

# 废餐油催化裂化制备生物燃料的 工艺研究

王彦,曹阳,李进\*

(海南大学材料与化工学院,海口 570228)

**摘要:**利用催化裂化方法,以废餐油为原料,研究了不同反应温度、不同催化剂和掺炼不同比例的海南炼化减三线油对制备生物燃料的影响。采用固定流化床装置进行催化裂化反应,测定生成油组分和含量,再生烟气, PONA 和炼厂气中各组分的含量。实验结果表明:在废餐油催化试验中, Endurance 比 CGP-1HN 的产物轻质油、总收率高,分别为 65% 和 97%; CGP-1HN 液化气收率较高为 33%, 且其催化活性更为稳定,转化率基本保持在 98%。反应温度对催化剂为 Endurance 的影响较明显,而对催化剂 CGP-1HN, 反应温度没有明显的影响。海南炼化减三线油中掺入废餐油对海南炼化减三线油的催化裂化产品分布无明显影响,故废餐油是一种良好的催化裂化原料油。

**关键词:**催化裂化;生物燃料;废餐油;CGP-1HN 催化剂;Endurance 催化剂

中图分类号:O643.32+2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)05-0151-04

## Catalytic cracking process of producing biofuels using waste oil

WANG Yan, CAO Yang, LI Jin\*

(School of Material and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China)

**Abstract:** With waste oil as raw material, catalytic cracking process is used to study the effects of reaction temperature, catalysts and ratio of the waste oil and the cut-3-oil from Hainan Petrol Refining and Chemical Company on the biofuel production on a fixed fluid bed. The production component and the content, regeneration of flue gas, PONA and the amount of refinery gas are determined. The results show that the light oil yield catalyzed by Endurance and CGP-1HN are 65% and 97%, respectively. The liquefied gas yield and conversion rate catalyzed by CGP-1HN is 33% and 98%, respectively. Waste oil has little influence on the product distribution when the cut 3 oil is put into the waste oil. Thus, waste oil is a good catalytic cracking feedstock.

**Key words:** FCC; biofuel; waste oil; CGP-1HN; endurance

近年来随着石油能源的日益短缺和公众环保意识的逐步增强,世界各国将目光都集中在清洁能源和可再生能源的研究开发上,其中以生物质为原料制得的代用能源—生物燃料最为引人注目<sup>[1-2]</sup>。生物燃料具有经济、环保、可再生等优点<sup>[3]</sup>。目前,国内外比较常见的制备生物燃料的技术是把植物油通过酯交换作用制备成生物柴油,从而获得可再生的清洁燃料<sup>[4-7]</sup>。然后,越来越多的研究在寻求一些其他的制备方法,比如,最近有很多关于利用费托反应进行生物质气化制备长链烷烃的生物柴油<sup>[8-9]</sup>。

利用催化裂化(FCC)技术制备生物燃料是一个比较少见的研究方向。FCC 法制备的生物燃料中几乎不含氧,并且有很高的辛烷值,因而可以用于传统的发动机。利用现有的工艺和设备可以直接制备生物燃料,这是一种更容易实现工业化生产的方法。利用常规的 FCC 减压油和废弃动植物油脂进行联

合掺炼的方式,能够更好地适应现有的技术和设备<sup>[10]</sup>。一些学者对利用 FCC 技术制备生物燃料进行了相关研究。Idem 等<sup>[11]</sup>研究了常压下固定流化床微反设备中多种催化剂和多个反应温度下的产品收率。研究表明,形状选择型催化剂,像 HZSM-5, 利用温和条件下的二次裂化生产出的产品有很高的液相收率和较低的气相收率。Dupain 等<sup>[12]</sup>通过实验分析了微反设备的反应时间和温度,研究表明,甘油三酯在开裂的第一步已转换成脂肪酸,随后进行裂化反应。芳香族物质经过催化裂化反应,烯烃的含量有所增高,原料中的氧大部分转化成水。还有其他学者对这方面进行了类似研究<sup>[13-14]</sup>。

本文中利用固定流化床微反设备,海南炼化减三线油和废餐油作为反应油,CGP-1HN 催化剂和 Endurance 催化剂为反应催化剂,利用气相色谱模拟蒸馏法对样品进行分析,探究了原料油、催化剂、反

收稿日期:2014-11-05;修回日期:2015-03-13

基金项目:海南省应用技术研发与示范推广专项(ZDXM2015116);海南省重点项目(ZDXM20120072)海南大学青年基金(qnj1240)

作者简介:王彦(1989-),男,硕士生;李进(1974-),男,博士,副教授,研究方向为石油化工及生物质能源,通讯联系人,0898-66279226, 316800681@qq.com。

应温度对生物燃料产率的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 CGP-1HN 催化剂和 Endurance 催化剂

Endurance 催化剂是 Engelhard 公司(2006 年被 BASF 公司收购)利用新的 DMS 载体技术和 Rescue 重金属钝化技术的结合,具有很高的活性和优良的焦炭选择性,适用于催化裂化装置,在对渣油原料深度转化的同时能最大量地降低焦炭产率。在国内,Endurance 催化剂已经在中国石化洛阳分公司二联合催化裂化装置和长庆石化重油催化裂化装置上得到了很好的应用<sup>[15]</sup>。

表 1 Endurance 催化剂的主要性能参数

化学组成		比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	粒径	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 质量 分数/%	Na <sub>2</sub> O 质量 分数/%			平均粒 径/μm	0~40 μm 比例/%
37~43	0.25~0.39	200~310	0.72~0.89	75	12

CGP-1HN 催化剂是中国石油化工科学院研究院开发的,与中国石油海南炼化化工有限公司 2.8 Mt/a MIP-CGP 催化裂化装置配套使用<sup>[16]</sup>。其工业应用结果表明,该催化剂可提高液化气中的丙烯收率,降低汽油中的烯烃。CGP-1HN 专用催化剂主要物化性能见表 2。

表 2 CGP-1HN 催化剂性质

主要组分质量分数/%					
AlO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
50.5	0.066	0.3	1.5		
性质参数					
孔体积/ (mL·g <sup>-1</sup> )	磨损指 数/%	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	表观密度/ (g·mL <sup>-1</sup> )	微反 活性	平均粒 径/μm
0.33	0.99	251	0.74	77	70.8
元素质量含量/(μg·g <sup>-1</sup> )					
Ni	V	Ca	Fe		
8749	5867	1253	4652		

### 1.2 催化裂化反应

催化裂化固定流化床试验装置工艺流程图见图 1。

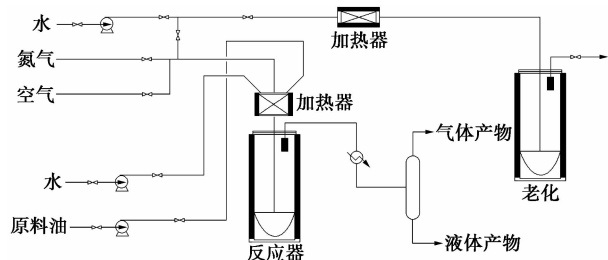


图 1 FCC 固定流化床实验装置

主要仪器:催化裂化固定流化床,GC112A 气相色谱仪,FID 检测器,微量注射器,TCD 检测器。

#### 1.2.1 催化剂老化

加入催化剂,连接真空泵进气口和反应器出气口,打开真空泵开关,调节质量流量计,设置反应炉和预热炉温度(800℃),开启水泵。当有水蒸汽排出时,停止通氮气,10 min 后,开始计算催化剂的老化时间。老化炉降温到 100℃ 以下,停止通氮气,流量计停止后,将反应器内的催化剂卸出。

#### 1.2.2 反应条件

催化剂:CGP-1HN、Endurance;反应温度:450、465、480、500℃;原料油:废餐油、海南炼化减三线油;催化剂填量:150 g;进油总量:40~45 g;空速:17.3~18.05 h<sup>-1</sup>;剂油比:3.3~3.8。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CGP-1HN 催化剂和 Endurance 催化剂在不同温度下催化裂化废餐油的产物分布

催化裂化反应利用 CGP-1HN 催化剂和 Endurance 催化剂,分别考察在 450、465、480℃ 下反应的情况,来探讨催化剂以及反应温度对催化裂化反应的影响,反应的结果见表 3。

表 3 Endurance、CGP-1HN 催化裂化工艺

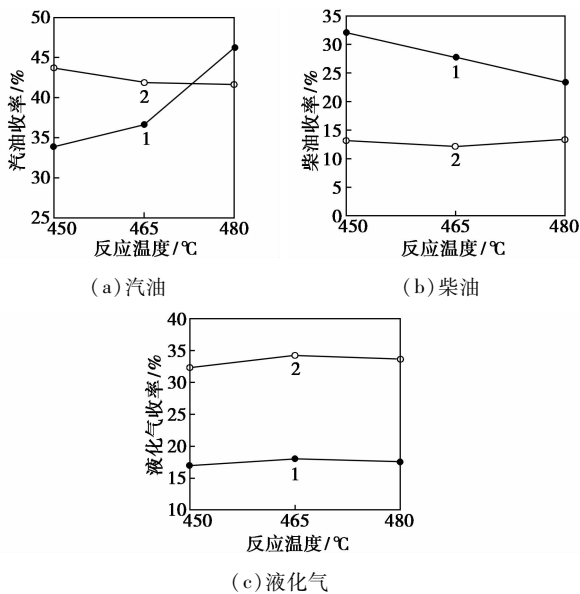
	产品分布(收率)						%
	Endurance			CGP-1HN			
	450℃	465℃	480℃	450℃	465℃	480℃	
干气	0.90	0.96	0.93	1.40	1.67	1.56	
液化气	16.99	18.05	17.58	32.32	34.24	33.64	
汽油	33.86	36.63	46.22	43.71	41.87	41.61	
柴油	32.04	27.71	23.35	13.17	12.13	13.37	
重油	8.93	9.19	4.96	3.64	1.41	1.82	
焦炭	5.24	5.46	5.34	5.31	5.35	5.43	
总收率	97.96	97.99	98.38	98.55	96.68	97.43	
轻质油	65.90	64.34	69.57	55.88	54.00	54.98	
总液收	82.89	82.39	87.15	88.20	88.24	88.62	
转化率	91.07	90.81	95.04	96.36	98.59	98.18	

注:①轻质油包括汽油和柴油;②总液收=汽油+柴油+液化气;③转化率=(1-重油收率)×100%。

### 2.2 催化剂对催化裂化废餐油反应的影响

由表 3 做图 1,研究 Endurance 催化剂和 CGP-1HN 催化剂 2 种催化剂在不同温度下对汽油、柴油、液化气的收率影响。

综合图 2(a)、(b)、(c)3 个图看,CGP-1HN 催化活性随温度的化不大,而 Endurance 随温度的升高裂化活性随之升高。从图 2(a)可以看出,使用



1—Endurance 催化剂;2—CGP-1HN 催化剂

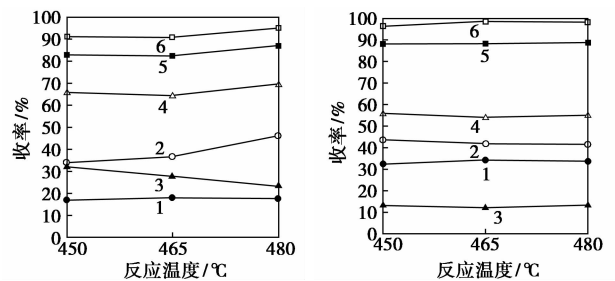
图2 2种催化剂在450、465、480℃下,汽油、柴油和液化气的收率比较

Endurance 催化剂汽油的收率变化较大,450、465℃时,CGP-1HN 催化剂的汽油收率较高;温度升高,Endurance 催化剂的活性提升,480℃时比 CGP-1HN 催化剂高 4.61%。在所选的反应温度范围内,使用 Endurance 催化剂汽油收率随温度变化较明显且呈上升的趋势,而使用 CGP-1HN 催化剂汽油收率随温度变化不明显,说明在所选范围内催化剂的活性变化不大。总体上来说,CGP-1HN 催化剂在所选温度范围内的汽油收率要率高于 Endurance 催化剂。由图 2(b)可以看出,使用 Endurance 催化剂柴油的收率明显比 CGP-1HN 催化剂高,450℃时高 18.87%。在所选的反应温度范围内,使用 Endurance 催化剂柴油收率变化比较明显且随温度的升高呈下降趋势,说明温度升高裂化深度增加,而使用 CGP-1HN 催化剂柴油收率随温度变化不明显。从图 2(c)还可以看出,使用 CGP-1HN 催化剂液化气收率明显比使用 Endurance 催化剂高,480℃时高 16.06%。在所选的反应温度范围内,使用 2 个催化剂液化气的收率随温度的变化都不明显。

### 2.3 反应温度对催化裂化废餐油反应的影响

由表 3 做出折线图 3。图 3(a)是 Endurance 为催化剂时,汽油、柴油、液化气、轻质油、总液收和转化率随反应温度变化的影响;图 3(b)是反应催化剂为 CGP-1HN 时,汽油、柴油、液化气、轻质油、总液收和转化率随反应温度变化的影响。

由图 3(a)可以看出,催化剂为 Endurance 时,汽



(a)Endurance 产物

在不同温度下收率

(b)CGP-1HN 产物

在不同温度下收率

1—液化气;2—汽油;3—柴油;4—轻质油;5—总液收;6—转化率

图3 反应温度对 Endurance、CGP-1HN 催化剂产物的影响

油收率随温度升高而升高,反应温度为 480℃ 时比反应温度为 450℃ 时高 12.36%。柴油收率随温度升高降低,反应温度为 480℃ 时比反应温度为 450℃ 时低 8.69%。液化气收率无明显变化。同时还可以看出,随着温度的升高,轻质油、总液收、转化率为升高的趋势,轻质油 480℃ 时比 450℃ 时高了 3.67%,总液收提高了 4.26%,转化率提高了 3.97%,这说明在 Endurance 催化剂催化下,反应温度在 480℃ 时,有利于提高轻质油收率、总液收和转化率,但柴油收率略有下降。结果表明,在选择 Endurance 催化剂为反应催化剂时,反应温度为 480℃ 时催化裂化产品分布较好。由图 3(b)可以看出,催化剂为 CGP-1HN 时,汽油、柴油、液化气收率随温度的变化不是很明显,汽油收率在 41% ~ 43%,柴油收率在 12% ~ 14%,液化气收率在 32% ~ 35%。随着温度的升高,轻质油、总液收、转化率没有明显的变化,轻质油收率在 54% ~ 56%,总液收在 88% ~ 89%,转化率在 96% ~ 99%。这说明 CGP-1HN 催化剂在该温度范围内活性受温度的影响不大,对催化裂化产品分布没有明显影响。

### 2.4 废餐油中加入不同量的海南炼化减三线油对催化裂化的影响

以 Endurance 为催化剂,反应温度为 500℃,考察废餐油中加入不同量的海南炼化减三线油对催化裂化的影响。具体实验结果见表 4。

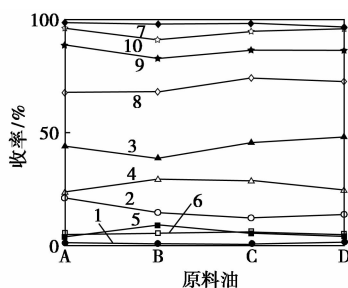
对表 4 实验数据分析,做出折线图 4,可反映不同的原料油对汽油和柴油收率的影响和不同原料油对干气、液化气、重油、焦炭、轻质油、总收率、转化率等的影响。由图 4 可知,原料油为海南炼化减三线油时汽油的收率最高,但相比掺 40% 海南炼化减三线油和掺 60% 海南炼化减三线油的汽油收率仅提高 2.54%,而其柴油收率却降低了 4.11%。同时,

表 4 废餐油中加入不同量的海南炼化减三线油后催化裂化的产物

	A	B	C	D
干气	1.37	0.72	0.57	1.50
液化气	21.05	14.68	12.22	13.76
汽油	44.08	38.65	45.43	47.97
柴油	23.68	29.41	28.73	24.62
重油	3.88	9.00	5.34	4.02
焦炭	4.72	5.42	5.91	4.75
总收率	98.77	97.89	98.20	96.62
轻质油	67.76	68.06	74.16	72.59
总液收	88.81	82.74	86.38	86.35
转化率	96.12	91.00	94.66	95.98

注:A 为 80% 海南炼化减三线油 + 20% 生物柴油; B 为 60% 海南炼化减三线油 + 40% 生物柴油; C 为 40% 海南炼化减三线油 + 60% 生物柴油; D 为海南炼化减三线油。

原料油的改变对焦炭和干气收率的影响不明显,但掺 40% 海南炼化减三线油干气收率最低,为 0.57%; 对液化气的影响较大,掺 80% 海南炼化减三线油比掺 40% 海南炼化减三线油的液化气收率高 8.83%。还可以看出,掺 40% 海南炼化减三线油的轻质油收率最高,比海南炼化减三线油高 1.57%,总收率和转化率相比略有下降。4 种油的轻质油收率、总液收、总收率和转化率均较高,相比其他 3 种油掺 60% 海南炼化减三线油的总液收和转化率略有降低,其他 3 种油的总收率和转化率差别不是很明显。



1—干气;2—液化气;3—汽油;4—柴油;5—重油;6—焦炭;  
7—总收率;8—轻质油;9—总液收;10—转化率

图 4 不同原料油各组分收率比较

### 3 结论

Endurance 催化剂比 CGP-1HN 催化剂的轻质油、总收率都较高,干气、液化气、焦炭收率较低,但在所选反应温度范围内,CGP-1HN 催化剂活性更为稳定。Endurance 催化剂柴油收率高,而 CGP-1HN 催化剂汽油较高,特别是液化石油气较高,所以可以根据不同的产品方案,选取不同的催化剂。

Endurance 催化剂反应温度对催化裂化制备生物燃料的影响比较明显,而 CGP-1HN 催化剂反应温度对催化裂化制备生物燃料没有明显的影响。海南炼化减三线油中掺入废餐油并没有对海南炼化减三线油的催化裂化产品分布有太大的影响,所以废餐油是一种良好的催化裂化原料油,工业应用时不需要对装置进行改造。

### 参考文献

- [1] 陈曦,韩志群,孔繁华,等. 生物质能源的开发与利用[J]. 化学进展,2007,19(7/8):1091-1097.
- [2] 刘瑾,郭建国. 生物燃料的发展现状与前景[J]. 生态学报,2008,28(4):1339-1353.
- [3] Nigam P S, Singh A. Production of liquid biofuels from renewable resources[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2011, 37(1):52-68.
- [4] Balat M, Balat H, Öz C. Progress in bioethanol processing[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2008, 34(5):551-573.
- [5] Basha S A, Gopal K R, Jebaraj S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(6/7):1628-1634.
- [6] Cardona C A, Sánchez Ó J. Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities [J]. Bioresource Technology, 2007, 98(12):2415-2457.
- [7] Demirbas A. Progress and recent trends in biodiesel fuels[J]. Energy Conversion and Management, 2009, 50(1):14-34.
- [8] Tijmensen M J A, Faaij A P C, Hamelinck C N, et al. Exploration of the possibilities for production of Fischer-Tropsch liquids and power via biomass gasification[J]. Biomass and Bioenergy, 2002, 23(2):129-152.
- [9] Takeshita T, Yamaji K. Important roles of Fischer-Tropsch synfuels in the global energy future [J]. Energy Policy, 2008, 36(8):2773-2784.
- [10] Lappas A A, Bezergianni S, Vasalos I A. Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes[J]. Catalysis Today, 2008, 145:55-62.
- [11] Idem R O, Katikaneni S P R, Bakhshi N N. Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals; Roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution [J]. Fuel Processing Technology, 1997, 51(1/2):101-125.
- [12] Dupain X, Costa D J, Schaverien C J, et al. Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 72(1/2):44-61.
- [13] Tamunaidu P, Bhatia S. Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels; Optimization studies [J]. Bioresource Technology, 2007, 98(18):3593-3601.
- [14] Tian H, Li C, Yang C, et al. Alternative processing technology for converting vegetable oils and animal fats to clean fuels and light olefins [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008, 16(3):394-400.
- [15] 赵剑涛. Endurance 催化剂在长庆石化重油催化裂化装置上的应用 [J]. 中外能源, 2009, 14(12):85-88.
- [16] 白锐,王振卫,韩剑敏. MIP-CGP 工艺专用催化剂 CGP-1HN 的工业应用 [J]. 科学技术与工程, 2011, 11(7):1550-1553. ■