综述与专论

DOI：10.11949/0438-1157.20260883

SAF合成体系长链烷烃异构化与加氢裂化催化材料研究进展

唐雨佳，杨平，刘锋，张乐

（中石化石油化工科学研究院有限公司，北京 100083）

摘要： 可持续航空燃料（SAF）是航空运输业实现碳减排的核心发展路径，当前全球已获批11条SAF生产或共炼技术路线，其中油脂加氢（HEFA）工艺是当前SAF商业化生产的主导路线，费托（FT）合成路线具备近期工业化落地的良好前景。HEFA脱氧产物与FT合成所得烃类组分富含长链正构烷烃，普遍存在碳数分布偏重、分子支化度低和低温流动性不足等问题，无法满足航煤馏程、密度、冰点等关键质量标准，必须经异构化、加氢裂化反应进行分子结构重构。长链正构烷烃异构化与加氢裂化过程多采用双功能催化剂体系，反应活性与产物分布受金属中心特性、酸中心性质、孔道结构及金属-酸协同效应等多种因素共同影响。本文围绕HEFA和FT路线中长链正构烷烃的分子重构过程，综述以分子筛、无定形硅铝、介孔硅铝及其复合材料为酸性组分的双功能催化材料研究进展，重点讨论金属-酸功能匹配、酸位分布及孔道传质对支链生成、裂化程度和产物选择性的影响，并结合两类路线的原料特点提出催化剂设计与评价的研究方向，为高选择性SAF专用催化剂开发提供参考。

关键词： SAF；长链烷烃；分子筛；异构化；加氢裂化

中图分类号： TQ 426.95　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-13

Research progress on catalytic materials for isomerization and hydrocracking of long-chain alkanes in SAF synthesis system

TANG Yujia, YANG Ping, LIU Feng, ZHANG Le

(*SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing, Co., Ltd., Beijing* 100083, *China*)

Abstract: Sustainable aviation fuel (SAF) is a key pathway for reducing carbon emissions from aviation. To date, eleven SAF production or co-processing pathways have been approved worldwide. Among these, hydroprocessed esters and fatty acids (HEFA) dominate commercial SAF production, while Fischer-Tropsch (FT) synthesis offers promising prospects for near-term industrial deployment. The hydrocarbon components obtained from HEFA deoxygenation and FT synthesis are rich in long-chain n-alkanes, commonly exhibiting a carbon number distribution skewed toward higher values, low molecular branching, and poor low-temperature fluidity. These characteristics fail to meet critical quality specifications for aviation kerosene, such as distillation range, density, and freezing point, necessitating molecular restructuring through isomerization and hydrocracking reactions. These reactions are generally carried out over bifunctional catalysts, whose activity and product distribution are jointly governed by metal-site characteristics, acid-site properties, pore architecture, and metal-acid synergistic effects. Focusing on the molecular restructuring of long-chain *n*-alkanes in HEFA and FT routes, this review summarizes

收稿日期： 2026-06-25　　**修回日期：** 2026-09-22

通信作者： 张乐（1974—），女，博士，研究员，zhangle.ripp@sinopec.com

第一作者： 唐雨佳（2000—），女，博士研究生，tangyujia.ripp@sinopec.com

基金项目： 国家自然科学基金-联合基金重点支持项目（U25B20107）

引用本文： 唐雨佳, 杨平, 刘锋, 张乐. SAF合成体系长链烷烃异构化与加氢裂化催化材料研究进展[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-13

Citation: TANG Yujia, YANG Ping, LIU Feng, ZHANG Le. Research progress on catalytic materials for isomerization and hydrocracking of long-chain alkanes in SAF synthesis system[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-13

advances in bifunctional catalysts with molecular sieves, amorphous silica–alumina, mesoporous silica–alumina, and their composites as acidic components. Particular attention is paid to the effects of metal–acid balance, acid-site distribution, and transport within pores on branching, cracking extent, and product selectivity. Research directions for catalyst design and evaluation are proposed in light of the feedstock characteristics of the two routes, providing guidance for the development of highly selective catalysts for SAF production.

Keywords: SAF; long–chain alkane; zeolite; isomerization; hydrocracking

引 言

交通运输行业是我国能源消耗与碳排放的重要领域之一。其中，航空运输业动力系统对燃料的能量密度、低温耐受性、安全性等方面要求极为严苛，当前仍高度依赖传统石油基航空煤油。航空煤油燃烧产生的二氧化碳排放量占航空运输全产业链碳排放总量的79%左右，是航空业碳排放的主要来源。该背景下，依托可再生资源制备SAF已成为航空业低碳转型、落实双碳目标的核心路径与行业共识。SAF由生物质、废弃物等可再生原料制备而成，全生命周期温室气体减排率可达50%~80%，随着技术迭代升级，未来有望实现净零甚至负碳排放，减排潜力突出[1-2]。

目前，美国材料与试验协会ASTM D7566/D1655标准已批准11条SAF生产或共炼技术路线，主要包括HEFA、费托合成（FT–SPK）、醇合成煤油（ATJ–SPK）、催化水热解法（CHJ）等[3]。各类技术路线在原料多样性、减排效能、工艺复杂性等方面各有优势，但受限于技术成熟度与生产成本，HEFA是当前SAF供应的主导技术路线，且未来5~10年仍将是SAF产能扩张的核心主力。现阶段HEFA路线的代表性工艺包括中国石化石油化工科学研究院（石科院）开发的SRJET工艺、美国UOP公司开发的Ecofining工艺、芬兰Neste Oil公司开发的NExBTL工艺和丹麦TOPSOE公司的Hydroflex工艺等。其中，石科院开发的SRJET技术于2011年在镇海炼化10万吨/年装置上实现工业应用，以餐饮废油为原料生产的生物航煤，各项性能均满足GB6537–2018标准，不仅获得了亚洲首张可持续生物材料圆桌会议认证（RSB认证），还于2024年在国产大飞机C919上成功试飞，标志着我国生物航煤技术进入商业化新阶段[4]。2025年12月，中国科学院大连化学物理研究所开发的加氢异构技术在蓝鲸生物能源（浙江）有限公司50万吨/年废弃油脂加工装置上开车成功，该技术可通过调整工艺参数实现全产超低凝生物柴油、SAF联产超低凝生物柴油及全产SAF三种产品方案，为生物燃料产业提供了一个可复制的技术范式[5]。然而，HEFA路线的长期扩张仍受到可持续脂质原料供应规模、收集体系及成本波动等因素制约，2030年后SAF产能扩张的规模化发展将依托原料来源更广、供给稳定性更强的非油脂路线。其中，FT路线凭借其技术成熟度较高、规模化基础较好、原料适配性广等优势，成为近期最具有工业化落地潜力的非油脂SAF合成路线之一[6]。

HEFA与FT合成路线的原料体系、反应机理与工艺路径存在本质差异，但其产物提质的核心技术痛点一致。HEFA工艺以油脂、脂肪酸或废弃油脂为原料，经加氢脱氧（HDO）脱除氧等杂质原子，同时生成碳数为15~18的长链正构烷烃；再经加氢异构单元进行分子结构调控，使长链正构烷烃发生深度异构化与选择性裂化反应，最终得到碳数9~17、高异构化程度的航煤馏分。FT路线则采用农林废弃物等含碳原料，先经高温气化、费托合成得到碳数分布较宽的长链烷烃，其中重质FT蜡以C_{20+}长链正构烷烃为主；长链烷烃再经加氢裂化、异构化反应得到航煤馏分。两条技术路线的初级产物均以长链正构烷烃为核心组分，普遍存在正构烷烃占比高、分子支化度不足、碳数分布与标准航煤馏分匹配度较低的共性难题，必须通过异构化、加氢裂化等二次反应对长链烷烃进行分子重构，精准调控产物分子结构与碳数分布，才能使产品密度、馏程、冰点等关键指标满足航空煤油的严苛要求。值得注意的是，长链烷烃深度异构化过程通常伴随过度裂化反应，难以同时兼顾航煤收率与质量，这已成为制约HEFA、FT路线生产成本与规模化应用的核心技术瓶颈。

综上，精准调控长链烷烃异构化深度、C—C键断裂位置及二次裂化程度，是突破SAF收率限制、提升产品质量的关键。基于此，本文系统综述长链烷烃异构化与加氢裂化反应的反应机理及关键催化材料研究进展，重点剖析酸性组分、金属位及二

者协同调控的迭代发展规律及其对反应转化率、选择性与产物性能的调控机制，旨在为高效SAF专用催化剂设计与工艺优化提供技术参考。

1 长链烷烃异构化与裂化反应机理

长链烷烃异构化与加氢裂化反应遵循经典金属-酸双功能催化机理，路径如图1所示，异构化与裂化反应的耦合竞争关系是制约反应性能与精准调控产物分布的核心瓶颈。在双功能催化剂体系中，金属中心承担脱氢与加氢功能：原料中的长链正构烷烃在金属位点经脱氢反应生成烯烃中间体，反应过程中生成的烯烃中间体发生加氢饱和反应生成烷烃产物；酸性位点承担异构化、裂化等碳正离子反应功能，烯烃中间体扩散至酸性位点、经质子化作用形成碳正离子，通过氢转移、甲基迁移、质子化环丙烷中间体等多种路径实现骨架异构化，生成支链烷烃异构体；或者，碳正离子通过β-断裂、加氢生成低碳数烷烃[7-8]。

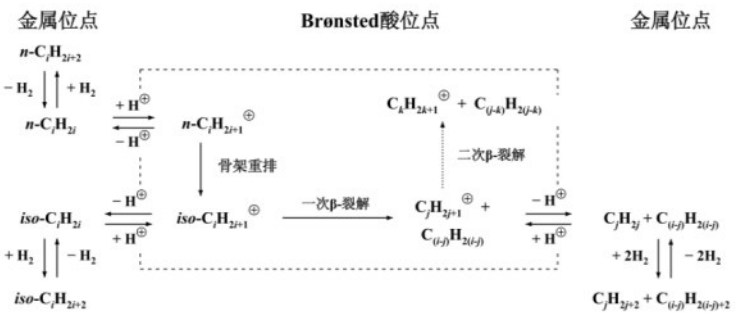

图1 长链正构烷烃异构化与加氢裂化双功能反应机理[8]

Fig.1 Classical mechanism of isomerization and hydrocracking of an *n*-alkane on a bifunctional catalyst[8]

金属-酸功能的协同匹配是调控长链烷烃可控重构的核心，二者协同是影响转化深度与目标产物选择性的关键。当金属中心不足或功能偏弱时，其加氢-脱氢能力与酸催化转化速率不匹配，加/脱氢能力不足，烯烃中间体在酸中心停留时间及其接触酸中心几率会增加，导致过度裂化反应发生或积炭前驱体生成；这一过程还受酸强度、酸密度、孔道传质效率、反应温度和氢分压等多因素协同调控[9-10]。当金属功能满足反应需要时，继续提高金属负载量对反应性能的提升有限，且会增加催化剂生产成本；对于具有明显氢解活性的金属，还可能产生甲烷等低价值产物[11-12]。此外，金属前驱体[13]、载体性质和制备过程[14-15]会影响金属-载体相互作用、金属颗粒的迁移与团聚，进而改变可接近金属中心的数量[15]。除活性中心数量、强度外，金属位与酸位空间距离上的匹配也非常关键，可通过调节中间体的传递效率，影响两类功能的协同及产物选择性[16]。

在双功能协同催化基础上，分子筛催化材料的孔道拓扑结构、择形效应及酸性位点分布是调控反应选择性的另一个核心因素。针对目前常用的一维十元环孔道分子筛体系，多采用孔口催化与“钥匙-锁”吸附模型解释长链正构烷烃异构产物的支链位置分布规律（图2）[17-18]。在孔口吸附模式下，碳链一端部分进入单个孔口，该构型有利于形成靠近链端的甲基支链。对于较长碳链，其两端可分别进入不同孔口，形成“钥匙-锁”吸附构型，从而有利于在更靠近碳链中部的位置形成支链。两种吸附模型体现了分子吸附构型对骨架异构化选择性的影响[17-18]。后续研究发现，在正庚烷体系中，端位甲基异构体的富集也可由孔内反应性与扩散性的耦合关系解释[19]。孔道限域还可通过影响裂化前驱异构体的相对丰度及裂化路径，改变异构化与裂化反应的竞争关系[20]。因此，对择形作用的判断还需结合反应分子结构、孔道特征及反应条件等因素。

2 长链烷烃异构化催化材料研究进展

目前，加氢异构化反应研究多采用长链正构烷烃作为模型化合物，聚焦于分子筛孔道结构、酸性及金属-酸协同对支链化程度、异构化反应活性和选择性等的影响规律研究，以及高性能催化材料和催化剂研发等方面，并与适度裂化调节碳数分布的要求相结合，为SAF催化材料设计提供构效关系依据。面向SAF生产需求，以AEL、TON、RFE等拓扑结构分子筛及相关催化材料为重点，从分子筛的孔

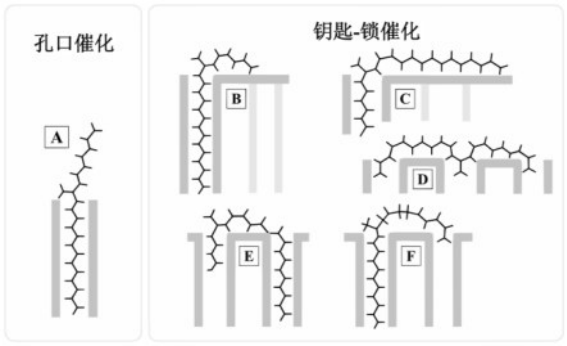

图2　甲基二十一烷在ZSM-22上的孔口催化(A)、钥匙-锁催化(B~F)吸附构型[17-18]

Fig.2　Adsorption configurations of MC21 molecules on ZSM-22 under pore-mouth catalysis (A) and key-lock catalysis (B-F) [17-18]

道结构、晶粒形貌、酸性位可及性及金属-酸协同等方面，阐述分子筛和催化剂性质对长链烷烃反应性能、异构化与裂化选择性调控的影响规律。

2.1　SAPO-11分子筛

SAPO-11具有AEL拓扑结构，由一维10元环椭圆孔道构成。早期蜡异构化和正构烷烃模型反应研究表明，Pt/SAPO-11[21-22]双功能催化剂能够在较高液体收率下促进正构烷烃向异构烷烃转化，且产物以单支链异构体为主，多支化异构体和深度裂化产物相对较少。其原因在于SAPO-11具有一维10元环中孔结构和相对温和的Brønsted酸(B酸)酸性，可在提供骨架重排活性的同时抑制尺寸较大的多支化碳正离子形成及后续β-裂解反应发生。然而，传统SAPO-11晶粒尺寸较大，易导致反应中间体滞留，进而引发二次裂化与积炭生成。引入介孔与降低晶粒尺寸常被用于改善扩散，Wang等[23]使用Al基MOF衍生物作为介孔剂制备多级孔SAPO-11，发现引入介孔的同时降低了晶粒聚集并改善Si分布，使催化剂具有更多中等强度B酸中心和更高正癸烷支链异构化性能。因SAPO-11的一维10元环孔道沿特定晶向延伸，单纯减小总晶粒尺寸并不一定会缩短有效扩散路径。因此，片层化和取向生长是近年来更精细的形貌调控方向。Li等[24]通过调控水热合成条件获得沿a轴方向优先生长的SAPO-11，使[100]晶面更薄、更大，从而提高酸中心可接近性和长链烷烃产物扩散能力，如图3所示。Dai等[25]制备了b轴取向的多层花状SAPO-11分子筛，通过调控片层厚度和多级孔结构改善了NiWS/SAPO-11的扩散性能，与传统相比，片层组装型层级结构更有利于暴露可接近酸中心并降低中间体滞留。

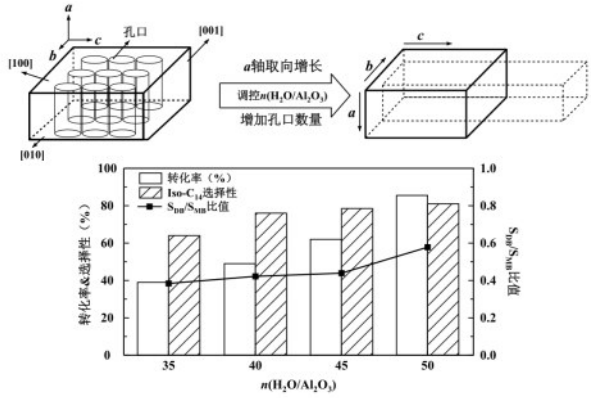

图3　a轴取向生长的SAPO-11通过优化[100]晶面结构增强孔口可及性并促进长链烷烃异构化[24]

Fig.3　Enhanced pore-mouth accessibility and promoted hydroisomerization of long-chain *n*-alkanes over a-axis-oriented SAPO-11 through optimization of the [100] crystal facet[24]

另一方面，由于SAPO-11酸性相对温和，很多研究者通过改变晶化方式[26]和溶剂环境[27]、杂原子/金属改性[26,28]和孔结构调控[29]等方式，构建适量中强B酸中心并提高有效酸位利用率。Dai等[30]采用超重力-旋流辅助水热晶化改善SAPO-11孔道结构与酸性，使NiW/SAPO-11表现出更优的异构化动力学特征。随后，Dai等[31]又通过醇-水蒸气诱导自组装方法改善SAPO-11孔结构和酸性，促进了SAPO-11中硅物种的分散并抑制SAPO-11形成过程中的奥斯特瓦尔德熟化现象，提高了正十六烷异构化深度、目标产物选择性和抗失活能力。这表明，通过调节SAPO-11酸中心强度、密度及空间分布，可以控制异构化与裂化反应的竞争关系，使反应中间体能够优先发生骨架重排而非连续β-裂解。

2.2　ZSM-22分子筛

ZSM-22是典型的具有TON拓扑结构的一维10元环中孔分子筛。早期研究发现Pt/ZSM-22能够在较低裂化率下获得较高单支链异构体选择性，因此长期被视为润滑油脱蜡和柴油低温性能改善的重要催化材料[17]。早期研究采用孔口催化及“钥匙-锁”吸附模型解释了Pt/ZSM-22上长链烷烃支链位置分布规律[17-18,32]，后续研究发现支链位置选择性还受孔内反应与扩散行为的影响[19]。

由于ZSM-22一维孔道狭长且缺乏交叉孔道，反应物和异构烯烃中间体的传质行为对产物分布影响显著。因此，ZSM-22分子筛的研究多围绕孔口酸中心调控、外表面酸性改性、改善孔口可及性、

缩短扩散路径及强化中间体脱附扩散等方式展开。Xiong等[33]采用聚六亚甲基双胍模板法制备的层级ZSM-22可在保持TON骨架的同时引入介孔和更高外表面积，将正十六烷加氢异构化收率提高至76.6%。模板剂保护辅助碱处理[34]、柠檬酸处理[35]和硅羟基修复[36]等方法也被用于调节晶体缺陷和提高孔道连通性，以改善ZSM-22对正构烷烃的异构化性能。在酸中心分布调控方面，Choudhury等[37]将Pt/H-ZSM-22中的酸中心区分为孔口酸中心、微孔内部酸中心以及孔口桥联酸中心，并指出不同位置酸中心具有不同的吸附、质子化和反应贡献。基于这一认识，很多研究者通过刻蚀/选择性脱铝调节框架缺陷与酸位分布[38]、外表面酸中心钝化[39]以及表面包覆诱导的空间隔离[39-40]等策略调控酸中心空间分布，以削弱外表面非选择性裂化和微孔内过度裂化，使反应更倾向于孔口择形异构化。Niu等[39]通过外延生长构建核壳型ZSM-22，证明高硅壳层可钝化外表面酸中心，但单纯削弱外表面酸性会促使分子更易进入微孔并引发内部裂化反应；进一步进行微孔部分封堵后，可将反应限制于孔口区域，从而抑制深度裂化并提高n-C_{12}异构化收率至80.4%。

2.3 ZSM-48分子筛

ZSM-48是具有RFE骨架类型和一维十元环直孔道的中孔分子筛，孔道截面相对更接近圆形，线性孔道较为规整，兼具一定择形性和较好的长链烷烃可及性，在加氢异构化领域受到广泛关注[41]。但随着长链烷烃碳数的增加，尤其是加工FT蜡时，扩散限制逐渐成为影响ZSM-48异构化性能的重要因素。Zhang等[42]通过重结晶方法在晶体外层构建Al富集区域，在维持ZSM-48结构的同时将系列催化剂有效扩散系数提高53%~102%，并使催化剂在相近转化率下的转化频率（TOF）提高14%~63%。Xu等[43]通过十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）限制晶体生长和采用柠檬酸后处理构建多级孔ZSM-48，分别引入晶间介孔和晶内介孔并削弱过强酸性，使Pd/Z48-0.2CA催化剂上n-C_{16}的异构产物收率提高至68.8%。另外，与SAPO-11、ZSM-22分子筛类似，酸中心精细分布也是ZSM-48分子筛优化的另一重要方向。Zhang等[44]通过调节模板剂脱除温度改变ZSM-48微孔通道内酸性中心由外表面向微孔内部延伸的分布深度，发现酸中心分布不仅影响n-C_{12}的扩散行为，还会改变单支链/多支链异构体比例和裂化选择性。当酸性中心分布深度降低时，烯烃反应中间体的扩散限制减弱，显著抑制了过度裂化反应，将n-C_{12}异构化最大收率提高了7.5%。Wei等[45]采用铌（Nb）对ZSM-48进行改性，通过分散Nb物种覆盖部分酸性中心以抑制二次裂化反应的发生，同时借助Nb与Pt之间的相互作用有效阻止Pt颗粒的迁移与聚集，使Pt/Nb-ZSM-48在n-C_{16}加氢异构化反应中展现出更高的异构体选择性与稳定性，如图4所示。Meng等[46]通过构建线状、棒状或花冠状ZSM-48并调节硅铝比，可同步改变Pt分散度、金属位点与质子酸位点的浓度比值和外表面可接近酸中心数量，在提高n-C_{16}异构化活性的同时抑制过度裂化。

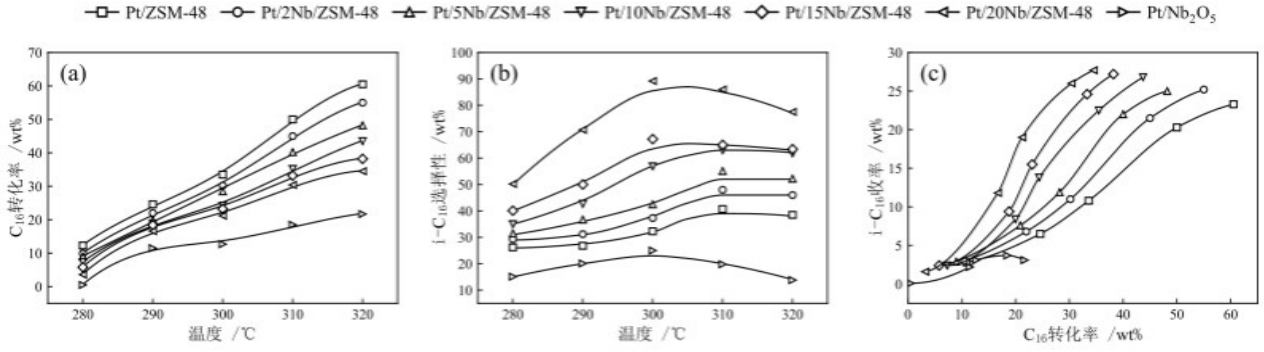

图4 不同含量Nb改性的Pt/ZSM-48催化剂上n-C_{16}（a）的转化率、i-C_{16}（b）的选择性以及i-C_{16}（c）的产率[45]

Fig.4 Conversion of n-C_{16} (a), i-C_{16} selectivity (b), and i-C_{16} yield (c) over Nb-modified Pt/ZSM-48 catalysts with different Nb contents[45]

2.4 其他一维孔道分子筛催化材料

除SAPO-11、ZSM-22和ZSM-48外，ZSM-23、SAPO-31、SAPO-41、ZSM-12等也被用于长链正构烷烃加氢异构化研究。这些材料在孔道尺寸、孔口形貌、酸位分布和扩散行为方面各具特点，为阐释孔道拓扑、酸中心位置、支链结构与异构/裂化选择

性之间的关联提供了模型体系。

ZSM-23具有MTT拓扑结构和一维10元环孔道，其孔道空间较窄，具有较强择形约束、较高单支化选择性和特殊裂化位置倾向。Gao等[47]比较Pt/ZSM-22与Pt/ZSM-23对n-C_{12}异构化能力时发现，Pt/ZSM-23更倾向于在靠近链中部位置发生C—C键断裂，而Pt/ZSM-22更容易发生端部裂化，这一差异主要归因于孔道拓扑而非单纯酸性差异。通过对ZSM-23分子筛进行多级孔构建[48]、强酸中心削弱[49]、非贵金属化及金属-酸协同调控[50]，可改善其对HEFA或FT来源长链烷烃的选择性异构化性能。

SAPO-31和SAPO-41属于SAPO类一维中孔分子筛，其研究重点主要集中在孔口尺寸[51]、扩散系数[52]和金属-酸协同[52-53]之间的关系。Wu等[51]对Pd/SAPO-11、Pd/SAPO-31和Pd/SAPO-41的系统比较表明，不同SAPO分子筛的孔口尺寸会显著改变n-C_{16}及其单支链异构体的自扩散系数，其中Pd/SAPO-31因扩散性能和金属-酸平衡较优，实现了最高85.0%的i-C_{16}收率。除此以外，Zhang等[52]对层级SAPO-31纳米颗粒的研究表明，纳米化和层级孔结构能够提高长链烷烃扩散效率，并改善Pd位点与酸中心之间的协同作用。总体而言，SAPO-31/41酸性相对温和，裂化倾向较低，其研究价值在于通过调节有效孔口尺寸和一维孔道扩散行为，优化长链烷烃异构化中的金属-酸协同效率，从而在较低裂化损失下实现较高异构烷烃收率。

ZSM-12具有MTW拓扑和一维12元环孔道，对长链烷烃和支化中间体进入孔道的空间限制较弱，提高了长链烷烃对孔内酸中心的可及性。Wang等[54]对多种一维分子筛在n-C_{16}加氢异构化反应中的应用进行了比较，发现Pt/ZSM-12相较于10元环分子筛更倾向于生成多支链异构体，表明其12元环孔道为体积较大的支化中间体形成提供了更宽松的空间环境。ZSM-12的优势在于适合较深异构化，但其孔道限域较弱，若酸性过强或酸位密度过高，易促进多支化中间体进一步β-裂解，增加裂化损失。

2.5 复合异构化催化材料

与单一分子筛异构化催化剂相比，复合体系兼具不同材料的孔结构特征、酸性特征和扩散性质，可通过孔道限域效应与酸性功能的协同调控，进一步优化长链烷烃异构化反应的活性与选择性。按组分性质不同，可分为分子筛-分子筛复合体系和分子筛-无定形硅铝复合体系。

在分子筛-分子筛复合体系中，Wang等[55]将ZSM-22引入SAPO-11合成凝胶中，制备了ZSM-22/SAPO-11复合分子筛并用于n-C_{10}加氢异构化。结果发现该材料兼具ZSM-22较强孔口择形能力和SAPO-11温和酸性，有助于提高反应物扩散性能和酸中心可接近性，支链异构体选择性提升至87.7%。复合分子筛还可通过晶化过程中的界面耦合作用，对酸中心分布、晶粒尺度以及孔道连通性加以改变。

在分子筛-无定形硅铝复合体系中，Wang等[56]制备了ZSM-22/ASA复合材料，将ZSM-22型一维微孔的择形异构化能力与无定形硅铝（ASA）的开放介孔和温和酸性结合起来，在两相界面形成了额外的Si—O—Al结构，使得催化剂具备适宜的酸强度以及利于扩散的孔道结构，提高了多支链异构体选择性。

除组成外，两相界面及核壳等空间组织方式也会影响反应性能，Wang等[57]构筑了以USY分子筛为核、介孔硅铝酸盐（MSA）为壳的核壳型双功能催化剂，具有弱酸性的外层MSA壳提供介孔扩散通道并选择性地使Pt局限于壳层，USY强酸核层与Pt金属中心之间形成纳米尺度邻近度，该催化剂用于n-C_{16}加氢异构化时有效抑制了过度裂化反应并提高了支链异构体选择性。与上述复合体系相比，该体系更强调核壳结构对金属位置及中间体传递路径的调控。

复合材料可通过协调孔道连通性、界面酸性及金属-酸空间分布，强化支链生成并抑制连续裂化。后续还需进一步明确各组分及界面的作用，结合长链烷烃的扩散与反应路径分析，优化复合结构。

2.6 异构化催化剂金属-酸性协同

现有异构化催化剂多采用Pt、Pd贵金属体系[51-53,58-59]，也有一些研究采用NiWS等过渡金属硫化体系[25]。金属活性位的性质、数量、可及性和载体的酸性、孔道扩散等是影响金属-酸协同的关键因素。

Regali等[60]考察了Pt/SiO_2-Al_2O_3中Pt负载量的影响，结合酸性载体、吡啶毒化和氢分压实验发现酸位被吡啶抑制后，转化率显著下降、CH_4和线性裂化产物仍保持较高生成速率，表明过量金属中心强化了直接氢解反应，造成过度裂化与低价值产品的生成。与之相反，Parfenov等[50]研究了Ni/ZSM-23体

系Ni负载量的影响，发现Ni含量由2 wt%提高至5 wt%，n-C_{16}的转化率及i-C_{16}产率显著提升；但Si/Al=50的中等酸性样品上i-C_{16}产率最高，而非酸量最多的催化剂。这表明金属负载量与载体酸性之间存在明显的协同匹配关系，应根据金属体系、载体酸性及二者的协同关系进行综合调控。

此外，金属粒径、分散度及电子状态也是关键影响因素。Li等[58]采用室温电子还原方法制备Pt-Pd/ZSM-22催化剂，利用双金属表面结构和金属/酸比优化，提高异构烯烃中间体在金属位上的吸附与加氢效率，在n-C_{16}异构化中获得高达82.9%的i-C_{16}收率。Wang等[61]以CrO_x修饰Ni/ZSM-23，发现CrO_x与Ni之间的相互作用能够减小Ni颗粒尺寸并提高Ni周围电子密度，$Ni_{2.0}Cr_{2.0}$/ZSM-23的反应速率和TOF均高于单金属Ni/ZSM-23，n-C_{16}异构化最高收率达到82.9%，高于Pt/ZSM-23参比剂。

除数量与性质外，金属-酸性两类活性中心空间上的匹配是影响双功能协同的另一关键因素。Zhao等[62]在Pt/ZSM-48/Al_2O_3体系中改变Pt沉积位置，将金属-酸距离由纳米级扩展至微米尺度，并以中间体在相邻金属位之间经历的平均酸催化步骤数(n_{as})描述二者紧密程度。具有纳米尺度邻近关系的Pt/A-48，其中间体仅经历约1.4次酸催化步骤，i-C_{16}选择性达到87%，且选择性随n_{as}增大近似线性下降，表明过长的中间体传递路径会增加其重复质子化、异构化及β-裂解的机会。此外，Yue等[63]构建亚纳米Pt团簇原位包覆的分级Pt@SAPO-11-H，并利用嵌段共聚物P123诱导无定形$AlPO_4$选择性覆盖强酸位，在同时限定Pt空间位置和削弱过强酸中心反应的条件下，以n-C_{18}为原料获得4.12的产物异/正构比，以实际植物油为原料时SAF收率最高达到82%。

目前，针对异构化催化剂金属-酸双功能在数量、性质和强度方面的协同匹配已经开展了较多研究，后续还需要进一步强化空间协同机制研究，使烯烃中间体在完成必要的酸催化骨架重排后能够及时加氢，减少连续异构化和过度裂化。

3 加氢裂化单元催化材料研究进展

加氢裂化经选择性断裂C—C键定向生成航煤馏分，是破解HEFA与FT路线所得烷烃原料中组分重、碳数分布宽难题的关键。然而，反应过程容易过度裂化转化出C_1~C_4气体及石脑油组分，导致目标产物收率降低、H_2耗增加，如何提高裂化反应的选择性是技术关键。现有研究主要围绕Y、Beta分子筛及无定形硅铝、介孔硅铝等酸性载体展开，通过复合结构构筑、酸性调节及金属组分优化，系统研究了酸中心性质、孔道结构与金属-酸协同对裂化路径、产物支化程度和航煤馏分收率的影响规律。

3.1 Y分子筛

Y型分子筛具有FAU拓扑结构、12元环窗口和超笼结构，是传统加氢裂化催化剂的主要酸性组分。其优势在于酸中心数量较高、孔口尺寸较大、长链烷烃分子可及性高，在FT蜡或C_{16+}长链烷烃加氢裂化中通常表现出较高裂化活性，但其强Brønsted酸和超笼结构容易导致过度裂化转化为轻质石脑油和气体。有研究通过脱铝[64-65]、引入介孔[66-67]、调控金属-酸协同作用[13,68]和与氧化铝/ASA复配[69]等方式来抑制二次裂化。Li等[65]以n-C_{16}为模型化合物比较了Pt/HY与脱铝Y分子筛Pt/HY-DA催化剂的加氢裂化性能，结果表明Pt/HY-DA具有发达的介孔结构，在仅保留约8%酸中心数量的情况下，具有更低的二次裂化倾向。Azkaar等[66]研究钌(Ru)修饰的多级孔USY分子筛，n-C_{16}加氢裂化结果表明微-介孔结构更有利于提高C_9~C_{15}馏分收率。Zhang等[68]通过构筑Pt/Y@nSiO_2核壳催化剂，将Pt限域于介孔SiO_2壳层，再通过壳层厚度调节Pt金属中心与Y分子筛酸位之间的距离，证明金属-酸邻近度会显著影响n-C_{16}等长链烷烃的异构化/裂化产物分布；其中，较大的金属-酸距离会提高裂化活性但降低异构烷烃选择性，而较小的距离则有利于单支链异构体保留并减少深度裂化。

3.2 Beta分子筛

Beta分子筛为BEA拓扑结构，具有三维交叉12元环孔道。其三维连通孔道能够改善一维孔道的扩散受限问题，使长链烷烃更容易接近酸中心。Tomasek等[70]以C_{16}~C_{46}碳数范围的生物质基费托石蜡混合物为原料，比较了催化剂Pt/H-Beta、Pt/H-ZSM-5和Pt/H-mordenite的反应性能，发现Pt/H-Beta在C_{21+}转化方面表现出较高活性，但航煤馏分收率最高仅为9.0%。Mabaleha等[71]以n-C_{16}为模型分子考察Pt/H-BEA催化剂的加氢裂化性能，发现具有层级孔结构和适中酸密度的Pt/H-BEA23(H)可显著抑制过度裂化，其裂化产物中C_6/C_{10}接近1，裂

化产物碳数分布较为对称，并可在50%的转化率下获得81%的C_{9+}烃选择性。Chen等[72]通过调节Beta分子筛中(Si—O—Al)$^-$与TEA$^+$(Na$^+$)之间的电荷平衡，调控框架Al和B酸中心在不同孔道中的定向分布，发现酸中心所在孔道位置可显著改变n-C_{12}转化中异构化与裂化反应的竞争关系。如图5所示，在0.66×0.67 nm孔道中具有更高浓度的B酸中心的Pt/β催化剂，转化率较低但异构化选择性高；而在0.56×0.56 nm孔道中拥有更多B酸中心的Pt/β-N催化剂，表现出更高的催化活性和裂化选择性。

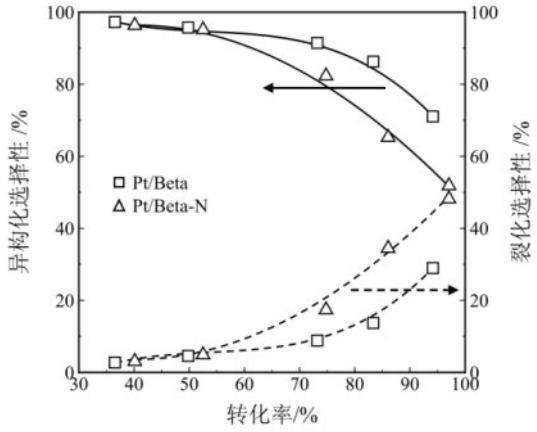

图5 Pt/β和Pt/β-N对n-C_{12}的异构化选择性和裂解选择性[72]

Fig.5 Isomerization selectivity and cracking selectivity over Pt/β and Pt/β-N versus the conversion of n-C_{12} [72]

3.3 ZSM-5分子筛

ZSM-5分子筛具有MFI拓扑结构、三维交叉十元环孔道。与Y和Beta等十二元环分子筛相比，ZSM-5孔径较小，对长链烷烃及多支化中间体的孔内扩散限制明显。在合成SAF体系中，ZSM-5常被用于长链烷烃裂化反应过程或作为复合催化体系中的辅助酸性组分[70]。随着多级孔ZSM-5、纳米/片层状ZSM-5以及ZSM-5/介孔材料等新型分子筛的发展，ZSM-5分子筛受到了广泛关注。Imyen等[73]研究了多级孔微-介孔ZSM-5结构在Pt/H-ZSM-5催化n-C_{16}加氢裂化中的作用，相比常规微孔ZSM-5，层级孔H-ZSM-5负载Pt后可显著提高n-C_{16}加氢裂化活性。Kim等[74]比较了Pt/Bulk-ZSM-5和Pt/Nano-ZSM-5从甘油三酯制备生物航煤的反应性能，发现Nano-ZSM-5较Bulk-ZSM-5更有利于C_8~C_{16}烃类生成，且该馏分产率可长周期维持在70.8%~71.5%。

3.4 无定形硅铝

无定形硅铝材料是指含硅、铝两种氧化物且结构上无长程有序晶格的固体酸性载体。与分子筛不同，ASA通常呈现为无定形或微晶相颗粒，缺乏长程有序的规则微孔网络与强择形限域，酸性表现为较弱至中等强度酸中心以及较宽的酸分布[75-76]。ASA在长链烷烃加氢裂化中具有特殊优势，该过程中长链烷烃分子的酸中心可及性高，且ASA对反应中间体或裂化产物扩散限制较弱，二次裂化反应选择性较低。

Li等围绕ASA催化剂加氢裂化开展了系列研究。首先，通过醋酸辅助溶胶-凝胶法制备了高外表面积、增强Brønsted酸性、均匀Si—Al分布和酸性可调的ASA，负载Pt后用于n-C_{16}异构化。研究发现该催化剂表现出接近H-Beta的转化率，其在费托蜡加氢裂化转化率约50%的情况下表现出高达78%的柴油选择性，液收率达94.5%，并能保持2000小时的稳定性[77]。随后系统考察了ASA中Brønsted酸中心位置、酸强度对FT蜡加氢裂化产物分布的影响，发现适度B酸和开放的孔结构更有利于提高中间馏分选择性并减少轻质馏分生成。相比之下，位于微孔中的强B酸中心更易促进深度裂化，使LPG和汽油馏分选择性升高[75]，如图6所示。此外，Pt/ASA的反应性能还受ASA合成方式、孔结构和强酸比例的影响[76]。Ge等[78]在NiW/USY-ASA复合加氢裂化催化剂中发现，不同Si/Al比ASA的组合可构建多级孔结构，并通过增加硅与铝之间的接触点形成新的酸性羟基。这些酸性羟基不仅调节B酸/L酸比例，还扩大载体表面活性吸附区域，从而改善NiW金属分散并提高加氢裂化活性。

3.5 介孔分子筛

介孔分子筛及介孔硅铝材料主要包括Al-MCM-41、Al-MCM-48、Al-SBA-15、Al-TUD-1等，其孔径通常位于2~10 nm甚至更宽范围，比传统微孔分子筛更适合大分子FT蜡、长链烷烃或脂肪酸衍生烃进入孔道。

Lu等[79]将Pt/Al-MCM-41用于n-C_{16}/n-C_{18}烷烃加氢裂化制备生物航煤，发现Si/Al比调控会显著影响酸性和生物航煤选择性。与MCM-41相比，MCM-48的三维连续介孔网络更有利于裂化中间体扩散和一次产物脱附。Kenmogne等[80]制备Pt/Al-MCM-48用于n-C_{16}加氢转化，发现该催化剂在裂化收率达到95%的情况下裂化产物C_6/C_{10}比值仍然接

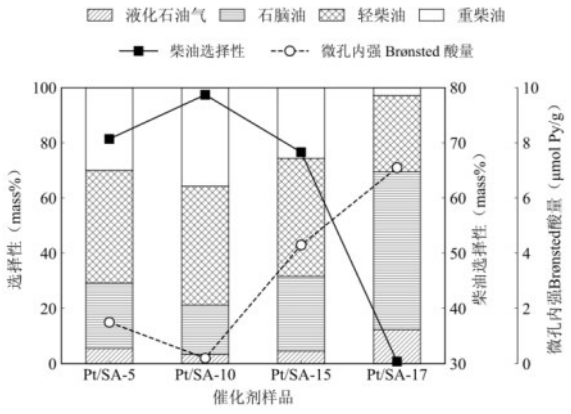

图6 Pt/SA催化剂外表面与微孔内强B酸中心数量对FT蜡加氢裂化选择性的影响[75]

Fig.6 Effect of the number of strong Brønsted acid sites on the external surface and in the micropores of the Pt/SA catalyst on the selectivity of FT wax hydrocracking[75]

近1，并保持较对称的裂化产物分布。

Al-SBA-15拥有六方介孔孔道、较大孔径和较厚孔壁，有利于C_{16+}长链烷烃、FT蜡及其异构/裂化反应中间体的扩散。Seo等[81]以C_{21}~C_{34}正构石蜡作为FT蜡模型原料，研究Pt/Al-SBA-15在加氢裂化中的作用，发现Al-SBA-15组成会显著影响酸性、Pt分散和产物分布。与Pt/Beta相比，Pt/Al-SBA-15的介孔结构更有利于重质石蜡扩散和裂化产物脱附。Romero等[82]进一步比较Pd/酸性SBA-15、MCM-41、MCM-48和ASA在n-C_{16}加氢裂化中的行为，发现介孔尺寸、有序度和拓扑结构会显著影响二次裂化程度，其中SBA-15较长的一维孔道会导致中间体停留，加剧二次裂化，需通过调节酸中心和减少扩散限制以调节裂化深度。

Al-TUD-1是一类三维无定形介孔硅铝材料，与MCM-41、SBA-15等有序介孔材料相比，TUD-1孔道结构更为开放，长链烷烃及其异构中间体扩散阻力较小。Vedachalam等[83]制备Pt/Al-TUD-1催化剂用于FT蜡（C_8~C_{44}）加氢精制，发现纯Si-TUD-1和Ti-TUD-1由于缺乏B酸中心，难以有效发生加氢裂化和异构化。随着Al进入骨架，B酸中心数量增加，催化剂对FT蜡的加氢裂化能力增强，其中Si/Al=10的Pt/Al-TUD-1催化剂得到63%的航煤馏分收率，且该航煤馏分闪点为44℃，冰点为-58℃，符合ASTM标准要求。

3.6 加氢裂化催化剂金属-酸性协同

与加氢异构反应类似，金属-酸性协同也是影响长链烷烃加氢裂化反应活性与选择性的关键因素，加氢裂化需要精准调控C—C键断裂与骨架重排反应，抑制过度裂化、提升目标产物的收率与选择性。

Regali等[84]在载体和金属负载量相同的情况下比较了Pt、Pd催化n-C_{16}的加氢裂化性能，发现含Pt催化剂活性略高，而含Pd催化剂目标反应选择性更高。动力学分析表明，含Pt催化剂的氢解反应活性高，导致裂化产物收率高。Pirngruber等[85]采用相同USY-Al_2O_3载体比较了Pt与NiMoS体系催化n-C_{16}的性能，发现NiMoS上n-C_{16}裂化反应占主导、过度裂化选择性高，这是因为NiMoS加氢-脱氢能力弱、不能与酸催化速率有效匹配；通过降低载体中USY含量和采用NH_3占据大部分酸位后，NiMoS催化剂体系的选择性裂化性能得到提升。由此可见，金属组分的选择还需考虑其氢解特性以及与酸中心催化速率之间的匹配程度。

金属组分的空间分布、界面状态及其与酸中心的局部耦合进一步决定了实际参与双功能反应的有效金属中心。Sun等[86]以n-C_{16}制备生物航煤为目标，从酸强度、扩散性能和Pt-酸中心邻近程度三个层面逐步优化，发现弱酸性、良好扩散性能与适度纳米尺度邻近关系等特性结合，可有效降低过度裂化选择性，航煤组分收率达到37 wt%。进一步地，Lee等[87]通过顺序引入Gd调控Pt/Y体系的金属-载体界面，将Pt分散度由73.6%提高至80.9%，表面Pt^0比例由67%提高至90%并改变了载体酸性平衡，使n-C_{16}加氢转化产物中C_8~C_{15}航煤馏分收率由45.7%提高至52.4%。因此，金属中心的有效性取决于可接近金属中心数量、表面状态以及其与酸中心及扩散路径之间的协同关系，对于长链烷烃加氢裂化，这种局部功能匹配有利于降低目标中间馏分继续发生深度裂化的概率。

4 总结与展望

HEFA和FT路线中长链烷烃转化需要精准调控C—C键断裂与骨架重排，在改善低温性能和调整馏程的同时抑制过度裂化、提升航煤馏分收率与选择性。加氢异构催化剂中可通过SAPO-11、ZSM-22和ZSM-48等一维十元环分子筛孔道限域和酸位分布调节异构化反应选择性，加氢裂化催化剂中Y/USY和Beta等大孔分子筛有利于重质烷烃转化，但需控制过度裂化，无定形硅铝、介孔硅铝及

其复合材料提供了较开放的反应空间，但反应活性或选择性方面仍存在提升空间。

HEFA和FT合成两条路线均以满足相应航空燃料质量要求为目标，但原料碳数分布不同，异构化与裂化反应调控程度及主要技术难题存在差异。HEFA脱氧产物通常以C_{15}~C_{18}烷烃为主，催化剂通常采用酸性适宜的一维十元环中等孔径分子筛，技术关键是通过调节酸位位置、缩短有效扩散路径及匹配金属功能，从而提升长链烷烃深度异构化活性、抑制过度裂化。重质FT蜡则以C_{20+}组分为主、碳数分布更宽，需要提升对重质分子可及性和裂化能力，技术关键是通过采用多级孔大孔分子筛、开放孔结构硅铝材料及其复合体系，在强化裂化活性的同时控制选择性裂化。

面向高性能、低成本、规模化的SAF合成技术发展需求，长链烷烃分子重构催化体系的后续研究，需聚焦催化剂结构-反应性能定量构效关系的构建，通过协同调控金属活性中心特性、酸性中心性质及多级孔道结构，实现异构化与加氢裂化竞争反应的定向精准调控。在异构化催化体系优化方面，需重点攻克孔口活性酸中心精准暴露、分子筛外表面强酸位点钝化、缩短反应物扩散路径等技术难题，进一步提升异构体选择性与产物脱附效率，减少过度裂化反应。在加氢裂化催化体系优化方面，需围绕一次裂化高效转化、非选择性裂化精准抑制的核心目标，建立系统化、量化的催化性能评价与优化体系。同时，需强化模型分子机理研究与工业HEFA/FT蜡真实原料转化规律的耦合研究，结合原位表征技术、反应动力学分析、反应网络建模及分子模拟等多维度研究手段，深度揭示金属位点-酸性位点-多级孔道的多尺度结构与航煤馏分选择性的内在关联，构建可量化、可指导催化剂定向设计的构效关系模型，为高性能、高选择性、高稳定性SAF专用双功能催化剂的精准设计与可控合成提供支撑。

参考文献

[1] Jagtap S S, Childs P R N, Stettler M E J. Comparative life cycle evaluation of alternative fuels for a futuristic subsonic long-range aircraft[J]. Sustainable Production and Consumption, 2025, **56**: 431-446.

[2] Prussi M, Lee U, Wang M, et al. CORSIA: The first internationally adopted approach to calculate life-cycle GHG emissions for aviation fuels[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, **150**: 111398.

[3] Chang C F, Paragian K, Sadula S, et al. Sustainable aviation fuel molecules from (hemi)cellulose: computational insights into synthesis routes, fuel properties, and process chemistry metrics[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, **12**(34): 12927-12937.

[4] 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.
Nie H, Xi Y B, Ge P Z, et al. Sustainable aviation fuel production technology and prospects[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, **44**(5): 2529-2534.

[5] 孙丹宁. 新技术每年可减排二氧化碳超120万吨[N]. 中国科学报, 2025-12-24(3).

[6] Li A, Zheng J H, Wang Z Q, et al. Research advances and future perspectives in Fischer - Tropsch synthesis for sustainable aviation fuel[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2026, **10**(1): 42-55.

[7] Coonradt H L, Garwood W E. Mechanism of hydrocracking. Reactions of paraffins and olefins[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1964, **3**(1): 38-45.

[8] Weitkamp J. Catalytic hydrocracking: mechanisms and versatility of the process[J]. ChemCatChem, 2012, **4**(3): 292-306.

[9] Wang W, Liu C J, Wu W. Bifunctional catalysts for the hydroisomerization of *n*-alkanes: the effects of metal - acid balance and textural structure[J]. Catalysis Science & Technology, 2019, **9**(16): 4162-4187.

[10] Vivas-Bǻez J C, Pirngruber G D, Servia A, et al. Impact of metal content on the deactivation of a bifunctional hydrocracking catalyst [J]. Energy & Fuels, 2022, **36**(8): 4491-4501.

[11] Regali F, París R S, Aho A, et al. Deactivation of a Pt/silica - alumina catalyst and effect on selectivity in the hydrocracking of *n*-hexadecane[J]. Topics in Catalysis, 2013, **56**(9): 594-601.

[12] Andrades-García M, Di Stasi C, Ayala-Cortés A, et al. Tuning hydroconversion performance of n-hexadecane over Ni/silica-alumina catalysts: Role of Si/Al ratio and nickel loading[J]. Biomass and Bioenergy, 2026, **208**: 108877.

[13] van der Wal L I, Oenema J, Smulders L C J, et al. Control and impact of metal loading heterogeneities at the nanoscale on the performance of Pt/zeolite Y catalysts for alkane hydroconversion [J]. ACS Catalysis, 2021, **11**(7): 3842-3855.

[14] García-Pérez D, Alvarez-Galvan M C, Campos-Martin J M, et al. Influence of the reduction temperature and the nature of the support on the performance of zirconia and alumina-supported Pt catalysts for *n*-dodecane hydroisomerization[J]. Catalysts, 2021, **11**(1): 88.

[15] Tan Y C, Hu W J, Cheng J, et al. Pt@SAPO-11 bifunctional catalysts with spatial architecture constructed *via* a seed-directed solvent-free strategy for *n*-dodecane hydroisomerization[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, **330**: 111607.

[16] Sun J H, Mu C, Guo D, et al. Effects of intimacy between acid and metal sites on the isomerization of n-C16 at the large/minor nanoscale and atomic scale[J]. ACS Catalysis, 2022, **12**(7): 4092-4102.

[17] Claude M C, Martens J A. Monomethyl-branching of long *n*-alkanes in the range from decane to tetracosane on Pt/H-ZSM-22 bifunctional catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2000, **190**(1): 39-48.

[18] Martens J A, Vanbutsele G, Jacobs P A, et al. Evidences for pore mouth and key - lock catalysis in hydroisomerization of long *n*-alkanes over 10-ring tubular pore bifunctional zeolites[J].

Catalysis Today, 2001, **65**(2/3/4): 111-116.

[19] Noh G, Zones S I, Iglesia E. Isomer sieving and the selective formation of terminal methyl isomers in reactions of linear alkanes on one-dimensional zeolites[J]. Journal of Catalysis, 2019, **377**: 255-270.

[20] Schmidt J E, Smit B, Chen C Y, et al. Toward superior hydroisomerization catalysts through thermodynamic optimization [J]. ACS Catalysis, 2023, **13**(10): 6710-6720.

[21] Campelo J M, Lafont F, Marinas J M. Hydroconversion of *n*-dodecane over Pt/SAPO-11 catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 1998, **170**(1): 139-144.

[22] Sinha A K, Sivasanker S, Ratnasamy P. Hydroisomerization of *n*-alkanes over Pt - SAPO-11 and Pt - SAPO-31 synthesized from aqueous and nonaqueous media[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998, **37**(6): 2208-2214.

[23] Wang X M, Wen C L, Fan Y. Synthesis of hierarchical SAPO-11-based catalysts with Al-based metal-organic framework derivative as mesoporogen to improve n-decane branched isomerization[J]. Petroleum Science, 2022, **19**(6): 3171-3181.

[24] Li L, Shen K X, Huang X, et al. SAPO-11 with preferential growth along the *a*-direction as an improved active catalyst in long-alkane isomerization reaction[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, **313**: 110827.

[25] Dai X J, Cheng Y, Liu T T, et al. Novel construction and synthesis mechanism of b-axis oriented flower-like SAPO-11 molecular sieve in OSC-containing system for efficient hydroisomerization of long-chain n-alkanes[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **475**: 146412.

[26] Lyu Y C, Zhan W L, Yu Z M, et al. One-pot synthesis of the highly efficient bifunctional Ni-SAPO-11 catalyst[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, **76**: 86-94.

[27] Dai X J, Cheng Y, Si M, et al. SAPO-11 molecular sieves synthesized in alcohol-water concentrated gel system with improved acidity, mesoporous volume and hydroisomerization performance[J]. Fuel, 2022, **314**: 123131.

[28] Yang Z C, Liu Y Q, Zhao J C, et al. Zinc-modified Pt/SAPO-11 for improving the isomerization selectivity to dibranched alkanes [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, **38**(3): 509-517.

[29] Wen C L, Wang X M, Xu J D, et al. Hierarchical SAPO-11 molecular sieve-based catalysts for enhancing the double-branched hydroisomerization of alkanes[J]. Fuel, 2019, **255**: 115821.

[30] Dai X J, Cheng Y, Liu T T, et al. Novel synthesis strategy of SAPO-11 molecular sieve with superior performance for hydroisomerization of long-chain n-alkanes: Supergravity-cyclone assisted hydrothermal crystallization method[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **472**: 144781.

[31] Dai X J, Liu T T, Mao L J, et al. SAPO-11 molecular sieve synthesized *via* a novel alcohol - water solvent vapor-induced self-assembly conversion method and the hydroisomerization performance of its NiWS-supported catalyst[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, **13**(36): 30599-30617.

[32] Ocakoglu R A, Denayer J F M, Marin G B, et al. Tracer chromatographic study of pore and pore mouth adsorption of linear and monobranched alkanes on ZSM-22 zeolite[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, **107**(1): 398-406.

[33] Xiong S X, Sun J Z, Li H Y, et al. The synthesis of hierarchical ZSM-22 zeolite with only the PHMB template for hydroisomerization of *n*-hexadecane[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2024, **365**: 112895.

[34] Wang X Y, Zhang X W, Wang Q F. *n*-dodecane hydroisomerization over hierarchical ZSM-22 prepared by a dual-protected alkali treatment[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, **58**(19): 8495-8505.

[35] Sun L X, Wang L, Song S Y, et al. Ni-based catalyst on citric acid-modified ZSM-22 promoting the highly selective hydroisomerization of *n*-hexadecane to monobranched *i*-hexadecane[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2026, **14**(2): 993-1005.

[36] Song J H, Zhang T F, Xing M J, et al. Si-OH defect healing treatments of ZSM-22 zeolites for enhanced performance and alcohol resistance in n-alkanes hydroisomerization[J]. Fuel, 2025, **382**: 133683.

[37] Choudhury I R, Hayasaka K, Thybaut J W, et al. Pt/H-ZSM-22 hydroisomerization catalysts optimization guided by Single-Event MicroKinetic modeling[J]. Journal of Catalysis, 2012, **290**: 165-176.

[38] Song J H, Luo C L, Tang L, et al. Tuning ZSM-22 zeolite through NH_4F etching enables enhanced performance and tailored product distribution in n-alkane isomerization for sustainable aviation fuels[J]. Fuel, 2025, **381**: 133235.

[39] Niu P Y, Xi H J, Ren J, et al. Micropore blocked core - shell ZSM-22 designed *via* epitaxial growth with enhanced shape selectivity and high *n*-dodecane hydroisomerization performance [J]. Catalysis Science & Technology, 2018, **8**(24): 6407-6419.

[40] Wang B, Wang X N, Li Z F, et al. Boosting hydroisomerization of *n*-hexadecane by designing core-shell bifunctional catalysts with partially blocked micropores[J]. Molecular Catalysis, 2025, **570**: 114670.

[41] McCusker L B, Marler B, Baerlocher C, et al. Crystal structure of ZSM-48: a 40 year-old puzzle resolved[J]. Crystal Growth & Design, 2025, **25**(5): 1605-1613.

[42] Zhang W, Xiang J N, Wang Y T, et al. External surface Al-rich ZSM-48 zeolite with high efficient *n*-dodecane hydroisomerization activity[J]. Fuel, 2024, **375**: 132589.

[43] Xu M, Su K G, Li H Y, et al. The preparation of hierarchical ZSM-48 zeolite-supported bifunctional catalysts for *n*-hexadecane hydroisomerization[J]. Fuel Processing Technology, 2026, **282**: 108393.

[44] Zhang W, Xiang J N, Wang Y T, et al. Hydroisomerization of *n*-dodecane on ZSM-48 with acid distribution modulation for high diffusion performance[J]. Fuel Processing Technology, 2025, **272**: 108217.

[45] Wei P J, Wang W, Chen Y J, et al. Nb-modified ZSM-48 as efficient catalysts for hexadecane hydroisomerization[J]. Fuel, 2025, **390**: 134716.

[46] Meng J P, Bai D, Zeyaodong P, et al. Hydroisomerization of n-hexadecane over Pt/ZSM-48 catalysts: Effects of metal-acid balance and crystal morphology[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, **330**: 111637.

[47] Gao S B, Zhao Z, Lu X F, et al. Hydrocracking diversity in *n*-dodecane isomerization on Pt/ZSM-22 and Pt/ZSM-23 catalysts and their catalytic performance for hydrodewaxing of lube base oil [J]. Petroleum Science, 2020, **17**(6): 1752-1763.

[48] Sun J Z, Xiong S X, Lin H L, et al. The effects of growth modifiers on the catalytic performance of hierarchical Pd/ZSM-23 bifunctional catalysts for n-hexadecane hydroisomerization[J]. Fuel, 2023, **347**: 128406.

[49] Chen X Y, Xi H J, Lin M G, et al. Synthesis of Fe-ZSM-23 zeolite and its catalytic performance for the isomerization of *n*-dodecane [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, **44**(36): 19762-19770.

[50] Parfenov M V, Pirutko L V, Yakovlev I V, et al. Role of zeolite acidity and Ni content in hexadecane hydroisomerization over Ni/ZSM-23 catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, **63**(13): 5557-5572.

[51] Wu Q, Yuan J M, Guo C M, et al. The hydroisomerization of *n*-hexadecane over Pd/SAPOs bifunctional catalysts with different opening size: Features of the diffusion properties in pore channels and the metal-acid synergistic catalysis[J]. Fuel Processing Technology, 2023, **244**: 107692.

[52] Zhang Y, Guo C M, Wang W, et al. Effect of diffusion and metal-acid synergy on catalytic behavior of the Pd/Hierarchical SAPO-31 nanoparticles for hydroisomerization of *n*-hexadecane[J]. Fuel Processing Technology, 2024, **256**: 108076.

[53] Guo C M, Wang W, Zhang Y, et al. Influences of the metal-acid proximity of Pd-SAPO-31 bifunctional catalysts for *n*-hexadecane hydroisomerization[J]. Fuel Processing Technology, 2021, **214**: 106717.

[54] Wang Q, Sim L B, Xie J R, et al. Comparative study of Pt/zeolites for *n*-hexadecane hydroisomerization: EU-1, ZSM-48, ZSM-23, ZSM-22, and ZSM-12[J]. Chemical Engineering Science, 2024, **287**: 119785.

[55] Wang X M, Wen C L, Fan Y. Synthesis of ZSM-22/SAPO-11 composite molecular sieve-based catalysts with small crystallites and superior n-alkane hydroisomerization performance[J]. Petroleum Science, 2023, **20**(4): 2585-2595.

[56] Wang L, Niu P Y, Xi H J, et al. Preparation of ZSM-22/ASA composite material for enhancing n-dodecane hydroisomerization performance[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, **344**: 112202.

[57] Wang B, Zhao J S, Pan H X, et al. Construction of hierarchical core-shell Pt/USY@MSA bifunctional catalysts for hydroisomerization of n-hexadecane[J]. Applied Catalysis A: General, 2023, **653**: 119011.

[58] Li H Y, Sun K H, Xiong S X, et al. Highly effective Pt-Pd/ZSM-22 catalysts prepared by the room temperature electron reduction method for the *n*-hexadecane hydroisomerization[J]. Fuel Processing Technology, 2024, **262**: 108117.

[59] Yu R, Tan Y C, Yao H L, et al. Toward *n*-alkane hydroisomerization reactions: high-performance Pt – Al_2O_3/SAPO-11 single-atom catalysts with nanoscale separated metal-acid centers and ultralow platinum content[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, **14**(39): 44377-44388.

[60] Regali F, Liotta L F, Venezia A M, et al. Hydroconversion of *n*-hexadecane on Pt/silica-alumina catalysts: Effect of metal loading and support acidity on bifunctional and hydrogenolytic activity[J]. Applied Catalysis A: General, 2014, **469**: 328-339.

[61] Wang Z B, Jia X Q, Yan Z T, et al. CrO_x modified particles size and electronic density of Ni catalyst on ZSM-23 for enhanced hydroisomerization performance of long-chain *n*-alkanes[J]. Fuel, 2024, **367**: 131476.

[62] Zhao W L, Liu L L, Niu X P, et al. Reaction pathways control of long-chain alkanes hydroisomerization and hydrocracking via tailoring the metal-acid sites intimacy[J]. Fuel, 2023, **349**: 128703.

[63] Yue X K, Hou Y F, Xie L Y, et al. In-situ encapsulation of Pt and acid-site engineering in hierarchical SAPO-11 for enhanced isomerization-cracking and anti-coking in sustainable aviation fuel production[J]. Green Energy & Environment, 2026, **11**(5): 1362-1372.

[64] Agudelo J L, Hensen E J M, Giraldo S A, et al. Influence of steam-calcination and acid leaching treatment on the VGO hydrocracking performance of faujasite zeolite[J]. Fuel Processing Technology, 2015, **133**: 89-96.

[65] Li Y, Mu C, Chu G X, et al. Maximizing jet fuel production from *n*-hexadecane hydrocracking over Pt-supported Y catalysts: Importance of ideal hydrocracking characteristics[J]. Fuel, 2023, **346**: 128286.

[66] Azkaar M, Vajglová Z, Mäki-Arvela P, et al. Hydrocracking of hexadecane to jet fuel components over hierarchical Ru-modified faujasite zeolite[J]. Fuel, 2020, **278**: 118193.

[67] de Paula N F L, Mesa H M, Ortigosa J M, et al. Enhancing hydrocracking catalyst performance and lifetime through surfactant-templated mesoporosity in Pt/HUSY zeolites[J]. Energy & Fuels, 2026, **40**(1): 730-741.

[68] Zhang L C, Zhang W, Qin B, et al. Core-shell bifunctional catalysts: Controllable intimacy between metals and acids within nanometer-scale for *n*-alkane conversion[J]. Journal of Catalysis, 2025, **443**: 115958.

[69] Mitsuoka S, Murata K, Hashimoto T, et al. Production of sustainable aviation fuel by hydrocracking of *n*-heptadecane using Pt-supported Y-zeolite-Al_2O_3 composite catalysts[J]. ACS Omega, 2024, **9**(3): 3669-3674.

[70] Tomasek S, Lonyi F, Valyon J, et al. Hydrocracking of Fischer-Tropsch paraffin mixtures over strong acid bifunctional catalysts to engine fuels[J]. ACS Omega, 2020, **5**(41): 26413-26420.

[71] Mabaleha S S. Secondary cracking suppression through Pt/H-BEA: n-Hexadecane hydrocracking[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, **337**: 111902.

[72] Chen Z Q, Liu S Y, Zhang H K, et al. Selective regulation of *n*-dodecane isomerization and cracking performance in Pt/beta catalysts *via* orientation control of Brønsted acid site distribution [J]. Catalysis Science & Technology, 2021, **11**(6): 2094-2102.

[73] Imyen T, Wannapakdee W, Limtrakul J, et al. Role of hierarchical micro-mesoporous structure of ZSM-5 derived from an embedded nanocarbon cluster synthesis approach in isomerization of alkenes, catalytic cracking and hydrocracking of alkanes[J]. Fuel, 2019, **254**: 115593.

[74] Kim M Y, Kim J K, Lee M E, et al. Maximizing biojet fuel production from triglyceride: importance of the hydrocracking catalyst and separate deoxygenation/hydrocracking steps[J]. ACS Catalysis, 2017, **7**(9): 6256-6267.

[75] Li T, Tao Z C, Hu C X, et al. Brønsted acidity of amorphous silica-aluminas for hydrocracking of Fischer-Tropsch wax into diesel fractions[J]. Applied Catalysis A: General, 2022, **630**: 118439.

[76] Li T, Wang S Y, Sun Z Y, et al. Synthesis, characterization, and application of amorphous silica-aluminas support for Fischer-

Tropsch wax hydrocracking catalysts[J]. ACS Omega, 2024, **9**(34): 36741-36750.

[77] Li T, Zhang L, Tao Z C, et al. Synthesis and characterization of amorphous silica-alumina with enhanced acidity and its application in hydro-isomerization/cracking[J]. Fuel, 2020, **279**: 118487.

[78] Ge J Q, Sun J C, Zhang P, et al. Effect of two-component amorphous silica-alumina (ASA) with different Si/Al molar ratios on hydrocracking reactions for increasing naphtha over NiW/USY-ASA[J]. Catalysis Science & Technology, 2022, **12**(11): 3695-3705.

[79] Lu M Z, Liu X J, Li Y Q, et al. Hydrocracking of bio-alkanes over Pt/Al-MCM-41 mesoporous molecular sieves for bio-jet fuel production[J]. Journal of Renewable and Sustainable Energy, 2016, **8**(5): 053103.

[80] Kenmogne R, Finiels A, Cammarano C, et al. Hydroconversion of n-hexadecane over bifunctional microporous and mesoporous model catalysts. Influence of pore architecture on selectivity[J]. Journal of Catalysis, 2015, **329**: 348-354.

[81] Seo M G, Lee D W, Lee K Y, et al. Pt/Al-SBA-15 catalysts for hydrocracking of C_{21} - C_{34} *n*-paraffin mixture into gasoline and diesel fractions[J]. Fuel, 2015, **143**: 63-71.

[82] Romero D E, Rigutto M, Hensen E J M. Influence of the size, order and topology of mesopores in bifunctional Pd-containing acidic SBA-15 and M41S catalysts for n-hexadecane hydrocracking[J]. Fuel Processing Technology, 2022, **232**: 107259.

[83] Vedachalam S, Boahene P, Dalai A K. Production of jet fuel by hydrorefining of Fischer-Tropsch wax over Pt/Al-TUD-1 bifunctional catalyst[J]. Fuel, 2021, **300**: 121008.

[84] Regali F, Boutonnet M, Järås S. Hydrocracking of n-hexadecane on noble metal/silica - alumina catalysts[J]. Catalysis Today, 2013, **214**: 12-18.

[85] Pirngruber G D, Maury S, Daudin A, et al. Balance between (de) hydrogenation and acid sites: comparison between sulfide-based and Pt-based bifunctional hydrocracking catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, **59**(28): 12686-12695.

[86] Sun J H, Yu Y Y, Mu C, et al. The gradient fabrication and optimization of metal-acid bifunctional catalysts for the hydrogenation of n-C16 to produce bio-jet fuel component[J]. Fuel, 2023, **353**: 129229.

[87] Lee J, Ham D, Song H, et al. Metal-dependent gadolinium interfacial regulation of Pt/Y and Ni/Y zeolite catalysts for highly selective and durable jet-fuel production via hydroprocessing[J]. Chemical Engineering Journal, 2026, **547**: 180891.