

Pt 基催化剂对 HVO 加氢异构转化制 SAF 性能研究

韩孝坤, 梁宇豪, 韩兆皓, 韩沂杭, 刘京京, 孙光政, 刘 宾, 柴永明*

(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)

摘要:采用氯铂酸等体积浸渍法制备了系列负载 Pt 的分子筛催化剂 (Pt/SAPO-11, Pt/ZSM-22, Pt/ZSM-23, Pt/ZSM-35, Pt/ZSM-48), 以正十六烷烃为模型化合物, 在高压釜反应器, 280℃、2.5 MPa H₂ 的反应条件下评价了系列催化剂的异构转化反应性能, 结果表明, Pt/ZSM-48 高效催化正十六烷烃的异构转化, 航煤组分异构化率达 76.05%, 航煤组分收率超过 80%。采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、氮气吸附-脱附 (N₂ 吸附-脱附)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等手段对负载 Pt 的分子筛催化剂进行分析表征, 结果表明, Pt/ZSM-48 的酸密度大且具有强酸中心; Pt/SAPO-11 和 Pt/ZSM-23 酸密度相近, 但后者中强酸较多; Pt/ZSM-22 和 Pt/ZSM-35 酸强度分布相似, 但前者酸密度较大。并在 10 mL 固定床反应器上, 以工业级氢化植物油 (HVO) 为原料, 在 320℃、4 MPa、1 h⁻¹ 的条件下, 对最优的 Pt/ZSM-48 进行性能评价, 结果表明, 航煤组分 (C₈~C₁₆) 收率达 58.11%, 航煤组分异构化率达 66.95%。

关键词:生物航煤; Pt; 催化剂; 正十六烷烃; 异构转化

中图分类号: TQ517

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)10-0171-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.10.029

Study on the performance of Pt-loaded molecular sieve catalysts for HVO hydroisomerization to SAF

HAN Xiao-kun, LIANG Yu-hao, HAN Zhao-hao, HAN Yi-hang, LIU Jing-jing, SUN Guang-zheng, LIU Bin, CHAI Yong-ming*

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract: A series of Pt-supported zeolite catalysts (Pt/SAPO-11, Pt/ZSM-22, Pt/ZSM-23, Pt/ZSM-35, Pt/ZSM-48) were prepared using an equal-volume impregnation method with chloroplatinic acid. Using n-hexadecane as a model compound, the isomerization performance of the catalysts was evaluated under reaction conditions of 280℃ and 2.5 MPa H₂. Results indicate that the Pt/ZSM-48 catalyst efficiently catalyzes the isomerization of n-hexadecane, achieving a jet fuel fraction isomerization rate of 76.05% and a jet fuel fraction yield exceeding 80%. Pt-supported zeolite catalysts were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), N₂ adsorption-desorption, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Results indicated that Pt/ZSM-48 exhibits high acid density with strong acid sites; Pt/SAPO-11 and Pt/ZSM-23 show similar acid densities, but the latter contains more medium-strength acids; Pt/ZSM-22 and Pt/ZSM-35 exhibited similar acid strength distributions, though the former possessed higher acid density. Performance evaluation of the optimized Pt/ZSM-48 catalyst was conducted using industrial hydrogenated vegetable oil (HVO) feedstock in a 10 mL fixed-bed reactor under conditions of 320℃, 4 MPa, and 1 h⁻¹. Results showed a jet fuel fraction (C₈-C₁₆) yield of 58.11% and an isomerization rate of 66.95%.

Key words: bio-jet fuel; Pt; catalyst; n-hexadecane; isomerization conversion

围绕“双碳”目标, 新能源是当前研发和应用热点。航煤(喷气燃料)难用电、氢替代, 航空业降碳面临严峻的挑战。目前, 全球航空业已制定积极目标, 即提出 2050 年实现净零排放^[1]。应用可持续航空燃料 (Sustainable Aviation Fuel, SAF) 是公认的净零排放主要技术路线, 与石油基航煤相比, SAF 全生

命周期二氧化碳减排可达 65%~85%^[2]。截至 2024 年 7 月, 已有 11 条 SAF 技术路线通过 ASTM 标准认定^[3]。据预测 2030 年前, 酯类和脂肪酸类加氢工艺 (HEFA) 是目前最为成熟并且工业化的工艺技术路线^[4]。目前该工艺在国内主要采用餐厨垃圾回收的地沟油 (UCO) 为原料, 其大体分为 3 步: 原料预

收稿日期: 2025-12-11; 修回日期: 2026-08-03

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, 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。

处理达到加氢进料要求、加氢脱氧得氢化植物油(HVO,主要为正构烷烃)、异构转化得SAF。HVO主要为 $C_{16} \sim C_{18}$ 的正构烷烃及少量更长链的正构烷烃,正构烷烃冰点高、SAF冰点要求小于 -44°C ,同时SAF的碳数分布要求为 $C_8 \sim C_{16}$,2个因素要求一方面要对HVO进行异构化,另一方面要进行适度转化降低碳数,即需进行HVO的异构转化。

常规异构要求降低裂化率、提高异构化率,如润滑油异构^[5]降低倾点、改善低温流动性与黏度指数;柴油异构^[6]降低凝点、改善低温流动性;轻烃异构提供高辛烷值汽油调和组分;以及 C_4 异构^[7]主要以异丁烷脱氢异构制备甲基叔丁基醚为主,作为汽油添加剂,提高辛烷值等。而本文SAF领域的异构,要求长链正构烷烃在裂化及异构化反应中有选择性地生成SAF范围($C_8 \sim C_{16}$)内的产物,即高异构转化率。

在异构转化反应中,不仅要优化异构产物的产量,同时还要尽可能减少裂化产物($<C_8$)的产生。长链正构烷烃加氢异构转化主要采用双功能催化剂,其催化机理为正碳离子机理^[8],双功能催化剂的金属位点和酸性位点的协同作用对加氢异构化反应至关重要,前者主导(脱)氢化反应,而后者驱动骨架异构化。因此,研究者专注于开发高性能加氢异构化双功能催化剂,Li等^[9]将Pt负载于ZSM-23分子筛或 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,制得金属-酸位点协同的双功能催化剂,用于正十六烷等长链烷烃加氢异构,正十六烷转化率为89%时异构收率达64%。Zhang等^[10]合成无添加剂纳米纤维束状ZSM-22,制备1.0 wt% Ni/NB-HZSM-22用于正十二烷加氢异构,其活性、选择性优于传统催化剂,异十二烷收率为74.8%。Aljajan等^[11]探究ZSM-48合成参数(硅铝源、Si/Al比等)对其结晶度、酸强度及结构与异构性能的影响。Yang等^[12]分别以不同模板剂合成不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比的SAPO-11,负载质量分数0.5% Pd用于正癸烷加氢异构。Pd/S11-B(0.4)异癸烷收率达76.75%。Xu等^[13]在固定床反应器中,以成型ZSM-35分子筛催化正丁烯骨架异构制异丁烯,探究最优粘结剂用量与水蒸汽脱铝条件,最优条件下异丁烯收率33%~43%、选择性超90%。因此,研究表明SAPO-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48分子筛催化剂均在不同领域展现出优异的异构化性能。同时,随着择形催化理论的发展,研究者们提出钥匙-锁模型,发现催化剂的孔口和外表面通过择形效应控制异构化反应的方向,最终影响产物

的分布。对于正十六烷等长链正构烷烃,其在催化剂上的加氢异构化反应一般为气液固三相反应,扩散阻力较大,孔口和外表面对反应性能影响更显著。SAPO-11拥有AEL结构,含 $0.4\text{ nm} \times 0.65\text{ nm}$ 椭圆形十元环一维直通道,ZSM-22拥有TON拓扑结构,含五元环、六元环和十元环组成的互不交联的平行孔道($0.46\text{ nm} \times 0.57\text{ nm}$)。ZSM-23拥有MTT拓扑结构,常负载贵金属用作润滑油异构化,ZSM-35拥有FER拓扑结构,由十元环($0.54\text{ nm} \times 0.42\text{ nm}$)和八元环($0.48\text{ nm} \times 0.35\text{ nm}$)构成垂直交叉的二维孔道体系,适用于正丁烯异构化制异丁烯,ZSM-48拥有MRE拓扑结构,为十元环($0.53\text{ nm} \times 0.56\text{ nm}$)一维孔道,常负载非贵金属用作生物柴油异构化。因此,研究不同分子筛载体的物理结构和化学性质同样对正十六烷异构转化具有重要作用。

除了酸性载体外,催化性能主要取决于金属活性位点结构及与酸位点的平衡。Pt作为金属活性位点可与载体酸位点协同,促进脱氢/加氢转化,提升催化剂稳定性与选择性^[14-15]。因此本研究采用等体积浸渍法分别以SAPO-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48为分子筛载体,制备0.35% Pt基催化剂用于HVO加氢异构转化活性评价,使用X射线衍射(XRD)、氮气吸附-脱附(BET)、透射电子显微镜(TEM)等表征揭示不同载体的Pt基催化剂物化性质并分析其在HVO异构转化反应中催化性能差异及原因。

1 实验部分

1.1 试剂

SAPO-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48分子筛及氢氧化铝粘结剂购自洛阳建龙微纳新材料有限公司。正十六烷($C_{16}H_{34}$,分析纯)、氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$,分析纯)、硝酸购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司(中国)。工业级HVO由河南君恒生物有限公司提供。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。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 载体的制备

将80 g分子筛(干基)、20 g氧化铝干胶(干基)、2 g田菁粉混合均匀,质量分数2%硝酸溶于适量去离子水后逐滴加入,搅拌并混捏2~3遍后,安装 $\varphi=1.8\text{ mm}$ 孔径孔板挤条成型,室温静置12 h、 120°C 烘干8 h、 500°C 焙烧3 h,制得SAPO-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48载体。

1.2.2 Pt 基催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备 Pt 基催化剂。首先,测定上述载体的吸水率,并根据 0.35% Pt 负载量配制 H_2PtCl_6 溶液,浸渍到上述载体上,室温下老化 4 h 后,120℃ 干燥 8 h,在 500℃ 下焙烧 3 h。得到的催化剂标记为:Pt/SAPO-11、Pt/ZSM-22、Pt/ZSM-23、Pt/ZSM-35、Pt/ZSM-48。反应前,催化剂在管式炉氢气氛围下 500℃ 还原 4 h。

1.3 催化剂的表征

采用荷兰 Panalytical X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪表征催化剂晶体结构;Thermo Scientific K-Alpha 型光电子能谱仪测试获得 X 射线光电子能谱(XPS);美国 Quantachrome Autosorb 6B 型低温氮气物理吸附仪测定获得 N_2 吸附脱附等温曲线;美国 Thermo Fisher Scientific FEI Talos F200X 型场发射电子显微镜观察透射电镜(TEM)图像;美国 Micromeritics AutoChem HP 型化学吸附仪测定酸强度(NH_3 -TPD);美国 Thermo Fisher Scientific Nexus-58SXC 型傅里叶变换红外光谱仪分析分子筛酸性性质。

1.4 催化反应性能评价

正十六烷加氢异构转化实验在 100 mL 高压反应釜中进行,操作如下:将 30 mL 正十六烷、2 g 催化剂加入高压釜中。将反应釜密封后,通氢气验漏,用 2 MPa 氢气置换 3 次后,充入 2.5 MPa 氢气。系统升温至设定温度后反应一定时间,搅拌速度 700 r/min。反应结束冷却至室温,过滤混合物得到液体产物。

工业级 HVO 催化转化采用 10 mL 固定床加氢微型反应装置。催化剂装填量为 5 mL,置于反应器恒温段,其余部分装填石英砂。反应条件为:氢气压力 2~4 MPa、氢油体积比 800:1、体积空速 1~2.5 h^{-1} 和反应温度 310~350℃。所有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。

航煤组分收率($y, \%$)和航煤组分异构化率($s, \%$)的计算公式如式(1)、(2)所示。

$$y = [(m_i + m_n)/m_0] \times 100\% \quad (1)$$

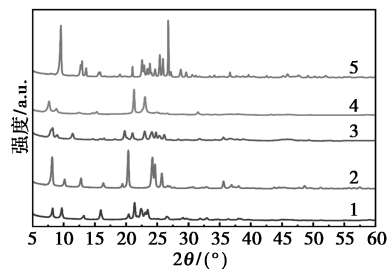
$$s = [m_i/(m_n + m_i)] \times 100\% \quad (2)$$

其中, m_0 为反应前原料摩尔数, m_i 和 m_n 分别为反应产物中航煤组分异构烷烃($i\text{-C}_8 \sim \text{C}_{16}$)摩尔数和正构烷烃($n\text{-C}_8 \sim \text{C}_{16}$)摩尔数。

2 结果及讨论

2.1 催化剂表征结果

通过 X 射线衍射(XRD)分析了各催化剂的物相组成和晶体结构,如图 1 所示,Pt/SAPO-11、Pt/ZSM-22、Pt/ZSM-23、Pt/ZSM-35、Pt/ZSM-48 这 5 种催化剂的 XRD 图中分别出现了尖锐的 AEL 结构、TON 结构、MTT 结构、FER 结构、MRE 拓扑骨架结构的特征峰^[16-17],说明 5 种分子筛催化剂均有较高的结晶度。不同拓扑结构是不同分子筛载体影响异构化反应的关键因素之一。图中催化剂均未出现归属于 Pt 物种($2\theta = 39^\circ$)的衍射峰,表明 Pt 金属颗粒尺寸较小,分散性较好。高分散的 Pt 金属位点可以提供充足的加脱氢反应中心,为后续的酸性催化反应提供丰富的烯烃中间体。提供质子化和骨架异构反应的酸性中心成为催化反应过程的速率控制步骤。

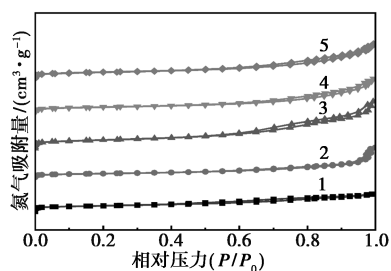


1—Pt/SAPO-11;2—Pt/ZSM-22;3—Pt/ZSM-23;
4—Pt/ZSM-35;5—Pt/ZSM-48

图 1 Pt 基催化剂的 XRD 谱图

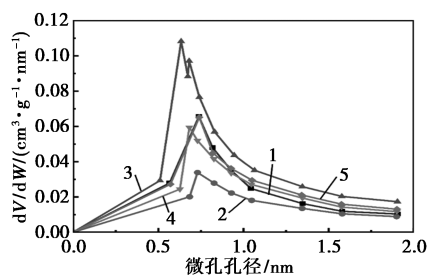
BET 吸附-脱附等温曲线(图 2)所示,不同载体分子筛催化剂的吸附-脱附曲线均为 IV 型且具有 H4 型滞后回环,表明其含微孔-介孔复合结构。在异构化反应中,催化剂微孔与介孔的协同作用能提升反应性能,例如,微孔与正十六烷(分子动力学直径约 0.6 nm)及单支链中间体(0.65~0.7 nm)尺寸匹配,既能通过孔道限域富集反应物,促进质子化、碳正离子重排等核心异构化步骤,又因择形性抑制多支链产物生成,减少副反应;介孔作为分子通道,缩短长链分子扩散路径,加速反应物向微孔活性位点传输及产物脱附,减少中间体滞留引发的积碳与二次裂化,还能暴露更多外表面酸位点,补充活性位点数量^[8,18-19]。因此对催化剂的微孔和介孔进行孔径分布分析,结果如图 3(a)、(b)所示,催化剂的微孔孔径集中分布在 0.5~1 nm,介孔孔径集中分布在 4~14 nm。结合表 1 可知,不同载体的 Pt 基催化剂微孔孔径差别不大。但 Pt/SAPO-11 具有最小介孔

孔径,仅为 5.8 nm。Pt/ZSM-22 介孔孔径最大,高达 13.5 nm,孔径过大或过小均不利于异构转化反应,因此,二者不适于正十六烷烃异构化反应。其余催化剂孔径普遍分布在 10~12 nm,适宜的孔径有利于原料及中间产物的及时转移,提高反应效率的同时避免深度裂化。Pt/ZSM-48 比表面积达 279 m²/g,显著高于其他催化剂,有助于活性金属的分散。

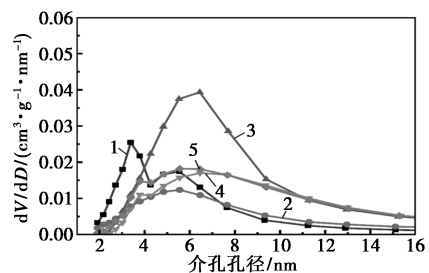


1—Pt/SAPO-11; 2—Pt/ZSM-22; 3—Pt/ZSM-23;
4—Pt/ZSM-35; 5—Pt/ZSM-48

图2 Pt基催化剂的N₂低温吸附-脱附等温线



(a) 微孔分布图



(b) 介孔分布图

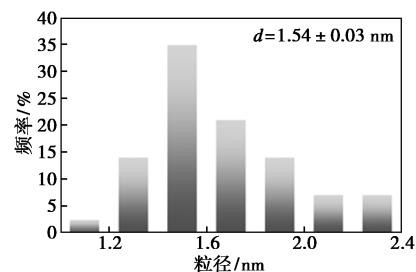
1—Pt/SAPO-11; 2—Pt/ZSM-22; 3—Pt/ZSM-23;
4—Pt/ZSM-35; 5—Pt/ZSM-48

图3 Pt基催化剂的孔径分布图

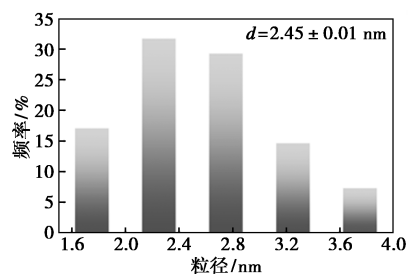
表1 Pt基催化剂的比表面积和孔结构数据

催化剂	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔孔径/ nm	介孔孔径/ nm
Pt/SAPO-11	151	0.17	0.7	5.8
Pt/ZSM-22	100	0.21	0.8	13.5
Pt/ZSM-23	151	0.35	0.7	9.9
Pt/ZSM-35	184	0.31	0.8	11.7
Pt/ZSM-48	279	0.24	0.7	10.7

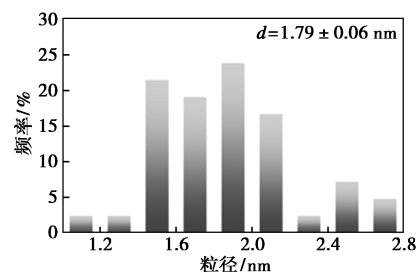
通过 TEM-Mapping 表征对不同载体分子筛催化剂中 Pt 粒子的尺寸进行研究,结果如图 4 所示。可见 Pt 颗粒的尺寸分布在 1~4 nm。其中,Pt/ZSM-48 上 Pt 物种粒径最小,分散性最好,这与 N₂ 吸附-脱附表征相符。在 Pt/ZSM-23 和 Pt/ZSM-35 中 Pt



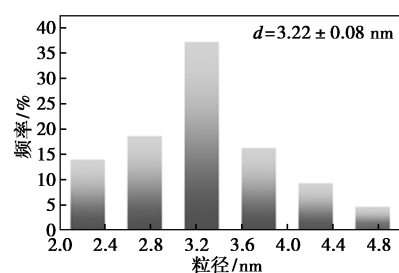
(a) Pt/SAPO-11



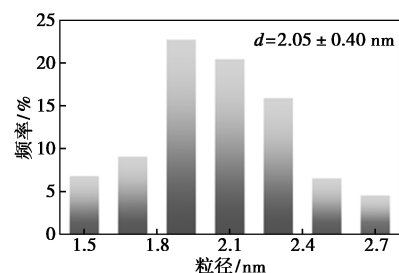
(b) Pt/ZSM-22



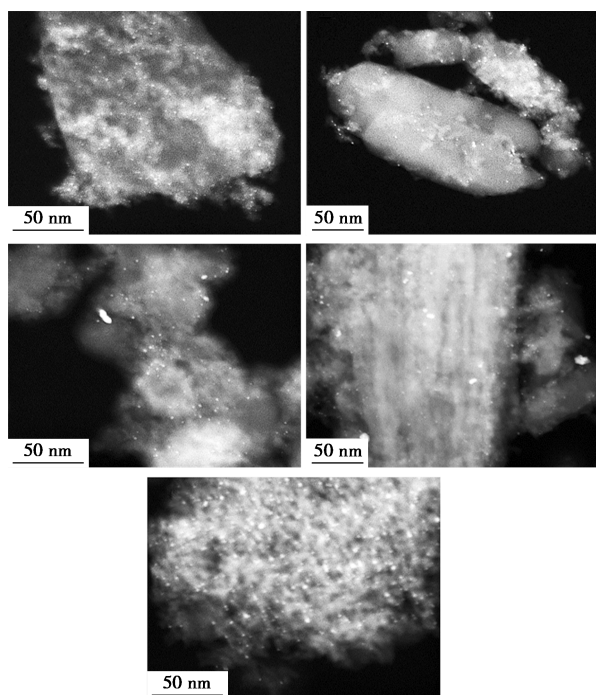
(c) Pt/ZSM-23



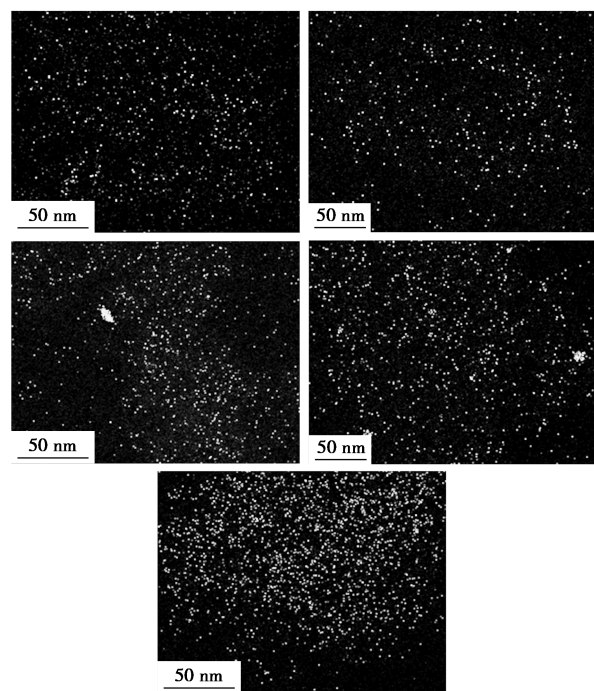
(d) Pt/ZSM-35



(e) Pt/ZSM-48



(f) HAADF-STEM 图像



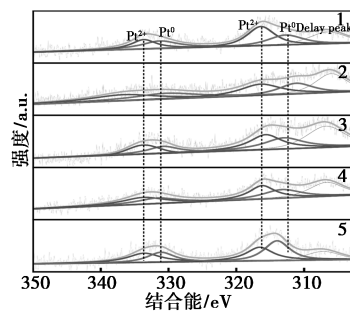
(g) Pt 元素 Mapping 图像

图 4 Pt 基分子筛催化剂的粒径分布图和 TEM-Mapping 图像

元素有较为明显的颗粒团聚现象,可能导致其活性降低。在其余催化剂上,活性组分 Pt 呈高分散、均匀颗粒状态,增加了活性组分与反应物的接触面积,更有利于反应物吸附和产物解吸。金属小粒径的核心作用在于能显著增加边缘活性位点,这些活性位点可与载体酸位点形成高效协同作用,不仅能有效

缓解反应过程中的扩散限制,还能进一步提升催化反应的活性及目标产物的选择性^[20]。因此,Pt 的小粒径使催化剂结构中具有更多活性位点,有利于提高负载型催化剂的催化效率和选择性。

为了进一步探究 Pt 与载体间相互作用,采用 X 射线光电子能谱(XPS)分析催化剂表面化学组成和电子状态。因载体中铝物种的 Al 2p 谱线会与 Pt 4f 谱线发生重叠覆盖,本研究分析了原子灵敏度因子相对低的 Pt 4d 谱线^[21]。如图 5 所示,Pt 4d 轨道在 4d_{3/2}轨道(332 eV)和 4d_{5/2}轨道(314 eV)附近分裂为自旋分裂峰,其中处于 4d_{3/2}轨道的 Pt⁰ 和 Pt²⁺ 两个峰分别为 331.1 eV 和 334.6 eV,处于 4d_{5/2}轨道的 Pt⁰ 和 Pt²⁺ 两个峰分别为 313.6 eV 和 316.2 eV。由图 5 可知,大多数 Pt 物种进一步还原为金属态,其中,Pt/ZSM-48 因其 0.53 nm×0.56 nm 孔道适配正构烷烃与单支链中间体尺寸,且较其它催化剂而言,还原态 Pt⁰ 含量最多,占 49.7%,兼具金属脱氢活性与孔道择形性,故利于异构反应;所有对比催化剂中均存在 Pt 4d 轨道的特征峰向高结合能方向偏移的趋势,这是因为 Pt 与载体发生电子转移。其中,Pt/ZSM-48 的峰偏移程度最大,与标准 Pt⁰ 的 4d 轨道结合能相比,偏移量约为 0.8 eV,这表明 Pt 与载体之间存在强金属-载体相互作用,导致金属脱氢活性增强,最终显著改善异构反应的活性与选择性^[22]。

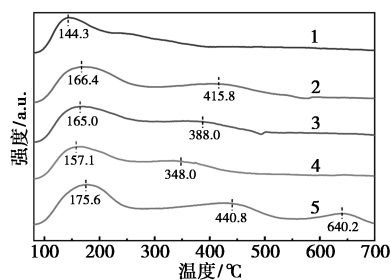


1—Pt/SAPO-11;2—Pt/ZSM-22;3—Pt/ZSM-23;
4—Pt/ZSM-35;5—Pt/ZSM-48

图 5 Pt 基催化剂的 XPS 图谱

进一步用 NH₃-TPD 研究 Pt 基催化剂的酸性和酸量,可将图谱分为 3 个温度相,即弱酸位点(<200℃),中强酸位点(200~500℃),强酸位点(>500℃)(表 2)。如图 6 所示,不同催化剂的总酸量顺序为 Pt/ZSM-48、Pt/ZSM-22、Pt/ZSM-23、Pt/SAPO-11、Pt/ZSM-35。Pt/ZSM-48 总酸量最高,为 0.37 mmol/g。可以看出,5 种催化剂的弱酸中心强度差别不大,但 Pt/ZSM-48 的中强酸中心脱附峰出

现在 440.8℃ 处,且中强酸中心强度最高,说明其中强酸酸量最大。同时,Pt/ZSM-48 存在强酸中心,这使得 Pt/ZSM-48 表现出优异的异构转化性能。在加氢异构化反应中,B 酸和 L 酸对 5 种催化剂的催化性能影响显著且相互关联。为了探究不同 Pt 基催化剂的 B 酸和 L 酸的分布与相对强度,用 Py-IR 进一步分析,结果如图 7 所示,其中波数为 1 450、1 540 cm^{-1} 处分别对应 L 酸和 B 酸的特征吸收峰^[23]。表 3 为根据 B 酸与 L 酸的峰面积,结合相应摩尔消光系数,计算得到酸量。适宜的酸量也是确保反应正常进行的关键影响因素之一。结果表明,Pt/ZSM-22 的 B 酸量最高,为 74.54 $\mu\text{mol/g}$,催化剂较高的 B 酸量可显著提升其催化活性,但过强的 B 酸量同时也会促进裂化副反应的发生;Pt/SAPO-11 的 L 酸量最高,为 121.68 $\mu\text{mol/g}$,有助于提高加氢效率,但过多的 L 酸量会抑制正碳离子的生成和稳定,降低异构活性。Pt/ZSM-48 的 B 酸量适宜,同时其较高的 B/L(0.84),更有助于碳正离子重排,使其在异构转化反应中更具优势,促进异构化产物生成。而 Pt/SAPO-11 过低的 B/L(0.07)可能限制其在加氢异构化反应中的协同效应,进而影响航煤组分的收率。研究表明,适宜的 B/L 酸量比是调控催化剂异构化性能的关键因素^[24]。因此,通过调控合适的 B/L 比值能协同促进异构化反应,提升目标产物收率与选择性。

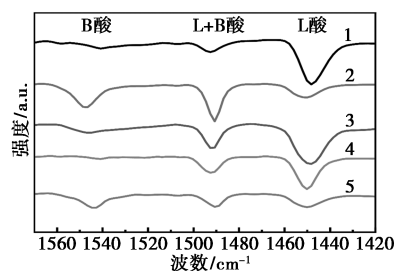


1—Pt/SAPO-11;2—Pt/ZSM-22;3—Pt/ZSM-23;
4—Pt/ZSM-35;5—Pt/ZSM-48

图 6 Pt 基催化剂的 NH_3 -TPD 曲线

表 2 Pt 基催化剂的酸性数据

催化剂	弱酸量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	中酸量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	强酸量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	总酸量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)
Pt/SAPO-11	0.24	0.00	0.00	0.24
Pt/ZSM-22	0.23	0.06	0.00	0.28
Pt/ZSM-23	0.21	0.04	0.00	0.25
Pt/ZSM-35	0.17	0.02	0.00	0.20
Pt/ZSM-48	0.23	0.10	0.04	0.37



1—Pt/SAPO-11;2—Pt/ZSM-22;3—Pt/ZSM-23;
4—Pt/ZSM-35;5—Pt/ZSM-48

图 7 Pt 基催化剂的 Py-IR 光谱图

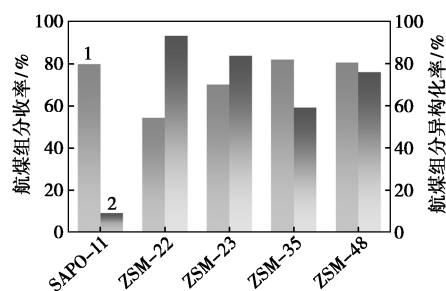
表 3 Pt 基催化剂的表面酸性性质

催化剂	B 酸量/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	L 酸量/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	总酸量	B/L
Pt/SAPO-11	7.94	121.68	129.62	0.07
Pt/ZSM-22	74.54	57.23	131.77	1.30
Pt/ZSM-23	29.33	105.22	134.55	0.28
Pt/ZSM-35	27.50	87.22	114.72	0.32
Pt/ZSM-48	53.61	63.92	117.52	0.84

2.2 反应评价结果

2.2.1 不同载体双功能催化剂的异构转化性能评价

在 2.5 MPa H_2 、280℃、反应时间 4 h 条件下,对各催化剂异构化反应性能进行了测试,结果如图 8 所示。可以看出,Pt/SAPO-11 和 Pt/ZSM-35 对航煤组分的催化剂活性较差,异构化率较低,这归因于 Pt/SAPO-11 的一维十元环孔道较窄,限制了 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{16}$ 烷烃分子的扩散,且酸性较弱,异构化活性位点不足,难以高效促进异构化反应。传统催化剂孔道窄、酸性弱的缺陷限制烷烃异构化^[25]。Pt/ZSM-35 的二维孔道结构虽然提供了多条扩散路径,但其 B/L 酸比例偏低,过高的 L 酸量易造成局部过度裂化或异构化反应不完全;Pt/ZSM-22 和



1—航煤组分收率;2—航煤组分异构化率

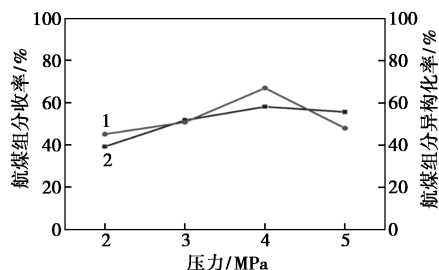
图 8 载体种类对正十六烷烃航煤组分收率和航煤组分异构化率的影响

Pt/ZSM-23 的航煤组分异构化率高,达到 80% 以上,但由于 Pt/ZSM-22 和 Pt/ZSM-23 存在 B 酸及 L 酸过量的问题,导致航煤组分收率较低,非选择性裂化反应活性较高,副产大量的短链烷烃。相比较而言,Pt/ZSM-48 表现出优异的异构转化活性,其中航煤组分异构化率与收率均较高,分别为 76.05% 和 80.70%,异构转化性能优于其他分子筛催化剂,这得益于 Pt/ZSM-48 中 Pt 粒子的分散性最佳且该催化剂具备适宜的 B/L 酸比例,这与上述表征相一致。

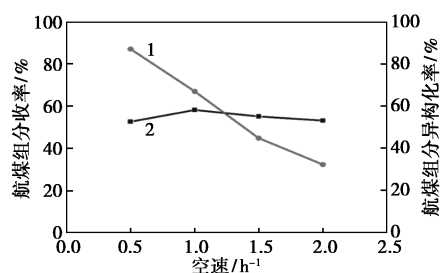
2.2.2 Pt/ZSM-48 在 HVO 上异构转化性能评价

以工业级 HVO 为原料,Pt/ZSM-48 为异构转化催化剂,在反应温度 310~340℃,反应压力 2~5 MPa、氢油体积比 800:1、体积空速 0.5~2 h⁻¹的条件下,考察压力、温度和空速对 Pt/ZSM-48 异构转化反应性能的影响,所有反应均在高压微反固定床催化反应装置上完成。由图 9(a)可知,当压力由 2 MPa 升高至 5 MPa 时,HVO 的航煤组分异构化率,航煤组分收率都呈先增大后降低趋势,当压力为 4 MPa 时,达到最大,分别为 58.11% 和 66.95%。这是由于长链烷烃的裂化是分子数增大的反应,因此压力的提高也限制了裂化反应的发生。同时,根据烷烃临氢异构化双功能机理^[5],正构烷烃在双功能催化剂上经历了从单支链异构体、双支链异构体、多支链异构体到小分子裂化产物的连串反应,航煤组分范围内异构体属于中间产物,其生成速率是由原料转化速率与裂化速率共同决定的,所以随着压力的升高,会出现“火山型变化规律”,会产生最大值。

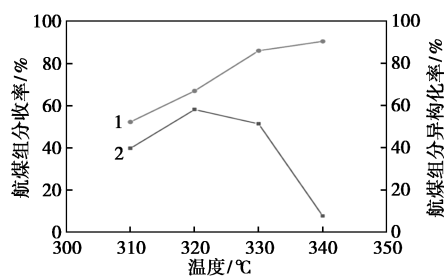
由图 9(b)可知,随着空速的增大,航煤组分收率呈先增大后减小趋势,最大可达 58.11%。航煤组分异构化率呈明显下降趋势,从 86.93% 下降至 32.35%。这是由于空速变大,原料在催化剂床层停留时间变短,反应深度变浅,同时产物的二次裂化也减弱。因此,适宜的空速有助于原料与催化剂充分接触,提高反应性能。由图 9(c)可知,航煤组分异构化率从 $T=310^{\circ}\text{C}$ 时 52.26% 升高到 $T=340^{\circ}\text{C}$ 时



(a) 压力



(b) 空速



(c) 温度

1—航煤组分收率;2—航煤组分异构化率

图 9 反应条件对 HVO 在 Pt/ZSM-48 催化剂上异构转化性能的影响

90.42%,催化剂活性持续增强。但航煤组分收率随着温度升高在 $T=320^{\circ}\text{C}$ 时达到最大值,为 58.11%。之后随温度的升高急剧降低,这是由于温度持续升高导致催化剂的裂化活性增强,二次裂化程度较深,因此目标产物收率降低。

3 结论

本研究采用氯铂酸等体积浸渍法成功制备了 Pt/SAPO-11、Pt/ZSM-22、Pt/ZSM-23、Pt/ZSM-35 及 Pt/ZSM-48 系列负载型 Pt 基分子筛催化剂,并系统考察了其正十六烷烃异构转化性能及工业原料适用性。以正十六烷烃为模型化合物,在 280℃、2.5 MPa H₂ 的反应条件下,在高压釜反应器中的性能评价结果表明,Pt/ZSM-48 展现出最优的正十六烷烃异构转化活性,其航煤组分异构化率达 76.05%,航煤组分收率>80%,显著优于其他参比催化剂。通过 XRD、SEM、N₂ 吸附-脱附及 XPS 等表征手段对催化剂物化性质的分析表明,Pt/ZSM-48 具有较高的酸密度且富含强酸中心及适宜的孔道择形作用,这是异构转化性能优异的核心结构基础。为验证最优催化剂的工业应用潜力,以工业级 HVO 为原料,在 10 mL 固定床反应器、反应温度 320℃、反应压力 4 MPa、体积空速 1 h⁻¹ 的条件下对最优 Pt/ZSM-48 催化剂进行性能考核,结果显示其航煤组分收率达 58.11%,异构化率达 66.95%,表明该

催化剂在工业原料的航煤组分定向转化过程中具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] ICAO. 各国通过净零 2050 的国际飞行运行全球理想目标[EB/OL]. (2022-10-07) [2025-01-10]. <https://www.icao.int/Newsroom/Pages/ZH/States-adopts-netzero-2050-aspirational-goal-for-international-flight-operations.aspx>.
- [2] IATA. 国际航协:2050 年实现净零碳排放[EB/OL]. (2021-10-04) [2025-01-10]. <https://www.iata.org/contentassets/dcd25da635cd4c3697b5d0d8ae32e159/2021-10-04-03-cn.pdf>.
- [3] ASTM. Standard specification for aviation turbine fuel containing synthesized hydrocarbons[EB/OL]. (2024-12-04) [2025-01-10]. <https://www.astm.org/d7566-24d.html>.
- [4] 张晓濛, 贾志勇, 陈渤, 等. “双碳”背景下可持续航空煤油的研究现状与展望[J]. 现代化工, 2024, 44(5): 1-6.
- [5] 李斌. 润滑油基础油的生产工艺及发展趋势分析[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2022, 42(17): 17-19.
- [6] 刘林林, 张明伟, 李国柱. Pt/SSZ-32 催化剂在费托合成油加氢异构化制备柴油中的应用[J]. 炼油技术与工程, 2021, 51(12): 54-59.
- [7] 郭伟杨, 张成喜, 邢恩会, 等. Pt/Beta 分子筛催化异丁烷正构化反应; Pt 的作用研究[J]. 石油学报(石油加工), 2025, 7(14): 1-20.
- [8] Elciane R Z, Thiago O R, João L M B, *et al.* Hydroisomerization of n-hexadecane under mesoporous molecular sieve Pt/Al-SBA-15[J]. Molecular Catalysis, 2021, 512: 111737.
- [9] Li H, Meng J, Yang Z, *et al.* Metal-acid intimacy and pore structure in bifunctional catalysts: Impact on n-C16 hydroisomerization performance and product distribution[J]. ChemCatChem, 2025, 17: e00208.
- [10] Zhang L, Gao Y, Bai X, *et al.* Ni catalyst on ZSM-22 nanofibers bundles with good catalytic performance in the hydroisomerization of n-dodecane[J]. Fuel, 2024, 357: 129885.
- [11] Aljajan Y, Zatsepina L D, Rubtsova M I, *et al.* Isodewaxing of diesel fuels using bifunctional catalysts supported on MTT zeolites[J]. Petroleum Chemistry, 2025, 65(8): 922-932.
- [12] Yang L, Wang W, Song X, *et al.* The hydroisomerization of n-decane over Pd/SAPO-11 bifunctional catalysts: The effects of templates on characteristics and catalytic performances[J]. Fuel Processing Technology, 2019, 190: 13-20.
- [13] Xu Q, Yang W, Chen Z, *et al.* Formation and regeneration of shape-selective ZSM-35 catalysts for n-butene skeletal isomerization to isobutene[J]. ACS Omega, 2018, 3(7): 8202-8211.
- [14] Wang P, Zeng T, Yao W, *et al.* Role of Pt in Pt/SO₄²⁻-ZrO₂ catalyzed n-butane isomerization reaction: Hydrogen spillover rather than bifunctional “metal-acid” catalysis[J]. Molecular Catalysis, 2023, 547: 113348.
- [15] Ge S, Hu Z, Xie H, *et al.* Shape selection of alkane hydroisomerization over one-dimensional zeolite supported Pt catalyst: Pt/ZSM-48 versus Pt/ZSM-22[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2024, 376: 113179.
- [16] Zhang M, Chen Y, Wang L, *et al.* Shape selectivity in hydroisomerization of hexadecane over Pt supported on 10-ring zeolites: ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, and ZSM-48[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(21): 6069-6078.
- [17] 汪哲明. SAPO 基长链烷烃择形异构化催化剂的结构设计[D]. 大连: 中国科学院研究生院(大连化学物理研究所), 2006.
- [18] Ghaderi Z, Peyrovi M H, Parsafard N. n-Heptane isomerization activities of Pt catalyst supported on micro/mesoporous composites[J]. BMC Chemistry, 2021, 15(1): 61.
- [19] Han Y, Yuan J, Xing M, *et al.* Shape selectivity of zeolite for hydroisomerization of long-chain alkanes[J]. New Journal of Chemistry, 2023, 47: 1401-1412.
- [20] Mariya S, Maksym O, Patricia C, *et al.* New trends in tailoring active sites in zeolite-based catalysts[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48: 1095-1149.
- [21] Xiao A, Xu H, Cui H, *et al.* Bimetallic and trimetallic Pt-based catalysts for selective hydrogenation of p-chloronitrobenzene to p-chloroaniline[J]. Applied Catalysis A: General, 2023, 666: 119424.
- [22] Zhang G, Yang D, Edward S. X-ray photoelectron spectroscopic analysis of Pt nanoparticles on highly oriented pyrolytic graphite, using symmetric component line shapes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(2): 565-570.
- [23] 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 & Fuels, 2024, 38(23): 22904-22915.
- [24] Liu Q, Zhou D, Liu H, *et al.* Synergistic roles of B/L acids and hierarchical micro-mesoporous structures for the unexpected isomerization of β -pinene over dual-modified MOR zeolite by inorganic/organic bases[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 323: 111195.
- [25] Yu G, Qiu M, Wang T, *et al.* Optimization of the pore structure and acidity of SAPO-11 for highly efficient hydroisomerization on the long-chain alkane[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 320: 111076. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。