

DOI: 10.11949/0438-1157.

Ni/Cu 摩尔比调控愈创木酚选择性加氢脱氧制酚

潘飞, 孙永刚, 高文龙, 马玉龙

(宁夏大学化学化工学院, 宁夏 银川 750021)

摘要: 开发了 Ni-Cu 双金属系列含铜催化剂, 采用 Al_2O_3 -MgO、MgO-ZSM-5 等载体进行负载调控。用于愈创木酚选择性加氢脱氧制备苯酚。通过调控 Ni 和 Cu 的金属含量, 研究了 Cu 对 C-O 键断裂路径的影响。结果表明, Cu 的引入显著抑制了苯环的深度加氢, 提高了对苯酚的选择性, 同时使得愈创木酚选择性加氢脱氧的反应路径从生成环己醇类产物转向生成酚类产物。Ni 与 Cu 之间发生电子转移, Cu^+ 物种占据主导, 增强了对甲氧基的亲性和, Ni 的加入则增强了催化剂的活性和稳定性, 碱性载体 (CaO、MgO) 更有利于促进甲氧基脱除生成苯酚。在 200 °C、1 MPa H_2 水相条件下, $\text{Ni}_{20}\text{Cu}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO 体系中, 愈创木酚转化率达 30.69%, 苯酚选择性达 59.05%, 证实了 Cu 在抑制芳环加氢、促进甲氧基脱除中的关键作用。

关键词: 铜物种; 加氢脱氧; 木质素; 酚类; 催化剂

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: AA

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-12

Regulation of Ni/Cu Molar Ratio on Selective Hydrodeoxygenation of Guaiacol to Phenol

PAN Fei, SUN Yonggang, GAO Wenlong, Ma Yulong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, Ningxia, China)

Abstract: A series of Ni-Cu bimetallic copper-containing catalysts was developed, with the loading controlled using supports such as Al_2O_3 -MgO and MgO-ZSM-5. These were used for the selective hydrogenation and deoxygenation of guaiacol to produce phenol. By adjusting the metal content of Ni and Cu, the influence of Cu on the C - O bond cleavage pathway was investigated. The results indicate that the introduction of Cu significantly suppressed the deep hydrogenation of the benzene ring, enhancing the selectivity towards phenol, whilst simultaneously shifting the reaction pathway of the selective hydrogenation and deoxygenation of guaiacol from the formation of cyclohexanol-type products to that of phenolic products. Electron transfer occurs between Ni and Cu, with Cu^+ species predominating, thereby enhancing the affinity for the methoxy group; the addition of Ni, in turn, enhances the catalyst's activity and stability, whilst basic supports (CaO, MgO) are more conducive to promoting the elimination of the methoxy group to yield phenol. Under aqueous conditions at 200 °C and 1 MPa H_2 , the $\text{Ni}_{20}\text{Cu}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO system achieved a guaiacol conversion of 30.69% and a phenol selectivity of 59.05%, confirming the key role of Cu in suppressing the hydrogenation of the aromatic ring and promoting the elimination of the methoxy group.

收稿日期: 2026-04-24 修回日期: 2026-07-22

通信作者: 孙永刚(1989—), 男, 博士, 副教授, ygsun@nxu.edu.cn

第一作者: 潘飞(1999—), 男, 硕士研究生, panfei1351@163.com

基金项目: 宁夏自然科学基金青年项目(A)(2026AAC040010); 国家自然科学基金项目(22368040, 22468039)

引用本文: 潘飞, 孙永刚, 高文龙, 马玉龙. Ni/Cu 摩尔比调控愈创木酚选择性加氢脱氧制酚[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–12

Citation: PAN Fei, SUN Yonggang, GAO Wenlong, Ma Yulong. Regulation of Ni/Cu Molar Ratio on Selective Hydrodeoxygenation of Guaiacol to Phenol[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–12

Keywords: Copper species; hydrodeoxygenation; lignin; phenols; catalyst

引 言

木质素作为自然界中储量最丰富的可再生芳香族碳源^[1-2],其高效转化为苯酚、环己醇等高值化学品,是缓解化石依赖、实现生物质资源化利用的关键路径^[3-4]。愈创木酚(2-甲氧基苯酚)作为木质素热解油中典型的甲氧基芳香族模型化合物^[5],其分子结构中芳环羟基($C_{Ar}-OH$)与甲氧基($C_{Ar}-OCH_3$)的共存赋予了较强的化学稳定性,其中C-O键解离能高达339–468 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[6],这使得选择性脱除含氧官能团的同时保留芳环结构面临挑战^[7]。因此,开发高效的加氢脱氧催化剂是实现生物质转化高值化利用的关键^[8]。

围绕愈创木酚选择性加氢脱氧(Hydrodeoxygenation, 缩写HDO)制苯酚,研究者已开发多种催化体系。Ren^[9]等人创新性的将水分解与自转移氢解过程相结合,通过级联脱甲氧基及水相重整反应实现Ni/MgO催化剂上愈创木酚87.8%转化率和88.9%苯酚选择性。此外,通过溶剂控制策略辅助磁性Co掺杂 $\text{MoO}_2@\text{C}$ 基催化体系也可以实现选择性脱羟基或烷基化过程高选择性制备芳烃(苯和甲苯)和酚类产率^[10]。Li^[11]等人构筑了由单层覆盖的 Fe_4O_6 团簇组成的二维铁氧化物片层负载 CeO_2 催化体系实现愈创木酚的 $C_{Ar}-OCH_3$ 键高效断裂。钌作为生物质衍生物加氢脱氧活性物种被广泛使用,Ru-Nb杂原子修饰的 $\text{Ru}_{rA}/\text{SAPO}-34-\text{Nb}$ 催化体系通过Ru团簇和Nb(V)协同作用实现木质素衍生物 $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{O}$ 的直接选择性加氢脱氧定向制备产物^[12]。Valizadeh^[13]等人创新性发现超临界乙醇体系中Mo-Ni/ CeO_2 复合催化体系对愈创木酚的加氢脱氧性能来源于增强的乙醇脱氢、H解离/溢出和氧空位协同作用。阳离子缺陷调控加氢性能也是一种行之有效的方法, Ti^{3+} 缺陷协同Ru物种尺寸效应被用于水相转化愈创木酚的研究^[14],其中Ti-O-Si键的形成是调节 Ti^{3+} 缺陷的关键,是实现愈创木酚的高效转化。总结而言,金属活性组分与载体的协同作用、氧空位调控及反应介质优化是提升HDO性能的核心策略^[15],但多数体系仍存在反应条件苛刻、贵金属依赖或选择性调控机制复杂等问题^[16],亟需开发高效稳定的非贵金属催化体系^[17-18]。

引入Cu物种可有效抑制芳环深度加氢,为定向

制备酚类提供了新思路。Cu负载的Ni/ SiO_2 体系有效实现间甲酚C-C氢解生成 CH_4 和直接脱氧到甲苯,表面富集Cu物种有效调节了Ni尺寸效应^[19]。此外,Cu团簇负载介孔 SiO_2 催化体系在高活性、高选择性和稳定性促进香兰素HDO转化中发挥关键作用^[20]。此外,高分散性Cu物种负载类海胆状 TiO_2 催化体系通过有效调节金属-载体相互作用、酸性位点状态和氧空位分布实现2-甲氧基-4-甲基苯酚的高选择性生成^[21]。多金属物种相互作用调控对催化反应影响至关重要,Wang^[22]等深入研究了 $\text{Cu}-\text{MO}_x$ ($M=\text{Re}, \text{Mo}$ 或 W)的相互作用,多金属相互作用有效调节了反应物中氧原子和芳环的吸附强度。其中, $\text{Cu}-\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$ 表现出最高的HDO活性,而 $\text{Cu}-\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Cu}-\text{WO}_x/\text{SiO}_2$ 因其突出的酸性而优化了甲基转移性能。通过调节CuO物质与 Al_2O_3 载体的强相互作用,动态调节CuO原位还原为 Cu^+ 和 Cu^0 物种被认为是促进香草醛HDO的关键,其中 Cu^0 负责加氢反应,而 Cu^+ 负责吸附^[23]。Dutta^[24]等研究发现Cu/ Al_2O_3 催化剂上可以有效的进行愈创木酚和苯甲醚去甲基化反应。 Al_2O_3 位点强化反应底物吸附及(去)甲基化过程,Cu位点进一步增强反应中间体的转化。基于此,本文以愈创木酚HDO制备苯酚为目标反应,研究了Ni/Cu摩尔比对 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 复合碱性载体负载Ni-Cu双金属催化剂结构与性能的影响,深入探究Cu物种在抑制芳环加氢、选择性断裂甲氧基C-O键中的协同作用机制。

1 实验材料和方法

1.1 材料

六水硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98%)、三水硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 99%)、三氯化钌三水合物($\text{RuCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 98%)、四水硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 98%)、五水硝酸锆($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 99%)、六水硝酸镁($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99%)、九水硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、购自中国麦克林有限公司。氢氧化钠(NaOH 98%)及碳酸钠(Na_2CO_3 99.8%)购自中国华世有限公司。分子筛购自中国阿拉丁有限公司。所有试剂均为分析纯,无需进一步纯化。

超纯水由实验自行制备,所用仪器为四川优普瑞超纯技术有限公司购置的UPD-111-10T型。

1.2 催化剂合成方法

1.2.1 $\text{Ni}_x\text{Cu}_y/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂是共沉淀的方法合成 $\text{Ni}_{20}\text{Cu}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂合成:称取 2.24 g 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.09 g 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.66 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.13 g 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的溶解于 100 mL 去离子水中形成溶液 A, 称取 1.6 g Na_2CO_3 和 2.4 g NaOH 溶解于 100 mL 去离子水中形成溶液 B, 将溶液 B 逐滴加入溶液 A 中, 伴随剧烈磁力搅拌, 控制反应体系 pH 在 10 以上, 确保金属离子充分共沉淀。将悬浊液在室温下老化 12 h。以 8000 rpm 转速离心收集沉淀, 蒸馏水洗涤 3 次后 80 °C 烘箱干燥, 将干燥后的前驱体研磨成细粉, 在 H_2 气氛(流速 30 mL/min)下以 5 °C/min 的升温速率升至 600 °C, 还原 3 h, 制备得到 $\text{Ni}_{20}\text{Cu}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 。以此合成步骤制备其它 $\text{Ni}_x\text{Cu}_y/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂(x, y 代表 Ni、Cu 金属占整个催化剂的质量分数)

1.3 催化剂表征

X 射线衍射仪(D8 ADVANCE A25, Bruker AXS GmbH, 德国)对催化剂的相结构进行表征。测试条件为: Cu $\text{K}\alpha$ 辐射($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), 工作电压 40 kV、电流 40 mA; 扫描范围 5°~80°(2 θ), 扫描速度 5°/min。催化剂经玛瑙研钵研磨后均匀装入玻璃样品托, 并以连续扫描模式采集 XRD 图谱。催化剂的形态通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, 蔡司 GeminiSEM 300)进行表征。成像时采用 3 kV 加速电压, 而通过能量色散 X 射线光谱仪(EDS, OXFORD Xplore)进行元素映射时则使用 15 kV 加速电压。测试前, 催化剂被研磨成粉末, 在乙醇中经超声分散 30 min, 随后将少量催化剂均匀附着于导电胶带上。通过 X 射线光电子能谱(XPS)表征了催化剂的元素价态及组成。测量在赛默飞世尔科技 Nexsa 仪器上进行, 采用单色铝 $\text{K}\alpha$ 辐射作为激发源。测试结果使用 Advantage 软件进行 C 1s 峰在 284.80 eV 的碳校正和分峰拟合。

1.4 催化剂性能评价

催化反应在 25 mL 高压反应釜中进行, 反应釜配有磁力搅拌装置。每组反应体系包含 30 mg 新鲜的 $\text{Ni}_x\text{Cu}_y/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂、30 mg 愈创木酚或 4-乙基愈创木酚以及 10 mL 水作为溶剂。反应釜密封后, 首先使用 H_2 对反应体系进行三次置换, 以彻底排除釜内空气。随后向釜内充入 H_2 至所需压强。反应在 200 °C 下持续进行 2 h, 搅拌速度设定为 800 rpm。反应结束后, 将反应釜迅速置于冰水浴中冷

却至室温, 收集液体产物经 0.22 μm 有机滤膜过滤后, 以供 GC-2014C 和气相色谱-质谱联用仪(GCMS-QP2020 NX)进行测评。采用气相色谱法结合火焰电离检测器(岛津 GC-2014C, CAP-5, 30m $\times$ 250 $\mu\text{m}\times$ 0.25 μm)模型化合物的产物分析反应物的转化率和产物的选择性计算公式如下:

$$\text{Selectivity}(\%) = n_{\text{product}}/n_{\text{total product}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Conversion}(\%) = (n_{\text{initial}} - n_{\text{residual}})/n_{\text{initial}} \times 100\% \quad (2)$$

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂物相结构表征

图 1 为不同 Ni/Cu 金属组分占比的 $\text{Ni}_x\text{Cu}_y/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂的 XRD 谱图。所有样品中均出现 Al_2O_3 (PDF#75-1862)^[25] 与 MgO (PDF#77-2364)^[26] 载体的特征衍射峰, 表明载体晶相结构在催化剂制备过程中得以保留。同时, 各催化剂在 2 $\theta \approx 44.5^\circ$ 与 62.5° 附近均出现与金属 Ni 标准卡片(PDF#04-0850)^[27] 对应的特征峰, 证明 Ni 物种以晶态形式存在。随着 Ni 在金属组分中的占比由 5% 提升至 20%, Ni 的特征衍射峰强度逐渐增强、峰形更尖锐, 说明提高 Ni 在金属组分中的占比会促进 Ni 晶粒生长、提升结晶度, 晶粒尺寸随之增大。谱图中未观察到明显的 Cu 物种特征衍射峰, 这可能是由于 Cu 含量相对较低从而导致 Cu 未被检测到, 进一步说明 Cu 在催化剂中以高分散态或非晶态形式存在。

2.2 催化剂形貌特征

图 2a 为 $\text{Ni}_5\text{Cu}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂的扫描电镜图像, 该样品以细小独立颗粒为主, 载体颗粒形态更为细碎, 表面负载的金属颗粒粒径更小。图 2b 为 $\text{Ni}_{20}\text{Cu}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂的扫描电镜图像, 该样品整体为团聚颗粒形态, Ni、Cu 金属纳米颗粒附着在载体表面, 颗粒大小大于 $\text{Ni}_5\text{Cu}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂, 有一定的明显团聚现象。这种团聚现象归因于较高的 Ni 含量在还原过程中促进了金属颗粒的生长与烧结。两种催化剂的形貌差异体现出 Ni、Cu 负载比例会改变催化剂整体颗粒形态与金属组分的表面分布状态, 进而可能影响催化反应路径的选择性。

2.3 催化剂的电子结构分析

通过 XPS 进一步分析了 $\text{Ni}_x\text{Cu}_y/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂的化学状态, 结果如图 3 所示。Ni 2p 谱图在 853.2 eV 和 856.6 eV 处出现两个主峰, 分别归属于金属 $\text{Ni}^{0[28]}$ 和氧化态 Ni^{2+} , 在 $\text{Ni}_5\text{Cu}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂

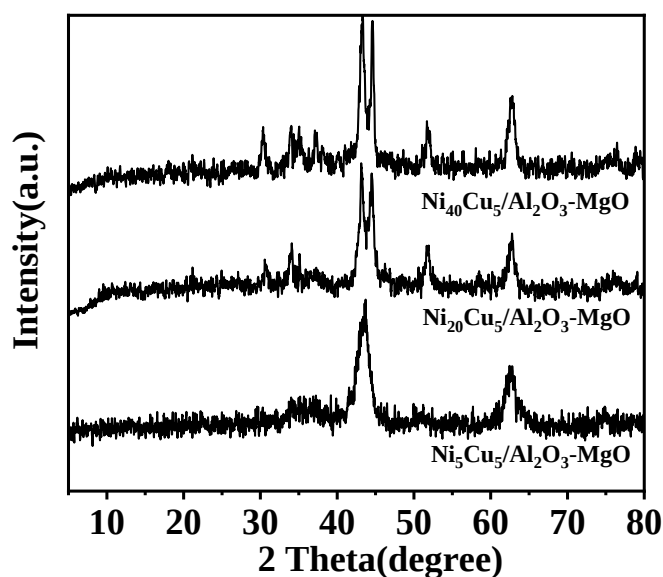
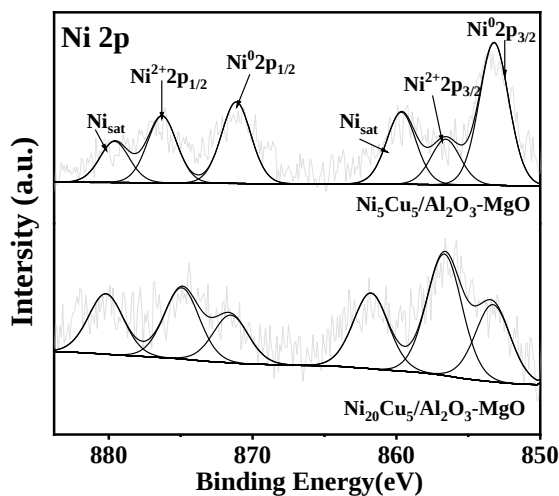


图1 不同催化剂的XRD图谱

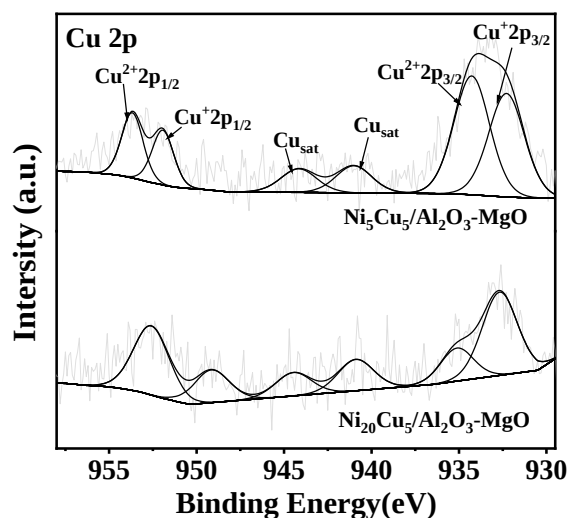
Fig.1 XRD patterns of different catalysts

上, Ni主要以单质形式存在。而 Cu 2p 谱图可拟合为 932.3 eV 和 934.3 eV 两组特征峰^[29], 分别对应 Cu⁺ 和 Cu²⁺ 物种。在 Ni₂₀Cu₅/Al₂O₃-MgO 催化剂上, Cu⁺ 物种占据主导。对于 Ni₅Cu₅/Al₂O₃-MgO 催化剂上, 丰富的 Ni⁰ 提供了较强的 H₂ 解离能力, 但 Cu⁺ 比例不足限制了其对甲氧基的选择性吸附与活化。当 Ni 含量提升至 Ni₂₀Cu₅/Al₂O₃-MgO 时, 结果显示金属 Ni⁰ 比例下降, 而 Cu⁺ 物种占据主导。这一变化说明了 Ni

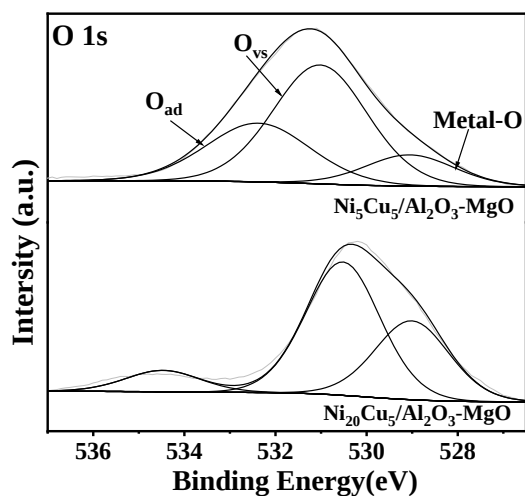
与 Cu 之间发生了电子转移, Ni 向 Cu 发生电子转移, 提高了 Cu 物种的电子密度, 使 Cu⁺ 成为主导价态。电子密度的增加增强了 Cu⁺ 位点对甲氧基氧原子的吸附性, 同时 Ni 电子密度的降低削弱了其对于苯环 C=C 键的吸附能力。O 1s 谱可拟合为三个峰: 529.0 eV 附近的晶格氧^[30]、530.5 eV 处的氧空位^[31] 以及 532.4 eV 的吸附氧^[32]。而氧空位的增加有利于活化甲氧基的 C-O 键。



(a) Ni 的 XPS 谱图



(b) Cu 的 XPS 谱图



(c) O 的 XPS 谱图

图3 $\text{Ni}_x\text{Cu}_y/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂的 XPS 谱图Fig.3 XPS spectra of the $\text{Ni}_x\text{Cu}_y/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ catalyst

2.4 催化性能分析

图4为不同 $\text{Ni}_x\text{Cu}_y/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂上愈创木酚转化率及产物分布,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 1 MPa H_2 、水相反应 2 h 条件下,由结果可知,金属组分占比可显著调控反应路径与产物分布。对于 $\text{Ni}_5\text{Cu}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 时,转化率低于 5% ,苯酚选择性却接近 100% ,表明Cu可有效促进甲氧基脱除并抑制芳环加氢,但低含量Ni导致催化活性位点匮乏致使催化活性低。随着Ni含量增加至 10% 得到 $\text{Ni}_{10}\text{Cu}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$,转化率提升至 7.32% ,苯酚选择性在 72.02% ,说明适量提高Ni含量可在维持高酚类产物选择性的同时提升催化活性。进一步提高Ni占比 20% ,即 $\text{Ni}_{20}\text{Cu}_5/$

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂,苯酚选择性为 59.05% ,同时生成 20.47% 环己醇和 16.85% 环己酮,该催化剂中Cu高度分散并与Ni产生电子转移作用,有效削弱Ni对苯环的深度加氢能力,碱性 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 载体表面的氧空位活化甲氧基C-O键,实现了转化率与苯酚选择性的协同优化。对于 $\text{Ni}_{50}\text{Cu}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$,转化率提升至 41.32% ,苯酚选择性降至 30.24% 。高含量Ni使芳环加氢反应成为主导路径,Cu的选择性调控作用被显著削弱。因此,Cu主要起到抑制芳环加氢、导向酚类产物的作用,Ni则负责提升整体催化活性。对催化剂进行重复实验,数据重现性良好,相对标准偏差处于合理区间。

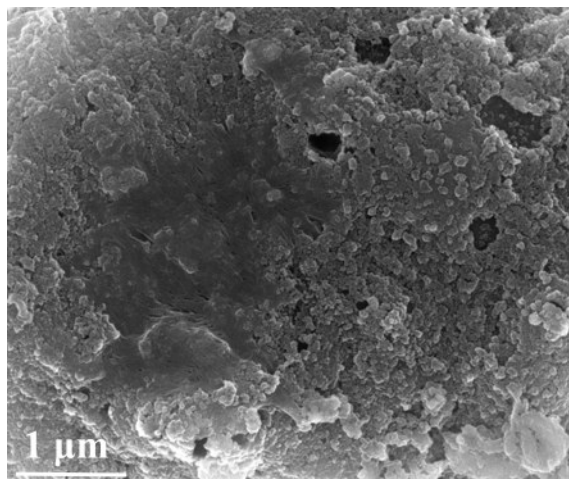
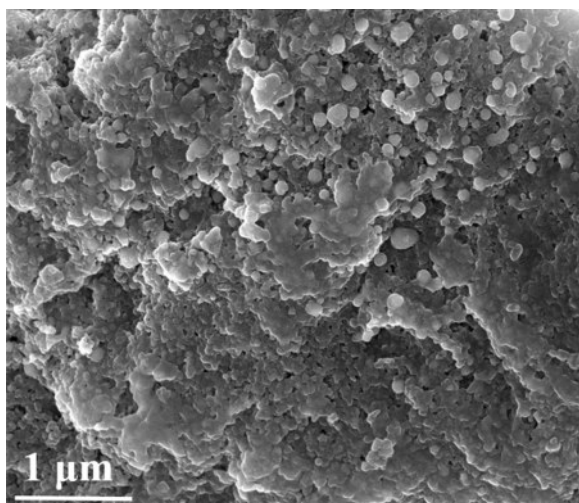
(a) $\text{Ni}_5\text{Cu}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂(b) $\text{Ni}_{20}\text{Cu}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂

图2 不同催化剂的SEM图

Fig.2 SEM images of different catalysts

2.5 碱性载体对甲氧基脱除与芳环保留的协同促进作用

图5a是碳载体负载NiCu催化剂在2.4节同样反应条件下愈创木酚加氢脱氧性能。结果发现,在无载体纯NiCu双金属催化剂转化率为67.47%,苯酚选择性仅为2.84%,环己醇为主要产物;碳载体负载催化剂的苯酚选择性略有提升,但整体活性下降,仍以环己醇为主产物。碳载体表面缺乏强碱性位点,无法有效抑制苯环加氢,芳环保留能力有限,Cu的引入不足以扭转反应路径。而碱性载体表面丰富的羟基和氧空位,可优先与愈创木酚的羟基和甲氧基相互作用,碱性环境能够优先推动甲氧基发生断裂,有效保留芳环结构。

图5b进一步对比了不同氧化物载体负载

$\text{Ni}_{50}\text{Cu}_5$ 催化剂的反应行为。选择高Ni含 $\text{Ni}_{50}\text{Cu}_5$ 作为载体对比的催化剂,目的是在苯环加氢占主导的极端条件下,检验碱性载体是否能有效逆转反应路径。 ZrO_2 和 Al_2O_3 等中性或弱酸性载体上,催化剂表现出极高的苯环加氢活性,环己醇选择性超过91%,苯酚选择性相较于碱性载体低,这是由于弱酸性/中性载体无法削弱高含量Ni对苯环的吸附与活化,加氢饱和和反应占据主导;而在MgO或CaO等碱性载体上,苯酚选择性提高,在CaO上苯酚选择性至49.67%,而 $\text{Ni}_{20}\text{Cu}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂在保持较高转化率的同时实现了59.05%的苯酚选择性,体现了弱碱性复合载体在较低Ni含量条件下的协同优势。碱性载体可优先作用于甲氧基结构,促进C-O键断裂生成苯酚,显著降低苯环深度加氢的反应趋势。

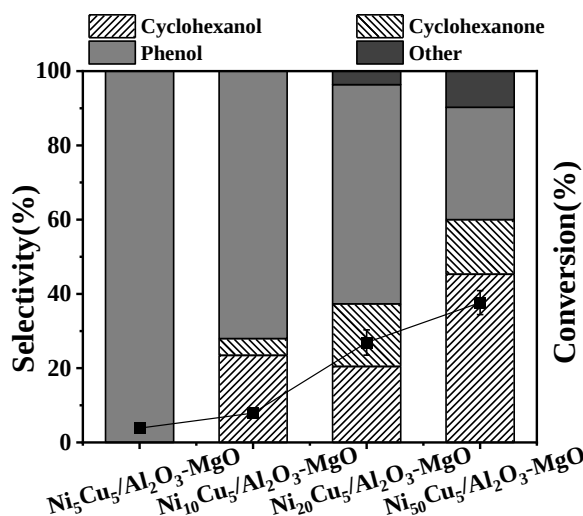
2.6 非碱性 ZrO_2 载体上Cu对反应路径的调控作用

在200 °C、1.5 MPa H_2 、水相反应2 h条件下,通过对比缺Cu的非碱性 ZrO_2 体系与含Cu体系,以此来说明Cu和碱性载体对反应路径的调控作用。在完全不含Cu的Ni/ ZrO_2 系列催化剂上(图6a),随着Ni占比逐渐提高,愈创木酚转化率从8.53%单调上升至94.04%,苯酚逐渐消失,环己醇选择性则反向升至93.38%。这一趋势说明了在不含Cu的催化体系中,Ni为苯环深度加氢反应的主要活性中心。低负载量Ni虽可实现较高的苯酚选择性,但催化转化效率显著不足,相对较高的Ni使得愈创木酚能够转化,难以兼顾反应活性与目标产物选择性,二者存在明显的制约关系。

随后,在 ZrO_2 载体上引入Cu,构建了 $\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}/\text{ZrO}_2$ 和 $\text{Cu}_{20}/\text{ZrO}_2$ 催化剂(图6b)。结果显示, $\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}/\text{ZrO}_2$ 的转化率降至45.07%,苯酚选择性降至11.94%,环己醇选择性降至58.72%。在 $\text{Cu}_{20}/\text{ZrO}_2$ 催化剂上,愈创木酚转化率仅为19.76%,苯酚选择性达到31.94%,环己醇为50.27%。结果说明了,Cu的引入可有效弱化Ni的深度加氢能力,抑制苯环饱和和加氢反应的发生。对比实验结果可以发现,体系由无Cu转变为含Cu、Ni/Cu比例逐步降低的过程中,反应主路径由苯环完全加氢生成环己醇,逐渐转变为选择性脱除甲氧基并保留芳环结构。

2.7 循环对照试验和稳定性

为研究 $\text{Ni}_{20}\text{Cu}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂的循环使用稳定性,在同样反应条件下进行了四次循环实验,结果如图7所示。随着循环次数增加,愈创木酚的转

图4 $\text{Ni}_x\text{Cu}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂上愈创木酚转化率及产物分布Fig.4 Conversion and Product Distribution of Guaiacol on $\text{Ni}_x\text{Cu}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ Catalysts

化率呈逐渐下降趋势。与此同时,苯酚的选择性逐步上升,环己醇与环己酮的选择性相应降低。上述结果表明,在多次循环后,反应路径进一步向甲氧基脱除方向偏移,而苯环加氢路径受到抑制。催化剂在五次循环后仍保持了较高的苯酚选择性,但转化率明显下降。

2.8 Cu与酸碱性复合载体对4-乙基愈创木酚转化研究

为验证Cu对苯环加氢的抑制效应以及碱性载体的协同优势,以4-乙基愈创木酚为底物,研究了催化体系的加氢脱氧性能。

图8对比了 $\text{Ni}_{20}\text{Cu}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂的优势,进一步以4-乙基愈创木酚为底物进行拓展实验。同时,通过将 Al_2O_3 替换成ZSM-5分子筛,构建 MgO-ZSM-5 复合载体,用于检验碱性MgO在酸性载体共存条件下是否仍能有效发挥芳环保留作用。研究了不同Ni-Cu/MgO-ZSM-5催化剂的性能,其中Cu质量分数固定为5%,逐步改变Ni的质量分数,载体为MgO与酸性分子筛ZSM-5的复合物。在 200°C 、1 MPa H_2 、水相反应2 h条件下,随着Ni比例升高,底物转化率从38.94%升至47.82%,但4-乙基苯酚选择性从33.51%大幅降至16.49%,环己醇等加氢产物显著增加。这一趋势与愈创木酚HDO反应中的规律高度一致。即高Ni含量加剧苯环深度加氢。值得注意的是,在Ni含量较低(15%)时,尽管存在ZSM-5的酸性位点,但由于碱性MgO的引入,催化剂仍保留了33.51%的4-乙基苯酚选择性(转化率38.94%),明显优于纯酸性或中性载体上的

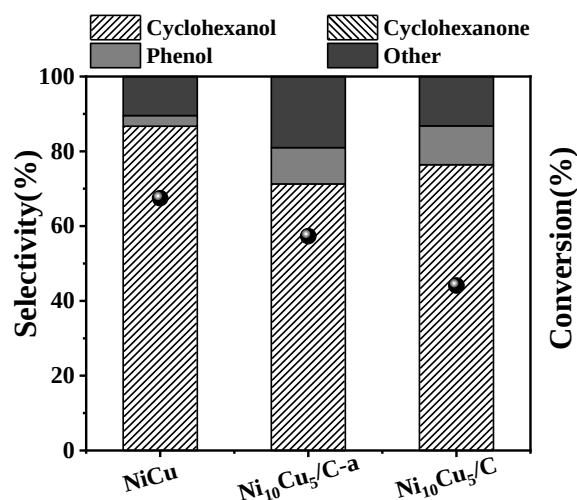
纯Ni催化剂。

2.9 反应推测路径

基于上述产物分布及不同催化剂体系的对比结果,图9推测了愈创木酚在 $\text{Ni}_x\text{Cu}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂上可能存在的两条竞争反应路径。Path 1为推测的脱甲氧基路径:愈创木酚分子吸附于催化剂表面,甲氧基的C-O键优先被碱性载体表面的氧空位吸附并活化,同时邻近的金属活性位点解离 H_2 提供活性氢物种,二者协同促进C-O键的氢解断裂,脱除甲氧基后直接生成苯酚。该路径完整保留苯环芳香结构,是制备高附加值酚类产物的理想转化方式。与之相对,Path 2为推测的苯环加氢路径:愈创木酚优先发生苯环加氢饱和,生成环己醇类中间体,再经氢解脱氧得到环己醇或进一步氧化为环己酮。该路径破坏芳环芳香性,是需要抑制的副反应。该路径在Ni含量较高或Cu缺乏的条件下占据主导,因为Ni对苯环的强吸附能力使其优先活化C=C键而非C-O键。此外,苯酚也可能通过苯环C=C键加氢,沿Path 2方向转化为环己醇与环己酮。

3 结论

本文以愈创木酚为木质素模型化合物,围绕选择性HDO制备酚类产物的核心目标,探究了Cu基催化剂的结构与加氢脱氧性能关联,研究了Ni/Cu比例、酸碱性影响的调控作用。通过调控Ni/Cu摩尔比、筛选不同酸碱性载体($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 、 ZrO_2 、CaO等),主要结论如下:



(a) 有无碳载体负载NiCu催化剂的加氢脱氧产物分布及转化率

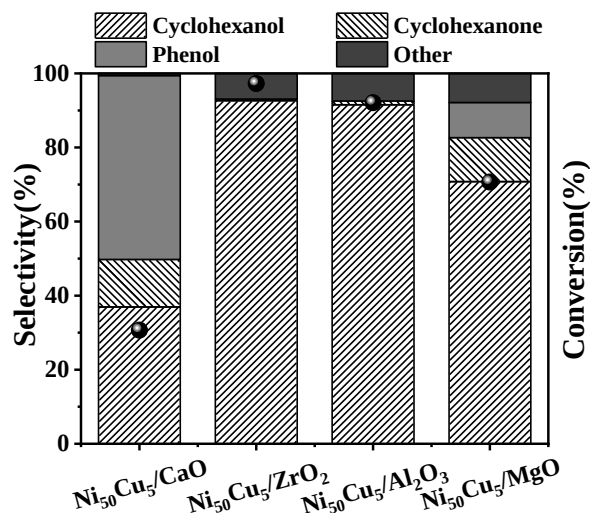
(b) 不同载体负载Ni₅₀Cu₅催化剂对愈创木酚加氢脱氧反应性能的影响

图5 不同载体负载NiCu催化剂的愈创木酚加氢脱氧性能对比

Fig.5 Comparison of hydrodeoxygenation performance of guaiacol over Ni-Cu catalysts supported on different carriers

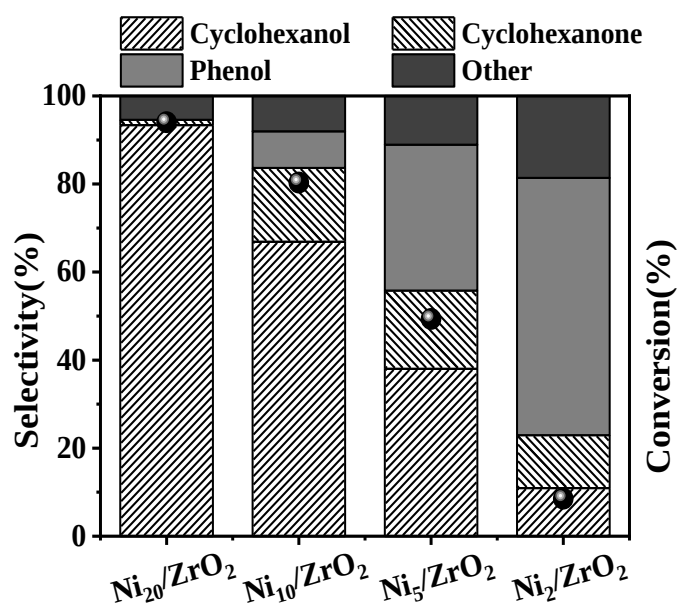
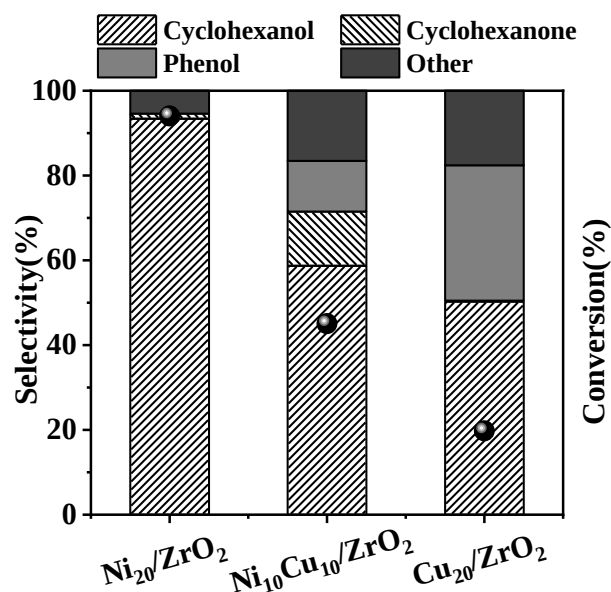
(1)在Ni-Cu双金属催化体系中,Cu的引入是抑制芳环过度加氢、导向酚类产物的关键。Cu物种对苯环加氢呈现惰性,能够有效阻断环己醇、环己酮等饱和产物的生成路径,显著提高愈创木酚HDO反应中苯酚的选择性,从而实现反应路径从"深度加氢"向"选择性脱氧"的有效调控。

(2)Ni/Cu摩尔比是调控反应路径的关键。适度提高Ni含量(Ni₂₀Cu₅/Al₂O₃-MgO)可在Cu有效抑制苯环加氢的同时提升催化活性,在200 °C、2 h、1 MPa H₂条件下实现愈创木酚转化率30.69%、苯酚选择性59.05%。但进一步提高Ni含量时苯酚的选择性降低。

(3)碱性载体(CaO、MgO)相较于酸性/中性载体更有利于甲氧基脱除生成酚类,归因于碱性载体表面丰富的羟基和氧空位对甲氧基的优先活化作用,但该促进作用受Ni/Cu比例显著调控。当Ni/Cu比例适当时,碱性载体才能协同Cu有效抑制苯环加氢,实现酚类产物的选择性生成。高Ni比例下加氢路径仍占主导,碱性载体作用相对有限。

符号说明

C_{Ar}-OH —— 芳环羟基
 C_{Ar}-OCH₃ —— 芳环甲氧基
 HDO —— 加氢脱氧

(a) 不同Ni_x/ZrO₂催化剂的转化率和产物分布图(b) 不同金属负载型ZrO₂催化剂对愈创木酚加氢脱氧反应性能的影响图6 非碱性ZrO₂载体负载Ni、Cu基催化剂的愈创木酚转化率及产物分布Fig.6 Conversion rate and product distribution of guaiacol over Ni- and Cu-based catalysts supported on non-basic ZrO₂ carriers

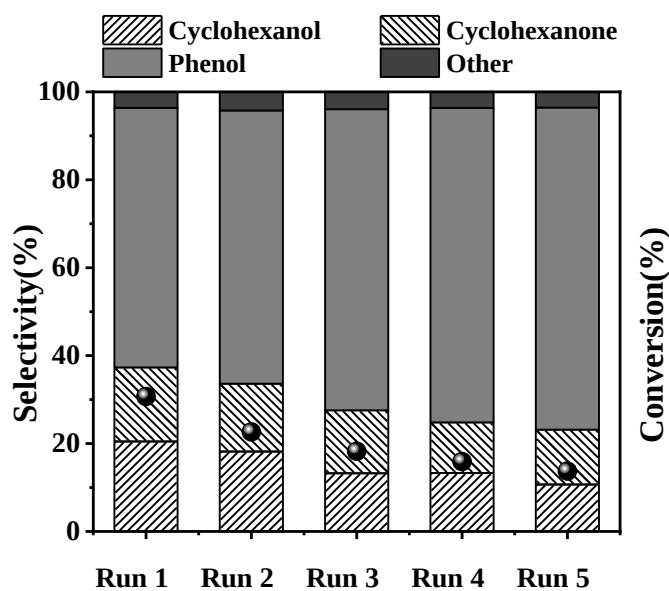
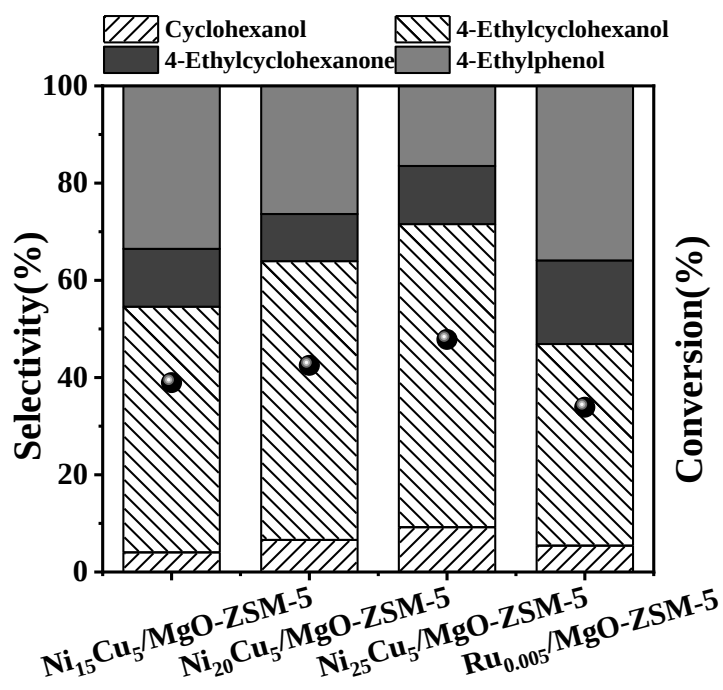
图7 $\text{Ni}_{20}\text{Cu}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂的循环使用稳定性Fig.7 Cycling stability of the $\text{Ni}_{20}\text{Cu}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ catalyst

图8 不同金属负载MgO-ZSM-5催化剂对4-乙基愈创木酚加氢脱氧性能的影响

Fig.8 The Effect of MgO-ZSM-5 Catalysts Supported on Different Metals on the Hydrogenation and Deoxygenation of 4-Ethylguaiacol

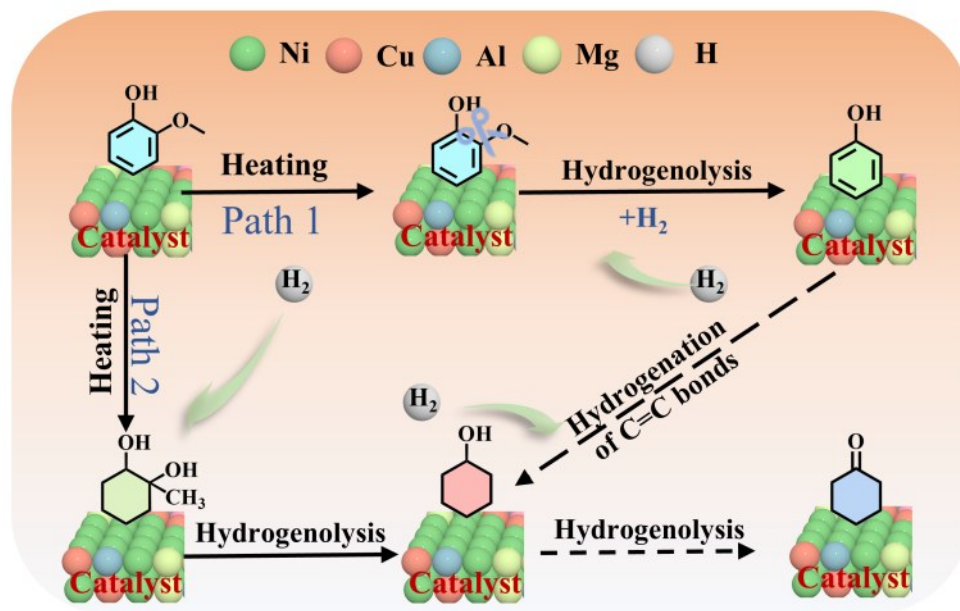


图9 愈创木酚到苯酚的反应路径图

Fig.9 Reaction path diagram of guaiacol to phenol

参考文献

- [1] 李晓雪, 牛晓坡, 王庆法. 级孔 Pt-Ni/ZSM-5 对木质素衍生物加氢脱氧性能研究[J]. 化工学报, 2021, **72**(5): 2626-2637.
Li X X, Niu X P, Wang Q F. Study on hydrodeoxygenation performance of hierarchical Pt-Ni/ZSM-5 for lignin derivatives[J]. CIESC Journal, 2021, **72**(5): 2626-2637.
- [2] 周浩, 景亚轩, 王艳芹. 生物质转化中 C—O/C—C 键的活化断裂[J]. 物理化学学报, 2022, **38**(10): 2203016.
Zhou H, Jing Y X, Wang Y Q. Activation/cleavage of C—O/C—C bonds during biomass conversion[J]. Acta Physico-Chimica Sinica. 2022, **38**(10), 2203016.[中国知网]
- [3] Zhao L, Zhang J Y, Zhao D Y, et al. Biological degradation of lignin: a critical review on progress and perspectives[J]. Industrial Crops and Products, 2022, **188**: 115715.
- [4] Kärkäs M D. Lignin hydrogenolysis: improving lignin disassembly through formaldehyde stabilization[J]. ChemSusChem, 2017, **10**(10): 2111-2115.
- [5] Zhao M X, Hu J, Wu S L, et al. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolics over facile prepared bimetallic RuCo_N/NC[J]. Fuel, 2022, **308**: 121979.
- [6] Diao X Y, Ji N, Li X X, et al. Fabricating high temperature stable Mo-Co₉S₈/Al₂O₃ catalyst for selective hydrodeoxygenation of lignin to arenes[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, **305**: 121067.
- [7] Chen M J, Li Y, Liu H M, et al. Lignin hydrogenolysis: Tuning the reaction by lignin chemistry[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, **279**: 135169.
- [8] 周维, 吴之倩, 乔亚鹏, 等. Ni-VO_x 界面高效催化木质素衍生物类加氢脱氧[J]. 化工学报, 2025, **76**(12): 6366-6375.
Zhou W, Wu Z Q, Qiao Y P, et al. Efficient catalytic hydrodeoxygenation of lignin derived phenolics on Ni-VO_x interface[J]. CIESC Journal, 2025, **76**(12): 6366-6375.
- [9] Ren X H, Qiang Q, Sun Z H, et al. Water splitting integrated with self-transfer hydrogenolysis for efficient demethoxylation of guaiacols to phenols over the Ni/MgO catalyst[J]. ACS Catalysis, 2024, **14**(7): 5247-5259.
- [10] Liu G H, Zong Z M, Liu Z Q, et al. Solvent-controlled selective hydrodeoxygenation of bio-derived guaiacol to arenes or phenols over a biochar supported Co-doped MoO₂ catalyst[J]. Fuel Processing Technology, 2018, **179**: 114-123.
- [11] Li C C, Nakagawa Y, Tamura M, et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol to phenol over ceria-supported iron catalysts[J]. ACS Catalysis, 2020, **10**(24): 14624-14639.
- [12] Zhu Z D, Lian X, Han X, et al. Ruthenium-loaded heteroatomic zeolite for selective hydrodeoxygenation reaction in aqueous medium[J]. Journal of the American Chemical Society, 2026, **148**(4): 4515-4528.
- [13] Valizadeh S, Khani Y, Kang B S, et al. Catalytic conversion of guaiacol to phenol and alkylphenols over Mo-promoted Ni/CeO₂ catalyst in supercritical ethanol[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024, **348**: 123823.
- [14] Wang X C, Wang Z Q, Zhou L L, et al. Efficient hydrodeoxygenation of guaiacol to phenol over Ru/Ti - SiO₂ catalysts: the significance of defect-rich TiO_x species[J]. Green Chemistry, 2022, **24**(15): 5822-5834.
- [15] Li Z R, Guo L, Ren W C, et al. Hydrogen production from ammonia decomposition over Ru/Co - Al-LDOs catalysts prepared by a one-step synthesis method of co-precipitation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, **93**: 1000-1010.
- [16] Breunig M, Gebhart P, Hornung U, et al. Direct liquefaction of lignin and lignin rich biomasses by heterogenic catalytic hydrogenolysis[J]. Biomass and Bioenergy, 2018, **111**: 352-360.
- [17] Guo X J, Ma Y, Li Z Z, et al. Multi-scale utilization of lignin: a catalytic hydrogenation strategy based on catechyl lignin nanoparticles[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **478**: 147362.

- [18] Sun Y, Liang K L, Tu R, et al. Selective hydrodeoxygenation of lignin-derived vanillin *via* hetero-structured high-entropy alloy/oxide catalysts[J]. Energy & Environmental Materials, 2024, **7**(3): e12638.
- [19] Wang Y J, Wang H, Han J Y, et al. Enhancing direct deoxygenation of m-cresol to toluene through inhibiting C-C hydrogenolysis *via* alloying Ni with Cu[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2023, **199**: 49–60.
- [20] Wang C H, Wang M Y, Chen L, et al. Construction of dendritic mesoporous SiO₂ supported Cu catalyst for hydrodeoxidation of lignin derivatives[J]. Bioresource Technology, 2024, **413**: 131503.
- [21] Chen L, Wang C H, Shang N Z, et al. Highly dispersed Cu supported on urchin-like TiO₂ for efficient hydrodeoxygenation of lignin derivatives[J]. Journal of Catalysis, 2025, **448**: 116216.
- [22] Wang X F, Zhou W, Wang Y, et al. Synergistic effect for selective hydrodeoxygenation of anisole over Cu-ReO_x/SiO₂[J]. Catalysis Today, 2021, **365**: 223–234.
- [23] Guo D Y, Wang S, Dong S L, et al. Hydrodeoxygenation of vanillin to 2-methoxy-4-methylphenol over *in-situ* reduced CuO/Al₂O₃ catalysts under mild conditions[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **487**: 150428.
- [24] Dutta S, Nair S A G, Aubrecht J, et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol and anisole over alumina supported monometallic Ni and Cu catalysts: Studies on the effect of metal sites[J]. Catalysis Today, 2025, **459**: 115404.
- [25] Wang X B, Hu D, Hao Y D, et al. Continuous CO₂ abatement *via* integrated carbon capture and conversion over Ni-MgO-Al₂O₃ dual-functional materials[J]. Separation and Purification Technology, 2023, **322**: 124295.
- [26] Zhang H L, Wang Y Z, Liu Q, et al. Preparation of Ca/Mg-based mineral-modified biochar materials and their phosphorus adsorption performance[J]. Journal of Environmental Management, 2026, **404**: 129347.
- [27] Yuan P, Liao X Q, Cui H S, et al. Decarboxylation-induced defects in MOF-derived Ni@C catalysts for efficient chemoselective hydrogenation of nitrocyclohexane to cyclohexanone oxime[J]. ACS Catalysis, 2023, **13**(5): 3224–3241.
- [28] Chen S M, Zhang Q, Zhou Y C, et al. Solvent-free upcycling of polystyrene to mono-aromatics over a selective Ni/NbO_x bifunctional catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2026, **387**: 126504.
- [29] Zhuo M, Liu J X, Ye H L, et al. Hierarchical hollow flower-like Cu-Co-S_x enhancing catalytic CO₂ hydrogenation to ethanol[J]. Chemical Engineering Journal, 2026, **529**: 172685.
- [30] Kang Y M, Kong C, Hao B X, et al. The selective separation of dual active sites ilmenite by bifunctional collectors: Mechanism and performance[J]. Separation and Purification Technology, 2026, **388**: 136697.
- [31] Ghasemi N, Heshmatpour F. Improved photocatalytic activity of ternary n-CoFe₂O₄/n-ZnFe₂O₄/n-MgFe₂O₄ nanocomposite through a double-Z-mechanism for the degradation of an organic dye[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2026, **1055**: 186310.
- [32] Raza A, Iqbal N, Mehek R, et al. Synergistic ZnS@Co₃O₄/MXene hybrid derived from ZIF-67 for high-performance supercapacitors [J]. Journal of Energy Storage, 2026, **151**: 120420.