

文章编号: 1001-8719 (2002)01-0024-07

Zn Ni/ HZSM-5 催化剂上混合 C₄ 烃的芳构化反应

AROMATIZATION OF MIXED C₄ HYDROCARBONS OVER Zn Ni/ HZSM-5 CATALYST

程志林¹, 晁自胜¹, 万惠霖¹, 孙兆林², 刘 赞³CHENG Zhi-lin¹, CHAO Zi-sheng¹, WAN Hui-lin¹, SUN Zhao-lin², Liu Zan³

(1. 厦门大学 化学系, 福建 厦门 361005; 2. 抚顺石油学院 应用化学系, 辽宁 抚顺 113001;

3. 天津市公用事业设计研究所, 天津 300100)

(1. Chemistry Department, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Department of Applied Chemistry,

Fushun Petroleum Institute, Fushun 113001, China; 3. Institute of Public Utility, Tianjin 300100, China)

摘要: 考察了 ZnNi/ HZSM-5 催化剂制备方法和反应条件对混合 C₄ 烃芳构化反应的影响, 并探讨了反应机理。结果表明: (1) 在 ZnNi/ HZSM-5 催化剂制备过程中, 采用先浸渍 Zn²⁺ 后浸渍 Ni²⁺ 的方法可以获得性能好的催化剂; (2) 混合 C₄ 烃在 ZnNi/ HZSM-5 上的芳构化反应有最佳温度范围, 在该温度范围内可以获得高的 BTX 的收率及选择性; (3) 低的质量空速有利于芳构化反应, 空速升高会因催化剂结焦而使 BTX 的收率及选择性下降; (4) 在优化的反应温度 520 ~ 540 °C、质量空速 1.0 h⁻¹, 以及常压非临氢的条件下连续反应 6 h, 芳烃收率平均值为 45 % ~ 56 %, BTX 收率达 40 % ~ 46 %, 液态烃中芳烃含量达 97 % ~ 99 %。

关键词: ZnNi/ HZSM-5; C₄ 烃; 芳构化

中图分类号: TE624.4 **文献标识码:** A

Abstract: Aromatization of mixed C₄ hydrocarbons over ZnNi/ HZSM-5 catalyst were studied. The effects of catalyst preparation, reaction temperature, space velocity as well as reaction time on aromatization reaction activity were investigated. Then, reaction mechanism was discussed. Experimental results showed that: (1) impregnation of Zn²⁺ prior to Ni²⁺ could make ZnNi/ HZSM-5 catalyst having better performance; (2) optimum reaction temperature range was observed in aromatization of mixed C₄ hydrocarbons, in which highest BTX yield and selectivity could be attained; (3) lower space velocity would be beneficial to aromatization, whereas higher space velocity could bring about BTX yield and selectivity decline because of catalyst deactivation; (4) under the conditions of reaction temperature range of 520 ~ 540 °C, space velocity 1.0 h⁻¹ and continuous reaction 6 h, aromatics yield, BTX yield and aromatics content in liquid aromatics were 45 % ~ 56 %, 40 % ~ 46 % and 97 % ~ 99 %, respectively.

Key words: ZnNi/ HZSM-5; mixed C₄ hydrocarbons; aromatization

将天然气、油田伴生气、炼厂气、石油裂解气等低附加值的轻烃转化为高附加值的轻质芳烃已经成为当今人们关注的重要研究课题。世界上许多公司^[1~4]竞相开发这类工艺, 如 BP 公司与 UOP 公司联合开发以 C₃ ~ C₄ 烃或液化石油气为原料的 Cyclar 工艺, IFP 公司和 Salutec 公司开发的 Aroforming 技术

收稿日期: 2001-02-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (29676008)

通讯联系人: 程志林

等。这些工艺主要采用了 Ga、Pt 等贵金属改性分子筛催化剂。这些催化剂尽管具有高活性、长寿命的优点,但由于价格昂贵,所以很难广泛应用。因此,如何采用价格低廉、来源丰富的金属替代贵金属催化剂是这一课题的关键所在。

笔者考察了用不同方法制备的 ZnNi/ HZSM-5 催化剂的混合 C₄ 烃芳构化性能,研究了反应条件对芳构化反应的影响,为裂解 C₄ 馏分和炼厂气的综合利用探索新的途径。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

ZSM-5 ($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 38$,南开大学提供)原粉用 1 mol/l 的 NH_4NO_3 (分析纯)水溶液在 100 ~ 105 °C 下离子交换 3 h,离心分离除去母液,用蒸馏水洗涤 3 次,在 115 °C 下干燥及 540 °C 下焙烧 12 h,制得 HZSM-5 分子筛。除一部分直接用作催化剂制备外,另一部分用 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯)溶液浸渍制得 Zn/ HZSM 分子筛,其余部分则分别采用不同的顺序浸渍 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} ,制备 ZnNi/ HZSM-5: (1) 先浸渍 Ni^{2+} 后浸渍 Zn^{2+} ,所得分子筛记为 FS-1761; (2) 同时浸渍 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} ,所得分子筛记为 FS-1762; (3) 先 Zn^{2+} 后 Ni^{2+} 浸渍,所得分子筛记为 FS-1763。将 HZSM-5、Zn/ HZSM-5,以及 3 种 ZnNi/ HZSM-5 分别与 Al_2O_3 粘结剂按 1 : 1.5 (质量比)混合,挤压成型,烘干并在 540 °C 下焙烧 6 h,制成 20 ~ 40 目的催化剂。金属改性分子筛催化剂的 Ni 含量为 1%,Zn 含量为 3.5%,比表面积 250 m^2/g ,孔径 0.2 ml/g ,堆积密度为 0.8 g/ml ,压碎强度达 147 N/cm^2 。

1.2 反应原料

反应原料为抚顺石油化工公司石油二厂气体分离装置提供的混合 C₄ 烃。经过脱硫预处理,其组成见表 1。

表 1 原料组成

Table 1 Composition of raw mixed C₄ hydrocarbons

Component	w/ %
<i>n</i> -C ₄ ⁰	5.06
<i>n</i> -C ₄ ⁼	41.76
2-C ₄ ⁼	3.99
<i>i</i> -C ₄ ⁼	47.99
C ₃ ⁺	1.20

1.3 反应性能评价方法

芳构化反应在固定床反应器中进行。反应器为内径 11 mm 的不锈钢管,用两段电热丝加热。上段为反应器的预热段,内填 20 目的石英砂 20g。下段 100 mm 恒温区装填 10 g 催化剂。混合 C₄ 烃由双柱塞微量计量泵送入反应器上端。产物经冷却分离后,采用 GC-3400 型气相色谱仪(北京分析仪器生产) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ PLOT 毛细管柱分析鉴定气相

部分的时间累计组成;用 GC-6000 型色谱仪(美国 Varian 公司产品)聚乙醇 20000 毛细管柱分析鉴定液相部分的时间累计组成。催化剂结焦失活后,送入空气和 N_2 的混合气进行烧焦再生。

2 结果与讨论

2.1 不同浸渍方法制备的催化剂上混合 C₄ 烃的芳构化性能

采用不同方法制备的催化剂,在反应温度 500 °C、质量空速 1.2 h^{-1} 、反应时间 6 h 的条件下考察了混合 C₄ 烃的芳构化性能,结果见表 2。由表 2 可以看出,经不同方法改性 HZSM-5 后所得催化剂上的 C₄ 芳构化活性均有不同程度的提高。其中 FS-1763 的液相产物、芳烃、BTX 的收率以及产物芳烃中苯和甲苯的含量均为最高,乙苯、二甲苯和 C₉ 以上芳烃(C₉⁺)的含量均为最低,结果表明将 HZSM-5 先浸渍 Zn^{2+} 再浸渍 Ni^{2+} 所得催化剂的 C₄ 烃芳构化性能最佳。

造成上述结果的原因可能是, HZSM-5 上反应物的活化是通过在 B 酸位上生成碳离子并脱氢形成的活性中间体正碳离子(C⁺)^[5];而金属改性的催化剂上,一方面,金属本身可能作为 L 酸中心直接参与反应物的活化,生成正碳离子^[6],另一方面,尽管部分 B 酸位可能被金属离子取代而转化为 L 酸位,但金属的

强极化电场可以增加 B 酸位的酸强度。B 酸位和 L 酸位的协同作用使反应物转化的活性增加。金属对 H^+ 交换能力的不同, 决定其在分子筛中的位置和交换度。已经知道, Zn^{2+} 交换能力强于 Ni^{2+} ^[7], 因此, 在先浸渍 Ni^{2+} 后浸渍 Zn^{2+} 及同时浸渍 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的情况下, 由于 Ni^{2+} 对于 H^+ 的交换能力不够高, Ni^{2+} 可能仅仅存在于分子筛孔口表面附近而未能深入到孔道内部, 限制了 Zn^{2+} 向分子筛孔道内部的扩散, 导致 L 酸位和 B 酸位分布不够均匀, 协同作用较差。而在先浸渍 Zn^{2+} 后浸渍 Ni^{2+} 的情况下, 由于 Zn^{2+} 对 H^+ 的交换能力较高, Zn^{2+} 可以进入到分子筛孔道的深处, 有利于随后的 Ni^{2+} 向分子筛孔道内部的扩散, 因此, L 酸位和 B 酸位分布更加均匀, 协同作用也好。另外, 由于 Ni^{2+} 比 Zn^{2+} 的脱氢能力高而芳构化选择性低^[8], 因此, 使用 FS-1763 催化芳构化反应具有更高的反应活性及芳烃选择性。而采用 FS-1761 和 FS-1762, 则可能由于 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 均位于孔口表面, 生成的芳烃被深度脱氢, 使重质芳烃的选择性高。

表 2 不同方法制备的催化剂上混合 C_4 烃芳构化的反应性能

Table 2 Aromatization performance of mixed C_4 hydrocarbons over catalysts prepared by different methods %

Catalyst	y (Liquid)	y (BTX)	Aromatic product distribution					C_9^+
			y	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylene	
HZSM-5	37.83	23.37	29.70	8.47	29.43	4.22	33.87	18.50
FS-1761	39.38	23.40	31.13	8.08	33.34	2.94	33.04	16.67
FS-1762	44.59	38.28	42.38	6.51	30.94	2.69	29.87	25.03
FS-1763	47.92	41.77	47.58	14.99	47.71	0.39	24.48	11.72

= 500 ; MHSV = $1.2 h^{-1}$; $t = 6 h$

文献[9]报道, $Zn/$ HZSM-5 催化剂具有较好的芳构化性能。为此, 与 FS-1763 的催化性能进行了比较, 结果如图 1 所示。由图 1 可以看出, 二者的初活性相近, 但 $Zn/$ HZSM-5 的失活较快, 而 FS-1763 则具有良好的反应稳定性, 从而表明双金属的 ZSM-5 具有优越的反应性能。从反应前后活性金属组分的损失量(表 3)也可以看出, 反应前后催化剂中 Zn^{2+} 的流失极少。其原因可能是, 由于第 2 种金属组分 Ni^{2+} 的引入, 抑制了 Zn^{2+} 的流失^[10]。

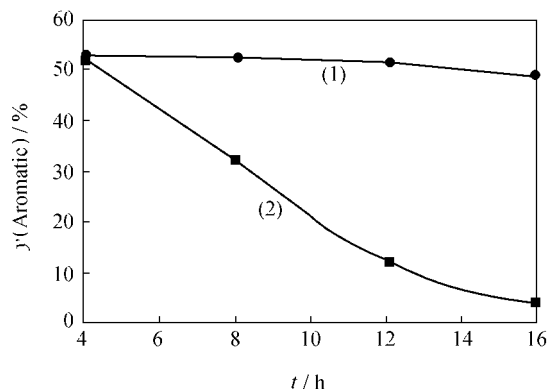


图 1 在 $Zn/$ HZSM-5 和 $ZnNi/$ HZSM-5 上芳烃收率 (y) 随反应时间的变化

Fig. 1 Changes of aromatic yield with reaction time over $Zn/$ HZSM-5 and $ZnNi/$ HZSM-5

(1) $ZnNi/$ HZSM-5; (2) $Zn/$ HZSM-5

表 3 反应前后 FS-1763 催化剂金属组分含量变化

Table 3 Changes of metal contents on FS-1763 catalyst before and after reaction %

	w (Ni)	w (Zn)
Fresh catalyst	1.00	3.50
Deactivated catalyst	0.90	3.49
Loss amount	0.1	0.01

= 540 ; $t = 48 h$; MHSV = $1.0 h^{-1}$

2.2 反应温度的影响

采用 FS-1763 催化剂, 在质量空速 $1.0 h^{-1}$ 、反应时间 6 h 的条件下考察了反应温度对混合 C_4 烃芳构化收率及液相产物分布的影响, 结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, 随着反应温度的升高, 液相产物、芳烃及 BTX 的收率均呈先增加后减小的趋势, 在 520 ~ 540 °C 时收率均达到最大值。在液相产物中, 随着反应温度的升高, 乙苯和二甲苯的含量呈明显下降趋势, 而苯、甲苯及 C_9 以上芳烃的含量则呈上升趋势。因此, 芳构化反应存在最佳反应温度。产生上述结果的原因是, 在芳构化反应中, 脱氢、环化、裂化等中间反应步骤属于吸热反应, 在高温时有利; 而烯烃聚合及氢转移等属于放热反应, 在低温时有

利。如反应温度太低,则反应物分子不能充分活化以生成正碳离子,导致芳烃产率不高;但反应温度过高,则正碳离子链增长反应受到抑制,不利于芳烃的生成,同时已生成的芳烃(如二甲苯)的裂化和/或深度脱氢反应加剧,导致目标产物轻质芳烃产率降低及重质芳烃和积炭产率增加。

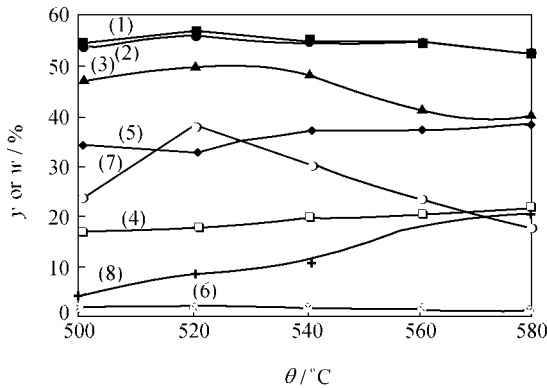


图 2 反应温度对芳构化收率及液相产物分布(w)的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on aromatization yield and liquid product distribution

y/ %: (1) Liquid; (2) Aromatics; (3) BTX;
w/ %: (4) Benzene; (5) Toluene; (6) Ethyl benzene;
(7) Xylene; (8) C₉⁺

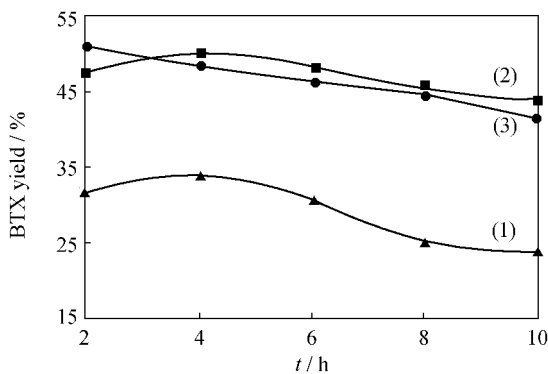


图 3 不同反应温度下反应时间对 BTX 收率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on BTX yield at different reaction temperatures

(1) 500 ; (2) 520 ; (3) 540

反应温度对 BTX 收率稳定性的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出,在较低反应温度(500 和 520)下,BTX 收率在一定的时间内(2~6 h)保持相对稳定;较长的反应时间(>6 h)则导致 BTX 收率明显下降;而在较高的反应温度(540)下,BTX 收率较不稳定,催化剂结焦失活趋势增加。

反应温度对芳构化反应气相产物分布的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出,当反应温度较低(500)时,在气相产物中 C₃⁰ 和 C₄⁰ 的含量较高,C₁ 和 C₂⁰ 含量次之,而 C₂⁻ ~ C₄⁻ 含量则较低,其中 C₄⁻ 含量最低。随着反应温度的升高,C₁ 和 C₂⁰ 含量明显增加,C₃⁰ 和 C₄⁰ 含量明显减少,而 C₂⁻ ~ C₄⁻ 含量的变化则较小。这是由于低碳烯烃芳构化反应可能首先进行低碳烯烃的齐聚,然后进行裂化、脱氢及环化,生成目标产物和副产物。不同温度下芳构化反应产气速率随反应时间的变化如图 5 所示。由

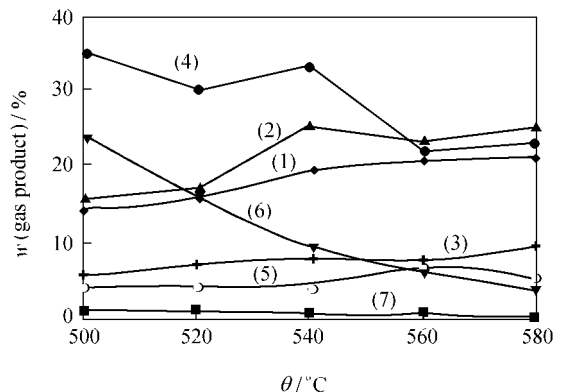


图 4 反应温度对气相产物分布(w)的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on gas product distribution

(1) C₁; (2) C₂⁰; (3) C₂⁻; (4) C₃⁰; (5) C₃⁻; (6) C₄⁰; (7) C₄⁻

图 5 可以看出,随着反应温度的升高,产气速率增加,表明在芳构化活性增加的同时裂解活性亦增加。而在各温度下,随着反应时间的延长,产气速率均减少,表明催化剂上的活性中心逐渐被重质芳烃和/或积炭所覆盖而失活。

2.3 反应时间的影响

采用 FS-1763 催化剂,在反应温度 500 、质量空速 1.0 h⁻¹ 的条件下考察了反应时间对混合 C₄ 芳构化收率及液相产物分布的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,随着反应时间的增加,液相产物、芳烃及 BTX 的收率均减小,非芳烃收率呈上升趋势,从而表明随着芳构化反应的不断进行,催化剂活性逐渐下降。

反应时间对芳构化反应气相产物分布的影响如图 7 所示。由图 7 可以看出,随着反应时间的增长,

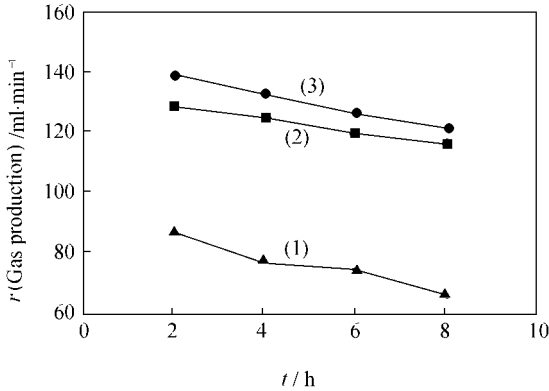


图 5 不同反应温度下反应时间对产气速率(r)的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on gas production rate at different reaction temperatures

(1) 500 ; (2) 520 ; (3) 540

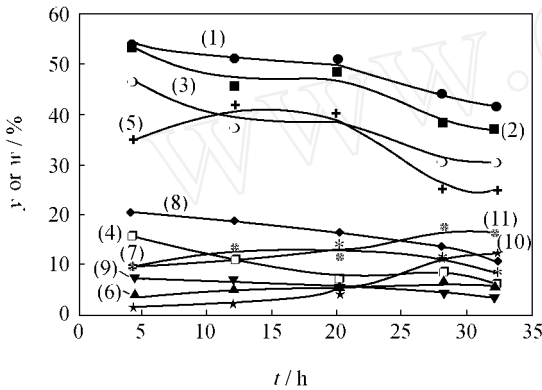


图 6 反应时间对芳构化收率(y)及液相产物分布(w)的影响

Fig. 6 Effect of reaction time on aromatization yield and liquid product distribution

y / % : (1) Liquid; (2) Aromatics; (3) BTX;
 w / % : (4) Benzene; (5) Toluene; (6) Ethyl benzene;
 (7) *m*-Ethyl benzene; (8) *p*-Ethyl benzene;
 (9) *o*-Ethyl benzene; (10) Nonaromatic; (11) C_9^+

采用 FS-1763 催化剂, 在反应温度 500、质量空速 1.0 h^{-1} 、反应时间 12 h 的条件下还考察了催化剂的再生性能, 结果见表 4。由表 4 可以看出, 催化剂经 3 次烧焦再生后, 活性未有明显变化, 表明其具有较好的再生能力。

表 4 催化剂再生性能的重复性

Table 4 Aromatization performance repeatability of catalyst regeneration

Catalyst	w						y (Total)		y (Aromatics)	y (BTX)
	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	<i>m</i> -Xylene	<i>p</i> -Xylene	<i>o</i> -Xylene	C_9^+	Liquid product)		
Fresh	3.41	12.15	1.13	3.12	5.69	2.26	7.46	38.74	35.22	26.63
After 2 nd run	10.81	18.24	0.77	4.25	8.15	3.79	7.93	54.49	53.94	45.24
After 3 rd run	8.77	22.13	0.89	3.81	6.99	3.13	7.18	53.43	53.08	44.83

$C_1 \sim C_3^0$ 含量明显下降, $C_2^- \sim C_4^-$ 及 C_5^+ 含量呈增加趋势, 而 C_4^0 含量则较为稳定。这是由于, 对于酸性较弱的活性位, 酸性较强的活性位结焦失活的趋势更大。而在芳构化所涉及的中各中间步骤中, 芳烃生成的环化脱氢步骤所需活化能最高, 发生该反应所要求的酸中心的酸强度亦最强。随着反应的不进行, 酸性较强的活性位逐渐被积炭所覆盖, 使得芳烃的生成受到抑制。尽管如此, 催化剂中剩余的酸性较弱的活性位仍可能催化烯烃的齐聚, 并进一步裂化而生成 $C_1 \sim C_5$ 。从热力学角度出发, 在烃类的裂化中, 生成碳数较少的产物的可能性较小, 而生成碳数较多的产物的可能性较大。因此, 随着反应的进行, $C_1 \sim C_3$ 含量降低而 C_5^+ 含量增加。相对于烷烃而言, 烯烃的芳构化活性更高^[41], 因此, 随着

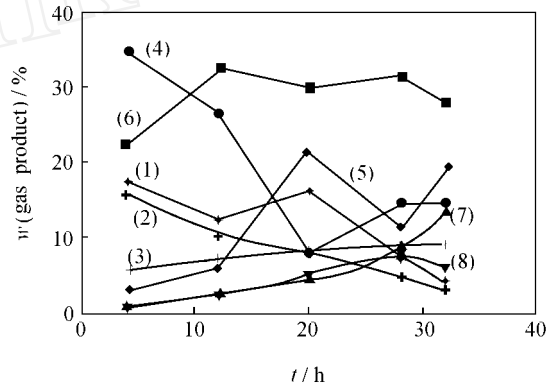


图 7 反应时间对气相产物分布的影响

Fig. 7 Effect of reaction time on gas product distribution

(1) C_1 ; (2) C_2^0 ; (3) C_2^- ; (4) C_3^0 ;
 (5) C_3^- ; (6) C_4^0 ; (7) C_4^- ; (8) C_5^+

催化剂的部分结焦失活, 烯烃的消耗量减小, 导致气相产物中烯烃含量增加。

2.4 空速的影响

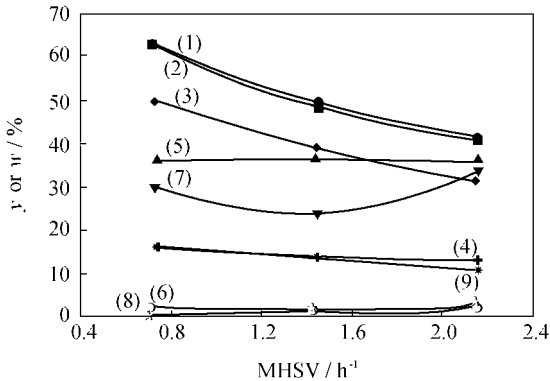


图 8 空速对芳构化收率及液相产物分布的影响

Fig. 8 Effect of space velocity on aromatization yield and liquid product distribution

y/ %: (1) Liquid; (2) Aromatics; (3) BTX;

w/ %: (4) Benzene; (5) Toluene; (6) Ethyl benzene;

(7) Xylene; (8) Non-aromatic hydrocarbon; (9) C₉⁺

尽管空速的增加对于反应速率最慢的生成芳烃的步骤不利，但却增加了烯烃齐聚的转换频数而促进了齐聚反应。在芳构化反应操作温度下，这将导致催化剂失活。图 8 中非芳烃含量随空速增加而略呈增加趋势及图 9 中积炭量随空速增加而增加，均对此提供了佐证。

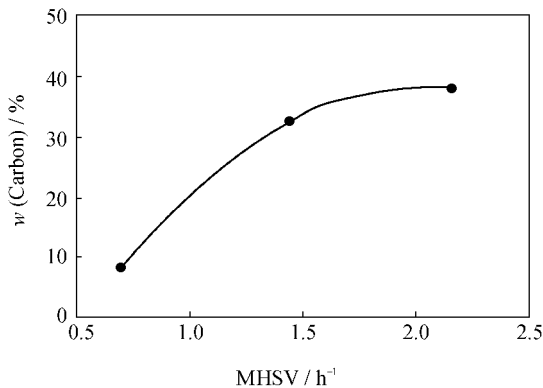


图 9 空速对积炭量的影响

Fig. 9 Effect of space velocity on coke deposit

采用 FS-1763 催化剂，在反应温度 500 °C、反应时间 6 h 的条件下考察了空速对混合 C₄ 芳构化收率及液相产物分布的影响，结果如图 8 所示。从图 8 可以看出，随着空速的增加，液相产物、芳烃及 BTX 的收率均明显地减小。随着空速的增加，除 C₉⁺ 芳烃含量略呈下降趋势及非芳烃含量略呈增加趋势外，C₆ ~ C₈ 芳烃的含量变化很小或略微增加。产生上述结果的原因可能是，在烷烃的芳构化过程中，相对于其它生成中间物种的反应步骤而言，最后一步生成芳烃(通过环化和氢转移)的反应最慢，表现为速率控制步骤^[11]。因此，当空速较低时，反应中间体物种在从活性中心脱附及离开分子筛孔道前有较为充分的时间进一步反应以生成芳烃。而当空速增加时，情况则相反，导致了芳烃和 BTX 的收率下降。众所周知，ZSM-5 具有优良的烯烃齐聚活性，而烯烃齐聚反应的温度较低，高温易导致高聚产物堆积在分子筛孔道而使分子筛快速失活^[12]。因此，

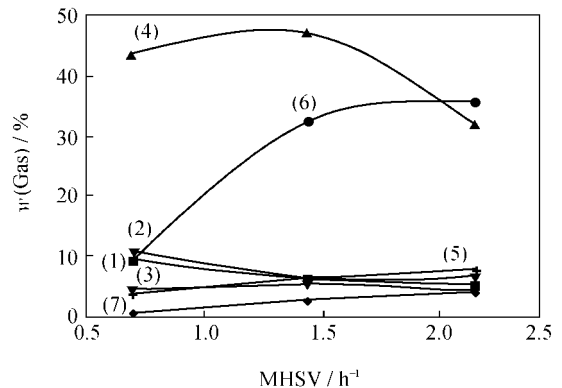


图 10 空速对气相产物分布的影响

Fig. 10 Effect of space velocity on gas product distribution

(1) C₁; (2) C₂⁰; (3) C₂⁻;(4) C₃⁰; (5) C₃⁻; (6) C₄⁰; (7) C₄⁻

空速对芳构化气相产物分布的影响如图 10 所示。由图 10 可以看出，随着空速的增加，C₂⁻ ~ C₄⁻ 及 C₄⁰ 的含量呈增加趋势，而 C₁ ~ C₃⁰ 的含量呈降低趋势。这是由于，相对于碳数较低的烷烃而言，烯烃及碳数较高的烷烃的芳构化活性更高。因此，在空速较低时，后者可以被快速消耗以用于芳构化。当空速较高时，催化剂结焦失活，导致了烯烃及碳数较高的烷烃消耗量减少，因而其在反应尾气中的含量增高。

3 结 论

相对于单金属 Zn^{2+} 改性的 ZSM-5 而言, 双金属 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 改性的 ZSM-5 由于抑制了 Zn^{2+} 的流失, 因此具有更为优越的芳构化反应性能。在 ZnNi/ HZSM-5 制备过程中, 采用先浸渍 Zn^{2+} 后浸渍 Ni^{2+} 的顺序可以获得性能更佳的催化剂。混合 C_4 烃在 ZnNi/ HZSM-5 上的芳构化存在最佳反应温度范围, 在该温度范围内可以获得最高的 BTX 收率及选择性。低的质量空速有利于芳构化反应, 空速升高会由于催化剂结焦而使 BTX 的收率及选择性下降。在优化的反应条件下, 即反应温度 $520 \sim 540$ 、质量空速 1.0 h^{-1} , 以及常压非临氢的条件下连续反应 6 h, 芳烃平均收率为 $45\% \sim 56\%$, BTX 收率达 $40\% \sim 46\%$, 液态烃中芳烃含量达 $97\% \sim 99\%$ 。

参考文献:

- [1] Choudhary V R, Devadas P. Product selectivity and aromatics distribution in aromatization of propane over H GaMFI zeolite: influence of temperature[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1998, 23(3 - 4): 231 - 238.
- [2] van den Broek A C M, van Grondeuet J, van Santen R A. Preparation of highly dispersed platinum particles in HZSM-5 zeolite: A study of the pretreatment process of $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ [J]. J Catal, 1997, 167: 417 - 424.
- [3] Giannetto V, Monque R, Galiasso B. Transformation of LPG into aromatic hydrocarbons and hydrogen over zeolite catalyst [J]. Catal Rev-Sci Eng, 1994, 36(2): 271 - 304.
- [4] Chen N Y, Yan T Y. M2-Forming a process for aromatization of light hydrocarbons[J]. Ind Eng Chem Proc Des Dev, 1986, 25(1): 151 - 155.
- [5] Mole T, Anderson J R, Greer G. The reaction of propane over HZSM-5 and ZnZSM-5 zeolite catalysts[J]. Appl Catal, 1985, 17: 141 - 154.
- [6] Gnep N S, Doymetet J W, Guisnet M. Role of gallium species on the dehydrocyclodimerization of propane on ZSM-5[J]. J Mol Catal, 1988, 45: 281 - 284.
- [7] 曾昭槐. 择形催化[M]. 中国石化出版社, 1994. 24.
- [8] Inui T, Makino Y, Okazumi F, et al. Elective aromatization of light paraffins on platinum-ion-exchanged gallium-silicate bifunctional catalysts[J]. Ind Eng Chem Res, 1987, 26(4): 647 - 652.
- [9] Ono Y. Transformation of lower alkanes into aromatic hydrocarbons over ZSM-5 zeolites[J]. Catal Rev-Sci Eng, 1992, 34(3): 179 - 226.
- [10] Popova Z, Aristirova K, Dimitrov Chr. Aromatizaion of propane on ZSM-5 zeolite[J]. React Kinet Catal Lett, 1990, 41(2): 369 - 374.
- [11] Haag W O, Lago R M, Weisz P B. Transport and reactivity of hydrocarbon moleculaes in a shape-selective zeolite[J]. Faraday Disc Chem Soc, 1981, 72: 317 - 330.
- [12] Anderson J R, Fogger K, Mole T, et al. Reactions on ZSM-5 type zeolite catalysts[J]. J Catal, 1979, 58: 114 - 130.

作者简介:

程志林 (1974 -), 男, 博士研究生, 从事催化反应的研究;
晁自胜 (1968 -), 男, 副研究员, 从事催化机理的研究;
万惠霖 (1938 -), 男, 院士, 从事催化机理的研究;
孙兆林 (1964 -), 男, 教授, 从事催化反应的研究;
刘 赞 (1975 -), 男, 助理工程师, 从事分析化学的研究。