资深教授学术论文专栏

文章编号：1000-8608(2016)03-0321-10

生物质油提质加氢脱氧催化剂研究进展

王安杰*[1,2]，王　瑶[1,2]，遇治权[1]，董　婷[1]，李　翔[1,2]，陈永英[1,2]

（1.大连理工大学 精细化工国家重点实验室，辽宁 大连　116024；
2.辽宁省省级高校石油化工技术与装备重点实验室，辽宁 大连　116024）

摘要： 随着化石能源的日益减少，来源于木质纤维素基可再生生物质油越来越受到人们的关注.但是，与石油相比，生物质油含氧量高，导致其能量密度低、黏度高、热和化学稳定性差，因而必须进行脱氧提质才能用作发动机燃料.在生物质油提质方法中，加氢脱氧(HDO)最具应用前景.综述了木质纤维素基生物质油HDO催化剂的研究进展，包括过渡金属硫化物、磷化物、氮化物和碳化物，贵金属，金属-酸双功能催化剂，过渡金属以及非晶态合金等.过渡金属硫化物催化剂用于HDO时，会因S被氧化物或水中O逐步取代而失活；贵金属催化剂虽具有高HDO活性和选择性，但因价格高、资源受限而无法大规模应用；过渡金属氮化物、碳化物和过渡金属催化剂活性较高，但会在HDO中因结焦或氧的嵌入导致催化剂失活；非晶态合金催化剂具有较高HDO活性，但热稳定性较差；过渡金属磷化物的HDO活性高，稳定性好，是一类优良的HDO催化活性相.载体的表面性质和孔结构对其负载的HDO催化剂性能影响较大.碳沉积和结构破坏是HDO催化剂失活的主要原因.

关键词： 生物质油；加氢脱氧催化剂；载体；催化剂失活
中图分类号：O643；TQ517　　**文献标识码：**A　　**doi：**10.7511/dllgxb201603016

0　引　言

世界能源需求激增，而作为主要能源的化石能源储量有限，无法满足可持续发展的要求.另一方面，化石能源的使用带来的环境污染也是人们近年来一直关注的热点问题.因此，可再生能源成为人类降低对化石燃料依赖、减少温室气体排放的一个重要选择.其中，生物质能源因其具有原材料的可再生和易获得性，成为能够满足可持续发展和绿色化学要求的能源之一.为了增加可再生能源特别是生物质能源的使用，一些发达国家已经提出了强制执行的立法.美国能源部提出在2030年前生物质来源的运输燃料要求占到20%；欧盟提出2020年可再生能源比例要求占到总能源消费的20%，运输燃料中可再生能源占比至少10%[1].与其他可再生能源（如风能、太阳能）不同，生物质能源是可用作汽车发动机的液体燃料[2].第一代和第二代生物质燃料（生物乙醇和生物柴油）的原料来源于农作物和油脂，与人类和动物抢夺生物资源.源于林业和工业废料的木质纤维素不能食用，是低值的生物质资源，也是未来生物质燃料的理想原料.

1　生物质油

木质纤维素生物质廉价且来源广泛，可通过适宜的工艺转化为高附加值燃料.木质纤维素转化为生物质油的途径主要有3种.一是将生物质气化，得到合成气（CO和H_2），然后利用费-托(F-T)法合成液体燃料；二是将生物质经热解或液化制备生物油，然后经提质得到高品质发动机燃料；三是将水溶性的糖经水相重整或发酵得到生物质油.其中第二种被认为是生物质制备液体

收稿日期：2015-12-19；　**修回日期：**2016-04-07.
基金项目：国家自然科学基金资助项目(21073022,21173033,21473017,U1162203,U1508205)；高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20100041110016).
作者简介：王安杰*(1965-)，男，博士，教授，博士生导师，E-mail:ajwang@dlut.edu.cn.

燃料最经济有效的途径.生物质热解包括慢速热解和快速热解两种.快速热解在不含氧的情况下将生物质快速加热(10^3 ～ 10^4 ℃/s)到 450～600 ℃,分别得到气、液和固体 3 种产物[3],液体产物(热解油)含有 60%～75%的生物质能量[2].慢速热解在无氧条件下进行,升温速率较慢,一般为 0.1～1 ℃/s,停留时间在分钟或小时范围内,产物为大量焦炭类物质,常作为固体燃料.生物质液化是在 H_2 或 CO 还原性气体存在的情况下,在高压(5～20 MPa)和一定温度(250～450 ℃)条件下将生物质加氢转化为液体的方法.由于快速热解法操作压力低且不使用昂贵的氢气,其投资和运行费用低,而且与后续的加氢提质整合后综合经济性更高[4],因而备受关注.

生物质油的元素组成与传统化石燃料差别很大.表 1 对比列出了生物质油与化石燃料典型元素组成[5].可见,生物质油与化石燃料在元素组成上存在显著差别:生物质油中硫和氮含量极低,但氧含量非常高,特别是快速热解油的氧含量接近 50%.高氧含量使生物质油的能量密度变低(快速热解得到的生物质油燃烧值约为 17 MJ/kg,不及石油燃料(40 MJ/kg)的一半)[6]、黏度增高、pH 低、热化学稳定性变差,不能直接用作发动机燃料.此外,因极性含氧化合物无法与非极性的石油馏分混溶,也无法通过调和工艺直接使用,因此,生物质油必须通过脱氧提质才能用作发动机燃料.

表 1 生物质油与化石燃料元素组成对比[5]

Tab. 1 Elemental composition comparison of bio-oils and fossil fuels [5]

原料		w/%				
		C	H	S	N	O
石油		85.2	12.8	1.8	0.1	0.1
煤液体		85.2	9.6	0.1	0.5	4.7
页岩油		85.9	11.0	0.5	1.4	1.2
生物质油	液化油	74.8	8.0	<0.1	<0.1	16.6
	热解油	45.3	7.5	<0.1	<0.1	46.9

生物质油提质的方法包括加氢脱氧(HDO)[2,4-5,7]、催化裂解[2,8]和水相重整[9].HDO 是在催化剂和氢气存在下,在高温(>320 ℃)和高压(10～20 MPa)条件下,氢和含氧化合物中的氧作用,生成碳氢化合物和水,从而降低生物质油的氧含量[10].比如,生物质快速热解油经 HDO 后,其氧含量由 49.2%降为 0.7%,水含量由 24.8%降至 0.008%,热值由 22.6 MJ/kg 升至 45.3 MJ/kg[2].

高活性、高选择性 HDO 催化剂是生物质油提质的关键所在.在传统石油炼制工艺中加氢精制单元的功能是在高压氢气存在条件下选择性脱除石油馏分中的杂原子(主要是 S、N 和 O),常用的催化剂是氧化铝负载的 Mo 基和 W 基硫化物.由于加氢精制反应器中同时发生加氢脱硫(HDS)、加氢脱氮(HDN)和 HDO 反应,说明过渡金属硫化物催化剂也具有 HDO 活性,因而过渡金属硫化物最早被研究用于催化生物质油 HDO 改质.过渡金属硫化物虽具有 HDO 活性,但因生物质油中不含硫,无法补充催化剂因被氧取代而流失的硫,导致其逐渐失活.若外加含硫化合物(如 H_2S、CS_2 等),可以保持催化剂活性,但会增加产品的硫含量,同时使反应工艺复杂化.因此,非硫化物 HDO 催化剂(如过渡金属、过渡金属氮化物、过渡金属碳化物和过渡金属磷化物等)研究和开发成为生物质油 HDO 催化剂研发的重要方向.

2 加氢脱氧催化剂

2.1 过渡金属硫化物

在 HDO 催化剂中,早期研究较多的是炼油工业常用的 $CoMoS/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 和 $NiMoS/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 加氢精制催化剂[4].在传统的 $Ni(Co)MoS/Al_2O_3$ 催化剂上,Co 和 Ni 作为电子助剂,可降低主催化剂 MoS_2 中 Mo—S 键的强度,所形成的阴离子 S 空穴或配位不饱和中心(位于 MoS_2 层的边缘)被认为是催化活性中心.Laurent 等[11]在间歇反应器中,以对甲基苯酚为模型化合物,癸烷作溶剂,考察了 $CoMoS/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 和 $NiMoS/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 的 HDO 催化性能,发现 NiMoS 是高活性的加氢催化剂,而 CoMoS 则是高活性的 HDO 催化剂.Romero 等[12]在固定床反应器上,研究了 Mo 基硫化物催化剂在乙基苯酚 HDO 中的催化性能.乙基苯酚的 HDO 反应包含 3 条路径:氢化-氢解、烷基异构化和直接脱氧.他们发现助剂 Ni 和 Co 的加入显著提高了催化剂的活性,同时会调变

反应的路径，Co 助剂会强化氢化-氢解和直接脱氧路径，而 Ni 助剂则有利于加快氢化-氢解反应路径. Senol 等[13] 研究了 $CoMoS/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 和 $NiMoS/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 催化剂上苯酚的 HDO 反应，发现 $CoMoS/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 的 HDO 催化活性高于 $NiMoS/\gamma\text{-}Al_2O_3$，且两种催化剂的主产物不同，前者以苯为主，而后者以环己烷为主. Ratcliff 等[14] 以邻甲基苯酚和萘为模型化合物，考察了磷酸铝担载的 NiMoS 和 CoMoS 催化剂的 HDO 性能. 结果表明，磷酸铝担载的 NiMoS 催化剂具有高加氢活性和较高脱氧活性，而 CoMoS 催化剂的总 HDO 活性更高. 在过渡金属硫化物催化剂中，非金属 P 也可用作催化助剂以改善催化剂的反应活性. Yang 等[15] 研究了苯酚 HDO 反应中氧化镁负载的 CoMoS 的催化性能，发现 P 的引入明显提高了催化剂的 HDO 性能.

然而，在 HDO 反应过程中，硫化物催化剂表面的硫原子会被氧取代而导致硫损失，造成催化剂失活. 为避免催化剂失活，通常在原料中加入少量含硫化合物（如 H_2S 和 CS_2）以弥补表面硫损失. 加入含硫物种虽然可以保持催化剂结构稳定，但会因为竞争吸附而降低催化剂的 HDO 活性，而且会在燃料中带入有害的硫[4,13,16]. Laurent 等[11] 在间歇反应器中考察了不同的分子对 $\gamma\text{-}Al_2O_3$ 担载的 NiMo 和 CoMo 硫化物催化剂 HDO 活性的影响，其抑制顺序为 $NH_3 > H_2S >$ 2-乙基苯酚 $\gg H_2O$. Senol 等[13] 研究了 H_2S 对 $CoMoS/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 和 $NiMoS/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 催化剂催化苯酚 HDO 性能的影响，发现苯酚和 H_2S 之间存在竞争吸附，H_2S 抑制了 $CoMoS/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 催化剂的氢解活性，也对 $NiMoS/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 催化剂的氢解和氢化-氢解表现出很强的抑制作用. 此外，HDO 反应的副产物水也会导致催化剂失活. 由于上述原因，非硫化物 HDO 催化剂的开发近年来越来越受到重视.

2.2　贵金属

贵金属催化剂由于具有强加氢和氢解能力，也被用作生物质油的 HDO 催化剂. Mortensen 等[17] 研究活性炭负载的贵金属催化剂上苯酚 HDO 反应性能，发现负载型贵金属的活性顺序为 Ru/C＞Pd/C＞Pt/C. 作者认为贵金属的 HDO 催化活性主要与其亲氧性有关. Tan 等[18] 发现间甲酚在 Pt/SiO_2 和 Ru/SiO_2 催化剂上的产物分布和反应路径不同，在 Pt/SiO_2 上主要发生环加氢反应生成 3-甲基环己醇，而在 Ru/SiO_2 上直接脱氧生成甲苯或发生 C—C 键断裂反应生成 C_1～C_5 化合物. Lin 等[19] 报道了 ZrO_2 负载的 Ru 基催化剂在愈创木酚 HDO 反应中的催化性能. 在 300、350 和 400 ℃的条件下，愈创木酚的转化率均为 100%；而在 $NiMoS/Al_2O_3$ 催化剂上，300 和 400 ℃条件下，愈创木酚的转化率分别为 10%和75%～80%. 在 Rh/ZrO_2 催化剂中加入 Pt 或 Pb 对产物的分布有很大影响. 在单金属的 Rh 催化剂上，产物以烃类（C_xH_y）为主，加入 Pt 或 Pb 后，产物以单氧（C_xH_yO）和双氧化合物（$C_xH_yO_2$）为主，说明单金属 Rh 催化剂具有最高的 HDO 活性.

Ohta 等[20] 研究了活性炭担载 Pt 催化剂 Pt/AC(N)在没有酸催化剂的条件下，酚在水相中进行 HDO 反应时的催化性能. 他们提出了 4-丙基苯酚在 Pt/AC(N)上进行 HDO 反应的主要路径（图 1）：4-丙基苯酚的芳环加氢生成 4-丙基环己醇，中间产物 4-丙基环己醇发生氢解反应生成丙基环己烷. 当 HDO 在水相中进行时，4-丙基环己醇也会发生脱水生成 4-丙基环己烯，继续加氢生成丙基环己烷，脱水反应所需质子酸（H^+）催化剂来自高温高压条件下的水.

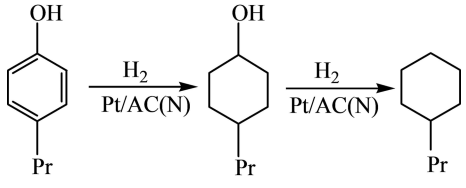


图 1　4-丙基苯酚化合物加氢脱氧反应路径[20]

Fig. 1　Reaction pathway for the hydrodeoxygenation of 4-propylphenol [20]

由此可见，贵金属催化剂具有较高 HDO 活性和选择性，尤其是环烷烃的选择性. 但由于其价格高、资源受限而制约了其在工业生产中的大规模应用.

2.3　过渡金属磷化物、氮化物和碳化物

过渡金属磷化物、氮化物和碳化物在烃类的脱氢、氢解和异构化等反应中表现出类似于贵金属 Pt、Ir 等的催化性能，具有较好的 H 转移能力，

被誉为“准铂催化剂”[21].

Sepúlveda 等[22]在间歇反应器中,于 300 ℃和 5 MPa 下,研究了 3 种不同活性炭负载的 Mo_2N 在愈创木酚 HDO 反应中的催化性能,发现 HDO 产物以邻苯二酚和苯酚为主,无氧产物苯和环己烯的选择性很低. Ramanathan 等[23]在滴流床反应器中研究了含有典型含硫化合物、含氮化合物和含氧化合物的模拟油($3\,000\times10^{-6}$二苯并噻吩、$2\,000\times10^{-6}$喹啉和 500×10^{-6}苯并呋喃)于 370 ℃在一系列氮化物和碳化物(VN、Mo_2N、TiN、VC、Mo_2C 和 NbC)催化剂上的 HDO 反应,发现 VN 上主要产物是乙苯,而在传统的 $NiMoS/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 催化剂上是乙基环己烷. Zhang 等[24]报道了负载型碳化钼基催化剂在丙酮、乙醛和苯甲酸乙酯 HDO 反应中催化性能. 与 $CoMoS/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 相比,MoC/SiO_2 和 $NiMoC/SiO_2$ 表现出更高的活性和稳定性,其中 NiMoC 催化剂的活性和稳定性最高. 但是,$NiMoC/SiO_2$ 催化剂在反应 180 h 后结构发生破坏,使用后催化剂的表征结果表明,催化剂表面有焦炭生成且有氧嵌入. 过渡金属碳化物和氮化物作 HDO 催化剂时,存在的最大问题是表面 N 和 C 逐渐被 O 取代而导致催化剂活性降低.

Li 等[25]在固定床反应器上研究了 Ni_2P/SiO_2、MoP/SiO_2 和不同 Ni、Mo 物质的量比的 $NiMoP/SiO_2$ 在苯甲醚 HDO 反应中的催化性能,发现活性顺序为 $Ni_2P/SiO_2>NiMoP/SiO_2>MoP/SiO_2$. Ni、Mo 物质的量比高时,$NiMoP/SiO_2$ 催化剂的 HDO 活性高. 在过渡金属磷化物催化剂中,具有正电荷的 $Ni^{\delta+}$ 和 $Mo^{\delta+}$ 不仅是 Lewis 酸中心(催化脱甲基反应),还是氢解和加氢的活性中心. $Ni^{\delta+}$ 中心比 $Mo^{\delta+}$ 中心活性更高一些,但 $Ni^{\delta+}$ 和 $Mo^{\delta+}$ 之间没有协同作用. Ni_2P 的活性高于 MoP 是由于在 Ni_2P 中具有较高的电子密度. 与传统 $NiMoS/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 相比,Ni_2P/SiO_2 具有较高的 HDO 催化活性. Bowker 等[26]研究了 RuP/SiO_2、Ru_2P/SiO_2 和 Ru/SiO_2 催化剂上呋喃的 HDO 反应,发现磷化钌催化剂对呋喃的 HDO 都有很高催化活性,RuP/SiO_2 和 Ru_2P/SiO_2 上主产物为 C_4 烃,Ru/SiO_2 催化剂上主产物为 C_3 烃. Zhao 等[27]在固定床反应器上研究了愈创木酚的 HDO 反应,使用的催化剂为系列过渡金属磷化物以及工业用 Pd/Al_2O_3 和 $CoMoS/Al_2O_3$. 他们发现过渡金属磷化物的催化活性顺序为 $Ni_2P>Co_2P>Fe_2P\approx WP\approx MoP$. 产物分布和接触时间相关,时间长时,主要产物是苯酚、苯和苯甲醚,没检测到邻苯二酚;接触时间短时,Co_2P 和 WP 催化剂上的主产物是邻苯二酚. 在 Pd/Al_2O_3 催化剂上愈创木酚的转化率很高,但主要产物是邻苯二酚,脱氧率不高. $CoMoS/Al_2O_3$ 催化剂在反应条件下很快失活,对愈创木酚几乎没有加氢活性. Oyama 的研究组[28]还研究了 SiO_2 负载的过渡金属磷化物和 Pd/Al_2O_3 上 2-甲基四氢呋喃的 HDO 反应,发现催化剂的 HDO 活性顺序为 $Ni_2P/SiO_2>WP/SiO_2>MoP/SiO_2>CoP/SiO_2>FeP/SiO_2>Pd/Al_2O_3$.

2.4 双功能催化剂

双功能催化剂包含金属中心和酸中心两类催化活性中心,金属中心为加氢活性中心,而酸中心可以催化环己醇的脱水反应和烷基化等反应,二者协同可以显著提高总 HDO 反应速率. Hong 等[29]在沸石(HY、Hβ 和 HZSM-5)负载的催化剂上,于 200 ℃和 4 MPa 下研究了苯酚的 HDO 反应. 在 Pt/Hβ 催化剂上,环己烷的选择性高达 95%. 而在 Pt/HY 催化剂上,还生成了少量的双环产物(如环己烷基苯酚、环己烷基环己酮和双环己烷等). Yan 等[30]将贵金属(Rh、Ru、Pt 和 Pd)纳米粒子和具有 Brønsted 酸功能的离子液体(ILs)结合构建了双功能催化体系,该催化体系在 4 MPa 和 130 ℃下苯酚及其取代物转化成环烷烃的转化率可达到 95%以上. Brønsted 酸性的促进作用在于加快速率控制步骤——环醇脱水生成环烯烃的反应. Zhao 等[31]采用商用贵金属催化剂(Pd/AC、Pt/AC、Rh/AC 和 Ru/AC)与液体酸(0.5% H_3PO_4 水溶液,pH=2.1)组合构建了双功能催化体系,用于催化苯酚及其取代物,包括愈创木酚、紫丁香醇等及其取代物的水相 HDO 反应,反应在 250 ℃和 5 MPa 氢压条件下进行. 反应中金属活性中心催化芳环饱和和环己烯加氢反应,而酸中心主要催化环己醇脱水反应(图 2).

2.5 过渡金属

最近,有研究者认为与硫化物催化剂相类似,

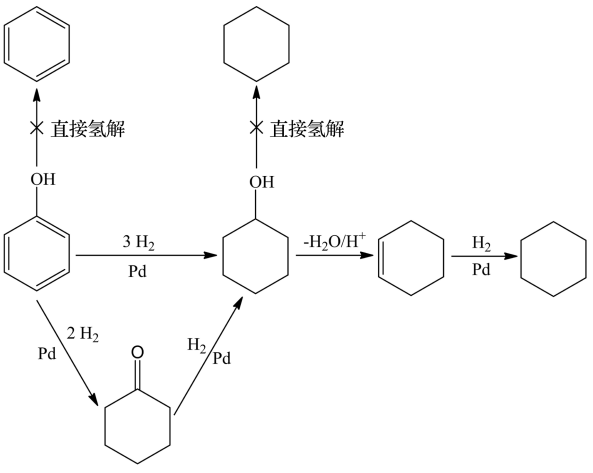


图 2　苯酚在 Pd/C＋液体酸双功能催化体系中 HDO 反应路径[31]

Fig. 2　Reaction pathway for the aqueous-phase hydrodeoxygenation of phenol over Pd/C in the presence of acid [31]

还原态的过渡金属催化剂在反应过程中也会产生阴离子空穴，从而催化加氢脱氧反应. Bunch 等[32]研究了固定床反应器，2 MPa 氢气下，Ni-Mo/Al_2O_3 金属催化剂上苯并呋喃的 HDO 反应，在 160 ℃下，苯并呋喃的脱氧率只有 16%. 发生的反应主要是加氢反应，产物为部分饱和或者完全饱和的含氧化合物，如六氢苯并呋喃、十氢苯并呋喃和 2-乙基环己醇. 其中 2-乙基环己醇可以直接经过双分子亲核取代(SN_2)和双分子消除(E_2)反应机理氢解脱氧生成烃. 该催化剂的配位不饱和位通过阴离子空穴与苯并呋喃中氧原子的相互作用促进加氢反应的进行. Yakovlev 等[33]采用固定床反应器于 250～400 ℃和 0.5～2.0 MPa 条件下将 Ni 基催化剂用于苯甲醚的 HDO 反应，发现 Ni-Cu/CeO_2 的催化活性最好，苯甲醚的转化率高达 100%，脱氧产物环己烷的选择性为 100%. 此外，他们将 Ni 基催化剂和 Ni-Cu 催化剂用于油酸甲酯的加氢脱氧研究中，液态产物主要为 C_6～C_{19}的直链烷烃，气态产物为甲烷. 在 Ni/ZrO_2 催化剂上可以高选择性地得到 C_6～C_{12}烷烃；当引入 Cu 时，主要产物变为 C_{16}烷烃. 在 Ni/CeO_2 的催化下，C_{18}和 C_{19}的选择性很高. 最后他们得出油酸甲酯在 Ni/CeO_2 上发生 C—O 键的氢解反应，而在 Ni-Cu/ZrO_2 上发生脱羰基反应.

Kallury 等[34]在固定床反应器上于 350～500 ℃和 2.8 MPa 条件下研究了 Ni-Mo/γ-Al_2O_3 金属催化剂对苯酚，邻、间、对二苯酚，愈创木酚和 2,6-二甲氧基苯酚 HDO 的催化活性. 在 450 ℃下，以苯酚为原料时，苯和环己烷的收率分别为 60%和 16%. 但在体系中引入水或甲醇，催化剂的 HDO 活性急剧降低(14%转化率，苯的收率小于 1%)，表明活性中心和氧的相互作用使催化剂活性下降.

2.6　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. 杨运泉课题组[35]采用化学还原法制备了非晶态 Ni-Mo-B 和 Co-Ni-Mo-B 催化剂，在间歇釜式反应器中于 250 ℃和 4.0 MPa 条件下研究两种催化剂的苯酚 HDO 性能. 相较于 Ni-Mo-B 催化剂，在 Co-Ni-Mo-B-150(150 代表 n(Co)/n(Ni)＝150/1 000)催化剂上，脱氧产物环己烷的选择性由 21.3%升至 89.8%. XRD 表征结果表明，两种催化剂在 $2\theta=45°$均存在较宽的弥散峰，是该类非晶态催化剂的特征. Co-Ni-Mo-B 的弥散峰强度较弱，说明加入助剂 Co 后催化剂的粒径变小. 加入适量的 Co 后，不仅催化剂的颗粒尺寸减小，而且可以促进 Mo^{6+}转化为 Mo^{4+}，从而增加 MoO_2 的含量. Co-Ni-Mo-B 催化剂较高的苯酚 HDO 活性则归因于表面高含量的 Ni^0 和 MoO_2. 而过量的 Co 会覆盖加氢活性中心 Ni，从而降低催化剂的活性.

张小哲[36]研究助剂 La 对非晶态 Ni-W-B 催化剂在苯酚 HDO 中催化性能的影响. XPS 表征结果表明，La 含量增加时，催化剂表面 n(Ni)/n(W)降低，但 Ni^0 的相对含量升高，说明在制备过程中 La 能促进 Ni^{2+}向 Ni^0 的转化，同时促进 Ni^0 和 B^0 之间的电子转移，从而增强催化剂的加氢活性. 催化剂表面 W 比例增加，使 La-Ni-W-B 非晶态催化剂中 Brønsted 酸活性位点增多，催化剂的脱氧性能提高. 在 225 ℃进行苯酚 HDO 反应时，随着 La-Ni-W-B 催化剂中 La 含量的提高，苯酚转化率提高，可达 95%以上；当 La 的含量超过一定值时，苯酚转化率开始大幅下降. 增加 La 含量时，环己醇选择性下降，环己烷的选择性先增加后降低. 这可能是因为 La 含量增加使表面

Brønsted 酸活性位点增加，有利于环己醇脱水生成环己烯，后者加氢生成环己烷；但 La 的含量过高时，催化剂比表面积大幅减小，催化剂活性降低.

3 载体的影响

载体在负载型 HDO 催化剂中起着至关重要的作用，因为载体在以下三方面影响催化剂的性能：(1)生物质油中含氧化合物的热稳定性差，载体表面性质可能会影响含氧化合物及其中间产物的积炭性能，从而影响催化剂的稳定性.(2)HDO 反应路径中涉及酸催化脱水反应、氢解反应和烷基化反应，载体的表面酸性无疑会影响催化剂的性能.(3)载体的表面性质会影响催化剂活性相或其前体与载体间的相互作用，这种相互作用不仅影响催化剂活性相的形成和性能，而且影响 HDO 反应的活性和产物选择性.

Popov 等[37]研究了苯酚、苯甲醚和愈创木酚等模型化合物在氧化硅、氧化铝和无定形氧化硅铝载体上的吸附行为. 模型化合物主要通过氢键与氧化表面发生相互作用；在室温下苯酚和愈创木酚化学吸附在氧化铝表面而生成苯酚盐类. 由于苯酚盐类化合物是高温条件下生成积炭的主要来源，作者认为采用氧化硅和氧化硅铝作为载体有利于提高 HDO 催化剂的活性稳定性.

Li 等[25]发现 Al_2O_3 载体和 $NiMo/Al_2O_3$ 上进行苯甲醚的 HDO 反应时转化率相近，主要发生了脱甲基反应，说明载体 Al_2O_3 表面的 Lewis 酸是主要催化活性中心. 在苯甲醚脱甲烷的过程中，Lewis 酸中心接受氧原子的 p 电子对，形成弱的配位键，导致 C_{CH_3}—O 键断裂. 然而，Al_2O_3 不是一个理想的 HDO 催化剂载体，因为一方面在其表面易于形成积炭，另一方面水热条件下 Al_2O_3 会转晶为一水软铝石导致结构塌陷. 研究发现，ZrO_2、TiO_2 和活性炭耐水热性能高于 Al_2O_3. Tan 等[18]研究了 ZrO_2 担载的贵金属(Rh、Pt 和 Pd)催化剂，在 HDO 反应条件下其稳定性高于 $CoMoS/\gamma\text{-}Al_2O_3$.

Bui 等[38]研究了载体对 MoS_2 和 CoMoS 活性相 HDO 活性和选择性的影响，分别采用 ZrO_2、TiO_2 和 $\gamma\text{-}Al_2O_3$ 担载 MoS_2 或者 CoMoS 活性相，在 300 ℃ 和 4 MPa 下研究了愈创木酚 HDO 反应性能. 活性相为 CoMoS 时，$\gamma\text{-}Al_2O_3$ 和 TiO_2 作载体时活性相近，ZrO_2 作载体的催化剂活性是前两者的 4 倍. 低转化率时，$CoMoS/Al_2O_3$ 上主要生成邻苯二酚、苯酚及其甲基取代产物，$CoMoS/TiO_2$ 上主要生成邻苯二酚，而 $CoMoS/ZrO_2$ 上主要生成苯酚. ZrO_2 作载体的催化剂上，苯的选择性较大，Al_2O_3 和 TiO_2 担载的催化剂上，苯和环己烯的选择性相当. 酸性的 Al_2O_3 载体导致了大量甲基取代产物的生成，在产物中还检测到了重质组分(如甲基环己烷基苯、甲基环己烷基酚). 在 TiO_2 担载的 CoMoS 催化剂上，甲烷是主要副产物；而 ZrO_2 作载体时，甲醇是主要副产物. 比较研究发现，TiO_2 和 ZrO_2 作载体时稳定性高于 Al_2O_3 作载体的催化剂，后者表面因生成聚合甲基取代物和积炭而导致失活. 活性相为 MoS_2 时，载体对其 HDO 活性和选择性也有类似影响. Gevert 等[39]认为，与 HDS 反应类似，HDO 反应中吸附模式决定了酚类化合物的转化方式：δ-键吸附导致 C—O 键氢解，而 π-键吸附导致加氢反应. Yakovlev 等[33]研究了 CeO_2 和 ZrO_2 担载 Ni-Cu 催化苯酚 HDO 反应的性能，发现 ZrO_2 作载体时主产物为苯，CeO_2 作载体时主产物是环己烷.

多孔载体的孔道结构也会对催化剂 HDO 性能产生较大影响. Zhao 等[40]研究了大孔 Hβ 担载的 Pd 催化剂于 200～250 ℃ 和 5 MPa 下苯酚的 HDO 反应，发现主要无氧产物为环己烷，同时生成了一定量 C_{12}～C_{18} 烃. 高碳烃的生成可能与大孔结构和表面强酸性有关，表面 Brønsted 酸可催化 C-C 耦合反应. Wang 等[41]报道了介孔 ZSM-5 担载的 Pt 催化剂在二苯并呋喃气相 HDO 中活性高于 Pt/ZSM-5 催化剂，表明介孔结构有利于稠环反应物的孔内扩散.

4 HDO 催化剂的失活

Furimsky 等[42]指出积炭和结构破坏(如孔塌陷及堵塞)是 HDO 催化剂失活的主要原因.

积炭是负载型催化剂失活的主要原因，且与催化剂的结构相关[43]. Laurent 等[44]证实生物质油中的一些酚类化合物(如邻苯二酚)易于生成积

炭，中间产物烯烃和芳烃也易于形成积炭. 含有两个及以上氧原子的含氧化合物具有很高的积炭趋势，且积炭程度随着催化剂的酸性提高而增加. Lewis 酸中心将被吸附物吸附于催化剂表面，而 Brønsted 酸中心通过给一些化合物贡献质子而形成积炭的前体——碳正离子. 在 HDO 过程中，需要酸中心的参与，因此具有酸性中心的 HDO 催化剂在反应过程中很容易生成积炭. 生物质油中的有机酸也会增加积炭的趋势. HDO 的反应条件影响积炭速率，提高氢分压可有效降低催化剂上的积炭，因为氢气可以将吸附于催化剂表面的积炭前体通过加氢饱和转化为稳定的物种. 温度也是影响积炭生成的一个因素，一般来说，反应温度提高将导致积炭增加. 为了有效减低积炭的生成，一些研究者提出了在生物质油 HDO 提质过程中可采用低温和高温两段处理法，即低温反应先脱除易积炭的含氧化合物，然后在高温下脱除残留的含氧化合物[4,7].

由于生物质油含氧量高且 HDO 反应会生成副产物水，含氧物种和水在高温下有可能破坏催化剂结构，导致其活性降低. 在 HDO 反应过程中，过渡金属硫化物催化剂表面的 S 会被 O 取代，而过渡金属碳化物和氮化物会被 O 嵌入，从而使催化剂活性结构破坏而导致失活. 此外，过渡金属硫化物和过渡金属磷化物在水热条件下会被水部分氧化生成硫酸盐和磷酸盐，也会使其活性降低. Laurent 等[45]研究了水对 $NiMoS/Al_2O_3$ 催化 HDO 的影响，发现水蒸气不仅使 Al_2O_3 部分转晶生成一水软铝石，而且将表面活性位氧化成相应的氧化物或者硫酸盐，从而导致催化剂失活. Li 等[25]在研究氧化硅负载的 Ni_2P、MoP 和 NiMoP 催化苯甲醚 HDO 反应时，发现水分子可部分氧化催化剂表面活性相而生成相应的过渡金属氧化物或过渡金属磷酸盐，导致催化剂失活. Wang 等[35]研究发现 Ni-Mo-B 非晶态合金催化剂在高温使用过程中会发生晶化现象，从而造成 HDO 活性下降.

5　结　语

由于过渡金属硫化物在 HDO 反应中表面活性相结构不稳定，无法将石油炼制工业中的加氢改质催化剂直接应用于生物质油的 HDO 提质. 显然，非硫化物催化剂将成为生物质油 HDO 催化剂研究的主要方向. 虽然贵金属的 HDO 活性很高，但其资源有限且价格昂贵，必然限制其在大规模工业生产中应用. 因此，非贵金属及其碳化物、氮化物、磷化物和硼化物便成为可选的生物质油 HDO 催化剂活性相. 以 Ni 为代表的非贵金属具有一定 HDO 活性，但存在表面部分氧化而活性下降的问题，需要通过合金化、结构设计、改进制备方法、调控金属颗粒的尺寸和形貌、优选和改性载体以调节金属颗粒与载体的相互作用等方法进一步提高 HDO 活性和结构稳定性. 过渡金属碳化物、过渡金属氮化物和过渡金属硼化物(非晶态合金)具有很高的 HDO 活性，但其表面活性相易与氧物种作用而导致活性降低，需要通过结构设计、表面改性、优化组成和结构以及调控活性相与载体表面相互作用等方式提升活性相的稳定性. 过渡金属磷化物虽然也存在表面被部分氧化而损失一定活性的问题，但氧化生成的磷酸盐具有一定酸性，当处于稳定状态时仍具有优良的 HDO 活性，是一个有前景的 HDO 催化活性相. 此外，过渡金属磷化物的结构可通过调变前体组成、还原方法和载体等方法进行调控，经过系统和全面的深入研究有望研制出高性能的非贵金属 HDO 催化剂.

因为生物质油中含氧化合物组成复杂，各类含氧化合物的 HDO 反应网络以及优先反应路径差异很大，负载型催化剂的载体在反应中有时会对催化剂的性能产生显著影响. 有些含氧化合物的 HDO 反应网络中涉及脱水反应，因而载体的酸性对反应的进程有显著影响. 载体的强酸性也会产生负面影响，因为载体表面的酸会催化含氧化合物的聚合反应，从而导致催化剂因积炭失活. 此外，载体与活性相的相互作用也会影响活性相的结构和形貌，对催化剂的性能产生显著影响. Al_2O_3 是目前工业上使用量最大的催化剂载体，但其在水热条件下不稳定导致结构塌陷，无法用于水相 HDO 和高氧含量的生物质油 HDO 反应. 因此，负载型 HDO 催化剂的研制中载体的优选、改性和调变也应该予以关注和重视.

参考文献：

[1] Zakzeski J, Bruijnincx P C, Jongerius A L, *et al*. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals [J]. **Chemical Reviews**, 2010, **110**(6):3552-3599.

[2] Huber G W, Iborra S, Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering [J]. **Chemical Reviews**, 2006, **106**(9):4044-4098.

[3] Oasmaa A, Kuoppala E, Ardiyanti A, *et al*. Characterization of hydrotreated fast pyrolysis liquids [J]. **Energy & Fuels**, 2010, **24**(9):5264-5272.

[4] Elliott D C. Historical developments in hydroprocessing bio-oils [J]. **Energy & Fuels**, 2007, **21**(3):1792-1815.

[5] Furimsky E. Catalytic hydrodeoxygenation [J]. **Applied Catalysis A-General**, 2000, **199**(2): 147-190.

[6] Wildschut J, Mahfud F H, Venderbosch R H. Hydrotreatment of fast pyrolysis oil using heterogeneous noble-metal catalysts [J]. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2009, **48**(23): 10324-10334.

[7] Choudhary T V, Phillips C B. Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation [J]. **Applied Catalysis A-General**, 2011, **397**(1-2):1-12.

[8] Dickerson T, Soria J. Catalytic fast pyrolysis: a review [J]. **Energies**, 2013, **6**(1):514-538.

[9] Vispute T P, Huber G W. Production of hydrogen, alkanes and polyols by aqueous phase processing of wood-derived pyrolysis oils [J]. **Green Chemistry**, 2009, **11**(9):1433-1445.

[10] Bridgwater A V, Meier D, Radlein D. An overview of fast pyrolysis of biomass [J]. **Organic Geochemistry**, 1999, **30**(12):1479-1493.

[11] Laurent E, Delmon B. Influence of oxygen-, nitrogen-, and sulfur-containing compounds on the hydrodeoxygenation of phenols over sulfided CoMo/Al_2O_3 and NiMo/Al_2O_3 catalysts [J]. **Industral & Engineering Chemistry Research**, 1993, **32**(11): 2516-2524.

[12] Romero Y, Richard F, Brunet S. Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism [J]. **Applied Catalysis B-Environmental**, 2010, **98**(3-4):213-223.

[13] Şenol O I, Ryymin E M, Viljava T R, *et al*. Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts [J]. **Journal of Molecular Catalysis A - Chemical**, 2007, **277**(1-2):107-112.

[14] Ratcliff M A, Johnson D K, Posey F L, *et al*. Hydrodeoxygenation of a lignin model compound [C] // **International Conference on Research in Thermochemical Biomass Conversion**. Pheonix: Research in Thermochemical Biomass Conversion, 1988:941-955.

[15] YANG Yun, Gilbert A, Xu C. Hydrodeoxygenation of bio-crude in supercritical hexane with sulfided CoMo and CoMoP catalysts supported on MgO: A model compound study using phenol [J]. **Applied Catalysis A-General**, 2009, **360**(2):242-249.

[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] Mortensen P M, Grunwaldt J D, Jensen P A. Screening of catalysts for hydrodeoxygenation of phenol as a model compound for bio-oil [J]. **ACS Catalysis**, 2013, **3**(8):1774-1785.

[18] TAN Qiao-hua, WANG Gong-hua, NIE Lei, *et al*. Different product distributions and mechanistic aspects of the hydrodeoxygenation of m-cresol over platinum and ruthenium catalysts [J]. **ACS Catalysis**, 2015, **5**(11):6271-6283.

[19] LIN Yu-chuan, Li Chia-liang, WAN Hou-peng, *et al*. Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol on Rh-based and sulfided CoMo and NiMo catalysts [J]. **Energy & Fuels**, 2011, **25**(3):890-896.

[20] Ohta H, Kobayashi H, Hara K, *et al*. Hydrodeoxygenation of phenols as lignin models under acid-free conditions with carbon-supported platinum catalysts [J]. **Chemical Communications**, 2011, **47**(44):12209-12211.

[21] 孙福侠，李 灿. 过渡金属磷化物的加氢精制催化性能研究进展[J]. 石油学报(石油加工)，2005，

21(6):1-11.
SUN Fu-xia, LI Can. Advance in the research on hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation on transition metal phosphides [J]. **Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)**, 2005, **21**(6):1-11. (in Chinese)

[22] Sepúlveda C, Leiva K, Garcia R, *et al*. Hydrodeoxygenation of 2-methoxyphenol over Mo_2N catalysts supported on activated carbons [J]. **Catalysis Today**, 2011, **172**(1):232-239.

[23] Ramanathan S, Oyama S T. New catalysts for hydroprocessing: transition metal carbides and nitrides [J]. **The Journal of Physical Chemistry**, 1995, **99**(44):16365-16372.

[24] ZHANG Wei, ZHANG Ye, ZHAO Liang-fu, *et al*. Catalytic activities of NiMo carbide supported on SiO_2 for the hydrodeoxygenation of ethyl benzoate, acetone, and acetaldehyde [J]. **Energy & Fuels**, 2010, **24**(3):2052-2059.

[25] LI Ke-lun, WANG Ri-jie, CHEN Ji-xiang. Hydrodeoxygenation of anisole over silica-supported Ni_2P, MoP, and NiMoP catalysts [J]. **Energy & Fuels**, 2011, **25**(3):854-863.

[26] Bowker R H, Smith M C, Pease M L, *et al*. Synthesis and hydrodeoxygenation properties of ruthenium phosphide catalysts [J]. **ACS Catalysis**, 2011, **1**(8):917-922.

[27] ZHAO H-Y, Li D, Bui P, *et al*. Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts [J]. **Applied Catalysis A-General**, 2011, **391**(1-2):305-310.

[28] Bui P, Cecilia J A, Oyama S T, *et al*. Studies of the synthesis of transition metal phosphides and their activity in the hydrodeoxygenation of a biofuel model compound [J]. **Journal of Catalysis**, 2012, **294**:184-198.

[29] Hong D Y, Miller S J, Agrawal P K, *et al*. Hydrodeoxygenation and coupling of aqueous phenolics over bifunctional zeolite-supported metal catalysts [J]. **Chemical Communications**, 2010, **46**(7):1038-1040.

[30] YAN Ning, YUAN Yuan, Dykeman R, *et al*. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols into alkanes by using nanoparticle catalysts combined with bronsted acidic ionic liquids [J]. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, 2010, **49**(32):5549-5553.

[31] ZHAO Chen, KOU Yuan, Lemonidou A A, *et al*. Highly selective catalytic conversion of phenolic bio-oil to alkanes [J]. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, 2009, **48**(22):3987-3990.

[32] Bunch A Y, WANG Xue-qin, Ozkan U S. Adsorption characteristics of reduced Mo and Ni-Mo catalysts in the hydrodeoxygenation of benzofuran [J]. **Applied Catalysis A-General**, 2008, **346**(1-2):96-103.

[33] Yakovlev V A, Khromova S A, Sherstyuk O V, *et al*. Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel [J]. **Catalysis Today**, 2009, **144**(3-4):362-366.

[34] Kallury R K M R, Restivo W M, Tidwell T T, *et al*. Hydrodeoxygenation of hydroxy, methoxy and methyl phenols with molybdenum oxide/nickel oxide/alumina catalyst [J]. **Journal of Catalysis**, 1985, **96**(2):535-543.

[35] WANG Wei-yan, YANG Yun-quan, LUO He-an, *et al*. Preparation and hydrodeoxygenation properties of Co-Mo-O-B amorphous catalyst [J]. **Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis**, 2011, **102**(1):207-217.

[36] 张小哲. Ni-W-B 非晶态催化剂的制备及其加氢脱氧性能研究[D]. 湘潭:湘潭大学, 2013.
ZHANG Xiao-zhe. Preparation of Ni-W-B amorphous catalysts and their hydrodeoxygenation performance [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2013. (in Chinese)

[37] Popov A, Kondratieva E, Goupil J M, *et al*. Bio-oils hydrodeoxygenation: adsorption of phenolic molecules on oxidic catalyst supports [J]. **Journal of Physical Chemistry C**, 2010, **114**(37):15661-15670.

[38] Bui V N, Laurenti D, Delichere P, *et al*. Hydrodeoxygenation of guaiacol Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity [J]. **Applied Catalysis B-Environmental**, 2011, **101**(3-4):246-255.

[39] Gevert B S, Otterstedt J-E, Massoth F E. Kinetics

of the HDO of methyl-substituted phenols [J]. **Applied Catalysis**, 1987, **31**(1):119-131.

[40] ZHAO Chen, Camaioni D M, Lercher J A. Selective catalytic hydroalkylation and deoxygenation of substituted phenols to bicycloalkanes [J]. **Journal of Catalysis**, 2012, **288**(1):92-103.

[41] WANG Yu-xin, FANG Yun-ming, HE Tao, *et al*. Hydrodeoxygenation of dibenzofuran over noble metal supported on mesoporous zeolite [J]. **Catalysis Communications**, 2011, **12**(13): 1201-1205.

[42] Furimsky E, Massoth F E. Deactivation of hydroprocessing catalysts [J]. **Catalysis Today**, 1999, **52**(4):381-495.

[43] Netzel D A, Miknis F P, Mitzel J M, *et al*. Carbon-13 solid-state N. M. R. investigation of coke deposits on spent catalysts used in coal liquefaction [J]. **Fuel**, 1996, **75**(12):1397-1405.

[44] Laurent E, Centeno A, Delmon B. Coke formation during the hydrotreating of biomass pyrolysis oils: influence of guaiacol type compounds [J]. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 1994, **88**:573-578.

[45] Laurent E, Delmon B. Influence of water in the deactivation of a sulfided NiMo/γ-Al_2O_3 catalyst during hydrodeoxygenation [J]. **Journal of Catalysis**, 1994, **146**(1):281-291.

Advances in hydrodeoxygenation catalysts for upgrading bio-oils

WANG An-jie[*1,2], WANG Yao[1,2], YU Zhi-quan[1],
DONG Ting[1], LI Xiang[1,2], CHEN Yong-ying[1,2]

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
2. Liaoning Key Laboratory of Petrochemical Technology and Equipment, Dalian 116024, China)

Abstract: With the dwindling of fossil energy, much attention has been paid to the research of renewable bio-oil from lignocellulose biomass. Compared with the petroleum, the high oxygen content imparts some disadvantages to the bio-oil, such as low energy density, high viscosity, poor thermal and chemical stability. The bio-oil must be further deoxygenated to supply the conventional engine fuel. Hydrodeoxygenation (HDO) is the most common and promising method to upgrade bio-oil. The development of HDO catalyst for lignocellulose bio-oil, including transition metal sulfide, phosphide, nitride and carbide, noble metal, "metal-acid" bi-functional catalyst, transition metal and amorphous alloy, is reviewed. Over transition metal sulfide, the sulfur might be replaced by oxygen from oxygenates and water, leading to the deactivation. Noble metal possesses higher HDO activity and product selectivities, whereas the high cost and less resources suppress the large-scale industrial application. Transition metal nitride, carbide and transition metal have been shown to hydrodeoxygenate bio-oil effectively, but the oxygen accumulation and carbon deposition might lead to the deactivation. Despite the high HDO activity of amorphous alloy, the thermostability is poor. However, transition metal phosphide attracts more attention, due to the high HDO activity and good stability. The support effect is summarized as surface properties and pore structure. Moreover, carbon deposition and structure damage are the main causes of catalyst deactivation.

Key words: bio-oil; hydrodeoxygenation catalyst; support; deactivation of catalyst