

煅烧 Mg - Al 水滑石催化油脂裂化的性能研究

王瑞娜, 苏有勇, 徐惠媛, 闫红心, 何向阳

(昆明理工大学 现代农业工程学院, 昆明 650500)

摘要:旨在为固体碱催化剂催化油脂裂化制备生物基燃料油提供参考, 采用共沉淀法制备 Mg - Al 水滑石, 煅烧后作为催化剂, 催化菜籽油裂化制备生物基燃料油。采用 XRD、FT - IR、SEM 等分析方法对催化剂进行表征分析, 并通过对其催化油脂裂化液体产物收率、酸值、皂化值的分析, 对其催化性能进行评价, 同时采用 GC - MS 分析了液体产物的组成。结果表明: 当催化裂化温度为 470 °C, 镁铝比为 3:1 时, 液体产物的收率 (60.20%) 较高, 酸值 (KOH) (1.1 mg/g) 和皂化值 (KOH) (9.3 mg/g) 较低; 催化剂的最佳使用次数为 5 次; 催化剂的镁铝比为 3:1 时, 液体产物的烷烃和烯烃含量较高。煅烧后的 Mg - Al 水滑石虽然部分结构遭到破坏, 但仍具有很高的结晶度和碱活性, 在一定程度上提高了生物基燃料油的品质。

关键词:水滑石; 催化裂化; 油脂; 生物基燃料油

中图分类号: TQ517; TQ645

文献标识码: A

文章编号: 1003 - 7969 (2022) 10 - 0061 - 05

Performance of calcined Mg - Al hydrotalcite as catalyst for oil cracking

WANG Ruina, SU Youyong, XU Huiyuan, YAN Hongxin, HE Xiangyang

(Faculty of Modern Agricultural Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: In order to provide a reference for the preparation of bio - based fuel oil by oil cracking catalyzed with solid base catalyst, the Mg - Al hydrotalcite was prepared by co - precipitation method, and then was calcined. The calcined Mg - Al hydrotalcite was used as catalyst to produce bio - based fuel oil by oil cracking. The catalyst was characterized by XRD, FT - IR and electron microscope, and its catalytic performance was evaluated by analyzing the yield, acid value and saponification value of liquid product produced by oil cracking. In addition, the composition of the liquid product was analyzed. The results showed that under the conditions of cracking temperature 470 °C and ratio of magnesium to aluminum in catalyst 3:1, the yield of liquid product (60.20%) was higher, the acid value (1.1 mgKOH/g) and saponification value (9.3 mgKOH/g) of liquid product were lower. The optimal using times of catalyst were 5. The contents of alkanes and olefins in the liquid product were higher when the ratio of magnesium to aluminum in the catalyst was 3:1. Although part of the structure of calcined Mg - Al hydrotalcite was destroyed, it still had high crystallinity and alkali activity, which improved the quality of bio - based fuel oil to a certain extent.

Key words: hydrotalcite; catalytic cracking; oil; bio - based fuel oil

生物质作为一种可再生能源, 因其氮、硫含量少, 对环境污染小备受关注^[1-3]。随着化石能源使

用不断增加, 环境污染加剧, 对污染较小、可再生的生物质能源的研究不断增多, 特别是对利用生物质油脂制备生物基燃料油的研究不断深入。利用制备的生物基燃料油代替化石能源, 不仅缓解了能源压力, 而且减少了对环境的污染^[4-6]。油脂制备生物基燃料油的方式有很多种, 其中催化裂化是在高温和催化剂的共同作用下使油脂发生裂化, 转变为裂

收稿日期: 2021 - 08 - 09; 修回日期: 2022 - 04 - 28

作者简介: 王瑞娜 (1994), 女, 硕士研究生, 研究方向为生物质能转换与利用 (E-mail) 18838473965@163.com。

通信作者: 苏有勇, 教授, 博士 (E-mail) 497611561@qq.com。

化气、汽油和柴油等的过程。与热裂化相比,催化裂化的液体产物产率高,辛烷值高,稳定性较好,并且气体产物燃烧性能较好^[7-9]。用于催化裂化的催化剂种类很多,其中碱性催化剂涉及的领域非常广泛,但液体碱催化剂存在着催化剂不能重复使用,后续处理烦琐、污染环境等弊端,因此近年来有不少学者致力于固体碱的开发研究。在固体碱的开发研究中,尤以金属复合氧化物最具优势,其特点是催化活性较高、溶解流失很少、重复利用性能较好、后续处理简单。由于固体碱催化剂的腐蚀性较小、易分离,并且易于重复使用,因此在化工产品中受到了广泛关注^[10-12]。

水滑石制成的 Mg-Al 混合氧化物由于其高表面积和热稳定性以及可调节的碱性,被认为是比较有前途的催化剂和催化剂载体^[13]。Mg-Al 水滑石的应用十分广泛^[14-17],如:在水污染治理中主要应用于处理印染废水和重金属废水;在大气污染治理中主要用于脱除酸性气体和其他有害气体等;还可以用于降解废弃塑料;在催化裂化方面可用于制备生物基燃料油的催化剂。

Mg-Al 水滑石的制备方法主要有^[18-20]:①共沉淀法。该方法应用比较广泛,但制备过程比较烦琐。②水热合成法。该方法反应速度较快,但在常规条件下难以实现。③离子交换法。该方法反应时间较短,但使用时有局限性。④焙烧还原法。该方法消除了其他金属离子的影响,但却容易出现结晶不好的现象。由于共沉淀法合成的水滑石结晶度高,催化活性较好,对制备条件的要求较低,成功率较高,所以本实验采用共沉淀法制备 Mg-Al 水滑石,并在 550 °C 条件下煅烧后作为催化油脂裂化的催化剂。通过催化油脂裂化实验以及对催化剂的表征分析,确定最佳的裂化反应温度和水滑石镁铝的最佳比例,并对其催化油脂裂化的液体产物的成分和相对含量进行分析,以期对 Mg-Al 水滑石催化油脂裂化制备生物基燃料油的研究和应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

菜籽油,酸值(KOH)0.8 mg/g,皂化值(KOH)186.5 mg/g,呈淡黄色,成都红旗油脂有限公司。Mg(NO₃)₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O、Na₂CO₃、NaOH 均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

DF-101S 磁力搅拌器,河南予华仪器有限公司;SRJK-2-13 高温管式炉,北京市永光明医疗仪器有限公司;FDR-0831 制冷机,长沙富兰德实验仪器有限公司;D8 Advance X 射线衍射仪

(XRD),德国 Bruker 公司;210 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),美国热电公司;钨灯丝扫描电镜(SEM),日本 JEOL 公司;气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),美国 Finnigan 质谱公司。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备

采用共沉淀法制备 Mg-Al 水滑石。将 Mg(NO₃)₂·6H₂O 和 Al(NO₃)₃·9H₂O 按一定物质的量比溶解在蒸馏水中得到溶液 A,NaOH 和 Na₂CO₃ 按物质的量比 1:1 混合溶解在蒸馏水中得到溶液 B,把溶液 B 缓慢加入溶液 A 中,边加边搅拌,调节溶液的 pH 为 9.5 左右,并在室温下搅拌 3 h。然后把溶液放入反应釜中,于 105 °C 放置 18 h,取出后过滤,洗涤沉淀至中性。然后将沉淀放入烘箱内烘干,得 Mg-Al 水滑石,最后放入马弗炉于 550 °C 煅烧 3 h,得到催化剂。

1.2.2 催化剂表征

XRD 表征:采用 Cu K α 射线测试,扫描角度 5°~90°,扫描步幅 0.01°,管压 40 kV。

FT-IR 表征:采用 KBr 压片,测试光谱范围 400~4 000 cm⁻¹。

SEM 表征:先对催化剂进行分散和镀金处理,然后对其晶貌和结构进行扫描,SEM 加速电压 30.0 kV,工作距离 5.00 mm。

1.2.3 油脂的催化裂化

在实验室自制的催化裂化固定床装置上进行油脂的催化裂化实验,以评价催化剂的催化性能。将 35 g 煅烧后的 Mg-Al 水滑石放入石英管内,然后一起放入高温管式炉中,打开加热装置,设置所需要的温度,当达到所需反应温度时,保持 0.5 h 左右,保证管内水蒸气蒸干后,通过蠕动泵以 1.06 h⁻¹ 的质量空速向石英管内通入 50 g 菜籽油,进行催化裂化反应至原料反应完全,反应后的液体产物通过冷凝装置收集,气体产物进入气体收集装置,待实验完成后,分别记录下液体产物的质量和产气量。按下式计算液体产物收率(Y)。

$$Y = m_1/m_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 为反应前油的质量,g; m_1 为液体产物去除水后的质量,g。

1.2.4 液体产物分析

1.2.4.1 理化性质

酸值的测定参照 GB/T 264—1983,皂化值的测定参照 GB/T 5534—2008。

1.2.4.2 组成成分

采用 GC-MS 对液体产物的组成成分进行分析,

分析条件:升温程序为起始温度 50℃,保持 3 min,以 10℃/min 升到 100℃,保持 5 min,以 10℃/min 升到 180℃,以 20℃/min 升到 280℃,保持 5 min;流量 1.0 mL/min;电离能 7.0 eV;离子源温度 200℃。

2 结果与讨论

2.1 不同镁铝比催化剂的表征

2.1.1 XRD

不同镁铝比催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 可以看出,煅烧后的 Mg-Al 水滑石有几个较为明显的特征峰,呈现出典型的水滑石层状结构,说明合成的催化剂规整性好,结晶度高。随着镁铝比的增加,位于前面的一些杂峰强度逐渐降低,后面峰的强度逐渐增强。因为 Mg^{2+} 体积比 Al^{3+} 的大, Mg^{2+} 含量增多时晶体的层间距增大,比表面积增加。此外,由于高温煅烧的缘故,随着层板间结晶水、碳酸根及氢氧根的脱除,导致晶间距离的改变,使水滑石的有序堆积被破坏。

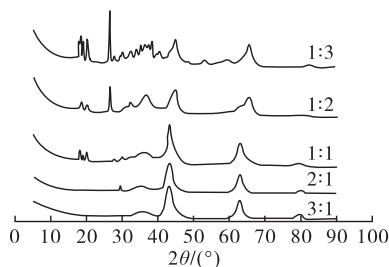


图 1 不同镁铝比催化剂的 XRD 图谱

2.1.2 FT-IR

不同镁铝比催化剂的 FT-IR 图谱如图 2 所示。从图 2 可以看出, 3460 cm^{-1} 处有一个很宽的吸收峰,是由层板和层间水中的 $-OH$ 的伸缩振动引起的, 1676 cm^{-1} 处的特征峰是由层间水的振动引起的, 1390 cm^{-1} 处的特征峰是由碳酸根离子和 $C=O$ 的对称伸缩振动引起的, $500\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰为 $Mg/Al-O$ 的振动引起的。随着铝含量的减少,峰振动的强度有所降低。煅烧后形成镁铝氧化物,层间水和碳酸根离子的吸收峰减小,但仍存在金属 $-O$ 的吸收峰。随着镁铝比的增加,在 1000 cm^{-1} 处的峰强度逐渐降低,主要由于 Al^{3+} 含量的减少,其对应的峰强度也逐渐降低。

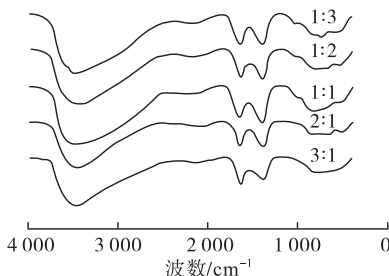


图 2 不同镁铝比催化剂的 FT-IR 图谱

2.1.3 SEM

镁铝比为 3:1 的催化剂 SEM 图如图 3 所示。从图 3 可以看出, Mg-Al 水滑石是由厚度不同的薄片堆积而成,由于高温煅烧的原因,一部分骨架结构遭到破坏。这说明,经过高温煅烧后,水滑石表面形貌发生了变化,这主要是因为高温条件下氢氧化物转换成了氧化物,且层间阴离子脱除,层间出现许多微孔,比表面积增加,所以表面粗糙,形状不规则。

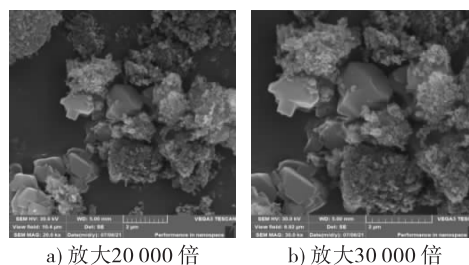


图 3 催化剂的 SEM 图

2.2 催化性能评价

2.2.1 反应温度对催化性能的影响

由催化剂表征分析可知,镁铝比 3:1 时催化剂拥有较高的活性,所以首先选择镁铝比为 3:1 的催化剂进行实验。反应温度对液体产物收率、皂化值和酸值的影响分别如图 4、图 5 所示。

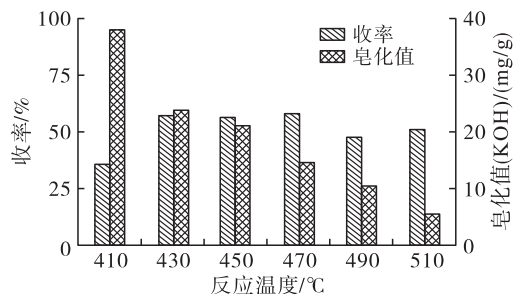


图 4 反应温度对液体产物收率和皂化值的影响

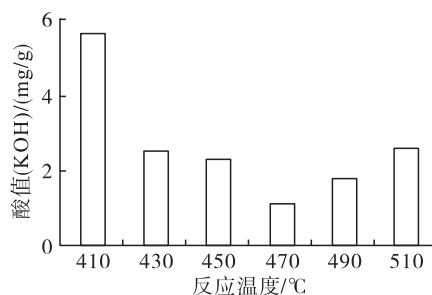


图 5 反应温度对液体产物酸值的影响

从图 4、图 5 可以看出:随着反应温度的升高,液体产物收率呈先升高后降低的趋势,在 470℃ 时达到最大值,为 58.37%;液体产物的皂化值随反应温度升高呈下降趋势,液体产物的酸值(KOH)随反应温度升高呈先降低后升高的趋势,在 470℃ 时达到最低值,为 1.1 mg/g。综合考虑,反应温度太低时部分油脂在管内结焦,裂解不完全,反应温度太高

时产物大部分变成了可燃气,不能通过冷凝装置收集,所以催化裂化的最佳反应温度为 470 ℃。

2.2.2 镁铝比对催化性能的影响

在反应温度为 470 ℃ 时,镁铝比对液体产物收率、皂化值和酸值的影响分别如图 6、图 7 所示。

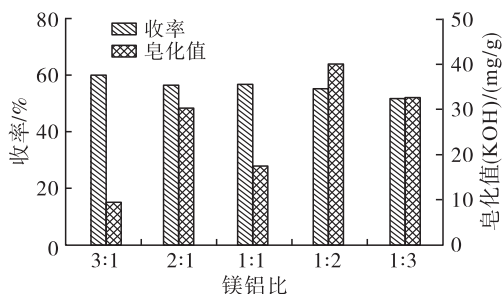


图 6 镁铝比对液体产物收率和皂化值的影响

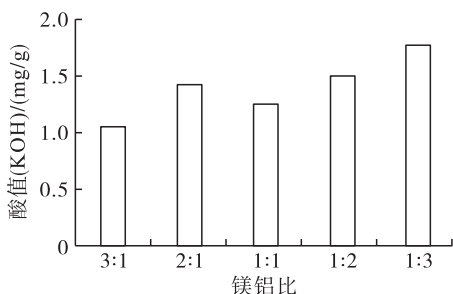


图 7 镁铝比对液体产物酸值的影响

从图 6、图 7 可以看出:随着铝所占比例的增加,液体产物的收率逐渐降低,镁铝比为 3:1 时液体产物的收率最高,为 60.20%;总体上,液体产物酸值随着铝所占比例的增加而不断升高,镁铝比为 3:1 时液体产物酸值(KOH)最小,为 1.1 mg/g;液体产物皂化值的变化没有明显的规律,在镁铝比为 3:1 时,其皂化值(KOH)为 9.3 mg/g。随着镁铝比的增加,催化剂的结晶度提高,比表面积增大,暴露出更多的 Mg-OH,其碱性也逐渐升高,催化油脂中大分子脂肪酸裂解为小分子物质,酸值降低,皂化值最低,液体产物收率升高。综合分析,确定最佳的镁铝比为 3:1,与表征分析结果一致。

2.2.3 重复使用次数对催化性能的影响

催化剂在每次重复使用时需要在 550 ℃ 下进行高温煅烧 3 h,除去催化剂表面残留的油脂和焦炭。在反应温度为 470 ℃、催化剂镁铝比为 3:1 的条件下,重复使用次数对液体产物收率、皂化值和酸值的影响分别如图 8、图 9 所示。

从图 8、图 9 可以看出,随着使用次数的增加,总体上液体产物的收率呈下降趋势,酸值和皂化值在不断升高。这是由于随着催化剂使用次数的增加,催化剂的活性不断降低(每次重复使用前,催化剂要经过高温煅烧,在此过程中催化剂部分骨架结构会遭到破坏,从而使催化剂活性降低),催化剂催

化游离脂肪酸裂化的能力减弱,导致液体产物中的游离脂肪酸增多,酸值和皂化值增高。第 5 次使用时,与第 4 次相比,液体产物收率升高,皂化值降低,可能是高温煅烧使催化剂未暴露的碱性位点暴露出来,起到了短暂增强催化剂活性的作用。为保证液体产物的收率和品质,综合考虑,确定催化剂的最佳使用次数为 5 次。

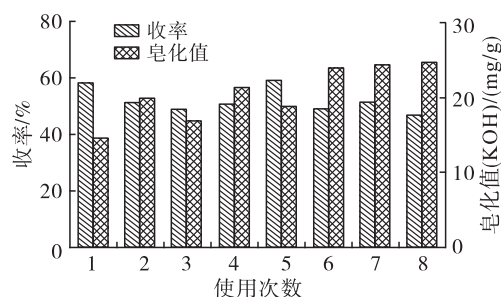


图 8 重复使用次数对液体产物收率和皂化值的影响

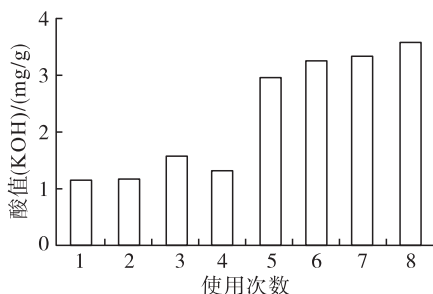


图 9 重复使用次数对液体产物酸值的影响

2.3 液体产物组成

液体产物的主要成分及相对含量见表 1。由表 1 可知,液体产物的主要成分是烯烃和烷烃,油脂在高温和催化剂的双重作用下裂解为大分子含氧化合物,一部分大分子含氧化合物裂解为烃类、水和二氧化碳,另一部分大分子含氧化合物裂解为醇、酯、醛、酮、羧酸和其他产物。随着镁铝比的增加,催化剂的碱性增加,活性增加,促进了液体产物中烷烃、烯烃的生成,镁铝比为 3:1 时,液体产物中烷烃和烯烃的含量最高。

表 1 液体产物的主要成分及相对含量

主要成分	不同镁铝比下的相对含量/%		
	1:3	1:1	3:1
烷烃	30.70	34.46	36.43
烯烃	30.93	30.55	35.22
芳香烃	18.54	17.38	11.89
醇	5.64	6.78	10.21
酯	7.35	4.29	2.49
醛	2.49	2.06	1.00
酮	0.74	0.95	0.32
羧酸	0.72	0.86	0.36
其他	2.89	2.67	2.08

3 结论

以煅烧的 Mg - Al 水滑石为催化剂, 结合其 SEM、XRD、FT - IR 分析, 及其催化裂化性能评价, 通过对其催化油脂裂化的液体产物收率、酸值、皂化值的分析, 得出最佳的催化裂化条件: 反应温度 470 °C, 镁铝比 3:1。在最佳条件下, 液体产物的收率为 60.20%, 酸值 (KOH) 为 1.1 mg/g, 皂化值 (KOH) 为 9.3 mg/g。通过对催化剂重复使用次数的考察, 确定其最佳使用次数为 5 次。煅烧后的 Mg - Al 水滑石虽然结构被破坏, 但高结晶度和碱性使其仍具有很高的活性, 对烷烃和烯烃的生成有很大促进作用, 所以液体产物的成分主要以烷烃和烯烃为主, 燃烧性能良好。

参考文献:

- [1] ANTAR M, LYU D, NAZAR M, et al. Biomass for a sustainable bioeconomy: an overview of world biomass production and utilization[J/OL]. *Renew Sust Energ Rev*, 2021, 139(35): 110691 [2021 - 08 - 01]. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110691>.
- [2] 王久臣, 戴林, 田宜水, 等. 中国生物质能产业发展现状及趋势分析[J]. *农业工程学报*, 2007, 23(9): 276 - 282.
- [3] 陈伦刚, 赵聪, 张浅, 等. 国外生物液体燃料发展和示范工程综述及其启示[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(13): 8 - 15.
- [4] HU X, GHOLIZADEH M. Progress of the applications of bio - oil[J/OL]. *Renew Sust Energ Rev*, 2020, 134: 110124 [2021 - 08 - 01]. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110124>.
- [5] REN J, LIU Y L. Progress and prospects of produced gas utilization from biomass tar reforming[J/OL]. *J Hazard Mater*, 2020, 1: 100008 [2021 - 08 - 01]. <https://doi.org/10.1016/j.hazl.2020.100008>.
- [6] 姚志龙, 闵恩泽. 废弃食用油脂的危害与资源化利用[J]. *天然气工业*, 2010, 30(5): 123 - 128.
- [7] 田华, 李春义, 杨朝合, 等. 棕榈油的催化转化研究[J]. *石油学报(石油加工)*, 2008, 24(3): 256 - 262.
- [8] TWAIQ F, MOHAMAD A R, BHATIA S. Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals[J]. *Fuel Process Technol*, 2004, 85(11): 1283 - 1300.
- [9] 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.
- [10] VÉDRINE J C. Importance, features and uses of metal oxide catalysts in heterogeneous catalysis[J]. *Chin J Catal*, 2019, 40(11): 1627 - 1636.
- [11] 韦玉丹, 张树国, 李贵生, 等. 近十年固体超强碱催化剂的研究进展[J]. *催化学报*, 2011, 32(6): 891 - 898.
- [12] 蒋绍亮, 章福祥, 关乃佳. 固体碱催化剂在催化反应中的应用进展[J]. *石油化工*, 2006(1): 1 - 10.
- [13] ZHENG L, XIA S, HOU Z, et al. Transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over Mg - Al hydrotalcites[J]. *Chin J Catal*, 2014, 35(3): 310 - 318.
- [14] 朱清, 李成胜, 余璐, 等. 镁铝水滑石的改性及其脱色性能的研究[J]. *化工时刊*, 2018, 32(1): 1 - 4.
- [15] 黄博文, 吕荣宾, 陈建钧, 等. 镁铝水滑石的合成及其在废水脱磷中的应用研究[J]. *高校化学工程学报*, 2018, 32(3): 683 - 689.
- [16] 任庆利, 刘斌, 陈维, 等. 镁铝水滑石阻燃料的研究[J]. *绝缘材料*, 2003, 36(5): 17 - 19.
- [17] NAKAMURA T, FUJIWARA T, OGATA F, et al. Synthesis of novel Mg - Al - Fe - type hydrotalcite with various Mg/Al/Fe ratios and its selective adsorption of As (V) from water[J/OL]. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9(1): 104557 [2021 - 08 - 01]. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104557>.
- [18] 吴雁, 王豪, 钟婷, 等. 不同方法合成的镁铝水滑石的表征及其催化原油酯化脱酸性能[J]. *石油学报(石油加工)*, 2011, 27(5): 687 - 693.
- [19] BHAVANI A G, WANI T A, MA'ARUF A, et al. Effect of ageing process on crystal morphology of Co - Mg - Al hydrotalcite[J]. *Mater Today: Proceed*, 2021, 44: 2277 - 2282.
- [20] PARK S, KWON D, KANG J Y, et al. Influence of the preparation method on the catalytic activity of Mg - Al hydrotalcites as solid base catalysts[J]. *Green Energy Environ*, 2019, 4(3): 287 - 292.