

三基+贵金属催化剂的制备及其对生物质模型化合物加氢脱氧和硼氢化钠水解制氢的应用

张行

指导教师

李云华
副教授

陈秉辉
教授

厦门大学

学校编码: 10384
学号: 20620141151485

分类号 ___ 密级 ___
UDC ___

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

**Ni 基-贵金属催化剂的制备及其对生物质模型化
合物加氢脱氧和硼氢化钠水解制氢的应用**

**The synthesis and application of Ni based noble metal catalysts on
hydrodeoxygenation of biomass model compounds and hydrolysis
of sodium borohydride**

张 行

指导教师姓名: 李云华 副教授

陈秉辉 教 授

企业导师姓名: 庄荣传 高 工

企业导师单位: 厦门紫金矿业集团股份有限公司

专 业 名 称: 化 学 工 程

论文提交日期: 2017 年 月

论文答辩时间: 2017 年 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月

摘要

为了提高人们的生活质量和促进社会经济发展，人类社会一直依赖于非可再生的化石能源来生产燃料和各种化学品，可再生能源与清洁能源是当前的研究热点。其中生物质与氢气一直被认为是石油资源的可替代能源，但是由于生物质的的高含水量与含氧量，尚不能直接利用。经过催化加氢脱氧（HDO）生物质模型化合物如苯酚、丙三醇、乙酰丙酸和乙酰丙酸乙酯可以得到各种高附加值产物。除此之外氢气也被认为是当前新能源的一种，氢气的制取与储存也有着很大的研究价值。

本文第一部分使用溶胶凝胶与程序升温还原法制备得到了 Pd-Ni₂P/SiO₂ 催化剂，通过对反应前后催化剂的 XRD、ICP、TEM、FTIR、TG、XPS 和元素分析等表征方法，对比了 Pd/SiO₂、Ni₂P/SiO₂ 及 Pd-Ni₂P/SiO₂ 催化剂对苯酚含水体系的 HDO 反应性能特别是催化剂稳定性的影响，以及反应前和多次反应后催化剂结构的变化。研究结果表明，Pd-Ni₂P/SiO₂ 催化剂具有很好的苯酚 HDO 稳定性，在四次 HDO 反应后仍能保持 89% 的苯酚转化率和 87% 的环己烷选择性，而 Pd/SiO₂ 及 Ni₂P/SiO₂ 催化剂，在催化苯酚四次 HDO 反应后的选择性分别从 96% 与 90% 下降到 21% 与 30%。ICP、XPS、TEM 及元素分析等结果表明，Pd/SiO₂ 在四次 HDO 反应后，Pd 含量流失 36.2%，活性组分有明显团聚现象，平均粒径从反应前的 2.8 nm 上升到四次反应后的 7.8 nm，且有一定程度的积碳。Ni₂P/SiO₂ 在四次苯酚 HDO 反应后，P 由于反应体系水的存在而被氧化，且催化剂在四次 HDO 反应后 P 流失 45.4%，并伴有少量团聚现象，而 Pd-Ni₂P/SiO₂ 催化剂在四次反应后仍能保持相对完整的晶型结构，活性组分无明显流失且反应后仍能保持高分散度，也使得 Pd-Ni₂P/SiO₂ 在苯酚含水体系 HDO 反应中具有优越的反应性能。同时分别用 Ni₂P/SiO₂ 与 Pd-Ni₂P/SiO₂ 催化剂对丙三醇、乙酰丙酸及乙酰丙酸乙酯进行 HDO 反应，进一步说明 Pd-Ni₂P/SiO₂ 催化剂在脂肪羟基和羰基中仍然表现出一定的 HDO 催化活性。

第二部分采用高盐度的酚醛树脂制备高比表面碳气溶胶（CA），并负载活性金属 Ni 与 Ru，制备得到 Ni@Ru-RuO₂/CA 催化剂，其在硼氢化钠水解制氢反应中有着良好的制氢效果，ICP、XRD、ESR、TPR 和 TEM 等表征表明，一方面催化剂平均颗粒粒径只有 2.6 nm，且分散均匀，另一方面由于 Ru-RuO₂ 的存在，催化剂表面存在大量的氧缺陷，氧缺陷促进水的解离，而水的解离在硼氢化钠水解制氢反应中属速率控制步骤，所以

Ni@Ru-RuO₂/CA 催化剂有着良好的制氢活性。此外在催化剂的制备过程中本文也探讨了不同 HNO₃ 处理温度、不同水热还原 Ni 温度条件下所制备的 Ni@Ru-RuO₂/CA 催化剂对硼氢化钠水解制氢活性的影响，结果表明 60°C HNO₃ 处理 12 h、60°C 水热还原条件下制备的 Ni@Ru-RuO₂/CA 催化剂表现出了更好的制氢活性。

关键词：生物质；加氢脱氧；贵金属；硼氢化钠；水解制氢

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

In order to improve the life quality of people and promote social and economic development, renewable energy and clean energy have attracted the current research focus. Biomass and hydrogen has been considered as one of the alternative energy sources of oil. However, due to the high content of water and oxygen, biomass can not be used directly. Biomass model compounds such as phenol, glycerol, levulinic acid and ethyl levulinate can be used to produce various high value-added products by catalytic hydrodeoxygenation(HDO). In addition, hydrogen is also considered as a kind of new energy, and hydrogen production and storage has a great research value.

In the first part of this paper, Pd-Ni₂P/SiO₂ catalyst was prepared by sol-gel and temperature-programmed reduction method. The catalysts were characterized by XRD, ICP, TEM, CO-IR, TG, XPS and elemental analysis. The HDO reaction performances of Pd/SiO₂, Ni₂P/SiO₂ and Pd-Ni₂P/SiO₂ catalysts in phenol aqueous system have been compared, especially the stability of the catalysts and the change structure of the catalysts before and after the reaction. The results show that the Pd-Ni₂P/SiO₂ catalyst has a good stability in phenol HDO, which can maintain 89% phenol conversion and 87% cyclohexane selectivity after four times of HDO reaction, while the selectivities of Pd/SiO₂ and Ni₂P/SiO₂ catalyst after four times for HDO reaction were decreased from 96% and 90% to 21% and 30%, respectively. The results of ICP, XPS, TEM and elemental analysis showed that the loss of Pd content on Pd/SiO₂ was 36.2% after four times of HDO reaction, and the active components were agglomerated. The average particle size increased from 2.8 nm before the reaction to 7.8 nm after four times of reactions, and a certain degree of carbon deposition occurred. After four times of phenol HDO reaction, due to the presence of water in the reaction system P in Ni₂P/SiO₂ was oxidized. And after four times of HDO reaction loss of P reached 45.4% with a small amount of agglomeration. In contrast, the activity of Pd-Ni₂P/SiO₂ in the HDO reaction of phenol aqueous system still had excellent reaction performance after the four reactions, in which the catalyst can still maintain the crystal integrity. The active component is not lost and the reaction can maintain high dispersion. In addition, Ni₂P/SiO₂ and Pd-Ni₂P/SiO₂ catalyst were used to carry

out HDO reaction with glycerol, levulinic acid and ethyl levulinate, respectively. It was further demonstrated that Pd-Ni₂P/SiO₂ catalyst still showed better HDO performances in fatty hydroxyl group and carbonyl group.

In the second part, a high specific surface carbon aerosol(CA) was prepared by using phenolic resin under hypersaline conditions. The Ni@Ru-RuO₂/CA was prepared by using the carbon aerosol as carrier to support the active metal Ni and Ru. The results show that the average particle size of the catalyst is only 2.6 nm and the dispersion is uniform. On the other hand, due to the exist of Ru-RuO₂, there are a lot of oxygen vacancy on the surface of the catalyst, which enhance the dissociation of water. Therefore, the Ni@Ru-RuO₂/CA catalyst has a good hydrogen-generating activity. In addition, the effects of preparation conditions of Ni@Ru-RuO₂/CA catalyst, such as different HNO₃ treatment temperatures and different hydration hydrazine reduction temperatures have been studied. The results showed that the Ni@Ru-RuO₂/CA catalyst prepared under 60°C HNO₃ treatment for 12 h and 60°C hydrazine reduction showed better hydrogen production activity.

Key words: Biomass; Hydrodeoxygenation; Noble metal; Sodium borohydride; Hydrolysis to hydrogen

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	III
绪论.....	1
1.1 生物质加氢脱氧研究.....	2
1.1.1 苯酚加氢脱氧.....	2
1.1.2 丙三醇加氢脱氧.....	4
1.1.3 乙酰丙酸加氢脱氧.....	7
1.1.4 乙酰丙酸乙酯加氢脱氧.....	9
1.2 生物质加氢脱氧催化剂.....	10
1.1.1 过渡金属磷化物的加氢脱氧活性及选择性.....	10
1.1.2 贵金属催化剂加氢脱氧活性及选择性.....	12
1.1.3 加氢脱氧催化剂的稳定性.....	13
1.3 硼氢化钠水解制氢研究.....	16
1.3.1 制氢与储氢.....	16
1.3.2 硼氢化钠水解制氢催化剂.....	17
1.4 本论文的研究目的及内容.....	19
第二章 实验部分.....	21
2.1 主要试验仪器及原料.....	21
2.2 催化剂的制备.....	23
2.2.1 Ni ₂ P/SiO ₂ 催化剂的制备.....	23
2.2.2 Pd-Ni ₂ P/SiO ₂ 催化剂的制备.....	24
2.2.3 Pd/SiO ₂ 催化剂的制备.....	24
2.3.4 Ni@Ru-RuO ₂ /CA 催化剂的制备.....	25
2.3 催化剂物理化学性质表征.....	26
2.3.1 X-射线衍射 (XRD).....	26
2.3.2 电感耦合等离子体发射光谱 (ICP).....	26
2.3.3 元素分析仪.....	26
2.3.4 透射电子显微镜 (TEM).....	26
2.3.5 原位 X 射线衍射光电子能谱 (In-situ XPS).....	27
2.3.6 原位-傅里叶变换红外光谱 (In-situ FTIR).....	27
2.3.7 傅里叶变换红外光谱 (FTIR).....	27
2.3.8 热重 (TG).....	27
2.3.9 H ₂ 程序升温还原 (H ₂ -TPR).....	27
2.3.10 电子自旋共振 (ESR).....	28
2.4 催化剂的性能评价和产物计算方法.....	28
2.4.1 催化剂在生物质模型化合物中的加氢脱氧反应性能评价.....	28
2.4.2 硼氢化钠水解制氢反应性能评价.....	30

第三章 不同生物质模型化合物的催化加氢脱氧研究	31
3.1 引言.....	31
3.2 Pd/SiO ₂ 、Ni ₂ P/SiO ₂ 及Pd-Ni ₂ P/SiO ₂ 催化苯酚加氢脱氧反应.....	31
3.2.1 不同催化剂对苯酚加氢脱氧的性能评价.....	31
3.2.2 不同催化剂的表征结果与讨论.....	34
3.3 Ni ₂ P/SiO ₂ 和Pd-Ni ₂ P/SiO ₂ 对丙三醇加氢脱氧反应性能评价.....	45
3.4 Ni ₂ P/SiO ₂ 及Pd-Ni ₂ P/SiO ₂ 对乙酰丙酸加氢脱氧反应性能评价.....	46
3.5 Ni ₂ P/SiO ₂ 及Pd-Ni ₂ P/SiO ₂ 对乙酰丙酸乙酯加氢脱氧反应性能评价.....	46
3.6 本章小结.....	47
第四章 Ni@Ru-RuO₂/CA 催化剂对硼氢化钠水解制氢	49
4.1 引言.....	49
4.2 Ni@Ru-RuO ₂ /CA 催化剂对硼氢化钠水解制氢反应.....	50
4.2.1 Ni@Ru-RuO ₂ /CA 催化剂对硼氢化钠水解制氢反应活性评价.....	50
4.2.2 Ni@Ru-RuO ₂ /CA 催化剂的表征结果与讨论.....	52
4.3 本章小结.....	56
第五章 结论及展望	58
参考文献	60
附录	66
致谢	66

Contents

Abstract(Chinese)	1
Abstract(English)	111
Chapter1:Introduction	1
1.1 Biodegradation of biomass	2
1.1.1 Phenol hydrodeoxygenation.....	2
1.1.2 Glycerol hydrodeoxygenation.....	4
1.1.3 Levulinic acid hydrodeoxygenation.....	7
1.1.4 Ethyl levulinate hydrodeoxygenation.....	9
1.2 Biomass hydrodeoxygenation catalyst	10
1.1.1 Hydrogenation dehydrogenation activity and selectivity of transition metal phosphide	10
1.1.2 Hydrodeoxygenation activity and selectivity of precious metal catalysts.....	12
1.1.3 The stability of hydrodeoxygenation catalyst.....	13
1.3 Study on hydrogen production from sodium borohydride by	16
1.3.1 Hydrogen production and hydrogen storage	16
1.3.2 Hydrogenation of sodium borohydride to hydrogenation catalyst.....	17
1.4 The purpose and content of this paper	19
Chapter2:Experimental	21
2.1 Main experimental instruments and materials	21
2.2 Preparation of catalyst	23
2.2.1 Preparation of Ni ₂ P/SiO ₂ catalysts	23
2.2.2 Preparation of Pd-Ni ₂ P/SiO ₂ catalysts.....	24
2.2.3 Preparation of Pd/SiO ₂ catalysts	24
2.2.4 Preparation of Ni@Ru-RuO ₂ /CA catalysts	25
2.3 Characterization of physical and chemical of catalysts	26
2.3.1 X-Ray powder diffraction(XRD)	26
2.3.2 Inductively coupled plasma emission spectrum (ICP)	26
2.3.3 Elemental analysis.....	26
2.3.4 Transmission electron microscopy(TEM).....	26
2.3.5 In-situ X-ray photoelectron spectroscopy(In-situ XPS).....	27
2.3.6 In-situ infrared Fourier transform spectroscopy(In-situ FTIR).....	27
2.3.7 Infrared Fourier transform spectroscopy(FTIR)	27
2.3.8 Thermogravimetry(TG).....	27
2.3.9 Temperature-programmed reduction of H ₂ (H ₂ -TPR).....	27
2.3.10 Electron spin resonance (ESR)	28
2.4 Catalyst performance evaluation and product analysis methods	28
2.4.1 Evaluation of hydrodeoxygenation performance of phenol aqueous system.....	28

2.4.2 Catalytic performance of Hydrogenation of sodium borohydrid to hydrogenation.....	30
Chapter3 Hydrodeoxygenation of catalysts with different biomass models .31	
3.1 Introduction	31
3.2 Pd/SiO ₂ 、 Ni ₂ P/SiO ₂ and Pd-Ni ₂ P/SiO ₂ catalyst catalytic performance for phenol	31
3.2.1 Evaluation of HDO of phenol by different catalysts.....	31
3.2.2 The charaterization and discussion of different catalysts.....	34
3.3 Evaluation of HDO of glycerol by Ni ₂ P/SiO ₂ and Pd-Ni ₂ P/SiO ₂ catalysts	45
3.4 Evaluation of HDO of Levulinic acid by Ni ₂ P/SiO ₂ and Pd-Ni ₂ P/SiO ₂ catalysts	46
3.5 Evaluation of HDO of Ethyl levulinate by Ni ₂ P/SiO ₂ and Pd-Ni ₂ P/SiO ₂ catalysts .	46
3.6 This chapter summary	47
Chapter4 Hydrogen production from sodium borohydride by Ni@Ru-RuO₂/CA catalyst	49
4.1 Introduction	49
4.2 Ni@Ru-RuO ₂ /CA catalyst for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride.....	50
4.2.1 Ni@Ru-RuO ₂ /CA catalysts for sodium borohydride hydrolysis to hydrogen	50
4.2.2 Results and discussion of Ni@Ru-RuO ₂ /CA catalyst characterization.....	52
4.3 This chapter summary	56
Chapter 5 Conclusion and outlook	58
References	60
Appendices	65
Acknowledgements.....	66

绪 论

能源作为全球经济持续增长和文明发展的推动力，是人类社会化过程中不可缺少的物质基础。能源分为可再生和不可再生能源，煤、石油和天然气等属于不可再生，持续开采这些不可再生能源会导致能源不断减少以及严重的环境污染。而存在于大自然的风能、太阳能、生物质能、地热能和水能都属于可再生能源，由于取之不尽和无污染等特点，被研究者们越来越多的关注。由生物质热裂解生成的生物油，被认为是最具有发展潜力和最理想的石油替代资源。主要是因为：1、生物质原料首先将大气中的 CO_2 和土壤中的 H_2O 吸收固定于生物质中，之后经过光合作用将其转化成碳水化合物和氧气。在惰性气氛、高温条件下生物质会快速热裂解成生物质油，而生物质油燃烧所产生的 CO_2 又为生物质供给生长原料。因此可以认为，生物质由光合作用从大气中吸收的 CO_2 含量与生物油燃烧所排出的 CO_2 含量大致相等， CO_2 的净排放基本为零，温室效应在一定程度上得到了缓解。2、生物质油中含硫和氮很少，所以在燃烧过程中几乎没有 SO_x 和 NO_x 等有害气体排出，是一种清洁无污染的液体燃料。3、其原料来源广泛、廉价且易得。生物质通过自身光合作用来实现太阳能转变为化学能储存于生物体内，所合成的有机物能量巨大，已经满足了 60 多亿人类和约 200 万种生物的生命所需^[1]。

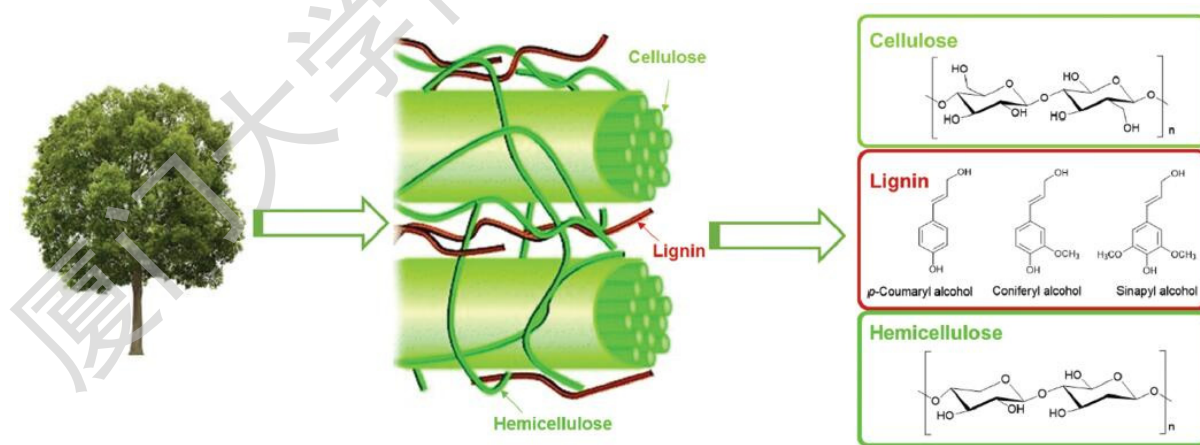


图 1.1 生物质的结构组成图^[1]

Figure 1.1 The structure and composition of lignocellulosic biomass^[1]

中国作为传统农业大国，有着丰富的生物质能资源，生物质能的年产出相当于 8 亿吨石油，其能量总和约为 30 EJ。一般而言生物质由纤维素、木质素和木质纤维素组成（图

1.1), 其中各自所占的含量分别为 35-50%、20-40%和 10-25%。生物质经过快速热裂解和降解后生成含氧有机液体即生物质油, 生物质油由于热值低、粘度大、含水量高等原因不能直接用于液体燃料, 需要进一步精制以提高其品质。目前主流的生物质油精制方法有催化酯化法、催化加氢法以及催化裂解法等。

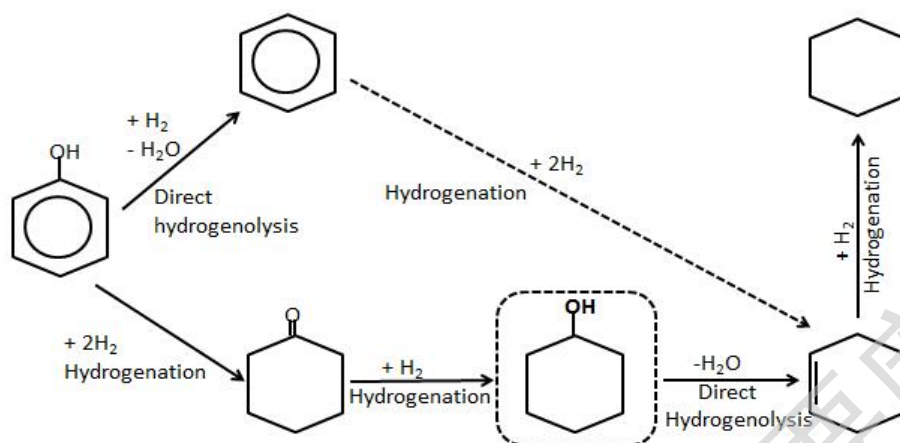
1.1 生物质加氢脱氧研究

1.1.1 苯酚加氢脱氧

生物质油可以通过生物质液化而得到, 主要是由酚类、醛类、酯类等化合物组成, 如苯酚、酚类衍生物、呋喃衍生物等。由于酚类化合物的大量存在, 生物质油以含氧化合物(质量分数为 45%以上)为主。与传统汽油成分相比, 其只含有少量的硫和氮, 含有大量的氧。其中酚类化合物的存在使得生物质原油具有高粘度、低热值、强腐蚀、与普通燃油不混溶等特点, 并且其热不稳定性使生物质油在空气氛围下容易聚合, 因此为了提高生物质油的品质, 对其主要组分酚类化合物进行加氢脱氧(HDO)显得尤为重要^[2]。

由于苯酚和呋喃类衍生化合物的深度加氢脱氧有较大难度, 所以经常被用作生物质油加氢脱氧的重要研究对象。过渡金属硫化物催化剂因为有着良好的加氢脱氧性能, 一直被研究至今。Wildschut、Vendebosch 等人发现过渡金属催化剂以及 Pt、Pd、Ru 等贵金属催化剂也具有优越的加氢脱氧能力^[3,4]。尽管如此, 含氧化合物的加氢脱氧与金属活性位或金属载体表界面的关系仍然是不清楚的, 同时也存在着催化剂由于积碳、反应体系中高含水量和金属团聚等原因而失活的问题。例如将加氢脱硫催化剂用于加氢脱氧反应时, Al_2O_3 载体显得尤为不合适, 加氢脱氧反应过程中生成的 H_2O 和化合物中的 O 很容易将 Al_2O_3 氧化为勃姆石 ($\text{AlO}(\text{OH})$)^[5]。

由于生物原油成分复杂, 大部分加氢脱氧研究都集中于用模型化合物来代替生物原油, 苯酚在加氢脱氧过程中具有低反应活性的特点。因此, 苯酚加氢脱氧是生物质裂解油脱氧反应中的关键反应步骤。目前, 研究人员主要致力于避免苯环加氢饱和, 一方面饱和环烃的辛烷值较低, 另一方面生成的环烃增加了 H_2 的消耗。Scnol 等报道了硫化物催化苯酚 HDO 的两种反应路径(图 1.2), 一种是芳环保留, Carom-O 键被加氢裂解; 另一种是 Carom-O 加氢裂解前, 芳环加氢至饱和^[6]。

图 1.2 硫化物催化剂对苯酚的 HDO 反应路径^[6]Figure 1.2 HDO reaction scheme of phenol on sulphided catalysts^[6]

关于苯酚及取代基苯酚加氢脱氧的动力学研究在过去几年一直受到研究者的关注，Furimsky 等研究了苯酚及其酚类化合物在流化床反应器和批处理反应器上加氢脱氧的反应动力学。Odebunmi 和 Ollis 等人研究了 CoMo 催化剂在流化床反应器上对间甲酚加氢脱氧的反应动力学研究，得到的 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型如公式 1.1，其中 S、W、H 分别代表硫醇、H₂O、H₂，可以看到间甲酚在固定床上加氢脱氧的动力学反应速度是依赖于反应物浓度的一阶反应式^[7]。

$$F_c \frac{dX_c}{dw} = \frac{k_{HDO} K_h K_c C_c P_h}{1 + K_c C_c + K_w C_w + K_s C_s} \quad 1.1$$

Laurent 与 Delmon 研究了硫化了的 Co-Mo/Al₂O₃、Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂在批处理反应器上对酚类化合物加氢脱氧时催化剂催化活性与选择性的竞争性关系，反应中反应温度为 350 °C，H₂ 压强为 7 MPa，结果指明 4-甲酚的转化率在反应动力学模型中呈现一阶动力学关系，如下公式 1.2 与 1.3 是其准一级速率公式^[8]：

$$-\ln \frac{C_i}{C_o} = k_{4MP} W_f \frac{t}{V} \quad 1.2$$

$$f \frac{t}{V} = \sum_{i=1}^n \frac{t_i - t_{i-1}}{V_{i-1}} \quad 1.3$$

其中 C_i 、 C_0 分别表示 4-甲酚在反应过程中和反应初始的浓度， k_{4MP} 为方程一阶速率常数 ($\text{cm}^3\text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$)， W 为催化剂质量， n 表示取样次数， t 是反应时间 (min)， V 表示反应液体积 (cm^3)。

其结果表明在苯酚加氢脱氧过程中存在两种平行反应路径， C_{sp^3-O} 键的直接氢解 (DDO) 与芳环的加氢路径 (HYD)，这一结论也很好的验证了 Bui、Senol 等报道的关于苯酚加氢脱氧反应路径的研究。同时根据反应模型可以知道直接氢解路径 (DDO) 比加氢路径 (HYD) 更容易被抑制。

1.1.2 丙三醇加氢脱氧

由于生物柴油产业在近几十年发展迅速，在其生产过程中的酯交换反应生成了大量副产物甘油。在传统工业过程中，制皂、生物发酵以及油脂的水解等反应过程也会有丙三醇副产物的产生。通过这些方式生产的丙三醇，一般含有水、有机物和无机盐等杂质，而全球近 88% 的丙三醇都是通过以上方法生产而得到，随着生物柴油产量的不断增加，粗制的丙三醇价格日益下降，并且传统工业中所需要的的丙三醇量已经达到饱和状态^[9]。

因此，用过剩的丙三醇来开拓新的应用领域成为研究者们更加关注的问题，将丙三醇转化为酯、醚、聚合物、二元醇和合成气等具有高附加值的产品成为近几年的研究热点 (图 1.3)^[10]。如丙三醇酯化应用于生物降解聚合物、丙三醇醚化转化为长链或环状聚合甘油等。研究发现 Cu、Ni、Ru、Pt 和 Pd 等过渡金属与贵金属催化剂对丙三醇氢解反应都有较好的效果，其主要产物有 1,2-丙二醇与 1,3-丙二醇^[11,12,13,14]。除此之外，丙三醇氢解反应还可以得到如正丙醇、乙二醇以及异丙醇等化学品^[15]。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库