

# TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化合成对二甲苯的研究

管啸天<sup>1</sup>, 谢德华<sup>1</sup>, 徐瑞诚<sup>1</sup>, 柳娜<sup>1</sup>, 薛冰<sup>1,2\*</sup>

(1.常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164;

2.北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

**摘要:**以钛酸四丁酯为前驱体,乙醇为溶剂,通过浸渍法制备了一系列 TiO<sub>2</sub> 改性 MCM-22 微孔分子筛择形催化剂,在连续流动固定床反应器上考察了甲苯与碳酸二甲酯烷基化合成对二甲苯的择形催化性能。通过 XRD、FT-IR、N<sub>2</sub> 吸附-脱附、NH<sub>3</sub>-TPD、XPS、吡啶吸附 FT-IR、UV-Vis 等手段对催化剂进行表征,并考察了反应温度、空速对甲苯烷基化反应的影响。结果表明,制备的 TiO<sub>2</sub> 改性 MCM-22 催化剂在甲苯与碳酸二甲酯烷基化合成对二甲苯过程中不仅表现出优异的择形性能,而且还保持了较高的催化活性。这是由于钛酸四丁酯具有较大的分子尺寸,在浸渍过程中仅微孔分子筛外表面酸性位被有效覆盖,而分子筛孔内的酸性位并未受到影响。

**关键词:**对二甲苯;钛酸四丁酯;TiO<sub>2</sub>;MCM-22;择形催化

中图分类号:TQ241.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)07-0107-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.07.023

## Study on synthesis of *p*-xylene catalyzed by TiO<sub>2</sub>/MCM-22

GUAN Xiao-tian<sup>1</sup>, XIE De-hua<sup>1</sup>, XU Rui-cheng<sup>1</sup>, LIU Na<sup>1</sup>, XUE Bing<sup>1,2\*</sup>

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2.State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A series of TiO<sub>2</sub> modified MCM-22 catalysts are prepared by impregnation method with tetrabutyl titanate as the precursor and ethanol as the solvent. The shape-selective catalytic performances of the TiO<sub>2</sub> modified MCM-22 catalysts in the synthesis of *p*-xylene via alkylation of toluene with dimethyl carbonate are investigated on a fixed bed reactor. The catalysts are characterized by means of XRD, FT-IR, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, NH<sub>3</sub>-TPD, XPS, FT-IR with pyridine adsorption and UV-Vis. Influences of temperature and velocity on the toluene alkylation are also studied. The results indicate that the TiO<sub>2</sub> modified MCM-22 catalysts prepared by using tetrabutyl titanate as the precursor and ethanol as the solvent exhibit an excellent shape-selectivity along with a high catalytic activity in the synthesis of PX, which achieves a well coverage of the acid sites on the external surface of MCM-22 zeolite and preserve the acid sites in the pores of MCM-22 simultaneously because of the big molecular size of tetrabutyl titanate.

**Key words:** *p*-xylene; tetrabutyl titanate; TiO<sub>2</sub>; MCM-22; shape-selective catalysis

对二甲苯(*para*-Xylene, PX)是一种重要的化工原料,主要用于聚酯的生产<sup>[1-3]</sup>。PX的工业生产主要采用甲苯歧化、混合二甲苯异构化等工艺<sup>[4-6]</sup>。通过甲苯烷基化生产PX是近年来研究较多的一种新工艺<sup>[7-8]</sup>。微孔分子筛ZSM-5和MCM-22是目前合成PX过程常用的择形催化剂<sup>[9-12]</sup>。然而,由于这类微孔分子筛外表面的酸性位在烷基化过程中会导致生成的PX迅速发生异构化反应,从而降低催化剂的择形性能。因此,为了获得理想的择形效果往往需要对其外表面的酸性位进行覆盖。通过覆盖微孔分子筛外表面酸性位来制备择形催化剂的常用方法有SiO<sub>2</sub>化学气相沉积<sup>[13]</sup>、SiO<sub>2</sub>化学液相沉积<sup>[14]</sup>、预积碳<sup>[15]</sup>和氧化物改性<sup>[16-17]</sup>。其中氧化物改性因其操作简单、择形效果好而引起广泛关

注<sup>[17-21]</sup>。氧化物改性微孔分子筛择形催化剂制备过程多以Mg<sup>[19]</sup>、P<sup>[20]</sup>、B<sup>[21]</sup>等化合物为氧化物前驱体。以钛的化合物为氧化物前驱体制备改性微孔分子筛择形催化剂至今未见报道。

笔者以钛酸四丁酯为TiO<sub>2</sub>前驱体,乙醇为溶剂,通过常规浸渍法制备TiO<sub>2</sub>改性微孔分子筛择形催化剂,并考察了其在甲苯与DMC烷基化合成PX过程的择形性能。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

MCM-22的制备方法参照文献[22]。钛酸四丁酯改性MCM-22催化剂的制备方法如下:量取一定体积的钛酸四丁酯,将其加入到适量的乙醇中,随

收稿日期:2018-11-07;修回日期:2019-05-07

基金项目:国家自然科学基金(21878027);化工资源高效利用国家重点实验室开放课题(CRE-2017-C-109);江苏高校品牌专业建设工程(PPZY2015B145)

作者简介:管啸天(1994-),男,硕士研究生,研究方向为择形催化剂,guanxiaotiancczu@163.com;薛冰(1978-),男,博士,副研究员,研究方向为择形催化剂及绿色化学工艺,通讯联系人,xuebing@cczu.edu.cn。

后将一定量干燥过的 MCM-22 分子筛加入到上述溶液中,室温搅拌 10 min,然后静置 12 h;在 60℃ 水浴下将所得混合物蒸干,随后在马弗炉中升温至 550℃ 并保温 4 h,所得催化剂记为  $x\%$  TiO<sub>2</sub>/MCM-22,其中  $x$  代表催化剂中 TiO<sub>2</sub> 的质量分数。

### 1.2 催化剂表征

利用日本理学 D/Max 2500PC 型 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 表征,Cu K $\alpha$  辐射源。利用美国 Micromeritics 公司 ASAP-2010M 型表面物理吸附仪对样品进行 N<sub>2</sub> 吸附-脱附表征。利用美国 Quantachrome 公司 CHEMBET-3000 型化学吸附仪对催化剂进行 NH<sub>3</sub>-TPD 分析测定得到其酸量及酸强度分布。利用日本岛津公司 UV-3600 型紫外-可见光谱仪分析样品的紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis)。利用美国 Bruker 公司 TENDOR 27 型傅里叶红外光谱仪进行傅里叶红外分析(FT-IR)以及吡啶吸附红外光谱表征(Py-IR)。利用德国蔡司公司 SUPRA55 扫描电子显微镜对分子筛的形貌进行 SEM 表征。材料表面的化学组成采用 PHI 5000C ESCA 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)进行分析。

### 1.3 催化剂评价

甲苯与 DMC 的烷基化反应条件:甲苯与 DMC 摩尔比为 4:1,空速为 1 h<sup>-1</sup>,反应温度为 380℃,(加入催化剂质量为 1.5 g)常压条件下在连续流动固定床反应器上考察催化剂的催化性能<sup>[23]</sup>。反应产物采用北京中科惠分仪器有限公司 GC-6890A 型气相色谱仪进行分析,FFAP 毛细管柱(柱长 50 m,柱内径 0.32 mm),FID 检测器,气化温度为 250℃,检测器温度为 250℃,柱温为 60℃,恒温 5 min 后,以 10℃/min 的速率升至 150℃,保持 2 min,采用归一法计算甲苯转化率和 PX 选择性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化性能评价

以乙醇为溶剂,通过浸渍法制备的 TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂在甲苯与 DMC 烷基化合成 PX 过程中的催化性能如表 1 所示。

由表 1 可以看出,经 TiO<sub>2</sub> 改性后,MCM-22 分子筛在甲苯烷基化过程中的择型催化性能显著提高。当 TiO<sub>2</sub> 负载量为 1% 时,甲苯转化率为 33.40%,PX 选择性为 45.47%,表现出明显的择型性能。随着催化剂中的 TiO<sub>2</sub> 负载量的增加,催化剂择型性能进一步提升,当 TiO<sub>2</sub> 负载量为 5% 时,甲苯转化率为 23.35%,PX 选择性为 58.99%。继续提

表 1 TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂在甲苯烷基化合成对二甲苯过程的催化性能

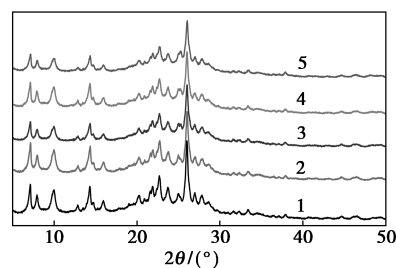
催化剂	甲苯转化率/%	PX 选择性/%
MCM-22	42.03	23.60
1% TiO <sub>2</sub> /MCM-22	33.40	45.47
3% TiO <sub>2</sub> /MCM-22	27.09	52.37
5% TiO <sub>2</sub> /MCM-22	23.35	58.99
7% TiO <sub>2</sub> /MCM-22	21.98	58.05

高催化剂中的 TiO<sub>2</sub> 负载量,甲苯转化率和 PX 选择性基本不变。由此可见,经 TiO<sub>2</sub> 改性后,催化剂的择型性能显著提高,但其依然保持了较高的催化活性。

### 2.2 催化剂的表征

#### 2.2.1 XRD 表征结果

TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂的 XRD 表征结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,经 TiO<sub>2</sub> 改性后的 MCM-22 分子筛的衍射峰强度均有所下降,但其特征峰位置均未改变,说明 TiO<sub>2</sub> 改性并未改变分子筛的骨架结构;TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂上均未检测到 TiO<sub>2</sub> 的特征衍射峰,这是由于 TiO<sub>2</sub> 负载量较低,且均匀分散于 MCM-22 表面所致<sup>[24]</sup>。

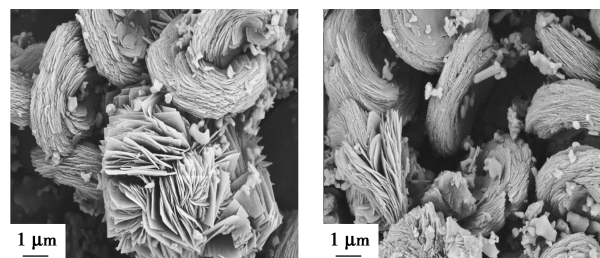


1—MCM-22;2—1% TiO<sub>2</sub>/MCM-22;3—3% TiO<sub>2</sub>/MCM-22;  
4—5% TiO<sub>2</sub>/MCM-22;5—7% TiO<sub>2</sub>/MCM-22

图 1 TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂的 XRD 谱图

#### 2.2.2 SEM 表征结果

MCM-22 和 1% TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂的 SEM 图如图 2 所示。



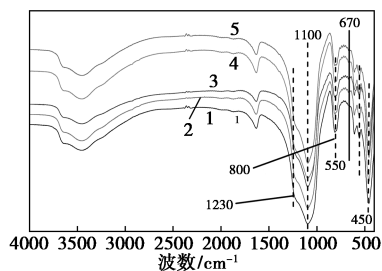
(a) MCM-22 (b) 1% TiO<sub>2</sub>/MCM-22

图 2 MCM-22 和 1% TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂的 SEM 图

由图2可以看出, MCM-22 呈现明显的片状结构, 当负载了 1% TiO<sub>2</sub> 之后, 分子筛的形貌未发生明显的变化, 片状结构得到了保留。

### 2.2.3 FT-IR 表征结果

TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂的 FT-IR 表征结果如图3所示。



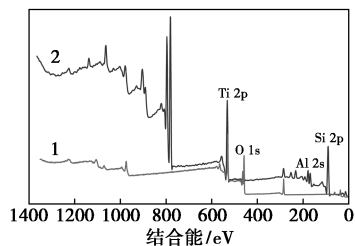
1—MCM-22; 2—1% TiO<sub>2</sub>/MCM-22; 3—3% TiO<sub>2</sub>/MCM-22;  
4—5% TiO<sub>2</sub>/MCM-22; 5—7% TiO<sub>2</sub>/MCM-22

图3 TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂的 FT-IR 谱图

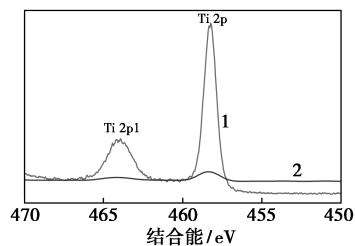
由图3可以看出, 经 TiO<sub>2</sub> 改性后, MCM-22 分子筛的骨架振动吸收峰(1 230、1 100、800、550 cm<sup>-1</sup> 和 450 cm<sup>-1</sup>) 均未发生显著变化, 说明以乙醇为溶剂制备的 TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂对微孔分子筛结构没有影响, 这与 XRD 表征结果也是一致的。经 TiO<sub>2</sub> 改性后的分子筛在 670 cm<sup>-1</sup> 处有一较弱的吸收峰, 这是由于 Ti—O 键的振动引起的<sup>[24]</sup>, 说明改性后 MCM-22 表面有钛氧化物存在。

### 2.2.4 XPS 表征结果

TiO<sub>2</sub> 和 7% TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂的 XPS 表征结果如图4所示。



(a) TiO<sub>2</sub>/MCM-22



(b) 7% TiO<sub>2</sub>/MCM-22

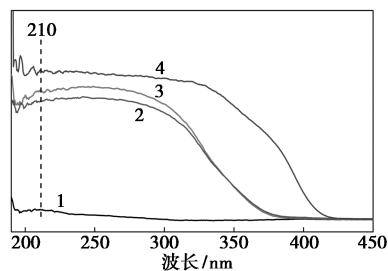
图4 TiO<sub>2</sub> 和 7% TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂的 XPS 图

由图4可以看出, TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂上除了

Si、Al、O 元素外, 还检测出 Ti 元素, 与 TiO<sub>2</sub> 中 Ti 2p 结合能一致。因此, 钛酸四丁酯改性 MCM-22 催化剂中的钛是以 TiO<sub>2</sub> 形式存在。

### 2.2.5 DR UV-Vis 表征结果

不同 TiO<sub>2</sub> 质量分数的 TiO<sub>2</sub>/MCM-22 的 DR UV-Vis 表征结果如图5所示。



1—MCM-22; 2—5% TiO<sub>2</sub>/MCM-22; 3—7% TiO<sub>2</sub>/MCM-22;  
4—TiO<sub>2</sub>

图5 TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂的 DR UV-Vis 谱图

由图5可以看出, 在 210 nm 附近的吸收峰是四配位 Ti 物种, 260~280 nm 附近是六配位 Ti 物种, 330 nm 附近的吸收峰代表着非骨架 Ti 物种的形成, 其存在形式为锐钛矿 TiO<sub>2</sub><sup>[25]</sup>。TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂在 210 nm 有略微的隆起, 该结果与 XPS 表征结果相符合, 说明改性后 MCM-22 表面有 TiO<sub>2</sub> 的存在。

### 2.2.6 N<sub>2</sub> 吸附-脱附表征结果

不同负载量 TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附表征结果如表2所示。

表2 TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂的结构性质

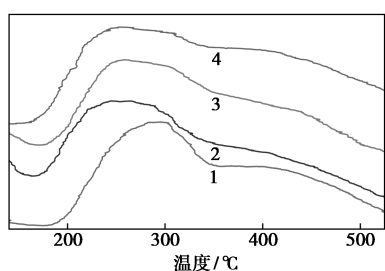
催化剂	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	总孔容/ (m <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔容/ (m <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
MCM-22	282	176	0.24	0.09
1% TiO <sub>2</sub> /MCM-22	265	163	0.21	0.09
3% TiO <sub>2</sub> /MCM-22	263	156	0.20	0.09
5% TiO <sub>2</sub> /MCM-22	263	155	0.19	0.08
7% TiO <sub>2</sub> /MCM-22	260	152	0.19	0.08

由表2可以看出, 经 TiO<sub>2</sub> 改性后, TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂的比表面积和总孔体积均略有下降, 微孔体积基本维持不变。说明 TiO<sub>2</sub> 改性仅对分子筛外表面进行修饰, 而对其孔道结构基本没有影响。

### 2.2.7 NH<sub>3</sub>-TPD 表征结果

TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 表征结果如图6所示。

由图6可以看出, 各催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线上均只有 1 个 NH<sub>3</sub> 脱附峰, 位于 200~350℃ 之间,



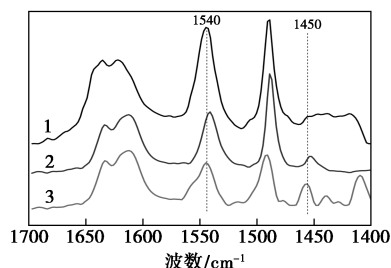
1—MCM-22; 2—3% TiO<sub>2</sub>/MCM-22; 3—5% TiO<sub>2</sub>/MCM-22;  
4—7% TiO<sub>2</sub>/MCM-22

图 6 TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 图

说明各催化剂上均只有 1 种中强酸性位<sup>[21]</sup>。经 TiO<sub>2</sub> 改性后,各催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线上脱附峰的位置向低温区移动,而且 NH<sub>3</sub> 脱附峰的面积也显著下降。说明经 TiO<sub>2</sub> 改性后,不仅催化剂上的酸性位数量有所下降,而且酸性位的强度也有所降低。与 MCM-22 分子筛原粉相比,3% TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂的酸性位数量和酸性位强度降低较少。

### 2.2.8 Py-IR 表征结果

TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂的吡啶吸附红外谱图如图 7 所示。由图 7 可以看出,与 MCM-22 原粉相比,经 TiO<sub>2</sub> 改性后,TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂上的 B 酸位的数量有所减少。随着催化剂上 TiO<sub>2</sub> 负载量由 5% 增加到 7%,催化剂上 B 酸位的数量变化不明显。



1—MCM-22; 2—5% TiO<sub>2</sub>/MCM-22; 3—7% TiO<sub>2</sub>/MCM-22

图 7 MCM-22 和 TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂的 Py-IR 图

甲苯烷基化合成 PX 是典型的酸催化过程,因此催化剂上酸性位尤其是 B 酸位的存在是必要的<sup>[21]</sup>。微孔分子筛 MCM-22 虽然具有与 PX 分子尺寸相近的孔道结构,但是由于其外表面大量的酸性位会导致 PX 异构化及甲苯直接烷基化等副反应的发生而不具备显著的择型性能。钛酸四丁酯是一种分子尺寸较大的化合物,如图 8 所示。与 MCM-22 分子筛的孔口尺寸相比,钛酸四丁酯在浸渍过程中显然不会进入微孔分子筛 MCM-22 的孔道内。因此,由 XRD 分析结果可知,TiO<sub>2</sub> 改性后,MCM-22

的结构没有受到显著影响;N<sub>2</sub> 吸附-脱附结果也说明 TiO<sub>2</sub> 改性后分子筛上的孔体积尤其是微孔体积变化不大。由 NH<sub>3</sub>-TPD 表征和吡啶红外表征结果可见,TiO<sub>2</sub> 改性后,MCM-22 的酸性位数量有一定减少,但是随着 TiO<sub>2</sub> 负载量的增加,MCM-22 分子筛上酸性位的数量并未大幅减少。这主要是由于 TiO<sub>2</sub> 改性 MCM-22 过程主要发生在分子筛的外表面,而其孔道内的酸性质并未受到明显影响。因此,TiO<sub>2</sub>/MCM-22 催化剂在甲苯烷基化合成对二甲苯过程中可以表现出很好的择型性能,而且其催化活性并未受到显著影响。

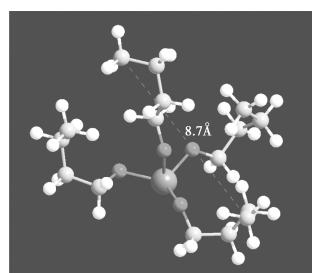
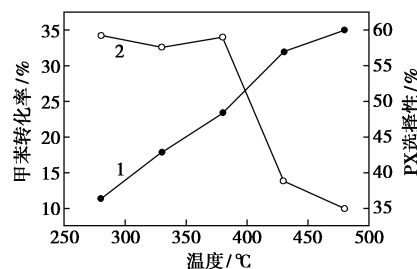


图 8 钛酸四丁酯分子结构

### 2.3 工艺条件考察

#### 2.3.1 温度的影响

在甲苯与 DMC 摩尔比为 4:1、(加入催化剂质量为 1.5 g)空速为 1 h<sup>-1</sup>、压力为常压的条件下,考察反应温度对 5% TiO<sub>2</sub>/MCM-22 分子筛催化剂催化甲苯与 DMC 烷基化合成 PX 的影响,结果如图 9 所示。



1—甲苯转化率;2—PX 选择性

图 9 温度对甲苯烷基化反应的影响

由图 9 可以看出,随着反应温度的升高,甲苯转化率持续升高。温度为 280°C 时,甲苯转化率为 11.35%;当温度升高到 380°C 时,甲苯转化率达到 23.35%;温度为 480°C 时,甲苯转化率达到 34.99%。这主要是因为温度加快了反应物分子的运动速度,增加了反应物分子的碰撞几率,使反应速度明显加快。随着温度的升高,PX 选择性逐渐降低,280°C 时 PX 选择性为 59.23%;温度升高到 380°C,PX 选择性为 58.99%;480°C 时 PX 选择性为

34.96%,降低尤为明显,这是由于温度的升高加快了PX异构化等副反应的发生。

### 2.3.2 空速的影响

在甲苯与DMC摩尔比为4:1、反应温度为380℃、压力为常压条件下,考察空速对5%  $\text{TiO}_2/\text{MCM}-22$  分子筛催化剂催化甲苯与DMC烷基化合成PX的影响,结果如图10所示。

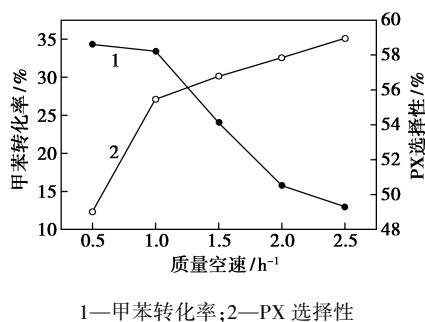


图10 空速对甲苯烷基化反应的影响

由图10可以看出,甲苯转化率随着空速的增加不断下降,当空速为0.5 h<sup>-1</sup>时,甲苯转化率为34.30%;当空速增加到2.5 h<sup>-1</sup>,甲苯转化率减少到12.99%。这主要是因为空速直接影响到反应物与催化剂的接触时间,接触时间的减少导致甲苯与DMC烷基化反应不充分,但同时在催化剂外表面上进行的副反应也会随之减少,PX选择性逐渐升高。空速为0.5 h<sup>-1</sup>时PX选择性仅有49.03%,当空速增加到2.5 h<sup>-1</sup>,PX选择性为58.96%。

## 3 结论

(1)以乙醇为溶剂,钛酸四丁酯为前驱体,通过浸渍法制备的5%  $\text{TiO}_2/\text{MCM}-22$  分子筛择形催化剂在甲苯与DMC烷基化合成PX过程中既有较高的催化活性,又表现出优异的择型性能,甲苯转化率和PX选择性分别为23.35%和58.99%。

(2)浸渍过程中钛酸四丁酯分子尺寸较大而受限于分子筛外表面,从而使 $\text{TiO}_2$ 改性微孔分子筛催化剂外表面酸性位得到有效覆盖,孔内酸性位基本不受影响。

### 参考文献

[1] 丰存礼.我国对二甲苯行业分析及发展建议[J].化工进展,2013,32(8):1988-1993.  
 [2] 孔德金,杨为民.芳烃生产技术进展[J].化工进展,2011,30(1):16-25.  
 [3] 裴力.对二甲苯的发展现状和市场分析[J].现代化工,2015,(12):4-5.  
 [4] Tsai T C, Liu S B, Wang I. Disproportionation and transalkylation

of alkylbenzenes over zeolite catalysts[J]. Applied Catalysis A General, 1999, 181(2):355-398.  
 [5] 李永昕,吴润泽,薛冰.HMCM-22/MCM-41的制备及其在甲酸碳酸二甲酯烷基化中的催化性能[J].化工进展,2010,29(5):875-879.  
 [6] 牛俊峰,梁战桥.二甲苯异构化工业过程中副反应的控制[J].石油化工,2015,44(1):89-94.  
 [7] Sotelo J L, Uguina M A, Valverde J L, et al. Deactivation kinetics of toluene alkylation with methanol over magnesium-modified ZSM-5[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993, 35(4):2548-2554.  
 [8] Inagaki S, Kamino K, Kikuchi E, et al. Shape selectivity of MWW-type aluminosilicate zeolites in the alkylation of toluene with methanol[J]. Applied Catalysis A General, 2007, 318(7):22-27.  
 [9] Zhu Z, Chen Q, Xie Z, et al. The roles of acidity and structure of zeolite for catalyzing toluene alkylation with methanol to xylene[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2006, 88(1):16-21.  
 [10] Zhao Y, Tan W, Wu H, 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.  
 [11] 韩文雯,王清涛,张群峰,等.MCM-22分子筛催化烷基化反应的研究进[J].现代化工,2017,37(10):20-24.  
 [12] 闻振浩,杨大强,朱学栋.苯和甲醇烷基化反应机理及催化剂研究进展[J].现代化工,2017,(1):41-44.  
 [13] Kim J H, Ishida A, Okajima M, et al. Modification of HZSM-5 by CVD of various silicon compounds and generation of para-selectivity[J]. Journal of Catalysis, 1996, 161(1):387-392.  
 [14] Zhu Z, Chen Q, Xie Z, et al. Shape-selective disproportionation of ethylbenzene to para-diethylbenzene over ZSM-5 modified by chemical liquid deposition and MgO[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2006, 248(1-2):152-158.  
 [15] Bauer F, Chen W H, Bilz E, et al. Surface modification of nano-sized HZSM-5 and HFER by pre-coking and silanization[J]. Journal of Catalysis, 2007, 251(2):258-270.  
 [16] 李永昕,邓丽君,薛冰.甲苯与碳酸二甲酯择形烷基化合成对二甲苯[J].化工进展,2010,29(4):665-669.  
 [17] 王永飞,薛冰,许杰,等.乙酸镁改性ZSM-5分子筛上甲苯与碳酸二甲酯的择形烷基化[J].化工进展,2011,30(7):1498-1502.  
 [18] 韩蕾,欧阳颖,罗一斌,等.不同元素改性ZSM-5分子筛在轻烃催化裂解中的应用[J].石油学报(石油加工),2018,34(2):419-429.  
 [19] Uguina M A, Sotelo J L, Serrano D P, et al. Magnesium and silicon as ZSM-5 modifier agents for selective toluene disproportionation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1992, 31(8):1875-1880.  
 [20] Liu N, Zhu X, Hua S, et al. A facile strategy for preparation of phosphorus modified HZSM-5 shape-selective catalysts and its performances in disproportionation of toluene [J]. Catalysis Communications, 2016, 77:60-64.  
 [21] 薛冰,吴浩,文琳智,等.硼酸改性MCM-22分子筛催化甲苯烷基化合成对二甲苯[J].化工进展,2017,36(6):2177-2182.  
 [22] 王振东,张云贤,张斌,等.不同形貌MCM-22分子筛的合成及其催化性能[J].石油学报(石油加工),2014,30(2):110-114.  
 [23] 廖有贵,薛金召,肖雪洋,等.固定床渣油加氢处理技术应用现状及进展[J].石油化工,2018,47(9):1020-1030.  
 [24] Chang C C, Jin F, Jang L Y, et al. Effect of the grafting agent on the structure and catalytic performance of Ti-MCM-22 [J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(20):7631-7642.  
 [25] 陆轶群.TS-1分子筛的合成及其催化性能[D].上海:华东师范大学,2016. ■