



以生物质原料合成高密度喷气燃料的研究

邹吉军

天津大学化工学院

绿色合成与转化教育部重点实验室

先进燃料与化学推进剂教育部重点实验室

jj_zou@tju.edu.cn

高能碳氢燃料特点及需求背景

- 突出优点：在不增加油箱体积的情况下，提供更多推进能量，增加航程和载荷。
- 不可替代性：满足先进飞行器推进要求的必需燃料、低成本快速提高现有飞行器性能的有效方式。



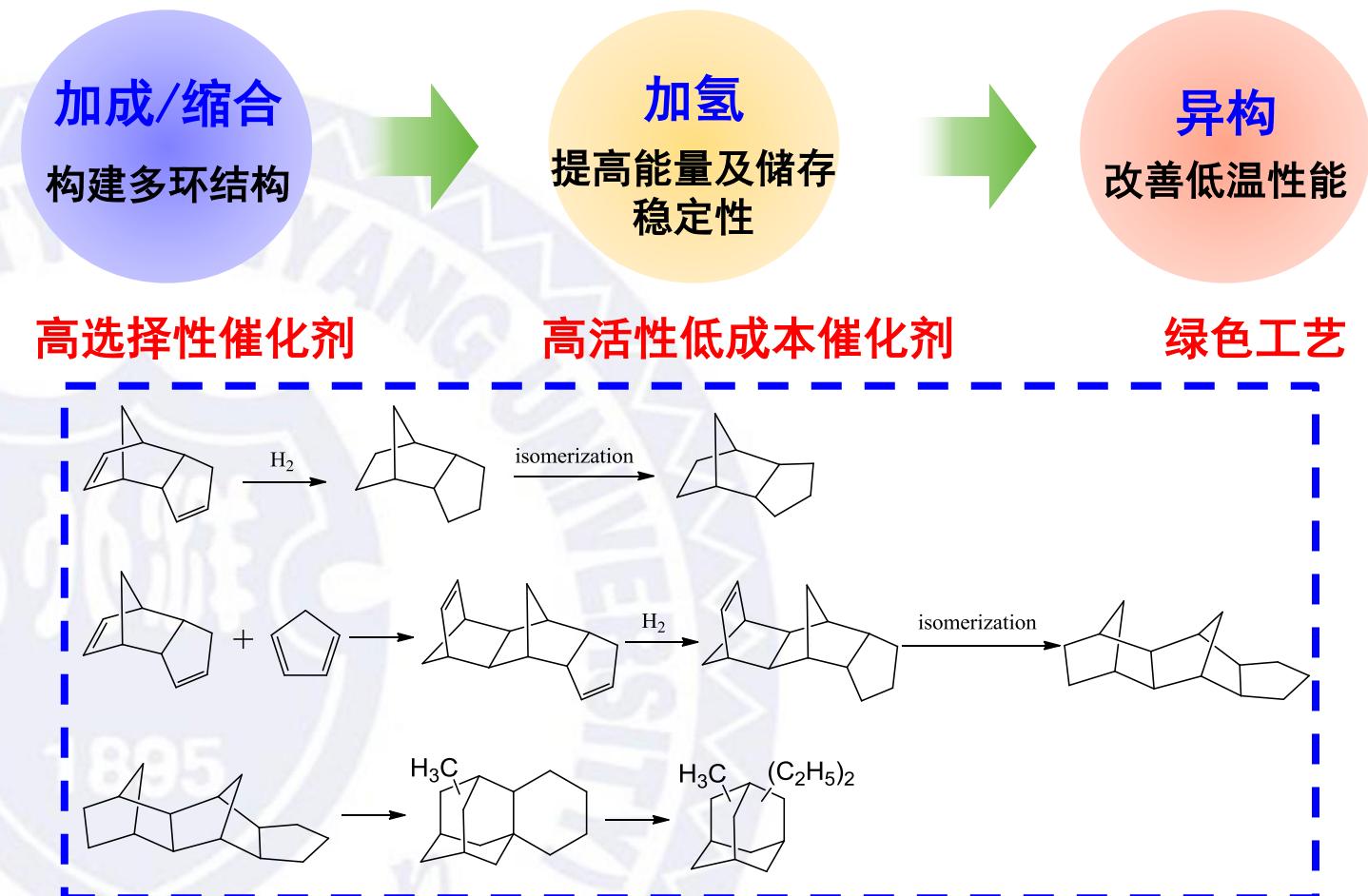
常规燃料：能量低、制约飞行性能

关键科学问题：燃料分子高效构建及可控调控



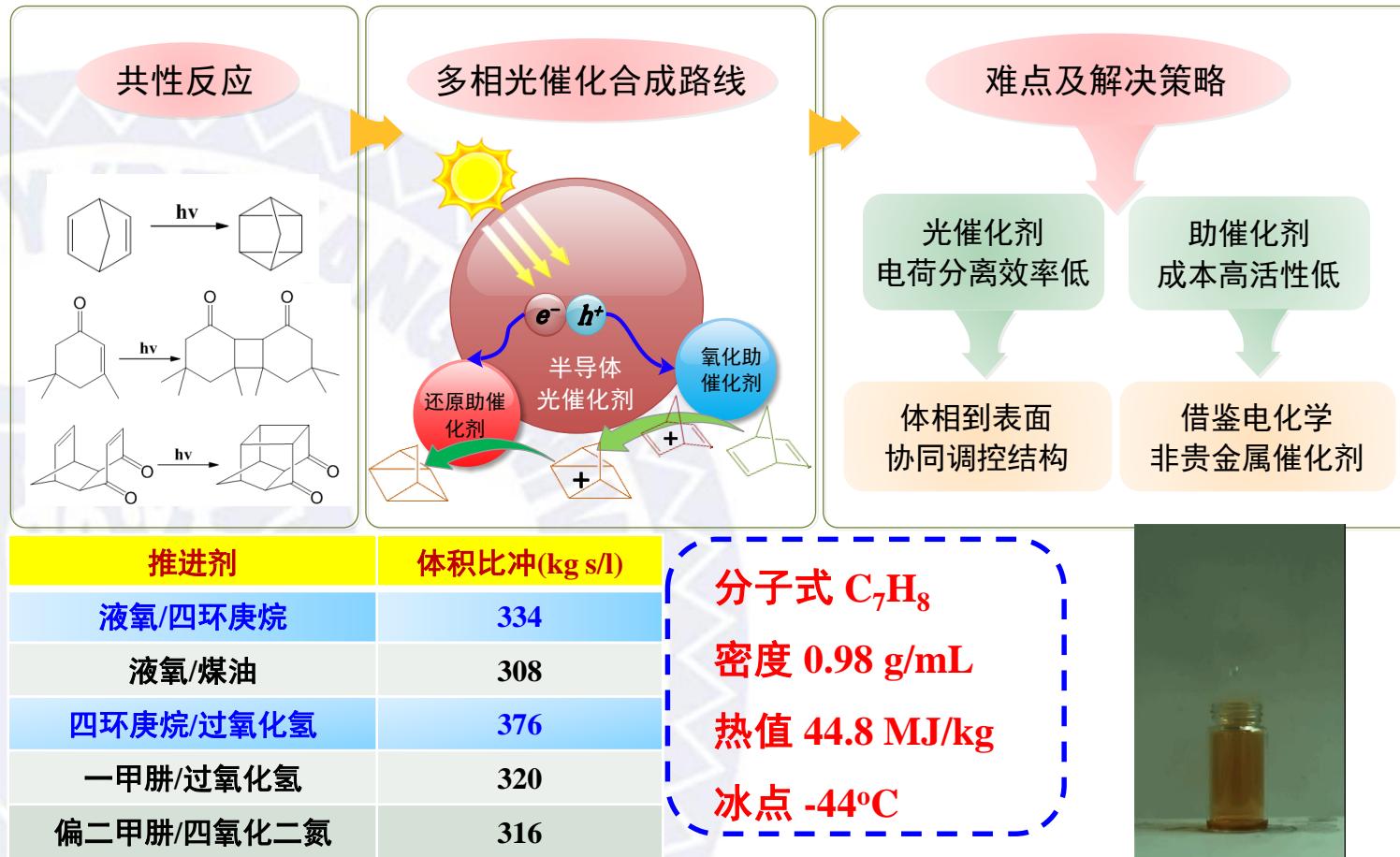
以化石原料制备高密度燃料

共性关键反应



Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50: 6809; Adv. Mater. 2015, 27: 5309; ACS Catal. 2015, 5: 6594; Chem. Eng. Sci. 2015, 135: 540; Chem. Eng. Sci. 2015, 129: 9 Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52: 2486; Appl. Catal. A 2012, 421-422: 79; J. Org. Chem. 2012, 77: 10065; Org. Lett. 2009, 11: 4684

以化石原料制备高热值燃料



J. Am. Chem. Soc. 2015, 137: 2975; J. Am. Soc. Chem. 2011, 133: 10000; J. Am. Chem. Soc. 2016, 138: 1359; Nano Energy 2014, 9: 71; Nano Energy 2017, 40: 308; Nano Energy 2015, 12: 646; Nano Energy 2017, 37: 136; Adv. Sci. 2018, 5:1700464; Chem Commun 2014, 50: 988; Chem Commun 2013, 49: 6593; Appl. Catal. B 2010, 95: 439

燃料工程化制备

□ 开发高能碳氢燃料制备技术、实现工业化生产

燃料生产装置

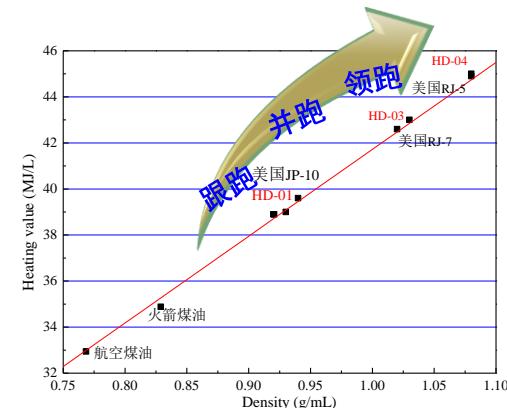


航天标准

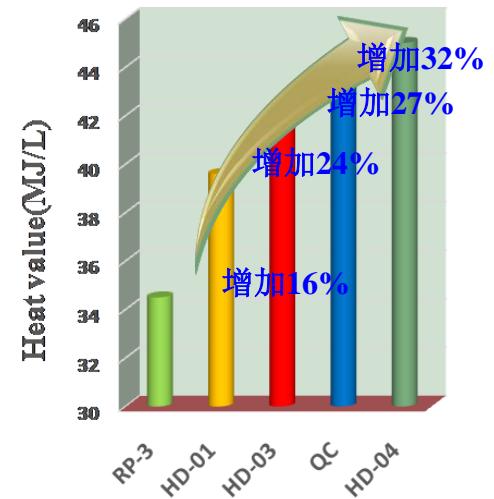


典型燃料的性能指标

指标名称	HD-01	HD-03	QC	HD-04
密度 (g/ml)	0.93	1.01	0.98	1.08
能量 (MJ/L)	39.6	42.2	43.9	45.0
冰点 (℃)	-79	-68	-44	<-70
技术成熟度	工业化生产	百吨级	百公斤级	实验室

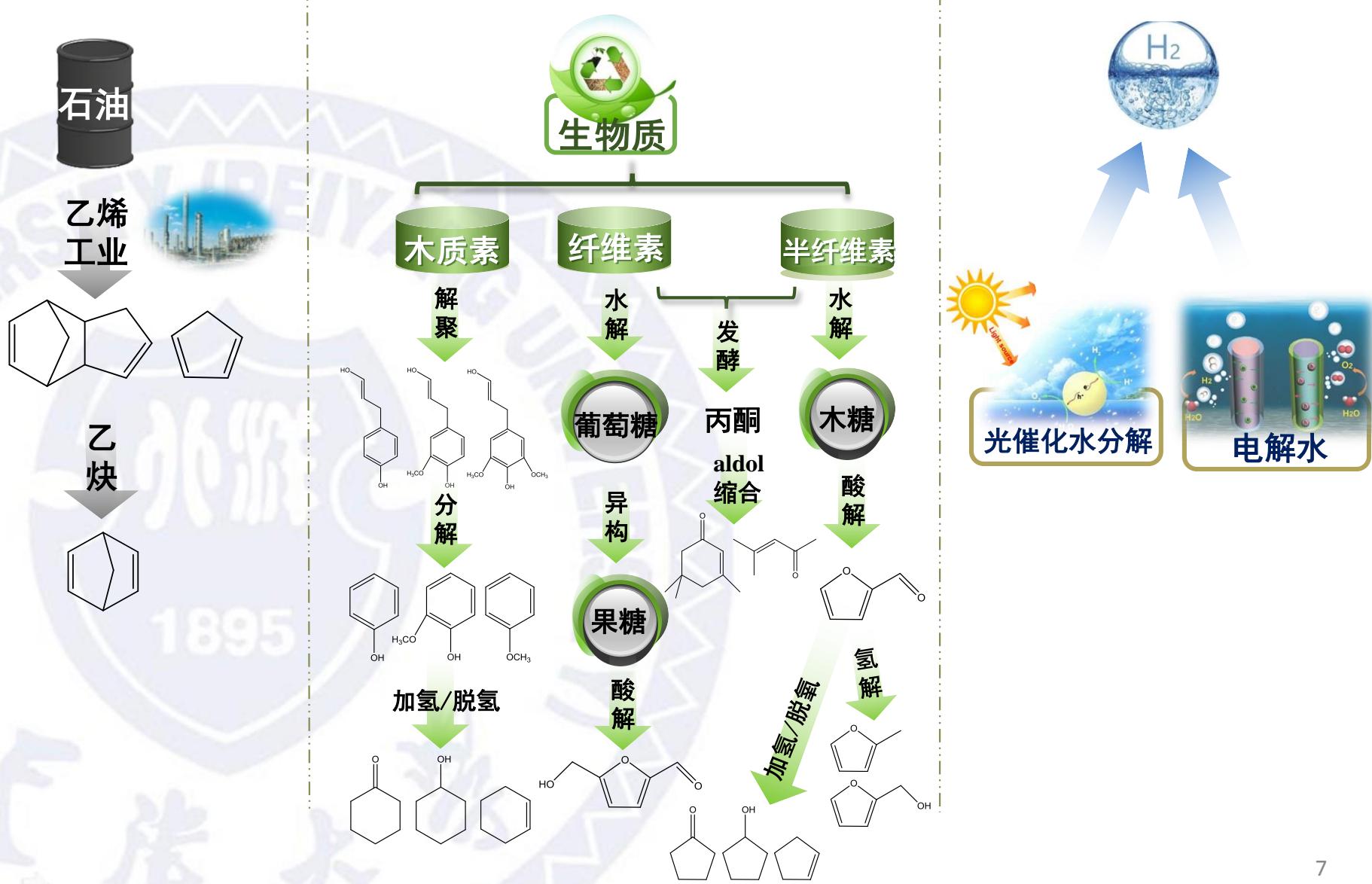


与国外技术水平的比较

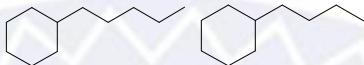
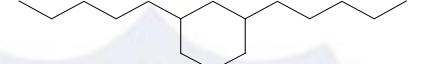
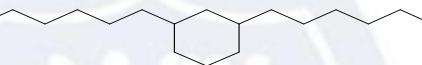
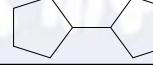


对国内技术水平的提升

制备原料：从传统资源到可再生资源



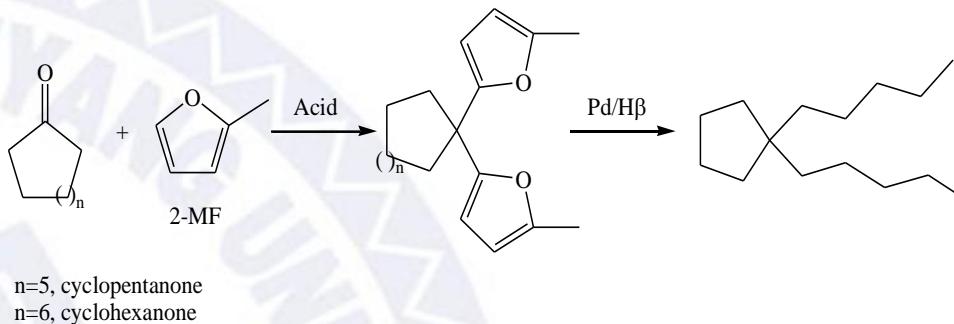
课题组合成的生物质燃料

生物燃油	原料	密度 (g/mL,20 °C)	冰点 (°C)
	芳族含氧化合物和糠醇	0.804	< -80
	环戊酮和糠醛	0.815	-24
	环戊酮和5-羟甲基糠醛	0.819	-14
	环己酮和糠醛	0.822	-21
	环己酮和5-羟甲基糠醛	0.826	-9
	环己酮和2-甲基呋喃	0.825	-26
	环戊酮	0.867	-38
	环戊酮	0.870	-76
	环己酮	0.893	-51
	苯酚和苄基醚或苄醇	0.959	-15
	环醇和环烷烃	0.875~0.886	-51~-110

1、支链单环燃料

✓ 原料：2-甲基呋喃 + 环酮

✓ 反应：羟烷基化/烷基化 + 加氢脱氧



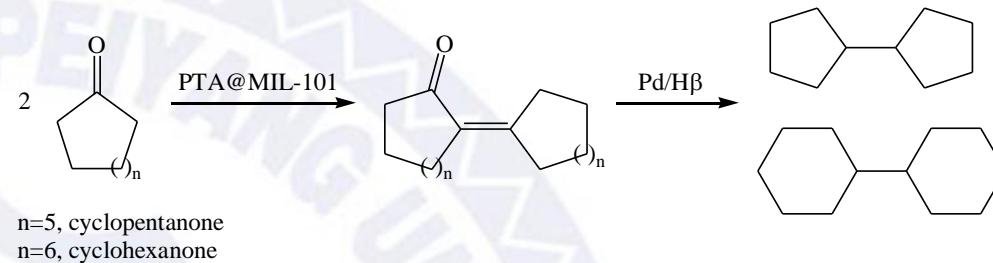
燃料性质

性质	环戊酮/2-甲基呋喃	环己酮/2-甲基呋喃
密度 (20 °C, g/ml)	0.819	0.825
冰点 (°C)	-33.6	-26.4
运动粘度 (mm ² /s)	2.57 (25 °C) 10.62 (-30 °C)	3.78 (25 °C) 9.63 (-25 °C)

2、联环燃料

✓ 原料: 环酮

✓ 反应: aldol 自缩合 + 加氢脱氧

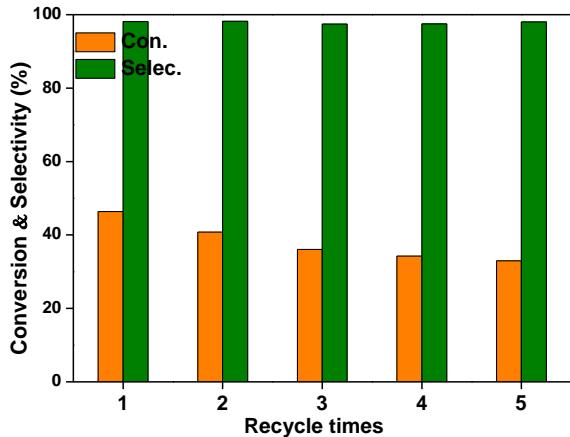
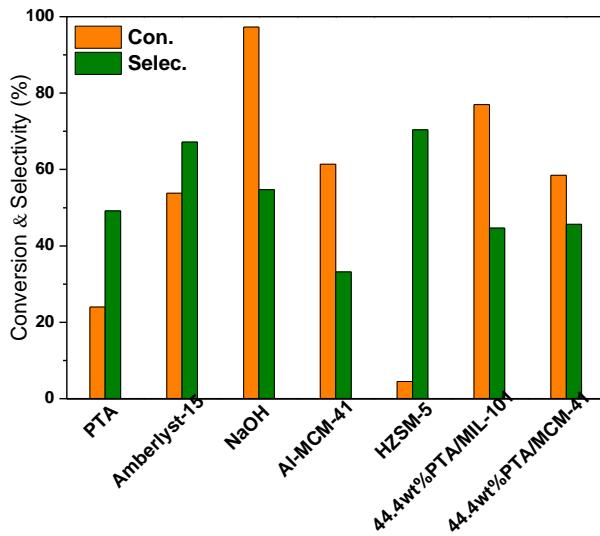
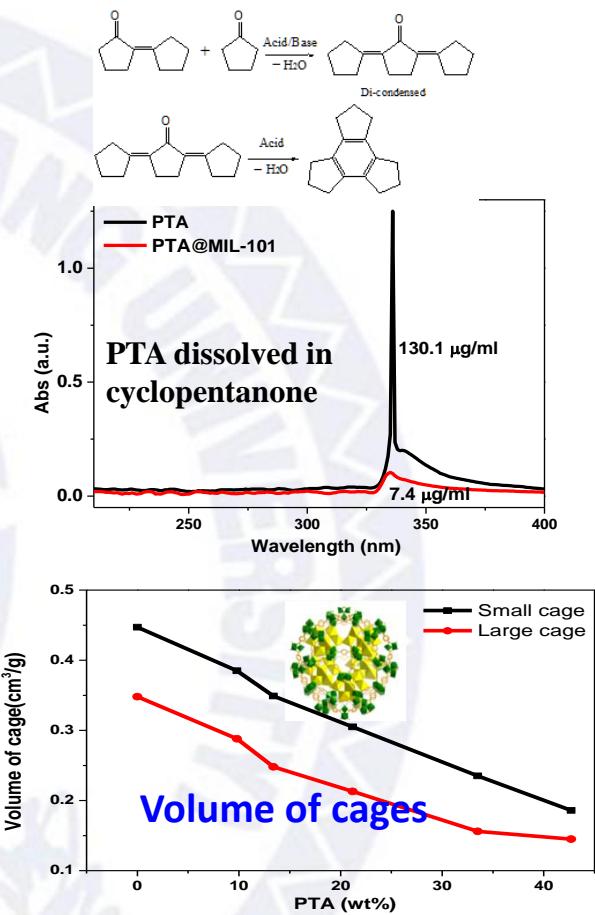
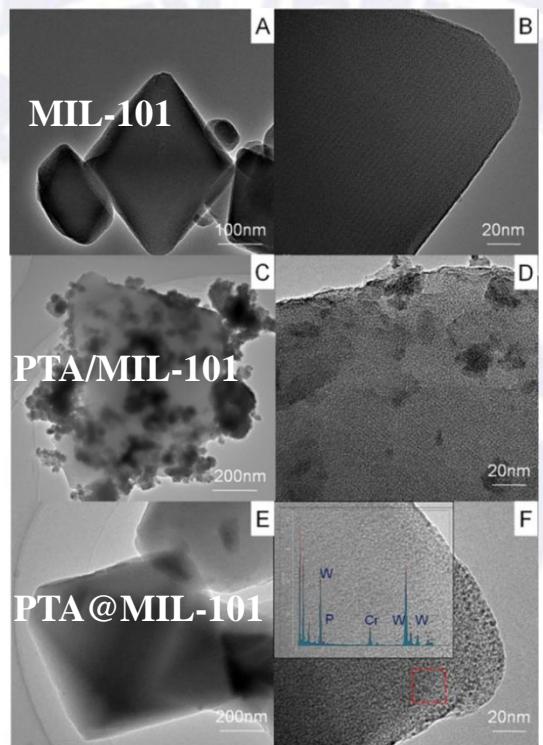


燃料性质

性质	环戊酮	环己酮	1/1混合燃料
密度 (20 °C, g/ml)	0.867	0.887	0.877
冰点 (°C)	-38.0	1.2	-34.5
净热值 (kJ/g)	42.42	42.97	-

2、联环燃料

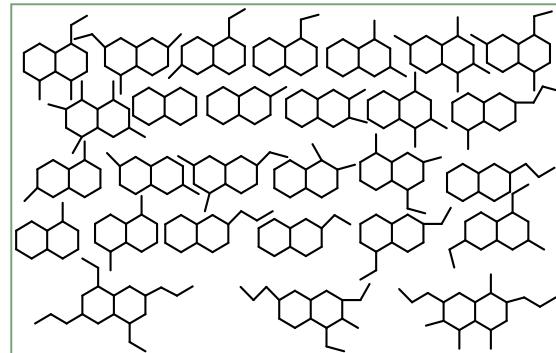
✓ MOF限域酸催化剂，择形催化&重复使用



3、双环燃料

✓ 原料：环醇 + 环烷烃

✓ 反应：脱水--烷基化--重排一步耦合



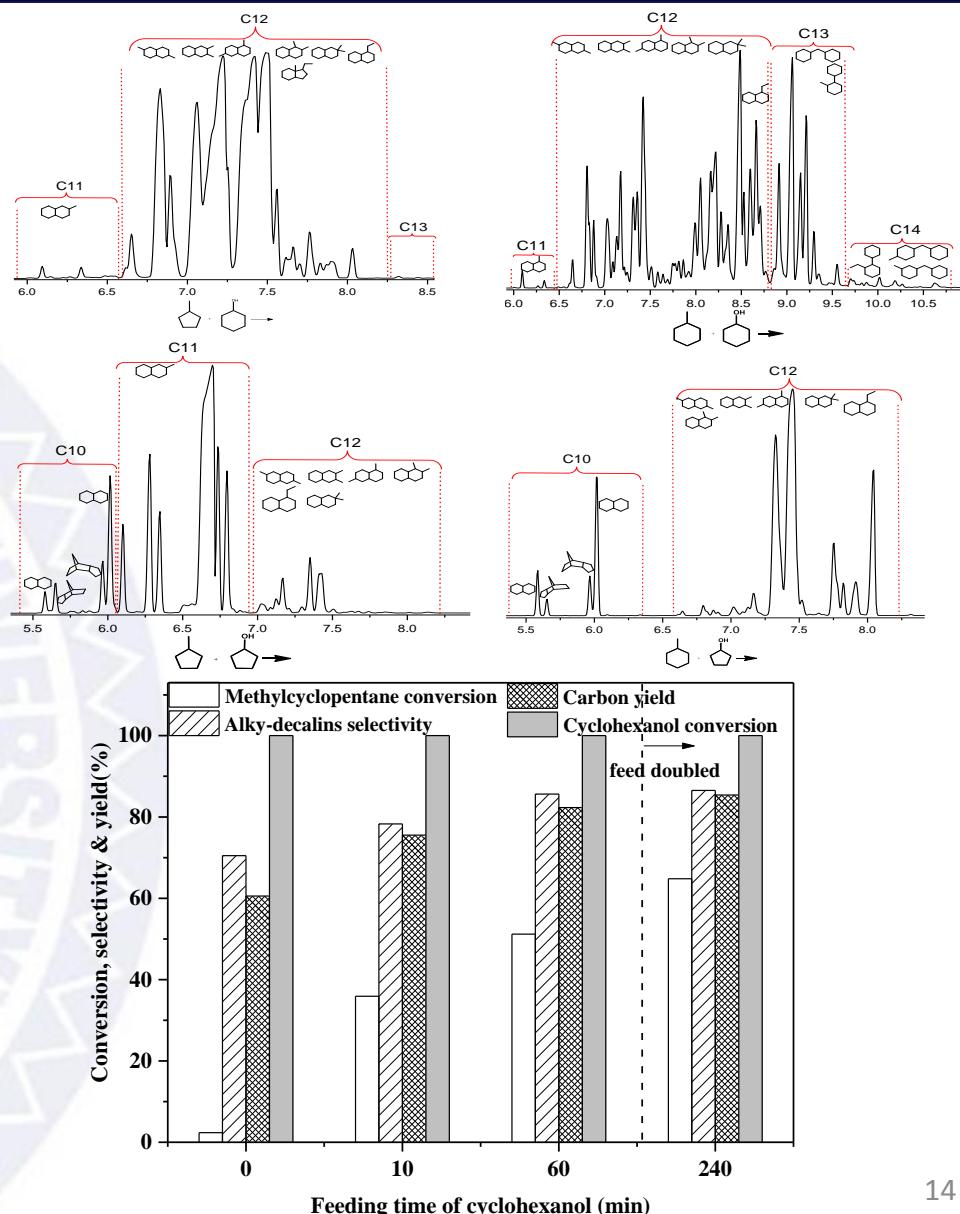
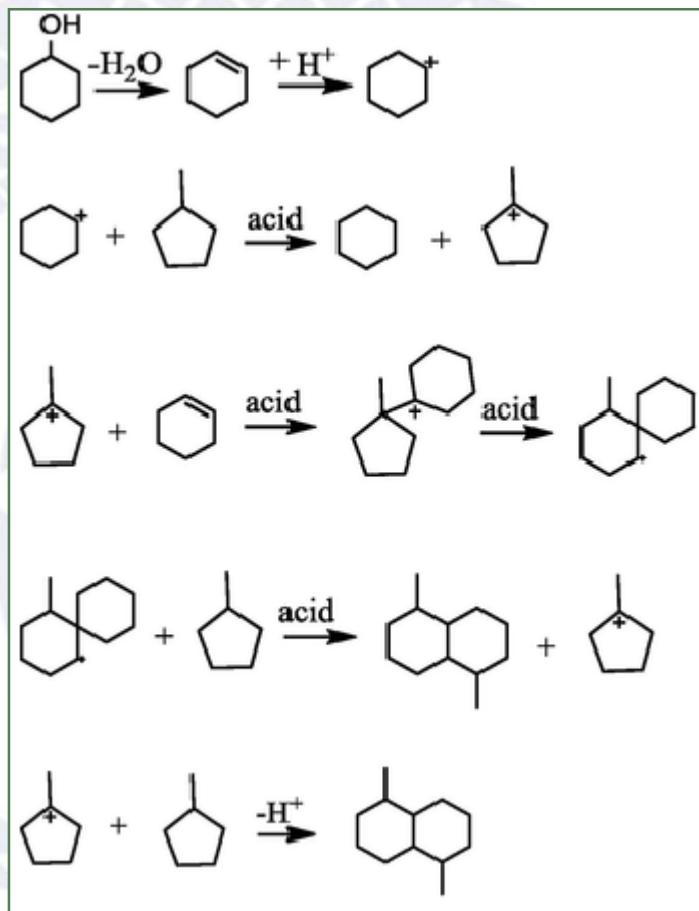
燃料性质

十氢萘是JP-900的主要成分

Reactants								
Density (20°C, g/mL)	0.876		0.875		0.886		0.883	
Viscosity at 20 °C (mm ² /s)	2.4		2.7		2.4		2.5	
Viscosity at -40 °C (mm ² /s)	21.7		35.6		19.8		22.5	
Freezing point(°C)	<-110		-51		<-110		-110	
Net heating value (MJ/kg)	42.3		42.5		42.4		42.4	
Net heating value (MJ/L)	37.1		37.2		37.6		37.5	

3、双环燃料

✓ 强酸催化的一锅反应

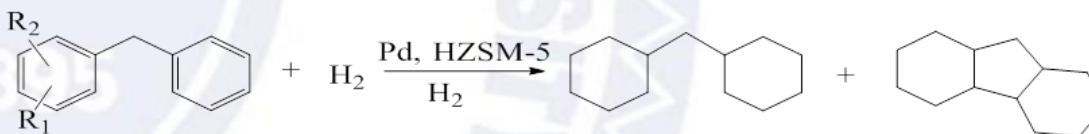


4、多环燃料

✓ 独特的加氢环化反应

2-苯基苯酚在不同组成催化剂下的加氢产物

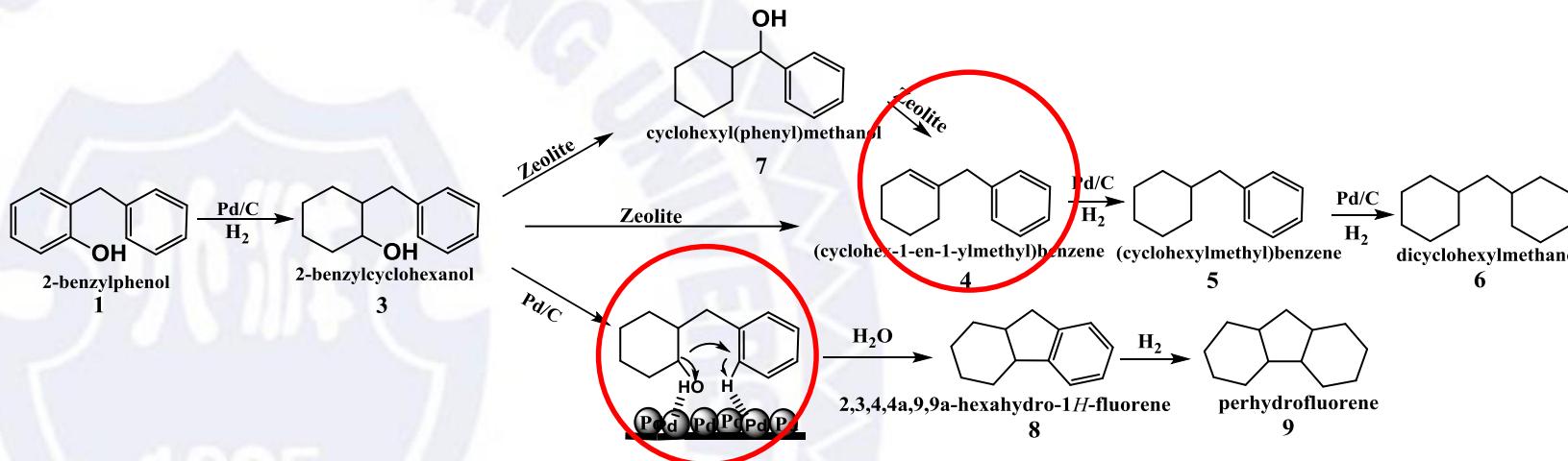
催化剂 (g)	转化率(%)	收率 (%)	
		二环己基甲烷	全氢芴
0.04 g Pd/C+13 g HY	100	97.13	1.23
0.08 g Pd/C+10 g HY	100	91.78	6.23
0.08 g Pd/C+1 g HZSM-5	100	29.13	68.89
0.08 g Pd/C	100	2.03	96.73



R₁=H, OCH₃; R₂=OH, OCH₃

4、多环燃料

- ✓ 酸性分子筛使-OH与邻位氢快速脱水，生成双键，被加氢为联环产物
- ✓ Pt使-OH与苯环烷基化反应脱水，生成分子内五元环

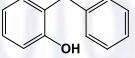
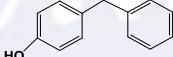
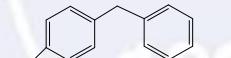


Pathways of the formation of dicyclohexylmethane and perhydrofluorene

4、多环燃料

- ✓ 各种反应物均能成环
- ✓ 镍催化剂也能成环

Hydrogenated intramolecular cyclization of several biomass-derived compounds

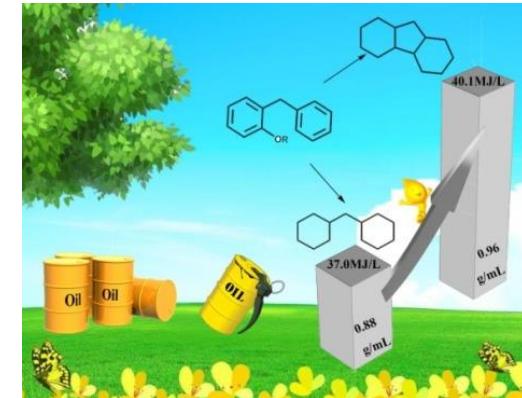
Reactant	Catalyst	Con (%)	Products & selectivity (%)	
			dicyclohexylmethane	perhydrofluorene
	Pd/C	100	2.03	96.73
	Pd/C	100	2.03	96.23
	Pd/C	100	1.34	97.01
	Raney Ni	100	1.93	96.26

4、多环燃料

✓更高的密度

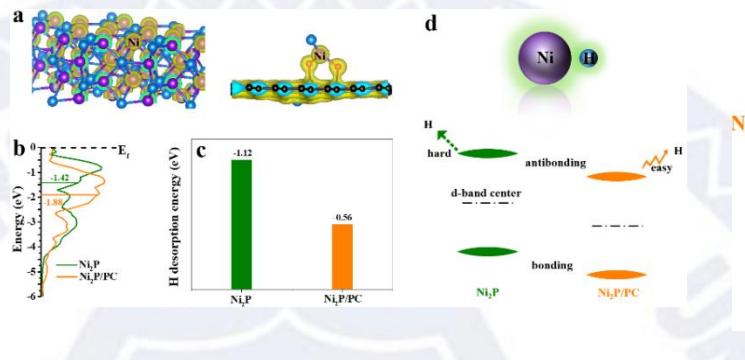
燃料性质

燃料	密度 (20 °C, g/ml)	冰点 (°C)	质量净热值 (MJ/kg)	净热值 (MJ/L)
二环己基甲烷	0.876	-20	42.2	37.0
全氢芴	0.959	-15	41.8	40.1
全氢芴:JP- 10=1:1	0.946	<-75	42.1	39.9
全氢芴:JP- 10=1:1.5	0.942	<-75	42.2	39.8
全氢芴:JP- 10=1:3	0.938	<-75	42.3	39.7

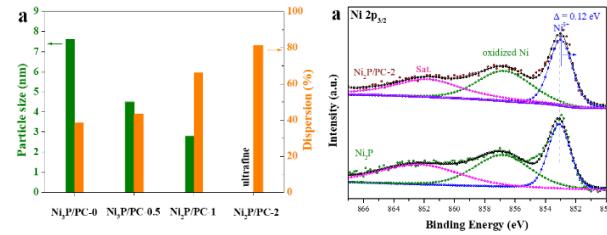
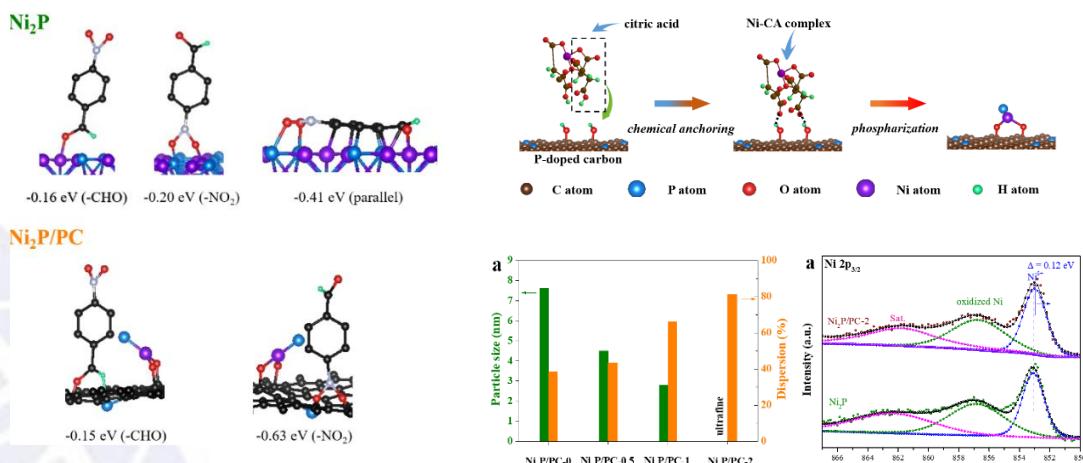


5、加氢催化剂

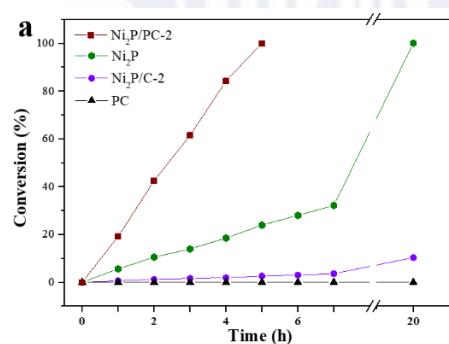
✓ NiP@碳



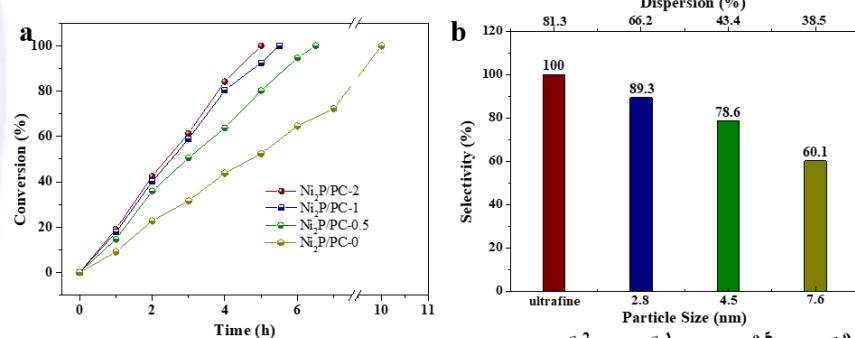
金属与载体作用降低d轨道中心
促进H脱附



化学鳌合法
超分散(81.3%)磷化镍



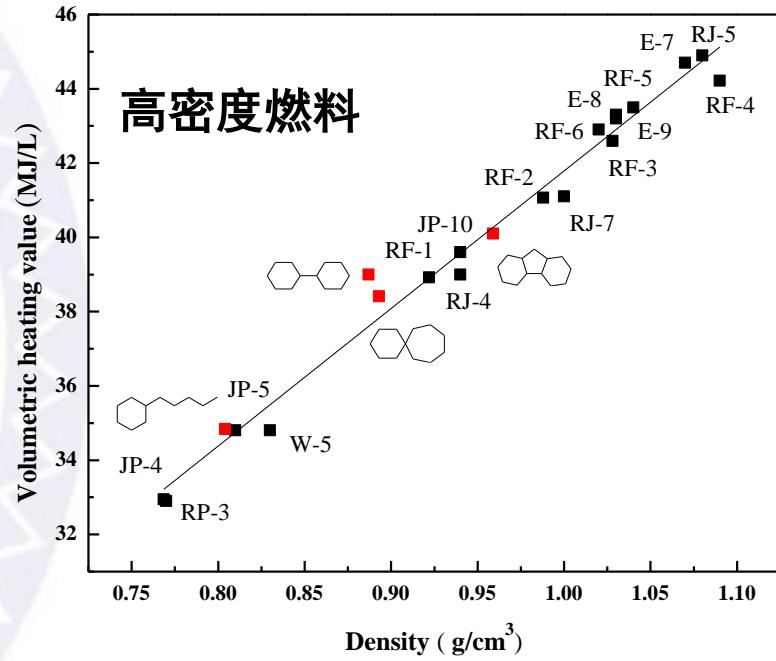
温和条件、选择性>99.9%、TOF 5倍于Ni₂P



活性、选择性依赖金属分散度

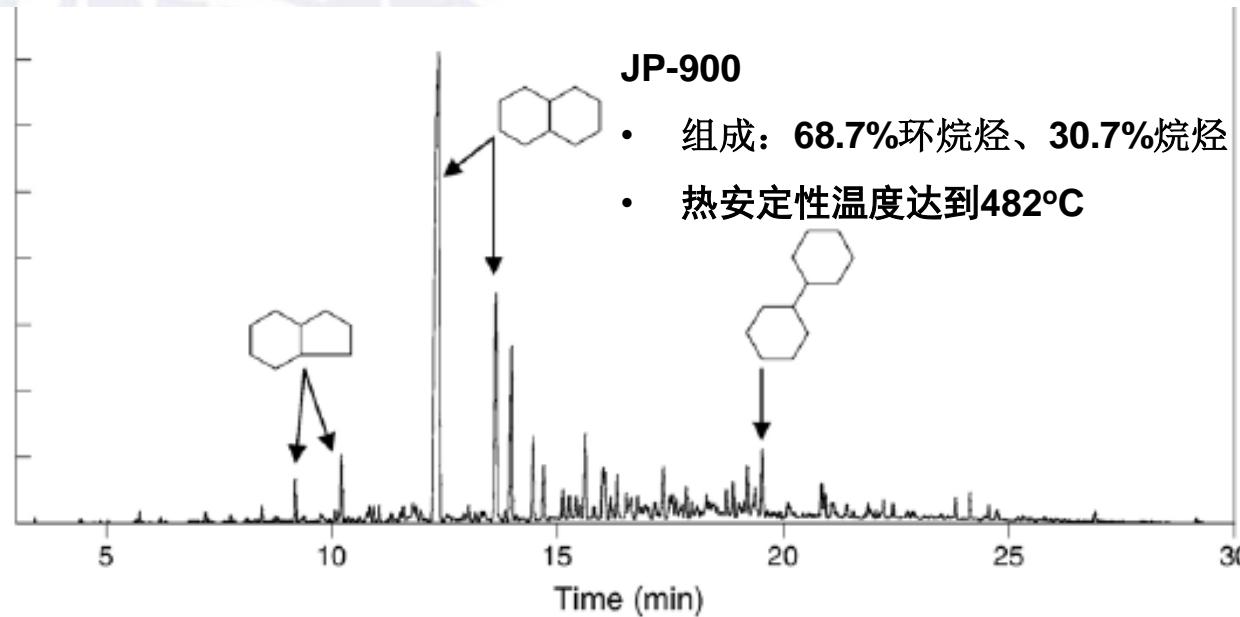
总结

- 利用生物质及其平台化合物合成了多种高密度燃料。
- 部分燃料的密度能够和石油基燃料相媲美，部分燃料有很好的低温性质，但是得到兼具高密度和优异低温性质的生物燃油仍然具有很大挑战

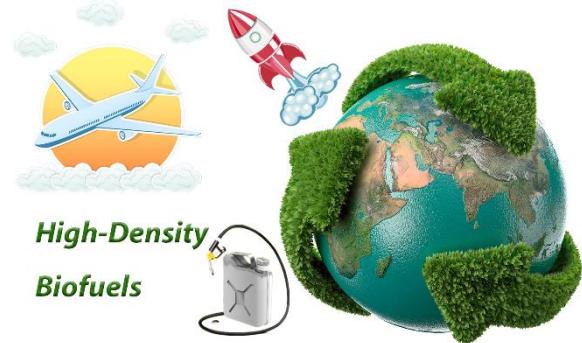
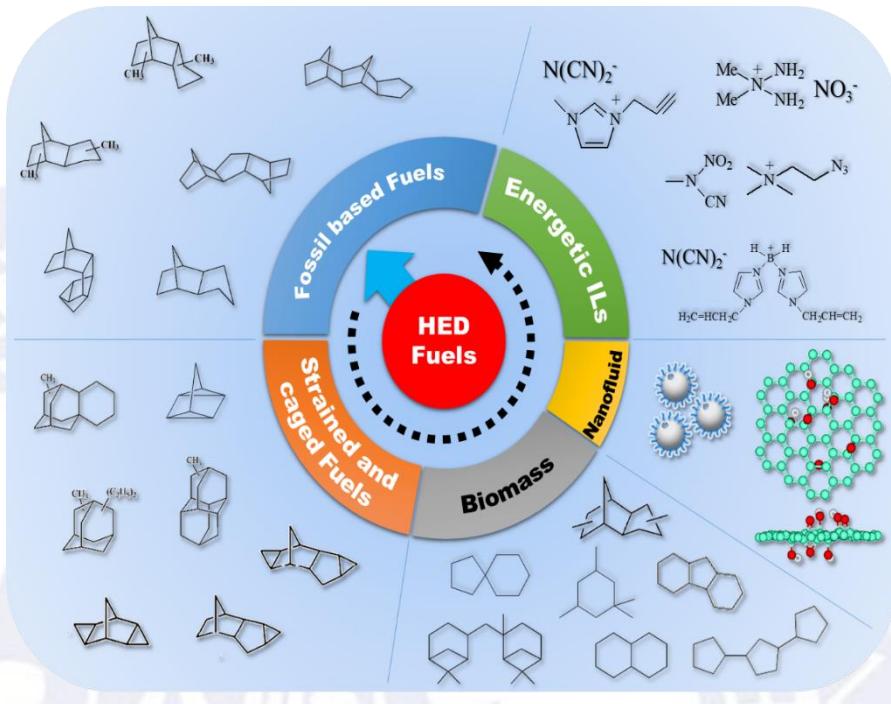


展望

生物质燃料兼具高密度和高热安定性，可以作为航煤的添加组分提高燃料性能。



密度 (g/cm ³)	闪点(°C)	冰点(°C)	热值(MJ/L)
0.86	61	-79	37.1



- Review on synthesis and properties of high-energy-density liquid fuels: hydrocarbons, nanofluids and energetic ionic liquids, *Chem. Eng. Sci.* 2018, 180: 95-125. (Cover)
- 高密度航空航天燃料合成化学, 化学进展 2015, 27: 1531-1541.
- 由生物质合成高密度喷气燃料的研究进展, 化学进展 2018, in press

致谢

- ✓ 国家自然科学基金委（优秀青年基金、国际合作基金、石油联合基金、面上基金、青年基金）
- ✓ 中组部“万人计划”
- ✓ 装备部&教育部（装备预研重点、预研联合基金）
- ✓ 国家重大科技专项
- ✓ 国防科工局（配套&基础科研）
- ✓ 航天科工集团（协作项目）
- ✓ 天津市（重点基金、重大平台建设）



天津大学

TIANJIN UNIVERSITY



请批评指正

