

辽宁石油化工大学

本科生毕业设计（论文）开题告

毕业设计（论文）题目：ZSM-5 分子筛硅铝比对丁烯催化裂解性能的影响

学 院： 石油化工学院

专业班级： 能化 1902

姓 名： 何涛涛

学 号： 1901030203

指导教师： 杨野

本科学士生毕业设计（论文）开题报告表

设计（论文）题目	ZSM-5 分子筛硅铝比对丁烯催化裂解性能的影响				
设计（论文）来源	导师课题	设计（论文）类型	实验研究	设计（论文）地点	校内
<p>文献综述（包括调研资料的准备和收集）</p> <p>乙烯、丙烯等低碳烯烃作为一种非常重要的有机化工原料，在下游产品的带动下，它们的需求量也在持续增长。同时，随着新能源产业的快速崛起，燃料效率的提升，这些因素都对成品油市场造成了很大的冲击，因此，通过石油进行高效率的生产，就成为了石化行业的一种必然发展方向。然而，随着丙烯市场需求的激增，通过传统蒸汽裂解联产丙烯不仅难以满足市场需求，还存在着能耗与设备投资过高、环境污染较重、双烯比例调节范围有限等问题^[1]。ZSM-5 分子筛作为一种新型的催化剂，由于其 ZSM-5 具有独特的孔道结构、良好的水热稳定性和高烯烃选择性，便在石脑油催化裂解工艺中很好的弥补了上述问题。催化裂解技术由于其较低能耗和产物选择性可调的特点有望成为未来低碳烯烃生产的关键技术。分子筛催化剂作为催化裂解技术的核心被广泛研究，其中对于分子筛的酸性尤其是表面酸性的影响尤为重要^[2]。催化剂的酸性和孔结构与其催化性能和裂解产物分布密切相关。</p> <p>低碳烷烃催化裂解是由众多基元反应组成的反应过程，其反应路径多种多样且较为复杂。近年来，研究者们一直致力于低碳烷烃催化裂解反应机理研究，对现有理论体系不断进行完善。对于分子筛催化剂，低碳烷烃催化裂解反应过程中包含的基元反应主要有：烷烃分子质子化而形成碳正离子；烷烃分子与碳正离子间氢转移反应；碳正离子 Beta 裂解反应；碳正离子去质子化而转化为烯烃分子^[3-6]。此外，在反应过程中碳正离子中间体还会发生异构化、环化、芳构化以及低聚化等副反应^[7-8]。总之，低碳烷烃催化裂解的反应机制复杂，且其反应路径与各基元反应的进行程度均会受到催化剂以及反应条件的显著影响，进而造成低碳烯烃产物的比例难以控制、副反应产物多等问题。而当前化工行业对乙烯、丙烯、丁烯等产品的需求增量存在差异性，且受到行业发展与技术革新等不确定因素的影响，在保持高催化活性的同时精准且灵活控制低碳烯烃产物分布对于应对市场低碳烯烃需求是十分重要的。</p> <p>要调控低碳烯烃选择性，合理设计催化剂活性位的结构与类型是关键。为此，</p>					

研究者们尝试通过调变分子筛基催化剂的酸性质、金属改性等方式来调控催化剂对烯烃产物的选择性^[9-12]。在催化剂酸性质调控方面，通过改变合成方法、条件以及元素改性等方式可以对催化剂酸性质进行有效控制。Zhao 等^[13]利用一种硅烷选择性裂解方法选择性控制 ZSM-5 分子筛的酸密度和酸强度，从而使得催化剂在 1-丁烯催化裂解反应中表现出高丙烯选择性（丙烯/乙烯比为 5.83）。此外，Wichterlova^[14]等发现孤立的酸中心更利于烃类的质子化裂解反应，而相邻的酸性位有利于氢转移反应，进而导致不同烯烃选择性。

本课题旨在结合催化剂酸性调控、物化性质表征以及催化裂解性能评价，深入理解催化裂解的作用机制，为开发新型的催化裂解催化剂提供理论指导，促进该技术向更大规模的产业化发展。

参考文献

- [1] Shang Q, Xu G, Tang N, et al. Fluoride-modified ZSM-5 for endothermic catalytic cracking of n-decane[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 288: 109616.
- [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] Hou X, Qiu Y, Zhang X, et al. Analysis of reaction pathways for n-pentane cracking over zeolites to produce light olefins[J], *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 372-381.
- [4] Corma A, Orchillés A V. Current views on the mechanism of catalytic cracking[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 35: 21-30.
- [5] Kotreš S, Knözinger H, Gates B C. The Haag-Dessau mechanism of protolytic cracking of alkanes[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 35: 11-20.
- [6] van Bokhoven J A, Tromp M, Koningsberger D C, et al. An explanation for the enhanced activity for light alkane conversion in mildly steam dealuminated mordenite: The dominant role of adsorption[J]. *Journal of catalysis*, 2001, 202(01): 129-140.
- [7] He M, Ali M F, Song Y Q, et al. Study on the deactivation mechanism of HZSM-5 in the process of catalytic cracking of n-hexane[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451(03): 138793.
- [8] Pour A N, Mohammadi A. Effect of ZSM-5 zeolite porosity on catalytic cracking

- of n-heptane[J]. New Journal of Chemistry, 2022, 46(32): 15585-15595.
- [9] Hou X, Qiu Y, Yuan E, et al. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ promotion on HZSM-5 for catalytic cracking of paraffin[J], Applied Catalysis A: General, 2017, 537: 12-23.
- [10] Hou X, Qiu Y, Zhang X, et al. Catalytic cracking of n-pentane over CLD modified HZSM-5 zeolites[J], RSC Advances, 2016, 6(59): 54580-54588.
- [11] Sundberg J, Standl S, von Aretin T, et al. Optimal process for catalytic cracking of higher olefins on ZSM-5[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348: 84-94.
- [12] Zhang J, Chen T, Jiao Y, et al. Role of acidity in catalytic cracking of n-decane over supported Pt-based catalysts[J]. Applied Surface Science, 2020, 507: 145113.
- [13] Zhao S, Yang D, Zhang X, et al. ZSM-5 with controllable acidity as an efficient catalyst for a highly adjustable propene/ethene ratio in the 1-butene cracking[J]. Chemical Communications, 2016, 52(75): 11191-11194.
- [14] Sazama P, Dědeček J, Gabova V, et al. Effect of aluminium distribution in the framework of ZSM-5 on hydrocarbon transformation. Cracking of 1-butene[J]. Journal of Catalysis, 2008, 254(2): 180-189.

选题意义（包括选题的理论价值和实践意义）

本课题通过研究不同硅铝比 ZSM-5 分子筛，通过关联酸性质与丁烯催化裂解性能，对于进一步裂解低碳烷烃的裂解机理以及明确 ZSM-5 分子筛活性中心与丁烯催化转化间的构效关系具有一定的理论意义。此外，通过本课题的研究对于催化裂解催化剂的合成制备也有一定的参考意义。

设计（研究）方法（包括主要内容、思路及技术路线）

本次研究的主要任务是掌握 ZSM-5 分子筛酸性质的调控方法，完成不同硅铝比 ZSM-5 分子筛的制备。能够初步掌握分子筛催化剂的酸性质、孔道结构的表征方法，完成对所制备催化剂的孔道结构和酸性质进行表征分析。利用低碳烷烃催化裂解微反应评价装置对所制备催化剂的丁烯催化裂解性能进行评价，并对催化活性以及催化选择性数据进行分析处理。分析催化剂的酸性质与其催化活性和选择性间的关联性。

本次研究将以丁烯催化裂解反应为模型反应，制备出具有不同硅铝比的 ZSM-5 分子筛，达到提升低碳烯烃收率的目的。另外，期望通过催化剂的酸性调控、物化性质表征和反应性能考评，从构效关系中进一步认识反应机理，并以此为基础为高效催化剂的研发提供一定的指导性建议，推动催化裂解技术迎来更广泛的工业化应用。

时间进度（任务完成的阶段内容及时间安排）

2023. 2. 20-2023. 2. 28	进行催化裂解相关文献调研
2023. 3. 1 -2023. 3. 15	开展 ZSM-5 分子筛催化剂制备
2023. 3. 16-2023. 3. 23	完成催化剂酸性质表征
2023. 3. 24-2023. 3. 31	完成催化剂孔道结构表征
2023. 4. 1 -2023. 4. 15	催化剂制备方法优化，补制样品
2023. 4. 16-2023. 4. 30	开展催化剂的反应评价装置
2023. 5. 1 -2023. 5. 15	反应数据处理与补充
2023. 5. 16-2023. 5. 21	建立催化剂活性和结构关联
2023. 5. 22-2023. 6. 11	整理数据，书写大论文

本科生毕业设计（论文）开题报告

预期达到的目标

通过本次研究期望能达到：掌握 ZSM-5 分子筛酸性质的调控方法，完成不同硅铝比的 ZSM-5 分子筛的制备。能够初步掌握分子筛催化剂的酸性质、孔道结构的表征方法，完成对所制备催化剂的孔道结构和酸性质进行表征分析。掌握丁烯催化裂解反应机理，能够分析出丁烯催化裂解催化剂的结构特征以及现有催化剂存在的问题。明确催化剂的酸性质对其催化性能的影响，以及从催化剂酸性质调控实现对其催化性能调控的意义。

指导教师意见

该同学已对课题的相关文献进行了系统分析与总结，初步确定了论文的设计思路，提出的研究方法和研究步骤基本合理，同意开题。

指导教师签名：

杨野

日期：2023 年 3 月 10 日

教研室意见

同意开题

主任签名：

王志猛

日期：2023 年 3 月 12 日