

油脂裂解油催化加氢稳定化研究

李芳琳¹, 徐俊明^{1,2}, 刘 朋¹, 翟巧龙¹, 王 霏¹

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 生物质化学利用国家工程实验室, 国家林业局林产化学工程重点开发实验室, 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 南京 210042; 2. 江苏强林生物能源材料有限公司, 溧阳 213364)

摘 要: 根据裂解油实际碳链组成, 选取不同碳链长度(碳数 $n=2N$, $N=4\sim 8$)的烯烃, 研究4种不同金属催化剂对烯烃加氢的催化作用。结果表明, PdC对烯烃加氢具有较好的催化效果。 H_2 常压的条件下, 以24 g正庚烷为溶剂, 烯烃6 g, PdC用量3%(质量分数), 在35℃条件下反应60 min, 直链烷烃的产率大于99%。在此基础上, 研究地沟油裂解油的催化加氢。在35 g裂解油中加入质量分数为3%的PdC, 在 H_2 初始压力6 MPa, 反应温度100℃, 反应时间120 min。气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析裂解油加氢前后的组分变化, 结果表明加氢后裂解油中的烯烃含量从35.46%降至2.01%, 燃料油的稳定性得到提高。

关键词: 催化; 裂解; 加氢; 废弃油脂; 金属催化剂

中图分类号: TK6

文献标志码: A

0 引 言

生物质是唯一可直接转化得到液体燃料油的可再生资源^[1]。生物质的催化热裂解已被广泛用于生产可替代的液体燃料。催化裂解过程中, 可使用不同功能和特性的催化剂来调控液体产品的组成和性能^[2-3], 使其与石化燃油组成相近、性质相似。

油脂裂解过程中 C—C 键及 C—O 键的断裂, 造成裂解油中烯烃含量较高^[4-5]。烯烃化学活性高, 易氧化^[6], 燃料油中烯烃含量较高, 容易在进油系统、喷嘴、气缸内形成胶质和沉淀, 造成直喷发动机堵塞, 降低发动机效率^[7-9]。为提高燃料油的稳定性, 通常会对裂解燃料油进行加氢精制, 使烯烃达到饱和。娄阳等^[9]以 Ir/ZSM-5 为催化剂, 3 MPa 甲烷为供氢体, 对 1-癸烯进行催化改性, 300℃条件下反应 40 min 后, 烷烃产率为 $(83.8\pm 2.1)\%$ 。同时, 裂解油的生产过程参照工业催化裂化生产汽油、柴油过程, 研究主要针对裂化汽油和柴油进行降烯烃处理^[10-12]。

本文主要研究废弃油脂裂解油中烯烃的加氢稳定化技术。废弃地沟油通过催化裂解得到的裂解油, 其主要组分为碳链长度分布在 C8~C24 的烷烃、烯烃、羧酸和酮, 且烯烃含量较高。根据裂解油实际碳链组成, 选用不同碳链长度(碳数 $n=2N$, $N=4\sim 8$)的烯烃, 筛选加

氢效果较好的金属催化剂和加氢条件。在此基础上, 进行地沟油裂解油的催化加氢稳定化实验, 为生物油脂在清洁能源的发展方面提供基础研究数据。

1 实 验

1.1 实验原料及试剂

地沟油裂解油为本实验室用裂解装置制备。质量分数 5%的 Na_2CO_3 催化下, 地沟油在 350~450℃进行热裂解, 得到裂解油。通过蒸馏收集不同温度下的馏分, 其中, 常压下, 温度 <280℃的馏分为轻质油; 减压下, 温度 <340℃的馏分为重质油。废弃地沟油来自江苏强林生物能源有限公司, 使用前未经任何处理; 无水 Na_2CO_3 为分析纯, 天津博迪化工股份有限公司。实验用烯烃、正庚烷均为分析纯, 阿拉丁试剂有限公司; 钯碳催化剂(10% PdC), 铂炭催化剂(10% PtC), 铑碳催化剂(5% RhC), 雷尼镍(Ni)20~40目, 均来自阿拉丁试剂有限公司(下文分别使用 PdC、PtC、RhC 和 Ni 替代)。

1.2 模型化合物烯烃加氢

直链结构的烷烃和烯烃是裂解油中的主要组分, 烯烃多为 α -烯烃。烯烃加氢饱和有利于提高裂解油的稳定性。依据裂解油的组成, 选择 α -烯烃为模型化合物, 对比不同金属催化剂的催化加氢过程, 探索合适的加氢

收稿日期: 2017-08-21

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(CAFYBB2014ZD003)

通信作者: 徐俊明(1981—), 男, 博士、研究员、硕士生导师, 主要从事生物质热化学转化方面的研究。lang811023@163.com

条件。取 6 g 的 α -烯烃, 24 g 正庚烷和 3% 的 PdC 催化剂加入 100 mL 的三口烧瓶中, 连接冷凝管, 利用气球将冷凝管上口密封, 反复用 H_2 吹扫置换 3 次, 再次通入 H_2 使气球充满, 关闭 H_2 阀门。升温至 35 $^{\circ}C$, 开始搅拌并观察气球体积变化, 当气球体积减小时再次通入 H_2 。定时取样做气相色谱分析, 直至气球体积不再变化, 气相色谱的结果不再改变。

1.3 油脂裂解油加氢

取 30 g 轻质裂解油及 3% 的 PdC 催化剂加入 100 mL 的反应釜中, 用 H_2 将釜内气体置换 3 次, 再次通入 H_2 , H_2 初始压力为 6 MPa, 搅拌, 加热升温至 100 $^{\circ}C$, 反应 120 min, 停止加热, 通冷凝水冷却, 用 GC-MS 测定裂解油加氢前后的组分变化。

1.4 产品结构分析

采用日本岛津公司 GC-2014 气相色谱仪对模型化合物的烯烃加氢过程中组分变化进行分析。HP-5 色谱柱 (30 m \times 0.05 μ m \times 0.32 nm (id) 型毛细管柱), 检测器为氢火焰离子检测器。测试条件为 50 $^{\circ}C$ (保持 2 min), 以 3 $^{\circ}C/min$ 升至 180 $^{\circ}C$ (保持 2 min), 气化室温度 250 $^{\circ}C$, 载气为 N_2 , 进样量 0.5 μ L, 分流比为 60。

采用 Agilent-7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 分析生物质裂解油加氢前后组分及其含量的变化。气相色谱条件: HP-5 色谱柱, 氢火焰离子检测器, 50 $^{\circ}C$ (保持 5 min), 以 5 $^{\circ}C/min$ 升至 250 $^{\circ}C$ (保持 20 min), 馏分进样口温度为 250 $^{\circ}C$, 载气为氦气, 流速 1.6 mL/min, 进样量 0.2 μ L。质谱条件: 电离方式 EI 源, 能量 70 eV, 离子源温度为 230 $^{\circ}C$, 质量范围 $m/z = 50 \sim 550$ 。

采用德国 IKA-C200 氧弹测定裂解油的热值; 参照 GB/T 265—1988, 采用上海昌吉地质仪器有限公司 SYD-265C-1 石油产品运动黏度计测定运动黏度。采用附温比重瓶测定密度; 依照 GB/T 5530—2005 测定油脂酸值。

2 结果与讨论

2.1 模型化合物 α -辛烯加氢实验

2.1.1 催化剂的选择

考察 4 种工业常用的金属催化剂对裂解油模型化合物 (α -辛烯) 的催化加氢效果, 结果如表 1 所示。RhC 和 Ni 催化加氢需要较高的反应条件, 在温度 80 $^{\circ}C$, 反应时间 120 min 的条件下, RhC 催化 α -辛烯加氢, 辛烷产率为 3.48%, Ni 催化 α -辛烯加氢过程中未检测到辛烷。以 PdC 或 PtC 为催化剂, 在温度 25 $^{\circ}C$, 反应时间

120 min 条件下, 辛烷产率达 99.8%。

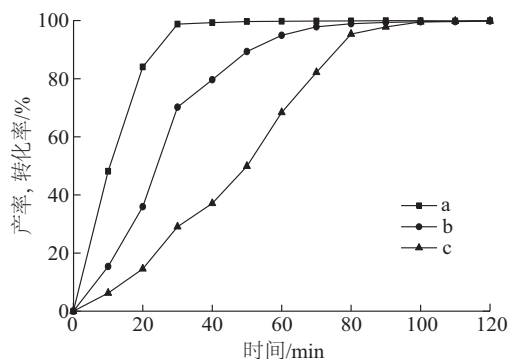
表 1 不同金属催化剂催化下 α -辛烯的加氢结果

Table 1 Results of hydrogenation of α -octene catalyzed by different metal catalysts

催化剂	用量/%	温度/ $^{\circ}C$	产率/%
PdC	3	25	99.87
PtC	3	25	99.86
RhC	5	80	3.48
Ni	5	80	—

注: a 表示催化剂用量以烯烃质量为基准, 反应时间为 120 min。

在 25 $^{\circ}C$ 条件下对比 PdC 和 PtC 催化 α -辛烯的加氢效果如图 1 所示。图中曲线 b 和 c 分别为 PdC、PtC 催化下辛烷的产率变化曲线。在 90 min 之前, PdC 催化下的烷烃产率更高, 因此选择 PdC 作为其他烯烃及裂解油加氢的催化剂。



a. PdC 催化下 α -辛烯的转化率; b. PdC 催化下辛烷的产率; c. PtC 催化下 α -辛烯的转化率及辛烷的产率

图 1 PdC 和 PtC 在 25 $^{\circ}C$ 时催化 α -辛烯加氢过程

Fig. 1 Hydrogenation of α -octene catalysed by PdC and PtC in 25 $^{\circ}C$

此外, 图 1 中 PdC 催化 α -辛烯加氢过程中, α -辛烯转化率变化曲线 (图 1 中曲线 a) 在辛烷的产率变化曲线 (图 1 中曲线 b) 的上方。GC-MS 分析结果表明, 在 PdC 在催化作用下, 除了烯烃加成外, 还发生烯烃异构。即大部分 α -辛烯在 PdC 催化下直接加氢饱和成为辛烷, 还有部分 α -辛烯会异构化为 E-2-辛烯和 Z-2-辛烯 (图 2), 再转化为辛烷, 这与图 1 中的分析结果相符合。因此, PdC 除对 α -烯烃进行加氢以外, 也可对非 α -烯烃进行催化加氢。

2.1.2 PdC 催化 α -辛烯最佳条件的确定

选用 α -辛烯为模型化合物, PdC 为催化剂, H_2 常压, 考察不同催化剂用量和不同温度对催化加氢效果的影响。图 3 为 25 $^{\circ}C$ 时不同 PdC 催化剂用量下辛烷产率的变化曲线。从图 3 可看出, 加氢反应速率随着催化剂用

量的增加而有所加快。在反应时间为 60 min, 辛烷的产率随催化剂的增加从 89% (用量 2%) 增至 95% (用量 3%); 70 min 之后, PdC 用量对催化效果影响不大, 辛烷产率均大于 97%。

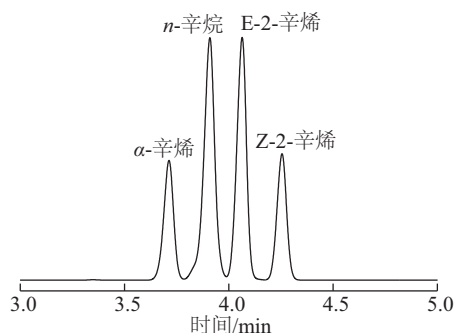


图2 PdC 催化 α -辛烯加氢过程的 GC-MS 结果

Fig. 2 GC-MS of hydrogenation process of α -octene catalyzed by PdC

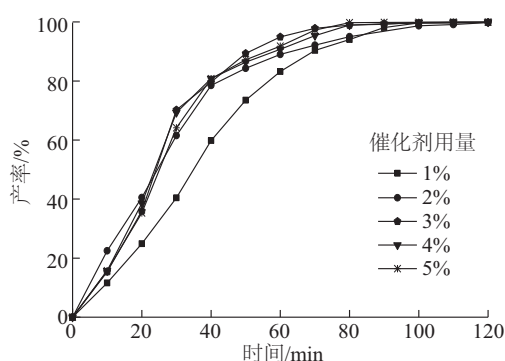


图3 25 °C 时不同 PdC 用量催化 α -辛烯加氢的结果

Fig. 3 Results of hydrogenation of α -octene catalyzed by different dosage of PdC in 25 °C

图 4 为 3% 的 PdC 催化剂用量时, 不同温度下辛烷产率的变化曲线。由图 4 可知, 升高反应温度有利于增大加氢反应速率。当反应温度从 25 °C 升至 35 °C 时, 加

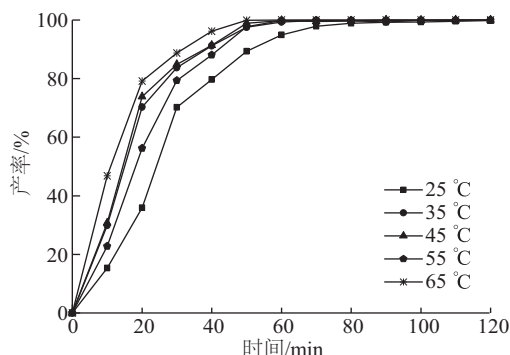


图4 不同温度时 3% 的 PdC 催化 α -辛烯加氢的结果

Fig. 4 Results of hydrogenation of α -olefins catalyzed by 3% PdC in different temperatures

氢反应速率增长较为明显。反应进行 60 min 之后, 辛烷产率均大于 94%, 升高反应温度对烯烃加氢影响较小。由于烯烃加氢过程中会释放热量, 故选择 35 °C 进行下一步的试验。

2.2 PdC 催化不同碳数 α -烯烃加氢

前文已筛选出较好的 α -辛烯加氢饱和条件, 即: 常压, PdC 用量为 3%, 反应温度 35 °C。进一步考察不同碳链长度 (碳数 $n=2N$, $N=4\sim 8$) 的烯烃在此条件下的加氢效果, 结果如图 5 所示。

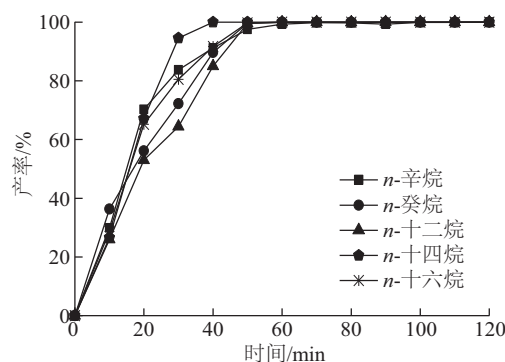


图5 35 °C 时 3% PdC 催化 α -烯烃加氢的结果

Fig. 5 Results of hydrogenation of different α -olefins catalyzed by 3% PdC in 35 °C

由图 5 可知, 在上述反应条件下, 不同碳数的 α -烯烃均能转化为相应的烷烃。反应进行到 50 min 时, 不同碳数的烷烃产率均大于 97%。60 min 时, 超过 98.5% 的 α -烯烃转化为相应的烷烃。因此, 常压下, 35 °C 条件下, 使用 3% 的 PdC 可实现不同碳数的 α -烯烃的加氢饱和, 可为后续裂解油加氢精制, 降低烯烃含量提供参考。

2.3 裂解油中烯烃加氢稳定化

裂解油中除烷烃和烯烃外, 还含有部分羧酸和酮, 其成分复杂, 常压下难以实现加氢, 因此地沟油裂解油的加氢反应需在高压反应釜中进行。通过 GC-MS 测定加氢前后地沟油裂解油中的组分, 结果如表 2 和表 3 所示。从表 2 可看出, 轻质油中多为碳链长度分布在 C8~C15 的烷烃和烯烃, 其总含量达 78.02%。轻质油中烯烃含量为 35.46%, 还含有 7.73% 芳香烃。裂解重质油中组分较为均一, 多为碳链长度分布在 C14~C24 的烷烃和烯烃, 总量达到 88.89%。重质油中烯烃总量达到 46.26%。加氢后, 轻质油和重质油中的烯烃含量大大降低, 且分别降低为 2.01% 和 5.03%。从裂解油重质油的组分分析, 较多的直链结构使其有较普通柴油更高的十六烷值^[13]。

表2 轻质油加氢前后组分分析

Table 2 Composition of gasoline oil before and after hydrogenation

类别	保留时间/min	组成	GC 含量/%	
			轻质油	加氢后的轻质油
烷烃	3.189	辛烷	2.29	3.67
	3.806	乙基环己烷	—	0.50
	5.226	壬烷	3.97	5.16
	5.992	丙基环己烷	—	0.79
	6.095	丁基环戊烷	—	0.72
	7.950	癸烷	3.78	6.71
	8.869	丁基环己烷	—	0.73
	8.995	戊基环戊烷	—	0.99
	10.954	十一烷	4.09	9.91
	11.972	戊基环己烷	—	0.93
	12.109	己基环戊烷	—	1.84
	13.97	十二烷	5.04	8.37
	15.071	己基环己烷	—	1.77
	15.182	壬基环戊烷	—	1.03
	16.871	十三烷	6.33	9.71
	18.04	庚基环己烷	—	0.66
	18.643	乙基环十二烷	—	0.91
	19.629	十四烷	5.16	9.04
	20.905	壬基环戊烷	—	1.65
	22.255	十五烷	8.03	10.61
烯烃	24.715	十六烷	1.84	3.77
	27.067	十七烷	2.03	4.44
	合计		42.56	83.91
	5.020	1-壬烯	2.89	—
	7.698	1-癸烯	4.45	—
	8.116	4-癸烯	0.88	—
	11.120	5-十一烯	1.98	—
	11.372	5-十一烯	0.89	—
	13.425	(Z)-4-甲基-4-十一烯	—	1.07
	13.718	1-十二烯	6.06	—
	14.118	(Z)-2-十二烯	0.91	—
	16.636	1-十三烯	5.68	—
	18.122	(E)-7-十四烯	—	0.94
	19.417	(E)-2-十四烯	5.56	—
	22.043	1-十五烯	3.41	—
	24.532	(E)-9-十八烯	1.09	—
	26.689	8-十七烯	1.66	—
	合计		35.46	2.01
芳香烃	4.534	对二甲苯	0.69	—
	9.618	丁基苯	—	0.52
	10.496	1-甲基-茚	2.10	0.62
	12.402	2-乙烯基-1,4-二甲基-苯	1.85	—
	12.659	戊基苯	1.12	0.91
	13.540	(2-甲基-1-丁烯基)-苯	1.97	2.92
	15.704	己基苯	—	1.10
	15.912	(1,3-二甲基丁基)-苯	—	0.85
酯和酸	合计		7.73	6.92
	11.709	辛酸甲酯	1.82	0.90
	17.563	癸酸甲酯	1.89	1.93
	19.062	1-癸酸	1.89	2.80
醇和酮	合计		5.60	5.63
	10.702	1-十一醇	6.81	—
	16.699	2-十一酮	1.84	1.53
合计			8.65	1.53

表3 重质油加氢前后组分分析

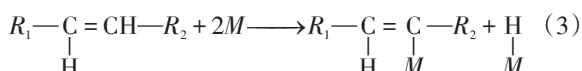
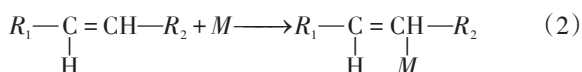
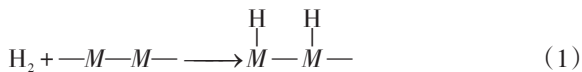
Table 3 Composition of diesel oil before and after hydrogenation

类别	保留时间/min	组分	GC 含量/%	
			重质油	加氢后的重质油
烷烃	14.016	十二烷	—	0.67
	16.922	十三烷	1.95	2.72
	19.688	十四烷	4.10	6.55
	20.954	壬基环戊烷	1.27	2.06
	22.130	癸基环戊烷	—	0.80
	22.320	十五烷	12.40	14.98
	23.581	庚基环己烷	1.79	2.78
	24.787	十六烷	5.08	9.70
	26.093	癸基环己烷	—	1.42
	26.672	cis-1,1,3,5-四甲基-环己烷	—	1.11
	26.870	2-异丙基-1,3-二甲基-环戊烷	—	0.67
	27.147	十七烷	10.56	18.13
	27.311	十四烷基环辛烷	—	1.19
	28.481	十一烷基环己烷	—	2.13
	29.377	十八烷	2.03	6.13
	31.513	十九烷	1.61	5.74
	33.541	二十烷	—	4.65
	35.491	二十一烷	0.95	2.27
	40.858	二十四烷	0.89	2.60
	42.502	二十五烷	—	0.66
		合计	42.63	86.96
烯烃	16.691	1-十三烯	1.09	—
	19.473	(Z)-3-十四烯	4.09	—
	21.137	(S)-3,7-二甲基-1,6-辛二烯	1.19	—
	22.111	1-十五烯	4.99	—
	23.891	(Z)-3-十六烯	—	0.85
	24.079	1-壬基-环己烯	2.54	—
	24.418	(Z)-7-十六烯	1.92	—
	24.529	(Z)-8-十六烯	—	0.93
	24.604	(E)-2-十四烯	2.90	—
	26.216	1,15-十六二烯	3.63	—
	26.318	(Z)-3-十七烯	1.21	1.46
	26.62	8-十七烯	12.77	—
	26.976	1-十七烯	3.26	1.79
	28.833	(E)-3-十八烯	1.46	—
	28.997	(E)-9-十八烯	2.11	—
	40.551	9-十九烯	3.10	—
		合计	46.26	5.03
酯和酸	19.098	1-癸酸	2.77	1.76
	32.067	十六烷酸甲酯	1.25	1.06
	36.017	十八烷酸甲酯	—	0.63
	合计		4.02	3.45
醇和酮	21.963	1-十六醇	1.65	—
	31.575	2-十七酮	4.03	2.77
	33.062	9-十七酮	—	0.67
	35.613	2-十九酮	1.42	1.12
		合计	7.10	4.56

2.4 裂解油加氢机理研究

2.4.1 裂解油中的烯烃加氢机理

烯烃与 H_2 作用的加氢反应的活化性能很高,直接加热条件下很难进行,但在催化剂作用下反应可顺利进行^[14]。通常烯烃加氢反应是在Ⅷ族金属催化剂表面进行的。 H_2 在金属催化剂表面发生化学吸附(即解离吸附),分解为活泼的氢原子或氢离子,见式(1),同时,烯烃吸附在催化剂表面,发生缔合吸附(式(2))或解离吸附(式(3))^[15]。当氢原子与烯烃双键的碳原子结合生成烷烃时,催化剂表面对烷烃的吸附能力小于烯烃,生成的烷烃会从催化剂表面解放出来^[16]。



由表 2 和表 3 可知,GC-MS 测试误差允许范围内,加氢后不同碳数的烯烃含量均有所降低,而相应的烷烃含量增加,较为明显的是总体烷烃含量大大增加。表 2 中加氢前 1-十二烯和 Z-2-十二烯总含量为 6.97%,加氢后相应的十二烷含量增加。表 3 中加氢前 8-十七烯及 1-十七烯的含量为 16.03%,加氢后相应的十七烷含量从加氢前的 10.56%增至加氢后的 18.13%。裂解油中的烯烃加氢过程,如图 6

所示。

2.4.2 裂解油中醇的加氢变化

加氢后醇的含量有所降低,表 2 中,1-十一醇加氢前含量为 6.81%,加氢后并未检测到醇的存在,而十一烷在加氢前后变化明显,增加 5.82%,而加氢前十一烯总含量为 2.87%。表 3 中加氢前 1.65%的 1-十六醇在加氢后也未能检测到。因此,在裂解油加氢过程中,醇也参与加氢反应,醇的加氢过程如图 6 所示。

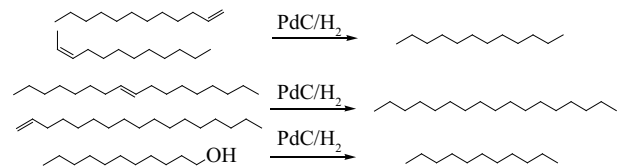


图 6 裂解油中部分组成成分加氢过程

Fig. 6 Hydrogenation of some compounds in pyrolysis oil

2.5 裂解油加氢前后理化性质分析

加氢后,轻质油热值为 44.23 kJ/g,重质油热值为 43.34 kJ/g。同时,加氢后,轻质油密度从 0.809 降至 0.789 g/cm³,黏度从 1.45 降至 1.36 g/cm³;重质油密度和黏度均略有下降,加氢后的重质油密度为 0.854 g/cm³。黏度为 5.19 mm²/s。加氢后,轻质油和重质油的酸值分别为 18.75 mg KOH/g 和 14.05 mg KOH/g,虽仍需降低但已远低于文献[16]中裂解油的酸值(33~100 mg KOH/g)。总体上,裂解油作为可再生能源在替代石化燃料方面有广泛的应用前景。

表 4 裂解油加氢前后的基本性质

Table 4 Properties of pyrolysis oil before and after hydrogenation

性质	轻质油	加氢后的轻质油	重质油	加氢后的重质油	0#柴油 ^[16]
密度(25 ℃)/g·cm ⁻³	0.809	0.789	0.865	0.854	0.840
黏度(40 ℃)/mm ² ·s ⁻¹	1.45	1.36	5.82	5.19	—
热值/kJ·g ⁻¹	43.79	44.23	42.70	43.34	43.50
酸值/mg KOH·g ⁻¹	20.62	18.75	15.51	14.05	0

注:测定温度为 20 ℃。

3 结 论

本文对地沟油的裂解油进行加氢稳定化研究。首先,根据裂解油实际碳链组成,选择用不同碳链长度(碳数 $n=2N$, $N=4\sim8$)的烯烃,对比 4 种不同金属催化剂对烯烃加氢的催化过程,结果表明 PdC 相较其他 3 种催化剂,催化速率较快,加氢效果较好。选取 PdC 为加氢的催化剂,筛选出较好的烯烃加氢饱和条件为常压,3%的 PdC 用量,反应温度为 35 ℃。在此反应条件

下,各类 α -烯烃基本加氢饱和,生成相应的烷烃,可为后续裂解油加氢精制,降低烯烃含量提供参考。

通过 GC-MS 分析可知,裂解油中成分较为复杂,除烷烃、烯烃外,还含有部分酸和酮,裂解油要实现有效加氢,反应条件需进一步提高。因此,裂解油加氢实验在高压反应釜中进行。在反应釜中加入 30 g 裂解油,5%的 PdC, H_2 初始压力为 6 MPa,在 100 ℃反应 120 min,轻质油中的烯烃含量从 35.46%降至 2.01%,重质油中的烯烃含量从 46.26%降至 5.03%。对加氢前后燃料油

进行性质测定,加氢后密度、黏度和酸值均有所下降,热值提高。通过对裂解油进行加氢稳定化研究,为生产清洁的石化燃油的替代能源提供了基础数据。

[参考文献]

- [1] 蒋剑春. 生物质能源应用研究现状与发展前景[J]. 林产化学与工业, 2002, 22(2): 75-80.
JIANG J C. Prospect on research and development of biomass energy utilization[J]. Chemistry and industry of forest products, 2002, 22(2): 75-80.
- [2] XU J M, JIANG J C, LU Y J, et al. Liquid hydrocarbon fuels obtained by the pyrolysis of soybean oils[J]. Bioresource technology, 2009, 100(20): 4867-4870.
- [3] ZANDONAI C H, YASSUE- CORDEIRO P H, CASTELLÃ- PERGHER S B, et al. Production of petroleum-like synthetic fuel by hydrocracking of crude soybean oil over ZSM5 zeolite-Improvement of catalyst lifetime by ion exchange [J]. Fuel, 2016, 172: 228-237.
- [4] MANCIO A A, COSTA K M B D, FERREIRA C C, et al. Thermal catalytic cracking of crude palm oil at pilot scale: effect of the percentage of Na_2CO_3 , on the quality of biofuels[J]. Industrial crops & products, 2016, 91: 32-43.
- [5] 李泓, 沈本贤, 卡巴罗. 棉籽油催化裂化制取轻质燃料油的研究[J]. 中国油脂, 2008, 33(12): 51-54.
LI H, SHEN B X, KA B L. Light fuel oil production from cotton seed oil by catalytic cracking[J]. China oils and fats, 2008, 33(12): 51-54.
- [6] KOZLIAK E, MOTA R, RODRIGUEZ D, et al. Non-catalytic cracking of jojoba oil to produce fuel and chemical by-products[J]. Industrial crops & products, 2013, 43(1): 386-392.
- [7] WIGGERS V R, MEIER H F, WISNIEWSKI JÚNIOR A, et al. Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: a pilot plant study[J]. Bioresource technology, 2009, 100(24): 6570-6577.
- [8] 李林, 陈允玺. 催化裂化轻汽油醚化技术的工业应用[J]. 炼油技术与工程, 2014, 44(4): 17-20.
LI L, CHEN Y X. Application of FCC light gasoline etherification process[J]. Petroleum refinery engineering, 2014, 44(4): 17-20.
- [9] LOU Y, HE P, ZHAO L, et al. Olefin upgrading over Ir/ZSM-5 catalysts under methane environment [J]. Applied catalysis B environmental, 2017, 201: 278-289.
- [10] 刘晨光, 商红岩, 马安, 等. 一种降低催化裂化汽油烯烃含量的方法;201710010107.8[P]. 2017-01-06.
- [11] 赵悦, 李振兵, 王忠, 等. 催化裂化汽油在加氢脱硫过程中烯烃饱和研究[J]. 当代化工, 2016, 45(9): 2113-2115.
ZHAO Y, LI Z B, WANG Z, et al. Study on the saturation of olefins in FCC gasoline during selective hydrodesulphurization [J]. Contemporary chemical industry, 2016, 45(9): 2113-2115.
- [12] 王晓, 霍东亮, 余济伟, 等. 催化裂化汽油芳构化降烯烃催化剂的改进研究[J]. 石油炼制与化工, 2013, 44(10): 65-70.
WANG X, HUO D L, YU J W, et al. Improvement of aromatization and olefin-reduction catalyst for FCC heavy gasoline [J]. Petroleum processing and petrochemicals, 2013, 44(10): 65-70.
- [13] 徐俊明, 蒋剑春, 陈洁, 等. 甘油三酯裂解制备可再生液体燃料油研究[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(2): 178-182.
XU J M, JIANG J C, CHEN J, et al. Production of renewable liquid fuel from triglycerides [J]. Journal of fuel chemistry and technology, 2010, 38(2): 178-182.
- [14] 石玉林, 李大东, 习远兵, 等. 催化裂化汽油馏分烯烃加氢反应动力学模型[J]. 石油学报(石油加工), 2011, 27(1): 1-4.
SHI Y L, LI D D, XI Y B, et al. Dynamic models of the olefin hydrosaturation reactions in FCCN [J]. Acta petrolei sinica(petroleum processing section), 2011, 27(1): 1-4.
- [15] 南军. 重整汽油选择性加氢Pd基催化剂的制备、表征与加氢性能[D]. 青岛: 中国石油大学, 2007.
NAN J. Preparation, characterization and hydrogenation performance of Pd-based catalysts for selective hydrogenation of reformat [D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2007.
- [16] LI L, QUAN K, XU J, et al. Preparation of basic mesoporous molecular sieves $\text{K}_2\text{O}/\text{Mg}$ -MCM-41 and its catalytic performance on the cracking of soybean oils [J]. Journal of analytical & applied pyrolysis, 2014, 110(1): 313-317.

STABILIZATION STUDY ON HYDROGENATION OF OLEFINS IN PYROLYSIS OIL

Li Fanglin¹, Xu Junming^{1,2}, Liu Peng¹, Zhai Qiaolong¹, Wang Fei¹

(1. *Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization, Key and Open Lab. of Forest Chemical Engineering, SFA, Key Lab. of Biomass Energy Sources and Materials, Jiangsu Province, Nanjing 210042, China;*

2. *Jiangsu Qianglin Bio-Energy and Bio-materials Co., Ltd., Liyang 213364, China*)

Abstract: The pyrolysis oil obtained by the catalytic cracking of waste oil is an important substitution of fossil oil, and consists of alkanes, alkenes, carboxylic acids and ketones, whose carbon chain length ranges from C8 to C24. Due to the high olefins content, the pyrolysis oil is unstable and needs further stabilization study on the hydrogenation of the olefins. According to the actual carbon chains of pyrolysis oil, different carbon chain lengths (carbon number $n=2N$, $N=4-8$) of olefins were selected as model compounds for hydrogenation in the presence of four different metal catalysts. The results show that the PdC is more efficient for the hydrogenation of olefins. At 3% wt of PdC, 6 g of olefins was dissolved into 24 g of n-heptane and reacted at 35 °C for 60 min with constant hydrogen pressure, yielding corresponding alkanes over 99%. When 35 g pyrolysis oil from waste oil was chosen for hydrogenation, 3% wt of PdC was added and the reaction was performed at initial hydrogen pressure of 6 MPa, 100 °C for 120 min. GC-MS analysis indicates that the content of olefins in the pyrolysis oil significantly decreased from 35.46% to 2.01%, and therefore enhanced the stability of pyrolysis oil.

Keywords: catalysis; cracking; hydrogenation; waste oil; metal catalyst