

文章编号: 0253-2409(2015)06-0747-07

## 不同形貌 ZSM-5 分子筛的制备及其催化甲醇转化制烯烃性能

吉向飞, 赵娇娇, 安转转, 翟正昊, 张志勇, 李 竞

(山西大学 化学化工学院, 山西 太原 030006)

**摘要:** 采用廉价的原料, 通过添加尿素及调节碱度, 在水热条件下合成了具有不同形貌的 ZSM-5 分子筛。研究了分子筛形貌对甲醇转化制丙烯催化性能的影响。结果表明, 通过控制尿素含量及碱度, 可以对 ZSM-5 分子筛晶体的生长方向及形貌进行调控。当  $\text{urea}/\text{SiO}_2$  (mol ratio) = 0.28,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  (mol ratio) = 0.035 时, 所得到的分子筛沿  $b$  轴方向生长最慢, 产品形貌呈薄片状, 厚度为 130 nm; 在一定范围内提高碱度, 会使分子筛形貌逐渐变为纳米颗粒聚集体。ICP、 $\text{NH}_3$ -TPD 和  $\text{N}_2$  吸附表征结果表明, 所合成的分子筛  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  物质的量比、酸性性质及孔道性质接近。催化反应评价结果表明, 薄片状样品 HZ-1 由于在  $b$  轴方向上具有更短的扩散路径, 且结晶度高, 在催化甲醇转化反应中不仅表现出良好的选择性, 双烯(乙烯+丙烯)收率可达 60% 以上; P/E 比(丙烯/乙烯)最高可达 8.4, 在连续反应 200 h 后, 甲醇转化率仍保持在 95% 以上, 表现出优异的催化稳定性。

**关键词:** ZSM-5; 合成; 形貌; MTP; 性能评价

**中图分类号:** O643.3      **文献标识码:** A

## Synthesis of ZSM-5 zeolites with different morphology and their catalytic performance in methanol to propylene reactions

Ji Xiang-fei, ZHAO Jiao-jiao, AN Zhuan-zhuan, ZHAI Zheng-hao, ZHANG Zhi-yong, LI Jing

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

**Abstract:** Using cheap raw materials, ZSM-5 zeolites with different morphology were hydrothermally synthesized by adding urea and adjusting alkalinity in initial solutions. The effects of zeolite morphology on the catalytic performance in methanol to propylene reactions were studied. The results show that the contents of urea and alkalinity have a great effect on the crystal morphology and growth directions. Specifically, ZSM-5 crystal shows the slowest growth rate along  $b$ -axis direction and the crystals of product appear as flakes of about 130 nm in thickness when  $\text{urea}/\text{SiO}_2$  (mol ratio) = 0.28 and  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  (mol ratio) = 0.035. As the content of alkalinity increases within a certain range, the products gradually convert to the congeries of nano-size particles. The characterizations of ICP,  $\text{NH}_3$ -TPD, and  $\text{N}_2$ -adsorption show that the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mol ratios, acidity, and pore structures for all the products are much near to each other. The products of flake shape show many advantages in catalytic reactions: good selectivity in methanol to propylene conversions, high over 60% of olefin (ethylene + propylene), about 8.4 of propylene/ethylene ratio, and superior catalytic stability, being over 95% of methanol conversion for 200 h continuous reaction. The excellent performance may be attributed to the short diffusion path length along  $b$ -axis direction and high crystallinity.

**Key words:** ZSM-5; synthesis; morphology; MTP; catalytic performance

ZSM-5 分子筛是 1972 年美国 Mobile 公司开发出的一种具有 MFI 结构的沸石分子筛, 其三维孔道结构由十元环直孔道 (0.53 nm × 0.56 nm) 和十元环正弦形“之”字孔道 (0.51 nm × 0.55 nm) 相互交叉构成<sup>[1,2]</sup>。由于 ZSM-5 分子筛具有适合的孔口尺寸、独特的孔道结构、可调变的酸性质及高的水热稳定性, 在石油化工领域及煤化工领域都成为重要的催化材料之一<sup>[3~5]</sup>, 尤其近年来在甲醇转化制烯烃过程中表现出优异的催化性能, 如甲醇制丙烯 (MTP)、甲醇制汽油 (MTG)、甲醇制芳烃 (MTA)

等<sup>[6~9]</sup>。但是, 由于 ZSM-5 分子筛微孔的存在, 限制了反应物和产物分子在其内传质和扩散, 使其催化稳定性受到严重影响。到目前为止, ZSM-5 分子筛催化剂的稳定性问题, 仍然是制约其工业应用经济性的关键因素之一。

纳米沸石作为催化材料具有相对大的外表面积, 能为催化反应提供更多的活性位, 并且较小的粒径有利于提高产物的扩散性, 如 Firoozi 等<sup>[10]</sup>指出, 在 MTP 反应中, 小晶粒 ZSM-5 能够显著提高产物中丙烯选择性和催化剂稳定性; 温鹏宇等<sup>[11]</sup>认为,

收稿日期: 2014-12-29; 修回日期: 2015-03-08。

基金项目: 国家自然科学基金 (21306108)。

联系作者: 吉向飞 (1978-), 女, 讲师, 博士, Tel: 15034128895, E-mail: xiangfeiji@163.com。

ZSM-5 沸石的晶粒粒径减小,丙烯的收率增加,乙烯和芳烃的选择性降低。这可能是由于大晶粒的分子筛会使得甲醇制丙烯中间产物二甲醚扩散受阻继续反应生成碳氢化合物<sup>[12]</sup>。但是纳米分子筛在生产过程中分离困难并会产生大量废水,造成环境污染与资源浪费;同时,由于纳米分子筛结晶度较低,在工业上反复再生过程中容易造成分子筛骨架结构的坍塌,导致催化剂失活。

研究发现,平行于  $b$  轴的直孔道因尺寸较大有利于分子在其内的传质和扩散,所以产物的扩散限制问题可以通过直接减小  $b$  方向的厚度,缩短在该方向上的扩散路径来改善。Choi 等<sup>[13]</sup>报道了一种厚度为 2 nm 的二维 ZSM-5 纳米薄片,其可以提高大分子有机物的催化转化活性,并抑制甲醇转化制汽油过程中由于积炭而导致的催化剂失活。但所采用的结构导向剂是一种价格非常昂贵的双季铵盐型 ( $C_{22}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}$ ) 表面活性剂,无法进行大规模工业化生产。刘艳<sup>[14]</sup>报道了  $b$  轴方向长度可控的 ZSM-5 分子筛的合成方法。在催化间二甲苯异构化反应过程中发现, $b$  轴方向的长度对二甲苯的选择性具有显著影响, $b$  轴方向越长,对二甲苯选择性越高。但其所采用的原料价格昂贵、合成工艺复杂,不利于工业化生产。

实验采用廉价的原料,通过添加尿素及调控碱度,得到了不同形貌的 ZSM-5 分子筛产品,并考察了分子筛形貌对催化甲醇转化制丙烯的性能影响。

## 1 实验部分

### 1.1 分子筛的合成及交换

以相对廉价的白炭黑(质量分数 92%, Fumed Silica, A. R., Cabot 公司)为硅源,  $NaAlO_2$  (A. R. 国药试剂)为铝源, TPABr (四丙基溴化铵, 质量分数 99%, 江苏金坛西南化工研究所)为模板剂,通过添加尿素,并调变 NaOH 的含量,得到一系列具有不同形貌的高硅铝比 ZSM-5 分子筛。具体步骤如下,将一定量的  $NaAlO_2$  溶于含有 NaOH 的去离子水中,然后依次加入 TPABr、白炭黑和尿素,得到初始凝胶物质的量比为  $n(SiO_2):n(Al_2O_3):n(Na_2O):n(urea):n(H_2O) = 300:1.00:(10.5 \sim 22.5):(30 \sim 84):5000$  的混合液,将混合液转入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜,于 150 °C 下晶化 48 h 后,将产物经分离、洗涤、干燥得分子筛产品。

分子筛产品经 550 °C 焙烧 6 h,然后用 1 mol/L 的  $NH_4Cl$  溶液在 80 °C 交换 2 h,洗涤、烘干、焙烧得

到 H 型分子筛。

### 1.2 催化剂的表征

XRD 采用德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪,测试条件:  $Cu K\alpha$  射线源,管电压 40 kV,管电流 40 mA;  $5^\circ \sim 40^\circ$  扫描,扫描速率  $4^\circ/\text{min}$ ;相对结晶度用样品的特征峰强度 ( $23^\circ \sim 25^\circ$ ) 与参比样(实验中的样品 Z-1)特征峰强度 ( $23^\circ \sim 25^\circ$ ) 的百分比值表示<sup>[15]</sup>。

扫描电镜照片(SEM)在日本 JEOL JSM-7001F 型场发射扫描电子显微镜下获得。

氮物理吸附分析在美国麦克仪器公司 ASAP2020 型物理吸附仪上进行,样品经 300 °C 真空脱气 8 h,在 -196 °C 下测定  $N_2$  吸脱附等温线。

$NH_3$ -TPD 表征在 Micromeritics Auto Chem 2920 型化学吸附仪上进行,催化剂用量 100 mg,首先在 500 °C Ar 气流 (30 mL/min) 中预处理 30 min,然后降至 120 °C,吸附  $NH_3$  至饱和,接着用 Ar 吹扫 1 h 脱除物理吸附的  $NH_3$ 。最后在 Ar 气流 (30 mL/min) 中以  $10^\circ/\text{min}$  的速率由 120 °C 升温至 550 °C 进行  $NH_3$  的程序升温脱附,采用热导池 (TCD) 检测尾气中  $NH_3$  的脱附量。

样品的元素分析在美国 Thermo-iCAP6300 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 上测定。

### 1.3 催化剂的性能评价

将 H 型分子筛进行压片,筛取 20 ~ 40 目的分子筛,在内径为 13 mm 的不锈钢固定床微型反应器中对其 MTP 反应性能进行评价,催化剂装填量为 1 g。反应条件为,常压、水与甲醇混合进料,物质的量比为 1:1,甲醇空速为  $4.2 \text{ h}^{-1}$ ,反应温度 490 °C。产物用 Tem D7900F 气相色谱进行分析 (FID 检测器, Poraplot Q 色谱柱 50 m  $\times$  32 mm)。由于反应时甲醇和二甲醚可迅速达到反应平衡,因此,在计算转化率时按文献报道<sup>[16]</sup>的处理方式将甲醇 (MeOH) 和二甲醚 (DME) 作为一个整体进行计算,计算公式如下:

$$x_{\text{MeOH/DME}}(\%) = \frac{w_{\text{MeOH/DME}}^0 - w_{\text{MeOH/DME}}}{w_{\text{MeOH/DME}}^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $w_{\text{MeOH/DME}}^0$  为甲醇/二甲醚干基初始质量分数,  $w_{\text{MeOH/DME}}$  为产物混合物中甲醇/二甲醚干基分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ZSM-5 分子筛的物化性质

在分子筛合成体系中添加尿素,不仅有可能影

响分子筛晶体的生长取向<sup>[17]</sup>,还可能影响晶体的生长速率。通过考察尿素含量及碱度(表1),得到了4种结晶度高(如图1和表1所示)且形貌不同(如图2所示)的 ZSM-5 分子筛。

表1 ZSM-5 分子筛初始凝胶中尿素、碱含量及合成样品的相对结晶度

Table 1 Molar ratio of the gel composition and the relative crystallinity of as-synthesized zeolites

Sample	Urea/SiO <sub>2</sub> (mol ratio)	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> (mol ratio)	Relative crystallinity /%
Z-1	0.28	0.035	100
Z-2	0.20	0.035	91
Z-3	0.10	0.055	92
Z-4	0.10	0.075	91

图1为所合成不同形貌 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图。由图1可知,所合成的样品在 7°~9°及 22°~25°均出现 MFI 结构类型特征峰<sup>[18]</sup>,且无杂晶。所合成样品的相对结晶度见表1。结果表明,所合成的 ZSM-5 分子筛都有较高的结晶度。当 urea/SiO<sub>2</sub>

(mol ratio) = 0.28、Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>(mol ratio) = 0.035 时,所合成样品的结晶度最高,为 100%。

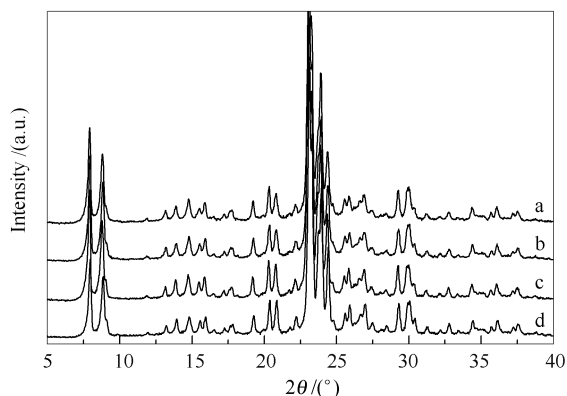


图1 所合成 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of the as-synthesized samples  
a: Z-1; b: Z-2; c: Z-3; d: Z-4

图2为所合成 ZSM-5 分子筛的 SEM 照片。由图2可知,控制尿素含量和碱量可以有效调变 ZSM-5 晶体在 *b* 轴方向上的长度及整体形貌。

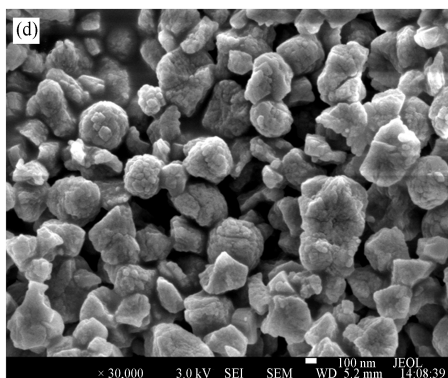
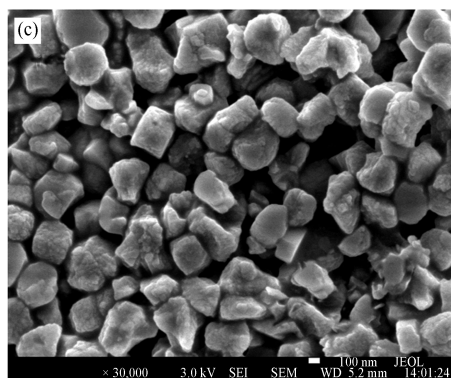
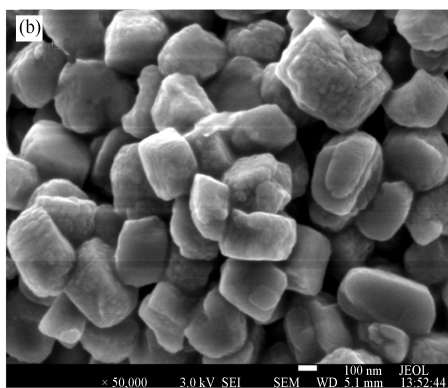
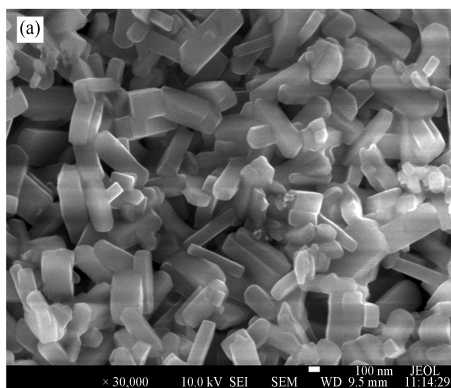


图2 所合成 ZSM-5 分子筛的 SEM 照片

Figure 2 SEM images of the as-synthesized ZSM-5 zeolites

(a): Z-1; (b): Z-2; (c): Z-3; (d): Z-4

适当增加尿素含量,可以抑制晶体沿 *b* 轴方向生长,当 Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>(mol ratio) = 0.035 时, urea/

SiO<sub>2</sub>(mol ratio) 比由 0.20 增加到 0.28, ZSM-5 分子筛 *b* 轴长度由 ~240 nm 降低至 ~130 nm。这可能



是由于在晶化初期加入尿素会导致其吸附于(010)面,从而抑制与(010)面垂直的沿 $b$ 轴方向上分子筛晶粒的生长,得到 $b$ 轴方向较薄的产品<sup>[17]</sup>;当 $\text{urea}/\text{SiO}_2(\text{mol ratio})=0.20$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2(\text{mol ratio})=0.035$ 时,ZSM-5分子筛形貌为 $410\text{ nm}\times 260\text{ nm}\times 240\text{ nm}$ 的长方体,在一定范围内提高碱度,ZSM-5分子筛形貌会逐渐变为纳米颗粒聚集体(图2(b)~图2(d))。

表2 所合成 ZSM-5 分子筛的硅铝比及酸性质

Table 2 Ratio of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  and acid properties of the as-synthesized ZSM-5 zeolites

Catalyst	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3^a$	Acid sites $m_B/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})^b$		
		weak and medium	strong	total
HZ-1	222	0.079 (173 °C)	0.135 (345 °C)	0.214
HZ-2	215	0.073 (173 °C)	0.136 (345 °C)	0.209
HZ-3	215	0.089 (173 °C)	0.152 (347 °C)	0.241
HZ-4	220	0.096 (175 °C)	0.156 (349 °C)	0.252

<sup>a</sup>: bulk Si /Al mol ratio, determined from ICP results;

<sup>b</sup>: density of acid sites, determined from  $\text{NH}_3$ -TPD (weak and medium,  $\text{NH}_3$  desorbed at 100 ~ 300 °C; strong,  $\text{NH}_3$  desorbed at 300 ~ 550 °C)

表3为所合成样品的比表面积和孔道性质。由表3可知,所合成的ZSM-5分子筛都具有很大的比表面积、外比表面积及微孔孔容。由SEM结果可

知,这是由于分子筛晶体厚度较薄或晶粒粒径较小引起的。同时还可以发现,4个样品的比表面积和孔道性质接近。

表3 所合成 ZSM-5 分子筛的孔道性质

Table 3 Textual properties of the synthesized samples

Catalyst	BET surface area	$t$ -plot micropore area	$t$ -plot external surface	$t$ -plot micropore volume <sup>a</sup>
	$A/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$A/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$A/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$v/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
HZ-1	416	273	142	0.10
HZ-2	429	253	176	0.11
HZ-3	420	220	200	0.11
HZ-4	426	275	150	0.11

<sup>a</sup>: volume absorbed at  $p/p_0=0.99$

## 2.2 催化剂的性能测试

采用MTP反应评价了4种不同形貌ZSM-5分子筛的催化性能,反应达到稳定状态(24 h)时不同形貌催化剂上的产物分布见表4。由表4可知,4个样品上丙烯的选择性和P/E比顺序一致,都是按HZ-1>HZ-4>HZ-2>HZ-3顺序依次降低,其中,HZ-1样品表现出最高的丙烯的选择性(53.6%)和P/E比(8.2)。

不同形貌ZSM-5分子筛上产物的选择性及稳定性见图3。由图3可知,在反应初期,4个样品均具有高的反应初活性,甲醇转化率均可达到100%;在4个样品上均具有较高的双烯收率,丙烯与乙烯收率的和约为60%;样品HZ-1表现出优异的丙烯

选择性,P/E为8.2,而样品HZ-2、HZ-3及HZ-4上的P/E比为3.7~4.5,表明 $b$ 轴方向上的扩散限制对丙烯的选择性有显著影响。随着反应的进行,4种样品的活性和稳定性出现明显的差异。在所考察的实验条件下,HZ-1样品表现出最好的催化稳定性(如图3(a));催化反应时间200 h内,甲醇的转化率保持在95%以上,双烯收率保持在60%左右,P/E比保持在6左右。HZ-2、HZ-3及HZ-4样品催化稳定性较差,其中,HZ-4样品的催化稳定性最差,反应进行到84 h时,甲醇转化率开始降低,开始出现失活现象,同时,随着转化率的降低,丙烯的选择性也表现出明显的下降趋势。

表 4 不同形貌 H-ZSM-5 沸石催化 MTP 反应后的产物分布

Table 4 Product distribution of MTP reaction over H-ZSM-5 zeolites with different morphology

	HZ-1	HZ-2	HZ-3	HZ-4
Methanol conversion $x/\%$	100	100	100	100
Selectivity $s/\%$				
Methane	0.4	2.7	2.8	3.0
Ethylene	6.5	12.3	12.8	11.3
Ethane	0	0	0.2	0.2
Propylene	53.6	47.6	47.5	50.3
Propane	0	0.9	2.0	0
C <sub>4</sub>	27.0	26.8	26.5	25.0
C <sub>5</sub>	9.2	7.1	7.6	7.9
C <sub>6+</sub>	3.3	2.6	0.6	2.3
P/E ratio	8.2	3.9	3.7	4.4

\* reaction conditions: atmospheric pressure,  $n_{\text{CH}_3\text{OH}}/n_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ ,  $\text{WHSV}_{\text{CH}_3\text{OH}} = 4.2 \text{ h}^{-1}$ ,  $490 \text{ }^\circ\text{C}$

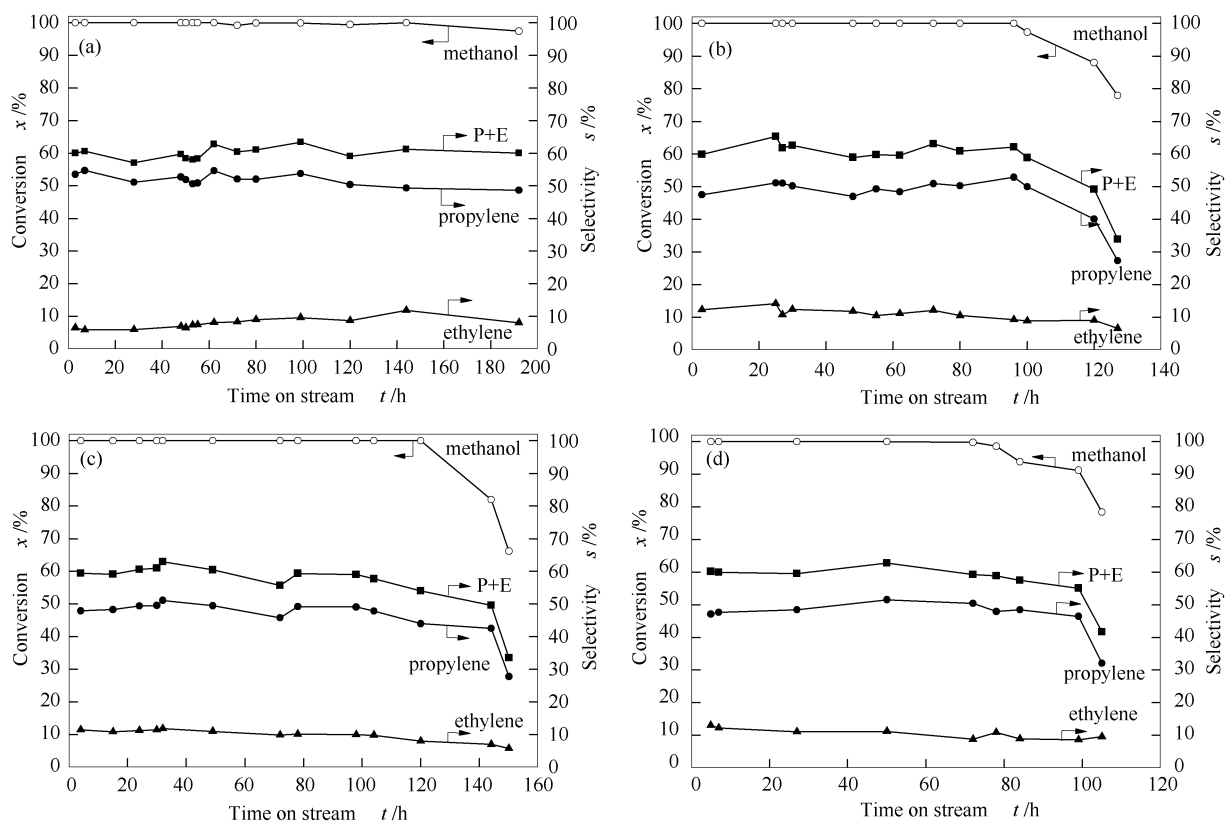


图 3 不同形貌 HZSM-5 分子筛上甲醇转化制丙烯催化性能

Figure 3 Conversion of methanol vs. time on stream over HZSM-5 zeolites with different morphology

(a): HZ-1; (b): HZ-2; (c): HZ-3; (d): HZ-4

结合催化剂的物化性能表征及形貌表征结果可以发现, ZSM-5 分子筛的形貌对其催化 MTP 反应性能有显著影响。沿  $b$  轴方向生长较慢的薄片状 HZ-1 样品, 具有最好的催化选择性和稳定性, 表明  $b$  轴方向上的扩散限制对其催化性能影响显著。对 ZSM-5 沸石来说, 沿  $b$  轴方向的孔道为直孔道, 孔道尺寸为  $0.53 \text{ nm} \times 0.56 \text{ nm}$ ; 沿  $a$  轴方向孔道为

“Z”字型, 孔道尺寸为  $0.51 \text{ nm} \times 0.55 \text{ nm}$ 。通常情况下, 反应物和产物分子可以随机进入这两种孔道, 但是由于空间限制, 分子在直孔道中的扩散速率明显大于“Z”字孔道<sup>[20,21]</sup>。

由图 2 可知, HZ-1 样品为薄片状, 沿  $a$  轴方向的长度与沿  $b$  轴方向的厚度之比约为 7.9, 因此, 反应物和产物由  $b$  轴直孔道出入的几率更大。同时,

由于 HZ-1 样品沿  $b$  轴方向的厚度较小 ( $\sim 130$  nm), 反应物和产物分子在其中具有更短的扩散路径, 在孔道内的保留时间也随之缩短, 从而影响到 MTP 反应的产物分布。

研究表明, 分子筛催化 MTP 反应时, 产物的分布在很大程度上取决于分子筛孔道结构及扩散限制<sup>[22,23]</sup>。甲醇在分子筛催化下首先脱水形成二甲醚, 平衡后的混合物进一步转化成低碳烯烃, 低碳烯烃再进一步通过烷基化、异构化、芳化、聚合等过程形成碳链更长或更重的化合物<sup>[24~29]</sup>。ZSM-5 分子筛催化 MTP 反应时, 由于产物中的丙烯比乙烯在分子筛孔道内活性高, 更易发生烷基化反应等<sup>[25]</sup>, 而 HZ-1 样品在  $b$  轴方向具有较短的扩散路径, 产生的丙烯能够快速扩散出来, 因此, 可以得到较高的丙烯选择性。另外, 根据 Olsbye 等<sup>[27,28]</sup> 总结提议的双循环机理, 即基于芳烃的烷基化-裂解循环和基于烯烃的烷基化-裂解循环机理: 丙烯主要来自于由烯烃烷基化-裂解循环反应, 乙烯主要来自于芳烃的烷基化-裂解循环反应。由表 4 还可知, HZ-1 样品上乙

烯的选择性(6.5%)明显低于其他 3 个样品, 表明甲苯或多甲基苯在其孔道中的保留时间较短, 不易进一步发生二次裂解反应, 导致产物分布中的 P/E 提高及催化剂稳定性提高<sup>[23]</sup>, 与之相似的变化规律也被发现出现在具有纳米格形貌的 ZSM-5 沸石及介孔 ZSM-5 沸石上<sup>[29,30]</sup>。

### 3 结论

尿素的含量及碱度对所合成 ZSM-5 分子筛的形貌有显著影响, 通过调变尿素含量及碱度, 得到了  $b$  轴方向长度不同的片状及纳米颗粒聚集体 ZSM-5 分子筛。所合成的分子筛结晶度高、酸性质、比表面积及孔道性质基本一致。

HZSM-5 分子筛的形貌对其催化选择性和稳定性有显著影响。 $b$  轴方向最短的薄片状 ZSM-5 分子筛, 其催化选择性最好, 双烯收率保持在 60% 左右, P/E 比保持在 6.0~8.4; 更重要的是, 该形貌的 ZSM-5 分子筛具有优异的催化稳定性, 连续反应 200 h 后, 甲醇转化率仍保持在 95% 以上。

### 参考文献

- [1] OLSON D H, KOKOTAILO G T, LAWTON S L, MELER W M. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5[J]. J Phys Chem, 1981, **85**(15): 2238-2243.
- [2] REDDY J K, MOTOKURA K, KOYAMA T, MIYAJI A, BABA T. Effect of morphology and particle size of ZSM-5 on catalytic performance for ethylene conversion and heptane cracking[J]. J Catal, 2012, **289**: 53-61
- [3] MIRTH G, ĆEJKA J, LERCHER J A. Transport and isomerization of xylenes over HZSM-5 zeolites[J]. J Catal, 1993, **139**(1): 24-33.
- [4] APELIAN M R, FLETCHER D L, SARLI M S, SHIH S S. Hydrocarbon upgrading process: US, 5308471A[P]. 1994-03-03.
- [5] LE T S, LE V M R. Preparation of fluorinated-desilicated ZSM-5 zeolites with high surface acidity properties[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2000, **34**(1): 93-97.
- [6] MOKRANI T, SCURRELL M. Gas conversion to liquid fuels and chemicals: The methanol route-catalysis and processes development[J]. Catal Rev, 2009, **51**(1): 1-145.
- [7] KUMAR R, RATNASAMY P. Isomerization and formation of xylenes over ZSM-22 and ZSM-23 zeolites[J]. J Catal, 1989, **116**(2): 440-448.
- [8] BRISCOE N A, JOHNSON D W, SHANNON M D, KOKOTAILO G T, MCCUSKER L B. The framework topology of zeolite EU-1[J]. Zeolites, 1988, **8**(1): 74-76.
- [9] BOXI T, PUCHE M, CAMBLOR M A, CORMA A. Synthetic porous crystalline material ITQ-13, its synthesis and use: US, 6471941B1[P]. 2002-10-29.
- [10] FIROOZI M, BAGHALHA M, ASADI M. The effect of micro and nano particle sizes of H-ZSM-5 on the selectivity of MTP reaction[J]. Catal Commun, 2009, **10**(12): 1582-1585.
- [11] 温鹏宇, 梅长松, 刘红星, 杨为民, 陈庆玲. 甲醇分压和 ZSM-5 晶粒大小对甲醇制丙烯的影响[J]. 化学反应工程与工艺, 2007, **23**(6): 481-486.  
(WEN Peng-yu, MEI Chang-song, LIU Hong-xing, YANG Wei-min, CHEN Qing-ling. Influence of methanol partial pressure and ZSM-5 particle size on distribution of products for methanol conversion to propylene[J]. Chem React Eng Technol, 2007, **23**(6): 481-486.)
- [12] MÖLLER K P, BÖHRINGER W, SCHNITZLER A E, STEEN E V, O'CONNOR C T. The use of a jet loop reactor to study the effect of crystal size and the co-feeding of olefins and water on the conversion of methanol over HZSM-5[J]. Microporous Mesoporous Mater, 1999, **29**(1/2): 127-144.
- [13] CHOI M, NA K, KIM J, SAKAMOTO Y, TERASAKI O, RYOO R. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts[J]. Nature, 2009, **461**: 246-249.
- [14] 刘艳. 若干重要的工业沸石分子筛晶体形貌调控[D]. 浙江: 浙江大学, 2014.  
(LIU Yan. The morphology control of several important industrial zeolite crystals and their catalytic properties[D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2014.)
- [15] CHAO K J, TASI T C, CHEN M S. Kinetic studies on the formation of zeolite ZSM-5[J]. J Chem Soc, Faraday Trans 1, 1981, **77**: 547-551.

- [16] PATCAS F C. The methanol-to-olefins conversion over zeolite-coated ceramic foams[J]. J Catal, 2005, **231**: 194-200.
- [17] SHAN Z C, WANG H, MENG X J, LIU S Y, WANG L, WANG C Y, LI F, LEWIS J P, XIAO F S. Designed synthesis of TS-1 crystals with controllable *b*-oriented length[J]. Chem Commun, 2011, **47**(3): 1048-1050.
- [18] NA J D, LIU G Z, ZHOU T Y, DING G C, HU S L, WANG L. Synthesis and catalytic performance of ZSM-5/MCM-41 zeolites with varying mesopore size by surfactant-directed recrystallization[J]. Catal Lett, 2013, **143**(3): 267-275.
- [19] 张卿, 张兰兰, 胡思, 雍晓静, 阿古达木, 巩雁军, 窦涛. 不同铝源合成 ZSM-5 分子筛及其 MTP 催化性能[J]. 石油学报(石油加工), 2012, **28**: 39-42.  
(ZHANG Qing, ZHANG Lan-lan, HU Si, YONG Xiao-jing, AGUDAMU, GONG Yan-jun, DOU Tao. Effect of aluminum sources on the synthesis of ZSM-5 and their catalytic properties for MTP reaction[J]. Acta Pet Sin(Pet Process Sect), 2012, **28**: 39-42.)
- [20] CARO J, NOACK M, RICHTER-MENDAU J, MARLOW F, PETERSOHN D, GRIEPENTROG M, KORNATOWSKI J. Selective sorption uptake kinetics of *n*-hexane on ZSM-5-A new method for measuring anisotropic diffusivities[J]. J Phys Chem, 1993, **97**(51): 13685-13690.
- [21] GUEUDRÉ L, CHMELIK C, KÄRGER J. Diffusion anisotropy in a single crystal of silicalite-1 studied by interference microscopy[J]. Diffusion-fundamentals.org, 2011, **16**(45): 1, 2.
- [22] TEKETEL S, SKISTAD W, BENARD S, OLSBYE U, LILLERUD K P, BEATO P, SVELLE S. Shape selectivity in the conversion of methanol to hydrocarbons: the catalytic performance of one-dimensional 10-ring zeolites: ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48, and EU-1 [J]. ACS Catal, 2012, **2**(1): 26-37.
- [23] BLEKEN F L, JANSSENS TON V W, SVELLE S, OLSBYE U. Product yield in methanol conversion over ZSM-5 is predominantly independent of coke content[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2012, **164**: 190-198.
- [24] SVELLE S, VISUR M, OLSBYE U, SAEPURAHMAN, BJØRGEN M. Mechanistic aspects of the zeolite catalyzed methylation of alkenes and aromatics with methanol: A Review[J]. Top Catal, 2011, **54**(13/15): 897-906.
- [25] HAW J F, SONG W, MARCUS D M, NICHOLAS J B. The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis[J]. Acc Chem Res, 2003, **36**(5): 317-326.
- [26] SUN X Y, MUELLER S, LIU Y, SHI H, HALLER G L, SANCHEZ-SANCHEZ M, VAN VEEN A C, LERCHER J A. On reaction pathways in the conversion of methanol to hydrocarbons on HZSM-5[J]. J Catal, 2014, **317**: 185-197.
- [27] OLSBYE U, SVELLE S, BJØRGEN M, BEATO P, JANSSENS TON V W, JOENSEN F, BORDIGA S, LILLERUD K P. Conversion of methanol to hydrocarbons: how zeolite cavity and pore size controls product selectivity[J]. Angew Chem Int Ed, 2012, **51**: 5810-5831.
- [28] BJØRGEN M, SVELLE S, JOENSEN F, NERLOV J, KOLBOE S, BONINO F, PALUMBO L, BORDIGA S, OLSBYE U. Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species[J]. J Catal, 2007, **249**: 195-207.
- [29] BLEKEN B-T L, WRAGG D S, ARSTAD B, GUNNÆS A E, MOUZON J, HELVEG S, LUNDEGAARD L F, BEATO P, BORDIGA S, OLSBYE U, SVELLE S, LILLERUD K P. Unit cell thick nanosheets of zeolite H-ZSM-5: Structure and activity[J]. Top Catal, 2013, **56**(9/10): 558-566.
- [30] BJØRGEN M, JOENSEN F, HOLM M S, OLSBYE U, LILLERUD K-P, SVELLE S. Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH[J]. Appl Catal A: Gen, 2008, **345**(1): 43-50.