

# 生物油加氢脱氧催化剂研究进展

徐海升\*, 王博, 王豪

(西安石油大学化学化工学院, 陕西 西安 710065)

**摘要:**综述了几种生物油加氢脱氧催化剂,包括过渡金属单质为活性组分的催化剂、硫化物催化剂、磷化物催化剂、贵金属催化剂和碳化物催化剂等。其中,贵金属催化剂的催化活性最好,但价格昂贵,不适合工业上大量生产。碳化物催化剂具有与贵金属相似的结构和催化活性,并且价格便宜、稳定性好,是生物油加氢脱氧催化剂未来的发展方向之一。

**关键词:**生物油;加氢脱氧;催化剂

**中图分类号:** O643.36

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2017)01-0050-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.01.012

## Research progress of catalysts for hydrodeoxygenation of bio-oils

XU Hai-sheng\*, WANG Bo, WANG Hao

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Several catalysts for the hydrodeoxygenation of bio-oil, including sulfide catalysts, phosphide catalysts, noble metal catalysts, carbide catalysts, and catalysts with transition metal as active component, are reviewed. Among them, the catalytic activity of precious metal catalyst is the best. However, the precious metal catalyst is expensive and not suitable for industrial mass production. Carbide catalyst has similar electronic structure and catalytic activity to that of noble metal. More importantly, it is cheap and stable, and is considered as one of the developing directions of bio-oil hydrodeoxygenation catalyst in the future.

**Key words:** bio-oil; hydrodeoxygenation; catalyst

近年来,石油、煤炭等主流化石能源日趋枯竭,且它们在燃烧过程中会造成严重的环境污染,因此,各国在努力提高其利用率的同时,也在试图寻找一种可替代的新型能源。生物油作为一种可再生、燃烧无污染的能源,正在受到越来越多的关注。生物油根据其来源大致被分为3类<sup>[1]</sup>:①源于植物和动物脂肪的动植物油,如大豆油、花生油、棕榈油、牛油、羊油等;②生物质高压液化得到的液化油;③生物质快速热解得到的热解油,如煤焦油、木焦油、石脑油、渣油等。

生物油可以利用各种生物质,通过直接燃烧或其他多种技术途径转化为液体燃料。但是生物油含氧量很高(一般高达35%~60%),直接导致生物油品质下降,如腐蚀性强、热值低、黏度大等<sup>[2]</sup>。因此,生物油必须通过加氢脱氧(HDO)过程来改善其品质。生物油中主要含氧化合物有酚类和呋喃类,还含有一定量的酯类、酮类、酸类、醇类、醚类和醛类等<sup>[3]</sup>。通过加氢脱氧反应可以快速有效地降低生物油中的氧含量,而催化剂在此过程中发挥着至关重要的作用。目前,该研究的焦点集中于生物油中某种特定含氧化合物加氢脱氧催化剂的活性与选择

性、加氢脱氧工艺及催化反应机理。本文中对生物油加氢脱氧工艺简要进行了介绍,对加氢脱氧催化剂的研究现状和未来发展重点进行了综述。

## 1 生物油加氢脱氧工艺

生物油加氢脱氧工艺是在高温、高压条件下,利用催化剂对生物油进行加氢脱氧,以减少生物油中的氧含量,达到改善油品质量的目的。对于生物油加氢脱氧工艺,目前有轻度加氢脱氧和深度加氢脱氧2种工艺。轻度加氢脱氧是利用对加氢脱氧中间产物有较高选择性的催化剂,将高含氧量的化合物(低附加值)转化成低含氧量的生物油加氢过程中间产物(高附加值),然后再将低含氧化合物与生物油分离。这种工艺避免了生物油中含氧化合物直接加氢脱氧生成水,充分利用了低含氧化合物,节约了氢气能源。深度加氢脱氧是利用催化剂将高含氧化合物转化为较低含氧量的化合物或直接转换成烃类,大幅度增加了油品的稳定性,但氢气消耗量较大。轻度加氢脱氧工艺有分段加氢、加氢酯化等,一般是利用Pd、Ru、Pt等贵金属催化剂或其他金属催化剂,在200~300℃、小于10.0 MPa的条件下进

收稿日期:2016-03-10;修回日期:2016-11-02

基金项目:西安石油大学博士科研启动项目(2011BS015);西安石油大学全日制硕士研究生创新基金项目(2015ex140733)

作者简介:徐海升(1974-),男,博士,副教授,主要研究方向为石油化工催化剂,通讯联系人,029-88382693,xhs74@xsyu.edu.cn。

行;而深度加氢脱氧工艺主要是指生物柴油制备技术和生物汽油制备技术<sup>[4-5]</sup>,一般是利用加氢脱硫(HDS)和加氢脱氮(HDN)催化剂,在300~450℃、大于30.0 MPa条件下进行<sup>[6]</sup>。由于不同的生物油加氢脱氧工艺需要不同类型高效稳定的催化剂,因此,一些国家根据不同的生物油加氢脱氧工艺来开发多种多样的催化剂并取得了良好的应用效果。

## 2 过渡金属催化剂

### 2.1 以金属单质为活性组分的催化剂

工业上早期使用的加氢脱氧催化剂主要是以单一的过渡金属单质为活性组分的催化剂,如Ni、Mo、Co、Fe、Mn等,但这些催化剂的催化活性低、稳定性差,对于加氢脱氧产物的选择性较低。针对上述问题,一些国家尝试通过使用双金属单质或多金属单质催化剂、添加催化剂助剂、选用不同载体等途径对催化剂进行修饰,以增加催化剂的活性,取得了较好的效果。

Furimsky<sup>[7]</sup>利用CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,在一定条件下,研究了邻位取代苯酚和对位取代苯酚的加氢脱氧反应。研究表明,对乙基苯酚和对叔丁基苯酚加氢脱氧反应的转化率基本相同,而邻位取代苯酚的加氢脱氧反应活性最弱。邻位取代苯酚的加氢脱氧反应主要按2种途径进行:①苯酚直接脱氧;②苯酚先加氢再脱氧。但第二种途径可能会生成中间产物甲基环己烯,然后甲基环己烯迅速加氢生成甲基环己烷。邻位、对位取代苯酚加氢脱氧反应如图1、图2所示。

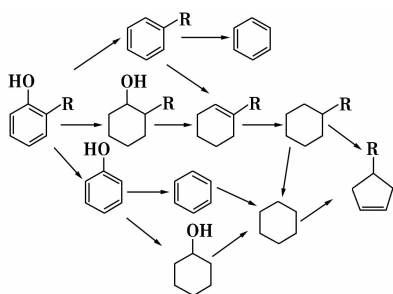


图1 邻位取代苯酚的加氢脱氧路径

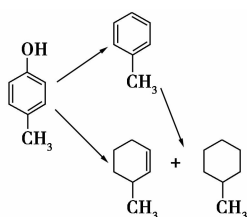


图2 对甲基苯酚加氢脱氧反应路径

IFP公司<sup>[8]</sup>通过等体积浸渍法制备了Ni-Mo-P/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,并用于含有大量脂肪酸甘油酯三脂和饱和脂肪酸的生物油的加氢脱氧。在300℃、5.0 MPa、氢油比为700、硫质量分数为5×10<sup>-5</sup>的条件下,在100 mL固定床反应器中,原料总转化率为100%,加氢脱氧产物收率达到了100%。Kong等<sup>[9]</sup>在温度为433 K的条件下,在固定床反应器中,使用Ni系催化剂进行环己酮的加氢脱氧。在低温条件下,Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂在加氢脱氧反应中显示了很低的活性,主要产物是环己醇。此外,还有少量羟醛缩合产物所形成的副产物。Ni/H-ZSM-5催化剂显示了对环己烷很高的选择性。

Zhao等<sup>[10]</sup>通过浸渍法制备了质量分数9.2%的Ni/HZSM-5(BET比表面积为383 m<sup>2</sup>/g)、质量分数7.0%的Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-5(BET比表面积为360 m<sup>2</sup>/g)、质量分数9.3%的Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-5(BET比表面积为351 m<sup>2</sup>/g)。经比较催化剂对苯酚加氢脱氧反应速率发现,由于Ni在Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-5催化剂中有较高的分散度,所以其有着比Ni/HZSM-5催化剂更高的催化活性。向载体HZSM-5中加入Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>引入了可以使酮类中间体稳定并抑制其加氢的Lewis酸。在Ni/HZSM-5催化剂作用下,环己酮脱氧反应速率略高。

### 2.2 硫化物催化剂

传统的过渡金属HDO催化剂主要包括Ni、Co、Mo、Ni-Mo、Co-Mo、Ni-W、Co-W等催化剂。2001年,一系列硫化型催化剂被投入到实际生产中。这些硫化物催化剂提供了高分散度的活性中心,显示了比传统的过渡金属HDO催化剂更好的活性<sup>[11]</sup>。

Chary等<sup>[12]</sup>研究了在接近一个大气压的H<sub>2</sub>气氛中,将硫化的CoMo/C、NiMo/C催化剂和CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂用于咪唑类化合物的加氢脱氧反应。结果表明,以活性炭为载体的催化剂比以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为载体的催化剂加氢脱氧活性高。其中甲基咪唑的加氢脱氧产物包括戊烯、戊烷、少量戊二烯的异构体;2,5-二甲基咪唑的加氢脱氧产物主要包括1-己烯、1,5-环己烯。

Victoria等<sup>[13]</sup>研究比较了非负载型MoP、MoS<sub>2</sub>和MoO<sub>x</sub>催化剂对于4-甲基苯酚的加氢脱氧性能。结果表明,低比表面积的MoP、MoS<sub>2</sub>和MoO<sub>x</sub>对于4-甲基苯酚加氢脱氧有很好的活性。除了MoO<sub>3</sub>以外,其他催化剂在反应条件下有很好的稳定性。MoO<sub>2</sub>和MoS<sub>2</sub>催化剂对于4-甲基苯酚的加氢脱氧反应有相似的很高的活性、选择性、转化率。MoP

显示出对于加氢产物具有最低的活性,然而对于加氢产物有着最高的选择性。

传统的硫化物催化剂如添加 Ni 助剂的  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂,已经被证实对加氢脱硫有良好的活性和选择性,这种催化剂同样对于加氢脱氧有良好的活性和选择性。因为热解油(如煤焦油等)中几乎不含硫,硫化剂(如  $\text{CS}_2$  或  $\text{H}_2\text{S}$ )必须被添加到反应器中,用来对催化剂进行充分地硫化。这个过程耗时长、容易产生  $\text{H}_2\text{S}$  气体、 $\text{H}_2$  量消耗较大,所以是不被人们所期望的。因此,对于生物热解油的 HDO 催化剂来说,不用进行硫化的催化剂才是未来的发展方向。

### 2.3 磷化物催化剂

相较于传统的硫化物 HDO 催化剂,磷化物催化剂更易制备、价格便宜、有较高的加氢脱氧活性,所以磷化物催化剂在工业生产中有着更好的发展前景。过渡金属磷化物催化剂已经广泛应用于低压条件下的连续加氢脱氧系统。但磷化物催化剂存在着暴露在空气中易氧化、稳定性差、遇水易失活等缺陷,有待进一步研究。

Wang 等<sup>[14]</sup> 制备了一种添加了乙酸钠纤维素(CA)的非负载型  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂,将其用于 4,6-二甲基二苯并噻吩的加氢脱氧。结果表明,在 483 K、3.0 MPa  $\text{H}_2$  压力下,加入 CA 的  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂与未加入 CA 的  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂相比,对于 4,6-二甲基二苯并噻吩加氢脱氧的转化率由 74.7% 上升到 87.7%。相较于  $\text{MoP}$  催化剂,加入 CA 的  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂对于 4,6-二甲基二苯并噻吩有更高的加氢脱氧活性。因此,加入 CA 的  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂是生物质热解油 HDO 催化剂未来的发展方向之一。在最近的研究中,已经将加入 CA 的  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂与加入 CA 的  $\text{MoP}$  催化剂用于 4-甲基苯酚(生物质热解油中的一类模型化合物)的加氢脱氧反应。

Yang 等<sup>[15]</sup> 将磷酸镍溶液浸渍介孔二氧化硅载体制备成催化剂前驱体,然后通过将前驱体还原的方法合成了一种新型加氢脱氧催化剂  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA}-15$  催化剂,并研究比较了  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA}-15$  催化剂和  $\text{Ni}/\text{SBA}-15$  催化剂对于油酸甲酯( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOCH}_3$ )加氢脱氧的催化活性。结果表明,在检测条件下,在  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA}-15$  催化剂作用下, $n-\text{C}18/n-\text{C}17$  的原子比率比在  $\text{Ni}/\text{SBA}-15$  催化剂作用下要高。在  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA}-15$  催化剂作用下,油酸甲酯同时发生脱氧反应和脱羧反应;在  $\text{Ni}/\text{SBA}-15$  催化剂作用下,油酸甲酯同时发生脱羧反应和裂化反应。由于对于长链

烷烃有很高的选择性,因此  $\text{Ni}/\text{SBA}-15$  催化剂被认为是一种用于生产绿色柴油很有前景的催化剂。

### 2.4 碳化物、氮化物催化剂

某些过渡金属碳化物( $\text{Mo}_2\text{C}$ 、 $\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{Ni}_4\text{C}$  等)、氮化物( $\text{Mo}_2\text{N}$ 、 $\text{W}_2\text{N}$ 、 $\text{Ni}_4\text{N}$  等),显示出了类似于贵金属催化剂( $\text{Pd}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Pt}$  等)的良好加氢脱氧活性和选择性。由于贵金属在价格上比较昂贵、来源匮乏,限制了其在工业上的广泛应用,而过渡金属则便宜易得,因此过渡金属碳化物或氮化物在工业上替代贵金属催化剂的应用上有着广泛的前景。另外,与传统的过渡金属硫化物催化剂相比,过渡金属碳化物、氮化物催化剂具有更优异的氢吸附、活化和转移能力。这使得它相较于现在工业上应用的 Co、Mo、Ni、W 系催化剂,对于杂原子氧的脱出选择性更高,使过程的耗氢量大大下降<sup>[16]</sup>。

Levy 等<sup>[17]</sup> 研究表明,碳化钨具有与贵金属相似的结构和催化特性,从而碳化物这一新型的催化剂逐渐引起了人们的重视。一些其他的过渡金属碳化物对于生物油加氢脱氧也有很好的活性和选择性。 $\text{Mo}_2\text{C}$  催化剂对于在  $\text{H}_2$  气氛中,植物油的加氢脱氧显示出了与贵金属催化剂相似的加氢脱氧活性和选择性。Qin 等<sup>[18]</sup> 研究发现, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}$ 、 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNT}$  催化剂对于植物油的加氢脱氧显示出了很高的活性。 $\text{Mo}_2\text{C}$  的高活性是源于均相碳在金属 Mo 晶格中的渗透,因而增大了金属原子 Mo-Mo 之间的距离,增加了 Mo 的费米能级中的 d 带电子密度。因此,使  $\text{Mo}_2\text{C}$  具有类似于铂族元素的一些性质。相比较 Pd 催化剂, $\text{Mo}_2\text{C}$  催化剂可以连续使用 16 h 而不失活,进而表明了  $\text{Mo}_2\text{C}$  催化剂比贵金属催化剂更加稳定。

Peter 等<sup>[19]</sup> 用  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$  晶体溶解在水中作为前驱体,将其浸渍载体  $\text{ZrO}_2$ ,然后将混合样品在 70℃ 的环境中干燥 12 h,得到  $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 。取质量分数 15%  $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$  样品在接近一个大气压的  $\text{N}_2$  气氛中加热到 200℃,然后再以 50 mL/min 速率的 20%  $\text{CH}_4$  和 80%  $\text{H}_2$  的混合气体中使温度以 50℃/min 的速率上升到 550℃ 并保持 4 h,从而用程序升温(TPR)法制备了  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$  催化剂,并将其用于 1-辛醇的加氢脱氧。研究表明, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$  催化剂在高于 280℃ 时,可以有效地催化 1-辛醇转化为辛烯和辛烷。在温度高于 280℃ 时,尽管  $\text{H}_2$  的压力很高,但催化剂具有很低的加氢活性,对于辛烯的选择性高达 25%。当温度高于 320℃ 时,由于  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$  催化剂同样具有较低的加氢活性,

苯酚可以直接脱氧生成苯。总体上来看,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$  催化剂对直接脱氧显示出了良好的选择性。

Anna 等<sup>[20]</sup>研究表明,由碳纳米纤维(CNF)负载的碳化钨对于脂肪酸的加氢脱氧显示出了很高的活性,产物主要是线性不饱和烃类。非负载型碳化钨对于含有2个碳或3个碳的含氧化合物的加氢脱氧显示出了较高的活性。碳纳米管(CNT)和活性炭(AC)负载的碳化钨常被用作生物油 HDO 催化剂,来制备生物柴油。此外,非负载型和负载型氮化钨已经用作木质素衍生物这一模型化合物的加氢脱氧。在最近的研究中, Sepulveda 等<sup>[21]</sup>报道了使用氮化钨来催化愈创木酚的加氢脱氧,这种催化剂显示出了对于苯酚很好的选择性。对于钨化氮来说,  $\text{Mo}_2\text{N}$  是具有最高活性的组合,相比较而言,其他  $\text{Mo}/\text{N}$  比率的组合活性较低。相比于在  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂作用下,愈创木酚通过连续地去甲基化/脱烷基生成苯酚的反应路径,在  $\text{Mo}_2\text{N}$  催化剂作用下,愈创木酚通过直接脱甲基化的反应路径生成苯酚,而没有生成邻苯二酚中间体。然而,在  $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的作用下,愈创木酚通过去甲基化生成了邻苯二酚。对于愈创木酚的加氢脱氧,  $\text{Mo}_2\text{N}$  催化剂总体上显示出了比常用的  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂有更好的转化率,产生更少的副产品(如环己烯和环己烷等)。

Jacques 等<sup>[22]</sup>制备了  $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{VN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂,并将其用于生物油的加氢脱氧。研究表明,  $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂相比  $\text{WN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{VN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂,对于油酸的加氢脱氧显示出了更好的性能。在  $380^\circ\text{C}$ 、 $8.35\text{ MPa}$   $\text{H}_2$  压力条件下,  $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂对于油酸加氢脱氧的转化率几乎达到了 100%,氧的脱除率达到了 100%,并且生成了大量的正构烷烃。实验结果显示了对于油酸的加氢脱氧烃化过程,  $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂可以反复使用 3~4 次。在  $\text{VN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂作用下,油酸发生了脱羧过程。  $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂对于菜籽油的加氢脱氧显示出了很高的除氧率(超过了 90%)。

### 3 贵金属催化剂

贵金属颗粒表面易吸附反应物,并且强度适中,可以形成中间“活性化合物”,具有很高的催化活性,是极佳的催化材料<sup>[23]</sup>。贵金属催化剂包括 Pt、Ru、Pd、Rh、Os、Ir 等贵金属非负载型催化剂以及贵金属负载型催化剂。在贵金属催化剂中, Pd 催化剂是应用较广泛的贵金属催化剂之一,其中负载型的

Pd 催化剂因其易回收、可循环使用、较高的催化活性和选择性,引起了广泛的关注。

Wildschut 等<sup>[24]</sup>研究了 2 种操作条件( $250^\circ\text{C}$ 、 $10.0\text{ MPa}$  和  $350^\circ\text{C}$ 、 $20.0\text{ MPa}$ )下,贵金属催化剂 Ru/C、Pt/C、Pd/C 在间歇反应器中催化生物油加氢脱氧。结果表明,贵金属催化剂在生物油加氢脱氧的程度和产率上都明显高于传统的  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  HDO 催化剂。Ru/C 的加氢脱氧活性最好,贵金属 HDO 催化剂进一步的研究方向是 Ru/C 催化剂。Chen 等<sup>[25]</sup>用含有 Ru 离子前体的水溶液浸渍载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、C,然后在  $120^\circ\text{C}$  环境中干燥 12 h,最后在  $500^\circ\text{C}$  空气中煅烧 6 h,制备了负载型 Ru HDO 催化剂,并将其用于生物油模型化合物丙酸的加氢脱氧。研究表明, Ru/C 催化剂 HDO 活性 > Ru/ZrO<sub>2</sub> 催化剂 HDO 活性 > Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 HDO 活性。随着温度的升高, Ru/C 催化剂的活性显著提高(丙酸的转化率由 27.9% 提高到 93.5%), Ru/C 催化剂对产物丙醇的选择性大幅下降(从 45.8% 下降到 2.7%),而对 C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub> 的烷烃的选择性大大增加。随着系统的总压从 2.0 MPa 升高到 9.6 MPa,丙酸的转化率由 46.5% 显著升高到 89.0%,甲烷、乙烷和丙醇的选择性显著增加,其中丙醇的选择性由 1.6% 增加到 3.2%。

在最新的研究中, Pt 或 Pd 与磷酸盐(如  $\text{NbOPO}_4$ )已经开始频繁联合使用。West 等<sup>[26]</sup>在 2008 年首次介绍了这种联合使用的加氢脱氧催化剂。在 528~568 K 的温度下,利用 Pt/NbOPO<sub>4</sub> 催化剂对呋喃类化合物的羟醛缩合产物进行加氢脱氧,得到了 *n*-烷烃的混合物。Xia 等<sup>[27]</sup>比较了不同载体负载的 Pd 催化剂对于 2-(3-氧代-1-丁烯基)呋喃的加氢脱氧性能。在 Pd/NbOPO<sub>4</sub>、Pt/NbOPO<sub>4</sub> 和 Pd/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 催化剂作用下, *n*-辛烷有很好的产率(大于 93%)。然而, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/H-ZSM-5 和 Ni/NbOPO<sub>4</sub> 催化剂显示出了很低的加氢脱氧活性。他们在气相系统中使用 Pd/NbOPO<sub>4</sub> 催化剂进行加氢脱氧实验,并取得很好的效果(在重时空速为  $1.2\text{ h}^{-1}$ 、温度为 443 K、 $\text{H}_2$  压力为 2.0 MPa 的条件下, *n*-辛烷的产率大于 90%)。

近年来,针对生物油中主要的含氧模型化合物(如苯酚、酯类等) HDO 催化剂的研究已经日趋成熟。朱俊华等<sup>[28]</sup>制备了 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/MgO、Pd/HT 催化剂,并研究了它们对于模型化合物苯酚加氢的性能。苯酚加氢过程首先生成 1-羟基环己烯,1-羟基环己烯不稳定,继续加氢生成环己酮或者环己醇。

环己酮是苯酚加氢过程中的中间产物,是一种良好的工业溶剂。环己酮继续加氢可以生成中间产物环己醇。环己醇再加氢生成环己烷。由于苯酚加氢生成环己醇较困难,所以工业上苯酚轻度加氢的产物一般是环己酮,而苯酚深度加氢的产物则是环己烷。研究表明,在相同条件下, Pd/HT(水滑石) 催化剂对苯酚的转化率最高,对于环己酮的选择性最好。苯酚加氢过程如图 3 所示。

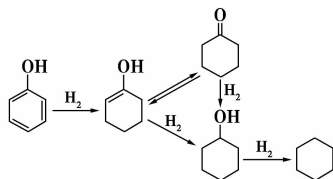


图 3 苯酚加氢过程示意图

#### 4 其他类型催化剂

一些金属氧化物对于生物油加氢脱氧模型化合物也有很好的活性。王欣等<sup>[29]</sup>采用了热沉淀法制备了 Ni(Co)-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,以生物油中典型的含氧化合物乙酸作为模型化合物,在常压、H<sub>2</sub> 气氛下,在固定床反应器中,以 10℃/min 的速率从室温程序升温到 400℃,并在此温度下用氢气还原 3 h, 然后进行催化剂的评价实验。结果表明,助剂 Ni 的加入有助于提高 Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂加氢脱氧活性; Ni-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化活性比 Co-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化活性更高。

#### 5 结语

生物油由于具有来源广泛、循环周期短、成本低等优势,因而作为一种新型清洁能源越来越受到人们的关注。但因其含氧量较高,导致热值低、稳定性差,需要使用催化剂通过加氢脱氧反应来降低油品中氧含量,以提高油品质量。因此,各国正在尝试研制具有高活性、高选择性、低成本的 HDO 催化剂,使其在工业生产中得以广泛使用。

对于生物油 HDO 催化剂,一般来说,贵金属催化剂的加氢脱氧活性比过渡金属催化剂要高,并且催化剂性能更加稳定。但贵金属催化剂价格昂贵,不适合在工业上大规模生产。因此,研究一种可以替代贵金属催化剂的过渡金属催化剂,是高催化活性、低成本催化剂的发展趋势。硫化物催化剂虽然也具有非常高的催化活性,但其制备过程需要进行预硫化、过程烦琐、耗时较长、H<sub>2</sub> 量消耗大,并且在制

备过程中易产生大量有害气体 H<sub>2</sub>S,所以限制了其在工业上的应用。关于磷化物 HDO 催化剂报道不多,还有待进一步研究。有报道说,某些过渡金属碳化物(如 W<sub>2</sub>C、Mo<sub>2</sub>C)有着与贵金属相似的电子结构和催化活性,可以替代贵金属催化剂。另外,碳化物催化剂比贵金属催化剂更为稳定。因此,过渡金属碳化物催化剂将会成为生物油 HDO 催化剂未来的重要发展方向。

#### 参考文献

- [1] 桑小义,李会峰,李明丰,等. 含氧化合物加氢脱氧研究进展[J]. 石油化工,2014,43(4):466-473.
- [2] 王威燕. 生物油中含氧化合物加氢脱氧新型催化剂的制备、表征及性能研究[D]. 湘潭:湘潭大学,2011.
- [3] 王威燕,杨运泉,童刚生,等. 生物油加氢脱氧研究进展[J]. 工业催化,2009,17(5):7-14.
- [4] Tang Y, Yu W, Mo L, et al. Upgrading of the liquid fuel from fast pyrolysis of biomass over MoNi/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. Applied Energy, 2010, 87(9):2886-2891.
- [5] 董广达. 加氢脱氧法制备第二代生物柴油[D]. 北京:北京化工大学,2013.
- [6] Graca I, Lopes J M, Cerqueira H S, et al. Bio-oils upgrading for second generation biofuels[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2012, 52(1):275-287.
- [7] Furimsky E. Catalytic hydrodeoxygenation[J]. Applied Catalysis A, 2000, 199(2):147-190.
- [8] 多丁,伯尼,查普斯. 使用基于镍和钨的催化剂以受限制的脱羧转化率将源于可再生来源的原料加氢脱氧的方法:CN, 101831315[P]. 2010-03-02.
- [9] Kong X J, Lai W C, Tian J, et al. Efficient hydrodeoxygenation of aliphatic ketones over an alkali-treated Ni/HZSM-5 catalyst[J]. Chem Cat Chem, 2013, 5(7):2009-2014.
- [10] Zhao C, Kasakov S, He J Y, et al. Comparison of kinetics, activity and stability of Ni/HZSM-5 and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-5 for phenol hydrodeoxygenation[J]. Journal of Catalysis, 2012, 296:12-23.
- [11] Eijsbouts S, Mayo S W, Fujita K. Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application[J]. Applied Catalysis A, 2007, 322(S1):58-66.
- [12] Chary K V, Rama R K, Muralidhar G, et al. Hydrodeoxygenation of furan by carbon supported molybdenum sulphide catalysts[J]. Carbon, 1991, 29(3):478-479.
- [13] Victoria M L, Kevin W, Smith J. Hydrodeoxygenation of 4-methylphenol over unsupported MoP, MoS<sub>2</sub>, and MoO<sub>x</sub> catalysts[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(9):4728-4737.
- [14] Wang R, Smith K J. Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over high surface area metal phosphides[J]. Applied Catalysis A, 2009, 361(1/2):18-25.
- [15] Yang Y X, Cristina O H, Victor A P O, et al. Ni<sub>2</sub>P/SBA-15 as a hydrodeoxygenation catalyst with enhanced selectivity for the conversion of methyl oleate into n-octadecane[J]. ACS Catalysis, 2012, 2(4):592-598.

要由葡萄糖或半乳糖组成,而杂多糖的单糖种类主要包括木糖、葡萄糖、甘露糖、半乳糖、岩藻糖和阿拉伯糖。不同种类的灵芝多糖的单糖组成存在差异性, Yang 等<sup>[6]</sup>用高效液相色谱法分析得出赤灵芝多糖主要是由木糖、果糖、葡萄糖、蔗糖和麦芽糖 5 种糖组成,其相对摩尔比为 0.4%:14.4%:12.8%:0.7%:50.9%,而 Chen 等<sup>[7]</sup>测得黑灵芝多糖仅是由葡萄糖、半乳糖和甘露糖组成,其相对摩尔比为 68.3%:17.8%:13.9%。除了单糖组成不同以外,不同种类的灵芝多糖的相对分子质量差别也很大,从  $10^3$  Da 到  $10^6$  Da 不等, Ye 等<sup>[8]</sup>利用凝胶柱层析法测得赤灵芝子实体的一种多糖的相对分子质量为  $7 \times 10^3$  Da,而 Huang 等<sup>[9]</sup>用同样的方式测得赤灵芝多糖的相对分子质量却达到  $2.5 \times 10^6$  Da。此外,灵芝多糖的单糖连接方式也随着多糖种类的不同差异很大,绝大多数单糖以  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6)、 $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3)、 $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 6)或 $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)为主链连接方式,侧链的种类和结构差别很大。黄静涵等<sup>[10]</sup>运用 DEAE-Sephadex A25 离子色谱和 Sepharose CL-6B 凝胶色谱分离纯化得到一种新的灵芝多糖,并对该多糖的连接方式进行了分析,结果表明,该灵芝多糖具有一条以  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3)键合的吡喃葡萄糖主链,同时存在  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3)-阿拉伯糖、 $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-半乳糖、 $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 2)-木糖和 $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6)-葡萄糖的分支残基。

上述灵芝多糖的单糖组成、分子质量范围、糖苷

键的类型等,仅是对灵芝多糖的低级结构分析。而灵芝多糖的高级结构包括二级结构、三级结构和四级结构。多糖的二级结构一般指多糖主链间以氢键为主要次级键而形成的有序结构;另外,以二级结构为基础,通过糖单元间非共价键的相互作用而形成粗大且有序的构象即为多糖的三、四级结构<sup>[11]</sup>。研究灵芝多糖的高级结构相当困难,目前研究灵芝多糖高级结构的方法主要有化学分析法、光谱分析法和生物学分析方法,何晋浙等<sup>[12]</sup>利用刚果红多糖混合液在碱性溶液中波长的红移变化对灵芝多糖的三螺旋体结构进行分析研究,由于灵芝三螺旋体结构会导致刚果红多糖混合液在碱性溶液中紫外光谱发生位移变化,因此实验测得在 0.2 mol/L NaOH 中,刚果红溶液波长在 500 nm 处,刚果红-多糖混合液波长在 518 nm 处,紫外波长发生了 18 nm 的位移;随着 NaOH 浓度增加到 0.6 mol/L,多糖的三螺旋体结构被破坏,红移消失,说明由于碱浓度的增加,多糖结构从三螺旋体有序结构被破坏至无序结构,这也是一个典型的  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3)-葡萄糖的三螺旋体结构性质。

## 2 灵芝多糖的提取方法

### 2.1 热水提取法

灵芝多糖微溶于常温水,易溶于热水,但不溶于有机溶剂如乙醇、醚等,利用多糖的这一性质,就能

稀有金属材料与工程,2012,41(1):184-188.

- (上接第 54 页)
- [16] 刘武灿,何兴娇,卢春山. 金属碳化物/氮化物催化剂加氢性能的研究[J]. 工业催化,2005,13(3):1-5.
- [17] Levy R B, Boundart M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis[J]. Science,1973,181(4099):547-549.
- [18] Qin Y, Chen P, Duan J Z. Carbon nanofibers supported molybdenum carbide catalysts for hydrodeoxygenation of vegetable oils[J]. RSC Advances,2013,3(38):17485-17491.
- [19] Peter M M, Hudson W P, Jan-Dierk G, et al. Activity and stability of  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$  as catalyst for hydrodeoxygenation of mixtures of phenol and 1-octanol[J]. Journal of Catalysis,2015,328:208-215.
- [20] Anna L J, Robert W G, Jelmer D. Carbon nanofiber supported transition-metal carbide catalysts for the hydrodeoxygenation of guaiacol[J]. Chem Cat Chem,2013,5(10):2964-2972.
- [21] Sepulveda C, Leiva K, Garcia R, et al. Hydrodeoxygenation of 2-methoxyphenol over  $\text{Mo}_2\text{N}$  catalysts supported on activated carbons[J]. Catalysis Today,2011,172(1):232-239.
- [22] Jacques M, Hardi S, Ajay D, et al. Hydrodeoxygenation of oleic acid and canola oil over alumina-supported metal nitrides[J]. Applied Catalysis A: General,2010,382(2):176-180.
- [23] 卢雯婷,陈敬超,冯晶,等. 贵金属催化剂的应用研究进展[J].
- [24] Wildschut J, Mahfud F H, Venderbosch R H, et al. Hydrotreatment of fast pyrolysis oil using heterogeneous noble-metal catalysts[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research,2009,48(23):10324-10334.
- [25] Chen L G, Zhu Y L, Zheng H Y, et al. Aqueous-phase hydrodeoxygenation of carboxylic acids to alcohols or alkanes over supported Ru catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis A,2011,351:217-227.
- [26] West R M, Liu Z Y, Peter M, et al. Liquid alkanes with targeted molecular weights from biomass-derived carbohydrates[J]. Chem Sus Chem,2008,1(5):417-424.
- [27] Xia Q N, Cuan Q, Liu X H, et al. Pd/NbOPO<sub>4</sub> multifunctional catalyst for the direct production of liquid alkanes from aldol adducts of furans[J]. Angewandte Chemie International Edition,2014,53(37):9755-9760.
- [28] 朱俊华,丁洁莲,曾崇余. 载体对钨催化剂催化苯酚加氢制环己酮性能的影响[J]. 催化学报,2007,28(5):441-445.
- [29] 王欣,张舜光,侯凯湖. 非负载 Ni(Co)-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米催化剂的制备及其生物油模型化合物加氢脱氧性能研究[J]. 分子催化,2010,24(2):153-157. ■