

甲醛对HZSM-5分子筛催化甲苯和苯转化反应积炭失活的影响

赫英俊^{1,2}, 陈祎瑶^{1,2}, 林杉帆¹, 郅玉春¹, 魏迎旭¹, 刘中民^{1,2}

(1. 中国科学院 大连化学物理研究所 低碳催化技术国家工程研究中心,辽宁 大连 116023;
2. 中国科学院大学,北京 100049)

摘要:甲醇制烃(MTH)反应是衔接煤化工与石油化工及天然气化工的“桥梁”。HZSM-5分子筛因其独特的孔道结构和中强酸性在MTH反应中表现出良好的催化性能。甲醛可通过Prins反应加速MTH反应进程,同时也能促进多甲基苯交联缩合形成稠环芳烃(PAH),然而其具体作用机制尚未得到深入研究。通过设计甲苯、苯与甲醛在HZSM-5分子筛上的共进料实验,结合气相色谱-质谱联用技术和TGA分析,发现甲苯与甲醛共转化的关键中间体为二苯甲烷,揭示了甲醛与甲苯相互作用的关键路径,即甲苯与甲醛经酸位点作用生成苯甲醇衍生物,苯甲醇衍生物脱水形成二苯甲烷,二苯甲烷既可加速甲苯转化过程,又能作为“桥梁分子”显著促进甲苯的交联反应。

关键词:分子筛催化;甲苯转化;甲醛;积炭失活

中图分类号:TQ426.95;O643.36 文献标志码:A

Effect of formaldehyde on coke-induced deactivation in HZSM-5 zeolite-catalyzed toluene and benzene conversion reaction

HE Yingjun^{1,2}, CHEN Yiyao^{1,2}, LIN Shanfan¹, ZHI Yuchun¹, WEI Yingxu¹, LIU Zhongmin^{1,2}

(1. National Engineering Research Center for Low-Carbon Catalysis Technology, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Methanol-to-hydrocarbons (MTH) reaction serves as a “bridge” connecting coal chemical industry with petrochemical and natural gas chemical industries. HZSM-5 zeolite exhibits excellent catalytic performance in MTH reaction due to its unique pore structure and moderate to strong acidity. Formaldehyde can accelerate the MTH reaction process via the Prins reaction and also promote the cross-linking and condensation of poly-methyl benzenes to form polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). However, the mechanism has not been thoroughly investigated. By designing a co-feeding experiment of toluene, benzene and formaldehyde on HZSM-5 zeolite, with combining gas chromatography-mass spectrometry and TGA, it is found that the key intermediate in the co-transformation of toluene and formaldehyde is diphenylmethane, which reveals the key interaction pathway between formaldehyde and toluene: Toluene and formaldehyde react at acid sites to form benzyl alcohol derivatives, which then dehydrate to form diphenylmethane. Diphenylmethane can not only accelerate the toluene conversion process but also act as a “bridge molecule” to significantly promote the cross-linking reaction of toluene.

Keywords: zeolite catalysis; toluene conversion; formaldehyde; coke-induced deactivation

甲醇制烃(methanol-to-hydrocarbons, MTH)反应是连接煤化工与石油化工及天然气化工的重要“桥梁”,该反应长期受到研究人员的广泛关注^[1-4]。HZSM-5分子筛是一种具有三维交叉孔道结构且酸性可调的微孔沸石材料,由于其具有优异的择形催化性能与良好的水热稳定性,在MTH反应中具有较好的应用前景^[5-7]。然而,HZSM-5分子筛最终不

可避免地会因积炭而失活,分子筛积炭失活是限制其长期应用稳定性的关键问题,而分子筛积炭失活与反应工艺和反应器设计密切相关。研究人员认为HZSM-5分子筛的积炭物种主要是稠环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH),积炭物种首先通过覆盖HZSM-5分子筛的酸性位点和改变其孔道传质性能影响产物选择性;随着酸性位点和孔

收稿日期:2025-04-16;修回日期:2025-05-11。

基金项目:国家自然科学基金(22372164,22402190,22288101,22072148)。

第一作者:赫英俊(2000—),硕士研究生,研究方向为分子筛催化,E-mail:yingjunhe@dicp.ac.cn。

通信作者:郅玉春(1984—),博士,研究员,研究方向为分子筛催化与C1化学,E-mail:yuchunzhi@dicp.ac.cn。

道被进一步覆盖及堵塞,分子筛的传质性能与催化活性大幅下降,最终完全失活^[2,8-9]。

PAH等积炭物种主要由积炭前驱体(主要是多甲基苯)经烷基化、环化及氢转移等反应生成^[10-11]。其中,氢转移反应是多甲基苯稠环化的关键步骤。在MTH反应中,主要存在两种氢转移途径,一种是由烯烃诱导的氢转移途径(olefin-induced hydrogen transfer, OIHT),即烯烃质子化形成碳正离子后作为缺氢物种,与其他烯烃发生氢转移生成更稳定的碳正离子,最终生成烷烃和多烯^[12-13];另一种是由甲醇诱导的氢转移途径(methanol-induced hydrogen transfer, MIHT),即甲醇或二甲醚在酸性位点或惰性表面生成甲醛^[13-15]。

甲醛作为关键中间体表现出双重作用,一方面参与初始碳碳键的形成^[14],并与烯烃发生Prins反应生成二烯物种,加速烃池物种的构建和反应进程的推进;另一方面,甲醛作为缺氢物种可显著促进多甲基苯的生成及其交联、缩合^[15],加速催化剂积炭失活。FOLEY等^[16]认为甲醛与烯烃不仅能发生Prins反应,还能进行加氢酰化反应生成二烯和多烯,并进一步发生环化和氢转移反应生成芳烃。LIN等^[17]采用比色法原位检测了SAPO-34分子筛催化的甲醇制烯烃反应,以及二甲醚制烯烃反应中甲醛含量随反应时间的变化。结果表明,在甲醇制烯烃反应中,甲醛在失活阶段大量生成,而二甲醚制烯烃反应中甲醛浓度一直较低。这是因为二甲醚在SAPO-34分子筛表面存在一定的扩散限制,导致局部分子筛笼内二甲醚浓度较低,而甲醇不存在扩散受限作用,局部分子筛笼内甲醇浓度较高,容易促进甲醛生成。因此,可认为反应物浓度决定的甲醛生成过程对MTH反应中自催化反应的发动和催化剂的积炭失活具有重要影响。PARE等^[18]进一步揭示了甲醛对分子筛积炭生成的促进作用。然而,研究人员对甲醛如何参与多甲基苯物种向PAH的转化过程还缺乏详细研究。

本文以HZSM-5分子筛(简称“HZSM-5”)作为

$$X_{C_7H_8} = \frac{\frac{w_{C_6H_6}}{M_{C_6H_6}} \times N_{C_6C_6H_6} + \frac{w_{C_8H_{10}}}{M_{C_8H_{10}}} \times N_{C_6C_8H_8} + \frac{w_{C_9H_{12}}}{M_{C_9H_{12}}} \times N_{C_6C_9H_{12}}}{\frac{w_{C_6H_6}}{M_{C_6H_6}} \times N_{C_6C_6H_6} + \frac{w_{C_9H_{12}}}{M_{C_9H_{12}}} \times N_{C_6C_9H_{12}} + \frac{w_{C_7H_8}}{M_{C_7H_8}} \times N_{C_6C_7H_8} + \frac{w_{C_8H_{10}}}{M_{C_8H_{10}}} \times N_{C_6C_8H_{10}} + \frac{w_{C_9H_{12}}}{M_{C_9H_{12}}} \times N_{C_6C_9H_{12}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{l,x} = \frac{w_x}{1 - w_{C_7H_8}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $X_{C_7H_8}$ 为甲苯转化率,%; $w_{C_6H_6}$ 为苯质量分数; $w_{C_7H_8}$ 为甲苯质量分数; $w_{C_8H_{10}}$ 为二甲苯质量分数; $w_{C_9H_{12}}$ 为三甲苯质量分数; $M_{C_6H_6}$ 为苯摩尔质量,78 g/mol;

催化剂,将苯和甲苯分别与甲醛共进料参与反应,利用气相色谱-质谱联用仪等捕捉共进料反应过程中的关键中间体,并据此分析甲苯与甲醛交联缩合向PAH积炭物种转化的分子路径。

1 实验部分

1.1 实验试剂

HZSM-5, 硅铝比($n(\text{Si})/n(\text{Al})$)为19, 南开大学催化剂厂有限责任公司; 氢氟酸(HF)、二氯甲烷(CH_2Cl_2), 质量分数分别为40%、99.5%, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 六氯乙烷(C_2Cl_6)、苯(C_6H_6), 质量分数分别为99%、99.5%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 甲苯(C_7H_8), 质量分数为99.9%, 成都市科隆化学品有限公司; 甲醛水溶液, 质量分数为40%, 天津市大茂化学试剂厂。

1.2 实验装置与方法

采用常压固定床进行实验,固定床包含内径为4 mm的石英管反应器。反应前,将HZSM-5压片造粒为40~60目的颗粒,取100 mg HZSM-5在450 °C下、氮气气氛中吹扫活化40 min,然后将反应器温度降至预定反应温度并保持稳定,随后切换反应物进料。

液体反应物包括苯、甲苯及甲醛,通过饱和蒸气携带进料。一定流速的氮气载气通过装有苯、甲苯及甲醛的饱和管(通过循环水浴维持设定温度)携带液体蒸气进入反应器,苯、甲苯及甲醛的进料量可通过改变携带气的流速进行调节,分压和进料量通过Antoine方程计算获得。

反应后的气相流出物在200 °C管线内保温,使用GC 7890B/5977A型气相色谱-质谱联用仪(Agilent公司)进行在线分析。该气相色谱-质谱联用仪使用PoraPLOT Q毛细管柱进行分离,使用火焰离子化检测器(FID)和EI电离源检测器分别进行定量和定性检测。

在甲苯单独反应及其与甲醛共进料反应中,甲苯转化率及产物选择性的计算均以碳数为基准,计算方法分别见式(1)及式(2)。

$M_{C_7H_8}$ 为甲苯摩尔质量,92 g/mol; $M_{C_8H_{10}}$ 为二甲苯摩尔质量,106 g/mol; $M_{C_9H_{12}}$ 为三甲苯摩尔质量,120 g/mol; $N_{C_6C_6H_6}$ 为苯含碳数,6; $N_{C_6C_7H_8}$ 为甲苯含碳数,7;

$N_{C_6C_8H_{10}}$ 为二甲苯含碳数, 8; $N_{C_6C_9H_{12}}$ 为三甲苯含碳数, 9; $S_{1,x}$ 为产物 x (苯、二甲苯或三甲苯)选择性, %; w_x 为产物 x 质量分数。

在苯(C_6H_6)单独反应及其与甲醛共进料反应中, 苯转化率及产物选择性的计算均以碳数为基准, 计算方法分别见式(3)及式(4)。

$$X_{C_6H_6} = \frac{\frac{w_{C_6H_6}}{M_{C_6H_6}} \times N_{C_6C_7H_8} + \frac{w_{C_6H_{10}}}{M_{C_6H_{10}}} \times N_{C_6C_8H_{10}}}{\frac{w_{C_6H_6}}{M_{C_6H_6}} \times N_{C_6C_6H_6} + \frac{w_{C_6H_8}}{M_{C_6H_8}} \times N_{C_6C_7H_8} + \frac{w_{C_6H_{10}}}{M_{C_6H_{10}}} \times N_{C_6C_8H_{10}}} \times 100\% \quad (3)$$

$$S_{2,y} = \frac{w_y}{1-w_{C_6H_6}} \times 100\% \quad (4)$$

式中, $X_{C_6H_6}$ 为苯转化率, %; $S_{2,y}$ 为产物 y (甲苯或二甲苯)选择性; w_y 为产物 y 质量分数。

1.3 实验表征

催化剂总积炭量采用SDTQ 600型热重分析仪(TA公司)测定。首先将空白坩埚置于系统内进行平衡调零, 称取约10 mg样品置于坩埚中, 通入流速为100 mL/min的空气, 以10 °C/min的升温速率从室温加热至900 °C。

可溶性积炭有机物种通过溶解-萃取实验确定。首先称取50 mg样品置于2 mL聚四氟乙烯瓶中, 加入0.5 mL质量分数为20%的HF溶液充分溶解分子筛骨架, 随后加入0.5 mL含 C_2Cl_6 的 CH_2Cl_2 充分萃

取有机物种, 萃取得到的有机相通过配有HP-5毛细管柱的7890A/5975C型气相色谱-质谱联用仪(Agilent公司)进行分析, 其中质谱信号参照NIST08质谱库对物种进行归属。

2 结果与讨论

2.1 HZSM-5上甲苯、苯单独转化及其与甲醛共转化反应结果分析

分别在反应温度为350 °C和450 °C, 甲苯质量空速(WHSV_{C₆H₆})为2 h⁻¹的条件下进行甲苯单独转化反应, 结果见图1。由图1(a)可知, 在350 °C下, HZSM-5的甲苯初始转化率约为5%, 反应1 h后完全失活。由图1(b)可知, 在450 °C下, HZSM-5的甲苯初始转化率为20%, 随着反应进行甲苯转化率保持在5%左右。随着反应温度升高, 甲苯转化率升高, 同时苯选择性明显升高, 表明高温有利于甲苯转化。甲苯发生歧化反应等比例生成苯和二甲苯是其在HZSM-5上转化的主要途径。值得注意的是, 在反应初始阶段, 苯选择性和二甲苯选择性之比明显大于1, 可能是因为反应还未达到平衡, 或者是在反应初始阶段, 甲苯转化反应过程中其他副反应比较明显。随着反应进行, 苯选择性和二甲苯选择性之比接近于1, 表明副反应几乎消失, 主要发生甲苯歧化主反应。

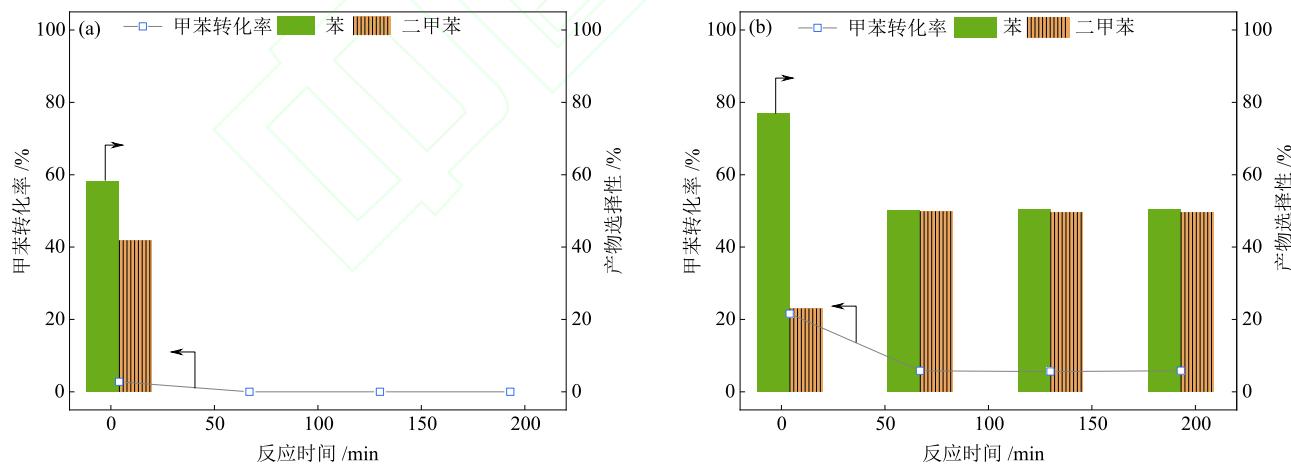
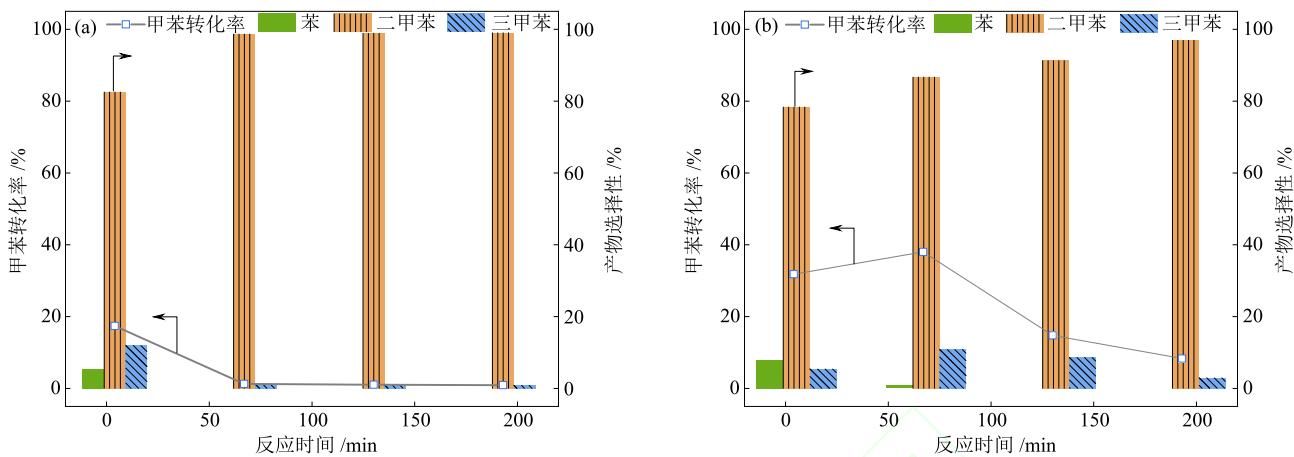


图1 350 °C (a)和450 °C (b)下, WHSV_{C₆H₆}为2 h⁻¹时HZSM-5的甲苯转化率及产物选择性

Fig. 1 Toluene conversion rates and product selectivities of HZSM-5 at 350 °C (a) and 450 °C (b) with WHSV_{C₆H₆} of 2 h⁻¹

反应温度为350 °C和450 °C, WHSV_{C₆H₆}为2 h⁻¹, 甲醛物质的量分数为5%, 进行甲苯和甲醛共进料反应, 结果见图2。由图2(a)可知, 在350 °C下, 共进料反应时HZSM-5的甲苯初始转化率为20%, 远超甲苯单独进料时的甲苯转化率(5%), 这表明少量甲醛的加入显著促进了甲苯转化。随后甲苯转化率降至1%左右, 产物中几乎不存在苯, 这表

明在反应后期, 甲苯自身歧化反应基本消失, 甲醛改变了甲苯的反应路径, 并逐渐产生积炭, 导致甲苯转化率降低。由图2(b)可知, 在450 °C下的共进料反应中, HZSM-5的甲苯转化率最高为40%, 并且反应中后期三甲苯选择性较350 °C下同期明显升高, 这说明高温条件下甲醛显著促进了甲苯转化。



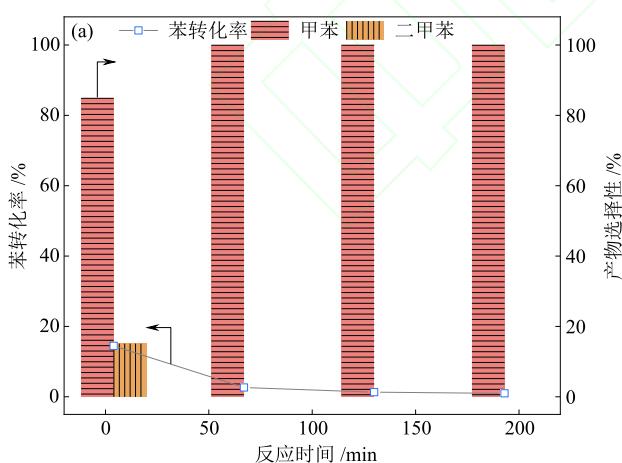
实验中甲醛物质的量分数以甲苯计。

图2 350 °C (a)和450 °C (b)下, $\text{WHSV}_{\text{C}_6\text{H}_6}$ 为2 h⁻¹、甲醛物质的量分数为5%时 HZSM-5的甲苯转化率及产物选择性

Fig. 2 Toluene conversion rates and product selectivities of HZSM-5 at 350 °C (a) and 450 °C (b) with $\text{WHSV}_{\text{C}_6\text{H}_6}$ of 2 h⁻¹ and formaldehyde mole fraction of 5%

在固定床反应器上进行苯单独进料、苯与甲醛共进料反应,发现苯在450 °C下单独进料时未检测到产物生成,说明在HZSM-5催化下,苯未表现出显著的反应活性。在反应温度为350 °C和450 °C下,苯质量空速($\text{WHSV}_{\text{C}_6\text{H}_6}$)为2 h⁻¹,甲醛物质的量分数为5%,进行苯和甲醛的共进料反应,结果见图3。由图3可知,当甲醛物质的量分数为5%时,350 °C下HZSM-5的苯初始转化率为15%左右,产物中检测到二甲苯;随着反应进行,气相产物逐渐以甲苯为主,这表明反应初期甲醛显著促进了苯转化;同时

随着反应进行,分子筛孔道内产生了更多芳烃或积炭物种,阻碍了反应进行。值得注意的是,在450 °C下,HZSM-5的苯初始转化率升高至20%左右,并且二甲苯选择性较350 °C下同期有所升高,表明升高温度有利于苯和甲醛在分子筛孔道内参与反应。结合HZSM-5的孔道结构特征,推测较高的反应温度可能促进了苯分子在分子筛孔道内的扩散,从而促使甲醛更有效地与苯发生反应。随着反应进行,苯转化率稳定在15%左右,二甲苯选择性逐渐降低,说明分子筛内反应活性逐步减弱。



实验中甲醛物质的量分数以苯计。

图3 350 °C (a)和450 °C (b)下, $\text{WHSV}_{\text{C}_6\text{H}_6}$ 为2 h⁻¹、甲醛物质的量分数为5%时 HZSM-5的苯转化率及产物选择性

Fig. 3 Benzene conversion rates and product selectivities of HZSM-5 at 350 °C (a) and 450 °C (b) with $\text{WHSV}_{\text{C}_6\text{H}_6}$ of 2 h⁻¹ and formaldehyde mole fraction of 5%

2.2 HZSM-5上甲苯、苯单独转化及其与甲醛共转化 反应积炭量分析

为研究甲醛对甲苯、苯转化过程中积炭行为的影响,采用TGA分析了失活后HZSM-5的炭沉积特

性,结果见图4。由图4可知,失活后HZSM-5在室温至200 °C均存在失重,该阶段失重归因于物理吸附水挥发。在450 °C、 $\text{WHSV}_{\text{C}_6\text{H}_6}$ 为2 h⁻¹的条件下,甲苯单独反应时失活后HZSM-5在400~800 °C的积

炭量为3.3%左右,该阶段产生的积炭主要为甲苯歧化反应的中间体及副反应生成的轻质芳烃;而在甲苯与甲醛共进料的条件下,失活后HZSM-5在400~800 °C的积炭量显著增大至7.2%左右,表明甲醛在促进甲苯转化的同时,诱导了更多PAH积炭物种的生成。

值得注意的是,苯单独进料及其与甲醛共进料时表现出显著不同的积炭行为,当苯单独进料时,HZSM-5几乎无积炭生成,而引入甲醛后,积炭量骤增至7.1%。这进一步证实甲醛可显著促进甲苯和苯转化生成积炭物种。

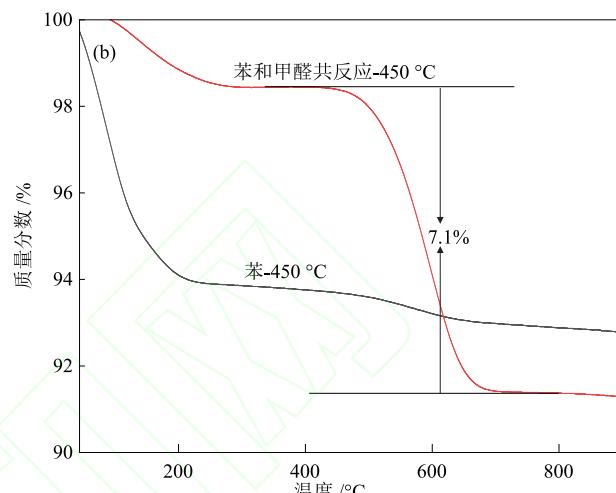
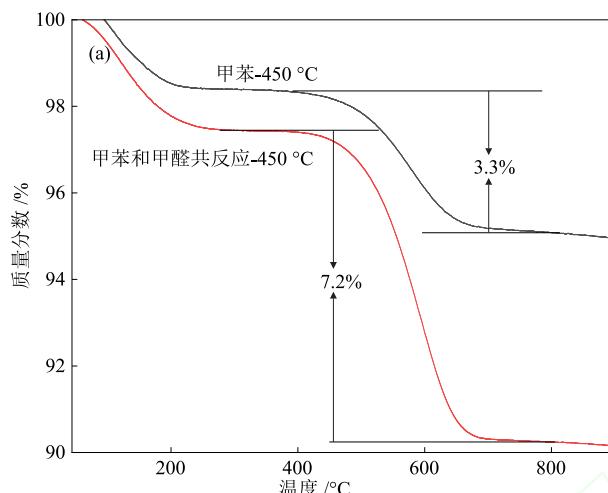


图4 甲苯、苯单独转化及其与甲醛共转化时失活HZSM-5的积炭量分析结果

Fig. 4 Coke content analysis results of spent HZSM-5 during separate conversion of toluene and benzene and their co-conversion with formaldehyde

2.3 甲苯、苯单独转化及其与甲醛共转化反应积炭物种分析

在甲苯、苯单独进料条件下,分子筛内未检测到明显的积炭或积炭前驱体。为明确共转化反应

生成的积炭物种,采用溶解-萃取分析法对甲苯与甲醛共进料、苯与甲醛共进料条件下失活HZSM-5上的积炭物种进行了分析,结果分别见图5和图6。

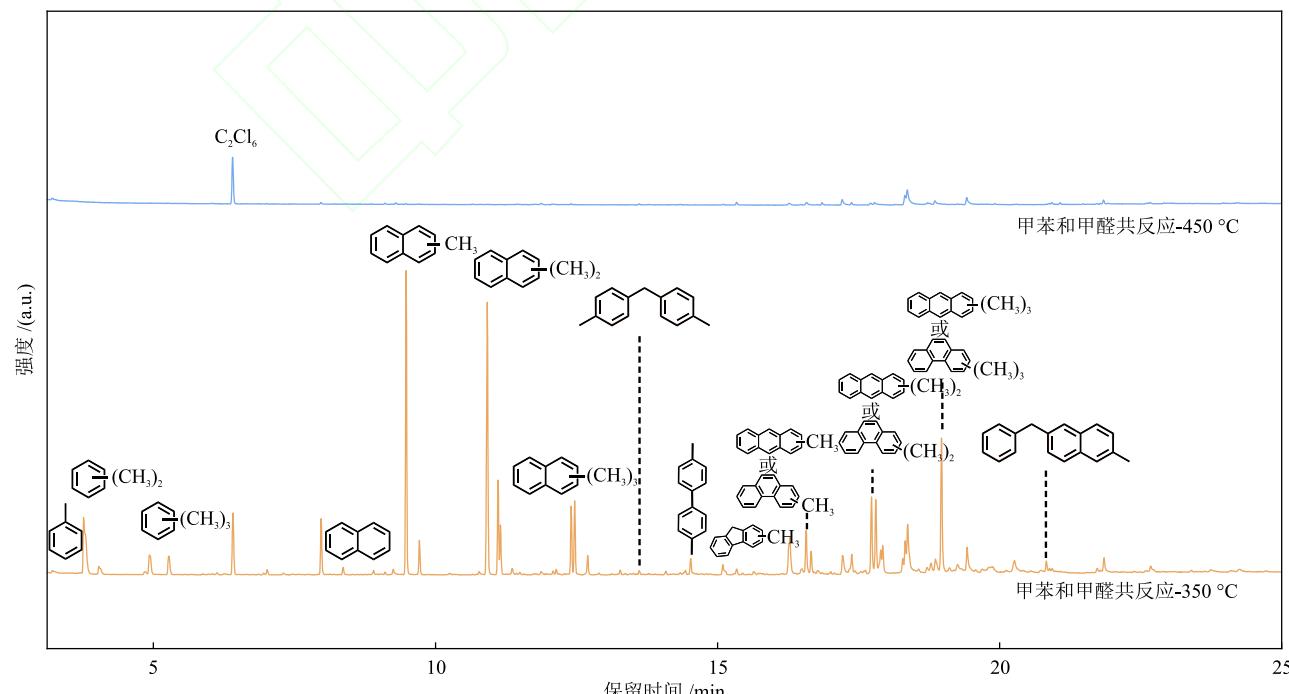


图5 甲苯与甲醛共进料条件下失活HZSM-5上积炭物种分析结果

Fig. 5 Coke content analysis results over spent HZSM-5 under condition of co-feed of toluene and formaldehyde

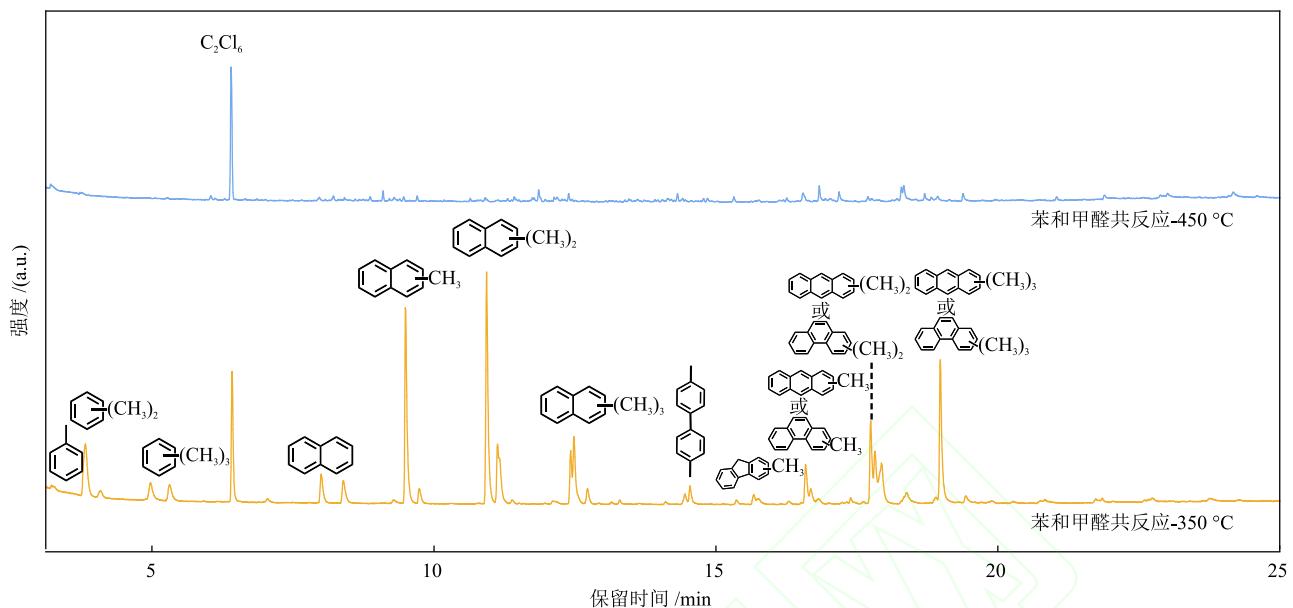


图6 苯与甲醛共进料条件下失活 HZSM-5 上积炭物种分析结果

Fig. 6 Coke content analysis results over spent HZSM-5 under condition of co-feed of benzene and formaldehyde

由图5可知,在甲苯与甲醛共进料条件下,检测到甲基苯、甲基萘及甲基菲(甲基蒽)等积炭物种的特征峰,这些积炭物种与MTH反应产生的典型积炭物种相似。由此说明,甲基苯等积炭物种的生成说明甲醛可通过促进甲苯分子间的缩合反应路径促进PAH生成。与350 °C相比,当反应温度为450 °C时,甲苯与甲醛的反应活性显著增强(图2),但图5中未检测到明显的积炭物种特征峰,这是因为高温条件(450 °C)下形成了更高分子量(大于300 g/mol)的PAH物种,这些大分子化合物因受限于气相色谱-质谱联用仪检测限而未被有效检出。

由图6可知,在苯与甲醛共进料条件下,同样检测到甲基萘、甲基菲及其同系物等PAH积炭物种的特征峰,与350 °C下相比,450 °C下谱图中各积炭物种特征峰显著减弱,并且其变化趋势与甲苯与甲醛共进料条件下的变化趋势高度一致。这证实甲醛对多甲基苯缩合及其生成PAH物种的反应具有普适性促进作用。

对于甲苯、苯而言,甲醛可与其反应生成高活性的苯甲醇物种^[19],从而促进反应进行。而在高温条件下,芳烃缩合反应的动力学显著提升,导致生成高分子量PAH物种(如多核芳烃簇),这些物种因超出气相色谱-质谱联用仪检测范围而无法被识别。这种依赖温度的积炭物种演化行为,揭示了分子筛孔道内芳烃缩合反应路径的复杂性,可为催化剂失活机制研究提供实验线索。

2.4 甲醛介导的甲苯反应路径分析

对于甲苯-甲醛共进料体系,本研究在进行HZSM-5的积炭物种分析时检测到了关键物种——二苯甲烷的特征峰(图5),结合前期XIONG等^[20]对甲苯歧化反应的研究可知,二苯甲烷是甲苯转化的关键中间体。

尽管甲苯可通过自身的歧化反应生成二甲基苯甲烷中间体,然后进一步脱氢形成芴,再继续稠化形成分子量更大的稠环芳烃积炭物种(图7路径I),但甲苯单独进料进行的歧化反应活性较低(图2),分子筛积炭量较少(图4),说明路径I反应时HZSM-5积炭失活速率较低。在甲苯与甲醛共进料条件下,甲苯、甲醛之间发生反应,即甲醛与甲苯反应生成苯甲醇衍生物,随后通过分子间脱水形成甲基取代的二苯甲烷(图7路径II),此反应活性较高(图2),因此积炭生成量显著增大(图4),这说明甲醛介导的反应路径II对积炭生成具有明显促进作用。

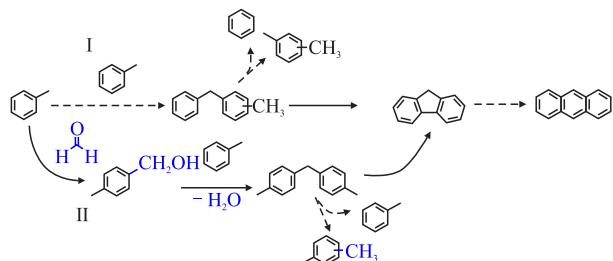


图7 甲醛介导的甲苯反应路径

Fig. 7 Formaldehyde-mediated toluene reaction route

3 结论

为探究分子筛催化甲苯转化中甲醛对其积炭失活的影响,本研究以甲苯、苯单独进料反应为对比,研究了甲苯和苯与甲醛共进料反应时的积炭行为和关键中间体,并对反应路径进行了分析,得出如下结论。

(1) 甲醛能够促进HZSM-5上甲苯、苯的转化,并促进HZSM-5积炭失活。甲苯或苯单独进料时,其在HZSM-5上反应活性低;而引入甲醛后,甲苯转化率与苯转化率均显著升高。在共进料体系中,检测到失活HZSM-5的积炭物种包括甲基苯、甲基萘及甲基菲等,其分布规律与MTH反应中多甲基苯缩合路径高度相似。在450 °C的高温条件下,气相色谱-质谱联用仪可检测到的积炭物种信号几乎消失,说明反应程度加剧,可溶性积炭已转化为分子量超过300 g/mol的PAH类大分子,但因其超出检测范围而未被识别,这说明甲醛对HZSM-5积炭过程有加速和促进作用。

(2) 甲醛通过促进形成二苯甲烷类物种加速反应进程。HZSM-5的积炭物种包括二苯甲烷,说明在甲醛介导的反应路径中,甲苯与甲醛经酸位点作用生成苯甲醇衍生物,然后进一步脱水形成二苯甲烷。

参考文献

- [1] TIAN P, WEI Y X, YE M, et al. Methanol to olefins (MTO): From fundamentals to commercialization [J]. ACS Catalysis, 2015, 5(3): 1922-1938.
- [2] YARULINA I, CHOWDHURY A D, MEIRER F, et al. Recent trends and fundamental insights in the methanol-to-hydrocarbons process [J]. Nature Catalysis, 2018, 1(6): 398-411.
- [3] LIN S F, ZHI Y C, CHEN W, et al. Molecular routes of dynamic autocatalysis for methanol-to-hydrocarbons reaction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(31): 12038-12052.
- [4] LIN S F, LI H, TIAN P, et al. Methanol to olefins (MTO): Understanding and regulating dynamic complex catalysis [J]. Journal of the American Chemical Society, 2025, 147(14): 11585-11607.
- [5] VERMEIREN W, GILSON J P. Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry [J]. Topics in Catalysis, 2009, 52(9): 1131-1161.
- [6] 侯慧琳,蒋荣立,陈学帅,等.ZSM-5分子筛的合成与应用研究进展[J].天然气化工—C1化学与化工,2021,46(5):7-12.
HOU H L, JIANG R L, CHEN X S, et al. Research progress in synthesis and application of ZSM-5 zeolites [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2021, 46(5): 7-12.
- [7] 袁德林,邢爱华,张妮妮,等.ZSM-5分子筛晶体形貌调控及其MTP催化性能研究[J].天然气化工—C1化学与化
工,2019,44(4): 11-18.
YUAN D L, XING A H, ZHANG N N, et al. Tuning crystal morphology of ZSM-5 zeolite and its effect on MTP catalytic performance [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2019, 44(4): 11-18.
- [8] BLEKEN F L, BARBERA K, BONINO F, et al. Catalyst deactivation by coke formation in microporous and desilicated zeolite H-ZSM-5 during the conversion of methanol to hydrocarbons [J]. Journal of Catalysis, 2013, 307: 62-73.
- [9] ROJO-GAMA D, NIELSEN M, WRAGG D S, et al. A straightforward descriptor for the deactivation of zeolite catalyst H-ZSM-5 [J]. ACS Catalysis, 2017, 7(12): 8235-8246.
- [10] OLSBYE U, SVELLE S, LILLERUD K P, et al. The formation and degradation of active species during methanol conversion over protonated zeotype catalysts [J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(20): 7155-7176.
- [11] MÜLLER S, LIU Y, VISHNUVARTHAN M, et al. Coke formation and deactivation pathways on H-ZSM-5 in the conversion of methanol to olefins [J]. Journal of Catalysis, 2015, 325: 48-59.
- [12] ILIAS S, BHAN A. Mechanism of the catalytic conversion of methanol to hydrocarbons [J]. ACS Catalysis, 2013, 3(1): 18-31.
- [13] SUN X Y, MUELLER S, LIU Y, et al. On reaction pathways in the conversion of methanol to hydrocarbons on HZSM-5 [J]. Journal of Catalysis, 2014, 317: 185-197.
- [14] LIU Y, MÜLLER S, BERGER D, et al. Formation mechanism of the first carbon-carbon bond and the first olefin in the methanol conversion into hydrocarbons [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(19): 5723-5726.
- [15] LIU Y, KIRCHBERGER F M, MÜLLER S, et al. Critical role of formaldehyde during methanol conversion to hydrocarbons [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 1462.
- [16] FOLEY B L, JOHNSON B A, BHAN A. Kinetic evaluation of deactivation pathways in methanol-to-hydrocarbon catalysis on HZSM-5 with formaldehyde, olefinic, dieneic, and aromatic co-feeds [J]. ACS Catalysis, 2021, 11(6): 3628-3637.
- [17] LIN S F, ZHI Y C, ZHANG W N, et al. Hydrogen transfer reaction contributes to the dynamic evolution of zeolite-catalyzed methanol and dimethyl ether conversions: Insight into formaldehyde [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2023, 46: 11-27.
- [18] PARE C, W P, RZEPKA P, HEMBERGER P, et al. Formaldehyde-induced deactivation of ZSM5 catalysts during the methanol-to-hydrocarbons conversion [J]. ACS Catalysis, 2024, 14(1): 463-474.
- [19] MARTINEZ-ESPIN J S, DE W K, WESTGÅRD E M, et al. Benzene co-reaction with methanol and dimethyl ether over zeolite and zeotype catalysts: Evidence of parallel reaction paths to toluene and diphenylmethane [J]. Journal of Catalysis, 2017, 349: 136-148.
- [20] XIONG Y S, CHANG C D, RODEWALD P G. On the mechanism of toluene disproportionation in a zeolite environment [J]. Journal of the American Chemical Society, 1995, 117(37): 9427-9431.