

## ZSM-5催化丙烯芳构化反应构效关系及反应特性

任坤 张亮亮 李忠\* 付廷俊\*

(太原理工大学省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室,太原 030024)

**摘要:** 甲醇两步制芳烃反应中低碳烯烃芳构化反应稳定性优异,为分析其内在机制,制备了不同硅铝比( $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ )及Zn负载量的ZSM-5催化剂,以丙烯芳构化为模型反应,分析ZSM-5表面酸性对低碳烯烃芳构化反应性能的影响规律,并探究反应微观特性。发现当硅铝比由150降至75时,增加的酸密度促进了烯烃氢转移芳构化过程,使芳烃选择性由31.0%增至34.4%,但丙烯直接参与的氢转移过程也被强化,使丙烷产物选择性由28.2%增至36.0%。引入Zn助剂可将部分Brønsted酸转变为Zn-Lewis酸,强化烯烃脱氢芳构化过程,使芳烃选择性进一步显著增加到62.4%。丙烯芳构化过程中芳烃烷基化深度比甲醇芳构化过程低,提升总芳烃选择性的同时,也明显抑制了难溶性积碳的形成,使反应稳定性明显提升。由此得出,甲醇两步制芳烃过程中甲醇制低碳烯烃过程对甲醇的预先消耗,抑制了低碳烯烃芳构化反应芳烃产物的深度烷基化,是该反应表现出优异稳定性的重要原因。

**关键词:** 低碳烯烃; 芳构化; ZSM-5分子筛; 催化性能; 酸性质

中图分类号: O643.3; TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2022)06-1090-13

DOI: 10.11862/CJIC.2022.115

## Structure-Activity Relationship and Reaction Characteristics of Propene Aromatization Catalyzed by ZSM-5

REN Kun ZHANG Liang-Liang LI Zhong\* FU Ting-Jun\*

(State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Aromatization of light olefins in methanol to aromatics via a two-step route showed better catalytic stability. To analyze the intrinsic mechanism, a series of ZSM-5 catalysts with different  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratios and Zn modified were prepared. Then propene aromatization, as the model reaction, was performed to analyze the effects of acidity on aromatization of light olefins and explore the reaction mechanism. The results illustrated that the increased acid density was in favor of the hydrogen transfer process, resulting in an increase of aromatics selectivity from 31.0% to 34.4% with the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio decreased from 150 to 75. Meanwhile, an increase in acid density will cause more propene to directly participate in the hydrogen transfer reaction to produce propane which was enhanced from 28.2% to 36.0%. Further introducing Zn could transform some Brønsted acid sites into Zn-Lewis acid sites, the aromatics selectivity was further significantly increased to 62.4% with the enhancement of the alkenes dehydrogenation aromatization process. Compared with direct methanol aromatization, propene aromatization had a less deep alkylation process, which not only increased the aromatics selectivity, but also inhibited the formation of insoluble coke, and improved the catalytic stability. These results suggested that the pre-conversion of methanol in methanol to light olefins was an important reason for the high catalytic stability of two-step methanol conversions, which inhibited the deep alkylation of aromatics in the subsequent aromatization process.

**Keywords:** light olefins; aromatization; ZSM-5 zeolites; catalytic performance; acidic properties

收稿日期:2022-03-07. 收修改稿日期:2022-04-01.

国家自然科学基金(No.21978191, 21878207)、国家重点研发计划(No.2018YFB0604901)和山西省重点研发计划国际合作项目(No.201803D421011)资助。

\*通信联系人。E-mail: futingjun@tyut.edu.cn, lizhong@tyut.edu.cn

## 0 引 言

苯、甲苯和二甲苯等芳烃是重要的化工原料,广泛应用于农药、燃料和塑料等领域<sup>[1-3]</sup>。我国85%以上的芳烃依赖于石脑油的催化重整和催化裂解<sup>[4]</sup>,但我国石油资源短缺,72.6%的石油消耗量依靠进口<sup>[5]</sup>。从我国较为丰富的煤炭资源出发,依托已经成熟工业化的煤制气和合成气制甲醇产业,发展甲醇制芳烃(MTA)技术具有积极意义。

MTA反应是指甲醇在酸性分子筛作用下,经一系列复杂反应生成以芳烃为主烃类混合物的过程<sup>[6]</sup>。具有有序微孔结构、较强酸性和良好水热稳定性的ZSM-5分子筛是MTA反应的重要催化剂。然而,ZSM-5复杂的表面酸性质和严重的微孔扩散限制,使反应产品分布宽泛且催化剂易积碳失活。芳烃选择性低和催化稳定性差是该技术亟需解决的关键问题。控制晶粒尺寸和形貌、构建介孔能缩短反应分子的扩散路径,从而提升ZSM-5催化性能。Niu等<sup>[7]</sup>通过调控S-1晶种的添加量将ZSM-5粒径由2 μm减至0.25 μm,使芳烃的选择性从33.3%增加到36.2%,催化寿命由30 h延长至170 h。赵英龙等<sup>[8]</sup>在合成料液中添加尿素抑制分子筛*b*轴取向的生长,合成了厚度仅50 nm的薄层ZSM-5,改善了分子筛的扩散性能,使催化寿命和芳烃选择性分别由原粉的48 h和37.2%提高至168 h和46.2%。Xing等<sup>[9]</sup>在合成ZSM-5过程中加入介孔模板剂,使ZSM-5的外比表面积由137 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>增加到200 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,BTX选择性(苯、甲苯和二甲苯三者总的选择性)由19.1%增加至22.5%,催化寿命由原粉的80 h延长至380 h。Qi等<sup>[10]</sup>采用0.1 mol·L<sup>-1</sup>的NaOH溶液处理ZSM-5以构建介孔,使外比表面积由72 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>增至115 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,芳烃选择性和催化寿命分别由38%和94 h升至43%和182 h。

调变ZSM-5酸性质也可以显著优化催化性能。Gao等<sup>[11]</sup>发现当ZSM-5的硅铝比( $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ )由160降至60,酸密度的增加促进了氢转移和环化等芳构化过程,芳烃选择性由66.9%增加至84.6%,但同时也促进了积碳的生成,催化寿命由160 h缩短至60 h。引入Zn等脱氢金属可以调控酸种类,Zn与Brønsted酸(BAS)相互作用产生的Zn-Lewis酸(Zn-LAS)可促进脱氢芳构化反应<sup>[12]</sup>。Bi等<sup>[13]</sup>通过浸渍法在ZSM-5负载5%的Zn后,BAS/LAS比值(BAS与LAS的数量化)由5.0降至0.7,芳烃选择性由46.9%增加至77.9%。

然而,Zn引入会在一定程度上堵塞孔道,加重扩散限制从而降低催化稳定性。Liu等<sup>[14]</sup>采用浸渍法负载2%的Zn时,Zn/ZSM-5的催化寿命由原粉的170 h缩短至50 h。因此,如何同步提升ZSM-5催化MTA反应的稳定性和产物选择性仍有待研究。

分析ZSM-5催化MTA反应的主反应路径可知,甲醇首先脱水形成二甲醚并进一步生成低碳烯烃,低碳烯烃再经聚合、氢转移、环化或脱氢形成芳烃。Shao等<sup>[15-16]</sup>基于该分步转化机制,将预先制备的硅铝比为440的ZSM-5和硅铝比为60的Zn修饰ZSM-5分别用于催化甲醇制低碳烯烃和低碳烯烃的进一步芳构化。发现将2种催化剂等质量物理混合后,催化寿命和芳烃选择性由单独装填芳烃催化剂的22 h和30.3%分别提升至36 h和34.4%。调节混合比至1.6:0.4,对应指标进一步提升至39 h和39.9%。而将2种催化剂等质量上下分层装填,发现寿命可达205 h,远高于等比例物理混合的39 h。

由上可见,甲醇两步制芳烃可以显著提升催化稳定性及芳烃选择性,说明下段芳构化反应过程得到明显改善。为分析下段反应的内在优化机制,我们以丙烯为原料,以不同硅铝比及Zn负载量的ZSM-5为催化剂,研究酸性质对丙烯芳构化(PTA)反应的影响,探讨其反应历程。结合ZSM-5催化PTA和MTA反应的性能差异,讨论甲醇经两步转化制芳烃过程体现高催化稳定性的内在原因。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

四丙基氢氧化铵(TPAOH, 25.0%)购自浙江省肯特催化材料股份有限公司,酸性硅溶胶(SiO<sub>2</sub>, 30.0%)购自德州市晶火技术玻璃有限公司,十八水合硫酸铝(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O, 99.0%)购自天津市风船化学试剂科技有限公司,六水合硝酸锌(Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 99.0%)购自国药集团化学试剂有限公司,正硅酸乙酯(TEOS, 98.0%)、乙醇(EtOH, 99.7%)、氢氧化钠(NaOH, 96.0%)和氯化铵(NH<sub>4</sub>Cl, 99.5%)均购自天津市科密欧化学试剂有限公司。

### 1.2 催化剂的制备

不同硅铝比ZSM-5采用晶种诱导法以乙醇为模板剂合成。为优化其芳构化性能,采用等体积浸渍法引入助剂Zn,具体过程如下:

S-1晶种制备:将TEOS加至TPAOH和NaOH的混合溶液中,形成TPAOH、Na<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、EtOH物

质的量之比为 4.4:0.1:25:1 048:100 的混合料液。常温下搅拌 24 h 后将所得混合料液转移至水热晶化釜中,于 100 °C 旋转晶化 24 h,得到的乳白色悬浮液即 S-1 晶种溶液。

ZSM-5 母粉制备:首先将 NaOH 和 EtOH 溶于水中,加入  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  和硅溶胶形成  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、EtOH、 $\text{H}_2\text{O}$  物质的量之比为 1:0.12:(1/x):0.35:15 的前驱体溶液(x 指硅铝比,  $x=75$ 、100、150),并于常温下搅拌 30 min。然后加入离心至中性的 S-1 晶种,晶种添加量为 5%(即晶种中  $\text{SiO}_2$  与前驱体溶液中  $\text{SiO}_2$  的质量比值),继续搅拌 3 h 后,将混合料液转移至水热晶化釜中,在 140 °C 的烘箱中晶化一定时间。晶化结束后,用去离子水反复离心洗涤至离心管内上清液呈中性,100 °C 隔夜干燥后研磨均匀,于 550 °C 的马弗炉中焙烧 6 h 得到 Na-ZSM-5。采用  $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液对 Na 型分子筛进行离子交换,在 80 °C 下、以  $20 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  的固液比重重复 3 次交换过程,100 °C 隔夜干燥后得到  $\text{NH}_4$ -ZSM-5。将干燥后的固体研磨均匀,于 550 °C 的马弗炉中焙烧 6 h,最终制得的 H-ZSM-5 命名为 Ex。

负载 Zn 分子筛的制备:对 E75 分别负载质量分数为  $y\%$  的  $\text{Zn}(y=0.4, 0.8, 1.2)$ 。称取适量 E75 分子筛及所需质量的  $\text{H}_2\text{O}$ , 并按照目标负载量称取  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。将  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于水中,待其溶解后加入分子筛充分搅拌,然后超声处理 30 min。在空气中静置 3 h 后置于 100 °C 烘箱中隔夜干燥。将干燥后的固体研磨均匀后于 500 °C 焙烧 4 h,获得的样品命名为  $y\text{Zn}/\text{E75}$ 。

### 1.3 催化剂表征

晶体结构采用 Rigaku D/max2500 型 X 射线衍射仪(XRD)进行表征,辐射源为 Cu  $K\alpha$  射线,管电压和管电流分别为 40 kV、30 mA,扫描范围和速度分别为  $5^\circ \sim 50^\circ$ 、 $20^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

织构性质采用贝士德 3H-2000PS2 型比表面积和孔径分析表征。测试前对样品进行预处理:将样品在 250 °C、 $10^{-2} \text{ Pa}$  下真空脱气 4 h,然后于 -196 °C 进行  $\text{N}_2$  吸附-脱附测试,得到  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线。比表面积的计算采用 BET(Brunauer-Emmett-Teller)多点法,微孔孔容和外表面积采用  $t$ -plot 法。

晶体形貌采用 JEOL-JEM-2100F 型场透射电子显微镜(TEM)表征。将样品研磨均匀后分散于无水乙醇中,超声处理 40 min 后用针管将样品滴于铜网

碳膜上,晾干后在电子加速电压为 200 kV 下采集照片。

Zn 的负载状态采用 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)进行表征。以单色 Al  $K\alpha$  作为 X 射线源( $h\nu=1486.6 \text{ eV}$ ),以 C1s 峰(284.6 eV)标定样品的结合能。

采用 Autochem II 2920 型全自动程序升温化学吸附仪( $\text{NH}_3$ -TPD)表征酸密度。称取适量样品置于 U 型玻璃管中,在 He 气流中升温至 550 °C 并恒温吹扫 90 min。降温至 120 °C 后通入  $\text{NH}_3/\text{He}$  混合气吸附 1 h,然后切换至 He 气吹扫 1 h。最后以  $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$  的速率升温至 650 °C 进行脱附程序并记录数据。

采用 Bruker Tensor II 型光谱仪进行吡啶红外(Py-IR)表征以确定酸种类。称取一定量的样品压成直径 13 mm 的薄片。将样品片放入原位池中,于  $10^{-3} \text{ Pa}$ 、400 °C 预处理 1 h,然后通入吡啶使样品吸附 30 min。最后于 400 °C 脱附 30 min,待温度降至常温后记录样品的谱图。BAS 和 LAS 的消光系数分别为  $1.67, 2.22 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ 。

失活分子筛的热重(TG)分析和微商热重(DTG)分析采用 TGS DQ600 热重分析仪进行。称取 15 mg 样品置于小坩埚中,在空气气氛下以  $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$  的升温速率升温至 750 °C,并记录样品的失重数据。

### 1.4 催化剂评价

PTA 和 MTA 反应均在不锈钢管固定床反应器上进行评价。以 PTA 反应为例,称取 1 g 80~100 目的分子筛颗粒与等质量的石英砂充分混合,装填于固定床反应器的恒温区。在 430 °C 和 0.5 MPa 条件下,采用流量为  $35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的  $\text{N}_2$  吹扫 30 min。关闭  $\text{N}_2$  后将流量为  $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的丙烯和氮气混合气( $V_{\text{丙烯}}:V_{\text{氮气}}=9:91$ )通入反应器进行反应,反应温度  $T=430^\circ \text{C}$ ,反应压力  $p=0.5 \text{ MPa}$ ,质量空速  $\text{WHSV}=0.81 \text{ h}^{-1}$ 。催化剂 MTA 反应性能测试时,甲醇进料中碳物质的量与 PTA 反应中丙烯所含碳物质的量相同。甲醇由微量进样泵送入 240 °C 预热炉气化,并与  $\text{N}_2$  充分混合再通入反应器反应,反应条件与 PTA 过程一致。产物经冷凝分离后分别收集气相和液相产物进行组成分析。其中,液相产物中的油样采用 GC-2014C 气相色谱仪分析,气相产物和液相产物中的水样采用 GC-7820 型气相色谱进行分析。反应活性与产物选择性计算相关公式如下:

$$Y = m_{\text{th}} / m_{\text{in}} \times 100\%$$

$$C_i = (m_{in} - m_{out}) / m_{in} \times 100\%$$

$$S_j = \frac{n_j}{\sum n_j} \times 100\%$$

其中,  $Y$  为液烃收率;  $m_{in}$  为液烃产物质量;  $C_i$  为甲醇或丙烯转化率;  $m_{in}$  为甲醇或丙烯进样质量;  $m_{out}$  为产物中甲醇或丙烯的质量;  $S_j$  为组分  $j$  的选择性;  $n_j$  为组分  $j$  的碳物质的量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂结构性质

#### 2.1.1 ZSM-5 催化剂的组织性质

图 1a、1b 为原粉样品和 Zn 修饰样品的 XRD 图, 不同硅铝比样品在  $2\theta = 8.0^\circ \sim 10.0^\circ$  和  $22.5^\circ \sim 25.0^\circ$  范围内均具有 MFI 结构的 5 个特征衍射峰, 表明通过晶种诱导法合成了 ZSM-5。对 E75 负载 0.4%~1.2% 的 Zn 后, 如图 1b 所示, 样品依旧存在明显的特征衍

射峰, 说明 Zn 物种的引入未明显影响 ZSM-5 分子筛的晶体结构。然而, 增加 Zn 负载量后样品的衍射峰强度略有下降, 说明一小部分 Zn 物种进入分子筛孔道使骨架结构扭曲<sup>[17]</sup>。另外, 在  $31.8^\circ$  和  $36.3^\circ$  处没有出现 ZnO 的特征衍射峰, 表明 Zn 物种在分子筛上分散良好<sup>[18]</sup>。

不同硅铝比样品的  $N_2$  吸附-脱附等温线如图 1c 所示。根据 IUPAC 的分类标准, 所有样品的等温线均呈现出 I 型吸附等温线, 表明样品孔道结构以微孔为主。3 个样品均在  $p/p_0 = 0.8 \sim 1.0$  处出现回滞环, 表明都存在堆积介孔结构<sup>[19]</sup>。另外, 由表 1 可知, 不同硅铝比的样品具有相似的组织性质, 微孔比表面积均约为  $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 孔径均维持在  $0.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 1d 显示, 虽然负载 Zn 的样品保持了与原粉近似的吸附-脱附等温线, 但随着 Zn 负载量的增加, 微孔比表面积由 E75 的  $356 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  逐渐降至 1.2Zn/E75 的 313

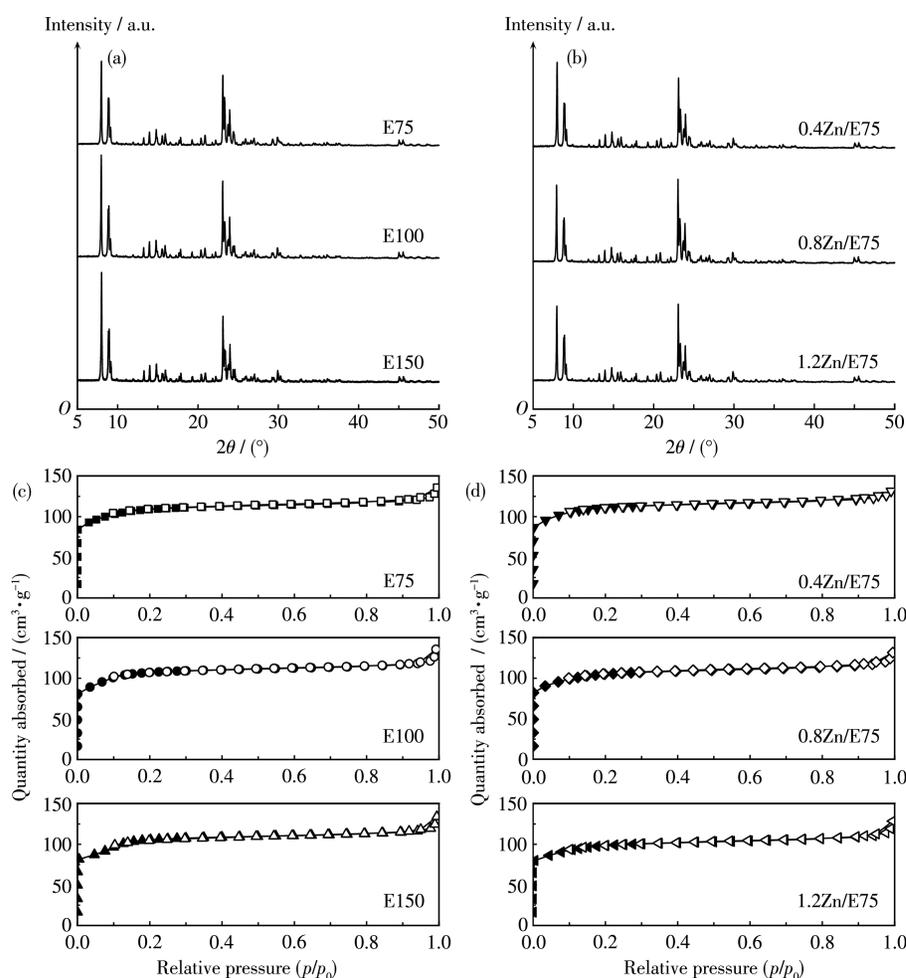


图 1 (a) Ex 分子筛和 (b)  $\gamma$ Zn/E75 分子筛的 XRD 图; (c) Ex 分子筛和 (d)  $\gamma$ Zn/E75 分子筛的  $N_2$  吸附-脱附等温线

Fig.1 XRD patterns of (a) Ex zeolites and (b)  $\gamma$ Zn/E75 zeolites;  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of (c) Ex zeolites and (d)  $\gamma$ Zn/E75 zeolites

表1 不同ZSM-5分子筛的织构性质

Table 1 Textual properties of different ZSM-5 zeolites

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})^{\text{a}}$	$S_{\text{mic}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})^{\text{b}}$	$S_{\text{ext}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})^{\text{b}}$	$V_{\text{total}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})^{\text{c}}$	$V_{\text{mic}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})^{\text{b}}$	$V_{\text{meso}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})^{\text{d}}$
E75	378	356	21	0.20	0.16	0.04
E100	377	352	25	0.20	0.16	0.04
E150	372	352	20	0.20	0.16	0.04
0.4Zn/E75	378	350	27	0.20	0.16	0.04
0.8Zn/E75	359	337	22	0.20	0.16	0.04
1.2Zn/E75	341	313	28	0.19	0.14	0.05

<sup>a</sup> Total surface area, determined by multi-point BET; <sup>b</sup> Microporous area ( $S_{\text{mic}}$ ), external surface area ( $S_{\text{ext}}$ ), and microporous volume ( $V_{\text{mic}}$ ) were determined by  $t$ -plot method; <sup>c</sup> Total pore volume, calculated at  $p/p_0=0.99$ ; <sup>d</sup> Mesoporous volume, calculated as the followed formula:  $V_{\text{meso}}=V_{\text{total}}-V_{\text{mic}}$ .

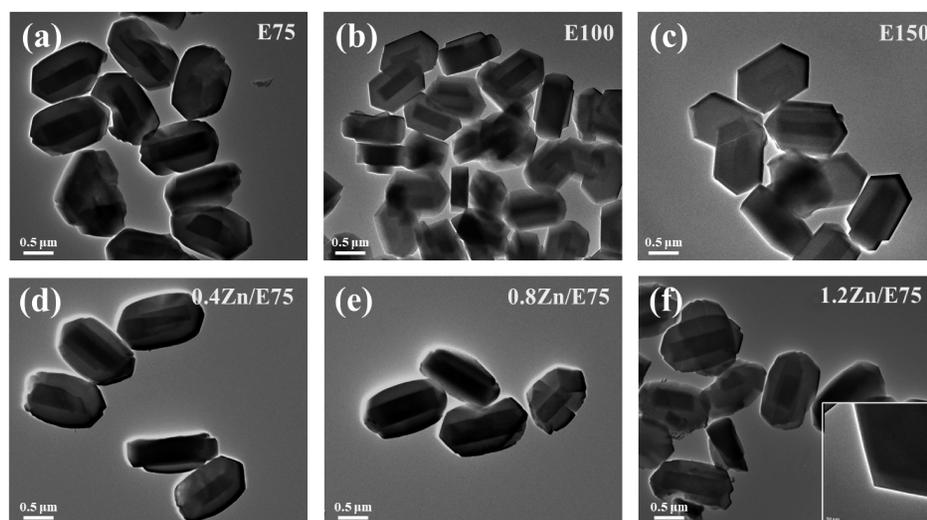


图2 ZSM-5分子筛的TEM图

Fig.2 TEM images of ZSM-5 zeolites

$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,说明部分Zn物种进入微孔结构<sup>[20]</sup>。

### 2.1.2 ZSM-5催化剂的形貌

图2a~2c为不同硅铝比ZSM-5分子筛的TEM图。3个样品的晶粒均匀分散,尺寸为1.3~1.5  $\mu\text{m}$ ,呈现棺材状双晶结构。对E75负载Zn后,如图2d~2f所示,样品依旧保持棺材状,且分子筛的表面未观察到Zn物种颗粒,证实了Zn物种的高度分散性。研究表明,当采用浸渍法引入Zn时,大多数Zn物种以ZnO的形式存在,少部分Zn与BAS相互作用形成分散的 $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 物种存在于ZSM-5分子筛孔道中<sup>[7]</sup>。

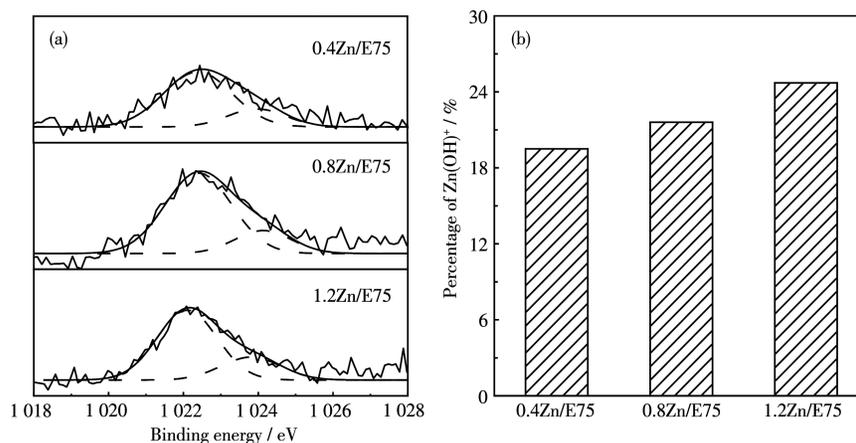
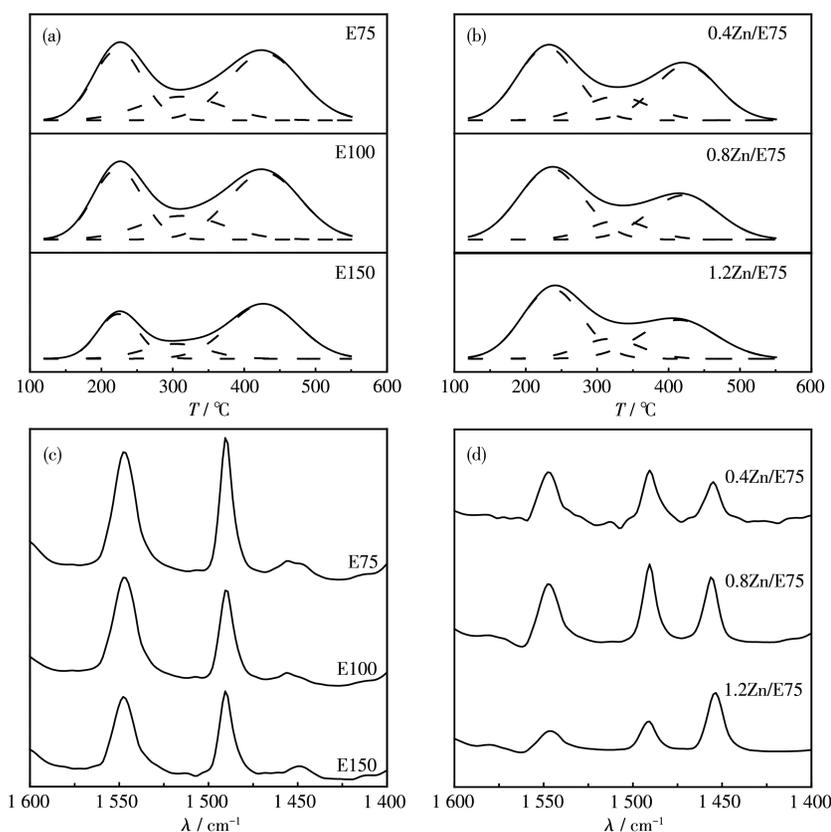
### 2.1.3 ZSM-5催化剂表面Zn物种的状态

通过XPS分析催化剂表面Zn的状态,图3a为样品的 $\text{Zn}2p$  XPS谱图。所有样品的 $\text{Zn}2p_{3/2}$ 结合能与ZnO晶粒的 $\text{Zn}2p_{3/2}$ 结合能(1 021.8~1 022.5 eV)相近,表明Zn以+2价存在。通过高斯拟合将谱图分

解为2个峰,即1 022.2和1 023.9 eV,分别对应ZnO和 $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 的 $\text{Zn}2p_{3/2}$ 结合能。Zn物种与分子筛骨架产生强相互作用形成 $\text{Zn}(\text{OH})^+$ ,故其结合能略大于ZnO粒子的结合能<sup>[21-23]</sup>。如图3b所示,随着Zn负载量的增加, $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 占比( $w/w$ )逐渐增加,由0.4Zn/E75的19.5%增加至1.2Zn/E75的24.7%。

### 2.1.4 ZSM-5催化剂的酸性性质

对样品进行 $\text{NH}_3$ -TPD表征,脱附曲线如图4a、4b所示。所有样品均在150~320  $^\circ\text{C}$ 和320~550  $^\circ\text{C}$ 处呈现2个明显的 $\text{NH}_3$ 脱附峰,通过高斯拟合将脱附曲线进一步分为3个峰,分别对应ZSM-5的弱酸、中强酸和强酸位点上氨的脱附。酸密度的定量计算结果见表2,由于分子筛酸密度与其体相Al含量成正比<sup>[24]</sup>,随着硅铝比的增加,ZSM-5的酸密度由E75的0.69  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 逐渐降低至E150的0.41

图3  $\gamma$ Zn/E75分子筛的(a) Zn2p XPS谱图和(b) Zn(OH)<sup>+</sup>的占比Fig.3 (a) Zn2p XPS spectra and (b) percentage of Zn(OH)<sup>+</sup> of  $\gamma$ Zn/E75 zeolites图4 (a) Ex分子筛和(b)  $\gamma$ Zn/E75分子筛的NH<sub>3</sub>-TPD图; (c) Ex分子筛和(d)  $\gamma$ Zn/E75分子筛的Py-IR谱图Fig.4 NH<sub>3</sub>-TPD profiles of (a) Ex zeolites and (b)  $\gamma$ Zn/E75 zeolites; Py-IR spectra of (c) Ex zeolites and (d)  $\gamma$ Zn/E75 zeolites

mmol·g<sup>-1</sup>。Zn的引入导致强酸密度减少,弱酸密度增加,0.4Zn/E75总酸量降至0.59 mmol·g<sup>-1</sup>。一方面,Zn物种与BAS相互作用形成Zn-LAS,引起酸密度与酸强度的变化<sup>[18]</sup>。另一方面,ZnO物种在一定程度上堵塞孔道甚至直接覆盖酸位点,致使酸位点难以接触。Zn负载量继续增加至1.2%,酸密度降至0.51 mmol·g<sup>-1</sup>。

通过Py-IR分析催化剂的酸种类,如图4c、4d所示。所有样品均在1450和1540 cm<sup>-1</sup>处出现归属于LAS和BAS的吡啶吸附峰<sup>[25-26]</sup>。定量计算BAS和LAS密度结果见表2。由于合成过程中没有添加TPA<sup>+</sup>模板剂,减少了TPA<sup>+</sup>与骨架Al相互作用导致的晶格畸变<sup>[27]</sup>,不同硅铝比ZSM-5的酸位点以BAS为主。当硅铝比由75增加至150,BAS和LAS密度

表2 不同ZSM-5分子筛的酸性质  
Table 2 Acid properties of different ZSM-5 zeolites

Sample	Density for acid sites with different strength / ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )				Density for acid sites with different types / ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )		
	Weak	Middle	Strong	Total	BAS	LAS	Ratio of BAS to LAS
E75	0.20	0.04	0.45	0.69	16.6	1.5	11.1
E100	0.19	0.12	0.25	0.56	13.0	0.7	18.9
E150	0.11	0.06	0.24	0.41	9.7	0.6	16.2
0.4Zn/E75	0.24	0.12	0.23	0.59	6.2	2.9	2.1
0.8Zn/E75	0.27	0.08	0.18	0.53	5.5	6.2	0.9
1.2Zn/E75	0.29	0.07	0.15	0.51	4.0	7.1	0.6

分别由 16.6、1.5  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  降至 9.7、0.6  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。负载 Zn 对分子筛的酸种类影响显著。当 Zn 负载量由 0.4% 增至 1.2% 时, BAS 密度由 6.2  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  降至 4.0  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ , LAS 密度由 2.9  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  增至 7.1  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这是由于 Zn 物种与 BAS 相互作用, 消耗了部分 BAS, 形成了新的 Zn-LAS<sup>[28]</sup>。

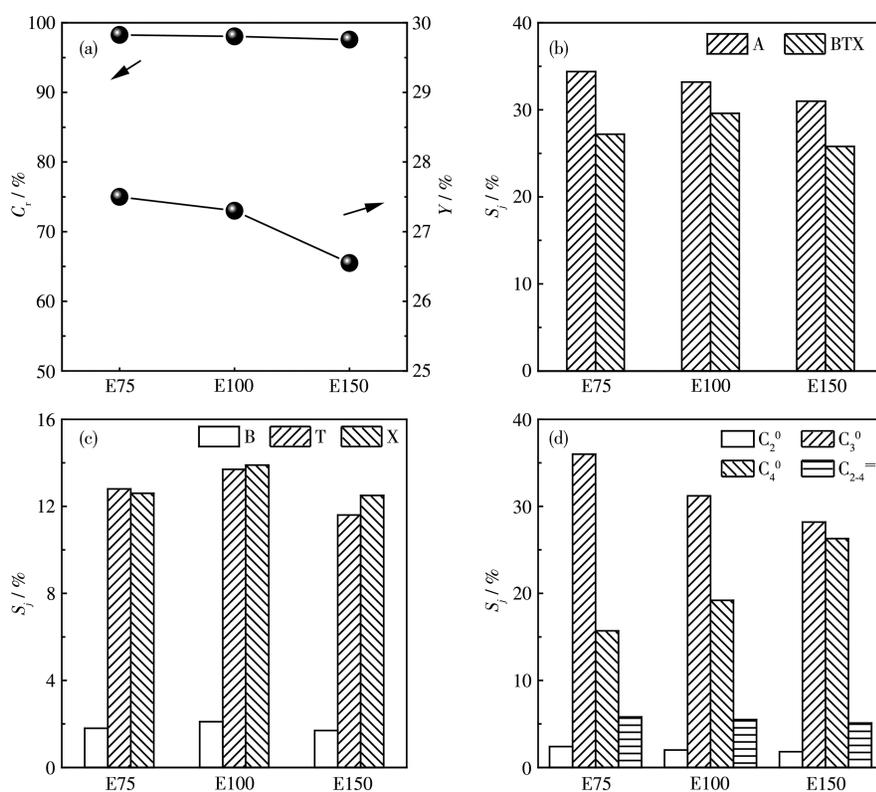
## 2.2 反应性能评价

### 2.2.1 PTA 活性及产物分布

不同硅铝比 ZSM-5 催化剂催化 PTA 反应性能如图 5 所示。反应 22 h 时, 3 个样品的丙烯转化率均维

持在约 98.0%, 当硅铝比由 75 增至 150 时, 酸密度的降低使液烃收率由 27.5% 降至 26.6% (图 5a)。如图 5b 所示, 总芳烃选择性也由 34.4% 降低至 31.0%。不同硅铝比分子筛的 BTX 选择性维持在 27.0% 左右, 虽然酸密度的增加有利于 BTX 的形成, 然而过强的酸密度会促进重质芳烃的生成, 导致 E75 上 BTX 选择性没有明显优势。

PTA 反应的芳烃产物分布如图 5c 所示, 不同硅铝比催化剂的芳烃产物以甲苯和二甲苯为主。反应中丙烯迅速发生齐聚-裂解反应, 生成  $\text{C}_4^0$  等烯



(a) Propene conversion and liquid hydrocarbon yield; (b) Selectivity of all aromatics (A) and BTX; (c) Selectivity of benzene (B), toluene (T), and xylene (X); (d) Selectivity of light hydrocarbons ( $\text{C}_2^0$ : ethane,  $\text{C}_3^0$ : propane,  $\text{C}_4^0$ : butane,  $\text{C}_{2,4}^=$ :  $\text{C}_{2,4}$  olefins)

图5 Ex分子筛的PTA反应催化性能

Fig.5 Catalytic performance of Ex zeolites over PTA reaction

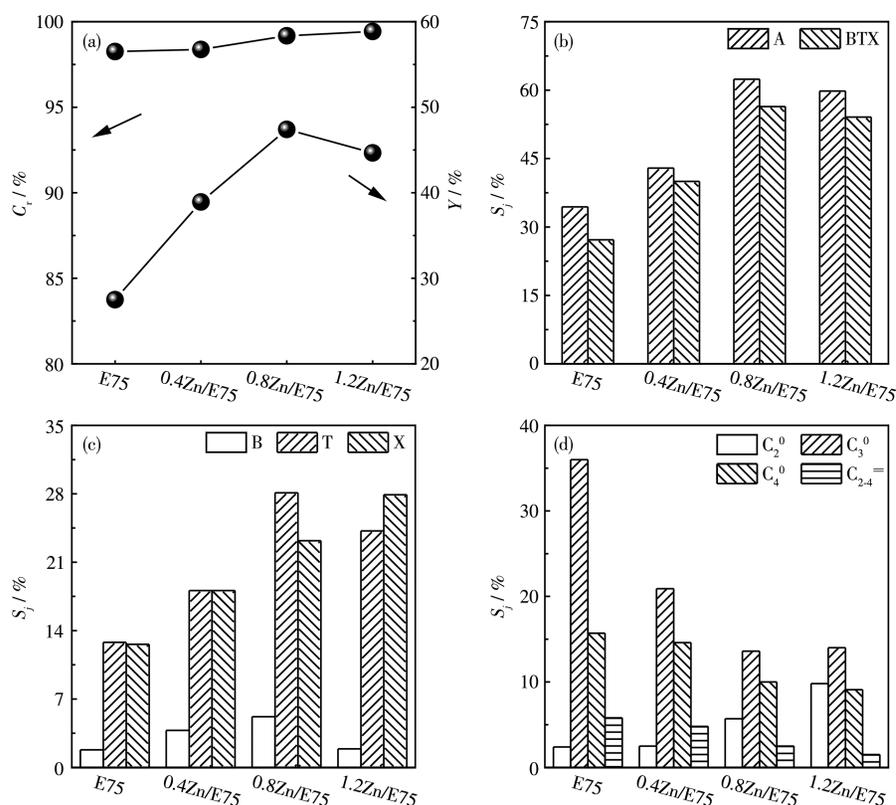
烃。丁烯和丙烯原料进行聚合、环化和氢转移等芳构化过程形成甲苯,而丁烯经双分子聚合形成的C<sub>8</sub>中间体进一步经过环化和氢转移等过程形成二甲苯。随着酸密度的降低,二甲苯的脱烷基化反应受到抑制,使得二甲苯的选择性逐渐超过甲苯,这也说明甲苯和二甲苯存在相互转化过程<sup>[29]</sup>。

PTA反应气相产物分布显著受酸性质的影响。如图5d所示,E75催化产生的气相产物以丙烷为主,选择性达36.0%。当硅铝比增至150时,丙烷选择性降至28.2%。研究认为,低碳烯烃在ZSM-5作用下迅速发生齐聚和裂解反应,形成其他碳数的烯烃,然后进一步芳构化形成芳烃,并副产低碳烷烃<sup>[30]</sup>。在高酸密度的E75上,部分丙烯原料可直接参与氢转移芳构化过程而形成丙烷。随着酸密度降低,氢转移反应受到抑制,丙烯更多地参与齐聚-裂解反应形成丁烯,在后续的氢转移过程中形成丁烷,使丁烷选择性提升至26.3%,高于E75的15.7%。

E75负载Zn后的PTA反应性能如图6所示。Zn修饰后丙烯转化率依旧维持在98.0%左右,归因于较低反应空速下丙烯的充分转化。Zn的引入减少

了BAS,增加了Zn-LAS,促进了脱氢芳构化过程,显著提升了液烃收率。研究表明,Zn(OH)<sup>+</sup>是促进脱氢芳构化过程的活性组分<sup>[31]</sup>,当Zn负载量增至0.8%时,分子筛的BAS/LAS比值由E75的11.1降低至0.9,Zn(OH)<sup>+</sup>占比增加至21.6%,液烃收率由27.5%增至47.4%。然而,当Zn负载量增至1.2%时,Zn(OH)<sup>+</sup>占比增至24.7%,液烃收率反而减小至44.7%,说明适量BAS与LAS的协同催化方可促进芳构化过程,进而提高液烃收率<sup>[32]</sup>。随着Zn负载量增加至0.8%,脱氢芳构化性能的增加使芳烃选择性由E75的34.4%逐渐增加至62.4%,但进一步增加Zn负载量(1.2%),芳烃选择性降至59.8%。

BTX芳烃的分布如图6c所示,当Zn负载量由0.4%增至0.8%时,脱氢芳构化性能的提升使苯和甲苯的选择性逐渐增加,二者选择性分别增至5.2%和28.1%。当负载量继续增至1.2%时,BAS的过度减少使2个产物选择性分别降至1.9%和24.2%。相比较,强酸的消耗使二甲苯的脱烷基化过程受到抑制,导致其选择性随着Zn负载量的增加逐渐增至27.9%。负载Zn后,气相产物分布也发生了显著变



(a) Propene conversion and liquid hydrocarbon yield; (b) Selectivity for A and BTX; (c) Selectivity of B, T, and X; (d) Selectivity of light hydrocarbons

图6  $\gamma$ Zn/E75分子筛的PTA反应催化性能

Fig.6 Catalytic performance of  $\gamma$ Zn/E75 zeolite over PTA reaction

化。如图6d所示,随着Zn负载量的增加, $C_{2-4}^=$ 和 $C_{2-4}^0$ 的选择性降低,说明Zn的引入促进了低碳烯烃芳构化的同时也抑制了氢转移芳构化过程。另外,发现乙烷的选择性随着Zn含量的增加逐渐增加。

### 2.2.2 PTA稳定性

对E75及0.8Zn/E75催化剂进行PTA反应稳定性评价。如图7a所示,在反应58 h内E75的转化率和收率仍分别维持在98.0%和27.0%左右,表现出良好的催化稳定性。虽然0.8Zn/E75的最高液烃收率相比E75显著增加,但反应22 h后液烃收率即开始下降。

研究表明,甲醇经低碳烯烃制芳烃过程相比甲醇直接制芳烃过程体现出优异的催化稳定性<sup>[15]</sup>。为了对比PTA和MTA反应的性能差别,在相同反应条件下进行MTA反应评价,甲醇进料中碳物质的量与PTA反应中丙烯碳物质的量相同。由图7a可知,E75催化MTA反应的催化稳定性较差,在反应58 h后,甲醇转化率和液烃收率仅为84.9%和3.9%。与

PTA反应一致的是,负载Zn也降低了甲醇芳构化反应的催化稳定性,0.8Zn/E75在46 h后甲醇转化率和液烃收率分别降至69.0%、3.9%。

为分析2种反应稳定性差异的内在原因,对上述反应后的催化剂进行热重分析。如图7b、7c所示,E75催化MTA反应58 h后的催化剂E75(MTA)积碳量和积碳速率(积碳速率=单位质量催化剂的积碳量/反应时间)分别为 $0.12 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 、 $2.2 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。相比而言,E75催化PTA反应相同时间后E75(PTA)的积碳量和积碳速率仅为 $0.10 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 、 $1.7 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。结合图7d可知,E75(PTA)的DTG曲线在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下出现可溶性积碳燃烧的失重峰, $593 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现难溶性积碳的失重峰。E75(MTA)在 $608 \text{ }^\circ\text{C}$ 时出现难溶性积碳燃烧的失重峰,失重峰温度的升高说明MTA反应后催化剂积碳的聚合程度较高<sup>[31]</sup>。不同的积碳类型可归因于甲醇参与与否对低碳烯烃芳构化过程的影响。MTA过程中部分甲醇直接参与芳烃的烷基化过程,促进重质芳烃的生

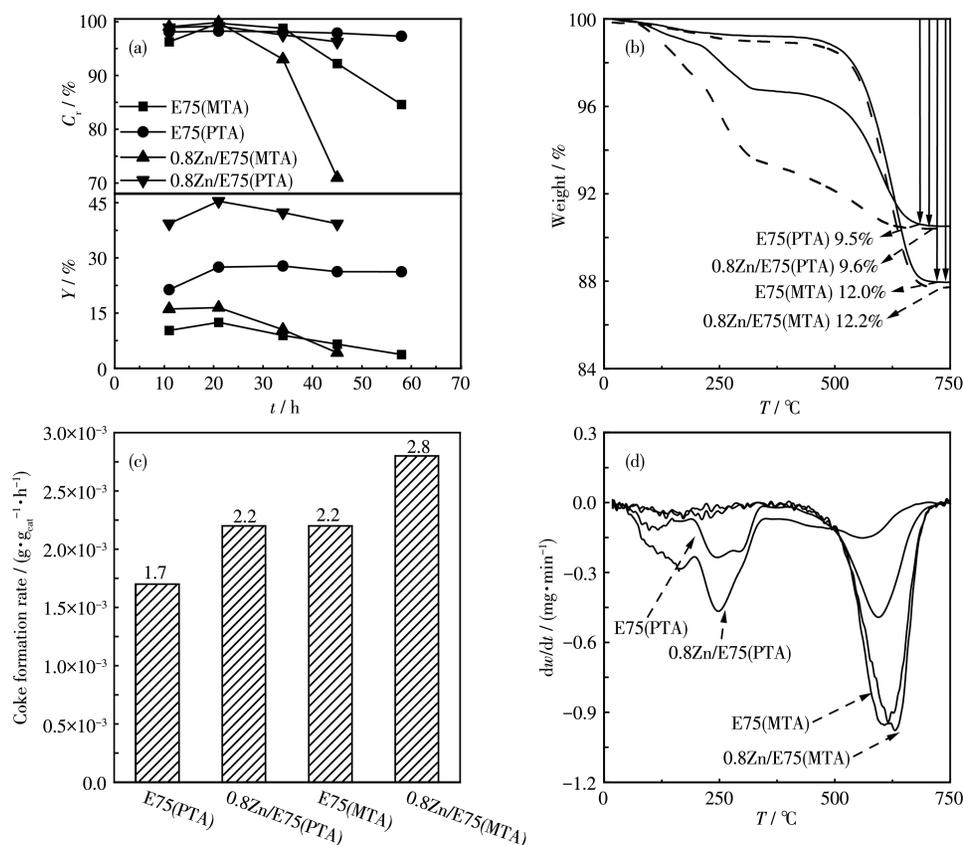


图7 (a) E75和0.8Zn/E75分子筛催化PTA和MTA反应的稳定性比较;反应后催化剂的(b) TG曲线、(c) 积碳速率和(d) DTG曲线

Fig.7 (a) Catalytic stability comparison of PTA and MTA reactions over E75 and 0.8Zn/E75 zeolites; (b) TG curves, (c) coke formation rate and (d) DTG curves of spent catalysts

成从而形成难溶性积碳。而PTA过程中由于无甲醇参与从而芳烃不能进一步烷基化<sup>[34]</sup>,形成的积碳多为易溶性碳。Zn的引入提升了催化剂的芳构化性能,同时也在一定程度上堵塞微孔孔道,在芳构化反应更为剧烈的情况下,催化剂更容易积碳。这导致0.8Zn/E75催化MTA和PTA反应相同时间后,

0.8Zn/E75(MTA)和0.8Zn/E75(PTA)的积碳速率分别增加至 $2.8 \times 10^{-3}$ 、 $2.2 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

图8为反应后催化剂的TEM图,E75(PTA)和0.8Zn/E75(PTA)表面沉积物较少,而E75(MTA)和0.8Zn/E75(MTA)边缘模糊、表面沉积物较多,说明MTA过程更为剧烈。图9a为反应后催化剂的组织

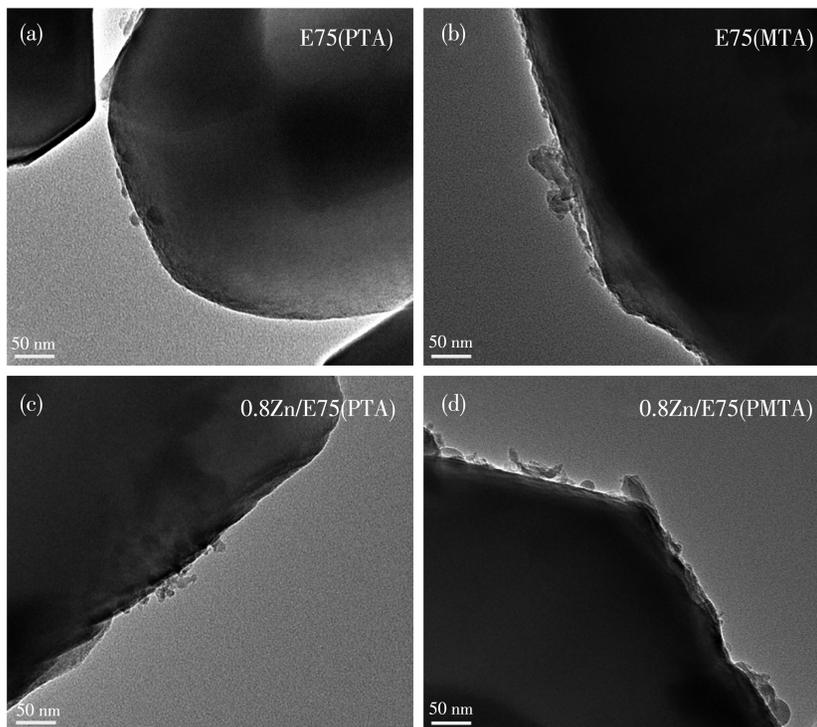


图8 反应后(a) E75(PTA)、(b) E75(MTA)、(c) 0.8Zn/E75(PTA)、(d) 0.8Zn/E75(MTA)的TEM图

Fig.8 TEM images of (a) E75(PTA), (b) E75(MTA), (c) 0.8Zn/E75(PTA), and (d) 0.8Zn/E75(MTA) after reaction

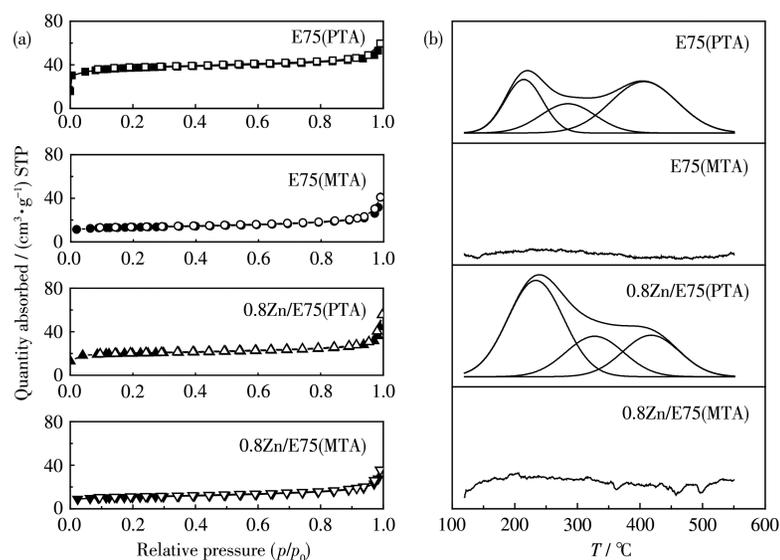


图9 E75(PTA)、E75(MTA)、0.8Zn/E75(PTA)和0.8Zn/E75(MTA)的(a)  $\text{N}_2$ 吸附-脱附等温线和(b)  $\text{NH}_3$ -TPD曲线

Fig.9 (a)  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms and (b)  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of E75(PTA), E75(MTA), 0.8Zn/E75(PTA), and 0.8Zn/E75(MTA)

表3 E75(PTA)、E75(MTA)、0.8Zn/E75(PTA)和0.8Zn/E75(MTA)的织构性质

Table 3 Textual properties of E75(PTA), E75(MTA), 0.8Zn/E75(PTA), and 0.8Zn/E75(MTA)

Sample	$S_{\text{BET}} /$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{mic}} /$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{ext}} /$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{total}} /$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{mic}} /$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{meso}} /$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
E75(PTA)	128	113	15	0.09	0.05	0.04
E75(MTA)	67	55	12	0.07	0.03	0.04
0.8Zn/E75(PTA)	45	32	12	0.06	0.01	0.05
0.8Zn/E75(MTA)	36	23	13	0.05	0.01	0.04

性质, E75(PTA)反应后仍呈现出 I 型吸附等温线, 而 E75(MTA)已不具有相关特征。结合表 3, E75(PTA)的微孔比表面积和微孔孔容为  $113 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 而 E75(MTA)相应指标仅为  $55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.03 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 微孔堵塞更为严重。图 9b 为反应后催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 结果, 结合反应前催化剂酸性质(图 4a、4b), 反应后催化剂酸密度均相比原粉有所降低。PTA 反应过程后催化剂仍然保持了相对较高的酸密度, E75(PTA)和 0.8Zn/E75(PTA)的酸密度分别为  $0.33$ 、 $0.44 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ , 明显高于 E75(MTA)和 0.8Zn/E75(MTA)的, 二者酸密度大幅下降至  $0.03$ 、 $0.11 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由上可见, 甲醇参与的芳构化反应过程中, 积碳对催化剂的织构性质和酸性质有更为显著的影响。

PTA 反应优异稳定性的内在原因也可以由其与 MTA 反应产物分布的差异性反映。如图 10 所示, 在 E75 分子筛上反应 22 h 时, PTA 反应的芳烃和 BTX 选择性高于 MTA 反应的对应指标, 说明 PTA 过程中芳烃的烷基化程度较低。相比而言, MTA 反应由于甲醇的存在促进了芳烃的不断烷基化, 形成了更多的二甲苯和  $\text{C}_{9+}$  (碳数不小于 9 的芳烃)。另外, PTA 过程中, 丙烯直接参加氢转移过程导致气相产物以丙烷为主。而 MTA 过程中部分甲醇不断参与烯烃的链增长反应, 经氢转移反应生成的气相产物以丁烷为主。

研究认为, 低碳烯烃芳构化主要包括烯烃的快速相互转化、烯烃的芳构化和芳烃间的转化等过程<sup>[30]</sup>。以丙烯为原料的芳构化过程如图 11 所示。

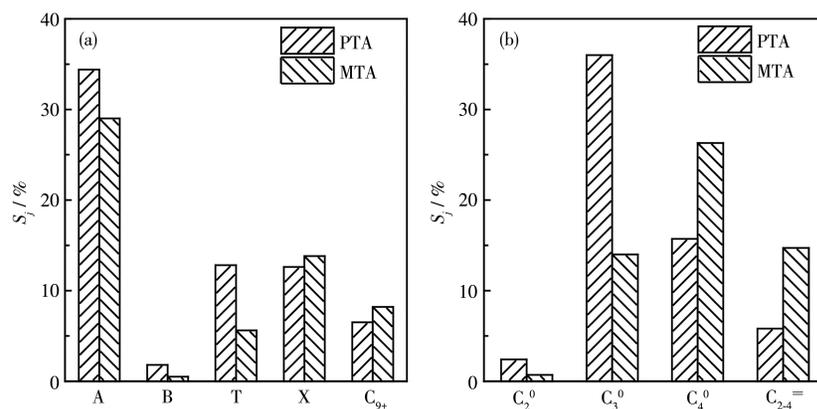


图 10 E75 分子筛在 PTA 和 MTA 反应中的(a) 芳烃产物选择性和(b) 低碳烃产物选择性

Fig.10 (a) Aromatics selectivity and (b) light hydrocarbons selectivity of E75 zeolite in PTA and MTA reactions

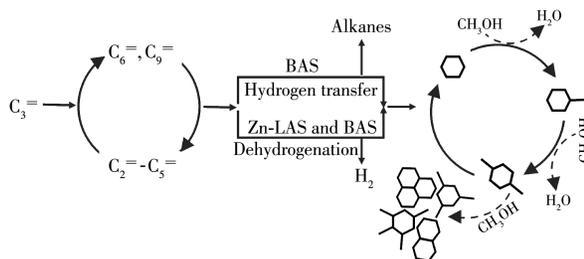


图 11 ZSM-5 分子筛催化低碳烯烃芳构化过程

Fig.11 Aromatization process of light olefins catalyzed by ZSM-5 zeolite

首先,丙烯会快速发生低聚反应生成 $C_6=$ 和 $C_9=$ ,然后 $C_6=$ 和 $C_9=$ 裂解生成一系列低碳烯烃<sup>[35]</sup>,各种烯烃间经异构化、齐聚和裂解等反应完成烯烃的相互转化。烯烃在ZSM-5分子筛上的芳构化过程存在2条路径:烯烃分子间通过氢转移反应经环烯中间体生成芳烃,并副产低碳烷烃;而引入Zn助剂后,在BAS与Zn-LAS的协同作用促进烯烃的脱氢芳构化过程,从而生成芳烃<sup>[22]</sup>。然而,甲醇参与芳构化过程时,部分甲醇易与芳烃发生深度烷基化反应形成重质芳烃,促进积碳的生成。因此,以丙烯为代表的低碳烯烃的芳构化过程芳烃的烷基化深度低,体现出优异的催化性能。

### 3 结 论

以丙烯芳构化为模型反应,结合系列不同硅铝比和助剂修饰的ZSM-5催化剂,研究了ZSM-5表面酸性质对低碳烯烃芳构化反应性能的影响规律,探讨了甲醇两步制芳烃反应中低碳烯烃芳构化过程稳定性优异的内在原因。主要结论如下:

(1) 增加ZSM-5的酸密度可促进氢转移反应,进而提高丙烯芳构化性能。当催化剂的酸密度从 $0.41 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $0.69 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,液烃收率和芳烃选择性分别由26.6%、31.0%升至27.5%、34.4%,而丙烯直接参与氢转移的过程也被强化,使丙烷选择性由28.2%增至36.0%。丙烯芳构化反应产生的轻质芳烃以甲苯和二甲苯为主,分别由丁烯与丙烯反应和双分子丁烯间生成。

(2) 助剂Zn的引入可调变酸种类,适当比例的BAS和Zn-LAS间的高效协同促进了脱氢芳构化过程。当Zn负载量为0.8%时,液烃收率和芳烃选择性达到最大值,分别为47.4%、62.4%。然而Zn的过量引入使BAS密度过度减少,导致液烃收率及芳烃选择性下降。BAS的持续减少抑制了脱烷基化反应过程,使得二甲苯选择性增加,而苯和甲苯选择性降低。Zn的负载会加速催化剂积碳,造成催化稳定性下降。

(3) 相同进料碳物质的量下,丙烯芳构化反应较甲醇芳构化反应体现出了更优异的催化稳定性。反应58 h后,E75催化的甲醇芳构化反应已经失活,而丙烯芳构化反应的转化率和液烃收率依旧维持在98.0%、27.0%。甲醇不断参与芳烃的深度烷基化反应,促进了难溶性积碳的形成,积碳速率也高达 $2.2 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。相比而言,丙烯芳构化烷基化

深度浅,催化剂的积碳速率仅为 $1.7 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ,且形成的积碳主要为可溶性积碳,催化剂在反应后仍保持了相对较好的孔道结构和酸性性质。

### 参考文献:

- [1] Ma H, Sun Y, Yu J P, Qiao J R, Jin W Y, Kang G J, Wang Y L, Ma J. Theoretical Study on the Influence of ZSM-5 Zeolite with Different Structures for Methanol to Aromatics. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2019**,**294**:109838
- [2] Niziolek A M, Onel O, Guzman Y A, Floudas C A. Biomass-Based Production of Benzene, Toluene, and Xylenes via Methanol: Process Synthesis and Deterministic Global Optimization. *Energy Fuels*, **2016**, **30**(6):4970-4098
- [3] 郭淑佳, 王森, 罗耀亚, 罗莉, 董梅, 秦张峰, 樊卫斌, 王建国. H-ZSM-5分子筛形貌对 $\text{ZnCr}_2\text{O}_4/\text{H-ZSM-5}$ 双功能催化剂合成气制芳烃催化性能的影响. *燃料化学学报*, **2020**,**48**(8):970-979  
GUO S J, WANG S, LUO Y Y, LUO L, DONG M, QIN Z F, FAN W B, WANG J G. Effect of H-ZSM-5 Zeolite Morphology on the Performance of Bifunctional  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4/\text{H-ZSM-5}$  Catalysts in the Direct Conversion of Syngas into Aromatics. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **2020**,**48**(8):970-979
- [4] 赵英龙. 锌改性ZSM-5用于甲醇制芳烃反应的研究. 大连: 大连理工大学, **2020**:1-20  
ZHAO Y L. *Study on ZSM-5 Modified by Zinc for Methanol to Aromatics*. Dalian: Dalian University of Technology, **2020**:1-20
- [5] 陈嵩嵩, 张国帅, 霍锋, 张军平. 煤基大宗化学品市场及产业发展趋势. *化工进展*, **2020**,**39**(12):5009-5020  
CHEN S S, ZHANG G S, HUO F, ZHANG J P. Market and Technology Development Trends of Coal-Based Bulk Chemicals. *Chemical Industry and Engineering Progress*, **2020**,**39**(12):5009-5020
- [6] 程春晖, 席楠, 李辉, 杨勇, 董鹏, 李贵贤. 甲醇制烃类反应机理研究进展. *精细化工*, **2020**,**37**(2):231-241  
CHENG C H, XI N, LI H, YANG Y, DONG P, LI G X. Research Progress on the Reaction Mechanism of Methanol to Hydrocarbons. *Fine Chemicals*, **2020**,**37**(2):231-241
- [7] Niu X J, Gao J, Wang K, Miao Q, Dong M, Wang G F, Fan W B, Qin Z F, Wang J G. Influence of Crystal Size on the Catalytic Performance of H-ZSM-5 and Zn/H-ZSM-5 in the Conversion of Methanol to Aromatics. *Fuel Process. Technol.*, **2017**,**157**:99-107
- [8] 赵英龙, 刘民, 李俊杰, 张甜甜, 郭新闻. 晶种导向合成不同厚度Zn-ZSM-5用于甲醇制芳烃反应. *石油学报(石油加工)*, **2021**,**37**(2):269-280  
ZHAO Y L, LIU M, LI J J, ZHANG T T, GUO X W. Synthesis of Zn-ZSM-5 Zeolites of Different Thicknesses by Seed-Oriented Strategy for Methanol to Aromatics. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, **2021**,**37**(2):269-280
- [9] Xing L Y, Wei Z H, Wen Z H, Zhu X D. Catalytic Study for Methanol Aromatization over Hierarchical ZSM-5 Zeolite Synthesized by Kaolin. *Pet. Sci. Technol.*, **2017**,**35**(24):2235-2240

- [10] Qi R Y, Fu T J, Wan W L, Li Z. Pore Fabrication of Nano-ZSM-5 Zeolite by Internal Desilication and Its Influence on the Methanol to Hydrocarbon Reaction. *Fuel Process. Technol.*, **2017**,**155**:191-199
- [11] Gao Y, Zheng B H, Wu G, Ma F W, Liu C T. Effect of the Si/Al Ratio on the Performance of Hierarchical ZSM-5 Zeolites for Methanol Aromatization. *RSC Adv.*, **2016**,**6**(87):83581-83588
- [12] Su X F, Zhang K, Snatenkova Y, Matieva Z, Bai X F, Kolesnichenko N, Wu W. High-Efficiency Nano [Zn, Al]ZSM-5 Bifunctional Catalysts for Dimethyl ether Conversion to Isoparaffin-Rich Gasoline. *Fuel Process. Technol.*, **2020**,**198**:106242
- [13] Bi Y, Wang Y L, Chen X, Yu Z X, Xu L. Methanol Aromatization over HZSM-5 Catalysts Modified with Different Zinc Salts. *Chin. J. Catal.*, **2014**,**35**(10):1740-1751
- [14] Liu M, Cui T, Guo X W, Li J J, Song C S. Stable Zn@ZSM-5 Catalyst via a Dry Gel Conversion Process for Methanol-to-Aromatics Reaction. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2021**,**312**:110696
- [15] Fu T J, Shao J, Li Z. Catalytic Synergy between the Low Si/Al Ratio Zn/ZSM-5 and High Si/Al Ratio HZSM-5 for High-Performance Methanol Conversion to Aromatics. *Appl. Catal. B*, **2021**,**291**:120098
- [16] Shao J, Fu T J, Li Z. The Selective and Stable Synthesis of Aromatics from Methanol via Two-Step Route Using Light Alkenes as Intermediates. *Fuel*, **2020**,**280**:118609
- [17] 忻睦迪, 邢恩会, 欧阳颖, 徐广通, 罗一斌, 舒兴田. Zn/ZSM-5 中 Zn 的赋存状态对其催化性能的影响. *石油炼制与化工*, **2019**,**50**(12):42-49  
XIN M D, XING E H, OUYANG Y, XU G T, LUO Y B, SHU X T. Influence of Status of Zn Species in Zn/ZSM-5 on Its Catalytic Performance. *China Petroleum Processing Petrochemical Technology*, **2019**,**50**(12):42-49
- [18] Pan T, Wu Z J, Zhou K Y. *In Situ* Incorporation of Zn into Hierarchical ZSM-5 Zeolites for Olefin Hydroisomerization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**,**59**(27):12371-12380
- [19] Wang N, Hou Y L, Sun W J, Cai D L, Chen Z H, Liu L M, Ge B H, Hu L, Qian W Z, Wei F. Modulation of *b*-Axis Thickness within MFI Zeolite: Correlation with Variation of Product Diffusion and Coke Distribution in the Methanol-to-Hydrocarbons Conversion. *Appl. Catal. B*, **2019**,**243**:721-733
- [20] Zhang Y, Wu S D, Xu X, Jiang H Q. Ethane Aromatization and Evolution of Carbon Deposits over Nanosized and Microsized Zn/ZSM-5 Catalysts. *Catal. Sci. Technol.*, **2020**,**10**(3):835-843
- [21] Su X F, Zan W, Bai X F, Wang G L, Wu W. Synthesis of Microscale and Nanoscale ZSM-5 Zeolites: Effect of Particle Size and Acidity of Zn Modified ZSM-5 Zeolites on Aromatization Performance. *Catal. Sci. Technol.*, **2017**,**7**:1943-1952
- [22] Wang K, Dong M, Niu X J, Li J F, Qin Z F, Fan W B, Wang J G. Highly Active and Stable Zn/ZSM-5 Zeolite Catalyst for the Conversion of Methanol to Aromatics: Effect of Support Morphology. *Catal. Sci. Technol.*, **2018**,**8**(21):5646-5656
- [23] Tamiyakul S, Sooknoi T, Lobban L L, Jongpatiwut S. Generation of Reductive Zn Species over Zn/HZSM-5 Catalysts for *n*-Pentane Aromatization. *Appl. Catal. B*, **2016**,**525**(5):190-196
- [24] Wan Z J, Wu W, Li G, Wang C F, Yang H, Zhang D K. Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ratio on the Performance of Nanocrystal ZSM-5 Zeolite Catalysts in Methanol to Gasoline Conversion. *Appl. Catal. A*, **2016**,**523**:312-320
- [25] Qiao J, Wang J P, Frenkel A I, Teng J W, Chen X Q, Xiao J X, Zhang T Z, Wang Z D, Yuan Z Q, Yang W M. Methanol to Aromatics: Isolated Zinc Phosphate Groups on HZSM-5 Zeolite Enhance BTX Selectivity and Catalytic Stability. *RSC Adv.*, **2020**,**10**:5961
- [26] Emeis C A. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *J. Catal.*, **1993**,**141**(2):347-354
- [27] Ma T, Zhang L M, Song Y, Shang Y S, Zhai Y L, Gong Y J. A Comparative Synthesis of ZSM-5 with Ethanol or TPABr Template: Distinction of Brønsted/Lewis Acidity Ratio and Its Impact on *n*-Hexane Cracking. *Catal. Sci. Technol.*, **2018**,**8**(7):1923-1935
- [28] Liu J X, He N, Zhou W, Shu M, Lin L, Wang J L, Si R, Xiong G, Xin Q, Guo H C. Operando Dual Beam FTIR Spectroscopy Unravels the Promotional Effect of Zn on HZSM-5 in *iso*-Butane Aromatization. *Catal. Sci. Technol.*, **2019**,**9**(7):1609-1620
- [29] 张金贵, 蹇伟中, 汤效平, 沈葵, 王彤, 黄晓凡, 魏飞. 甲醇芳构化中催化剂酸性对脱烷基、烷基化和异构化反应的影响. *物理化学学报*, **2013**,**29**(6):1281-1288  
ZHANG J G, QIAN W Z, TANG X P, SHEN K, WANG T, HUANG X F, WEI F. Influence of Catalyst Acidity on Dealkylation, Isomerization and Alkylation in MTA Process. *Acta. Phys-Chim. Sin.*, **2013**,**29**(6):1281-1288
- [30] 陈治平, 徐建, 鲍晓军. 低碳烯烃异构化/芳构化反应机理研究进展. *化工进展*, **2015**,**34**(3):617-623  
CHEN Z P, XU J, BAO X J. Studies on the Reaction Mechanism of Light Olefin Isomerization and Aromatization. *Chemical Industry and Engineering Progress*, **2015**,**34**(3):617-623
- [31] Niu X J, Gao J, Miao Q, Dong M, Wang G F, Fan W B, Qin Z F, Wang J G. Influence of Preparation Method on the Performance of Zn-Containing HZSM-5 Catalysts in Methanol-to-Aromatics. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2014**,**197**:252-261
- [32] Fu T, Guo Y H, Shao J, Ma Q, Li Z. Precisely Regulating Acid Density and Types to Promote the Stable Two-Step Conversion of Methanol to Aromatics via Light Hydrocarbons. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2021**,**320**:111103
- [33] Wang N, Hou Y L, Sun W J, Cai D L, Chen Z H, Liu L M, Ge B H, Hu L, Qian W Z, Wei F. Modulation of *b*-Axis Thickness within MFI Zeolite: Correlation with Variation of Product Diffusion and Coke Distribution in the Methanol-to-Hydrocarbons Conversion. *Appl. Catal. B*, **2019**,**243**:721-733
- [34] Hawkins A P, Zachariou A, Parker S F, Collier P, Howe R F, Lennon D. Studies of Propene Conversion over H-ZSM-5 Demonstrate the Importance of Propene as an Intermediate in Methanol-to-Hydrocarbons Chemistry. *Catal. Sci. Technol.*, **2021**,**11**:2924-2938
- [35] Tabor E, Bernauer M, Wichterlová B, Dedecek J. Enhancement of Propene Oligomerization and Aromatization by Proximate Protons in Zeolites; FTIR Study of the Reaction Pathway in ZSM-5. *Catal. Sci. Technol.*, **2019**,**9**:4262-4275