

引用格式: 孙志国, 张忠东, 刘超伟, 等. 催化裂解催化剂活性组分研究进展[J]. 世界石油工业, 2025, 32(1): 120-132.

SUN Zhiguo, ZHANG Zhongdong, LIU Chaowei, et al. Research progress on active components of deep catalytic cracking catalysts[J]. World Petroleum Industry, 2025, 32(1): 120-132.

催化裂解催化剂活性组分研究进展

孙志国, 张忠东, 刘超伟, 迟克彬, 史得军

(中国石油石油化工研究院, 北京 102206)

摘要: 石油化工领域汽柴油等成品油需求放缓, 低碳烯烃等基本化学品相对短缺, 减油增化成为行业发展共识, 炼油向化工转型势在必行。催化裂解是实现上述产品结构调整的重要手段和方向, 催化剂是催化裂解技术的核心, 催化剂的分子筛活性组分则是决定催化剂技术水平的关键。系统介绍了国内外催化裂解催化剂技术现状, 综述了催化裂解催化剂活性组分Y型分子筛和ZSM-5分子筛的研究进展, 包括低晶胞水热超稳Y型分子筛、富介孔气相超稳Y型分子筛、纳米ZSM-5分子筛、多级孔ZSM-5分子筛、各向异性ZSM-5分子筛、元素改性ZSM-5分子筛, 比较全面地阐述了各类活性组分主要技术特征, 分析了各类活性组分提高反应性能的原因, 并对催化裂解催化剂活性组分的研究进行了总结思考以及未来展望。结果表明: 低碳烯烃是重油一次裂解反应和汽油中烯烃二次裂解反应共同作用的结果, 需要Y型分子筛与ZSM-5分子筛两者有机配合, 接力催化, 共同完成催化裂解多产低碳烯烃的任务; 蜡油、渣油、原油等为催化裂解原料, 催化剂中必须含有一定比例催化大分子烃类转化的Y型分子筛, 石脑油、轻烃等为催化裂解原料, 活性组分则以ZSM-5分子筛为主; 催化裂解催化剂活性组分生产过程需规模化、绿色化和智能化, 以实现催化裂解催化剂高质量发展。

关键词: 催化裂解; 催化剂; 活性组分; Y型分子筛; ZSM-5分子筛

中图分类号: TE624

文献标识码: A

文章编号: 1006-0030(2025)01-0120-013 DOI: 10.20114/j.issn.1006-0030.20241203001

Research progress on active components of deep catalytic cracking catalysts

SUN Zhiguo, ZHANG Zhongdong, LIU Chaowei, CHI Kebin, SHI Dejun

(Petrochina Petrochemical Research Institute, Beijing 102206, China)

Abstract: In the petrochemical field, the demand for refined oil products such as gasoline and diesel is slowing down, and basic chemicals such as low-carbon olefins are relatively short. Reducing oil and increasing chemicals has become a consensus in the industry's development, so it is imperative to transform refining to chemical industry. Deep catalytic cracking is an important means and direction to realize the structural adjustment of the above products. Catalyst is the core of deep catalytic cracking technology, and the zeolite active component is the key factor determining the level of catalyst technology. In this paper, the technical status of deep catalytic cracking catalysts at home and abroad is systematically introduced, and the research progress of Y zeolite and ZSM-5 zeolite, the active components of deep catalytic cracking catalysts, is reviewed, including low unit cell parameter hydrothermal ultrastable Y zeolite, mesoporous gas-phase ultrastable Y zeolite, nano ZSM-5 zeolite, hierarchical pore ZSM-5 zeolite, anisotropic ZSM-5 zeolite, element modified ZSM-5 zeolite. A comprehensive exposition is given on the main technical characteristics of various active components, and the reasons for their improvement in reaction performance are analyzed. The research on active components of deep catalytic cracking catalysts is summarized and prospected: low-carbon olefins are the result of the combined effect of the primary cracking of heavy oil and the secondary cracking of olefins in gasoline, which requires the cooperation of Y and ZSM-5 to carry out tandem catalysis to jointly complete the task of maximizing the production of low-carbon olefins in deep catalytic cracking; For feedstocks such as gas oil, residual oil, and crude oil, the catalyst must contain a certain proportion of Y zeolite that catalyzes the conversion of large-molecule hydrocarbons. When naphtha and light hydrocarbons are used as feedstocks, the active components of catalyst are mainly ZSM-5 zeolite. The production process of active components needs to be scaled up, environmental friendly and intelligent, in order to realize the high-quality development of deep catalytic cracking catalyst.

Keywords: deep catalytic cracking; catalyst; active component; Y zeolite; ZSM-5 zeolite

收稿日期: 2024-12-03

修回日期: 2025-01-17

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司基础研究重大科技专项“轻质烃催化裂解定向可控增产化学品技术研究”(2023ZZ36)

第一作者: 孙志国(1980—), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事催化裂化/裂解催化剂开发和催化材料研究。

E-mail: sunzhiguo1@petrochina.com.cn

0 引言

在“双碳”背景下，伴随着能源结构的调整，汽柴油等成品油的消费量渐进达峰，而低碳烯烃等基本化工原料则相对短缺，需求旺盛，炼油向化工转型势在必行。在炼油向化工转型升级过程中，以多产低碳烯烃为目标的催化裂解技术是最重要的发展方向之一。催化裂解技术是从20世纪90年代开始实现工业化应用，该技术采用微球催化剂，反应温度低于蒸汽裂解200~300 °C，具有较低的能耗、较高的低碳烯烃产率，在装置设计和工业应用等方面与流化催化裂化（FCC）技术一脉相承^[1]。近年来，催化裂解技术取得了显著的技术进展，发展前景良好，国内外已建有多套催化裂解工业装置。

催化裂解催化剂能够低成本、灵活调整低碳烯烃产率，快速调节炼化企业的产品结构以适应市场需求，提高装置的经济效益，是催化裂解的关键核心技术。通常催化裂解催化剂由分子筛活性组分和高岭土、硅铝黏结剂等基质组分构成，其中分子筛活性组分，最直接地影响催化剂的理化性质和反应性能，改变催化裂解装置的原料转化率和产品选择性，进而决定催化裂解装置的经济效益。

本文系统介绍国内外催化裂解催化剂技术现状，综述催化裂解催化剂中重要活性组分Y型分子筛和ZSM-5分子筛的研究进展，包括低晶胞水热超稳Y型分子筛、富介孔气相超稳Y型分子筛、纳米ZSM-5分子筛、多级孔ZSM-5分子筛、各向异性ZSM-5分子筛、元素改性ZSM-5分子筛，并对催化裂解催化剂活性组分的研究进行总结及展望。

1 催化裂解多产低碳烯烃催化剂

从20世纪90年代开始，国内外著名催化剂公司投入大量精力开发以原料高效转化、多产低碳烯烃为特征的催化裂解催化剂。

1.1 中国石化石油化工科学研究院

中国石化石油化工科学研究院开发了一系列以重质油为催化裂解原料多产低碳烯烃的工艺，如DCC、MGG、ARGG、CPP、MIP-CGP等工艺，并配套开发出催化裂解催化剂^[2-3]。

DCC技术包括以重质油为原料多产丙烯的深度催化裂解DCC（I）技术，多产丙烯兼顾生产优质

汽油的催化裂解DCC（II）技术，大幅度增加丙烯、丁烯收率同时保持较低干气和焦炭产率的DCC-Plus技术。DCC技术一般使用其自主开发的分子筛催化剂，具有水热稳定性好、氢转移能力低的特点。DCC（I）技术主要采用CHP-1和CRP-1催化剂。CHP-1以高硅HZSM-5分子筛作为活性组分，以惰性高岭土为载体；CRP-1催化剂是在CHP-1的基础上开发出的一种新催化剂，对活性组分、载体以及黏结剂都进行了改进，CRP-1催化剂利用不同分子筛的酸性梯度分布和孔尺寸梯度分布完成重油原料的选择性裂化，采用含稀土和磷元素的五元环族分子筛ZRP分子筛为活性组分，使催化剂具有重油转化能力强、低碳烯烃选择性好、活性稳定性和水热稳定性高的特点。在反应温度546 °C下采用CRP-1催化剂，乙烯、丙烯和丁烯产率分别达3.49%、14.02%、18.32%，多产低碳烯烃的性能远高于常规FCC催化剂。CIP-1催化剂是用于DCC（II）技术的催化剂，其特点是在生产高辛烷值汽油和丙烯的同时，兼顾异丁烯和异戊烯的生产。由于DCC（II）工艺反应条件较为缓和，要求CIP-1催化剂应具有较高的裂解活性，同时还要有较低的氢转移活性，因此该催化剂使用多种活性组分分别进行原料重油的一次裂化和中间产物汽油的二次裂化，并对各组分的作用进行协调，使催化剂的高裂解性能与低氢转移性能达到最优的统一。催化剂的工业应用结果表明，丙烯产率可以超过13%，异丁烯产率约为5%，异戊烯产率约为6%^[4-5]。DMMC-2催化剂是用于DCC-Plus技术的催化剂，该催化剂在重油裂解活性、低碳烯烃产率、抗金属污染性能、水热活性稳定性以及流化输送性能等各方面均表现良好，能够充分体现出DCC-Plus技术的优势。大榭石化采用DCC-Plus技术，以常压渣油和加氢裂化尾油混合料为原料，在DMMC-2催化剂作用下裂解生产乙烯、丙烯的产率分别达到4.60%和20.10%^[6]。

MGG是以蜡油掺渣油为原料，最大化多产液化气和高辛烷值汽油的催化裂解技术。该技术采用RMG系列催化剂，该催化剂采用的活性组分包括RIPP-2、高硅Y、稀土Y等分子筛，采用的基质包括高岭土和铝溶胶，并使各种活性组分及基质在反应过程中互相配合，最大限度地发挥各自功能。这类催化剂的主要特点是结构稳定性好，从而保证良好的活性和水热稳定性，同时具备较强的抗重金属

污染的能力。RMG系列催化剂中不同牌号的催化剂用于生产不同产率的液化气和汽油^[7]。

ARGG是以常压渣油为原料,最大化多产液化气和高辛烷值汽油的催化裂解技术。该技术采用RAG系列催化剂,具有较强的一次裂化反应活性、适当的二次裂化反应活性和较低的氢转移反应活性。水热法USY分子筛是RAG催化剂经常采用的活性组分之一,因为此类分子筛具有相当数量的堆积介孔,有利于提高重油转化能力;而且其硅铝比较高,致使酸性中心密度较低,可减少双分子氢转移反应发生的几率,避免生成的低碳烯烃转化为烷烃。该系列催化剂还在活性组分中适量增加高硅中孔的MFI型沸石,获得了较好的低碳烯烃收率^[8]。

CPP是以石蜡基重质油为原料,采用专门研制的分子筛催化剂,最大量生产乙烯、丙烯等有机化工原料的催化热裂解技术。CPP技术使用专用的CEP系列催化剂。该催化剂采用镁离子改性的不含稀土且高硅铝比的中孔五元环沸石ZRP-3为活性组分,采取预水热处理技术提高分子筛活性组分的裂解活性和水热稳定性,采取基质活化处理技术增加催化剂的重油转化能力,采取双黏结工艺增加了催化剂的抗磨损性能。该催化剂的活性组分的特点是具有较高的L酸/B酸比值,烃类在L酸中心上既能发生正碳离子反应生成丙烯和丁烯,还能促进自由基反应生成乙烯,因此具有催化自由基反应和正碳离子反应双重功能。以大庆蜡油掺30%减渣为原料的中试实验结果表明,在反应温度为620℃时,可得到24.27%的乙烯和14.70%的丙烯^[9-10]。

MIP-CGP是以重质油为原料,最大量生产异构烷、丙烯和清洁汽油的技术。MIP-CGP技术专用催化剂为CGP系列催化剂。该催化剂具有重油转化能力强,丙烯选择性高,汽油烯烃含量低的特点。CGP系列催化剂采用了具有良好容炭性能的基质材料,使得活性组分减少积炭,从而保持较高汽油烯烃氢转移活性,得到低汽油烯烃含量的清洁汽油,同时保持较高的汽油小分子的裂化活性,得到较高产率丙烯。工业应用结果表明,在生产烯烃体积分数小于18%的汽油组分的同时,丙烯产率超过8%。此外,汽油的诱导期大幅度提高,抗爆指数增加,产品的总液收提高,干气和焦炭产率下降^[11]。

1.2 中国石油石油化工研究院

为了多产低碳烯烃,中国石油石油化工研究院

开发了LCC系列多产低碳烯烃催化剂。通过开发小晶粒多产丙烯活性组分ZSM-5,控制ZSM-5分子筛的粒径和颗粒度,有效降低了催化剂的磨损指数;成功解决了ZSM-5分子筛在改性过程中化学元素流失问题,大大提高了其水热稳定性,使丙烯选择性显著提高;小晶粒高稳定性活性组分,结合多孔活性基质材料技术,成功开发了LCC-2和LCC-300催化剂。2005年LCC-2催化剂在中石油大庆炼化公司 180×10^4 t/a ARGG工业装置进行了工业应用,标定结果表明:丙烯对重质原料收率介于8.8%~9.2%;稳定汽油辛烷值(RON)稳定保持在94左右;装置的总液收大于82%^[12]。2008年LCC-300催化剂在中石油大庆炼化公司两段提升管催化裂解多产丙烯(TMP)工业试验装置进行了工业应用,标定结果表明丙烯产率达到20.31%,达到了国内领先水平^[13]。

1.3 中国石化洛阳石化工程公司

HCC是中国石化洛阳石化工程公司开发的重油直接裂解制乙烯技术,其专用催化剂为多产低碳烯烃LCM系列催化剂。该系列催化剂以常规工业催化裂化催化剂的中间产品为基质材料,加入不同的活性组分,催化剂的特点是比表面积和孔容较小,分别为 $24 \sim 38 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.08 \sim 0.11 \text{ mL/g}$ 。其中,LCM-5催化剂具有较高的重油转化率和乙烯产率,同时具有较强水热稳定性和抗金属污染能力性能,是一种性能优良的重油直接裂解制乙烯催化剂。实验研究表明,使用该催化剂,裂解装置的乙烯产率介于16.09%~27.74%,丙烯产率介于10.30%~15.77%^[14]。此外中国石化洛阳石化工程公司还采用改性分子筛技术开发了多产丙烯的LPI-1助剂,工业应用表明,在该助剂占系统催化剂藏量4.8%时可使丙烯收率提高1.1个百分点^[15]。

1.4 BASF公司

BASF公司通过其自主开发的DMS基质技术,研究出多产低碳烯烃催化剂NaphthaMax,该催化剂可促进原料油选择性转化,在强化渣油裂化的同时增加汽油收率,增加液化气烯烃含量,且不多生成焦炭。BASF公司开发的Isoplus系列催化剂主要用于增产异丁烯,中试结果表明,该系列催化剂的异丁烯产率比REUSY与ZSM-5组合高得多,如Isoplus 1000在现有的装置上,可使异丁烯的产率增加20%~50%。此外BASF公司通过DMS基质技术和ZSM-5分子筛技术相结合,开发了多产丙烯的MPA助剂,该助剂可以最大限度地降低氢转移反应,提高丙烯的产率同时能

够降低干气和焦炭的产率。开发的另外一种MOA助剂，能够将汽油中的烯烃转化为液化气中的烯烃，从而最大化生产丙烯，并能提高汽油辛烷值，为炼油企业提高汽油辛烷值提供一种灵活高效的选择^[16]。

1.5 Grace Davison公司

Grace Davison公司开发了多个系列催化裂解多产丙烯的催化剂。开发的Apex系列催化剂，包括Apex-140、Apex-150和Apex-200，结合了专有择形分子筛和磷改性基质技术的优势，可最大化生产丙烯，并具有焦炭选择性好、抗重金属污染能力强的优点^[17]。开发的RFG系列催化剂，采用其自主研发的非八面沸石活性组分和特殊的载体，对提高异构烯烃的产率作用明显，但催化剂的成本较高，难以大量推广。Grace Davison公司还正在利用Flex Tec Plat form体系，开发MAXOL系列新一代多产C₄烯烃的催化剂^[18]。此外Grace Davison公司还开发了Olefins系列助剂，包括Olefins-Extra、Olefins-Max及Olefins-Ultra。其中Olefins-Max助剂能使丙烯产率提高4%，已在70多套装置上应用；欧洲某炼油厂使用高活性ZSM-5制备的Olefins-Ultra助剂后，丙烯产率达到9%~10%，同时新鲜催化剂消耗也减少10%^[17]。

1.6 Albemarle公司

Albemarle公司开发了AFX系列多产丙烯催化剂。AFX系列催化剂基于高含量ZSM-5和Y型分子筛技术，能在提高渣油转化率情况下多产丙烯，该催化剂的优势是对湿气压缩机或气体回收单元受限的装置而言，丙烯/液化气比例的提高利于丙烯产率的增加。Albemarle公司开发的最新一代多产丙烯DENALI AFXTM渣油催化裂化催化剂，将DENALI分子筛技术与AFX平台结合，在提高稳定性和活性的同时，降低氢转移。DENALI AFXTM在某北美炼厂应用中，针对较重的原油进料时，进料铁质量分数从 9×10^{-6} 升至 15×10^{-6} ，利润率可提高0.36美元/bbl^{*}，其中0.11美元/bbl来自较低的再生器温度带来的更高产量，0.25美元/bbl来自更高的包括丙烯、丁烯的收率^[19]。此外Albemarle公司开发了增产低碳烯烃的助剂，包括Eclipse、K1000、K2000、DuraZOOM、Option、TOM和PROvantage等^[20]。

催化裂解催化剂是十分复杂的体系，包括分子筛活性组分技术，基质组分技术，以及催化剂制备

的工艺技术和工程化技术等，其中分子筛活性组分是催化裂解催化剂开发过程中最核心的一部分。

2 Y型分子筛

催化裂解催化剂的分子筛活性组分一般为Y型和ZSM-5两种。Y型分子筛主要负责把重油组分裂解为较轻组分，同时应具备较低的氢转移能力，避免将已生成的低碳烯烃发生二次反应生成烷烃。将离子交换后Y型分子筛与高温水蒸气或者气相SiCl₄等发生脱铝补硅的化学反应，会使酸强度增加，酸密度降低，同时晶胞的收缩使Y型分子筛的稳定性大幅提高，得到超稳Y型分子筛。超稳Y型分子筛由于水热稳定性好，裂解反应/氢转移反应比例高，在装置实际运行过程中，表现为酸性强、活性稳定性好、焦炭产率低、氢转移反应弱的特点，为催化裂解催化剂最广泛使用的活性组分。

2.1 低晶胞水热超稳Y型分子筛

Y型分子筛的结构是由硅氧四面体和铝氧四面体所构成八面沸石（见图1），是具有超笼结构的十二元环分子筛，超笼孔口的尺寸为0.74 nm。

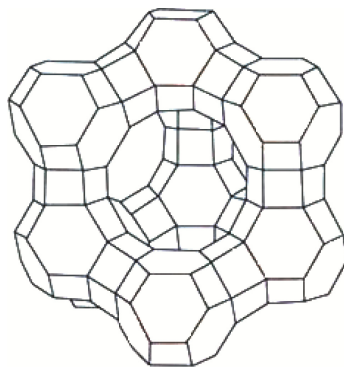


图1 Y型分子筛的结构
Fig.1 Structure of Y zeolite

Y型分子筛的晶胞组成为 $\text{Na}_{56}(\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}) \cdot 264\text{H}_2\text{O}$ ，每个晶胞含有个192个硅铝原子，晶胞参数为 $24.60 \sim 24.85 \text{ \AA}^{**}$ ^[21]。在超稳反应过程中，会发生骨架水解脱铝和硅迁移现象，由于Si—O键的键长要小于Al—O键的键长，所以晶胞会收缩，晶胞参数会降低。晶胞参数对催化裂解反应中氢转移的活性有重要影响，晶胞参数越低，硅铝比越高，酸密度越低，氢转移活性越弱。

* 非法定计量单位，1 bbl=137 t，下同

** 非法定计量单位，1 Å = 0.1 nm，下同

关于Y型分子筛性质对催化裂解反应影响的研究报道并不多,汪然明等考察了不同类型分子筛在正十二烷超临界催化裂解的反应性能,实验结果表明,与ZSM-5相比,Y型分子筛反应生成的产物中,长链烷烃显著增多,且支链个数也有所增加,芳烃含量下降,烯烃含量减少^[22]。刘欣梅等采用柠檬酸对USY分子筛进行脱铝处理,成功生成了大量的二次介孔,减小了反应物和产物扩散的阻力,使得低碳烯烃收率高于常规USY分子筛^[23]。

在催化裂解过程中,重油大分子在催化剂表面的酸性中心上,通过正碳离子反应生成中间产物,然后产物中的不稳定汽油在催化活性组分的作用下进一步发生反应,包括裂解,氢转移和异构化等。其中氢转移反应是由烯烃接受一个质子形成正碳离子,该正碳离子从供氢分子中抽取一个负氢离子生成烷烃,供氢分子则形成新的正碳离子,并继续反应。在上述反应过程中,烯烃一方面作为氢的接受者生成饱和物,另一方面烯烃也作为氢的给出者,本身成为正碳离子或不饱和物,经过连续的氢转移后,更加缺氢的不饱和物或芳烃很难移动而强烈地吸附在催化剂的表面上,最后生成焦炭^[24]。因此催化裂解反应中的氢转移反应强烈地影响着产物中的低碳烯烃和焦炭产率。Y型分子筛不同晶胞参数与氢转移活性的关系如图2所示。可以看出,Y

型分子筛晶胞参数越小,氢转移活性越低。其中,氢转移活性= $n(\text{C}_4\text{烷烃})/n(\text{C}_4\text{烯烃})$ 。

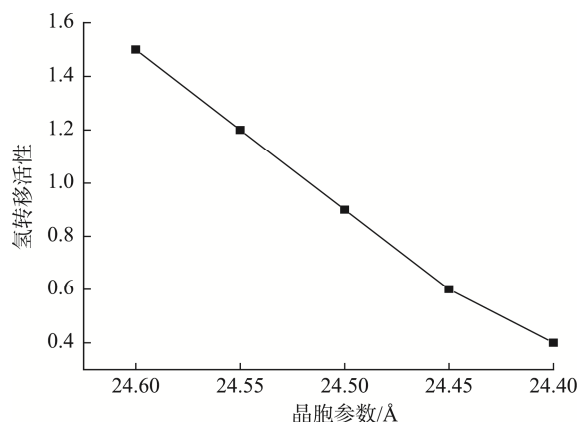


图2 不同晶胞分子筛氢转移活性
Fig.2 Hydrogen transfer activity of zeolites with different unit cells

低晶胞水热超稳分子筛,能够降低催化剂的氢转移活性,从而抑制低碳烯烃的氢转移反应,得到较高的低碳烯烃产率。使用不同晶胞参数(a_0)的超稳Y型分子筛制备催化剂,经相同条件水热处理后,以大庆油70% VGO+30% VR为原料(含量为质量分数),在ACE装置(反应温度为530 °C、剂油比为6)上进行了反应性能的对比评价,反应结果如表1所示。从表1看出,在其他条件相同情况下,随着Y型分子筛晶胞参数降低,低碳烯烃产率逐步提高。

表1 不同晶胞分子筛反应性能评价
Tab.1 Evaluation of reaction performance of zeolites with different unit cells

催化剂	转化率及产品收率/%										
	转化率	干气	液化气	汽油	柴油	重油	焦炭	乙烯	丙烯	丁烯	三烯
分子筛1 ($a_0=24.60$)	81.40	2.41	21.08	51.16	12.56	6.05	6.75	0.58	5.23	8.05	13.86
分子筛2 ($a_0=24.50$)	82.14	2.48	20.83	52.40	11.96	5.89	6.44	0.63	5.96	8.01	14.60
分子筛3 ($a_0=24.45$)	81.26	2.71	20.95	51.52	12.78	5.96	6.08	0.68	6.10	8.60	15.38

2.2 富介孔气相超稳Y型分子筛

工业上生产超稳Y型分子筛的方法主要有水热超稳法和气相超稳法。徐恒泳等将预脱水的NaY分子筛隔绝水汽与 SiCl_4 在200~550 °C下进行同晶置换反应,并控制不同的反应时间,得到了硅铝比为5~150的超稳Y型分子筛,表征结果发现在骨架硅铝比相近的情况下,高温水热法脱铝样品(USY)与 SiCl_4 脱铝样品(DNH4Y)的强B酸量相近,但总B酸量前者明显低于后者;在稳定性方面,两者的

水热稳定性相近,但前者的热稳定性也明显低于后者^[25]。杜军等研究表明 SiCl_4 气相法制备的超稳Y型分子筛(GHSY),与常规水热法制备的超稳Y型分子筛(USY)相比,具有以下特点:晶胞收缩程度一致的情况下,气相超稳法得到的产品晶体结构更完整,结晶保留度更高;气相超稳法得到的产品可以控制脱铝补硅的深度,骨架硅铝比容易调节,而且铝在分子筛晶体的分布更均匀;气相超稳法得到的产品孔道畅通,有利于稀土离子的传输和

交换。因此气相超稳Y型分子筛本身具有好的正碳离子裂解性能,有利于生成烯烃、环烷烯烃和异构烯烃,又可以在稀土离子的作用下,通过氢转移反应促使这些烯烃生成异构烷烃和芳烃,降低汽油中烯烃含量,同时具有更好的水热稳定性和焦炭选择性,因而可以作为催化裂解反应较为理想的活性组分^[26]。

水热超稳和气相超稳两种生产超稳Y型分子筛方法的优缺点如表2所示。可以看出:气相超稳Y型分子筛具有诸多优点,但由于气相超稳的反应机理决定了脱铝和补硅过程相对平衡,使得气相超稳Y型分子筛产品中介孔极少,存在无介孔的缺点;催

化裂解原料油馏分较宽、结构多样,需要酸性强、氢转移弱,同时烃类大分子能够快速扩散的催化材料;富含介孔气相超稳Y分子筛同时具备上述特点,是宽馏分油催化裂解理想的活性组分之一。如何在常规气相超稳Y分子筛中高效地引入介孔、提高活性中心的可接近性和扩散效率,对于开发适用于催化裂解的活性组分具有重要意义。

制备气相介孔超稳Y分子筛,并使用不同方法制备的超稳Y型分子筛制备成催化剂,经相同条件水热处理后,以大庆油70% VGO+30% VR为原料,在ACE装置(反应温度为530℃、剂油比为6)上进行了反应性能的对比评价(见表3)。

表2 2种超稳Y分子筛生产方法的对比

Tab.2 Comparison of two production methods of ultrastable Y zeolite

生产方法	水热超稳法	气相超稳法
结构保留程度(结晶度)	相对结晶度低,60%~70%,容易造成晶体结构的缺陷甚至骨架坍塌	相对结晶度高,约90%,晶体结构保留完整
晶胞收缩程度(晶胞常数)	收缩程度低,一般需要高温水热超稳2次	收缩程度高,1次反应
活性	活性低	活性高
稳定性	稳定性一般	稳定性高
介孔存在情况	存在介孔	无介孔
成本	容易工业化,成本主要取决于能耗成本	成本主要取决于SiCl ₄ 成本和工艺工程技术成熟度

表3 超稳Y型分子筛反应性能评价

Tab.3 Evaluation of reaction performance of ultrastable Y zeolites

催化剂	转化率及产品收率/%										
	转化率	干气	液化气	汽油	柴油	重油	焦炭	乙烯	丙烯	丁烯	三烯
水热超稳Y分子筛	84.22	2.46	20.47	55.5	10.89	4.89	5.79	0.61	5.86	7.98	14.45
气相超稳Y分子筛	82.42	2.37	19.13	55.2	11.9	5.67	5.72	0.56	5.45	7.68	13.69
气相介孔超稳Y分子筛	84.91	2.65	22.57	53.78	10.42	4.66	5.92	0.71	6.53	8.33	15.57

由表3看出,在其他条件相同情况下,以富介孔气相超稳Y型分子筛为活性组分,得到了最高的低碳烯烃收率。

3 ZSM-5分子筛

ZSM-5分子筛主要负责把Y型分子筛裂解得到较轻组分高选择性地裂解为目标产品低碳烯烃。ZSM-5是1972年由美国Mobil石油公司首先开发成功。ZSM-5的骨架具有双向的交叉孔道,这两组孔道均由十元环组成,一组走向平行于晶胞的 a 轴,呈“Z”字形,具有近似圆形的开口,其尺寸为0.54 nm×0.56 nm;另一组走向平行于 b 轴,是直孔道,为椭圆形开口,其尺寸为0.52 nm×0.58 nm(见图3)。ZSM-5的这种结构特点,使得该分子筛能够选择性地吸附和催化

某些有机化合物,同时由于没有笼子和空腔,有利于反应物和产物的扩散,不会有分子的聚积,免于生成焦炭。此外,ZSM-5可以有选择性地把从重油裂化生成的汽油组分中正构C₇~C₁₃或带一个甲基侧链的烷烃或者烯烃进行选择性裂解生成低碳烯烃。

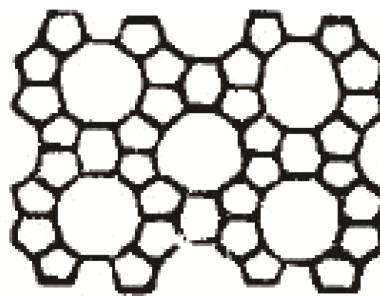


图3 ZSM-5分子筛的结构

Fig.3 Structure of ZSM-5 zeolite

ZSM-5分子筛的酸性特点,使它裂解活性较高,同时氢转移活性较低,是目前应用于多产低碳烯烃催化剂最为广泛和重要的组分。低碳烯烃产率随催化剂中ZSM-5含量增加而增加,不过由于ZSM-5的水热稳定性和活性影响,它的加入通常会降低催化剂的重油转化能力,使得原料转化率以及汽油产率等降低,油浆的产率会增加。因此ZSM-5分子筛在催化裂解催化剂中实际应用时通常需要先进行改性处理,提高其水热稳定性、活性及选择性,对ZSM-5分子筛的各种改性研究成为催化裂解催化剂开发中的关键技术之一。

3.1 纳米ZSM-5分子筛

纳米ZSM-5是指晶粒粒径小于100 nm的ZSM-5分子筛。目前大多数催化裂解催化剂采用的是微米ZSM-5,晶粒粒径约5 μm ,主要存在2个问题:①是微米ZSM-5孔道长,活性位的可接近性差,反应物和产物的扩散性能差,导致反应性能低;②微米ZSM-5颗粒大,导致催化剂强度(抗磨损性能)很难控制,而生产过程中强度控制是至关重要一环,也往往是生产中存在的最大问题。纳米ZSM-5孔口多孔道相对较短,颗粒度小容易分散,能够同时解决上述的催化剂反应性能和强度问题。

与微米ZSM-5分子筛相比,纳米ZSM-5分子筛具有扩散路径短、孔口密度高、外比表面积大的特点(见图4)。这些性质特点使纳米ZSM-5分子筛的酸性位可接近性远高于微米ZSM-5,大幅提高了反应效率。巩雁军等研究ZSM-5分子筛晶粒尺寸对正庚烷催化裂解反应性能的影响,结果表明,纳米ZSM-5在510 $^{\circ}\text{C}$ 下低碳烯烃选择性及反应活性稳定性均高于微米ZSM-5,在650 $^{\circ}\text{C}$ 下,具有更短扩散路径和更大外表面积的纳米ZSM-5则体现出更高的反应性能优势^[27]。张领辉等^[28]发现ZSM-5分子筛晶粒尺寸对晶粒内扩散系数基本没有影响,但是由于大晶粒ZSM-5分子筛的扩散路径较长,反应物分子需经过较长的距离才能抵达活性中心,导致微米ZSM-5的反应性能不及纳米ZSM-5。滕加伟等^[29]制备3种不同晶粒的ZSM-5分子筛,考察晶粒尺寸对C₄烯烃裂解生产丙烯过程中催化剂活性和稳定性的影响,结果表明,尽管3种晶粒尺寸的分子筛具有相近的比表面积和总酸量,但小晶粒ZSM-5体现出表现出较强的容积炭能力和较好的稳定性。吉媛

媛等^[30]研究表明小晶粒ZSM-5分子筛具有更高的石脑油裂解能力和低碳烯烃产率,原因是小晶粒分子筛扩散路径短,反应生成的乙烯和丙烯更容易从分子筛孔道中扩散出来,从而减小了乙烯和丙烯继续发生氢转移反应和进一步裂解生成甲烷的几率。Tago等^[31-32]研究ZSM-5晶粒尺寸对正己烷裂解反应的影响以及ZSM-5在催化裂解反应中的失活机制,认为在石脑油催化裂解反应中纳米尺度的ZSM-5分子筛催化性能更优。Tatsumi等^[33]研究表明ZSM-5晶粒尺寸对初始活性影响不大,但对失活速率影响较大,指出在正己烷催化裂解反应中纳米ZSM-5分子筛失活缓慢的原因是分子筛孔口密度高,积炭堵塞了部分孔口对整体反应性能的影响并不明显。Alipour^[34]总结了纳米ZSM-5分子筛在石脑油催化裂解制低碳烯烃中的研究进展,认为纳米ZSM-5分子筛不仅能提高低碳烯烃的选择性,还具有优异的抗积炭性能,利于延长催化裂解催化剂寿命。

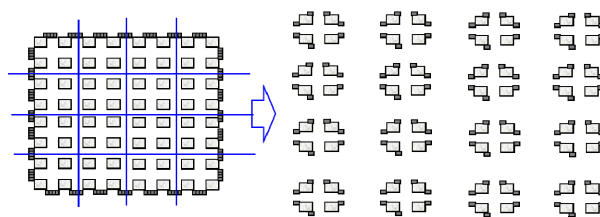


图4 微米ZSM-5和纳米ZSM-5
Fig.4 Micrometer ZSM-5 and nanometer ZSM-5

3.2 多级孔ZSM-5分子筛

常规ZSM-5分子筛的孔道主要是微孔,当以重油、渣油等较重的原料进行催化裂解制低碳烯烃反应时,分子筛的传质扩散能力十分有限,导致原料或者中间产物中大分子烃类很难转化,同时生成的乙烯和丙烯等目标产物不能快速脱附扩散至孔道外,会进一步发生脱氢、芳构化和氢转移等副反应,最终发生结焦反应。因此,常规ZSM-5分子筛作为催化裂解活性组分时,由于其微孔孔道扩散能力受限,导致原料转化率较低、目标产品的选择性下降、生成大量积炭堵塞孔道使催化剂迅速失活等问题。在常规ZSM-5分子筛中引入介孔,开发出多级孔ZSM-5,能够大幅提高分子筛的扩散性能,改善分子筛酸性位的可接近性,从而提高原料转化率和目标产品的产率,同时扩散性能的提高大幅降低了脱

氢、芳构化、结焦等副反应的发生,从而减少积炭,提高分子筛的活性稳定性。

多级孔ZSM-5分子筛的制备方法主要有后处理脱硅脱铝法、硬模板法和软模板法等^[35-36]。申宝剑等^[37]采用碱处理方法制备多级孔ZSM-5,研究发现碱处理后的ZSM-5分子筛引入了大量介孔,在重油催化裂解制低碳烯烃反应中,原料转化率和低碳烯烃收率均高于未处理的ZSM-5。Gao等^[38]采用碱处理制备介孔ZSM-5分子筛,并研究其在正丁烯催化裂解反应中的反应性能,结果表明,采用介孔ZSM-5,正丁烯的转化率和低碳烯烃选择性均高于常规ZSM-5分子筛,乙烯和丙烯收率最高达81.76%。Jung等^[39]研究碱处理后的ZSM-5分子筛的正辛烷催化裂解反应性能,表明分子筛经过碱处理脱硅、脱铝,形成了丰富的多级孔结构,传质扩散能力显著增强,生成的丙烯能及时扩散出分子筛孔道,致使丙烯选择性有所提高。Sazama等^[40]研究介孔ZSM-5的正己烷催化裂解反应性能,认为介孔ZSM-5分子筛能提高乙烯、丙烯选择性,并且降低芳烃的选择性的原因在于介孔ZSM-5的微孔孔道缩短,传质扩散能力提高,使得生成的乙烯、丙烯在微孔孔道内的停留时间缩短,减少了脱氢、芳构化副反应的发生。Siddiqui等^[41]采用硬模板法合成多级孔ZSM-5分子筛,并考察其在石脑油催化裂解反应中性能,研究表明,与微孔ZSM-5分子筛相比,多级孔ZSM-5分子筛能显著提高乙烯和丙烯的收率,双烯收率提高了6.4个百分点。Lee等^[42]采用软模板法合成介孔复合ZSM-5分子筛,并将其用于C5萃余液的催化裂解反应中,发现介孔的引入提高了酸性位可接近性,导致多级孔ZSM-5分子具有高的催化活性,反应原料转化率和低碳烯烃收率均随着分子筛介孔孔容/微孔孔容比值呈先增加后降低变化趋势。鲍晓军等^[43]由天然铝硅酸盐矿物直接制备出多级孔ZSM-5,用于重油催化裂解反应中,并分析多级孔ZSM-5分子筛具有较高丙烯选择性的原因在于多级孔结构的ZSM-5分子筛的传质能力强,缩短了产物的停留时间,抑制了二次副反应的发生。Louis等^[44]制备大孔-介孔-微孔的ZSM-5分子筛/玻璃基复合催化材料,在正己烷催化裂解反应中表现出优异的低碳烯烃选择性。赵震等^[45]采用同轴静电纺丝技术,首次将ZSM-5分子筛纳米晶体组装成同时具有大孔-介孔-微孔的中空纤维,并用于异

丁烷的催化裂解反应中,展现出较高的低碳烯烃收率和抗积炭性能。

3.3 各向异性ZSM-5分子筛

各向异性ZSM-5分子筛是指在分子筛制备过程中,通过设计模板剂及改变晶化条件,控制在各个方向晶体生长速率,从而得到不同形貌的分子筛,这类分子筛往往具有特异的扩散性能和反应性能。

对于ZSM-5分子筛,其 a 轴方向的正弦孔道有利于实现择形性反应,而 b 轴方向的直孔道则有利于反应物和产物分子的快速扩散。因此,通过对ZSM-5分子筛特定轴向的长度进行选择调控,就可以有效提高分子筛催化性能。使用不同类型的模板剂,如季铵盐、有机胺、无机铵以及醇类等化合物均可以合成ZSM-5分子筛,而且可以通过改变合成条件实现ZSM-5分子筛形貌的调控^[46]。 b 轴取向的纳米薄层ZSM-5暴露出更多(010)晶面的活性位,有利于反应物分子与酸性中心的接触,同时显著提高分子筛的扩散性能,有利产物分子与酸性中心的脱附,减少二次副反应发生,因而能够获得较高的原料转化率和目标产品选择性。2009年,Ryoo等^[47]设计一种新型的双季铵盐表面活性剂,其头部诱导MFI微孔结构的形成,长链尾基抑制分子筛的过度生长,首次合成沿 b 轴生长且具有单晶胞厚度的ZSM-5纳米薄层分子筛。该纳米薄层分子筛极大程度上提高了活性位的可接近性,另外短的扩散路径有利于产物脱附,可以降低反应深度,因此其在催化反应中表现出了优异的催化活性和稳定性。从工业应用角度考虑,为了提高纳米薄层ZSM-5的结构稳定性,Zhang等^[48-49]采用含氟合成体系制备出片状ZSM-5分子筛,增加薄层分子筛 b 轴方向的厚度,所合成的ZSM-5晶体中还引入了由纳米晶组装而成1 nm左右的孔道,构建出具有微孔-超微孔结构的片状ZSM-5分子筛。该催化材料的优势在于的超微孔的形成成为烃分子裂解过程中双分子反应过渡态的形成提供了适宜的空间场所, b 轴方向直孔道缩短为降低反应物和产物的扩散阻力以及减少积炭失活提供了有利的条件,通过调节合成体系的参数可以获得不同厚度的片状ZSM-5分子筛,可以在分子筛反应性能和结构稳定性之间取得最优平衡。Zhan等^[50]以四丙基氢氧化铵和四丙基溴化铵为模板剂,结合晶种与矿化剂辅助,合成出 b 轴厚度为20 nm的纳米片状ZSM-5分子筛,用于正庚烷

催化裂解反应,结果表明纳米片状ZSM-5分子筛改善了酸性位点的可及性,进而表现出优异的催化活性。Zhu等^[51]通过在初始凝胶中引入尿素制备了b轴厚度为340 nm的ZSM-5分子筛,在正己烷催化裂解反应中体现出比球形分子筛提高12.2%的低碳烯烃选择性。Seo等^[52]使用特殊表面活性剂导向制得纳米片状ZSM-5分子筛,该分子筛具有丰富的外表面,分布着不同强度的B酸中心,从而表现出高裂解活性;由于缩短了产物的扩散路径,减少了二次反应,从而表现出高低碳烯烃选择性。Tian等^[53]利用双模板剂制备出柱支撑纳米片状ZSM-5分子筛,研究表明该分子筛材料能够明显提高正癸烷催化裂解反应中的低碳烯烃选择性和抗积炭性能。此外,Zhu等^[54]在己醇和N-[3-(苯基氨基)丙基]三甲氧基甲硅烷基的协同作用下,采用己醇-水体多相体系制备出由20~30 nm 纳米晶组成的球形ZSM-5分子筛,具有较大的孔体积和介孔体积,在正己烷催化裂解反应中,低碳烯烃选择性比常规的棺形ZSM-5分子筛提高了4.9%,并延长了催化剂的使用寿命。

3.4 元素改性ZSM-5分子筛

常用的ZSM-5分子筛元素改性方法,包括浸渍法、离子交换法或沉淀法等,常用的改性元素有碱金属、碱土金属、稀土金属、过渡金属和非金属元素等。

在 ZSM-5分子筛上引入碱金属、碱土金属和稀土金属,不仅能够调变分子筛的酸性质,改变酸的类型(B/L),还可以在分子筛上引入碱性位,当用于催化裂解反应时,这类元素改性的ZSM-5分子筛能够促进烯烃分子的脱附,从而抑制芳构化等副反应,达到调变催化反应性能,改善催化剂稳定性的目的。刘家旭等^[55]制备不同碱金属改性ZSM-5分子筛,并考察其在丁烯催化裂解反应中的反应性能,结果表明调变Li、Na、K改性元素的负载量,最高的乙烯+丙烯选择性可达60%。Wang等^[56]研究K或Ba改性ZSM-5分子筛对C₃~C₉链烷烃有氧催化裂解反应性能的影响,表明K和Ba能明显降低氢转移反应活性,同时提高脱氢反应活性;当反应温度为600 °C时,以丙烷为反应原料,低碳烯烃选择性达到70.4%,以正己烷为反应原料,低碳烯烃选择性达到66.8%。

日本化学工业协会Wakui等^[57]考察一系列不同碱土金属改性ZSM-5分子筛对正丁烷催化裂解反应性能的影响,研究表明与改性前ZSM-5分子筛相

比,采用碱土金属改性ZSM-5分子筛,虽然正丁烷转化率有所下降,但低碳烯烃选择性有所提高;分析认为碱土金属改性使分子筛的强酸中心转变为弱酸中心,并促进了脱氢反应,调控分子筛酸性质和脱氢反应活性是提高低碳烯烃选择性的有效方法。Wakui等^[58]还在正丁烷催化裂解反应中采用双层固定床反应器,上层装填Pt-Sn脱氢催化剂,下层装填稀土改性ZSM-5裂解催化剂,取得了较高的乙烯和丙烯收率,证实了稀土元素改性能抑制生成的发生芳构化和聚合等副反应,提高低碳烯烃选择性。

在ZSM-5分子筛上引入过渡金属,可以是引入脱氢活性中心,形成脱氢-裂解耦合催化作用;可以是调变酸性,提高低碳烯烃选择性,或者是引入氧化还原中心,使催化裂解反应部分按氧化还原反应机理进行。赵震等^[59-60]考察过渡金属(Fe、Cr)改性对异丁烷催化裂解反应性能的影响,研究结果表明少量的Fe或Cr金属组分具有脱氢功能,能提高乙烯和丙烯收率,反应温度为625 °C时,Fe-HZSM-5催化剂上最高乙烯和丙烯的选择性分别为24.6%和32.4%,比HZSM-5分别提高了3.0%和7.0%;Cr-HZSM-5催化剂上最高乙烯和丙烯选择性分别为30.8%和26.0%,比HZSM-5分别提高了9.2%和0.6%。Maia等^[61]研究Ni改性ZSM-5催化剂对丁烷催化裂解反应性能的影响,实验结果表明Ni元素的引入提高了原料转化率和乙烯选择性,过渡金属的脱氢中心和分子筛酸性中心协同作用,使丁烷首先在Ni的脱氢活性中心上发生脱氢反应生成丁烯,然后在分子筛酸性中心发生裂解反应,生成乙烯和丙烯。张建军等^[62]研究W改性ZSM-5分子筛对1-丁烯催化裂解反应性能影响,实验结果表明引入W元素,覆盖了分子筛部分的酸中心,或者与B酸中心发生相互作用,中和了部分强酸位,降低了催化剂的酸密度和酸强度,抑制了氢转移和生焦等副反应,提高了低碳烯烃的选择性,添加3.2%的W元素制备的改性 ZSM-5催化剂上丙烯的选择性达到47.4%。刘鸿洲等^[63]将Cu、Ag、Cr和Ti等过渡金属元素引入ZSM-5分子筛,并考察其在轻柴油催化裂解反应中的反应性能,其中,Ag改性ZSM-5分子筛在保持丙烯产率的同时提高了乙烯产率,说明Ag元素的引入,形成氧化还原中心,通过氧化-还原催化作用部分改变反应机理,促进自由基的生成,同时烯烃氢转移反应、脱氢和加氢反应活性低,有利低碳烯烃产率的提高。

在ZSM-5分子筛上引入P和F等非金属元素,除了能够调变ZSM-5的酸性质外,还可以改善ZSM-5分子筛的水热稳定性。鄢德怀等^[64]研究P改性ZSM-5分子筛对石脑油催化裂解反应性能的影响,实验结果表明适量P改性能显著改善ZSM-5分子筛的酸性和水热稳定性,乙烯和丙烯的产率随P含量的增加,呈现先增加后降低的趋势。Zhao等^[65]制备一系列P改性的ZSM-5分子筛,考察它们对混合C₄烷烃催化裂解的反应性能,研究表明引入P元素调节了酸性中心的数量和弱酸中心占总酸性中心的比例,催化剂的抗积炭稳定性和低碳烯烃选择性有所提高,特别是丙烯的选择性。柯明等^[66]对不同硅铝比的ZSM-5分子筛进行P改性,并考察了它们对正辛烷催化裂解的反应性能,实验结果表明磷改性能提高水热处理后ZSM-5的酸中心浓度和强度,提高水热和活性稳定性;磷改性分子筛的催化活性与分子筛的骨架铝含量以及磷含量都密切相关。Towfighi等^[67]研究发现在ZSM-5分子筛上引入P元素能提高水热稳定性的原因主要归结于P元素能与分子筛中四配位骨架铝发生相互作用,形成新化学键,从而有效抑制骨架铝的脱除;引入P元素还能提高催化剂的还原能力,从而加快电子转移速率,提高丙烯的选择性。Xue等^[68]结合核磁等表征结果和C₄烯烃催化裂解反应性能,进一步解释了P改性ZSM-5分子筛提高催化剂反应性能和水热稳定性的原因,认为在水热处理的过程中,部分磷物种能和分子筛表面的硅羟基发生相互作用形成了新的水热稳定性较高的酸性位点,从而增加酸性中心的稳定性。Feng等^[69]研究F改性ZSM-5分子筛对石脑油催化裂解反应性能的影响,研究结果表明F改性不仅可以调节分子筛的孔特性,还可以调节酸性位点的数量,特别是B酸量,适量F改性有利于提高石脑油转化率和低碳烯烃选择性,在600 °C反应温度下,石脑油为原料进行催化裂解反应,乙烯和丙烯收率为20.2%和36.4%,分别比未改性ZSM-5分子筛提高了4.3%和7.3%。

4 结论与展望

Y型分子筛与ZSM-5分子筛是目前工业上催化裂解催化剂广泛应用的活性组分,除此之外,应用于烃类催化裂解反应的分子筛还包括Beta沸石、SAPO-34、MCM-22、镁碱沸石、MCM-49、ZSM-48、

ZSM-11和IM-5分子筛等,这些活性组分研究均处于实验室或中试阶段,距离工业应用尚有距离。

(1) 催化裂解反应机理方面,通过对低碳烯烃生成反应前身物的研究发现,低碳烯烃是重油一次裂解反应和汽油中烯烃二次裂解反应共同作用的结果,因此,需要Y型分子筛与ZSM-5分子筛两者有机配合,接力催化,共同完成催化裂解多产低碳烯烃的任务。

(2) 催化裂解原料油方面,加工不同原料油所采用的催化剂,对活性组分的选择以及活性组分的比例关系有所不同,蜡油、渣油、原油等为催化裂解原料,催化剂中必须含有一定比例催化大分子烃类转化的Y型分子筛;石脑油、轻烃等为催化裂解原料,活性组分则以ZSM-5分子筛为主。

(3) 催化裂解催化剂活性组分生产技术方面,包括水热法和原位晶化法,无论哪种生产技术都需要可实现规模化生产,生产过程绿色化和智能化,实现催化裂解催化剂高质量发展。

参考文献:

- [1] 闫鸿飞. 催化裂解多产低碳烯烃工艺技术进展[J]. 现代化工, 2020, 40(12): 73-76.
YAN Hongfei. Process progress in catalytic cracking for more low-carbon olefins[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(12): 73-76.
- [2] 汪燮卿, 舒兴田. 重质油裂解制轻烯烃[M]. 北京: 中国石化出版社, 2015.
WANG Xieqing, SHU Xingtian. Cracking heavy oil to produce light olefins[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2015.
- [3] 朱根权, 汪燮卿. 重质油制轻烯烃的催化裂化家族工艺开发回顾及展望[J]. 石油炼制与化工, 2021, 52(10): 10-17.
ZHU Genquan, WANG Xieqing. Review and forecast on development of light olefins production with heavy feedstocks via fcc family processes[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2021, 52(10): 10-17.
- [4] 谢朝钢, 魏晓丽, 龚剑洪, 等. 催化裂化反应机理研究进展及实践应用[J]. 石油学报(石油加工), 2017, 33(2): 189-197.
XIE Chaogang, WEI Xiaoli, GONG Jianhong, et al. Progress on chemistry of catalytic cracking reaction and its practice[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2017, 33(2): 189-197.
- [5] 王涛, 施至诚, 赵留周. 催化裂解催化剂的新进展[J]. 石油炼制与化工, 2003, 34(3): 14-16.
WANG Tao, SHI Zhicheng, ZHAO Liuzhou. Advances of

- DCC catalyst[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2003, 34(3): 14-16.
- [6] 马文明, 谢朝钢, 朱根权, 等. 2.2 Mt/a增强型催化裂解装置运行情况[J]. *石油炼制与化工*, 2018, 49(1): 8-14.
MA Wenming, XIE Chaogang, ZHU Genquan, et al. Operation analysis of 2.2 Mt/a DCC-PLUS unit[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2018, 49(1): 8-14.
- [7] 崔玉杰. 多产液化气和高辛烷值汽油的MGG工艺及其RMG、RAG催化剂[J]. *齐鲁石油化工*, 1995, 23(3): 192-195.
CUI Yujie. MGG process technology for producing more liquefied gas and high octane gasoline, and its RMG and RAG catalysts[J]. *Qilu Petrochemical Technology*, 1995, 23(3): 192-195.
- [8] 钟乐桑, 霍永清, 王均华, 等. 常压渣油多产液化气和汽油(ARGG)工艺技术[J]. *石油炼制与化工*, 1995, 26(6): 15-19.
ZHONG Leshen, HUO Yongqing, WANG Junhua, et al. ARGG process for maximum gas plus gasoline production from atmospheric residue[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 1995, 26(6): 15-19.
- [9] 伊红亮, 施至诚, 李才英, 等. 催化热裂解工艺专用催化剂 CEP-1的研制开发及工业应用[J]. *石油炼制与化工*, 2002, 33(3): 38-42.
YI Hongliang, SHI Zhicheng, LI Caiying, et al. Research and development of CEP-1 catalyst for catalytic pyrolysis and its application [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2002, 33(3): 38-42.
- [10] 王大壮, 王鹤洲, 谢朝钢, 等. 重油催化热裂解(CPP)制烯烃成套技术的工业应用[J]. *石油炼制与化工*, 2013, 44(1): 56-59.
WANG Dazhuang, WANG Hezhou, XIE Chaogang, et al. Commercial trial of CPP complete technology for producing light olefins from heavy feedstock[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2013, 44(1): 56-59.
- [11] 邱中红, 龙军, 陆友保, 等. MIP-CGP工艺专用催化剂 CGP-1的开发与应用[J]. *石油炼制与化工*, 2006, 37(5): 1-6.
QIU Zhonghong, LONG Jun, LU Youbao, et al. Development and application of CGP-1 catalyst tailored for MIP-CGP process[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2006, 37(5): 1-6.
- [12] 秦松, 邹旭彪, 张忠东. 多产丙烯催化裂化催化剂LCC-2的工业应用[J]. *工业催化*, 2008, 16(1): 32-33.
QIN Song, ZOU Xubiao, ZHANG Zhongdong. Commercial application of LCC-2 FCC catalyst for more propylene[J]. *Industrial Catalysis*, 2008, 16(1): 32-33.
- [13] 徐占武, 李春义, 杨朝合, 等. TMP工艺与催化剂的配套性分析[J]. *广东化工*, 2009, 36(10): 36-37, 45.
XU Zhanwu, LI Chunyi, YANG Chaohe, et al. Analysis of coordinate of TMP process and catalyst[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2009, 36(10): 36-37, 45.
- [14] 沙颖逊, 崔中强, 王明党, 等. 重油直接裂解制乙烯的 LCM-5催化剂研究[J]. *石油炼制与化工*, 2000, 31(1): 29-32.
SHA Yingxun, CUI Zhongqiang, WANG Mingdang, et al. Studies on the heavy oil contact cracking catalyst LCM-5[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2000, 31(1): 29-32.
- [15] 梁少雄, 韩海波, 曾毅, 等. 增产丙烯助剂LPI-1的工业应用[J]. *天然气与石油*, 2005, 23(3): 40-42.
LIANG Shaoxiong, HAN Haibo, ZENG Yi, et al. Industrial application of LPI-1, an additive for increasing production of propylene[J]. *Natural Gas and Oil*, 2005, 23(3): 40-42.
- [16] 郭珺, 杨珊珊, 刘涛, 等. 德国BASF公司催化裂化催化剂专利技术进展[J]. *化学工业*, 2014, 32(4): 28-32.
GUO Jun, YANG Shanshan, LIU Tao, et al. The progress of BASF's FCC catalyst patent technology[J]. *Chemical Industry*, 2014, 32(4): 28-32.
- [17] 潘元青. 国外催化裂化催化剂技术进展[J]. *石化技术*, 2007, 14(3): 57-61.
PAN Yuanqing. Abroad advances in fluid catalytic cracking catalyst technology[J]. *Petrochemical Industry Technology*, 2007, 14(3): 57-61.
- [18] 周惠娟. 催化裂化催化剂品种的发展动向[J]. *石化技术与应用*, 2000, 18(4): 244-248.
ZHOU Huijuan. Trend of variety of catalytic cracking catalysts [J]. *Petrochemical Technology & Application*, 2000, 18(4): 244-248.
- [19] 鲜楠莹, 王红秋, 李婷, 等. 新形势下催化裂化技术进展与趋势[J]. *现代化工*, 2024, 44(12): 78-82, 88.
XIAN Nanying, WANG Hongqiu, LI Ting, et al. Progress and trends of catalytic cracking technology under new situation[J]. *Modern Chemical Industry*, 2024, 44(12): 78-82, 88.
- [20] 申志峰, 张剑, 连善涛. 催化裂化催化剂的发展现状及方向[J]. *广东化工*, 2013, 40(18): 78-79.
SHEN Zhifeng, ZHANG Jian, LIAN Shantao. Development status and directions of catalytic cracking catalyst[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2013, 40(18): 78-79.
- [21] 中国科学院大连化学物理研究所分子筛组. 沸石分子筛 [M]. 北京: 科学出版社, 1978: 35-38.
Molecular Sieve Group of Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences. Zeolite molecular sieve[M]. Beijing: Science Press, 1978: 35-38.
- [22] 汪然明. HZSM-5和Y型分子筛催化正十二烷超临界裂解研究[D]. 天津: 天津大学, 2010.
WANG Ranming. Supercritical catalytic cracking of n-dodecane on HZSM-5 and Y zeolites[D]. Tianjin: Tianjin University, 2010.
- [23] 刘欣梅, 阎子峰. 柠檬酸对USY分子筛的化学改性研究 [J]. *化学学报*, 2000, 58(8): 1009-1014.
LIU Xinmei, YAN Zifeng. Modification of USY zeolites with citric acid[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2000, 58(8): 1009-1014.

- [24] 龚剑洪, 龙军, 许友好. 催化裂化过程中负氢离子转移反应和氢转移反应的不同特征[J]. 催化学报, 2007, 28(1): 67-72.
GONG Jianhong, LONG Jun, XU Youhao. Different reaction characteristics of hydride transfer and hydrogen transfer in catalytic cracking[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2007, 28(1): 67-72.
- [25] 徐恒泳, 张盈珍, 古世鉴, 等. 脱铝八面沸石的研究 I 制备及表征[J]. 催化学报, 1988, 9(4): 358-365.
XU Hengyong, ZHANG Yingzhen, GU Shijian, et al. Study on dealuminated faujasite zeolites I. Preparation and Characterization[J]. Chinese Journal of Catalysis, 1988, 9(4): 358-365.
- [26] 杜军, 王世珍, 孙殿卿, 等. 气相化学法制备高硅铝比Y型沸石性能考察宣传[J]. 石油炼制与化工, 1995, 26(3): 30-35.
DU Jun, WANG Shizhen, SUN Dianqing, et al. Study on properties of high-silica Y zeolite prepared by vapor phase SiCl_4 chemical treatment[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 1995, 26(3): 30-35.
- [27] 王洪华, 孙丽媛, 邢隆飞, 等. ZSM-5分子筛上轻烃裂解性能: 晶粒尺寸的影响[J]. 化工学报, 2015, 66(10): 3940-3949.
WANG Honghua, SUN Liyuan, XING Longfei, et al. Transformation of light hydrocarbons to olefins: Effect of ZSM-5 zeolites crystal size[J]. CIESC Journal, 2015, 66(10): 3940-3949.
- [28] 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.
ZHANG Linghui, LI Zaiting, XU Youhao. The difference of cracking reaction between ZSM-5 zeolite catalysts with different crystal sizes[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 1995, 26(10): 38-42.
- [29] 滕加伟, 赵国良, 谢在库, 等. ZSM-5分子筛晶粒尺寸对C₄烯烃催化裂解制丙烯的影响[J]. 催化学报, 2004, 25(8): 602-606.
TENG Jiawei, ZHAO Guoliang, XIE Zaiku, et al. Effect of ZSM-5 zeolite crystal size on propylene production from catalytic cracking of C₄ olefins[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2004, 25(8): 602-606.
- [30] 吉媛媛, 王焕茹, 满毅, 等. ZSM-5分子筛晶粒尺寸对石脑油催化裂解性能的影响[J]. 石油化工, 2010, 39(8): 844-848.
JI Yuanyuan, WANG Huanru, MAN Yi, et al. Effect of crystal size of ZSM-5 zeolite on catalytic cracking of naphtha[J]. Petrochemical Technology, 2010, 39(8): 844-848.
- [31] NAKASAKA Y, OKAMURA T, KONNO H, et al. Crystal size of MFI-type zeolites for catalytic cracking of *n*-hexane under reaction-control conditions[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 182: 244-249.
- [32] KONNO H, TAGO T, NAKASAKA Y, et al. Effectiveness of nano-scale ZSM-5 zeolite and its deactivation mechanism on catalytic cracking of representative hydrocarbons of naphtha[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 175: 25-33.
- [33] 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(1/3): 165-171.
- [34] ALIPOUR S M. Recent advances in naphtha catalytic cracking by nano ZSM-5: A review[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(5): 671-680.
- [35] PARLETT C M A, WILSON K, LEE A F. Hierarchical porous materials: catalytic applications[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(9): 3876-3893.
- [36] CHEN L H, LI X Y, ROOKE J C, et al. Hierarchically structured zeolites: Synthesis, mass transport properties and applications[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(34): 17381-17403.
- [37] ZHAO L, GAO J S, XU C M, et al. Alkali-treatment of ZSM-5 zeolites with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios and light olefin production by heavy oil cracking[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(3): 414-420.
- [38] GAO X H, TANG Z C, LU G X, et al. Butene catalytic cracking to ethylene and propylene on mesoporous ZSM-5 by desilication[J]. Solid State Sciences, 2010, 12(7): 1278-1282.
- [39] JUNG J S, PARK J W, SEO G. Catalytic cracking of *n*-octane over alkali-treated MFI zeolites[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 288(1/2): 149-157.
- [40] SAZAMA P, SOBALIK Z, DEDECEK J, et al. Enhancement of activity and selectivity in acid-catalyzed reactions by dealuminated hierarchical zeolites[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(7): 2038-2041.
- [41] BARI SIDDIQUI M A, AITANI A M, SAEED M R, et al. Enhancing the production of light olefins by catalytic cracking of FCC naphtha over mesoporous ZSM-5 catalyst[J]. Topics in Catalysis, 2010, 53(19): 1387-1393.
- [42] LEE J, HONG U G, HWANG S, et al. Microporous and mesoporous ZSM-5 catalyst for catalytic cracking of C₅ raffinate to light olefins[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014, 14(11): 8817-8822.
- [43] DING J J, LIU H Y, YUAN P, et al. Catalytic properties of a hierarchical zeolite synthesized from a natural aluminosilicate mineral without the use of a secondary mesoscale template [J]. ChemCatChem, 2013, 5(8): 2258-2269.
- [44] OCAMPO F, YUN H S, PEREIRA M M, et al. Design of MFI zeolite-based composites with hierarchical pore structure: A new generation of structured catalysts[J]. Crystal Growth and Design, 2009, 9(8): 3721-3729.
- [45] LIU J, JIANG G Y, LIU Y, et al. Hierarchical macro-meso-microporous ZSM-5 zeolite hollow fibers with highly efficient catalytic cracking capability[J]. Scientific Reports, 2014, 4: 7276.
- [46] XU H, WU P. New progress in zeolite synthesis and

- catalysis[J]. National Science Review, 2022, 9(9): nwac045.
- [47] CHOI M, NA K, KIM J, et al. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts[J]. Nature, 2009, 461(7261): 246-249.
- [48] ZHANG L L, SONG Y, LI G D, et al. F-assisted synthesis of a hierarchical ZSM-5 zeolite for methanol to propylene reaction: A b-oriented thinner dimensional morphology[J]. RSC Advances, 2015, 5(75): 61354-61363.
- [49] HAO J, CHENG D G, CHEN F Q, et al. *n*-Heptane catalytic cracking on ZSM-5 zeolite nanosheets: Effect of nanosheet thickness[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 310: 110647.
- [50] ZHANG J X, REN L M, ZHOU A J, 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.
- [51] ZHU J L, YAN S Y, XU G H, et al. Fabrication of sheet-like HZSM-5 zeolites with various SiO₂/Al₂O₃ and process optimization in hexane catalytic cracking[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2023, 318: 123772.
- [52] SEO Y, CHO K, JUNG Y, et al. Characterization of the surface acidity of MFI zeolite nanosheets by ³¹P NMR of adsorbed phosphine oxides and catalytic cracking of decalin[J]. ACS Catalysis, 2013, 3(4): 713-720.
- [53] TIAN Y J, ZHANG B F, LIANG H R, et al. Synthesis and performance of pillared HZSM-5 nanosheet zeolites for *n*-decane catalytic cracking to produce light olefins[J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 572: 24-33.
- [54] ZHU J L, YAN S Y, QIAN Y, et al. Fabrication of fluffy-ball like ZSM-5 zeolite and its application in hexane catalytic cracking[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2023, 351: 112465.
- [55] 徐瑞芳, 刘家旭, 梁翠翠, 等. 碱金属离子改性对纳米 HZSM-5沸石丁烯裂解催化性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(6): 449-454.
- XU Ruifang, LIU Jiaxu, LIANG Cuicui, et al. Effect of alkali metal ion modification on the catalytic performance of nano- HZSM-5 zeolite in butene cracking[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, 39(6): 449-454.
- [56] WANG L S, XIE M S, TAO L X. Conversion of light paraffins for preparing small olefins over ZSM-5 zeolites[J]. Catalysis Letters, 1994, 28(1): 61-68.
- [57] WAKUI K, SATOH K, SAWADA G, et al. Cracking of *n*-butane over alkaline earth-containing HZSM-5 catalysts[J]. Catalysis Letters, 2002, 84(3): 259-264.
- [58] WAKUI K, SATOH K, SAWADA G, et al. Dehydrogenative cracking of *n*-butane over modified HZSM-5 catalysts[J]. Catalysis Letters, 2002, 81(1): 83-88.
- [59] LU J Y, ZHAO Z, XU C M, 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.
- [60] WANG X N, ZHAO Z, XU C M, et al. Effects of light rare earth on acidity and catalytic performance of HZSM-5 zeolite for catalytic cracking of butane to light olefins[J]. Journal of Rare Earths, 2007, 25(3): 321-328.
- [61] 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.
- [62] 张建军, 周钰明, 杨抗震, 等. W-ZSM-5催化剂C₄烯烃裂解制丙烯催化性能研究[J]. 分子催化, 2008, 22(3): 236-241.
- ZHANG Jianjun, ZHOU Yuming, YANG Kangzhen, et al. Research on catalytic performance of W-modified HZSM-5 catalyst for C₄ olefin cracking[J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2008, 22(3): 236-241.
- [63] 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 metal introduced in ZSM-5 zeolite on catalytic pyrolysis reaction[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2001, 32(2): 48-51.
- [64] 鄢德怀, 关毅达, 张晶晶. 磷改性对ZSM-5分子筛石脑油催化裂解性能的影响[J]. 当代化工, 2011, 40(8): 784-786.
- YAN Dehuai, GUAN Yida, ZHANG Jingjing. Influence of phosphorus modification on acidity and performance of ZSM-5 zeolite for naphtha catalytic cracking[J]. Contemporary Chemical Industry, 2011, 40(8): 784-786.
- [65] JIANG G Y, ZHANG L, ZHAO Z, et al. Highly effective P-modified HZSM-5 catalyst for the cracking of C₄ alkanes to produce light olefins[J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 340(2): 176-185.
- [66] 柯明, 汪燮卿, 张凤美. 磷改性ZSM-5分子筛催化裂解制乙烯性能的研究[J]. 石油学报(石油加工), 2003, 19(4): 28-35.
- KE Ming, WANG Xieqing, ZHANG Fengmei. Study on properties of phosphorus modified ZSM-5 zeolite in catalytic pyrolysis process to produce ethylene[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2003, 19(4): 28-35.
- [67] TEIMOURI SENDESI S M, 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]. Catalysis Communications, 2012, 27: 114-118.
- [68] XUE N H, CHEN X K, NIE L, et al. Understanding the enhancement of catalytic performance for olefin cracking: Hydrothermally stable acids in P/HZSM-5[J]. Journal of Catalysis, 2007, 248(1): 20-28.
- [69] FENG X, JIANG G Y, ZHAO Z, et al. Highly effective F-modified HZSM-5 catalysts for the cracking of naphtha to produce light olefins[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(8): 4111-4115.

(编辑: 鄢爱民 许静 编审: 王祖纲)