

文章编号: 1001-3555(2012)04-0333-07

助剂 Mo 对 Ni 基催化剂加氢脱氧催化作用机理的影响

吕恩静¹, 张怀科^{1,2}, 杨永宁³, 任杰^{1,2*}

(1. 中科合成油技术有限公司, 北京 101407; 2. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西太原 030001;
3. 山东理工职业学院, 山东济宁 272067)

摘要: 制备了一系列 Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 并采用 X 射线衍射、乙酸程序升温表面反应、NO-红外漫反射光谱、乙酸(或乙醇)-红外漫反射光谱等表征手段系统研究了助剂 Mo 的加入对 Ni 基催化剂的物化性质、乙酸加氢脱氧(HDO)产物、HDO 活性位及乙酸(或乙醇)吸附形态的影响。结果表明, Mo 的加入可提高活性组分 NiO 的分散度, 且能抑制乙酸 C-C 键的断裂; Mo 的加入可提供氧空穴, 以促进乙酸 C-O 键及中间产物乙醇 C-O 键的断裂, 显著提高了 Ni 基催化剂的 HDO 活性和产物 C₂H₆ 的选择性。表明 Mo 的加入改变了 Ni 催化剂 HDO 的催化作用机理。

关键词: Ni-Mo/ γ -Al₂O₃; 乙酸; 加氢脱氧; 氧空穴; 催化作用机理

中图分类号: TQ426.8; O643.3 **文献标识码:** A

F-T 合成油品作为新型的清洁替代能源, 逐渐受到广泛关注。但是合成油粗产品中含氧量较高, 尤其是含氧酸的存在会腐蚀设备, 因而需要对其进行加氢脱氧精制。

石油加氢精制通常是脱硫、脱氮, 常用的催化剂是硫化态催化剂, 但对于 F-T 油品而言, 在加氢精制过程选用硫化态催化剂, 会将部分硫带入油品中, 使得原本无硫的 F-T 油品清洁度降低。目前有关 F-T 油品加氢精制催化剂的研究报道不多, 大都以还原态 Ni 系催化剂作为研究对象^[1-3]。助剂的加入会对 Ni 催化剂的性质产生影响, 以 Mo 助剂为例, Mo 的加入可以提高 NiO 的分散度^[3,4], 有效抑制 NiO 与载体的强相互作用, 增加 Ni 催化剂的储氢活性位^[1,5], 且能改变 Ni 外层价电子的结构特性^[4], 从而改变催化剂的活性和选择性。但关于助剂对 Ni 基催化剂催化作用机理的影响方面文献报道甚少。

F-T 油品的加氢脱氧一般选择低碳数的有机酸作为模型化合物^[1,2,4], 若研究催化剂的作用机理, 选择乙酸为模型化合物是较合适的。乙酸的加氢脱氧大致有两种类型的催化作用机理: Mars-van Krevelen 型和 Langmuir-Hinshelwood 型。Mars-van Krev-

elen 型机理是由 V. Ponec 等人提出, 该机理认为乙酸加氢的活性位是由氧化物上晶格氧转化而来的氧空穴, 金属只起到了活化氢的作用, 游离氢从金属表面溢流到氧化物上参与加氢反应^[6,7]; Langmuir-Hinshelwood 型机理与前者有相似之处, 其中金属的作用与前者类似, 反应活性位也是在氧化物表面上, 不同的是该机理认为氧空穴的作用是辅助性的, 乙酸先在氧化物表面发生吸附解离, 形成表面乙酰基或活性乙酸盐物种, 进一步与活性氢反应^[8-10]。但有关这两种机理目前仍存在一定争议。

我们以非硫化 Ni 基催化剂为研究对象, 乙酸为模型化合物, 考察了助剂 Mo 的加入对 Ni 催化剂 HDO 活性和选择性的影响, 并结合 XRD、乙酸-TPSR、NO-IR 及乙酸(乙醇)-FTIR 等表征手段研究了 Mo 的加入对催化剂物化性质及乙酸吸附形态的影响, 进而探讨 Mo 的加入对乙酸 HDO 催化作用机理的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂采用分步等体积浸渍法制备, 所用载体 γ -Al₂O₃ (中国日用化学研究院) 比表面积为

收稿日期: 2012-06-10; 修回日期: 2012-07-15.

作者简介: 吕恩静, 女, 生于 1984 年, 硕士.

* 通讯联系人, E-mail: renjie@sxicc.ac.cn.

$160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.80 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 15.1 nm . 浸渍前要测定载体的吸水率以确定浸渍液的体积. 首先将一定量的硝酸镍水溶液浸渍到载体上, 密封浸渍 12 h , $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 8 h , 移至马弗炉中 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h , 得到催化剂 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 再将不同量的钼酸铵水溶液浸渍到 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上, 重复上述步骤, 即可得到不同的 $\text{Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂. 其中 Ni 的负载量为 10% , Mo 为 0% 、 3% 、 5% (质量系数).

1.2 催化剂的表征

X 射线粉末衍射 (XRD) 分析在 Bruker 型 X 射线粉末衍射仪上进行, Cu $\text{K}\alpha$ 靶, 电压 30 kV , 电流 30 mA , 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$.

乙酸程序升温表面反应 (TPSR) 在自建的设备上. 将催化剂 (100 mg , 粒径 $0.90 \sim 0.45 \text{ mm}$) 在 H_2 气氛中 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 还原 2 h 后, 切换成 He 吹扫 0.5 h , 然后降至 $50 \text{ }^\circ\text{C}$, 吸附乙酸 0.5 h , 再用 He 吹扫 1 h , 待基线平稳后, 切换至 H_2 , 以 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率程序升温至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2 与 He 流量均为 $50 \text{ mL}/\text{min}$, 用 OmniStar 200 型质谱检测信号.

漫反射傅立叶红外光谱 (DRIFTS) 在德国 Bruker VERTE570 型红外仪器上进行, 采用 MCT 检测器, CaF_2 窗片, 光谱范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 扫描 16 次, 分辨率 4 cm^{-1} . NO-IR 测谱时先将样品 (100 mg) 在 H_2 中 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 原位还原 2 h , 切换 He 吹扫 0.5 h , 然后降至 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 取背景, 再吸附 NO 至饱和, 切换 He 吹扫 1 h 后, 测谱. 乙酸-FTIR 操作步骤如下: 先将催化剂样品 (100 mg) 在原位池中进行还原 (还原条件同上), 还原结束后关闭 H_2 阀, 抽真空至 $p < 10^{-3} \text{ Pa}$, 降温至 $50 \text{ }^\circ\text{C}$, 取背景, 再吸附乙酸至饱和, 抽真空 5 min 后测谱, 即为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的乙酸-FTIR 谱图; 然后分别升温至 100 、 200 和 $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 稳定 5 min 后降温至 $50 \text{ }^\circ\text{C}$, 测谱. 谱图的测量均在抽真空状态下进行.

1.3 催化剂性能评价

催化剂的评价采用固定床反应器. 催化剂装填量 10 mL , 反应温度 $180 \sim 260 \text{ }^\circ\text{C}$, 压力 4.0 MPa , 液体体积空速为 1.0 h^{-1} , 氢油体积比为 600 . 反应前催化剂先经过还原处理, 还原条件为: H_2 压力 0.1 MPa , 温度 $350 \text{ }^\circ\text{C}$, 恒温 2 h . 反应原料为 4% (质量分数) 乙酸-正庚烷溶液, 反应产物经冷凝后取样分析, 液相产物采用 Agilent 6890N 气相色谱仪分析, DB-WAXETR ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.50 \text{ } \mu\text{m}$) 毛

细管柱, 氢火焰检测器 (FID), 气相产物采用 Agilent 6890N (HP) 型气相色谱仪分析, HP-MoleSieve 5A ($30 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm}$) 和 HP-Plot Al_2O_3 ($30 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm}$) 色谱柱, 分别连接 TCD 和 FID 检测器.

转化率和选择性的计算均以物质的量为基准, 按以下公式进行计算:

$$X(\%) = \frac{\text{moles of acid in feed} - \text{moles of acid in product}}{\text{moles of acid in feed}} \times 100\%$$

$$S_i(\%) = \frac{\text{moles of acid in product } i}{\text{moles of acid converted}} \times 100\%$$

式中, X 表示转化率, S 表示选择性, i 表示乙酸加氢的产物: CH_4 、 C_2H_6 、乙酸乙酯或乙醇.

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征结果

图 1 表示不同 Mo 负载量的 Ni-Mo 催化剂的 XRD 谱图, 由图 1 可以看出, Mo 的负载量由 0 增至 5% , NiO 的衍射峰强度逐渐减弱, 说明 Mo 的加入促进了 NiO 的分散.

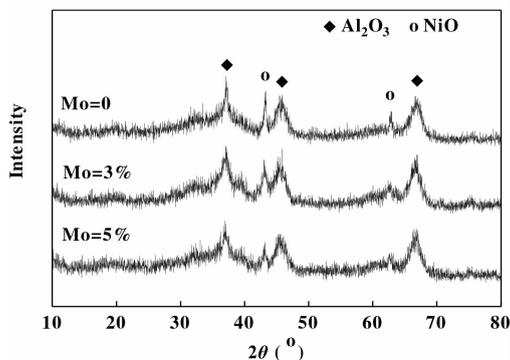


图 1 不同 Ni-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of different Ni-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts

2.2 乙酸-TPSR 表征结果

乙酸-TPSR 的脱附产物包括乙酸、乙醛、乙醇、CO、 CH_4 、 C_2H_6 、 H_2O 等. 其中 CH_4 、 C_2H_6 的脱附谱图如图 2 所示. 对比图 2(a) 和图 2(b) 可以看出, Ni-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 C_2H_6 与 CH_4 的脱附峰面积之比远大于 Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 C_2H_6 与 CH_4 的脱附峰面积之比, 说明 Mo 的加入部分抑制了乙酸分子 C-C 键的断裂.

2.3 NO-IR 表征结果

利用 NO 作为探针分子可以表征催化剂表面的配位不饱和活性位 (CUS)^[11]. 图 3 表示不同催化

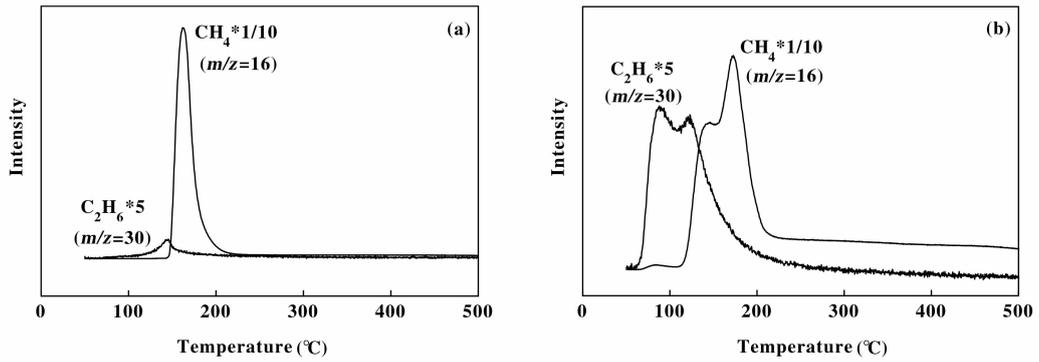


图2 乙酸在不同镍基催化剂上反应的产物 CH₄ 和 C₂H₆ 的脱附谱图

Fig. 2 CH₄ and C₂H₆ desorption profiles from TPSR after acetic acid adsorption on different Ni-based catalysts

(a) Ni/ γ -Al₂O₃; (b) Ni-Mo/ γ -Al₂O₃

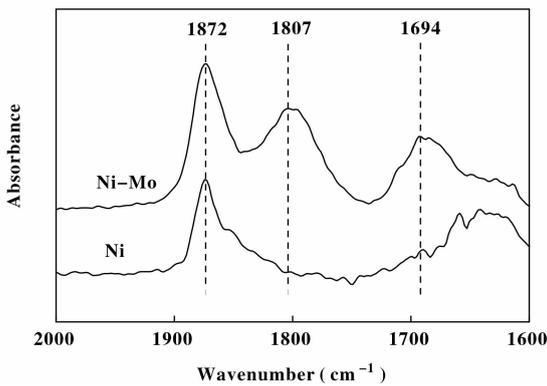


图3 不同镍基催化剂上的 NO-IR 谱图

Fig. 3 DRIFT spectra of NO adsorbed on different Ni-based catalysts

剂上的 NO-IR 谱图, 其中 1 872 cm⁻¹ 归属于 NO 在 Ni 物种上的吸附, 1 807 cm⁻¹ 和 1 694 cm⁻¹ 归属于 NO 在 Mo 物种上的吸附^[11,12]. 由图 3 可以看出, 加入 Mo 之后, 1 872 cm⁻¹ 峰强度增加, 表示与 Ni 相关的 CUS 数目增加, 说明 Mo 的加入提高了 NiO 的分散度, 这与 XRD 表征结果相吻合; 此外, Ni-Mo 催化剂上还出现了 1 807 cm⁻¹ 和 1 694 cm⁻¹ 两个新峰, 表明 Mo 的加入引入了新的 CUS 位(氧空穴).

2.4 乙酸(乙醇)-FTIR 表征结果

利用原位红外技术可以研究反应物分子在催化剂上的吸附形态, 进而推测可能的断键方式, 是研究催化作用机理的有效手段. 乙酸(或乙醇)的原位吸附红外谱图如图 4 和图 5 所示.

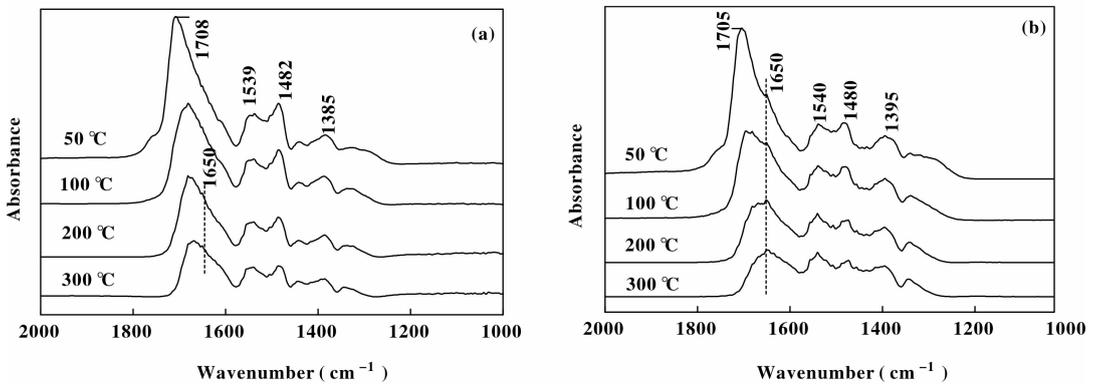


图4 乙酸在不同镍基催化剂上吸附的红外谱图 (a) Ni/ γ -Al₂O₃; (b) Ni-Mo/ γ -Al₂O₃

Fig. 4 FTIR after acetic acid adsorption at 50 °C over different Ni-based catalysts

(a) Ni/ γ -Al₂O₃; (b) Ni-Mo/ γ -Al₂O₃

由图 4(a) 可以看出, 乙酸在 Ni 催化剂上 50 °C 吸附时主要有 5 个谱峰, 其中 1 708 cm⁻¹ 归属为乙

酸分子 C=O 的伸缩振动(ν (C=O)), 1 539 cm⁻¹ 和 1 482 cm⁻¹ 归属为乙酸盐物种的伸缩振动(ν

(COO)), $1\ 383\ \text{cm}^{-1}$ 归属为 CH_3 的变形振动 (δ (CH_3))^[8,13]; 随着吸附温度的升高, 在 $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 出现一个新峰, 归属为乙酰基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动 (ν ($\text{C}=\text{O}$))^[8]; 由图 4(b) 可以看出, 加入助剂 Mo 后, 乙酸在 $50\ ^\circ\text{C}$ 吸附时即出现乙酰基的振动峰,

随着吸附温度的升高, 乙酰基峰强度逐渐增强, 到 $300\ ^\circ\text{C}$ 时乙酸分子 $\text{C}=\text{O}$ 的振动峰已基本消失, 主要为乙酰基和乙酸盐的振动峰, 这表明 Mo 的加入有利于乙酸分子 $\text{C}-\text{O}$ 键的断裂.

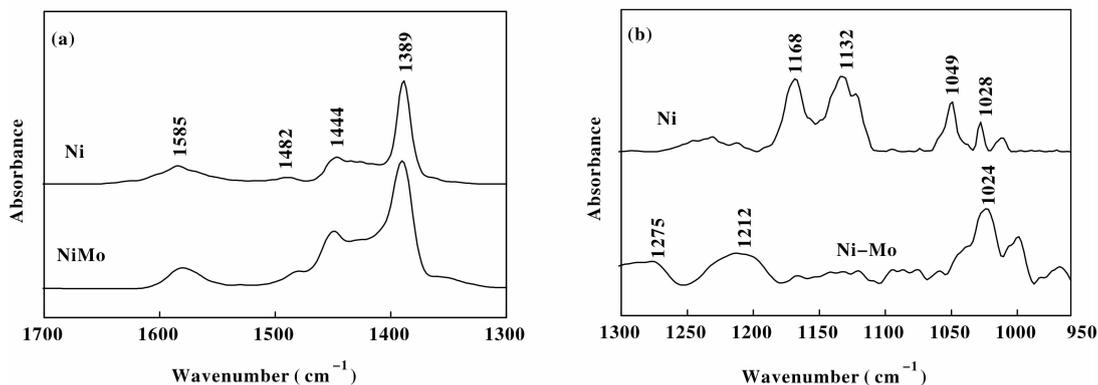


图5 乙醇在不同镍基催化剂上吸附的红外谱图 ($25\ ^\circ\text{C}$)

Fig.5 FTIR after ethanol adsorption at $50\ ^\circ\text{C}$ over different Ni-based catalysts

图5表示乙醇在不同Ni基催化剂上吸附的红外谱图, 其中 $1\ 585\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 482\ \text{cm}^{-1}$ 归属于乙酸盐物种的伸缩振动峰^[14], 可能是由部分乙醇吸附在 Al_2O_3 载体的O原子上形成^[15]; $1\ 444\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 389\ \text{cm}^{-1}$ 归属为 CH_3 的变形振动峰, $1\ 168\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 132\ \text{cm}^{-1}$ 可归属为乙醇的线式吸附峰, 而 $1\ 049\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 028\ \text{cm}^{-1}$ 归属为乙醇的桥式吸附峰 (ν ($\text{C}-\text{O}$), bidentate)^[14,16,17]. 由图 4(b) 可以看出, 加入助剂 Mo 后, $1\ 168\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 132\ \text{cm}^{-1}$ 谱峰基本消失, 而 $1\ 024\ \text{cm}^{-1}$ 谱峰明显增强, 表明 Mo 可改变乙醇在 Ni 基催化剂上的吸附形态, 主要为 $\text{C}-\text{O}$ 键的桥式吸附.

2.5 催化剂的评价结果

表1为不同镍基催化剂上乙酸HDO的反应结果. 由表1可以看出, 对于Ni催化剂, 在 $180\sim 240\ ^\circ\text{C}$ 范围内, 乙酸转化率较低, 反应产物中乙酸乙酯的选择性较高, 在 $240\ ^\circ\text{C}$ 时高达 65.01% , 表明在该反应温度下, Ni 催化剂的HDO活性较低, 乙酸加氢的中间产物乙醇未进一步加氢便与乙酸发生酯化反应生成了乙酸乙酯; 反应温度升至 $260\ ^\circ\text{C}$ 时, Ni 催化剂HDO活性明显升高, 乙酸乙酯和乙醇选择性迅速下降, 主要产物为 CH_4 , 而 C_2H_6 选择性

仍很低, 仅为 1.24% , 表明在Ni催化剂上乙酸HDO主要发生 $\text{C}-\text{C}$ 键的断裂生成 CH_4 ; 加入助剂 Mo 后, 相同反应条件下乙酸HDO(加氢脱氧)活性明显提高, 乙酸乙酯选择性迅速下降, 同时, C_2H_6 选择性明显增加, 表明 Mo 的加入能抑制 $\text{C}-\text{C}$ 键的断裂, 有利于乙酸HDO生成 C_2H_6 ; 此外, 随着 Mo 负载量的增加, 乙酸HDO活性和 C_2H_6 选择性也呈增加的趋势.

根据乙酸-TPSR表征结果和催化剂评价结果可以推断Ni基催化剂上乙酸HDO大致有主、次两种反应路径: 主要路径是乙酸加氢生成醛, 醛加氢生成醇, 醇再发生HDO生成 CH_4 或 C_2H_6 , 在加氢活性较低时, 乙醇可以和乙酸发生酯化反应生成乙酸乙酯; 其次是乙酸加氢裂解生成 CH_4 和 CO , CO 进一步加氢生成 CH_4 . 结合前文的表征结果^[4]及图1和图4可见, Mo 的加入起到了助分散、助还原、助氢溢流及提高催化剂表面酸性的作用, 有效抑制了活性组分与载体间的强相互作用, 促进了乙酸 $\text{C}-\text{O}$ 键的断裂, 因而HDO活性大幅提高; 结合图2和图5可知, Mo 的加入能部分抑制乙酸分子 $\text{C}-\text{C}$ 键的断裂, 且有利于中间产物乙醇 $\text{C}-\text{O}$ 键的断裂, 提高了HDO对 C_2H_6 的选择性.

表 1 反应温度对不同 Ni 基催化剂上乙酸加氢脱氧活性和选择性的影响
Table 1 Effect of temperature on the activity and selectivity of acetic acid hydrodeoxygenation over different Ni-based catalysts

Catalyst	Temperature (°C)	Conversion (%)	Selectivity (%)			
			Methane	Ethane	Ethanol	Acetic ester
Ni	180	30.46	86.29	0	13.45	0.26
	200	38.10	67.67	0	14.59	17.74
	220	46.88	38.69	0	13.98	47.33
	240	60.40	21.24	1.06	12.69	65.01
	260	93.11	83.75	1.24	5.80	9.22
Ni-Mo(3%)	180	81.18	42.55	12.49	22.02	22.94
	200	92.85	54.97	13.77	28.09	3.17
	220	97.94	56.50	14.80	28.70	0
	240	100	71.56	16.75	11.69	0
	260	100	67.63	23.56	8.81	0
Ni-Mo(5%)	180	86.92	50.65	15.49	20.27	13.59
	200	96.38	60.72	15.69	23.24	0.34
	220	98.43	59.19	17.01	23.80	0
	240	100	67.05	25.74	7.21	0
	260	100	65.13	31.62	3.25	0

(Reaction conditions: 180 ~ 260 °C, 4.0 MPa, $LHSV=1.0 \text{ h}^{-1}$; $V(H_2)/V(Oil)=600$)

2.6 乙酸 HDO 催化作用机理的探讨

HDO 催化剂是一种双功能催化剂,一方面,需要一种变价的金属(如 Mo、W、Co、Zr、Ce 等)氧化物来活化含氧基团,另一方面需要一种还原态的过渡金属可以活化 H_2 (如 Pt、Pd、Rh、Ni 等)^[18]. 在 Ni 催化剂上,金属 Ni 和载体氧化物构成 HDO 的两种活性位,乙酸低温(50 °C)吸附时主要以乙酸分子和表面乙酸盐的吸附形态存在,高温(200 °C)吸附时则出现乙酰基物种(如图 4(a)所示),说明 Ni 催化剂对乙酸分子 C-O 键的活化能力相对较弱,HDO 过程按如下机理进行^[8],即吸附的乙酰基及乙酸盐物种与吸附的 H 发生反应(Langmuir-Hinshelwood 型);加入助剂 Mo 之后,乙酸在催化剂上的吸附物种有所变化,主要是乙酰基吸附态所占比例明显高于 Ni 催化剂,表明 Mo 的加入能明显促进乙酸分子的吸附解离,形成活性更高的乙酰基物种,原因在于 Mo 的加入提供了新的氧空穴(如图 3 所示),这种氧空穴对于乙酸的吸附解离起到了重

要作用,构成吸附乙酸的另一种活性位.氧空穴的存在使其与金属 Ni 及载体氧化物三者的协同效应得到充分发挥.由此推断 Ni-Mo 催化剂上的 HDO 过程按两种机理进行:部分乙酸在 Mo 提供的氧空穴上发生吸附解离,生成乙酰基物种,再与吸附的 H 发生反应(Mars-van Krevelen 型);另一部分乙酸则在载体氧化物上发生吸附解离,生成吸附态的乙酰基或乙酸盐物种,再与吸附的 H 发生反应(Langmuir-Hinshelwood 型).

3 结 论

以乙酸为模型化合物研究了助剂 Mo 的加入对 Ni 催化剂 HDO 活性和选择性的影响,并结合多种表征手段探讨了 Mo 对 Ni 催化剂 HDO 催化作用机理的影响. Mo 的加入起到了助分散、助还原、助氢溢流及增强酸性的作用,能促进乙酸 C-O 键的断裂,从而提高 HDO 活性;同时, Mo 的加入可以部分抑制乙酸分子 C-C 键的断裂,促进中间产物乙

醇的 C-O 键断裂, 使得产物 C₂H₆ 的选择性明显增加; Ni 基催化剂加入 Mo 形成的氧空穴, 改变了乙酸的吸附形态, 使乙酸 HDO 的催化作用机理发生了改变. 在 Ni 催化剂上主要遵循 Langmuir-Hinshelwood 型作用机理, 而在 Ni-Mo 催化剂上是 Mars-van Krevelen 型和 Langmuir-Hinshelwood 型两种机理并存.

参考文献:

- [1] Yang Jun(杨 骏), Chen Man-ying(陈满英), Ren Jie(任 杰). Effect of Mo, W addition on performance of Ni/Al₂O₃ catalyst for hydrodeoxygenation (Mo、W 对 Ni/Al₂O₃ 催化剂加氢脱氧性能的影响)[J]. *Chem. Ind. Eng. Pro. (China)* (化工进展), 2005, **24**(12): 1 386-1 389
- [2] Wang Xue-feng(王雪峰), Wang Feng(王锋), Chen Man-ying(陈满英), *et al.* Studies on nickel-based bimetallic catalysts for hydrodeoxygenation (Ni 基双金属催化剂加氢脱氧性能的研究)[J]. *J. Fuel. Chem. Technol.* (燃料化学学报), 2005, **33**(5): 612-615
- [3] Huo Li-fang(霍立芳), Wang Xue-feng(王雪峰), Hou Xiao-yun(侯潇云), *et al.* Effect of Mo and W addition on performance of Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst for olefins hydrogenation (Mo、W 对 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂烯烃加氢性能的影响)[J]. *J. Fuel. Chem. Technol.* (燃料化学学报), 2007, **35**(5): 595-598
- [4] Yang Yong-ning(杨永宁), Zhang Huai-ke(张怀科), Lv En-jing(吕恩静), *et al.* Effect of Fe, Mo promoters on acetic acid hydrodeoxygenation performance of nickel-based catalyst (Fe、Mo 助剂对 Ni 基催化剂加氢脱氧性能的影响)[J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2011, **25**(1): 30-35
- [5] Shi Yu(石 玉), Jiang Ya-xin(江雅新), Niu Xue-ping(牛雪平), *et al.* Study on methanation catalysts (II) the effect of preparation and reduction conditions on the surface structure (Mo-Ni/ γ -Al₂O₃ 甲烷化催化剂研究 (II) 制备条件及还原条件对催化剂结构的影响)[J]. *Acta Scien Natura Univ NeMongol* (内蒙古大学学报(自然科学版)), 2000, **31**(5): 487-492
- [6] Pestman R, Koster R M, Pieterse J A Z, *et al.* Reactions of carboxylic acid on oxides I. selective hydrogenation of acetic acid to acetaldehyde[J]. *Journal of Catalysis*, 1997, **168**(2): 255-264
- [7] Pestman R, Koster R M, Boellaard E, *et al.* Identification of the active sites in the selective hydrogenation of acetic acid to acetaldehyde on iron oxide catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1998, **174**(2): 142-152
- [8] Rachmady W, Vannice A M. Acetic acid reduction by H₂ over supported Pt catalysts: A DRIFTS and TPD/TPR study[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, **207**(2): 317-330
- [9] Rachmady W, Vannice A M. Acetic acid reduction to acetaldehyde over iron catalysts II. characterization by Mössbauer Spectroscopy, DRIFTS, TPD and TPR[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, **208**(1): 170-179
- [10] Rachmady W, Vannice A M. Acetic acid reduction by H₂ on bimetallic Pt-Fe catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, **209**(1): 87-98
- [11] Bunch A Y, Wang X Q, 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
- [12] Wang X Q, Ozkan U S. Characterization of active sites over reduced Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts for hydrogenation of linear aldehydes[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(5): 1 882-1 890
- [13] Pei Z-F, Ponec V. On the intermediates of the acetic acid reactions on oxides: an IR study[J]. *Applied Surface Science*, 1996, **103**(2): 171-182
- [14] Yee A, Morrison S J, Idriss H. A study of the reactions of ethanol on CeO₂ and Pd/CeO₂ by steady state reactions, temperature programmed desorption, and in situ FT-IR[J]. *Journal of Catalysis*, 1999, **186**(2): 279-295
- [15] Greenler R G. Infrared study of the adsorption of methanol and ethanol on aluminum oxide[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1962, **37**(9): 2 094-2 100
- [16] Sheng P-Y, Yee A, Bowmaker G A, *et al.* H₂ production from ethanol over Rh-Pt/CeO₂ catalysts: the role of Rh for the efficient dissociation of the carbon-carbon bond[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, **208**(2): 393-403
- [17] Dömök M, Tóth M, Raskó J, *et al.* Adsorption and reactions of ethanol and ethanol-water mixture on alumina-supported Pt catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **69**(3-4): 262-272
- [18] 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

Effect of Mo Promoter on Catalysis Mechanism of Hydrodeoxygenation over Nickel-based Catalyst

LV En-jing¹, ZHANG Huai-ke^{1,2}, YANG Yong-ning³, REN Jie^{1,2*}

(1. *Synfuels China Co. Ltd, Beijing 101407, China;*

2. *Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;*

3. *Shandong Career Development College, Jining 272067, China)*

Abstract: A series of Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts were prepared by impregnation method. The effect of Mo addition on the catalyst properties, hydrodeoxygenation (HDO) products, active sites of HDO and adsorbed species of acetic acid (or ethanol) were studied by X-ray diffraction, Temperature programmed surface reaction and Fourier transform infrared spectroscopy. The HDO activity and selectivity were measured using a continuous flow fixed-bed microreactor. Addition of Mo improved the dispersion of NiO and partially inhibited the C-C bond cleavage of acetic acid, also supplied new oxygen vacancies which promoted the C-O bond dissociation of acetic acid or ethanol. This gave an increase of HDO activity and ethane selectivity. It was presumed that the catalysis mechanism of HDO over Nickel-based catalyst was changed by Mo addition.

Key words: Ni-Mo/ γ -Al₂O₃; acetic acid; hydrodeoxygenation; oxygen vacancy; catalysis mechanism

欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物. 主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果. 辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目. 内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等. 工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎. 读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生. 欢迎相关专业人员投稿.

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大16开本,约16万字,每册定价20.00元.

本刊为国内外公开发行. 中国标准刊号: ISSN 1001-3555/CN 62-1039/06. 邮发代号: 54-69. E-mail 信箱: FZCH@licp.cas.cn 网址: www.jmchina.org 通过兰州市邮局发行. 亦可向本刊编辑部直接函购.

本部地址: 甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部

邮政编码: 730000; 电话: (0931) 4968226; 传真: (0931) 8277088.