

# 原料硅铝比对 ZSM-5 分子筛形貌及其甲醇转化制丙烯催化性能的影响

张海荣<sup>1\*</sup>, 宁掌玄<sup>1</sup>, 刘红艳<sup>1</sup>, 韩生华<sup>1</sup>, 陶 逊<sup>2</sup>, 沈腊珍<sup>1</sup>, 蒋 煜<sup>2</sup>, 郭 永<sup>1</sup>, 窦 涛<sup>3</sup>

(1.山西大同大学,山西大同 037009; 2.大同煤矿集团有限责任公司,山西大同 037003; 3.太原理工大学,山西太原 030024)

**摘要:**固定晶化条件和合成原料参数,分别以四丙基氢氧化铵、偏铝酸钠、正硅酸乙酯为模板剂、铝源和硅源,考察了原料硅铝比对合成 ZSM-5 分子筛理化性能的影响。结果发现,随着原料硅铝比的增大,ZSM-5 分子筛的相对结晶度降低;晶粒大小趋于增大,且其形貌由圆柱型向长条状转变;比表面积和孔容减小。在甲醇转化制丙烯过程中,原料硅铝比在 280~360,ZSM-5 分子筛的甲醇转化率为 100%,丙烯收率高于 43%,P/E 比值为 6.85~9.58。

**关键词:**ZSM-5; 硅铝比; 甲醇; 丙烯; 乙烯

中图分类号:O643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)06-0079-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.06.018

## Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio on the properties of ZSM-5 and its catalytic performance for methanol to propylene

ZHANG Hai-rong<sup>1\*</sup>, NING Zhang-xuan<sup>1</sup>, LIU Hong-yan<sup>1</sup>, HAN Sheng-Hua<sup>1</sup>, TAO Xun<sup>2</sup>, SHEN La-zhen<sup>1</sup>, JIANG Yu<sup>2</sup>, GUO Yong<sup>1</sup>, DOU Tao<sup>3</sup>

(1.Shanxi Datong University, Datong 037009, China; 2.Datong Coal Mine Group Co., Ltd., Datong 037003, China; 3.Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Under fixed crystallization conditions and synthetic raw material parameters, the effects of the SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio on the characters of synthesized ZSM-5 sieve and its catalytic performance are detected by using tetrapropyl ammonium hydroxide as template agent, sodium aluminate as aluminum source and ethyl silicate as silica source. It is found that with the increase of Si/Al ratio, the relative crystallinity of synthesized ZSM-5 sieve drops, specific surface area and pore volume also decreases; the particle size tends to increase, and further the morphology transforms cylindrical into long strips. In the process of methanol to propylene, when the ZSM-5 sieve with SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio being 280~360 is used, the conversion rate of methanol is 100% and the yield of propylene exceeds 43% with P/E ratio in 6.85~9.58.

**Key words:** ZSM-5; SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio; methanol; propylene; ethylene

乙烯和丙烯是重要的基础有机化工原料,目前主要由石脑油蒸汽裂化和流化床催化裂化生产乙烯,副产丙烯<sup>[1]</sup>。随着岩层气的开发和利用<sup>[2]</sup>,传统工艺生产乙烯的产能锐减,副产物丙烯的产量减小。然而丙烯衍生物需求增长速度很快,丙烯供需矛盾日益突出<sup>[3]</sup>,需要开发新的丙烯生产技术。新开发的技术有合成气制备低碳烯烃<sup>[4-5]</sup>,成熟的技术有甲醇转化制烯烃(MTO)和甲醇转化制丙烯(MTP)。甲醇转化制低碳烯烃产物的选择性主要取决于催化剂和反应条件<sup>[6-10]</sup>。MTO 采用流化床反应器,以 SAPO-34 分子筛为催化剂,乙烯和丙烯总选择性高于 80%,产物以乙烯为主,且催化剂极易失活<sup>[11]</sup>。在 MTO 研制过程中发现,调节催化剂的酸性和孔结构<sup>[12-13]</sup>,改变反应条件(如温度<sup>[14-16]</sup>、压

力和反应氛围<sup>[17-21]</sup>),可以提高丙烯选择性。

鲁奇 MTP 采用固定床反应器,以南方化学公司开发的小晶粒高硅 HZSM-5 分子筛为催化剂(晶粒大小为 300 nm,硅铝(Si/Al)物质的量的比值为 120),产物以丙烯为主,副产汽油,并于 2010 年首次在中国实现商业化<sup>[22]</sup>。小晶粒 ZSM-5 分子筛的裸露孔口多,有利于反应物和产物分子接触活性位和进出分子筛孔道<sup>[23-26]</sup>,降低了催化剂的初始反应活性<sup>[26]</sup>,提高了催化剂寿命和低碳烯烃的选择性<sup>[23-26]</sup>。分子筛的硅铝比决定其酸性强度、数量和分布。随着 ZSM-5 分子筛硅铝比的增大,提高了丙烯收率和 P/E 比值,且延长了催化剂的寿命<sup>[27-28]</sup>。此外,乙烯收率单调下降,丙烯收率先增加后降低, Si/Al 物质的量比为 120 时丙烯收率最大<sup>[28]</sup>。

收稿日期:2017-02-25

基金项目:国家自然科学基金项目(51303098,21477069,21506120);大同市科技攻关项目(2015021);大同大学博士启动经费资助项目(QD201049)

作者简介:张海荣(1978-),男,博士,副教授,主要从事多孔无机功能材料的开发及应用研究,通讯联系人,zhengmingzhang16888@126.com。

利用水热晶化法合成 ZSM-5 分子筛,原料硅铝比和产物硅铝比存在差异。不同批次的合成原料(硅源或铝源),其氧化铝的有效质量分数存在差异,在给定合成 ZSM-5 分子筛的条件下,原料会影响合成 ZSM-5 分子筛的结构和催化性能。此外,在 ZSM-5 分子筛催化剂成型过程中,成型剂(氧化硅或氧化铝)改变催化剂的硅铝比和孔结构,进而影响其 MTP 催化性能。采用拟薄水铝石、氧化铝或其他含铝原料为成型剂,减小 ZSM-5 分子筛的硅铝比;采用氧化硅、硅溶胶等含硅原料为成型剂,增大 ZSM-5 分子筛的硅铝比。特别是原料硅铝比还会影响分子筛的晶粒大小和形貌<sup>[29-30]</sup>,进而影响其 MTP 催化性能。因此,笔者考察了原料硅铝比对 ZSM-5 分子筛结构和催化性能的影响,确定具有优异 MTP 催化性能的原料硅铝比范围,为 ZSM-5 分子筛工业放大和催化剂成型奠定基础。

## 1 实验部分

### 1.1 ZSM-5 分子筛合成

固定晶化条件(晶化温度和晶化时间),以偏铝酸钠、正硅酸乙酯、氢氧化钠和四丙基氢氧化铵为原料,分别考察了  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  和  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  物质的量

比对 ZSM-5 分子筛结构和性质的影响。其中,  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  物质的量比只考虑氢氧化钠提供的  $\text{OH}^-$  (不考虑合成体系中四丙基氢氧化铵提供的  $\text{OH}^-$ )。  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  物质的量比分别为 0.05、0.1、0.2、0.3 和 0.4,其合成样品编号依次记为 B-1、B-2、B-3、B-4 和 B-5。  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  物质的量比指的是原料硅铝比,其比值分别为 100、200、280、320、360 和 420,其合成样品编号依次记为 R-1、R-2、R-3、R-4、R-5 和 R-6。

### 1.2 仪器及表征条件

产物的表征条件和 MTP 催化反应的评价条件见文献[31]。在美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP-2000 自动物理吸附仪上测定 ZSM-5 分子筛的比表面积、孔容和孔径分布。用 BET 公式计算总比表面积,用 BJH 模型计算孔分布,  $t$ -plot 测定微孔孔容及比表面积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$ 物质的量比对 ZSM-5 分子筛结晶度和产率的影响

碱度影响 ZSM-5 分子筛的晶化速率、晶粒大小和形貌。提高合成体系的碱度,有利于增加硅源和

(上接第 78 页)

[8] Liu Yingxin, Wei Zuojun, Chen Jixiang, *et al.* Effects of preparation methods of support on the properties of nickel catalyst for hydrogenation of *m*-dinitrobenzene[J]. *J Chem Eng of Chinese Univ*, 2006, 20(5): 723-727.

[9] Niiyama H, Imai T. Hysteresis of catalytic activity in hydrogenation of ethylene on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2007, 19(3/4/5/6): 531-536.

[10] 杨霞,程玉春,尹长学,等.新型镍系液相加氢催化剂[J].石油化工,2004,33(3):231-235.

[11] Ma L, He D, Ma L, *et al.* Influence of catalyst pretreatment on catalytic properties and performances of Ru-Re/SiO<sub>2</sub>, in glycerol hydrogenolysis to propanediols [J]. *Catalysis Today*, 2010, 149(1): 148-156.

[12] Yu X, Li H, Deng J F. Selective hydrogenation of adiponitrile over a skeletal Ni-P amorphous catalyst (Raney Ni-P) at 1 atm pressure [J]. *Applied Catalysis A General*, 2000, 199(2): 191-198.

[13] Petr6 J, B6ta A, L6szl6 K, *et al.* A new alumina-supported, not pyrophoric Raney-type Ni-catalyst [J]. *Applied Catalysis A General*, 2000, 190(1/2): 73-86.

[14] Mikkola J P, Vainio H, Salmi T, *et al.* Deactivation kinetics of Mo-supported Raney Ni catalyst in the hydrogenation of xylose to xylitol [J]. *Applied Catalysis A General*, 2000, 196(1): 143-155.

[15] 夏贾贾,罗国华,徐新,等.镍基催化剂催化双环戊二烯加氢反应的研究[J].现代化工,2014,34(1):106-110.

[16] Scheffer B, Arnoldy P, Moulijn J A. Sulfidability and hydrodesulfurization activity of Mo catalysts supported on alumina, silica, and carbon [J]. *Journal of Catalysis*, 1988, 112(2): 516-527.

[17] 李平,刘金廷,王伟. Pd/C 和 Raney Ni 催化剂的制备及其催化活性比较[J].合成化学,2010,18(2):254-258.

[18] 赵会吉,白锐,商红岩,等.新型固定床 Raney Ni 制备过程中晶相结构的转化[J].无机化学学报,2004,20(12):1413-1420.

[19] Fouilloux P, Fouilloux P. The nature of raney nickel, its adsorbed hydrogen and its catalytic activity for hydrogenation reactions (review) [J]. *Applied Catalysis*, 1983, 8(1): 1-42.

[20] Mao J, Zhi Bin. Study of treat of pollution water containing P-Nitrophenol with pulsed arc discharge plasma [J]. *Journal of Wuhan Institute of Chemical Technology*, 2006.

[21] 李绍芬.反应工程[M].第2版.北京:化学工业出版社,2006:158-183.

[22] Yang J, Cui L L, Deng J F. Catalytic properties of nanosize Ni-B amorphous alloy [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese Edition*, 1994, 15: 1850-1850.

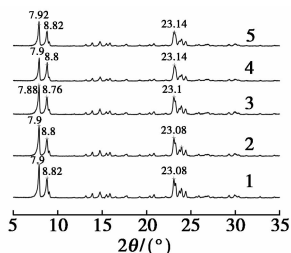
[23] 童孟良,王罗强,陈东旭,等.异丙叉丙酮气相催化加氢制备甲基异丁基甲醇[J].石油炼制与化工,2010,41(11):66-70.

[24] 吴指南编.基本有机化工工艺学[J].第2版.北京:化学工业出版社,1990:145-151.

[25] Deng J F, Li H, Wang W. Progress in design of new amorphous alloy catalysts [J]. *Catalysis Today*, 1999, 51(1): 113-125.

[26] 崔民利,叶文源.氢/油比的作用与选择[J].石油炼制与化工,1993(6):17-21. ■

铝源的溶解性,改变原料中各物种的聚合态及其分布形式,加快溶液中多硅酸根与铝酸根离子间的聚合成胶和胶溶速率。有利于形成更多的晶核,导致分子筛晶核析出速率大于分子筛晶体的生长速率,减小分子筛的晶粒大小。提高合成体系的碱度,还有利于缩短分子筛晶核形成的诱导期和成核时间,加快晶化速率<sup>[32-34]</sup>。此外,碱度还可以影响分子筛不同晶面的生长速率,改变合成分子筛的形貌<sup>[33]</sup>。不同碱硅比合成分子筛的XRD谱图如图1所示。



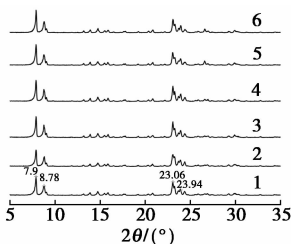
1—B-1; 2—B-2; 3—B-3; 4—B-4; 5—B-5

图1 不同  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  物质的量比合成 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图

由图1可以看出,在考察碱硅比范围内,产物都具有  $2\theta = 7.9^\circ, 8.7^\circ, 23.0^\circ, 23.9^\circ$  和  $24.3^\circ$  的特征衍射峰,表明合成的是 ZSM-5 分子筛<sup>[35]</sup>。随着碱硅比的增大,合成 ZSM-5 分子筛的结晶度和产率降低。B-1、B-2、B-3、B-4 和 B-5 的结晶度分别为 100%、97%、91%、77% 和 75% (相对结晶度的计算方法:以 B-1  $2\theta = 23.0^\circ, 23.9^\circ, 24.3^\circ$  的衍射强度之和为基准,其结晶度记为 100%,其他样品的相对结晶度为上述 3 个衍射峰强度之和与基准的比值);产率分别为 100%、99%、95%、80% 和 79%。因此,合成体系加入氢氧化钠提供的  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  物质的量比值小于 0.1 为宜。

## 2.2 不同硅铝比合成 ZSM-5 分子筛的 XRD 表征

不同原料硅铝比合成分子筛的 XRD 谱图如图2所示。由图2可以看出,随着原料硅铝比的增



1—R-1; 2—R-2; 3—R-3; 4—R-4; 5—R-5

图2 不同  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  物质的量比合成 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图

加,合成的 ZSM-5 分子筛的相对结晶度趋于减小(以 R-1 的结晶度为标准,R-2~R-6 的相对结晶度分别为 94%、91%、86%、70%、68%),且合成 ZSM-5 分子筛的低角度 XRD 衍射峰向左偏移。

ZSM-5 分子筛典型的 SEM 电镜照片如图3所示。

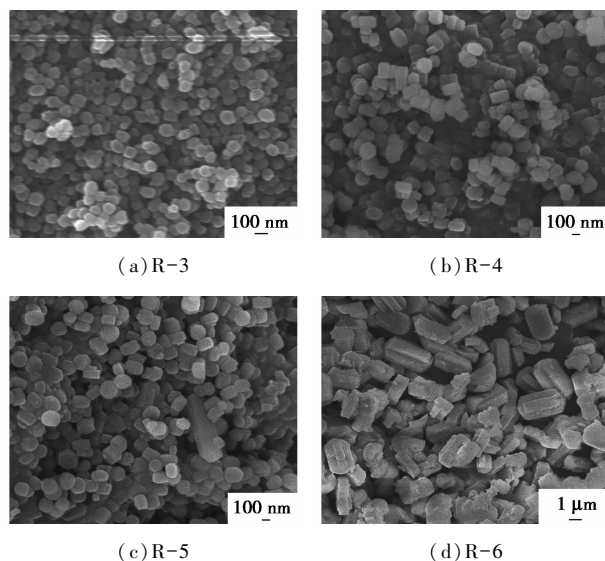


图3 不同  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比合成 ZSM-5 分子筛的扫描电镜

由图3可以看出,原料硅铝比不同,合成 ZSM-5 分子筛的晶粒大小和形貌存在差异,这与文献<sup>[34,36-39]</sup>报道的结果一致。原料为 R-3 时,ZSM-5 分子筛的晶粒大小约为 100 nm,分子筛表面形貌呈圆柱形;原料为 R-4 和 R-5 时,合成分子筛的晶粒大小相近,在 100~200 nm,仅 R-5 中有部分大晶粒分子筛,且其形貌呈长条形;当原料为 R-6 时,ZSM-5 分子筛的晶粒继续增大(3~6  $\mu\text{m}$ ),分子筛形貌呈长条形。总之,随着原料硅铝比的增加,分子筛的晶粒变大,分子筛形貌由圆柱形向长条形转变。

随着原料硅铝比的增大,降低了合成体系中铝溶胶、硅酸铝溶胶的浓度,减弱了其与  $\text{TPA}^+$  的静电相互作用,降低了模板剂的结构导向能力,故 ZSM-5 分子筛的结晶度降低。此外,减小硅铝溶胶的浓度,降低了 ZSM-5 分子筛的成核速率,进而增大 ZSM-5 分子筛的晶粒大小。总的来说,随着原料硅铝比的增大,ZSM-5 分子筛的结晶度、晶粒大小和形貌都发生变化。

此外,由表1还可以看出,随着原料硅铝比的增大,分子筛的比表面积(微孔表面积和外表面积)和总孔容(微孔孔容和介孔孔容)都减小。形貌和纹

理特征的差异必然影响合成 ZSM-5 分子筛的催化性能。

表 1 不同硅铝比合成 ZSM-5 分子筛的相对结晶度和纹理特征

RC/%	SSA/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )			PV/(cm <sup>-3</sup> ·g <sup>-1</sup> )		
	total	t-m-p	t-e	total	t-m-p	
R-1	100	400.3	367.4	32.9	0.2779	0.1783
R-2	94	395.4	365.3	30.1	0.2637	0.1781
R-3	91	388.0	356.0	32.0	0.2422	0.1774
R-4	86	375.7	343.8	31.9	0.2067	0.1769
R-5	70	340.8	309.8	31.0	0.1876	0.1645
R-6	68	326.8	296.5	30.3	0.1653	0.1538

注:RC 为相对结晶度;SSA 为比表面积,m<sup>2</sup>/g;PV 为孔体积;t-m-p:t-微孔;t-e:t-介孔。

### 2.3 不同硅铝比合成 ZSM-5 分子筛的催化性能

在反应温度为 470℃,常压,甲醇质量空速为 15 h<sup>-1</sup>(醇水摩尔比值为 1)的条件下,考察不同原料硅铝比合成 ZSM-5 分子筛的 MTP 产物分布,结果如表 2 所示。

表 2 不同硅铝比 ZSM-5 分子筛 MTP 反应产物分布 %

A	R-1	R-2	R-3	R-4 <sup>①</sup>	R-5 <sup>①</sup>	R-6 <sup>②</sup>
Con%	100	100	100	100	100	100
乙烯	8.73	8.01	6.29	4.81	4.54	4.10
乙烷	0.08	0.06	0.05	0.04	0.05	0.05
丙烯	39.96	40.45	43.09	44.13	43.56	37.35
丙烷	1.07	1.03	1.02	0.96	0.88	1.23
C <sub>4</sub>	28.22	31.10	28.93	28.80	28.75	32.59
C <sub>5</sub>	12.35	13.12	14.11	14.61	14.72	15.26
C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	8.73	5.39	5.87	6.03	6.98	8.92
P/E	4.58	5.06	6.85	9.18	9.59	9.11

注:①反应 14 h 取样分析;②反应 16 h 取样分析;其他是反应 4 h 取样分析。

由表 2 可以看出,ZSM-5 分子筛催化剂在稳定期的甲醇转化率为 100%。随着硅铝比的增加,MTP 产物中甲烷、乙烯收率逐渐减小;C<sub>5</sub> 烃的收率逐渐增大;乙烷、丙烷和 C<sub>6</sub><sup>+</sup> 烃收率先减小后增大;丙烯收率先增大后减小。原料硅铝比为 R-4 时,丙烯收率最大(达 44.13%),原料硅铝比为 R-5 时次之,达 43.56%;其 P/E 比值分别为 9.18 和 9.59。此外,R-4、R-5 和 R-6 分子筛催化剂达到最高丙烯收率和 P/E 比值的时间较长,其中 R-4、R-5 所需时间为 14 h,R-6 分子筛所需时间为 16 h。乙烯、丙烯

收率的变化趋势与文献[14,27-28]中的一致,且可以从热力学和动力学进行解释<sup>[27-28]</sup>。只考虑丙烯收率和 P/E 比值,原料硅铝比至少可以选择 R-3~R-5。

### 3 结论

(1)增加合成体系的 OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> 物质的量比会降低合成 ZSM-5 分子筛产物的结晶度和产率,其比值不宜大于 0.1。

(2)原料 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 影响 ZSM-5 分子筛的理化性质,随着原料硅铝比的增大,ZSM-5 分子筛的晶粒大小趋于增大,原料硅铝比分别为 280、320 和 360 以及 420 时,ZSM-5 分子筛的晶粒大小分别为 100、100~200 nm 和 3~6 μm,且其形貌由圆柱型向长条状转变;比表面积和孔容减小;在甲醇转化制丙烯过程中,原料硅铝比在 280~360 时,其甲醇转化率为 100%,丙烯收率高于 43%,P/E 比值为 6.85~9.58。

致谢:对本科生曹晋一、王碧溪、刘一丁、文晓江、张涛和王洁等所做的工作表示感谢。

### 参考文献

- [1] Kumita Y, Gascon J, Stavitski E, *et al.* Shape selective methanol to olefins over highly thermostable DDR catalysts[J]. *Appl Catal A*, 2011, 391(1): 234-243.
- [2] Bleken F L, Chavan S, Olsbye U, *et al.* Conversion of methanol into light olefins over ZSM-5 zeolite: Strategy to enhance propene selectivity[J]. *Appl Catal A*, 2012, 447-448(24): 178-185.
- [3] Takahashi A, Wei X, Wu Q, *et al.* Difference between the mechanisms of propylene production from methanol and ethanol over ZSM-5 catalysts[J]. *Appl Catal A*, 2013, 467(10): 380-385.
- [4] Jiao F, Li J, Pan X, *et al.* Selective conversion of syngas to light olefins[J]. *Science*, 2016, 351(6277): 1065-1068.
- [5] Zhong L, Fei Y, An Y, *et al.* Cobalt carbide nanoprisms for direct production of lower olefins from syngas[J]. *Nature*, 2016, 538(7623): 84-87.
- [6] Bjørgen M, Svelle S, Joensen F, *et al.* Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species[J]. *J Catal*, 2007, 249(2): 195-207.
- [7] Svelle S, Joensen F, Nerlov J, *et al.* Conversion of methanol into hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: Ethene formation is mechanistically separated from the formation of higher alkenes[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(46): 14770-14771.
- [8] Pérezuriarte P, Gamero M, Ateka A, *et al.* Effect of the acidity of HZSM-5 zeolite and the binder in the DME transformation to olefins[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55(6): 1513-1521.

- [9] Olsbye U, Svelle S, Bjørgeren M, *et al.* Conversion of methanol to hydrocarbons: How zeolite cavity and pore size controls product selectivity [J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2012, 43(39): 5810–5831.
- [10] Stöcker M. Methanol-to-hydrocarbons: Catalytic materials and their behavior [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, 29(1/2): 3–48.
- [11] Tian P, Wei Y, Ye M, *et al.* Methanol to Olefins (MTO): From fundamentals to commercialization [J]. *ACS Catal*, 2015, 5(3): 1922–1938.
- [12] Khanmohammadi M, Amani S, Garmarudi A B, *et al.* Methanol-to-propylene process: Perspective of the most important catalysts and their behavior [J]. *Chin J Catal*, 2016, 37(3): 325–339.
- [13] Védrine J C, Auroux A, Dejaive P, *et al.* Catalytic and physical properties of phosphorus-modified ZSM-5 zeolite [J]. *J Catal*, 1982, 73(1): 147–160.
- [14] Chang C D, Chu T W, Socha R F. Methanol conversion to olefins over ZSM-5: I. Effect of temperature and zeolite SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *J Catal*, 1984, 86(2): 289–296.
- [15] Hajimirzaee S, Ainte M, Soltani B, *et al.* Dehydration of methanol to light olefins upon zeolite/alumina catalysts: Effect of reaction conditions, catalyst support and zeolite modification [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 93(13): 541–553.
- [16] Marchi A J, Froment G F. Catalytic conversion of methanol to light alkenes on SAPO molecular sieves [J]. *Appl Catal*, 1991, 71(1): 139–152.
- [17] Wu X, Anthony R G. Effect of feed composition on methanol conversion to light olefins over SAPO-34 [J]. *Appl Catal A*, 2001, 218(1/2): 241–250.
- [18] Cichowlas A A, Wierchowski P T, Zatorski L W. Effect of methanol dilution on H-ZSM-5 zeolite deactivation in the process of light olefin formation [J]. *React Kinet Mech Cat*, 1986, 32(2): 341–346.
- [19] Li K, Jing F, Yan F, *et al.* Effects of diluent gases on preparation of light olefins from methanol [J]. *Petrochem Technol*, 2006, 35(6): 539–542.
- [20] Zhang B, Zhang S, Gao Z. Effects of diluting gases on methanol to light olefins process over Ca/HZSM-5 [J]. *Ind Catal*, 2009, 17(5): 50–55.
- [21] Man J M, Zhang Q D, Xie H J, *et al.* Effects of reaction atmosphere on dimethyl ether conversion to propylene process over Ca/ZSM-5 [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2011, 39(1): 42–46.
- [22] Agudamu, Sun Y, Zhang F. Product distribution of methanol to propylene reaction found in Shenhua Ningxia Coal Group [J]. *Coal Chem Ind (in Chinese)*, 2013(1): 58–60.
- [23] MoUer K P, Bohringer W, Schnitzler A E, *et al.* The use of a jet loop reactor to study the effect of crystal size and the co-feeding of olefins and water on the conversion of methanol over HZSM-5 [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, 29(1/2): 127–144.
- [24] 温鹏宇, 梅长松, 刘红星, 等. 甲醇分压和 ZSM-5 晶粒大小对甲醇制丙烯的影响 [J]. *化学反应工程与工艺*, 2007, 23(6): 481–486.
- [25] 毛东森, 郭强胜, 卢冠忠. 分子筛晶粒大小及磷改性对 ZSM-5 催化甲醇转化制丙烯的影响 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2009, 25(4): 503–508.
- [26] Firoozi M, Baghalha M, Asadi M. The effect of micro and nano particle sizes of H-ZSM-5 on the selectivity of MTP reaction [J]. *Catal Commun*, 2009, 10(2): 1582–1585.
- [27] Liu J, Zhang C X, Shen Z H, *et al.* Methanol to propylene: Effect of phosphorus on a high silica HZSM-5 catalyst [J]. *Catal Commun*, 2009, 10(11): 1506–1509.
- [28] 温鹏宇, 梅长松, 刘红星, 等. ZSM-5 硅铝比对甲醇制丙烯反应产物的影响 [J]. *化学反应工程与工艺*, 2007, 23(5): 385–390.
- [29] Subotic' B, Bronic J. Chapt 5 Theoretical and practical aspects of zeolite crystal growth, in: *Handbook of zeolite science and technology* (eds Auerbach S M, Carrado K A, Dutta P K) [J]. New York: Marcel Dekker Inc, 2003: 129–203.
- [30] Hou L Y, Sand L B, Thompson R W. Nucleation and growth of NH<sub>4</sub>-ZSM-5 zeolites [C]. *Proceedings of the 7th International Zeolite Conference*. Tokyo: (eds Murakami Y, Iijima A, Ward JW), Elsevier, Amsterdam, 1986: 239–246.
- [31] 张海荣, 张卿, 窦涛, 等. 以 SAPO-34 为原料直接合成小晶粒 PZSM-5 及其甲醇转化催化性能 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2010, 26(3): 357–363.
- [32] Rollmann L D, Valyocsik E W. Continuous-stream methanol of preparing crystalline zeolites; Europe, 21675 [P]. 1981-01-07.
- [33] Cheng Y, Wang L J, Li J S. Preparation and characterization of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template [J]. *Mater Lett*, 2005, 59(27): 3427–3430.
- [34] Olson D H, Rollmann L D. Valyocsik. Method of Synthesizing large crystal zeolite ZSM-5 with controlled production of small crystals, and zeolite produced by this method; Europe, 26962 [P]. 1981-04-15.
- [35] 宋焯, 林伟, 龙军, 等. 不同改性 ZSM-5 分子筛负载 Ni 催化剂上的正辛烷芳构化和异构化催化性能 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2016, 32(4): 659–665.
- [36] Iwasaki A, Sano T, Kiyozumi Y. Effect of additives on the growth behavior of silicalite crystal [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, 25(1/2/3): 119–126.
- [37] Čizmek A, Subotič B, Aiello R, *et al.* Dissolution of high-silica zeolites in alkaline solutions I. Dissolution of silicalite-1 and ZSM-5 with different aluminum content [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 1995, 4(2/3): 159–168.
- [38] Aiello R, Crea F, Gattuso S. In: I Kiricsi, G Pal-Borbely, JB Nagy, HG Karge, eds. *Porous materials in environmentally friendly processes* [J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1999, 125: 29–36.
- [39] Shirazi L, Jamshidi E, Ghasemi M R. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size [J]. *Cryst Res Technol*, 2008, 43(12): 1300–1306. ■