

动植物油脂加氢脱氧贵金属系催化剂的研究进展

龚绍峰¹, 龚建议², 雷稳强¹, 肖新生¹

(1. 湖南科技学院 化学与生物工程学院, 湖南 永州 425199; 2. 中国石化催化剂有限公司, 北京 100029)

摘要:动植物油脂加氢脱氧制备生物燃料或化学品是替代传统化石资源路线的重要途径之一。该路线经济性好、绿色环保, 具有广阔的应用前景。从反应机制、单活性金属、多活性金属、一步法实现加氢脱氧和临氢异构以及催化剂失活等方面对近年来动植物油脂加氢脱氧领域贵金属系催化剂的研究进展分别进行了归纳和总结, 提出了该领域存在的问题, 并对未来发展方向进行了展望, 旨在为动植物油脂加氢脱氧的研究提供一定的参考依据。

关键词:动植物油脂; 贵金属催化剂; 加氢脱氧; 反应机制; 临氢异构

中图分类号: TQ644.5; TE667 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2022)08-0082-08

Review of noble metal catalyst for the hydrodeoxygenation of animal fats and vegetable oils

GONG Shaofeng¹, GONG Jianyi², LEI Wenqiang¹, XIAO Xinsheng¹

(1. College of Chemistry and Bio-engineering, Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou 425199, Hunan, China; 2. Sinopec Catalyst Co., Ltd., Beijing 100029, China)

Abstract: Hydrodeoxygenation of animal fats and vegetable oils into bio-fuels and chemicals is one of the important ways to substitute the traditional fossil resources route. The route is economical, environmental friendly and has a wide application prospect. The research progress on noble metal catalyst for hydrodeoxygenation of animal fats and vegetable oils was reviewed from the aspects of reaction mechanism, single active metal, multi active metal, one-step to achieve hydrodeoxygenation and hydroisomerization and catalyst deactivation. The existed problems and prospect of this field were also discussed to provide a certain reference for the future research on hydrodeoxygenation of animal fats and vegetable oils.

Key words: animal fats and vegetable oils; noble metal catalyst; hydrodeoxygenation; reaction mechanism; hydroisomerization

随着经济的发展, 人们对燃料和化工品的需求不断增大, 而传统的化石资源生产路线带来的环境问题, 引发了世界范围内人们对可再生资源开发利用的关注, 尤其是将可再生的生物质资源转化为绿色液态燃料或高附加值的化工产品^[1-4]。在诸多可再生资源中, 动植物油脂具有能量密度高、结构类似

于石油基燃料、加工工艺路线简单等优势, 将其转化为液体燃料(如柴油、航空煤油、润滑油)和化学品(如 α -烯烃、脂肪酸、脂肪醇等), 无论从技术上还是经济上有着比其他种类生物质更佳的可行性^[3, 5-6]。迄今为止, 动植物油脂转化路线主要有3种: 酯交换反应转化为脂肪酸甲酯, 裂化反应转化为短链烃类, 加氢脱氧转化为长链烃类(见图1)^[4]。其中在生物基燃料升级的背景下, 加氢脱氧路线近年来受到广泛的关注。通过加氢脱氧, 动植物油脂可以完全转化为可以替代化石资源的碳氢化合物, 相对于其他2种路线, 加氢脱氧路线由于经济性更高、更加绿色环保以及可以利用现有的石化加氢装置等优点, 具有更广阔的应用前景^[3-4, 7]。围绕着

收稿日期: 2021-07-15; 修回日期: 2022-02-23

基金项目: 石油化工催化材料与反应工程国家重点实验室(中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院)开放基金课题

作者简介: 龚绍峰(1981), 男, 讲师, 研究方向为油脂化学与化工、多相催化(E-mail) simon.gong@huse.edu.cn。

通信作者: 肖新生, 副教授(E-mail) 58022849@qq.com。

动植物油脂的加氢脱氧, 科研工作者进行了大量的研究, 分别开发了金属硫化物催化剂、贵金属催化剂、镍催化剂和金属磷化物/氮化物催化剂等。其中贵金属催化剂由于其高活性、水热稳定性优异、兼具脱氧和异构双功能以及无污染物产生等优点, 在动植物油脂加氢脱氧处理领域有着广阔的应用前景。

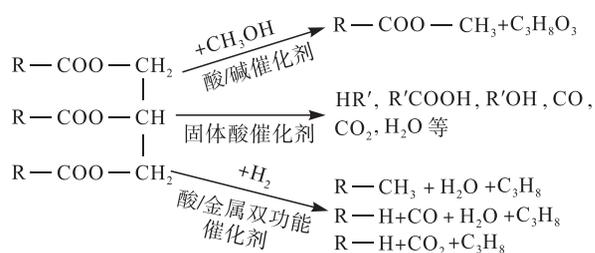


图1 甘油三酯类化合物主要转化路线

近年来, 科研工作者围绕动植物油脂加氢脱氧进行了一些研究^[7-9], 但大部分主要集中在原料、反应条件、过渡金属硫化物催化剂等方面, 对于贵金属系催化剂及其反应机制、催化剂失活的研究不够深入。由于天然的动植物油脂成分复杂, 许多研究工作者以脂肪酸如棕榈酸(十六烷酸)、硬脂酸(十八烷酸)和油酸(顺-9-十八碳烯酸)及其酯类作为模型化合物, 研究了不同催化剂催化加氢脱氧性能。模型化合物的研究可以排除许多干扰因素, 对比较各类催化剂的催化性能、理解反应动力学和反应机制方面都具有十分重要的意义。另一方面, 动植物油脂加氢脱氧后的产物主要为 C₁₅ ~ C₁₈ 的直链正构烷烃, 这些直链烷烃的低温流动性能较差, 往往需要进一步异构化来改善其低温流动性能, 一个高效的

方法是采用同一个催化剂一步实现加氢脱氧和异构双重功能。因此, 本文对近年来采用贵金属催化剂催化动植物油脂及相关模型化合物加氢脱氧, 一步法实现加氢脱氧和异构双重功能及催化剂失活等方面的相关研究进展进行综述, 以供参考。

1 加氢脱氧路线及氢耗

科研工作者们^[2, 10-11]在不同的催化剂体系上研究了动植物油脂的加氢脱氧机制。普遍认为有3种脱氧路线(见图2): ①脱羰反应(Decarbonylation, DCO), 消耗 2 mol H₂, 生成烷烃链上减少一个碳原子的烷烃、H₂O 和 CO; ②脱羧反应(Decarboxylation, DCO₂): 消耗 1 mol H₂, 生成烷烃链上减少一个碳原子的烷烃和 CO₂; ③加氢脱氧反应(HDO): 消耗 4 mol H₂, 生成烷烃链上碳原子数不变的烷烃和 H₂O。其中 DCO 和 DCO₂ 反应生成的产物 CO、CO₂ 和 H₂O 可能会进一步发生水煤气变换(方程 1)及甲烷化(方程 2 和 3)等副反应^[12]。不同的反应机制对液体产物的收率及氢耗影响很大, 从而影响该反应的经济性。从上述反应机制可以发现, HDO 路线的液体产物质量收率最高(烷烃链上碳原子数不变); 虽然 DCO 和 DCO₂ 路线的氢耗低于 HDO 路线, 但是如果生成 CO 和 CO₂, 进一步发生甲烷化副反应(CO 转化为 CH₄ 消耗 3 mol H₂; CO₂ 转化为 CH₄ 消耗 4 mol H₂), DCO 和 DCO₂ 路线的氢耗都达到 5 mol, 反而比 HDO 路线的 4 mol 更高, 因此 HDO 路线不论在氢耗还是液体产物收率上都比 DCO 和 DCO₂ 路线更加经济。

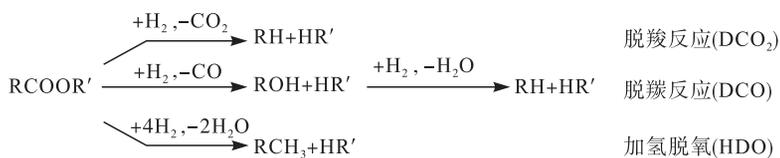


图2 甘油三酯类化合物加氢脱氧路线



2 动植物油脂加氢脱氧贵金属系催化剂

2.1 加氢脱氧机制

负载型贵金属催化剂与催化性能之间的构效关系近年来得到了广泛的研究, 普遍认为催化剂的高加氢活性与其氢解离能力和氢溢出效应相关: 金属活性位点活化氢气, 而载体和金属-载体界面则将活化的氢转移到反应底物^[10]。负载型贵金属催化剂上脂肪酸的加氢脱氧也有类似的金属和载体之间的协同效应(见图3)^[11-13]。在脂肪酸的加氢脱氧

过程中, 氢气解离吸附在金属颗粒表面形成活化氢, 而含氧底物则被吸附在金属位点或载体的氧空位上并活化(极性分子, 例如含有羰基的分子, 容易通过含氧官能团与载体之间发生相互作用^[11, 14])。随后, 解离的氢从金属活性位点转移到被吸附且活化的含氧底物上, 导致 C—O 的断裂并伴随着水的形成。

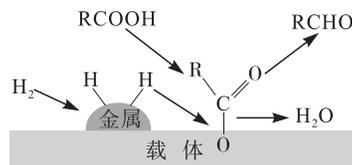


图3 负载型贵金属催化剂上加氢脱氧机制

Chen 等^[15]研究了 Pt/SAPO-11 催化剂上油酸甲酯的加氢转化并提出了可能的反应机制(见图 4)。首先是不饱和的油酸甲酯快速加氢生成饱和的硬脂酸甲酯。然后,硬脂酸甲酯在 Pt 活性位点上发生氢解反应生成硬脂酸。接下来,硬脂酸通过 3 种途径进行脱氧:HDO 路径生成的十八醇,DCO 路径生成的十七醇,以及 DCO₂ 路径生成正十七烷。HDO 路径生成的十八醇和 DCO 路径生成的十七醇

进一步加氢分别生成正十八烷和正十七烷。最后,正十七烷和正十八烷发生异构化反应生成带支链的异构烷烃。Bie 等^[13]在研究 Rh/ZrO₂ 催化剂上棕榈酸甲酯的加氢脱氧时也提出了类似的反应机制。不过 Bie 等^[13]认为棕榈酸加氢过程中先生成十六醛中间体,十六醛再经过连续加氢和脱羰基分别生成正十六烷和正十五烷。

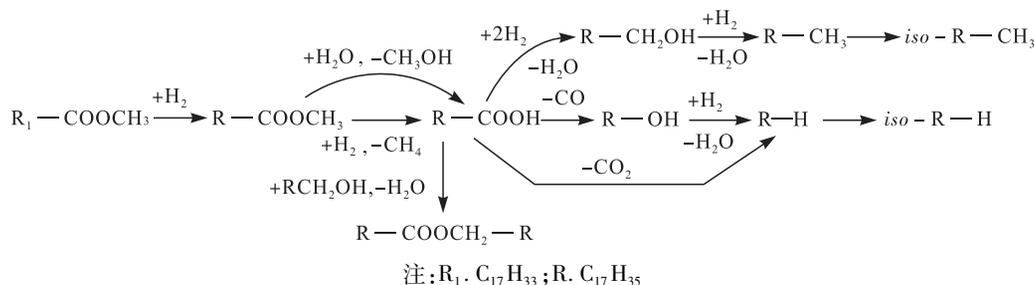


图 4 Pt/SAPO-11 催化剂上油酸甲酯加氢转化反应机制

2.2 单活性金属

Pt、Pd、Ru、Rh 等负载型贵金属催化剂在多种反应中都有着广泛的应用,其中最重要的是加氢反应,包括含氧化合物的选择性加氢和碳氢化合物的异构化、环化、加氢裂化等。负载型贵金属催化剂由于具有较高的 H₂ 活化能力,且不易因水失活,在动植物油脂加氢处理领域引起了广泛的研究兴趣。早期,研究者无氢或低氢压条件下,研究了一系列金属(Pd、Pt、Ru、Ir、Rh、Os、Ni 和 NiMo)和载体(活性炭、SiO₂、Al₂O₃、MgO 和 Cr₂O₃)的脂肪酸脱氧性能^[16-22],结果发现不同金属的脱氧活性依次为 Pd > Pt > Ni > Rh > Ir > Ru > Os,这些催化剂上的脱氧路线主要是 DCO 和 DCO₂,生成比原始脂肪酸少一个碳原子数的碳氢化合物。活性炭负载的 Pd/C 和 Pt/C 催化剂显示出了极高的硬脂酸脱氧活性和十七烷选择性,但两种催化剂上的反应路线不同,Pd/C 催化剂以 DCO₂ 为主,而 Pt/C 催化剂以 DCO 为主。

近年来,Lopez-Ruiz 等^[23]研究了无氢条件下碳负载 Pt 纳米颗粒催化剂上庚酸的加氢脱氧反应,结果发现在液相和气相操作条件下,主要反应路线都为 DCO 路线。在气相条件下,可得到高选择性的 α-烯烃产物,但是升高反应压力 α-烯烃会异构化生成内烯烃;在液相条件下,产物则主要是内烯烃,这主要是由于液相反应中脱羰生成 α-烯烃传质较慢,进一步发生双键异构生成了内烯烃。反应后催化剂上 Pt 的平均粒径从 1.9 nm 增大到 2.3 nm,说明反应过程中发生 Pt 烧结现象,但并不严重。虽然对废催化剂进行了再生研究,但未能恢复催化剂的活

性。Ahmadi 等^[24]研究了不同载体(分子筛 SAPO-34、DNL-6、RHO 和水滑石)负载的 Pt 催化剂上油酸的加氢脱氧,结果发现各催化剂都显示了较高的催化脱氧活性,主要脱氧路线都是 DCO₂ 路线。其中 Pt/SAPO-34 催化剂显示出了最高的十七烷和十二烷基苯选择性,作者认为主要归结于 SAPO-34 的强酸性和小孔径,大量的强酸中心有利于脱氧反应发生,而小孔径则限制了脱羰生成的直链烷烃进一步发生异构化反应。同时,发现升高反应温度可以进一步提高 DCO₂ 反应的选择性。以硝酸四氨合铂(II)为前驱体制备的催化剂具有最好的 Pt 分散性和脱氧活性。Kon 等^[25]研究了不同载体(Nb₂O₅、ZrO₂、CeO₂、MgO、Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、BEA 和 MFI)负载的 Pt 催化剂上脂肪酸和甘油三酯的加氢脱氧,结果发现 Pt/Nb₂O₅ 催化剂具有最高的催化加氢脱氧活性,在压力 0.8 MPa 和温度 180~250 °C 下可以实现脂肪酸和甘油三酯的有效加氢脱氧,得到收率高达 88%~100% 的与原料碳原子数相同的直链烷烃。原位红外光谱研究发现,Nb 阳离子与羰基氧之间存在 Lewis 酸碱相互作用,作者认为 Nb₂O₅ 载体与活性金属 Pt 之间产生的强相互作用导致了其高的催化加氢脱氧活性。该研究发现,Pt/Nb₂O₅ 催化剂上的脱氧路线几乎都是 HDO 路线,而其他催化剂上的脱氧路线则以 DCO/DCO₂ 路线为主,但作者并未详细讨论载体对脱氧路线的影响。Shao 等^[26]采用溶胶-凝胶法制备了系列 Nb₂O₅-SiO₂ 载体,研究了 Pd/Nb₂O₅-SiO₂ 催化剂上棕榈酸和甘油三酯的加氢脱氧,结果发现 Nb₂O₅ 的添加有利于促进 C=O

断裂和抑制 C—C 断裂,从而大幅提高催化剂的催化加氢脱氧活性和 HDO 脱氧路线的选择性。4% Pd/10% Nb₂O₅ - SiO₂ 催化剂具有良好的催化脱氧活性和稳定性,在 170 °C 和 2.5 MPa 反应条件下可得到收率高达 94% 的直链烷烃,连续运行 150 h 未发现催化剂失活。Zhou 等^[27]研究了 Pt/Al₂O₃ 和 Rh/Al₂O₃ 催化剂上微藻油的加氢脱氧,结果发现两种催化剂上加氢脱氧路线几乎不受温度、压力和氢油比等反应条件影响,主要为 DCO/DCO₂ 路线。两种催化剂,尤其是 Rh/Al₂O₃ 催化剂上发生了明显的甲烷化反应,生成了大量的 CH₄。Pt/Al₂O₃ 催化剂比 Rh/Al₂O₃ 具有更高的催化脱氧活性,在 310 °C 和 3.45 MPa 时,烃类产物收率可达到 76.5%。He 等^[28]研究了一系列负载型 Ru 催化剂上脂肪酸酯的加氢脱氧,结果发现 Ru/TiO₂ 催化剂在相对温和条件下(200 °C, 3 MPa)实现了硬脂酸乙酯的高效脱氧,并且十七烷和十八烷的选择性高达 99.9%。相同条件下,Ru/SiO₂、Ru/Al₂O₃ 和 Pd/TiO₂ 等催化剂的活性较低(转化率 < 6%),作者把 Ru/TiO₂ 的高活性归结于 Ru 和 TiO₂ 之间的协同效应。脂肪酸酯的酯基能吸附在 TiO₂ 表面,然后与 Ru 纳米颗粒上的解离氢发生反应实现脱氧。Ali 等^[29]研究了水相中负载型 Ru 催化剂上微藻油的加氢脱氧,结果发现以高亲水性介孔碳材料为载体的 Ru/C 催化剂在较低温度(140 °C)下也能实现微藻油的高效脱氧,催化剂循环使用 8 次未发现明显失活,具有良好的活性稳定性。然而反应路线以 DCO 为主,产物主要为正十七烷。Bie 等^[13]采用间歇式反应器研究了 Rh/ZrO₂ 催化剂上棕榈酸甲酯的加氢脱氧,结果发现在温度 270 °C、H₂ 压力 8 MPa、时间 60 min 条件下可以实现棕榈酸甲酯的高效脱氧,反应路线以 DCO/DCO₂ 为主,产物主要为正十五烷。Mao 等^[30]采用催化转移加氢和水相重整技术研究了不同溶剂体系里 Pd/C 催化剂上三油酸甘油酯的水热加氢脱氧,结果发现不同溶剂体系下,反应路线都以 DCO/DCO₂ 为主。以 90% 十氢萘 + 10% 水为溶剂时,类柴油烷烃(C₁₇ + C₁₈)收率高达 71.91%。溶剂的种类对产物分布有着很大的影响,可能主要是因为溶剂生成的原位氢比水相重整生成的原位氢更具活性。从上述研究可以发现:一方面 Pt/Nb₂O₅^[25]、Pd/Nb₂O₅ - SiO₂^[26]、Ru/TiO₂^[28] 和 Ru/C^[29] 等催化剂显示了极高的低温脱氧活性,然而这些催化剂上的贵金属含量仍然较高,高昂的催化剂成本对其工业化应用会产生极大的限制。因此,接下来需要进

一步提高催化剂的活性和稳定性并降低催化剂上贵金属的含量。另一方面载体和贵金属种类以及载体与活性金属之间的搭配对脱氧路线都有着极大的影响。因此,在催化剂的性质和结构对反应机制、反应路径的影响方面需要进一步深入研究。

2.3 多活性金属

金属的特性往往会因为加入其他金属形成合金而改变,从而对化学吸附的强度,催化剂反应活性、稳定性和选择性等产生影响^[31]。通过在贵金属中加入其他廉价的活性金属产生协同效应一方面可以进一步提高催化剂的活性和稳定性,另一方面可以降低贵金属的含量,从而降低催化剂的成本。Bhattacharjee 等^[32]研究了介孔泡沫硅(MCF)负载 Fe - Pd - Ni 三金属催化剂上油酸的加氢脱氧,结果发现提高 CO₂ 分压和采用 MCF 为载体都有助于提高 HDO 反应路线的选择性。在优化条件(反应温度 278 °C,反应时间 4 h,CO₂ 分压 2 MPa,H₂ 分压 4 MPa)下,采用 Fe - Pd - Ni/MCF 催化剂,十八烷收率可达 93%。作者认为这主要归结于两个方面:一是 MCF 载体的三维笼状结构和较大的孔隙率可以提高金属分散度和减少反应的扩散阻力;二是 Fe 纳米颗粒表面形成的 Pd - Ni 合金吸附并解离 H₂,然后 H 溢流到 Fe 纳米颗粒上提高催化剂的活性以及 HDO 路线的选择性。Domínguez - Barroso 等^[33]在无外加氢气和亚临界水条件下,以 Pt - Ni/Al₂O₃ 和 Pd/C 为组合催化剂,研究了葵花籽油的加氢脱氧,结果发现首先是甘油三酯水解生成脂肪酸和甘油,然后甘油发生水相重整生成 H₂ 和 CO₂,最后脂肪酸与生成的 H₂ 发生加氢脱氧生成类柴油烃类产物。在亚临界水条件下,Pt - Ni/Al₂O₃ 催化剂促进了甘油的重整和脂肪酸的加氢脱氧,Pt - Ni/Al₂O₃ 和 Pd/C 催化剂的组合使得脂肪酸进一步脱羧形成 C₁₇ 烷烃。Kon 等^[34]制备了多种贵金属(Pt、Pd、Rh、Ru)和 MoO_x 共负载在 TiO₂ 载体上的催化剂,并研究了其催化加氢脱氧性能,结果发现 PtMoO_x/TiO₂ 催化剂显示出最高的催化加氢脱氧活性,并且其脱氧路线完全为 HDO 路线。原位红外光谱研究表明,PtMoO_x/TiO₂ 催化剂的高活性归结于 Pt 与 MoO_x/TiO₂ 载体上的 Lewis 酸中心的协同作用。Zharova 等^[35]研究了 PtSn/Al₂O₃ 催化剂上菜籽油的加氢脱氧,结果发现在 420 °C 时,催化剂可以实现菜籽油的 100% 转化,且 HDO 反应路线的选择性接近 95%。作者认为高转化率与 Sn 氧化物上的氧空位对羧基团的吸附和活化相关,而高 HDO 选择性则可能是由于

催化剂表面的 $\text{PtSn}_{3 \pm 8}$ 金属互化物对 H_2 分子的吸附和活化所致。Murata 等^[36]研究了不同 Re 负载量的 PtRe/HZSM-5 催化剂上的麻疯树籽油的加氢脱氧,结果发现 Re 的加入大大提高了催化剂的催化脱氧活性。在高质量空速 (10 h^{-1}) 下,双金属 PtRe/HZSM-5 (Re/Al 物质的量比值 0.8) 催化剂上 $\text{C}_{15} \sim \text{C}_{18}$ 烷烃产率可达到 67%,而单金属 Pt/HZSM-5 催化剂上 $\text{C}_{15} \sim \text{C}_{18}$ 烷烃产率仅为 2.3%。此外,PtRe/HZSM-5 催化剂上的反应路线以 HDO 为主。

2.4 一步法实现加氢脱氧和临氢异构

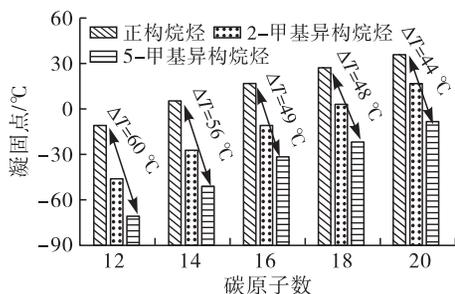
动植物油脂经过加氢脱氧生成的产物主要为碳原子数为 15 ~ 18 的直链正构烷烃,这些烷烃产物虽然具有高的十六烷值(约为 100),但低温流动性能却很差,因而限制了其应用。进一步将直链烷烃异构化生成支链异构体可以有效改善其低温流动性能^[37]。Neste Oil 公司工业化了这种两段分开的加氢工艺:动植物油脂先加氢脱氧生成正构烷烃,正构烷烃再临氢异构化生成支链异构体。然而,这种两段加氢工艺势必会增加投资成本和降低工艺效率,如果能够一步实现加氢脱氧和临氢异构双重功能,将具有更大的吸引力。近年来,一步法将动植物油脂加氢脱氧处理制备异构烷烃得到了广泛研究。

直链烷烃异构化通常由具有金属和酸双功能的催化剂催化。金属功能通常为 Pt、Pd、Ni 等具有较强氢活化能力的金属提供,而酸功能则由 Al_2O_3 、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、分子筛等酸性载体提供。为了改善动植物油脂加氢脱氧产物的低温流动性,早期的研究采用了 ZSM-5^[38]、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ^[39]、HY^[40] 等作为催化剂载体,由此得到的催化剂虽然可以获得一定的异构烷烃收率,但是由于酸性太强,长链异构烷烃进一步发生严重裂化副反应,生成中短链的烃类产物($\text{C}_1 \sim \text{C}_{14}$),大幅降低了液体产物的收率。随后,研究兴趣逐渐转移到具有中等酸性和一维十元环孔道结构的 SAPO-31、SAPO-11、ZSM-22 等分子筛载体。这些载体材料除了其中等酸性强度可以抑制裂化反应外,还拥有一维十元环孔道结构,这种孔道结构在长链烷烃异构化反应过程中可以通过其形状选择性在孔道内有效限制多支链异构体的生成,从而进一步抑制裂化反应的发生(多支链异构体更容易发生裂化反应)。Kikhtyanin 等^[41]研究了 Pd/SAPO-31 催化剂上葵花籽油的加氢转化,结果发现在较高反应温度和较低空速条件下可以获得较高的异/正烷烃比值(2 ~ 16),但该条件下裂化反应也很严重

(9.3% ~ 72.1%)。催化剂的高裂化活性可能归结于其加氢/酸功能不平衡。如果载体的酸功能远强于金属的加氢功能,碳正离子中间体将发生裂解而不是骨架异构化。Chen 等^[15]研究了 Pt/SAPO-11 催化剂上麻疯树籽油的加氢转化,结果发现 Pt/SAPO-11 催化剂具有极高的加氢脱氧和异构化活性,其中 Si/Al 物质的量比值为 0.4, Pt 含量为 3% 的样品性能最佳,iso- $\text{C}_{15 \sim 18}$ 的收率高达 83%。Pt/SAPO-11 催化剂上的加氢脱氧路线以 DCO 路线为主, $\text{C}_{17}/\text{C}_{18}$ 比值为 1.1 ~ 1.2。Chen 等^[42]研究了 PtSn/SAPO-11 催化剂上棕榈酸甲酯的加氢脱氧,结果发现 PtSn/SAPO-11 催化剂的活性优于 Pt/SAPO-11 催化剂。与单金属 Pt 催化剂不同,双金属 PtSn 催化剂上加氢脱氧路线以 HDO 路线为主,产物主要为 C_{16} 烃类。Sn/Pt 的原子比值为 2 时,催化剂具有最佳的加氢脱氧和异构化性能。作者将高加氢脱氧和异构化活性归结于 Pt-Sn 合金的形成,而加氢脱氧途径的改变则归结于催化剂上 SnO_{2-x} 的出现。Smirmova 等^[43-44]研究了一系列 Pt/SAPO-31 催化剂上葵花籽油的加氢处理,结果发现 Pt/SAPO-31 催化剂具有极高的异构化活性,异构烷烃收率高达 75%。长期试验中发现 450 °C 煅烧的催化剂样品在连续运行 45 h 后未发现失活现象,具有较高的活性稳定性。这可能是由于 Pt 具有较高的加氢功能,与载体 SAPO-31 的酸性达到一个较好的平衡。Chen 等^[45]研究了一系列核壳结构的 Pt/ZSM-22@ SiO_2 催化剂上棕榈酸甲酯的加氢脱氧,结果发现 SiO_2 壳层可以有效覆盖 ZSM-22 分子筛外部酸性位点,从而显著提高单支链异构产物的收率,获得高十六烷值的液体产物。但是随着 SiO_2 壳层厚度的增加,催化剂的脱氧活性和异构化选择性逐渐降低。这可能与 SiO_2 包覆一方面会致使 Pt 颗粒暴露出 Pt(100) 面比 Pt(111) 面更多,另一方面会使催化剂的 Brønsted 酸中心数量减少有关。而降低催化剂核层 ZSM-22 的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比可以提高催化剂的催化性能。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比越低,催化剂上的 Pt 颗粒越小,暴露出的 Pt(111) 角位越多。

从上述研究可以发现,通过加氢脱氧和临氢异构化反应可以得到高异/正构比例的液体产物,然而这些研究中并没有给出液体产物的低温流动性能。图 5 比较了碳原子数为 12 ~ 20 的相同碳原子数的正构烷烃、2-甲基异构烷烃和 5-甲基异构烷烃的凝固点。由图 5 可以发现,即使是将直链烷烃异构成为单支链的 5-甲基异构烷烃,凝固点也可以下

降44℃以上,使液体产物的低温流动性得到大幅改善。



注: ΔT 为正构烷烃异构化生成 5-甲基异构烷烃的凝固点差

图5 不同碳原子数正构烷烃及其异构体的凝固点

2.5 催化剂失活

贵金属催化剂失活的主要原因通常有中毒、结焦和金属烧结^[46]。由于甘油三酯类化合物通常含有不饱和键,且加氢脱氧的温度相对较高,反应过程中可能易发生结焦现象。Zhou 等^[27]在研究海藻油加氢脱氧过程中发现,硫化 NiMo/Al₂O₃ 催化剂上焦炭的生成量随着时间的延长而逐渐增加,然而, Pt/Al₂O₃ 或 Rh/Al₂O₃ 催化剂上只发现极少量的结焦。这可能主要是因为贵金属催化剂具有高氢解离能力,可以通过使焦炭前体物发生加氢反应来抑制焦炭的生成。与结焦相比,金属烧结是贵金属催化剂更常见的失活原因。研究表明,当还原温度高于 400℃ 时,贵金属会发生烧结^[23]。另外,甘油三酯类化合物加氢脱氧过程中生成大量的水则会显著提高烧结速率。Jeong 等^[47]研究了 Pt/Al₂O₃ 催化剂上棕榈油的加氢脱氧,结果发现 Pt/Al₂O₃ 催化剂虽然具有较好的催化活性,但在运行 36 h 后催化剂活性明显降低。作者认为是因为催化剂上的 Pt 颗粒的烧结和炭沉积引起 Pt 活性中心减少所致。He 等^[28]在研究 Ru/TiO₂ 催化剂催化脂肪酸酯的加氢脱氧时发现了 Ru 的流失,导致催化剂出现小幅的失活。其他研究也报道了贵金属催化剂的这种失活^[23, 41]。为了防止贵金属烧结和流失,可以通过添加其他金属物种形成合金或采用合适的金属氧化物载体来稳定贵金属。但是,贵金属催化剂也容易受硫、氮和磷化物影响而中毒。据报道毫克每千克水平的硫和氮就可以使单贵金属催化剂中毒,但也可以通过添加第二金属组分来提高催化剂对这些毒物的耐受性^[10, 48]。

3 结语

迄今为止,关于贵金属催化剂上动植物油脂加氢脱氧的研究,科研工作者们做了大量的工作并取

得了一定的成果: Pt/Nb₂O₅、Pd/Nb₂O₅-SiO₂、Ru/TiO₂ 和 Ru/C 等催化剂显示了极高的低温脱氧活性,而 PtSn/SAPO-11、Pt/SAPO-31 等催化剂则显示了较好的脱氧和异构双重功能。然而,在催化剂的设计、制备方法、反应机制等方面研究尚存在许多不足,主要有:①在催化剂结构对反应机制、脱氧路径和催化剂失活的影响等方面研究不够深入;②对活性金属与载体之间的协同效应和相互作用,以及双活性金属之间的合金效应等方面研究不够充分;③在如何降低贵金属含量,提高催化剂活性和热稳定性等方面研究尚存在不足。

为解决上述问题,未来的研究工作可以考虑从以下两个方面开展:①在催化剂开发方面,由于贵金属的成本较高,大规模工业化应用的前提是必须大幅降低催化剂的贵金属含量,同时催化剂的活性和稳定性维持在较高水平。为实现这一目标,一方面可以通过引入第二活性金属与贵金属之间形成合金效应,提高催化剂的活性和稳定性;另一方面可以采用合适的载体及制备方法,在载体与活性金属之间产生强相互作用,提高活性金属的分散度和稳定性。②在反应机制和构效关系研究方面,采用科学的催化剂设计与先进的原位表征手段相结合,深入了解反应过程催化剂结构和反应中间产物的变化并解释反应机制,进一步为新型高效催化剂的设计和反应机制的研究提供理论指导。

参考文献:

- [1] 王睿. 2015 年世界能源供需浅析[J]. 当代石油石化, 2015, 24(8): 9-16.
- [2] CORMA A, HUBER G, SAUVANAUD L, et al. Biomass to chemicals: catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network [J]. J Catal, 2008, 257(1): 163-171.
- [3] GALLEZOT P. Conversion of biomass to selected chemical products [J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(4): 1538-1558.
- [4] GEORGE W, HUBER S I, AVELINO C. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering [J]. Chem Rev, 2006, 106: 4044-4098.
- [5] ZAINAL N A, ZULKIFLI N W M, GULZAR M, et al. A review on the chemistry, production, and technological potential of bio-based lubricants [J]. Renew Sust Energ Rev, 2018, 82: 80-102.
- [6] NAIK S N, GOUD V V, ROUT P K, et al. Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review [J]. Renew Sust Energ Rev, 2010, 14(2): 578-597.

- [7] AMEEN M, AZIZAN M T, YUSUP S, et al. Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: an approach to clean diesel fuel production [J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2017, 80: 1072 – 1088.
- [8] 王霏, 徐俊明, 蒋剑春, 等. 油脂加氢制备生物柴油用催化剂的研究进展[J]. *材料导报*, 2018, 32(5): 765 – 771.
- [9] 苗彩霞, 周桂林, 焦昭杰, 等. 油脂加氢脱氧反应机制研究进展[J]. *石油学报(石油加工)*, 2019, 35(1): 196 – 206.
- [10] RUDDY D A, SCHAIDLE J A, FERRELL I J R, et al. Recent advances in heterogeneous catalysts for bio – oil upgrading via “ex situ catalytic fast pyrolysis”: catalyst development through the study of model compounds [J]. *Green Chem*, 2014, 16(2): 454 – 490.
- [11] PESTMAN R, KOSTER R M, PIETERSE J A Z, et al. Reactions of carboxylic acids on oxides: 1. selective hydrogenation of acetic acid to acetaldehyde [J]. *J Catal*, 1997, 168: 255 – 264.
- [12] MENDES M J, SANTOS O A A, JORDÃO E, et al. Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalysts [J]. *Appl Catal A – Gen*, 2001, 217: 253 – 262.
- [13] BIE Y, LEHTONEN J, KANERVO J. Hydrodeoxygenation (HDO) of methyl palmitate over bifunctional Rh/ZrO₂ catalyst: insights into reaction mechanism via kinetic modeling [J]. *Appl Catal A – Gen*, 2016, 526: 183 – 190.
- [14] BOFFA A, LIN C, BELL A T, et al. Promotion of CO and CO₂ hydrogenation over Rh by metal oxides. The influence of oxide lewis acidity and reducibility [J]. *J Catal*, 1994, 149: 149 – 158.
- [15] CHEN N, GONG S F, SHIRAI H, et al. Effects of Si/Al ratio and Pt loading on Pt/SAPO – 11 catalysts in hydroconversion of *Jatropha* oil [J]. *Appl Catal A – Gen*, 2013, 466: 105 – 115.
- [16] SNÅRE M, KUBIČKOVÁ I, MÄKI – ARVELA P, et al. Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons [J]. *Fuel*, 2008, 87(6): 933 – 945.
- [17] MÄKI – ARVELA P, SN – RE M, ERÄNEN K, et al. Continuous decarboxylation of lauric acid over Pd/C catalyst [J]. *Fuel*, 2008, 87(17/18): 3543 – 3549.
- [18] LESTARI S, SIMAKOVA I, TOKAREV A, et al. Synthesis of biodiesel via deoxygenation of stearic acid over supported Pd/C catalyst [J]. *Catal Lett*, 2008, 122(3/4): 247 – 251.
- [19] SNÅRE M, KUBI – KOVÁ I, MÄKI – ARVELA P, et al. Production of diesel fuel from renewable feeds: kinetics of ethyl stearate decarboxylation [J]. *Chem Eng J*, 2007, 134(1/2/3): 29 – 34.
- [20] MÄKI – ARVELA P, KUBICKOVA I, SNÅRE M, et al. Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives [J]. *Energ Fuel*, 2007, 21(1): 30 – 41.
- [21] KUBI – KOVÁ I, SNÅRE M, ERÄNEN K, et al. Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils [J]. *Catal Today*, 2005, 106(1/2/3/4): 197 – 200.
- [22] SNÅRE M, KUBI – KOVÁ I, MÄKI – ARVELA P, et al. Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45(16): 5708 – 5715.
- [23] LOPEZ – RUIZ J A, DAVIS R J. Decarbonylation of heptanoic acid over carbon – supported platinum nanoparticles [J]. *Green Chem*, 2014, 16(2): 683 – 694.
- [24] AHMADI M, NAMBO A, JASINSKI J B, et al. Decarboxylation of oleic acid over Pt catalysts supported on small – pore zeolites and hydrotalcite [J]. *Catal Sci Technol*, 2015, 5(1): 380 – 388.
- [25] KON K, ONODERA W, TAKAKUSAGI S, et al. Hydrodeoxygenation of fatty acids and triglycerides by Pt – loaded Nb₂O₅ catalysts [J]. *Catal Sci Technol*, 2014, 4(10): 3705 – 3712.
- [26] SHAO Y, XIA Q N, LIU X H, et al. Pd/Nb₂O₅/SiO₂ Catalyst for the direct hydrodeoxygenation of biomass – related compounds to liquid alkanes under mild conditions [J]. *Chem Sus Chem*, 2015, 8(10): 1761 – 1767.
- [27] ZHOU L, LAWAL A. Hydrodeoxygenation of microalgae oil to green diesel over Pt, Rh and presulfided NiMo catalysts [J]. *Catal Sci Technol*, 2015, 6(5): 1442 – 1454.
- [28] HE L M, WU C Y, CHENG H Y, et al. Highly selective and efficient catalytic conversion of ethyl stearate into liquid hydrocarbons over a Ru/TiO₂ catalyst under mild conditions [J]. *Catal Sci Technol*, 2012, 2(7): 1328 – 1331.
- [29] ALI A, ZHAO C. Ru nanoparticles supported on hydrophilic mesoporous carbon catalyzed low – temperature hydrodeoxygenation of microalgae oil to alkanes at aqueous – phase [J]. *Chin J Catal*, 2020, 41(8): 1174 – 1185.
- [30] MAO J, JIANG D H, FANG Z, et al. Efficient hydrothermal hydrodeoxygenation of triglycerides with in situ generated hydrogen for production of diesel – like hydrocarbons [J]. *Catal Commun*, 2017, 90: 47 – 50.
- [31] SANKAR M, DIMITRATOS N, MIEDZIAK P J, et al. Designing bimetallic catalysts for a green and sustainable future [J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(24): 8099 – 8139.

- [32] BHATTACHARJEE S, LU W Y, TAN C S. A cleaner route for hydrodeoxygenation of oleic acid in hexane containing pressurized CO₂ over a MCF supported Fe – Pd – Ni trimetallic catalyst [J]. *Fuel*, 2019, 243: 210 – 220.
- [33] DOMÍNGUEZ – BARROSO M V, HERRERA C, LARRUBIA M A, et al. Diesel oil – like hydrocarbon production from vegetable oil in a single process over Pt – Ni/Al₂O₃ and Pd/C combined catalysts [J]. *Fuel Process Technol*, 2016, 148: 110 – 116.
- [34] KON K, TOYAO T, ONODERA W, et al. Hydrodeoxygenation of fatty acids, triglycerides, and ketones to liquid alkanes by a Pt – MoO_x/TiO₂ catalyst [J]. *Chem Cat Chem*, 2017, 9(14): 2822 – 2827.
- [35] ZHAROVA P A, CHISTYAKOV A V, SHAPOVALOV S S, et al. Original Pt – Sn/Al₂O₃ catalyst for selective hydrodeoxygenation of vegetable oils [J]. *Energy*, 2019, 172: 18 – 25.
- [36] MURATA K, LIU Y, INABA M, et al. Production of synthetic diesel by hydrotreatment of *Jatropha* oils using Pt – Re/H – ZSM – 5 catalyst [J]. *Energy Fuel*, 2010, 24(4): 2404 – 2409.
- [37] GONG S F, CHEN N, NAKAYAMA S, et al. Isomerization of *n* – alkanes derived from *Jatropha* oil over bifunctional catalysts [J]. *J Mol Catal A – Chem*, 2013, 370: 14 – 21.
- [38] GONG S F, SHINOZAKI A, QIAN E W. Role of support in hydrotreatment of *Jatropha* oil over sulfided NiMo catalysts [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51(43): 13953 – 13960.
- [39] LIU Y Y, SOTELO – BOYÁS R, MURATA K, et al. Hydrotreatment of *Jatropha* oil to produce green diesel over trifunctional Ni – Mo/SiO₂ – Al₂O₃ catalyst [J]. *Chem Lett*, 2009, 38(6): 552 – 553.
- [40] LIU Y Y, SOTELO – BOYÁS R, MURATA K, et al. Hydrotreatment of vegetable oils to produce bio – hydrogenated diesel and liquefied petroleum gas fuel over catalysts containing sulfided Ni – Mo and solid acids [J]. *Energy Fuel*, 2011, 25(10): 4675 – 4685.
- [41] KIKHTYANIN O V, RUBANOV A E, AYUPOV A B, et al. Hydroconversion of sunflower oil on Pd/SAPO – 31 catalyst [J]. *Fuel*, 2010, 89(10): 3085 – 3092.
- [42] CHEN N, REN Y X, QIAN E W. Elucidation of the active phase in PtSn/SAPO – 11 for hydrodeoxygenation of methyl palmitate [J]. *J Catal*, 2016, 334: 79 – 88.
- [43] SMIRNOVA M Y, KIKHTYANIN O V, RUBANOV A E, et al. Effect of metal content on the behavior of Pt/SAPO – 31 catalysts in the hydroconversion of sunflower oil [J]. *Catal Ind*, 2013, 5(3): 253 – 259.
- [44] SMIRNOVA M Y, KIKHTYANIN O V, SMIRNOV M Y, et al. Effect of calcination temperature on the properties of Pt/SAPO – 31 catalyst in one – stage transformation of sunflower oil to green diesel [J]. *Appl Catal A – Gen*, 2015, 505: 524 – 531.
- [45] CHEN N, WANG N N, REN Y X, et al. Effect of surface modification with silica on the structure and activity of Pt/ZSM – 22 @ SiO₂ catalysts in hydrodeoxygenation of methyl palmitate [J]. *J Catal*, 2017, 345: 124 – 134.
- [46] BARTHOLOMEW C H. Mechanisms of catalyst deactivation [J]. *Appl Catal A – Gen*, 2001, 212(1): 17 – 60.
- [47] JEONG H, SHIN M, JEONG B, et al. Comparison of activity and stability of supported Ni₂P and Pt catalysts in the hydroprocessing of palm oil into normal paraffins [J]. *J Ind Eng Chem*, 2020, 83: 189 – 199.
- [48] NAGY G, PÖCZMANN G, KALLÓ D, et al. Investigation of hydrodearomatization of gas oils on noble metal/support catalysts [J]. *Chem Eng J*, 2009, 154(1): 307 – 314.

· 公益广告 ·

适度加工，营养更丰富！

《中国油脂》宣

