基于分子级反应动力学模型揭示HZSM-5分子筛上正己烷初始异构化对其催化裂解的关键作用

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/43046.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

基于分子级反应动力学模型揭示HZSM-5分子筛上正己烷初始异构化对其催化裂解的关键作用。HZSM-5分子筛被广泛应用于催化裂解反应，但现有多数研究并未深入探究正己烷催化裂解的初始反应行为，导致对分子层面反应机理认识不足。

中国石油大学（北京）姜桂元与张霖宙教授团队及中国石油石油化工研究院合作在中国工程院Engineering集群子刊ENG. Chem. Eng.发表论文，依托精准催化测试，开展了正己烷裂解反应路径与分子尺度动力学建模研究，证实异构化是正己烷催化裂解初始关键反应路径。

异己烷的生成改变乙烯和丙烯反应路径，直接决定产物分布，并间接影响异丁烷等关键组分。不考虑初始异构化的模型平均绝对误差为1.13wt%，考虑初始异构化后模型误差降至0.21wt%。混合原料实验进一步证实了正己烷异构化步骤对乙烯与丙烯的生成具有相反的调控作用，为调控乙烯/丙烯比例提供了有效策略。

反应路径

通过转化率?选择性关系研究，解析一次产物、二次产物与中间产物，明确了正己烷裂解反应路径。

转化率-选择性关系研究表明，异己烷是一次产物；甲烷、乙烷、乙烯、丙烯属于二次产物；丁烯是反应中间产物。

提出反应路径：正己烷先异构化生成异己烷（路径A），异己烷再发生裂解，同时正己烷也可直接裂解（路径B/C/D）。

以往研究多聚焦直接裂解，往往忽视初始异构化路径及其在反应网络中的作用。

反应网络构建

采用SU?BEM建模方法，分别构建了包含正己烷异构化和不包含正己烷异构化两套反应网络并进行对比。

含异己烷反应网络，共24种分子，64条反应。正己烷转化分为两条主线：正己烷异构为异己烷，

异己烷裂解生成异丁烷和乙烯；正己烷直接裂解生成各类小分子产物。网络包含裂解、氢转移、异构、聚合、环化等反应。

不含异己烷反应网络，共23种分子，58条反应。异丁烷只能依靠正丁烷异构得到，缺少异己烷裂解直接生成异丁烷的路径。

网络对比发现，异己烷的存在拓展了乙烯与丙烯的生成路径，直接改变产物分布。同时，异己烷可以直接裂解为异丁烷和乙烯，异丁烷是裂解机理比率等重要评价指标的计算组分之一，因此异己烷的生成会间接影响该类指标的定量分析。

动力学结果与实验验证

基于两套反应网络进行反应动力学模型构建，考虑初始异构化路径对于准确预测产物分布具有决定性作用，考虑异构化的模型平均绝对误差仅为0.21wt%，显著低于不考虑异构化的模型（1.13wt%）。混合原料实验进一步验证了模型预测的可靠性，证实正己烷异构化步骤对乙烯与丙烯的生成具有相反的调控作用，向正己烷进料中掺入一定量的异己烷可促进乙烯生成、抑制丙烯生成，为乙烯/丙烯比例的定向调控提供了有效策略。（来源：EngineeringJournals微信公众号）

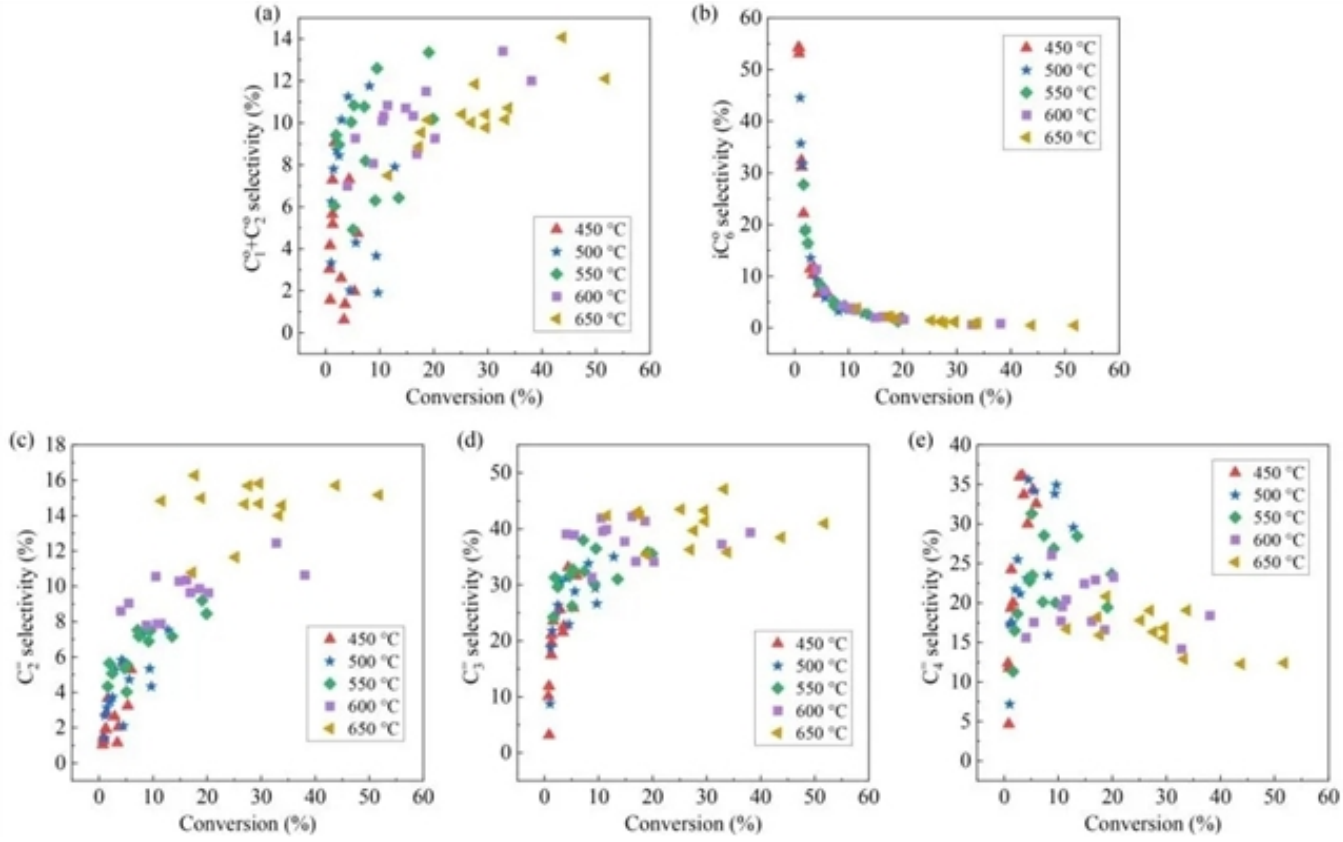


图1.不同反应温度下HZSM?5催化正己烷裂解过程中反应物转化率与产物选择性的关系：(a)甲烷和乙烷；(b)异己烷；(c)乙烯；(d)丙烯；(e)丁烯。

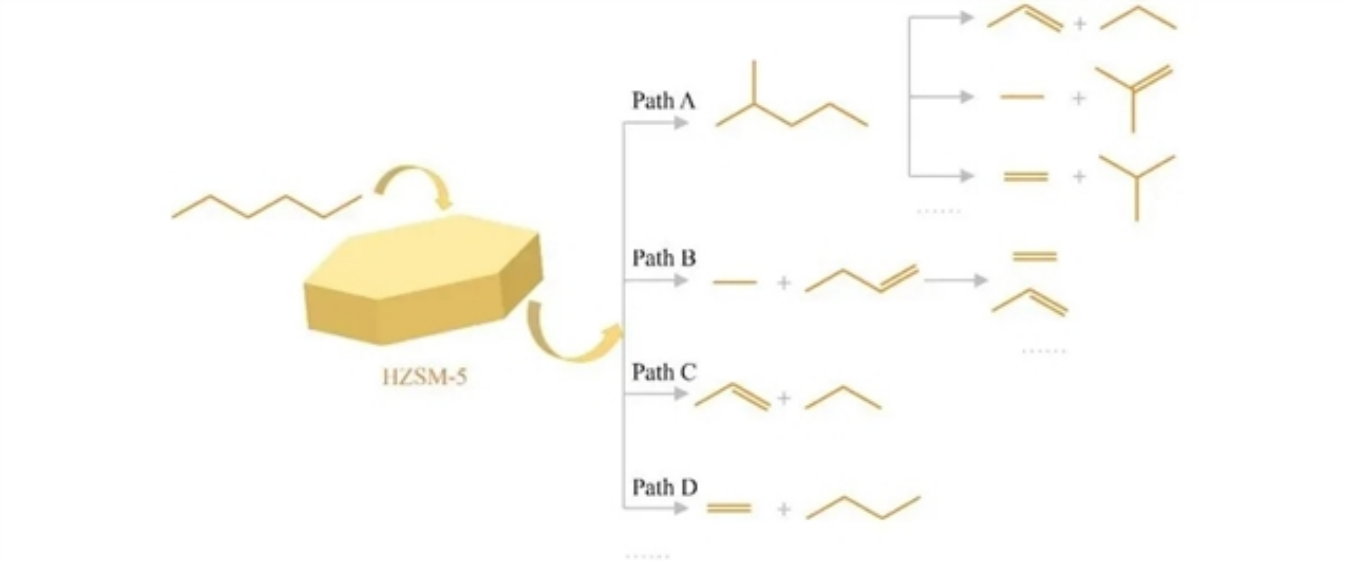


图2.HZSM?5分子筛上正己烷催化裂解反应路径示意图

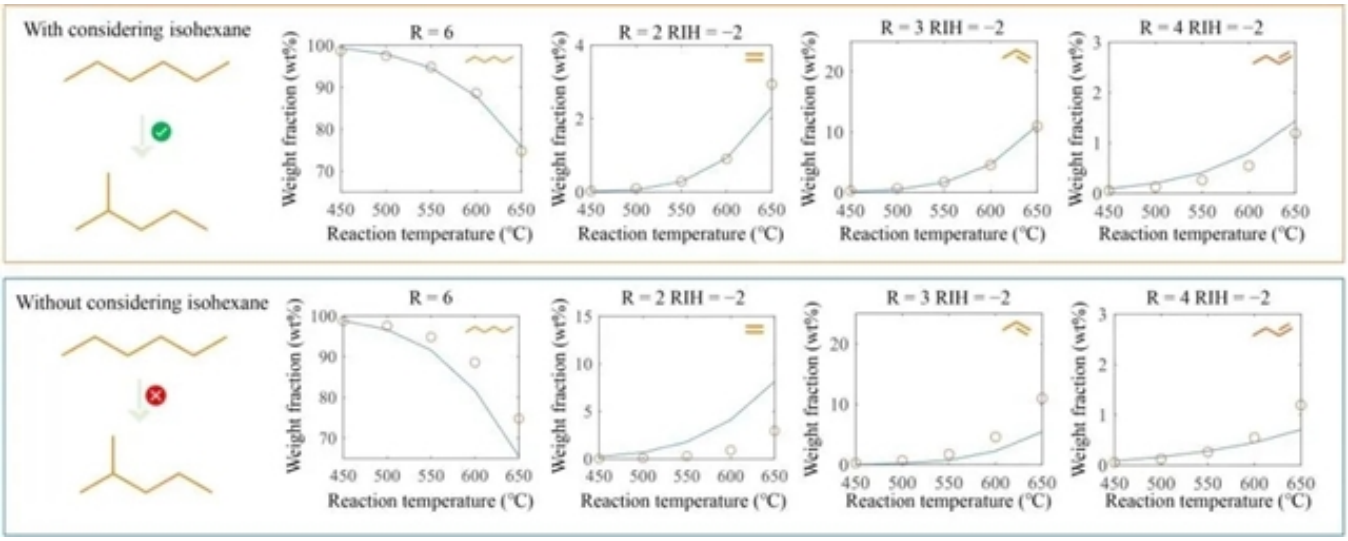


图3.考虑与不考虑正己烷异构化条件下，正己烷催化裂解主要产物的动力学模型结果。

相关论文信息：https://journal.hep.com.cn/fcse/EN/10.1007/s11705-026-2700-4

作者：姜桂元等 来源：《工程·化学工程》

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发