

doi:10.3969/j.issn.1673-5854.2017.03.009

· 综述评论——生物质能源 ·

# 生物油含氧化合物加氢脱氧反应机理研究进展

徐冬梅, 纪道玉, 孟凡禹, 张华倩, 聂小雷, 刘迪\*

(山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

**摘要:**分析了不同原料制备的生物油含氧化合物的组成差异,综述了生物油中典型含氧化合物(酚类化合物、呋喃类化合物、醚类化合物、酸类和酯类化合物)的加氢脱氧机理,重点介绍了含氧化合物加氢脱氧动力学数据及反应路径;同时,还对生物油加氢精制过程进行了描述,主要论述了生物油加氢精制过程的机制以及 O、S、N 等杂原子在不同催化剂下的脱除活性;最后指出生物油加氢精制面临的问题是人们对反应机理了解不够深入,而模型化合物加氢脱氧无法真实反映生物油的反应过程,今后应重点研究不同类型含氧化合物的相互作用和真实生物油的反应机理。

**关键词:**生物油;含氧化合物;加氢脱氧;反应动力学;反应路径

中图分类号:TQ35;TQ517.2;O643.3

文献标识码:A

文章编号:1673-5854(2017)03-0055-10

## Hydrodeoxygenation Mechanism of Oxygenated Compounds in Bio-oils

XU Dongmei, JI Daoyu, MENG Fanyu, ZHANG Huaqian, NIE Xiaolei, LIU Di

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

**Abstract:** The differences in the composition of the oxygenated compounds in bio-oil prepared by different biomass were presented. Then the reaction mechanisms of hydrodeoxygenation (HDO) of the main oxygenated compounds (phenols, furans, ethers, acids and esters) were reviewed, and the HDO kinetic data and reaction pathways were described in detail. Meanwhile, the HDO reaction processes of real bio-oil feeds were sketched, and the removal activities of heteroatoms O, N, S catalyzed by different catalysts were also discussed. Moreover, the problem of the hydrotreating of bio-oil was pointed out that we know little about the reaction mechanism of real bio-oil, and the HDO of model compounds can not reflect the reaction process of real bio-oil, thus the interaction of different types of oxygenated compounds and the reaction mechanism of real bio-oil should emphatically be studied.

**Key words:** bio-oils; oxygenated compound; hydrodeoxygenation; reaction kinetics; reaction pathway

社会的日益发展对能源需求飞速增加,化石能源日趋减少且对环境污染严重已难以满足人类不断增长的能源需求,开发新型能源刻不容缓。生物质能作为一种储量丰富且可再生的能源,具有很高的潜在利用价值。生物质能的合理利用可以减少对化石燃料的依赖,减轻环境污染,缓解温室效应,因此成为目前人们研究的热点<sup>[1]</sup>。生物油常用的制备方法是热解法和水热液化法,不同方法制备的生物油主要元素组成差别较大,热解法制得的生物油中 C、H 等主要元素含量低于水热液化法得到的生物油和化石能源,2 种方法得到的生物油中 N、S 等污染元素含量均远低于传统能源,应用时可以减少有害气体的排放,降低对环境的污染。另外,热解生物油具有较高的 H/C 值,具有很大的发展潜力。然而生物油成分复杂,含氧量高(>20%),有的甚至达到 46.9%<sup>[2]</sup>,导致生物油存在燃烧热值低、黏度高、易聚合、热稳定性和化学稳定性差及腐蚀性强等一系列问题,在运输、储存和使用过程中极易发生氧化、变质,影响使用效率,无法达到高端应用的要求<sup>[3-4]</sup>。因此,必须对生物油进行提质改性,目前最常用的提质方法是加氢精制,主要是利用加氢脱氧反应降低含氧量,提高生物质燃料的 H/C 比,使之转化为更易利用的燃料烃<sup>[2,5]</sup>。鉴于加氢脱氧对生物油精制的重要性,笔者综述了生物油中主要含氧化合物的加氢脱

收稿日期:2016-09-30

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21306106)

作者简介:徐冬梅(1975—),女,河北唐山人,副教授,博士,硕士生导师,主要从事精细化工工艺和精细化学品、化工过程模拟与优化、化工系统工程的研究

\* 通讯作者:刘迪,讲师,硕士生导师,主要从事工业催化、新能源及先进有机、无机材料合成等研究;E-mail:ld002037132@163.com。

氧动力学和反应历程,并对其未来的发展进行了展望。

## 1 生物油中含氧化合物的组成

在生物油中目前已经检测发现 300 多种含氧化合物,主要是醛类、酚类、酮类、酯类和呋喃类,表 1 给出了不同生物质原料裂解得到的生物油中含氧化合物的组成分布情况。王树荣等<sup>[6]</sup>利用 GC-MS 分析水曲柳裂解得到的生物油组成时发现,酚类化合物的量达 59.55%,醛、醇、酯和酮类也占一定的比例。Peng 等<sup>[7]</sup>分析了稻壳热解制得的生物油中含氧化合物的组成,指出乙酸、葡萄糖、2,3,4,6-四-O-葡萄糖酸等化合物的量非常高,分别为 17.64%、15.38%、11.69%,且单个乙酸、葡萄糖、2,3,4,6-四-O-葡萄糖酸分子中均含多个氧原子,增加了整体的含氧量。另外,朱满洲等<sup>[8]</sup>采用快速热解玉米秆制备生物油并利用 FT-IR 技术分析其组成,结果显示,含氧化合物组成较为复杂,其中乙酸的量很高,占了 27.72%,另外单环芳烃含氧衍生物占 33.52%。Bertero 等<sup>[9]</sup>研究了松树锯屑在 550 °C 下热解制得的生物油中含氧化合物的组成,结果显示酸类和酚类共占了近 50%。

表 1 不同生物质原料合成生物油粗品中含氧化合物的组成分布

Table 1 The composition of oxygenated compounds in bio-oil of different biomass sources

原料 raw material	含氧化合物的质量分数 mass fraction of oxygenated compounds/%						
	醛类和酮类 aldehydes and ketones	酸类 acids	酚类 phenols	呋喃类 furans	醇类 alcohols	酯类 esters	其他 others
水曲柳 fraximus mandshurica <sup>[6]</sup>	19.52	0	59.55	0	8.03	2.47	10.43
稻壳 rice husk <sup>[7]</sup>	20.97	33.17	18.85	2.75	0	6.85	17.41
玉米秆 corn stalks <sup>[8]</sup>	19.72	27.72	19.05	2.66	0	8.67	22.10
松木锯屑 pine sawdust <sup>[9]</sup>	11.13	20.48	25.88	13.35	2.25	6.54	20.37

由此可见,生物油中含氧量较高,不同原料制成的生物油组成也不尽相同,且含氧化合物普遍种类繁多,成分复杂,因此研究含氧化合物的加氢反应机理对生物油的精制具有重要意义。

## 2 代表性含氧化合物的加氢脱氧反应

含氧化合物加氢脱氧(HDO)反应过程较为复杂,催化剂种类、反应条件、反应器类型都对含氧化合物转化、产物分布起着至关重要的作用,下面就代表性含氧化合物 HDO 反应动力学、反应路径等作简要的介绍。

### 2.1 酚类化合物

2.1.1 HDO 反应动力学 Gevert 等<sup>[10]</sup>利用硫化 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对邻甲基苯酚、对甲基苯酚和 2,6-二甲基苯酚的加氢脱氧反应进行了研究,发现其 HDO 反应速率常数级数为伪一级,并计算了对甲基苯酚的脱氧和加氢产物物质的量分数,见式(1)、(2):

$$X_B = \frac{k_1}{k_1 + k_2} (1 - X_A) \quad (1)$$

$$X_C = \frac{k_2}{k_1} X_B \quad (2)$$

式中:  $k_1$ 、 $k_2$ —直接脱氧路径和加氢路径的速率常数,  $\text{cm}^3/(\text{g} \cdot \text{min})$ ;  $X_A$ —对甲基苯酚的物质的量分数,%;  $X_B$ —甲苯的物质的量分数,%;  $X_C$ —甲基环己烷和甲基环己烯的物质的量分数,%。

并用式(3)计算伪一级速率常数:

$$\frac{dX_B}{df(t/V)} = k_1 W X_A \quad (3)$$

式中:  $t$ —进料时间,s;  $V$ —单位时间  $t$  进料的体积,L;  $W$ —催化剂的质量,g;  $f(t/V)$ —体积校正因子,  $\text{min}/\text{cm}^3$ 。

计算结果显示较高的底物浓度时,反应速率常数及转化率降低,表明对甲基苯酚对自身的 HDO 反

应具有抑制作用。Odebunmi 等<sup>[11]</sup>用硫化 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂研究对甲基苯酚的加氢脱氧反应,通过  $\ln(1-X_C)$  随  $P_{H_2}$  (氢气压力) 和  $W/F$  (空间速度) 的变化情况,推导出对甲基苯酚和邻乙基苯酚的加氢脱氧速率常数分别为  $9.23 \times 10^{-3}$  和  $5.47 \times 10^{-3}$  mol/(g·h)。后来 Laurent 等<sup>[12]</sup>计算得到邻甲基苯酚、间甲基苯酚和对甲基苯酚的 HDO 反应活化能分别为 96、113 和 156 kJ/mol。Nie 等<sup>[13]</sup>用 Pt/SiO<sub>2</sub> 考察间甲基苯酚的 HDO 反应,产物的转化和级数测定都是独立完成的,并用 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型考察反应物、产物发生的副反应,指出反应物、中间体、水和产物间存在一个竞争吸附平衡,反应速率拟合公式见式(4):

$$r_{DOH} = \frac{k'_{DOH} K_C P_C}{1 + K_C P_C + K_{ONE} P_{ONE} + K_{OL} P_{OL} + K_{TOL} P_{TOL} + K_{MCH} P_{MCH} + K_{ENE} P_{ENE}} \times \frac{\sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}} \quad (4)$$

式中:  $K$ —各自的反应速率常数, mol/(g·h);  $P$ —各反应的分压, Pa;  $k'_{DOH}$ —考虑氢气压力影响时脱羟基的速率常数, mol/(g·h)。

计算发现加氢反应速率比脱氧反应速率更快,指出氢吸附在 2 个不同的活性位点。Massoth 等<sup>[14]</sup>采用硫化型 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 研究对甲基苯酚的 HDO 反应动力学,反应产物只有甲苯和甲基环己烷,推断这 2 种产物由 2 种不同反应路径产生,并基于 Langmuir-Hinshelwood 模型建立了动力学模型,来研究反应速率常数,见式(5):

$$-\frac{dC_{Phe}}{d\tau} = \frac{k_1 K_{Ads} C_{Phe} + k_2 K_{Ads} C_{Phe}}{(1 + C_{Phe,0} K_{Ads} C_{Phe})^2} \quad (5)$$

式中:  $C_{Phe}$ —苯酚浓度, mol/L;  $C_{Phe,0}$ —初始苯酚浓度, mol/L;  $K_{Ads}$ —苯酚吸附在催化剂上的反应平衡常数;  $T$ —停留时间, h;  $k_1$ 、 $k_2$ —直接脱氧路径和加氢路径的速率常数, mol/(g·h)。

计算得到 2 种反应路径的吸附常数是相同的,指出 2 个反应发生在同一个活性位。

**2.1.2 HDO 反应路径** 酚羟基上的 C—O 键的解离能为 468 kJ/mol, 比脂肪族 C—O 键高出约 84 kJ/mol, 所以酚类化合物加氢脱氧的反应比较困难, 氧脱除难度大<sup>[15]</sup>。Wang 等<sup>[16]</sup>用水热法制备了 Co-Mo-S 催化剂, 研究其催化对甲基苯酚的 HDO 反应并提出加氢脱氧反应路径(如图 1)。

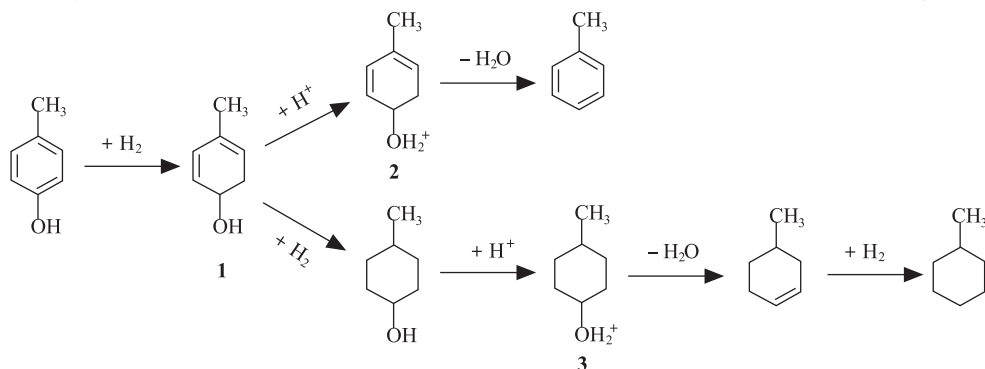


图 1 对甲基苯酚在 Co-Mo-S 催化剂上的反应路径<sup>[16]</sup>

Fig. 1 Proposed reaction routes for the HDO of *p*-cresol on Co-Mo-S catalyst<sup>[16]</sup>

由图 1 可知,对甲酚的 HDO 反应路径主要有 2 条。一是直接脱氧路径(DDO 路径),对甲基苯酚通过羟基以垂直方式吸附在催化剂表面,氢化形成物质 1,然后催化剂上分离的 H<sup>+</sup>与物质 1 反应转化为物质 2,氢和氧通过  $\beta$  消除反应生成水,同时形成一个双键和重构该芳环形成甲苯;二是加氢-氢解路径(HYD 路径),对甲基苯酚通过苯环的  $\pi$  键共平面吸附在催化剂表面,然后经由物质 1 加氢饱和为 3-甲基环己醇中间体,加氢脱水为 3-甲基环己烯,最后加氢为甲基环己烷。显然,物质 1 加氢转化为 3-甲基环己醇比物质 1 转化为物质 2 需要更多的氢,如果没有足够的 H<sup>+</sup>,对甲基苯酚的 HYD 路径将会破坏,进而演变为 DDO 路径,因此可通过增强氢气的压力,增加催化剂表面的 H<sup>+</sup> 含量,以提高 HYD 产物的产率。王威燕等<sup>[17-18]</sup>以 La 为助剂研究了 Ni-Mo-B 非晶态催化剂催化对甲基苯酚的 HDO 反应,在整个反应产物中均没有检测到甲苯,认为在此催化剂催化下对甲基苯酚的反应路径是 HYD 路径,没有发生 DDO 路径。

以其他酚类为模型化合物的研究也很多, Bui 等<sup>[19]</sup>采用 CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂研究愈创木酚加氢脱氧反应, 研究表明加氢脱氧反应以 DDO 路径为主。Moon 等<sup>[20]</sup>以 Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> 作催化剂研究愈创木酚的加氢脱氧反应, 氢压为 0.1MPa 时愈创木酚 HDO 反应路径以 DDO 路径为主, 氢压为 0.8MPa 时以 HYD 路径为主。另外 Huynh 等<sup>[21]</sup>采用 Ni 基 Ni/HZSM 系列催化剂研究苯酚的加氢脱氧反应并指出其有 DDO 和 HYD 2 种路径, 同时考察加入 Cu、Co 对苯酚加氢脱氧的影响, 发现 Cu 的加入对苯酚 HDO 反应的路径和产品分布没有影响, 而加入 Co 后环己烷产率增大, 使得苯酚 HDO 反应以 HYD 路径为主。Yoosuk 等<sup>[22]</sup>以非负载型 Mo-S 作催化剂研究苯酚的加氢脱氧反应, 结果表明该反应以 DDO 路径为主, 加入助剂 Ni 后, 产物以环己烷、环己烯为主, 反应路径转变为 HYD 路径。

## 2.2 咪喃类化合物

**2.2.1 HDO 反应动力学** Lee 等<sup>[23]</sup>用硫化 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂考察了苯并咪喃的加氢脱氧动力学, 发现反应速率满足 Langmuir-Hinshelwood 模型, 且苯并咪喃的加氢脱氧反应为一阶反应, 反应速率方程见式(6):

$$-\ln(1-X_{\text{HDO}}) = kC_{\text{R}}^0 \left(\frac{W}{F}\right) = k\left(\frac{W}{Q}\right) \quad (6)$$

式中:  $X_{\text{HDO}}$ —苯并咪喃的脱氧率;  $C_{\text{R}}^0$ —初始反应物的浓度, mol/L;  $W$ —催化剂的质量, g;  $F$ —物质的量流量, mol/h;  $Q$ —体积流量, L/h。

在比较温和(低于 260℃)的条件下苯并咪喃主要转化为 2,3-二氢苯并咪喃(2,3-DHBF)和乙基苯酚, 此反应的反应速率方程见式(7):

$$-\ln(1-X_{\text{H}}) = k' \left(\frac{W}{F}\right) \quad (7)$$

式中:  $X_{\text{H}}$ —苯并咪喃的加氢率。

计算得到苯并咪喃和乙基苯酚的活化能分别为 138 和 71 kJ/mol。

Edelman 等<sup>[24]</sup>用硫化型 NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 研究苯并咪喃的加氢脱氧动力学, 当反应路径主要为 HYD 路径且为控制步骤时, 水的影响可以忽略不计, 通过研究提出反应速率为一级, 速率方程见式(8):

$$r_{\text{hyd}} = \frac{k''_{\text{hyd}} P_{\text{R}}}{1 + K_{\text{R}} P_{\text{R}} + K_{\text{S}} P_{\text{S}} + K_{\text{W}} P_{\text{W}} + \sum i K_{\text{P}_i} P_{\text{P}_i}} \quad (8)$$

式中:  $K_{\text{R}}$ 、 $K_{\text{S}}$ 、 $K_{\text{W}}$ 、 $K_{\text{P}_i}$ —反应物、硫醇、水、中间体的吸附常数, Pa<sup>-1</sup>;  $P_{\text{R}}$ 、 $P_{\text{S}}$ 、 $P_{\text{W}}$ 、 $P_{\text{P}_i}$ —相对应反应分压, Pa。

将式(8)和苯并咪喃的质量守恒方程相结合, 整理得到式(9)~(10):

$$-\ln \frac{P_{\text{R}}}{P_{\text{R},0}} = k_{\text{hyd}} \frac{W}{F} \quad (9)$$

$$-\ln \frac{P_{\text{OX}}}{P_{\text{R},0}} = k_{\text{hdo}} \frac{W}{F} \quad (10)$$

式中:  $P_{\text{R},0}$ 、 $P_{\text{OX}}$ —苯并咪喃和中间体的总分压,  $P_{\text{R},0} = P_{\text{R}} + P_{\text{W}} + P_1 + P_2 + P_3$ ,  $P_{\text{OX}} = P_{\text{R}} + P_1 + P_2 + P_3$ , Pa;  $k_{\text{hyd}}$ —加氢反应速率常数, mol/(g·h);  $k_{\text{hdo}}$ —加氢脱氧反应速率常数, mol/(g·h)。

实验表明当反应温度较高(350~400℃)时, 具有自身抑制能力的含氧中间体增加,  $k_{\text{hyd}}$ 减小, 反应并不符合一级反应动力学, 尝试用零级反应去解释, 结果也不符合。最后提出了新的模型, 见式(11):

$$-\frac{d(P_{\text{OX}}/P_{\text{R},0})}{d(W/F)} = \frac{k(P_{\text{OX}}/P_{\text{R},0})}{(1+K(P_{\text{OX}}/P_{\text{R},0}))^2} \quad (11)$$

该方程简化整合得式(12):

$$\left(\frac{P_{\text{OX}}}{P_{\text{R},0}}\right)^2 = 1 - 2k_{\text{hdo}} \left(\frac{W}{F}\right) \quad (12)$$

该反应属于(-1)级反应, 计算该 HDO 反应的活化能为 106 kJ/mol。

对于单环咪喃化合物加氢脱氧反应动力学的研究相对较少。Iino 等<sup>[25]</sup>研究 NiP/SiO<sub>2</sub> 对 2-甲基四氢咪喃的加氢脱氧活性及动力学, 指出 2-甲基四氢咪喃在活性位加氢产生 2-戊酮的反应中决定整个反

应的速率,氢气在整个反应中扮演重要角色,2-甲基四氢呋喃和氢气局部分压符合 Langmuir-Hinshelwood 方程,表明 2-甲基四氢呋喃和氢存在竞争吸附,且氢气的吸附常数远大于 2-甲基四氢呋喃,因此过高的氢气分压虽然能提高反应速率但也使得 2-甲基四氢呋喃转化率降低。另外, Bartók 等<sup>[26]</sup>也采用硫化 NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 260 和 300 °C 常压下研究四氢呋喃的加氢脱氧动力学,指出氢气浓度对加氢脱氧速率有重要影响,但该研究仅限于加氢部分,有很大的局限性。

**2.2.2 HDO 反应路径** Lee 等<sup>[23]</sup>制备 CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂研究苯并呋喃的加氢脱氧反应,当温度低于 260 °C 时,苯并呋喃加氢转化为 2,3-DHBF,然后氢解 C—O 键断裂,氢解部位的氧以  $\sigma$  键吸附在活性位上,开环后部分氧可能以—OH 的形式存在,然后消除—OH 得到乙基苯酚,并且产物只有乙基苯酚和 2,3-DHBF;当反应温度为 260~310 °C 时,反应产物中 2,3-DHBF 含量降低,同时乙基苯酚含量大幅增加,仍未发现其他产物;随着反应温度的继续升高,当温度高于 310 °C 时乙基苯酚开始转化为各种芳烃,其中转化来的乙苯先转化为乙基环己二烯,然后转化为乙基环己烷,并且二者可以相互转化(图 2 路径 A)。Bunch 等<sup>[27-28]</sup>用还原型 Ni-Mo 催化剂催化苯并呋喃,产物分析得到新的反应路径,苯并呋喃直接加氢为八氢苯并呋喃,然后 C—O 键断裂,转化为 2-乙基环己醇,然后发生 E<sub>2</sub> 消除反应或 S<sub>N</sub>2 亲核取代反应,最终转化为乙基环己烷(图 2 路径 B)。另外刘春艳<sup>[29]</sup>用 Pt/C 催化剂研究苯并呋喃的 HDO 反应,发现新产物乙基环己酮且产物中也没有检测到乙苯,于是推测出与上述 2 种反应路径不尽相同的反应路径(图 2 路径 C),在此路径中包含一种烯醇式/酮式反应<sup>[30]</sup>,邻乙基苯酚并没有直接脱氧转化为乙苯,而是转化为新的中间体邻乙基环己酮,进而转化为邻乙基环己醇并进一步反应生成乙基环己烷。

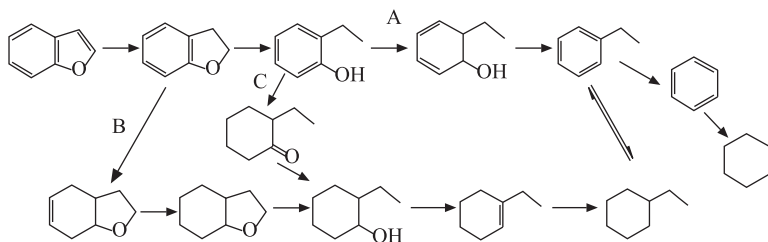


图 2 苯并呋喃的加氢脱氧反应路径

Fig. 2 Reaction pathways for HDO of benzofuran

## 2.3 醚类化合物

**2.3.1 HDO 反应动力学** Hurff 等<sup>[31]</sup>用硫化 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂研究苯甲醚的 HDO 反应及其动力学,指出苯甲醚 HDO 反应级数是伪一级,计算得到苯甲醚在 250、275 和 325 °C 下 HDO 反应速率常数分别为 0.0404×10<sup>-3</sup>、0.319×10<sup>-3</sup> 和 1.47×10<sup>-3</sup> mol/(g·h),测得反应活化能为 124 kJ/mol。Saidi 等<sup>[32]</sup>采用 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 研究苯甲醚的 HDO 反应,指出苯甲醚生成苯酚为主反应,反应的活化能为 25.3 kJ/mol,相比 Hurff 用的硫化 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,活化能降低了 80% 左右,并且苯酚的生成反应是伪一级反应,与 Hurff 的结论一致;同时计算出在 300、350 和 400 °C 时该反应的伪一级速率常数为 1.35×10<sup>-3</sup>、2.16×10<sup>-3</sup> 和 2.29×10<sup>-3</sup> mol/(g·h)。此外 Saidi 等<sup>[33]</sup>还研究了 4-甲基苯甲醚在 Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的加氢脱氧反应及动力学,指出 4-甲基苯甲醚的加氢脱氧反应级数为伪一级反应;甲氧基中 C—O 键断裂生成的 4-甲基苯酚是最主要的中间体,此步反应的活化能为 15.5 kJ/mol,并给出了在 300、350、400 °C 转化为 4-甲基苯酚的伪一级速率常数为 3.3×10<sup>-3</sup>、4.37×10<sup>-3</sup> 和 4.93×10<sup>-3</sup> mol/(g·h)。另外,Shabtai 等<sup>[34]</sup>研究了二苯醚的加氢脱氧反应动力学,发现二苯醚的氢解反应为伪一级反应,且采用不同催化剂时二苯醚氢解的反应速率常数略有不同,以 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂时速率常数为 1.5×10<sup>-4</sup> mol/(g·h),NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂时速率常数为 0.38×10<sup>-4</sup> mol/(g·h)。

**2.3.2 HDO 反应路径** 苯甲醚中含 2 个不同的 C—O 键,有 2 种不同的脱除方式,一种是脱除甲氧基上甲基,其 C—O 键解离能  $\Delta H_{Ar-O-CH_3} = 265.4$  kJ/mol,比较容易断裂;另一种是直接脱甲氧基,其 C—O 键解离能  $\Delta H_{Ar-OCH_3} = 422$  kJ/mol,直接脱甲氧基要困难很多,近几年提出的反应路径多以脱甲基为主。Li 等<sup>[35]</sup>研究了过渡金属磷化物催化苯甲醚的加氢脱氧反应,结果显示苯甲醚的加氢脱氧主要发生 3 个路线(图 3):一是苯甲醚去甲基生成苯酚,然后苯酚直接脱氧为苯或者加氢脱氧为环烃;二是苯甲醚的甲

基发生转移为邻甲基苯酚,然后邻甲基苯酚直接脱氧为甲苯;三是苯甲醚增加甲基转化为邻甲基苯甲醚和 2,6-二甲基苯酚。Saidi 等<sup>[32]</sup>用贵金属 Pt 作催化剂提出苯甲醚的 HDO 反应路径(如图 4),根据产物分布指出苯甲醚去甲基生成苯酚,然后苯酚直接脱氧生成苯为主要反应路径;除了此路径外,还发生较多的甲基转移反应。由此看出,催化剂对苯甲醚的加氢脱氧路径和产物分布有重要的影响。

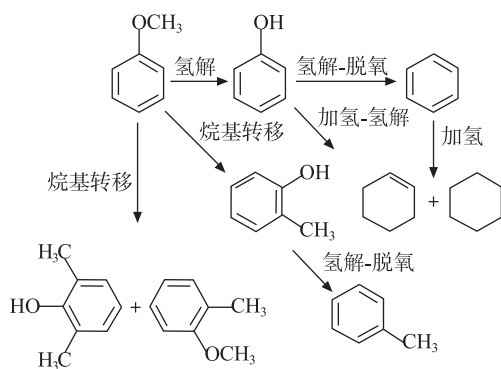


图 3 过渡金属磷化物催化苯甲醚的 HDO 反应路径

Fig. 3 Reaction pathways for HDO of anisole on phosphides catalyst of transition metal catalyst

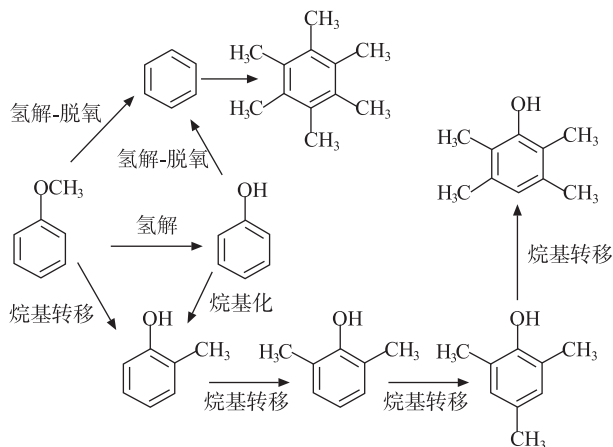


图 4 负载型贵金属催化苯甲醚的 HDO 反应路径

Fig. 4 Reaction pathways for HDO of anisole on supported noble metal catalyst

另外,还有不少文献研究了反应条件对含氧化合物 HDO 反应路径的影响。Viljava 等<sup>[36]</sup>研究苯甲醚 HDO 反应发现,  $H_2S$ 、反应温度等条件能够改变苯甲醚 HDO 氧脱除方式:当通入低浓度  $H_2S$  时,反应路径基本没有变化,而通入高浓度  $H_2S$  后,对加氢氢解路径基本无影响,但苯甲醚的氢解产物大幅降低,说明直接氢解路径受到抑制;当反应温度为  $225^\circ C$  时,产物中脱氧产物主要为苯;温度为  $250^\circ C$  时,则出现大量甲苯,发生甲基转移反应;当温度升高到  $300^\circ C$  后,产物中检测到了苯的加氢产物环乙烷和环己烯。Saidi 等<sup>[32]</sup>研究苯甲醚的 HDO 反应过程中发现压力对反应路径和产物分布有影响,压力增加时苯甲醚的转化率基本不变,但产物中苯选择性大幅提高(直接脱氧),甲基转移的产物减少。

## 2.4 酸类和酯类化合物

**2.4.1 HDO 反应动力学** Ayodele 等<sup>[37]</sup>研究发现油酸(OA)的 HDO 反应动力学符合 Arrhenius 理论,硬脂酸(SA)为主要的反应中间体,且脱氧反应速率级数为伪一级,并给出差分方程见式(13)、(14):

$$-\frac{dC_{OA}}{dt} = (k_1 + k_2) C_{OA} \quad (13)$$

$$-\frac{dC_{SA}}{dt} = k_2 C_{OA} - k_3 C_{SA} \quad (14)$$

式中:  $k_1$ —油酸(OA)转化为十八烷( $C_{18}$ )的速率常数,  $s^{-1}$ ;  $k_2$ —油酸加氢转为中间体硬脂酸(SA)的速率常数,  $s^{-1}$ ;  $k_3$ —硬脂酸转化为十八烷( $C_{18}$ )的速率常数,  $s^{-1}$ 。

$C_{18}$  烷的生成率随温度的增加不断增大,温度的升高各反应物分子获得更多的动能,可以更快的在催化剂活性位上与氢气发生相互作用和反应。催化剂为  $NiO_x/Al_2O_3$  时反应速率常数明显高于  $Ni/Al_2O_3$ , 且  $k_2 > k_3$ , 表明油酸的氢化比硬脂酸脱氧更容易实现,反应速率也更快。Behtash 等<sup>[38]</sup>分析了丙酸甲酯的加氢脱氧机理并采用微观动力学反应模型研究丙酸甲酯的动力学。对于表面加氢脱氧反应的正反应速率可以用式(15)来计算:

$$k_{for} = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (15)$$

式中:  $k_B$ —玻尔兹曼常数,  $J/K$ ;  $T$ —反应温度,  $K$ ;  $h$ —普朗克常数  $J \cdot s$ ;  $\Delta G^\ddagger$ —特定温度和反应环境下的活化能,  $kJ/mol$ 。

加氢脱氧逆反应速率常数可结合热力学平衡常数( $K$ )计算,见式(16):

$$k_{\text{rev}} = \frac{k_{\text{for}}}{K} \quad (16)$$

式中:  $K$ —热力学平衡常数。

分别计算出了水作溶剂时平衡常数为  $4.95 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , 1,4-二氧六环作溶剂时平衡常数为  $4.91 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , 同时还指出丙酸甲酯的加氢脱氧反应级数为一级。

**2.4.2 HDO 反应路径** 脂肪酸脱氧转化为烷烃类有 3 种反应路径: 1) C—O 断裂加氢以 CO 的形式脱除氧, 生成比脂肪酸低一分子碳的脂肪烃; 2) 氧直接以  $\text{CO}_2$  的形式脱除, 生成脂肪烃; 3) 脂肪酸先加氢转化为相应的醛和醇, 然后再加氢脱水为原脂肪酸碳分子数相同的脂肪烃。He 等<sup>[39]</sup> 分别采用  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  和 C 为载体的 Pt (质量分数 1%) 催化剂研究乙酸的加氢脱氧反应, 给出加氢脱氧过程中发生的 4 个主反应 (如图 5): 乙酸加氢脱水为乙醛并转化为乙烷等烷烃 (活性:  $\text{Ti} \gg \text{Zr}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{C}$ ); 乙酸脱氧以  $\text{CO}_2$  的形式除去; 乙酸加氢脱氧以 CO 的形式除去 (活性:  $\text{C} > \text{Zr}$ 、 $\text{Ce}$ ); 2 分子乙酸脱去  $\text{CO}_2$  转化为丙酮 (活性:  $\text{Ce} > \text{Zr}$ )。研究还指出要实现乙烯的高选择性必须满足存在 Pt 活性位、酸度适中、中等载体的金属氧键强度等条件, 这为从生物油中提取碳氢化合物和开发新型催化材料提供了思路。

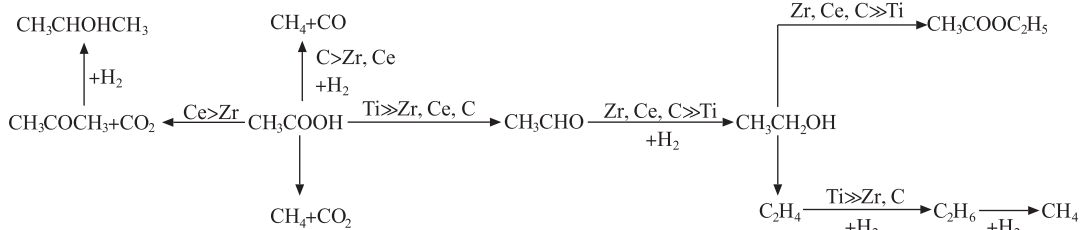


图 5 乙酸的加氢脱氧反应路径<sup>[39]</sup>

Fig. 5 Reaction network for HDO of HOAc<sup>[39]</sup>

Kubička 等<sup>[40]</sup> 研究甘油三酯的加氢脱氧反应并给出了反应路径 (如图 6)。

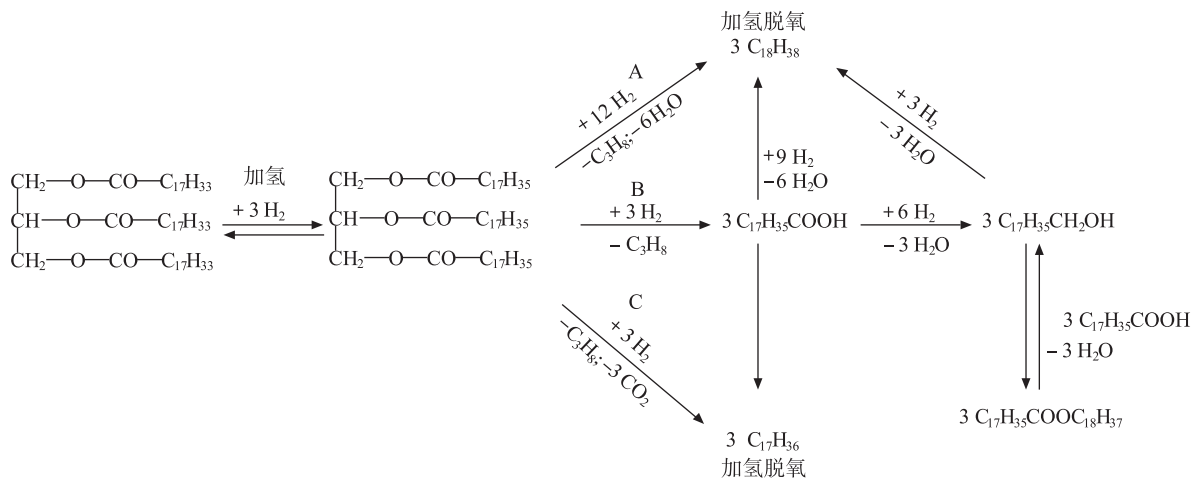


图 6 甘油三酯加氢的反应路径<sup>[40]</sup>

Fig. 6 The reaction pathways involved in conversion of triglycerides into hydrocarbons<sup>[40]</sup>

首先甘油三酯中 C=C 键加氢饱和并以 3 种路径转化: 1) 脱除水, 得到偶数  $\text{C}_{18}$  烃 (路径 A); 2) 氧以  $\text{CO}_2$  形式脱去, 得到奇数的  $\text{C}_{17}$  烃, 甘油以丙烷的形式除去 (路径 C); 3) 甘油三酯水解为脂肪酸 (路径 B), 脂肪酸发生加氢脱羧 (脱除  $\text{CO}_2$ ) 转化为奇数  $\text{C}_{17}$  烃, 脂肪酸也可以发生加氢还原经脂肪醇后再脱去水生成  $\text{C}_{18}$  烃, 或者脂肪醇和脂肪酸反应生成酯。

### 3 生物油的加氢脱氧

相比单一模型化合物, 生物油组分复杂, 脱氧过程中多种含氧化合物间相互抑制, 且生物油中含有的 N、S 元素也参与反应并会使催化剂中毒, 进而影响加氢脱氧反应; 同时, 原料以及烃类的自氧化也会影响整体 HDO 反应, 所以生物油的 HDO 反应过程相当复杂。

Venderbosch 等<sup>[41]</sup>和 Ardiyanti 等<sup>[42]</sup>研究由纤维素热解制得的生物油的加氢反应,提出类似的生物油精制反应路径,主要分为非催化聚合和催化加氢(如图 7)。在不使用催化剂时,生物油发生聚合反应,在高温高压条件下会形成可溶性的高分子片段,进一步缩合反应炭化为焦炭,这并不是理想的路径,应尽可能的避免和减少。对于催化加氢路径,生物油在高氢压下发生催化加氢反应,不稳定、黏度大的生物油在 80 °C 以上加氢脱氧转化为稳定的生物油,然后在苛刻的反应条件(温度>250 °C,压力 20 MPa)下生物油加氢精制得到非极性大分子并裂化生成小分子。

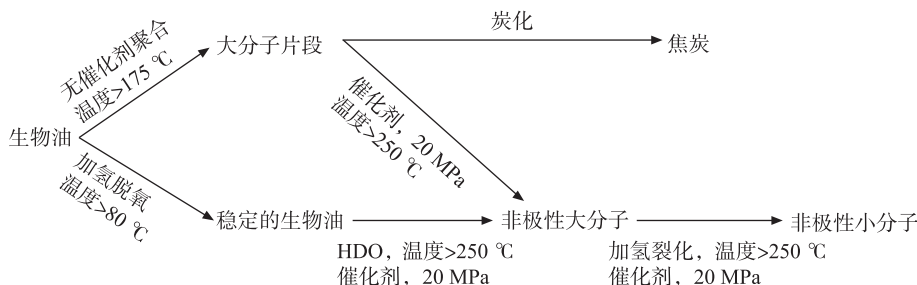


图 7 生物油的加氢反应机理<sup>[42]</sup>

Fig. 7 Reaction mechanism for the hydroprocessing of bio-oil<sup>[42]</sup>

Oh 等<sup>[43]</sup>采用 Ru/C 和 Pt/C 催化剂催化生物油的加氢脱氧反应,结果显示 Pt/C 催化剂具有更佳的脱氧性能,在 350 °C 时脱氧率达 78.2%,产品热值比脱氧前提高近一倍,达到 27.8 MJ/kg,黏度降低为脱氧前的 15%;另外 Pt/C 催化剂也具有高耐久性和耐热性,可在更高的温度下长时间保持良好的脱氧活性。Yan 等<sup>[44]</sup>采用 Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂研究不同 H<sub>2</sub>/CO 混合气对火炬松热解生物油精制的影响,研究发现当通入混合气 H<sub>2</sub>和 CO 体积比为 8:2 时,生物油加氢脱氧后黏度大幅降低,并且脱氧产物经加氢裂化得到与汽油成分类似的 C<sub>6</sub>~C<sub>10</sub> 烃,具有很好的研究前景和发展潜力。仲卫成等<sup>[45]</sup>以 Ni-Co-Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂考察温度和氢油比对小球藻热裂解生物油性能影响,发现生物油的热值、十六烷值随加氢温度的升高先增加后减小,并于 300 °C 达到最大,运动黏度随加氢温度的升高先减小后增大,300 °C 时最小;随着氢油比增加,热值和十六烷值明显提高,运动黏度降低。经过催化加氢,油品中的良性组分含量增加,H/C 比提高近 25%,O、N、S 等含量明显降低,油品性能大幅提升;且烷烃类增加至 56.19%,不饱和和烃仅剩 5.6%。

尽管生物油 N、S 等杂原子的含量较低,但由于其对环境有着较大的污染,所以对 N、S 等的脱除也不容忽视。由于研究者采用不同的催化剂和反应条件,因此研究结果也不尽相同。Pstrowska 等<sup>[46]</sup>以 NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作催化剂研究菜籽油热解制得的生物油的加氢提质,生物油中 O、N、S 的脱除率(以质量分数计)分别为 77.3%、38.4%和 27.7%,这说明 N、S 元素的脱除难度大于 O。Oh 等<sup>[43]</sup>以 Pt/C 作催化剂研究生物油的加氢精制情况,结果显示:300 °C 时杂原子 N 基本脱除干净,O、S 的脱除率接近 50%,活性顺序为 HDN>HDO≈HDS,但温度提高到 350 °C 时,N 元素几乎没有脱除,因此 Pt/C 催化剂不适合过高温下用于脱氮反应。Elkasabi 等<sup>[47]</sup>采用 Ru/C 催化剂在不同温度下研究螺旋藻热解生物油的加氢精制反应,350 °C 时,O 的脱除率为 80.3%,N 的脱除率仅为 42.9%,造成脱氮率如此之低的原因可能是生物油中的芳香胺、氮杂苯等含氮化合物的低温反应活性较低;当反应温度提高到 400 °C 时,N、O 的脱除率均在 99% 以上,提高温度后 Ru/C 催化剂脱除杂原子的能力大幅提高。由此看出,尽管理论上酚类的 C<sub>Ar</sub>-OH 键能比芳香胺的 C<sub>Ar</sub>-NH<sub>2</sub> 高,O 元素比 N 元素更容易脱除,但实验结果并非如此,这也说明了生物油加氢脱氧反应的复杂性。

## 4 结语

生物油是一种清洁可再生能源,具有很好的发展前景,但由于其含氧量较高、热值低,使生物油的应用受到限制,需要进行加氢脱氧提高油品质量。目前,国内外学者通过含氧模型化合物的研究使人们对含氧化合物反应速率、反应级数、活化能、反应路径和产物分布,以及催化剂、反应条件对反应过程的影响都有了明确认识。然而以含氧模型化合物作为研究对象,虽然具有一定的代表性,但生物油成分复

杂,相互之间容易产生影响,且 N、S 元素对生物油加氢脱氧反应存在抑制作用,所以单纯研究模型化合物无法真实反映生物油的反应机制和反应过程。另外,由于研究生物油加氢脱氧机理难度较大,相关的研究也较少,导致了人们在生物油反应机理方面的认知还很缺乏。今后应当重点研究不同类型含氧化合物在加氢脱氧反应过程中相互作用,以及 N、S 元素对含氧化合物加氢脱氧的影响,以此为基础研究生物油加氢脱氧机理,从而指导生物油加氢提质过程。

#### 参考文献:

- [1] HUBER G W, IBORRA S, CORMA A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering [J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(9): 4044-4098.
- [2] FURIMSKY E. Catalytic hydrodeoxygenation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 199(2): 147-190.
- [3] GEUENS J, KREMSNER J M, NEBEL B A, et al. Microwave-assisted catalyst-free transesterification of triglycerides with 1-butanol under supercritical conditions [J]. *Energy & Fuels*, 2007, 22(1): 643-645.
- [4] ZAKZESKI J, BRUIJNINCX P C, JONGERIUS A L, et al. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(6): 3552-3599.
- [5] 翟西平, 殷长龙, 刘晨光. 油脂加氢制备第二代生物柴油的研究进展 [J]. *石油化工*, 2011, 40(12): 1364-1369.
- [6] 王树荣, 骆仲洪, 谭洪, 等. 生物质热裂解生物油特性的分析研究 [J]. *工程热物理学报*, 2004, 25(6): 1049-1052.
- [7] PENG J, CHEN P, LOU H, et al. Upgrading of bio-oil over aluminum silicate in supercritical ethanol [J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(5): 3489-3492.
- [8] 朱满洲, 朱锡锋, 郭庆祥, 等. 以玉米秆为原料的生物质热解油的特性分析 [J]. *中国科学技术大学学报*, 2006, 36(4): 374-377.
- [9] BERTERO M, PUENTE G D L, SEDRAN U. Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning [J]. *Fuel*, 2012, 95: 263-271.
- [10] GEVERT B S, OTTERSTEDT J E, MASSOTH F E. Kinetics of the HDO of methyl-substituted phenols [J]. *Applied Catalysis*, 1987, 31(1): 119-131.
- [11] ODEBUNMI E O, OLLIS D F. Catalytic hydrodeoxygenation: II. Interactions between catalytic hydrodeoxygenation of *m*-cresol and hydrodesulfurization of benzothiophene and dibenzothiophene [J]. *Journal of Catalysis*, 1983, 80(1): 65-75.
- [12] LAURENT E, DELMON B. Influence of oxygen-, nitrogen-, and sulfur-containing compounds on the hydrodeoxygenation of phenols over sulfided cobalt-molybdenum/ $\gamma$ -alumina and nickel-molybdenum/ $\gamma$ -alumina catalysts [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1993, 32(11): 2516-2524.
- [13] NIE L, RESASCO D E. Kinetics and mechanism of *m*-cresol hydrodeoxygenation on a Pt/SiO<sub>2</sub> catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 317: 22-29.
- [14] MASSOTH F E, POLITZER P, CONCHA M C, et al. Catalytic hydrodeoxygenation of methyl-substituted phenols: Correlations of kinetic parameters with molecular properties [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(29): 14283-14291.
- [15] ECHEANDIA S, ARIAS P L, BARRIO V L, et al. Synergy effect in the HDO of phenol over Ni-W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 101(1/2): 1-12.
- [16] WANG W Y, ZHANG K, LI L, et al. Synthesis of highly active Co-Mo-S unsupported catalysts by a one-step hydrothermal method for *p*-cresol hydrodeoxygenation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(49): 19001-19009.
- [17] 王威燕, 杨运泉, 罗和安, 等. La-Ni-Mo-B 非晶态催化剂的制备、加氢脱氧性能及失活研究 [J]. *燃料化学学报*, 2011, 39(5): 367-372.
- [18] 王威燕, 张小哲, 杨运泉, 等. La-Ni-Mo-B 非晶态催化剂的制备及其苯酚加氢脱氧催化性能 [J]. *物理化学学报*, 2012, 28(5): 1243-1251.
- [19] BUI V N, LAURENTI D, AFANASIEV P, et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 101(3/4): 239-245.
- [20] MOON J S, KIM E G, LEE Y K. Active sites of Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> catalyst for hydrodeoxygenation of guaiacol: A joint XAFS and DFT study [J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 311(3): 144-152.
- [21] HUYNH T M, ARMBRUSTER U, POHL M M, et al. Hydrodeoxygenation of phenol as a model compound for bio-oil on non-noble bimetallic nickel-based catalysts [J]. *ChemCatChem*, 2014, 6(7): 1940-1951.
- [22] YOOSUK B, TUMNANTONG D, PRASASSARAKICH P. Amorphous unsupported Ni-Mo sulfide prepared by one step hydrothermal method for phenol hydrodeoxygenation [J]. *Fuel*, 2012, 91(1): 246-252.
- [23] LEE C L, OLLIS D F. Catalytic hydrodeoxygenation of benzofuran and *o*-ethylphenol [J]. *Journal of Catalysis*, 1984, 87(84): 325-331.
- [24] EDELMAN M C, MAHOLLAND M K, BALDWIN R M, et al. Vapor-phase catalytic hydrodeoxygenation of benzofuran [J]. *Journal of*

- Catalysis, 1988, 111(22):243-253.
- [25] IINO A, CHO A, TAKAGAKI A, et al. Kinetic studies of hydrodeoxygenation of 2-methyltetrahydrofuran on a Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> catalyst at medium pressure[J]. Journal of Catalysis, 2014, 311(3):17-27.
- [26] BARTÓK M, SZÖLLÖSI G, APJOK J. Mechanism of hydrogenolysis and isomerization of oxacycloalkanes on metals. XVI; Transformation of tetrahydrofuran on platinum catalysts[J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1998, 64(1):21-28.
- [27] BUNCH A Y, WANG X, OZKAN U S. Hydrodeoxygenation of benzofuran over sulfided and reduced Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts; Effect of H<sub>2</sub>S [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 270(1/2):264-272.
- [28] BUNCH A Y, WANG X, OZKAN U S. Adsorption characteristics of reduced Mo and Ni-Mo catalysts in the hydrodeoxygenation of benzofuran [J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 346(1/2):96-103.
- [29] 刘春艳. 负载型 Pt、Pd 及 Pt-Pd 催化剂上苯并呋喃加氢脱氧反应[D]. 大连:大连理工大学硕士学位论文, 2012.
- [30] CHEN Z, YUAN K, LEMONUDOU A A, et al. Highly selective catalytic conversion of phenolic bio-oil to alkanes[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(22):3987-3990.
- [31] HURFF S J, KLEIN M T. Reaction pathway analysis of thermal and catalytic lignin fragmentation by use of model compounds[J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1983, 22(4):426-430.
- [32] SAIDI M, RPSTAMI P, RAHIMPOUR H R, et al. Kinetics of upgrading of anisole with hydrogen catalyzed by platinum supported on alumina [J]. Energy & Fuels, 2015, 29(8):4990-4997.
- [33] SAIDI M, RAHIMPOUR M R, RAEISSI S. Upgrading process of 4-methylanisole as a lignin-derived bio-oil catalyzed by Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Kinetic investigation and reaction network development[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(5):3335-3344.
- [34] SHABTAI J, NAG N K, MASSOTH F E. Catalytic functionalities of supported sulfides; IV. C-O hydrogenolysis selectivity as a function of promoter type[J]. Journal of Catalysis, 1987, 104(2):413-423.
- [35] LI K L, WANG R J, CHEN J X. Hydrodeoxygenation of anisole over silica-supported Ni<sub>2</sub>P, MoP, and NiMoP catalysts[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(3):854-863.
- [36] VILJAVA T R, KOMULAINEN R S, KRAUSE A O I. Effect of H<sub>2</sub>S on the stability of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during hydrodeoxygenation[J]. Catalysis Today, 2000, 60(1/2):83-92.
- [37] AYODELE O B, LETHESH K C, GHOLAMI Z, et al. Effect of ethanedioic acid functionalization on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic hydrodeoxygenation and isomerization of octadec-9-enoic acid into biofuel; Kinetics and Arrhenius parameters [J]. Journal of Energy Chemistry, 2016, 25(1):158-168.
- [38] BEHTASH S, LU J, WALKER E, et al. Solvent effects in the liquid phase hydrodeoxygenation of methyl propionate over a Pd(1 1 1) catalyst model[J]. Journal of Catalysis, 2016, 333:171-183.
- [39] HE Z, WANG X Q. Required catalytic properties for alkane production from carboxylic acids; Hydrodeoxygenation of acetic acid[J]. Journal of Energy Chemistry, 2013, 22(6):883-894.
- [40] 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.
- [41] VENDERBOSCH R H, ARDIYANTI A R, WILDSCHUT J, et al. Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2010, 85(5):674-686.
- [42] 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, 117:105-117.
- [43] OH S, HWANG H, HANG S C, et al. The effects of noble metal catalysts on the bio-oil quality during the hydrodeoxygenative upgrading process [J]. Fuel, 2015, 153:535-543.
- [44] YAN L, HASSAN E B, GUDA V, et al. Upgrading of syngas hydrotreated fractionated oxidized bio-oil to transportation grade hydrocarbons [J]. Energy Conversion & Management, 2016, 115:159-166.
- [45] 仲卫成, 郭庆杰, 王许云, 等. 小球藻热裂解油催化加氢精制研究 [J]. 燃料化学学报, 2013, 41(5):571-578.
- [46] PSTROWSKA K, WALENDZIEWSKI J, LUZNY R, et al. Hydroprocessing of rapeseed pyrolysis bio-oil over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst [J]. Catalysis Today, 2014, 223:54-65.
- [47] ELKASABI Y, CHAGAS B M E, MULLEN C A, et al. Hydrocarbons from spirulina pyrolysis bio-oil using one-step hydrotreating and aqueous extraction of heteroatom compounds [J]. Energy & Fuels, 2016, 30(6):4925-4932.