

分子筛催化剂积炭失活与积炭调控策略

刘一鸣^{1,2,3}, 鄧玉春^{1,2,3}, 魏迎旭^{1,2,3}, 刘中民^{1,2,3}

(1. 中国科学院 大连化学物理研究所 低碳催化技术国家工程研究中心, 辽宁 大连 116023; 2. 中国科学院 大连化学物理研究所 能源催化转化全国重点实验室, 辽宁 大连 116023; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 积炭长期被视为导致分子筛催化剂失活的主要原因之一, 工业上常需要对失活的分子筛催化剂采用空气烧炭的方式进行再生。通过梳理积炭领域的研究现状与面临的难题, 发现积炭物种形态、结构与演变易受多种因素协同影响, 并且积炭对反应过程的作用也不再被简单归结为单一的消极效应。一方面, 积炭的过度沉积会覆盖催化剂表面活性位点, 阻碍分子扩散, 从而导致催化剂失活。另一方面, 适量积炭可以在催化剂合成、反应路径调控等方面起到积极作用。随着对积炭认识的加深, 积炭调控的整体思路正在从单纯的“被动去除”转向“主动调控”。具体而言, 调变反应气氛可以显著延长催化剂寿命及优化产物分布, 而预积炭、不完全再生等策略可在提高低碳烯烃选择性的同时降低CO₂排放量。本研究可为实现工业催化过程中高产物选择性、低能耗和绿色可持续发展的目标提供参考。

关键词: 分子筛催化剂; 积炭失活; 积炭调控; 积炭利用

中图分类号: TQ426.95; O643.36

文献标志码: A

文章编号: 2097-2547(XXXX)XX-001-06

Coke-induced deactivation and coke regulation strategies of zeolite catalysts

LIU Yiming^{1,2,3}, ZHI Yuchun^{1,2,3}, WEI Yingxu^{1,2,3}, LIU Zhongmin^{1,2,3}

(1. National Engineering Research Center of Lower-Carbon Catalysis Technology, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; 2. State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Coke has long been regarded as a primary cause of deactivation of zeolite catalysts and it is often necessary to regenerate deactivated zeolite catalysts by air burn-off in industry. By reviewing the current research status and challenges of coke, it is found that the morphologies, structures and evolution are synergistically influenced by multiple factors. The role of coke in reaction processes can no longer be simply reduced to a purely negative effect. On the one hand, excessive deposition of coke can cover active sites on the catalyst surface and hinder molecular diffusion, leading to deactivation of catalysts. On the other hand, a moderate amount of coke can play a positive role in catalyst synthesis and the regulation of reaction pathways. With the deepening of understanding of coke, the coke regulation strategies are shifting from “passive removal” to “active regulation”. Specifically, adjusting the reaction atmospheres can significantly prolong catalysts’ lifetimes and optimize product distributions, while strategies like pre-coking and partial regeneration can increase the light olefin selectivity and reduce CO₂ emissions. This study can provide reference for achieving the goals of high product selectivities, low energy consumptions and green sustainable development in industrial catalysis.

Keywords: zeolite catalysts; coke-induced deactivation; coke regulation; coke utilization

催化剂失活是制约工业装置长周期稳定运行, 影响生产效益的关键问题。在甲醇制烯烃(MTO)、流化催化裂化(FCC)和催化重整等重大煤化工和石油化工中, 分子筛催化剂因具有独特的微孔结构,

容易沉积复杂的碳物种, 造成活性位点覆盖与孔道堵塞, 阻碍反应物和产物扩散, 最终导致分子筛催化剂快速失活^[1-3]。因此, 催化剂积炭失活是学术界和工业界共同关注的重要问题。

收稿日期: 2026-06-01; 修回日期: 2026-06-18。

基金项目: 国家重点研发计划(2024YFB4105401); 国家自然科学基金(U25D9013, U25A20555, 22372164, 22288101)。

第一作者: 刘一鸣(2003—), 硕士研究生, 研究方向为分子筛催化, E-mail: liuyiming@dicp.ac.cn。

通信作者: 鄧玉春(1984—), 博士, 研究员, 研究方向为分子筛催化与C1化学, E-mail: yuchunzhi@dicp.ac.cn;

刘中民(1964—), 博士, 研究员, 中国工程院院士, 研究方向为应用催化, E-mail: liuzm@dicp.ac.cn。

积炭的形成并非是小分子有机物逐步生长并演变为低活性甚至惰性大分子的简单过程。在MTO反应中,分子筛限域空间内的活性芳烃物种经由烷基化、氢转移等路径逐步生长为分子量更大的惰性稠环芳烃,加速积炭失活^[1]。同时,分子筛孔道内相邻的环状化合物还能通过脱氢偶联的方式交联形成缩合程度更高的多核稠环芳烃^[4-5]。在此过程中,甲醛不仅可与低碳烯烃发生Prins缩合反应生成二烯烃,推动烯烃芳构化,促进积炭前驱体生成,还会作为缺氢物种促进芳烃缩合、交联,加速分子筛催化剂失活^[6-7]。此外,从热力学角度分析,当反应温度超过300 °C时,

形成稠环芳烃和无定形碳的吉布斯自由能变(ΔG)低于生成烯烃等产物的 ΔG ,体系也会偏向积炭生成^[8]。

工业上常需要对失活分子筛催化剂进行烧炭再生,以实现装置的长周期运行。常见的再生方法,如空气烧炭再生,具有脱炭彻底和工艺成熟的优势,但其强放热、高碳排放以及对积炭彻底去除的处理方式,难以满足低碳再生和产物选择性定向调控的需求。针对上述问题,本文对分子筛催化剂的积炭失活行为以及积炭调控策略进行总结与评述(图1),旨在为破解分子筛催化剂积炭失活难题以及调控积炭实现产物选择性提升提供新思路。

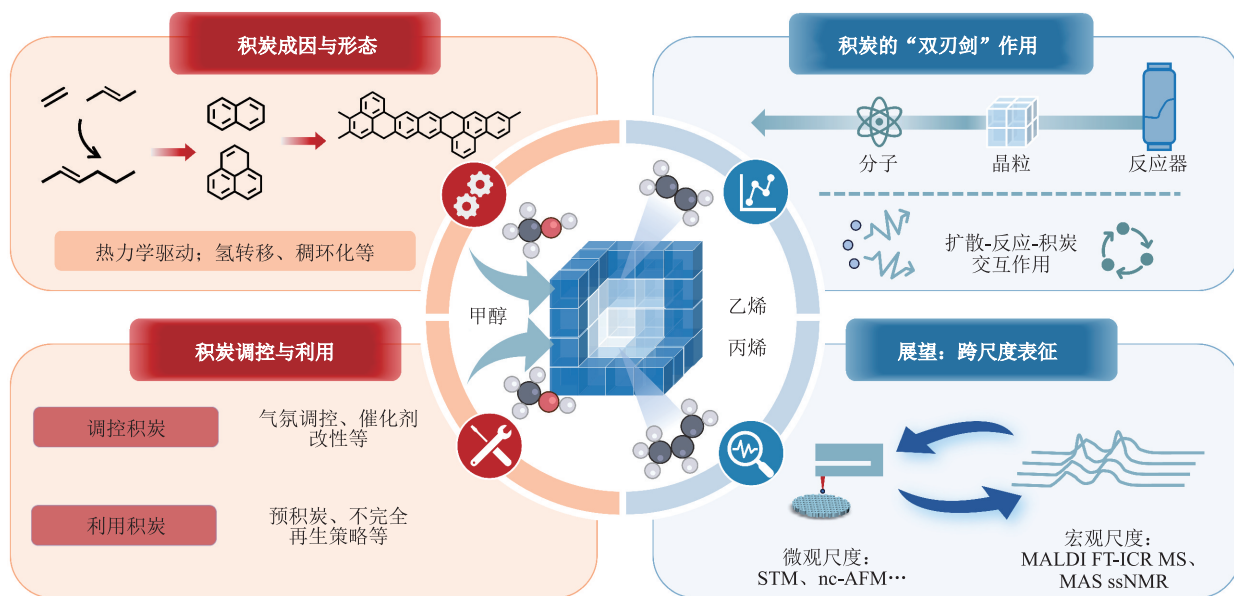


图1 分子筛催化剂积炭失活与调控策略:积炭成因与形态、“双刃剑”作用、调控与利用及跨尺度表征

Fig. 1 Coke-induced deactivation and regulation strategies of zeolite catalysts: Coke formation and morphologies, “double-edged sword” effects, regulation and utilization and cross-scale characterizations

1 催化剂失活研究现状与积炭研究难点

催化活性、产物选择性与稳定性是评价催化剂催化性能的3个核心指标。总结归纳了2006—2026年催化领域内相关研究的发文量,结果见图2。

由图2可知,仅有11.8%的文献与催化剂稳定性相关,说明缺乏对于催化剂稳定性深入的研究,造成这一现象的原因主要体现在以下3个方面:(1)催化剂失活方式多样,包括积炭、烧结、中毒和活性组分流失等,且以上失活方式容易受到反应条件影响(如温度、压力、空速和气氛等),增大了失活机制研究的难度。(2)造成催化剂失活的物种通常分子量较大、溶解性较低,因此难以从化学键尺度精准解析这类物种的精细结构,并厘清其动态演变路径。(3)工业催化剂失活周期可达数月甚至数

年,而基础研究常进行数小时至数天的稳定性测试,时间尺度上的差距使研究者难以捕捉催化剂失活的完整过程。当前催化剂稳定性研究还面临不少挑战,但深入理解催化剂失活的内在机理,依然是基础研究和工业应用普遍关心的关键问题。

积炭失活是工业催化过程中分子筛催化剂常见的失活方式之一,要解决这一难题,需要对其积炭失活的机制有深刻的了解。然而,积炭物种结构复杂、形成过程也受反应温度以及分子筛的拓扑结构等因素影响,失活机制的研究难度较大^[5,9-10]。

ZSM-5和SAPO-34是两种典型的工业常用分子筛催化剂。以ZSM-5为例,在较低反应温度下(≤ 200 °C),其失活主要原因为低温结焦,表现为碳原子个数为10~35的长链烷烃、烯烃及二烯烃等低挥发性物种在孔道内的滞留^[11]。在270~300 °C下,

孔道内部的烷基化反应逐渐占据主导地位,不断生成烷基苯类物种滞留并堵塞孔道^[12]。除芳烃外,聚乙二醇、低聚烷氧基等物种也会滞留孔道,共同造成分子筛催化剂失活^[13]。当反应温度升至450 °C,非那烯或苯并非那烯作为积炭分子的基本结构单元,优先在交叉孔道处生成,并沿着十元环孔道通过连续烷基化或脱氢偶联途径,最终形成分子量更大的稠环芳烃^[5]。同时,积炭过程还存在芳烃向外表面迁移,逐步积累并向石墨化演变,最终导致外表面活性位点覆盖及孔口堵塞^[12]。

不同于ZSM-5,小孔、笼结构的SAPO-34催化甲醇转化呈现出快速失活的特点,原因在于其cha笼内易生成大体积的环状非活性物种,造成空间位阻效应,进而抑制反应物和产物扩散。在较低反应温度下(300~325 °C),金刚烷类有机物是导致cha笼阻塞的主要失活物种^[14]。在375 °C下,金刚烷类物种会转化为萘,并在更高温度下进一步缩合形成稠环芳烃(如蒽、菲和芘等)。值得注意的是,相邻笼内的芘、菲等芳烃结构单元可通过亚甲基桥或四元环桥接的方式发生跨笼交联,从而形成分子量更大的多核稠环芳烃^[4]。

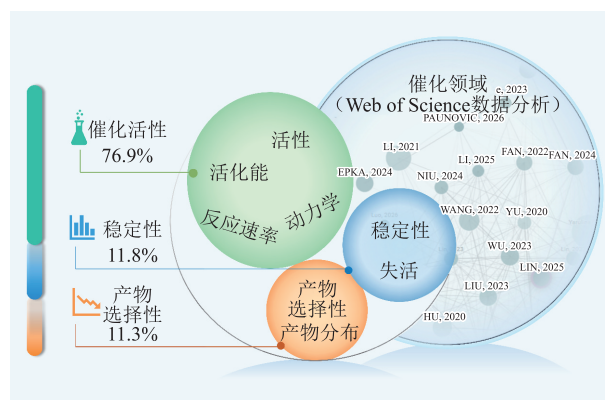


图2 催化领域内催化活性、产物选择性与稳定性相关研究的发文量对比

Fig. 2 Comparison of publication volumes on catalytic activity, selectivity and stability in catalysis field

2 积炭的“双刃剑”作用

积炭长期被视为引起催化剂失活的重要原因之一。事实上,积炭物种本身具有“双刃剑”作用(图3)。尽管积炭在工业上难以彻底清除,给催化剂高效使用和再生带来困难,但在特定条件下,积炭也有有利的一面。

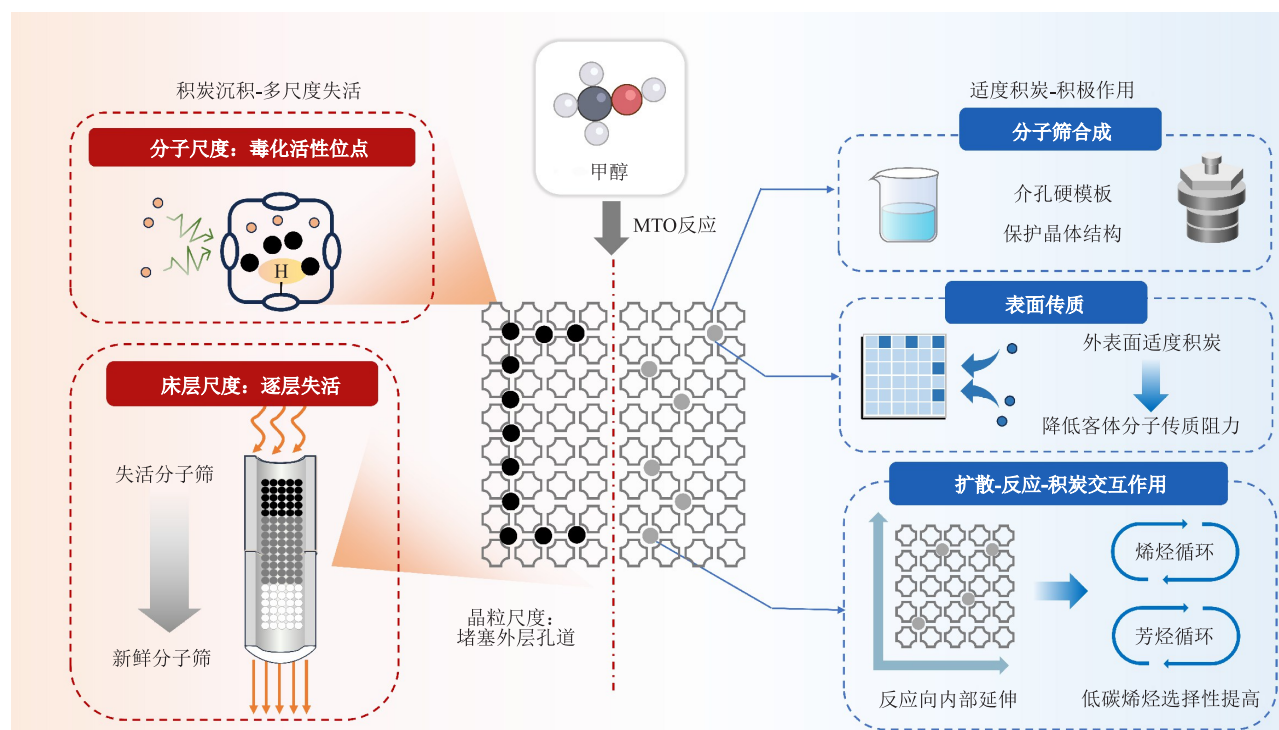


图3 MTO反应中积炭的“双刃剑”作用

Fig. 3 “Double-edged sword” effects of coke in MTO reaction

2.1 积炭的不利影响

积炭带来的负面效应会使催化剂使用周期缩短,严重降低了催化剂的使用效率和工业应用的经

济性。以SAPO-34为例,这种负面影响体现在跨越分子、晶粒与床层的多尺度非均匀失活现象^[15-16]:(1)分子尺度上,反应初期生成的多甲基苯类活性

中间体随反应进行逐步向萘、菲和芘等稠环芳烃转化,这些大分子积炭占据孔道并覆盖活性位点,使活性位点可及性下降。(2)晶粒尺度上,受硅分布不均和晶内扩散阻力的影响,积炭会优先在晶粒外层沉积,并沿晶粒由外层向内层逐渐减少。这一非均匀的积炭分布阻碍了反应物向晶粒内部扩散,导致内部活性位点无法被有效利用^[15]。(3)反应器尺度上,失活行为进一步演变为沿固定床轴向推进的逐层失活。物料入口处的分子筛催化剂率先接触甲醇并快速失活,反应区随之向床层下游逐层推进^[16]。因此,工业过程中需要频繁通入空气,对失活分子筛催化剂进行高温烧炭再生。但这不仅提高了操作的复杂性和运营成本,还会伴随大量CO₂排放,最终降低整个过程的经济性。

2.2 积炭的有利影响

尽管过度积炭会造成一系列不利影响,但在一定条件下,适度积炭也能发挥积极作用。例如,ZSM-5外表面适度积炭能够覆盖酸性位点,降低表面传质阻力,从而促进反应物或产物(如丙烯、丙烷等)在分子筛表面扩散^[17]。在SAPO-34内部提前引入分布均匀的积炭,可推动MTO反应区域由晶粒外层向晶粒内部延伸,延长分子扩散路径,提高酸性位点利用效率^[18]。同时,受扩散影响而滞留的反应中间体会更多生成乙烯,在不影响分子筛催化剂寿命的同时提高低碳烯烃选择性^[18]。在分子筛合成过程中,废弃分子筛中的积炭可充当硬模板剂,后续高温焙烧去除后会在晶体内部形成介孔结构,提升分子筛催化剂抗积炭性能^[19]。此外,积炭还能起到保护晶体结构的作用,其疏水特性能够削弱高温水蒸气对分子筛骨架的损坏,有效抑制长时间水热环境下晶体骨架坍塌^[20]。利用含积炭的废弃分子筛前驱体合成的SSZ-13在MTO反应中表现出更长的催化寿命与更高的低碳烯烃选择性^[20]。

3 积炭的调控与利用策略

积炭能发挥积极作用,并非只能作为失活诱因而被彻底清除。同时,传统工业中失活催化剂再生以高温空气烧炭再生为主,虽能恢复催化活性,但会造成碳资源浪费与CO₂排放。因此,催化剂再生策略的研究重心正逐步从传统的彻底烧炭迈向积炭的调控与利用。

3.1 积炭调控:引入调变气氛以延长催化剂寿命

针对分子筛催化剂催化MTO反应中因积炭导致快速失活问题,通过引入调变气氛来主动调控积

炭的动态演化,是延长分子筛催化剂寿命的策略之一。调控本质在于原位阻断积炭的生成路径(如抑制环状芳烃交联生长或消除甲醛),从动力学层面延缓分子筛催化剂失活^[21-22]。共进料高压水蒸气能有效抑制活性烃池物种(如萘基物种)向稠环芳烃的生长,并阻碍多环芳烃在cha笼间的交联生长^[21]。同时高压水蒸气处理还能原位分解积炭,使失活分子筛催化剂催化活性得以恢复^[22]。在此基础上,引入氢气则进一步利用了分子筛酸性位点本身的催化加氢性能,高压氢气可将重质芳烃沉积物加氢裂解回甲基苯和甲基萘等活性中间体,从而延缓积炭失活。这种“水-氢”共进料的高压MTO过程相比常规MTO反应,甲醇处理容量提高了约200倍,延长了分子筛催化剂寿命^[22]。

3.2 积炭利用:预积炭与不完全再生策略

在分子筛催化剂催化MTO反应中,积炭不再单纯是分子筛催化剂失活的诱因,适度利用积炭还能有效调控反应途径和产物选择性。这一调控手段可通过预积炭和不完全再生两种策略实现:(1)新鲜分子筛催化剂的预积炭策略通过预先向SAPO-34晶粒内部引入特定的积炭来调控反应路径和产物选择性^[18,23]。例如,提前引入1-丁烯裂解反应可在分子筛晶粒内形成分布相对均匀的萘基物种,再催化MTO反应,不仅将初始乙烯选择性显著提高至50%左右,还能将反应区域向分子筛晶粒内部延伸,有效提高酸性位点利用效率^[18]。(2)失活分子筛催化剂的不完全再生策略则侧重于积炭的定向转化与利用。与传统空气烧炭再生不同,水蒸气再生具有温和可控的优势,能将失活分子筛催化剂中的稠环芳烃(菲、芘等)选择性裂解为具有活性的萘基物种^[24]。这不仅恢复了分子筛催化剂催化活性,又使得低碳烯烃选择性从79%(空气烧炭再生)提高至85%,再生尾气则以高价值的合成气(H₂和CO)为主,CO₂排放量显著下降^[24]。该策略已在流化床反应-再生中试装置(反应器和再生器直径为0.124 m,催化剂循环速率为1.2 kg/h)中得到验证,具备工业连续化运行的潜力^[24]。

4 结语与展望

水蒸气再生等方法的出现正在逐渐推动积炭调控策略由传统的“被动去除”逐步转向“主动调控”。这些方法已经展现出对惰性积炭进行定向调控和高效利用的潜力,能在降低CO₂排放量的同时,提高低碳烯烃选择性。然而,水蒸气再生技术尚未

实现工业化,现有研究多局限于宏观性能评价,对于再生过程中积炭分子结构的演变规律,以及这一演变与扩散行为、反应过程之间的内在联系仍缺乏清晰认识。

实现催化剂再生技术优化升级及新技术研发的关键是识别和调控积炭物种种类及结构。现有单一尺度的表征方法各有优势,但难以同时兼顾积炭分子的整体特征与局部精细结构。宏观谱学手段(如原位红外光谱、拉曼光谱等)仅能从总包层面提供积炭分子的平均结构信息,无法解析积炭分子的精细结构。近年来发展的分子甚至原子尺度直接成像技术(如扫描探针显微镜技术)可实现对单个积炭分子精细结构的精准识别与直接成像,然而,由于采样的随机性,积炭分子结构的宏观普适性仍有待进一步研究确认。

因此,未来研究面临的核心挑战是构建一种跨尺度的表征技术体系。该体系旨在集成从原子尺度到宏观尺度的分析方法,在微观化学键信息与整体结构之间建立起可靠关联。借助这一体系,可以首先实现对单个积炭分子到多核稠环芳烃的宽谱图(50~1000 Da)识别,进而对直接成像的积炭分子精细结构位点展开跨尺度(从单个分子到体相分析)的交叉验证,由此追踪积炭从生成、演变直至再生的完整历程。在此基础上,积炭研究理念才能更好地从“被动去除”逐步转向“主动调控”,在充分利用积炭积极作用的同时降低再生能耗与CO₂排放量,为MTO、FCC反应等重要化工过程的技术升级提供新认知。

参考文献

- [1] BORODINA E, KAMALUDDIN H S H, MEIRER F, et al. Influence of the reaction temperature on the nature of the active and deactivating species during methanol-to-olefins conversion over H-SAPO-34 [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(8): 5268-5281.
- [2] SHEN D Y, BAI Y, JIANG P Y, et al. Interfacial engineering of silica-anchored Ni nanoclusters for stable and efficient dry reforming of methane [J]. *Carbon and Hydrogen*, 2025, 27(3): 328-334.
- [3] MA J M, HE X Y, ZENG Y T, et al. Ni-CeO₂/AISBA-15 with high H₂ production efficiency and potent coking resistance in methane steam reforming (SRM): Study the synergistic effects of Ni dispersion, redox property and surface alkalinity [J]. *Carbon and Hydrogen*, 2025, 27(4): 495-506.
- [4] WANG N, ZHI Y C, WEI Y X, et al. Molecular elucidating of an unusual growth mechanism for polycyclic aromatic hydrocarbons in confined space [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1079.
- [5] HE Y J, ZHENG Y, CHEN Y Y, et al. Molecular routes of coke species on HZSM-5 zeolite with atomic-resolution structural identification [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(45): 41379-41389.
- [6] LIN S F, ZHI Y C, ZHANG W N, et al. Hydrogen transfer reaction contributes to the dynamic evolution of zeolite-catalyzed methanol and dimethyl ether conversions: Insight into formaldehyde [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, 46: 11-27.
- [7] 赫英俊, 陈祎瑶, 林杉帆, 等. 甲醛对HZSM-5分子筛催化甲苯和苯转化反应积炭失活的影响[J]. *低碳化学与化工*, 2026, 51(2): 59-65.
- [8] VOGT E T C, FU D L, WECKHUYSEN B M. Carbon deposit analysis in catalyst deactivation, regeneration, and rejuvenation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(29): e202300319.
- [9] 张琴, 陈祎瑶, 牛晶, 等. 甲醇制烯烃(MTO)反应积炭演化 and 再生研究进展[J]. *化学学报*, 2026, 84(6): 987-1002.
- [10] HE Y J, CHEN Y Y, ZHANG W N, et al. Molecular elucidation of the deactivation mechanism of HZSM-22 zeolite-catalyzed methanol-to-hydrocarbons (MTH) reaction [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2026, 113: 237-245.
- [11] GUINNET M, COSTA L, RIBEIRO F R. Prevention of zeolite deactivation by coking [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, 305(1/2): 69-83.
- [12] SCHULZ H. "Coking" of zeolites during methanol conversion: Basic reactions of the MTO-, MTP- and MTG processes [J]. *Catalysis Today*, 2010, 154(3/4): 183-194.
- [13] YU Y H, YU L L, JI Y X, et al. The Investigation of the deactivation of the metal-modified ZSM-5 zeolites for the catalytic dehydration of glycerol [J/OL]. *Carbon and Hydrogen*: 1-14[2026-06-17]. DOI: 10.1002/cbh2.70067.
- [14] WEI Y X, LI J Z, YUAN C Y, et al. Generation of diamondoid hydrocarbons as confined compounds in SAPO-34 catalyst in the conversion of methanol [J/OL]. *Chemical Communications*, 2012, 48(25): 3082-3084.
- [15] HOU J X, CHEN Y Y, LIU Y M, et al. Multiscale spatiotemporal heterogeneity of zeolite-catalyzed methanol-to-hydrocarbons (MTH) reaction [J]. *National Science Review*, 2026, 13(12): nwag255.

- [16] LIN S F, ZHI Y C, LIU Z Q, et al. Multiscale dynamical cross-talk in zeolite-catalyzed methanol and dimethyl ether conversions [J]. *National Science Review*, 2022, 9(9): nwac151.
- [17] 谢宜委, 彭诗超, 李贵达, 等. 甲醇制烯烃过程中H-ZSM-5分子筛积碳对分子筛表面传质阻力的影响[J]. *中国科学: 化学*, 2024, 54(11): 2253-2262.
- XIE Y W, PENG S C, LI G D, et al. Effect of coke on surface barriers over H-ZSM-5 zeolites during methanol-to-olefins [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2024, 54(11): 2253-2262.
- [18] ZHOU J B, ZHI Y C, ZHANG J L, et al. Presituated “coke”-determined mechanistic route for ethene formation in the methanol-to-olefins process on SAPO-34 catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 377: 153-162.
- [19] ZHU Z W, LI W J, ZHANG H X, et al. One-pot synthesis of metal-containing SSZ-13 nanocrystals by interzeolite transformation of spent FCC catalysts for the methanol-to-olefins reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, 365: 124900.
- [20] LI D B, LIU Z K, LIU Y, et al. The role of coke as the crystal structure protective agent in the synthesis of CHA zeolites from spent MFI [J]. *Catalysis Letters*, 2019, 150(6): 1741-1748.
- [21] ZHANG C W, WU X Q, ZHANG Y N, et al. Water-controlled coking dynamics during high-pressure methanol-to-olefins reaction over SAPO-34 [J]. *ACS Catalysis*, 2025, 15(3): 1553-1562.
- [22] ZHAO X B, LI J Z, TIAN P, et al. Achieving a superlong lifetime in the zeolite-catalyzed MTO reaction under high pressure: Synergistic effect of hydrogen and water [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(4): 3017-3025.
- [23] WANG C, YANG L, GAO M B, et al. Directional construction of active naphthalenic species within SAPO-34 crystals toward more efficient methanol-to-olefin conversion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(46): 21408-21416.
- [24] ZHOU J B, GAO M B, ZHANG J L, et al. Directed transforming of coke to active intermediates in methanol-to-olefins catalyst to boost light olefins selectivity [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 17.