

Ni、Mo 双金属催化剂在含氧生物油催化脱氧反应中的应用

王军正¹, 周素莲¹, 丁世磊^{2*}

(1. 桂林理工大学南宁分校, 广西 南宁 530001; 2. 广西中医药大学, 广西 南宁 530001)

摘要:为综合利用含氧生物油制备生物柴油, 制备了一种新型非硫 Ni、Mo 双金属催化剂。以硬脂酸转化率为目标, 优化了 $n(\text{Ni}) : n(\text{Mo})$ 、金属负载量及载体类型等影响因素。结果表明, 当 $n(\text{Ni}) : n(\text{Mo}) = 7 : 3$ 、金属负载量为 25%、载体 $m(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) : m(\beta\text{-分子筛})$ 为 3 : 2 时, 硬脂酸转化率为 93.70%, 烷烃的选择性达 95.44%。同时考察了含氧生物油在十二烷和供氢剂四氢萘中的产物分布及组成变化。

关键词:催化脱氧; 四氢萘; 生物油; 复合载体

中图分类号: TQ139.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)02-0143-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.02.030

Application of Ni/Mo bimetallic catalysts in catalytic deoxidation reaction of oxygen-containing bio-oil

WANG Jun-zheng¹, ZHOU Su-lian¹, DING Shi-lei^{2*}

(1. Nanning Branch, Guilin University of Technology, Nanning 530001, China;

2. Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530001, China)

Abstract: A new type of non-sulfur Ni/Mo bimetallic catalyst is prepared for the synthesis of biodiesel from oxygen-containing bio-oil. Taking the conversion rate of stearic acid as the object, the influencing factors are optimized, including the molar ratio of Ni to Mo, the loading amount of metals and carrier type. It is shown that the conversion rate of stearic acid reaches 93.70% and the selectivity of alkane reaches 95.44% when the molar ratio of Ni to Mo is 7:3, the loading amount of metals is 25% and the mass ratio between $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\beta\text{-molecular sieve}$ is 3:2. The products distribution and composition changes of the products in dodecane and tetralin are also discussed.

Key words: catalytic deoxidation; tetralin; biological oil; composite carrier

随着社会的高速发展, 化石能源的快速枯竭及大量消耗带来的环境污染问题日益严重, 寻找新型、清洁、安全、可持续利用能源迫在眉睫^[1]。生物质能源具有可再生^[2]、环保和兼容性强^[3]等优点, 作为能源的替代产品得到广泛地研究, 但生物质油普遍具有热值低、黏度大、氧含量高等缺点^[4-6]。因此如何从生物质油中高效开发生物柴油是解决能源问题的一个重点^[6]。

催化加氢制备生物柴油具有巨大的产业价值, 但是催化加氢工艺对氢的依赖性较大, 生产成本较高^[7-8]。笔者从催化剂和反应溶剂角度出发合成新型非硫催化剂, 通过金属比例、金属负载量和不同载体类型调节液体产物和气体产物量, 对催化剂进行了优化, 探究了催化剂对催化去氧反应的影响。同时探讨将普通溶剂换成供氢剂四氢萘对催化加氢反应的影响, 为催化加氢工艺的改进提供一种新的思路。

1 实验部分

1.1 实验方法

1.1.1 催化剂的制备

以 β -分子筛(硅铝摩尔比为 25)和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 混合物为载体, 通过浸渍法负载不同质量的镍和钼金属盐形成复合型固体酸催化剂。称取一定量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 β -分子筛置于圆底烧瓶中, 加入蒸馏水混合搅拌 3 h 后, 置于 80℃ 旋转蒸发仪中蒸干水分, 转移至马弗炉中 450℃ 活化 5 h。冷却后进行压片, 过筛(40~80 目)。称取所需钼酸铵, 使其完全溶于水后加入硝酸镍, 待硝酸镍溶于水后添加制备的载体, 然后置于超声波振荡仪中振动 30 min, 之后在回旋式振荡器上振荡 3 h, 80℃ 油浴锅中蒸干。称取一定量上述催化剂, 将其置于石英管中, 并将石英管置于立式反应炉中, 在 45 mL/min 氢气流下, 于 400℃ 还原 4 h。反应完成后取出石英管, 冷却至室温。称取

收稿日期: 2019-10-17; 修回日期: 2019-12-20

基金项目: 广西科技计划项目(原广西自然科学基金项目, AD17129007); 广西环境污染控制理论与技术重点实验室主任基金项目(1701K004)

作者简介: 王军正(1984-), 男, 硕士, 讲师, 主要从事阻燃剂、催化剂等方面的研究, 284794701@qq.com; 丁世磊(1990-), 男, 博士, 讲师, 主要从事生物质能源开发工作, 通讯联系人, dshilei1234@126.com。

实验所需质量的催化剂置于三口烧瓶中,加入无水乙醇,在冰水浴环境下开启搅拌,加入过量硼氢化钾搅拌 3 h 后,分别用 20 mL 去离子水和 20 mL 无水乙醇进行常压过滤,将所得催化剂置于试剂瓶中,用无水乙醇液封。根据制备催化剂中金属比例、金属负载量和载体组成的不同,将催化剂分为 3 个系列:①固定金属负载量为 25%,载体 γ - Al_2O_3 和 β -分子筛的质量比为 3:2,金属 $n(\text{Ni}):n(\text{Ni}+\text{Mo})$ 分别为 0、0.3、0.5、0.7、1;②不同金属负载量催化剂的制备:固定载体 γ - Al_2O_3 和 β -分子筛的质量比为 3:2,金属 Ni:Mo 的物质的量比为 7:3,金属负载量分别为 10%、15%、20%、25%、30%、40%、50%;③不同载体质量比催化剂的制备:固定金属负载量为 25%,金属 $n(\text{Ni}):n(\text{Mo})$ 为 7:3,载体中 β -分子筛的质量占 γ - Al_2O_3 和 β -分子筛总质量的 0、0.2、0.4、0.5、0.6、1。

1.1.2 加氢催化实验

称取 2.0 g 反应物、12.0 g 溶剂及 0.05 g 干燥的催化剂,填于 50 mL 高压反应釜中,密封后填充氢气,用氢气检测器检测装置气密性,待检验装置气密性良好后,用纯氢气置换釜内气体 2~3 次,充入 2.0 MPa 氢气,打开循环水并保持 200 r/min 的转速并反应 3 h。反应结束后,取出反应釜,冷却至 50℃,用排水法收集釜内气体,并抽取气体样品进行离线气相分析,检测气体成分及含量。液固分离后液体产物经甲酯化后进行定量分析;固体产物用无水乙醇清洗后储存在无水乙醇中。

1.1.3 十二烷与四氢萘对催化加氢反应的影响

选用最优催化剂,分别以十二烷和四氢萘为溶剂进行硬脂酸、油酸和废油脂加氢催化实验,并进行对比分析。

1.2 产物分析

1.2.1 气体产物分析

利用福立 9720 II 型气相色谱仪(GC)和安捷伦 TPS-Compact SRSRGA200 在线气体分析仪进行分析。利用标准气体对气体产物进行定性和定量分析。标准混合气体的组成(摩尔分数)分别为:一氧化碳 5.14%、二氧化碳 5.12%、甲烷 5.06%、乙烯 5.28%、乙烷 5.02%、乙炔 5.11%、丙烯 5.67%、丙烷 5.42%、丙炔 4.99%、1-丁烯 5.09%、正丁烷 4.97%、氮气为平衡气(广东华特气体股份有限公司生产);高纯氮气(99.999%)、高纯氢气(99.999%)、高纯空气(99.999%)、高纯氮气(99.999%),广东华特气体股份有限公司生产。

利用气相色谱-氢离子火焰检测器(GC-FID)分析气体产物中的有机气体:毛细柱为 HP-PLOT/Q(30 m×0.53 mm×40.0 μm),载气为高纯氮气;柱前压为 0.08 MPa,载体流速为 1.2 mL/min,进样口温度为 250℃,检测器温度为 250℃,升温程序:60℃保持 4 min,以 15℃/min 升至 240℃,保持 15 min。火焰离子检测器点火后氢气压力为 0.1 MPa,空气压力为 0.1 MPa,气体进样量为 400 μL 。

利用气相色谱-残余气体分析仪(GC-RGA)分析气体产物中的无机气体:填充柱为 TDX-01(2 m×3 mm×0 D),载气为高纯氮气;柱前压为 0.1 MPa,载体流速为 12.2 mL/min,进样口温度为 100℃,检测器温度为 250℃,升温程序同上,气体进样量为 400 μL 。

1.2.2 液体产物分析

(1) 甲酯化及 GC-MS 和 GC 分析

液体产物首先通过 BF_3 甲酯化(GB/T17376—2008),然后用 GC-MS(GC-7820A/MS-5977E, Agilent, 美国)进行初步定性分析。进一步用 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{28}$ 烷烃标准样品进行 GC(GC-9790 II, 中国福立)分析,通过计算保留指数对各个组分进行定性分析。最后通过 GC 对各个液体产物样品进行相对定量分析。GC-MC 分析条件:毛细管色谱柱为 HP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm),载气为高纯氮气,进样量为 0.2 μL ,进样口温度为 290℃,检测器温度为 290℃。程序升温条件:60℃保温 5 min,以 10℃/min 升至 300℃保温 5 min。GC 分析条件:毛细管色谱柱为 HP-5MS(50 m×0.25 mm×0.25 μm),载气为高纯氮气,进样量为 0.4 μL ,进样口温度为 290℃,检测器温度为 290℃,分流比为 10。程序升温条件与 GC-MS 相同。

(2) 转化率、异构程度以及选择性计算

转化率、异构程度以及选择性的计算式分别为:

$$\text{CON}(\%) = [(\omega_1 - \omega_2)/\omega_1] \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{ISO}(\%) = [\omega_3/(\omega_{\text{Alkanes}} + \omega_{\text{Alkenes}})] \times 100\% \quad (2)$$

$$S(\%) = (\omega_x/\text{conversion}) \times 100\% \quad (3)$$

式中: ω_1 为 GC 分析所得所有成分总质量分数; ω_2 为 GC 分析中硬脂酸甲酯的质量分数; ω_3 为 GC 分析中异构烃类总质量分数; ω_x 为 GC 分析中液体产物中碳链(C)长度为 x 的物质总质量分数。

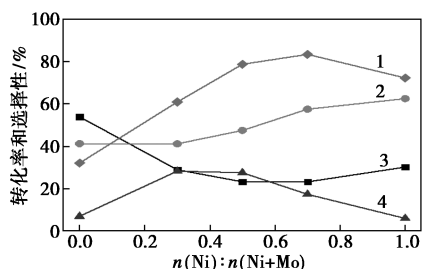
2 结果与讨论

2.1 催化剂的优化

2.1.1 Ni/Mo 摩尔比对硬脂酸加氢脱氧的影响

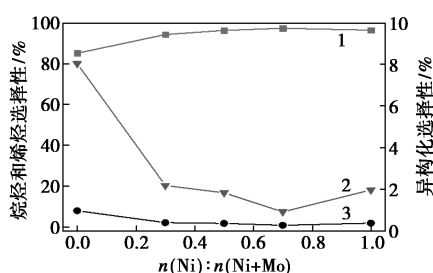
不同 Ni/(Ni+Mo) 摩尔比对硬脂酸催化去氧转

化率、产物选择性的影响如图 1 所示,对部分气体产物的影响如表 1 所示。



1—转化率;2—C17 选择性;3—C8~C16 选择性;4—C18 选择性

(a) 硬脂酸转化率和 C_x 液体产物含量的变化



1—烷烃选择性;2—异构化选择性;3—烯烃选择性

(b) 液体产物组成的变化

图 1 不同 Ni/(Ni+Mo) 摩尔比催化剂对硬脂酸催化去氧转化率、产物选择性的影响

表 1 不同 Ni/(Ni+Mo) 摩尔比催化剂对硬脂酸催化去氧气体产物的影响 g

气体化合物	$n(\text{Ni}) : n(\text{Ni}+\text{Mo})$				
	0	0.3	0.5	0.7	1
甲烷	0.001	0.012	0.023	0.029	0.029
乙烷	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
丙烯	—	—	—	0.002	—
丙烷	—	0.002	—	0.002	0.002
正丁烷	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003
CO	0.015	0.017	0.029	0.033	0.178

注:—为未检测到产物。

从图 1(a) 中可以看出,随着 Ni 摩尔分数的增加,硬脂酸的转化率先增加后减小,且双金属催化剂的转化率普遍高于单金属催化剂,表明双金属 Ni 和 Mo 之间可以相互促进,提高催化硬脂酸的转化率。单金属 Mo 的催化效果显著低于单金属 Ni 的催化效果,表明 Ni 摩尔分数对硬脂酸的转化率影响显著。随着 Ni 摩尔分数的增加,C17 的含量逐渐增加,表明 Ni 摩尔分数的增加有利于 HDC 反应的进行。在 Mo 摩尔分数较高的双金属催化剂中 C18 含量较高,表明在 Ni 为促进剂的双金属催化剂中,Mo 的提高有利于 HDO 反应的进行。同时,双金属催化

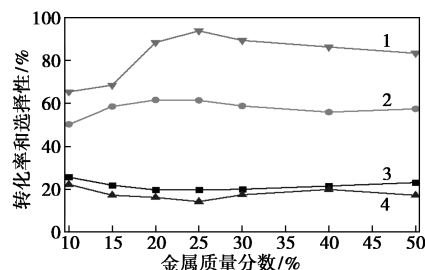
剂中 C8~C16 的含量明显低于单金属催化剂,表明双金属催化剂可显著抑制氢解反应。

从图 1(b) 可以看出,在双金属催化剂中,烷烃的选择性随着 Ni 摩尔分数的增加而增加,在摩尔分数为 0.7 时出现最大值,表明 Ni 摩尔分数的增加有利于烷烃的生成,且烯烃和异构化程度也随之减少。

从表 1 中可以看出,催化加氢反应主要气体产物是 CH_4 和 CO,两者的质量都随着金属 Ni 摩尔分数的增加而增加。金属 Ni 摩尔分数增加时,CO 的质量显著增加,表明 Ni 金属有利于提高 HDC 反应的选择性,这也与液体产物中 C17 含量较高的结果相同。对于单金属 Mo 催化剂, CH_4 质量较低,这与其较低的转化率相关。有机气体产物中还检测到微量的乙烷、丙烷和丁烷,但甲烷的质量分数在有机气体中皆高于 95%,表明此类催化剂可以显著调节气体产物的分布,对于综合利用气体产物奠定了一定的基础。

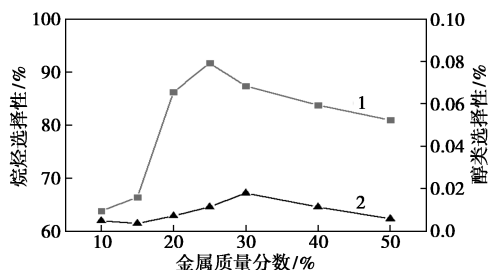
2.1.2 催化剂金属质量分数对硬脂酸加氢脱氧的影响

不同金属质量分数(M)的催化剂对硬脂酸加氢脱氧转化率及产物选择性的影响如图 2 所示。



1—转化率;2—C17 选择性;3—C8~C16 选择性;4—C18 选择性

(a) 转化率及 C_x 液体产物含量的变化



1—烷烃选择性;2—醇类选择性

(b) 液体产物组成的变化

图 2 金属质量分数对硬脂酸催化去氧转化率、 C_x 液体产物含量和产物组成的影响

从图 2(a) 中可以看出,不同金属质量分数的催化剂,加氢催化硬脂酸反应的转化率存在明显的区别。随着金属组分质量分数的增加,硬脂酸转化率

呈现先增加后减少的趋势,且在 25% 处出现峰值,转化率为 93.70%。这是因为过少的金属质量分数会导致金属活性位点较少,从而减少硬脂酸与金属之间相接触的机率;但在接近饱和位点时,金属质量分数的增加对于转化率的影响逐渐减缓,作用效果变小;在超过饱和点时,过多的金属负载量会增强金属与金属之间以及金属与酸性位点之间的相互作用,从而降低金属与硬脂酸的作用,起到负面作用,导致转化率降低。随着金属质量分数的增加, C_x 产物的质量变化不明显,增长和降低速度都比较缓慢,说明金属质量分数的变化对催化反应途径的改变不显著。

由图 2(b) 中可以看出,产物烷烃随金属质量分数的增加呈现先迅速增加然后慢慢降低的趋势,烷烃的出现为催化脱氧反应的结果,证明了金属质量分数的变化改变了加氢催化反应的程度,且变化趋势与转化率结果相一致。产物中醇类物质也随金属质量分数的增加出现先增加后减小的趋势,说明金属质量分数在一定程度上影响 HDC 反应程度。

不同金属质量分数催化剂催化硬脂酸主要气体产物成分分布如表 2 所示。由表 2 中可以看出,随着金属负载量的增加,气体产物 CH_4 的质量先增加后减小,与硬脂酸的转化率趋势相似。其中 CH_4 的产生有 2 种途径:一是硬脂酸催化过程中断裂 1 个甲基后加氢产生;二是加氢脱羧或脱羧反应生成的 CO 、 CO_2 与 H_2 发生还原反应产生。 CO_2 被检测到表明脱羧反应的发生,但在金属质量分数较小的情况下未检测到 CO_2 ,这是由于反应程度不高,产生的 CO_2 少且与过量的氢气反应转化生成 CO 。产物中 C_2H_2 、 C_3H_8 和 C_4H_{10} 质量较低,表明金属质量分数的变化对气体产物的选择性影响不明显。

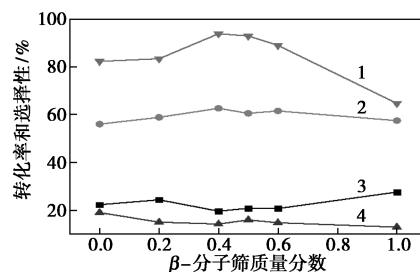
表 2 金属质量分数对硬脂酸催化去氧气体产物的影响 g

气体化合物	不同金属负载量/%						
	10	15	20	25	30	40	50
甲烷	0.016	0.022	0.030	0.033	0.029	0.027	0.025
乙烷	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
丙烷	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
正丁烷	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
CO	0.005	0.010	0.013	0.016	0.015	0.010	0.029
CO_2	—	—	0.011	0.020	0.018	0.018	0.018

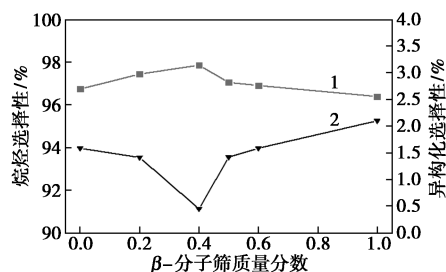
2.1.3 复合载体对硬脂酸加氢脱氧的影响

β -分子筛的质量分数对催化硬脂酸的转化率和液体产物中 C_x 含量的影响及液体产物中异构程

度和烷烃含量的影响如图 3 所示。由图 3(a) 可以看出,随着 β -分子筛质量分数的增加,硬脂酸的转化率先增加后减小,复合载体的转化率普遍高于纯载体的转化率。纯 β -分子筛作为载体的催化剂催化硬脂酸的转化率显著降低,这是由于 β -分子筛具有较强的酸性,在硬脂酸催化加氢过程中,中间产物在催化剂表面迅速结焦,导致催化剂孔道堵塞,最终降低了催化活性^[8-9]。纯 $\gamma-Al_2O_3$ 作为载体的催化剂转化率达到 83.75%,显著高于纯 β -分子筛作为载体的转化率。但所有催化剂催化硬脂酸所得液体产物组成无明显差别,说明载体类型对液体产物组成的影响较小。



1—转化率;2—C17 选择性;3—C8~C16 选择性;4—C18 选择性
(a) 转化率及 C_x 液体产物含量的变化



1—烷烃选择性;2—异构化选择性
(b) 液体产物组成的变化

图 3 β -分子筛的质量分数对硬脂酸催化去氧转化率、 C_x 液体产物含量和产物组成的影响

由图 3(b) 可以看出,复合载体中随着 β -分子筛质量分数的增加,烷烃的含量缓慢的增加,当 β -分子筛的质量分数大于 0.5 后,烷烃的含量减少,表明较高的 β -分子筛质量分数不利于烷烃的生成。且还原型催化剂异构化程度普遍不高,与文献中相同载体类型的硫化型催化剂相比,异构化程度显著降低,这是由于还原过程降低了载体的酸性。

不同 β -分子筛载体含量的催化剂催化硬脂酸的气体产物分布如表 3 所示。从表 3 中可以看出,主要气体产物为甲烷、 CO 和 CO_2 ,即硬脂酸加氢催化反应类型没有改变。随着 β -分子筛的增加, CH_4 呈先增加后减少的趋势。

表3 不同 β -分子筛/(β -分子筛+ γ - Al_2O_3)质量比催化剂对硬脂酸催化去氧气体产物的影响 g

气体化合物	β -分子筛/(β -分子筛+ γ - Al_2O_3)质量比					
	0	0.2	0.4	0.5	0.6	1
甲烷	0.027	0.028	0.033	0.030	0.029	0.024
乙烷	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	—
丙烷	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
正丁烷	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
CO	0.012	0.037	0.016	0.015	0.023	0.025
CO ₂	0.014	0.012	0.020	0.020	0.014	—

2.2 十二烷与四氢萘对于催化加氢反应的影响

2.2.1 十二烷与四氢萘对催化含氧生物油所得产物的转化率和 C_x 产物选择性的影响

溶剂对产物的转化率和 C_x 产物选择性的影响如表4所示。由表4可以看出,四氢萘可以减少硬脂酸和废油脂催化产物中C8~C16组分的含量,增加C17和C18组分的含量,但四氢萘不能提高硬脂酸的转化率。四氢萘造成催化油酸产物中的C8~C16含量增加,C17含量减少,C18含量升高,但转化率依然低于十二烷为溶剂时的反应。实验结果表明,相同条件下,十二烷作为反应溶剂具有较高的转化率,四氢萘可以降低C8~C16产物含量,抑制催化裂解反应的进行。这是由于四氢萘分子可以向反应过程中提供活性氢原子,避免了中间产物碳正离子的裂解,造成C8~C16产物含量减少,产物中萘的存在证明此反应的存在。

表4 不同溶剂对原料催化去氧转化率和 C_x 产物选择性的影响 %

	溶剂					
	十二烷			四氢萘		
	硬脂酸	油酸	废油脂	硬脂酸	油酸	废油脂
转化率	93.7	81.2	86.5	56.1	58.2	57.7
C8~C16	44.6	36.8	44.6	38.0	29.1	38.0
C17	46.7	52.8	46.7	48.4	44.2	48.4
C18	14.4	13.0	7.1	28.4	19.4	13.1

2.2.2 溶剂对催化含氧生物油所得产物中烷烃烯烃选择性和异构化程度的影响

溶剂对催化含氧生物油所得产物中烷烃、烯烃选择性和异构化程度的影响如表5所示。由表5可以看出,在相同催化条件下,3种模型化合物液体产物中烷烃的含量占主要部分。但四氢萘作为溶剂时,减少了烷烃的含量而增加了烯烃的含量,这是由于四氢萘可以稳定模型化合物中烯烃的中间产物,

而使其较稳定的存在。且四氢萘作为溶剂时产物的异构化有所增加。

表5 不同溶剂对原料催化去氧烷烃烯烃选择性和异构化的影响 %

	溶剂					
	十二烷			四氢萘		
	硬脂酸	油酸	废油脂	硬脂酸	油酸	废油脂
烷烃	97.9	94.5	86.7	93.1	87.8	59.4
烯烃	0.9	2.7	2.2	6.9	6.2	16.2
异构化	0.5	—	1.6	1.2	2.0	1.2

2.2.3 溶剂对催化含氧生物油所得产物中气体产物的组成和含量的影响

溶剂对催化含氧生物油所得产物中气体产物的组成和含量的影响如表6所示。从表6中可以看出,甲烷气体为3种含氧生物油气体有机产物的主要组分,且四氢萘作为溶剂时可以显著降低CH₄的含量,产生大量的CO气体,说明四氢萘对于脱羰反应具有高度的选择性。

表6 不同溶剂对原料催化去氧气体产物的影响 g

	溶剂					
	十二烷			四氢萘		
	硬脂酸	油酸	废油脂	硬脂酸	油酸	废油脂
甲烷	0.033	0.024	0.028	0.018	0.015	0.021
乙烷	0.001	0.001	0.008	0.001	0.001	0.005
丙烷	0.002	0.002	0.006	0.003	0.002	0.007
正丁烷	0.003	0.002	0.003	0.004	0.003	0.004
CO	0.016	0.015	0.019	0.064	0.037	0.127
CO ₂	0.020	0.019	0.014	—	—	—

3 结论

(1)金属质量分数在一定范围内对硬脂酸催化加氢反应有促进作用。催化硬脂酸转化率最高时催化剂中金属负载量为25%。金属负载量小于25%时,增加金属质量分数可以促进硬脂酸转化率,金属负载量大于25%后,则抑制了转化率。

(2)Ni、Mo两金属元素中Ni对于HDC反应有明显的促进作用,Mo对于HDO反应有促进作用,Ni、Mo相互作用可以进一步提高硬脂酸的转化率和烷烃的选择性,当 $n(\text{Ni}):n(\text{Mo})=7:3$ 时,在实验条件下,烷烃的选择性高达95.44%。

(3)不同载体含量的复合载体催化剂对硬脂酸催化加氢液体产物选择性差别不大,但可以影响

(下转第152页)

验优化得出疏水效果最佳的改性条件为:温度为 30℃、时间为 12 h、pH 为 9.5、多巴胺质量浓度为 4 mg/mL,改性样品的水接触角为 148°。

(2)结合 SEM 图与 FT-IR 图谱分析,改性处理后疏水基团成功粘结于苧麻纤维表面,材料表面附着了疏水涂层,出现大量的褶皱,疏水性能增强。

(3)改性苧麻纤维对柴油、豆油、润滑油与原油的吸附倍率较原生苧麻纤维分别提高了 1.46、1.89、2.45、2.84 倍,且具有良好的保油性能。

参考文献

- [1] 李威,任瑞鹏.石墨烯基吸油材料的研究进展[J].现代化工,2017,37(8):19-22,24.
- [2] 陈健,封严.吸油材料的研究进展[J].化工新型材料,2014,42(4):4-6.
- [3] Lv N, Wang X, Peng S, *et al.* Superhydrophobic/superoleophilic cotton-oil absorbent; Preparation and its application in oil/water separation[J]. RSC Advances, 2018, 8(5): 30257-30264.
- [4] Qiu W Z, Yang H C, Xu Z K. Dopamine-assisted co-deposition: An emerging and promising strategy for surface modification[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2018, 256: 111-125.
- [5] Almasian A, Jalali M L, Fard G C, *et al.* Surfactant grafted PDA-PAN nanofiber: Optimization of synthesis, characterization and oil absorption property[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 326: 1232-1241.
- [6] Ni W, Yanbing W, Bin S, *et al.* Bioinspired one-step construction of hierarchical superhydrophobic surfaces for oil/water separation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 531: 300-310.
- [7] Lv N, Wang X, Peng S, *et al.* Study of the kinetics and equilibrium of the adsorption of oils onto hydrophobic jute fiber modified via the sol-gel method[J]. Int J Environ Res Public Health, 2018, 15: 969.

(上接第 147 页)

催化硬脂酸的转化率。综合转化率、气体成分和液体成分分析,当 β -分子筛/ γ - Al_2O_3 质量比为 2:3 时,催化效果较好。

(4)四氢萘做溶剂时的气体产物成分中 CO 的质量远远大于十二烷为溶剂时 CO 的质量;四氢萘的液体产物中 C17 和烯烃类选择性普遍较高, C8~C16 含量较低,但四氢萘为溶剂的转化率普遍不高。表明四氢萘对于催化加氢脱氧反应的影响是双面的。

参考文献

- [1] 朱冬梅,张红兵.生物质能源的利用及研究进展[J].产业与科技论坛,2017,16(10):130-131.
- [2] Balat M, Balat H. Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel[J]. Applied Energy, 2009, 86(11): 2273-2282.

- [8] 陶彩虹,马阜生,刘宝勇,等.基于聚多巴胺的表面改性方法研究现状[J].化学通报,2015,78(11):983-990.
- [9] Wang C, Shen J, Xie F, *et al.* A versatile dopamine-induced intermediate layer for polyether imides (PEI) deposition on magnesium to render robust and high inhibition performance[J]. Corrosion Science, 2017, 122: 32-40.
- [10] Xi Z Y, Xu Y Y, Zhu L P, *et al.* A facile method of surface modification for hydrophobic polymer membranes based on the adhesive behavior of poly(DOPA) and poly(dopamine)[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 327(1-2): 244-253.
- [11] 肖婷,郑龙珍,郭赞如,等.聚多巴胺包覆铂单质纳米材料的制备及其电化学性能表征[J].化工新型材料,2017,45(1): 139-141.
- [12] Wei H, Ren J, Han B, *et al.* Stability of polydopamine and poly(DOPA) melanin-like films on the surface of polymer membranes under strongly acidic and alkaline conditions[J]. Colloids & Surfaces B Biointerfaces, 2013, 110(10): 22-28.
- [13] Meng C, Yang J, Zhang B, *et al.* Rapid and energy-saving preparation of ramie fiber in TEMPO-mediated selective oxidation system[J]. Industrial Crops and Products, 2018, 126: 143-150.
- [14] Edi S, Anwar K, Hairul A, *et al.* Synthesis and characterization of cellulose nanofibers (CNF) ramie reinforced cassava starch hybrid composites[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 120(A): 578-586.
- [15] 蒋美慧子,罗方,向美苏,等.超疏水超亲油 Cu-Ni 复合镀层的制备及油水分离应用[J].中国表面工程,2017,30(6): 11-17.
- [16] Wu Junjie, Cai Chao, Zhou Zhou. Low-cost mussel inspired poly(catechol/polyamine) coating with superior anti-corrosion capability on copper[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2016, 463: 214-221.
- [17] Cao N, Yang B, Barras A, *et al.* Polyurethane sponge functionalized with superhydrophobic nanodiamond particles for efficient oil/water separation[J]. The Chemical Engineering Journal, 2016, 307: 319-325. ■

- [3] 张迪茜.生物质能源研究进展及应用前景[D].北京:北京理工大学,2015.
- [4] 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): 1091-1097.
- [5] 王晓娟,杨阳,张晓强,等.木质素与生物燃料生产:降低含量或解除束缚[J].中国农业科学,2015,2: 229-240.
- [6] Santillan-Jimenez E, Crocker M. Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives to hydrocarbon fuels via decarboxylation/decarbonylation[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2012, 87(8): 1041-1050.
- [7] Huber G W, O'Connor P, Corma A. Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydro-treating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 329(0): 120-129.
- [8] 杨昱涵. C18 脂肪酸加氢脱氧制备碳氢燃料研究[D].天津:天津大学,2013.
- [9] 葛蕴珊,李晓,吴思进.餐饮废油制生物柴油的排放特性[J].北京理工大学学报,2004,24(4): 290-293. ■