

文章编号: 1001-3555(2022)01-0042-09

UIO-66 热解 ZrO₂ 负载 CoMoS 对 4- 甲基酚的加氢脱氧性能

李志勤, 任梟雄, 王元哲, 李宗轩, 马少博, 邱泽刚*
(西安石油大学, 陕西 西安 710065)

摘要: 以金属有机骨架材料 UIO-66 热解制备了具有片层簇状结构 ZrO₂. UIO-66 热解条件影响 CoMoS/ZrO₂ 的晶相、表面原子含量、形貌以及比表面积 (可达 117.7 m²/g). 随着热解温度升高, ZrO₂ 晶相呈现由四方相向单斜相的转化, 表面 Mo 含量呈现先减小后增加的趋势, 片层结构逐渐变短, 而簇状结构则逐渐由蓬松变得致密, 比表面积逐渐减小. 热解温度为 600 °C 时出现催化剂片层结构的坍塌聚集以及晶相的破坏. 当 UIO-66 热解温度为 500 °C、热解时间为 4 h 时, CoMoS/ZrO₂ 明显出现单斜相, 表面 Mo 原子含量较高, 片层结构较均一, 此催化剂在 4- 甲基酚加氢脱氧中显示出较高的活性和对甲苯的选择性, 4- 甲基酚转化率达 100%, 甲苯的选择性达 82%.

关键词: UIO-66; 氧化锆; 加氢脱氧; 4- 甲基酚

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2022.01.005

金属有机骨架 (Metal-organic frameworks, MOFs) 具有超高的比表面积, 且结构具有多样性、可设计性和可剪裁性^[1-2], 以 MOFs 作为前驱体经完全热解可制得氧化物^[3], 比如 ZIF-67 热解可制备多孔的纳米多面体 Co₃O₄^[4], MIL-101 (Fe) 为前驱体结合 TiO₂ 可制备具有结晶八面体核壳结构的纳米 Fe₂O₃@TiO₂^[5], UIO-66 (Zr) 热解可制备纳米 ZrO₂ 等^[6]. 与传统制备氧化物的方法相比, MOFs 热解是一种简单的可调控氧化物形貌、组成、孔结构和颗粒大小等的方法^[3]. UIO-66 (Zr) 可作为载体^[7-9]或前驱体^[10-14]用于催化反应中. Wang 等^[10]以浸渍了偏钨酸铵的 UIO-66 为前驱体经热解制备了 WO₃/ZrO₂ 催化剂, 与传统水热法 ZrO₂ 负载 WO₃ 相比, UIO-66 的独特结构提高了 ZrO₂ 纳米颗粒的稳定性, 并促进高浓度非晶钨物种的形成. Cao 等^[11]以 UIO-66 为前驱体制备了 Ir@ZrO₂@C 催化剂, Ir 和纳米 ZrO₂ 之间有较强的相互作用, 且无定型碳起到了限域作用, 使得 Ir 呈单原子分散. Liu 等^[12]以 UIO-66 热解法得到的 ZrO₂ 具有高比表面积、较多表面缺陷和独特吸附性质. 可见, 相比于传统方法制备的 ZrO₂, UIO-66 热解 ZrO₂ 能调节催化剂的比表面积、颗粒大小、表面性质和活性组分分散等.

酚类加氢脱氧 (HDO) 制芳烃是生物质木质素转化过程中的关键反应过程^[15], 此过程主要包括先芳环饱和再脱氧 (HYD) 或不破坏芳环直接脱氧 (DDO) 两种途径. 常用的催化剂包括硫化物、氧化物、碳化物、磷化物和负载的还原态金属等催化剂^[16-17]. 硫化态钴钼催化剂有利于保持芳环不破坏进行加氢脱氧, Co-Mo-S 是活性相^[17-18]. ZrO₂ 因其具有适宜的酸性质有利于酚类 C—O 键的断裂^[19], 可被作为硫化态钴钼催化剂的载体. 但 ZrO₂ 比表面积低, 限制了其工业应用. 因此, 基于 UIO-66 热解所制备的 ZrO₂ 具有比表面积较高、活性组分分散和稳定性突出等独特性质^[20-21], 我们以 UIO-66 热解法制备了 ZrO₂ 且负载 CoMoS, 并且研究了 UIO-66 的不同热解温度和热解时间对 CoMoS/ZrO₂ 催化剂的结构和性质的影响, 进一步考察了 CoMoS/ZrO₂ 用于 4- 甲基酚加氢脱氧 (HDO) 反应的催化性能. 这为 UIO-66 等 MOFs 作为催化剂前驱体用于酚类 HDO 反应提供参考.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

将 5 mmol ZrCl₄ 和 5 mmol 对苯二甲酸共同溶

收稿日期: 2021-11-09; 修回日期: 2022-01-12.

基金项目: 国家自然科学基金(21878243), 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)陕西省重点研发计划(2022GY-153), (Natural Science Foundation of China(21878243), Foundation of State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering (2022-K50) Key Research and Development Program of Shaanxi (2022GY-153)).

作者简介: 李志勤(1980-), 女, 研究方向为能源催化(Li Zhi-qin(1980-), female, research interest focuses on energy catalysis. E-mail: lizhiqin@xssyu.edu.cn).

* 通讯联系人, E-mail: qiuzegang@xssyu.edu.cn.

解于 30 mL N,N- 二甲基甲酰胺中, 混合溶液被转移到高压釜中, 再将高压釜置于恒温干燥箱 120 °C 反应 24 h. 然后滤出白色沉淀, 并分别用 N,N- 二甲基甲酰胺和甲醇洗涤, 再经 100 °C 干燥, 得到 UIO-66. 由 UIO-66 的 X 射线衍射图(图 1) 可知, 在 2θ 为 7.4°, 8.5°, 12.0°, 14.2°, 17.1°, 22.3°, 25.7° 和 33.1° 处出现明显的 UIO-66 特征衍射峰^[8,14].

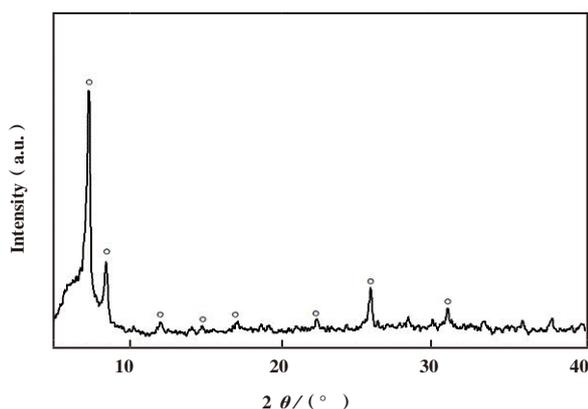


图 1 UIO-66 的 XRD

Fig.1 XRD pattern of UIO-66

将 UIO-66 置于马弗炉中, 升温速率 10 °C/min, 热解时间 4 h, 热解温度分别为 400、450、500、550 和 600 °C 制备系列 ZrO₂. 以系列 ZrO₂ 为载体, 按 Co/(Co+Mo) 摩尔比为 0.3, 将硝酸钴和钼酸铵配制成水溶液, 采用等体积饱和浸渍法, 室温浸渍

12 h, 110 °C 干燥 10 h, 500 °C 焙烧 3 h, 再以硫代硫酸铵进行预硫化制得系列 CoMoS/ZrO₂, 分别标记为 CM-Zr-T₄₀₀、CM-Zr-T₄₅₀、CM-Zr-T₅₀₀、CM-Zr-T₅₅₀ 和 CM-Zr-T₆₀₀. UIO-66 以升温速率 10 °C/min, 热解温度 500 °C, 分别在 2、4、6、8 和 10 h 下热解制备系列 ZrO₂, 然后按照上述方法制备系列 CoMoS/ZrO₂ 催化剂, 分别标记为 CM-Zr-2h、CM-Zr-4h、CM-Zr-6h、CM-Zr-8h 和 CM-Zr-10h.

1.2 催化剂表征

日本岛津 XRD 6000 型 X 射线衍射仪 (CuK α 光源、 $\lambda=0.154$ nm, 10 (°)/min, 0.02° 步长), Thermo ScientificK-Alpha 型 X 射线光电子能谱分析仪 (Al K α 激发源, 400 μ m 束斑, 结合能以 C 1s=284.80 eV 校正), Micromeritics 2020 HD88 物理吸附仪 (100 °C 烘干, 300 °C 预处理 3 h, 再降温到 -195 °C 进行 N₂ 吸脱附), 以及 ZEISS sigma500 场发射扫描电镜.

1.3 催化剂评价实验

以 4- 甲基酚为反应物使用不锈钢高压反应釜对催化剂进行性能评价. 分别称取 0.1 g CoMoS/ZrO₂、1 g 4- 甲基酚和 25 mL 正十六烷加入反应釜, 先通入氮气, 再用氢气置换釜内氮气, 而后以 10 °C/min 升至一定温度, 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. 采用浙江福立 GC 9790Plus 气相色谱仪进行定量分析(内标物为正癸烷), 计算方法如下:

$$\text{Conversion} = \frac{(\text{Initial amount} - \text{Residual amount}) \text{ of 4-methylphenol}}{\text{Initial amount of 4-methylphenol (mol)}} \times 100\% \quad (1)$$

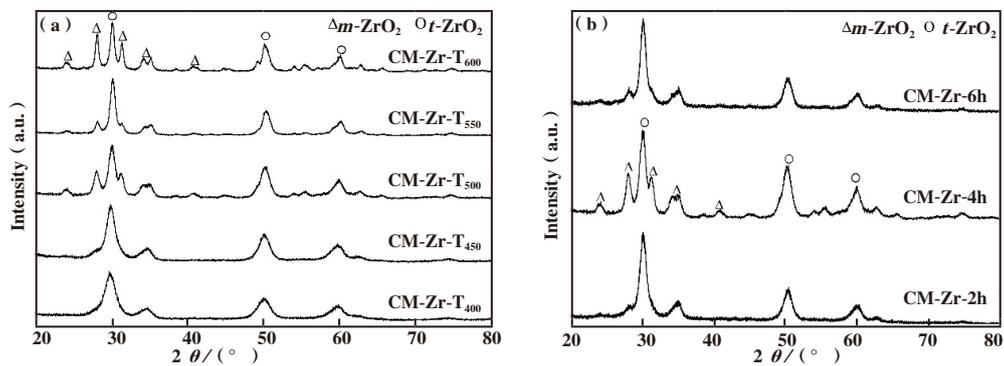
$$\text{Selectivity of } i = \frac{\text{Amount of product } i \text{ (mol)}}{(\text{Initial amount} - \text{Residual amount}) \text{ of 4-methylphenol}} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 不同热解温度 CoMoS/ZrO₂ 催化剂表征

ZrO₂ 有单斜(m)、四方(t)和立方(c)3 种不同晶相^[19,22]. 不同晶相 ZrO₂ 负载催化剂性能通常有明显差异, Souza 等^[19] 比较了单斜、四方相 ZrO₂ 负载 Pd 催化剂的苯酚加氢脱氧性能, 四方相 ZrO₂ 活性和对产物苯的选择性明显高于单斜相催化剂. 由 X 射线衍射 (XRD) (图 2a) 分析可知, 在热解温度改变时, ZrO₂ 晶相呈现出明显的转变过程. 热解温度

为 400 °C 时, 在 28.0° 附近未发现单斜相 ZrO₂ 特征衍射峰, 而在 30.2° 附近出现明显的四方相 ZrO₂ 的特征峰. 热解温度升至 450 °C 时, 较弱的单斜相 ZrO₂ 衍射峰出现在 28.0° 附近, 温度升至 500 和 550 °C 时单斜相 ZrO₂ 衍射峰 (28.0° 和 31.4°) 明显增强, 600 °C 单斜相 ZrO₂ 衍射峰已较为明显, 而此时四方晶相 ZrO₂ 衍射峰则明显减弱. 显然, 随热解温度增加 ZrO₂ 晶相呈现由四方相向单斜相的转变, 由单一四方相转化为混合晶相. 由图 2b 可知, 热解时间从 2 h 增加到 4 和 6 h 时, 四方相 ZrO₂ 特

图2 不同热解条件的CoMoS/ZrO₂的XRD

(a) 热解时间4 h, 热解温度400 ~ 600 °C; (b) 热解时间2 ~ 6 h, 热解温度500 °C

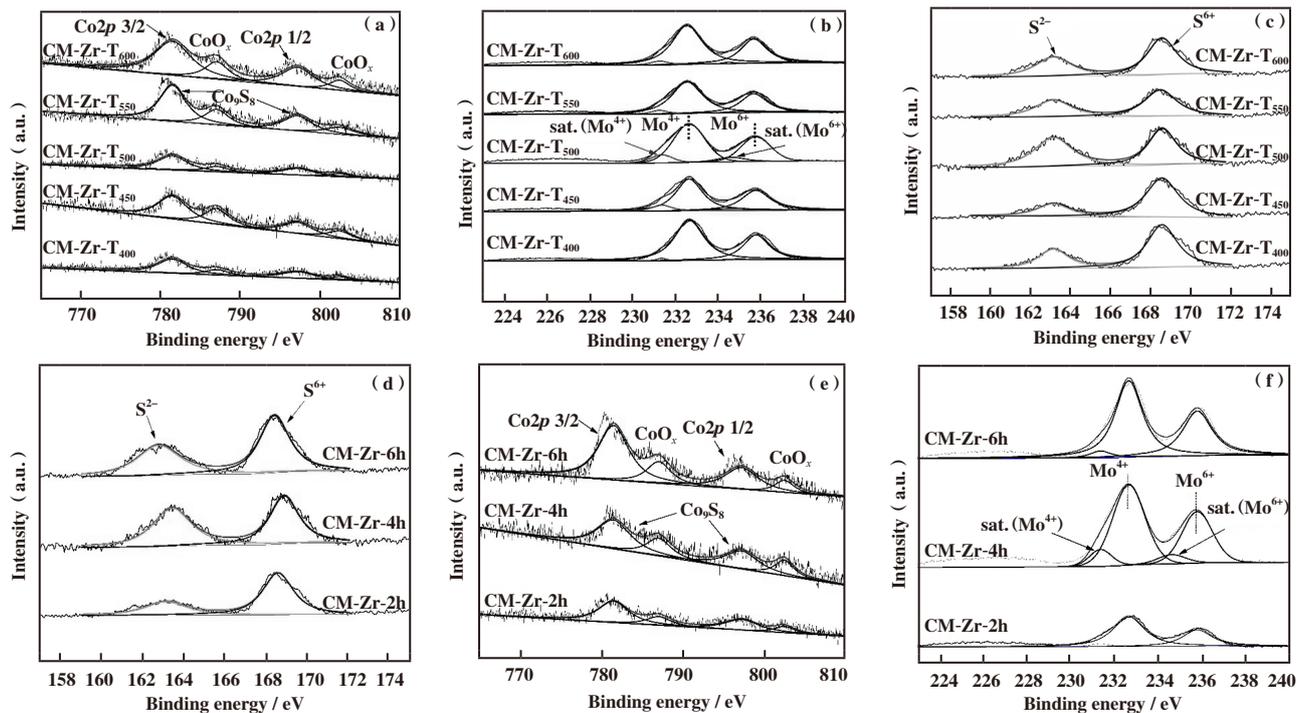
Fig.2 XRD patterns of CoMoS/ZrO₂ at different pyrolysis conditions

(a) pyrolysis time: 4 h, pyrolysis temperature: 400 ~ 600 °C; (b) pyrolysis time: 2 ~ 6 h, pyrolysis temperature: 500 °C

征峰未明显变化, 只是28.0°附近的单斜相特征峰略增强, 说明ZrO₂晶相主要受热解温度影响. 所有样品未检测到Co或Mo活性组分的特征峰, 说明催化剂上未有较大晶粒活性组分形成, 活性组分呈现较

好的分散.

图3a-3c是不同热解温度CoMoS/ZrO₂的X射线光电子能谱(XPS), 随着热解温度升高, Co、Mo和S的物种种类未发生改变, 但Co和S结合能呈

图3 不同热解条件CoMoS/ZrO₂的XPSFig.3 XPS spectrum of CoMoS/ZrO₂ at different pyrolysis conditions

a and e: Co 2p; b and f: Mo 3d; c and d: S 2p

小幅度降低的趋势(图3a和3c), 而Mo结合能则呈现出逐渐升高的趋势(图3b), 表明Co和Mo所处的化学环境发生变化, 这可能是载体ZrO₂性质和晶相的改变造成其与Co和Mo的作用发生了改变^[19]. 在

Co 2p分解谱图(图3a)中, 781.5和797.2 eV处的峰对应于Co₉S₈物种, 而787.08和802.49 eV处的峰对应于CoO_x, 表明Co元素未被完全硫化, 这与文献中的现象一致^[18,23]. CM-Zr-T500对应的Co₉S₈和CoO_x

峰相对最小, 显示形成的这两种物种总量相对较少, 反之 Co-Mo-S 相形成的越多. 在硫化态 CoMo 催化剂中, Co-Mo-S 相被认为具有高的加氢脱氧的活性, 为二维薄片结构, 由 Co 原子占据 MoS₂ 的边缘而形成, S 空位是活性位, 位于片层边缘. Co 起到了增强活性和稳定活性相的作用^[24]. Mo 3d 谱图(图 3b) 在 232.6 和 235.7 eV 处出现双强峰, 表明有 Mo⁴⁺ 和 Mo⁶⁺ 存在, 分别对应于 MoS₂ 和 MoO_x^[24], 可以看到各个峰强度变化较小(图 3b), 同时 Mo⁴⁺ 和 Mo⁶⁺ 的占比也变化较小(表 1). S 2p 谱图(图 3c) 中 163.2 和 168.6.7 eV 峰分别归属于 S²⁺ 和 S⁶⁺, 分别对应于 MoS₂ 和 SO₄²⁺, 可见 CM-Zr-T₅₀₀ 对应的 S²⁺ 峰最大, 同时 S²⁺ 物种的占比 (51.2%) 也最高(表 1), 表明可能具有更多的 Co-Mo-S 相. 结合热解温度 500 °C 时 ZrO₂ 晶相的明显变化

(XRD), 说明 ZrO₂ 晶相可明显影响 Co-Mo-S 活性相的形成.

图 3d-3f 是不同热解时间 CoMoS/ZrO₂ 的 XPS, 随着热解时间由 2 增加至 4 h, Co、Mo 和 S 的物种种类未发生改变, Co 2p 峰的大小也未明显变化, 但 S²⁺ (图 3d) 和 Mo⁴⁺ (图 3f) 峰明显增大, 表明 Co-Mo-S 相增加. 热解时间由 4 增加至 6 h, Mo 3d 峰的大小未明显变化, 而 Co₉S₈ 和 CoO_x 峰(图 3e) 明显增加, S²⁺ 峰显著减小(图 3d) 且占比也降低(表 1), 表明热解时间过长不利于 Co-Mo-S 相的形成. 结合热解时间增加时 ZrO₂ 晶相未明显变化(XRD), 说明 ZrO₂ 表面性质可明显影响 Co-Mo-S 活性相的形成.

表 1 不同热解条件 CoMoS/ZrO₂ 表面元素和表面物种占比

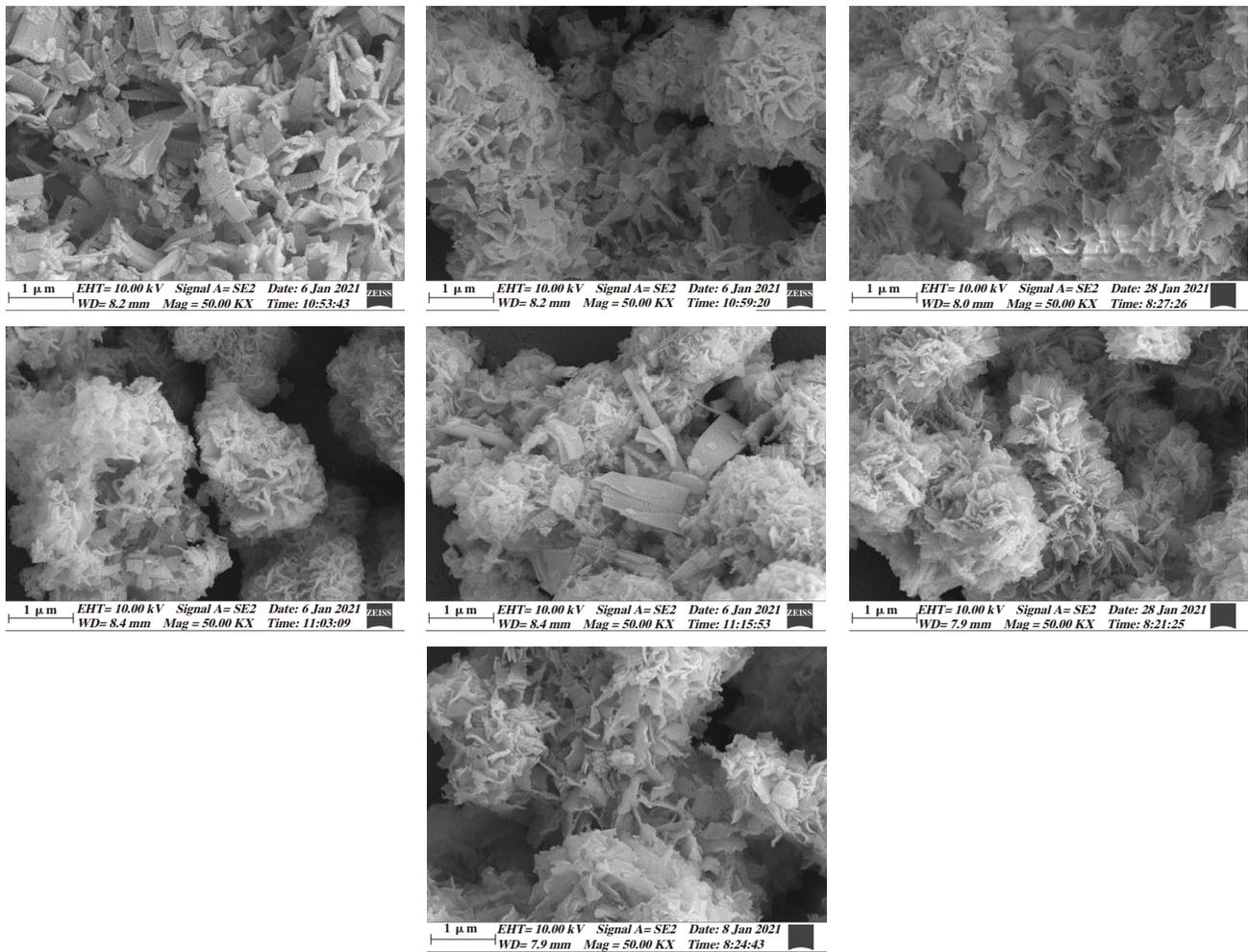
Table 1 Surface element and species content of CoMoS/ZrO₂ at different pyrolysis conditions

Catalyst	S 2p(Surface species content)		S(Surface element content/%)	Co 2p(Surface species content)		Co(Surface element content/%)	Mo 3d(Surface species content)		Mo(Surface element content/%)
	S ²⁺ /%	S ⁶⁺ /%		Co ₉ S ₈ /%	CoO _x /%		Mo ⁴⁺ /%	Mo ⁶⁺ /%	
CM-Zr-T ₄₀₀	30.6	69.4	0.97	77.1	22.9	0.29	65.1	34.9	1.58
CM-Zr-T ₄₅₀	24.1	75.9	0.86	73.1	26.9	0.25	60.0	40.0	1.45
CM-Zr-T ₅₀₀	51.2	48.8	1.04	64.8	35.2	0.21	58.6	41.4	1.66
CM-Zr-T ₅₅₀	42.3	57.7	0.87	70.5	29.5	0.36	65.6	34.4	1.65
CM-Zr-T ₆₀₀	38.4	61.6	0.96	75.2	24.8	0.39	65.5	34.5	1.79
CM-Zr-2h	30.9	69.1	1.31	75.1	24.9	0.23	67.5	32.5	1.24
CM-Zr-6h	43.1	56.9	1.26	75.8	24.2	0.33	63.1	36.9	1.67

升高热解温度, CoMoS/ZrO₂ 表面 Co 和 Mo 含量呈现先减小后增大趋势(表 1), CoMo 原子比在热解温度 500 °C 时降至最低, 此时对应单斜相 ZrO₂ 衍射峰的增加, 表明晶相的改变对 Co 和 Mo 的影响不同, 更有利于 Mo 的负载. 随着热解时间增加, Co、Mo 元素含量和 CoMo 原子比也呈先减小后增大趋势(表 1), 在热解时间为 4 h 时, CoMo 原子比值最低, 这与 S²⁺ 和 Mo⁴⁺ 物种占比较高相对应(表 1), 表明此时有利于 Co-Mo-S 相的形成.

由不同热解条件 CoMoS/ZrO₂ 的扫描电镜(SEM)(图 4) 可以看出, 热解温度对催化剂形貌产生显著影响, 不同 UIO-66 热解温度制备的催化剂具有相似的片层花簇状结构. CM-Zr-T₄₀₀ 催化剂片层尺度不均匀, 但簇状结构较蓬松; CM-Zr-T₄₅₀ 片

层结构变短但尺度仍不均匀, 同时簇状结构由蓬松变的有些致密; 而 CM-Zr-T₅₀₀ 片层结构较均匀, 形成的球簇状结构更加规整、致密, 这对应于单斜相 ZrO₂ 的明显增加; CM-Zr-T₅₅₀ 片层结构变得更短并有聚集现象出现; CM-Zr-T₆₀₀ 上则观察到了片层的聚集和坍塌, 局部明显出现较大的块状体. 热解温度为 600 °C 时结构的坍塌聚集也可佐证四方晶相 ZrO₂ 的 XRD 衍射峰明显减弱(图 2a) 的现象. 由不同热解时间催化剂 CM-Zr-2h 和 CM-Zr-6h SEM 可以看出, 催化剂都呈片层簇状结构. 热解时间为 2 h 时催化剂形成的簇状蓬松但尺度较大, 时间增加到 6 h 簇状仍蓬松, 尺度减小但并未出现大块状片层结构, 显示并未发生结构坍塌聚集, 这与催化剂 XRD 衍射峰未明显变化相对应(图 2b).

图4 不同热条件CoMoS/ZrO₂的SEMFig.4 SEM images of CoMoS/ZrO₂ at different pyrolysis conditions
(50 000 times)

由 N₂ 吸脱附分析(表 2)可知,随着热解温度的升高,催化剂比表面积以及孔容呈减小趋势,这与文献报道一致^[12].热解温度为 400 °C 时比表面积较大,可能是形成的簇状结构较蓬松所致(图 4).热解温度升高至 450、500 和 550 °C,比表面积依次减小,这可归因于簇状结构逐渐变得致密且片层结构逐渐变短.当热解温度为 600 °C 时比表面积和孔

容均显著减小,这可能是温度升高时 ZrO₂ 片层结构的坍塌聚集所致(见图 4).热解温度为 500 °C 时平均孔径相对较高,说明此时催化剂孔结构相对规整.与不同热解温度的影响相比,不同热解时间对催化剂比表面积和孔结构影响较小,CM-Zr-6h 比表面积高于 CM-Zr-2h 可能是因为簇状尺度的减小(见图 4).

表 2 不同热解条件 CoMoS/ZrO₂N₂ 吸附表征Table 2 N₂ adsorption for CoMoS/ZrO₂ at different pyrolysis conditions

Catalyst	Surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Average pore diameter/nm	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)
CM-Zr-T ₄₀₀	117.7	9.3	0.33
CM-Zr-T ₄₅₀	75.3	8.9	0.21
CM-Zr-T ₅₀₀	52.0	15.6	0.23
CM-Zr-T ₅₅₀	46.9	7.8	0.11
CM-Zr-T ₆₀₀	28.1	8.8	0.07
CM-Zr-2h	40.2	12.2	0.16
CM-Zr-6h	53.3	13.6	0.15

2.2 不同温度 CoMoS/ZrO₂ 催化剂 4-甲基酚加氢性能

随 UIO-66 热解温度的升高, 催化剂活性和目标产物选择性均先升高后降低(图 5). 热解温度为 400 °C 时, 4-甲基酚转化率和甲苯选择性较低, 分别为 80.2% 和 62.4%, 热解温度升至 450 °C 未有明

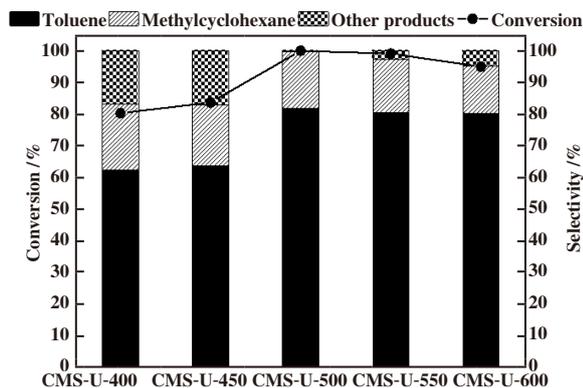


图 5 不同热解温度 CoMoS/ZrO₂ 催化剂 4-甲基酚加氢脱氧性能

Fig.5 Hydrodeoxygenation performance of CoMoS/ZrO₂ catalysts

for 4-methylphenol at different pyrolysis temperatures

Reaction conditions: $t=300$ °C, $p=3.0$ MPa, $T=4$ h

显提升. 这可能与催化剂表面 Mo 含量较低(见表 1)、Co-Mo-S 相较少有关. 另外, 此时催化剂片层结构较长(图 4), 平均孔径较小(表 2), 可能影响反应分子的扩散以及在催化剂表面的吸附, 进而影响催化剂的选择性. 当热解温度上升到 500 °C, 4-甲基酚转化率比热解温度 400 °C 时提升约 19.7%, 达到 99.9%, 甲苯选择性也提升约 19.5%, 达到 81.9%, 催化剂活性和对甲苯的选择性均达到最高值. 此时催化剂表面 Mo 和 Co-Mo-S 相含量(图 3)明显高于热解温度为 400 和 450 °C 的催化剂, 另外, 此时催化剂片层结构较均一(图 4)且平均孔径较大(表 2). 当热解温度上升到 550 和 600 °C 时, 催化剂活性和选择性均下降, 尤其是 600 °C 时下降较为显著, 4-甲基酚的转化率仅为 94.9%, 甲苯选择性也降至 80.1%. 这可能是催化剂片层结构的坍塌聚集所致, 而催化剂片层结构的坍塌聚集也伴随着晶相结构的破坏(图 2)、比表面积和孔容的大幅下降(表 2). 此外, 热解温度 600 °C 下催化剂表面 Co-Mo-S 相也较少(图 3).

不同 UIO-66 热解时间对 CoMoS/ZrO₂ 加氢脱氧性能的影响见图 6. 热解时间为 2 h 时, 4-甲基酚转化率和甲苯选择性均较低, 分别为 81.9% 和 72.8%, 这可归因于此时 Co-Mo-S 相相对较少(S²⁺ 和 Mo⁴⁺ XPS 峰较小). 热解时间增加到 4 h, 4-甲基酚转化率

增加至 99.9%, 甲苯选择性则增至 81.9%, 这可归因于 Co-Mo-S 相(图 3)的增加. 热解时间增加为 6 h 时, 4-甲基酚转化率和甲苯选择性略有下降, 结合 XRD、XPS 和 N₂ 吸附表征结果, 这主要与 CM-Zr-6h 催化剂上 Co-Mo-S 相的减少有关. 当热解时间继续增加到 8 和 10 h 时, 4-甲基酚转化率和甲苯选择性基本无变化, 这可能因为此时 UIO-66 热解所得 ZrO₂ 性质未再发生改变, 并未再使 Co-Mo-S 相减少.

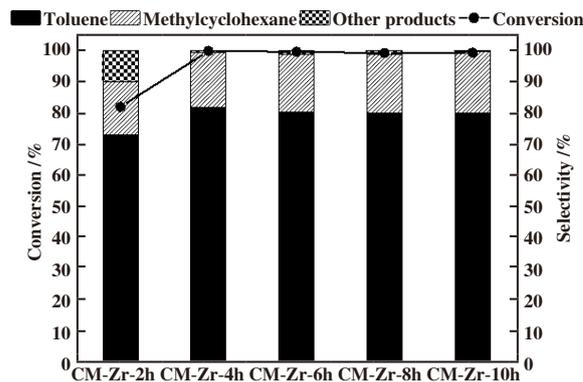


图 6 不同热解时间 CoMoS/ZrO₂ 催化剂

4-甲基酚加氢脱氧性能

Fig.6 Hydrodeoxygenation performance of CoMoS/ZrO₂ catalysts

for 4-methylphenol at different pyrolysis time

Reaction conditions: $t=300$ °C, $p=3.0$ MPa, $T=4$ h

由图 7 不同反应温度下 CM-Zr-T₅₀₀ 对 4-甲基

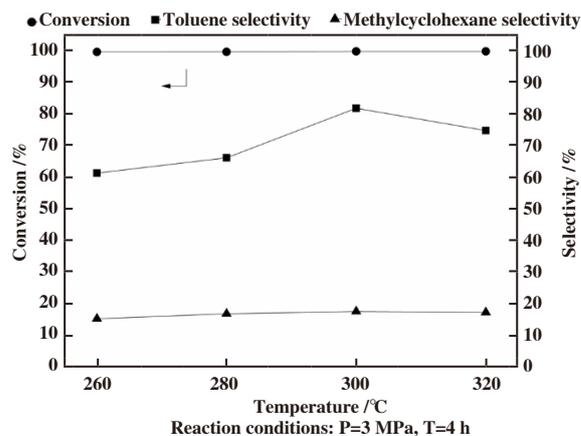


图 7 不同反应温度下 CM-Zr-T₅₀₀ 催化剂 4-甲基酚加氢脱氧性能

Fig.7 Hydrodeoxygenation performance of CM-Zr-T₅₀₀ catalyst for

4-methylphenol at different reaction temperatures

Reaction conditions: $p=3.0$ MPa, $T=4$ h

酚 HDO 催化性能可知, 在 260 ~ 300 °C 之间, 4-甲基

酚转化率基本都达到100%，说明CM-Zr-T₅₀₀催化剂具有高的活性，但选择性呈现先增加后减小的趋势，表明需要适宜的反应温度以抑制副反应的发生。由图8催化剂的重复利用性能可知，随催化剂重复次数增加，4-甲基酚转化率未有下降，表明CM-Zr-T₅₀₀活性稳定，但甲苯的选择性小幅下降，这可能因为S发生流失，导致了活性相Co-Mo-S被破坏^[23]。

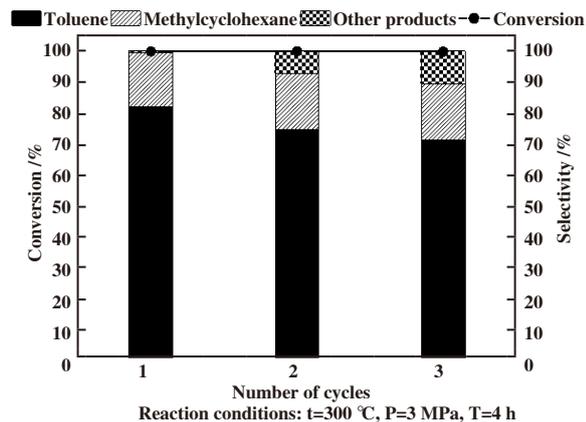


图8 CM-Zr-T₅₀₀催化剂重复利用性能

Fig.8 Recyclability of CM-Zr-T₅₀₀ catalyst

Reaction conditions: t=300 °C, p=3.0 MPa, T=4 h

3 结论

以金属有机骨架材料UIO-66为前驱体制得了具有较高比表面积和特定晶相的CoMoS/ZrO₂催化剂。通过改变UIO-66热解温度，可改变ZrO₂负载的CoMo催化剂的晶相、表面原子含量、形貌、比表面积以及Co-Mo-S活性相含量。CoMoS/ZrO₂晶相随热解温度升高出现明显的由四方相向单斜相的转变，单斜相ZrO₂更有利于Mo的负载。CoMoS/ZrO₂表面Co和Mo含量随热解温度升高呈先降低后升高趋势。热解温度升至500 °C时，CoMoS/ZrO₂表面具有较均一的片层结构，较大的平均孔径，且含有较多的Co-Mo-S活性相，使4-甲基酚的转化率和甲苯的选择性分别达到最高的99.9%和81.9%。热解温度600 °C时催化剂晶相受到一定程度的破坏，片层结构也出现坍塌聚集，比表面积和孔容显著降低，Co-Mo-S活性相减少，导致4-甲基酚的转化率下降5%，甲苯选择性轻微下降。UIO-66热解时间由2增加到4 h，明显提升了Co-Mo-S活性相含量，使4-甲基酚转化率由81.9%提升至99.9%，甲苯选择性由72.8%增至81.9%。热解时间增加到4 h以上，对催化剂活性和选择性的影响较小。

参考文献：

- [1] Bavykina A, Kolobov N, Khan I S, *et al.* Metal-organic frameworks in heterogeneous catalysis: Recent progress, new trends, and future perspectives[J]. *Chem Rev*, 2020, **120**(16): 8468–8535.
- [2] a. Huang Gang(黄刚), Chen Yu-zhen(陈玉贞), Jiang Hai-long(江海龙). Metal-organic frameworks for Catalysis(金属有机骨架材料在催化中的应用)[J]. *Acta Chim Sin(China)*(化学学报), 2015, **74**(2): 113–129.
b. Shen Hai-yu(申海玉), Zhao Hua-hua(赵华华), Yang Jian(杨建), *et al.* Progresses in the application of MOFs in selective hydrogenation of unsaturated aldehydes (MOFs在不饱和醛选择加氢中的应用研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(6): 571–582.
- [3] Oar-Arteta L, Wezendonk T, Sun X, *et al.* Metal organic frameworks as precursors for the manufacture of advanced catalytic materials[J]. *Mater Chem Front*, 2017, **1**(9): 1709–1745.
- [4] Li J, Li W, Liu G, *et al.* Tricobalt tetraoxide-supported palladium catalyst derived from metal organic frameworks for complete benzene oxidation[J]. *Catal Lett*, 2016, **146**(7): 1300–1308.
- [5] Dekrafft K E, Wang C, Lin W. Metal-organic framework templated synthesis of Fe₂O₃/TiO₂ nanocomposite for hydrogen production[J]. *Adv Mater*, 2012, **24**(15): 2014–2018.
- [6] Liu J, He Y, Yan L L, *et al.* Nano-ZrO₂ as hydrogenation phase in bi-functional catalyst for syngas aromatization[J]. *Fuel*, 2020, **263**: 116803.
- [7] Huang G, Yang Q, Xu Q, *et al.* Polydimethylsiloxane coating for a palladium/MOF composite: Highly improved catalytic performance by surface hydrophobization[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, **128**(26): 7505–7509.
- [8] Guan Q, Wang B, Chai X, *et al.* Comparison of Pd-UiO-66 and Pd-UiO-66-NH₂ catalysts performance for phenol hydrogenation in aqueous medium[J]. *Fuel*, 2017, **205**: 130–141.
- [9] Wu Y, Lan D, Liu J, *et al.* UIO66-membranized SAPO-34 Pt catalyst for enhanced carbon dioxide conversion efficiency[J]. *Mater Today Energy*, 2021, **21**: 100781.
- [10] Wang P, Feng J, Zhao Y, *et al.* MOF-derived tungstated zirconia as strong solid acids toward high catalytic performance for acetalization[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, **8**(36): 23755–23762.
- [11] Cao W, Lin L, Qi H, *et al.* In-situ synthesis of single-

- atom Ir by utilizing metal-organic frameworks: An acid-resistant catalyst for hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone [J]. *J Catal*, 2019, **373**: 161–172.
- [12] Liu J G, He Y R, Yan L L, *et al.* Nano-sized ZrO₂ derived from metal-organic frameworks and their catalytic performance for aromatic synthesis from syngas [J]. *Catal Sci Technol*, 2018, **9**: 2982–2992.
- [13] Pan J, Xu Q, Fang L, *et al.* Ru nanoclusters supported on HfO₂@CN derived from NH₂-UiO-66 (Hf) as stable catalysts for the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone [J]. *Catal Commun*, 2019, **128**: 105710.
- [14] Zhang Z, Huang Y, Ma H, *et al.* Syngas-to-olefins over MOF-derived ZnZrO_x and SAPO-34 bifunctional catalysts [J]. *Catal Commun*, 2021, **152**: 106292.
- [15] Kumar A, Jindal M, Maharana S, *et al.* Lignin Biorefinery: New horizons in catalytic hydrodeoxygenation for the production of chemicals [J]. *Energ Fuel*, 2021, **35**(21): 16965–16994.
- [16] Zhang J, Sun J, Wang Y. Recent advances in the selective catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived oxygenates to arenes [J]. *Green Chem*, 2020, **22**(4): 1072–1098.
- [17] Qiu Ze-gang (邱泽刚), Yin Chan-juan (尹婵娟), Li Zhi-qin (李志勤), *et al.* Recent advances in hydrodeoxygenation catalysts for phenols (酚类加氢脱氧催化剂研究进展) [J]. *Chem Ind Eng Prog (China)* (化工进展), **38**(8): 3658–3669.
- [18] Song W S, Lai W K, Lian Y X, *et al.* Sulfated ZrO₂ supported Co mosulfide catalyst by surface exsolution for enhanced hydrodeoxygenation of lignin-derived ethers to aromatics [J]. *Fuel*, 2020, **263**: 116075.
- [19] Souza P M, Rabelo-Neto R C, Borges L E P, *et al.* Effect of zirconia morphology on hydrodeoxygenation of phenol over Pd/ZrO₂ [J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(12): 7385–7398.
- [20] Ren Xiao-xiong (任泉雄), Qiu Ze-gang (邱泽刚), Li Zhi-qin (李志勤). Research progress on preparation method of ZrO₂(ZrO₂ 制备方法研究进展) [J]. *Coal Chem Indus (China)* (煤化工), 2021, **49**(1): 18–22.
- [21] Ren Xiao-xiong (任泉雄). Study on the performance of ZrO₂ supported cobalt-molybdenum catalyst for 4-methylphenol hydroconversion (ZrO₂ 负载钴钼催化剂 4-甲基酚加氢转化性能研究) [D]. Xi'an (西安): Xi'an Shiyou University (西安石油大学). 2021.
- [22] Masudi A, Muraza O. Zirconia-based nanocatalysts in heavy oil upgrading: A mini review [J]. *Energ Fuel*, 2018, **32**(3): 2840–2854.
- [23] Hu Nai-fang (胡乃方), Cui Hai-tao (崔海涛), Qiu Ze-gang (邱泽刚), *et al.* Effect of phosphorus loadings on the performance of Co/Mo-Al₂O₃ in hydrodesulfurization of coal tar (不同 P 负载量对 Co-Mo/ γ -Al₂O₃ 煤焦油加氢脱硫性能影响的研究) [J]. *J Fuel Chem Technol (China)* (燃料化学学报), 2016, **44**(6): 745–753.
- [24] Liu G L, Robertson A W, Li M M, *et al.* MoS₂ monolayer catalyst doped with isolated Co atoms for the hydrodeoxygenation reaction [J]. *Nat Chem*, 2017, **9**: 810–816.

Catalytic Performance of UIO-66 Pyrolysis ZrO₂ Supported CoMoS for Hydrodeoxygenation of 4-Methylphenol

LI Zhi-qin, REN Xiao-xiong, WANG Yuan-zhe, LI Zong-xuan, MA Shao-bo, QIU Ze-gang*
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi' an 710065, China)

Abstract: ZrO₂ with lamellar cluster structure was synthesized by pyrolysis of metal-organic framework material UIO-66. The pyrolysis conditions of UIO-66 affected the crystal phase, surface atomic content, morphology and specific surface area of CoMoS/ZrO₂ (up to 117.7 m²/g). With the increase of pyrolysis temperature, the ZrO₂ crystal phase changed from a tetragonal phase to a monoclinic phase, the surface Mo content showed a trend of first decreasing and then increasing, the lamellar structure gradually became shorter, the cluster structure gradually changed from fluffy to dense, and the specific surface area gradually decreased. When the pyrolysis temperature was 600 °C, the collapse and aggregation of catalyst lamellar structure, and the destruction of crystal phase occurred. When the pyrolysis temperature was 500 °C and time was 4 h, the monoclinic phase obviously appeared in the CoMoS/ZrO₂ catalyst. The surface Mo atom content was relatively high, and the lamellar structure was relatively uniform. CoMoS/ZrO₂ showed high activity and selectivity for toluene in the hydrodeoxygenation of 4-methylphenol, with the conversion of 4-methylphenol reaching 100% and the selectivity for toluene reaching 82%.

Key words: UIO-66; zirconia; hydrodeoxygenation; 4-methylphenol