

餐厨废油加氢脱氯负载型 Ni 基催化剂的研究

陈黄梅, 徐成华*, 杨方璐

(成都信息工程大学大气环境模拟与污染控制四川省高校重点实验室, 四川 成都 610225)

摘要:本研究通过模拟餐厨废油的加氢脱氯反应对所得催化剂加氢脱氯性能进行考察, 采用等体积浸渍法制备了负载型 Ni 基催化剂, 并详细探讨载体种类、Ni 负载量对催化性能的影响, 深入考察了工艺参数对最优催化剂上实际废油加氢脱氯的影响。结果表明, AC、 γ -Al₂O₃ 和 ZSM-5 3 种载体的加入会使催化剂呈现不同的结构, 从而影响脱氯性能。其中, Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂因较大的比表面积和发达的孔结构被认为是最优催化剂载体。其中 10% Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂有较小的 Ni 晶粒尺寸和较大的比表面积及孔径, 可以使金属活性相更加分散, 能为加氢脱氯过程提供更多的活性中心, 脱氯效率可达 99.5% 以上, 是模拟餐厨废油加氢脱氯中最优的 Ni 基催化剂。为进一步验证该催化剂在实际应用中的有效性, 选用了氯含量为 71.2 \times 10⁻⁶ 的实际餐厨废油作为反应原料, 在不同工艺条件下进行探究发现在 $T=340^{\circ}\text{C}$ 、TEA/Cl=1.2、LHSV=2 h⁻¹、H₂/Oil=2.85 条件下的加氢脱氯性能最好, 脱氯率可达 60.5%。

关键词: Ni 基催化剂; 餐厨废油; γ -Al₂O₃; 加氢脱氯

中图分类号: X56

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)12-0194-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.12.033

Study on supported Ni-based catalyst for catalytic hydrodechlorination of kitchen waste oil

CHEN Huang-mei, XU Cheng-hua*, YANG Fang-lu

(Sichuan Provincial Key Laboratory of Atmospheric Environment Simulation and Pollution Control, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

Abstract: In this study, the hydrodechlorination performance of the obtained catalysts is evaluated through simulating the hydrodechlorination reaction of kitchen waste oil. The supported Ni-based catalysts are prepared via the equal-volume impregnation method, and the influences of the carrier type and the supporting amount of Ni on their catalytic performance are explored in detail. Influences of the process parameters on the hydrodechlorination of the actual waste oils over the optimal one among the prepared catalysts are investigated in depth. Results show that the addition of AC, γ -Al₂O₃ and ZSM-5 carriers can make the catalysts present different structures, thus affecting their dechlorination performance. Among them, Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst is considered as the most suitable one due to its large specific surface area and well-developed pore structure. The 10% Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst has a smaller Ni grain size, a larger specific surface area and a larger pore diameter, which can make the active metal phase disperse more and provide more active centers for the hydrodechlorination process, delivering a dechlorination efficiency more than 99.5%. The 10% Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst represents the most optimal Ni-based catalyst for simulating the hydrodechlorination of kitchen waste oil. In order to further verify the effectiveness of the catalyst in practical application, the actual kitchen waste oil containing 71.2 \times 10⁻⁶ of chlorine is selected as the reaction feedstock, and the catalyst is evaluated under different process conditions. It is found that the best hydrodechlorination effect is achieved with a dechlorination rate of 60.5% when $T=340^{\circ}\text{C}$, TEA/Cl=1.2, LHSV=2 h⁻¹, and H₂/waste oil=2.85.

Key words: Ni-based catalyst; kitchen waste oil; γ -Al₂O₃; hydrodechlorination

生物柴油是将油脂资源(如餐厨废油)经过酯化或酯交换工艺制得的液体燃料, 主要成分为长链脂肪酸甲酯^[1]。性能与普通柴油具有相似性, 可作为燃料替代品^[2]。

利用餐厨废油生产生物柴油或航空燃油等液体燃料^[3-4]已经成为现实。但餐厨废油中氯化物的存在依旧是一大难题。各类调味品中 NaCl 等无机氯的 Cl⁻ 浓度可高达 190 mg/L^[5]。过量无机氯离子在

高温下经反应转化为有机氯化物^[6]而存留于餐厨废油中。若直接将这些餐厨废油用于生物柴油的制备, 在热解过程中将进一步转化为氯代烃类等二噁英的前体物, 最终成为二噁英污染物^[7], 影响环境, 危害人体健康。

餐厨废油中氯化物去除技术主要有催化加氢脱氯法^[8]、亲核取代法^[9]、吸附法^[10]、电化学法^[11]和超声波法^[12]等。催化加氢脱氯(hydrodechlorination,

收稿日期: 2025-03-03; 修回日期: 2025-09-27

作者简介: 陈黄梅(1998-), 女, 硕士, 研究方向为大气污染控制及催化技术, 2452912784@qq.com; 徐成华(1992-), 男, 教授, 研究方向为大气污染控制及催化技术, 通讯联系人, xch@cuit.edu.cn。

HDC)作为目前较为成熟且高效的脱氯方法^[13],常用的催化活性中心一般有贵金属(Rh、Pt、Pd)或过渡金属(Ni、Cu)^[14-17]。催化加氢方式在液相和气相中都有涉及^[18],但短链烷烃如1,2-二氯乙烷^[19]多数是通过气相加氢催化而获得更高转化率和选择性。

本文中通过催化加氢脱氯法对模拟餐厨废油中的氯化物进行去除,选用过渡金属 Ni 作为催化活性中心,探究了不同催化剂载体、Ni 负载量以及焙烧温度下对模拟餐厨废油加氢脱氯性能的影响,在此基础上探究实际餐厨废油的最佳工艺条件。

1 材料与方法

1.1 催化剂制备

称取一定量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中,配置相应浓度的离子溶液。采用等体积浸渍法分别在 5 g 活性炭(AC)、5 g 活性氧化铝($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)及 5 g ZSM-5 分子筛载体上均匀滴加金属离子溶液,常温静置 2 h,于 80℃ 烘箱中干燥过夜。干燥后放入管式炉中, N_2 气氛下以 10℃/min 升温至 400℃ 保持 4 h,分别得到不同载体下 Ni 负载型催化剂,记为 10% Ni/AC、10% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、10% Ni/ZSM-5。筛选出最好的载体后,以上述实验方法对该载体浸渍不同百分含量的 Ni 金属,根据负载量不同,记为 X% Ni/Y(X 为 Ni 的质量分数,Y 为最好载体)。

1.2 催化剂表征

采用 X-射线衍射(XRD, DX-2700BX)测定催化剂的物相结构,采用 SSA-4200 型全自动吸附仪测试催化剂的比表面积和孔结构,采用北京彼奥德有限公司的 TPD/TPR-PCA-1200 装置测试催化剂的还原性能和 H_2 -程序升温脱附(H_2 -TPD)。

1.3 催化加氢脱氯

实验选用 1-氯十二烷作为长链氯代脂肪烃的目标物,十二烷为有机底物。取一定量的 1-氯十二烷与十二烷混合以配制含氯浓度为 $2\ 000 \times 10^{-6}$ 的模拟餐厨废油,有机胺含量按照胺氯摩尔比为 1:2 的比例加入模拟餐厨废油中,搅拌 20 min 获得相应反应液(简称模拟油)。

采用由中国石油天然气股份有限公司大庆石化分公司提供的实际餐厨废油进行工艺条件的探究,所用餐厨废油经过滤、除渣和除臭等预处理过程后,再通过酯交换成为一代生物柴油脂肪酸甲酯。主要组成成分为油酸甲酯、棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯等物质,详细占比如表 1 所示。

表 1 实际餐厨废油组分及物理性质

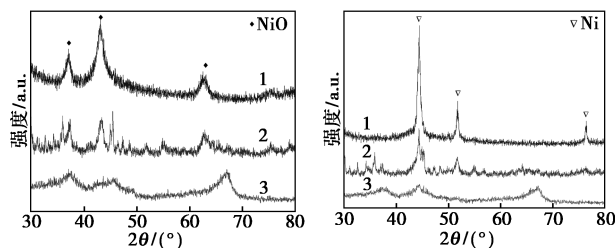
组成	化学式	含量/%	总密度/($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	氯含量/ 10^{-6}
棕榈酸甲酯	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	17.41	0.914	71.2
油酸甲酯	$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$	61.28		
硬脂酸甲酯	$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$	9.46		
其他	—	11.85		

催化加氢脱氯实验在固定床评价装置中进行。将 2 g 催化剂置于内径为 15 mm 的不锈钢反应管中,上下均用 20~40 目的石英砂填充。反应前,用流量为 80 mL/min 的 N_2 吹扫 40 min 以除去水分和杂质。随后在 H_2 氛围下升温至 300℃ 并保持 2 h 对催化剂进行还原处理。还原结束,待温度降至 290℃ 且保持 30 min 后,采用 HPLC 泵通入模拟油, $LHSV=10\ \text{h}^{-1}$ 。反应开始后,每 1 h 收集冷凝后的反应液,共采集 3~6 次样,并用 FID 和微库仑氯含量测定仪(WKL-100)对反应后的样品进行离线分析,并计算最终脱氯效率。

2 结果与讨论

2.1 载体的选择

3 种不同载体下的 Ni 基催化剂 XRD 谱图如图 1 所示,图 1(a)、(b)分别为新鲜催化剂和还原催化剂结构性能图,可以看到,图 1(a)在 $2\theta=37.3^\circ$ 、 43.3° 和 62.9° 处不同程度上出现了 NiO 的特征峰(PDF#1-1239),分别归属于 NiO 物种的(001)、(200)、(111)晶面,其中 10% Ni/AC 的峰强度最大,且在 $2\theta=25^\circ$ 处出现宽峰,该峰对应于碳载体的石墨碳(002)晶面^[20],Ni/ZSM-5 也在相同位置出现了特有的 MFI 拓扑结构^[21],而负载 Ni 后的载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中氧化铝的特征衍射峰明显减弱,这可能是与金属与载体深度结合导致 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构发生部分改变,形成 Ni-Al 合金或氧化物。



(a)新鲜 Ni 基催化剂

(b)还原 Ni 基催化剂

1—10% Ni/AC;2—10% Ni/ZSM-5;3—10% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

图 1 不同载体的新鲜和还原 Ni 基催化剂的 XRD 谱图

图 1(b) 中只观察到金属镍单质, 说明 NiO 被还原, 如 $2\theta = 44.5^\circ, 51.8^\circ$ (PDF#65-2865) 归属于 Ni 立方结构的 (101)、(012), 与 Ni/AC 和 Ni/ZSM-5 不同, 10% Ni/ γ -Al₂O₃ 在 44.5° (101) 附近的 Ni 特征衍射峰较宽, 峰强减弱, 在 51.8° (012) 附近的特征峰极弱。

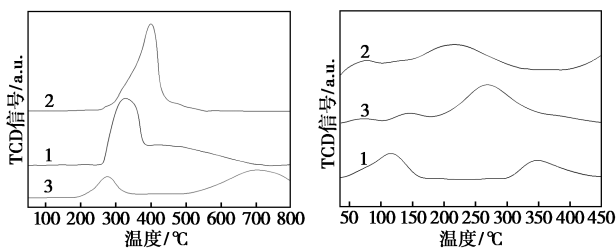
不同载体下 Ni 基催化剂孔结构参数如表 2 所示, Ni/AC 催化剂的比表面积虽然最大, 但孔径 < 2 nm, 属于微孔, 不利于原料和产物在催化剂孔道传质^[22], Ni 无法有效分散。Ni/ γ -Al₂O₃ 和 Ni/ZSM-5 催化剂为介孔结构, 其中 Ni/ γ -Al₂O₃ 拥有更大的比表面积、孔容和孔径, 可以增加反应物与活性中心接触的可能性, 从而可获得更加优越的催化加氢脱氯性能。

表 2 不同载体下 Ni 基催化剂的组织性能

载体种类	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/ nm
10% Ni/ γ -Al ₂ O ₃	236.02	0.42	3.49
10% Ni/ZSM-5	118.87	0.16	2.65
10% Ni/AC	278.05	0.21	1.53

图 2(a) 为不同载体 Ni 基催化剂的 H₂-TPR 图谱, Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂在 200~380℃ 的较低温度区域出现还原峰, 在 500~750℃ 的高温区域观察到一个大宽峰。而 Ni/AC 催化剂和 Ni/ZSM-5 则只在 300~450℃ 的温度区间表现出一个明显的还原峰。有研究指出^[23], NiO 物种在较大的比表面积和良好发达的孔隙结构载体表面分散度更好, 可以使游离细小 NiO 物质在低温段被还原为 Ni⁰, 晶粒尺寸越小越容易。结合 XRD 中晶粒尺寸和 BET 中物质的结构组成可以判断, Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂应有更好的还原性能。

H₂-TPD 曲线如图 2(b) 所示。图中可以观察



(a) H₂-TPR 图

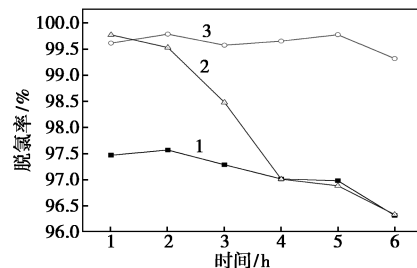
(b) H₂-TPD 图

1—10% Ni/AC; 2—10% Ni/ZSM-5; 3—10% Ni/ γ -Al₂O₃

图 2 不同载体 Ni 基催化剂的 H₂-TPR 和 H₂-TPD 图

到 3 种催化剂都在 450℃ 以下出现了 2 个不同的吸收峰, 其中, Ni/ γ -Al₂O₃ 在 100~200、200~300℃ 2 个温度段内都有脱附峰, H₂ 脱附峰面积最大, 意味着 H₂ 吸附量最多, 这与其晶粒尺寸有关, 尺寸小、比表面积大, 提供的活化吸附氢位点越多^[23], 脱氯效果最好。

在 LHSV = 10 h⁻¹、胺氯比 = 1.2、H₂/Cl = 200、氯浓度 2 000 × 10⁻⁶、反应温度 290℃ 的条件下通过固定床进行了模拟油催化加氢脱氯的活性测试, 结果如图 3 所示。10% Ni/AC 催化剂的脱氯效率在 6 h 内呈现略微下降的趋势, 总体保持在 97.5% 左右, 10% Ni/ γ -Al₂O₃ 的脱氯效率则能稳定在 99.5% 以上, 而 10% Ni/ZSM-5 的脱氯效率虽然在 1 h 内可以达到 99.5% 以上, 但在接下来的 5 h 内呈直线下降, 没有良好的稳定性。综上, 10% Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂不论在稳定性还是脱氯效率上都有更大的优势, 这与表征结果也一致, 故本文中认为选择 γ -Al₂O₃ 作为模拟餐厨废油脱氯反应催化剂的载体是最优选择。

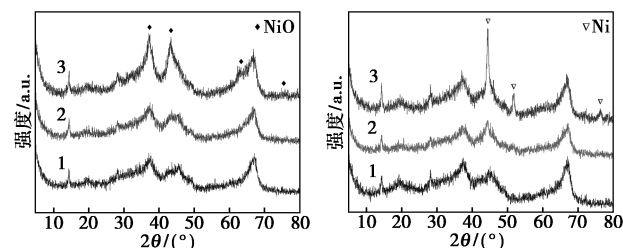


1—10% Ni/AC; 2—10% Ni/ZSM-5; 3—10% Ni/ γ -Al₂O₃

图 3 不同载体下 Ni 基催化剂对模拟油的加氢脱氯性能

2.2 Ni 含量的影响

不同 Ni 含量的 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂 XRD 谱图如图 4 所示, 随着 Ni 负载量的增加, NiO 和 Ni 衍射峰的强度增大, 当 Ni 含量达到 15% 时达到最强, Ni 在 $2\theta = 44.5^\circ, 51.8^\circ$ (PDF#65-2865) 处出现尖峰, 说



(a) 新鲜 Ni 基催化剂

(b) 还原 Ni 基催化剂

1—5% Ni/ γ -Al₂O₃; 2—10% Ni/ γ -Al₂O₃; 3—15% Ni/ γ -Al₂O₃

图 4 不同 Ni 含量下 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的新鲜和还原 XRD 谱图

明结晶度最大。且在 $2\theta = 76.4^\circ$ 处出现了低含量下未出现的 Ni 衍射峰,这表明金属 Ni 在低负载量下可在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上展现出良好的分散性能,且 Ni 粒度较小,有利于脱氯反应的进行。

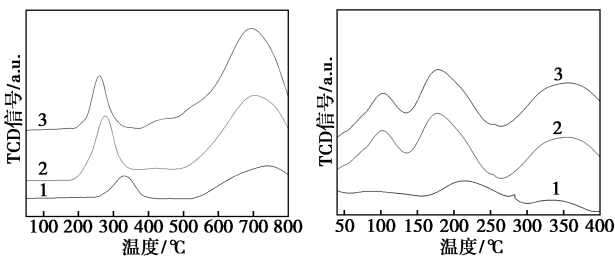
为了表征催化剂上 Ni 颗粒的大小,采用 Scherrer 方程计算得到 Ni 晶的平均尺寸如表 3 所示,可以看到,晶粒尺寸和孔径大小随 Ni 负载量的增加而增加,但比表面积随之减小。当负载量为 15% 时,比表面积最小,只有 $194.64 \text{ m}^2/\text{g}$,这可能是由于 Ni 晶粒超过了孔径大小,从而导致相邻孔道出现坍塌进而孔道合并^[24],而 10% Ni 负载量下的孔容(0.42 nm)及孔径(3.49 nm)更有助于加氢反应的进行,因较大的比表面积和发达的孔隙结构有效促进了 Ni 活性物种在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的高度分散^[25],增加了反应物与活性中心接触,从而可获得更加优越的催化加氢脱氯性能。

表 3 不同 Ni 含量下 Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的织构性能

Ni 负载量 (质量分数)/%	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm	Ni 晶粒平均 尺寸/nm
5	247.28	0.43	3.47	2.59
10	236.02	0.42	3.49	3.51
15	194.64	0.34	3.54	9.98

图 5(a) 为不同 Ni 含量下 Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 曲线。3 种 Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂都出现了 $200 \sim 380^\circ\text{C}$ 的低温还原峰和 $500 \sim 750^\circ\text{C}$ 的高温大宽峰。随着 Ni 负载量的增加,还原峰前移,还原峰的面积增大。说明负载量会影响 Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的还原温度,负载量过大增加了 Ni 晶粒尺寸,反而会减少细小 Ni 物种的含量,因此,10% Ni 负载量是最佳选择。

Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 $\text{H}_2\text{-TPD}$ 曲线如图 5(b) 所示。除 5% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂外,其他 2 种负载



(a) $\text{H}_2\text{-TPR}$ 图

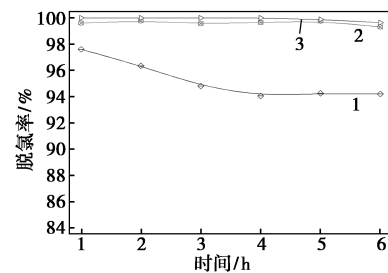
(b) $\text{H}_2\text{-TPD}$ 图

1—10% Ni/AC; 2—10% Ni/ZSM-5; 3—10% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

图 5 不同 Ni 含量下 Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 和 $\text{H}_2\text{-TPD}$ 图

量下在 $50 \sim 400^\circ\text{C}$ 间都出现了 3 个脱附峰,脱附峰的强度随负载量的增加而增加,结合 XRD 的晶粒尺寸以及 BET 的孔结构参数考虑,10% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂可达到与 15% 含量下相似的效果,故选用 10% Ni 负载量即可,且能达到节省原料、降低成本的目的。

对掺杂不同 Ni 含量后的 Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行模拟油催化加氢脱氯的活性测试,测试条件与上述一致,结果如图 6 所示。5% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的脱氯效率从 97.6% 降至 94.7% 后趋于平稳。10% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 15% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的脱氯效率则在 6 h 内都能稳定在 99.5% 以上,结合表征数据,10% Ni 负载量下的催化剂拥有更好的理化性质,在载体表面的分散度更好^[26]。且从材料成本来看,10% Ni 含量即可达到所需脱氯效果,无需再选用 15% 的 Ni 负载量。



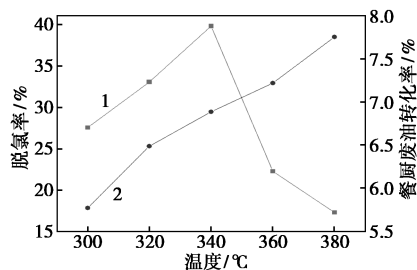
1—10% Ni/AC; 2—10% Ni/ZSM-5; 3—10% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

图 6 不同 Ni 含量下 Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对模拟油的加氢脱氯性能

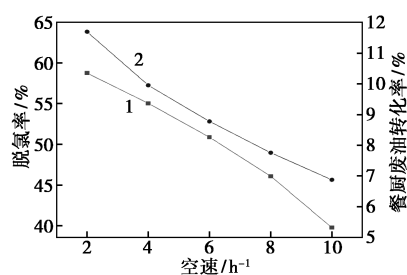
2.3 Ni/ Al_2O_3 催化实际餐厨废油加氢脱氯工艺条件探究

图 7 为最佳 Ni 催化剂在反应温度、反应空速和反应氢油比 3 种工艺参数下催化实际餐厨废油加氢脱氯反应性能的研究结果,图 7(a) 可以看到随着温度的增加,脱氯效率先增加后降低,在 340°C 达到最大值 39.7%,这是因为在高温环境下,加氢脱氯和加氢脱氧存在竞争关系^[27],高温有利于加氢脱氧和脱羰,导致脱氯反应进行受阻,脱氯率下降,因此可以判断,高温是限制实际餐厨废油加氢脱氯的关键因素。如图 7(b) 反映了空速对反应性能的影响,随着空速的增大,脱氯率和餐厨废油转化率都在逐渐降低,说明低空速有利于加氢脱氯的进行,在空速为 2 h^{-1} 时,可得最大脱氯率和最大餐厨废油转化率,分别为 60.5% 和 11.69%,较之空速为 10 h^{-1} 时,增幅可达 52% 和 70%。如图 7(c) 为不同氢油比对反应性能的影响,当氢油比大于 5.71 时,脱氯率由

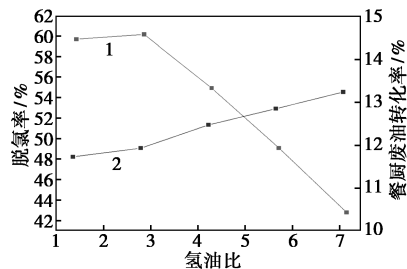
60.2% 快速下降到 42.7%。H₂ 量增加对餐厨废油中的含氯有机物的 C—Cl 键的活化并没有帮助,且氢气流速变大会导致反应油脂和催化床层接触机会变少,增大氢油比不利于加氢脱氯。所以为保持较高的脱氯效率,应将氢油比控制在 2.85 左右。



(a) 反应温度



(b) 反应空速

(c) 氢油比(H₂/Oil)

1—脱氯率;2—餐厨废油转化率

图 7 不同工艺条件下 10% Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂对模拟餐厨废油的加氢脱氯脱氧性能

3 结论

通过采用等体积浸渍法将不同含量的 Ni 负载于不同载体上,考察了不同 Ni 基催化剂在模拟餐厨废油的加氢脱氯中的催化性能,并深入考察了工艺参数对最优催化剂上实际废油加氢脱氯的影响,结论如下。

(1) Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂拥有更小的 Ni 晶粒尺寸和较大的比表面积及孔径,可以使金属活性相更加分散,促进更多的 NiO 还原为 Ni 单质,为加氢脱氯过程提供更多的活性中心,增加反应物与活性中心接触面积,从而获得更高的脱氯效率。

(2) 负载不同含量的 Ni 后,金属氧化物会填充孔隙结构,降低比表面积,随着负载量的增加, Ni 物种会聚集而导致晶粒尺寸变大,从而影响吸附性能和还原性能。但过高的负载量可能会减少 Ni 单质的形成,不利于脱氯反应的进行。因此,本文中认为 10% Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂是加氢脱氯反应的最佳选择,脱氯效率可达 99.5%,且有良好的稳定性。

(3) 对氯含量为 71.2×10⁻⁶ 的实际餐厨废油进行工艺条件的探究发现,在 T = 340°C, TEA/Cl = 1.2, LHSV = 2 h⁻¹, H₂/Oil = 2.85 条件下,加氢脱氯性能最好,脱氯率能达 60.5%。

参考文献

- [1] 黄宽,马永德,蔡镇平,等.油脂催化加氢转化制备第二代生物柴油研究进展[J].化工学报,2023,74(1):380-396.
- [2] 刘巧云,石昌富,俞建君,等.高酸值废弃油脂加压制备生物柴油的研究[J].中国油脂,2014,39(8):61-63.
- [3] 陈伟青,陈立东,王洪,等.地沟油生产生物柴油的节能性工艺研究[J].精细与专用化学品,2020,28(10):44-47.
- [4] Verma V, Mishra A, Anand M, et al. Catalytic hydroprocessing of waste cooking oil for the production of drop-in aviation fuel and optimization for improving jet biofuel quality in a fixed bed reactor [J]. Fuel, 2023, 333: 126348.
- [5] 赵昌平,杨叶琴,赵杰.离子色谱法测定地沟油中的氯离子[J].理化检验:化学分册,2016,52(6):712-715.
- [6] Chang Y C, Lee W J, Wang L C, et al. Effects of waste cooking oil-based biodiesel on the toxic organic pollutant emissions from a diesel engine [J]. Applied Energy, 2014, 113: 631-638.
- [7] Zhang R Z, Wang L Z, Yin R H, et al. Alteration in formation behaviors of chloroaromatic precursors of PCDD/Fs: An experimental study on the effect of extrinsic and intrinsic oxygen on chlorination [J]. Chemosphere, 2020, 243: 125319.
- [8] 牛慧,赵冬汁,张晨,等.油品中有机氯脱除研究进展[J].精细石油化工,2020,37(6):80-84.
- [9] 史军歌,吴梅,杨德凤.原油中有机氯化物脱除方法的研究[J].石油炼制与化工,2018,49(4):8-14.
- [10] 解国应,王佳烽,冯海蛟,等.吸附法脱除油品中有机氯研究进展[J].石油化工,2020,49(4):411-414.
- [11] Zhang R Z, Wang L Z, Yin R H, et al. Alteration in formation behaviors of chloroaromatic precursors of PCDD/Fs: An experimental study on the effect of extrinsic and intrinsic oxygen on chlorination [J]. Chemosphere, 2020, 243: 125319.
- [12] 左艳梅.超声波-电脱盐技术的工业应用[J].石油炼制与化工,2018,49(2):100-103.
- [13] 裴亚宁,张登前,唐家璇,等.油品中有机氯脱除技术研究进展及发展趋势分析[J].石油化工,2023,52(9):1306-1313.
- [14] 李西良,俞威,刘兵,等.过渡金属磷化物制备及催化加氢脱氯研究进展[J].化工生产与技术,2019,25(2):26-30.
- [15] Maria Gomez-Sainero L, Palomar J, Omar S, et al. Valorization of chloromethanes by hydrodechlorination with metallic catalysts [J]. Catalysis Today, 2018, 310: 75-85.

(下转第 203 页)

- [2] 任连海.我国餐厨废油的产生现状、危害及资源化技术[J].北京工商大学学报:自然科学版,2011,29(6):11-14.
- [3] 姚志龙,闵恩泽.废弃食用油脂的危害与资源化利用[J].天然气工业,2010,30(5):123-128,151-152.
- [4] 耿土锁.食物性有机垃圾资源化方法[J].贵州环保科技,2002,(2):15-18.
- [5] 王向会,李广魏,孟虹,等.国内外餐厨垃圾处理状况概述[J].环境卫生工程,2005,(2):41-43.
- [6] Dharwadkar S, Yu L, Achari G. Photocatalytic degradation of sulfonamide using a LED-based photocatalytic treatment system[J]. Catalysts, 2021, 11(5):624.
- [7] Ruziwa D T, Oluwalana A E, Mupa M, et al. Pharmaceuticals in wastewater and their photocatalytic degradation using nano-enabled photocatalysts[J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 54: 103880.
- [8] Yadav A A, Kang S W, Hunge Y M. Photocatalytic degradation of Rhodamine B using graphitic carbon nitride photocatalyst[J]. Journal of Materials Science; Materials in Electronics, 2021, 32(11): 15577-15585.
- [9] Li S, Hu J. Photolytic and photocatalytic degradation of tetracycline: Effect of humic acid on degradation kinetics and mechanisms[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 318: 134-144.
- [10] Ambrosio E, Lucca D L, Garcia M H B, et al. Optimization of photocatalytic degradation of biodiesel using $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ by experimental design[J]. Science of the Total Environment, 2017, 581/582: 1-9.
- [11] Teng F, Chen M, Li N, et al. Effect of TiO_2 surface structure on the hydrogen production activity of the $\text{Pt@CuO}/\text{TiO}_2$ photocatalysts for water splitting[J]. ChemCatChem, 2014, 6(3): 842-847.
- [12] Park Y K, Kim B J, Jeong S, et al. Characteristics of hydrogen production by photocatalytic water splitting using liquid phase plasma over Ag-doped TiO_2 photocatalysts[J]. Environmental Research, 2020, 188: 109630.
- [13] Jian Z, Huang S, Cao Y, et al. Hydrothermal preparation and characterization of $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ composite catalyst and its photolysis of water to produce hydrogen[J]. Photochemistry and Photobiology, 2016, 92(3): 363-370.
- [14] Ma Y, Wang X L, Jia Y S, et al. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(19): 9987-10043.
- [15] Yang M, He H, Liao A, et al. Boosted water oxidation activity and kinetics on BiVO_4 photoanodes with multihigh-index crystal facets[J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(24): 15280-15288.
- [16] Ren L, Jin L, Wang J B, et al. Template-free synthesis of BiVO_4 nanostructures: I. Nanotubes with hexagonal cross sections by oriented attachment and their photocatalytic property for water splitting under visible light[J]. Nanotechnology, 2009, 20(11): 115603.
- [17] Chen L, Wang J, Meng D, et al. Effects of citric acid and urea on the structural and morphological characteristics of BiVO_4 synthesized by the sol-gel combustion method[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2015, 76(3): 562-571.
- [18] Dabodiya T S, Selvarasu P, Murugan A V. Tetragonal to monoclinic crystalline phases change of BiVO_4 via microwave-hydrothermal reaction: In correlation with visible-light-driven photocatalytic performance[J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(8): 5096-5110.
- [19] Fan H M, Wang D J, Wang L L, et al. Hydrothermal synthesis and photoelectric properties of BiVO_4 with different morphologies: An efficient visible-light photocatalyst[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(17): 7758-7762.
- [20] Kho Y K, Teoh W Y, Iwase A, et al. Flame Preparation of visible-light-responsive BiVO_4 oxygen evolution photocatalysts with subsequent activation via aqueous Route[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(6): 1997-2004. ■
- [21] Dan M, Mihet M, Borodi G, et al. Combined steam and dry reforming of methane for syngas production from biogas using bimodal pore catalysts[J]. Catalysis Today, 2021, 366: 87-96.
- [22] Yao N, Chen J, Zhang J, et al. Influence of support calcination temperature on properties of Ni/TiO_2 for catalytic hydrogenation of o-chloronitrobenzene to o-chloroaniline[J]. Catalysis Communications, 2008, 9(6): 1510-1516.
- [23] Qiu Z G, Li Q, Shi L, et al. Effect of Ni loading and impregnation method on the hydrodenitrogenation of coal tar over $\text{Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects, 2024, 46(1): 16070-16082.
- [24] 商江伟,裴瑞敏,杨浩,等.胶溶剂用量对 $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂加氢脱氧性能的影响[J].现代化工,2017,37(10):73-76,78.
- [25] 胡贤辉,王兴军,徐超,等.沉淀剂对镍基甲烷化催化剂性能的影响[J].燃料化学学报,2012,40(4):430-435.
- [26] 廖正江,雷琴,张贤明,等.介孔 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂用于月桂酸甲酯加氢脱氧: Al_2O_3 结构和物相的影响[J].石油化工,2022,51(7):737-742. ■
- [27] (上接第 198 页)
- [16] Li X, Qin F, Dai Q, et al. Hydrogenation-dechlorination of 2-chloro-4,6-dinitroresorcinol over Pd/C catalysts[J]. Research on Chemical Intermediates, 2018, 44(10): 6087-6104.
- [17] Martin-Martinez M, Gomez-Sainero L M. Progress in catalytic hydrodechlorination[J]. Catalysts, 2021, 11(2): 272.
- [18] Han Y, Sun J, Fu H, et al. Highly selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane to ethylene over $\text{Ag-Pd}/\text{ZrO}_2$ catalysts with trace Pd[J]. Applied Catalysis A-General, 2016, 519: 1-6.
- [19] Fu G, He Y, Zhang Y, et al. Catalytic performance and durability of Ni/AC for HI decomposition in sulfur-iodine thermochemical cycle, for hydrogen production[J]. Energy Conversion and Management, 2016, 117: 520-527.
- [20] 陈雪琴,何牧,刘静,等.Ni 改性 ZSM-5 催化裂解正己烷的研究[J].现代化工,2021,41(1):174-178.
- [21] Miao C, Zhou G, Chen S, et al. Synergistic effects between Cu and Ni species in $\text{NiCu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for hydrodeoxygenation of methyl laurate[J]. Renewable Energy, 2020, 153: 1439-1454.