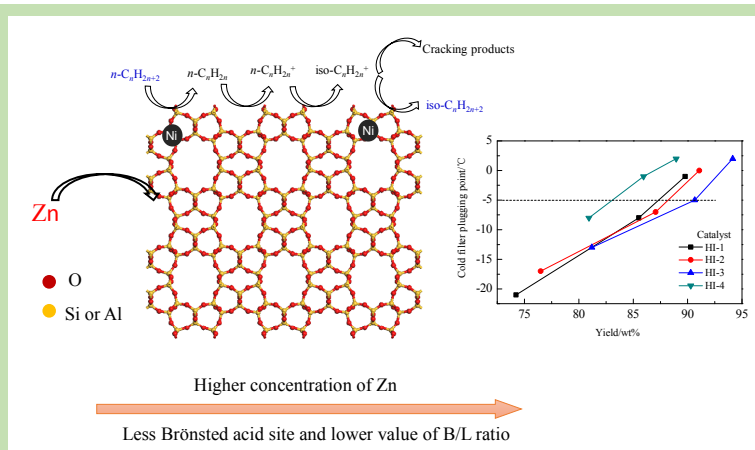


Effect of Zn modification on hydroisomerization performance of the Fischer–Tropsch heavy diesel over Ni/ZSM-22 catalyst

Yiling BAI^{1,3}, Lichuang FAN³, Tao LI², Huimin CHEN², Huaikang ZHANG³,
Yong YANG^{2,3}, Guangjin ZHANG^{1*}

1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
2. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan, Shanxi 030001, China
3. Synfuels China Technology Co., Ltd., Beijing 101407, China

Abstract: The hydroisomerization catalyst is a metal-acid bifunctional catalyst that provides addition dehydrogenation function by metal component, and acidic component provides isomerization function. Hydroisomerization can effectively reduce oil pour point, provide low-temperature flow performance, and improve oil quality. The ZSM-22 zeolite was modified by ion exchange, molding and loading methods to obtain different Zn loadings. The physicochemical properties were characterized



by X-ray diffraction (XRD), N₂ physical adsorption-desorption (BET), X-ray fluorescence (XRF) and pyridine adsorption infrared (Py-IR). Ni-based hydroisomerization catalyst was prepared by using modified ZSM-22 zeolite as an acidic component and Ni as a metal component. The heterogeneous pour point depressing performance was evaluated by using Fischer–Tropsch heavy diesel oil as a raw material in the fixed bed reactor. Liquid and gas products were measured by off-line gas chromatography and on-line gas chromatography to calculate diesel yield. The results showed that ion exchange had little effect on the zeolite structure, and Zn species were highly dispersed on the surface of the zeolite. The Brønsted (B) acid content of the catalyst had a significant effect on the activity. The higher B acid content, the higher activity of the catalyst. The introduction of Zn in the zeolite reduced the acidity ratio of B acid to Lewis (L) acid (B/L). With the increase of Zn content, the B/L value decreased, the yield of isomeric hydrocarbon increased, the cracking reaction was effectively inhibited, and the diesel yield was improved. Loading Zn could significantly reduce the cold filter point of heavy filter, and the cold filter point rose with Zn load content increased gradually. When the metal hydrogenation performance was the same, the matching of the metal and acid sites on the catalyst and the heterogeneous performance of the heavy diesel were improved with the decrease of B acid content. When the cold filter point of diesel reached the requirement of -10# diesel of China VI National Standard (cold filter point -5 °C), the yield of prepared HI-3 catalyst reached 90.65%.

Key words: Zn modification; ZSM-22 zeolite; Fischer–Tropsch heavy diesel; hydroisomerization

收稿: 2019-03-24, 修回: 2019-04-24, 网络发表: 2019-05-21, Received: 2019-03-24, Revised: 2019-04-24, Published online: 2019-05-21
作者简介: 白宜灵(1985-), 女, 山西省保德县人, 硕士研究生, 化学工程专业, E-mail: fairyvv@163.com; 张光普, 通讯联系人, E-mail: zhanggj@ipe.ac.cn.

引用格式: 白宜灵, 范立闯, 李涛, 等. Zn 改性对 Ni/ZSM-22 催化剂费托重柴油异构降凝性能的影响. 过程工程学报, 2020, 20(1): 116–122.
Bai Y L, Fan L C, Li T, et al. Effect of Zn modification on hydroisomerization performance of the Fischer–Tropsch heavy diesel over Ni/Zn-ZSM-22 catalyst (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(1): 116–122, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219167.

Zn 改性对 Ni/ZSM-22 催化剂费托重柴油异构降凝性能的影响

白宜灵^{1,3}, 范立闯³, 李涛², 陈会民², 张怀科³, 杨勇^{2,3}, 张光晋^{1*}

1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190

2. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001

3. 中科合成油技术有限公司, 北京 101407

摘要: 采用离子交换、成型、负载方法对 ZSM-22 分子筛进行改性, 得到不同 Zn 负载量的 ZSM-22 分子筛载体, 通过 X 射线衍射、N₂ 物理吸附-脱附及吡啶吸附红外等表征其物化性质。以改性 ZSM-22 分子筛为酸性组分、Ni 为金属组分制备 Ni 基加氢异构催化剂, 以费托重柴油为原料对其异构降凝性能进行评价。结果表明, 离子交换对分子筛结构影响较小, 且 Zn 在分子筛表面呈高度分散状。分子筛负载 Zn 可降低 Brønsted (B)酸与 Lewis (L)酸的酸量比值(B/L), 且随 Zn 负载量增加, B/L 值降低, 异构烃收率提高, 有效抑制裂解反应, 提高柴油收率。负载 Zn 可明显降低重型柴油冷滤点, 随 Zn 负载量逐渐提高, 冷滤点上升。在金属加氢性能相同时, 减少 B 酸含量有利于提升催化剂上金属位与酸性位的匹配及重型柴油异构性能。以所制 Zn 负载量为 0.42wt% 的 Ni 基分子筛催化剂在柴油的冷滤点达到国六车用柴油标准-10#柴油要求(冷滤点-5℃)时, 柴油收率仍高达 90.65%。

关键词: Zn 改性; ZSM-22 分子筛; 费托重柴油; 加氢异构

中图分类号: TE09

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)01-0116-07

1 前言

煤制油是实现煤炭资源清洁高效利用的重要途径之一, 煤间接液化费托合成馏程范围较宽^[1-4], 产物结构简单, 以正构烷烃为主, 基本不含芳烃和环烷烃^[5]。费托重柴油经加氢精制后具有高十六烷值, 但正构烷烃的结构导致其冷凝点偏高(>30℃), 无法直接使用。通过加氢异构反应可降低费托重柴油的冷凝点, 提高低温流动性能, 改善油品品质。生产符合国家标准的柴油是提高煤制油经济效益的重要过程, 其关键是催化剂的开发。

加氢异构催化剂是金属-酸双功能催化剂, 由金属组分提供加/脱氢功能, 酸性组分提供异构化功能^[6-8]。在正构烷烃加氢异构反应中能提供酸性功能的分子筛主要有 Beta, HY, ZSM-5, SAPO 系列和 ZSM-22^[1,9-13]。Beta, HY 和 ZSM-5 分子筛具有十二元环和十元环的三维交叉孔道, 易导致长链烷烃裂解, 不适用于长链烷烃加氢异构反应^[14-19]。近年来, 以 ZSM-22 分子筛为酸性组分的长链烷烃加氢异构反应逐渐受到关注^[20,21]。Huybrechts 等^[22]以正十八烷(n-C₁₈)为模型化合物, 研究其对 Pt/ZSM-22 和 Pt/ZSM-23 的加氢异构性能, 发现异构产物选择性受分子筛骨架拓扑结构影响较大, ZSM-22 作为酸性组分的异构选择性较高。Baek 等^[23,24]采用离子交换法制备了 Mg/ZSM-22 分子筛, 用不同浓度的硝酸处理调变 B 酸和 L 酸, 发现酸浓度与 B 酸的

减少程度成正比; 同时考察了正丁烯异构性能, 对 Mg/ZSM-22 分子筛进行硅烷化处理, 调变其强酸位, 以正丁烯为探针分子考察了其加氢异构性能。Strode 等^[25]和 Stave 等^[26]在分子筛中引入 Ga, Fe 或 B 等杂原子, 调变分子筛 B 酸位点的强弱。目前, 以 ZSM-22 为酸性组分的加氢异构催化剂主要以 Pt 为金属组分, 以模型化合物为探针分子^[8,11,14,20]。Pt 加/脱氢性能极强, 可强化双功能催化剂中的金属-酸功能匹配, 但成本较高, 且模型化合物与实际反应物有较大差距。

本工作以工业费托重柴油为原料、非贵金属 Ni 为金属组分、Zn 改性的 ZSM-22 分子筛为酸性组分, 研究了 Zn 对 ZSM-22 分子筛织构性质、酸性分布和加氢异构性能的影响, 验证了载体 B 酸与 L 酸比例是决定催化剂金属-酸功能匹配及异构/裂化性能的关键, 为非贵金属加氢异构催化剂的研发提供基础研究数据。

2 实验

2.1 实验药品

六水硝酸镍和硝酸锌(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 浓硝酸(分析纯, 北京化学工业集团有限责任公司), 柠檬酸(分析纯, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司), ZSM-22 分子筛(SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 70, 南京博酞化工有限公司), 氧化铝(江苏晶晶新材料有限公司), 田菁粉(浙江中团生物技术有限公司)。

2.2 催化剂的制备

Zn 改性分子筛: ZSM-22 分子筛与 0.2 mol/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液混合, 80 °C 下离子交换 8 h, 用去离子水洗至中性, 120 °C 下干燥 12 h, 并于 550 °C 下焙烧 4 h。按上述方法分别重复交换 1, 2, 3 次, 得不同 Zn 负载量的分子筛粉体。

分子筛载体的制备: 分别取 70 g ZSM-22 分子筛和不同 Zn 负载量的分子筛粉体与 30 g Al_2O_3 混合, 加入 2.5 g 田菁粉作为助挤剂、3 g 浓硝酸和 2 g 柠檬酸作为溶胶剂, 加水混合均匀后倒入粉体混合机中, 继续搅拌混合 30 min 至出现颗粒状, 转移至挤条机中挤出圆柱形载体。将载体在 120 °C 下烘干 12 h, 550 °C 下焙烧 3 h。改性成型的分子筛载体按 Zn 负载量分别命名为 Zn02-1, Zn02-2 和 Zn02-3, 未改性分子筛载体为 ZSM-22。

分子筛催化剂的制备: 按分子筛载体的吸水率配制一定浓度和体积的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 分别浸渍 4 种分子筛载体, 120 °C 下烘干 12 h, 置于马弗炉中 420 °C 下焙烧 3 h, 制得 Ni 基加氢异构化催化剂, NiO 含量均为 12wt%, 分别命名为 HI-1, HI-2, HI-3 和 HI-4, 对应分子筛载体 Zn02-1, Zn02-2, Zn02-3 和 ZSM-22。

2.3 催化剂的物化表征

2.3.1 结构表征

用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD, 美国 BRUKER 公司)测定催化剂的结构, Cu 靶, $K\alpha$ 射线, 波长 0.154 nm, 管电流 40 mA, 管电压 40 kV, 扫描范围为 15°~75°, 扫描速度 3°/min, 扫描步长 0.02°。

2.3.2 N_2 物理吸附

催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径用 ASAP 2420 型物理吸附仪(BET, 美国 Micromeritics 公司)检测。催化剂在 90 和 350 °C 下分别脱气预处理 6 h, 用静态法测定 N_2 吸附-脱附等温线(-196 °C), 用 Brunauer-Emmett-Teller 方程计算比表面积, 用单点吸附法和 t -plot 方法计算孔容。

2.3.3 元素分析

用 ZSX Primus II 型 X 射线荧光光谱仪(XRF, 日本 Rigaku 公司)测定所制分子筛的元素含量。

2.3.4 酸性测定

所制催化剂的 Brönsted (B)酸和 Lewis (L)酸浓度用 VERTEX70 型红外光谱仪(IR, 美国 BRUKER 公司)测定。分别取 4 种催化剂约 15 mg 压片, 置于原位高温反射池中密封, 程序升温至 350 °C 抽真空(压力 < 10^{-2} Pa)净

化处理 0.5 h, 降至室温并向原位池中通入吡啶, 吸附平衡 15 min 至饱和, 抽真空并将程序分别升温至 200 和 350 °C, 脱附 1 h, 降至室温测定样品的红外光谱。

2.4 催化剂的性能评价

以费托重柴油为原料, 在固定床反应器上评价催化剂性能。催化剂填装量为 6 mL (20~40 目), 进料前在 370 °C、常压 H_2 气氛中还原 8 h, 反应温度 330~345 °C, 液体空速 2.0 h^{-1} , 压力 4.0 MPa, $\text{H}_2/\text{Oil}=800$ 。催化剂评价过程中每 24 h 为一个计量周期进行实验数据处理。反应所得液体和气体产物经收集分别通过离线 7890B 型液相色谱仪和 6890N 型气相色谱仪(美国 Agilent 公司)分析。

产物中柴油收率 $Y(\%)$:

$$Y = \frac{D(1-x)}{F}$$

式中, F 为进料量(g), 为原料重型柴油质量+氢气质量, D 为放料量(g), 由电子秤称量, x 为产物中 <150 °C 馏分的百分含量, 根据模拟蒸馏计算得出。

3 结果与讨论

3.1 载体的物相分析

表 1 为经 XRF 测得不同分子筛载体的 Zn 负载量和 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比。由表可知, 经多次离子交换, 分子筛表面可负载不同含量的 Zn 物种, 随交换次数增加 Zn 负载量逐渐提高, Zn02-1 上 Zn 负载量为 0.19wt%, Zn02-2 为 0.33wt%, Zn02-3 为 0.42wt%。各载体的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比接近, 表明多次离子交换不影响分子筛的骨架结构。

表 1 不同分子筛载体的 Zn 负载量和 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比
Table 1 Zn loading and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of different zeolite carriers

Zeolite carrier	Zn loading/wt%	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio
ZSM-22	—	74.78
Zn02-1	0.19	76.38
Zn02-2	0.33	76.92
Zn02-3	0.42	76.99

图 1 为 ZSM-22 分子筛及 Zn 改性分子筛载体的 XRD 谱。由图可知, 改性分子筛载体 Zn02-1, Zn02-2 和 Zn02-3 在 $2\theta=8.1^\circ, 20.3^\circ, 24.6^\circ$ 和 25.7° 处为 TON 拓扑结构的特征衍射峰, 表明载体均为纯相分子筛。未出现 Zn 的特征衍射峰, 表明分子筛上 Zn 颗粒较小, 且高度分散, 低于 XRD 检测限。

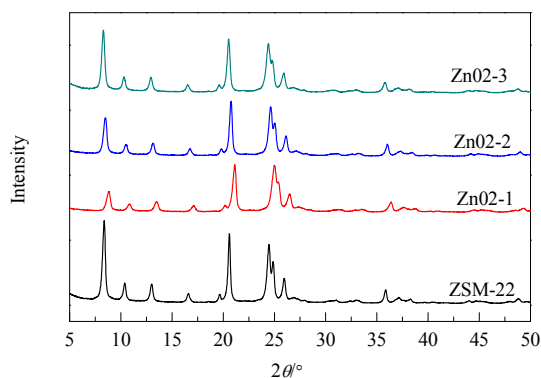


图1 Zn 改性前后 ZSM-22 分子筛的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of ZSM-22 zeolites before and after Zn modification

3.2 载体的组织性质

不同载体的 N_2 吸附-脱附曲线如图 2 所示。由图可知, 4 种载体均在高压区出现回滞环, 表明存在一定的堆积孔^[27,28]。回滞环面积相似, 表明各样品外比表面积接近。表 2 为 ZSM-22 分子筛 Zn 改性前后的组织性质。由表可知, 与 ZSM-22 分子筛相比, Zn 改性的分子筛

Zn02-1, Zn02-2 和 Zn02-3 的微孔比表面积、外比表面积及总比表面积变化不大, 孔容和孔径随金属 Zn 负载量增加略有减小, 该结果表明所负载的 Zn 物种呈高度分散状, 与 XRD 结果吻合, 且负载的 Zn 物种沉积在分子筛孔口导致孔容略有降低。

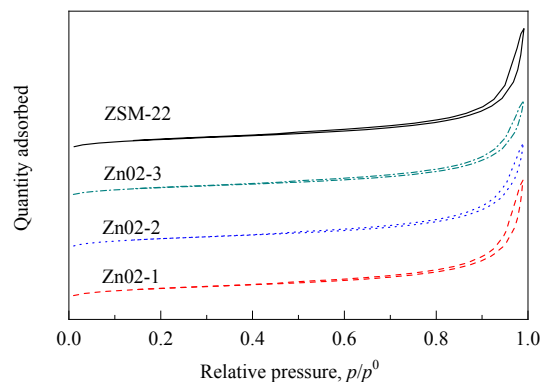
图2 Zn 改性前后 ZSM-22 分子筛的 N_2 吸附-脱附曲线Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherms of ZSM-22 zeolites before and after Zn modification

表 2 Zn 改性前后 ZSM-22 分子筛的组织性质

Table 2 Texture properties of ZSM-22 zeolites before and after Zn modification

Sample	BET surface area, $A/(m^2/g)$			Pore volume, $v/(cm^3/g)$	Pore size, d/nm
	Micropore	External	Total		
ZSM-22	173.49	63.39	236.88	0.23	14.27
Zn02-1	165.79	61.31	227.10	0.23	14.61
Zn02-2	180.12	61.70	241.82	0.20	12.92
Zn02-3	162.05	58.74	220.79	0.19	12.32

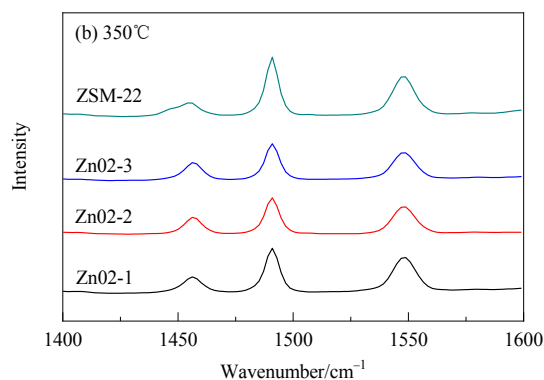
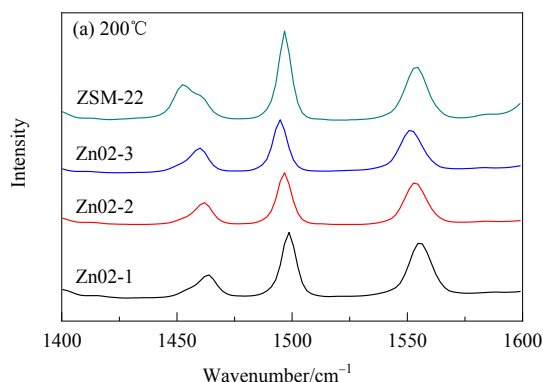


图3 200 和 350 °C 下不同分子筛载体吡啶吸附的红外光谱

Fig.3 IR spectra of pyridine adsorbed on different zeolite carriers at 200 and 350 °C

3.3 载体的酸性表征

吡啶吸附的红外光谱(Py-IR)可用于研究分子筛载体的酸性性质^[27]。图 3 为 200 和 350 °C 下不同载体吡啶吸附的红外光谱, 约 1545 cm^{-1} 处的共振峰为吡啶在 B

酸位上的吸附, 而 1455 cm^{-1} 处的共振峰为吡啶在 L 酸位上的吸附, 1490 cm^{-1} 处的共振峰是吸附在 L 酸和 B 酸上的吡啶分子共同作用形成, 与文献^[29,30]的结果一致。

根据朗博比尔定律^[31]计算 B 酸或 L 酸的浓度 $C_{sw}(\mu\text{mol/g})$:

$$C_{sw}=AS/m\varepsilon$$

式中, A 为共振峰的积分面积(cm^{-1}), S 为样品池的横截面积(cm^2), m 为样品高温脱气后的干重(g), ε 为酸性位的摩尔消光系数($\text{cm}/\mu\text{mol}$), 其中 $\varepsilon_B=0.059 \text{ cm}/\mu\text{mol}$, $\varepsilon_L=0.084 \text{ cm}/\mu\text{mol}$ ^[32]。

不同分子筛载体的 B 酸和 L 酸的酸量计算结果如表 3 所示。由表可知, 与 ZSM-22 分子筛相比, Zn 改性后分子筛的总酸量及 B 酸量均降低, 且随 Zn 负载量增加, B 酸含量逐渐减少, L 酸含量先减小后增加, 原因

可能是 Zn 负载量较低时, 分子筛上的 Zn 与 Si-OH-Al 作用生成 $\text{Zn}^{2+}[\text{Si}(\text{O}^-)\text{Al}]_2$, 可覆盖分子筛的部分酸性位点, 导致 B 酸和 L 酸含量同时减少。当 Zn 负载量较高时, 含量较多的 $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 由于热稳定性较差而相互作用生成 Zn-O-Zn , 与分子筛上的 Si-OH-Al 反应生成 $\{[\text{Si}(\text{O}^-)\text{Al}]\text{Zn}^{2+}\}_2\text{O}$ (L 酸), 导致 B 酸含量进一步降低, L 酸略有增加^[33]。分子筛载体的总 B 酸含量顺序为 ZSM-22>Zn02-1>Zn02-2>Zn02-3。总 B 酸与总 L 酸量的比值(B/L)顺序为 ZSM-22>Zn02-1>Zn02-2>Zn02-3, 原因是 Zn^{2+} 交换了 ZSM-22 沸石上的 B 酸, 而以 L 酸中心存在, 改变了沸石表面的酸量和酸分布, 强酸中心减少。

表 3 计算的 Zn 改性前后 ZSM-22 分子筛的酸量
Table 3 Calculated acidity of ZSM-22 zeolites before and after Zn modification

Zeolite	Total acidity/ $(\mu\text{mol/g})$	Acidity at 200 °C/ $(\mu\text{mol/g})$				Acidity at 350 °C/ $(\mu\text{mol/g})$			
		Lewis	Brönsted	Total	B/L	Lewis	Brönsted	Total	B/L
ZSM-22	283.7	30.8	112.3	143.1	3.65	28.7	111.9	140.6	3.90
Zn02-1	219.0	24.8	89.3	114.1	3.60	24.5	80.3	104.8	3.28
Zn02-2	173.6	23.4	66.4	89.8	2.84	22.4	61.3	83.7	2.74
Zn02-3	178.3	26.4	66.2	92.6	2.51	25.4	60.4	85.8	2.38

3.4 催化剂评价

以费托重柴油为原料考察了 4 种分子筛催化剂的加氢异构性能。图 4 为反应温度对柴油冷滤点的影响。由图可知, 随反应温度升高, 产物柴油的冷滤点逐渐降低, 当达到国六车用柴油标准-10#柴油的指标(冷滤点为 -5°C)时, 催化剂的反应温度顺序为 $\text{HI-4}<\text{HI-1}<\text{HI-2}<\text{HI-3}$, 与催化剂的 B 酸含量趋势相反, B 酸含量越多, 催化剂活性越高, 反应温度越低。相同反应温度下, Zn 改性分子筛为催化剂时柴油的冷滤点顺序为 $\text{HI-3}>\text{HI-2}>\text{HI-1}$ 。HI-1 催化剂在反应温度为 345°C 时, 产物的冷滤点为 -21°C , 表明降低分子筛酸性位数量利于提升其异构性能, 但随 B 酸量进一步降低, 催化剂上主活性位点减少, 异构性能降低, 冷滤点逐渐提高。

图 5 为不同催化剂时柴油收率对其冷滤点的影响。由图可知, 柴油收率越低, 冷滤点越低。相同柴油收率下, 催化剂的冷滤点顺序为 $\text{HI-3}<\text{HI-2}<\text{HI-1}<\text{HI-4}$, 结合 N_2 物理吸附-脱附表征结果, 4 种载体具有相似的织构性质, 在加氢异构反应过程中, 反应物分子、反应中间体及产物在酸性组分上具有相近的传质扩散。根据双功能催化机理^[34], 正构烷烃在金属位上发生脱氢反应生成烯烃, 烯烃扩散至酸性位上发生质子化生成环丙烷碳正离子, 而 B 酸能提供质子, 此过程 B 酸起主导作用, L 酸起协同作用。金属加氢性能相同的情况下, 随 B 酸

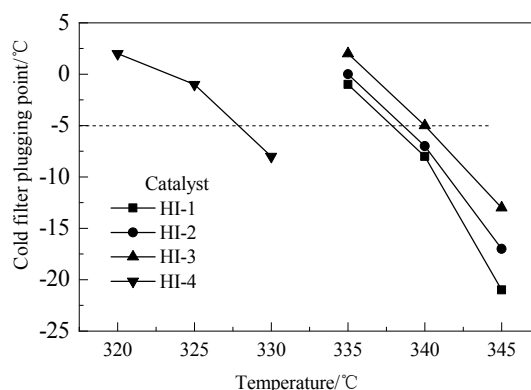


图 4 用不同催化剂时反应温度对-10#柴油冷滤点的影响
Fig.4 Effect of reaction temperature on cold filter plugging point of -10# diesel oil for different catalysts

含量增加, 催化剂中的金属-酸功能的匹配性降低, 正碳离子反应的异构中间体更易发生裂解反应, 轻组分增多, 重组分中由于部分异构烃裂解, 正构烃含量提高, 冷滤点降低幅度下降, 催化剂 B 酸量减少有利于重型柴油异构性能的提升。当柴油冷滤点为 -5°C , 柴油收率顺序为 $\text{HI-3}>\text{HI-2}>\text{HI-1}>\text{HI-4}$, 原因是 Zn 可改变 ZSM-22 分子筛中 B 酸与 L 酸的比值(B/L), B/L 值降低有利于 Ni 的金属功能与 ZSM-22 的酸功能匹配, 促进异构中间体及时加氢脱附, 异构烃收率提高, 有效抑制了柴油裂

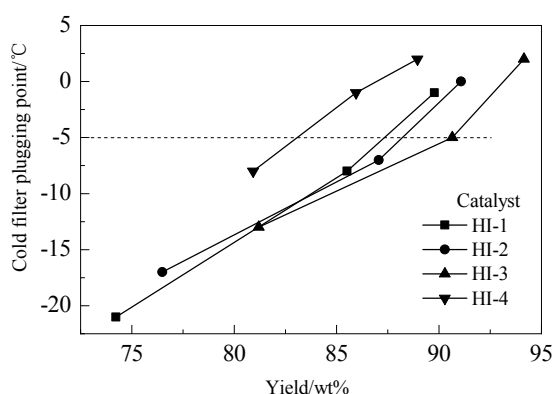


图 5 用不同催化剂时柴油收率对其冷滤点的影响
Fig.5 Effect of diesel yield on cold filter plugging point of diesel for different catalysts

表 4 不同 Zn 含量的分子筛催化剂的柴油异构化性能

Table 4 Hydroisomerization performance of heavy diesel using catalysts with different Zn contents

Catalyst	Temperature/°C	Product distribution/%						Cold filter plugging point/°C
		C ₁₋₂	LPG	<150 °C	150~280 °C	280~370 °C	>150 °C	
HI-1	330	0.10	1.52	3.23	17.19	50.80	95.16	—
	335	0.20	3.02	7.00	22.65	46.14	89.78	-1
	340	0.30	4.83	9.36	21.58	43.95	85.51	-8
	345	0.52	8.39	16.88	23.38	36.86	74.22	-21
HI-2	330	0.07	0.88	1.68	14.90	52.97	97.37	—
	335	0.16	2.65	6.11	19.93	48.31	91.08	0
	340	0.26	4.52	8.16	19.05	46.18	87.06	-7
	345	0.49	7.92	15.11	23.07	38.46	76.49	-17
HI-3	330	0.10	0.58	1.51	7.77	59.67	97.80	—
	335	0.17	2.01	3.67	15.96	50.83	94.15	2
	340	0.32	4.24	5.79	17.63	47.49	90.65	-5
	345	0.48	6.53	12.78	22.52	39.32	80.20	-13
HI-4	315	0.18	0.88	6.56	22.17	56.56	92.38	—
	320	0.30	1.48	9.27	26.35	52.45	88.95	2
	325	0.30	1.47	12.29	29.23	48.80	85.95	-1
	330	0.34	1.51	17.22	36.24	40.74	80.93	-8

4 结 论

以金属 Ni 为加氢组分, 用 Zn 对载体 ZSM-22 分子筛进行改性以调变其酸性, 以费托重柴油为原料考察了催化剂的加氢异构性能, 得到以下结论:

(1) 多次离子交换对分子筛结构影响较小, 且 Zn 在分子筛表面呈高度分散状, 堵塞部分孔道导致改性分子筛比表面积、孔容和孔径略有降低。

(2) 分子筛负载 Zn 降低了 B 酸与 L 酸的比值(B/L), 且随 Zn 负载量增加, 分子筛 B/L 值降低, 异构烃收率提高, 有效抑制了柴油裂解反应, 柴油收率提高。

(3) 负载 Zn 可明显降低重型柴油的冷滤点, 随 Zn 负载量提高, 柴油冷滤点上升。在金属加氢性能相同时, 减少 B 酸量有利于提升催化剂上金属位与酸性位的匹

配及重型柴油的异构性能。用 HI-3 催化剂时, 产物柴油的冷滤点达到-10#柴油要求时, 收率仍高达 90.65%, 表现出优异的工业应用前景。

表 4 为不同 Zn 负载量的分子筛催化剂在不同反应温度下重型柴油的加氢异构性能, C₁₋₂ 和液化石油气 (Liquefied Petroleum Gas, LPG) 为气相色谱在线分析的气体产物, 其中 C₁₋₂ 为碳数 1 和 2 的烷烃和烯烃, 液化石油气主要成分为碳数 3 和 4 的烷烃和烯烃, <150 °C, 150~280 °C 和 280~370 °C 分别代表不同馏分段, 通过模拟蒸馏结果计算得出。由表可知, 柴油冷滤点相似时, Zn 改性 ZSM-22 分子筛催化剂的柴油收率(>150 °C 的产物分布)明显提高, 随 Zn 含量增加, 柴油收率逐渐增加。

配及重型柴油的异构性能。

(4) 使用所制 Zn 负载量为 0.42wt% 的催化剂 Zn02-3, 在柴油的冷滤点达国六车用柴油标准-10#柴油要求 (冷滤点-5 °C) 时, 柴油收率仍高达 90.65%。

参考文献

- [1] 李大东. 加氢处理工艺与工程 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2004: 170-200.
- [2] Li D D. Hydrotreating processes and engineering [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2004: 170-200.
- [3] Maxwell I E. Zeolite catalysis in hydroprocessing technology [J]. Catalysis Today, 1987, 1(4): 385-413.
- [4] Ward J W. Hydrocracking processes and catalysts [J]. Fuel Process Technology, 1993, 35(1): 55-85.
- [5] Xiang H W, Yang Y, Li Y W. Indirect coal-to-liquids technology from fundamental research to commercialization [J]. Scientia Sinica Chimica, 2014, 44(12): 1876-1892.

- [5] de Klerk A. Environmentally friendly refining: Fischer-Tropsch versus crude oil [J]. *Green Chemistry*, 2007, 9(6): 560–565.
- [6] Deldari H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 293(1): 1–10.
- [7] Zhang M, Chen Y J, 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.
- [8] Hengsawad T, Srimingkwanchai C, Butnark S, et al. Effect of metal–acid balance on hydroprocessed renewable jet fuel synthesis from hydrocracking and hydroisomerization of biohydrogenated diesel over Pt-supported catalysts [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(5): 1429–1440.
- [9] 韩崇仁. 加氢裂化工艺与工程 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2001: 132–279.
- Han C R. Hydrocracking technology and engineering [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2001: 132–279.
- [10] Maesen T L M, Schenk M, Vlught T J H. The shape selectivity of paraffin hydroconversion on TON⁺, MTT⁺, and AEL⁺ type sieves [J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 188(2): 403–412.
- [11] Niu P Y, Xi H J, Ren J, et al. High selectivity for *n*-dodecane hydroisomerization over highly siliceous ZSM-22 with low Pt loading [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(21): 5055–5068.
- [12] Muraza O, Abdul-Lateef A, Tago T, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of submicron ZSM-22 zeolite and their applications in light olefin production [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2015, 206: 136–143.
- [13] Jamil A K, Muraza O, Al-Amer A M, et al. Microwave-assisted solvothermal synthesis of ZSM-22 zeolite with controllable crystal lengths [J]. *Particuology*, 2016, 24: 138–141.
- [14] 王宏浩, 刘粟饶, 张怀科, 等. ZSM-22 分子筛的合成、表征及烷基化性能研究 [J]. *燃料化学学报*, 2016, 44(8): 1010–1016.
- Wang H H, Liu S Y, Zhang H K, et al. Synthesis and characterization of ZSM-22 zeolites and their catalytic performance in alkylation reaction [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2016, 44(8): 1010–1016.
- [15] Abudawood R H, Alotaibi F M, Garforth A A. Hydroisomerization of *n*-heptane over Pt-loaded USY zeolites: effect of steaming, dealumination, and the resulting structure on catalytic properties [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(17): 9918–9924.
- [16] Soualah A, Lemberon J L, Pinard L, et al. Hydroisomerization of long-chain *n*-alkanes on bifunctional Pt/zeolite catalysts: effect of the zeolite structure on the product selectivity and on the reaction mechanism [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 336(1/2): 23–28.
- [17] 孟庆磊, 刘百军, 盖有东, 等. Y/ASA 复合材料的制备及加氢裂化性能 [J]. *燃料化学学报*, 2012, 40(3): 354–358.
- Meng Q L, Liu B J, Gai Y D, et al. Synthesis and hydrocracking performance of Y/ASA composite [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, 40(3): 354–358.
- [18] 张学军, 王宗贤, 郭爱军, 等. 高中油型加氢裂化催化利用 Y 型沸石的改性研究 [J]. *燃料化学学报*, 2008, 36(5): 606–609.
- Zhang X J, Wang Z X, Guo A J, et al. Modification of zeolite Y for preparation of the maximizing middle distillates hydrocracking catalyst [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2008, 36(5): 606–609.
- [19] 徐如人. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2014: 13–16.
- Xu R R. Molecular sieves and porous materials chemistry [M]. Beijing: Science Press, 2014: 13–16.
- [20] 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]. *Journal of Catalysis*, 2015, 330: 485–496.
- [21] Wang Y D, Tao Z C, Wu B S, et al. Effect of metal precursors on the performance of Pt/ZSM-22 catalysts for *n*-hexadecane hydroisomerization [J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 322: 1–13.
- [22] Huybrechts W, Vanbutsele G, Houthoofd K J, et al. Skeletal isomerization of octadecane on bifunctional ZSM-23 zeolite catalyst [J]. *Catalysis Letters*, 2005, 100(3/4): 235–242.
- [23] Baek S H, Lee W Y. Dealumination of Mg-ZSM-22 and its use in the skeletal isomerization of 1-butene to isobutene [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 168(1): 171–177.
- [24] Baek S H, Lee K M, Lee W Y. Skeletal isomerization of 1-butene into isobutene over Mg-ZSM-22 modified by the deposition of silicon alkoxide [J]. *Catalysis Letters*, 1998, 52(3/4): 221–225.
- [25] Strode P, Neyman K M, Kniizinger H, et al. Acidic properties of [Al], [Ga] and [Fe] isomorphously substituted zeolites: density functional model cluster study of the complexes with a probe CO molecule [J]. *Chemistry Physical Letters*, 1995, 240(5/6): 547–552.
- [26] Stave M S, Nicholas J B. Density functional studies of zeolites. 2. structure and acidity of [T]-ZSM-5 models (T=B, Al, Ga and Fe) [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(41): 15046–15061.
- [27] Liu S Y, Ren J, Zhang H K, et al. Synthesis, characterization and isomerization performance of micro/mesoporous materials based on H-ZSM-22 zeolite [J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 335: 11–23.
- [28] Chen Z Q, Liu S Y, Wang H H, et al. Synthesis and characterization of bundle-shaped ZSM-22 zeolite via the oriented fusion of nanorods and its enhanced isomerization performance [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 361: 177–185.
- [29] Parry E P. An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. characterization of surface acidity [J]. *Journal of Catalysis*, 1963, 2(5): 371–379.
- [30] Li D, Li F, Ren J, et al. Rare earth-modified bifunctional Ni/HY catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 241(1): 15–24.
- [31] Guo L, Bao X J, Fan Y, et al. Impact of cationic surfactant chain length during SAPO-11 molecular sieve synthesis on structure, acidity, and *n*-octane isomerization to di-methyl hexanes [J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 294(10): 161–170.
- [32] Zeng S Q, Blanchard J, Breyse M, et al. Post-synthesis alumination of SBA15 in aqueous solution: a versatile tool for the preparation of acidic Al-SBA15 supports [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2005, 85(3): 297–304.
- [33] Biscardi J A, Meitzner G D, Iglesia E. Structure and density of active Zn species in Zn/H-ZSM-5 propane aromatization catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 179(1): 192–202.
- [34] Braun G, Fetting F, Schoeneberger H. Isomerization of *n*-hexane and *n*-pentane over various bifunctional zeolitic catalysts: molecular sieves-II [M]. Washington D C: American Chemical Society, 1977: 504–514.