

Al-ITQ-13 分子筛的酸处理及其在苯-甲醇烷基化中的应用

金朝阳¹, 何 暄¹, 杨 帆¹, 朱学栋^{1,2*}

(1. 华东理工大学工业大型反应工程教育部工程研究中心, 上海 200237;
2. 华东理工大学联合化学工程国家重点实验室, 上海 200237)

摘要:以硅溶胶、九水硝酸铝、氧化锗为原料直接合成了 Al-ITQ-13 分子筛原粉, 并利用 0.01 mol/L 的盐酸对分子筛原粉进行脱锗处理。利用 XRD、SEM、N₂ 吸附-脱附、NH₃-TPD、ICP-OES 和 IR 等方法对酸处理前后的分子筛进行表征, 并将其应用于苯-甲醇烷基化反应中, 考察其催化性能。结果表明, 在酸处理温度为 120℃ 时, 分子筛的骨架不受影响, 比表面积和孔体积最大, 脱锗率为 22.72%, 苯的转化率为 59.3%, 比处理前提高了 7.1%。

关键词: Al-ITQ-13 分子筛; 酸处理; 脱锗; 苯-甲醇烷基化

中图分类号: TQ426.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)02-0171-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.02.038

Treatment of Al-ITQ-13 molecular sieve by acid and application in alkylation of benzene with methanol

JIN Zhao-yang¹, HE Xuan¹, YANG Fan¹, ZHU Xue-dong^{1,2*}

(1. Engineering Research Center of Large Scale Reactor Engineering and Technology of the Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Al-ITQ-13 molecular sieve raw powder is directly synthesized from silica gel, aluminum nitrate nonahydrate and germanium oxide, then treated with 0.01 mol·L⁻¹ hydrochloric acid. The samples are characterized by means of XRD, SEM, N₂ adsorption-desorption, NH₃-TPD, ICP-OES and IR, and their catalytic performances are evaluated in the alkylation of benzene with methanol. It is verified that the backbone of molecular sieve will not be affected, and the specific surface area and pore volume of the treated molecular sieve will reach the largest when the molecular sieve raw powder is treated by hydrochloric acid at 120℃. By using the treated molecular sieve, the removal rate of germanium can reach about 22.72% and the conversion of benzene can reach 59.3% which is 7.1 percentage points higher than that by using untreated samples.

Key words: Al-ITQ-13 molecular sieve; treatment by acid; germanium removal; alkylation of benzene with methanol

ITQ-13 分子筛是由 Boix 等发明的一种兼具九元环和十元环的新型微孔材料^[1], 具有独特的三维正交连通孔道结构, 其九元环孔道为平行于 *a* 轴的直孔道, 孔口尺寸约为 0.40 nm×0.49 nm; 其他 2 套孔道均为十元环, 分别为平行于 *b* 轴的直孔道 (0.47 nm×0.51 nm) 和大致平行于 *c* 轴的正弦形曲折孔道 (0.48 nm×0.57 nm)^[2-3]。由于其独特的结构特征, 在催化裂化中表现出优良的择形性能^[4-6], 在石油化工及精炼化工领域也有着潜在的应用前景^[7]。

ITQ-13 分子筛的合成需要在含氟的条件下引入锗。双四元环是该分子筛的基本结构单元, 锗的引入可以促进双四元环的形成, 缩短晶化时间^[8-9]。由于 Ge—O 键在大气中易水解, 因此需要脱锗处理以稳定分子筛骨架结构。另外, 脱锗还可以降低成

本, 有利于硅锗系分子筛的深度应用。Peng Wu 等^[10]利用 2 mol/L HNO₃ 处理 MWW 分子筛, 将 Ge—O 键水解, 破坏层间结构, 并加入硅烷剂对其进行重组, 得到层间距更大的新型分子筛; Alain T 等^[11]以 1 mol/L 氢氧化铵对 ITQ-17 分子筛进行脱锗处理, 并用氟化铵对脱锗后的 ITQ-17 分子筛进行后处理, 提高了分子筛的水热稳定性。但目前对 ITQ-13 分子筛的脱锗处理及脱锗后的催化性能的研究还很少。

笔者以硅溶胶、九水硝酸铝、氧化锗为原料直接合成了 Al-ITQ-13 分子筛原粉, 并利用 0.01 mol/L 的盐酸对分子筛原粉进行处理。利用 XRD、SEM、N₂ 吸附-脱附、NH₃-TPD、ICP-OES 和 IR 等方法对酸处理前后的分子筛进行表征, 考察了不同温度对

收稿日期: 2018-06-07; 修回日期: 2018-12-10

作者简介: 金朝阳 (1993-), 女, 硕士研究生, 主要从事催化剂和化工工艺开发工作, 15000599967@163.com; 朱学栋 (1966-), 男, 博士, 教授, 主要从事大型反应器设计和化工工艺的研究, 通讯联系人, xdzhu@ecust.edu.cn。

盐酸处理效果的影响。由于苯的分子直径与 ITQ-13 分子筛孔道直径大小接近,所以选取苯-甲醇烷基化反应来研究该分子筛孔道择形特性,测试酸处理前后 Al-ITQ-13 分子筛的催化性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

溴化六甲双铵(质量分数为 98%);二氧化锆(质量分数为 99.99%);九水硝酸铝、氟化铵、氢氧化钠,分析纯;硅溶胶(质量分数为 40%);盐酸(CP)。

1.2 实验过程

1.2.1 Al-ITQ-13 分子筛原粉的合成

Al-ITQ-13 分子筛的合成摩尔比为 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{GeO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{R}(\text{OH})_2) : n(\text{NH}_4\text{F}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.00 : 0.05 : x : 0.25 : 0.56 : 10 (x \leq 0.04)$ 。首先将一定量的 GeO_2 溶于自制的模板剂氢氧化六甲双铵溶液($\text{R}(\text{OH})_2$, R 代表 $(\text{CH}_3)_3\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, 质量分数为 20%)中,然后加入九水硝酸铝固体搅拌直到完全溶解,最后加入硅溶胶、氟化铵以及 3% 的晶种,80℃ 水浴下蒸发多余水分,将所得凝胶在 180℃ 下动态晶化 3 d。急冷,抽滤并洗涤至中性,干燥,得到 Al-ITQ-13 分子筛原粉。

1.2.2 分子筛的酸处理

取 0.5 g Al-ITQ-13 分子筛原粉加入到 25 mL 浓度为 0.01 mol/L 的盐酸中,分别在 80、120、160、190℃ 下静态处理 24 h,急冷,抽滤,洗涤,干燥。将原粉与酸处理后的分子筛于马弗炉中 350℃ 下焙烧 3 h,之后再升温至 580℃ 焙烧 5 h,得到 Al-ITQ-13 分子筛样品。由原粉得到的样品记为 AT-0,经盐酸在 80、120、160、190℃ 处理后的样品分别记为 AT-80、AT-120、AT-160、AT-190。

1.3 分子筛表征

利用日本理学公司生产的 D/max-2550 型 X 射线粉末衍射仪进行 XRD 测试。利用 ChemiSorb 2720 型程序升温化学吸附仪进行氨程序升温脱附(NH_3 -TPD)测试。利用美国 Micromeritics ASAP2020 型比表面及孔隙度分析仪分析分子筛的比表面积和孔道结构。利用 FEI 公司生产的 NOVA Nano SEM450 型超高分辨场发射扫描电子显微镜观测样品形貌。利用 NexION 300 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定样品中锆元素的含量。利用美国 NICOLET 6700 型红外光谱仪对样品进行红外分析。

1.4 催化剂的活性评价

催化剂活性评价在连续固定床反应器上进行。304 不锈钢反应管(400 mm×Φ6 mm)上下两端装填石英砂,中间恒温区装填催化剂,以苯和甲醇为原料, $n(\text{苯}) : n(\text{甲醇}) = 1 : 1$,载气为 N_2 (18 mL/min),反应温度为 420℃,反应压力为 0.2 MPa,产物利用 GC 9860 气相色谱仪进行在线分析,取失活前催化剂反应结果的平均值作为催化剂活性数据。苯转化率 $C(\text{B})$ 、甲苯和二甲苯总选择性 $S(\text{TX})$ 和总收率 $Y(\text{TX})$ 以及甲苯收率 $Y(\text{T})$ 、二甲苯收率 $Y(\text{X})$ 作为评价催化剂反应性能的指标,其计算式分别为:

$$C(\text{B}) = E/D \times 100\%$$

$$S(\text{TX}) = (F + G)/E \times 100\%$$

$$Y(\text{TX}) = (F + G)/D \times 100\%$$

$$S(\text{T}) = F/E \times 100\%$$

$$Y(\text{T}) = F/D \times 100\%$$

$$S(\text{X}) = G/E \times 100\%$$

$$Y(\text{X}) = G/D \times 100\%$$

式中: D 为原料中苯的物质的量; E 为产物中苯系物的物质的量; F 为产物中甲苯的物质的量; G 为产物中二甲苯的物质的量。

(上接第 170 页)

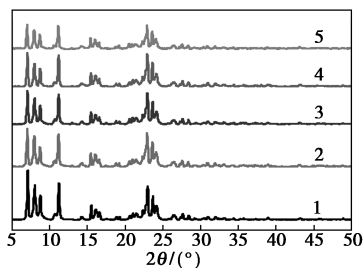
- [15] Buffet J C, Arnold T A Q, Turner Z R, et al. Synthesis and characterization of permethylindenyl zirconium complexes and their use in ethylene polymerization [J]. RSC Advances, 2015, 5: 87456-87464.
- [16] Eisch J J, Owuor F A, Otieno P O. Metalations with group 4 alkyl-metal(IV) halides: Expedient route to metallocene and nonmetallocene procatalysts [J]. Organometallics, 2001, 20: 4132-4134.
- [17] Zhang Y T, Mu Y. Highly efficient one-step direct synthesis of monocyclopentadienyltitanium complexes [J]. Organometallics, 2006, 25: 631-634.
- [18] 盛亚平, 黄启谷, 陈伟, 等. 茂金属催化剂/MAO 催化 1-癸烯齐聚及其产物的结构与性能 [J]. 化工学报, 2007, 58: 759-764.
- [19] 洪思忠, 刘中文, 宋上飞. 1-十二烯聚合制备中低黏度合成油的研究 [J]. 石油炼制与化工, 2016, 47: 94-97.

- [20] 许健, 李久盛, 马跃锋, 等. 一种低粘度茂金属 PAO 基础油的制备方法: CN, 105885929 [P]. 2016-08-24.
- [21] Wu M M, Pafford B J, Stavens K B. Polyalphaolefins by oligomerization and isomerization; US, 2014/0323665 [P]. 2014-10-30.
- [22] 辻深奈子, 冈本卓治, 藤村刚经, 等. α -烯烃低聚及其制造方法: CN, 103717623 [P]. 2014-04-09.
- [23] Rossi A, Rea S. Trisubstituted unsaturated polymers; US, 5554310 [P]. 1996-09-10.
- [24] Rossi A, Rea S, Stanat J E, et al. Dilute process for the polymerization of non-ethylene α -olefin homopolymers and copolymers using metallocene catalyst systems; US, 5859159 [P]. 1999-01-12.
- [25] 母瀛, 倪建国. 一种茂金属催化剂体系催化 α -烯烃齐聚的方法: CN, 101130467 [P]. 2008-02-27. ■

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征结果

不同温度下酸处理的分子筛的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出,合成的 ITQ-13 分子筛在 2θ 为 7.05° 、 8.01° 、 8.73° 、 11.23° 、 23.03° 、 23.76° 、 24.20° 处有明显的衍射峰,与文献[1]中报道的一致,说明成功合成出 Al-ITQ-13 分子筛。由图 1 还可以看出,与酸处理前相比,不同温度下酸处理后的 XRD 谱图基本没有发生变化,在 80°C 和 120°C 时结晶度不受影响;当温度升高至 190°C 时 XRD 特征峰峰高明显降低,说明低温下酸处理对分子筛骨架没有造成破坏,而在高温下进行酸处理,酸对分子筛的骨架的溶蚀作用加强,脱除了骨架铝与骨架锗,导致分子筛结构坍塌,结晶度降低。



1—AT-0;2—AT-80;3—AT-120;4—AT-160;5—AT-190

图 1 不同温度下酸处理产物 XRD 谱图

2.2 SEM 表征结果

不同温度下酸处理产物的 SEM 图如图 2 所示。

由图 2(a)可以看出,酸处理前 Al-ITQ-13 分子筛的形貌呈现出规整且表面光滑的堆积状长条片层结构,长度为 $3\sim 7\ \mu\text{m}$,厚度约 $0.2\ \mu\text{m}$;由图 2(b)可以看出,晶体表面出现轻微的刻蚀且局部出现碎片,但片状结构依然保持完整;由图 2(c)可以看出,原样品中堆积状片层结构很好地分散为剥层状,碎片无明显增加,分子筛结构依旧保持完整;由图 2(d)和图 2(e)可以看出,随着酸处理温度的升高,分子筛长条状片层结构逐渐被破坏,碎片程度加剧,结晶度降低,这与 XRD 分析结果一致。

2.3 N_2 吸附-脱附表征结果

不同温度下酸处理产物的 N_2 吸附-脱附等温线如图 3 所示。由图 3 可以看出,酸处理前后分子筛的 N_2 吸附-脱附等温线类型未发生明显改变,也未出现明显的滞后环,属于典型的 I 型等温线,说明 Al-ITQ-13 分子筛是微孔分子筛,处理前后没有明显变化。

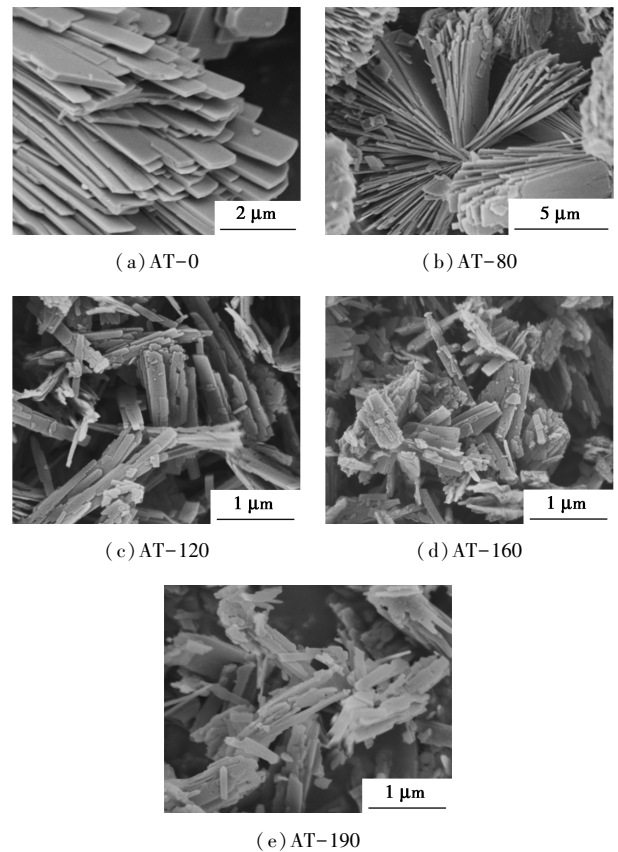
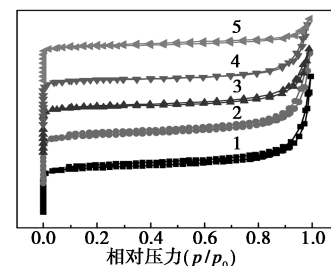


图 2 产物的 SEM 图



1—AT-0;2—AT-80;3—AT-120;4—AT-160;5—AT-190

图 3 产物的 N_2 吸附-脱附等温线

不同产物的孔结构参数如表 1 所示。

表 1 不同产物的孔结构参数

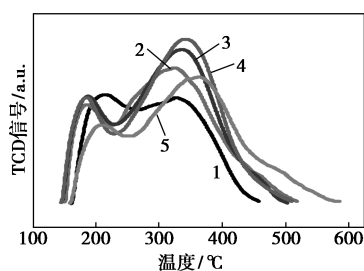
样品	BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
AT-0	371	300	0.45	0.12
AT-80	397	322	0.48	0.13
AT-120	401	330	0.49	0.14
AT-160	311	263	0.28	0.11
AT-190	301	255	0.21	0.10

从表 1 可以看出,合成的 Al-ITQ-13 分子筛有较大的比表面积和微孔体积。 80°C 和 120°C 酸处理

后的分子筛比表面积和微孔体积都明显增大,尤其在 120℃ 条件下,总比表面积和微孔体积分别达到 401 m²/g 和 0.14 m²/g,这是因为在酸的作用下,分子筛双四元环上的 Ge—O 键水解断裂,锆从骨架中脱除形成缺陷位,此时在高压蒸汽作用下骨架硅和堵塞在孔道中,非骨架铝向缺陷位迁移,发生同晶取代现象^[12],一方面避免了分子筛骨架的塌陷,另一方面疏通了孔道,使分子筛孔道更加规整;当温度达到 160℃ 时,分子筛总比表面积由 401 cm³/g 降至 311 cm³/g,且温度越高,分子筛比表面积越小,这是因为高温酸处理使 Ge—O 键水解程度加剧,形成大量的缺陷位,同时骨架铝变为非骨架铝占主导,缺陷位难以弥补,分子筛骨架坍塌,无定形增加堵塞了孔道。

2.4 NH₃-TPD 表征结果

不同产物的 NH₃-TPD 表征结果如图 4 和表 2 所示。由图 4 可以看出,酸处理前的 Al-ITQ-13 分子筛有分别位于 219℃ 的弱酸峰与 326℃ 的强酸峰。酸处理后的分子筛的强酸中心向高温方向偏移,弱酸中心向低温方向偏移,说明酸处理后分子筛强酸强度增强,弱酸强度减弱。由表 2 可以看出,高温酸处理后的分子筛总酸量与强酸量都明显增加,弱酸量减少。这是因为分子筛的脱锆过程也伴随着脱铝,即骨架铝向非骨架铝转移,而在高压蒸汽下同晶取代现象的发生使得非骨架铝向骨架铝转移。骨架铝与非骨架铝的转移与重新分布造成弱酸聚集,强酸分散。



1—AT-0;2—AT-80;3—AT-120;4—AT-160;5—AT-190

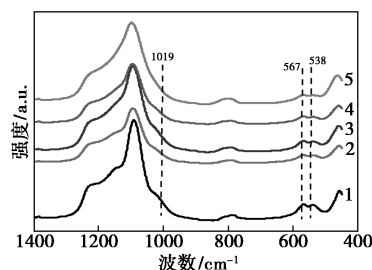
图 4 产物的 NH₃-TPD 曲线

表 2 不同产物的酸量分布

样品	峰对应温度/℃		弱酸量/ (μmol·g ⁻¹)	强酸量/ (μmol·g ⁻¹)	总酸量/ (μmol·g ⁻¹)
	弱酸	强酸			
AT-0	219	326	41	69	110
AT-80	196	328	31	97	128
AT-120	195	332	36	105	141
AT-160	202	355	29	106	135
AT-190	212	359	26	89	115

2.5 IR 表征结果

不同产物的红外光谱图如图 5 所示。由图 5 可以看出,分子筛经过酸处理后,位于 1 019 cm⁻¹ 处的 Ge—O—Si 的不对称伸缩振动峰明显变弱^[13],当温度为 160℃ 和 190℃ 时,该振动峰变得不明显,说明骨架中的一部分锆原子已被脱除。538 cm⁻¹ 和 567 cm⁻¹ 处是双四元环的特征峰^[14],可以看出,在不同温度下酸处理后双四元环结构仍然存在。



1—AT-0;2—AT-80;3—AT-120;4—AT-160;5—AT-190

图 5 产物的红外光谱图

由 ICP-OES 测得的各分子筛锆质量分数如表 3 所示。

表 3 不同产物的锆质量分数

样品	AT-0	AT-80	AT-120	AT-160	AT-190
锆质量分数/%	5.50	4.67	4.25	3.97	3.90
脱锆率/%	—	15.09	22.72	27.81	29.09

由表 3 可以看出,高温有利于脱锆,随着温度的升高,分子筛中锆质量分数逐渐降低,由原始的 5.5% 降低至 3.9%,脱锆率达 29.09%,这是因为双四元环连接着分子筛的双层结构,位于双四元环上的 Ge—O 键在酸的作用下水解并从骨架中脱除。由于双四元环上 Si—O—Si 键的存在,少量锆的脱除产生的缺陷位可以通过硅或非骨架铝的补充来保证其稳定性,而当双四元环上的锆原子脱除过多时,双四元环严重断裂,分子筛双层结构塌陷,结晶度降低,进一步解释了上述 XRD 与 SEM 表征结果。

2.6 酸处理前后分子筛催化活性

酸处理前后不同的分子筛在苯甲醇烷基化反应中的催化活性如表 4 所示。由表 4 可以看出,酸处理前 Al-ITQ-13 分子筛的苯转化率为 52.2%,在 80℃ 和 120℃ 下酸处理的分子筛,苯的转化率有所提升,尤其在 120℃ 下苯的转化率为 59.3%,提高了 7.1%。综合前面的表征结果来看,80℃ 下酸处理的分子筛的脱锆率为 15.09%,此时苯的转化率变化不大;而 190℃ 下酸处理的分子筛脱锆率高达 29.09%,此时苯的转化率保持跟以前几乎一致,因

此推断锆在此反应体系中表现为惰性,酸洗是各分子筛在该反应体系中表现出催化性能差异的原因。80℃和120℃下酸处理的分子筛比表面积和微孔体积都明显增大,反应物和产物的扩散更加容易,反应物更易到达分子筛活性中心,孔道内活化苯的浓度升高,使得苯的转化率提高;160℃和190℃下酸处理的分子筛比表面积和微孔体积的降低使得反应物和产物在孔道内的扩散受到阻碍,反应物不易到达分子筛活性中心,因此导致苯的转化率下降。同样,甲苯的收率在处理温度为120℃时达到最高。苯-甲醇烷基化反应是典型的串联反应过程^[15],先生成甲苯再进一步烷基化生成二甲苯。与酸处理前相比,酸处理后的分子筛的二甲苯收率降低,C₉和C₁₀的收率均增加,这是由于酸处理使分子筛孔道被疏通,减少了扩散限制,苯的深度烷基化增强。此外,处理后的乙苯收率增加,甲醇在强酸位上生成乙烯,乙烯与苯反应生成乙苯^[16-17],结合表2来看,处理后分子筛的强酸量和强酸强度增加,使得甲醇生成烯烃的副反应增强。

表4 不同产物在苯甲醇烷基化反应中的催化活性

样品	转化率/ %	收率/%					
		TX	T	X	EB	C ₉	C ₁₀
AT-0	52.2	46.0	30.4	15.6	0.0	5.5	0.7
AT-80	53.1	45.1	31.5	13.6	0.1	6.5	1.4
AT-120	59.3	49.0	35.5	13.5	0.1	8.2	1.9
AT-160	47.5	41.0	27.9	13.2	0.2	5.7	0.7
AT-190	49.4	44.5	29.6	14.9	0.3	6.4	0.8

注:EB为乙苯。

3 结论

(1)以硅溶胶、九水硝酸铝、氧化锆为原料直接合成结晶度较高的Al-ITQ-13分子筛原粉,其形貌为规整单一的薄片状结构,表面光滑。

(2)在不同温度下利用0.01 mol/L的盐酸对分子筛原粉进行处理,酸处理温度越高,脱锆效果越好,但骨架坍塌越严重;在120℃时,骨架不受影响,且比表面积和孔体积最大,脱锆率为22.7%。

(3)苯甲醇烷基化反应结果表明,在120℃酸处理条件下Al-ITQ-13分子筛的反应效果最好,苯的转化率为59.3%,比处理前提高了7.1%。

参考文献

[1] Boix T, Puche M, Cambor M A, et al. Synthetic porous crystalline

material ITQ-13, its synthesis and use; US, 6471941 [P]. 2002-10-29.

- [2] Castañeda R, Corma A, Fornés V, et al. Direct synthesis of a 9×10 member ring zeolite (Al-ITQ-13): A highly shape-selective catalyst for catalytic cracking [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 238(1): 79-87.
- [3] Llopis F J, Sastre G, Corma A. Isomerization and disproportionation of m-xylene in a zeolite with 9- and 10-membered ring pores: Molecular dynamics and catalytic studies [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 242(1): 195-206.
- [4] Skistad W, Teketel S, Bleken F L, et al. Methanol conversion to hydrocarbons (MTH) over H-ITQ-13 (ITH) zeolite [J]. *Topics in Catalysis*, 2014, 57(1-4): 143-158.
- [5] Zeng P H, Liang Y, Ji S F, et al. Preparation of phosphorus-modified PITQ-13 catalysts and their performance in 1-butene catalytic cracking [J]. *J Energy Chem*, 2014, 23: 193-200.
- [6] Zeng P H, Ji S F, Liang Y, et al. Alkali modification of Al-ITQ-13 zeolite and its performances for catalytic cracking [J]. *Petrochem Technol*, 2014, 43(4): 405-411.
- [7] Xu R, Pang W, Yu J, et al. Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure [M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- [8] Vidal-Moya J A, Blasco T, Rey F, et al. Distribution of fluorine and germanium in a new zeolite structure ITQ-13 studied by 19 F nuclear magnetic resonance [J]. *Cheminform*, 2003, 15(21): 3961-3963.
- [9] Liu X, Chu Y, Qiang W, et al. Identification of double four-ring units in germanosilicate ITQ-13 zeolite by solid-state NMR spectroscopy [J]. *Solid State Nucl Magn Reson*, 2017, 87: 1-9.
- [10] Wu P, Ruan J, Wang L, et al. Methodology for synthesizing crystalline metallosilicates with expanded pore windows through molecular alkoxysilylation of zeolitic lamellar precursors [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(26): 8178-8187.
- [11] Liu X, Kasian N, Tuel A. New insights into the degermanation process of ITQ-17 zeolites [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2014, 190: 171-180.
- [12] 徐浩, 蒋金刚, 杨博婷, 等. 同晶取代法稳固硅锆分子筛结构的研究 [C] // 全国分子筛学术大会会议. 2013.
- [13] Blasco T, Corma A, Ma J D, et al. Preferential location of Ge in the double four-membered ring units of ITQ-7 zeolite [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(10): 2634-2642.
- [14] Man A J M D, Santen R A V. The relation between zeolite framework structure and vibrational spectra [J]. *Zeolites*, 1992, 12(3): 269-279.
- [15] 徐亚荣, 董志新, 徐新良, 等. 苯与甲醇烷基化反应动力学 [J]. *化学反应工程与工艺*, 2014, 30(2): 188-192.
- [16] Warren W, Kaeding. Conversion of methanol to hydrocarbons: III. Methylation, ethylation and propylation of benzene with methanol [J]. *Journal of Catalysis*, 1988, 114(2): 271-276.
- [17] Yan Zhao, Wei Tan, Hongyu Wu, et al. Effect of Pt on stability of nano-scale ZSM-5 catalyst for toluene alkylation with methanol into p-xylene [J]. *Catalysis Today*, 2011, 160(1): 179-183. ■