

# 油脂加氢脱氧制备第二代生物柴油催化剂研究进展

程 瑾, 李澜鹏, 王兆程, 王宜迪, 曹长海

(中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 辽宁 大连 116045)

**摘要:**第二代生物柴油作为一种重要的石化柴油替代燃料, 具有较好的应用前景, 催化剂是制约其发展的重要因素。综述了油脂加氢脱氧催化剂的研究新进展, 重点论述了油脂加氢脱氧制备第二代生物柴油的反应机制以及催化剂的活性组分、助剂、载体等, 分析了催化剂失活的原因, 并指出了今后的发展方向。贵金属基催化剂价格昂贵, 导致生物柴油生产工艺的成本高, 限制了其大规模的工业化生产和技术发展; 过渡金属基催化剂价格便宜, 但存在催化效果较差、催化剂容易失活等问题; 助剂和载体也极大地影响催化剂的活性、选择性和稳定性。综上, 对非贵金属基催化剂改性、添加助剂或采用改性复合载体, 开发新型、高效、稳定性好的油脂加氢脱氧催化剂是今后的发展方向。

**关键词:**油脂; 加氢脱氧; 生物柴油; 催化剂; 活性组分; 助剂; 载体

中图分类号: TQ645; TQ517 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2024)04-0077-06

## Research progress on catalysts for hydrodeoxygenation of oils to produce second generation biodiesel

CHENG Jin, LI Lanpeng, WANG Zhaocheng, WANG Yidi, CAO Changhai

(SINOPEC Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals Co., Ltd.,

Dalian 116045, Liaoning, China)

**Abstract:** As important alternative fuel of petrochemical diesel, the second generation biodiesel has a good application prospect, and the catalyst is an important factor restricting its development. The new research progress on catalysts for oil hydrodeoxygenation was reviewed, including the mechanism of hydrodeoxygenation reaction, the active components, promoters and supporters of the catalyst. The reason of catalyst deactivation was analyzed. Further, the development direction in the future was pointed out. The expensive price of precious metal catalysts leads to high costs in the production process of biodiesel, which limits its large-scale industrial production and technological development. Transition metal catalysts are cheap, but they have issues such as poor catalytic performance and easy deactivation. Promoters and supporters also greatly affect the activity, selectivity, and stability of catalysts. In summary, developing new, efficient, and stable oil hydrodeoxygenation catalysts by modifying non precious metal catalysts, adding promoters, or using modified composite supporters, is the future development direction.

**Key words:** oil; hydrodeoxygenation; biodiesel; catalyst; active component; promoter; supporter

收稿日期: 2023-02-13; 修回日期: 2024-01-14

基金项目: 中国石油化工股份有限公司资助项目“低硫柴油抗磨剂技术开发及工业应用”(CLY21052)

作者简介: 程瑾(1988), 女, 助理研究员, 硕士, 研究方向为生物燃料及生物基化学品(E-mail) chengjin.fshy@sinopec.com。

通信作者: 曹长海, 副研究员(E-mail) caochanghai.fshy@sinopec.com。

随着人们环保意识的逐渐增强和“碳中和”“碳达峰”双碳发展目标的提出, 作为石化柴油的替代品, 生物柴油引起了广泛关注。与石化柴油相比, 生物柴油是一种优异的可再生清洁能源, 具有十六烷值高、点火性能优、含氧量高等优点, 燃烧更充分, 可有效降低碳排放。刘凯瑞等<sup>[1]</sup>测算发现, 每使用1 t废弃油脂基生物柴油, 可以减排2.0~2.5 t CO<sub>2</sub>。第一代生物柴油的主要组分是脂肪酸甲酯, 存在低

温使用性能差、添加量受限的问题<sup>[2]</sup>,限制了其使用范围。基于此,采用加氢脱氧技术,对油脂(以及脂肪酸/脂肪酸甲酯)脱氧改性,制备与石化柴油分子结构更接近的脂肪烃类,从而形成了第二代生物柴油制备技术。相比第一代生物柴油,第二代生物柴油具有硫氧含量低、密度和黏度较低、十六烷值较高和凝点较低等优点<sup>[3]</sup>。

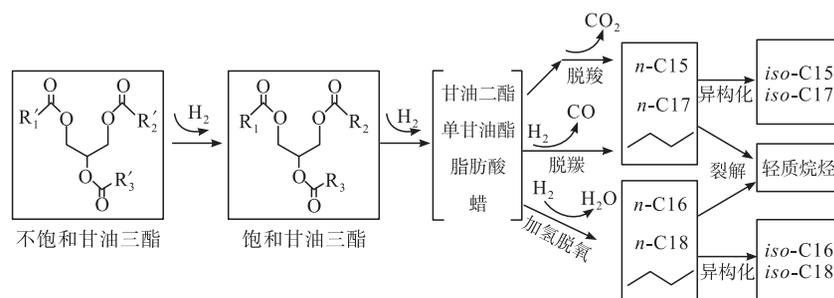
目前,油脂加氢脱氧制备第二代生物柴油技术主要包括双键加成、加氢脱氧、异构化等反应,其中加氢脱氧是关键步骤,该步骤中催化剂发挥着重要作用,包括对反应路径、催化活性、产物选择性等的影响。因此,理解油脂加氢脱氧反应机制,分析催化剂活性组分、助剂、载体对加氢脱氧工艺开发具有指导作用。然而,在第二代生物柴油的生产中,仍然存在催化剂价格高(贵金属组分)、容易失活(非贵金属组分)等问题,如何在维持催化剂活性的前提下降低成本,提高催化剂的稳定性,是制备第二代生物柴油的难点。本文论述了油脂加氢脱氧制备第二代生物柴油的反应机制,催化剂的活性组分、助剂以及载体,并分析了催化剂失活的原因及解决办法,进一步指出了今后的发展方向。

## 1 油脂加氢脱氧制备第二代生物柴油反应机制

油脂加氢脱氧制备第二代生物柴油的反应过程如图1所示,原料经双键加成、加氢脱氧、异构化等反应,得到类似柴油组分的烷烃,加氢脱氧包括脱羧(DCO<sub>2</sub>)、脱羰(DCO)和直接加氢脱氧(HDO)3种反应路径,DCO<sub>2</sub>也可以在非氢气氛下进行<sup>[4]</sup>。HDO先形成脂肪醛中间体,脂肪醛转化为脂肪醇,脂肪醇中氧以H<sub>2</sub>O形式脱去,生成同碳数的烷烃;DCO先形成脂肪醛中间体,同时氧以CO形式脱去,生成少一个碳的烷烃;DCO<sub>2</sub>是O—H断裂,羧基解

离,氧以CO<sub>2</sub>形式脱去,烷基阴离子则与H偶联生成少一个碳的烷烃。

Chen等<sup>[5]</sup>对油酸甲酯在催化剂Pt/SAPO-11存在下的加氢脱氧机制进行了研究,首先,油酸甲酯双键加成为硬脂酸甲酯,其次,硬脂酸甲酯在Pt活性位点上氢解生成硬脂酸,最后,硬脂酸再经过加氢脱氧得到目标产物,而脱氧途径主要取决于Pt的反应活性位点。金属Pt具有3种不同的晶面结构,分别代表Pt纳米粒子的terrace、corner和step位点。当Pt粒子直径小于1.4 nm时主要发生DCO反应,当Pt粒子直径大于1.4 nm时主要发生HDO反应<sup>[6]</sup>。Wu等<sup>[7]</sup>计算了硬脂酸HDO的反应活化能,结果表明,硬脂酸加氢至十八醇的反应活化能为94 kJ/mol,十八醇脱水至n-C18的反应活化能为298 kJ/mol,说明醇脱水得到烃类产物是HDO反应的速控步骤。Wagenhofer等<sup>[8]</sup>研究了脂肪酸DCO反应的吉布斯自由能(ΔG),结果表明,在温度573 K条件下,脂肪酸加氢到醛的ΔG为-2.8 kJ/mol,而醛脱羰到烷烃的ΔG为-76 kJ/mol,因此该DCO反应的速控步骤为脂肪酸加氢生成醛中间产物。Foraita等<sup>[9]</sup>也发现在Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>催化硬脂酸加氢脱氧得到十七烷时的反应中间体主要为十八醛。Dawes等<sup>[10]</sup>研究了高级脂肪酸的DCO<sub>2</sub>机制,结果发现Ag(I)配合物通过硫酸盐催化转化为Ag(II),Ag(II)随后催化羧基转化为酰氧基,酰氧基不稳定,分解后释放CO<sub>2</sub>,形成烷基自由基。通过溶剂或链中得到H,烷基自由基转化为烷烃或烯烃产品,同时,Ag(II)从H接受电子并被还原为Ag(I),其以油酸为原料在78℃下反应20 min,可得到纯度为79%的十七烯,收率为24%。



注:R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>'、R<sub>3</sub>'为碳链长度为16或18的不饱和烷基链;R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>为碳链长度为16或18的饱和烷基链

图1 油脂加氢脱氧反应路径

目前,有关油脂催化加氢脱氧制备第二代生物柴油的反应机制已有大量研究,但是,仍需要进一步补充完善,特别是关于加氢脱氧反应动力学的研究内容。

## 2 催化剂

### 2.1 活性组分

#### 2.1.1 贵金属

研究表明,与过渡金属催化剂相比,贵金属的催

化活性更好,产品收率和加氢脱氧程度更高。Susanto等<sup>[11]</sup>以Pd/沸石催化油酸加氢脱氧生成碳链长度为13~19的烷烃,油酸的转化率大于或等于90%,且产品的十六烷值、密度和黏度均满足ASTM D975《柴油》标准要求。Meller等<sup>[12]</sup>在超临界条件下,采用Pd/C催化蓖麻籽油加氢脱氧反应,生成的长链烷烃的产率大于95%,*n*-C17的选择性高于87%。但不同的贵金属催化活性不同,在相同的N<sub>2</sub>气氛和330℃条件下,贵金属催化剂的加氢脱氧活性顺序为Pt/C>Ru/C>Pd/C>Rh/C<sup>[13]</sup>。贵金属催化剂对产物的选择性也有较大差异,以硬脂酸为原料生成*n*-C17为例,Pd/C的产物选择性可达到100%<sup>[14]</sup>,Pt/C的产物选择性为60%,而Ru/C的产物选择性降到了40%,分析原因是Ru/C更容易促进*n*-C17发生裂解反应,从而降低对*n*-C17的选择性<sup>[15]</sup>。此外,贵金属在催化剂载体上的分散度也被认为是影响其催化油脂加氢脱氧反应的一个重要因素。Simakova等<sup>[16]</sup>开展了Pd/C催化剂上贵金属分散度对脂肪酸加氢脱氧性能影响的研究,结果表明,Pd的分散度为47%和65%时显示出了很高的催化活性,转换频率(TOF)分别为76 s<sup>-1</sup>和109 s<sup>-1</sup>。Ayodele等<sup>[17]</sup>将多核草酸钨负载于沸石上制备负载催化剂,催化硬脂酸加氢脱氧制备生物柴油,结果显示,草酸钨/沸石的结晶度低于负载前金属的结晶度,说明活性金属钨均匀分散在载体内,这有助于增强金属的催化活性。在催化剂用量7.14%、H<sub>2</sub>流量100 mL/min、温度360℃、压力2 MPa的条件下,生物柴油产率高达92%。

虽然贵金属在加氢脱氧反应中表现出了非常好的催化性能,但其价格比较昂贵、回收成本高且回收比较困难,导致生物柴油生产工艺的成本高,限制了贵金属催化剂大规模的工业应用,更多科研人员开始研发过渡金属催化体系。

### 2.1.2 过渡金属

在传统石化燃料催化加氢技术中,有大量的关于硫化型过渡金属催化剂的研究,这些传统硫化型过渡金属催化剂有较高的加氢脱氧催化活性,也可用于油脂加氢脱氧制备生物柴油。Kubička等<sup>[18]</sup>比较了Ni、Mo负载在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的硫化催化剂对植物油加氢脱氧反应的催化性能,结果表明,几种催化剂催化活性顺序为NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,说明Ni与Mo有协同催化的作用,助剂Ni向Mo提供电子,削弱了金属硫键,提高了硫化钼(MoS<sub>2</sub>)的活性。但是,随着反应的进行,MoS<sub>2</sub>活性中心减少、

HDO产生的H<sub>2</sub>O增多,硫化催化剂的催化活性迅速降低,需要不断向体系加入硫化物(如H<sub>2</sub>S)来保持催化活性。H<sub>2</sub>S的引入又会污染环境,因此研究者又把目光转向了非硫化型过渡金属催化剂。

Basem等<sup>[19]</sup>研究了4种Ni基催化剂NiWC/Al-SBA-15、NiMoC/Al-SBA-15、NiZrC/Al-SBA-15和NiNbC/Al-SBA-15催化大豆油的加氢脱氧效果,结果表明,NiWC/Al-SBA-15具有最好的催化活性,推测原因可能是NiWC/Al-SBA-15的电负性总和与贵金属催化剂的电负性相当,同时W具有较高的最外层电子结合能,因此表现出与贵金属催化剂类似的催化性能。Zhang等<sup>[20]</sup>考察了催化剂Cu/ZrO<sub>2</sub>、Ni/ZrO<sub>2</sub>和Cu-Ni/ZrO<sub>2</sub>对油酸加氢脱氧的催化活性,结果表明,Cu-Ni/ZrO<sub>2</sub>的催化活性最好,在温度350℃、时间3 h的条件下,油酸完全转化,*n*-C17的收率达到67.8%。这是因为Cu-Ni合金在ZrO<sub>2</sub>表面形成高分散的纳米结构,不仅能促进脱羧反应的进行,还能抑制裂解反应,提高催化活性。

过渡金属催化剂价格便宜,但存在催化效果较差、催化剂稳定性较差等问题。目前,对活性组分改性,加强过渡金属活性组分与相应载体的交互作用、减少结焦、提高催化剂的稳定性,是有前景的研究方向。

### 2.2 助剂

油脂加氢脱氧反应常用的助剂有硼(B)、磷(P)、氟(F)和锌(Zn)等元素,主要分为结构性助剂和功能性助剂,其中:结构性助剂用于提高活性组分的分散度,优化载体的空间结构;功能性助剂则可调整催化剂的酸性,改善载体自身性质,最终提高催化剂的加氢脱氧性能。

Ferdous等<sup>[21]</sup>研究了B对活性组分分散度的影响,结果表明,当B添加量较低时,B原子以单层且均匀状态分散于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体表面,有助于阻止活性组分向载体的晶体结构中渗透,同时有助于促进八面体活性Ni物种的形成,提高了活性组分的分散度。赵莎<sup>[22]</sup>采用Ni<sub>2</sub>P/SAPO-11催化月桂酸甲酯进行加氢脱氧反应,结果发现,由于P的配位效应,Ni<sub>2</sub>P上Ni的电子向P转移,Ni带正电荷而呈现缺电子状态,使得Ni具有亲电性,更有助于吸附和活化C=O的O原子,最终促使月桂酸甲酯主要以HDO路径反应。同时,Ni<sub>2</sub>P/SAPO-11催化剂中存在大量的中强度Brønsted酸性位点,这些中强度的Brønsted酸性位点极易释放亲电性的H<sup>+</sup>,从而促使

月桂酸甲酯的酯基氢解反应以及 HDO 反应。Chen 等<sup>[23]</sup>考察了几种金属磷化物( $Ni_xP_y$ ) 催化剂对月桂酸甲酯加氢脱氧的催化活性,结果表明,催化活性顺序为  $Ni_3P < Ni_{12}P_5 < Ni_2P$ 。分析原因,当 Ni 与 P 物质的量比较低时,P-OH 基团的数量增加,P-OH 基团有助于月桂酸甲酯在 Ni 位点上的吸附和活化,同时能促进月桂酸甲酯的水解。推测可能是  $Ni_xP_y$  催化剂中金属 Ni 与 P-OH 基团形成的 Brønsted 酸性位点之间存在协同催化效果,进而促进了月桂酸甲酯的 HDO 反应。Yang 等<sup>[24]</sup>进行了类似研究,发现当 Ni 与 P 物质的量比为 2:1 时, $Ni_xP_y$  在  $SiO_2$  载体上主要形成  $Ni_3P$  和  $Ni_{12}P_5$  相,当 Ni 与 P 物质的量比为 1.7:1 时,主要生成  $Ni_2P$  和  $Ni_{12}P_5$  相,当 Ni 与 P 物质的量比为 1.5:1 时,主要以  $Ni_2P$  相存在,说明  $Ni_xP_y$  催化剂中 Ni 与 P 物质的量比对 Ni 的物相存在较大影响,进而影响催化剂性能。Zn 助剂的引入也能调整催化剂的加氢脱氧性能。Zhao 等<sup>[25]</sup>考察了 Mo-Zn/ $Al_2O_3$  催化 carinata 油的加氢脱氧性能,结果表明,Zn 含量对其加氢脱氧性能具有显著影响,当 Zn 与 Mo 物质的量比为 2:1 时,产物烷烃质量分数大于 81.05%,但过量的 Zn 会使 ZnO 粒子团聚,导致催化剂失活,最终降低烷烃产物的选择性。

## 2.3 载体

### 2.3.1 单载体

单载体是指仅含有一种组分的载体。载体是油脂加氢脱氧催化剂体系的重要组成部分,不同载体的酸性和孔隙结构使得催化剂具有不同的催化活性。左华亮等<sup>[26]</sup>考察了 Ni/ $\gamma-Al_2O_3$ 、Ni/ $SiO_2$ 、Ni/HY 及 Ni/SAPO-11 4 种催化剂对棕榈酸甲酯加氢脱氧反应的催化性能,结果表明,Ni/SAPO-11 的加氢脱氧催化活性表现最好,分析原因可能是 SAPO-11 表面同时分布了弱酸和中强酸,使得 Ni/SAPO-11 不仅具有较高的加氢脱氧催化活性,而且能抑制裂解副反应的发生,从而具有较高的烷烃选择性。欧阳仟等<sup>[27]</sup>研究了  $Al_2O_3$ 、 $Al_2O_3-ZSM-5$ 、ZSM-5 等载体的外部形貌、晶体结构、孔径分布和酸性对负载 Pt 催化剂加氢脱氧催化活性的影响,结果表明,在加氢脱氧反应中,Brønsted 酸性位点上的 C-O 断裂起主要作用,而中孔孔径有利于加快整个反应的传质速率,同时,抑制  $C_{12} \sim C_{18}$  长链烷烃裂解反应的发生,说明 Brønsted 酸性位点和中孔孔径含量是影响加氢脱氧催化活性非常重要的因素。

与  $\gamma-Al_2O_3$  相比,活性炭在结构性质(表面积、介孔和微孔、孔体积)、热稳定性和疏水性方面具有

极大的优越性,C 是一种有前途的能替代  $Al_2O_3$  的 HDO 催化剂载体。Dragu 等<sup>[28]</sup>研究了 3 种不同载体负载的 Pd/ $Al_2O_3$ 、Pd/ $SiO_2$ 、Pd/C 催化剂对脂肪酸加氢脱氧的催化性能,结果发现,Pd/C 的催化性能最好,原因可能是 Pd 在 C 表面上的高分散性以及 C 表面含氧基团的影响,促进两亲性反应物脂肪酸与催化剂的相互作用。Hengsawad 等<sup>[29]</sup>制备了不同载体结构的 Pd/ $TiO_2$  催化剂用于甘油三酯的加氢脱氧反应,发现与商用 Pd/C 催化剂相比,以  $TiO_2$  为载体的催化剂性能更好,且加入  $TiO_2$  后催化剂的金属烧结少,表面碳沉积比较少,催化剂稳定性好。此外, $ZrO_2$  也是一种用于加氢脱氧反应的惰性材料。Zhang 等<sup>[20]</sup>采用 Cu-Ni/ $ZrO_2$  催化油酸原位加氢脱氧反应,考察催化剂的稳定性,结果表明,催化剂连续重复使用 3 次, $n-C_{17}$  的产率依次为 32.2%、27.6% 和 25.5%。因为  $ZrO_2$  酸性较低,对水的亲和力较差,能抑制焦炭的形成,从而增加了该催化剂对 HDO 催化的稳定性。

### 2.3.2 多载体

多载体是指两种或两种以上的载体材料,通过简单的物理混合或者化学反应制备的复合载体。Jia 等<sup>[30]</sup>使用  $TiO_2$  对 Ru/C 催化剂进行改性处理,在水/环己烷双相体系中实现了油酸加氢脱氧转化为十七烷。与 Ru/C 相比,复合载体中由于  $TiO_2$  的掺入,导致了氧空位的生成,从而增强了催化剂活性。欧阳仟等<sup>[3]</sup>采用类似的方法制备了 Pt/ $Al_2O_3$ -beta 催化剂,在质量空速  $0.5 h^{-1}$ 、氢油体积比 1 000:1、温度  $350^\circ C$ 、压力 2 MPa 的条件下,原料脂肪酸甲酯转化率高达 99.5%,产品收率达到 88.5%。该催化剂适宜的酸强度和孔径分布,有利于降低裂解率,提高产品的收率。Foraita 等<sup>[9]</sup>考察了 Ni/ $SiO_2-ZrO_2$  催化硬脂酸的加氢脱氧性能,发现  $SiO_2-ZrO_2$  混合载体具有更大的比表面积以及新颖的球形和纳米层形态,通过将  $SiO_2$  掺入  $ZrO_2$  中产生了 Brønsted 酸性位点,促进了 Ni 的加氢脱氧活性,最终通过将 1-十八醇中间体脱水为 1-十八烯并随后氢化,开辟了一条新的正十八烷反应路线。Chen 等<sup>[31]</sup>制备了 Pt/ZSM-22@ $SiO_2$  核壳型催化剂,将其用于脂肪酸甲酯的加氢脱氧反应,结果表明,当增加壳层  $SiO_2$  的含量时,催化剂加氢脱氧活性和异构化率均有一定的下降,但产品中单支异构体显著增多,多支异构体明显减少。因为该催化剂的酸中心位于核体 ZSM-22 中,ZSM-22 表面被  $SiO_2$  覆盖,使催化剂酸性较低,这有利于提高催化

剂对特定产品的选择性。

与单载体相比,多载体采用物理、化学等混合(复合)手段制备,几种载体具有协同催化的作用,能明显提高催化剂的催化活性和产物选择性,且稳定性好,亟待进一步深入研究。

### 3 催化剂失活

催化剂失活是指催化剂活性和产物选择性随反应时间的延长而降低,这就导致在加氢脱氧过程中,需要不断更换和再生催化剂,大幅度增加了工艺成本。催化剂失活最主要的原因是碳和结焦。结焦是由高相对分子质量的碳氢化合物在金属和载体表面活性中心上的分解或缩合产生的,而碳主要是原料中含碳物质在催化剂表面断键,发生积炭反应( $2\text{CO}=\text{CO}_2+\text{C}$ )形成的,或者结焦后的物质脱氢(脱氧)也可以发生积炭。焦炭沉积物覆盖在催化剂活性中心或堵塞孔隙使催化剂失活。

Coumans 等<sup>[32]</sup>采用硫化的 NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化油酸甲酯加氢脱氧,发现在油酸甲酯 HDO 过程中,催化剂缓慢失活,主要是由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的 Lewis 酸性位点被堵塞,造成催化剂活性中心被覆盖,催化活性降低。Chen 等<sup>[33]</sup>考察了 Ru/HZSM-5 催化硬脂酸甲酯加氢脱氧的稳定性,结果表明,随着催化剂使用次数的增加,*n*-C17 的产率逐渐下降(第1次反应为 64.3%,第4次反应为 30.1%),Ru 颗粒烧结、结焦和 Ru 金属浸出是导致催化剂活性下降的主要原因。Wang 等<sup>[34]</sup>做了类似研究,其采用 Ni/ZSM-5 催化硬脂酸加氢脱氧,Ni/ZSM-5 循环使用 4 次后催化活性没有明显变化,硬脂酸转化率从 78.1% 略微下降到 68.2%。因为在 ZSM-5 分子筛上引入介孔 SiO<sub>2</sub>,实现了对负载金属 Ni 的限域效应,抑制了金属烧结,提高了催化剂的稳定性。

通过选择合适的催化剂、反应温度和氢气压力,可以减少 HDO 反应中结焦的发生,从而降低催化剂失活的可能性<sup>[35]</sup>。Reangchim 等<sup>[36]</sup>研究了 Sn 作助剂对 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在硬脂酸加氢脱氧过程中催化活性和稳定性的影响,结果表明,Sn 的引入削弱了含碳物质与催化剂表面之间的相互作用,抑制了积炭的形成,进而提升了催化剂的稳定性。此外,在反应过程中添加额外的氢,通过将不饱和化合物转化为稳定的饱和分子,也能减少焦炭的形成。Hwang 等<sup>[37]</sup>对比了相同条件下以甲酸作为供氢剂和不添加供氢剂时,Pd/C 催化麻疯树籽油加氢脱氧的效果,结果表明,当以甲酸作为供氢剂时,催化剂总比表面积和总孔体积明显大于不添加供氢剂时的,并且 Pd/C 催化剂的脱氧程度显著增大,催化剂的初

始抗失活能力也明显增强。这说明添加供氢剂不仅能促进加氢脱氧反应,还能减缓催化剂的失活。

### 4 结论

在油脂加氢脱氧制备第二代生物柴油技术中,催化剂是关键影响因素。催化剂开发中,贵金属基催化剂价格昂贵,导致生物柴油生产工艺的成本高,限制了其大规模的工业化生产和技术发展;过渡金属基催化剂价格便宜,但存在催化效果较差、催化剂容易失活等问题;助剂和载体也极大地影响催化剂的活性、选择性和稳定性。综上所述,对非贵金属基催化剂改性、添加助剂或采用改性复合载体,开发新型、高效、稳定性好的油脂加氢脱氧催化剂是今后的发展方向。完善加氢脱氧反应机制,开发价廉、高效、稳定的油脂加氢脱氧催化剂,促进我国第二代生物柴油产业的绿色发展,将具有极大的经济价值和研究意义。

### 参考文献:

- [1] 刘凯瑞,张彩虹. 生物柴油全生命周期的能耗和环境排放评价[J]. 北京林业大学学报(社会科学版), 2017, 16(2): 71-75.
- [2] 王肖行,韩本勇. 氨基酸离子液体催化制备生物柴油的研究进展[J]. 中国油脂, 2021, 46(2): 48-54.
- [3] 欧阳仟,姚静雯,黄进,等. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-beta 催化脂肪酸甲酯加氢脱氧制备第二代生物柴油[J]. 石油化工, 2018, 47(9): 929-935.
- [4] YANG L, CARREON M A. Effect of reaction parameters on the decarboxylation of oleic acid over Pt/ZIF-67 membrane/zeolite 5A bead catalysts[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2017, 92(1): 52-58.
- [5] CHEN N, GONG S, 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(36): 105-115.
- [6] CAI Q X, WANG J G, WANG Y G, et al. Mechanistic insights into the structure-dependent selectivity of catalytic furfural conversion on platinum catalysts[J]. Am Inst Chem Eng, 2015, 61(11): 3812-3824.
- [7] WU G, ZHANG N, DAI W, et al. Construction of bifunctional Co/H-ZSM-5 catalysts for the hydrodeoxygenation of stearic acid to diesel-range alkanes[J]. Chem Suschem, 2018, 11(13): 2179-2188.
- [8] WAGENHOFER M, BARÁTH E, GUTIÉRREZ O, et al. Carbon-carbon bond scission pathways in the deoxygenation of fatty acids on transition-metal sulfides[J]. ACS Catal, 2017, 7(2): 1068-1076.
- [9] FORAITA S, LIU Y, HALLER G, et al. Controlling hydrodeoxygenation of stearic acid to *n*-heptadecane and *n*-

- octadecane by adjusting the chemical properties of Ni/SiO<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub> catalyst[J]. *Chemcatchem*, 2017, 9(1):195 – 203.
- [10] DAWES G J S, SCOTT E L, NOTRE J L, et al. Deoxygenation of biobased molecules by decarboxylation and decarbonylation; A review on the role of heterogeneous, homogeneous and bio – catalysis [J]. *Green Chem*, 2015,17: 3231 – 3250.
- [11] SUSANTO B H, NASIKIN M, SUKIEN O, et al. Synthesis of renewable diesel through hydrodeoxygenation using Pd/zeolite catalysts[J]. *Procedia Chem*, 2014, 9:139 – 150.
- [12] MELLER E, GREEN U, AIZENSHTAT Z, et al. Catalytic deoxygenation of castor oil over Pd/C for the production of cost effective biofuel[J]. *Fuel*, 2014, 133(1): 89 – 95.
- [13] ZHANG J, HUO X, LI Y, et al. Catalytic hydrothermal decarboxylation and cracking of fatty acids and lipids over Ru/C[J]. *ACS Sustain Chem*, 2019, 7(17): 14400 – 14410.
- [14] HOLLAK S A W, ARI NS M A, DE JONG K P, et al. Hydrothermal deoxygenation of triglycerides over Pd/C aided by in situ hydrogen production from glycerol reforming[J]. *Chemsuschem*, 2014, 7(4): 1057 – 1062.
- [15] YANG C Y, NIE R F, FU J, et al. Production of aviation fuel via catalytic hydrothermal decarboxylation of fatty acids in microalgae oil [J]. *Bioresour Technol*, 2013, 146: 569 – 573.
- [16] SIMAKOVA I, SIMAKOVA O, MÄKI – ARVELA P, et al. Deoxygenation of palmitic and stearic acid over supported Pd catalysts; Effect of metal dispersion [J]. *Appl Catal A*, 2009, 355(1/2): 100 – 108.
- [17] AYODELE O B, HAZZIM F A, WAN M. Hydrodeoxygenation of stearic acid into normal and *iso* – octadecane biofuel with zeolite supported palladium – oxalate catalyst[J]. *Energ Fuel*, 2014, 28(9):5872 – 5881.
- [18] KUBIČKA D, KALUŽA L. Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts[J]. *Appl Catal A*, 2010, 372(2): 199 – 208.
- [19] BASEM A A, STEVEN O, SIMON K Y, et al. Biofuels production from hydrothermal decarboxylation of oleic acid and soybean oil over Ni – based transition metal carbides supported on Al – SBA – 15 [J]. *Appl Catal A – Gen*, 2015,498: 32 – 40.
- [20] ZHANG Z, CHEN H, WANG C, et al. Efficient and stable Cu – Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts for in situ hydrogenation and deoxygenation of oleic acid into heptadecane using methanol as a hydrogen donor[J]. *Fuel*, 2018, 230: 211 – 217.
- [21] FERDOUS D, DALAI A K, ADJAYE J. X – Ray absorption near edge structure and X – ray photo electron spectroscopy analyses of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts containing boron and phosphorus[J]. *J Mol Catal A – Chem*, 2005, 234(1/2): 169 – 179.
- [22] 赵莎. 月桂酸甲酯加氢转化 Ni<sub>2</sub>P 基双功能催化剂研究[D]. 天津:天津大学, 2015.
- [23] CHEN J, SHI H, LI L, et al. Deoxygenation of methyl laurate as a model compound to hydrocarbons on transition metal phosphide catalysts[J]. *Appl Catal B – Environ*, 2014, 144: 870 – 884.
- [24] YANG Y, OCHOA – HERNÁNDEZ C, PIZARRO P, et al. Influence of the Ni/P ratio and metal loading on the performance of Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>/SBA – 15 catalysts for the hydrodeoxygenation of methyl oleate [J]. *Fuel*, 2015, 144: 60 – 70.
- [25] ZHAO X, WEI L, CHENG S, et al. Hydroprocessing of carinata oil for hydrocarbon biofuel over Mo – Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *Appl Catal B – Environ*, 2016, 196:41 – 49.
- [26] 左华亮,刘琪英,王铁军,等. 负载的 Ni 催化剂上植物油脂加氢脱氧制备第二代生物柴油[J]. *燃料化学学报*,2012,40(9): 1067 – 1073.
- [27] 欧阳仟,杨妮,姚静雯,等. 负载 Pt 催化生物柴油加氢脱氧性能研究[J]. *燃料化学学报*,2018,46(10): 1202 – 1209.
- [28] DRAGU A, KINAYYIGIT S, GARCIA – SUAREZ E J. Deoxygenation of oleic acid; Influence of the synthesis route of Pd/mesoporous carbon nanocatalysts onto their activity and selectivity[J]. *Appl Catal A – Gen*, 2015, 504(3):81 – 91.
- [29] HENGSAWAD T, SRIMINGKWANCHAI C, BUTNARK S, et al. Effect of metal – acid balance on hydroprocessed renewable jet fuel synthesis from hydrocracking and hydroisomerization of biohydrogenated diesel over Pt – supported catalysts [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57(5):1429 – 1440.
- [30] JIA C, ZHANG C, XIE S, et al. One – pot production of jet fuels from fatty acids and vegetable oils in biphasic tandem catalytic process[J/OL]. *Fuel*, 2021, 302: 121060[2023 – 02 – 13]. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121060>.
- [31] CHEN N, WANG N, REN Y, et al. Effect of surface modification with silica on the structure and activity of Pt/ZSM – 22 @ SiO<sub>2</sub>, catalysts in hydrodeoxygenation of methyl palmitate [J]. *J Catal*, 2017, 345: 124 – 134.
- [32] COUMANS A E, HENSEN E J M. A model compound (methyl oleate, oleic acid, triolein) study of triglycerides hydrodeoxygenation over alumina – supported NiMo sulfide [J]. *Appl Catal B – Environ*, 2017,201:290 – 301.
- [33] CHEN J, XU Q. Hydrodeoxygenation of biodiesel – related fatty acid methyl esters to diesel – range alkanes over zeolite – supported ruthenium catalysts [J]. *Catal Sci Technol*, 2016, 6(19):7239 – 7251.

