

程序升温条件下甲醇转化反应及流化床催化剂 SAPO-34 的积碳

袁翠峪, 魏迎旭, 李金哲, 徐舒涛, 陈景润, 周游, 王全义, 许磊, 刘中民*

中国科学院大连化学物理研究所甲醇制烯烃国家工程实验室, 洁净能源国家实验室, 辽宁大连 116023

摘要: 在流化床反应条件下进行了 SAPO-34 催化的甲醇转化的程序升温反应, 并分析了不同反应温度阶段的积碳产物. 结合对反应流出物的检测结果和热分析及色谱联用分析确定的积碳物种变化, 解释了程序升温反应过程中甲醇转化特殊的变化趋势. 在程序升温甲醇转化的积碳产物中, 除芳烃外, 还有一种饱和的多环烷烃积碳物种, 它的生成影响了烃池活性中心的形成并引起甲醇转化在低温反应阶段的失活. 甲基取代苯和甲基取代金刚烷是低温条件下 SAPO-34 催化的甲醇转化产生的主要积碳产物, 它们在升温过程中会向甲基取代萘以及稠环芳烃转变. 积碳物种的演变对应了甲醇转化在起始反应阶段 (300~325 °C) 的反应活性升高和此后 (325~350 °C) 的失活以及在更高温度阶段 (350~400 °C) 活性的恢复. 在反应性能评价和积碳分析基础上, 首次提出了一种与金刚烷类积碳物种生成相关的低温甲醇转化的失活机理.

关键词: 甲醇转化; 积碳; 程序升温反应; 烃池机理; 失活; 金刚烷类化合物

中图分类号: O643 文献标识码: A

收稿日期: 2011-08-17. 接受日期: 2011-12-02.

*通讯联系人. 电话/传真: (0411)84379335; 电子信箱: liuzm@dicp.ac.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20973164, 20903091, 20906089, 21103180).

Temperature-Programmed Methanol Conversion and Coke Deposition on Fluidized-Bed Catalyst of SAPO-34

YUAN Cuiyu, WEI Yingxu, LI Jinzhe, XU Shutao, CHEN Jingrun, ZHOU You, WANG Quanyi,
XU Lei, LIU Zhongmin*

*Dalian National Laboratory for Clean Energy, National Engineering Laboratory for Methanol-to-Olefins,
Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China*

Abstract: Temperature-programmed methanol conversion was performed in a microscale fluidized-bed reactor and the deposited coke species formed during the reaction at different temperature ranges was analyzed. By combining effluent detection and measurements of confined coke species evolution with thermal analysis and GC/MS, a particular phenomenon that appeared in the methanol conversion was explained. Among the coke products, besides aromatic coke species, a new kind of coke compounds, multi-ringed alkanes, mainly composed of methyladamantane hydrocarbons were found in the low temperature range. The generation and accommodation of these adamantane hydrocarbons on the SAPO-34 catalyst suppressed the successive formation of hydrocarbon pool species, polymethylbenzenes, as the reaction center of methanol conversion, and caused the low activity of the SAPO-34 catalyst at low reaction temperature. In the temperature range of 300–350 °C, methylbenzenes and methyladamantanes were the main coke materials and they were transformed to methylnaphthalenes and polycyclic aromatics at higher temperature. The evolution of the confined coke compounds corresponded to the initial reactivity enhancement of the catalyst at 300–325 °C, the lowered activity at 325–350 °C, and recovered methanol conversion at 350–400 °C. Based on the coke analysis and catalytic performance tests, a new deactivation mechanism was proposed for the methanol conversion with the consideration of the abundant formation of adamantane hydrocarbons as the confined materials at low temperature.

Key words: methanol conversion; coke deposition; temperature-programmed reaction; hydrocarbon pool mechanism; deactivation; adamantane hydrocarbon

Received 17 August 2011. Accepted 2 December 2011.

*Corresponding author. Tel/Fax: +86-411-84379335; E-mail: liuzm@dicp.ac.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (20973164, 20903091, 20906089, 21103180).

从煤或天然气出发经甲醇制取烯烃正在成为最重要的非石油路线低碳烯烃生产途径^[1,2]。2010年8月,世界首套甲醇制烯烃(MTO)过程(60万吨/年)在中国包头成功实现商业化运转^[3]。使用非常高效的八元环 SAPO-34 分子筛作为催化剂,能够在温和的反应条件下从甲醇出发高选择性地生产低碳烯烃^[4]。在过去的20多年间,伴随着MTO催化剂的研制和过程的开发,相关的MTO反应机理研究也得到了长足的发展。积碳的产生和作用是在MTO过程中非常重要的问题,已得到深入系统的研究。在分子筛催化的甲醇转化反应中,积碳导致的覆盖催化剂活性中心和孔道堵塞是造成催化剂失活的原因^[5,6]。同时按照已经建立的MTO反应机理,某些积碳物种又是装配C1原料甲醇生成具有新的C-C键产物的活性中心^[7-11]。在使用流化床反应-再生工艺的MTO工业化反应装置中,通过焙烧去除积碳时释放的热量为再生器和进入再生器的催化剂提供能量。理解甲醇转化过程中催化剂中积碳的产生和作用,需要了解催化剂的积碳特征,包括积碳物种的组成、形成途径、积碳落位以及积碳如何影响反应性能。此前的研究表明,甲醇在SAPO-34分子筛上的转化遵循烃池机理,多甲基取代苯是烃池机理途径中反应转化的活性中心;催化剂失活通常伴随着稠环芳烃的生成,而后这些稠环芳烃又会逐步转化为体积更大的积碳物种^[7-18]。

针对MTO过程开展的大量研究工作通常是在固定床反应装置上进行的。在MTO固定床反应中,反应炉从反应器管壁外加热催化剂,反应物从催化剂床层一侧进入并通过床层,这种加热和反应方式容易造成催化剂床层温度、产物气相组成以及催化剂积碳在催化剂床层的轴向和径向梯度分布^[19-22]。同时,由于MTO反应为放热反应,固定床反应床层与甲醇接触的部分由于反应热的快速产生可能也会带来床层局部过热的现象。因而在对固定床反应催化剂做积碳分析时,从上述具有积碳分布梯度或者局部不均匀反应的床层上取得的积碳催化剂样品往往不具有绝对的代表性和可靠性。为获得床层空间分布更为均匀的催化反应和积碳,本文在一个小型的固定流化床反应器中进行甲醇转化反应,该床层温度和催化反应均一性是这个工作需考虑的主要因素。另外,在工业化的MTO过程中,也利用反应空

间更为均一的流化床技术进行甲醇转化。利用流化床考察MTO反应的积碳将有利于优化流化床MTO反应操作条件,更为精准地确定流化床SAPO-34催化剂上积碳物种的生成。

不同于恒温反应条件下催化剂甲醇反应和催化剂积碳物种的考察,本文是在程序升温条件下进行的流化床甲醇转化反应,以此考察从低温到高温不同温度下甲醇转化过程中反应的诱导期、稳定期和失活期各阶段,以及在相应阶段积碳产物的生成,并在此基础上关联MTO反应和SAPO-34催化剂笼中积碳物种的演变。在低温反应阶段,首次发现了金刚烷类化合物作为积碳物种的生成,并对金刚烷和其他积碳物种在不同反应阶段的出现和随温度的变化进行了探讨。新的积碳物种和失活方式的发现有助于理解低温甲醇转化反应,并对MTO工业化过程开工所经历的升温阶段反应操作具有指导意义。

1 实验部分

1.1 固定流化床甲醇转化的程序升温反应

甲醇转化的流化床反应催化剂是由喷雾成型方法制备的微球催化剂,其中含有SAPO-34分子筛和惰性的氧化物基质。SAPO-34参照文献[23]制备。反应前,将10g催化剂装入固定流化床反应器,并在550℃于He(30ml/min)气氛下活化1h,再将反应器降至起始反应温度250℃。通过一个四通阀切换,将反应原料($w = 40\%$ 的甲醇水溶液)用微量进样泵打入250℃的预热器,气化后经反应器底部的分布板进入固定流化床反应器。甲醇空速 1.5 h^{-1} 。甲醇原料进入反应器后开始程序升温反应实验,以 $50\text{ }^\circ\text{C/h}$ 的速率升至400℃结束反应。反应器流出物通过180℃管线进入Varian 3800型气相色谱仪进行连续在线分析,采用毛细管色谱柱(CP-PORAPLOT Q-HT, $25\text{ m} \times 0.32\text{ mm}$)和FID检测器。随着程序升温过程中反应器温度的升高,连续分析升温过程中的反应流出物组成,获得250~400℃温度区间内不同反应温度条件下的反应性能。

1.2 甲醇转化程序升温反应过程中积碳样品的收集

重复进行1.1中的程序升温反应实验,反应从250℃开始,以 $50\text{ }^\circ\text{C/h}$ 程序升温至300, 313, 325, 337, 350, 362, 375, 388和400℃时终止反应,将甲

醇原料切换为 He 并迅速降至室温, 取出催化剂以获得程序升温过程中不同反应温度下的 9 个反应后积碳催化剂样品。

1.3 反应后催化剂积碳的定性和定量分析

采用 TA 公司 Q600 型综合热分析仪进行总碳量分析。在空气 (100 ml/min) 气氛下, 从室温以 20 °C/min 升温至 800 °C, 测定催化剂样品的失重。

采用 Guisnet 法进行积碳物种的确认和定量分析^[5,6]。称取 250 mg 反应后的催化剂样品, 装入聚四氟乙烯容器中, 加入 2 ml 的 HF 水溶液 (20%), 振荡摇匀后静置 1 h, 溶解分子筛催化剂后, 向溶液中加入 1 ml 二氯甲烷, 振荡摇匀后倒入分液漏斗中静置分层, 分出下层油状液体, 采用安捷伦色谱 (Agilent 7890-5975C MSD) 分析。萃取用二氯甲烷溶液中含有微量氯苯 (1 μ l C₆H₅Cl / 100 ml CH₂Cl₂) 作为分析用内标物。分析采用 HP-5 色谱柱, 起始柱箱温度为 50 °C, 以 10 °C/min 升温至 280 °C, 保持 10 min。以 Nist08 数据库定性确认积碳物种。

2 结果与讨论

2.1 程序升温条件下流化床甲醇转化反应性能

甲醇转化反应流出物由烃类、未转化的甲醇、中间产物二甲醚和水组成。在对流出物的分析中, 通常以甲醇碳资源 (CH₂) 的转化和烃类的生成为基础计算甲醇转化率和产物选择性, 不考虑水的生成。图 1 比较了流化床程序升温过程中甲醇转化反应流

出物的分布。

反应器从 250 °C 开始程序升温, 同时引入甲醇与催化剂接触。结果表明, 在 250 °C 以及升温至 263, 275 和 288 °C 反应时, 反应器流出物中仅含有甲醇和甲醇脱水产物二甲醚 (DME), 说明在此温度区间甲醇能够脱水生成二甲醚; 但甲醇和生成的二甲醚进一步转化到高级烃类的反应没能发生。继续升高反应温度至 300~325 °C, 伴随着甲醇和二甲醚的转化及其在流出物中比例的降低, 反应产生大量气体产物, 出现了乙烯、丙烯和丁烯等低碳烯烃, 同时 C₁-C₃ 烷烃和 C₄-C₆ 烃类也逐渐出现并呈上升趋势。反应逐步表现出甲醇到高级烃类转化的反应特征。进一步升高反应温度, 流出物分布呈现出一个非常值得注意的特殊现象: 当反应温度从 325 升至 350 °C 时, 反应温度的上升并未使甲醇转化反应活性持续升高; 相反, 在这一阶段出现了甲醇和二甲醚在流出物分布中比例增大的现象, 即以 CH₂ 为基础计算的 C₁-C₆ 的生成产率逐渐降低, 以至于当温度升至 350 °C 时, C₁-C₆ 产物的生成量极低, 甲醇的转化降低到整个程序升温反应过程中除初始升温阶段以外的最低值。继续将反应温度从 350 升至 362, 375, 388 和 400 °C 时, 流出物分析显示甲醇转化反应活性有部分恢复并随温度上升而升高, 但仍未能达到 325 °C 时甲醇转化的活性。

2.2 程序升温反应过程中催化剂上积碳物种的生成和演变

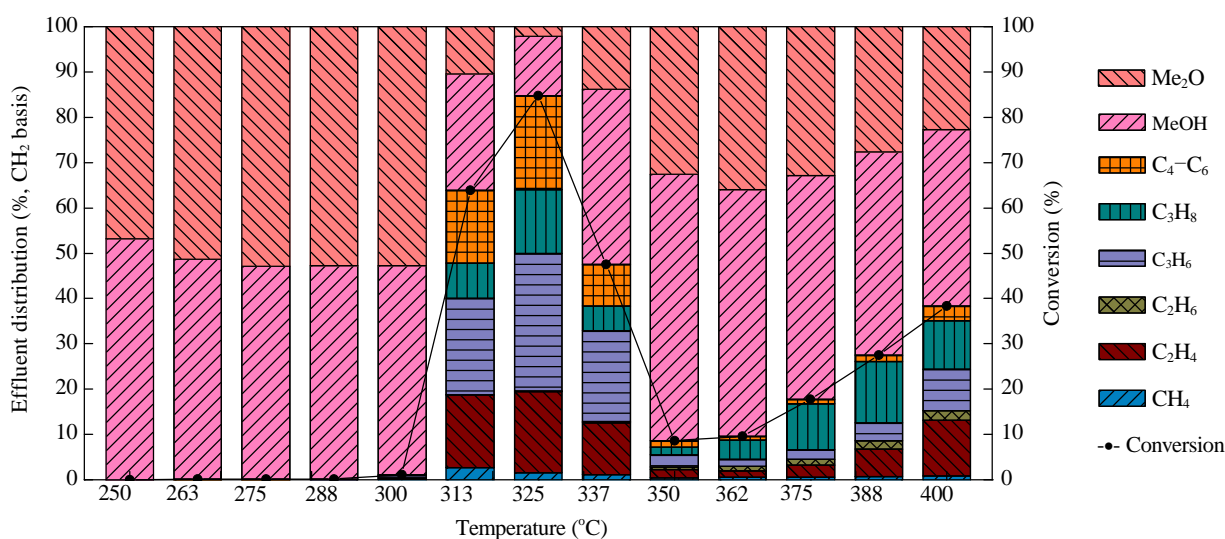
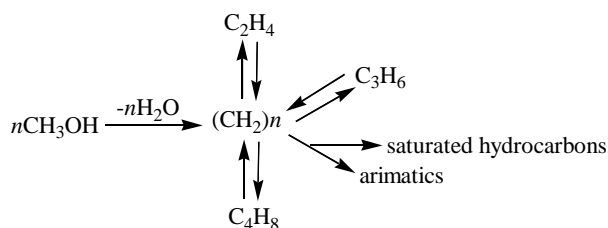


图 1 程序升温条件下流化床甲醇转化流出物的分布

Fig. 1. Effluent distribution of fluidized-bed methanol conversion under the condition of temperature-programmed increase.

甲醇转化制烯烃是由 C_1 原料出发生产高级烃类的过程. 在过去的 30 年间, 伴随着 MTO 过程的发展, 针对第一个 C-C 键的生成, 提出了不少于 20 种反应机理, 最终文献[7~12]提出的烃池机理得到了实验和理论的支持, 并获得了广泛共识. 在烃池机理中, C-C 键的生成并非源于 C_1 原料的直接偶联反应, 而是由催化剂上形成的烃池物种来进行装配, 通过甲醇在烃池物种上的一系列反应, 产生出新的 C-C 键并释出乙烯和丙烯等产物 (见图式 1).



图式 1 甲醇转化的烃池机理

Scheme 1. Hydrocarbon pool mechanism of methanol conversion to olefins.

研究表明, 烃池物种的结构与分子筛催化剂的结构相关. 在 ZSM-5 上, 烃池物种为甲基环戊二烯碳正离子, 而在 SAPO-34 催化剂上则为多甲基取代苯碳正离子^[9,24]. 甲醇反应过程也因烃池物种的产生和积碳的形成分为三个阶段, 诱导期阶段、稳态反应阶段和失活阶段^[15,16]. 在诱导期阶段, 烃池活性中心形成; 此后进入稳定反应阶段, 甲醇在烃池活性中心上转化为产物; 在失活阶段, 由于烃池活性中心逐渐转化为大的积碳物种, 影响了反应传质并覆盖分子筛表面酸性中心而使反应表现出活性逐渐降低. 由此可见, 遵循烃池机理的甲醇转化反应与分子筛催化剂中形成并停留在 CHA 笼中的有机碳物种密切相关, 解释程序升温过程中, 甲醇转化随不断上升的反应温度而出现奇特的变化趋势 (见图 1), 需要研究催化剂中烃池物种的形成和演变以及其它积碳物种的生成和沉积. 为此通过重复 1.1 中实验, 获取了 9 个从 250 °C 开始程序升温反应至不同反应温度的催化剂样品, 用 HF 溶解分子筛骨架后, 对 CH_2Cl_2 萃取的有机相进行色质联用分析.

2.2.1 程序升温甲醇转化过程中催化剂积碳产物的确认

图 2 给出了程序升温反应过程中获得的 9 个样品的色谱图, 并标示了色质谱确认的主要积碳物种;

具体的积碳物种分析结果列于表 1. 对于从 250 °C 开始与甲醇进行接触并程序升温反应至 300 °C 所获得的催化剂样品, 色质谱未能检测到催化剂上沉积的有机物种. 这对应于甲醇转化反应 (图 1) 在低于 300 °C 仅有 DME 产生且基本没有其他烃类生成的实验现象. 继续升高反应温度, 在对升温至 313 °C 的催化剂样品进行检测时发现, 催化剂上开始出现有机物种, 能够作为烃池活性中心的多甲基取代苯 (polymethylbenzenes, 简记为 Poly MBs, Me = 4~6), 包括六甲基取代苯 (RT = 13.82 min)、五甲基取代苯 (RT = 11.61 min) 和四甲基取代苯 (RT = 9.31 和 9.36 min) 生成. 其中更为活性的六甲基取代苯由于活性最高, 在沉积物种中仅有少量出现. 烃池物种的出现意味着反应诱导期的结束, 甲醇转化反应呈现出甲醇向低碳烯烃和其他烃类的转化. 继续升温至 325 和 337 °C, 五甲基取代苯和四甲基取代苯的信号持续出现. 同时, 甲醇转化为高级烃类产物, 主要为乙烯、丙烯和碳四以上烯烃. 此时, 少甲基取代的苯物种 (lowermethylbenzenes, 简记为 Lower MBs, Me = 0~3), 包括苯 (RT = 3.69 min)、甲苯 (RT = 4.56 min)、二甲苯 (RT = 5.77 和 6.11 min) 和三甲苯 (RT = 7.14, 7.52 和 7.95 min), 也出现在色谱图中. 值得注意的是, 在高于 300 °C 反应温度获得的样品中, 催化剂溶解萃取后, 有机相分析除芳烃物种外, 色谱图检测到了少量的烯烃和环烷烃以及另外一类大量形成的积碳产物. 在 RT = 9~12 min 范围内, 色质谱确认了大量强度很高的色谱峰; 这些谱峰不是来源于芳烃物种, 也并非长链烯烃和一般性质的环烷烃, 质谱归属这些有机物种为一类饱和的多环烷烃类化合物——金刚烷及其烷烃取代化合物^[25~27]. 在 SAPO-34 催化的甲醇转化反应中, 金刚烷及其衍生物这类饱和烃类作为积碳物种, 文献鲜有报道. 仅在 Kolboe 课题组^[13]的工作中, 在 325 °C 甲醇转化的初始反应阶段的催化剂中曾检测到少量金刚烷类化合物. 本文中, 甲基取代金刚烷类烃类化合物在甲醇转化度过诱导期且反应开始时 (313 °C) 即出现在催化剂积碳物种中, 在 325~350 °C 区间保持较高的信号强度, 是这一温度范围内催化剂上除甲基苯以外主要的积碳物种. 积碳分析的这一发现预示了程序升温反应甲醇转化过程可能会受到所生成的烃池物种甲基取代苯和这一类新的积

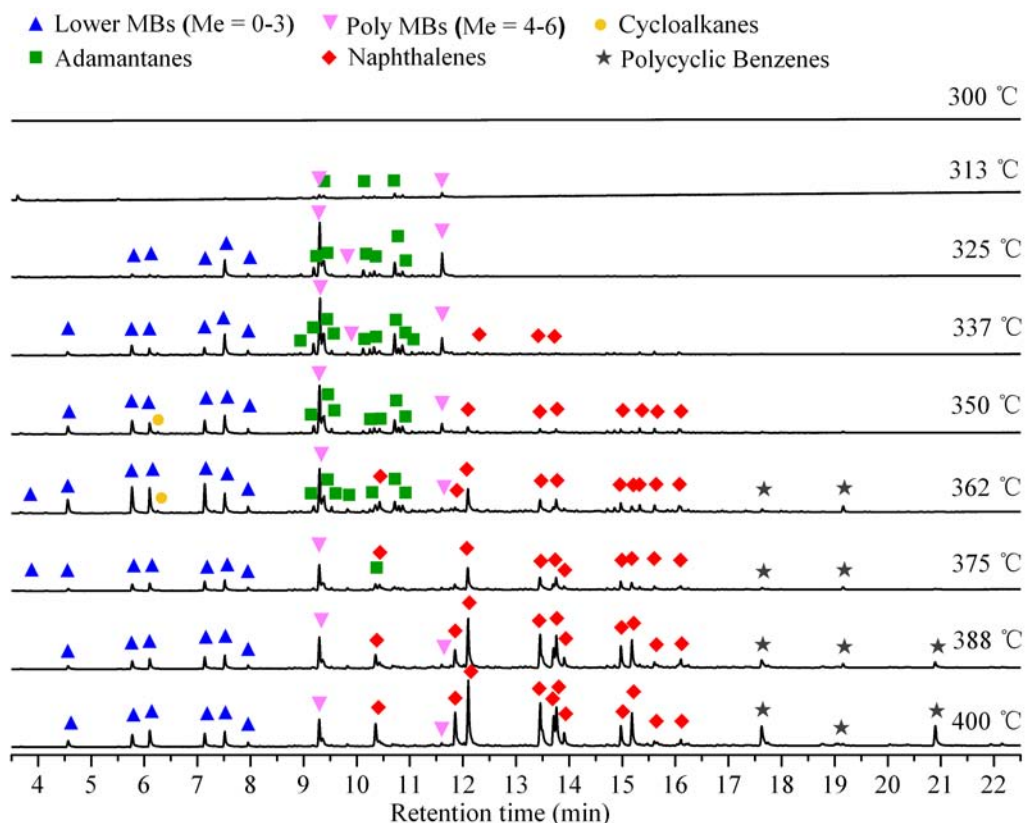


图 2 色质联用确认的甲醇程序升温反应后的积碳物种

Fig. 2. GC/MS analyses of coke species deposited on SAPO-34 catalysts after temperature-programmed methanol conversion.

表 1 SAPO-34 催化剂积碳物种的详细分析

Table 1 GC/MS identification of coke species on the SAPO-34 catalyst

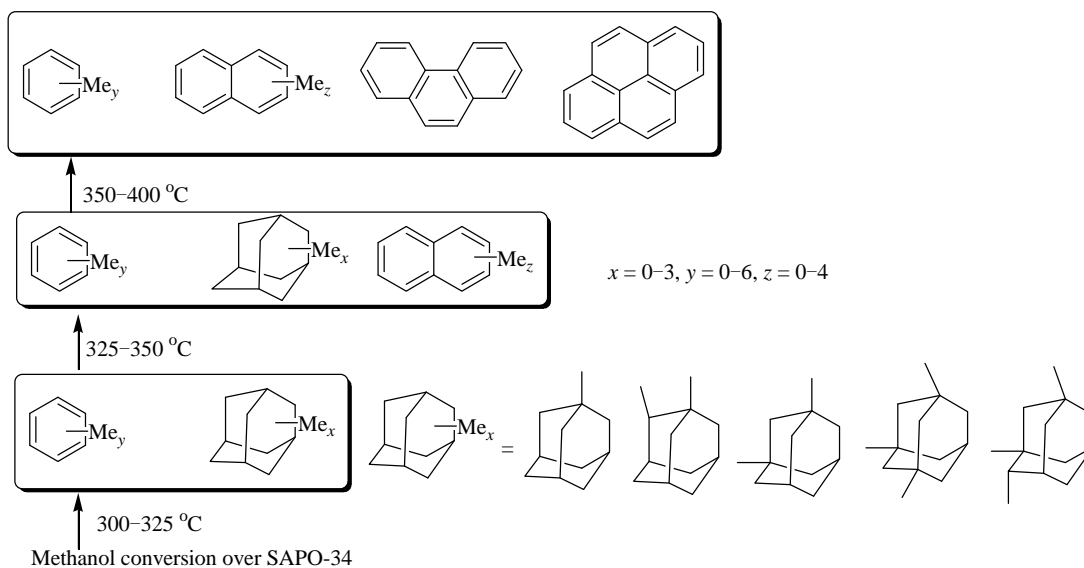
Retention time (min)	Compound	Mark	Retention time (min)	Compound	Mark
3.69	benzene	▲	10.35	naphthalene	◆
4.56	toluene	▲	11.61	pentamethylbenzene	▼
5.77, 6.11	dimethylbenzene	▲	11.86, 12.10	methylnaphthalene	◆
6.26	tetramethylcyclohexane,	●	13.45, 13.71, 13.76, 13.91	dimethylnaphthalene	◆
7.14, 7.52, 7.95	trimethylbenzene	▲	14.97, 15.18, 15.48	trimethylnaphthalene	◆
8.95	adamantane	■	16.10	tetramethylnaphthalene	◆
9.20, 10.13	methyladamantane	■	17.63	phenanthrene	★
9.31, 9.36	tetramethylbenzene	▼	19.07	methylphenanthrene	★
9.37, 10.25, 10.34, 10.72	dimethyladamantane	■	20.90	pyrene	★
9.53, 10.79, 10.86	trimethyladamantane	■			

碳产物的影响。继续升高反应温度, 在高于 337 °C 时甲醇反应后, 检测程序升温反应获得的催化剂样品, 积碳产物中逐步出现萘和甲基取代萘, 且随着反应温度的进一步提高, 萘的衍生物的谱峰强度进一步增强, 成为较高温度反应条件下产生的主要积碳物种, 在 350~400 °C 区间, 有大量的取代萘类烃类化合物生成; 而在低于 350 °C 出现的甲基金刚烷物种在 350~400 °C 区间随温度上升逐渐消失。高温反

应条件下, 催化剂积碳物种除甲基苯和取代萘外, 还出现了稠环芳烃菲和芘, 并随着温度的升高, 其强度明显增强。金刚烷物种及其他积碳物种的演变如图 2 所示。

2.2.2 程序升温甲醇转化过程中积碳产物的生成及演变与甲醇转化性能的关联

通过热分析确定甲醇转化过程在不同温度阶段获得的催化剂的积碳量, 图 3 给出了甲醇转化率和



图式 2 程序升温甲醇转化反应中 SAPO-34 催化剂上积碳物种的生成和随温度的演变

Scheme 2. Coke species evolution in the temperature-programmed methanol conversion over SAPO-34.

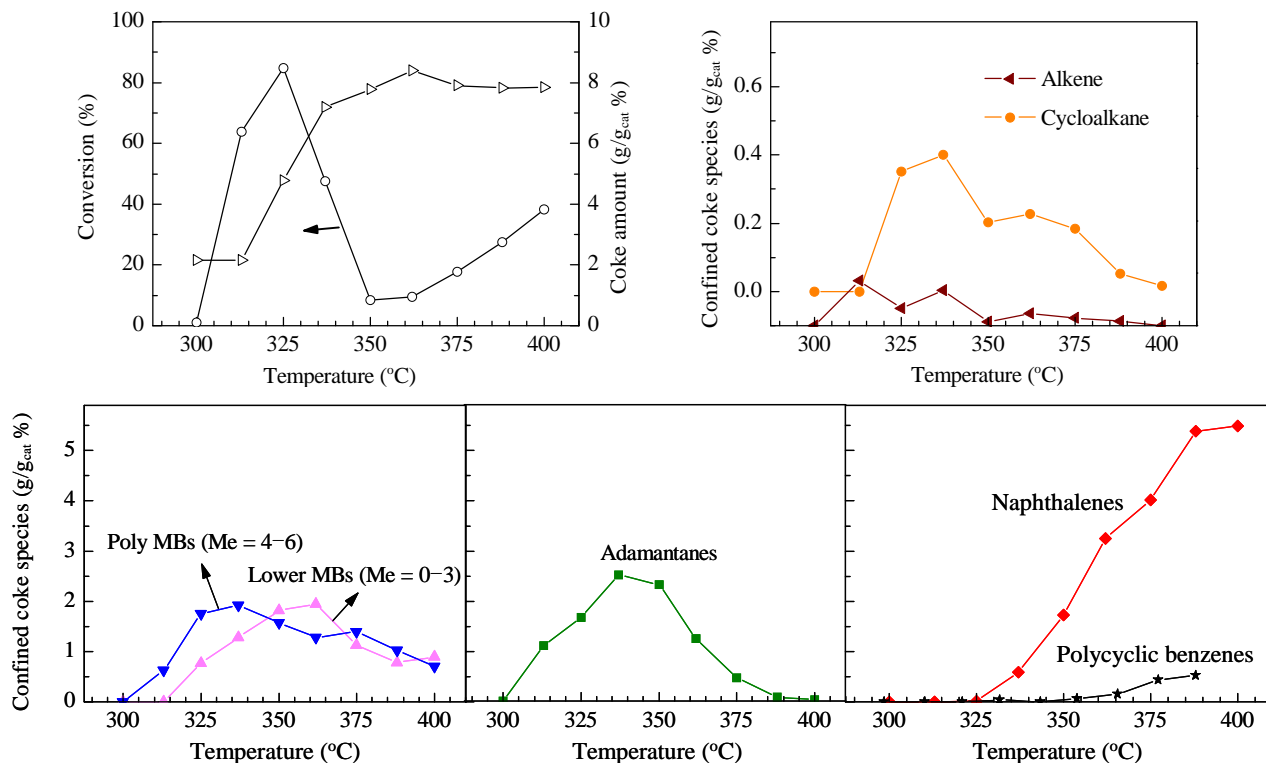


图 3 甲醇转化率及热分析和色质联用测定随温度变化的积碳量和积碳物种量

Fig. 3. Methanol conversion, and amount of total coke and coke species on the catalyst with temperature determined by thermal analysis and GC/MS after the temperature-programmed methanol conversion.

积碳量的变化趋势以及结合色质谱和热重分析计算的升温过程中发现的七个类别的积碳产物(环烷烃、烯烃、少甲基取代苯、多甲基取代苯、金刚烷及其衍生物、取代萘和稠环芳烃)的变化趋势曲线。

在反应升温过程中, 催化剂积碳中烯烃和普通

的环烷烃仅出现在较低的反应温度下, 且强度很低; 随着温度的上升这两种积碳物种基本消失。在 300~350 °C 区间, 主要的积碳物种为甲基苯和金刚烷类烃类化合物。甲基苯表现出两种不同的变化趋势: 多甲基取代苯在反应开始初期率先出现, 是反

应初期一种主要的积碳物种,同时其作为烃池物种引导了甲醇转化为高级烃类的反应,这些可以作为活性中心的多甲基取代苯的强度变化对应了反应中甲醇转化率的演变,随程序升温反应出现强度变化的极大值(337°C);而少甲基取代苯在稍高于甲醇转化的起始温度出现,其强度随温度上升而增强.金刚烷类化合物在低温即出现,且随着温度的上升在积碳产物中的含量快速增加,并在325~350°C范围内保持了高含量.这一温度范围对应了多甲基取代苯含量降低和甲醇转化率降低的过程.这说明作为与多甲基取代苯同时生成的积碳物种,金刚烷类化合物的生成可能影响多甲基取代苯的生成,造成了从300°C起始甲醇转化率随温度升高;而在反应温度达到325°C后,继续升高反应温度转化率反而下降的现象.多甲基取代苯的连续生成是催化剂具有连续转化甲醇制高级烃类能力的保证.在甲醇转化机理中,多甲基取代苯释放出C-C键生成新的烃类产物并生成少甲基取代苯,此后甲醇对少甲基取代苯的烷基化反应又能够产生新的多甲基取代苯,进入新的甲醇转化反应循环.然而,在325~350°C区间形成的大量金刚烷物种占据了SAPO-34催化剂中CHA笼的空间,造成反应物甲醇传质方面的困难,使得生成的少甲基取代苯无法和甲醇接触继续生成烃池活性中心多甲基取代苯,由此产生了在325°C后催化剂逐步失去催化活性的现象.

程序升温反应过程中观察到,在升温至350°C时,甲醇转化活性很低,而在此后继续升温活性逐渐恢复.在350~400°C这一程序升温阶段,反应产生了大量萘及取代萘烃类化合物积碳物种,如图3所示.萘在反应至337°C的催化剂中出现,并在此后单调上升,其强度在反应温度高于350°C后迅速增强,并成为这一温度范围内最主要的积碳物种.值得注意的是,催化剂沉积的金刚烷类积碳物种和甲基苯积碳物种(包括多甲基取代苯和少甲基取代苯)在这一较高温度区间强度都有所下降.这意味着这两类积碳物种在催化剂笼中随反应温度升高向萘和取代萘这类积碳物种演变.这一有趣的现象解释了反应活性在高于350°C的条件下,甲醇转化随温度升高逐步恢复的现象.文献[28]曾报道,除多甲基取代苯外,多甲基取代萘也可以作为烃池活性中心的积碳物种,能够催化甲醇的转化反应^[28].引起失

活的、对甲醇转化惰性的饱和的金刚烷物种转变为萘的衍生物,使得甲醇转化可以在笼中沉积的多甲基取代苯和新生成的甲基萘上发生,导致甲醇转化反应活性在较高温度下能够得到部分恢复.与许多文献报道的甲醇在较高温度的转化反应一致,在升温至388和400°C时,积碳产物中出现了菲和芘稠环芳烃物种,这些大的积碳物种来自于甲基苯和甲基萘积碳物种通过氢转移产生的环缩合反应.

3 结论

流化床甲醇转化的程序升温反应呈现一种特殊的变化趋势,反应从300°C起始,在300~350°C间存在转化率的极大值,此后转化率下降;但高于350°C时转化率又上升.积碳物种分析表明,在低温反应阶段,除生成芳烃积碳产物外,一种金刚烷类化合物也在催化剂上大量形成,并因此影响了低温甲醇转化反应,造成反应的失活.不同于甲醇转化反应中由于稠环芳烃形成引起的传质和活性中心覆盖引起的失活,本文首次提出了一种由惰性的金刚烷物种生成影响到烃池物种连续生成的低温甲醇转化的失活机理.积碳物种和积碳量随温度的演变趋势说明低温形成的甲基苯和金刚烷类化合物会在350°C以上的温度范围逐步转化为甲基萘类和稠环芳烃类积碳物种.

参 考 文 献

- 1 Chang C D, Silvestri A J. *J Catal*, 1977, **47**: 249
- 2 Stöcker M. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, **29**: 3
- 3 Gerald O. *Chem Eng*, 2011, **118**(2): 16
- 4 Liang J, Li H Y, Zhao S Q, Guo W G, Wang R H, Ying M L. *Appl Catal*, 1990, **64**: 31
- 5 Guisnet M. *J Mol Catal A*, 2002, **182-183**: 367
- 6 Guisnet M, Costa L, Ribeiro F R. *J Mol Catal A*, 2009, **305**: 69
- 7 Dahl I M, Kolboe S. *Catal Lett*, 1993, **20**: 329
- 8 Arstad B, Kolboe S. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**: 8137
- 9 Song W G, Haw J F, Nicholas J B, Heneghan C S. *J Am Chem Soc*, 2000, **122**: 10726
- 10 Haw J F, Song W G, Marcus D M, Nicholas J B. *Acc Chem Res*, 2003, **36**: 317
- 11 Lesthaeghe D, Van Speybroeck V, Marin G B, Waroquier M. *Angew Chem, Int Ed*, 2006, **45**: 1714
- 12 Fu H, Song W G, Haw J F. *Catal Lett*, 2001, **76**: 89
- 13 Arstad B, Kolboe S. *Catal Lett*, 2001, **71**: 209
- 14 Hereijgers B P C, Bleken F, Nilsen M H, Svelle S, Lillerud K P, Björger M, Weckhuysen B M, Olsbye U. *J Catal*,

- 2009, **264**: 77
- 15 Wei Y X, Zhang D Zh, Liu Zh M, Su B L. *J Catal*, 2006, **238**: 46
- 16 Wei Y X, Zhang D Zh, Chang F X, Xia Q H, Su B L, Liu Zh M. *Chem Commun*, 2009: 5999
- 17 McCann D M, Lesthaeghe D, Kletnieks P W, Guenther D R, Hayman M J, Van Speybroeck V, Waroquier M, Haw J F. *Angew Chem, Int Ed*, 2008, **47**: 5179
- 18 Lesthaeghe D, De Sterck B, Van Speybroeck V, Marin G B, Waroquier M. *Angew Chem, Int Ed*, 2007, **46**: 1311
- 19 Chu C T-W, Chang C D. *J Catal*, 1984, **86**: 297
- 20 Park T Y, Froment G F. *Ind Eng Chem Res*, 2001, **40**: 4187
- 21 Gayubo A G, Aguayo A T, Olazar M, Vivanco R, Bilbao J. *Chem Eng Sci*, 2003, **58**: 5239
- 22 Haw J F, Marcus D M. *Top Catal*, 2005, **34**: 41
- 23 Lok B M, Messina C A, Patton R L, Gajek R T, Cannan T R, Flanigen E M. US 4 440 871. 1984
- 24 Dahl I M, Kolboe S. *J Catal*, 1994, **149**: 458
- 25 Yang C, Wang Z D, Hollebhone B P, Peng X, Fingas M, Landriault M. *Environ Forensics*, 2006, **7**: 377
- 26 Olah G A, Farooq O. *J Org Chem*, 1986, **51**: 5410
- 27 Dahl J E, Moldowan J M, Peters K E, Claypool G E, Rooney M A, Michael G E, Mello M R, Kohnen M L. *Nature*, 1999, **399**: 54
- 28 Hemelsoet K, Nollet A, Van Speybroeck V, Waroquier M. *Chem-A Eur J*, 2011, **17**: 9083