中国科学: 化学 2021 年 第 51 卷 第 2 期: 242 ~ 254
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文 C–H键催化活化专刊

Pt/HZSM-5基催化剂双功能协同性对正丁烷催化裂解反应机制的影响

孙华倩, 李宇明, 姜桂元*, 蒋贵玲, 张耀远, 韩善磊, 王雅君, 高芒来, 赵震, 徐春明*

中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249
*通讯作者, E-mail: jianggy@cup.edu.cn; xcm@cup.edu.cn

收稿日期: 2020-09-15; 接受日期: 2020-10-28; 网络版发表日期: 2021-01-28
国家自然科学基金(编号: 91645108, 21878331, 21961132026, 21802167)、国家重点研发计划"纳米科技"重点专项(编号: 2020YFA0210900)和中国石油大学科学基金(编号: C201604)资助项目

摘要 轻质烷烃结构稳定, 化工利用率低. 催化裂解轻质烷烃是其高值利用的重要途径, 相关研究同时对C–C键和C–H键活化和演变调控具有重要意义. 本文在基于原子层沉积法构建高稳定Pt/HZSM-5基双功能模型催化剂的基础上, 研究了不同酸性HZSM-5分子筛引入脱氢组分Pt对反应路径及目的产物低碳烯烃的影响规律. 研究发现, 双功能催化剂中, Pt的脱氢性能与分子筛的酸性裂解性能存在协同作用, 不同硅铝比的分子筛上引入Pt, 高硅铝比分子筛上Pt的引入对脱氢促进效应更明显. 同时, 将脱氢组分Pt引入到不同裂解能力的酸性分子筛载体上, 会改变其低碳烯烃的生成路径, 高硅铝比的分子筛上引入Pt后丁烯的生成路径增强, 而低硅铝比的分子筛上则会增强乙烯与丙烯的生成路径, 当分子筛硅铝比继续降低时, 乙烯的生成路径进一步增强. 本研究对多相复杂反应中反应路径调控及高效双功能催化剂设计具有指导意义.

关键词 轻质烷烃, 催化裂解, 低碳烯烃, 反应路径, 双功能催化剂

1 引言

乙烯、丙烯等低碳烯烃是石油化工重要的基本原料, 其产量和产能代表着一个国家化学工业发展的水平[1,2]. 目前, 全世界95%以上的乙烯及66%的丙烯产自于石脑油管式蒸汽裂解过程, 但该过程所需的反应温度高(800~900℃), 能耗居石化工业之首, 并且目的产物低碳烯烃收率低, 对设备要求苛刻. 与蒸汽热裂解相比, 催化裂解因催化剂的引入不仅可以大幅度降低反应温度和过程能耗, 还能有效提高低碳烯烃特别是丙烯的选择性, 近年来受到广泛关注. 链烷烃是石油烃组成中含量最高的一类组分[3,4], 围绕链烷烃特别是轻质烷烃的催化裂解研究一直备受青睐, 一方面链烷烃反应性质在某种程度上可反映石油烃原料的总体裂解规律; 另一方面, 作为链烷烃中难裂解的组分, 轻质烷烃C–C键和C–H键难活化, 目前化工利用率较低, 特别是目前随着国内石油加工行业汽柴比提高和由此带来产品中轻质烷烃含量高的现状, 其优化利用亟待解决, 其中采用催化裂解将轻质烷烃转化为低碳烯烃和高辛烷值芳烃是一个极具前景的加工方案. 在基础学

引用格式: Sun H, Li Y, Jiang G, Jiang G, Zhang Y, Han S, Wang Y, Gao M, Zhao Z, Xu C. The effect of bifunctionality synergy of Pt/HZSM-5 based catalyst on reaction mechanism of *n*-butane catalytic cracking. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 242–254, doi: 10.1360/SSC-2020-0178

© 2021 《中国科学》杂志社

术层面，轻质烷烃等能源小分子C–C键和C–H键高效活化和演变调控也是目前国际化学、化工领域的研究前沿和重要挑战[5~14]. 在此背景下, 针对轻质烷烃裂解活性低的难题，设计新型高效催化裂解催化剂并对其催化作用机制进行深入研究，不仅对于以轻质烷烃为原料制备高附加值的低碳烯烃和高辛烷值芳烃组分、合理利用该资源具有直接和现实的意义，而且对烷烃的催化转化具有重要的基础意义.

近年来，关于烃类催化转化研究制烯烃反应路径和产物分布的调控有较多报道[15~22]. 刘月明等[15]研究了不同酸强度分布的HZSM-5分子筛对丁烯裂解制丙烯反应路径的影响，研究发现弱酸位有利于提高产物中丙烯的比例，而强酸位则有利于提高乙烯的比例. 该课题组[16]还研究了酸量对戊烯裂解制丙烯反应路径的影响, 并提出了组合工艺路线, 将丁烯和戊烯高效转化为丙烯，同时通过调节分子筛酸强度、反应温度以及通过原料的选择灵活调节丙烯和乙烯的比例. 尽管关于单一功能或改性的分子筛催化剂上烃类催化转化反应路径控制和产物分布调控的研究已经取得较大进展, 但目前该反应低碳烯烃收率仍需进一步提高, 基于烷烃催化裂解典型的平行-顺序反应特性，目的产物乙烯、丙烯等低碳烯烃比原料烷烃更活泼，容易发生二次反应形成较重烃或焦炭，因而高收率目的产物的获得主要体现在如何在保证原料充分转化的同时，最大化抑制二次反应，而单一功能的分子筛催化剂很难实现这一点. 针对轻质烷烃裂解的反应特点，一般通过在分子筛催化剂中引入脱氢位点构建金属/分子筛双功能催化剂来解决这一问题[23~25]. 在双功能催化剂中, 金属组元促进C–H键的活化, 实现脱氢功能, 将烷烃首先脱氢转化为易于反应的烯烃，分子筛组元提供酸性位, 促进C–C键的断裂, 实现对金属脱氢产生烯烃的进一步转化, 如异构、裂解, 并且脱氢组分与裂解组分的匹配方式会影响反应路径[26~28]，从而影响产物中乙烯与丙烯的产率. 考虑到轻质烷烃催化裂解反应所需的温度较高，虽然目前关于双功能催化剂的研究已经取得一定进展[29~33]，如何设计出高温稳定且高效的双功能催化剂仍然是烷烃催化裂解反应的难题，这一难题在很大程度上妨碍了催化剂构效关系的深入理解和高效催化剂的设计.

围绕提高目前轻质烷烃转化双功能催化剂稳定性与催化效率，本课题组提出了一种高效的双功能催化剂构建策略，即通过两步原子层沉积(atomic layer deposition，ALD)的方法引入氧化物层，构建Al_2O_3-Pt-TiO_2-Z5双功能催化剂(简称Pt/HZSM-5基催化剂)，基于氧化物层对Pt的不饱和配位的调控和物理能垒的空间限制作用，实现了高抗烧结稳定性及优异的反应性能(将在其他期刊发表). 在此基础上, 本工作的研究重点是在上述高稳定Pt/HZSM-5基催化剂上研究金属脱氢功能和分子筛酸性裂解功能之间是否存在匹配，以及不同酸性HZSM-5分子筛上引入Pt对反应路径的调控规律. 具体而言, 在高稳定的Pt/HZSM-5基催化剂基础上, 以正丁烷为模型化合物, 通过改变HZSM-5分子筛的硅铝比来调控酸性，在不同酸性质的HZSM-5分子筛上引入脱氢组分Pt，研究脱氢性能与裂解性能的匹配性，及其对整体反应性能和机制的调控规律. 研究发现, 高硅铝比HZSM-5分子筛上Pt的引入对脱氢促进效应更明显. 金属引入会对产物中烯烃的生成路径产生不同的影响. 高硅铝比的分子筛上丁烯的生成路径增强，而低硅铝比的分子筛上则更容易增强乙烯与丙烯的生成路径，当硅铝比继续降低时，则进一步增强乙烯的生成路径. 本研究将对石油烃转化等复杂反应的路径调控及反应机制理解和双功能催化剂理性设计用于烷烃高效转化具有指导意义.

2　实验部分

2.1　试剂与仪器

商业HZSM-5分子筛(SiO_2/Al_2O_3=36、46、81), 购于南开催化剂厂(中国). 四氯化钛(98%)和三甲基铝(97%)购于Sigma-Aldrich (美国). 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, M_W=130)、氯铂酸(AR)和乙醇(AR)购于中国医药集团有限公司(中国).

2.2　催化剂制备

原子层沉积条件：在原子层沉积反应器中进行ALD沉积. 反应器采用99.99%的高纯度氮气作为载气, 流速为180 mL/min, 压力为~1 Torr. TiO_2以$TiCl_4$ (98%, Sigma-Aldrich)和超纯水为前驱体沉积，Al_2O_3以三甲基铝(TMA, 97%, Sigma-Aldrich)和超纯水为前驱体制备. 前驱体脉冲和吹扫时间表示为(t_1-t_2-t_3-t_4), 其中t_1为$TiCl_4$或TMA的暴露时间，t_2为t_1后的吹扫时间，t_3为超纯水暴露时间，t_4为超纯水吹扫时间. 每个TiO_2的ALD

循环包括60 s的$TiCl_4$暴露、90 s的N_2吹扫、60 s的超纯水暴露和90 s的惰性气体吹扫, 其处理过程简称为60-90-60-90. TiO_2沉积过程中样品台被加热到200℃. Al_2O_3的ALD工艺时间序列与TiO_2相同, 样品台温度为150℃.

Pt颗粒的制备. Pt纳米颗粒根据文献[34]方法进行制备. 具体步骤为: 将133 mg PVP和3.233 mL浓度为0.01923 g/mL的$H_2PtCl_6\cdot 6H_2O$水溶液加入乙醇中得到100 mL溶液, 然后在N_2气氛中加热到95℃维持3 h得到深棕色的Pt颗粒悬浊液.

在商业HZSM-5分子筛上ALD沉积20个循环TiO_2, 之后在500℃煅烧4 h. 将1 g上述样品分散到10 mL乙醇中, 加入9.6 mL Pt颗粒悬浊液, 搅拌12 h并离心, 所得样品在100℃烘箱中干燥10 h, 再ALD沉积7个循环的Al_2O_3, 之后以5℃/min的速率升到500℃煅烧4 h去除PVP, 再以5℃/min的速率升到600℃煅烧5 h得到高温稳定的Pt-Z5基催化剂.

以不同硅铝比的HZSM-5分子筛(SiO_2/Al_2O_3=36、46、81)为载体, 在其上负载理论质量分数为0.15%的Pt, 制备不同硅铝比的系列Pt-Z5基催化剂, 分别记为Pt-Z5(36)、Pt-Z5(46)和Pt-Z5(81).

2.3 测试与表征

正丁烷催化裂解催化剂的催化性能在微型固定床反应器中测试. 催化剂压片过筛至40~60目后进行催化性能测试. 典型测试条件中催化剂质量是200 mg. 为保证Pt处于还原状态, 样品测试前需在500℃下30 mL/min的5% H_2/N_2气氛中预处理1 h. 进料中n-C_4H_{10}与N_2体积流量之比为1:19, 通过催化剂床层的总流量为40 mL/min. 反应产物通过色谱SP-2100A进行分析. 以Pt-Z5(81)为例, 600℃下碳平衡数据为99.2%, 氢平衡的数据为94.2%. 高浓度正丁烷进料性能测试中C_4H_{10}与N_2体积流量之比为3:7, 通过催化剂床层的总流量为30 mL/min. 反应物转化率、产物选择性和产物收率按下式计算:

$$X_{C4}=\frac{(m_{C_4H_{10}})_{in}-(m_{C_4H_{10}})_{out}}{(m_{C_4H_{10}})_{in}}\times 100\% \quad (1)$$

$$S_{C_xH_y}=\frac{(m_{C_xH_y})_{out}}{\sum(m_{C_xH_y})_{out}}\times 100\% \quad (2)$$

$$Y_{C_xH_y}=X_{C4}\times S_{C_xH_y} \quad (3)$$

式中, X_{C4}为反应物转化率, $S_{C_xH_y}$为产物选择性, $Y_{C_xH_y}$为产物收率, $(m_{C_4H_{10}})_{in}$和$(m_{C_4H_{10}})_{out}$表示反应前后丁烷的质量分数, $(m_{C_xH_y})_{out}$表示产物的质量分数.

活化能测试. 根据阿里尼乌斯方程和反应速率方程, 可以得到$\ln r=-\frac{E_a}{R}\cdot\frac{1}{T}+C$, 其中, r为产物生成速率, T为反应温度, C为常数, R=8.314 J/(mol K). 改变$1/T$, 可以得到不同的$\ln r$, 将其拟合成直线, 其斜率为$-E_a/R$, 即可得到该催化剂对应的活化能. 反应测试时通过改变空速(F/m)调节丁烷转化率(20%以内), 分别在500、525、550、575、600℃, 即T=773、798、823、848、873 K五个温度点下测试.

转化率与选择性的关系测定, 是通过改变空速实现的. 在实验的测试过程中, 在保证正丁烷进料的浓度不变的情况下(n-C_4H_{10}/N_2=1:19), 改变进料总流量和催化剂的质量, 来达到对转化率的调变.

透射电子显微镜(TEM)采用带场发射源的FEI F20电子显微镜, 在加速电压为200 kV下进行观察. 首先将一定量粉末样品分散在乙醇中, 超声处理后将悬浮液滴在超薄碳膜上, 红外光下干燥后测量.

粉末X射线衍射(XRD)在Bruker D8 Advance衍射仪上进行, 使用Cu靶Kα辐射, X射线波长为0.15406 nm, 电压为40 kV, 电流为100 mA, 扫描速度为2°/min.

进行N_2吸附-脱附实验所使用的仪器为Micromeritics ASAP 2460四通道物理吸附仪. 测试前, 样品在真空90℃处理1 h, 300℃处理4 h.

梅特勒TGA/DSC-1型同步热重分析仪进行了热重分析(TG). 在典型的热重测量中, 在空气气氛中, 以10℃/min的升温速率从室温升高到800℃.

傅里叶红外表征使用Bruker VERTEX 70完成测试. 透射红外光谱在透射反应池中进行, 采用中红外DLATGS检测器, 扫描范围为400~4000 cm^{-1}, 分辨率为4 cm^{-1}, 背景光谱采集采用干燥的标准KBr. 一氧化碳与丁烯吸附红外在原位漫反射反应池中进行, 采用液氮制冷MCT检测器.

漫反射光谱测试前样品需进行预处理. 首先将30 mg催化剂置于原位池中, 以5℃/min的速率加热到500℃, 然后在30 mL/min的5% H_2/N_2中还原1 h, 之后

在50 mL/min N_2中吹扫10 min, 降温至30℃. 一氧化碳吸附红外在30℃下采集背景光谱, 然后在2 mL/min的5% CO (N_2平衡)中吸附30 min, 吸附结束后在50 mL/min N_2下吹扫, 每隔10 min采集一次光谱, 取吹扫30 min的光谱进行比较. 丁烯吸附红外需要在500~30℃降温过程中采集500、400、350、300、250、200、100℃下的背景光谱. 然后在30℃下7 mL/min纯丁烯中吸附30 min, 用50 mL/min的N_2吹扫30 min, 依次升温至100、200、250、300、350、400和500℃进行光谱测量.

3 结果与讨论

3.1 催化剂表征

图1为Pt/HZSM-5基系列催化剂的TEM照片. 由图可知, Pt-Z5(36)、Pt-Z5(46)和Pt-Z5(81)三个催化剂上Pt纳米粒子形貌均一, 分散度好, 其平均粒径在3.0 nm左右.

图2为Pt/HZSM-5基系列催化剂的XRD谱及透射红外谱图. 由图2(a)可知, XRD谱图中8°~10°、22°~25°范围均出现了HZSM-5分子筛的特征衍射峰, 表明金属Pt引入前后所制备催化剂的MFI拓扑结构得到了保持. 图2(b)透射红外谱图中1230、1100及800 cm^{-1}处的振动峰归属于分子筛骨架振动峰, 这些特征振动峰的出现表明金属引入后催化剂依然保持HZSM-5分子筛的骨架结构, 这与XRD结果相一致.

为进一步探究所制备催化剂金属活性位点的可接近性, 进行了相关CO吸附红外实验. 由图3可知, 金属引入后, 在波数2000~2100 cm^{-1}之间出现了CO在Pt上的吸附峰, 说明金属组分对于CO探针分子的可接近性得到保持, 且在三个不同硅铝比的分子筛载体上差别不大.

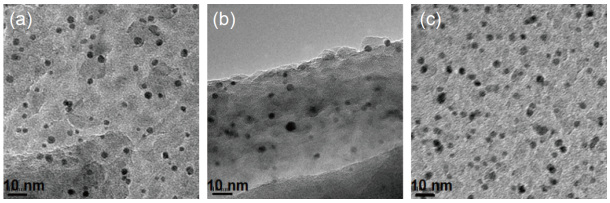


图 1 (a) Pt-Z5(36)、(b) Pt-Z5(46)和(c) Pt-Z5(81)的TEM照片

Figure 1 TEM images of (a) Pt-Z5(36), (b) Pt-Z5(46) and (c) Pt-Z5-(81).

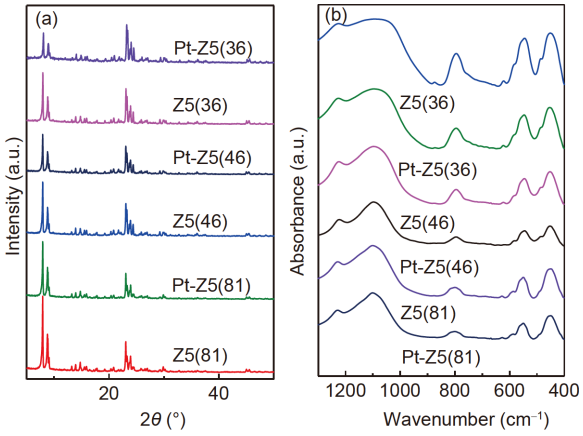


图 2 Pt/HZSM-5基系列催化剂的(a) XRD谱及(b) 透射红外谱图(网络版彩图)

Figure 2 (a) X-ray diffraction patterns and (b) infrared spectra on Pt/HZSM-5 based catalysts (color online).

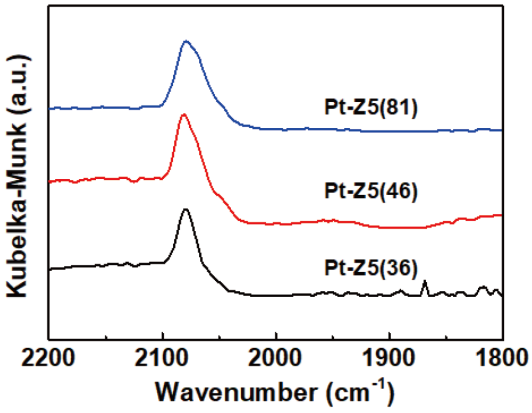


图 3 不同Pt/HZSM-5催化剂上CO吸附红外光谱(网络版彩图)

Figure 3 Infrared spectra of CO adsorption on different Pt/HZSM-5 based catalysts (color online).

对所制备样品的织构性质进行了N_2吸附-脱附表征, 表1和图4为Pt/HZSM-5基系列催化剂的对应结果. 由图表可知, 六种催化剂的N_2吸附-脱附等温线均属IV型等温线, H4型回滞环, 属于介微孔复合结构. 与三种商业HZSM-5分子筛相比, 金属引入后比表面积和孔结构变化不大, 说明金属引入不会造成分子筛的堵孔现象.

3.2 正丁烷催化裂解性能

图5为Pt/HZSM-5基系列催化剂600℃下催化裂解正丁烷转化率与乙烯丙烯收率图. 由图可知, 低硅铝比

表 1 Pt/HZSM-5基系列催化剂织构性质

Table 1 Textural properties on Pt/HZSM-5 based catalysts

催化剂	S_{BET} a) (m²/g)	V b) (cm³/g)	D_{ads} c) (nm)
Z5(36)	281	0.11	5.4
Pt-Z5(36)	273	0.10	4.8
Z5(46)	288	0.11	4.3
Pt-Z5(46)	257	0.11	5.0
Z5(81)	254	0.11	5.3
Pt-Z5(81)	238	0.09	5.2

a) S_{BET}是相对压力P/P_0在0.01~0.20之间得到的Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积; b) V是根据t-plot方法得到的平均孔容; c) D_{ads}是根据BJH吸附支数据得到的平均孔径.

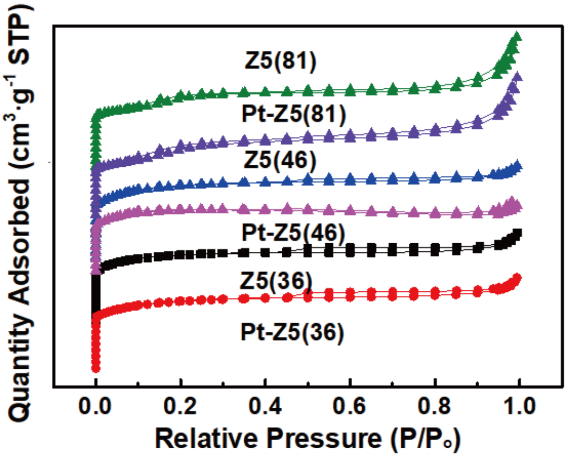


图 4 Pt/HZSM-5基系列催化剂N_2吸附-脱附曲线(网络版彩图)

Figure 4 N_2 adsorption and desorption isotherms on Pt/HZSM-5 based catalysts (color online).

(36和46)分子筛引入金属后, 正丁烷转化率分别从96.0%提高到98.4%, 92.4%变化到92.2%. 正丁烷转化率随着Pt的引入变化很小, 而目的产物乙烯丙烯的收率随Pt的引入出现了下降. 硅铝比为36和46的分子筛乙烯丙烯的收率在引入金属后, 分别从44.8%降低到41.0%, 47.1%降低到46.4%; 而硅铝比为81的分子筛上, 正丁烷转化率随Pt的引入从37.5%提高到44.3%, 提高较为明显, 乙烯丙烯收率也从18.1%提高到21.0%. 由此可以看出, 金属的引入对于高硅铝比的分子筛正丁烷转化率及乙烯丙烯收率的提高较低硅铝比分子筛更为明显.

此外, 进一步考察了Z5(81)和Pt-Z5(81)上高原料浓度(正丁烷与氮气体积比为3:7)的正丁烷催化裂解性

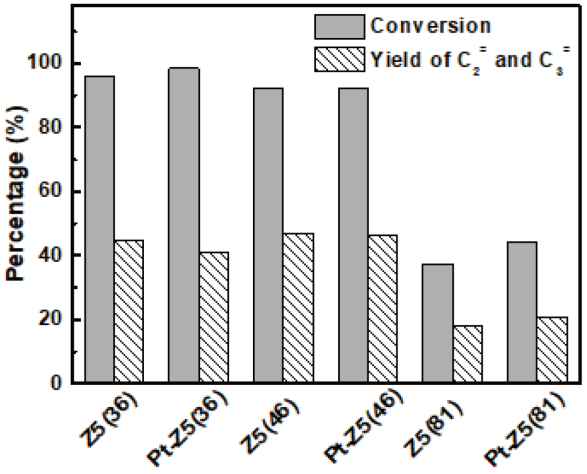


图 5 Pt/HZSM-5基系列催化剂600℃下催化裂解正丁烷转化率与乙烯丙烯收率图

Figure 5 Conversion and yield of ethene and propene on Pt/HZSM-5 based catalysts in *n*-butane catalytic cracking at 600℃.

能, 其结果如图6所示. 由图6可知, 在高原料浓度的测试中, 引入Pt后的Pt-Z5(81)与商业Z5(81)相比, 在不同温度下的转化率和乙烯丙烯收率均有明显提高, 在500、550和600℃下正丁烷转化率分别从3.3%、8.6%、38.0%提高到4.0%、14.0%、42.8%, 乙烯丙烯收率分别从1.4%、3.4%、18.8%提高到1.6%、6.4%、20.8%.

为了考察催化剂的稳定性, 实验测定了600℃下进料体积流量(n-C_4H_{10}/N_2=1:19; 总流量为40 sccm)下正

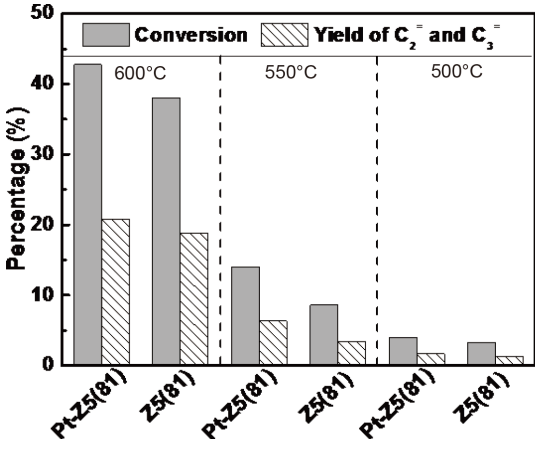


图 6 Z5(81)和Pt-Z5(81)催化剂在不同温度下高浓度丁烷进料中(30 vol%)催化裂解正丁烷转化率与乙烯丙烯收率图

Figure 6 Conversion and yield of ethene and propene on Z5(81) and Pt-Z5(81) in *n*-butane catalytic cracking at different temperatures under higher concentration of *n*-butane (30 vol%).

丁烷转化率随时间的变化图(图7). 由图可以看出, 在整个测试过程中, Pt-Z5(81)始终保持比Z5(81)高的转化率. 为了考察催化剂的积炭情况, 测定了600℃下反应24 h后的催化剂的TG曲线, 如图8所示. 由图可得, Pt-Z5(81)和Z5(81)的失重量分别为1.6 wt%和0.3 wt%, 说明前者积炭量较大, 这可能是由于其转化率较高.

3.2.1　活化能

对Pt/HZSM-5基系列催化剂进行活化能测试, 用脱氢产物丁烯的收率及裂解产物乙烯和丙烯的收率分别计算得到脱氢活化能$E_{a\text{-}de}$和裂解活化能$E_{a\text{-}cra}$, 结果如图9所示. 由图可知, 不同硅铝比的分子筛载体上引入金属后, 硅铝比为36的分子筛的$E_{a\text{-}cra}$和$E_{a\text{-}de}$分别从162 kJ/mol降低到137 kJ/mol, 从164 kJ/mol降低到108 kJ/mol; 硅铝比为46的分子筛的$E_{a\text{-}cra}$和$E_{a\text{-}de}$分别从154 kJ/mol降低到137 kJ/mol, 从156 kJ/mol降低到101 kJ/mol; 硅铝比为81的分子筛的$E_{a\text{-}cra}$和$E_{a\text{-}de}$分别从170 kJ/mol降低到149 kJ/mol, 从210 kJ/mol降低到97 kJ/mol. 三种不同硅铝比的分子筛在金属引入后脱氢活化能及裂解活化能均有降低, 且脱氢活化能比裂解活化能的降低更为明显. 不同硅铝比分子筛降低程度不同, 高硅铝比分子筛(81)脱氢活化能较低硅铝比分子筛(36和46)降低更为明显, 这可能是金属引入引起高硅铝比的分子筛上正丁烷转化率及乙烯丙烯收率提高更明显的原因.

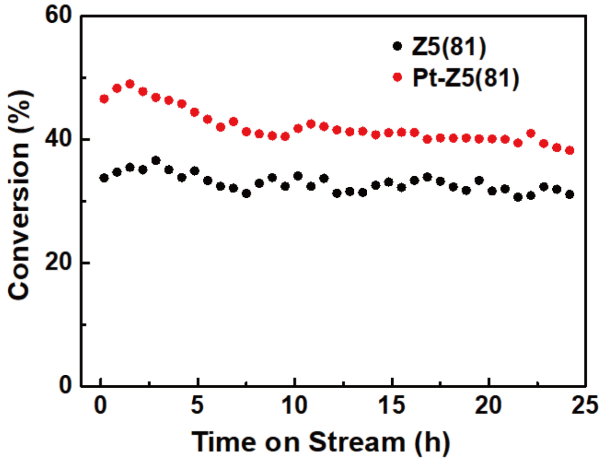


图 7　Z5(81)和Pt-Z5(81)上600℃下在正丁烷催化裂解反应中正丁烷转化率随时间变化图(网络版彩图)

Figure 7　The conversion of *n*-butane on Z5(81) and Pt-Z5(81) catalysts as a function of time on stream for the catalytic cracking of *n*-butane for 24 h test at 600 °C (color online).

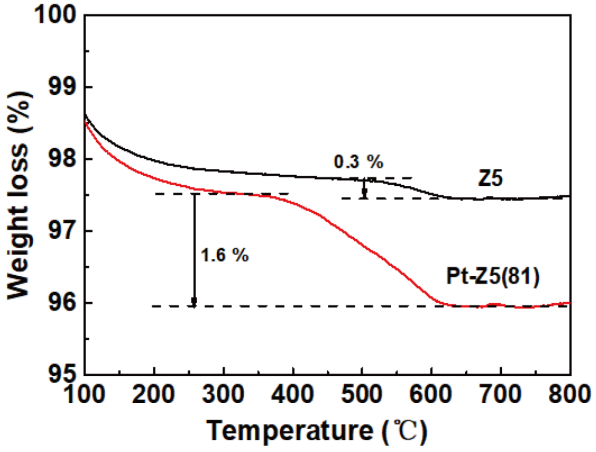


图 8　Z5(81)和Pt-Z5(81)催化剂在催化裂解正丁烷反应24 h后的TG图(网络版彩图)

Figure 8　TG curves of carbon deposition analysis on spent catalysts after 24 h on stream *n*-butane catalytic cracking reaction (color online).

3.2.2　丁烷消耗速率及烯烃生成速率

烷烃催化裂解属典型的平行-顺序反应, 随着转化率的升高, 副反应会逐渐增加, 目的产物可能会发生二次反应从而出现选择性或者收率的下降. 通过提高空速减少停留时间, 将测试条件控制在动力学区域, 实验测定了低转化率(<20%)情况下Pt/HZSM-5基系列催化剂在不同温度下丁烷的消耗速率及乙烯丙烯丁烯的生成速率, 见表2. 由表中可以看出, 金属引入不同硅铝

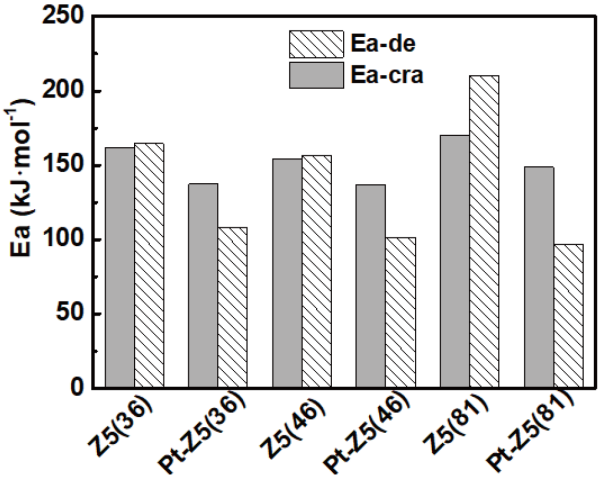


图 9　HZSM-5和Pt/HZSM-5基系列催化剂脱氢及裂解活化能

Figure 9　The dehydrogenation and cracking activation energies of HZSM-5 and Pt/HZSM-5 based catalysts.

表 2 Pt/HZSM-5基系列催化剂不同温度下催化裂解正丁烷反应中丁烷的消耗速率以及低碳烯烃(乙烯+丙烯+丁烯)的生成速率

Table 2 Consumption rates of *n*-butane and formation rates of light alkenes (ethene+propene+butene) in catalytic cracking of *n*-butane at different temperatures on Pt/HZSM-5 based catalysts

催化剂	丁烷消耗速率(mmol/(g min))					三烯生成速率(mmol(g min))				
	600℃	575℃	550℃	525℃	500℃	600℃	575℃	550℃	525℃	500℃
Z5(36)	2.36	1.49	0.76	0.38	0.15	1.80	1.14	0.58	0.26	0.10
Pt-Z5(36)	2.86	1.70	1.06	0.77	0.32	2.11	1.20	0.74	0.38	0.23
Z5(46)	1.86	1.13	0.53	0.31	0.15	1.43	0.87	0.40	0.22	0.09
Pt-Z5(46)	1.99	1.15	0.64	0.40	0.22	1.50	0.81	0.46	0.29	0.16
Z5(81)	0.31	0.14	0.06	0.03	0.01	0.24	0.10	0.05	0.02	0.01
Pt-Z5(81)	0.55	0.34	0.20	0.12	0.08	0.45	0.27	0.14	0.09	0.06

比的分子筛后在不同温度下丁烷的消耗速率及三种烯烃的总生成速率均有提高，说明金属的引入有助于不同硅铝比的分子筛上丁烷的转化及烯烃的生成. 而图5出现的低硅铝比(36和46)分子筛上引入金属后乙烯与丙烯收率的下降可能是由于测试条件下转化率较高(98.4%和92.2%), 目的产物发生二次反应所致. 在引入金属后, 高硅铝比(81)分子筛比低硅铝比(36和46)分子筛的丁烷消耗速率及烯烃生成速率增长更为明显，在反应温度600℃条件下，其丁烷的消耗速率从0.31增长到0.55 mmol/(g min), 三种烯烃的生成速率从0.24增长到0.45 mmol/(g min), 结合活化能数据，高硅铝比(81)分子筛较低硅铝比(36和46)分子筛在引入金属后脱氢活化能降低了一半以上(210到97 kJ/mol), 比低硅铝比(36和46)分子筛降低得更明显，说明金属的引入对高硅铝比分子筛的催化性能提高更为有效，这与催化裂解性能测试的结果相一致.

3.2.3 不同分子筛脱氢与裂解比值指数(*D*/*C*)

脱氢与裂解比值指数(*D*/*C*)在催化裂解反应中表示脱氢产物的生成速率$r_{脱氢}$与裂解产物的生成速率$r_{裂解}$之比[35], 即$D/C=r_{脱氢}/r_{裂解}$. 其中, 裂解产物的生成速率为甲烷、丙烯、乙烷、乙烯的生成速率之和, 脱氢的生成速率则是用顺式-2-丁烯、反式-2-丁烯、1-丁烯和异丁烯的生成速率计算得到的. 其数值越大, 代表在丁烷转化生成的产物中C–H键断裂较C–C键断裂的比例越高. 图10为Pt/HZSM-5基系列催化剂低转化率下在不同温度下的*D*/*C*值. 由图可知, 随着反应温度升高，未引入金属Pt的硅铝比为81的HZSM-5分子筛*D*/*C*值随着温度的升高持续上升，硅铝比为36和46的HZSM-5分子筛的*D*/*C*值随着温度的升高先上升而后

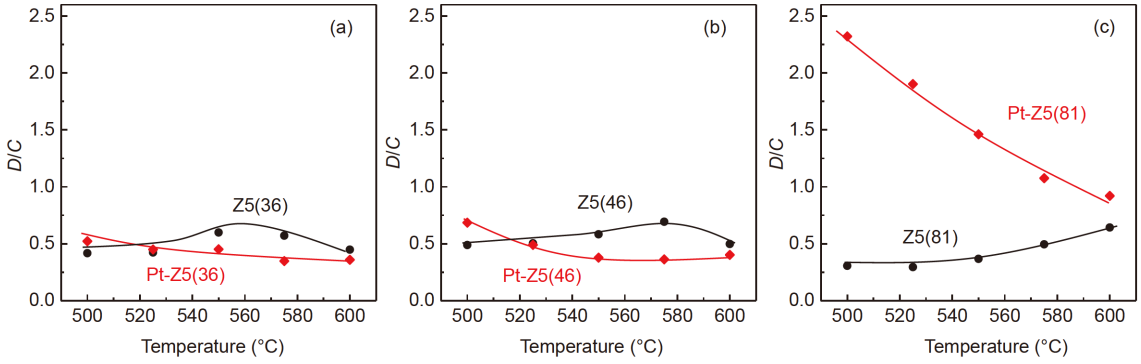


图 10 Pt/HZSM-5基催化剂不同温度下催化裂解正丁烷*D*/*C*值随温度的变化图. (a) Z5(36)和Pt-Z5(36); (b) Z5(46)和Pt-Z5(46); (c) Z5(81)和Pt-Z5(81) (网络版彩图)

Figure 10 *D*/*C* ratios at different temperatures in *n*-butane catalytic cracking on Pt/HZSM-5 based catalysts. (a) Z5(36) and Pt-Z5(36); (b) Z5(46) and Pt-Z5(46); (c) Z5(81) and Pt-Z5(81) (color online).

分别在550及575℃以后出现了下降的趋势. 结合活化能数据, *D*/*C*值随着温度升高而上升是由于未引入金属分子筛上脱氢活化能高于裂解活化能, 温度升高对高活化能反应的反应速率增加程度大于低活化能的. 而硅铝比为36和46的分子筛的*D*/*C*值在一定温度下出现的下降趋势, 可能是丁烯发生二次反应引起的. 引入金属后的Pt/HZSM-5系列催化剂, 其*D*/*C*值则随反应温度升高而下降, 这是由于引入金属后的Pt/HZSM-5基催化剂的脱氢活化能低于裂解活化能, 说明金属的引入大大降低了催化剂的脱氢活化能, 更有利于C–H键的断裂. 另外, 硅铝比较低(36和46)的分子筛与对应加入Pt金属的催化剂相比, 随着反应温度的升高, 其*D*/*C*曲线出现了交点, 而高硅铝比(81)分子筛则没有, 这可能是由于丁烯在强酸中心容易转化, 此推测可通过随后的丁烯红外结果得到验证. 另外, 对比不同硅铝比Pt/HZSM-5基催化剂的*D*/*C*数据发现, 高硅铝比(81)分子筛在引入金属后不同温度下*D*/*C*值的范围为0.9~2.3, 而低硅铝比(36和46)的分子筛在引入金属后的*D*/*C*值不超过0.7, 始终明显低于高硅铝比(81)分子筛, 这说明后者金属引入带来的脱氢效应更强, 这可能也是金属的引入对于高硅铝比的分子筛转化率及乙烯丙烯收率提高更明显的原因之一.

3.2.4　反应网络

为了进一步明确正丁烷催化裂解反应网络, 测试了系列催化剂选择性与转化率的关系, 如图11所示. 对比不同催化剂发现, 随着转化率的增加, 不同催化剂上的丁烯选择性呈现下降趋势, 丙烯呈现出先升高后降低的趋势, 其他产物呈现出上升趋势. 低硅铝比分子筛Z5(36)及Z5(46)引入金属后烯烃选择性没有明显增长, 而Pt-Z5(36)较Z5(36)在高转化率下BTX (苯、甲苯和二甲苯)增长显著(在近100%转化率时从~13%增长到~40%), Pt-Z5(46)较Z5(46)在高转化率下BTX也有明显增长(在近90%转化率时从~10%增长到~15%), 这也可能是图5催化性能测试中低硅铝比分子筛上随着Pt的引入烯烃选择性下降的原因. 高硅铝比分子筛Z5(81)上丁烯选择性明显增长(在近0%转化率时从~30%增长到~50%). 同时, 将转化率外推到零可区分

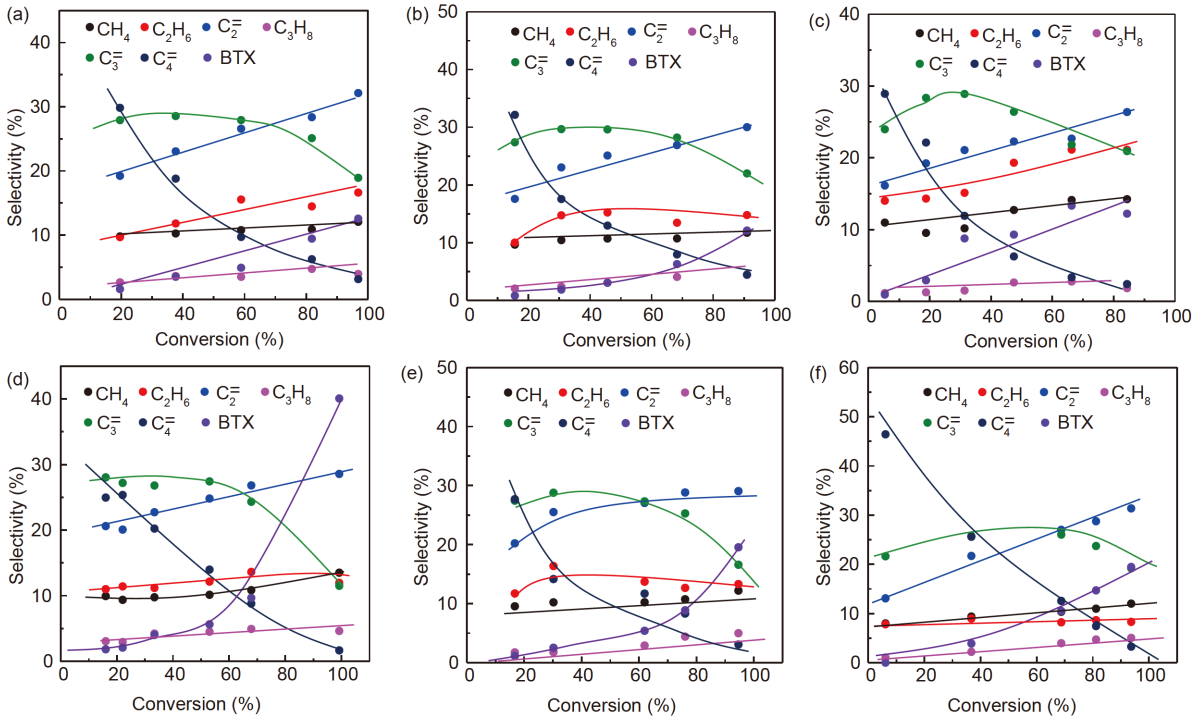


图 11　系列催化剂上600℃下正丁烷催化裂解反应产物的选择性与正丁烷转化率的关系图. (a) Z5(36); (b) Z5(46); (c) Z5(81); (d) Pt-Z5(36); (e) Pt-Z5(46); (f) Pt-Z5(81) (网络版彩图)

Figure 11　The relationship between conversion of *n*-butane and selectivity to products in *n*-butane catalytic cracking at 600 °C on series of catalysts. (a) Z5(36); (b) Z5(46); (c) Z5(81); (d) Pt-Z5(36); (e) Pt-Z5(46); (f) Pt-Z5(81) (color online).

一次产物与二次产物，根据一次产物的初始选择性不为零，二次产物的初始选择性为零的原则，对反应网络进行构建. 不同催化剂遵循相似的反应路径，甲烷、乙烷、乙烯、丙烯和丁烯为一次产物，丙烷和BTX为二次产物，丁烯、丙烯为中间产物. 由以上分析，并结合反应温度较高下主要以单分子反应机理为主，可以得到图12的反应网络. 丁烷发生一次反应有三个反应路径: 路径A, 生成丁烯和氢气; 路径B, 生成丙烯和甲烷; 路径C, 生成乙烯和乙烷. 丁烯和丙烯作为中间产物, 可以继续发生二次反应生成其他产物. 尤其是丁烯, 作为重要的中间产物, 可以进一步发生C–C键断裂生成目标产物乙烯和丙烯，且其比高稳定的正丁烷更容易转化.

3.2.5 金属引入对反应路径的影响

为了研究金属引入对反应路径的影响，测试了低转化率(<20%)条件下不同硅铝比分子筛的初始生成速率，并计算在引入金属前后三个路径产物的选择性，如图13所示. 图中, A代表路径A产物丁烯的选择性, B代表路径B产物甲烷和丙烯的选择性，C代表路径C产物乙烷和乙烯的选择性. 从图13(a)可以看出，将Pt引入Z5(36)后，在500℃时，路径A产物的选择性得到提高(从28%提高到32%)，而路径B和路径C产物的选择性则出现降低(分别从33%降低到30%，33%降低到32%). 随着温度的升高，Pt-Z5(36)上路径A产物的选择性逐渐低于Z5(36)，在600℃时，两者选择性差距在5%; C路径产物的选择性逐渐高于Z5(36)，在600℃时，其选择性从29%升高到32%，说明将Pt引入Z5(36)后会增加路径C产物(乙烷和乙烯)的选择性. 从图13(b)可以得出, 将Pt引入Z5(46)会增加路径B (丙烯和甲烷)和C (乙烯和乙烷)产物的选择性. 而从图13(c)中可以得出, 将Pt引入Z5(81)会增加A路径产物(丁烯)的选择性. 金属引入后, Pt-Z5(36)上乙烯选择性的增加以及Pt-Z5(46)上乙烯与丙烯选择性的增加路径仍不清楚. 乙烯或丙烯选择性的增加可能是由丁烷的C–C键断裂直接引起, 也可能是其他烃类的转化, 其生成路径将在下文详细分析.

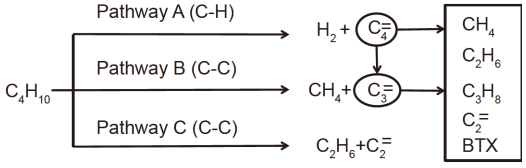


图 12 正丁烷催化裂解反应路径图

Figure 12 Reaction pathways of *n*-butane catalytic cracking.

为了进一步探究金属引入对反应路径的影响，计算了乙烯/乙烷和丙烯/甲烷收率的比值，如图14所示. 根据单分子反应机理，丁烷通过路径B发生C–C键断裂生成丙烯和甲烷后，两者收率的理论比值应该为1. 但由于丙烯的生成还可以通过其他方式得到，如丁烯的转化，因此这个比值经常大于1，而且其数值的增加反映出通过其他路径生成的丙烯占有总共生成丙烯的比例的增长. 乙烯/乙烷收率的比值的变化同样可以反映出通过其他路径生成的乙烯占有总共生成乙烯的比

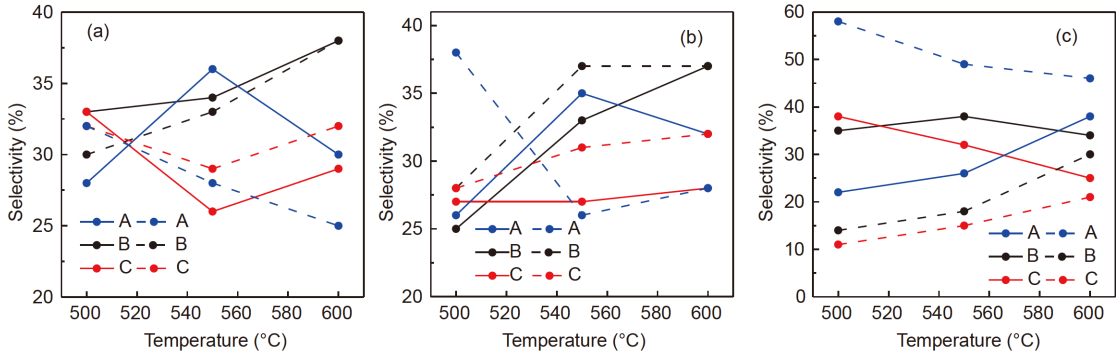


图 13 不同催化剂上三种反应路径产物的选择性. (a) Z5(36) (实线)和Pt-Z5(36) (虚线); (b) Z5(46) (实线)和Pt-Z5(46) (虚线); (c) Z5(81) (实线)和Pt-Z5(81) (虚线). 其中, A代表路径A产物丁烯的选择性, B代表路径B产物甲烷和丙烯的选择性, C代表路径C产物乙烷和乙烯的选择性(网络版彩图)

Figure 13 Selectivity to products of three pathways over different catalysts. (a) Z5(36) (solid line) and Pt-Z5(36) (dashed line); (b) Z5(46) (solid line) and Pt-Z5(46) (dashed line); (c) Z5(81) (solid line) and Pt-Z5(81) (dashed line). A represents the selectivity to butene of path A; B represents the selectivity to methane and propene of path B; C represents the selectivity to ethane and ethene of path C (color online).

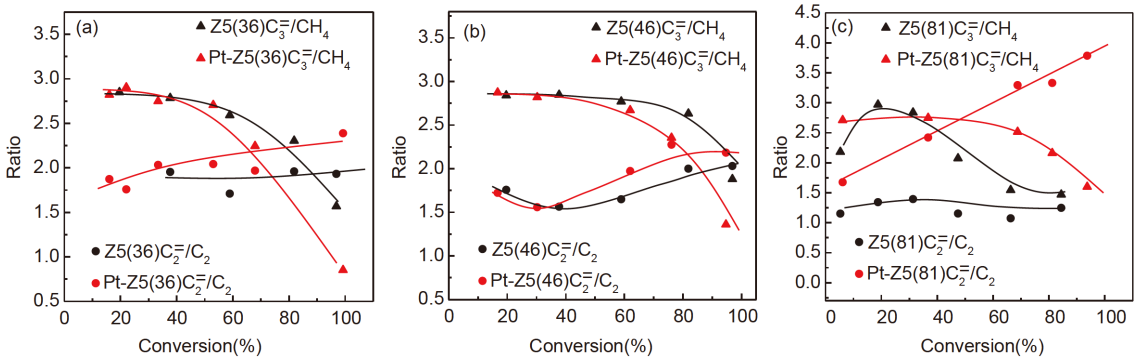


图 14　不同催化剂下$C_3^=/CH_4$或$C_2^=/C_2H_6$收率的比值. (a) Z5(36)和Pt-Z5(36); (b) Z5(46)和Pt-Z5(46); (c) Z5(81)和Pt-Z5(81) (网络版彩图)

Figure 14　Ratios of yield of $C_3^=/CH_4$ or $C_2^=/C_2H_6$ over different catalysts. (a) Z5(36) and Pt-Z5(36); (b) Z5(46) and Pt-Z5(46); (c) Z5(81) and Pt-Z5(81) (color online).

例变化情况. 通过分析不同催化剂下$C_3^=/CH_4$或$C_2^=/C_2H_6$收率的比值发现, Z5(36)上引入金属后, $C_3^=/CH_4$的比值下降, 而$C_2^=/C_2H_6$的比值上升, 这个差距在转化率近100%达到最大, 分别可达到约0.7和0.5. 结合图13(a)所得结论, 这说明乙烯选择性的增加路径除了丁烷的路径C的C–C键断裂得到增强之外, 中间产物丁烯以及丙烯的转化也是一部分来源. 结合图14(b)和13(b)可得, Z5(46)上引入金属后, $C_3^=/CH_4$的比值下降, 而$C_2^=/C_2H_6$的比值上升, 乙烯和丙烯选择性的增加路径除了丁烷的路径B和C的C–C键断裂得到增强之外, 中间产物丁烯的转化也是一部分来源. 而图14(c)和13(c)表明, 将Pt引入Z5(81)会增强丁烷A路径C–H键的断裂, 增加丁烯的选择性, $C_3^=/CH_4$及$C_2^=/C_2H_6$均上升说明一部分丁烯也会继续转化为乙烯和丙烯.

图15表明了在不同硅铝比的分子筛上引入金属后反应路径的变化. Z5(36)上Pt的引入增加了路径C产物的选择性, 其选择性增加的原因一是路径C丁烷C–C键的断裂增强, 二是丁烯与丙烯的转化. Z5(46)上Pt的引入增加了对路径B和路径C产物的选择性, 其选择性的增加一部分由于路径B和路径C丁烷C–C键的断裂增强, 另一部分来源于丁烯的转化. Z5(81)上Pt的引入增加了对路径A产物的选择性, 其选择性的增加是由于路径A丁烷C–H键的断裂增强.

3.3　反应机制分析

为进一步理解反应机制, 实验测定了硅铝比分别为36、46和81三种分子筛在不同温度下的丁烯吸附红外谱图. 待测样品在30℃下达到丁烯的吸附饱和状态后, 用氮气吹扫掉表面物理吸附的丁烯, 从100℃升温到500℃采集红外谱图, 结果如图16所示. 由图可知, 随着温度升高, 丁烯的吸附峰逐渐降低, 表明吸附在分子筛上的丁烯逐渐脱附. 硅铝比为81的分子筛在400℃时吸附峰基本完全消失, 而硅铝较低(36和46)的分子筛需要达到500℃才会完全脱附, 这说明低硅铝比分子筛对丁烯的吸附能力更强. 在双功能催化剂中, 丁烷在金属位点脱氢生成丁烯后在低硅铝比分子筛上更易发生二次反应生成其他产物. 这可能是高硅铝比分子筛引入金属后产物中丁烯选择性更高的原因.

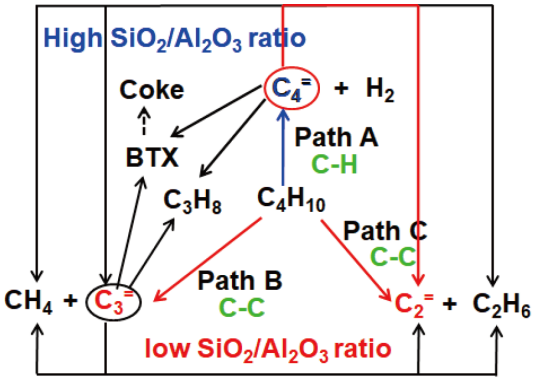


图 15　不同SiO_2/Al_2O_3比HZSM-5分子筛上Pt引入对正丁烷催化裂解反应路径调控示意图(网络版彩图)

Figure 15　The regulation of reaction pathways by introducing Pt to HZSM-5 zeolites with different SiO_2/Al_2O_3 ratios in *n*-butane catalytic cracking (color online).

化学吸附前丁烯的双键在红外谱图中振动峰出现

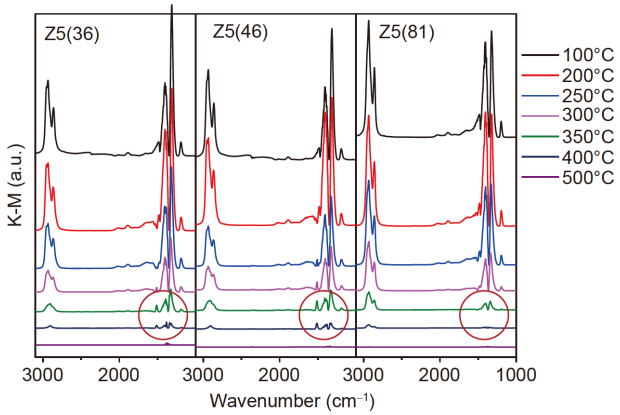


图 16 不同硅铝比分子筛在不同温度下丁烯吸附红外谱图(网络版彩图)

Figure 16 Infrared spectra of butene adsorption for zeolites with different SiO_2/Al_2O_3 ratios at different temperatures (color online).

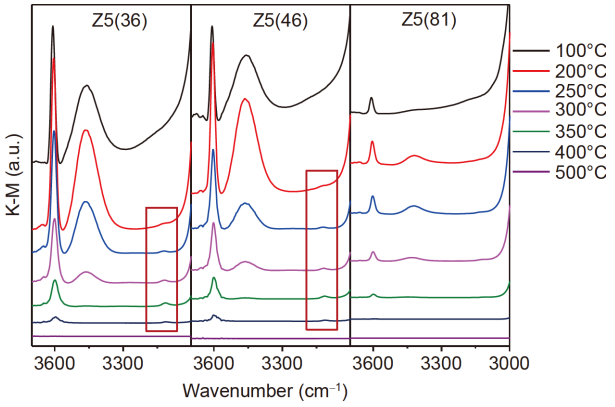


图 17 不同硅铝比分子筛在不同温度下丁烯吸附红外3700~3000 cm^{-1}局部放大图(网络版彩图)

Figure 17 Scaled-up infrared spectra at 3700 to 3000 cm^{-1} of butene adsorption on zeolites with different SiO_2/Al_2O_3 ratios at different temperatures (color online).

在1641 cm^{-1}位置, HZSM-5分子筛上B酸位点–OH振动在3610 cm^{-1}, 发生化学吸附后两个峰位置会分别向1627和3100 cm^{-1}偏移. 这四个峰可以作为判断丁烯活化程度的标准[36]. 通过将图16中1620~1650 cm^{-1}和3700~3000 cm^{-1}进行放大发现, 1620~1650 cm^{-1}范围内丁烯的双键振动较弱, 观察不到明显变化, 3700~3000 cm^{-1}范围B酸位点–OH振动峰的变化更为明显, 如图17所示. 由图中可以看出, 硅铝比较低的分子筛(36和46)在200℃就可观察到3100 cm^{-1}的代表丁烯活化的峰, 而硅铝比为81的分子筛的该峰一直不明显, 这说明低硅铝比分子筛对丁烯的活化能力更强.

4 结论

本文研究了高稳定Pt/HZSM-5基双功能催化剂中, 不同酸性质分子筛载体上金属Pt引入对正丁烷催化裂解反应中烷烃的C–C键和C–H键的活化规律及反应路径的影响. 研究发现, 在高硅铝比的HZSM-5分子筛上引入金属后, 脱氢活化能降低得更多, 不同温度下脱氢裂解指数D/C增长更显著, 金属引入带来的脱氢效应更强. 反应机理研究表明, 高硅铝比(81)的分子筛引入金属后有利于增强丁烷中C–H键断裂生成丁烯的反应路径, 低硅铝比(46)的分子筛引入金属后则更有助于发生C–C键断裂生成丙烯和乙烯的路径, 更低硅铝比(36)的分子筛引入金属后增强C–C键断裂生成乙烯的路径. 结合红外表征结果, 其原因是由于低硅铝比分子筛对丁烯的活化能力更强. 本研究不仅有助于深化对高稳定双功能催化剂上两种功能高效匹配的理解, 而且为复杂多相反应中产物生成路径调控提供了新思路.

参考文献

1 Rahimi N, Karimzadeh R. *Appl Catal A-Gen*, 2011, 398: 1–17
2 Yan B, Sheng J, Qiu B, Wang D, Lu AH. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 832–846 (in Chinese) [闫冰, 盛健, 邱彬, 王东琪, 陆安慧. 中国科学: 化学, 2020, 50: 832–846]
3 Xu CM, Yang CH. *Petroleum Refining Engineering* (in Chinese). The Fourth Edition. Beijing: Petroleum Industry Press, 2009 [徐春明, 杨朝合. 石油炼制工程. 第四版. 北京: 石油工业出版社, 2009]
4 Hunter KC, East ALL. *J Phys Chem A*, 2002, 106: 1346–1356
5 Bergman RG. *Nature*, 2007, 446: 391–393
6 Ding XL, Wu XN, Zhao YX, He SG. *Acc Chem Res*, 2011, 45: 382–390
7 Janda A, Bell AT. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 19193–19207

8 Guo X, Fang G, Li G, Ma H, Fan H, Yu L, Ma C, Wu X, Deng D, Wei M, Tan D, Si R, Zhang S, Li J, Sun L, Tang Z, Pan X, Bao X. *Science*, 2014, 344: 616–619

9 Liu G, Zeng L, Zhao ZJ, Tian H, Wu T, Gong J. *ACS Catal*, 2016, 6: 2158–2162

10 Pham HN, Sattler JJHB, Weckhuysen BM, Datye AK. *ACS Catal*, 2016, 6: 2257–2264

11 Wang C, Liu F, Shi Z. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 756–765 (in Chinese) [王长城, 刘烽, 施章杰. 中国科学: 化学, 2020, 50: 756–765]

12 Dixit M, Kostetskyy P, Mpourmpakis G. *ACS Catal*, 2018, 8: 11570–11578

13 Wang G, Li C, Shan H. *ACS Catal*, 2014, 4: 1139–1143

14 Wang D, Zhang L, Chen L, Wu H, Wu P. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 3511–3521

15 Lin L, Qiu C, Zhuo Z, Zhang D, Zhao S, Wu H, Liu Y, He M. *J Catal*, 2014, 309: 136–145

16 Lin LF, Zhao SF, Zhang DW, Fan H, Liu YM, He MY. *ACS Catal*, 2015, 5: 4048–4059

17 Zhao G, Teng J, Xie Z, Jin W, Yang W, Chen Q, Tang Y. *J Catal*, 2007, 248: 29–37

18 Hou X, Qiu Y, Zhang X, Liu G. *Chem Eng J*, 2017, 307: 372–381

19 Huang X, Aihemaitijiang D, Xiao WD. *Chem Eng J*, 2015, 280: 222–232

20 Epelde E, Aguayo AT, Olazar M, Bilbao J, Gayubo AG. *Appl Catal A-Gen*, 2014, 479: 17–25

21 Arudra P, Bhuiyan TI, Akhtar MN, Aitani AM, Al-Khattaf SS, Hattori H. *ACS Catal*, 2014, 4: 4205–4214

22 Epelde E, Gayubo AG, Olazar M, Bilbao J, Aguayo AT. *Chem Eng J*, 2014, 251: 80–91

23 Weisz PB. *Adv Catal*, 1962, 13: 137–190

24 Blomsma E, Martens JA, Jacobs PA. *J Catal*, 1997, 165: 241–248

25 Kim J, Kim W, Seo Y, Kim JC, Ryoo R. *J Catal*, 2013, 301: 187–197

26 Ai Sha NLH, Liu J, He N, Guo H. *Chin J Catal*, 2013, 34: 1262–1266

27 Ward JW. *Stud Surf Sci Catal*, 1983, 16: 587–618

28 Maxwell IE, Stork WHJ. *Stud Surf Sci Catal*, 1991, 58: 571–630

29 Gao P, Li S, Bu X, Dang S, Liu Z, Wang H, Zhong L, Qiu M, Yang C, Cai J, Wei W, Sun Y. *Nat Chem*, 2017, 9: 1019–1024

30 Wakui K, Satoh K, Sawada G, Shiozawa K, Matano K, Suzuki K, Hayakawa T, Yoshimura Y, Murata K, Mizukami F. *Appl Catal A-Gen*, 2002, 230: 195–202

31 Cheng K, Zhou W, Kang J, He S, Shi S, Zhang Q, Pan Y, Wen W, Wang Y. *Chem*, 2017, 3: 334–347

32 Maia AJ, Pereira EB, Sola AC, Homs N, de la Piscina PR, Louis B, Pereira MM. *Mol Catal*, 2018, 458: 145–151

33 Zečević J, Vanbutsele G, de Jong KP, Martens JA. *Nature*, 2015, 528: 245–248

34 Rioux RM, Song H, Hoefelmeyer JD, Yang P, Somorjai GA. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 2192–2202

35 Schreiber MW, Plaisance CP, Baumgärtl M, Reuter K, Jentys A, Bermejo-Deval R, Lercher JA. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 4849–4859

36 Kondo JN, Liqun S, Wakabayashi F, Domen K. *Catal Lett*, 1997, 47: 129–133

The effect of bifunctionality synergy of Pt/HZSM-5 based catalyst on reaction mechanism of *n*-butane catalytic cracking

Huaqian Sun, Yuming Li, Guiyuan Jiang*, Guiling Jiang, Yaoyuan Zhang, Shanlei Han, Yajun Wang, Manglai Gao, Zhen Zhao, Chunming Xu*

State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China
**Corresponding author (email: jianggy@cup.edu.cn; xcm@cup.edu.cn)*

Abstract: Light alkanes are stable, and they are not fully utilized in chemical industry. Catalytic cracking is an important process for the valorization of light alkanes, and the related study is also of significant importance for the activation and evolution regulation of C–H bond and C–C bond. In this work, on the basis of highly stable Pt/HZSM-5 based bifunctional model catalysts constructed by atomic layer deposition, the dehydrogenation component Pt was introduced onto HZSM-5 zeolites with different acidic properties, and their influences on the reaction pathways and formation of targeted light olefins were studied. It was found that the dehydrogenation function of Pt and cracking role of acidic HZSM-5 zeolites work in synergy. Among the catalysts with the introducing of Pt onto HZSM-5 zeolites with different SiO_2/Al_2O_3 ratios, the dehydrogenation effect brought by metal introduction onto zeolite with high SiO_2/Al_2O_3 ratio is stronger than those introduced onto the ones with low SiO_2/Al_2O_3 ratios. Meanwhile, the introducing of dehydrogenation component onto acidic supports with different cracking abilities would also vary the formation pathways of light olefins. Specifically, with introducing Pt, the pathway of butene formation is enhanced on zeolite with high SiO_2/Al_2O_3 ratio, while the pathways of ethene and propene formation are strengthened on zeolites with low ones. With further decreasing SiO_2/Al_2O_3 ratio, the pathway of ethene formation is mainly enhanced. The present study is expected to provide guidance for the regulation of reaction pathways and future design of efficient bifunctional catalysts for complex heterogeneous reactions.

Keywords: light alkanes, catalytic cracking, light olefins, reaction pathway, bifunctional catalyst

doi: 10.1360/SSC-2020-0178