

原子层沉积技术选择性修饰 Mo/HZSM-5 对甲烷无氧芳构化反应的影响

陈长胜^{1,2}, 张斌¹, 覃勇^{1*}

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 山西太原 030001;
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:利用原子层沉积(ALD)技术选择性沉积 SiO₂ 于 Mo/HZSM-5 催化剂外表面, 制备一系列硅修饰的 Mo/HZSM-5 催化剂, 并考察其催化甲烷无氧芳构化反应的性能。通过 XRD、NH₃-TPD、BET、XPS、TEM 等表征手段对其进行表征, 结果发现, ALD 沉积二氧化硅于 Mo/HZSM-5 后, SiO₂ 主要沉积于催化剂外表面, 催化剂中强酸含量下降, 提高了催化剂催化甲烷无氧芳构化性能。

关键词:原子层沉积; 氧化硅; 烷无氧芳构化

中图分类号: O643.38

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)12-0191-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.12.040

Selective modification of Mo/HZSM-5 by atomic layer deposition and effects on methane dehydroaromatization

CHEN Chang-sheng^{1,2}, ZHANG Bin¹, QIN Yong^{1*}

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry of Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Atomic layer deposition (ALD) technique is used to deposit SiO₂ selectively onto the external surface of Mo/HZSM-5 to prepare a series of SiO₂-modified Mo/HZSM-5 catalysts. The performances of prepared Mo/HZSM-5 catalysts are evaluated through methane dehydroaromatization. By means of XRD, NH₃-TPD, BET, XPS, TEM and other characterization measures, it is found that SiO₂ is mainly deposited on the external surface of the catalyst, and the content of strong acid in the catalyst decreases, thus improving the catalyst's performance in methane dehydroaromatization.

Key words: atomic layer deposition; SiO₂; methane dehydroaromatization

当前, 天然气产量随着页岩气开采技术的发展大幅提升, 将天然气高效、经济地转化为高附加值化学品具有重要意义^[1]。甲烷无氧芳构化 (Methane Nonoxidative Dehydroaromatization, MDA) 因其原子利用率高、芳烃选择性好而受到广泛地关注。1993年, 大连化物所的王林胜等^[2]首次报道了 Mo/H-ZSM-5 金属-酸双功能催化剂催化甲烷在 700℃ 实现无氧芳构化过程, 并获得较高的苯收率。其后, 研究者又对 W^[3]、Co-Ga^[4]、Fe^[5]、V^[6]、Zn^[3] 等金属进行了系统的研究与对比, 其中以 Mo 的催化性能最优。

MDA 反应是热力学限制过程, 需要较高的反应温度, 在 700℃ 时, 甲烷制备芳烃的平衡转化率仅为 12%^[7]。高温条件下对催化剂的稳定性和选择性控

制充满挑战。目前, Mo/HZSM-5 金属-酸双功能催化剂是最全面、最具有工业化前景的 MDA 反应催化剂^[8]。

在高温富碳条件下, Mo/HZSM-5 催化剂主要存在稳定性差、容易积碳等问题^[7,9]。MDA 反应的积碳主要来源于高温条件下分子筛外表面酸性位催化芳烃产物形成多聚物, 进而形成焦油堵塞分子筛孔道, 致使催化剂失活^[10-11]。基于此, 钼基催化剂酸性调控主要集中在分子筛 HZSM-5 的改性上, 如通过水蒸气处理^[12]、酸处理^[13]、碱处理^[14]、硅烷化^[15]等方法。这些方法均通过调控分子筛的酸性来提高催化剂催化性能, 但存在破坏分子筛孔道、不利于 Mo 物种的落位等问题。包信和院士课题组^[16]利用 H MAS NMR 技术证明 Mo 原子进入分子

收稿日期: 2019-02-02; 修回日期: 2019-10-10

作者简介: 陈长胜 (1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向为多相催化, chenc@sxicc.ac.cn; 覃勇 (1973-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为原子层沉积和多相催化, 通讯联系人, qinyong@sxicc.ac.cn。

筛孔道内的驱动力与 B 酸含量密切相关,随后利用水蒸气后处理 Mo/HZSM-5 方法制备的催化剂较水蒸气直接处理 HZSM-5 分子筛制备的催化剂催化效果更佳^[17],证明水蒸气后处理更有利于 Mo 原子的落位。而酸、碱都能与 MoO_x 反应,不利于 Mo/HZSM-5 中 Mo 原子的落位。硅烷化方法主要是有机硅烷与酸反应形成硅烷化催化剂,MoO_x 不溶于有机硅烷,不会破坏 Mo 原子的落位,说明用硅烷化后处理 Mo/HZSM-5 的方法改性 Mo/HZSM-5 催化剂是可行的,而目前尚未有文献报道用硅烷化方法对 Mo/HZSM-5 催化剂进行改性。

原子层沉积 (Atomic Layer Deposition, ALD) 是一种精确的薄膜生长技术,可埃级别、原子/分子水平上控制薄膜生长,具有很好的均匀性和重复性^[18]。根据课题组之前的研究,可以通过调节前驱体的扩散时间,将 TiO₂ 选择性沉积于 SBA-15 外表面和孔口处,达到选择性调控分子筛的目的^[19]。Satoshi Kamiyama 等^[20]利用 SiH(N(CH₃)₂)₃ 的自催化性质,开发出温和条件 ALD 沉积 SiO₂ 方法,避免高温对基底的损伤。因此,利用 ALD 技术可以在温和条件下将 SiO₂ 选择性沉积于分子筛外表面和孔口处。

在本实验中,笔者先通过浸渍法制备 Mo/HZSM-5 催化剂,然后利用 ALD 技术将 SiO₂ 沉积在 Mo/HZSM-5 外表面和孔口处,选择性掩蔽分子筛酸性位,并进一步研究该方法改性的催化剂对催化 MDA 反应性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 Mo/HZSM-5 的制备

ZSM-5 [南开大学催化剂厂生产, $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 46$] 中加入 NH₄NO₃ 溶液 (1 mol/L), 加热至 90℃ 并保持 1 h, 110℃ 干燥 4 h, 重复 4 遍, 得到 HZSM-5。通过等体积浸渍法制备 6% Mo/HZSM-5 (质量分数), 110℃ 干燥 4 h, 然后 500℃ 焙烧 4 h。

1.1.2 ALD 沉积 SiO₂

ALD 设备由课题组成员自行设计、组装。Mo/HZSM-5 由乙醇分散并均匀地涂在石英片上, 置于 ALD 设备腔体内, 腔体温度设定 180℃。SiH(N(CH₃)₂)₃ (南京爱牟源科学器材有限公司生产) 和 O₃ 作为沉积 SiO₂ 的前驱体交替脉冲进入腔体内, 完成 SiO₂ 的沉积。SiH(N(CH₃)₂)₃ 前驱体

保持 40℃。SiH(N(CH₃)₂)₃ 和 O₃ 的扩散和脉冲时间均为 1 s 和 60 s。沉积完 SiO₂ 的催化剂表示为 xSi-6% Mo/HZSM-5 (x 为 SiO₂ 的循环数, Mo 的质量分数为 6%)。

1.2 催化剂性能评价

利用常压固定床进行催化剂性能测试, 催化剂质量为 50 mg, 置于内径 5.2 mm 的石英管内。反应在空气气氛下加热到 500℃, 然后切换为 CH₄/Ar (CH₄ 体积分数 10%), 流速为 12.5 mL/min, 继续加热至 700℃ 进行甲烷芳构化反应。利用岛津 GC-2014C (TCD 检测器, 色谱柱 GDX-104) 检测 H₂、CH₄、Ar、CO; 利用福立 GC-9720 (FID 检测器, 色谱柱 HP-5) 检测 CH₄、C₂、苯、甲苯、萘。

1.3 催化剂表征

利用 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪测试样品晶体结构。利用 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2020 HD88 物理吸附仪进行样品的 N₂ 吸附-脱附实验, 样品的预处理条件为: 200℃ 脱附 8 h。利用 AXIS ULTRA DLD (Shimadzu/Kratos) X 射线光电子能谱仪测量样品表面 Mo 和 Si 电子状态和含量变化。利用美国安捷伦公司生产的 Agilent 725 型 ICP 测试样品的体相 Mo 和 Si 含量。利用先权公司生产的 TP-5080 全自动多相吸附仪进行 NH₃-TPD 测试, 50 mg 样品放入石英管中, 在 N₂ 吹扫下 10℃/min 升到 500℃, 保持 30 min, 降温到 100℃ 吹扫 1 h, 然后用 NH₃/N₂ (20% NH₃) 吸附 30 min, 待基线平稳后, 10℃/min 升到 700℃, 得到脱附曲线。利用 JEM 2100 型透射电镜进行 TEM 分析。

2 结果与讨论

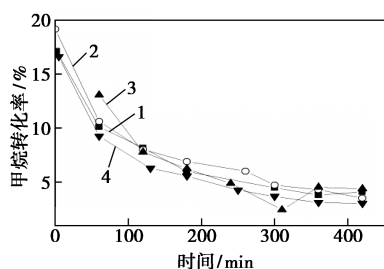
2.1 催化剂活性评价

不同催化剂对甲烷无氧芳构化催化性能的影响如表 1 所示, 4 种催化剂在甲烷无氧芳构化反应中催化性能如图 1 所示。

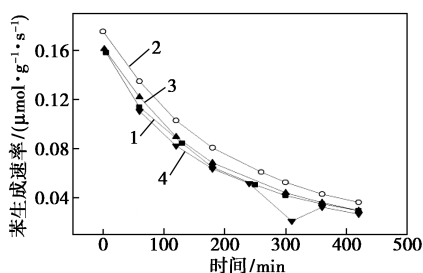
表 1 不同催化剂对甲烷无氧芳构化催化性能的影响

样品	CH ₄ 转化率/ % ^①	苯生成速率/ [μmol·(g·s) ⁻¹] ^①	失活速率/ (%·h ⁻¹) ^②
6% Mo/HZSM-5	6.26	0.084	1.57
10Si-6% Mo/HZSM-5	8.10	0.100	1.38
20Si-6% Mo/HZSM-5	8.16	0.089	1.40
30Si-6% Mo/HZSM-5	7.78	0.082	2.73

注: ①反应 2 h 数据; ②60 min 到 240 min 内失活速率。



1—20Si-6% Mo/HZSM-5; 2—10Si-6% Mo/HZSM-5;
3—30Si-6% Mo/HZSM-5; 4—6% Mo/HZSM-5
(a) 4 种催化剂甲烷转化率



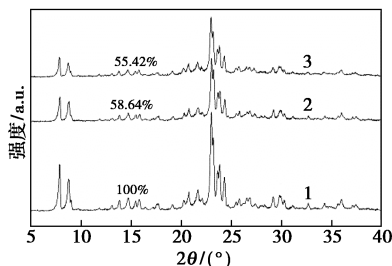
1—6% Mo/HZSM-5; 2—10Si-6% Mo/HZSM-5;
3—20Si-6% Mo/HZSM-5; 4—30Si-6% Mo/HZSM-5
(b) 4 种催化剂苯生成速率

图 1 4 种催化剂在甲烷无氧芳构化反应中催化性能

从图 1 中可以看出,在 420 min 反应时间内,10Si-6% Mo/HZSM-5 催化剂的转化率和苯生成速率均最佳,说明沉积 SiO₂ 可提高催化剂的催化性能。从表 1 可以看到,10Si-6% Mo/HZSM-5 催化剂在反应 2 h 后苯生成速率最快,失活速率最低,失活速率由 6% Mo/HZSM-5 的 1.57%/h 降到 1.40%/h。随着循环数增加,甲烷转化率变化不大,苯生成速率下降,失活速率变快。说明沉积循环 10 次 SiO₂ 效果最好。

2.2 XRD 表征

载体和催化剂 XRD 图谱如图 2 所示。



1—HZSM-5; 2—6% Mo/HZSM-5; 3—10Si-6% Mo/HZSM-5

图 2 载体和催化剂 XRD 图谱

由图 2 可以看出,载体和催化剂均在 7.9、8.8、23、23.9、24.4° 出现 HZSM-5 特征衍射峰^[21]。而负

载 Mo 和 ALD 沉积 SiO₂ 后的催化剂均未出现 Mo 物种和 Si 物种的特征衍射峰,说明 Mo 物种和 Si 物种均匀分散于分子筛上,且 ALD 沉积过程不会破坏分子筛的晶相。将 HZSM-5 结晶度定义为 100%,以 7.9、8.8、23、23.9、24.4° 处的峰面积之和标定相对结晶度。通过计算可知,6% Mo/HZSM-5、10Si-6% Mo/HZSM-5 的相对结晶度分别为 58.64%、55.42%,ALD 沉积 SiO₂ 后结晶度相较于 6% Mo/HZSM-5 变化不大,进一步证实 ALD 沉积 SiO₂ 未破坏分子筛的晶相。

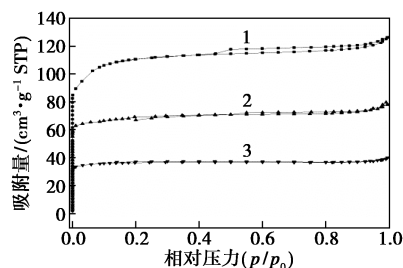
2.3 催化剂孔结构

催化剂的孔结构参数及 N₂ 吸-脱附曲线分别如表 2 和图 3 所示。

表 2 催化剂孔结构

样品	$S_{\text{BET}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{micro}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{exter}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micro}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$D_{\text{micro}}/$ nm
HZSM-5	377.2	286.2	91.0	0.17	0.50
6% Mo/HZSM-5	232.4	186.4	46.0	0.11	0.49
10Si-6% Mo/HZSM-5	123.2	112.6	10.5	0.06	0.51

注: S_{BET} 为 BET 法计算的表面积; S_{micro} 为 t-plot 法计算微孔表面积; S_{exter} 为 V t-plot 法计算外表面积; V_{micro} 为 HK 法计算孔体积; D_{micro} 为 HK 法计算孔径。



1—HZSM-5; 2—6% Mo/HZSM-5; 3—10Si-6% Mo/HZSM-5

图 3 催化剂 N₂ 吸-脱附曲线

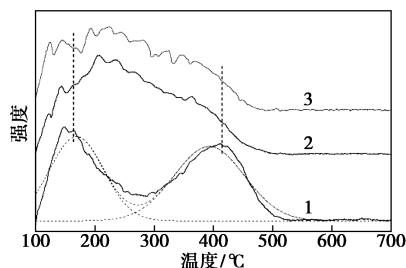
由表 1 可以看出,HZSM-5 浸渍 6% Mo 后,BET 表面积从 377.2 m²/g 下降到 232.4 m²/g,微孔体积从 0.17 cm³/g 下降到 0.11 cm³/g,而微孔孔径变化不大,这是由于金属 Mo 进入分子筛孔道内造成的^[22]。6% Mo/HZSM-5 通过 ALD 沉积 SiO₂ 后,BET 表面积从 232.4 m²/g 下降到 123.2 m²/g,微孔体积从 0.11 cm³/g 下降到 0.06 cm³/g,微孔孔径变化不大,说明沉积的 SiO₂ 进入孔道,但未堵塞孔道^[23]。

由图 3 可以看出,HZSM-5 的 N₂ 吸-脱附曲线是 I 类和 IV 类的混合,表明 HZSM-5 不仅存在微

孔,也存在介孔。6% Mo/HZSM-5 和 10Si-6% Mo/HZSM-5 的 N₂ 吸-脱附曲线均为 I 类型,表明这 2 种催化剂不存在介孔。HZSM-5、6% Mo/HZSM-5、10Si-6% Mo/HZSM-5 催化剂吸附量依次下降,进一步证实浸渍 Mo 和沉积 SiO₂ 后催化剂孔体积下降。

2.4 催化剂酸性分析

催化剂 NH₃-TPD 曲线如图 4 所示。



1—HZSM-5; 2—6% Mo/HZSM-5; 3—10Si-6% Mo/HZSM-5

图 4 催化剂 NH₃-TPD 曲线

由图 4 可以看出, HZSM-5 在 164°C 和 414°C 存在 2 个脱附峰,分别为强酸和弱酸^[24],相较于 HZSM-5、6% Mo/HZSM-5 和 10Si-6% Mo/HZSM-5 催化剂的强酸数量显著降低,弱酸数量变化不大,中强酸数量有所增强,中强酸是由 Mo 物种与强酸作用生成的^[25]。10Si-6% Mo/HZSM-5 相较于 6% Mo/HZSM-5,强酸与弱酸含量变化不大,中强酸含量降低,说明 SiO₂ 主要沉积于 MoO_x 上。

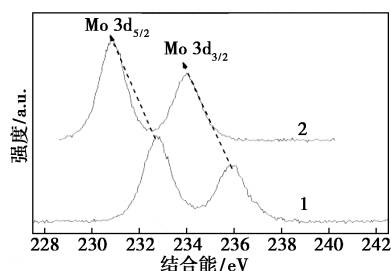
2.5 ICP 和 XPS 分析

催化剂的 ICP 和 XPS 分析结果分别如表 3、图 5 所示。

表 3 催化剂 ICP 和 XPS 结果

催化剂	$n(\text{Mo})/n(\text{Si})$ ^①	$n(\text{Mo})/n(\text{Si})$ ^②
6% Mo/HZSM-5	0.133	0.32
10Si-6% Mo/HZSM-5	0.130	0.21

注:①ICP-OES 检测结果;②XPS 检测结果。



1—6% Mo/HZSM-5; 2—10Si-6% Mo/HZSM-5

图 5 不同催化剂 XPS

由表 3 可以看出,循环沉积 10 次 SiO₂ 后,通过 ICP-OES 测试发现,体相 $n(\text{Mo})/n(\text{Si})$ 变化不大;而通过 XPS 测试催化剂表面 Mo、Si 含量变化发现,催化剂表面 $n(\text{Mo})/n(\text{Si})$ 由 0.32 降到 0.21,说明 Si 主要沉积在催化剂外表面。

由图 5 可以看出,沉积 SiO₂ 后,Mo₃d_{5/2} 结合能由 232.8 eV 减小为 230.8 eV, Mo₃d_{3/2} 结合能由 235.9 eV 减小为 234.1 eV,表明 Mo 的价态由+6 变成+5^[26], Mo 的还原度提高,有利于 Mo 物种的碳化^[27],从而使催化剂催化性能提高。

2.6 TEM 分析

不同催化剂反应后的 TEM 图如图 6 所示。

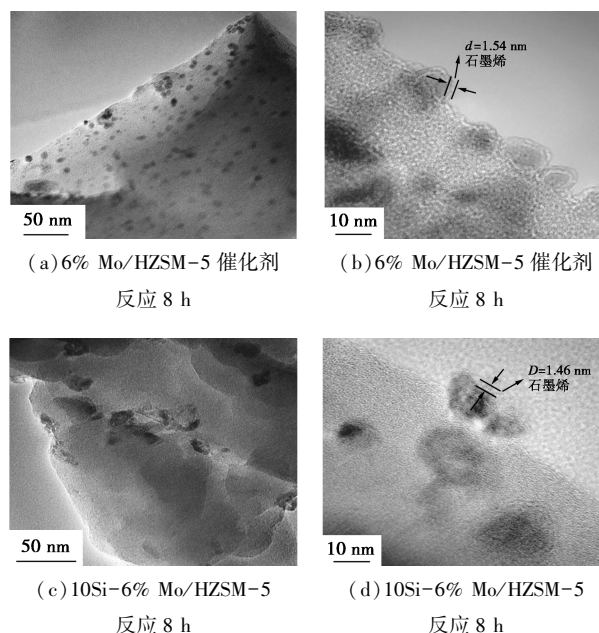


图 6 不同催化剂反应后 TEM 图片

由图 6(a)和图 6(c)可以看出,循环沉积 10 次 SiO₂ 修饰的催化剂在反应 8 h 后,催化剂颗粒未发生明显团聚且分布均匀,说明沉积 SiO₂ 修饰 Mo/HZSM-5 可以抑制催化剂的烧结。而由图 6(b)和图 6(d)可以看出, Mo 物种表面生成石墨型积碳^[11],沉积 SiO₂ 修饰的催化剂孔口处积碳较少,积碳厚度由 1.54 nm 减小到 1.46 nm,这是由于 SiO₂ 的保护使催化剂积碳减少。因此,沉积 SiO₂ 修饰催化剂既可以抑制催化剂的烧结,又可减少积碳的生成,提高催化剂的催化性能

3 结论

通过原子层沉积技术选择性沉积 SiO₂ 于 Mo/HZSM-5 外表面和孔口处,并进行甲烷无氧芳构化

反应。结果表明,沉积 SiO₂ 后,催化剂的酸含量减少,降低了积碳位点;Mo 物种的还原度提高,使得催化剂中 Mo 物种更易被碳化;催化剂抗烧结能力提高。因此,利用原子层沉积技术沉积 SiO₂ 修饰 Mo/HZSM-5 催化剂可以提高甲烷无氧芳构化反应活性和稳定性。

参考文献

- [1] Gao J, Zheng Y T, Jehng J M, *et al.* Identification of molybdenum oxide nanostructures on zeolites for natural gas conversion[J]. *Science*, 2015, 348(6235): 686-690.
- [2] Wang L S, Tao L X, Xie M S, *et al.* Dehydrogenation and aromatization of methane under nonoxidizing conditions [J]. *Catalysis Letters*, 1993, 21(1-2): 35-41.
- [3] Zeng J L, Xiong Z T, Zhang H B, *et al.* Nonoxidative dehydrogenation and aromatization of methane over W/HZSM-5-based catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 1998, 53(1-2): 119-124.
- [4] Liu J F, Jin L, Liu Y, *et al.* Methane aromatization over cobalt and gallium-impregnated HZSM-5 catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2008, 125(3-4): 352-358.
- [5] Tan P. Active phase, catalytic activity, and induction period of Fe/zeolite material in nonoxidative aromatization of methane [J]. *J Catal*, 2016, 338: 21-29.
- [6] Weckhuysen B M, ang D, Rosynek M P, *et al.* Conversion of methane to benzene over transition metal ion ZSM-5 zeolites: II. Catalyst characterization by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *J Catal*, 1998, 175(2): 347-351.
- [7] Liu Y, Li D F, Wang T Y, *et al.* Efficient conversion of methane to aromatics by coupling methylation reaction[J]. *ACS Catal*, 2016, 6(8): 5366-5370.
- [8] Han S J, Kim S K, Hwang A, *et al.* Non-oxidative dehydroaromatization of methane over Mo/H-ZSM-5 catalysts: A detailed analysis of the reaction-regeneration cycle [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 241: 305-318.
- [9] 张鹏飞, 马记源, 尹金莲, 等. 改性 Mo-Co/HZSM-5 催化剂对甲烷无氧芳构化反应的影响[J]. *现代化工*, 2015, 35(11): 77-80.
- [10] Schwach P, Pan X L, Bao X H, *et al.* Direct conversion of methane to value-Added chemicals over heterogeneous catalysts: Challenges and prospects[J]. *Chem Rev*, 2017, 117(13): 8497-8520.
- [11] 赵珂珂, 黄鑫, 贾丽涛, 等. W 掺杂对 Mo/HZSM-5 催化甲烷无氧芳构化性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2017, 45(11): 1384-1391.
- [12] Lu Y, Ma D, Xu Z S, *et al.* A high coking-resistance catalyst for methane aromatization [J]. *Chem Commun*, 2001, (20): 2048-2049.
- [13] Shu Y Y, Ohnishi R, Ichikawa M, *et al.* Stable and selective dehydrocondensation of methane towards benzene on modified Mo/HMCM-22 catalyst by the dealumination treatment [J]. *Catalysis Letters*, 2002, 81(1-2): 9-17.
- [14] Song Y B, Sun C Y, Shen W J, *et al.* Hydrothermal post-synthesis of HZSM-5 zeolite to enhance the coke-resistance of Mo/HZSM-5 catalyst for methane dehydroaromatization [J]. *Catalysis Letters*, 2006, 109(1-2): 21-24.
- [15] 王红霞, 谭大力, 徐奕德, 等. 硅烷化处理对 Mo/HZSM-5 催化剂上甲烷脱氢芳构化活性的影响 [J]. *催化学报*, 2004, (6): 445-449.
- [16] Zhuang L S. L. L. J. Study on bifunctionality of Mo/HZSM-5 catalysts for methane dehydro-aromatization under non-oxidative condition [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2002, (Z1): 18-27.
- [17] Wang H X, Su L L, Zhuang J Q, *et al.* Post-steam-treatment of Mo/HZSM-5 catalysts: An alternative and effective approach for enhancing their catalytic performances of methane dehydroaromatization [J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107(47): 12964-12972.
- [18] Liang H J, Zhang B, Ge H B, *et al.* Porous TiO₂/Pt/TiO₂ Sandwich catalyst for highly selective semihydrogenation of alkyne to olefin [J]. *ACS Catal*, 2017, 7(10): 6567-6572.
- [19] Zhang S F, Zhang B, Liang H J, *et al.* Encapsulation of homogeneous catalysts in mesoporous materials using diffusion-limited atomic layer deposition [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2018, 57(4): 1091-1095.
- [20] Kamiyama S, Miura T, Nara Y, *et al.* Comparison between SiO₂ films deposited by atomic layer deposition with SiH₂[N(CH₃)(2)](2) and SiH[N(CH₃)(2)](3) precursors [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(4): 1517-1521.
- [21] Kikuchi S, Kojima R, Ma H T, *et al.* Study on Mo/HZSM-5 catalysts modified by bulky aminoalkyl-substituted silyl compounds for the selective methane-to-benzene (MTB) reaction [J]. *J Catal*, 2006, 242(2): 349-356.
- [22] Liu H M, Shen W J, Bao X H, *et al.* Methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalysts: The reactivity of MoC_x species formed from MoO_x associated and non-associated with Bronsted acid sites [J]. *Appl Catal a-Gen*, 2005, 295(1): 79-88.
- [23] 谷晓敏, 张斌, 梁浩杰, 等. 利用原子层沉积制备 Pt/HZSM-5 催化剂用于乙酰丙酸水相加氢制备戊酸(英文)[J]. *燃料化学学报*, 2017, 45(6): 714-722.
- [24] Abdelsayed V, Shekhawat D, Smith M W, *et al.* Effect of Fe and Zn promoters on Mo/HZSM-5 catalyst for methane dehydroaromatization [J]. *Fuel*, 2015, 139: 401-410.
- [25] Liu H M, Li Y, Shen W J, *et al.* Methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalysts in the absence of oxygen: Effects of silanation in HZSM-5 zeolite [J]. *Catal Today*, 2004, 93-5: 65-73.
- [26] Fadeeva E V, Tkachenko O P, Kucherov A V, *et al.* Investigation of the molybdenum state in the Mo(4%)/HZSM-5 catalyst for methane aromatization [J]. *Russ Chem B*, 2012, 61(12): 2230-2235.
- [27] Ma H T, Ohnishi R, Ichikawa, *et al.* Highly stable performance of methane dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 catalyst with a small amount of H-2 addition into methane feed [J]. *Catalysis Letters*, 2003, 89(1-2): 143-146. ■