

MoO₃催化剂上苯酚加氢脱氧制取芳烃研究

汤杰杰^{1,2}, 张兴华², 张琦², 王铁军², 马隆龙²

(1. 中国科学技术大学热科学和能源工程系, 合肥 230026; 2. 中国科学院广州能源研究所, 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640)

摘 要: 以(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O为前驱体通过简单的焙烧方法制备非负载型 MoO₃催化剂,通过低温 N₂吸附、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)和 H₂程序升温还原(H₂-TPR)技术对催化剂特性进行表征,以苯酚为模型化合物进行加氢脱氧实验制备以苯为主要产物的芳烃化学品。重点考察反应温度、反应时间、反应气组成等参数对苯酚转化率、目标产物苯选择性的影响,并就氧化钼催化加氢脱氧反应机制及催化剂的可重复使用性能进行讨论与考察。实验结果表明,在 340 ℃、0.5 MPa H₂与 3.0 MPa N₂混合气氛的优化工况下,苯酚的转化率达到 98.1%,产物苯选择性达到 99.5%。MoO₃催化材料中的氧缺陷位是催化苯酚分子中 C_{Ar}—OH 键直接氢解生成芳烃苯的主要活性位。此外,MoO₃重复使用 3 次后催化活性仍无明显下降,表明该催化剂的加氢脱氧催化活性具有良好的稳定性。

关键词: MoO₃; 苯酚; 加氢脱氧; 氧缺陷位; 芳烃

中图分类号: TK6

文献标识码: A

0 引 言

木质素是由苯丙烷结构单元组成的天然高分子酚类聚合物,碳含量与能量密度较高。虽然只占生物质质量的 15%~30%,但其热值却占生物质总热值的约 40%^[1]。因此,木质素高效转化为液体燃料或化学品对提高生物质碳资源的利用率,改善生物质利用技术的经济性有重要意义。一般是通过催化解聚得到单环酚类平台化合物,再经加氢脱氧(hydrodeoxygenation, HDO)可实现木质素向烃类燃料或化学品的转化^[2,3]。酚类化合物 HDO 反应的催化剂种类较多,其中研究较早的是以硫化钼为活性相的双功能催化剂(如负载的 MoS₂、NiMoS₂、CoMoS₂等催化剂)^[4-8]。但该类催化剂需较高的 H₂压力,反应过程中易积碳失活。此外,一般需在反应体系中持续提供一定浓度的 H₂S 以维持 Mo 的硫化态,避免催化剂活性中心的流失。负载的贵金属催化剂(如 Pt、Pd、Rh、Ru 等)亦具有很好的 HDO 活性,且反应条件也更为温和^[9-12]。但此类催化剂价格昂

贵,规模化应用受到一定限制。此外,贵金属催化剂作用下的反应产物通常以饱和烷烃为主,反应过程的耗氢量较大。因此,研制新型的非硫化非贵金属酚类化合物 HDO 催化剂已成为当前的一个研究热点。如 Rensel 等^[13]报道了 FeMoP 催化剂作用下液相苯酚和芳基醚的 HDO 反应,产物中苯的选择性超过 90%。该结果具有非常积极意义:反应过程的氢耗量少,且获得的产物苯是一种用途广泛、经济价值较高的化学品。然而,该催化反应需在 400 ℃、4.2 MPa 氢压的苛刻条件下进行。

MoO₃是一种具有氧缺陷位的常见催化剂材料,特别在还原过程中,这种氧缺陷位得到进一步加强^[14]。有别于前叙的双功能加氢脱氧催化剂,MoO₃催化剂的这种氧缺陷活性位对 O 元素的孤对电子具有强烈的吸引力,从而可实现酚类化合物中 C—O 键的活化与断裂,完成加氢脱氧反应。如 Prasomsri 等^[15-17]报道了在 MoO_x催化作用下多种生物质基的含氧化合物的 HDO 反应,在 H₂压力 ≤ 0.1 MPa 的温和条件下通过有选择性的断裂

收稿日期: 2016-11-15

基金项目: 国家自然科学基金(51576198); 广东省科技计划(2014A01010620); 中国科学院青年创新促进会专项(215288)

通信作者: 张兴华(1980—), 男, 博士、副研究员, 主要从事生物质催化转化利用方面的研究。zhangxh@ms.giec.ac.cn

C—O 键高选择性地获得烯烃和芳烃产物。本文以芳香烃化学品为目标产物,探索非负载的 MoO_3 催化剂作用下来源于木质素解聚产物中单环酚类化合物的加氢脱氧反应特性。

1 实 验

1.1 催化剂制备

空气气氛下将 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 置于马弗炉中以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升至 $500\text{ }^\circ\text{C}$,并在此温度下煅烧 3 h ,自然降至室温后即得到 MoO_3 催化剂粉末。使用前, MoO_3 催化剂在还原气氛(5% (体积分数) $\text{H}_2 + \text{N}_2$)下以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升至 $500\text{ }^\circ\text{C}$,并在此温度下还原 4 h 。

1.2 催化剂表征

催化剂的比表面积(BET)等织构特征通过 N_2 低温($-196\text{ }^\circ\text{C}$)吸附法在美国康塔公司型号为 SIMP-10 分析仪上测定。催化剂的表面形貌观测(SEM 谱图)在日本 HITACHI 公司的型号为 S-4800 的扫描电镜显微镜上进行。催化材料晶相表征在荷兰 XPert Pro PAN X 射线衍射仪(XRD)上进行。采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.154\text{ nm}$),工作电压 40 kV ,工作电流为 40 mA ,扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。X 射线光电子能谱测定(XPS)在美国 Thermo Scientific 公司生产的 ESCALAB 250Xi 仪器上进行,激发源为 $\text{Al K}\alpha$ (1486.6 eV)射线。催化剂的 H_2 程序升温还原(H_2 -Temperature Programmed Reduction, H_2 -TPR)实验在美国康塔公司的化学吸附仪器(QUADRASORB SI)上进行。取 80 mg 待测样装入石英管中,在氩气气氛($30\text{ mL}/\text{min}$)中,将管内温度升至 $250\text{ }^\circ\text{C}$,恒温预处理 1 h 后降温至 $50\text{ }^\circ\text{C}$,然后向石英管中通入 $7.8\%\text{ H}_2$ - $92.5\%\text{ Ar}$ (体积分数)的还原气进行升温还原,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 。还原气体流量为 $30\text{ mL}/\text{min}$ 。消耗的氢气量用 TCD 检测器监测。

1.3 催化剂活性测试

苯酚 HDO 实验在 100 mL 的高压反应釜中进行。将预先还原好的 1.0 g 催化剂、 1.0 g 苯酚和 25.0 mL 正辛烷放入到高压反应釜中,用 N_2 置换釜内空气后,再充 H_2 增压至 0.5 MPa ,密封反应釜。开启搅拌桨($700\text{ r}/\text{min}$),以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率将反

应釜升温至所需的温度时开始计时。反应结束后冷却至室温后,从反应釜中取出液体样品进行分析。

以 GC-MS 气质联用仪(Shimadzu, GC-MS-QP2010)对反应产物进行定性分析;以装备有 FID 检测器的 Shimadzu GC2010 型气相色谱仪进行定量分析。色谱柱为 DB-5 毛细管柱,气化室温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$,FID 检测器温度 $260\text{ }^\circ\text{C}$,柱箱以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 。外标法定量分析。

苯酚的转化率和产物的选择性通过如式(1)、式(2)进行定义。

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

$$C_{\text{p}} \text{ 选择性} = \frac{mC_{\text{p}}}{\sum mC_{\text{p}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, m_{in} 、 m_{out} ——反应前后反应物的量; C_{p} ——反应完成后产物的量。

2 结果与讨论

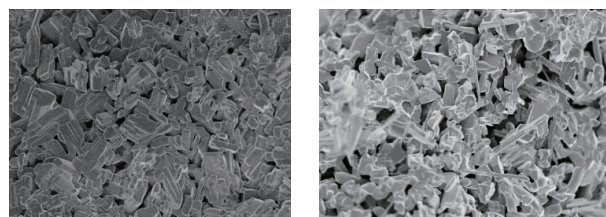
2.1 催化剂表征

2.1.1 织构特征分析

如表 1 所示, MoO_3 样品的 BET 比表面积很小,仅 $2.70\text{ m}^2/\text{g}$ 。还原后催化剂样品的比表面积增大到 $7.08\text{ m}^2/\text{g}$ 。Matsuda 等^[18]报道过类似结果:制备的未经还原的 MoO_3 样品比表面积仅为 $5\text{ m}^2/\text{g}$,经流动速率大于 $600\text{ mL}/(\text{min} \cdot \text{g})$ 的 H_2 气氛还原后形成微孔的 Mo_xO_y ,其比表面积显著增大。如图 1 所示还原

表 1 催化剂的孔特征结构

催化剂 (MoO_3)	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	比容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	直径/ nm
未还原	2.70	0.007	3.32
还原后	7.08	0.012	1.86



a. 未还原

b. 还原后

图 1 MoO_3 未还原和还原后样品的 SEM 谱图

Fig. 1 SEM images of unreduced and reduced MoO_3

前后 MoO₃样品的 SEM 谱图显示,还原后 MoO₃样品的颗粒形状发生了变化,粒径比还原前有所减少,且粒径分布更加均匀。这些现象表明还原反应在一定程度上可改善 MoO₃催化剂的织构特征。

2.1.2 XRD 分析

图 2 为还原前后 MoO₃样品的 XRD 谱图。未还原 MoO₃样品主要归属于单斜晶系。还原处理后样品的部分晶相发生了变化。分别在 $2\theta=22.4^\circ$ 、 33.1° 、 53.1° 、 53.9° 等处出现归属于 Mo₄O₁₁的衍射峰;在 $2\theta=37.4^\circ$ 、 41.9° 、 66.5° 等处出现了归属于 MoO₂的衍射峰。而 $2\theta=60.2^\circ$ 处出现的衍射峰则归属于 Mo₄O₁₁和 MoO₂衍射峰的叠加。XRD 分析结果表明经 H₂气氛还原后的催化剂样品由多种价态钼的氧化物晶相生成。

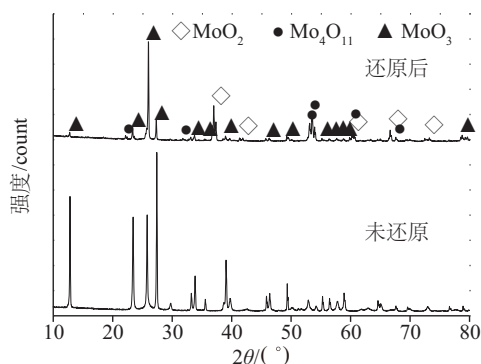


图2 MoO₃还原前后的XRD谱图

Fig. 2 XRD patterns of unreduced and reduced MoO₃

2.1.3 XPS 分析

图 3 为 MoO₃催化剂样品还原前后 Mo 3d 的 XPS 谱图。还原前催化剂样品中 Mo 3d 谱图在结合能 (BE) 为 233.0、236.2 eV 处有明显的特征峰,分别归属于 Mo⁶⁺的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 自旋轨道^[19,20]。还原后催化剂样品中 Mo 3d 谱图中在 229.6、231.5、233.0、232.9、234.7、36.2 eV 处各有 1 特征峰,分别归属于 Mo⁴⁺ (BE=229.6、232.9 eV)、Mo⁵⁺ (BE=231.5、234.7 eV) 和 Mo⁶⁺ (BE=233.0、236.2 eV)。这也表明 Mo⁶⁺被还原为多种价态的钼氧化物,进一步印证了 XRD 分析的结论。还原后催化剂的表面组成包含 11.9% (物质的量分数) 的 Mo⁴⁺、28.8% 的 Mo⁵⁺ 和 59.3% 的 Mo⁶⁺。还原前催化剂表面的 O/Mo 原子物质的量之比为 2.78,说明催化剂表面本身存在氧缺陷;还原后 O/Mo 原子物质的量之比为 2.56,表明还原后催化剂表面的这种氧缺陷位数量进一步增加。

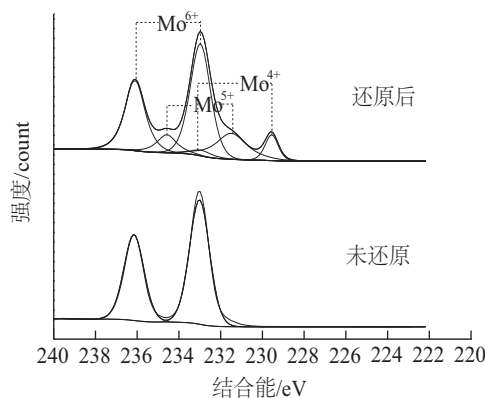


图3 MoO₃还原前后 Mo 3d 的 XPS 谱图

Fig. 3 Mo 3d XPS spectra for unreduced and reduced MoO₃

2.1.4 H₂-TPR 分析

图 4 为 MoO₃催化剂的 H₂-TPR 谱图。MoO₃催化剂样品在 610、665、725 °C 处有明显的还原峰。其中,610、665 °C 的 2 个峰相归属于 MoO₃ 还原为 MoO₂ 时的 H₂ 消耗峰;725 °C 处的峰归属于 MoO₃ 还原成 Mo₄O₁₁ 时的 H₂ 消耗峰^[21,22]。这与文献[23]报道的 MoO₃ 在 H₂ 还原过程中 MoO₂ 先于 Mo₄O₁₁ 形成的结论一致。Ressler 等^[23]认为 MoO₃ 在 H₂ 条件下先还原生成 MoO₂,生成的 MoO₂ 与 MoO₃ 发生归中反应生成 Mo₄O₁₁。此外,H₂-TPR 实验完成后,MoO₃ 催化剂样品的颜色从还原前的浅绿色变成黑色,表明形成了+5 价态的钼氧化物^[22]。

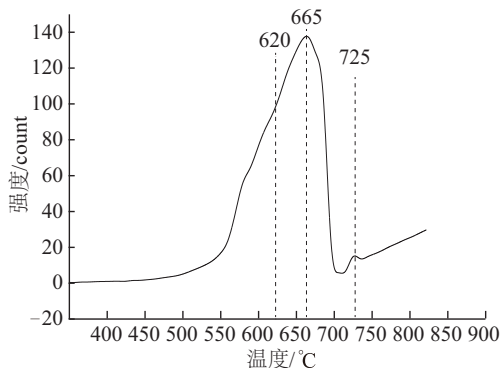


图4 MoO₃的H₂-TPR谱图

Fig. 4 H₂-TPR profile of MoO₃

2.2 苯酚HDO反应

MoO₃催化剂作用下苯酚的转化率和产物分布情况如表 2 所示。未经还原的 MoO₃作为催化剂时,苯酚的转化率为 59%,产物苯的选择性为 95.3%。还原后的 MoO₃催化苯酚反应时其转化率

增大到 68.5%,产物苯的选择性为 97.2%。显然,苯是 MoO₃ 催化作用下苯酚 HDO 反应的主要产物。由于还原后的 MoO₃ 材料上出现了 Mo⁵⁺和 Mo⁴⁺,这类+4 与+5 价态的钼物种由于氧配位不饱和能吸附酚羟基中的 O 原子上的孤对电子,进而削弱 C_{Ar}—OH 键,促进 C_{Ar}—OH 键氢解生成产物苯,其反应机理的示意图如图 5 所示。MoO₃ 催化剂这种通过氧缺陷位吸附 O 元素中孤对电子活化 C—O 键的催化机制,决定了 C=C 双键等官能团在反应过程中相对稳定。这就合理解释了苯酚 HDO 反应产物中苯的选择性相当高的原因。Moberg 等^[24]也报道了类似的实验结果,即丙烯醛在 MoO₃ 催化作用下进行 HDO 反应,得到丙烯产物,C=C 双键在反应过程中完整保留。此外,由表 2 可知未还原的 MoO₃ 也具有一定加氢脱氧反应活性。这是因为未还原的 MoO₃ 材料本身也具一定数量的氧缺陷位,使其具有 HDO 催化活性。而在 H₂ 气氛下还原后,催化剂的这种氧缺陷位得到进一步加强,从而表现出更优异的催化活性^[14]。

表 2 不同催化剂形态下苯酚的转化率和产物分布

Table 2 Conversion and product distribution of phenol on different patterns of catalysts

项目	催化剂(MoO ₃)	
	未还原	还原后
转化率/%	59.0	68.5
产物选择性/%	苯	95.3
	其他	4.7

反应条件:催化剂质量 1.0 g;苯酚质量 1.0 g;温度 340 ℃;时间 6 h;压力 0.5 MPa H₂。

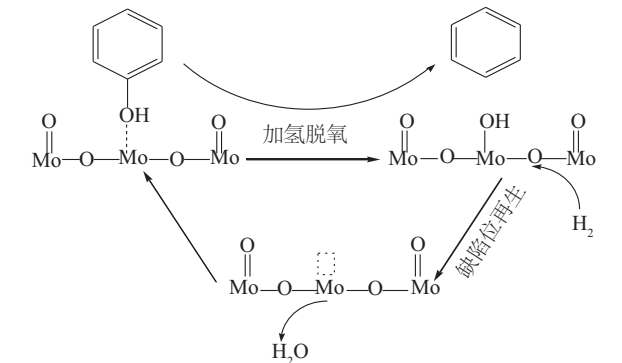


图 5 MoO₃催化苯酚的 HDO 反应机理示意图
Fig. 5 Reaction mechanism of HDO of phenol on MoO₃

反应温度对苯酚的转化率和产物分布的影响

如表 3 所示。在 300 ℃苯酚的转化率仅为 23.1%,随着反应温度的升高,苯酚转化率逐渐增大,当反应温度升高至 340 ℃时,苯酚转化率达到 68.5%。反应温度对苯酚 HDO 产物的分布也有重要影响。在相对较低的反应温度(300 ℃)时,产物中的环己烷选择性相对较高,而当温度升高时,环己烷的选择性逐渐减弱,当温度升至 340 ℃时,产物中已检测不到环己烷,而苯的选择性高达 97.2%。显然,较高的温度有利于 C—O 键的氢解断裂形成芳烃苯。但进一步升高反应温度苯酚的转化率反而有所下降,这是由于高温时有焦炭形成覆盖了催化剂表面的部分活性位,从而催化活性减弱。如文献[25]曾报道,酚类化合物在较高温度下易于脱氢缩合,形成多环芳烃,进而缩合形成焦炭,沉积在催化剂上,引起催化剂活性降低。

表 3 不同温度下苯酚的转化率和产物分布

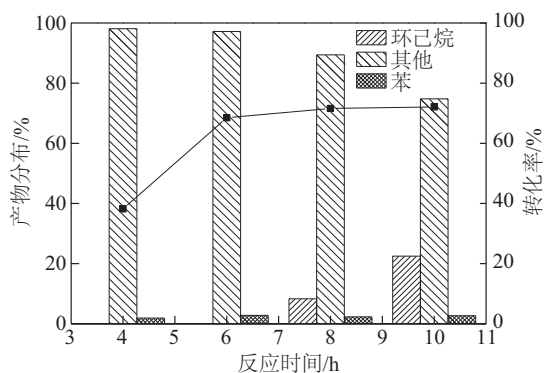
Table 3 Conversion and product distribution of phenol at different reaction temperature

温度/℃	300	320	340	360
转化率/%	23.1	45.1	68.5	62.4
产物选择性/%	苯	73.9	88.0	97.2
	环己烷	21.8	9.3	—
	其他	4.3	2.7	3.2

反应条件:催化剂:还原后的 MoO₃ 1.0 g;苯酚 1.0 g;时间 6 h;压力 0.5 MPa H₂。

图 6 为不同反应时间下苯酚的转化率和产物分布。在反应初始阶段,随着反应时间的延长苯酚的转化率与产物苯的选择性迅速增强。如反应 4 h 时苯酚的转化率为 38.2%,6 h 时转化率增至 68.5%。随着反应时间进一步延长至 10 h 后,苯酚转化率的增幅逐步缩小,且产物苯的选择性呈逐步减弱的趋势。从图 6 可看出,反应 6 h 时苯的选择性高达 97.2%,当反应时间延长到 8、10 h 时,苯的选择性分别减至 89.4%、74.8%。与之对应地,反应产物中环己烷的选择性则逐步升至 8.3%、22.5%。显然,随着反应时间的延长,反应产物苯进一步加氢生成了环己烷。这也进一步证实了苯酚化合物在 MoO₃ 作用下优先催化 C—O 键断裂形成苯,然后才进一步催化苯环发生加氢反应^[24]。

表 4 反映了反应釜内 N₂ 分压对苯酚 HDO 反应的影响。当反应釜内 N₂ 分压为零时苯酚的转化率

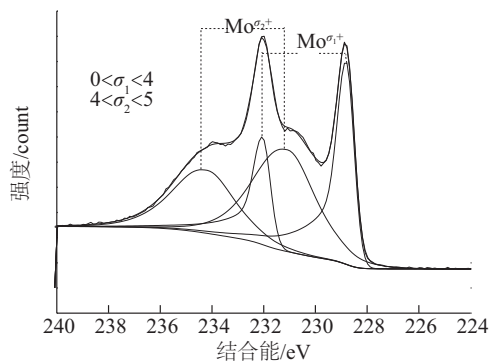


反应条件:催化剂为还原后的 MoO₃ 1.0 g;苯酚 1.0 g;
温度 340 ℃;压力 0.5 MPa H₂

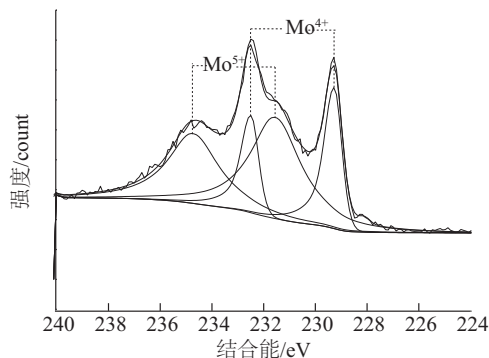
图6 不同时间下苯酚的转化率和产物分布

Fig. 6 Conversion and product distribution of phenol at different reaction time

为 68.5%,当 N₂分压增加 1 MPa 时苯酚的转化率提高增大到 95.5%。而后进一步提高反应釜中 N₂分压,苯酚的转化率仅略微增大。为探索 N₂气氛影响苯酚 HDO 反应活性的本质原因,对不同气氛下反应的催化剂进行 XPS 表征。如图 7 所示,在 0.5 MPa H₂气氛中反应的催化剂样品的 Mo 3d 谱图中,位于 228.8、232.1 eV 特征峰归属于 Mo^{σ₁+} (0<σ₁<4),位于 231.0、234.2 eV 处的特征峰归属于 Mo^{σ₂+} (4<σ₂<5)。其表面组成为: Mo^{σ₁+} 占 43.1%(本段百分数均为物质的量分数), Mo^{σ₂+} 占 56.9%。而在 0.5 MPa H₂+3 MPa N₂的混合气氛下,反应后的催化剂中归属于 Mo⁴⁺ (229.6、232.9 eV)、Mo⁵⁺ (231.5、234.7 eV)含量分别为 31.3%和 68.7%。这些结果表明反应体系中添加 N₂能防止催化剂的过度还原。据文献[16]报道,在酚类物质 HDO 生成芳烃过程中 MoO₃催化剂中的活性组分是 Mo⁵⁺。显然,反应体系中充入 N₂后催化剂表面的 Mo⁵⁺活性中心含量增高,有利于促进苯酚转化率的增大。



a. 0.5 MPa H₂



b. 0.5 MPa H₂+3 MPa N₂

反应条件:催化剂为还原后的 MoO₃ 1.0 g;苯酚 1.0 g;
温度 340 ℃;时间 6 h

图7 不同气氛下反应后催化剂 Mo 3d 的 XPS 谱图

Fig. 7 Mo 3d XPS spectra for used catalysts obtained from different atmosphere

表4 不同 N₂压力下苯酚的转化率和产物选择性

Table 4 Conversion of phenol and product distribution under different N₂ pressure

N ₂ 压力	0	1MPa	2MPa	3MPa
转化率/%	68.5	95.5	96.7	98.1
产物	苯	97.2	97.7	99.3
分布/%	其他	2.8	2.3	0.7
			0.5	

反应条件:催化剂为还原后的 MoO₃ 1.0 g;苯酚 1.0 g;温度 340 ℃;H₂压力 0.5 MPa;时间 6 h。

2.3 催化剂的稳定性

为研究催化剂的可重复使用性能,在反应结束冷却后迅速移除反应后的液体产物,再将事先称量好的反应底物与溶剂迅速加入到反应釜中,密封、置换气体后通入 0.5 MPa H₂+3.0 MPa N₂进行反应。反应结果如表 5 所示。催化剂循环使用 3 次后仍保持着优异的 HDO 催化活性。苯酚转化率仍高达 95%以上,产物苯的选择性高达 97.6%。

表5 不同循环次数的催化剂下苯酚的转化率和产物分布

Table 5 Conversion and product distribution of phenol on different cycle index of catalyst

循环次数	1次	2次	3次
转化率/%	98.1	97.3	95.8
产物分布/%	苯	99.5	98.1
	其他	0.5	1.9
			2.4

反应条件:催化剂为还原后的 MoO₃ 1.0 g;苯酚 1.0 g;温度 340 ℃;时间 6 h;压力 0.5 MPa H₂+3.0 MPa N₂。

3 结 论

非负载的 MoO_3 催化剂对苯酚加氢脱氧制备芳烃化学品具有优异的催化活性。在 $340\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.5 MPa H_2 与 3 MPa N_2 混合气氛的优化工况下,苯酚转化率达到了 98.1% ,产物苯的选择性达到了 99.5% 。较高的反应温度可有效增大苯酚转化率与产物中芳烃苯的选择性。反应 6 h 时,苯酚转化率接近最大值,进一步延长反应时间,苯酚转化率增大不明显,产物苯的选择性却出现较大幅度的减弱,并伴随着环己烷选择性的增强。 MoO_3 催化材料中的氧缺陷位是催化苯酚分子中 $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{OH}$ 键直接氢解生成芳烃苯的主要活性位。在反应体系中添加惰性 N_2 ,可有效防止反应过程中钼氧化合物的过度还原,保留具有催化活性的 Mo^{5+} ,从而提高催化剂加氢脱氧催化活性。此外, MoO_3 催化剂在苯酚的加氢脱氧反应中表现出优异的可重复使用性能,催化剂未经任何处理,重复使用 3 次后其催化活性仍无明显下降。

[参考文献]

- [1] Zakzeski J, Bruijninex 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—3559.
- [2] Long Jinxing, Lou Wenyong, Wang Lefu, et al. $[\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{H}_{\text{min}}]\text{HSO}_4$ as an efficient catalyst for direct liquefaction of bagasse lignin: Decomposition properties of the inner structural units[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 122: 24—33.
- [3] 张兴华, 陈伦刚, 张 琦, 等. 木质素基酚类化合物加氢脱氧制取碳氢燃料[J]. *化学进展*, 2014, 26 (12): 1997—2006.
- [3] Zhang Xinghua, Chen Lungang, Zhang Qi, et al. Production of hydrocarbons via hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds[J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 26(12): 1997—2006.
- [4] Badawi M, Paul J F, Cristol S, et al. Effect of water on the stability of Mo and CoMo hydrodeoxygenation catalysts: A combined experimental and DFT study[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 282(1): 155—164.
- [5] Laurent E, Delmon B. influence of water in the deactivation of a sulfided nimo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst during hydrodeoxygenation[J]. *Journal of Catalysis*, 1994, 146(1): 281—291.
- [6] Şenol O İ , Viljava T R, Krause A O I. Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2005, 100(3-4): 331—335.
- [7] Yang Yun, Gilbert A, Xu Chunbao (Charles). 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.
- [8] Ferrari M, Maggi R, Delmon B, et al. Influences of the hydrogen sulfide partial pressure and of a nitrogen compound on the hydrodeoxygenation activity of a CoMo/carbon catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 198 (1): 47—55.
- [9] 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.
- [10] Zhao Chen, Kou Yuan, Lemonidou A A, et al. Highly selective catalytic conversion of phenolic bio-oil to alkanes[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2009, 48(22): 3987—3990.
- [11] Li Chia-Liang, Lin Yu-Chuan. Catalytic partial oxidation of methanol over copper-zinc based catalysts: A comparative study of alumina, zirconia, and magnesia as promoters[J]. *Catalysis Letters*, 2010, 140(1-2): 69—76.
- [12] Lee Cho Rin, Yoon Ji Sun, Suh Young-Woong, et al. Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 17: 54—58.
- [13] Rensel D J, Rouvimov S, Gina M E, et al. Highly selective bimetallic FeMoP catalyst for C—O bond cleavage of aryl ethers[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 305: 256—263.
- [14] 韩维屏. 催化化学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2003, 350—354.
- [14] Han Weiping. Introduction to catalytic chemistry [M]. Beijing: Science Press, 2003, 350—354.
- [15] Prasomsri T, Nimmanwudipony T, Leshkov Y R. Effective hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates into unsaturated hydrocarbons by MoO_3 using low H_2 pressures[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(6): 1732—1738.
- [16] Prasomsri T, Shetty M, Murugappan K, et al. Insights into the catalytic activity and surface modification of

- MoO₃ during the hydrodeoxygenation of lignin-derived model compounds into aromatic hydrocarbons under low hydrogen pressures [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(8): 2660—2669.
- [17] Shetty M, Prasomsri T, Murugappan K, et al. Reactivity and stability investigation of supported molybdenum oxide catalysts for the hydrodeoxygenation (HDO) of m-cresol [J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 331: 86—97.
- [18] Matsuda T, Hirata Y, Uchijima F, et al. Characteristics of MoO₃ reduced with H₂ at the different flow rates of H₂ [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2000, 73 (4): 1029—1034.
- [19] Aigler J, Houalla M, Hercules D. Surface structure and metathesis activity of photoreduced allyl-based Mo/SiO₂ catalysts [J]. *Topics in Catalysis*, 2000, 10 (1-2): 123—126.
- [20] Ilangoan G, Pillai K. Electrochemical and XPS characterization of glassy carbon electrode surface effects on the preparation of a monomeric molybdate (VI)-modified electrode [J]. *Langmuir*, 1997, 13 (3): 566—575.
- [21] Chary K V R, Reddy K R, Kishan G, et al. Structure and catalytic properties of molybdenum oxide catalysts supported on zirconia [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 226(2): 283—291.
- [22] Bhaskar T, Reddy K R, Kumar C P, et al. Characterization and reactivity of molybdenum oxide catalysts supported on zirconia [J]. *Applied Catalysis A-General*, 2001, 211(2): 189—201.
- [23] Ressler T, Jentoft R E, Wienold J J. In situ XAS and XRD studies on the formation of Mo suboxides during reduction of MoO₃ [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(27): 6360—6370.
- [24] Moberg D R, Thibodeau T J, Amar F G, et al. Mechanism of hydrodeoxygenation of acrolein on a cluster model of MoO₃ [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(32): 13782—13795.
- [25] 李增文. 煤焦油加氢工艺技术 [J]. *化学工程师*, 2009, (10): 57—61.
- [25] Li Zengwen. Hydrogenation technology of coal oil refining [J]. *Chemical Engineer*, 2009, (10): 57—61.

HYDRODEOXYGENATION OF PHENOL TO AROMATIC HYDROCARBONS OVER MoO₃ CATALYST

Tang Jiejie^{1,2}, Zhang Xinghua², Zhang Qi², Wang Tiejun², Ma Longlong²

(1. Department of Thermal Science and Energy Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, China Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: MoO₃ catalyst was prepared by calcination using (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O as precursor and was characterized by XRD, XPS, H₂-TPR and low temperature N₂ adsorption. Aim to produce arene, hydrodeoxygenation (HDO) was carried out using phenol as model compound. The focus was the effects of reaction temperature, reaction time and reaction gas composition on the phenol conversion rate and selectivity of target product. The catalytic mechanism of phenol HDO over MoO₃ and the recyclability of catalyst were also discussed. The results showed that MoO₃ can effectively convert phenol to benzene with 98.1% and 99.5% selectivity of benzene under optimal conditions (340 °C, p_{H_2} =0.5 MPa, p_{N_2} =3 MPa). And the oxygen deficiency of MoO₃ was deemed to be the active center in the hydrodeoxygenation of phenol, which accounts for the hydrolysis of C_{AR}—OH to benzene. In addition, MoO₃ exhibited excellent recyclability. The catalytic activity remains at the same high level when the catalyst was repeatedly used for three times in the HDO of phenol, suggesting an excellent stability.

Keywords: MoO₃; phenol; hydrodeoxygenation; oxygen deficiency; arene