

DOI: 10.11949/0438-1157.

沸石孔道结构及酸位可及性对苯与丁烯烷基化性能的影响

张凯瑞, 刘建超, 汤琼, 刘雷, 董晋湘

(太原理工大学化学与化工学院, 山西 太原 030024)

摘要: 仲丁基苯是生产苯酚和甲乙酮的重要中间体, 其高效合成对酚酮联产具有重要意义。针对传统工业催化剂(固体磷酸、离子液体)存在的设备腐蚀、分离困难及环境污染等问题, 本工作基于苯与丁烯烷基化反应, 以沸石分子筛为绿色固体酸催化剂, 系统比较了三种不同孔道结构的沸石——十元环 MFI (HZSM-5)、十二元环 BEA (H β) 及带有十二元环超笼 MWW (HMCM-22)——的催化性能, 重点揭示了孔道拓扑结构与酸位可及性对烷基化行为的调控规律。结果表明, HZSM-5 受限于十元环孔道及有限外表面酸位, 扩散受阻, 几乎没有催化活性; H β 具有十二元环三维孔道, 转化率提升至 59.7%, 但扩散路径长导致副反应增多, 仲丁基苯选择性降至 79.5%, 且积碳严重; HMCM-22 凭借其独特的十二元环超笼体系及外表面 Brønsted 酸位占比约 45% 的结构优势, 在优化反应条件下, 实现了 80% 以上的丁烯转化率和近 100% 的仲丁基苯选择性。提出了基于孔道结构与酸位分布差异化设计的催化剂设计策略, 为烷基化催化剂的设计提供了理论参考。

关键词: 仲丁基苯; 沸石骨架结构; 2, 6-二叔丁基吡啶; 形貌选择性; 烷基化反应

中图分类号: TQ 426; TQ241.1

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-13

Effect of Zeolite Pore Structure and Acid Site Accessibility on the Alkylation Performance of Benzene with Butene

ZHANG Kairui, LIU Jianchao, TANG Qiong, LIU Lei, DONG Jinxiang

(Shanxi Key Laboratory of Chemical Product Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, 030024, Shanxi, China)

Abstract: Sec-butylbenzene is an important intermediate for the production of phenol and methyl ethyl ketone, and its efficient synthesis is essential for the phenol - ketone co-production process. To overcome the inherent drawbacks of conventional industrial catalysts (solid phosphoric acid and ionic liquids), such as equipment corrosion, difficult separation, and environmental pollution, this work employed zeolites as environmentally benign solid acid catalysts for the benzene/butene alkylation reaction. Three zeolites with distinct pore architectures—10 MR MFI (HZSM-5), 12 MR BEA (H β), and 12 MR supercages MWW (HMCM-22)—were systematically compared. The study aims to elucidate the regulatory roles of pore topology and acid site accessibility on the alkylation performance. The results demonstrate that HZSM-5 exhibits negligible catalytic activity, attributable to the synergistic constraints of its 10 MR channels and the scarcity of accessible external surface acid sites, leading to diffusion limitations. H β , possessing a three-dimensional 12 MR channel system, achieves a butene conversion of

收稿日期: 2026-03-12 修回日期: 2026-03-27

通信作者: 刘雷(1978—),男,博士,教授,liulei@tyut.edu.cn;汤琼(1991—),女,博士,讲师,monanfan@163.com

第一作者: 张凯瑞(1994—),女,博士研究生,careyrui@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(22478276, 22508281)

引用本文: 张凯瑞, 刘建超, 汤琼, 刘雷, 董晋湘. 沸石孔道结构及酸位可及性对苯与丁烯烷基化性能的影响[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–13

Citation: ZHANG Kairui, LIU Jianchao, TANG Qiong, LIU Lei, DONG Jinxiang. Effect of Zeolite Pore Structure and Acid Site Accessibility on the Alkylation Performance of Benzene with Butene[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–13

59.7%; however, the extended diffusion pathways facilitate undesirable side reactions, resulting in a decreased sec-butylbenzene selectivity of 79.5% and pronounced coke deposition. In contrast, HMCM-22 takes advantage of its unique 12 MR supercage architecture together with a substantial proportion of external surface Brønsted acid sites (approximately 45% of the total), attaining over 80% butene conversion and nearly 100% sec-butylbenzene selectivity under optimized reaction conditions. Based on these findings, a catalyst design strategy rooted in the differentiated engineering of pore architecture and acid site distribution is proposed, offering a theoretical framework for the rational design of alkylation catalysts.

Keywords: sec-butylbenzene; pore architecture; 2,6-di-tert-butylpyridine; shape selectivity; alkylation reaction

引 言

随着建筑、汽车、电子等行业的发展,作为关键基础化学品的苯酚与甲乙酮市场需求持续增长^[1-3]。当前,苯酚生产主要依赖异丙苯法,但其联产的丙酮市场日趋饱和;而传统正丁烯两步氧化法制备甲乙酮则存在酸耗高、腐蚀严重等可持续性^[4,5]问题。在此背景下,开发可协同生产苯酚与甲乙酮的绿色新路线具有重要意义。仲丁基苯是由苯与丁烯烷基化反应制得的重要中间体,反应原子经济性高、副产物少,是连接上述两条产业链的关键枢纽,在精细化工领域应用价值突出^[6,7]。

苯与烯烃烷基化反应所采用的催化剂体系经历了由传统酸催化剂向固体酸催化剂的发展过程。早期工业生产主要采用三氯化铝和固体磷酸(SPA)等Friedel-Crafts型酸催化剂,其中固体磷酸法因工艺流程简单且催化活性较高,在20世纪曾广泛用于异丙苯等烷基苯的工业生产。然而,该类催化体系存在设备腐蚀严重、能耗较高以及废酸处理困难等问题,逐渐被更绿色高效的催化体系所取代^[8]。随后,改性杂多酸和离子液体等催化剂也被用于芳烃烷基化反应研究,这类催化剂具有较高的催化活性且产物分离相对容易,但由于稳定性不足、催化剂寿命较短及制备成本较高,其工业应用受到限制^[9]。相比之下,分子筛催化剂因具有规则可控的孔道结构、可调节的酸性中心以及优异的热稳定性和可再生性,不仅能够有效提高烷基化反应的活性和选择性,还能够通过孔道限域效应调控反应路径,因此逐渐成为当前芳烃烷基化反应中最具优势和应用前景的催化体系^[10]。

分子筛的孔道结构在烷基化、歧化和异构化反应中对产物选择性具有决定性作用。在甲苯歧化与烷基化反应中,ZSM-5分子筛表现出明显的对位选择性,这主要源于孔道扩散控制效应,即对位异

构体在孔道中的扩散速率较快,可优先脱附,从而减少进一步异构化^[11,12]。在乙苯乙基化反应中,由于邻二乙苯分子尺寸较大,难以进入ZSM-5孔道,其生成受到抑制,而外表面酸性位点易促进产物二次异构化,因此常通过硅烷化等方法对外表面酸位进行钝化,从而提高目标产物选择性^[13]。在丙基化反应中,不同拓扑结构的分子筛同样会影响产物分布。例如ZSM-5和ZSM-11由于孔道结构限制可形成碳正离子中间体,从而促进正丙苯生成,而Beta和Y分子筛则更有利于生成异丙苯^[14,15]。此外,在三甲苯歧化与烷基转移反应中,分子在孔道中的扩散行为同样会影响催化剂的稳定性。大分子产物在孔道内积累会导致失活,而具有三维孔道结构的Beta沸石因扩散性能更好而表现出较高稳定性^[16]。在苯与正丁烯烷基化反应中,La-β分子筛通过调节酸性分布与强度显著提升了催化活性,显示出稀土改性在调控分子筛酸性方面的潜力^[17]。总体而言,分子筛催化的本质在于其限域孔道结构与反应物种分子尺寸间的匹配关系。与乙烯、丙烯等小分子烯烃相比,丁烯具有更大的动力学直径,在分子筛孔道内的扩散与反应更易受限域效应影响。因此,在以仲丁基苯为目标的烷基化反应中,孔道拓扑结构对反应路径及产物选择性的调控作用尤为重要。

典型微孔分子筛HZSM-5、三维孔道结构分子筛Hβ以及具有特殊结构的HMCM-22在孔道拓扑和酸位点分布方面存在显著差异,可能进一步影响仲丁基苯的生成效率及催化剂稳定性^[18-20]。基于此,本文选取以上三种具有代表性的分子筛催化剂,通过NH₃、吡啶及2,6-二叔丁基吡啶等探针分子对酸位点可及性进行表征,系统研究其孔道结构及酸位点可及性对苯与丁烯烷基化反应性能的影响。探讨分子筛孔道结构与酸位点分布在仲丁基苯选择性生成中的协同机制,为差异化设计高效稳定的芳烃烷基化催化剂提供理论依据。

1 样品制备和方法

1.1 材料

所用材料包括:硅溶胶(SiO_2 , 30% H_2O)和四丙基氢氧化铵(TPAOH, 2 mol in H_2O)购自上海麦克林生化科技股份有限公司,氢氧化钠(NaOH , 99.5%)、异丙醇铝(99.8%)、四乙基氢氧化铵(TEAOH, 35% in H_2O)、苯(B, 99.7%)、吡啶(Py, AR)、2,6-二叔丁基吡啶(2,6-dTBPY, $\geq 97\%$)和氯化铵(NH_4Cl , AR)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,正丁烯(Bu, 99%)、氩气(Ar, 99%)由山西宜虹气体工业有限公司提供。MCM-22购自南开催化剂南化(天津)催化剂有限公司。

1.2 催化剂的合成

HZSM-5分子筛的合成^[21]。采用一步水热法合成H-ZSM-5沸石分子筛,其合成凝胶的摩尔组成为:10 Na_2O : 2.5 Al_2O_3 : 100 SiO_2 : 30 TPAOH : 2000 H_2O 。具体制备过程如下:首先将2.84 g异丙醇铝溶解于39.60 g去离子水中,形成铝源溶液。随后在持续搅拌条件下,向该溶液中依次加入41.67 g TPAOH溶液(2 mol/L)与55.63 g硅溶胶(30 wt%),形成均匀的前驱体凝胶。接着加入2.22 g NaOH ,室温下继续搅拌2 h,将混合凝胶转移至聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,于180 °C静态晶化24 h。反应结束后经离心分离,所得固体产物用去离子水反复洗涤,并于80 °C烘箱中干燥12 h。随后将干燥样品置于马弗炉中,在550 °C下焙烧5 h以彻底去除模板剂。为获得氢型催化剂,将焙烧后的样品在1 M NH_4Cl 溶液中于80 °C条件下进行三次离子交换(每次5 h),交换后样品经洗涤、干燥,最后在550 °C空气中煅烧5 h,即得目标催化剂。

H β 分子筛的合成^[22]。首先将71.31 g TEAOH溶液(35 wt% in H_2O)、0.47 g NaOH 、75.33 g硅溶胶(30 wt%)及3.85 g异丙醇铝在室温下混合,持续搅拌至形成均一澄清凝胶。该前驱体凝胶的摩尔组成为:0.31 Na_2O : 0.5 Al_2O_3 : 20 SiO_2 : 9 TEAOH : 295 H_2O 。随后将凝胶转移至聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,于170 °C静态晶化16 h。反应结束后经离心分离所得固体,用蒸馏水充分洗涤并于80 °C干燥过夜。为去除模板剂,将干燥样品在550 °C下焙烧5 h。最后,将焙烧后样品在1 M NH_4Cl 溶液中于80 °C进行三次离子交换(每次5 h),交换后样品经洗涤、干燥,最后于550 °C空气中煅烧5 h,得到最终H β

催化剂。

HCMC-22分子筛的制备。实验所用MCM-22沸石原粉由天津南华催化剂有限公司提供。为获得具有适宜酸性的催化材料,对其进行了如下处理:首先将原粉在550 °C下静态焙烧5 h,以彻底去除结构导向剂等有机模板。随后,将焙烧后样品与1 mol/L NH_4Cl 溶液按固液比1 : 10(g : mL)混合,在80 °C水浴中恒温搅拌进行三次离子交换,每次持续时间5 h。每次交换后均用去离子水洗涤,于80 °C干燥12 h,最后在550 °C空气中煅烧5 h,使铵基完全分解形成质子酸位,得到最终的HCMC-22催化剂。

1.3 催化剂表征分析

为研究催化剂样品的晶体结构与相组成,采用X射线粉末衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV, 日本理学公司)对样品进行结构分析。测试使用Cu K α 辐射源,工作电压为40 kV,电流为30 mA。样品经充分研磨后压实于样品台上,以保证表面平整度和衍射峰强度的可重复性。当测试样品为分子筛催化剂时,衍射测试的2 θ 扫描范围设定为5° - 50°,步长为0.02°,扫描速率为8° min⁻¹。

为研究分子筛催化剂的孔结构特征与比表面积,采用氮气-脱附法对样品进行比表面积和孔径分布分析。测试在Micromeritics ASAP 2020比表面积及孔结构分析仪(美国麦克仪器公司)上进行。在测试前,为充分去除样品表面及孔道中的吸附水和杂质分子,样品需经过严格的脱气处理。具体操作为:将约100 mg样品置于石英样品管中,于200 °C、真空度 6.7×10^{-4} bar条件下脱气6 h。该预处理可确保分子筛内部活性位点不受物理吸附分子的干扰,从而获得可靠的吸附数据。脱气后的样品在液氮温度(77 K)下进行 N_2 吸附-脱附等温线测试,实验中控制相对压力(P/P_0)范围为0.01 - 0.99。样品的比表面积通过BET模型计算获得。为了更准确描述孔径特征,样品的孔径分布采用非局部密度泛函理论(NLDFT)模型进行分析。总孔体积(V_{total})可由吸附等温线在相对压力 $P/P_0 \approx 0.99$ 处的吸附量估算得到,而微孔体积(V_{micro})通过t-Plot法计算。

为定量分析分子筛催化剂的酸性强度与酸量分布,采用氨气程序升温脱附(NH_3 -TPD)技术进行表征。该实验在Micromeritics AutoChem II 2920化学吸附分析仪(美国麦克仪器公司)上完成。测试过程中,取约50 mg样品装入U型石英反应管中,并

以石英棉固定。实验在常压条件下进行。为清除样品表面吸附的水分与杂质,首先对样品在 550 °C 下进行预处理,以确保样品表面酸位处于活化状态。随后将温度降至 120 °C,吸附氨气至饱和,停止 NH₃ 流并切换为 He 流(流速约 30 mL·min⁻¹),吹扫 1 h,以去除催化剂表面物理吸附的 NH₃。随后,在 He 气氛下以 10 °C min⁻¹ 的升温速率从 120 °C 升至 600 °C,并实时记录氨气的脱附信号,得到 NH₃-TPD 曲线。

为进一步区分分子筛催化剂中 Brønsted 酸位(BAS)与 Lewis 酸位(LAS)的类型与相对强度,分别采用吡啶和 2,6-二叔丁基吡啶作为分子探针吸附红外光谱进行表征分析。在测试前,分子筛样品被压制成直径约 13 mm 的自支撑薄片,并固定于专用红外原位池中。为去除表面吸附的水分和杂质,样品在真空条件下(约 1×10⁻³ Pa)于 300 °C 下脱气 1 h。脱气完成后,将样品冷却至室温,并引入吡啶(Py)或 2,6-二叔丁基吡啶(2,6-dTBPY)蒸气进行吸附至饱和。测试时的分辨率为 2 cm⁻¹,扫描范围为 4000 - 400 cm⁻¹。收集 200 °C 下的红外谱图,用于评估酸位的强度与稳定性。

以吡啶为探针分子时,1450 cm⁻¹和 1540 cm⁻¹处的吸收峰被认为是催化剂的 Lewis 和 Brønsted 酸,根据比尔定律计算酸量^[23, 24]。计算公式如下:

$$C_B = \pi I_A(B) R^2 / (W \times I_{MEC}(B)) \quad (1)$$

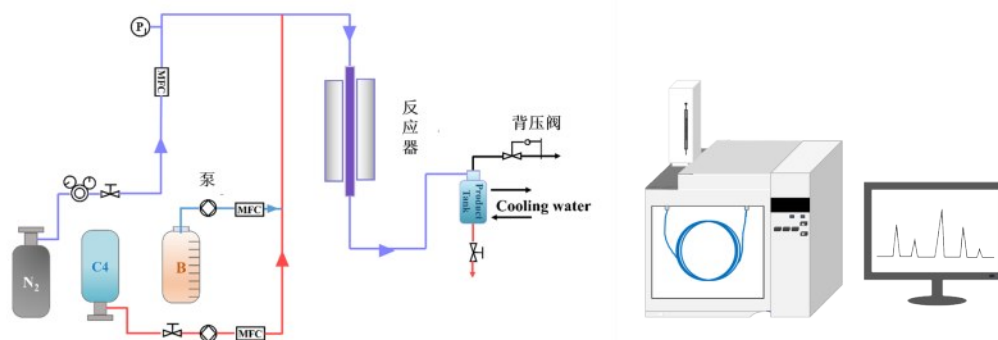
$$C_L = \pi I_A(L) R^2 / (W \times I_{MEC}(L)) \quad (2)$$

式中: C_B 、 C_L 分别表示 B 酸和 L 酸性位的浓度,单位为 mmol g⁻¹; $I_A(B)$ 、 $I_A(L)$ 为脱附吡啶后的红外谱图上所对应 B 酸和 L 酸吸收峰的峰面积,单位为 cm⁻¹; R 代表自支撑片的半径,单位为 cm; W 为样品自支撑片的质量,单位为 mg; $I_{MEC}(B)$ 、 $I_{MEC}(L)$ 为吡啶吸附在 B 酸和 L 酸上的红外消光系数,分别为 1.67 cm μmol⁻¹和 2.22 cm μmol⁻¹。

以 2,6-二叔丁基吡啶(2,6-dTBPY)为探针分子时,1616 cm⁻¹处的吸收峰被认为是催化剂外表面的 Brønsted 酸,其红外消光系数为 2.84 cm μmol⁻¹^[25, 26]。

1.4 催化性能评价

为考察分子筛催化剂在苯和丁烯烷基化反应中的催化性能,采用连续流动式固定床反应器对苯与丁烯的液相烷基化反应进行了系统研究,实验装置如反应示意图 1 所示。在实验前,催化剂在氩气流(10 mL·min⁻¹)中于 550 °C 下活化 5 h,以去除杂质并激活酸位。活化完成后降温至反应所需温度,系统加压至 1 - 4 MPa。首先通过液体进料泵引入苯,稳定系统压力后,再引入丁烯,调节苯与丁烯的摩尔比和丁烯空速(WHSV_{Bu})。反应结束后,系统以氩气吹扫并冷却至室温。



Scheme 1 Fixed bed system of benzene/1-butene alkylation reaction
反应示意图 1 苯/1-丁烯固定床烷基化反应装置

反应产物经冷凝后进入离线气相色谱仪(Agilent GC 7820A)进行定量分析,色谱柱为 HP-PONA(50 m),检测器为火焰离子化检测器(FID)。采用归一化方法引入了定量校正因子。制备了苯、仲丁基苯、正丁基苯、二丁苯及三丁苯等烷基苯含量不同的样品,并记录了各组分的质量。通过色谱分析确定了峰面积。将苯的绝对质量校正系数设

为 1,其余组分的相对质量校正系数则通过以下公式计算得出(见表 1):

$$f_w = \frac{f'_w(i)}{f'_w(s)} = \frac{m(i) \times A(s)}{m(s) \times A(i)} \quad (3)$$

其中, f_w 表示质量校正系数; $m(i)$ 表示不同成分的质量; $A(s)$ 表示通过气相色谱法分析的峰值区域面积。

表1 各组分的相对质量校正因子

Table 1 Correction factors of the components

样品	苯(B)	仲丁基苯(SBB)	叔丁基苯(TBB)	正丁基苯(NBB)	二丁基苯(DSBB)	三丁基苯(TSBB)
相对质量校正因子	1	1.01	0.95	1.11	0.92	0.90

在测试过程中使用乙酸乙酯为溶剂对样品进行稀释,测试中苯的峰面积与进样量呈良好线性关

系($R^2=0.99992$),表明苯的响应偏移在可接受范围内,苯的校正拟合曲线见图1。

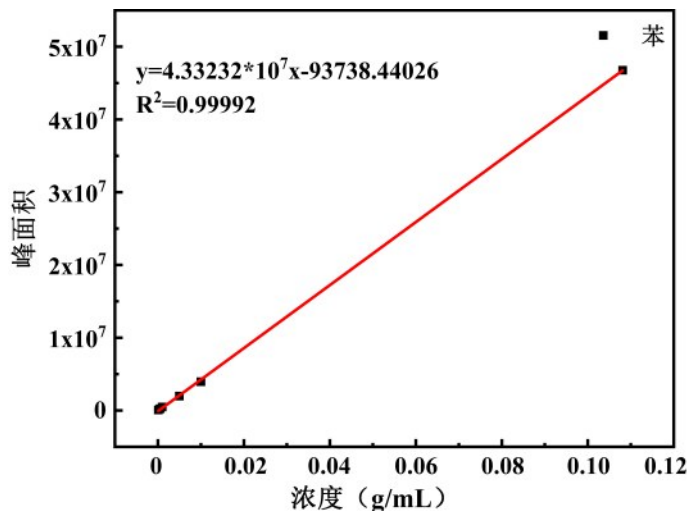


图1 苯的校正拟合曲线

Figure 1 Calibration curve of benzene

2 结果与讨论

2.1 结构与酸性表征

图2为三种分子筛催化剂的XRD图谱。各样品均显示出各自的特征衍射峰,无杂晶峰,表明样品具有较高的相纯度和结晶度。HZSM-5在 $2\theta=$

7.94° 、 8.90° 、 23.18° 、 23.96° 和 24.47° 处出现MFI拓扑结构的特征衍射峰,与文献报道一致^[27]。H β 分子筛在 $2\theta=7.60^\circ$ 和 22.30° 附近出现BEA拓扑结构的特征衍射峰^[28]。HMCM-22在 $2\theta=7.60^\circ$ 、 8.40° 、 10.40° 、 25.30° 和 26.30° 处出现MWW拓扑结构的特征衍射峰^[23]。

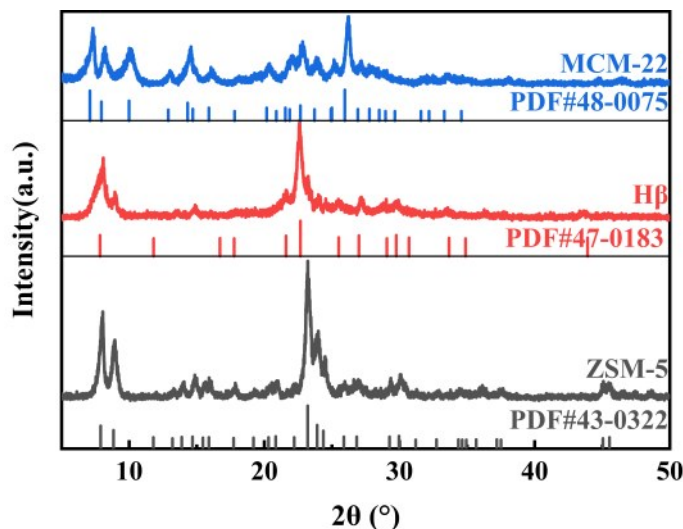


图2 不同沸石样品的XRD图谱

Figure 2 XRD patterns of different zeolite samples

图3所示SEM图像中,HZSM-5、H β 和HMCM-22三种沸石分子筛呈现出明显不同的微观形貌特征。HZSM-5呈现出规整的六方柱状晶体交叉结构,晶体尺寸分布均匀,约在0.8 μm ,表面平整,棱角清晰,表现出良好的结晶性与典型的MFI结构特征。H β 沸石的粒径大约在0.3 μm ,由表面光滑的椭球型组成。HMCM-22可观察到5 μm 左右的球状团聚体形貌,由众多片状晶体聚集而成。

角清晰,表现出良好的结晶性与典型的MFI结构特征。H β 沸石的粒径大约在0.3 μm ,由表面光滑的椭球型组成。HMCM-22可观察到5 μm 左右的球状团聚体形貌,由众多片状晶体聚集而成。

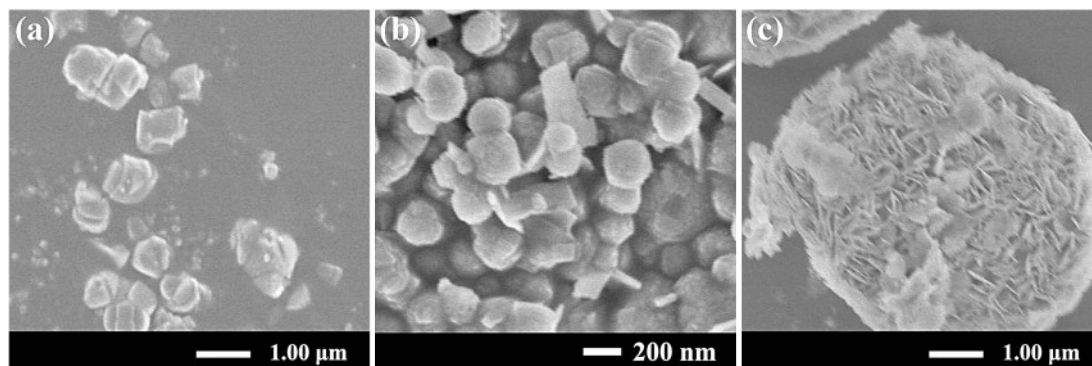


图3 不同沸石样品的SEM图谱(a)HZSM-5(b)H β (c)HMCM-22

Figure 3 SEM images of different zeolite samples (a) HZSM-5 (b) H β (c) HMCM-22

通过物理吸附测试对不同分子筛的孔结构进行分析,结果汇总于图4与表2。如图4a所示,HZSM-5表现出典型的I型等温线,其微孔体积为0.10 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$,表明该材料以微孔结构为主。H β 样品在相对高压区出现明显的H4型滞后环,这主要源于晶体堆积形成的狭缝状介孔;而HMCM-22在 $0.8 < P/P_0 < 1.0$ 范围内呈现H3型滞后环,与其层状晶体有序堆叠所形成的层间介孔/大孔结构密切相关。基于非局部密度泛函理论(NLDFT)模型计算的孔径分布(图4b)进一步揭示了三种分子筛的孔结构特征,各样品均在约0.5 nm处出现集中的微孔

分布峰,与其晶体结构的特征孔径一致。尤其值得注意的是,HMCM-22在10 - 100 nm范围内呈现梯度分布的介孔-大孔结构,与其等温线中显著的滞后现象相互印证。

从孔结构参数来看(表2),H β 和HMCM-22均具有较大的总比表面积,分别为465 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 和449 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$,且外比表面积也较高(分别为131 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 和167 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)。特别地,HMCM-22的介孔体积达到0.80 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$,与等温线中观察到的显著滞后环相符,表明该材料具有发达的介孔结构。

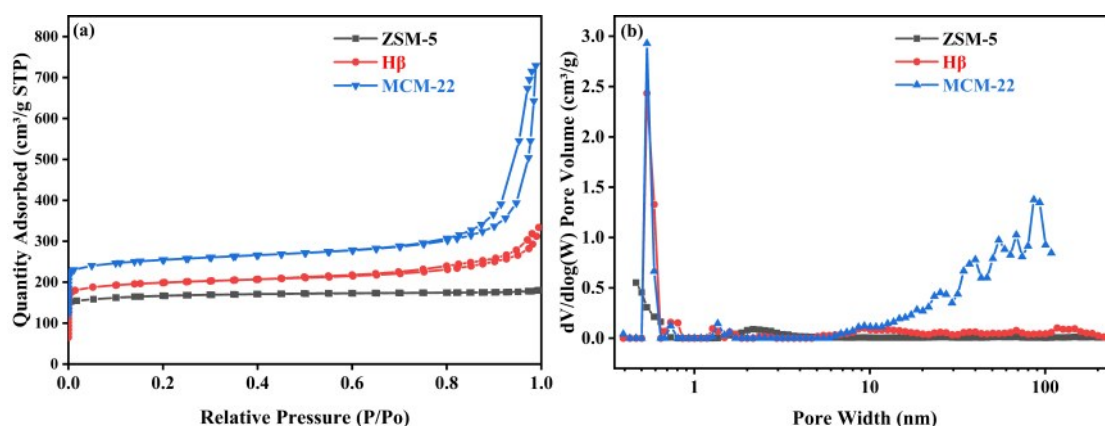


图4 不同分子筛的孔结构分布图(a)氮气吸附/脱附等温线(b)NLDFT孔径分布图

Figure 4 Pore structure distribution diagrams of different zeolites (a) Nitrogen adsorption/desorption isotherms (b) NLDFT pore size distribution graph

沸石的酸性与结晶度和硅铝比密切相关。ICP-OES测试结果(表3)显示,分别为HMCM-22(14.38)、H β (11.72)和HZSM-5(13.35),数值较为接

近。作为对比,Huang等^[29]在Si/Al=25 - 2000的宽范围内研究了硅铝比对催化性能的影响,发现较大范围的硅铝比差异确实会导致显著性能变化;而

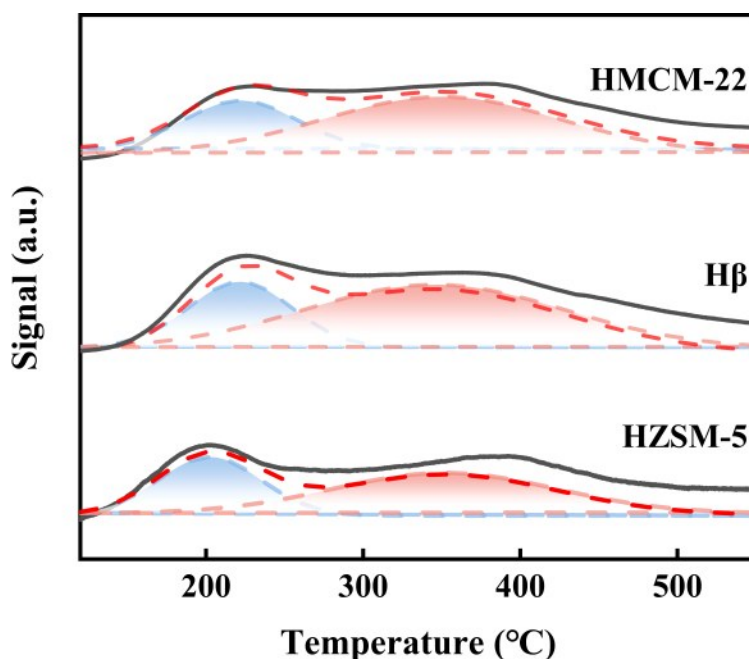
表2 不同沸石样品的物理性质

Table 2 Physical Properties of Different Zeolite Samples

样品	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{mic} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{ext} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{tot} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{mic} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
HZSM-5	301	209	92	0.17	0.10	0.07
H β	465	334	131	0.43	0.16	0.27
HMCM-22	449	281	167	0.95	0.15	0.80

Rastegar 等^[30]在 Si/Al=4.2 – 18 范围内发现,当 Si/Al 处于 12 – 15 区间时,催化性能对硅铝比变化的敏感性较低。NH₃-TPD 结果显示(图 5 与表 3),三种沸石的总酸量较为接近,HMCM-22、H β 和 HZSM-5 的

总酸量分别为 2.77 mmol/g、2.78 mmol/g 和 1.44 mmol/g。NH₃-TPD 所获得的酸性质主要反映的是催化剂整体酸位的数量及其表观强度分布,但由于 NH₃ 分子体积较小,既可与 Brønsted 酸位发生质子化作用,也可与 Lewis 酸位形成配位键,因此难以区分不同酸类型的具体贡献;同时,该方法亦无法解析酸位在分子筛孔道内部与晶体外表面的空间分布特征^[31]。沸石的酸性主要源于骨架中铝取代硅产生的负电荷,由质子(H⁺)平衡形成 Brønsted 酸(B 酸),不饱和配位铝物种则提供 Lewis 酸(L 酸)^[32]。

图5 不同沸石样品的 NH₃-TPD 升温脱附曲线Figure 5 Temperature-programmed desorption curves of NH₃ for different zeolite samples表3 不同沸石样品的酸量分布(NH₃-TPD)Table 3 Acid quantity distribution of different zeolite samples (NH₃-TPD)

样品	Si/Al ^a	不同温度范围内的酸量(mmol g ⁻¹)		
		100–300 °C	300–500 °C	总酸量
HMCM-22	14.38	0.91	1.86	2.77
H β	11.72	1.44	1.34	2.78
HZSM-5	13.35	0.41	1.03	1.44

注:a通过电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)进行 Si/Al 测定。

为解析酸类型分布,采用吡啶吸附红外光谱(Py-IR)进行表征(图 6a)。谱图中 1450 cm⁻¹ 和 1540 cm⁻¹ 处分别对应 L 酸和 B 酸的特征峰,积分定量结果(表 4)显示所有沸石均以 B 酸为主^[33]。具体

来看,HMCM-22 的总 B 酸量最高(0.22 mmol g⁻¹),L 酸量也较高(0.13 mmol g⁻¹),B/L 比为 1.69,酸中心分布较均衡。H β 的 B 酸与 L 酸量分别为 0.18 mmol g⁻¹ 和 0.11 mmol g⁻¹,B/L 比为 1.63。HZSM-5 的 B/L 比极高(7.50),源于其极低的 L 酸量(0.02 mmol g⁻¹),表明其酸中心几乎全为 B 酸,具有显著的 B 酸选择性。结果表明,酸量会受到铝物种存在形式及其可接近性的影响。Brønsted 酸来源于以骨架形式存在并形成 Si-OH-Al 桥羟基的铝物种,Lewis 酸主要是由可接近的非骨架铝物种所提供。但是,分子筛中部分铝可能以无酸性物种(如铝簇)形式存在,无法贡献有效酸性。不同沸石的拓扑结构也会影响探针分子的扩散与酸位暴露程度。因此,沸石酸性本质上是硅铝组成、铝分布状态及孔结构协同作用的

结果。

dTBP_y-IR 谱图(图 6b)显示, HMCM-22 与 H β 在 1615 cm⁻¹ 处均有明显吸收峰, 对应外表面 B 酸位^[34]。定量结果表明, HMCM-22 的外表面 B 酸量最高(0.10 mmol g⁻¹, 占总 B 酸量约 45%), H β 较低

(0.04 mmol g⁻¹, 占约 22%), 而 HZSM-5 未检出外表面 B 酸, 说明其酸位基本位于内部孔道。这一差异与沸石孔道结构直接相关, HMCM-22 外表面大、具超笼结构, 利于大分子接触; HZSM-5 为窄孔道, 外表面酸位有限; H β 结构介于两者之间。

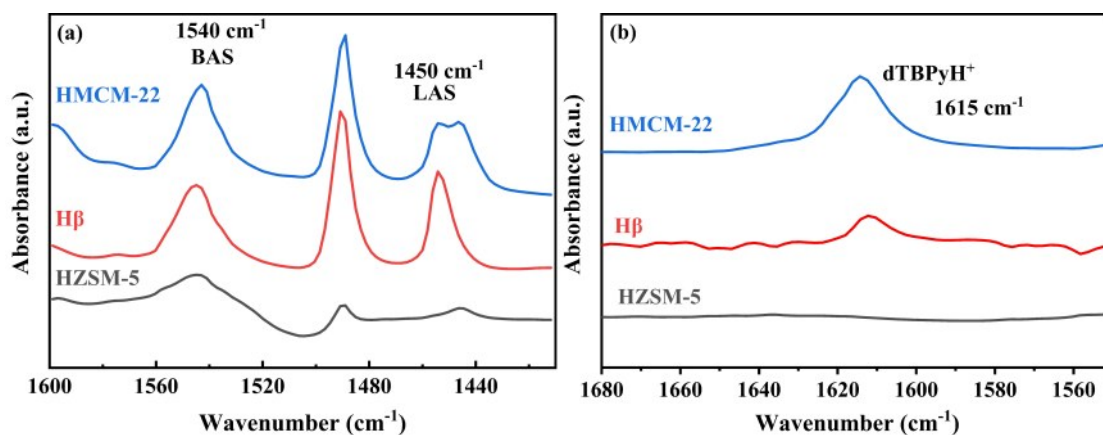


图6 各种沸石样品在 200 °C 下的傅里叶变换红外光谱图(a)吡啶(b)2,6-二叔丁基吡啶

Figure 6 Fourier transform infrared spectra of various zeolite samples at 200 °C (a) Py (b) 2,6-dTBP_y

表4 不同沸石酸性位点的类型及数量

Table 4 Types and quantities of acidic sites on different zeolite

样品	BAS [mmol g ⁻¹]	LAS [mmol g ⁻¹]	B/L	B _D ^a [mmol g ⁻¹]
HMCM-22	0.22	0.13	1.69	0.10
H β	0.18	0.11	1.63	0.04
HZSM-5	0.15	0.02	7.50	0

注: a 通过探针分子 2,6-叔丁基吡啶所计算的外表面 B 酸量

2.2 催化性能对比

在相同反应条件下, 不同分子筛催化剂在苯与丁烯烷基化反应中表现出显著差异, 如表 5 所示。HZSM-5 催化剂对丁烯的转化能力极为有限, 丁烯转化率仅为 2.7%, 几乎无催化活性, 这是由于 10 元环孔道尺寸较小, 丁烯及其反应中间体在孔道内扩散受限, 反应难以充分进行。同时, HZSM-5 对副产

物具有较强的抑制能力, 叔丁苯(TBB)与三叔丁苯(TSBB)几乎未生成, 体现出明显的孔径限制效应。相比之下, H β 催化剂表现出较高的丁烯转化率(59.7%), 但仲丁苯(SBB)选择性明显降低至 79.5%, 同时伴随较高比例的二叔丁苯(DSBB)生成(18.6%)。这表明 H β 的三维孔道结构虽然有利于反应物扩散和丁烯转化, 但对多次烷基化及副反应的空间限制能力较弱, 从而导致目标产物选择性下降。HMCM-22 催化剂在转化率与选择性之间实现了较优平衡。其丁烯转化率达到 78.5%, 显著高于 H β 与 HZSM-5, 同时 SBB 选择性保持在 91.9% 的高水平, 且 DSBB 与 TBB 的生成量明显受限。值得注意的是, 正丁苯(NBB)在 HMCM-22 催化体系中几乎未检测到, 表明该催化剂对正丁苯的生成具有良好的抑制能力。

表5 不同分子筛的烷基化效果对比

Table 5 Comparison of alkylation effects of different zeolites

样品	丁烯转化率(%)	产物选择性(%)				
		SBB	TBB	NBB	DSBB	TSBB
HZSM-5	2.7	93.4	0	4.7	1.9	0
H β	59.7	79.5	1.4	0.4	18.6	0.1
HMCM-22	78.5	91.9	0.3	0	7.7	0.1

注: B/Bu=5 T=180 °C P_x=3.0 MPa WHSV_{Bu}=11.0 h⁻¹

图 7 展示了三种分子筛的介孔体积、B 酸量与催化性能之间的关联。HZSM-5 催化剂尽管具有相

当的 B 酸位点(0.15 mmol g⁻¹), 但 dTBP_y-IR 几乎无信号, 表明其缺乏可及的外表面 B 酸活性位点, 且其

极低的介孔体积($0.07 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)导致反应物和产物扩散严重受限,转化率仅为2.7%,几乎无催化活性。 β 分子筛的介孔体积增加至 $0.27 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$,在B酸量略微增加(0.18 mmol g^{-1})的情况下,丁烯转化率59.7%,但其中三维孔道交叉口处易形成多聚物导致快速失活,表明孔道结构对积碳行为具有重要影响。HMCM-22催化剂具有较大的介孔体积(0.80

$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)和B酸量(0.22 mmol g^{-1}),其十二元环超笼与外表面酸位协同作用,达到了较好的催化效果(转化率78.5%, $R_{\text{SBB}} 23.9 \text{ mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$)。这表明在该反应体系中,充足的介孔通道是高性能的前提条件,而B酸量则在介孔结构优化的基础上起进一步调节作用,以实现传质与催化的最佳平衡。

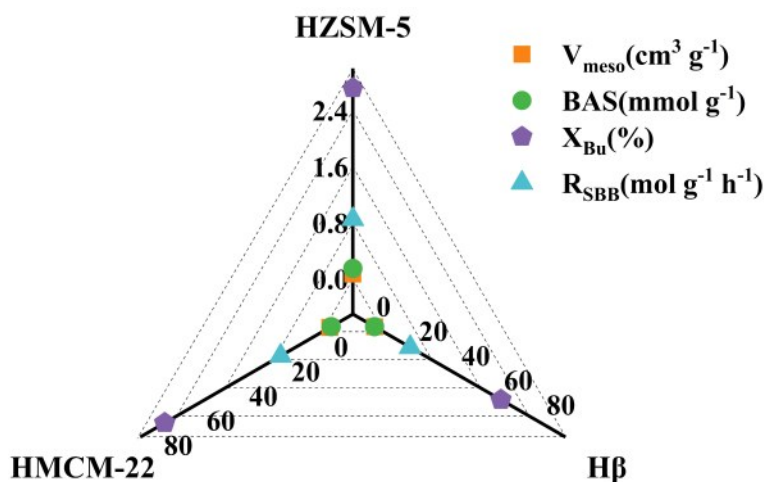


图7 介孔体积和B酸量与催化性能的关系

Figure 7 Relationship between mesopore volume, B acid quantity and catalytic performance

为进一步评估催化剂的长期运行性能,对两种催化剂进行了随时间变化的稳定性测试,其结果如图8所示。HMCM-22与H β 在苯与丁烯烷基化反应中表现出差异显著的催化稳定性。HMCM-22初始转化率高达78.5%,反应前40 h内转化率维持在65%以上,仲丁苯(SBB)选择性始终保持在85%以上,二丁苯(DSBB)选择性控制在20%以下且无三

丁苯(TSBB)积累,表明其层状超笼结构具有良好的反应稳定性。H β 初始转化率为54.7%,稳定运行约20 h,之后出现明显的性能衰减,但其仲丁苯选择性在反应后期显著回升至95%以上,二丁苯选择性降低,表明孔道内积碳阻塞活性位点并加剧扩散阻力。两种分子筛催化性能的差异主要源于其孔道结构与酸中心分布的不同。

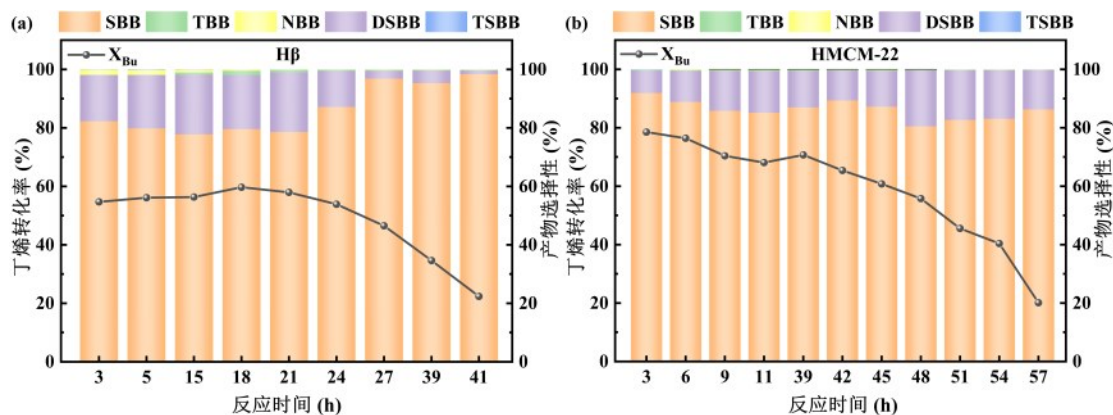


图8(a) H β 和(b)H-MCM-22催化剂的稳定性对比

Figure 8 Comparison of catalytic stability over (a) H-Beta and (b) H-MCM-22

对反应后催化剂的物理吸附(表6)与热重分析(图9)表明,H β 与HMCM-22的失活行为存在显著差异。H β -S催化剂的比表面积仅为 $38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$,且微

孔体积完全丧失($V_{\text{mic}} = 0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$),说明积碳主要堵塞于微孔内部,导致孔道结构严重坍塌,活性位点不可及。相比之下,HMCM-22-S仍保持较高的比

表面积($275 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)和部分微孔体积($0.06 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), 且其介孔体积 $V_{\text{meso}} = 0.60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, 有效缓解了积碳对微孔的堵塞, 使部分活性位得以保留。结合热重曲线可推断, HMCM-22-S 总失重为 18.70%, 其中低温段($< 400 \text{ }^\circ\text{C}$)失重 5.28%, 高温段($400\text{--}650 \text{ }^\circ\text{C}$)失重 13.42%; 而 H β -S 总失重更高, 达 22.02%, 其低温段($< 400 \text{ }^\circ\text{C}$)失重 6.85%, 高温段失重 15.17%。这表明 H β -S 不仅在总积碳量上比 HMCM-22-S 高出约 3.32%, 且在低温和高温阶段均积累了更多积碳, 尤

其低温积碳比例更高, 反映出其孔道内易形成分子量较低、易分解的积碳前体。这一差异主要归因于 H β 的三维交叉孔道结构更易捕获积碳物种, 且其通常较强的酸性促进了聚合反应, 导致更严重的积碳问题。相比之下, HMCM-22 得益于其正弦孔道和超笼结构的择形限制作用, 表现出更好的抗积碳性能。因此, HMCM-22 不仅表现出更高的初始活性, 其抗积碳失活能力和潜在再生性能也显著优于 H β , 这与其自身的孔道结构密切相关。

表 6 反应后催化剂的物理结构性能

Table 6 The physical structure and performance of the catalyst after the reaction

样品	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$S_{\text{mic}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$S_{\text{ext}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$V_{\text{tot}} (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	$V_{\text{mic}} (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	$V_{\text{meso}} (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$
H β -S	38	6	32	0.18	0	0.18
HMCM-22-S	275	132	143	0.66	0.06	0.60

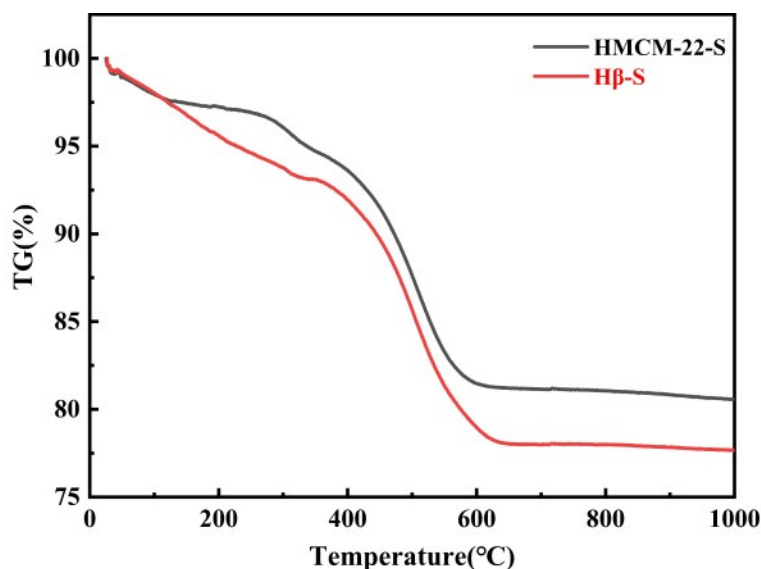


图9 反应后催化剂的热重测试

Figure 9 Thermogravimetric test of the catalyst after reaction

2.3 孔道尺寸效应

烷基化反应性能的差异本质上源于反应物分子、过渡态络合物及产物分子的尺寸与沸石孔道系统的空间匹配关系(表7), 这一现象符合择形催化中的空间位阻效应^[30, 35]。

HZSM-5 具有三维交叉孔道系统, 但其最大孔径仅约 0.58 nm, 可容纳分子动力学直径上限约 0.6 nm。而苯与丁烯烷基化涉及的反应中间体及仲丁苯(动力学直径约 0.83 nm)均超过该尺寸限域, 导致反应物难以扩散至微孔内部, 仅能在有限的外表面酸位发生反应。这种严重的扩散限制与活性位点可及性不足使 HZSM-5 在本体系中几乎失活, 印证了孔道结构对催化性能的决定性作用, 当分子尺寸

超过沸石孔径阈值时, 即使具备酸性位, 反应仍会因传质限制而无法有效进行。

HMCM-22 与 H β 具有相近的硅铝比与总酸量, 且 B/L 酸分布比例相似, 但因孔道结构不同, 二者在烷基化反应中表现不同。H β 的三维十二元环孔道系统($0.66 \text{ nm} \times 0.67 \text{ nm}$ 及 $0.56 \text{ nm} \times 0.56 \text{ nm}$)可为体积较大的过渡态提供空间, 反应主要在内部孔道进行, 活性位点可及性较好。但连续孔道也带来扩散限制, 生成的仲丁苯在狭窄孔道中扩散缓慢, 延长了在强酸位附近的停留时间, 导致过度烷基化、异构化等副反应增多, 选择性下降, 同时孔道易被大分子或积碳前驱体堵塞, 加速失活。

相比之下, HMCM-22 通过其表面特有的十二

表7 反应物、产物、碱性探针和沸石通道的尺寸
Table 7 The sizes of reactants, product, base probes and zeolitic channels

样品	丁烯	苯	仲丁苯	氨气	吡啶	2,6-二叔丁基吡啶
分子尺寸 (nm)	0.43	0.58	0.83	0.26	0.58	0.79
HZSM-5 10 MR 孔道	√	√	-	√	√	-
Hβ 12 MR 孔道	√	√	√	√	√	√
HCMC-22 12 MR 孔道	√	√	√	√	√	√
10 MR 孔道	√	√	-	√	√	-

元环超笼结构实现了反应的空间分区。该结构直接暴露于反应介质,为烷基化提供了尺寸适宜且易于接近的活性口袋。这种以外表面为主的反应路径有效避免了内部孔道的扩散限制,使中间体与产物能快速脱离酸位,从而显著抑制二次反应,保障

了高选择性(91.9%)。这表明在酸性质相近时,孔道结构及其决定的反应微环境是调控烷基化选择性与稳定性的关键。尽管HCMC-22的10元环孔道中存在大量酸位,但其对仲丁苯生成的贡献有限。反应物苯可自由进出超笼与半超笼,而仲丁苯与二丁基苯等产物则受孔道空间阻碍难以扩散。虽然二丁基苯无法进入沸石孔道,但HCMC-22外表面存在B酸位(图5b),仍可进行烷基化反应,使生成的仲丁苯进一步与丁烯反应形成二丁基苯。由于仲丁苯再烷基化速率远高于二丁基苯的异构化速率,因此体系中二次烷基化产物较多,异构化产物较少。

2.4 HCMC-22 沸石催化苯和丁烯烷基化条件优化

为优化HCMC-22催化苯与丁烯烷基化反应的工艺条件,本研究系统考察了温度、压力、苯/丁烯摩尔比(B/Bu)和重时空速(WHSV_{Bu})的影响(图10)。

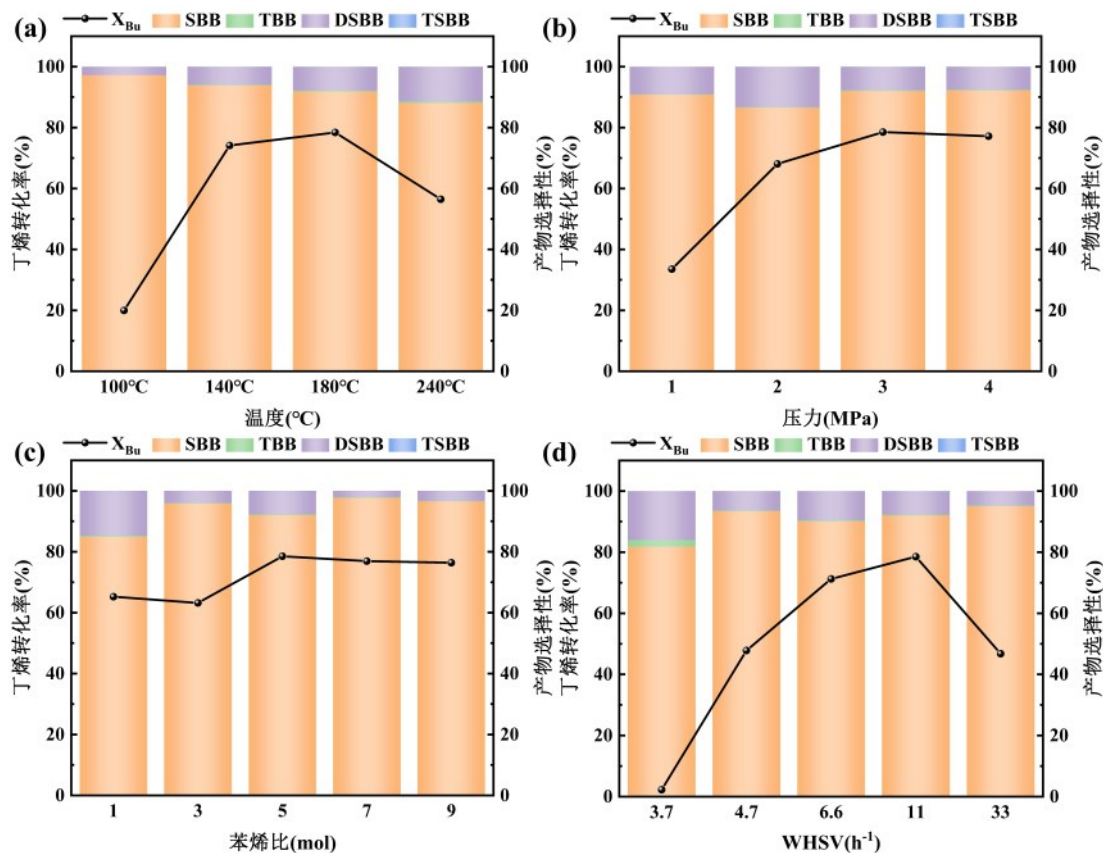


图10 反应条件对HCMC-22沸石催化苯与丁烯烷基化性能的影响

Figure 10 The influence of reaction conditions on the alkylation performance of HCMC-22 zeolite in the reaction of benzene with butene

结果表明,在100-180 °C范围内,升温可显著提高丁烯转化率,同时保持仲丁基苯(SBB)选择性

>91%;温度继续升至240 °C则促进二次反应,导致SBB选择性下降。反应压力由1 MPa提高至4 MPa

有利于形成液相体系,增强反应物接触,转化率显著提升且SBB选择性维持在90%以上,但进一步提高压力对选择性改善有限。苯/丁烯摩尔比从1增至9可抑制副反应,在B/Bu为7-9时SBB选择性达到>96%的稳定高值。当 $WHSV_{Bu}$ 由 3.7 h^{-1} 升至 11 h^{-1} 时,丁烯转化率从2.3%大幅提高至78.5%,但高空速下副反应增加导致SBB选择性偏低;空速继续提高至 33 h^{-1} ,因停留时间过短,转化率回落至46.7%,而SBB选择性略有上升,且副产物二仲丁基苯(DSBB)选择性下降,表明较短接触时间有利于抑制连串副反应。

综合以上结果,HMCM-22沸石催化苯和丁烯烷基化反应的较优工艺条件为:重时空速约 11 h^{-1} 、苯烯摩尔比5-7、反应压力3 MPa、反应温度 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在此条件下,丁烯转化率可达78%以上,仲丁基苯选择性超过91%,且产物中未检测到正丁基苯,显示出HMCM-22在烷基化反应中良好的催化性能。

3 结 论

系统考察了HZSM-5、H β 及HMCM-22三种典型结构分子筛在苯与丁烯烷基化合成仲丁基苯反应中的催化性能。研究发现,催化剂性能由其孔道结构与酸位分布的协同作用主导,扩散效率与副反应抑制是决定仲丁基苯收率的核心因素。孔道尺寸过小(HZSM-5, $\sim 0.58\text{ nm}$)会引发严重扩散限制,导致反应活性极低(转化率2.7%);而孔道大且路径冗长(H β , $\sim 0.66\text{ nm}$)则会加剧产物二次反应,虽转化率达59.7%,但仲丁基苯选择性降至79.5%,且稳定运行时间较短。HMCM-22具有十二元环超笼结构提供了高可及性的Brønsted酸中心(占比 $\sim 45\%$),既保证了反应物分子的高效活化,又避免了孔道内部过度反应,优化反应条件可实现近100%的仲丁基苯选择性。在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、3 MPa、苯烯比5~7、质量空速 11 h^{-1} 的优化条件下,实现了78.5%的丁烯转化率和91.9%的仲丁基苯选择性,同时表现出较好的催化稳定性,积碳抑制能力显著优于对比催化剂。本研究表明,通过差异化设计具有特定孔道结构和酸位分布的沸石,可有效解决传统烷基化催化剂活性与选择性难以兼得的难题,为酚酮联产工艺中仲丁基苯的绿色高效合成提供了新的催化剂设计思路。

参考文献

- [1] Khabarov Y G, Patrakeev A A, Veshnyakov V A, et al. One-step synthesis of picric acid from phenol[J]. Organic Preparations and Procedures International, 2017, **49**(2): 178-181.
- [2] Perego C, de Angelis A, Pollesel P, et al. Zeolite-based catalysis for phenol production[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, **60**(18): 6379-6402.
- [3] Gonfa M T, Shen S, Chen L, et al. Research progress on the heterogeneous photocatalytic selective oxidation of benzene to phenol[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2023, **49**: 16-41.
- [4] Liang X Y, Chi J J, Yang Z. The influence of the functional group on activated carbon for acetone adsorption property by molecular simulation study[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, **262**: 77-88.
- [5] Halawy S A, Osman A I, Abdelkader A, et al. Boosting NiO catalytic activity by x wt % F-ions and K_2O for the production of methyl ethyl ketone (MEK) via catalytic dehydrogenation of 2-butanol[J]. ChemCatChem, 2021, **13**(9): 2200-2214.
- [6] 窦悦珊, 吕晓东, 杨晨, 等. "十五五"时期我国碳四资源转化和利用研究[J]. 当代石油石化, 2025, **33**(9): 6-9, 34.
- [7] Dou Y S, Lv X D, Yang C, et al. Conversion and utilization of C4 in China during the 15th Five-Year Plan period[J]. Petroleum & Petrochemical Today, 2025, **33**(9): 6-9, 34.
- [8] Sha J L, Liu C Y, Ma Z H, et al. Understanding the interfacial behaviors of benzene alkylation with butene using chloroaluminate ionic liquid catalyst: a molecular dynamics simulation[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2023, **54**: 44-52.
- [9] 陈巍, 徐龙伢, 谢素娟, 等. 丙烯与苯烷基化反应分子筛催化剂的研究进展[J]. 天然气化工, 1999, **24**(4): 39-44.
- [10] Chen W, Xu L Y, Xie S J, et al. Research progress in sieve catalysts for alkylation of benzene with propylene[J]. Natural Gas Chemical Industry, 1999, **24**(4): 39-44.
- [11] Degnan T F, Smith C M, Venkat C R. Alkylation of aromatics with ethylene and propylene: recent developments in commercial processes[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, **221**(1-2): 283-294.
- [12] Perego C, Ingallina P. Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: new catalysts and new processes[J]. Catalysis Today, 2002, **73**(1-2): 3-22.
- [13] Kunieda T, Kim J H, Niwa M. Source of selectivity of p-xylene formation in the toluene disproportionation over HZSM-5 zeolites [J]. Journal of Catalysis, 1999, **188**(2): 431-433.
- [14] Fraenkel D, Levy M. Comparative study of shape-selective toluene alkylations over HZSM-5[J]. Journal of Catalysis, 1989, **118**(1): 10-21.
- [15] Krtíl J, Čejka J, Wichterlová B. Zeolite silylation for the enhancement of para-selectivity in toluene alkylation with ethylene[J]. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1997, **62**(2): 337-346.
- [16] Xing S Y, Liu K K, Wang T F, et al. Elucidation of the mechanism and structure - reactivity relationship in zeolite catalyzed alkylation of benzene with propylene[J]. Catalysis Science & Technology, 2021, **11**(8): 2792-2804.
- [17] Kaeding W W, Holland R E. Shape-selective reactions with zeolite catalysts VI. Alkylation of benzene with propylene to

- produce cumene[J]. *Journal of Catalysis*, 1988, **109**(1): 212–216.
- [16] Čejka J, Kotrla J, Krejčí A. Disproportionation of trimethyl benzenes over large pore zeolites: catalytic and adsorption study [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, **277**(1–2): 191–199.
- [17] 黄鑫江, 付凯妹, 胡耀池, 等. Fe、La 改性 β 沸石催化苯/正丁烯烷基化反应[J]. *化工学报*, 2009, **60**(10): 2497–2502.
- Huang X J, Fu K M, Hu Y C, et al. Alkylation of benzene with 1-butylene over β -zeolite modified by Fe or La[J]. *Journal of the Chemical Industry and Engineering Society of China*, 2009, **60**(10): 2497–2502.
- [18] Kokotailo G T, Lawton S L, Olson D H, et al. Structure of synthetic zeolite ZSM-5[J]. *Nature*, 1978, **272**(5652): 437–438.
- [19] Higgins J B, Lapierre R B, Schlenker J L, et al. The framework topology of zeolite beta[J]. *Zeolites*, 1988, **8**(6): 446–452.
- [20] Leonowicz M E, Lawton J A, Lawton S L, et al. MCM-22: a molecular sieve with two independent multidimensional channel systems[J]. *Science*, 1994, **264**(5167): 1910–1913.
- [21] Wang Y J, Cao J P, Ren X Y, et al. Synthesis of ZSM-5 using different silicon and aluminum sources nature for catalytic conversion of lignite pyrolysis volatiles to light aromatics[J]. *Fuel*, 2020, **268**: 117286.
- [22] Tosheva L, Mihailova B, Valchev V, et al. Zeolite beta spheres[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **48**(1–3): 31–37.
- [23] Pu T, Lu J N, Liu Z R, et al. Alkylation of benzene and 1-dodecene over cerium-silicate pillared MWW zeolite[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2025, **80**: 110–118.
- [24] Zhang X F, Wang R J, Yang X X. Effect of alkaline treatment on pore structure and acidity of HZSM-5 in the synthesis of ethyl mercaptan[J]. *Catalysis Communications*, 2015, **60**: 32–36.
- [25] Rivet Q, Meyet J, Rivallan M, et al. Characterization of the Brønsted acidity of PtSn/Al₂O₃ surfaces by adsorption of 2, 6-di-*tert*-butylpyridine[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, **46**(16): 7557–7562.
- [26] Corma A, Fornés V, Forni L, et al. 2, 6-di-*tert*-butyl-pyridine as a probe molecule to measure external acidity of zeolites[J]. *Journal of Catalysis*, 1998, **179**(2): 451–458.
- [27] Al-Jubouri S M. Synthesis of hierarchically porous ZSM-5 zeolite by self-assembly induced by aging in the absence of seeding-assistance[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, **303**: 110296.
- [28] Jiang H Y, Zhang Z, Li X, et al. Selective alkylation of phenol and *tert*-butanol using Zr-containing Beta zeolite[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, **13**(11): 7882–7891.
- [29] Huang H W, Zhu H, Zhang S H, et al. Effect of silicon to aluminum ratio on the selectivity to propene in methanol conversion over H-ZSM-5 zeolites[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2019, **47**(1): 74–82.
- [30] Rastegar S F, Sadovska G, Pilar R, et al. Analysis of decisive structural parameters of zeolites for alkylation of benzene with ethylene[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, **591**: 117379.
- [31] Liu R Z, Bian Y K, Dai W L. Qualitative and quantitative analysis of Brønsted and Lewis acid sites in zeolites: a combined probe-assisted 1H MAS NMR and NH₃-TPD investigation[J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2024, **43**(4): 100250.
- [32] Liu R S, Fan B H, Zhi Y C, et al. Dynamic evolution of aluminum coordination environments in mordenite zeolite and their role in the dimethyl ether (DME) carbonylation reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, **61**(42): e202210658.
- [33] Zholobenko V, Freitas C, Jendrlin M, et al. Probing the acid sites of zeolites with pyridine: Quantitative AGIR measurements of the molar absorption coefficients[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, **385**: 52–60.
- [34] Góra-Marek K, Tarach K, Choi M. 2, 6-di-*tert*-butylpyridine sorption approach to quantify the external acidity in hierarchical zeolites[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**(23): 12266–12274.
- [35] Saxena S K, Viswanadham N, Al-Muhtaseb A H. Effect of zeolite pore morphology on solvent-less alkylation of benzene with 1-hexene[J]. *Materials Today Chemistry*, 2017, **4**: 45–52.