

多级孔 ZSM-5 负载 PtNi 催化木质素衍生物 选择性加氢脱氧制备环烷烃的研究

马北冰¹, 李晓雪², 牛晓坡², 王庆法^{2,3*}

(1. 山西潞安天达新能源技术有限公司, 山西 长治 046200;
2. 天津大学化工学院绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072;
3. 天津化学化工协同创新中心, 天津 300072)

摘要:通过改变微、介孔模板剂的摩尔比合成不同孔分布的多级孔 ZSM-5 分子筛, 并采用等体积共浸渍法制备了多级孔 ZSM-5 分子筛负载 Pt-Ni 双金属催化剂, 系统研究了分子筛载体中不同微、介孔分布对愈创木酚和二苯并呋喃二元混合物加氢脱氧制备环烷烃的影响。利用 X 射线晶体衍射 (XRD)、氮气吸附脱附 (N_2 -BET)、场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和场发射透射电子显微镜 (TEM) 对 Pt-Ni 催化剂的形貌和结构进行了表征。结果表明, 不加入微孔模板剂时, 合成的分子筛为无定形形貌, 随着微孔模板剂摩尔分数的增加, 分子筛的结晶度逐渐提高且介孔体积逐渐减小; 当微、介孔模板剂摩尔比为 15:5 时, Pt-Ni 催化剂表现出最佳的联环己烷选择性。

关键词:多级孔分子筛; ZSM-5; 孔分布; 选择性加氢脱氧; 木质素; 环烷烃

中图分类号: TQ032.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)07-0213-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.07.040

Selective hydrodeoxygenation of lignin derivatives to make naphthenes over hierarchical ZSM-5 zeolite-supported PtNi catalyst: Effect of micro/mesopore distribution

MA Bei-bing¹, LI Xiao-xue², NIU Xiao-po², WANG Qing-fa^{2,3*}

(1. Lu'an Tianda New Energy Technology Co., Ltd., Changzhi 046200, China; 2. Key Laboratory for Green Chemical Technology of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 3. Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300072, China)

Abstract: Hierarchical ZSM-5 zeolite with different pore distributions are synthesized via changing the ratio of microporous and mesoporous template agent. Hierarchical ZSM-5 supported Pt-Ni bimetallic catalyst is prepared via incipient-wetness co-impregnation method. The influence of different micro- and mesoporous distributions in zeolite carrier on the hydrodeoxygenation of guaiacol and dibenzofuran to naphthenes over the prepared catalysts is systematically studied. The morphology and structure of the Pt-Ni catalysts are analyzed in detail by X-ray crystal diffraction (XRD), nitrogen adsorption and desorption (N_2 -BET), field emission scanning electron microscope (SEM) and field emission transmission electron microscope (TEM). It is indicated that the zeolite synthesized without adding microporous template has an amorphous morphology. As the content of microporous template increases, the crystallinity of zeolite increases gradually and the mesopore volume decreases gradually. When the ratio of microporous template to mesoporous template is 15:5, the prepared Pt-Ni catalyst exhibits superior bicyclohexane selectivity.

Key words: hierarchical zeolite; ZSM-5; pore distribution; selective hydrodeoxygenation; lignin; naphthene

随着化石能源的枯竭和环境污染的日益严重, 需要大量的可再生清洁能源来满足快速的经济展^[1-2]。在多种多样的可再生能源中, 生物质储量丰富且在自然界中广泛分布, 是唯一可持续的有机碳资源, 使其在制备液体交通燃料方面具有独特的优势。木质纤维素生物质主要组分的年产量约 1 700 亿 t, 被广泛用于研究^[3-5]。热解和水热液化 (HTL) 是将木质纤维素生物质转化为液体燃料和其他增值化学品最广泛使用的方法, 水热液化得到的

生物油中含有大量的不饱和键和含氧官能团, 导致其化学稳定性差, 如燃烧热值低、液体黏度高和热稳定性差, 不能直接作为车用燃料使用, 必须对其进行升级处理^[6-7]。目前, 加溶剂法、过滤脱杂法、电催化加氢法和催化加氢脱氧都是对下游生物油进行提质升级广泛使用的方法^[2]。其中, 催化加氢处理被认为是生物油提质升级最有效的方法。

催化加氢脱氧通常是在 200 ~ 500℃ 和 3 ~ 30 MPa 氢压下, 采用金属或金属/载体组成的双功

收稿日期: 2021-08-19; 修回日期: 2022-05-10

作者简介: 马北冰 (1981-), 男, 本科, 工程师, 研究方向为油品加工, 121436660@qq.com; 王庆法 (1977-), 男, 博士, 教授, 研究方向为清洁燃料技术及能源电化学研究, 通讯联系人, qfwang@tju.edu.cn。

能催化剂对生物油进行提质升级^[8]。愈创木酚(GUA)中存在 3 种不同键能的 C—O 键,可以看作是木质素中芳香环之间连接的一个缩影,常被选为酚类加氢脱氧研究的模型化合物^[9-10]。苯酚由于其结构相对简单,C_{Ar}—OH 键的离解能较高,也得到了广泛的研究^[11]。Zhang 等^[12]考察了不同 Ni/Pt 负载质量比的 Pt-Ni/SiO₂ 催化剂对苯酚、邻苯二酚和愈创木酚加氢反应的影响。结果表明,随着 Ni 质量分数的增加,反应物转化率提高。Yan 等^[13]研究了不同硅铝摩尔比和不同金属负载量的沸石(H-Beta 和 H-ZSM-5)负载金属镍对愈创木酚加氢脱氧反应的影响,探讨了催化剂酸度和 Ni 结构对 HDO 反应的影响。与 Ni/ZSM-5 催化剂相比,带有介孔的 Ni/Beta 催化剂更容易形成偶联产物(1,1'-二环己基)。二苯并呋喃(DBF)也是生物油中一种典型的呋喃类含氧化合物,比酚类化合物的空间位阻大,加氢脱氧反应活性非常低^[14]。Ambursa 等^[15]研究了二苯并呋喃在 Cu-Ni/Ti-MCM-41 催化剂上加氢脱氧制碳氢化合物(二环己烷)的反应。在 260℃、10 MPa 和 6 h 的反应条件下考察了 Ni 负载量对二苯并呋喃加氢脱氧活性的影响。Ni 负载量为 7.5% 时提高了金属分散度和催化剂还原能力,Cu-Ni/Ti-MCM-41 催化性能最佳。Rodríguez-Aguado 等^[16]制备了一系列具有不同 P/Co 原子比的磷化钴催化剂,考察了不同 P 质量分数对生物油模型化合物二苯并呋喃和苯酚加氢脱氧反应的影响。

硫化金属常被用于加氢脱氧反应,但是在反应过程中硫组分易流失,导致催化剂失活,并且流失的硫会污染产物。目前,贵金属 Pt、Pd、Ru 等和过渡金属 Co、Mo、Ni 等由于表现出良好的氢化活性被认为是具有前景的生物油加氢脱氧催化剂^[17-19]。载体对脱氧反应过程、活性和稳定性也有很大影响,ZSM-5 分子筛由于其可变的孔结构、良好的水热稳定性和酸性位点,从而具有优异的加氢脱氧反应活性^[20]。但是,传统的 ZSM-5 分子筛的微孔结构限制了反应物传质,容易导致积碳使催化剂失活。多级孔 ZSM-5 分子筛负载 Pt-Ni 双金属对二元混合物(愈创木酚和二苯并呋喃)表现出优异的加氢脱氧活性,并且引入的金属 Ni 与分子筛介孔中酸性位点的协同作用促进了偶联反应生成联环己烷^[21-22]。因此,笔者选择二元混合物作为反应原料,以不同微、介孔分布的级孔 ZSM-5 分子筛负载 Pt-Ni 双金属作为催化剂,在高压反应釜中研究了 ZSM-5 分子

筛载体中不同微、介孔分布对催化二元混合物加氢脱氧制备环烷烃的影响。

1 实验部分

1.1 材料

正硅酸乙酯(TEOS)、偏铝酸钠(NaAlO₂)、氢氧化钠(NaOH)、3-[(三甲氧基硅基)丙基]十八烷基二甲基氯化铵(TPOAC)、癸烷、正十二烷,上海阿拉丁化学有限公司生产;四丙基氢氧化铵(TPAOH),北京伊诺凯科技有限公司生产;六水合氯铂酸(H₂PtCl₆·6H₂O)、六水合硝酸镍(Ni(NO₃)₂·6H₂O),阿达玛斯试剂有限公司生产;愈创木酚(GUA)、二苯并呋喃(DBF),梯希爱(上海)化工工业发展有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

以 TEOS 为硅源、NaAlO₂ 为铝源,采用水热晶化法制备硅铝比为 75 的多级孔 ZSM-5 分子筛^[23-24],组成为 100SiO₂/2/3Al₂O₃/yTPAOH/5TPOAC/5Na₂O/5 000H₂O(y 为 0、10、15、30)。将 NaAlO₂、NaOH 和 TPAOH 在去离子水中混合,搅拌 30 min 后,逐滴加入 TEOS 和 TPOAC,接着在 60℃ 油浴中继续搅拌 12 h。将液体混合物转移至 100 mL 水热釜中,在 150℃ 晶化 72 h。通过过滤收集沉淀物,用去离子水洗涤至中性,然后在 110℃ 下过夜干燥,550℃ 焙烧 8 h,获得的分子筛命名为 HZ-75-0、HZ-75-10、HZ-75-15 和 HZ-75-30。采用等体积共浸渍法制备多级孔 HZ-75-y 负载 Pt-Ni 双金属催化剂^[12,25]。首先测量多级孔 HZ-75-y 分子筛的饱和吸水量,然后称取 3 g 分子筛,以 H₂PtCl₆·6H₂O 为 Pt 源、Ni(NO₃)₂·6H₂O 为 Ni 源,配制 1% Pt 离子和 3% Ni 离子的混合浸渍水溶液,并将其加入到称量好的分子筛中,搅拌均匀,超声 30 min,35℃ 真空静置 8 h,之后在 110℃ 干燥 12 h。将干燥后的样品放入马弗炉中以 1℃/min 升温至 450℃ 焙烧 4 h,得到的样品分别命名为 Pt-3Ni/HZ-75-0、Pt-3Ni/HZ-75-10、Pt-3Ni/HZ-75-15 和 Pt-3Ni/HZ-75-30。

1.3 催化剂的表征

利用 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪(日本理学公司生产)对制备的催化剂进行结构分析,测试电压为 40 kV,测试电流为 200 mA,2θ 扫描范围为 5~90°,扫描速度为 5°/min。通过 JEM-2100 场发射透射电镜(日本电子公司生产,线分辨率为 0.14 nm,点分辨率为 0.19 nm)在加速电压为

200 kV 的条件下对样品的形貌结构进行表征。利用 S-4800 场发射扫描电子显微镜(日本日立公司生产)在 15 kV 的加速电压下对催化剂的表面结构进行表征分析。催化剂的比表面积和孔径分布通过 ASAP 2460 分析仪(美国麦克公司生产)进行测量,分析前催化剂在 300℃ 真空脱气处理 12 h,采用 BET 方程计算催化剂的总比表面积, t -plot 方法计算微孔比表面积,孔径分布使用 BJH 模型。

1.4 催化剂性能评价

多级孔 Pt-3Ni/HZ-75-y 催化剂对木质素衍生物的加氢脱氧活性评价在 50 mL 高压不锈钢反应釜中进行。选取愈创木酚和二苯并咪唑二元混合物作为木质素衍生物的模型化合物,采用癸烷作为溶剂配制反应原料。将称量好的催化剂和原料放入反应釜中密封,先通入氮气置换空气,然后用氢气置换 3 次,接着加热至 260℃ 进行反应,调节反应压力到 3 MPa,转速 800 r/min。达到设定条件后,每 30 min 收集 1 次反应产物进行分析,利用岛津 2010plus 气相色谱对样品进行分析,色谱柱为 HP-5MS。

反应物的转化率和产物选择性的计算式分别为:

$$X = (M_{in} - M_{out}) / M_{in} \quad (1)$$

$$Y = N_i / \sum N_i \quad (2)$$

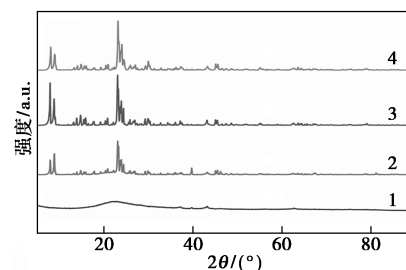
式中: X 为反应物的转化率; M_{in} 为原料中反应物的质量; M_{out} 为液体产物中原料的质量; Y 为产物选择性; N_i 和 $\sum N_i$ 分别为产物中某种加氢脱氧产物和总产物的质量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

不同孔分布的多级孔 ZSM-5 分子筛负载 Pt-Ni 双金属催化剂的 XRD 图如图 1 所示。从图 1 中可以看出, Pt-3Ni/HZ-75-0 催化剂呈现出无定形状态,说明在合成分子筛过程中没有加入 TPAOH 微孔模板剂,不能形成 ZSM-5 分子筛骨架,为无定型结构。而 Pt-3Ni/HZ-75-10、Pt-3Ni/HZ-75-15 和 Pt-3Ni/HZ-75-30 催化剂和 Pt-3Ni/HZ-75 一样均在 2θ 为 7~9° 和 23~25° 处显示出特征衍射峰,这是 MFI 骨架结构的特征峰^[26-27],表明成功合成了多级孔 ZSM-5 负载型催化剂。不同微孔模板剂添加量的催化剂的结晶度有所不同,这也表明微孔模板剂会影响分子筛合成。所有催化剂上没有观察到明显的 Pt 和 Ni 的衍射峰,表明活性金属在分子筛

中分散均匀。



1—Pt-3Ni/HZ-75-0; 2—Pt-3Ni/HZ-75-10;
3—Pt-3Ni/HZ-75-15; 4—Pt-3Ni/HZ-75-30

图 1 不同孔分布多级孔催化剂的 XRD 图

不同孔分布的多级孔 ZSM-5 分子筛的 SEM 和 TEM 图分别如图 2 和图 3 所示。由图 2 可知, HZ-75-0 分子筛由许多纳米小球堆集在一起,没有特定的形貌,这有利于形成晶间介孔。HZ-75-10、HZ-75-15 和 HZ-75-30 分子筛均显示出椭球形貌,并且随着微孔模板剂 TPAOH 引入量的不断增加,分子筛晶体颗粒逐渐减小,这是由于 TPOAC 的疏水性烷基链与 TPAOH 的相互作用增强造成的^[23]。而且其晶体形貌与 XRD 结果一致, HZ-75-10 的结晶度最差。由图 3 中可以看出, HZ-75-0 的 TEM 图确实是由纳米小球堆聚在一起。HZ-75-10、HZ-75-15 和 HZ-75-30 分子筛的 TEM 图像中也都观察到了椭球形貌。HZ-75-10 中明显看到介孔孔道,说明介孔分布含量高,这可提高催化剂的扩散性能。HZ-75-15 中看到椭球形貌外围有似“绒毛”的一圈,这会增加催化剂的比表面积,有利于反应物吸附。

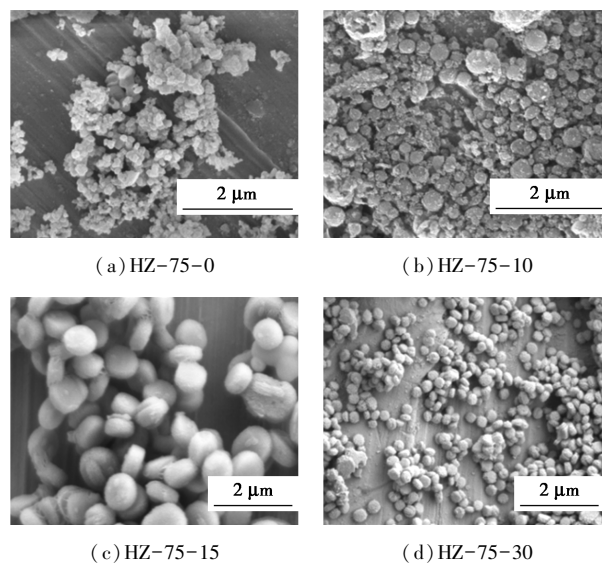


图 2 不同孔分布多级孔 ZSM-5 分子筛的 SEM 图

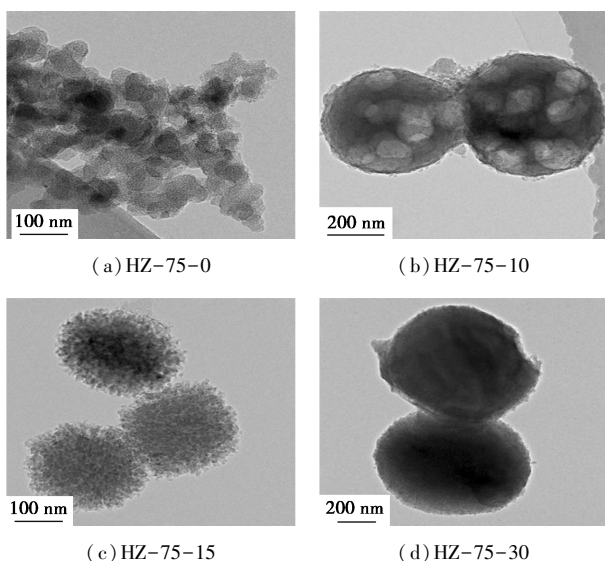
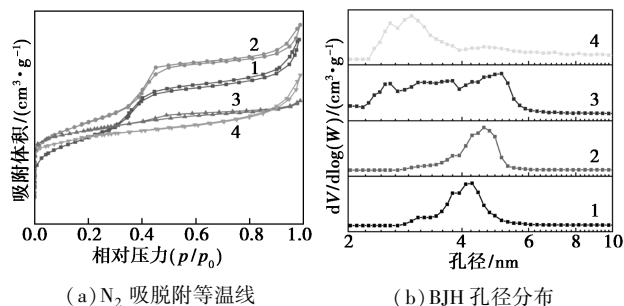


图 3 不同孔分布多级孔 ZSM-5 分子筛的 TEM 图

利用 N_2 物理吸脱附测试了不同孔分布催化剂的比表面积和孔结构性性质,结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,所有催化剂都具有 IV 型吸附脱附等温线。Pt-3Ni/HZ-75-0、Pt-3Ni/HZ-75-10 和 Pt-3Ni/HZ-75-15 在 p/p_0 为 0.5~0.9 时均显示出明显的闭合 H4 型磁滞回线,证明具有丰富的介孔。而 Pt-3Ni/HZ-75-30 的回滞曲线不明显,这是由于微孔模板剂质量分数太高导致介孔变少。从图 4 (b) 中可以看出,Pt-3Ni/HZ-75-10 和 Pt-3Ni/HZ-75-15 的介孔很丰富且孔径较大,而 Pt-3Ni/HZ-75-15 的孔径较小,原因是由于微孔模板剂质量分数高。比表面积和孔结构数据如表 1 所示。由表 1 中可以看出,Pt-3Ni/HZ-75-15 的表面积最大,有利于反应物吸附,这与 SEM 和 TEM 表征结果一致。Pt-3Ni/HZ-75-10 的外比表面积和介孔体积最大,因为其介孔最丰富,有利于反应物和产物扩散。Pt-3Ni/HZ-75-30 的介孔体积最小,会对反应物和产



1—Pt-3Ni/HZ-75-0; 2—Pt-3Ni/HZ-75-10;
3—Pt-3Ni/HZ-75-15; 4—Pt-3Ni/HZ-75-30

图 4 不同介孔率催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布

表 1 不同介孔率催化剂的比表面积和孔结构性性质

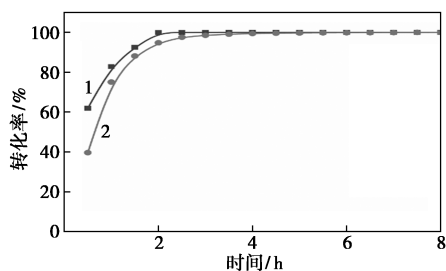
样品	$S_{BET}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$S_{meso./ext.}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{total}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$V_{meso.}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
Pt-3Ni/HZ-75-0	411.3	389.5	0.4582	0.4002
Pt-3Ni/HZ-75-10	502.5	412.1	0.5011	0.3981
Pt-3Ni/HZ-75-15	510.3	384.9	0.4935	0.3785
Pt-3Ni/HZ-75-30	505.8	314.9	0.3382	0.2102

注: S_{BET} 为 BET 比表面积, $S_{meso./ext.}$ 为介孔比表面积, V_{total} 为总孔容, $V_{meso.}$ 为介孔孔容。

物传质有一定的限制作用。 N_2 -BET 证明了 Pt-3Ni/HZ-75-0 是多孔材料,也可以促进反应进行。

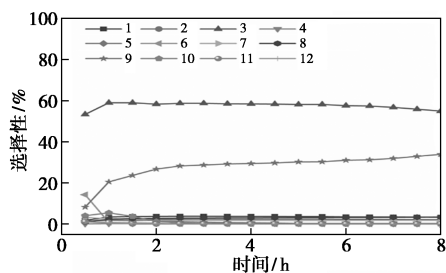
2.2 孔分布与催化活性的关系

不同孔分布的多级孔 Pt-Ni 双金属催化剂在 260℃ 和 3 MPa 下催化二苯并呋喃和愈创木酚二元混合物加氢脱氧反应的结果如图 5 所示。由图 5 (a)、(c)、(e)、(g) 可知,在所有 Pt-Ni 催化剂上,二苯并呋喃和愈创木酚的转化率均随着时间延长不断增加。而在 Pt-3Ni/HZ-75-0、Pt-3Ni/HZ-75-10 和 Pt-3Ni/HZ-75-15 催化剂上二元混合物的转化速率明显高于 Pt-3Ni/HZ-75-30,且初始转化率也高,说明高介孔含量促进了反应物传质,增大了与金属位和酸性位的可接近性,加快了转化速率。在所有催化剂上均出现了二元混合物反应竞争的现象,但在 Pt-3Ni/HZ-75-10 和 Pt-3Ni/HZ-75-15 上,二苯并呋喃转化的更快,在 2 h 时二苯并呋喃的转化率达到最大,说明介孔含量越高越有利于反应物转化。由图 5(b)、(d)、(f)、(h) 可知,主产物仍是环己烷和联环己烷。在前 1 h 内,Pt-3Ni/HZ-75-0、Pt-3Ni/HZ-75-10 和 Pt-3Ni/HZ-75-15 催化剂上环己烷的选择性缓慢增加,然后随时间不断延长,环己烷的选择性缓慢减少,联环己烷的选择性缓慢增加。Pt-3Ni/HZ-75-0 催化剂上先生成了环己烷,后面由于无定形结构和酸性较弱不利于发生偶联反应,因此联环己烷选择性并没有大幅度增加。Pt-3Ni/HZ-75-10 催化剂上介孔分布含量较高,但联环己烷选择性也没有比 Pt-3Ni/HZ-75 高,说明酸性对反应也有一定的影响,微孔含量少,可接触到的孔口酸少,也不利于协同作用生成联环己烷。而在 Pt-3Ni/HZ-75-30 催化剂上,初始时环己烷选择性最大,之后逐渐减少,这是由于在此催化剂上初始微孔酸更多,使愈创木酚迅速转化生成环己烷,而后由于介孔含量少被堵塞部分,从而影响了产物扩散,使之发生偶联反应生成了联环己烷,但毕竟其介孔

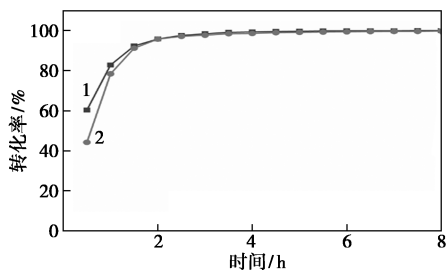


1—GUA;2—DBF

(a) Pt-3Ni/HZ-75-0 转化率

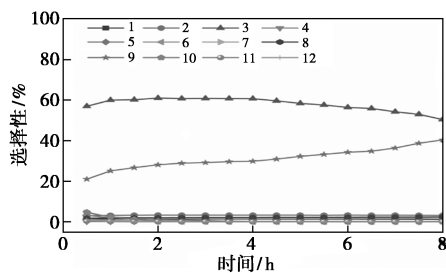
1—CP;2—MCP;3—CH;4—MCP;5—CYC;6—ASE;7—IS-CH;
8—ISO-BCH;9—BCH;10—CHB;11—2-CCH;12—CHPOH

(b) Pt-3Ni/HZ-75-0 产物选择性

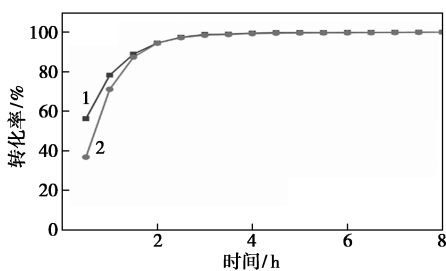


1—GUA;2—DBF

(c) Pt-3Ni/HZ-75-10 转化率

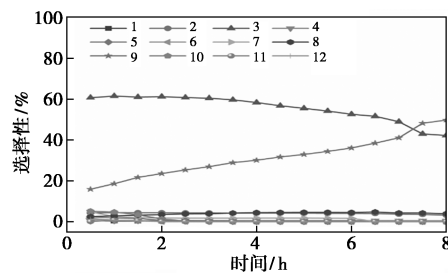
1—CP;2—MCP;3—CH;4—MCP;5—CYC;6—ASE;7—IS-CH;
8—ISO-BCH;9—BCH;10—CHB;11—2-CCH;12—CHPOH

(d) Pt-3Ni/HZ-75-10 产物选择性

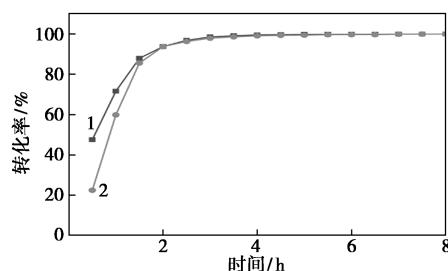


1—GUA;2—DBF

(e) Pt-3Ni/HZ-75-15 转化率

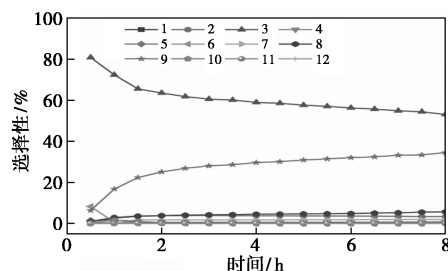
1—CP;2—MCP;3—CH;4—MCP;5—CYC;6—ASE;7—IS-CH;
8—ISO-BCH;9—BCH;10—CHB;11—2-CCH;12—CHPOH

(f) Pt-3Ni/HZ-75-15 产物选择性



1—GUA;2—DBF

(g) Pt-3Ni/HZ-75-30 转化率

1—CP;2—MCP;3—CH;4—MCP;5—CYC;6—ASE;7—IS-CH;
8—ISO-BCH;9—BCH;10—CHB;11—2-CCH;12—CHPOH

(h) Pt-3Ni/HZ-75-30 产物选择性

图5 不同孔分布多级孔催化剂对二元模型化合物的转化率和产物选择性的影响

注:CP为环戊烷,MCP为甲基环戊烷,CH为环己烷,MCH为甲基环己烷,CYC为环己酮,ASE为苯甲醚,IS-CH为异丁基环己烷,ISO-BCH为环戊基甲基环己烷,BCH为联环己烷,CHB为苯基环己烷,2-CCH为2-环己基环己酮,CHPOH为2-环己基苯酚。

分布比 Pt-3Ni/HZ-75-15 催化剂少,所以联环己烷的选择性在 8 h 时也没有超过 49.9%。

为了更直观地比较不同微、介孔分布的 Pt-Ni 双金属催化剂上环己烷和联环己烷的选择性变化趋势,比较了不同催化剂在 260°C 和 3 MPa 的反应条件下,反应 8 h 后的主产物选择性如表 2 所示。从表 2 中可以看出,环己烷的选择性随微孔模板剂质量分数的增加先降低后升高,同样地,联环己烷的选择性先增加后减少,在微孔模板剂和介孔模板剂的摩尔比为 15 : 5 时,联环己烷选择性最大达到

49.9%,说明介孔分布对产物选择性有影响,没有加入微孔模板剂时,先生成了环己烷,后面由于无定形结构和酸性较弱不利于发生偶联反应,因此联环己烷选择性并没有大幅度增加。Pt-3Ni/HZ-75-10 催化剂上介孔分布较高,表明酸性对反应也有一定的影响,微孔较少,可接触到的孔口酸少,也不利于协同作用生成联环己烷。Pt-3Ni/HZ-75-30 催化剂上介孔少,部分限制了产物扩散,也不利于发生偶联反应生成联环己烷。因此,Pt-3Ni/HZ-75-15 催化剂由于良好的微介孔分布和适量的酸性,有利于在介孔中与酸性的协同作用发生偶联反应生成联环己烷。

表 2 不同 Pt-Ni 催化剂上环己烷和联环己烷选择性

样品	环己烷的选择性/%	联环己烷的选择性/%
Pt-3Ni/HZ-75-0	54.95	33.92
Pt-3Ni/HZ-75-10	50.44	40.42
Pt-3Ni/HZ-75-15	42.20	49.75
Pt-3Ni/HZ-75	43.59	45.89
Pt-3Ni/HZ-75-30	53.08	34.55

3 结论

通过改变微、介孔模板剂的摩尔比合成了具有不同孔分布的多级孔 ZSM-5 分子筛载体,采用等体积共浸渍法制备了系列双金属 Pt-Ni 催化剂,以木质素模型化合物二苯并呋喃和愈创木酚的二元混合物作为反应原料,评价了系列催化剂的加氢脱氧活性。微孔模板剂(TPAOH)的加入量对分子筛形貌有影响。不加 TPAOH 时,分子筛呈现出无定形形貌。随 TPAOH 加入量增加,催化剂结晶度逐渐提高,呈现椭球形貌。不同孔分布的催化剂对反应产物选择性有影响,介孔体积越大,越有利于反应物和产物扩散,引入的 Ni 与介孔酸性位的协同作用可促进偶联反应生成联环己烷。当微孔模板剂和介孔模板剂的摩尔比为 15:5 时,由于良好的微介孔分布和适量的酸性,在 Pt-3Ni/HZ-75-15 催化剂上获得了最高的联环己烷的选择性 49.9%。

参考文献

[1] Bharath G, Rambabu K, Hai A, *et al.* Catalytic hydrodeoxygenation of biomass-derived pyrolysis oil over alloyed bimetallic Ni₃Fe nanocatalyst for high-grade biofuel production [J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 213: 112859.

[2] Kumar R, Strezov V. Thermochemical production of bio-oil: A review of downstream processing technologies for bio-oil upgrading, pro-

duction of hydrogen and high value-added products [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 135: 110152.

- [3] Ennaert T, Van Aelst J, Dijkmans J, *et al.* Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(3): 584-611.
- [4] Li C, Zhao X, Wang A, *et al.* Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(21): 11559-11624.
- [5] Moore R H, Thornhill K L, Weinzierl B, *et al.* Biofuel blending reduces particle emissions from aircraft engines at cruise conditions [J]. *Nature*, 2017, 543(7645): 411-415.
- [6] Luo Z, Kong J, Ma B, *et al.* Liquefaction and hydrodeoxygenation of polymeric lignin using a hierarchical Ni microreactor catalyst [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(5): 2158-2166.
- [7] Oh S, Lee J H, Choi J W. Hydrodeoxygenation of crude bio-oil with various metal catalysts in a continuous-flow reactor and evaluation of emulsion properties of upgraded bio-oil with petroleum fuel [J]. *Renewable Energy*, 2020, 160: 1160-1167.
- [8] Auersvald M, Shumeiko B, Vrtiška D, *et al.* Hydrotreatment of straw bio-oil from ablative fast pyrolysis to produce suitable refinery intermediates [J]. *Fuel*, 2019, 238: 98-110.
- [9] Li B, Li L, Zhao C. A highly stable Ru/LaCO₃OH catalyst consisting of support-coated Ru nanoparticles in aqueous-phase hydrogenolysis reactions [J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(22): 5412-5421.
- [10] Jiao J, Murakami K, Itami K. Catalytic methods for aromatic C-H amination: An ideal strategy for nitrogen-based functional molecules [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(2): 610-633.
- [11] Jin Z, Yi X, Wang L, *et al.* Metal-acid interfaces enveloped in zeolite crystals for cascade biomass hydrodeoxygenation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 560-568.
- [12] Zhang X, Wang K, Chen J, *et al.* Mild hydrogenation of bio-oil and its derived phenolic monomers over Pt-Ni bimetal-based catalysts [J]. *Applied Energy*, 2020, 275: 115154.
- [13] Yan P, 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.
- [14] Ballesteros-Plata D, Infantes-Molina A, Rodríguez-Castellón E. Study of bifunctionality of Pt/SBA-15 catalysts for HDO of Dibenzofuran reaction: Addition of Mo or use of an acidic support [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 580: 93-101.
- [15] Ambursa M M, Voon L H, Ching J J, *et al.* Catalytic hydrodeoxygenation of dibenzofuran to fuel graded molecule over mesoporous supported bimetallic catalysts [J]. *Fuel*, 2019, 236: 236-243.
- [16] Rodríguez-Aguado E, Infantes-Molina A, Cecilia J A, *et al.* Co_xP_y catalysts in HDO of phenol and dibenzofuran: Effect of P content [J]. *Topics in Catalysis*, 2017, 60(15): 1094-1107.
- [17] Zhao Y P, Wu F P, Song Q L, *et al.* Hydrodeoxygenation of lignin model compounds to alkanes over Pd-Ni/HZSM-5 catalysts [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(3): 899-910.

(下转第 223 页)

一系列 Mn/Al-SBA-16 和 Co/Al-SBA-16 催化剂。利用 XRD、N₂ 吸附-脱附、TEM 等对催化剂的物化性质进行表征。以甲苯、乙酸甲酯、乙醇为催化燃烧对象,考察 Mn 或 Co 质量分数对催化活性的影响,研究发现,较低元素质量分数的 Mn 或 Co 引入对分子筛的孔结构没有造成破坏, Mn 引入后主要以 MnO₂ 和 Mn₂O₃ 的形式负载在分子筛的孔道中,而 Co 主要以 Co₃O₄ 的形式存在。当 Mn 或 Co 的元素质量分数为 8% 时,催化剂的性能最佳。甲苯体积分数为 2 000 μL/L、乙酸甲酯体积分数为 10 000 μL/L、乙醇体积分数为 6 000 μL/L、处理空速为 20 000 h⁻¹ 时,8% Mn/Al-SBA-16 和 8% Co/Al-SBA-16 能够分别将甲苯的 T₉₀ 降低至 340℃ 和 343℃,将乙酸甲酯的 T₉₀ 降低至 313℃ 和 320℃,将乙醇的 T₉₀ 降低至 236℃ 和 222℃。

参考文献

- [1] 田洁,刘宝友.VOCs 治理技术分析 & 研究进展[J].现代化工,2020,40(4):30-35.
- [2] 牛茜,李兵,徐校良,等.催化燃烧法处理挥发性有机化合物研究进展[J].现代化工,2013(11):19-23.
- [3] Boycheva S, Zgureva D, Vaclavikova M, et al. Studies on non-modified and copper-modified coal ash zeolites as heterogeneous catalysts for VOCs oxidation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 361:374-382.
- [4] Qiao P, Xu S, Zhang D, et al. Sub-10 nm Au-Pt-Pd alloy trimetallic nanoparticles with a high oxidation-resistant property as efficient and durable VOC oxidation catalysts[J]. Chemical Communications, 2014, 50(79):11713-11716.
- [5] Zuo S, Sun X, Lv N, et al. Rare earth-modified kaolin/NaY-supported Pd-Pt bimetallic catalyst for the catalytic combustion of benzene[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(15):11988-11996.
- [6] Li S, Wang H, Li W, et al. Effect of Cu substitution on promoted benzene oxidation over porous CuCo-based catalysts derived from layered double hydroxide with resistance of water vapor[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 166-167:260-269.
- [7] Rooke J C, Barakat T, Finol M F, et al. Influence of hierarchically porous niobium doped TiO₂ supports in the total catalytic oxidation of model VOCs over noble metal nanoparticles[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 142-143:149-160.
- [8] Zhang X, Zhang F, Chan K Y, et al. The synthesis of large mesopores alumina by microemulsion templating, their characterization and properties as catalyst support[J]. Materials Letters, 2004, 58(22-23):2872-2877.
- [9] 马晶, 强亮生, 薛娟琴. 改性 SBA-15 介孔分子筛的催化研究进展[J]. 现代化工, 2012, 32(1):9-13.
- [10] Zhang Y, Zhang L, Deng J, et al. Synthesis, characterization, and catalytic properties of MnO_x/SBA-16 for toluene oxidation[J]. Materials Science and Energy Engineering, 2015, 5:154-167.
- [11] Li G, Wang B D, Sun Q, et al. Adsorption of lead ion on amino-functionalized fly-ash-based SBA-15 mesoporous molecular sieves prepared via two-step hydrothermal method[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 252:405-415.
- [12] Bing G, Lin X, Yuan Z. Natural clay attapulgite as the raw material for synthesis of Al/Ti/Mg-containing mesoporous silicates with cubic, 3D hexagonal, and lamellar mesostructures[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2018, 85(3):638-646. ■
- [13] Yan X, Liu B, Huang J, et al. Dual template preparation of MFI zeolites with tuning catalytic properties in alkylation of mesitylene with benzyl alcohol[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(8):2924-2932.
- [14] Wang S, Tian R, He B, et al. The success of dual-functional templating for synthesizing hierarchical analcime zeolite[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2019, 33:1-4.
- [15] Niu X, Li X, Yuan G, et al. Hollow hierarchical silicalite-1 zeolite encapsulated PtNi bimetal for selective hydroconversion of methyl stearate into aviation fuel range alkanes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(18):8601-8611.
- [16] Wang Y, Huang H, Baxter N C, et al. Guaiacol hydrodeoxygenation over Pd catalyst with mesoporous ZSM-5 support synthesized by solid-state crystallization[J]. Catalysis Today, 2020, 358:60-67.
- [17] Li H, He S, Ma K, et al. Micro-mesoporous composite molecular sieves H-ZSM-5/MCM-41 for methanol dehydration to dimethyl ether; Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio in H-ZSM-5[J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 450:152-159. ■
- [18] Szczyglewska P, Feliczak-Guzik A, Nowak I A support effect on the hydrodeoxygenation reaction of anisole by ruthenium catalysts[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 293:109771.
- [19] Yan P, Mensah J, Adesina A, et al. Highly-dispersed Ni on BEA catalyst prepared by ion-exchange-deposition-precipitation for improved hydrodeoxygenation activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 267:118690.
- [20] Chen L, Li H, Fu J, et al. Catalytic hydroprocessing of fatty acid methyl esters to renewable alkane fuels over Ni/HZSM-5 catalyst[J]. Catalysis Today, 2016, 259:266-276.
- [21] Li X, Niu X, Wang Q. Study on hydrodeoxygenation performance of hierarchical Pt-Ni/ZSM-5 for lignin derivatives[J]. CIESC Journal, 2021, 72(5):2626-2637.
- [22] Li X, Niu X, Zhu S, et al. Highly selective hydrodeoxygenation of dibenzofuran into bicyclohexane over hierarchical Pt/ZSM-5 catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(7):2838-2848.

(上接第 218 页)