

甲醇制芳烃催化剂开发进展

邢爱华, 孙 琦

(北京低碳清洁能源研究所, 北京 102209)

摘要:综述了国内外甲醇制芳烃催化剂开发进展、工业化进程。重点介绍了 ZSM-5 分子筛及其改性, 甲醇制芳烃反应历程与催化剂失活问题, 以及国内外不同甲醇制芳烃技术路线催化剂的开发情况, 指出提高成型催化剂的催化性能、水热稳定性、抗结焦性、磨损或压碎强度是甲醇制芳烃工业化催化剂的开发方向。

关键词: 甲醇; ZSM-5; 芳烃; 金属改性; 流化床; 固定床; 失活; 再生

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2013)03-0029-04

Advances in catalysts for methanol to aromatics

XING Ai-hua, SUN Qi

(National Institute of Clean and Low Carbon Energy, Beijing 102209, China)

Abstract: The development in catalysts and their commercialization advances for typical methanol to aromatics technology is reviewed. ZSM-5 molecular sieve and its modification methods, the reaction mechanism of methanol to aromatic, catalyst deactivation and the catalyst development route for different methanol to aromatics technology routes are highlighted. The orientations for developing methanol to aromatic catalyst are to improve the catalytic performance of the formulated catalyst, the hydrothermal stability, coking resistance, attrition and crushing intensity.

Key words: methanol; ZSM-5; aromatic hydrocarbon; metal modification; fluidized bed reactor; fixed bed reactor; deactivation; regeneration

芳烃中的“三苯”(苯、甲苯和二甲苯, 简称 BTX) 是重要的化学工业基础原料。我国芳烃生产技术严重依赖石油资源。制备芳烃的传统方法有催化重整、裂解汽油加氢^[1]。石油资源短缺的现状决定了芳烃资源的匮乏。2012 年芳烃总缺口超过 1 000 万 t。芳烃的巨大需求量、石油资源的紧缺、我国相对丰富的煤炭储量和价格优势, 使煤经甲醇制芳烃项目具有良好的发展前景。

甲醇制芳烃技术(methanol to aromatic, MTA)的核心是分子筛催化剂的开发, 催化剂是掌握和开发甲醇制芳烃成套技术的关键^[2]。本文综述了国内外甲醇制芳烃催化剂的开发历程和最新进展, 有利于全面了解甲醇制芳烃催化剂开发的关键、取得的进展、可能存在的问题, 为催化剂开发方向提供借鉴、指导。

1 甲醇制芳烃催化剂开发

开发性能优良的甲醇制芳烃催化剂需重点解决以下问题: 提高甲醇转化率, 控制芳烃收率及不同芳烃(如苯、甲苯、二甲苯)的选择性, 延长催化剂寿命, 提高催化剂水热稳定性及热稳定性。

1977 年 Mobil 公司的 Chang 等^[2]报道了在 ZSM-5 分子筛催化剂上甲醇及含氧化合物转化制

备芳烃等碳氢化合物的方法。ZSM-5 具有尺寸均匀的孔道, 没有小尺寸窗口的超笼结构、十元氧环形成的几何结构, 使得难以形成大的稠环芳烃而导致快速失活。ZSM-5 分子筛中等强度的酸性、适宜的孔道结构有利于甲醇向芳烃转化。

1.1 ZSM-5 分子筛及其改性

ZSM-5 分子筛是 MTA 催化剂的活性组分, 其孔道结构、表面酸性、晶粒尺寸和晶体化学组成等物化性质在很大程度上决定催化剂的活性、选择性、寿命、水热稳定性及热稳定性。ZSM-5 分子筛的酸性对甲醇芳构化催化剂活性、产品选择性影响较大。决定 ZSM-5 分子筛酸性大小的关键为硅铝比。田涛等^[3]考察了不同酸性的 ZSM-5 (Si/Al 为 25、50、150) 分子筛对甲醇芳构化反应选择性的影响。随着分子筛硅铝比减小, 分子筛的酸性增加, 酸强度增大。低硅铝比、强酸性的分子筛有利于提高芳烃收率, 当分子筛的硅铝比为 25 时, 芳烃初始收率达到 64%; 而分子筛硅铝比为 150 时, 其芳烃初始选择性仅为 41%, 说明芳构化反应需要强酸性催化剂。通过改变 ZSM-5 分子筛硅铝比, 添加金属、金属碳化物、氧化物或非金属可调变其酸性及孔道结构等物理化学性质, 改变反应方向, 实现芳烃选择性的调节和控制^[4]。

1.1.1 金属改性

引入金属组分不仅可以调变分子筛的酸性,还可以改变分子筛的比表面积、孔径和孔体积,进而影响 ZSM-5 分子筛催化甲醇制芳烃的反应性能。常见的改性方法包括通过浸渍、离子交换、化学气相沉积和骨架元素原位同晶取代把金属组分引入分子筛孔道中作为平衡骨架电荷的阳离子或在骨架中引入金属氧化物,获得不同金属改性的分子筛。

1995 年 Ono 等^[5]利用离子交换法将 Zn 和 Ag 引入到 ZSM-5 分子筛中,考察其对甲醇制芳烃反应的催化性能。将 Zn 引入 ZSM-5 分子筛孔道中,产物中芳烃含量有所提高,能达到 67.4% 左右,将 Ag 引入后芳烃收率可达 80% 左右。

蒋月秀^[6]对比研究了 Ga、Zn、Sn、Ni、Mn、Mg、Cr、Cu 等改性 ZSM-5 分子筛催化性能,发现在 550℃ 下 Ga 改性、低硅铝比(Si/Al 为 25)的 ZSM-5 具有较好的芳构化活性,其芳烃收率可达 63.8%, ZnZSM-5 的芳烃收率为 46.7%, SnZSM-5 的芳烃收率为 42.3%, NiZSM-5、MgZSM-5、CrZSM-5、HZSM-5 的芳烃收率为 33.9%~36.7%, MnZSM-5 的芳烃收率为 25.4%, CuZSM-5 的芳烃收率为 11.7%。

金属负载量对甲醇芳构化催化剂活性、产品选择性影响较大。王金英等^[7]考察了 Zn 负载量对甲醇芳构化反应的影响。0.5% Zn 负载量可使芳烃收率提高 5%; Zn 负载量为 1.0%~2.0% 时芳构化活性较高;当 Zn 负载量超过 2% 时,不仅不能提高芳烃收率,反而促使甲醇裂解成 CO 和 CO₂。王锦业等^[8]用程序升温表面反应-质谱联用技术研究了 Zn 和 Ga 改性 HZSM-5 沸石的活性中心性质及 C₁~C₄ 醇反应历程。结果表明, Zn 和 Ga-ZSM-5 有 2 种芳构化活性中心,即 B 酸和 Zn、Ga 活性物种。B 酸中心催化氢转移芳构化反应,芳烃和烷烃同时生成。Zn、Ga 活性物种对应于脱氢芳构化活性中心,高温对脱氢反应有利。

王锦业等^[9]采用 NH₃-TPD 和吡啶吸附热重分析法测定 HZSM-5 及 Zn、Cu、Cd、Mn、Ga 改性 HZSM-5 的总酸量、B 酸和 L 酸性质与芳烃选择性的关系表明, Zn、Cd 样品的芳烃含量较高是由于其 B 酸量显著减少,裂化和氢转移芳构化反应受到抑制,气态烷烃量大大减少。Zn、Cd 样品具有较高的脱氢芳构化活性,不仅活化烯烃也能活化丙烷和丁烷。

金属改性方法除了离子交换,还可以采用原位晶化的方法进行同晶取代。Choudhary 等^[10]用 Ga 同晶取代的 MFI 分子筛,在 400℃ 下进行甲醇脉冲

进料的微反实验发现,随着 Si/Ga 摩尔比由 25 提高到 125,芳烃收率由 38% 下降到 20%。通过程序升温脱附(TPD)定量表征发现,分子筛强酸含量降低是导致芳烃收率下降的主要原因。

1.1.2 双组分改性

为进一步提高产物选择性、抑制催化剂结焦积炭,提高催化剂的稳定性,在金属改性 ZSM-5 分子筛催化剂中引入第二改性组分。第一改性组分一般为过渡金属尤其是 La、Ce 等稀土金属, Zn、Ga 等则有利于芳烃产物的生成^[6]。高志贤等^[11]从调变催化剂中 Ga 的状态分布出发,选择有给电子和吸电子能力的 K、V 作改性元素;从调变酸性质考虑以 B 元素改性,考察它们对丙烷、甲醇芳构化反应的催化作用过程。Ga-HZSM-5 以 K、V、B 等第二组分改性后,分子筛表面酸性质、脱氢活性组分镓的分布状态发生变化,催化性能也随之改变。K 改性后催化剂几乎不含强酸中心, Ga 主要以游离态存在,对甲醇和丙烷芳构化反应无催化活性。V、B 改性后大大降低了表面酸量,强酸中心量减少, V 改性的催化剂中镓主要以相互作用的活性镓组分存在。在催化剂中引入 V、B,可提高 MTA 反应产物中芳烃的选择性。

1.1.3 非金属改性

1986 年 Mobil 公司^[12]公布了 P 改性 ZSM-5 分子筛催化剂的制备及其用于催化甲醇转化制芳烃的研究结果。将 50 g ZSM-5 溶解于 80 mL (NH₄)₂HPO₄ 水溶液中,在 80℃ 下保持 4 h,在 60~80℃ 下干燥 16 h,并在 500℃ 焙烧活化。反应温度 400~450℃,甲醇重量空速 1.3 h⁻¹条件下,含磷质量分数 2.7% 的 ZSM-5 分子筛催化剂在高级烃(C₅~C₉)的选择性、芳烃的选择性等多个指标都优于未经改性的 ZSM-5,但其主要产物仍为 C₁~C₄ 的低碳烃类,总芳烃含量不高。与金属改性 ZSM-5 分子筛催化剂相比,非金属改性 ZSM-5 分子筛的芳烃选择性较低。

1.2 甲醇制芳烃成型催化剂开发

甲醇制催化剂中除含有一定量分子筛外,其余部分(如黏结剂和载体)可称为基质材料,通常由难溶性无机氧化物或其混合物和黏土组成。Mobil 公司^[12]制备 ZSM-5 成型催化剂中含有氧化铝黏结剂 35% 左右。载体可使用黏土、高岭土、高岭石、蒙脱石、滑石和膨润土。除黏土类物质外,也可采用 SiO₂、Al₂O₃、SiO₂-MgO、SiO₂-ZrO₂、SiO₂-ThO₂、SiO₂-BeO、SiO₂-TiO₂ 等作为载体。

2 甲醇制芳烃反应历程及失活

2.1 甲醇制芳烃反应历程

对 MTA 反应机理的认识有助于理解反应过程中各个阶段所发生的反应及其规律,对反应器设计、工艺条件优化以及催化剂的改进方向有一定的指导意义。甲醇芳构化反应是典型的酸催化反应,甲醇首先在酸催化下脱水生成二甲醚,二甲醚在酸的作用下生成低碳烯烃,低碳烯烃进一步齐聚、环化及氢转移芳构化、初级芳烃发生烷基化等二次反应^[13]。

与甲醇制烯烃反应的碳池机理类似^[14],甲醇制芳烃反应机理遵循碳池机理。Haw 等^[15]将乙烯脉冲通入 350℃ 下 He 活化的 HZSM-5 床层,反应 0.5~16 s 后激冷降温,室温下采用 NMR 分析产品气体。在较短反应时间内,保留在催化剂床层中的大多数有机物质为 1,3-二甲基环戊烯碳正离子,反应进行几秒后 1,3-二甲基环戊烯碳正离子迅速转化为甲苯。由于 ZSM-5 分子筛十元环孔道结构,生成的甲苯等芳香烃扩散离开孔道,因此具有较高的芳烃选择性。

2.2 甲醇制芳烃反应催化剂失活

催化剂表面积炭、中毒、活性组分流失、骨架坍塌是导致其失活的主要因素。当反应温度较高时,有可能发生金属烧结。可以通过净化原料防止中毒。活性组分流失通常发生在较高温度或水蒸汽作用下,高温水热脱铝造成催化剂的不可逆失活。提高以 ZSM-5 分子筛为基础的催化剂热稳定性和水热稳定性具有重要的意义。分子筛酸性表面的积炭失活是甲醇制芳烃反应过程中催化剂失活的主要原因。

2.2.1 影响积炭失活速率的因素

蒋毅等^[16]考察了以 $C_5 \sim C_7$ 混合烃为原料、在 ZnHZSM-5 上进行芳构化反应时催化剂的失活过程。结果表明,催化剂表面酸强度、酸性质、酸密度、分子筛晶粒大小都对积炭有显著的影响。反应初始,积炭在 L 酸中心上的生成速率稍快于 B 酸中心上的生成速率,而后主要沉积在 B 酸上。与 Zn 改性 ZSM-5 分子筛相比,HZSM-5 的初始积炭速率较快,随着反应时间的延长,积炭速率趋于接近,进而小于 ZnHZSM-5,这是由于 HZSM-5 表面强质子酸加速了积炭物种的生成。加入第二金属组分对催化剂的积炭性能有明显的调变作用。质量分数 0.1% Pt 的加入减缓了积炭生成速率,反应 30 h 后 Pt-Zn-HZSM-5 上的积炭量质量分数只有 2.31%,比 Zn-HZSM-5 上的积炭量低 3.89%。这可能是由 Pt 中

心上脱氢速率大于酸中心上氢转移速率,增加了催化剂表面氢浓度,抑制了积炭的生成。催化剂积炭量与酸中心数关系表明,随着积炭量的增加,酸中心数开始减少,随后逐渐趋缓。积炭可能分为 2 个阶段进行,第一阶段主要是发生在强酸中心上的炭覆盖,这时强酸量下降较快;第二阶段主要是每个酸中心上的炭容量增大,炭粒增大。ZnHZSM-5 晶粒大小对积炭速率的影响表明,随着晶粒减小积炭速率减缓。晶粒增大,扩散系数变小,产物分子扩散路径变长,发生二次反应几率增加,易于生成分子质量较大积炭物种。

2.2.2 水热失活

提高催化剂水热稳定性,避免反应过程中水热脱铝或活性组分流失,稳定催化剂中的 B 酸量是催化剂研究的重点。田涛等^[17]使用 3% Ag 负载的 ZSM-5 (Si/Al 为 25) 分子筛催化剂,甲醇分压为 76.0 kPa、475℃ 连续反应 4 h,之后将反应进料切换成空气进行烧炭再生,烧炭后再进行反应,共进行 4 次反应-再生循环。结果表明,通过烧炭再生,芳构化的催化剂只能恢复部分活性,不能完全恢复活性。FTIR、 NH_3 -TPD 实验证实了反应生成的水使催化剂在 475℃ 发生水热脱铝,硅铝桥键的断裂导致 B 酸流失及催化剂不可逆失活。

3 不同甲醇制芳烃技术路线催化剂开发

3.1 国外 MTA 催化剂

2002 年,Chevron Phillips 公司^[18]公布了一种采用 2 种分子筛催化剂由甲醇生产芳烃的技术,第一种催化剂是硅铝磷分子筛,第二种是含有金属锌以及来自 III A 族或 VI B 族元素的分子筛催化剂。

3.2 山西煤化所 MTA 催化剂

山西煤化所开发了两段法甲醇制芳烃工艺。甲醇在金属改性 ZSM-5 分子筛催化剂上转化为以芳烃为主的产物,产物经冷却分离,将气相产物低碳烯烃与液相产物分离。提高产物芳烃总选择性,一段反应生成的气相产物低碳烯烃还可进一步经过二段反应,在二段操作条件及二段催化剂作用下,经芳构化反应转化为芳烃。

催化剂配方和制备工艺如下所示^[3]:采用双金属浸渍法对小晶粒 ZSM-5 进行改性用作一段 MTA 催化剂。将硅铝比为 40~80,450~550℃ 焙烧 10 h 后的小晶粒 HZSM-5 进行酸交换,干燥、焙烧后,按分子筛质量分数为 62.5%~85.0%、黏结剂质量分数为 14.0%~34.0% 的比例均匀研磨。将质量分

数 2% ~ 4% 稀硝酸滴加入研磨好的物料中混捏, 挤压成型, 100 ~ 150℃ 下烘干, 450 ~ 550℃ 焙烧 3 ~ 5 h。硝酸镓和硝酸镧分别配制成 0.2 ~ 3.0、0.01 ~ 0.1 mol/L 的溶液, Ga 和 La 的加入量分别为 0.5% ~ 2.0% 和 0.2% ~ 1.0%。将 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液混合均匀, 在 20 ~ 80℃ 下浸渍催化剂 1 ~ 10 h。引入金属 Ga, 可提高分子筛的芳构化活性; 引入金属 La 可增强分子筛的稳定性, 并对分子筛酸性进行调变。

气相烃类进入二段反应器, 所用催化剂 Si/Ga 摩尔比 63 ~ 218, La 含量为 0.83% ~ 2.12%, 总酸量为 0.468 ~ 0.672 mmol/g。在 360 ~ 480℃ 的高温水蒸汽中活化 1 ~ 20 h。水热处理后增强了沸石的择形性与强酸中心, 提高了强弱酸的协同作用。催化剂的芳烃收率最高可以达到 31.26%。山西煤化所已经完成实验室催化剂筛选评价和反复再生实验, 催化剂单程寿命大于 20 d, 总寿命预计大于 8 000 h。

3.3 清华大学 FMTA 催化剂

清华大学开发了具有自主知识产权的 FMTA, 催化剂为 Zn 或 Ag 改性的 ZSM-5 分子筛催化剂。田涛等^[17]优化了 Ag/ZSM-5 上芳构化的条件, 发现在 Ag 质量分数为 3%, ZSM-5 硅铝比为 25 的催化剂上, 在 475℃、甲醇分压为 76.0 kPa, 质量空速为 0.79 h⁻¹ 的条件下, 甲醇转化率 > 99%, 产物中芳烃单程选择性达到 64.7%。

由于 FMTA 工艺为在流化床反应器中进行甲醇制芳烃反应, 使用的催化剂要在反应器中不停地循环, 因此对分子筛催化剂的平均粒径、粒度分布、形状、强度要求较高。应用于流化床反应-再生系统催化剂制备方法主要是喷雾成型。FCC 和甲醇制烯烃成型催化剂制备方法可为 FMTA 催化剂成型提供一定的借鉴^[19]。

3.4 大连化物所 MTA 催化剂

大连化物所专利 CN 101602648A^[20] 中采用金属及硅烷化改性的 ZSM-5 分子筛催化 MTA 反应时对二甲苯选择性较高。以具有结晶骨架结构 MFI 或 MEL 结构类型的硅酸盐为活性组分, 经金属改性后, 再通过硅氧烷试剂对其外表面酸性、孔道进行修饰, 制备成具有较高对二甲苯选择性的催化剂。将沸石分子筛原粉经 NH_4^+ 交换、焙烧制备成酸性沸石分子筛, 使用 Mn、Zn、Mo 等金属可溶性盐溶液对酸性沸石分子筛进行浸渍改性, 得到金属改性沸石分子筛, 金属质量分数为催化剂总质量的 0.1% ~ 8.0%。使用硅氧烷试剂(优选为硅酸乙酯)对金属

改性沸石分子筛进行表面修饰, 调变催化剂外表面酸性和孔结构, 得到金属和硅烷化联合改性催化剂。将改性催化剂压片、挤条或喷雾干燥成型。MTA 反应操作条件: 温度 400 ~ 500℃、压力 0 ~ 1.0 MPa、甲醇质量空速 1 ~ 10 h⁻¹, 反应器可以为流化床或固定床。将甲醇/二甲醚直接转化、高选择性地生成对二甲苯的方法, 产物中对二甲苯选择性大于 80%。

4 结论

(1) 甲醇芳构化反应是典型的酸催化反应, 甲醇首先在酸催化下脱水生成二甲醚, 二甲醚在酸的作用下生成低碳烯烃, 低碳烯烃进一步齐聚、环化及氢转移芳构化、初级芳烃发生烷基化等二次反应。

(2) 开发低硅铝比、强酸性的分子筛有利于提高芳烃收率。B 酸活性中心有利于催化氢转移芳构化反应, L 酸中心有利于促进脱氢芳构化。Zn、Ga、Ag、Cd 改性的 ZSM-5 分子筛具有较好的芳烃选择性, 主要是由于其形成了新的活性物种, 该活性中心具有较好的脱氢芳构化活性。

(3) 积炭是导致催化剂失活的主要原因。催化剂表面酸强度、L 酸和 B 酸种类、酸密度、分子筛晶粒大小都对积炭有显著的影响。分子筛催化剂上积炭可能分为 2 个阶段, 第一阶段主要发生在强酸中心上的炭覆盖, 强酸量下降较快, 第二阶段主要是炭粒增大, 每个酸中心上炭容量增大。ZSM-5 分子筛晶粒大小影响流体分子的扩散速率, 晶粒减小, 积炭速率减慢。

(4) MTA 催化剂在水热环境中 B 酸量显著下降, B 酸量减少导致多次反应-再生循环后芳烃收率下降, 气相中烯烃和大分子烷烃含量增多。在甲醇制芳烃反应过程中稳定催化剂的 B 酸量, 是 MAT 催化剂开发过程中需予以关注的重点之一。

参考文献

- [1] 赵仁殿, 金彰礼, 陶志华, 等. 芳烃工学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 1 ~ 50.
- [2] Chang C D, Silvestri A J. The conversion of methanol and O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts[J]. J Catal, 1977, 47 (2): 249 ~ 259.
- [3] 田涛, 赛伟中, 王北星. Ag/ZSM-5 催化剂上二甲醚芳构化过程[J]. 化工进展, 2010, 29(s1): 470 ~ 473.
- [4] 余励勤. 锌在 ZnZSM-5 沸石中的形态及其催化作用[J]. 物理化学学报, 1993, 10(3): 247 ~ 253.
- [5] Ono Y, Adachi H. Selective conversion of methanol into aromatic hydrocarbon over Zinc-exchanged ZSM-5 zeolites[J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1988, 84(4): 1091 ~ 1099.
- [6] 蒋月秀. 改性 ZSM-5 对甲醇芳构化催化活性的研究[J]. 广西化工, 1994, 23(3): 40 ~ 42.

所示^[8],其中,沥青质分散在油相中,胶质分散在沥青质周围对分散系统起到保护作用,图1中的各组分排列是特定沥青组分含量的状态,具体的排列方式还要根据沥青质、胶质和油分的相对含量决定。

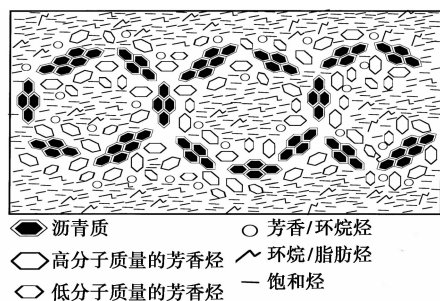


图1 沥青的结构示意图

2 蒙脱土的结构与有机化

2.1 蒙脱土的结构

蒙脱土(MMT)是一种2:1型纳米层状硅酸盐,其单位晶格是由铝(镁)氧八面体夹在2层硅氧四面体之间所组成,这种汉堡式的结构需要共用氧原子连接铝氧八面体和硅氧四面体^[9]。蒙脱土晶格层的厚度大约为1 nm,其横向尺寸比较大,可以达到微米级。晶格里的阳离子与低价阳离子交换(比如部分 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 所交换)使得晶格表面产生负电荷,这种电荷差会促使晶格层间的阳离子来补偿。由于维持晶格层堆积结构的力相对较弱,使得小分子插层蒙脱土较容易。蒙脱土本身是亲水的,表面自由能较大,为了降低其表面自由能,可采用阳离子表面活性剂对其进行离子交换,使得蒙脱土的表面

自由能减小,增加其亲油性,这种经过离子交换的蒙脱土可使聚合物容易插入,从而制得聚合物层状硅酸盐纳米复合材料^[10]。

2.2 蒙脱土的有机化

用蒙脱土改性沥青通常会对蒙脱土进行有机化,无机蒙脱土与沥青形成插层结构,而有机蒙脱土会与沥青形成剥离型结构,插层型与剥离型的结构如图2所示^[11]。由图2可见,剥离型的分散效果优于插层型,在沥青改性中大多采用有机蒙脱土进行沥青改性。在沥青改性的应用中,蒙脱土有机化通常采用有机胺盐(比如十八烷基三甲基氯化铵),因为有机胺盐与蒙脱土晶格层表面的负电荷有很好的吸附力,这种吸附力几乎可以使有机胺离子与蒙脱土层间的无机阳离子进行等电荷量置换。有机蒙脱土(OMMT)由于具有较强的亲油性及较小的表面自由能,使得其与沥青的相容性大大增加。

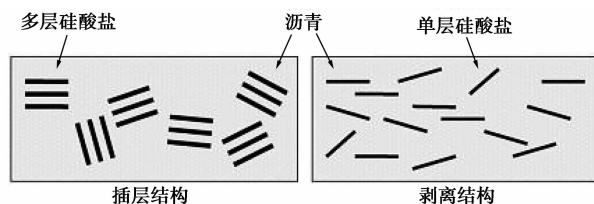


图2 蒙脱土改性沥青的插层型与剥离型结构示意图

蒙脱土的有机化需要钠基蒙脱土在蒸馏水中充分分散,然后在一定温度下加入插层剂进行有机化改性,蒙脱土的有机化效果与插层剂种类、蒙脱土的结构和反应条件有关。李斌^[12]采用几种不同插层剂

(上接第32页)

- [7] 王金英,李文怀,胡津仙. ZnHZSM-5 上甲醇芳构化反应的研究[J]. 燃料化学学报,2009,37(5):607-612.
- [8] 王锦业,王定珠,卢学栋. 阳离子改性 HZSM-5 沸石上低碳醇反应历程的 TPSR-MS 研究[J]. 催化学报,1993,14(5):392-397.
- [9] 王锦业,王定珠,卢学,等. 阳离子改性 HZSM-5 沸石上低碳醇转化为芳烃[J]. 催化学报,1993,14(3):234-238.
- [10] Choudhary V R. Methanol-to-aromatics conversion over H-gallosilicate (MFI): Influence of Si/Ga ratio, degree of H^+ exchange, pre-treatment conditions, and poisoning of strong acid sites[J]. Zeolites, 1995,15(8):732-738.
- [11] 高志贤,程昌瑞,朱华青,等. Ga/HZSM-5 芳构化催化剂的研究—K、V、B 第二组分改性对甲醇、丙烷转化的影响[J]. 燃料化学学报,1997,25(1):11-15.
- [12] Chu Chin-Chiun, North Brunswick N J. Aromatization reactions with zeolites containing phosphorus oxide: US, 4590321 [P]. 1986-05-20.

- [13] Freeman D, Wells R P K, Hutchings G J. Conversion of methanol to hydrocarbons over $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{H-ZSM-5}$ and $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ catalysts[J]. J Catal, 2002,205(2):358-365.
- [14] 邢爱华,林泉,朱伟平,等. 甲醇制烯烃反应机理研究进展[J]. 天然气化工,2011,36(1):59-65.
- [15] Haw J F, Nicholas J B, Song W, et al. Roles for cyclopentenyl cations in the synthesis of hydrocarbons from methanol on zeolite catalyst HZSM-5[J]. J Am Chem Soc, 2000,122(4):4763-4775.
- [16] 蒋毅,梁娟,赵素琴. ZnHZSM-5 芳构化催化剂积炭影响因素的研究[J]. 催化学报,1994,15(6):463-467.
- [17] 田涛,蹇伟中,孙玉建,等. Ag/ZSM-5 催化剂上甲醇芳构化过程[J]. 现代化工,2009,29(1):55-59.
- [18] Charles A Drake, An-siang. Aromatics production from oxygenated hydrocarbons: US, 2002/0099249A1 [P]. 2002-12-03.
- [19] 邢爱华,李飞,薛云鹏,等. SAPO-34 分子筛催化剂成型研究进展[J]. 石油化工,2010,39(6):689-695.
- [20] 刘中民,许磊,袁翠峪,等. 一种甲醇/二甲醚转化制备对二甲苯的方法:CN,101602648A [P]. 2009-12-16. ■