

# TiO<sub>2</sub> 催化剂改性方法对光热催化麻疯树籽油制备生物燃油的影响

杨依婕<sup>1,2</sup>, 刘莹<sup>1</sup>, 张伟<sup>1</sup>, 刘娜<sup>1</sup>, 桂超<sup>1</sup>, 蔡正达<sup>3</sup>, 孙鲁闽<sup>2</sup>, 陈玉保<sup>1</sup>

(1. 云南师范大学能源与环境科学学院, 昆明 650500; 2. 厦门大学嘉庚学院环境科学与工程学院, 福建漳州 363105; 3. 云南省科学技术院, 昆明 650228)

**摘要:**为改善 TiO<sub>2</sub> 在光热催化过程中催化效率不高及回收困难等问题, 分别使用固体分散法和溶胶凝胶法将 TiO<sub>2</sub> 与 HZSM-5 分子筛结合, 并负载活性金属 Pt 制备 Pt/TiO<sub>2</sub>-HZSM-5 催化剂, 对两种催化剂进行 X 射线衍射(XRD)、N<sub>2</sub> 吸附-脱附、高分辨率透射电镜(HRTEM)、紫外-可见光(UV-Vis)、X 射线荧光(XRF)及吡啶-红外(Py-IR)表征, 并用于光热催化麻疯树籽油加氢制备生物燃油中, 考察两种改性催化剂的催化效果。结果表明: 两种制备方法均可使 TiO<sub>2</sub> 成功分散在 HZSM-5 分子筛表面, TiO<sub>2</sub> 的比表面积增加, HZSM-5 分子筛孔容和孔径改变; 改性后的催化剂衍射峰出现明显红移, 对可见光的吸收能力提高, 酸性位点增加; 相比溶胶凝胶法, 固体分散法制备的 Pt/TiO<sub>2</sub>-HZSM-5 活性金属 Pt 分散度较好且无团聚现象, 粒径更小, 催化性能更优; 在反应温度 100 °C、氢压 0.4 MPa、反应时间 12 h 条件下, 使用固体分散法制备的 Pt/TiO<sub>2</sub>-HZSM-5 光热催化麻疯树籽油制备生物燃油的原料转化率达 93.20%、C<sub>8</sub>~C<sub>17</sub> 烷烃选择性达 54.92%, 该催化剂的重复利用实验结果表明, 催化剂再生后 C<sub>8</sub>~C<sub>17</sub> 烷烃选择性随着再生次数的增加而下降, 再生能力有待加强。

**关键词:** 固体分散法; 溶胶凝胶法; 催化剂改性; 光热催化; 生物燃油; 麻疯树籽油

中图分类号: S216.2; TQ645.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2023)01-0053-08

## Effects of TiO<sub>2</sub> catalyst modification methods on preparation of bio-fuel from *Jatropha* oil via photothermal catalysis

YANG Yijie<sup>1,2</sup>, LIU Ying<sup>1</sup>, ZHANG Wei<sup>1</sup>, LIU Na<sup>1</sup>, GUI Chao<sup>1</sup>,  
CAI Zhengda<sup>3</sup>, SUN Lumin<sup>2</sup>, CHEN Yubao<sup>1</sup>

(1. School of Energy and Environmental Science, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Tan Kah Kee College, Xiamen University, Zhangzhou 363105, Fujian, China; 3. Yunnan Provincial Academy of Science and Technology, Kunming 650228, China)

收稿日期: 2021-11-10; 修回日期: 2022-08-30

基金项目: 云南省低碳发展引导专项(云财资环[2021]135号); 云南省基础研究计划重点项目(2019FA004); 云南中烟工业有限责任公司科技重点项目(2022GY03); 云南省科技人才与平台计划(202105AC160058); 云南省院士专家工作站(202205AF150024); 云南省国际科技合作专项(202003AF140001); 昆明市国际(对外)科技合作基地(GHJD-2020026)

作者简介: 杨依婕(1998), 女, 在读硕士, 研究方向为生物燃油开发及催化剂构建(E-mail)1045858516@qq.com。

通信作者: 陈玉保, 教授, 博士生导师(E-mail)c20072007@163.com。

**Abstract:** To improve the problems of low catalytic efficiency and difficult recovery of TiO<sub>2</sub> in the photothermal catalysis process, the Pt/TiO<sub>2</sub>-HZSM-5 catalysts were prepared by combining TiO<sub>2</sub> with HZSM-5 molecular sieve using solid dispersion method and sol-gel method, respectively, and loaded with active metal Pt. The two catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub> adsorption-desorption, high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), ultraviolet-visible light (UV-Vis), X-ray fluorescence (XRF) and pyridine-infrared (Py-

IR), and used in the photothermal catalytic hydrogenation of *Jatropha* oil for the preparation of bio-fuel to investigate the catalytic effects of the two modified catalysts. The results showed that  $\text{TiO}_2$  was successfully dispersed on the surface of the HZSM-5 molecular sieve, the specific surface area of  $\text{TiO}_2$  increased, and the pore volume and pore size of the HZSM-5 molecular sieve changed. The modified catalyst showed a significant red shift in the diffraction peak with improved absorption of visible light, and the acidic sites increased. Compared with sol-gel method, Pt/ $\text{TiO}_2$ -HZSM-5 prepared by solid dispersion method had better Pt dispersion and no agglomeration phenomenon, smaller particle size and better catalytic performance. With this catalyst, the material conversion and  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{17}$  alkanes selectivity reaching 93.20% and 54.92% respectively in the photothermal catalytic hydrogenation of *Jatropha* oil for the preparation of bio-fuel under the conditions of reaction temperature 100 °C,  $\text{H}_2$  pressure 0.4 MPa and reaction time 12 h. The results of the reuse experiments of this catalyst showed that the  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{17}$  alkanes selectivity decreased with the increase of regeneration times, and the regeneration capacity should be strengthened.

**Key words:** solid dispersion method; sol-gel method; catalyst modification; photothermal catalysis; bio-fuel; *Jatropha* oil

近年来,人类对化石资源的过度开采导致其日益减少,在未来一百年内甚至可能枯竭,并且化石燃料燃烧释放的大量污染物是造成空气污染以及气候变化的主要原因。因此,能源结构调整已成为我国能源发展面临的重要任务,大力发展新能源和可再生能源是保证能源安全,实现碳达峰、碳中和的重要举措之一<sup>[1]</sup>。清洁能源尤其是生物燃料可大大降低有害物质的排放,从而减轻对生态环境的影响。

生物燃油是以餐厨废油、动植物油等为原料制备的。目前,生物燃油制备技术有生物质费-托合成技术、生物质热解转化技术、生物质水相化学催化技术、加氢裂化-异构化技术、光热催化转化技术等<sup>[2]</sup>。其中光热催化是一门新兴技术,通过光催化剂,利用光子能量产生载流子,发生能级跃迁,从而在相对温和的条件下完成对目标产物的转化。该方法具有原料灵活、能耗低、反应条件温和、氧化能力强等优点<sup>[3-4]</sup>,具有广阔的发展前景。

$\text{TiO}_2$ 是一种N型半导体材料,具有光催化效率高、稳定性好、不容易产生二次污染和成本低等特点,被广泛应用于光热催化反应中<sup>[5-7]</sup>。但纯 $\text{TiO}_2$ 存在禁带宽度大,量子效率较低,对太阳光的利用率较低,由于吸收波长的限制只能应用于紫外光以及反应后难分离回收等问题。因此,需要对 $\text{TiO}_2$ 进行改性处理,以提高其吸收可见光的效率,进而提高光催化活性<sup>[8-9]</sup>。

研究发现,通过向 $\text{TiO}_2$ 中掺杂金属可提高

$\text{TiO}_2$ 的分散度,减少其带隙能<sup>[2,10-11]</sup>,从而提高其催化活性。前期研究发现,向 $\text{TiO}_2$ 掺杂Pt可有效提高 $\text{TiO}_2$ 的催化效果。分子筛催化剂具有发达的孔隙结构、较大的比表面积、大量可调节的酸性位点,对反应物具有很好的吸附性能<sup>[12]</sup>。分子筛与 $\text{TiO}_2$ 结合,使得分子筛吸附的物质经表面传质扩散到 $\text{TiO}_2$ 表面,为 $\text{TiO}_2$ 创造了良好的富集反应物的环境,有效提高了反应效率<sup>[13]</sup>,且可改善 $\text{TiO}_2$ 难分离回收的问题,其中以HZSM-5分子筛应用较多。

$\text{TiO}_2$ 与分子筛结合的方法有固体分散(SSD)法和溶胶凝胶(SGL)法。采用SSD法制备的 $\text{TiO}_2$ -HZSM-5催化剂,目前已被广泛应用于不同领域,该方法具有制备简单、经济实用等优点,但存在着 $\text{TiO}_2$ 分散度不足的问题;SGL法是一种低温、湿化学制备材料的方法,通过此方法制备的 $\text{TiO}_2$ -HZSM-5催化剂具有结晶度高,与载体结合力强,负载效果好等特点,但是SGL法原料成本高,制备过程中产物容易团聚,易造成分子筛内部孔道堵塞,可能会降低催化性能<sup>[14-17]</sup>。

本文分别采用SSD法和SGL法制备 $\text{TiO}_2$ -HZSM-5,并负载活性金属Pt,制备Pt/ $\text{TiO}_2$ -HZSM-5光催化剂。采用X射线衍射(XRD)、 $\text{N}_2$ 吸附-脱附、高分辨率透射电镜(HRTEM)、紫外-可见光(UV-Vis)、X射线荧光(XRF)及吡啶-红外(Py-IR)对催化剂的微观结构和物化性能进行研究,筛选出一种催化性能最优的催化剂,用于光热

催化麻疯树籽油制备生物燃油的反应中,并对反应条件进行探究。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

麻疯树籽油,购于云南省西双版纳华坤生物科技有限公司。HZSM-5分子筛,南开大学催化剂有限公司;无水乙醇;异丙醇(纯度 $\geq 99.7\%$ );钛酸四丁酯(TBT,纯度 $\geq 98\%$ );冰醋酸(纯度 $\geq 99.8\%$ );氯亚铂酸钾(Pt含量为46%);TiO<sub>2</sub>(Degussa P25,由20%金红石型TiO<sub>2</sub>和80%锐钛矿型TiO<sub>2</sub>构成);以上试剂均为分析纯。

光热催化反应釜,釜体装有蓝宝石镜面,能够通过99.9%的入射光,使用CEL-HXF300-T3氙灯系统模拟太阳光,委托北京中教金源有限公司制造;Clarus 680-SQ8气相色谱-质谱联用仪,PE公司;Rigaku UltimaIV X射线衍射仪,日本理学公司;Autosorb iq氮气吸附脱附仪,美国康塔公司;Tecna G2 F20透射电子显微镜;3600 X射线荧光光谱分析仪、Nicolet is50吡啶红外吸附,Thermo Fisher美国;UV-3600紫外-可见光谱仪,日本岛津公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 催化剂的制备

SSD法制备TiO<sub>2</sub>-HZSM-5催化剂:将3.0 g HZSM-5分子筛分散于20 mL乙醇中,室温下搅拌1 h,再加入分子筛质量分数50%的TiO<sub>2</sub>,室温下搅拌12 h,然后油浴加热至85℃,保持12 h,再放入马弗炉中,于400℃煅烧4 h,得到TiO<sub>2</sub>-HZSM-5催化剂。

SGL法制备TiO<sub>2</sub>-HZSM-5催化剂:将3.0 g HZSM-5分子筛浸没于45 mL异丙醇中混合搅拌1 h,超声分散0.5 h,形成均匀分散的分子筛悬浮液;再向分子筛悬浮液中逐滴加入分子筛质量分数50%(以TiO<sub>2</sub>计)的TBT,待TBT完全溶解后,加入1 mL冰醋酸调节该混合体系的pH,继续混合搅拌1 h;最后,逐滴加入一定量的去离子水(TBT与H<sub>2</sub>O物质的量比1:15),水解2 h;水解完成后,对产物进行离心、无水乙醇洗涤和干燥,之后放入马弗炉中在500℃下煅烧4 h脱除有机物,得到TiO<sub>2</sub>-HZSM-5催化剂<sup>[18]</sup>。

等体积浸渍法负载活性金属Pt:将0.043 g氯亚铂酸钾完全溶于2 mL蒸馏水中,将溶液缓慢滴入装有1 g TiO<sub>2</sub>-HZSM-5粉末的自封袋中,边滴边揉搓,直到所有干燥的粉末恰好完全浸湿,将样品静置3 h后于80℃下完全烘干,在马弗炉中于500℃煅烧4 h,得到Pt含量为1.98%的Pt/TiO<sub>2</sub>-HZSM-5

复合催化剂(PM)。将上述两种方法制得的催化剂分别命名为PM(SSD)和PM(SGL)。

#### 1.2.2 催化剂的表征

采用X射线衍射仪表征晶体结构,工作条件为Cu-K $\alpha$ 辐射、扫描范围5°~90°、扫描速度10(°)/min<sup>[19]</sup>。通过氮气物理吸附和脱附得到催化剂的比表面积和孔结构。采用紫外-可见光谱仪测量催化剂在200~800 nm的吸光度。采用高分辨率透射电镜(HRTEM)检测晶体结构、晶粒尺寸和微观结构。采用X射线荧光光谱分析仪分析催化剂化学成分,工作条件为电压60 kV、电流40 mA、Rh辐射<sup>[20]</sup>。以吡啶为分子探针,采用傅里叶变换红外光谱法(FTIR)检测催化剂表面酸性的种类和数量。具体为:取约15 mg催化剂,在10℃/min的速率下升温至350℃,保持2 h,在50 mL/min的氮气气氛中活化;在室温下将样品暴露于吡啶蒸气中,直到吸附量达到饱和,再以10℃/min的速率分别将温度提升到150℃(主要针对弱酸)和350℃(主要针对强酸),恒温保持1 h,得到吡啶红外光谱图。

#### 1.2.3 催化剂性能评价

在反应开始前,先将催化剂在2 MPa氢气气氛下加热到300℃保持3 h进行活化<sup>[21]</sup>。将0.8 g麻疯树籽油、0.4 g活化后的催化剂和50 mL正己烷在反应器中混合,使用氩气吹扫5次,除去反应器内的空气,再用氢气吹扫5次,排除反应系统内的杂气。向反应釜中缓慢加入氢气至所需压力(0.4 MPa),设置系统温度(100℃)后开启搅拌,搅拌速率1 000 r/min,再打开氙灯对系统进行光照,光照过程中维持搅拌速率不变,反应结束后,离心分离,上清液即为产物。

#### 1.2.4 液体产物组成分析

采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)检测液体产物组成。GC条件:CETM-5色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m);进样口温度250℃;升温程序为初始温度80℃,保持2 min,以5℃/min的速度加热至130℃,保持5 min,以5℃/min的速度加热至180℃,保持5 min,以5℃/min的速度加热至230℃,保持5 min;载气(He)流速1.0 mL/min。MS条件:电子轰击(EI)离子源,电子能量70 eV,离子源温度250℃;传输线温度270℃;检测电压0.9 kV;质量扫描范围( $m/z$ )60~500;数据采集时间4.20~47.00 min。

结合GC-MS分析结果比对NIST 08标准谱库,以保留时间进行定性,采用峰面积归一化法定量,分别得到各烷烃组分的相对含量。

### 1.2.5 C<sub>8</sub> ~ C<sub>17</sub>烷烃选择性及原料转化率计算

以 C<sub>8</sub> ~ C<sub>17</sub>烷烃选择性作为评价催化剂裂解性能指标。C<sub>8</sub> ~ C<sub>17</sub>烷烃选择性( $X$ )计算见式(1),原料转化率( $Y$ )计算见式(2)。

$$X = \sum m_x / (m_{T0} - m_{TC}) \times 100\% \quad (1)$$

$$Y = (m_{T0} - m_{TC}) / m_{T0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\sum m_x$ 为液体产物中 C<sub>8</sub> ~ C<sub>17</sub>烷烃的含量之和; $m_{T0}$ 为反应前体系中麻疯树籽油的含量; $m_{TC}$ 为反应后体系中麻疯树籽油的含量。

不同烷烃在总烷烃中的含量( $Z$ )计算见式(3)。

$$Z = \sum M_{Y0} / M_Y \times 100\% \quad (3)$$

式中: $M_{Y0}$ 为反应后的一种烷烃的含量; $M_Y$ 为反应后的总烷烃含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 表征

HZSM-5、TiO<sub>2</sub>及改性催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。

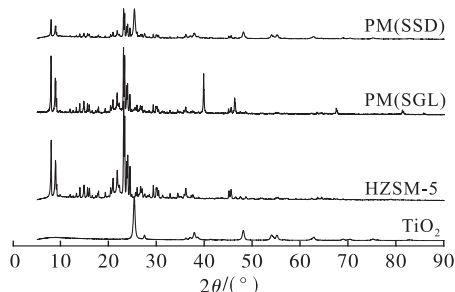


图 1 HZSM-5、TiO<sub>2</sub>及改性催化剂的 XRD 谱图

由图 1 可看出:对于 PM(SSD),在  $2\theta$  为  $25.28^\circ$ 、 $37.80^\circ$ 、 $38.58^\circ$ 、 $48.05^\circ$ 、 $53.89^\circ$ 、 $55.06^\circ$  和  $62.74^\circ$  处观察到 TiO<sub>2</sub> 的特征衍射峰,对应锐钛矿晶相;在  $2\theta$  为  $27.45^\circ$ 、 $36.10^\circ$ 、 $36.95^\circ$ 、 $41.26^\circ$  和  $68.91^\circ$  处有较弱的峰,对应少量金红石晶相。与 TiO<sub>2</sub> 和 HZSM-5 分子筛的 XRD 谱图进行比对,PM(SSD) 能观察到相同的锐钛矿晶相、金红石晶相以及分子筛的特征衍射峰,表明金属的掺杂和结合分子筛并没有破坏 TiO<sub>2</sub> 的晶体结构,分子筛仍保持完整的 MFI 拓扑结构,且 TiO<sub>2</sub> 已经成功负载在 HZSM-5 分子筛上<sup>[22-24]</sup>。对于 PM(SGL),其峰形与 PM(SSD) 有明显差别,相比于 PM(SSD),PM(SGL) 衍射峰强度明显增强。在  $2\theta$  为  $39.76^\circ$  时,PM(SGL) 上出现了一个很明显的衍射峰,使用标准 PDF 卡片对比后发现可能是 Ti 原子和 Al 原子成键。此外,PM(SSD) 和 PM(SGL) XRD 谱图中均未出现 Pt 的特征衍射峰,可能是由于 Pt 高度分散所致<sup>[2,25-26]</sup>。

### 2.2 N<sub>2</sub> 吸附-脱附表征

图 2 为 HZSM-5、TiO<sub>2</sub> 及改性催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附谱图,表 1 为使用 BET 方法计算的 HZSM-5、TiO<sub>2</sub> 以及改性催化剂的比表面积,使用 BJH 方法计算的孔容和孔径。

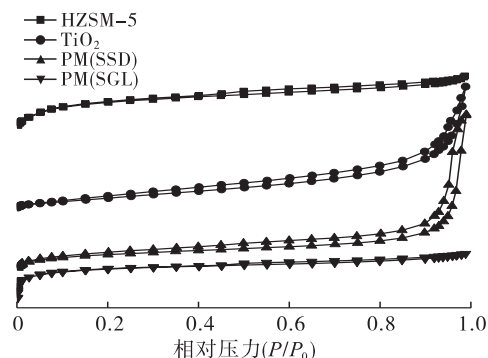


图 2 HZSM-5、TiO<sub>2</sub>及改性催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附谱图

表 1 HZSM-5、TiO<sub>2</sub>及改性催化剂的比表面积与孔结构

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	孔容/(cm <sup>3</sup> /g)	孔径/nm
HZSM-5	339.712	0.042	3.404
TiO <sub>2</sub>	64.566	0.147	3.057
PM(SSD)	198.016	0.223	3.816
PM(SGL)	293.685	0.142	1.933

由图 2 可看出,HZSM-5、TiO<sub>2</sub> 和 PM(SSD) 均出现明显的滞后环,属于典型的 IV 型等温线。在相对压力 0.18 ~ 1.0 范围内,PM(SSD) 吸附量上升并出现滞后环,此为介孔分子筛所产生的毛细凝聚现象,说明改性催化剂中既含有微孔结构,又存在晶间堆积介孔结构,且金属 Pt 和金属 Ti 的引入并没有改变分子筛的孔隙结构<sup>[18,25]</sup>。PM(SGL) 谱图中吸附支与脱附支几乎水平,类似 H4 型的迟滞回归线,此滞后环出现在狭窄的孔隙中,与 HZSM-5 分子筛相比,PM(SGL) 的滞后环明显收窄,可能是由于 SGL 法制备过程中钛酸四丁酯溶液首先浸润分子筛表面,其中一部分进入分子筛内部,生成 TiO<sub>2</sub> 后堵塞了 HZSM-5 分子筛的孔道。

由表 1 可看出,HZSM-5 分子筛的比表面积较大,TiO<sub>2</sub> 与之结合可增大 TiO<sub>2</sub> 的比表面积。与 HZSM-5 分子筛相比,PM(SSD) 孔径增大,PM(SGL) 孔径减小,同 SGL 制备过程中分子筛孔道堵塞相对应。

### 2.3 紫外-可见光表征

TiO<sub>2</sub>、HZSM-5 和改性催化剂的紫外-可见光谱图如图 3 所示。

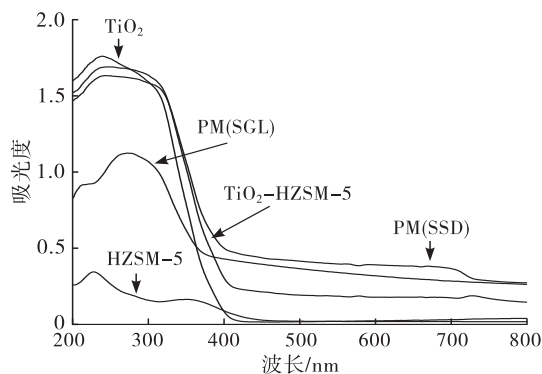


图3 HZSM-5、TiO<sub>2</sub>及改性催化剂的紫外-可见光谱图

由图3可看出, TiO<sub>2</sub>和HZSM-5分子筛几乎不吸收可见光, 而改性后的催化剂具有一定的光学性质, 特征峰逐渐向可见光红移, 对可见光的吸收强度也随之增加。这可能是由于活性金属引入后, 显著改变了Ti—O—Ti的对称性, 从而形成更多表面晶格缺陷<sup>[7,19]</sup>。

#### 2.4 HRTEM 表征

PM(SSD)和PM(SGL)的HRTEM表征见图4。

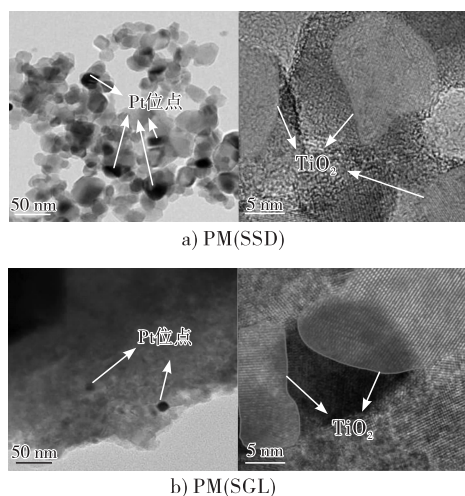


图4 改性催化剂的HRTEM图像

由图4可看出, PM(SSD)中TiO<sub>2</sub>与HZSM-5分子筛接触紧密, Pt金属颗粒以极小的尺度高度分散在TiO<sub>2</sub>-HZSM-5上, 无团聚现象。PM(SGL)中TiO<sub>2</sub>与HZSM-5分子筛虽接触紧密, 但Pt金属颗粒团聚现象明显。结合XRD和BET表征, SGL法制备PM可能会堵塞分子筛内部孔道, 从而导致氯亚铂酸钾溶液不能很好地在TiO<sub>2</sub>-HZSM-5上扩散, 从而出现了Pt颗粒团聚的现象。PM(SSD)的粒径分布在0.5~4.0 nm之间, 平均粒径为1.79 nm; PM(SGL)的粒径分布在1~10 nm之间, 平均粒径为5.12 nm; PM(SSD)上的Pt粒径比PM(SGL)上的小。对于光热催化剂, 活性金属的分散性和粒径大小影响中间产物的传质, 粒径较小的高

分散活性金属表现出更高的催化活性<sup>[26-27]</sup>。

#### 2.5 催化剂化学成分

HZSM-5与改性催化剂的化学组成如表2所示。

表2 HZSM-5与改性催化剂的化学组成

样品	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	SiO <sub>2</sub> /%	TiO <sub>2</sub> /%	Pt 负载量/%	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
HZSM-5	3.82	95.73	-	-	25.06
PM(SSD)	2.58	60.45	34.03	1.77	23.43
PM(SGL)	2.45	69.72	21.36	2.24	28.46

由表2可知, HZSM-5分子筛主要由SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>组成, 改性催化剂主要由HZSM-5、Pt和TiO<sub>2</sub>组成, PM(SSD)和PM(SGL)的活性金属Pt的负载量与计算值(1.98%)基本一致。硅铝比影响目标烷烃选择性<sup>[28]</sup>, PM(SSD)的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>较PM(SGL)的小, 推测可能造成二者催化效果的差异。

#### 2.6 催化剂酸量分布

通常, 催化剂表面酸性位点的强弱对催化剂氧化还原能力有较大影响, 反应产物的含量也与酸量变化有关<sup>[29]</sup>。HZSM-5与改性催化剂在150℃和350℃的吡啶-红外光谱(Py-IR)图见图5。

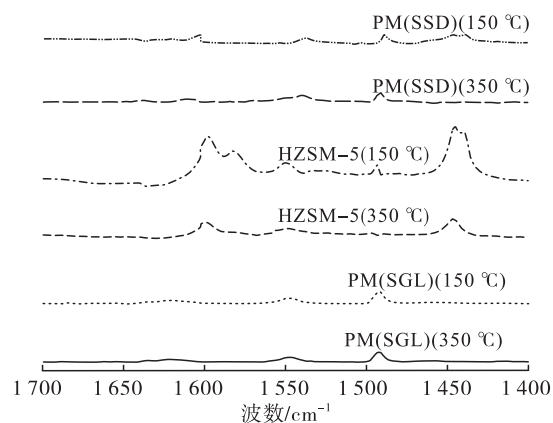


图5 HZSM-5与改性催化剂的吡啶-红外光谱图

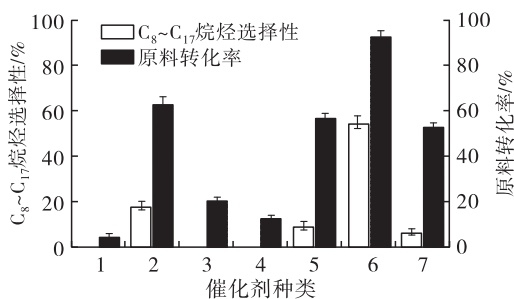
由图5可看出, HZSM-5分子筛具有酸性, 1450 cm<sup>-1</sup>和1540 cm<sup>-1</sup>处分别为Lewis酸位点和Brønsted酸位点, PM(SSD)和PM(SGL)在这两个波长处有一定的吸光度, 说明对TiO<sub>2</sub>进行改性后, 使本身不具酸性的TiO<sub>2</sub>酸性位点数增加, 具体的酸量见表3。由表3可看出, 相比于HZSM-5分子筛, 改性催化剂的总酸量总体呈现下降趋势, 推测是由于不具酸性的TiO<sub>2</sub>改性后导致分子筛出现不同程度的酸量流失<sup>[29]</sup>。Lewis酸量增加会提升异构烯烃的生成量, 通过加氢从而提升异构烷烃的量。

表3 样品改性前后酸量分布

样品	温度/ ℃	Brønsted 酸量/ ( $\mu\text{mol/g}$ )	Lewis 酸量/ ( $\mu\text{mol/g}$ )	总酸量/ ( $\mu\text{mol/g}$ )
HZSM-5	150	37.17	231.22	268.39
	350	8.38	75.27	83.65
PM(SSD)	150	23.24	31.47	54.72
	350	10.55	2.80	13.35
PM(SGL)	150	26.90	3.87	30.77
	350	23.71	3.00	26.70

## 2.7 催化剂性能分析

以无催化剂、仅光照、仅加热为对照,在反应时间为 12 h 条件下,按 1.2.3 方法进行 PM(SSD) 和 PM(SGL) 的催化性能分析,结果如图 6 所示。



注: 1.无催化剂; 2.仅光照; 3.仅加热; 4. $\text{TiO}_2$ ;  
5. $\text{TiO}_2$ -HZSM-5; 6.PM(SSD); 7.PM(SGL)

图6 麻疯树籽油光热催化实验结果

由图 6 可看出,在无催化剂和仅加热的情况下,原料转化率较低, $C_8 \sim C_{17}$  烷烃选择性为 0,这表明没有发生光热催化或脱羧反应。一旦加入光照,即使在室温、无催化剂的条件下,原料转化率达到 63.21%, $C_8 \sim C_{17}$  烷烃选择性为 18.14%,这表明进行了光催化反应,可见光照条件是该反应的关键因素。添加  $\text{TiO}_2$  催化剂对产物没有表现出任何选择性,但  $\text{TiO}_2$ -HZSM-5 具有一定的催化活性,并获得少量十二烷,这可能是由于长链烷烃在 HZSM-5 弱酸性位点上发生裂解所致。在光催化反应中加入改性催化剂,麻疯树籽油的转化率和  $C_8 \sim C_{17}$  烷烃选择性显著提高(与未改性催化剂  $\text{TiO}_2$  相比)。在相同反应条件下,PM(SGL) 的原料转化率和  $C_8 \sim C_{17}$  烷烃选择性分别为 53.38% 和 6.58%,PM(SSD) 的原料转化率和  $C_8 \sim C_{17}$  烷烃选择性分别为 93.20% 和 54.92%,PM(SSD) 催化效果明显优于 PM(SGL) 的。这是由于 PM(SGL) 催化反应产物中含有较多的亚油酸异丙酯、棕榈酸异丙酯、硬脂酸甲酯和硬脂酸异丙酯等酯类化合物。此外,PM(SSD) 催化反应产物中含有大量的十七烷和十五烷,主要是由低温(100℃)和低氢压(0.4 MPa)下的脂肪酸脱羧生成。

## 2.8 PM(SSD) 光热催化反应条件的优化

### 2.8.1 反应时间

在反应温度 100℃、氢压 0.4 MPa 的条件下,按 1.2.3 方法进行 PM(SSD) 光热催化麻疯树籽油制备生物燃油,考察反应时间对催化反应的影响,结果如图 7 所示。

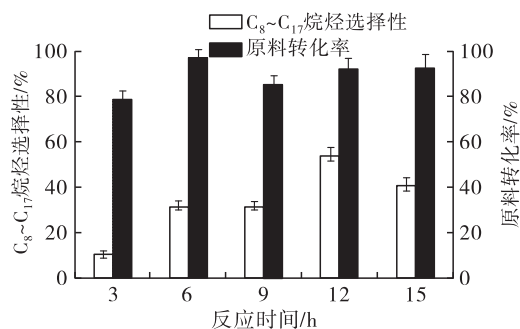


图7 反应时间对 PM(SSD) 光热催化反应的影响

由图 7 可看出,随反应时间的延长,原料转化率始终保持在一个较为理想的水平, $C_8 \sim C_{17}$  烷烃选择性先增加后降低。当反应时间为 12 h 时  $C_8 \sim C_{17}$  烷烃选择性最大,为 54.92%,此时的原料转化率为 93.20%。因此,确定 12 h 为最佳反应时间。

### 2.8.2 反应温度

在反应时间 3 h、氢压 0.4 MPa 的条件下,按 1.2.3 方法进行 PM(SSD) 光热催化麻疯树籽油制备生物燃油,探究反应温度对催化反应的影响,结果见图 8。

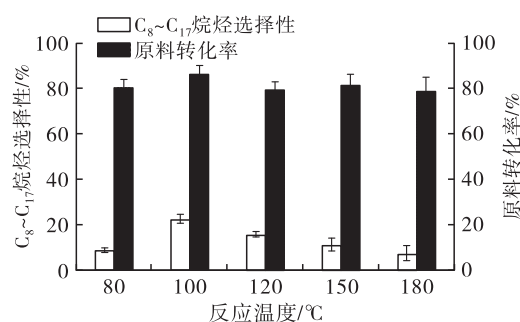


图8 反应温度对 PM(SSD) 光热催化反应的影响

由图 8 可看出,随着反应温度的升高,原料转化率和  $C_8 \sim C_{17}$  烷烃选择性先上升后下降,在 100℃ 时,原料转化率和  $C_8 \sim C_{12}$  烷烃选择性均最高。因此,选择 100℃ 作为最佳反应温度。

## 2.9 PM(SSD) 的可再生性

为了探索 PM(SSD) 催化剂的再生能力,按 1.2.3 方法,在反应时间 12 h 条件下对麻疯树籽油进行多次光热催化反应。反应结束后,将催化剂从样品中分离,用乙醇洗净,将催化剂在 110℃ 下干燥,400℃ 下煅烧 4 h。将处理后的再生的催化剂用于下一次反应,反应结果如图 9 所示。

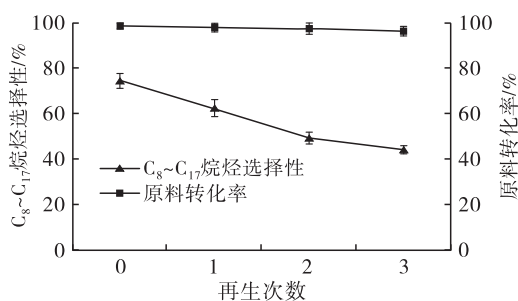


图9 PM(SSD)的可再生性

由图9可看出,随着再生次数的增加,原料转化率始终保持较高水平,但C<sub>8</sub>~C<sub>17</sub>烷烃选择性呈明显的下降趋势。

### 3 结论

本研究对比了SSD法和SGL法制备的改性催化剂Pt/TiO<sub>2</sub>-HZSM-5(PM)对麻疯树籽油的光热催化性能。通过实验和表征结果得出以下结论:

(1)两种改性方法均可增加TiO<sub>2</sub>的比表面积,改变孔容和孔径;两种改性催化剂的衍射峰均发生红移,对可见光的吸收能力提升;改性催化剂的酸性位点数增加,促进了反应的进行,同时增加了异构烷烃的生成量。

(2)相比于PM(SGL),PM(SSD)的活性金属Pt分散度更好且无明显团聚现象,粒径较小,催化性能更优。

(3)在反应温度100℃、氢压0.4MPa、反应时间12h的条件下,PM(SSD)表现出最佳的光热催化麻疯树籽油制备生物燃油性能,PM(SSD)的原料转化率为93.20%,C<sub>8</sub>~C<sub>17</sub>烷烃选择性为54.92%,但PM(SSD)的可再生性有待提升。

### 参考文献:

[1] 付加锋,孙雅江,岳丽艳,等. 能源结构优化调整对碳减排贡献显著[N]. 中国环境报, 2021-08-16(3).

[2] 李睿帆. 光热催化橡胶籽油加氢制备生物航空煤油及其催化剂构建[D]. 昆明: 云南师范大学, 2021.

[3] 尚亚琼. 碱性介孔分子筛催化裂解油脂制备液体生物燃油的研究[D]. 山东 青岛: 青岛科技大学, 2022.

[4] ZHANG J, WU Z, LI X, et al. Catalytic cracking of inedible oils for the production of drop-in biofuels over a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst[J]. Energy Fuel, 2020, 34(11): 14204-14214.

[5] 柴立涛,张百勇,刘昕,等. TiO<sub>2</sub>光催化剂的应用研究现状[J]. 金属功能材料, 2021, 28(3): 12-17.

[6] 由飞飞. 中空多壳层异质结构的设计及光催化CO<sub>2</sub>还原性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2021.

[7] 刘颖,徐贺龙,王雪芹. TiO<sub>2</sub>光催化剂的制备及应用研究进展[J]. 当代化工, 2021, 50(9): 2217-2220.

[8] 张伟,罗海南,张宝营,等. 二氧化钛光催化剂改性及制氢的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2022, 51(8): 44-51.

[9] 薛海月,王连勇,刘向宇,等. TiO<sub>2</sub>光催化剂的制备及改性研究进展[C]//第十一届全国能源与热工学术年会论文集. 北京:中国金属学会, 2021: 451-461.

[10] CHEN Y B, LI X Y, LIU S J, et al. Effects of metal promoters on one-step Pt/SAPO-11 catalytic hydrotreatment of castor oil to C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> alkanes[J/OL]. Ind Crop Prod, 2020, 146: 112182 [2021-11-10]. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112182.

[11] LI X Y, CHEN Y B, HAO Y J, et al. Optimization of aviation kerosene from one-step hydrotreatment of catalytic *Jatropha* oil over SDBS-Pt/SAPO-11 by response surface methodology[J]. Renew Energ, 2019, 139: 551-559.

[12] DURGAKUMARI V, SUBRAHMANYAM M, RAO K V S, et al. An easy and efficient use of TiO<sub>2</sub> supported HZSM-5 and TiO<sub>2</sub>+HZSM-5 zeolite combine in the photodegradation of aqueous phenol and *p*-chlorophenol[J]. Appl Catal A Gen, 2002, 234(1): 155-165.

[13] 廉今兰,金星. 分子筛对二氧化钛光催化制氢活性的影响[J]. 环境与发展, 2015, 27(5): 83-85.

[14] 熊晶晶,李可心,黄黎明,等. 介孔电气石/TiO<sub>2</sub>复合材料的制备及其模拟太阳光催化性能[J]. 复合材料学报, 2014, 31(6): 1481-1489.

[15] 孙晓君,蔡伟民,井立强,等. 二氧化钛半导体光催化技术研究进展[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2001(4): 534-541.

[16] 刘士豪,常意川,刘会轩,等. 低温离子浓缩交换Ag/Cu-ZSM-5分子筛催化剂的制备及其脱硝性能的评价[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(7): 2195-2200.

[17] 王振翠. 二氧化钛纳米材料的制备及其对农药乐果的光催化性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.

[18] 刘佳,姜桂元,赵震,等. Pt/TiO<sub>2</sub>/ZSM-5催化剂的制备及其催化转化正丁烷[J]. 化工学报, 2016, 67(8): 3363-3373.

[19] VICHAPHUND S, AHT-ONG D, SRICHAROENCHAikul V, et al. Effect of CV-ZSM-5, Ni-ZSM-5 and FA-ZSM-5 catalysts for selective aromatic formation from pyrolytic vapors of rubber wastes[J]. J Anal Appl Pyrol, 2017, 124: 733-741.

[20] ZHANG W J, CHEN Y B, ZHUANG S Y, et al. Acid-etched Pt/Al-MCM-41 catalysts for fuel production by one-step hydrotreatment of *Jatropha* oil[J]. Global Change Biol, 2020, 13(4): 679-690.

[21] RAYNER M K, BILLING D G, COVILLE N J. In-situ X-ray diffraction activation study on an Fe/TiO<sub>2</sub> pre-catalyst[J]. Acta Crystallogr Sect B, 2014, 70(3): 498-509.

(下转第65页)

- [7] CHEN T T, LIU W D. Highly unsaturated microcrystalline cellulose and its cross - linked soybean - oil - based thermoset composites[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(1): 1796 - 1805.
- [8] BRUEN R, FITZSIMONS S, BELTON O. Atheroprotective effects of conjugated linoleic acid[J]. Br J Clin Pharmacol, 2017, 83(1): 46 - 53.
- [9] HASSANABADI A, MIRGHELENJ S A, KERMANSHAHI H, et al. Effects of in ovo injection of conjugated linoleic acid on immune status and blood biochemical factors of broiler chickens [J]. Prog Org Coat, 2014, 12(2): 455 - 461.
- [10] SCALERANDI M V, GONZALEZ M A, SAÍN J, et al. Effect of conjugated linoleic acid mixtures and different edible oils on body composition and lipid regulation in mice[J]. Nutr Hosp, 2014, 29(3): 591 - 601.
- [11] HUANG K, ZHANG P, ZHANG J, et al. Preparation of biobased epoxies using tung oil fatty acid - derived C<sub>21</sub> diacid and C<sub>22</sub> triacid and study of epoxy properties[J]. Green Chem, 2013, 15(9): 2466 - 2475.
- [12] LI R, ZHANG P, LIU T, et al. Use of hempseed - oil - derived polyacid and rosin - derived anhydride acid as cocuring agents for epoxy materials [J]. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6(3): 4016 - 4025.
- [13] BEHR A, FIENE M, NAENDRUP F, et al. Transition - metal trifluoromethane - sulphonates - recyclable catalysts for the synthesis of branched fatty derivatives by Diels - Alder reactions at unsaturated fatty esters[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2000, 102(5): 342 - 350.
- [14] MORENO M, GOMEZ M V, CEBRIAN C, et al. Sustainable and efficient methodology for CLA synthesis and identification [J]. Green Chem, 2012, 14(9): 2584 - 2594.
- [15] 聂小安, 王定选, 母永发, 等. 油脂合成 C<sub>22</sub>二元酸及三元酸的研究[J]. 林产化工通讯, 2000, 34(2): 3 - 8.
- [16] 努尔买买提, 吾满江·艾力, 刘远凤, 等. C<sub>22</sub> - 三元酸的合成[J]. 精细石油化工, 2006, 23(2): 25 - 27.
- [17] LIU Y X, ZHANG Y G, WANG L L, et al. The role of iodine catalyst in the synthesis of 22 - carbon tricarboxylic acid and its ester: a case study[J/OL]. Catalysts, 2019, 9: 972 [2021 - 11 - 22]. <https://doi.org/10.3390/catal9120972>.
- [18] PONELEIT C G, ALEXANDER D E. Inheritance of linoleic and oleic acids in maize[J]. Science, 1965, 147(3665): 1585 - 1586.
- [19] ESCHIG S, SCHIRP C, SALTHAMMER T. Maleinisation of monounsaturated fatty acids by Rh - catalysis[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2014, 116(8): 943 - 951.
- [20] 朱云云, 周长山, 林清枝. 表面活性剂临界胶束浓度测定方法的研究[J]. 河北师范大学学报, 1996(S1): 141 - 142.
- [21] YOSHIMURA T, ESUMI K. Synthesis and surface properties of anionic gemini surfactants with amide groups [J]. J Colloid Interf Sci, 2004, 276(1): 231 - 238.
- [22] 杨阳, 许虎君, 曲寒洛, 等. 菜籽油酸制备 C<sub>21</sub>二元酸及其衍生物性能的研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(12): 51 - 54.

(上接第 59 页)

- [22] 徐天宇, 崔君君, 孙浩伟, 等. HZSM - 5/Y 复合分子筛的制备、表征及催化裂化性能研究[J]. 中国油脂, 2020, 45(1): 76 - 81.
- [23] BAERLOCHE R C, MCCUSKER L B, OLSON D H. Atlas of zeolite framework types[M]. 6th ed. Amsterdam: Elsevier, 2007: 389 - 391.
- [24] 董焕能, 徐显明, 代跃利, 等. 铝源对 HZSM - 5 分子筛催化甲醇与正己烷耦合裂解性能的影响[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2022, 61(5): 823 - 830.
- [25] 张柏慧, 闫锋, 王达, 等. Ni 掺杂 TiO<sub>2</sub>/ZSM - 5 光催化氧化脱硫及动力学研究[J]. 精细石油化工, 2019, 36(4): 29 - 35.
- [26] BATALHA N, PINARD L, BOUCHY C, et al. *n* - Hexadecane hydroisomerization over Pt - HBEA catalysts. Quantification and effect of the intimacy between metal and protonic sites[J]. J Catal, 2013, 307(Complete): 122 - 131.
- [27] WANG Y D, TAO Z C, WU B S, et al. Effect of metal precursors on the performance of Pt/ZSM - 22 catalysts for *n* - hexadecane hydroisomerization [J]. J Catal, 2015, 322: 1 - 13.
- [28] 韩蕾, 欧阳颖, 邢恩会, 等. 不同硅/铝比 ZSM - 5 分子筛对烷烃和环烷烃催化裂解性能的影响[J]. 石油学报: 石油加工, 2018, 34(5): 872 - 881.
- [29] 田志茗, 常悦. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SBA - 15 制备及光催化降解亚甲基蓝 [J]. 环境科学与技术, 2021, 44(5): 76 - 82.