

Pt 负载分层纳米结构氧化铝 催化油酸脱羧的研究

王珉鑫¹, 石祥¹, 姜国平^{1,2,3*}

(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 MOF 材料为前驱体合成三维形貌的氧化铝(3DAO),采用低温水热法合成了具有分层纳米结构的勃姆石(HN γ -AlOOH),最后经煅烧形成相同纳米结构的活性氧化铝(HN γ -Al₂O₃)。以 HN γ -Al₂O₃ 为载体制备了一系列负载量(0.5%、1%和1.5%)的 Pt/HN γ -Al₂O₃ 双功能催化剂,并将其用于油酸脱羧制备航空煤油。利用 XRD、SEM、TEM、BET 等对催化剂进行表征。结果表明,HN γ -Al₂O₃ 具有丰富的孔结构、较高的比表面积(266.8 m²/g)和适宜的酸性。1% Pt/HN γ -Al₂O₃ 具有最优的催化性能,在反应温度为 340℃、反应时间为 5 h 时,C₈~C₁₇的收率可达 84.8%。

关键词:分层纳米结构;氧化铝;低温水热;脱羧;C₈~C₁₇烷烃

中图分类号:TQ645

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)05-0187-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.05.033

Decarboxylation of oleic acid over Pt-supported hierarchical nanostructured alumina

WANG Min-xin¹, SHI Xiang¹, JIANG Guo-ping^{1,2,3*}

(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: Three-dimensional alumina (3DAO) is synthesized with MOF material as a precursor. Boehmite (HN γ -AlOOH) with a hierarchical nanostructure is synthesized through using a low-temperature hydrothermal method, and then calcined to form activated alumina (HN γ -Al₂O₃) with the same nanostructure. A series of Pt/HN γ -Al₂O₃ bifunctional catalysts with loading amounts of 0.5%, 1% and 1.5% respectively are prepared by using the as-prepared HN γ -Al₂O₃ as a carrier, and served for the decarboxylation of oleic acid to produce aviation kerosene. The catalysts prepared are characterized by means of XRD, SEM, TEM, BET, etc. It is found that HN γ -Al₂O₃ has rich pore structure, high specific surface area (266.8 m²·g⁻¹) and suitable acidity. The 1% Pt/HN γ -Al₂O₃ has the best catalytic performance, over which the yield of C₈-C₁₇ alkanes can reach 84.8% when the reaction temperature is 340℃ and the reaction time is 5 h.

Key words: hierarchical nanostructure; alumina; low temperature hydrothermal; decarboxylation; C₈-C₁₇ alkanes

由于石油资源短缺和环境污染等问题,利用生物质生产生物航空煤油由于原料易得、可再生、燃料热值高和污染物少等优点,已经引起了世界各国的广泛关注^[1-5]。生物航空煤油的主要成分 C₈~C₁₇烷烃,由油脂、脂肪酸等通过加氢脱氧(HDO)、脱羧/脱碳(DCO/DCO₂)方法制得^[6]。相比于需在高压(3~10 MPa)下进行的加氢脱氧工艺,在惰性气体(CO₂、N₂、He)氛围下的脱羧/脱碳工艺(DCO/DCO₂)因其安全隐患小、反应条件温和等优点得到

研究者的青睐。Crawford 等^[7]对比了在 N₂ 和 CO₂ 气氛中 0.3% Pt/ZIF-67/5A 沸石珠催化剂对亚油酸进行脱氧生成烷烃的催化效果,结果表明,在 320℃、2 MPa 的反应条件下,C₈~C₁₇烷烃的选择性分别为 84.3% 和 88.8%。此外,在重复性实验中,CO₂ 气氛下,重复使用过的催化剂的 C₁₇收率仅下降 0.4%。使生成的积碳与 CO₂ 反应而被清除,从而增强了催化剂的稳定性。

开发催化效率高、选择性强的催化剂是制备生

收稿日期:2023-08-24;修回日期:2024-03-01

基金项目:校企横向科研项目(HKY-201800187, HKY-201800189)

作者简介:王珉鑫(1997-),男,硕士生,研究方向为生物质利用,812002473@qq.com;姜国平(1966-),男,硕士,副教授,硕士生导师,研究方向为化工工艺,通讯联系人,787533452@qq.com。

物航空煤油的关键。目前,负载金属的多孔材料催化剂催化生物质衍生脂肪酸制备生物航空煤油已成为研究的重要领域^[8-10]。因为催化剂载体本身不仅可以提供高表面积以稳定高金属分散,而且其酸碱性质对脱氧活性和选择性也有显著作用^[11-12]。近年来通过对生物质脱氧的研究发现,具有纳米结构的 Al_2O_3 在生物质脱氧领域备受关注^[13-16]。而 Pt 因对含有一CO、—COOH 和—OH 基团的化合物具有较高的脱氧活性^[17],且具有良好的抗焦化性能^[18],也引起广泛研究。Anders 等^[19]用氧化铝作载体,负载 Pt、Ni 作催化剂,研究了由油酸和三棕榈脂组成的模型脂肪混合物的脱氧作用,发现 Pt/ γ - Al_2O_3 活性剂的脱氧效率明显高于 Ni/ γ - Al_2O_3 。目前常规纳米结构氧化铝的制备方法主要为无机铝盐热分解法及 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶体系的高温煅烧法,但這些方法存在形貌、孔径不可控等缺点,降低了其催化性能。而具有大比表面积和开放孔结构的分层纳米结构的氧化铝可使催化性能显著提高。

勃姆石作为氧化铝制备的重要前体,因其结构稳定,煅烧前后只是晶型的转变,形貌保持不变。基于此,笔者提出了一种通过低温水热合成具分层纳米结构勃姆石 ($\text{HN}\gamma$ - AlOOH) 的方法。将 Al-MOF 经过高温转化形成具有特定形貌的 3D 氧化铝 (3DAO),再通过低温水热得了由 γ - AlOOH 纳米片 (10~15 nm) 组装的 $\text{HN}\gamma$ - AlOOH 。再将 $\text{HN}\gamma$ - AlOOH 经高温煅烧得到具有相同纳米结构的 $\text{HN}\gamma$ - Al_2O_3 ,并将其用于油酸的脱羧。考察了 3DAO、 $\text{HN}\gamma$ - AlOOH 、 $\text{HN}\gamma$ - Al_2O_3 的物化性质,并以 $\text{HN}\gamma$ - Al_2O_3 为载体制备了不同负载的 Pt/ $\text{HN}\gamma$ - Al_2O_3 双功能催化剂。探索了不同反应条件对催化油酸 DCO_2 反应的影响。

1 实验部分

1.1 材料

1,3,5 均苯三甲酸 (H_3BTC , >98%)、九水合硝酸铝 [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.0\%$]、六水氯铂酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Pt 质量分数 $\geq 37.5\%$),上海阿拉丁试剂有限公司(中国)生产。

1.2 催化剂制备

采用 Yang 等^[20]所述的方法制备具有 3D 纺锤形貌的 Al-MOF。将 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (13.14 g) 和 H_3BTC (1.05 g) 完全溶解于 50 mL 去离子水中,将该溶液转移至 100 mL 反应釜中,210℃ 下水热反应 24 h。离心后于 60℃ 下烘干 6 h 得到 Al-MOF。将

Al-MOF 先后在氮气气氛和空气气氛下,于 600℃ 分别煅烧 4 h 得到的白色样品即为 3DAO。随后取 1 g 3DAO 分别放入 80℃ 50 mL 的水溶液中,保持 4 h 后取出抽滤,并在 80℃ 的真空烘箱中烘干 6 h 得到的样品命名为 $\text{HN}\gamma$ - AlOOH 。将干燥后的 $\text{HN}\gamma$ - AlOOH 于 500℃ 煅烧 5 h 得到 $\text{HN}\gamma$ - Al_2O_3 。以硝酸铂溶液为浸渍剂,采用等体积浸渍法将 Pt 负载在干燥后的 $\text{HN}\gamma$ - AlOOH 上。在室温下放置 12 h 后,50℃ 下干燥 6 h,随后在空气氛围下 550℃ 煅烧 4 h,得到不同 Pt 负载量的 Pt/ $\text{HN}\gamma$ - Al_2O_3 催化剂。反应前,所有催化剂均在氢气氛围下 340℃ 还原 4 h。

1.3 催化剂的表征

在具有 CuK α 粉末的 SmartLab 型 X 射线衍射仪 (Rigaku, 日本) 上对样品进行 XRD 测试。利用 EVO18 扫描电子显微镜 (SEM, ZEISS, 德国) 对催化剂的形态和结构进行分析。利用 JEM 2100F 电子显微镜 (JEOL, 日本) 对样品进行 TEM 表征。利用比表面积和孔隙分析仪 (ASAP 2020, 麦克, 美国) 对样品的孔径分布和比表面积进行检测,样品的比表面积和孔径分布分别根据 BET 法和 BJH 法进行计算。利用 AutoChem II 2920 化学吸附分析仪 (麦克, 美国) 对催化剂进行氨程序升温解吸 (NH_3 -TPD), 测定了催化剂的酸量。利用 Escalab 250 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对催化剂进行测试,得到样品全谱和 Pt 元素精细谱。

1.4 催化剂的评价和产物分析

反应原料为油酸,反应在高压釜间歇式反应器 (Model YZSR-100M) 上进行。设定反应温度为 320~360℃、转速为 600 r/min、初始 CO_2 压力为 1.8 MPa、剂油比为 1:7.5、1:12.5、1:17.5。反应进料达到设定反应温度后开始计时,反应时间为 1 h 时开始取样,随后每 1 h 取 1 次样。利用塞里安 456C 气相色谱仪 (DB-5 毛细管柱和 FID 检测器) 对液体产物进行组分分析。

$$\text{油酸转化率}(\%) = (\text{油酸消耗量} / \text{初始油酸量}) \times 100\%$$

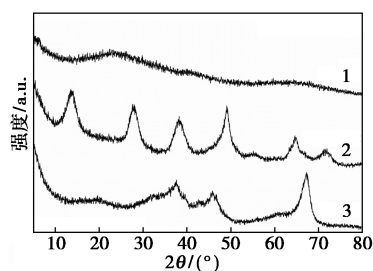
$$\text{收率}(\%) = (\text{产品质量} / \text{初始油酸质量}) \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 3DAO、 $\text{HN}\gamma$ - AlOOH 、 $\text{HN}\gamma$ - Al_2O_3 的表征

3DAO、 $\text{HN}\gamma$ - AlOOH 和 $\text{HN}\gamma$ - Al_2O_3 的 XRD 图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,3DAO 在 $2\theta = 24.5^\circ$ 处出现明显大宽峰,这与非晶氧化铝有关,表明该合成过程中前驱体 Al-MOF 经过煅烧后结构完

全分解^[21]。HN γ -AlOOH 在 2θ 为 14.47、28.16、38.29、48.85、65.16° 和 71.90° 处出现 γ -AlOOH 的特征峰(JCPDSno. 21-1307),无杂峰出现,表明非晶氧化铝经过水合反应已经形成纯 γ -AlOOH。HN γ -AlOOH 经煅烧后在 2θ 为 19.3、37.5、45.6° 和 66.6° 处出现 γ -Al₂O₃ 的特征峰(JCPDS:50-0741)。表明 HN γ -AlOOH 经过煅烧后发生了晶型的转变,形成的 HN γ -Al₂O₃ 为纯 γ 相。



1—3DAO;2—HN- γ -AlOOH;3—HN γ -Al₂O₃

图1 3DAO、HN- γ -AlOOH、HN γ -Al₂O₃ 的 XRD 图

3DAO、HN γ -AlOOH 和 HN γ -Al₂O₃ 的 SEM 图及 TEM 图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,3DAO 保持了高温转化前 Al-MOF 的 3D 纺锤形貌,长度

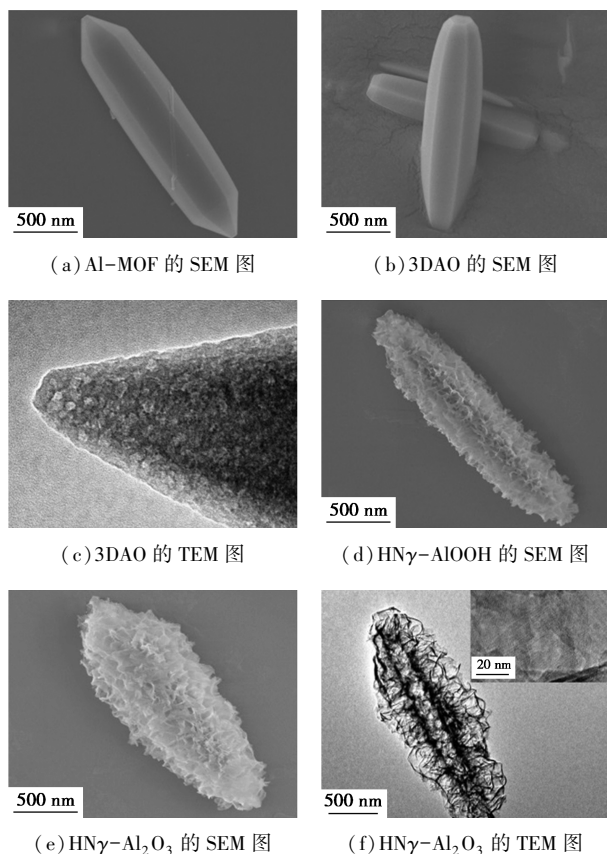
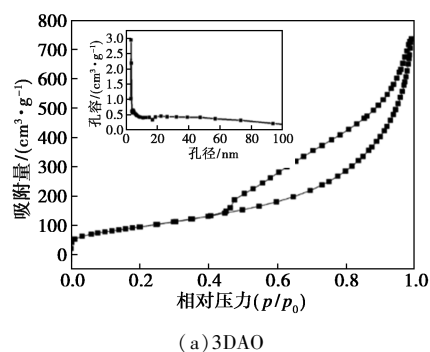


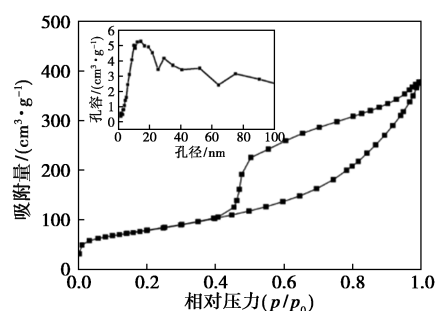
图2 3DAO、HN γ -AlOOH 和 HN γ -Al₂O₃ 的 SEM 图及 TEM 图

为 1~1.5 μm , 棱宽为 200~500 nm, 但因高温煅烧去除了有机配体, 颗粒尺寸较前驱体 Al-MOF 有明显缩小。通过 3DAO 尖端放大的 TEM 图可知, 内部结构均一, 且存在分布及大小不一的孔结构。孔结构的出现是由于有机配体去除后留下的孔隙所形成; Al-MOF 本身孔结构并不发达, 内部有机配体分解产生的 CO₂ 无法及时通过孔道排除, 当内部压力达到极限时会造成部分坍塌, 形成分布及大小不一的孔^[22]。结合 HN γ -AlOOH 的 SEM 及 TEM 图可知, HN γ -AlOOH 的整体形貌保持了纺锤状, 表面由 10~15 nm 的 γ -AlOOH 纳米片组装而成且内部中空。内插图是 HN γ -AlOOH 表面纳米片的高分辨 TEM 图, 可以看出纳米片上存在有序的孔道。

3DAO、HN γ -AlOOH 及 HN γ -Al₂O₃ 的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 所有催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线均属于 IV 型等温线^[23]。其中 3DAO 显示出 H4 型回滞环, 表明存在介孔。其孔径分布图表明含有大量且非均一的孔道。这与 TEM 结果相符^[21]。HN γ -AlOOH 及 HN γ -Al₂O₃ 均为 H3 型回滞环, 对应于狭缝状孔隙特征的层状结构^[24]。其孔径分布图均为多峰分布, 除主要集中在 8~25 nm 的介孔范围外, 还存在部分大孔。通过 SEM 和 TEM 可知, 微孔及较小的介孔对应于 γ -AlOOH 纳米片的内部孔, 而较大的介孔及大孔也是纳米片之间相互堆叠形成的狭缝孔。催化剂的 BET 表面积、孔容、平均孔径与孔分布如表 1



(a) 3DAO



(b) HN- γ -AlOOH

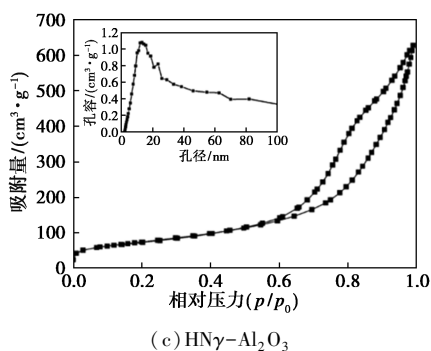


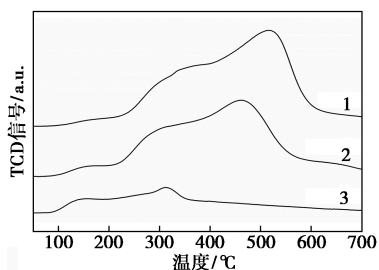
图 3 3DAO、HN γ -AlOOH 及 HN γ -Al $_2$ O $_3$ 的 N $_2$ 吸-脱附等温线和孔径分布

表 1 催化剂的 BET 表面积、孔容、平均孔径与孔分布

样品	$S_{BET}/$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{mic}/$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{total}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{micro}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均 孔径/ nm
3DAO	355.99	—	0.97	—	8.4
HN γ -AlOOH	277.2	37.2	0.77	0.04	14.3
HN γ -Al $_2$ O $_3$	266.8	11.6	0.72	0.03	15.8
0.5% Pt/HN γ -Al $_2$ O $_3$	254.8	9.3	0.63	0.02	14.6
1% Pt/HN γ -Al $_2$ O $_3$	237.0	8.4	0.58	0.02	15.3
1.5% Pt/HN γ -Al $_2$ O $_3$	224.0	8.1	0.54	0.01	16.8

所示。从表 1 中可以看出,与 HN γ -AlOOH 相比,HN γ -Al $_2$ O $_3$ 的比表面积及孔容减小、平均孔径增大。这是由于高温煅烧导致部分微孔孔壁坍塌变为介孔。其孔径分布图也证明了这一点。

样品的 NH $_3$ -TPD 测试结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,所有样品在 100~225 $^{\circ}\text{C}$ 和 250~350 $^{\circ}\text{C}$ 之间存在分别对应于弱酸性位点和中强酸性位点的峰^[25]。此外,3DAO 及 HN γ -AlOOH 在 400~600 $^{\circ}\text{C}$ 之间还存在 1 个强氨解吸峰,对应于强酸性位点^[17]。3DAO 及 HN γ -AlOOH 以中强酸及强酸为



1—3DAO;2—HN γ -AlOOH;3—HN γ -Al $_2$ O $_3$

图 4 3DAO、HN γ -AlOOH、HN γ -Al $_2$ O $_3$ 的 NH $_3$ -TPD 曲线

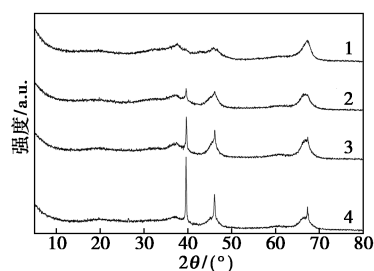
主。这是由于 3DAO 的表面酸性主要来源于去除有机配体后残留在表面的羟基及金属阳离子。研究表明,当初除碳温度超过 500 $^{\circ}\text{C}$ 时,氧化铝表面酸性开始发生变化,强酸中心形成,且随着除碳温度的升高,弱酸中心减少,强酸中心增多^[26-27]。而 HN γ -Al $_2$ O $_3$ 则是以弱酸和中强酸为主,这是由于 γ -AlOOH 经高煅烧脱水,其表面羟基数量大大减少。催化剂的酸分布见表 2。

表 2 催化剂的酸分布

样品	NH $_3$ 吸附量/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP)			总吸 附量
	弱酸 100~225 $^{\circ}\text{C}$	中强酸 250~350 $^{\circ}\text{C}$	强酸 >400 $^{\circ}\text{C}$	
3DAO	1.8	10.6	27.8	40.2
HN γ -AlOOH	2.1	11.2	25.1	38.4
HN γ -Al $_2$ O $_3$	4.2	7.1	—	11.3
0.5% Pt/HN γ -Al $_2$ O $_3$	4.3	7.6	—	11.9
1% Pt/HN γ -Al $_2$ O $_3$	4.7	8.1	—	12.8
1.5% Pt/HN γ -Al $_2$ O $_3$	4.8	8.8	—	13.6

2.2 Pt/HN γ -Al $_2$ O $_3$ 双功能催化剂的表征

不同 Pt 负载量的 Pt/HN γ -Al $_2$ O $_3$ 双功能催化剂的 XRD 图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,2 θ 为 39.8、46.2 $^{\circ}$ 和 67.4 $^{\circ}$ 处存在对应于 Pt (111), Pt (200) 和 Pt (220) 的特征衍射峰^[28]。证明 Pt 的成功负载且随负载量的增加峰值强度增加。



1—HN γ -Al $_2$ O $_3$;2—0.5% Pt HN γ -Al $_2$ O $_3$;
3—1% Pt HN γ -Al $_2$ O $_3$;4—1.5% Pt HN γ -Al $_2$ O $_3$

图 5 不同负载量的 Pt/HN γ -Al $_2$ O $_3$ 双功能催化剂的 XRD 图

不同 Pt 负载量的 Pt/HN γ -Al $_2$ O $_3$ 催化剂的 TEM 图及其粒径分布如图 6 所示。由图 6 中可以看出,所有催化剂上金属颗粒均具有良好的分散性。随着 Pt 负载量增加到 1.5%,金属 Pt 粒子出现了一定的聚集。当 Pt 负载量从 0.5% 增加到 1.4%,平均粒径从 9.0 nm 提高到 9.7 nm。

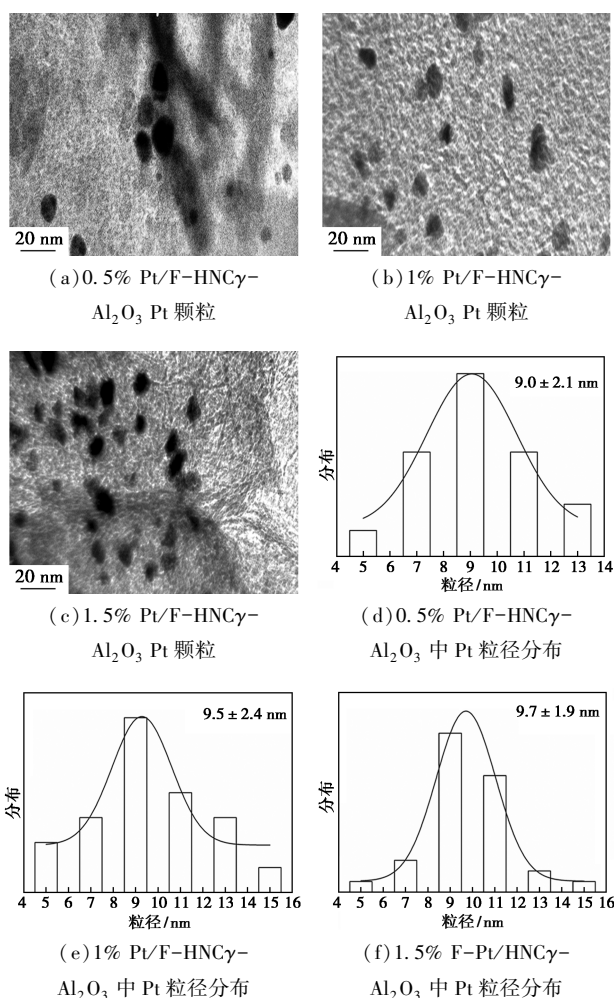
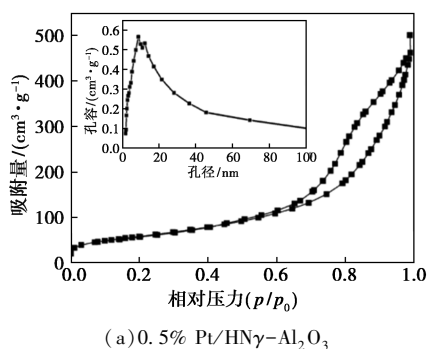


图 6 不同 Pt 负载量的 Pt/HNC γ -Al₂O₃ 催化剂的 TEM 图和粒径分布

不同 Pt/HNC γ -Al₂O₃ 催化剂的 N₂ 吸-脱附等温线和孔径分布情况如图 7 所示。从图 7 中可以看出,所有样品的 N₂ 吸-脱附等温线均属于 IV 型等温线。 p/p_0 在 0.5~1 范围内存在 H3 型滞后环,表明存在狭缝层状结构^[23-24]。由表 1 可知,不同 Pt 负载量的催化剂的 BET 比表面积在 224~254 m²/g。且随着 Pt 负载的增加,催化剂的平均孔径增加,孔隙体积和 BET 比表面积均降低,这是因为 Pt 负载量的增加,部分 Pt 金属粒子占据了载体的孔隙^[29]。



(a) 0.5% Pt/HNC γ -Al₂O₃

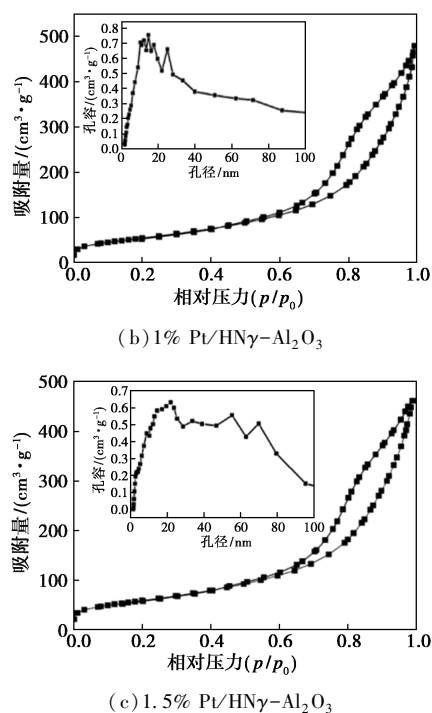
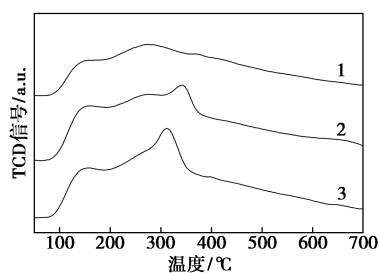


图 7 不同 Pt 负载量的 Pt/HNC γ -Al₂O₃ 催化剂的 N₂ 吸-脱附等温线和孔径分布

不同 Pt/HNC γ -Al₂O₃ 催化剂的 NH₃-TPD 测试结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出,所有样品同时具有弱酸位和中强酸位。随着 Pt 负载量从 0.5% 到 1.5%,弱酸位及中强酸位的 NH₃ 解吸量均增高。在 Pt 负载量为 1.0% 时,NH₃ 解吸量值居中,表明具有较合适的弱酸位和中强酸位,可以推断该催化剂在裂化和异构化反应中有更好的催化性能。



1—0.5% Pt HNC γ -Al₂O₃; 2—1% Pt HNC γ -Al₂O₃;
3—1.5% Pt HNC γ -Al₂O₃

图 8 不同 Pt 负载量的 Pt/HNC γ -Al₂O₃ 催化剂的 NH₃-TPD 曲线

2.3 油酸脱羧反应工艺条件

2.3.1 不同 Pt 负载量的 HNC γ -Al₂O₃ 对催化油酸脱羧反应性能的影响

不同 Pt 负载量对油酸转化率和 C₈~C₁₇ 烷烃收率的影响如表 3 所示。由表 3 可知,负载 Pt 后催化

剂的活性、 $C_8 \sim C_{17}$ 的收率都得到提高。 $C_8 \sim C_{17}$ 烷烃的收率随着 Pt 负载量增长呈先升高后降低, C_{17} 烷烃的收率不断减少。当 Pt 的负载量为 1.0% 时, $C_8 \sim C_{17}$ 烷烃的收率最高,达到 84.8%。

表 3 不同 Pt 负载量对油酸转化率和 $C_8 \sim C_{17}$ 烷烃收率的影响

样品	油酸转化率/%	$C_8 \sim C_{17}$ 收率/%	C_{17} 收率/%
0 wt% Pt/HN γ -Al ₂ O ₃	92.6	77.2	43.5
0.5 wt% Pt/HN γ -Al ₂ O ₃	98.4	81.7	38.7
1 wt% Pt/HN γ -Al ₂ O ₃	100	84.8	35.9
1.5 wt% Pt/HN γ -Al ₂ O ₃	100	82.2	31.3

注:剂油比为 1:12.5,温度为 340℃,时间为 5 h。

2.3.2 不同剂油质量比(催化剂质量/油酸质量)对油酸脱羧反应的影响

剂油质量比对油酸转化率和 $C_8 \sim C_{17}$ 烷烃收率的影响如表 4 所示。由表 4 可知,当剂油质量比升高至 1:7.5 时,油酸的转化率上升到 100%,这是由于催化剂用量增加使反应中的活性点位增多,促进了脱羧反应的速率。而当剂油质量比过高时,催化剂过剩,过多的酸性位点使长链烷烃深度裂化产生短链烷烃($<C_8$)。使得 $C_8 \sim C_{17}$ 烷烃的收率下降。当剂油质量比为 1:12.5 时收率最高(84.8%)。

表 4 剂油质量比对油酸转化率和 $C_8 \sim C_{17}$ 烷烃收率的影响

剂油质量比	油酸转化率/%	$C_8 \sim C_{17}$ 收率/%	C_{17} 收率/%
1:17.5	90.5	75.7	35.3
1:12.5	100	84.8	33.9
1:7.5	100	82.1	28.7

注:Pt 负载量为 1%,温度为 340℃,反应时间为 5 h。

2.3.3 反应温度对催化油酸脱羧反应性能的影响

反应温度对油酸转化率和 $C_8 \sim C_{17}$ 烷烃收率的影响如表 5 所示。由表 5 可知,当反应温度从 320℃ 增加到 340℃,油酸的转化率从 96.7% 升至 100%, $C_8 \sim C_{17}$ 烷烃的收率也随之提高,340℃ 时, $C_8 \sim C_{17}$ 烷烃的收率最高,为 84.8%。继续提高反应温度, $C_8 \sim C_{17}$ 烷烃的收率呈持续下降趋势。这是由于温度的升高会加剧长链烷烃的裂解产生短链烷烃($<C_8$)。由此可见,适当的提高反应温度能够提高油酸的转化率和产品的收率。

表 5 反应温度对油酸转化率和 $C_8 \sim C_{17}$ 烷烃收率的影响

温度/℃	油酸转化率/%	$C_8 \sim C_{17}$ 收率/%	C_{17} 收率/%
320	96.7	79.4	35.4
340	100	84.8	33.9
360	100	81.1	29.0

注:Pt 负载量为 1%,剂油质量比为 1:12.5,反应时间为 5 h。

3 结论

通过低温水热合成了具有 3D 分层纳米结构勃姆石,煅烧得到相同纳米结构的 HN γ -Al₂O₃ 具有适宜的酸强度、高比表面积及丰富的孔道结构。适合作为油酸脱羧制备航空煤油催化剂的载体。HN γ -Al₂O₃ 负载 Pt 后,酸中心的酸量和酸强度增加,催化剂的加氢脱氢活性和裂化活性均得到提高。1.0% Pt/HN γ -Al₂O₃ 在剂油质量比为 1:12.5、温度为 340℃、时间为 5 h 时催化油酸脱羧得到 $C_8 \sim C_{17}$ 烷烃的收率达 84.8%。

参考文献

- [1] 卢美贞,彭礼波,解庆龙,等.Pt/Al-MCM-41 催化剂金属/酸性配比关系对生物烷烃加氢裂化制备生物航空煤油的影响[J].中国粮油学报,2018,33(5):60-65.
- [2] 张旭.松木和杨木热解-加氢催化制备航空煤油组分油的基础研究[D].昆明:云南师范大学,2019.
- [3] Mutsengerer S, Chihobo C H, Musadamba D, et al. A review of operating parameters affecting bio-oil yield in microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 104:328-336.
- [4] Eller Z, Varga Z, Hancsok J. Renewable jet fuel from kerosene/coconut oil mixtures with catalytic hydrogenation[J]. Energy & Fuels, 2019, 33:6444-6453.
- [5] Kandaramath Hari T, Yaakob Z, Binitha N N. Aviation biofuel from renewable resources: Routes, opportunities and challenges[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2015, 42:1234-1244.
- [6] Xin H, Yang H, Lei X, et al. Ni-Fe catalysts supported on γ -Al₂O₃/HZSM-5 for transformation of palmitic acid into hydrocarbon fuel[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(39):17373-17386.
- [7] Crawford J M, Carreon M A. Decarboxylation of diunsaturated linoleic acid to heptadecane over zeolite supported Pt/ZIF-67 catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(47):15991-15997.
- [8] 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 Environmental Science. IOP Publishing, 2017, 93(1):012003.
- [9] Li M, Fu J, Xing S, et al. A novel catalyst with variable active sites for the direct hydrogenation of waste oils into jet fuel[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 260:118114.

- [10] Lei S, Qin S, Li B, *et al.* Pt/HAP catalyzed direct decarboxylation of lipid to alkanes via stabilization and synergism effect [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 400:244–254.
- [11] Li X, Luo X, Jin Y, *et al.* Heterogeneous sulfur-free hydrodeoxygenation catalysts for selectively upgrading the renewable bio-oils to second generation biofuels [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82:3762–3797.
- [12] Lup A K, Abnisa F, Daud W, *et al.* A review on reactivity and stability of heterogeneous metal catalysts for deoxygenation of bio-oil model compounds [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 56:1–34.
- [13] 姚敏, 王燕娣, 卢美贞, 等. PdMoP/ γ -Al₂O₃ 催化剂上大豆油甲酯加氢脱氧制备烷烃类生物柴油 [J]. *燃料化学学报*, 2019, 47(12): (1450–1457)
- [14] Anna Vikár a, A H E S, Gyula Novodárszki a, *et al.* A study of the mechanism of triglyceride hydrodeoxygenation over alumina-supported and phosphatized-alumina-supported Pd catalysts—ScienceDirect [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 404:67–79.
- [15] Yenumala S R, Kumar P, Maity S K, *et al.* Hydrodeoxygenation of karanja oil using ordered mesoporous nickel-alumina composite catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2020, 348:45–54.
- [16] Liu D, Dai F, Li X, *et al.* A non-template approach to fabricate mesoporous alumina with predefined morphology by solid-state transformation of Al-based metal-organic frameworks [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(20): 15182–15186.
- [17] Zheng Y, Wang J, Li D, *et al.* Highly efficient catalytic pyrolysis of biomass vapors upgraded into jet fuel range hydrocarbon-rich bio-oil over a bimetallic Pt-Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021(55): 27922–27940.
- [18] Wang J X, Cao J, Zhao X Y, *et al.* In situ upgrading of cellulose pyrolysis volatiles using hydrofluorinated and platinum-loaded HZSM-5 for high selectivity production of light aromatics [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(49): 22193–22201.
- [19] Madsen A T, Ahmed E H, Christensen C H, *et al.* Hydrodeoxygenation of waste fat for diesel production; Study on model feed with Pt/alumina catalyst [J]. *Fuel*, 2011, 90(11): 3433–3438.
- [20] Yang X, Deng S, Peng F, *et al.* A new adsorbent of a Ce ion-implanted metal-organic framework (MIL-96) with high-efficiency Ce utilization for removing fluoride from water [J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(6): 1996–2006.
- [21] 刘丹丹. 铝基 MOFs 材料及其衍生氧化铝研究 [D]. 青岛: 中国石油大学 (华东), 2023.
- [22] Liu D, Dai F, Liu H, *et al.* An investigation of the transformation of Al-based metal-organic frameworks to mesoporous Al₂O₃ with core-shell and nanoporous structure [J]. *Materials Letters*, 2015, 139: 7–11.
- [23] Chen H, Ren B, Liu M, *et al.* Hierarchical nanoarchitectonics of boehmite; The preparation of three-dimensional flower-like via hydrothermal method without surfactants [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, 138: 109306.
- [24] Kruk M, Jaroniec M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(10): 3169–3183.
- [25] Lee X J, Ong H C, Gan Y Y, *et al.* State of art review on conventional and advanced pyrolysis of macroalgae and microalgae for biochar, bio-oil and bio-syngas production [J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 210: 112707.
- [26] 张少鸿, 苏秋成, 苏丽芬, 等. XRD 原位分析勃姆石 (AlOOH) 热相变 [C]. // 帕纳科第 12 届用户 X 射线分析仪器技术交流会议论文集, 2012: 19–23.
- [27] 苏秋成, 陈佩丽, 张少鸿, 等. 勃姆石热转化过程的原位表征与分析 [J]. *无机化学学报*, 2012, 28(11): 2280–2284.
- [28] Yue D, Yang B. Enhanced catalytic properties of Pt-based electrode by doped Cu and Ce [J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(8): 085021.
- [29] Oh K S, Woo S I. Catalytic property of Pt/AlSBA-15 in selective catalytic reduction of NO [J]. *Catalysis Letters*, 2006, 110(3/4): 247–254. ■

(上接第 186 页)

- [11] Rase D, Roy R. Phase equilibria in the system BaO-TiO₂ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1955, 38(3): 102–113.
- [12] Negas T, Roth R, Parker H, *et al.* Subsolidus phase relations in the BaTiO₃-TiO₂ system [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1974, 9(3): 297–307.
- [13] Kirby K W, Wechsler B A. Phase relations in the barium titanate—Titanium oxide system [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, 74(8): 1841–1847.
- [14] 郑瑞, 金灯仁, 徐凯, 等. BST-BT 4/13 复合陶瓷介电调谐性能的研究 [J]. *压电与声光*, 2019, 41(1): 1–5.
- [15] Palathinkal T J, Cheng H F, Lee Y C, *et al.* Low loss tunable thick films based on (Ba, Sr)TiO₃ and Ba₄Ti₁₃O₃₀ materials [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2004, 66(1): 213–221.
- [16] Nakai Y, Fukuoka S. Piezoelectric and mechanical properties of Ba-Bi₄Ti₄O₁₅/Ba₄Ti₁₃O₃₀ ceramics [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1999, 38(9S): 5568–5571.
- [17] Guo D Y, Ito A, Tu R, *et al.* Ba₂TiO₄ and Ba₄Ti₁₃O₃₀ thick films prepared by laser chemical vapor deposition and their microstructure [J]. *Key Engineering Materials*, 2012, 508: 199–202.
- [18] Li S Q, Li X Y, Zou K, *et al.* Ba₄Ti₁₃O₃₀ nanocrystals prepared by hydrothermal method [J]. *International Journal of Ceramic Engineering & Science*, 2020, 2(1): 3–6.
- [19] Mohadesi A, Ranjbar M. BaTiO₃/Ba₄Ti₁₃O₃₀ nanocomposite: Synthesis, characterization, and its photovoltaic application via two-step sol-gel method [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26: 9996–10001.
- [20] Javadpour J, Eror N. Raman spectroscopy of higher titanate phases in the BaTiO₃-TiO₂ system [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 71(4): 206–213.
- [21] Guo D Y, Ito A, Goto T, *et al.* Dielectric properties of Ba₄Ti₁₃O₃₀ film prepared by laser chemical vapor deposition [J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47: 1559–1561.
- [22] Plourde J, Linn D, O'bryan JR H, *et al.* Ba₂Ti₉O₂₀ as a microwave dielectric resonator [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1975, 58(9/10): 418–420. ■