

# 柠檬酸改性 Pt/Al - MCM - 41 催化麻疯树籽油 一步加氢制备燃油组分

张文杰<sup>1</sup>, 胡良栋<sup>1</sup>, 陈玉保<sup>1</sup>, 蔡正达<sup>2</sup>, 庄诗韵<sup>1</sup>, 李睿帆<sup>1</sup>, 刘莹<sup>1</sup>, 徐锐<sup>1</sup>

(1. 云南师范大学 能源与环境科学学院, 昆明 650500; 2. 云南省科学技术院, 昆明 650228)

**摘要:**采用 0.25 mol/L 柠檬酸浸渍处理 Al - MCM - 41 后负载 Pt 制备成新型催化剂, 并采用 XRD、TEM、XRF、NH<sub>3</sub> - TPD 和 Py - IR 对改性催化剂进行表征。以麻疯树籽油为原料, 在微型高压固定床催化剂反应评价装置上, 以空速 1.0 h<sup>-1</sup>、氢油比 1 000、氢压 4 MPa、柠檬酸改性催化剂 Pt/Al - MCM - 41 用量 6 mL 以及不同温度进行一步加氢催化制备燃油组分, 通过 GC - MS 对产物进行定性定量分析。结果表明: 柠檬酸降低了 Al - MCM - 41 分子筛骨架的有序度, 部分 Al 被脱除, 催化剂比表面积降低, 但提高了催化剂孔容、孔径, 形成了微孔, 其酸性也有了显著改变; 当加氢反应温度为 360 °C 时, 产物的脱氧率为 87.11%, C<sub>9</sub> ~ C<sub>14</sub> 烷烃相对含量为 5.59%, C<sub>15</sub> ~ C<sub>16</sub> 烷烃相对含量为 34.55%, C<sub>8</sub> ~ C<sub>16</sub> 异构烷烃相对含量为 14.12%, C<sub>8</sub> ~ C<sub>16</sub> 芳烃相对含量为 3.12%, C<sub>17</sub> ~ C<sub>18</sub> 烷烃相对含量为 60.48%。柠檬酸改性催化剂 Pt/Al - MCM - 41 对催化麻疯树籽油加氢反应的短链烷烃选择性较低。

**关键词:**分子筛; 柠檬酸改性; 催化加氢; 燃油组分; 生物油

中图分类号: TQ07; TQ51

文献标识码: A

文章编号: 1003 - 7969(2021)10 - 0058 - 07

## Preparation of fuel components by one - step hydrogenation of *Jatropha curcas* L. seed oil catalyzed by citric acid modified Pt/Al - MCM - 41

ZHANG Wenjie<sup>1</sup>, HU Liangdong<sup>1</sup>, CHEN Yubao<sup>1</sup>, CAI Zhengda<sup>2</sup>,  
ZHUANG Shiyun<sup>1</sup>, LI Ruifan<sup>1</sup>, LIU Ying<sup>1</sup>, XU Rui<sup>1</sup>

(1. School of Energy and Environmental Science, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China;

2. Yunnan Provincial Academy of Science and Technology, Kunming 650228, China)

**Abstract:** Modified Pt/Al - MCM - 41 was prepared by loading Pt after 0.25 mol/L citric acid impregnation. The modified catalyst was characterized by XRD, TEM, XRF, NH<sub>3</sub> - TPD and Py - IR. Using *Jatropha curcas* L. seed oil as raw material, the biofuels was prepared by one - step hydrogenation in a high pressure fixed bed under the conditions of airspeed 1.0 h<sup>-1</sup>, hydrogen - oil ratio 1 000,

pressure of hydrogen 4 MPa, dosage of citric acid modified Pt/Al - MCM - 41 catalyst 6 mL and different temperatures, and the product was analyzed by GC - MS. The results showed that citric acid reduced the order degree of molecular sieve framework, part of Al was removed, and the specific surface area decreased, but the pore volume and pore size of the catalyst increased, micropores was formed, and the acidity also significantly changed. When the hydrogenation temperature was 360 °C, the deoxygenation rate was 87.11%, the relative contents of C<sub>9</sub> - C<sub>14</sub>

收稿日期: 2021 - 01 - 05; 修回日期: 2021 - 07 - 28

基金项目: 云南省基础研究计划重点项目(2019FA004); 国家自然科学基金项目(21266032); 云南省烟草化学重点实验室项目(2019539200340163); 云南省国际科技合作专项(202003AF140001); 国家国际科技合作专项(2015DFA60120)

作者简介: 张文杰(1992), 男, 硕士研究生, 研究方向为生物质催化加氢脱氧与催化剂改性(E-mail) 707088827@qq.com; 胡良栋(1996), 男, 硕士研究生, 研究方向为光热耦合催化加氢裂化(E-mail) seb.hu@foxmail.com。张文杰与胡良栋共同为第一作者。

通信作者: 陈玉保, 副教授, 博士生导师(E-mail) c20072007@163.com。

alkanes,  $C_{15} - C_{16}$  alkanes,  $C_8 - C_{16}$  isomeric alkanes,  $C_8 - C_{16}$  aromatics and  $C_{17} - C_{18}$  alkanes were 5.59%, 34.55%, 14.12%, 3.12% and 60.48%, respectively. The citric acid modified Pt/Al-MCM-41 had low selectivity to the short-chain alkanes in catalyzing the hydrogenation reaction of *Jatropha curcas* L. seed oil.

**Key words:** molecular sieve; citric acid etching; catalytic hydrogenation; fuel component; bio-oil

随着国际原油市场大幅度波动对石化市场产生的重大影响,航空能源消耗增加已成为必然趋势,多元化的能源结构已成为重要的研究课题<sup>[1]</sup>。燃油组分可分  $C_8 \sim C_{16}$  的航煤组分与  $C_8 \sim C_{22}$  的柴油组分<sup>[2]</sup>。将生物质原料转化为生物燃油一般有两种途径:①生物质通过热裂解和加氢反应转化为生物质热裂解油;②动植物油脂加氢脱氧获得生物燃油  $C_8 \sim C_{22}$  烷烃<sup>[3-4]</sup>。生物质热裂解油主要由酚类、醛类和一些短链烷烃组成,从成分上来看,并不适合作为燃料使用,而非粮动植物油脂富含长链脂肪酸,经过适当的催化加氢脱氧处理可获得一定比例的  $C_8 \sim C_{22}$  烷烃,具有低成本、转化率高的优点,利用动植物油脂制备生物燃油在当今的生产研究中备受关注<sup>[5-8]</sup>。

植物油脂中主要成分为不饱和脂肪酸甘油三酯,其加氢脱氧通常为两步法:脂肪酸在预硫化的 Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上转化为饱和烷烃,然后在搭载 Pt 的 Al 型催化剂上进行裂化和异构化<sup>[9-12]</sup>。虽然两步法拥有较高的转化率,但氢耗高、工艺复杂的问题使得一步加氢法受到关注,而一步加氢法获得生物燃油组分的关键在于催化剂的构建。

合成改性的方法可以获得性能优异的催化剂,但较高成本与复杂的工艺流程不利于大规模的生产。利用酸碱对成型催化剂进行改性是一种高效且经济的手段。

研究表明,对分子筛进行不同程度的酸处理,可增大分子筛的比表面积,增加孔容,改变分子筛骨架组成,但并不会造成分子筛的骨架崩塌。如:Verboekend 等<sup>[13]</sup>使用不同种类的酸对 AIPO-5、SAPO-5、SAPO-11 和 SAPO-34 分子筛进行处理,均不同程度地改变了分子筛的性质。

Fan 等<sup>[14]</sup>使用不同酸制备分层孔型 SAPO-18 分子筛,结果表明,除了缺陷溶解外, Si-O-Al 也会发生选择性溶解,导致具有大量的分层次孔 SAPO-18 的生成。目前,对于酸改性催化剂在植物油脂加氢裂解制备生物燃油的研究报道较少。本

课题前期研发构建的催化剂脱氧率为 99.98%,产品中  $C_8 \sim C_{16}$  烷烃的含量为 73.86%<sup>[15]</sup>。本次构建的催化剂使用柠檬酸对 Al-MCM-41 骨架进行改性,该方法经济高效,可有效实现分子筛的改性,从而制备较高含量  $C_{17} \sim C_{18}$  的烷烃。

本文对自制的柠檬酸改性 Pt/Al-MCM-41 催化剂进行 XRD、XRF、TEM、Py-IR、NH<sub>3</sub>-TPD 表征,并以云南本地麻疯树籽油为原料,通过自制的柠檬酸改性催化剂在微型高压固定床催化剂反应评价装置中进行一步加氢裂解制备燃油组分,结合催化产物分布对加氢反应机理进行推断。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

麻疯树籽油(棕榈酸含量 8.39%、油酸含量 86.72%),云南西双版纳华坤生物科技有限公司;Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>,昆明贵研催化剂股份有限公司;Al-MCM-41 分子筛( $n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 25$ ),南开催化试剂厂。

微型高压固定床催化剂反应评价装置,自主研发设计;Clarus 680-SQ8T 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),美国 PerkinElmer 公司;Nova 2000e 物理吸附装置、Chembet 3000 型化学吸附仪,美国康塔公司;RigakuD/max 2200 型 X 射线衍射仪,日本理学公司;Tecnai F30 型透射电子显微镜,荷兰 FEI 公司;Nicolet380 智能傅里叶红外光谱仪;S4 Explorer X 射线荧光光谱仪。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 柠檬酸改性催化剂的制备

称取 10 g Al-MCM-41 分子筛,用 0.25 mol/L 柠檬酸在 40℃ 水浴中浸渍 30 min;将溶液抽真空,用去离子水清洗至表面 pH 为 7;在 110℃ 烤箱中干燥过夜;最后在 500℃ 马弗炉中焙烧 4 h,得到改性分子筛。

以 Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 溶液为金属前体,改性分子筛为载体,制备负载量为 2% 的催化剂。将含有 0.1 g Pt 的 Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 溶液缓慢滴在 5 g 改性分子筛载体上并搅拌 6 h;接着在 80℃ 水浴中干燥 8 h,于 110℃ 干燥过夜,再于 500℃ 煅烧 4 h,研

磨筛分至 0.38 ~ 0.83 mm (20 ~ 40 目)。

将柠檬酸改性前的 Pt/Al - MCM - 41 催化剂记作 P - AM - O, 改性后的 Pt/Al - MCM - 41 催化剂记作 P - AM - C。

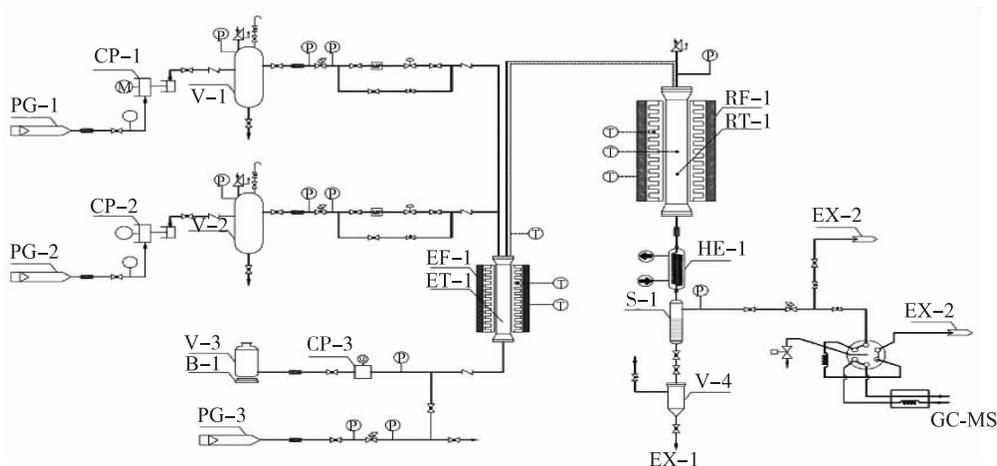
### 1.2.2 催化剂表征

采用 X 射线衍射仪测定催化剂的骨架形态、负载金属晶格类型 (XRD), 测试条件为: 工作电压 36 kV, 工作电流 30 mA, Cu 靶,  $K\alpha$  ( $\lambda = 0.154$  nm); 广角衍射峰扫描范围  $8^\circ \sim 80^\circ$ , 速度  $10^\circ/\text{min}$ 。采用透射电镜 (TEM) 分析催化剂微观结构, 将样品分散在乙醇溶液中超声后逐滴滴在超薄碳膜上, 再进行 TEM 分析。采用  $N_2$  脱附 - 吸附检测催化剂的比表面积和微观孔结构, 0.1 g 样品在  $300^\circ\text{C}$ 、真空条件下进行 180 min 脱气后, 在样品管液氮氛围下采集数据。采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 测定催化剂元素及金属氧化物组成, 测试条件为: 工作电压 60 kV, 工作电流 40 mA, Rh 靶光管。采用吡啶红外光谱 (Py - IR) 测定催化剂的酸量, 首先将样品放置于

$350^\circ\text{C}$  下 2 h, 持续通入 50 mL/min 的氦气, 然后在室温下吸附吡啶饱和蒸气, 最后以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $150^\circ\text{C}$ 、 $350^\circ\text{C}$  得到酸图谱, 根据峰面积得到酸量。采用  $NH_3$  - TPD 测定催化剂酸性, 样品在 10%  $H_2/Ar$  气氛下, 于  $350^\circ\text{C}$  下预处理 2 h; 当温度下降到  $100^\circ\text{C}$  时, 加入 10%  $NH_3/He$ , 流速为 20 mL/min, 吸附 1 h; 最后物理吸附的  $NH_3$  被 He 除去, 温度从  $100^\circ\text{C}$  升高到  $800^\circ\text{C}$ , 速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

### 1.2.3 催化剂催化性能的评价

使用微型高压固定床催化剂反应评价装置进行催化性能评价。固定床主反应器采用 316L 不锈钢材质制造, 内径 10 mm。先将 6 mL 催化剂装填入主反应器中段进行原位活化。实验开始时, 麻疯树籽油过精密蠕动泵进料, 通过电控装置对氢气流量进行控制, 原油进入反应器后开始反应, 反应结束后经过冷凝管进入气液分离罐分离, 液体进入储油罐, 气体经过处理后排空。具体流程图如图 1 所示。



注: PG - 1. 氢气钢瓶; PG - 2. 氦气钢瓶; PG - 3. 氮气钢瓶; CP - 1. 氢气增压泵; CP - 2. 氦气增压泵; V - 1. 氢气贮罐; V - 2. 氦气贮罐; V - 3. 液体原料贮罐; CP - 3. 液体原料增压计量泵; B - 1. 电子秤; ET - 1. 汽化混合器; EF - 1. 预热炉; RT - 1. 固定床反应器; RF - 1. 反应炉; HE - 1. 冷凝器; S - 1. 气液分离器; V - 4. 液体产物贮罐; EX - 1. 液体产物出口; EX - 2. 气体产物出口。

图 1 微型高压固定床催化剂反应评价装置工艺流程图

### 1.2.4 产物的指标测定

$C_9 \sim C_{18}$  烷烃是航空煤油最主要的成分, 芳烃化合物虽然可能不完全燃烧, 造成积炭的堆积, 但是低温性能优于相同碳原子数的烷烃。使用 GC - MS 对产物组成进行分析, 结合标准质谱图确认成分, 按照面积归一化法进行定量分析。其中:  $C_9 \sim C_{18}$  烷烃相对含量是指该烃类在液态产物中的质量分数, 用来评价催化剂的裂解性能; 异构烷烃相对含量是液态产物中所有支链烷烃的质量分数, 用来评价催化剂的异构化性能; 芳烃相对含量是液态产物中所有芳

烃的质量分数。

GC - MS 测定条件: 进样口温度  $250^\circ\text{C}$ ; 升温程序为起始温度  $80^\circ\text{C}$ , 保持 2 min, 以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $180^\circ\text{C}$ , 保持 5 min, 再以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $230^\circ\text{C}$ , 保持 10 min; 分流比 15:1; EI 离子源, 电子能量 70 eV; 离子源温度  $230^\circ\text{C}$ ; 传输线温度  $230^\circ\text{C}$ ; 检测电压 0.9 kV。

脱氧率 (A) 按下式计算。

$$A = \frac{M(T_0) - M(T_G)}{M(T_0)} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $M(T_0)$ 指反应前麻疯树籽油中具有氧官能团物质的质量分数; $M(T_C)$ 指反应后产物中具有氧官能团物质的质量分数。

油酸转化率( $B$ )按下式计算。

$$B = \frac{O(T_0) - O(T_C)}{O(T_0)} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $O(T_0)$ 指反应前麻疯树籽油中油酸的质量分数; $O(T_C)$ 指产物中油酸的质量分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 柠檬酸改性催化剂 Pt/Al-MCM-41 的结构与形态

#### 2.1.1 X射线衍射(XRD)表征

柠檬酸改性前后 Pt/Al-MCM-41 的 XRD 图谱如图 2 所示。由图 2 可知,在  $15^\circ \sim 40^\circ$  存在 1 个大弥散峰,这是由于存在非晶态二氧化硅的孔壁结构。对比 P-AM-O, P-AM-C 在  $39.9^\circ$ 、 $46.2^\circ$ 、 $67.5^\circ$  出现了 (111)、(022) 和 (002) 3 个晶面的峰,这表明 Pt 已经被负载到了分子筛上<sup>[16]</sup>。

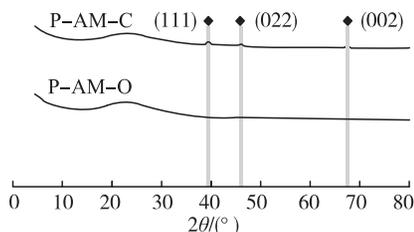


图 2 柠檬酸改性前后 Pt/Al-MCM-41 的 XRD 图谱

#### 2.1.2 透射电镜(TEM)表征

图 3 为柠檬酸改性催化剂 P-AM-C 的 TEM 图。

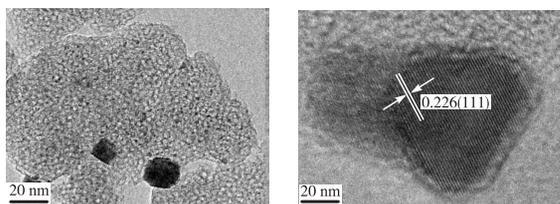


图 3 柠檬酸改性催化剂的 TEM 图

由图 3 可知,活性金属 Pt 已被成功负载到改性分子筛上,这与 XRD 谱图的结果一致,但在 Pt 负载的过程中发生了一些团聚现象,出现了较大的 Pt 颗粒。出现 Pt 团聚的原因可能是焙烧温度过高导致了 Pt 晶粒的增长。图 3 中可以清晰地看到颗粒物的晶格条纹,经过测定其条纹间距为 0.226 nm,与 Pt(111)晶面一致。图 4 为柠檬酸改性催化剂的粒径分布图。

从图 4 可以看出,大多数 Pt 的粒径较小,较小的 Pt 颗粒能够提高催化剂的催化活性,有利于油脂的加氢反应效果。

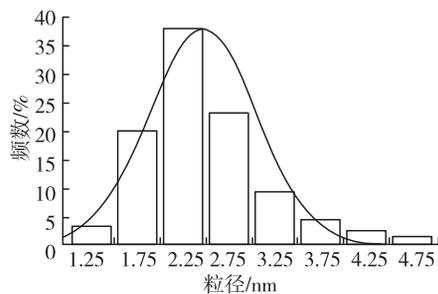


图 4 柠檬酸改性催化剂的粒径分布图

#### 2.1.3 $N_2$ 脱附-吸附实验

孔结构使得催化剂具有一定的选择性,而比表面积决定催化剂的酸位点数量。图 5 为催化剂的等温脱附-吸附曲线。由图 5 可以看出,该曲线为 IV 型。

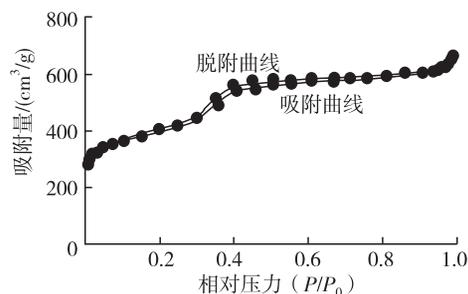


图 5 柠檬酸改性催化剂的等温脱附-吸附曲线

根据脱附-吸附曲线,选择 BJH 方法计算催化剂的比表面积、DFT 方法计算孔径分布、BJH 方法计算孔容,结果见表 1。

表 1 柠檬酸改性前后催化剂比表面积与孔结构

样品	比表面积/ ( $m^2/g$ )	孔容/ ( $cm^3/g$ )	孔径/ nm
P-AM-O	766.00	0.26	3.60
P-AM-C	722.15	0.28	3.41

由表 1 可知,由于柠檬酸的改性,分子筛发生脱 Al 现象,造成 P-AM-C 比表面积降低。柠檬酸作为一种有机酸会持续电离出  $H^+$  作用于分子筛,造成的缺陷为较为集中,甚至渗入晶体中心内部,导致孔容增大<sup>[14,17]</sup>。

柠檬酸改性前后催化剂的孔径分布如图 6 所示。

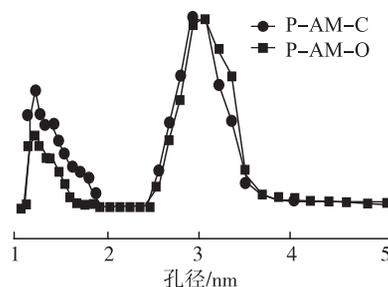


图 6 柠檬酸改性前后催化剂的孔径分布

由图6可以看出,柠檬酸的改性使得分子筛产生了微孔,除了大部分2~4 nm的介孔之外,还存在一部分1~2 nm的微孔。微孔的增加在提升孔径的同时降低了孔径。

## 2.2 催化剂的化学成分与酸性

### 2.2.1 催化剂的化学成分(见表2)

表2 柠檬酸改性前后催化剂的化学成分

样品	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	SiO <sub>2</sub> /%	Pt/%	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
P-AM-O	4.04	93.83	1.91	23.22
P-AM-C	3.85	84.39	2.03	21.92

由表2可知,Pt的负载量与设计值相差不大,说明Pt已被成功负载。经柠檬酸改性后,分子筛不同程度地脱Si和脱Al导致了分子筛Si/Al下降。Si/Al下降会导致酸性位点的增加,而酸量的分布决定着产物的分布。因此,需要进一步探究催化剂的酸性。

### 2.2.2 NH<sub>3</sub>-TPD与Py-IR表征

图7为P-AM-C的NH<sub>3</sub>-TPD图谱。由图7可以看出,在150℃和380℃时P-AM-C出现了明显的脱附峰,分别代表催化剂弱酸位点与中强酸位点的脱附。

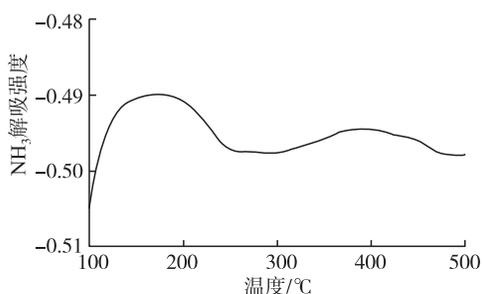


图7 柠檬酸改性催化剂的NH<sub>3</sub>-TPD图谱

为了定量分析酸量,还需进行Py-IR表征。表3是通过Py-IR表征得到的催化剂酸量分布。由表3可知,柠檬酸改性后酸性总体增强。适当的柠檬酸在对分子筛脱Al的同时,也进行着补Al的过程,一部分游离键重新架键成桥,使Si与Al的配位数发生变化,导致酸性、酸量发生变化。B酸的增加有利于油脂的加氢与裂解,L酸的增加则影响异构烷烃的产率<sup>[18-19]</sup>。

表3 柠檬酸改性前后催化剂的酸量分布

样品	酸量/( $\mu\text{mol/g}$ )				总酸位点
	弱 Lewis 酸位点	弱 Brønsted 酸位点	强 Lewis 酸位点	强 Brønsted 酸位点	
P-AM-O	482.31	254.21	180.11	178.21	1 094.84
P-AM-C	690.89	378.87	291.40	258.46	1 619.62

## 2.3 催化剂的催化性能

温度是影响催化加氢的最重要因素。结合课题

组前期工作以及相关文献<sup>[20-21]</sup>,在空速 $1.0\text{ h}^{-1}$ 、氢油比1 000、氢压4 MPa条件下,设置320~360℃梯度进行加氢实验,脱氧率和产物各组分的相对含量如图8所示。由图8可知,随着温度升高,产物各组分相对含量与脱氧率都提高。

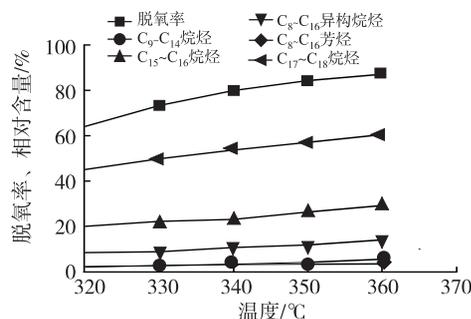


图8 不同温度下柠檬酸改性催化剂催化加氢的产物分布

多功能催化剂进行植物油一步加氢的催化性能与其酸性位点、活性金属都有着密切的关系。柠檬酸可以调控分子筛的酸分布以及活性金属的分散度,而B酸与L酸的分布决定了产物的分布。在空速 $1\text{ h}^{-1}$ 、氢油比1 000、氢压4 MPa、温度360℃的条件下,研究柠檬酸改性前后催化剂催化加氢的产物分布,结果如图9所示。

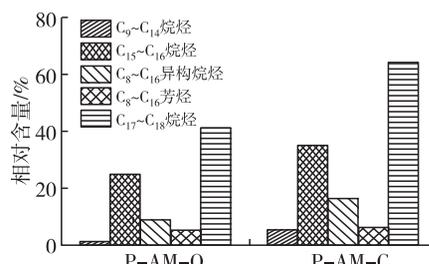


图9 柠檬酸改性前后催化剂催化加氢产物的烷烃分布

由图9可知,与改性前相比,柠檬酸改性催化剂催化加氢产物分布有了明显的变化,总体燃油组分相对含量都增加了。从产物分布来看,C<sub>17</sub>~C<sub>18</sub>烷烃相对含量最高,而C<sub>9</sub>~C<sub>14</sub>烷烃与C<sub>8</sub>~C<sub>16</sub>异构烷烃相对含量较少。主要原因是B酸位点相对L酸较少,导致裂解效果较差,长链烷烃未能转化为短链烷烃。增加B酸酸量可以提高催化剂裂解能力,增加L酸酸量可以提高催化剂异构化能力。

麻疯树籽油的主要成分为油酸,而油脂催化加氢的主要反应为不饱和脂肪酸转化为烷烃的反应,因此油酸的转化率决定着燃油的产率。图10为柠檬酸改性前后催化剂催化加氢的脱氧率与油酸转化率。由图10可以看出,P-AM-O催化加氢的脱氧率为62.23%,油酸转化率为78.21%,而P-AM-C催化加氢的脱氧率为87.11%,油酸转化率为96.17%,柠檬酸改性后脱氧率与油酸转化率都明显

上升。油酸脱氧是因为L酸位点与Pt的共同作用脱去1个H<sub>2</sub>O分子,或者单独在活性金属Pt的作用下脱羧、脱羰<sup>[19,22]</sup>。

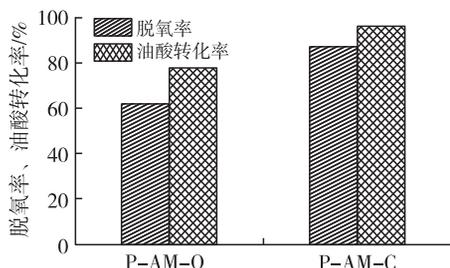


图10 柠檬酸改性前后催化剂催化加氢的脱氧率与油酸转化率

对于柠檬酸改性催化剂,位于Si(4Al)中的Si原子优先与H<sup>+</sup>反应被脱除,导致Si含量降低。对于含有P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的分子筛被有机酸腐蚀后,Al原子由于P-O-Al键的保护而保留在框架内,但Al-MCM-41中不含P原子,因此在有机酸环境下Si-O-Si键比Si-O-Al键更稳定<sup>[14,23]</sup>。

#### 2.4 P-AM-C催化油酸加氢反应机理

根据原料、产物分布和文献[24-25],以油酸为分子探针,对催化剂P-AM-C催化一步加氢制

备燃油组分的反应机理进行推断,结果见图11。

从图11可以看出:第一步,油酸分子被Pt金属吸附,在L酸位点获得电子对,在Pt的作用下水解生成十八烷或直接脱羧生成十七烷,反应过程分别为(1)、(2)。

第二步,十八烷在Pt的作用下,脱去两个氢生成烯烃,烯烃在B酸中心得到一个质子形成一个碳正离子。在B酸与L酸作用下,碳正离子裂解形成十七烯和甲基。十七烯在L酸与Pt作用下得到电子对,形成十七烷。十七烷继续通过此过程获得其他裂解产物,反应过程分别为(3)、(4)、(5)、(6)、(7)。

第三步,反应(4)中得到的碳正离子在催化剂框架上重新排列,形成一个异构的碳正离子。它在B酸和L酸上失去一个质子从而形成一个异构烯烃。异构烯烃在L酸上加氢形成异构烷烃。反应过程为(4)、(8)、(9)、(10)。

第四步,异构烷烃通过β裂解过程进一步裂解。而异构碳正离子经过加氢裂解与异构化获得异构烷烃与碳正原子。

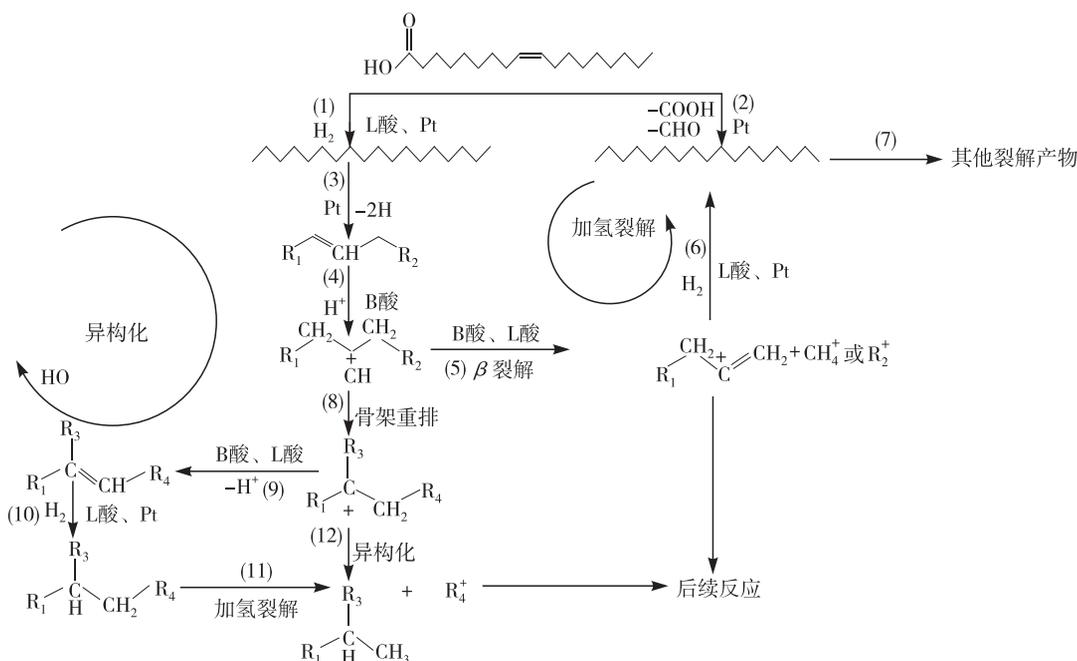


图11 改性Pt/Al-MCM-41催化剂催化油酸一步加氢反应路径图

### 3 结论

(1)使用柠檬酸改性Pt/Al-MCM-41,对催化剂进行了表征。改性催化剂由于脱Al导致比表面积减小,孔容增大,产生了微孔,形成了多级孔分子筛。负载到催化剂的活性金属颗粒粒径较小。催化剂的B酸、L酸位点增加。

(2)柠檬酸改性催化剂催化麻疯树籽油制备燃

油组分的产物中C<sub>9</sub>~C<sub>14</sub>烷烃相对含量为5.59%,C<sub>15</sub>~C<sub>16</sub>烷烃相对含量为34.55%,C<sub>8</sub>~C<sub>16</sub>异构烷烃相对含量为14.12%,C<sub>8</sub>~C<sub>16</sub>芳烃相对含量为3.12%,C<sub>17</sub>~C<sub>18</sub>烷烃相对含量为60.48%,脱氧率为87.11%,油酸转化率为96.17%。

(3)柠檬酸改性催化剂催化麻疯树籽油加氢反应的短链烷烃选择性较低,裂解程度较低。但是,柠

柠檬酸改性催化剂仅对分子筛进行了酸改性,可以通过其他的方式继续进行改性,满足不同情况下不同需求的目标烷烃选择性。

#### 参考文献:

- [1] 王霜,李法社,罗会龙,等. 小桐子油及其生物柴油多参数的物理特性预测及分析[J]. 中国油脂,2019,44(3): 74-79.
- [2] YILMAZ N, ATMANLI A. Sustainable alternative fuels in aviation[J]. Energy, 2017, 140: 1378-1386.
- [3] CHUCK C J, DONNELLY J. The compatibility of potential bioderived fuels with jet A-1 aviation kerosene[J]. Appl Energ, 2014, 118: 83-91.
- [4] HUBER G W, IBORRA S, CORMA A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering[J]. Chem Rev, 2006, 106(9): 4044-4098.
- [5] 马汶娟,苏有勇,李思梅,等. 小桐子油催化裂解制备烃类物质的研究[J]. 中国油脂,2016,41(2):62-64.
- [6] 张旭,陈玉保,张少朋,等. 响应面法优化 Pt/SAPO-11 催化废弃猪油一步加氢制备生物航空煤油工艺[J]. 中国油脂,2019,44(2):68-71,80.
- [7] 罗楠,曹阳,李进,等. Ni<sub>2</sub>P/Zr-MCM-41 催化剂的制备及其对麻风树籽油加氢脱氧的催化性能[J]. 燃料化学学报,2016,44(1):76-83.
- [8] 陈放,徐莺,唐琳,等. 麻风树生物柴油研究和开发进展[J]. 生物产业技术,2009(5):54-60.
- [9] DE S, DUTTA S, SAHA B. One-pot conversions of lignocellulosic and algal biomass into liquid fuels[J]. Chem Sus Chem, 2012, 5(9): 1826-1833.
- [10] CAI Y, XU X, WANG H, et al. Bifunctional Co/Al-SBA-15 catalyst with tunable acidity for selective production of aviation fuel[J]. Ind Eng Chem Res, 2018, 57(11): 3844-3854.
- [11] KRÁR M, KOVÁCS S, KALLÓ D, et al. Fuel purpose hydrotreating of sunflower oil on CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. Bioresour Technol, 2010, 101(23): 9287-9293.
- [12] KUBIČKA D, KALUŽA L. Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts[J]. Appl Catal A Gen, 2010, 372(2): 199-208.
- [13] VERBOEKEND D, MILINA M, PÉREZ-RAMÍREZ J. Hierarchical silicoaluminophosphates by postsynthetic modification: influence of topology, composition, and silicon distribution[J]. Chem Mat, 2014, 26(15): 4552-4562.
- [14] FAN D, QIAO Y Y, CAO K P, et al. Preparation of hierarchical SAPO-18 via alkaline/acid etching[J/OL]. Micropor Mesopor Mat, 2020, 300(3): 110156[2021-01-05]. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110156>.
- [15] ZHANG S P, CHEN Y B, ZHAO Y Y, et al. Optimization of the process on one-step hydrotreatment of catalytic jatropha oil over Pd/H $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Chem Ind Eng Progr, 2017(2):513-516.
- [16] SONG H, RIOUX R M, HOEFELMEYER J D, et al. Hydrothermal growth of mesoporous SBA-15 silica in the presence of PVP-stabilized Pt nanoparticles: synthesis, characterization, and catalytic properties[J]. J Am Oil Chem Soc, 2006(13): 3027-3037.
- [17] LUPULESCU A I, RIMER J D. In situ imaging of silicalite-1 surface growth reveals the mechanism of crystallization[J]. Science, 2014, 344(6185): 729-732.
- [18] AHMADI M, MACIAS E E, JASINSKI J B, et al. Decarboxylation and further transformation of oleic acid over bifunctional, Pt/SAPO-11 catalyst and Pt/chloride Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. J Mol Catal A Chem, 2014, 386: 14-19.
- [19] LI X, CHEN Y, ZHANG S, et al. Optimization of aviation kerosene on one-step hydrotreatment of catalytic palm oil over Pt/SAPO-11-m[J]. Fine Chem, 2018, 35(8): 1346-1354.
- [20] LIU Q, ZUO H, WANG T, et al. One-step hydrodeoxygenation of palm oil to isomerized hydrocarbon fuels over Ni supported on nano-sized SAPO-11 catalysts[J]. Appl Catal Gen, 2013, 468: 68-74.
- [21] LI X, CHEN Y, HAO Y, et al. Optimization of aviation kerosene from one-step hydrotreatment of catalytic *Jatropha* oil over SDBS-Pt/SAPO-11 by response surface methodology[J]. Renew Energ, 2019, 139: 551-559.
- [22] DELDARI H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins[J]. Appl Catal A Gen, 2005, 293(1/2): 1-10.
- [23] QIAO Y, YANG M, GAO B, et al. Creation of hollow SAPO-34 single crystals: via alkaline or acid etching[J]. Chem Commun, 2016, 52(33): 5718-5721.
- [24] HWANG S, LEE J, PARK S, et al. Production of middle distillate through hydrocracking of paraffin wax over NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: effect of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composition on acid property and catalytic performance of NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. Catal Lett, 2009, 129(1/2): 163-169.
- [25] WEITKAMP J, JACOBS P A, MARTENS J A. Isomerization and hydrocracking of C<sub>9</sub> through C<sub>16</sub> n-alkanes on Pt/HZSM-5 zeolite[J]. Appl Catal, 1983, 8(1): 123-141.