

微藻油脂一步联产航空煤油范围正构烷烃和芳烃

李涛¹, 张青程²

(1. 温州职业技术学院, 浙江温州 325035; 2. 温州大学 化学与材料工程学院, 浙江温州 325035)

摘要:以3种分子筛(HZSM-5、Hbeta、HY)负载镍作为催化剂用于催化微藻油脂制备航空煤油范围正构烷烃和芳烃。通过X射线衍射(XRD)鉴定了Ni/HZSM-5、Ni/Hbeta、Ni/HY催化剂的物相,以氢气程序升温还原(H₂-TPR)表征了催化剂的氧化还原特性。在400℃时,对3种催化剂的活性进行了评价,并对催化反应温度进行优化。结果表明: Ni成功负载于3种分子筛上, Ni/HZSM-5和Ni/Hbeta中NiO较易被还原,而Ni/HY中的NiO不易被还原; Ni/HZSM-5展现出较好的航空煤油范围烃类选择性,航空煤油范围烃类产率达25.72%;在Ni/HZSM-5催化剂作用下,反应温度为420℃所得液体产物中航空煤油范围正构烷烃和芳烃比例最优,产率分别为17.25%和16.40%。

关键词:微藻油脂;航空煤油范围烷烃;航空煤油范围芳烃;分子筛

中图分类号: TE667; TQ517.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2021)07-0064-05

One step co-production of jet fuel range *n*-alkanes and aromatic hydrocarbons from microalgal lipids

LI Tao¹, ZHANG Qingcheng²

(1. Wenzhou Polytechnic, Wenzhou 325035, Zhejiang, China; 2. College of Chemistry & Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, Zhejiang, China)

Abstract: Ni loaded in three zeolites (HZSM-5, Hbeta, HY) was used to catalyze the conversion of microalgae lipids into jet fuel range *n*-alkanes and aromatic hydrocarbons. The phases of Ni/HZSM-5, Ni/Hbeta and Ni/HY catalysts were identified by X-ray diffraction (XRD), and the redox characteristics of the catalysts were characterized by H₂-TPR. The activity of the three catalysts was evaluated at 400℃, and the catalytic reaction temperature was optimized. The results showed that Ni was successfully loaded in the three zeolites, and NiO in Ni/HZSM-5 and Ni/Hbeta were more easy to be reduced, while NiO in Ni/HY was difficult to be reduced. Ni/HZSM-5 showed the best jet fuel range hydrocarbon selectivity, with total yield of jet fuel range *n*-alkanes and aromatic hydrocarbons 25.72%. When the reaction temperature was 420℃, the ratio of jet fuel range *n*-alkanes to aromatic hydrocarbons was the best in the liquid product with Ni/HZSM-5 as catalyst and the yields of *n*-alkanes and aromatic hydrocarbons were 17.25% and 16.40%, respectively.

Key words: microalgal lipids; jet fuel range alkanes; jet fuel range aromatic hydrocarbons; zeolite

开发生物质能源可以减轻由化石燃料带来的全球变暖和能源枯竭问题^[1]。近年来,一种即用型的

新型可再生燃料引起了研究人员的广泛兴趣。即用型燃料是指从生物质制备而得的不含氧的碳氢燃料,其性能和化石燃料接近^[2]。微藻含有油脂、碳水化合物及蛋白质等物质,被认为是用来生产即用型燃料最具潜力生物质之一^[3-4]。因此,研究从微藻油脂制备即用型燃料具有重要意义。

环烷烃是一类体积热值很高的碳氢燃料。富含

收稿日期: 2020-06-02; 修回日期: 2021-04-02

基金项目: 浙江省教育厅一般科研项目(Y201840728)

作者简介: 李涛(1989),男,助理研究员,博士,研究方向为生物航空燃料合成(E-mail)caicainewnew@163.com。

通信作者: 张青程,讲师(E-mail)fiendlike@126.com。

环烷烃的航空燃料其能量密度也相对较高。目前有许多文献报道了从生物质平台化合物制备航空煤油(简称航煤)范围的环烷烃。Bi等^[5]报道了从木质素热裂解得到芳烃,再通过加聚反应将其碳链延长到C8~C15范围,最后通过加氢得到航煤范围环烷烃。Nie等^[6]实现从生物质平台化合物一锅法合成航煤范围环烷烃,所得航煤的凝固点较低,能量密度较高。Li等^[7]报道了从木质素平台化合物合成JP-10超级燃料,该燃料性能良好,具备很高的体积热值。目前从植物油脂制取传统航煤的文献报道相对较多^[8-10],其化学成分主要是C8~C15正构烷烃或者异构烷烃,但是以微藻油脂制取航煤范围环烷烃的文献报道较少^[11]。

分子筛是一类环保且低廉的材料,分子筛特殊的孔结构使得其可以作为催化剂用于化学品的转化等^[12-13]。颗粒较小的分子筛,其催化活性往往较强^[14]。这是因为较小的颗粒能够抵御积碳,从而增强催化剂的活性;同时较小的扩散通道,较多的反应活性中心使得小颗粒分子筛更具有优势^[15-16]。分子筛在油脂脱氧制取碳氢燃料方面已经有较多的文献报道,如:Shi等^[17]将Co负载到HMC-49分子筛上用于催化棕榈酸制备航煤范围环烷烃,取得了较好的脱氧和异构效果;Liu等^[18]将Ni负载到MCM-41-APTES-USY分子筛上用于催化蓖麻籽油制备航煤,获得了91.6%的航煤产率;作者的前期研究工作中也使用分子筛负载镍催化棕榈油脱氧断键制备长链正构烷烃^[10]。

本文将镍负载到3种代表性分子筛上合成Ni/HZSM-5、Ni/Hbeta、Ni/HY催化剂,用于催化微藻油脂一步转化为航煤范围的正构烷烃和芳烃,如果后续对其再进行加氢处理,即可得到正构烷烃和环烷烃的混合物,从而提高航煤的能量密度,使其能够适用于高速飞行器。

1 材料与方法

1.1 实验材料

微藻油脂,山东青岛琅琊台公司。纳米Hbeta分子筛、HZSM-5分子筛、HY分子筛,湖北申县新材料有限公司;Ni(NO₃)₂·6H₂O,上海国药有限公司。

实验所用的管式炉及间歇式反应器均为自行搭建,Bruker D8 X射线衍射仪,Autochem 2910多功能吸附仪,岛津GC-MS 2010气相色谱质谱联用仪。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备及表征

镍基纳米分子筛催化剂使用浸渍法合成,具体

步骤如下:4.95 g Ni(NO₃)₂·6H₂O溶于15 mL去离子水中,加入9 g纳米分子筛,混合,在100℃下烘干8 h后转入马弗炉中550℃下煅烧4 h,取出,在500℃下管式炉中用氢气还原4 h。

催化剂的X射线衍射在Bruker D8 X射线衍射仪上进行,使用射线为Cu-Kα(λ=0.154 06 nm),2θ扫描范围10°~80°。

催化剂的氢气程序升温还原(H₂-TPR)实验在Autochem 2910多功能吸附仪上完成。将50 mg样品放置在U形管石英反应器中,用氩(Ar)吹扫30 min以除去物理吸附水,然后在10% H₂/Ar气氛下,以10℃/min的速率从室温升到800℃。采用SP-2100A气相色谱仪监测H₂的消耗,该气相色谱仪配有热导检测器(TCD),绘图分析其氧化还原特性。

1.2.2 航煤范围正构烷烃和芳烃的制备

C8~C15碳氢化合物的制备在装有机机械搅拌器的300 mL间歇式反应器中进行。向反应器中装入60 g微藻油脂和催化剂(微藻油脂与催化剂质量比为20:1)。在室温下,将反应器密封并充入氢气至10 MPa,设置反应温度,在搅拌速度为600 r/min下反应5 h。反应结束后,使用离心机分离出液体和固体产物。称量液体产物的总质量。然后,在26.5 kPa下,使用减压蒸馏装置将液体产物分为4个馏分:0~100℃,100~250℃,250~300℃和>300℃。称量每部分馏分的质量,计算各馏分产率。

1.2.3 液体产物的分析

液体产物使用四氯化碳以1:10的比例进行稀释,由配备CP Volamine毛细管柱的岛津GC-MS 2010气相色谱质谱联用仪进行分析。进样口温度为300℃。柱温起初以2℃/min由30℃上升到80℃,随后以10℃/min的速度升高到280℃,并在280℃保留20 min。GC-MS的结果使用峰面积归一化法进行定量。每个样品测定3次,取3次测定的平均值为结果,并记录标准差。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

图1为Ni/HZSM-5、Ni/Hbeta、Ni/HY催化剂的X射线衍射(XRD)结果。由图1可看出,镍成功地负载于3种分子筛上。

图2为Ni/HZSM-5、Ni/Hbeta、Ni/HY催化剂的H₂-TPR结果。由图2可看出:Ni/HZSM-5和Ni/Hbeta在较低的温度(310℃和230℃)下出峰,说明氧化镍比较容易被还原,这也说明HZSM-5及Hbeta和镍的相互作用较弱;Ni/HY的出峰温度相对较高,说明镍和HY分子筛的相互作用较强,氧化

镍比较难被还原。

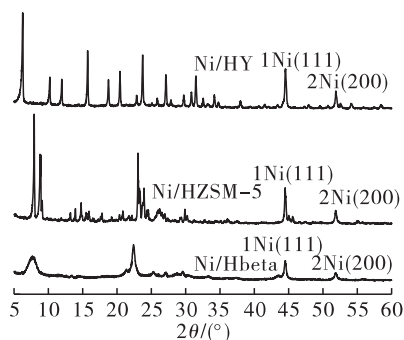


图1 催化剂的XRD表征

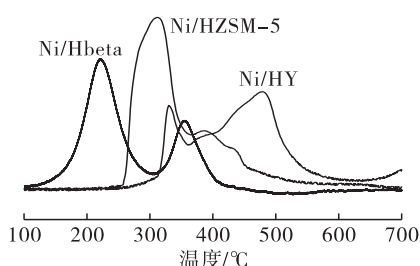


图2 催化剂的H₂-TPR表征

2.2 催化剂筛选

催化剂对于产物分布有非常大的影响。基于作者的前期研究^[10],当反应温度低于370℃时,微藻油脂发生低聚反应,产物以固体为主,在400℃时则能获得较多的液体产物。因此,本文选择在反应温度400℃时按照1.2.2方法采用Ni/HZSM-5、Ni/Hbeta和Ni/HY 3种催化剂催化微藻油脂制备航煤范围正构烷烃和芳烃,不同催化剂作用下液体产物各馏分产率如表1所示。不同催化剂作用下航煤范围烃类产率和碳原子数分布如图3所示。

表1 400℃时不同催化剂作用下液体产物各馏分产率

催化剂	产率/%		
	轻组分 (0~100℃)	中组分 (100~250℃)	重组分 (250~300℃)
Ni/HZSM-5	6.95	24.22	27.25
Ni/Hbeta	9.63	38.50	12.28
Ni/HY	7.82	27.10	31.27

由表1可看出:在Ni/Hbeta催化剂作用下,中组分(100~250℃)的产率最高,为38.5%,重组分(250~300℃)的产率最低,为12.28%;在Ni/HY催化剂作用下,重组分的产率很高,达到了31.27%,这降低了产物的品质。原因可能是HY分子筛有较大的孔径,从而对大分子有较高的选择性。

由图3(a)可看出,在反应温度400℃时,Ni/HY催化剂的航煤范围正构烷烃产率(8.3%)最低且未生成航煤范围芳烃,而Ni/HZSM-5催化剂和Ni/Hbeta

催化剂的航煤范围正构烷烃的产率分别为24.42%和18.82%。这可能是因为HZSM-5和Hbeta的孔结构对于航煤范围正构烷烃有更高的选择性。Ni/Hbeta催化剂的航煤范围芳烃产率为5%,Ni/HZSM-5催化剂的航煤范围芳烃产率则为1.3%,无论是Ni/Hbeta还是Ni/HZSM-5,二者对于航煤范围芳烃的选择性都较低,说明这2种催化剂对于航煤范围芳烃生成的影响十分有限。由图3(b)可看出,3种催化剂作用下各碳原子数的质量分布比较均衡。在反应温度400℃、Ni/HZSM-5催化剂作用下,航煤范围烃类产率最高,为25.72%(图3(a))。综合考虑,选择Ni/HZSM-5为适合的催化剂用于下一步考察反应温度对于产物的影响。

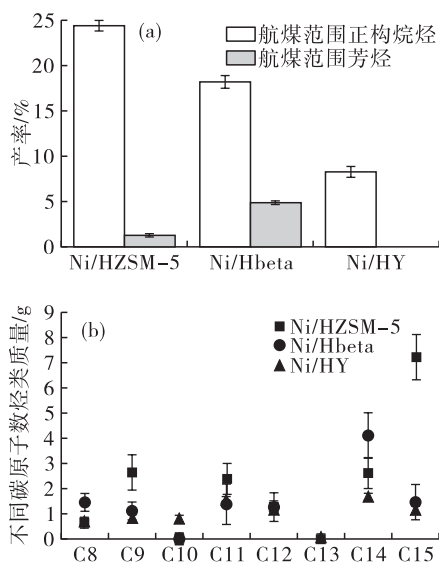


图3 不同催化剂作用下航煤范围烃类产率(a)和碳原子数分布(b)

2.3 反应温度的影响

在以Ni/HZSM-5为催化剂、反应温度360~440℃下,按照1.2.2方法进行航煤范围正构烷烃和芳烃的制备,得到不同反应温度下液体产物各馏分产率如表2所示。不同反应温度下航煤范围烃类产率和碳原子数分布如图4所示。

表2 不同反应温度下Ni/HZSM-5催化所得液体产物各馏分产率

反应温度/℃	产率/%		
	轻组分 (0~100℃)	中组分 (100~250℃)	重组分 (250~300℃)
360	0	0	0
380	6.15	24.38	42.13
400	6.95	24.22	27.25
420	13.35	33.60	7.52
440	38.25	21.67	5.00

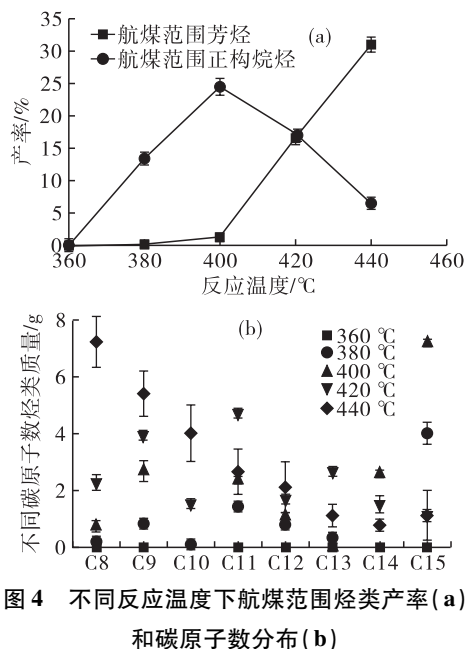


图4 不同反应温度下航煤范围烃类产率(a)和碳原子数分布(b)

由表2可看出:在Ni/HZSM-5催化剂作用下,当反应温度由360℃升高到440℃时,产物中轻组分产率由0%增加到了38.25%;当反应温度由380℃升高到440℃时,重组分的产率由42.13%降低到了5.00%。这是因为随着反应温度的升高长链烃的裂解反应加剧。

由图4(a)可看出,当反应温度为360℃时,烃类的产率为0%。这是因为在反应温度360℃下主要发生了低聚反应,并不生成液体产物。当反应温度为380℃时,航煤范围正构烷烃的产率由0%增加到了13.40%,但航煤范围芳烃产率几乎没有增加。反应温度继续升高至400℃时,航煤范围正构烷烃的产率从13.40%增加到了24.42%,这是因为反应温度升高加剧了长链烃的裂解;但是航煤范围的芳烃产率变化较小(0%~1.30%)。在420℃时,航煤范围正构烷烃的产率由24.42%降低到17.25%,航煤范围芳烃的产率由1.30%增加到16.40%。这说明反应温度对于航煤范围芳烃的生成有很大影响,并且随着反应温度的升高,航煤范围芳烃的产率增大。这可能是因为在较高的反应温度下,正构烷烃发生了芳构化反应生成了芳烃。在反应温度440℃时,航煤范围正构烷烃的产率由17.25%降低到6.50%,而芳烃的产率则由16.40%增加到31.00%。由图4(b)可看出,在380℃和400℃时,C15烃的质量较高,分别为4.00g和7.22g。当反应温度为420℃时,各碳原子数的质量分布相对均衡。在440℃时,短链烃(C8~C11)的质量比长链烃(C12~C15)的要高一些。这是因为高温下,长链烃裂解为短链烃。通过上述可知,在420℃时能够

得到比例恰当的正构烷烃和芳烃,经过加氢处理后可得到正构烷烃和环烷烃的混合物。如果正构烷烃的比例太高,则经过加氢得到的燃料的凝点会升高,能量密度下降;如果芳烃的比例太高,则经过加氢得到的燃料的热沉会下降,不利于其应用在高速飞行器上。因此,选择420℃为最佳反应温度。

3 结论

在400℃时,参与活性评价的Ni/HZSM-5、Ni/Hbeta、Ni/HY催化剂中,Ni/HZSM-5催化剂展现了最高的航煤范围烃类的产率,为25.72%。在Ni/HZSM-5催化剂作用下,反应温度为420℃时得到的液体产物中航煤范围正构烷烃和芳烃的比例最优,所得产率分别为17.25%和16.40%,由此经过加氢处理后得到的航空燃料具有更高的能量密度和热沉。从微藻油脂制取航煤范围烃类的机理仍然需要进一步研究。

参考文献:

- [1] OUYANG Q, YAO J, YANG N, et al. 0.7% Pt/beta-Al₂O₃ as a highly efficient catalyst for the hydrodeoxygenation of FAMES to diesel-range alkanes[J]. Catal Commun, 2019,120:46-50.
- [2] SCALDAFERRI C A, PASA V M D. Hydrogen-free process to convert lipids into bio-jet fuel and green diesel over biobium phosphate catalyst in one-step[J]. Chem Eng J,2019,370:98-109.
- [3] NAGAPPAN S, DEVENDRAN S, TSAI P, et al. Potential of two-stage cultivation in microalgae biofuel production[J]. Fuel,2019,252:339-349.
- [4] NAGAPPAN S, DEVENDRAN S, TSAI P S, et al. Passive cell disruption lipid extraction methods of microalgae for biofuel production:a review[J]. Fuel,2019,252:699-709.
- [5] BI P Y, WANG J C, ZHANG Y J, et al. From lignin to cycloparaffins and aromatics; direction synthesis of jet and diesel fuel range biofuels using biomass[J]. Bioresour Technol,2015,183:10-17.
- [6] NIE G K, DAI Y Y, LIU Y N, et al. High yield one-pot synthesis of high density and low freezing point jet fuel range blending from bio-derived phenol and cyclopentanol[J]. Chem Eng Sci,2019,207:441-447.
- [7] LI G Y, HOU B L, WANG A Q, et al. Making JP-10 superfuel affordable with lignocellulosic platform compound[J]. Angew Chem Int Edit,2019,58:12154-12158.
- [8] KIM M Y, KIM J K, LEE M E, et al. Maximizin biojet fuel production from triglyceride: importance of the hydrocracking catalyst and separate deoxygenation/hydrocracking steps[J]. ACS Catal,2017,7:6256-6267.

- [9] SOUSA F P, SILVA L N, DE REZENDE D B, et al. Simultaneous deoxygenation, cracking and isomerization of palm kernel oil and palm olein over beta zeolite to produce biogasoline, green diesel and biojet – fuel [J]. *Fuel*, 2018, 223:149 – 156.
- [10] LI T, CHENG J, HUANG R, et al. Hydrocracking of palm oil to jet biofuel over different zeolites [J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2016, 41:21883 – 21887.
- [11] SHI Z, ZHAO B W, TANG S, et al. Hydrotreating lipids for aviation biofuels derived from extraction of wet and dry algae [J]. *J Clean Prod*, 2018, 204:906 – 915.
- [12] LI T, CHENG J, HUANG R, et al. Conversion of waste cooking oils to jet biofuel with nickel – based meoporous zeolite Y catalyst [J]. *Bioresour Technol*, 2015, 197: 289 – 294.
- [13] SHAO J, FU T J, MA Q, et al. Controllable synthesis of nano – ZSM – 5 catalysts with large amount and high strength of acid sites for conversion of methanol to hydrocarbons [J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2019, 273: 122 – 132.
- [14] MOHAMMADPARAST F, HALLADJ R, ASKARI S, et al. The synthesis of nano – sized ZSM – 5 zeolite by dry gel conversion method and investigating the effects of experimental parameters by Taguchi experimental design [J]. *J Exp Nanosci*, 2018, 13:160 – 173.
- [15] RASSOULI L, NADERI R, MAHDAVAIN M, et al. The role of micro/nano zeolites doped with zinc cations in the active protection of epoxy ester coating [J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 423:571 – 583.
- [16] CHEN H B, WANG Y Q, SUN C, et al. Aggregates of nano – sized ZSM – 5 crystals synthesized with template – free and alkali – treated seeds for improving the catalytic performance in MTP reaction [J]. *Catal Commun*, 2017, 100:107 – 111.
- [17] SHI Y C, LI R, SHEN Q R, et al. The selective production of jet fuel range alkanes via the catalytic upgrading of palmitic acid over Co/HMCM – 49 catalysts [J]. *Chem Commun*, 2019, 55:12096 – 12099.
- [18] LIU S Y, ZHU Q Q, GUAN Q X, et al. Bio – aviation fuel production from hydroprocessing castor oil promoted by the nickel – based bifunctional catalysts [J]. *Bioresour Technol*, 2015, 183:93 – 100.
-
- (上接第 47 页)
- stability and antioxidants contents of the fried products during storage in the dark [J]. *J Food Sci*, 2006, 71 (3): 222 – 226.
- [21] LEE J, KIM M, CHOE E. Effects of carrot powder in dough on the lipid oxidation and carotene content of fried dough during storage in the dark [J]. *J Food Sci*, 2006, 69(5):411 – 414.
- [22] CHOTIMARKORN C, SILALAI N. Addition of rice bran oil to soybean oil during frying increases the oxidative stability of the fried dough from rice flour during storage [J]. *Food Res Int*, 2008, 41(3):308 – 317.
- [23] HORNSTRA G, LUSSENBERG R N. Relationship between the type of dietary fatty acid and the arterial thrombus tendency in rats [J]. *Arteriosclerosis*, 1975, 22(3):499 – 516.
- [24] BONANOME A, GRUNDY S M. Effect of dietary stearic acid on plasma cholesterol level and lipoprotein level [J]. *N Engl J Med*, 1988, 318:1244 – 1248.
- [25] MOHANTY B P, PARIJA P, MAHANTY A, et al. Fatty acid profile of Indian shad *Tenuulosa ilisha* oil and its dietary significance [J]. *Natl Acad Sci Lett*, 2012, 35 (4):263 – 269.
- [26] PEREIRA E, FERREIRA M C, SAMPAIO K A, et al. Physical properties of Amazonian fats and oils and their blends [J]. *Food Chem*, 2019, 278:208 – 215.
- [27] LI J, LIU J, SUN X, et al. The mathematical prediction model for the oxidative stability of vegetable oils by the main fatty acids composition and thermogravimetric analysis [J]. *LWT – Food Sci Technol*, 2018, 96: 51 – 57.
- [28] LIU Y, WANG Y, CAO P, et al. Combination of gas chromatography – mass spectrometry and electron spin resonance spectroscopy for analysis of oxidative stability in soybean oil during deep – frying process [J]. *Food Anal Meth*, 2018, 11(5):1485 – 1492.
- [29] MULTARI S, MARSOL – VALL A, HEPONIEMI P, et al. Changes in the volatile profile, fatty acid composition and other markers of lipid oxidation of six different vegetable oils during short – term deep – frying [J]. *Food Res Int*, 2019, 122:318 – 329.
- [30] 杨国燕. DSC 和 Rancimat 法测定亚麻籽油氧化稳定性研究 [J]. *粮食与油脂*, 2014, 27(8): 29 – 32.