

# 固体碱催化小桐子油裂化制备生物基燃料油的研究

董 蕾 苏有勇\* 孙浩伟 周 慧 徐天宇 邵子昕

(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,开展固体碱催化小桐子油裂化制备生物基燃料油的研究,主要考察了反应温度、催化剂粒径和质量空速对生物基燃料油产率和产物成分的影响。结果表明:氧化钙催化小桐子油裂化制备烃类的最佳工艺条件为裂化温度为 480℃、催化剂粒径为 2~4mm 和质量空速为 2.4h<sup>-1</sup>,在此优化条件下液态烃类的产率可达 70.75%,产物的酸值为 0.9mg KOH/g,液态产物的主要成分是 C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub> 的烯烃、烷烃和醇类,约占总产物的 87.85%。可为油脂催化裂化制备生物基燃料油的深入研究提供依据。

**关键词** 小桐子油,催化裂化,生物基燃料油

**中图分类号** TQ517

**文献标识码** A

**文章编号**:1006-3536(2020)07-0231-04

**DOI**:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.052

## Preparation of bio-based fuel oil by solid base catalyzed cracking of jatropha curcas oil

Dong Lei Su Youyong Sun Haowei Zhou Hui Xu Tianyu Shao Zixin

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

**Abstract** Using jatropha curcas oil as raw material, bio-based fuel oil was prepared by solid base catalyzed cracking. The influences of reaction temperature, catalyst particle size and mass space velocity on the yield and product composition of the oil were studied. The results shown that the optimum technological conditions for preparation of hydrocarbon by solid base catalyzed cracking of Jatropha curcas oil were that reaction temperature 480℃, catalyst particle size 2~4mm and mass space velocity 2.4h<sup>-1</sup>. Under this optimal condition, the yield of liquid hydrocarbons can reach 70.75%, and the acid value of the products was 0.9mg KOH/g. The main component of the liquid product were C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub> olefins, alkanes and alcohols, which was account for about 87.85% of the total product. The results can provide a basis for the deep investigation on the preparation of bio-based fuel oil by catalytic cracking of oil.

**Key words** jatropha curcas oil, catalytic cracking, bio-based fuel oil

随着化石能源日趋短缺,寻找替代燃料是目前亟需解决的问题<sup>[1]</sup>。从平衡能源需求与环境发展出发,积极探索更好的清洁替代燃料成为研究者的目标。油脂是一种可再生的生物质资源,目前油脂制备液体燃料的方法主要包括酯交换法和催化裂化法<sup>[2]</sup>。酯交换法的产物为脂肪酸甲酯即生物柴油<sup>[3-7]</sup>。催化裂化法是在催化剂的作用下油脂的化学键发生断裂,产生与柴油化学成分相似的烃类化合物,如乙烯、丙烯和丁烯等<sup>[8]</sup>。催化裂化法的优点一方面在于其操作方便、设备简单,产物有较好的燃

烧性能,并且对原料的适应性强<sup>[9]</sup>。另一方面不存在副产物甘油的回收利用问题<sup>[10]</sup>。因此,催化裂化法制备烃类燃料有广阔的应用前景<sup>[11]</sup>。油脂催化裂化常用催化剂有碱金属氧化物催化剂、沸石分子筛催化剂和复合催化剂<sup>[8]</sup>。相比较中性和酸性催化剂脱羧能力较差,使得液体产物的酸值较大,超出燃料油标准,碱性催化剂减少了产物中羧酸含量,可生成烷烃、烯烃等燃烧性能非常好的可再生烃类燃料<sup>[12-14]</sup>。本研究以小桐子油为原料和氧化钙为催化剂,考察裂化温度、催化剂粒径和质量空速对小桐子

**基金项目**:国家自然科学基金(51466004)

**作者简介**:董蕾(1995-),女,硕士研究生,主要从事生物质能转换与利用方面的研究。

**联系人**:苏有勇(1969-),男,教授,主要从事生物质能转换与利用方面的研究。

油转化率的影响,以其为固体碱催化裂化油脂制备生物基烃类的应用提供理论基础。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

小桐子油,以云南楚雄产的小桐子油为原料提取得到,其基本理化指标见表 1;氧化钙(分析纯),天津市鼎鑫化工有限公司。

表 1 小桐子油的基本理化性质

| 酸值/<br>(mg KOH·g <sup>-1</sup> ) | 皂化值/<br>(mg KOH·g <sup>-1</sup> ) | 含水率/<br>% | 密度/<br>(g·cm <sup>-3</sup> ) | 灰分/<br>% |
|----------------------------------|-----------------------------------|-----------|------------------------------|----------|
| 6.1                              | 232.6                             | 0.23      | 0.930                        | 0.37     |

### 1.2 实验方法

图 1 为油脂催化裂化的实验装置图。将催化剂置于石英管固定床中,然后将石英管安装到多工位管式炉中。启动多工位管式炉然后设定反应温度,多工位管式炉的实际温度需要加热一段时间才能达到反应温度。当多工位管式炉加热温度达到设定温度,打开冷凝回流装置,用蠕动泵固定质量空速将原料油导入石英管,在反应器内经过催化裂化反应后,裂化气经冷凝器冷凝为液体产物,油水分离后分别得到液态烃类和水,称重。以液体产物产率、产物酸值为考察指标。催化裂化的液态烃类收率按式(1)计算。

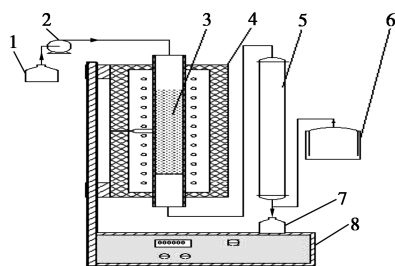


图 1 油脂催化裂化的实验装置图

(1—原料瓶;2—蠕动泵;3—固定床;4—管式炉;5—冷凝器;  
6—气体收集罐;7—液体收集瓶;8—管式炉控制器)

$$\eta = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $\eta$  为液态烃类收率,%; $m_1$  为产出油水混合物的总质量,g; $m_2$  为油水混合物中水的质量,g; $m_0$  为原料油的质量,g。

### 1.3 测试

采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, TRACE DSQ 型,美国 Finnigan 质谱公司)对液态产物进行表征,表征条件见表 2,组分含量采用峰面积归一化

法确定。

表 2 GC-MS 表征条件

| 条件                         | 参数                                                                                  |
|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 仪器                         | TRACE DSQ                                                                           |
| 柱子                         | DB-17 型                                                                             |
| 柱子规格                       | 30m×0.25mm×0.25μm                                                                   |
| 载气                         | He                                                                                  |
| 进样口温度/℃                    | 230                                                                                 |
| 流量/(mL·min <sup>-1</sup> ) | 1.0                                                                                 |
| 离子源                        | EI                                                                                  |
| 电离能/eV                     | 70                                                                                  |
| 离子源温度/℃                    | 200                                                                                 |
| 升温程序                       | 起始 50℃,保持 3min;10℃/min 升温到 100℃,保持 5min;10℃/min 升温到 180℃; 20℃/min 升温到 280℃,保持 5min。 |

## 2 结果与讨论

### 2.1 裂化温度对裂化液态产物收率的影响

在催化剂粒径为 4~6mm 和质量空速为 2.74h<sup>-1</sup>的条件下,裂化温度对裂化液态产物收率的影响见图 2。由图可见,液态产物的产率在 480℃之前随温度升高呈上升趋势,在 480℃时产率最高,达到 64.95%,之后收率随温度升高而减少,酸值变化规律与产率变化规律相反,480℃时酸值最低为 1.3mg KOH/g。其原因是催化裂化反应为放热反应,温度升高会促进小分子烃类物质的生成,温度较低时,小桐子油中酯键断裂,产生脂肪酸分子,脂肪酸分子的分子键不能完全断裂,因此裂化液体产物的酸值较高。随着裂化温度的升高,脂肪酸大分子进一步裂化为小分子物质,裂化程度增加,碳氢化合物含量增加,产物酸值降低<sup>[15]</sup>。之后温度继续升高,将导致低碳物质不断增加,致使气体产物增加,液体产物产率减少<sup>[16]</sup>。同时,裂化反应也会伴有焦炭积累,主要是由于反应中发生的长链烃基分解、烯烃聚合、芳烃聚合和重氧化烃分子缩聚等反应产生

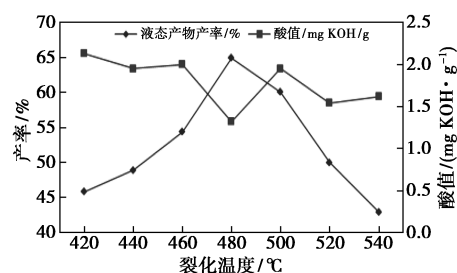


图 2 裂化温度对裂化液态产物收率的影响

的副产物,催化裂化反应中焦炭的产生减缓了烃类物质的生成,致使裂化液态产物产率降低<sup>[17]</sup>。因此,较合适的裂化温度为 480℃。

## 2.2 催化剂粒径对裂化液态产物收率的影响

在质量空速为  $2.74\text{h}^{-1}$  和裂化温度为 480℃ 的条件下,催化剂粒径对裂化液态产物收率的影响见图 3。由图可见,粒径为 2~4mm 的催化剂催化裂化得到的液态产物的收率最高达到 65.93%,之后收率呈下降趋势,酸值在粒径为 2~4mm 周围波动较小,之后波动较大。其原因是催化剂粒径较小,使得颗粒孔隙率增加,小桐子油与催化剂接触面积增加。催化剂粒径较大时,进入反应器的小桐子油与催化剂接触面积减少,在一定质量空速下,参与反应的小桐子油分子键不能完全断裂,导致酸值较高。从产物的酸值变化看来,颗粒粒径小于 6~8mm 范围时,催化裂化得到的产物的酸值差值不是很明显。同时,颗粒过小容易在反应装置壁与油气液滴形成硬焦<sup>[18]</sup>。因此,综合考虑,较合适的催化剂粒径为 2~4mm。

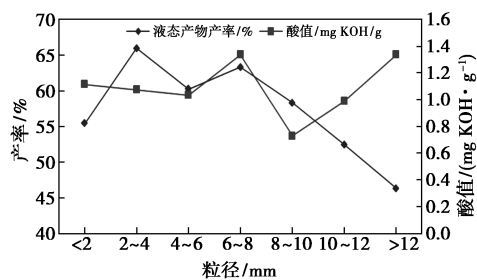


图 3 催化剂粒径对裂化液态产物收率的影响

## 2.3 质量空速对裂化液态产物收率的影响

在反应温度 480℃ 和催化剂粒径为 2~4mm 的条件下,质量空速对裂化液态产物收率的影响见图 4。由图可见,液态产物的收率在质量空速为  $2.40\text{h}^{-1}$  时达到最大值,为 70.75%,之后呈下降趋势,酸值在质量空速为  $2.40\text{h}^{-1}$  时达到最小值,为  $0.9\text{mg KOH/g}$ ,之后呈缓慢上升趋势。其原因是

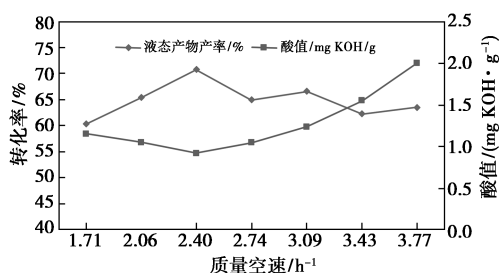


图 4 质量空速对裂化液态产物收率的影响

质量空速过快会使小桐子油在催化剂中停留时间缩短,催化裂化反应不完全,参与反应的小桐子油分子键不能完全断裂,导致酸值较高<sup>[19]</sup>。但质量空速过小,会增加小桐子油在反应器内的停留时间,使小分子物质发生二次反应,产生较多不可冷凝气体,影响液体收率<sup>[20]</sup>。因此,较合适的质量空速为  $2.4\text{h}^{-1}$ 。

## 2.4 裂化液态产物分析

氧化钙催化小桐子油裂化的液态粗产物经分馏后,对沸点 200℃ 以下的产物采用 GC-MS 分析,结果见图 5。由图可见,共分离出 143 个峰,通过与数据库标准图谱对照鉴定出绝大部分组分。在 90~210s 的产物峰最为尖锐和密集,成分复杂,含量逐步减少。表 3 列出了液态产物中的主要产物成分。由表 3 可见,主要是 C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub> 烯烃、烷烃及醇,占总产物的 87.85%。

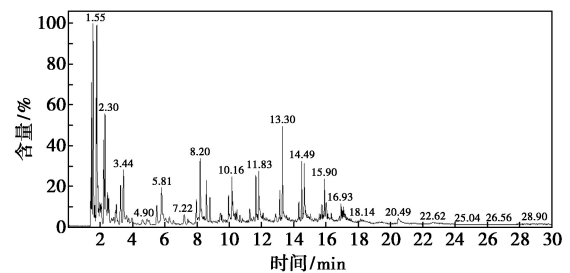


图 5 液体产物的 GC-MS 图

表 3 液体产物的主要成分及相对含量

| 时间/s     | 成分   | 化学式                              | 含量/%  |
|----------|------|----------------------------------|-------|
| 107.4    | 庚烯   | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>   | 12.16 |
| 93.6     | 己烯   | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>   | 8.83  |
| 87.6138  | 正戊醇  | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O | 5.35  |
|          | 辛烯   | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>   | 5.31  |
| 492      | 十三烯  | C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>  | 5.19  |
| 206.4    | 壬烯   | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>   | 3.64  |
| 348.6    | 癸烯   | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>  | 3.52  |
| 798      | 十四烯  | C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>  | 3.04  |
| 133.2    | 正辛烷  | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>   | 2.98  |
| 610.2    | 十二烯  | C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>  | 2.92  |
| 879195.6 | 环十五烷 | C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>  | 2.35  |
|          | 正壬烷  | C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>   | 2.09  |

## 3 结论

通过固体碱氧化钙催化小桐子油裂化制备生物基燃料油的实验研究,得到以下结论。

(1)氧化钙催化小桐子油裂化制备烃类的最佳

工艺条件:裂化温度为 480℃、催化剂粒径为 2~4mm 和质量空速为  $2.4\text{h}^{-1}$ ,在此优化条件下液态烃类的收率可达 70.75%,产物的酸值为 0.9mg KOH/g。

(2)GC-MS 分析表明,裂化液态产物的主要成分是  $\text{C}_5\text{-C}_{15}$  的烯烃、烷烃和醇类,约占总产物的 87.85%。本研究可为油脂催化裂化制备生物基燃料油的深入研究提供基础数据。

### 参考文献

- [1] 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.
- [2] 常春,孙培勤,孙绍晖,等.我国生物质能源现代化应用前景展望(二)—生物质制备液体燃料的转化途径[J].中外能源,2014,19(7):16-24.
- [3] 刘学军,贺华阳,王玉军,等.氧化钙固体碱催化剂用于大豆油和甲醇酯交换制备生物柴油的研究[J].石油炼制与化工,2006,37(12):39-43.
- [4] 陈文,王存文,张圣利.碱催化酯交换法制备生物柴油的研究[J].化学与生物工程,2007,24(1):38-40.
- [5] 余旭亚,黄遵锡,林海.生物酶法制备生物柴油的研究进展[J].中国油脂,2009,34(6):48-53.
- [6] 张万权,李燕萍,刘晨江,等.生物柴油的制备和应用研究进展[J].新疆大学学报(自然科学版),2006,23(4):432-436.
- [7] Saka S, Kusdiana D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol[J]. Fuel, 2001, 80(2): 225-231.
- [8] 姜伟伟.固体碱催化裂化光皮树脂油制备富烃基生物燃料油的研究[D].镇江:江苏大学,2014.
- [9] 徐俊明,蒋剑春,陈洁.生物油脂精炼制备柴油新方法的研究进展[J].林产化学与工业,2010,30(5):103-107.
- [10] Maher K D, Bressler D C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals[J]. Biore-source Technology, 2007, 98(12): 2351-2368.
- [11] 刘玉环,刘英语,王允圃,等.油脂催化裂化制备可再生烃类燃料研究进展[J].化工进展,2013,32(11):2588-2592.
- [12] 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):52-55.
- [13] 王伟涛,卢萍,马养民,等.固体酸催化高酸值花椒籽油酯化降酸反应[J].化工进展,2017,36(7):173-179.
- [14] 牛俊,孙玉梅,李沅,等.固体碱催化高酸值地沟油转酯化的研究[J].粮油加工,2009(1):67-69.
- [15] Idem R O. Thermal cracking of canola oil: reaction products in the presence and absence of steam[J]. Energy Fuel, 1996, 10(6):1150-1162.
- [16] 陈小博,张星,韩忠祥,等.催化裂化汽油裂解制备低碳烯烃[J].石油化工,2005,34(10):943-947.
- [17] Leung A, Boocock D G B, Konar S K. Pathway for the catalytic conversion of carboxylic acids to hydrocarbons over activated alumina[J]. Energy & Fuels, 1995, 9(5):913-920.
- [18] 宋健斐,魏耀东,时铭显.催化裂化装置沉降器内结焦物的基本特性分析及其形成过程的探讨[J].石油学报(石油加工),2006,22(2):39-44.
- [19] 沙有鑫,龙军,谢朝钢,等.催化裂解过程中空速和剂油比对液化气生成的影响[J].石油炼制与化工,2012,43(4):1-4.
- [20] 刘熠斌,王洪刚,杨朝合,等.催化裂化汽油二次反应过程中反应热的变化[J].化工学报,2009,60(2):358-364.

收稿日期:2019-04-03

修回日期:2020-04-26

(上接第 230 页)

- [24] 李庆林,吴明华,林鹤鸣.含磷阻燃剂中间体螺环磷酸酯二酞氯的制备[J].浙江理工大学学报,2009,26(2):169.
- [25] Xu M J, Zhao Wei, Li B. Synthesis of a novel curing agent containing organophosphorus and its application in flame-retarded epoxy resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(23):41159.
- [26] Wang G Y, Nie Z B. Synthesis of a novel phosphorus-containing epoxy curing agent and the thermal, mechanical and flame-retardant properties of the cured products[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 130:143.
- [27] Thirumal Mariappan, Charles Wilkie A. Flame retardant epoxy resin for electrical and electronic applications[J]. Fire Mater, 2014, 38:588.
- [28] Dong C L, Wirasaputra, Alvianto, et al. Intrinsic flame-retardant and thermally stable epoxy endowed by a highly efficient, multifunctional curing agent[J]. Materials, 2016, 9:1.
- [29] You Y G, Cheng Z Q, Peng H, et al. Synthesis and performance of a novel nitrogen-containing cyclic phosphate for intumescent flame retardant and its application in epoxy resin[J]. J Appl Polym Sci, 2015, 132:41859.
- [30] 刘晓丽,梁兵.磷-氮阻燃固化剂的合成及对环氧树脂性能影响[J].精细化工,2018,35(2):187.
- [31] Ma T T, Guo C G. Synergistic effect between melamine cyanurate and a novel flame retardant curing agent containing a caged bicyclic phosphate on flame retardancy and thermal behavior of epoxy resins[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017, 124:239.
- [32] You G Y, Cheng Z Q, Tang Y Y, et al. Functional group effect on char formation, flame retardancy and mechanical properties of phosphonate-triazine-based compound as flame retardant in epoxy resin[J]. Ind Eng Chem Res, 2015, 54:7309.
- [33] Chen T, Chen X M, Wang M J. A novel halogen-free co-curing agent with linear multi-aromatic rigid structure as flame-retardant modifier in epoxy resin[J]. Polym Adv Technol, 2018, 29:603.

收稿日期:2019-03-07

修回日期:2020-03-25