

多级孔分子筛的制备与表征：碱浓度和处理时间的影响

梁雨晴¹, 杨晶¹, 张宏喜¹, 杨显德¹, 韦良^{1,*}

1. 南宁师范大学, 化学与材料学院, 广西 南宁, 530001

摘要: ZSM-5 分子筛因其具有高比表面积、高稳定性以及丰富的孔道结构而受到广泛关注和应用。然而, 商业的 ZSM-5 分子筛以微孔结构为主, 限制了其在一些领域的应用。本文采用简单的碱处理方法, 通过改变 NaOH 的浓度和 NaOH 处理的时间, 成功合成了多级孔 ZSM-5 分子筛。通过 X 射线衍射、傅里叶红外光谱、氮气吸附脱附和扫描电子显微镜等表征, 考察了处理前后 ZSM-5 分子筛的物理和化学性质变化。结果表明, 碱处理不会改变分子筛的 MFI 拓扑结构, 且碱浓度越大、处理时间越长, ZSM-5 分子筛中产生的介孔越多、孔径和孔容越大, 主要因为碱刻蚀了分子筛的表面或骨架。

关键词: 分子筛; 多级孔; 碱浓度; 处理时间

Preparation and Characterization of Hierarchical Porous Molecular Sieves: Effects of Alkali Concentration and Treatment Time

Yuqing Liang¹, Jing Yang¹, Hongxi Zhang¹, Xiande Yang¹, Liang Wei^{1,*}

1. Nanning Normal University, School of Chemistry and Materials, Nanning, Guangxi, China, 530001

Abstract: ZSM-5 molecular sieves have attracted widespread attention and application due to their high specific surface area, high stability, and abundant pore structure. However, commercial ZSM-5 molecular sieves are mainly microporous, which limits their applications in some fields. In this study, a simple alkaline treatment method was used to successfully synthesize hierarchical porous ZSM-5 molecular sieves by varying the concentration of NaOH and the treatment time. Characterization using X-ray diffraction, Fourier-transform infrared spectroscopy, nitrogen adsorption-desorption, and scanning electron microscopy was conducted to examine the changes in the physical and chemical properties of ZSM-5 molecular sieves before and after treatment. The results indicate that alkaline treatment does not alter the MFI topology of the molecular sieve, and that higher alkali concentration and longer treatment time lead to the formation of more mesopores with larger pore size and pore volume in ZSM-5 molecular sieves, primarily due to alkali etching of the sieve's surface or framework.

Keywords: Molecular sieve; Multi-level pores; Alkali concentration; Processing time

1972 年, 美国 Mobil 公司合成了 ZSM-5 分子筛, 这种分子筛具有三维孔道结构、高比表面积、丰富酸性位点以及高水热稳定性, 使其具有优异的吸附分离和催化性能^[1]。随后, ZSM-5 分子筛在石油裂解^[2]、石化产品精制^[3]、催化醇类苯基化反应^[4]、废气处理及废水处理^[5]等领域发挥着重要作用。但 ZSM-5 分子筛中含有较多的微孔结构(5.1×5.5 Å, 5.3×5.6 Å), 影响活性中心之间的传质过程, 使其在催化裂化等方面的应用受到限制^[6-7]。

ZSM-5 分子筛的分级多孔结构, 可以呈现出良好的微孔和中孔互连网络, 能够解决传质限制。研究表明, ZSM-5 分子筛的介孔结构对催化剂性能有很大影响。Liao 等人^[8]发现, 与微孔母材相比, 分级 ZSM-5 分子筛在对 4-正丙基苯酚脱烷基生成苯酚和丙烯的催化活性有所提高。Liu 等人^[9]合成了多级孔 ZSM-5 (HP-ZSM-5) 沸石, 与 ZSM-5 样品相比, 由于引入了丰富的介孔和适当的酸度, HP-ZSM-5 样品表现出增强的稳定性和增加的轻烯烃对 CMTO 反应的选择性。Arnon K 等人^[10]采用硬模板法合成了介孔 ZSM-5 (MFI) 沸石, 实验表明, 中孔 ZSM-5 沸石比常规 ZSM-5 表现出明显更快的吸附动力学, 可用于在紧急情况下从废水中快速去除有毒有机物。Wang 等人^[11]研究发现, 介孔结构的 ZSM-5 对提高对 C₅₋₁₈ 碳氢化合物的选择性和防止 CH₄ 的形成有很大影响。因此, 如何产生和调控 ZSM-5 分子筛中介孔结构, 是该材料研究的热点。

碱处理方法是目前调控 ZSM-5 分子筛孔结构最直接且有效的方法之一, 具有成本效益高、操作简单、重现性好的特点^[12]。Hartanto D^[13]等人通过碱处理成功合成了多级孔 ZSM-5 分子筛。碱处理主要是利用了碱在加热条件下, 与 ZSM-5 分子筛中的 SiO₂ 反应的原理, 使 Si 从分子筛的骨架中脱落, 从而达到产生介孔的目的^[14]。Li 等人^[15]通过碱处理的方法制备了介孔 ZSM-5 分子筛, 在 0.5 mol·L⁻¹ NaOH、150 min 和 75 °C 条件下, 制备的介孔 ZSM-5 吸附剂显示出最大的硫容量。Cao 等人^[16]用适当浓度的碱处理的 P-0.5A-Z5-ST 样品保留了最多的酸性位点, 并且在 TOS=660 min 时表现出最高的芳香族选择性。因此, 碱处理的条件至关重要。

本研究通过改变碱的浓度、碱处理的时间, 成功合成了具有多级孔的 ZSM-5 分子筛, 研究了碱处理条件对 ZSM-5 分子筛孔结构的影响, 通过 XRD、FT-IR、BET、SEM 等表征手段, 考察了碱处理前后 ZSM-5 分子筛的物理和化学性质。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

ZSM-5 分子筛 (Si/Al=38) 来自上海麦克林生化科技有限公司; 氢氧化钠 (NaOH) 来自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 无水乙醇 (C₂H₅OH) 来自重庆川东化工有限公司; 去离子水 (自制)。全部试剂均为分析纯。

1.2 介孔 ZSM-5 的制备

浓度影响: 称取 4 g ZSM-5 分子筛分别加入到 0/0.05/0.15/0.3 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液 (100 mL) 中, 在 70 °C 下搅拌 1 小时, 冷却至室温, 用无水乙醇和去离子水交替洗涤至中性, 放入 80 °C 的烘箱中干燥 10 小时。把烘干样品研磨后, 在马弗炉中 550 °C 下煅烧 6 小时 (升温速率 2 °C/min)。样品命名为分别命名为 ZSM-5-0、ZSM-5-0.05、ZSM-5-0.15 和 ZSM-5-0.3, ZSM-5-0 为未用 NaOH 处理。

时间影响: 在上述实验的基础上, 称取 4 g ZSM-5 分子筛分别加入到 0.3 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液 (100 mL) 烧杯中, 在 70 °C 下搅拌分别搅拌 2 小时和 3 小时, 冷却至室温, 用无水乙醇和去离子水交替洗涤至中性, 放入 80 °C 的烘箱中干燥 10 小时。把烘干样品研磨后, 在马弗炉中 550 °C 下煅烧 6 小时 (升温速率 2 °C/min)。样品分别命名为 ZSM-5-2 和 ZSM-5-3, 其中, 浓度影响实验中 ZSM-5-0.3 另命名为 ZSM-5-1。

1.3 样品表征

X 射线衍射实验 (XRD) 在 X 射线衍射仪 (德国布鲁克 D8 advance 型) 进行。测试条件: Cu 靶 Ka 射线, 管电压 40.0 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围 5° – 80° , 扫描速度 $6^{\circ}/\text{min}$ 。

采用傅立叶变换红外光谱仪 (美国热电公司 I10 型) 分析样品的表面官能团。先将样品干燥并和 KBr 研磨处理, 置于模具中压片, 放入仪器中测试。采集的光谱波数范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 扫描次数为 32。

样品在比表面积及孔径分析仪 (贝士德仪器科技有限公司, 3H-2000PS2 型) 上进行氮气吸附脱附实验。样品先在 150°C 下脱气 300 min, 随后转移到测试位测定比表面积、孔径及孔体积。通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程计算比表面积, 通过 BJH 法评估中孔的孔径和孔体积, 通过 T-Plot 法评估微孔孔体积以及 HK 法评估微孔孔径。

样品的扫描电子显微镜 (SEM) 表征在德国蔡司公司的 Sigma300 型扫描电子显微镜上完成, 用来观察样品表面微观形貌。拍摄电压 5 kV。

2 结果与讨论

2.1 浓度影响

2.1.1 XRD

碱处理前后的样品通过 X 射线衍射实验分析其晶体结构, 结果如图 1 所示。所有样品均在 $2\theta=7.97^{\circ}$ 、 8.82° 、 23.32° 、 23.94° 、 24.41° 处出现了特征峰, 且特征峰的位置并没有发生改变, 也无其它杂峰出现, 说明碱处理后的 ZSM-5 分子筛仍保持着 MFI 拓扑结构。但随着 NaOH 浓度的增加, 特征峰的强度逐渐减弱, 结晶度下降, 可能是分子筛在处理的过程中, 表面或骨架被腐蚀^[14]。

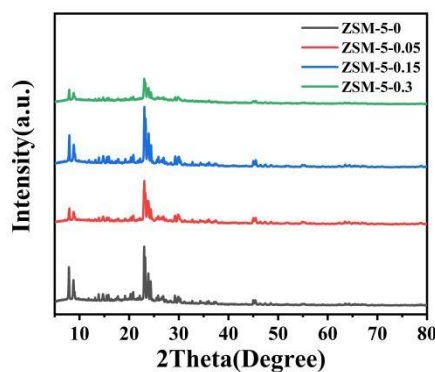


图 1 不同 NaOH 浓度处理前后 ZSM-5 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of ZSM-5 before and after treatment with different NaOH concentrations

2.1.2 FT-IR

通过 FT-IR 分析样品的 MFI 结构, 如图 2 所示。所有的样品在相同的位置均出现了吸收峰, 分别位于 451 cm^{-1} 、 547 cm^{-1} 、 794 cm^{-1} 、 1224 cm^{-1} 、 1630 cm^{-1} 和 3653 cm^{-1} 处。 451 cm^{-1} 处的吸收峰对应的是 ZSM-5 内部的 T-O 弯曲振动。 547 cm^{-1} 处吸收峰由分子筛五元环引起的, 这是分子筛的结构特征峰^[17-18]。 794 cm^{-1} 处的吸收峰产生源于对称 T-O-T 的拉伸振动; 1224 cm^{-1} 处的吸收峰与分子筛外部不对称拉伸振动有关; 1630 cm^{-1} 和 3653 cm^{-1} 处的吸收峰与 O-H 的弯曲振动和伸缩振动有关, 这主要由吸附水所致^[19]。这与 XRD 的结果一致, 说明碱处理的过程, 虽然破坏了部分 T-O-T 结构,

但仍保留着 ZSM-5 分子筛原有的基本结构。

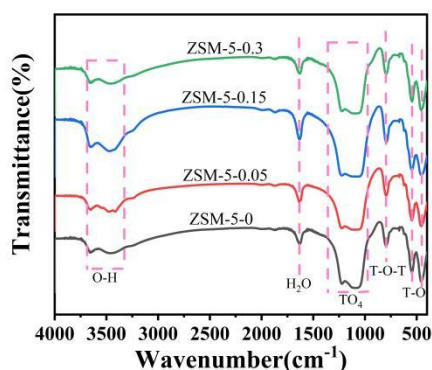


图 2 不同 NaOH 浓度处理前后 ZSM-5 的 FT-IR 图

Fig. 2 FT-IR spectra of ZSM-5 before and after treatment with different NaOH concentrations

2.1.3 SEM

样品通过扫描电子显微镜进一步观察其结构，结果如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出，未经过碱处理的 ZSM-5 分子筛的表面光滑，呈现典型的三维 MFI 结构。图 b~d 为不同碱浓度处理 ZSM-5 分子筛的 SEM 图。在用不同浓度的 NaOH 处理后，分子筛的表面开始出现裂纹，且随着碱浓度的增大，裂纹开始逐渐增多，说明 NaOH 腐蚀了分子筛的表面，产生介孔结构。对比图 a，图 b~d 的 ZSM-5 分子筛的 MFI 结构均有一定程度的破坏。这与 FT-IR 的结果一致。

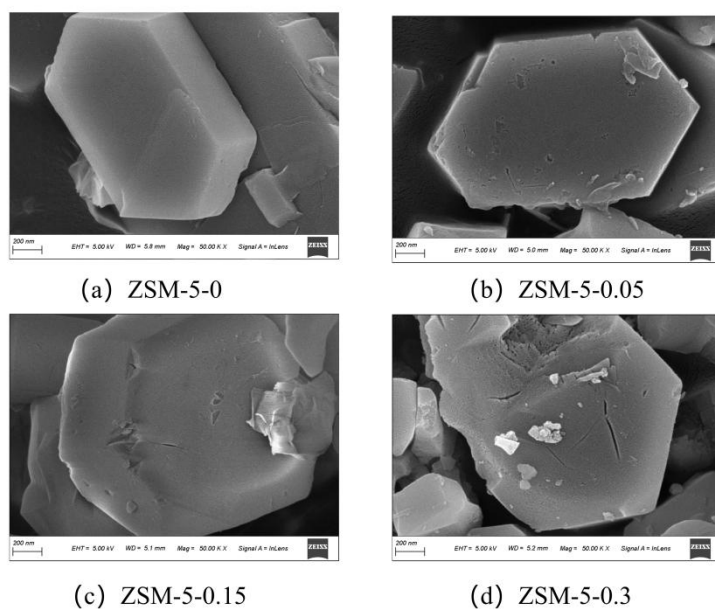


图 3 不同 NaOH 浓度处理前后 ZSM-5 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of ZSM-5 before and after treatment with different NaOH concentrations

2.1.4 BET

通过氮气吸附脱附实验分析了 NaOH 的浓度对 ZSM-5 分子筛的比表面积、孔径及孔体积的影响，

其氮气吸附脱附图如图 4（左）所示。从图中可以看出，未进行碱处理的 ZSM-5 分子筛为 I 型等温曲线，且没有明显的回滞环，说明这时的 ZSM-5 仍存在较多的微孔结构，主要以单层吸附为主。碱处理后，等温线的类型发生了改变，曲线从 I 型等温曲线逐渐转化为 IV 型等温曲线。当 NaOH 浓度为 $0.05 \sim 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，仍为 I 型等温曲线，没有回滞环，说明此时 ZSM-5 分子筛以微孔为主；当 NaOH 浓度达到 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，曲线为 IV 型等温曲线，在相对压力为 0.45 左右开始出现 H4 型回滞环，说明 ZSM-5 开始有介孔产生。对比孔径图（右图），也证实了上述结论。碱处理后的分子筛均产生了介孔结构，且随着 NaOH 浓度的增加，介孔的数量逐渐增多。

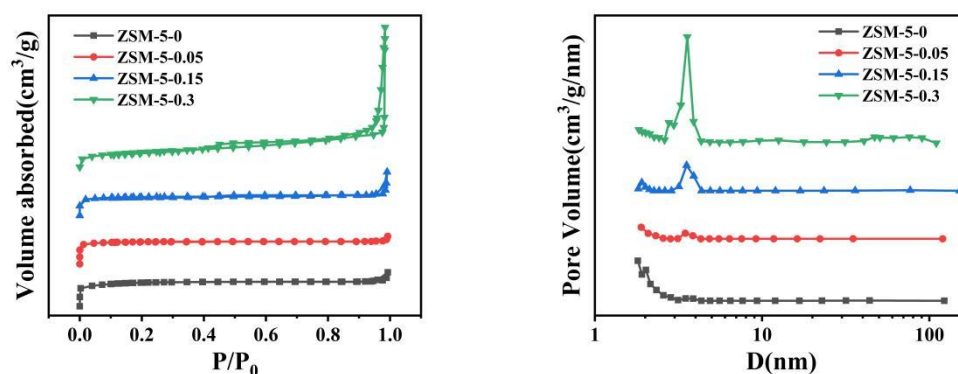


图 4 不同 NaOH 浓度处理前后 ZSM-5 的氮气吸附脱附图（左）和孔径图（右）

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (left) and pore size distributions (right) of ZSM-5 before and after treatment with different NaOH concentrations

表 1 为碱处理前后 ZSM-5 的比表面积及孔的数据。样品的比表面积没有因为碱的处理而有太大的变化，但孔径和孔容变化明显。ZSM-5 的介孔孔径和平均孔径、介孔孔容随着 NaOH 浓度的增加而增大，介孔孔径从 5.1 nm 增加到 16.2 nm，平均孔径从 2.4 提高到了 9.3 nm，介孔孔容从 $0.0883 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 扩大到 $0.8628 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ，主要原因是 NaOH 在加热的条件下容易与 ZSM-5 中的 SiO_2 反应，使分子筛中的 Si 从骨架中脱落，从而产生介孔结构。

表 1 不同 NaOH 浓度处理前后 ZSM-5 的比表面积、孔径及孔容数据

Table 1 Specific surface area, pore size, and pore volume data of ZSM-5 before and after treatment with different NaOH concentrations

	Mean diameter (nm)				Pore volume ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	
	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	D_{micro}	D_{meso}	平均孔径	V_{micro}	V_{meso}
ZSM-5-0	397.5	0.7	5.1	2.4	0.1437	0.0883
ZSM-5-0.05	353.9	0.7	7.3	2.3	0.1800	0.0438
ZSM-5-0.15	345.8	0.5	15.0	3.7	0.1752	0.1763
ZSM-5-0.3	419.2	0.7	16.2	9.3	0.1466	0.8628

在前面实验的基础上,选取 NaOH 浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 继续探究处理时间对 ZSM-5 孔结构的影响。

2.2 处理时间

2.2.1 XRD

图 5 为 ZSM-5 分子筛在 NaOH 溶液下经过不同处理时间处理后的 XRD 图。碱处理前后的 ZSM-5 分子筛均在 $2\theta=7.97^\circ$ 、 8.82° 、 23.32° 、 23.94° 、 24.41° 处出现了特征峰，且特征峰的位置并没有发生改变，也无其它杂峰出现，说明碱处理并不会改变 ZSM-5 分子筛的 MFI 拓扑结构。同时，碱处理后 ZSM-5 分子筛的衍射峰强度明显减弱，且处理时间越长，衍射峰的强度越弱，结晶度下降，可能是碱处理的过程中，腐蚀了 ZSM-5 分子筛的表面，甚至破坏了分子筛的骨架。

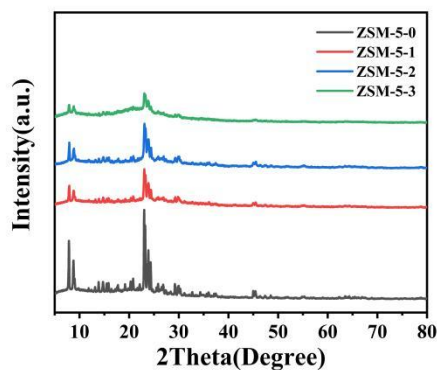


图 5 不同碱处理时间 ZSM-5 的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of ZSM-5 treated with different alkali durations

2.2.2 FT-IR

图 6 为不同碱处理时间 ZSM-5 的 FT-IR 图。与图 2 一样，样品均在位于 451 cm^{-1} 、 547 cm^{-1} 、 794 cm^{-1} 、 1224 cm^{-1} 、 1630 cm^{-1} 和 3653 cm^{-1} 处出现了吸收峰。吸收峰产生的原因同 2.1.2，说明碱处理前后，分子筛的 MFI 结构并没有改变。结果与 XRD 对应。

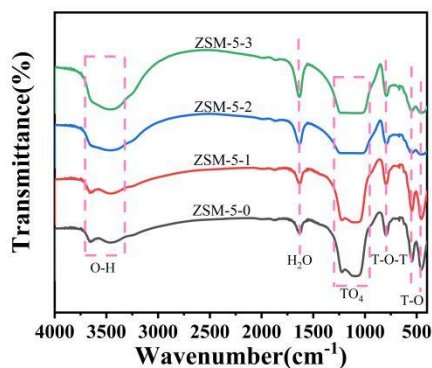


图 6 不同碱处理时间 ZSM-5 的 FT-IR 图

Fig. 6 FT-IR spectra of ZSM-5 with different alkali treatment times

2.2.3 SEM

所有样品通过扫描电子显微镜进一步观察其结构，结果如图 7 所示。从图 7(a)中可以看出，碱处理前的 ZSM-5 分子筛的表面光滑，呈现典型的三维 MFI 结构。图 b~d 是经过不同碱处理时间处理后的分子筛的 SEM 图。从图可以看出，延长处理时间，分子筛表面的裂痕更加明显，而且裂痕逐

渐加深,说明长时间的碱处理,不仅刻蚀了分子筛的表面,还可能腐蚀了 ZSM-5 分子筛的骨架。这与 XRD、FT-IR 的结果一致。

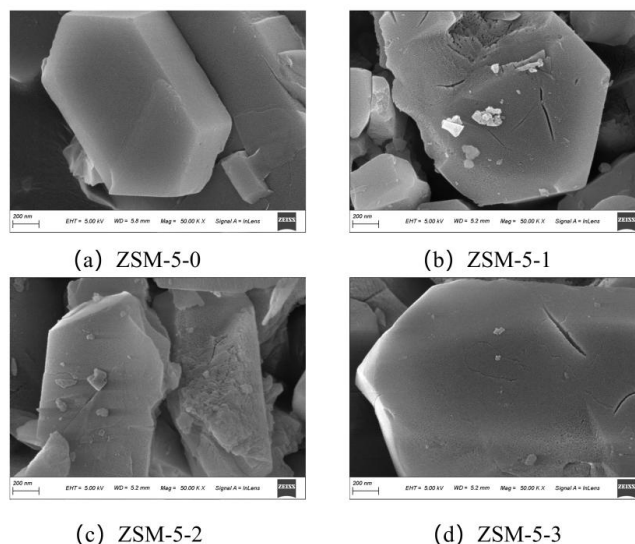


图 7 不同碱处理时间 ZSM-5 的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of ZSM-5 treated with alkali for different durations

2.2.4 BET

样品经过比表面积及孔径分析仪分析其物理性质。图 8 (左) 为 ZSM-5 在经过 0~3 h 碱处理后的氮气吸附脱附图。从图可以看出, ZSM-5 的等温曲线发生了明显的变化, 由 I 型等温曲线向为 IV 型等温曲线转变。在 $0.0 < P/P_0 < 0.4$ 时, 等温曲线较为平缓, 表明了 ZSM-5 分子筛中存在微孔。当 $P/P_0 > 0.4$ 时, 碱处理后的 ZSM-5 分子筛开始出现 H4 回滞环, 主要的原因是碱处理的过程中分子筛进行脱硅, 产生了介孔结构。同时因为处理时间的不同, 形成回滞环的大小也不一样, 处理时间越长, 形成的回滞环越大。当碱处理的时间为 3 h 时, 回滞环最明显, 说明该分子筛的介孔发达, 更容易形成良好的多孔结构。对比孔径图 (右图), 碱处理后的分子筛开始产生介孔, 且介孔的数量随着处理时间的延长逐渐增多。

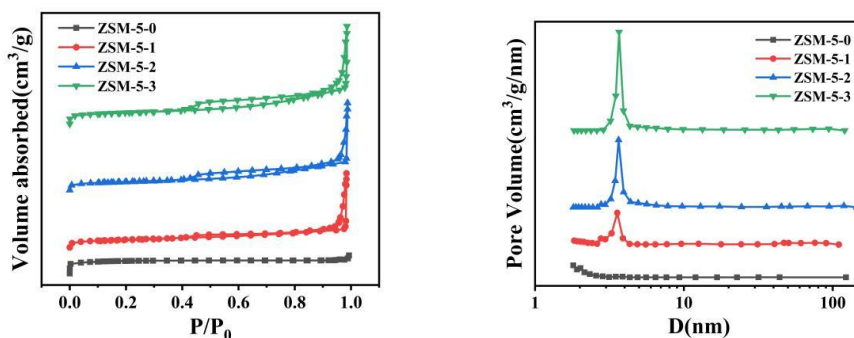


图 8 不同碱处理时间的 ZSM-5 的氮气吸附脱附图 (左) 和孔径图 (右)

Fig. 8 Nitrogen adsorption-desorption curves (left) and pore size distribution (right) of ZSM-5 with different alkali treatment times

表 2 为处理前后分子筛的比表面积、孔径和孔容的数据。经过对比可以看出, 处理前后分子筛的比表面积变化不大, 均在 $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。样品的孔径随着处理时间的延长, 从 2.4 nm 增加到 12.2 nm , 介孔孔容逐渐增大, 由 $0.0883 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 扩大到 $1.1529 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

表 2 不同碱处理时间前后 ZSM-5 的比表面积、孔径及孔容数据

Table 2 Specific surface area, pore size, and pore volume data of ZSM-5 before and after different alkali treatment times

	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Mean diameter (nm)			Pore volume ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	
		D_{micro}	D_{meso}	平均孔径	V_{micro}	V_{meso}
ZSM-5-0	397.5	0.7	5.1	2.4	0.1437	0.0883
ZSM-5-1	419.2	0.7	16.2	9.3	0.1466	0.8628
ZSM-5-2	392.1	0.7	13.3	11.3	0.1084	1.0589
ZSM-5-3	391.5	0.7	12.6	12.2	0.0975	1.1529

3 结论

(1) 研究通过简单的 NaOH 碱处理方法, 成功制备了一系列多级孔 ZSM-5 分子筛。通过改变 NaOH 浓度和处理时间, 探究了两种因素对分子筛孔径、孔容的影响。实验结果表明, NaOH 的浓度越高, 碱处理的时间越长, ZSM-5 分子筛产生介孔数目就越多, 孔径和孔容就越大, 当 NaOH 的浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 处理时间为 3 h 时, 分子筛具有最丰富的介孔数目、最大的孔径 (12.2 nm) 和孔容 ($1.1529 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)。主要是由分子筛表面及骨架脱硅导致的。

(2) 通过 XRD、FT-IR、SEM 等表征, 证明了碱处理不会改变分子筛的 MFI 结构, 但同时也证实了高浓度和长时间的碱处理, 会使分子筛的结晶度降低。碱处理一开始是从 ZSM-5 分子筛的表面和边界部分产生介孔, 然后逐步向内部发展。

参考文献

- [1] Biriaei R, Nohair B, Kaliaguine S. A facile route to synthesize mesoporous ZSM-5 with hexagonal arrays using P123 triblock copolymer[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 298: 110067-110076.
- [2] Liu C, Chen Y, Zhao Y, et al. Nano-ZSM-5-supported cobalt for the production of liquid fuel in Fischer-Tropsch synthesis: Effect of preparation method and reaction temperature[J]. Fuel, 2020, 263: 116619-116626.
- [3] Moriko Q, Yunfeng Z, Erguang H, et al. Improving catalytic production of aromatic hydrocarbons with a mesoporous ZSM-5 modified with nanocellulose as a green template[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2022, 166: 105624-105632.
- [4] Yanming J, Qinghua S, Junwen W, et al. Synthesis, characterization, and catalytic application of hierarchical nano-ZSM-5 zeolite[J]. RSC Advances, 2020, 10(50): 29618-29626.
- [5] Cheng Z, Xiaomei H, Chengxian L, et al. Hierarchical architectures of ZSM-5 with controllable mesoporous and their particular adsorption/desorption performance for VOCs[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(1): 106868-106879.
- [6] Tao Y, Kanoh H, Kaneko K. Developments and structures of mesopores in alkaline-treated ZSM-5 zeolites[J]. Adsorption, 2006, 12(5-6): 309-316.
- [7] Plana-Palleja J, Abello S, Berruero C, et al. Effect of zeolite acidity and mesoporosity on the activity of Fischer-Tropsch Fe/ZSM-5 bifunctional catalysts[J]. Applied Catalysis A, General, 2016, 515: 126-135.

- [8] Liao Y, Zhong R, D'Halluin M, et al. Aromatics production from lignocellulosic biomass: shape selective dealkylation of lignin-derived phenolics over hierarchical ZSM-5[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(23): 8713-8722.
- [9] Liu Q, Wen D, Yang Y, et al. Enhanced catalytic performance for light-olefins production from chloromethane over hierarchical porous ZSM-5 zeolite synthesized by a growth-inhibition strategy[J]. Applied Surface Science, 2018, 435: 945-952.
- [10] Arnon K, Muenduen P, Bunjerd J, et al. Synthesis of mesoporous MFI zeolite via bacterial cellulose-derived carbon templating for fast adsorption of formaldehyde[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121161-121170.
- [11] Wang Y, Zhao W, Li Z, et al. Application of mesoporous ZSM-5 as a support for Fischer-Tropsch cobalt catalysts[J]. Journal of Porous Materials, 2015, 22(2): 339-345.
- [12] Li X, Zhang D, Zheng Q, et al. Preparation of Al-rich hierarchical zeolites by conventional alkali treatment: Defects as mesopore directing agents[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2025, 396: 113723-113732.
- [13] Hartanto D, Wardhana D O K, Utomo W P, et al. The effect of alkaline treatment on the properties of hierarchical ZSM-5 prepared by post-synthesis desilication[J]. Rasayan Journal of Chemistry, 2019, 12(2): 939-946.
- [14] Song Y, Zhu X, Song Y, et al. An effective method to enhance the stability on-stream of butene aromatization: Post-treatment of ZSM-5 by alkali solution of sodium hydroxide[J]. Applied Catalysis A, General, 2005, 302(1): 69-77.
- [15] Haizheng L, Lixia D, Liang Z, et al. Enhanced adsorption desulfurization performance over mesoporous ZSM-5 by alkali treatment[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(14): 3813-3821.
- [16] Jian C, Mengjiao X, Yuanlong H, et al. Improving the hydrothermal stability of ZSM-5 zeolites in 1-Octene aromatization by sequential alkali treatment and phosphorus modification[J]. Catalysts, 2022, 12(12): 1629-1643.
- [17] Hartati, Trisunaryanti W, Mukti R R, et al. Highly selective hierarchical ZSM-5 from kaolin for catalytic cracking of Calophyllum inophyllum oil to biofuel[J]. Journal of the Energy Institute, 2020, 93(6): 2238-2246.
- [18] Wu L, Xue X, Yu H, et al. Catalytic pyrolysis of poplar sawdust: Excellent hydrocarbon selectivity and activity of hollow zeolites[J]. Bioresource Technology, 2020, 317: 123954-123962.
- [19] Sarmistha B, Akshai K, Rao N P. Role of ZSM-5/AC hybrid support on the catalytic activity of Pd-Ag electrocatalysts towards ethanol oxidation: An experimental and kinetic study[J]. Electrochimica Acta, 2023, 453: 142357-142374.

基金项目：国家自然科学基金（2226020097）

¹ **第1作者简介：**梁雨晴（1999-），女，硕士在读，南宁师范大学，研究方向：催化材料。 E-mail: 19807860372@163.com。

*** 通讯作者简介：**韦良（1984-），男，博士，教授，南宁师范大学，研究方向：催化材料。 E-mail: weil@nnnu.edu.cn。