

The Effects of Catalyst Carrier and Reaction Conditions on the Hydrogenation Deoxidation of Bio-Oil Model Compound Phenol

Liang Hong, Wulin Song, Qinqing Dong, Zhouqi Tian, Hongxi Zhang*

Changji University, Changji Xinjiang
Email: cjxyzhx@sina.cn

Received: Feb. 13th, 2019; accepted: Feb. 26th, 2019; published: Mar. 5th, 2019

Abstract

Activated carbon (AC), carbon nanotube (CNT), graphene (RGO) and graphite-like carbon nitride (g-C₃N₄) were used as carriers to prepare Pd supported catalysts. The influence of carriers and reaction conditions on HDO reaction was investigated by us through experiments. By preparation of Pd-supported catalysts, we investigated the effects of four kinds of carriers on HDO reaction experimentally. The results showed that the activity of AC and CNT was reflected when the reaction temperature reached 150 - 180 degrees, and the selectivity of the cyclohexanol and cyclohexane was not significantly different, indicating that the synergistic effect between the two carriers and Pd was limited. However, when graphene and graphene-like carbon nitride were used as carriers, they exhibited good activity within the range of 90 - 110 degrees, and the selectivity of cyclohexane was significantly higher than that of cyclohexanol, especially the selectivity of Pd/C₃N₄ reached 85.4%, indicating the best synergistic effect with Pd.

Keywords

Hydrogenation Deoxidation, Catalyst Carrier, Synergistic Effect, Bio-Oil

载体和反应条件对生物油模型分子苯酚的加氢去氧性能影响

洪亮, 宋武林, 董庆孟, 田舟祺, 张宏喜*

昌吉学院, 新疆 昌吉
Email: cjxyzhx@sina.cn

收稿日期: 2019年2月13日; 录用日期: 2019年2月26日; 发布日期: 2019年3月5日

*通讯作者。

文章引用: 洪亮, 宋武林, 董庆孟, 田舟祺, 张宏喜. 载体和反应条件对生物油模型分子苯酚的加氢去氧性能影响[J]. 有机化学研究, 2019, 7(1): 1-10. DOI: [10.12677/jocr.2019.71001](https://doi.org/10.12677/jocr.2019.71001)

摘要

采用活性炭(AC)、碳纳米管(CNT)、石墨烯(RGO)和类石墨相氮化碳(g-C₃N₄)为载体制备Pd负载型催化剂,我们研究了载体和反应条件对生物油的催化加氢去氧性能(HDO)的影响。通过制备Pd负载型催化剂,分别实验探讨了4类载体对HDO反应的影响规律。结果表明:当活性炭和碳纳米管作为载体时,在反应温度达到150℃~180℃时才表现出较好活性,并且对加氢产物环己醇和环己烷的选择性相差不大,表明这2种载体与Pd的协同效应有限;而石墨烯和类石墨相氮化碳为载体时,在90℃~110℃范围内即展现良好活性,且对加氢产物环己烷的选择性明显高于环己醇,尤其是Pd/g-C₃N₄的选择性达到85.4%,表明其与Pd的协同效应最好。

关键词

加氢去氧, 催化剂载体, 协同效应, 生物油

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

化石燃料极大地促进了经济和社会发展,但伴生的环境问题日益严重。生物油以其可再生、碳中性和环境友好的特性成为理想的替代资源[1][2]。报道指出全球每年的生物质能总量约为2200亿吨标煤,是目前全球总耗能的10倍[3]。近年来,生物油的生产应用研究取得了长足的进步,成本大幅降低[4],应用前景广阔。但因生物油的含氧量较高,必须对其进行选择性的催化加氢去氧(HDO)。此过程中,高性能的催化剂研究是核心问题[5]。

目前已经报道的生物油HDO催化剂主要有Rh、Pd、Ru、Pt、Ir、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、V等金属负载型催化剂[6]-[12]。负载型催化剂的载体对性能具有重要的影响,通过选择合适的载体,能够使催化剂的组成、晶体结构、离子价态、酸碱性质、比表面大小、机械强度及孔结构发生较大变化,从而产生良好的协同作用而大幅提升催化剂活性。

根据文献报道[5][6][7][8],酸性载体在生物油催化加氢过程中,如果对酸度控制不当,则容易引发底物的聚合反应,造成结焦与碳化,使催化剂失活。碱性载体则有遇水不稳定的特点,由于生物油中含水量大约30%,即使在催化提质前进行除水操作,依然会有水分残留,同时在其催化加氢去氧过程中,会产生大量水这种产物,对催化剂的稳定性构成极大影响。因此,催化剂的设计制备过程中,载体的选择非常重要,需要综合考虑载体的酸性、稳定性、与活性组分的协同效应。

根据文献报道[13][14],活性炭(AC),碳纳米管(CNT)等碳基材料通过硝酸处理后,表面可接枝部分官能团,具有一定酸性;碳材料自身的热稳定性较好,耐酸耐碱耐水,理化性质非常稳定;碳基材料由于大的比表面积和高的表面能,对其负载的贵金属等活性组分具有较好的活化作用。石墨烯(RGO)是由碳原子以sp²杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格的二维碳纳米材料,石墨烯中除了σ键与其他碳原子链接成六角环的蜂窝式层状结构外,每个碳原子的垂直于层平面的pz轨道可以形成贯穿全层的多原子的大π键(与苯环类似),因而具有优良的导电和光学性能,目前未见其在生物油催化加氢去氧反应中的报道。类石墨相氮化碳(g-C₃N₄)是一种近似石墨烯的平面二维片层结构,分别以三嗪环和3-s-三嗪环为基本结构单元

无限延伸形成网状结构,二维纳米片层间通过范德华力结合。 $g-C_3N_4$ 具有良好的热稳定性和化学稳定性,在超过 600°C 时热稳定性才会开始下降,能在强酸强碱下保持性能稳定。由于 $g-C_3N_4$ 独特的化学组成和 π 共轭电子结构,造就了其较强的亲核能力、易形成氢键以及 Bronsted 碱功能和 Lewis 碱功能,使其可以成为一种多功能的催化剂载体,但是目前未见其在生物油催化加氢去氧反应中的报道。

鉴于以上原因,本文分别以活性炭(AC)、碳纳米管(CNT)、石墨烯(RGO)和类石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)为载体,制备了 Pd 负载型催化剂,通过实验分别探讨了 4 类载体对 HDO 反应的影响规律。

因生物油成分复杂,不利于机理研究,多数研究者采用模型分子研究催化加氢过程。苯酚是结构简单的含氧芳香化合物,在生物油中含有大量与其结构相似的化合物,是应用最为广泛的模型分子[15],本文的研究亦围绕苯酚展开。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

气相色谱质谱联用仪(安捷伦 7890B-5977B)、高效液相色谱(Shimadzu LC-20A)、傅里叶变换红外光谱仪(Shimadzu IR-Affinity-1)、紫外-可见分光光度计(Shimadzu UV-2550)等。

苯酚、十氢萘均购自国药集团且为分析纯;碳纳米管(CNT)购自麦克林,纯度 $\geq 95\%$,直径: $60\text{ nm}\sim 100\text{ nm}$,长度: $5\text{ }\mu\text{m}\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 。石墨烯(RGO)和类石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)均为实验室制备,纯度 $\geq 95\%$ 。

2.2. 实验方法

测试与表征方法

XRD、IR、GC-MS 的测试条件,原料的转化率计算公式、产物的收率计算公式、产物的选择性计算方法参见文献[16]。

催化实验方法典型的过程为:准确称取苯酚 0.0732 g 、催化剂 0.0163 g ,量取十氢萘 30 ml 转移至反应釜中,搅拌溶解后取出 2 ml 反应前的溶液作对比,氮气置换三次,通入 2 Mpa 氢气,在 150°C 下以 800 rpm 的转速反应 2 h 。

3. 结果与讨论

3.1. 载体的处理与催化剂制备

活性炭和碳纳米管采用硝酸处理,具体方法参见文献[13][14];氧化石墨烯及石墨烯的制备方法参见文献[17], $g-C_3N_4$ 采用热解法制备,具体方法参见文献[18]。催化剂采用浸渍法制备,具体参见[19]。

3.1.1. 氧化石墨烯的制备与表征

采用 Hummers 法制备氧化石墨烯[16]。将 500 ml 的四口烧瓶放入 0°C 冰水浴中,加入 92 ml 浓硫酸(98%),在冰水浴中使浓硫酸降至 0°C 左右($<4^\circ\text{C}$)后,加入 4 g 石墨;混合均匀,再加入 2 g 硝酸钠;强烈搅拌 15 min 后,缓慢加入 12 g 高锰酸钾(添加的速度要使反应物的温度不超过 20°C);添加完毕后,在冰水浴中保持 2 h ;撤掉冰水浴,使烧瓶置于 35°C 油浴中保持 30 min ,随着反应的进行,最后变为灰褐色泥状物;采用连续加水的方式,缓慢加入 184 ml 蒸馏水,温度逐渐上升到 98°C ,在 98°C 保持 30 min ,将产物移至 1 L 烧杯中,再向其中加入 560 ml 蒸馏水(50°C 左右)稀释;加入 30% 的过氧化氢还原残余的高锰酸钾,静置一夜,抽滤,滤饼用稀盐酸(0.1 M)充分洗涤后,再用适量无水乙醇洗涤,最后在真空干燥箱中(50°C)干燥 24 h ,磨成粉末,得到氧化石墨烯(GO)。分别对石墨和氧化石墨烯进行 XRD 表征,结果如图 1 所示。

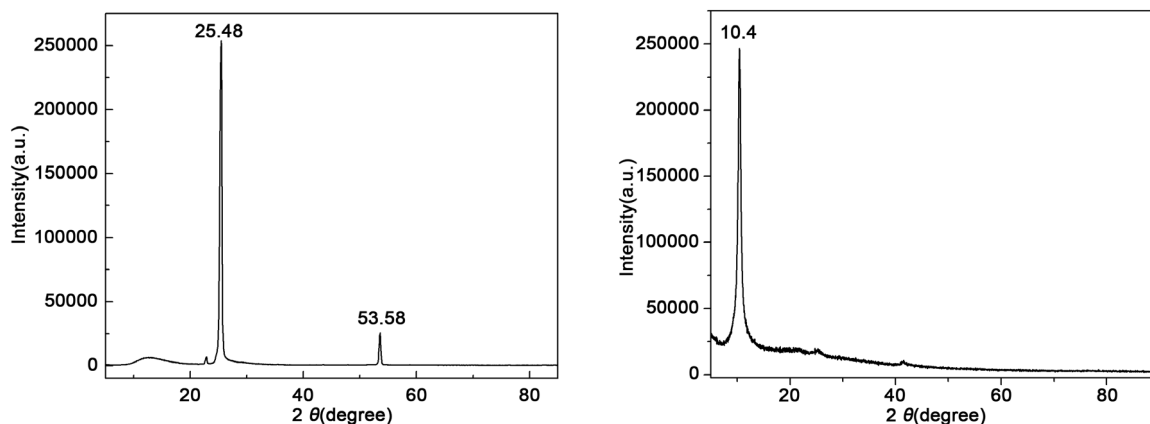


Figure 1. X-ray diffraction (XRD) spectra of graphite and graphite oxide
图 1. 石墨和氧化石墨烯的 XRD 图

由图 1 可知, 石墨在 2θ 为 25.48° 左右有一个明显的衍射峰, 此峰为石墨晶体的特征衍射峰, 峰形窄而且尖锐, 表明实验所选用石墨原料的结晶度较好。氧化石墨烯样品在 2θ 为 10.40° 附近均出现了一个峰形窄而且尖锐的衍射峰, 即为氧化石墨烯的衍射峰。根据布拉格衍射公式 $\lambda = 2d \sin\theta$ 可以计算出晶面间距, 其中 λ 为 X 射线的波长, 所用仪器 $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, d 为晶面间距, n 为介质平均折射率, 在空气中 n 大约是 1, θ 为布拉格角。 $d_{\text{石墨}} = 0.349 \text{ nm}$, $d_{\text{氧化石墨}} = 0.850 \text{ nm}$ 。此结果说明石墨原有的片层结构被有机官能团撑开, 得到了层间距更大的氧化石墨烯结构。

3.1.2. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备与表征

准确称取 5 g 三聚氰胺, 均匀平铺在坩埚中, 放入马弗炉, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率上升至 550°C , 在 550°C 下煅烧 4 h, 得到黄色粉末 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料[17]。测定其红外, 结果如图 2 所示。

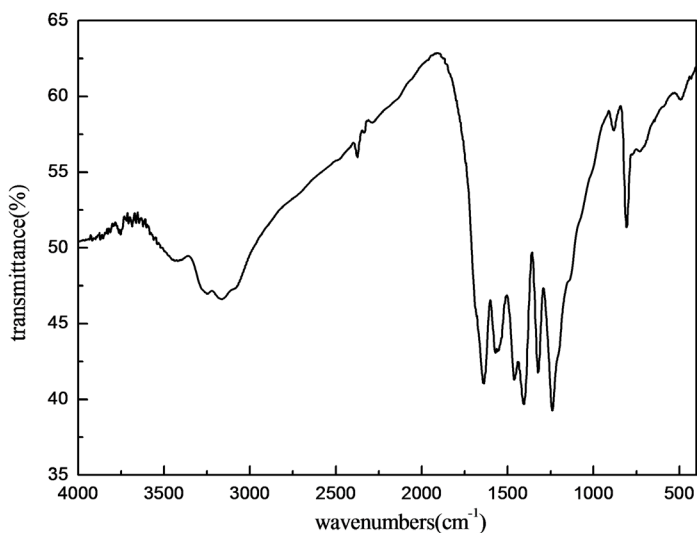


Figure 2. Fourier infrared spectra of $g\text{-C}_3\text{N}_4$
图 2. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的傅立叶红外图谱

吸收峰主要集中在 810 cm^{-1} 、 1350 cm^{-1} 、 3250 cm^{-1} 这三处, 与红外光谱的标准图谱对照可知: 3250 cm^{-1} 附近的振动吸收峰是由于产物中有 NH 和 NH_2 引起的; 1350 cm^{-1} 附近的振动吸收峰主要由 CN 键形成的环状结构引起的, 即产物中含有 CN 杂环结构; 810 cm^{-1} 是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的特征峰。

3.2. 不同载体对催化性能的影响

分别以活性炭、碳纳米管、石墨烯和类石墨氮化碳为载体,制备了负载量为 5 wt%的 Pd 负载型催化剂。

首先以苯酚为底物,十氢萘为溶剂,在 110℃、1 Mpa 氢气条件下反应 2 h,研究了上述催化剂的催化加氢去氧性能,实验结果如表 1。

Table 1. Catalytic hydrodeoxygenation performance of activated carbon and carbon nanotubes supported palladium catalysts
表 1. 活性炭和碳纳米管负载钯催化剂的催化加氢去氧性能

编号	催化剂类型	苯酚(g)	Cata (g)	反应后浓度(g/L)	反应前浓度(g/L)	转化率(%)
1	空白	0.0732	-	2.32	2.60	10.7
2	Pd/AC	0.0731	0.0163	1.78	2.60	31.5
3	Pd/CNT	0.0731	0.0163	1.69	2.60	35.0

由表 1 可知,空白实验中苯酚的转化率仅为 10.7%,以活性炭、碳纳米管为载体的催化剂,可使底物的转化率提高 3 倍,超过 31%。

考虑到石墨烯和类石墨氮化碳具有特殊的结构和性质,以它们为载体的催化剂有望在更温和的条件下完成 HDO 反应的催化。因此分别以石墨烯和类石墨氮化碳制备了负载量为 5 wt%的 Pd 负载型催化剂,在 70℃下(其余条件不变)研究了这两种催化剂的性能,实验结果如表 2。

Table 2. Catalytic hydrodeoxygenation performance of graphene and graphite-like carbon nitride supported palladium catalysts
表 2. 石墨烯和类石墨氮化碳负载钯催化剂的催化加氢去氧性能

编号	催化剂类型	苯酚(g)	Cata (g)	反应后浓度(g/L)	反应前浓度(g/L)	转化率(%)
1	空白	0.0732	-	2.32	2.60	10.7
2	Pd/RGO	0.0731	0.0163	1.85	2.60	28.8
3	Pd/g-C ₃ N ₄	0.0731	0.0163	1.78	2.60	31.5

由表 2 可知,在 70℃条件下,石墨烯和类石墨氮化碳为载体的催化剂性能相差不大,底物的转化率均在 30%左右,也比空白实验提高了大约 3 倍,与 110℃下 Pd/AC 和 Pd/CNT 催化剂的性能接近。

以上实验结果表明:活性炭、碳纳米管、石墨烯和类石墨氮化碳为载体时负载钯的催化剂表现出不同的催化活性,石墨烯和类石墨氮化碳载体的催化剂,在 70℃下展现出的活性与活性炭、碳纳米管为载体的催化剂在 110℃下的活性相近,表明载体石墨烯和类石墨氮化碳与钯的协同效应更好。

上述实验中底物的转化率相对较低,需要探讨实验的各影响因素对催化剂性能的影响。因此,本文分别对反应温度、氢气压力、反应时间和 Pd 负载量等条件对四类催化剂活性的影响规律开展研究,实验结果如下。

3.3. Pd 负载型催化剂条件优化

3.3.1. 反应温度的影响

首先考察反应温度对转化率的影响。使用 Pd 负载量为 5%的四类催化剂,以苯酚为底物,十氢萘为溶剂,在 1 Mpa 氢气条件下反应 2 h,取反应后溶液测定苯酚浓度,计算其转化率,结果如图 3 所示。

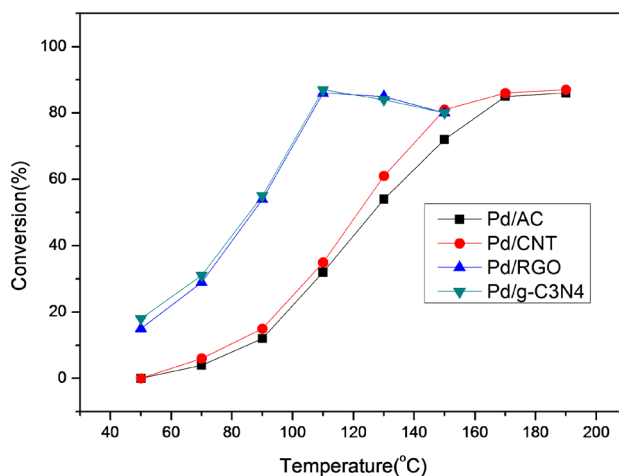


Figure 3. Effect of reaction temperature on activity of Pd supported catalyst
图 3. 反应温度对 Pd 负载型催化剂活性的影响

图中数据表明,随着温度的升高,四类催化剂对苯酚的转化率均显著提高。对于催化剂 Pd/RGO 和 Pd/g-C3N4,当温度从 40°C 升高到 110°C 时,苯酚的转化率从 11% 迅速增加到最高值 85% 后回落。对于催化剂 Pd/AC 和 Pd/CNT 而言,当温度从 40°C 升高到 90°C 时,苯酚的转化率仅达到 11%,当温度从 90°C 升高到 170°C 时,苯酚转化率迅速升高到 80%,当温度继续升高时,转化率基本不变。

以上结果说明,不同载体的催化剂受到温度的影响规律有很大不同。对于石墨烯和类石墨氮化碳而言,在较低的温度下催化剂就体现出较好活性。对于活性炭和碳纳米管而言,需要在较高的反应温度下才能体现出较好活性。但是四类催化剂的转化率最高值仅为 85%,表明仅仅升高温度并不能最大程度的提高催化剂活性,应该还有其它因素在影响催化剂的性能。

3.3.2. H₂ 压力的影响

其次考察反应压力对转化率的影响。使用 Pd 负载量为 5% 的四类催化剂,以苯酚为底物,十氢萘为溶剂,反应 2 h,对于催化剂 Pd/RGO 和 Pd/g-C3N4 取反应温度为 110°C;对于催化剂 Pd/AC 和 Pd/CNT 取反应温度为 170°C。反应后溶液测定苯酚浓度,计算其转化率,结果如图 4 所示。

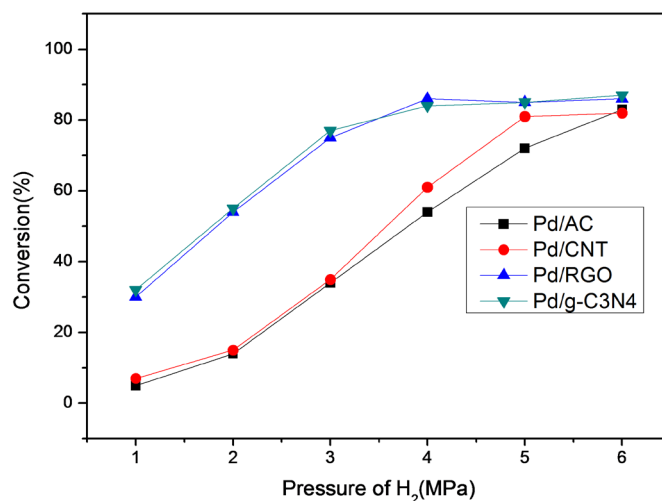


Figure 4. Effect of H₂ pressure on the activity of Pd supported catalysts
图 4. H₂ 压力对 Pd 负载型催化剂活性的影响

从图 4 中可以看出, 随着氢气压力的升高, 四类催化剂对苯酚的转化率均显著提高。对于催化剂 Pd/RGO 和 Pd/g-C₃N₄ 而言, 当 H₂ 压力从 1 Mpa 升高到 4 Mpa 时, 苯酚的转化率迅速增加到最高值 85%, 随后再升高 H₂ 压力, 转化率基本不变。对于催化剂 Pd/AC 和 Pd/CNT, H₂ 压力的影响也有相似规律。对于石墨烯和类石墨氮化碳而言, 在较低的 H₂ 压力下催化剂就体现出较好活性。对于活性炭和碳纳米管而言, 需要在相对较高的 H₂ 压力下才能体现出较好活性。四类催化剂的转化率最高值为 83%, 还需要探讨其它因素对于反应的影响。

3.3.3. 时间的影响

接着考察反应时间对转化率的影响。使用 Pd 负载量为 5% 的四类催化剂, 以苯酚为底物, 十氢萘为溶剂, H₂ 压力取 4 Mpa, 对于催化剂 Pd/RGO 和 Pd/g-C₃N₄ 取反应温度为 110℃; 对于催化剂 Pd/AC 和 Pd/CNT 取反应温度为 170℃。反应后溶液测定苯酚浓度, 计算其转化率, 结果如图 5 所示。

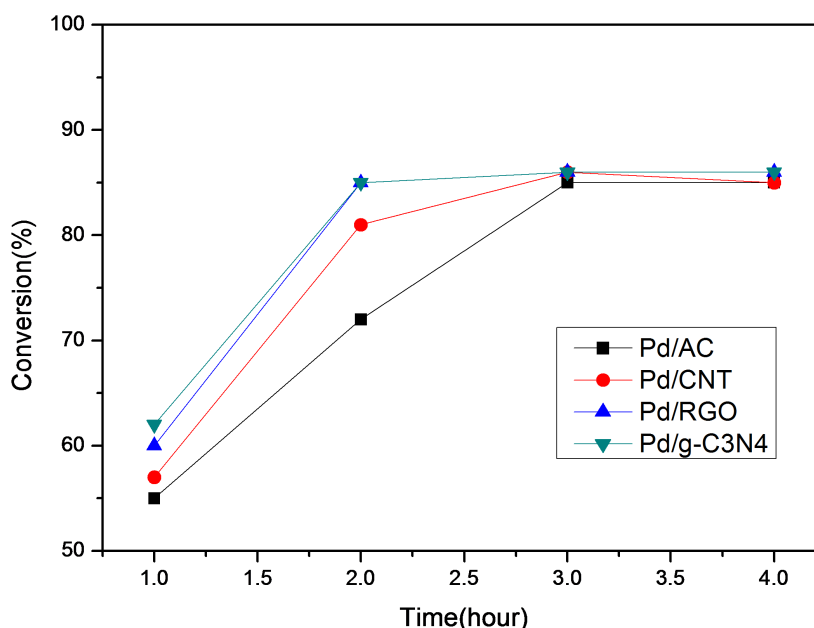


Figure 5. Effect of reaction time on activity of Pd supported catalyst
图 5. 反应时间对 Pd 负载型催化剂活性的影响

图 5 的数据表明, 随着反应时间的延长, 四类催化剂对苯酚的转化率均有提高。在反应时间为 1 h, 苯酚转化的大小顺序为 Pd/g-C₃N₄ > Pd/RGO > Pd/CNT > Pd/AC。对于四种催化剂, 当反应时间从提高到 2 h 后, 苯酚的转化率迅速增加到最高值 86%, 随后再增加反应时间, 转化率基本不受时间影响。

3.3.4. Pd 负载量的影响

分别采用水合肼还原法, 制备得到不同 Pd 负载量的催化剂, 考察其对转化率的影响。以苯酚为底物, 十氢萘为溶剂, H₂ 压力取 4 Mpa, 反应时间 2 h, 对于催化剂 Pd/RGO 和 Pd/g-C₃N₄ 取反应温度为 110℃; 对于催化剂 Pd/AC 和 Pd/CNT 取反应温度为 170℃。反应后溶液测定苯酚浓度, 计算其转化率, 结果如图 6 所示。

从图 6 中可以看出, 随着 Pd 负载量的提高, 四类催化剂对苯酚的转化率有一定提高, 四类催化剂的变化趋势相似。当 Pd 负载量从 0.5 wt% 升高到 3 wt% 阶段, 苯酚的转化率也迅速升高; 当 Pd 负载量超过 3.0 wt% 之后, 苯酚的转化率基本不再变, 表明此反应对活性组分的要求有一定上限。

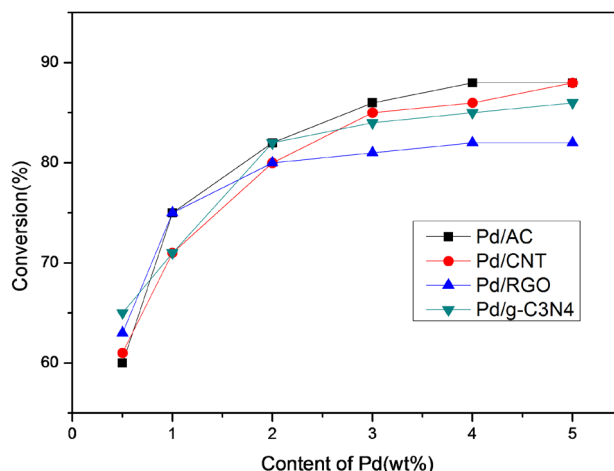


Figure 6. Effect of Pd loading on the activity of Pd supported catalysts
图 6. Pd 负载量对 Pd 负载型催化剂活性的影响

3.4. Pd 负载型催化剂的机理讨论

为讨论推测上述 4 种催化剂的作用机理, 分别选择最大转化率下的溶液, 采用气相色谱 - 质谱联用仪定性分析其中含有的物质, 进而采用气相色谱定量, 计算各物质的选择性, 结果如表 3 所示。

Table 3. Product distribution and selectivity after each catalyst acts
表 3. 各催化剂作用后产物分布及选择性

编号	催化剂类型	物质					
		苯酚		环己醇		环己烷	
		浓度(g/ml)	转化率(%)	浓度(g/ml)	选择性(%)	浓度(g/ml)	选择性(%)
1	Pd/AC	0.41	84.2	0.35	42.0	1.24	56.5
2	Pd/CNT	0.30	88.5	0.33	37.2	1.32	57.6
3	Pd/RGO	0.32	87.7	0.19	21.2	1.75	76.3
4	Pd/g-C ₃ N ₄	0.31	88.1	0.11	12.5	1.96	85.4

由表 3 可知, 苯酚在四种催化剂的作用下, 主要的产物为环己醇和环己烷, 根据 Pd 负载型催化剂的性质[15], 可推测上述反应过程如图 7 所示。

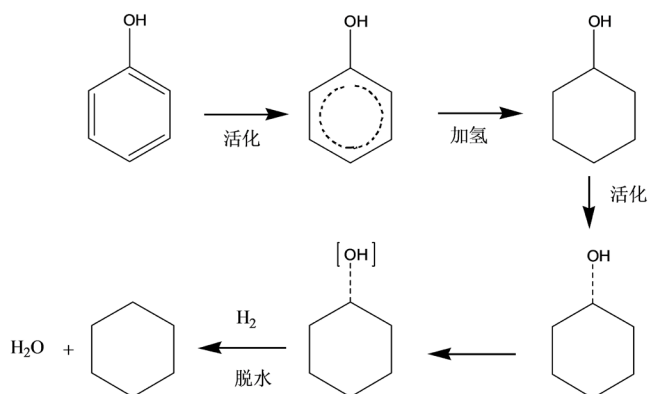


Figure 7. Catalytic reaction process of Pd supported catalyst
图 7. Pd 负载型催化剂催化反应过程

苯酚首先被催化剂表面吸附, 因 C=C 双键的键能低于 C-OH 的键能, 因此苯环首先被活化, 与活化后的 H 原子发生加成反应, 形成环己醇。环己醇在催化剂的作用下, 其 C-OH 键被活化, 由于催化剂载体表面的酸性催化作用, 其羟基与被活化的 H 原子发生脱水反应, 得到环己烷产物。

通过表 3 的选择性数据分析, 可知催化剂 Pd/AC 和 Pd/CNT 对环己醇和环己烷的选择性相差不大, 此 2 种催化剂不能发生彻底的加氢反应。而催化剂 Pd/RGO 和 Pd/g-C₃N₄ 对环己烷的选择性明显高于环己醇, 尤其是 Pd/g-C₃N₄ 的选择性达到 85.4%, 说明此催化剂具有优异的催化加氢性能。

4. 结论

对生物油模型分子苯酚的催化加氢实验结果表明, 4 种载体对 HDO 反应的影响规律主要包括:

1) HDO 反应产物的选择性有较大差异。活性炭和碳纳米管对环己醇和环己烷的选择性相差不大, 表明这 2 种载体与 Pd 的协同效应有限, 催化剂不能发生彻底的加氢反应。而石墨烯和类石墨烯氮化碳对环己烷的选择性明显高于环己醇, 尤其是 Pd/g-C₃N₄ 的选择性达到 85.4%, 说明 g-C₃N₄ 与 Pd 的协同效应较好。

2) HDO 反应的活性有较大差异。载体为活性炭和碳纳米管时, 反应温度在 150℃~180℃ 范围内才表现出较好活性; 而当载体为石墨烯时和类石墨烯氮化碳时, 在 90℃~110℃ 范围内即展现良好活性。

基金项目

新疆维吾尔自治区高校科研计划科学研究重点项目(20140624145413892)。

参考文献

- [1] Vispute, T.P., *et al.* (2010) Renewable Chemical Commodity Feedstocks from Integrated Catalytic Processing of Pyrolysis Oils. *Science*, **330**, 1222-1227. <https://doi.org/10.1126/science.1194218>
- [2] Ma, Z.Q., *et al.* (2014) Selective Deoxygenation of Lignin during Catalytic Fast Pyrolysis. *Catalysis Science & Technology*, **4**, 766-772. <https://doi.org/10.1039/c3cy00704a>
- [3] Huber, G.W., *et al.* (2006) Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews*, **106**, 4044-4098. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
- [4] 田维亮, 等. 棉籽壳木质素提取工艺的初步研究[J]. 作物杂志, 2013(2): 130-133.
- [5] Jongerius, A.L., *et al.* (2013) Carbon Nanofiber Supported Transition-Metal Carbide Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Guaiacol. *ChemCatChem*, **5**, 2964-2972. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300280>
- [6] Zhao, H.Y., *et al.* (2011) Hydrodeoxygenation of Guaiacol as Model Compound for Pyrolysis Oil on Transition Metal Phosphide Hydroprocessing Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **391**, 305-310. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.07.039>
- [7] Whiffen, V.M.L., *et al.* (2012) The Influence of Citric Acid on the Synthesis and Activity of High Surface Area MoP for the Hydrodeoxygenation of 4-Methylphenol. *Applied Catalysis A: General*, **419-420**, 111-125. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.018>
- [8] Li, K., *et al.* (2011) Hydrodeoxygenation of Anisole over Silica-Supported Ni₂P, MoP, and NiMoP Catalysts. *Energy Fuels*, **25**, 854-863. <https://doi.org/10.1021/ef101258j>
- [9] Fechete, I., Wang, Y. and Védrine, J.C. (2012) The Past, Present and Future of Heterogeneous Catalysis. *Catalysis Today*, **189**, 2-27. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.003>
- [10] Zhao, C., Kou, Y., Lemonidou, A.A., *et al.* (2010) Highly Selective Catalytic Conversion of Phenolic Bio-Oil to Alkanes. *Angewandte Chemie International Edition*, **48**, 3987-3990. <https://doi.org/10.1002/anie.200900404>
- [11] Pham, T.T., Lobban, L.L., *et al.* (2009) Hydrogenation and Hydrodeoxygenation of 2-Methyl-2-Pentenal on Supported Metal Catalysts. *Journal of Catalysis*, **266**, 9-14. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.05.009>
- [12] Whiffen, V.M.L. and Smith, K.J. (2010) Hydrodeoxygenation of 4-Methylphenol over Unsupported MoP, MoS₂, and MoO_x Catalysts. *Energy Fuels*, **24**, 4728-4737. <https://doi.org/10.1021/ef901270h>
- [13] Ruiz, P.E., Frederick, B.G., Sisto, W.J.D., *et al.* (2012) Guaiacol Hydrodeoxygenation on MoS₂ Catalysts: Influence of Activated Carbon Supports. *Catalysis Communications*, **27**, 44-48. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.06.021>

- [14] Ghampson, I.T., Sepúlveda, C., Garcia, R., *et al.* (2012) Guaiacol Transformation over Unsupported Molybdenum-Based Nitride Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **413-414**, 478-484. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.050>
- [15] Senol, O.I., Ryymin, E.M., Viljava, T.R. and Krause, A.O.I. (2007) Reactions of Methyl Heptanoate Hydrodeoxygenation on Sulphided Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **268**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.12.006>
- [16] 刘天祥, 兰海瑞, 曾永明, 洪亮, 张宏喜. 纳米氧化铈在催化氧化木质素制备芳香化合物中的应用研究[J]. 分子催化, 2017, 31(4): 372-381.
- [17] Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., *et al.* (2007) Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon*, **45**, 1558-1565. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
- [18] 尹竞, 廖高祖, 朱冬韵, 等. g-C₃N₄/石墨烯复合材料的制备及光催化活性的研究[J]. 中国环境科学, 2016, 36(3): 735-740.
- [19] 梁秋霞, 马磊, 郑遗凡, 等. 浸渍法制备 Pd/C 催化剂过程中 Pd 前驱体的平衡吸附量与吸附态[J]. 催化学报, 2008, 29(2).

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2330-5231, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: jocr@hanspub.org