

单一脂肪酸及其甘油酯催化裂化对制备烃类的影响

徐天宇, 苏有勇, 崔君君, 孙浩伟

(昆明理工大学 农业与食品学院, 昆明 650500)

摘要:为探究单一脂肪酸及其甘油酯催化裂化对制备烃类的影响, 采用 HZSM-5 沸石分子筛催化剂对 6 种原料(油酸、三油酸甘油酯、单油酸甘油酯、软脂酸、硬脂酸和单硬脂酸甘油酯)进行了催化裂化反应, 研究了原料对转化率、液体产品质量和催化剂结焦的影响, 并对其反应机理进行了探究。结果表明:油酸作为原料制备烃类较佳, 在反应温度 475 °C、催化剂与原料质量比 3:10、质量空速 6.99 h⁻¹ 条件下, 转化率为 44.90%, 液体产物的酸价(KOH)为 3.84 mg/g、皂化值(KOH)为 14.34 mg/g, 催化剂结焦量为 4.3 g(原料为 50 g), 液体产物主要成分是芳香烃类化合物, 其他化合物含量均较少。软脂酸、硬脂酸和单硬脂酸甘油酯这 3 种原料所对应的液体产物的主要成分以芳香烃为主, 链烃类次之。推测上述原料裂化主要发生芳构化、氢转移和脱氧反应, 并对芳香烃和炔烃有较高的选择性。

关键词:脂肪酸; 甘油酯; 催化裂化; 芳香烃; 反应机理

中图分类号: TE667; TE624

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2020)03-0022-06

Effect of catalytic cracking of single fatty acids and their glycerides on preparation of hydrocarbons

XU Tianyu, SU Youyong, CUI Junjun, SUN Haowei

(Faculty of Agriculture and Food, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: In order to investigate the catalytic cracking of single fatty acids and their glycerides on preparation of hydrocarbons, HZSM-5 zeolite molecular sieve catalysts were used to catalyze six single reactants (oleic acid, triolein, monoolein, palmitic acid, stearic acid and glyceryl monostearate) cracking. The effects of the reactants on the conversion rate, liquid product quality and catalyst coking were studied and the reaction mechanism was investigated. The results showed that oleic acid was preferred as a raw material for the preparation of hydrocarbons. Under the conditions of reaction temperature 475 °C, mass ratio of catalyst to raw material 3:10, mass space velocity 6.99 h⁻¹, the conversion rate, acid value and saponification value of the liquid product were 44.90%, 3.84 mgKOH/g and 14.34 mgKOH/g respectively, and catalyst coke amount was 4.3 g(raw material 50 g). The main component in liquid products was aromatic hydrocarbon compound, and other compounds were less in content. The main components of the liquid products corresponding to the three raw materials of palmitic acid, stearic acid and glyceryl monostearate were mainly aromatic hydrocarbons, followed by chain hydrocarbons. It was speculated that the above-mentioned raw material cracking mainly underwent aromatization, hydrogen transfer and deoxygenation, and had high selectivity to aromatic hydrocarbons and alkynes.

Key words: fatty acid; glyceride; catalytic cracking; aromatic hydrocarbons; reaction mechanism

收稿日期: 2019-05-24; 修回日期: 2019-11-20

基金项目: 国家自然科学基金(51466004)

作者简介: 徐天宇(1995), 男, 硕士研究生, 研究方向为油脂催化裂化(E-mail)18487258641@163.com。

通信作者: 苏有勇, 教授(E-mail)yoyongsu@gmail.com。

随着全球变暖和能源危机的加剧, 人们开始考虑友好的新型能源生产方式^[1]。生物油是生物质

能最主要的形式之一,具有可再生性、经济性、能量密度高、潜力巨大的特点。但是生物油的热值低、含氧量高、含碳比率低、水分含量高和酸性强等缺陷阻碍了其作为烃类的利用^[2]。

科学家们提出了许多改善生物油缺陷的方法,包括催化裂化^[3-4]、临氢催化^[5]、催化酯化^[6]和乳剂^[7]等。其中,催化裂化技术是十分具有前景的改质方式,自20世纪30年代天然黏土催化剂应用于早期固定床反应器开始,催化裂化技术逐步进入人类视野。20世纪40年代后,USY和ZSM-5等沸石分子筛开始被广泛应用,催化剂应用范围进一步扩展。21世纪以来,对产物选择性更高的ZRP-1和ZRP-5等催化剂被开发出来,使得在催化裂化反应中活性组分可以精准应用^[8-12]。

Buzetki等^[13]以NaY沸石和斜发沸石分子筛为催化剂,以菜籽油、葵花籽油、大豆油和麻疯树籽油以及使用后的煎炸油为不同类型的油脂原料,进行催化裂化反应,发现油类型对冷凝后的液体产物的产率和特性没有显著影响,经处理的冷凝产物与化石柴油混合符合EN 590标准,因此可用作柴油燃料的组分。Adam等^[14]通过原位改性中孔催化剂,将云杉木快速转化得到热解蒸气,结果表明:在液体有机相中,随着碳氢化合物和苯酚含量的增加,羰基和羧基等含氧基团大幅减少,提高了生物油的性能。马文超等^[15]采用羟基丙酮、乙酸乙酯、愈创木酚3种化合物进行催化裂解反应,探究了其裂解特性和催化剂失活性质。结果表明:酮类和酯类裂解产物主要以CO和烯烃为主,而愈创木酚裂解产物仍以酚类物质为主,并且推测生物油裂化主要以脱氧和环化反应为主。

从现有催化裂化反应研究结果来看,催化剂的合理使用能够将生物油转化为高热值和高稳定性的烃类,但其中的羧酸、醇、酮和酯类等含氧衍生物仍少量存在,同时催化剂易结焦而堵塞失活。由于动植物油成分复杂,为明确催化裂化特性和反应机理,本文以单一脂肪酸及其甘油酯为反应物,以HZSM-5沸石分子筛为催化剂,进行催化裂化反应,考察单一脂肪酸及其甘油酯催化裂化对制备烃类的影响,并分析其反应机理。

1 材料与方法

1.1 试验材料

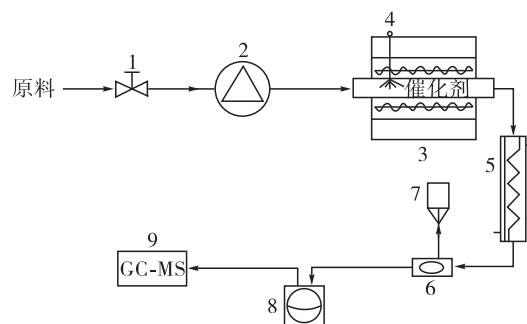
1.1.1 原料与试剂

油酸、三油酸甘油酯、单油酸甘油酯、软脂酸、硬脂酸和单硬脂酸甘油酯等均为分析纯,由国药集团化学试剂有限公司提供;HZSM-5沸石分子筛(硅

铝摩尔比值为27),购于天津南开催化剂厂。

1.1.2 试验装置

常压下,原料在催化剂的作用下,于实验室自制固定床催化裂化反应装置(高温反应釜长度560 mm,内径24 mm)中进行裂化反应,装置流程如图1所示。催化剂在高温反应釜内中间位置,上下部利用小石子填充,起固定作用。



注:1. 进料阀;2. 蠕动泵;3. 高温反应釜;4. 温控感应器;5. 冷凝装置;6. 气液分离器;7. 气体收集装置;8. 液体收集装置;9. GC-MS检测装置。

图1 催化裂化反应装置流程图

1.2 试验方法

1.2.1 催化裂化反应

以6种原料(油酸、三油酸甘油酯、单油酸甘油酯、软脂酸、硬脂酸和单硬脂酸甘油酯)作为反应物,以HZSM-5沸石分子筛作为催化剂,50 g原料(常温下为固体的反应物添加适量热乙醇溶解)经蠕动泵进入高温反应釜内,在反应温度475℃、催化剂与原料质量比3:10、质量空速6.99 h⁻¹条件下^[16],分别进行催化裂化反应,得到各自对应的液体产物。主要考察原料的转化率和液体产物的皂化值、酸价以及催化剂的结焦情况,并分析对比液体产物的成分。

1.2.2 相关指标的计算

原料转化率的计算如式(1)所示,催化剂的结焦计算如式(2)所示,以有效氢碳比(H/C)_{eff}评价生物油中含氧量和不饱和度对催化剂寿命的影响^[17-18],如式(3)所示。

$$\varepsilon = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad (1)$$

$$\Delta = m_4 - m_3 \quad (2)$$

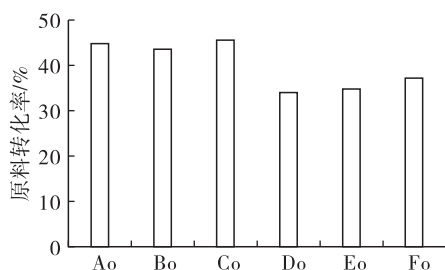
$$(H/C)_{\text{eff}} = (H - 2O)/C \quad (3)$$

式中: ε 为原料转化率,%; m 为原料质量,g; m_1 为生成液体产物的质量,g; m_2 为液体产物中水的质量,g; Δ 为催化剂结焦量,g; m_3 为反应前催化剂质量,g; m_4 为反应后催化剂质量,g;(3)式中等号右侧以原料化学式中C、H、O的原子数计算。

酸价的测定依据 GB/T 5530—2005《动植物油脂酸价和酸度测定》；皂化值的测定依据 GB/T 5534—2008《动植物油脂皂化值的测定》；液体产物成分及含量参照文献[19]，采用美国 Finnigan 公司 TRACE DSQ 气相色谱-质谱联用仪测定。

2 结果与讨论

2.1 原料对转化率的影响(见图2)



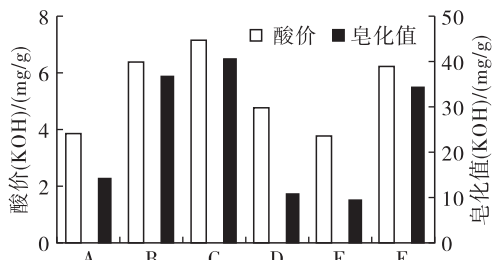
注: Ao、Bo、Co、Do、Eo、Fo 分别为油酸、三油酸甘油酯、单油酸甘油酯、软脂酸、硬脂酸、单硬脂酸甘油酯。下同。

图2 原料对转化率的影响

由图2可知:油酸和单油酸甘油酯的转化率较高,分别为44.90%和45.90%,而软脂酸、硬脂酸和单硬脂酸甘油酯的转化率较低,从反应物分子结构上看,可能是因为这3种反应物相比于油酸及其甘油酯均缺失碳碳双键,裂化过程中较少形成烃类自由基或碳正离子,脱氢反应减轻,芳香烃类物质生成减少,随之液体产物产率降低;其次,该3种反应物均与适量乙醇发生共裂化,有研究者对不同族类的反应物与乙醇的共裂化行为进行了探究,发现醇、酸和酮等小分子物质具有较高的裂化活性,不易沉积造成催化剂的孔隙堵塞^[20],故而上述3种反应物的裂化反应程度更深,转化率较低。

2.2 原料对液体产物品质的影响

原料经催化裂化反应后得到的液体产物的酸价和皂化值如图3所示。



注: A、B、C、D、E、F 分别为原料油酸、三油酸甘油酯、单油酸甘油酯、软脂酸、硬脂酸和单硬脂酸甘油酯对应的液体产物。下同。

图3 原料对液体产物酸价和皂化值的影响

由图3可知,液体产物A的酸价(KOH)最低,为3.84 mg/g,其皂化值(KOH)也相对较低,为14.34 mg/g。液体产物B、C的酸价较液体产物A

的高,这是因为在相同反应温度下,酯基的断裂和羧酸的脱氧反应程度较浅;对比液体产物D、E和A的皂化值以及F、B和C的皂化值,发现其相差不大,体现了乙醇对酯基的断裂作用无明显影响。

2.3 原料对催化剂结焦量的影响

原料经催化裂化反应后催化剂的结焦量和原料的 $(H/C)_{eff}$ 如图4所示。

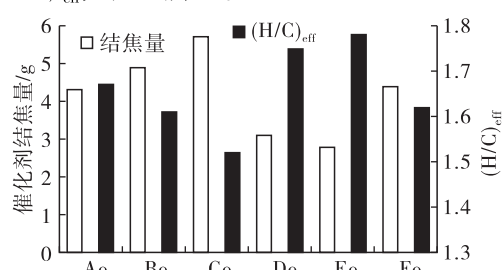


图4 原料对催化剂结焦量的影响

由图4可知,硬脂酸的结焦量最低,为2.8 g,油酸的结焦量为4.3 g,这可能是由于 $(H/C)_{eff}$ 的影响所导致。单油酸甘油酯的 $(H/C)_{eff}$ 最低,硬脂酸的 $(H/C)_{eff}$ 最高,综合图2和图3考虑,单油酸甘油酯的转化率和其液体产物的酸价和皂化值等指标最高,而硬脂酸的转化率和其液体产物的酸价和皂化值等指标则较低,体现了 $(H/C)_{eff}$ 越低,原料含氧量和不饱和度越高,催化剂在高温反应中更易失活而造成孔内堵塞,催化裂化效果越差。乙醇的 $(H/C)_{eff}$ 相对于原料较高,与乙醇共裂化的原料反应后催化剂结焦量较其他原料的更低(见图4),再次体现了 $(H/C)_{eff}$ 越高,催化剂越不易失活的规律。

2.4 原料对液体产物成分分布的影响(见图5)

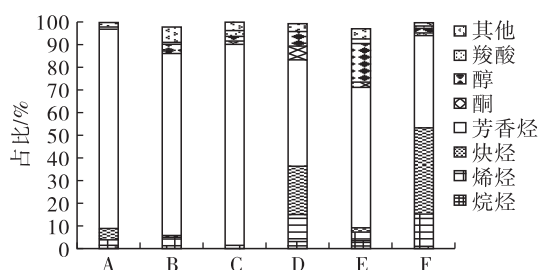


图5 原料对液体产物成分分布的影响

由图5可知,A~F主要成分为链烃类、芳香烃和含氧衍生物等。其中,芳香烃类成分占比最高,这是HZSM-5沸石分子筛的择形性导致,该成分以 $C_5 \sim C_{12}$ 的组分为主,是化石汽油的主要成分。液体产物A~C的芳香烃类化合物含量较液体产物D~F的高,而其链烃类和含氧衍生物含量则较低,可能的原因是:①乙醇的加入对原料在HZSM-5沸石分子筛上发生的芳构化反应^[20]具有抑制效果,芳香烃含量减少的同时,短链烃类和作为催化裂化反应中

间体的含氧衍生物增加。首先乙醇发生分子内脱水^[21],得到目的产物乙烯;乙烯脱氢后使得催化裂化反应生成的芳香烃环加成转化为环烷烃,芳香烃减少的同时,烷烃和炔烃含量增加;由于芳香烃的加氢反应,使得脱羰加氢脱氧反应受到抑制,含氧化合物虽无法完全以CO、CO₂和H₂O等小分子的形式脱除,但也未大量缩聚,而是留在了液体产物中,造成D~F的含氧化合物含量增加;由于含氧化合物并未发生缩聚,烯烃较少聚合、多核芳香烃(葱、芘等)的生成减少,从而使得催化剂结焦现象减轻。

②从原料分子结构上看,由于软脂酸、硬脂酸和单硬脂酸甘油酯不含碳碳双键,使得整个分子体系并不存在类似油酸的碳碳双键处出现拐角的现象,大量的碳碳单链上的氢发生转移,生成不饱和的链烃类,而经过催化剂择形后产生的芳香烃经加成后变成环烷烃,并发生开环,造成芳香烃含量降低。

综上,选择油酸作为原料制备烃类较佳。

2.5 原料催化裂化反应历程探究

采用GC-MS分析后,液体产物的主要成分及含量如表1所示。

表1 液体产物主要成分及含量

主要成分	A	B	C	D	E	F	%
对二甲苯	3.51	19.40	36.93	—	11.64	31.79	
邻二甲苯	19.84	—	—	—	—	—	
甲苯	7.10	—	—	—	6.37	—	
乙苯	2.91	5.25	4.49	25.56	—	—	
4-甲基-1-乙基-苯	31.73	—	6.04	—	—	—	
1,2,3-三甲基-苯	6.00	5.69	6.45	—	5.24	—	
3-甲基-1-乙基-苯	—	5.58	—	13.95	—	—	
2-甲基-1-乙基-苯	—	—	—	—	10.35	—	
3-甲基-1-丁烯	—	—	—	5.08	—	—	
1,6-二烯-3-庚炔	—	—	—	13.78	—	37.81	
5-甲基-1,6-二烯-3-庚炔	—	—	—	5.54	—	—	
2,4-己二炔	—	—	—	—	—	5.67	

由表1可知:液体产物A、B、C、E中,芳香烃类物质含量较高,其中液体产物A的芳香烃含量最高,为71.09%;而液体产物D、F中的主要成分除芳香烃外,还存在含量较多的链烃类物质,F中的链烃类物质含量最高,为43.48%,可能的原因是链烃类

物质是催化裂化中间产物,体现了油酸及其甘油酯中碳碳双键的存在对芳构化有促进作用。

图6、图7和图8分别是油酸、单(三)脂肪酸甘油酯和硬脂酸或软脂酸的反应历程。

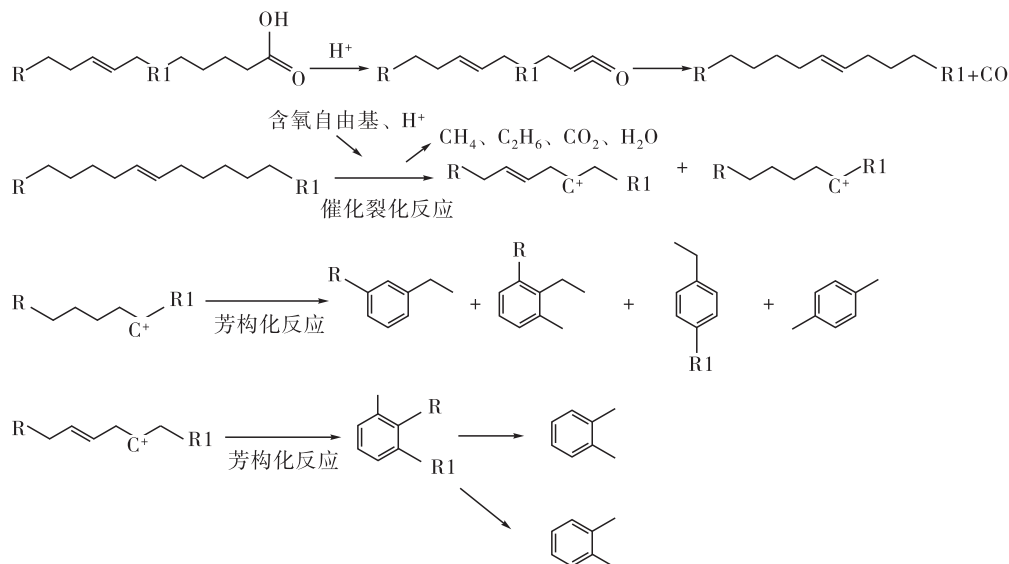


图6 油酸反应历程

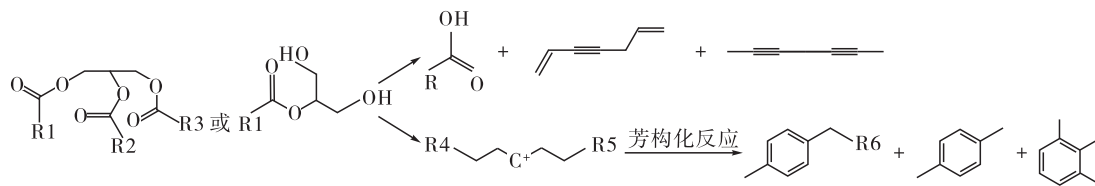


图7 单(三)脂肪酸甘油酯反应历程

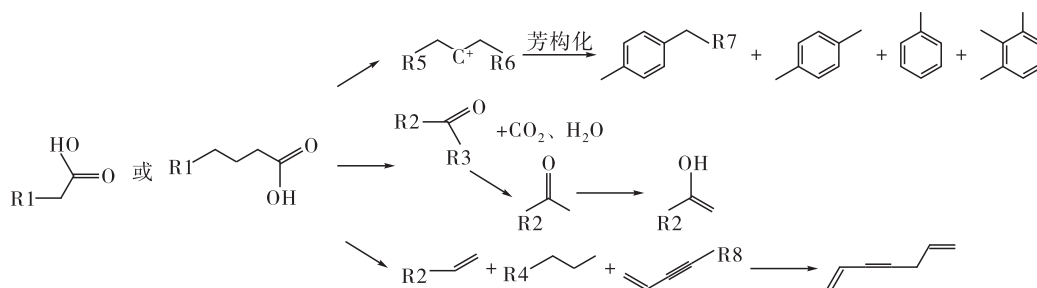


图8 软脂酸或硬脂酸反应历程

如图6所示,油酸分子在催化剂提供的酸性质子(H^+)作用下,首先断裂为烯酮和短链烃类分子,烯酮进一步脱羰,释放 CO 后转化为烃类,随后短链烃类分子在含氧自由基和催化剂的酸性位点共同作用下,释放出低碳烯烃、二氧化碳和甲烷等气态小分子产物,促使其形成碳正离子,从而加剧裂化反应进行。大部分碳正离子两两结合,发生芳构化反应,形成5~6元环,形成新的芳香烃类化合物。单脂肪酸甘油酯和三脂肪酸甘油酯反应历程类似,如图7所示,单(三)脂肪酸甘油酯初步裂化后,生成羧酸和链烃类,碳正离子结合形成芳香烃类化合物;如图8所示,软脂酸或硬脂酸的羧酸裂化后,生成酮和气体小分子含氧化合物,酮经过还原生成醇,同时,生成的短链裂化为烯烃、炔烃,其碳正离子两相结合发生芳构化反应得到芳香烃。

3 结论

研究分析表明,油酸作为原料制备烃类较佳,在反应温度 $475\text{ }^\circ\text{C}$ 、催化剂与原料质量比3:10、质量空速 6.99 h^{-1} 条件下,其转化率为44.90%,液体产物的酸价(KOH)为 3.84 mg/g 、皂化值(KOH)为 14.34 mg/g ,催化剂结焦量为 4.3 g (原料为 50 g),液体产物主要成分是芳香烃类化合物(71.09%),其他化合物含量均较少。

三油酸甘油酯、单油酸甘油酯的转化率较高,但液体产物品质较差,其主要成分是芳香烃类化合物;软脂酸、硬脂酸和单硬脂酸甘油酯的转化率较低,液体产物品质较佳,其主要成分以芳香烃为主,链烃类次之。推测上述原料裂化主要发生芳构化、氢转移和脱氧反应,并对芳香烃和炔烃有较高的选择性。

参考文献:

- [1] HEW K L, TAMIDI A M, YUSUP S, et al. Catalytic cracking of bio-oil to organic liquid product (OLP)[J]. *Bioresource Technol*, 2010, 101(22): 8855-8858.
- [2] CZERNIK S, BRIDGWATER A V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil[J]. *Energ fuel*, 2004, 18(2): 590-598.
- [3] SADEGHBEIGI R. Fluid catalytic cracking handbook[M]. Houston, TX: Gulf Publishing Company, 1995.
- [4] ADJAYE J D, KATIKANENI S P R, BAKSHI N N. Catalytic conversion of a biofuel to hydrocarbons: effect of mixtures of HZSM-5 and silica-alumina catalysts on product distribution[J]. *Fuel Process Technol*, 1996, 48(2): 115-143.
- [5] 丘彦明, 徐贤伦, 刘淑文. 国内外植物油酯催化加氢研究现状及发展趋势[J]. *中国油脂*, 2002, 27(3): 39-42.
- [6] 黄世丰, 陈国, 方柏山. 酯化及转酯化法制备生物柴油过程中催化剂的研究进展[J]. *化工进展*, 2008(4): 508-514.
- [7] NAMASIVAYAM A M, KORAKIANITIS T, CROOKES R J, et al. Biodiesel, emulsified biodiesel and dimethyl ether as pilot fuels for natural gas fuelled engines[J]. *Appl Energ*, 2010, 87(3): 769-778.
- [8] THOMAS C L, HICKEY J, STECKER G. Chemistry of clay cracking catalysts[J]. *Ind Eng Chem*, 1950, 42(5): 866-871.
- [9] TAMELE M W. Chemistry of the surface and the activity of alumina-silica cracking catalyst [J]. *Discuss Faraday Soc*, 1950, 8: 270-279.
- [10] CORMA A, GRANDE M S, GONZALEZ-ALFARO V, et al. Cracking activity and hydrothermal stability of MCM-41 and its comparison with amorphous silica-alumina and a USY zeolite[J]. *J Catal*, 1996, 159(2): 375-382.

(下转第37页)

参考文献:

- [1] 封铎, 张锦丽, 李向阳, 等. 黑芝麻的营养成分及保健价值研究进展[J]. 粮油食品科技, 2018, 26(5): 36-41.
- [2] 孙丰婷, 孙风光. 芝麻和芝麻油的质量标准研究及思考[J]. 农业与技术, 2017(16): 246-252.
- [3] 赵薇, 刘翠玲, 孙晓荣, 等. 芝麻油品质检测方法的研究现状与分析[J]. 中国酿造, 2014, 33(3): 9-12.
- [4] 刘伟, 张敏, 张然, 等. 植物油掺伪检验技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2017(5): 21-26.
- [5] 张倩, 安明哲, 谢正敏, 等. 浓香型白酒中几种重要风味物质碳稳定同位素的测定[J]. 酿酒科技, 2018(6): 117-120.
- [6] 余僧, 李熠, 宋洪波, 等. 稳定同位素技术在蜂蜜真实性溯源中的研究进展[J]. 食品工业科技, 2018, 39(17): 300-304, 308.
- [7] 庞荣丽, 王书言, 王瑞萍, 等. 同位素技术在水果及制品产地溯源中的应用研究进展[J]. 果树学报, 2018, 35(6): 747-759.
- [8] BONTEMPO L, PAOLINI M, FRANCESCHI P, et al. Characterisation and attempted differentiation of European and extra - European olive oils using stable isotope ratio analysis[J]. Food Chem, 2019, 276: 782-789.
- [9] PORTARENA S, BALDACCHINI C, BRUGNOLI E. Geographical discrimination of extra - virgin olive oils from the Italian coasts by combining stable isotope data and carotenoid content within a multivariate analysis [J]. Food Chem, 2017, 215: 1-6.
- [10] PAOLINI M, BONTEMPO L, CAMIN F. Compound - specific $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ analysis of olive oil fatty acids[J]. Talanta, 2017, 174: 38-43.
- [11] 朱绍华, 张帆, 王美玲, 等. 稳定同位素质谱法鉴别茶油中掺杂玉米油研究[J]. 中国食物与营养, 2013, 19(3): 8-10.
- [12] 金青哲, 谢峰, 丁志华, 等. 花生油和玉米油掺合物的碳同位素比值质谱法检测研究[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(5): 95-99.
- [13] 吴玉鑫, 董浩, 王超, 等. 商品植物油的稳定碳、氢同位素比值的测定[J]. 现代食品科技, 2016(11): 323-327.
- [14] 李安, 马红枣, 潘立刚, 等. 稳定同位素比值质谱法鉴别猪油中掺杂石蜡的研究初探[J]. 中国油脂, 2017, 42(3): 88-90, 94.
- (上接第26页)
- [11] FRILETTE V J, WEISZ P B, GOLDEN R L. Catalysis by crystalline aluminosilicates I. Cracking of hydrocarbon types over sodium and calcium "X" zeolites[J]. J Catal, 1962, 1(4): 301-306.
- [12] SHI J, ZHAO G, TENG J, et al. Morphology control of ZSM - 5 zeolites and their application in cracking reaction of C4 olefin[J]. Inorga Chem Front, 2018, 5(11): 2734-2738.
- [13] BUZETZKI E, SIDOROVÁ K, CVENGROŠOVÁ Z, et al. Effects of oil type on products obtained by cracking of oils and fats[J]. Fuel Process Technol, 2011, 92(10): 2041-2047.
- [14] ADAM J, ANTONAKOU E, LAPPAS A, et al. In situ catalytic upgrading of biomass derived fast pyrolysis vapours in a fixed bed reactor using mesoporous materials [J]. Micropor Mesopor Mat, 2006, 96(1/2/3): 93-101.
- [15] 马文超, 陈娇娇, 王铁军, 等. 生物油模型化合物催化裂解机理[J]. 农业工程学报, 2013, 29(9): 207-213.
- [16] 崔君君, 苏有勇, 王朝玮, 等. 小桐子油气相催化裂化制备生物基燃油的试验研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(11): 45-48.
- [17] MENTZEL U V, HOLM M S. Utilization of biomass: conversion of model compounds to hydrocarbons over zeolite H - ZSM - 5[J]. Appl Catal A: Gen, 2011, 396(1/2): 59-67.
- [18] MORTENSEN P M, GRUNWALDT J D, JENSEN P A, et al. A review of catalytic upgrading of bio - oil to engine fuels[J]. Appl Catal A: Gen, 2011, 407(1/2): 1-19.
- [19] GAYUBO A G, AGUAYO A T, ATUTXA A, et al. Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM - 5 zeolite. I. Alcohols and phenols [J]. Ind Eng Chem Res, 2004, 43(11): 2610-2618.
- [20] SMITH M B, MARCH J. March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure [M]. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2007.
- [21] DEISCHTER J, SCHUTE K, NEVES D S, et al. Aromatisation of bio - derivable isobutyraldehyde over HZSM - 5 zeolite catalysts[J]. Green Chem, 2019, 21(3): 1710-1717.