

甲烷芳构化的研究进展

齐随涛 杨伯伦

(西安交通大学环境与化工学院, 西安 710049)

摘要:介绍了甲烷氧化芳构化及非氧芳构化的反应机理,综述了在不同金属及金属氧化物催化剂上的甲烷氧化及非氧芳构化反应的研究进展。着重讨论了在催化剂中加入第二改性金属(如过渡金属、稀土金属、贵金属等)、采用不同载体(如 SiO_2 、 Al_2O_3 、ZSM-5、MCM-22、MCM-49 等)以及在甲烷气中添加少量其他气体组分(如 H_2 、 O_2 、CO、惰性气、低碳烃及水蒸气)等对非氧芳构化反应的影响。指出今后的研究方向是寻求新的途径(如第二金属、其他气体、外场引入等)以加速实现甲烷的低温非氧催化转化。

关键词:甲烷芳构化;苯;催化剂;助剂;载体

中图分类号:TQ426;O643.32

文献标识码:A

Research progress of aromatization of methane

QI Sui-tao, YANG Bo-lun

(School of Environment and Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Reaction mechanisms of oxidative and non-oxidative aromatization of methane to produce benzene are discussed. New progress of aromatization over various metal and metal oxide catalysts at home and abroad is reviewed. The promotion effects of the addition of the second metal (transition metal, rare earth metal, and noble metal) to Mo/ZSM-5 catalysts and different supports (SiO_2 , Al_2O_3 , ZSM-5, MCM-22, MCM-49) and the presence of small amounts of other gases (H_2 , O_2 , CO, inert gas, low-hydrocarbon, and water vapor) in the methane on non-oxidation aromatization are discussed. Some new routes such as the introduction of the second metal, other gases and out fields should be considered to achieve non-oxidative aromatization of methane at lower temperature.

Key words: methane aromatization; benzene; catalyst; assistant reagent; support

天然气资源的综合利用是优化利用碳资源的一个重要方面。天然气的主要成分是甲烷,而近年发展起来的甲烷芳构化反应,为甲烷的化学利用开辟了一条新的转化途径,已引起人们的广泛关注和研究。笔者将结合国内外在这一领域的研究情况,对甲烷直接催化转化制芳烃的研究加以评述,以期对以后的研究开发工作有所启迪。

1 甲烷芳构化反应机理

甲烷分子中 C—H 键能高(平均键能为 413.8 kJ/mol),对称性好,活化比较困难,因此如何活化甲烷分子成为进一步实现芳构化的关键。利用金属或金属氧化物的催化作用,同时由酸助或碱助异裂活

化甲烷,则是目前广泛采用的手段。甲烷芳构化反应既可在氧气氛或氧化剂存在下进行,也可以在没有氧气氛下进行,即分为氧化芳构化和非氧芳构化。前者由于易深度氧化,苯的选择性很低,因此目前国内外研究主要集中在非氧芳构化方面。

甲烷氧化芳构化的反应机理因所用催化剂的酸、碱性不同而有异^[1]。在酸性催化剂(如 HZSM-5 分子筛)和氧化剂共同作用下,甲烷活化产生 CH_3^+ 和 H^- ,而 H^- 物种很容易和 H^+ 结合产生 H_2 。活化后的碎片通过偶联形成乙烷或乙烯等再进行芳构化,或转化为高碳烃以及进一步深度氧化为 CO_x 。在碱性条件(如甲烷氧化偶联碱性氧化物催化剂)下,甲烷先异裂生成 CH_3^- ,随后 CH_3^- 再给出一个电

子生成 CH_3^+ 。芳烃主要来源于中间体乙烯的芳构化、 C_4 烃的芳构化或者气相自由基的芳构化。

甲烷非氧芳构化反应中研究较多的是 Mo/HZSM-5 催化剂上的反应。王林胜等人^[2]采用多种表征手段对该反应机理进行了探讨,得到如下反应机理:① MoO_3 对甲烷的强极化作用,导致甲烷分子中一个 C—H 键断裂和钼物种的还原;② CH_3^+ 作为中间物放出一个质子给分子筛,同时 H^+ 与被还原的钼物种结合变为 Mo^{6+} ;③ 生成的卡宾中间体二聚形成乙烯,乙烯在催化剂的酸性位和含钼物种位置芳构化生成苯。他们认为分子筛的酸性、孔道结构以及 Mo 物种的状态和位置是决定甲烷无氧芳构化反应活性的关键性因素。

2 甲烷氧化芳构化反应的研究现状

Shepelev 和 Ione^[3]首次报道了甲烷芳构化反应。他们先后将甲烷与氧和 NO 混合反应,发现在 ZSM-5 沸石催化剂上有痕量苯生成,主要产物仍为 CO 、 CO_2 和 H_2O 。Anderson 等人^[4]用 NO 作氧化剂,在 734 K、HZSM-5 催化剂上反应得到了 0.18% 的芳烃收率,添加 N_2O 气体后也有芳烃出现。Han 等人^[5]发现添加有丙烷的甲烷气体与分子氧在 723 K、HZSM-5 催化剂上反应也有芳烃生成。

甲烷也可与催化剂上的晶格氧或强吸附氧作用制取苯。在 $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Pt-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂和 1 173 K 条件下^[6],甲烷反应后可生成苯,此时催化剂上的晶格氧是甲烷生成苯的活性中心。Abasov 等

人^[7]采用溶液吸附法制备 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,923 K 下通甲烷与强吸附氧反应,当甲烷转化率为 18% 时,苯的选择性可达到 51.1%;若采用浸渍方法制备,反应产物只有 CO_x 。可见,高度分散的 Ni 具有的强吸附性,是溶液吸附法制备的 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有高活性的原因。

也有学者尝试在碱性氧化物载体上进行甲烷氧化芳构化反应。Clariage 等人^[8]发现,甲烷与氧的混合体系在空硅管反应器、 MnO_2 以及 NaCl/MnO_2 等催化剂上可氧化聚合转化成芳烃。当反应温度为 873 ~ 1 223 K 时,苯的选择性最高可达 23.4%。此外,将甲烷氧化偶联反应和芳构化反应催化剂串联用于甲烷氧化芳构化反应也有报道^[9],发现仅用高活性甲烷氧化偶联反应催化剂(NaCl/Mn -氧化物)或芳构化催化剂($\text{Ga}/\text{ZSM-5}$ 催化剂),反应后芳烃含量很少或无芳烃生成,但把两者串联后,750 K 下芳烃(苯和甲苯)最高收率可达到 5.6%。

相比较而言,甲烷氧化芳构化反应从热力学上分析比较有利,但甲烷与 O_2 反应生成 CO_2 和 H_2O 的反应在热力学上更易进行,因而该反应过程中深度氧化较难控制。因此尽管在氧化芳构化过程中采用了多种氧化剂和催化剂载体,但甲烷合成芳烃的选择性仍比较低,目前还未获得有价值的芳烃选择性和芳烃收率。

3 甲烷非氧芳构化的研究进展

相对于氧化芳构化,甲烷非氧芳构化反应具有

(上接第 12 页)

[16] Cheung T P, Johnson M M. Hydrogenation process and catalyst therefore [P]. US, 5489565. 1996-02-06

[17] Sarkany A, Zsoldos Z. Hydrogenation of 1-butene and 1,3-butadiene mixtures over Pd/ZnO catalysts[J]. J Catal, 1993, 141: 566 ~ 582

[18] Pereira M M, Noronha F B. SMSI effect in the butadiene hydrogenation on Pd-Cu bimetallic catalysts[J]. Catal Today, 1993, 16(3/4): 407 ~ 415

[19] 庄祖鲲, 林文发. 丁二烯选择性氢化反应触媒之研究[J]. 石油(台湾), 1986, 22(4): 99 ~ 104

[20] Goetz J, Voipe M A. Low-loaded Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts[J]. J Catal, 1996, 164: 369 ~ 377

[21] Boitiaux J P, Cosyns J. Preparation and characterisation of highly dispersed palladium catalysts on low surface alumina[J]. Stud Surf Sci Catal, 1983, 16: 123 ~ 132

[22] Tardy B, Noupa C, Leclercq C, et al. Catalytic hydrogenation of 1,3-butadiene on Pd particles evaporated on carbonaceous supports[J]. J Catal, 1991, 129: 1 ~ 11

[23] Miura H, Terasaka M. Preparation of egg-shell type Pd-Ag and Pd-Au

catalysts by selective deposition and hydrogenation of 1,3-butadiene [J]. Stud Surf Sci Catal, 1993, 75: 2379 ~ 2382

[24] Miura H, Oki K, Terasaka M, et al. Pd series catalysts for selective hydrogenation of highly unsaturated hydrocarbons, and their manufacture [P]. JP, 04108540A2. 1992-04-09

[25] Didillon B, Cameron C, Gautreau C. Selective hydrogenation of diolefins to the olefins employing catalysts containing Pd, also tin and/or lead [P]. US, 6245220. 2001-06-12

[26] Didillon B, Cameron C, Gautreau C. Selective hydrogenation catalysts containing Pd, also tin and/or lead, and the preparation and use thereof [P]. US, 6239322. 2001-05-29

[27] Goetz J, Voipe M A. Low-loaded Pd-Pb/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts[J]. J Catal, 2001, 199: 338 ~ 345

[28] Ouchaib T, Massardier J. Selective hydrogenation of dienes[J]. Collq Fr-Maghreb Catal, 1993, 2(1): 273 ~ 282

[29] Sarrazin P, Boitiaux J P. Catalysts containing group VIII metal and group III A metal on a support for selective hydrogenation of unsaturated hydrocarbons [P]. EP, 564329A1. 1993-10-06

[30] Sarrazin P, Boitiaux J P. Selective hydrogenation of diolefins and acetylene in olefinic petroleum fraction [P]. EP, 564328A1. 1993-10-06 ■

高选择性,技术上较少复杂性及产物易分离等特点,但该反应从热力学上分析极为不利。当标准状态下吉布斯自由能变 $\Delta G_r^0 = 0$ 时,所需反应温度为 1 348 K,若要产生 6% ~ 8% (质量分数)的苯,则需 1 447 ~ 1 575 K 的高温,而此时甲烷离解成 C 与 H_2 的反应已不可忽视。因此,如何低温活化甲烷是非氧芳构化反应的研究重点。

Devries 等人^[10]采用 BN_3 催化剂,在甲烷空速大于 $3\ 200\ h^{-1}$,反应温度高于 1 273 K 时得到富含乙烯的 C_2^+ 烃和痕量苯。随后甲烷非氧芳构化反应多采用金属或负载金属催化剂。Bragin 等人^[11]采用 $Pt-Cr_2O_3/HZSM-5$ 催化剂,在 1 023 K,脉冲反应器中进行反应,甲烷转化率达到 18%,苯收率为 14%。T. Inui 等人^[12]在 $Pt/H-Ga$ -硅酸盐催化剂上将甲烷转化为芳烃(苯和甲苯),结果甲烷转化率较低,但芳烃选择性却高达 90% 以上。

金属钼及其氧化物负载催化剂在甲烷非氧芳构化反应中有很好的催化效果。Liu 等人^[13]在 2% $Mo/HZSM-5$ 催化剂,973 K 下进行实验,反应初期苯的选择性为 70%,甲烷转化率为 12%,持续一段时间后,甲烷的转化率维持在约 8%,他们认为反应初始产物为乙烯,其催化剂的活性相为 Mo_2C 。Soly-mosi 等人^[14]报道了 MoO_3 担载在不同载体上的甲烷无氧脱氢芳构化反应,其中 MoO_3/SiO_2 具有最佳活性,甲烷转化率为 5.4%, MoO_3/MgO 活性最低。反应在大于 923 K 下进行,最初产物为 H_2O 、 CO 、 CO_2 和 H_2 ,还有少量的乙烯、乙烷和丙烷,反应进行 45 min 后,苯和甲苯出现,因而他们认为含有氧缺陷的 Mo_2C-MoO_2 是催化剂的活性相,其反应中间物为乙烷,它在催化剂表面脱氢成乙烯,随后乙烯进一步环化和芳构化生成苯。同时他们还考察了 $Mo_2C/ZSM-5$ 的不同氧化程度对甲烷转化率和苯生成速率的影响,发现未负载 Mo_2C 的 $ZSM-5$ 活性较小,甲烷转化率为 0.16%;机械混合后的 $Mo_2C/ZSM-5$ 活性略微提高,但转化率不高于 0.5%;部分氧化的 $Mo_2C/ZSM-5$ 催化剂却极大地改变了甲烷反应的产物组成,甲烷转化率提高到 5% ~ 7%,苯的选择性为 70% ~ 80%^[15]。可见除 Mo_2C 外,其他 Mo 物种的存在同样是甲烷和乙烯生成的关键性因素。

王林胜等人^[16]采用 $Mo(VI)/HZSM-5$ 分子筛催化剂,在连续固定床反应器中 973 K 下制取苯,结果甲烷转化率为 5% ~ 8%,芳烃选择性大于 90%,其中 2% ~ 3% (质量分数)的 Mo 催化剂的芳构化活性最好,当 Mo 含量超过 10% 后,芳构化活性反而降低

甚至消失,认为 Mo 物种和 $HZSM-5$ 分子筛是甲烷无氧脱氢芳构化的关键性因素。随后他们又发现负载 Zn 、 Re 的 $HZSM-5$ 催化剂也有较高的芳构化活性^[17]。类似地,在无氧条件下将具有良好芳构化活性的 $Pt/HZSM-5$ 催化剂和具有较好聚合成高烷烃反应活性的催化剂 MnO_x-Na/SiO_2 依次串联^[18],反应的芳烃收率为 6.5%。

综上所述,在甲烷无氧芳构化过程中,许多金属或其氧化物都有着很好的催化作用,其中以负载在 $HZSM-5$ 沸石分子筛上的金属钼的氧化物效果最佳。整个反应过程中,乙烯或乙烷很有可能是生成苯的中间体。

4 甲烷非氧芳构化的强化措施

目前,非氧芳构化反应研究已取得了初步成果,但由于反应过程中催化剂的活性仍比较低,高温反应易导致的积炭失活及金属组分的流失使催化剂的稳定性较差。为此,许多学者采用了多种手段对此过程进行强化。

4.1 在催化剂里添加第二金属组分助剂

加入第二金属组分改善原有催化剂的催化效果是催化研究过程中常用的手段。

一般认为,降低积炭速率是提高催化剂稳定性的主要途径。陈来元等人^[19]报道了添加 Pt 对 2% $Mo/HZSM-5$ 催化剂的影响。发现 Pt 的加入对反应活性影响不大,却明显抑制了反应积炭,提高了催化剂稳定性。在 $Mo/HZSM-5$ 催化剂中添加 W ^[20],甲烷的反应转化率有一定程度的提高。这是由于 W 有助于促进甲烷转化的中间产物乙烷进一步转化为芳烃,从而提高芳烃收率,减少积炭。

甲烷非氧芳构化反应中催化剂的酸性强弱也很重要。催化剂中的弱酸中心有利于反应。王冬杰等人^[21]研究发现, Cu 的加入降低了 $Mo/HZSM-5$ 催化剂的强酸中心数而增加其弱酸中心数,甲烷转化率从 8.7% 提高到 13.3%,同时 C_2 烃的选择性降低,芳烃选择性提高。

稀土金属的加入对 $Mo/HZSM-5$ 催化剂的改性作用也有报道。刘自力等人^[22]研究发现,稀土金属(除 Ce 外)有助于缩短甲烷的较长诱导期。在 Y 、 Rh 、 La 、 Eu 、 Yb 改性的催化剂上甲烷转化率分别为 5.9%、5.3%、5.6%、4.3% 和 4.7%,其中 Y/Mo 摩尔比为 0.04 时,甲烷转化率最高可达 19.6%,选择性为 97.6%,此时其转化率提高幅度达 43%。同时还发现 $Y-Mo/HZSM-5$ 催化剂在高温下较低温下有更

大促进作用。Co 有利于促进催化剂活性中心的高度分散。田丙伦等人研究发现,当 Co/Mo 原子比为 0.2~0.3 时,甲烷转化率、碳氢化合物选择性及苯、萘的生成速率出现极大值,结炭程度最低^[23]。可见 Co 有利于促进 Mo₂C 的形成,提高 C₂ 烯烃的环化、脱氢及芳构化能力。

从以上研究结果可知,第二金属组分的加入可使原有催化剂的许多性能有所改善,比如降低积炭速率,促进中间产物进一步转化,改善反应的诱导期,提高催化剂分散度等。

4.2 改变催化剂载体

催化剂载体的种类、结构对芳构化活性也有显著影响。

研究表明,对丙烷等低碳烷烃具有较强活化作用的含镓沸石(MFI),对甲烷活化并不具有优势。与 Al₂O₃、SiO₂ 相比,HZSM-5 分子筛特有的择形作用使其成为甲烷芳构化的最佳载体。随着分子筛中硅铝比的增加,Mo/HZSM-5 催化剂的酸性减弱,其催化活性也相应下降。此外,HZSM-5 结晶度和晶粒度也影响甲烷无氧芳构化催化性能^[24],高的结晶度和晶粒度对甲烷无氧芳构化更为有利。笔者认为这是因为较大的晶粒其内孔道较长,甲烷及中间体烯烃在分子筛内停留时间也较长,正好与芳构化反应较长的诱导期相适应的缘故。

考虑到硼与铝为同族元素,李爽等人^[25]研究了 MoO₃/HBZSM-5 催化剂对甲烷芳构化反应的影响,发现 MoO₃/HBZSM-5 催化剂上甲烷的极值活性要高于 MoO₃/HZSM-5 催化剂,但稳定性较差。硅硼比的增加也导致甲烷转化率和苯的选择性降低。

张春雷等人^[26]加入 Cu²⁺ 离子到载体中,一方面改性 HZSM-5 分子筛的酸性和微孔结构,另一方面又起金属助剂的作用。在 MoO₃/CuHZSM-5 上,甲烷极值转化率为 10.1%,苯的选择性为 94.9%,比 MoO₃/HZSM-5 上甲烷转化率(7.4%)及苯的选择性(92.7%)高得多,而且随着反应的进行,MoO₃/CuHZSM-5 上芳构化反应活性和选择性下降较慢,表明 Cu²⁺ 交换有助于提高催化剂活性和稳定性。

另外,MCM-22 和 MCM-49 分子筛也被用于甲烷无氧芳构化反应中^[27],它们具有 2 套互不相通的交叉十元环孔道体系,酸性与 HZSM-5 相当,结果发现二者在反应中均表现出较高的催化活性。笔者认为这是由于他们的特殊孔结构更为适应甲烷芳构化反应较长诱导期的缘故。

由此可见,寻找适合反应自身特点(如诱导期较

长)的载体,或者进一步获得双功能催化剂载体,是改善催化剂的可行途径。

4.3 原料气中添加其他气体组分

谭平连等人^[28]在甲烷气中添加其他气体组分,发现添加 O₂ 和 H₂ 不利于反应;但加入 He 后,甲烷的转化率、苯选择性及催化剂的反应稳定性都有较大提高,甲烷转化率为 8%,C₂ 烃选择性下降,估计是 He 抑制了中间体烯烃的环化脱氢和高碳烃的深度脱氢积炭。

向甲烷中添加乙烯及其他高碳烷烃的研究发现^[29],当共存烃/甲烷摩尔比为 1 时,873 K 下甲烷的转化率达到 36%,芳烃的选择性为 94%;少量丁烯的加入使反应温度大幅度降低,673 K 时甲烷转化率就接近 15%,芳烃选择性高达 80%;另外,水蒸气的少量引入也可明显降低甲烷芳构化反应的起始温度,改善催化剂的稳定性^[30]。

综上所述,甲烷分子与其他气体组分之间的氢转移反应是甲烷活化的关键。可见,只要引入的气体组分能提供适当的质子转移环境,甲烷的活化就很有可能在较低温度下实现。

5 结语

甲烷芳构化的反应产物苯与甲烷容易分离,有很大的应用开发价值。就目前研究看来,氧化芳构化反应因深度氧化而导致活性不高;非氧芳构化反应的芳烃选择性虽较高,但该反应在热力学上不利,反应温度很高,以致催化剂容易失活,稳定性不好。

因此,如何充分利用非氧芳构化选择性高的优点,克服其高温反应条件的缺陷,是今后进行甲烷芳构化反应主要解决的问题。从大量研究结果看,通过寻求新的改性金属,添加其他气体组分以降低过程积炭速率,降低反应温度、改善催化剂的孔结构、提高催化剂活性组分的分散度,促进中间产物进一步转化等,是甲烷无氧芳构化反应需要继续研究的内容。此外,借助外场协同作用来活化甲烷,也有可能实现甲烷在较低温度下的催化转化。

参考文献

- [1] Periana Roy A, Taube Douglas J. Mercury-catalyzed, high-yield system for the oxidation of methane to methanol[J]. Science, 1993, 259: 340 ~ 343
- [2] 王林胜, 谢茂松, 徐桂芬, 等. 甲烷直接转化制苯的 Mo/HZSM-5 催化剂研究[J]. 天然气化工, 1995, 20(6): 1 ~ 4
- [3] Shepelev S S, Ione K G. Syntheses of hydrocarbons from C1 compounds, using zeolite catalysts(3): Syntheses from methane in the presence of

- oxidizing agents[J]. *Kinetics and Catalysis*, 1984, 25(2): 284 ~ 288
- [4] Anderson T R, Tsai P. Oxidation of methane over HZSM-5 and other catalysts [J]. *Appl Catal*, 1985, 19: 141 ~ 152
- [5] Han S, Martenak D J, Palermo R E, et al. Partial oxidation of methane to liquid hydrocarbons over HZSM-5 catalyst [J]. *Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society*, 1992, 37(1): 61 ~ 64
- [6] Ismaicov E G, Aliev S M, Suleimanov S h, et al. Temperature-programmed reaction of methane with Re-and Pt-containing oxide contacts [J]. *React Catal Kinet Lett*, 1991, 45(3): 185 ~ 192
- [7] Abasov S I, Babaeva F A, Dadashev B A, et al. Methane conversion on the oxidized platinum-rhenium-alumina catalysts[J]. *Kinet Catal*, 1991, 32(1): 202 ~ 210
- [8] Clariage J B, Green M L H, Tsang S C, et al. Oxidative oligomerization of methane to aromatics[J]. *Appl Catal*, 1992, 89(1): 103 ~ 116
- [9] Otsuka K, Komatsu T. Conversion of methane to aromatic hydrocarbons by combination of catalysts[J]. *Chemistry Letters*, 1986, 179(11): 1955 ~ 1958
- [10] Devries L, Ryason P R. Conversions of low molecular weight hydrocarbons to higher molecular weight hydrocarbons using a boron compound containing catalyst[P]. US, 4507517. 1985-03-26
- [11] Bragin O V, Vasina T V, Mishin I V, et al. Ethylene conversion on dealuminized mordenites[J]. *Kinetics and Catalysis (Kinetika i Kataliz)*, 1985, 26(2): 109 ~ 115
- [12] Inui T, Ishihara Y, Karoachi K, et al. Zeolite: Facts, figures, future[M]. Netherlands: Elsevier Science Publishers, B V, 1989. 1183 ~ 1185
- [13] Liu R S, Liew K Y, Johnson R E, et al. Partial oxidation of methane over supported molybdenum[J]. *Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society*, 1983, 28(3): 550 ~ 555
- [14] Solymosi F, Erdohelyi A, Goke A. Selective oxidation of methane to benzene over molybdenum catalysts [J]. *Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society*, 1996, 41(1): 147 ~ 149
- [15] Szoke A, Solymosi F. Selective oxidation of methane to benzene over $K_2MoO_4/HZSM-5$ catalysts[J]. *Appl Catal A*, 1996, 142(2): 361 ~ 373
- [16] Wang L, Xu Y, Xie M S, et al. Activation and aromatization of methane and ethane over $Mo(VI)/HZSM-5$ and $W(VI)/HZSM-5$ zeolites catalysts[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1995, 94: 495 ~ 500
- [17] Wong S T, Xu Y, Wang L, et al. Methane and ethane activation without adding oxygen: Promotional effect of W in $Mo-W/HZSM-5$ [J]. *Catal Lett*, 1996, 40(4): 207 ~ 209
- [18] Marceuszki M, Marczewska K. Catalysts for methane transformations into aromatics[J]. *React Catal Letter*, 1995, 55(1): 81 ~ 86
- [19] Chen L, Lin L. Promotional effect of Pt on non-oxidative methane transformation over $Mo/HZSM-5$ catalyst[J]. *Catal Lett*, 1996, 39(3): 169 ~ 172
- [20] Wang L, Xu Y, Wong S T, et al. Activity and stability enhancement of $Mo/HZSM-5$ -based catalysts for methane non-oxidative transformation to aromatics and C_2 hydrocarbons: Effect of additives and pretreatment conditions[J]. *Appl Catal A*, 1997, 152(2): 173 ~ 182
- [21] 王冬杰, 张一萍, 费金华, 等. Ni 改性 $Mo/HZSM-5$ 催化剂上甲烷芳构化性能研究[J]. *高等学校化学学报*, 1996, 17(11): 1776 ~ 1778
- [22] 刘自力, 林维明, 林绮纯, 等. 稀土改性 $Mo/HZSM-5$ 催化剂上甲烷直接芳构化反应的研究[J]. *天然气化工*, 1997, 22(6): 23 ~ 25
- [23] 田丙伦, 刘红梅, 舒玉璞, 等. Co 改性 $Mo/HZSM-5$ 催化剂上甲烷无氧芳构化反应研究[J]. *分子催化*, 2000, 14(3): 200 ~ 204
- [24] 张春雷, 郭兴巴图, 李爽, 等. HZSM-5 结晶度和晶粒度对甲烷芳构化催化剂性能的影响[J]. *催化学报*, 1998, 19(6): 579 ~ 582
- [25] 李爽, 彭艳兵, 张春雷, 等. $MoO_3/HZSM-5$ 催化剂上甲烷的无氧芳构化反应[J]. *催化学报*, 1999, 20(4): 415 ~ 418
- [26] 张春雷, 李爽, 彭艳兵, 等. 铜离子交换改性沸石催化剂上甲烷的非氧芳构化[J]. *催化学报*, 1998, 19(5): 474 ~ 477
- [27] 许宁, 阙秋斌, 张占, 等. 新型甲烷无氧芳构化催化剂 $MoO_3/MCM-49$ [J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(7): 1113 ~ 1114
- [28] 谭平连, 徐竹生, 陈来元, 等. $Mo/HZSM-5$ 上甲烷非氧脱氢聚合制苯[J]. *天然气化工*, 1997, 22(1): 1 ~ 4
- [29] Choudhary V R, Kinage A K, Choudhary T V. Low-temperature nonoxidative activation of methane over H-gallosilicic acid (MFI) zeolite [J]. *Science*, 1997, 275: 1286 ~ 1288
- [30] 吕功焱, 丁彦, 潘霞, 等. 水蒸气存在时 $Mo/HZSM-5$ 催化剂上的甲烷芳构化反应性能[J]. *催化学报*, 1999, 20(6): 619 ~ 622

《全国粉体加工设备购销指南》

该书是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部和中国粉体信息网共同编辑出版的一部汇集粉体行业全貌的参考书。它是粉体设备企业的宣传窗口,也是用户了解掌握行业信息的工具书。该手册收录了 1041 家相关企业的产品信息,涉及的粉体加工设备包括粉碎、筛分、研磨、分级、固液分离、混合、选料、过滤、乳化、包覆、干燥、成型、烧结、送料、送料、输送、收尘、包装、环保及其他辅助设备。该书定价 100 元(含邮寄费),购买者可通过邮局汇款。

中国化工信息中心《现代化工》编辑部

地址:北京安外小关街 53 号(100029)

联系电话:010-64444105

转 840, 839
64444090

联系人:张淑兰 胡世明