

Fe、Mo 助剂对 Ni 基催化剂加氢脱氧性能的影响

杨永宁^{1,2}, 张怀科^{1,3}, 吕恩静³, 张成华^{1,3}, 任杰^{1,3*}

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049;

3. 中科合成油技术有限公司, 山西 太原 030032)

摘要: 制备了一系列 NiM/ γ -Al₂O₃ (M = Fe, Mo) 负载型催化剂, 通过 BET、TPR、XRD、XPS、H₂-TPD 和 NH₃-TPD 等对催化剂的物化性质进行了表征. 并以乙酸为模型化合物, 研究了 Fe、Mo 助剂对 C—C 键和 C—O 键的断裂、加氢脱氧活性和产物选择性的影响. 结果表明: Fe、Mo 助剂的加入可促进 NiO 的还原, 提高 NiO 的分散度及表面 NiO 的含量, 因而使催化剂的活性提高, 乙酸转化率可达 95% 以上; Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂在低温下有利于乙酸乙酯的生成, 提高温度有利于 C—C 键的断裂, 生成甲烷; 加入 Fe 或 Mo 可增强催化剂的加氢性能, 活化 C—O 键并部分抑制 C—C 键的断裂; 在产物选择性上, Fe 助剂有利于生成乙醇, 而 Mo 助剂增强了催化剂酸性, 有利于生成乙烷.

关键词: 镍基催化剂; 乙酸; 费托合成油品; 生物质油; 加氢脱氧

中图分类号: TQ426. 91; O643. 3

文献标识码: A

随着石油的日益枯竭, 费托合成油品和生物质油品(硫、氮含量均很低)作为清洁的替代能源而逐渐受到广泛的关注. 由于未精制的油品中含氧量较高, 导致其稳定性差、热值低, 尤其是酸性含氧化合物还会造成设备的腐蚀^[1,2], 因此, 必须对其进行加氢脱氧精制, 提高油品品质.

目前, 对加氢脱硫(HDS)、加氢脱氮(HDN)已有大量的研究报道, 而对加氢脱氧(HDO)的研究较少. 有研究者采用苯并呋喃^[3]、苯酚^[4-7]和有机酸^[8-11]作为模型化合物进行了加氢脱氧的研究. 一般采用的催化剂主要是 Mo、W、Ni、Co、Fe 和贵金属 Pt、Pd、Ru 等过渡金属元素及其化合物. 有文献报道^[9-11]镍基催化剂表现出较高的加氢脱氧活性. 王雪峰等^[9]研究了不同助剂对 Ni/ γ -Al₂O₃ 加氢脱氧活性的影响, 结果表明加入 Fe 助剂能显著提高镍的分散, 因而改善了催化剂对有机酸的加氢脱氧活性. Ni/ γ -Al₂O₃ 引入 Mo 助剂后可有效地抑制 NiO 与载体 γ -Al₂O₃ 间的强相互作用^[10], 降低了 NiAl₂O₄ 相的生成, 从而显著提高了对有机酸的脱除. 王欣^[11]采用非负载 NiMo/ γ -Al₂O₃, 对乙酸的脱除也有较高的活性. 通常有机酸加氢脱氧可按两种历程进行: 一是 C—O 键断裂生成相应碳数的醇或烷烃, 生成的醇又可以和酸发生酯化反应; 二是 C—C 键断

裂生成少一个碳数的烷烃. 目前, Fe、Mo 助剂对 Ni/ γ -Al₂O₃ 上有机酸 C—C 键和 C—O 键断裂、产物分布的影响及各金属间相互作用的研究还不够深入. 本文以乙酸为模型化合物, 系统的考察了 Fe、Mo 助剂对 Ni/ γ -Al₂O₃ 加氢脱氧活性、产物分布、C—C 键和 C—O 键断裂的影响, 并结合 H₂-TPR、XRD、XPS、H₂-TPD 和 NH₃-TPD 等表征手段研究 Fe、Mo 助剂在 Ni/ γ -Al₂O₃ 中所起的助催化作用.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂采用浸渍法制备, 所用载体 γ -Al₂O₃ (中国日用化学研究院) 比表面积为 160 m²/g, 先将金属活性组分的盐类(硝酸镍、硝酸铁或钼酸铵)配成一定浓度的水溶液, 浸渍到载体上, 加热蒸干, 120 ℃ 干燥, 然后移至马弗炉 350 ℃ 焙烧, 可得到一系列镍基催化剂. 催化剂记为 NiM (M = Fe, Mo), 其中 Ni 质量含量为 10%, 助剂(Fe, Mo)为 5%.

1.2 催化剂表征

催化剂的比表面积采用低温 N₂ 物理吸附法在 Micromeritics ASAP 2400 物理吸附仪上测试, 在测试前, 所有样品均在 350 ℃ 和 10⁻⁴ Pa 条件下预处理. 氢气程序升温还原(H₂-TPR)在 Micromeritics

收稿日期: 2010-12-14; 修回日期: 2011-01-17.

作者简介: 杨永宁, 男, 生于 1984 年 10 月, 在读硕士研究生.

* 通讯联系人: Tel: 0351 - 7117140, E-mail: renjie@sxicc. ac. cn.

Auto chem. II 2920 上进行, 催化剂用量 40 mg, 用 10% H₂/90% Ar (体积分数) 的混合气还原, 气体流量 50 mL/min, 升温速率 10 °C/min, 以热导 (TCD) 检测耗氢信号. X 射线粉末衍射 (XRD) 分析在日本理学 D/max-RA 型 X 射线粉末衍射仪上进行, Cu Kα 靶, 电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描范围 2θ = 10° ~ 80°. X 光电子能谱实验 (XPS) 在 VG MultiLab 2000 谱仪上进行, 以 Al Kα 为 X-射线辐射源, 通能为 20 eV, 以表面污染碳的 C 1s 结合能 (284.6 eV) 为内标校正其它元素的结合能. 氢气或氨气程序升温脱附 (H₂-TPD 或 NH₃-TPD) 在 Micromeritics Auto chem. II 2920 上进行, 将催化剂 (100 mg) 在氢气气氛中 350 °C 还原处理 2 h 后, 切换成 Ar (或 He) 高温吹扫 0.5 h, 然后冷却至 50 °C (或 100 °C), 通入氢气 (或氨气) 吸附 30 min, 在 Ar (或 He) 中吹扫 30 min 后, 以 10 °C/min 程序升温脱附氢气 (或氨气), 以 TCD 检测信号.

1.3 催化剂性能评价

催化剂的性能评价采用固定床反应器. 催化剂装填量 8 mL, 反应温度 200 ~ 280 °C, 压力 4 MPa, 液体积空速为 1.5 h⁻¹, 氢/油体积 600. 反应前催化剂用氢气还原, 程序升温至 350 °C, 恒温 4 h, 然后降至反应温度. 原料为质量分数为 4% 的乙酸庚烷溶液. 用液相泵将原料泵入到反应器中反应, 产物经冷凝分离后取样分析. 液相产物采用 Agilent 6890N 气相色谱仪分析, DB-WAXETR (30 m × 0.25 mm × 0.50 μm) 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 m × 0.53 mm) 和 HP-Plot Al₂O₃ (30 m × 0.53 mm) 色谱柱, 分别连接 TCD 和 FID 检测器.

Conversion (%) =
$$\frac{n_{\text{acetic acid, in}} - n_{\text{acetic acid, out}}}{n_{\text{acetic acid, in}}} \times 100$$

Conversion (%) =
$$\frac{n_{\text{acetic acid convert to the product}}}{n_{\text{acetic acid, in}}} \times 100$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂的织构性质

由表 1 可知, 所有催化剂的比表面积均在 150 m²/g 左右, 这说明 Fe 或 Mo 助剂的加入对 Ni/Al₂O₃ 催化剂的比表面积的影响不显著.

表 1 不同催化剂的织构性质			
Table 1 The textural properties of different catalysts			
Sample	BET Surface area m ² /g	Pore volume cm ³ /g	Average pore diameter nm
Ni	154.8	0.683	15.25
NiFe	155.1	0.620	14.04
NiMo	155.7	0.620	14.84

2.2 催化剂的还原行为

图 1 为不同 Ni 基催化剂的 H₂-TPR 谱图. 由图可见, Ni 催化剂在中温 430 °C 附近出现一个还原峰, 并在低温 360 °C 和高温 480 °C 各出现一个伴峰. 通常低温峰和中温峰可分别归属为表面 NiO 和体相 NiO 的还原峰^[12]; 高温峰是 NiO 与载体 Al₂O₃ 强相互作用的还原峰, 而这部分 NiO 有类表面尖晶石结构^[13]. 加入 Mo 后, NiO 的低温峰向低温方向偏移且增大, 而高温峰消失, 表明 Mo 的加入促进了 NiO 的还原, 同时抑制了 NiO 于 Al₂O₃ 的强相互作用^[10]. Fe 加入后, 在 318 °C 出现了 NiO 和 Fe₂O₃^[14] 的重叠还原峰, 且向低温方向偏移, 表明 Fe 的加入更有利于 Ni 催化剂的还原, 这与文献报道^[10] 基本一致.

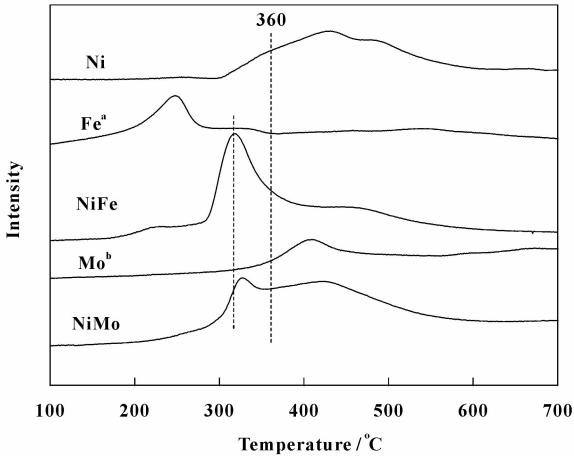


图 1 不同 Ni 基催化剂的 H₂-TPR 谱图
Fig. 1 H₂-TPR profiles of nickel-based catalysts
a: Fe (5%) / γ-Al₂O₃, b: Mo (5%) / γ-Al₂O₃

2.3 XRD 分析

由图 2 可见, 催化剂的 XRD 谱图中只出现了 NiO 和 γ-Al₂O₃ 的衍射峰. 加入 Fe 或 Mo 助剂后, NiO 的衍射峰强度降低且宽化, 表明助剂加入后使得 NiO 的分散度提高. 谱图中并没观察到 Fe₂O₃ 或 MoO₃ 物相对应的衍射峰, 这可能是由于引入的 Fe

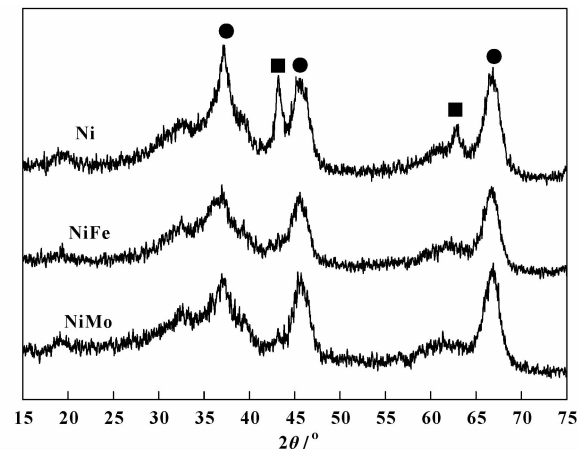


图 2 不同催化剂 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of different catalysts
● Al_2O_3 , ■ NiO

或 Mo 助剂的含量较低或者是由于其处于高度分散状态.

2.4 XPS 分析

催化剂 XPS 表征结果如表 2 所示. 催化剂 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 856.0 eV 处出现 $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 的特征峰, 介于 NiO (855.0 eV) 和 NiAl_2O_4 (857.0 eV) 之间^[15], 表明 Ni 与载体 Al_2O_3 具有一定的相互作用, 这与 TPR 结果相吻合. 加入 Mo 后, $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 谱峰向高能位偏移 0.2 eV, 可能是 Ni 的电负性小于 Mo, Ni 将电子传递给 Mo, 以致 Ni 的外层价电子密度减小, 因而使得 $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 的结合能增加^[16]. 而加入 Fe 后, $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 谱峰也向高能位偏移了 0.2 eV. 表明 Mo、Fe 都有与 Ni 发生相互作用, 改变其 Ni 外层价电子结构的特性.

表 2 镍基催化剂的 XPS 分析结果
Table 2 XPS analysis of nickel-based catalysts

Sample	E_{b} (eV) $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$	Ni/Al		A
		Nominal atomic ratio (Bulk)	Surface atomic ratio (XPS)	
Ni	856.0	0.097	0.232	2.392
NiFe	856.2	0.102	0.263	2.578
NiMo	856.2	0.102	0.329	3.225

$A = \text{Surface}_{\text{Ni/Al}} / \text{Bulk}_{\text{Ni/Al}}$

由表 2 可见, 所有催化剂表面 Ni/Al 值均大于体相 Ni/Al 值, 表明本研究制备的催化剂 NiO 多为表面分散. 但 Fe 或 Mo 的加入使 $\text{Surface}_{\text{Ni/Al}} / \text{Bulk}_{\text{Ni/Al}}$ (A) 值有所增加, 其中加入 Mo 后 A 值最大, 这表明 Mo 的加入使得更多的 NiO 暴露在催化剂表面, 这也是为什么加入 Mo 助剂后催化剂还原变易的原因.

2.5 H_2 -TPD 结果

一般负载型 Ni 基催化剂 H_2 -TPD 有两个或多个脱附峰, 脱附峰的数量可以代表活性位的种类^[17]. 图 4 为不同镍基催化剂的 H_2 -TPD 谱图. 由图可见, 所有催化剂 H_2 -TPD 谱均有一个低温峰 (90 °C 附近) 和一个高温峰 (420 °C 附近). 低温峰可归属为吸附在金属表面的氢的脱附, 高温峰为吸附在氧化物表面的溢流氢的脱附^[18]. $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在低温出现一个脱附峰 (93 °C) 并有一伴峰 (142 °C), 可分别归属为氢在金属 Ni 表面的弱吸附和强吸附^[17]; 高温 432 °C 则为溢流氢^[18]的脱附峰. 加入 Fe 或 Mo 后, 高温脱附峰面积显著增大, 表明溢流氢的数量增多; 同时在 260 °C 附近出现新的脱附

峰, 可归属为吸附在金属-氧化物界面上的氢的脱附^[19]; 而在低温 142 °C 附近的伴峰, 加入 Fe 基本不变, 而加入 Mo 脱附峰减小, 这表明在金属 Ni 表面强吸附的氢有所减少. 总之, Fe、Mo 助剂的加入促进了 Ni 基催化剂的氢溢流作用, 提高了其表面活性 H 的数量.

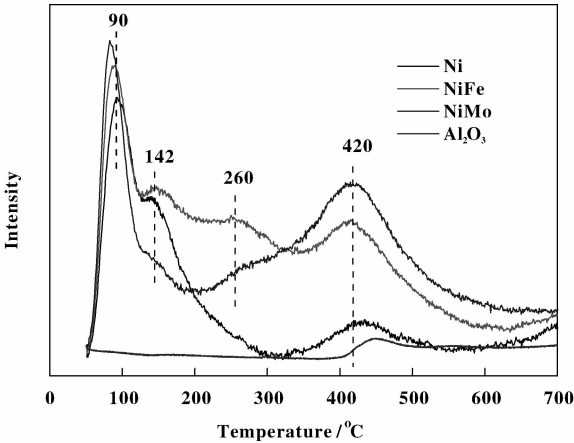


图 3 不同 Ni 系催化剂的 H_2 -TPD 谱图
Fig. 3 H_2 -TPD profiles of nickel-based catalysts

2.6 催化剂的酸性

用 NH₃-TPD 的方法可以确定催化剂表面酸性的强弱和酸量的多少. 通常根据脱附温度, 把酸可分为弱酸(150 ~ 250 °C)、中强酸(250 ~ 400 °C)、强酸(400 °C 以上). 图 3 为不同镍基催化剂的 NH₃-TPD 谱图. 由图可见, Ni/ γ -Al₂O₃ 在 188 °C、306 °C 和 450 °C 出现三个脱附峰, 分别对应着弱酸、中强酸和强酸. 加入 Fe 后, 3 个脱附峰的面积均有轻微的减小, 表明 Fe 的加入降低了催化剂的表面的酸量. Mo 的加入显著增加了 3 个脱附峰的面积, 表明催化剂的酸量大幅提高, 这可能是因为部分还原的 Mo 物种与解离的 H 形成 Mo-OH 酸性基团^[20]; 另外中温脱附峰向高温方向移动, 表明 Mo 的加入增强了中强酸的酸强度.

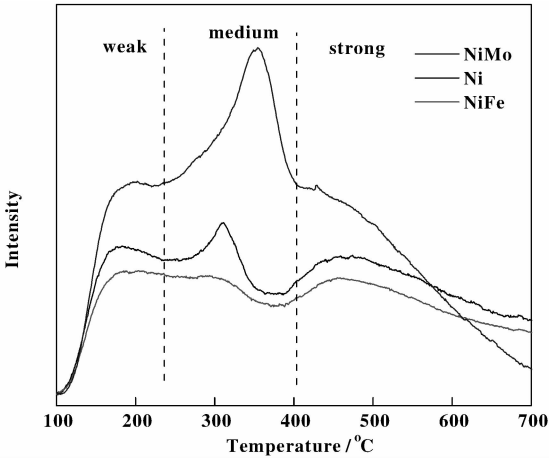


图 4 不同 Ni 系催化剂的 NH₃-TPD 谱图
Fig.4 NH₃-TPD profiles of nickel-based catalysts

2.7 催化剂性能评价

不同 Ni 基催化剂上, 乙酸(乙酸: 庚烷 = 4: 96, 质量比)加氢脱氧转化结果, 如图 5 所示. 低温下在 Ni 催化剂上乙酸的转化率较低, 仅为 34.1%, 随着反应温度的升高, 转化率明显上升, 表明升高

温度有利于乙酸的转化. 将 Fe、Mo 助剂引入 Ni 基催化剂后, 显著提高了催化活性, 在低温 200 °C 下乙酸转化率可分别达到 95.3% 和 97.7%. 当温度升至 260 °C 时, 乙酸的转化率接近 100%. 表明 Fe 或 Mo 助剂可提高催化剂的加氢活性, 可能是由于它们对 Ni 活性相的助还原、助分散和助氢溢流作用. 然而两者在加氢产物的选择性上存在一定的差异. Ni/ γ -Al₂O₃ 在 240 °C 下乙酸乙酯产率最高, 为 32.3%; 加入 Fe 助剂可提高乙醇的产率, 在 200 °C 下可达 40.96%; 而 Mo 助剂显著提高了乙烷的产率, 可达 24% 以上.

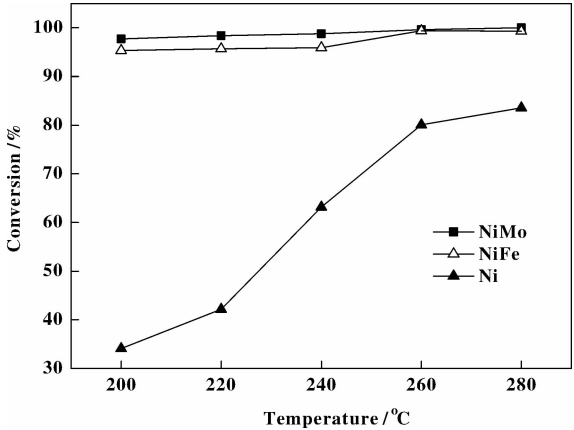


图 5 镍基催化剂上乙酸转化率与温度的变化关系
Fig.5 Acetic acid conversion as a function of temperature over nickel-based catalysts

Reaction conditions: p = 4 Mpa, t = 200 ~ 280 °C, H₂/oil (volume) = 600, LHSV = 1.5 h⁻¹

通常乙酸加氢脱氧反应可按两种历程^[21-23]进行(如图 6 所示): 一是 C—O 键断裂生成乙醛, 然后乙醛加氢生成乙醇, 乙醇再进一步加氢生成乙烷, 同时生成的乙醇还可以和乙酸酯化生成乙酸乙酯; 二是 C—C 键断裂生成甲烷、一氧化碳, 然后一氧化碳加氢生成甲烷.

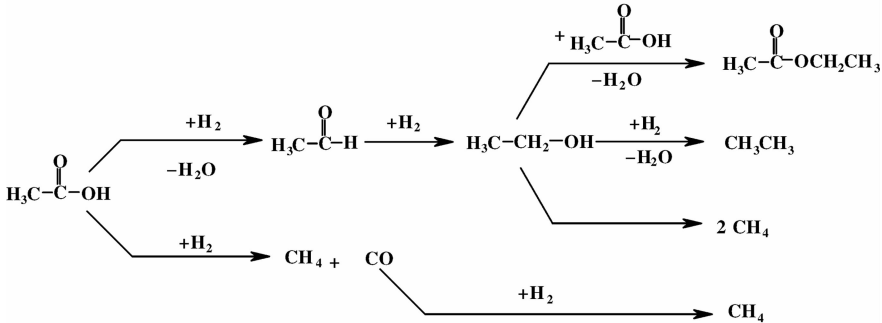


图 6 乙酸加氢脱氧反应的可能历程
Fig.6 Scheme of the reaction pathways in the hydrodeoxygenation of acetic acid

由表 3 可知, 乙酸加氢脱氧产物中有乙醇、乙酸乙酯、甲烷和乙烷, 其中乙醇和乙酸乙酯为中间产物. 在 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上乙醇的产率随温度上升逐渐降低, 而乙酸乙酯的产率先升高后降低, 气相产物主要是甲烷, 且其产率随着反应温度的升高大幅增加. 这表明在 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上, 低温有利于乙酸 $\text{C}-\text{O}$ 键断裂生成乙醇, 然后生成的醇又可和乙酸生成乙酸乙酯, 升高温度有利于 $\text{C}-\text{C}$ 键的断裂生成甲烷. 热力学计算结果表明 $\text{C}-\text{C}$ 键比 $\text{C}-\text{O}$ 键断裂需要更高的活化能^[24], 低温不利于 $\text{C}-\text{C}$ 键, 而有利于 $\text{C}-\text{O}$ 键断裂; 升高温度有利于 $\text{C}-\text{C}$ 键断裂. 乙酸 $\text{C}-\text{C}$ 键和 $\text{C}-\text{O}$ 键的断裂不仅受温度的影响, 而且还与活性位的种类有关. Ferrin 等人^[25] 采用密度泛函(DFT)理论计算发现乙酸吸附在 Ni 、 Pd 、 Pt 等过渡金属单质上 $\text{C}-\text{C}$ 键比 $\text{C}-\text{O}$ 键的断裂频率高 1~2 个数量级. 而金属氧化物经过还原处理后, 配位不饱和的活性位周围将产生氧空穴, 乙酸可吸附在这些氧空位上, 这将有利于活化 $\text{C}-\text{O}$ 键^[22], 然后与溢流氢反应生成醛, 醛迅速加氢生成醇. 结合

H_2 -TPD 结果可知, $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面溢流氢的数量较少, 造成了部分乙酸不能加氢转化, 其可和生成的乙醇发生酯化反应, 在 240 °C 下乙酸乙酯产率最高, 为 32.3%. 加入 Fe 助剂后提高了催化剂表面溢流氢的数量, 从而增加了 H 与乙酸吸附物种的接触几率, 使催化剂的加氢能力增强, 在低温 200 °C 下乙醇产率最高, 达 41%, 升高温度乙醇可进一步加氢转化, 其产率下降, 同时乙烷产率上升. 加入 Mo 助剂后大幅提高了乙烷的产率, 这是因为 Mo 助剂的引入可提高了催化剂表面溢流氢的数量, 使催化剂的加氢能力增强; 但它与 Fe 助剂不同, 加入 Mo 助剂后催化剂有更强的酸性和更多的酸量, 有利于乙酸 $\text{C}-\text{O}$ 键断裂生成乙醇和乙酸乙酯, 而乙醇在酸性中心上易脱水生成乙烯^[26], 然后乙烯再加氢生成乙烷, 因此促进了乙烷的生成, 同时抑制了乙酸乙酯的生成. 在实验条件下反应产物中未能检测到乙醛和一氧化碳, 这可能因为乙醛十分活泼可迅速转化掉^[27]或者是实验误差所致, 而 CO 在 Ni ^[28]上进一步反应生成了甲烷.

表 3 乙酸加氢脱氧产物的产率与温度变化关系
Table 3 The products with temperature in acetic acid hydrodeoxygenation

Sample	Products	Yield(%)				
		200 °C	220 °C	240 °C	260 °C	280 °C
Ni	Ethanol	11.90	9.64	7.73	7.05	2.63
	Acetic ester	20.23	20.04	32.27	12.86	5.30
	Methane	1.88	5.26	24.44	59.40	74.92
	Ethane	0.09	0.15	0.38	0.75	0.73
NiFe	Ethanol	40.96	28.96	7.14	4.99	4.09
	Acetic ester	8.54	0.60	0	0	0
	Methane	44.98	65.02	86.95	82.61	81.41
	Ethane	0.47	1.38	4.01	11.39	13.39
NiMo	Ethanol	2.59	10.00	3.26	2.74	3.60
	Acetic ester	6.11	0.81	0	0	0
	Methane	70.32	64.18	68.34	65.51	64.90
	Ethane	24.25	24.22	26.38	31.34	31.51

3 结 论

$\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 引入 Fe 、 Mo 加入后使得催化剂表面易还原的 NiO 含量增多且处于高分散状态, 同时增强了氢溢流的作用, 因而提高了对乙酸的加氢脱

氧活性, 其活性顺序为: $\text{NiMo} > \text{NiFe} > \text{Ni}$. 在 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上, 低温有利于乙酸 $\text{C}-\text{O}$ 键断裂生成乙醇, 然后生成的醇又可和乙酸生成乙酸乙酯, 240 °C 下乙酸乙酯产率最高, 为 32.3%; 升高温度有利于 $\text{C}-\text{C}$ 键的断裂生成甲烷. 加入 Fe 、 Mo 后增

强了催化剂的加氢能力,有利于 C—O 键活化并部分抑制了 C—C 键的断裂. 结果表明 Fe 助剂提高了乙醇产率,而 Mo 助剂促进了催化剂的酸性,使加氢脱氧活性增强,提高了乙烷的产率.

致谢: 特别鸣谢中科合成油技术有限公司在设备和资金上的支持.

参考文献:

- [1] Ren Jie(任杰), Zhang Huai-ke(张怀科), Li Yong-wang(李永旺). *J. Fuel. Chem. Technol.* (燃料化学学报) [J], 2009, **37**(6): 769–776
- [2] Furimsky F. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2000, **199**(2): 147–190
- [3] Abdu Y Bunch, Xueqin Wang, Umit S Ozkan. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2008, **346**(1-2): 96–103
- [4] Wang Wei-yan, Yang Yun-quan, Luo He-an, *et al. Reac. Kinet Mech. Cat.* [J], 2010, **101**(1): 105–115
- [5] Bao Jian-guo(包建国), Yang Yun-quan(杨运泉), Wang Wei-yan(王威燕), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化) [J], 2009, **23**(6): 558–563
- [6] Bao Jian-guo(包建国), Gong Jian-yi(龚建议), Yang Yun-quan(杨运泉), *et al. Petrochem Technol.* (石油化工) [J], 2010, **39**(1): 42–46
- [7] Wang Wei-yan(王威燕), Yang Yun-quan(杨运泉), Luo He-an(罗和安), *et al. Journal of Chemical Industry and Engineering* (China)(化工学报) [J], 2010, **61**(1): 73–79
- [8] Mathias Snare, Iva Kubiková, Paivi Maki-Arvela, *et al. Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 2006, **45**(16): 5 708–5 715
- [9] Wang Xue-feng(王雪峰), Wang Feng(王锋), Chen Man-ying(陈满英), *et al. J. Fuel. Chem. Technol.* (燃料化学学报) [J], 2005, **33**(5): 612–616
- [10] Yang Jun(杨骏), Chen Man-ying(陈满英), Ren Jie(任杰). *J. Chem. Ind. Eng. Pro.* (China)(化工进展) [J], 2005, **24**(12): 1 386–1 389
- [11] Wang Xin(王欣), Zhang Shun-guang(张舜光), Hou Kai-hu(侯凯湖). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化) [J], 2010, **24**(2): 153–157
- [12] Liang Shun-qin(梁顺琴), Gong Guang-bi(龚光碧), Wu Jie(吴杰), *et al. J. Chem. Ind. Eng. Pro.* (China)(化工进展) [J], 2010, **29**(9): 1 649–1 653
- [13] Zhang Yu-hong(张玉红), Xiong Guo-xing(熊国兴), Sheng Shi-Shan(盛世善), *et al. Acta. Phys. Chem.* (物理化学学报) [J], 1999, **15**(8): 735–741
- [14] Zhang Cheng-hua(张成华), Yang Yong(杨勇), Tao Zhi-chao(陶智超), *et al. Acta. Phys. Chem.* (物理化学学报) [J], 2006, **22**(11): 1 310–1 316
- [15] Salagre P, G Fierro J L, Medina F, *et al. J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1996, **106**(1-4): 125–134
- [16] Hernandez-Huesca R, Merida-Robles J, Maireles-Torres P, *et al. J. Catal.* [J], 2001, **203**(1): 122–132
- [17] Boudjahem A G, Monteverdi S, Mercy M, *et al. J. Catal.* [J], 2004, **221**(2): 325–334
- [18] Conner W C, Falconer J L. *Chem. Rev.* [J], 1995, **95**(3): 759–788
- [19] Braos-Garia P, Garcia-Sancho C, Infantes-Molina A, *et al. Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2010, **381**(1-2): 132–144
- [20] Belatel H, Al-Kandari H, Al-Khorafi F, *et al. Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2008, **346**(1-2): 96–103
- [21] Pestman R, Koster R M, Boellaard E, *et al. J. Catal.* [J], 1998, **174**(2): 142–152
- [22] Willy Rachmady, M Albert Vannice. *J. Catal.* [J], 2002, **207**(2): 317–330
- [23] Willy Rachmady, M Albert Vannice. *J. Catal.* [J], 2002, **209**(1): 87–98
- [24] Rafael Alcala, John W. Shabaker, George W. Huber, *et al. J. Phys. Chem. : B* [J], 2005, **109**(): 2 074–2 085
- [25] Ferrin P, Simonetti D, Kandoi S, *et al. J. Am. Chem. Soc.* [J], 2009, **131**(16): 5 809–5 815
- [26] Isao Takahara, Masahiro Saito, Megumu Inaha, *et al. Catal. Lett.* [J], 2005, **105**(3-4): 249–252
- [27] Wang Xue-feng(王雪峰). Master Dissertation of Institute of Coal Chemistry, CAS(中国科学院山西煤炭化学研究所硕士论文) [D]. 2005
- [28] Masae Kimura, Toshihiro Miyao, Shingo Komori. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2010, **379**(1-2): 182–187

Effect of Fe, Mo Promoters on Acetic acid Hydrodeoxygenation Performance of Nicel-based Catalyst

YANG Yong-ning^{1,2}, ZHANG Huai-ke^{1,3}, LÜ En-jing³, ZHANG Cheng-hua^{1,3}, REN Jie^{1,3*}

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

2. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 10049, China;*

3. *Synfuels China Corporation Limited, Taiyuan 030032, China)*

Abstract: A series of supported NiM/ γ -Al₂O₃ (M = Fe, Mo) catalysts was prepared and characterized by nitrogen physisorption, H₂ temperature-programmed reduction (TPR), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and H₂ or NH₃ temperature-programmed desorption (H₂-TPD or NH₃-TPD) techniques. The catalytic performances of the catalysts in the hydrodeoxygenation of acetic acid were systematically investigated in a fixed-bed reactor. The dispersion and reduction of NiO in Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst was remarkably improved by addition of Mo or Fe, which may lead to a high catalytic activity. Over Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst, the formation of acetic ester was favoured at low temperature, while the domain product was methane resulting from the C—C bond dissociation at high temperature. The C—C bond dissociation capability of Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst was suppressed by addition of Fe, and a high yield of ethanol was observed over at Ni-Fe/ γ -Al₂O₃ catalyst and low temperature. A higher yield of ethane was obtained over Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst as the surface acidity of the catalyst was improved by addition of Mo.

Key words: Ni-based catalyst; acetic acid; Fischer-Tropsch syn crude; bio-oil; hydrodeoxygenation