

# 浸渍溶剂对 Pt/ZSM-5 催化甲苯与 甲醇烷基化合成对二甲苯反应稳定性的影响

赵成浩<sup>1</sup>, 张安峰<sup>1\*</sup>, 韩 贺<sup>1</sup>, 李孝国<sup>2</sup>, 李永恒<sup>2</sup>, 侯章贵<sup>2</sup>, 郭新闻<sup>1</sup>  
(1.大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116021;  
2.中海油炼化化工科学研究院(北京)有限公司, 北京 102209)

**摘要:**以氯铂酸为 Pt 前驱体, 分别以丙酮、水及氨水为溶剂, 采用等体积浸渍法制备了质量分数为 0.3% 的 Pt/ZSM-5 催化剂, 考察了不同溶剂对 Pt/ZSM-5 催化剂在高压、低水、低氢及低甲苯甲醇比的反应条件下的甲苯甲醇烷基化反应稳定性的影响。利用 XRD、SEM、N<sub>2</sub> 吸附-脱附、NH<sub>3</sub>-TPD 和 TG 等表征方法对催化剂进行了表征。结果表明, 以丙酮为溶剂负载 Pt, 不会影响对二甲苯的选择性, 但 Pt 的加氢能力较差、稳定性欠佳, 反应 55 h 后, 活性仅为初始活性的 54.4%; 以水为溶剂负载 Pt, 对二甲苯选择性略微降低, 其加氢能力增强, 反应 55 h 时可保持初始活性的 78.0%; 以氨水为溶剂负载 Pt, 对二甲苯选择性略微降低, 其 Pt 物种分散度更高, 距离活性中心更近, 故其加氢能力最为优异, 稳定性显著提高, 反应 200 h 仍可保持初始活性的 81.4%。

**关键词:**择型催化; Pt/ZSM-5; 对二甲苯; 稳定性; 溶剂

**中图分类号:** TQ204.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2022)03-0109-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.03.022

## Effect of impregnation solvent on stability of Pt/ZSM-5 catalyst for alkylation of toluene with methanol to para-xylene

ZHAO Cheng-hao<sup>1</sup>, ZHANG An-feng<sup>1\*</sup>, HAN He<sup>1</sup>, LI Xiao-guo<sup>2</sup>, LI Yong-heng<sup>2</sup>,  
HOU Zhang-gui<sup>2</sup>, GUO Xin-wen<sup>1</sup>

(1.State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116021, China;

2.CNOOC Research Institute of Refining and Petrochemicals (Beijing) Co., Ltd., Beijing 102209, China)

**Abstract:** Pt/ZSM-5 catalysts with 0.3 wt% loading is prepared via incipient wetness impregnation method with chloroplatinic acid as precursor, and using acetone, water and ammonium hydroxide as solvents, respectively. The effects of solvent on the stability of Pt/ZSM-5 in alkylation of toluene with methanol are investigated under the reaction conditions of high pressure, low water, low hydrogen and low ratio of toluene to methanol. Pt/ZSM-5 catalysts are characterized by XRD, SEM, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, NH<sub>3</sub>-TPD and TG. Results show that as Pt is loaded with acetone as solvent, there is no impact on the catalyst's selectivity for p-xylene, both the hydrogenation ability and stability of Pt are poor, and the catalyst's activity remains only 54.4% of the initial activity after 55 hours of reactions. As Pt is loaded with water as solvent, the catalyst's selectivity for p-xylene drops slightly, its hydrogenation ability is slightly stronger, and its activity maintains 78.0% of the initial activity after 55 hours of reaction. In addition, as Pt is loaded with ammonium hydroxide as solvent, the catalyst's selectivity for p-xylene drops slightly, Pt species dispersion in the catalyst is higher and closer to active centers, so the catalyst's hydrogenation ability is the best, and its stability is significantly improved. Its activity keeps still 81.4% of the initial activity after 200 hours of reaction.

**Key words:** shape-selective catalysis; Pt/ZSM-5; para-xylene; stability; solvent

对二甲苯(PX)是重要的有机化工原料之一, 其经过进一步加工可生产涤纶纤维、聚酯薄膜和工程塑料等重要产品。我国是全球对二甲苯市场最大的需求国, 尽管我国 PX 产能逐年增加, 尚不能完全取代进口<sup>[1]</sup>。

目前主流 PX 生产技术是依靠芳烃联合装置, 以二甲苯异构化、甲苯歧化或甲苯与 C9 芳烃歧化和烷基转移等反应为核心的生产工艺<sup>[2]</sup>。以甲苯

和甲醇为原料, 在择形催化剂的作用下直接一步高选择性地合成对二甲苯, 有望成为取代高成本、高能耗的传统工艺的新合成路线<sup>[3]</sup>, 具有巨大的经济效益。

ZSM-5 催化剂经改性后, 在甲苯甲醇烷基化反应中具备对位的择形性<sup>[4-6]</sup>。目前改性方式主要有非金属(Si、P、B)改性及金属(Mg、Ca、Ba、Co、Ni)改性以及多步复合改性<sup>[7-16]</sup>。但该类催化剂易积炭失

收稿日期: 2021-03-30; 修回日期: 2022-01-04

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(22008019)

作者简介: 赵成浩(1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为分子筛合成、改性及工业化应用, zch042796@163.com; 张安峰(1978-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为分子筛催化, 通讯联系人, zhangaf@dlut.edu.cn。

活,原因是甲醇极易脱水转化成乙烯、丙烯等烃类,其自聚或与大分子聚合形成积炭前驱体,堵塞分子筛孔道,覆盖活性中心,导致催化剂失活。赵岩等<sup>[17]</sup>在复合改性后的 ZSM-5 催化剂上负载 Pt、Pd 等具有加氢活性的贵金属,可以显著地提高催化剂的稳定性。韩贺等<sup>[18]</sup>研究发现,复合改性 ZSM-5 上负载廉价加氢金属 Ni 同样具备在不改变催化剂选择性的同时提高催化剂稳定性的作用。综合比较,Pt 是提高 ZSM-5 催化甲苯甲醇烷基化反应稳定性的最有效金属之一。

Leonel 等<sup>[19]</sup>在丝光沸石上负载 Pt,以  $H_2PtCl_6$  为前驱体,Pt 经还原后主要位于分子筛表面;以  $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$  为前驱体,Pt 经还原后主要是以纳米形式分散于丝光沸石的孔道内。张志华等<sup>[20]</sup>考察了不同 Pt 前驱体对 Pt 在 SAPO-11 分子筛上分散度的影响,发现 Pt 以  $[PtCl_6]^{2-}$  形式存在时,Pt 因催化剂表面的静电吸附作用而附着于催化剂外表面,Pt 以  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  形式存在时,除了在催化剂外表面吸附沉积,部分 Pt 以离子交换的形式键合于分子筛的特定位置,因此采用  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  为前驱体时 Pt 的分散度要优于  $[PtCl_6]^{2-}$ 。

笔者以氯铂酸为 Pt 前驱体,采用丙酮、水以及氨水为溶剂对 ZSM-5 催化剂负载 Pt,考察了不同溶剂制备的 Pt/ZSM-5 催化剂在甲苯甲醇烷基化反应中的催化性能,分析了不同溶剂对 Pt 加氢活性及催化剂稳定性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及试剂

氯铂酸,分析纯,沈阳市金科试剂有限公司生产;丙酮,分析纯,天津市化学试剂三厂生产;氨水,分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;甲醇,分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;甲苯,化学纯,中国石油辽河石化公司生产;去离子水,自制。

### 1.2 Pt/ZSM-5 催化剂的制备

以 Si-P-Mg 复合改性的 ZSM-5 分子筛催化剂为母体(Z5-Parent)<sup>[16]</sup>,分别以一定浓度的氯铂酸丙酮溶液、氯铂酸水溶液及氯铂酸氨水溶液等体积浸渍 4 h,常温下放置 2 h 后于 80℃ 烘干 30 min,540℃ 焙烧 4 h,得到不同溶剂载 Pt 的改性催化剂,分别用 Z5-CAA、Z5-CAW 和 Z5-CAM 表示。各催化剂中 Pt 的质量分数均为 0.3%。

### 1.3 催化剂的表征

利用日本 Rigaku 公司生产的 SmartLab 型 XRD

分析催化剂的晶体结构(XRD),Cu K $\alpha$  射线源,电压为 40 kV,扫描范围  $2\theta$  为 5~50°,扫描速率为 8°/min。

利用日本 Hitachi 公司生产的 SU-8200 扫描电镜进行催化剂形貌表征(SEM)。

利用美国 Quantachrom 公司生产的 Autosorb-IQ 型物理吸附仪进行低温  $N_2$  物理吸附法测定催化剂比表面积和孔体积。

利用美国 Quantachrom 公司生产的 ChemBET Pulsar TPR/TPD 化学吸附仪对催化剂进行  $NH_3$ -TPD 分析。从 120℃ 升温至 650℃,升温速率为 10℃/min。

利用瑞士 Mettler Toledo 公司生产的 TGA/SDTA-851 型差热分析仪对催化剂样品进行热失重分析,从常温升温至 850℃,升温速率为 10℃/min,空气气氛下进行。

### 1.4 催化剂评价

利用实验室自制的连续流动固定床微型反应器进行催化剂评价,反应管为长度约 60 cm、内径约 0.8 cm 的自制不锈钢管。催化剂置于反应管的恒温段,上下采用瓷球填充,反应压力为 0.2 MPa,反应温度为 460℃、质量空速为 6 h<sup>-1</sup>,反应原料甲苯(T)和甲醇(M)采用  $n(T)/n(M)=2$  的摩尔比混合后经平流泵打入反应管内,反应体系通入水和氢气,产物经冷凝器分离收集。通入原料前,催化剂在 500℃ 下还原 1 h,还原气氛为氢气,流量为 33 mL/min。

利用福立 GC-7890 型气相色谱仪检测气相产物组成,配有 HP-PLOT/Q plot 柱(30 m×0.535 mm×40  $\mu$ m)和 FID 检测器;利用安捷伦 GC6890N 型气相色谱仪分析油相产物,配有 HP-INNOWAX 毛细管柱(60 m×0.32 mm×0.5  $\mu$ m)和 FID 检测器。

催化剂评价指标包括对二甲苯选择性( $S_{PX}$ )和甲苯转化率( $C_T$ ):

$$S_{PX} = (n_{PX}/n_X) \times 100\% \quad (1)$$

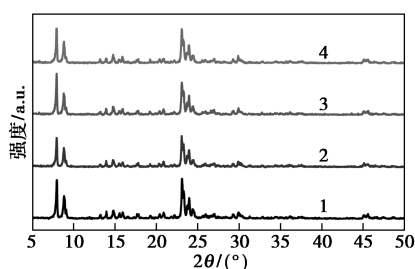
$$C_T = (1 - n_T/n_A) \times 100\% \quad (2)$$

式中: $n_X$  为产物中二甲苯的物质的量, mol; $n_{PX}$  为产物中对二甲苯的物质的量, mol; $n_A$  为反应物中甲苯的物质的量, mol; $n_T$  为产物中甲苯的物质的量, mol。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

母体及采用不同溶剂制备的 Pt/ZSM-5 催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示。



1—Z5-Parent; 2—Z5-CAA; 3—Z5-CAW; 4—Z5-CAM

图1 母体及采用不同溶剂制备的 Pt/ZSM-5 催化剂的 XRD 图谱

由图1可以看出,母体及负载 Pt 的催化剂均具有典型的 MFI 拓扑结构,在  $2\theta$  为  $7.8^\circ$ 、 $8.8^\circ$ 、 $23.1^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 、 $24.4^\circ$  处出现了 5 个特征衍射峰,证明负载 Pt 并未对催化剂的晶体结构造成影响。且并未观察到 Pt 的特征衍射峰,表明在负载量为 0.3% 时, Pt 物种的分散性较好。

## 2.2 SEM 表征

催化剂母体按照王祥生等<sup>[14]</sup>所述方法合成,未成型的 ZSM-5 母体扫描电镜图如图 2 所示。

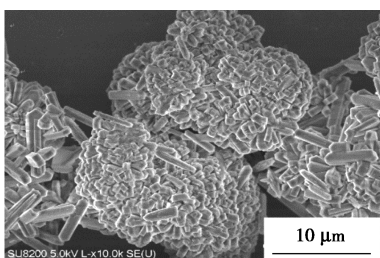
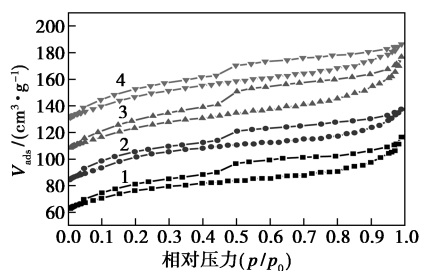


图2 未成型的 ZSM-5 分子筛母体 SEM 照片

由图2可以看出,分子筛团聚现象明显,其单晶厚度约为  $500\sim 1\ 000\text{ nm}$ ,长度约为  $3\sim 5\ \mu\text{m}$ ,而分子筛晶粒堆积产生的晶间介孔具有更大的容碳空间<sup>[21]</sup>,催化剂的抗积炭能力更优、稳定性较强,故选用其作为母体。

## 2.3 N<sub>2</sub> 吸附-脱附

母体及采用不同溶剂制备的 Pt/ZSM-5 催化剂的 N<sub>2</sub> 物理吸附曲线如图 3 所示,其孔结构参数如表 1 所示。



1—Z5-Parent; 2—Z5-CAA; 3—Z5-CAW; 4—Z5-CAM

图3 母体及采用不同溶剂制备的 Pt/ZSM-5 催化剂的 N<sub>2</sub> 物理吸附曲线

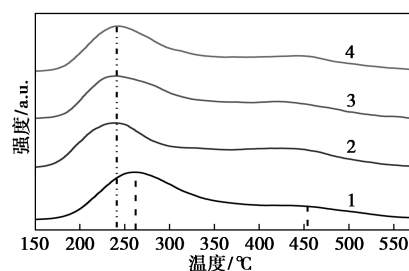
表1 母体及采用不同溶剂制备的 Pt/ZSM-5 催化剂的孔结构参数

样品名称	BET 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/ ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )
Z5-Parent	279	0.18	0.11
Z5-CAA	303	0.19	0.12
Z5-CAW	298	0.21	0.11
Z5-CAM	302	0.19	0.11

由图3可以看出,母体及采用不同溶剂制备的 Pt/ZSM-5 催化剂的吸附曲线均为典型的 IV 型曲线,证明其均为多级孔沸石催化剂。由表1中可以看出,负载 Pt 后的催化剂的比表面积均略有增加,各催化剂总孔容及微孔孔容改性前后基本保持不变。

## 2.4 NH<sub>3</sub>-TPD 分析

母体及采用不同溶剂制备的 Pt/ZSM-5 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线如图 4 所示。



1—Z5-Parent; 2—Z5-CAA; 3—Z5-CAW; 4—Z5-CAM

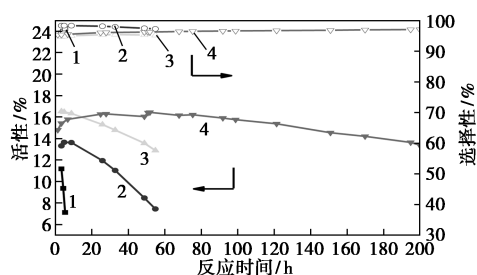
图4 母体及采用不同溶剂制备的 Pt/ZSM-5 催化剂的化学吸附曲线

由图4可以看出,催化剂母体在  $260^\circ\text{C}$  处存在明显的 NH<sub>3</sub> 脱附峰,对应其弱酸中心。而负载 Pt 后的催化剂的弱酸脱附峰均一定程度上向左偏移,表明其弱酸强度有所减弱,但弱酸量变化不大。催化剂母体在  $460^\circ\text{C}$  处存在一不太明显的 NH<sub>3</sub> 脱附峰,对应其强酸中心,负载 Pt 后的催化剂强酸强度基本不变,且与母体一致,表明各催化剂强酸中心量均较少,主要原因是催化剂经过 SiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及 MgO 改性后,覆盖和消灭了催化剂大部分的强酸中心<sup>[15]</sup>。

## 2.5 反应评价

母体及采用不同溶剂制备的 Pt/ZSM-5 催化剂的反应评价结果如图 5 所示。

由图5可知,未负载 Pt 的 ZSM-5 催化剂母体在  $n(\text{T})/n(\text{M})=2$ 、水烃比为 2、氢烃比为 2 和反应压力为 0.2 MPa 的条件下,反应 6 h 的活性由初始的 11.4% 降低至 7.1%。采用氯铂酸丙酮溶液载 Pt 的 Z5-CAA 催化剂保持了原有的高选择性,对二甲苯选择性高达 98.3%,但稳定性是其中最差的,反



1—Z5-Parent; 2—Z5-CAA; 3—Z5-CAW; 4—Z5-CAM

图 5 母体及采用不同溶剂制备的 Pt/ZSM-5 催化剂的反应评价结果

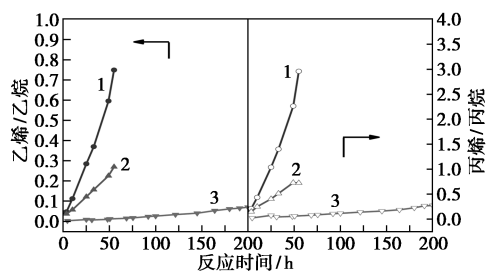
注: 反应条件:  $T = 460^{\circ}\text{C}$ 、 $p = 0.2 \text{ MPa}$ 、 $WHSV = 6 \text{ h}^{-1}$ 、 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{T}+\text{M}) = 2$ 、 $n(\text{H}_2)/n(\text{T}+\text{M}) = 2$ 、 $n(\text{T})/n(\text{M}) = 2$ 。

应 55 h 后, 活性仅为初始活性的 54.4%。采用氯铂酸水溶液负载 Pt 的 Z5-CAW 催化剂, 因为氯铂酸水溶液呈酸性, 导致改性剂的轻微脱落, 从而使其对二甲苯选择性略有降低, 但仍保持为 95.2%, 稳定性较 Z5-CAA 有所提高, 反应 55 h 后, 活性为初始活性的 78.0%。采用氯铂酸氨水溶液负载 Pt 的 Z5-CAM 催化剂对二甲苯选择性也略有降低, 为 96.14%, 但其稳定性要远优于上述 2 个负载 Pt 的催化剂, 其反应 55 h 时, 活性才达到最大值, 反应 200 h 后, 活性仍为初始活性的 81.4%。

母体及采用不同溶剂制备的 Pt/ZSM-5 催化剂反应 3 h 时的尾气分析结果如表 2 所示。采用不同溶剂制备的 Pt/ZSM-5 催化剂反应尾气中烯烃/烷烃的变化曲线如图 6 所示。

表 2 母体及采用不同溶剂制备的 Pt/ZSM-5 催化剂反应尾气分析

样品	摩尔分数/%					
	乙烯	乙烷	丙烯	丙烷	乙烯/乙烷	丙烯/丙烷
Z5-Parent	68.9	1.3	23.6	6.2	52.420	3.840
Z5-CAA	3.4	73.5	3.9	19.2	0.047	0.208
Z5-CAW	2.7	75.2	2.8	19.3	0.037	0.146
Z5-CAM	0.2	78.0	0.4	21.4	0.003	0.021



1—Z5-CAA; 2—Z5-CAW; 3—Z5-CAM

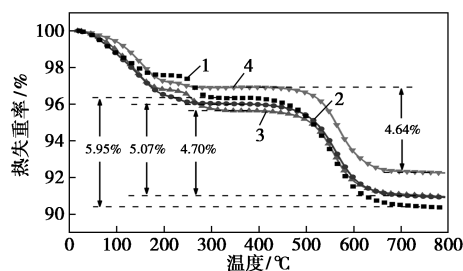
图 6 采用不同溶剂制备的 Pt/ZSM-5 催化剂尾气中烯烃/烷烃的变化曲线

由表 2 可以看出, 未负载 Pt 的 Z5-Parent 的反应尾气中存在大量的乙烯和丙烯, 这些低碳烯烃极易形成积炭前驱体而导致催化剂失活<sup>[17]</sup>, 故 Z5-Parent 稳定性很差; 而负载 Pt 的 3 个催化剂的尾气中乙烯和丙烯的占比显著降低, 其被 Pt 加氢形成乙烷和丙烷。

从图 6 中可以看出, 催化剂的稳定性与其烯烃/烷烃变化曲线是相对应的。随着反应的进行, 无论是乙烯/乙烷, 还是丙烯/丙烷都逐渐增加, 2 个值均代表着催化剂上 Pt 加氢效果的优劣, 数值越大代表烯烃越多, 即加氢能力越差。可以看到, Z5-CAA 的 Pt 加氢能力最差, 其曲线升高很快。宁强等<sup>[22]</sup>研究发现, 以有机溶剂作前驱体溶剂时, Pt 与分子筛表面相互作用较弱, 还原过程中 Pt 易聚集导致粒径变大, 从而影响其加氢活性, 故 Z5-CAA 的稳定性最差; Z5-CAW 的 Pt 加氢能力稍好, 曲线升高速度略有降低; 最稳定的是 Z5-CAM 的曲线, 其加氢能力最为优异, 曲线基本趋近于水平, 其表现为 Z5-CAM 催化剂的优异稳定性。当以  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  为前体时, Pt 主要负载在 ZSM-5 分子筛上, 以  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  为前体时, Pt 主要负载在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上<sup>[19]</sup>。显然, 以氨水作前驱体溶剂形成的  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , 负载后其 Pt 主要分散于分子筛上, 会有更大的几率将生成的烯烃加氢, 阻止其进一步反应生成积炭前驱体, 从而提高催化剂的稳定性; 另一方面, 以  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  为前体时, Pt 离子会与 ZSM-5 发生部分离子交换<sup>[20]</sup>, 从而使 Pt 进入分子筛孔道内, 这些孔道内的 Pt 距离酸中心更近、分散更好, 加氢效果更加优异, 生成的烯烃很快被加氢转变为烷烃, 所以催化剂的稳定性更高。

## 2.6 热重分析

母体及采用不同溶剂制备的 Pt/ZSM-5 催化剂反应后的热失重曲线如图 7 所示。



1—Z5-Parent; 2—Z5-CAA; 3—Z5-CAW; 4—Z5-CAM

图 7 母体及采用不同溶剂制备的 Pt/ZSM-5 催化剂反应后的热重曲线

由图7可以看出,各催化剂的TG曲线特征基本类似,300℃前的失重峰对应于水和轻烃组分的挥发,300~750℃的失重峰对应于积炭物种的燃烧<sup>[23]</sup>。以TG曲线300℃与750℃对应的失重之差计算催化剂的积炭量,可以看出,未负载Pt的母体催化剂Z5-Parent反应仅6h就已积炭严重,积炭量为5.95%;Z5-CAA和Z5-CAW反应55h后的积炭量分别为5.07%和4.70%,可知Z5-CAW的抗积炭性能优于Z5-CAA;而Z5-CAM反应200h后的积炭量仅为4.64%,其抗积炭能力远超另外2个载Pt催化剂。可见,反应尾气中的烷烃比与催化剂的抗积炭能力和寿命相关联,催化剂中Pt的加氢能力越弱,烷烃比上升越快,随之而来的是积炭的快速累积导致催化剂酸中心被覆盖、孔道堵塞、催化剂失活、寿命降低。

### 3 结论

以氨水为溶剂对ZSM-5催化剂负载Pt,能够在不破坏其对位选择性的同时,显著提高Pt/ZSM-5催化剂的加氢性能,稳定性明显优于采用丙酮和水作溶剂时的催化剂。其接近中性的浸渍环境及离子交换作用可以令Pt更均匀地分散于分子筛表面并部分进入分子筛孔道,使Pt与酸中心的距离更近,有效降低气相产物中乙烯和丙烯的含量,延缓积炭物种的生成,显著提高催化剂的加氢性能,使催化剂稳定性大幅提高。

### 参考文献

- [1] 王向前.对二甲苯市场结构变化及竞争力分析[J].现代营销(经营版),2020,(3):50-51.
- [2] 李忠才,范能全,郭振宇.对二甲苯分离技术进展[J].浙江化工,2018,49(7):4-5.
- [3] Zhu Z R, Chen Q L, Zhu W, *et al.* Catalytic performance of MCM-22 zeolite for alkylation of toluene with methanol[J]. Catalysis Today, 2004, 93-95: 321-325.
- [4] 唐建远,娄报华,宁春利,等.改性的高硅铝比的HZSM-5催化剂上甲苯与甲醇的择形烷基化制对二甲苯[J].复旦学报(自然科学版),2013,52(1):23-29.
- [5] Chen N Y, Kaeding W W, Dwyer F G. Para-directed aromatic reactions over shape-selective molecular sieve zeolite catalysis[J]. Journal of the American Chemical Society, 1979, 101(22): 6783-6784.
- [6] 汪彩影,王邓军,孙西巍,等.用于甲苯甲醇烷基化制备对二甲苯反应的ZSM-5分子筛改性研究[J].山东化工,2013,42(7): 61-64.
- [7] Janardhan H L, Shanbhag G V, Halgeri A B. Shape-selective catalysis by phosphate modified ZSM-5: Generation of new acid sites with pore narrowing[J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 471: 12-18.
- [8] Lyu J, Hu H, Tait C, *et al.* Benzene alkylation with methanol over phosphate modified hierarchical porous ZSM-5 with tailored acidity[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017, 25(9): 1187-1194.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Breen J P, Burch R, Kulkarni M, *et al.* Improved selectivity in the toluene alkylation reaction through understanding and optimising the process variables[J]. Applied Catalysis A-General, 2007, 316(1): 53-60.
- [12] 吴超,季东,董鹏,等.硼对HZSM-5分子筛酸性和择形性的影响[J].分子催化,2019,33(6):524-530.
- [13] 张立东,周博,王蕾.磷镁改性HZSM-5催化剂甲苯甲醇烷基化性能研究[J].化学工程师,2012,25(5):50-53.
- [14] 王祥生,丁春华,郭新闻.改性纳米ZSM-5分子筛催化剂及其制备方法和应用:中国,2004100209564[P].2008-04-30.
- [15] 赵岩.高选择性高稳定性合成对二甲苯催化剂的研制[D].大连:大连理工大学,2011.
- [16] 张志萍,赵岩,吴宏宇,等.改性纳米HZSM-5催化剂上甲苯与甲醇的烷基化反应[J].催化学报,2011,32(7):1280-1286.
- [17] Zhao Y, Tan W, Wu H Y, *et al.* Effect of metal modification of HZSM-5 on catalyst stability in the shape-selective methylation of toluene[J]. Catalysis Today, 2010, 156(1-2SI): 69-73.
- [18] 韩贺,刘民,吴宏宇,等.镍盐前驱体对Ni改性HZSM-5择形催化甲苯与甲醇合成对二甲苯反应性能的影响[J].石油学报(石油加工),2014,30(4):611-619.
- [19] Leonel Quinones, Maria M, Martinez Inesta. Effect of the precursor and reduction methods on the synthesis of supported Pt nanostructures in zeolite mordenite[J]. J Mater Sci, 2011, 46: 7289-7297.
- [20] 张志华,胡胜,韩雪莲,等.Pt在SAPO-11分子筛上的分散性研究[J].燃料化学学报,2005,33(6):746-749.
- [21] 曹庆胜,魏振浩,邢蓝吁,等.晶种法合成ZSM-5及其在甲醇芳构化中的应用[J].石油化工,2017,46(2):151-156.
- [22] 宁强,刘栗饶,张怀科,等.金属前驱体溶剂对Pt/ZSM-22催化剂临氢异构性能的影响[J].燃料化学学报,2018,46(12): 1454-1461.
- [23] Zhao Y, Tan W, Wu H Y, *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. ■