

# 山梨醇水相芳构化转化为航空燃料范围内的碳氢化合物

仇松柏<sup>1</sup>, 翁育靖<sup>1</sup>, 蔡建坤<sup>2</sup>, 刘丽婷<sup>2</sup>, 马隆龙<sup>1</sup>, 王铁军<sup>1</sup>

(1.中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640; 2.仲恺农业工程学院 环境科学与工程学院, 广东 广州 510225)

**摘要:** 文章利用具有微、介孔双孔结构的机械混合分子筛催化剂(Ni/HZSM-5/SBA-15),在较温和的反应条件下,将山梨醇一步水相芳构化转化为航空燃料范围内的芳烃和环烷烃类碳氢化合物。采用X射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、N<sub>2</sub>吸脱附实验、NH<sub>3</sub>程序升温解吸(NH<sub>3</sub>-TPD)等技术对催化剂的结构、形貌和酸性质进行了表征分析。催化剂反应性能测试结果表明:反应温度为320℃时,油相产率达到42.0%,芳烃含量为69.7%;当反应温度升高到360℃时,油相产率增加到61.3%。油相产物主要由环烷烃、支链烷烃和芳烃组成,通过后续加氢脱氧提质,可以转化为高品质的生物航空燃油添加剂。

**关键词:** 山梨醇; 水相芳构化; 生物航油; 芳烃; 环烷烃; 分子筛

中图分类号: TK6; S216.2 文献标志码: A 文章编号: 1671-5292(2017)06-0791-07

DOI:10.13941/j.cnki.21-1469/tk.2017.06.001

## 0 前言

生物质作为唯一含碳的可再生能源,具有巨大的应用价值<sup>[1],[2]</sup>。利用废弃生物质资源制备的高品质液体燃料,具有替代传统化石燃料的潜力<sup>[3],[4]</sup>。在日益严厉的环保法规和日益巨大的航空碳减排压力下,利用可再生的生物质资源制取碳氢航空发动机燃料受到广泛关注。航空燃料应具有较高的能量密度,以便飞行器能够获得足够的动能和较远的航程,同时为了适合高空飞行,航空燃料还应具有良好的低温特性。航空燃料主要由链烷烃、芳烃和环烷烃组成,典型碳数为C8~C16。航空燃料的优点是异构烷烃、环烷烃含量高,结晶点低;芳烃的存在可以提高航空燃料的抗爆性和抗氧化性;通过调配航空燃料不同组成的比例,可以获得不同燃料特性的航空燃料<sup>[5],[6]</sup>。

随着温室效应和环境污染问题的日益突出,各大航空公司正在积极推进可再生生物航空燃料替代化石燃料的研究工作。利用生物质合成生物航空燃油的生产工艺主要有天然油脂的加氢脱氧-加氢裂化异构化工艺、生物质气化-费托合成工艺、生物油加氢提质工艺以及生物质糖类衍

生物的水相碳链增长-加氢脱氧工艺<sup>[5]-[9]</sup>。其中,天然油脂技术路线最为成熟,工艺路线较短,但是油脂资源有限、成本较高;生物油提质路线虽然具有原料适应性好的优点,但同时存在生物油组分复杂、分离困难、提质技术难度大等缺点;而其它生物航空燃油合成路线由于工艺路线长、生产周期长、成本高、能耗高等缺点,不利于后续的大规模推广应用。因此,开发出合成路线短、工艺技术简单、成本可控、易于大规模推广应用的生物航空燃油新合成路线,具有重要的应用价值。

本课题组开发出了生物质糖醇水相芳构化的新工艺路线,即采用机械混合分子筛催化剂(Ni/HZSM-5/SBA-15)将山梨醇一步水相芳构化转化为含有芳烃和环烷烃的生物航空燃油范围内的碳氢化合物<sup>[10],[11]</sup>。机械混合分子筛催化剂具有典型的微、介孔双孔结构,其中,微孔分子筛HZSM-5的孔径约为0.56 nm,具有独特的微孔结构和择形效应,能通过碳链卷曲和拼接重组实现芳构化催化功能<sup>[12]</sup>;介孔分子筛SBA-15具有均一的孔道结构,孔径约为6.4 nm,有利于分子直径较大的生物质多元醇在孔道内扩散传输,还可以明显减少

收稿日期: 2016-10-20。

基金项目: 国家自然科学基金项目(21306195,51476176)。

通讯作者: 王铁军(1972-),男,湖北武汉人,博士,研究员,主要从事生物质高效炼制技术的研究工作。E-mail:wangtj@ms.giec.ac.cn  
?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

催化剂积碳、提高油相产物产率和选择性<sup>[13]</sup>。与甲醇芳构化相比,山梨醇的水相芳构化新工艺具有反应温度温和,反应过程相对简单的特点,在较低的反应温度条件下就可以实现山梨醇的芳构化和异构化反应,制备出芳烃和环烷烃含量高的山梨醇合成油<sup>[14]</sup>。这不仅拓展了芳烃的合成途径,还可以利用资源丰富的生物质原料合成高品质的生物航空燃油添加剂,具有十分广阔的应用前景。

## 1 试验部分

### 1.1 催化剂制备

微孔分子筛 HZSM-5 (硅铝比为 38)和介孔分子筛 SBA-15 (全硅型)购于南开催化剂厂;生物质糖醇原料 D-山梨醇(CAS:50-70-4)购于上海源聚生物科技有限公司。机械混合分子筛催化剂 Ni/HZSM-5/SBA-15,简称 Ni/H(S),其金属活性中心采用浸渍法负载,具体流程为称取等质量的分子筛 HZSM-5 和 SBA-15,机械球磨混合 4 h 后,在常温下浸渍硝酸镍 12 h,使金属镍的负载量达到 10%(质量分数);于 90 °C 环境中干燥 12 h 后,再于 450 °C 环境中焙烧 4 h,就能获得机械混合分子筛催化剂 Ni/H(S)。催化剂性能评价前,需要在 450 °C 常压氢气气氛条件下还原 4 h。

### 1.2 催化剂性能测试

试验装置采用固定床反应器,其中,不锈钢单管反应管的内径为 10 mm,长度为 350 mm,氢气压力为 4 MPa,反应温度为 260~360 °C。在反应管恒温区,每次约装入 4 mL 的催化剂,催化剂上下端采用石英棉填充;反应过程中,高压恒流泵以 0.05 mL/min 的流速泵入一定浓度的山梨醇溶液;氢气作为反应载气和反应气体,其流速为 150 mL/min。产物经过冰水浴冷凝,分离出气相和液相产物,液相产物采取离线分析,气相产物采取色谱在线分析;其中,水相产物采用高效液相色谱仪分析,油相产物采用气相色谱-质谱联用仪分析(HP-5MS 型号色谱柱),碳氢含量采用元素分析仪器检测(Vario EL 元素分析仪)。

山梨醇转化率、反应产物产率和烃类产物选择性的计算公式如下所示。其中,烃类产物选择性按照气相烃类和油相烃类产物分别计算。

转化率=

$$\frac{\text{山梨醇初始质量}-\text{产物中山梨醇的质量}}{\text{山梨醇初始质量}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{产率} = \frac{\text{产物(碳摩尔数)}}{\text{反应物(碳摩尔数)}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{选择性} = \frac{\text{烃产物(碳摩尔数)}}{\text{烃类总产物(碳摩尔数)}} \times 100\% \quad (3)$$

### 1.3 催化剂表征

X 射线衍射采用 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪测试,衍射仪的 X 射线为 CuK $\alpha$  射线(0.154 06 nm);催化剂比表面积和孔径分布的测定在 Micromeritics ASAP-2000 上进行,N<sub>2</sub> 为吸附质,吸附温度为-196 °C;介孔体积采用 BJH 方法计算;微孔体积采用 HK 方法计算;催化剂的微观形貌分析及元素分析分别在 JEM-2100F 型场发射透射电子显微镜(TEM)和 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)上进行;样品表面酸性采用氨气程序脱附方法(NH<sub>3</sub>-TPD),在 Micromeritics Chemisorbs 2750 型脉冲化学吸附仪上测定,样品每次用量为 0.150 g;合成燃料的热值使用 WZR-1T-ClI&IKA C2000 型氧弹式热量计测量,测试温度为室温(25 °C)。

## 2 结果讨论

### 2.1 催化剂性质

山梨醇水相加氢脱氧过程主要包含 3 个基本反应:C-C 键断裂反应、C-O 键断裂反应以及加氢反应,三者共同决定了烷烃产物的选择性<sup>[15]</sup>。其中,C-C 键断裂发生在金属活性位,以逆羟醛缩合反应及脱羰基反应为主;而 C-O 键断裂由脱水反应控制,发生在酸性位;加氢反应则发生在金属活性位。为了促进山梨醇转化为油相产物,本文利用介孔分子筛 SBA-15 调节了微孔分子筛 HZSM-5 的酸强度和分布,使得具有微、介孔双孔结构的机械混合分子筛催化剂 Ni/H(S)能够将山梨醇高效转化为含有芳烃和环烷烃的生物航空燃油。表 1 显示了催化剂的氮气低温吸附分析数据。

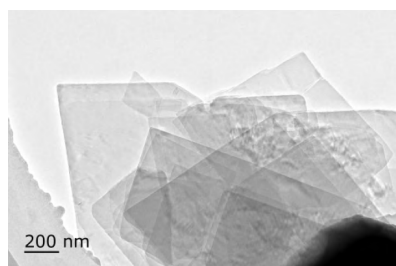
表 1 催化剂的比表面积与孔结构  
Table 1 BET surface area and pore size of catalysts

样品名称	比表面积微孔 m <sup>2</sup> /g	比表面积 m <sup>2</sup> /g	微孔容积 cm <sup>3</sup> /g	介孔容积 cm <sup>3</sup> /g
HZSM-5	387.4	310.2	0.13	0.19
SBA-15	506.0	/	/	0.70
Ni/H(S)	390.7	131.5	0.08	0.45

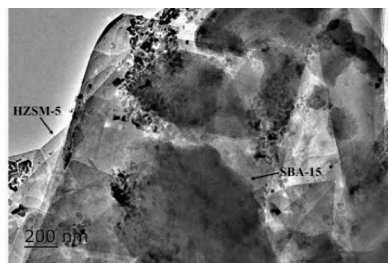
HZSM-5 分子筛含有十元环,基本结构单元由 8 个五元环组成,骨架由两种交叉的孔道系统组成,一种是椭圆形的直筒形孔道,长轴为 5.7~

5.8 Å,短轴为 5.1~5.2 Å;另一种是“Z”字形的横向孔道,截面接近圆形,孔径为 5.2~5.6 Å<sup>[12]</sup>。HZSM-5 不仅具有碳链卷曲和重组的催化功能,还对反应物和产物分子的大小和形状表现出特殊的择形效应,从而有利于芳烃和环烷烃产物的生成。SBA-15 介孔分子筛具有二维六方通孔结构,孔径分布均匀,比表面和孔容较大<sup>[13]</sup>。SBA-15 可以有效分散金属活性位,还有利于分子直径较大的山梨醇(0.87 nm)在孔道内扩散传输。

图 1 为催化剂的 XRD 图。由图 1 可知,在广角衍射中,SBA-15 观察不到明显的衍射峰,只在  $2\theta$  约为 22.3°处有一个宽泛的弥散峰,这说明介孔分子筛 SBA-15 骨架上的二氧化硅为典型非晶态无定形结构;分子筛 HZSM-5 为典型的 MFI 构型,机械混合 SBA-15 后,由于其浓度降低,衍射



(a)HZSM-5



(c)Ni/H(S)(500 倍电镜)

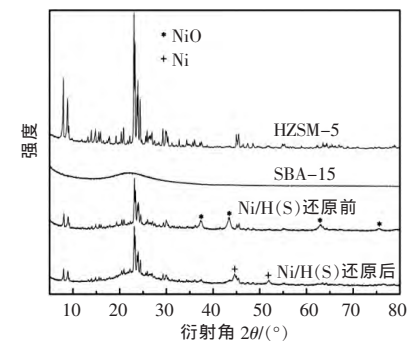
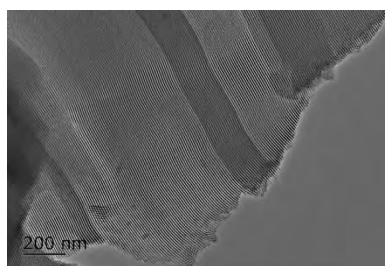


图 1 催化剂的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of catalysts

强度明显降低,浸渍负载镍后,在  $2\theta$  为 37.4, 43.4, 62.9°附近出现面心立方晶体结构的 NiO 特征衍射峰;经过氢气还原,在  $2\theta$  为 44.6°和 52.0°处出现新的衍射峰,这说明 NiO 被完全还原成了金属单质 Ni。

催化剂的透射电镜图如图 2 所示。



(b)SBA-15



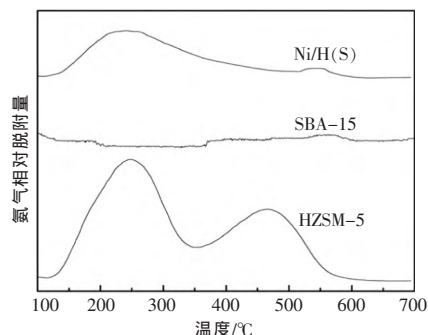
(d)Ni/H(S)(1 000 倍电镜)

图 2 催化剂的透射电镜图

Fig.2 TEM images of catalysts

从图 2 可以看出:分子筛 HZSM-5 为长柱状,多以团聚体形式存在;分子筛 SBA-15 具有孔道均匀的介孔结构;负载金属镍后,从图 2(c)可以看到较大颗粒的 NiO 分布于载体表面外,从图 2(d)可以看到较小颗粒的 NiO 分布于 SBA-15 的孔道内部。

图 3 为催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 测定结果。测试结果显示,HZSM-5 催化剂具有不同酸强度的强酸和弱酸性位,250 °C 处的 NH<sub>3</sub> 脱附峰归属于弱酸性位 Si-OH,而超过 450 °C 的 NH<sub>3</sub> 脱附峰归

图 3 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 分析Fig.3 NH<sub>3</sub>-TPD analysis of different catalysts



属于强酸酸性位 Al-OH 和 Al-OH-Si<sup>[16],[17]</sup>。全硅型介孔分子筛 SBA-15 几乎不表现出酸性。与 HZSM-5 分子筛相比, Ni/H(S) 催化剂的酸分布和酸量发生明显变化, 其中, 强酸酸性位强度的减弱更为明显。因此, 通过掺杂 SBA-15, 可以减弱金属活性位和强酸酸性位的相互作用, 降低 HZSM-5 催化剂的催化裂解活性, 提高油相烃类产物的产率。

### 2.2 催化剂反应性能

微孔分子筛 HZSM-5 具有较强的酸性和催化裂解活性。山梨醇的分子直径较大, 难以进入分子筛 HZSM-5 的微孔孔道, 从而导致山梨醇分子在 HZSM-5 分子筛表面裂解成许多小分子的含氧化合物<sup>[18]</sup>。本文利用具有微、介孔双孔结构的机械混合分子筛催化剂 Ni/H(S) 将山梨醇一步水相催化转化为含有芳烃和环烷烃的生物航空燃油范围内的碳氢化合物, Ni/H(S) 中掺杂的介孔分子筛 SBA-15 明显地改变了催化剂的酸分布和酸量, 从而限制了其催化裂解活性, 避免了山梨醇分子中 C-C 键和 C-O 键的过多断裂而产生大量的 C1~C4 烷烃产物, 促进了碳链重构的芳构化过程, 提高了含有芳烃和环烷烃的油相的产率。

#### 2.2.1 反应温度对山梨醇转化产物分布的影响

通过催化剂性能测试, 考察反应温度和山梨醇溶液的质量浓度对山梨醇转化产物分布的影响。表 2 为不同反应温度条件下山梨醇转化产物的分布(氢气压力为 4 MPa, 气体空速为 2 500 h<sup>-1</sup>, 山梨醇溶液的质量浓度为 40%, 液体空速为 1.25 h<sup>-1</sup>)。

表 2 不同反应温度条件下山梨醇转化产物的分布

Table 2 Effect of reaction temperature on the product distribution in sorbitol transformation

参数	反应温度/℃					
	240	280	300	320	340	360
转化率/%	65.3	86.2	98.5	>99.0	>99.0	>99.0
一氧化碳	/	0.8	0.4	0.6	1.2	1.1
二氧化碳	/	1.7	2.5	2.8	3.1	4.2
C1~C6 烷烃	5.5	14.0	10.8	21.5	15.5	19.4
产率 %						
异山梨醇	27.9	14.0	12.8	3.2	1.1	0.5
乙醇	1.3	1.5	2.3	2.5	2.6	1.7
2-戊酮	3.6	3.6	3.5	3.1	2.8	1.0
2-己酮	4.0	3.8	2.6	1.2	0.3	/
3-己酮	3.9	3.2	1.9	0.9	/	/
2-甲基环戊酮	1.2	2.0	3.6	4.3	5.6	4.1
2-乙基呋喃	5.3	3.8	3.2	3.2	3.0	2.3
2,5-二甲基呋喃	3.6	3.4	3.2	3.0	3.1	2.3

续表 2

参数	反应温度/℃						
	240	280	300	320	340	360	
油相产率/%	/	22.3	31.2	42.0	57.7	61.3	
总碳平衡/%	91.0	87.9	79.0	85.6	97.0	97.9	
未知物/%	9.0	12.1	21.0	14.4	3.0	2.1	
烷烃产物选择性/%	甲烷	3.1	19.5	26.0	35.7	37.0	32.1
	乙烷	5.5	6.0	4.1	3.1	12.9	18.7
	丙烷	6.5	16.3	10.5	10.4	3.3	30.7
	丁烷	12.5	13.7	14.8	13.9	18.1	9.8
	戊烷	18.1	16.8	18.5	22.2	21.7	4.7
	己烷	54.3	27.8	26.1	14.6	7.1	4.0
油相产物选择性/%	甲苯	/	4.7	4.6	4.7	6.3	5.5
	二甲苯	/	10.2	10.8	20.3	17.6	12.5
	烷基苯	/	16.8	16.6	15.9	11.9	10.2
	茛类化合物	/	8.0	8.0	8.6	10.1	22.3
	萘类化合物	/	13.9	19.1	20.2	27.4	28.3
	癸烷	/	0.7	1.3	0.1	/	/
	十一烷	/	/	2.7	0.7	/	/
	十二烷	/	/	3.7	1.1	/	/
	支链烷烃	/	5.9	4.2	3.1	2.8	0.6
	甲基环戊烷	/	8.9	6.0	5.9	4.7	2.1
	环己烷	/	2.8	1.6	1.1	1.1	0.3
	甲基环己烷	/	1.4	0.9	1.0	0.5	/
	乙基环己烷	/	5.0	4.3	2.3	1.7	0.6
含氧化合物	/	19.2	14.2	11.7	8.1	9.6	
其它产物	/	2.5	2.0	3.3	7.8	8.0	

从表 2 可以看出, 反应温度对山梨醇转化率的影响较大, 提高反应温度不仅可以提高山梨醇转化率, 还可以提高油相烃类产物的产率。低温反应条件下, 异山梨醇是主要的水相产物, 随着反应温度从 240 ℃升高到 360 ℃, 异山梨醇的产率从 27.9% 降到 0.5%。水相产物中检测到的单功能团中间产物主要有乙醇、2-戊酮、2-己酮、3-己酮、2-甲基环戊酮、2-乙基呋喃和 2,5-二甲基呋喃, 多数中间产物的含量随着反应温度的升高而减少。气相产物包括一氧化碳、二氧化碳和 C1~C6 烷烃, 随着反应温度的升高, 气相产物的产率略微呈现上升趋势。油相产物主要包括芳烃、环烷烃、长链烷烃和支链烷烃, 其中, 芳烃主要包含甲苯、二甲苯、烷基苯、茛、萘等。反应温度对油相产率和油相产物分布的影响较大。低温条件下, 油相产物中可以检测到较多的长链烷烃和支链烷烃, 随着反应温度的升高, 其含量大幅减少直至含量甚微。芳烃产物是油相产物中的优势产物, 随着反应温度从 280 ℃升高到 360 ℃, 芳烃产物的选择性从

53.6%上升到 78.8%,这说明高温有利于山梨醇的芳构化转化过程,可促进芳烃产物的形成。

## 2.2.2 山梨醇溶液的质量浓度对山梨醇转化产物分布的影响

除了反应温度,山梨醇溶液的质量浓度对反应过程的影响亦非常显著。表 3 为不同山梨醇溶液的质量浓度条件下山梨醇转化产物的分布(温度为 320 °C,氢气压力为 4 MPa,气体空速为 2 500 h<sup>-1</sup>,液体空速为 1.25 h<sup>-1</sup>)。

表 3 不同山梨醇质量浓度条件下山梨醇转化产物的分布

Table 3 Effect of sorbitol concentrations on the product distribution in sorbitol transformation

参数	山梨醇质量浓度/%						
	10	20	40	50	60		
转化率/%	65.3	86.2	>99.0	>99.0	>99.0		
产 率 %	一氧化碳	/	/	0.6	0.4	0.3	
	二氧化碳	/	/	2.8	4.8	6.0	
	C1-C6 烷烃	77.5	72.3	21.5	21.7	21.3	
	异山梨醇	2.0	3.5	3.2	8.2	13.1	
	乙醇	6.9	4.3	2.5	2.5	1.6	
	2-戊酮	1.1	1.2	3.1	3.1	2.8	
	2-己酮	0.5	1.0	1.2	1.3	2.1	
	3-己酮	/	/	0.9	0.7	1.2	
	2-甲基环戊酮	/	1.2	4.3	4.3	4.6	
	2-乙基呋喃	/	0.2	3.2	3.2	3.0	
	2,5-二甲基呋喃	1.2	1.2	3.0	3.0	4.1	
	油相产率/%	/	5.1	42.0	38.4	30.7	
	总碳平衡/%	89.4	90.0	85.6	91.6	90.8	
	未知物/%	10.8	10.0	14.4	8.4	9.2	
	烷 烃 选 择 性 /%	甲烷	30.4	31.0	35.7	31.2	37.0
		乙烷	5.0	6.0	3.1	13.6	12.9
		丙烷	11.4	12.7	10.4	12.2	3.3
丁烷		20.3	20.5	13.9	16.8	18.1	
戊烷		25.3	20.3	22.2	15.2	21.7	
己烷		7.6	9.5	14.6	10.4	7.1	
甲苯		/	4.0	4.7	6.0	6.3	
二甲苯		/	12.2	20.3	18.8	12.6	
烷基苯		/	16.0	15.9	16.9	19.1	
茚类化合物		/	/	8.6	9.6	12.1	
油 相 产 物 选 择 性 /%	萘类化合物	/	/	20.2	21.2	25.4	
	癸烷	/	2.1	0.1	/	/	
	十一烷	/	13.0	0.7	/	/	
	十二烷	/	15.2	1.1	/	/	
	支链烷烃	/	11.2	3.1	1.9	1.0	
	甲基环戊烷	/	2.1	5.9	4.0	4.9	
	环己烷	/	1.0	1.1	/	/	
	甲基环己烷	/	/	1.0	0.8	/	
乙基环己烷	/	6.0	2.3	1.7	1.8		

续表 3

参数	山梨醇质量浓度/%				
	10	20	40	50	60
油相产物 含氧化合物	/	9.2	11.7	12.1	13.1
选择性/% 其它产物	/	8.0	3.3	7.0	3.9

从表 3 可以看出,低质量浓度的山梨醇溶液有利于气相 C1-C6 烷烃生成,而高质量浓度的山梨醇溶液有利于油相烃的生成。当山梨醇溶液的质量浓度为 10%和 20%时,只有微量的油相产生,超过 70%的山梨醇转化为气相 C1-C6 烷烃。当山梨醇溶液的质量浓度超过 20%时,油相烃的产率大幅提高;当山梨醇溶液的质量浓度为 40%时,油相烃产率达到最大值(42.0%);当山梨醇溶液的质量浓度超过 40%时,油相烃的产率略有下降,但油相烃类产物的组成并没有发生明显变化。当山梨醇溶液的质量浓度提高时,山梨醇分子之间的碰撞几率增大,强化了中间产物的碳链重构过程,提高了加氢脱氧反应、芳构化反应和异构化反应的反应效率,增加了油相烃类产物的产率和芳烃类产物的选择性。但是,山梨醇溶液的质量浓度过高时,会导致较多的水相中间产物生成,反而减小了油相烃类产物的产率<sup>[19]</sup>。

## 2.2.3 合成油的热值

热值和碳氢含量是燃料的重要性质<sup>[5],[6]</sup>。表 4 为常用燃料和山梨醇转化的合成油之间的燃料性质比较。其中,将在较温和的反应条件(山梨醇溶液的质量浓度为 40%,反应温度为 300 °C)下收集的油相产物作为合成油。

表 4 合成燃料与常规燃料热值和元素含量比较

Table 4 The comparison of calorific value and element content between conventional fuel and synthesized fuel

燃料种类	参数			
	碳含量/%	氢含量/%	氧含量/%	热值/MJ·kg <sup>-1</sup>
乙醇	52.2	13.0	34.8	28.0
汽油	85.0	14.6	/	43.1
生物油	54~58	5.5~7.0	35~40	16~19
合成油	84.3	10.5	5.2	39.8
精制合成油	86.1	13.8	0.1	42.1

如表 4 所示,合成油的热值为 39.8 MJ/kg,约为生物油热值(16~19 MJ/kg)和山梨醇热值(16.7 MJ/kg)的 2.4 倍<sup>[20]</sup>。合成油中含有较多的苯环和含氧化合物,通过加氢饱和苯环、双键及加氢脱除氧元素,精制后的合成油(精制条件:催化剂为 Pd/C

和 HZSM-5, 温度为 250 °C, H<sub>2</sub> 压力为 4 MPa, 反应时间为 2 h) 的热值可以提高到 42.1 MJ/kg<sup>[21]</sup>。山梨醇水相催化转化过程是氢气能量和山梨醇能量的富集过程, 利用具有微、介孔双孔结构的机械混合分子筛催化剂 Ni/H(S), 可以实现碳链重构过程, 获得高热值的烃类燃料。油相烃类产物主要由芳烃、支链烷烃和环烷烃组成, 其中, 芳烃和环烷烃含量达到 60% 以上, 碳数分布符合典型航空燃料的碳数范围, 具有良好的抗爆性、抗氧化性和低温特性, 适合作为生物航空燃油或调配传统石化航空燃料。生物质多元醇来源于植物光合作用的产物(包括纤维素、半纤维素和淀粉等), 属于可再生的糖醇类资源, 储量十分丰富。山梨醇水相芳构化过程类似甲醇的芳构化过程, 即将低热值的原料转化为高热值的燃料, 不仅可以利用资源丰富的生物质原料, 而且拓展了芳烃合成途径, 具有十分重要的应用前景。

### 3 结论

本文采用机械混合方法, 制备了具有微、介孔双孔结构的分子筛催化剂 Ni/H(S)。Ni/H(S) 中掺杂的 SBA-15, 改变了 HZSM-15 催化剂的酸分布, 降低了强酸酸量, 减弱了金属镍活性位和载体酸性位的相互作用, 限制了其催化裂解活性, 促进了碳链重构的芳构化过程, 可有效地将山梨醇水相芳构化转化为含有高含量的芳烃和环烷烃的山梨醇合成油, 再经过后续的简单加氢脱氧精制, 可转化为高品质的生物航空燃油添加剂(热值可以达到 42.1 MJ/kg)。催化剂性能测试结果表明, 反应温度和山梨醇溶液的质量浓度对山梨醇合成油的产率和产物分布具有明显影响, 其中, 油相产物的产率可以达到 61.3%, 芳烃和环烷烃的选择性可以达到 60% 以上。

### 参考文献:

[1] Corma Avelino, Iborra Sara, Veltly Alexandra. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(6): 2411-2502.

[2] 林鹿, 何北海, 孙润仓, 等. 木质生物质转化高附加值化学品[J]. 化学进展, 2007, 19(7/8): 1206-1216.

[2] Lin Lu, He Beihai, Sun Runcang, et al. High-value chemicals from lignocellulosic biomass [J]. Progress in Chemistry, 2007, 19(7/8): 1206-1216.

of transportation fuels from biomass; Chemistry, catalysts, and engineering [J]. Chemical Reviews, 2006, 106(9): 4044-4098.

[4] 张琦, 马隆龙, 张兴华. 生物质转化为高品位烃类燃料新进展[J]. 农业机械学报, 2015, 46(1): 170-179.

[4] Zhang Qi, Ma Longlong, Zhang Xinghua. Progress in production of high-quality hydrocarbon fuels from biomass [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(1): 170-179.

[5] Wang Weicheng, Tao Ling. Bio-jet fuel conversion technologies [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 53: 801-822.

[6] 陈俊英, 马晓建, 冯向应, 等. 国内外生物航油研究现状[J]. 可再生能源, 2012, 30(2): 120-124.

[6] Chen Junying, Ma Xiaojian, Feng Xiangying, et al. Status study of aviation biofuel at home and abroad [J]. Renewable Energy Resources, 2012, 30(2): 120-124.

[7] 李宇萍, 章青, 王铁军, 等. 第二代生物航空燃油的关键技术分析和进展动态[J]. 林产化学与工业, 2014, 34(5): 162-168.

[7] Li Yuping, Zhang Qing, Wang Tiejun, et al. Progress in synthesis technologies and development activities of 2th generation biojet fuel[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2014, 34(5): 162-168.

[8] Zhang Yajing, Bi Peiyan, Wang Jicong, et al. Production of jet and diesel biofuels from renewable lignocellulosic biomass[J]. Applied Energy, 2015, 150: 128-137.

[9] 赵连臣, 李晓伟, 王贵路, 等. 生物质气化的应用与研究[J]. 可再生能源, 2008, 26(6): 55-58.

[9] Zhao Lianchen, Li Xiaowei, Wang Guilu, et al. The research and utilization on biomass gasification [J]. Renewable Energy Resources, 2008, 26(6): 55-58.

[10] Weng Yujing, Qiu Songbai, Ma Longlong, et al. Jet-fuel range hydrocarbons from biomass-derived sorbitol over Ni-HZSM-5/SBA-15 catalyst [J]. Catalysts, 2015, 5(4): 2147-2160.

[11] Wang Tiejun, Qiu Songbai, Weng Yujing, et al. Liquid fuel production by aqueous phase catalytic transformation of biomass for aviation [J]. Applied Energy, 2015, 160: 329-335.

[12] Jae Jung, Tompsett Geoffrey A, Foster Andrew J, et al. Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion[J]. Journal of Catalysis, 2011, 279(2): 257-268.

[13] Kruk Michal, Jaroniec Mietek. Characterization of the porous structure of SBA-15 [J]. Chemistry of Materials, 2000, 12(12): 4031-4037.

- 2000, 12(7): 1961–1968.
- [14] 汪哲明, 陈希强, 许烽, 等. 甲醇制芳烃催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(5): 1433–1439.
- [14] Wang Zheming, Chen Xiqiang, Xu Feng, et al. Advance in the research and development of methanol to aromatic catalysts[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(5): 1433–1439.
- [15] Li Ning, Huber George W. Aqueous-phase hydrodeoxygenation of sorbitol with Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Identification of reaction intermediates [J]. Journal of Catalysis, 2010, 270: 48–59.
- [16] Zheng Anqing, Zhao Zengli, Chang Sheng, et al. Maximum synergistic effect in the coupling conversion of bio-derived furans and methanol over ZSM-5 for enhancing aromatic production [J]. Green Chemistry, 2014, 16: 2580–2586.
- [17] Hoang Trung Q, Zhu Xinli, Lobban Lance L, et al. Effects of HZSM-5 crystallite size on stability and alkyl-aromatics product distribution from conversion of propanal [J]. Catalysis Communications, 2010, 11: 977–981.
- [18] Zhang Qing, Jiang Ting, Li Bing, et al. Highly selective sorbitol hydrogenolysis to liquid alkanes over Ni/HZSM-5 catalysts modified with pure silica MCM-41 [J]. Chemcatchem, 2012, 4: 1084–1087.
- [19] Kirilin Alexey V, Tokarev Anton V, Murzina Elena V, et al. Reaction products and transformations of intermediates in the aqueous-phase reforming of sorbitol [J]. Chemsuschem, 2010, 3(6): 708–718.
- [20] Yang Zixu, Kumar Ajay, Huhnke Raymond L. Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 50: 859–870.
- [21] 崔洪友, 魏书芹, 王景华, 等. NiMoB/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化生物油加氢提质 [J]. 可再生能源, 2011, 29(2): 43–48.
- [21] Cui Hongyou, Wei Shuqin, Wang Jinghua, et al. Upgrading bio-oil by hydrogenation with NiMoB/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as catalyst [J]. Renewable Energy Resources, 2011, 29(2): 43–48.

## Production of renewable aviation fuel range hydrocarbons from sorbitol using aqueous phase aromatization

Qiu Songbai<sup>1</sup>, Weng Yujing<sup>1</sup>, Cai Jiankun<sup>2</sup>, Liu Liting<sup>2</sup>, Ma Longlong<sup>1</sup>, Wang Tiejun<sup>1</sup>

(1.Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2.School of Environmental Science and Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China)

**Abstract:** In this paper, under mild reaction conditions, renewable liquid fuels with high contents of aromatics and cyclic hydrocarbons were synthesized over mechanically mixed zeolite catalysts (Ni/HZSM-5/SBA-15) with bimodal pore structures by aqueous phase aromatization of biomass-derived sorbitol. Characterization techniques of N<sub>2</sub> adsorption-desorption, X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and NH<sub>3</sub> temperature-programmed desorption (NH<sub>3</sub>-TPD) were used to study the textural properties, phase compositions, acid behavior and morphologies of the catalysts. The test results showed that the liquid fuel yield of 42.0% with aromatics content of 69.7% was achieved at 320 °C, and the oil yield further increased to 61.3% at reaction temperatures up to 360 °C. The synthetic hydrocarbons, mainly consisting of cycloalkanes, branched-alkanes and aromatics, would be used as additives of renewable aviation fuels after simply upgrading by hydrodeoxygenation (HDO).

**Key words:** sorbitol; aqueous phase aromatization; renewable aviation fuel; aromatic; cyclic hydrocarbon; zeolite