

Ni 改性 ZSM-5 催化裂解正己烷的研究

陈雪琴, 何 牧, 刘 静, 周晓龙*

(华东理工大学化工学院石油加工研究所, 上海 200237)

摘要:采用浸渍法制备了 Ni/ZSM-5 分子筛, 利用 X 射线衍射、N₂ 吸附-脱附、NH₃-程序升温脱附等方法考察了 Ni 负载对催化剂晶相、孔结构和酸性质的影响, 并用于催化正己烷裂解。结果表明, Ni 负载降低了 ZSM-5 的比表面积、微孔孔容和原有中强酸量, 当 Ni 质量分数 ≥ 0.6% 时, 分子筛出现新的强酸位且该处酸量随 Ni 质量分数的提高而增大。Ni 对分子筛孔道和酸性的调控作用提高了轻质烯烃选择性。在反应温度为 600℃、N₂ 为载气、V(N₂):V(反应物)=9:1、正己烷质量空速为 6 h⁻¹、Ni 质量分数为 2.0% 时, C₂₋₄ 的总选择性为 56.07%, 收率为 40.22%, 与未改性 ZSM-5 相比选择性提升了 18.70%。

关键词: Ni; ZSM-5; 催化裂解; 正己烷; 轻质烯烃

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)01-0174-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.01.035

Catalytic cracking of *n*-hexane over Ni modified ZSM-5

CHEN Xue-qin, HE Mu, LIU Jing, ZHOU Xiao-long*

(Petroleum Processing Research Institute, School of Chemical Engineering,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Ni/ZSM-5 catalysts are prepared by impregnation method, and used in *n*-hexane cracking. The crystal phase structure, pore structure and acidity of the catalysts are characterized by X-ray diffraction, N₂ adsorption-desorption, and NH₃-programmed temperature desorption, in order to explore the influences of Ni modification on ZSM-5. Results suggest that specific surface area, micropore volume, and the amount of medium-strong acid site of ZSM-5 are reduced due to the addition of Ni. As the content of Ni exceeds 0.6 wt.%, new strong acid sites appear and new acid content increases with Ni loading amount. Modification on pore volume and acidity of ZSM-5 by Ni improves the selectivity of light olefins in the catalytic cracking of *n*-hexane. Total selectivity and yield of C₂₋₄ can reach 56.07% and 40.22%, respectively when Ni loading amount is 2.0 wt.%, the temperature remains at 600℃, nitrogen is used as carrier gas, and the volume ratio of nitrogen to *n*-hexane is 9:1, and the mass space velocity of *n*-hexane is 6 h⁻¹. Total selectivity is 18.70% higher than that over unmodified ZSM-5.

Key words: Ni; ZSM-5; catalytic cracking; *n*-hexane; light olefins

乙烯、丙烯是重要的石化原料,主要用于生产聚乙烯、聚丙烯等,市场需求较高^[1-2]。全球约 95% 的乙烯和 57% 的丙烯由热裂解生产^[3]。热裂解需在 850~900℃ 运行,是典型的高耗能工艺,不仅对设备要求苛刻,还会产生大量温室气体^[2-4]。与热裂解相比,催化裂解具有反应条件温和、产品结构可调控等优点^[2-3]。在我国,裂解原料以石脑油为主,主要成分为 C₅~C₁₀ 的烷烃^[5]。因此烷烃催化裂解研究十分重要。

单、双分子理论是目前流行的烷烃催化裂解机理^[6-9]。根据该理论,烷烃经质子化产生五配位碳正离子,进而分解为烷烃分子和三配位碳正离子,三配位碳正离子通过氢转移反应完成双分子裂解的链传递,最后发生 β-断裂生成烯烃。其中,五配位碳正离子的产生具有较高能垒。烯烃不需要经过五配

位碳正离子过渡态便可形成三配位碳正离子,且烯烃裂解的引发过程不会释放饱和烃类^[10]。因此,烷烃脱氢裂解有望提高产物中烯烃选择性。

ZSM-5 具有合适的酸性质和孔结构,广泛用于烷烃裂解^[11-13]和脱氢芳构化^[14-15]。金属改性可调节 ZSM-5 的酸性质,引入脱氢金属有助于在反应初始阶段形成烯烃^[13,16-17]。Maia 等^[18]发现在 ZSM-5 中引入 Ni 可提高异丁烷裂解活性,且异丁烷会先在 Ni 活性位上脱氢进而在酸性位上裂解。Ferreira 等^[19]用离子交换法将 Ni 引入沸石催化剂,并用于催化正己烷和异丁烷裂解,结果表明, Ni 活性位和催化剂中的 B 酸构成了脱氢-裂解双功能催化剂。

笔者采用浸渍法制备了 Ni 改性 ZSM-5 并用于催化正己烷裂解,考察了 Ni 质量分数对裂解活性和产物分布的影响。

收稿日期:2020-03-10;修回日期:2020-11-07

作者简介:陈雪琴(1993-),女,硕士研究生,研究方向为烷烃催化裂解制烯烃,18721322771@163.com;周晓龙(1964-),男,博士,教授,研究方向为石油加工工艺过程、石油加工产品及催化剂,通讯联系人,xiaolong@ecust.edu.cn。

1 原料与仪器

1.1 主要试剂和原料

ZSM-5 [$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 50$], 天津南化催化剂有限公司生产; 正己烷 (纯度 $\geq 97\%$) 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 98.5\%$), 国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 主要仪器

GC9890 气相色谱仪, 上海灵华色谱仪器有限公司生产; 2ZB-1L10 双柱塞微量泵, 北京星达科技发展有限公司生产; SK2-1.5-8 管式电阻炉, 上海天页实验电炉厂生产; 780P-K1-25A 温控仪, 厦门宇电自动化科技有限公司生产。

2 实验

2.1 催化剂制备

采用浸渍法制备不同 Ni 负载量 Ni/ZSM-5 催化剂。将 ZSM-5 与一定浓度的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液混合, 常温浸渍 12 h, 旋转蒸发浸渍混合液, 所得固体依次经过 110℃ 干燥 6 h, 600℃ 焙烧 4 h, 压片成型。为使催化剂负载均匀, 采用多次浸渍法。获得 Ni 质量分数分别为 0、0.2%、0.6%、1.0%、1.5%、2.0%、3.0% 的 Ni/ZSM-5 催化剂, 并分别记为 ZSM-5、0.2Ni/ZSM-5、0.6Ni/ZSM-5、1.0Ni/ZSM-5、1.5Ni/ZSM-5、2.0Ni/ZSM-5、3.0Ni/ZSM-5。

2.2 催化剂表征

利用 D/max 2550V X 射线衍射仪分析催化剂物相结构, 辐射源为 Cu K α 1, 操作电压为 40 V, 操作电流为 100 mA, 扫描速度为 12°/min。利用麦克公司生产的 3Flex 物理吸附仪测定催化剂比表面积和孔结构, 通过 BET 模型计算比表面积。利用麦克公司生产的 AutoChem II 2920 化学吸附仪分析催化剂酸性质, 催化剂装填量为 100 mg, 以 10℃/min 从室温升温至 600℃, 氮气吹扫 1 h, 降温至 100℃, 在 20 mL/min 的 NH_3 -He 气流 (95% NH_3) 中吸附 30 min; 用 20 mL/min 的氮气在 100℃ 下吹扫样品至色谱基线稳定, 以 10℃/min 的速率升温至 650℃。

2.3 催化剂性能评价

以正己烷为原料, 在固定床反应装置上评价催化剂 (反应器尺寸为 $\phi 8 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$, 长 350 mm)。催化剂粒径为 20~40 目, 装填量为 1.5 g。600℃ 下, N_2 吹扫催化剂 1 h, 然后控温至反应考察温度, N_2 作载气, 由双柱塞微量泵在常压下输送正己烷

(质量空速为 6 h^{-1}), 原料气与载气混合后 [$V(\text{N}_2) : V(\text{原料气}) = 9 : 1$] 进入反应器反应。利用 GC9890A 型气相色谱仪 (PLOT $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S}$ 毛细管柱尺寸: $50 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm} \times 25 \text{ }\mu\text{m}$) 并采用峰面积归一法进行产物分析。

正己烷催化裂解实验中正己烷转化率 (X)、产物选择性 (S)、丙烯/乙烯质量比 (P/E)、烯烷比 (O/P) 和氢转移指数 (HT) 的计算式分别为:

$$X = [(m_{\text{C}_6\text{H}_{14}, \text{in}} - m_{\text{C}_6\text{H}_{14}, \text{out}}) / m_{\text{C}_6\text{H}_{14}, \text{in}}] \times 100\% \quad (1)$$

$$S(\text{C}_x\text{H}_y) =$$

$$[m(\text{C}_x\text{H}_y) / (m_{\text{C}_6\text{H}_{14}, \text{in}} - m_{\text{C}_6\text{H}_{14}, \text{out}})] \times 100\% \quad (2)$$

$$P/E = m(\text{C}_3\text{H}_6) / m(\text{C}_2\text{H}_4) \quad (3)$$

$$O/P = m(\text{Olefin}) / m(\text{Alkane}) \quad (4)$$

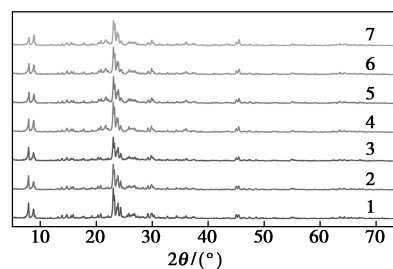
$$HT = m(\text{C}_4^0) / [m(\text{C}_4^0) + m(\text{C}_4^-)] \quad (5)$$

式中: $m_{\text{C}_6\text{H}_{14}, \text{in}}$ 为正己烷进料质量; $m_{\text{C}_6\text{H}_{14}, \text{out}}$ 为出口处正己烷质量; $m(\text{C}_x\text{H}_y)$ 为产物中某组分质量; $m(\text{Olefin})$ 为产物中 C_{2-4} 质量; $m(\text{Alkane})$ 为产物中 CH_4 和 C_{2-4}^0 总质量。

3 结果与分析

3.1 催化剂表征

不同 Ni 质量分数的 ZSM-5 的 XRD 谱图如图 1 所示。



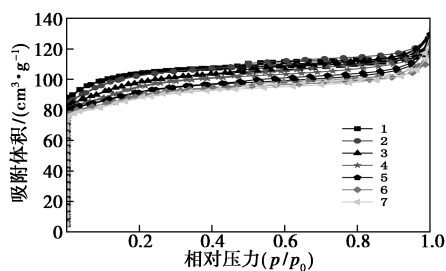
1—ZSM-5; 2—0.2Ni/ZSM-5; 3—0.6Ni/ZSM-5;
4—1.0Ni/ZSM-5; 5—1.5Ni/ZSM-5; 6—2.0Ni/ZSM-5;
7—3.0Ni/ZSM-5

图 1 不同 Ni 质量分数的 ZSM-5 的 XRD 谱图

由图 1 中可以看出, Ni 负载 ZSM-5 在 2θ 为 7.9、8.8、23.0、23.7、23.9° 和 24.4° 处均出现了 ZSM-5 特征衍射峰^[20], 同时在 2θ 为 37.5、43.5、63.1° 和 75.6° 处均未出现 NiO 特征衍射峰^[21], 说明 Ni 在 ZSM-5 表面高度分散, 且引入 Ni 未破坏 ZSM-5 的 MFI 拓扑结构。

Ni 负载 ZSM-5 的氮气吸附-脱附曲线如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 该曲线接近介孔类物质的 IV 型吸附平衡等温曲线, 拥有 H4 型滞后环, 表明

分子筛中既有微孔结构又有晶间堆积形成的介孔结构。与未改性 ZSM-5 相比,在 p/p_0 为 0.0~0.2 时,催化剂吸附量随 Ni 负载质量分数的增加而降低,表明分子筛的微孔孔径减小。不同 Ni 负载 ZSM-5 的结构参数如表 1 所示。由表 1 中可以看出,催化剂微孔比表面积和微孔孔径随 Ni 负载质量分数的增加明显减小,说明 Ni 分散在催化剂微孔孔道内,将降低分子筛孔径,抑制反应中大尺寸分子形成^[12]。



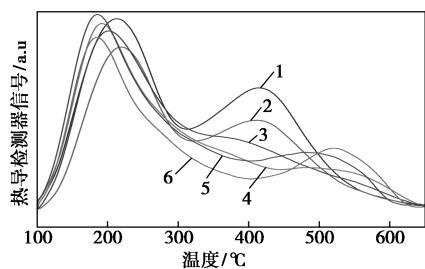
1—ZSM-5; 2—0.2Ni/ZSM-5; 3—0.6Ni/ZSM-5;
4—1.0Ni/ZSM-5; 5—1.5Ni/ZSM-5; 6—2.0Ni/ZSM-5;
7—3.0Ni/ZSM-5

图 2 不同 Ni 负载质量分数的 ZSM-5 的
氮气吸附-脱附曲线

表 1 不同 Ni 负载量 ZSM-5 的结构参数

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)			孔径/(cm ³ ·g ⁻¹)		
	BET	微孔	介孔	总孔径	微孔	介孔
ZSM-5(50)	346.1	300.3	45.8	0.1824	0.1412	0.0412
0.2Ni/ZSM-5	338.4	275.4	63.0	0.1972	0.1314	0.0658
0.6Ni/ZSM-5	332.1	262.6	69.5	0.1946	0.1219	0.0727
1.0Ni/ZSM-5	327.0	238.9	88.1	0.1797	0.1085	0.0712
1.5Ni/ZSM-5	322.2	218.5	103.7	0.1618	0.0931	0.0687
2.0Ni/ZSM-5	317.5	199.7	117.8	0.1532	0.0924	0.0608
3.0Ni/ZSM-5	311.9	188.3	123.6	0.1586	0.0907	0.0679

Ni 负载 ZSM-5 的 NH₃-TPD 谱图如图 3 所示。



1—ZSM-5; 2—0.2Ni/ZSM-5; 3—0.6Ni/ZSM-5;
4—1.0Ni/ZSM-5; 5—1.5Ni/ZSM-5; 6—3.0Ni/ZSM-5

图 3 不同 Ni 负载量 ZSM-5 的 NH₃-TPD 曲线

由图 3 中可以看出,未改性 ZSM-5 在 210°C 和

415°C 附近存在弱酸位和中强酸位的 NH₃ 脱附峰。Ni 的引入使得弱酸位对应的脱附温度略向低温处移动,说明引入 Ni 使 ZSM-5 弱酸强度稍有减弱。ZSM-5 在 415°C 附近原有的中强酸对应的脱附峰面积随 Ni 负载质量分数的增加而减小。当 Ni 负载质量分数 $\geq 0.6\%$ 时,在 540°C 附近出现新的强酸位,该强酸位的脱附峰面积随 Ni 负载质量分数的提高而增大,说明引入 Ni 降低了 ZSM-5 原有的中强酸酸量,形成了新强酸位,且新强酸位的酸量随 Ni 负载质量分数的提高而增加。

3.2 正己烷催化裂解实验结果

基于固体酸分子筛的烷烃裂解是碳正离子酸催化反应,催化剂的孔结构和酸性性质是影响反应的主要因素。此外,烃类裂解为强吸热反应,反应温度对结果影响较大。因此,探究了不同反应温度下 Ni 改性 ZSM-5 催化正己烷裂解的活性及产物分布。

由图 4 可知,当 Ni 负载质量分数 $< 2\%$ 时,正己烷转化率随 Ni 质量分数的增加逐渐降低,当 Ni 负载质量分数由 2% 提高到 3% 时,转化率略有提高。这是因为催化剂的比表面积和中强酸随 Ni 负载质量分数的增加而减少,导致正己烷转化率降低;当 Ni 负载质量分数 $> 0.6\%$ 时,新强酸中心出现且酸量随 Ni 负载质量分数的提高而增加,导致在 Ni 负载质量分数较高时,正己烷转化率提升。此外,该反应是强吸热反应,同一催化剂作用下,正己烷转化率随反应温度升高而增大。

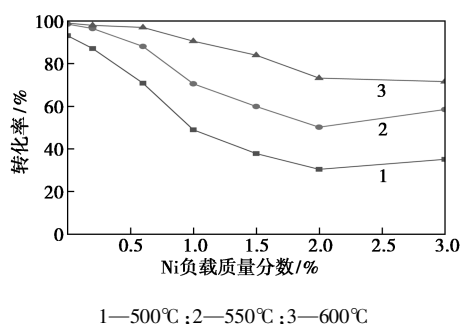


图 4 不同温度下 Ni 负载质量分数对 ZSM-5 上
正己烷转化率的影响

反应体系中, C₂₋₄⁻ 的生成路径主要有:大分子烷烃(C 原子数 ≥ 4) 单分子裂解、大分子烯烃(C 原子数 ≥ 4) 单分子裂解、烯烃低聚裂解。其中大分子烷、烯烃单分子裂解为一次反应,烯烃低聚裂解为二次反应。在不考虑积碳生成时, C₂⁻ 不参与二次反应, C₃⁻ 和 C₄⁻ 会参与以下四类二次反应:与大分子烷烃(C 原子数为 3~5) 发生氢转移反应即烷烃双

分子裂解反应、烯烃低聚裂解、烯烃脱氢芳构化、烯烃氢转移芳构化。

不同温度下 Ni 负载量对 Ni/ZSM-5 催化正己烷裂解产物分布的影响如表 2 所示。

表 2 不同温度下 Ni 负载量对 Ni/ZSM-5 催化正己烷裂解产物分布的影响 %

样品	Ni 负载量						
	ZSM-5 (50)	0.2Ni/ZSM-5	0.6Ni/ZSM-5	1.0Ni/ZSM-5	1.5Ni/ZSM-5	2.0Ni/ZSM-5	3.0Ni/ZSM-5
500℃ CH ₄	1.69	2.60	4.60	5.12	5.80	4.03	4.05
C ₂ ⁰	6.59	7.41	9.22	7.30	6.52	5.25	5.81
C ₂ ⁻	8.95	8.67	11.16	14.59	16.97	15.34	16.01
C ₃ ⁰	38.10	36.67	26.52	17.00	9.90	7.19	10.46
C ₃ ⁻	11.08	10.82	14.85	21.11	25.57	29.21	31.73
C ₄ ⁰	14.65	14.00	9.87	8.69	4.13	2.98	3.63
C ₄ ⁻	7.28	6.64	7.44	9.99	11.63	13.54	12.80
550℃ CH ₄	5.09	5.58	7.96	7.92	7.91	5.61	5.50
C ₂ ⁰	9.72	11.42	12.20	9.14	8.31	6.46	7.66
C ₂ ⁻	14.41	13.09	14.45	17.85	19.72	18.17	18.43
C ₃ ⁰	29.42	28.23	19.24	14.15	9.59	7.60	10.31
C ₃ ⁻	12.44	11.66	13.71	20.13	24.03	28.03	30.19
C ₄ ⁰	7.08	7.64	5.40	6.27	4.26	3.17	3.28
C ₄ ⁻	5.29	4.61	4.75	7.84	8.59	9.94	10.29
600℃ CH ₄	8.90	9.59	10.97	10.60	9.58	6.84	5.89
C ₂ ⁰	13.90	14.33	14.42	10.46	9.20	7.66	8.49
C ₂ ⁻	20.76	18.56	18.32	21.71	22.47	20.44	19.29
C ₃ ⁰	19.90	18.39	12.90	11.20	8.91	8.59	10.58
C ₃ ⁻	11.95	10.84	11.73	18.47	22.42	27.11	29.97
C ₄ ⁰	2.59	2.98	2.49	3.72	3.27	3.63	3.25
C ₄ ⁻	3.53	2.84	2.85	4.80	5.68	7.40	6.81

由表 2 中可以看出,当 Ni 负载质量分数为 0.2% 时,与未改性 ZSM-5 相比,C₂₋₄⁻ 的选择性略有下降,这是因为 0.2Ni/ZSM-5 与 ZSM-5 相比,中强酸量降低,需要较高活化能和较强酸性的烷烃单分子裂解路径减少。当 Ni 负载质量分数 ≥ 0.6% 时,新强酸位出现,且酸量随 Ni 负载质量分数的提高而增大,需要强酸位的烷烃脱氢和脱氢裂解加剧^[22-23],导致生成 C₂₋₄⁻ 的烷、烯烃单分子裂解路径增加。催化剂的比表面积和孔径随着 Ni 负载质量分数的提高而减小,抑制了 C₃⁻ 和 C₄⁻ 参与的氢转移、烯烃低聚裂解等会产生大分子过渡态中间体的二次反应^[12]。因此在酸性和孔道结构的协同作用下,随着 Ni 负载质量分数的提高,作为一次反应产

物的 C₃⁻ 和 C₄⁻ 选择性增加,C₃⁻ 选择性提升最为明显;一次反应和二次反应均可生成 C₂⁻,选择性先增加后减小;丙烯与乙烯的质量比(P/E)增大,如表 3 所示。

表 3 不同温度下 Ni 负载质量分数对氢转移指数、丙烯/乙烯质量比和烯烷比的影响

样品	500℃			550℃			600℃		
	HT	P/E	O/P	HT	P/E	O/P	HT	P/E	O/P
ZSM-5(50)	0.67	1.24	0.45	0.57	0.86	0.63	0.42	0.58	0.80
0.2Ni/ZSM-5	0.68	1.25	0.43	0.62	0.89	0.56	0.51	0.58	0.71
0.6Ni/ZSM-5	0.57	1.33	0.67	0.53	0.95	0.73	0.47	0.64	0.81
1.0Ni/ZSM-5	0.47	1.45	1.20	0.44	1.13	1.22	0.44	0.85	1.25
1.5Ni/ZSM-5	0.26	1.51	2.06	0.33	1.22	1.74	0.37	1.00	1.63
2.0Ni/ZSM-5	0.18	1.90	2.99	0.24	1.54	2.46	0.33	1.33	2.06
3.0Ni/ZSM-5	0.22	1.98	2.53	0.24	1.62	2.22	0.32	1.55	1.99

副产物低碳烷烃的生成途径主要有大分子烷烃(C 原子数 ≥ 4)单分子裂解生成 CH₄ 和 C₂₋₄⁻;C₃₋₅⁻ 与大分子烷烃(C 原子数为 3~5)发生氢转移反应即烷烃双分子裂解生成 C₃⁰ 和 C₄⁰;C₃₋₅⁻ 发生烯烃氢转移芳构化生成 C₃⁰ 和 C₄⁰。由表 3 中可以看出,由于 Ni 具有较高的烃类水热重整活性,在 Ni 负载质量分数较低时,产物中 CH₄ 浓度增加。随着 Ni 负载质量分数的进一步提高,正己烷转化率下降,烷烃深度裂解减弱,小分子产物 CH₄ 和 C₂⁰ 选择性降低。催化剂比表面积和孔径减小抑制了生成 C₃⁰ 和 C₄⁰ 的氢转移反应,C₃⁰ 和 C₄⁰ 选择性随 Ni 负载质量增加大幅降低,氢转移指数(HT)随着 Ni 负载质量分数的增加而下降(见表 3)。

随着反应温度升高,同一催化剂作用下,C₂⁻ 选择性增加,C₃⁻ 和 C₄⁻ 选择性降低,这是因为温度升高 C₃⁻ 和 C₄⁻ 进一步发生低聚裂解和芳构化反应。

总的来说,随着 Ni 负载质量分数的提高,C₂₋₄⁻ 选择性提升,CH₄ 和 C₂₋₄⁰ 的选择性降低。用产物中烯烃与烷烃的比值(O/P)衡量反应的烯烃度,Ni 负载质量分数为 2.0% 时,在各温度下,O/P 均达到最大,因此,将 2.0% 作为实验范围内合适的 Ni 负载质量分数。综合考虑正己烷转化率和 C₂₋₄⁻ 选择性,选用 C₂₋₄⁻ 的收率作为评价指标,在 2.0Ni/ZSM-5 作用下,温度分别为 500、550℃ 和 600℃ 时,C₂₋₄⁻ 的收率分别为 17.68%、28.18%、40.22%,因此将 600℃ 作为合适的反应温度。在温度为 600℃、Ni 负载质量

分数为 2.0% 时, C_{2-4}^- 选择性为 56.75%, 与同温度下未改性 ZSM-5 作用结果相比提升了 18.70%。

4 结论

采用浸渍法制备了 Ni/ZSM-5 催化剂并用于催化正己烷裂解, 考察了 Ni 负载质量分数对反应结果的影响。与未改性 ZSM-5 相比, Ni/ZSM-5 的比表面积和孔容减小, 有利于抑制大尺寸分子的生成, 减少氢转移反应, 抑制烷烃的生成。此外, Ni 的引入降低了 ZSM-5 的中强酸量, 产生了新强酸位, 具有裂解活性的酸中心与具有脱氢作用的金属 Ni 相协调, 有利于正己烷先脱氢再裂解。当 Ni 负载质量分数为 2.0%、温度为 600℃ 时, C_{2-4}^- 选择性为 56.75%, 收率为 40.22%, 与未改性 ZSM-5 相比选择性提升了 18.70%。

参考文献

- [1] Afroukhteh-Langaroudi N, Tarighi S, Khonakdara H A. Catalytic cracking of *n*-hexane and *n*-heptane over ZSM-5 Zeolite; Influence of SiO₂/Al₂O₃ ratio[J]. Petroleum Chemistry, 2018, 58(5): 457-463.
- [2] Sadrameli S M. Thermal/catalytic cracking of liquid hydrocarbons for the production of olefins; A state-of-the-art review II: Catalytic cracking review[J]. Fuel, 2016, 173: 285-297.
- [3] 冯敏超, 周晓龙, 李承烈, 等. K/ZSM-5 的正己烷催化裂解性能[J]. 应用化工, 2017(3): 430-434.
- [4] Sadrameli S M. Thermal/catalytic cracking of liquid hydrocarbons for the production of olefins; A state-of-the-art review I: Thermal cracking review[J]. Fuel, 2016, 140: 102-115.
- [5] 魏晓丽, 成晓洁, 谢朝钢. 正庚烷在分子筛催化剂上催化裂解的链引发反应[J]. 石油学报(石油加工), 2013(01): 13-19.
- [6] Thomas C L. Chemistry of cracking catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1949, 41(11): 2564-2573.
- [7] Greensfelder B S, Voge H H, Good G M. Catalytic and thermal cracking of pure hydrocarbons[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1949, 41(11): 2573-2584.
- [8] Haag W O, Dessau R M. Duality of mechanism for acid-catalyzed paraffin cracking[C]. Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis, Dechema, Berlin, 1984: 305-316.
- [9] 侯旭, 邱园, 李在政, 等. 正戊烷催化裂解机理研究[C]//中国航天第三专业信息网第三十七届技术交流会暨第一届空天动力联合会议, 2016.
- [10] Wakui K, Satoh K, Sawada G, et al. Dehydrogenative cracking of *n*-butane using double-stage reaction[J]. Applied Catalysis A General, 2002, 230(1): 195-202.
- [11] Hou X, Qiu Y, Yuan E, et al. Promotion on light olefins production through modulating the reaction pathways for *n*-pentane catalytic cracking over ZSM-5 based catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2017, 543: 51-60.
- [12] 冯敏超, 周晓龙, 李承烈, 等. 分子筛孔结构对正己烷催化裂解性能的影响[J]. 石油炼制与化工, 2017, 48(08): 68-72.
- [13] 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, 2: 419-429.
- [14] Samanta A, Bai X, Robinson B, et al. Conversion of light alkane to value-added chemicals over ZSM-5/metal promoted catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56: 11006-11012.
- [15] 段然, 刘晓玲, 巩雁军, 等. 轻烃芳构化催化剂的研究进展[J]. 石油学报(石油加工), 2013, 29(4): 726-737.
- [16] Lu J, Zhao Z, Xu C, et al. FeHZSM-5 molecular sieves-highly active catalysts for catalytic cracking of isobutane to produce ethylene and propylene[J]. Catalysis Communications, 2006, 7(4): 199-203.
- [17] Lu Jiangyin, Zhao Zhen, Xu Chunming, et al. CrHZSM-5 zeolites-highly efficient catalysts for catalytic cracking of isobutane to produce light olefins[J]. Catalysis Letters, 2006, 109(1-2): 65-70.
- [18] Maia A J, Oliveira B G, Esteves P M, et al. Isobutane and *n*-butane cracking on Ni-ZSM-5 catalyst; Effect on light olefin formation[J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 403(1-2): 58-64.
- [19] Ferreira Anna Danielli F, Maia Aline J, Guatiguaba Bianca, et al. Nickel-doped small pore zeolite bifunctional catalysts; A way to achieve high activity and yields into olefins[J]. Catalysis Today, 2014, 226: 67-72.
- [20] 张晖. ZSM-5 沸石对重金属离子 Ni(II), Cu(II) 和 Co(II) 的吸附行为研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2011.
- [21] 贾蓉蓉, 柳云骐, 孟红, 等. Ni-2P/Al-20-3 脱氢催化剂再生方案研究[J]. 石油学报(石油加工), 2017(01): 78-84.
- [22] 赵丹, 袁美华, 张耀远, 等. Cr 掺杂 ZSM-5 双功能催化剂的制备及其催化裂解正丁烷[J]. 化工学报, 2016, 67(8): 3400-3407.
- [23] Guisnet M, Gneap N S, Aittaleb D, et al. Conversion of light alkanes into aromatic hydrocarbons: VI. Aromatization of C₂-C₄ alkanes on H-ZSM-5—reaction mechanisms[J]. Applied Catalysis A: General, 1992, 87(2): 255-270. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。