

# 原料硅铝比对 ZSM-11 分子筛性质及其甲醇转化制烯烃催化性能的影响

张海荣<sup>1\*</sup>, 刘红艳<sup>1</sup>, 张素芳<sup>1</sup>, 韩生华<sup>1</sup>, 李雪梅<sup>1</sup>, 陶 逊<sup>2</sup>, 沈腊珍<sup>1</sup>, 蒋 煜<sup>2</sup>, 郭 永<sup>1</sup>

(1. 山西大同大学, 山西 大同 037009; 2. 大同煤矿集团有限责任公司, 山西 大同 037003)

**摘要:** 固定晶化条件和合成原料参数, 在  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TBA}^+\text{-H}_2\text{O}$  体系中, 分别以四丁基氢氧化铵为模板剂、硫酸铝为铝源、正硅酸乙酯为硅源, 考察了原料硅铝摩尔比对合成 ZSM-11 分子筛理化性能的影响。结果表明, 随着原料硅铝摩尔比的增大,  $I_{501}/I_{200}$  [(501) 和 (200) 晶面衍射峰的强度] 的比值增大。原料硅铝摩尔比影响 ZSM-11 分子筛的晶粒大小和晶体形状。原料硅铝摩尔比为 200 时, 合成 ZSM-11 分子筛的比表面积 (453.9) 和孔容 (0.163 5) 最大, 介孔表面积占总表面积的 40%, 该催化剂的甲醇转化率为 99.8%, 丙烯收率为 47%, P/E 比值为 5.84。

**关键词:** ZSM-11; 硅铝摩尔比; 甲醇; 丙烯; 乙烯

**中图分类号:** O643.36

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2018)05-0095-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.05.021

## Effects of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio on properties of ZSM-11 and its catalytic performance in MTO

ZHANG Hai-rong<sup>1\*</sup>, LIU Hong-yan<sup>1</sup>, ZHANG Su-fang<sup>1</sup>, HAN Sheng-hua<sup>1</sup>, LI Xue-mei<sup>1</sup>,  
TAO Xun<sup>2</sup>, SHEN La-zhen<sup>1</sup>, JIANG Yu<sup>2</sup>, GUO Yong<sup>1</sup>

(1. Datong University, Datong 037009, China; 2. Datong Coal Mine Group Co., Ltd., Datong 037003, China)

**Abstract:** Under fixed crystallization conditions and raw material parameters, the effect of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio on the physicochemical properties of synthesized ZSM-11 molecular sieve and its catalytic performance are investigated in  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TBA}^+\text{-H}_2\text{O}$  system through using tetrabutylammonium hydroxide, aluminium sulfate and ethyl silicate as template agent, aluminum source and silica source, respectively. It is found that the ratio of the (501) and (200) crystal plane diffraction peak intensity  $I_{501}$  to  $I_{200}$  increases with the increase of Si/Al ratio. Moreover, the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio affects the crystal size and morphology of the synthesized ZSM-11 molecular sieve. When the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio equals to 200, the prepared ZSM-11 molecular sieve has the biggest specific surface and pore volume, 453.9 and 0.163 5 respectively, and its mesoporous surface area accounts for 40% of its total surface area. When this molecular sieve serves the MTO process, the conversion rate of methanol can reach 99.8%, the yield of propylene can be 47% and the yield ratio between propylene and ethylene is 5.84.

**Key words:** ZSM-11; ratio of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; methanol; propylene; ethylene

甲醇转化制丙烯 (MTP) 是煤化工的热点研究课题, 2010 年鲁奇 MTP 技术首次在中国实现商业化应用, 产品以丙烯为主, 副产高品质汽油和液化气<sup>[1]</sup>。该技术采用固定床反应器和南方化学公司 (SüdChemie) 开发的小晶粒高硅 HZSM-5 分子筛催化剂 [ZSM-5 分子筛的晶粒大小为 300 nm, 硅铝 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 摩尔比为 240]<sup>[2]</sup>。分子筛的硅铝摩尔比决定其酸性强度、数量和分布。在甲醇转化制丙烯过程中, 增大 ZSM-5 分子筛的硅铝摩尔比, 乙烯收率单调下降, 丙烯收率先增加后降低,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 240 时丙烯收率最大<sup>[3]</sup>。氧化物后改性可以减少 ZSM-5 的酸性数量、分子筛的孔径和孔口大小<sup>[4-10]</sup>, 进一步提高小晶粒 ZSM-5 分子筛催化剂的丙烯收率<sup>[9-12]</sup>。

ZSM-5 和 ZSM-11 分子筛同属于 Pentasil 家族, 2 种分子筛的次级结构单元都是片状结构; 而相邻次级结构单元层与层之间的对称性不同, ZSM-5 符合对称中心相关 (属于正交或单斜晶系<sup>[13]</sup>), 而 ZSM-11 符合镜面相关 (属于四方晶系)<sup>[14-15]</sup>。ZSM-11 分子筛具有平行于 a 轴方向和 b 轴方向的十元环二维直孔道, 孔道尺寸为 0.54 nm×0.53 nm, 略小于 ZSM-5 分子筛的椭圆形十元环直孔道尺寸 (0.54 nm×0.56 nm), 略大于 ZSM-5 分子筛的正弦形孔道 (0.55 nm×0.51 nm)<sup>[13, 16-18]</sup>。理论上在酸性性质相近和反应条件相同时, ZSM-11 分子筛催化转化甲醇的丙烯收率应该高于 ZSM-5 分子筛催化剂。为此, 笔者固定合成条件和合成参数, 考察原料硅铝摩尔比对 ZSM-11 分子筛性质和甲醇转化性能

收稿日期: 2018-01-18; 修回日期: 2018-03-13

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51303098, 21477069, 21506120); 大同市科技攻关项目 (2015021); 大同大学博士启动经费资助项目 (QD201049); 大同大学大学生创新创业训练项目 (XDC2017257)

作者简介: 张海荣 (1978-), 男, 博士, 副教授, 主要从事多孔无机功能材料的开发及应用研究, 通讯联系人, zhengmingzhang16888@126.com。

的影响,确定最佳丙烯收率的硅铝摩尔比范围。

## 1 实验部分

### 1.1 ZSM-11 分子筛合成

固定晶化条件和合成体系原料参数,以正硅酸乙酯为硅源、硫酸铝为铝源、四丁基氢氧化铵为模板剂,按照原料  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{TBA}^+) : n(\text{H}_2\text{O}) = 163 : x : 30 : 2\ 519$  合成一系列 ZSM-11 分子筛(其中,  $x$  为硫酸铝的物质的量,取值分别为 0.210、0.255、0.285、0.315 mmol 和 0.390 mmol),其  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比分别为 300、260、220、200 和 163,其合成样品编号依次记为 R-1、R-2、R-3、R-4 和 R-5。

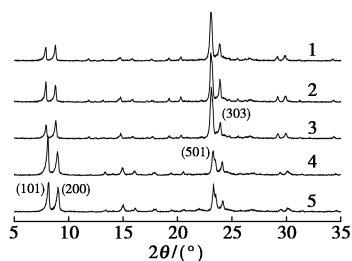
### 1.2 表征条件

合成 ZSM-11 分子筛产物的表征条件和 MTO(甲醇转化制烯烃)催化反应的评价条件见文献[19-20]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ZSM-11 分子筛的 XRD 表征

不同原料硅铝摩尔比合成分子筛的 XRD 谱图如图 1 所示。



1—R-1; 2—R-2; 3—R-3; 4—R-4; 5—R-5

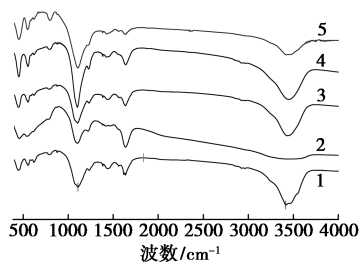
图 1 ZSM-11 分子筛的 XRD 谱图

由图 1 可以看出,不同硅铝摩尔比的产物都具有  $2\theta = 7.9, 8.7, 23.0^\circ$  和  $23.9^\circ$  的特征衍射峰,表明合成的是纯相 ZSM-11 分子筛<sup>[14]</sup>。随着原料硅铝摩尔比的增大,合成 ZSM-11 分子筛的各晶面衍射峰的  $2\theta$  角向低角度方向偏移,说明合成分子筛的晶胞参数减小。其原因是 Al—O 键的键长大于 Si—O 键的键长,随着硫酸铝用量的减小,进入分子筛骨架的铝原子的量减小,故 ZSM-11 分子筛的晶胞参数减小<sup>[21]</sup>。随着原料硅铝摩尔比的增大,  $I_{501}/I_{200}$  (对应晶面衍射峰的强度)的比值增大。

### 2.2 ZSM-11 分子筛的 IR 表征

不同原料硅铝摩尔比合成分子筛的 IR 谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出,  $454\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收

峰为硅氧键的弯曲振动,  $557\text{ cm}^{-1}$  附近为 ZSM-11 分子筛骨架中五元环基本结构单元的振动特征峰<sup>[22]</sup>,  $803\text{ cm}^{-1}$  附近为外部连接的  $\text{TO}_4$  四面体的对称伸缩振动,  $1\ 225\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 105\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰分别为外部  $\text{TO}_4$  四面体和内部  $\text{TO}_4$  四面体的反对称伸缩振动<sup>[23]</sup>。各特征峰的位置与文献报道的 ZSM-11 分子筛的红外光谱吸收峰一致,进一步证明了所合成的产物为 ZSM-11 分子筛。



1—R-1; 2—R-2; 3—R-3; 4—R-4; 5—R-5

图 2 ZSM-11 分子筛的 IR 谱图

### 2.3 ZSM-11 分子筛的 SEM 表征

ZSM-11 分子筛典型的 SEM 电镜照片如图 3 所示。

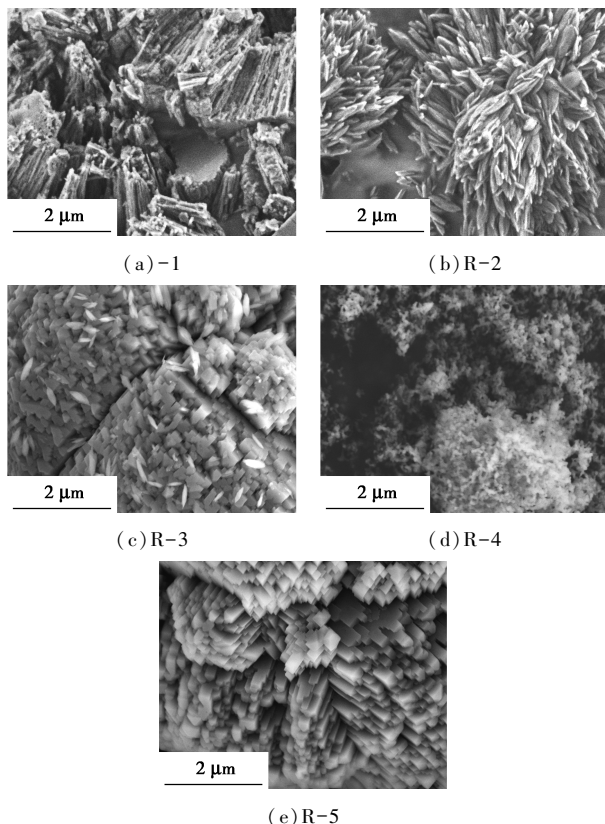


图 3 ZSM-11 分子筛的扫描电镜

由图 3 可以看出,不同硅铝摩尔比原料合成的 ZSM-11 分子筛的晶粒大小和形状存在明显差异。原料硅铝摩尔比为 R-1 时,合成的 ZSM-11 分子筛

的形状为长条聚集体,其长度为 2.5  $\mu\text{m}$  左右;原料硅铝摩尔比为 R-2 时,合成的 ZSM-11 分子筛为纺锤体,其中纺锤体的中心宽度为 130 nm,长度为 800 nm;原料硅铝摩尔比为 R-3 时,合成的 ZSM-11 分子筛是由纺锤体和不规则的长方体混合堆积而成;料硅铝摩尔比为 R-4 时,合成的 ZSM-11 分子筛为直径 60 nm 左右的球形;原料硅铝摩尔比为 R-5 时,合成的 ZSM-11 分子筛由大小不同的长方体堆积而成。表明原料硅铝摩尔比会影响 ZSM-11 分子筛晶体的生长模式,结合 XRD 表征可知,提高铝源的用量,有利于 ZSM-11 分子筛的(200)晶面生长,不利于(501)晶面生长。总之,高硅铝摩尔比趋于径向生长(生成长条形),随着合成体系中铝含量的增加,ZSM-11 分子筛优先在轴向生长,进而形成纺锤体、球形和长方体。其原因是铝源用量影响晶体定向生长速率和 ZSM-11 分子筛晶核形成速率,当晶体生长速率快于晶核生成速率时,ZSM-11 分子筛晶体进行定向生长,分子筛的形状是长条状。反之,则生成小晶粒 ZSM-11 分子筛,其形状为球形或长方体。

不同硅铝摩尔比合成 ZSM-11 分子筛的相对结晶度和纹理特征如表 1 所示。由表 1 可以看出,原料硅铝摩尔比为 R-4 时合成 ZSM-11 分子筛的比表面积(总表面积为 453.9  $\text{m}^2/\text{g}$ ,介孔表面积为 181.6  $\text{m}^2/\text{g}$ )和总孔容(0.163 5  $\text{cm}^3/\text{g}$ )最大,进一步增大原料硅铝摩尔比,分子筛的比表面积(微孔表面积和外表面积)和总孔容(微孔孔容和介孔孔容)都减小。值得一提的是,合成 ZSM-11 分子筛的介孔比表面积所占总比表面积的比例较高,大部分高于 20%(R-1 为 18%、R-2 为 28%、R-3 为 22%、R-4 为 40%和 R-5 为 21%)。其主要原因是 ZSM-11 分子筛的晶粒越小,堆积越规则,越容易形成晶间介孔。形貌和纹理特征的差异必然影响 ZSM-11 分子筛的催化性能。

表 1 不同硅铝摩尔比合成 ZSM-11 分子筛的相对结晶度和纹理特征

合成样品	SSA/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )			PV/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	
	total	t-m-p	t-e	total	t-m-p
R-1	329.9	268.9	61.0	0.1286	0.1151
R-2	363.0	261.9	101.5	0.1373	0.1127
R-3	379.2	294.4	84.8	0.1390	0.1266
R-4	453.9	272.3	181.6	0.1635	0.1204
R-5	375.3	296.8	78.5	0.1378	0.1276

注:SSA 为比表面积, $\text{m}^2/\text{g}$ ;PV 为孔容, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ;total 为总孔容;t-m-p 为 t-微孔;t-e 为 t-介孔。

## 2.4 不同硅铝摩尔比合成 ZSM-11 分子筛的催化性能

在反应温度为 470 $^{\circ}\text{C}$ 、常压、甲醇质量空速为 10  $\text{h}^{-1}$ (醇水摩尔比为 1)的条件下,考察不同原料硅铝摩尔比合成的 ZSM-11 分子筛的 MTO 产物分布,结果如表 2 所示。

表 2 不同硅铝摩尔比 ZSM-11 分子筛 MTP 反应产物分布

	A	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5
转化率/%		96.83	99.88	100.00	99.82	99.78
甲烷		3.88	1.69	1.54	1.20	1.96
乙烯		10.27	11.39	10.08	8.12	8.92
乙烷		0.30	0.19	0.17	0.10	0.16
丙烯		41.46	40.92	42.93	47.07	44.45
丙烷		1.44	2.66	1.74	1.04	1.32
C <sub>4</sub>		23.98	29.24	29.61	27.44	28.41
C <sub>5</sub>		11.57	10.19	10.44	11.39	10.89
C <sub>6</sub> <sup>+</sup>		3.93	3.66	3.48	3.50	3.80
P/E		4.04	3.62	4.30	5.84	5.02

注:WHSV=10  $\text{h}^{-1}$ 。

由表 2 可以看出,ZSM-11 分子筛催化剂在稳定期的甲醇转化率大于 99%(R-1 除外,为 96.8%)。相对 ZSM-5 分子筛催化剂的产物分布,甲烷、乙烷和丙烯的收率偏高,而 C<sub>5</sub> 和 C<sub>6</sub> 烃的收率偏低,C<sub>4</sub> 烃的收率与 ZSM-5 分子筛相当。R-1 的硅铝摩尔比最低,而晶粒最大,其产物分布的特点是低碳烷烃(甲烷、乙烷和丙烷)和 C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub> 烃的收率最高,C<sub>4</sub> 烃的收率最低。R-4 的丙烯收率最高,达 47.1%,且 P/E 比值最大为 5.84。R-5 的硅铝摩尔比最大,其丙烯收率和 P/E 比值小于 R-4,而高于 R-2、R-1 和 R-3。

MTO 是一个酸催化反应,反应只需要极少量的强酸性位(Bronsted acid site)。酸性位的数量、分布和密度<sup>[24]</sup>、分子筛的晶粒大小<sup>[5,20,25]</sup>、甲醇空速<sup>[24]</sup>和反应物组成<sup>[26-27]</sup>均影响 MTO 的反应机理,进而改变 MTO 产物乙烯、丙烯和其他副产物的选择性。以 1,8-辛二胺为模板剂合成的 HZSM-11 分子筛的酸性位密度显著影响 MTO 产物的丙烯选择性<sup>[24]</sup>,HZSM-11 分子筛的 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比为 220,原料 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的摩尔比为 500 时,丙烯选择性和 P/E 比值最大;对于 TBAOH 体系合成的 HZSM-11 分子筛,原料硅铝摩尔比为 200 时最大(R-4)。

ZSM-11 分子筛的晶粒越大,微孔长度越长,晶内扩散阻力越大<sup>[28]</sup>,故而会延长大分子物种在分子筛孔道内的滞留时间,更容易发生聚合、芳构化和氢

转移等副反应。R-5 硅铝摩尔比最小,强酸性位最多;R-2 径向长度长,且其孔道体系是一维直通道;R-1 的晶粒最大,这都有利于发生氢转移等副反应<sup>[29-30]</sup>,因此,MTO 产物分布中低碳烷烃的选择性高,而丙烯的选择性相对较低。此外,B-酸酸性位(Brønsted acid site)酸催化的本质是“双酸性位活性中心”<sup>[11]</sup>,即 1 个 B-酸性位(Si(OH)Al)解离为 1 个 L-酸性位(Al<sup>+</sup>或 Si<sup>+</sup>)和 1 个 B-酸性位(SiOH 或 AlOH)。ZSM-11 分子筛孔道小,芳烃化合物等大分子更容易与 L-酸性位结合,促进芳烃基循环机理的进行,提高了 MTO 产物的乙烯选择性。

### 3 结论

(1)原料硅铝摩尔比在 R-5~R-1 都可以合成纯相 ZSM-11 分子筛。随着硅铝摩尔比的增大,减小了铝原子进入 ZSM-11 分子筛骨架中的含量,各晶面衍射峰的 2θ 角向低角度方向偏移;合成 ZSM-11 分子筛的晶粒趋于增大。

(2)ZSM-11 分子筛的硅铝摩尔比和晶粒大小协同决定烯烃的选择性,R-4 的丙烯选择性和 P/E 比值最大。

**致谢:**对本科生崔越、刘一丁、张涛、王碧溪、文晓江和王洁等所做的工作表示感谢。

### 参考文献

- [1] Agudamu, Sun Y, Zhang F, *et al.* Product distribution of methanol to propylene reaction found in Shenhua Ningxia Coal Group[J]. *Coal Chemistry Industry (in Chinese)*, 2013, 164(1): 58-60.
- [2] Hack M, Koss U, König P, *et al.* Method for producing propylene from methanol; US, 7015369[P]. 2001-03-21.
- [3] 温鹏宇,梅长松,刘红星,等.ZSM-5 硅铝比对甲醇制丙烯反应产物的影响[J]. *化学反应工程与工艺*, 2007, 23(5): 385-390.
- [4] Al-Jarallah A M, El-Nafaty U A, Abdillahi M M, *et al.* Effects of metal impregnation on the activity selectivity and deactivation of a high silica MFI zeolite[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 154(1): 117-127.
- [5] 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]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(12): 1582-1585.
- [6] Hu S, Shan J, Zhang Q, *et al.* Selective formation of propylene from methanol over high-silica nanosheets of MFI zeolite[J]. *Applied Catalysis A General*, 2012, s445-446(s445-446): 215-220.
- [7] Védrine J C, Auroux A, Dejaifve P, *et al.* Catalytic and physical properties of phosphorus-modified ZSM-5 zeolite[J]. *Journal of Catalysis*, 1982, 73(1): 147-160.
- [8] Al-Jarallah A M, El-Nafaty U A, Abdillahi M M. Effect of metal impregnation on the activity, selectivity and deactivation of a high silica MFI zeolites when converting methanol to light alkenes[J]. *Applied Catalysis A General*, 1997, 154(1): 117-127.
- [9] Zhao T S, Takemoto T, Tsubaki N. Direct synthesis of propylene and light olefins from dimethyl ether catalyzed by modified H-ZSM-5[J]. *Catalysis Communications*, 2006, 7(9): 647-650.

- [10] Zhao T S, Takemoto T, Yoneyama Y, *et al.* Selective conversion of dimethyl ether to propylene and light olefins over modified H-ZSM-5[J]. *Chemistry Letters*, 2005, 34(7): 970-971.
- [11] Zhang H, Ning Z, Shang J, *et al.* A durable and highly selective PbO/HZSM-5 catalyst for methanol to propylene (MTP) conversion[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 248(11): 173-178.
- [12] Zhang H R, Ning Z X, Liu H Y, *et al.* Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modification of HZSM-5 for methanol-to-propylene conversion: Evidence of olefin-based cycle[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(27): 16602-16607.
- [13] Olson D H, Kokotailo G T, Lawton S L, *et al.* Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1981, 85(15): 2238-2243.
- [14] Kokotailo G T, Chu P, Lawton S L, *et al.* Synthesis and structure of synthetic zeolite ZSM-11[J]. *Nature*, 1978, 275(5676): 119-120.
- [15] Liu X Y, Su W H, Wang Y F, *et al.* Transformation of ZSM-5 zeolite to ZSM-11 zeolite under high pressure[J]. *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, 1992, 12(12): 902-903.
- [16] 陈文祥,李金芝.不同硅铝比的 ZSM-11 沸石分子筛的催化性能[J]. *催化学报*, 1993, 14(2): 121-126.
- [17] Xu R R, Pang W Q, Yu J H, *et al.* Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials; Synthesis and Structure[M]. English; Wiley-Interscience, 2010.
- [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] 张海荣,张卿,李玉平,等.以 SAPO-34 为原料直接合成小晶粒 PZSM-5 及其甲醇转化催化性能[J]. *石油学报(石油加工)*, 2010, 26(3): 357-363.
- [20] 张海荣,宁掌玄,刘红艳,等.硅源对小晶粒 ZSM-5 分子筛性质及其甲醇转化制丙烯催化性能的影响[J]. *石油学报(石油加工)*, 2017, 33(4): 724-729.
- [21] Gonzalez G, Gomes M E, Vitale G, *et al.* Effect of Al content on phase transitions of zeolite MEL[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2009, 121(1-3): 26-33.
- [22] 徐翊华,徐如人. IR 微分光谱对 ZSM-11 构型分子筛骨架振动谱带的解析[J]. *石油学报(石油加工)*, 1985(2): 53-61.
- [23] 须沁华,于秋明.红外光谱法研究不同硅铝比的 ZSM-5 及 ZSM-11 分子筛的骨架振动[J]. *高等学校化学学报*, 1988, 9(5): 508-509.
- [24] Dyballa M, Becker P, Trefz D, *et al.* Parameters influencing the selectivity to propene in the MTO conversion on 10-ring zeolites: Directly synthesized zeolites ZSM-5, ZSM-11, and ZSM-22[J]. *Applied Catalysis A General*, 2016, 510: 233-243.
- [25] 温鹏宇,梅长松,刘红星,等.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.
- [26] Sun X, Mueller S, Shi H, *et al.* On the impact of co-feeding aromatics and olefins for the methanol-to-olefins reaction on HZSM-5[J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 314(2000): 21-31.
- [27] Huang X, Aihemaitijiang D, Xiao W D. Co-reaction of methanol and olefins on the high silicon HZSM-5 catalyst: A kinetic study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 286(4): 150-164.
- [28] 董家驩,秦建昭,须沁华. ZSM-11 型沸石的晶粒大小对催化反应的影响[J]. *燃料化学学报*, 1989(3): 222-227.
- [29] Liu J, Zhang C, Shen Z, *et al.* Methanol to propylene: Effect of phosphorus on a high silica HZSM-5 catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(11): 1506-1509.
- [30] 毛东森,郭强胜,卢冠忠.分子筛晶粒大小及磷改性对 ZSM-5 催化甲醇转化制丙烯的影响[J]. *石油学报(石油加工)*, 2009, 25(4): 503-508. ■