

晶种 S-1 对制备级孔 ZSM-5 及在甲醇制汽油反应中的影响

孟凡军^{1,2} 王亚权²

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300072; 2. 齐鲁工业大学(山东省科学院) 能源研究所, 山东 济南 250014)

摘要 通过加入十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 晶种法制备出 ZSM-5 聚集体, 研究改变合成过程中晶种使用量对 ZSM-5 分子筛物理化学性质及催化甲醇制汽油反应的影响, 发现随着晶种使用量的增加, ZSM-5 聚集体的结晶度、比表面积、介孔孔体积等先增大后减小, 单个晶体尺寸逐渐减小, 聚集体直径增加. 在甲醇制汽油反应中, 具有较高结晶度、较大比表面积及介孔孔体积的催化剂具有最优稳定性及催化寿命.

关键词 ZSM-5; 甲醇制汽油(MTG); 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB); 晶种法

中图分类号 Q614

文献标识码 A

0 引言

随着原油资源的日益枯竭, 人们迫切需要寻找制备汽油的新方法^[1]. 甲醇制汽油(Methanol to gasoline, MTG)是一种制备高辛烷值汽油的理想方法. 甲醇作为一种储存方便的液态原料, 可以通过天然气、生物质、煤等制备得到, 生产量大, 相关技术成熟, 因此, MTG 技术有可能开启一个降低原油消耗的新能源时代^[2,3].

上世纪 70 年代, 埃克森美孚公司开发了 MTG 技术. 在 MTG 反应中, 催化剂具有较高的热稳定性、酸性、比表面积, 具有规则孔道结构, 可限制反应活性物质^[4,5]. 然而, ZSM-5 的微孔结构限制产物扩散, 导致积碳, 降低催化寿命^[6,7], 因此 ZSM-5 的运用受到一定限制^[8].

为了克服微孔 ZSM-5 分子筛的缺点, 近年来人们采用了多种方法. 首先是后处理法, 很多研究采用了该方法, 包括脱硅法、脱铝法等^[9-12]. Bjørgen 等人^[13]曾报道了通过 NaOH 碱处理的方法, 对 ZSM-5 分子筛骨架硅进行脱除, 在 ZSM-5 分子筛内形成介孔, 在 MTG 反应中, 催化寿命及目标产物选择性显著提高. Fathi 等人^[5]用 CaCO₃、Na₂CO₃ 以及 NaOH 对 ZSM-5 分子筛进行脱硅后处理, 经过处理后, ZSM-5 在 MTG 反应中的催化寿命显著提高, 对 C₅₊ 的烃类选择性显著提高. 在我们之前的研究中^[11], 通过 HF 酸处理, 得到级孔 ZSM-5 分子筛, 在 MTG 反应中, 催化剂的催化寿命明显增长, 液烃产率也较高. 第二种方法是直接用有机模板剂合成具有介孔的 ZSM-5 分子筛催化剂. 例如胡浩全团队^[14]通过运用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)合成级孔 ZSM-5 分子筛, 并研究了 NaOH 和 CTAB 使用量对催化剂物理化学性质的影响. 与未添加 CTAB 制备的 ZSM-5 相比, 使用 CTAB 制备的级孔 ZSM-5 在甲醇与 2-甲基萘甲基化反应中表现出优异的催化活性. 周兴贵团队^[15]运用带有末端羧基的有机硅烷试剂和晶种制备出具有规则介孔的级孔 ZSM-5 分子筛, 羧化物阴离子增强了无机物与表面活性剂之间的相互作用, 从而使得介孔形成. 刘忠民团队^[16]运用二甲基十八烷基[3-(三甲氧基硅基)丙基]氯化铵和 CTAB 两种软模板剂合成介孔 ZSM-5 分子筛. 在甲醇转化反应中, 该介孔 ZSM-5 分子筛的催化寿命明显优于传统的 ZSM-5 分子筛. 在我们先前的研究工作中, 通过添加 CTAB, 运用晶种法合成级孔 ZSM-5 分子筛, 在甲醇制丙烯的反应中表现出良好催化活性^[17]. CTAB

收稿日期: 2019-06-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(21276183); 山东省科学院青年基金项目(2019QN0020)资助

通讯作者: 王亚权, 男, 汉族, 博士, 教授, 研究方向: 催化剂制备及应用, E-mail: yqwang@tju.edu.cn.

广泛应用于合成介孔 ZSM-5 分子筛并催化各种反应,狄佐星等人,通过使用 CTAB,利用两步法制备出 ZSM-5/MCM-48 复合催化剂,将微孔结构 ZSM-5 与介孔结构的 MCM-48 复合,应用于 MTG 反应,著降低了油品中芳烃和均四甲苯的含量.阐明了其催化作用机制是由于介孔结构的 MCM-48 对微孔结构的 ZSM-5 界面或表面的修饰作用^[18].有关文献曾经报道无晶种条件下加入 CTAB 合成的 ZSM-5 对甲醇转化实验影响不大^[16].然而,我们先前的研究工作表明有晶种条件下加入 CTAB 合成的 ZSM-5 对甲醇转化实验具有显著影响.据我们所知,MTG 催化剂中,用晶种法及 CTAB 辅助合成低硅铝比的 ZSM-5,未曾有相关报道.

在本工作中,通过添加 CTAB,用晶种法合成了级孔 ZSM-5 分子筛,并考察了合成原料中晶种/SiO₂ 的比值对级孔 ZSM-5 分子筛物理化学性质及 MTG 反应的影响.与传统的 ZSM-5 分子筛相比,本工作中合成的 ZSM-5 在催化 MTG 反应中具有优异的催化寿命.另外,与其它的合成方法相比,该合成方法更廉价、节能,它将对 ZSM-5 类分子筛催化 MTG 反应具有重要意义.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

合成级孔 ZSM-5 分子筛的原料摩尔比为 8Na₂O-100SiO₂-2Al₂O₃-250H₂O-*x*Seed-2CTAB(*x*=0, 5, 1, 2, 5).首先将 3 M NaOH 溶液加入到 0.3 M NaAlO₂ 溶液中,在室温下搅拌,15 min 后将 S-1 晶种溶液(晶种溶液的合成见文献^[19]),然后加入 CTAB,几分钟后,将硅溶胶逐滴加入,且剧烈搅拌 2 h.然后将混合液转移至带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,170 °C 水热晶化 10 h.冷却后,产物经离心洗涤至 pH=8^[19].最后,得到的分子筛样品用 0.2 M NH₄NO₃ 的溶液在 90 °C 下离子交换 2 h,重复三次后洗涤烘干,550 °C 焙烧 6 h.产物命名为 ZM-*x*,其中 *x* 代表原料中晶种系数.对比样品为商业 ZSM-5 分子筛,命名为 ZSM-5.

1.2 催化剂的表征

在 Bruker D8-Focus 衍射仪上获得 ZSM-5 分子筛的 X-射线粉末衍射图,扫描范围是 5-55°,扫描速度为 8°/min.相对结晶度是通过与商业 ZSM-5 分子筛比较峰强(6.0-9.0, 22.5-25.0°)而获得.扫描电镜图是在 Hitachi S-4800 上获得.在 Micromeritics TriStar 3000 仪器上,于-196 °C 获得 N₂ 吸附脱附等温线,介孔尺寸分布是利用 BJH 方法从等温线的吸附曲线获得.

1.3 催化实验

MTG 反应于常压下进行,催化剂置于固定床装置的直径为 10 mm,长度为 370 mm 的石英管内.催化剂的使用量为 0.5 g,催化剂颗粒直径为 425-850 μm,并且用石英砂以 1:2 体积比稀释装填.催化就先在 400 °C 活化 2 h, N₂ 流速为 50 cm³/min,升温速率为 10 °C/min.然后,甲醇液体以 10 h⁻¹ 的质量空速注入反应器.反应器的温度维持在 400 °C.生成的产物通过冰水浴的容器分离.气态产物通过装有 FID 检测器及 KB-PLOT Q (50 m × 0.32 mm × 10.00 μm) 色谱柱的气相色谱(GCSP-3420A)检测.液相产物通过装有 FID 检测器及 SE-54 (30 m × 0.25 mm × 0.33 μm) 色谱柱的气相色谱(GCSP-3420A)检测.甲醇的转化率按照以下公式进行计算(产物中的二甲醚当做未反应的甲醇)

$$\text{甲醇转化率}(\%) = (M_{\text{in}} - M_{\text{out}}) / M_{\text{in}} \times 100, \quad (1)$$

其中 M_{in} 和 M_{out} 分别代表注入的甲醇以及未发生反应的甲醇.

反应产物中,用 C₁₋₄ 描述气相中碳原子数在 1-4 的烃;TMB 代表三甲基苯;C₅₊ 指的是碳原子数大于 5 的所有烃(不包括苯、甲苯、二甲苯以及三甲基苯).产物选择性按照以下公式计算

$$\text{产物选择性}(\%) = M_i / M_{\text{HC}} \times 100, \quad (2)$$

其中 M_i 指某种产物, M_{HC} 指所有烃产物.

2 结果与分析

2.1 催化剂表征

如图 1 所示,所有的分子筛均表现出典型的 MFI 结构特征峰.随着使用晶种含量的增加,特征峰的峰高及相对结晶度逐渐增强(如图 1 及表 1 所示),当 $x=5$ 时,略有下降.当晶种使用量较低时,在现有合成条件下,母液中晶种含量少,即晶核较少,不利于晶体的生长,晶体的生长不充分,有较多无定型态物质存在,故结

晶度较低^[19]。随着晶种使用量增多,合成液中晶核增多,使得硅源与铝源等原料快速附着在晶核上生长,结晶度较高。但是,当晶种使用量过多时,S-1 晶种溶液的加入,使得溶液的 pH 值增高,当 CTAB 存在时,碱度过高不利于晶体的生长,因此当 $x=5$ 时,晶体的结晶度有所下降。

样品 SEM 图如图 2 所示,使用 CTAB 合成的 ZSM-5 为聚集体,直径在 $1.1 \mu\text{m}$ 左右,单个晶体为小球,如图 2(a-d)所示,单个晶体聚集在一起,形成 ZSM-5 球形聚集体。CTAB 作为一种表面活性剂,有利于合成液中反应物的分散,故单个晶体的尺寸较小。随着晶种使用量的增加,聚集体的直径逐渐减小,但彼此间粘连程度增加,这是因为合成液中晶种增加,晶核量增多,晶体生长较快所致;随着晶种使用量的增加,单个晶体直径逐渐降低,由 200 nm 降至 100 nm 左右,这同样是晶种使用量较多,晶核量增多导致。而商业 ZSM-5 催化剂单个晶体较大,直径近 $2 \mu\text{m}$ 。

样品的 N_2 吸附/脱附等温曲线如图 3(a)所示,对应的相关数据列于表 1 中。商业 ZSM-5 分子筛的等温线接近 I 型等温线,对应于微孔材料。晶种法合成得到的分子筛,其等温曲线为 IV 型等温线,具有明显回滞环,且随着晶种使用量的增多,回滞环先增大后减小,样品 ZM-1 回滞环最为明显。等温线在 $p/p_0 > 0.5$ 时出现回滞环,这一现象是在介孔中发生的毛细凝聚现象引起的。回滞环的形状是 H3 型(松散堆积形成的孔),这证明合成的 ZSM-5 聚集体的介孔主要来自晶体的堆积聚集^[20,21]。随着晶种使用量的增加,样品的 BET 比表面积、外比表面积、总孔体积、微孔孔体积基本上先增加后减小(ZM-5 例外),且样品 ZM-1 取得极值。而样品 ZM-5 的 BET 比表面积、外比表面积、孔体积等仅次于 ZM-1。这是由于加入的晶种过多,晶核较多,单个晶体尺寸过小所导致。样品的孔径分布曲线如图 3(b)所示,随着晶种使用量的增多,介孔孔体积先增大后减小(ZM-5 例外),其中催化剂 ZM-1 介孔孔体积最大,ZM-5 其次,这与表 1 中数据相吻合。

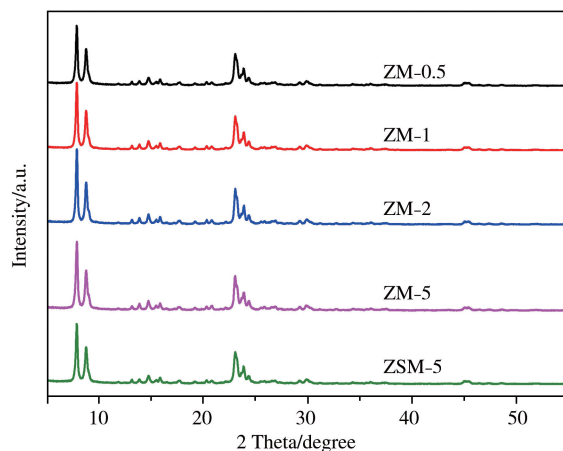


图 1 样品 XRD 谱图

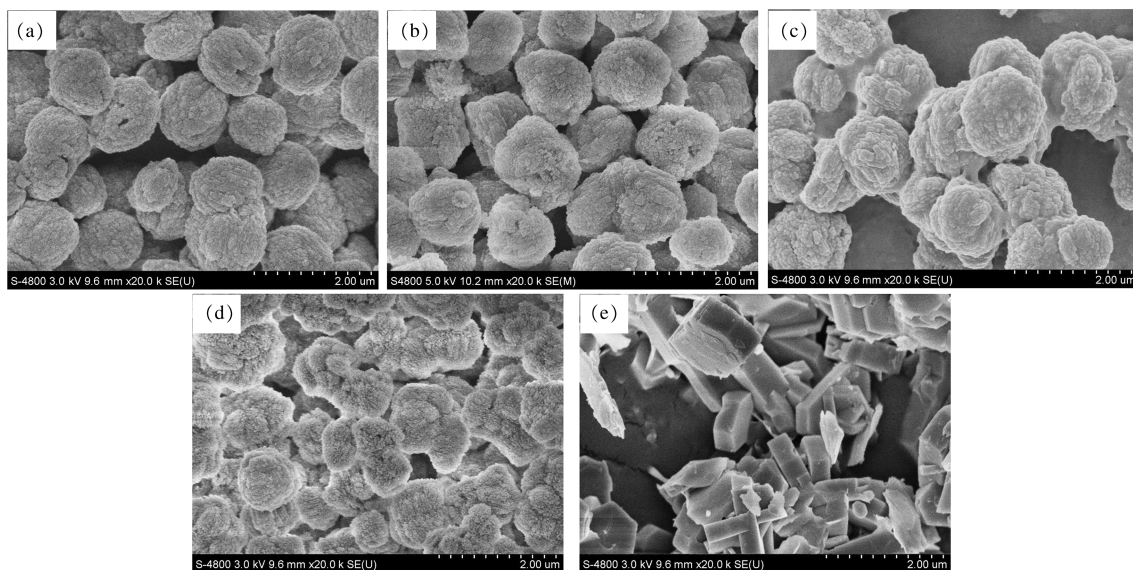


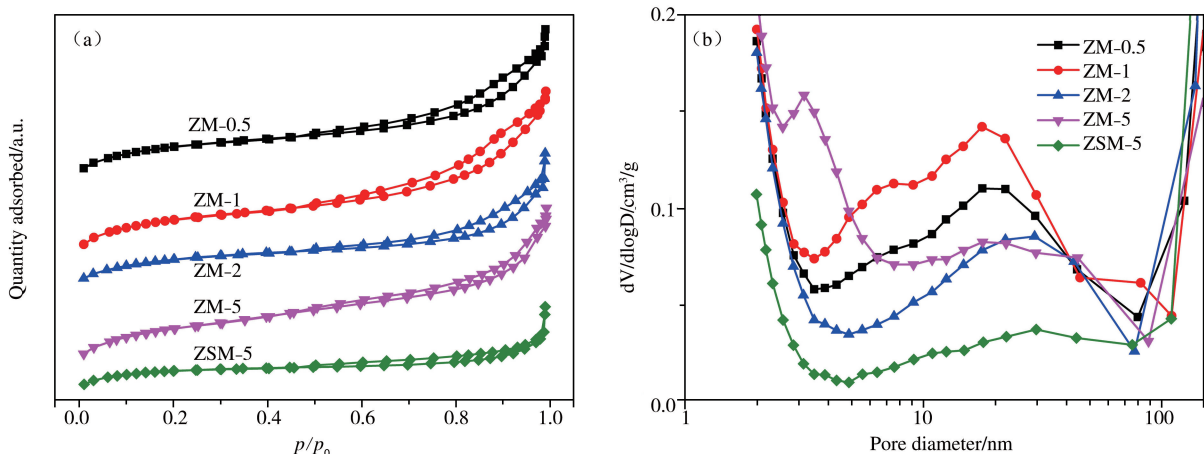
图 2 样品 SEM 图(a)ZM-0.5,(b)ZM-1,(c)ZM-2,(d)ZM-5 和(e)ZSM-5

合成液中的晶种及 CTAB 各具有功能,晶种有利于晶核的增多,降低单个晶体尺寸,CTAB 作为一种表面活性剂,有利于晶体的分散,同样有利于降低晶种尺寸。但晶种溶液和 CTAB 存在一定的相互作用,会影响各自发挥作用。随着晶种使用量的增多,晶核增多,有利于单个晶体尺寸降低,但当晶种使用量过多时,溶液 pH 增大,使得 CTAB 分散剂的效果大大降低,导致单个晶体之间非常紧密,其介孔孔体积以及比表面积等降低。但晶种量继续增加时,CTAB 分散作用可忽略,晶种的作用加强,晶体尺寸降低,但由于相互粘连现象增加,其介孔孔体积略增加,但不及样品 ZM-1。

表 1 样品的相对结晶度及结构性质

Samples	Relative Crystallinity ^a	$S_{\text{BET}}^{\text{b}}$ /(m ² /g)	$S_{\text{Micro}}^{\text{c}}$ /(m ² /g)	$S_{\text{Ext}}^{\text{d}}$ /(m ² /g)	$V_{\text{Total}}^{\text{e}}$ /(cm ³ /g)	$V_{\text{Micro}}^{\text{d}}$ /(cm ³ /g)	$V_{\text{Meso}}^{\text{f}}$ /(cm ³ /g)
ZM-0.5	96	371	291	80	0.272	0.173	0.990
ZM-1	100	390	286	104	0.299	0.199	0.100
ZM-2	108	368	297	71	0.243	0.157	0.086
ZM-5	95	396	282	114	0.286	0.193	0.093
ZSM-5	95	307	273	34	0.173	0.111	0.062

注:a; Detected by XRD; b; Calculated by the BET method in the p/p_0 range of 0.01-0.1; c; Calculated using $S_{\text{BET}}-S_{\text{Ext}}$; d; Calculated using the t -plot method; e; Calculated by measuring the amount of adsorbed nitrogen at $p/p_0=0.99$; f; Calculated using $V_{\text{Total}}-V_{\text{Micro}}$.

图 3 样品的(a)N₂ 吸附/脱附曲线及(b)孔径分布曲线

2.2 反应评价结果与讨论

如图 4 所示,改变晶种使用量,在 MTG 反应中,甲醇的转化率变化明显.合成的 ZSM-5 催化剂催化寿命均优于商业 ZSM-5 催化剂.这是由于本研究中合成的 ZSM-5 分子筛结晶度较高,且具有较大的比表面积、外比表面积以及介孔孔体积等,有利于反应物以及生成物的扩散,不易积碳,因此反应稳定性较好.随着晶种使用量的增多,MTG 反应的催化寿命逐渐增加然后降低,催化剂 ZM-1 最佳.随着晶种使用量的增加,催化剂的结晶度逐渐增加后减小,高结晶度的催化剂有利于催化反应的进行;众所周知催化剂具有较大外比表面积、介孔孔体积等,有利于反应物及产物的扩散,促进反应的进行,且不利于积碳失活^[11,22],因此使得催化剂 ZM-1 具有最好的催化寿命.

如图 4(b)所示,本研究中制备的催化剂相比于 ZSM-5 商业催化剂,具有较高的液烃(Liquid hydrocarbons, LH)选择性.这应该同样源于高结晶度及较多介孔的原因.由于催化剂 ZM-1 具有较大的外比表面积以及介孔孔体积等,有利于反应物及产物的扩散,催化剂不易积碳失活,因此催化剂 ZM-1 稳定性最好^[20].

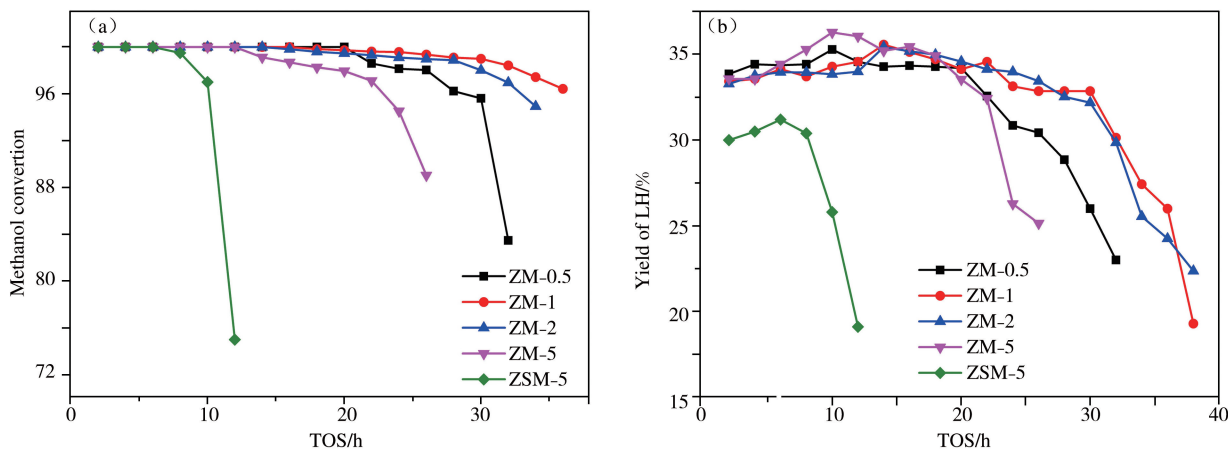
图 4 在不同催化剂上(a)甲醇转化率及(b)液烃产率(反应条件:400 °C, 1 atm, WHSV=10 h⁻¹)

表 2 列出了在反应时间为 6 h 时,不同催化剂上甲醇转化率及产物选择性,其甲醇转化率形式,均接近 100%,这是由于在最初反应的几个小时内,催化剂上的活性中心充足,并未受积碳影响而失活.相比于商业催化剂,合成制备的催化剂具有较低的 C_{1-4} 选择性,较高的液烃选择性.其中 ZM-1 催化剂上的液烃选择性最高,苯、甲苯及二甲苯的总选择新最高,这说明其在甲醇制汽油方面具有较好的催化效果.这应是源于其具有较高的结晶度、较大的比表面积及介孔孔体积等,有利于芳烃的生成及扩散^[23,24].

表 2 不同催化剂上甲醇转化率及烃的选择性

Sample	Methanol Conversion/%	Selectivity/%						Yield of LH/%
		C_{1-4}	C_{5+}	C_{bene}	C_{toluene}	C_{xylyne}	C_{TMB}	
ZM-0.5	100.0	44.7	39.9	1.1	1.3	7.3	6.8	34.3
ZM-1	100.0	43.7	36.9	1.2	2.4	8.2	7.7	34.1
ZM-2	100.0	43.2	37.2	1.2	2.5	8.1	7.8	34.0
ZM-5	99.1	50.06	33.2	1.1	1.1	7.7	6.8	34.4
ZSM-5	100.0	50.8	29.9	0.7	3.9	9.6	4.7	31.2

注: TOS=6 h, 400 °C, 1 atm, WHSV=10 h⁻¹.

3 结论

本研究使用晶种法制备了 ZSM-5 分子筛聚集体,其原料摩尔比为 $8\text{Na}_2\text{O}-100\text{SiO}_2-2\text{Al}_2\text{O}_3-250\text{H}_2\text{O}-x\text{Seed}-2\text{CTAB}(x=0.5,1,2,5)$,通过研究不同晶种加入量对分子筛物理化学性质及催化 MTG 反应的影响发现,随着晶种使用量的增多,晶体结晶度、比表面积、外比表面积、介孔孔体积等呈现先增加后减小的趋势,当 x 取值为 1 时(样品 ZM-1),得到极大值.在 MTG 反应中,催化剂 ZM-1 具有最好的稳定性及催化寿命(30 h),这是源于其较高的结晶度、比表面积、介孔孔体积等.另外,相比于商业分子筛,合成的 ZSM-5 聚集体均具有较高的催化活性,这同样是源于其较好的物理化学性质.

参 考 文 献

- [1] Luo G, Mc Donald A G. Conversion of methanol and glycerol into gasoline via ZSM-5 Catalysis[J]. Energy & Fuels, 2014, 28: 600-606.
- [2] Simons S J R. Beyond oil and gas; the methanol economy[J]. Angewandte Chemie, 2010, 44: 2636-2639.
- [3] Boltz M, Losch P, Louis B. A general overview on the methanol to olefins reaction; recent catalyst developments[J]. Advanced Chemistry Letters, 2013, 1: 247-256.
- [4] Hartmann M, Hierarchical Zeolites. A proven strategy to combine shape selectivity with efficient mass transport[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43: 5880-5882.
- [5] Fathi S, Sohrabi M, Falamaki C. Improvement of HZSM-5 performance by alkaline treatments; Comparative catalytic study in the MTG reactions[J]. Fuel, 2014, 116: 529-537.
- [6] 邵娟, 付廷俊, 常江伟, 等. ZSM-5 分子筛催化甲醇制汽油反应中的晶粒粒径效应研究[J]. 燃料化学学报, 2017, 45: 75-83.
- [7] 郭淑霞, 倪利萍, 罗兰, 等. ZSM-5/ZSM-22 复合催化剂共混比例对 MTG 反应的影响[J]. 应用化工, 2017, 46: 1251-1255.
- [8] Meng F, Xiao W, Wang S, et al. Fluoride-treated HZSM-5 as a highly stable catalyst for the reaction of methanol to gasoline[J]. Catalysis Today, 2017, 298: 226-233.
- [9] Meng F, Wang Y, Wang S, et al. Hydration of cyclohexene over zeolite ZSM-5; improved catalyst performance by alkali treatment[J]. Reaction Kinetics Mechanisms & Catalysis, 2016, 119: 671-683.
- [10] Meng F, Wang Y, Wang X. Methanol to gasoline over zsm-5 zeolite treated with alkaline mixture with different ratios of TBA^+/OH^- [J]. KINETICS & Catalysis, 2018, 59(3): 304-310.
- [11] Meng F, Wang Y, Wang S. Methanol to gasoline over zeolite ZSM-5; Improved catalyst performance by treatment with HF[J]. Rsc Advances, 2016, 6: 58586-58593.
- [12] Rui F, Yan X, Hu X, et al. Hierarchical ZSM-5 zeolite designed by combining desilication and dealumination with related study of n-heptane cracking performance[J]. Journal of Porous Materials, 2018, 25: 1743-1756.
- [13] Bjørgen, Morten, Joensen, et al. Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5; Improved catalyst performance by treatment with NaOH[J]. Applied Catalysis A General, 2008, 345: 43-50.
- [14] Jin L, Liu S, Xie T, et al. Synthesis of hierarchical ZSM-5 by cetyltrimethylammonium bromide assisted self-assembly of zeolite seeds and its catalytic performances[J]. Reaction Kinetics Mechanisms & Catalysis, 2014, 113: 575-584.

- [15] Zhang Y, Zhu K, Duan X, et al. Synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolite using CTAB interacting with carboxyl-ended organosilane as a mesotemplate[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4: 14471-14474.
- [16] Wang Q, Xu S, Chen J, et al. Synthesis of mesoporous ZSM-5 catalysts using different mesogenous templates and their application in methanol conversion for enhanced catalyst lifespan[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4: 21479-21491.
- [17] Chen H, Wang Y, Meng F, et al. Aggregates of superfine ZSM-5 crystals: The effect of NaOH on the catalytic performance of methanol to propylene reaction[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2016, 109: 1-9.
- [18] 狄佐星, 李建青, 苗鹏杰, 等. 晶化时间对 ZSM-5/MCM-48 复合分子筛结构及 MTG 反应性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2014, 42: 225-230.
- [19] Meng F, Wang Y, Wang X, et al. Synthesis of ZSM-5 aggregates by a seed-induced method and catalytic performance in methanol-to-gasoline conversion[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2017, 20: 385-394.
- [20] Wu G, Wu W, Wang X, et al. Nanosized ZSM-5 zeolites; seed-induced synthesis and the relation between the physicochemical properties and the catalytic performance in the alkylation of naphthalene[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 180: 187-195.
- [21] Razavian M, Fatemi S. Synthesis and evaluation of seed-directed hierarchical ZSM-5 catalytic supports; inductive influence of various seeds and aluminosilicate gels on the physicochemical properties and catalytic dehydrogenative behavior[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 165: 55-65.
- [22] Wang X, Gao X, Mei D, et al. Production of gasoline range hydrocarbons from methanol on hierarchical ZSM-5 and Zn/ZSM-5 catalyst prepared with soft second template[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2015, 24: 490.
- [23] Almutairi S M T, Mezari B, Pidko E A, et al. Influence of steaming on the acidity and the methanol conversion reaction of HZSM-5 zeolite [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 307: 194-203.
- [24] Meng F, Wang X, Wang S, et al. Fluoride-treated HZSM-5 as a highly stable catalyst for the reaction of methanol to gasoline[J]. *Catalysis Today*, 2017, 298: 226-233.

Hierarchical ZSM-5 Nano-Aggregates: the Effect of Seed on the Properties and the Application in Methanol to Gasoline

MENG Fan-jun^{1,2} WANG Ya-quan¹

(1. School of Chemical Engineering & Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Energy Research Institute, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Ji'nan 250014, China)

Abstract ZSM-5 aggregates were synthesized with hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) in seed-induced method. The effect of different amounts of seed addition on the physicochemical properties of ZSM-5 and the catalytic performance in the reaction of methanol to gasoline (MTG) was studied. It was found that with the increase of seed addition, the crystallinities, surface area and mesopore volumes increased and then decreased, the crystal sizes decreased and the aggregate sizes increased. In the reaction of MTG, the catalyst with high crystallinity, large surface area and mesopore volumes had the best stability and the longest catalytic life time.

Key words ZSM-5; methanol to gasoline (MTG); hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB); seed-induced