

基于改性 Pt/SAPO-11 催化废猪油制备航空煤油的工艺优化

胡良栋, 陈玉保, 高燕妮, 张文杰, 李睿帆, 庄诗韵, 赵兴玲

(云南师范大学 能源与环境科学学院, 昆明 650500)

摘要:使用经柠檬酸改性的 Pt/SAPO-11 催化废猪油一步加氢制备航空煤油。在单因素实验的基础上,采用响应面实验进行工艺优化,得到改性 Pt/SAPO-11 催化废猪油一步加氢制备航空煤油的最佳工艺条件为反应温度 290.63 °C、反应时间 3.94 h、转速 148.55 r/min、反应氢压 3 MPa、油料比 10:1 (废猪油与催化剂质量比),在此条件下 C₈ ~ C₁₆ 烷烃含量为 71.34%, 烷烃异构率为 8.94%。产品经后续精馏等工序处理,可达到国标 3 号航空煤油标准。

关键词:废猪油; 改性 Pt/SAPO-11; 催化加氢; 航空煤油

中图分类号: TQ517; TE667

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2021)02-0055-05

Optimization of preparation of aviation kerosene from waste lard catalyzed by modified Pt/SAPO-11

HU Liangdong, CHEN Yubao, GAO Yanni, ZHANG Wenjie, LI Ruifan, ZHUANG Shiyun, ZHAO Xingling

(School of Energy and Environment Science, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract: Aviation kerosene was prepared by one-step hydrogenation of waste lard catalyzed by citric acid modified Pt/SAPO-11. On the basis of single factor experiment, the preparation conditions of aviation kerosene from waste lard catalyzed by modified Pt/SAPO-11 were optimized by response surface methodology as follows: reaction temperature 290.63 °C, reaction time 3.94 h, speed 148.55 r/min, reaction hydrogen pressure 3 MPa and mass ratio of waste lard to modified Pt/SAPO-11 10:1. Under the optimal conditions, the content of C₈ - C₁₆ alkanes was 71.34% and the alkanes isomerism rate was 8.94%. The product could meet the national standard of No. 3 aviation kerosene after subsequent rectification and other processes.

Key words: waste lard; modified Pt/SAPO-11; catalytic hydrogenation; aviation kerosene

原油是具有极高战略地位的化工生产物资^[1],

对原油进行处理可以得到汽油(C₅ ~ C₁₂)、航空煤油(C₈ ~ C₁₆)、柴油(C₁₀ ~ C₂₂)等燃料^[2],其中航空煤油作为飞机发动机的燃料是我国消费经济的重要组成部分,以原油作为原材料制备航空煤油是主流的生产工艺,但是国际原油市场的动荡以及原油储备的日益减少迫使人们开发新型清洁能源^[3]。废猪油作为餐饮行业的废弃物,不法商家将其回收后炼制成地沟油,若大量食用会危害人体健康,造成脂肪肝、高血脂等并发症,此外若是随意丢弃会对城市污水处理厂造成不小的负担^[4-5]。

前期测定实验表明废猪油与猪油的脂肪酸组成

收稿日期:2020-06-17;修回日期:2020-10-16

基金项目:云南省基础研究计划重点项目(2019FA004);国家自然科学基金项目(21266032);云南省烟草化学重点实验室项目(2019539200340163);国家国际科技合作专项(2015DFA60120)

作者简介:胡良栋(1996),男,硕士研究生,研究方向为一步加氢制备航空煤油和光催化制备航空煤油(E-mail) seb.hu@foxmail.com。

通信作者:陈玉保,副教授,硕士生导师(E-mail) c20072007@163.com。

成分相差不大,占比较多的甘油三酯为油酸亚油酸硬脂酸甘油酯(OLS)、二亚油酸硬脂酸甘油酯(SLL)、棕榈酸亚油酸油酸甘油酯(PLO)、棕榈酸油酸硬脂酸甘油酯(POS)、二油酸硬脂酸甘油酯(POO)。这些脂肪酸甘油酯可转化为 $C_8 \sim C_{16}$ 烷烃,可作为制备航空煤油的原料。

本文以废猪油为原料,将经柠檬酸改性的Pt/SAPO-11作为催化剂,在高温高压反应釜中进行一步加氢制备航空煤油。研究了反应时间、反应温度、油料比、转速、反应氢压对催化过程 $C_8 \sim C_{16}$ 烷烃含量和烷烃异构率的影响,同时使用Design-Expert V8.0.6软件对工艺条件进行响应面优化,为废猪油的再利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

废猪油,收集于云南省昆明市呈贡区吴家营菜市场,主要脂肪酸组成为棕榈酸(17.87%)、油酸(50.1%)、亚油酸(15.59%)、十四烷酸(1.2%)、棕榈油酸(1.88%)、硬脂酸(11.04%)。

SAPO-11分子筛,工业级,硅铝比值为0.24,天津南开大学催化剂厂;二亚硝基二氨铂($Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$),Pt含量60.08%,昆明贵研催化剂股份有限公司;柠檬酸、浓硫酸、无水硫酸钠,西陇化工股份有限公司;二氯甲烷,天津市风船化学试剂科技有限公司。所有试剂均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

GS-1L高温高压反应釜,威海市正威机械设备有限公司;Clarus SQ8气相色谱质谱联用仪(GC-MS),美国PerkinElmer公司;DHG-9203A电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;SX-5-1马弗炉,太能及时泰斯特仪器有限公司;分析天平;循环水式真空泵。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备

根据本课题组之前的研究^[6-8],经柠檬酸改性,以二亚硝基二氨铂作为金属前驱体,Pt作为催化剂活性组分制备的Pt/SAPO-11催化剂的催化效果最佳。具体的催化剂制备工艺为:将SAPO-11分子筛置于550℃马弗炉中焙烧5h以脱除模板剂;浸入一定浓度的柠檬酸溶液中,在40℃下水浴搅拌30min后,使用循环水式真空泵抽滤,并用去离子水冲洗至水洗液pH为7;在110℃烘箱中干燥6h后放入550℃马弗炉内焙烧5h得到经柠檬酸改性的SAPO-11分子筛。量取适量的二亚硝基二氨铂

(Pt的负载量为2%)溶液,滴加在改性分子筛表面,搅拌6h后置于80℃水浴干燥;放入110℃烘箱内处理6h,550℃焙烧5h,得到改性Pt/SAPO-11催化剂。相对于未经改性的催化剂,经过改性的Pt/SAPO-11会引入更多的Lewis酸(L酸)和Brønsted酸(B酸)位点^[9],B酸位点的增加对整个过程中的加氢反应有促进作用,而L酸位点的增加则会提升异构烯烃的生成量,异构烯烃重新进行加氢反应生成异构烷烃^[9-10]。

1.2.2 催化剂的活化

称取适量改性Pt/SAPO-11催化剂于高温高压反应釜内,关闭釜盖密封反应釜,通入氩气并利用真空泵排除反应釜内空气,保证釜内氧气含量降至1%以下,通入1MPa氢气后关闭阀门,升温至320℃后反应6h,得到活化的催化剂。

1.2.3 废猪油一步加氢制备航空煤油

称取一定量的废猪油与活化的催化剂混合后放入高温高压反应釜内,利用循环水式真空泵对反应釜内抽真空,待反应釜内部气压稳定后,缓慢通入一定量的氩气并通入适量的氢气,设定反应温度和转速,反应一定时间后取出产物。测定产物中 $C_8 \sim C_{16}$ 烷烃含量及烷烃异构率。

1.2.4 指标测定

采用PerkinElmer公司生产的GC-MS对产物进行分析。GC条件:进样口温度200℃;升温程序为起始温度80℃,保持2min,以10℃/min升温至280℃,保持3min;载气流速1.5mL/min。MS条件:EI离子源,电子能量70eV,传输线温度280℃,离子源温度250℃,检测电压0.9kV,质量扫描范围(m/z)32~500,采集时间范围1~25min。结合标准质谱图定性,按照面积归一化法定量。其中 $C_8 \sim C_{16}$ 烷烃含量是指该烃类在液态反应产物中相对含量,用来评价催化剂裂化性能;烷烃异构率是液态产物中所有带支链的异构烷烃的相对含量,用来评价催化剂的异构化性能^[11]。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 反应温度的影响

在反应时间5h、转速100r/min、反应氢压2.5MPa、油料比10:1(废猪油与催化剂质量比,下同)条件下,按1.2.3在高温高压反应釜中进行废猪油一步加氢制备航空煤油,对产物进行分析,考察反应温度对 $C_8 \sim C_{16}$ 烷烃含量、烷烃异构率的影响,结果见图1。

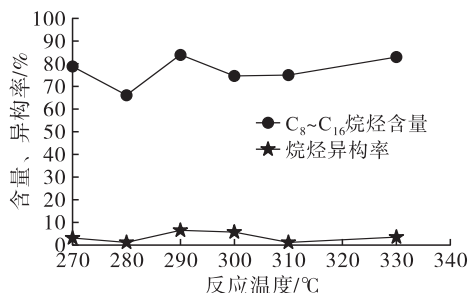


图1 反应温度对产物中C₈~C₁₆烷烃含量、烷烃异构率的影响

由图1可知,随反应温度的升高,C₈~C₁₆烷烃含量呈波浪式增长,烷烃异构率整体呈先增大后降低趋势,在290℃时,二者达到最大,分别为83.94%和6.59%。废猪油在催化加氢过程中会发生脱氧加氢反应(脱羧加氢反应、脱羧加氢反应)、裂化反应、异构化反应、芳构化反应等,其中裂化反应是吸热反应,温度的升高会加快裂化反应速率;异构化反应属于放热反应,理论上更适合在低温环境下发生,但过低的温度达不到异构化反应的活化能,所以过低和过高的温度都会抑制异构化反应的进行。因此,选择290℃作为最佳反应温度。

2.1.2 反应氢压的影响

在反应温度290℃、转速100 r/min、油料比10:1、反应时间5 h的条件下,按1.2.3在高温高压反应釜中进行废猪油的一步加氢制备航空煤油,对产物进行分析,考察反应氢压对C₈~C₁₆烷烃含量、烷烃异构率的影响,结果见图2。

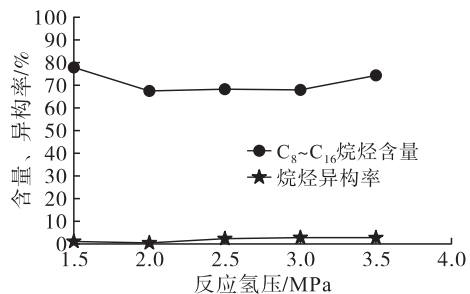


图2 反应氢压对产物中C₈~C₁₆烷烃含量、烷烃异构率的影响

由图2可知,随着反应氢压的增加,C₈~C₁₆烷烃含量先减小后增加,烷烃异构率先增加后略有减小。在反应氢压达到3 MPa时烷烃异构率最高,达到2.90%,此时C₈~C₁₆烷烃含量也较高。因此,综合考虑,选择3 MPa作为最佳反应氢压。

2.1.3 反应时间的影响

在反应温度290℃、转速100 r/min、油料比10:1、反应氢压3 MPa条件下,按1.2.3在高温高压反应釜中进行废猪油的一步加氢制备航空煤油,对

产物进行分析,考察反应时间对C₈~C₁₆烷烃含量、烷烃异构率的影响,结果见图3。

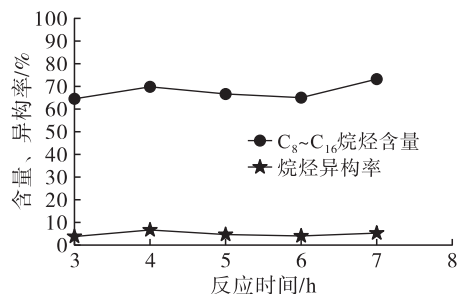


图3 反应时间对产物中C₈~C₁₆烷烃含量、烷烃异构率的影响

由图3可知:随着反应时间的延长,烷烃异构率整体先增加后下降,4 h时达到最大,为6.77%;C₈~C₁₆烷烃含量整体变化不大。综合考虑,选择4 h作为最佳反应时间。

2.1.4 转速的影响

在反应温度290℃、油料比10:1、反应氢压3 MPa、反应时间4 h的条件下,按1.2.3在高温高压反应釜中进行废猪油一步加氢制备航空煤油,对产物进行分析,考察转速对C₈~C₁₆烷烃含量、烷烃异构率的影响,结果见图4。

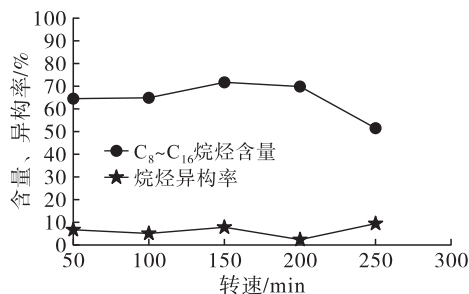


图4 转速对产物中C₈~C₁₆烷烃含量、烷烃异构率的影响

由图4可知,随转速的增加,C₈~C₁₆烷烃含量先增大后降低,烷烃异构率先增大后降低再增大,当转速达到150 r/min时,C₈~C₁₆烷烃含量达到71.76%,而烷烃异构率则在转速为250 r/min时达到峰值(9.42%),但在该转速的条件下,C₈~C₁₆烷烃含量下降严重。转速的提升会加快固相和液相之间的接触,并且能够使得反应釜内部温度均匀分布、反应物充分混合,C₈~C₁₆烷烃含量、烷烃异构率增大,但过快的转速会使得反应物与催化剂表面接触时间减少,从而导致吸附效率降低,最终导致C₈~C₁₆烷烃含量下降。因此,选择150 r/min作为最佳转速。

2.1.5 油料比的影响

在反应温度290℃、转速100 r/min、反应时间4

h、反应氢压 3 MPa 条件下,按 1.2.3 在高温高压反应釜中进行废猪油一步加氢制备航空煤油,对产物进行分析,考察油料比对 $C_8 \sim C_{16}$ 烷烃含量、烷烃异构率的影响,结果见图 5。

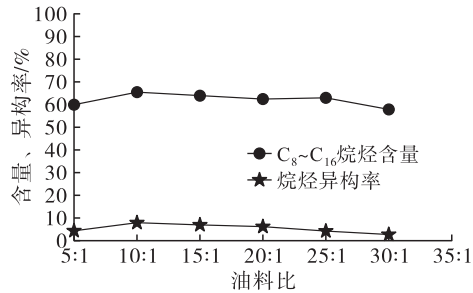


图 5 油料比对产物中 $C_8 \sim C_{16}$ 烷烃含量、烷烃异构率的影响

由图 5 可知,当油料比为 5:1 时 $C_8 \sim C_{16}$ 烷烃含量、烷烃异构率都处于较低水平,当油料比增加到 10:1 时,二者达到峰值 (65.45%、7.88%),而当油料比继续升高时,二者降低。这是因为在油料比较低时,反应物的量决定了催化效果,达到催化剂生产能力时,催化效果最好,油料比过高会超过催化剂的生产能力,并且会增加副反应的反应速率。因此,选择 10:1 作为最佳油料比。

2.2 响应面优化实验

2.2.1 响应面实验设计及结果

在单因素实验基础上,固定反应氢压 3 MPa、油料比 10:1,以反应温度 (A)、反应时间 (B)、转速 (C) 为考察因素,以 $C_8 \sim C_{16}$ 烷烃含量 (Y_1)、烷烃异构率 (Y_2) 为响应值,根据 Box - Behnken 实验设计原理建立三因素三水平响应面优化实验。基于尽可能缩短反应时间考虑,选择反应时间的水平范围。响应面实验因素水平见表 1,响应面实验设计方案与结果见表 2, $C_8 \sim C_{16}$ 烷烃含量回归模型方差分析见表 3,烷烃异构率回归模型方差分析见表 4。

表 1 响应面实验因素水平

水平	A 反应温度/°C	B 反应时间/h	C 转速/(r/min)
-1	290	2.0	50
0	300	2.5	100
1	310	3.0	150

表 2 响应面实验设计方案与结果

实验号	A	B	C	$Y_1/\%$	$Y_2/\%$
1	0	0	0	73.28	9.16
2	0	0	0	70.29	9.19
3	-1	1	0	65.32	7.23
4	1	0	1	62.91	6.82
5	-1	0	1	62.50	6.56

续表 2

实验号	A	B	C	$Y_1/\%$	$Y_2/\%$
6	-1	-1	0	64.79	7.33
7	1	0	-1	65.48	7.06
8	0	-1	1	62.87	8.98
9	0	-1	-1	63.08	6.85
10	0	0	0	69.94	9.18
11	0	0	0	68.38	9.12
12	0	1	1	63.44	6.17
13	1	1	0	67.66	6.58
14	-1	0	-1	64.84	6.50
15	1	-1	0	65.44	7.56
16	0	0	0	69.54	7.59
17	0	1	-1	62.86	8.11

表 3 $C_8 \sim C_{16}$ 烷烃含量回归模型方差分析

来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	150.30	9	16.70	6.51	0.010 9
A	2.04	1	2.04	0.80	0.402 0
B	1.20	1	1.20	0.47	0.515 7
C	2.58	1	2.58	1.00	0.349 5
AB	0.71	1	0.71	0.28	0.614 0
AC	0.01	1	0.01	5.16E -003	0.944 8
BC	0.16	1	0.16	0.06	0.812 2
A^2	13.74	1	13.74	5.36	0.053 8
B^2	30.17	1	30.17	11.77	0.011 0
C^2	87.04	1	87.04	33.95	0.000 6
残差	17.95	7	2.56		
失拟项	4.68	3	1.56	0.47	0.719 6
纯误差	13.27	4	3.32		
总误差	168.25	16			

表 4 烷烃异构率回归模型方差分析

来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	16.73	9	1.86	5.87	0.014 7
A	0.02	1	0.02	0.06	0.808 8
B	0.86	1	0.86	2.73	0.142 5
C	1.25E -005	1	1.25E -005	3.94E -005	0.995 2
AB	0.19	1	0.19	0.61	0.460 0
AC	0.02	1	0.02	0.07	0.797 6
BC	4.14	1	4.14	13.07	0.008 6
A^2	6.40	1	6.40	20.19	0.002 8
B^2	0.82	1	0.82	2.58	0.152 6
C^2	3.26	1	3.26	10.30	0.014 9
残差	2.22	7	0.32		
失拟项	0.24	3	0.08	0.16	0.918 3
纯误差	1.98	4	0.50		
总误差	18.95	16			

由表 3 可知,模型 P 值为 0.010 9,小于 0.05,回归模型显著,失拟项 P 值为 0.719 6,大于 0.1,不

显著,说明该实验方法有效,可以进行实验模拟。 $C_8 \sim C_{16}$ 烷烃含量回归模型的变异系数为2.42%, R^2 为0.893 3, R^2_{Adj} 为0.756 2,说明可以对实验结果进行拟合分析。对表2数据进行回归拟合得到响应面方程为 $Y_1 = 70.29 + 0.5A + 0.39B - 0.57C + 0.42AB - 0.058AC + 0.2BC - 1.81A^2 - 2.68B^2 - 4.55C^2$ 。

从表4可以看出,模型 P 值为0.014 7,小于0.05,回归模型显著,失拟项 P 值为0.918 3,大于0.1,不显著,说明可以进行实验模拟。烷烃异构率回归模型变异系数为7.36%, R^2 为0.882 9, R^2_{Adj} 为0.732 4,说明可以对实验结果进行拟合分析。对表2数据进行回归拟合得到响应面方程为 $Y_2 = 8.85 + 0.05A - 0.33B + 0.001 25C - 0.22AB - 0.075AC - 1.02BC - 1.23A^2 - 0.44B^2 - 0.88C^2$ 。

2.2.2 模型分析结果与优化

使用 Design - Expert V8.0.6 软件优化实验参数,得出最优的工艺条件为反应温度 290.63 °C、反应时间 3.94 h、转速 148.55 r/min,在此条件下 $C_8 \sim C_{16}$ 烷烃含量理论值为 70.29%,烷烃异构率理论值为 8.86%。在此条件下进行验证实验,得出 $C_8 \sim C_{16}$ 烷烃含量为 71.34%,烷烃异构率为 8.94%,与预测值相差较小。产物经后续精馏等工序处理可达到国标 3 号航空煤油标准。

3 结论


采用经柠檬酸改性的 Pt/SAPO - 11 催化废猪油一步加氢制备航空煤油。通过单因素实验和响应面实验得到最优的制备工艺条件为:反应温度 290.63 °C,反应时间 3.94 h,转速 148.55 r/min,反应氢压 3 MPa,油料比 10:1。在最优工艺条件下, $C_8 \sim C_{16}$ 烷烃含量为 71.34%,烷烃异构率为 8.94%。

参考文献:

[1] 刘剑锋,何文祥. 国际原油市场与中国股票行业板块之间的相关性研究——基于 Copula 模型的方法[J]. 金融理论与实践, 2020(6): 79 - 85.

- [2] 蒋丽华. 航煤加氢精制技术研究进展[J]. 广东化工, 2020, 47(8): 94 - 95.
- [3] LESTARI S, MAKI - ARVELA P, BELTRAMINI J, et al. Transforming triglycerides and fatty acids into biofuels[J]. Chem Sus Chem, 2009, 2(12): 1109 - 1119.
- [4] CHEN Y G, GUO S D, WANG C, et al. Production and evaluation of hydrocarbon oil from co - deoxy - lique faction of waste lard and locust leaves[J]. Fuel, 2012, 93(1): 528 - 532.
- [5] 马冰,张晶晶,崔慧梅,等. 油脂催化转化为绿色燃料的技术进展[J]. 中国科学:化学, 2015, 45(4): 350 - 360.
- [6] CHEN Y B, LI X Y, LIU S J, et al. Effects of metal promoters on one - step Pt/SAPO - 11 catalytic hydrotreatment of castor oil to $C_8 - C_{16}$ alkanes [J/OL]. Ind Cro Prod, 2020, 146:112182[2020 - 05 - 16]. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112182>.
- [7] LI X Y, CHEN Y B, HAO Y J, et al. Optimization of aviation kerosene from one - step hydrotreatment of catalytic jatropa oil over SDBS - Pt/SAPO - 11 by response surface methodology[J]. Renew Energy, 2019, 139:551 - 559.
- [8] LI X Y, CHEN Y B, ZHANG X, et al. Optimization of operating parameters in $C_8 - C_{16}$ iso - alkanes selectivity with response surface methodology [J]. J Biobased Mater Bioenerg, 2019, 13(1): 11 - 18.
- [9] JIN W L, WANG B J, TUO P F, et al. Selective desilication, mesopores formation and MTO reaction enhancement via citric acid treatment of zeolite SAPO - 34 [J]. J Ind Eng Chem, 2018, 57(12): 4231 - 4236.
- [10] WANG X X, LIU M Z, GUO F, et al. Shape - selective methylation of naphthalene with methanol over SAPO - 11 molecular sieve modified with hydrochloric acid and citric acid[J]. RSC Adv, 2018, 8(1):243 - 250.
- [11] 张旭,陈玉保,张少朋,等. 响应面法优化 Pt/SAPO - 11 催化废弃猪油一步加氢制备生物航空煤油工艺 [J]. 中国油脂, 2019, 44(2): 68 - 71, 80.

· 公益广告 ·



油脂加工精准适度

《中国油脂》宣