 表明所制备的富铝多级孔沸石催化剂具有更强的抗积炭失活能力。一般来说, 沸石催化剂中积炭的形成不仅与产物扩散效率相关, 还与反应物转化量密切相关^[54]。因此, 进一步通过计算平均积炭产率 (单位转化反应物对应的积炭量) 来评估产物在不同催化剂上的扩散性能。图 3-19C 显示, ARZ3-t 系列催化剂的平均积炭产率明显低于 ARZ1 和 ARZ3 催化剂, 表明其介孔结构显著优化了产物扩散路径, 使制备的富铝沸石具有良好的扩散性能, 从而提升催化剂的稳定性。

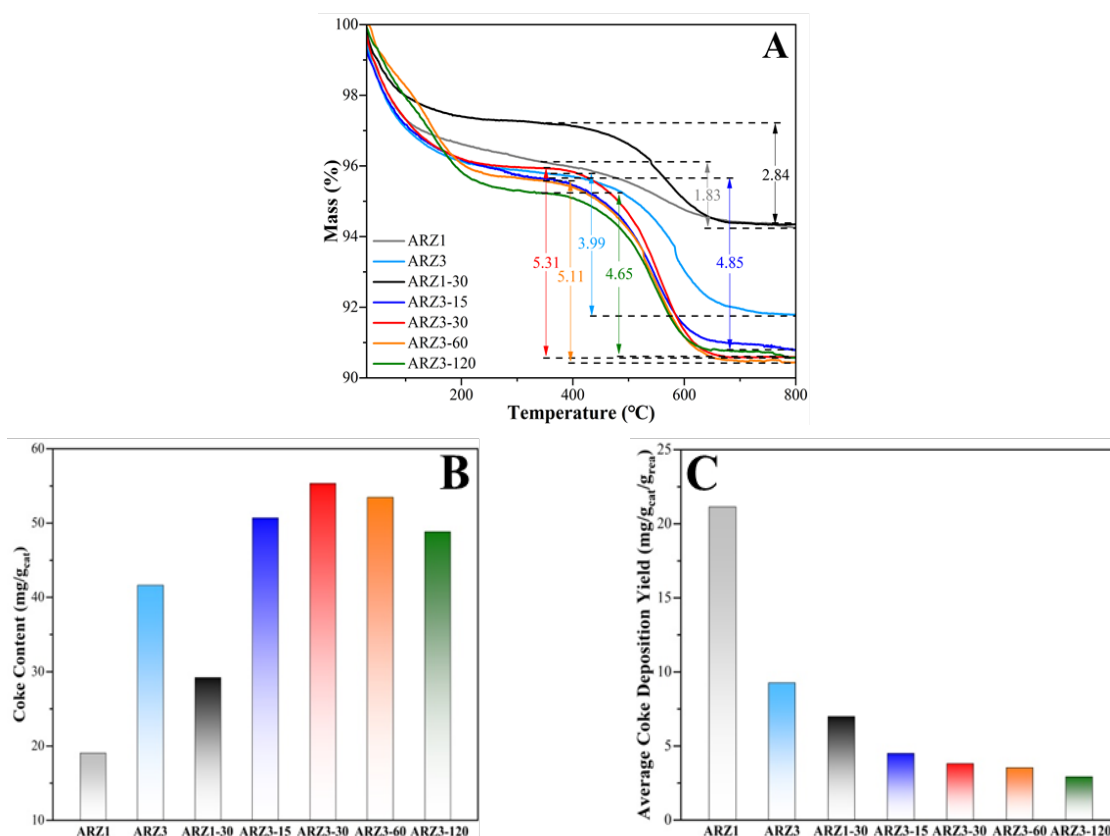


图3-19 不同富铝ZSM-5沸石催化剂反应400min后的 (A) 热重曲线、(B) 焦炭含量和 (C) 平均积炭率
Fig. 3-19 (A) Thermogravimetric curve, (B) coke content and (C) average coke deposition yields after 400min reaction with different Al-rich ZSM-5 zeolite catalysts

3.4 本章小结

基于晶体缺陷的介孔导向作用,通过常规碱处理成功制备富铝多级孔 ZSM-5 沸石,无需使用昂贵的试剂或特殊的工艺。系统表征表明,仅通过调控初始凝胶的组成即可构建丰富的晶体内部缺陷,这些缺陷的快速溶解会导致大量介孔结构的形成。所制备的多级孔 ZSM-5 沸石具有很低的 Si/Al 比 ($\text{Si/Al}=9.3$),极高的外表面积和介孔体积(分别高达 $181 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.33 \text{ cm}^3/\text{g}$)。此外,所构建的介孔是相互连通的开放通道,且随着碱处理时间的延长,介孔特征呈现先增加后减少的趋势。由于介孔结构优越的传质能力,所制备的富铝多级孔 ZSM-5 沸石在 TIPB 的催化裂化中表现出色,其最高催化活性是相应母体沸石的 2.2 倍,是传统微孔沸石的 9.7 倍。另外,与母体沸石相比,单位转化反应物对应的失活比例和积炭含量分别降低了 77%和 68%。因此,本文所提出的构建富铝多级孔沸石的策略因其操作简单和低成本效益而在工业应用中具有广阔前景。

第四章 缺陷位诱导合成复合分子筛及其催化性能研究

4.1 引言

复合分子筛是指两种或两种以上类型的分子筛形成的共晶结构，或者是指有多种分子筛骨架结构特征的复合晶体^[123-125]。与单一类型的分子筛相比，此类材料不同于通过简单共生合成的两相分子筛，其不仅保留了组成分子筛的特性，同时还具有不同的性质，表现出协同效应和独特的催化性能^[87]。复合分子筛因具备丰富的活性位点、多孔道结构和复合相界面上的协同相互作用等特点^[126-128]，使其在沸石研究领域受到了研究者的青睐。如 Zhang 等人^[129]利用正硅酸四乙酯 (TEOS) 的水解在沸石外表面形成一层无定形的二氧化硅层，随后在结构导向剂的作用下，将这种无定形的二氧化硅转化为介孔材料，得到了以 USY 沸石为核心，介孔二氧化硅为壳的核-壳复合沸石 (USY@Al-SBA-15)。同样，李瑞丰等人采用工业 MOR 分子筛作为铝源后合成 FAU 分子筛，成功的制备了以 Y 型沸石为核心，纳米多晶 MFI 沸石为壳的双相沸石复合材料。与相似成分的 Y 和 MFI 沸石的机械混合物相比，这种多孔结构材料在催化裂化反应中表现出更高的转化率^[123]。

现如今，ZSM-5 和 β 分子筛是应用最广泛的催化材料，在催化裂化、异构化、芳构化和烷基化等石化过程中表现出优异的性能^[130, 131]。由于晶体结构和元素组成的不同，它们表现出不同的特征。ZSM-5 分子筛具有独特的 MFI 结构，在催化反应过程中为反应物和产物提供丰富的扩散途径^[132]。相比之下， β 沸石是唯一具有三维 12 元环相交通道体系的分子筛，它在催化过程中表现出优异的水热稳定性，抗焦化性能和延长的使用寿命^[19, 20, 133]。

复合分子筛的成功制备与不同分子筛之间的化学相容性、结构相似性和结晶条件等因素密切相关^[134]。目前的合成策略基本分为两大类：原位合成法与后合成法。其中原位合成包括一步结晶和两步结晶两种技术^[135]；而后合成法包括离子交换^[136]、预处理、导向生长和静电匹配等^[137, 138]。

因此，本章采用传统的水热合成方法，在合成 β 沸石的凝胶体系中加入前文所制备的富含缺陷的富铝 ZSM-5 沸石，成功制备出 ZSM-5@ β 复合分子筛。利用富铝 ZSM-5 沸石的缺陷位在碱性溶液中易溶解的特性，使得溶解出的硅、铝物种能够作为 β 沸石生长的原

料，从而有效解决了传统方法制备复合分子筛面临的难题。重要的是，这种独特的复合结构在催化裂解大分子时展现了比传统机械混合物更高的活性，显著提升了催化效率。

4.2 实验部分

4.2.1 试剂与原料

表 4-1 本章节使用的化学试剂和原料
Table 4-1 Chemical reagents and raw materials used in this chapter

名称	含量	厂家
九水合硝酸铝	99%	麦克林 (Macklin)
气相二氧化硅	99.8%	赢创工业集团有限公司

本章节使用的其他试剂与原料同 2.2.1

4.2.2 样品制备

溶液 1：根据摩尔组成为 $3.5\text{SiO}_2: 1\text{TEAOH}: 66.6\text{H}_2\text{O}$ ，称取 10.91 g 气相 SiO_2 溶于 30 mL 四乙基氢氧化铵与 40 mL 水的混合溶液中，剧烈搅拌 1 h。

溶液 2：根据摩尔组成为 $x\text{Al}_2\text{O}_3: 1\text{Na}_2\text{O}: 5.3\text{TEAOH}$ ($x=0.36$ 和 0.49)，分别称取 1.14 g 或 1.53 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 0.35 g NaOH 溶于装有 12.8 mL 的四乙基氢氧化铵溶液烧杯中。

待溶液 2 搅拌至澄清时，加入到溶液 1 中，继续剧烈搅拌 2 h 后装入 100 mL 自生压力反应釜内，在 140°C 下晶化 6 天。将得到的固体产物使用去离子水过滤、洗涤，在 60°C 下干燥过夜。根据铝源添加量的不同，最后所得的样品分别命名为 $\beta 1$ 、 $\beta 2$ 。

此外，复合沸石的制备过程为：在上述 $\beta 1$ 样品初始合成凝胶装釜前分别加入 12.8 g NH_4^+ 型 ARZ1、ARZ3 样品，剧烈搅拌 30 min 后转移至自生压力反应釜， 140°C 下晶化 6 天。将所得的样品分别命名为 SZ@ $\beta 1$ 、RZ@ $\beta 1$ 。

样品 SZ、RZ 的制备如所述 3.2.2 章节所述，上述所有样品均为氢型。

4.2.3 样品表征

利用 Hitachi S4800 扫描电子显微镜对样品的形貌和颗粒尺寸进行表征，仪器设置的工作电压为 5 kV，电流维持在 10 μ A。

其他表征方法同第二章 2.2.3 节所述

4.2.4 催化评价

采用 1,3,5-三异丙苯 (TIPB) 催化裂解反应来评价所制备的复合沸石催化剂的催化性能。操作步骤遵循 3.2.4 节中所述的内容。

4.3 结果与讨论

4.3.1 催化剂的合成与表征

1. XRD 分析

图 4-1 为分子筛的 XRD 谱图，通过比较 $\beta 1$ 和 $\beta 2$ 样品的 XRD 谱图，虽然位于 $2\theta = 7.5^\circ$ 、 22.5° 处均存在 BEA 相的特征衍射峰，证明成功合成出 β 分子筛，但综合峰强度来看，样品 $\beta 1$ 的结晶度显然低于 $\beta 2$ ，说明铝源添加量的调控对于 β 沸石的晶体生长有着显著的影响。更有趣的是，在 $\beta 1$ 的合成凝胶中分别添加表面规整和表面粗糙的富铝 ZSM-5 分子筛后，RZ@ $\beta 1$ 样品的 XRD 图谱同时呈现出归属于 $2\theta = 7.9^\circ$ 、 8.7° 、 23.0° 、 23.6° 、 23.8° 、 24.3° 的 ZSM-5 特征衍射峰以及 β 的特征衍射峰 (图中箭头所指)。相反，样品 SZ@ $\beta 1$ 的 XRD 谱图中并没有观察到 β 相的存在，仍然呈现出典型的 ZSM-5 的特征衍射峰。说明在碱性体系中，富含缺陷位的富铝 ZSM-5 分子筛在 β 沸石的生长过程可能提供了硅、铝物种^[123]。此外，通过将 RZ 和 $\beta 2$ 通过机械混合后得到样品 RZ+ $\beta 2$ 的峰强度与复合沸石 RZ@ $\beta 1$ 的一致，从而确定复合分子筛中 ZSM-5: β =9: 11 的比例。

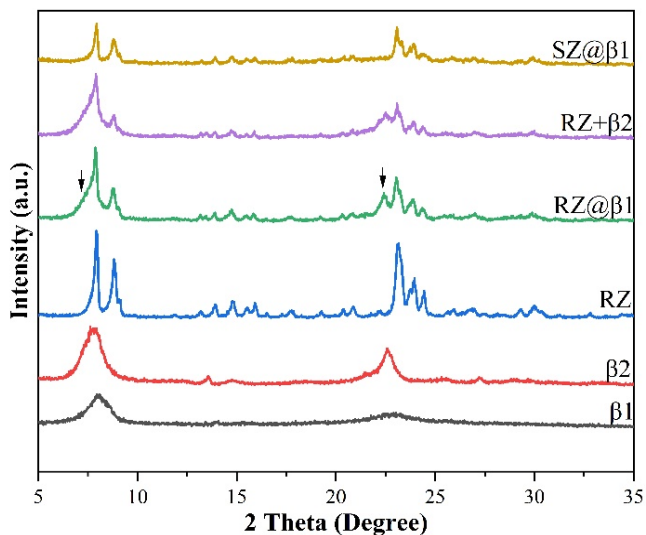


图 4-1 不同催化剂的 XRD 谱图

Fig. 4-1 XRD pattern of the catalysts

2. FT-IR 分析

图 4-2 为展示了不同样品的 FT-IR 谱图，从中可以观察到一些显著的特征峰。具体来说，位于 520 cm^{-1} 和 569 cm^{-1} 处的振动峰为 β 分子筛双环结构的特征振动，而 550 cm^{-1} 处的特征峰为 ZSM-5 分子筛中双五元环结构的振动峰^[134]。根据图中分析可知， β 分子筛和 ZSM-5 分子筛同时存在于所制备的复合分子筛中，这与 XRD 结果一致。相比之下，在机械混合物的谱图中，并没有观察到这两种沸石的特征振动峰，表明机械混合并未实现两者的有效结合。

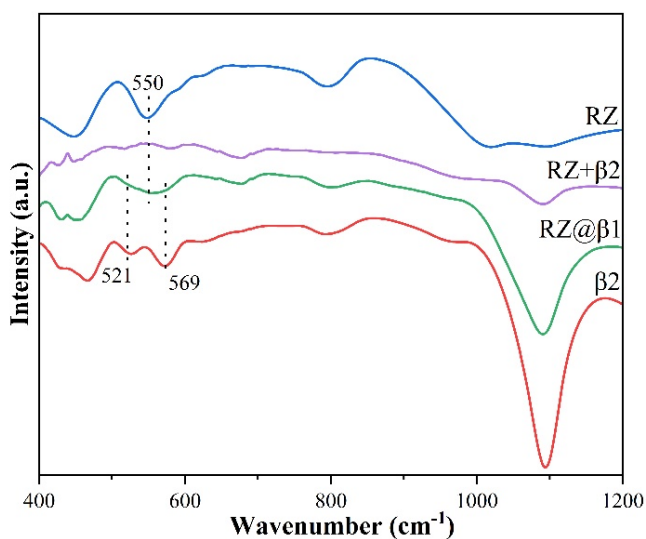


图 4-2 不同催化剂的 FT-IR 谱图

Fig. 4-2 FT-IR spectra of the catalysts

3. SEM 分析

通过对不同样品的扫描电镜分析，可以发现在初始凝胶中不同的铝源添加量，对 β 晶体的生长存在显著的差异。通过对比图 4-3 A、4-3 B 和图 4-3 C、4-3 D 观察发现，样品 $\beta 1$ 结晶度明显低于 $\beta 2$ ，其晶体形态十分不规则，且多数为一些无定形的碎片。经高倍图像观察可见，颗粒表面附着许多细小的无定形结构。相反，样品 $\beta 2$ 却呈现出相对规整的微球形貌，颗粒间界限清晰且分散性良好，其晶体颗粒大小约为 500 nm，该形貌特征与 XRD 谱图中高结晶度结果高度吻合。另外对图 4-3 E 到 4-3 L 分析可知，样品 RZ@ $\beta 1$ 的表面黏附着一些零散的 β 沸石小晶粒，而对于 SZ@ $\beta 1$ 样品的表面虽然也观察到一些附着物，但其模糊的相界面更符合 β 沸石的无定形相。综合上述结果可进一步说明表面粗糙的富铝 ZSM-5 沸石在 β 的生长过程中解聚出硅、铝物种，为 β 沸石的成核提供了物质基础。此外，通过机械混合的 RZ+ $\beta 2$ 对照样品并没有出现 β 物相黏附在 ZSM-5 沸石上的现象，因此证明了样品 RZ@ $\beta 1$ 为 ZSM-5 沸石和 β 沸石的一种复合物。

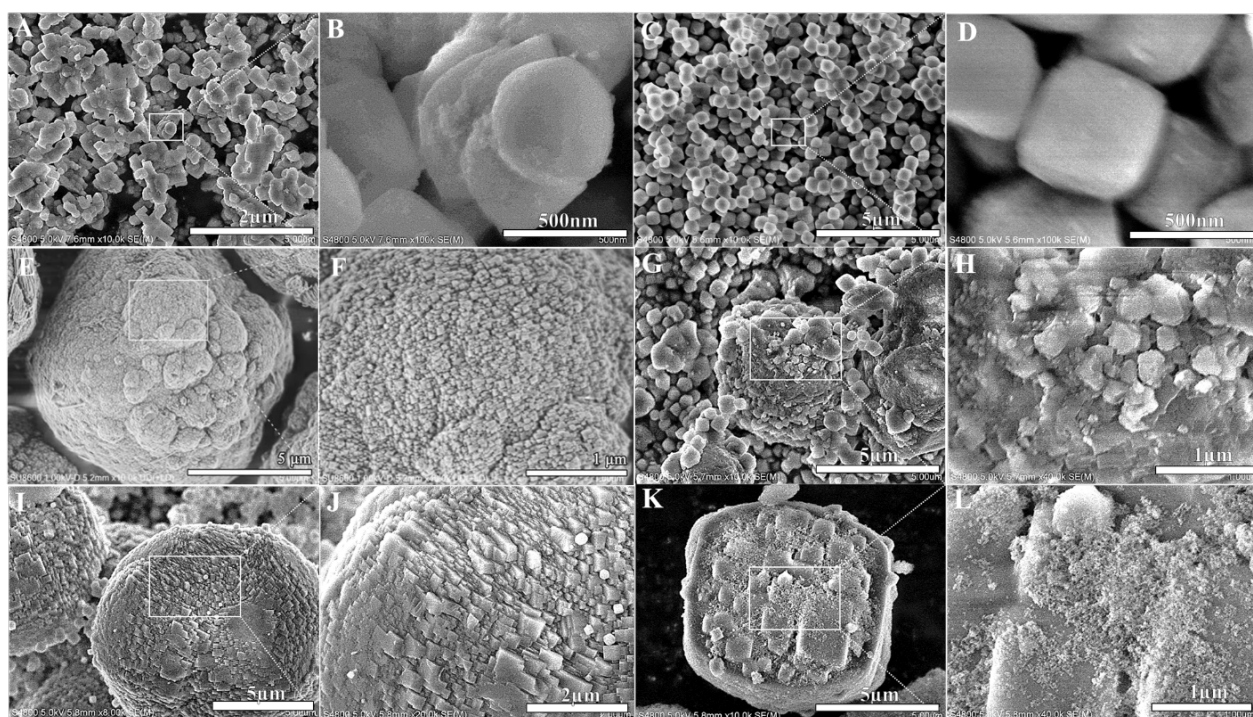


图 4-3 不同催化剂的 SEM 图：(A) 和 (B) $\beta 1$; (C) 和 (D) $\beta 2$; (E) 和 (F) RZ; (G) 和 (H) RZ@ $\beta 1$; (I) 和 (J) RZ+ $\beta 2$; (K) 和 (L) SZ@ $\beta 1$

Fig. 4-3 SEM images of the catalysts: (A) and (B) $\beta 1$; (C) and (D) $\beta 2$; (E) and (F) RZ; (G) and (H) RZ@ $\beta 1$; (I) and (J) RZ+ $\beta 2$; (K) and (L) SZ@ $\beta 1$

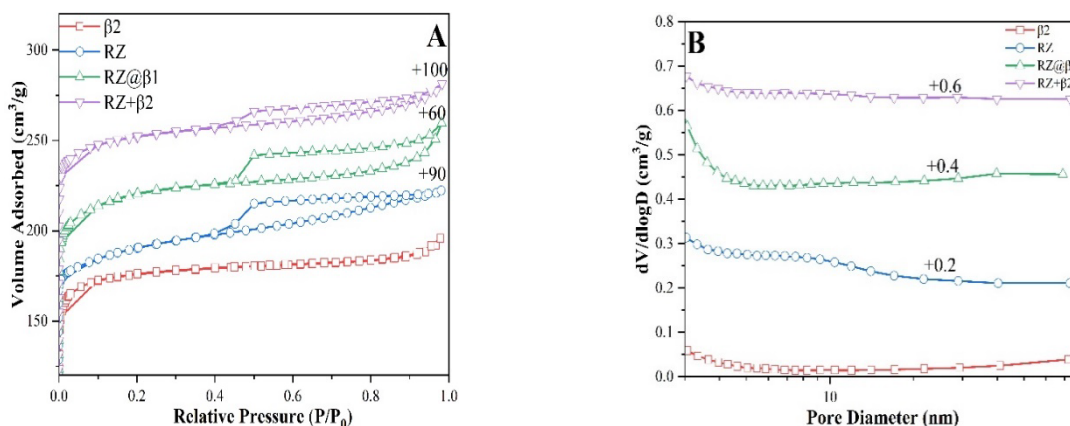
4. N₂ 吸附-脱附分析

图 4-4 不同催化剂的 (A) 氮吸附-脱附曲线和 (B) BJH 孔径分布曲线

Fig. 4-4 (A) N₂ adsorption-desorption isotherms and (B) BJH pore size distribution curves of the samples

表 4-2 不同催化剂的物理-化学性质

Table 4-2 Physico-chemical properties of the catalysts

Catalysts	Si/Al Ratio ^a	S _{BET} ^b (m ² /g)	S _{mic} ^c (m ² /g)	V _{mic} ^c (cm ³ /g)	S _{ext} ^c (m ² /g)	V _{mes} ^d (cm ³ /g)
β2	29.1	696	671	0.26	25	0.05
RZ	14.2	381	312	0.13	69	0.09
RZ@β1	25.6	610	525	0.21	85	0.13
RZ+β2	25.6	591	549	0.22	42	0.07

^aValue obtained from XRD test. ^bValue evaluated using BET method. ^cValue evaluated using t-plot method. ^dValue determined by BJH method

利用 N₂ 吸附-脱附测试对分子筛的孔隙结构特征进行分析。图 4-4A 显示, 样品 β2 呈现出典型的 I 型吸附等温线, 具备微孔材料的特征。虽然样品 RZ、RZ+β2 的等温线中均存在滞回环, 但其程度极其微小, 而样品 RZ@β1 表现出 IV 型等温线, 且具有较为明显的滞回环。图 4-4B 进一步揭示了四种样品的介孔分布情况, 根据曲线显示样品 β2、RZ 和 RZ+β2 主要由微孔组成, 但 RZ@β1 存在一定的介孔结构。结合表 4-1 数据显示, 其中样品 RZ 外表面积 (S_{ext}) 略有增加, 但增幅较小, 根据前文可知其归因于极度粗糙的颗粒表面的形貌特征。而样品 RZ@β1 较为明显的外表面积和介孔体积, 进一步证明了复合分子筛存在介孔结构。

5. NH₃-TPD 分析

通过 NH₃-TPD 表征分析进一步研究了不同沸石催化剂的酸性特征 (图 4-5)。在 NH₃-

TPD 曲线中，脱附峰的面积与酸量呈正比，而峰位则反映了酸性的强弱。具体来说，脱附峰出现在较低温度时，表明酸性较弱；而脱附峰出现较高温度时，表明酸性较强。通过分析不同温度下的脱附峰，可以确定催化剂表面酸性位的分布和强度^[118]。从图中观察，四种催化剂均显示出两个主要氨的脱附峰，分别位于 200°C 和 350-400°C 区间，对应了沸石催化剂的弱酸位和中-强酸位^[118]。结合表 4-3 的数据显示，相较于其他三个样品，复合沸石 RZ@ β 1 的总酸量有着显著提高。

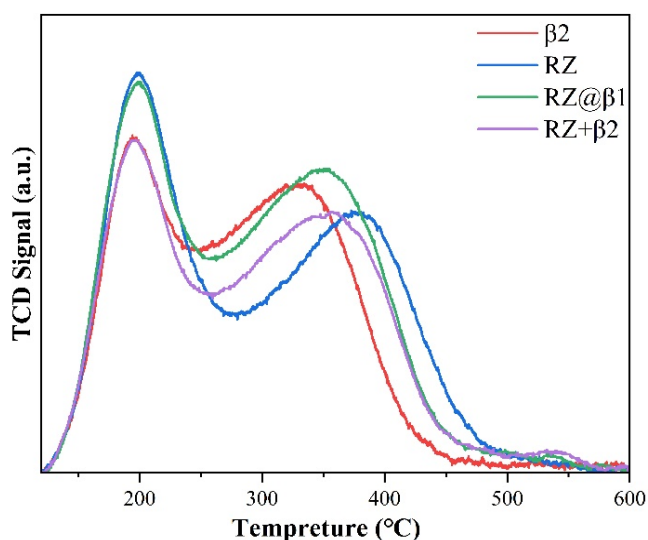


图 4-5 不同催化剂的 NH₃-TPD 曲线

Fig. 4-5 NH₃-TPD curves of the prepared catalysts

表 4-3 由 NH₃-TPD 曲线得到的酸位点浓度

Table 4-3 Concentration of the acid sites derived from NH₃-TPD curves

Catalysts	Acid concentration ($\mu\text{mol/g}$)		
	Weak	Middle-strong	Total
β 2	145	408	553
RZ	196	408	604
RZ@ β 1	190	459	649
RZ+ β 2	164	392	556

4.3.2 催化性能研究

在连续流固定床反应器中，利用 TIPB 的催化裂解反应作为探针，去评价复合分子筛 RZ@ β 1 的催化活性。图 4-6A 至 4-6C 展示了复合沸石和机械混合沸石催化剂的 TIPB 转化率以及对产物的选择性随反应时间的变化趋势。尽管随着反应时间的延长，TIPB 的转化

率呈现逐步下降趋势,但复合分子筛催化剂 $\text{RZ}@\beta 1$ 明显比机械混合物 $\text{RZ}+\beta 2$ 拥有更高的初始活性,在 $\text{RZ}@\beta 1$ 催化剂上 TIPB 的转化率约为催化剂 $\text{RZ}+\beta 2$ 的三倍,且在 400 min 的反应时间内,复合沸石催化剂的整体活性始终高于机械混合沸石。

图 4-6B 和 4-6C 分别为复合沸石及机械混合物对于产物的选择性图,在相同反应时间内,复合沸石 $\text{RZ}@\beta 1$ 在保持较高的活性的同时,对苯和异丙苯的选择性明显高于机械混合物。反应 400 min 后,在复合沸石 $\text{RZ}@\beta 1$ 上的苯和异丙苯的选择性是 $\text{RZ}+\beta 2$ 的三倍。这表明特殊的复合结构使得复合催化剂更好的裂解能力。

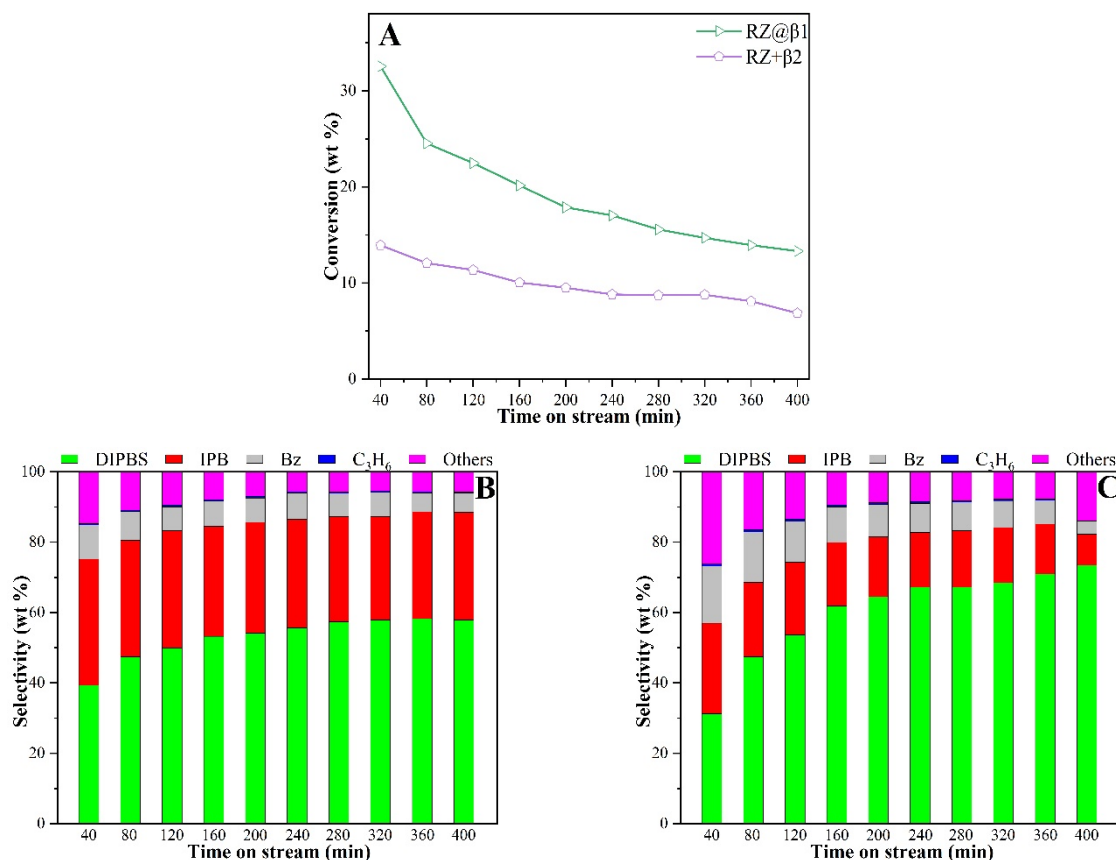


图 4-6 不同催化剂的 TIPB 裂解反应结果: (A) TIPB 转化率和 (B) $\text{RZ}@\beta 1$; (C) $\text{RZ}+\beta 2$ 催化剂对产物选择性随反应时间的变化

Fig. 4-6 The results of TIPB pyrolysis reaction with different catalysts: (A) TIPB conversion and product selectivity of (B) $\text{RZ}@\beta 1$; (C) $\text{RZ}+\beta 2$ catalyst versus time on stream

4.4 本章小结

在本章中,采用传统的水热合成方法,通过在合成 β 沸石的凝胶体系中添加缺陷的富铝 ZSM-5 沸石,成功制备出 $\text{ZSM-5}@\beta$ 复合分子筛。利用富铝 ZSM-5 沸石的缺陷位在碱性溶液中易溶解的特性,使得溶解出的硅、铝物种能够作为 β 沸石生长的原料,从而有效

解决了传统方法制备复合分子筛面临的难题。相比之下，含缺陷位较少的沸石则无法合成出复合沸石。更重要的是，这种独特的复合结构在催化裂解大分子时展现了比传统机械混合物更高的活性，显著提升了催化效率，TIPB 的初始转化率为 32.6%，是机械混合物的 2.3 倍。此结果为后续基于沸石缺陷位诱导合成复合分子筛的研究提供了新的思路和借鉴。

第五章 总结与展望

5.1 结论

总之，本文不仅证明了传统碱处理的方法能够有效消除沸石缺陷位，而且利用沸石缺陷位在碱溶液中易脱除的特性，成功制备了富铝多级孔沸石，有效突破了传统碱处理受骨架硅铝比的限制，同时制备出以 β 沸石为壳及 ZSM-5 沸石为核的复合沸石。所制备的催化剂均表现出较好的催化性能，主要结论如下：

1. 简单的无机碱处理方法成功消除了晶体缺陷位，同时产生了介孔结构。该方法不仅规避了使用昂贵有机碱处理导致的成本增加问题，还避免了氟处理引发的环境污染等消极作用，实现了绿色高效的多级孔沸石的制备。

2. 通过以传统 β 沸石为基础，碱处理不仅达到了与氟处理消除缺陷位一样的效果，还能进一步增大沸石的外表面积，形成大量的介孔结构。在重油催化裂化反应中，经碱处理制备的多级孔 β 沸石相比于氟处理后的微孔沸石表现出显著的裂解活性，大分子底物在多级孔催化剂上的转化率增加了 2.8 倍多。

3. 基于晶体缺陷位的介孔导向作用，通过常规碱处理方法成功制备了富铝多级孔 ZSM-5 沸石分子筛，打破了沸石骨架硅铝比的限制，成功地引入了相互连通的开放介孔通道结构。

4. 通过调控初始合成凝胶中 NaOH 的含量构建出具有丰富的晶体缺陷结构的富铝 ZSM-5 沸石，借助缺陷位孔结构的导向作用，碱处理制备了富铝多级孔 ZSM-5 沸石，其介孔特性可通过碱处理的时间来精准调控。该材料得益于介孔结构优异的传质能力，在大分子催化裂化反应中展现出卓越的性能：催化活性显著提升的同时，单位转化反应物对应的积炭量明显降低。因此，该策略因操作简便且成本低廉，在富铝多级孔沸石的工业化制备中具有广阔应用前景。

5. 利用富铝 ZSM-5 沸石缺陷位在碱性溶液中易溶解的特性，通过溶解出的硅、铝物种作为 β 沸石生长的原料成功制备了 ZSM-5@ β 复合分子筛。

6. 采用传统的水热合成方法，在 β 沸石的合成凝胶体系中，添加富含缺陷的富铝 ZSM-5 沸石，合成出 ZSM-5@ β 复合分子筛。相比之下，含缺陷位较少的 ZSM-5 沸石则无法长成复合沸石，因此，此种方法有效克服了传统方法制备复合分子筛的难题。更重要的是，

这种特殊的复合结构相较于机械混合物，在催化裂解大分子方面表现出更高的催化活性和产物选择性。

5.2 展望

本文秉承着绿色合成原则，采用低成本，简单易操作的合成方法，有效地利用了分子筛中的缺陷位，成功制备了多级孔 β 沸石，富铝多级孔 ZSM-5 沸石以及 ZSM@ β 复合分子筛。但研究过程中仍然存在许多不足之处：

1. 关于氟处理以及碱处理方法对修复/消除沸石缺陷位的影响机理需要更深入的研究；
2. 通过调控初始凝胶组成构建丰富的晶体内部缺陷的方法需要尽快推广到其它类型的分子筛上，并且常规碱处理制备富铝多级孔分子筛的方法也有着潜在的工业应用价值；
3. 对于制备的复合沸石结构仍存在一定的局限性与不完善之处，还需进一步的深入研究。

5.3 创新点

1. 通过碱处理方法不仅成功消除 β 沸石晶体缺陷位，同时还引入了介孔结构，在 TIPB 裂化反应中表现出良好的性能。
2. 基于晶体缺陷位的介孔导向作用，通过传统碱处理方法，有效突破碱处理对沸石受低骨架硅铝比的限制，成功制备出富铝多级孔 ZSM-5 沸石分子筛，并在 TIPB 裂化反应中表现出优越的催化性能。
3. 利用晶体缺陷位在碱溶液中溶解出的硅、铝物种作为 β 沸石合成的原料，成功合成 ZSM-5@ β 复合分子筛。提高了原子经济性，为复合沸石的制备提供了较好的参考意义。

参考文献

- [1] Zhang X, Yang M, Tian P, et al. Progress in seed-assisted synthesis of (silico)aluminophosphate molecular sieves [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2022, 38(1): 1-8.
- [2] Cronstedt A F. Observation and description of an unknown kind of rock to be named zeolites [J]. Kongl Vetenskaps Acad Handl Stockh, 1756, 17: 120-123.
- [3] Wang T, Chu Y, LI X, et al. Zeolites as a class of semiconductors for high-performance electrically transduced sensing [J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(9): 5342-52.
- [4] Baerlocher C M L B. Database of zeolite structures [J]. [http: // www. iza-structure. org/databases/](http://www.iza-structure.org/databases/).
- [5] Barrer R M. Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties [J]. Journal of the Chemical Society, 1948: 127-32.
- [6] Ma Y, Wu Q, Xie Y, et al. Recent advances in organotemplate-free synthesis of zeolites [J]. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2020, 25: 100363.
- [7] Sun Z, Shu Q, Zhang Q, et al. A hydrothermal synthesis process of ZSM-5 zeolite for VOCs adsorption using desilication solution [J]. Separations, 2024, 11(2): 39.
- [8] Soheili S, Nakhaei-Pour A, Mohammadi A. SAPO-34 synthesis by combinations of structure-directing agents: experimental and monte carlo simulations studies [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 317: 111003.
- [9] Cavalcante C L, Silva N M, Souza-Aguiar E F, et al. Diffusion of paraffins in dealuminated y mesoporous molecular sieve [J]. Adsorption, 2003, 9(3): 205-12.
- [10] Pinard L, Batiot-Dupeyrat C. Non-thermal plasma for catalyst regeneration: A review [J]. Catalysis Today, 2024, 426: 114372.
- [11] Yang Y, Burke N, Ali S, et al. Experimental studies of hydrocarbon separation on zeolites, activated carbons and MOFs for applications in natural gas processing [J]. RSC Advances, 2017, 7(21): 12629-38.
- [12] Li J, Corma a, Yu J. Synthesis of new zeolite structures [J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(20): 7112-27.
- [13] Fletcher R E, Ling S, Slater B. Violations of löwenstein's rule in zeolites [J]. Chemical Science, 2017, 8(11): 7483-91.
- [14] Yen N V, Lan M T, Vinh L T, et al. Structural properties of liquid aluminosilicate with varying Al₂O₃/SiO₂ ratios: Insight from analysis and visualization of molecular dynamics data [J]. Modern Physics Letters B, 2017, 31(05): 1750036.
- [15] Pérez-Botella E, Valencia S, Rey F. Zeolites in adsorption processes: State of the art and future prospects [J]. Chemical Reviews, 2022, 122(24): 17647-95.
- [16] Kubarev A V, Breynaert E, Van Loon J, et al. Solvent polarity-induced pore selectivity in H-ZSM-5 catalysis [J]. ACS Catalysis, 2017, 7(7): 4248-52.

- [17] Zhang L, Fu T, Han Y, et al. Relay and feedback conversion effect of hydrocarbons between ZSM-5 grains on product selectivity and coke formation during methanol aromatization [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(14): 9524-41.
- [18] Miyake K, Inoue R, Miura T, et al. Improving hydrothermal stability of acid sites in MFI type aluminosilicate zeolite (ZSM-5) by coating MFI type all silica zeolite (silicalite-1) shell layer [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 288: 109523.
- [19] Wang G, Xiong H, Wei F, et al. Advanced aberration-corrected stem techniques for atomic imaging of zeolites-confined single molecules: from ex situ to in situ [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2025.
- [20] Huang Y, Wang M, Huang Y, et al. Mesoporous Beta zeolites with controlled distribution of Brønsted acid sites for alkylation of benzene with cyclohexene [J]. *Results in Engineering*, 2023, 19: 101377.
- [21] Luo Y, Wu Y. Defect engineering of nanomaterials for catalysis [J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(6):10.3390/nano13061116.
- [22] Yang G, Lan X, Zhuang J, et al. Acidity and defect sites in titanium silicalite catalyst [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 337(1): 58-65.
- [23] Gao M, Li H, Tian Y, et al. Surface diffusion barriers and catalytic activity driven by terminal groups at zeolite catalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(17): 11598-609.
- [24] Qin Z, Hafiz L, Shen Y, et al. Defect-engineered zeolite porosity and accessibility [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(7): 3621-31.
- [25] Li Y, Li L, Yu J. Applications of zeolites in sustainable chemistry [J]. *Chem*, 2017, 3(6): 928-49.
- [26] Vu X H, Armbruster U. Engineering of zeolite crystals for catalytic cracking of triglycerides to renewable hydrocarbon fuels and chemicals: a review [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023, 13(5): 3521-41.
- [27] Pan M, Zheng J, Liu Y, et al. Construction and practical application of a novel zeolite catalyst for hierarchically cracking of heavy oil [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 369: 72-85.
- [28] Park G, Kang J, Park S J, et al. Effect of acid modification of ZSM-5 catalyst on performance and coke formation for methanol-to-hydrocarbon reaction [J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 531: 112702.
- [29] Pan M, Jiang X, Pang Y, et al. One-step synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolites with low defect density as long-lived MTH catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2023, 656: 119132.
- [30] Duan R, Hu C, Zhou Y, et al. Propylene oxide cycloaddition with carbon dioxide and homopolymerization: Application of commercial Beta zeolites [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(3): 1210-8.
- [31] Yuan H X, Xia Q H, Zhan H J, et al. Catalytic oxidation of cyclohexane to cyclohexanone and cyclohexanol by oxygen in a solvent-free system over metal-containing ZSM-5 catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 304: 178-84.
- [32] Yue B, Liu S, Chai Y, et al. Zeolites for separation: Fundamental and application [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 71: 288-303.

- [33] Ganguli D, Saha P. Some aspects of ion-exchange and catalytic activity of faujasite type molecular sieve zeolites [J]. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 1980, 39(2): 57-62.
- [34] Xie S, Liu L, Li Y, et al. Zeolite-promoted platinum catalyst for efficient reduction of nitrogen oxides with hydrogen [J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 7988.
- [35] Cui T Y, Rajendran A, Fan H X, et al. Review on hydrodesulfurization over zeolite-based catalysts [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(8): 3295-323.
- [36] Medeiros-Costa I C, Dib E, Nesterenko N, et al. Silanol defect engineering and healing in zeolites: opportunities to fine-tune their properties and performances [J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(19): 11156-79.
- [37] Barbera K, Bonino F, Bordiga S, et al. Structure–deactivation relationship for ZSM-5 catalysts governed by framework defects [J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 280(2): 196-205.
- [38] Palčić A, Moldovan S, El-Siblani H, et al. Defect sites in zeolites: origin and healing [J]. *Advanced Science*, 2022, 9(4): 2104414.
- [39] Pei Z, Feng Z, Yao Z, et al. Emerging molecular sieve regulation strategy for the adsorption and catalysis: Silicon hydroxyl engineering [J]. *Molecular Catalysis*, 2025, 570: 114667.
- [40] Chezeau J M, Delmotte L, Hasebe T, et al. Low temperature orthorhombic-monoclinic transition in as-synthesized MFI siliceous zeolites [J]. *Zeolites*, 1991, 11(7): 729-31.
- [41] Brunklaus G, Koller H, Zones S I. Defect models of as-made high-silica zeolites: clusters of hydrogen-bonds and their interaction with the organic structure-directing agents determined from (1) H double and triple quantum NMR spectroscopy [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(46): 14459-63.
- [42] Grosskreuz I, Gies H, Marler B. Alteration and curing of framework defects by heating different as-made silica zeolites of the MFI framework type [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 291: 109683.
- [43] Schroeder C, Mück-Lichtenfeld C, Xu L, et al. A stable silanol triad in the zeolite catalyst SSZ-70 [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(27): 10939-43.
- [44] Qiu B, Lu W D, Gao X Q, et al. Borosilicate zeolite enriched in defect boron sites boosting the low-temperature oxidative dehydrogenation of propane [J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 408: 133-41.
- [45] Qin Z, Shen W, Zhou S, et al. Defect-assisted mesopore formation during Y zeolite dealumination: The types of defect matter [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 303: 110248.
- [46] Zhu Z, Ma H, Liao W, et al. Insight into tri-coordinated aluminum dependent catalytic properties of dealuminated Y zeolites in oxidative desulfurization [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 288: 120022.
- [47] Zachariou A, Hawkins A P, Howe R F, et al. Counting the acid sites in a commercial ZSM-5 zeolite catalyst [J]. *ACS Physical Chemistry Au*, 2023, 3(1): 74-83.
- [48] Bayense C R, Van-hooff J H C. Aromatization of propane over gallium-containing H-ZSM-5 zeolites: Influence of the preparation method on the product selectivity and the catalytic stability [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1991, 79(1): 127-40.
- [49] Lanh H D, Tuan V A, Kosslick H, et al. n-Hexane aromatization on synthetic gallosilicates with MFI structure [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1993, 103(2): 205-22.

- [50] Guisnet M, Gnep N S. Aromatization of propane over GaHMFI catalysts. Reaction scheme, nature of the dehydrogenating species and mode of coke formation [J]. *Catalysis Today*, 1996, 31(3): 275-92.
- [51] Bayense C R, Van-Der pol A J H P, Van-Hooff J H C. Aromatization of propane over MFI-gallosilicates [J]. *Applied Catalysis*, 1991, 72(1): 81-98.
- [52] Grahn M, Faisal A, Öhrman O G W, et al. Small ZSM-5 crystals with low defect density as an effective catalyst for conversion of methanol to hydrocarbons [J]. *Catalysis Today*, 2020, 345: 136-46.
- [53] Yarulina I, Goetze J, Gücüyener C, et al. Methanol-to-olefins process over zeolite catalysts with DDR topology: Effect of composition and structural defects on catalytic performance [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(8): 2663-78.
- [54] Ma Z, Hou X, Chen B, et al. Experiment and modeling of coke formation and catalyst deactivation in n-heptane catalytic cracking over HZSM-5 zeolites [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2023, 55: 165-72.
- [55] Liu S B, Wu J F, Ma L J, et al. On the thermal stability of zeolite beta [J]. *Journal of Catalysis*, 1991, 132(2): 432-9.
- [56] Zhang L, Chen K, Chen B, et al. Factors that determine zeolite stability in hot liquid water [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(36): 11810-9.
- [57] Proding S, Shi H, Eckstein S, et al. Stability of zeolites in aqueous phase reactions [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(17): 7255-62.
- [58] Meng A, Low K B, Wei J, et al. Structural evolution in zeolite fluid cracking catalyst [J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2021, 27(S1): 1806-7.
- [59] Santos B P S, Almeida N C, Santos I S, et al. Synthesis and characterization of mesoporous mordenite zeolite using soft templates [J]. *Catalysis Letters*, 2018, 148(7): 1870-8.
- [60] Van-Laak A N C, Sagala S L, Zečević J, et al. Mesoporous mordenites obtained by sequential acid and alkaline treatments – Catalysts for cumene production with enhanced accessibility [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 276(1): 170-80.
- [61] Liu Q, Van-Bokhoven J A. Water structures on acidic zeolites and their roles in catalysis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2024, 53(6): 3065-95.
- [62] Proding S, Shi H, Wang H, et al. Impact of structural defects and hydronium ion concentration on the stability of zeolite BEA in aqueous phase [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237: 996-1002.
- [63] Lawton S L, Leonowicz M E, Partridge R D, et al. Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 23(1): 109-17.
- [64] Roth W J, Dorset D L, Kennedy G J. Discovery of new MWW family zeolite EMM-10: Identification of EMM-10P as the missing MWW precursor with disordered layers [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 142(1): 168-77.
- [65] Kawai T, Tsutsumi K. A study on the surface silanol groups developed by hydrothermal and acid treatment of faujasite type zeolites [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 212(2): 310-6.

- [66] Zhou J, Zhang N, Meng T, et al. Fluoride-treated nano-HZSM-5 zeolite as a highly stable catalyst for the conversion of bioethanol to propylene [J]. *Nanomaterials*, 2024, 14(19): 1558.
- [67] Proding S, Derewinski M A, Vjunov A, et al. Improving stability of zeolites in aqueous phase via selective removal of structural defects [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(13): 4408-15.
- [68] Li S, Li Z, Medina D, et al. Organic-functionalized pure-silica-zeolite MFI low-k films [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(7): 1851-4.
- [69] Clark F, Garcia R, Turrina A. Investigation of a liquid-mediated defect-healing treatment in zeolite beta [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2024, 376: 113177.
- [70] Díaz-Cabañas M J, Barrett P. Synthesis and structure of pure SiO₂ chabazite: the SiO₂ polymorph with the lowest framework density [J]. *Chemical Communications*, 1998, (17): 1881-2.
- [71] Caullet P, Paillaud J L, Simon-Masseron A, et al. The fluoride route: a strategy to crystalline porous materials [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2005, 8(3): 245-66.
- [72] Ghazimoradi M, Soltanali S, Safari N, et al. Synthesis of fluorinated ZSM-5 catalysts: fluoride effect on structure properties and coke resistance in n-hexane catalytic cracking [J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58(28): 11551-67.
- [73] Cambor M, Corma A, Valencia S. Synthesis in fluoride media and characterisation of aluminosilicate zeolite beta [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1998, 8(9): 2137-45.
- [74] Svelle S, Sommer L, Barbera K, et al. How defects and crystal morphology control the effects of desilication [J]. *Catalysis Today*, 2011, 168(1): 38-47.
- [75] Lima R B, Neto M M S, Oliveira D S, et al. Obtainment of hierarchical ZSM-5 zeolites by alkaline treatment for the polyethylene catalytic cracking [J]. *Advanced Powder Technology*, 2021, 32(2): 515-23.
- [76] Ogura M, Shinomiya S Y, Tateno J, et al. Formation of uniform mesopores in ZSM-5 zeolite through treatment in alkaline solution [J]. *Chemistry Letters*, 2000, 29(8): 882-3.
- [77] Sun Y, Ma T, Cao S, et al. Defective sites in ZSM-5 zeolite synthesized by n-butylamine template facilitating uniform meso-microporosity by alkali-treatment [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 326: 111360.
- [78] Song J, Zhang T, Xing M, et al. Si-OH defect healing treatments of ZSM-22 zeolites for enhanced performance and alcohol resistance in n-alkanes hydroisomerization [J]. *Fuel*, 2025, 382: 133683.
- [79] Fujikawa Y, Yoshioka T, Iyoki K, et al. Simultaneous control of aluminum atoms and defects in the MOR zeolite framework by postsynthetic treatments [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2024, 128(22): 9331-44.
- [80] Qin Z, Lakiss L, Gilson J P, et al. Chemical equilibrium controlled etching of MFI-type zeolite and its influence on zeolite structure, acidity, and catalytic activity [J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(14): 2759-66.
- [81] Ochoa-Herrera V, Banihani Q, León G, et al. Toxicity of fluoride to microorganisms in biological wastewater treatment systems [J]. *Water Research*, 2009, 43(13): 3177-86.
- [82] Bregante-Daniel T, Potts-David S, Kwon O, et al. Effects of hydrofluoric acid concentration on the density of silanol groups and water adsorption in hydrothermally

- synthesized transition-metal-substituted silicalite-1 [J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(17): 7425-7437.
- [83] Groen J C, Peffer L A A, Moulijn J A, et al. Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 241(1): 53-8.
- [84] Zhang Q, Ming W, Ma J, et al. De novo assembly of a mesoporous beta zeolite with intracrystalline channels and its catalytic performance for biodiesel production [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(23): 8712-8.
- [85] Gao D, Duan A, Zhang X, et al. Self-assembly of monodispersed hierarchically porous Beta-SBA-15 with different morphologies and its hydro-upgrading performances for FCC gasoline [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(32): 16501-12.
- [86] Zhang W, Hou W, Meng T, et al. Direct synthesis of v-containing all-silica beta-zeolite for efficient one-pot, one-step conversion of carbohydrates into 2,5-diformylfuran [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(24): 6050-8.
- [87] Vega-Vila J C, Harris J W, Gounder R. Controlled insertion of tin atoms into zeolite framework vacancies and consequences for glucose isomerization catalysis [J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 344: 108-20.
- [88] Sazama P, Wichterlova B, Dedecek J, et al. FTIR and ^{27}Al MAS NMR analysis of the effect of framework Al- and Si-defects in micro- and micro-mesoporous H-ZSM-5 on conversion of methanol to hydrocarbons [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 143(1): 87-96.
- [89] Wei Y, Feng J, Guan B, et al. Structural engineering of hierarchical zeolite-based catalysts [J]. *Accounts of Materials Research*, 2024, 5(7): 857-71.
- [90] Zeng B J, Wu S M, Antonietti M, et al. Hierarchy design of zeolite mesocrystals [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 505: 159282.
- [91] Du K, Sheng Z, Li H, et al. Ultrasmall zeolite subcrystal catalyst devoid of intracrystalline diffusion limitation for bulk molecule conversion [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(1): 1146-55.
- [92] Hullfish C W, Tan J Z, Adawi H I, et al. Toward intrinsic catalytic rates and selectivities of zeolites in the presence of limiting diffusion and deactivation [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(19): 13140-50.
- [93] Chen L H, Sun M H, Wang Z, et al. Hierarchically Structured Zeolites: From design to application [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(20): 11194-294.
- [94] Mardiana S, Azhari N J, Ilmi T, et al. Hierarchical zeolite for biomass conversion to biofuel: A review [J]. *Fuel*, 2022, 309: 122119.
- [95] Lee S, Park Y, Choi M. Cooperative interplay of micropores/mesopores of hierarchical zeolite in chemical production [J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(3): 2031-48.
- [96] Kumar-parsapur R, Hengne A M, Melinte G, et al. Post-synthetic ensembling design of hierarchically ordered FAU-type zeolite frameworks for vacuum gas oil hydrocracking [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(6): e202314217.
- [97] Jia X, Khan W, Wu Z, et al. Modern synthesis strategies for hierarchical zeolites: Bottom-up versus top-down strategies [J]. *Advanced Powder Technology*, 2019, 30(3): 467-84.

- [98] Ouyang Y, Du N, Xiong X, et al. Preparation of hierarchical TS-1 zeolites from ordered macroporous-mesoporous carbon templates for efficient chloropropene epoxidation [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2024, 371: 113089.
- [99] Yang S, Yu C, Yu L, et al. Bridging dealumination and desilication for the synthesis of hierarchical MFI zeolites [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(41): 12553-6.
- [100] Pan M, Liu T, Pang Y, et al. High-silica hierarchical ZSM-5 prepared by conventional alkali treatment: A highly stable MTP catalyst [J]. *Fuel*, 2024, 365: 131245.
- [101] Qi R, Fu T, Wan W, et al. Pore fabrication of nano-ZSM-5 zeolite by internal desilication and its influence on the methanol to hydrocarbon reaction [J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 155: 191-9.
- [102] Groen J C, Moulijn J A, Pérez-ramírez J. Alkaline posttreatment of MFI zeolites. From accelerated screening to scale-up [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(12): 4193-201.
- [103] Liu Z, Wang E, Mei J, et al. Hierarchical porous Pt/H β catalyst with controllable acidity for efficient hydrogenation of naphthalene [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148763.
- [104] Jiao Y, Forster L, Xu S, et al. Creation of Al-enriched mesoporous ZSM-5 nanoboxes with high catalytic activity: Converting tetrahedral extra-framework Al into framework sites by post treatment [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(44): 19478-86.
- [105] Groen J C, Jansen J C, Moulijn J A, et al. Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(35): 13062-5.
- [106] Verboekend D, Mitchell S, Milina M, et al. Full compositional flexibility in the preparation of mesoporous MFI zeolites by desilication [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(29): 14193-203.
- [107] Groen J C, Moulijn J A, Pérez-ramírez J. Desilication: On the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(22): 2121-31.
- [108] Zhai D, Zhao L, Liu Y, et al. Dissolution and absorption: A molecular mechanism of mesopore formation in alkaline treatment of zeolite [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(1): 67-74.
- [109] Groen J C, Peffer L A A, Moulijn J A, et al. Mechanism of hierarchical porosity development in mfi zeolites by desilication: the role of aluminium as a pore-directing agent [J]. *Chemistry - A European Journal*, 2005, 11(17): 4983-94.
- [110] Čimek A, Subotić B, Šmit I, et al. Dissolution of high-silica zeolites in alkaline solutions II. Dissolution of ‘activated’ silicalite-1 and ZSM-5 with different aluminum content [J]. *Microporous Materials*, 1997, 8(3): 159-69.
- [111] Verboekend D, Pérez-ramírez J. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2011, 1(6): 879-90.
- [112] Pérez-Ramírez J, Verboekend D, Bonilla A, et al. Zeolite catalysts with tunable hierarchy factor by pore-growth moderators [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(24): 3972-9.

- [113] Verboekend D, Pérez-ramírez J. Inside cover: Desilication mechanism revisited: Highly mesoporous all-silica zeolites enabled through pore-directing agents [J]. *Chemistry-A European Journal* 2011, 17(4): 1062.
- [114] Burger B, Haas-Santo k, Hunger M, et al. Synthesis and characterization of aluminium-rich zeolite ZSM-5 [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2000, 23(4): 322-4.
- [115] Gómez J M, Montes I, Díez E, et al. Mesoporous low silica X (MLSX) zeolite: Mesoporosity in loewenstein limit? [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 330: 111618.
- [116] Sun Q, Wang N, Guo G, et al. Synthesis of tri-level hierarchical SAPO-34 zeolite with intracrystalline micro-meso-macroporosity showing superior MTO performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(39): 19783-9.
- [117] Lutz W, Rüscher C H, Heidemann D. Determination of the framework and non-framework [SiO₂] and [AlO₂] species of steamed and leached faujasite type zeolites: calibration of IR, NMR, and XRD data by chemical methods [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, 55(2): 193-202.
- [118] 李兴扬, 刘田菊, 高阳, 等. 高硅 ZSM-5 沸石孔道和酸性的协同调控及其催化甲醇制丙烯反应性能 [J]. *无机化学学报*, 2024, 40(07): 1279-89.
- [119] Calzaferri G, Gallagher S H, Brühwiler D. Multiple equilibria describe the complete adsorption isotherms of nonporous, microporous, and mesoporous adsorbents [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 330: 111563.
- [120] Iadrat P, Horii N, Atitthep T, et al. Effect of pore connectivity of pore-opened hierarchical mor zeolites on catalytic behaviors and coke formation in ethanol dehydration [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(7): 8294-305.
- [121] Li T, Ihli J, Ma Z, et al. Composition and structure dependent mesopore/macropore formation in zeolites by desilication [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(14): 8793-801.
- [122] Sun M H, Chen L H, Yu S, et al. Micron-sized zeolite beta single crystals featuring intracrystal interconnected ordered macro-meso-microporosity displaying superior catalytic performance [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(44): 19582-91.
- [123] Zheng J, Yi Y, Wang W, et al. Synthesis of bi-phases composite zeolites MFZ and its hierarchical effects in isopropylbenzene catalytic cracking [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 171: 44-52.
- [124] Ooi Y S, Zakaria R, Mohamed A R, et al. Synthesis of composite material MCM-41/Beta and its catalytic performance in waste used palm oil cracking [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 274(1): 15-23.
- [125] Wang X, Mei J, Zhao Z, et al. Self-assembly of hierarchically porous ZSM-5/SBA-16 with different morphologies and its high isomerization performance for hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(3): 1891-902.
- [126] Guo W, Xiong C, Huang L, et al. Synthesis and characterization of composite molecular sieves comprising zeolite Beta with MCM-41 structures [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11(7): 1886-90.

- [127] Zhang J Q, He Y, Liu Y Y, et al. Study on adsorption of NO_x over CoH-FBZ by temperature-programmed desorption technique [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, 35(4): 452-7.
- [128] Huang L, Guo W, Deng P, et al. Investigation of synthesizing MCM-41/ZSM-5 composites [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(13): 2817-23.
- [129] Zhang Z, Wang Q, Chen H, et al. Hydroconversion of waste cooking oil into bio-jet fuel over a hierarchical NiMo/USY@Al-SBA-15 zeolite [J]. Chemical Engineering & Technology, 2018, 41(3): 590-7.
- [130] Alhassan A M, Tanimu A, Yusuf B O, et al. Insights into Si/Al ratios for enhanced performance of β -zeolites in thermocatalytic cracking of crude oil to light olefins [J]. Journal of the Energy Institute, 2024, 117: 101792.
- [131] Ma Y, Huang L, Tan Y, et al. The regulating effect of zeolite types on catalytic aromatization of propane: The distributions of evaporable aromatics and non-evaporable polycyclic aromatics [J]. Fuel, 2025, 390: 134659.
- [132] Narayanan S, Vijaya J J, Sivasanker S, et al. Structural, morphological and catalytic investigations on hierarchical ZSM-5 zeolite hexagonal cubes by surfactant assisted hydrothermal method [J]. Powder Technology, 2015, 274: 338-48.
- [133] Higgins J B, Lapierre R B, Schlenker J L, et al. The framework topology of zeolite beta [J]. Zeolites, 1988, 8(6): 446-52.
- [134] Fan X, Zhang B, Su Z, et al. Preparation, surface acidity and catalytic performance of Beta/ZSM-5 composite molecular sieve [J]. Chemical Physics, 2022, 558: 111512.
- [135] Wang P, Shen B, Gao J. Synthesis of MAZ/ZSM-5 composite zeolite and its catalytic performance in FCC gasoline aromatization [J]. Catalysis Communications, 2007, 8(7): 1161-6.
- [136] Bouizi Y, Rouleau L, Valtchev V P. Factors controlling the formation of core-shell zeolite-zeolite composites [J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(20): 4959-66.
- [137] Kong D, Zheng J, Yuan X, et al. Fabrication of core/shell structure via overgrowth of ZSM-5 layers on mordenite crystals [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 119(1): 91-6.
- [138] Xiao Lin C J M R. New progress in synthesis and application of composite molecular sieves [J]. Materials Review, 2014.

攻读学位期间发表的学术论文、专利以及获奖

论文:

- [1] Xingyang Li, Dandan Zhang, Quanwei Zheng, Jiakui Chang, Xuan Liu, Renchun Yang, Meng Pan. Preparation of Al-rich hierarchical zeolites by conventional alkali treatment: Defects as mesopore directing agents[J]. Micropor. Mesopor. Mat. 2025, 396: 113723. (导师一作, 本人二作)
- [2] 张丹丹, 刘田菊, 潘梦, 李兴扬. 天然凹凸棒石合成 SAPO-5 分子筛及其在 MTO 中的应用[C]. 中国化学会第 33 届学术年会,中国化学会论文集. 山东青岛, 2023. (本人一作)

专利:

- [1]] Preparation Method for a SAPO-5 Molecular Sieve with High Crystallinity [P]. 专利号: 2023/02446 (授权, 导师第一, 本人第二)

致谢

数载岁月悠悠，研途漫漫，行文至此，思绪万千，提笔谢辞，落笔为终。三年研究生生涯，始于盛夏，也即将终于盛夏，回首往昔，一幕幕画面光影交织般浮现在我的脑海，目之所及，皆是回忆，我也将带着这一路的幸运、幸福与感动，离开校园，迈向新的人生阶段。

得遇良师，人生之幸。感谢两位导师李兴扬老师和潘梦老师在研究生生涯对我的指导与帮助。感谢李老师为我提供了优越的学习和科研环境，在学习和科研上给予了我极大的鼓励和帮助。我由衷地感激您对我的学业指导，更感激您对我人生的引领，让我收获了知识与成长。从您身上，我学到了严谨谦虚的生活和学术态度，这将是我一生的宝贵财富。同时感谢潘老师从论文的选题到最终成文，倾尽所能地点播和指导我。三年的求学之路，不论是传道授业、未来规划还是生活琐事，感谢您的体谅、包容与关爱。回首那一份份文件，一条条语音，这些点点滴滴记录着您的心血，也是您在学术研究上对我的辛勤栽培和耐心教导，让我养成了一丝不苟的研学习惯，让我面对未来的考验，愈发严谨、稳重、坚韧。这份师恩，我将牢记于心。感谢魏学岭老师在我实验中遇到问题时提供的帮助与指导。还要感谢化学与环境工程学院的各位老师，感谢各位老师在生活 and 科研上给予的点点滴滴的帮助都将汇聚成我人生中的宝贵财富。

父母之恩，无以为报。感谢我的父母与家人，二十余载的求学路上，你们倾尽所有，给予我最好的支持与理解。你们的无私付出让我无后顾之忧，终得今日学业有成。父母的养育之恩难以回报，唯有不断进取，以优异成绩回报。但愿岁月静好，你们安康喜乐。

愿岁并谢，与友长兮。感谢施德鹏师兄、刘田菊师姐耐心且细致的指导，让我从对实验的一无所知，逐渐成长为能够独立操作的科研新手；感谢杨华师弟、刘强师弟、徐正权师弟以及同门宋玉全、张峻彬同学在搬运气瓶、维修仪器时出的每一份力，同时感谢刘璇师妹、陈晓丹师妹、肖雨嫣师妹在我实验表征测试应接不暇时伸出的援助之手，因为你们的帮助，让我感受到团队的力量与温暖。感谢挚友陶鑫七载春秋的陪伴，从青涩懵懂到独当一面，共同度过段艰难困苦，这份情谊值得永远珍藏；感谢室友刘晨程在生活上的帮助。祝愿你们岁岁欢愉，前程似锦。

始于初秋，终于盛夏。我想感谢这三年里迷茫、焦虑、内耗、遗憾过以及努力、幸福、感动、快乐过的自己，尽管一路跌跌撞撞的前进，但也从未想过放弃。无数个自我否定，自我治愈的日子，让我发现并学会了接受自己的平庸。特别感谢这段人生经历，尤其是那些宝贵又温暖的帮助，让我不断地了解自己、认识自己，让我能够以更从容、更平和的心态迎接人生的新篇章。愿自己赤诚勇敢，热烈自由。

只道谢，不道别。论文到此结束，未来依旧向前。