

文章编号:1673-5005(2009)05-0144-04

# 辛癸酸甘油酯催化加氢脱氧反应规律

冯锡兰, 柳云骐, 陈为超, 周卫东, 刘晨光

(中国石油大学 CNPC 催化重点实验室, 山东 青岛 266555)

**摘要:**以辛癸酸甘油酯为模型化合物,采用高压流动反应装置考察辛癸酸甘油酯在金属硫化物加氢催化剂 CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HUSY 和贵金属双功能催化剂 Pt/SAPO-11 催化剂上的加氢脱氧反应规律。结果表明:辛癸酸甘油酯在加氢催化剂上的反应包括加氢饱和、脱羧、异构化和裂化反应,主要产物为烷烃;采用 Pt/SAPO-11 催化剂的催化加氢产物中异构化烷烃比例明显提高,脱羧反应和裂解反应得到明显抑制。

**关键词:**加氢脱氧;辛癸酸甘油酯;生物柴油

**中图分类号:**TQ 426.95 **文献标识码:**A

## Catalytic hydrodeoxygenation reaction rules of decanoyl/octanoyl-glycerides

FENG Xi-lan, LIU Yun-qi, CHEN Wei-chao, ZHOU Wei-dong, LIU Chen-guang

(CNPC Key Laboratory of Catalysis in China University of Petroleum, Qingdao 266555, China)

**Abstract:** The hydrodeoxygenation reaction of decanoyl/octanoyl-glycerides on CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HUSY and bi-functional catalysts of Pt/SAPO-11 was investigated in flow micro-reactor with high pressure. The research results indicate that the main reaction from the hydrodeoxygenation of decanoyl/octanoyl-glycerides on the catalysts include hydrogenation saturation, decarboxylation, isomerization and hydrocracking. The main product is alkane. On the Pt/SAPO-11 catalyst, the products composition of HDO from decanoyl/octanoyl glyceride possesses high iso-alkanes content, which indicates that the decarboxylation and hydrocracking reactions are obviously restrained.

**Key words:** hydrodeoxygenation; decanoyl/octanoyl-glycerides; bio-diesel oil

利用植物油或动物油脂为原料生产柴油的生产工艺为酯交换法,得到的组分主要由长链脂肪酸甲酯组成的生物柴油,该生物柴油具有高含氧量、高黏度、高凝点和高酸值等特点。通过加氢脱氧或裂解脱氧反应生产适合柴油调和组分的烷烃组成的新工艺成为近年来研究的热点<sup>[1-3]</sup>。为了获得脂肪酸甘油酯在柴油加氢精制催化剂上的反应规律,笔者以辛癸酸甘油酯为模型化合物,采用高压流动反应装置研究辛癸酸甘油酯在金属硫化物加氢催化剂 CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HUSY 和贵金属双功能催化剂 Pt/SAPO-11 上的加氢脱氧反应产物组成及其分布特点。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

制备催化剂所用的原料:大孔仿 SB 粉(抚顺催化剂厂生产),DASY 分子筛(周村催化剂厂生产),SAPO-11 分子筛(自制)。其他原料氧化铝、硝酸钴、硝酸镍和氯铂酸等均为分析纯。

### 1.2 催化剂的制备方法

催化剂的制备采用常规等体积浸渍法,金属硫化物基催化剂活性组分中 Ni-Mo 的负载量为 20.63%。浸渍干燥后的载体经干燥、焙烧后得到催化剂。载体为氧化铝和一定比例分子筛混合组分,

收稿日期:2009-05-10

基金项目:中国石油科技风险创新基金项目(2007)

作者简介:冯锡兰(1967-),女(汉族),山东潍坊人,讲师,博士研究生,从事用于石油炼制与化工催化过程的催化新材料及催化剂工程方面的研究。

挤条成三叶草型。分子筛在使用前要进行离子交换,即通过 1 mol/L 的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液进行离子交换 3~5 次,得到催化剂载体用的 H 型分子筛。

### 1.3 加氢性能评价及其产品分析

催化剂微反活性评价在固定床高压微反装置上进行,反应器为  $\Phi 15 \text{ mm} \times 650 \text{ mm}$  的不锈钢管,催化剂装填量 10 mL。反应条件除文中特别注明外,其余均采用压力 3.0 MPa,温度 320  $^\circ\text{C}$ ,空速 2  $\text{h}^{-1}$ ,氢油比 500。产物表征采用红外光谱定性和色谱定量的方法。

## 2 结果分析

### 2.1 辛癸酸甘油酯的组成

辛癸酸甘油酯是一种甘油酯(分子式为  $\text{C}_{21}\text{H}_{39}\text{O}_5$ ),为二分子辛酸、一分子癸酸与甘油反应生成的多组分混合物。一般对甘油酯类难挥发物质通常采用高压液相色谱(HPLC)或衍生化后经气相色谱(GC)测定,实验中采用分流/不分流进样口,毛细色谱柱,质谱检测器(GC/MS)直接鉴定辛癸酸酯中各组分。在辛癸酸酯产品中,主要组成为三辛酸甘油酯、二辛酸单癸酸甘油酯和单辛酸二癸酸甘油酯,另外还有少量其他的辛酸或癸酸甘油酯,结果与文献[4]基本一致。

### 2.2 辛癸酸甘油酯在金属硫化钼基催化剂上的加氢转化

#### 2.2.1 加氢产物的红外光谱表征及其反应网络

辛癸酸酯的加氢反应是在高压微反上进行,原料组成为辛癸酸甘油酯+环己烷+0.1%  $\text{CS}_2$ (质量分数),反应条件为压力 3.0 MPa,温度 320~360  $^\circ\text{C}$ ,空速 1~2  $\text{h}^{-1}$ ,氢油比 500。具体步骤:催化剂预硫化结束后,待反应器温度降低至 280  $^\circ\text{C}$ 后,切换进料为辛癸酸酯+环己烷+0.1%  $\text{CS}_2$ ,调整反应条件至所需值,待达到反应条件后每隔 2 h 取样 1 次,连续取样 6~10 次,直到完成全部原料的评价。评价的催化剂包括  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiMoP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{NiMoP}/\text{HUSY} + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

通过对原料以及产品进行红外吸收光谱分析来考察辛癸酸酯发生加氢脱氧反应前后分子结构的变化。分别对辛癸酸甘油酯在不同的催化剂加氢制得的生物柴油产品进行红外扫描,得到典型产物的红外吸收图谱,结果见图 1。

饱和烃的 C—H 伸缩振动吸收不超过 3 000  $\text{cm}^{-1}$ ,当分子中同时存在— $\text{CH}_3$  和— $\text{CH}_2$ —时,C—H 伸缩振动在 3 000~2 800  $\text{cm}^{-1}$  区有吸收峰。酯类

主要的特征吸收是酯基中的碳氧双键和 C—O—O 的伸缩振动吸收。正常的酯羰基的伸缩振动吸收频率约在 1 735  $\text{cm}^{-1}$ (为强峰)。C—O—O 有两个伸缩振动吸收峰,反对称伸缩振动 1 300~1 150  $\text{cm}^{-1}$  和对称伸缩振动 1 140~1 030  $\text{cm}^{-1}$ ,前者较强,后者较弱。这两个峰与酯羰基吸收峰相配合,对于判断酯类结构非常重要。产品中酯类的特征峰消失,只剩下饱和烃的伸缩振动峰,这是由于辛癸酸甘油酯在 3 种催化剂上都发生了加氢脱氧反应,使得原料中的氧元素转变成了水,酯键消失。可以看出,辛癸酸酯在 3 种催化剂下所得的反应产物的红外图谱基本类似,只存在烷烃的特征光谱峰,转化率都达到 1.0,结合色谱图可以看出,加氢产物组成包括  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$  烷烃,由此可见辛癸酸甘油酯的加氢过程包括加氢、脱羧反应和裂解反应。根据产物组成,辛癸酸甘油酯的催化加氢反应网络如图 2。

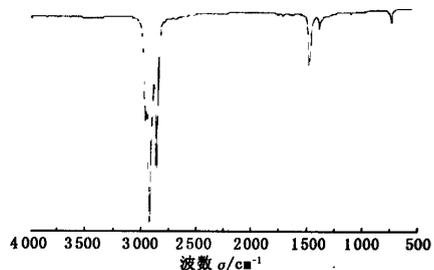


图1 辛癸酸甘油酯催化加氢反应产物的红外图谱  
Fig.1 IR spectrum of products from the HDO of decanoyl/octanoyl-glycerides

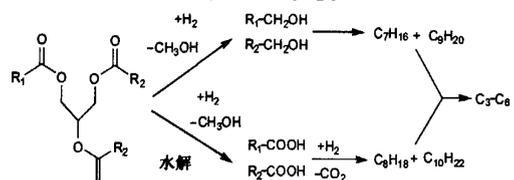


图2 辛癸酸甘油酯的催化加氢反应网络  
Fig.2 Reaction network of HDO of decanoyl/octanoyl-glycerides

#### 2.2.2 辛癸酸甘油酯加氢产物组成的色谱分析

分别对辛癸酸甘油酯在 3 种催化剂下的加氢产物进行色谱分析,根据色谱图计算各组分在产物中所占的比例。使用催化剂  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiMoP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{NiMoP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HUSY}$  所得的加氢辛癸酸酯产物组成分布综合对比结果如表 1 所示。

由表 1 可以看出: $\text{NiMoP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HUSY}$  催化剂因为其超稳 Y 结构而裂解活性过强使得反应过程中多发生断链、脱羧反应,因此  $\text{C}_{10}$  和  $\text{C}_8$  组分较少,

C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> 等小分子烃含量增加;相比 CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,磷改性和分子筛改性催化剂具有更高的加氢脱氧和裂化性能。

表1 催化剂加氢产物分布

Table 1 Product distribution of HDO of decanoyl/octanoyl-glycerides on different catalysts

催化剂	产物组成 w/%				
	C <sub>4-6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>
CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	21.3	36.5	20.7	21.4
NiMoP/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.9	22.3	35.7	21.3	17.8
NiMoP/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HUSY	9.6	38.9	23.7	18.8	9.0

### 2.3 辛癸酸甘油酯在 Pt/SAPO-11 催化剂上的加氢转化

辛癸酸甘油酯在金属硫化物加氢催化剂上的加氢反应产物主要由直链烷烃组成,这是因为此类催化剂的异构化性能较差。分子筛负载的贵金属双功能催化剂具有较高加氢性能,同时兼顾较好的异构化性能,常常用于润滑油基础油的异构脱蜡,辛癸酸

甘油酯及其加氢产物组成中不含有贵金属中毒的硫元素存在,采用该类型的催化剂可望能够改变加氢反应产物组成。实验中首先制备了 Pt/SAPO-11, 研究采用 CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 预加氢、Pt/SAPO-11 再加氢的两段加氢工艺和采用 Pt/SAPO-11 直接加氢的一步工艺,在反应条件为压力 3.0 MPa, 温度 360 °C, 空速 1 h<sup>-1</sup>, 氢油比 500 条件下,比较了 2 种工艺上辛癸酸甘油酯的转化率和产物组成分布,结果见表 2。由表 2 可以看出:采用贵金属的加氢工艺产物组成中异构化产物的含量明显增加;两段工艺和一段工艺具有相似的转化率和产物组成;一段加氢工艺产物中脱烷基的裂化产物明显减少,这主要是由于贵金属高的加氢饱和能力和 SAPO-11 分子筛具有较低的酸性,少量的裂化产物可能主要来自于金属活性位上的裂解反应;相比添加分子筛改性的 NiMoP/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HUSY 而言,产物主要集中在 C<sub>7-10</sub> 组分,深度裂化得到明显抑制。

表2 不同工艺下加氢产物分布

Table 2 Product distribution of hydrodeoxygenation from decanoyl/octanoyl-glycerides on different hydroprocessing

加氢方式	催化剂	产物组成 w/%				
		C <sub>4-6</sub>	n-C <sub>7</sub> /i-C <sub>7</sub>	n-C <sub>8</sub> /i-C <sub>8</sub>	n-C <sub>9</sub> /i-C <sub>9</sub>	n-C <sub>10</sub> /i-C <sub>10</sub>
两段加氢	CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	21.3	36.5	20.7	21.4
	Pt/SAPO-11	2.3	9.1/11.3	13.2/21.6	8.3/11.6	6.7/15.9
直接加氢	Pt/SAPO-11	4.6	2.9/5.5	19.9/26.3	3.3/5.1	9.9/22.5

### 2.4 催化剂的稳定性

在柴油加氢脱硫或改质过程中由于产生硫化氢,使用的金属硫化物(硫化镍或钴辅助的硫化钼基催化剂)在加氢过程中硫化物形式的活性相会因为硫化氢的存在而得到平衡。但是,单纯的植物油脂肪酸甘油酯的催化加氢过程中的副产物为水,水不但不能平衡金属硫化物催化活性相中硫的流失,而且对催化剂中的某些组分如分子筛的酸性组分也产生影响。文献[5~7]的研究结果表明,尽管脂肪酸甘油酯在金属硫化物加氢催化剂上具有较高加氢转化率,但是催化剂失活问题难以避免。为了认识金属硫化物加氢催化剂应用于脂肪酸甘油酯的加氢脱氧过程中的活性稳定性问题,分别考察了无硫和添加少量含硫组分二硫化碳的原料体系下 NiMoP/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上辛癸酸甘油酯的反应活性随时间的变化趋势(图 3)。结果表明,单纯的辛癸酸甘油酯由于反应过程中没有硫化氢产生,催化剂上的硫在实验评价的时间范围内就有明显的流失,辛癸酸

甘油酯的转化率下降到 80% 以下。催化剂失活的原因可能来自产物中水的生成或硫化物活性相中硫的流失。原料中添加少量二硫化碳,辛癸酸甘油酯的转化率基本维持不变,由此可见产物中水的影响可以忽略。为了保证催化剂的活性,评价过程中均在原料中添加了少量的二硫化碳。

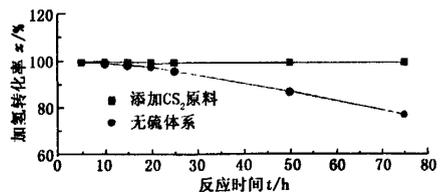


图3 辛癸酸甘油酯加氢脱氧反应转化率与时间的关系

Fig.3 Relationship of conversion and reaction time from HDO of decanoyl/octanoyl-glycerides

## 3 结论

(1) 辛癸酸甘油酯在加氢催化剂上的加氢脱氧

过程包括加氢饱和、脱羧、异构化和裂化反应,产物主要由烷烃组成。

(2) 选用具有选择性异构性能的 Pt/SAPO-11 双功能催化剂的催化加氢,产物的异构化烷烃比例明显提高,脱羧反应和裂解反应得到明显抑制。

#### 参考文献:

- [1] 赵阳,吴佳,王宣,等. 植物油加氢制备高十六烷值柴油组分研究进展[J]. 化工进展,2007,26(10):1391-1394.  
ZHAO Yang, WU Jia, WANG Xuan, et al. Advance in hydroprocessing technology of manufacturing diesel oil with high cetane number from vegetable oil[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2007,26(10):1391-1394.
- [2] SNARE Mahias, KUBICKOVA Iva, MALKI-ARVELA Pa Livi, et al. Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel [J]. Ind Eng Chem Res,2006(45):5708-5715.
- [3] KUBICKOVA Iva, SNARE Mahias, ERANEN Kari, et

al. Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils [J]. Catalysis Today, 2005(106):197-200.

- [4] 邹建凯. 辛酸酸甘油酯的气相色谱/质谱分析[J]. 香料香精化妆品,2002(6):16-17.  
ZOU Jian-kai. Determination of the composition of ODO by gas chromatograph-El mass spectrometry[J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2002(6):16-17.
- [5] KRAUSE A O I. Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [J]. Catalysis Today, 2005(100):331-335.
- [6] SENOL O I, RYYMIN E M, VILJAVA T R, et al. Reactions of methyl heptanoate hydrodeoxygenation on sulphided catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007(268):1-8.
- [7] SENOL O I, VILJAVA T R, KRAUSE A O I. Effect of sulphiding agents on the hydrodeoxygenation of aliphatic esters on sulphided catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2007(326):236-244.

(编辑 刘为清)

(上接第134页)

- [6] 赵洪滨,姬忠礼,史方军,等. 陶瓷过滤器脉冲清灰系统的性能测定与分析[J]. 燃烧科学与技术,2006,14(4):362-368.  
ZHAO Hong-bin, JI Zhong-li, SHI Fang-jun, et al. Measurement and analysis of performance of ceramic filter pulse cleaning system[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2006,14(4):362-368.
- [7] 邱继峰,徐廷相,章利特,等. 高温陶瓷过滤器反向脉冲过程过滤器瞬态流场分析[J]. 西安交通大学学报,2004,38(1):15-18.  
QIU Ji-feng, XU Ting-xiang, ZHANG Li-te, et al. Transient flow model solution of reverse jet pulse cleaning system in high temperature ceramic filter[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2004,38(1):15-18.
- [8] 焦海清,姬忠礼,陈鸿海,等. 操作参数对陶瓷过滤器脉冲反吹清灰过程的影响[J]. 化工学报,2004,55(7):1156-1161.  
JIAO Hai-qing, JI Zhong-li, CHEN Hong-hai, et al. Influence of operating parameters on pulse cleaning process of ceramic filter[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2004,55(7):1156-1161.
- [9] KOCH D, SWVILLE J, CLIFT R. Dust cake detachment from gas filters [J]. Powder Technology, 1996,86:21-29.

- [10] GOODARZ A, DUANE H S. Analysis of steady-state filtration and back pulse process in a hot-gas filter vessel [J]. Aerosol Science and Technology, 2002,36(6):665-677.
- [11] TANTHAPANICHAKOON W, CHARINPANITKUL T, JINTAWORN W, et al. CFD investigation of high-temperature gas filtration using twin ceramic candles [J]. Fuel, 2008,87(2):2807-2816.
- [12] 王素华,姬忠礼,王树立. 陶瓷过滤器脉冲反吹系统内流场的数值模拟[J]. 石油大学学报:自然科学版,2002,26(4):94-99.  
WANG Su-hua, JI zhong-li, WANG shu-li. Numerical simulation of unsteady flow field in pulse cleaning system of ceramic filter[J]. Journal of the University of Petroleum, China(Edition of Natural Science), 2002,26(4):94-99.
- [13] JI Zhong-li, JIAO Hai-qing, CHEN Hong-hai. Image analysis on detachment process of dust cake on ceramic candle filter[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2005,13(2):178-183.
- [14] JI Zhong-li, LI Hai-xia, WU Xiao-lin, et al. Numerical simulation of gas/solid two-phase flow in ceramic filter vessel [J]. Powder Technology, 2008,180(1):91-96.

(编辑 沈玉英)