

甲烷芳构化催化剂研究进展

侯国强^{1,2}, 刘牛顿¹, 王明义¹, 王俊文¹

(1. 太原理工大学 化学化工学院, 太原 030024; 2. 山西汾西矿业(集团)有限责任公司, 山西 介休 032306)

摘要: 天然气、煤层气和焦炉气中富含甲烷。随着能源需求的日益增长和环保要求的不断提高, 富甲烷气体的高效利用变得尤为重要。富甲烷气体高效利用的核心是甲烷的转化。甲烷芳构化工艺可以在常压下将甲烷直接转化成以苯为主的轻质芳烃来为工业生产提供重要的原料, 但该过程中甲烷转化率不高且催化剂积碳较多, 目前开发高效稳定的芳构化催化剂成为研究者关注的重点。本文总结了近年来甲烷芳构化催化剂的研究进展, 从活性金属、分子筛载体结构、催化剂助剂等方面重点阐述了催化剂在甲烷芳构化过程中的影响, 进而总结出甲烷芳构化过程的反应机理。

关键词: 甲烷; 分子筛; 苯; 芳构化机理

中图分类号: TQ536.9 文献标识码: A 开放科学(资源服务)标识码(OSID): 

Research Progress of Catalysts for Methane Aromatization

HOU Guoqiang^{1,2}, LIU Niudun¹, WANG Mingyi¹, WANG Junwen¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. Shanxi Fenxi Mining (Group) Co., Ltd., Jiexiu 032306, China)

Abstract: Natural gas, coal bed methane and coke oven gas are rich in methane. With the increase of energy demand and environmental protection requirements, it is particularly important to utilize the methane-rich gas. The efficient utilization core of methane-rich gas is methane conversion. Methane aromatization process can directly convert methane into benzene-based light aromatics at atmospheric pressure and provide important raw materials for industrial production. However, the methane conversion rate is not high and there is more carbon deposit on the catalyst, so the development of efficient and stable aromatization catalyst has become the focus of researchers. This article first reviewed the research progress of the methane aromatization catalysts in recent years, then focused on the influence of the catalyst in the aromatization process of methane in terms of active metal, molecular sieve support structure, and catalyst promoter, and summarized the reaction mechanism of the methane aromatization process.

Key words: methane; molecular sieves; benzene; aromatization mechanism

甲烷拥有稳定的正四面体结构, 由于其 C—H 键键能高, 因此对 C—H 键的活化是甲烷转化的关键^[1]。甲烷转化可分为甲烷间接转化和甲烷直接转化^[2], 甲烷间接转化主要包括甲烷水蒸气重整、甲烷部分氧化和甲烷二氧化碳重整等^[3-4]; 甲烷直接转化分为甲烷裂解制氢和甲烷芳构化等^[5-6]。

轻质芳烃是重要的化工原料, 包括苯、甲苯、乙苯和二甲苯(统称 BTEX)等, 主要从石油、煤焦油馏分中提取得到, 并广泛应用于橡胶、塑料、树脂和制药等生产领域^[7]。随着社会的发展, 我国每年需进口大量的化工原料, 包括 BTEX 在内的许多芳烃对外依存度仍较高, 国内供给远远不足^[8]。若能从甲烷

* 收稿日期: 2020-11-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21978189)

作者简介: 侯国强(1971—), 男, 山西介休人, 硕士, 助理工程师, 从事甲烷或甲醇制芳烃催化剂研究, E-mail: 217250838@qq.com

出发,开发出一种新的制芳烃工艺,就可以在某种程度上解决芳烃供给问题,具有重要的现实意义。

甲烷芳构化正是从甲烷出发制苯等芳烃的工艺,可分为甲烷有氧芳构化和甲烷无氧芳构化两大类。甲烷无氧芳构化(MDA)反应由中科院大连化学物理研究所王林胜教授等在 1993 年首次提出^[9]。该反应可以有效地避免有氧条件下甲烷的深度氧化,提高产物的选择性。本文重点介绍了 MDA 催化剂中活性金属和分子筛载体的作用,以期为后续的研究工作提供一些借鉴。

1 甲烷芳构化反应主催化剂

在 MDA 反应中,Ga、Zn、Mn、Fe 和 Mo 等金属可以为甲烷活化提供活性位点^[5-6,10-11],提高甲烷转化率以及产物选择性,是常见的催化剂。

LEE et al^[12]研究了 Ga 负载量对 MDA 的影响。结果表明,当 Ga 负载质量分数为 1.0%时,芳构化效果最好。Ga 负载质量分数小于 1.0%时,随着 Ga 负载质量分数的增加,催化剂脱氢能力增强;Ga 负载质量分数大于 1.0%时,过量的 Ga 不仅会导致骨架 Al 脱除,还会取代 B 酸位点使 B 酸中心减少,从而降低 BTEX 收率。LUZGIN et al^[13]认为甲烷活化的主要中间体是 Ga-CH₃,是由甲烷解离吸附在沸石 Ga₂O₃ 上形成。ABDELSAYED et al^[14]在研究中发现 Zn 的引入形成了[Zn(OH)]⁺,减少了 B 酸位点,且当 Zn 负载质量分数为 8%时,更加有利于甲烷活化和芳烃的形成。

与 Ga 和 Zn 相比,Mn 与 Fe 的变价性质更有利于 MDA 反应的进行^[15]。LIM et al^[16]在研究中发现,当以 Mn/HZSM-5 为催化剂进行 MDA 反应时,Mn³⁺是反应活性中心的前驱体,在反应中起着重要作用。随着反应的进行,活性 Mn 上形成较多的积碳,使催化剂活性逐渐降低。TAN et al^[17]用 Fe 催化 MDA,并将反应分为氧化、分解和芳构化三个阶段。Fe 的引入会形成 Fe₂O₃,Fe₂O₃ 氧化甲烷后还原为金属 Fe,金属 Fe 发生渗碳形成的产物可以稳定中间体(C-Fe=CH₂)低聚为乙烯,然后乙烯在

酸性位点上齐聚为芳香烃。对比发现在 MDA 过程中 Fe/HMCM-22 的催化活性低于 Fe/HZSM-5,是由于 Fe/HMCM-22 上 Fe 的氧化物更难完全还原和渗碳。LAI et al^[18]认为 Fe 的引入有利于甲基自由基的形成,并利用 ZSM-5 的择形选择性使甲基自由基在催化剂上齐聚形成芳烃。

与 Mn 和 Fe 相似,Mo 同为变价金属,且当 Mo 应用于 MDA 反应时,能使甲烷转化率和芳烃选择性大大提高,应用最为广泛^[19-20]。LÓPEZ-MARTÍN et al^[21]制备了 Mo 负载质量分数分别为 1%、2%、4%、8%和 10%的催化剂。结果表明,当金属负载量为 4%时,Mo/ZSM-5 催化 MDA 反应性能最好。宋一兵等^[22]进一步研究了 Mo 负载量在 4%~8%之间的催化性能。他们发现,当 Mo 的负载量为 6%时,甲烷转化率最为稳定,芳烃收率最高,且催化剂积碳较少。

为进一步提高催化剂活性,BALYAN et al^[23]利用硼酸处理 Mo/HZSM-5,改变了 Mo 的锚定位置,TAN et al^[24]对 Mo/HZSM-5(MA)进行了氨化,增大了催化剂比表面积和介孔孔隙率。JULIAN et al^[25]使用多氧钼酸盐代替传统的 Mo 源,使金属 Mo 的负载量和 MoO_x 的分散性得到提高。

通过对比甲烷转化率和芳烃的选择性(如表 1 所示)可以看出,Ga、Zn、Mn、Fe 和 Mo 等 5 种金属催化剂均对 MDA 反应有催化效果,且 Mo 基催化剂的效果最好。研究表明,Mo 的引入相对于其他金属,能有效地负载在 B 酸位点上,不堵塞孔道,不改变催化剂结构,且 B 酸位点不会被所负载的 Mo 全部覆盖,更有利于 MDA 反应;同时 Mo 在催化剂载体上分散性最好^[26],能使甲烷有效活化形成 C₂ 中间体,并在载体的 B 酸位点上进行芳构化。相比于单金属催化剂,双金属催化剂虽然具有协同作用,能共同促进 MDA 中 BTX 的生成,但提高的效果并不显著^[27]。所以近年来人们将关注点聚焦到助剂

表 1 主催化剂对 MDA 的影响

Table 1 Influence of primary catalysts on MDA

金属组分	温度/°C	压力/MPa	空速/(mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	甲烷转化率/%	芳烃选择性/%
Ga/HZSM-5 ^[12]	650	—	6 000	3.1	3.4
Zn/HZSM-5 ^[14]	700	0.1	3 000	1.7	35.3
Fe/ZSM-5 ^[15]	750	—	3 000	4.0	45.3
Mn/HZSM-5 ^[16]	750	0.1	3 000	3.5	40.0

续表 1

金属组分	温度/°C	压力/MPa	空速/(mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	甲烷转化率/%	芳烃选择性/%
Fe/HZSM-5 ^[17]	750	0.1	1 500	14.4	56.3
Fe/HZSM-5 ^[18]	700	0.1	3 000	1.5	30.0
Mo/HZSM-5 ^[23]	700	0.1	1 500	12.0	80.0
Mo/HZSM-5(MA) ^[24]	700	0.1	1500	11.8	70.7
Mo/HZSM-5(ZA) ^[24]	700	0.1	1 500	10.7	69.1
Mo6/MCM-22 ^[25]	700	0.1	1 500	12.0	75.0

2 甲烷芳构化反应助剂

助剂是指本身不活泼或活性较小,但能有效改善催化剂化学组成、离子价态、表面结构、酸碱性和晶体大小等性质,促进主反应进行的物质。在 MDA 反应中助剂的引入有利于活性金属的分散,减少催化剂积碳,提高催化剂反应活性和稳定性。SRIDHAR et al^[28] 在 Mo/ZSM-5 上加入 Co 和 Ni,结果表明,助剂的引入与 Mo 产生了协同效应,有利于催化剂的再生,提高了甲烷转化率和苯的选择性。SIM et al^[29] 用 Au 改性 Fe/HZSM-5 催化 MDA 反应,机理如图 1 所示。Au 的存在增加了 Fe 的分散度,增强了 Fe 的渗碳程度,促进了甲烷脱氢,进一步提高了催化剂稳定性。马记源等^[30] 和张航飞等^[31] 认为 MDA 反应中 Mo/HZSM-5 催化剂稳定性差,容易快速失活,虽然在 Mo 改性后添加第二种金属,催化剂活性有所提高,但总体效果并不显著且催化剂积碳失活现象依旧明显,所以引入第三种微量金属如:Fe、Mg、Ni、Zn 等继续改善催化剂性能。结果表明,助剂的引入增加了中强酸的浓度与强度,提高了 Mo 的分散性,有效抑制了催化剂积碳,使催化剂活性和稳定性得到提高。

对比表 2 与表 1,添加助剂提高了甲烷转化率

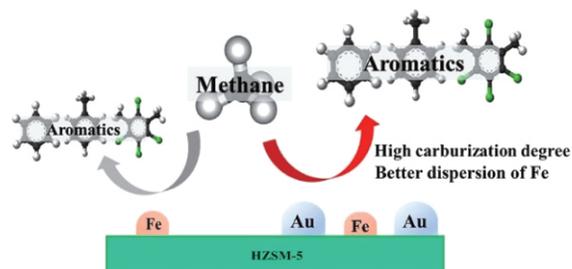


图 1 Au 改性 Fe/HZSM-5 催化 MDA 反应机理^[29]

Fig. 1 Catalytic mechanism of MDA on Au modified Fe/HZSM-5^[29]

和芳烃选择性,有利于催化剂的再生,对未来实现工业化生产提供可能。助剂的引入促进了活性金属的分散(如图 2 所示),优化了催化剂的酸强度及酸量,调节了 B 酸位点与 Mo 之间的相互作用,有效抑制了催化剂的积碳。对比在 Mo、Fe 基础上助剂的作用,发现在 Mo 基催化剂上助剂的引入对反应效果改善更显著,能有效促进 Mo 在分子筛催化剂上的分散,不堵塞孔道,不改变骨架 Al 结构,不覆盖 B 酸位点,保证了有效的酸强度和酸量,有利于提高甲烷转化率和芳烃选择性;而 Fe 中引入助剂虽然促进了 Fe 的分散,但由于 Fe 在 MDA 反应中催化活性低于 Mo,所以甲烷转化率和芳烃选择性并没有得到有效提高。

表 2 助剂对 MDA 的影响

Table 2 Influence of catalyst additives on MDA

金属组分	温度/°C	压力/MPa	空速/(mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	甲烷转化率/%	芳烃选择性/%
6Mo-0.6Co/ZSM-5 ^[28]	700	0.1	1 500	16.0	43.8
6Mo-0.2Ni/ZSM-5 ^[28]	700	0.1	1 500	16.0	43.8
2Fe-0.5Au/HZSM-5 ^[29]	750	—	3 000	5.0	30.0
6Mo-0.7Co-0.1Ni/HZSM-5 ^[30]	700	0.1	5 000	10.9	67.0
6Mo-0.7Co-0.1Ni/HZSM-5 ^[31]	700	—	5 000	8.9	63.0
6Mo-0.7Co-0.1Fe/HZSM-5 ^[31]	700	—	5 000	8.4	50.0
6Mo-0.7Co-0.1Mg/HZSM-5 ^[31]	700	—	5 000	8.0	54.0
6Mo-0.7Co-0.1Zn/HZSM-5 ^[31]	700	—	5 000	7.0	35.0

对比文献发现,虽然 Mo 作为主催化剂催化活性最好,但在不同催化剂载体上催化性能有显著差

异,故深入探讨 Mo 基催化剂在不同催化剂载体上对 MDA 反应的影响具有重要意义。

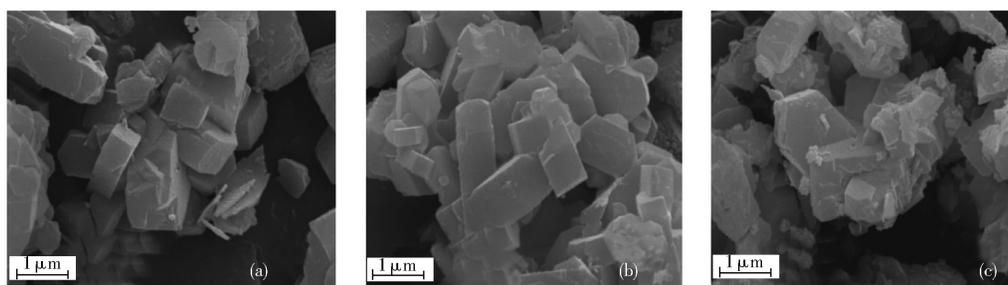


图 2 (a) HZSM-5; (b) 6% Mo-0.7% Co/HZSM-5; (c) 6% Mo-0.7% Co-0.1% Ni/HZSM-5 的 SEM 图^[30]
Fig. 2 SEM images of (a) HZSM-5; (b) 6% Mo-0.7% Co/HZSM-5; (c) 6% Mo-0.7% Co-0.1% Ni/HZSM-5^[30]

3 甲烷芳构化反应催化剂载体

MDA 中产物的主要组分是苯, 由于苯分子的直径是 0.59 nm, 所以 MDA 催化剂载体通常以孔道直径在 0.35~0.85 nm 之间的 IM-5、TNU-9、MCM-49、MCM-22 和 HZSM-5 等分子筛载体为主^[32-33]。

在 IM-5 与 TNU-9 分子筛载体中不仅具有稳定的十元环孔道, 同时也存在十二元环超笼结构, 有利于产物的扩散。LIU et al^[34] 用介孔二氧化硅 SBA-15 和 MCM-48 作为硅源, 分别制备了 IM-5-S 和 IM-5-M 催化剂。结果表明, IM-5-S 和 IM-5-M 比传统不引入介孔的 IM-5-C 芳烃产率和稳定性更好。该团队还研究了在 IM-5 催化剂中建立二级介孔体系进一步提高催化剂的催化性能^[35]。张轶楠等^[36] 通过简易方法合成含有多级孔的 TNU-9 分子筛催化剂用于 MDA 反应。多级孔道结构是近年来催化剂研究的热点, 与常规分子筛催化剂相比含有多级孔道的分子筛催化剂有利于反应物分子进入活性位点, 并使产物容易扩散, 对催化剂积碳失活有非常明显的改善作用。

MCM-49 与 MCM-22 分子筛载体同属于 MWW 型结构, 也拥有十元环二维正弦孔道及十二元环超笼结构, 在 MDA 反应中有良好的效果。YAO et al^[37] 研究了在 Mo/MCM-49 分子筛中将甲烷水蒸气重整(SRM)与 MDA 耦合。结果表明, 耦合反应中 Mo/MCM-49 分子筛有良好的稳定性, 并且引入 H₂ 发现进一步抑制了催化剂的积碳, 提高了 MDA 反应中 Mo/MCM-49 分子筛载体的稳定性。GAO et al^[38] 研究了在 Mo/MCM-22 催化剂上 Mo 活性位点与酸活性位点对 MDA 反应的作用, 结果表明 Mo 活性位点是甲烷活化的中心, 酸活性位点是芳构化的中心, 随着反应温度的增高, Mo/MCM-22 催

化剂稳定性和甲烷转化率均有所增加, 但降低了苯的选择性。高佳良等^[39] 认为通过咪唑改性的 Mo/MCM-22 双功能分子筛载体比常规 Mo/MCM-22 分子筛载体拥有更好的产物选择性和催化剂活性, 并且通过热分析技术表明咪唑改性的 Mo/MCM-22 催化剂有良好的容碳能力, 低温积碳失重率高达 5.40%。MISHRA et al^[40] 通过调节 Mo/HMCM-22 催化剂的硅铝比, 改变了催化剂酸度, 有效控制了活性中间体的形成; 实验对比了不同硅铝质量比对 MDA 反应的影响, 结果表明, 当硅铝质量比为 30 时, HMCM-22 在渗碳过程中 MoO_x 物种最大程度地转化为活性中间体, 使得 Mo/HMCM-22 (SAR-30) 催化剂反应效果最好。JIAO et al^[41] 采用原位拉曼光谱研究了 Mo/HMCM-22 催化剂在 MDA 过程中 Mo 物种的形态和结焦过程, 结果表明, Mo/HMCM-22 催化剂能有效促进 MDA 反应, 但随着反应进行生成大量的类石墨碳和芳香型焦, 导致催化剂快速失活。

在 MDA 反应中, ZSM-5 是不含十二元环超笼结构的载体, 孔径约为 0.5 nm, 对 BTX 等芳烃也有良好的择形选择性。JULIAN et al^[42] 使用 ZSM-5 为载体, 利用超临界溶剂热合成提高了 MDA 反应中催化剂的稳定性。LIU et al^[43] 同样以 Mo/HZSM-5 为载体, 通过硅改性 Mo/HZSM-5, 有效抑制了 MDA 反应中积碳的生成, 有利于提高催化剂反应活性。PASUPULETY et al^[44] 研究了 HZSM-5 分子筛催化剂在不同硅铝比下对 MDA 的影响, 表明高硅铝比容易积碳失活, 在低硅铝比时有良好的催化性能。张华等^[45] 采用室温浸渍旋蒸工艺和室温浸渍球磨工艺制备了 Mo/HZSM-5 催化剂, 结果表明两种工艺制备的催化剂均能有效提高甲烷转化率和芳烃选择性。

结合表 3 与表 1, 在 MDA 反应中 HZSM-5 和

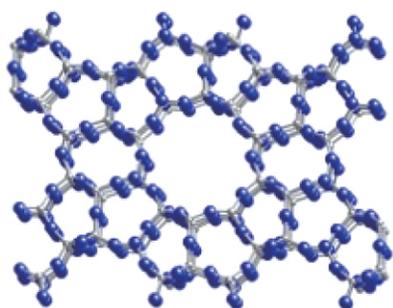
MCM-22 芳烃选择性最稳定^[46-48], 甲烷转化率最高, 相比于其他载体有更好的催化效果, 更优的孔道结构、酸量与酸强度, 更有利于 MDA 的进行, 是 MDA 反应中最主要的载体, 孔道结构如图 3 所示。杨柳等^[50]对比了 MCM-22 载体和 MCM-49 载体, 表明 MCM-22 和 MCM-49 单层结构相似, 但层与层之间排列的结合程度和结合方式却不相同。在

MCM-22 载体中层间结合比较疏松, 而 MCM-49 载体的层间结合比较紧密, 使得 MCM-22 载体总体催化性能比 MCM-49 载体更好。同时 HZSM-5 载体因为有良好的择形选择性, 在 MDA 反应中有利于芳烃的扩散, 能有效提高芳烃总收率。总之, HZSM-5 和 MCM-22 是 MDA 反应中最重要的催化剂载体。

表 3 载体对 MDA 的影响

Table 3 Influence of catalyst support on MDA

分子筛类型	温度/°C	压力/MPa	空速/(mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	甲烷转化率/%	芳烃选择性/%
Mo/H-IM-5 ^[34]	700	0.1	1 500	11.8	67.1
IM-5 ^[35]	700	0.1	1 500	13.1	57.3
TNU-9-H ^[36]	700	0.1	1 500	13.5	66.1
MCM-49 ^[37]	750	0.1	1 350	11.5	74.0
MCM-22 ^[39]	700	—	3 000	16.0	37.5
Mo/MCM-22 ^[40]	700	0.1	1 500	12.2	85.0
Mo/HMCM-22 ^[41]	700	—	1 500	12.6	90.0
Mo/ZSM-5 ^[42]	700	—	1 500	11.6	50.0
Mo/HZSM-5 ^[43]	700	0.1	1 500	10.3	68.0



(a) ZSM-5 分子筛

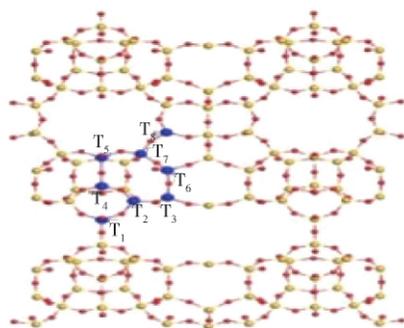
(b) MCM-22 分子筛^[49]

图 3 分子筛

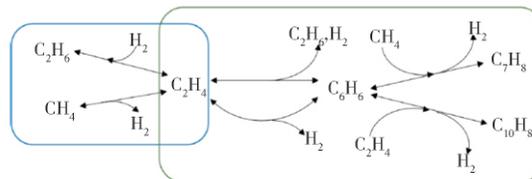
Fig. 3 Zeolite^[49]

4 反应机理

在 MDA 反应中, 甲烷的活化是最关键的一步。甲烷拥有稳定的正四面体结构, 中心碳原子是 sp^3 杂化, 各电子处于比较稳定的排布, 具有四个等效的

C—H 键, 属于非极性分子, 在所有烷烃中甲烷 C—H 键的强度最高, 反应活性最低, 所以甲烷 C—H 键断裂比较困难, 通常需要提供较高的能量等。并且甲烷本身是一种极易燃烧的化学品, 在反应中需要控制好原料气的组成, 使甲烷不易被彻底氧化。因此, 甲烷第一步活化是 MDA 反应的重中之重。

MDA 反应中, CH_4 首先脱除一个 H 原子形成 $CH_3 \cdot$ 和 $H \cdot$ 等, 由于 $CH_3 \cdot$ 的生成破坏了甲烷原有的对称性, 改变了电子最低能量排布的稳定规律, 所以 $CH_3 \cdot$ 活性非常高, 有利于生成乙烷、乙烯、乙炔等 C2 中间体, 其中乙烯会齐聚形成芳烃。相比于乙烷, 乙烷反应活性低, 不利于芳构化形成苯; 而乙炔反应活性高, 在 $H \cdot$ 存在下能生成乙烯, 进而形成芳烃。MDA 反应机理如图 4 所示^[51-52]。

图 4 MDA 反应机理^[52]Fig. 4 Reaction mechanism of MDA^[52]

5 结论

MDA 反应是甲烷转化的重要工艺路线, 近年来得到了越来越多的关注。MDA 反应中存在两大难点: 一方面是甲烷 C—H 键的活化; 另一方面是目前

MDA所使用的催化剂容易失活。在MDA催化体系中,Mo基催化剂公认效果最好,且当以HZSM-5和MCM-22作为载体,Co与Ni为助剂时芳烃选择性最高,催化剂不易失活。未来的研究中,需在维持甲烷高转化率与芳烃高选择性的同时,进一步提高稳定性,并努力在较低温度下实现MDA反应。

参考文献:

- [1] 林朝阳,张喜文,方向晨,等. 甲烷低温活化制甲醇研究进展[J]. 化工进展,2012,31(10):2124-2129,2161.
LIN C Y,ZHANG X W,FANG X C,et al. Advances in research on low temperature activation of methane to methanol[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2012,31(10):2124-2129,2161.
- [2] ASHCROFT A T,CHEETHAM A K,FOORD J S,et al. Selective oxidation of methane to synthesis gas using transition metal catalysts[J]. Nature,1990,344(6264):319-321.
- [3] FARSI A,MANSOURI S S. Influence of nanocatalyst on oxidative coupling, steam and dry reforming of methane:A short review[J]. Arabian Journal of Chemistry,2016,9:28-34.
- [4] WANG M Y,JIN L J,LI Y,et al. In-situ catalytic upgrading of coal pyrolysis tar coupled with CO₂ reforming of methane over Ni-based catalysts[J]. Fuel Processing Technology,2018,177:119-128.
- [5] 廉宵. 二氧化硅膜反应器中甲烷无氧芳构化反应研究[D]. 广州:华南理工大学,2019.
- [6] 胡静. Mo基催化剂的制备及其在甲烷无氧芳构化反应中的研究[D]. 吉林:吉林大学,2016.
- [7] 马占伟,王明东,司长庚,等. 提高催化裂化汽油辛烷值的可行性研究[J]. 炼油技术与工程,2014,44(10):39-42.
MA Z W,WANG M D,SI C G,et al. Feasibility study on improving FCC gasoline octane number[J]. Petroleum Refinery Engineering,2014,44(10):39-42.
- [8] 崔小明. 国内外对二甲苯产业现状及发展展望[J]. 石油化工技术与经济,2019,35(1):6-11.
CUI X M. The industry status and development outlook of P-xylene at home and abroad[J]. Technology & Economics in Petrochemicals,2019,35(1):6-11.
- [9] WANG L S,TAO L X,XIE M S,et al. Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions[J]. Catalysis Letters,1993,21(1):35-41.
- [10] LUZGIN M V,ROGOV V A,ARZUMANOVS S,et al. Understanding methane aromatization on a Zn-modified high-silica zeolite[J]. Angewandte Chemie International Edition,2008,47(24):4635-4638.
- [11] 刘越洋. 面向甲烷无氧芳构化反应多级孔道 ZSM-5 的制备及其催化性能研究[D]. 大连:大连理工大学,2017.
- [12] LEE B J,HUR Y G,KIM D H,et al. Non-oxidative aromatization and ethylene formation over Ga/HZSM-5 catalysts using a mixed feed of methane and ethane[J]. Fuel,2019,253:449-459.
- [13] LUZGIN M V,GABRIENKO A A,ROGOV V A,et al. The "alkyl" and "carbenium" pathways of methane activation on Ga-modified zeolite BEA:¹³C solid-state NMR and GC-MS study of methane aromatization in the presence of higher alkane[J]. The Journal of Physical Chemistry C,2010,114:21555-21561.
- [14] ABDELSAYED V,SMITH M W,SHEKHAWAT D. Investigation of the stability of Zn-based HZSM-5 catalysts for methane dehydro-aromatization[J]. Applied Catalysis A:General,2015,505:365-374.
- [15] DENARDIN F,PEREZ-LOPEZ O W. Tuning the acidity and reducibility of Fe/ZSM-5 catalysts for methane dehydro-aromatization[J]. Fuel,2019,236:1293-1300.
- [16] LIM T H,KIM D H. Characteristics of Mn/H-ZSM-5 catalysts for methane dehydro-aromatization[J]. Applied Catalysis A:General,2019,577:10-19.
- [17] TAN P L. Active phase,catalytic activity,and induction period of Fe/zeolite material in nonoxidative aromatization of methane[J]. Journal of Catalysis,2016,338:21-29.
- [18] LAI Y,VESER G. The nature of the selective species in Fe-HZSM-5 for non-oxidative methane dehydro-aromatization[J]. Catalysis Science & Technology,2016,6:5440-5452.
- [19] ABEDIN A,KANITKAR S R,BHATTAR S,et al. Methane dehydro-aromatization using Mo supported on sulfated zirconia catalyst:effect of promoters[J/OL]. Catalysis Today. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.071>.
- [20] 苗永霞,杨新丽,刘建平. 钼在催化中的应用[J]. 化工进展,2011,30(11):2433-2437.
MIAO Y X,YANG X L,LIU J P. The application of Mo in catalysis[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2011,30(11):2433-2437.
- [21] LÓPEZ-MARTÍN A,CABALLERO A,COLÓN G. Structural and surface considerations on Mo/ZSM-5 systems for methane dehydro-aromatization reaction[J]. Molecular Catalysis,2020,486:110787.
- [22] 宋一兵. 甲烷脱氧芳构化 Mo基催化剂催化性能的研究[D]. 广州:华南理工大学,2002.
- [23] BALYAN S,HAIDER M A,KHAN T S,et al. Boric acid treated HZSM-5 for improved catalyst activity in non-oxidative

- methane dehydro-aromatization[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10, 3857-3867.
- [24] TAN P L. Ammonia-basified 10 wt% Mo/HZSM-5 material with enhanced dispersion of Mo and performance for catalytic aromatization of methane[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 580: 111-120.
- [25] JULIAN I, HUESO J L, LARA N, et al. Polyoxometalates as alternative Mo precursors for methane dehydro-aromatization on Mo/ZSM-5 and Mo/MCM-22 catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(21): 5927-5942.
- [26] VOLLMER I, MONDAL A, YARULINA I, et al. Quantifying the impact of dispersion, acidity and porosity of Mo/HZSM-5 on the performance in methane dehydro-aromatization[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 574: 144-150.
- [27] LI Q Y, ZHANG F Q, JARVIS J, et al. Investigation on the light alkanes aromatization over Zn and Ga modified HZSM-5 catalysts in the presence of methane[J]. *Fuel*, 2018, 219: 331-339.
- [28] SRIDHAR A, RAHMAN M, INFANTES-MOLINA A, et al. Bimetallic Mo-Co/ZSM-5 and Mo-Ni/ZSM-5 catalysts for methane dehydro-aromatization: A study of the effect of pretreatment and metal loadings on the catalytic behavior[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 589: 117247.
- [29] SIM J P, LEE B J, HAN G H, et al. Promotional effect of Au on Fe/HZSM-5 catalyst for methane dehydro-aromatization[J]. *Fuel*, 2020, 274: 117852.
- [30] 马记源, 张航飞, 尹金莲, 等. Ni 改性 Mo-Co/HZSM-5 催化剂在甲烷无氧芳构化中的研究[J]. *天然气化工 (C1 化学与化工)*, 2016, 41(2): 19-24.
- MA J Y, ZHANG H F, YIN J L, et al. Methane dehydro-aromatization over Ni modified Mo-Co/HZSM-5 catalysts[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2016, 41(2): 19-24.
- [31] 张航飞, 马记源, 尹金莲, 等. 改性 Mo-Co/HZSM-5 催化剂对甲烷无氧芳构化反应的影响[J]. *现代化工*, 2015, 35(11): 77-80.
- ZHANG H F, MA J Y, YIN J L, et al. Effect of methane dehydro-aromatization over modified 6% Mo-0.7% Co/HZSM-5 catalysts in absence of oxidants[J]. *Modern Chemical Industry*, 2015, 11: 77-80.
- [32] LIU H, YANG S, WU S J, et al. Synthesis of Mo/TNU-9 (TNU-9 Taejon National University No. 9) catalyst and its catalytic performance in methane non-oxidative aromatization[J]. *Energy*, 2010, 36(3): 1582-1589.
- [33] 吴通好, 王东阳, 许宁, 等. Mo/纳米 MCM-49 上甲烷无氧芳构化研究[J]. *石油与天然气化工*, 2004(S1): 53-55, 74.
- WU T H, WANG D Y, XU N, et al. Study on methane aromatization with oxygen over Mo/nano MCM-49[J]. *Petroleum and Natural Gas Chemical Industry*, 2004(S1): 53-55, 74.
- [34] LIU H, KAN Q B. Improved performance of hierarchical porous Mo/H-IM-5 catalyst in methane non-oxidative aromatization[J]. *Applied Petrochemical Research*, 2017, 7(2-4): 97-105.
- [35] LIU H, ZHOU C, ZHANG Y N, et al. Facile preparation of hierarchically porous IM-5 zeolite with enhanced catalytic performance in methane aromatization[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2017, 45(9): 1074-1081.
- [36] 张轶楠, 刘恒. 简易方法合成多级孔 TNU-9 分子筛及其在甲烷无氧芳构化中的应用[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(9): 1335-1342.
- ZHANG Y N, LIU H. Facile synthesis of hierarchical TNU-9 zeolite with improved catalytic properties for methane non-oxidative aromatization[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 47(9): 1335-1342.
- [37] YAO S D, SUN C Y, JUAN L, et al. Reaction coupling of methane steam reforming and methane dehydro-aromatization for improving durability of Mo/MCM-49 catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, 30(10): 1022-1028.
- [38] GAO K D, YANG J H, SEIDELMORGENSTERN A, et al. Methane dehydro-aromatization: potential of a Mo/MCM-22 catalyst and hydrogen-selective membranes[J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 2016: 168-176.
- [39] 高佳良, 张根, 程序, 等. 咪唑改性 MCM-22 分子筛的制备及甲烷无氧芳构化性能[J]. *化工进展*, 2019, 38(3): 1387-1395.
- GAO J L, ZHANG G, CHENG X, et al. Preparation of imidazole modified MCM-22 molecular sieves and its catalytic performance in methane dehydro-aromatization[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(3): 1387-1395.
- [40] MISHRA S, HAIDER M A, PANT K K. Controlling the evolution of active molybdenum carbide by moderating the acidity of Mo/HMCM-22 catalyst in methane dehydro-aromatization[J]. *Catalysis Letters*, 2020(150): 3653-3666.
- [41] JIAO X, HUANG X, WANG K. In situ UV-Raman spectroscopy of the coking-caused deactivation mechanism over an Mo/HMCM-22 catalyst in methane dehydro-aromatization[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(23): 6552-6555.
- [42] JULIAN I, ROEDEERN M B, HUESO J L, et al. Supercritical solvothermal synthesis under reducing conditions to increase stability and durability of Mo/ZSM-5 catalysts in methane dehydro-aromatization[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 263: 118360.
- [43] LIU H M, LI Y, SHEN W J, et al. A new way to obtain Mo/HZSM-5 catalyst with high activity and selectivity for methane dehydro-aromatization[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2004, 25(03): 175-176.
- [44] PASUPULETY N, AL-ZAHRANI A A, DAOUS M A, et al. Studies on molybdenum carbide supported HZSM-5 (Si/Al=

- 23,30,50 and 80) catalysts for aromatization of methane[J]. *Arabian Journal of Chemistry*,2020,13(5):5199-5207.
- [45] 张华,张伟. 制备工艺对 Mo/HZSM-5 催化剂甲烷脱氢芳构化性能的影响[J]. *天然气化工(C1 化学与化工)*,2017,42(6):44-45,85.
- ZHANG H, ZHANG W. Effects of preparation methods on performance of Mo/HZSM-5 catalysts for methane dehydro-aromatization[J]. *Natural Gas Chemical Industry*,2017,42(6):44-45,85.
- [46] ABADIN M A,KANITKAR S,BHATTAR S,et al. Sulfated hafnia as a support for Mo oxide: A novel catalyst for methane dehydro-aromatization[J]. *Catalysis Today*,2020,343(01):8-17.
- [47] ABEDIN M A,KANITKAR S,BHATTAR S,et al. Promotional effect of Cr in sulfated zirconia-based Mo catalyst for methane dehydro-aromatization[J]. *Energy Technology*,2020,8,1900555.
- [48] KANITKAR S,ABEDIN M A,BHATTAR S,et al. Methane dehydro-aromatization over molybdenum supported on sulfated zirconia catalysts[J]. *Applied Catalysis A:General*,2019,575:25-37.
- [49] 周林. 改性 MCM-22 分子筛的制备及其在催化合成聚甲氧基二甲醚中的应用[D]西安:西北大学,2019.
- [50] 杨柳,张凤美,李中柱. MCM-22、MCM-49 和 MCM-56 分子筛的表征[J]. *工业催化*,2006(3):63-67.
- YANG L,ZHANG F M,LI Z Z. Characterization of MCM-22,MCM-49 and MCM-56 zeolites[J]. *Industrial Catalysis*,2006(3):63-67.
- [51] VOLLMER I,YARULINA I,KAPTEIJN F,et al. Progress in developing a structure-activity relationship for the direct aromatization of methane[J]. *ChemCatChem*,2019,11(1):39-52.
- [52] JEONG J,HWANG A,KIM Y T,et al. Kinetic modeling of methane dehydro-aromatization over a Mo₂C/H-ZSM5 catalyst: different deactivation behaviors of the Mo₂C and H-ZSM5 sites[J]. *Catalysis Today*,2020,352:140-147.

(编辑:单 婕)