

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2024.049



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



# 餐厨废油制备二代生物柴油的加氢催化与水热催化工艺对比

梁志杰<sup>1</sup>, 林钰凯<sup>1</sup>, 张静<sup>2</sup>, 马军<sup>2</sup>

(1. 重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400045; 2. 哈尔滨工业大学 环境学院, 哈尔滨 150090)

**摘要:** 中国餐厨废油年产量超过 500 万 t, 其主要成分为脂肪酸甘油酯, 通过合适的化学转化可制备成以脂肪烃类为主要组分的二代生物柴油(烃基生物柴油)。与传统酯基生物柴油(主要成分为脂肪酸甲酯或脂肪酸乙酯)相比, 二代生物柴油可以任意比例与石化柴油混合使用, 燃烧性能更佳。目前, 以餐厨废油为原料制备二代生物柴油的研究主要包括加氢催化工艺和水热催化工艺。综述了两类工艺的反应机理和反应参数, 着重介绍催化剂及载体选择、温度、气体等反应条件的研究与开发, 总结各工艺的适用范围, 为选择合适的工艺提供依据, 并对两项工艺未来的发展方向提出展望: 加氢催化工艺在商用上较为成熟, 未来研究的重点在于提升催化剂的稳定性和工艺经济性; 水热催化工艺作为能够原位产氢的新兴技术, 未来应对绿色高效的水热催化剂及连续流水热反应进行深入研究, 推动水热催化工艺的工业应用。

**关键词:** 餐厨废油; 二代生物柴油; 油脂加氢; 水热催化; 原位产氢

中图分类号: X792 文献标志码: A 文章编号: 2096-6717(2025)04-0208-11

## Comparison of hydrogenation catalysis and hydrothermal catalysis for the preparation of second-generation biodiesel from waste cooking oil

LIANG Zhijie<sup>1</sup>, LIN Yukai<sup>1</sup>, ZHANG Jing<sup>2</sup>, MA Jun<sup>2</sup>

(1. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China;

2. College of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, P. R. China)

**Abstract:** The annual output of waste cooking oil (WCO) in China exceeds 5 million tons, and its main component is fatty acid glycerides. Through appropriate chemical conversion, it can be prepared into second-generation biodiesel with fatty hydrocarbons as the main component. Compared with traditional biodiesel (main components: fatty acid methyl esters or fatty acid ethyl esters), second-generation biodiesel can be blended with petrochemical diesel in any ratio for better combustion performance. Currently, research on preparing second-generation biodiesel from WCO mainly includes the hydrogenation catalytic process and the hydrothermal

收稿日期: 2024-02-03

基金项目: 国家自然科学基金(22076016)

作者简介: 梁志杰(1987-), 男, 副教授, 博士生导师, 主要从事水处理功能材料开发与应用研究, E-mail: zhjliang@cqu.edu.cn。

张静(通信作者), 女, 教授, 博士生导师, E-mail: zhang\_jing@hit.edu.cn。

Received: 2024-02-03

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 22076016)

**Author brief:** LIANG Zhijie (1987-), associate professor, doctoral supervisor, main research interests: development and application of water treatment functional materials, E-mail: zhjliang@cqu.edu.cn.

ZHANG Jing (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: zhang\_jing@hit.edu.cn.

catalytic process. This article compares the reaction mechanisms and reaction parameters of the two processes, and focuses on the research and development of catalyst and carrier selection, temperature, gas and other reaction conditions. It summarizes the applicable scope of each process and provides a basis for selecting suitable processes. At the same time, it also looks forward to the future development direction of the two processes: hydrogenation catalytic process is relatively mature in commercial use, and the focus of future research is to improve the stability of catalysts and process economics; hydrothermal catalytic process, as an emerging technology capable of in-situ hydrogen production, should focus on in-depth research on green and efficient hydrothermal catalysts and continuous flow hydrothermal reactions in the future, so as to promote the industrial application of hydrothermal catalytic process.

**Keywords:** waste cooking oil; second-generation biodiesel; hydrogenation; hydrothermal deoxygenation; in-situ hydrogen production

当今世界面临化石能源枯竭和环境污染的双重压力,目前全球一次性能源消费中,石油、煤炭和天然气分别占据了能源结构的37.5%、25.5%和24.3%<sup>[1]</sup>,随着化石能源的消耗,寻找新的可再生能源,以维持人类生存和社会可持续发展势在必行。在众多替代能源类型中,生物柴油因能直接提供气体和液体形态的燃料,同时具有生物质或动植物油等广泛的原料来源及良好的减排性能等优点,扮演着重要角色。

生物柴油按组分可分为酯类为主的一代生物柴油及烃类为主的二代生物柴油,二代生物柴油因具有更好的使用性能而成为当前生物柴油研发与应用的重点。制备二代生物柴油的油脂原料主要有植物油(大豆油、棕榈油及微藻油等)、动物油(牛油)及餐厨废油等,其中中国每年的餐厨废油产量较大,利用餐厨废油制备二代生物柴油对固废利用、环境治理及能源出口具有重大意义<sup>[2]</sup>。作为二代生物柴油研究中最常用的工艺,油脂加氢催化工艺技术研发成熟,同时原料的适用范围广,当前已在大型石化公司实现商业化应用<sup>[3]</sup>。然而加氢催化工艺需要外加大量的氢气参与反应,在活化催化剂时加入有机物,无疑增加了工艺的经济成本与环境负担<sup>[4]</sup>。水热催化工艺作为新兴工艺,可利用自身反应的副产物产生氢气,将油脂转化为二代生物柴油,同时,采用更加绿色高效的高温液态水参与反应,具备更经济及可持续的优势,近年来成为柴油加工领域的研究热点<sup>[5]</sup>。

当前关于二代生物柴油的研究主要集中于单项工艺的反应机理探索、工艺参数优化及催化剂的筛选等方面,笔者系统地综述传统加氢催化工艺及新兴水热催化工艺的制备机理及反应参数,对比及总结不同工艺的适用范围,对两项工艺的未来发展提出展望,为传统工艺节能增效及新兴工艺深入应用提供参考。

## 1 餐厨废油制备二代生物柴油概述

### 1.1 餐厨废油概述

餐厨废油是指餐饮服务、食品加工等活动中产生的废弃动植物油脂和各类油水混合物,包括煎炸废弃油、经油水分离器和隔油池等分离处理后产生的泔水油、地沟油<sup>[6]</sup>。据统计,中国一年的动植物油消费总量超过2 500万t,餐厨废油的量达500万t以上<sup>[7]</sup>,而其中大量废弃油脂通过非法渠道流通。这些废弃油脂普遍会产生不同程度的水解、氧化、聚合等反应,导致油脂本身的流动性、色泽、酸度、过氧化值等物化指标发生剧变,生成带有刺激性气味的醛、酮等化合物及毒性较大的黄曲霉素。在环境层面,餐厨废油的排放会导致土壤污染,影响农作物生长和土壤健康,对大气环境产生负面影响,加剧空气污染。在社会层面,餐厨废油的存在和使用会对人们的健康造成威胁,一旦通过非法渠道流通,其中的有害物质会通过食物链进入人体,对人体健康造成危害,导致食品安全问题,损害消费者权益,影响社会稳定。

在过去,餐厨废油只能作为污染物进行处理和处置<sup>[8]</sup>,而近年来以餐厨废油为原料炼制生物燃料的技术和工艺逐步发展,通过化学加工将其转化为生物柴油等生物燃料,不仅可以减少餐厨废油对环境与人体健康的危害,还能在一定程度上替代化石燃料,减轻环境污染。本着“不与人争粮,不与粮争地”的宗旨<sup>[2]</sup>,实现资源、环境与社会效益的多赢,助力中国“双碳”目标。从原料供应看,中国是全球最主要的餐厨废油产销国,生物柴油的生产单位<sup>[9]</sup>多以餐厨废油为原料。据统计,2021年中国生物柴油产量约150万t,其中约110万t用于出口,几乎全部出口至欧洲市场<sup>[10]</sup>。2022年6月,国家发改委、国家能源局等九部委发布的《“十四五”可再生能源发展规划》中指出“加强可再生能源多元直接利用,持续

推进燃料乙醇、生物柴油等清洁液体燃料商业化应用,支持生物柴油、生物航空煤油等先进技术装备研发和推广使用。”经过 20 a 的发展,中国共有生物柴油企业 30 余家,生物柴油实际产能 230 万 t/a<sup>[10]</sup>。在原料供应结构向非粮资源转型的大趋势下,预计以欧盟为首的生物燃料高需求国家与地区对废弃油脂所制备的二代生物柴油需求量持续上升,同时,由于一代生物柴油在使用时存在缺陷,二代生物柴油的发展和应用为大势所趋<sup>[11]</sup>,近些年在欧盟生物柴油产量中的占比逐年增加,市场渗透率有望进一步提高。中国作为以餐厨废油制备二代生物柴油的核心供应国,相关产业链有望充分受益,未

来的全球生物柴油市场拥有广阔的前景。

1.2 餐厨废油制备二代生物柴油的机理

传统的一代(酯基)生物柴油具有绿色环保、十六烷值高和可再生等优点,但低温流动性差、氧含量高、稳定性差且热值低,无法完全取代石化柴油,只能以 5%~20% 掺混使用<sup>[12]</sup>。鉴于一代生物柴油的不足,研究者们开发了与化石柴油性能更接近的二代生物柴油,其主要成分与石化柴油相近,与一代生物柴油相比,硫氧含量更低、密度和黏度较低、十六烷值较高和凝点较低、稳定性好,可与石化柴油以任意比例掺混<sup>[13]</sup>。石化柴油与两代生物柴油的性质对比见表 1。

表 1 石化柴油及两代生物柴油的性质对比

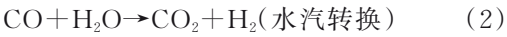
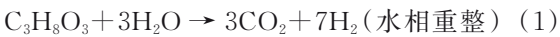
Table 1 Comparison of properties of petrochemical diesel, biodiesel and second-generation biodiesel

柴油	密度/(g/mL)	黏度/(Pa·s)	浊点/℃	馏分/℃	热值/(MJ/kg)	氧含量/%	硫含量/%	稳定性
石化柴油	0.84	2.7	5	200~350	43	0	<10	较高
一代生物柴油	0.88	3.9~7.9	-5~-15	340~355	38	11	<1	中等
二代生物柴油	0.78	2.5~4.2	-10~-20	265~320	44	0	<1	较高

餐厨废油的主要成分是甘油三酯,如图 1 所示,在餐厨废油制备二代生物柴油的反应机理中,甘油三酯首先会水解成饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸和甘油<sup>[14]</sup>。在加氢催化中,不饱和脂肪酸先通过加氢反应生成饱和脂肪酸,再通过加氢脱氧、加氢脱羧和加氢脱羰 3 种基本反应路径转化为长链烃混合物,即二代生物柴油。其中,加氢脱氧路径产生的烃类与脂肪酸碳原子数相同,同时生成水分子,加氢脱羧和加氢脱羰路径生成的烃类碳原子数比脂肪酸少一个,并且分别生成了 CO<sub>2</sub> 和 CO<sup>[15]</sup>。

在水热催化中,水解产物之一的丙三醇(甘油)通过水相重整产生氢气,为不饱和脂肪酸的加氢饱和及下一步饱和脂肪酸的加氢脱氧、加氢脱羧和加

氢脱羰提供 H<sub>2</sub> 来源<sup>[16]</sup>。二者的转化路径与主要产物基本一致,不同之处在于:加氢催化中 H<sub>2</sub> 源于外部添加,水热催化中的 H<sub>2</sub> 可通过反应体系内部的水相重整、水汽转换或蒸汽重整产生<sup>[7]</sup>,反应式见式(1)~式(3)。



因此,相较于加氢催化中有机溶剂的重复提取和多次加热,水热催化体系中的水不仅是甘油三酯水解的溶剂,同时也是原位产氢的反应物<sup>[14]</sup>,在经济性和环境友好性上更具优势。

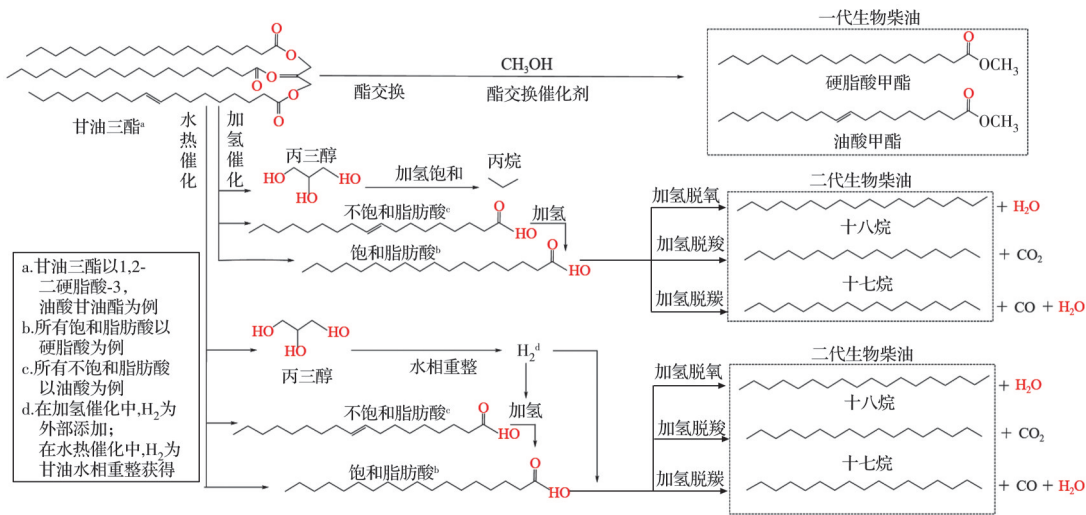


图 1 餐厨废油制备生物柴油的反应机理

Fig. 1 Reaction mechanism of first and second-generation biodiesel from waste cooking oil



2 加氢催化与水热催化的工艺对比

2.1 催化剂及载体的对比分析

在加氢催化油脂制备二代生物柴油的反应中,常见的催化剂有贵金属催化剂和过渡金属催化剂(表2)。负载贵金属的催化剂性能优异,其中常用的贵金属催化剂有Pd、Pt、Rh和Ru等,催化活性顺序为Pd、Pt、Rh、Ru<sup>[17]</sup>。Pd系催化剂主要吸附RCOO基团,更有利于加氢脱羧;Pt系催化剂表面易吸附RCO基团,更利于加氢脱羰反应<sup>[18]</sup>,Kim等<sup>[19]</sup>使用Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>加氢催化大豆油和预处理后的地沟油,烷烃产率分别为91%和85%。Sánchez-Cárdenas等<sup>[20]</sup>使用Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>加氢催化油酸,油酸转化率达98%,且十七烷产率达76.6%。然而,贵金属成本较高,相比之下,过渡金属更具经济优势。负载在催化剂上的过渡金属以Ni、Mo和Co等最为

常见。Kubička等<sup>[21]</sup>研究硫化的NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对菜籽油的加氢催化发现,硫化的Ni系催化剂对加氢脱羧及加氢脱羰的选择性更高,Mo系催化剂对加氢脱氧的选择性更高。由于常用硫化剂H<sub>2</sub>S、CS<sub>2</sub>和DMDS在使用时极易污染环境<sup>[22]</sup>,且S的流失会导致催化活性降低及产物二代生物柴油污染<sup>[23]</sup>,因此,非硫化过渡金属催化剂在具备经济性的同时,更具有环境友好性。Kiatkittipong等<sup>[24]</sup>使用NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Pd/C催化剂对棕榈油和棕榈脂肪酸馏出物进行加氢处理,结果证明,在加氢催化反应中,NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比Pd/C具有更高的柴油产率。Veriansyah等<sup>[25]</sup>研究了Pt、Ni、CoMo和NiMo等催化剂,发现Ni、NiMo、CoMo是最适合甘油三酯加氢处理的催化剂之一。与CoMo催化剂相比,因Ni基催化剂可防止烯烃生成而更适合加氢脱氧反应<sup>[26]</sup>。

表 2 常见加氢催化工艺制备二代生物柴油

Table 2 Common hydrogenation catalytic processes for preparing second-generation biodiesel

催化剂	原料	反应条件	反应结果		参考文献
			转化率/%	选择性/%	
5% Pd/C	地沟油	$T=375\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $P=4.8\text{ MPa}$ 、 $\text{WHSV}=0.5\text{ h}^{-1}$	100		[27]
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	棕榈油	$T=330\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $P=5\text{ MPa}$ 、 $\text{LHSV}=1\text{ h}^{-1}$	100	85.2	[28]
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	棕榈油	$T=380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $P=4\text{ MPa}$ 、 $\text{WHSV}=2\text{ h}^{-1}$	100	81.7	[29]
Ru/HZSM-5	硬脂酸	$T=160\sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $P=3\text{ MPa}$ 、 $t=8\text{ h}$	90.8	77.3	[30]
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	地沟油	$T=250\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $P=7\text{ MPa}$ 、 $t=3\text{ h}$	100	93.0	[26]
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	地沟油	$T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $P=7\text{ MPa}$ 、 $t=3\text{ h}$	99.3	84.7	[26]
Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	油酸	$T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $P=4\text{ MPa}$ 、 $t=2\text{ h}$	91.39		[31]

水热催化工艺中常用的催化剂同样可以分为贵金属与非贵金属两种(见表3)。负载在催化剂上的贵金属以Pt、Pd、Ru为主。在N<sub>2</sub>下进行水热催化时,催化活性依次为Pt/C、Ru/C、Pd/C<sup>[32]</sup>。Pt基催化剂不仅表现出最佳脱氧活性<sup>[33]</sup>,同时还具有较好的脱氮和脱硫活性。Liu等<sup>[34]</sup>用Pt/C水热催化棕榈酸,通过甲酸(HCOOH)的原位水热分解产生H<sub>2</sub>,产物以十五烷为主。Pd基催化剂多用于甘油三酯的水热脱氧<sup>[35]</sup>;Ru基催化剂更容易将长链烷烃分解

成短链烷烃,在水热催化中得到多种不同碳数的液态烷烃和气态产物<sup>[32]</sup>。更重要的是,Pt、Pd、Ru基催化剂都可以将水热体系内部的小分子酸或醇转化为H<sub>2</sub><sup>[36]</sup>。除了贵金属催化剂外,经济性能更佳的非贵金属催化剂也是水热催化剂的研究重点<sup>[37]</sup>,其中Ni基、Mo基和Cu基催化剂常用于脂肪酸的水热脱氧<sup>[38]</sup>。Ni基催化剂具有氢解和裂化活性,可以将长链脂肪酸转化为短链脂肪酸<sup>[39]</sup>,同时也具备一定的脱硫<sup>[33]</sup>和脱氮<sup>[40]</sup>活性。除Ni基催化剂外,其他催化

表 3 常见水热催化工艺制备二代生物柴油

Table 3 Common hydrothermal catalytic processes for preparing second-generation biodiesel

催化剂	原料	反应条件	反应结果		参考文献
			转化率/%	选择性/%	
5% Pt/C	油酸	$T=330\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $t=1\text{ h}$ 、甲醇	100	72.2	[53]
5% Pt/C	棕榈酸	$T=340\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $t=2.5\text{ h}$ 、甲酸	67.7	42.2	[34]
Pd/C	硬脂酸	$T=326\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $t=3\text{ h}$ 、水	100	84	[54]
Ru/C	硬脂酸	$T=326\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $t=3\text{ h}$ 、水	100	64	[54]
20%Ni/ZrO <sub>2</sub>	硬脂酸	$T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $t=6\text{ h}$ 、水	100	63.5	[39]
CoMo	油酸	$T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $t=3\text{ h}$ 、水	88.1		[55]
CuNi <sub>2</sub> Al	油酸	$T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $t=1\text{ h}$ 、水/甲醇	100	92.7	[41]

剂同样也具备不错的活性。有研究使用  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  水热催化油酸,其水热脱羧率达 92%<sup>[16]</sup>。在  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  水热催化硬脂酸反应中,硬脂酸的转化率和烷烃产率得到提高,这是由于催化剂活化硬脂酸中的 C—O 键,从而促进脱羧反应<sup>[16]</sup>。通过引入第二金属对非贵金属催化剂进行改性,也能提高水热催化性能,Zhang 等<sup>[41]</sup>以甲醇作为供氢剂,用 Cu-Ni 双金属催化剂水热催化油酸,反应转换率达 100%。除了单金属和双金属的负载之外,也有研究将多种催化剂组合使用<sup>[42]</sup>,如 RANEY-Ni 在水热催化中效能不佳,而 RANEY-Ni 和 Ru/C 组合在粗藻油脱氧和脱氮却显示出良好的活性,使升级后的产物油保留了原粗藻油 86% 的热值;催化剂组合还可减少水热脱氧工艺中贵金属的使用量<sup>[43]</sup>,与单独 Pd/C (1 g) 相比,  $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1 g) 和 Pd/C (0.5 g) 的组合不但减少了 Pd 的使用量,还增加了二代生物柴油的产量。

催化剂载体也会影响加氢催化与水热催化反应的效果<sup>[44-45]</sup>,金属氧化物和沸石是常用载体,其酸性由强到弱依次为 HZSM-5、HY、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ <sup>[46]</sup>。因成本低、比表面积大、易回收等优点,活性炭也常作为贵金属催化剂的载体<sup>[47]</sup>。研究表明,催化剂中存在弱酸位点,能够促进加氢催化生成更多二代生物柴油,Peng 等<sup>[48]</sup>研究了 Ni 负载  $\text{ZrO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对棕榈酸的加氢催化,结果显示,  $\text{Ni}/\text{ZrO}_2$  的催化性能比  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  更好;Sotelo-Boyás 等<sup>[49]</sup>使用 Pt/HY 与 Pt/HZSM-5 催化剂对菜籽油进行加氢处理,与 Pt/HZSM-5 催化剂相比,酸度更低的 Pt/HY 参与反应下的二代生物柴油产量更高<sup>[50]</sup>。

受反应机理与体系的影响,水热催化中的载体还需考虑其水热稳定性,  $\text{Ru}/\text{C}$  比  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  的水热脱氧活性更高<sup>[32]</sup>,是因为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的水热稳定性较差,而 C 载体存在大量含氧基团。载体自身的酸度也会影响催化剂的脱氧活性<sup>[35]</sup>,Pt/HZSM-5 在水热催化麻疯树油时能够完全转化为烷烃,而无酸度的 Pt/CNTs 对麻疯树油仅有 13.6% 的转化率。HZSM-5 沸石提高了棕榈酸水热脱氧反应中芳烃和烷烃的产量<sup>[46]</sup>;  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  作为载体也具有一定的水热脱氧能力<sup>[51]</sup>,但会产生大量的酮类副产物<sup>[52]</sup>。

## 2.2 反应温度的对比分析

温度是加氢催化和水热催化工艺的重要参数,对不饱和脂肪酸的双键饱和、反应物转换率、烷烃产率、杂原子去除等都有影响<sup>[56]</sup>。加氢脱羧和加氢脱羰两种路径是吸热反应<sup>[57]</sup>,加氢脱氧是放热反应<sup>[58]</sup>,在 Pd/C 加氢催化硬脂酸的反应中,温度从 300 °C 升高到 360 °C 时,硬脂酸的转换率增加了 4

倍<sup>[59]</sup>。有研究使用 Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  对油酸进行加氢催化,当温度从 250 °C 的增加到 325 °C 时,油酸的转换率从 6% 增加到 100%<sup>[60]</sup>,表明温度升高能够提升加氢反应的转换率。随着温度的升高,水热催化反应速率也会相应提高,但烷烃的转化率略有降低<sup>[61]</sup>。当温度从 290 °C 升高到 380 °C 时, Pt/C 水热催化棕榈酸的反应速率增加了 8 倍,而十五烷的选择性下降了 20%。Verma 等<sup>[62]</sup>发现,当温度从 375 °C 逐渐升高到 450 °C 时,碳氢化合物产量逐渐增加,证实了随着温度的升高加氢反应产物裂化明显得到促进。

在水热催化中,高温促使产物裂解的现象同样会发生<sup>[16]</sup>,将长链烷烃转化为短链烷烃和  $\text{CH}_4$ <sup>[46]</sup>,在 Ru/HZSM-5 水热催化硬脂酸的研究中,200 °C 下产物中的短链烷烃占比不到 5%,在 260 °C 下超过了 20%<sup>[30]</sup>。Liu 等<sup>[63]</sup>用 Ni/SAPO-11 加氢催化棕榈酸,温度从 320 °C 逐渐升高时,产物中异构化的烷烃含量增加。然而,温度过高会导致芳香化合物的产生,降低二代生物柴油热值,导致参与反应的催化剂烧结失活<sup>[64]</sup>。Cheng 等<sup>[65]</sup>用 NiMo/HY 加氢催化大豆油时发现,随着温度的升高,芳香烃的生成量增加,当温度超过 390 °C 时,芳香烃的含量从 17.6% 增加到 28.7%。在水热催化油酸的反应中,当温度超过 380 °C 时,产物中检测到了乙苯和对二甲苯<sup>[66]</sup>,这些副产物可能会导致金属纳米颗粒的焦化和烧结,进而使催化剂失活。

## 2.3 反应气体与压力的对比分析

$\text{H}_2$  是加氢催化反应体系中的重要条件。Snåre 等<sup>[67]</sup>研究了 Pd/C 加氢催化油酸、亚油酸和油酸甲酯,反应气体分别使用  $\text{H}_2$  与 Ar,结果表明:每种反应物在  $\text{H}_2$  中的烷烃产率都比在 Ar 中更高。Santillan-Jimenez 等<sup>[68]</sup>报道了在  $\text{H}_2$  与  $\text{N}_2$  下 Ni/C 催化硬脂酸的反应,结果表明,在  $\text{H}_2$  中的催化性能更高。 $\text{H}_2$  压的增大可提升加氢催化的速率和转换率,但  $\text{H}_2$  压过大也会抑制反应。Lee 等<sup>[69]</sup>研究了 Pd/SBA-15 对油酸甲酯的加氢催化,当  $\text{H}_2$  压从 2.5 MPa 增加到 6 MPa 时,底物的转化率达 100%,  $\text{C}_{15}\sim\text{C}_{18}$  选择性超过 70%。但当  $\text{H}_2$  压增大到 8 MPa 时,转化率却有所下降,这源于底物与  $\text{H}_2$  对催化剂活性位点的竞争加剧<sup>[70]</sup>。Yang 等<sup>[71]</sup>发现,在较高的  $\text{H}_2$  压下,异构化反应减少,同样是因为催化剂对  $\text{H}_2$  的吸附,导致碳氢化合物的可用位点较低而抑制异构化。

水热催化体系中加入少量  $\text{H}_2$  同样能提升反应效率<sup>[36]</sup>,增加  $\text{N}_2$  压进而使得原料溶解度增加,也能加快水热催化的速率<sup>[32]</sup>,但水热体系原位产氢更为经济<sup>[72]</sup>,  $\text{H}_2$  可通过小分子有机物的水相重整产生,

如甘油<sup>[32]</sup>、甲醇<sup>[41]</sup>和甲酸<sup>[73]</sup>。在 Ni/ZrO<sub>2</sub> 水热催化棕榈酸的反应中<sup>[37]</sup>,当 H<sub>2</sub> 压力从 0 增加到 0.69 MPa 时,反应的转化率和烷烃的产率也显著增加。水热催化油酸的反应中,330 ℃ 下加入甲醇作为供氢剂,十七烷的产率从 6.8% 提高到 72.2%<sup>[74]</sup>。在 Pd/C 催化麻疯树油的反应中<sup>[36]</sup>,当甲酸负载量从 1 g 增加到 3 g 时,烷烃产率从 87% 上升到了 100%,而芳烃的产量从 10% 逐渐减少至零,提升了产物的燃烧性能。

2.4 其他因素的对比分析

底物、溶剂和反应设备等因素同样会影响加氢催化和水热催化。饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸和酯类<sup>[16]</sup>是研究中常用的 3 种底物。Mäki-Arvela 等<sup>[75]</sup>观察到脂肪酸和甲酯在加氢催化时具有不同的反应选择性<sup>1</sup>,使用脂肪酸时,反应更倾向加氢脱羧;使用甲酯时,反应倾向加氢脱羰。底物预处理的程度也影响反应<sup>[76]</sup>,当反应目标物为棕榈酸时,Pd/C 加氢催化棕榈酸的效果更佳,而硫化的 NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 更适合加氢催化甘油三酯型反应物<sup>[75]</sup>。在相同条件的

水热反应体系下,饱和脂肪酸比不饱和脂肪酸有更高的烷烃选择性<sup>[77]</sup>,这是由于不饱和原料中的 C=C 键降低碳回收率,形成不需要的产物<sup>[78]</sup>,如芳烃、大分子和焦炭。而酯类水解迅速,能产生甘油,通过水相重整原位产生 H<sub>2</sub><sup>[32]</sup>,因此,在水热催化中的反应速度最快。

加氢催化中使用不同的溶剂也会造成影响。Gosselink 等<sup>[79]</sup>比较了正十二烷和均三甲苯评估溶剂的效果,结果表明,在均三甲苯比溶剂下的反应效率要比正十二烷溶剂下更好,表明低沸点溶剂可更好调节催化剂的活性<sup>[80-81]</sup>;而在水中,Pt/C 加氢催化脂肪酸则比 Pd/C 更具活性<sup>[61]</sup>,但在有机介质中则相反<sup>[77]</sup>。水热催化中的水可以过量的水稀释原料,降低反应速率<sup>[16]</sup>。不同规模的反应设备也各具优势,与工业连续式反应器相比,间歇式反应器更适合研究优化反应条件,以简单、经济的方式生成动力学数据<sup>[82]</sup>。相较于有传质限制的连续型反应器,半间歇式反应器的生产效率更高<sup>[67]</sup>。表 4 总结了常见加氢催化与水热催化工艺的反应机理及参数。

表 4 加氢催化与水热催化反应对比

Table 4 Comparison of hydrogenation catalysis and hydrothermal catalysis reactions

工艺	反应机理	反应条件				结果		
		温度/℃	时间/h	气体压力/MPa	催化剂	烷烃转化率/%	燃料选择性/%	主要副产物
加氢催化工艺	外加氢气将不饱和脂肪酸加工为饱和脂肪酸进一步加氢脱氧/脱羧/脱羰	300~400	2~8	3~6	Pt/C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Pd/C、Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 等	90~100	78~92	丙烷、石脑油等
	通过反应体系内部水相重整或使用供氢剂等方式原位产生氢气,直接进行加氢脱氧/脱羧/脱羰							
水热催化工艺	在非临氢条件下,常用甲醇、水等作为供氢剂	300~360	3~6		Pt/C、Pd/C、Ru/C、CoMo、CuNi <sub>2</sub> Al等	70~100	60~92	甲酯类、醇醛类等

2.5 加氢催化与水热催化工艺对比

加氢催化与水热催化最常负载的贵金属都包含 Pd、Pt 和 Rh 等,非贵金属包括 Ni、Co 和 Mo,此外水热催化会负载 Cu;二者常用的催化载体包括金属氧化物(如 TiO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>)、沸石(如 HZSM-5 和 HY)和 C 载体等。研究表明,负载于弱酸性或中等酸性载体的加氢或水热催化剂具备更高的活性,C 载体表面因存在的大量含氧基团,具有更好的催化活性,常与贵金属 Pd 和 Pt 等联用。其中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 更多应用于加氢催化,水热体系下的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定性较差。相较于水热催化剂,加氢催化的研究有时会使用硫化的非贵金属催化剂,如硫化的 NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等。而在水热催化体系中,催化剂还需同时将小分子酸或醇转化为 H<sub>2</sub>,实现原位产氢。一般来说,较高的温度可以提高反应速率和选择性,但过高的温度可能会导致副产物生成增加或催化剂失活。加氢催化工艺常用的温度

范围为 300~400 ℃,水热催化工艺常见温度范围为 300~360 ℃(见表 4)。H<sub>2</sub> 是加氢催化工艺中反应条件的一部分,相较于其他气体,油脂在加氢的反应条件下具备更好的烷烃转化率,常用的气体环境为 3~4 MPa 的 H<sub>2</sub>。水热催化工艺既能通过自身的反应物甘油、甲醇等供氢剂进行原位产氢,也能通过外部加压提高反应速率,在氢气的使用成本上比加氢催化工艺更具优势。具体的最佳反应参数取决于使用的催化剂及原料等因素,因此,针对不同反应体系,探究更加合适的温度范围是未来工艺研究的重点优化方向,表 4 总结了常见加氢催化与水热催化工艺的反应机理及参数。

在实际工业应用中,油脂加氢催化工艺当前已实现商用,如芬兰 Neste 公司的 NExBTL 工艺、美国 UOP 公司的 Ecofining 工艺及中国中石化开发的 RN-OIL 工艺等<sup>[83]</sup>。以荷兰的 NExBTL 工艺为例(工艺路线如图 2 所示),其使用 NiMoS<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或



CoMoS<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为催化剂,在200~500℃与2~15 MPa氢气反应条件下对油脂进行脱氧,制备正构烷烃,其次,使用Pt/SAPO-11-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Pt/ZSM-22-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等催化剂对产物进行异构化,制备异构烷烃,以提升柴油组分的性能<sup>[3]</sup>。从大型石化公司的催化剂选择上看,当前加氢催化工艺的首选催化剂仍然是贵金属催化剂或硫化过渡金属催化剂,贵金属较高的经济成本及硫化型催化剂较低的环境友好性仍然是当前油脂加氢催化工艺的待优化方向,因此,开发低成本、高效能且具备经济性的催化剂成为当前加氢催化的主要研究趋势及挑战<sup>[4]</sup>。当前研究中,以Ni、Co和Mo为代表的非硫化过渡金属催化剂也已表现出了令人满意的性能,未来可继续探索以MOF、ZIF-67为代表的新型载体,以提高催化活性和稳定性<sup>[18]</sup>。其中Ni基催化剂活性高,成本低,是油脂加氢工业的常用催化剂,未来可更多关注Ni基加氢催化剂体系,以代替成本高昂的贵金属催化剂,同时,加强对加氢脱氧及加氢异构化的反应机理研究,提升加氢催化工艺的经济性,降低反应副产物<sup>[84]</sup>。

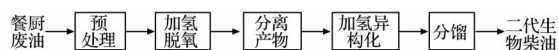


图2 NExBTL工艺制备二代生物柴油路线图

Fig. 2 Roadmap for the preparation of second-generation biodiesel by using NExBTL process

与加氢催化工艺相比,水热催化工艺采用高温水作为反应物,能够参与多种水相重整反应,以产生氢气,实现原位产氢;同时,高温液态水的密度比大部分有机溶剂高,因此水作为溶剂可以提高有机物的溶解度<sup>[7]</sup>。另一方面,水作为反应物也可能产生负面影响,在催化过程中,水与油脂中的含氧化合物对催化剂的吸附点位可能会发生竞争,引发水热催化剂的失活<sup>[15]</sup>。其中,非均相催化剂在提高二代生物柴油产量和选择性的同时,负载金属的浸出和烧结、载体的不稳定以及不饱和有机物的中毒等失活机理会导致水热催化剂活性的持续下降<sup>[32, 85]</sup>。尽管部分催化剂,如Pt<sup>[86]</sup>和Pd<sup>[87]</sup>表现出较好的稳定性,但Ru等金属催化剂的活性受到较大影响。载体稳定性方面,活性炭和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>等金属氧化物载体在水热条件下稳定性较差,容易结焦和崩塌<sup>[88]</sup>。煅烧和洗涤是恢复催化剂活性的常用方法,但对于金属浸出和烧结等不可逆的催化剂失活,再生效果有限。想要实现水热催化工艺的商业化,未来必须着重考虑催化剂的脱氧活性、水热稳定性和价格<sup>[15]</sup>。水热体系下原位产氢的反应机理是未来研究的重点,以此开发绿色高效的水热脱氧催化剂<sup>[7]</sup>。此外,还需

进一步探究催化剂再生方法,以减缓催化剂失活<sup>[14]</sup>。

### 3 结论与展望

系统介绍了加氢催化与水热催化餐厨废油制备二代生物柴油的反应机理,通过对比两项工艺的催化剂及载体选择、温度、气体等反应条件,综述了不同反应参数对于催化制备二代生物柴油的影响,评述了加氢催化与水热催化工艺目前的发展现状及未来研发趋势,为餐厨废油制备二代生物柴油的工业化提供参考。

当前,加氢催化工艺已经实现商用,未来的研究可集中在:1)进一步研究加氢脱氧与加氢异构化的反应机理,提升反应的经济性;2)开发高效环保的商用催化剂,如Ni基加氢催化剂,以提高反应转换率和二代生物柴油产物的选择性;3)为催化剂研究适宜的反应条件,降低反应能耗,或寻找更环保的H<sub>2</sub>来源,提高加氢催化工艺的可持续性。

与此同时,作为制备二代生物柴油的新兴技术,水热催化工艺尽管还未实现商用,未来的研究可集中在:1)深入探究水热脱氧和原位产氢的反应机理,寻找经济性较好且易得的供氢剂;2)针对水热催化剂进行优化,包括研发更稳定的载体材料或设计具有更高活性和选择性的负载金属催化剂,以减缓失活速率并提高催化效率;3)探究及优化水热反应的条件,通过控制温度、压力和供氢剂的种类及剂量,以提高二代生物柴油的产量和质量。

随着对绿色、低碳及可持续能源的追求,利用餐厨废油制备二代生物柴油的工艺将更加注重资源的高效利用和环境友好性,这将推动相关研究朝着更绿色、更可持续的方向发展。未来可通过生命周期环境分析及经济性分析深度对比水热工艺与传统加氢工艺的差异,立足环境影响及经济成本,进一步研究水热催化的连续流反应工艺,推动其工业化及商业化,形成更完善的市场体系。

### 参考文献

- [1] 胡徐腾, 齐泮仑, 付兴国, 等. 航空生物燃料技术发展背景与应用现状[J]. 化工进展, 2012, 31(8): 1625-1630. HU X T, QI P L, FU X G, et al. Technology development background and application status on aviation biofuel [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(8): 1625-1630. (in Chinese)
- [2] 隋健茹. 基于补贴与碳抵消机制的餐厨废弃油脂制生物柴油的政策研究[D]. 辽宁 大连: 东北财经大学, 2022. SUI J R. Policy research on biodiesel production from waste kitchen oils based on subsidy and carbon offset

- mechanism [D]. Dalian, Liaoning: Dongbei University of Finance and Economics, 2022. (in Chinese)
- [3] 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.
- HUANG K, MA Y D, CAI Z P, et al. Research progress in catalytic hydroconversion of lipid to second-generation biodiesel [J]. CIESC Journal, 2023, 74(1): 380-396. (in Chinese)
- [4] PATTANAIK B P, MISRA R D. Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 73: 545-557.
- [5] 张静, 马慧玲, 曾得福, 等. 水热催化制备绿色柴油工艺中催化剂的失活与再生[J]. 化工进展, 2022, 41(2): 682-689.
- ZHANG J, MA H L, ZENG D F, et al. Deactivation and regeneration of heterogeneous catalysts in green diesel production by hydrothermal process [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(2): 682-689. (in Chinese)
- [6] 李剑颖, 付春雨, 任晓灵, 等. 我国餐厨废弃油脂处理体系技术标准研究[J]. 再生资源与循环经济, 2023, 16(7): 12-16.
- LI J Y, FU C Y, REN X L, et al. Study on technical standards of kitchen waste oil treatment system in China [J]. Recyclable Resources and Circular Economy, 2023, 16(7): 12-16. (in Chinese)
- [7] 姚潇毅. 非临氢水热催化脂肪酸脱氧制备绿色柴油的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2021.
- YAO X Y. Preparation of green diesel oil by hydrothermal catalytic deoxidation of fatty acids in the presence of hydrogen [D]. Chongqing: Chongqing University, 2021. (in Chinese)
- [8] 杜泽学, 唐忠, 王海京, 等. 废弃油脂原料SRCA生物柴油技术的研发与工业应用示范[J]. 催化学报, 2013, 34(1): 101-115.
- DU Z X, TANG Z, WANG H J, et al. Research and development of a sub-critical methanol alcoholysis process for producing biodiesel using waste oils and fats [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(1): 101-115. (in Chinese)
- [9] 王晓辉. 国内生物柴油发展的态势与思考[J]. 中国粮食经济, 2022(7): 61-64.
- WANG X H. The development trend and thinking of biodiesel in China [J]. China Grain Economy, 2022(7): 61-64. (in Chinese)
- [10] 李顶杰. 推动废弃油脂制生物燃料产业发展[N]. 中国石油报, 2021-09-28.
- LI X J, LV B. Promote the development of the biofuel industry from waste cooking oil [N]. China Petroleum Daily, 2021-09-28. (in Chinese)
- [11] 岳文强, 赵耀平, 张凯. 第二代生物柴油技术现状及发展趋势[J]. 科技与创新, 2023(8): 20-21.
- YUE W Q, ZHAO Y P, ZHANG K. Current status and development of second-generation biodiesel [J]. Science and Technology & Innovation, 2023(8): 20-21.
- [12] KALNES T, MARKER T, SHONNARD D R. Green diesel: A second generation biofuel [J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2007, 5: 142007.
- [13] 程瑾, 李澜鹏, 王兆程, 等. 油脂加氢脱氧制备第二代生物柴油催化剂研究进展[J]. 中国油脂, 2024, 49(4): 77-82.
- CHENG J, LI L P, WANG Z C, et al. Research progress in catalysts for hydrodeoxygenation of oils to produce second generation biodiesel [J]. China Oils and Fats, 2024, 49(4): 77-82.
- [14] 马慧玲. 地沟油中共存杂质对水热催化脱氧制备绿色柴油的影响[D]. 重庆: 重庆大学, 2022.
- MA H L. Effect of coexisting impurities in waste oil on preparation of green diesel oil by hydrothermal catalytic deoxidation [D]. Chongqing: Chongqing University, 2022. (in Chinese)
- [15] LIU X, GUO Y, XU D H, et al. A review on recent advances in clean microalgal bio-oil production via catalytic hydrothermal deoxygenation [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 366: 132978.
- [16] YAO X Y, STRATHMANN T J, LI Y L, et al. Catalytic hydrothermal deoxygenation of lipids and fatty acids to diesel-like hydrocarbons: A review [J]. Green Chemistry, 2021, 23(3): 1114-1129.
- [17] GURSAHANI K I, ALCALÁ R, CORTRIGHT R D, et al. Reaction kinetics measurements and analysis of reaction pathways for conversions of acetic acid, ethanol, and ethyl acetate over silica-supported Pt [J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 222(1/2): 369-392.
- [18] CHEN S, ZHOU G L, MIAO C X. Green and renewable bio-diesel produce from oil hydrodeoxygenation: Strategies for catalyst development and mechanism [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 101: 568-589.
- [19] KIM S K, HAN J Y, HONG S A, et al. Supercritical CO<sub>2</sub>-purification of waste cooking oil for high-yield diesel-like hydrocarbons via catalytic hydrodeoxygenation [J]. Fuel, 2013, 111: 510-518.
- [20] SÁNCHEZ-CÁRDENAS M, MEDINA-VALTIER-RA J, KAMARAJ S K, et al. Physicochemical effect of Pt nanoparticles/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the oleic acid hydrodeoxygenation to biofuel [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2017, 36(4): 1224-1233.



- [21] KUBIČKA D, KALUŽA L. Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 372(2): 199-208.
- [22] GE H, LI X K, QIN Z F, et al. Highly active Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalyst presulfided with ammonium thiosulfate [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(15): 2578-2582.
- [23] KUBIČKA D, BEJBLOVÁ M, VLK J. Conversion of vegetable oils into hydrocarbons over CoMo/MCM-41 catalysts [J]. *Topics in Catalysis*, 2010, 53(3): 168-178.
- [24] KIATKITTIPONG W, PHIMSEN S, KIATKITTIPONG K, et al. Diesel-like hydrocarbon production from hydroprocessing of relevant refining palm oil [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 116: 16-26.
- [25] VERIANSYAH B, HAN J Y, KIM S K, et al. Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts [J]. *Fuel*, 2012, 94: 578-585.
- [26] TOBA M, ABE Y, KURAMOCHI H, et al. Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2011, 164(1): 533-537.
- [27] CHEN R X, WANG W C. The production of renewable aviation fuel from waste cooking oil. Part I: Bio-alkane conversion through hydro-processing of oil [J]. *Renewable Energy*, 2019, 135: 819-835.
- [28] SRIFA A, FAUNGNAWAKIJ K, ITTHIBENCHAPONG V, et al. Roles of monometallic catalysts in hydrodeoxygenation of palm oil to green diesel [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 278: 249-258.
- [29] JEONG H, SHIN M, JEONG B, et al. Comparison of activity and stability of supported Ni<sub>2</sub>P and Pt catalysts in the hydroprocessing of palm oil into normal paraffins [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 83: 189-199.
- [30] CHEN J Z, XU Q Y. Hydrodeoxygenation of biodiesel-related fatty acid methyl esters to diesel-range alkanes over zeolite-supported ruthenium catalysts [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(19): 7239-7251.
- [31] THONGKUMKOON S, KIATKITTIPONG W, HARTLEY U W, et al. Catalytic activity of trimetallic sulfided Re-Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> toward deoxygenation of palm feedstocks [J]. *Renewable Energy*, 2019, 140: 111-123.
- [32] ZHANG J, HUO X C, LI Y L, et al. Catalytic hydrothermal decarboxylation and cracking of fatty acids and lipids over Ru/C [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(17): 14400-14410.
- [33] DUAN P G, SAVAGE P E. Upgrading of crude algal bio-oil in supercritical water [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 1899-1906.
- [34] LIU X, YANG M, DENG Z H, et al. Hydrothermal hydrodeoxygenation of palmitic acid over Pt/C catalyst: Mechanism and kinetic modeling [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 126332.
- [35] MURATA K, LIU Y Y, INABA M, et al. Production of synthetic diesel by hydrotreatment of jatropha oils using Pt-Re/H-ZSM-5 catalyst [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(4): 2404-2409.
- [36] HWANG K R, CHOI I H, CHOI H Y, et al. Bio fuel production from crude Jatropha oil; addition effect of formic acid as an in situ hydrogen source [J]. *Fuel*, 2016, 174: 107-113.
- [37] MIAO C, MARIN-FLORES O, DAVIDSON S D, et al. Hydrothermal catalytic deoxygenation of palmitic acid over nickel catalyst [J]. *Fuel*, 2016, 166: 302-308.
- [38] 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]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 156-196.
- [39] MIAO C, MARIN-FLORES O, DONG T, et al. Hydrothermal catalytic deoxygenation of fatty acid and bio-oil with in situ H<sub>2</sub> [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(4): 4521-4530.
- [40] XU D H, GUO S W, LIU L, et al. Ni-Ru/CeO<sub>2</sub> catalytic hydrothermal upgrading of water-insoluble biocrude from algae hydrothermal liquefaction [J]. *BioMed Research International*, 2018, 2018: 8376127.
- [41] ZHANG Z H, YANG Q W, CHEN H, et al. In situ hydrogenation and decarboxylation of oleic acid into heptadecane over a Cu-Ni alloy catalyst using methanol as a hydrogen carrier [J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(1): 197-205.
- [42] XU Y P, DUAN P G, WANG B. Catalytic upgrading of pretreated algal oil with a two-component catalyst mixture in supercritical water [J]. *Algal Research*, 2015, 9: 186-193.
- [43] CHOI I H, HWANG K R, CHOI H Y, et al. Catalytic deoxygenation of waste soybean oil over hybrid catalyst for production of bio-jet fuel: In situ supply of hydrogen by aqueous-phase reforming (APR) of glycerol [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2018, 44(6): 3713-3722.
- [44] PENG B X, ZHAO C, KASAKOV S, et al. Cover picture: Manipulating catalytic pathways: Deoxygenation of palmitic acid on multifunctional catalysts (Chem. Eur. J. 15/2013) [J]. *Chemistry*, 2013, 19(15): 4645.
- [45] PENG B X, YAO Y, ZHAO C, et al. Towards quantitative conversion of microalgae oil to diesel-range alkanes with bifunctional catalysts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(9): 2072-2075.
- [46] KAY LUP A N, ABNISA F, DAUD W M A W, et

- al. A review on reaction mechanisms of metal-catalyzed deoxygenation process in bio-oil model compounds [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 541: 87-106.
- [47] BREYSSE M, AFANASIEV P, GEANTET C, et al. Overview of support effects in hydrotreating catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2003, 86(1/2/3/4): 5-16.
- [48] PENG B X, ZHAO C, KASAKOV S, et al. Manipulating catalytic pathways: Deoxygenation of palmitic acid on multifunctional catalysts [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(15): 4732-4741.
- [49] SOTELO-BOYÁS R, LIU Y Y, MINOWA T. Renewable diesel production from the hydrotreating of rapeseed oil with Pt/zeolite and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(5): 2791-2799.
- [50] TWAIQ F A, ZABIDI N A M, BHATIA S. Catalytic conversion of palm oil to hydrocarbons: Performance of various zeolite catalysts [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, 38(9): 3230-3237.
- [51] AYSU T, MAROTO-VALER M M, SANNA A. Ceria promoted deoxygenation and denitrogenation of *Thalassiosira weissflogii* and its model compounds by catalytic in situ pyrolysis [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 208: 140-148.
- [52] ZHANG Z H, CHEN H, WANG C X, et al. Efficient and stable Cu-Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts for in situ hydrogenation and deoxygenation of oleic acid into heptadecane using methanol as a hydrogen donor [J]. *Fuel*, 2018, 230: 211-217.
- [53] BAI X J, DUAN P G, XU Y P, et al. Hydrothermal catalytic processing of pretreated algal oil: A catalyst screening study [J]. *Fuel*, 2014, 120: 141-149.
- [54] KONWAR L J, MIKKOLA J P. Carbon support effects on metal (Pd, Pt and Ru) catalyzed hydrothermal decarboxylation/deoxygenation of triglycerides [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2022, 638: 118611.
- [55] SHIM J O, JEONG D W, JANG W J, et al. Optimization of unsupported CoMo catalysts for decarboxylation of oleic acid [J]. *Catalysis Communications*, 2015, 67: 16-20.
- [56] SONTHALIA A, KUMAR N. Hydroprocessed vegetable oil as a fuel for transportation sector: A review [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2019, 92(1): 1-17.
- [57] PINTO F, VARELA F T, GONÇALVES M, et al. Production of bio-hydrocarbons by hydrotreating of pomace oil [J]. *Fuel*, 2014, 116: 84-93.
- [58] HUBER G W, O'CONNOR P, CORMA A. Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 329: 120-129.
- [59] SNÅRE M, KUBIČKOVÁ I, MÄKI-ARVELA P, et al. Production of diesel fuel from renewable feeds: Kinetics of ethyl stearate decarboxylation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 134(1/2/3): 29-34.
- [60] 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.
- [61] FU J, LU X Y, SAVAGE P E. Catalytic hydrothermal deoxygenation of palmitic acid [J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(3): 311-317.
- [62] VERMA D, RANA B S, KUMAR R, et al. Diesel and aviation kerosene with desired aromatics from hydroprocessing of jatropha oil over hydrogenation catalysts supported on hierarchical mesoporous SAPO-11 [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 490: 108-116.
- [63] LIU Q Y, ZUO H L, WANG T J, et al. One-step hydrodeoxygenation of palm oil to isomerized hydrocarbon fuels over Ni supported on nano-sized SAPO-11 catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 468: 68-74.
- [64] PATEL M, KUMAR A. Production of renewable diesel through the hydroprocessing of lignocellulosic biomass-derived bio-oil: A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 58: 1293-1307.
- [65] CHENG J, LI T, HUANG R, et al. Optimizing catalysis conditions to decrease aromatic hydrocarbons and increase alkanes for improving jet biofuel quality [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 158: 378-382.
- [66] POPOV S, KUMAR S. Rapid hydrothermal deoxygenation of oleic acid over activated carbon in a continuous flow process [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(5): 3377-3384.
- [67] SNÅRE M, KUBIČKOVÁ I, MÄKI-ARVELA P, et al. Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons [J]. *Fuel*, 2008, 87(6): 933-945.
- [68] SANTILLAN-JIMENEZ E, MORGAN T, LACNY J, et al. Catalytic deoxygenation of triglycerides and fatty acids to hydrocarbons over carbon-supported nickel [J]. *Fuel*, 2013, 103: 1010-1017.
- [69] LEE S P, RAMLI A. Methyl oleate deoxygenation for production of diesel fuel aliphatic hydrocarbons over Pd/SBA-15 catalysts [J]. *Chemistry Central Journal*, 2013, 7(1): 149.
- [70] IMMER J G, KELLY M J, LAMB H H. Catalytic reaction pathways in liquid-phase deoxygenation of C18 free fatty acids [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 375(1): 134-139.
- [71] YANG Y H, WANG Q F, ZHANG X W, et al. Hydrotreating of C18 fatty acids to hydrocarbons on sul-

- phided NiW/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 116: 165-174.
- [72] GAI X K, ARANO H, LU P, et al. Catalytic bitumen cracking in sub- and supercritical water [J]. Fuel Processing Technology, 2016, 142: 315-318.
- [73] LIU C Z, KONG L P, WANG Y Y, et al. Catalytic hydrothermal liquefaction of spirulina to bio-oil in the presence of formic acid over palladium-based catalysts [J]. Algal Research, 2018, 33: 156-164.
- [74] KIM T H, LEE K, KIM M Y, et al. Effects of fatty acid compositions on heavy oligomer formation and catalyst deactivation during deoxygenation of triglycerides [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6 (12): 17168-17177.
- [75] MÄKI-ARVELA P, KUBICKOVA I, SNÅRE M, et al. Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives [J]. Energy & Fuels, 2007, 21(1): 30-41.
- [76] KIATKITTIPONG W, PHIMSEN S, KIATKITTIPONG K, et al. Diesel-like hydrocarbon production from hydroprocessing of relevant refining palm oil [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 116: 16-26.
- [77] FU J, LU X Y, SAVAGE P E. Hydrothermal decarboxylation and hydrogenation of fatty acids over Pt/C [J]. ChemSusChem, 2011, 4(4): 481-486.
- [78] YE H T M, HOCKSTAD R L, LINIC S, et al. Hydrothermal decarboxylation of unsaturated fatty acids over PtSn<sub>x</sub>/C catalysts [J]. Fuel, 2015, 156: 219-224.
- [79] 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.
- [80] XIN H, GUO K, LI D, et al. Production of high-grade diesel from palmitic acid over activated carbon-supported nickel phosphide catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 187: 375-385.
- [81] ARDIYANTI A R, KHROMOVA S A, VENDERBOSCH R H, et al. Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 117/118: 105-117.
- [82] NORIEGA A K, TIRADO A, MÉNDEZ C, et al. Hydrodeoxygenation of vegetable oil in batch reactor: Experimental considerations [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, 28(6): 1670-1683.
- [83] 王东军, 姜伟, 赵仲阳, 等. 油脂制备生物柴油工业化技术进展[J]. 天然气化工(C1化学与化工), 2017, 42(5): 114-119.
- WANG D J, JIANG W, ZHAO Z Y, et al. Progress in industrialization technologies for preparation of biodiesel from oils and fats [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2017, 42(5): 114-119. (in Chinese)
- [84] 谷婷婷, 宋焕玲, 丑凌军. 油脂加氢催化剂研究进展[J]. 分子催化, 2020, 34(3): 242-251.
- GU T T, SONG H L, CHOU L J. Research progress of vegetable oil hydrogenation catalyst [J]. Journal of Molecular Catalysis, 2020, 34(3): 242-251. (in Chinese)
- [85] XU G Y, ZHANG Y, FU Y, et al. Efficient hydrogenation of various renewable oils over Ru-HAP catalyst in water [J]. ACS Catalysis, 2017, 7(2): 1158-1169.
- [86] YE H T, LINIC S, SAVAGE P E. Deactivation of Pt catalysts during hydrothermal decarboxylation of butyric acid [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(10): 2399-2406.
- [87] HOLLAK S A W, ARIËNS M A, DE JONG K P, et al. Hydrothermal Deoxygenation of Triglycerides over Pd/C aided by in situ hydrogen production from glycerol reforming [J]. ChemSusChem, 2014, 7(4): 1057-1062.
- [88] XIONG H F, PHAM H N, DATYE A K. Hydrothermally stable heterogeneous catalysts for conversion of biorenewables [J]. Green Chemistry, 2014, 16(11): 4627-4643.

(编辑 王秀玲)