

多级孔 NiMo 负载 Beta 沸石催化剂的 制备及加氢脱氧性能

刘玉珂, 顾宇飞, 王伟, 李福威, 黄雪, 李志霞*

(广西大学 化学化工学院, 广西 南宁 530004)

摘要: 以廉价的硅藻土和偏铝酸钠为原料, 采用水热法制备 Beta 沸石。通过软模板法、有机碱(尿素)处理法、无机碱(NaOH)处理法对沸石的酸性和孔结构进行了调节, 合成了多级孔 Beta 分子筛, 通过超声辅助浸渍法负载非贵金属 Ni、Mo 制备了双金属负载 Beta 沸石(NiMo/Beta) 催化剂。利用 XRD、SEM、N₂ 吸附-脱附、NH₃-TPD、H₂-TPR 对催化剂晶体结构、微观形貌、孔结构、酸性和金属还原性进行了表征。考察了改性处理方式和工艺条件(反应温度、H₂ 压力、溶剂正十二烷用量、反应时间)对催化剂催化愈创木酚加氢脱氧反应性能的影响。结果表明, 在 300 °C、H₂ 压力 4 MPa、反应时间 3 h、溶剂正十二烷 20 mL 的条件下, 在 6.0 g 硅藻土中加入 3.0 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB) 改性后的 NiMo/Beta-3.0CB 表现出最佳的催化活性, 愈创木酚转化率为 99.8%, 环己烷选择性为 92.7%。NiMo/Beta-3.0CB 循环使用 3 次后, 愈创木酚转化率为 85.7%。

关键词: 多级孔 Beta; 硅藻土; 木质素; 加氢脱氧; 愈创木酚; 环己烷; 催化技术

中图分类号: TQ426.94 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 04-0849-09

Preparation and hydrodeoxygenation performances of multi-stage hole NiMo loaded Beta zeolite catalyst

LIU Yuke, GU Yufei, WANG Wei, LI Fuwei, HUANG Xue, LI Zhixia*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China)

Abstract: Beta zeolite was prepared from hydrothermal reaction of cheap diatomite and sodium meta-aluminate, and the acidity and pore structure was modified by soft template method, organic alkali (urea) treatment and inorganic alkali (NaOH) treatment to synthesize multi-stage hole Beta molecular sieve, which was further loaded with non-noble metals Ni and Mo via ultrasound-assisted impregnation method to obtain bimetallic-loaded Beta zeolite catalyst (NiMo/Beta). The crystal structure, micromorphology, pore structure, acidity and metal reducibility of the catalyst were characterized by XRD, SEM, N₂ adsorption-desorption, NH₃-TPD and H₂-TPR, while the effects of modified treatment methods and process conditions (reaction temperature, H₂ pressure, solvent *n*-dodecane dosage, reaction time) on the catalytic performance in hydrodeoxygenation of guaiacol were analyzed. The results showed that under the conditions of 300 °C, H₂ pressure 4 MPa, reaction time 3 h and solvent *n*-dodecane 20 mL, NiMo/Beta-3.0CB modified with 3.0 g cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) in 6.0 g diatomite exhibited the best catalytic activity, with the guaiacol conversion of 99.8% and the cyclohexane selectivity of 92.7%. After three times of recycling of NiMo/Beta-3.0CB, the conversion of guaiacol was still maintained at 85.7%.

Key words: multi-stage hole Beta; diatomite; lignin; hydrodeoxygenation; guaiacol; cyclohexane; catalysis technology

收稿日期: 2024-03-28; 定用日期: 2024-04-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240259

基金项目: 国家自然科学基金项目(22078076); 广西自然科学基金项目(2020GXNSFAA159174)

作者简介: 刘玉珂(1998—), 男, 硕士生, E-mail: 2010854486@qq.com。联系人: 李志霞(1970—), 女, 教授, E-mail: zhixiali@gxu.edu.cn。

全球 80% 以上的能源需求依赖于化石能源^[1], 随着工业经济的高速发展, 环境问题以及能源危机日益突显, 迫切需要寻找能够替代化石能源的新型能源。生物质具有可再生、储量大、环境友好等特点, 是一种很有前景的化石能源替代品^[2]。木质素作为典型的生物质材料, 其开发利用备受研究者的关注。木质素经过热解所产生的生物质油虽然绿色可再生, 但成分复杂、燃烧热值低、含氧量高且稳定性差, 不能作为燃油直接使用, 需要提质升级^[3]。加氢脱氧 (HDO) 是将生物质油转化为高品质燃料和化学品的有效途径^[4], 而实现这一途径的关键在于开发出活性高且成本低的催化剂。

HDO 催化剂通常包含金属中心和酸性中心, 两者分别用于进行催化加氢和脱氧反应^[5-7]。在已开发出的多种 HDO 催化剂中, Beta 沸石因其酸度可调、良好的水热稳定性及可变的孔结构而表现出较为优异的催化性能^[8-11]。目前, Beta 沸石的制备多使用纯化学物质, 如以正硅酸乙酯为硅源、偏铝酸钠 (NaAlO_2) 为铝源, 导致制备成本较高。因此, 有必要寻找一条低成本且绿色化的制备路线。硅藻土作为一种价格低廉、储量丰富、孔隙率高的天然矿物质^[12], 是制备 Beta 沸石的潜在原料。此外, 传统 Beta 沸石的强酸性和微孔结构对大分子反应存在强烈的空间位阻和扩散限制, 容易形成积炭, 导致催化剂失活, 制备具有多级孔结构的分子筛是解决上述问题的有效方法^[13]。Li 等^[14]制备了多级孔 ZSM-5 分子筛, 并用于催化愈创木酚 (邻甲氧基苯酚, 一种典型的生物质油模型化合物) 加氢, 结果发现, ZSM-5 改性后的 Ni/H-Z5(0.5) 催化剂环己烷选择性 (87.1%) 最高, 这是因为, 改性后的沸石多级孔道结构可以提供更多的反应活性位点, 增强了反应物和产物的传质扩散, 从而表现出较好的 HDO 性能。碱处理法和软模板法是制备多级孔分子筛的常用方法。其中, 碱处理法操作简单, 工业适用性强; 软模板法条件温和, 在调节孔结构方面具有较好的可控性和更高的灵活性。

本文拟以廉价的硅藻土和 NaAlO_2 为原料, 采用水热法制备 Beta 沸石, 通过软模板法、有机碱 (尿素) 处理、无机碱 (NaOH) 处理等不同方法对沸石的酸性和孔结构进行调节, 合成了多级孔 Beta 分子筛, 并通过超声辅助浸渍法负载非贵金属 Ni、Mo 制备了多级孔双金属负载 Beta 沸石 (NiMo/Beta) 催化剂, 用于愈创木酚 HDO 生产环烷烃, 详细考察了分子筛的酸性、孔结构及工艺条件 (反应温度、 H_2 压力、溶剂正十二烷用量、反应时间) 对催化剂 HDO 性能的影响, 并推测可能的 HDO 反应机理和路径。以期降低 Beta 沸石的制备成本, 同时为非化

石能源路线生产高品质燃料以及 HDO 催化剂的开发设计提供有益参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四水合钼酸铵 ($\text{H}_24\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), AR, 天津市化学试剂四厂; 硅藻土, CP, 六水合硝酸镍 [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$], NaOH 、尿素、 NH_4Cl , AR, 广东光华科技股份有限公司; 正十二烷, AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司; NaAlO_2 、愈创木酚、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 四乙基氢氧化铵 (TEAOH, 室温下密度约为 1 kg/L), AR, 天津希恩思生化科技有限公司; 正硅酸乙酯, AR, 国药集团化学试剂有限公司。

D/max-2500/PC 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; Regulus 8220 型超高分辨场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; AMI-300Lite 型全自动程序升温化学吸附仪, 美国 Altamira Instruments 公司; ASAP 2460 型全自动比表面积及孔径分析仪、AUTOCHEM II 2920 型全自动化学吸附分析仪, 美国 Micromeritics 仪器公司; 5975C 气质联用仪, 美国 Agilent 公司; GC-17A 气相色谱仪 (GC), 日本 Shimadzu 公司。

1.2 方法

1.2.1 Beta 沸石制备

将 204.0 mg 的 NaAlO_2 、0.3 g 的 NaOH 和 8.0 g 的 TEAOH 完全溶解在 7.8 g 去离子水中, 加入 6.0 g 硅藻土 (硅源) 搅拌均匀, 然后将所得混合物转入聚四氟乙烯 (PTFE) 内衬反应釜中并在 150 °C 下结晶 96 h。将获得的固体样品依次用去离子水洗涤、干燥 (100 °C, 10 h) 和煅烧 (550 °C, 5 h), 得到的 Beta 沸石按照固液质量比为 1 : 10 加入到浓度为 1 mol/L 的 NH_4Cl 水溶液中进行离子交换 2 次 (90 °C, 3 h), 经过去离子水洗涤、干燥 (100 °C, 10 h)、煅烧 (550 °C, 5 h), 得到 4.6 g H 型 Beta 载体, 记为 Beta [其中, $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (简称硅铝比)=75]。

为了对比不同原料对分子筛催化性能的影响, 以正硅酸乙酯为硅源制备 Beta 沸石: 将 204.0 mg 的 NaAlO_2 、0.3 g 的 NaOH 和 8.0 g 的 TEAOH 完全溶解在 2.1 g 去离子水中, 加入 15.0 g 正硅酸乙酯搅拌均匀, 其他步骤和上述条件一致, 得到 4.1 g H 型 Beta 载体, 记为 C-Beta (硅铝比为 75)。

1.2.2 多级孔 Beta 沸石制备

采用软模板法制备多级孔 Beta 沸石。按照 1.2.1 节步骤, 加入硅藻土后, 添加不同量 (0.5、1.0、3.0 g) 软模板剂 CTAB, 其他条件保持不变。将得到的 Beta

沸石进行离子交换, 步骤同 1.2.1 节, 得到 H 型多级孔 Beta 载体, 记为 Beta-*x*CB (*x* 分别为 0.5、1.0、3.0)。

采用有机碱处理制备多级孔 Beta 沸石。将 1.2.1 节制备的 Beta 沸石按照固液质量比 1 : 10 加入到不同质量分数的尿素溶液中, 在油浴锅中 80 °C 下搅拌 1 h, 经过去离子水洗涤、干燥 (100 °C, 10 h)、煅烧 (550 °C, 5 h), 得到 H 型多级孔 Beta 载体, 无需进行后续离子交换步骤, 记为 Beta-*y*NS (*y* 表示尿素溶液质量分数, 分别为 5%、10%、15%)。

采用无机碱处理制备多级孔 Beta 沸石。将 1.2.1 节制备的 Beta 沸石按照固液质量比 1 : 20 加入到不同浓度 (分别为 0.1、0.3、0.5 mol/L) 的 NaOH 溶液中, 在油浴锅中 60 °C 下搅拌 1 h, 经过去离子水洗涤、干燥 (100 °C, 10 h)、煅烧 (550 °C, 5 h), 再按照 1.2.1 节步骤进行离子交换, 得到 H 型多级孔 Beta 载体, 记为 Beta-*z*OH (*z* 分别为 0.1、0.3、0.5)。

1.2.3 多级孔 NiMo/Beta 催化剂制备

参照课题组前期研究^[15]制备多级孔 NiMo/Beta 催化剂。称取 3.60 mmol 的 Ni(NO₃)₂·6H₂O 和 0.22 mmol 的四水合钼酸铵 (Ni 和 Mo 物质的量之比为 7 : 3), 保持金属总负载量 (活性组分 NiO 和 MoO₃ 的质量占活性组分 NiO、MoO₃ 质量与载体质量之和的百分数, 下同) 为 25%, 加入 10 mL 去离子水中, 确保充分溶解, 再将 1.5 g 上述 11 种 Beta 载体 (Beta、C-Beta、Beta-0.5CB、Beta-1.0CB、Beta-3.0CB、Beta-5%NS、Beta-10%NS、Beta-15%NS、Beta-0.1OH、Beta-0.3OH、Beta-0.5OH) 分别加入到金属溶液中, 所得液体悬浮液在烧杯中搅拌 10 h, 并进行超声处理 (300 W, 2 h), 最后将水分完全蒸干 (90 °C, 3 h), 所得 11 种催化剂分别记为 NiMo/Beta、NiMo/C-Beta、NiMo/Beta-*x*CB (NiMo/Beta-0.5CB、NiMo/Beta-1.0CB、NiMo/Beta-3.0CB)、NiMo/Beta-*y*NS (NiMo/Beta-5%NS、NiMo/Beta-10%NS、NiMo/Beta-15%NS)、NiMo/Beta-*z*OH (NiMo/Beta-0.1OH、NiMo/Beta-0.3OH、NiMo/Beta-0.5OH)。

1.3 表征和测试

XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 150 mA, 扫描范围为 5°~70°。SEM 测试: 工作电压 5 kV。BET 测试: 脱气温度 300 °C, 脱气时间 8 h。NH₃-TPD 测试: 550 °C 保持 30 min, 冷却后进行氨气吸附 40 min, 然后升温至 600 °C 进行脱附。H₂-TPR 测试: 200 °C 下预处理 2 h, 冷却至室温后引入 H₂ 氛围, 升温至 700 °C, 在线检测 H₂ 消耗量。

1.4 催化 HDO 实验

以催化愈创木酚 HDO 反应来考察催化剂的催

化活性。反应开始前, 将催化剂在 400 °C 的 H₂ 氛围中还原 3 h, 气体流量为 50 mL/min。还原结束后, 将 1.0 g 愈创木酚、20 mL 正十二烷和 0.1 g 催化剂加入到体积为 50 mL 的间歇式高压反应釜中, 分别用 N₂、H₂ 置换反应釜中气体各 3 次, 然后填充一定压力的 H₂, 设定反应温度。待釜内温度升至设定温度后开启搅拌 (转速为 350 r/min), 进行反应 3 h。反应结束后, 冷却至室温, 收集液体产物。使用气质联用仪和气相色谱仪对液体产物进行定性及定量分析。根据公式 (1)、(2) 分别计算愈创木酚转化率和产物选择性^[16]。

$$\text{转化率}/\% = (n_{\text{in}} - n_{\text{out}})/n_{\text{in}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{选择性}/\% = n_i/(n_{\text{in}} - n_{\text{out}}) \times 100 \quad (2)$$

式中: n_{in} 为原料中愈创木酚的物质的量, mol; n_{out} 为产物中愈创木酚的物质的量, mol; n_i 为产物中组分 *i* (分别为环己烷、环己烯、甲基环己烷、甲基环戊烷、苯酚和环己醇) 的物质的量, mol。

在反应温度 300 °C、H₂ 压力 4 MPa、反应时间 3 h、溶剂 20 mL 的条件下, 考察了不同催化剂催化反应活性 (愈创木酚转化率和产物选择性)。筛选愈创木酚 HDO 反应中, 愈创木酚转化率和环己烷选择性最好的催化剂进行后续条件考察。

在 H₂ 压力 4 MPa、反应时间 3 h、溶剂量 20 mL 条件下, 考察了反应温度 (150、200、250、300、350 °C) 对活性最高的催化剂催化愈创木酚 HDO 反应活性的影响。

在反应温度 300 °C、反应时间 3 h、溶剂量 20 mL 条件下, 考察了反应 H₂ 压力 (1、2、3、4、5 MPa) 对催化愈创木酚 HDO 反应活性的影响。

在 H₂ 压力 4 MPa、反应温度 300 °C、反应时间 3 h 下, 考察了溶剂用量 (10、15、20、25、30 mL) 对催化愈创木酚 HDO 反应活性的影响。

在 H₂ 压力 4 MPa、反应温度 300 °C、溶剂 20 mL 条件下, 考察了反应时间 (0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 h) 对催化愈创木酚 HDO 反应活性的影响。

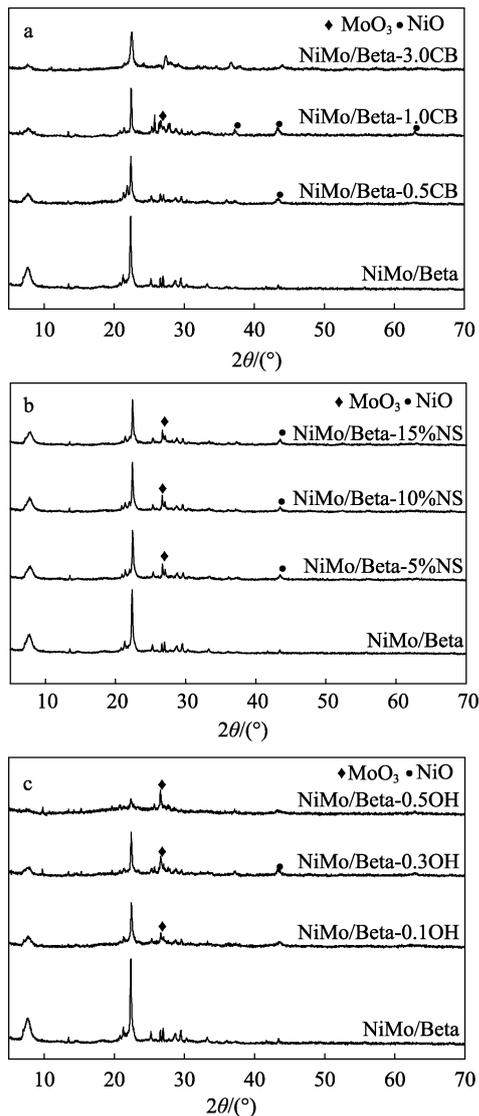
在得到的最佳反应条件下, 使用活性最高的催化剂进行加氢实验, 反应结束后, 将催化剂与液体产物进行过滤分离, 用无水乙醇洗涤数次后置于真空干燥箱中 50 °C 烘干至恒重, 无需再生处理, 直接用于下次反应, 以探究催化剂的循环使用性能。

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

2.1.1 XRD

图 1 为分子筛催化剂的 XRD 谱图。



a—NiMo/Beta-xCB; b—NiMo/Beta-yNS; c—NiMo/Beta-zOH

图 1 分子筛催化剂的 XRD 谱图

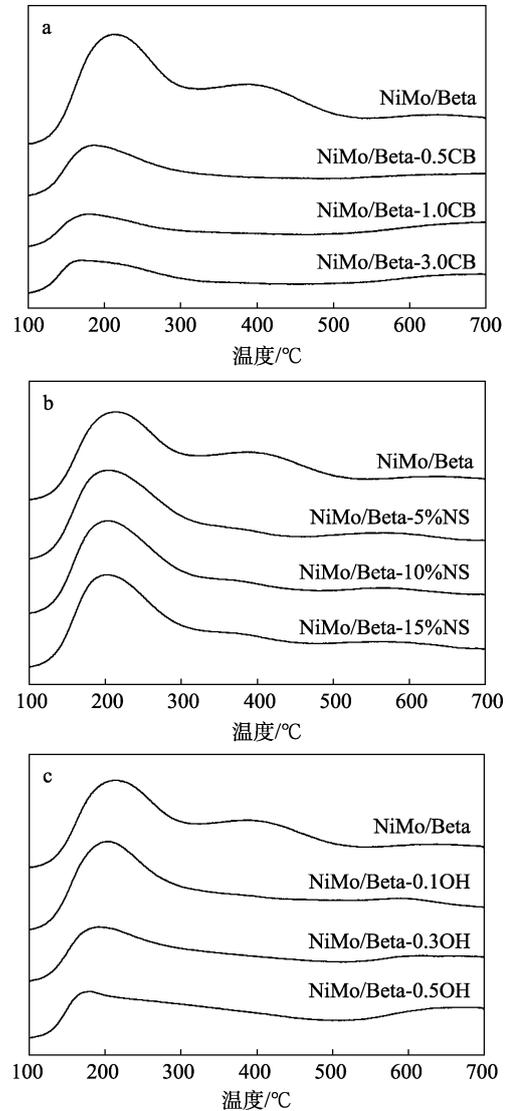
Fig. 1 XRD patterns of molecular sieve catalysts

从图 1 可以看出,所有催化剂在 $2\theta=7.6^\circ$ 和 22.4° 处均出现了 Beta 沸石的特征衍射峰,表明成功制备出 Beta 分子筛。采用 CTAB (图 1a) 和 NaOH (图 1c) 处理方式得到的分子筛结晶度都有不同程度的下降。尤其是 NiMo/Beta-0.5OH 分子筛的骨架结构遭到了严重破坏,可能是 NaOH 浓度较高 (0.5 mol/L) 导致分子筛过度脱硅,因为 Beta 沸石的骨架结构相比于其他分子筛而言较为活泼,其 Si—O—Si 键被浓度很高的碱溶液过度水解,使样品中出现无定形杂质^[17]。而有机碱溶液处理后的样品结晶度则较好 (图 1b),在脱硅的同时不仅有效维持了分子筛的晶体结构,还避免了无机碱处理沸石所必需的离子交换步骤。

2.1.2 NH₃-TPD

催化剂的酸性质可通过 NH₃-TPD 测试获得。根

据曲线的解吸温度,酸性强度大小可分为弱酸 (<250 °C) 和中强酸 (>250 °C)。图 2 为分子筛催化剂的 NH₃-TPD 曲线。表 1 为不同催化剂的酸强度分布数据。



a—NiMo/Beta-xCB; b—NiMo/Beta-yNS; c—NiMo/Beta-zOH

图 2 分子筛催化剂的 NH₃-TPD 曲线

Fig. 2 NH₃-TPD curves of molecular sieve catalysts

从图 2 可以看出,随着 CTAB 添加量 (图 2a) 和 NaOH 浓度 (图 2c) 的不断提高,样品的弱酸、中强酸以及总酸量均出现明显下降;而经过有机碱处理后的样品 (图 2b),未进行离子交换,总酸量没有太大变化 (表 1)。这可能是因为,碱处理过程中虽然溶解了部分 Al,但由于尿素溶液中含有大量的铵根离子,脱硅的同时也进行了有效的 H⁺ 交换,从而避免了酸位点的过度损失。此外,尿素溶液处理后分子筛的弱酸量增加,中强酸量下降,说明有机碱脱硅方式对分子筛酸强度的分布具有显著的调节作用。

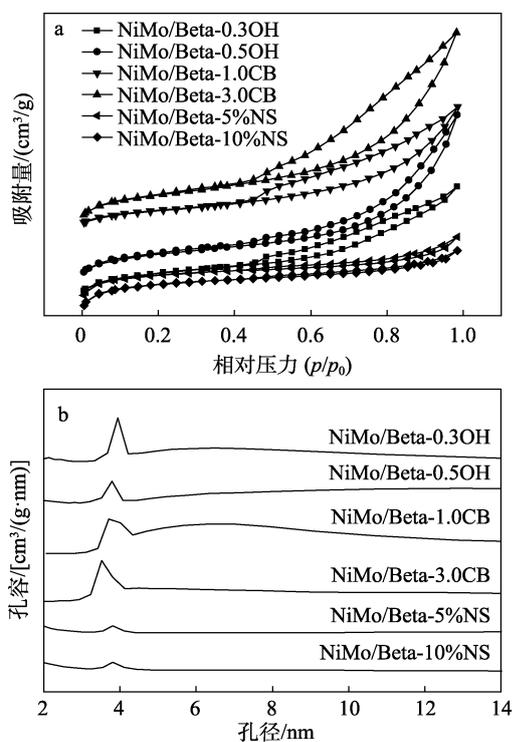
表 1 不同催化剂的酸强度分布

Table 1 Acid intensity distribution of different catalysts

催化剂	酸量/($\mu\text{mol/g}$)		
	弱酸量	中强酸量	总酸量
NiMo/Beta	381.6	699.7	1081.3
NiMo/Beta-0.5CB	185.7	345.9	531.6
NiMo/Beta-1.0CB	127.2	280.3	407.5
NiMo/Beta-3.0CB	138.7	243.6	382.3
NiMo/Beta-5%NS	424.5	684.3	1108.8
NiMo/Beta-10%NS	418.3	658.8	1077.1
NiMo/Beta-15%NS	376.1	602.1	978.2
NiMo/Beta-0.1OH	356.9	664.2	1021.1
NiMo/Beta-0.3OH	239.3	524.5	763.8
NiMo/Beta-0.5OH	185.7	480.6	666.3

2.1.3 BET

图 3 为分子筛催化剂的 BET 测试结果。



a—N₂ 吸脱附等温线; b—孔径分布图

图 3 分子筛催化剂的 BET 测试结果

Fig. 3 BET test results of molecular sieve catalysts

从图 3a 的 N₂ 吸脱附等温线可以看出, 多级孔 Beta 沸石制备的催化剂均出现了 IV 型等温线以及 H3、H4 混合型回滞环, 说明 3 种改性方式均可成功引入介孔结构。经 CTAB 改性后的多级孔 Beta 沸石制备的催化剂 NiMo/Beta-3.0CB 回滞环最大, 表明其介孔数量最多, 这是因为, CTAB 含有较长的疏水基团, 对大孔道的生成具有促进作用^[18]; 经 NaOH 改性后的多级孔 Beta 沸石制备的催化剂 (NiMo/Beta-0.3OH、NiMo/Beta-0.5OH) 介孔数量

也较为明显, 主要分布在 4 nm 附近, 在 6~10 nm 之间也有较多介孔分布; 而经尿素溶液改性后的多级孔 Beta 沸石制备的催化剂 (NiMo/Beta-5%NS、NiMo/Beta-10%NS) 虽然也出现了回滞环, 但程度较低, 分子筛孔道仍以微孔为主, 形成的介孔尺寸较小 (3~4 nm), 且比表面积远大于经 NaOH 改性后的多级孔 Beta 沸石制备的催化剂 (表 2), 表明有机碱改性既提高了分子筛催化剂的比表面积, 又减少了无机碱改性带来的分子筛微孔损失严重问题。

表 2 不同催化剂的结构性质

Table 2 Textural properties of different catalysts

催化剂	比表面积/ (cm ² /g)	孔体积/ (cm ³ /g)	平均孔径/ nm
NiMo/Beta-0.3OH	141.74	0.132	3.6713
NiMo/Beta-0.5OH	133.14	0.153	4.5285
NiMo/Beta-1.0CB	131.96	0.193	5.7389
NiMo/Beta-3.0CB	58.17	0.110	7.3622
NiMo/Beta-5%NS	411.42	0.196	1.9465
NiMo/Beta-10%NS	402.21	0.194	1.9282

2.1.4 SEM

图 4 为改性前后分子筛催化剂的 SEM 图。

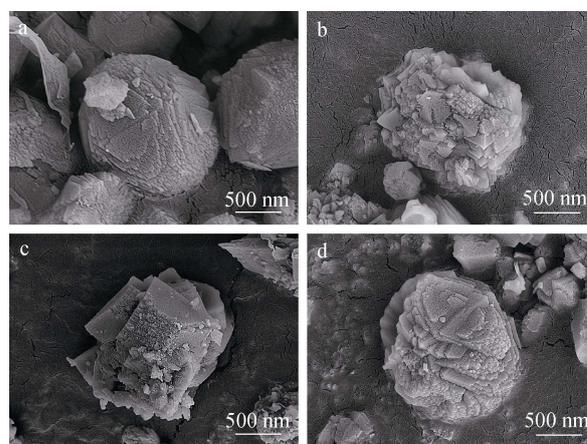


图 4 NiMo/Beta (a)、NiMo/Beta-0.5OH (b)、NiMo/Beta-3.0CB (c) 和 NiMo/Beta-10%NS (d) 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of NiMo/Beta (a), NiMo/Beta-0.5OH (b), NiMo/Beta-3.0CB (c) and NiMo/Beta-10%NS (d)

从图 4 可以看出, NiMo/Beta 的形貌类似于椭球状 (图 4a); 经 NaOH 改性后的多级孔 Beta 沸石制备的 NiMo/Beta-0.5OH 分子筛结构遭到严重破坏, 表面出现了不同程度的凹槽和空隙, 周围还分布少许碎片 (图 4b), 表明 NaOH 的刻蚀作用较为明显, 这是因为, NaOH 溶液不仅能有效脱除非骨架硅, 对骨架硅同样有脱除效果; 经 CTAB 改性后的多级孔 Beta 沸石制备的催化剂 NiMo/Beta-3.0CB 分子筛结构棱角分明, 表面光滑 (图 4c); 经尿素溶液改性后的多级孔 Beta 沸石制备的催化剂 NiMo/

Beta-10%NS 分子筛表面结构较完整 (图 4d), 说明尿素溶液在引入介孔的同时, 还能够对分子筛的结构起到一定的保护作用。

2.1.5 H₂-TPR

H₂-TPR 测试中 H₂ 消耗峰能有效反映活性金属的可还原性。图 5 为分子筛催化剂的 H₂-TPR 测试结果。

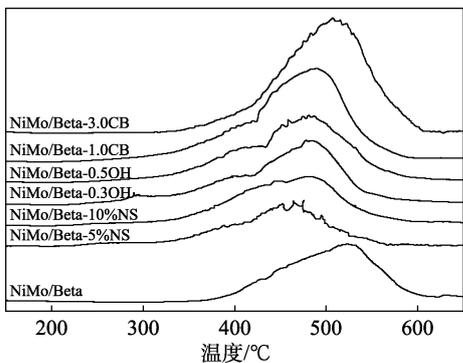


图 5 分子筛催化剂的 H₂-TPR 曲线

Fig. 5 H₂-TPR curves of molecular sieve catalysts

从图 5 可以看出, 3 种改性方式处理后的多级孔 Beta 沸石制备的催化剂 H₂ 消耗量相比 NiMo/Beta 均有不同程度的提高, 这是因为, 分子筛经过 CTAB 改性和碱处理后, 酸性变弱, 分子筛与金属组分间的相互作用也随之降低, 导致金属可还原组分更多。相比于 NiMo/Beta, 其他 6 种分子筛催化剂的峰还原温度均向较低方向移动, 说明在多级孔结构上负载的金属更易被 H₂ 还原^[19]。

2.2 HDO 性能分析

2.2.1 不同催化剂的催化活性

图 6 为 NiMo/Beta 和 NiMo/C-Beta 催化剂催化愈创木酚 HDO 反应 (300 °C、H₂ 压力 4 MPa、溶剂正十二烷 20 mL、反应时间 3 h) 的愈创木酚转化率和产物选择性。

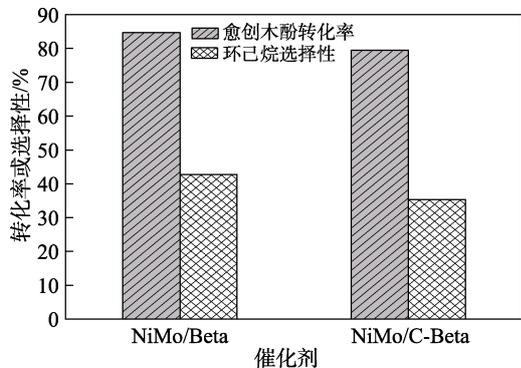


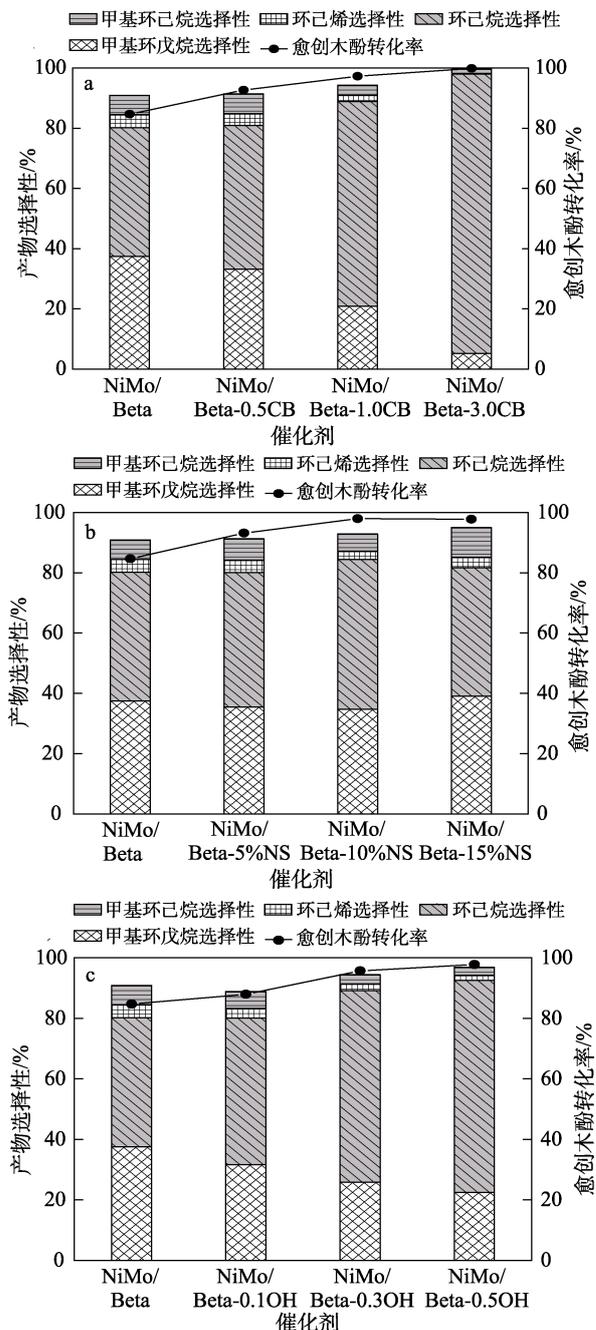
图 6 NiMo/Beta 和 NiMo/C-Beta 催化剂的 HDO 性能

Fig. 6 HDO performances of NiMo/Beta and NiMo/C-Beta catalysts

从图 6 可以看出, 以正硅酸乙酯为原料制备的分子筛催化剂 (NiMo/C-Beta) 对愈创木酚的转化率

为 79.5%, 环己烷选择性为 35.3%。以硅藻土为原料制备的分子筛催化剂 (NiMo/Beta) 对愈创木酚的转化率和环己烷选择性分别为 84.7% 和 42.7%。由此可知, 以硅藻土为原料制备 Beta 分子筛不仅成本低, 催化性能更优异, 这可能和硅藻土比表面积大、孔隙率高且化学性质稳定有关, 这些特性使得硅藻土基 Beta 分子筛在催化性能方面更具有潜在优势。

图 7 为分子筛催化剂 (以硅藻土为硅源) 催化愈创木酚 HDO 反应 (300 °C、H₂ 压力 4 MPa、溶剂正十二烷 20 mL、反应时间 3 h) 的愈创木酚转化率和产物选择性。



a—NiMo/Beta-xCB; b—NiMo/Beta-yNS; c—NiMo/Beta-zOH

图 7 分子筛催化剂的 HDO 性能

Fig. 7 HDO performances of molecular sieve catalysts

从图 7a~c 可以看出, 相比于 NiMo/Beta, 其他 9 种分子筛催化剂催化愈创木酚 HDO 反应的愈创木酚转化率均有不同程度提高。其中, NiMo/Beta-3.0CB 催化效果最好, 愈创木酚转化率和环己烷选择性分别达到了 99.8% 和 92.7% (图 7a), 这可能和 NiMo/Beta-3.0CB 含有较多的介孔以及适宜的酸量 (382.3 $\mu\text{mol/g}$) 有关: 多级孔结构不仅有利于活性金属 (Ni 和 Mo) 更好地分散, 产生更多的反应活性位点, 还能够提高反应物和产物分子的传质和扩散速率; 适宜的酸量也减少了催化剂表面积炭的形成, 从而增强了分子筛催化剂的催化活性和稳定性^[20]。后续的反应条件考察均以 NiMo/Beta-3.0CB 为催化剂进行。

从图 7b 可以看出, 经尿素溶液改性后的多级孔 Beta 沸石制备的催化剂尽管酸性较强 (978.2~1108.8 $\mu\text{mol/g}$), 但介孔数量有限, 环己烷选择性 (NiMo/Beta-10%NS 催化剂最高, 为 49.8%) 的提升并不理想, 说明在该系列催化剂中, 多孔结构对分子筛催化活性的影响比酸量影响更大。此外, 以 NiMo/Beta-15%NS 为催化剂时, 反应产物甲基环戊烷的选择性 (39.0%) 明显高于其他催化剂, 说明较高的酸量 (978.2 $\mu\text{mol/g}$) 有利于烷烃异构化反应的发生。

从图 7c 可以看出, 与 NiMo/Beta 催化愈创木酚 HDO 反应的愈创木酚转化率 (84.7%) 相比, 经 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液改性后的多级孔 Beta 沸石制备的催化剂 NiMo/Beta-0.1OH 愈创木酚转化率 (88.0%) 提升并不理想, 这是因为 NaOH 浓度较低时, 脱硅能力有限, 介孔数量较少, 且分子筛的酸性依然较强 (1021.1 $\mu\text{mol/g}$), 抑制了 HDO 反应; 随着 NaOH 溶液浓度的继续增加, NiMo/Beta-0.3OH 和 NiMo/Beta-0.5OH 总酸量 (763.8 和 666.3 $\mu\text{mol/g}$) 持续降低, 催化愈创木酚 HDO 反应的愈创木酚转化率明显得到提高, 以 NiMo/Beta-0.5OH 为催化剂时愈创木酚转化率已达 97.8%, 甲基环戊烷选择性 (22.5%) 较以 NiMo/Beta 为催化剂 (37.5%) 明显下降, 这可以进一步证实, 通过降低酸量可以抑制环己烷的异构化反应。

2.2.2 反应温度对催化剂活性的影响

图 8 为反应温度对 NiMo/Beta-3.0CB 催化愈创木酚 HDO 反应 (H_2 压力 4 MPa、溶剂正十二烷 20 mL、反应时间 3 h) 活性的影响。

从图 8 可以看出, 随着反应温度 (150~350 $^{\circ}\text{C}$) 的升高, 愈创木酚转化率呈现先升高后稳定的趋势; 环己烷选择性先减小后增大再减小。当反应温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ 时, 愈创木酚转化率和环己烷选择性分别达到最大值, 为 99.8% 和 92.7%。提高反应温度可以

为分子运动提供更多的能量, 改善反应物和产物分子的传质与扩散, 增强反应物分子与催化剂活性位点的相互作用, 从而加速愈创木酚的转化。温度较低时 (<250 $^{\circ}\text{C}$), 产物以不完全脱氧的苯酚和环己醇为主, 说明低温下 C—OH 键的断裂比 C—OCH₃ 困难。

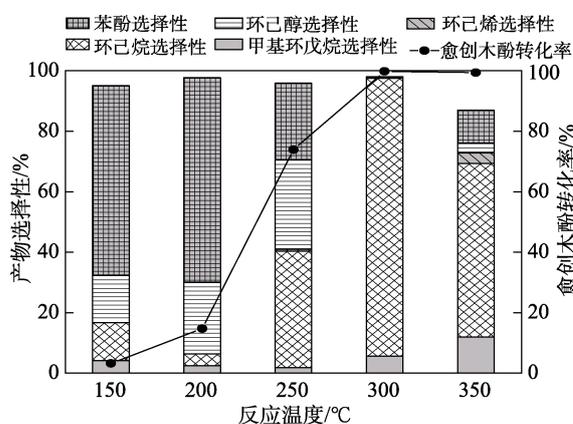


图 8 反应温度对 NiMo/Beta-3.0CB 催化愈创木酚 HDO 反应活性的影响

Fig. 8 Effect of reaction temperature on reaction activity of NiMo/Beta-3.0CB catalyzed guaiacol HDO

随着温度的继续升高 (350 $^{\circ}\text{C}$), 环己烷选择性下降至 57.3%, 产物中环己烯和苯酚量增加, 这是因为, 此温度会加速焦炭的形成以及金属活性组分在催化剂上的团聚, 不利于中间产物在活性位点上的吸附和加氢。另外, 甲基环戊烷的选择性 (12.0%) 增加, 说明高温对环己烷的异构化有明显的促进作用。

2.2.3 H_2 压力对催化剂活性的影响

图 9 为反应 H_2 压力对 NiMo/Beta-3.0CB 催化愈创木酚 HDO 反应 (300 $^{\circ}\text{C}$ 、溶剂正十二烷 20 mL、反应时间 3 h) 活性的影响。

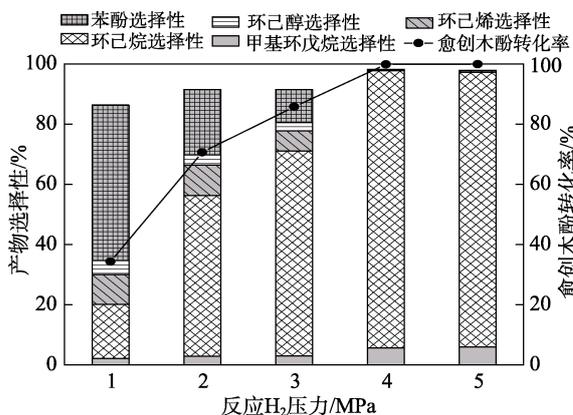


图 9 H_2 压力对 NiMo/Beta-3.0CB 催化愈创木酚 HDO 反应活性的影响

Fig. 9 Effect of H_2 pressure on reaction activity of NiMo/Beta-3.0CB catalyzed guaiacol HDO

从图 9 可以看出, 随着 H_2 压力 (1~5 MPa) 的不断提高, 愈创木酚转化率和环己烷选择性从 1 MPa 时的 34.3% 和 17.9% 增加到 4~5 MPa 时的最

大值 99.8% 和 92.7%，表明增大 H₂ 压力有助于提高催化剂的活性。这是因为，增大 H₂ 压力可增加 H₂ 在溶剂中的溶解度，有利于 H₂ 在催化剂金属活性位点上的活化。此外，催化剂中的金属氧化物还可被活性 H 进一步还原，产生更多的氧空位，为愈创木酚中氧原子的吸附提供了更多的活性位点，有助于活化 C—O 键。这些因素共同促进了较高 H₂ 压力下催化剂活性的提高。H₂ 压力为 4~5 MPa 时愈创木酚转化率和环己烷选择性近乎一致，从工业成本和安全角度考虑，后续实验选择 H₂ 压力均保持 4 MPa。

2.2.4 溶剂用量对催化剂活性的影响

图 10 为溶剂用量对 NiMo/Beta-3.0CB 催化愈创木酚 HDO 反应（300 °C、H₂ 压力 4 MPa、反应时间 3 h）活性的影响。

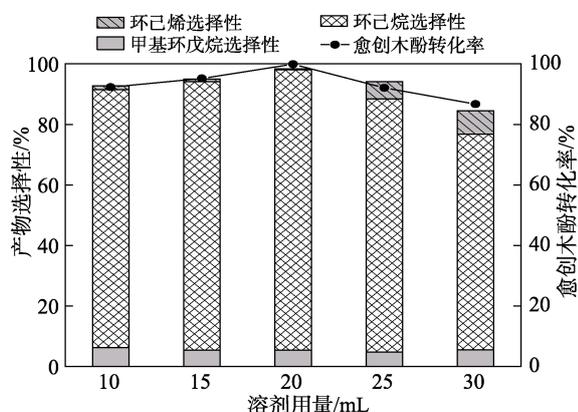


图 10 溶剂用量对 NiMo/Beta-3.0CB 催化愈创木酚 HDO 反应活性的影响

Fig. 10 Effect of solvent dosage on reaction activity of NiMo/Beta-3.0CB catalyzed guaiacol HDO

从图 10 可以看出，随着正十二烷用量（10~30 mL）的不断增加，愈创木酚转化率从 10 mL 时的 92.3% 提高到 20 mL 时的 99.8%，又降至 30 mL 时的 86.7%；环己烷的选择性从 10 mL 时的 85.3% 提高到 20 mL 时的 92.7%，又降至 30 mL 时的 71.3%。这是因为，适量溶剂有助于原料和产物的溶解及扩散，同时增加了分子间相互接触的概率，从而促进反应的发生。但溶剂量过大会稀释愈创木酚的浓度，减缓反应速率，抑制分子间的相互碰撞，导致愈创木酚转化率和环己烷选择性显著降低。

2.2.5 反应时间对催化剂活性的影响

图 11 为反应时间对 NiMo/Beta-3.0CB 催化愈创木酚 HDO 反应（300 °C、H₂ 压力 4 MPa、溶剂正十二烷 20 mL）活性的影响。

从图 11 可以看出，反应开始前，产物中环己烷选择性已达到 67.8%（升温过程中虽未开启搅拌，但在高温作用下，少部分愈创木酚已经发生了 HDO 反应），说明在生成环己烷的反应路径中，苯环加氢反应速率很快。随着反应时间（0.5~3.0 h）的延长，

苯酚和环己醇的选择性逐渐降低，这表明两者均为中间产物。苯甲醚选择性在整个反应时间段始终很低，这是因为，愈创木酚中 C—OH 键能大于 C—OCH₃ 键能，因此羟基的脱除相对困难。同时，异构化产物甲基环戊烷的选择性随着反应时间的延长逐渐提高，说明增加反应时间有利于甲基环戊烷的生成。

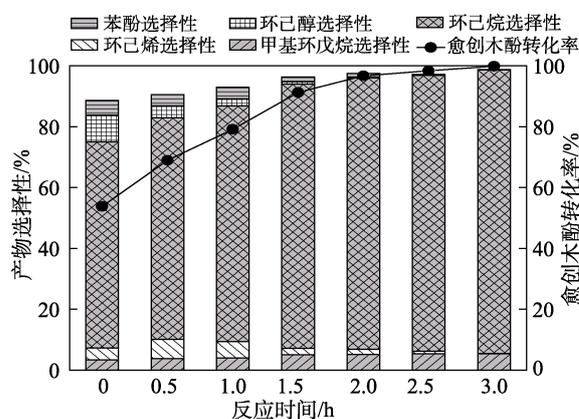


图 11 反应时间对 NiMo/Beta-3.0CB 催化愈创木酚 HDO 反应活性的影响

Fig. 11 Effect of reaction time on reaction activity of NiMo/Beta-3.0CB catalyzed guaiacol HDO

2.3 催化剂稳定性分析

图 12 为 NiMo/Beta-3.0CB 的循环使用性能（300 °C、H₂ 压力 4 MPa、溶剂正十二烷 20 mL、反应时间 3 h）结果。

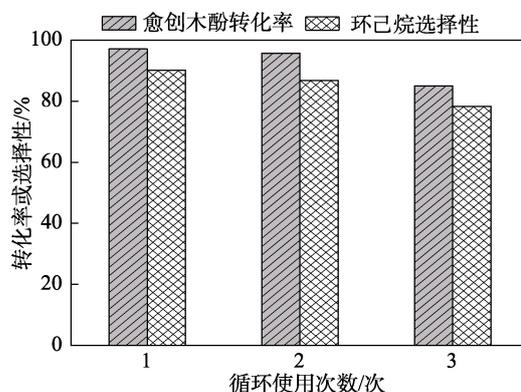


图 12 NiMo/Beta-3.0CB 的循环使用性能

Fig. 12 Cycling performance of NiMo/Beta-3.0CB

从图 12 可以看出，NiMo/Beta-3.0CB 第 3 次循环使用后，愈创木酚转化率降至 85.7%，环己烷选择性降为 78.3%。NiMo/Beta-3.0CB 活性出现下降的原因可能是，在多次使用后，其表面生成了少量积炭，对活性位点造成了一定程度的覆盖；此外，部分金属在反应过程中从固体催化剂中浸出到液相溶剂中也会导致催化活性下降。NiMo/Beta-3.0CB 分子筛发达的多级孔结构和适宜的酸量有利于分子的传质与扩散，同时减少了积炭的形成，这些因素是催化剂能够多次使用的主要原因。

2.4 愈创木酚 HDO 反应机理分析

NiMo/Beta-3.0CB 催化愈创木酚 HDO 反应主要有两条反应路径:(1)愈创木酚在酸性位点作用下脱除甲氧基生成苯酚,苯酚先部分加氢(HYD)生成环己酮,再完全加氢得到环己醇,环己醇脱水形成环己烯,再进一步加氢生成环己烷。部分环己烷不仅会发生异构化反应产生甲基环戊烷,也会甲基化生成甲基环己烷;(2)少部分愈创木酚直接脱除羟基生成苯甲醚,苯甲醚发生烷基转移反应,生成苯酚和甲基苯酚,苯酚按照上述转化途径(1)生成环己烷;甲酚则直接脱氧生成甲苯,甲苯继续加氢得到甲基环己烷。其中,(1)为主要反应路径,(2)为次要路径。

2.5 硅藻土基 Beta 分子筛的成本核算

为了对比本实验中制备的硅藻土基 Beta 分子筛和以正硅酸乙酯为硅源制备的 Beta 分子筛成本的差异,根据分子筛制备过程中各部分原料的使用量以及其购买价格,分别对 2 种 Beta 分子筛的制备成本进行了核算。

合成 1 kg Beta 分子筛所需要的正硅酸乙酯(121 元/kg)用量为 3.658 kg、NaAlO₂(98 元/kg)用量为 0.0498 kg、NaOH(21.8 元/kg)用量为 0.0732 kg、TEAOH(442 元/kg)用量为 1.951 kg、去离子水(2 元/kg)用量为 0.512 kg,硅源成本(442.6 元)为总成本(1312.5 元)的 33.7%。

合成 1 kg Beta 分子筛所需要的硅藻土(23 元/kg)用量为 1.304 kg,NaAlO₂、NaOH、TEAOH 和去离子水用量分别为 0.044、0.065、1.739 和 1.696 kg,硅源成本(30.0 元)为总成本(807.8 元)的 3.7%。由此可知,以硅藻土为原料时,总成本下降 30%,减少了 504.7 元。因此,以硅藻土为原料制备 Beta 分子筛具有潜在的工业应用价值。

3 结论

通过水热合成法及浸渍法成功合成了双金属负载型 NiMo/Beta 催化剂;使用有机碱处理、无机碱处理、添加 CTAB 3 种改性方法,成功地对分子筛的酸性和孔结构进行了调变。

(1)相同酸性条件下,多级孔结构对分子筛的催化活性具有明显促进作用。NiMo/Beta-3.0CB 较多的介孔结构有利于反应物分子的传质扩散,适宜的酸量有利于抑制积炭,良好的金属分散性能够暴露出更多活性位点。在反应温度 300 °C、反应 H₂ 压力 4 MPa、反应时间 3 h、溶剂正十二烷 20 mL 条件下,NiMo/Beta-3.0CB 催化愈创木酚 HDO 反应的愈创木酚转化率 99.8%,环己烷选择性 92.7%。

(2)适当升高反应温度与 H₂ 压力,以及延长反

应时间,对愈创木酚的 HDO 反应均有显著促进作用。

本文制备的 HDO 分子筛催化剂 NiMo/Beta-3.0CB 具有一定的抗积炭和循环使用性能,在生物油提质升级方面展示出良好的应用前景。

参考文献:

- HASSAN A, ILYAS S Z, JALIL A, *et al.* Monetization of the environmental damage caused by fossil fuels[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(17): 21204-21211.
- KUMAR S, GHOSH P. Sustainable bio-energy potential of perennial energy grass from reclaimed coalmine spoil (marginal sites) of India [J]. *Renewable Energy*, 2018, 123: 475-485.
- YANG S J (杨司军), HE F (何峰), XIONG G (熊果), *et al.* Preparation and catalytic properties of exfoliation MoS₂ catalyst for hydrodeoxygenation of *p*-cresol[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(8): 896-902.
- SHU R Y, LI R X, LIN B Q, *et al.* High dispersed Ru/SiO₂-ZrO₂ catalyst prepared by polyol reduction method and its catalytic applications in the hydrodeoxygenation of phenolic compounds and pyrolysis lignin-oil[J]. *Fuel*, 2020, 265: 116962.
- JEONG H, BATHULA H B, KIM T W, *et al.* Superior long-term stability of a mesoporous alumina-supported Pt catalyst in the hydrodeoxygenation of palm oil[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(3): 1193-1202.
- NIE L, PENG B, ZHU X L. Vapor-phase hydrodeoxygenation of guaiacol to aromatics over Pt/HBeta: Identification of the role of acid sites and metal sites on the reaction pathway[J]. *ChemCatChem*, 2018, 10(5): 1064-1074.
- ZHAO C, CAMAIONI D M, LERCHER J A. Selective catalytic hydroalkylation and deoxygenation of substituted phenols to bicycloalkanes[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 288: 92-103.
- WANG X C, WANG Z Q, ZHOU L L, *et al.* Efficient hydrodeoxygenation of guaiacol to phenol over Ru/Ti-SiO₂ catalysts: The significance of defect-rich TiO_x species[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(15): 5822-5834.
- YAN P H, MENSAH J, DREWERY M, *et al.* Role of metal support during Ru-catalysed hydrodeoxygenation of biocrude oil[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 281: 119470.
- HE Y F, LIU R H, YELLEZUOME D, *et al.* Upgrading of biomass-derived bio-oil via catalytic hydrogenation with Rh and Pd catalysts[J]. *Renewable Energy*, 2022, 184: 487-497.
- YAN P H, LI M M J, KENNEDY E, *et al.* The role of acid and metal sites in hydrodeoxygenation of guaiacol over Ni/Beta catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(3): 810-825.
- CHEN J F (陈锦富), YAN Q (严群), GONG P C (龚鹏程), *et al.* CuFe₂O₄/diatomite composite activated peroxymonosulfate for degradation of Acid Orange[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(9): 2042-2051.
- YANG L L (杨浪浪), WANG W L (王伟林), MENG F H (孟凡会), *et al.* Progress of zeolite in bifunctional catalysts for catalyzing CO/CO₂ hydrogenation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(8): 1561-1566, 1614.
- LI W L, WANG H Y, WU X Z, *et al.* Ni/hierarchical ZSM-5 zeolites as promising systems for phenolic bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation[J]. *Fuel*, 2020, 274: 117859.
- DING S L, LI F W, LI Z X, *et al.* Catalytic hydrodeoxygenation of waste cooking oil and stearic acid over reduced nickel-based catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2021, 149: 106235.
- SHEN Z S, ZHANG G W, SHI C X, *et al.* Bifunctional Pt/Hβ catalyzed alkylation and hydrodeoxygenation of phenol and cyclohexanol in one-pot to synthesize high-density fuels[J]. *Fuel*, 2023, 334: 126634.
- SAMMOURY H, TOUFAILY J, CHERRY K, *et al.* Desilication of BEA zeolites using different alkaline media: Impact on catalytic cracking of *n*-hexane[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 267: 150-163.
- FERNANDEZ S, OSTRAT M L, LAWRENCE J A, *et al.* Tailoring the hierarchical architecture of beta zeolites using base leaching and pore-directing agents[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 263: 201-209.
- ZHANG X H, TANG W W, ZHANG Q, *et al.* Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbon fuel over supported Ni-based catalysts[J]. *Applied Energy*, 2018, 227: 73-79.
- FU H B (伏洪兵), GAO T H (高天画), LI X B (李兴宾), *et al.* Synthesis and catalytic cracking performance of silica-ash-based mesoporous ZSM-5 molecular sieve[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(11): 2480-2486.