

链烷烃催化重整分子筛基催化剂研究进展

焦扬¹, 魏丽¹, 李治学¹, 祁先军¹, 王树元^{1*}, 陶智超^{2*}, 徐丹^{1*}

(1. 齐鲁工业大学(山东省科学院)能源研究所, 山东济南250014; 2. 中科合成油技术股份有限公司,
国家能源煤基液体燃料研发中心, 北京101407)

摘要: 烷烃是石脑油的重要组成部分, 但其应用价值和经济效益相对较低, 尤其对于中长链烷烃需进一步加工提升其使用价值。烷烃组分结构复杂, 多以饱和烃形式存在, 研究者通常采用催化重整技术对其进行提质增效。在催化剂作用下, 将中长链烷烃转化为短链烃、异构烃和芳烃, 是提升烷烃品质及经济价值的有效手段。催化重整技术主要包括芳构化、异构化和加氢裂化, 催化剂主要包括Pt/Cl⁻/Al₂O₃单/双功能催化剂、金属氧化物催化剂及分子筛改性催化剂等。分子筛基催化剂因其孔道结构及活性金属多样性而备受关注。近年来, 研究者们通过在原子级别对活性金属种类调控、电子性质调变以及孔道结构优化等方式提高分子筛催化剂性能, 但分子筛骨架结构调变对催化活性中心的影响仍未得到充分研究, 是今后工作研究的重点。此外, 探究烷烃重整反应机理始终是催化重整领域研究的核心前沿课题。本综述概述了链烷烃在催化重整过程中的主要反应机理, 分析了近期的研究进展, 并对分子筛基催化剂性能优化进行了讨论。

关键词: 分子筛; 链烷烃; 芳构化; 异构化; 加氢裂化

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.06.010

催化重整在石油化工行业中扮演着重要角色, 其原料主要包括低价值的链烷烃和环烷烃等饱和烃, 通过催化重整技术将其转化为相应的高附加值产品从而提高其经济价值。催化重整是链烷烃提质增效的主要手段之一, 可将链烷烃转变成富含芳烃的高品质油, 并副产氢气。芳烃作为石油化工行业的基本有机化工原料, 在石化行业中占据枢纽地位, 其中苯、甲苯和二甲苯(BTX)是制备橡胶、塑料、粘合剂和化学纤维等产品的原料, 也是高辛烷值汽油的重要组分。全球约30%的催化重整装置用于生产BTX产品, 其产量占世界芳烃总产量的60%左右, 因此烷烃重整制备芳烃在石化领域占有重要地位。

近年来, 烷烃催化重整技术取得了显著进展, 研究重点逐渐转向提高催化剂活性、选择性和抗积碳能力。其中, 双功能催化剂因在提升烷烃转化率和选

择性方面表现出色而备受关注。随着反应复杂性的增加, 研究人员对烷烃重整反应机理的研究也更加深入, 特别是在C—H键活化、C—C键断裂和芳构化路径的探索方面取得了重要进展。然而, 该技术仍面临催化剂选择性低、稳定性不足及积碳失活等问题, 如何实现高效、低能耗的催化重整技术, 特别是解决催化剂积碳问题, 成为研究的主要方向。此外, 催化重整反应还涉及链烷烃的异构化和加氢裂化反应。本综述将主要分析和论述链烷烃在催化重整过程中经历的芳构化、异构化及加氢裂化反应的机理, 并对分子筛基催化剂进行讨论, 如图1所示。

1 芳构化反应

芳烃是含有离域共轭π键特征的环状碳骨架碳氢化合物, 通常所述的芳烃是指分子中含有苯环结构的烃类, 其中BTX芳烃是有机化工的基础原料^[1]。

收稿日期: 2024-08-30; 修回日期: 2024-11-07。

基金项目: 国家自然科学基金(22372086); 山东省自然科学基金(ZR2021MB046); 山东省高校青年创新计划项目(2021KJ033); 济南市“新高校二十条”项目(202228036); 校(院)人才科研项目(2023RCKY167)(National Natural Science Foundation of China(22372086); National Natural Science Foundation of Shandong Province of China(ZR2021MB046); Qing Chuang Science and Technology Support Project of Shandong Colleges and Universities(2021KJ033); Plan for the 20 New Colleges and Universities in Jinan(202228036); Qilu University of Technology(Shandong Academy of Sciences) Project(2023RCKY167))。

作者简介: 焦扬(2000-), 女, 硕士研究生, 研究方向为分子筛多孔材料, E-mail: hdjojo@yeah.net(Jiao Yang(2000-), female, master degree candidate, mainly engaged in the research of molecular sieve-based porous materials. E-mail: hdjojo@yeah.net).

* 通信联系人, E-mail: sywang@qlu.edu.cn; taozhichao@synfuelschina.con.cn; xudan07@qlu.edu.cn. Tel: 0531-82605937.

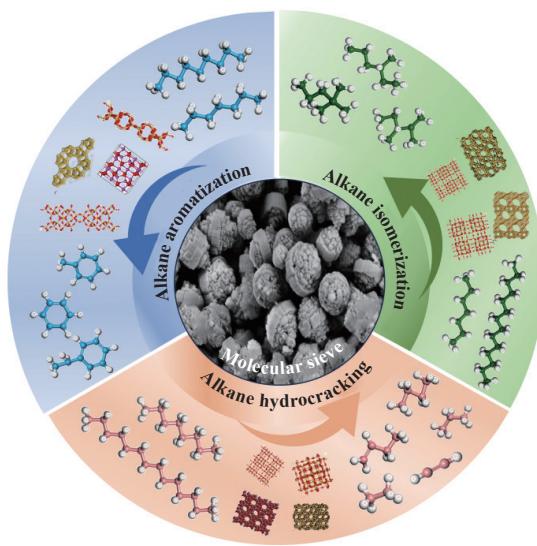


图 1 分子筛基催化剂用于链烷烃催化重整反应示意图
Fig.1 Schematic diagram of catalytic reforming reaction of naphtha using molecular sieve based catalyst

芳烃主要来源于石油化工中的催化重整、蒸汽裂解及烃类芳构化等过程。

烷烃芳构化主要包括两种反应路径,一种是双功能催化路线,适用于不同碳数和分子结构的烃性原料,以短链小分子烯烃作为关键中间体,通过齐聚、环化和脱氢等步骤形成芳烃;另一种是使用非酸性的贵金属的单功能催化路线,反应物直接在金属的活性位点脱氢形成六元环,然后再脱氢形成芳烃。该路线通常适用于碳数大于 6 的烷烃^[2]。

1.1 烷烃芳构化机理

近年来,研究者结合多种表征方法和 DFT 计算,深入分析了烷烃的芳构化机理。如图 2 所示,He 等^[3]通过 DFT 计算揭示了正庚烷在 H-ZSM-5 分子筛上的芳构化反应路径,正庚烷首先在 Bronsted 酸位上脱氢生成庚烯中间体。随后中间体通过 1,5 或 1,6 环化转化为环烷烃。通过 1,6 环化生成的甲基环己能在金属位点直接脱氢生成芳烃,而 1,5 环化生成的乙基环戊烷需要先在 Bronsted 酸位点通过扩环转化为环己烷后再脱氢生成芳烃。计算表明, C₁-C₅ 环化途径的能量障碍最低,是最优的反应路径,脱氢步骤是限制环化速率的关键步骤。这为进一步优化烷烃芳构化反应提供了理论依据。

单功能反应机制只涉及一种活性位点,主要遵循金属位点的 1,6 成环机理生成六元环,再连续脱氢直至生成芳烃,常用的催化剂为负载金属的非酸性载体,金属是唯一的活性中心^[2]。Pt/KL 催化剂作

为典型的单功能催化剂,以电中性的 KL 分子筛为载体,由 Pt 金属提供活性位点,烷烃在 Pt 金属位点上脱氢环化为六元环,然后脱氢生成芳烃^[4]。

1.2 芳构化性能研究——双功能催化剂

烷烃催化重整技术自 20 世纪初发展至今,经历了多个阶段,在催化剂体系和反应机理上有显著进展。最早重整工艺主要依赖高温热重整反应,但是该方法能耗高且选择性较差。20 世纪中期, UOP(联合油品公司)成功研发了首个铂重整催化剂,催化剂的引入提高了重整反应的效率,为催化重整技术的工业应用奠定了基础,并推动了石油精炼技术的发展^[5]。双功能催化剂的研发是该领域的重大突破,酸性载体与金属活性位点的协同作用有效提升链烷烃的转化率和芳构化反应选择性。Pt/Al₂O₃-Cl 是首个具有酸中心协同的双功能烷烃重整催化剂,Al₂O₃ 因具有优良表面性质被广泛应用为催化剂载体,Al₂O₃ 能够调控活性组分在载体上的分布,这是提高和改进催化剂性能的重要途径。但过强的酸中心或过多的酸量会加剧裂化反应, Belopukho 等^[6] 研究了氟对 Pt-Re/Al₂O₃ 催化剂在正庚烷重整反应中的影响,发现中强酸位点有助于正庚烷的转化,但过多的酸量加剧了裂化反应。研究者们通过在 Pt/Al₂O₃ 催化剂中引入 Ir、Sn、Rh、Ge 等元素,进一步改善了双功能催化剂的重整性能,标志着重整催化剂步入了多金属时代。随后, Pt/Re 双金属催化剂及纳米材料催化剂等新型催化剂的出现推动了第二代催化重整技术的成熟。双金属催化剂在烷烃芳构化过程中表现出更高的选择性并显著减少了裂解反应和副产物的生成。

直至 20 世纪 60 年代,分子筛作为一种新型催化剂被引入石油化工行业,标志着烷烃芳构化技术进入新的发展阶段^[5]。对于分子筛基催化剂,研究者主要关注分子筛催化剂的孔道结构、活性金属等对反应的影响。 β 分子筛具有较大的孔径和可调酸性,被广泛用于工业催化领域。多级孔 Beta 分子筛负载 Pt 是一种高性能芳构化催化剂,在烷烃芳构化反应中表现出优异的催化性能。如图 3 所示, Shi 等^[7] 通过 K 离子改性合成了高结晶度的多级孔 Beta(Beta-HS) 分子筛。在正庚烷芳构化反应中发现 Beta-HS 丰富的介孔结构有利于反应物和产物的扩散, K 离子钝化了强 B 酸中心,负载 Pt 促进烷烃和环烷烃的脱氢反应,有效抑制了裂解和积碳反应,提高了烷烃脱氢芳构化性能。

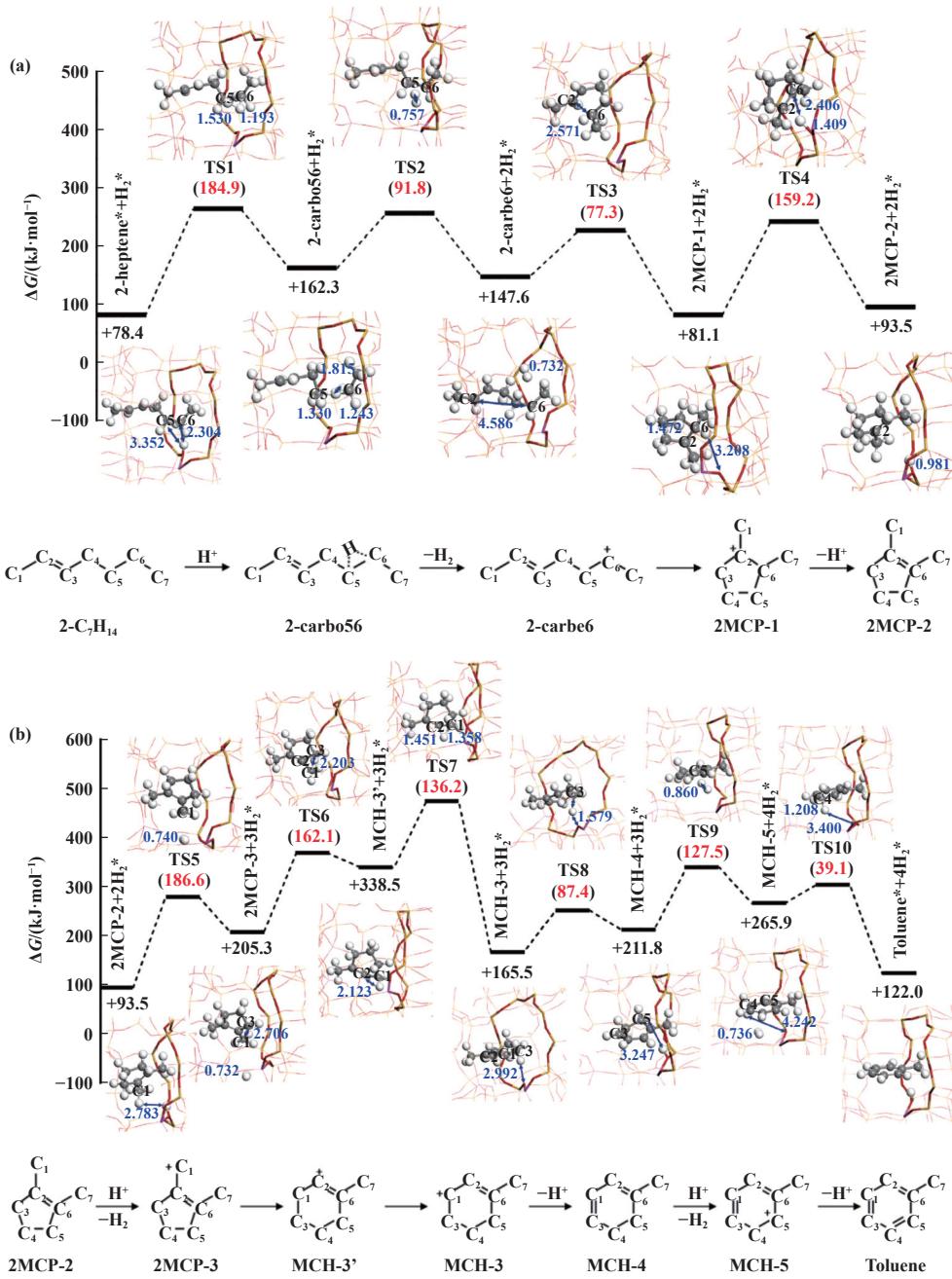


图 2 2-庚烯通过 $\text{C}_2\text{-}\text{C}_6$ 环化生成甲苯的示意图: (a) 2-庚烯制二甲基环戊烯, (b) 二甲基环戊烯制甲苯^[3]

Fig.2 Schematic illustration of 2-heptene to toluene via $\text{C}_2\text{-}\text{C}_6$ cyclization. (a) 2-Heptene to dimethylcyclopentene,
(b) Dimethylcyclopentene to toluene^[3]

Y型分子筛具有超大的内孔径,稳定性高、活性好且价格低廉,是业界应用广泛的微孔分子筛,常被用于合成烷烃芳构化催化剂。Zhang 等^[8]使用离子交换法制备 Pt/MY(M=Mg、Ba 或 Ce)重整催化剂,在正己烷和异己烷的芳构化反应中催化剂性能显著增强,但 MgY 过高的酸强度和强酸量可能导致裂化从而降低产物产率。Fonseca 等^[9]制备了 Pt/MY(M=Mg、Ca 或 Ba) 催化剂用于辛烷芳构化反

应,结果表明,Mg/KY 具有最高的正辛烷转化率,Ca/KY 催化乙苯的选择性较高。但大量硬质焦炭的产生导致转化率下降,催化性能减弱。由此可知负载一定量的助剂金属可以提高催化剂性能,不同的助剂金属对催化性能的影响存在差异。

ZSM-5 分子筛作为典型的双功能催化剂,以其独特的孔结构和可调节的酸强度,在芳构化反应中表现出优异的活性和 BTX 选择性^[10],被认为是有效

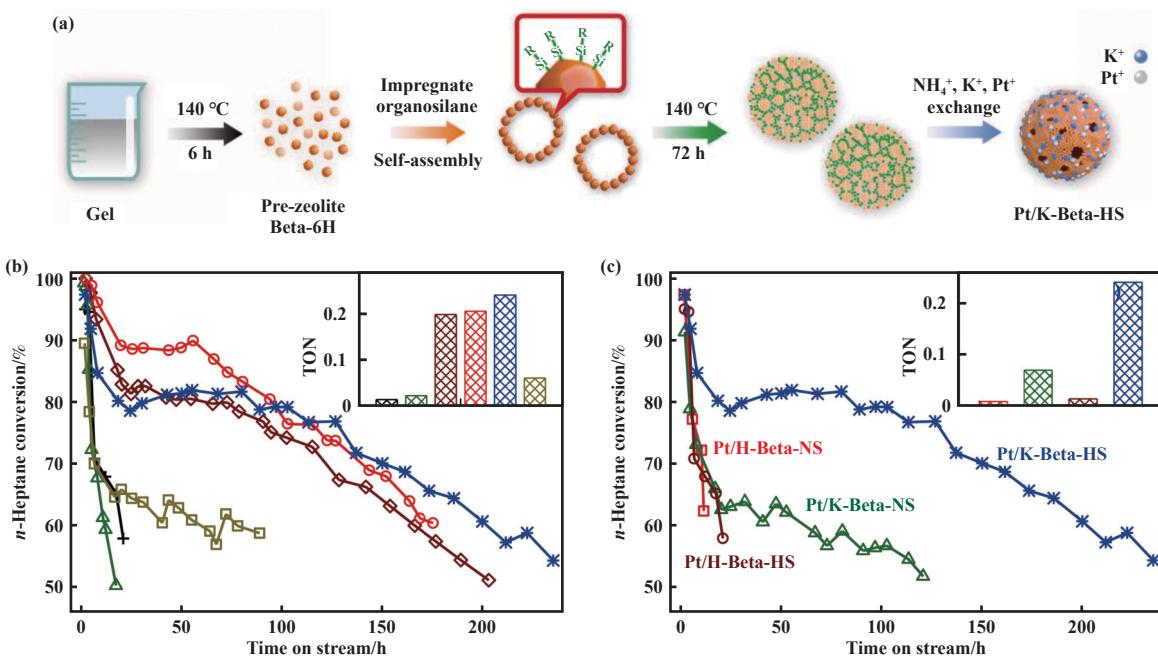


图3 (a) 有机硅烷作为造孔剂的蒸汽处理合成多级孔 Beta-HS-R 分子筛; (b) 不同 K^+ 含量 Pt/K-Beta-HS-CK 上庚烷的转化率;
(c) 不同催化剂上庚烷的转化率^[7]

Fig.3 (a) Multistage porous Beta-HS-R molecular sieves synthesized by steam treatment with organosilane as pore-making agent; (b) Conversion of heptane on Pt/K-Beta-HS-CK with different K^+ content; (c) Conversion of heptane on different catalysts^[7]

的芳构化催化剂。然而,其复杂的内部化学环境使得人们对ZSM-5分子筛体系的催化性能缺乏统一认识。Liu等^[11]通过添加稀土金属制备了用于正己烷芳构化反应的催化剂,发现稀土元素改变了L酸与B酸的比值,使得具有适当B酸和中强酸分布的催化剂表现出更高的芳构化活性。Long等^[12]通过在Zn/ZSM-5催化剂中添加La和P用于正辛烷芳构化,发现La增强了Zn与载体的相互作用,而P促进了Zn在ZSM-5孔道中的分布,两者分别提高了催化剂的活性和稳定性。La和P的协同作用有效减少了Zn的流失,进一步提高了催化剂的性能。Jessy等^[13]探讨了Si/Al比对Ga改性催化剂在丙烷芳构化反应中的影响,发现低Si/Al的催化剂具有更高的活性和选择性。Ga的引入抑制了裂化反应,但未改变催化剂的酸性。

尽管ZSM-5分子筛在芳构化反应中表现优异,但其微孔孔径限制了反应物的扩散,影响了孔道内活性中心的催化作用,导致部分反应物滞留,进而引起积碳失活。研究人员发现在ZSM-5分子筛中构筑介孔可促进产物分子扩散从而减少积碳。Goodarzi等^[14]合成了四种酸浓度相近、但形态与孔径分布不同的Pt/ZSM-5催化剂用于乙烷芳构化反应测试

(图4)。结果表明,选择性脱硅生成的Pt/D-ZSM-5催化剂骨架内构筑中孔结构可促进芳构化反应的进行,同时提高了催化剂的稳定性和焦炭容纳能力。Ibrahim等^[15]制备了不同孔道结构的ZnO/ZSM-5催化剂,在丙烷芳构化反应中显示出较高的选择性和稳定性。研究表明脱硅处理不仅增强了催化剂的酸性,还通过构筑多级孔结构提高了对甲苯、苯和间二甲苯的选择性,有效降低了 C_{9+} 重芳烃的产量。

双功能催化剂通过酸性和金属活性中心的协同作用,表现出较高的活性和稳定性。但易积碳导致失活。表1列出了典型的芳构化催化剂及其性能。通过调整催化剂骨架结构、调节酸强度、添加金属助剂以及构筑多级孔等方式可有效提高催化剂的活性和稳定性。

1.3 芳构化性能研究——单功能催化剂

传统Pt基重整催化剂以卤化(Cl)氧化铝为载体,对中长链烷烃($n\text{-C}_6\sim n\text{-C}_{10}$)芳构化活性及芳烃选择性均较低,卤素流失易诱发催化剂性能下降,同时会导致设备腐蚀及下游产品污染等。KL分子筛由于其特殊的孔口尺寸(0.71 nm)及一维直通孔道择形催化能力,其负载Pt催化剂被认为是弥补目前工业催化剂不足的新型重整催化剂^[16]。研究人员发

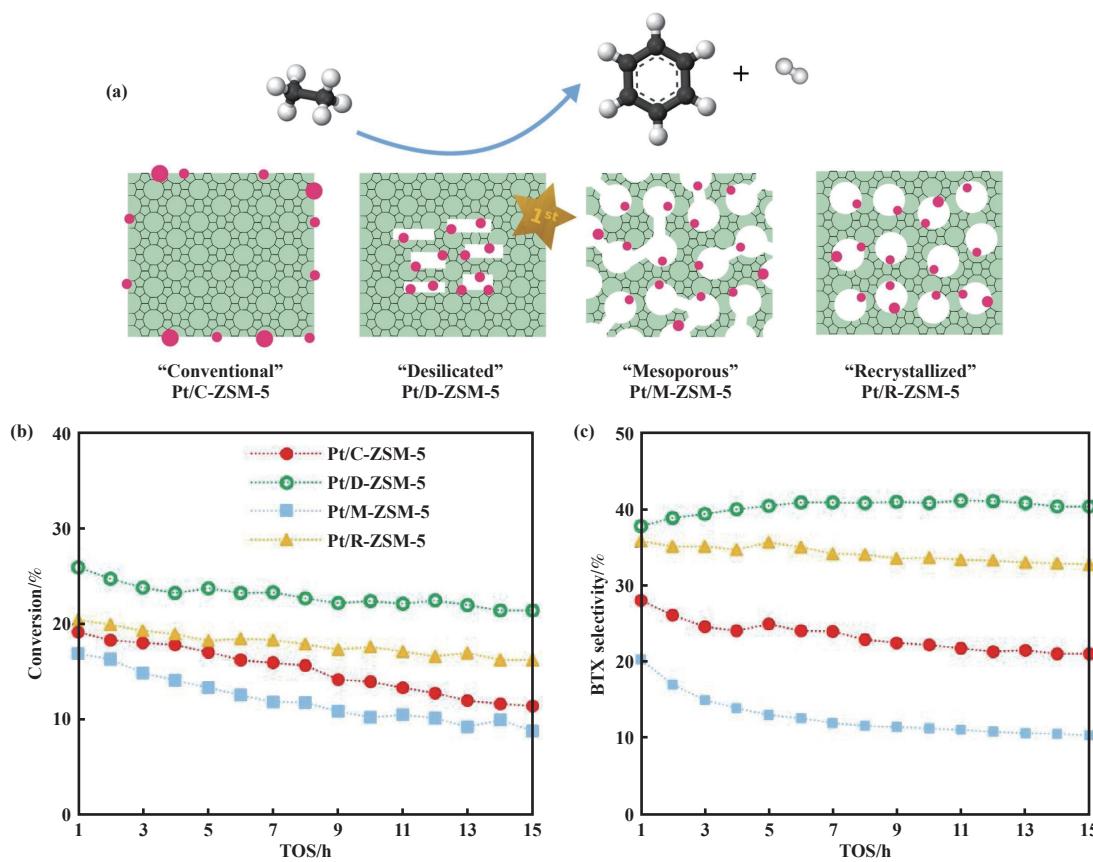


图 4 (a) 四种不同催化剂示意图, 左至右: Pt/C-ZSM-5、Pt/D-ZSM-5、Pt/M-ZSM-5 和 Pt/R-ZSM-5;
(b, c) 相同条件下不同催化剂的乙烷转化率和 BTX 选择性^[14]

Fig.4 (a) Schematic diagram of four different catalysts, from left to right: Pt/C-ZSM-5, Pt/D-ZSM-5, Pt/M-ZSM-5 and Pt/R-ZSM-5;
(b, c) Ethane conversion and BTX selectivity of different catalysts under the same conditions^[14]

表 1 芳构化催化剂及其性能
Table 1 Aromatization catalysts and their properties

Catalyst	Molecular sieve	Reactive metal	Main performance
Pt/KL	KL	Pt	High aromatization selectivity
Zn/ZSM-5	ZSM-5	Zn	High aromatics selectivity
Mo/H-Beta	Beta	Mo	High selectivity of benzene and its derivatives
Pt/Al ₂ O ₃ -Cl	Al ₂ O ₃	Pt, Cl	Good stability at high temperatures
Ga/H-MFI	MFI	Ga	Stable performance at high temperatures, selective generation of C ₆ aromatics, reducing carbon build-up and side reactions
Cr/H-MOR	MOR	Cr	Low coke generation, high selectivity, stable performance

现具有多级孔结构的 KL 分子筛在增强 Pt 烷烃芳构化活性和选择性方面发挥着重要作用。Kyungho 等^[17]合成了多级孔微孔/介孔 Pt/KL 催化剂, 发现与仅具微孔结构的 Pt/KL 催化剂相比, 多级孔 Pt/KL 催化剂表现出更高的芳烃选择性和催化活性, 同时抑制了二次氢解的发生, 并提高了庚烷芳构化活性和芳烃产率。Ivanova 等^[18]探究了 Pt/KL 催化剂对正己烷芳构化的反应机理, 发现使用 Pt/KL 催化剂

正己烷更倾向于发生端位吸附, 反应过程中生成了六元环中间物, 而未生成五元环中间物。这与上述单功能催化剂主要进行(1,6)成环机理一致。如图 5 所示, 我们课题组^[19]针对 n-C₇ 在 Pt/KL 催化反应过程进行了探究, 发现调变 Pt 金属的电子性质可针对性的调控催化剂的烷烃脱氢性能, 富电子的 Pt 有利于催化活化 n-C₇ 分子第二位碳原子上的 C—H 键, 其活化能垒仅为 0.43 eV, 所得烯烃物种可快速进行环

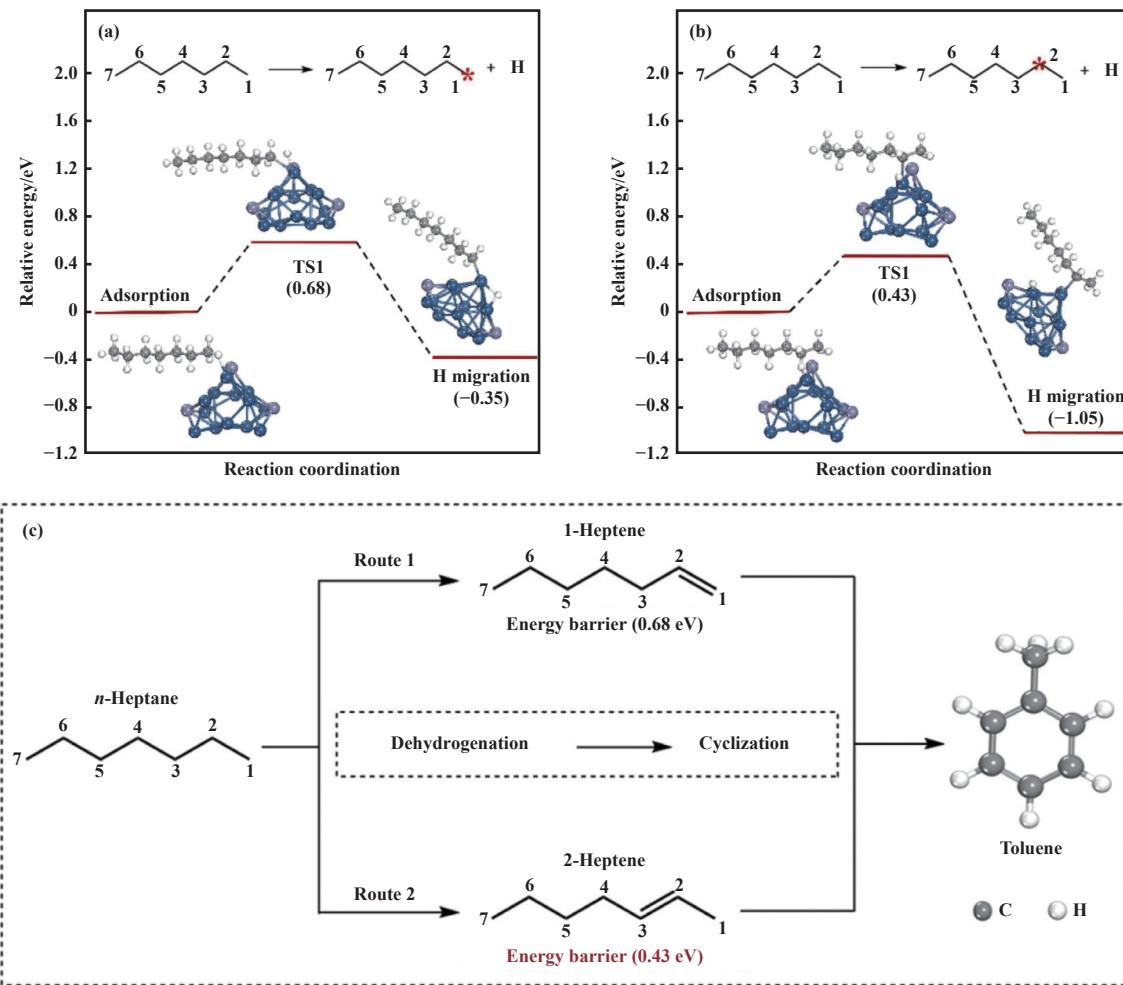


图 5 DFT 计算烷烃分子脱氢反应过程: (a) *n*-C₇ 的端位碳上脱氢; (b) *n*-C₇ 的第二位碳上脱氢;(c) *n*-C₇ 芳构化的反应路线^[19]

Fig.5 Process of molecular dehydrogenation of alkanes calculated by DFT: (a) Terminal carbon dehydrogenation of *n*-C₇; (b) Superdehydrogenation of the second carbon of *n*-C₇; (c) Reaction route of aromatization of *n*-C₇^[19]

化及进一步脱氢生成相应的芳烃产物。

部分学者认为, Pt/KL 催化剂优异的芳构化性能归因于 KL 分子筛独特的微孔结构促进了反应的进行。另一部分研究者则认为碱性载体与金属 Pt 之间的相互作用是催化剂具有高催化活性和优异芳构化性能的关键所在。尽管 Pt/KL 分子筛具有较高的芳构化性能,但由于 Pt 活性中心在 KL 分子筛孔道内外落位的不可控性,导致催化剂面临严重的积碳失活问题。

原子层沉积 (ALD) 是一种薄膜或纳米颗粒生长技术,因其独特的自限性表面反应特性,成为在原子尺度上精确调控金属沉积落位的有效手段^[20–21]。ALD 可有效控制金属的落位点,调整分子筛中颗粒的分布。此外,通过 ALD 技术对分子筛孔道结构进行构筑而促进了分子筛催化剂的发展。我们课题组在利用 ALD 调控活性金属落位分子筛方面做了大

量的研究和探索工作^[22–25], 主要涉及调控 Pt 在 KL 分子筛孔道内落位(图 6), 分别从动力学及热力学角度对 Pt 源分子在 KL 分子筛的扩散和吸附进行了分析, 得到在分子筛孔道内不同落位的 Pt 活性物种。进一步通过优化分子筛孔道结构以提高 Pt 活性中心稳定性, 利用 ALD 技术在多级孔 KL 分子筛上沉积金属 Pt 得到了“镶嵌”于微孔-介孔交界处的稳定 Pt 颗粒, 微孔有利于烷烃芳构化过程的进行, 而介孔结构有助于反应物和产物的扩散, 有效抑制了二次加氢副反应^[24,26–27]。此外, 我们通过添加助剂对活性中心 Pt 性能进行调控, 发现第二金属 (Fe/Co/Zn) 对 Pt 的分散性、电子性能及稳定性均具有一定的影响, 有效提高了 Pt/KL 催化体系的芳构化活性、芳烃选择性和寿命^[19,23,27]。ALD 是一种用于调控金属落位分子筛孔道内的有效方法, 攻克了负载型分子筛催化剂控制金属生长落位的难题^[27–29]。

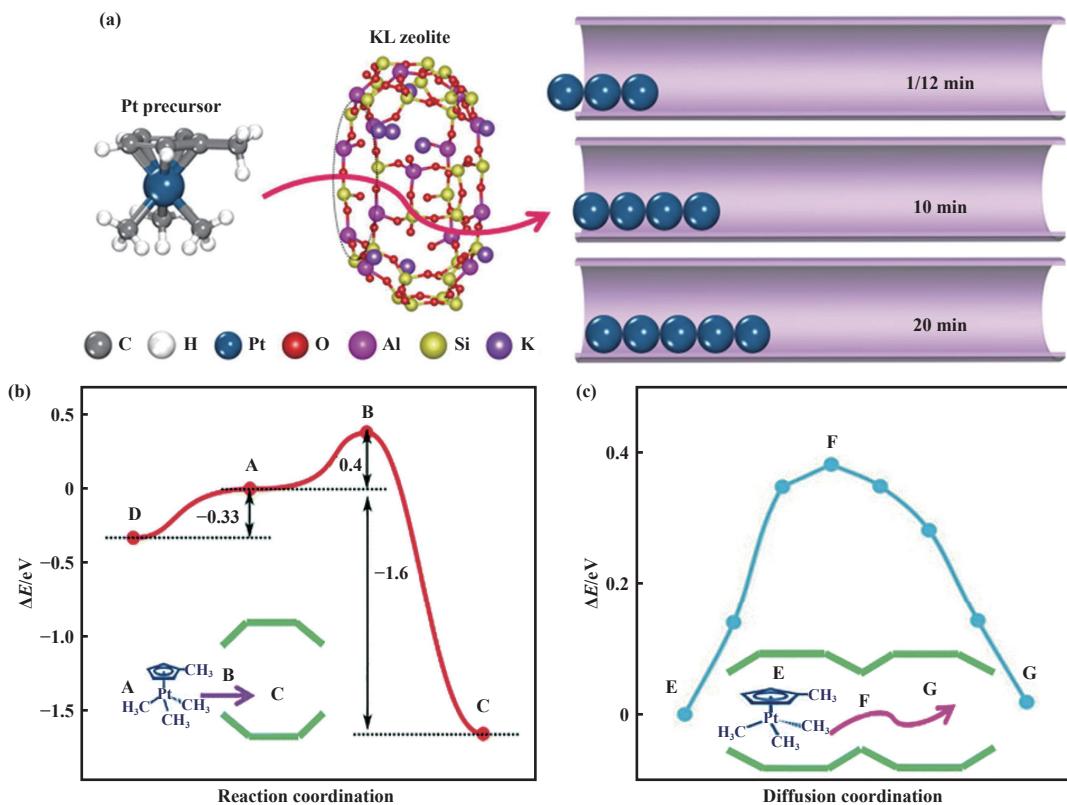


图 6 (a) ALD 技术调控 Pt 在 KL 分子筛孔道内落位示意图; (b, c) Pt 源 (MeCpPtMe_3) 分子在 KL 分子筛上的吸附能及扩散过程模拟^[24, 26]

Fig.6 (a) Schematic diagram of Pt placement in KL molecular sieve channels regulated by ALD technology; (b, c) Simulation of adsorption energy and diffusion process of Pt source (MeCpPtMe_3) molecule on KL molecular sieve^[24, 26]

使用单功能催化剂进行芳构化反应时, 催化剂表现出较高的活性和选择性, 反应主要发生在金属活性位点, 避免了酸性中心导致的裂解等副反应发生, 提高了芳烃选择性。但单功能催化剂在高温反应条件下仍存在 Pt 颗粒迁移团聚、积碳失活的问题, ALD 技术的应用虽在一定程度上提高了催化剂性能, 但其调控机制仍需进一步探究。

分子筛基催化剂的性能调控被认为是提升芳构化反应选择性和稳定性的关键策略。通过精确调控活性金属种类、电子性质以及孔道结构等, 提高了催化剂的选择性和稳定性^[30–34]。尽管这些策略在提高催化剂性能方面展现出显著效果, 但仍存在一些局限性。在多金属体系中金属间复杂的相互作用难以精确调控且电子环境的长期稳定性难以维持, 孔道结构与酸性位点的协同调控也需进一步研究。因此, 未来研究应结合原位表征技术与理论计算手段, 进一步解析分子筛结构调控对金属活性中心分散性、落位及配位结构的影响, 同时可深入探究分子筛孔道结构调变及杂原子引入对活性中心结构的协同调

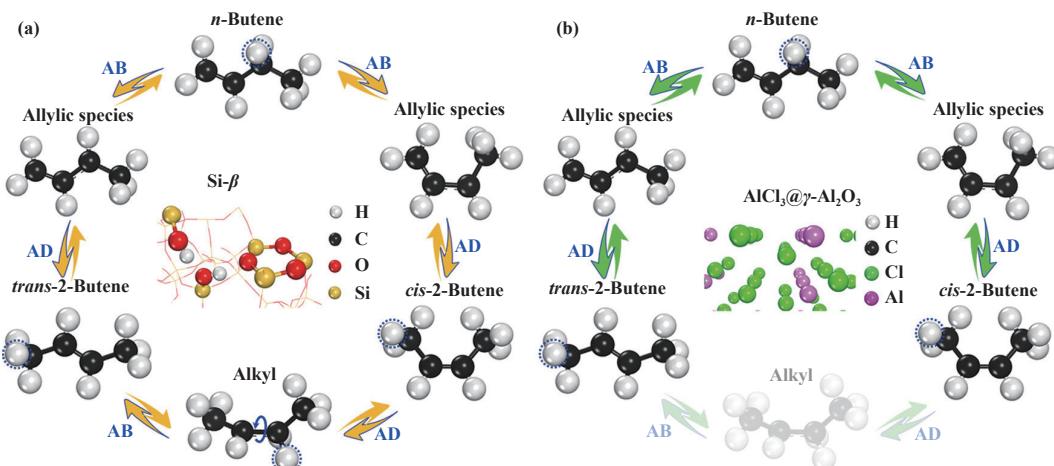
控作用, 提升催化剂的抗积碳能力和反应选择性, 为芳构化催化剂的性能提升提供新的研究方向和设计思路。

2 异构化反应

烷烃异构化通过键的断裂和形成对烷烃结构进行重新排列, 将直链烷烃异构化为支链异构体, 异构化烷烃不仅可以用作添加剂提高汽油的辛烷值, 还能降低柴油凝点并改善产品的性能^[35]。异构化催化剂在异构化反应中占据核心地位, 研究和开发高活性、高选择性和低成本的异构化催化剂是研究者关注的焦点。

2.1 经典的双功能催化机理

研究者们利用红外光谱 (IR)、核磁共振 (NMR)、球差电镜等多种表征手段结合密度泛函理论 (DFT) 计算探究了烷烃异构化的反应机理^[36–38]。图 7 展示了正丁烯在两种催化剂上的不同异构化机制^[39], 烷烃异构化是在由金属和酸性载体组成的双功能催化剂上将直链烷烃异构化为异构烷烃的反应, 遵循双

图 7 正丁烯的两种异构化机制 (a) Si- β , (b) $\text{AlCl}_3@\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[39]Fig.7 Two mechanisms of *n*-butene isomerization (a) Si- β , (b) $\text{AlCl}_3@\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[39]

功能催化机制: 烷烃在金属位脱氢生成烯烃, 烯烃在Bronsted酸位质子化形成碳正离子, 碳正离子通过 β 键断裂或裂化生成异烯烃或更轻的中间物种, 再扩散到金属位加氢得到最终产物。

催化剂的金属位和酸性位在链烷烃异构化的过

程中发挥重要作用: 正构烷烃的脱氢反应和异构烯烃的加氢反应发生在金属位, 酸性位上的碳正离子在反应过程中会发生异构重排, 反应中间体则在金属位和酸性位之间不断扩散(图8)^[40]。因此, 调控金属位加/脱氢功能和酸中心的匹配度, 增强反应中间

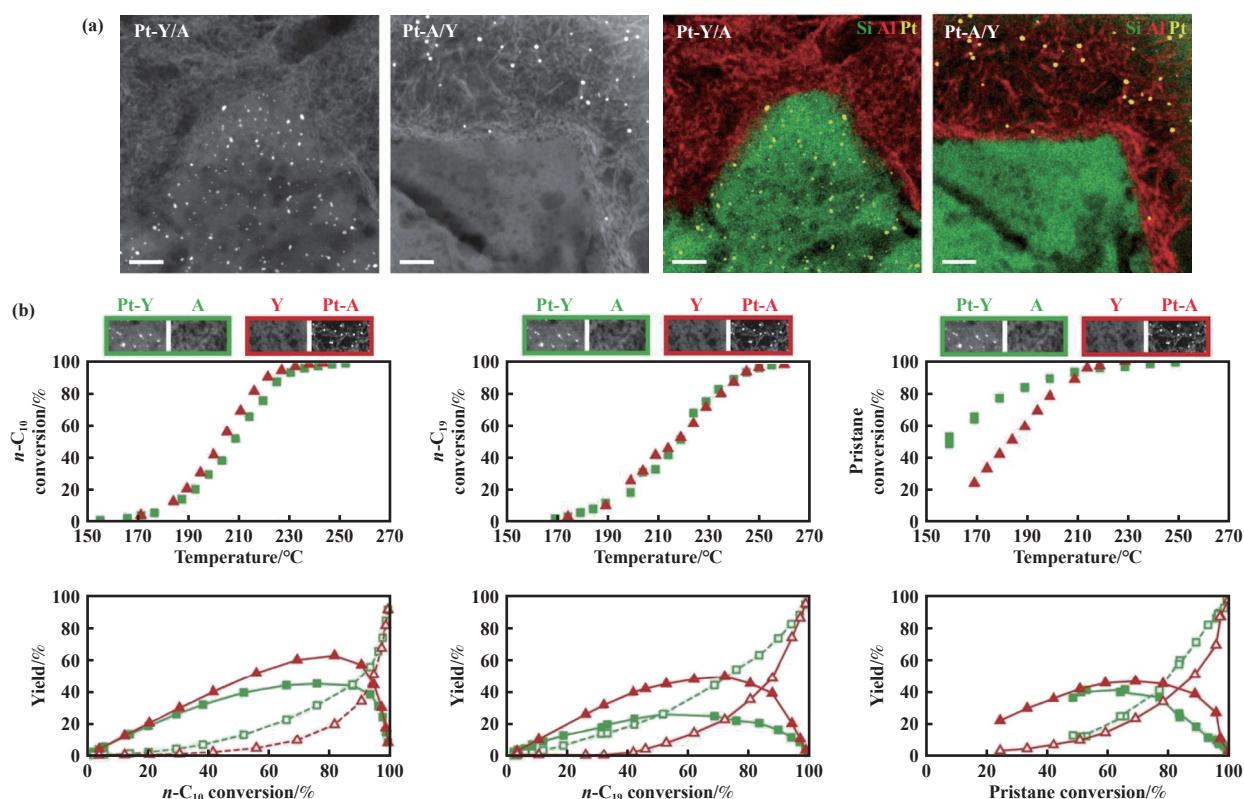


图 8 酸中心与金属中心距离调控: (a) 在 Y/A 挤出物中, Pt 可控地沉积在分子筛 Y 或氧化铝组分上, 标尺: 50 nm;

(b) 金属中心和酸性中心对催化剂性能的影响^[40]

Fig.8 The distance between the acid center and the metal center is regulated: (a) In the Y/A extrudate, Pt is deposited on the molecular sieve Y or alumina component in a controlled manner; (b) Effect of metal and acid centers on the catalyst performance^[40]

体的扩散,是提高催化剂性能的有效手段^[41].

2.2 异构化催化剂

分子筛催化剂因具有比表面积大、孔体积小、表面酸性强等优点在烷烃异构化中得到广泛的应用。近年来,研究者重点研究了以分子筛和固体强酸作为载体的双功能催化剂。烷烃异构化反应在双功能催化剂上受酸强度、酸种类、金属-酸中心平衡、金属种类及分散度等因素的影响。孔等^[42]研究了超强酸性固体催化剂对正戊烷的异构化反应的影响,发现积碳是催化剂失活的主要原因,Pt含量会影响催化剂的异构化性能,高含量Pt可以提高异构选择性,同时减少裂解产物生成并初步解决积碳导致的失活问题。

针对分子筛基催化剂失活的问题,研究者们通过调控修饰分子筛的孔道及骨架结构,制备了多级孔结构使催化剂性能明显提升。Liu等^[43]制备了一种宽度可控的晶内微/介孔分子筛,保留B酸位点的同时提供用于锚定Pt位点的介孔空间,提高了异构烃选择性。Wang等^[44]开发了多级介孔Pt/ β 催化剂将其用于正己烷的异构化反应。研究结果显示,使用NaOH溶液对 β 分子筛进行碱蚀处理,降低了酸中心密度同时促进晶间中孔增大和晶内中孔生成,降低了反应的活化能并提高Pt基催化剂的异构化活性。Chang等^[45]制备了具有不同孔径分布的微/介孔ZSM-22/MCM-41复合催化剂,如图9所示,实验结果表明,介孔结构有助于异构体重排,进而提高了异构烃的选择性。

随着现代表征技术的迅速发展,高分辨球差电镜及同步辐射技术在分子筛催化剂结构解析方面发挥了重要作用,使研究者能够深入地理解分子筛骨

架结构原子排布对其催化性能的影响。近年来,针对分子筛骨架结构调控用以提高催化剂性能成为研究者关注的焦点。脱硅处理虽可调整分子筛的酸性并构筑介孔结构以提升其催化性能,但这种方法通常会破坏分子筛的孔道结构,进而影响其水热稳定性。因此,研究者通过引入杂原子来调控分子筛的骨架酸性,从而提高其催化性能。Liu等^[46]通过同晶取代将不同含量的Fe/Ga引入ZSM-22分子筛骨架中,发现Fe的引入降低了分子筛酸强度和酸量,同时提高了异构烃的选择性。随着Ga含量的增加,正十二烷烃的转化率下降,但异构选择性提高,这表明适度降低酸性可以缓解烷烃裂解问题。近期,Chen等^[47]制备了Fe-ZSM-23催化剂,结果显示,Fe的加入降低了分子筛的酸性和酸强度,提高了烷烃异构化的选择性,其催化正十二烷异构化选择性高于Pt/Al-ZSM-23催化剂。

表2列出了一些典型的异构化催化剂及其催化性能。由上述分析可知,分子筛催化剂的酸性中心与金属中心的距离与烷烃异构化性能密切相关,因此,精准调控两者之间的距离是优化催化剂性能的重要手段。其次,分子筛的孔道结构对催化剂的稳定性有显著影响,主要体现在分子筛孔道对大体积异构产物的扩散限制,构造多级孔结构是改善产物扩散、减少积碳的有效策略。此外,随着高端仪器设备及表征技术不断应用于分子筛骨架结构解析,基于分子筛骨架原子调控以提升其催化性能是异构化催化剂的发展趋势,亦是研究者在原子层面不断探究分子筛催化剂潜在性能的研究方向,未来的研究中应利用先进表征技术(如同步辐射、高分辨球差电镜、原

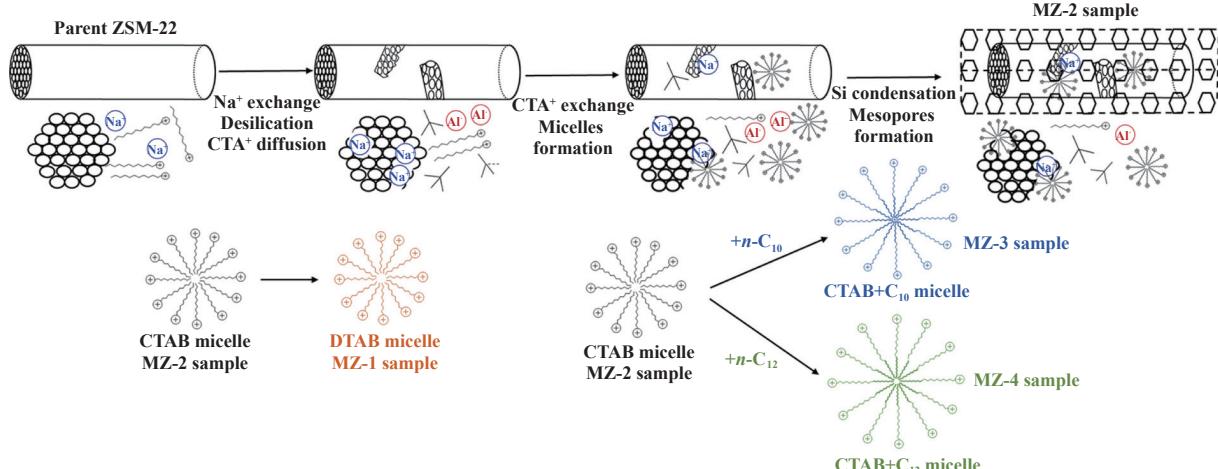


图9 微/介孔ZSM-22/MCM-41样品的水热结晶过程示意图^[45]

Fig.9 Diagram of hydrothermal crystallization process of micro/mesoporous ZSM-22/MCM-41 sample^[45]

表2 异构化催化剂及其性能

Table 2 Isomerization catalysts and their properties

Catalyst	Molecular sieve	Reactive metal	Main performance
Pd/H-MOR	MOR	Pd	High yield, inhibition by-product formation
Ni/H-Beta	Beta	Ni	High yield, low coke generation
Pt/SAPO-11	SAPO-11	Pt	High selectivity, low reaction temperature
Pt/H-USY	USY	Pt	High selectivity and stability
Pd/H-FER	FER	Pd	Excellent anti-carbon deposition

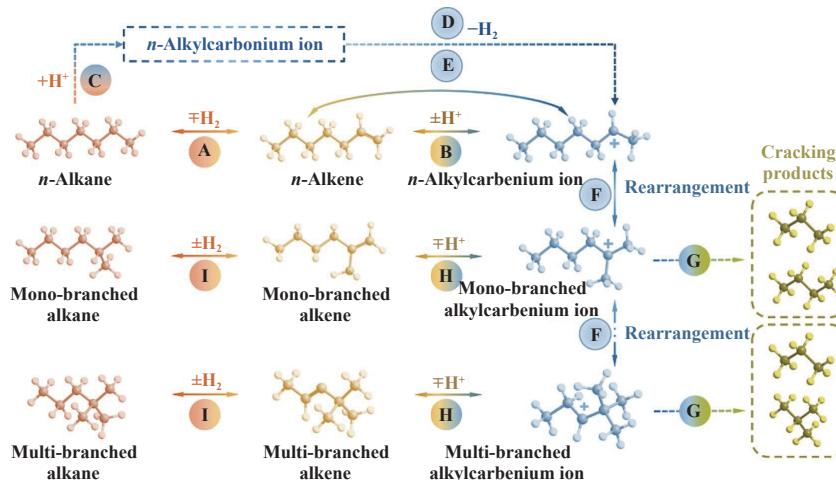
位红外、固体核磁等)与理论计算相结合,深入理解骨架结构调变和活性中心的关系,从而对分子筛基催化剂进行更加精细的调控以提升催化剂性能。

3 加氢裂化反应

3.1 加氢裂化反应机理

加氢裂化是指氢气和催化剂在高温高压条件下,通过加氢、裂解等反应将中长链烷烃转化为低沸点轻质化学品的过程,是目前处理重质油的主要

方法^[48]。加氢裂化需使用双功能催化剂,其中活性金属提供加/脱氢功能,酸性中心提供裂化功能,两者协同作用以实现高效催化性能。如图10所示加氢裂化实质是碳正离子重排并伴随加氢反应,反应遵循正碳离子机理,烷烃在酸中心作用下生成正碳离子,经不同路径发生裂化、氢转移反应等,主要遵循 β 断裂。碳链在B酸中心经正碳离子进行裂化,而在L酸中心既可经正碳离子进行反应,也可通过自由基反应得到相应的产物^[49]。

图10 烷烃加氢裂化反应路径^[35]Fig.10 Alkanes hydrocracking reaction path^[35]

3.2 加氢裂化催化剂

加氢裂化反应通常使用双功能催化剂,酸性载体为金属提供充足的表面积,使得活性金属颗粒均匀分布,通常选择具有高稳定性的分子筛为酸性载体^[50]。加氢催化剂对酸位点和金属位点的匹配度具有一定要求,若加/脱氢活性强于酸性功能,生成正烯烃的第一个脱氢步骤会迅速达到平衡;而当加/脱氢活性较弱时,脱氢反应对整个加氢裂化反应的速率会产生影响。若酸性功能过强,即裂化活性高于加/脱氢活性,正碳离子会在酸性中心裂化,小分子

化合物收率上升,液体产物收率降低。因此,加氢裂化催化剂加/脱氢能力与酸性中心裂化能力的匹配度对最终反应产物具有重要影响。目前研究的加氢裂化催化剂主要包括双金属Ni-Mo催化剂(Y分子筛为载体)、镍基催化剂(β 分子筛)、Ni-Mo催化剂(Al_2O_3 为载体)、Y型分子筛、 β 型分子筛及复合型分子筛等。

Y型分子筛具有三维孔结构,能够在其十二元环孔道中催化不同大小的有机分子反应,由于其稳定性高、活性好、价格低廉而且具有良好的氢转移能力、可控的酸性和较高的酸量,常被用作加氢裂

化催化剂载体^[51]. 但常规Y型分子筛难以满足生产需求, 通常需要通过金属改性、稀土元素修饰等方法对其进行改性. 崔等^[52]采用Zr改性Y分子筛, 并通过减压馏分油(VGO)加氢裂化反应评估其催化性能. 结果发现Zr削弱了金属活性组分与载体的作用, 随着Zr用量增加, Y分子筛的酸量及原料转化率均下降, 但中间馏分油选择性增加. Plekhova等^[53]探究了稀土元素改性Y型分子筛在正十二烷加氢裂化反应中的影响, 结果表明随着稀土元素含量的增加, 比表面积、孔容和酸密度增大, 烃类产率提升. 然而, 当稀土含量超过临界值时, 酸密度下降, 表明稀土元素含量对分子筛酸性具有调节作用. Roba等^[54]通过Ni和W对Y分子筛进行改性, 制备用于正庚烷加氢裂化反应的双金属催化剂. 结果显示改性后的催化剂性能提升, 正庚烷表现出更高的选择性和转化率. 此外, 研究者发现Y分子筛的孔道结构对催化剂性能有重要影响. 由于分子筛孔口较小且孔道细长, 大分子产物难以扩散, 导致孔道利用率下降, 并引发二次裂解和积碳问题, 因此需进一步优化孔道结构.

β 分子筛是一种具有三维交叉十二元环孔结构的高硅分子筛, 因其独特的拓扑结构、酸性和择形性, 在烷烃催化裂化反应中表现出优异的热稳定性和抗结焦性能^[48]. β 分子筛能有效提高中间馏分油收率, 降低二次裂解概率, 对长链烃裂解有良好的选择性. 目前, β 分子筛的研究主要集中于分子筛孔道结构改性. Chen等^[55]使用MCM-41介孔材料为硅

源制备了介孔 β 分子筛, 并将其用于重质油加氢裂化反应中, 结果显示该分子筛具有良好的酸性、较大的孔径和孔容, 所制备的催化剂在反应中表现出更高的活性和中间馏分选择性.

综上所述, Y型和 β 型分子筛已广泛应用于加氢裂化反应中. 为进一步提升催化剂性能, 研究者制备了Y- β 型复合型分子筛, 通过两者的协同作用, 更好地满足了烷烃加氢裂化的反应需求^[56]. 研究发现, 复合分子筛对载体的酸性没有显著影响, 但催化剂的活性和转化率均高于单一分子筛. 为减少二次裂化反应发生, 研究者尝试将Y型分子筛与具有介孔结构的分子筛进行复合, 以增强载体的孔道择形效应. Zheng等^[57]制备了高硅石- β 复合分子筛(HS-FBZ), 并将其应用于重质油的加氢裂化反应. 结果表明, 该分子筛具有较高的比表面积、合适的孔径和孔容, 制备的催化剂在反应过程中表现出较高的催化活性, 并显著提高了中间馏分油产率.

加氢裂化反应能够有效地将中长链烷烃裂解为短链烷烃或异构烃, 要求分子筛基催化剂的酸性中心和金属中心的协同-匹配催化^[58-64]. 加氢裂化反应对分子筛孔道结构的要求比较苛刻, 其主要涉及产物扩散和裂解过程中择形催化效应. 因此, 研究的重点集中在对分子筛孔道结构的优化、不同类型分子筛孔道结构的复合以及孔道结构修饰后酸性位点的精准调控, 这不仅是当前的热点, 亦是加氢裂化分子筛基催化剂未来研究的发展方向. 表3列出了一些典型的加氢裂化催化剂性能:

表3 加氢裂化催化剂及其性能
Table 3 Hydrocracking catalyst and its properties

Catalyst	Molecular sieve	Reactive metal	Main performance
NiMo/H-Beta	Beta	NiMo	High yield, good stability
Pt/H-ZSM-5	ZSM-5	Pt	High cleavage selectivity at low temperature, less by-products
Pd/H-MOR	MOR	Pd	High cracking rate, less coke generation
Pt/SAPO-11	SAPO-11	Pt	High isomerisation selectivity
CoMo/H-Y	Y	CoMo	High cracking yield, inhibition formation by-products
NiW/H-ZSM-22	ZSM-22	NiW	High cracking yield, less by-products

4 结语与展望

分子筛基催化剂在烷烃催化重整方面发挥着重要的作用, 本文总结概述了分子筛在重整反应中芳构化、异构化及加氢裂化方面的研究应用. 分子筛作为催化剂载体, 凭借其独特的尺寸与孔道结构, 提

供丰富的活性位点和酸性, 为重整催化剂的设计奠定了重要基础. 通过调控分子筛孔道结构、金属落位、酸性、酸量等因素, 可进一步提高其催化性能.

当前, 烷烃重整反应机理研究面临反应途径复杂、活性中心作用不明以及催化剂失活与积碳问题,

同时先进表征技术和理论计算相关的研究相对较少,亟需通过这些技术深入揭示机理,以实现高效、稳定的催化剂设计。尽管目前用于重整体系的分子筛催化剂在工业应用中取得了一定进展,但仍然存在活性中心落位不可控、载体水热稳定性差、酸性载体的酸性不易调控以及积碳失活的问题,而且分子筛的水热稳定性较差,长时间反应后酸性载体的酸性调控也存在困难。因此,未来研究的重点在于如何进一步调控分子筛基催化剂的骨架结构、优化活性金属的电子性质以提高其催化性能。同时,针对反应机理的深入探讨也尤为重要,特别是在原位表征技术与理论计算的结合下,解析分子筛骨架微观结构(如硅铝比、杂原子的引入)对催化反应路径、反应物扩散及副反应的影响。此外,如何有效解决催化剂积碳失活问题,并进一步提升多金属催化剂的选择性与稳定性,将是未来研究的关键挑战。

参考文献:

- [1] Gao P, Xu J, Qi G D, et al. A mechanistic study of methanol-to-aromatics reaction over Ga-modified ZSM-5 zeolites: Understanding the dehydrogenation process[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(10): 9809–9820.
- [2] Zhou Qiu-ming(周秋明), Wang Sen(王森), Qin Zhang-feng(秦张峰), et al. Research progress on aromatization of C₆⁺ n-alkanes(C₆⁺正构烷烃芳构化的研究进展)[J]. *J Fuel Chem Technol(燃料化学学报)*, 2023, **51**(11): 1529–1539.
- [3] He G Y, Mei D H. Deciphering reaction mechanism network of n-heptane dehydrocyclization over H-ZSM-5 zeolite[J]. *J Catal*, 2024, **436**: 115623.
- [4] Azzam K G, Jacobs G, Shafer W D, et al. Aromatization of hexane over Pt/KL catalyst: Role of intracrystalline diffusion on catalyst performance using isotope labeling[J]. *J Catal*, 2010, **270**(2): 242–248.
- [5] Rahimpour M R, Jafari M, Iranshahi D. Progress in catalytic naphtha reforming process: A review[J]. *Appl Energy*, 2013, **109**: 79–93.
- [6] Belopukhov E A, Kir'yanov D I, Smolikov M D, et al. Investigation of fluorine-promoted Pt-Re/Al₂O₃ catalysts in reforming of n-heptane[J]. *Catal Today*, 2021, **378**: 113–118.
- [7] Shi Y, Zhou Q M, Qin Z F, et al. Hierarchically structured Pt/K-Beta zeolites for the catalytic conversion of n-heptane to aromatics[J]. *Microporous Mesoporous Mat*, 2021, **324**: 111308.
- [8] Zhang P, Yang Y, Li Z C, et al. Preparation, characterization and naphtha aromatization performance of the catalytic reforming catalyst Pt/MY (M = Mg, Ba or Ce)[J]. *Catal Today*, 2020, **353**: 146–152.
- [9] Fonseca J d S L, Júnior A d C F, Grau J M, et al. Ethylbenzene production over platinum catalysts supported on modified KY zeolites[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2010, **386**(1/2): 201–210.
- [10] Cui X X, Lyu H, Chai Y M, et al. Selective aromatization of 1-hexene to BTX over core-shell structured silicalite-1@ZSM-5 catalyst[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, **349**: 127881.
- [11] Liu W M, Li F Y, Zhu G Z. Effect of rare earths on n-hexane aromatization over HZSM-5 catalyst[J]. *J Rare Earths*, 2002, **20**(3): 177–181.
- [12] Long H Y, Jin F Y, Xiong G, et al. Effect of lanthanum and phosphorus on the aromatization activity of Zn/ZSM-5 in FCC gasoline upgrading[J]. *Microporous Mesoporous Mat*, 2014, **198**: 29–34.
- [13] Jessy A N, Firth D, Bisiriyu M T, et al. Ga(iBu)₃ supported on meso H-ZSM-5: Effect of Si/Al ratio on the activity and selectivity in propane aromatization[J]. *Catal Commun*, 2024, **187**: 106825.
- [14] Goodarzi F, Christensen D B, Joensen F, et al. The effect of active site distribution in bi-functional Pt-zeolite catalysts for ethane dehydroaromatization[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2020, **592**: 117383.
- [15] Dauda I B, Yusuf M, Gbadamasi S, et al. Highly selective hierarchical ZnO/ZSM-5 catalysts for propane aromatization[J]. *ACS Omega*, 2020, **5**(6): 2725–2733.
- [16] Song J, Ma H J, Tian Z J, et al. The effect of Fe on Pt particle states in Pt/KL catalysts[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2015, **492**: 31–37.
- [17] Lee K, Choi M. Hierarchically micro-/mesoporous Pt/KL for alkane aromatization: Synergistic combination of high catalytic activity and suppressed hydrogenolysis[J]. *J Catal*, 2016, **340**: 66–75.
- [18] Ivanova I I, Pasau-Claerbout A, Seirvert M, et al. *In situ* ¹³C MAS NMR study of n-hexane conversion on Pt and Pd supported on basic materials: Part I. Identification of the main reaction pathways and comparison with microcatalytic reactor tests[J]. *J Catal*, 1996, **158**(2): 521–536.
- [19] Xu D, Wei L, Yan M X, et al. Zinc-assisted nanometric Pt cluster stabilized on KL zeolite via atomic layer deposition for the n-heptane aromatization[J]. *Appl*

- [Catal A-Gen], 2023, **663**: 119308.
- [20] Cheng N C, Sun X L. Single atom catalyst by atomic layer deposition technique[J]. *Chin J Catal*, 2017, **38**(9): 1508–1514.
- [21] Yang H M, Chen Y, Qin Y. Application of atomic layer deposition in fabricating high-efficiency electrocatalysts[J]. *Chin J Catal*, 2020, **41**(2): 227–241.
- [22] Wang S Y, Gao Y, Wei L, et al. Engineering spatial locations of Pt in hierarchically porous KL zeolite by atomic layer deposition with enhanced *n*-heptane aromatization[J]. *Fuel*, 2023, **337**: 126852.
- [23] Wang S Y, Xu D, Zhu D, et al. Elucidating the restructuring-induced highly active bimetallic Pt-Co/KL catalyst for the aromatization of *n*-heptane[J]. *Chem Commun*, 2020, **56**(6): 892–895.
- [24] Xu D, Wang S Y, Wu B S, et al. Tailoring Pt locations in KL zeolite by improved atomic layer deposition for excellent performance in *n*-heptane aromatization[J]. *J Catal*, 2018, **365**: 163–173.
- [25] Xu D, Yin J Q, Gao Y, et al. Atomic-scale designing of zeolite based catalysts by atomic layer deposition[J]. *ChemPhysChem*, 2021, **22**(13): 1287–1301.
- [26] Xu D, Wu B S, Ren P J, et al. Controllable deposition of Pt nanoparticles into a KL zeolite by atomic layer deposition for highly efficient reforming of *n*-heptane to aromatics[J]. *Catal Sci Technol*, 2017, **7**(6): 1342–1350.
- [27] Xu D, Wang S Y, Wu B S, et al. Highly dispersed single-atom Pt and Pt clusters in the Fe-modified KL zeolite with enhanced selectivity for *n*-heptane aromatization[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, **11**(33): 29858–29867.
- [28] Yan M X, Xu D, Wang S Y, et al. Selective regulation of Pt clusters inside KY zeolite using atomic layer deposition for *n*-octane reforming[J]. *Fuel*, 2022, **330**: 125671.
- [29] Yan M X, Xu D, Wu B S, et al. Insight into the performance of different Pt/KL catalysts for *n*-alkane (C6-C8) aromatization: Catalytic role of zeolite channels[J]. *Catal Sci Technol*, 2022, **12**(5): 1610–1618.
- [30] Liu L C, Corma A. Bimetallic sites for catalysis: From binuclear metal sites to bimetallic nanoclusters and nanoparticles[J]. *Chem Rev*, 2023, **123**(8): 4855–4933.
- [31] Zhang K, Dou X M, Zhou Z Y, et al. Tuning the size and spatial distribution of Pt in bifunctional Pt-zeolite catalysts for direct coupling of ethane and benzene[J]. *Chem Eng J*, 2024, **497**: 154874.
- [32] Dai R J, Guan Z X, Guo D Y, et al. Precise control of the catalyst interface at the atomic level[J]. *Mat Chem Front*, 2023, **7**(22): 5826–5842.
- [33] Zheng X B, Li B B, Wang Q S, et al. Emerging low-nuclearity supported metal catalysts with atomic level precision for efficient heterogeneous catalysis[J]. *Nano Res*, 2022, **15**(9): 7806–7839.
- [34] Mitchell S, Pérez-Ramírez J. Atomically precise control in the design of low-nuclearity supported metal catalysts[J]. *Nat Rev Mater*, 2021, **6**(11): 969–985.
- [35] Tan Y C, Hu W J, Du Y Y, et al. Species and impacts of metal sites over bifunctional catalyst on long chain *n*-alkane hydroisomerization: A review[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2021, **611**: 117916.
- [36] Yi F J, Chen Y L, Tao Z C, et al. Origin of weak Lewis acids on silanol nests in dealuminated zeolite Beta[J]. *J Catal*, 2019, **380**: 204–214.
- [37] Yi F J, Xu D, Tao Z C, et al. Correlation of Bronsted acid sites and Al distribution in ZSM-5 zeolites and their effects on butenes conversion[J]. *Fuel*, 2022, **320**: 123729.
- [38] Yi F J, Zhang J B, Chen H M, et al. Synergy between Lewis acidic metal sites and silanols in Sn and Ti-Beta for conversion of butenes by DRIFTS[J]. *J Organomet Chem*, 2024, **1009**: 123067.
- [39] Yi F J, He P, Chen H M, et al. Mechanisms of double-bond isomerization reactions of *n*-butene on different Lewis acids[J]. *ACS Catal*, 2021, **11**(17): 11293–11304.
- [40] Zečević J, Vanbutsele G, de Jong K P, et al. Nanoscale intimacy in bifunctional catalysts for selective conversion of hydrocarbons[J]. *Nature*, 2015, **528**(7581): 245–248.
- [41] Cheng K, Smulders L C J, van der Wal L I, et al. Maximizing noble metal utilization in solid catalysts by control of nanoparticle location[J]. *Science*, 2022, **377**(6602): 204–208.
- [42] Kong Xiao-cui(孔晓翠), Pu Zhong-ying(濮仲英), Yu Zhong-wei(于中伟). Study on deactivation of solid super-acid catalyst for *n*-pentane isomerization(固体超强酸催化正戊烷异构化反应失活因素的考察)[J]. *Acta Pet Sin, Pet Process Sect*(石油学报(石油加工)), 1999, **15**(4): 33–38.
- [43] Liu S Y, Luo C L, Deng X, et al. Toward rational design of narrowly-distributed mesopore on ZSM-22 zeolite for enhanced Pt dispersion and *n*-alkane isomerization performance[J]. *Fuel*, 2022, **328**: 125282.
- [44] Wang P, Chen T, Qiu Z, et al. Pt-promoted meso-

- porous Beta zeolite catalysts for *n*-hexane isomerization with enhanced selectivity to dibranched isomers[J]. *Fuel*, 2024, **368**: 131593.
- [45] Chang T, Liu S Y. Role of the mesoporous diameters of hierarchical ZSM-22/MCM-41 zeolite for *n*-alkane isomerization[J]. *Mol Catal*, 2021, **503**: 111420.
- [46] Liu S Y, Ren J, Zhu S J, et al. Synthesis and characterization of the Fe-substituted ZSM-22 zeolite catalyst with high *n*-dodecane isomerization performance[J]. *J Catal*, 2015, **330**: 485–496.
- [47] Chen X Y, Xi H J, Lin M G, et al. Synthesis of Fe-ZSM-23 zeolite and its catalytic performance for the isomerization of *n*-dodecane[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2019, **44**(36): 19762–19770.
- [48] Liu X G, Zhang Y M, Wang Z R, et al. A catalytic hydrocracking approach for zeolite detemplation at mild condition[J]. *Chem Eng J*, 2018, **346**: 600–605.
- [49] Weitkamp J. Catalytic hydrocracking-mechanisms and versatility of the process[J]. *ChemCatChem*, 2012, **4**(3): 292–306.
- [50] Saab R, Polychronopoulou K, Zheng L X, et al. Synthesis and performance evaluation of hydrocracking catalysts: A review[J]. *J Ind Eng Chem*, 2020, **89**: 83–103.
- [51] Wang F L, Wang P L, Zhang J, et al. Deactivation mechanisms and anti-deactivation strategies of molecular sieve catalysts for NO_x reduction[J]. *Chin Chem Lett*, 2024, **35**(3): 108800.
- [52] Cui Qing-yan(崔勍焱), Zhang Hao-bin(张浩彬), Wei Qiang(魏强), et al. Development of hydrocracking catalyst supported on Y zeolite modified with Zr(Zr改性Y分子筛中油型加氢裂化催化剂设计制备)[J]. *CIESC J(化工学报)*, 2019, **70**(10): 3949–3955.
- [53] Plekhova K S, Yurtaeva A S, Potapenko O V, et al. Coconversion of *n*-dodecane and 2-methylthiophene in the presence of dual-zeolite cracking catalysts containing different amounts of rare-earth elements[J]. *Pet Chem*, 2020, **60**(8): 923–928.
- [54] Saab R, Polychronopoulou K, Anjum D H, et al. Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio in Ni/Zeolite-Y and Ni-W/Zeolite-Y catalysts on hydrocracking of heptane[J]. *Mol Catal*, 2022, **528**: 112484.
- [55] Chen S, Yang Y R, Zhang K X, et al. BETA zeolite made from mesoporous material and its hydrocracking performance[J]. *Catal Today*, 2006, **116**(1): 2–5.
- [56] Del Campo P, Martínez C, Corma A. Activation and conversion of alkanes in the confined space of zeolite-type materials[J]. *Chem Soc Rev*, 2021, **50**(15): 8511–8595.
- [57] Zheng J J, Zeng Q H, Yi Y M, et al. The hierarchical effects of zeolite composites in catalysis[J]. *Catal Today*, 2011, **168**(1): 124–132.
- [58] Zhang Qiang(张强), Zhao Hong-juan(赵红娟), Li Rui(李蕊), et al. Improvement of the acidity and hydrothermal stability of USY zeolite by phosphorus modification using gas-phase method(气相法磷改性对USY沸石酸性及其水热稳定性的调控)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2024, **38**(4): 317–330.
- [59] Zhang L, Xia F, Yuan Y F, et al. Effect of ZSM-5 zeolite morphology on catalytic performance of benzene-ethanol alkylation[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(3): 199–207.
- [60] Wang Shuai(王帅), Sun Jie(孙杰), Chen Cheng(陈诚), et al. Influence of preparation methods on *n*-dodecane dehydrogenation performance of Pt-Sn-K-Mg/γ-Al₂O₃ catalysts(制备方法对Pt-Sn-K-Mg/γ-Al₂O₃催化剂正十二烷脱氢性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2024, **38**(2): 130–138.
- [61] He Nian-qiu(何念秋), Zheng Yan-ping(郑燕萍), Chen Ming-shu(陈明树). Spectroscopic study of surface dynamics of Al₂O₃ supported Pt-catalysts (Al₂O₃负载Pt基催化剂表面动态变化的谱学研究)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2024, **38**(1): 7–16.
- [62] Ren Shen-yong(任申勇), Zhang Li(张莉), Liu Huang-fei(柳黄飞), et al. Alkali treatment of molecular sieve ZSM-11 and its catalytic cracking for olefin production(碱改性ZSM-11分子筛及其催化裂化增产烯烃性能)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2023, **37**(3): 234–240.
- [63] Liao Zheng-kun(廖正坤), Dilinuer·Ail(迪丽努尔·艾力), Fang Ya-ping(方亚平), et al. Effect of K⁺ modified Au/ZSM-5 zeolite catalyst on cracking performance of *n*-butane(钾改性对Au/ZSM-5催化剂上正丁烷裂解性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2023, **37**(2): 118–129.
- [64] Sun Hua-yang(孙华阳), Ren Shen-yong(任申勇), Liu Lu(刘璐), et al. Effect of IM-5 on the methane decomposition to produce hydrogen over Ni-Cu bimetallic catalyst (IM-5分子筛在Ni-Cu催化剂甲烷热裂解制氢反应中的作用研究)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2023, **37**(3): 252–263.

Advances in Molecular Sieve-based Catalysts for Catalytic Reforming of Chain Alkanes

JIAO Yang¹, WEI Li¹, LI Zhi-xue¹, QI Xian-jun¹, WANG Shu-yuan^{1*}, TAO Zhi-chao^{2*}, XU Dan^{1*}

(1. Energy Research Institute, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250014, China; 2. National Energy Center for Coal to Liquids, Synfuels China Co. Ltd., Beijing 101407, China)

Abstract: Alkanes are an important component of naphtha, but their application value and economic benefits are relatively low, especially for medium to long-chain alkanes that require further processing to enhance their practical value. Owing to the complicated structure of alkanes, to fully utilize the resources of alkanes and enhance their value, researchers have improved the quality of alkanes through catalytic reforming technology. Under the catalysis, medium to long-chain alkanes with a higher carbon number are transformed into short-chain hydrocarbons, isomers, and aromatics, which present an effective way to enhance the quality and economic value of alkanes. The catalytic reforming technology primarily contains such as aromatization, isomerization, and catalytic cracking, and the catalyst is the core of the reforming process, including Pt/Cl⁻/Al₂O₃ single/bifunctional catalysts, metal oxide catalysts, and modified molecular sieve catalysts. Molecular sieve-based catalysts have garnered significant attention due to their unique pore structures and the versatility of active metals. In recent years, researchers mainly have improved the performance of catalysts by regulating the types of active metals, adjusting electronic properties, and optimizing pore structures. However, the impact of microenvironment changes in the molecular sieve skeleton on the catalytic active center has not been fully studied and remains a key point of future research work. In addition, exploring the mechanism of alkanes reforming catalytic reactions has always been a core frontier topic in catalytic research and a direction for future research. This review provides an overview of the main reaction mechanisms of chain alkanes in catalytic reforming, outlines the recent research advances, and discusses the performance optimization of molecular sieve-based catalysts.

Key words: molecular sieve; alkanes; aromatization; isomerization; hydrocracking