

苯和甲醇烷基化反应机理及催化剂研究进展

闻振浩¹, 杨大强¹, 朱学栋^{1,2*}

(1. 华东理工大学工业大型反应器工程教育部工程研究中心, 上海 200237;
2. 华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要:对近年来国内在苯和甲醇烷基化研究取得的进展进行了综述。介绍了苯和甲醇烷基化机理,总结了国内在苯和甲醇烷基化催化剂开发取得的进展,并讨论了苯和甲醇烷基化反应的影响因素。ZSM-5 分子筛是催化苯和甲醇烷基化反应的适宜载体,通过适当改性可以提高其催化性能。苯和甲醇烷基化催化剂已完成吨级放大,现已进入工业试验阶段。

关键词:苯; 甲醇; 烷基化; 二甲苯

中图分类号: TQ241

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)01-0041-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.01.010

Alkylation of benzene and methanol and research progress of its catalysts

WEN Zhen-hao¹, YANG Da-qiang¹, ZHU Xue-dong^{1,2*}

(1. Engineering Research Center of Large Scale Reactor Engineering and Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The recent progress of the research of alkylation of benzene and methanol has been reviewed. The mechanism of alkylation of benzene and methanol is introduced. The development of the catalysts for alkylation of benzene and methanol in China is summarized. The factors influencing the alkylation of benzene and methanol are discussed. ZSM-5 zeolite is an appropriate carrier for the methylation of benzene and methanol, and the catalytic performance can be improved by appropriate modification. Tons of amplification experiment about the catalysts for alkylation of benzene and methanol has been completed, which is now under the industrial test phase.

Key words: benzene; methanol; alkylation; xylene

对二甲苯是重要的化工基础原料,主要通过甲苯歧化、二甲苯异构化、甲苯与 C₉ 芳烃烷基转移或二甲苯吸附分离等方式来生产^[1-2]。随着聚酯产能的增加,我国对二甲苯长期处于供不应求状态,需大量进口^[3],因而寻求增产对二甲苯的途径很有经济效益和工业应用价值。近年来,随着催化重整装置的扩大与乙烯产能的增加,我国纯苯的产能不断增加^[4],导致苯的过剩;煤化工的发展使我国甲醇产能大幅增加。因而,利用相对廉价的粗苯和产能过剩的甲醇合成高附加值的甲苯、二甲苯等下游产品,具有良好的工业开发价值。

国内外对甲苯和甲醇烷基化进行了大量的研究,而对苯和甲醇烷基化的研究却很少,近年来国内一些课题组相继开展了苯和甲醇烷基化研究。本文中将从苯和甲醇烷基化机理、催化剂开发和反应影响因素等方面对苯和甲醇烷基化研究取得的进展进

行讨论。

1 苯和甲醇烷基化机理

通常认为苯和甲醇烷基化可通过 2 种途径进行,即协同机理和分步机理。协同机理如图 1 所示,苯和甲醇首先共同吸附在酸性位上,通过过渡态直接生成 C₇H₉⁺ 和水, C₇H₉⁺ 反馈 1 个质子给分子筛酸性位从而生成甲苯。与协同机理不同,分步机理首先生成甲氧基中间物种,如图 2 所示,甲醇吸附在酸性位上,脱水生成甲氧基中间物种。然后甲氧基中间物种进一步和苯反应,生成 C₇H₉⁺,通过质子反馈生成甲苯,如图 3 所示。

原位实验研究表明,在适宜的温度下,甲醇在分子筛酸性位的吸附确实能够生成甲氧基中间物种^[5],它们很容易和芳烃分子发生烷基化反应,这与分步机理相一致。然而,协同机理更能解释动力

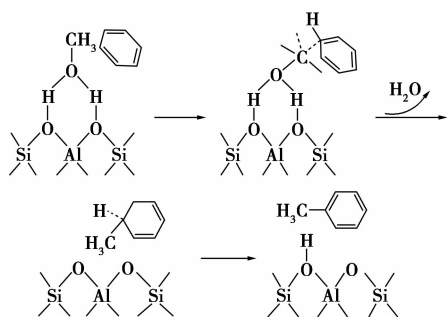


图 1 苯和甲醇烷基化反应协同机理

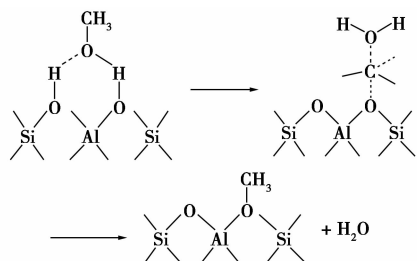


图 2 甲醇脱水生成甲氧基过程

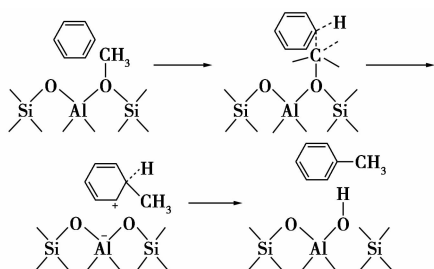


图 3 苯和甲醇烷基化反应分步机理

学实验结论^[5],动力学实验研究表明,苯和甲醇烷基化反应级数对苯为 1 级,对甲醇约为 0 级^[6-7],这与协同机理相一致。量子化学计算表明这 2 种机理都可能存在,至今没有确凿的证据表明哪种机理起主要作用,因为温度或其他因素也有重要影响。

苯和甲醇烷基化的液相产物主要为多甲基苯以及乙苯、丙苯^[8];此外,还会产生少量的气相产物,包括低碳烷烃和烯烃^[9]。多甲基苯是甲苯、二甲苯等的甲基化产物,而乙苯、丙苯则由苯和乙烯、丙烯烷基化生成。对于气相产物的生成,一些研究人员认为烯烃是由甲醇在酸性位脱水生成的二甲醚进一步脱水生成的,烷烃则由烯烃加氢生成^[10]。但是甲醇制烯烃(MTO)机理研究证实这一路径是不可能的^[11],因而提出了烃池机理,烃池机理认为烯烃是由多甲基苯碳正离子或多碳烯烃脱烷基生成的^[12-14]。Van 等^[6]研究了 ¹²C 标记的苯和 ¹³C 标记的甲醇的烷基化反应,产物中 95% 的甲苯只含有 1 个 ¹³C,另外有 5% 的甲苯是由甲醇通过烃池间接

生成,即苯和甲醇烷基化反应中存在着 MTO 过程。

苯和甲醇烷基化机理类似烃池机理,气相产物是由烷基化中间物种—碳正离子脱烷基生成,生成的乙烯、丙烯和苯烷基化,生成乙苯、丙苯等。由于苯和甲醇烷基化的主要中间物种是 $C_7H_9^+$,只能脱甲烷,很难脱乙烯和丙烯,而脱甲烷的能垒较高^[15];并且 $C_7H_9^+$ 很容易反馈质子给酸性位生成甲苯,因而苯和甲醇烷基化气相产物较少。

2 苯和甲醇烷基化催化剂研究进展

2.1 ZSM-5 分子筛改性研究

苯和甲醇烷基化催化剂研究主要集中在 ZSM-5 分子筛,研究认为,晶粒尺寸为 1 μm 的高硅铝比 ZSM-5 分子筛有较好的苯和甲醇烷基化性能^[16-17]。氧化物的负载可显著提高分子筛的择形性^[18],硅磷镁复合改性的纳米 ZSM-5 分子筛可使对二甲苯选择性达到 70%,但是氧化物窄化了孔道,催化剂稳定性变差^[19],同时氧化物负载还会覆盖部分酸性,造成苯转化率的下降。微孔 ZSM-5 分子筛的微孔结构限制了反应物和产物的扩散,苯的转化率很难高于 45%,且催化剂容易失活。多级孔 ZSM-5 分子筛因其良好的扩散、择形性能及适宜的酸性吸引了广大研究者的注意。Deng 等^[20]合成了多级孔 ZSM-5 分子筛,与微孔 ZSM-5 分子筛相比,苯转化率提高了近 10%,甲苯、二甲苯总选择性接近 90%,乙苯选择性明显降低;进一步负载 MgO,苯的转化率到达 55%,二甲苯选择性达到 35%^[21-22],且催化剂稳定性良好。

乙苯是苯和甲醇烷基化的副产物,乙苯和二甲苯沸点相近,后续分离要耗费很大能量,因而要减少乙苯的生成。Hu 等^[23-24]研究了抑制乙苯生成的方法,在多级孔 ZSM-5 分子筛上负载 Pt 或 Pd,在临氢条件下可以显著降低乙苯的选择性,催化剂稳定性达 300 h,这是因为 Pt 和 Pd 具有加氢作用,将反应生成的乙烯加氢变为乙烷,抑制了苯和乙烯的反应。通过调变分子筛硅铝比也可以减少乙苯的生成,Hu 等^[25]合成了硅铝比(Si/Al)为 1 800 的多级孔 ZSM-5 分子筛,用于苯和甲醇烷基化反应,苯的转化率达到 59.5%,二甲苯选择性高达 39%,而乙苯选择性小于 0.1%,催化剂在 50 h 内保持了较好的稳定性。但是,Pt 和 Pd 都属于贵金属,价格较贵,且需要临氢反应;合成的多级孔 ZSM-5 分子筛工业放大困难,成本较高,这都不利于催化剂的工业化应用。

碱处理也能够得到多级孔分子筛,该方法较合成路线更廉价。Gao 等^[26]采用 NaOH 处理和 NH_4^+ 交换的方法制备了多级孔 ZSM-5 分子筛,并负载 Co_3O_4 和 La_2O_3 ,在其实验条件下,苯的转化率达到 51.3%,甲苯、二甲苯总选择性达到 90.6%。张超^[8]采用 NaOH 碱处理和 HCl 洗涤的方法在 ZSM-5 分子筛中引入介孔,其催化苯和甲醇烷基化性能显著提高。任广成^[9]将碱处理和酸处理得到的多级孔 ZSM-5 分子筛用于苯和甲醇烷基化反应,苯的转化率达到 56.9%,甲苯、二甲苯总选择性达到 92.1%,其中二甲苯选择性为 36.5%,2 000 h 寿命试验表明,该催化剂稳定性良好,具有很好的工业应用价值。

2.2 ZSM-11 分子筛改性研究

ZSM-11 和 ZSM-5 结构相似,在苯和甲醇烷基化也有较好的催化性能。任广成等^[3]研究了改性 ZSM-11 分子筛在苯和甲醇烷基化反应的应用,结果表明,微孔 ZSM-11 通过 NaOH 碱处理后产生了介孔,苯的转化率达到 52.6%,甲苯、二甲苯总选择性达到 89.9%,其中二甲苯选择性达 34.1%,200 h 稳定性试验表明其稳定性良好。ZSM-11 分子筛在苯和甲醇烷基化反应也有很好的催化性能,但其合成困难,不利于工业化应用^[19]。

2.3 其他分子筛改性研究

苯和甲醇烷基化催化剂研究以 ZSM-5 分子筛为主,也有其他分子筛的研究。付朋^[16]研究了 MCM-56 和 H- β 分子筛催化苯和甲醇烷基化性能,结果表明,H- β 分子筛的催化稳定性很差,而 MCM-56 分子筛上苯的转化率到达 52.5%,甲苯、二甲苯选择性为 83.3%。对 MCM-56 负载适量的 Ni 或 Mo,苯的转化率达到 54.5%,甲苯、二甲苯总选择性达到 90% 以上。李燕燕^[18]对 MCM-56 分子筛进行杂多酸改性,苯的转化率为 50%,甲苯、二甲苯总选择性达到 90%。但是 MCM-56 分子筛酸性较强、酸量较多,催化稳定性差,难以实现工业化应用。

李婷婷^[27]合成了 ZSM-5/11 共晶分子筛,其催化苯和甲醇烷基化性能和微孔 ZSM-5 相近,苯的转化率为 40.2%,甲苯、二甲苯选择性为 87.8%。刘全昌^[28]研究了 MCM-49 分子筛在苯和甲醇烷基化的应用,结果表明,MCM-49 催化苯和甲醇烷基化性能优于 ZSM-5,但是产物中三甲苯选择性较高。MCM-22 分子筛在苯和甲醇烷基化也有较好的催化性能^[19,29],MCM-22 的催化产物中,乙苯和丙苯的量很少^[29],这说明 MCM-22 孔道中更容易发生烷

基化反应,脱烷基反应较少,但是由于其结构中存在超笼,催化剂容易积炭失活。

当前,苯和甲醇烷基化催化剂研究以 ZSM-5 分子筛为主,其他十元环结构分子筛(ZSM-11、TNU-9 等)也有一定的研究价值。

3 苯和甲醇烷基化影响因素

3.1 酸性和孔结构的影响

苯和甲醇烷基化是分子筛催化的反应,分子筛酸性和孔道结构对催化性能均有重要影响。根据反应机理,甲醇在分子筛酸性位脱水生成甲氧基,因而需要适宜的酸性和酸量活化甲醇,各种改性方法也都以调变酸性和酸量为目的。分子筛酸性有弱酸和强酸之分,氧化物的负载能够覆盖部分强酸,或将部分强酸变为弱酸。研究表明,氧化物的负载对苯转化率的影响不大,而甲苯、二甲苯总选择性则显著提升^[8-9],说明弱酸含量的增多有利于苯和甲醇烷基化反应。对于苯和甲醇烷基化,催化剂酸量太多会促进中间物种脱烷基反应,生成气相产物,造成液相收率、甲苯和二甲苯总选择性以及催化剂稳定性的下降;酸量太低则难以活化甲醇生成甲氧基,烷基化反应难以发生。因此,苯和甲醇烷基化需要适宜的酸性和酸量,这有待进一步研究。

苯和甲醇烷基化生成甲苯、二甲苯是择形催化反应,因而需要合适的孔道结构。芳烃分子很难进入八元环孔道,因而八元环分子筛(SAPO-34 等)不利于苯和甲醇烷基化反应;而十二元环分子筛(H- β ,丝光沸石等)和含有超笼结构的分子筛(MCM-49, MCM-56 等)对芳烃分子的孔道限域作用小于 ZSM-5 分子筛,烷基化速率更慢^[6],且很容易发生深度烷基化反应,造成五甲基、六甲基苯的生成^[6,29],堵塞了孔道,使催化剂失活。而十元环孔道(ZSM-5, ZSM-11 等)和芳烃分子的动力学直径相近,是最合适的苯、甲苯甲基化催化剂,通过氧化物负载对其孔道结构进行调变有利于甲苯和二甲苯选择性的提高。多级孔分子筛存在的介孔有利于反应物和产物的扩散,提高了催化活性和稳定性;微孔则起到择形作用,提高产物选择性。因而多级孔 ZSM-5 分子筛更适于苯和甲醇烷基化,如何对其孔道进行精细调变,以进一步提高产物总选择性依然是催化剂研究的重点。

3.2 工艺条件的影响

工艺条件主要包括反应压力、温度、空速和原料摩尔比等,这些因素对苯和甲醇烷基化均有一定的

影响。反应压力的增加有利于苯转化率提高,但是压力增加会促使甲苯和二甲苯发生深度烷基化,降低了甲苯、二甲苯总选择性^[9],同时压力过高还会增加设备投资和操作成本,苯和甲醇烷基化适宜的操作压力为 0.1 ~ 0.2 MPa。

反应温度在 400 ~ 460℃ 时,随着温度的增加,苯转化率和甲苯、二甲苯选择性显著增加;而温度大于 460℃ 时,催化性能变化不大^[8,19],苯和甲醇烷基化适宜的反应温度为 450 ~ 460℃。

反应空速在 2 ~ 60 h⁻¹ 时,苯的转化率和甲苯、二甲苯总选择性变化不大,说明苯和甲醇烷基化为快反应,可在很大的空速范围内操作;反应空速继续增加,苯转化率下降,甲苯、二甲苯总选择性增加^[9]。但是,反应空速过大,反应放热严重,催化剂床层温度剧烈增加,影响催化剂寿命^[8],苯和甲醇烷基化适宜的空速为 2 ~ 12 h⁻¹。

原料中苯和甲醇的摩尔比对反应影响较大,随着摩尔比的增加,苯的转化率几乎呈直线下降,这是因为甲醇量过少,苯转化不充分;但是,若摩尔比过低,会促进甲苯、二甲苯和甲醇的烷基化,降低了甲苯、二甲苯选择性,同时还促进了脱烷基反应,造成液收的下降^[8]。苯和甲醇烷基化适宜的摩尔比约为 1,在此条件下,苯的转化率大于 50%,甲苯、二甲苯总选择性高于 90%。

以上优化的工艺条件均基于 ZSM-5 分子筛,不同分子筛上苯和甲醇烷基化的最佳工艺条件是不同的,即使同一种分子筛,改性方法的不同也可能造成最佳工艺条件的差异。刘全昌^[28]发现摩尔比为 3 时, MCM-49 分子筛催化苯和甲醇烷基化性能优于 ZSM-5 分子筛,其适宜反应温度为 500℃。赵文平^[29]的研究表明, MCM-22 分子筛催化苯和甲醇烷基化的适宜工艺条件为:温度 360 ~ 380℃,压力 0.3 ~ 1.0 MPa,摩尔比 2 ~ 4,该条件下催化剂稳定性达到 1 200 h。

此外,在反应过程中通入水或 H₂、N₂ 等载气可显著减少气相产物的生成,提高催化剂稳定性^[19]。工艺条件的优化能使苯和甲醇烷基化催化剂发挥最佳催化性能。

4 结语

苯和甲醇烷基化是增产二甲苯的重要手段,其催化剂研究具有重要经济价值和现实意义。苯和甲醇烷基化催化剂研究起步较晚,但是经过近年的研究,催化剂已完成吨级放大实验^[30],现在苯和甲醇

烷基化工业化装置已经进入工业试验阶段。通过对高硅铝比 ZSM-5 分子筛进行改性,可显著提高其催化性能。虽然经过近几年的研究,苯和甲醇烷基化催化剂开发取得了一定的进展,但是产物中二甲苯选择性依然不高,对二甲苯仅占二甲苯选择性的 25%,且催化剂稳定性有待进一步改进。今后苯和甲醇烷基化研究重点依然是开发活性高、选择性高尤其是对二甲苯选择性高和稳定性优良的催化剂,苯和甲醇烷基化研究值得关注。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 刘司,闻振浩,杨大强,等. HF 改性的 Pt/ZSM-5 催化剂在苯和甲醇烷基化反应中的应用[J]. 应用化学,2016,33(5):571-576.
- [3] 任广成,闻振浩,梅园,等. ZSM-11 分子筛改性及其在苯、甲醇烷基化反应中的应用[J]. 石油炼制与化工,2015,46(5):56-60.
- [4] 王革,王楚厦,于春梅. 我国纯苯市场产能井喷式扩张存隐忧[J]. 化学工业,2010,28(6):28-31.
- [5] Svelle Stian, Visur Melina, Olsbye Unni, et al. Mechanistic aspects of the zeolite catalyzed methylation of alkenes and aromatics with methanol: A review[J]. Top Catal, 2011, 54(15):897-906.
- [6] Van Der Mynsbrugge Jeroen, Visur Melina, Olsbye Unni, et al. Methylation of benzene by methanol: Single-site kinetics over H-ZSM-5 and H-beta zeolite catalysts[J]. J Catal, 2012, 292:201-212.
- [7] 徐亚荣,董志新,徐新良,等. 苯与甲醇烷基化反应动力学[J]. 化学反应工程与工艺,2014,2(2):188-192.
- [8] 张超. 苯、甲醇烷基化催化剂改性及反应特性的研究[D]. 上海:华东理工大学,2013.
- [9] 任广成. 苯、甲醇烷基化反应催化剂与工艺开发[D]. 上海:华东理工大学,2015.
- [10] Ashraf Muhammad Tahir, Chebbi Rachid, Darwish Naif A. Process of *p*-xylene production by highly selective methylation of toluene[J]. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(38):13730-13737.
- [11] Lesthaeghe David, Van Speybroeck Veronique, Marin Guy B, et al. Understanding the failure of direct C—C coupling in the zeolite-catalyzed methanol-to-olefin process[J]. Angew Chem, 2006, 118(11):1746-1751.
- [12] Brogaard Rasmus Y, Henry Reynald, Schuurman Yves, et al. Methanol-to-hydrocarbons conversion: The alkene methylation pathway[J]. J Catal, 2014, 314:159-169.
- [13] Olsbye U, Svelle S, Bjorgen M, et al. Conversion of methanol to hydrocarbons: How zeolite cavity and pore size controls product selectivity[J]. Angew Chem Int Ed, 2012, 51(24):5810-5831.
- [14] 吴勇,杨保江,徐春华,等. 甲醇制烯烃催化剂失活机理的研究进展[J]. 现代化工,2014,34(7):47-51.

表 1 所示。

表 1 常见生物炭对重金属的吸附作用

污染物	生物炭原料	热解温度/°C	作用机理
Cd ^[7]	玉米秸秆、棉秆、 麦秸、稻草、杨树	600	吸附和表面官能团作用
Pb、As ^[8]	蔗渣	—	提高 pH 和 DOC, 提高移动性
Cd、Pb、Cu、Zn、Ni ^[9]	木材	—	吸附, 含磷有机物络合
Cd、Pb、As、Cu、Zn、 Ni、Cr ^[10]	污水污泥	450	有机质作用

生物炭表面丰富的含氧官能团可与重金属离子产生络合和共沉淀作用, 而生物炭中富含的 Na、K、Mg、Ca 等离子以及生物炭中的碳类物质, 会在水溶液中析出并与重金属离子发生离子交换作用。Uchimiya 等^[11]发现当生物炭与溶液中的重金属离子作用后, 溶液的 pH 降低, 说明重金属离子置换出了生物炭表面酸性官能团中的 H。生物炭的矿质成分中富含 Na、K、Mg、Ca 等阳离子以及 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 等无机盐类, 不仅会增加溶液的碱性, 其中的阳离子会析出与重金属离子发生离子交换作用, 无机盐类会与重金属离子形成沉淀, 如 Cao 等^[12]在研究牛粪生物炭吸附 Pb 时, 在 XRD 光谱上发现 Pb 与 PO_4^{3-} 和

CO_3^{2-} 形成了 $\beta\text{-Pb}_9(\text{PO}_4)_6$ 和 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 沉淀。生物炭在同时与多种重金属离子作用时, 不同作用机制的相对贡献也不同, 如 Xu 等^[13]运用双 Langmuir 模型分析得知生物炭吸附 Pb 时, 13% ~ 16% 为表面吸附作用, 84% ~ 87% 为沉淀作用; 以及采取可视化 MINTEQA2 软件分析知, 在吸附 Cu、Zn、Cd 这 3 种离子时, 75% ~ 80% 为沉淀作用而仅仅 25% 左右为表面络合作用, 且 CO_3^{2-} 的贡献大于 PO_4^{3-} , 表面吸附作用很小。几种作用机制之间也存在相互影响相互制约, 如通过离子交换的重金属固定作用受制于其他控制因素, 如 $\pi-\pi$ 共价键以及 pH 依赖型沉淀作用。

目前生物炭在水环境中与重金属的相互作用机理已有了较为系统的研究, 但生物炭对重金属的吸附现阶段主要还停留在吸附效果和初步的作用机制方面。生物炭作为一种土壤改良剂, 更多是治理土壤系统中的重金属污染物, 除了吸附方面的研究外, 还需要更多在土壤重金属固定方面的研究, 而这方面的研究仍比较匮乏, 有待进一步研究。

2 生物炭吸附重金属的影响因素

2.1 生物炭原材料

废水中重金属的回收以及土壤中重金属的富集与固定已成为重金属治理领域的重要课题。生物炭

modified hierarchical ZSM-5 catalysts in benzene alkylation with methanol[J]. Catal Lett, 2014, 145(2): 715-722.

[24] Hu Hualei, Zhang Qunfeng, Cen Jie, et al. High suppression of the formation of ethylbenzene in benzene alkylation with methanol over ZSM-5 catalyst modified by platinum[J]. Catal Commun, 2014, 57: 129-133.

[25] Hu Hualei, Lyu Jinghui, Rui Jiayao, et al. The effect of Si/Al ratio on the catalytic performance of hierarchical porous ZSM-5 for catalyzing benzene alkylation with methanol[J]. Catal Sci Technol, 2016, 6(8): 2647-2652.

[26] Gao Ke, Li Shuzhen, Wang Lei, et al. Study of the alkylation of benzene with methanol for the selective formation of toluene and xylene over $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ [J]. RSC Adv, 2015, 5: 45098-45105.

[27] 李婷婷. ZSM-5/11 共晶分子筛与多级孔道 ZSM-5 分子筛的合成及应用[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.

[28] 刘全昌. 改性 ZSM-5 和 MCM-49 分子筛上苯与甲醇烷基化研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.

[29] 赵文平. 甲醇在纳米 HZSM-5 和 HMCM-22 沸石上芳构化和烷基化[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.

[30] 夏新平, 王瑶, 冯丽梅. 乌石化放大试验苯甲醇烷基化[J]. 石油化工应用, 2014, 33(5): 128-128. ■

(上接第 44 页)

[15] Wen Zhenhao, Xia Tengfei, Liu Minghui, et al. Methane formation mechanism in methanol to hydrocarbon process: A periodic density functional theory study[J]. Catal Commun, 2015, 75: 45-49.

[16] 付朋. 苯与甲醇烷基化制甲苯、二甲苯催化剂的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2010.

[17] 王雨勃, 王月梅, 龚燕芳, 等. HZSM-5 分子筛催化苯和甲醇甲基化反应研究[J]. 石油化工技术与经济, 2014, 30(4): 30-35.

[18] 李燕燕. 苯、甲醇烷基化催化剂的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.

[19] 赵博. 改性纳米 HZSM-5 催化剂上苯和甲醇的烷基化[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.

[20] Deng Wei, He Xuan, Zhang Chao, et al. Promoting xylene production in benzene methylation using hierarchically porous ZSM-5 derived from a modified dry-gel route[J]. Chin J Chem Eng, 2014, 22(8): 921-929.

[21] 陆璐. ZSM-5 分子筛催化苯、甲醇烷基化反应的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.

[22] 陆璐, 张会贞, 朱学栋. 多级孔 ZSM-5 分子筛的合成及催化苯、甲醇烷基化反应的研究[J]. 石油学报: 石油加工, 2012, 28(S1): 111-115.

[23] Hu Hualei, Zhang Qunfeng, Cen Jie, et al. Catalytic activity of Pt