

# MTP 工艺副产轻质油 在 HZSM-5 上催化裂解行为的研究

王 峰\*

(神华宁夏煤业集团煤制油分公司,宁夏银川 750411)

**摘要:**利用水热法合成了形貌相似、硅铝摩尔比不同的 HZSM-5 分子筛,通过 XRD、SEM、XRF、 $N_2$ -吸附/脱附、 $NH_3$ -TPD 和 FT-IR 方法对其进行表征,并在固定床反应器中对其催化裂解 Lurgi 甲醇制丙烯(MTP)工艺副产轻质油性能进行了评价。结果表明,硅铝摩尔比低的 HZSM-5 分子筛具有更多的 B 酸酸量、L 酸酸量及总酸酸量,这是其具有低温高活性及较低的乙烯和丙烯产率的主因。提高 HZSM-5 分子筛催化剂的硅铝摩尔比,有利于增加乙烯和丙烯的产率,且芳烃产率降低。反应温度和重时空速对 Lurgi MTP 副产轻质油催化裂解产物有明显影响。乙烯和丙烯产率随着反应温度的提高先增加后降低。增加重时空速,催化裂解中间产物组成上也发生了较大变化。低的重时空速有利于多产低碳烯烃,适宜的重时空速在  $1.5 \sim 3.0 \text{ h}^{-1}$  左右,乙烯和丙烯产率达到最高值 55.36%。

**关键词:** ZSM-5 分子筛;催化裂解;酸性;MTP 轻质油

**中图分类号:** O643

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2018)09-0122-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.09.028

## Catalytic cracking behavior of MTP by-product light oil over HZSM-5 catalyst

WANG Feng\*

(Coal to Oil Branch Company, Shenhua Ningxia Coal Industry Group Co., Ltd., Yinchuan 750411, China)

**Abstract:** In conventional hydrothermal system, HZSM-5 molecular sieves with similar morphology and different  $SiO_2/Al_2O_3$  molar ratios are synthesized and characterized by means of XRD, SEM, XRF, nitrogen adsorption/desorption,  $NH_3$ -TPD and FT-IR, respectively. Their performance in catalytic cracking by-product light oil from Lurgi methanol to propylene (MTP) process are evaluated in a fixed bed reactor. The results indicate that HZSM-5 catalyst with lower  $SiO_2/Al_2O_3$  molar ratio has more Brønsted (B) and Lewis (L) acid sites, as well as total acid sites, which is the main reason that such catalyst has the advantages of high reaction activity at low temperature and the disadvantages of low ethylene and propylene yields. The yields of ethylene and propylene over HZSM-5 catalyst with higher  $SiO_2/Al_2O_3$  molar ratio are higher than that of HZSM-5 catalyst with lower  $SiO_2/Al_2O_3$  molar ratio, while the yield trend of aromatics is contrary. The reaction temperature and the weight hourly space velocity (WHSV) can affect significantly the product distributions. The yields of ethylene and propylene passes through a maximum with increasing reaction temperature. The increase of WHSV also has impact on the composition of the intermediate products. A low WHSV is beneficial to producing low carbon olefins. The suitable WHSV is in the range of  $1.5 \sim 3.0 \text{ h}^{-1}$ , which can make the maximum combining yield of ethylene and propylene achieve 55.36%.

**Key words:** ZSM-5 molecular sieve; catalytic cracking; acidity; MTP by-product light oil

催化裂解制烯烃技术被广泛应用于石油炼制领域,该技术有效地利用高温与催化协同作用,不仅能够降低烃类转化温度和能耗,而且可以灵活调整产品结构,生产高附加值的低碳烯烃。催化裂解技术在原料适应性方面表现出极大的优势, $C_4$  烃<sup>[1]</sup>、石脑油<sup>[2]</sup>、减压瓦斯油<sup>[3]</sup>和重油<sup>[4]</sup>均可作为原料。研究表明,催化剂和原料性质对催化裂解产品分布有着重要影响。同样是轻质原料,组成不同催化裂解所得低碳烯烃的产率相差约 10%。催化剂性能不同也会造成反应过程和产品组成存在较大差异<sup>[5]</sup>。

目前, HZSM-5 分子筛因其独特的孔道结构、酸性以及良好的水热稳定性,在烃催化裂解反应中备受青睐<sup>[6-7]</sup>。

近几年,煤经甲醇制烯烃技术在国内快速发展<sup>[8-9]</sup>。截至 2017 年年底,我国甲醇制烯烃项目合计产能为 1 200 万 t/a。煤制烯烃技术生产乙烯和丙烯的同时,副产大量的混合烃。在石油资源相对紧缺的我国,如何利用好这部分数量可观的宝贵烃类资源,增加其附加值,对延长甲醇制烯烃产业链、提高煤转换附加值具有重要意义。笔者以 Lurgi

收稿日期:2018-01-21;修回日期:2018-07-13

基金项目:国际科技与交流专项资助项目(2015DFA40660)

作者简介:王峰(1976-),男,博士,高级工程师,主要从事多相催化及工艺研究,通讯联系人,wfchem@163.com。

MTP 工艺副产轻质油为模型化合物,考察其在 HZSM-5 分子筛催化剂裂解行为,并研究了获得多产低碳烯烃的催化材料应具备的性能。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

以硅溶胶(质量分数为 30%,青岛海洋化工有限公司生产)、四丙基氢氧化铵(TPAOH,质量分数为 35%,金坛市西南化工研究院生产)、氢氧化钠(NaOH,分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产)、硫酸铝( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,分析纯,北京现代东方精细化学品有限公司生产)为原料,采用水热合成体系,按照摩尔组成  $\text{SiO}_2 : 1/r\text{Al}_2\text{O}_3 : x\text{Na}_2\text{O} : y\text{TPABr} : z\text{H}_2\text{O}$  (其中  $50 < r < 500, 0.01 < x < 0.50, 0.01 < y < 0.50, 5 < z < 50$ ), 在  $160^\circ\text{C}$  下晶化 80 h。产品经抽滤、洗涤、干燥、 $540^\circ\text{C}$  焙烧 6 h, 即得 ZSM-5 分子筛原粉。经 1 mol/L 的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液以质量比 10:1 交换 2 次后,干燥、 $550^\circ\text{C}$  焙烧,压片成型的 HZSM-5 催化剂待用,命名为 Z-r。

### 1.2 催化剂表征

利用德国 Bruker D8 高级 X-射线粉末衍射仪(XRD)测定样品晶相;利用日本 Rigaku ZSX-100e 型 X 射线荧光分析仪(XRF)测定样品化学组成;利用 FEI-QUANTA200F 扫描电子显微镜(SEM)观察样品形貌;利用美国 ASAP 2020 型自动物理吸附仪对样品比表面积、孔体积、孔径分布等织构性质进行表征;利用实验室自建的  $\text{NH}_3$ -TPD 装置测定样品酸性;利用美国 NICOLET 公司生产的 MAGNA-IR

560 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析样品 B 酸和 L 酸,  $200^\circ\text{C}$  脱附后测得样品的 B 酸量和 L 酸量。

### 1.3 催化剂的评价方法

催化裂解在固定床反应装置上进行,反应管为内径 15 mm 的石英管,评价条件为:常压,  $550 \sim 650^\circ\text{C}$ , 质量空速为  $1.5 \sim 6.0 \text{ h}^{-1}$ , 催化剂装填量为 3.0 g,  $\text{N}_2$  和原料的质量比为 5:1。利用 GC-3420 型气相色谱进行在线分析, PLOT/Q 毛细管柱 ( $30 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm} \times 40.0 \mu\text{m}$ ), 反应中产生的少量  $\text{H}_2$  和 CO 等忽略不计。

产物收率均以原料为基准进行计算,计算式为:

$$Y_f = (m_i/m_n) \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $Y_f$  表示产物  $f$  的质量产率, %;  $m_i$  表示产物中  $i$  组分的质量, g;  $m_n$  表示原料的质量, g。

### 1.4 原料组成

裂解原料来自神华宁夏煤业集团 50 万 t/a MTP 工业装置, 主要含 C5~C7 组分, 由异构烷烃、烯烃和环烷烃组成, 芳烃质量分数只有 1.77%, 其组分分布如表 1 所示。

表 1 Lurgi MTP 工业装置副产轻质油组成分布  $w\%$

	<i>n</i> -P	<i>i</i> -P	<i>n</i> -O	<i>i</i> -O	cycl-O	N	A
C <sub>5</sub>	0.56	2.59	0.74	2.15	0.07	1.50	
C <sub>6</sub>	1.85	17.03	4.48	13.23	2.21	20.67	0.74
C <sub>7</sub>	2.81	6.13	5.65	4.53	1.04	9.73	1.03
C <sub>8</sub>		0.30		0.68	0.25	0.04	
合计	5.22	26.04	10.87	20.58	3.58	31.94	1.77

(上接第 121 页)

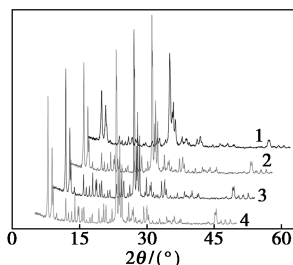
## 参考文献

- [1] 何强, 吉芳英, 李家杰. 污泥处理处置及资源化途径与新技术[J]. 给水排水, 2016, 42: 1-3.
- [2] Yuan S J, Dai X H. Sewage sludge-based functional nanomaterials: Development and applications [J]. Environmental Science: Nano, 2017, 4: 17-26.
- [3] 刘宇程, 刘骞, 陈菊, 等. 基于响应曲面法优化生物质污泥活性炭的制备方法[J]. 环境工程学报, 2017, 11: 6041-6049.
- [4] Smith K, Fowler G, Pullket S, et al. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications [J]. Water Research, 2009, 43: 2569-2594.
- [5] 张仲燕, 卞华松. 生化污泥改性制含碳吸附剂及应用研究[J]. 上海环境科学, 1996: 22-24.
- [6] 牛志睿, 喻伟东, 冯美宁, 等. 废旧碱性电池-活性污泥炭的制备及对废水中  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附[J]. 环境工程学报, 2017, 11: 4775-4782.
- [7] 张华森, 李喜宝, 冯志军, 等. 加热温度对尿素水溶液制备类石墨  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的影响及其机理[J]. 硅酸盐学报, 2018, 2: 1-7.
- [8] 刘勇军, 王维竹, 巩梦丹, 等. 氮表面修饰活性炭纤维的脱硫性能[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2014, 6: 173-177.
- [9] Ros A, Lillo-Ródenas M, Fuente E, et al. High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors [J]. Chemosphere, 2006, 65: 132-140.
- [10] Yan S C, Li Z S, Zou Z G. Photodegradation performance of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  fabricated by directly heating melamine [J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2009, 25: 10397-10401.
- [11] 喻小伟, 李宇春, 蒋娅, 等. 尿素热解研究及其在脱硝中的应用[J]. 热力发电, 2012, 41: 1-5.
- [12] 吴思展. 类石墨氮化碳( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )的合成、加工处理、修饰及其光催化性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [13] 谷麟, 周品, 袁海平, 等. 不同活化剂制备秸秆-污泥复配活性炭的机理及性能[J]. 净水技术, 2013, 32: 61-66. ■

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的形貌和结构

不同硅铝摩尔比 HZSM-5 分子筛的晶相表征结果如图 1 所示。



1—Z-50; 2—Z-100; 3—Z-300; 4—Z-500

图 1 不同硅铝摩尔比的 HZSM-5 分子筛 XRD 图

由图 1 可以看出,所合成样品结晶良好,随着硅铝摩尔比的增加,分子筛的特征衍射峰逐渐增强,相对结晶度逐渐增加(见表 2)。不同硅铝摩尔比 ZSM-5 分子筛的 SEM 图如图 2 所示。由图 2 可以

表 2 不同硅铝摩尔比 HZSM-5 分子筛的结构性质

催化剂	Z-50	Z-100	Z-300	Z-500
$n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$	57	87	284	517
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	358	360	346	357
总孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.22	0.21	0.20	0.20
B 酸密度/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	243	191	113	87
L 酸密度/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	65	57	39	34
相对结晶度/%	96	97	99	100

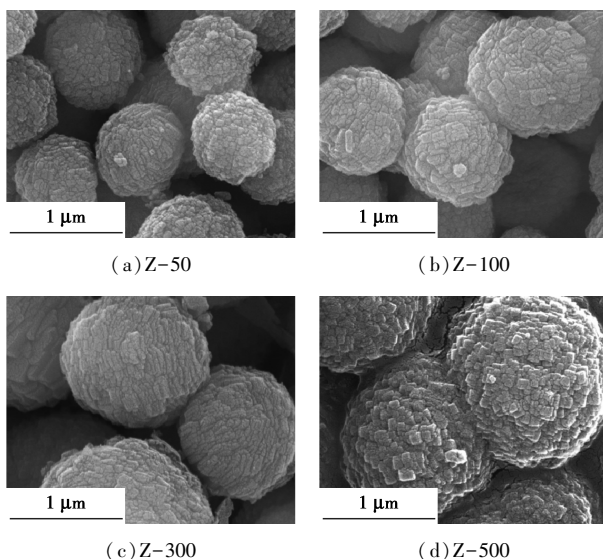


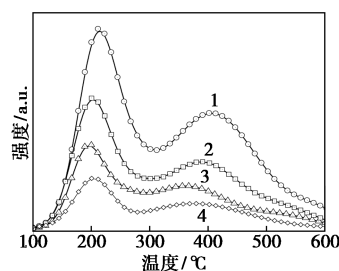
图 2 不同硅铝摩尔比 ZSM-5 分子筛的 SEM 图

看出,不同硅铝摩尔比 HZSM-5 分子筛具有相似的形貌,为平均粒径介于  $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$  的球型。因此,硅铝摩尔比的改变不影响 HZSM-5 分子筛的形貌,但随着硅铝摩尔比的增加,其平均粒径逐渐增加。

不同硅铝摩尔比 HZSM-5 分子筛的物性数据如表 2 所示。由表 2 可以看出,所合成样品的比表面积和孔体积具有相似性,BET 比表面积介于  $346 \sim 360 \text{ m}^2/\text{g}$ ,总孔体积分别约为  $0.22, 0.21, 0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$  和  $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,与文献[10]中的报道结果类似。因此,随着硅铝摩尔比的改变,采用本研究的合成体系合成的 HZSM-5 分子筛结构性质变化不大。总体而言,合成的 HZSM-5 分子筛可以在最大程度上降低催化剂的晶貌、孔道结构以及其他杂质等因素对其催化性能的影响。

### 2.2 催化剂酸性

用  $\text{NH}_3$ -TPD 对不同硅铝摩尔比 HZSM-5 分子筛的酸性进行表征,结果如图 3 所示。



1—Z-50; 2—Z-100; 3—Z-300; 4—Z-500

图 3 不同硅铝摩尔比 ZSM-5 分子筛的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线

由图 3 可以看出,随着 HZSM-5 硅铝摩尔比的增加,低温脱附峰和高温脱附峰的温度均向低温方向移动,说明分子筛弱酸位和强酸位的酸强度都有所降低,同时总酸量也呈下降趋势。这与 FT-IR 的表征结果一致(如表 2 所示)。当硅铝摩尔比由 57 增加到 517, HZSM-5 催化剂的 L 酸密度从  $65 \mu\text{mol}/\text{g}$  减少到  $34 \mu\text{mol}/\text{g}$ ,而 B 酸密度从  $243 \mu\text{mol}/\text{g}$  减少为  $87 \mu\text{mol}/\text{g}$ 。由此可见,硅铝摩尔比对 HZSM-5 分子筛 B 酸密度影响明显。对于 ZSM-5 分子筛来说,B 酸来自于与  $\text{Al}^{3+}$  四面体结构缔结的质子  $\text{H}^+$ ,L 酸来自三配位铝原子<sup>[11-12]</sup>。随着硅铝摩尔比的降低, $\text{Al}^{3+}$  中心数的增加,所缔结的质子  $\text{H}^+$  的数量增加,因此 B 酸量增加。另一方面,由于硅铝摩尔比的降低,铝原子的配位不饱和度增大,导致 L 酸也随之增加。由于其明显的酸性差异,可以推测在催化裂解反应过程中,对产物分布有较大的影响。

## 2.3 催化剂性能评价

### 2.3.1 酸性影响

在  $600^{\circ}\text{C}$ 、 $1.5\text{ h}^{-1}$  和  $\text{N}_2/\text{油}$  比 5.0 条件下, 考察不同硅铝摩尔比 HZSM-5 催化剂对 Lurgi MTP 工艺副产轻质油催化裂解反应的影响, 结果如图 4 所示。

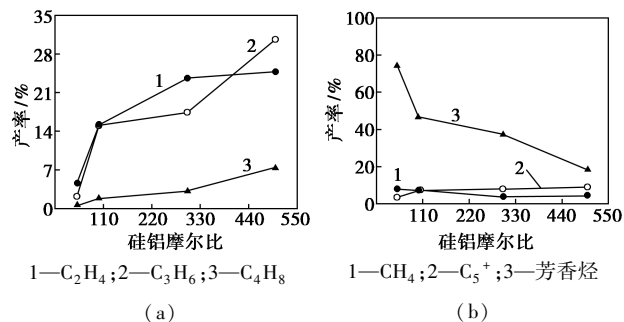


图 4 Lurgi MTP 工艺副产轻质油在不同硅铝摩尔比 ZSM-5 分子筛上催化裂解反应

由图 4 可以看出, 在催化剂孔道结构影响因素不大的情况下, 裂解产品分布与催化剂的酸量存在较好的对应关系。在 Z-50 催化剂上, 乙烯和丙烯产率最低, 分别只有 4.52% 和 2.16%。而甲烷和芳烃的产率最高, 分别达到 15.08% 和 74.10%。表明原料在 Z-50 催化剂上裂解深度较大, 氢转移、环化、脱氢芳构化等二次反应占主导作用, 因此不利于提高乙烯和丙烯产率; 随着硅铝摩尔比的增加, 乙烯和丙烯的产率提高, 甲烷和芳烃的产率逐渐降低; 在硅铝摩尔比为 517 的 Z-500 催化剂上, 乙烯和丙烯产率达到最大值, 分别为 24.77% 和 30.59%, 而芳烃产率降至最低。

在 ZSM-5 分子筛催化裂解烷烃反应中, B 酸中心上仅通过正碳离子进行裂化反应, 而 L 酸中心上既可以发生自由基反应, 也可以通过正碳离子进行反应。自由基反应的最终产物是焦炭和干气, 而 L 酸酸性较强时, 正碳离子反应通过脱氢、环化和脱氢等反应生成芳烃<sup>[13-14]</sup>。因此 B 酸才是催化裂解反应的理想酸性中心, 但 B 酸酸量必须控制在合理的范围内。在本研究中, HZSM-5 催化剂 B 酸酸量控制在  $87\ \mu\text{mol/g}$ , 可取得较佳的催化裂解结果。从表 2 可以看出, 低硅铝摩尔比的 ZSM-5 分子筛中 L 酸占总酸量的比例更大。另一方面, 低硅铝摩尔比的 ZSM-5 分子筛中 B 酸酸量较多, 反而不利于提高乙烯和丙烯的产率。由反应结果可以看出, 在一定范围内, 提高 HZSM-5 分子筛硅铝摩尔比有利于提高 Lurgi MTP 工艺副产轻质油催化裂解制乙烯和丙烯的产率。

### 2.3.2 温度影响

不同温度下, Lurgi MTP 工艺副产轻质油在 Z-500 分子筛上催化裂解的反应结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, 随着反应温度的增加, 乙烯与丙烯产率先增加后减少, 而芳香烃产率始终呈上升趋势。在  $600^{\circ}\text{C}$  时, 丙烯产率达到最高 30.59%, 而在  $625^{\circ}\text{C}$  时, 乙烯产率达到最高 31.5%。在裂解反应中, 乙烯主要是由烯烃和链烷烃遵循自由基机理和五配位的正碳离子机理生成, 而丙烯主要是由烯烃遵循三配位的正碳离子机理生成<sup>[15-16]</sup>。在本研究中, 在较低的反应温度下, 丙烯产率高于乙烯产率主要是 Lurgi MTP 工艺副产轻质油的烯烃含量比较高, 且三配位的正碳离子反应的活化能比自由基反应和五配位的正碳离子反应所需要的活化能低。随着反应温度的提高, 乙烯产率增长速度大于丙烯产率, 在  $625^{\circ}\text{C}$  时达到最大, 但温度过高时, 乙烯和丙烯二次反应加剧, 产率反而减少。这说明温度的改变对乙烯产率增长速度影响更大。

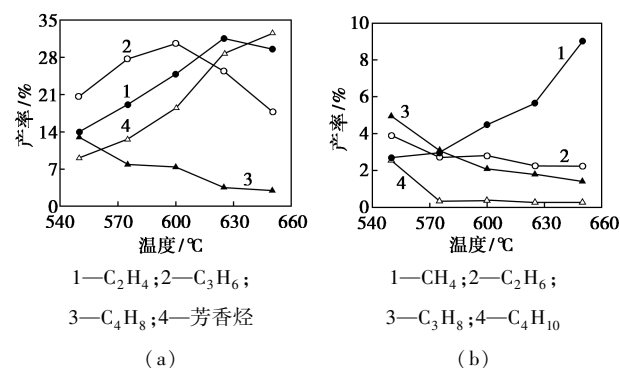


图 5 Lurgi MTP 工业装置副产轻质油在 HZSM-5 分子筛上催化裂解性能

从图 5 中可以看出, 随着反应温度的升高,  $\text{CH}_4$  产率呈上升趋势, 而乙烷和丙烷产率的趋势相反。表明随着反应温度升高, 裂解反应程度加深。烃类的催化裂解反应包括遵循正碳离子机理的催化裂化反应和遵循自由基机理的热裂化反应<sup>[15-16]</sup>。在较低的反应温度下, 原料的转化主要遵循正碳离子机理, 所以甲烷产率比较低。随着反应温度的升高, 催化裂化反应和热裂化反应的速率都在增加, 且后者的增加幅度大于前者的增加幅度, 导致甲烷产率快速增加。本研究中, Lurgi MTP 工艺副产轻质油裂解较为适宜的反应温度为  $600^{\circ}\text{C}$ , 乙烯和丙烯总产率可达到 55.36%。

### 2.3.3 空速影响

原料在 Z-500 催化剂上不同重时空速时的裂

解反应结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,重时空速从  $1.5 \text{ h}^{-1}$  增加到  $3.0 \text{ h}^{-1}$ , 乙烯和丙烯的产率变化不明显, 而芳烃产率变化较明显, 提高了 15.69%。进一步提高重时空速, 乙烯、丙烯和芳烃收率呈降低趋势, 尤其重时空速由  $4.5 \text{ h}^{-1}$  增加到  $6.0 \text{ h}^{-1}$ , 乙烯、丙烯和芳烃产率快速下降。在较低的空速下, 原料停留时间长, 这意味着裂解中间产物有更多的时间来发生二次反应, 反应深度加大。中间产物一方面可以继续裂化为更小分子的气体烃类, 另一方面也可能发生聚合和芳构化等反应生成更高碳数的烃, 从而造成生成的芳烃和低碳烷烃(甲烷、乙烷和丙烷)较多, 分别达到 18.43% 和 9.35%。当空速进一步提高到一定程度后, 原料与催化剂活性中心接触时间减少, 转化率下降, 乙烯和丙烯的收率也随之下降。芳烃随着空速的增加先增加减少, 主要是因为产物流中烯烃的含量变化导致的。在本研究中, 低重时空速有利于多产低碳烯烃, 适宜的重时空速在  $1.5 \sim 3.0 \text{ h}^{-1}$  左右。

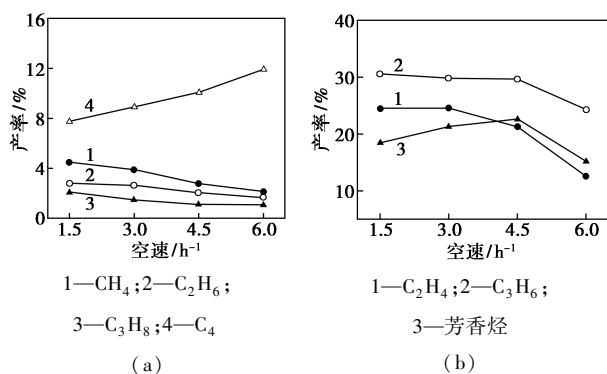


图 6 不同重时空速下 Lurgi MTP 工业装置副产轻质油在 HZSM-5 分子筛上催化裂解性能

### 3 结论

(1) 硅铝摩尔比的改变主要影响 HZSM-5 的酸性性质, 对其织构性质基本影响不大。在一定范围内, 提高 ZSM-5 分子筛硅铝摩尔比有利于提高 Lurgi MTP 工艺副产轻质油催化裂解制乙烯和丙烯的产率。

(2) 以 Lurgi MTP 工艺副产轻质油为原料, 在反应温度为  $550 \sim 650^\circ\text{C}$  范围内, 以多产低碳烯烃(乙烯、丙烯等)为目标, 则应采用较高硅铝摩尔比的 ZSM-5 分子筛为催化剂, 如在硅铝摩尔比为 517 的 ZSM-5 分子筛上, 反应温度为  $600^\circ\text{C}$ , 重时空速为  $1.5 \text{ h}^{-1}$  时, 乙烯和丙烯的收率分别可达到 24.77% 和 30.59%, 且芳烃和甲烷产率较低。

### 参考文献

- [1] Li L, Gao J S, Xu C M, *et al.* Reaction behaviors and mechanisms of catalytic pyrolysis of C4 hydrocarbons [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 116(3): 155-161.
- [2] Corma A, Mengual J, Miguel P J. Stabilization of ZSM-5 zeolite catalysts for steam catalytic cracking of naphtha for production of propene and ethene [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 421-422: 121-134.
- [3] Nilsson P, Massoth F E, Otterstedt J E. Catalytic cracking of heavy vacuum gas oil [J]. *Applied Catalysis*, 1986, 26: 175-189.
- [4] Meng X H, Xu C M, Gao J S, *et al.* Studies on catalytic pyrolysis of heavy oils: Reaction behaviors and mechanistic pathways [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 294(2): 168-176.
- [5] Schallmoser S, Ikuno T, *et al.* Impact of the local environment of Brønsted acid sites in ZSM-5 on the catalytic activity in *n*-pentane cracking [J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 316: 93-102.
- [6] Rahimi N, Karimzadeh R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 398: 1-17.
- [7] Reza K, Ramin K. Synthesis of mesoporous ZSM-5 from rice husk ash with ultrasound assisted alkali-treatment method used in catalytic cracking of light naphtha [J]. *Advanced Powder Technology*, 2017, 28: 1888-1897.
- [8] Li H, Xin G J, Tian L L, *et al.* Preparation of composite zeolites in polymer hydrogels and their catalytic performances in the methanol-to-olefin reaction [J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 165: 87-93.
- [9] 王峰, 颜蜀雋, 雍晓静, 等. 稀释蒸汽中  $\text{Na}^+$  及焦炭对甲醇制丙烯催化剂性能影响 [J]. *物理化学学报*, 2013, 29(2): 358-364.
- [10] Mochizuki H, Yokoi T, Imai H, *et al.* Facile control of crystallite size of ZSM-5 catalyst for cracking of hexane [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 145: 165-171.
- [11] 朱洪法. 催化剂载体制备及应用技术 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2002: 462.
- [12] 王文兰, 刘百军, 曾贤君. 低硅铝比 ZSM-5 分子筛上 C4 烃的催化裂解反应 [J]. *物理化学学报*, 2008, 24(11): 2102-2107.
- [13] Tran T M, Gnep S N, Szabo G, *et al.* Comparative study of the transformation of *n*-butane, *n*-hexane and *n*-heptane over H-MOR zeolites with various Si/Al ratios [J]. *Applied Catalysis*, 1998, 170(1): 49-58.
- [14] 张领辉, 李再婷, 许友好. 不同晶粒大小的 ZSM-5 分子筛催化剂的裂化反应差异 [J]. *石油炼制与化工*, 1995, 26(10): 38-42.
- [15] Kissin Y V. Chemical mechanisms of catalytic cracking over solid acidic catalysis: Alkanes and alkenes [J]. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 2001, 43: 85-146.
- [16] Corma A, Orchilles A V. Views on the mechanism of catalytic cracking [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 35-36: 21-30. ■