

文章编号: 0253-2409(2015)02-0221-07

金属氧化物和硅沉积改性 ZnO/SiO₂/ZSM-5 的甲醇择形芳构化反应催化研究

童 锴, 李军辉, 奚志文, 朱志荣

(同济大学化学系 功能材料与绿色催化实验室, 上海 200092)

摘要: 采用真空浸渍法对 ZSM-5 分子筛进行硅沉积和负载金属修饰, 制备了复合改性的 ZnO/SiO₂/ZSM-5 催化剂, 并将它应用于甲醇择形芳构化反应中。采用 XRD、BET、NH₃-TPD、SEM、TEM 等方法对制备的催化剂进行了物化表征。考察硅沉积次数和 ZnO 负载量对甲醇芳构化反应 (MTA) 中对二甲苯 (PX) 的选择性和收率的影响。结果表明, 两次硅沉积改性并负载 2.0% 金属 ZnO 的 ZSM-5 分子筛具有较高的 PX 收率, 在优化的反应温度 420 °C、反应压力 0.2 MPa、甲醇空速 WHSV 为 1.25 h⁻¹ 下, PX 收率在 28% 以上。

关键词: ZSM-5; 甲醇; 芳构化; 择形; PX

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Study of methanol shape-selective aromatization over ZnO/SiO₂/ZSM-5 modified with metal oxide and silicon deposition

TONG Kai, LI Jun-hui, XI Zhi-wen, ZHU Zhi-rong

(Functional Material and Green Catalysis Laboratory, Department of Chemistry of Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: ZnO/SiO₂/ZSM-5 zeolites were prepared from ZSM-5 by vacuum metal impregnation of metallic oxides and silicon deposition. The resulted zeolite were characterized by XRD, BET, NH₃-TPD, SEM and TEM. Furthermore, the influence of silicon deposition time and the content of impregnated ZnO to the selectivity and yield of *p*-xylene (PX) on the reaction of aromatization of methanol was investigated. The results indicated that by twice silicon deposition and 2.0% ZnO, the modified ZSM-5 had the highest PX selectivity. The yield of PX could reach up to 28% at 420 °C, 0.2 MPa and 1.25 h⁻¹ of methanol WHSV.

Key words: ZSM-5; methanol; aromatization; shape-selective; *p*-xylene

中国芳烃产业在“十二五”规划以来迅速发展, 据 CEH (Chemical Economic Handbook) 数据统计, 中国已经成为芳烃的生产和消费大国, 其中, 作为一级基本有机原料的 BTX (Benzene, Toluene, Xylene) 的产能及消费量已跃居世界首位。BTX 芳烃是合成树脂、纤维、橡胶及染料、医药等的重要原料, 其中, 二甲苯中的异构体对二甲苯 (PX) 需求最大, 占 BTX 消费总量的 45% 左右^[1]。传统制取原料为近年来日趋紧张的石油资源, 而中国富煤少油, 为减少中国对石油资源进口的过度依赖, 大力发展煤化工必然会成为中国能源战略的支点。目前, 煤制甲醇的技术已十分成熟, 产能严重过剩的甲醇强烈需要寻求下游产品出路。随着甲醇制烯烃 MTO (Methanol To Olefins)、甲醇制丙烯 MTP (Methanol To Propylene) 等技术的工业化^[2], 高选择性的由甲醇制芳烃 MTA (Methanol To Aromatics) 技术对于缓解芳烃紧缺、提高甲醇下游产品附加值、延伸煤化

工产业链具有重要的应用价值^[3]。

ZSM-5 分子筛具有比表面积大、水热稳定性高、抗积炭性能优异等特点。然而, 由于其酸性较强, 导致反应物裂解反应严重, 需要负载具有芳构化活性的金属, 如 Zn、Ag、Ga 等对其酸性进行调节。王金英等^[4]研究发现, 通过浸渍法制得的 ZnHZSM-5 催化剂可使芳烃收率提高 5% 左右。刘维桥等^[5]使用水热合成法引入 Zn 同样发现, 甲醇芳构化反应的初始活性和芳烃选择性有所提高, 但分子筛表面容易积炭而加快催化剂的失活。张建祥等^[6]通过对 ZnHZSM-5 的轻烃芳构化研究发现, Zn 组分具有良好的加氢脱氢能力, 抑制氢转移的发生, 降低烷烃的生成量, 使芳烃选择性提高。其他金属如 Ag、Ga 等负载 ZSM-5 进行甲醇芳构化反应的研究相对较少。田涛等^[7]将 Ag 引入 HZSM-5 用于 MTA 反应, 发现其效果与 Zn 类似, 并在此基础上研究了 Ag/ZSM-5 催化剂的失活特性, 结果发现催

收稿日期: 2014-09-15; 修回日期: 2014-11-13。

基金项目: 国家自然科学基金石油化工联合基金(U13171009); 上海市重点基础研究项目(11JC1412500)。

联系作者: 朱志荣, 男, 博士, 教授, 主要研究方向为择形催化, Tel: 15021225562, E-mail: zhuzhirong@tongji.edu.cn。

化剂失活的主要原因为积炭,通过烧炭仅可使催化剂恢复部分活性,不可逆失活的原因在于反应产生的水使催化剂脱铝,导致B酸流失,芳烃收率下降^[8]。苗青等^[3]用不同方法将Ga引入ZSM-5分子筛,研究发现负载的Ga有骨架态、非骨架态和游离态3种存在形式,其中,适量的非骨架Ga中心与酸中心协同作用可以有效提高芳烃的收率。

择形催化最初由Weisz和Frilette在1960年研究小孔沸石的催化反应时首先提出^[9],只有大小与形状与沸石孔道相匹配的分子,才能在分子筛孔道内扩散进出成为反应物和产物。为了提高MTA反应中芳烃主要产物二甲苯中PX的选择性和收率,研究采用真空浸渍法对ZSM-5分子筛进行硅沉积和负载金属氧化物改性,得到了复合改性的ZnO/SiO₂/ZSM-5催化剂,并将它用于甲醇择形芳构化反应中。同时对复合改性ZSM-5催化剂的表面形貌、孔道结构、晶型类型和酸性特征等物化性质进行了表征,并考察硅沉积次数和ZnO负载量对ZSM-5甲醇择形芳构化反应PX的选择性和收率的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

ZSM-5分子筛的成型。选择华康催化剂厂的H型ZSM-5分子筛原粉(Si/Al(mol ratio)=30,经充分铵交换后Na⁺含量约为0.05%),按原粉、氧化铝和田菁粉(半乳甘露聚糖)质量比为14:6:1混合均匀,并缓慢加入适量3%(质量分数)的HNO₃溶液,混合成团后挤条、干燥,置于马弗炉中在520℃下焙烧3h,得到成型的ZSM-5分子筛。

硅沉积择形改性催化剂的制备。称取10g成型的ZSM-5分子筛置于支管烧瓶,利用真空泵将烧瓶抽真空(烧瓶内真空度约 6×10^{-2} Pa),经分液漏斗向烧瓶内加入10mL含20%硅油的石油醚溶液,使分子筛全部浸润在溶液中。浸渍5min后经蒸发干燥、焙烧得到硅沉积择形改性后的ZSM-5分子筛催化剂。重复以上步骤,得到不同硅沉积次数的ZSM-5分子筛催化剂,记为SiO₂(x)/ZSM-5(x为硅沉积次数)。

复合改性的ZnO/SiO₂/ZSM-5催化剂的制备。称取10g成型后的ZSM-5分子筛置于支管烧瓶,并称取一定量的Zn(NO₃)₂配成8.5mL溶液,在烧瓶抽至真空状态后将所配溶液加入ZSM-5分子筛中,使溶液恰好被分子筛完全吸收。浸渍5min后,将其置于超声仪中超声5min,经蒸发晾干、焙烧后重

复硅沉积改性步骤,便得到复合改性的ZSM-5分子筛催化剂,记为ZnO(w)/SiO₂(x)/ZSM-5(w为ZnO占载体的质量分数)。

1.2 催化剂的表征

X射线粉末衍射(XRD)采用德国D8 ADVANCE X型X射线衍射仪测定。实验条件:入射光源为Cu靶($\lambda=0.15406$ nm),5°~60°扫描,扫描速率为0.2(°)/s,管电压40kV,管电流40mA。

分子筛的比表面积和孔体积(BET)测定采用美国Quantachrome公司生产的NOVA 2200e比表面积、孔径测试仪。称取0.1g左右样品,在50℃下真空30min,然后逐渐将温度升至300℃,真空加热3h。最后将真空干燥后的样品装入测定区,液氮冷却下进行低温N₂吸附/脱附实验,数据采集由计算机自动完成。由BET方程计算样品的比表面积,BJH法计算孔容和孔径分布。

NH₃-TPD表征由天津市鹏翔科技有限公司PX200型程序升温脱附装置完成。称取催化剂约0.25g,在高纯He气氛下500℃预处理60min,降温至120℃后吸附NH₃至饱和。最后通过高纯He吹扫分子筛上物理吸附的NH₃至基线平稳后,以10℃/min的升温速率程序升温至550℃脱附NH₃,由TCD检测器采集NH₃脱附量。

分子筛表面形貌采用日立Hitachi公司生产的S-4800型场发射扫描电子显微镜观察,二次电子分辨率1.0nm(15kV),电子枪为冷场发射电子源。分子筛样品测定采用3.0kV的加速电压。

1.3 催化剂甲醇芳构化反应性能评价

采用连续流动固定床反应器进行催化剂甲醇芳构化性能评价。反应管为长500mm、直径 $\varphi 20$ mm的不锈钢管,催化剂装填量为4.0g。反应原料甲醇与载气N₂物质的量比为0.6,反应温度420℃,反应压力0.2MPa,氮气流量100mL/min,甲醇空速WHSV为1.25h⁻¹。反应物采用HP-5890气相色谱仪进行分析,PEG-20M(50m \times 0.25mm i. d., 0.1 μ m)毛细管色谱柱,FID检测器。

液相产物和气相产物分别收集并测定,其中,气相产物主要有轻烃($\leq C_4$)、H₂、CO,液相产物分水相产物和油相产物,水相产物主要包括水、二甲醚和未反应的甲醇,油相产物主要为芳烃和C₅⁺脂肪烃。甲醇转化率和产物质量收率的计算方法如下:

$$x = (m_0 - m) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$y_1 = (M_L \times w_1) / m_0 \times 100\% \quad (2)$$

式(1)为甲醇转化率的计算公式。其中, m_0 为

甲醇进料质量, m 为反应剩余甲醇质量。式(2)为油相产物中不同组分收率的计算公式。其中, M_L 为液相产物中油相组分总质量, w_i 为所求组分在油相组分中所占质量分数。

2 结果与讨论

2.1 硅沉积次数对 ZSM-5 甲醇芳构化反应影响

2.1.1 分子筛的晶型结构及形貌

图1为不同硅沉积次数的 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图。由图1可知, 不同次数硅沉积改性后分子筛特征衍射峰的位置(2θ 为 8.0° 、 9.0° 、 14.8° 、 24.0° 和 29.8°)^[10] 与未改性 ZSM-5 基本一致, 这表明在实验的硅沉积次数范围内, SiO₂ 很好地分散在 ZSM-5 载体上, 未对分子筛的晶型结构产生明显的影响。

图2为 ZSM-5 分子筛硅沉积改性前后的 SEM、TEM 照片。由图2可知, 改性前样品外形清晰, 晶粒粒径为 $1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$, 经硅沉积改性后分子筛其外表面覆盖一层氧化硅, 但排列依然均匀、紧凑。这

说明硅沉积改性未对 ZSM-5 分子筛的结构造成明显破坏, 只改变表面形貌, 这与 XRD 实验的结果相一致。

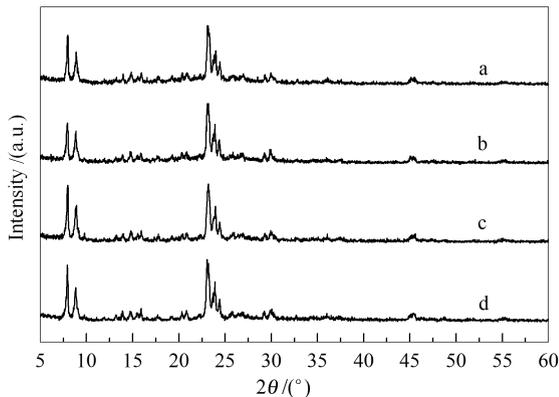


图1 不同硅沉积程度的 ZSM-5 分子筛 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of catalysts with different silicon-deposition degree

a: ZSM-5; b: SiO₂(1)/ZSM-5; c: SiO₂(2)/ZSM-5; d: SiO₂(3)/ZSM-5

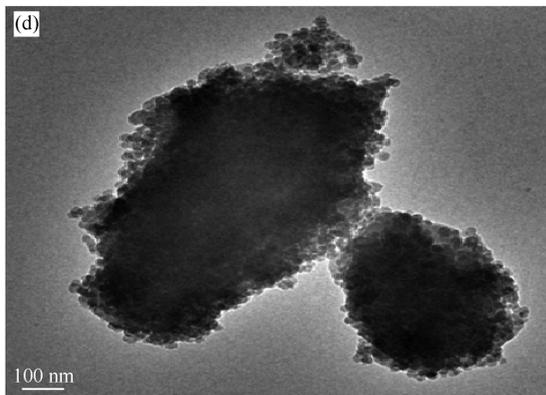
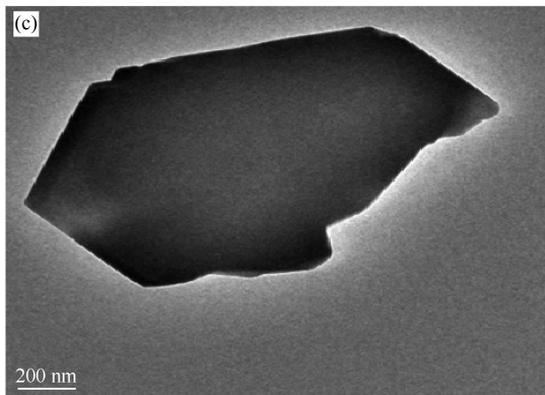
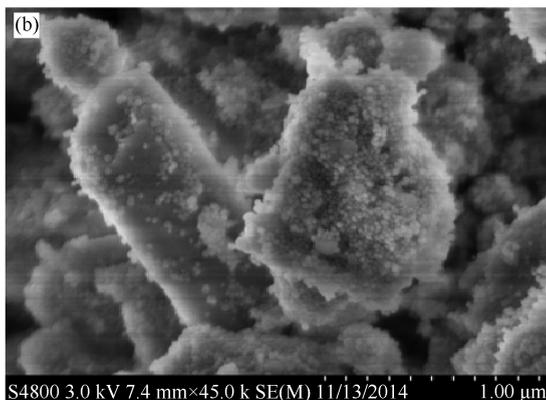
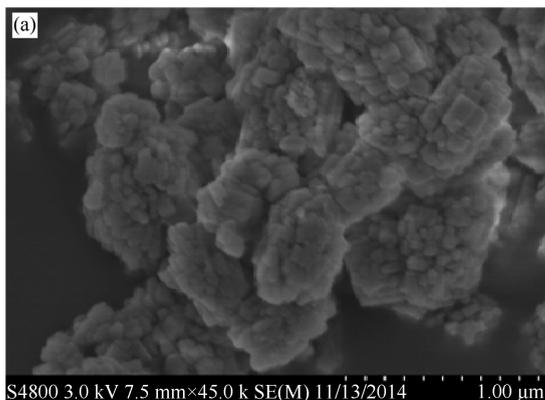


图2 硅沉积改性前后 ZSM-5 分子筛的 SEM、TEM 照片

Figure 2 SEM and TEM micrographs of ZSM-5 and ZSM-5 zeolites modified with silicon deposition

(a): SEM: ZSM-5; (b): SEM: SiO₂(2)/ZSM-5; (c): TEM: ZSM-5; (d): TEM: SiO₂(2)/ZSM-5

2.1.2 分子筛的比表面积和孔结构

表1为不同次数硅沉积重复改性后的 SiO₂/

ZSM-5 分子筛催化剂的比表面积和孔结构分析结果。由表1可知, 随着硅沉积改性次数的增加, 内、

外比表面积和孔容的下降明显,3次硅沉积后的 ZSM-5 比表面积、孔结构等参数下降更加显著。这

是由于硅油大分子高温分解后, SiO_2 覆盖于分子筛外表面, 堵塞了分子筛部分孔口所致。

表 1 不同改性催化剂的比表面积和孔结构

Table 1 Specific surface area and pore structure parameters of different modified catalysts

Catalyst	Specific surface area $A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$			Pore volume $v/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	
	total (BET)	external	internal	mesopore	micropore
ZSM-5	331.5	143.9	187.6	0.151	0.083
$\text{SiO}_2(1)/\text{ZSM-5}$	313.9	129.6	184.3	0.129	0.077
$\text{SiO}_2(2)/\text{ZSM-5}$	283.8	102.5	181.3	0.094	0.069
$\text{SiO}_2(3)/\text{ZSM-5}$	183.5	60.7	122.8	0.061	0.033

表 2 为不同次数硅沉积重复改性后的分子筛催化剂的硅含量(以空白分子筛为基准)。

表 2 不同改性催化剂的硅含量

Table 2 Silicon content of different modified catalysts

Catalyst	Silicon content $w/\%$
$\text{SiO}_2(1)/\text{ZSM-5}$	3.5 ~ 4.0
$\text{SiO}_2(2)/\text{ZSM-5}$	6.0 ~ 6.5
$\text{SiO}_2(3)/\text{ZSM-5}$	7.5 ~ 8.0

由表 2 可知,随着硅沉积次数的增加,分子筛非骨架硅含量升高,升高幅度则越来越小。

2.1.3 MTA 择形反应性能

ZSM-5 分子筛和硅沉积择形改性后的 $\text{SiO}_2/$

ZSM-5 分子筛催化剂的 MTA 反应性能见图 3, 图 3 是甲醇转化率和 PX 选择性与反应时间的关系。

由图 3(a) 和图 3(b) 可以看出,一次硅沉积后的 ZSM-5 稳定性最好,10 h 内反应转化率保持在 98% 左右,这是因为硅沉积覆盖了部分强酸中心,导致 MTA 反应中积炭减少,失活速率降低^[11]而使稳定性升高,但由于单次改性未能充分修饰 ZSM-5 孔口及表面,因此, PX 的选择性并未明显提高;两次硅沉积改性的分子筛活性与未改性的 ZSM-5 相似,在 10 h 后活性均降至 80% 以下,但 PX 选择性明显提高至 40% 以上;3 次硅沉积的 ZSM-5 在反应中 PX 选择性最高可达 48% 左右,由于催化剂在 2 h 时后活性便开始明显降低,导致 PX 收率迅速下降。

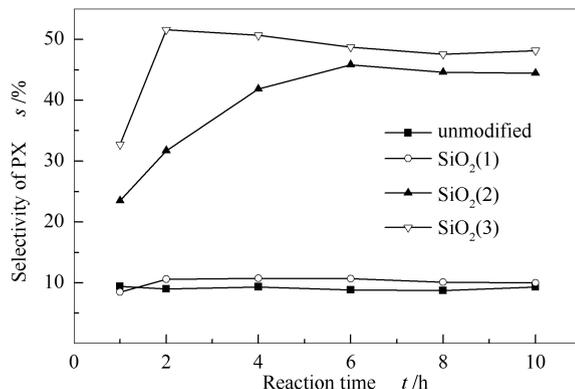
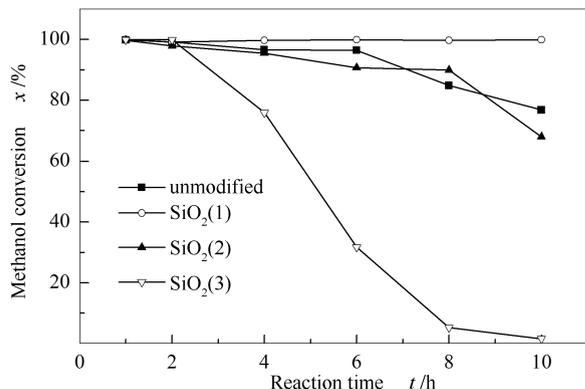


图 3 不同改性催化剂的 MTA 反应性能

Figure 3 Performance of modified catalysts for reaction of MTA

甲醇制烃类是典型的酸催化反应^[12],反应过程需要强酸性位点^[13]提供催化活性位。硅沉积择形改性是利用聚二甲基硅氧烷^[14]覆盖分子筛外表面酸性位点而使反应仅在孔道内发生的择形催化原理,从而有效提高小尺寸分子芳烃的选择性。由于聚二甲基硅氧烷分子直径比 ZSM-5 孔径大,因此,只能覆盖、钝化分子筛外表面酸性位点而无法进入孔道。一次硅沉积改性由于聚二甲基硅氧烷分子覆

盖不充分,催化剂择形性并未明显体现,而 3 次及以上的硅沉积则由于聚二甲基硅氧烷分子硅沉积 SiO_2 严重堵塞孔口,影响 PX 扩散而使催化剂快速失活。

表 3 为不同分子筛催化剂在反应 6 h 所得产物中 3 种二甲苯异构体的收率分布。

由表 3 可知,未改性 ZSM-5 在 MTA 催化反应中 MX 收率最高,由于硅沉积改性后孔口缩小,分

子粒径较 PX ($d=0.57$ nm) 大的 MX ($d=0.70$ nm) 在孔道内生成后扩散阻力增大, 收率明显降低。二甲苯中分子粒径最小的 PX 扩散速率为 MX、OX ($d=0.63$ nm) 的 10^4 倍^[9], 故扩散限制使 PX 的收率显著上升。反应 6 h 时两次硅沉积改性的择形 ZSM-5 催化剂可使 PX 收率达到 23% 以上。结合图 3 可知, 选择 SiO₂(2)/ZSM-5 进行复合择形改性。

表 3 邻、间、对二甲苯收率分布

Table 3 Yield distribution of xylene (*p*-xylene, *o*-xylene, *m*-xylene)

Catalyst	Yield w/%		
	OX	MX	PX
ZSM-5	4.69	10.28	4.75
SiO ₂ (1)/ZSM-5	5.87	12.98	5.96
SiO ₂ (2)/ZSM-5	3.02	4.19	23.28
SiO ₂ (3)/ZSM-5	0.22	0.50	8.66

2.2 ZnO 负载量对复合改性 ZSM-5 甲醇芳构化反应影响

2.2.1 分子筛结构的影响

图 4 为 ZSM-5 分子筛在两次硅沉积改性基础上负载不同含量 ZnO 所制得的复合改性 ZSM-5 的 XRD 谱图。

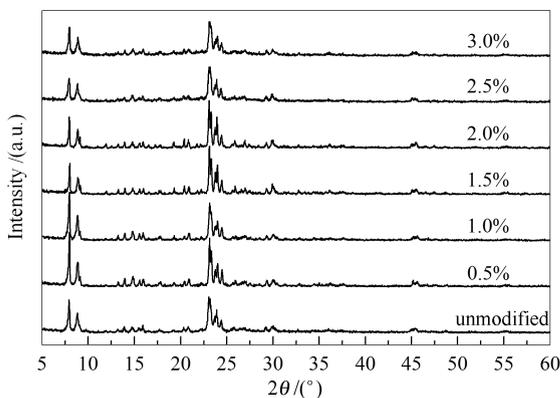
图 4 不同 ZnO 负载量的 SiO₂(2)/ZSM-5 分子筛 XRD 谱图

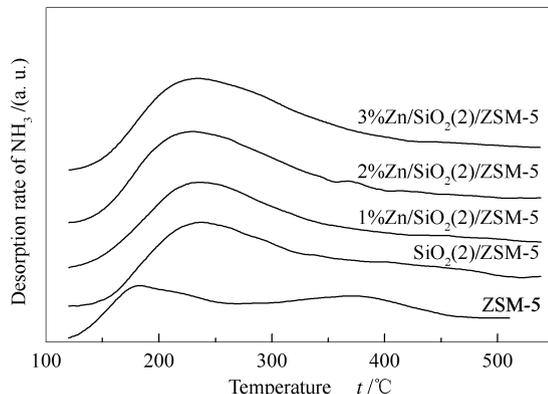
Figure 4 XRD patterns of catalysts with different ZnO contents

由图 4 可知, ZnO 负载量在 0.5% ~ 3.0% 的复合改性 ZSM-5 特征衍射峰位置与未改性 ZSM-5 和两次硅沉积改性 ZSM-5 的基本一致, 未检测到 ZnO 特征峰。这表明, 在实验选择的 ZnO 负载量范围内, ZnO 均匀地分散在 ZSM-5 内外表面, 未对分子筛结构产生明显影响。

2.2.2 分子筛酸性的影响

图 5 为 ZnO 负载量不同的 SiO₂(2)/ZSM-5 分

子筛催化剂 NH₃-TPD 曲线。

图 5 不同 ZnO 负载量的 SiO₂(2)/ZSM-5 分子筛 NH₃-TPD 谱图Figure 5 NH₃-TPD of catalysts with different ZnO loadings

由图 5 可知, 未改性的 ZSM-5 具有较多强酸中心, 经两次次硅沉积后强酸中心明显减少。ZnO 组分的引入虽然导致强酸中心进一步减少, 但却明显增加了弱酸中心数目, 而且弱酸中偏强酸中心数目明显增多。这可能是由于负载的 ZnO 以两种状态存在所造成^[5]: 一是 ZnO 状态的存在覆盖了强酸中心; 二是 ZnOH⁺ 状态的存在使部分强酸中心变成弱酸中心, 即 Zn-L 酸中心, 从而使弱酸中偏强的酸中心数目增加。

2.2.3 MTA 反应性能

图 6 为不同 ZnO 负载量 SiO₂(2)/ZSM-5 分子筛催化剂的 MTA 反应转化率。

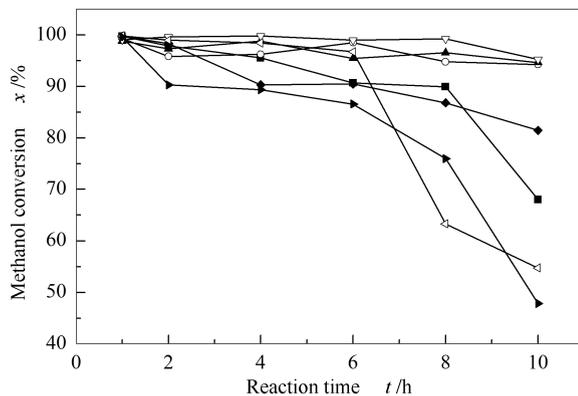
图 6 ZnO 负载量对 SiO₂(2)/ZSM-5 分子筛催化剂甲醇转化催化活性影响

Figure 6 Effect of ZnO content on methanol conversion

■: SiO₂(2); ○: 0.5% Zn/SiO₂(2); ▲: 1.0% Zn/SiO₂(2);
▽: 1.5% Zn/SiO₂(2); ◆: 2.0% Zn/SiO₂(2);
◁: 2.5% Zn/SiO₂(2); ►: 3.0% Zn/SiO₂(2);

由图 6 可知, ZnO 的负载量对催化剂活性影响较大。少量负载的 ZnO (<2.0%) 可以提高催化剂

的 MTA 反应活性,但随着负载量的增加,催化剂活性迅速下降。这是由于 ZnO 组分分布在分子筛孔道的内外表面和孔口,过多负载的 ZnO 会一定程度地缩小甚至堵塞孔口,且甲醇在 ZnO 上易分解,从而产生大量积炭覆盖催化剂表面,会导致催化剂的失活速率加快。

在反应 6 h 时不同分子筛催化剂上 MTA 反应产物中 PX 的选择性和收率对比见图 7。

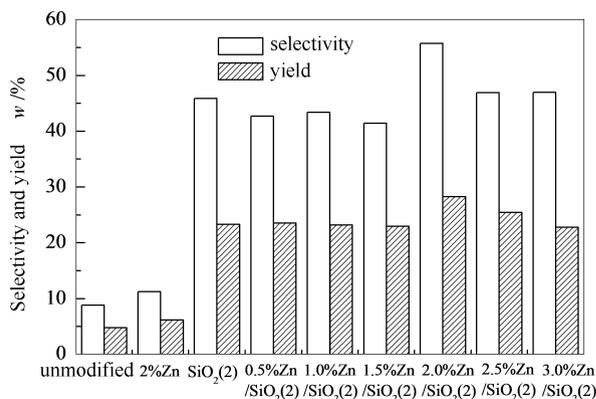


图 7 不同催化剂对 MTA 反应产物中 PX 选择性和收率的影响
Figure 7 Selectivity and yield of PX over different catalysts

由图 7 可知,ZSM-5 硅沉积择形改性后负载适量 ZnO 组分可以提高 PX 的选择性和收率。在 ZnO 负载量为 2.0% 时,PX 的选择性和收率分别达到 55.75% 和 28.25%,比单一硅沉积改性 SiO₂(2)/ZSM-5 的 PX 选择性和收率分别提高 9.90% 和 4.97%。

在 MTA 反应中,甲醇首先在酸催化下脱水生产二甲醚,产生的二甲醚继续由酸中心催化生产低碳烯烃,低碳烯烃进一步齐聚、环化成为环烷烃,最终由环烷烃经过氢转移、齐聚、环化、脱氢、烷基化和脱烷基等一系列过程成为各种芳烃^[15]。烃类的芳构化需要强酸性催化剂,而 MTA 反应需要靠中间烃类芳构化来实现,因此,MTA 反应也需要强酸性

催化剂。NH₃-TPD 曲线显示 ZnO 负载后 ZSM-5 强酸性位减少,弱酸性位增加,这是由于 ZnO 的负载增加了具有脱氢作用的 Zn-L 酸中心,从而弥补了 B 酸中心数量由于硅沉积覆盖而减少所引起的反应活性下降。硅沉积和 ZnO 的负载对 ZSM-5 分子筛 B 酸和 L 酸含量改变如表 4 所示。由此可见,芳烃收率不仅和 ZnO 负载量有关,还和催化剂 B 酸含量有关,ZnO/SiO₂/ZSM-5 上的 Zn-L 酸中心起加氢脱氢的作用,而 B 酸中心起裂解和氢转移的作用。只有两种酸中心协同催化,才能发挥较好的 MTA 反应性能,这与文献报道一致^[16]。

表 4 不同改性催化剂的 B 酸和 L 酸含量
Table 4 Acid content of the modified catalysts

Catalyst	Acid content $m/(mmol \cdot g^{-1})$	
	Bronsted acid	Lewis acid
ZSM-5 (30)	1.21	0.35
SiO ₂ /ZSM-5 (30)	0.97	0.30
ZnO/ZSM-5 (30)	0.93	0.46
ZnO/SiO ₂ /ZSM-5 (30)	0.86	0.43

3 结论

研究通过真空浸渍法对 ZSM-5 分子筛进行硅沉积和负载金属氧化物改性,制备了复合改性的 ZnO/SiO₂/ZSM-5 催化剂,并应用于甲醇择形芳构化反应中,在反应温度 420 °C、反应压力 0.2 MPa、甲醇空速 WHSV 为 1.25 h⁻¹下,两次硅沉积改性并负载 2.0% ZnO 的催化剂在 MTA 反应中表现出择形催化性能,其 PX 收率最高,可达 28% 以上。两次硅沉积改性可以使 ZSM-5 分子筛在保持良好活性的同时具有较高的 PX 择形性。引入 ZnO 能使分子筛催化剂强酸量减少,弱酸量有所增加,适量的 ZnO 负载可以提高择形改性催化剂的 PX 选择性和收率。

实验结果表明,ZnO/SiO₂/ZSM-5 催化剂上 Zn-L 酸中心和 B 酸中心协同催化可以提高 MTA 活性。

参考文献

- [1] 温倩. 甲醇芳构化技术和经济性分析[J]. 煤化工, 2012, 2(159): 1-4.
(WEN Qian. Technical and economic analysis of the aromatization of methanol[J]. Coal Chem Ind, 2012, 2(159): 1-4.)
- [2] 田树勋, 朱伟平. 甲醇制烯烃催化剂研究进展[J]. 天然气化工, 2009, 34(6): 66-72.
(TIAN Shu-xun, ZHU Wei-ping. Advances in research of catalysts for methanol to light olefins[J]. Nat Gas Chem Ind, 2009, 34(6): 66-72.)
- [3] 苗青, 董梅, 牛宪军, 王浩, 樊卫斌, 王建国, 秦张峰. 含镓 ZSM-5 分子筛的制备及其在甲醇芳构化反应中的催化性能[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(10): 1230-1239.
(MIAO Qing, DONG Mei, NIU Xian-jun, WANG Hao, FAN Wei-bin, WANG Jian-guo, QIN Zhang-feng. Synthesis of gallium-containing ZSM-5 molecular sieves and their catalytic performance in methanol aromatization[J]. J Fuel Chem Technol, 2012, 40(10): 1230-1239.)
- [4] 王金英, 李文怀, 胡津仙. ZnHZSM-5 上甲醇芳构化反应的研究[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(5): 607-612.

- (WANG Jin-ying, LI Wen-huai, HU Jin-xian. Study of methanol to aromatics on ZnHZSM-5 catalyst[J]. J Fuel Chem Technol, 2009, **37**(5): 607-612.)
- [5] 刘维桥, 雷卫宁, 尚通明. Zn 对 HZSM-5 分子筛催化剂物化及甲醇芳构化反应性能的影响[J]. 化工进展, 2011, **30**(9): 1967-1976. (LIU Wei-qiao, LEI Wei-ning, SHANG Tong-ming. Physicochemical and methanol aromatization property of HZSM-5 catalyst promoted by Zn[J]. Chem Ind Eng Prog, 2011, **30**(9): 1967-1976.)
- [6] 张建祥, 关乃佳, 李伟. 非金属、第二金属改性对 ZnZSM-5 上丙烷芳构化的影响[J]. 石油学报, 2000, **15**(3): 7-11. (ZHANG Jian-xiang, GUAN Nai-jia, LI Wei. Aromatization of propane over ZnZSM-5 modified by non-metal and second metal components [J]. Acta Pet Sin, 2000, **15**(3): 7-11.)
- [7] 田涛, 蹇伟中, 孙玉建, 崔宇, 卢俨俨, 魏飞. Ag/ZSM-5 催化剂上甲醇芳构化过程[J]. 现代化工, 2009, **29**(1): 55-58. (TIAN Tao, QIAN Wei-zhong, SUN Yu-jian, CUI Yu, LU Yan-yan, WEI Fei. Aromatization of methanol on Ag/ZSM-5 catalyst[J]. Mod Chem Ind, 2009, **29**(1): 55-58.)
- [8] 田涛, 蹇伟中, 汤效平. 甲醇芳构化反应中 Ag/ZSM-5 催化剂的失活特性[J]. 物理化学学报, 2012, **26**(12): 3305-3309. (TIAN Tao, QIAN Wei-zhong, TANG Xiao-ping. Deactivation of Ag/ZSM-5 catalyst in the aromatization of methanol[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2010, **26**(12): 3305-3309.)
- [9] 朱志荣. ZSM-5 分子筛择形功能的化学修饰及其对二甲苯催化合成的研究[D]. 上海: 上海石油化工研究院, 2006. (ZHU Zhi-rong. Chemical modification of the shape-selective functionalization of ZSM-5 zeolite for the catalytic synthesis of para-xylene[D]. Shanghai: Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, 2006.)
- [10] 姜健准, 张明森, 柯丽, 杨菁, 王焕茹, 黄文氢. 超细 ZSM-5 分子筛的制备及其形貌表征[J]. 化工进展, 2012, **31**(9): 1980-1984. (JIANG Jian-zhun, ZHANG Ming-sen, KE Li, YANG Jing, WANG Huan-ru, HUANG Wen-qing. Synthesis and characterization of ultra-fine ZSM-5 zeolite[J]. Chem Ind Eng Prog, 2012, **31**(9): 1980-1984.)
- [11] 刘金香, 蔡光宇, 杨立新, 高秀英, 季平, 陈国权. 热重法研究甲醇在沸石催化剂上转化为低级烯烃过程中的积炭行为[J]. 催化学报, 1985, **6**(3): 218-223. (LIU Jin-xiang, CAI Guang-yu, YANG Li-xin, GAO Xiu-ying, JI Ping, CHEN Guo-quan. The coking behaviour of zeolite catalysts during the conversion of methanol to lower olefins[J]. Chin J Catal, 1985, **6**(3): 218-223.)
- [12] 钟炳, 罗庆云, 肖有燮, 张威. 甲醇在 HZSM-5 上转化为烃类的催化反应机理[J]. 燃料化学学报, 1986, **14**(1): 9-16. (ZHONG Bing, LUO Qing-yun, XIAO You-xie, ZHANG Wei. Reaction mechanism of methanol to hydrocarbons on HZSM-5[J]. J Fuel Chem Technol, 1986, **14**(1): 9-16.)
- [13] SONG Y Q, ZHU X X, XU L Y. Study on the process of transformation of olefin into aromatics over HZSM-5[J]. Appl Catal, 2006, **7**(4): 218-223.
- [14] 张超, 陆志强, 陈万里. 二甲基硅油生产状况及研究进展[J]. 科技信息, 2010, **11**: 47-48. (ZHANG Chao, LU Zhi-qiang, CHEN Wan-li. Production status and research progress of dimethicone[J]. Sci Technol Inf, 2010, **11**: 47-48.)
- [15] KOMATSU T. Aromatization of butane on Pt-Ge intermetallic compounds supported on HZSM-5[J]. Appl Catal, 2000, **194-195**: 333-339.
- [16] CHANG C D, LANG W H, SMITH R L. The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts[J]. J Catal, 1979, (56): 169-173.