

# P改性ZSM-5纳米片催化裂解丁烯的研究

张海涛<sup>1</sup>, 孟祥智<sup>2,3</sup>, 席志祥<sup>2,3\*</sup>, 张安峰<sup>1</sup>, 郭新闻<sup>1</sup>

(1.大连理工大学化工学院, 辽宁大连 116000; 2.中化泉州能源科技有限责任公司, 福建泉州 362000;  
3.中化泉州石化有限公司, 福建泉州 362000)

**摘要:**制备了一系列低P负载量的P/ZSM-5纳米片分子筛,通过X射线衍射仪、低温N<sub>2</sub>吸附-脱附、NH<sub>3</sub>-TPD、SEM等表征手段考察了P改性对纳米片分子筛晶型、孔结构、酸性质和形貌的影响,并将各催化剂用于催化正丁烯裂解反应。结果表明,由于P负载量较低,改性后的ZSM-5纳米片分子筛的比表面积、微孔孔容和形貌基本不变,而纳米片强酸位点的数量显著降低;P改性后可显著改善催化剂在正丁烯催化裂解中的稳定性和乙丙烯的选择性;与未改性的ZSM-5相比,当P负载量达0.45%时催化剂失活速率降低了1倍以上,且产物中乙烯、丙烯选择性可达58%左右。

**关键词:** P改性; 纳米片 ZSM-5; 正丁烯; 催化裂解; 乙烯; 丙烯

中图分类号: TQ426.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)01-0205-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.01.037

## Study on catalytic cracking of butene over P-modified ZSM-5 nanosheet

ZHANG Hai-tao<sup>1</sup>, MENG Xiang-zhi<sup>2,3</sup>, XI Zhi-xiang<sup>2,3\*</sup>, ZHANG An-feng<sup>1</sup>, GUO Xin-wen<sup>1</sup>

(1.School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116000, China;

2.Sinochem Quanzhou Energy Technology Co., Ltd., Quanzhou 362000, China;

3.Sinochem Quanzhou Petrochemical Co., Ltd., Quanzhou 362000, China)

**Abstract:** A series of P/ZSM-5 molecular sieve nanosheets with low phosphorus loading are prepared via the impregnation method, and applied to catalyze the catalytic cracking of *n*-butene. The effects of phosphorus modification on the crystal form, pore structure, acidity and morphology of ZSM-5 nanosheets are investigated by means of X-ray diffraction, low-temperature N<sub>2</sub> adsorption-desorption, NH<sub>3</sub>-TPD, SEM and other characterization methods. The results show that due to a low loading of phosphorus, the specific surface area, micropore volume and morphology of ZSM-5 nanosheets remain basically unchanged after phosphorus modification while the number of strong acid sites on the nanosheets significantly decreases due to modification. The phosphorus modification can improve the stability of the catalyst in the catalytic cracking of *n*-butene and the selectivity of ethylene and propylene over the catalyst. The deactivation rate of the catalyst with a 0.45 wt.% of phosphorus loading is reduced by 50% more than that of the unmodified ZSM-5, and the selectivity of ethylene and propylene in the product can reach about 58% over the modified catalyst.

**Key words:** P modification; ZSM-5 nanosheet; *n*-butene; catalytic cracking; ethylene; propylene

乙烯、丙烯作为化工产业链中的最关键基础原料,在下游聚烯烃的应用和需求驱动下,其需求量以平均每年4%~5%的速度增长。目前,蒸汽裂解仍是低碳烯烃的主要来源,但蒸汽裂解能耗高、丙烯产量有限,且不能灵活调节乙丙烯的比例,从而不能满足丙烯需求的快速增长<sup>[1]</sup>。而催化裂解技术因与传统炼油厂较好的匹配性和产物的灵活性,受到了工业界和学术界的广泛关注。

近年来,随着炼油和乙烯项目的不断扩张,炼厂副产C<sub>4</sub>的规模也急剧扩大,其常规用途是作为原料生产高辛烷值汽油组分,如乙基叔丁基醚(ETBE)、甲基叔丁基醚(MTBE)或烷基化物。然而,该路径仅能利用其C<sub>4</sub>中的异丁烯,利用效率不高,而随着环保政策的日趋严格,传统的炼厂C<sub>4</sub>利用路线不得

不面临改变。C<sub>4</sub>烯烃催化裂解技术作为增产低碳烯烃特别是丙烯的一项技术<sup>[2-5]</sup>,既符合乙烯、丙烯日益增长的需求,又能提高大量副产C<sub>4</sub>的利用率。

ZSM-5因其独特的微孔结构、大的比表面积以及优良的酸性质被广泛应用于催化裂化反应,微孔中丰富的酸性位点在催化裂化反应中表现出较高的活性和选择性。大量研究表明ZSM-5分子筛在C<sub>4</sub>烯烃裂解反应中有着优异的表现。近期,短b轴的ZSM-5纳米片因其优异的扩散性能和更好的酸性位点可接近性受到了广泛关注。有研究表明<sup>[6-7]</sup>,片状的ZSM-5分子筛较其他形貌的分子筛具有更好C<sub>4</sub>烯烃催化裂解活性和稳定性。而通过改性可以调节其强弱酸的比例,有助于抑制氢转移、环化等副反应的发生,提高乙烯、丙烯产物的选择性。Zhao

收稿日期:2023-03-11;修回日期:2023-11-13

作者简介:张海涛(1997-),男,硕士生,研究方向为工业催化,18018914491@163.com;席志祥(1993-),男,博士,工程师,研究方向为炼化工艺开发,通讯联系人,871583210@qq.com。

等<sup>[8]</sup>采用 P 酸改性的微米级的 ZSM-5 分子筛,在 C<sub>4</sub> 烯烃的催化裂解中表现出了较好的稳定性,且 P 的最佳负载量为 1.5%。Epelde 等<sup>[9]</sup>采用 K 和磷酸对高硅 ZSM-5 分子筛进行改性,改性后的分子筛在正丁烯催化裂解反应中的结焦速率下降,稳定性显著提高。然而,改性元素的负载量过大会导致分子筛的微孔堵塞<sup>[10]</sup>,阻碍反应分子或产物分子的扩散,进而影响反应性能。因此,在采用杂原子改性分子筛的同时,尽量减小对其孔结构的影响,有助于改善催化剂反应性能。

笔者采用水热法制备了纳米片 ZSM-5,并采用浸渍法对其进行改性,随后将其用于催化正丁烯裂解反应,考察了 P 的负载量对裂解活性和产物分布的影响。

## 1 原料与仪器

### 1.1 主要试剂和原料

正丁烯 (>99.5%),大连浚枫气体化学品有限公司生产;磷酸二氢铵、三氯化铝(99%),天津大茂生产;正硅酸四乙酯(TEOS,>99%)、25%四丙基氢氧化铵水溶液、四丙基溴化铵(98%),麦克林生产。

### 1.2 主要仪器

精密电子天平(ME802E/02型)、恒温磁力搅拌器(DF-101T型),大连市连科仪器有限公司生产;100 mL 水热反应釜、程序升温马弗炉(YSD-12-10T型)、电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9070型),上海一恒科学仪器有限公司生产;离心机(CR21N型),日本日立有限公司生产。

## 2 实验方法

### 2.1 催化剂的制备

根据文献<sup>[11]</sup>中所述方法制备纳米片 ZSM-5 分子筛母体,经 80℃ 过夜干燥,550℃ 空气中焙烧 12 h。采用浸渍法制备不同 P 改性的纳米片 ZSM-5 催化剂,具体步骤如下:将一定浓度的磷酸溶液滴加至干燥后的 Z-200 中,常温浸渍 12 h,随后依次进行 105℃ 干燥 6 h,550℃ 焙烧 4 h,压片成型。通过改变磷酸溶液浓度获得 P 负载量分别为 0.3%、0.45%、0.6% 的样品,分别记为 0.3P/ZSM-5、0.45P/ZSM-5、0.6P/ZSM-5。

### 2.2 催化剂的表征

利用配有 Cu K $\alpha$  辐射( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ),电压为 40 kV,电流为 100 mA)的 Rigaku Smartlab 9 衍射仪在  $2\theta$  为 5~50° 的范围内以 2°/min 的扫描速率对催

化剂进行 XRD 表征。通过比较 MFI 沸石在  $2\theta$  为 7.9、8.9、23.0、23.9° 和 24.4° 处的 5 个典型特征峰与具有最高 XRD 强度的样品的衍射强度来计算相对结晶度。

利用 SU8200(日立)扫描电子显微镜(SEM)在 5 kV 下观察并测定催化剂的形态和晶体尺寸。通过将粉末样品分散在乙醇中形成悬浮液溶液,然后将几滴悬浮液移到硅片上并干燥,制备 SEM 样品。

利用 Conta 公司生产的 autosorb Q2 物理吸附仪测定低温 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线。每次测量前,首先将适量的样品在 300℃ 真空下脱气 6~8 h,然后在 -196℃ 下获取吸附-脱附等温线。通过 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算总表面积。通过 t-plot 法计算微孔体积,在相对压力为 0.99 下测定总孔隙体积。

通过 PerkinElmer 的 Avio 220 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)进行分析元素含量分析。

利用 ChemBET Pulsar TPR/TPD 自动化学吸附仪(Quantachrome)对催化剂进行表征,以 10℃/min 的加热速率从室温升温至 700℃,通过 TCD 检测 NH<sub>3</sub> 脱附信号。

### 2.3 催化剂性能评价

正丁烯催化裂解反应评价常压下在具有 10 mm 内径的石英管内衬的微型固定床反应器中进行。每次评价实验前,将 0.25 g 催化剂(20~40 目)与适量石英砂(20~40 目)混合均匀,装入反应器管的恒温段中。首先,将反应器在 20 mL/min 的氮气流速下加热并保持在 550℃,吹扫 1 h。随后,将正丁烯在 30 h<sup>-1</sup> 的质量空速(WHSV)下连续送入反应器。通过配备有火焰电离检测器(FID)和 HP-PLOT/Q 毛细管柱(30 m×0.53 mm×40  $\mu\text{m}$ )和 PEG-20 m(50 m×0.32 mm×50  $\mu\text{m}$ )的福立 GC9720 气相色谱仪分析反应产物,采用峰面积归一化法进行产物分析。

主要评价指标如下:

正丁烯转化率:

$$X(n - C_4^+) = (\text{进料中正丁烯质量分数} - \text{产品中丁烯的质量分数}) / \text{进料中正丁烯质量分数}$$

乙、丙烯选择性:

$$S(C_2^+ / C_3^+) = (\text{产品中乙、丙烯质量分数} - \text{进料中乙、丙烯质量分数}) / (\text{进料中正丁烯质量分数} - \text{产品中丁烯质量分数})$$

乙烯、丙烯收率:

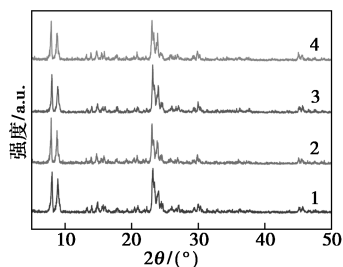
$$Y(C_2^+ / C_3^+) = X(n - C_4^+) \times S(C_2^+ / C_3^+)$$

### 3 结果与分析

#### 3.1 催化剂表征

##### 3.1.1 XRD 分析

不同P负载量的ZSM-5的XRD谱图如图1所示。



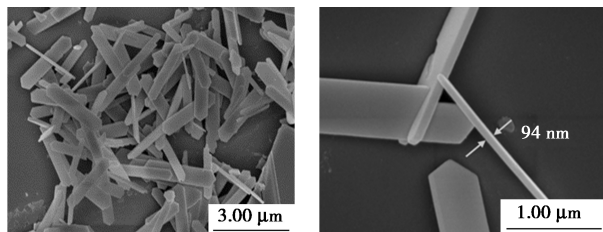
1—ZSM-5;2—0.3P/ZSM-5;3—0.45P/ZSM-5;4—0.6P/ZSM-5

图1 P改性前后ZSM-5纳米片分子筛的XRD图

从图1中可以看出,P改性后的短**b**轴片状ZSM-5分子筛在 $2\theta$ 为 $7.9^\circ$ 、 $8.8^\circ$ 出现特征双峰及在 $23.0^\circ$ 、 $23.7^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 和 $24.4^\circ$ 处出现了MFI拓扑结构分子筛的特征五指峰。同时,P负载量在0.3%、0.45%和0.6%的样品相对结晶度分别为94%、99%和98.4%,表明P的引入未破坏ZSM-5纳米片分子筛的MFI拓扑结构,未影响催化剂的结晶状态。相较于微米级别ZSM-5分子筛,ZSM-5纳米片分子筛晶面[101]对应的 $7.9^\circ$ 特征峰强度明显降低,表明[101]晶面暴露比例降低<sup>[12]</sup>。

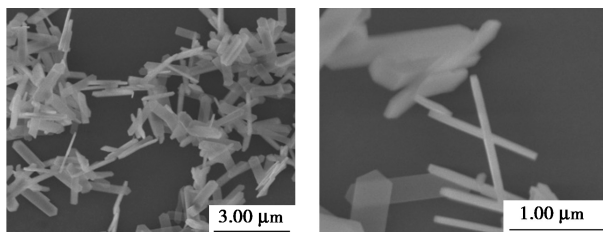
##### 3.1.2 SEM 分析

P改性前后的各样品的SEM图如图2所示。从图2中可以看出,改性前后样品晶体形貌完整且均匀,对应**b**轴厚度接近100 nm,为典型的片状ZSM-5分子筛形貌<sup>[11]</sup>。经过不同质量分数的P改



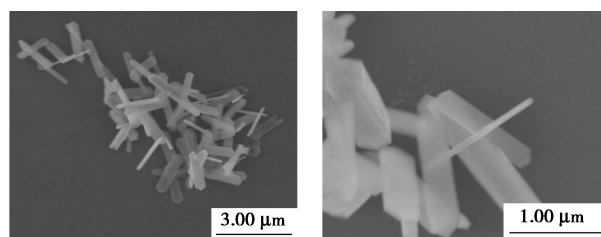
(a)未改性ZSM-5

(b)未改性ZSM-5



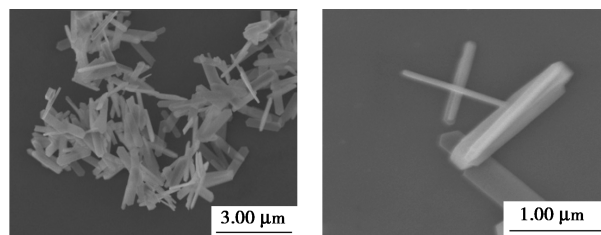
(c)0.3P/ZSM-5

(d)0.3P/ZSM-5



(e)0.45P/ZSM-5

(f)0.45P/ZSM-5



(g)0.6P/ZSM-5

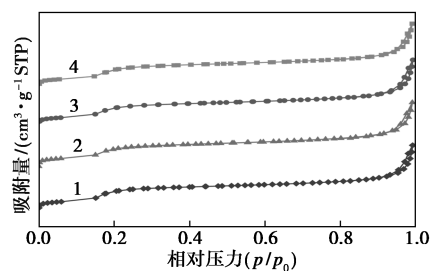
(h)0.6P/ZSM-5

图2 P改性前后ZSM-5纳米片分子筛SEM图

性后,催化剂样品形貌未发生明显变化,依然保持片状完整,且未出现催化剂形貌缺陷。

##### 3.1.3 N<sub>2</sub> 吸附-脱附分析

改性前后ZSM-5分子筛的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线如图3所示。从图3中可以看出,所有样品的等温线都呈现I型等温线,表明样品具有典型的微孔结构。通过ICP-AES对样品的P质量分数进行表征,改性前后ZSM-5分子筛的P质量分数及孔结构性质的如表1所示。由表1可知,P改性前后分子筛的微孔比表面积和微孔孔体积未发生明显变化,说明低于1%的P的引入并不影响催化剂的形貌。



1—ZSM-5;2—0.3P/ZSM-5;3—0.45P/ZSM-5;4—0.6P/ZSM-5

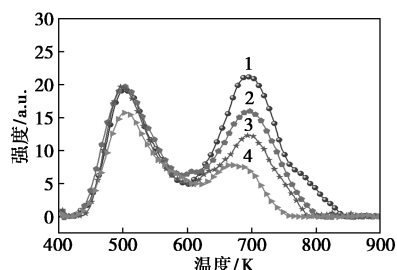
图3 改性前后ZSM-5分子筛的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线

表1 改性前后ZSM-5分子筛的孔结构性质的与P负载量

样品	P 质量 分数/%	$S_{\text{BET}}/$ ( $\text{m}^2 \cdot$ $\text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{Micro}}/$ ( $\text{m}^2 \cdot$ $\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{Total}}/$ ( $\text{cm}^3 \cdot$ $\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{Micro}}/$ ( $\text{cm}^3 \cdot$ $\text{g}^{-1}$ )
ZSM-5	0	381	322	0.27	0.15
0.3P/ZSM-5	0.28	373	311	0.28	0.14
0.45P/ZSM-5	0.42	370	309	0.27	0.14
0.6P/ZSM-5	0.57	374	308	0.28	0.14

### 3.1.4 NH<sub>3</sub>-TPD 分析

P 改性前后样品的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,改性前后 ZSM-5 纳米片分子筛在 500 K 和 700 K 附近出现 2 个明显的 NH<sub>3</sub> 脱附峰,分别对应弱酸位点和强酸位点,而处于 500~700 K 的范围内 NH<sub>3</sub> 的脱附峰对应中强酸位点<sup>[13]</sup>。P 质量分数从 0~0.45% 时,弱酸位点对应的脱附温度和强度几乎不变,而强酸处的峰强度明显降低,表明少量 P 的引入降低了强酸位点的酸量及强度,但并不影响弱酸的酸量及酸强度。而当 P 质量分数增加至 0.6% 时,强酸位点处峰强度继续下降,且向低温处偏移,表明样品上的强酸位点的数量和酸强度明显减弱。除强酸位点外,弱酸位点的酸量及酸强度也明显降低。P 改性后 ZSM-5 纳米片分子筛酸量降低主要是由于磷氧化物的孔道修饰及堵孔效应造成,少量 P 引入骨架与分子筛骨架中四配位 [Al—O—Si] 上的质子酸相结合,造成 Brønsted 酸位点的减少,形成的新的磷羟基酸强度要低于铝羟基<sup>[14-18]</sup>,由此导致样品的强酸性位点减少。而随着引入 P 的质量分数的增加,P 与不饱和配位的铝氧上的羟基结合,进而造成弱酸量显著下降。

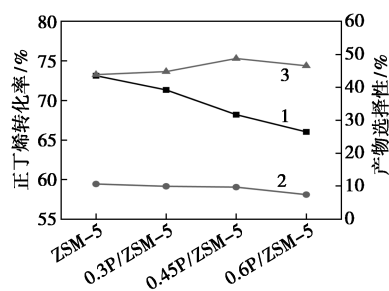


1—ZSM-5;2—0.3P/ZSM-5;3—0.45P/ZSM-5;4—0.6P/ZSM-5

图 4 P 改性前后 ZSM-5 纳米片分子筛的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱图

### 3.2 催化剂性能评价

P 改性前后 ZSM-5 纳米片分子筛上正丁烯初始转化率及乙烯、丙烯选择性如图 5 所示。

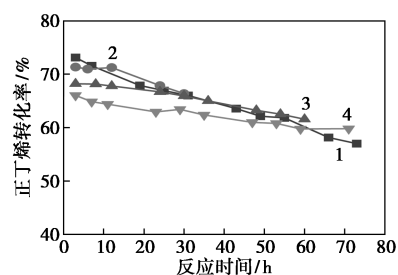


1—正丁烯转化率;2—乙烯选择性;3—丙烯选择性

图 5 P 改性前后 ZSM-5 纳米片分子筛正丁烯初始转化率及乙烯、丙烯选择性(反应时间=6 h)

从图 5 中可以看出,随着 P 质量分数的增加,乙烯选择性逐渐下降,丙烯的选择性先上升后下降,P 质量分数为 0.45% 时丙烯选择性达到最大 50%,说明丙烯与乙烯选择性可通过 P 的改性来灵活调节。

不同 P 质量分数的 ZSM-5 纳米片分子筛的正丁烯转化率随反应时间的变化情况如图 6 所示。



1—ZSM-5;2—0.3P/ZSM-5;3—0.45P/ZSM-5;4—0.6P/ZSM-5

图 6 不同 P 质量分数的 ZSM-5 纳米片分子筛的正丁烯转化率随反应时间的变化情况

由图 6 中可以看出,未经 P 改性的样品上正丁烯转化率随着反应进行至 70 h,转化率由 74% 快速下降至 58%。而经过 P 改性后,催化剂上的正丁烯初始转化率虽然降低,但是当 P 质量分数增加至 0.4%~0.6% 时,在同等反应时间下,P 改性的样品上正丁烯转化率仅下降了 6%,表明 P 改性后催化剂上的失活速率显著下降,且丁烯转化率下降趋势减缓,结合 NH<sub>3</sub>-TPD 分析结果表明,由于强酸性位减少,催化剂 P 改性后催化剂稳定性明显增强。

正丁烯在各样品上的催化裂解产物分布如表 2 所示。从表 2 中可以看出,P 改性后,乙烯质量分数降低;丙烯产物质量分数先升高后降低,在 P 质量分数为 0.45% 时达到最优;甲烷、乙烷和异丁烷等烷烃类质量分数明显降低;产物中乙烯质量分数降低,丙烯和 C<sub>5</sub> 类产物质量分数升高,这符合在弱酸位下丁烯二聚优先裂解成 C<sub>3</sub>+C<sub>5</sub> 路径。同样,由于酸强度降低,氢转移反应减弱<sup>[18-19]</sup>,甲烷、乙烷和异丁烷等烷烃类质量分数也明显降低<sup>[18]</sup>。而芳烃质量分数随 P 质量分数的增加呈现先升高后降低再升高,这是由于 P 的引入酸强度降低进而导致产物分布变化引起的,酸强度降低可以抑制芳烃的生成,但 P 的引入也会导致 C<sub>5</sub>+ 的非芳组分二次裂解活性位点不足,导致这类组分发生环化、缩合,进而形成芳烃<sup>[20-21]</sup>。

表 2 P 改性前后 ZSM-5 纳米片分子筛催化正丁烯裂解产物分布的影响 %

	ZSM-5	0.3P/ZSM-5	0.45P/ZSM-5	0.6P/ZSM-5
甲烷	0.17	0.10	0.09	0.06
乙烯	10.63	9.92	9.67	7.41
乙烷	0.36	0.25	0.19	0.11
丙烯	43.88	44.79	48.76	46.55
丙烷	5.63	4.82	3.97	2.67
异丁烷	6.09	5.82	5.41	4.52
丁烷	0.12	0.12	0.14	0.14
C <sub>5</sub>	24.65	23.78	22.88	27.61
芳烃	8.47	10.39	8.89	10.94

## 4 结论

合成了形貌均一的片状 ZSM-5 分子筛并采用浸渍法对其进行 P 改性,成功制备得到不同 P 质量分数的 ZSM-5 样品。随后,考察了 P/ZSM-5 纳米片分子筛催化正丁烯裂解的反应性能。与未 P 改性 ZSM-5 纳米片相比,P/ZSM-5 的强酸位点的数量和强度显著降低,但因 P 质量分数较低,样品的孔结构和比表面积未发生明显变化,且 P 的引入未对分子筛晶型和形貌造成显著影响。P 的引入提高了催化剂在丁烯催化裂解反应中的稳定性和乙丙烯选择性,最优的 P 质量分数为 0.45%。与未引入 P 的样品相比,P 改性后催化剂失活速率降低了 1 倍以上,且产物中乙烯、丙烯选择性可达 58%。

## 参考文献

- [1] Song Z, Takahashi A, Nakamura I, *et al.* Phosphorus-modified ZSM-5 for conversion of ethanol to propylene[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 384(1/2): 201-205.
- [2] 张燕,沈凯旭,滕加伟. 烯烃催化裂解技术研究进展[J]. *化学反应工程与工艺*, 2021, 37(2): 181-192.
- [3] 朱根权,张久顺,汪燮卿. 丁烯催化裂解制取丙烯及乙烯的研究[J]. *石油炼制与化工*, 2005, (2): 33-37.
- [4] 王定博,焦海超,邵华伟,等. 碳四烯烃制丙烯催化剂及其工业应用[J]. *工业催化*, 2019, 27(10): 67-72.
- [5] 王文兰,刘百军,曾贤君. 低硅铝比 ZSM-5 分子筛上 C<sub>4</sub> 烃的催化裂解反应[J]. *物理化学学报*, 2008, (11): 2102-2107.
- [6] Corma A, Mengual J, Miguel P J. Stabilization of ZSM-5 zeolite catalysts for steam catalytic cracking of naphtha for production of propene and ethane[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, (421/422): 121-134.
- [7] Epelde E, Gayubo A G, Olazar M, *et al.* Modified HZSM-5 zeolites for intensifying propylene production in the transformation of 1-butene[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 251: 80-91.
- [8] Zhao G, Teng J, Xie Z, *et al.* Effect of phosphorus on HZSM-5 catalyst for C<sub>4</sub>-olefin cracking reactions to produce propylene[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 248(1): 29-37.
- [9] Epelde E, Santos J I, Florian P, *et al.* Controlling coke deactivation and cracking selectivity of MFI zeolite by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> or KOH modification[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 505: 105-115.
- [10] Lv J, Hua Z, Ge T, *et al.* Phosphorus modified hierarchically structured ZSM-5 zeolites for enhanced hydrothermal stability and intensified propylene production from 1-butene cracking[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 247: 31-37.
- [11] Zhang J, Ren L, Zhou A, *et al.* Tailored synthesis of ZSM-5 nanosheets with controllable b-axis thickness and aspect ratio: Strategy and growth mechanism[J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(7): 3217-3226.
- [12] Hao J, Cheng D, Chen F, *et al.* n-Heptane catalytic cracking on ZSM-5 zeolite nanosheets: Effect of nanosheet thickness[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 310: 110647.
- [13] 侯硕旻,段宏昌,郭静静,等. 磷改性 ZSM-5 及其对催化裂化增产丙烯的影响[J]. *石油炼制与化工*, 2022, 53(10): 58-65.
- [14] 宋守强,李明昱,李黎声,等. ZSM-5 分子筛的磷改性作用[J]. *石油学报(石油加工)*, 2014, 30(1): 15-23.
- [15] Shi J, Zhao G, Teng J, *et al.* Morphology control of ZSM-5 zeolites and their application in Cracking reaction of C<sub>4</sub> olefin[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, 5(11): 2734-2738.
- [16] Sang Y, Li H. Effect of phosphorus and mesopore modification on the HZSM-5 zeolites for n-decane cracking[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 271: 326-333.
- [17] Lercher J A, Rumlmayr G. Controlled decrease of acid strength by orthophosphoric acid on ZSM-5[J]. *Applied Catalysis*, 1986, 25(1/2): 215-222.
- [18] Lin L, Qiu C, Zhuo Z, *et al.* Acid strength controlled reaction pathways for the catalytic cracking of 1-butene to propene over ZSM-5[J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 309: 136-145.
- [19] 许友好,左严芬,舒兴田. ZSM-5 分子筛上正碳离子发生 D、F 和 G 型 β 键断裂反应的探索研究[J]. *石油学报(石油加工)*, 2021, 37(5): 967-973.
- [20] Lin L F, Zhao S F, Zhang D W, *et al.* Acid strength controlled reaction pathways for the catalytic cracking of 1-pentene to propene over ZSM-5[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(7): 4048-4059.
- [21] Wei J, Zheng M, Chen D, *et al.* Insights into the reaction of 1-butene catalytic cracking in HZSM-5 from first-principles: Reaction mechanism and microkinetics research[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(16): 5429-5441. ■