

麻疯树油一步加氢催化制备生物航空煤油

张旭¹, 陈玉保¹, 高燕妮¹, 李兴勇¹, 杜君臣², Dona Souliyathai¹

(1. 云南师范大学 能源与环境科学学院, 昆明 650500; 2. 昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

摘要:以麻疯树油为原料,以自制的 Pt/SAPO-11 为催化剂,一步加氢制备生物航空煤油。探究了反应温度、氢压、油剂比、反应时间和转速对 C₈~C₁₆ 比率和 C₈~C₁₆ 烃异构率的影响。结果表明:在反应温度 290℃、氢压 2.5 MPa、油剂比 10:1、反应时间 3 h、转速 200 r/min 的条件下,产物 C₈~C₁₆ 比率为 69.2%, C₈~C₁₆ 烃异构率为 19.01%;对精馏后的产品进行性能检测,各检测指标达到了 3 号喷气燃料的标准(GB 6537—2006)。

关键词:麻疯树油;航空煤油;加氢;异构化;一步法

中图分类号:S216;TK6

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)01-0048-05

Preparation of bio-aviation kerosene from *Jatropha* oil by one-step hydrogenation

ZHANG Xu¹, CHEN Yubao¹, GAO Yanni¹, LI Xingyong¹,
DU Junchen², DONA Souliyathai¹

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

2. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Bio-aviation kerosene was prepared from *Jatropha* oil by one-step hydrogenation with Pt/SAPO-11 as catalyst. The impacts of reaction temperature, hydrogen pressure, ratio of oil to catalyst, reaction time and stirring speed on C₈-C₁₆ ratio and C₈-C₁₆ isomerization rate were studied. The results showed that the optimal reaction conditions were determined as follows: reaction temperature 290℃, hydrogen pressure 2.5 MPa, ratio of oil to catalyst 10:1, reaction time 3 h and stirring speed 200 r/min. Under the optimal conditions, the C₈-C₁₆ ratio and C₈-C₁₆ isomerization rate were 69.2% and 19.01%, respectively. The performance of the distillation product was detected, and each index met the standard of GB 6537—2006 No. 3 jet fuel.

Key words: *Jatropha* oil; bio-aviation kerosene; hydrogenation; isomerization; one-step method

随着世界各国对温室气体排放的要求,全球航空业面临着温室气体减排和寻找化石航煤替代品的双重挑战^[1]。根据国际航空运输协会(IATA)的要求,航空公司需要每年提高 1.5% 的燃油效率^[2]。核能、风能、潮汐能以及太阳能等替代能源,目前无

法替代石油等传统化石能源^[3]。为解决环境和能源问题,开发航空生物燃料得到世界许多国家的重视^[4]。以动植物油脂为原料,采用加氢法制备生物航空煤油具有原料来源广泛、环境友好及可再生的特点^[5]。研究表明,在全生命周期内,生物航空煤油的温室气体排放量可比化石航煤减少 50%~90%^[6]。生物航空煤油成为航空业减排、实现绿色、可持续循环发展目标的重要途径^[7]。国内外已经开发出多种生物航空煤油生产工艺路线^[5],主要工艺路线包括费托合成技术、氢化处理技术以及生物合成烃技术^[8-9]。本研究采用一步加氢法,以麻疯树油为原料,在贵金属催化剂的作用下发生加氢

收稿日期:2017-04-10;修回日期:2017-09-20

基金项目:国家自然科学基金项目(21266032);国家国际科技合作专项项目(2015DFA602120)

作者简介:张旭(1989),男,硕士研究生,研究方向为生物航空煤油(E-mail)1013719392@qq.com。

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

饱和、烷烃异构及选择性裂化等反应制备生物航空煤油,探索反应条件对产物的影响,以为生物航空煤油的发展提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

麻疯树油:源于云南省楚雄州,其脂肪酸组成见表1。

表1 麻疯树油脂肪酸组成 %

脂肪酸	相对含量	脂肪酸	相对含量
十六烯酸	0.85	油酸	39.01
棕榈酸	17.01	硬脂酸	5.83
亚油酸	37.23	其他	0.07

甲醇、硫酸、二氯甲烷、无水硫酸钠、石油醚等均作为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

GS-1L型高温高压反应釜(威海市正威机械设备有限公司,为间歇式操作),ZB-0.11/8-FL24空气压缩机(福建厦门新世纪压缩有限公司),DTT60WL增压泵,SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵,FA2004分析天平,ITP-10托盘天平,DHG-9203A电热鼓风干燥箱,TRACE DSQ气质联用仪(美国Thermo Fisher Scientific公司),DZKW-D-6电热恒温水浴锅,D/MAX-2000型全自动X射线衍射仪,NOVA2000e型比表面和孔隙度分析仪。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备及表征^[10]

采用等体积浸渍法,将功能化的SAPO-11于 H_2PtCl_6 溶液中5 h,并分别在室温与110℃干燥箱中干燥10 h和4 h,之后焙烧、冷却,研磨制成Pt含量为2%的Pt/SAPO-11催化剂。使用前进行活化。参照文献[10]对其结构进行表征。

1.2.2 麻疯树油加氢制备生物航空煤油

称取一定量已活化的催化剂,放进反应器中,再称取一定量麻疯树油倒入,按操作规范流程连接反应系统。用真空泵对反应器进行抽真空操作,待真空泵示数稳定后,分别缓慢加入氢气和适当比例的氩气,然后安装温度探头、搅拌器,以循环水进行冷却,并设置好相应的搅拌转速和相应反应温度,经一定的反应时间后取出产物进行分析。

1.2.3 产品成分分析

称取样品,加入一定量1% H_2SO_4 -甲醇溶液,混合均匀。将混合均匀的溶液置于70℃的水浴锅回流60 min。反应结束后,加入适量二氯甲烷和蒸馏水进

行萃取,所得萃取液加入足量的无水 Na_2SO_4 进行干燥。静置后过滤处理,最后按照二氯甲烷与样品溶液体积比4:1的比例进行稀释,装入样品瓶密封待GC-MS测定。GC条件:色谱柱为CETM-5(30 m × 0.25 mm,0.25 μm);进样口温度523 K;以氦气为载气,流速1.5 mL/min;升温程序为初始温度353 K,2 min后,以10℃/min的速度升温至523 K,保持2 min。MS条件:以70 eV电子能量轰击(EI)离子源;传输线温度543 K;检测电压0.9 kV;质量扫描范围(m/z)32~500;数据采集时间范围1.5~25 min。

1.2.4 产品指标分析

通过数据处理系统检索谱图库,结合标准质谱图确认其成分;定性分析后通过数据处理系统按面积归一化法进行定量分析,分别求出各碳氢化合物成分的相对含量。

(1) $C_8 \sim C_{16}$ 比率:将 $C_8 \sim C_{16}$ 范围内的烃类组分在液态反应产物中所占百分比作为评价催化剂裂化性能的指标。

(2) $C_8 \sim C_{16}$ 烃异构率:将 $C_8 \sim C_{16}$ 范围内所有带支链的异构化烷烃的相对含量之和作为评价催化剂异构性能的指标。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征

图1为Pt/SAPO-11催化剂的XRD图谱。

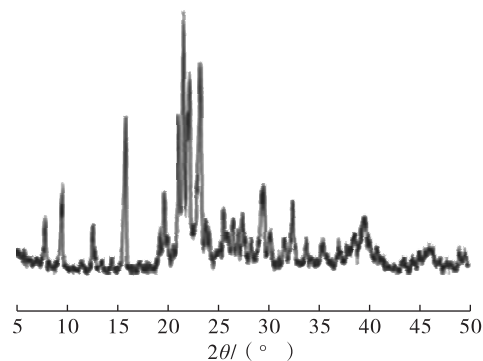


图1 Pt/SAPO-11催化剂的XRD图谱

由图1可知,Pt/SAPO-11催化剂在 2θ 为 9.81° 、 16.02° 、 21.85° 、 23.43° 处均出现了特征峰,且峰明显,说明催化剂晶体的完善性和结晶度较高;在 2θ 为 39° 时出现单质Pt的衍射峰,通过Jade公式计算得出催化剂的活性组分Pt的粒径为11.24 nm。

采用BET分析Pt/SAPO-11催化剂的比表面积、孔容、平均孔径,结果见表2。

表2 Pt/SAPO-11催化剂BET分析结果

比表面积/(m^2/g)	孔容/(cm^3/g)	平均孔径/nm
223.16	0.212 0	3.8

2.2 麻疯树油制备生物航空煤油的单因素实验

2.2.1 氢压的影响

在反应温度 290 °C、油剂比 10:1、反应时间 3 h、转速 200 r/min 条件下,氢压对 C₈ ~ C₁₆ 比率及 C₈ ~ C₁₆ 烃异构率的影响见表 3,对芳烃含量的影响见图 2。

表 3 氢压对 C₈ ~ C₁₆ 比率及 C₈ ~ C₁₆ 烃异构率的影响

氢压/MPa	C ₈ ~ C ₁₆ 比率/%	C ₈ ~ C ₁₆ 烃异构率/%
1.5	64.56	1.93
2.0	57.78	1.97
2.5	72.31	3.36
3.0	76.81	3.28
3.5	70.23	2.97

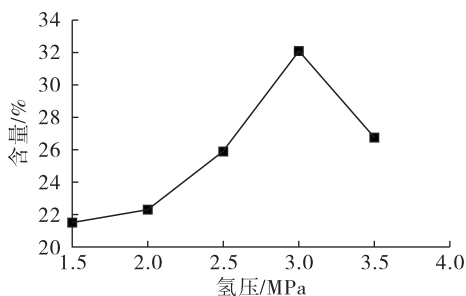


图 2 氢压对芳烃含量的影响

由表 3 可知,随着氢压的不断增加,产物中 C₈ ~ C₁₆ 比率基本呈现先上升后下降的趋势,氢压在 3 MPa, C₈ ~ C₁₆ 比率达到最大,为 76.81%; C₈ ~ C₁₆ 烃异构率随氢压的增加呈现出先增加后减小的趋势,在氢压 2.5 MPa 时, C₈ ~ C₁₆ 烃异构率达到最大,为 3.36%,这是因为压力较低时,在整个反应体系中,氢气与原料及催化剂得不到充分的接触,适当升高压力有利于烷烃的异构化,但过高的氢压会增加烷烃的裂解^[11]。由图 2 可知,氢压从 1.5 MPa 增加到 3.0 MPa,芳烃含量从 21.48% 持续增加到 32.06%,考虑到 3 号喷气燃料的国家标准,产物中芳烃的含量越少越好。综上,最终选择 2.5 MPa 为最佳的氢压。

2.2.2 反应温度的影响

在氢压 2.5 MPa、油剂比 10:1、反应时间 3 h、转速 200 r/min 条件下,反应温度对 C₈ ~ C₁₆ 比率及 C₈ ~ C₁₆ 烃异构率的影响见表 4,对芳烃含量的影响见图 3。

由表 4 可知, C₈ ~ C₁₆ 比率随反应温度升高先增加后减小又增加的趋势,290 °C 时 C₈ ~ C₁₆ 比率达到最大,为 79.64%,主要因为升高反应温度,麻疯树油的转化率大幅度提高,同时烷烃产物的选择性提高,而过高温会发生裂解反应,导致 C₈ ~ C₁₆ 比

率下降^[12-13]。随反应温度的升高, C₈ ~ C₁₆ 烃异构率下降,这是因为随温度的升高,裂解反应迅速加快,使异构反应的选择性迅速下降^[14]。由图 3 可知,芳烃含量随着反应温度的升高而持续增加,这是由于芳构化反应是吸热反应,高温有利于芳构化反应的进行,但芳烃热值低,完全燃烧程度差,不是航空煤油的理想组分。综合考虑芳烃含量以及 C₈ ~ C₁₆ 烃的含量,选定最佳反应温度为 290 °C。

表 4 反应温度对 C₈ ~ C₁₆ 比率及 C₈ ~ C₁₆ 烃异构率的影响

反应温度/°C	C ₈ ~ C ₁₆ 比率/%	C ₈ ~ C ₁₆ 烃异构率/%
270	66.02	7.91
280	70.48	7.66
290	79.64	7.62
300	63.92	7.01
310	71.07	6.78

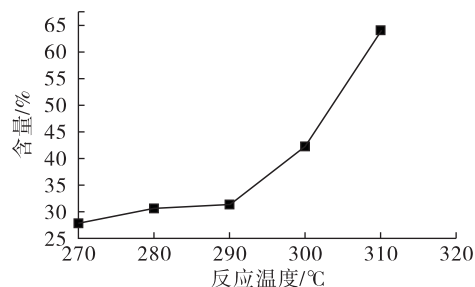


图 3 反应温度对芳烃含量的影响

2.2.3 反应时间的影响

在反应温度 290 °C、氢压 2.5 MPa、油剂比 10:1、转速 200 r/min 条件下,反应时间对 C₈ ~ C₁₆ 比率及 C₈ ~ C₁₆ 烃异构率的影响见表 5。

表 5 反应时间对 C₈ ~ C₁₆ 比率及 C₈ ~ C₁₆ 烃异构率的影响

反应时间/h	C ₈ ~ C ₁₆ 比率/%	C ₈ ~ C ₁₆ 烃异构率/%
3	66.02	7.91
4	70.48	7.66
5	75.64	2.62
6	63.92	3.81
7	71.07	6.78

由表 5 可知, C₈ ~ C₁₆ 比率随着反应时间的延长呈现先增加后减小又增加的趋势,反应时间延长催化裂化反应进行越彻底,但是副反应也会发生。产物中 C₈ ~ C₁₆ 烃异构率随反应时间的延长先减小后增加,反应时间 3 h 时, C₈ ~ C₁₆ 烃异构率达到最大值 7.91%; 反应时间 5 h 时, C₈ ~ C₁₆ 比率达到最大值 75.64%,但此时的 C₈ ~ C₁₆ 烃异构率仅为 2.62%。所以综合考虑,最终选择 3 h 为最佳反应时间。

2.2.4 油剂比的影响

在反应温度 290 °C、氢压 2.5 MPa、反应时间

3 h、转速 200 r/min 条件下,油剂比对 $C_8 \sim C_{16}$ 比率及 $C_8 \sim C_{16}$ 炔异构率的影响见表 6。

表 6 油剂比对 $C_8 \sim C_{16}$ 比率及 $C_8 \sim C_{16}$ 炔异构率的影响

油剂比	$C_8 \sim C_{16}$ 比率/%	$C_8 \sim C_{16}$ 炔异构率/%
5:1	59.95	8.23
10:1	60.33	15.34
15:1	62.95	14.87
20:1	65.84	9.41
25:1	60.92	10.18

由表 6 可知, $C_8 \sim C_{16}$ 比率随油剂比变化基本稳定,增大油剂比,可使反应物充分与催化剂进行接触,有利于裂化反应的进行,同时增加单位面积催化剂活性中心数,提高反应速度。随油剂比的增加 $C_8 \sim C_{16}$ 炔异构率基本呈现先增加后减小的趋势。油剂比为 20:1 时, $C_8 \sim C_{16}$ 比率为最大值 65.84%, 但 $C_8 \sim C_{16}$ 炔异构率只有 9.41%; 在油剂比为 10:1 时 $C_8 \sim C_{16}$ 炔异构率达到最大值 15.34%, $C_8 \sim C_{16}$ 比率为 60.33%, 效果比较理想。因此,选定 10:1 作为最佳油剂比。

2.2.5 转速的影响

在反应温度 290 °C、氢压 2.5 MPa、油剂比 10:1、反应时间 3 h 条件下,转速对 $C_8 \sim C_{16}$ 比率及 $C_8 \sim C_{16}$ 炔异构率的影响见表 7,对芳烃含量的影响见图 4。

表 7 转速对 $C_8 \sim C_{16}$ 比率及 $C_8 \sim C_{16}$ 炔异构率的影响

转速/(r/min)	$C_8 \sim C_{16}$ 比率/%	$C_8 \sim C_{16}$ 炔异构率/%
50	61.45	6.77
100	61.65	12.25
150	61.39	11.20
200	69.20	19.01
250	54.82	20.70

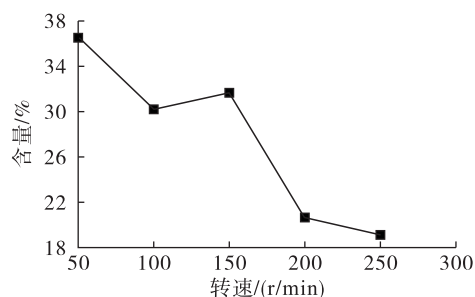


图 4 转速对芳烃含量的影响

由表 7 可知,转速在 50 ~ 200 r/min 时,随着转速的增加 $C_8 \sim C_{16}$ 比率增加,当转速为 200 r/min 时,达到最大值 69.2%,转速在 200 ~ 250 r/min 时, $C_8 \sim C_{16}$ 比率呈下降趋势,这是因为转速增加搅拌速度也会增加,使反应物均匀分布,减少局部过热,但是过快的转速又会使反应物与催化剂的接触时间减

少,不利于目标产物生成。随着转速的增加 $C_8 \sim C_{16}$ 炔异构率增加,在转速 200 r/min 时, $C_8 \sim C_{16}$ 炔异构率达到 19.01%,之后趋于平衡。由图 4 可知,随转速增加芳烃含量持续减少,转速为 200 r/min 时的芳烃含量已经在国标范围内,结合 $C_8 \sim C_{16}$ 炔异构率和 $C_8 \sim C_{16}$ 比率的变化趋势,最终选择 200 r/min 作为最佳转速条件。

2.3 产品性能

将单因素实验最佳条件下制备的生物航空煤油精馏后,对得到的精馏产品(沸程 200 ~ 300 °C)的性能指标进行检测,并与 3 号喷气燃料标准(GB 6537—2006)对比,结果见表 8。

表 8 产品的检测结果

项目	指标	GB 6537—2006
运动黏度(20 °C)/(mm ² /s)	2.598	≥1.25
密度/(kg/m ³)	786	775 ~ 830
热值/(MJ/kg)	44.02	≥42.8
冰点/°C	-50	≤ -47

由表 8 可知,产品的 4 个检测项目与 3 号喷气燃料标准(GB 6537—2006)相比,全部在标准范围内。

3 结论

麻疯树油一步法加氢制备生物航空煤油实验的最佳反应条件为:氢压 2.5 MPa,反应温度 290 °C,反应时间 3 h,油剂比 10:1,转速 200 r/min。在最佳反应条件下,麻疯树油的催化产物中 $C_8 \sim C_{16}$ 比率达到 69.2%, $C_8 \sim C_{16}$ 炔异构率达到 19.01%。经测定,产品的性能指标满足 3 号喷气燃料标准(GB 6537—2006)。

参考文献:

- [1] 张玉玺. 生物航空煤油的发展现状[J]. 当代化工, 2013, 42(9): 1316 - 1318.
- [2] 陈向国. 生物航油还需十年上规模[J]. 节能与环保, 2015(4): 42 - 43.
- [3] HUANG Y M, WANG W L, LI Y G, et al. Strategies for research and development and commercial production of microalgae bioenergy [J]. Chin J Biotech, 2010, 26(7): 907 - 913.
- [4] 孙晓英, 刘祥, 赵雪冰, 等. 航空生物燃料制备技术及其应用研究进展[J]. 生物工程学报, 2013, 29(3): 285 - 298.
- [5] 董平, 佟华芳, 李建忠, 等. 加氢法制备生物航煤的现状与发展建议[J]. 石化技术与应用, 2013, 31(6): 461 - 466.
- [6] 赵光辉, 姜伟, 牛欣宇, 等. 航空生物燃料制备技术及应用前景[J]. 中外能源, 2014, 19(8): 30 - 34.

(下转第 75 页)

煎炸油和煎炸食品造成的风险。

参考文献:

- [1] BOU R, NAVAS J A, TRES A, et al. Quality assessment of frying fats and fried snacks during continuous deep - fat frying at different large - scale producers[J]. Food Control, 2012, 27(1): 254 - 267.
- [2] 冯红霞, 李杨, 隋晓楠, 等. 煎炸次数对大豆油及薯条脂质中极性组分的影响[J]. 农业工程学报, 2016, 32(3): 309 - 314.
- [3] 石龙凯, 刘玉兰, 王莹辉, 等. 油脂煎炸过程中多环芳烃含量的变化[J]. 现代食品科技, 2015(4): 311 - 315.
- [4] PURCARO G, NAVAS J A, GUARDIOLA F, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in frying oils and snacks[J]. J Food Protect, 2006, 69(1): 199 - 204.
- [5] 卢志兵, 翁煜彬, 李建军, 等. 油炸食品安全指标极性组分研究[J]. 标准科学, 2012(5): 69 - 72.
- [6] WENZL T, SIMON R, ANKLAM E, et al. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union[J]. TrAC Trend Anal Chem, 2006, 25(7): 716 - 725.
- [7] TROCHE S V, FALCÓN M S G, AMIGO S G, et al. Enrichment of benzo [a] pyrene in vegetable oils and determination by HPLC - FL [J]. Talanta, 2000, 51(6): 1069 - 1076.
- [8] 王莉蓉, 金青哲, 冯国霞, 等. 我国及欧美煎炸食用油法律法规与标准概述[J]. 食品安全质量检测学报, 2015(9): 3774 - 3779.
- [9] 曹文明, 薛斌, 陈凤香, 等. 食用植物油与餐厨废油脂中三酰甘油氧化聚合物含量的研究[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(11): 96 - 99.
- [10] FARHOOSH R, TAVASSOLI - KAFRANI M H. Polar compounds distribution of sunflower oil as affected by unsaponifiable matters of Bene hull oil (BHO) and tertiary - butylhydroquinone (TBHQ) during deep - frying [J]. Food Chem, 2010, 122(1): 381 - 385.
- [11] 曹文明, 曹虹晖, 薛斌, 等. 氧化三酰甘油聚合物的细胞毒性研究[J]. 食品科技, 2012(9): 171 - 174.
- [12] HAO X W, LI J, YAO Z L. Changes in PAHs levels in edible oils during deep - frying process [J]. Food Control, 2016, 66: 233 - 240.
- [13] 王莹辉, 刘玉兰, 李时军. 米糠油在油条煎炸过程中的品质变化研究 [J]. 中国油脂, 2013, 38(12): 28 - 32.
- [14] 曹文明, 薛斌, 陈凤香, 等. 三酰甘油氧化聚合物的制备型快速柱层析——体积排阻色谱测定法 [J]. 分析测试学报, 2012, 31(8): 933 - 939.
- [15] 张东东, 刘玉兰, 马宇翔, 等. SPE 净化 - 同位素稀释 - GC - MS 法检测食用油脂中 16 种多环芳烃 [J]. 粮食与油脂, 2016, 29(1): 53 - 59.
- [16] GUILLÉN M D, URIARTE P S. A very simple, fast, and non - destructive approach to predict the time at which edible oils submitted to high temperature reach the established limits of safety [J]. Food Chem, 2011, 127(2): 802 - 806.
- [17] SHI L K, ZHANG D D, LIU Y L. Incidence and survey of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible vegetable oils in China [J]. Food Control, 2016, 62: 165 - 170.
- [18] DRABOVA L, TOMAIOVA M, KALACHOVA K, et al. Application of solid phase extraction and two - dimensional gas chromatography coupled with time - of - flight mass spectrometry for fast analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils [J]. Food Control, 2013, 33(2): 489 - 497.
- [19] ROSE M, HOLLAND J, DOWDING A, et al. Investigation into the formation of PAHs in foods prepared in the home to determine the effects of frying, grilling, barbecuing, toasting and roasting [J]. Food Chem Toxicol, 2015, 78: 1 - 9.
- (上接第 51 页)
- [7] KALSCHUEER R, STÖLTING T, STEINBÜCHEL A. Microdiesel: *Escherichia coli* engineered for fuel production [J]. Microbiology, 2006, 152(9): 2529 - 2536.
- [8] 刘广瑞, 颜蓓蓓, 陈冠益. 航空生物燃料制备技术综述及展望 [J]. 生物质化学工程, 2012, 46(3): 46 - 48.
- [9] ADESINA A A, HUDGINS R R, SILVESTON P L. Fischer - Tropsch synthesis under periodic operation [J]. Catal Today, 1995, 25(2): 127 - 144.
- [10] 郝亚杰, 陈玉保, 王强, 等. Pt/SAPO - 11 催化麻疯树油一步加氢制备生物航空煤油工艺条件的研究 [J]. 中国油脂, 2017, 42(6): 110 - 114.
- [11] 李振兴, 张秋平, 李金, 等. 正戊烷异构化制异戊烷反应热力学分析及实验研究 [J]. 石油炼制与化工, 2013, 44(3): 21 - 25.
- [12] 段艳, 兰翠玲, 赵金和, 等. 生物质油加氢脱氧精制研究进展 [J]. 广州化工, 2014, 42(21): 44 - 46.
- [13] 左华亮, 刘琪英, 王铁军, 等. 负载的 Ni 催化剂上植物油加氢脱氧制备第二代生物柴油 [J]. 燃料化学学报, 2012, 40(9): 1067 - 1073.
- [14] 刘国柱, 韩立军, 师亚威, 等. Pt/SAPO - 11 催化费托合成油选择性加氢异构化制备替代喷气燃料 [J]. 石油化工, 2015, 44(2): 144 - 149.