

## 生物油中酚类化合物加氢脱氧催化剂研究进展

王威燕, 张小哲, 杨运泉\*, 杨彦松, 彭会左, 刘文英

湘潭大学化工学院, 湖南湘潭 411105

**摘要:** 随着化石能源日益匮乏, 生物质热裂解制备生物油广受关注。然而, 生物油中含有大量酚、呋喃、醛、酮等含氧化合物, 含氧量高达 50%, 导致其热值低、化学稳定性差等, 因而阻碍了它的广泛应用, 必须对其进行加氢脱氧精制降低含氧量。在生物油中众多含氧化合物中, 酚羟基氧被认为是最难被脱除的。对酚类含氧化合物加氢脱氧催化剂及反应进行了简单综述, 并提出了如何进一步提高催化剂性能的有效方法。

**关键词:** 酚类化合物; 加氢脱氧; 生物油; 清洁燃油

**中图分类号:** O643/X7      **文献标识码:** A

收稿日期: 2011-09-22. 接受日期: 2011-10-31.

\*通讯联系人. 电话: (0731)58298581; 传真: (0731)58293284; 电子信箱: yangyunquan@xtu.edu.cn

基金来源: 湖南省教育厅开放基金 (10K062); 教育部化工过程模拟与优化工程研究中心开放基金 (2008HGZX02).

## Progress in the Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Phenols in Bio-oil

WANG Weiyan, ZHANG Xiaozhe, YANG Yunquan\*, YANG Yansong, PENG Huizuo, LIU Wenyong

School of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan, China

**Abstract:** With the declining of crude oil resources, the development of bio-oil from biomass into fast pyrolysis has attracted much attention. However, the bio-oil contains many oxygenic compounds such as phenols, furans, aldehyde, ketone, etc., and its oxygen content is high up to 50%, leading to its low heating value and thermal instability, which hinders its extensive application. It is necessary to remove the oxygen from bio-oil by a hydrodeoxygenation (HDO) process. Among many oxygenic compounds, phenolic hydroxyl oxygen is considered the most difficult one to be removed. The HDO of phenols was reviewed and the effective way for further improving the catalyst activity was proposed.

**Key words:** phenol compound; hydrodeoxygenation; bio-oil; clean fuel

Received 22 September 2011. Accepted 31 October 2011.

\*Corresponding author. Tel: +86-731-58298581; Fax: +86-731-58293284; E-mail: yangyunquan@xtu.edu.cn

This work was supported by the Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department (10K062) and the Open Found of Engineering Research Center for Chemical Process Simulation and Optimization of Ministry of Education (2008HGZX02).

目前, 我国正处于工业化与城镇化加速发展的重要阶段, 能源消费增长速率一直保持在 5% 左右。据统计, 2020 年能源需求量将增加到 2.9~3.2 亿吨, 石油对外的依赖度将大于 60%<sup>[1]</sup>。同时, 化石能源利用过程引发的温室气体效应和环境恶化等问题已经严重威胁到人类的生存与发展。在众多新兴的可再生能源中, 唯有生物质能进行物质性生产, 能像煤、石油和天然气那样形成庞大的产业<sup>[2]</sup>。因此, 将生物质热裂解制备生物油, 作为一种新型可再生石

油替代能源备受关注。但生物油组成复杂, 其中含氧化合物包括酚、呋喃、酮、醛、醇、醚、酸和酯等, 总含氧量高达 50%<sup>[2-4]</sup>; 使得油品品质显著降低, 如低热值、化学不稳定性、粘度大和对设备腐蚀等, 严重阻碍了其作为汽柴油替代燃料的广泛使用, 必须对其进行脱氧精制。

随着环保要求的不断提高, 生产具有零排放意义的清洁燃油是世界燃油清洁化发展的总趋势, 从源头上减少和消除能源对环境的污染。欧美一些发

达国家正在大力发展低硫、低苯、低芳烃和低烯烃化及高十六烷值的清洁燃油<sup>[5]</sup>。但是研究发现,生物油粗品的含氧化合物组成中酚类芳环化合物的质量分数高达 55% 以上<sup>[6]</sup>。也有研究报道,利用固态催化剂对生物油进行初步精制,对有机相产物中酚类化合物的选择性达 100%<sup>[7]</sup>。由于酚羟基氧与苯环直接相连,断裂该 C–O 键所需要的活化能较高,被认为是最难被脱除的。本文简要综述了用于酚类化合物加氢脱氧 (HDO) 反应的催化剂,并提出设计制备高 HDO 活性催化剂的有效方法和可行方案,以使产物能满足清洁燃油的要求。

## 1 晶态催化剂

### 1.1 硫化晶态催化剂

有关传统硫化催化剂的研究很多,它具有较高的脱氧活性,也用于目前工业上催化生物油中含氧化合物的 HDO 反应。Li 等<sup>[8]</sup>在 12 MPa, 300–350 °C 条件下研究了 NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 5,6,7,8-四氢萘酚、2-苯基苯酚和环己基苯酚等酚类化合物的 HDO 反应,发现酸性不同的酚类化合物的 HDO 反应速率基本相同,碱性含氮化合物抑制酚类化合物的转化,当加入过量 H<sub>2</sub>S 时,反应生成的水对催化剂的结构和活性的影响很小。Vuori 等<sup>[9]</sup>发现,在 CoMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化邻甲氧基苯酚的 HDO 反应中加入少量硫时,产物中苯酚的选择性明显升高。Ferrari 等<sup>[10,11]</sup>认为,影响 CoMoS/C 催化剂上邻甲氧基苯酚 HDO 反应活性的主要因素是活性相的分散度;随着 H<sub>2</sub>S 分压的升高,脱甲氧基生成酚和 C<sub>6</sub> 的含量减少。Viljava 等<sup>[12–14]</sup>发现,在催化苯酚的 HDO 反应中,CoMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂活性比 NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂高;前者反应的主要产物为苯,环己烯选择性低于 2%,而后者主要产物为环己烷;当反应 10 h 后, NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上苯酚转化率从 36% 降至 26%,且己酸甲酯的加入有利于提高产物中环己烷选择性;苯酚与 H<sub>2</sub>S 在催化剂上发生竞争吸附, H<sub>2</sub>S 主要抑制 NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的氢解和氢化-氢解活性,而抑制 CoMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氢解活性。

Laurent 等<sup>[15,16]</sup>在间歇式反应器中研究了对甲基苯酚的 HDO 反应。结果表明,当加入适量的 H<sub>2</sub>S 时, CoMoS 催化剂的氢化活性是无 H<sub>2</sub>S 时的 1.7 倍,

而 NiMoS 催化剂的氢化活性降低 35%; 2-乙基苯酚影响反应速率常数; H<sub>2</sub>O 不影响该反应的速率,对 CoMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化氢解方式有轻微的抑制作用,但能促进氢化反应; NH<sub>3</sub> 对氢解反应的抑制作用比氢化反应强,增大 NH<sub>3</sub> 分压有利于氢化反应。Badawi 等<sup>[17]</sup>采用红外光谱和高分辨透射电镜表征技术和密度泛函理论研究了水对 MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上邻乙基苯酚 HDO 反应的影响,发现反应过程中边缘 S 原子逐渐被 O 原子取代,从而降低催化剂活性;助剂 Co 可阻止 S–O 交换,提高催化剂的 HDO 活性和活性相的抗水性。

Odebunmi 等<sup>[18–20]</sup>研究了钝化和新鲜 CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上甲酚的 HDO 反应,发现在低温下新鲜硫化催化剂上反应产物主要是甲苯,它可再进一步氢化生成甲基环己烷;相反,在高温下钝化的硫化催化剂上,甲酚吸附在其表面,直接生成甲基环戊烷。不同取代位置的甲酚反应活性顺序为:间甲酚>对甲酚>邻甲酚。Wandas 等<sup>[21]</sup>也得到了类似的结论,他们还发现在反应体系中加入萘会降低甲酚转化率。Bredenberg 等<sup>[22]</sup>研究了甲氧基苯酚在 CoMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上的 HDO 反应,发现对甲氧基苯酚 HDO 反应生成大量的环烷烃,而邻甲氧基苯酚 HDO 反应生成邻苯二酚;随着空速的增加,间甲氧基苯酚的转化率降低,产物中间苯二酚和苯酚的选择性基本相等。产生这些差异的主要原因是原料分子的空间结构及其在催化剂上的化学吸附能力。

Gevert 等<sup>[23,24]</sup>在 240–330 °C 和氢压 5 MPa 条件下,在间歇式反应器中研究了取代酚类化合物在 CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上的 HDO 反应。结果表明,对甲基苯酚 HDO 反应只生成少量的甲基环己烯; 3,5-二甲基苯酚的 HDO 的主要反应产物为间二甲苯; 2,6-二甲基苯酚得到等量的间二甲苯和 1,3-二甲基环己烷产物;由于位阻效应, 3,5-二甲基苯酚的活性是 2,6-二甲基苯酚的 10 倍;由于离域共振效应的差异,在 290 °C 以下, 3,5-二甲基苯酚的活性比 2,6-二甲基苯酚的高,而在 290 °C 以上, 3,5-二甲基苯酚的活性比 2,6-二甲基苯酚的低。Centeno 等<sup>[25]</sup>发现, CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化邻甲基苯酚 HDO 反应的产物为邻苯二酚,且在催化剂表面发现积炭现象, 1% K 的加入可降低催化剂酸性,但不能完全消除积炭。

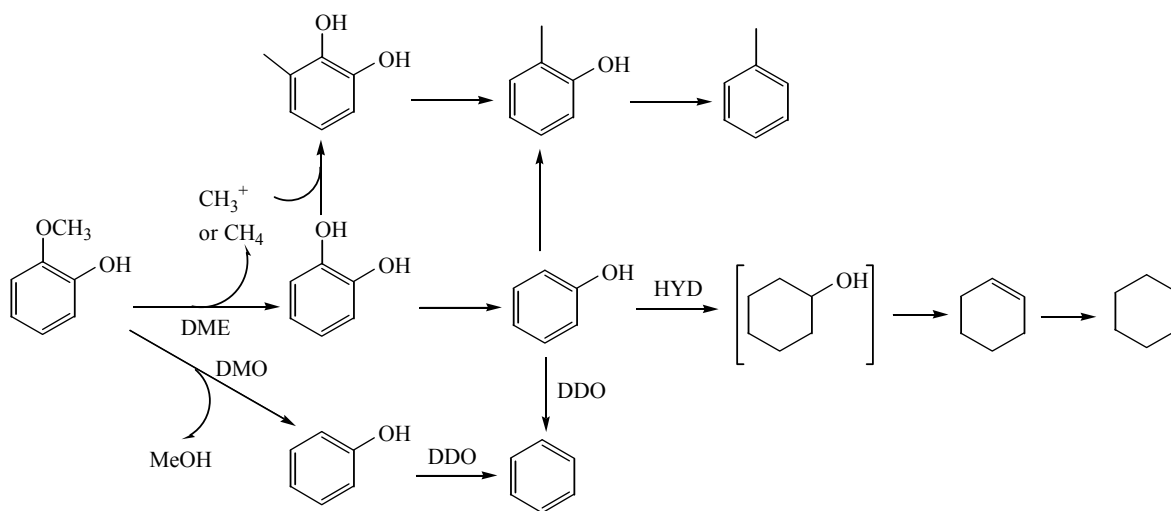
de la Puente 等<sup>[26]</sup>在不同温度下,用硝酸对活性炭进行氧化处理以改变其表面化学性质,提高活性炭载体氧化处理温度,苯酚/邻苯二酚的选择性降低,在活性炭载体表面上引入含氧功能基团,它与金属硫化物相连,形成脱羧基活性位,有利于邻苯二酚的生成. Yang 等<sup>[27,28]</sup>比较了酚类化合物在不同形态的  $\text{MoS}_2$  催化剂上的 HDO 反应,产物主要为芳烃化合物,高温有利于苯酚和邻甲氧基苯酚的氢解反应,而低温有利于加氢反应,减少产物中的芳烃含量. 原位分解制备的  $\text{MoS}_2$  在  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2.8\text{ MPa}$  下催化苯酚的转化率可达 80% 以上,脱氧率可达 75% 以上,得到拟一级动力学反应速率常数  $k'$  约为  $0.01\text{ ml/mol}$ ; 而层化  $\text{MoS}$  的活性和分散性明显高于原位分解法制备的催化剂,  $k'$  可达  $0.27\text{ ml/mol}$ .

Romero 等<sup>[29]</sup>研究了固定床中  $\text{Mo}$  基硫化催化剂催化乙基苯酚 HDO 反应. 结果表明,乙基苯酚 HDO 反应的路径为氢化-氢解、直接脱氧和异构化,产物分布主要取决于载体酸性,助剂  $\text{Ni}$  和  $\text{Co}$  能增加催化剂表面上的活性中心,对 HDO 反应具有促进作用: 主要表现为  $\text{Ni}$  促进氢化-氢解反应路径,  $\text{Co}$  对氢化-氢解和直接脱氧反应路径都有促进作用. Bui 等<sup>[30,31]</sup>以邻甲氧基苯酚为模型化合物,研究了助剂  $\text{Co}$  对  $\text{MoS}_2$  催化剂性能的影响,以及载体  $\text{TiO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  对  $\text{MoS}_2$  和  $\text{CoMoS}$  负载型催化剂催化活性的影响. 在  $\text{MoS}_2$  中加入助剂  $\text{Co}$ , 部分邻甲氧基苯酚直接脱甲氧基生成苯酚,然后大部分

苯酚可以直接经脱氧反应生成苯.  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  上原料转化速率是  $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 2 倍,且  $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化邻甲氧基苯酚 HDO 的产物主要为邻苯二酚,  $\text{MoS}_2/\text{ZrO}_2$  催化原料的脱氧率最高.  $\text{CoMoS}/\text{ZrO}_2$  催化邻甲氧基苯酚 HDO 反应产物中含有大量的苯,而  $\text{CoMoS}/\text{TiO}_2$  和  $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上 HDO 反应生成等量的苯和环己烯. 采用低 Lewis 酸酸性的载体可抑制甲基化产物和其他副产品的生成,反应路径如图式 1 所示. 在这 3 种不同载体的催化剂中,  $\text{CoMoS}/\text{ZrO}_2$  具有最高的氢解活性,使邻甲氧基苯酚脱甲基再脱羟基生成苯.

## 1.2 贵金属晶态催化剂

贵金属催化剂具有较高的加氢活性,在酚类化合物的 HDO 反应中可促进氢化-氢解反应路径,因而广泛应用于生物油的 HDO 反应中. Gutierrez 等<sup>[32]</sup>认为,在含水量较多的情况下,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的稳定性较差. 因此,他们以  $\text{ZrO}_2$  为载体,采用共浸渍法制备了负载型贵金属催化剂.  $100\text{ }^\circ\text{C}$  时该催化剂催化邻甲氧基苯酚 HDO 反应的产物是加氢产物,而且甲基发生转移到碳氢环上.  $\text{Rh}/\text{ZrO}_2$  和  $\text{Rh-Pt}/\text{ZrO}_2$  催化剂上邻甲氧基苯酚转化率可达 100%,产物中  $\text{H}/\text{C}$  原子比达到了汽油和柴油中的要求. 只有当温度升到  $300\text{ }^\circ\text{C}$  时才发生脱氧反应,且仅在  $\text{Rh}/\text{ZrO}_2$  和  $\text{Rh-Pd}/\text{ZrO}_2$  的催化下,产物中  $\text{O}/\text{C}$  原子比可以达到汽油和柴油的标准.  $\text{Rh-Pt}/\text{ZrO}_2$  和  $\text{Rh-Pd}/\text{ZrO}_2$  催化剂上邻甲氧基苯酚 HDO 反应效果



图式 1 邻甲氧基苯酚在  $\text{CoMoS}$  催化剂上的 HDO 反应路径

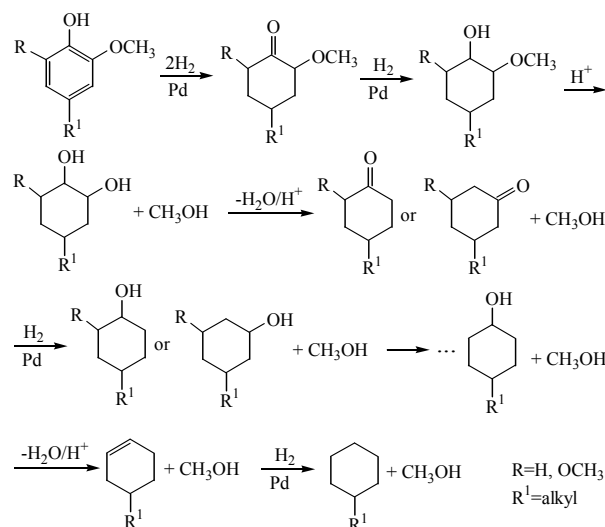
Scheme 1. Reaction pathways for hydrodeoxygenation of guaiacol on  $\text{CoMoS}$  catalyst<sup>[30]</sup>. DME—demethylation; DMO—demethoxylation; DDO—deoxygenation; HYD—hydrogenation.

明显优于 Pt/ZrO<sub>2</sub> 和 Pd/ZrO<sub>2</sub> 催化剂, 但 Pd-Pt/ZrO<sub>2</sub> 的催化效果不及 Pt/ZrO<sub>2</sub> 和 Pd/ZrO<sub>2</sub>.

Ruiz 等<sup>[33]</sup>研究了 CS<sub>2</sub> 存在下混合硫化物 (H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 和 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S) 对 Re/ZrO<sub>2</sub> 硫化催化剂上邻甲氧基苯酚 HDO 反应的影响. 结果显示, N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 可促进载体表面上 ReS<sub>2-x</sub> 物种的形成, 导致直接脱甲氧基速率和产物中苯酚/邻苯二酚摩尔比的增大; 原料浓度的增加, 抑制了邻甲氧基苯酚的脱甲氧基反应. 由于 H<sub>2</sub>S 和邻甲氧基苯酚在 ReS<sub>2</sub> 的空位上存在竞争吸附, 抑制了脱甲氧基反应, 因而反应速率降低.

Zhao 等<sup>[34,35]</sup>研究了较温和条件下 Pd/C 和无机酸催化剂上酚类化合物的 HDO 反应. 他们认为, 苯酚 HDO 反应生成环己烷需要双功能催化剂, 并提出了单环酚类取代含氧化合物在 Pd/C 和磷酸催化下的 HDO 反应路径, 如图式 2 所示. 在 250 °C 和氢压 5.0 MPa 下, 酚类化合物, 如 4-丙基邻甲氧基苯酚、4-烯丙基邻甲氧基苯酚和 4-丙酮基邻甲氧基苯酚可以转化成烷烃化合物和甲醇, 其中生成大约 80% 的烷烃, 7%~8% 的甲醇和大约 12%~18% 的中间产物环烷醇和环烷酮. 他们还在 200 °C 和氢压 4.0 MPa 研究了不同酸对 Pd/C 催化 4-丁基苯酚 HDO 反应的影响<sup>[36]</sup>. 结果表明, 在 Nafion/SiO<sub>2</sub> 酸作用下, 环烷烃的选择性最高 (高达 98%); 在沸石分子筛 H-Beta 作用下, 环烷烃选择性仅有 1.5%. 此外, 他们还尝试制备出的具有强 Brønsted 酸酸性的贵金属离子液体也可将酚类化合物成功转化为烷烃<sup>[37]</sup>.

Hong 等<sup>[38]</sup>研究了 Pt/HY (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> =12) 上酚类化合物的 HDO 反应. 结果发现, 当苯酚转化率较低时, 主要产物环己烷选择性高于 60%, 且随着苯酚转化率的升高而直线上升; 当苯酚转化率为 13% 时, 环己醇和环己烷是主要产物, 环己醇选择性随着

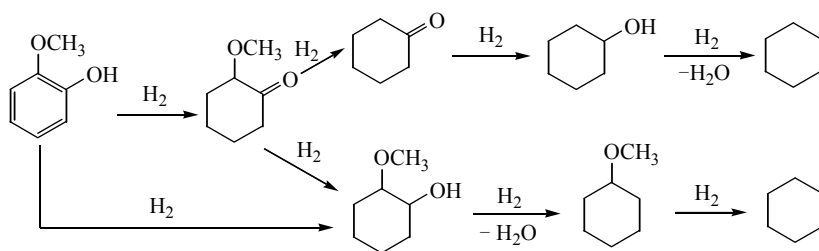


图式 2 Pd/C 催化剂和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 催化酚类化合物水相加氢脱氧反应制备烷烃的反应路径

Scheme 2. Proposed reaction pathways for aqueous-phase hydrodeoxygenation of phenolic aromatics to alkanes over Pd/C catalyst and with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>[34]</sup>.

苯酚转化率的升高而逐渐下降; 当苯酚转化率达 25% 时, 环己醇选择性迅速下降. 同时还检测到联环产物环己基苯酚、环己基环己酮和环己基环己烷的生成; 随着苯酚转化率的提高, 环己基苯酚选择性逐渐降低, 而 2-环己基环己酮选择性先升后降, 环己基环己烷的生成速率随着环己基苯酚、2-环己基环己酮的下降而加快. 在高苯酚转化率下, 有少量的甲基环己基环己烷和痕量的三环化合物生成.

Lin 等<sup>[39]</sup>以邻甲氧基苯酚为模型化合物对比了 Rh 基催化剂和 NiMoS, CoMoS 催化剂上 HDO 性能差异. 结果表明, Rh 基催化剂上邻甲氧基苯酚按照先加氢再脱氧的反应路径进行, 如图式 3 所示. 即先加氢生成邻甲氧基环己酮和邻甲氧基环己醇, 然后再经脱甲氧基和羟基生成最终产物 (产物中环己



图式 3 邻甲氧基苯酚在 Rh 基催化剂上的 HDO 路径

Scheme 3. Reaction pathways for hydrodeoxygenation of guaiacol on Rh-based catalyst<sup>[39]</sup>.

烷选择性达 42%); 而邻甲氧基苯酚在硫化催化剂上是按脱甲基、脱甲氧基和脱氧等路径进行的. González-Borja 等<sup>[40]</sup>研究了邻甲氧基苯酚在 Pt-Sn 催化剂上的 HDO 反应, 苯酚、邻甲基苯酚、甲苯和苯是主要产物. 由于形成了 Pt-Sn 合金, 双金属催化剂活性比单一金属催化剂的高, 原料转化率可高达 100%. 当在载体铬-镍-铁合金表面原位长出碳纳米管时, 载体的比表面积增大 10 倍, 负载的活性组分越多, 催化剂活性更高, 产物中苯的选择性较高, 但催化剂稳定性还需进一步改善.

### 1.3 其它晶态催化剂

MgO 呈碱性, 能促使 Mo 物种更加分散和抑制积炭等优点. Yang 等<sup>[41]</sup>制备了 MgO 负载的 Co-MoP 催化剂, 它在苯酚 HDO 反应中表现出较高的催化活性和优良的抗积炭能力. 在超临界的正己烷环境中, 氢压 5.0 MPa 条件下反应 1 h, 随着温度的升高, 苯酚含量明显降低: 300 °C 时苯酚含量达 98%, 而在 450 °C 时仅有 10.2%; 产物苯的选择性从 300 °C 时的 1% 提高至 64%. 苯酚 HDO 反应按直接脱氧和氢化-脱水的方式进行, 产物中含有苯、环己基芳烃和 C<sub>12</sub> 产物, 但直接脱氧是主要反应路径, 在高温反应尤为有利. Whiffen 等<sup>[42]</sup>研究了对甲基苯酚在 MoP, MoO<sub>2</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 催化剂上的 HDO 反应. 其中 MoO<sub>2</sub> 催化剂的活性最低, MoO<sub>3</sub> 的最高. 主要原因是 MoO<sub>3</sub> 含有小的微晶和阴离子空位, 导致催化剂具有较强的酸性. 其次, 氢气和水在空位上被解离生成新的 Brønsted 酸中心, 从而有利于对甲基苯酚的吸附. 在 MoO<sub>2</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 催化剂的作用下, 对甲基苯酚 HDO 反应的主要产物是甲苯. MoP 催化剂则显示出很高的加氢活性, 对甲基苯酚加氢产物只有甲基环己烷, 当温度升高至 350 或 375 °C 时, 有少量的异构化产物生成, 甲苯选择性也随之升高.

Zhao 等<sup>[36]</sup>制备了 Raney® Ni-Nafion/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 并用于酚类化合物的 HDO 反应. 该类催化剂具有较高的催化活性, 且取决于催化剂的 Brønsted 酸酸性. 在 300 °C, 4.0 MPa, 0.30 g Raney® Ni 和 0.8 g Nafion/SiO<sub>2</sub> 催化剂的条件下, 催化 0.01 mol 苯酚、邻苯二酚和邻甲氧基苯酚等反应 2 h, 原料转化率都可达 100%, 产物中有苯生成. Barrio 课题组<sup>[43,44]</sup>研究了 Ni-W 催化剂上苯酚 HDO 反应以及 W 盐前体

对催化剂活性的影响, 发现 Ni-W 催化剂显示出较高的异构化催化活性. Sepúlveda 等<sup>[45]</sup>以邻甲氧基苯酚为模型化合物, 研究了活性炭的孔结构和性质对 Mo<sub>2</sub>N 负载型催化剂 HDO 性能的影响. 结果表明, 催化剂的化学组成和活性炭的介孔孔体积及孔径对催化剂活性的影响较大; H<sub>2</sub> 还原时间过长, 导致 Mo-N 键断裂和形成 NH<sub>x</sub>, 从而降低了催化剂活性.

## 2 非晶态催化剂

非晶态催化剂具有长程无序、短程有序等特点, 在加氢反应中表现出很高的催化活性. 我们采用化学还原法制备了非晶态 Ni-Mo-B 催化剂, 并用于酚类化合物的 HDO 反应中<sup>[46]</sup>. 其中无氧产物的总选择性随着 Mo 含量的增加而先升后降, 含氧产物环己醇的选择性只有 19.2%, 而无氧产物环己烷选择性达 71%. 另外, 我们还考察了助剂 Co 和 La 对 Ni-Mo-B 非晶态催化剂 HDO 性能的影响<sup>[47,48]</sup>. 适量 Co 的加入可提高 Ni-Mo-B 非晶态催化剂的 HDO 活性, 进一步抑制苯酚的直接脱氧反应路径, 产物中无氧产物的总选择性可达 93.2%, 苯选择性可降至 3.0%. 助剂 La 的加入也使得 Ni-Mo-B 非晶态催化剂的 HDO 性能改善, 对甲基苯酚转化率达 97.9%, 脱氧选择性达 98.2%, 产物主要为甲基环己烷; 只有当催化剂的非晶态结构发生晶化后, 产物中才检测到芳烃甲苯.

综上所述, 苯酚在 Ni-Mo-B 非晶态催化剂上主要的 HDO 反应路径为氢化-氢解路径, 大大降低了产物中的芳烃苯含量, 提高了 H/C 比. Ni-Mo-B 非晶态催化剂的活性主要取决于其表面上 Ni<sup>0</sup> 和 Mo<sup>4+</sup> 的含量. 在 Co-Mo-B 非晶态催化剂中, 各金属物种都以氧化态形式存在, 催化剂热稳定较好, 苯酚转化率和脱氧率都可达 100%, 主要归因于 Mo<sup>4+</sup> 的相对含量高<sup>[49]</sup>. 随着 Co-Mo-B 非晶态催化剂制备时间的延长, 催化剂体相中 Co/Mo 摩尔比越接近于制备时的投料比, HDO 反应时苯酚转化率和脱氧率分别可达到 100% 和 99.6%, 苯酚的反应转化常数可达到 0.67 ml/(g·s)<sup>[50]</sup>. 在不同 Ni/Co 原子比的 Ni-Co-W-B 非晶态催化剂上苯酚 HDO 反应中, 当 Ni/Co 原子比为 2 时, 在 275 °C, 氢气压力 4.0 MPa 条件下反应 2 h, 苯酚转化率可达 99.4%, 脱氧率可

达 86.0%<sup>[51]</sup>; 助剂 La 的加入有利于提高 Ni-W-B 非晶态催化剂中 Ni<sup>0</sup> 和 WO<sub>3</sub> 的含量, 从而可提高催化剂的活性, 降低 HDO 反应的温度<sup>[52]</sup>. 在钨基非晶态催化剂上, 苯酚 HDO 反应按先加氢再脱氧的方式进行, 没有生成苯, 反应后产物能满足清洁燃油的要求.

### 3 结语

传统的硫化催化剂制备需经过一个硫化过程. 该过程操作比较复杂, 不可避免会排放有毒气体; 在催化酚类化合物 HDO 反应中, 其中的氧会破坏硫化催化剂的硫化结构, 导致催化剂活性下降. 因此, 需要在原料中加入少量硫化剂来维持硫化催化剂的硫化结构, 这也不可避免地对产物造成污染. 而且, 催化酚类化合物主要按直接脱氧的方式进行, 产物中苯或芳烃含量较高, 难以满足清洁燃油的要求. 在提倡可持续发展和低碳经济理念的今天, 生物油有望成为新一代石油替代能源, 催化生物油中酚类化合物 HDO 反应制备清洁碳氢燃料的关键技术是研发一种既具有高脱氧活性, 又有高加氢活性的催化剂, 使酚类化合物 HDO 反应按照先加氢再脱氧的反应路径进行. 贵金属催化剂和非晶态催化剂具有较强的加氢活性, 可显著减少酚类化合物 HDO 反应产物中苯和芳烃含量, 提高油品中氢含量和 H/C 比.

负载型贵金属催化剂存在孔径较小, 脱氧活性依赖于载体等不足, 主要原因在于所采用载体的比表面积和孔径较小以及 Brønsted 酸酸性弱等造成. 通过改进载体的制备方法, 或对载体进行改性等方式, 可以改善载体的性能, 从而提高负载型贵金属催化剂的 HDO 活性. 非晶态 HDO 催化剂的热稳定差, 在温度较高时催化剂易晶化失活. 可通过以下几个方面进行改进: (1) 加入其它助剂, 进一步提高催化剂的催化活性, 降低 HDO 反应温度; (2) 制备负载型催化剂, 提高非晶态催化剂的热稳定, 同时提高载体的 Brønsted 酸酸性有利于提高催化剂的脱氧活性; (3) 优化反应条件, 提高脱氧效率. 此外, 离子液体也是一种性能优良、绿色环保的催化剂. 根据酚类化合物的 HDO 反应机理, 设计和制备新型 HDO 离子液体催化剂也是催化生物油中酚类化合物 HDO 反应的研究方向之一.

### 参 考 文 献

- 1 徐向阳. 自然资源学报 (*Xu X Y. J Nat Resour*), 2010, **25**: 1806
- 2 Huber G W, Iborra S, Corma A. *Chem Rev*, 2006, **106**: 4044
- 3 Furimsky E. *Appl Catal A*, 2000, **199**: 147
- 4 Zakzeski J, Bruijninx P C A, Jongerius A L, Weckhuysen B M. *Chem Rev*, 2010, **110**: 3552
- 5 姚勇, 邸敏艳. 小型内燃机与摩托车 (*Yao Y, Di M Y. Small Internal Comb Engine Motor*), 2008, **37**(3): 93
- 6 王树荣, 骆仲泱, 谭洪, 洪军, 董良杰, 方梦祥, 岑可法. 工程热物理论 (*Wang Sh R, Luo Zh Y, Tan H, Hong J, Dong L J, Fang M X, Cen K F. J Eng Thermophys*), 2004, **25**: 1049
- 7 Crossley S, Faria J, Shen M, Resasco D E. *Science*, 2010, **327**: 68
- 8 Li Ch L, Xu Z R, Gates B C. *Ind Eng Chem Process Des Dev*, 1985, **24**: 92
- 9 Vuori A, Helenius A, Bredenberg J B S. *Appl Catal*, 1989, **52**: 41
- 10 Ferrari M, Bosmans S, Maggi R, Delmon B, Grange P. *Catal Today*, 2001, **65**: 257
- 11 Ferrari M, Maggi R, Delmon B, Grange P. *J Catal*, 2001, **198**: 47
- 12 Viljava T R, Komulainen R S, Krause A O I. *Catal Today*, 2000, **60**: 83
- 13 Şenol O I, Ryymin E M, Viljava T R, Krause A O I. *J Mol Catal A*, 2007, **277**: 107
- 14 Ryymin E M, Honkela M L, Viljava T R, Krause A O I. *Appl Catal A*, 2010, **389**: 114
- 15 Laurent E, Delmon B. *Appl Catal A*, 1994, **109**: 77
- 16 Laurent E, Delmon B. *Ind Eng Chem Res*, 1993, **32**: 2516
- 17 Badawi M, Paul J F, Cristol S, Payen E, Romero Y, Richard F, Brunet S, Lambert D, Portier X, Popov A, Kondratieva E, Goupil J M, El Fallah J, Gilson J P, Mariey L, Travert A, Mauge F. *J Catal*, 2011, **282**: 155
- 18 Odebunmi E O, Ollis D F. *J Catal*, 1983, **80**: 56
- 19 Odebunmi E O, Ollis D F. *J Catal*, 1983, **80**: 65
- 20 Odebunmi E O, Ollis D F. *J Catal*, 1983, **80**: 76
- 21 Wandas R, Surygata J, Sliwka E. *Fuel*, 1996, **75**: 687
- 22 Bredenberg J B, Huuska M, Toropainen P. *J Catal*, 1989, **120**: 401
- 23 Gevert B S, Otterstedt J E, Massoth F E. *Appl Catal*, 1987, **31**: 119
- 24 Gevert S B, Eriksson M, Eriksson P, Massoth F E. *Appl Catal A*, 1994, **117**: 151
- 25 Centeno A, Laurent E, Delmon B. *J Catal*, 1995, **154**: 288
- 26 de la Puente G, Gil A, Pis J J, Grange P. *Langmuir*, 1999, **15**: 5800
- 27 Yang Y Q, Tye C T, Smith K J. *Catal Commun*, 2008, **9**: 1364
- 28 Yang Y Q, Luo H A, Tong G Sh, Kevin J S, Tye C T. *Chin J Chem Eng*, 2008, **16**: 733
- 29 Romero Y, Richard F, Brunet S. *Appl Catal B*, 2010, **98**: 213

- 30 Bui V N, Laurenti D, Delichère P, Geantet C. *Appl Catal B*, 2011, **101**: 246
- 31 Bui V N, Laurenti D, Afanasiev P, Geantet C. *Appl Catal B*, 2011, **101**: 239
- 32 Gutierrez A, Kaila R K, Honkela M L, Slioor R, Krause A O I. *Catal Today*, 2009, **147**: 239
- 33 Ruiz P E, Leiva K, Garcia R, Reyes P, Fierro J L G, Escalona N. *Appl Catal A*, 2010, **384**: 78
- 34 Zhao C, Kou Y, Lemonidou A A, Li X B, Lercher J A. *Angew Chem, Int Ed*, 2009, **48**: 3987
- 35 Zhao C, He J, Lemonidou A A, Li X, Lercher J A. *J Catal*, 2011, **280**: 8
- 36 Zhao C, Kou Y, Lemonidou A A, Li X, Lercher J A. *Chem Commun*, 2010, **46**: 412
- 37 Yan N, Yuan Y, Dykeman R, Kou Y A, Dyson P J. *Angew Chem, Int Ed*, 2010, **49**: 5549
- 38 Hong D Y, Miller S J, Agrawal P K, Jones C W. *Chem Commun*, 2010, **46**: 1038
- 39 Lin Y C, Li C L, Wan H P, Lee H T, Liu C F. *Energy Fuels*, 2011, **25**: 890
- 40 González-Borja M A, Resasco D E. *Energy Fuels*, 2011, **25**: 4155
- 41 Yang Y, Gilbert A, Xu C. *Appl Catal A*, 2009, **360**: 242
- 42 Whiffen V M L, Smith K J. *Energy Fuels*, 2010, **24**: 4728
- 43 Gandarias I, Barrio V L, Requies J, Arias P L, Cambra J F, Güemez M B. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, **33**: 3485
- 44 Echeandia S, Arias P L, Barrio V L, Pawelec B, Fierro J L G. *Appl Catal B*, 2010, **101**: 1
- 45 Sepúlveda C, Leiva K, García R, Radovic L R, Ghampson I T, DeSisto W J, Fierro J L G, Escalona N. *Catal Today*, 2011, **172**: 232
- 46 Wang W Y, Yang Y Q, Bao J G, Luo H A. *Catal Commun*, 2009, **11**: 100
- 47 Wang W Y, Yang Y Q, Luo H A, Liu W Y. *React Kinet Mechan Catal*, 2010, **101**: 105
- 48 王威燕, 杨运泉, 罗和安, 王锋, 胡韬, 刘文英. 燃料化学学报 (Wang W Y, Yang Y Q, Luo H A, Wang F, Hu T, Liu W Y. *J Fuel Chem Technol*), 2011, **39**: 367
- 49 Wang W Y, Yang Y Q, Luo H A, Hu T, Liu W Y. *Catal Commun*, 2011, **12**: 436
- 50 Wang W Y, Yang Y Q, Luo H A, Hu T, Liu W Y. *React Kinet Mechan Catal*, 2011, **102**: 207
- 51 王威燕, 杨运泉, 罗和安, 彭会左, 张小哲, 胡韬. 催化学报 (Wang W Y, Yang Y Q, Luo H A, Peng H Z, Zhang X Zh, Hu T. *Chin J Catal*), 2011, **32**: 1645
- 52 Wang W Y, Yang Y Q, Luo H A, Peng H Z, Wang F. *Ind Eng Chem Res*, 2011, **50**: 10936