文章编号：1001-3555(2021)04-0299-20

Pd 掺杂 Fe 催化剂上愈创木酚加氢脱氧理论研究

张泽石[1], 聂小娃[1*], 郭新闻[1], 宋春山[2]
(1. 精细化工国家重点实验室, PSU-DUT 联合能源研究中心, 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116024;
2. 理学院化学系, 香港中文大学, 香港 沙田 999077)

摘要：通过密度泛函理论（DFT）计算研究了愈创木酚在 Fe（211）表面上的吸附活化行为和加氢脱氧（HDO）反应性能. 讨论了 Pd 的掺杂和 H_2O^* 的参与对 Fe 催化剂活性和选择性的影响. 计算结果表明, 通过苯环水平吸附在催化剂表面的愈创木酚的稳定性高于仅通过羟基的垂直吸附构型, 这有利于苯环, C_{Ar} — OCH_3 键和 O — CH_3 键的活化. 在 Fe（211）表面上, 愈创木酚通过脱甲基再加氢生成邻苯二酚在动力学上比通过脱甲氧基生成苯酚和通过脱羟基生成苯甲醚更有利. Pd 掺杂对愈创木酚的吸附稳定性影响较小（<0.05 eV）, 但增加了其加氢脱氧反应的活化能垒, 抑制了 C_{Ar} — OCH_3, O — CH_3 和 C_{Ar} — OH 键的断裂以及随后加氢生成苯酚, 邻苯二酚和苯甲醚的反应过程. 在 Fe（211）表面上, H_2O^* 通过与 -CH_3 形成氢键作用（H-bonding 机理）对反应产生影响, 从而降低了愈创木酚脱甲基和脱甲氧基反应的活化能垒. 在 Fe(211)-1Pd 表面上, H_2O^* 通过 H 转移参与反应(H-shuttling 机理), 促进了愈创木酚向邻苯二酚和苯酚产物的转化, 并提高了加氢脱氧反应对苯酚的选择性.

关键词：愈创木酚；加氢脱氧；芳烃；Pd 掺杂 Fe 催化剂；密度泛函理论；反应机理
中图分类号：TH3　　**文献标志码**：A　　**DOI**: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.04.001

现如今, 传统化石燃料的储量日趋减少, 其消耗利用过程中产生的环境问题也受到广泛关注. 世界范围内绿色环保及可持续发展理念被普遍倡导, 清洁可再生能源的开发利用变得越来越重要[1-3]. 分布广泛, 可再生且易开发的生物质能近年来被越来越认可为化石能源的理想替代能源, 用于满足未来人类对燃料, 材料及其他化学品的持续需求. 燃烧转化生物质而释放的部分二氧化碳可以被捕获成为光合作用的原料, 因此排放物的二氧化碳含量较低, 进而可以达到缓解大气中二氧化碳的积累, 减少温室效应的目的, 有利于环境保护. 利用生物质能源替代传统化石能源是减排二氧化碳的重要途径之一, 具有清洁低碳性, 因此近年来应用广泛[4-9]. 木质素是生物质的重要组成部分. 快速热解是一种有效的热化学转化方法, 可以直接将木质素基生物质转化为生物油[10]. 但是, 木质素热解过程中会产生大量的酚类化合物, 对生物油的应用将产生降低其热值和稳定性、影响其挥发性和粘度等负面影响[11-14]. 因此, 这些生物油在用作燃料之前必须进行加工和脱氧[15-18]. 酚类化合物向烃类产品的转化是升级生物油的关键步骤. 催化加氢脱氧(Hydrodeoxygenation, HDO)是一种理想方法, 可以选择性地将酚类化合物转化为具有高附加值的烃类产品[19-23]. 加氢脱氧反应可以降低木质素热解产生的单环酚类化合物中较高的氧含量, 使产物液态烃燃料的碳数在 C_6 和 C_{10} 之间分布, 与商用汽油组分接近[24]. 酚类化合物的加氢脱氧过程受催化剂类型和操作条件影响, 如芳环加氢饱和, 直接脱氧, C — C 键氢解开环和烷基转移等反应都可能会发生, 伴随大量氢的消耗和混合产物的生成. 木质素基酚类化合物在温和反应条件及不同催化剂作用下进行选择性加氢脱氧制备液态芳烃(苯 Benzen, 甲苯 Toluene, 二甲苯 Xylene, BTX)已成为本领域研究的热点[25-31]. BTX 是一类可广泛用于燃料添加剂、溶剂、涂料、树脂、染料等领域的重要有机化工原料[32-34]. 通过调节催化剂的组成和结构, 酚类化合物可通过加氢脱氧高选择性生成芳烃产品, 该研究具有重要的科学价值和应用前景.

愈创木酚是酚类化合物中最具代表性的加氢脱

收稿日期：2021-05-22；**修回日期**：2021-06-25.
基金项目：国家自然科学基金面上项目(2187020151)(National Natural Science Foundation of China (2187020151)).
作者简介：张泽石(1995-), 男, 硕士, 研究方向：Fe-Pd 双金属上酚类化合物的加氢脱氧(Zhang Ze-shi (1995-), Male, Master, Research subject: Hydrodeoxygenation of Phenolic Compounds over Fe-Pd bimetallic Catalysts, zhangzeshi1995@foxmail.com).
*　通讯联系人, E-mail：niexiaowa@dlut.edu.cn；chunshansong@cuhk.edu.hk.

氧模型化合物 . 在它的分子结构中 , 含氧官能团羟基和甲氧基位于苯环的邻位 , 这两种基团在木质素基生物油中最为常见 , 且相较于羧基和羰基难于发生脱氧而易于发生焦化[35]. 愈创木酚的加氢脱氧主要有 3 种反应路径 , 第 1 种是直接脱甲氧基生成苯酚 ; 第 2 种是通过脱甲基形成的中间产物邻苯二酚先转化成苯酚 , 然后再进行苯酚的加氢脱氧反应 ; 第 3 种则是直接脱羟基生成苯甲醚 . Moon 等[36]发现 , 在 Ni_2P/SiO_2 催化剂上 , 愈创木酚的 3 种反应路径可以同时进行 . 在反应初期通常会生成苯甲醚或苯酚 , 而不会生成邻苯二酚 . 此外 , 根据密度泛函理论分析表明 , Ni_2P 催化剂的活性中心由 3 个 Ni 和 P 空位组成 , 可为 H 和 OH 基团提供吸附位点 . H 和 OH 基团的分散程度也会影响加氢脱氧不同反应路径的选择性 . de Souza P M 等[37]研究 Pd 催化剂负载于不同酸性载体(SiO_2, Al_2O_3 和 ZrO_2) 上对苯酚 HDO 性能的影响 , 发现不同亲氧载体负载的 Pd 对苯酚 HDO 生成不同产物存在较大的催化选择性差异 . Co 或 Mo 与 Ni 的硫化物可构成加氢脱硫催化剂 , Mo 与 Ni 存在协同作用使催化剂活性中心数量增加 , 因而对酚类化合物的 HDO 也有较优的催化性能[38]. 但此类催化剂易失活 , 硫会与含氧化合物竞争吸附位点并对环境产生负面影响 . 各种金属构成的单金属或双金属催化剂同样也是催化酚类化合物加氢脱氧反应的良好备选[39-42]. Pt, Pd, Ru, Rh 等铂族贵金属具有良好的促进 H_2 活化解离和加氢的性能 , 而非贵金属催化剂则包括亲氧的 Fe 和 Cu 等[43-46]. 金属氧化物和磷化物以及沸石分子筛等可充当上述金属催化剂的酸性载体[47-50].

近年来 , 具有亲氧性质的 Fe 催化剂因其独特的脱氧选择性和低成本受到越来越多的关注[51-54]. 尽管 Fe 催化剂的加氢活性不如贵金属 , 但其对酚类化合物 C_{Ar} — O 键活化和断裂的催化选择性却很高 , 有利于目标产物芳烃的生成[55]. Olcese 等[43]对 Fe 基催化剂(Fe/SiO_2 和 Fe/C) 上愈创木酚的 HDO 反应进行了系统的实验研究 , 发现 Fe 催化剂对芳烃(主要是 BTX 产物) 表现出良好的选择性 . 在 Fe/SiO_2 上 , 愈创木酚在 400 ℃反应温度下 HDO 反应转化率为 74%, BTX 选择性为 38%. Nelson 等[56]利用同位素标记苯酚与 H_2O, 结合 DFT 计算以深入了解高效 HDO 催化剂 Ru/TiO_2 的催化机理 . 计算结果指出了 Ru 纳米颗粒和 TiO_2 载体之间的界面位置的重要性 , 并表明 H_2O 作为一种助催化剂 , 有利于直接脱氧 , 即苯酚的 OH 直接被 H 取代形成苯 . Nimmanwudipong 等[57]以 $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 为催化剂使愈创木酚在 300 ℃和 140 kPa 的 H_2 分压下的流动反应器中发生加氢脱氧转化 , 结果表明最大占比的几种产物是苯酚、邻苯二酚和 3- 甲基邻苯二酚 , 而不是饱和烃 . Zhang 等[58]进行了愈创木酚在活性炭负载的贵金属(Pd, Pt, Ru), 非贵金属(Cu, Fe) 和双金属 Fe-Pd 催化剂上 HDO 的反应性能比较研究 . 一个重要发现是 , Fe-Pd 双金属催化剂提高了愈创木酚 HDO 催化活性并使苯酚在 60 ℃时的收率保持在 80% 以上[59]. 基于 X 射线光电子能谱(XPS), 扫描透射电子显微镜(STEM), X 射线吸收精细结构光谱(XANES) 表征 , Kwon 等[60]发现 Pd 原子分散在被还原的 Fe 纳米颗粒的表面上 , 产生较强的 Pd-Fe 相互作用 . 密度泛函理论(DFT) 计算也揭示了 Pd 与 Fe 之间的双金属协同作用促进了酚反应物的转化 , Pd 的添加能够促进 H_2 的解离并产生表面活性 H^* 物种 , 改善了金属 Fe 表面的稳定性 , 并且还增强了产物的解吸 . 因此 , 在 Fe-Pd 双金属催化剂上 , HDO 反应活性和芳烃选择性均得到增强 .

尽管 Fe 基双金属催化剂在酚类化合物加氢脱氧方面具有提高活性和芳烃选择性的潜在优势 , 但活性中心的表面结构、分子反应机理、双金属协同催化的微观本质、催化剂的结构与活性的内在联系以及影响催化剂性能的重要因素仍然是需要探明的重要科学问题 . 在本研究中 , 选取愈创木酚作为木质素基酚类化合物的模型反应物 , 选择阶梯状的 Fe (211) 表面作为 Fe 催化剂模型表面 , 采用密度泛函理论计算研究了愈创木酚加氢脱氧反应机理和催化性能 . 在此基础上 , 进一步讨论了在 Fe 催化剂中掺杂 Pd 对 HDO 活性和产物选择性的影响 . 此外 , 还探究了表面 H^* 物种覆盖度以及表面 H_2O^* 物种对 HDO 反应的影响 . 通过确定影响加氢脱氧性能的关键结构及能量参数 , 阐明能够促进愈创木酚 C_{Ar} — O 键活化断裂选择性生成芳烃的双金属表面组成和结构 , 揭示了表面 H_2O^* 物种对 HDO 反应的潜在影响 . 理论计算研究结果将为实验设计合成新型高效双金属催化剂提供重要的理论依据和方向性指导 .

1 计算方法和模型

1.1 计算方法

使用由维也纳大学 Hafner 小组开发的 Vienna

Ab initio Simulation Program（VASP）软件包，在密度泛函理论（DFT）的框架内进行自旋极化计算[61]. 它是目前材料模拟和计算物质科学研究中最流行的商用软件之一. 目前广泛使用的交换 - 相关能计算包括局域密度近似（Local Density Approximation, LDA）[62-63]和广义梯度近似（Generalized Gradient Approximation, GGA）[64-65]. 我们的交换 - 相关能计算采用广义梯度近似（GGA）方法和 Perdew Burke Ernzerhof（PBE）泛函[66]. 电子 - 离子相互作用采用投影缀加平面波（Projected Augmented Wave, PAW）赝势处理[65]. 第一布里渊区选用 Monkhorst-Pack 网格，计算的平面波基组的截断能设置为 400 eV. 采用 VASP 程序中的阻尼分子动力学方法进行结构优化，收敛标准为所有原子运动单位距离上的能量都小于 0.2 eV/nm. 过渡态（Transition state, TS）优化采用爬坡弹性带（The climbing image nudged elastic band, CI-NEB）方法进行计算，并验证每个过渡态沿反应坐标方向仅有一个虚振动频率[67]. 采用 Henkelman 课题组[68]开发的巴德电荷（Bader charge）计算方法进行电荷转移情况分析.

1.2 计算模型

Fe 晶胞采用体心立方（bcc）结构，根据实验确定的晶格常数（0.2866 nm）构建了 Fe 催化剂的阶梯（211）晶面. 包括 4 个原子层，其中最下面的两层在结构优化过程中被固定，而最上面的两层和吸附的分子则完全松弛进行结构优化. 所有表面计算均在 Monkhorst-Pack 方案中使用 $2\times2\times1$ 的 k 点进行，并加入 1.2 nm 的真空层来避免重复周期单元之间的相互作用. 将单个 Pd 原子替换一个顶层 Fe 原子从而构建出 Fe（211）-1Pd 表面模型来研究 Pd 掺杂的影响.

催化剂表面的表面能以及表面上酚反应物的吸附能是重要的能量参数. 表面能由 $E_{surf,0}=(E_{slab}-NE_{bulk})/2A_0$ 公式计算，其中 E_{slab}（eV）是基底能量，E_{bulk}（eV）是体相单胞能量，N 是基底包含的体相单胞数量，A_0 是基底面积，Fe（211）的表面能计算为 2.57 J/m^2. 表面吸附物种的吸附能 E_{ads}（eV）由公式 $E_{ads}=E_{species-slab}-E_{slab}-E_{species}$ 计算，其中 $E_{species-slab}$（eV）代表被吸附物种在催化剂上发生吸附时的总能量，E_{slab}（eV）是空表面的能量，$E_{species}$（eV）是被吸附物种在气相中的能量. E_{ads} 越负，则催化剂表面与被吸附物种之间的相互作用越强. 选择吸附能最低，绝对值最大，即吸附最稳定的酚反应物分子吸附结构进行后续的加氢脱氧各步基元反应研究. 基元反应的活化能垒 E_{act}（eV）是重要的能量参数，根据公式 $E_{act}=E_{TS}-E_{reactant}$ 计算，其中 E_{TS}（eV）是基元反应过渡态能量，$E_{reactant}$（eV）是指定基元反应步骤中反应物吸附态的能量. 基元反应中的反应能 E_{rxn}（eV）由公式 $E_{rxn}=E_{product}-E_{reactant}$ 计算，其中 $E_{product}$（eV）是催化剂表面吸附产物的能量. 根据计算得到的吸附能（E_{ads}）、反应能（E_{rxn}）和活化能垒（E_{act}），可绘制出愈创木酚在催化剂表面上加氢脱氧反应的能线图. 根据 Arrhenius 方程（$k=Ae^{-Ea/RT}$）可估算特定反应温度下生成产物的相对反应速率及选择性差异.

2 结果与讨论

2.1 愈创木酚在Fe(211)表面上的吸附和转化路径

2.1.1 愈创木酚在Fe(211)表面上的吸附　　愈创木酚的吸附和活化是其转化的关键步骤. 苯环中 H—Π 键以及 C_{Ar}—O 键的活化方式和程度直接影响反应路径和产物选择性. 研究了愈创木酚在 Fe(211) 表面上的吸附构型，并计算了吸附能和相关结构参数. Fe(211) 是一种阶梯式表面，其中包含 6-fold hollow, Fe-top 和 Fe-Fe bridge 吸附位点. 在 Fe(211) 表面上考虑了愈创木酚的两种吸附构型，即垂直(V)吸附和水平(H)吸附模式. 在垂直吸附模式下，苯酚的 -OH 基团与催化剂表面相互作用，这种相互作用通常为被吸附物质通过范德华力与表面发生作用的相对较弱的物理吸附形式. 在水平吸附模式下，苯环平行于 Fe 表面，通过 H—Π 键与表面的相互作用要比垂直吸附作用强得多. 这种相互作用通常为被吸附物通过离子键、共价键或者金属键等较强的键相互作用与表面结合的化学吸附作用.

如图 1 所示，在 Fe（211）表面上得到 4 种愈创木酚稳定的吸附构型. 表 1 列出了每种吸附构型的吸附能和关键结构参数. 在垂直吸附构型中（图 1（a）），愈创木酚的 -OH 基团吸附在 Fe（211）表面上，但相互作用不强，吸附能仅为 –0.38 eV. 在水平吸附模式下（图 1（b）–1（d）），苯环平行于 Fe（211）表面，并且吸附物 - 表面的相互作用比垂直吸附结构中的强得多，吸附能数据见表 1. 由于 Fe（211）表面与 H 原子之间的排斥作用，苯环 C — H 键略微向上倾斜. 愈创木酚的最稳定吸附构型的为 H_s2（图 1（c）），吸附能为 –0.67 eV，苯环与 Fe（211）表面之间的平均距离为 0.202 nm. 平行吸附构型可

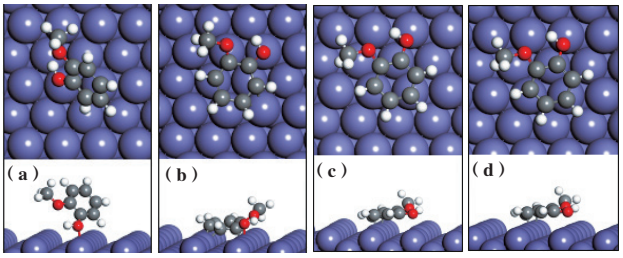

图 1 愈创木酚分子在 Fe(211) 表面上可能的吸附结构

(a) V_top1; (b) H_s1; (c) H_s2 和 (d) H_s3

(紫色: 铁, 灰色: 碳, 红色: 氧, 白色: 氢)

Fig.1 Optimized structures of guaiacol molecule adsorption on the Fe(211) surface

(a) V_top1; (b) H_s1; (c) H_s2 and (d) H_s3

(Purple = Iron, Gray = Carbon, Red = Oxygen, White = Hydrogen)

表 1 愈创木酚在 Fe(211) 表面上的吸附能(E_{ads})和关键结构参数

Table 1 Adsorption energies (E_{ads}) and key structure parameters for guaiacol adsorption on the Fe(211) surface

Structure	E_{ads}/eV	$d_{O\text{-}surface}$/nm	$d_{ring\text{-}surface}$/nm
V_top	−0.38	0.196	–
H_s1	−0.45	–	0.186
H_s2	−0.67	–	0.202
H_s3	−0.65	–	0.215

Note: $d_{O\text{-surface}}$-Average distance between oxygen atom of guaiacol and catalyst surface; $d_{ring\text{-surface}}$-Average distance between benzene ring of guaiacol and catalyst surface.

能引起苯环的 H—Π 键, C_{Ar}—OCH_3 键, O—CH_3 键和 C_{Ar}—OH 键的活化, 活化难易和活化程度直接影响愈创木酚的转化路径和产物选择性.

2.1.2 愈创木酚在 Fe(211) 表面上的加氢脱氧反应机理 C_{Ar}—OCH_3 键, O—CH_3 键和 C_{Ar}—OH 键的活化方式和程度决定了愈创木酚直接脱甲氧基再加氢生成苯酚, 脱甲基后加氢生成邻苯二酚再二次转化为苯酚以及脱羟基再加氢生成苯甲醚的反应路径. 我们系统地研究了愈创木酚在 Fe(211) 表面上的加氢脱氧反应机理, 计算了 3 条路径的反应能和活化能垒, 并绘制了反应能线图. 为了高选择性地生成芳烃产物, 催化剂应该对愈创木酚具有良好的 C—O 键断裂活性.

首先, 基于苯环与表面相互作用的水平吸附结构(最稳定吸附构型, 图 1 (c)) 和通过 -OH 基团作用的垂直吸附结构(图 1 (a)), 研究了愈创木酚脱甲氧基转化为苯酚的两步基元反应 ($C_6H_4OCH_3OH^* \rightarrow C_6H_4OH^* + OCH_3^*$, $C_6H_4OH^* + H^* \rightarrow C_6H_5OH^*$). 在此过程中, 水平吸附的愈创木酚的 C_{Ar} — OCH_3 键被活化而发生断裂, 从而形成 $C_6H_4OH^*$ 中间物种和共吸附在 Fe (211) 催化剂表面上的 OCH_3^* 物种. 然后将氢原子 (H^*) 置于 OCH_3^* 物种的吸附位上, 进一步与 $C_6H_4OH^*$ 结合形成产物苯酚. 反应初始态 (IS), 过渡态 (TS) 和最终态 (FS) 的最优结构如图 2 所示, 该图显示了通过水平吸附的愈创木酚 C_{Ar} — OCH_3 键断裂而形成的 OCH_3^* 被吸附在 Fe (211) 表面的阶梯 bridge 位上, 并且形成的 $C_6H_4OH^*$ 物种偏离距始吸附位置. 由于分子不饱和, 与初始吸附态相比, 生成的 $C_6H_4OH^*$ 物种发生结构变形. 在过渡态结构中, C_{Ar} — OCH_3 键从吸附态的 0.141 伸长到 0.192 nm, 沿着 C_{Ar} — OCH_3 键的断裂方向有一个 165.62 cm^{-1} 的虚振动频率. 该步反应为速控步骤, 能垒为 1.40 eV, 反应能为 −0.91 eV. 在随后的步骤中, 添加一个 H 原子代替生成的 OCH_3^* 物种进行加氢反应, 此步骤的能垒为 0.74 eV, 反应吸热 0.11 eV. 若以垂直吸附的愈创木酚 (V_top) 作为反应初始态, C_{Ar} — OCH_3 基团远离表面, 并且通过脱甲氧基反应生成的 $C_6H_4OH^*$ 中间体无法稳定在 Fe (211) 表面上, 这导致愈创木酚直接脱甲氧基的能垒高达 2.02 eV. 与水平吸附构型相比, 垂直吸附的愈创木酚脱甲氧基反应在动力学上不具优势. 计算结果表明当愈创木酚通过苯环水平吸附在 Fe (211) 表面上时, C_{Ar} — OCH_3 键的活化裂解更容易发生.

对于愈创木酚加氢脱氧的另一种反应途径, 其可以直接脱甲基再加氢生成邻苯二酚 (C_6H_4O-$CH_3OH^* \rightarrow C_6H_4OOH^* + CH_3^*$, $C_6H_4OOH^* + H^* \rightarrow C_6H_5$-$OOH^*$). 在此过程中, 水平吸附的愈创木酚的 O — CH_3 键被活化而发生断裂, 从而形成 $C_6H_4OOH^*$ 中间体和共吸附在 Fe (211) 催化剂表面上的 CH_3^* 物种. 在过渡态结构中, O — CH_3 键键长从吸附态的 0.150 伸长至 0.188 nm, 沿着断裂方向的虚振动频率为 460.54 cm^{-1}. 该步骤的反应能垒为 0.97 eV, 反

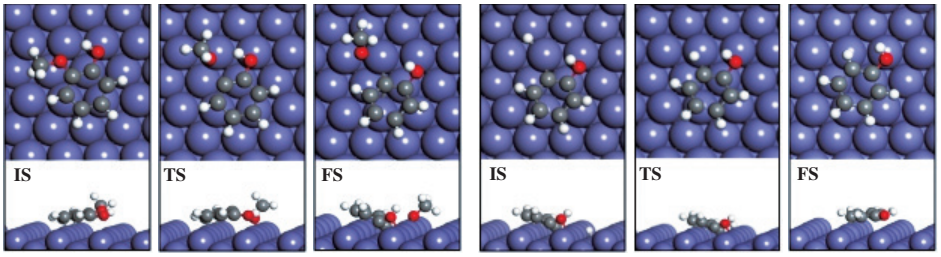

图2 最稳定吸附的愈创木酚在Fe(211)表面上直接脱甲氧基再加氢生成苯酚反应初始态(IS)、过渡态(TS)、最终态(FS)的最优结构

Fig.2 Optimized configurations of initial (IS), transition (TS) and final states (FS) associated with the direct demethoxylation pathway of guaiacol conversion to phenol started with the most stable horizontal adsorption configuration on the Fe(211) surface

应放热0.86 eV. 如图3(a)所示，从愈创木酚分子中脱去的CH_3^*物种和$C_6H_4OOH^*$中间体距初始吸附态位置相互远离，$C_6H_4OOH^*$中间体由于分子不饱和而发生一定的结构变形. 在随后的步骤中，添加一个H原子代替生成的CH_3^*物种进行加氢反应. 该步骤的活化能垒为1.02 eV，反应能为0.70 eV. 将得到的邻苯二酚中间产物进一步脱羟基再加氢转化为苯酚($C_6H_5OOH^* \rightarrow C_6H_5O^*+OH^*$, $C_6H_5O^*+H^* \rightarrow C_6H_5OH^*$)的反应初始态(IS)，过渡态(TS)和最终态(FS)的最优结构如图3(b)所示. 邻苯二酚的C_{Ar}—O键被活化并发生断裂，形成吸附在表面上的$C_6H_5O^*$中间体和位于阶梯桥位上的OH^*物种. 然后，用氢原子(H^*)代替表面生成的OH^*基团进行加氢反应. H^*与$C_6H_5O^*$中间体结合形成产物苯酚. 邻苯二酚脱羟基过渡态的C_{Ar}—O键距为0.177 nm，并且沿着键断裂方向具有一个479.66 cm^{-1}的虚振动频率. 邻苯二酚脱羟基能垒为1.45 eV，反应能为–0.62 eV. 后续$C_6H_5O^*$中间体加氢生成苯酚需要克服0.82 eV的反应能垒，反应吸热0.11 eV. 垂直吸附的愈创木酚(V_top)直接脱甲基的反应能垒高达1.85 eV，相对于水平吸附构型，在动力学上没有优势.

愈创木酚转化的第 3 种可能反应路径是直接脱

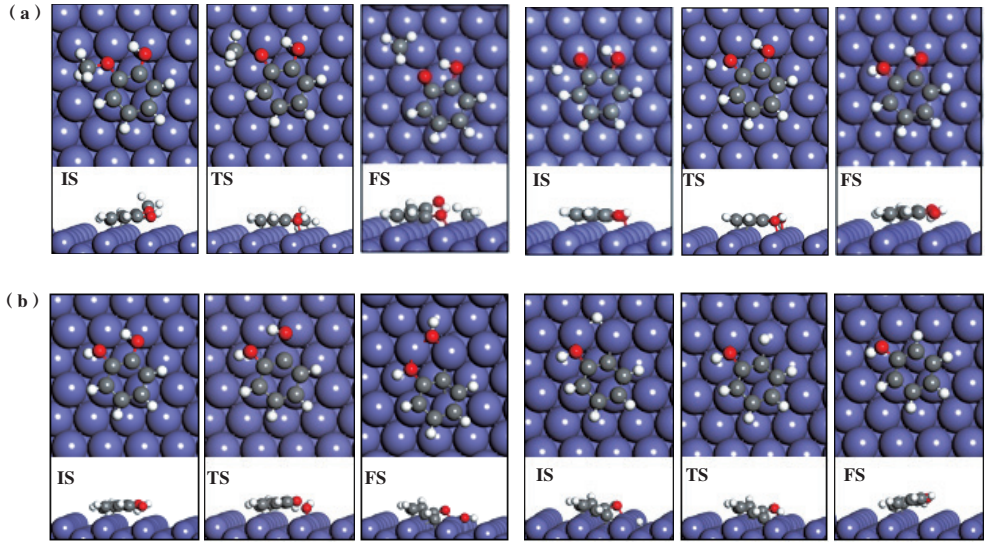

图3 最稳定吸附的愈创木酚在Fe(211)表面上发生(a)脱甲基再加氢生成邻苯二酚以及(b)邻苯二酚脱羟基再加氢生成苯酚反应初始态(IS)、过渡态(TS)、最终态(FS)的最优结构

Fig.3 Optimized configurations of initial (IS), transition (TS) and final (FS) states associated with (a) demethoxylation of guaiacol followed by hydrogenation to produce catechol and (b) dehydroxylation of catechol followed by hydrogenation to produced phenol started with the most stable horizontal adsorption configuration on the Fe(211) surface

羟基再加氢生成苯甲醚. 基于最稳定的愈创木酚水平吸附构型，研究基元反应步骤($C_6H_4OCH_3$-$OH^* \rightarrow C_6H_4OCH_3^*+OH^*$, $C_6H_4OCH_3^*+H^* \rightarrow C_6H_5O$-$CH_3^*$). 首先，水平吸附的愈创木酚$C_{Ar}$—OH键被活

化并发生断裂，形成$C_6H_4OCH_3^*$中间体和共吸附在Fe(211)催化剂表面上的OH^*物种. 随后，氢原子(H^*)代替表面上的OH^*物种发生加氢反应生成苯甲醚，如图4所示. 脱羟基步骤过渡态的C_{Ar}—OH键长为0.199 nm，并且存在沿C_{Ar}—OH键断裂方向的一个虚振动频率(416.12 cm^{-1}). 愈创木酚脱羟基能垒为1.48 eV，反应放热1.28 eV. $C_6H_4OCH_3^*$中间体加氢形成苯甲醚需要克服0.84 eV的能垒，反应能为0.23 eV. 愈创木酚垂直吸附构型(V_top)直接脱羟基的能垒高达2.25 eV，与水平吸附构型相比，该脱羟基反应是动力学不利的. 由于在脱甲氧基、脱甲基和脱羟基3种反应路径速控步骤中形成的过渡态结构非常不稳定，愈创木酚通过羟基基团垂直吸附在Fe(211)表面上的构型不利于其C_{Ar}—OCH_3，O—CH_3和C_{Ar}—OH键的活化和断裂.

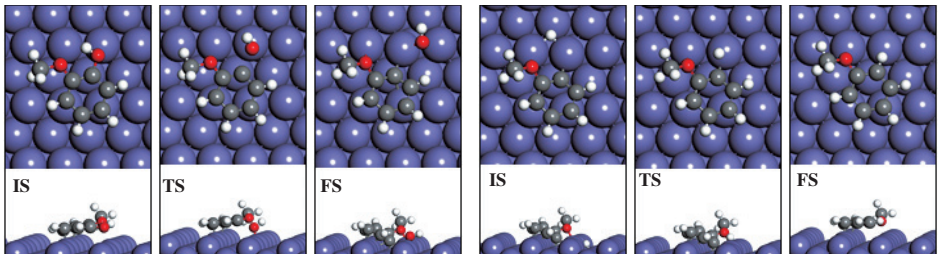

图4 最稳定吸附的愈创木酚在Fe(211)表面上直接脱羟基再加氢生成苯甲醚反应初始态(IS)、过渡态(TS)、最终态(FS)的最优结构

Fig.4 Optimized configurations of initial (IS), transition (TS) and final (FS) states associated with direct dehydroxylation of guaiacol followed by hydrogenation to produce anisole started with the most stable horizontal adsorption configuration on the Fe(211) surface

2.1.3 愈创木酚在Fe(211)表面上的产物选择性 为了比较愈创木酚在Fe(211)表面上3种反应路径下生成苯酚、邻苯二酚和苯甲醚的相对选择性，采用DFT方法计算了3个路径中每个基元反应的活化能垒. 表3列出了Fe(211)表面上每个基元反应的反应能、活化能垒及过渡态的关键结构参数. 计算结果表明，愈创木酚在Fe(211)上脱甲基能垒比脱甲氧基能垒低0.43 eV，比脱羟基能垒低0.51 eV. 因此，Fe(211)表面对愈创木酚脱甲基反应具有更高的催化活性，有利于邻苯二酚的生成. 图5给出了3个反应路径下愈创木酚转化的能线图，并列出了每个基元反应步骤的物种组成. 愈创木酚在Fe(211)表面上转化为苯酚、邻苯二酚和苯甲醚速控步骤的能垒分别为1.40、0.97和1.48 eV，表明邻苯二酚的生成更具动力学优势，其选择性高于苯酚和苯甲醚.

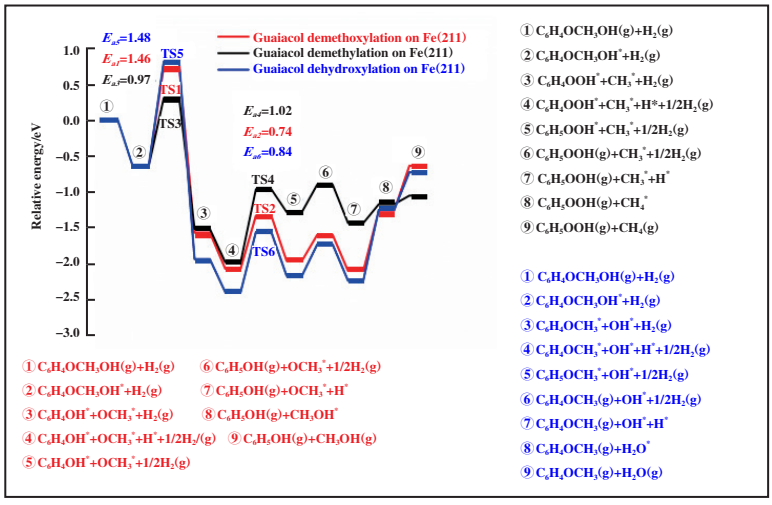

图5 Fe(211)表面上愈创木酚脱甲氧基再加氢生成苯酚，脱甲基再加氢成邻苯二酚以及脱羟基再加氢成苯甲醚反应的能线图

Fig.5 Energy diagrams for guaiacol demethoxylation followed by hydrogenation to produce phenol, demethylation followed by hydrogenation to produce catechol, and dehydroxylation followed by hydrogenation to produce anisole on the Fe(211) surface

2.2 愈创木酚在Fe(211)-1Pd表面上的吸附和转化路径

首先研究了愈创木酚在单 Pd 原子取代的 Fe（211）表面上的吸附构型，并计算了吸附能和相关结构参数．之后选取最稳定吸附构型及 Pd 与愈创木酚甲氧基相距较近位置上的吸附构型，研究了愈创木酚的 3 种加氢脱氧转化路径，揭示掺杂 Pd 对催化活性和产物选择性的影响．

2.2.1　Pd掺杂对愈创木酚的吸附结构和稳定性的影响　　当将Pd原子掺杂到Fe(211)表面上时，产生的多个吸附位点会形成愈创木酚的多种吸附构型，如图6所示．苯环相对于Fe(211)-1Pd表面的位置以及-OH基团相对于掺杂Pd原子的位置会导致不同的吸附结构具有不同的吸附强度(参见表2)．吸附作用没有引起愈创木酚苯环的明显变形，但是水平吸附结构中的C—H键相对于苯环平面略微翘起，类似于在Fe(211)表面上观察到的现象．Fe(211)-1Pd表面之间的距离为0.176 nm，比在Fe(211)上得到的距离小0.026 nm．在Fe(211)表面上掺杂Pd对愈创木酚分子的吸附稳定性影响较小(< 0.05 eV)．

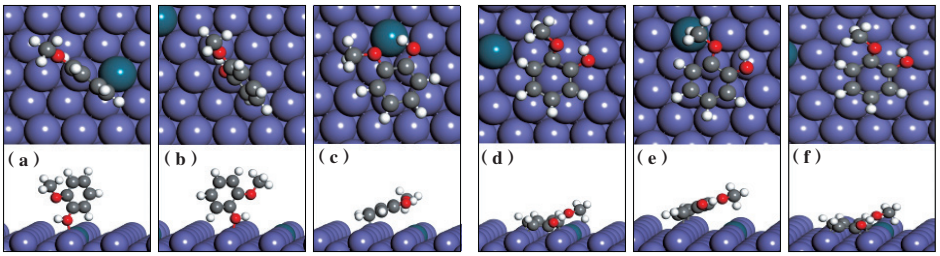

图6　愈创木酚分子在Fe(211)-1Pd表面上可能的吸附结构

(a) V_top1；(b) V_top2；(c) H_s1；(d) H_s2；(e) H_s3 和(f) H_s4

(紫色：铁，蓝色：钯，灰色：碳，红色：氧，白色：氢)

Fig.6　Optimized structures of guaiacol molecule adsorption on the Fe(211)-1Pd surface

(a) V_top1; (b) V_top2; (c) H_s1; (d) H_s2; (e) H_s3 and (f) H_s4

(Purple = Iron, Blue = Palladium, Gray = Carbon, Red = Oxygen, White = Hydrogen)

表2　愈创木酚在Fe(211)-1Pd表面上的吸附能(E_{ads})和关键结构参数

Table 2　Adsorption energies (E_{ads}) and key structure parameters for guaiacol adsorption on the Fe(211)-1Pd surface

Structure	E_{ads}/eV	$d_{O\text{-}surface}$/nm	$d_{ring\text{-}surface}$/nm
V_top1	–0.21	0.198	–
V_top2	–0.34	0.201	–
H_s1	–0.58	–	0.225
H_s2	–0.63	–	0.185
H_s3	–0.67	–	0.215
H_s4	–0.70	–	0.176

表面上仅通过-OH基团(垂直模式)的愈创木酚吸附比通过苯环与金属表面的结合弱得多．表2给出的吸附能结果表明，当-OCH_3基团远离掺杂的Pd原子时愈创木酚与表面的吸附作用更强．能量上最稳定的吸附结构是H_s4(图6(f))，其吸附能为–0.70 eV，略高于Fe(211)上的–0.67 eV．苯环与Fe(211)-1Pd表面之间的距离为0.176 nm，比在Fe(211)上得到的距离小0.026 nm．在Fe(211)表面上掺杂Pd对愈创木酚分子的吸附稳定性影响较小(< 0.05 eV)．

2.2.2 愈创木酚在Fe(211)-1Pd表面上的加氢脱氧反应机理　　根据上述DFT计算结果，表明Pd掺杂对愈创木酚的吸附强度影响不大，但是否对愈创木酚的加氢脱氧反应有影响需进一步研究．Fe(211)和掺杂Pd的表面均有利于愈创木酚通过苯环与表面作用发生吸附和活化，而C_{Ar}—OCH_3键、O—CH_3和C_{Ar}—OH键的活化程度决定了愈创木酚是否通过直接脱甲氧基，脱甲基或脱羟基进行加氢脱氧转化．系统地研究了愈创木酚在Fe(211)-1Pd表面上的加氢脱氧机理，计算了这3个路径的反应能和活化能垒，并绘制了相应的反应能线图．

首先，基于愈创木酚在Fe（211）-1Pd表面的最稳定的吸附构型(图6（f），H_s4），研究了愈创木酚的脱甲氧基和加氢．图7（a）给出了生成苯酚反应途径的初始态(IS)，过渡态(TS)和最终态(FS)的优化结构．水平吸附愈创木酚C_{Ar} — OCH_3键的断裂导致在表面阶梯位点形成了吸附的OCH_3^*物种．脱甲氧基过渡态的C_{Ar} — OCH_3键距为0.212

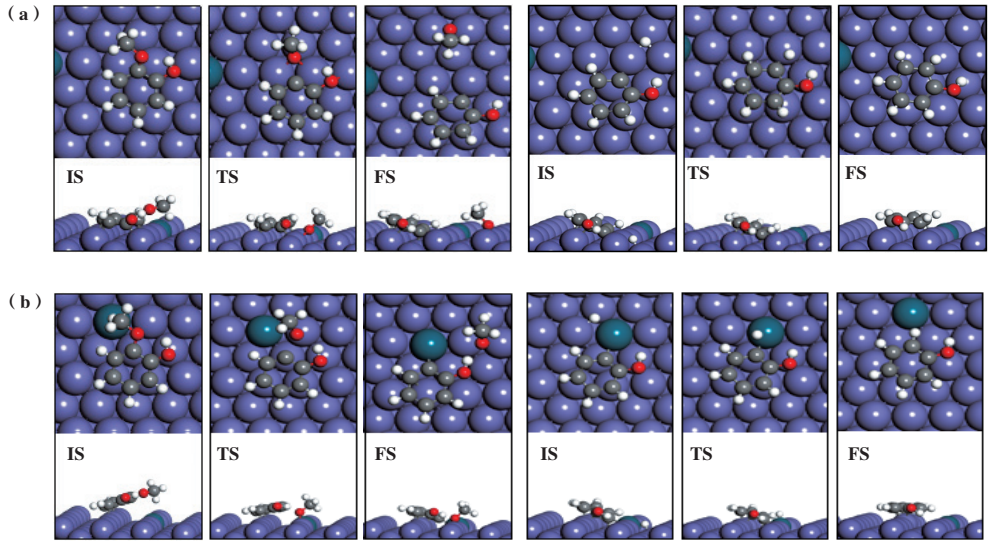

图7 愈创木酚在Fe(211)-1Pd表面上直接脱甲氧基再加氢生成苯酚反应初态(IS)、过渡态(TS)、终态(FS)的最优结构

(a)基于最稳定吸附位置; (b)基于甲氧基距离Pd较近的吸附位置

Fig.7 Optimized configurations of initial (IS), transition (TS) and final states (FS) associated with the direct demethoxylation of guaiacol followed by hydrogenation to phenol on Fe(211)-1Pd (a) based on the most stable adsorption position; (b) based on the adsorption site of methoxy group close to Pd

nm, 能垒为2.11 eV, 反应能为–1.39 eV. 生成的$C_6H_4OH^*$中间体加氢生成苯酚需要克服0.72 eV的能垒, 反应能为–0.02 eV. 此外, 还研究了掺杂Pd原子与愈创木酚-OCH_3基团的相对位置对愈创木酚脱甲氧基向苯酚转化的影响. Fe(211)-1Pd表面最稳定的愈创木酚吸附位点上-OCH_3基团远离Pd原子. 因此, 又基于-OCH_3基团靠近Pd原子的愈创木酚吸附结构(图6(e), H_s3), 研究了愈创木酚脱甲氧基再加氢生成苯酚的反应路径. 得到的反应初始态(IS), 过渡态(TS)和最终态(FS)的优化结构如图7(b)所示. 脱甲氧基过渡态的C_{Ar}—OCH_3键距为0.209 nm, 能垒为1.62 eV, 反应放热0.81 eV. 过渡态结构沿着C_{Ar}—OCH_3键断裂方向的虚振动频率为256.38 cm^{-1}. $C_6H_4OH^*$中间体进一步加氢形成苯酚需要克服0.88 eV的能垒, 反应能为–0.11 eV. 可以看出, 愈创木酚的-OCH_3基团与掺杂Pd原子的相对位置不仅影响其吸附稳定性, 还对其HDO反应性能产生一定影响, 当Pd原子靠近-OCH_3基团时, 脱甲氧基能垒降低.

在研究愈创木酚在Fe(211)-1Pd表面上的直接脱甲基反应途径时, 也考察了水平吸附愈创木酚的两个吸附位点(H_s4和H_s3). 以最稳定吸附(H_s4)和-OCH_3基团靠近Pd的吸附位点(H_s4)开始, 在Fe(211)-1Pd表面上愈创木酚转化为邻苯二酚的直接脱甲基途径涉及的初始态(IS), 过渡态(TS)和最终态(FS)的优化结构如图8(a)和8(b)所示. 反应机理与单金属Fe(211)表面上相同. 当反应初始态是最稳定吸附的愈创木酚时, 脱甲基能垒为1.60 eV, 反应能为–0.71 eV. 后续加氢步骤的能垒为1.98 eV, 反应能为1.36 eV. 当愈创木酚被吸附在-OCH_3基团靠近Pd的吸附位上并发生反应时, 计算出的脱甲基能垒为1.55 eV, 反应能为–0.04 eV. 过渡态结构沿着O — CH_3键断裂方向的虚振动频率为478.13 cm^{-1}. 随后$C_6H_4OOH^*$中间体继续加氢形成邻苯二酚吸热1.06 eV, 反应能垒为1.27 eV. 同样, 掺杂的Pd距离-OCH_3较近时, 脱甲基反应能垒更低. 与Fe(211)相比, Pd掺杂增加了愈创木酚HDO反应限速步骤(脱甲基生成$C_6H_4OOH^*$)的能垒, 以及随后的加氢能垒. 生成的邻苯二酚会发生二次转化经脱羟基再加氢生成苯酚, 这里仅在脱甲基具有优势的-OCH_3基团靠近Pd的吸附位上考察此反应. 反应的初始态(IS), 过渡态(TS)和最终态(FS)的优化结构如图8c所示. 计算出的邻苯二酚脱羟基能垒为2.09 eV, 反应能为–0.75 eV. $C_6H_4OH^*$中间体继续加氢生成苯酚需要克服0.74 eV的能垒, 反应能为–0.34 eV. 鉴于Fe(211)-1Pd表面上邻苯二酚的二次转化具有较高能垒, 因此邻苯二酚经脱羟基再加氢生成苯酚的反应路径在动力学上不易发生.

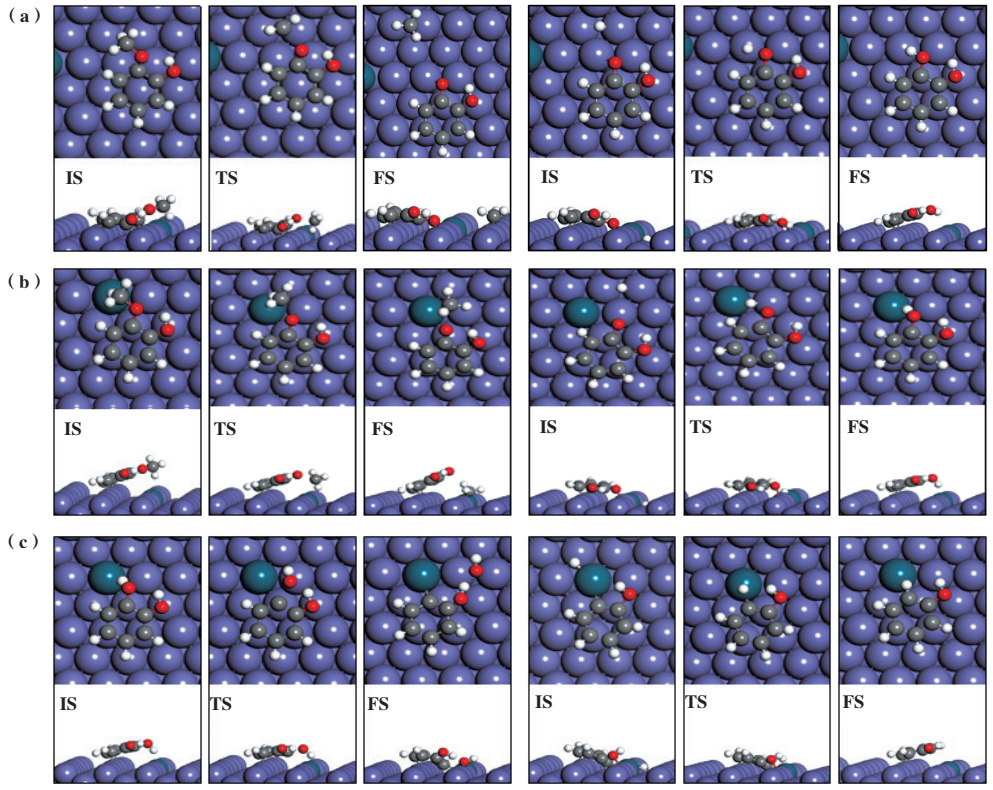

图 8　愈创木酚在 Fe(211)-1Pd 表面上直接脱甲基再加氢生成邻苯二酚及邻苯二酚二次转化生成苯酚反应初态(IS)、过渡态(TS)、终态(FS)的最优结构

(a) 基于最稳定吸附位置；(b) 基于甲氧基距离 Pd 较近的吸附位置；(c) 邻苯二酚脱甲基再加氢生成苯酚

Fig.8　Optimized configurations of initial (IS), transition (TS) and final states (FS) associated with the direct demethoxylation of guaiacol followed by hydrogenation to produce catechol and dehydroxylation of catechol to produce phenol on Fe(211)-1Pd

(a) based on the most stable adsorption position; (b) based on the adsorption site of methoxy group close to Pd; (c) dehydroxylation of catechol followed by hydrogenation to produce phenol

根据 2.1.2 节 Fe（211）表面上的计算结果，愈创木酚直接脱羟基反应路径没有优势．因此，这里仅基于 -OCH_3 基团靠近 Pd 水平吸附的愈创木酚研究了 Fe（211）-1Pd 表面上其直接脱羟基反应活性，如图 9 所示．脱羟基步骤能垒为 1.74 eV，随后加氢生成苯甲醚反应能垒为 0.94 eV．这两个步骤的反应能分别为 –0.27 和 0.54 eV．与 Fe（211）表面上的计算结果相比，Pd 掺杂导致愈创木酚脱羟基生成 $C_6H_4OCH_3^*$ 中间体的能垒增加了 0.26 eV，随后 $C_6H_4OCH_3^*$ 再加氢生成苯甲醚的能垒增加了 0.10 eV．

将 Pd 掺杂到 Fe 催化剂中会导致表面结构和

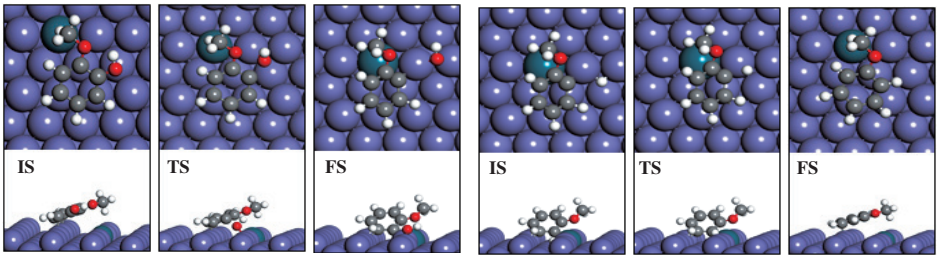

图 9　甲氧基距离 Pd 较近吸附位置的愈创木酚在 Fe(211)-1Pd 表面上直接脱羟基再加氢生成苯甲醚反应初态(IS)、过渡态(TS)、终态(FS)的最优结构

Fig.9　Optimized configurations of initial (IS), transition (TS) and final (FS) states associated with direct dehydroxylation of guaiacol followed by hydrogenation to produce anisole started with the adsorption site of methoxy group close to Pd on the Fe(211)-1Pd surface

电子分布的改变，这将影响催化剂表面上相关物种的吸附和反应性能. 表3列出了Fe(211)和Fe(211)-1Pd表面上愈创木酚HDO反应所涉及的每个基元反应的反应能、活化能垒和过渡态的关键结构参数，用来讨论掺杂Pd对Fe(211)表面上愈创木酚加氢脱氧反应性能的影响. 图10更直观的对比了愈创木酚在Fe(211)和Fe(211)-1Pd表面上脱甲氧基再加氢生成苯酚以及脱甲基再加氢成邻苯二酚的两种优势反应路径，并给出了每个基元反应步骤的物种组成. 根据本节的计算结果，愈创木酚脱羟基不是能垒较高，因此能线图中没有包括该反应路径的比较. 如图10所示，愈创木酚在Fe(211)上转化为苯酚和邻苯二酚速控步骤的能垒分别为1.40和0.97 eV (第一步基元反应). 在Fe(211)-1Pd上则分别为1.62和1.55 eV. 因此，愈创木酚的HDO反应在单金属Fe(211)表面和Fe(211)-1Pd双金属表面上均为生成邻苯二酚更具动力学优势，其选择性更高. 与Fe(211)相比，Pd掺杂并未促进愈创木酚的C_{Ar}—OCH_3, O—CH_3和C_{Ar}—OH键断裂，能垒反而有所升高.

表3 Fe(211)和Fe(211)-1Pd表面上愈创木酚分别转化为苯酚、苯甲醚、邻苯二酚，以及邻苯二酚二次转化生成苯酚的反应能(E_{rxn})，活化能垒(E_{act})和过渡态的关键结构参数

Table 3 Reaction energy (E_{rxn}), activation barrier (E_{act}) and key structural parameters of transition states associated with guaiacol respectively transformation to phenol, anisole, catechol, and catechol transformation to phenol on Fe(211) and Fe(211)-1Pd

Reaction/Parameter	E_{rxn}/eV	E_{act}/eV	$d_{C\text{-}O}/d_{H\text{-}C}/d_{C\text{-}C}$/nm	E_{rxn}/eV	E_{act}/eV	$d_{C\text{-}O}/d_{H\text{-}C}/d_{C\text{-}C}$/nm
	Fe(211)			Fe(211)-1Pd		
$C_6H_4OCH_3OH^* \rightarrow C_6H_4OH^* + OCH_3^*$	−0.91	1.40	0.192	−0.81	1.62	0.209
$C_6H_4OH^* + H^* \rightarrow C_6H_5OH^*$	0.11	0.74	0.157	−0.11	0.88	0.176
$C_6H_4OCH_3OH^* \rightarrow C_6H_4OCH_3^* + OH^*$	−1.28	1.48	0.199	−0.27	1.74	0.182
$C_6H_4OCH_3^* + H^* \rightarrow C_6H_5OCH_3^*$	0.23	0.84	0.174	0.54	0.94	0.167
$C_6H_4OCH_3OH^* \rightarrow C_6H_4OOH^* + CH_3^*$	−0.86	0.97	0.188	−0.04	1.55	0.211
$C_6H_4OOH^* + H^* \rightarrow C_6H_4OHOH^*$	0.70	1.02	0.169	1.06	1.27	0.157
$C_6H_4OHOH^* \rightarrow C_6H_4OH^* + OH^*$	−0.62	1.45	0.177	−0.75	2.09	0.183
$C_6H_4OH^* + H^* \rightarrow C_6H_5OH^*$	0.11	0.82	0.182	−0.34	0.74	0.172

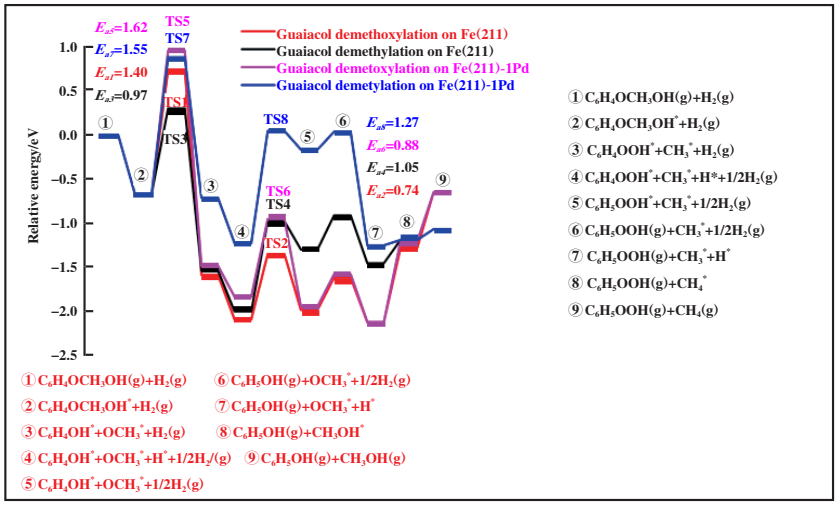

图10 Fe(211)及Fe(211)-1Pd表面上愈创木酚直接脱甲氧基再加氢生成苯酚以及直接脱甲基再加氢生成邻苯二酚(两个较优势路径)反应的能线图

Fig.10 Energy diagrams for guaiacol directly demethoxylation followed by hydrogenation to produce phenol and directly demethylation followed by hydrogenation to produce catechol (two energetically favorable pathways) on Fe(211) and Fe(211)-1Pd surfaces

为了探明 Fe（211）和 Fe（211）-1Pd 表面产生不同催化活性的原因，进行了 bader charge 电荷分析．图 11 给出了愈创木酚在 Fe（211）表面上直接脱甲氧基形成 $C_6H_4OH^*$ 中间体，直接脱甲基形成 $C_6H_4OOH^*$ 中间体以及直接脱羟基形成 $C_6H_4OCH_3^*$ 中间体反应形成过渡态结构的差分电荷密度图．可以看出，在 Fe（211）表面愈创木酚脱甲氧基时，电子主要从 Fe 表面转移至愈创木酚的 -OH 和 $-OCH_3$ 基团，并且催化剂表面与 $C_6H_4^*$ 之间也有部分电子转移（见图 11（a））．愈创木酚直接脱甲基形成 $C_6H_4OOH^*$ 中间体的过渡态结构与催化剂表面电子密度变化显著，相互作用更强，形成的过渡态更稳定（见图 11（b））．愈创木酚直接脱羟基形成 $C_6H_4OCH_3^*$ 中间体时，-OH 和 $-OCH_3$ 基团上电子密度的积累相对较小，因此催化剂表面与被吸附物种之间的相互作用较弱，过渡态稳定性低（见图 11（c））．电荷分析结果与 2.1.3 小节中的反应能垒计算结果一致．对于 Fe（211）-1Pd 表面，愈创木酚转化的 3 个反应路径形成过渡态结构的差分电荷密度图如图 12 所示．与 Fe（211）表面上得到的差分电荷密度图相比，可以看出，3 个反应路径形成过渡态结构的电子密度积累均变少，因此吸附物种与 Fe（211）-1Pd 表面之间的电子相互作用减弱，导致过渡态结构不稳定．电荷分析结果与两个表面上的反应能垒计算趋势相一致．因此，在 Fe 催化剂中掺杂 Pd 没有促进愈创木酚的加氢脱氧．

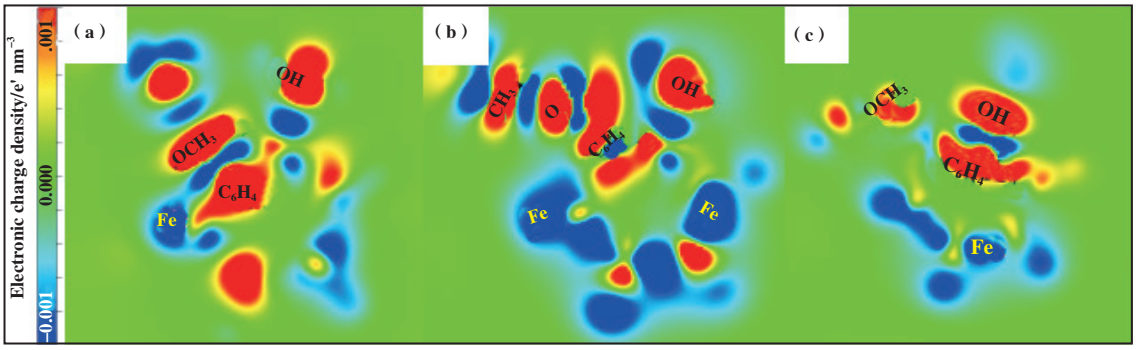

图 11　Fe(211) 表面上愈创木酚 3 种反应路径形成过渡态结构的差分电荷密度图

(a) 直接脱甲氧基生成 $C_6H_4OH^*$ 中间体；(b) 直接脱甲基生成 $C_6H_4OOH^*$ 中间体；(c) 直接脱羟基生成 $C_6H_4OCH_3^*$ 中间体

Fig.11　The charge density difference maps of the transition state structures associated with (a) guaiacol demethoxylation to form $C_6H_4OH^*$ intermediate; (b) guaiacol demethylation to form $C_6H_4OOH^*$ intermediate; (c) guaiacol dehydroxylation to form $C_6H_4OCH_3^*$ intermediate on the Fe(211) surface

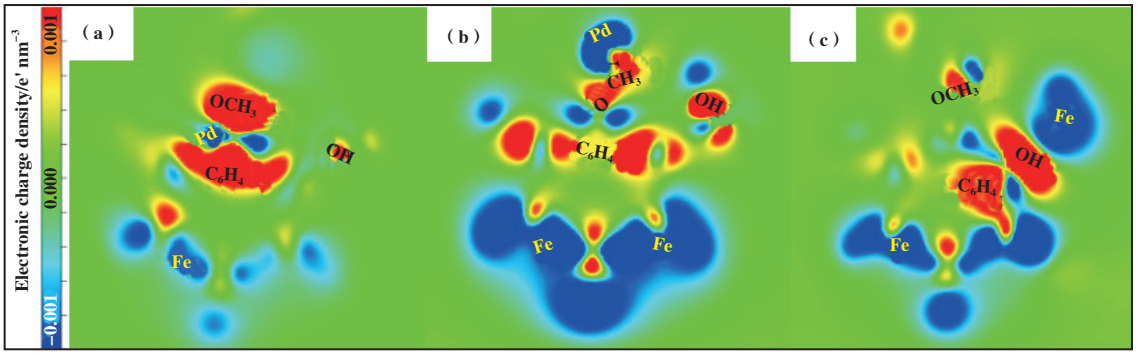

图 12　Fe(211)-1Pd 表面上愈创木酚 3 种反应路径形成过渡态结构的差分电荷密度图

(a) 直接脱甲氧基生成 $C_6H_4OH^*$ 中间体；(b) 直接脱甲基生成 $C_6H_4OOH^*$ 中间体；

(c) 直接脱羟基生成 $C_6H_4OCH_3^*$ 中间体

Fig.12　The charge density difference maps of the transition state structures associated with (a) guaiacol demethoxylation to form $C_6H_4OH^*$ intermediate; (b) guaiacol demethylation to form $C_6H_4OOH^*$ intermediate; (c) guaiacol dehydroxylation to form $C_6H_4OCH_3^*$ intermediate on the Fe(211)-1Pd surface

此外，还计算了愈创木酚脱甲氧基、脱甲基、脱羟基以及邻苯二酚脱羟基反应在 Fe（211）和 Fe（211）-1Pd 表面上的初始态和过渡态的电荷转移情况．表 4 给出了各反应初始态（IS）和过渡态（TS）

表 4 Fe(211)及Fe(211)-1Pd表面上愈创木酚脱甲氧基、脱甲基、脱羟基以及邻苯二酚脱羟基反应初态(IS)及过渡态(TS)结构的电荷转移情况和活化能垒(E_{act})

Table 4 Bader charge transfer properties of the initial (IS) and transition state (TS) for guaiacol demethoxylation, demethylation, dehydroxylation, and catechol dehydroxylation, as well as relevant activation barriers (E_{act}) on Fe(211) and Fe(211)-1Pd

Reaction	State	Bader charge/e	E_{act}/eV	Bader charge/e	E_{act}/eV
		Fe(211)		Fe(211)-1Pd	
$C_6H_4OCH_3OH^* \rightarrow C_6H_4OH^* + OCH_3^*$	IS	−0.47	1.40	−0.29	1.62
	TS	−1.13		−0.84	
$C_6H_4OCH_3OH^* \rightarrow C_6H_4OCH_3^* + OH^*$	IS	−0.47	1.48	−0.29	1.74
	TS	−0.80		−0.73	
$C_6H_4OCH_3OH^* \rightarrow C_6H_4OOH^* + CH_3^*$	IS	−0.47	0.97	−0.29	1.55
	TS	−1.25		−0.98	
$C_6H_4OHOH^* \rightarrow C_6H_4OH^* + OH^*$	IS	−0.51	1.45	−0.50	2.09
	TS	−0.83		−0.73	

与催化剂表面之间的电荷转移量，该数值与相应的反应能垒大小有关．过渡态的稳定性和反应性能可以通过比较从初始态到过渡态的电荷转移差异来解释．从表 4 可以看出，在 Fe（211）-1Pd 表面上，初始态和各反应过渡态与催化剂表面之间的电荷转移均小于 Fe（211）表面，表明过渡态结构中吸附物种与催化剂表面之间的相互作用在 Fe（211）表面上更强，愈创木酚更易被活化，这种强相互作用也增加了过渡态的稳定性，反应更容易发生．Fe（211）表面上愈创木酚直接脱甲基形成的过渡态具有最大的总电荷转移量（−1.25 e），并且从初始态向过渡态的电荷转移量变化也是最大的（−0.47 e → −1.25 e），因此直接脱甲基反应的能垒（0.97 eV）与愈创木酚转化的其它两个路径的能垒（1.40 和 1.48 eV）相比是最低的．以上电荷转移性质的分析结果与反应能垒的计算趋势相一致．

2.2.3 表面 H^* 覆盖度和 H_2O^* 物种对愈创木酚加氢脱氧反应的影响　　计算了 H_2 分子在 Fe(211) 和 Fe(211)-1Pd 上的吸附和解离过程．结果表明，当 H_2 分子置于两种催化剂表面时，它们自发解离，形成两个吸附态 H 原子．H_2 在 Fe(211) 上的解离吸附能为 −1.14 eV，在 Fe(211)-1Pd 上的解离吸附能为 −1.25 eV，表明掺杂金属 Pd 有利于 H_2 分子的快速活化和解离．在此基础上，计算了当表面具有 $1H^*$ 和 $3H^*$ 覆盖度时愈创木酚在单金属 Fe(211) 和双金属 Fe(211)-1Pd 表面上的吸附能．计算结果列于表 5 中．可以看出，在 Fe(211) 表面上，当愈创木酚与 H^* 原子共吸附时，吸附强度会有所减弱．同样，在 Fe(211)-1Pd 表面上，随着表面 H^* 覆盖度（$1H^* \rightarrow 3H^*$）的增加，愈创木酚的吸附能也随之降低．这些计算结果表明，在 Fe 催化剂中掺杂 Pd 能够增加表面 H^* 物种的覆盖度，降低关键表面物种的吸附焓，最终导致 HDO 反应速率提高．

表 5 Fe(211)及Fe(211)-1Pd表面上 $1H^*$ 和 $3H^*$ 覆盖度下愈创木酚最稳定吸附结构的吸附能(E_{ads})

Table 5 The adsorption energy (E_{ads}) of the most stable guaiacol adsorption configuration on Fe(211) and Fe(211)-1Pd surfaces in the presence of $1H^*$ and $3H^*$ coverage

Guaiacol adsorption with different coverage of surface H*	E_{ads}/eV	
	Fe(211)	Fe(211)-1Pd
$C_6H_4OCH_3OH$	−0.67	−0.70
$C_6H_4OCH_3OH+1H^*$	−0.63	−0.65
$C_6H_4OCH_3OH+3H^*$	−0.55	−0.58

对于表面 H^* 覆盖度对愈创木酚加氢脱氧反应生成苯酚和邻苯二酚的影响，图 13 和图 14 分别给出了在 Fe（211）和 Fe（211）-1Pd 表面上 $1H^*$ 和 $3H^*$ 覆盖度下愈创木酚直接脱甲氧基再加氢生成苯酚以及直接脱甲基再加氢生成邻苯二酚的反应初始态（IS），过渡态（TS）和最终态（FS）优化结构．计算结果表明，在 Fe（211）表面上，愈创木酚直接脱甲氧基形成 $C_6H_4OH^*$ 中间物种和其直接脱甲基形成 $C_6H_4OOH^*$ 中间物种受表面 H^* 覆盖度的影响．从 $0H^* \rightarrow 1H^* \rightarrow 3H^*$ 表面覆盖度开始，脱甲氧基反应能垒变化 <0.16 eV，脱甲基能垒变化为 0.16~0.65 eV

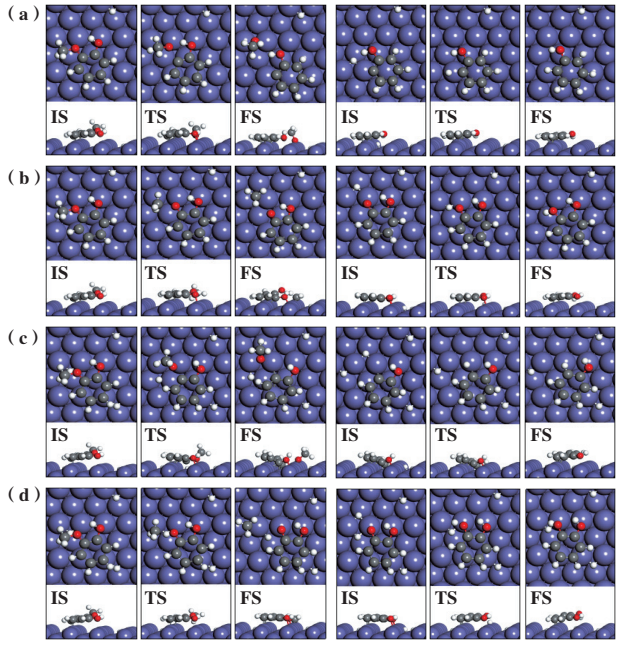

图 13　不同 H* 覆盖度下愈创木酚最稳定吸附结构在 Fe(211) 表面上转化为苯酚及邻苯二酚反应初态(IS)、过渡态(TS)、终态(FS) 的最优结构

(a) 1H* 下生成苯酚；(b) 1H* 下生成邻苯二酚；(c) 3H* 下生成苯酚；(d) 3H* 下生成邻苯二酚

Fig.13　Optimized configurations of initial (IS), transition (TS) and final states (FS) associated with guaiacol transformation to phenol and catechol started with the most stable adsorbed structure on Fe(211) in the presence of different surface H* coverage (a) to produce phenol with 1H*; (b) to produce catechol with 1H*; (c) to produce phenol with 3H*; (d) to produce catechol with 3H*

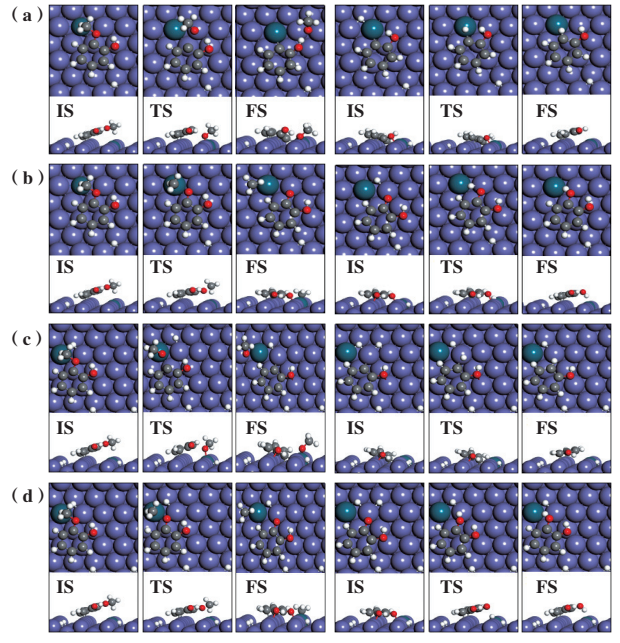

图 14　不同 H* 覆盖度下甲氧基距离 Pd 较近吸附位置的愈创木酚在 Fe(211)-1Pd 表面上转化为苯酚及邻苯二酚反应初态(IS)、过渡态(TS)、终态(FS) 的最优结构

(a) 1H* 下生成苯酚；(b) 1H* 下生成邻苯二酚；(c) 3H* 下生成苯酚；(d) 3H* 下生成邻苯二酚

Fig.14　Optimized configurations of initial (IS), transition (TS) and final states (FS) associated with guaiacol transformation to phenol and catechol started with the adsorption site of methoxy group close to Pd on Fe(211)-1Pd in the presence of different surface H* coverage (a) to produce phenol with 1H*; (b) to produce catechol with 1H*; (c) to produce phenol with 3H*; (d) to produce catechol with 3H*

(参见表6). 在Fe(211)-1Pd表面上表现出相同的能垒变化趋势(见表6), 但变化的范围不同. 由此可见, 增加表面H^*物种的覆盖度会降低愈创木酚在催化剂表面的吸附能, 对其加氢脱氧反应生成苯酚和邻苯二酚的反应性能也会产生影响, 导致能垒升高. Pd的引入可以加速H_2分子的活化和解离, 为反应提供足够的活性H^*, 从而有助于在一定H^*覆盖度范围内提高加氢脱氧速率.

表6 Fe(211)及Fe(211)-1Pd表面上不同H^*覆盖度下愈创木酚转化为苯酚及邻苯二酚的反应能(E_{rxn})和活化能垒(E_{act})

Table 6 Reaction energies (E_{rxn}) and activation barriers (E_{act}) associated with guaiacol transformation to phenol and catechol on Fe(211) and Fe(211)-1Pd in the presence of different H^* coverage

Reaction step	E_{rxn}/eV		E_{act}/eV	
	Fe(211)	Fe(211)-1Pd	Fe(211)	Fe(211)-1Pd
$C_6H_4OCH_3OH^* \rightarrow C_6H_4OH^* + OCH_3^*$	−0.91	−0.81	1.40	1.62
$C_6H_4OH^* + H^* \rightarrow C_6H_5OH^*$	0.11	−0.11	0.74	0.88
$C_6H_4OCH_3OH^* \rightarrow C_6H_4OOH^* + CH_3^*$	−0.86	−0.04	0.97	1.55
$C_6H_4OOH^* + H^* \rightarrow C_6H_4OHOH^*$	0.70	1.06	1.02	1.27
$C_6H_4OCH_3OH^* \rightarrow C_6H_4OH^* + OCH_3^*$ (1H^*coverage)	−0.79	−0.64	1.46	1.74
$C_6H_4OH^* + H^* \rightarrow C_6H_5OH^*$ (1H^*coverage)	−0.23	−0.36	0.45	0.74
$C_6H_4OCH_3OH^* \rightarrow C_6H_4OOH^* + CH_3^*$ (1H^*coverage)	−0.87	−1.00	1.13	1.67
$C_6H_4OOH^* + H^* \rightarrow C_6H_4OHOH^*$ (1H^*coverage)	0.95	0.85	0.82	1.09
$C_6H_4OCH_3OH^* \rightarrow C_6H_4OH^* + OCH_3^*$ (3H^*coverage)	−0.82	−0.55	1.56	1.88
$C_6H_4OH^* + H^* \rightarrow C_6H_5OH^*$ (3H^*coverage)	0.25	0.12	0.80	0.83
$C_6H_4OCH_3OH^* \rightarrow C_6H_4OOH^* + CH_3^*$ (3H^*coverage)	−1.34	−0.93	1.62	1.62
$C_6H_4OOH^* + H^* \rightarrow C_6H_4OHOH^*$ (3H^*coverage)	0.74	0.91	1.16	1.45

H_2O^*是酚类化合物加氢脱氧反应中不可避免的副产物. OH^*物种与活化的H^*生成H_2O^*的反应是可逆的[69]. 我们进一步探讨了表面H_2O^*物种对愈创木酚在Fe(211)和Fe(211)-1Pd表面上脱甲氧基再加氢生成苯酚以及脱甲基再加氢生成邻苯二酚的影响. 考虑了H_2O^*参与和不参与反应两种影响机制. H-bonding机理是指H_2O^*的O原子与愈创木酚-OCH_3或-CH_3基团上的H之间形成氢键相互作用, 这影响了表面物种的吸附稳定性并可能影响反应性能, 但H_2O^*并不直接参与愈创木酚的加氢脱氧反应. H-shuttling机理是指H_2O^*将其一个H原子转移到愈创木酚脱除的-OCH_3^*或-CH_3^*基团上, 形成CH_3OH^*或CH_4^*物种. 此机理中H_2O^*直接参与反应, 可能对反应性能产生影响. 图15和图16给出了不同H_2O^*影响机理中的反应初始态(IS), 过渡态(TS)和最终态(FS)优化结构. 表7列出了相关反应能和活化能垒的计算结果. 可以看出, 在Fe(211)表面上, 如果H_2O^*物种通过H-bonding机理形成氢键影响反应(参见图15(b)和图16(b)), 与没有H_2O^*的情况相比, $C_{Ar}-OCH_3$键断裂能垒(1.14 eV)和$O-CH_3$键断裂能垒(0.89 eV)都降低了. 在Fe(211)-Pd表面上, 如果H_2O^*物种通过H-shuttling机理参与反应(见图15(c)和图16(c)), 与没有H_2O^*的情况相比, 愈创木酚$C_{Ar}-OCH_3$键断裂能垒(1.28 eV)和$O-CH_3$键断裂能垒(1.43 eV)也降低了. 通过比较苯酚和邻苯二酚两种产物在Fe(211)-Pd表面上生成能垒的变化大小可知, 在H_2O^*的作用下, 愈创木酚脱甲氧基生成苯酚的选择性得到增强.

此外, 还进行了Bader charge电荷分析, 用来

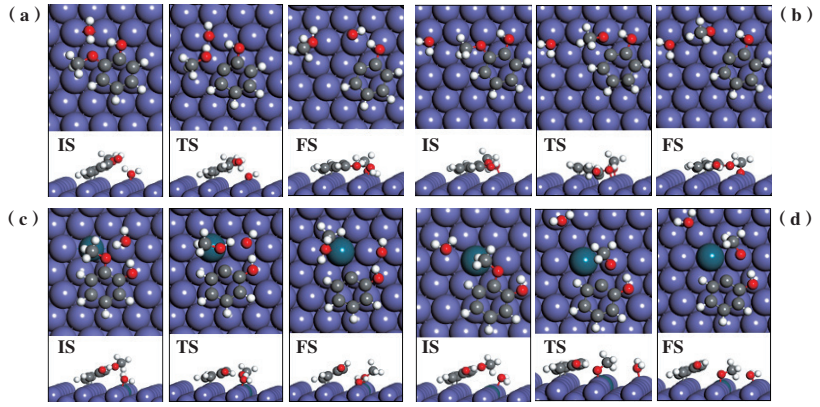

图 15　H_2O^* 物种存在下愈创木酚直接脱甲氧基反应初态(IS)、过渡态(TS)、终态(FS)的最优结构

(a) Fe(211) 和(c) Fe(211)-1Pd 上 H_2O^* 通过氢传递机理影响；(b) Fe(211) 和(d) Fe(211)-1Pd 上 H_2O^* 通过氢键机理影响

Fig.15　Optimized configurations of initial (IS), transition (TS) and final states (FS) associated with the direct demethoxylation of guaiacol to $C_6H_4OH^*$ under the effect of H_2O^* species

The H-shuttling mechanism of H_2O^* effect on (a) Fe(211) and (c) Fe(211)-1Pd; the H-bonding mechanism of H_2O^* effect on (b) Fe(211) and (d) Fe(211)-1Pd

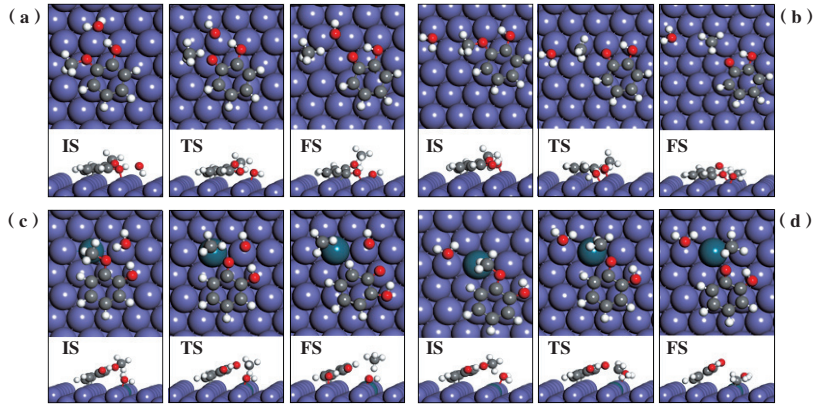

图 16　H_2O^* 物种存在下愈创木酚直接脱甲基反应初态(IS)、过渡态(TS)、终态(FS)的最优结构

(a) Fe(211) 和(c) Fe(211)-1Pd 上 H_2O^* 通过氢传递机理影响；(b) Fe(211) 和(d) Fe(211)-1Pd 上 H_2O^* 通过氢键机理影响

Fig.16　Optimized configurations of initial (IS), transition (TS) and final states (FS) associated with the direct demethylation of guaiacol to $C_6H_4OOH^*$ under the effect of H_2O^* species

The H-shuttling mechanism of H_2O^* effect on (a) Fe(211) and (c) Fe(211)-1Pd; the H-bonding mechanism of H_2O^* effect on (b) Fe(211) and (d) Fe(211)-1Pd

表 7　Fe(211) 及 Fe(211)-1Pd 表面上 H_2O^* 物种对愈创木酚直接脱甲氧基及脱甲基反应能(E_{rxn})和活化能垒(E_{act})的影响

Table 7　Effect of H_2O^* species on reaction energies (E_{rxn}) and activation barriers (E_{act}) related to the direct demethoxylation and demethylation of guaiacol on Fe(211) and Fe(211)-1Pd

Reaction step	Effect of H_2O^*	E_{rxn}/eV		E_{act}/eV	
		Fe(211)	Fe(211)-1Pd	Fe(211)	Fe(211)-1Pd
$C_6H_4OCH_3OH^* \rightarrow C_6H_4OH^* + OCH_3^*$	Without H_2O^*	−0.91	−0.81	1.40	1.62
	H-bonding	−0.83	−1.28	1.14	1.83
	H-shuttling	−1.04	−1.15	1.58	1.28
	H-shuttling ($3H^*$)	–	−0.83	–	1.28
$C_6H_4OCH_3OH^* \rightarrow C_6H_4OOH^* + CH_3^*$	Without H_2O^*	−0.86	−0.04	0.97	1.55
	H-bonding	−0.87	−0.13	0.89	1.53
	H-shuttling	−1.52	−1.72	1.59	1.43
	H-shuttling ($3H^*$)	–	−2.17	–	1.39

研究在H_2O^*不同机理影响下Fe(211)和Fe(211)-1Pd表面具有不同催化活性的电荷转移情况. 图17是愈创木酚直接脱甲氧基形成$C_6H_4OH^*$中间体过渡态结构的差分电荷密度图. 该反应在Fe(211)表面H_2O^*以H-bonding优势机理作用(见图17(a)), 在Fe(211)-1Pd表面H_2O^*以H-shuttling优势机理作用(见图17(b)). 可以看出, 在Fe(211)和Fe(211)-1Pd表面上, 电子均主要从Fe表面向愈创木酚的-OH和$-OCH_3$基团转移, Fe表面与$C_6H_4^*$之间也存在少量电子转移. 催化剂表面与反应过渡态结构之间的相互作用与电荷密度的累积大小有关. 相比于Fe(211)-1Pd表面上的H-shuttling机理(图17(b)), 在Fe(211)表面上, H_2O^*的H-bonding机理(图17(a))影响下, Fe催化剂表面与愈创木酚脱甲氧基过渡态物种的电荷转移量多, 相互作用更强, 过渡态更稳定, 因此该反应路径越容易发生, 这与反应能垒的计算结果相一 致(Fe(211)_H bonding_1.14 eV vs. Fe(211)-1Pd_H-shuttling_1.28 eV). 图18是愈创木酚直接脱甲基形成$C_6H_4OOH^*$中间体对过渡态结构的差分电荷密度图. 同样, 该反应在Fe(211)表面H_2O^*以H-bonding机理作用(见图18(a)), 在Fe(211)-1Pd表面H_2O^*以H-shuttling机理作用(见图18(b)). 可以看出, 相比于Fe(211)-1Pd表面上的H-shuttling机理(图18(b)), 在Fe(211)表面上, H_2O^*的H-bonding机理(图18(a))作用下, 催化剂表面与过渡态结构之间的电荷转移及电荷密度的累积更强, 过渡态更稳定, 因此愈创木酚直接脱甲基形成$C_6H_4OOH^*$中间体在该机理影响下更有利(Fe(211)_H bonding_0.89 eV vs. Fe(211)-1Pd_H-shuttling 1.43 eV).

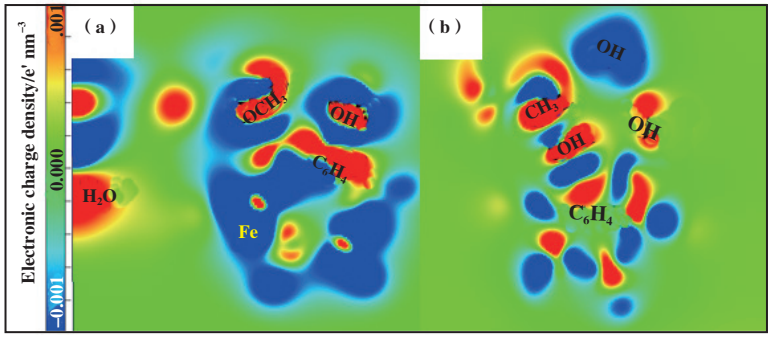

图17 愈创木酚(a)在Fe(211)表面上H_2O^*以H-bonding机理影响下以及(b)在Fe(211)-1Pd表面上H_2O^*以H-shuttling机理影响下直接脱甲氧基生成$C_6H_4OH^*$中间体过渡态结构的差分电荷密度图

Fig.17 The electronic charge density difference maps of the transition state structures associated with guaiacol direct demethoxylation to form $C_6H_4OH^*$ intermediate via (a) the H-bonding mechanism of H_2O^* effect on Fe(211) and (b) the H-shuttling mechanism of H_2O effect on Fe(211)-1Pd

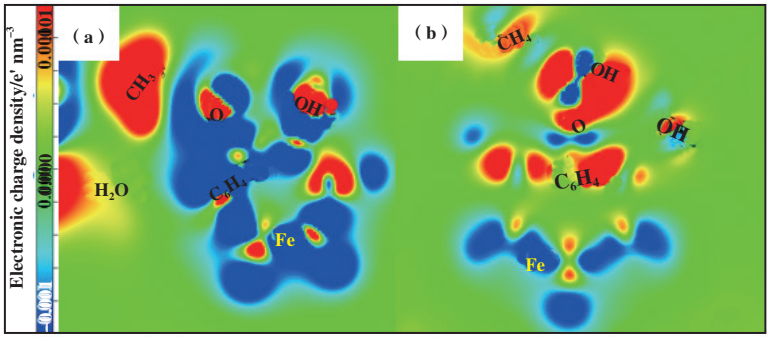

图18 愈创木酚(a)在Fe(211)表面上H_2O^*以H-bonding机理影响下以及(b)在Fe(211)-1Pd表面上H_2O^*以H-shuttling机理影响下直接脱甲基生成$C_6H_4OOH^*$中间体过渡态结构的差分电荷密度图

Fig.18 The electronic charge density difference maps of the transition state structures associated with guaiacol direct demethylation to form $C_6H_4OOH^*$ intermediate via (a) the H-bonding mechanism of H_2O^* effect on Fe(211) and (b) the H-shuttling mechanism of H_2O^* effect on Fe(211)-1Pd

3 结论

通过 DFT 计算系统地研究了 Pd 掺杂，表面 H^* 覆盖度以及 H_2O^* 物种对 Fe 基催化剂上愈创木酚加氢脱氧反应活性和选择性的影响，得到的主要结论如下：

1. 愈创木酚通过羟基基团发生的垂直吸附比通过苯环与 Fe（211）和 Fe（211）-1Pd 表面发生的水平吸附作用弱很多．在 Fe（211）表面上，愈创木酚脱甲基再加氢反应能垒最低，对邻苯二酚产物具有优先选择性；

2. 当在 Fe（211）表面掺杂 Pd 时，对愈创木酚的吸附稳定性影响较小，但导致其脱甲氧基、脱甲基和脱羟基的反应能垒均增加．Pd 原子靠近 -OCH_3 基团的吸附构型比最稳定的吸附构型（Pd 远离 -OCH_3 基团）具有更好的加氢脱氧性能．此外，Pd 的掺杂有利于 H_2 分子的吸附活化和解离，增加了表面 H^* 的覆盖度并降低了重要中间物种的吸附焓，因此有利于在一定的 H^* 覆盖度范围内提高加氢脱氧反应速率；

3. 加氢脱氧过程中形成的 H_2O^* 在 Fe（211）表面上主要通过 H-bonding 机理影响反应，使愈创木酚脱甲氧基和脱甲基的反应能垒均得到降低．而在 Fe（211）-Pd 表面上，H_2O^* 易于通过 H-shuttling 机理参与反应，导致愈创木酚脱甲氧基和脱甲基的反应能垒也均降低，此时愈创木酚更易于发生脱甲氧基反应从而高选择性生成苯酚产物．

从反应机理角度讨论了 Fe 催化剂上愈创木酚加氢脱氧反应的构 - 性关系，揭示了 Pd 掺杂以及表面 H_2O^* 物种对催化活性和产物选择性的重要影响，阐明了 Fe-Pd 协同催化的微观本质，对未来高效加氢脱氧催化剂的优化设计具有一定指导意义．

参考文献：

[1] Tun M, Juchelkov á D, Raclavsk á H, *et al*. Utilization of biodegradable wastes as a clean energy source in the developing countries: A case study in myanmar[J]. *Energies*, 2018, **11**(11): 3183.

[2] a. Emir F, Bekun F V. Energy intensity, carbon emissions, renewable energy, and economic growth nexus: New insights from Romania[J]. *Energy Environ*, 2018, **30**(3): 427–443.

b. Ge Jian-hua(葛建华), Zhang Zhi-ping(章志平), Jiang Dao-chuan(江道传), *et al*. Ni_3N decorated $BiVO_4$ photoanodes for solar-driven water splitting(Ni_3N修饰$BiVO_4$用于光电催化分解水的研究)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2021, **35**(3): 235–242.

c. Feng Chen-chen(冯晨晨), Zhang Ya-jun(张亚军), Bi Ying-pu(毕迎普). Research progress and challenges of α-Fe_2O_3 photoanode for photoelectrochemical water splitting(α-Fe_2O_3光阳极光电化学分解水的研究进展与挑战)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2020, **34**(3): 227–241.

d. Wang Meng(王 蒙), Ma Jian-tai(马建泰), Lu Gong-xuan(吕功煊). The inhibition of hydrogen and oxygen recombination reverse reaction on cocatalyst surface in photocatalytic overall water splitting for hydrogen evolution(光催化全分解水制氢中助催化剂表面氢氧复合反应的抑制)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2019, **33**(5): 461–485.

[3] a. Hosseini S E, Wahid M A. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2016, **57**(5): 850–866.

b. Shi Xiao-yu(时晓羽), Li Hui-peng(李会鹏), Zhao Hua(赵 华). Solid-state Z-scheme photocatalytic systems to splitting water and photo-reduce carbon dioxide(全固态 Z-Scheme光催化材料应用于二氧化碳还原和光催化分解水研究进展)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2019, **33**(4): 391–397.

[4] Guan H, Fan X, Zhao B, *et al*. Application and discussion of dual fluidized bed reactor in biomass energy utilization [J]. *IOP Conf Series: Earth Environ Sci*, 2018, **108**(5): 052019.

[5] G ó mez Mill á n G, Hellsten S, Llorca J, *et al*. Recent advances in the catalytic production of platform chemicals from holocellulosic biomass[J]. *ChemCatChem*, 2019, **11**(8): 2022–2042.

[6] Hassan H, Lim J K, Hameed B H. Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil [J]. *Bioresour Technol*, 2016, **221**(9): 645–655.

[7] Singh R, Krishna B B, Kumar J, *et al*. Opportunities for utilization of non-conventional energy sources for biomass pretreatment[J]. *Bioresour Technol*, 2016, **199**(8): 398–407.

[8] Carvalho J, Mota A, Ribeiro A, *et al*. MOVBIO-mobilization of biomass for energy recovery towards a sustainable development[J]. *Eur J Sustain Develop*, 2018, **7**(4): 483–488.

[9] Priyanto D E, Ueno S, Hashida K, *et al*. Energy-efficient milling method for woody biomass[J]. *Adv Powder Technol*, 2017, **28**(7): 1660–1667.

[10] Zhang J, Kim K H, Choi Y S, *et al*. Comparison of fast pyrolysis behavior of cornstover lignins isolated by different methods[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, **5**(7): 5657–5661.

[11] Lei M, Wu S, Liang J, *et al*. Comprehensive understanding the chemical structure evolution and crucial intermediate radical in situ observation in enzymatic hydrolysis/mild acidolysis lignin pyrolysis[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2019, **138**(1): 249–260.

[12] Supriyanto, Usino D O, Ylitervo P, *et al*. Identifying the primary reactions and products of fast pyrolysis of alkali lignin[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2020, **151**(104): 104917.

[13] Bu Q, Lei H, Qian M, *et al*. A thermal behavior and kinetics study of the catalytic pyrolysis of lignin[J]. *RSC Adv*, 2016, **6**(103): 100700–100707.

[14] Jampa S, Puente-Urbina A, Ma Z, *et al*. Optimization of lignin extraction from pine wood for fast pyrolysis by using a gamma-valerolactone-based binary solvent system[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, **7**(4): 4058–4068.

[15] Huber G W, Iborra S, Corma A, *et al*. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, engineering[J]. *Chem Rev*, 2006, **106**(9): 4044–4098.

[16] Kan T, Strezov V, Evans T J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2016, **57**(185): 1126–1140.

[17] Ansari K B, Gaikar V G. Investigating production of hydrocarbon rich bio-oil from grassy biomass using vacuum pyrolysis coupled with online deoxygenation of volatile products over metallic iron[J]. *Renew Energ*, 2019, **130**(52): 305–318.

[18] Wang C, Hu Y, Chen Q, *et al*. Bio-oil upgrading by reactive distillation using p-toluene sulfonic acid catalyst loaded on biomass activated carbon[J]. *Biomass Bioenergy*, 2013, **56**(26): 405–411.

[19] Mochizuki T, Chen S, Toba M, *et al*. Deoxygenation of guaiacol and woody tar over reduced catalysts[J]. *Appl Catal B*, 2014, **146**(40): 237–243.

[20] Xia Q, Chen Z, Shao Y, *et al*. Direct hydrodeoxygenation of raw woody biomass into liquid alkanes[J]. *Nat Commun*, 2016, **7**(1): 11162.

[21] Lee H, Kim Y, Lee I, *et al*. Recent advances in the catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil[J]. *Korean J Chem Eng*, 2016, **33**(12): 3299–3315.

[22] Shafaghat H, Rezaei P S, Daud W. Catalytic hydrodeoxygenation of simulated phenolic bio-oil to cycloalkanes and aromatic hydrocarbons over bifunctional metal/acid catalysts of Ni/HBeta, Fe/HBeta and NiFe/HBeta[J]. *J Ind Eng Chem*, 2016, **35**(6): 268–276.

[23] Foo G S, Rogers A K, Yung M, *et al*. Steric effect and evolution of surface species in the hydrodeoxygenation of bio-oil model compounds over Pt/HBEA[J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(2): 1292–1307.

[24] Oasmaa A, Czernik S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils-state of the art for the end users[J]. *Energ Fuel*, 1999, **13**(4): 914–921.

[25] Tran N, Uemura Y, Chowdhury S, *et al*. Vapor-phase hydrodeoxygenation of guaiacol on Al-MCM-41 supported Ni and Co catalysts[J]. *Appl Catal A*, 2016, **512**(21): 93–100.

[26] Olcese R N, Bettahar M, Dufour, *et al*. Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO_2 catalyst[J]. *Appl Catal B*, 2012, **115**(5): 63–73.

[27] Olcese R, Bettahar, Malaman B, *et al*. Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over iron-based catalysts. Effect of gases composition, iron load and supports (silica and activated carbon)[J]. *Appl Catal B*, 2013, **129**(43): 528–538.

[28] Sun J, Karim A M, Zhang H, *et al*. Carbon-supported bimetallic Pd–Fe catalysts for vapor-phase hydrodeoxygenation of guaiacol[J]. *J Catal*, 2013, **306**(20): 47–57.

[29] Hensley A J R, Hong Y, Zhang R, *et al*. Enhanced Fe_2O_3 reducibility via surface modification with Pd: Characterizing the synergy within Pd/Fe catalysts for hydrodeoxygenation reactions[J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(10): 3381–3392.

[30] Hong Y, Zhang H, Sun J, *et al*. Synergistic catalysis between Pd and Fe in gas phase hydrodeoxygenation of m-cresol[J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(10): 3335–3345.

[31] Nie L, de Souza P M, Noronha F B, *et al*. Selective conversion of m-cresol to toluene over bimetallic Ni–Fe catalysts[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2014, **388**(29): 47–55.

[32] Sirous-Rezaei P, Jae J, Cho K, *et al*. Insight into the effect of metal and support for mild hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolics to BTX aromatics[J]. *Chem Eng J*, 2019, **377**(58): 120121.

[33] Bi P, Yuan Y, Fan M, *et al*. Production of aromatics through current-enhanced catalytic conversion of bio-oil tar[J]. *Bioresour Technol*, 2013, **136**(100): 222–229.

[34] Ghosh S, Kebaara B W, Atkin A L, *et al*. Regulation of

aromatic alcohol production in candida albicans[J]. *Appl Environ Microbiol*, 2008, **74**(23): 7211–7218.

[35] Graça I, Lopes J M, Cerqueira H S, *et al*. Bio-oils upgrading for second generation biofuels[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, **52**(1): 275–287.

[36] Moon J, Kim E, Lee Y, *et al*. Active sites of Ni_2P/SiO_2 catalyst for hydrodeoxygenation of guaiacol: A joint XAFS and DFT study[J]. *J Catal*, 2014, **311**(23): 144–152.

[37] de Souza P M, Rabelo-Neto R C, Borges L E P, *et al*. Role of keto intermediates in the hydrodeoxygenation of phenol over Pd on oxophilic supports[J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(2): 1318–1329.

[38] Yoosuk B, Tumnantong D, Prasassarakich P. Amorphous unsupported Ni–Mo sulfide prepared by one step hydrothermal method for phenol hydrodeoxygenation[J]. *Fuel*, 2012, **91**(1): 246–252.

[39] Bu Q, Lei H, Zacher A H, *et al*. A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis[J]. *Bioresour Technol*, 2012, **124**(89): 470–477.

[40] Romero Y, Richard F, Brunet S, *et al*. Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism[J]. *Appl Catal B*, 2010, **98**(3/4): 213–223.

[41] Travert A, Nakamura H, van Santen R A, *et al*. Hydrogen activation on mo-based sulfide catalysts, a periodic DFT Study[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**(24): 7084–7095.

[42] Eijsbouts S, Li X, Bergwerff J, *et al*. Nickel sulfide crystals in Ni-Mo and Ni-W catalysts: Eye-catching inactive feature or an active phase in its own right[J]. *Catal Today*, 2017, **292**(28): 38–50.

[43] Olcese R N, Lardier G, Bettahar M, *et al*. Aromatic chemicals by iron-catalyzed hydrotreatment of lignin pyrolysis vapor[J]. *ChemSuschem*, 2013, **6**(8): 1490–1499.

[44] Gutierrez A, Kaila R K, Honkela M L, *et al*. Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts[J]. *Catal Today*, 2009, **147**(3/4): 239–246.

[45] Lin S, Bediako J K, Cho C, *et al*. Selective adsorption of Pd(II) over interfering metal ions (Co(II), Ni(II), Pt(IV)) from acidic aqueous phase by metal-organic frameworks [J]. *Chem Eng J*, 2018, **345**(173): 337–344.

[46] Almeida C, Grosselli M, Gonz á lez P, *et al*. Batch leaching tests of motherboards to assess environmental contamination by bromine, platinum group elements and other selected heavy metals[J]. *Chemosphere*, 2016, **144**(35): 1–6.

[47] Feitosa L F, Berhault G, Laurenti D, *et al*. Effect of the nature of the carbon support on the guaiacol hydrodeoxygenation performance of nickel phosphide: Comparison between carbon nanotubes and a mesoporous carbon support[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, **58**(35): 16164–16181.

[48] Tian L, Yan X, Chen X, *et al*. Electrochemical activity of iron phosphide nanoparticles in hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(8): 5441–5448.

[49] Yang S, Peng L, Oveisi E, *et al*. MOF-derived cobalt phosphide/carbon nanocubes for selective hydrogenation of nitroarenes to anilines[J]. *Chem Eur J*, 2018, **24**(17): 4234–4238.

[50] Martinez U, Komini Babu S, Holby E F, *et al*. Progress in the development of Fe-based PGM-free electrocatalysts for the oxygen reduction[J]. *ADV Mater*, 2018, **31**(31): 1806545.

[51] Wang J, Bai Z. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater[J]. *Chem Eng J*, 2017, **312**(118): 79–98.

[52] Wang H, Nie X, Chen Y, *et al*. Facet effect on CO_2 adsorption, dissociation and hydrogenation over Fe catalysts: Insight from DFT[J]. *J CO_2 Util*, 2018, **26**(3): 160–170.

[53] Du Z, Zhang B, Chen T, *et al*. Conversion of isobutanol to olefins and aromatics over HZSM-5-based catalysts: Tuning of product selectivity[J]. *Energ Fuel*, 2019, **33**(10): 10176–10184.

[54] Hensley A J R, Wang Y, McEwen J, *et al*. Phenol Deoxygenation Mechanisms on Fe(110) and Pd(111)[J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(2): 523–536.

[55] Hensley A J R, Wang Y, McEwen J, *et al*. Mechanistic effects of water on the fe-catalyzed hydrodeoxygenation of phenol. The role of brønsted acid sites[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(3): 2200–2208.

[56] Nelson R C, Baek B, Ruiz P, *et al*. Experimental and theoretical insights into the hydrogen-efficient direct hydrodeoxygenation mechanism of phenol over Ru/TiO_2 [J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(11): 6509–6523.

[57] Nimmanwudipong T, Runnebaum R C, Block D E, *et al*. Catalytic conversion of guaiacol catalyzed by platinum supported on alumina: Reaction network including hydrodeoxygenation reactions[J]. *Energ Fuel*, 2011, **25**(8): 3417–3427.

[58] Zhang J, Fidalgo B, Shen D, *et al*. Mechanism of hydrodeoxygenation (HDO) in anisole decomposition over metal loaded brønsted acid sites: density functional theory (DFT) study[J]. *Mol Catal*, 2018, **454**(15): 30–37.

[59] Gracia J M, Prinsloo F F, Niemantsverdriet J W. Mars-van krevelen-like mechanism of CO hydrogenation on an Iron carbide surface[J]. *Catal Lett*, 2009, **133**(3/4): 257–261.

[60] Kwon E E, Kim Y T, Kim H J, *et al*. Production of high-octane gasoline via hydrodeoxygenation of sorbitol over palladium-based bimetallic catalysts[J]. *J Environ Manage*, 2018, **227**(7): 329–334.

[61] Laban H, Weigert A, Zink J, *et al*. VASP regulates leukocyte infiltration, polarization, and vascular repair after ischemia[J]. *J Cell Biol*, 2018, **217**(4): 1503–1519.

[62] Nakamura T. Quantum density of an inhomogeneous electron gas in the local oscillator approximation[J]. *Prog Theor Phys*, 1987, **77**(6): 1355–1363.

[63] Hedin L, Lundqvist B I. Explicit local exchange-correlation potentials[J]. *J Phys C: Solid State Phys*, 1971, **4**(14): 2064–2082.

[64] Perdew J P, Kurth S, Zupan A, *et al*. Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation[J]. *Phys Rev Lett*, 1999, **82**(25): 5179–5179.

[65] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M, *et al*. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, **77**(18): 3865–3868.

[66] Staroverov V N, Scuseria G E, Perdew J P, *et al*. High-density limit of the Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation and related density functionals [J]. *Phys Rev A*, 2006, **74**(4): 044501.

[67] Henkelman G, Uberuaga B P, J ó nsson H, *et al*. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths[J]. *J Chem Phys*, 2000, **113**(22): 9901–9904.

[68] Henkelman G, Arnaldsson A, J ó nsson H, *et al*. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density[J]. *Comput Mater Sci*, 2006, **36**(3): 354–360.

[69] Mortensen P M, Grunwaldt J, Jensen P A, *et al*. Screening of catalysts for hydrodeoxygenation of phenol as a model compound for bio-oil[J]. *ACS Catal*, 2013, **3**(8): 1774–1785.

A Theoretical Study on Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Pd-Doped Fe Catalyst

ZHANG Ze-shi[1], NIE Xiao-wa[1*], GUO Xin-wen[1], SONG Chun-shan[2]

(*1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, PSU-DUT Joint Center for Energy Research, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Faculty of Science, Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong, Shatian 999077, China*)

Abstract: The adsorption behavior and hydrodeoxygenation (HDO) property of guaiacol on the Fe(211) surface were studied by density functional theory (DFT) calculations. The effect of Pd doping and the participation of H_2O^* on the activity and selectivity of Fe catalyst were further investigated. The calculation results showed that guaiacol adsorbed onto the catalyst surface through benzene ring was energetically more stable than adsorbing through solely the hydroxyl group. This favorable adsorption configuration was beneficial to the activation of benzene ring, $C_{Ar}—OCH_3$ bond and O-CH_3 bond of guaiacol. On Fe(211), catechol formation via demethylation was kinetically more favorable than phenol formation via demethoxylation and anisole formation via dehydroxylation. Pd doping had little effect on the adsorption of guaiacol (<0.05 eV), but it increased the energy barriers of guaiacol hydrodeoxygenation, inhibiting the cleavage of $C_{Ar}—OCH_3$, $O—CH_3$ and $C_{Ar}—OH$ bonds and subsequent hydrogenation to produce phenol, catechol and anisole. On Fe(211), H_2O^* affected the reaction by forming hydrogen bond interaction with -CH_3 group (H-bonding mechanism) to decrease the demethylation and demethoxylation barrier of guaiacol. While on Fe(211)-1Pd, H_2O^* participated in the H-transfer process (H-shuttling mechanism), promoting the demethoxylation and demethylation of guaiacol and enhancing the relative selectivity to phenol product.

Key words: guaiacol; hydrodeoxygenation; aromatics; Pd-doped Fe catalyst; density functional theory; reaction mechanism