中国科学: 化学 2023 年 第 53 卷 第 8 期: 1494 ~ 1509
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
评 述 庆祝新疆大学建校100周年暨化学学科创立70周年专刊

油脂催化热裂解制备液体燃料和化学品研究进展

陈彬[1], 吴艺铃[2], 黄加乐[1*], 李清彪[1,3], 詹国武[2*]

1. 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005
2. 华侨大学化工学院, 厦门 361021
3. 集美大学海洋食品与生物工程学院, 厦门 361021
*通讯作者, E-mail: cola@xmu.edu.cn; gwzhan@hqu.edu.cn

收稿日期: 2023-02-21; 接受日期: 2023-04-27; 网络版发表日期: 2023-07-20
国家自然科学基金(编号: U21A20324)资助项目

摘要 我国生物质资源储量丰富, 发展生物质燃料和生物基化学品, 构建多元互补能源体系, 对保障国家能源安全和实现碳中和目标具有重大战略意义. 油脂在催化剂和高温条件下, 可利用类似石油催化裂化装置, 经脱氧(如脱羰、脱羧、脱水)、碳碳键断裂、异构化、芳构化等一系列复杂反应, 获得液体烃类产品, 是当前生物质能源化利用的重要技术选择. 本文概述了近年来国内外油脂催化热裂解制备液体燃料和化学品的研究进展, 包括油脂资源化利用技术对比、催化热裂解反应的热力学和动力学因素、高性能催化材料的研究现状, 并讨论了催化剂的构效关系, 总结了油脂催化热裂解过程面临的突出问题和未来研究建议.

关键词 生物质能源, 油脂, 催化热裂解, 脱氧, 芳构化

1 引言

全球人口的不断膨胀和经济社会的快速发展导致人类对传统化石能源(煤、石油和天然气等)的消耗量逐年攀升, 引发了严重的环境和气候问题[1~3]. 例如, 化石能源消耗排放的大量温室气体(CO_2等)导致全球气候变暖, 引发了气候环境异常. 当前的全球气温平均增速是工业化时期前的7倍[4]. 因此, 有效控制温室气体的排放水平, 调整能源消费结构迫在眉睫.

开发新型的绿色可再生能源以替代不可再生的化石能源, 对我国践行低碳绿色可持续发展路线具有重要的战略意义. 我国生物资源丰富且可规模化利用, 生物质能源开发潜力巨大[5~7]. 生物质能源是唯一能提供稳定碳源的非化石资源, 其富含50%左右的可再生碳源, 其能量直接或间接来源于太阳能. 因此, 生物质能源的开发和利用过程被认为是“零碳排放”(即大气中CO_2通过光合作用固定于生物质, 通过生物质能源化利用重回大气), 且具备廉价、便于储存和供能稳定等优点. 预计到2030年液体生物燃料将满足约9%的运输燃料市场需求, 是实现我国双碳目标的有效措施之一.

当前从生物质制备液体燃料的原料主要有淀粉、油脂和木质纤维素三类, 其中油脂主要来源于动物脂肪、草本油料(大豆油、菜籽油)、木本油料(棕榈油、椰子油)、微藻油、餐饮废油(地沟油)等. 油脂资源的能量密度高且可规模化利用, 是当前生物质利用的重

引用格式: Chen B, Wu Y, Huang J, Li Q, Zhan G. Recent advances in the conversion of lipids to liquid fuels and chemicals *via* catalytic pyrolysis. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 1494–1509, doi: 10.1360/SSC-2023-0037

© 2023 《中国科学》杂志社

要选择. 我国林业资源丰富, 工业木本油料植物作为生物基原料被率先利用于制备烃基燃料. 例如, 福建是我国南方重点林区, 现有油料能源林460余万亩, 其中油茶、油桐和山苍子树种面积达100余万亩, 油料生产精炼产生废弃木本油脂40万吨/年. 2021年我国生物柴油出口112万吨/年, 其中福建出口达31万吨/年, 总产值达40亿, 是我国生物柴油主产区. 若能将废弃油脂进行能源化利用, 可有效缓解我国对石油资源的高度依赖并降低碳排放. 近年来, 将油脂资源催化热裂解转化为烷烃、烯烃和芳烃类等高附加值液体燃料和化学品的技术备受关注(图1)[8~10], 并取得了较好的进展.

2　油脂催化热裂解工艺简介

天然油脂的主要成分是甘油三酯, 以及少量脂肪酸和脂肪酸酯等. 甘油三酯, 其由一个甘油分子与三个脂肪酸分子组合而成, 脂肪酸在甘油三酯中占据了约95%的分子质量[11]. 因此, 脂肪酸(如硬脂酸、油酸及亚油酸等)常被作为油脂的模型化合物, 以便进行反应特性的基础研究[12]. 天然油脂的含氧量高、流动性差且热值低, 不能直接应用于燃料和化工领域[13,14]. 近年来, 油脂资源化利用技术的研究已经取得了一定的进展, 已经报道了酯交换法、催化加氢裂解、直接裂解和催化热裂解等技术[15,16].

酯交换法是油脂与低级醇(如甲醇、乙醇等)在酸、碱或生物酶的催化作用下制备第一代生物柴油(脂肪酸单烷基酯)的过程[17]. 强碱(如KOH、NaOH和$NaOCH_3$等)是工业生产中常用的均相催化剂, 对酯交换过程具备优异的催化活性且反应条件温和(50~70℃, 常压), 但对脂肪酸原料特性要求十分苛刻[18]. 相比之下, 强酸催化剂对原料兼容性更佳, 但催化速率较慢. 由于均相催化剂的使用会导致后处理工艺复杂, 易于分离的非均相固体碱催化剂也被开发和研究, 如阴离子交换树脂[19]、Mg-Al水滑石[20]和Fe_3O_4/CaO[21]等催化剂, 其对应反应条件要求更加严苛(200~250℃、~10 MPa), 但可有效简化后续的处理步骤, 且可获得高品质的甘油产品. 另外, 超临界条件下的酯交换工艺也可通过简易步骤获得高质量的第一代生物柴油(>99%). 相比于天然油脂, 酯交换法获得的第一代生物柴油在十六烷值(50~60)、润滑性、流动性和安全特性等方面均有显著改善[22]. 然而, 第一代生物柴油在结构上与石化柴油相差较大, 其含有大量脂肪酸类化合物, 含氧量高达~11%, 约为传统石化柴油(含氧量为0.1%)的100倍左右. 高含氧量导致第一代生物柴油存在冷滤点高、热值偏低、黏度大和稳定性差等问题[23~25], 仅能作为石化柴油的混合替代产品(体积<20%), 限制了其在工业上的广泛应用.

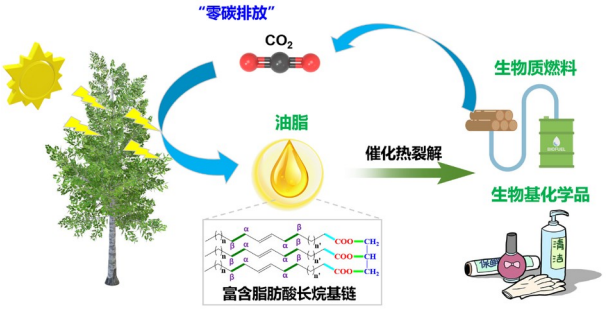

图 1　油脂催化热裂解制备生物质燃料和生物基化学品的利用途径(网络版彩图)

Figure 1　Utilization of triglycerides for the production of biomass fuels and bio-derived chemicals *via* catalytic pyrolysis (color online).

有鉴于此, 研究者们基于Ni、Cu、Pd和Pt等金属催化剂在高压氢气气氛下开发了催化加氢裂解技术[26~30]. 通常所获得的加氢产物主要由高十六烷值的直链烷烃组成, 产品冷流性能较差. 通过构筑催化剂表面酸性可有效促进直链烷烃进一步发生异构化, 提升产品冷流性能, 最终可获得与石化柴油结构相似的第二代生物柴油(类柴油脂肪烃)或航空煤油. 相比于第一代生物柴油, 其燃烧特性明显提升, 几乎不含有氧(<0.1%), 热值比石化柴油高约3.3%, 十六烷值(70~90)、润滑性、冷流性和稳定性也更佳, 可与石化柴油以任意比例混合添加使用(表1)[13,31,32]. 然而, 加氢裂解技术通常需要高压氢气, 工艺成本高, 且存在安全风险等问题. 最近, 也有研究学者采用供氢溶剂(如水[33]、甲醇[34]和四氢萘[28]等)作为氢源实现了不饱和脂肪酸非临氢一步制备长链烷烃, 弥补了加氢热裂解技术存在耗氢量大、成本高等缺点并提供了一种新的催化体系.

为了进一步降低工艺成本和提高能源效率, 无需氢气的直接热裂解和催化热裂解技术也被开发. 直接热裂解技术(无催化剂)是在无氢、无氧或低氧高温环境中使油脂大分子快速裂解为小分子的化学过程. 目前常见的大豆油、菜油、桐油和棕榈油等油脂已经被广泛研究, 其热解产物主要由烷烃、烯烃、芳烃和含

表 1 三种不同的油脂资源化路径及其产品特性比较

Table 1 Comparison of three different oil resource paths and product characteristics

产品	主要反应路径	产物	技术特性
第一代生物柴油	酯交换法	脂肪酸单烷基酯	(1) 热值低 (2) 冷流性差 (3) 稳定性差 (4) 与燃油不兼容
第二代生物柴油	(1) 加氢脱氧 (2) 脱羧 (3) 脱羰	类柴油范围烷烃	(1) 热值高 (2) 冷流性好 (3) 稳定性好 (4) 与燃油兼容
催化热裂解油品	(1) 脱羧 (2) 脱羰 (3) 异构化 (4) 芳构化	(1) 类柴油范围烷烃 (2) 烯烃 (3) 芳烃	(1) 可制备航空煤油 (2) 无氢体系、经济环保 (3) 有利于制备烯烃和芳烃产品 (4) 设备成本低

氧化合物(羧酸、醛、酮、醇和酯等)组成[35~37], 而裂解温度、停留时间和油脂原料特性(饱和度、有效氢碳比(H/C_{eff}))是影响直接热裂解产物分布的主要因素[38,39]. 例如, Luo等[35]通过油脂直接热裂解热力学研究发现热裂解温度是影响热裂解产品产率和质量的主要因素, 其次是反应停留时间, 而氢气压力对目标产物产率影响不明显. 另外, 一些研究学者也发现液体燃料中的芳烃含量主要取决于热裂解温度. 同时通过延长停留时间, 可提高芳烃的含量, 降低液体燃料的酸值. 天然油脂的H/C_{eff}约为1.5, 属于含氧高氢碳比化合物, 其可与低H/C_{eff}的木质生物质(如竹材、秸秆等)共进料, 油脂充当氢池供氢体, 两者协同作用可有效提高芳烃和烯烃类化学品的产率[40~42]. 然而, 对于直接热裂解技术, 当前依旧存在着能耗大、产品含氧量高和腐蚀性强(羧酸含量高达74%, 酸值高达144 mg/g)等问题有待解决.

纳米催化领域的快速发展, 推动了油脂催化热裂解技术的开发, 其可在非临氢体系中高效获得液体燃料和化学品. 得益于催化剂的脱氧、裂化、脱氢和芳构化等催化作用[43], 油脂中的甘油三酯可在催化剂活性位点上发生多次裂解过程, 有效改善裂解产物品质[44,45]. 相比于其他工艺, 催化热裂解工艺简单, 对原料选择性广, 可在非临氢条件下有效降低产品含氧量(<5.0%)、酸值和腐蚀性等, 也更加经济与环保(表1)[46]. 并且油脂催化热裂解技术与传统石油裂化工艺相似, 所需的生产设备只需对现有的催化裂化装置稍加改进即可使用, 投资成本低, 展现出良好的应用前景.

然而, 目前油脂催化热裂解技术仍然存在着产物分布宽、含氧量高、催化剂制备成本高、催化剂易积炭失活等问题. 高性能油脂热裂解催化剂的开发仍然具备挑战性和迫切性. 催化剂的理化性质对油脂的催化脱氧效率、产物分布和长周期运行稳定性具有重要影响. 因此, 通过催化剂的合理设计来改变热裂解反应网络、调控不同反应的相对速率有望改善上述问题.

3 油脂热裂解反应网络简介

油脂中的甘油三酯通常由不同反应活性的脂肪酸构成[47,48], 导致其热裂解反应网络繁杂, 研究极具挑战性. 虽然一些研究已经对甘油三酯和脂肪酸模型化合物的催化热裂解路径进行了研究, 但油脂底物和催化剂的特性差异对催化热裂解反应网络的影响认知仍然有限. 通常油脂的催化热裂解过程主要可以分为脱氧和裂化两个反应步骤, 其中油脂或脂肪酸脱氧主要通过加氢脱氧、脱羧或脱羰反应进行, 具体的反应方程式如表2所示. 裂化步骤包括碳链断裂、脱氢、异构化、芳构化等反应. 以硬脂酸为例, 具体的脱氢反应网络如图2所示.

对于脱氧反应网络, 加氢体系中甘油三酯在氢气/供氢溶剂作用下首先发生酯键断裂生成甘油和几种不同的脂肪酸[45]. 通常, 结构明确的脂肪酸被选取为模型化合物进行反应路径探究. 例如, Zeng等[50]研究了硬脂酸模型化合物在CuO@NiO催化剂上的加氢脱氧反应路径. 结果表明, 甲醇作为供氢溶剂分解生成的氢气会将硬脂酸加氢脱水为十八醇中间体(图2, 路径①), 其进一步发生脱羰反应生成十七烷(路径②), 或再次

表 2　硬脂酸加氢脱氧、脱羧和脱羰反应及热力学参数[49]a)

Table 2　Reaction formulae and corresponding thermodynamic parameters of the hydrodeoxygenation, decarboxylation, and decarbonylation reactions of stearic acid [49]a)

	反应式	ΔG_{573} (kJ/mol)	ΔH_{573} (kJ/mol)
加氢脱氧	(1) R-COOH+H_2(g) → R-H+CO(g)+H_2O(g)	−67.6	48.1
	(2) R-COOH+3H_2(g) → R-CH_3+2H_2O(g)	−86.1	−115.0
脱羧	(3) R-COOH → R-H+CO_2(g)	−83.5	9.2
脱羰	(4) R-COOH → R^*-H+CO(g)+H_2O(g)	−17.0	179.1

a) R代表饱和十七烷基链, 而R^*代表不饱和十七烷基链

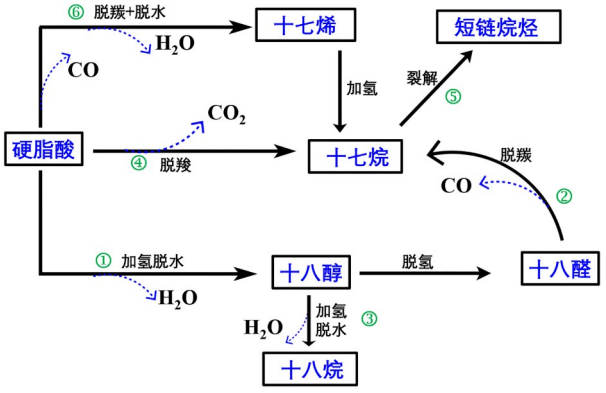

图 2　以硬脂酸为例的脂肪酸加氢脱氧反应网络(网络版彩图)

Figure 2　Fatty acid hydrodeoxygenation reaction network using stearic acid as an example (color online).

加氢脱水形成十八烷(路径③). 同时, 十七烷也可以通过硬脂酸直接脱羧形成(路径④), 并且部分十七烷产物可进一步裂解成其他短链烷烃产物(路径⑤). 对于甘油三酯、其他脂肪酸及其衍生物(如油酸、月桂酸甲酯等)的加氢脱氧反应路径研究也得到了相似结果[28,51~54]. 对于非临氢脱氧体系, 目前的研究发现脂肪酸主要通过脱羧反应直接生成长链烷烃, 而长链烯烃的形成则主要通过脱羰反应(路径⑥)[49,55,56]. 另外, 在高脂肪酸浓度情况下, 脂肪酸自身也会发生原位脱氢, 产生的少量氢物种促使加氢脱氧反应的进行[57,58].

依据573 K下脂肪酸脱氧过程的吉布斯反应自由能(ΔG_{573})和焓变(ΔH_{573})等热力学参数可知(表2), 脂肪酸加氢脱水制相同碳数烷烃(反应式2, ΔG_{573}=−86.1 kJ/mol)和直接脱羧制烷烃(反应式3, ΔG_{573}=−83.5 kJ/mol)是最容易发生的反应. 其次是加氢脱氧制较低碳数烷烃(反应式1, ΔG_{573}=−67.6 kJ/mol), 脂肪酸直接脱羰脱水制不饱和长链烯烃(反应式4, ΔG_{573}=−17.0 kJ/mol)是热力学上最难发生的脱氧反应. 从ΔH_{573}来看, 加氢脱氧制较低碳数烷烃(ΔH_{573}=48.1 kJ/mol)、脱羧(ΔH_{573}=9.2 kJ/mol)和脱羰(ΔH_{573}=179.1 kJ/mol)都是吸热反应, 低温下难以自发进行, 需要较高的反应温度. 并且相对来看, 脱羧反应比脱羰反应明显更易进行. 仅有脂肪酸加氢脱水制相同碳数烷烃(反应式2, ΔH_{573}=−115.0 kJ/mol)的过程是放热反应, 可在低温下进行.

若催化剂上存在Brönsted酸性位点时, 脂肪酸脱氧形成的长链烷烃、长链烯烃或含氧化合物等产物会进一步发生碳碳键断裂(图3)[59]. 以长链烷烃(C15~C18)为例, 在氢气体系下, 长链烷烃首先在Brönsted酸位上加氢裂解为碳链较短的烷烃(C2~C10, 路径(8")), 并进一步发生脱氢转变为短链烯烃($C2^=$~$C10^=$, 路径(9"))[60,61]. 而对于非临氢体系, 长链烷烃则在Brönsted酸位上直接裂解为短链烯烃($C2^=$~$C10^=$). 当催化剂上也存在Lewis酸性位点时, 短链烯烃产物会进一步在Lewis酸位上发生Diels-Alder环化反应形成环己烯等产物(路径(10")), 并在Brönsted酸位上发生脱氢(芳环化)生成芳烃类产物(路径(11"))[61].

构筑高性能催化剂是油脂热裂解工业化的关键, 而催化热裂解反应网络的研究可有效指导催化剂的理性设计. 例如, 对于生物柴油产品的制备, 构建高活性的加氢脱氧或脱羧位点是提升产品质量的关键. 长链烯烃产品是非常重要的工业中间体, 可用于合成洗涤剂、润滑油和增塑剂等化工产品, 其可通过脂肪酸的脱羰和脱水制备. 从热力学角度来看, 异构化和脱羧副反应更加容易发生, 导致了长链烯烃选择性普遍较低. 目前有效提高长链烯烃产物选择性的关键主要是降低脂肪酸脱羰路径的反应能垒[38,62] (如提高烯烃产物的脱附能力). 而对于芳烃产品的制备, Brönsted和

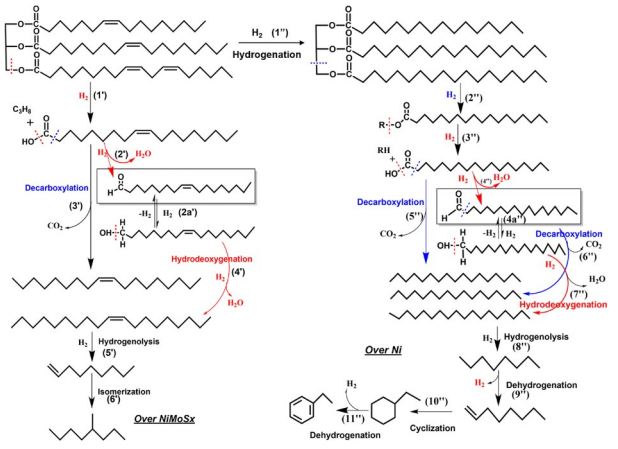

图 3 甘油三酯在富氢体系下的热裂解反应网络[61](网络版彩图)

Figure 3 The pyrolysis reaction network of triglycerides in a hydrogen-rich system [61] (color online).

Lewis酸性位点之间适当的协同作用是促进烃类中间体进一步芳构化的关键.

催化热裂解动力学模型的开发也是十分必要的, 其可用于规划和优化工业过程. 关于油脂催化热裂解动力学方面的研究报道很少, 并且由于裂化反应步骤的复杂性, 当前的研究主要集中在脂肪酸模型化合物的加氢脱氧动力学上, 主要包括加氢脱水、脱羧和脱羰反应. 目前, 已经提出了Power-rate Law (幂律动力学)、Langmuir-Hinshelwood (L-H)和Eley-Rideal (E-R)三种类型的动力学模型. 对于常用的硬脂酸模型化合物的加氢脱氧过程, 大多数文献以十八醇和十八醛作为加氢脱氧反应的主要中间体, 采用最简单的一阶Power-rate Law动力学表达式进行动力学研究[61,63,64], 该类模型仅能用于拟合实验数据, 而不能对催化反应机理进行分析. 例如, Kumar等[65]以正十二烷为溶剂, 探究了Ni/Al_2O_3催化剂对硬脂酸加氢脱氧的反应机理, 并采用一阶幂律开发了相应的动力学模型, 获得十五烷、十六烷、十七烷和十八烷的活化能, 分别为387.7、377.2、250.0和190.9 kJ/mol. 但是, Ayodele等[66]提出了油酸的加氢脱氧路径, 基于幂律动力学计算的硬脂酸加氢脱氧反应活化能(130.3 kJ/mol)远低于Kumar等[65]的报道.

此外, L-H和E-R模型也被用于脂肪酸催化热裂解的动力学研究, 并比较了不同动力学经验模型的可行性. Zhou等[67]采用Power-rate Law、L-H和E-R模型对Pt/Al_2O_3的棕榈酸加氢脱氧动力学进行探究. 研究发现, 得到的三个速率方程与实验数据拟合良好, H_2吸附在催化剂表面均不发生解离. Power-rate Law和E-R模型得到的活化能为60.3 kJ/mol, 低于L-H模型得到的活化能(92.9 kJ/mol). Cheah等[68]基于Power-rate Law、L-H和E-R模型对PdCu/C催化剂上油酸加氢脱氧动力学进行探究. 结果表明, 油酸脱氧的动力学实验数据与假设解离H吸附和油酸单位点吸附的L-H速率方程较好吻合, 揭示了加氢脱氧反应的速率限制步骤是油酸的氢化, 活化能为75.0 kJ/mol. 上述催化热裂解动力学的研究可为反应器和催化剂的合理设计以及最佳运行条件的确定提供参考与借鉴.

4 金属基催化剂研究进展

早在20世纪30年代, Bertram等[69]首先在以硒为均相催化剂的反应体系中实现了硬脂酸脱羧为十七烷(柴油范围烷烃), 但获得的链烷烃产率仅为50%. 此后, 一些其他的脂肪酸均相脱氧催化剂也被开发. 例如, Foglia和Barr[70]在钯和铑的络合物上成功将脂肪酸均相催化转化为烯烃. 脂肪酸脱氧均相催化剂虽然已经得到了较多的研究, 但均相催化剂稳定性不佳、活性适中以及存在与产物分离十分困难的问题. 近些年来, 金属基非均相催化剂由于其优异的催化活性、良好的热稳定性和易于分离的特性, 得到了研究者的青睐.

金属基催化剂通常不具备酸性位点, 或仅包含少量酸性位点, 不能有效催化碳碳键断裂反应[71], 但其具备良好的氢气活化能力和脱氧能力, 被广泛用于甘油三酯和脂肪酸模型化合物的催化脱氧反应. 常见的金属基催化剂可以分为金属硫化物、金属磷化物、金属碳化物、还原/氧化形式的单金属和双金属催化剂[54]. 其中硫化物催化剂有利于脱氧, 但容易引入含硫副产物且需在液体原料中加入额外的硫化剂而限制了其广泛应用[72,73], 而金属磷化物与碳化物由于制备成本高昂、易于失活等缺点未能得到充分发展. 因此, 在这部分我们主要讨论了还原/氧化型单金属和双金属催化剂应用于油脂热催化脱氧的研究进展.

4.1 单金属催化剂

对于单金属催化剂, 催化脱氧活性与活性金属的种类和形态密切相关. 早期研究将CaO、MgO、Al_2O_3、$AlCl_3$和$ZnCl_2$等具有酸碱性质的金属氧化物或金属盐

作为催化剂，其在油脂催化热裂解的主要产物为汽油、柴油和煤油等馏分，但总液体燃料的产率低于80%，含氧量较高(>10%)，且在热解过程中会发生快速失活，限制了工业化应用. 例如，Wu等[74]研究发现在脂肪酸和油脂催化热裂解过程中CaO催化剂会快速转变为$Ca(OH)_2$和$CaCO_3$而发生失活, 经再生处理也无法恢复到初始活性. 近年来，一系列以C、SiO_2、TiO_2、Al_2O_3、CeO_2等为载体的负载型单金属催化剂也被开发用于脂肪酸催化脱氧反应[52,54,75~77]. 例如, 拥有未充满价层*d*轨道电子构型的Pt、Pd、Rh和Ru等单组分贵金属催化剂具有优异的脂肪酸加氢脱氧性能. 其中，Pd和Pt催化剂主要通过脱羧和脱羰路径进行脱氧, 而Ru催化剂倾向于发生加氢脱氧[11].

Ford等[78]比较了不同载体(Al_2O_3、SiO_2和C)对Pd单金属催化剂在硬脂酸加氢脱氧性能的影响. 研究发现，Pd/C催化剂的脱氧效果优于Pd/Al_2O_3和Pd/SiO_2, Pd/C在反应30 min后可实现硬脂酸完全转化，烷烃收率高达96.0%，这与Grosso-Giordano等[79]的研究结论一致. 其中Pd/C和Pd/Al_2O_3催化剂主要通过脱羧反应脱氧生成烷烃产物，而Pd/SiO_2主要通过脱羰进行脱氧生成烯烃, 并进一步氢化为烷烃产物. 另外，Pt/C催化剂也被用于庚酸在连续流动固定床反应器中的非临氢催化脱氧[9], 在573 K、37 bar压力下, 实现了烷烃和少量烯烃产品的制备. 在转化率非常低时(趋近于零), 热裂解产物主要以己烯为主, 选择性约为80.0%. 己烯选择性随着庚酸转化率的升高而发生明显降低，当转化率升高至5.0%时, 己烯选择性降低至~50.0%.

另外，贵金属Ru也被负载于不同载体用于脂肪酸和甘油三酯的催化脱氧. 例如, Zhang等[57]以Ru/C为催化剂在非临氢条件下实现脂肪酸与甘油三酯催化脱氧为烷烃, 并发现甘油三酯在水相中重整而产氢, 进而提高了脱氧速率，但Ru/C催化剂重复使用后会发生明显的失活(图4). Jia等[33]使用TiO_2对Ru/C催化剂进行改性, 获得了Ru/C-TiO_2催化剂. 相比于Ru/C, Ru/C-TiO_2的脱氧反应速率提高了5倍，并且表现出良好的稳定性. 在260℃下，油酸催化脱氧制烷烃的产率可达35.2 wt%. Mondal等[80]也开发了一种新型的Ru修饰的多孔有机网络(Ru@TpPON)用于长链脂肪酸直接加氢脱氧生成烷烃. 相比于Ru@C、Ru@SiO_2、Ru@TiO_2和Ru@ZrO_2等催化剂，Ru@TpPON表现出更加优异的转化率(95.6%)和十七烷选择性(58.5%).

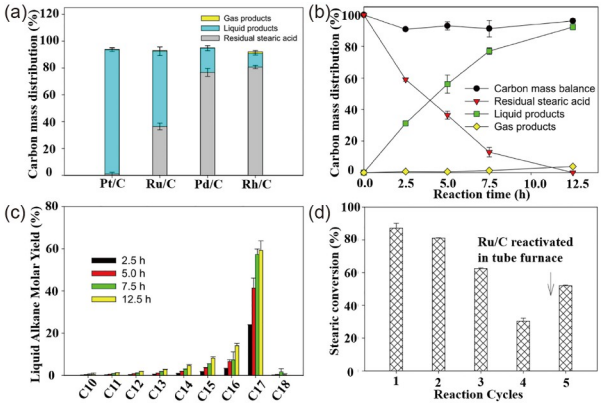

图 4　(a, b) Pt/C、Ru/C、Pd/C和Rh/C催化剂在微型间歇反应釜中硬脂酸催化热裂解的产物分布情况; (c) Ru/C催化剂上硬脂酸催化热裂解液体产物的碳数分布情况; (d) Ru/C催化硬脂酸热裂解的循环稳定性[57] (网络版彩图)

Figure 4　(a, b) Product distribution of Pt/C, Ru/C, Pd/C and Rh/C catalysts catalyzed by stearic acid in micro-batch reactor; (c) carbon number distribution of liquid products catalyzed by stearic acid over Ru/C catalyst; (d) cyclic stability of Ru/C catalyzed stearic acid pyrolysis [57] (color online).

由于贵金属储量低、成本高昂，限制了大规模应用，廉价的Ni、Cu、Mn、Co和W等过渡金属催化剂也被开发用于脂肪酸催化脱氧反应[71,81~83]. 其中Ni单金属催化剂具备类似于贵金属的性质，表现出优异的催化脱氧制烷烃活性[84,85]. 因此，近年来研究者对用于油脂脱氧反应的Ni基脱氧催化剂进行了大量研究.

Li等[55]在无溶剂的非临氢体系中以$Ni(acac)_2$为硬脂酸脱氧催化剂，在350℃下反应2 h，烷烃产率高达62.0%, 并揭示了$Ni(acac)_2$在反应过程中原位生成Ni纳米颗粒作为催化活性中心. Yang等[54]通过尿素沉淀法制备了Ni/ZrO_2催化剂, 实现了月桂酸甲酯、麻风树油和地沟油的高效加氢脱氧制烷烃(图5), 在10 wt%载量的Ni-ZrO_2催化剂上获得了最佳催化活性，月桂酸甲酯转化率为100%，烷烃收率达到99.4%. 同时发现*t*-ZrO_2不同的晶面具备不同催化功能，如(112)晶面可促进脱氧，而(002)晶面有利于裂解反应. Peng等[51]也制备了Ni/ZrO_2用于微藻油的加氢脱氧反应，同样获得了良好的催化效果.

另外，一些研究也将Ni负载于具有酸性位点的载体上制备Ni基脱氧催化剂. 例如，Baharudin等[56]在有序介孔Al-SBA-15上通过浸渍法制备了NiO/Al-SBA-15催化剂, 其中Al作为酸性位点, 不仅具有碳碳键裂解活性, 还具备催化脱氧活性. 催化评估表明, 在无氢无

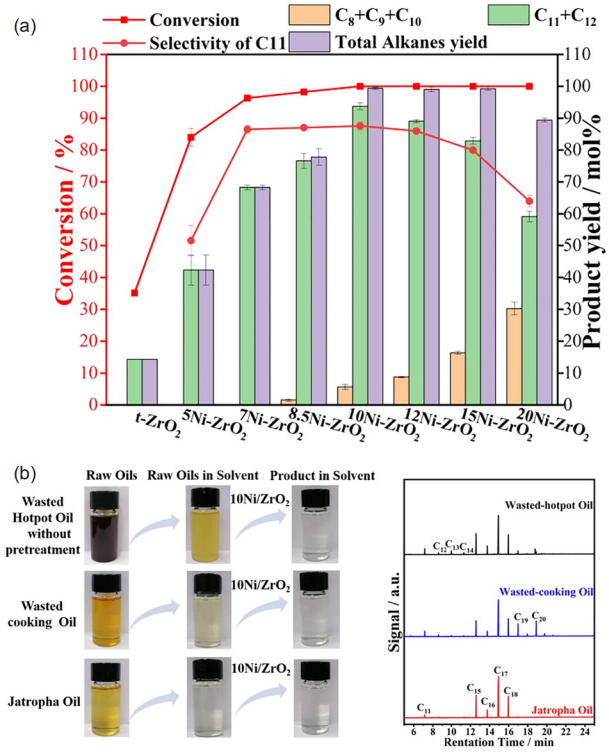

图 5 (a) 不同Ni负载量的Ni/ZrO_2催化剂对月桂酸甲酯的加氢脱氧催化性能; (b) Ni/ZrO_2催化剂对麻风树油、餐饮废油和地沟油催化热裂解产物的GC-MS图[54] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Catalytic properties of Ni/ZrO_2 catalysts with different Ni loading capacities for the hydrodeoxidation of methyl laurate; (b) GC-MS diagram of catalytic pyrolysis products of jatropha oil, catering waste oil, and gutter oil over Ni/ZrO_2 catalyst [54] (color online).

溶剂条件下，NiO/Al-SBA-15在350℃下对棕榈脂肪酸馏出物表现出优异的脱氧活性，碳氢化合物产率为86.0%，C11~C17烷烃选择性高达91.0%. Li等[77]通过水热法制备了$Ni/ZnAl_2O_4$催化剂用于油酸加氢脱氧，发现了载体的酸碱特性会影响Ni与载体间的相互作用，从而改善脱氧性能. 例如，$ZnAl_2O_4$较高的水热合成温度产生了丰富的强碱性位点，其减弱了表面Ni物种与载体之间的相互作用，促进了Ni物种的还原，有效地抑制了油酸催化脱氧过程中副产物的生成，提高了十七烷产率.

4.2 双金属催化剂

虽然单金属催化剂的开发取得了一定的进展，但仍然面临着长链烯烃产物制备困难，且催化剂稳定性差的问题[86~88]. 双金属催化剂具有协同效应、几何效应或耦合效应[89]，将进一步提高目标产物的选择性和催化稳定性. 如何在多层次空间结构上集成双金属是该类催化剂设计和制备的关键之一.

近年来，一些研究者在贵金属催化剂中引入过渡金属来形成双金属催化剂，以降低催化剂制备成本和调控催化性能. 例如，Cheah等[28]以活性炭为载体，合成了PdNi和PdCu双金属催化剂，并以四氢萘为供氢溶剂，考察了PdNi和PdCu催化剂对油酸加氢脱氧的催化性能. 与单金属催化剂(Pd和Cu，~70.5%和~10.0%)相比，PdCu双金属催化剂对石蜡型柴油烃(C17+C18)具有更高的选择性(~78.2%). Janampelli等[29]也开发了一系列用于油酸加氢脱氧的双金属催化剂$Pt-MO_x/ZrO_2$ (M = Mo和W). 研究发现，第二金属的引入会改变催化反应路径，Pt/ZrO_2催化剂主要通过脱羧/脱羰反应发生脱氧，而加氢脱氧是$Pt-MoO_x/ZrO_2$和$Pt-WO_x/ZrO_2$催化剂的主要反应路径，并发现MoO_x和WO_x组分增强了催化剂对油酸底物的活化能力，提高了十八烷产物的选择性.

最近，一种基于ZIF-8金属有机骨架衍生的PtZn/C金属间化合物也被用于月桂酸非临氢催化脱氧[62]. 研究发现，PtZn/C催化剂上月桂酸主要通过脱羰反应除氧生成高价值的十一烯产品，选择性为67.1%，显著优于Pt/C和Zn/C单金属催化剂(27.5%和10.6%)，该工作在无助剂条件下催化脂肪酸选择性脱氧制长链烯烃产物方面取得了突破. 密度泛函理论(DFT)计算表明，Pt与Zn的相互作用增强了$-COO^*$的裂解能垒，抑制脱羧路径，同时降低了CO的脱附能，从而促进长链烯烃选择性的提高.

得益于Ni金属的高脱氧活性和低廉成本，Ni基双金属催化剂也被应用于脂肪酸催化脱氧. 例如，Cu被作为第二金属引入Ni基脂肪酸脱氧催化剂中. Zhang等[52]合成了负载于ZrO_2的Cu、Ni和Cu-Ni金属催化剂，Cu-Ni双金属以合金形式存在四方相和单斜相的ZrO_2上. 以甲醇为氢供体的油酸催化加氢脱氧评估发现，$Cu-Ni/ZrO_2$(67.8%)展现出比Cu/ZrO_2(1.3%)和Ni/ZrO_2(22.7%)明显更佳的十七烷选择性. Ni/ZrO_2具备良好的脱氧活性，但容易发生碳链断裂，导致十七烷选择性低. Cu与Ni双金属的协同作用抑制碳碳键断链的发生，提高了十七烷选择性. 此外，基于CuNi-BTC双金属有机骨架衍生的介孔CuO@NiO双金属催化剂也被开发[50]，其在油酸、硬脂酸、月桂酸等脂肪酸中同样展

现出优异的转化率和烷烃选择性，兼具良好的催化效果和低廉价格，催化性能与商业Pt/C催化剂相当，适宜工业化的生产应用(图6).

除了金属Cu外，具备亲氧特性的Fe金属也被用于合成NiFe双金属催化剂. Han等[8]采用沉积沉淀法制备了一系列NiFe/SiO_2双金属催化剂用于月桂酸的加氢脱氧，其中NiFe以金属间化合物形式存在. 催化性能评估表明，$Ni_{7.5}Fe_{2.5}/SiO_2$催化剂在月桂酸加氢脱氧中具有优异的活性，十一烷产率约为87.0%. DFT计算表明，相比于单金属Ni，Fe的引入明显降低了脱氧活化能垒(0.66 *vs*. 0.98 eV)，有效促进了反应中加氢脱氧速率决定步骤($C_{11}H_{23}COOH→C_{11}H_{23}CHO$)的进行. 在该催化剂中Ni组分主要有利于氢气的解离，而Fe组分的强自旋极化增强了与脂肪酸C=O双键的相互作用，从而促进了C–OH的解离.

另外，Zhong等[90]也通过氰化物原位碳还原法制备了NiFe@C合金催化剂. 在硬脂酸无氢无溶剂催化脱氧评估中，NiFe@C也表现出明显优于Ni/C和Fe/C单金属催化剂的性能，硬脂酸转化率高达99.9%，十七烷选择性为76.8%. 红外光谱表征发现金属Fe促进了硬脂酸羧酸官能团的吸附，这与Han等[8]的报道相似. 同时，NiFe@C的碳包覆层也防止了合金的浸出，提高了催化剂的循环稳定性. 另外，在NiFe双金属催化剂上也实现了脂肪酸选择性脱氧制备长链烯烃产物. 例如，Zhang等[91]以廉价的NiFe/C作为催化剂，酸酐和膦配体作为助剂，在190℃下反应16 h，硬脂酸脱羰脱水制十七烯的产率高达70.1%，显著优于Ni/C(~30.0%)和Fe/C(~12.0%). 该工艺需要消耗大量的酸酐和膦配体，以活化羧酸和介导脱羰脱水，存在助剂与产品分离困难以及成本高昂的问题.

Zn、Mo和Re等其他金属也被用于合成NiM(M=Zn、Mo和Re)双金属催化剂，并应用于脂肪酸催化脱氧反应. 例如，Pan等[92]基于NiZnAl层状双氢氧化合物制备了一系列不同晶体结构的NiZn双金属催化剂. 通过调节Ni/Zn金属比例合成了富Ni合金、四方NiZn与立方NiZn金属间化合物. 月桂酸甲酯的催化加氢脱氧评估表明，与金属Ni相比，Zn的引入可以提高反应的周转频率. 这是由于合金或金属间化合物中亲氧性的Zn对Ni的几何结构与电子结构的修饰作用. Krobkrong等[58]报道了一种NiMo/γ-Al_2O_3双金属催化剂，在N_2气氛下对油酸催化脱氧展现出良好的催化性能，转化率达80.0%，十七烷选择性约为66.0%. DFT计算发现MoO_3表面发生了原位脱氢与氢化，产生的氧空位可以促进脂肪酸发生脱羧或脱羰反应.

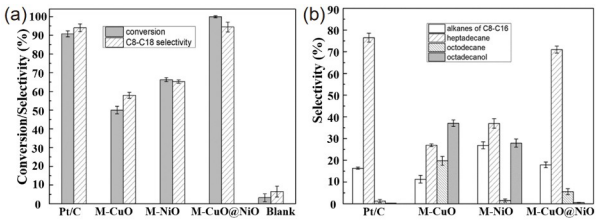

图 6　金属有机骨架衍生的CuO@NiO、CuO和NiO催化剂与商用Pt/C的硬脂酸加氢脱氧效率比较. (a) 转化率; (b) 选择性[50]

Figure 6　Hydrodeoxygenation of stearic acid (a) conversion and (b) selectivity of commercial Pt/C and metal-organic skeleton-derived CuO@NiO, CuO and NiO catalysts [50].

最近，Cao等[26]也报道了一种新型的NiRe/SBA-15双金属催化剂，可在150℃低温下催化硬脂酸加氢脱氧高效转变为脂肪醇，收率为94.5%. 当温度升高至170℃时，脱氧产物几乎都转变为柴油范围内的烷烃，收率高达95.0%，性能优于目前报道的Ni、NiMo、NiFe和NiCu基催化剂(图7). 催化剂的物理化学性质分析表明，Re的引入改善了金属Ni的分散性和氢气活化能力，促进了反应底物与中间体的吸附.

5　分子筛催化剂简介

由于金属基催化剂的酸性位点数量不足以催化油脂或脂肪酸长碳链分子等发生裂化反应. 因此，富含酸性位点和发达孔隙结构的分子筛催化剂也被用于油脂催化热裂解反应. 分子筛上的酸性位点(如Brönsted和Lewis等)可诱导油脂或脂肪酸上的C–O键和C–C键发生断裂，并催化这些中间体进一步发生脱水、脱羧、脱烷基、裂解及异构化等反应，从而改变热裂解产物的分布. 另外，分子筛限域孔结构可促进生物质中间体的传质与裂化，提高液体生物油的产量. 但是依然存在少部分中间体在孔通道中残留的现象，经历氢转移、环化、烷基化、脱氢缩聚及炭化等反应形成积碳，导致酸性位点被覆盖或孔道堵塞而发生失活[93]. 因此，如何延长分子筛的使用寿命是当前研究挑战之一. 目前不同拓扑结构的分子筛被应用于油脂催化热裂解反应，按其孔径大小不同，可分为微孔分子筛和

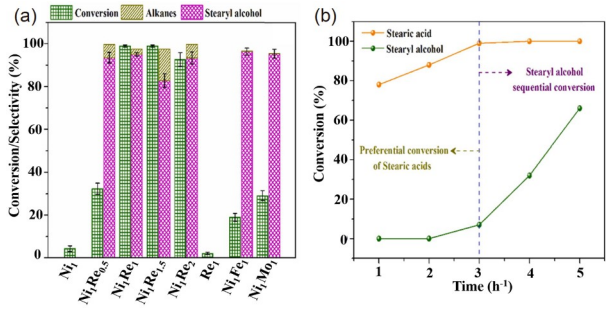

图 7 (a) 不同金属比例的NiRe/SBA-15催化剂的硬脂酸加氢脱氧催化性能; (b) 硬脂酸底物和十八醇中间体在NiRe/SBA-15催化剂上随时间的转化情况[26] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Catalytic performance of NiRe/SBA-15 catalysts with different metal ratios for the hydrodeoxidation of stearic acid; (b) time-dependent conversion of stearic acid substrate and stearyl alcohol intermediate over NiRe/SBA-15 catalyst [26] (color online).

介孔分子筛. 常见的微孔分子筛主要有USY与ZSM-5等, 而介孔分子筛包括MCM-41、SBA-15和MNC-13等.

5.1 微孔分子筛催化剂

近年来, 微孔分子筛作为油脂热裂解催化剂的研究已经被多次报道. 尤其是ZSM-5分子筛, 其具有独特的三维十元环MFI结构, 孔径大小(~0.55 nm)与BTX(苯-甲苯-二甲苯)等轻质芳烃分子的动力学直径相当, 有利于择形催化, 提高目标芳烃的选择性, 是油脂热裂解制芳烃的首选催化剂.

例如, Tian等[94]评估了动物油脂在USY和HZSM-5微孔分子筛催化剂上的热裂解催化性能. 结果表明, USY和HZSM-5微孔分子筛上的强酸位点促进了大分子烃类及其含氧化合物二次裂化和脱氧反应, 转化率分别为74.4%与71.6%, 主要热裂解产物为类汽油混合烃. 另外, 可通过引入一些过渡金属来调节分子筛酸特性. 例如, Zhao等[95]研究了Zn改性对ZSM-5分子筛催化裂化亚麻籽油的影响. 研究发现, ZnO主要沉积在ZSM-5的外表面, Zn的引入并没有改变沸石的晶体结构, 但促进了Lewis酸位的形成. 更多的Lewis酸位有利于脱氧及脱氢等化学反应, 显著降低了生物燃料的含氧量(22.5% *vs*. 59.9%). 当Zn含量为20 wt%时, 获得的生物燃料品质最佳(水分为0.11 wt%, 黏度为0.98 cP, 热值为43.3 MJ/kg, 密度为0.77 kg/m^3). Liu等[96]在轻柴油催化热裂解研究中也考察了一系列不同的过渡金属改性剂对ZSM-5分子筛热裂解产物分布的影响. 结果表明, 相比于氢型ZSM-5分子筛, VIII族金属(如Fe、Co和Ni)和第I、II副族金属(Cu、Zn)改性后, 表现出更强的氧化脱氢活性, 产物中的氢气与焦炭产率更高. 同时金属改性也会影响烯烃产物的选择性, 不同过渡金属改性的ZSM-5分子筛对乙烯的选择性按如下顺序依次降低: Ag>Cu>Ti>Cr>Mn>Co, 而对丙烯的选择性顺序为: Ti>Cr>Mn>Cu>Ag>Co. 其中贵金属Ag改性可显著提高热裂解转化率和乙烯产率, 而丙烯产率却变化不大. 这表明Ag可能通过氧化-还原作用调节了反应路径, 促进了正碳离子的生成. 同时Ag对烯烃的吸附作用很弱, 氢转移、脱氢和加氢反应活性也比较低, 有利于烯烃产率的提高.

5.2 介孔分子筛催化剂

相比于微孔分子筛, 更大孔隙尺寸的介孔分子筛催化剂可显著减少低碳烃类有机物的生成, 有效提高液态产物(高碳烃类有机物)的产率, 已在废塑料裂解、石油化工等领域广泛应用. 一些研究工作也考察了分子筛的孔隙结构对油脂催化热裂解性能的影响[97~99], 得到了类似结论.

例如, 具有大比表面积、管状孔(孔径2~3 nm)且酸性温和的MCM-41分子筛非常适用于油脂热裂解的可控转化. Ngo等[10]对比了H-ZSM-5微孔分子筛和Ga-MCM-41介孔分子筛对大豆油催化热裂解产物分布的影响. 结果表明, 与H-ZSM-5微孔分子筛相比, Ga-MCM-41介孔分子筛可使生物燃油产率提高6.0%, 气体产物产率降低9.5%. 此外, H-ZSM-5微孔分子筛对应的催化热裂解液相产物主要由苯、甲苯、二甲苯等芳烃类化合物组成, 总芳烃选择性为53.6%, 而Ga-MCM-41介孔分子筛对芳烃类化合物的选择性显著降低(仅为16.5%), 其液相产物主要由烷烃、烯烃、醇二烯和羧酸等组成, 柴油直链烃类化合物的选择性最高(31.0%), 这与高热值的柴油组成相似. 由此可见, 分子筛较大的孔隙结构将减弱择形催化作用, 降低了芳烃产物的选择性, 促进了类柴油直链烃的合成.

介孔分子筛的酸性质对催化热裂解性能也具有较大影响. Iliopoulou等[100]通过调节Si/Al比获得了不同酸性质的Al-MCM-41介孔分子筛, 并用于生物油的催化热裂解. 研究发现, 高Si/Al比的Al-MCM-41拥有较少的酸位数量, 有利于生物油中有机相的生成, 而低Si/Al比则促进了有机相中碳氢化合物向气相产物和

焦炭的转化(图8与9). 除了调节Si/Al比外, 一些研究工作也对介孔分子筛进行了金属改性, 以调整酸种类. Yu等[101]采用La、Ni或Fe金属对Al-MCM-41介孔分子筛进行改性, 并用于大豆油的催化热裂解反应. 催化性能评估表明, Ni-Al-MCM-41的催化活性最佳, 生物燃料总选择性高达57.9%, 其中生物汽油和生物柴油的占比分别为9.1%和48.8%. 所得生物燃料的主要理化性质符合国内柴油标准, 例如, 密度(860 kg/m^3)、黏度(3.87 cP)与热值(45.5 MJ/kg)均符合国家标准且柴油中不含硫, 表现出良好的应用潜力. La-Al-MCM-41催化剂的生物燃料总选择性为51.8%, 但其液态产物含氧量(6.0 wt%)和生物燃料中芳烃含量更低(8.0%). 与Ni-Al-MCM-41和La-Al-MCM-41催化剂相比, Fe-Al-MCM-41催化剂的生物燃料总选择性较低, 仅为47.6%, 其生物柴油的选择性仅为33.9% (图10). 除了常见的过渡金属外, 一些碱金属/碱土金属(如K、Ba等)也被用于调控介孔分子筛的酸性质. Li等[102]通过水热法制备了碱性K_2O/Ba-MCM-41介孔分子筛, 并评估了废食用油催化裂解转变为液态烃燃料的性能. 结果表明, 生物燃料的产率高达79.2%, 优于先前报道的Na_2CO_3(73.7%)、K_2CO_3(70.9%)等碱性催化剂, 且对应的酸值(43 mg KOH/g)更低、冷流性能(−10.2 ℃)更好, 循环测试表明该催化剂重复使用四次过程中活性不变.

SBA-15是另一种典型的介孔分子筛, 具有高度有序的六边形直孔道, 介孔的孔径可在3.6~12 nm范围内调控[103]. SBA-15与MCM-41介孔分子筛的主要差异在于其介孔孔壁上含有一定量的微孔通道. 因此, SBA-15介孔分子筛对含有小分子及大分子参与的反应都起到了较好的催化效果, 从而在催化热裂解领域展现出良好的应用前景. 例如, Ooi等[104]在SBA-15介孔分子筛中引入了金属A1作为热裂解催化剂, 探究了不同Si/Al比对废棕榈油催化热裂解性能的影响. 研究发现, 相比于纯硅SBA-15介孔分子筛, Al酸性位点的引入会影响分子筛的催化热裂解性能. 随着Si/Al比增加, 转化率先减少后增加, 当Si/Al=10时, 废棕榈油裂解的转化率最低(52%~75%), 反应5 h后失活, 转化率仅为50.0%. 当Si/Al=5和Si/Al=20时, 由于铝含量和酸度的差异, 转化率分别为75%~96%与68%~86%. 同时发现分子筛的Si/Al比会影响催化剂的失活速率. 三种不同Si/Al比的再生分子筛在废弃棕榈油裂解中仍有较高

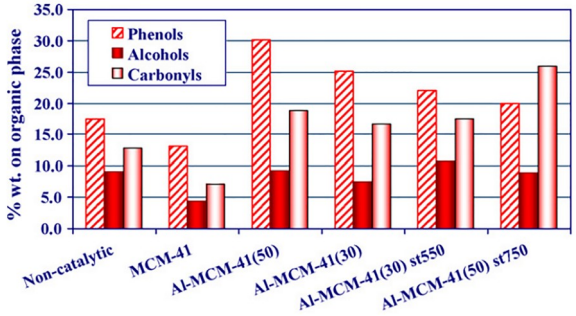

图 8　MCM-41介孔分子筛催化木质纤维素热裂解制备生物油有机相中酚、醇和羰基的浓度[100] (网络版彩图)

Figure 8　Concentration of phenols, alcohols and carbonyls in the organic phase of the bio-oil produced by pyrolysis of lignocellulosic biomass over mesoporous MCM-41 catalysts [100] (color online).

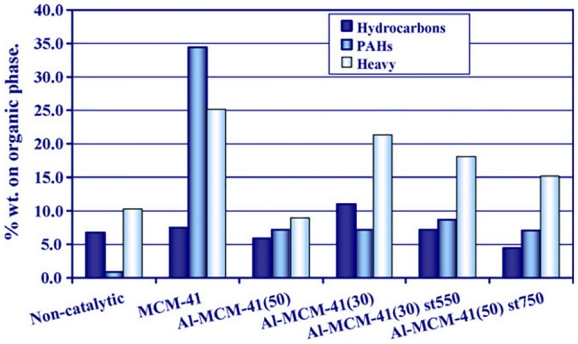

图 9　MCM-41介孔分子筛催化木质纤维素热裂解制备生物油有机相中碳氢化合物、多环芳烃和重质化合物的浓度[100] (网络版彩图)

Figure 9　Concentration of hydrocarbons, PAHs-polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy compounds in the organic phase of the bio-oil produced by pyrolysis of lignocellulosic biomass over mesoporous MCM-41 catalysts [100] (color online).

的活性, 但活性低于新鲜催化剂. 当Si/Al=5和Si/Al=20时, 再生催化剂的失活速率较快, 但当反应时间达到11 h时, 失活速率基本保持不变.

除了酸性金属Al外, 碱性金属(如La、Ca、Mg和K等)也被用于SBA-15分子筛的改性. 与酸性金属改性的SBA-15分子筛相比, 碱金属改性的SBA-15分子筛的应用研究较少. 这是由于碱金属容易与SBA-15分子筛的硅骨架发生反应, 从而降低催化剂的稳定性. 然而, 研究发现碱金属改性的SBA-15介孔分子筛有利于油脂脱氧, 可有效降低酸值. Luz等[105]考察了碱金属(La)改性的SBA-15介孔分子筛对棕榈树油催化裂化性能的影响. 得益于改性后La-SBA-15分子筛的Lewis酸位和一维孔道结构, 有机液体的酸值明显降低(75.3

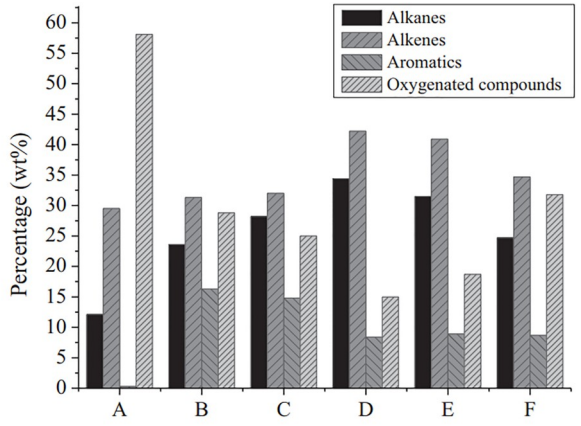

图 10 大豆油在不同催化剂作用下的热裂解产物分布[101], 其中A代表无催化剂, B为MCM-41, C为Al-MCM-41, D为La-MCM-41, E为Ni-Al-MCM-41, F为Fe-Al-MCM-41

Figure 10 Distribution of pyrolysis products of soybean oil under different catalysts [101]: A, None; B, MCM-41; C, Al-MCM-41; D, La-MCM-41; E, Ni-Al-MCM-41; F, Fe-Al-MCM-41.

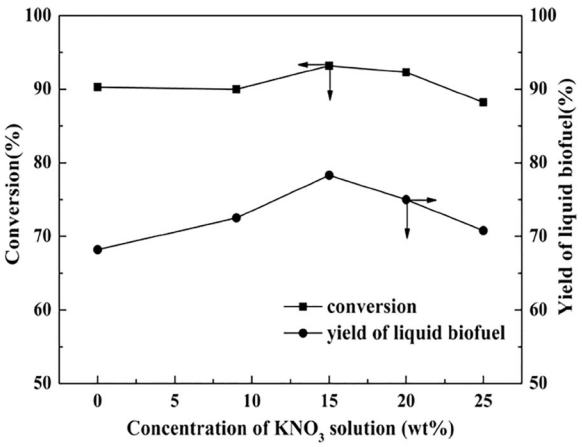

图 11 不同浓度KNO_3对K_2O/MgO-SBA-15催化剂热裂解橡胶籽油(RSO)性能的影响[106], 测试条件为10 g RSO、*m*(Cat):*m*(RSO)=1:30、反应温度450℃、反应时间80 min

Figure 11 Effect of different concentrations of KNO_3 on the catalytic pyrolysis performance of K_2O/MgO-SBA-15 catalyst for rubber tree seed oil (RSO) [106], the test conditions were 10 g RSO, *m*(Cat):*m*(RSO)=1:30, 450 °C, 80 min.

vs.12.3 mg KOH/g), 获得了质量较高的类柴油碳氢化合物(绿色柴油). Yu等[106]以碱性介孔分子筛K_2O/MeO-SBA-15(Me = Ca, Mg或Ba)为多相催化剂, 用于催化裂化橡胶籽油生产液态烃燃料. 结果表明, K_2O/MeO-SBA-15的催化性能优于MeO-SBA-15催化剂, 这被归结于其具有更强的碱度. 当KNO_3浸渍浓度为15 wt%时, K_2O/MgO-SBA-15的催化性能最佳, 转化率和液态烃燃料产率分别为93.2%和78.3%, 高于MeO-SBA-15(90.3%和68.2%) (图11). 所得液体生物燃料的化学成分与柴油燃料相似, 具有良好的冷流性(−23.7℃)、高热值(43.4 MJ/kg)和低酸值(63.0 mg KOH/g).

另外, 一些研究也制备了新型介孔分子筛用于油脂催化热裂解反应. Wang等[107]以沸石为硅铝源, 不同离子液体为模板, 成功合成了MMS-11、MMP-12、MMP-16、MNP-10和MNC-13等新型介孔分子筛, 并用于催化裂化橡胶籽油生产液态烃燃料. 结果表明, 在MMS-11和MNC-13上, Brönsted和Lewis酸位的强度基本相同, 而在MMP-12、MNS-16和MNP-10上, Brönsted酸的强度高于Lewis酸. 其中, 在离子液体$[HSO_3\text{-}(CH_2)_3\text{-}NEt_3][Cl]$中合成的新型MNC-13分子筛比其他分子筛具有更丰富的Lewis酸位, 对橡胶籽油的催化热裂解具有最优异的催化活性和稳定性; 其热裂解产物组成与柴油基燃料相似.

由此可见, 分子筛的孔隙结构对油脂催化热裂解性能具有重要影响. 微孔分子筛具有择形催化作用, 对芳烃化合物的选择性较高, 液态产物属于汽油燃料的范畴, 但产率较低. 介孔分子筛有利于提高类柴油烷烃的产率, 更适合用于制备生物燃料. 但与微孔分子筛相比, 介孔分子筛酸性弱, 水热稳定性差, 不适用于获取芳烃类化合物, 且存在循环使用性差、制备成本高等问题.

5.3 复合分子筛催化剂

鉴于微孔分子筛与介孔分子筛在油脂催化热裂解过程中的特性, 集成了两种材料优势的多级孔复合分子筛也被开发和应用. 例如, Ooi等[108]采用晶种法和两步结晶法合成了具有微孔和介孔的MCM-41/Beta复合材料, 并评估了该材料在废棕榈油催化热裂解生产液态烃的性能. 结果表明, 与H-Beta单组分相比, MCM-41/Beta复合催化剂对富含烯烃的液体汽油馏分具有更高的选择性(23.1% *vs*. 35.2%, 图12). 这是由于仅使用MCM-41分子筛时, 有机液体产品中的碳氢化合物主要由线性烷烃组成. Beta沸石的择形效应促进了支链烷烃、烯烃和芳烃的生成, 但Beta沸石的酸度并不能决定产物的选择性. 在MCM-41/Beta复合催化剂中, 废棕榈油进入Beta沸石之前, MCM-41层对大分子底物进行预裂解, 导致了对富含烯烃的汽油馏分具有较高收率. Ramya等[109]也合成了具有微孔和介孔的

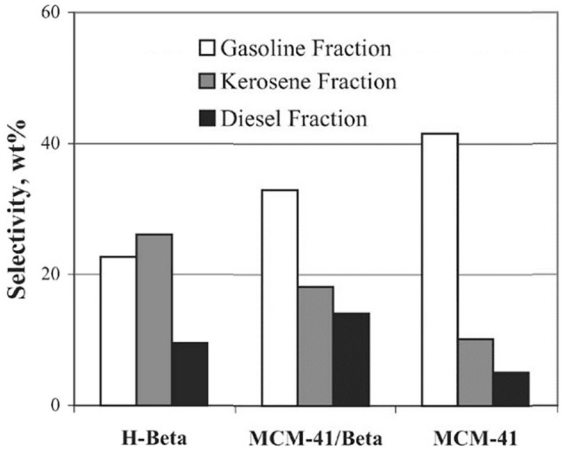

图 12　废弃棕榈油在H-Beta、MCM-41/Beta与MCM-41催化剂上热裂解液体产物的组成[108]

Figure 12　Composition of liquid products from pyrolysis of waste palm oil over H-Beta, MCM-41/Beta and MCM-41 [108].

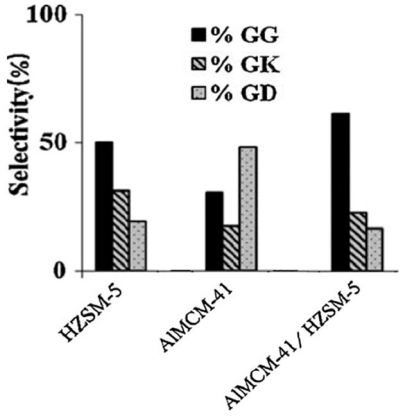

图 13　在ZSM-5、AlMCM-41及AlMCM-41/ZSM-5催化剂上麻风树油热裂解为生物液体燃料的产物分布[109] (GG: 绿色汽油、GK: 绿色煤油、GD: 绿色柴油)

Figure 13　Specific component distribution of bioliquid fuels obtained from catalytic pyrolysis of jatropha oil on ZSM-5, AlMCM-41 and AlMCM-41/ZSM-5 [109] (GG, GK and GD represent green gasoline, green kerosene and green diesel, respectively).

AlMCM-41/ZSM-5复合分子筛，并用于麻风树油催化裂化为液态烃燃料．结果表明，在最佳Si/Al比下，AlMCM-41/ZSM-5复合分子筛催化剂具备优异的麻风树油催化热裂解性能，转化率高达99.0%，显著高于HZSM-5(62.0%)与AlMCM-41(65.0%)，且汽油类成分较高，占生物燃油的61% (图13)．Zhao等[110]合成了同时具有微孔与介孔结构的ZSM-5分子筛，在固定床反应器中研究了ZSM-5分子筛的孔隙结构对葵花籽油催化热裂解制备烃类生物航油的影响. 结果表明, 同时具有微孔和介孔结构的ZSM-5分子筛可将葵花籽油高效催化热裂解转变为烃类生物航油．相比于初始的葵花籽油，获得的烃类生物航油具有更低的动态黏度(73.9 *vs*. 0.97 cP)、含水量(0.1% *vs*. 0.05%)、密度(0.88 *vs*. 0.84 kg/m^3)以及更高的热值(39.6 *vs*. 41.7 MJ/kg).

另外，油脂催化热裂解性能也受到分子筛酸强度的影响．例如，当微孔分子筛强酸酸量较高时(>0.18 mmol/g)，容易生成稠环芳烃等大分子，其会进一步转变为焦炭而堵塞微孔孔道或覆盖活性位点，从而发生失活[111]．热重分析(TGA)和气质联用(GC-MS)等技术常被用于对失活焦炭进行定量和定性分析．对于介孔分子筛，当强酸酸量较高时，则容易导致生物燃料产品的芳香烃含量过高，会对生物燃料的燃烧性能产生负面影响．此外，酸种类(Brönsted/Lewis比例)对热裂解产物的组成也具有重要影响．可通过改变Si/Al比、金属改性和离子交换等手段对酸种类进行调控．近年来，一种由金属和分子筛组装的双功能催化剂在油脂催化热裂解制备芳烃产物中展现出良好的前景．Chen等[60]制备了一种NiMo/ZSM-5双功能催化剂，并通过NH_4^+离子交换对催化剂的Lewis和Brönsted酸位分布进行调整，发现了酸位分布对油脂转化为芳烃产物具有重要影响．较大的NH_4^+交换程度促进了ZSM-5上Brönsted酸度的增加，而Lewis酸度基本保持不变，从而提高了C4~C8芳烃产物的选择性．当NH_4^+浓度提高至0.2 M时，芳烃成为主要的热裂解产物．然而，除了酸位分布外，上述研究并没有明确阐明金属组分和分子筛组分的耦合机制, 有待进一步深入研究.

6　总结与展望

目前，大多数的油脂或脂肪酸模型化合物的热裂解研究集中在加氢脱氧体系．高性能加氢裂解催化剂的制备研究推动了油脂高效转变为第二代生物柴油，如廉价的Ni/ZrO_2和NiRe/SBA-15催化剂等. 同时, 这些研究工作也进一步明确了油脂加氢裂解的反应网络. 然而，高压氢气的使用存在成本高昂和安全隐患问题，限制了其工业化推广. 同时, 加氢裂解反应的产物组成单一, 绝大多数都是类柴油长链烷烃. 这是由于反应体系中的高压氢气会导致生成的烯烃产物进一步发生氢

化, 导致更高价值的烯烃和芳烃等产物制备十分困难.

非临氢催化热裂解技术无需使用氢气, 更经济环保, 较为惰性的反应气氛为烯烃和芳烃等产物的高效制备提供了可能, 且生产工艺简单, 对原料普适性高, 是当前更有前景的油脂资源化利用技术. 目前该技术已经取得了阶段性的进展, 开发出了廉价高效的Ni基单金属、双金属催化剂或分子筛, 可获得较高收率的类柴油长链烷烃, 同时也在烯烃产物的制备方面取得了新进展. 然而, 芳烃产物的制备研究较少且颇具困难, 目前已经在富含酸性位点的微孔分子筛催化剂(如ZSM-5)获得了轻质芳烃产品, 但总体产率仍然较低. 由于航油燃烧约占航空运输业碳排放总量的79%, 2050年生物航煤的需求潜力将超4300万吨/年, 仅我国的市场规模将达千亿, 因此生产高附加值生物航煤是当前经济性相对最高的技术路线.

当前, 在非临氢催化体系下, 油脂催化热裂解过程面临着以下几个问题. 首先, 最突出的问题之一是无氢气氛下催化剂更容易发生积炭失活, 催化稳定性有待提高. 其次, 对于具备酸性位点的分子筛催化剂, 碳碳键断裂的发生, 导致产物组成繁杂, 定向转化难, 且有碳源损失. 高性能催化剂的构筑对油脂催化热裂解的脱氧率和产物分布的影响至关重要. 目前在惰性或低氧气氛下的脂肪酸模型化合物的热裂解反应网络和动力学的认知依旧有限, 需要进一步深入探究, 从而为催化剂的合理设计提供借鉴.

对于油脂催化热裂解制备芳烃, 构建金属与分子筛组装的多功能催化剂是具有潜力的研究方向, 能够耦合脱氧与异构化、芳构化过程, 实现高附加值烃类产物的选择性调控. 采用生物模板的多层次空间结构和连续通道作为双组分空间分离的平台, 精细调控金属与分子筛双组分的邻近间距和亲密度, 可有效优化反应耦合作用, 强化中间体传质过程, 为油脂催化热裂解制芳烃产物与双组分耦合作用机制的研究提供可靠途径.

另外, 先前报道的研究工作大多在间歇式反应器中进行, 其仅适用于实验室研究, 而在实际放大过程中存在一些问题, 如生产能力较低、每次运行后必须进行清理和重新加料. 因此, 连续式反应器上的油脂催化热裂解制生物柴油研究也有待进一步调查和研究. 近年来, 分析热裂解气质联用仪(Py-GC/MS)常被用于塑料、橡胶和纤维素等在流动工况下催化热裂解产物的定性与定量分析[40,112], 该设备同样适用于油脂催化热裂解的评估与分析[113]. 为了实现工业规模应用, 还应对油脂催化裂解过程中的各个环节(底物饱和度、H/C_{eff}、工艺流程、工艺参数等)进行系统全流程综合分析, 从综合能耗、碳排放、环境影响和生产成本的角度对工艺进行综合量化和经济效益评价, 评估油脂催化热裂解项目的可持续性和经济可行性.

参考文献

1 Mallapaty S. *Nature*, 2020, 586: 482–483
2 Đng TH, Chen BH, Lee DJ. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2017, 79: 14–22
3 Singh P, Varun P, Chauhan SR. *Renew Sustain Energy Rev*, 2016, 63: 269–291
4 Michaelowa A, Allen M, Sha F. *Clim Policy*, 2018, 18: 275–286
5 Ge H, Li YY, Yang L, Guo ZQ. *Trans CSAE*, 2017, 7: 79–81, 84 (in Chinese) [葛慧, 李琰琰, 杨林, 郭志强. 农业工程, 2017, 7: 79–81, 84]
6 Demirbas MF, Balat M, Balat H. *Energy Convers Manage*, 2009, 50: 1746–1760
7 Zhao G. *Int J Sustain Energy*, 2016, 37: 47–66
8 Han D, Yin W, Luo D, He H, Wang S, Xia S. *Fuel*, 2021, 305: 121545
9 Lopez-Ruiz JA, Davis RJ. *Green Chem*, 2014, 16: 683–694
10 Ngo TA, Kim J, Kim SK, Kim SS. *Energy*, 2010, 35: 2723–2728
11 Cheah KW, Yusup S, Loy ACM, How BS, Skoulou V, Taylor MJ. *Mol Catal*, 2022, 523: 111469
12 Asomaning J, Mussone P, Bressler DC. *Fuel*, 2014, 126: 250–255
13 Yao X, Strathmann TJ, Li Y, Cronmiller LE, Ma H, Zhang J. *Green Chem*, 2021, 23: 1114–1129
14 da Mota SAP, Mancio AA, Lhamas DEL, de Abreu DH, da Silva MS, dos Santos WG, de Castro DAR, de Oliveira RM, Araújo ME, Borges LEP, Machado NT. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2014, 110: 1–11

15 Xu JM, Xiao GM, Zhou YH, Jiang JC. *Chem Ind Eng Prog*, 2011, 30: 1456–1460 (in Chinese) [徐俊明, 肖国民, 周永红, 蒋剑春. 化工进展, 2011, 30: 1456–1460]
16 Huber GW, Iborra S, Corma A. *Chem Rev*, 2006, 106: 4044–4098
17 Wang Y, Ou S, Liu P, Xue F, Tang S. *J Mol Catal A-Chem*, 2006, 252: 107–112
18 Ratton Coppos AR, Kahn S, Borges LEP. *Industrial Crops Products*, 2018, 112: 561–568
19 Shibasaki-Kitakawa N, Honda H, Kuribayashi H, Toda T, Fukumura T, Yonemoto T. *Bioresource Tech*, 2007, 98: 416–421
20 Di Serio M, Ledda M, Cozzolino M, Minutillo G, Tesser R, Santacesaria E. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 3009–3014
21 Zhang JR, Deng TY, Liu HC. *Prog Chem*, 2013, 25: 192–208 (in Chinese) [张家仁, 邓甜音, 刘海超. 化学进展, 2013, 25: 192–208]
22 Zhang W, Han LF. *Chem Mana*, 2021, 591: 72–73 (in Chinese) [张伟, 韩立峰. 化工管理, 2021, 591: 72–73]
23 Hermida L, Abdullah AZ, Mohamed AR. *Renew Sustain Energy Rev*, 2015, 42: 1223–1233
24 Demirbaş A. *Energy Convers Manage*, 2003, 44: 2093–2109
25 Maher KD, Bressler DC. *Bioresource Tech*, 2007, 98: 2351–2368
26 Cao X, Zhao J, Long F, Liu P, Jiang X, Zhang X, Xu J, Jiang J. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 312: 121437
27 Yakovlev VA, Khromova SA, Sherstyuk OV, Dundich VO, Ermakov DY, Novopashina VM, Lebedev MY, Bulavchenko O, Parmon VN. *Catal Today*, 2009, 144: 362–366
28 Cheah KW, Taylor MJ, Osatiashtiani A, Beaumont SK, Nowakowski DJ, Yusup S, Bridgwater AV, Kyriakou G. *Catal Today*, 2020, 355: 882–892
29 Janampelli S, Darbha S. *Catal Today*, 2021, 375: 174–180
30 Yang Y, Ochoa-Hernández C, de la Peña O'Shea VA, Coronado JM, Serrano DP. *ACS Catal*, 2012, 2: 592–598
31 Vonortas A, Papayannakos N. *WIREs Energy Environ*, 2014, 3: 3–23
32 Sebos I, Matsoukas A, Apostolopoulos V, Papayannakos N. *Fuel*, 2009, 88: 145–149
33 Jia C, Zhang C, Xie S, Zhang W, Wang Z, Lin H. *Fuel*, 2021, 302: 121060
34 Zhang Z, Yang Q, Chen H, Chen K, Lu X, Ouyang P, Fu J, Chen JG. *Green Chem*, 2018, 20: 197–205
35 Luo Y, Ahmed I, Kubátová A, Šťávová J, Aulich T, Sadrameli SM, Seames WS. *Fuel Processing Tech*, 2010, 91: 613–617
36 Cavalheiro LF, Rial RC, de Freitas ON, Domingues Nazário CE, Viana LH. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2021, 157: 105223
37 Schwab AW, Dykstra GJ, Selke E, Sorenson SC, Pryde EH. *J Am Oil Chem Soc*, 1988, 65: 1781–1786
38 Santillan-Jimenez E, Crocker M. *J Chem Technol Biotechnol*, 2012, 87: 1041–1050
39 Wiggers VR, Zonta GR, França AP, Scharf DR, Simionatto EL, Ender L, Meier HF. *Fuel*, 2013, 107: 601–608
40 Wang J, Jiang J, Sun Y, Meng X, Wang X, Ruan R, Ragauskas AJ, Tsang DCW. *J Hazard Mater*, 2021, 414: 125418
41 Zheng Y, Tao L, Yang X, Huang Y, Liu C, Zheng Z. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, 43: 16479–16496
42 Zhang H, Zheng J, Xiao R, Shen D, Jin B, Xiao G, Chen R. *RSC Adv*, 2013, 3: 5769
43 Junming X, Jianchun J, Yanju L, Jie C. *Bioresource Tech*, 2009, 100: 4867–4870
44 Prado CMR, Antoniosi Filho NR. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2009, 86: 338–347
45 Seifi H, Sadrameli SM. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2016, 121: 1–10
46 Xu J, Jiang JC, Chen J. *Chem Ind Forest Pd*, 2010, 30: 103–107 (in Chinese) [徐俊, 蒋剑春, 陈洁. 林产化学与工业, 2010, 30: 103–107]
47 Phan AN, Phan TM. *Fuel*, 2008, 87: 3490–3496
48 Taufiqurrahmi N, Bhatia S. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1087
49 Snåre M, Kubičková I, Mäki-Arvela P, Eränen K, Murzin DY. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 5708–5715
50 Zeng D, Li Y, Ma H, Cui F, Zhang J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9: 15612–15622
51 Peng B, Yuan X, Zhao C, Lercher JA. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 9400–9405
52 Zhang Z, Chen H, Wang C, Chen K, Lu X, Ouyang P, Fu J. *Fuel*, 2018, 230: 211–217
53 Gosselink RW, Stellwagen DR, Bitter JH. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 5089–5092
54 Yang H, Zeng Y, Zhou Y, Du X, Li D, Hu C. *J Catal*, 2022, 413: 297–310
55 Li W, Gao Y, Yao S, Ma D, Yan N. *Green Chem*, 2015, 17: 4198–4205
56 Baharudin KB, Taufiq-Yap YH, Hunns J, Isaacs M, Wilson K, Derawi D. *Microporous Mesoporous Mater*, 2019, 276: 13–22
57 Zhang J, Huo X, Li Y, Strathmann TJ. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 14400–14410

58 Krobkrong N, Itthibenchapong V, Khongpracha P, Faungnawakij K. *Energy Convers Manage*, 2018, 167: 1–8
59 Dong L. *Chem Ind Eng Prog*, 2013, 32: 1526–1533 (in Chinese) [董丽. 化工进展, 2013, 32: 1526–1533]
60 Chen H, Wang Q, Zhang X, Wang L. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 166-167: 327–334
61 Kim SK, Han JY, Lee H, Yum T, Kim Y, Kim J. *Appl Energy*, 2014, 116: 199–205
62 Zhang Z, Tian J, Lu Y, Gou X, Li J, Hu W, Lin W, Kim RS, Fu J. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202202017
63 Rozmysłowicz B, Mäki-Arvela P, Tokarev A, Leino AR, Eränen K, Murzin DY. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 8922–8927
64 Zhang H, Lin H, Zheng Y. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 160-161: 415–422
65 Kumar P, Yenumala SR, Maity SK, Shee D. *Appl Catal A-Gen*, 2014, 471: 28–38
66 Ayodele OB, Farouk HU, Mohammed J, Uemura Y, Daud WMAW. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2015, 50: 142–152
67 Zhou L, Lawal A. *Appl Catal A-Gen*, 2017, 532: 40–49
68 Cheah KW, Yusup S, Taylor MJ, How BS, Osatiashtiani A, Nowakowski DJ, Bridgwater AV, Skoulou V, Kyriakou G, Uemura Y. *React Chem Eng*, 2020, 5: 1682–1693
69 Bertram SH. *Chem Weekblad*, 1936: 457–459
70 Foglia TA, Barr PA. *J Am Oil Chem Soc*, 1976, 53: 737–741
71 Kordulis C, Bourikas K, Gousi M, Kordouli E, Lycourghiotis A. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 181: 156–196
72 Ryymin EM, Honkela ML, Viljava TR, Krause AOI. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 389: 114–121
73 Kubička D, Kaluža L. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 372: 199–208
74 Wu Q, Ke L, Wang Y, Zhou N, Li H, Yang Q, Xu J, Dai L, Zou R, Liu Y, Ruan R. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 304: 120968
75 Han J, Sun H, Ding Y, Lou H, Zheng X. *Green Chem*, 2010, 12: 463
76 Wang C, Tian Z, Wang L, Xu R, Liu Q, Qu W, Ma H, Wang B. *ChemSusChem*, 2012, 5: 1974–1983
77 Li G, Chen L, Fan R, Liu D, Chen S, Li X, Chung KH. *Catal Sci Technol*, 2019, 9: 213–222
78 Ford JP, Immer JG, Lamb HH. *Top Catal*, 2012, 55: 175–184
79 Grosso-Giordano NA, Eaton TR, Bo Z, Yacob S, Yang CC, Notestein JM. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 192: 93–100
80 Mondal S, Singuru R, Chandra Shit S, Hayashi T, Irle S, Hijikata Y, Mondal J, Bhaumik A. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 6: 1610–1619
81 Safa Gamal M, Asikin-Mijan N, Arumugam M, Rashid U, Taufiq-Yap YH. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2019, 144: 104690
82 Srifa A, Faungnawakij K, Itthibenchapong V, Assabumrungrat S. *Chem Eng J*, 2015, 278: 249–258
83 Hollak SAW, Gosselink RW, van Es DS, Bitter JH. *ACS Catal*, 2013, 3: 2837–2844
84 Baharudin KB, Abdullah N, Taufiq-Yap YH, Derawi D. *J Cleaner Prod*, 2020, 274: 122850
85 Afshar Taromi A, Kaliaguine S. *Appl Catal A-Gen*, 2018, 558: 140–149
86 Mortensen PM, Gardini D, de Carvalho HWP, Damsgaard CD, Grunwaldt JD, Jensen PA, Wagner JB, Jensen AD. *Catal Sci Technol*, 2014, 4: 3672–3686
87 Loe R, Santillan-Jimenez E, Morgan T, Sewell L, Ji Y, Jones S, Isaacs MA, Lee AF, Crocker M. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 191: 147–156
88 Oh YK, Hwang KR, Kim C, Kim JR, Lee JS. *Bioresource Tech*, 2018, 257: 320–333
89 Zhang J, Gao Z, Wang S, Wang G, Gao X, Zhang B, Xing S, Zhao S, Qin Y. *Nat Commun*, 2019, 10: 4166
90 Zhong J, Deng Q, Cai T, Li X, Gao R, Wang J, Zeng Z, Dai G, Deng S. *Fuel*, 2021, 292: 120248
91 Zhang Z, Lin W, Li Y, Okejiri F, Lu Y, Liu J, Chen H, Lu X, Fu J. *ChemSusChem*, 2020, 13: 4922–4928
92 Pan Z, Wang R, Chen J. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 224: 88–100
93 Zhang YD, Fan ZY, Lou HJ. *Zhejiang Univ-Sci Ed*, 2016, 43: 18–22 (in Chinese) [张引弟, 范浙永, 楼辉. 浙江大学学报(理学版), 2016, 43: 18–22]
94 Tian H, Li CY, Yang CH, Shan HH. *Chin J Catal*, 2008: 69–74 (in Chinese) [田华, 李春义, 杨朝合, 山红红. 催化学报, 2008: 69–74]
95 Zhao X, Wei L, Cheng S, Huang Y, Yu Y, Julson J. *Fuel Processing Tech*, 2015, 139: 117–126
96 Liu HZ, Wang XQ. *Pet Proc Petroche*, 2001: 48–51 (in Chinese) [刘鸿洲, 汪燮卿. 石油炼制与化工, 2001: 48–51]
97 Sang OY. *Energy Sources*, 2003, 25: 859–869
98 Twaiq FA, Zabidi NAM, Mohamed AR, Bhatia S. *Fuel Proc Tech*, 2003, 84: 105–120
99 Padmaja KV, Atheya N, Bhatnagar AK. *Biomass Bioenergy*, 2009, 33: 1664–1669
100 Iliopoulou EF, Antonakou EV, Karakoulia SA, Vasalos IA, Lappas AA, Triantafyllidis KS. *Chem Eng J*, 2007, 134: 51–57

101 Yu F, Gao L, Wang W, Zhang G, Ji J. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2013, 104: 325–329
102 Li L, Quan K, Xu J, Liu F, Liu S, Yu S, Xie C, Zhang B, Ge X. *ACS Sustain Chem Eng*, 2013, 1: 1412–1416
103 Kuśtrowski P, Chmielarz L, Dziembaj R, Cool P, Vansant EF. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 11552–11558
104 Ooi YS, Bhatia S. *Microporous Mesoporous Mater*, 2007, 102: 310–317
105 Luz GE Jr., Santos AGD, Melo ACR, Oliveira RM, Araujo AS, Fernandes Jr. VJ. *Fuel Proc Tech*, 2011, 92: 2099–2104
106 Yu S, Cao X, Li L, Liu S, Wu Q. *Catal Lett*, 2018, 148: 3787–3796
107 Wang Z, Yu S. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 5594–5599
108 Ooi YS, Zakaria R, Mohamed AR, Bhatia S. *Appl Catal A-Gen*, 2004, 274: 15–23
109 Ramya G, Sudhakar R, Joice JAI, Ramakrishnan R, Sivakumar T. *Appl Catal A-Gen*, 2012, 433-434: 170–178
110 Zhao X, Wei L, Julson J, Qiao Q, Dubey A, Anderson G. *New Biotechnol*, 2015, 32: 300–312
111 de Oliveira AS, Vasconcelos SJS, de Sousa JR, de Sousa FF, Filho JM, Oliveira AC. *Chem Eng J*, 2011, 168: 765–774
112 Wang J, Jiang J, Wang X, Liu P, Li J, Liu G, Wang K, Li M, Zhong Z, Xu J, Ragauskas AJ. *Energy Convers Manage*, 2019, 197: 111857
113 Wang J, Jiang J, Li D, Meng X, Zhan G, Wang Y, Zhang A, Sun Y, Ruan R, Ragauskas AJ. *Appl Energy*, 2022, 323: 119629

Recent advances in the conversion of lipids to liquid fuels and chemicals *via* catalytic pyrolysis

Bin Chen[1], Yiling Wu[2], Jiale Huang[1*], Qingbiao Li[1,3], Guowu Zhan[2*]

[1] *College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China*
[2] *College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China*
[3] *College of Ocean Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China*
**Corresponding authors (email: cola@xmu.edu.cn; gwzhan@hqu.edu.cn)*

Abstract: Due to the abundance of biomass resources in China, the development of biofuels/biochemicals and the construction of multiple and complementary energy systems are of great strategic significance for ensuring our national energy security and achieving the goal of carbon neutrality. Through the application of catalysts and high reaction temperatures, liquid hydrocarbons could be obtained from lipids using similar oil catalytic cracking reactors *via* a series of complex reactions, including deoxygenation (decarbonylation, decarboxylation, or dehydration), C–C bond cleavage, isomerization, aromatization, *etc*., which is an important technical option for the utilization of biomass energy. Herein, we summarize the recent research progress in the conversion of lipids to liquid fuels and chemicals *via* the catalytic thermal cracking route, including the comparison of different lipids utilization technologies, the thermodynamic and kinetic factors of the catalytic pyrolysis reaction, the research status of high-performance catalytic materials, and discuss the structure-activity relationship of the catalysts. Finally, the key problems and future research suggestions in the catalytic conversion of lipids process were summarized.

Keywords: biomass energy, lipids, catalytic pyrolysis, deoxygenation, aromatization

doi: 10.1360/SSC-2023-0037