

Ni-Ru 双金属复合催化剂催化喹啉水热加氢脱氮反应机理与动力学研究

吕恒¹, 刘旭², 谢丹², 郭洋^{2,3}

(1. 西安特种设备检验检测院, 710065, 西安; 2. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安;
3. 西安交通大学苏州研究院, 215123, 江苏苏州)

摘要: 为探究生物油中难降解的一类重要含氮物质喹啉在水热条件下的催化加氢脱氮反应的机理,研究了 Ni-Ru 复合金属催化剂作用下喹啉的转化和产物生成规律。实验结果表明:加入甲酸可获得更高喹啉转化率,而加入气态氢则更有利于生成脱氮产物;苯胺和甲基苯胺是主要的喹啉哌啶开环物质,2-己烯和甲苯是主要的加氢脱氮产物。通过产物分布规律,获得了喹啉水热加氢脱氮反应网络,并发现喹啉在超临界水条件下的反应符合一级反应规律。通过 Weisz-Prater 公式计算证明了喹啉在超临界水中的反应不受传质阻力的扩散的影响;催化剂透射电子显微镜(TEM)的表征表明制备的催化剂中 Ni-Ru 双金属均匀分布在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上,但是部分活性金属在水热条件下出现团聚现象。所得结果对生物油水热加氢脱氮提质研究具有一定的借鉴意义。

关键词: 喹啉;加氢脱氮;催化;水热反应;动力学

中图分类号: O622.6 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtub202111019 **文章编号:** 0253-987X(2021)11-0173-08



OSID 码

Mechanism and Kinetics of Quinoline Hydrothermal Denitrogenation Catalyzed by a Ni-Ru Bimetallic Composite Catalyst

LÜ Heng¹, LIU Xu², XIE Dan², GUO Yang^{2,3}

(1. Xi'an Special Equipment Inspection Institute, Xi'an 710065, China;

2. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

3. Suzhou Research Institute of Xi'an Jiaotong University, Suzhou, Jiangsu 215123, China)

Abstract: In order to obtain the mechanism of catalytic hydrodenitrogenation reaction of quinoline, an important nitrogen-containing substance difficult to degrade in bio-oil, in hydrothermal conditions, the conversion and product distribution of quinoline under the action of Ni-Ru composite metal catalyst were studied. Experimental results showed that: the addition of formic acid induced higher quinoline conversion rate, while adding gaseous hydrogen was more conducive to the formation of denitrification products; aniline and methylaniline were the main ring opening compounds of quinoline piperidine; and 2-hexene and toluene were the main hydrodenitrogenation products. According to the product distribution law, the hydrothermal hydrodenitrogenation reaction network of quinoline was obtained, and it was found that the reaction of quinoline under supercritical water conditions conformed to the first-order reaction rule. The Weisz-Prater formula proved that the reaction of quinoline in supercritical water was

收稿日期: 2021-03-11。 作者简介: 吕恒(1983—),男,高级工程师;郭洋(通信作者),男,副教授,博士生导师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51876174);2020 陕西省市场监督管理局科技计划资助项目(2020KY07);陕西省自然科学基金资助项目(2018JM5011)。

网络出版时间: 2021-07-20

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20210720.1526.003.html>

not affected by the diffusion of mass transfer resistance. TEM characterization of the catalyst showed that the Ni-Ru bimetallic particles in the prepared catalyst were uniformly distributed on the γ - Al_2O_3 support, but some active metals agglomerated in hydrothermal conditions.

Keywords: quinolone; hydrodenitrogenation; catalysis; hydrothermal reaction; kinetics

随着社会和经济的不断发展,全世界对能源的需求也不断增加,其中传统化石燃料,例如煤、天然气、石油等是主要的能源消耗形式。但是这些能源储量有限,短时间内不可再生,并且大量使用还会带来如温室效应、雾霾、酸雨等全球性环境污染问题。为满足人类社会的可持续发展,需开发和寻找新型可再生、环境友好型能源以减少对石化能源的过渡依赖。生物质能因具有储量丰富、可再生、能大规模生产等特点吸引了人们的极大关注。在生物质利用方面,微藻类生物质又因其生长周期短、光合作用效率高、环境适应力强等优势被称为继农业废弃物和木质纤维素后的“第三代生物质原料”^[1]。将微藻生物质转化为液体燃料的方式主要包括热裂解^[2-3]、酯交换^[4-5]、水热液化^[6-7]。其中,鉴于微藻本身富含湿量(质量分数约为90%)的特性,水热液化法以200~600℃、2~50 MPa 高温高压水为介质,不需对原料进行干燥处理,是一种兼具过程经济性和环境友好性的将微藻转化为生物油的处理方式^[8-9]。与陆生生物质不同,藻类来源于水生食物链,在生长过程中吸收大量营养物质,产出大量蛋白质等含氮物质,这导致一部分氮元素在水热液化反应过程中形成吡啶、吡啶、喹啉、咪唑等含氮杂环物质并转移进油相产物中,其质量分数为5~7%^[10]。这些含氮物质一方面在燃烧利用过程中生成 NO_x 污染大气,另一方面可能在后续生物油精炼过程中强烈吸附在催化剂活性中心导致催化剂中毒^[11]。因此,必须对其进行深度脱氮提升生物油品质才能满足日益严格的清洁燃料生产要求。众多研究表明通过加氢催化可降低微藻生物油中的氮含量。Duan等在催化剂筛选实验中发现,以Ru/C为催化剂,在400℃、4 h、6 MPa 氢压的条件下,小球藻生物油中氮的质量分数从7.05%降低至2.87%^[12]。Bai等的研究发现,以Raney-Ni为催化剂,在400℃、4 h、3.4 MPa 氢压的条件下,绿球藻生物油中氮的质量分数将从4.1%降低至1.6%^[13]。然而真实微藻组分十分复杂,无法深入到机理层面揭示生物油中含氮化合物C—N断键机理及其氮元素迁移规律。为了深入了解该反应过程机理,Guo等认为利用模型化合物来研究微藻水热液化脱氮过程是一个方便且有效的方法,该

课题组对吡啶水热加氢脱氮的研究发现,以Ni-Ru双金属为催化剂,在400℃、1 h的条件下,吡啶脱氮产物的摩尔产率将超过30%^[14]。此外,水热加氢脱氮催化剂的筛选研究发现,Ni-Ru双金属对含氮杂环物质吡啶^[15]及色氨酸^[16]均展现出优异的脱氮效果,其脱氮摩尔产率分别达到22.5%和7.2%。

喹啉是微藻生物油相中一种典型的六元含氮杂环物质,其中氮原子上的孤对电子不参与环的大 π 键的形成,喹啉的C=N的键能约是C—N的两倍,因此喹啉的结构十分稳定,N原子难以去除^[17]。喹啉又是化工、医药有机废水中一类重要的含氮物质,对其降解机理的研究结论具有普适性。目前,针对喹啉加氢脱氮的研究主要集中于喹啉在有机相中的加氢脱氮。过渡金属磷化物展现除优异的催化喹啉加氢脱氮活性,其中40% $\text{Ni}_{1.25}\text{P}/\text{SBA-15}$ 催化剂在380℃、20 h、十氢萘为溶剂的条件下,对喹啉的脱氮率可达92%^[18]。尽管过渡金属磷化物具有良好热、电导性以及热化学稳定性,但水存在时容易导致P流失^[19]。本课题组前期对喹啉同系物咪唑啉在相对高温的超临界水氧化环境下的反应机理和动力学开展了研究^[20-21],发现在550℃、氧化系数为2的条件下,咪唑啉在60 s内将完全转化,脱氮反应在100 s内达到热力学平衡。针对水热条件下的喹啉加氢脱氮反应机理,还未发现相关研究报道,为填补该空缺,本文开展了一些研究工作。

1 喹啉加氢脱氮研究的实验部分

1.1 实验材料

实验中用到的喹啉(质量分数 $\geq 98\%$)、1,2,3,4-四氢喹啉(质量分数 $\geq 98\%$)、十氢喹啉(质量分数 $\geq 98\%$)、苯胺(质量分数 $\geq 98\%$)、甲基苯胺(质量分数 $\geq 98\%$)、甲苯(质量分数 $\geq 98\%$)、2-己烯(质量分数 $\geq 98\%$)、甲酸(质量分数 $\geq 98\%$)、二氯甲烷(质量分数 $\geq 99.5\%$)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (质量分数 $\geq 98\%$)、 RuCl_3 (质量分数 $\geq 99.6\%$)、 γ - Al_2O_3 均从中国国药集团购买;5% Ru/C商业催化剂从陕西开达化工公司购买,其载体表面积大于等于970 m^2/g ,金属Ru平均粒径小于等于5 nm。图1给出了喹啉水热加氢脱氮反应装置示意图,所使用的4 mL微

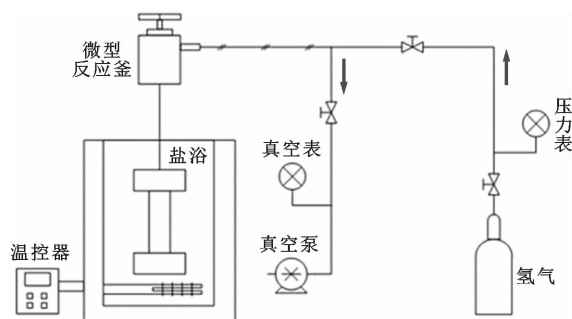


图 1 喹啉水热加氢脱氮反应装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of quinoline hydrothermal hydrogenation reactor

型反应釜材质为 316 L 不锈钢,由 10 mm 卡套管帽,一截 10 cm 长、外径为 10 mm 的管子,10 mm 转 3 mm 卡套直通接头,一截 20 cm 长、外径为 3 mm 的管子及一个高压气阀组装而成。

1.2 催化剂制备

利用浸渍法制备实验所用 Ni-Ru/ γ - Al_2O_3 双金属催化剂。根据所需的活性金属负载量和 Ni/Ru 比,利用去离子水溶解目标质量的 RuCl_3 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。接下来,将目标质量的 γ - Al_2O_3 浸入形成浆液并搅拌 12 h。将充分搅拌后的浆液放入 110 °C 烘箱中至完全干燥后利用研钵研磨。在管式炉空气气氛中煅烧收集于石英舟中的催化剂粉末,温度程序为以 3 °C/min 升至 550 °C,在 550 °C 保持 240 min。自然冷却至室温后,在流动的 H_2 中还原催化剂,升温速率、保持时间均与煅烧时相同,但目标温度为 400 °C。催化剂成分表示为 $x\text{Ni}_y\text{Ru}_{100-y}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,其中 x 表示催化剂中活性金属(Ni 和 Ru)质量占催化剂总质量的百分比, y 是活性金属 Ni 的质量占总活性金属质量的百分比。实验所用的催化剂 $\text{Ni}_{80}\text{Ru}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的质量分数是 30%。

1.3 实验步骤

正式实验前,往 4 mL 反应器中加入 580 μL 去离子水,在 450 °C 的条件下加热 30 min 以消除反应器内壁残留物对实验的影响并使反应器材料适应亚/超临界水环境。实验中维持反应物喹啉的体积浓度为 5%,供氢助剂甲酸与喹啉的摩尔比为 6:1;当以气态氢气为外加氢源时,则向反应器中冲入 3.0 MPa 的高压氢气。收集喹啉脱氮产物所用溶剂为 4 mL 二氯甲烷,多次润洗反应器,润洗后的液体(含催化剂)转移到离心管中。将离心管放入离心机,以 2 500 r/min 离心 15 min。离心结束后,将二

氯甲烷相与水互溶物转移到两个 1.5 mL 色谱瓶中,分别用于定性分析和定量分析。用二氯甲烷反复冲洗催化剂后用氮气吹干以待表征。

1.4 产物检测

采用气相色谱质谱联用仪(GC-MS, Thermo Scientific,色谱柱为 HP-5 MS)对液相产物进行定性分析,采用配有氢火焰离子检测器(FID)的另一台气相色谱仪(SHIMADZU, GC-2014C,色谱柱型号为 HP-5)对液相产物进行定量分析。采用外标曲线法对各物质进行定量分析,针对某一物质配制一系列不同浓度梯度的溶液,利用 GC-FID 获得该物质摩尔浓度与峰面积的对应关系,根据实际样品中该物质的峰面积即可得到物质摩尔浓度,基于物质的量守恒,得到反应结束时该物质的真实浓度。

2 喹啉加氢脱氮研究的结果与讨论

2.1 喹啉加氢实验结果与讨论

对于喹啉脱氮反应,氢源是一个不可或缺的因素。除了直接向反应器中冲入高压 H_2 外,在反应中添加供氢助剂同样可以起到补充氢源的作用。Savage 等研究发现,甲酸作为液态供氢助剂在 341 °C 的水热条件下,40 s 内就将完全分解,所产生的原位 H_2 产率达到 100%^[22]。甲酸在水热条件下能够促进喹啉加氢脱氮、棕榈酸加氢脱氧反应,脱氮产物和脱氧产物的产率均超过 30%^[14,23]。此外,超临界水由于具有高离子积、低介电常数的特性,本身也是潜在的供氢体($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H} \cdot + \text{OH} \cdot$, $\text{H}_2\text{O} + \text{H} \cdot \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{OH} \cdot$)^[24]。Miao 等有关棕榈酸脱氧的研究发现,加入水可使得脱氧产物烷烃的摩尔产率从 1.8% 上升到 35.5%,并将此增长归因于水存在时原位 H_2 的形成^[25]。Wang 等对 CO_2 在水热条件下的还原研究表明,水不仅作为溶剂,还将作为反应物参与反应,改变反应路径,从而降低反应的活化能,促进 CO_2 还原反应的进行^[26]。基于此,首先进行了对比实验,选用具有良好加氢效果的贵金属 Ru/C 为催化剂,研究在不同氢源(氢气、甲酸)作用下的喹啉水热转化反应。其中,当存在甲酸时,喹啉在 400 °C、1 h 的反应条件下,所得到的液体样品的总离子色谱如图 2 所示,使用氢气为外加氢源时所收集样品的定性结果相似。在图 2 中,标记为 1 到 7 的二氯甲烷可溶主要产物依次为 2-己烯、甲苯、苯胺、甲基苯胺、十氢喹啉、喹啉和 1,2,3,4-四氢喹啉。

不同氢源、温度对喹啉转化率和产物分布影响的实验结果如图 3 所示。当反应温度从 350 °C 提升

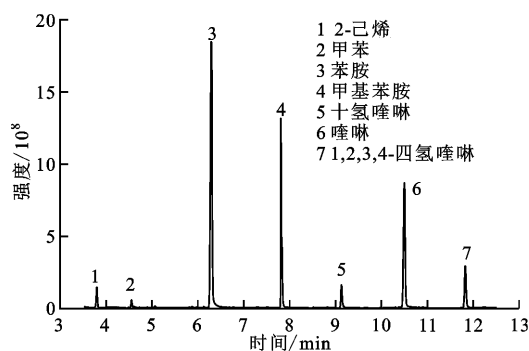
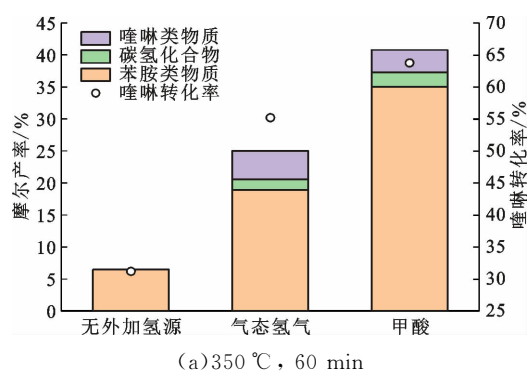
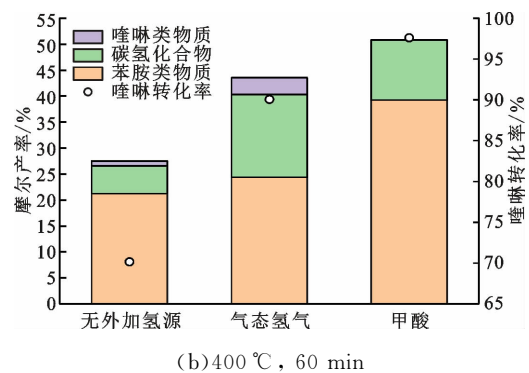


图2 水热条件(400 °C, 1 h)下、存在甲酸时喹啉在5% Ru/C催化剂作用下反应的液相产物的总离子色谱图(TIC)

Fig. 2 Total ion chromatogram (TIC) of the liquid products of quinoline reaction under hydrothermal condition (400 °C, 1 h, FA, 5% Ru/C)



(a) 350 °C, 60 min



(b) 400 °C, 60 min

图3 不同氢源和温度对喹啉转化率及产物分布影响的实验结果

Fig. 3 Quinoline conversion rate and product distribution

到400 °C后,喹啉的转化率有了明显的提升。其中,当水处于350 °C亚临界条件时,喹啉的转化率最低仅有32%,而在400 °C的超临界水条件下,喹啉转化率均超过了70%。此外,温度对产物分布也有着明显的影响。在350 °C时,苯胺类物质(苯胺、甲基苯胺、乙基苯胺)为主要产物,其次为喹啉类物质(喹啉、1,2,3,4-四氢喹啉、十氢喹啉),这时仅有不到

2%的脱氮产物生成;而当温度升高到400 °C后,脱氮产物的产率明显增加,最高达到15.93%。除温度外,外加氢源同样对喹啉的转化和产物分布有明显的影响。不论是在350 °C还是在400 °C,使用甲酸作为氢源对喹啉的转化效果均好于气态氢源,这可能是由于甲酸在反应中除了作为供氢助剂提供氢源外,本身也会与呈弱碱性的喹啉反应,促进喹啉的进一步转化。值得注意的是,在不添加任何外加氢源,直接以亚/超临界水为供氢体时,喹啉转化率明显偏低,说明仅靠亚/超临界水本身解离出的H⁺不足以完全破坏喹啉结构中的C—N键。

2.2 喹啉加氢脱氮反应动力学实验结果与讨论

如前所述,以甲酸作为供氢助剂可以促进喹啉加氢脱氮反应的进行,而在之前的研究发现,Ni-Ru双金属材料展现出良好的催化六元环含氮杂环吡啶加氢脱氮的效果^[15]。本节使用甲酸作为氢源、Ni₈₀Ru₂₀/γ-Al₂O₃为催化剂,进行喹啉加氢脱氮动力学实验,以探究喹啉在水热条件下的反应机理。图4给出了喹啉残留率随时间和温度的变化。首先考察反应温度和反应时间对喹啉加氢脱氮的影响,从图4可知,提升反应温度以及延长反应时间,都会导致喹啉转化率增加,尤其是当反应温度超过临界点后,喹啉在400 °C、60 min的条件下几乎完全转化。如图5a所示,喹啉吡啶环加氢饱和产物1,2,3,4-四氢喹啉在3个反应温度条件下产量均呈现先上升后下降的“火山型”曲线趋势,表明1,2,3,4-四氢喹啉为中间产物。值得注意的是,随着反应温度从300 °C提高到350 °C和400 °C,“火山型”曲线的极值点出现的时间将提前,这说明提高温度可以促进1,2,3,4-四氢喹啉的快速转化。如图5b~图5f所示,除了1,2,3,4-四氢喹啉外,其余物质的摩尔产率随时间和温度的变化,在0~60 min的反应时间内均呈现一直上升的趋势,并且这些物质的产率都

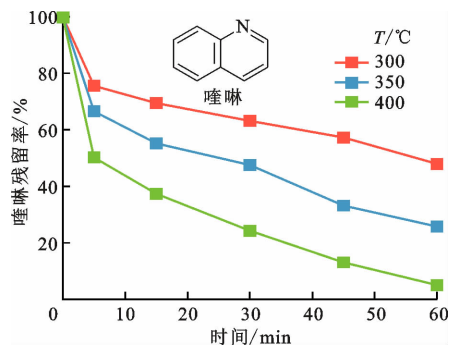


图4 喹啉残留率随时间和温度的变化

Fig. 4 Variation of quinoline molar residual rate with time and temperature

随着温度的逐步提升而显著增加。其中,苯胺和甲基苯胺为主要含氮物质,在 400 ℃、60 min 的条件下产率分别达到了 17.03% 和 11.35%。对于脱氮产物,则由短链烷烃 2-己烯和芳香烃甲苯组成。

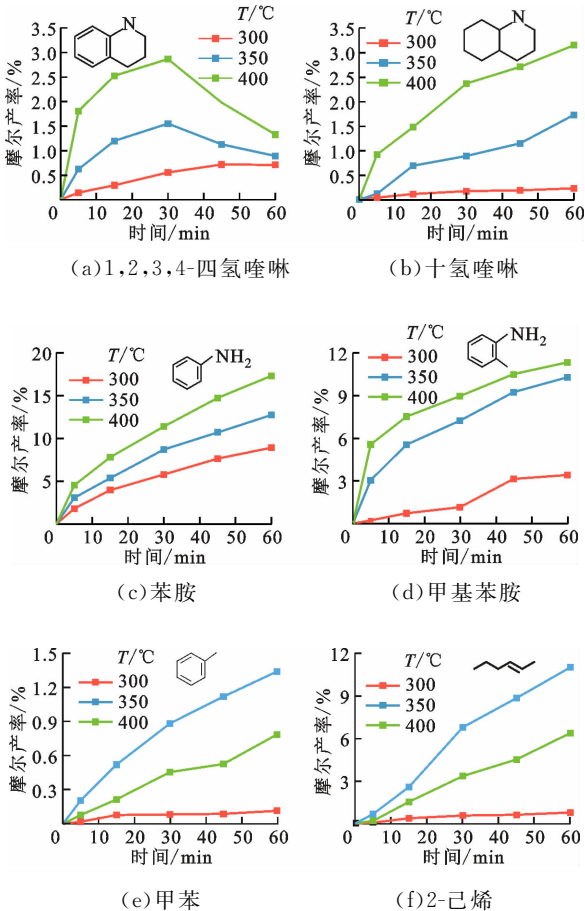


图 5 喹啉水热反应主要产物产率随时间和温度的变化
Fig.5 Variation of main product molar yield of quinoline hydrothermal reaction with reaction time and temperature

2.3 反应动力学拟合

基于不同时间和温度下的喹啉的转化率,研究了水热条件下喹啉的降解动力学。图 6 给出了喹啉转化的动力学拟合,图 6a 给出了 3 个温度下 $-\ln(1-X)$ 与反应时间之间的线性关系,其中 X 为反应物喹啉的转化率。在误差范围内,所有实验数据均可落在相应的直线上,呈现出一级动力学规律。直线的斜率 K 表示不同温度下喹啉转化的速率常数,因此 300、350 和 400 ℃ 下喹啉降解的速率常数分别为 0.013 3、0.024 3 和 0.052 5 min^{-1} 。利用线性回归可得到 Arrhenius 参数 $\ln A$ 和表现活化能, R 是气体常数, T 是反应温度。拟合的 R^2 (决定系数)、 $\ln A$ 和表观活化能分别为 0.97、127.74 和 43.87

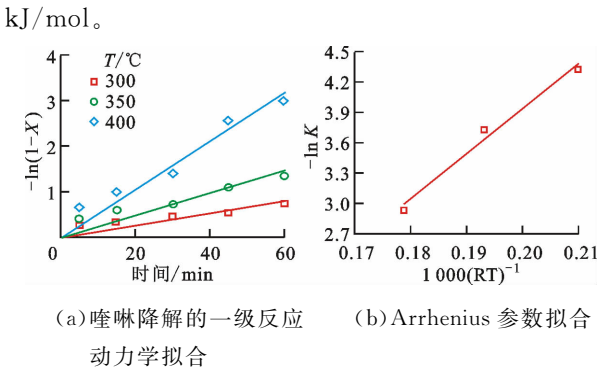


图 6 喹啉转化的动力学拟合
Fig.6 Quinoline conversion kinetics fitting

2.4 喹啉水热加氢脱氮反应路径

本节将根据喹啉水热反应产物的定性和定量分析结果,讨论喹啉水热加氢脱氮的反应路径。图 7 给出了存在甲酸时喹啉在 30% $\text{Ni}_{80}\text{Ru}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作用下水热加氢脱氮可能的反应路径。因为 $\text{C}=\text{N}$ 双键的键能远远大于 $\text{C}-\text{N}$ 键的键能($\text{C}=\text{N}$ 双键 615 kJ/mol, $\text{C}-\text{N}$ 键 305 kJ/mol),氮化物的脱除首先需要将吡啶环加氢饱和,所以喹啉反应的第一步为喹啉加氢生成 1,2,3,4-四氢喹啉(路径 1),随后,1,2,3,4-四氢喹啉继续加氢饱和苯环生成十氢喹啉(路径 2)。但不同于喹啉在有机相中的反应,在水热条件下并没有检测到 5,6,7,8-四氢喹啉苯环加氢饱和产物,这有可能是由于 5,6,7,8-四氢喹啉生成后被快速转化所导致。接下来 1,2,3,4-四氢喹啉还将发生哌啶环开环反应生成苯胺(路径 3)和甲基苯胺(路径 4)。如喹啉在水热条件下的反应,苯胺类物质一旦生成,将会在氢气的作用下直接进行加氢脱氮反应^[14],苯胺和甲基苯胺也将加氢脱氮生成甲苯(路径 5 和 6)。最后,甲苯和环饱和产物十氢喹啉在高温、高压水条件下裂解生成短链烷烃 2-己烯(路径 7 和 8)。最后,短链烷烃在水热条件下发生裂解反应,形成如 CO_2 、 H_2 、 CH_4 等气相产物(路径 9)^[27-28]。

2.5 扩散的影响

在前面的动力学研究中,采用的是没有搅拌的微型反应釜。值得注意的是:非均相催化反应在没有搅拌促使固相和液相充分混合的情况下,动力学数据可能会受扩散和传质阻力的影响。一般来说,非均相催化反应如果不受微孔扩散的影响,也就不受两相之间传质阻力的影响。因此,引入一个评估扩散影响的方法,即 Weisz-Prater 法,对反应时受扩散影响做出判断。若 Weisz-Prater 因子远小于 1,

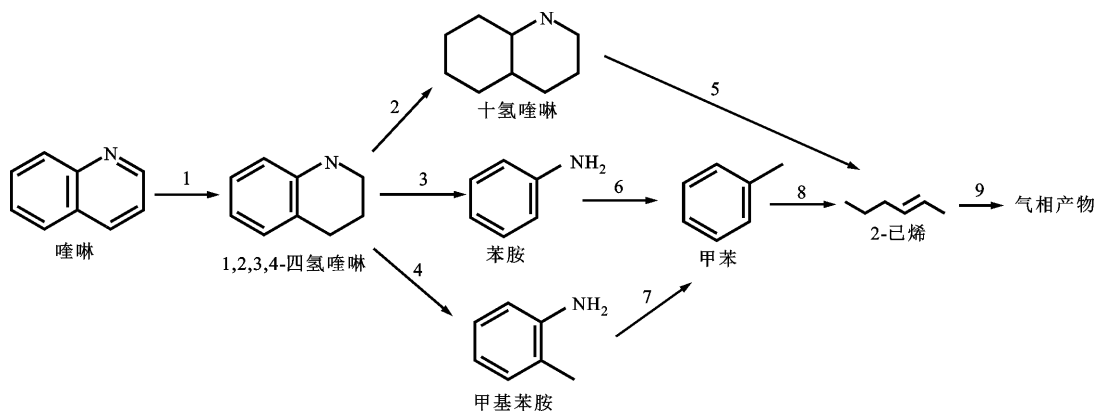


图 7 喹啉水热加氢脱氮反应路径

Fig. 7 Reaction path of quinoline hydrothermal HDN

说明催化剂的孔径不会影响反应物分子的扩散,同时反应也不受传质阻力的影响,也即说明前面研究所得到的动力学数据为本征动力学数据

$$C_{WP} = \frac{-r_A \rho_c R^2}{D_e C_{AS}} \quad (1)$$

式中: $-r_A$ 是表观反应速率; ρ_c 为催化剂的密度; R 为催化剂的粒径; D_e 为有效扩散因子; C_{AS} 为催化剂表面反应物浓度。喹啉加氢脱氮动力学研究中,最高的反应温度为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 所以选择在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下估算 C_{WP} 的值,来判断扩散对反应的影响。 r_A 为反应在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的表观反应速率,其值为 $0.052\ 54\ \text{mol} \cdot \text{s/L}$ 。 R 和 ρ_c 则参考了之前所制备的 Ni-Ru 双金属催化剂,其值分别为 $4.18 \times 10^{-6}\ \text{cm}$ 和 $2.87\ \text{g/cm}^3$ [14]。 C_{AS} 取 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时检测出的喹啉摩尔浓度的平均值 $6.18 \times 10^{-5}\ \text{mol/cm}^3$; D_e 通过下式得到

$$D_e = \frac{D_{AB} \varphi_P \sigma_C}{\tau} \quad (2)$$

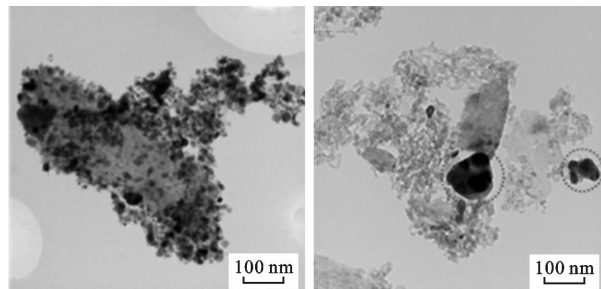
式中: D_{AB} 为溶质 A 在低浓度溶剂 B 中的相互扩散因子, τ 为弯曲度; φ_P 为孔隙率; σ_C 为压缩系数,查阅文献可知,在一定的范围内, τ , φ_P , σ_C 为定值,分别为 $3, 0.4, 0.8$ [29]。 D_{AB} 通过下式计算得到

$$D_{AB} = 7.48 \times 10^{-8} \frac{(\varphi M_B)^{1/2} T}{\eta_B V_A} \quad (3)$$

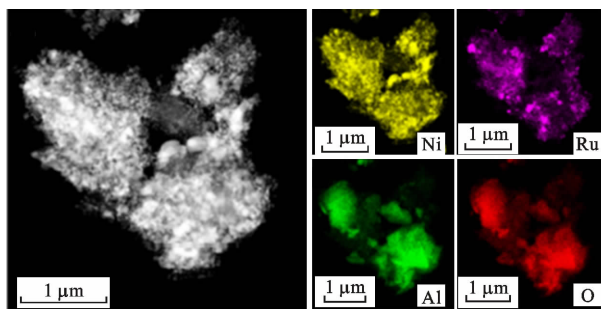
式中: M_B 为溶剂 B 的摩尔质量; T 为热力学温度; V_A 为组分 A 在正常沸点下的摩尔体积; φ 为溶剂的缔合因子; η_B 为溶剂的黏度。对本体系来说,溶剂为水,即 $M_B = 18\ \text{g/mol}$; 热力学温度为 $673.15\ \text{K}$; V_A 、 φ 、 η_B 的值通过文献 [30] 查得分别为 $116.7, 2.6, 0.029\ 6\ \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。结合所有参数,最后计算得到 C_{WP} 的值为 $0.000\ 597$, 远小于 1, 说明扩散以及传质阻力对本反应体系的转化率和产率影响很小。

2.6 催化剂 TEM 表征

利用场发射透射电镜 (FE-TEM, JEOL-JEM-F200) 研究 Ni-Ru 双金属催化剂的粒径和元素分布。图 8 给出了透射电子显微镜 (TEM) 和 X 射线能谱分析 (EDS) 的图谱信息。从图 8 可以看出, Ni、Ru 元素均被 EDS 能谱所识别, 表明成功制备出双金属催化剂。图 8a 和图 8b 分别给出了反应前 $30\% \text{ Ni}_{80} \text{ Ru}_{20} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂和在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 60 min 后的催化剂的 TEM 图像。如图 8a 所示, 反应前所制备的 Ni-Ru 双金属催化剂金属颗粒随机且均匀地分布在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上。从图 8b 可以看出, 在水热条件下反应后, 部分金属纳米颗粒出现了



(a) 反应前催化剂颗粒分布 (b) 反应后催化剂颗粒分布



(c) 反应前催化剂形貌 (d) 元素能谱图

图 8 TEM 和 EDS 的图谱信息

Fig. 8 Images and spectrums of TEM and EDS

明显的团簇现象。以往的研究发现, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体在水热容易发生孔结构坍塌和表面积减少的现象,导致催化剂活性降低^[31-32],而实验中出现的金属颗粒团聚现象,可能是原本在载体上均匀分布的金属颗粒随 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面积减少后的“坍塌”导致的。后续可考虑在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体中添加稀土金属氧化物如 La_2O_3 、 CeO_2 ^[33] 和非金属氧化物 SiO_2 ^[34] 等助剂对其进行改性以提高催化剂的水热稳定性。

3 结 论

本文研究了喹啉在水热条件下的催化加氢脱氮反应。反应温度、时间以及外加氢源都会对喹啉转化以及产物分布产生影响。当使用甲酸作为氢源时,其对喹啉水热加氢脱氮的促进作用优于直接使用高温气态氢气为氢源。在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 60 min 、甲酸为供氢助剂的条件下,喹啉几乎完全转化,苯胺和甲基苯胺为主要的喹啉哌啶环开环物质,2-己烯和甲苯为主要的脱氮产物。动力学研究表明,喹啉在超临界水条件下的反应符合一级动力学规律, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下喹啉降解的速率常数分别为 $0.013\text{ }3\text{ min}^{-1}$ 、 $0.024\text{ }3\text{ min}^{-1}$ 和 $0.052\text{ }5\text{ min}^{-1}$ 。催化剂表征结果显示,所制备的催化剂中 Ni-Ru 双金属均匀分布在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上,但部分金属颗粒发生了明显的团聚现象,可能是载体发生了“坍塌”现象。

参考文献:

- [1] CHEN Yu, WU Yulong, HUA Derun, et al. Thermochemical conversion of low-lipid microalgae for the production of liquid fuels: challenges and opportunities [J]. RSC Advances, 2015, 5(24): 18673-18701.
- [2] XIE Qinglong, ADDY M, LIU Shiyu, et al. Fast microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of microalgae and scum for bio-oil production [J]. Fuel, 2015, 160: 577-582.
- [3] XU Yufu, HU Yuanhua, PENG Yubin, et al. Catalytic pyrolysis and liquefaction behavior of microalgae for bio-oil production [J]. Bioresource Technology, 2020, 300: 122665.
- [4] CHEN Huihui, ZHOU Dong, LUO Gang, et al. Macroalgae for biofuels production: progress and perspectives [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 47: 427-437.
- [5] GARGANO I, MAROTTA R, ANDREZZI R, et al. Alkaline direct transesterification of different species of *Stichococcus* for bio-oil production [J]. New Biotechnology, 2016, 33(6): 797-806.
- [6] WANG Yipeng, NAN Ge, WANG Wenjia, et al. Preparation and application of a new catalyst to produce bio-oil from microalgae liquefaction [J]. International Journal of Agricultural and Biological Engineering, 2017, 10(1): 169-175.
- [7] XU Yufu, LIU Kai, HU Yuanhua, et al. Experimental investigation and comparison of bio-oil from hybrid microalgae via super/subcritical liquefaction [J]. Fuel, 2020, 279: 118412.
- [8] BASAR I A, LIU Huan, CARRERE H, et al. A review on key design and operational parameters to optimize and develop hydrothermal liquefaction of biomass for biorefinery applications [J]. Green Chemistry, 2021, 23(4): 1404-1446.
- [9] MARZBALI M H, KUNDU S, HALDER P, et al. Wet organic waste treatment via hydrothermal processing: a critical review [J]. Chemosphere, 2021, 279: 130557.
- [10] DUAN Peigao, SAVAGE P E. Hydrothermal liquefaction of a microalga with heterogeneous catalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(1): 52-61.
- [11] HAN Wei, NIE Hong, LONG Xiangyun, et al. A study on the origin of the active sites of HDN catalysts using alumina-supported MoS_3 nanoparticles as a precursor [J]. Catalysis Science and Technology, 2016, 6(10): 3497-3509.
- [12] DUAN Peigao, WANG Bing, XU Yuping. Catalytic hydrothermal upgrading of crude bio-oils produced from different thermo-chemical conversion routes of microalgae [J]. Bioresource Technology, 2015, 186: 58-66.
- [13] BAI Xiujun, DUAN Peigao, XU Yuping, et al. Hydrothermal catalytic processing of pretreated algal oil: a catalyst screening study [J]. Fuel, 2014, 120: 141-149.
- [14] GUO Yang, HE Haoran, LIU Xu, et al. Ring-opening and hydrodenitrogenation of indole under hydrothermal conditions over Ni, Pt, Ru, and Ni-Ru bimetallic catalysts [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 126853.
- [15] GUO Yang, LIU Xu, DUAN Peigao, et al. Catalytic hydrodenitrogenation of pyridine under hydrothermal conditions: a comprehensive study [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(1): 362-374.
- [16] GUO Yang, CHEN Zhifeng, RIOUX R M, et al. Hydrothermal reaction of tryptophan over Ni-based bime-

- tallic catalysts [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2019, 143: 336-345.
- [17] KABE T, ISHIHARA A, QIAN Weihua. Elucidation of hydrodesulfurization mechanism on molybdenum-based catalysts using ^{35}S radioisotope pulse tracer methods [J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 1999, 3(1): 17-25.
- [18] 黄澎. SBA-15 负载磷化镍催化剂对喹啉加氢脱氮反应网络的影响 [J]. *煤炭学报*, 2015, 40(S2): 491-496.
- HUANG Peng. Effect of SBA-15-supported nickel phosphate catalyst on hydrodenitrogenation network of quinoline [J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(S2): 491-496.
- [19] YANG Changyan, LI Rui, CUI Chang, et al. Catalytic hydroprocessing of microalgae-derived biofuels: a review [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(13): 3684-3699.
- [20] GONG Yanmeng, GUO Yang, WANG Shuzhong, et al. Supercritical water oxidation of quinazoline: effects of conversion parameters and reaction mechanism [J]. *Water Research*, 2016, 100: 116-125.
- [21] GONG Yanmeng, GUO Yang, WANG Shuzhong, et al. Supercritical water oxidation of quinazoline: reaction kinetics and modeling [J]. *Water Research*, 2017, 110: 56-65.
- [22] YU Jianli, SAVAGE P E. Decomposition of formic acid under hydrothermal conditions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, 37(1): 2-10.
- [23] LIU Xu, YANG Mei, DENG Zihao, et al. Hydrothermal hydrodeoxygenation of palmitic acid over Pt/C catalyst: mechanism and kinetic modeling [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 126332.
- [24] BOUKIS N, DIEM V, HABICHT W, et al. Methanol reforming in supercritical water [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(4): 728-735.
- [25] MIAO Chao, MARIN-FLORES O, DAVIDSON S D, et al. Hydrothermal catalytic deoxygenation of palmitic acid over nickel catalyst [J]. *Fuel*, 2016, 166: 302-308.
- [26] WANG Xiaoguang, YANG Yang, ZHONG Heng, et al. Molecular H_2O promoted catalytic bicarbonate reduction with methanol into formate over $\text{Pd}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}/\text{C}$ under mild hydrothermal conditions [J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(1): 430-439.
- [27] GUO Yang, WANG Shuzhong, HUELSMAN C M, et al. Products, pathways, and kinetics for reactions of indole under supercritical water gasification conditions [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2013, 73: 161-170.
- [28] GUO Yang, WANG Shuzhong, HUELSMAN C M, et al. Kinetic model for reactions of indole under supercritical water gasification conditions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 241: 327-335.
- [29] PATIL T A, RAGHUNATHAN T S, SHANKAR H S. Thermal hydrolysis of vegetable oils and fats. 2. Hydrolysis in continuous stirred tank reactor [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1988, 27(5): 735-739.
- [30] DICKINSON J G, POBEREZNY J T, SAVAGE P E. Deoxygenation of benzofuran in supercritical water over a platinum catalyst [J]. *Applied Catalysis: B Environmental*, 2012, 123/124: 357-366.
- [31] LIU Fang, OKOLIE C, RAVENELLE R M, et al. Silica deposition as an approach for improving the hydrothermal stability of an alumina support during glycerol aqueous phase reforming [J]. *Applied Catalysis: A General*, 2018, 551: 13-22.
- [32] LI Haitao, ZHAO Yongxiang, GAO Chunguang, et al. Study on deactivation of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for liquid phase hydrogenation of crude 1, 4-butanediol aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 181-182: 501-507.
- [33] 卢伟光, 龙军, 田辉平. 钨和铈改性对氧化铝性质的影响 [J]. *催化学报*, 2003, 24(8): 574-578.
- LU Weiguang, LONG Jun, TIAN Huiping. Effect of lanthanum and cerium modifiers on properties of alumina [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2003, 24(8): 574-578.
- [34] LABALME V, BEGUIN B, GAILLARD F, et al. Characterisation and acid properties of some modified combustion catalysts: Pt/alumina with barium and Pt/zirconia with yttrium [J]. *Applied Catalysis: A General*, 2000, 192(2): 307-316.

(编辑 武红江)