JOURNAL OF FUEL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
Volume 54, Issue 7, July 2026

燃料化学学报(中英文) Journal of Fuel Chemistry and Technology

Cite this article as: J Fuel Chem Technol, 2026, 54, 20250396

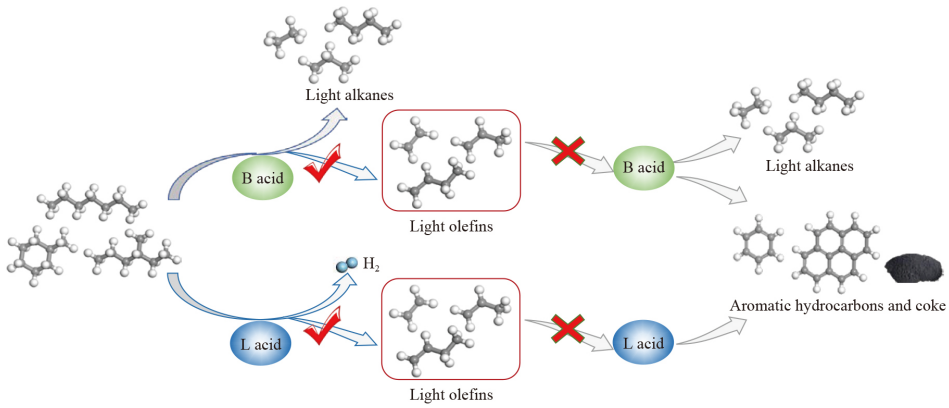
RESEARCH PAPER

磷和过渡金属改性 ZSM-5 对不同结构 C_7 烃催化裂解反应性能的影响

侯凯军[1,2]，刘美佳[3]，王智峰[2]，蔡进军[2]，郭　蓉[2]，高金森[1,*]，王　刚[1,*]，马　安[1,4]

（1. 中国石油大学 (北京) 化学工程与环境学院, 北京 102249; 2. 中国石油石油化工研究院兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060; 3. 中国石油石油化工研究院, 北京 102206; 4. 中国石油规划总院, 北京 100083）

摘　要: 采用等体积浸渍法制备了磷和过渡金属改性 ZSM-5 分子筛, 并通过 XRD、N_2 吸附-脱附和吡啶吸附红外等手段对其物化性质进行表征。考察了改性分子筛对正庚烷、3-甲基己烷和甲基环己烷催化裂解性能的影响, 揭示了酸性质与反应性能的构效关系。研究表明, 磷和过渡金属改性可调控 ZSM-5 的 L 酸/B 酸比例, 该比例显著影响产物分布。过高的 L 酸比例会促进氢气和焦炭生成, 导致孔道堵塞和转化率下降; 而适宜的 L 酸/B 酸比例有利于温和脱氢, 提高乙烯和丙烯收率。反应物转化率呈现正庚烷>3-甲基己烷>甲基环己烷的规律, 其中, 3-甲基己烷和甲基环己烷的高效转化需要催化剂兼具较高的 L 酸酸量、B 酸强酸量、优化的 L 酸/B 酸比例以及较高的比表面积和微孔比表面积。该研究为设计高效烷烃裂解催化剂提供了重要依据。



关键词: 3-甲基己烷; 甲基环己烷; 热解; 分子筛; 反应; 过渡金属; 改性; 脱氢

中图分类号: TE624　　**文献标识码:** A

Effect of phosphorus and transition metal-modified ZSM-5 on the catalytic pyrolysis performance of C_7 hydrocarbons with different structures

HOU Kaijun[1,2], LIU Meijia[3], WANG Zhifeng[2], CAI Jinjun[2], GUO Rong[2], GAO Jinsen[1,*], WANG Gang[1,*], MA An[1,4]

[1] College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;
[2] Lanzhou Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute, PetroChina, Lanzhou 730060, China;
[3] Petrochemical Research Institute, PetroChina, Beijing 102206, China;
[4] PetroChina Planning & Engineering Institute, Beijing 100083, China

Abstract: In this study, phosphorus and transition metal-modified ZSM-5 molecular sieves were prepared *via* the incipient wetness impregnation method and characterized by XRD, N_2 adsorption-desorption, and pyridine-IR spectroscopy. The effects of modified zeolites

Received: 2025-12-08; Revised: 2026-01-07
Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (22178385) and Technology Development Program of China National Petroleum Corporation (2022DJ6003).
国家自然科学基金面上项目(22178385), 中国石油天然气股份有限公司基金(2022DJ6003)资助
* Corresponding author. E-mail: jsgao@cup.edu.cn, wanggang@cup.edu.cn.
DOI: 10.3724/2097-213X.2026.JFCT.0003　CSTR: 32157.14.2097-213X.2026.JFCT.0031　Associated Data DOI: 10.57760/sciencedb.j00124.00393

on the catalytic pyrolysis of *n*-heptane, 3-methylhexane, and methylcyclohexane were systematically investigated, revealing the structure-activity relationship between acid properties and catalytic performance. The results indicate that phosphorus and transition metal modification can regulate the L/B acid ratio of ZSM-5, which significantly influences product distribution. An excessively high L/B acid ratio promotes hydrogen and coke formation, leading to pore blockage and reduced conversion, whereas an appropriate L/B acid ratio facilitates mild dehydrogenation, enhancing ethylene and propylene yields. The reactant conversion followed the order: *n*-heptane > 3-methylhexane > methylcyclohexane. Efficient conversion of 3-methylhexane and methylcyclohexane requires catalysts with high L acid mount, strong Brønsted acid amount, optimized L/B acid ratio, as well as high specific surface area and micropore specific surface area. This study provides critical insights for designing high-efficiency alkane pyrolysis catalysts.

Key words: 3-methylhexane; methylcyclohexane; pyrolysis; molecular sieves; reaction; transition metal; modification; dehydrogenation

乙烯和丙烯作为化工行业的关键基础原料，其生产工艺主要依赖于石脑油蒸汽裂解、丙烷脱氢和甲醇制烯烃等技术。与传统石脑油蒸汽裂解工艺相比，新兴的石脑油催化裂解技术具有显著优势，其反应温度约 675 ℃，可降低 125−175 ℃，展现出突出的减碳节能效益[1]。直馏石脑油中链烷烃和环烷烃（主要为 C_6–C_{10} 组分）占比高达 80%−90%，这些烃类的反应特性直接决定了催化裂解过程中乙烯和丙烯的收率[2]。因此，深入研究链烷烃和环烷烃的催化裂解行为对开发高效低碳烯烃生产工艺具有重要意义。

ZSM-5 分子筛作为石脑油催化裂解催化剂的关键材料，其酸性和金属活性位的调控对提高低碳烯烃选择性具有决定性作用[3−4]。研究表明，通过多种物理和化学改性方法，可以精确调控 ZSM-5 的酸性位点（包括 B 酸和 L 酸的种类、强度和分布）以及引入特定的金属活性位，从而优化催化裂解反应路径，抑制副反应，并最终提升乙烯、丙烯等目标产物的收率和选择性[5−7]。Sendesi 等[8]对 ZSM-5 采用 P 改性提高了强酸保留率。韩蕾等[9]综述了不同元素改性 ZSM-5 分子筛在轻烃催化裂解中的应用，过渡金属改性后产生的 L 酸可以促进脱氢反应，提高脱氢裂解活性，从而提高低碳烯烃收率。对 ZSM-5 进行单独的磷改性或金属改性可能还不足以满足石脑油催化裂解对催化剂水热稳定性和酸性调变的要求。研究发现，通过磷和过渡金属改性可有效优化 ZSM-5 的催化反应性能。刘鸿洲等[10]研究发现，银改性 ZSM-5 分子筛能够在不降低丙烯收率的情况下显著提高乙烯产率，这归因于银物种的双重作用机制：既能促进正碳离子反应路径，又可通过氧化还原作用引发自由基反应。Han 等[11]通过磷和钨共改性研究揭示了磷的独特作用，其不仅能抑制钨物种的聚集，还能改变钨的配位环境，从而降低脱氢活性，使丙烯收率提升 1.9 个百分点。Liu 等[12]对磷-银共改性体系的深入研究进一步表明，这种改性方式可显著增加 ZSM-5 分子筛的 L 酸量，促进正构烷烃的 C−H 键活化，同时 Ag^+的存在强化了 L 酸中心的脱氢功能，最终实现低碳烯烃收率的整体提升。

目前，关于催化裂解反应的研究报道多集中于以烯烃、正构烷烃和异构烷烃作为模型化合物[13−19]，而对同一碳数、不同结构烃类分子的系统性对比研究较为缺乏。同时，对于磷和过渡金属改性 ZSM-5，L 酸与 B 酸的酸量比例如何影响模型化合物的脱氢性能，以及催化裂解产物中低碳烯烃选择性和收率的研究报道较少。

本研究选取正庚烷（直链烷烃）、3-甲基己烷（异构烷烃）和甲基环己烷（环烷烃）三种典型结构的烃类作为模型化合物，系统考察了磷和不同过渡金属改性 ZSM-5 分子筛对其催化裂解性能的影响。重点揭示了改性分子筛的酸性质（包括酸量、酸类型及酸强度）与脱氢活性、裂解性能之间的构效关系，阐明了不同结构烃类在改性分子筛上的反应规律差异。通过对比三种烃类的转化行为，深入解析了改性分子筛酸性调控对不同结构烃类裂解路径和产物分布的影响机制，为开发高效石脑油催化裂解催化剂提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验所用的 ZSM-5 分子筛来自天津南化催化剂有限公司，硅/铝物质的量比 ($n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$) 为 50，标记为 Z。实验所用改性试剂为磷酸铵 ($(NH_4)_3PO_4$)、九水合硝酸铁 ($Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$)、六水合硝酸镧 ($La(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$)、三水合硝酸铜 ($Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$))、六水合硝酸钇 ($Y(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$)、偏钨酸铵 ($H_{26}N_6W_{12}O_{40}{\cdot}xH_2O$) 均为分析纯，采购自阿拉丁生化科技股份有限公司。正庚烷 (*n*-C_7H_{16})、3-甲基己烷 (*i*-C_7H_{16})、甲基环己烷均为分析纯，国药集团北京试剂公司生产。

1.2 分子筛改性和水热处理

新鲜 ZSM-5 分子筛标记为 Z。以 $(NH_4)_3PO_4$

为磷源, 将一定浓度的 $(NH_4)_3PO_4$ 溶液与一定量的 ZSM-5 分子筛等体积浸渍, 搅拌 2 h, 置于 130 ℃ 烘箱干燥 5 h, 在 550 ℃ 的马弗炉中焙烧 2 h, 得到 P_2O_5 质量分数分别为 2% 的磷改性 ZSM-5 分子筛, 标记 P-Z。分别以九水合硝酸铁 $(Fe(NO_3)_3·9H_2O)$、六水合硝酸镧 $(La(NO_3)_3·6H_2O)$、三水合硝酸铜 $(Cu(NO_3)_2·3H_2O)$、六水合硝酸钇 $(Y(NO_3)_3·6H_2O)$、偏钨酸铵 $(H_{26}N_6W_{12}O_{40}·xH_2O)$ 作为金属源, 配置相应的金属盐溶液, 与一定量的 ZSM-5 分子筛等体积浸渍, 搅拌 2 h, 置于 130 ℃ 烘箱干燥 5 h, 在 550 ℃ 的马弗炉中焙烧 2 h, 得到金属氧化物负载质量分数均为 2% 的磷和过渡金属改性 ZSM-5 分子筛, 分别记为 P-Fe-Z、P-La-Z、P-Cu-Z、P-Y-Z 和 P-W-Z。将改性分子筛在 760 ℃、100% 水蒸气条件下水热处理 4 h, 水热处理后的分子筛记作 P-Z-S、P-Fe-Z-S、P-La-Z-S、P-Cu-Z-S、P-Y-Z-S 和 P-W-Z-S。将上述分子筛压片、碾碎成 20–40 目的颗粒物用于固定床微型反应器中进行催化裂解反应性能评价。

1.3 分子筛性质测试与表征

使用日本理学公司生产的 D/max-3C 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对分子筛的晶相结构进行表征; 在美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2010 型氮气吸附仪上, 采用 N_2 静态吸附容量法测定分子筛的比表面积和孔体积; 分子筛 B 酸、L 酸采用德国 BRUKER 公司生产的 TENSOR 27 型红外光谱仪测定。

1.4 分子筛反应性能评价

使用固定床微型反应器, 在常压和原料质量空速 16 h^{-1} 条件下评价分子筛的催化裂解反应性能。固定床微反装置为课题组自制[20], 反应器材质为不锈钢, 热电偶插在位于反应器床层中心的套管内。具体评价过程如下: 向反应器中装入 5 g 分子筛样品, 调节氮气载气流量为 20 mL/min, 将反应器升温至 670 ℃, 稳定 30 min 后, 使用微型注射泵注入原料, 进料量为 1.0 g, 进料时间为 70 s, 反应后使用氮气吹扫 30 min, 剂油比为 5。反应后的液体产品通过冷凝收集, 气体产品通过排水集气法收集, 使用 Agilent 7890B 气相色谱对气体产品进行分析; 采用 HIR-944B 型红外定碳仪测定反应后的分子筛积炭含量。

以 x 表示原料的转化率, 以 y 表示某一反应产物的收率, 如式(1)所示。

$$x = (1 - m_a/m_b) \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_a 为未转化的正庚烷或 3-甲基己烷或甲基环己烷质量, g; m_b 为正庚烷或 3-甲基己烷或甲基环己烷的进料量, g。

产物 i 的收率 y(i) 为产物中组分 i 与总进料量的质量之比, 如式(2)所示。

$$y(i) = (m_i/m_b) \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_i 为产物中组分 i 的质量, g。

以 CMR 公式计算单分子与双分子裂解反应机理贡献比率。

$$CMR = (n(C_1) + \sum n(C_2))/n(i\text{-butane}) \quad (3)$$

式中: $n(C_1)$、$\sum n(C_2)$和 $n(i$-butane) 分别代表生成甲烷、乙烷+乙烯、异丁烷的物质的量。

2 结果与讨论

2.1 ZSM-5 分子筛的结构和酸性质表征

2.1.1 ZSM-5 改性前后的物相、比表面积和孔体积

水热处理后改性 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 可以看出, 水热处理后的磷和过渡金属改性 ZSM-5 分子筛在 2θ 为 7.8°、8.7°以及 22.5°–25.0°出现明显的 MFI 结构特征衍射峰, 表明经过磷和过渡金属改性以及水热处理后的 ZSM-5 结构没有较大的改变。与图 1 中 P-Z-S 的 XRD 谱图相比, P-Fe-Z-S、P-La-Z-S、P-Cu-Z-S、P-Y-Z-S 和 P-W-Z-S 的谱图中没有发现典型的 P_2O_5、Fe_2O_3、La_2O_3、CuO、Y_2O_3、WO_3 特征衍射峰, 这表明, 负载的磷和金属氧化物含量较低且在 ZSM-5 分子筛表面分散较为均匀, X 射线衍射仪无法检测到相应的衍射峰[21]。

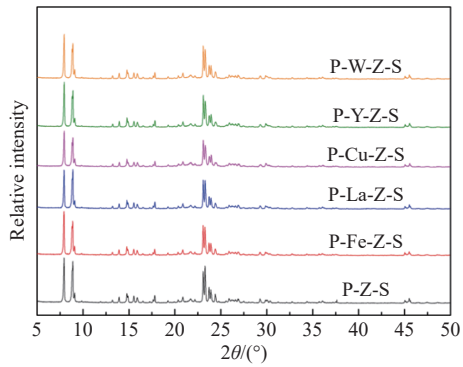


图 1 水热处理后改性 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of modified ZSM-5 molecular sieves by hydrothermal treatment

为了考察磷和过渡金属改性对分子筛结构的影响, 定义新鲜 ZSM-5 的 XRD 谱图中位于 22.5°−25.0°的“五指峰”峰面积之和为基准峰面积, 且新鲜 ZSM-5 的结晶度为 100%, 改性分子筛的“五指峰”峰面积之和与基准峰面积之比为相对结晶度[22], 结果见表 1。从表 1 可以看出, 水热处理后的磷改性 ZSM-5 分子筛 P-Z-S 的相对结晶度降低为 94.7%, 表明其骨架结构保持较好; 在磷改性的基础上分别经过 Fe_2O_3、La_2O_3、CuO、Y_2O_3、WO_3 改性, 水热处理之后的 ZSM-5 分子筛相对结晶度分别下降到 82.9%、80.3%、77.6%、88.2% 和 90.8%。这可能是因为引入过渡金属后, 金属氧化物进入分子筛的微孔孔道, 从而引起结构发生变化[23]。

表 1　水热处理后改性 ZSM-5 分子筛的相对结晶度、比表面积和孔体积

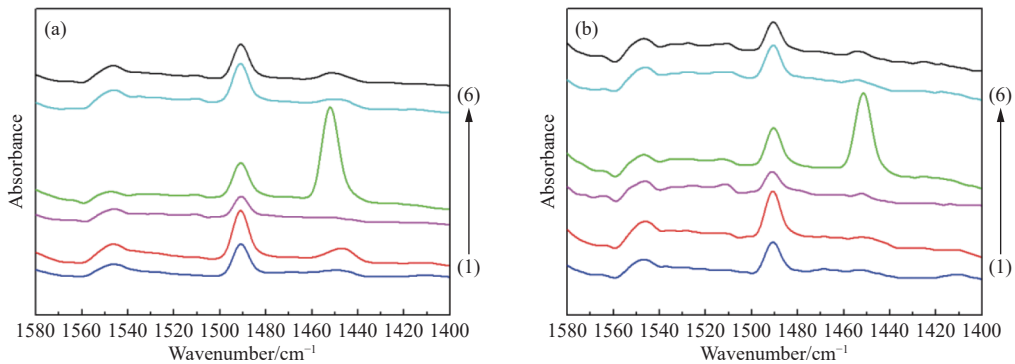
Table 1　Relative crystallinity, BET specific area and pore volume of modified ZSM-5 molecular sieves by hydrothermal treatment

Sample	Relative crystallinity /%	BET specific area /($m^2 \cdot g^{-1}$)	Micropore specific area /($m^2 \cdot g^{-1}$)	Total pore volume /($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Micropore volume /($cm^3 \cdot g^{-1}$)
Z	100	283.0	220.2	0.186	0.114
P-Z-S	94.7	296.2	151.1	0.177	0.065
P-Fe-Z-S	82.9	286.2	120.3	0.170	0.054
P-La-Z-S	80.3	295.2	117.0	0.200	0.053
P-Cu-Z-S	77.6	261.5	117.7	0.167	0.052
P-Y-Z-S	88.2	283.2	95.9	0.179	0.048
P-W-Z-S	90.8	274.8	121.9	0.187	0.055

表 1 还列出了水热处理后改性 ZSM-5 分子筛的比表面积和孔体积。从表 1 可以看出, 与水热处理后的磷改性 ZSM-5 分子筛 P-Z-S 相比, 采用磷和过渡金属氧化物改性后的分子筛总比表面积、微孔面积、微孔体积均有不同程度的下降, 这可能是由于磷和过渡金属氧化物在 ZSM-5 分子筛孔道内部发生团聚, 堵塞了部分微孔, 从而引起总比表面积、微孔面积、微孔体积的下降。

2.1.2　ZSM-5 改性后的酸性质

ZSM-5 分子筛的酸类型对其催化裂解反应性能具有重要的影响, 对水热处理后改性 ZSM-5 分子筛进行吡啶吸附红外光谱分析, 如图 2 所示。1450 和 1550 cm^{-1} 处的吡啶吸附红外吸收峰分别归属于 L 酸中心和 B 酸中心[24]。



(1) P-Z-S, (2) P-Fe-Z, (3) P-La-Z, (4) P-Cu-Z, (5) P-Y-Z, (6) P-W-Z.

图 2　水热处理后改性 ZSM-5 分子筛的吡啶吸附红外光谱谱图

Fig. 2　Pyridine adsorption FT-IR spectra of modified ZSM-5 molecular sieves by hydrothermal treatment (Pyridine adsorption FT-IR spectra at (a) 200 and (b) 350 °C)

表 2 列出了 ZSM-5 分子筛改性后的吡啶吸附红外酸性数据。从表 2 可以看出, 除了 P-Cu-Z-S 分子筛以 L 酸中心为主以外, 其他改性分子筛主要以 B 酸中心为主, 所有改性分子筛的 B 酸以强酸为主。与 P-Z-S 分子筛相比, P-Fe-Z-S 分子筛的 B 酸总酸量和 L 酸总酸量显著增加, B 酸强酸量显著增加, L 酸强酸量基本不变; P-La-Z-S 分子筛的 B 酸总酸量基本不变, L 酸总酸量显著减少, B 酸强酸量略有增加, L 酸强酸量基本不变; P-Cu-Z-S 分子筛的 B 酸总酸量略有减少, L 酸总酸量大

幅度增加, B 酸强酸量略有增加, L 酸强酸量大幅度增加; P-Y-Z-S 分子筛的 B 酸总酸量显著增加, L 酸总酸量略有增加, B 酸强酸量和 L 酸强酸量均略有增加; P-W-Z-S 分子筛的 B 酸总酸量和 L 酸总酸量均略有增加, B 酸强酸量和 L 酸强酸量均略有增加。对比改性分子筛的 L_T/B_T, 比 P-Z-S 的 L_T/B_T 低的只有 P-La-Z-S 分子筛; 对比改性分子筛的 L_S/B_S, 比 P-Z-S 的 L_S/B_S 低的有 P-Fe-Z-S 分子筛和 P-La-Z-S 分子筛, 说明不同过渡金属改性可以明显影响分子筛的 B 酸与 L 酸的比例。

表 2　水热处理后改性 ZSM-5 分子筛的酸性质

Table 2　Acidic properties of modified ZSM-5 molecular sieves by hydrothermal treatment

Sample	200 ℃			350 ℃		
	acid amount /(μmol·g^{-1})		L_T/B_T	acid amount/(μmol·g^{-1})		L_S/B_S
	total B acid	total L acid		strong B acid	strong L acid	
P-Z-S	39.1	11.0	0.28	23.5	1.8	0.08
P-Fe-Z-S	54.8	29.3	0.54	33.9	1.8	0.05
P-La-Z-S	39.1	7.3	0.19	26.1	1.8	0.07
P-Cu-Z-S	31.3	230.9	7.37	28.7	98.9	3.44
P-Y-Z-S	54.8	16.5	0.30	31.3	5.5	0.18
P-W-Z-S	49.6	18.3	0.37	31.3	7.3	0.23

Note: L_T/B_T represents the ratio of total acid amount of L acid to total acid amount of B acid, L_S/B_S represents the ratio of acid amount of strong L acid to acid amount of strong B acid.

2.2　ZSM-5 分子筛催化不同结构 C_7 烃裂解反应性能

图 3 列出了改性 ZSM-5 分子筛催化不同结构 C_7 烃裂解反应的转化率及主要产品收率。对比分析不同结构 C_7 烃的催化裂解性能, 从图 3(a)中可以看出, 对于不同金属改性的 ZSM-5 分子筛, 均表现出了正庚烷的转化率最高, 3-甲基己烷次之, 甲基环己烷最低, 分析其原因可能是由于不同结构 C_7 烃的分子尺寸差异导致。ZSM-5 分子筛可容纳的最大球形直径只有 0.636 nm[25], 而正庚烷的最小截面尺寸和最大截面尺寸分别为 0.54 nm×0.61 nm 和 0.64 nm×0.91 nm[26], 甲基环己烷的临界直径为 0.66 nm[27], 已经超过 ZSM-5 分子筛可容纳的最大球形直径 0.636 nm, 较大的分子尺寸不容易进入改性 ZSM-5 分子筛孔道内发生反应, 从而导致 3-甲基己烷和甲基环己烷的转化率较低。同时, 从图 3(b)−(e)可以看出, 相比于 3-甲基己烷和甲基环己烷, 由于正庚烷的转化率高, 其乙烯、丙烯和丁烯等低碳烯烃收率以及甲烷+乙烷+丙烷+丁烷收率也高。在 P-W-Z-S 分子筛上, 正庚烷催化裂解的乙烯、丙烯、丁烯的收率分别达到了 17.1%、23.7% 和 12.4%。对于 3-甲基己烷和甲基环己烷的催化裂解, 结合表 1、表 2 和图 3 发现, 与 P-Z-S 分子筛相比, P-La-Z-S 分子筛总 B 酸量相当, 但强 B 酸量略高, 催化 3-甲基己烷和甲基环己烷裂解的转化率分别增加 2.2 和 5.4 个百分点, 表明 3-甲基己烷和甲基环己烷的高效转化需要催化剂具有较高的强 B 酸量, 而 P-Y-Z-S 分子筛的强 B 酸量高, 但其催化 3-甲基己烷和甲基环己烷转化率低, 可能是由于分子筛的总比表面积和微孔比表面积低, 抑制了 3-甲基己烷和甲基环己烷的催化裂解。

进一步对比 C_7 烃在不同金属改性 ZSM-5 分子筛上的催化裂解性能。从图 3 中可以看出, C_7 烃在 P-W-Z-S 分子筛上催化裂解具有高的转化率和低碳烯烃收率, 正庚烷、3-甲基己烷甲基环己烷的转化率分别为 84.7%、70.7% 和 47.2%, 乙烯收率分别为 17.1%、16.0% 和 12.5%, 丙烯收率分别为 23.7%、21.9% 和 18.3%, 丁烯收率分别为 12.4%、11.0% 和 8.2%。与 P-Z-S 分子筛相比, P-W-Z-S 分子筛催化正庚烷、3-甲基己烷和甲基环己烷的裂解转化率分别增加 4.1、6.8 和 5.1 个百分点, 乙烯收率分别增加 1.6、1.7 和 2.2 个百分点, 丙烯收率分别增加 0.6、0.9 和 0.8 个百分点, 丁烯收率分别增加 0.8、0.7 个百分点和减少 0.2 个百分点。结合表 1 和表 2 可知, 与 P-W-Z-S 分子筛相比, P-Fe-Z-S 和 P-Cu-Z-S 分子筛的比表面积和微孔比表面积相差不大, 酸量明显高于 P-W-Z-S 分子筛, 但高的酸量并未提高 C_7 烃的转化率和低碳烯烃收率。

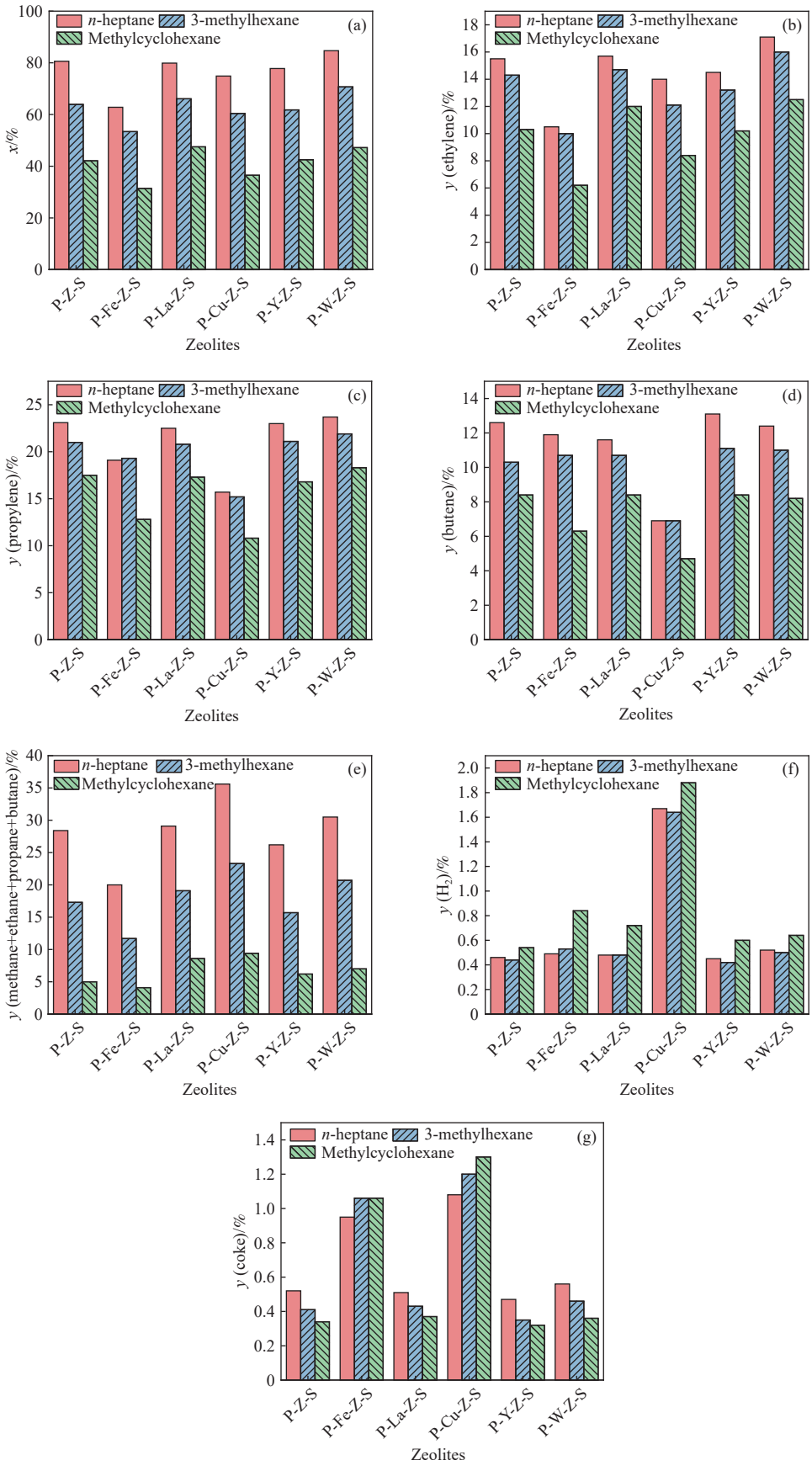


图 3　改性 ZSM-5 分子筛催化不同结构 C_7 烃裂解反应的转化率及主要产品收率

Fig. 3　Conversion and major products yield of C_7 hydrocarbons with different structures catalytic pyrolysis over modified ZSM-5

分析 C_7 烃在 P-Fe-Z-S 和 P-Cu-Z-S 分子筛上的催化裂解反应性能，发现与 P-Z-S 分子筛相比，铁、铜改性后的 ZSM-5，尤其 P-Cu-Z-S 分子筛催化正庚烷、3-甲基己烷和甲基环己烷的裂解转化率，以及乙烯和丙烯收率都显著减少，氢气和焦炭收率大幅度增加，结合表 2 的分析结果，这可能与其 L 酸量显著增加有关。Lian 等[28]研究表明，对 Mo/ZSM-5 分子筛采用 Ga 进行改性，产生的 L 酸位点促进了烯烃或芳烃的 π–π 堆积，形成稠环结构，因此，P-Fe-Z-S 和 P-Cu-Z-S 分子筛中大量的 L 酸中心可能促进了烃分子的过度脱氢反应，导致氢气和焦炭收率的增加，分子筛孔道被焦炭堵塞，C_7 烃分子无法进入孔道内进行吸附和反应，从而引起转化率和低碳烯烃的大幅度下降。

结合表 1 和表 2 可以看出，P-W-Z-S 分子筛具有较高且适宜的 L 酸总酸量和 B 酸强酸量，以及较高的比表面积，适量的 L 酸促进 C–H 键断裂，使 C_7 烃分子直接生成三配位正碳离子，从而在 B 酸的作用下继续发生 β 断裂生成乙烯，或通过脱 H^+生成 H_2，最终使原料的转化率提高，产物中的乙烯收率增加。

2.3 ZSM-5 分子筛调控不同结构 C_7 烃裂解反应路径分析

在催化裂解过程中，调整催化剂的 B 酸与 L 酸比例是引导烃类分子反应路径的关键策略，进而能够优化目标产物的选择性[29]。许顺年等[30]研究发现，磷和铁改性 ZSM-5 分子筛催化正戊烷裂解生成乙烯的选择性随着 L 酸与 B 酸比值逐渐增加而升高，增加 L 酸比例能够提高乙烯的选择性。为了分析改性 ZSM-5 分子筛中 B 酸和 L 酸对 C_7 烃催化裂解反应的影响，图 4 列出了不同结构 C_7 烃催化裂解主要产物选择性随 L_T/B_T 变化规律，从图 4(a)可以看出，不同结构 C_7 烃的乙烯+丙烯选择性存在较大的差别，在相同的 L_T/B_T 条件下，甲基环己烷的乙烯+丙烯选择性最高，3-甲基己烷的次之，正庚烷的最低，随着 L_T/B_T 的增加，三种原料的乙烯+丙烯选择性总体上都呈现先增加后降低的趋势。从图 4(b)可以看出，不同结构 C_7 烃的氢气选择性存在一定的差别，在相同的 L_T/B_T 条件下，甲基环己烷的氢气选择性最高，3-甲基己烷的氢气选择性略高于正庚烷的氢气选择性。随着 L_T/B_T 的增加，三种原料的氢气选择性总体上都呈现增加的趋势。从图 4(c)可以看出，当 L_T/B_T 低于 0.4 时，正庚烷和 3-甲基己烷的焦炭选择性基本相当，甲基环己烷的焦炭选择性略高于 3-甲基己烷和正庚烷的焦炭选择性，但当 L_T/B_T 高于 0.5 时，三种原料的焦炭选择性显著增加，且甲基环己烷的焦炭选择性最高，3-甲基己烷的次之，正庚烷的最低，这表明不同结构 C_7 烃的产物选择性有差异，可能与其催化裂解反应路径有关。综合图 4(a)−(c)可以看出，适宜的 L 酸/B 酸比例有利于温和脱氢，提高乙烯+丙烯选择性，从而有利于增产低碳烯烃，过高的 L 酸/B 酸比例会促进氢气和焦炭生成，导致乙烯+丙烯选择性的降低。

为了阐明改性 ZSM-5 分子筛的酸类型对 C_7 烃催化裂解过程中单分子和双分子裂解反应路径的影响，根据 Wielers 等[31]提出的计算裂化机理比率(CMR)的方法，对不同结构 C_7 烃催化裂解进行了单分子与双分子裂解反应机理贡献比率计算，如图 4(d)所示。在所有的 L_T/B_T 取值范围内，CMR 都大于 60，表明磷和过渡金属改性分子筛催化 C_7 烃裂解反应中以单分子反应为主。当 L_T/B_T 低于 0.4 时，随着 L_T/B_T 比值增加，CMR 总体上呈现增加趋势，说明增加 L 酸可以抑制双分子裂解反应，提高单分子裂解反应路径。然而，当 L_T/B_T 高于 0.5 时，CMR 值降低，可能是由于大量 L 酸中心过度促进了脱氢反应导致生焦，使分子筛的孔道被焦炭堵塞，阻碍了原料进入分子筛孔道内部发生单分子裂解反应。

根据烃分子催化裂解反应规则，进一步分析不同结构 C_7 烃在改性 ZSM-5 的 B 酸和 L 酸上的单分子裂解反应机理，如图 5 所示。当正庚烷、3-甲基己烷和甲基环己烷在改性 ZSM-5 分子筛的 B 酸中心上进行催化裂解反应时，B 酸中心提供 H^+，使 C_7 烃分子首先形成不稳定的五配位正碳离子中间体，裂解生成短链烷烃分子和短链的三配位正碳离子。由于短链烷烃分子化学键能较高，难以进一步裂解，会导致产物中低碳烯烃收率较低。而在 L 酸中心上，L 酸通过接受电子对促进 C–H 键断裂，使 C_7 烃分子直接生成三配位正碳离子，进一步裂解为低碳烯烃和新的三配位正碳离子。若新生成的三配位正碳离子继续发生 β 断裂或通过脱 H^+生成 H_2，则产物中仅包含低碳烯烃和 H_2，有助于实现低碳烯烃收率的最大化。因此，在 L_T/L_B 比值为 0.1−0.4 时，随着该比值增大，C_7 烃分子更倾向于通过单分子裂解路径反应，从而提高低碳烯烃选择性。其根本原因在于，相较于 B 酸中心，L 酸中心可促进 C_7 烃发生脱氢裂解反应，抑

制短链烷烃的生成。然而，当 L_T/L_B比值过高(高于 0.5)时，C_7 烃分子在裂解过程中易发生过度脱氢，导致焦炭生成量增加。由此可见，适宜的 L 酸比例有助于促进单分子裂解路径与温和脱氢过程，从而提高低碳烯烃收率。

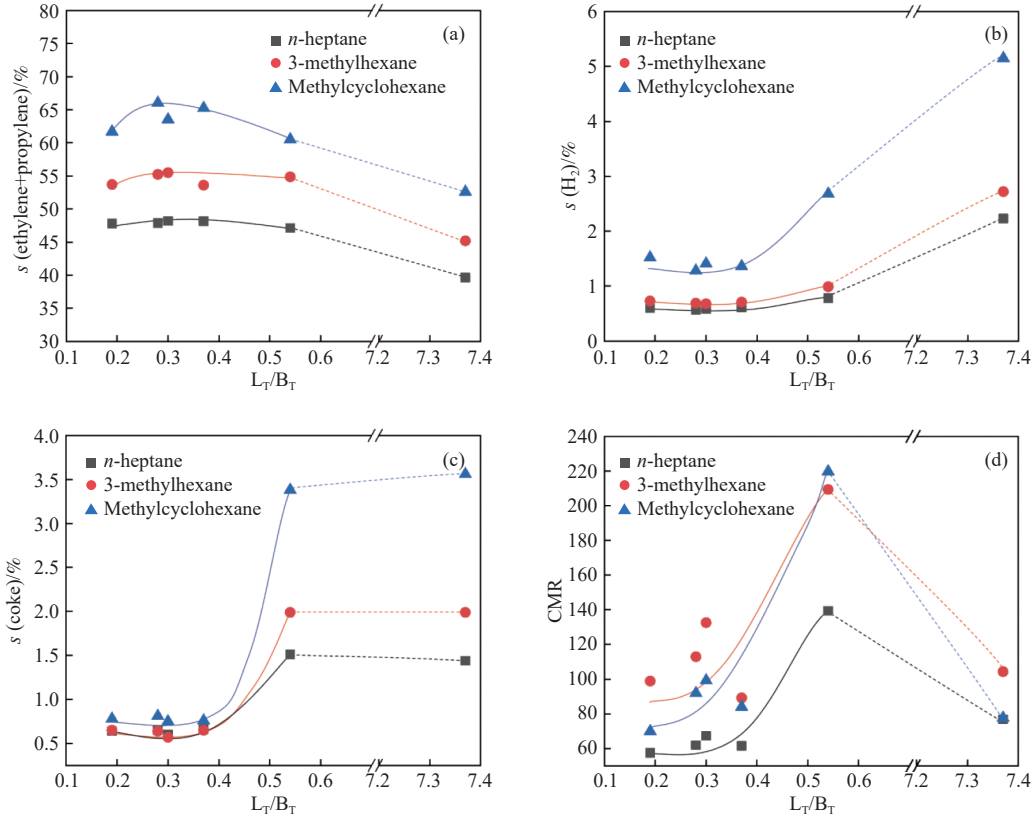


图 4　不同结构 C_7 烃催化裂解主要产物选择性及 CMR 随 L_T/B_T 的变化

Fig. 4　Selectivity of major products for C_7 hydrocarbons with different structures catalytic pyrolysis over modified ZSM-5 and the variation of CMR with L_T/B_T

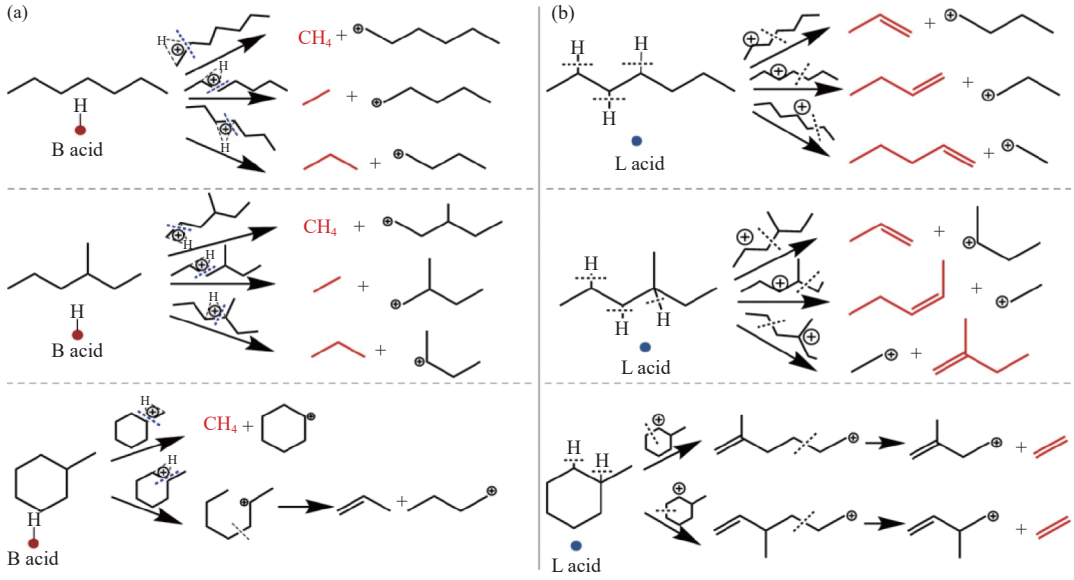


图 5　不同结构 C_7 烃在改性 ZSM-5 的 B 酸和 L 酸上的单分子裂解反应机理示意图

Fig. 5　Single-molecule cracking reaction mechanism of C_7 hydrocarbons with different structures on B acid and L acid of modified ZSM-5

综合上述分析，改性 ZSM-5 催化不同结构 C_7 烃裂解反应路径如图 6 所示。不同结构 C_7 饱和烃可以在改性 ZSM-5 的 B 酸中心发生质子化裂解，生成低碳烷烃和低碳烯烃。当 B 酸中心过量后，会导致低碳烯烃进一步发生氢转移、芳构化和生焦反应生成低碳烷烃、芳烃和焦炭。不同结构 C_7 饱和烃也可以在过渡金属形成的 L 酸中心上发生 C–H 键断裂，脱氢生成烯烃，进一步裂解为低碳烯烃，有利于提高低碳烯烃选择性。当 L 酸中心过量后会导致中间产物烯烃过度脱氢，生成芳烃和焦炭，不利于增产低碳烯烃。因此，与单独磷改性的 ZSM-5 相比，过渡金属改性形成的适量 L 酸有利于温和脱氢，提高低碳烯烃选择性，从而提高低碳烯烃收率。

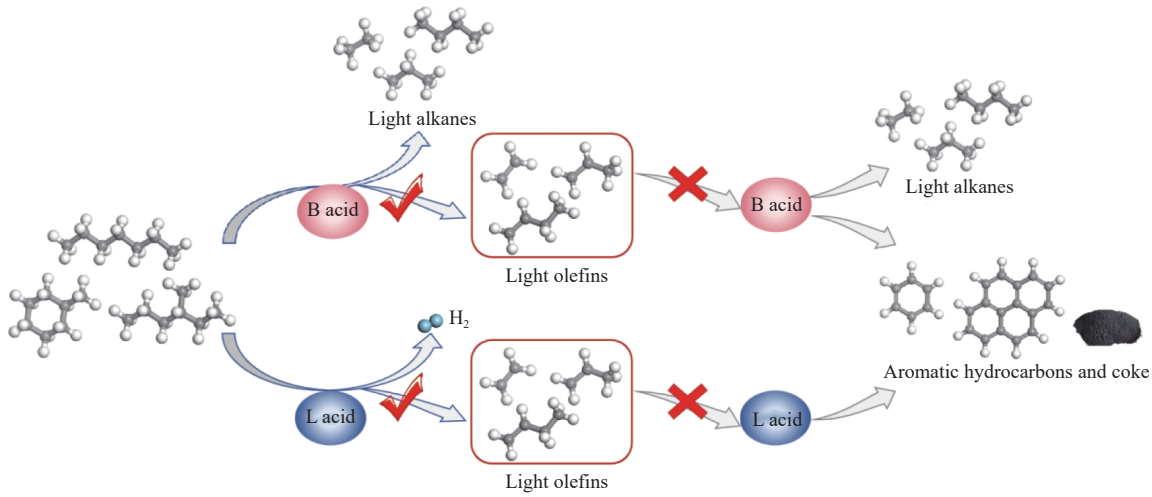


图 6　不同结构 C_7 烃在改性 ZSM-5 上的催化裂解反应路径示意图

Fig. 6　Catalytic pyrolysis reaction pathways of C_7 hydrocarbons with different structures over modified ZSM-5

3　结　论

采用磷和不同过渡金属对 ZSM-5 分子筛进行改性后，改性分子筛的 B 酸都以强酸为主，L 酸都以弱酸为主；除了采用磷和铜改性分子筛的 B 酸总酸量下降以外，其他改性分子筛的 B 酸总酸量均有所增加；对于 L 酸总酸量而言，与磷改性相比，除了采用磷和镧金属改性分子筛的 L 酸总酸量下降以外，其他改性分子筛的 L 酸总酸量均有所增加。

对于不同结构的 C_7 烃，正构烷烃的催化裂解性能最优，异构烷烃次之，而环烷烃的最差，这与它们的分子尺寸相关，较大的分子尺寸不容易进入改性 ZSM-5 分子筛孔道内发生反应。

改性 ZSM-5 分子筛中的 L 酸具有较强的脱氢作用，L 酸总酸量与 B 酸总酸量比值对反应产物有较大的影响，L 酸过量将导致氢气和焦炭产率显著增加，从而堵塞分子筛孔道，引起转化率的下降，导致乙烯和丙烯收率降低；适宜的 L 酸总酸量与 B 酸总酸量比值有利于促进单分子裂解路径与温和脱氢过程，促进 C–H 键断裂，提高乙烯和丙烯的收率。

对于 3-甲基己烷和甲基环己烷而言，需要改性分子筛具有较高的 L 酸酸量、B 酸强酸量和适宜的 L 酸总酸量与 B 酸总酸量比值，同时还需要催化剂具有较高的比表面积和微孔比表面积，才能提高其转化率和低碳烯烃收率。采用磷和钨改性的 ZSM-5 分子筛，L 酸酸量和 B 酸强酸量分别为 18.3 和 31.3 μmol/g，L_T/B_T 为 0.37，具有较好的催化裂解反应性能和最高的乙烯收率。

利益冲突声明

作者声明没有利益冲突。

参考文献

[1] 刘艳会. ACO 装置结焦原因分析及处理措施[J]. 化工设计通讯, 2022, 48(8): 62−64.
(LIU Yanhui. Cause analysis and treatment measures of coking in ACO unit[J]. Chem Eng Des Commun, 2022, 48(8): 62−64.)

[2] 李福超, 袁起民, 魏晓丽. 烃分子结构对其催化裂解反应性能的影响[J]. 石油学报 (石油加工), 2020, 36(4): 661−666.
(LI Fuchao, YUAN Qimin, WEI Xiaoli. Effects of molecular structure on hydrocarbon catalytic cracking performance[J]. Acta Pet Sin(Pet Process Sect), 2020, 36(4): 661−666.)

[3] CORMA A, CORRESA E, MATHIEU Y, et al. Crude oil to chemicals: Light olefinsfrom crude oil[J]. Catal Sci Technol, 2017, 7(1): 12−46.

[4] CORMA A, GONZALEZ-ALFARO V, ORCHILLES A V.

The role of pore topology on the behaviour of FCC zeolite additives[J]. Appl Catal A: Gen, 1999, 187(2): 245−254.

[5] LEE J, HONG U G, HWANG S, et al. Catalytic cracking of C_5 raffinate to light olefins over lanthanum- containing phosphorous-modified porous ZSM -5: Effect of lanthanum content[J]. Fuel Process Technol, 2013, 109: 189−195.

[6] 孙华倩, 李宇明, 姜桂元, 等. 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[J]. 中国科学: 化学, 2021, 51(2): 242−254.
(SUN Huaqian, LI Yuming, JIANG Guiyuan, et al. The effect of bifunctionality synergy of Pt/HZSM-5 based catalyst on reaction mechanism of n-butane catalytic cracking[J]. Sci China Chem, 2021, 51(2): 242−254.)

[7] HOU X, ZHU W, TIAN Y, et al. Superiority of ZrO2 surface enrichment on ZSM-5 zeolites in n-pentane catalytic cracking to produce light olefins[J]. Micropor Mesopor Mat, 2018, 276.

[8] SENDESI S M T, TOWFIGHI J, KEYVANLOO K. The effect of Fe, P and Si/Al molar ratio on stability of HZSM-5 catalyst in naphtha thermal-catalytic cracking to light olefins[J]. Catal Commun, 2012, 27(19): 114−118.

[9] 韩蕾, 欧阳颖, 罗一斌, 等. 不同元素改性 ZSM-5 分子筛在轻烃催化裂解中的应用[J]. 石油学报 (石油加工), 2018, 34(2): 419−429.
(HAN Lei, OUYANG Ying, LUO Yibin, et al. Application of modified ZSM-5 zeolite with different elements in catalytic cracking of light hydrocarbon[J]. Acta Petrol Sin(Pet Process Sect), 2018, 34(2): 419−429.)

[10] 刘鸿洲, 汪燮卿. ZSM-5 分子筛中引入过渡金属对催化热裂解反应的影响[J]. 石油炼制与化工, 2001, 32(2): 48−51.
(LIU Hongzhou, WANG Xieqing. The effect of transition metals introduced in ZSM-5 zeolite on catalytic pyrolysis reaction[J]. Pet Process Petrochem., 2001, 32(2): 48−51.)

[11] HAN D M, SUN N N, LIU J W, et al. Synergistic effect of W and P on ZSM-5 and its catalytic performance in the cracking of heavy oil[J]. J Energy Chem, 2014, 23: 519−526.

[12] LIU M J, WANG G, ZHANG Z D, et al. Catalytic pyrolysis performance of alkanes to light olefins over bifunctional ZSM-5 zeolites[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2023, 170(105924): 1−10.

[13] 李福超, 张久顺, 袁起民. 正辛烷热裂化和催化裂化生成甲烷反应机理[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(6): 697−703.
(LI Fuchao, ZHANG Jiushun, YUAN Qimin. Mechanism of methane formation in thermal and catalytic cracking of n-octane[J]. J Fuel Chem Technol, 2014, 42(6): 697−703.)

[14] 李福超, 袁起民, 张久顺. 2, 5-二甲基己烷热裂化和催化裂化生成甲烷的机理研究. 石油炼制与化工[J]. 2014, 45(12): 1−5.
(LI Fuchao, YUAN Qimin, ZHANG Jiushun. Study on methane formation in thermal and catalytic cracking of 2, 5-dimethylhexane[J]. Pet Process Petrochem, 2014, 45(12): 1−5.)

[15] 李福超, 袁起民, 王亚敏, 等. 3-甲基庚烷热裂化和催化裂化甲烷生成机理[J]. 石油学报 (石油加工), 2015, 31(4): 853−860.
(LI Fuchao, YUAN Qimin, WANG Yamin, et al. Mechanism of methane formation in thermal and catalytic cracking of 3- methylheptane[J]. Acta Pet Sin(Pet Process Sect), 2015, 31(4): 853−860.)

[16] PANYA W, PRASERT R, NAOKI M. Effect of carbon number on the production of propylene and ethylene by catalytic cracking of straight-chain alkanes over phosphorus-modified ZSM-5[J]. Fuel Process Technol, 2020, 202: 106367.

[17] SUN H L, CAO L Y, ZHANG Y H, et al. Effect of catalyst acidity and reaction temperature on hexene cracking reaction to produce propylene[J]. Energy Fuels, 2021, 35: 3295−3306.

[18] SUN H L, ZHANG B R, WEI C H, et al. Intensifying ethylene and propylene of pentene cracking of FCC gasoline by modulating the brønsted acid site concentrations[J]. Ind Eng Chem Res, 2021, 60: 17469−17479.

[19] ZHANG X Q, GONG J H, WEI X L, et al. Increased light olefin production by sequential dehydrogenation and cracking reactions[J]. Catal, 2022, 12: 1457.

[20] LIU M J, WANG G, HOU K J, et al. Catalytic pyrolysis of straight-run light oil to light olefins: Role of molecular structure and catalytic materials[J]. Fuel, 2024, 359: 130385.

[21] MEYSAM H, MOHAMMAD G, RAMIN K. Olefins production from LPG via dehydrogenative cracking over three ZSM -5 catalysts [J]. J Sci Ind Res, 2013, 72(12): 760-766.

[22] 徐如人, 庞文琴, 于吉红, 等. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 140−141.
(XU Ruren, PANG Wenqin, YU Jihong, et al. MSPMC[M]. Beijing: Science Press, 2004: 140−141.)

[23] 董焕能. 应用于甲醇与石脑油耦合裂解 ZSM-5 催化剂的研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2022.
(DONG Huanneng. Study on ZSM-5 catalyst applied for coupled cracking of methanol and naphtha[D]. Xiamen: Xiamen University, 2022.)

[24] 黄先亮, 王正宝. 无模板剂两步法合成小颗粒 ZSM-5 沸石团聚体[J]. 催化学报, 2011, 32(11): 1702−1711.
(HUANG Xianliang, WANG Zhengbao. Synthesis of zeolite ZSM-5 small particle aggregates by a two-step method in the absence of an organic template[J]. Chin J Catal, 2011, 32(11): 1702−1711.)

[25] 刘美佳, 王刚, 许顺年, 等. 分子筛类型对正戊烷催化裂解反应性能的影响[J]. 石油学报 (石油加工), 2022, 38(5): 1010−1020.
(LIU Meijia, WANG Gang, XU Shunnian, et al. Effect of zeolite types on the performance of n-Pentane catalytic cracking reaction[J]. Acta Pet Sin(Pet Process Sect), 2022, 38(5): 1010−1020)

[26] 刘利利. 重石脑油催化裂解制烯烃的研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
(LIU Lili. Study on catalytic pyrolysis of heavy naphtha to olefin[D]. Tianjin: Tianjin University, 2012.)

[27] PITOCHELLI A R. Ion Exchange Catalysis and Matrix Effects[R]. Philadelphia: Rohm & Haas Company.

[28] LIAN S S, SUN K H, WANG Q L. Elucidating the roles of acid site on benzene production from methane dehydroaromatization over the supported Mo catalysts[J].

Chem Phys Lett, 2023, (825): 140619.

[29] CHEN F Q, MA L Y, CHENG D G, et al. Synthesis of hierarchical porous zeolite and its performance in n-heptane cracking[J]. Catal Commun, 2012, (18): 110−114.

[30] 许顺年, 王刚, 刘美佳, 等. P-Fe 改性 ZSM-5 分子筛的酸性质对正戊烷催化裂解性能的影响[J]. 石油学报 (石油加工), 2023, 39(3): 487−496.

(XU Shunnian, WANG Gang, LIU Meijia, et al. Effect of acidic properties of P-Fe modified ZSM-5 zeolite on the catalytic pyrolysis performance of n-pentane[J]. Acta Pet Sin(Pet Process Sect), 2023, 39(3): 487−496.)

[31] WIELERS A F H, VAARKAMP M F M, POST M. Relation between properties and performance of zeolites in paraffin cracking[J]. J Catal, 1991, 127(1): 51−66.

作者简介:



侯凯军(1982), 博士生, 高级工程师, 研究方向为催化裂化催化剂及催化裂化/裂解工艺研究, houkaijun1982@163.com。