

新型空壳 ZSM-5 催化剂应用于 丙烷芳构化催化性能

张媛¹, 朱鹏², 张雅飞², 张伟^{3*}, 张亮³, 张雄福²

(1. 陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院, 陕西 西安 710065;

2. 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024; 3. 西北化工研究院有限公司, 陕西 西安 710065)

摘要: 低碳烃转化为芳烃在开发新型芳烃生产原料、提高轻烃附加值以及资源高效利用方面具有重要意义。传统微孔 ZSM-5 分子筛在丙烷芳构化反应中存在扩散限制强、副反应多及积碳易失活等问题。采用原位合成法制备了具有中空结构的空壳小晶粒 ZSM-5 分子筛, 并以其为载体, 通过锌改性构建出金属改性的空壳型催化剂, 利用该催化剂进行丙烷芳构化。研究发现, 在常压、反应温度 570°C、空速 1.7 h⁻¹ 的条件下, 当 Zn 负载量为 2% (质量分数) 时, 丙烷转化率为 93.0%, 苯、甲苯、二甲苯 (BTEX) 选择性为 38.4%, 总芳烃收率为 57.2%。反应 26 h 后, 丙烷转化率为 80.4%, BTEX 选择性则基本保持稳定, 未出现显著波动, 催化剂显示出良好的反应稳定性。

关键词: 空壳 ZSM-5; 丙烷; 芳构化

中图分类号: TQ426; TQ241

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)03-0185-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.03.030

Preparation of the hollow ZSM-5 catalyst and its propane aromatization performance

ZHANG Yuan¹, ZHU Peng², ZHANG Ya-fei², ZHANG Wei^{3*}, ZHANG Liang³, ZHANG Xiong-fu²

(1. Research Institute of Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd., Xi'an 710065, China;

2. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

3. Northwest Chemical Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710065, China)

Abstract: The conversion of low-carbon hydrocarbons to aromatics is of great significance in developing new raw materials for aromatics production, increasing the added value of light hydrocarbons, and achieving efficient resource utilization. Traditional micro-porous ZSM-5 molecular sieves have problems such as diffusion limitations, numerous side reactions, and easy deactivation due to carbon deposition in the propane aromatization reaction. Our research group synthesized in situ hollow shell ZSM-5 zeolite molecular sieves. The obtained ZSM-5 molecular sieve was modified by Zn, the metal modified molecular sieve catalyst was obtained, and the propane aromatization was studied. The research found that under normal pressure, a reaction temperature of 570°C, and a space velocity of 1.7 h⁻¹, when the Zn loading was 2 wt.%, the propane conversion rate was 93.0%, the BTEX (benzene, toluene, and xylene) selectivity was 38.4%, and the total aromatics yield was 57.2%. After 26 hours of reaction, the propane conversion rate was 80.4%, and the BTEX selectivity remained basically stable without significant fluctuations, indicating good reaction stability of the catalyst.

Key words: hollow shell ZSM-5; propane; aromatization

随着石油资源的日益紧张以及清洁能源需求的不断增长, 低碳烷烃向高附加值芳烃(如苯、甲苯和二甲苯, 统称 BTEX)的转化日益受到关注。作为重要的有机化工原料, 轻质芳烃在燃料添加剂和高分子材料领域具有广泛应用, 市场需求持续增长。当前, 常用于轻烃芳构化的催化剂为金属负载型催化剂, 由金属相和载体两部分组成, 如 Pt/Al₂O₃、Cr₂O₃/Al₂O₃ 和分子筛型催化剂, 也有非负载型的 HZSM-5 等分子筛催化剂^[1-7]。

其中, ZSM-5 分子筛因其独特的三维孔道结构和适宜的酸性, 在轻烃芳构化反应中表现出良好的选择性和活性。然而, 传统微孔 ZSM-5 分子筛在芳构化反应中存在扩散限制、易积碳和催化寿命短等问题, 限制了其工业应用^[8]。为克服上述问题, 研究者通过金属改性、水热处理和碱处理等手段改善 ZSM-5 的孔结构和酸性分布^[9-11]。如由 BP 公司与 UOP 公司联合开发的 Cyclar 工艺^[12]以液化石油气 (LPG) 作为原料, 采用了镓 (Ga) 改性的 ZSM-5 分

收稿日期: 2025-05-28; 修回日期: 2025-12-23

基金项目: 陕西延长石油(集团)有限责任公司项目 (ycsy2019ky-A-25)

作者简介: 张媛 (1984-), 女, 博士, 研究方向为化工催化、油田化学、精细化学品合成, yuanyi719@163.com; 张伟 (1966-), 男, 博士, 教授级高级工程师, 研究方向为石油、煤和天然气深加工及精细化学品合成, 通讯联系人, 2211549182@qq.com。

分子筛为催化剂。王星星等^[13]用水热法处理了 ZSM-5 分子筛后,优化了催化剂的比表面积、总酸量和酸强度,从而抑制了催化剂上正庚烷芳构化反应过程的积炭,比分子筛未经水热处理而制备的催化剂具有更好的正庚烷芳构化稳定性。张瑞珍等^[14]采用 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液对 HZSM-5 分子筛进行了碱改性处理,发现 HZSM-5 分子筛经碱改性后会产生少量介孔,且随改性时间延长,介孔数量增加、平均孔径增大、总酸量降低、B 酸/L 酸比值降低。优化催化剂的芳构化协同催化作用,从而提高低碳烃芳构化活性、稳定性和目标产物 BTEX 选择性。Dauda 等^[15]碱处理制备了多级孔 Zn 改性的 HZSM-5 催化剂,该催化剂的芳烃选择性和稳定性得到大幅提高,研究发现碱处理产生的介孔有利于中间产物扩散,从而提高了芳烃选择性。

本研究采用原位合成方法制备了具有中空结构的小晶粒 ZSM-5 沸石分子筛^[16]。经过长期优化,所得分子筛具有较高的开孔率和良好的晶体结构规整性。该类空壳型 ZSM-5 分子筛在单一晶粒中形成空心结构,因其独特的晶体微观结构与多级孔道体系,能够显著缩短客体分子在微孔中的停留时间,从而有效提升传质效率^[17-21]。在此基础上,采用锌进行金属改性,制备了 Zn 改性的空壳型 ZSM-5 催化剂,并将其应用于丙烷芳构化反应研究中。实验结果表明,在优化反应条件下,该催化剂可实现约 90% 的丙烷转化率,且在较长反应周期内保持了较高的反应稳定性,表现出优良的催化性能与抗失活能力。

1 实验部分

1.1 试剂与原料

正硅酸乙酯 (TEOS)、偏铝酸钠、四丙基氢氧化铵 (TPAOH)、氢氧化钠、稀硝酸 (20%)、硝酸铵、拟薄水铝石和硝酸锌,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;田菁粉,响水县宏润植物胶有限公司生产。

1.2 催化剂制备

按设定配料比,将计量的硅源、铝源、模板剂和其他等原料,以预定的加料顺序加入成胶筒,以恒定速度搅拌,控制原料水解一定时间后,形成具有胶束微结构的成胶液,然后转入合成釜,于特定温度下晶化预定时间。然后分离固相产品,得到空壳分子筛样品,详细方法见文献^[16]。

合成的空壳型 ZSM-5 分子筛原粉,样品置于马

弗炉中程序升温烧掉有机胺。将脱除模板剂的分子筛原粉用 NH_4NO_3 水溶液 (1 mol/L) 在 80℃ 下交换 3 次,每次 4 h,将离子交换之后的分子筛在 80℃ 烘箱中过夜干燥,置于马弗炉在 550℃ 下焙烧 4 h,得到 HZSM-5 分子筛。将 HZSM-5 分子筛、拟薄水铝石、田菁粉按一定比例均匀混合,以 20% 稀硝酸挤条成型,然后于 80℃ 烘干、550℃ 焙烧 6 h。选用 20~40 目催化剂进行改性,用浸渍法将一定含量的锌负载于 HZSM-5 分子筛上形成 Zn/ZSM-5 芳构化催化剂。改性后的催化剂于 80℃ 的条件下烘干,然后置于 550℃ 马弗炉中焙烧 6 h。

1.3 催化剂表征

利用 D/Max2400 型 X 射线衍射仪对分子筛样品进行结构表征,Cu $K\alpha$ 为射线源,电压为 20 kV,扫描范围 2θ 为 5~50°,扫描速率 2°/min。利用日本 JEOL 公司 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和 FEI 公司 Tecnai G2 F20 场发射透射电子显微镜 (TEM) 表征分子筛形貌。利用美国 Micromeritics 公司 ASAP 2020 Version 4.03 型物理吸附仪进行 N_2 吸附-脱附表征。利用美国 Quantachrome 公司 CHEMBET 3000 型化学吸附仪进行 NH_3 程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 分析。

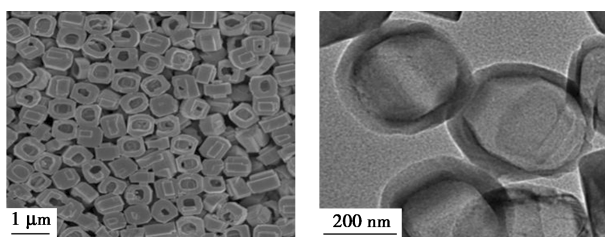
1.4 空壳 ZSM-5 催化丙烷芳构化性能考察

丙烷芳构化在小型固定床反应器中进行。取 1 g 已成型的催化剂样品 (20~40 目) 装填于反应管的恒温段,催化剂两边分别装填石英砂及玻璃棉,反应管两端填充 SiO_2 小球。反应原料为低碳烃类单组分或混合物料,采用质量流量计控制,原料气空速 (WHSV) 为 2 h^{-1} ,以 N_2 为载气,载气流速为 30 mL/min,常压一定温度下反应。产物采取自动在线取样分析系统进行检测,每反应 1 h 自动分析 1 次。产物在 GC7900 型气相色谱仪上分析,采用 SE-30 毛细管色谱柱 (60 m×0.32 mm×1.0 μm) 和氢火焰离子化检测器 (FID)。

2 结果与讨论

2.1 空壳 ZSM-5 分子筛的形貌与结构表征

图 1 显示了所合成中空 ZSM-5 分子筛的扫描电镜 (SEM) 与透射电镜 (TEM) 图像。从 SEM 图像中可观察到该分子筛晶粒尺寸均一、形貌规整,且内部呈空心结构,表明样品具有典型的中空壳层特征。TEM 图进一步证实了分子筛晶体中心的空腔结构,该结构可有效提升整体孔隙率和传质效率。



(a) ZSM-5 分子筛的 SEM 图 (b) ZSM-5 分子筛的 TEM 图

图 1 ZSM-5 分子筛的电镜图

X 射线衍射(XRD)图谱(图 2)显示样品具有典型的 ZSM-5 分子筛结构,说明中空结构的形成未破坏 ZSM-5 的晶体骨架结构。 N_2 吸附-脱附等温线分析结果(图 3)显示该材料同时具有微孔和介孔结构,属于典型的多级孔道体系。从表 1 可知,分子筛的微孔体积为 $0.152 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、微孔比表面积 $366.948 \text{ m}^2/\text{g}$ 、总孔体积 $0.256 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、介孔孔径为 3.812 nm 。该中空结构 ZSM-5 分子筛不仅具有较高的比表面积,还显著增加了活性位点的暴露程度。同时,中空结构缩短了分子扩散路径,有利于反应物的快速扩散和产物的及时脱出。上述特性有助于提高丙烷芳构化反应中的芳烃选择性及催化剂的反应稳定性。

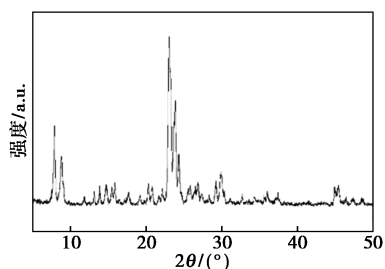


图 2 ZSM-5 分子筛的 XRD 图谱

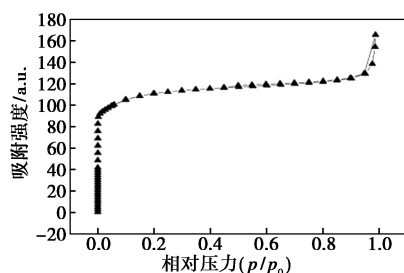


图 3 空壳 ZSM-5 分子筛的氮气吸附曲线

表 1 空壳分子筛的孔结构参数

分子筛	空壳 ZSM-5
BET 比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	413.902
微孔比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	366.948
外比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	46.955
总孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.256
微孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.152
孔径/nm	2.475
介孔孔径/nm	3.812

2.2 空壳 ZSM-5 分子筛的催化性能

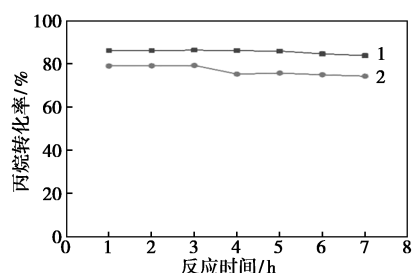
2.2.1 不同分子筛催化对比及其负载锌改性催化性能

在相同反应条件下(常压、反应温度 550°C 、空速 1.7 h^{-1} 、氮气流速为 $30 \text{ mL}/\text{min}$)。将锌改性的空壳型 ZSM-5 与商业 ZSM-5 催化剂用于丙烷芳构化反应,结果如表 2 和图 4 所示。反应 8 h 后,空壳 ZSM-5 的丙烷转化率仅下降 2.5%,明显低于商业 ZSM-5 的 5%,表明其具有更优的反应稳定性。此外,空壳型 ZSM-5 在丙烷转化率及 BTEX 选择性方面均略优于商业样品,进一步说明该结构在传质效率和活性中心暴露方面的潜在优势。

表 2 不同催化剂的丙烷芳构化反应的结果

催化剂种类	丙烷 转化率/%	产物选择性/%			总芳烃 收率/%	
		BTEX	干气 ^①	C_5^+		
空壳 ZSM-5	85.7	31.8	59.1	8.3	40.1	34.3
商业 ZSM-5	77.7	29.3	56.3	13.0	42.3	32.9

注:①干气指甲烷、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、丁烷等混合气体。



1—空壳分子筛;2—商业分子筛

图 4 不同催化剂种类的丙烷芳构化反应
随时间的变化

基于上述结果,对空壳型 ZSM-5 分子筛通过等体积浸渍法制备不同 Zn 负载量的 $Zn_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂,质量分数分别为 2%、5%、7%、9%。在常压、反应温度 550°C 、空速 1.7 h^{-1} 的条件下进行丙烷芳构化反应,结果如表 3 所示。

表 3 不同量锌改性的催化剂的丙烷芳构化反应的结果

催化剂	丙烷 转化率/%	产物选择性/%			总芳烃 收率/%	
		BTEX	干气	C_5^+		
Zn0/HZSM-5	85.7	31.8	59.1	8.3	40.1	34.3
Zn2.0/HZSM-5	86.3	36.7	41.7	21.5	58.2	50.2
Zn5.0/HZSM-5	88.7	36.4	52.5	10.8	53.8	47.7
Zn7.0/HZSM-5	95.7	29.3	49.6	21.0	50.3	48.1
Zn9.0/HZSM-5	99.3	23.2	57.1	19.6	42.8	42.5

实验结果表明,丙烷转化率随 Zn 负载量的增加而逐步上升,而 BTEX 选择性则呈现先上升后下降的趋势。当 Zn 负载量为 2% 时,催化剂表现出最优

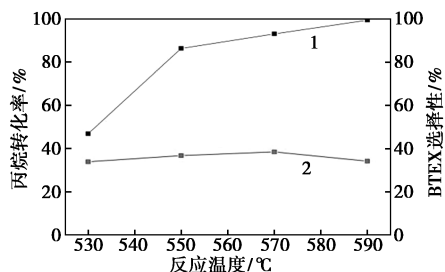
的芳构化性能,兼具较高的丙烷转化率与芳烃选择性,因此确定 2% 为适宜的 Zn 负载量。

2.2.2 最优载锌催化剂的催化反应条件优化考察

为进一步优化反应条件,以 Zn_{2.0}/HZSM-5 为催化剂,在常压和空速为 1.7 h⁻¹ 的条件下,考察了不同反应温度对丙烷芳构化性能的影响。反应温度范围设定为 500~600℃,结果如表 4 和图 5 所示。

表 4 反应温度对催化剂的丙烷芳构化反应影响结果

温度/ ℃	丙烷 转化率/%	产物选择性/%				总芳烃 收率/%
		BTEX	干气	C ₅ ⁺	总芳烃	
530	46.8	33.8	55.8	10.3	44.1	20.6
550	86.3	36.7	41.7	21.5	58.1	51.8
570	93.0	38.4	38.2	23.1	61.5	57.2
590	97.4	34.1	50.1	15.4	49.5	48.2

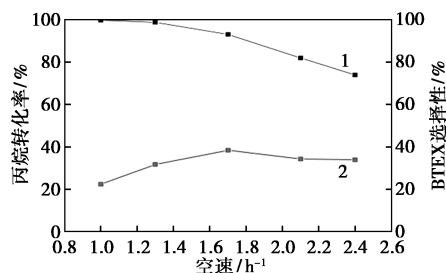


1—丙烷转化率;2—BTEX 选择性

图 5 反应温度对催化剂的丙烷芳构化反应影响结果

实验结果表明,随着反应温度的升高,丙烷转化率显著提升,这是由于芳构化反应本质上为吸热反应,较高温度有利于推动反应向生成方向进行。与此同时,BTEX 类芳烃的选择性也随温度升高略有提高,说明较高温度有助于促进目标产物的生成。然而,综合来看,总芳烃收率在温度升至 570℃ 时达到最大值,进一步升高反应温度则出现下降趋势,可能与高温下芳烃发生副反应或裂解有关^[22-23]。综合转化率、BTEX 选择性以及总芳烃收率的变化趋势,反应温度在 550~570℃ 区间内为本体系的较优芳构化温度范围。

在常压和一定温度(570℃)下改变反应空速来探究空速对反应的影响,结果如图 6 所示。随着进料空速的增大,丙烷转化率呈下降趋势,其原因是空速增大,导致反应物在床层停留时间减短。而 BTEX 选择性呈现先上升后下降的趋势。其原因可能是,空速较小时,反应物在床层停留时间过长,增加了烷基芳烃脱烷基的机会,空速较大时,反应物停留时间过短,大量芳烃前驱体未来得及转化为芳烃就已流出反应器^[24-25]。因此,最佳空速为 1.7 h⁻¹。

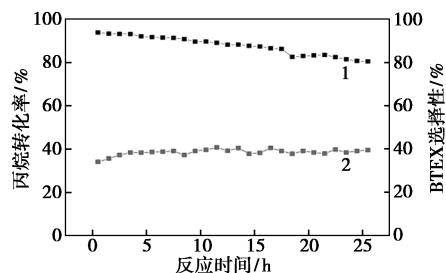


1—丙烷转化率;2—BTEX 选择性

图 6 不同空速下催化剂的丙烷芳构化反应结果

2.2.3 稳定性

在上述反应条件下,对催化剂的反应稳定性进行了长时间评价,结果如图 7 所示。反应进行 26 h 后,丙烷转化率由初始的 93.0% 下降至 80.4%,而 BTEX 选择性则基本保持稳定,未出现显著波动。该结果表明,空壳型 ZSM-5 分子筛催化剂在长时间反应过程中表现出较好的稳定性,并在抗积碳方面具有一定优势。

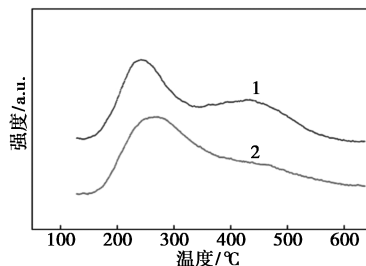


1—丙烷转化率;2—BTEX 选择性

图 7 催化剂的丙烷芳构化反应较长反应时间运行结果

综上所述,丙烷芳构化反应在 550℃ 以上可实现 85% 以上的转化率;芳烃选择性受催化剂改性及反应条件的影响,通常可达到或超过 50%。特别值得指出的是,该催化剂优异的稳定性可能源于其独特的空壳结构及由此带来的性能优势。

从负载 Zn 前后空壳型 HZSM-5 的氨程序升温脱附(NH₃-TPD)谱图(图 8)可以看出,空壳型



1—HZSM-5;2—Zn_{2.0}/HZSM-5

图 8 HZSM-5 和 Zn_{2.0}/HZSM-5 的 NH₃-TPD 谱图

HZSM-5 负载 Zn 后,强酸脱附峰面积明显减小,弱酸脱附峰面积也减小,表明改性形成的 ZnO 会覆盖分子筛酸性位点,大幅降低酸量。通过调整酸量,可以在一定程度上抑制积炭形成,提高催化剂稳定性。

3 结论

本研究通过原位合成具有空壳结构的小晶粒 ZSM-5 分子筛,并进行 Zn 改性。研究发现,引入 Zn 物种后,催化剂酸量大幅降低。在常压、反应温度 570℃、空速 1.7 h⁻¹ 的条件下,当 Zn 负载量为 2% 时,丙烷转化率为 93.0%,BTEX 选择性 38.4%,反应 26 h 后,丙烷转化率为 80.4%,而 BTEX 选择性则基本保持稳定,未出现显著波动。相比传统 ZSM-5 分子筛,改性空壳 ZSM-5 分子筛由于沸石孔结构空间的优化和酸量的下降,显示出良好的反应稳定性,在抗积炭方面具有明显优势,在低碳烃芳构化催化方面有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Csicsery S M. Dehydrocyclodimerization: I. Dehydrocyclodimerization of butanes over supported platinum catalysis[J]. Journal of Catalysis, 1970, 17(2): 207-215.
- [2] Csicsery S M. Dehydrocyclodimerization: V. The mechanism of the reaction[J]. Journal of Catalysis, 1970, 18(1): 30-32.
- [3] Nagamory Y, Kawase M. Converting light hydrocarbons containing olefins to aromatics (Alpha process) [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1998, 21(4/6): 439-445.
- [4] Csicsery S M. Dehydrocyclodimerization: II. Dehydrocyclodimerization of propane and pentane over supported platinum catalyst [J]. Journal of Catalysis, 1970, 17(2): 216-218.
- [5] Jia Y M, Wang J W, Zhang K, et al. Nanocrystallite self-assembled hierarchical ZSM-5 zeolite microsphere for methanol to aromatics [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 247: 103-115.
- [6] Gao Y, Wu G, Ma F W, et al. Modified seeding method for preparing hierarchical nanocrystalline ZSM-5 catalysts for methanol aromatisation [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 226: 251-259.
- [7] Shen X Q, Kang J C, Niu W, et al. Impact of hierarchical pore structure on the catalytic performances of MFI zeolites modified by ZnO for the conversion of methanol to aromatics [J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7(16): 3598-3612.
- [8] 李伟. PtZn/HZSM-5 催化剂用于丙烷芳构化的研究[D]. 厦门大学, 2021.
- [9] Roshanaei A, Alavi S M. Using two-zone fluidized bed reactor in propane aromatization over Zn/HZSM-5 catalyst [J]. Fuel Processing Technology, 2018, 176: 197-204.
- [10] Rodrigues V D, Eon J G, Faro A C. Correlations between dispersion, acidity, reducibility, and propane aromatization activity of Gallium species supported on HZSM5 zeolites [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(10): 4557-4567.
- [11] De Araujo L R R, Schmal M. The calcination effects on Pt/HZSM-5 catalysts in the aromatization of propane [J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 203(2): 275-284.
- [12] Gosling C D, Fpwilcher F P, Sullivan L, et al. Process LPG to BTX products [J]. Hydrocarbon Processing, 1991, 12(70): 69-72.
- [13] 王星星, 陈晓蓉, 陈长林, 等. 分子筛水热处理对改性 HZSM-5 催化剂非临氢芳构化性能的影响 [J]. 石油炼制与化工, 2006, (8): 7-11.
- [14] 张瑞珍, 王翠, 邢普, 等. 多级孔 HZSM-5 分子筛催化剂的制备及低碳烃芳构化应用 [J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(4): 725-732.
- [15] Dauda I B, Yusuf M, Gbadamasi S, et al. Highly selective hierarchical ZnO/ZSM-5 catalysts for Propane Aromatization [J]. ACS Omega, 2020, 5(6): 2725-2733.
- [16] Zhu P, Zhang Y, Liu C, et al. Simple and facile one-step synthesis of bowl-like hollow ZSM-5 zeolites [J]. CrystEngComm, 2021, 23(39): 6892-6898.
- [17] Chen N Y, Yan T Y. M2 forming-A process for aromatization of light hydrocarbons [J]. Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development, 1986, 25(1): 151-155.
- [18] Jacobsen J H, Madsen C, Houzvicka J, et al. Mesoporous Zeolite Single Crystals [J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(29): 7116-7117.
- [19] Liu B, Li C, Ren Y, et al. Direct synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolite by a dual-functional surfactant approach [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210: 96-102.
- [20] Groen J C, Bach T, Ziese U, et al. Creation of hollow zeolite architectures by controlled desilication of Al-zoned ZSM-5 crystals [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(31): 10792-10793.
- [21] Jiao Y, Forster L, Xu S, et al. Creation of Al-enriched mesoporous ZSM-5 nanoboxes with high catalytic activity: Converting tetrahedral extra-framework Al into framework sites by post treatment [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(44): 19478-19486.
- [22] Gong T, Qin L, Lu J, et al. ZnO modified ZSM-5 and Y zeolites fabricated by atomic layer deposition for propane conversion [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(1): 601-614.
- [23] Zhou W, Liu J, Lin L, et al. Enhanced dehydrogenative aromatization of propane by incorporating Fe and Pt into the Zn/HZSM-5 catalyst [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(48): 16246-16256.
- [24] Kwak B S, Sachtler W M H, Haag W O. Catalytic conversion of propane to aromatics: Effects of adding Ga and/or Pt to HZSM-5 [J]. Journal of Catalysis, 1994, 149(2): 465-473.
- [25] Wei C H, Gao D, Zhang G H, et al. Effect of mesopore spatial distribution of HZSM-5 catalyst on zinc state and product distribution in 1-hexene aromatization [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2024, 67: 16-26. ■