

油脂化工

小桐子油气相催化裂化制备生物基燃油的试验研究

崔君君, 苏有勇, 王朝玮, 徐天宇, 孙浩伟

(昆明理工大学 现代农业工程学院, 昆明 650500)

摘要:以小桐子油为原料、HY分子筛为催化剂,在实验室自制小型固定床反应器中开展油脂气相催化裂化的研究,重点考察反应温度及质量空速对小桐子油气相催化裂化效果的影响。结果表明,在原料50 g、催化剂15 g时,气相催化裂化的最佳条件为:反应温度475℃,质量空速6.99 h⁻¹。在最佳条件下,小桐子油的转化率为54.36%,液体产物的酸值(KOH)为14.06 mg/g,液体产物成分多为芳香族化合物。

关键词:小桐子油;HY分子筛;催化裂化;燃料油

中图分类号:TS225.1;059

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)11-0045-04

Preparation of bio-based fuel by gas phase catalytic cracking of *Jatropha curcas* oil

CUI Junjun, SU Youyong, WANG Chaowei, XU Tianyu, SUN Haowei

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

Abstract: Gas phase catalytic cracking of *Jatropha curcas* oil catalyzed by HY zeolite in self-made mini fixed-bed reactor was investigated. The influences of reaction temperature and mass space velocity on the gas phase catalytic cracking effect of *Jatropha curcas* oil were studied. The results showed that under the conditions of material mass 50 g, catalyst dosage 15 g, reaction temperature 475℃ and mass space velocity 6.99 h⁻¹, the conversion rate of *Jatropha curcas* oil was 54.36%, and the acid value of the liquid products was 14.06 mgKOH/g. Most of the liquid product components were aromatic compounds.

Key words: *Jatropha curcas* oil; HY zeolite; catalytic cracking; fuel oil

能源是人类进步的重要基础,随着经济的不断发展,石油资源日渐枯竭,世界各国对可再生能源开发利用的步伐不断加快。其中生物质能在可再生能源中占有重要的地位,而油脂作为一种常见的生物质原料,因其良好的可再生性以及不受地域条件影响等优良特性,被人们所广泛关注,成为众多科研工作者深入研究的对象^[1-4]。

小桐子油作为燃料,成本较低,而且副产品种类丰富,利用价值高,有很高的经济价值^[5]。但是,小桐子油特殊的物理化学性质成为制约其作为柴油机

燃料的重要因素^[6]。小桐子油的处理方法包括酯交换法和裂解法。然而酯交换法制备的生物柴油存在一定的缺陷,如含氧量高、热值比石化柴油低9%~13%等,这些都限制了生物柴油的发展^[7]。随着催化裂化技术的成熟,使得小桐子油催化裂化制备生物基燃料油成为可能。早期催化剂采用的是氧化硅、氧化镁和氧化铝等^[8-9],随着研究的深入,HY分子筛作为催化剂的活性组元,在工业上得到广泛应用,尤其是在炼油工业中发挥了重要作用^[10]。HY分子筛是石化领域广泛应用的催化剂之一,是人工合成的具有金刚石型面心立方晶格的硅酸盐晶体结构的八面体结构分子筛^[11-12]。陈洁^[13]采用转锥式反应器对大豆油进行催化裂化研究,产物质接近石化柴油。从于凤文等^[7]对裂解硬脂酸钠的试验中可以看出,温度对反应产物有着重要

收稿日期:2018-03-21;修回日期:2018-08-21

基金项目:国家自然科学基金(51466004)

作者简介:崔君君(1993),女,硕士研究生,主要从事生物质能转换与利用方面的研究工作(E-mail)1158629502@qq.com。

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

的影响。

本文以小桐子油为原料和 HY 分子筛为催化剂,在自制小型固定床反应器中开展油脂气相催化裂化的研究,重点考察反应温度及质量空速对小桐子油气相催化裂解效果的影响,以为油脂催化裂

化制备燃料油提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用小桐子油为云南省小桐子经压榨获得,其理化指标见表 1。

表 1 小桐子油基本理化指标

酸值(KOH)/(mg/g)	密度/(g/cm ³)	黏度/(mm ² /s)	总脂肪酸含量/%	碳含量/%	氢含量/%	氧含量/%
6.38	0.872 1	51.761	82.78	79.01	10.94	11.33

HY 分子筛,氢氧化钾(分析纯),95% 乙醇,酚酞指示剂。

自制催化裂化试验装置,包括进料系统、反应系

统、冷凝系统、液体产物收集系统、轻烃气体收集系统 5 部分,如图 1 所示。

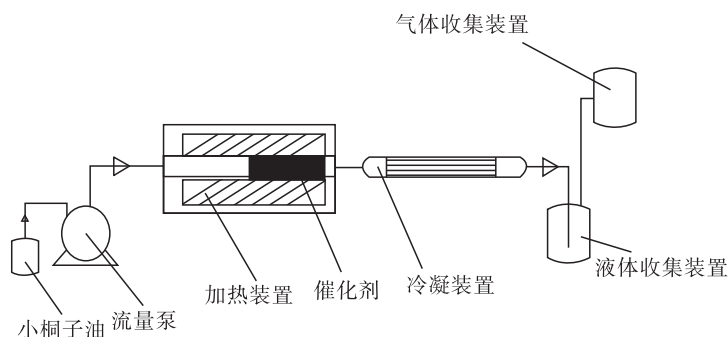


图 1 催化裂化试验装置

1.2 试验方法

1.2.1 小桐子油的催化裂化反应

填充 15 g HY 分子筛催化剂于试验装置高温反应釜中,小桐子油(50 g)在泵作用下以一定的流速进入反应釜中,反应釜内保持恒定温度,进入的小桐子油首先进行汽化,以气相形式在催化剂表面进行催化裂化反应。产生的可凝气体经冷凝系统进入液体产物收集系统,不可凝气体进入气体收集装置,还有部分残余焦炭附着在催化剂上。以生成的液态产物产量考察小桐子油的转化率,计算公式如下。

$$\varepsilon = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\%$$

式中: ε 为转化率,% ; m 为小桐子油质量,g; m_1 为生成液态产物的质量,g; m_2 为生成水的质量,g。

1.2.2 液体产物品质分析

1.2.2.1 液体产物酸值测定

酸值的测定依据 GB/T 5530—2005《动植物油脂 酸值和酸度的测定》的热乙醇法。

1.2.2.2 液态产物成分分析

液态油脂产物采用美国 Finnigan 质谱公司 TRACE DSQ 气相色谱-质谱联用仪进行分析。分析条件:DB-5 型分析柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气为高纯氮;流速为 1.0 mL/min;离子源为 EI;GC-MS 起始温度 35 °C,保持 5 min,10 °C/min

升温到 150 °C,保持 2 min,2 °C/min 升温到 240 °C,离子源温度为 200 °C^[14]。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对小桐子油转化率及液体产物酸值的影响

在质量空速为 6.99 h⁻¹ 的条件下,反应温度对小桐子油转化率的影响如图 2 所示,对液体产物酸值的影响如图 3 所示。

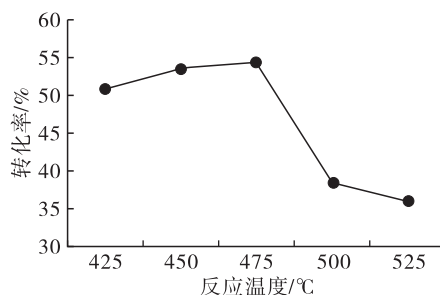


图 2 反应温度对转化率的影响

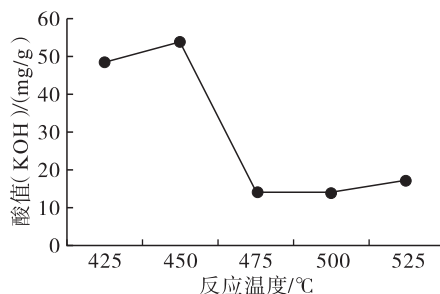


图 3 反应温度对液体产物酸值的影响

由图2、图3可知,转化率和酸值均与反应温度呈负相关。当反应温度较低时,催化剂未能达到催化温度,虽然反应得到的液体产物较多,但是液体产品酸值较高,没有达到小桐子油催化裂化的目的。在反应温度达到475℃时,转化率为54.36%,维持在较高水平,此时,液体产物酸值(KOH)已降至14.06 mg/g。随着反应温度的逐渐升高,催化剂逐步抵达催化温度,碳正离子反应加剧,碳链断裂情况加剧,C₁~C₄产物相应增多,造成转化率下降。同时,脂肪酸羧基脱氧加剧,液体产物酸值有所降低。

2.2 质量空速对小桐子油转化率及液体产物酸值的影响

在反应温度为475℃时,质量空速对小桐子油转化率的影响如图4所示,对液体产物酸值的影响如图5所示。

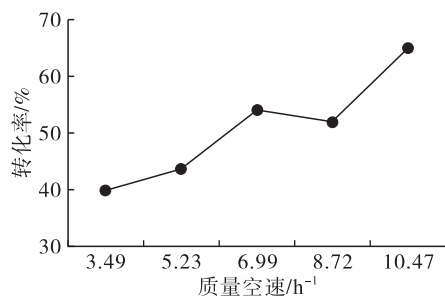


图4 质量空速对转化率的影响

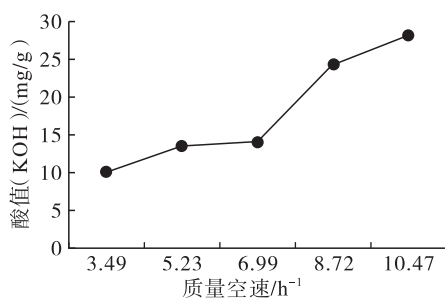


图5 质量空速对液体产物酸值的影响

从图4、图5可知,小桐子油转化率和液体产物酸值均随质量空速的增大而增加。随着质量空速不断增大,原料小桐子油蒸汽与催化剂接触不够充分,反应停留时间缩短,碳碳键断裂程度减小,使得液态产物增加。同时,酯基断裂成羧基和醇后,羧基和羟基在催化剂表面继续进行脱氧反应并不完全,液体产物的酸值变大。

2.3 液体产物成分分析

综合考虑小桐子油催化裂化转化率和液体产物品质等因素,最终选取反应温度475℃、质量空速6.99 h⁻¹为HY分子筛催化裂化小桐子油的最佳反应条件。最佳条件下,小桐子油的转化率为54.36%,液体产物的酸值(KOH)为14.06 mg/g。

对在最佳反应条件下所得的液体产物进行GC-MS成分分析,结果见图6。

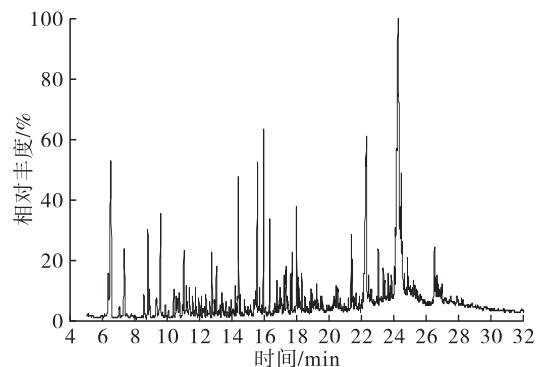


图6 液体产物总离子流图

由图6可知,液体产物的主要成分为芳香族化合物,相对含量45.58%;其他成分包括酸类化合物(相对含量31.49%)、酯类化合物(相对含量7.44%)、烷烃化合物(相对含量达7.15%)以及少量酮类化合物、醇类化合物、醛类化合物、烯烃和炔烃。产物中产品种类繁多,成分复杂,其中主要成分及其含量见表2。

表2 液体产物的主要成分及相对含量

保留时间/min	成分	含量/%
6.37	乙基苯	1.26
6.52	间二甲苯	5.07
7.36	对二甲苯	1.95
8.81	3-乙基甲苯	1.65
9.59	1,2,3-三甲苯	2.17
11.03	茚满	0.98
12.77	4-乙烯基-1,2-二甲基-苯	0.94
14.39	萘	2.07
15.56	十五烷	2.16
15.94	1-亚乙基-1H-茚	2.19
16.33	2-甲基萘	1.07
17.34	1,7-二甲基萘	1.00
17.69	2,6-二甲基萘	0.94
17.97	正十七烷	1.58
22.27	正十六烷酸	6.68
24.22	反式-9-十八碳烯酸	17.06
24.43	9,12,15-十八碳三烯酸	3.71

3 结论

在小桐子油气相催化裂化制备生物基燃料油的试验中,以50 g小桐子油为原料,15 g HY分子筛为催化剂,通过单因素试验,确定最佳工艺参数为反应温度475℃、质量空速6.99 h⁻¹。在最佳条件下,小桐子油的转化率为54.36%,液体产物酸值(KOH)为14.06 mg/g。液体产物种类繁多,其中芳香族化合物相对含量最高,达45.58%,其他为酸类化合物

(相对含量 31.49%)、酯类化合物(相对含量 7.44%)、烷烃化合物(相对含量 7.15%)以及少量酮类化合物、醇类化合物、醛类化合物、烯烃和炔烃。

参考文献:

- [1] 梁斌. 生物柴油的生产技术[J]. 化工进展, 2005, 24(6): 577-585.
- [2] 闵恩泽. 利用可再生油料资源发展生物炼油化工厂[J]. 化工学报, 2006, 57(8): 1739-1745.
- [3] 朱建良, 张冠杰. 国内外生物柴油研究生产现状及发展趋势[J]. 化工时刊, 2004, 18(1): 23-27.
- [4] 孙玉秋, 陈波水, 孙玉丽, 等. 植物油黏温特性及流变特性研究[J]. 内燃机, 2009(2): 52-58.
- [5] 罗福强, 王子玉, 梁昱, 等. 作为燃油的小桐子油的物化性质及黏温特性[J]. 农业工程学报, 2010, 26(5): 227-231.
- [6] 罗萍, 罗文扬, 赵伟强, 等. 麻疯树的研究、利用现状及面临的问题[J]. 中国园艺文摘, 2009, 10(10): 135, 172-174.
- [7] 于凤文, 王玮瑾, 高龙超, 等. 熔融碱裂解硬脂酸钠制备烃类液体燃料油的初步研究[J]. 太阳能学报, 2015, 36(3): 684-689.
- [8] MAHER K D, BRESSLER D C. Pyrolysis of triglyceride

materials for the production of renewable fuels and chemicals[J]. Bioresour Technol, 2007, 98: 2351-2368.

- [9] VONGHIA E, BOOCOCK D G B, KONAR S K, et al. Pathways for the deoxygenation of triglycerides to aliphatic - hydrocarbons over activated alumina [J]. Energy Fuels, 1995, 9(6): 1090-1096.
- [10] KIRUMAKKI S R, NAGARAJU N, NARAYANAN S. A comparative esterification of benzylalcohol with acetic acid over zeolites H β , HY and HZSM-5 [J]. Appl Catal A Gen, 2004, 273: 1-9.
- [11] SATO K, NISHIMURA Y N, MATSUBAYASHI N, et al. Structural changes of Y zeolites during ion exchange treatment: effects of Si/Al ratio of the starting NaY [J]. Micropor Mesopor Mat, 2003, 59(2): 133-146.
- [12] 福平, 吴维成, 蒋宗轩, 等. CuNaY 分子筛上汽油馏分中含硫组分的选择吸附及其红外光谱研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26: 2351-2353.
- [13] 陈洁. 旋转锥式反应器催化大豆油裂解制备可再生燃料油[J]. 太阳能学报, 2011, 32(3): 354-357.
- [14] 曹茂灵, 苏有勇, 何小玲, 等. 小桐子油非临氢催化裂化制备燃料油的研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(3): 48-52.

(上接第 27 页)

- [2] GANGURDE A B, ALI M T, PAWAR J N, et al. Encapsulation of vitamin E acetate to convert oil to powder microcapsule using different starch derivatives [J]. J Pharmac Invest, 2016, 47(6): 1-16.
- [3] 李志强, 任彦荣. 微胶囊技术及其应用研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2004, 2(6): 19-23, 31.
- [4] ALBERTT K, TOTH C, VERASZTO B, et al. Microencapsulation analysis based on membrane technology: basic research of spherical, solid precursor microcapsule production [J]. Period Polytech Chem Eng, 2015, 60(1): 49-53.
- [5] 吴晓, 王珺, 霍乃蕊. 微胶囊技术及其在食品工业中的应用[J]. 食品工程, 2011(1): 3-6, 20.
- [6] 李莹, 靳焯, 黄少磊, 等. 微胶囊技术的应用及其常用壁材[J]. 农产品加工, 2008(1): 65-68.
- [7] 罗秦, 孙强, 叶欣, 等. 粗大鲢油的精制及其脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂, 2014, 39(7): 5-8.
- [8] 胡代花. 超声辅助提取大鲢肝脏油脂及其脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂, 2017, 42(6): 12-15.
- [9] ASLIBEKYAN S, JENSEN M K, CAMPOS H, et al. Ge-

netic variation in fatty acid elongases is not associated with intermediate cardiovascular phenotypes or myocardial infarction [J]. Eur J Clin Nutr, 2012, 66: 353-359.

- [10] JAMES J, GREG C, ELIZABETH H, et al. Nutrition, brain aging and neurodegeneration [J]. J Neurosci, 2009, 29(41): 12795-12801.
- [11] 路宏波. 富多不饱和脂肪酸鱼油的微胶囊化研究[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2008.
- [12] 王苗苗, 罗庆华, 王海磊, 等. 酶解法提取大鲢尾部油的工艺研究[J]. 中国油脂, 2015, 40(4): 6-10.
- [13] 王苗苗. 大鲢肌肉营养成分分析与尾脂油制备技术研究[D]. 湖南 张家界: 吉首大学, 2015.
- [14] 王寒, 于华忠, 罗庆华, 等. 响应面法优化大鲢油微胶囊制备工艺[J]. 中国油脂, 2017, 42(9): 106-111.
- [15] 李景彤. 红松松仁油微胶囊的制备及生理功能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [16] PATRICIA C, ÁNGELI L C, MERCEDES L, et al. Influence of the microencapsulation on the quality parameters and shelf-life of extra-virgin olive oil encapsulated in the presence of BHT and different capsule wall components [J]. Food Res Int, 2012, 45(1): 256-261.