

Zn 改性 HZSM-5 催化生物轻油临氢芳构化 制备 SAF 芳烃组分

韩孝坤¹, 韩兆皓¹, 郭艳霞², 李建平³, 刘京京¹, 梁宇豪¹, 刘 宾¹, 柴永明^{1*}

(1. 中国石油大学(华东)化学化工学院, 重质油全国重点实验室, 山东 青岛 266580;
2. 洛阳建龙微纳新材料股份有限公司, 河南 洛阳 471000; 3. 河南君恒实业集团有限公司, 河南 濮阳 457000)

摘要:针对油脂加氢(HEFA)制航煤缺乏芳烃及副产物生物轻油($C_5 \sim C_8$)附加值低的问题,制备了不同硅铝比的 Zn/HZSM-5(5% Zn)催化剂,揭示了硅铝比对孔道与酸性性质的调控机制,并评价了其对于模型化合物及工业生物轻油的催化性能。结果表明,硅铝比为 60 时催化剂孔容($0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$)与 B/L 酸比(0.17)最优。在 530°C 、1 MPa 工况下,工业轻油转化率 100%,芳烃收率 47%,液体产物芳烃选择性 99%。该技术路径为可持续航空燃料(SAF)组分调控及副产物高值化提供了新方法。

关键词:生物轻油; Zn/HZSM-5 催化剂; 芳构化; 硅铝比

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)08-0151-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.08.026

Zn-modified HZSM-5 catalyst for hydroaromatization of bio-light oil to produce SAF aromatic components

HAN Xiao-kun¹, HAN Zhao-hao¹, GUO Yan-xia², LI Jian-ping³, LIU Jing-jing¹,
LIANG Yu-hao¹, LIU Bin¹, CHAI Yong-ming^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China; 2. Luoyang Jianlong Micro-Nano New Materials Co., Ltd., Luoyang 471000, China; 3. Henan Parity Group Co., Ltd., Puyang 457000, China)

Abstract: To address the issues of seal shrinkage and failure caused by the lack of aromatics in jet fuel produced via hydroprocessing of fats and oils (HEFA), as well as the low value-added nature of the byproduct bio-light oil ($C_5 \sim C_8$), this study aims to efficiently convert the light oil into bio-based aromatics using aromatization technology. A series of Zn/HZSM-5 (5 wt% Zn) catalysts with different Si/Al ratios were prepared. The regulatory mechanism of the Si/Al ratio on the pore structure and acid properties was revealed, and the catalytic performance of the catalysts on model compounds and industrial bio-light oil was evaluated. The results indicate that when the Si/Al ratio is 60, the catalyst exhibits optimal pore volume ($0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$) and B/L acid ratio (0.17). Under operating conditions of 530°C and 1 MPa, the conversion rate of industrial light oil reached 100%, the aromatics yield was 47%, and the selectivity of liquid aromatics reached as high as 99%. This technical pathway provides a new method for the component regulation of sustainable aviation fuel (SAF) and the high-value utilization of byproducts.

Key words: bio-light oil; Zn/HZSM-5 catalyst; aromatization; Si/Al ratio

随着全球航空业碳减排压力的增加,生物航煤作为可持续航空燃料(SAF)的重要组成部分,能够有效减少环境污染并实现生物物质的高值化利用。目前,利用废弃生物油脂(如餐厨废油、动物脂肪等)加氢脱氧及异构化制备生物航煤(HEFA法),是最具应用潜力的技术路线之一^[1-2]。然而,HEFA法生产的SAF(HEFA-SPK)主要由 $C_8 \sim C_{16}$ 的异构和正构烷烃组成,缺乏芳烃和环烷烃。芳烃组分能够使飞机油路系统的丁腈橡胶、氟硅橡胶等密封材料发生适度溶胀,维持密封件弹性;而HEFA-SPK因缺

乏芳烃,容易导致密封材料收缩和老化,引发漏油风险。因此,ASTM D7566标准规定,HEFA-SPK的最大允许掺混体积比仅为50%^[3],无法100%替代石油基航煤。

在HEFA工艺转化生成 $C_{16} \sim C_{18}$ 链烷烃的过程中,会发生部分裂化反应,副产约10%~20%的 $C_5 \sim C_8$ 短链烷烃(即生物轻油)。如何高效利用这部分副产物,是提升HEFA整体工艺经济性的关键^[4-6]。若将这部分生物轻油通过芳构化技术转化为生物基芳烃,并作为调和组分添加至HEFA-SPK中,不仅

收稿日期: 2026-03-25; 修回日期: 2026-06-05

基金项目: 国家重点研发计划项目(2024YFB4205903)

作者简介: 韩孝坤(2000-),女,硕士生,研究方向为工业催化,lmx5826@163.com; 柴永明(1980-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为绿色能源化工,通讯联系人,ymchai@upc.edu.cn。

能改善现有生物航煤的密封膨胀性,还能为 $C_5 \sim C_8$ 短链烷烃提供一条高附加值的利用途径。而在轻烃芳构化研究中,ZSM-5 沸石分子筛因其三维交叉孔道结构和良好的水热稳定性得到了广泛应用^[7-10]。研究表明,通过引入金属(如 Zn)改性或调节硅铝比,可以有效改变分子筛表面的 B、L 酸中心分布,进而影响烷烃芳构化的活性与芳烃选择性^[11-18]。此外,原料的分子结构也会显著影响芳构化反应路径,例如 Fan 等^[19]和 Hu 等^[20]分别探究了不同结构烯烃和环烷烃在分子筛上的芳构化机制。

现有关于轻烃芳构化的研究大多以纯净的模型化合物或传统的石化石脑油为原料^[21]。然而,HEFA 工业装置副产的实际生物轻油在组成上具有显著差异:其异构烷烃含量极高(异构/正构比达 1.27),且不含硫、氮等杂质。由于原料组成的这种特殊性,基于单一纯组分或含硫氮石化原料得出的芳构化规律,很难直接反映工业生物轻油在分子筛孔道内的反应特征^[22]。这也是本研究区别于以往工作的核心目标。为了弥补这一研究不足,探索实际生物轻油制备 SAF 芳烃组分的可行性,有必要针对其高异构化的特点展开系统的芳构化特性研究。

基于上述研究短板,本文采用等体积浸渍法制备了不同硅铝比的 Zn/HZSM-5 分子筛催化剂。为了明确原料结构对反应的影响,首先采用正己烷、异己烷、1-己烯和环己烯等作为模型化合物进行评价,系统探究了硅铝比对催化剂酸性质与孔道结构的调控规律,并分析了不同分子结构 C_6 烃类的芳构化构效关系。在此基础上,采用优选的 Zn/HZSM-5 (60) 催化剂,直接以工业生物轻油为原料进行了芳构化性能评价。本研究旨在为 HEFA 副产物的高值化利用以及全组分生物航煤的开发提供理论基础和技术参考。

1 实验部分

1.1 试剂

硝酸锌 [$Zn(NO_3)_2$, 分析纯]、正己烷 (C_6H_{14} , 分析纯)、3-甲基戊烷 (C_6H_{14} , 分析纯)、2-甲基戊烷 (C_6H_{14} , 分析纯)、甲基环戊烷 (C_6H_{12} , 分析纯)、1-己烯 (C_6H_{12} , 分析纯)、环己烯 (C_6H_{10} , 分析纯)、异己烷(分析纯),购自国药集团化学试剂有限公司;硅铝比为 30、40、60、120 的 HZSM-5 分子筛、S-1 分子筛,洛阳建龙微纳新材料股份有限公司制备提供;石英砂(分析纯)购自天津市富宇精细化工有限公司,20~40 目筛后使用;生物轻油取自河南君恒实业

集团有限公司 HEFA-SPK 装置,组成见表 1。

表 1 生物轻油组成及质量占比

组分	异构烷烃含量/%	正构烷烃含量/%	总含量/%
C_4	5.56	3.50	9.06
C_5	9.97	11.42	21.39
C_6	14.07	14.66	28.73
C_7	22.48	13.98	36.46
C_8	3.85	0.36	4.21

1.2 催化剂的制备

将不同硅铝比的 HZSM-5 分子筛压片成型、破碎筛分,经 120℃ 干燥 2 h、550℃ 焙烧 4 h,得到不同硅铝比 HZSM-5 催化剂载体。

根据载体吸水率和活性金属负载量,配置对应浓度锌前驱体溶液,采用等体积浸渍法负载于载体,经 120℃ 干燥、550℃ 焙烧 4 h 后得到金属 Zn 质量分数为 5% 的 Zn/HZSM-5 催化剂,标记为 Zn/HZSM-5(n)(n 为硅铝比)。

1.3 催化剂的表征

采用荷兰 Panalytical X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪对催化剂进行 XRD 晶体结构分析;通过美国康塔 Autosorb-6B 型低温氮气物理吸附仪测定样品孔结构参数与比表面积,基于 N_2 吸附-脱附等温线计算 BET 参数;采用美国麦克 AutoChem HP 型化学吸附仪进行 NH_3 -TPD 表征样品酸强度分布;利用美国布鲁克 AXS Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪开展 Py-IR 测试,定性定量分析样品表面不同类型酸性位点的含量。

1.4 催化反应性能评价

采用 10 mL 固定床加氢微型反应装置。催化剂装填量 5 mL,置于反应器恒温段,其余部分装填石英砂。原料为正己烷和工业生物轻油,反应条件为:压力 0.5~3 MPa、氢油体积比 50:1、体积空速 1~5 h^{-1} 、温度 450~570℃。产物定性分析采用安捷伦公司 7890-5975C 型气相色谱-质谱联用仪,定量分析采用安捷伦公司 7890A-PONA 型气相色谱仪;以原料的转化率、液体产物芳烃占比、芳烃收率作为催化剂性能评价指标,原料转化率(X ,%)和液体产物芳烃占比(S_A ,%)、芳烃收率(Y ,%)按式(1)~式(3)计算。

$$\text{原料转化率} = \left[\frac{\text{原料进料质量} - \text{产物中未反应的原料质量}}{\text{原料进料质量}} \right] \times 100\% \quad (1)$$

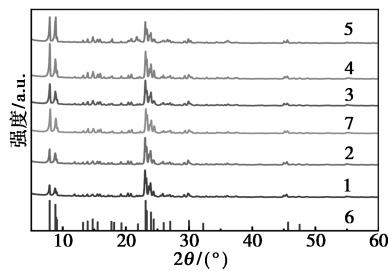
$$\text{液体产物芳烃占比} = \left(\frac{\text{液体产物中芳烃质量}}{\text{液体产物总量}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{芳烃收率} = \left(\frac{\text{液体产物中芳烃质量}}{\text{原料进料质量}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

2 结果及讨论

2.1 催化剂表征结果

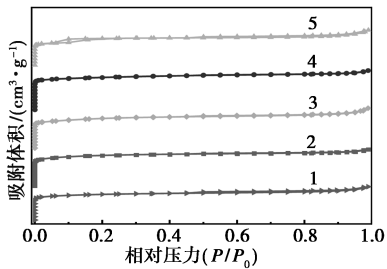
图 1 为不同硅铝比 Zn 负载 HZSM-5 分子筛催化剂的 XRD 图谱。由图可见,各催化剂载体均呈现 HZSM-5 MFI 典型特征衍射峰(PDF#44—0003),衍射峰强度相似,说明金属 Zn 的引入对分子筛晶型结构影响小,结晶度较高;且未出现 Zn 物种特征峰,表明 Zn 分散良好。随硅铝比增大,HZSM-5 分子筛在 $2\theta=7.8^\circ$ 、 8.8° 处衍射峰强度增加,结晶度提高,晶体缺陷减少,孔道结构更规整,骨架更稳定。



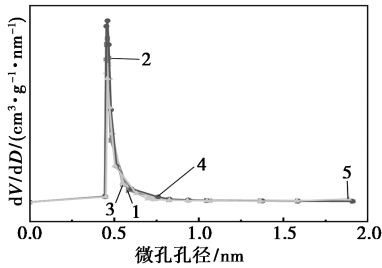
1—Zn/HZSM-5(30); 2—Zn/HZSM-5(40);
3—Zn/HZSM-5(60); 4—Zn/HZSM-5(120); 5—Zn/S-1;
6—ZSM-5(PDF#44—0003); 7—HZSM-5(40)

图 1 不同硅铝比 Zn/HZSM-5 催化剂 XRD 谱图

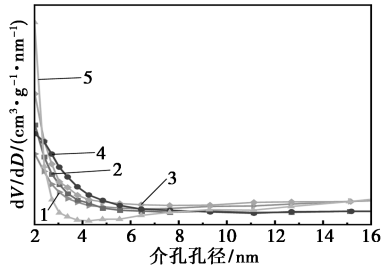
图 2 为负载 Zn 的不同硅铝比 HZSM-5 分子筛催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布曲线。各催化剂在低相对压力区($10^{-7}<P/P_0<10^{-2}$)呈现 I 型(Langmuir)吸附等温线特征,具有典型的微孔结构; $P/P_0>0.4$ 时,呈 IV 型等温线,滞后环不显著,说明介孔占比低,以微孔为主,与表 2 数据一致。等温线形状相似,说明硅铝比未改变孔结构类型,仅影响孔结构参数;Zn 负载使 HZSM-5(60) 比表面积降至 $334.4\text{ m}^2/\text{g}$,归因于 Zn 负载堵塞了部分微孔孔道;Zn/HZSM-5 比表面积随硅铝比先升后降,低 Si/Al 时,Zn 与 Al 位点结合并团聚,加剧孔道堵塞,高 Si/Al 时 Zn 分散性提升,堵塞减弱。微孔孔径稳定在 $0.46\sim 0.47\text{ nm}$,说明 Zn 负载未改变微孔骨架。从表 2 可知,硅铝比 ≤ 40 时,比表面积与孔容积偏低;



(a) 不同硅铝比 Zn/HZSM-5 催化剂 N_2 低温吸附-脱附等温线



(b) 不同硅铝比 Zn/HZSM-5 催化剂微孔孔径曲线



(c) 不同硅铝比 Zn/HZSM-5 催化剂介孔孔径曲线

1—Zn/HZSM-5(30); 2—Zn/HZSM-5(40);
3—Zn/HZSM-5(60); 4—Zn/HZSM-5(120); 5—Zn/S-1

图 2 不同硅铝比 Zn/HZSM-5 催化剂的 N_2 低温吸附-脱附等温线、微孔孔径曲线和介孔孔径曲线

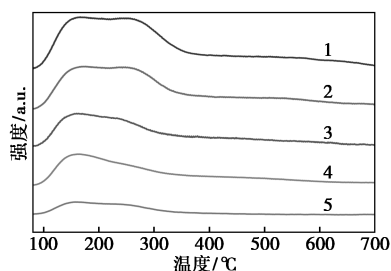
表 2 不同硅铝比 Zn/HZSM-5 催化剂孔道结构性质

催化剂	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔 孔径/ nm	介孔 孔径/ nm	平均 孔径/ nm
Zn/HZSM-5(30)	299.8	0.16	0.46	6.36	2.09
Zn/HZSM-5(40)	342.7	0.17	0.46	4.87	1.99
Zn/HZSM-5(60)	334.4	0.19	0.47	5.70	2.23
HZSM-5(60)	379.3	0.20	0.47	5.19	2.08
Zn/HZSM-5(120)	380.9	0.18	0.47	4.68	1.93
Zn/S-1	271.1	0.16	0.47	5.17	2.41

硅铝比为 60 时孔容积最大($0.19\text{ cm}^3/\text{g}$),利于 Zn 分散与活性位点暴露;硅铝比升至 120 时比表面积回升但孔容积减小。

图 3 为不同硅铝比 Zn/HZSM-5 催化剂的 NH_3 -TPD 图谱。表 3 为其酸强度分布。由图可知,各催化剂均以弱酸位点为主(集中于 $100\sim 300^\circ\text{C}$),无强 B 酸位点。脱附峰面积越大代表相应酸中心数量越多。随硅铝比增大,弱酸脱附峰向低温区移动且弱酸量递减,其中 Zn/HZSM-5(30) 弱酸量最高(0.530 mmol/g),Zn/HZSM-5(120) 仅 0.273 mmol/g ,全硅样品 Zn/S-1 酸性最弱(0.148 mmol/g)。说明硅铝比与 Al 含量呈负相关,Al 减少会降低骨架 B 酸及 Zn 引入的 L 酸位点的数量,最终导致总酸性位点数量减少^[23]。Zn/HZSM-5(60) 的弱酸量(0.475

mmol/g) 适中且孔容更优,可兼顾芳构化所需酸活性位与反应物、产物的扩散。



1—Zn/HZSM-5(30); 2—Zn/HZSM-5(40);
3—Zn/HZSM-5(60); 4—Zn/HZSM-5(120); 5—Zn/S-1

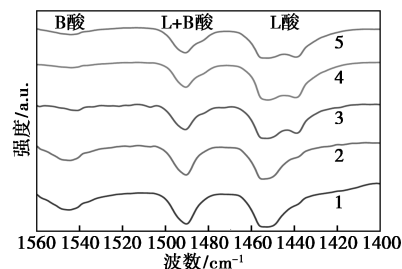
图 3 不同硅铝比 Zn/HZSM-5 催化剂
NH₃-TPD 图谱

表 3 不同硅铝比 Zn/HZSM-5 催化剂酸强度分布

催化剂	弱酸/(mmol·g ⁻¹)
Zn/HZSM-5(30)	0.530
Zn/HZSM-5(40)	0.502
Zn/HZSM-5(60)	0.475
Zn/HZSM-5(120)	0.273
Zn/S-1	0.148

图 4 为不同硅铝比 Zn/HZSM-5 催化剂的 Py-IR 图(脱附温度为 150℃), 1 450、1 540 cm⁻¹左右分别对应 L 酸和 B 酸的特征吸收峰^[24]。催化剂在 1 450、1 440 cm⁻¹处出现两个 L 酸特征吸收峰,这是由于 Zn 的多形态分布,研究表明^[25-27] Zn 改性的 HZSM-5 沸石中主要存在带正电的单核 Zn²⁺和双核 [ZnOZn]²⁺以及电中性的 ZnO 簇物种。其中 1 450 cm⁻¹处的吸收峰对应 Zn²⁺和 [ZnOZn]²⁺是骨架铝的平衡阳离子,具有强 L 酸性也是烷烃脱氢的活性中心;1 440 cm⁻¹处的吸收峰对应 ZnO 簇的弱 L 酸吸附,双峰的相对强度差异反映了不同 Zn 形态的分布比例。表 4 为基于峰面积与摩尔消光系数计算的酸量。从表 4 可知,随硅铝比增大,L 酸、B 酸及总酸量均下降,Zn/HZSM-5(30) B 酸量与 L 酸量均较高,分别为 137.97、427.99 μmol/g,全硅 Zn/S-1 的 B 酸量与 L 酸量较低,分别为 16.61、238.65 μmol/g,这由于低硅铝比下 Al 位点更丰富,为 B 酸提供了更多来源,也利于单核 Zn²⁺和双核 [ZnOZn]²⁺分散从而增加 L 酸量^[25-27],高硅铝比及全硅催化剂则因 Al 位点不足,酸量显著降低。B/L 比值随硅铝比升高而下降,低硅铝比 B 酸占比高、高硅铝比 L 酸占主导。研究表明^[28],B 酸通过促进碳正离子等高活性中间体的形成促进反应的发生,但 B 酸量过高会引

发裂解,L 酸主导脱氢,促进烷烃脱氢生成烯烃即芳构化中间体,过量则易生不饱和副产物,导致结焦、催化剂失活等。



1—Zn/HZSM-5(30); 2—Zn/HZSM-5(40);
3—Zn/HZSM-5(60); 4—Zn/HZSM-5(120); 5—Zn/S-1

图 4 不同硅铝比 Zn/HZSM-5 催化剂 Py-IR 图谱

表 4 不同硅铝比 Zn/HZSM-5 催化剂酸分布

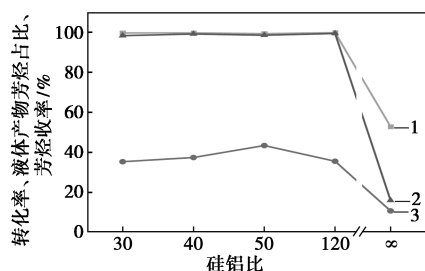
催化剂	B 酸量/ (μmol·g ⁻¹)	L 酸量/ (μmol·g ⁻¹)	总酸量/ (μmol·g ⁻¹)	B/L
Zn/HZSM-5(30)	137.97	427.99	565.96	0.32
Zn/HZSM-5(40)	118.56	334.26	452.82	0.35
Zn/HZSM-5(60)	49.46	297.99	347.45	0.17
Zn/HZSM-5(120)	28.64	253.20	281.84	0.11
Zn/S-1	16.61	238.65	255.26	0.07

因此,芳构化过程中适当调节 B/L 酸比例可减少裂化反应的发生,有利于提高芳构化产物的选择性。Zn/HZSM-5(30)酸量高,但孔道易堵塞,扩散受阻;Zn/HZSM-5(60)的 B 酸量(49.46 μmol/g)、L 酸量(297.99 μmol/g)及 B/L 比值(0.17)恰好适配芳构化反应,适量 B 酸有助于质子化、L 酸能促进脱氢,且孔容更优,催化性能最佳;Zn/S-1 酸量过低,性能最差。

2.2 反应评价结果

2.2.1 不同硅铝比 Zn/HZSM-5 催化剂催化正己烷芳构化反应性能测试

图 5 为在 0.5 MPa、氢油体积比 50:1、体积空速 1 h⁻¹、550℃下不同硅铝比 Zn/HZSM-5 催化剂催化正己烷的反应结果。正己烷转化率与温度呈正相关,由于温度较高,当硅铝比为 30~120 时,正己烷转化率趋于稳定;同时也与催化剂酸性质有关,随硅铝比增加,Al 相对含量减少,酸中心数目减小,直接影响催化剂转化活性。因此,硅铝比趋于 ∞ 时,因酸量不足大部分正己烷不能转化,转化率急剧下降。液体产物芳烃占比与正己烷转化率变化趋势一致,芳烃产物收率先升后降,硅铝比为 60 时达峰值 43%,此时,催化剂芳构化性能最优。

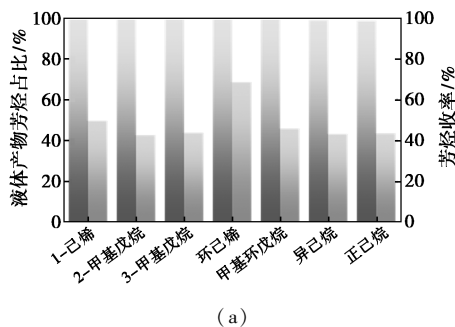


1—转化率;2—液体产物芳烃占比;3—芳烃收率

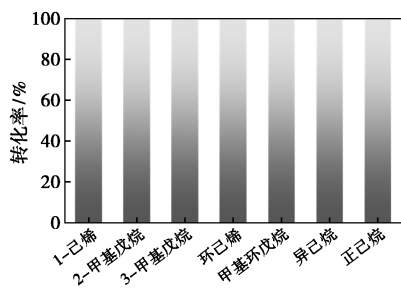
图5 不同硅铝比 Zn/HZSM-5 催化剂正己烷芳构性能评价

2.2.2 不同分子结构原料芳构化反应性能测试及反应路径探究

图6为在0.5 MPa、氢油体积比50:1、体积空速 1 h^{-1} 、 550°C 下,不同分子结构的 C_6 烃类在Zn/HZSM-5(60)上的芳构化性能。高温下各原料转化率趋势相近;芳烃收率顺序为环己烯>1-己烯>甲基环戊烷>2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、异己烷>正己烷。环己烯芳烃收率与液体产物芳烃占比均最高,分别为69%、99.7%,因其本身含环状结构,仅需脱氢即可生成芳烃,芳构化路径简单;链状烯烃(1-己烯)芳烃收率为49%, $\text{C}=\text{C}$ 键可直接被L酸吸附活化缩短路径;烷烃类(正己烷、异己烷等)芳烃收率相对最低,约为40%~45%,这是因为该反应需完整经历“质子化-碳正离子重排-环化-脱氢”多步反应,且直链结构重排难度高于支链结构,收率略低于后



(a)



(b)

图6 Zn/HZSM-5(60)催化剂不同原料芳构化反应性能评价

者^[29]。结果表明,环状结构、不饱和键可降低芳构化路径能垒,显著提升芳烃生成效率。

正己烷在芳构化反应中存在多种转化路径^[30],如图7所示。首先,正己烷在金属活性中心发生脱氢反应生成己烯,生成的己烯随后在酸性中心的作用下发生环化反应,转化为甲基环戊烷。甲基环戊烷接着会经历两步转化:第1步在金属中心上脱氢生成甲基环戊烯,第2步是甲基环戊烯在酸性中心进一步转化为环己烯,环己烯迅速脱氢最终生成苯。其次,正己烷还能通过金属与酸性中心协同作用的双功能催化机制进行骨架重排,转化为 C_6 异构烷烃,例如2-甲基戊烷和3-甲基戊烷等。此外,正己烷可能发生加氢裂解反应,生成 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 的小分子烃类产物。最后,正己烷脱氢生成的己烯易发生深度脱氢,生成二烯烃甚至三烯烃;同时,甲基环戊烯也可能脱氢生成甲基环戊二烯,这些产物会成为焦炭前体,导致催化剂积碳。

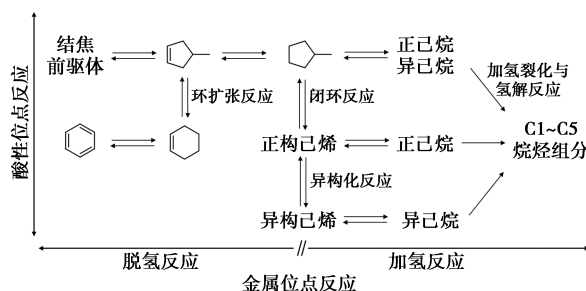


图7 正己烷芳构化反应路径示意图

现有研究对异己烷芳构化路径缺乏直接系统探究。为明确该路径,本研究以正己烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷(二者为异己烷主要同分异构体)、1-己烯、环己烯、甲基环戊烷为原料开展芳构化实验,结合产物分布与中间物种分析,提出异己烷芳构化路径猜想(图8)。实验(表5)表明,1-己烯、环己烯、甲基环戊烷是2-甲基戊烷和3-甲基戊烷芳构化的关键中间产物;甲基环戊烷芳构化产物中检测到少量环己烯,表明甲基环戊烷与环己烯之间存在环结构重排路径,猜测芳构化中环状中间物种可发生构型重排。由此推断,正己烷与异己烷芳构化均遵循“脱氢-环化-重排-深度脱氢”的核心路径,但二者的反应历程存在差异:正己烷首先在金属活性中心发生脱氢生成己烯,生成的己烯随后在酸性中心环化并通过甲基重排生成甲基环戊烷;而异己烷(含支链结构)则无需经历这一甲基重排过程,其支链结构可直接参与环化反应。

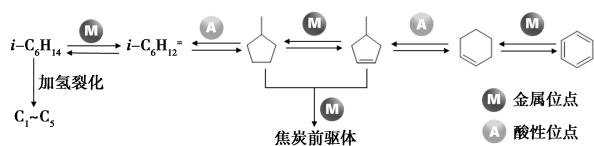


图8 异己烷芳构化反应路径示意图

表5 不同原料芳构化反应中间产物组成及质量占比

原料	中间产物质量分数		
	甲基环戊烷/%	环己烯/%	1-己烯/%
正己烷	0.20	—	0.25
2-甲基戊烷	0.37	—	0.23
3-甲基戊烷	0.21	—	1.57
甲基环戊烷	—	0.11	0.12
异己烷	0.11	—	0.23
1-己烯	0.19	—	—
环己烯	0.12	—	0.14

此外,结合图6中不同原料芳构化反应活性评价结果可知在芳烃收率方面,异己烷(2-甲基戊烷、3-甲基戊烷)>正己烷,因此,在相同反应条件下,与同碳数正构烷烃相比,异构烷烃的芳构化性能呈现微弱优势。

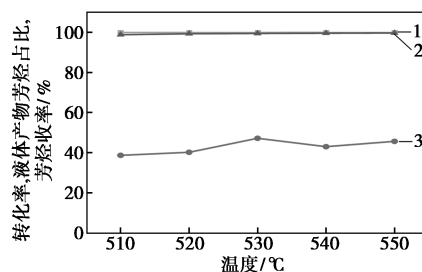
2.2.3 生物轻油芳构化反应性能

为探究 Zn/HZSM-5 催化剂在工业原料中的应用效果,以生物轻油为原料。采用最优催化剂 Zn/HZSM-5(60)在 510~550℃、0.5~2 MPa、氢油体积比 50:1、体积空速 0.5~2 h⁻¹ 条件下,考察压力、温度和空速对芳构化性能的影响,实验均在高压微反固定床装置上完成。芳构化属于吸热反应,温度过高会加剧裂解以及结焦,因此考察适宜的反应温度有利于提高催化剂的芳构化活性。从图9(a)可知,随温度升高,原料转化率与液体产物中芳烃占比无明显变化;芳烃收率随温度升高先升高后趋于稳定,在 530℃ 时达最大值(47%)。

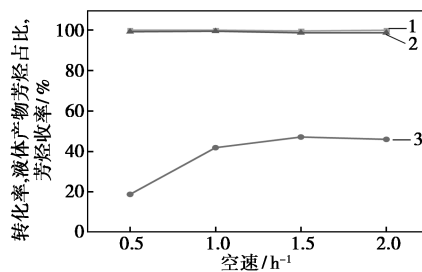
芳构化反应程度与反应物在催化剂床层的停留时间密切相关,空速过小时,会延长反应物在催化剂表面的停留时间,加剧裂解、缩合结焦;空速过大则会导致反应物与催化剂活性位点接触不充分,导致目标芳烃产物收率受限,因此探究适宜的空速有利于提升催化剂的芳构化选择性与稳定性。由图9(b)可知,反应物转化率和液体产物中芳烃占比无明显变化;空速增大芳烃收率先升后缓,1.5 h⁻¹ 时芳烃收率达 47% 最大值,反应物吸附-产物脱附达到动态平衡。

芳构化是反应分子数增加的反应,氢气兼具稀

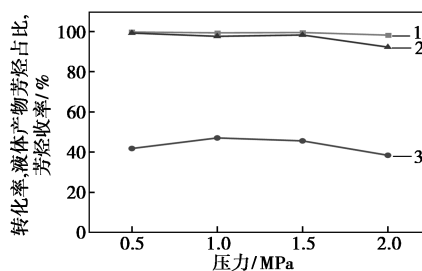
释和热载体双重作用。由图9(c)可知,压力增大转化率无明显变化;液体产物芳烃占比下降,当 $P = 0.5$ MPa 时最大,为 99%;芳烃产物收率先升高后下降,在 $P = 1$ MPa 时达到最大值(47%)。



(a) 反应温度



(b) 体积空速



(c) 反应压力

1—转化率;2—液体产物芳烃占比;3—芳烃收率

图9 反应条件对生物轻油在 Zn/HZSM-5(60) 催化剂上芳构化性能的影响

3 结论

通过等体积浸渍法在不同硅铝比 HZSM-5 分子筛上负载 Zn,制备系列 Zn/HZSM-5 芳构化催化剂,在 10 mL 固定床反应器上,结合 XRD、N₂ 吸附-脱附、NH₃-TPD 及 Py-IR 等表征,系统探究硅铝比对催化剂孔结构、酸性质及芳构化性能的影响,考察原料分子结构差异,并以工业生物轻油验证最优催化剂应用潜力。硅铝比为 60 时,Zn/HZSM-5(60) 催化剂芳构化性能最优,正己烷转化率 100%,芳烃收率 43%,液体产物中芳烃占比 99%;该催化剂孔容积最大(0.19 cm³/g),酸量(0.475 mmol/g)及 B/L 酸比例(0.17)适宜,且硅铝比显著影响催化剂孔

结构与酸性质;随硅铝比增大,催化剂比表面积先增大后降低,总酸量逐渐减少。同时,反应物分子结构对轻烃芳构化反应性能具有显著影响,不同 C_6 烃类的芳烃收率为环烯烃>烯烃>异构烷烃>正构烷烃,表明环状结构与不饱和键更利于芳构化,据此提出异构烷烃芳构化路径。以工业生物轻油为原料,在 530°C 、 1 MPa H_2 、氢油体积比 $50:1$ 、 1.5 h^{-1} 条件下, $\text{Zn}/\text{HZSM}-5(60)$ 仍保持优异催化性能,原料转化率达 100% ,芳烃收率提升至 47% ,液体产物芳烃占比为 99% 。本研究明确了催化剂物化性质调控规律及芳构化反应影响因素,为生物航煤组分定向调控及副产物高价值化利用提供了理论支撑与技术参考。

参考文献

- [1] 聂红, 习远兵, 葛泮珠, 等. 可持续航空燃料生产路线与展望——以中石化石科院为例[J]. 化工进展, 2025, 44(5): 2529–2534.
- [2] Chen R, Wang W. The production of renewable aviation fuel from waste cooking oil. Part I: Bio-alkane conversion through hydro-processing of oil[J]. Renewable Energy, 2019, 135: 819–835.
- [3] Duan Y, Wang L, Huang Z, et al. An experimental study on spray auto-ignition of RP-3 jet fuel and its surrogates[J]. Frontiers in Energy, 2021, 15(2): 396–404.
- [4] Shi D, Chen Y, Chen X, et al. Single $[\text{Ga}(\text{OH})]^{2+}$ species supported on mesoporous hollow-structured H-ZSM-5: A highly efficient light alkanes aromatization catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2025, 72: 359–375.
- [5] Chen S, Zeng J, Liao Z, et al. Controllable preparation of highly dispersed $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for lipids hydrodeoxygenation to biofuel[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(5): 117518.
- [6] 李攀, 赵宇, 吴兴国, 等. 生物乙醇制备航空煤油的研究进展[J]. 工程科学学报, 2025, 47(3): 514–525.
- [7] Inoue Y, Nakashiro K, Ono Y. Selective conversion of methanol into aromatic-hydrocarbons over zinc-exchanged ZSM-5 zeolites[J]. Microporous Materials, 1995, 4(5): 379–383.
- [8] Guisnet M, Gnep N S, Alario F. Aromatization of short chain alkanes on zeolite catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 1992, 89(1): 1–30.
- [9] Ono Y. Transformation lower alkanes into aromatic-hydrocarbons over ZSM-5 zeolites[J]. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 1992, 34(3): 179–226.
- [10] 李柏超, 邵嘉蓓, 冯鹏程, 等. 反应温度对 Zn 改性 HZSM-5 分子筛催化乙烯芳构化性能的影响[J]. 燃料化学学报(中英文), 2025, 53(9): 1354–1363.
- [11] 程昌瑞, 谭长瑜, 李雯, 等. 低碳烷烃合成芳烃的研究[J]. 燃料化学学报, 1991, 2: 126–134.
- [12] 张振莉, 周亚松, 李长喜, 等. HZSM-5/H β 复合分子筛的正辛烷临氢异构化和芳构化性能[J]. 燃料化学学报, 2008, 2: 160–165.
- [13] Lok C M, Van Doorn J, Almansa G A. Promoted ZSM-5 catalysts for the production of bio-aromatics, a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 113: 109248.
- [14] 周秋明, 王森, 秦张峰, 等. C_6^+ 正构烷烃芳构化的研究进展(英文)[J]. 燃料化学学报(中英文), 2023, 51(11): 1529–1539.
- [15] Zhang H, Wang J, Ma C, et al. Propane dehydroaromatization on Ga-modified HZSM-5 catalyst: Brønsted/Lewis acid synergistic effect[J]. Journal of Catalysis, 2025, 447: 116147.
- [16] 张明伟, 冯传密, 王聪. 烷烃加氢异构催化金属-酸平衡研究进展[J]. 工业催化, 2024, 32(5): 18–25.
- [17] Li Q, Zhang F, Jarvis J, et al. Investigation on the light alkanes aromatization over Zn and Ga modified HZSM-5 catalysts in the presence of methane[J]. Fuel, 2018, 219: 331–339.
- [18] Yu Z, Liu Z. CO_2 -enhanced alkane aromatization over Cu-ZSM-5 zeolite: Insights into active sites and catalytic performance[J]. Journal of Energy Chemistry, 2025, 106: 600–607.
- [19] Fan Y, Yin J, Shi G, et al. Mechanistic pathways for olefin hydroisomerization and aromatization in fluid catalytic cracking gasoline hydro-upgrading[J]. Energy and Fuels, 2009, 23(6): 3016–3023.
- [20] Hu M, Wang C, Gao X, et al. Establishing a link between the dual cycles in methanol-to-olefins conversion on H-ZSM-5: Aromatization of cycloalkenes[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(7): 4299–4305.
- [21] Al-Eid M, Ding L, Sewdan D, et al. Effect of ZSM-5 particle size and framework silica-to-alumina ratio on hexane aromatization[J]. Catalysis Research, 2022, 2(4): 35.
- [22] Aditya B, Nicholas D W. Propane aromatization over HZSM-5 and Ga/HZSM-5 catalysts[J]. Catalysis Reviews, 2008, 50(1): 19–151.
- [23] Lashchinskaya Z N, Gabrienko A A, Arzumanov S S, et al. Which species, Zn^{2+} cations or ZnO clusters, are more efficient for olefin aromatization? ^{13}C solid-state NMR investigation of n-butylene transformation on Zn-modified zeolite[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(23): 14224–14233.
- [24] Yin C, Han Y, Meng L, et al. Enhanced isomerization performance of unsupported Ni-Nb-O catalyst for one-step hydrogenation of jatropha oil to alkanes[J]. Energy and Fuels, 2024, 38(23): 22904–22915.
- [25] Li B, Gao J, Shao J, et al. A fine analysis of Zn species structure and distribution in Zn/ZSM-5 catalysts by linear combination fitting analysis of XANES spectra[J]. Molecules, 2024, 29(3): 631.
- [26] Avramovska M, Freude D, Haase J, et al. Quantitative ^{67}Zn , ^{27}Al and ^1H MAS NMR spectroscopy for the characterization of Zn species in ZSM-5 catalysts[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, 41: 28043–28051.
- [27] Yuan Y, Lobo R F. Zinc speciation and propane dehydrogenation in Zn/H-ZSM-5 catalysts[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(7): 4971–4984.
- [28] Fu T, Cao C, Zhang L, et al. Synergistic catalysis of Brønsted acid, Al-Lewis acid, and Zn-Lewis acid on steam-treated Zn/ZSM-5 for highly stable conversion of methanol to aromatics[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2023, 62(4): 1865–1876.
- [29] Ma Z, Hou X, Chen B, et al. Analysis of n-hexane, 1-hexene, cyclohexane and cyclohexene catalytic cracking over HZSM-5 zeolites: Effects of molecular structure[J]. Reaction Chemistry and Engineering, 2022, 7: 1762–1778.
- [30] Borgna A, Garetto T F, Apestegua C R. Simultaneous deactivation by coke and sulfur of bimetallic Pt-Re (Ge, Sn)/ Al_2O_3 catalysts for n-hexane reforming[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 197(1): 11–21. ■