

# 氟化铵对 CoMoS/ZrO<sub>2</sub> 催化 4-甲基酚 加氢脱氧性能的影响

李志勤, 任泉雄, 李宗轩, 邱泽刚\*  
(西安石油大学, 陕西 西安 710065)

**摘要:**芳环直接加氢脱氧(DDO)制芳烃是低价值酚类高值利用的重要途径,而 CoMoS/ZrO<sub>2</sub> 可促进酚类 DDO 反应。利用不同制备方法和引入 NH<sub>4</sub>F 来调节 CoMoS/ZrO<sub>2</sub> 的结构和性质。结果表明,引入 NH<sub>4</sub>F 并通过 F<sup>-</sup>、Zr<sup>4+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 协同作用,可诱导催化剂形貌有序变化,提高 m-ZrO<sub>2</sub>(单斜相)结晶度和表面 Co、Mo 质量分数,使颗粒变均匀、孔分布集中。F<sup>-</sup> 与 Zr<sup>4+</sup> 摩尔比为 1.3 时,CoMoS/ZrO<sub>2</sub> 为均匀规则梭状颗粒且表面平滑,具有较高结晶度、活性组分质量分数和适宜孔分布,使 4-甲基酚转化率高达 99.7%,甲苯选择性高达 92.4%。

**关键词:**酚;加氢脱氧;水热法;二氧化锆;CoMo;氟化铵

**中图分类号:**TQ032

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2022)10-0135-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.10.026

## Effect of ammonium fluoride on performance of CoMoS/ZrO<sub>2</sub> in catalyzing hydrodeoxygenation of 4-methylphenol

Li Zhi-qin, REN Xiao-xiong, LI Zong-xuan, QIU Ze-gang\*  
(Xi'an Shiyu University, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Direct hydrodeoxygenation (DDO) of aromatic ring to aromatics is an important way for high-value utilization of low-value phenols. CoMoS/ZrO<sub>2</sub> can promote the DDO reaction of phenols. The structure and properties of CoMoS/ZrO<sub>2</sub> are regulated by means of different preparation methods and the addition of ammonium fluoride. It is indicated that the addition of ammonium fluoride together with the synergistic effect among F<sup>-</sup>, Zr<sup>4+</sup> and OH<sup>-</sup> can induce the morphology of catalyst to change orderly, which improves the crystallinity of m-ZrO<sub>2</sub> (monoclinic phase) and the contents of Co and Mo on the catalyst surface. Furthermore, the particles of catalyst become uniform and the pore distribution becomes more concentrated. As the molar ratio of F<sup>-</sup> to Zr<sup>4+</sup> is 1.3, CoMoS/ZrO<sub>2</sub> appears as uniform and regular shuttle particles, and has smooth surface, high crystallinity, high active component content and suitable pore distribution, over which the conversion of 4-methylphenol can reach as high as 99.7% and the selectivity of toluene achieves as high as 92.4%.

**Key words:** phenols; hydrodeoxygenation; hydrothermal method; zirconium dioxide; CoMo; ammonium fluoride

高级酚及其衍生化合物是重要的化工原料,广泛应用于香料、塑料、染料、医药及化工等领域<sup>[1]</sup>。加氢脱氧(HDO)是高级酚转化的重要途径,可分为直接加氢脱氧(DDO)和先苯环加氢再脱氧(HYD)两种途径, HYD 涉及的反应网络较为复杂且破坏了芳环结构,而 DDO 可以保留芳环<sup>[2-4]</sup>。酚类 HDO 反应要求催化剂具有转移氢和氧的能力,催化剂活性组分可转移氢,而载体可储氧及转移氧。酚类 HDO 反应的催化剂包括金属催化剂和过渡金属氧化物、硫化物、碳化物、氮化物、磷化物等<sup>[5-6]</sup>,其中钴钼催化剂性能优良,钴和钼可形成 Co-Mo-S 和 Co-Mo-O 活性相<sup>[7-9]</sup>,具有一定的促进酚类加氢反

应中 DDO 途径的能力<sup>[10]</sup>。ZrO<sub>2</sub> 作载体具有较高的促进酚类 HDO 反应的潜力<sup>[11-13]</sup>。Bie 等<sup>[14]</sup>的 Rh/ZrO<sub>2</sub>、Pt/ZrO<sub>2</sub> 和 (Rh-Pt)/ZrO<sub>2</sub> 具有较高的庚酸甲酯 HDO 反应活性。Bui 等<sup>[15]</sup>发现 2-甲氧基苯酚 HDO 中 CoMo/ZrO<sub>2</sub> 具有更高的加氢脱氧活性和对 DDO 产物的选择性。Gutierrez 等<sup>[16]</sup>对比了 CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 (Rh、Pt、Pd)/ZrO<sub>2</sub> 催化剂 2-甲氧基苯酚 HDO, ZrO<sub>2</sub> 负载贵金属催化剂的脱氧活性要高于传统 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载催化剂,而贵金属更有利于 HYD 途径。

ZrO<sub>2</sub> 结构和性质受制备方法和制备条件影响非常显著, ZrO<sub>2</sub> 的制备方法包括水热法、辅助水热

收稿日期:2021-11-11;修回日期:2022-07-30

基金项目:国家自然科学基金(21878243);陕西省重点研发计划(2022GY-153);省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室开放课题(2022-K50)

作者简介:李志勤(1980-),女,硕士,讲师,研究方向为能源催化, lizhiqin@xsyu.edu.cn;邱泽刚(1981-),男,博士,教授,研究方向为能源化工, 通讯联系人, qiuzeqiang@xsyu.edu.cn。

法、溶胶-凝胶法、共沉淀法等<sup>[17-19]</sup>。传统水热法存在合成过程不可控、产物易聚集等缺点,可在传统水热法的基础上加辅助剂来调节改善。因此,本文以  $\text{NH}_4\text{F}$  为辅助剂调节  $\text{ZrO}_2$  载体的分散性、稳定性、形貌和性质,进而改善  $\text{CoMoS}/\text{ZrO}_2$  催化剂 4-甲基酚的加氢脱氧性能,为发展烷基酚直接加氢脱氧催化剂提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

**溶胶-凝胶法制  $\text{ZrO}_2$ :**按  $\text{ZrO}_2$ 、聚乙二醇、 $\text{H}_2\text{O}$  摩尔比为 1:1:100,将 0.4 mol 的聚乙二醇溶于蒸馏水,加入 1.0 mol/L 的  $\text{ZrOCl}_2$  水溶液,125℃ 下搅拌 3 h,再过滤洗涤,滤饼于 60℃ 干燥 6 h、500℃ 煅烧 4 h 得到  $\text{ZrO}_2$ 。然后称取适量硝酸钴、钼酸铵等体积饱和浸渍  $\text{ZrO}_2$ ,再常温浸渍硫代硫酸铵静置 4 h,经 90℃ 烘干得到的催化剂记为 CM-Zr-R。

**沉淀法制  $\text{ZrO}_2$ :**将 0.6 mol/L 的  $\text{ZrCl}_4$  用氨水沉淀至 pH=10,静置 24 h 后过滤洗涤,滤饼于 120℃ 干燥 24 h、500℃ 煅烧 4 h 得到  $\text{ZrO}_2$ 。负载 CoMo、预硫化得到的催化剂记为 CM-Zr-C。

**水热法制  $\text{ZrO}_2$ :**将尿素和  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  溶于 80 mL 去离子水中 [ $\text{Zr}^{4+}$  浓度为 0.4 mol/L,  $n$ (尿素): $n$ (锆)=10:1],搅拌 1 h 后将溶液放入高压釜中,于 180℃ 热处理 24 h,再过滤洗涤,滤饼经 120℃ 干燥 12 h、500℃ 煅烧 4 h 得到  $\text{ZrO}_2$ 。负载 CoMo、预硫化得到的催化剂记为 CM-Zr-S。

**$\text{NH}_4\text{F}$  辅助水热法制  $\text{ZrO}_2$ :**分别按照  $\text{F}^-$  与  $\text{Zr}^{4+}$  摩尔比为 0.5、1.0、1.3、1.6、2.0,将  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶于 20 mL 蒸馏水中,与 30 mL 的  $\text{NH}_4\text{F}$  水溶液和 30 mL 的尿素水溶液充分混合,混合液于 40℃ 处理 1 h 后转移到高压釜中,于 105℃ 反应 24 h,再过滤洗涤,滤饼于 105℃ 干燥过夜、500℃ 煅烧 4 h 得到不同的  $\text{ZrO}_2$ 。负载 CoMo、预硫化得到的系列催化剂分别标记为 CM-Zr- $n_{0.5}$ 、CM-Zr- $n_{1.0}$ 、CM-Zr- $n_{1.3}$ 、CM-Zr- $n_{1.6}$  和 CM-Zr- $n_{2.0}$ 。

### 1.2 催化剂的表征

利用日本岛津 XRD 6000 型 X 射线衍射仪进行 XRD 分析,  $\text{CuK}\alpha$  光源 ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ),扫描速度为 10°/min,步长为 0.02。利用 Thermo Scientific 的 K-Alpha 型 X 射线光电谱分析仪进行 XPS 分析。激发源为 Al  $\text{K}\alpha$  射线,束斑 400  $\mu\text{m}$ ,工作室真空度优于  $5.0 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ ,工作电压为 15 kV,灯丝电流为 15 mA。以  $\text{C}1\text{s} = 284.80 \text{ eV}$  校正结合能。利用

ZEISS 公司的 Sigma 500 场发射扫描电镜对催化剂样品进行扫描。利用 Micromeritics 公司的 2020 HD88 型自动吸附仪测定样品比表面积及孔结构,100℃ 烘干样品后冷却至室温,转移至样品管,先在 300℃ 下预处理 3 h,液氮冷却至 -195℃,进行  $\text{N}_2$  吸附脱附。

### 1.3 催化剂的评价

以 4-甲基酚为反应物,用不锈钢高压反应釜进行催化剂反应性能评价,  $\text{CoMoS}/\text{ZrO}_2$  催化剂质量为 0.1 g。催化剂使用前先在反应釜内于氢压 3.0 MPa、300℃ 下活化 1 h,然后分别称取 1 g 4-甲基酚和 25 mL 正十六烷加入反应釜,检查气密性后,通入一定压力氮气对釜内气体进行 3 次置换,再用氢气置换釜内氮气,而后以 10℃/min 的速率升温至 300℃,并调节转速至 600 r/min 进行反应,反应 4 h 后冷却至室温,滤出催化剂得到反应液。利用福立公司气相色谱仪 (GC 9790Plus),以正癸烷为内标物对反应液进行定量分析。色谱条件为:氢火焰离子化检测器 (FID),毛细管柱 (KB-5 型) 柱长 50 m、管径 0.32 mm、涂层厚度为 0.25  $\mu\text{m}$ 。4-甲基酚转化率和产物选择性计算式为:

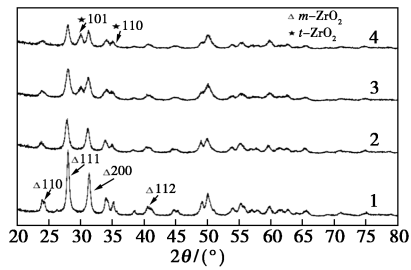
$$4\text{-甲基酚转化率} = \frac{\text{已转化 4-甲基酚物质的量}}{\text{初始 4-甲基酚物质的量}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{产物选择性} = \frac{\text{产物物质的量}}{\text{初始 4-甲基酚物质的量}} \times 100\% \quad (2)$$

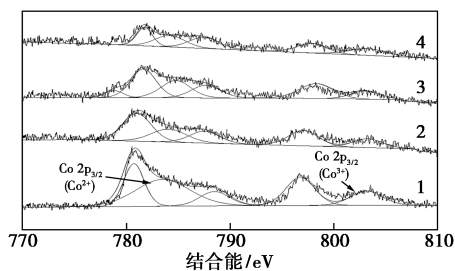
## 2 结果与讨论

### 2.1 氟化铵对 $\text{CoMoS}/\text{ZrO}_2$ 催化剂性质的影响

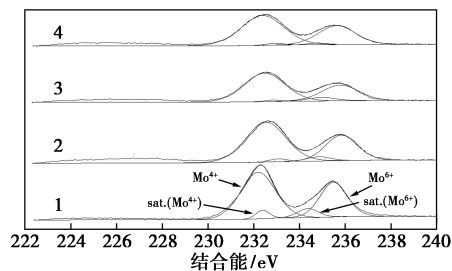
不同种  $\text{CoMoS}/\text{ZrO}_2$  的 XRD 分析如图 1 所示。由图 1 中可以看出,不同  $\text{CoMoS}/\text{ZrO}_2$  催化剂上均未发现活性组分 Co 或 Mo 的衍射峰,CM-Zr-S 和 CM-Zr- $n_{0.5}$  均在 24.4°、28.0°、31.4° 和 40.6° 等处出现明显的单斜相 m- $\text{ZrO}_2$  的衍射特征峰 (JCPDS 37-1484),分别归属于 m- $\text{ZrO}_2$  的 (110)、(111)、(200) 和 (112) 等晶面<sup>[20]</sup>,说明水热法制备的催化剂呈现单斜相,且  $\text{NH}_4\text{F}$  的辅助并未对晶相产生明显影响。但是,CM-Zr- $n_{0.5}$  衍射峰强度显著高于 CM-Zr-S,表明  $\text{NH}_4\text{F}$  的引入促进了 m- $\text{ZrO}_2$  的形成,使 m- $\text{ZrO}_2$  结晶度显著提高。溶胶-凝胶法、沉淀法制备的催化剂 CM-Zr-R 和 CM-Zr-C 除了具有 m- $\text{ZrO}_2$  的衍射特征峰外,还在 30.2° 出现明显的四方相 t- $\text{ZrO}_2$  的衍射特征峰,归属于 t- $\text{ZrO}_2$  的 (101) 晶面<sup>[21]</sup>,呈现出明显的混合晶相。

1—CM-Zr- $n_{0.5}$ ; 2—CM-Zr-S; 3—CM-Zr-C; 4—CM-Zr-R图 1 不同种 CoMoS/ZrO<sub>2</sub> 的 XRD 图

不同种 CoMoS/ZrO<sub>2</sub> 的 XPS 分析谱图如图 2 所示。由图 2(a) 中可见,各催化剂均在 781.5 eV 和 796.6 eV 出现 Co2p 的特征峰,说明不同方法制备的催化剂 Co 物种种类一致,而且 Co2p<sub>3/2</sub> 在 781.66 eV、Co2p<sub>1/2</sub> 在 797.03 eV 附近存在主峰,表明催化剂表面有 CoMoO<sub>4</sub> 物种的形成。另外,各催化剂表面 Co 物种含量有显著差异,其中 NH<sub>4</sub>F 辅助水热法 CM-Zr- $n_{0.5}$  催化剂的 Co 物种含量显著高于其余催化剂,表明 NH<sub>4</sub>F 的引入促进了活性组分在载体表面的负载。结合 XRD 的分析可知,催化剂表面上 Co 物种含量的变化趋势与 m-ZrO<sub>2</sub> 结晶度的变化一致,说明晶相应是影响表面活性组分含量的重要因素。从 Co2p 结合能看,CM-Zr- $n_{0.5}$  和 CM-Zr-S 出现向低的偏移,表明 Co 的化学环境发生改变,这是由于 ZrO<sub>2</sub> 晶相及结晶度的变化使得载体与表面 Co 之间的作用发生了变化。由图 2(b) 中可以看出,各催化剂均在 232.5 eV 和 236 eV 附近出现 Mo3d 特征峰,



(a) Co2p

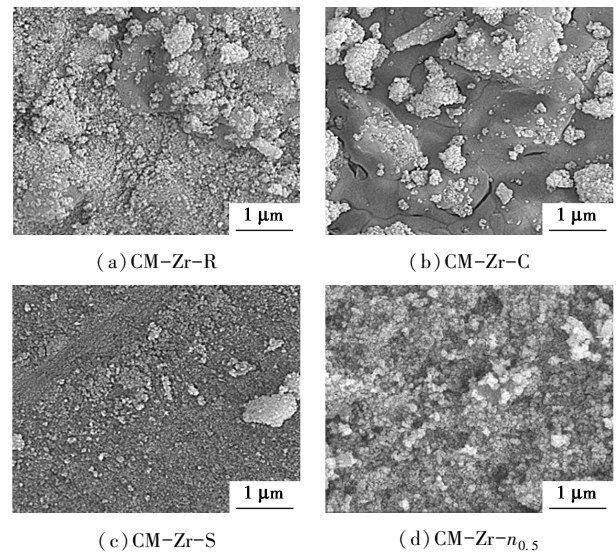


(b) Mo3d

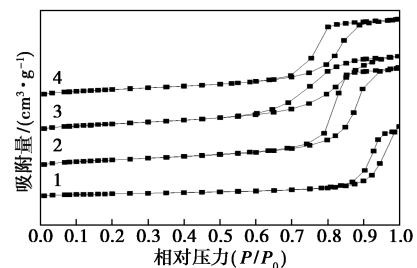
1—CM-Zr- $n_{0.5}$ ; 2—CM-Zr-S; 3—CM-Zr-C; 4—CM-Zr-R图 2 不同种 CoMoS/ZrO<sub>2</sub> 的 XPS 谱图

说明催化剂上 Mo 物种主要由 Mo<sup>4+</sup> 和 Mo<sup>6+</sup> 组成,而 Mo3d<sub>3/2</sub> 在 232.82 eV 出现 Mo<sup>4+</sup> 的主峰,说明有 MoO<sub>2</sub> 物种出现。在 235.99 eV 出现的特征峰主要源于 Mo<sup>6+</sup> 的形成,可对应于 CoMoO<sub>4</sub> 物种,在 231.6 eV 和 234.73 eV 出现的卫星峰归因于 Mo<sup>4+</sup> 和 Mo<sup>6+</sup>。同样,各催化剂表面 Mo 物种含量的变化趋势与 m-ZrO<sub>2</sub> 结晶度的变化一致,表明 Mo 的化学环境也发生改变,但 Mo 物种含量变化幅度明显小于 Co 物种。

不同种 CoMoS/ZrO<sub>2</sub> 的 SEM 图如图 3 所示。由图 3(a)、3(b) 和 3(c) 可见,以溶胶-凝胶法、沉淀法和水热法制备的 CM-Zr-R、CM-Zr-C 和 CM-Zr-S 催化剂表面仅可观察到少量晶粒,颗粒大且不均匀,组分聚集比较严重、分散度差,这是焙烧过程中晶粒迁移聚集导致。而 NH<sub>4</sub>F 辅助水热法制备的 CM-Zr- $n_{0.5}$  催化剂上颗粒较小、较均匀、分散度较高,这是因为引入的 NH<sub>4</sub>F 参与了颗粒形成过程。

图 3 不同种 CoMoS/ZrO<sub>2</sub> 的 SEM 图

不同种 CoMoS/ZrO<sub>2</sub> 催化剂 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线如图 4 所示。由图 4 中可以看出,各催化剂吸附-

1—CM-Zr- $n_{0.5}$ ; 2—CM-Zr-S; 3—CM-Zr-C; 4—CM-Zr-R图 4 不同种 CoMoS/ZrO<sub>2</sub> 催化剂 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线

脱附等温线均存在明显的回滞环,属于IV型等温线。CM-Zr- $n_{0.5}$ 的回滞环最小,与其他催化剂有显著差异,表明其介孔分布较为集中。而CM-Zr-S的回滞环最大,显示其孔分布较弥散。

不同种 CoMoS/ZrO<sub>2</sub> 催化剂上 4-甲基酚加氢脱氧性能评价结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出,水热法 CM-Zr-S 和 NH<sub>4</sub>F 辅助水热法 CM-Zr- $n_{0.5}$  的 4-甲基酚转化率明显高于其他方法催化剂的转化率,而水热法制备的催化剂最显著的特征是主要由 m-ZrO<sub>2</sub> 构成,说明晶相对 CoMoS/ZrO<sub>2</sub> 的活性有显著影响。CM-Zr-R 和 CM-Zr-C 不仅具有混合晶相 m-ZrO<sub>2</sub> 和 t-ZrO<sub>2</sub>, 而且具有较低的表面 Co 和 Mo 含量、较差的表面颗粒分散及较弥散的孔分布,导致其活性相对低。NH<sub>4</sub>F 的引入使 CM-Zr- $n_{0.5}$  上 4-甲基酚转化率达 99.7%, 比 CM-Zr-S(97.0%) 高出 2.7%, 这是因为 NH<sub>4</sub>F 的引入提高了 m-ZrO<sub>2</sub> 结晶度, 提升了催化剂表面 Co、Mo 含量, 促进了表面颗粒的分散, 进而提高催化活性。另外, 引入 NH<sub>4</sub>F 的 CM-Zr- $n_{0.5}$  上甲苯选择性最高, 可达 91.3%, 比 CM-Zr-S(77.8%) 高出 13.5%。引入 NH<sub>4</sub>F 的催化剂具有更高的 m-ZrO<sub>2</sub> 结晶度和更集中的孔分布, 这是其对甲苯高选择性的原因。

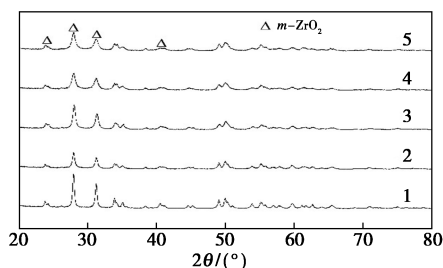
表 1 不同种 CoMoS/ZrO<sub>2</sub> 催化剂性能评价结果

催化剂	4-甲基酚 转化率/%	产物选择性/%		
		甲苯	甲基环己烷	其他
CM-Zr-R	71.2	86.2	13.0	0.8
CM-Zr-C	78.8	76.6	8.9	14.5
CM-Zr-S	97.0	77.8	16.4	5.8
CM-Zr- $n_{0.5}$	99.7	91.3	6.8	1.9

注:反应条件; $t=300^{\circ}\text{C}$ ,  $p=3.0\text{ MPa}$ ,  $T=4\text{ h}$ 。

## 2.2 F<sup>-</sup> 摩尔分数对 CoMoS/ZrO<sub>2</sub> 催化剂性质的影响

不同 F<sup>-</sup> 摩尔分数的 CoMoS/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 分析如图 5 所示。由图 5 中可以看出, 不同 F<sup>-</sup> 摩尔



1—CM-Zr- $n_{0.5}$ ; 2—CM-Zr- $n_{1.0}$ ; 3—CM-Zr- $n_{1.3}$ ;  
4—CM-Zr- $n_{1.6}$ ; 5—CM-Zr- $n_{2.0}$

图 5 不同 F<sup>-</sup> 摩尔分数的 CoMoS/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 图

分数的 CoMoS/ZrO<sub>2</sub> 催化剂均在 24.4、28.0、31.4° 和 40.6° 处出现单斜相 m-ZrO<sub>2</sub> 的衍射特征峰, 但未发现活性组分 Co 或 Mo 的衍射峰, 而且随着 F<sup>-</sup> 摩尔分数的增大, m-ZrO<sub>2</sub> 的结晶度呈现下降的趋势。

不同 F<sup>-</sup> 摩尔分数 CoMoS/ZrO<sub>2</sub> 的 SEM 图如图 6 所示, 结合图 3(d) 可知, 随着体系 F<sup>-</sup> 摩尔分数的增加, 催化剂形貌和颗粒大小发生显著变化。引入较低摩尔分数的 F<sup>-</sup> 时, 催化剂表面为不规则的颗粒; 当 F<sup>-</sup> 与 Zr<sup>4+</sup> 摩尔比增加为 1.3 时, 催化剂为均匀、表面平滑的梭状颗粒; 而随 F<sup>-</sup> 摩尔分数继续增加, 又变为形状不规则的较大颗粒。表明引入 F<sup>-</sup> 可诱导 ZrO<sub>2</sub> 形貌、颗粒有序变化, 并可在一定范围内进行调控, 此过程中引入的 F<sup>-</sup> 与 Zr<sup>4+</sup> 配合形成 ZrF<sub>x</sub><sup>(x-4)-</sup>, 然后与 OH<sup>-</sup> 反应形成片状 Zr(OH)<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub>, F<sup>-</sup> 同时逐渐诱导片状 Zr(OH)<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub> 晶体生长, 与 OH<sup>-</sup> 结合成为 Zr(OH)<sub>4</sub>, 经水热老化后最终形成表面光滑的梭状 ZrO<sub>2</sub> 晶体<sup>[20]</sup>。

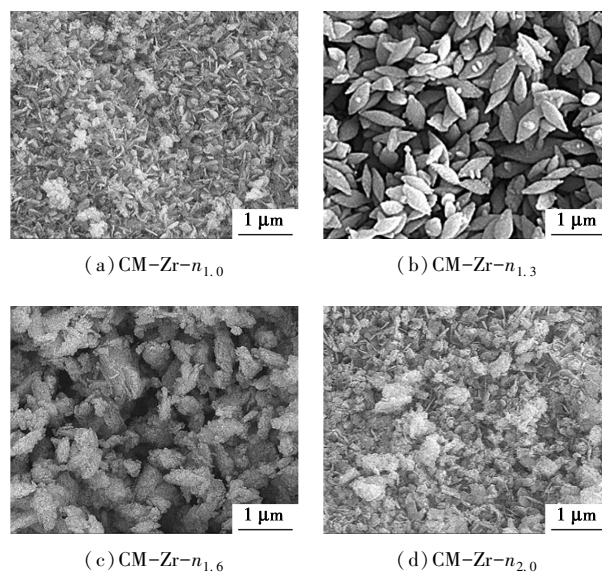
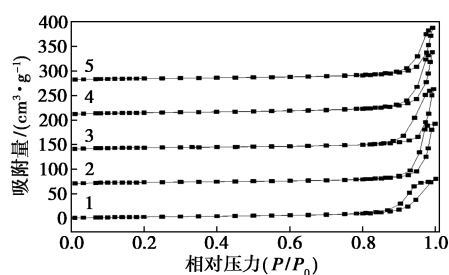


图 6 不同 F<sup>-</sup> 摩尔分数 CoMoS/ZrO<sub>2</sub> 的 SEM 图

不同 F<sup>-</sup> 摩尔分数 CoMoS/ZrO<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线如图 7 所示。由图 7 中可以看出, 随着 F<sup>-</sup> 摩尔分数的增加, 催化剂 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线中的回滞环变化较小, 说明 F<sup>-</sup> 浓度对孔分布的影响较小。当 F<sup>-</sup> 与 Zr<sup>4+</sup> 摩尔比为 1.3 时, 回滞环相对较大, 显示孔分布相对弥散, 这与其显著不同于其他催化剂的小颗粒的堆积有关。而且结合图 4 可知, 引入 NH<sub>4</sub>F 的催化剂的回滞环都小于其他方法催化剂, 表明 NH<sub>4</sub>F 有利于催化剂孔分布相对集中。

不同 F<sup>-</sup> 摩尔分数 CoMoS/ZrO<sub>2</sub> 催化剂上 4-甲



1—CM-Zr- $n_{0.5}$ ; 2—CM-Zr- $n_{1.0}$ ; 3—CM-Zr- $n_{1.3}$ ;  
4—CM-Zr- $n_{1.6}$ ; 5—CM-Zr- $n_{2.0}$

图7 不同F<sup>-</sup>摩尔分数CoMoS/ZrO<sub>2</sub>的  
N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线

基酚加氢脱氧性能评价结果如表2所示。结合表1可见,所有引入NH<sub>4</sub>F的催化剂上4-甲基酚转化率和甲苯选择性都高于不加NH<sub>4</sub>F的CM-Zr-S。随着F<sup>-</sup>摩尔分数的增加,4-甲基酚转化率和甲苯选择性呈先增加而后减小的趋势。当F<sup>-</sup>与Zr<sup>4+</sup>摩尔比为0.5~1.3时,4-甲基酚转化率均为99%;当F<sup>-</sup>与Zr<sup>4+</sup>摩尔比为1.3时催化剂性能最佳,4-甲基酚转化率高达99.7%,甲苯选择性高达92.4%,这归因于CM-Zr- $n_{1.3}$ 呈现尺寸小且均匀的梭状颗粒。当F<sup>-</sup>与Zr<sup>4+</sup>摩尔比为1.6和2.0时,4-甲基酚转化率略有下降,这是因为CM-Zr- $n_{1.6}$ 和CM-Zr- $n_{2.0}$ 的颗粒尺寸相对较大导致催化剂活性略下降。

表2 不同F<sup>-</sup>摩尔浓度CoMoS/ZrO<sub>2</sub>催化剂性能  
评价结果

催化剂	4-甲基酚 转化率/%	产物选择性/%		
		甲苯	甲基环己烷	其他
CM-Zr- $n_{0.5}$	99.7	91.3	6.8	1.9
CM-Zr- $n_{1.0}$	99.7	92.2	7.1	0.7
CM-Zr- $n_{1.3}$	99.7	92.4	7.5	0.1
CM-Zr- $n_{1.6}$	98.8	93.2	6.4	0.4
CM-Zr- $n_{2.0}$	98.8	92.2	5.5	2.3

注:反应条件; $t=300^{\circ}\text{C}$ , $p=3.0\text{ MPa}$ , $T=4\text{ h}$ 。

### 3 结论

NH<sub>4</sub>F的引入显著提升了CoMoS/ZrO<sub>2</sub>在4-甲基酚加氢反应中的活性和选择性,适宜摩尔分数F<sup>-</sup>改性可提高催化剂的m-ZrO<sub>2</sub>结晶度、表面CoMo含量,形成较均匀规则的颗粒,进而使4-甲基酚基本完全转化,且甲苯选择性高达92.4%。引入NH<sub>4</sub>F实现了高结晶度纯相m-ZrO<sub>2</sub>(单斜相)的合成,诱导催化剂形貌有序变化,进而实现对CoMoS/ZrO<sub>2</sub>

催化剂表面原子含量和化学环境、颗粒均匀度、孔分布的调节。这为定向构筑可使酚类保留芳环加氢脱氧(HDO)的催化剂提供理论依据。

### 参考文献

- [1] Liao Y H, Halluin M, Makshina E V, *et al.* Shape selectivity vapor-phase conversion of lignin-derived 4-ethylphenol to phenol and ethylene over acidic aluminosilicates: Impact of acid properties and pore constraint [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 234: 117-129.
- [2] Zhang J H, Sun J M, Wang Y. Recent advances in the selective catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived oxygenates to arenes [J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(4): 1072-1098.
- [3] 邱泽刚, 刘伟伟, 尹婵娟, 等. 4-甲基酚在硫化态CoMo/ZrO<sub>2</sub>催化剂上C—O键选择性断裂研究 [J]. *现代化工*, 2020, 40(8): 88-92.
- [4] Souza P D, Rabelo-Neto R C, Borges L P, *et al.* Hydrodeoxygenation of phenol over Pd catalysts. Effect of support on reaction mechanism and catalyst deactivation [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(3): 2058-2073.
- [5] 邱泽刚, 尹婵娟, 李志勤, 等. 酚类加氢脱氧催化剂研究进展 [J]. *化工进展*, 2019, 38(8): 3658-3669.
- [6] Qiu Z G, Wang Y, Di Y L, *et al.* One-step conversion of lignin-derived alkylphenols to light arenes by co-breaking of C—O and C—C bonds [J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46: 2710.
- [7] Li G R, Li W, Zhang M H, *et al.* Morphology and hydrodesulfurization activity of CoMo sulfide supported on amorphous ZrO<sub>2</sub> nanoparticles combined with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *Applied Catalysis A General*, 2004, 273(1-2): 233-238.
- [8] Ishutenko D, Anashkin Y, Nikulshin P. The effect of carrier in KCo-MoS-supported catalysts for hydro-upgrading of model FCC gasoline [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 259: 118041.
- [9] Li Z Q, Wang Y, Yin C J, *et al.* Selective breaking of C—O bonds in hydrodeoxygenation of 4-methylphenol over CoMoS/ZrO<sub>2</sub> [J]. *Journal of Fuel Chemistry Technology*, 2021, 49(4): 522-528.
- [10] Zhang X H, Tang J J, Zhang Q, *et al.* Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds into aromatic hydrocarbons under low hydrogen pressure using molybdenum oxide as catalyst [J]. *Catalysis Today*, 2019, 319(1): 41-47.
- [11] Brunet S, Lebeau B, Naboulsi I, *et al.* Effect of mesostructured zirconia support on the activity and selectivity of 4,6-Dimethylbenzothiophene hydrodesulfurization [J]. *Catalysts*, 2020, 10(10): 1162-1172.
- [12] Yun S U, Gulians V. Hydrogen production over Co-promoted Mo-S water gas shift catalysts supported on ZrO<sub>2</sub> [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 590: 117361.
- [13] Otyuskaya D, Thybaut J W, Marin G B. Anisole hydrotreatment kinetics on CoMo catalyst in the absence of sulfur; Experimental investigation and model construction [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(7): 7082-7092.

(下转第144页)

- wearable electronics [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31 (9): e1801072.
- [6] Cao M S, Wang X X, Zhang M, *et al.* Electromagnetic response and energy conversion for functions and devices in low-dimensional materials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29 (25): 1807398.
- [7] Vidhyadharan B, Misnon I I, Aziz R A, *et al.* Superior supercapacitive performance in electrospun copper oxide nanowire electrodes [J]. *J Mater Chem A*, 2014, (18): 6578–6588.
- [8] Liu Wei, Song Min-Sang, Kong Biao, *et al.* Flexible and stretchable energy storage: Recent advances and future perspectives [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29 (1): 1603436.1–1603436.34.
- [9] Grundish N S, *et al.* Alternative strategy for a safe rechargeable battery [J]. *Energy & Environmental Science: EES*, 2017, 10 (1): 331–336.
- [10] Jeong Ho Na, Yun Chan Kang, *et al.* Electrospun MOF-based ZnSe nanocrystals confined in N-doped mesoporous carbon fibers as anode materials for potassium ion batteries with long-term cycling stability [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 131651.
- [11] Wang Y, Zhang L, Hou H, *et al.* Recent progress in carbon-based materials for supercapacitor electrodes: A review [J]. *Mater Sci*, 2021, 56: 173–200.
- [12] Zhang H, Zhang G, Li Z, *et al.* Ultra-uniform CuO/Cu in nitrogen-doped carbon nanofibers as a stable anode for Li-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(27): 10585–10592.
- [13] Hu L, Chen W, Xie X, *et al.* Symmetrical MnO<sub>2</sub>-carbon nanotube-textile nanostructures for wearable pseudocapacitors with high mass loading [J]. *ACS Nano*, 2011, 5: 8904–8913.
- [14] Rinaldi A, Jian Z, Frank B, *et al.* Oxidative purification of carbon nanotubes and its impact on catalytic performance in oxidative dehydrogenation reactions [J]. *Chemsuschem*, 2010, 3 (2): 254–260.
- [15] Zhang Ruirong, Chen Changnan, Yu Huhu, *et al.* All-solid-state wire-shaped asymmetric supercapacitor based on binder-free CuO nanowires on copper wire and PPy on carbon fiber electrodes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 893: 115323.
- [16] He X, Zhao Y, Chen R, *et al.* Hierarchical FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ polypyrrole core/shell nanowires on carbon cloth for high-performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6: 8b03440.
- [17] Sasiphimol Sawadsitang, Thanawat Duangchuen, *et al.* Synthesis, characterization and electrochemical properties of activated coconut fiber carbon (ACFC) and CuO/ACFC nanocomposites for applying as electrodes of supercapacitor devices [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 25: 101174.
- [18] 张航. 碳纤维复合铜基材料的制备及电化学储能研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [19] Dong D. Ternary composite MnO<sub>2</sub>@ MoS<sub>2</sub>/polypyrrole from in-situ synthesis for binder-free and flexible supercapacitor [J]. *J Biore-sources Bioprod*, 2019, 4: 242–250.
- [20] 郝欢欢, 刘晶冰, 李坤威, 等. 拉曼光谱表征石墨烯结构的研究进展 [J]. *材料工程*, 2018, 46(5): 1–10.
- [21] Xu Weina, Dai Shuge, Liu Guanlin, *et al.* CuO nanoflowers growing on carbon fiber fabric for flexible high-performance supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 203: 1–8.
- [22] Xu G, Hui D, Geng X, *et al.* Free standing three-dimensional nitrogen-doped carbon nanowire array for high-performance supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 222–228.
- [23] Li Haibo, Kang Wenjun, Xi Baojuan, *et al.* Thermal synthesis of Cu@ carbon spherical core-shell structures from carbonaceous matrices-containing embedded copper particles [J]. *Carbon*, 2010, 48 (2): 464–469.
- [24] Dong X M, Wang K, Zhao C J, *et al.* Direct synthesis of RGO/Cu<sub>2</sub>O composite films on Cu foil for supercapacitors [J]. *Journal of Al-loys and Compounds*, 2014, 586: 745–753.
- [25] Zhao J B, Shu X, Wang Y, *et al.* Construction of CuO/Cu<sub>2</sub>O@ CoO core shell nanowire arrays for high-performance supercapacitors [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 299: 15–21. ■

(上接第 139 页)

- [14] Bie Y W, Gutierrez A, Viljava T R, Kanervo J. Hydrodeoxygenation of methyl heptanoate over noble metal catalysts: Catalyst screening and reaction network [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(33): 11544–11551.
- [15] Bui V N, Laurenti D, Delichère P, *et al.* Hydrodeoxygenation of guaiacol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 101 (3–4): 246–255.
- [16] Gutierrez A, Kaila R K, Honkela M L, *et al.* Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2009, 147 (3–4): 239–246.
- [17] Liu J G, He Y R, Yan L L, *et al.* Nano-ZrO<sub>2</sub> as hydrogenation phase in bi-functional catalyst for syngas aromatization [J]. *Fuel*, 2020, 263: 116803.
- [18] Zhang X P, Zhang Q D, Tsubaki N, *et al.* Carbon dioxide reforming of methane over Ni nanoparticles incorporated into mesoporous amorphous ZrO<sub>2</sub> matrix [J]. *Fuel*, 2015, 147(1): 243–252.
- [19] 任泉雄, 邱泽刚, 李志勤. ZrO<sub>2</sub> 制备方法研究进展 [J]. *煤化工*, 2021, 49(1): 18–22.
- [20] Li W Z, Zhao Z K, Wang G R. Modulating morphology and textural properties of ZrO<sub>2</sub> for supported Ni catalysts toward dry reforming of methane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 63 (7): 2900–2915.
- [21] Li W Z, Huang H, Li H J, *et al.* Facile synthesis of pure monoclinic and tetragonal zirconia nanoparticles and their phase effects on the behavior of supported molybdena catalysts for methanol-selective oxidation [J]. *Langmuir*, 2008, 24(15): 8358–8366. ■