

# 介孔 Pt/La@SAPO-11 催化油酸脱羧制备 C<sub>8</sub>~C<sub>17</sub> 烷烃的研究

刘晓龙<sup>1</sup>, 王珉鑫<sup>1</sup>, 马靖焯<sup>1</sup>, 袁红<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 北方民族大学化学与化学工程学院, 宁夏银川 750021;

2. 国家民委化工技术重点实验室, 宁夏银川 750021;

3. 宁夏太阳能化学转化技术重点实验室, 宁夏银川 750021)

**摘要:**以聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物(P123)和十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)为介孔模板剂、La为助剂,采用原位封装法合成了一系列介孔Pt/La@SAPO-11双功能催化剂;利用TEM、XRD、N<sub>2</sub>-BET和NH<sub>3</sub>-TPD等对催化剂进行表征。结果表明,适量金属La的引入可降低Pt纳米颗粒尺寸(6.5~7.0 nm),且Pt纳米颗粒均匀地分散在SAPO-11载体上;Pt/La@SAPO-11催化剂还具有良好的介孔结构,平均孔径为8.5~11.0 nm,BET比表面积为144~174 m<sup>2</sup>/g;此外,0.8% Pt/2% La@SAPO-11具有适宜的酸量(12.8 cm<sup>3</sup>/g STP)。以0.8% Pt/2% La@SAPO-11为催化剂、反应温度为340℃、反应时间为6 h时,C<sub>8</sub>~C<sub>17</sub>烷烃的收率可达82.1%。

**关键词:**原位合成;金属助剂;介孔Pt/La@SAPO-11;C<sub>8</sub>~C<sub>17</sub>烷烃

中图分类号:TB34;TQ170.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)12-0154-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.12.029

## Study on mesoporous Pt/La@SAPO-11 catalyst for decarboxylation of oleic acid to C<sub>8</sub>-C<sub>17</sub> alkanes

LIU Xiao-long<sup>1</sup>, WANG Min-xin<sup>1</sup>, MA Jing-zhe<sup>1</sup>, YUAN Hong<sup>1,2,3\*</sup>

(1. Chemical Science and Engineering College, North Minzu University, Yinchuan 750021, China;

2. Key Laboratory for Chemical Technology, China's National Ethnic Affairs Commission, Yinchuan 750021, China;

3. Ningxia Key Laboratory of Solar Energy Chemical Conversion Technology, Yinchuan 750021, China)

**Abstract:** A series of mesoporous Pt/La@SAPO-11 bifunctional catalysts are synthesized via an *in situ* encapsulation process by using polyethylene oxide-polypropylene oxide-polyethylene oxide triblock copolymers (P123) and dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) as the mesoporous templates, and lanthanum as the auxiliary agent. The obtained catalysts are characterized by means of TEM, XRD, N<sub>2</sub>-BET and NH<sub>3</sub>-TPD techniques. It is shown that the addition of an appropriate amount of La can reduce the size of Pt nanoparticles (6.5–7.0 nm), and Pt nanoparticles disperse uniformly on SAPO-11 carrier. Pt/La@SAPO-11 catalyst also has a good mesoporous structure with an average pore size in the range of 8.5–11.0 nm and a BET specific surface area in the range from 144 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> to 174 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. In addition, 0.8 wt% Pt/2 wt% La@SAPO-11 has a suitable acid content (ammonia desorption quantity is 12.8 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>). The yield of C<sub>8</sub>-C<sub>17</sub> alkanes can reach 82.1% when 0.8 wt% Pt/2 wt% La@SAPO-11 is served as the catalyst, the reaction has performed at 340℃ in CO<sub>2</sub> atmosphere for 6 h.

**Key words:** in-situ synthesis method; metal additives; mesoporous Pt/La-SAPO-11; C<sub>8</sub>-C<sub>17</sub> alkanes

生物航空燃料因与化石航空燃料有相似的理化性质而受到广泛地关注<sup>[1]</sup>。脂肪酸脱氧得到的C<sub>8</sub>~C<sub>17</sub>烷烃是生物航空燃料的主要成分。脂肪酸来源广泛,可由微生物、植物油和动物油中的脂肪酸甘油三酯水解得到<sup>[2]</sup>。脂肪酸脱氧反应可通过加氢脱氧(HDO)反应、脱羧(DCO<sub>2</sub>)反应和脱羧(DCO)反应3种途径来完成<sup>[3]</sup>。脂肪酸的DCO<sub>2</sub>或DCO反应是在惰性气体下或低H<sub>2</sub>压下进行,反应

过程中氧分别以CO<sub>2</sub>和CO的形式被去除<sup>[4]</sup>。Krobkrong等<sup>[5]</sup>探究了N<sub>2</sub>气氛下NiMo氧化物/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化油酸脱氧反应。结果显示,N<sub>2</sub>气氛下油酸脱氧主要以脱羧反应为主。在330℃、氮气压力为4 MPa、19 NiMo氧化物/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂作用下,经过24 h油酸转化率达到96%,C<sub>17</sub>碳氢化合物的选择性为57%。Xing等<sup>[6]</sup>分别以H<sub>2</sub>、惰性气体(N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>)为反应气氛,探究了10% Ni/HZSM-5催化

收稿日期:2021-12-25;修回日期:2022-10-05

基金项目:宁夏自然科学基金项目(2020AAC02027)

作者简介:刘晓龙(1997-),男,硕士研究生,主要从事油脂的应用、分子筛催化剂制备方面的研究,648110825@qq.com;袁红(1972-),女,博士,教授,主要从事可再生能源方面的研究,通讯联系人,yhyxw\_co@163.com。

油酸制备 C<sub>8</sub>~C<sub>15</sub>烷烃。在 360℃、H<sub>2</sub> 压力为 4 MPa 条件下,得到 C<sub>8</sub>~C<sub>15</sub>烷烃的产率较低,仅为 46.67%。原因是 H<sub>2</sub> 气氛下,8-十七烯更容易通过加氢形成稳定的十七烷。而在惰性气氛 CO<sub>2</sub> 下,Ni/HZSM-5 表现出良好的催化活性,C<sub>8</sub>~C<sub>15</sub>烷烃的产率达到了 73.09%,原因是 CO<sub>2</sub> 可与催化剂孔道内堆积的焦炭反应,改善了催化剂的稳定性和催化活性。

在脂肪酸脱氧反应中,由金属和具有酸位点载体构成的多功能催化剂应用更为广泛<sup>[7]</sup>。贵金属(Pt、Pd 和 Ru)有着良好的脱氧活性和高碳氢化合物选择性,但价格昂贵限制了其应用<sup>[8]</sup>。非贵金属(Sn、La、Cu)的使用虽能降低催化剂成本,但金属易发生烧结,致使催化活性不高。将非贵金属作为助金属合成贵金属-非贵金属催化剂,一方面减少了贵金属的使用量;另一方面通过 2 种金属之间的协同效应可以提高催化剂的活性、选择性和稳定性<sup>[9-10]</sup>。Murata 等<sup>[11]</sup>探究了金属 Re 对 Pt-Re/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SA)加氢催化海藻油制备航空燃料反应的影响。结果显示,Re 的引入提高了催化剂的性能,如催化剂具有更高的比表面积,且 Pt 颗粒粒径更小。在该催化剂作用下,340℃,经过 12 h,C<sub>10</sub>~C<sub>15</sub>碳氢化合物产率可高达 50.2%。Chen 等<sup>[12]</sup>探究了金属促进剂(La、Sn、Ce、Fe)对 Pt/SAPO-11 催化蓖麻油加氢制备 C<sub>8</sub>~C<sub>16</sub>烷烃的影响。结果显示,在相同反应条件下,Pt-La/SAPO-11 催化剂具有最高的脱氧活性。原因是 La 的加入增强了载体的酸位点和总酸位点,同时 La 和 Pt 之间的协同作用降低了 Pt 纳米颗粒的粒径,从而增加了载体与 Pt 的相互作用。

具有酸性位点的催化剂载体也是影响脂肪酸脱氧反应的重要因素。SAPO-11 作为一种中强酸性沸石,具有良好的 AEL 拓扑结构和独特的一维十元环通道和适宜的酸性,被认为是加氢脱氧和异构化反应的高效载体<sup>[13]</sup>。

笔者<sup>[14]</sup>前期以 P123、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为介孔模板剂,原位制备了介孔 Pt@SAPO-11 催化剂,并将其用于油酸脱羧反应。结果发现,1% Pt@SAPO-11 催化剂上 Pt 纳米粒子更好地限制在介孔孔道内,使得催化剂具有较高的稳定性和催化活性,C<sub>8</sub>~C<sub>17</sub>烷烃的收率为 80.8%。为减少贵金属 Pt 的用量,改善 Pt 粒子在载体上的分散度,提高催化剂性能,笔者将以 P123 和十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)为介孔结构导向剂,La 为金属助剂,采用原位合成法制备一系列介孔 Pt/La@SAPO-11

催化剂。并对催化剂的比表面积、孔径大小和酸量等进行测试。探究 La 负载量、反应温度、反应时间对介孔 Pt/La@SAPO-11 催化油酸 DCO<sub>2</sub> 反应的影响,并考察 Pt/La@SAPO-11 催化剂的重复使用性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

拟薄水铝石(AlOOH·nH<sub>2</sub>O, AR),膜锐新材料科技有限公司(中国)生产;P123(EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>, M<sub>n</sub>=5800),Sigma-Aldrich 公司(USA)生产;磷酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, AR, ≥85%)、十二烷基三甲基溴化铵(DTAB, AR, >99%)、二正丙胺(DPA, AR, 99%)、硝酸镧六水合物[La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, AR, 99%]、六水氯铂酸(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O, AR, Pt 质量分数 ≥37.5%)和正硅酸四乙酯(C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si, TEOS, >98%),上海阿拉丁试剂有限公司(中国)生产。

### 1.2 实验仪器

OTF-1200X 型真空管式炉;DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器;DHG-9075A 型鼓风干燥箱;KSL-1200X 型高温马弗炉;X 射线荧光光谱仪(帕纳科 Zetiym, 荷兰);X 射线衍射(SmartLab, 日本);物理吸附分析仪(ASAP 2020, 美国麦克);透射电子显微镜(FEI Tecnai G2 F20, 美国);程序升温化学吸附仪(Auto chem II 2920, 美国麦克)。

### 1.3 催化剂的制备

采用 Wang 等<sup>[15]</sup>报道的方法原位合成了 Pt/La@SAPO-11 催化剂。1 g P123 溶于 50 g 去离子水,35℃下搅拌 1 h,随后加入 0.1 g DTAB、1 mL 氯铂酸溶液和 0.17 g 硝酸镧,搅拌 1 h。之后,向混合物中加入 1.8 g 拟薄水铝石,搅拌 2 h 后,每隔 1 h 分别向其中加入 1.44 mL 磷酸和 1 g TEOS。最后,再加入 1.56 g DPA,搅拌 2 h。反应结束后,将混合物移入聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜,于 180℃下晶化 24 h。晶化完成后,过滤得到的固体在 110℃下干燥 5 h,于 650℃(升温速率为 2℃/min)、空气氛围中煅烧 5 h,得到 0.8% Pt/1% La@SAPO-11。调整硝酸镧加入质量分别为 0.34 g 和 0.51 g,得到的样品分别命名为 0.8% Pt/2% La@SAPO-11 和 0.8% Pt/3% La@SAPO-11。

### 1.4 催化反应

首先将催化剂置于 350℃ H<sub>2</sub> 气氛下还原 5 h,随后分别按剂油质量比为 1:15、1:10、1:7.5,将一定量的催化剂和油酸加入高压反应釜[YZSR-100(M), 中国]。反应前,向反应釜中通入 CO<sub>2</sub> 以排除

釜内的空气,随后加压至目标压力(1.8 MPa)。设置搅拌转速为 600 r/min,反应温度分别为 320、340、360℃。待反应器达到目标温度开始计时,分别在反应时间为 2、4、6、8 h 时取样。在配有氢火焰离子化检测器(FID)和 AB-5 毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm)的气相色谱仪(塞里安 456 C,天美)中对样品进行分析。柱箱初始温度为 100℃,保持 3 min,然后以 25℃/min 的升温速率升至 250℃,保持 3 min。之后,以 15℃/min 速率升温至 300℃并保持 3 min。计算油酸的转化率及 C<sub>8</sub>~C<sub>17</sub>烷烃的收率:

$$\text{转化率}(\%) = (\text{油酸转化量} / \text{初始油酸量}) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{产率}(\%) = (\text{目标产品质量} / \text{初始油酸量}) \times 100\% \quad (2)$$

表 1 0.8% Pt/xLa@SAPO-11(x 分别为 0、1%、2%、3%) 催化剂的化学组成

样品	w(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/%	w(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )/%	w(SiO <sub>2</sub> )/%	n(SiO <sub>2</sub> ):n(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	w(Pt)/%	w(La)/%
0.8% Pt@SAPO-11	48.59	37.41	11.73	0.23	0.79	0
0.8% Pt/1% La@SAPO-11	46.92	35.58	11.81	0.25	0.78	0.98
0.8% Pt/2% La@SAPO-11	45.53	35.16	11.76	0.26	0.76	1.95
0.8% Pt/3% La@SAPO-11	45.29	34.92	11.58	0.26	0.75	2.93

## 2.2 XRD 分析

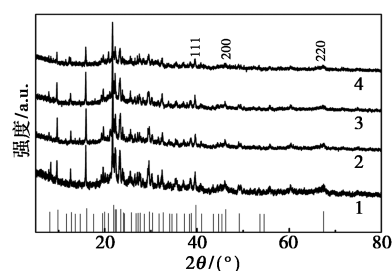
0.8% Pt/xLa@SAPO-11(x 分别为 0、1%、2%、3%) 催化剂的广角 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 中可以看出,所有催化剂均在 2θ 为 8.1、9.4、13.1、15.6、20.3、21° 和 22.1~23.1° 处出现 SAPO-11 的特征衍射峰,属于典型的 AEL 拓扑结构<sup>[17]</sup>。随着金属 La 负载量的增加,催化剂的结晶度降低,如表 2 所示。另外,样品在 2θ 为 39.8、46.2° 和 67.4° 处存在的峰对应于 Pt(111)、Pt(200) 和 Pt(220) 晶面<sup>[18]</sup>。La 的引入导致 Pt(111) 晶面的衍射峰强度降低,而半峰宽增加,意味着 Pt 晶粒尺寸减小。根据谢乐公式计算金属 Pt 颗粒的微晶尺寸在 5~

## 2 结果与讨论

### 2.1 ICP 和 XRF

不同样品的 Pt、La 的 ICP 测试结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出,所有样品的金属组分的实际负载量均与理论值接近,但都存在一定的损失,这是由于催化剂制备过程中金属组分的脱落而造成的。XRF 测试结果显示,随着金属 La 负载量的增加,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的质量分数减少。这是由于酸性组分(硝酸镧)的加入,导致催化剂合成中一定量的铝和磷的脱落<sup>[16]</sup>。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的损失导致催化剂的 n(SiO<sub>2</sub>)/n(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 上升。

10 nm 范围内。



1—0.8% Pt@SAPO-11; 2—0.8% Pt/1% La@SAPO-11;  
3—0.8% Pt/2% La@SAPO-11; 4—0.8% Pt/3% La@SAPO-11

图 1 0.8% Pt/xLa@SAPO-11 催化剂(x 分别为 0、1%、2%、3%) 的 XRD 谱图

表 2 0.8% Pt/xLa@SAPO-11(x 分别为 0、1%、2%、3%) 催化剂的结构参数

样品	结晶度/ %	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/ nm	NH <sub>3</sub> 吸附量/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> STP)			Pt 微晶尺寸/ nm
				100~225℃	250~350℃	Total	
0.8% Pt@SAPO-11	93.2	176	8.1	9.7	0.7	10.4	6~8
0.8% Pt/1% La@SAPO-11	91.6	174	8.5	10.8	0.6	11.4	5~8
0.8% Pt/2% La@SAPO-11	88.0	172	9.6	12.4	0.4	12.8	5~8
0.8% Pt/3% La@SAPO-11	85.2	144	11.0	11.1	0.2	11.3	7~10

注:金属 Pt 的晶粒尺寸大小由 Scherrer 方程  $D = K\lambda / FWHM \cos \theta$  计算<sup>[19]</sup>。

### 2.3 N<sub>2</sub>-BET 分析

0.8% Pt/xLa@SAPO-11(x 分别为 0、1%、2%、3%) 催化剂的 N<sub>2</sub> 吸-脱附等温线和孔径分布如图 2

所示。由图 2 中可以看出,所有催化剂均具有相似的 IV 型 N<sub>2</sub> 吸-脱附等温线, p/p<sub>0</sub> 在 (0.4~1) 范围内存在明显的 H4 型滞后环<sup>[20]</sup>, 表明催化剂均存在介

孔结构<sup>[21]</sup>。另外,由图 2 的内插图中可以看出,所有催化剂均为单峰分布,且孔径集中在 6~12 nm。随着 La 负载量的增加,催化剂的比表面积减小,平均孔径增大。这是由于 La 负载量增加,导致更多 La 纳米颗粒进入催化剂孔内,堵塞了部分小孔道。

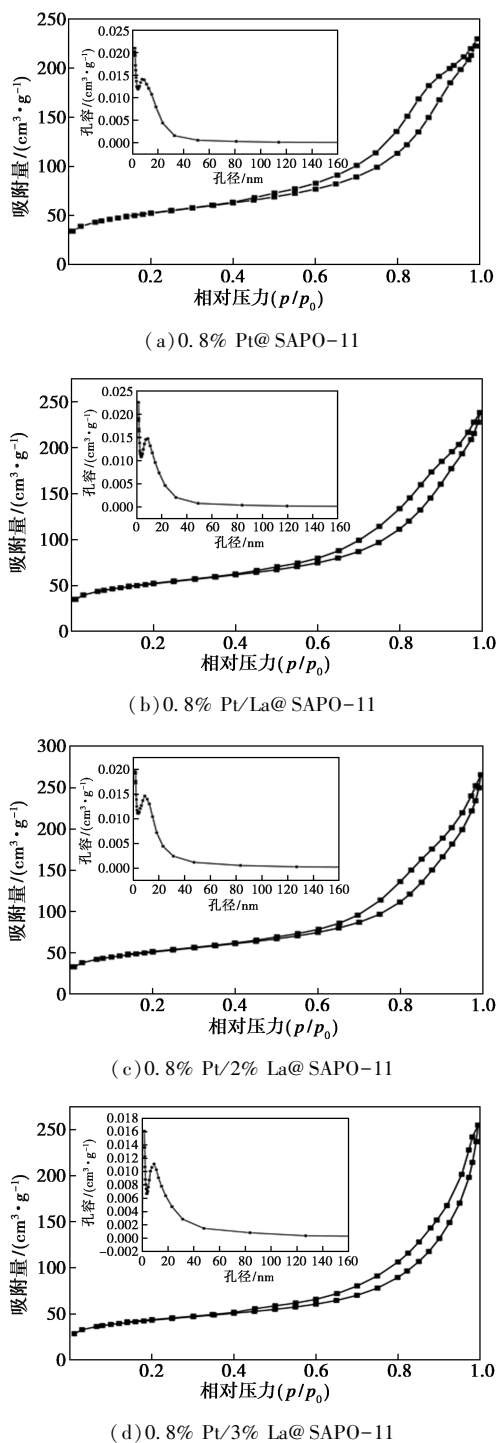


图 2 0.8% Pt@SAPO-11、0.8% Pt/La@SAPO-11、0.8% Pt/2% La@SAPO-11、0.8% Pt/3% La@SAPO-11 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线及孔径分布

Said 等<sup>[22]</sup>通过乙二醇(EG)还原法制备了一系列 Pt(EG)/SAPO-11。随着 Pt 负载量增加,比表面积由 71 m<sup>2</sup>/g 降至 19 m<sup>2</sup>/g。

## 2.4 SEM 分析

0.8% Pt/*x*La@SAPO-11(*x* 分别为 0、1%、2%、3%)催化剂的 SEM 图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,所有催化剂均由尺寸约为 1 μm 的片层微晶颗粒组成,其形貌规整且呈棍状形态。随着 La 负载量的提升,Pt/La@SAPO-11 催化剂的结晶度有所下降,这与 XRD 分析结果一致。这是由于在催化剂合成过程中,更多的 La 进入催化剂孔道和载体骨架,导致催化剂的晶化受到影响。

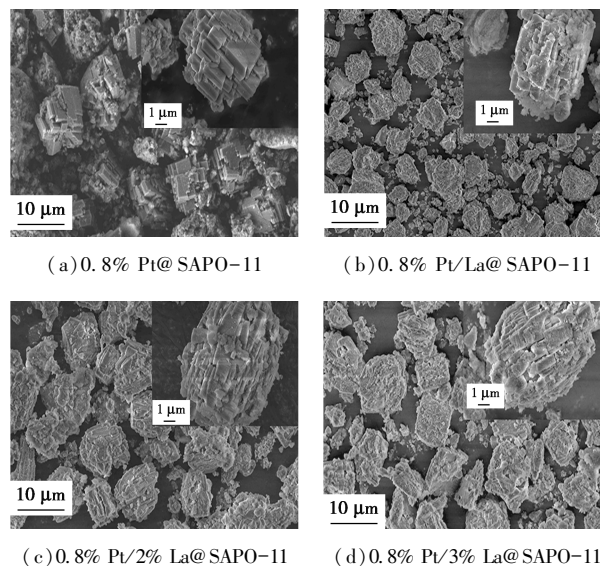
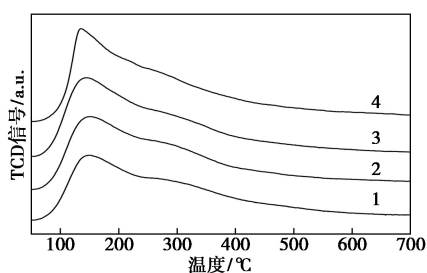


图 3 0.8% Pt@SAPO-11、0.8% Pt/La@SAPO-11、0.8% Pt/2% La@SAPO-11、0.8% Pt/3% La@SAPO-11 的 SEM 图

## 2.5 NH<sub>3</sub>-TPD 分析

0.8% Pt/*x*La@SAPO-11(*x* 分别为 0、1%、2%、3%)催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 测试结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,所有样品在 100~225℃ 和 250~350℃ 之间均存在 2 个氨解吸峰,表明所有样品都同时具有弱酸位和中强酸位<sup>[23-24]</sup>,且弱酸位的 NH<sub>3</sub> 解吸峰面积更大。相比 0.8% Pt@SAPO-11,La 的引入使催化剂的弱酸位和总酸位的 NH<sub>3</sub> 解吸量上升。由表 2 中也可以看出,当 La 负载量为 2% 时,催化剂的总 NH<sub>3</sub> 解吸量最高,为 12.8 cm<sup>3</sup>/g STP。随着 La 负载量继续升高到 3%,样品的总 NH<sub>3</sub> 解吸量降至 11.3 cm<sup>3</sup>/g STP,这是由于更多的 La 纳米粒子占据了催化剂的酸性位点。

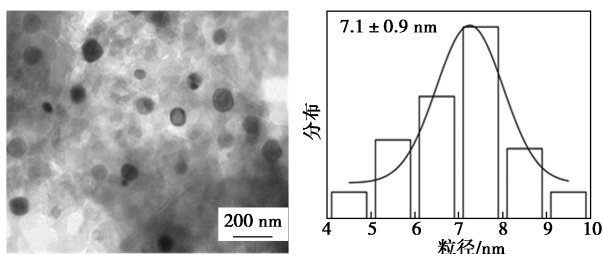


1—0.8% Pt@SAPO-11; 2—0.8% Pt/1% La@SAPO-11;  
3—0.8% Pt/2% La@SAPO-11; 4—0.8% Pt/3% La@SAPO-11

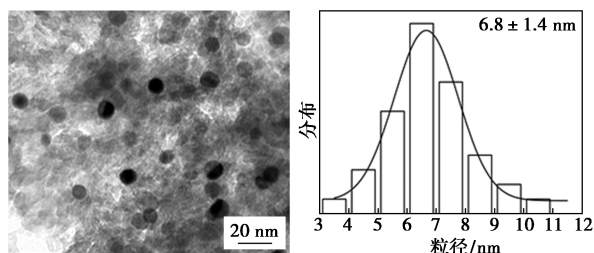
图 4 0.8% Pt/*x*La@SAPO-11 催化剂的  
NH<sub>3</sub>-TPD 谱图

### 2.6 TEM 表征

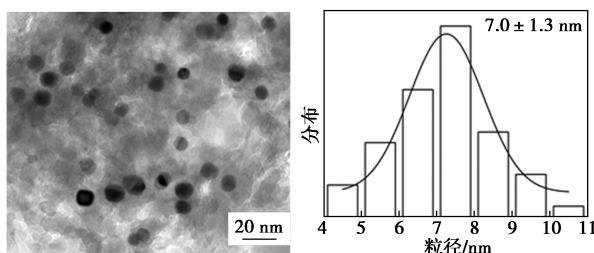
0.8% Pt/*x*La@SAPO-11 (*x* 分别为 0、1%、2%、3%) 催化剂的 TEM 表征及粒径分布结果如图 5 所示。由图 5 中可以看出,所有催化剂上金属颗粒均具有良好的分散性。相比于 0.8% Pt@SAPO-11,低 La 负载量(1%和 2%)的催化剂具有更小的金属纳米颗粒粒径和更好的金属分散性,这是由于金属 La 与 Pt 之间存在较强相互作用,使得 Pt 粒子不易团聚。另外,样品的粒径分布结果表明,当 La 负载量小于 3% 时,Pt 纳米颗粒的平均粒径均小于无 La



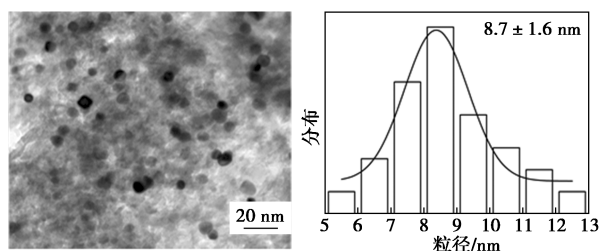
(a) 0.8% Pt@SAPO-11



(b) 0.8% Pt/1% La@SAPO-11



(c) 0.8% Pt/2% La@SAPO-11



(d) 0.8% Pt/3% La@SAPO-11

图 5 0.8% Pt@SAPO-11、0.8% Pt/La@SAPO-11、0.8% Pt/2% La@SAPO-11、0.8% Pt/3% La@SAPO-11 的 TEM 图及粒径分布

掺杂。当 La 负载量为 3% 时,Pt 颗粒的平均尺寸最大,显示 La 负载量过高会导致金属纳米颗粒部分团聚。

## 3 油酸脱羧反应

### 3.1 La 负载量的影响

La 负载量(0、1%、2%、3%)对 0.8% Pt/*x*La@SAPO-11 催化油酸 DCO<sub>2</sub> 反应的影响如表 3 所示。由表 3 中可以看出,尽管 La 负载量不同,经过 6 h 反应,油酸转化率均达到了 100%。当催化剂中 La 负载量为 0 时,C<sub>8</sub>~C<sub>17</sub>烷烃的收率为 79.0%;La 负载量>0 时,C<sub>8</sub>~C<sub>17</sub>烷烃的收率均高于 79.0%。在 La 负载量为 2% 时,C<sub>8</sub>~C<sub>17</sub>烷烃的收率最高,为 82.1%。这得益于该催化剂优良的物化性能。高比表面积(172 cm<sup>2</sup>/g)和适合的介孔孔径(9.6 nm)能够降低反应物分子的扩散阻力,提升反应效率。

表 3 不同 La 负载量对油酸转化率和  
C<sub>8</sub>~C<sub>17</sub>烷烃收率的影响

La 负载量/ %	转化率/ %	C <sub>8</sub> ~C <sub>16</sub> 烷烃 收率/%	C <sub>17</sub> 烷烃 收率/%	C <sub>8</sub> ~C <sub>17</sub> 烷烃 收率/%
0	100	63.6	15.4	79.0
1	100	66.9	14.3	81.2
2	100	69.4	12.7	82.1
3	100	67.0	12.1	79.1

注:Pt 负载量为 0.8%,剂油比为 1:10,温度为 340℃,时间为 6 h。

### 3.2 剂油比的影响

剂油比(1:15、1:10 和 1:7.5)对 Pt/La@SAPO-11 催化油酸 DCO<sub>2</sub> 反应的影响如表 4 所示。由表 4 中可以看出,当剂油比为 1:15 时,油酸转化率为 94.3%,这是由于催化剂用量少,活性位点不足,导

致油酸转化不完全;剂油比增大到 1:10 时,油酸完全转化。此外,随着剂油比的提升,C<sub>8</sub>~C<sub>16</sub>烷烃的产率先增加后降低,在剂油比为 1:10 时收率最高(69.4%),而 C<sub>17</sub>烷烃的产率单调递减。在剂油比为 1:10 时,C<sub>8</sub>~C<sub>17</sub>烷烃的收率最高,达 82.1%。随着剂油比的增加,催化剂提供了更充足的酸性位点,促进了油酸脱羧和裂解。然而催化剂用量过高,过多的酸性位点会加深长链烷烃的裂化。Tian 等<sup>[25]</sup>探究了催化剂质量对 5% Pt/C 催化油酸脱羧制备 C<sub>17</sub>烷烃的影响。结果表明,在反应温度为 350℃、反应时间为 80 min 时,随着 5% Pt/C 的质量从 7.5 mg 增加到 20 mg,C<sub>17</sub>烷烃的收率先增加后降低。由于较高的 Pt/C 用量增强了 C<sub>17</sub>烷烃的裂解等副反应的发生。

表 4 不同剂油比对油酸转化率和 C<sub>8</sub>~C<sub>17</sub>烷烃收率的影响

剂油比	转化率/ %	C <sub>8</sub> ~C <sub>16</sub> 烷烃 收率/%	C <sub>17</sub> 烷烃 收率/%	C <sub>8</sub> ~C <sub>17</sub> 烷烃 收率/%
1:15	94.3	55.2	17.1	72.3
1:10	100	69.4	12.7	82.9
1:7.5	100	68.2	10.9	79.1

注:Pt 负载量为 0.8%,La 负载量为 2%,温度为 340℃,时间为 6 h。

### 3.3 反应温度的影响

反应温度(320、340、360℃)对 Pt/La@SAPO-11 催化油酸 DCO<sub>2</sub> 反应的影响如表 5 所示。由表 5 中可以看出,当反应温度高于 320℃,油酸的转化率可达到 100%。随着温度上升,C<sub>8</sub>~C<sub>16</sub>烷烃的收率单调增加,而 C<sub>17</sub>烷烃的收率则单调下降,这是由于反应温度升高,促进了长链烷烃的裂解。在 340℃ 时,C<sub>8</sub>~C<sub>17</sub>烷烃的收率最高,为 82.1%。Serrano 等<sup>[26]</sup>研究了温度对 Pd-Al-SBA-15 催化硬脂酸加氢脱羧制备长链烃的影响。结果表明,随着反应温度从 225℃ 提升到 300℃,硬脂酸的转化率显著的提

表 5 反应温度对油酸转化率和 C<sub>8</sub>~C<sub>17</sub>烷烃收率的影响

反应温度/ ℃	转化率/ %	C <sub>8</sub> ~C <sub>16</sub> 烷烃 收率/%	C <sub>17</sub> 烷烃 收率/%	C <sub>8</sub> ~C <sub>17</sub> 烷烃 收率/%
320	98.9	62.9	14.7	77.6
340	100	69.4	12.7	82.1
360	100	69.9	10.6	80.5

注:Pt 负载量为 0.8%,La 负载量为 2%,剂油比为 1:10,时间为 6 h。

高。在 225~275℃ 内,C<sub>13</sub>~C<sub>18</sub>直链烃类具有高的选择性(>99%),而在 300℃ 时,C<sub>13</sub>~C<sub>18</sub>烃类的选择性降低,C<sub>5</sub>~C<sub>12</sub>烃类化合物比例增大。

### 3.4 反应时间的影响

反应时间(2、4、6、8 h)对 0.8% Pt/2% La@SAPO-11 催化油酸 DCO<sub>2</sub> 反应的影响如表 6 所示。由表 6 中可以看出,当反应时间大于 4 h 时,油酸的转化率可达 100%。随着反应时间由 2 h 增加至 8 h,C<sub>8</sub>~C<sub>16</sub>烷烃和 C<sub>17</sub>烷烃的收率均呈现先增加后降低的变化趋势。反应时间为 6 h 时,C<sub>8</sub>~C<sub>17</sub>烷烃收率最高,达 82.1%。随着时间的增长,油酸的 DCO<sub>2</sub> 反应更加充分,导致 C<sub>8</sub>~C<sub>16</sub>烷烃收率增加。而反应时间进一步延长,长链烷烃进一步发生裂解转化为碳数<8 的烷烃。

表 6 反应时间对油酸转化率和 C<sub>8</sub>~C<sub>17</sub>烷烃收率的影响

反应时间/ h	转化率/ %	C <sub>8</sub> ~C <sub>16</sub> 烷烃 收率/%	C <sub>17</sub> 烷烃 收率/%	C <sub>8</sub> ~C <sub>17</sub> 烷烃 收率/%
2	89.6	51.7	12.5	64.2
4	99.8	63.9	15.7	79.6
6	100	69.4	12.7	82.1
8	100	66.0	12.1	77.2

注:Pt 负载量为 0.8%,La 负载量为 2%,剂油比为 1:10,温度为 340℃。

## 4 结论

以金属 La 为助剂,采用原位合成法制备了一系列 0.8% Pt/xLa@SAPO-11(x 分别为 0、1%、2%、3%)催化剂。La 的引入明显地改变了催化剂的理化性质和催化性能。当 La 负载量为 2% 时,催化剂的活性最高,在反应温度为 340℃、剂油比为 1:10、反应时间为 6 h 时,C<sub>8</sub>~C<sub>17</sub>烷烃的收率达 82.1%。这是由于 La 的负载量为 2% 时,更多小尺寸(7 nm)的 Pt 颗粒均匀分散在具有高比表面积(172 m<sup>2</sup>/g)的催化剂载体上,有效提高了反应效率;另外,0.8% Pt/2% La@SAPO-11 具有更高的酸量(12.8 cm<sup>3</sup>/g STP),提供了充足的酸性位点,保证了油酸脱羧反应高效地进行。

### 参考文献

- [1] Zhang X, Chen Y B, Li X Y, et al. One-step preparation of biological aviation kerosene by catalytic hydrogenation of waste lard over Pt/SAPO-11 [C]//IOP Conference Series: Earth and Envi-

- ronmental Science. IOP Publishing, 2017, 93(1):012003.
- [2] Fu J, Lu X, Savage P E. Hydrothermal Decarboxylation and Hydrogenation of Fatty Acids over Pt/C[J]. *ChemSuschem*, 2011, 4(4): 481-486.
- [3] Xin H, Yang H, Lei X, *et al.* Ni-Fe catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 for transformation of palmitic acid into hydrocarbon fuel[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(39): 17373-17386.
- [4] Jeon K W, Shim J O, Cho J W, *et al.* Synthesis and characterization of Pt-, Pd-, and Ru-promoted Ni-Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> catalysts for efficient biodiesel production by deoxygenation of oleic acid[J]. *Fuel*, 2019, 236: 928-933.
- [5] Krobkrong N, Itthibenchapong V, Khongpracha P, *et al.* Deoxygenation of oleic acid under an inert atmosphere using molybdenum oxide-based catalysts[J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 167: 1-8.
- [6] Xing S, Lv P, Zhao C, *et al.* Solvent-free catalytic deoxygenation of oleic acid via nano-Ni/HZSM-5: Effect of reaction medium and coke characterization[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 179: 324-333.
- [7] Feng F, Wang L, Zhang X, *et al.* Selective hydroconversion of oleic acid into aviation-fuel-range alkanes over ultrathin Ni/ZSM-5 nanosheets[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(14): 5432-5444.
- [8] Ferraz C P, Kim  n   A, Vargas K S, *et al.* Efficient non-noble Ni-Cu based catalysts for the valorization of palmitic acid through a decarboxylation reaction[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(9): 3025-3038.
- [9] Chen N, Ren Y, Qian E W. Elucidation of the active phase in PtSn/SAPO-11 for hydrodeoxygenation of methyl palmitate[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 334: 79-88.
- [10] Cheah K W, Taylor M J, Osatiashtiani A, *et al.* Monometallic and bimetallic catalysts based on Pd, Cu and Ni for hydrogen transfer deoxygenation of a prototypical fatty acid to diesel range hydrocarbons[J]. *Catalysis Today*, 2020, 355: 882-892.
- [11] Murata K, Liu Y, Watanabe M M, *et al.* Hydrocracking of algae oil into aviation fuel-range hydrocarbons using a Pt-Re catalyst[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(11): 6999-7006.
- [12] Chen Y, Li X, Liu S, *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]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 146: 112182.
- [13] Yang Z, Liu Y, Li Y, *et al.* Effect of preparation method on the bimetallic NiCu/SAPO-11 catalysts for the hydroisomerization of n-octane[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 28: 23-30.
- [14] Liu X, Ma J, Yuan H. Synthesis of mesoporous Pt@SAPO-11 via in situ encapsulation for the decarboxylation of oleic acid to prepare C<sub>8</sub>-C<sub>17</sub> alkanes[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(38): 18070-18081.
- [15] Wang X, Guo F, Yu Y, *et al.* Study on the synthesized rosin glyceride over La-ZSM-5 zeolite catalyst synthesized by the in situ method[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(49): 31543-31550.
- [16] Chen Y, Li X, Liu S, *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]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 146: 112182.
- [17] Ge L, Yu G, Chen X, *et al.* Effects of particle size on bifunctional Pt/SAPO-11 catalysts in the hydroisomerization of n-dodecane[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(7): 2996-3003.
- [18] Yue D, Yang B. Enhanced catalytic properties of Pt-based electrode by doped Cu and Ce[J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(8): 085021.
- [19] Méndez F J, Blanco M G, Rosas-Fernández J B, *et al.* Relationship between Al-loading and CO oxidation activity of mesostructured silica-supported Pt-based catalysts[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 305: 110295.
- [20] Yu G, Qiu M, Wang T, *et al.* Optimization of the pore structure and acidity of SAPO-11 for highly efficient hydroisomerization on the long-chain alkane[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 320: 111076.
- [21] Kaewmeesri R, Nonkumwong J, Witoon T, *et al.* Effect of water and glycerol in deoxygenation of coconut oil over bimetallic NiCo/SAPO-11 nanocatalyst under N<sub>2</sub> atmosphere[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(12): 2548.
- [22] Said S, Zaky M T. Pt/SAPO-11 catalysts: Effect of platinum loading method on the hydroisomerization of n-hexadecane[J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149(8): 2119-2131.
- [23] Ge L, Yu G, Chen X, *et al.* Effects of particle size on bifunctional Pt/SAPO-11 catalysts in the hydroisomerization of n-dodecane[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(7): 2996-3003.
- [24] Geng L, Gong J, Qiao G, *et al.* Effect of metal precursors on the performance of Pt/SAPO-11 catalysts for n-dodecane hydroisomerization[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(7): 12598-12605.
- [25] Tian Q, Qiao K, Zhou F, *et al.* Direct production of aviation fuel range hydrocarbons and aromatics from oleic acid without an added hydrogen donor[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(9): 7291-7297.
- [26] Serrano D P, Escola J M, Briones L, *et al.* Selective hydrodecarboxylation of fatty acids into long-chain hydrocarbons catalyzed by Pd/Al-SBA-15[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 280: 88-96. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志，邮发代号 82—67。