

# 木质素及其模型化合物的加氢脱氧反应研究进展

张勤生, 王来来\*

(中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

**关键词:** 木质素; 模型化合物; 多相和均相催化剂; 加氢脱氧反应

**中图分类号:** O643.32

**文献标志码:** A

随着化石能源的不断枯竭, 以及所产生的环境问题-温室效应及其高硫含量引起的酸雨, 迫使人类寻找新型替代能源. 在众多可再生能源中, 生物质因其碳中性, 易获取, 作为唯一可转化为液体燃料的可再生资源, 正日益受到重视. 全球每年生物质产出高达  $1.7 \times 10^{11}$  t, 其中, 含 75% 的碳水化合物如纤维素、甲壳素和淀粉, 20% 木质素, 其他占 5%. 目前, 生物圈含木质素  $3 \times 10^{10}$  t 左右, 每年再生  $2 \times 10^{10}$  t, 它也是造纸工业废液中的一种主要成分, 制浆造纸工业每年要从植物中分离出大约  $1.4 \times 10^8$  t 纤维素, 同时得到  $5.0 \times 10^7$  t 左右的木质素, 但是超过 95% 的木质素仍以“黑液”直接排入河流或烧掉, 只有很少一部分得到有效利用. 对木质素进行的高值化利用不仅可以从唯一的含芳烃结构的天然生物质资源出发, 通过加氢脱氧或氧化制取生物燃料, 及热裂解制取生物油, 同时可以解决造纸行业因污染严重所产生的可持续发展问题<sup>[1]</sup>.

木质素是一类天然芳香族高分子化合物, 由对羟基苯基丙烷、愈创木基丙烷、紫丁香基丙烷 3 种结构单元聚合而成, 没有严格的固定组成, 只能粗略的分为阔叶木木质素、针叶木木质素和草类木质素, 在植物体内与纤维素、半纤维素等一起构成超分子体系. 在不同植物原料中, 木质素的结构不同, 即使同一原料不同部位, 木质素的结构也不相同. 故木质素在结构上具有庞大性和复杂性. 木质素在化学性质上具有不稳定性, 当受到化学试剂、酸度、温度变化影响时, 都会发生相应的化学变化<sup>[2]</sup>.

木质素结构单元间主要联接方式是  $\beta$ -O-4 和  $\alpha$ -O-4, 约占 50% 左右, 其他代表性键是  $\beta$ -5、 $\beta$ -1、5-5' 等. 木质素结构中的羟基主要是酚羟基和醇羟基,

这些羟基既以游离的形式存在, 也以醚的形式和其他烷基联接. 羟基的存在使木质素具有很强的分子内和分子间氢键. 甲氧基是木质素最有特征的官能团, 甲氧基在针叶木木质素、阔叶木木质素和草本类木质素中的含量不同. 木质素中含有多种功能基团, 这些功能基团的存在使木质素具有很强的反应活性<sup>[3]</sup>. 经过长时间的研究, 木质素高值化利用已经取得了一定进展, 如木质素用作混凝土减水剂、石油钻井液处理剂、沥青乳化剂、化学固沙剂、稠油降黏剂、采油用表面活性剂、橡胶补强剂、树脂胶黏剂、土壤改良剂及农药缓释剂等<sup>[4-7]</sup>, 但仍然没能从根本上改变木质素有效利用的现状. 在木质素中 O/C 和 H/C 摩尔比低于碳水化合物中的, 而木质素单体碳链长度介于柴油和汽油之间, 通过催化工艺对木质素进行加氢脱氧将木质素转化为烃类燃料, 可极大提高木质素的利用率, 同时也减少了环境污染, 对我国工业发展、资源利用、环境保护均具有积极意义<sup>[8]</sup>.

催化氢化是在催化剂的作用下对含有 C=C、C=O 等重键的不饱和化合物与氢加成, 生成饱和化合物的反应; 氢解是在催化剂的作用下使某些单键发生裂解, 形成小分子的化合物; 加氢脱氧是在催化剂的作用下同时发生氢化和氢解两种反应. 加氢脱氧广泛应用于石化行业, 是生物质转化为液体燃料的重要方法. 木质素可通过催化加氢脱氧转化为脂肪族烷烃和环烷烃, 可直接用于燃料或者燃料添加剂. 近年来, 木质素还原的研究大多集中在使用木质素单体的模型化合物来研究木质素加氢脱氧的机理, 少数研究组则直接对木质素进行催化加氢脱氧. 目前应用于木质素及其模型化合物催化加氢

收稿日期: 2012-11-15; 修回日期: 2012-12-24.

基金项目: 国家自然科学基金(21174155), 中国科学院“西部之光”联合学者项目(Y-326).

作者简介: 张勤生(1983-), 男, 硕士.

\* 通讯联系人, E-mail: wll@licp.cas.cn.

脱氧的催化剂主要有传统的硫化催化剂, 贵金属催化剂, 及其他新型加氢脱氧催化剂.

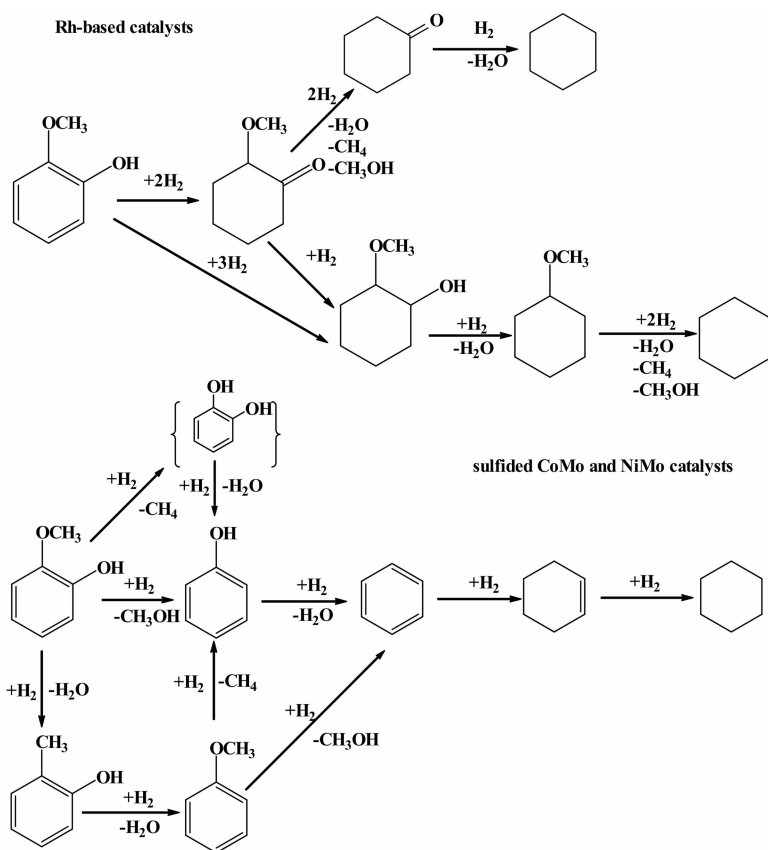
## 1 木质素及其模型化合物催化剂

### 1.1 硫化物催化剂

有关硫化物催化剂的研究报道很多, 它们广泛应用于石化行业中, 是高效的加氢催化剂, 近年来应用于木质素的加氢脱氧也取得了一定的效果. Ratcliff 等<sup>[9]</sup>以 4-丙基愈创木酚为反应物, 350 °C,  $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为催化剂, 产物主要为儿茶酚, 产物的选择性最高为 48%, 随着反应温度升高, 4-丙基苯、丙基环己烷为主要产物, 改变反应条件没有发现脱烷基化产物, 可能是由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体不是非常强的酸性载体; 采用加氢精制催化剂钼镍磷  $\text{NiS-MoS}_2/\text{P}:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 350 °C, 3.5 MPa, 脱烷基活性高, 产物为甲酚和苯酚, 同时作者进一步发现, 在高温下, 强酸性载体的催化剂更有利于脱烷基化酚类物质的生成. Li 等<sup>[10]</sup>研究了酸性条件下取代苯酚加氢脱氧反应的影响, 在 350 °C, 12 MPa, 采用  $\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化弱酸性组分 5,6,7,8-四氢-1-萘酚, 4-环己基苯酚, 4-(4-甲基苯基)-苯酚, 2-苯基苯酚加氢脱氧反应, 其反应速率比中性组分苯并呋喃快, 产物中生成的水影响催化活性, 补充  $\text{H}_2\text{S}$  可降低该影响. Vuori 等<sup>[11]</sup>采用  $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 以邻甲氧基苯酚或其他含氧化合物为反应底物, 在其中不加入硫化剂, 加氢脱氧选择性很高, 加入少量硫添加剂, 产物苯酚的选择性提高, 结果显示氧和硫竞争同一个催化活性位. Odebunmi 等<sup>[12]</sup>分别在低温 (225 ~ 275 °C) 和高温 (350 ~ 400 °C), 3.0 ~ 12.0 MPa, 采用钝化和新鲜的  $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 甲基苯酚衍生物为反应物, 加氢脱氧反应活性顺序为: 间甲苯酚 > 对甲苯酚 > 邻甲苯酚, 甲苯和环己烷是主产物, 同时生成少量甲基环己烯; 在低温, 采用新鲜催化剂, 甲苯是主产物, 可进一步氢化生成甲基环己烷; 在高温, 采用钝化催化剂, 甲基苯酚吸附在催化剂表面, 直接生成甲基环己烷. Gevert 等<sup>[13]</sup>在 300 °C, 5 MPa, 在间歇式反应器中, 采用  $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 甲基取代酚类为反应物, 生成少量甲基环己烯. Jongerius 等<sup>[14]</sup>采用  $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 300 °C, 5 MPa, 正十二烷为溶剂, 在间歇式高压反应釜中, 木质素单体和二聚体模型物为反应底物, 单体中的产物含氧量明显降低, 通过去甲氧基反应, 主要为苯酚和

甲基苯酚, 在这种条件下发现苯酚很稳定, 不会发生脱氧和氢化, 二聚体中烷基醚和  $\beta\text{-O-4}$  键均发生脱氧反应, 刚性的 5—5' 键未发生反应. Lin 等<sup>[15]</sup>以愈创木酚为反应物, 采用单和双金属钼基催化剂, 以及  $\text{CoMoS}$  和  $\text{NiMoS}$ , 发现前者催化活性高于经典的  $\text{CoMoS}$  和  $\text{NiMoS}$ , 提出如下反应机理, 对于前者, 第一步发生苯环加氢, 然后是脱甲氧基和脱羟基, 使用后者, 第一步发生脱羟基和脱甲氧基, 然后是苯环加氢, 反应机理如图式 1 所示. 杨运泉等<sup>[16]</sup>采用不同制备方法获得  $\text{MoS}_2$  催化剂, 研究了酚类模型化合物的加氢脱氧反应, 结果表明七钼酸铵分解法制备所得催化剂活性最高, 酚类模型化合物苯酚、甲氧基苯酚、甲基苯酚的转化率在 50% 左右, 其主产物为苯、苯基环己烷、甲苯、二甲苯酚等, 但总体看来, 催化剂活性较低. Bui 等<sup>[17]</sup>以 2-甲氧基苯酚为模型化合物, 阐述了助催化剂 Co 对  $\text{MoS}_2$  催化性能的影响, 在  $\text{MoS}_2$  中加入助催化剂 Co, 部分 2-甲氧基苯酚先经脱甲氧基生成苯酚和甲醇, 在该反应过程中苯酚经直接脱氧生成苯, Co 促进了愈创木酚加氢脱氧进程中的酚直接脱氧步骤. Badawi 等<sup>[18]</sup>进一步研究发现, Co 提高了催化剂活性的同时, 限制 S 和 O 的交换, 提高催化剂的稳定性, 水的毒化作用得到缓解, 这是由于不同的制备方法所得催化剂具有特定的表面性能, 因而催化剂催化活性有较大差异. Viljava<sup>[19]</sup>等研究了加入  $\text{H}_2\text{S}$  对催化剂  $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化苯酚和苯甲醚加氢的活性和稳定性的影响, 发现  $\text{H}_2\text{S}$  的存在严重降低了含硫催化剂催化加氢脱氧反应的活性, 反应速率与  $\text{H}_2\text{S}$  的浓度有关,  $\text{H}_2\text{S}$  存在能够抑制苯环的氢化-氢解, 但是能够增强苯甲醚的脱甲基化作用. Ryymin<sup>[20]</sup>等发现在催化苯酚的加氢脱氧反应中,  $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂活性比  $\text{Ni-MoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂高, 前者反应的主要产物为苯, 后者主要产物为环己烷, 反应 10 h 后,  $\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化苯酚转化率从 36% 降至 26%, 且庚酸甲酯的加入有利于提高产物中环己烷选择性, 发现苯酚与  $\text{H}_2\text{S}$  在催化剂上发生竞争吸附,  $\text{H}_2\text{S}$  主要抑制  $\text{Ni-MoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的氢解和氢化-氢解过程.

传统的硫化物催化剂价格便宜, 在长期研究过程中表现出很好的加氢脱氧活性, 同时也存在一些缺点, 采用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体, 易引发积炭, 导致催化剂失活, 同时硫化物催化剂可能导致产物掺入硫而受到污染, 而且少量水或甲醇的生成对催化剂有毒化作用.

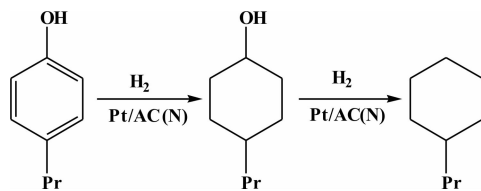


图示1 采用单和双金属铑基催化剂以及 CoMoS 和 NiMoS 催化愈创木酚加氢脱氧反应机理

Scheme 1 Mechanism of GUA HDO by using catalysts Rh-based and sulfided CoMo and NiMo

## 1.2 贵金属催化剂

贵金属催化剂具有比硫化 Co-Mo、Ni-Mo 基催化剂更强的催化加氢性能,可在较温和条件下实现底物的加氢脱氧,另外采用活性炭或者  $\text{TiO}_2$  载体,也避免了使用水不稳定的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体和其他使产物中毒的物质. Lee 等<sup>[21]</sup>以愈创木酚为底物,分别采用纳米颗粒催化剂  $\text{Rh}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ru}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,正葵烷溶剂,250  $^\circ\text{C}$ ,4 MPa,产物为环己烷,两种催化剂效率基本相同. Ohta 等<sup>[22]</sup>以 4-丙基苯酚为原料,  $\text{Pt}/(\text{AC})\text{N}$  为催化剂,水为溶剂,280  $^\circ\text{C}$ ,4 MPa,不需要加任何酸,得到 4-丙基环己烷,产率高达 97%,反应路径如图式 2 所示. Gutierrez 等<sup>[23]</sup>认为在含水量较大时,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的稳定性不好,硫化催化剂会污染加氢脱氧产物,选用载体  $\text{ZrO}_2$ ,负载 Pt、Pd、Rh、Rh-Pt、Pd-Pt、和 Rh-Pd,在 100  $^\circ\text{C}$ ,邻甲氧基苯酚底物发生加氢反应,甲基转移到碳氢环,但硫化催化剂不能使甲基转移发生,它们的主要差异是活性不同;  $\text{Rh}/\text{ZrO}_2$  和  $\text{Rh-Pt}/\text{ZrO}_2$  催化邻甲氧基苯酚的转化率可以达到 100%,产物中 H/C 原子比达到汽油和柴油中的 H/



图示2 4-丙基苯酚在  $\text{Pt}/\text{AC}(\text{N})$  基催化剂上的加氢脱氧路径

Scheme 2 Reaction pathways for hydrodeoxygenation of 4-isopropylphenol on  $\text{Pt}/\text{AC}(\text{N})$  catalyst

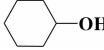
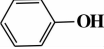
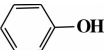
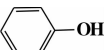
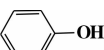
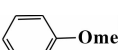
C 原子比;只有当温度达到 300  $^\circ\text{C}$ ,  $\text{Rh}/\text{ZrO}_2$  和  $\text{Rh-Pd}/\text{ZrO}_2$  存在下,才发生脱氧反应,产物中 O/C 原子比可以达到汽油和柴油标准. 双贵金属催化剂  $\text{Rh-Pt}/\text{ZrO}_2$  和  $\text{Rh-Pd}/\text{ZrO}_2$  的催化邻甲氧基苯酚加氢脱氧,其效果明显好于单一贵金属  $\text{Pt}/\text{ZrO}_2$  和  $\text{Pd}/\text{ZrO}_2$  催化剂,但是双贵金属催化剂  $\text{Pd-Pt}/\text{ZrO}_2$  的催化效率要差于单一贵金属催化剂  $\text{Pt}/\text{ZrO}_2$  和  $\text{Pd}/\text{ZrO}_2$ . 不管是在高温,还是在低温条件下,含 Rh 的贵金属催化剂都显示较好的加氢活性和加氢脱氧活性,它们的活性要好于  $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂或与之相当. 寇元等<sup>[24]</sup>以苯酚为反应底物,采用

离子型共聚高分子 poly(NVP-co-VBIM<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>) 保护离子液体[bmim] BF<sub>4</sub> 中的贵金属纳米粒子为催化剂, 其催化剂的合成步骤是: 先将贵金属盐的水溶液和离子型共聚高分子 poly(NVP-co-VBIM<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>) 在 130 ℃, 3 MPa H<sub>2</sub> 下反应 1 h, 室温后, 再加入 [bmim][BF<sub>4</sub>] 或 [bmim][TF<sub>2</sub>N] 离子液体. 含有 Brønsted acidic 咪唑离子液体为介质, 130 ℃,

4 MPa, 一步将苯酚转化为环己烷, 发现 1-甲基-3-丁基磺酸盐咪唑四氟硼酸离子液体和 Pt 金属纳米簇相结合, 对苯酚加氢脱氧的选择性最高, 使用 Pt 时得到环己烷的选择性为 98%, 该方法与传统方法相比, 具有耗能少、对产物无污染等优点, 具体的反应转化率和选择性见表 1. 寇元等<sup>[25]</sup> 又以白桦木为木质素源, 通过两步反应将木质素转化为烷烃

表 1 苯酚在 Brøsted acid 金属纳米离子液体中转化为烷烃的催化性能评价

Table 1 Evaluation of the NP-Brøsted acid-IL systems for the conversion of phenols to alkanes

| Entry | Metal  | Solvent                   | Substrate                                                                         | Conversion |  |  |  | MeOH |
|-------|--------|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 1     | Rh NPs | [bmim][BF <sub>4</sub> ]  |  | 95%        | 23%                                                                               | 10%                                                                                | 67%                                                                                 |      |
| 2     | Ru NPs | [bmim][BF <sub>4</sub> ]  |  | 77%        | 0%                                                                                | 3%                                                                                 | 97%                                                                                 |      |
| 3     | Pt NPs | [bmim][BF <sub>4</sub> ]  |  | 48%        | 0%                                                                                | 2%                                                                                 | 98%                                                                                 |      |
| 4     | Rh NPs | [bmim][TF <sub>2</sub> N] |  | 98%        | 16%                                                                               | 0%                                                                                 | 84%                                                                                 |      |
| 5     | Rh NPs | [bmim][TF <sub>2</sub> N] |  | 99%        | 25%                                                                               | 2%                                                                                 | 73%                                                                                 | 15%  |

Reaction conditions: solvent (1 mL), substrate (1 mmol), metal/substrate 300 : 1, H<sub>2</sub> 4 MPa, 130 ℃, 4 h

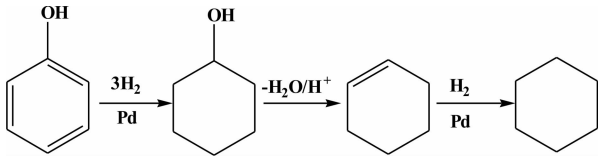
表 2 白桦木木质素转化为单体和二聚体

Table 2 Yields obtained for the conversion of white birch wood lignin to typical monomers and dimmer

| Entry | Catalyst | Solvent                                          | Yield/% |     |      |      |  | total monomer | dimer |
|-------|----------|--------------------------------------------------|---------|-----|------|------|--|---------------|-------|
|       |          |                                                  | 1       | 2   | 3    | 4    |  |               |       |
| 1     | Ru/C     | H <sub>2</sub> O                                 | 0.6     | 0.5 | 1.1  | 2.4  |  | 4.6           | 9.7   |
| 2     | Pd/C     | H <sub>2</sub> O                                 | 0.8     | 5.3 | 3.7  | 15.7 |  | 25.5          | 8.2   |
| 3     | Rh/C     | H <sub>2</sub> O                                 | 4.9     | 0.1 | 13.8 | 0.9  |  | 19.7          | 7.3   |
| 4     | Pt/C     | H <sub>2</sub> O, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 4.5     | 3.7 | 20.9 | 8.8  |  | 37.9          | 9.9   |
| 5     | Pt/C     | dioxane/H <sub>2</sub> O                         | 9.1     | 2.2 | 21.8 | 8.6  |  | 41.7          | 7.6   |

Reactionconditions: H<sub>2</sub> 4 MPa, 200 ℃, 4 h, 1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Dioxane/H<sub>2</sub>O = 1 : 1 (v/v) 1:Guaiacylpropane; 2:syringylpropane; 3:guaiacylpropanol; 4:syringylpropanol

和甲醇, 第一步将其加入不同的溶剂中, Pd/C 为催化剂, 200 ℃, 4 MPa, 得到单体和二聚体, 具体反应见表 2, 第二步将单体和二聚体加入 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 中, Pd/C 为催化剂, 250 ℃, 4 MPa, 得到烷烃和醇类化合物. Zhao 等<sup>[26]</sup> 研究了在 200 ℃, 5 MPa 下 Pd/C 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 为催化剂, 苯酚及木质素模型化合物的加氢脱氧反应. 他们认为, 苯酚的加氢脱氧反应生成环己烷需要双功能催化剂, 并提出了单环酚类取代含氧化合物在 Pd/C 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 催化下的加氢脱氧反应路径, 如图式 3 所示. Elliott 等<sup>[27]</sup> 采用

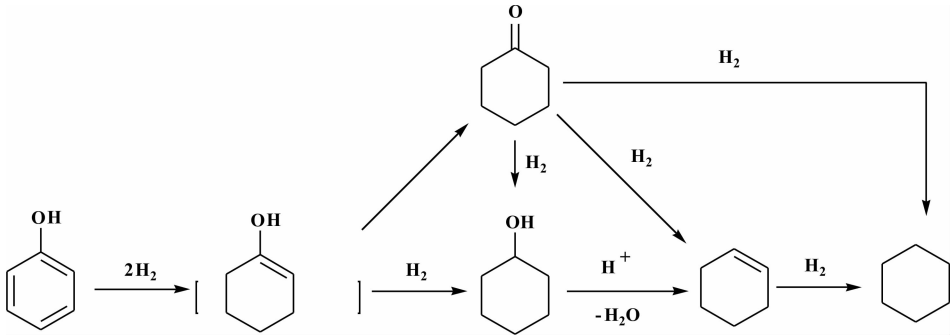


图示 3 苯酚在 Pd/C 基催化剂上的加氢脱氧路径  
Scheme 3 Reaction pathways for hydrodeoxygenation of phenol on Pd/C catalyst

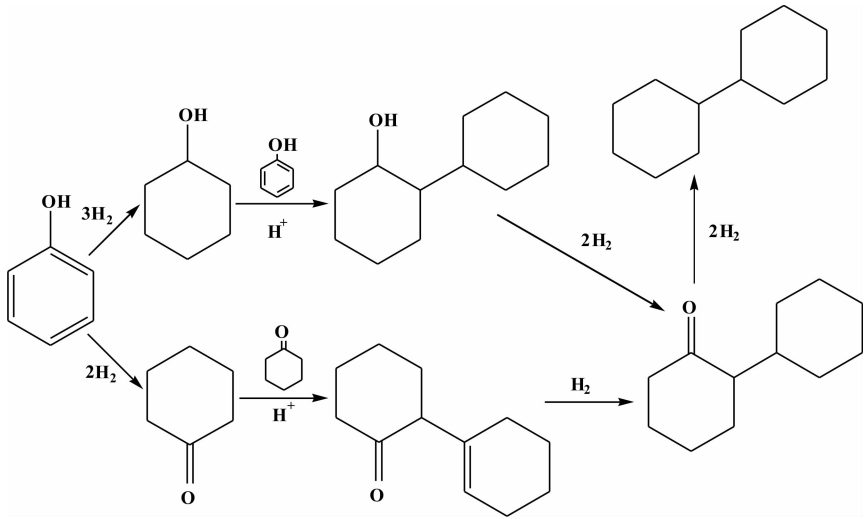
Pd/C 和 Ru/C 催化剂, 对木质素模型化合物愈创木酚, 乙酸和糠醛组成的生物油模型化合物进行了

加氢脱氧实验研究，催化剂种类和温度对愈创木酚催化反应产物有很大影响，钨比钼的催化活性要高，可在较低温度下催化反应，但高温下其催化甲烷化反应，300℃反应时愈创木酚液相主要产物为甲醇和环己烷，同时有甲烷和CO<sub>2</sub>生成。Fisk等<sup>[28]</sup>采用由愈创木酚、乙醛、乙酸等组成的生物油作底物，考察了Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ce<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>负载Pt催化剂的催化性能，发现载体不同，催化剂性能有很大差异，350℃，0.7MPa H<sub>2</sub>条件下，Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化活性最高，反应4h后，氧体积分数由最初的41.4%降至2.8%，得到以烷基苯和烷基环烷烃为主的液体燃料。Ruiz等<sup>[29]</sup>研究了CS<sub>2</sub>存在下混合硫化物(H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S和N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S)对Re/ZrO<sub>2</sub>硫化催化剂上邻甲氧基苯酚加氢脱氧反应的影响，350℃，5MPa，结果表明N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S可促进载体表面上ReS<sub>2-x</sub>物种的形成，导致邻甲氧基苯酚脱甲氧基速率和产物中苯酚/邻苯二酚

摩尔比的增大，CS<sub>2</sub>浓度的增加有利于邻甲氧基苯酚的加氢脱氧反应速率，H<sub>2</sub>S浓度的增加，抑制了邻甲氧基苯酚的脱甲氧基反应。由于H<sub>2</sub>S和邻甲氧基苯酚在ReS<sub>2</sub>的空位上存在竞争吸附，抑制了脱甲氧基反应，因而反应速率降低。Hong等<sup>[30]</sup>研究了Pt/HY上酚类化合物的加氢脱氧反应，结果发现，主要产物环己烷选择性随着苯酚转化率的升高而直线上升，当苯酚转化率为13%时，环己醇和环己烷是主要产物，随着苯酚转化率的升高而环己醇选择性逐渐下降，当苯酚转化率达25%时，环己醇选择性迅速下降，同时在产物中还检测到联环产物环己基苯酚、环己基环己酮和环己基环己烷，随着苯酚转化率的提高，环己基苯酚选择性逐渐降低，而2-环己基环己酮选择性先升高后降低，环己基环己烷的生成速率随着环己基苯酚、2-环己基环己酮的下降而增大，苯酚加氢脱氧生成单环和双环化合物的反应如图式4。



图式4 苯酚生成单环化合物的加氢脱氧反应路径  
Scheme 4 Reaction pathway of phenol to monocyclics in the catalytic HDO



图式5 苯酚生成双环化合物的加氢脱氧反应路径  
Scheme 5 Reaction pathway of phenol to bicyclics in the catalytic HDO

1.3 其他催化剂

传统的硫化催化剂及贵金属催化剂存在催化性能不佳及经济性差的问题，开发价格低廉且具有良好催化性能的催化剂，成为推动木质素催化加氢脱氧进一步发展，并最终实现工业化的重要手段，现已有多种新型催化剂，并取得了一定进展。

Yang 等<sup>[31]</sup>在超临界正己烷中，5 MPa，450 ℃，采用 CoMoP/MgO 催化剂，苯酚为反应物，苯选择性达 64%。Sharma 等<sup>[32]</sup>研究了在双催化反应器系统中，使用催化剂 HZSM-5 催化精制木质素，裂解产物为烃类燃料，第一个反应器温度 300 ~ 400 ℃，第二个反应器温度为 350 ~ 450 ℃，最终芳烃含量为 84%。Whiffen 等<sup>[33]</sup>研究了对甲基苯酚在 MoP、MoO<sub>2</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 催化剂上的加氢脱氧反应，同时发现 MoO<sub>2</sub> 催化剂的活性最低，MoO<sub>3</sub> 的催化活性最高，主要原因是 MoO<sub>3</sub> 结构中含有小的微孔和阴离子空位，导致催化剂具有较强的酸性，其次，氢气和 水在空位上被解离生成新的 Brönsted 酸中心，有利于对甲基苯酚的吸附，在 MoO<sub>2</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 催化剂的作用下，对甲基苯酚加氢脱氧反应的主产物是甲苯。MoP 催化剂则显示出很高的加氢活性，对甲基苯酚加氢产物只有甲基环己烷。

方桂珍等<sup>[34]</sup>采用 CuO/C 为催化剂，环己烯作供氢剂，考察了麦草碱木质素的催化还原反应，结果表明还原麦草碱木质素的总羟基含量增加，羰基含量减少，芳基环稳定，通过该反应，木质素的反应活性有所增强。

王威燕等<sup>[35]</sup>采用化学还原法制备 Ni-Mo-B 的

双金属催化剂，其催化剂的合成步骤：在 100 mL 水中加入 0.00033 mol Ni ( NO<sub>3</sub> )<sub>2</sub> 和 0.000 14 mol ( NH<sub>4</sub> )<sub>6</sub> Mo<sub>7</sub> O<sub>24</sub>，装入 250 mL 三口烧瓶中，冰浴条件下机械剧烈搅拌，缓慢滴加 1 mol /L 的 NaBH<sub>4</sub> 溶液(用量以 ( Mo : Ni ) = 1 : 1 到 3 : 1 为准)，待无气泡产生后，将反应液离心分离，所得黑色沉淀用水和无水乙醇分别洗涤，真空干燥。以模型化合物苯酚为底物，发现随着催化剂中 Mo/Ni 摩尔比的增加，催化剂颗粒增大、比表面减小，摩尔比为 1 时获得 100% 的转化率，环己醇和环己烷的选择性分别为 74.0% 和 20.6%，Mo/Ni 摩尔比为 2 时转化率为 72.1%，但环己烷选择性增加为 71.0%，环己醇为 19.2%，Mo/Ni 摩尔比为 3 时转化率 94.9%，对环己醇的选择性达到 86.2%，发现活性与 Mo-B 和 Ni-B 简单混合催化剂相比，有很大提高，证明催化剂 MoO<sub>2</sub> 和 Ni 中心之间存在协同作用，但不同产物选择性随 Mo/Ni 摩尔变化的不规律性，说明双金属催化剂的催化机理很复杂，需要进一步研究，催化剂的用量与转化率和选择性见表 3。王威燕等<sup>[36]</sup>进一步研究发现助催化剂 Co、La 的加入增加了 MoO<sub>2</sub> 活性中心的数量，增强 MoO<sub>2</sub> 和 Ni 中心之间的协同作用，促进了催化剂活性的提高，在 250 ℃，Co-Ni-Mo-B 和 La-Ni-Mo-B 对苯酚的催化氢化转化率分别可达 98.0% 和 100%，最终加氢脱氧产物是环己烷，产物中 H/C 比达 1.99，芳烃质量分数不足 5%，满足燃油欧标，苯酚在不同催化剂表面加氢脱氧反应的转化率见表 4。采用 La-Ni-Mo-B 非晶态催化剂，对 4-甲基苯酚底物加氢，进一步验证了助

表 3 苯酚在不同催化剂上的加氢脱氧反应  
Table 3 Hydrodeoxygenation of phenol over different catalysts

| Catalyst                               | Ni-B+Mo-B | Ni-Mo-B | Ni-Mo-B | Ni-Mo-B | Ni-Mo-B | Ni-Mo-B |
|----------------------------------------|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| S <sub>BET</sub> ( m <sup>2</sup> /g ) |           | 143.5   | 122.4   | 38.4    | 130.7   |         |
| Conversion ( mol% )                    | 39.5%     | 100     | 72.1    | 94.9    | 81.1    | 73.5    |
| Selectivity ( mol% )                   |           |         |         |         |         |         |
| Cyclohexanol                           | 85.5%     | 74.0    | 19.2    | 86.2    | 6.0     | 95.7    |
| Cyclohexanone                          | 0.5%      | 0.1     | 0.7     | 0.8     | 0.6     | 0.8     |
| Benzene                                | 4.4%      | 5.3     | 8.9     | 3.8     | 12.1    | 0.8     |
| Cyclohexene                            | 0.1%      | 0       | 0.1     | 0.1     | 0.1     | 0       |
| Cyclohexane                            | 9.4%      | 20.6    | 71.0    | 9.1     | 81.2    | 2.6     |

Reaction conditions:0.05 g catalyst, 11.76 g phenol, 88.24 g dodecane, 225 ℃, H<sub>2</sub> 4 MPa

表 4 苯酚在不同催化剂上的催化加氢脱氧反应  
Table 4 Hydrodeoxygenation of phenol over different catalysts

| Temperature/K              | Ni-Mo-B |      | Co-Ni-Mo-B |      | La-Ni-Mo-B |      |
|----------------------------|---------|------|------------|------|------------|------|
|                            | 523     | 548  | 523        | 548  | 523        | 548  |
| Conversion of phenol/%     | 98.5    | 62.1 | 98.0       | 74.9 | 100.0      | 58.5 |
| Selectivity of HDO/%       |         |      |            |      |            |      |
| Cyclohexanol               | 72.5    | 45.5 | 6.5        | 1.3  | 31.8       | 1.3  |
| Cyclohexanone              | 0.7     | 7.3  | 0.3        | 0    | 0.5        | 0.6  |
| Benzene                    | 5.0     | 7.4  | 3.2        | 13.2 | 0.1        | 1.6  |
| Cyclohexane                | 21.3    | 26.8 | 89.8       | 57.9 | 67.3       | 75.4 |
| Cyclohexene                | 0.4     | 13.0 | 0.1        | 27.5 | 0.2        | 20.9 |
| The total H/C atomic ratio | 1.95    | 1.88 | 1.97       | 1.77 | 1.99       | 1.91 |

Reaction conditions;0.05 g catalyst, 11.76 g phenol, 88.24 g dodecane, H<sub>2</sub>4.0 MPa, and reaction time 10 h

催化剂的加入对催化剂性能的改良作用<sup>[37]</sup>，275℃时，4-甲基苯酚加氢脱氧转化率达 97%，甲基环己烷选择性达 96%，加氢脱氧反应按氢化-氢解路径进行，不同温度条件下的反应结果表明，高温会破坏催化剂的非晶态结构，导致催化剂活性降低。

叶俊等<sup>[38]</sup>以 ZnCl<sub>2</sub> 为催化剂，进行了木质素磺酸盐的催化氢化研究，最高转化率为 67.8%，所获轻馏分主要有苯酚、甲苯、愈创木酚和苯甲醚，甲苯为 ZnCl<sub>2</sub> 催化的特有产物，大部分产物为苯酚及其烷基取代物。

我们<sup>[39]</sup>从麦草碱法制浆黑液中提取木质素，经精制后获得碱木质素；以 NaBH<sub>4</sub>/I<sub>2</sub> 为均相催化剂，用氢气还原精制的碱木质素，首次发现 I<sub>2</sub> 可以作为木质素加氢还原及氢解的均相催化剂；并考察溶剂、温度和时间对碱木质素催化加氢效果的影响；采用红外光谱和元素分析表征了碱木质素反应前后的结构变化；通过自动电位滴定法测定反应前后木质素中总羟基的含量，发现反应后碱木质素中总羟基的含量为 10.2%，较反应前增加 43.7%；GPC 分析表明，碱木质素加氢还原后分子量分布向高分子区域扩展，数均和重均分子量增大，分子量分布明显变宽。

2 结论与展望

木质素加氢脱氧制取生物燃料可以实现木质纤维素物质的增值利用，现有的木质素催化加氢脱氧液化工艺仍受制于催化剂的低转化率和低选择性。

传统的硫化催化剂有较好活性，制备过程复杂，在催化加氢脱氧反应中，不可避免排放有毒气体，反应底物中的氧会破坏催化剂结构，导致活性下降，因此常在反应物中补加硫化剂，以维持催化剂的硫化结构，但产物污染不可避免；磷化催化剂同样制备复杂，主要按直接脱氧方式催化酚类化合物，产物苯或芳烃含量显著增加，这与燃油标准不相符；贵金属负载催化剂有很高活性，但该催化剂易中毒失活，成本昂贵；到目前为止，采用均相催化剂如过渡金属络合物在木质素及其模型化合物的加氢脱氧反应研究报道较少。因此，过渡金属与磷配体，或含其它杂原子的配体，诸如亚磷酸酯配体，膦配体，卡宾等形成的配合物为催化剂，以及具有催化活性的常用金属等催化剂的开发应用，对木质素催化加氢制取烷烃具有重要意义。

现有工艺木质素加氢脱氧多采用两步法来获得液体燃料，工艺繁琐，不适合工业大规模应用，希望将来开发出具有高活性和选择性的加氢、脱氧双重功效均相催化剂，简化木质素催化加氢制取烷烃物质的步骤，降低成本，实现将木质素一步转化为液体烷烃燃料。同时，木质素催化加氢脱氧反应机理的探讨也将是今后研究的重点。

生物催化剂如酶已经在生物质纤维素的高值化利用取得重要进展，新型酶制剂能将植物中的纤维素分解成可发酵糖，进而转化为乙醇，适合用秸秆等农业废弃物生产乙醇，该技术的优势在于成本低，因而此方面的技术可借鉴于木质素的高值化

利用.

### 参考文献:

- [1] Zakzeski J, Jongerius A L, Weckhuysen B M, *et al.* The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals [J]. *Chem. Rev.*, 2010, **110**(6): 3552–3599.
- [2] Tao Yong-Zhen(陶用珍), Guan Ying-Ting(管映亭). Study of chemical composition of lignin and its application [J]. *Journal of Cellulose Science and Technology* (纤维素科学与技术), 2003, **11**(1): 42–55.
- [3] Qiu Wei-Hua(邱卫华), Chen Hun-Zhang(陈洪章). Structure, function and higher value application of lignin [J]. *Journal of Cellulose Science and Technology* (纤维素科学与技术), 2006, **14**(1): 52–59.
- [4] Dai Miao(戴苗). The utilization and development of black liquor resources [J]. *Fortune World*(中国科技财富), 2009, (8): 87.
- [5] Jiang Ting-Da(蒋挺大), Huang Wen-Hai(黄文海), Zhang Chun-Ping(张春萍). Studies on separating of lignin from pulping black liquor and lignin as a rubber reinforcing agent [J]. *Chinese Journal of Environment Science* (环境科学), 1997, **18**(4): 81–84.
- [6] Wang Dan(王丹), Song Zhan-Qian(宋湛谦), Shang Shi-Bin(商士斌). Study on performance and application of sandy soil stabilizer from modified lingsulfonates [J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*(林产化学与工业), 2005, **25**(S1): 59–63.
- [7] Li Shu-Mian(李淑勉), Jiang Ling(蒋玲), Li Zhan-Cai(李占才), *et al.* Research on extraction and modification of lignin in the paper mill sludge [J]. *Environmental Engineering*(环境工程), 2006, **24**(2): 62–63.
- [8] Jiang Tin-Da(蒋挺大). Mu Zhi Su(木质素)[M]. *Beijing: Chemical Industry Press*(北京化学工业出版社), 2009. 19.
- [9] Ratcliff M A, Johnson D K, Posey F L, *et al.* Hydrodeoxygenation of lignins and model compounds [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1988, **17**(1/3): 151–160.
- [10] Li C L, Xu Z R, Gates B C, *et al.* Catalytic hydroprocessing of SRC-II heavy distillate fractions. 4. Hydrodeoxygenation of phenolic compounds in the acidic fractions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1985, **24**(1): 92–97.
- [11] Vuori A, Helenius A, Bredenberg J B S. Influence of sulphur level on hydrodeoxygenation [J]. *Applied Catalysis*, 1989, **52**(1): 41–56.
- [12] Odebunmi E O, Ollis D F. Catalytic hydrodeoxygenation: I. conversions of *o*-, *p*-, and *m*-cresols [J]. *Journal of Catalysis*, 1983, **80**(1): 56–64.
- [13] Gevert B S, Otterstedt J E, Massoth F E. Kinetics of the HDO of methyl-substituted phenols [J]. *Appl Catal*, 1987, **31**(1): 119–131.
- [14] Jongerius A L, Jastrzebski R, Bruijninx P C A. CoMo sulfide-catalyzed hydrodeoxygenation of lignin model compounds: An extended reaction network for the conversion of monomeric and dimeric substrates [J]. *Journal of Catalysis*, 2012, **285**(1): 315–323.
- [15] Lin Y C, Li C L, Wan H P, *et al.* Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol on Rh-Based and sulfided CoMo and NiMo catalysts [J]. *Energy Fuels*, 2011, **25**(3): 890–896.
- [16] Yang Y, Luo H, Tong G, *et al.* Hydrodeoxygenation of phenolic model compounds over MoS<sub>2</sub> catalysts with different structures [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2008, **16**(5): 733–739.
- [17] Bui V N, Laurenti D, Afanasiev P, *et al.* Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **101**(3/4): 239–245.
- [18] Badawi M, Paul J F, Cristol S, *et al.* Effect of water on the stability of Mo and CoMo hydrodeoxygenation catalysts: A combined experimental and DFT study [J]. *Journal of Catalysis*, 2011, **282**(1): 155–164.
- [19] Viljava T R, Komulainen R S, Krause A O I. Effect of H<sub>2</sub>S on the stability of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during hydrodeoxygenation [J]. *Catal Today*, 2000, **60**(1/2): 83–92.
- [20] Ryymin E M, Honkela M L, Viljava T R, *et al.* Competitive reactions and mechanisms in the simultaneous HDO of phenol and methyl heptanoate over sulphided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *Appl Catal A*, 2010, **389**(1/2): 114–121.
- [21] Lee C R, Yoon J S, Suh Y W, *et al.* Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol [J]. *Catalysis Communications*, 2012, **17**(5): 54–58.
- [22] Ohta H, Kobayashi H, Hara K, *et al.* Hydrodeoxygenation of phenols as lignin models under acid-free conditions with carbon-supported platinum catalysts [J]. *Chem. Commun*, 2011, **47**: 12209–12211.
- [23] Gutierrez A, Kaila R K, Honkela M L, *et al.* Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2009, **147**(3/4): 239–246.

- [24] Yan N, Dykeman R, Kou Y, *et al.* Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols into alkanes by using nanoparticle catalysts combined with Brönsted acidic ionic liquids [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**(32): 5549–5553.
- [25] Yan N, Zhao C, Dyson P J, *et al.* Selective degradation of wood lignin over noble-metal catalysts in a two-step process [J]. *Chem Sus Chem.*, 2008, **1**(7): 626–629.
- [26] Zhao C, Kou Y, Lemonidou A A, *et al.* Highly selective catalytic conversion of phenolic bio-oil to alkanes [J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2009, **48**(19): 3987–3990.
- [27] Elliott D C, Hart T R. Catalytic hydroprocessing of chemical models for bio-oil [J]. *Energy and Fuels*, 2008, **23**(2): 631–637.
- [28] Fisk C A, Morgan T, Ji Y, *et al.* Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, **358**(2): 150–156.
- [29] Ruiz P E, Leiva K, Garcia R, *et al.* Relevance of sulfiding pretreatment on the performance of Re/ZrO<sub>2</sub> and Re/ZrO<sub>2</sub>-sulfated catalysts for the hydrodeoxygenation of guayacol Escalona N [J]. *Appl Catal A*, 2010, **384**(1/2): 78–83.
- [30] Hong D Y, Miller S J, Agrawal P K, *et al.* Hydrodeoxygenation and coupling of aqueous phenolics over bifunctional zeolite-supported metal catalysts [J]. *Chem Commun*, 2010, **46**: 1038–1040.
- [31] Yang Y, Gilbert A, Xu C. Hydrodeoxygenation of bio-crude in supercritical hexane with sulfided CoMo and Co-MoP catalysts supported on MgO: A model compound study using phenol [J]. *Appl. Catal. A*, 2009, **360**(2): 242–249.
- [32] Sharma R K, Bakhshi N N. Upgrading of pyrolytic lignin fraction of fast pyrolysis oil to hydrocarbon fuels over HZSM-5 in a dual reactor system [J]. *Fuel Processing Technology*, 1993, **35**(3): 201–218.
- [33] Whiffen V M L, Smith K J. Hydrodeoxygenation of 4-Methylphenol over Unsupported MoP, MoS<sub>2</sub>, and MoO<sub>x</sub> Catalysts [J]. *Energy and Fuels*, 2010, **24**(9): 4728–4737.
- [34] Fang Gui-Zhen (方桂珍), Xu Feng-Ying (徐凤英), Ren Shi-Xue (任世学), *et al.* Structural characteristics of alkali lignin in deoxidation reaction catalyzed by CuO/C catalyst [J]. *Transactions of China Pulp and Paper* (中国造纸学报), 2007, **22**(1): 42–45.
- [35] Wang W Y, Yang Y Q, Bao J G, *et al.* Characterization and catalytic properties of Ni-Mo-B amorphous catalysts for phenol hydrodeoxygenation [J]. *Catalysis Communications*, 2009, **11**(2): 100–105.
- [36] Wang W Y, Yang Y Q, Luo H A, *et al.* Effect of additive (Co, La) for Ni-Mo-B amorphous catalyst and its hydrodeoxygenation properties [J]. *Catalysis Communications*, 2010, **11**(9): 803–807.
- [37] Wang Wei-Yan (王威燕), Yang Yun-Quan (杨运泉), Luo He-An (罗和安), *et al.* Preparation of amorphous La-Ni-Mo-B catalyst and its performance and deactivation behavior in the hydrodeoxygenation of 4-methylphenol [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* (燃料化学学报), 2011, **39**(5): 367–372.
- [38] Ye Jun (叶俊), Li Guang-Xue (李广学), Cao Cong-Wei (曹从伟), *et al.* Research on conditions of ZnCl<sub>2</sub> catalytic hydrogenation and liquefaction of lignin [J]. *Applied Chemical Industry*, (应用化工), 2011, **40**(5): 804–806.
- [39] Zhao Shui-Xia (赵水侠), Wang Lai-Lai (王来来), Hydrogenation and hydrogenolysis of alkali lignin catalyzed by NaBH<sub>4</sub>/I<sub>2</sub> [J]. *Journal of Molecular Catalysis* (China) (分子催化), 2012, **26**(2): 105–110.