

脂肪酸甲酯加氢脱氧和加氢脱氮制备生物烷烃

孙培永¹, 李梦晨², 周玉鹏¹, 张胜红^{1*}, 姚志龙¹

(1. 北京石油化工学院 恩泽生物质精细化工北京市重点实验室, 北京 102617; 2. 中国石油天然气集团公司石油化工研究院, 北京 102206)

摘要: 以源于废弃油脂的脂肪酸甲酯 (FAMEs) 为原料, 以 NiMo/Al₂O₃ 为催化剂, 采用加氢脱氧和加氢脱氮两步法制备生物烷烃并对反应工艺进行了优化。结果表明, 加氢脱氧的最佳反应条件为: 反应温度 380 °C、氢气压力 2 MPa、氢气和 FAMEs 体积比为 1000, 空速 1 h⁻¹; 加氢脱氮的最佳反应条件为: 反应温度 310 °C、氢气压力 2 MPa、氢气和烷烃体积比为 2000, 空速 0.25 h⁻¹。在该优化反应条件下, 硫化后的 NiMo/Al₂O₃ 催化 FAMEs 加氢脱氧能够获得正构烷烃质量分数高于 97% 的生物烷烃, 所得产品采用 NiMo/Al₂O₃ 催化剂进行二次加氢脱氮能够进一步移除超过 90% 的含氮化合物。硫化后的 NiMo/Al₂O₃ 催化剂在 FAMEs 加氢脱氧反应中具有良好的结构稳定性和抗积碳性能, 使用 1000 h 后其晶相结构无明显改变且表面积碳量仅为 3.18%。

关键词: 脂肪酸甲酯; 生物烷烃; NiMo/Al₂O₃; 加氢脱氧; 加氢脱氮; 催化技术

中图分类号: TQ 644.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2018) 12-2052-06

Preparation of Bio-paraffins via Catalytic Hydrodeoxygenation of Fatty Acid Methyl Esters and Subsequent Hydrodenitrogenation

SUN Pei-yong¹, LI Meng-chen², ZHOU Yu-peng¹, ZHANG Sheng-hong^{1*}, YAO Zhi-long¹

(1. Beijing Key Laboratory of Enze Biomass Fine Chemicals, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China; 2. Petrochemical Research Institute of CNPC, Beijing 102206, China)

Abstract: Bio-paraffins were prepared by an integrated process combining hydrodeoxygenation (HDO) of fatty acid methyl esters (FAMEs) and subsequent hydrodenitrogenation (HDN) over NiMo/Al₂O₃ catalyst, in which, the FAMEs were derived from waste cooking oils. The reaction conditions were optimized. Optimum reaction conditions of HDO were as follows: temperature 380 °C, hydrogen pressure 2 MPa, hydrogen/FAMEs volume ratio 1000, space velocity 1 h⁻¹. Under these optimum conditions, presulfided NiMo/Al₂O₃ catalyst could convert FAMEs to bio-paraffins with an overall selectivity of normal alkanes above 97%. The subsequent HDN reaction over NiMo/Al₂O₃ catalyst could remove more than 90% nitrogen-containing impurities in these bio-paraffins under the optimum conditions of temperature 310 °C, hydrogen pressure 2 MPa, hydrogen/paraffin volume ratio 2000, space velocity 0.25 h⁻¹. In addition, the presulfided catalyst showed enough structural stability and high resistance to coke formation in the HDO. After this catalyst was used for 1000 h, its crystal structure did not change significantly and the deposited carbon amount was only 3.18%.

Key words: fatty acid methyl ester; bio-paraffin; NiMo/Al₂O₃; hydrodeoxygenation; hydrodenitrogenation; catalysis technology

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (21703012); Scientific Research Project of Beijing Municipal Commission of Education (KZ 201010017001 and KM 201610017003)

收稿日期: 2018-04-06; 定用日期: 2018-06-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180243

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21703012); 北京市教育委员会科技计划项目 (KZ 201010017001, KM 201610017003)

作者简介: 孙培永 (1979—), 男, 博士, 讲师。联系人: 张胜红 (1982—), 男, 博士, 副教授, 电话: 010-81292304, E-mail: zshong@bipt.edu.cn。

液体石蜡, 俗称“白油”或矿物油, 由 $C_{10}\sim C_{18}$ 正构烷烃组成, 具有低熔点、低黏度和热稳定性好^[1]等优点。液体石蜡是一种重要的化工原料, 在分散、萃取、乳化和相变储能方面具有广泛应用, 同时也用作生产氯化石蜡的原料及食品、药品和化妆品的添加剂^[2-4]。目前, 国内液体石蜡主要源于煤油和柴油馏分的异丙醇尿素脱蜡或分子筛脱蜡, 产品中正构烷烃的含量较低, 并且往往含有芳烃、碱性氮和含硫化合物等杂质, 影响下游产品品质, 因此需要对产品进行加氢精制和除杂^[5]。

随着人们对能源、环境和可持续发展的关注, 寻求可再生的原料生产高品质的液体石蜡日益受到重视。其中, 植物油具有天然的长碳链结构, 经加氢脱氧 (HDO) 能够获得一系列的 $C_{12}\sim C_{22}$ 正构烷烃, 是一种制备液体石蜡的可再生碳源。在 $320\sim 380\text{ }^\circ\text{C}$ 、2 MPa 以上氢气压力和足够高的氢气/油脂物质的量比 (通常大于 20 : 1) 下, NiMo/Al₂O₃、CoMo/Al₂O₃ 和 NiW/Al₂O₃ 催化剂均能够高选择性地催化油脂及其衍生物加氢脱氧、脱羧或脱羰制备生物烷烃^[6-9]。但国内可食用植物油产量尚不足以满足民众日益增长的生活消费需求, 且非食用植物油的产量暂未形成规模, 以源于废弃油脂 (“地沟油”等) 的脂肪酸甲酯 (FAMES) 为原料制备液体石蜡将是一个现实选择。

硫化后的 NiMo/Al₂O₃ 催化剂 (NiMoS/Al₂O₃) 能够高效催化 FAMES 加氢脱氧制备生物烷烃, 产品中正构烷烃的收率可达 96.8%^[10], 并且在反应气中引入适量硫化氢^[11]或二甲基二硫醚^[12]能够显著提高催化剂的使用寿命。反应路径和机制的相关研究^[11,13]表明, FAMES 倾向于在催化剂表面的酸性位点水解, 生成的脂肪酸首先脱去一分子水形成烯醇式吸附物种, 然后脱水生成烯烃并继续加氢为正构烷烃。在前期工作中^[14-16], 本课题组初步考察了镍基催化剂上 FAMES 加氢饱和、加氢脱氧的反应工艺和热力学, 实现了不饱和 FAMES 向生物烷烃的转化。但所得产品因含有非碱性氮而略呈黄色, 并且在紫外光照射下能够产生显著的荧光, 影响其应用。

为进一步提高生物烷烃的品质, 消除其显色和荧光现象, 本文以源于废弃油脂的 FAMES 为原料, 采用加氢脱氧和加氢脱氮两步法直接制备正构生物烷烃, 优化了反应工艺并考察了 NiMoS/Al₂O₃ 催化剂的稳定性, 以期为废弃油脂及其衍生物制备正构烷烃整套反应技术的开发和应用提供基础数据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

拟薄水铝石 Al₂O₃·nH₂O ($n=0.08\sim 0.62$), 工业

品, 中国石油化工股份有限公司催化剂长岭分公司; 四水钼酸铵 [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]、六水硝酸镍 [Ni(NO₃)₂·6H₂O]、氧化镍和二硫化碳, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 氢气(H₂)和氮气(N₂), 体积分数均不低于 99.999%, 北京市联鑫旺工贸有限公司; 惰性玻璃珠 (直径为 0.8~1.0 mm), 深圳市石力表面处理材料有限公司。

KLCP-2010 微型固定床反应装置, 北京昆仑永泰科技有限公司; GC-2010 型气相色谱仪, 日本 Shimadzu 公司; XRD 7000 型 X 射线多晶衍射分析仪, 日本 Shimadzu 公司; Autosorb iQ 型比表面积及孔径分析仪, 美国 Quantachrome 公司; SDT-650 型热重-差热分析仪, 美国 Thermo 公司; Axiosmax 型 X 射线荧光光谱仪, 荷兰 PANalytical 公司; SYD-0168 型石油产品色度测定仪, 上海昌吉地质仪器有限公司; TU-1950 型紫外-可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司。

1.2 制备

1.2.1 原料预处理

FAMES 工业品含有大量的不饱和甲酯, 在加氢脱氧反应中容易聚合结焦导致催化剂床层堵塞^[17], 需要预先进行加氢饱和。FAMES 采用和文献^[15]相同的方法进行加氢饱和, 所得产品中硬脂酸甲酯和棕榈酸甲酯的质量分数分别为 71.12%和 24.32%。

1.2.2 催化剂制备

NiMo/Al₂O₃ 催化剂采用浸渍法制备。首先将一定质量的拟薄水铝石和氧化镍在质量分数为 10% 的硝酸作用下混捏挤条 (控制 Al₂O₃ 和 NiO 的质量比为 7 : 3), 120 °C 烘干并在 540 °C 的马弗炉中焙烧 4 h, 冷却后切成直径为 2 mm、长度为 4 mm 的载体条; 然后将上述载体条浸渍于硝酸镍和钼酸铵的水溶液 (二者的质量分数分别为 10%和 12%) 中, 室温浸渍 12 h 后沥干; 所得固体在 80 °C 烘干, 并在 540 °C 马弗炉中继续焙烧 4 h, 得到 NiMo/Al₂O₃ 催化剂。

1.3 催化剂表征

NiMo/Al₂O₃ 催化剂的比表面积采用 Autosorb-iQ 物理吸附仪进行测定, 样品在 300 °C 真空脱气后, 降温至 -196 °C 进行氮气物理吸附。催化剂的组成采用 Axiosmax 型 X 射线荧光光谱仪进行测定, 操作电压和电流分别为 30 kV 和 133 mA。还原及与硫化后催化剂的晶体结构采用 XRD-7000 型 X 射线衍射仪进行分析 (测试条件: Cu K_α, $\lambda = 0.1542\text{ nm}$, 40 kV, 40 mA), 扫描速率为 4(°)/min。

1.4 反应性能评价

FAMES 加氢脱氧制备生物烷烃在固定床微型反应器内进行, 反应管内径为 20 mm, 长度为 400 mm。

10 g NiMo/Al₂O₃ 催化剂经 20 g 惰性玻璃珠稀释后, 首先采用 CS₂ 质量分数为 1% 的 CS₂/H₂ 气流在 320 °C 进行还原和预硫化 4 h, 制得 NiMoS/Al₂O₃, 然后切入 H₂ 和 CS₂ 质量分数为 1% 的 FAMEs 物料进行反应。典型的反应条件: 温度为 380 °C、氢气压力为 2 MPa、氢气和 FAMEs 体积比为 1000、FAMEs 空速为 1 h⁻¹。反应产物经冷凝和气液分离后, 采用配有 HP-5ms 毛细管色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 的气相色谱仪进行分析。其中, FAMEs 的转化率 (*X*) 定义为转化的 FAMEs 的物质的量与其进料物质的量之间的比值^[12], 烷烃、脂肪醇和脂肪酸的选择性 (*S*) 则表示为液相产物中对应组分的质量分数^[13]。

NiMo/Al₂O₃ 催化生物烷烃加氢脱氮的反应性能采用和 FAMEs 加氢脱氧相同的反应装置进行评价。NiMo/Al₂O₃ 催化剂首先在 2 MPa 氢气压力和 450 °C 条件下还原 3 h, 然后调节到温度为 310 °C、氢气压力为 2 MPa、氢气和烷烃体积比为 2000 且烷烃空速为 0.25 h⁻¹ 的条件下进行加氢脱氮反应。生物烷烃因含有微量非碱性氮而显色, 其具体含氮量采用样品的色度进行半定量分析; 在加氢脱氮反应中, FAMEs 加氢脱氧产品的颜色最深, 基于《石油产品色度测定法 (SH/T 0168—92)》国标测得其色度为 10 号。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

氮气物理吸附实验结果表明, 焙烧后的 NiMo/Al₂O₃ 催化剂的比表面积为 93 m²/g, 孔体积为 0.29 cm³/g。XRF 元素分析结果显示, 催化剂中 NiO、MoO₃ 和 Al₂O₃ 的质量分数分别为 22.29%、7.34% 和 70.37%, 对应 Ni、Mo 和 Al 的物质的量比为 5.85 : 1.00 : 27.10。NiMo/Al₂O₃ 经 H₂ 还原和 CS₂/H₂ 硫化还原后, 其晶相结构采用 XRD 技术进行分析, 结果如图 1 所示。

还原态 NiMo/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 曲线在 2θ 为 44.4°、51.8° 和 76.3° 处出现明显的衍射峰, 分别对应于金属 Ni (JCPDS 04-0850) (111)、(200) 和 (220) 晶面。而新鲜的 NiMoS/Al₂O₃ 催化剂则在 2θ 为 21.8°、31.1°、37.8°、44.3°、49.7° 和 55.2° 等处观察到对应于 Ni₃S₂ (JCPDS 44-418) 的特征衍射峰, 同时在 2θ 为 14.4°、32.7° 和 39.5° 处出现了归属于 MoS₂ (JCPDS 37-1492) 的衍射峰。但上述两个催化剂的 XRD 谱图中均未出现 NiO、MoO₃ 或 MoO₂ 的衍射峰, 表明还原态 NiMo/Al₂O₃ 中的 Ni 主要以金属 Ni 的形式存在, 而预硫化的 NiMoS/Al₂O₃ 中 Ni 和 Mo 分别以 Ni₃S₂ 和 MoS₂ 的形态存在。

2.2 FAMEs 加氢脱氧工艺的优化

2.2.1 氢气压力优化

NiMoS/Al₂O₃ 催化 FAMEs 加氢脱氧的反应工艺采用单一变量法进行优化, 主要考察了氢气压力 (*p*)、氢酯体积比 [*V*(H₂)/*V*(FAMEs)]、反应温度和空速 (WHSV)。在反应温度为 380 °C、氢酯体积比为 1000、WHSV 为 1 h⁻¹ 的条件下 (实验方法同 1.4 节), 氢气压力对 FAMEs 加氢脱氧反应活性和产物选择性的影响如图 2 所示。

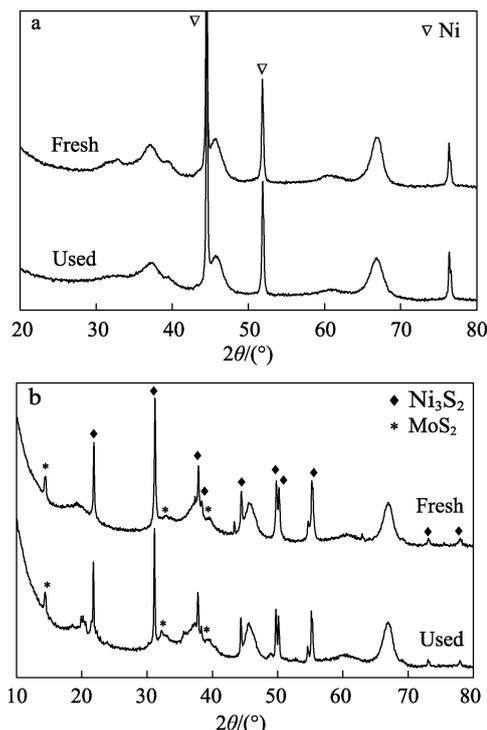


图 1 (a) NiMo/Al₂O₃ 和 (b) NiMoS/Al₂O₃ 的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of (a) NiMo/Al₂O₃ and (b) NiMoS/Al₂O₃ catalysts

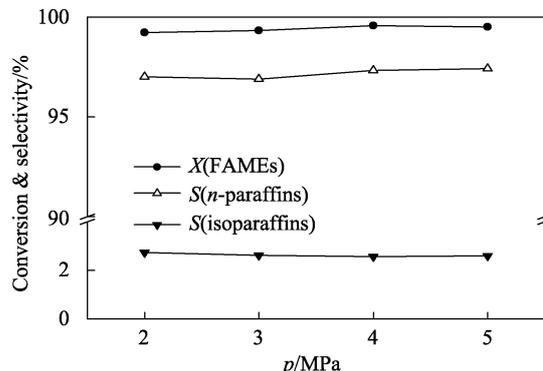


图 2 氢气压力对 FAMEs 加氢脱氧反应的影响
Fig. 2 Effect of hydrogen pressure on the hydrodeoxygenation of FAMEs

由图 2 可知, 随氢气压力从 2 MPa 增加到 5 MPa, FAMEs 的转化率从 99.22% 缓慢增加到 99.56%, 正构烷烃选择性从 97.01% 增加到 97.42%, 异构烷烃的选择性则从 2.74% 略微下降为 2.60%。

以上数据表明, 在选定的反应条件下, 氢气压力对 FAMEs 加氢脱氧反应的影响较小。

2.2.2 氢酯体积比优化

在反应温度 380 °C、氢气压力 2 MPa 和 WHSV 为 1 h⁻¹ 的反应条件下 (实验方法同 1.4 节), 考察了氢酯体积比对 FAMEs 转化率和产物选择性的影响, 结果如图 3 所示。

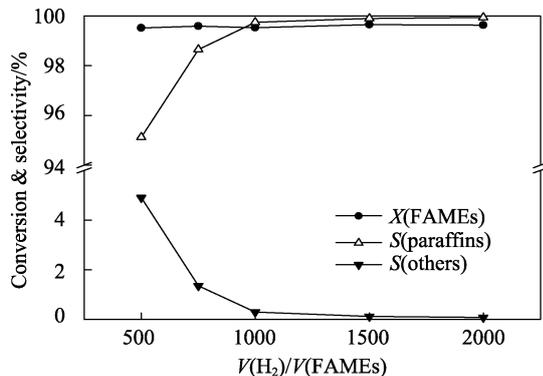


图 3 氢酯体积比对 FAMEs 加氢脱氧反应的影响

Fig. 3 Effect of $V(H_2)/V(FAMEs)$ on the hydrodeoxygenation of FAMEs

由图 3 可知, 氢酯体积比从 500 增加到 2000 时, FAMEs 转化率基本维持在 99.5%, 但生物烷烃的总选择性却从 95.12% 上升到 99.94%。在氢酯体积比为 1000 时, 生物烷烃的总选择性达到了 99.74%, 氢酯体积比继续增加到 2000 时, 生物烷烃的总选择性缓慢提高到 99.94%。相应地, 脂肪酸、脂肪醇等含氧化物的选择性则快速地从 4.88% 降低到 0.28%。以上数据表明, 氢酯体积比低于 1000 时, 能够显著影响 NiMoS/Al₂O₃ 催化剂的加氢活性和产物选择性。综合考虑生物烷烃的选择性和实际生产中氢气循环的能耗, 氢酯体积比为 1000 是最适宜选择。

2.2.3 反应温度

在氢气压力为 2 MPa、氢酯体积比为 1000、WHSV 为 1 h⁻¹ 的反应条件下 (实验方法同 1.4 节), 考察了反应温度对 FAMEs 加氢脱氧反应性能的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, 反应温度从 320 °C 上升到 380 °C 时, FAMEs 的转化率从 87.36% 逐渐提高到 99.53%, 生物烷烃的选择性从 98.02% 缓慢升高到 99.72%, 脂肪酸等反应中间产物的选择性则从 1.98% 降低为 0.28%。这表明相对高的反应温度能够促进 FAMEs 的催化转化和中间产物的持续加氢, 有利于提高生物烷烃的总收率。

2.2.4 反应空速优化

在反应温度为 380 °C、氢气压力为 2 MPa、氢酯体积比为 1000 的条件下 (实验方法同 1.4 节), 考察了 FAMEs 进料空速对转化率和产物分布的影响, 结果如图 5 所示。

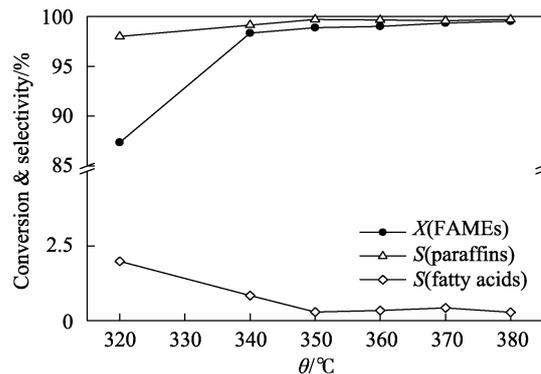


图 4 反应温度对 FAMEs 加氢脱氧反应的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on the hydrodeoxygenation of FAMEs

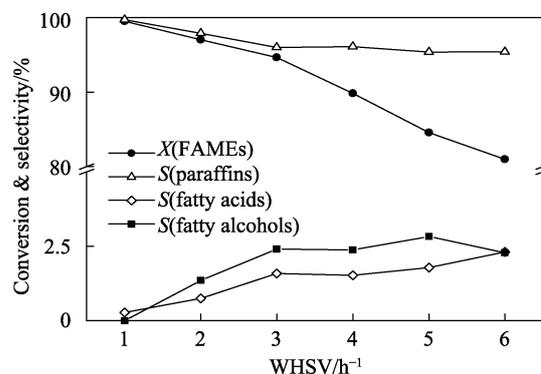


图 5 FAMEs 空速对其加氢脱氧反应的影响

Fig. 5 Effect of space velocity on the hydrodeoxygenation of FAMEs

由图 5 可知, 随反应空速从 1 h⁻¹ 提高到 6 h⁻¹, FAMEs 的转化率从 99.53% 快速下降到 80.97%, 生物烷烃的选择性从 99.72% 缓慢降低到 95.42%, 而脂肪酸及脂肪醇的选择性则分别从 0.28% 和 0 上升到 2.31% 和 2.28%。这表明低的空速更有利于脂肪酸和脂肪醇等中间产物向烷烃的转化, 这与油脂分子经由脂肪酸、脂肪醇和 α -烯烃等中间产物生成烷烃的反应路径^[18-19]吻合。

2.3 NiMoS/Al₂O₃ 催化剂的稳定性测试

在优化的反应条件 (反应温度 380 °C、氢气压力 2 MPa、氢酯体积比 1000 和 WHSV 为 1 h⁻¹) 下考察了 NiMoS/Al₂O₃ 催化 FAMEs 加氢脱氧反应的稳定性, 结果如图 6 所示。

由图 6 可知, 在初始的 200 h 内, FAMEs 的转化率维持在 99.9% 以上, 随反应时间的延长略有降低, 并在 450 h 下降为 98.4%; 在反应温度下, 采用氢气原位再生后, FAMEs 的转化率又恢复到 99.8% 并继续维持了近 350 h, 随后略微降低, 但反应 1000 h 后 FAMEs 的转化率仍然保持在 98.3% 以上; 同时, 生物烷烃产品中正构烷烃的选择性基本维持在 97% 以上。以上数据表明, NiMoS/Al₂O₃ 催化剂在 FAMEs 加氢脱氧制备生物烷烃过程中具有足够长的使用寿命和潜在的工业应用前景。

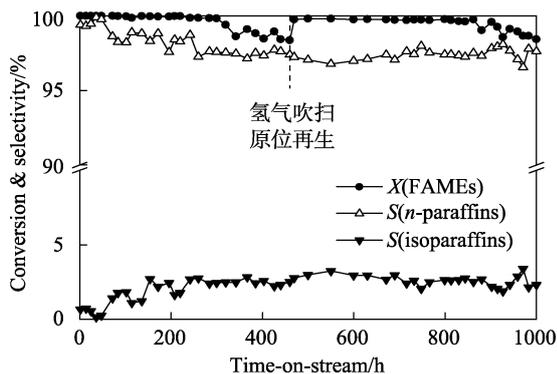


图 6 NiMoS/Al₂O₃ 催化 FAMES 加氢脱氧反应的稳定性
Fig. 6 Stability of NiMoS/Al₂O₃ catalyst in hydrodeoxygenation of FAMES

为进一步分析催化剂的结构稳定性和表面积碳量,对反应 1000 h 后的 NiMoS/Al₂O₃ 催化剂分别进行了 XRD 和 TG 分析,结果如图 1b 和图 7 所示。由图 1b 可知,和硫化后的新鲜催化剂相比,反应后催化剂的 XRD 谱图未发生明显改变,证实长周期反应后催化剂中的 Ni 和 Mo 仍然分别以 Ni₃S₂ 和 MoS₂ 的形态存在, NiMoS/Al₂O₃ 催化剂在 FAMES 加氢脱氧反应中具有良好的结构稳定性。由图 7 可知,反应 1000 h 后在氮气氛围中冷却催化剂,其表面的积碳量(350~550 °C 内的失重)仅有 3.18%,表明 FAMES 加氢脱氧反应中 NiMoS/Al₂O₃ 催化剂表面未形成明显的积碳,这与催化剂的长周期反应稳定性吻合。若对上述催化剂在反应条件下进行氢气吹扫再生,其表面的积碳量(350~550 °C 内的失重)进一步降低为 1.45%,表明氢气原位再生能够部分消除催化剂表面的沉积物种,与稳定性实验中采用氢气原位再生能够提高催化剂活性的实验结果(见图 6)一致。

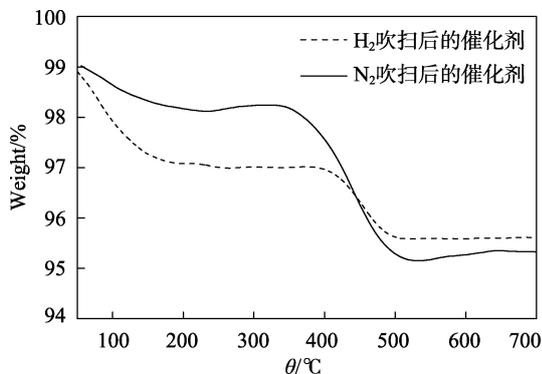


图 7 反应 1000 h 后 NiMoS/Al₂O₃ 催化剂的热重曲线
Fig. 7 TG curves of used NiMoS/Al₂O₃ catalyst after reaction for 1000 h

2.4 生物烷烃加氢脱氮

尽管 NiMoS/Al₂O₃ 能够催化 FAMES 加氢脱氧高收率地制备生物烷烃,但所得产品呈现黄色并且在

紫外光的照射下能够发射明显的荧光,影响其下游应用和后续产品的品质。究其原因,可能源于植物油脂和绿叶蔬菜一起煎炒烹炸过程中,植物油脂吸收脂溶性的叶绿素等色素并在后续的酯交换过程中进一步带入 FAMES 中,而叶绿素碎片中的吡咯类物质在 NiMoS/Al₂O₃ 催化 FAMES 加氢脱氧过程中无法完全脱除^[20-21]。因此,采用加氢性能更强的 NiMo/Al₂O₃ 催化剂对 FAMES 脱氧产物进行二次加氢精制,以脱除其中的非碱性氮,并消除产品的显色和荧光现象。

NiMo/Al₂O₃ 催化生物烷烃加氢脱氮的反应条件采用单一变量法进行优化,结果如表 1 所示。由表 1 可知,随反应温度从 290 °C 升高到 350 °C,产品的色度先降低后升高,表明过高的反应温度并不利于含氮物质的脱除,所以,310 °C 为适宜温度。由表 1 还可知,含氮物质的脱除率随反应压力和空速的降低以及氢(H₂)烃(生物烷烃)体积比的增加均逐渐升高,表明较高的氢烃体积比、较低的反应压力和空速更有利于生物烷烃的加氢脱氮。考虑到操作过程的经济性,确定 NiMo/Al₂O₃ 催化生物烷烃加氢精制的适宜工艺条件:反应温度为 310 °C、氢气压力为 2.0 MPa、氢烃体积比为 2000 以及 WHSV 为 0.25 h⁻¹。在此条件下,生物烷烃最终产品的色度小于 1,远低于 FAMES 一次加氢脱氧产品的色度(10),表明 90% 以上的含氮化合物能够通过二次加氢精制进行脱除。此外,采用气相色谱法(方法同 1.4 节)测得二次加氢脱氮产品中正构烷烃的质量分数为 96.76%,与生物烷烃原料中正构烷烃的质量分数(97.52%)相比无明显改变。

表 1 反应条件对生物烷烃加氢脱氮产品色度的影响
Table 1 Effect of HDN reaction conditions on the chromaticity of bio-paraffins

温度/°C	反应条件			色度
	p/MPa	V(氢)/V(烃)	WHSV/h ⁻¹	
290	2.0	1000	0.50	7~8
310	2.0	1000	0.50	1~2
330	2.0	1000	0.50	3~4
350	2.0	1000	0.50	3~4
310	0.5	1000	0.25	1~2
310	1.0	1000	0.25	1~2
310	2.0	1000	0.25	1~2
310	3.0	1000	0.25	8~9
310	4.0	1000	0.25	9~10
310	2.0	500	0.25	5~6
310	2.0	2000	0.25	0~1
310	2.0	2000	0.50	2~3
310	2.0	2000	0.75	4~5
310	2.0	2000	1.00	7~8

在优化的反应条件下, 生物烷烃加氢脱氮得到的无色产品经阳光曝晒后无颜色改变, 如图 8 所示。和 FAMEs 一次加氢脱氧产品相比, 二次加氢脱氮后的产品在 308 nm 处的吸收峰强度也大幅度降低, 并且在紫外灯的照射下无明显的荧光现象。这表明 NiMo/Al₂O₃ 催化 FAMEs 进行二次加氢脱氮能够显著降低生物烷烃产品中含氮物质的量并消除其颜色, 有望为下游应用提供高品质的正构生物烷烃。

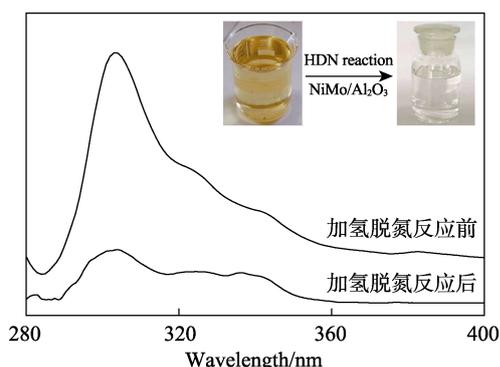


图 8 加氢脱氮反应前、后生物烷烃的紫外吸收光谱
Fig. 8 UV spectra of bio-paraffin before and after hydrodenitrogenation reaction

3 结论

(1) 以源于废弃油脂的 FAMEs 为原料, 通过加氢脱氧和加氢脱氮两步法制备了正构烷烃质量分数高于 96% 的无色生物烷烃。相关技术能够实现生物烷烃, 尤其是正构烷烃的可持续生产, 具有潜在的工业应用前景。

(2) 加氢脱氧反应中, 在反应温度为 380 °C、氢气压力为 2 MPa、氢酯体积比为 1000 和 WHSV 为 1 h⁻¹ 的反应条件下, NiMoS/Al₂O₃ 能够高效催化 FAMEs 的加氢脱氧, 并且具有良好的结构稳定性, 在反应 1000 h 后 FAMEs 的转化率仍然超过 98%。所得生物烷烃产品中正构烷烃的质量分数在 97% 以上, 但因含有微量非碱性氮而显色。

(3) 加氢脱氮反应中, 在反应温度为 310 °C、氢气压力为 2 MPa、氢酯体积比为 2000 和 WHSV 为 0.25 h⁻¹ 的工艺条件下, NiMo/Al₂O₃ 能够脱除 FAMEs 脱氧产品中 90% 以上的含氮化合物, 获得正构烷烃质量分数高于 96% 的无色生物烷烃。但产品的荧光仍无法彻底消除, 有待更为高效的吡咯类加氢脱氮催化剂的研发。

参考文献:

[1] Mózes G. Paraffin products [M]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1983:240-329.
[2] Mújika-Garai R, Aguilar-García C, Juárez-Arroyo F, *et al.* Stabilization of

paraffin emulsions used in the manufacture of chipboard panels by liquid crystalline phases [J]. *J Dispers Sci Technol*, 2007, 28(6): 829-836.
[3] Xu Zhe (徐哲), Li Jianqiang (李建强). Preparation and characterization of microencapsulated phase change liquid paraffin [J]. *Chi J Process Eng (过程工程学报)*, 2012, 12(2): 293-301.
[4] Duan Yueying (段月英), Cong Yufeng (丛玉凤), Huang Wei (黄玮), *et al.* Oxidation modification process of medical liquid paraffin [J]. *Modern Chem Ind (现代化工)*, 2017, 37(4): 80-82.
[5] Li Peijun (李佩均), Jin Xiaolong (金晓龙), Yang Jiuping (杨久平), *et al.* Development and application of heavy liquid wax [J]. *Contemp Chem Ind (当代化工)*, 2009, 38(4): 364-367.
[6] Kubicka D, Kaluza L. Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2010, 372(2): 199-208.
[7] Toba M, Abe Y, Kuramochi H, *et al.* Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts [J]. *Catal Today*, 2011, 164(1): 533-537.
[8] Kordulis C, Bourikas K, Gousi M, *et al.* Development of nickel based catalysts for the transformation of natural triglycerides and related compounds into green diesel: a critical review [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2016, 181: 156-196.
[9] Zhao X, Wei L, Cheng S, *et al.* Review of heterogeneous catalysts for catalytically upgrading vegetable oils into hydrocarbon biofuels [J]. *Catalysts*, 2017, 7(3): 83-107.
[10] Wang M, He M, Fang Y, *et al.* The Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ catalyzed hydrodeoxygenation of FAME to aviation fuel [J]. *Catal Commun*, 2017, 100: 237-241.
[11] Coumans A E, Hensen E J M. A model compound (methyl oleate, oleic acid, triolein) study of triglycerides hydrodeoxygenation over alumina-supported NiMo sulfide [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, 201: 290-301.
[12] Ojagh H, Creaser D, Tamm S, *et al.* Effect of dimethyl disulfide on activity of NiMo based catalysts used in hydrodeoxygenation of oleic acid [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56(19): 5547-5557.
[13] Hachemi I, Murzin D Y. Kinetic modeling of fatty acid methyl esters and triglycerides hydrodeoxygenation over nickel and palladium catalysts [J]. *Chem Eng J*, 2018, 334: 2201-2207.
[14] Zhu Chao (朱超), Yao Zhilong (姚志龙). Hydrogenation of fatty acid methyl ester to liquid paraffin catalyzed by Ni/NiAl₂O₄ [J]. *Ind Catal (工业催化)*, 2011, 19(4): 57-60.
[15] Sun Peiyong (孙培永), Liu Sen (刘森), Zhou Yupeng (周玉鹏), *et al.* Thermodynamic and kinetics analysis of catalytic hydrogenation of methyl oleate over Ni-Al alloy [J]. *China Oils Fats (中国油脂)*, 2017, 42(10): 93-99.
[16] Sun Peiyong (孙培永), Li Mengchen (李梦晨), Liu Sen (刘森), *et al.* Thermodynamic analysis of catalytic hydrogenation of methyl oleate to produce bio-paraffin [J]. *CIESC J (化工学报)*, 2017, 68(6): 2258-2265.
[17] Dijkmans T, Pyl S P, Reyniers M F, *et al.* Production of bio-ethene and propene: Alternatives for bulk chemicals and polymers [J]. *Green Chem*, 2013, 15(11): 3064-3076.
[18] Gosselink R W, Hollak S A W, Chang S W, *et al.* Reaction pathways for the deoxygenation of vegetable oils and related model compounds [J]. *Chemsuschem*, 2013, 6(9): 1576-1594.
[19] Hermida L, Abdullah A Z, Mohamed A R. Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: a review of process conditions, reaction kinetics and mechanism [J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2015, 42: 1223-1233.
[20] Qian E W, Abe S, Kagawa Y, *et al.* Hydrodenitrogenation of porphyrin on Ni-Mo based catalysts [J]. *Chi J Catal*, 2013, 34(1): 152-158.
[21] Wei Q, Wen S, Tao X, *et al.* Hydrodenitrogenation of basic and non-basic nitrogen-containing compounds in coker gas oil [J]. *Fuel Pro Technol*, 2015, 129: 76-84.