

引用格式: 张成, 张晓玉, 唐泽宇, 等. 两相体系中 Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MC 催化苯甲醚加氢脱氧研究[J]. 浙江农林大学学报, 2026, 43(4): 1-11. ZHANG Cheng, ZHANG Xiaoyu, TANG Zeyu, et al. Hydrodeoxygenation of anisole over Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MC catalyst in a biphasic system[J]. Journal of Zhejiang A&F University, 2026, 43(4): 1-11.

## 两相体系中 Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MC 催化苯甲醚加氢脱氧研究

张成, 张晓玉, 唐泽宇, 陈雨, 孙锦盟, 冯华军, 丁养城, 刘文

(浙江农林大学 环境与资源学院/碳中和学院, 浙江 杭州 311300)

**摘要:** 【目的】针对传统单相体系下苯甲醚加氢脱氧反应条件苛刻、选择性调控难的问题, 构建十氢萘/水两相催化体系, 并探究其催化性能。【方法】制备两亲性钨氧化铌-介孔碳 (Ru/xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-yMC, x和y为二者的质量分数, 省略%, x+y=100) 催化剂, 采用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、X 射线衍射 (XRD)、比表面积分析 (BET) 等手段表征其理化性质; 在十氢萘/水两相体系中考察催化剂组成、溶剂比例、反应温度、氢气压力等因素对苯甲醚加氢脱氧性能的影响。【结果】Ru/40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-60MC 催化剂具有最大的比表面积 (366.7 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) 及适宜的亲水亲油平衡。在 200 °C、0.6 MPa 氢气初始压力下反应 6.0 h, 苯甲醚转化率达 62.7%, 苯选择性高达 91.9%; 催化剂循环使用 5 次活性无明显下降。反应活化能为 49.57 kJ·mol<sup>-1</sup>, 远低于碳氧键断裂的预期活化能 (>240 kJ·mol<sup>-1</sup>)。【结论】Ru/40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-60MC 两相催化体系通过 Ru 纳米颗粒的加氢/脱氢功能与 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MC 复合载体的酸性位点及可调润湿性的协同作用, 在温和条件下实现苯甲醚高选择性转化为苯, 这可为农林废弃物中木质素衍生酚类化合物的高值化利用提供了新路径。图 6 表 2 参 41

**关键词:** 苯甲醚; 加氢脱氧; 两相催化; Ru 催化剂; 苯

中图分类号: X712 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2026)04-0001-11

### Hydrodeoxygenation of anisole over Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MC catalyst in a biphasic system

ZHANG Cheng, ZHANG Xiaoyu, TANG Zeyu, CHEN Yu, SUN Jinmeng, FENG Huajun, DING Yangcheng, LIU Wen

(College of Environment and Resources/College of Carbon Neutrality, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China)

**Abstract:** [Objective] To address the harsh conditions and poor selectivity control in conventional monophasic hydrodeoxygenation (HDO) of anisole, a decalin/water biphasic catalytic system was developed and evaluated. [Method] Amphiphilic Ru/xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-yMC (x+y=100) catalysts were synthesized and characterized by SEM, TEM, XRD, BET, and contact angle measurements. The HDO performance of anisole was investigated in a decalin/water biphasic system under various catalyst compositions, solvent ratios, temperatures, and hydrogen pressures. [Result] The Ru/40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-60MC catalyst exhibited the largest specific surface area (366.7 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) and optimal amphiphilicity. Under 200 °C and 0.6 MPa initial H<sub>2</sub> pressure for 6.0 h, anisole conversion reached 62.7% with 91.9% benzene selectivity. The catalyst showed no significant deactivation after five cycles. The apparent activation energy was 49.57 kJ·mol<sup>-1</sup>, much lower than the typical C-O bond dissociation energy (>240 kJ·mol<sup>-1</sup>). [Conclusion] The synergy between Ru nanoparticles and the

收稿日期: 2026-04-15; 修回日期: 2026-05-19

基金项目: 浙江农林大学科研发展基金项目 (W20200023, L20220224)

作者简介: 张成 (ORCID: 0000-0003-0272-9041), 从事农林废弃物资源化利用研究。E-mail: success.zhang@zafu.edu.cn。通信作者: 刘文 (ORCID: 0000-0002-1902-506X), 讲师, 博士, 从事有机废弃物资源化利用研究。E-mail: wenliu@zafu.edu.cn

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MC composite support, along with tunable wettability, enables highly selective HDO of anisole to benzene under mild conditions. This biphasic strategy offers a promising route for upgrading lignin-derived phenolic compounds from agricultural and forestry waste. [Ch, 6 fig. 2 tab. 41 ref.]

**Key words:** anisole; hydrodeoxygenation; biphasic catalysis; Ru catalyst; benzene

热解液化等热化学工艺是实现木质纤维素生物质高值化利用的常用技术路径。在此过程中, 生物质可转化为生物燃料或化学品, 但所得产物含氧量高(30%~50%), 同时存在酸含量高、黏度大、腐蚀性强、化学稳定性差、热值低等缺点, 严重限制了其实际应用<sup>[1-2]</sup>。中国每年产生大量农林废弃物, 如秸秆、稻壳、林业加工剩余物等, 其木质素组分是芳香族化合物的潜在来源, 对开发温和条件下木质素衍生物的选择性脱氧工艺对农林废弃物的资源化利用具有重要意义<sup>[3]</sup>。随着农林废弃物高值化利用研究的深入, 反应条件温和、产物选择性好、热值高且能显著降低含氧量的加氢脱氧技术成为研究热点<sup>[4]</sup>。然而, 农林废弃物复杂的化学结构导致其热解产物包含数百种含氧化合物, 给探究加氢脱氧过程带来极大困难<sup>[5]</sup>。因此, 常选择其中含量较高的酚类及其衍生物作为模型物进行研究。这些酚类化合物是合成苯、甲苯、二甲苯等芳香族化合物的重要平台化合物, 受到研究人员的广泛关注<sup>[6-7]</sup>。

对于含氧酚类化合物, 加氢脱氧工艺的关键在于完全去除含氧官能团而保留苯环, 生成无氧芳烃<sup>[8]</sup>。研究采用木质素结构中含有 C<sub>aromatic</sub>-O 的模型物——苯甲醚作为探针分子, 探究甲氧基官能团的加氢脱氧效果, 该结构特征基本可代表酚类油的特点<sup>[9]</sup>, 因此广泛用于加氢脱氧机理研究。然而, 选择性断裂苯甲醚的 C<sub>aromatic</sub>-O 键而保留芳香环极具挑战<sup>[10]</sup>, 尤其在单相体系下需要苛刻的反应条件, 如高温以促进 C<sub>aromatic</sub>-O 键断裂, 以及高氢气分压以防止催化剂失活和积碳<sup>[11]</sup>。此外, 在苯甲醚的加氢脱氧过程中, C<sub>aromatic</sub>-O 键的氢化断裂与芳香环的加氢是 2 个竞争反应<sup>[12-13]</sup>, 如何调控成为难题。因此, 设计具有独特选择性的新型功能催化剂是解决上述问题的关键。

近年来, 贵金属钌(Ru)与氧化铌(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)酸性载体复合催化剂在促进 C<sub>aromatic</sub>-O 键裂解方面表现出良好优势<sup>[14-15]</sup>。Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 催化剂利用氧化铌的不饱和 NbO<sub>x</sub> 位点(路易斯酸性位点)有效吸附并活化木质素及模型化合物中的 C-O 键, 在温和条件下实现木质素到芳烃的高效转化(芳烃选择性 71%)<sup>[14]</sup>; 进一步研究表明: 层状 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 负载 Ru 催化剂富含不饱和 NbO<sub>x</sub>, 显著提高对甲酚加氢脱氧的活性和甲苯选择性, 甚至对于酶解木质素原料仍可获得 94.8% 的芳烃选择性<sup>[16]</sup>。通过将氧化铌与碳材料复合构建两亲性载体是近年来发展的新策略, ZHANG 等<sup>[17]</sup>将 Ru 负载于 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-介孔碳(MC)复合载体上, 在十氢萘/水两相体系中实现了苯酚高选择性加氢脱氧生成苯, 归因于复合载体的可调润湿性促进了皮克林乳液的形成, 增强了传质传热效率。此外, 诸如原位分离等强化工艺也有望提高选择性。许多研究者尝试将两相反应/分离体系结合以获得高转化率和选择性<sup>[18-19]</sup>。在两相体系中, 有机溶剂可萃取疏水中间体和产物, 显著影响产物分布和选择性。本研究采用两亲性催化剂 Ru/xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-yMC, 在十氢萘/水体系中可将苯甲醚转化为芳烃化合物。反应中间体迅速转移至有机相, 从而有效抑制再聚合等副反应, 提高转化率和选择性。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

苯甲醚、乙酰丙酮钌购于阿达玛斯(中国)试剂有限公司, 氯化铌、果糖、正十二烷、苯、环己烷、环己酮、环己醇、环己烯、二氯甲烷等购于上海阿拉丁试剂有限公司, 十氢萘购于国药集团化学试剂有限公司, Pluronic P123( $M_w=5800$ , EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>)、Pluronic F127( $M_w=12600$ , EO<sub>106</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>106</sub>)购于西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司, 列出的以及其他未列出的试剂均为分析纯, 未进行纯化等进一步处理。

### 1.2 催化剂制备

催化剂制备方法采用文献<sup>[17]</sup>方法: 称取一定量的模板剂 P123 和 F127 溶于去离子水中, 磁力搅拌至完全溶解, 滴加相应质量的果糖溶液, 继续搅拌 30 min, 再加入氯化铌, 常温搅拌 2 h, 得到 C-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 溶胶-凝胶。将所得溶胶-凝胶转移至带聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应釜中, 180 °C 晶化 24 h,

取出冷却至室温，经离心或过滤得到黑色沉淀物，用去离子水洗至中性，于 80 °C 烘箱干燥过夜。将干燥的固体粉末置于管式炉中，在 700 °C、氮气氛围中焙烧 3 h，得到铌碳介孔载体材料，命名为  $x\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}y\text{MC}$ ，其中  $x$  和  $y$  为二者的质量分数 ( $x+y=100$ ，省略 %)。

以乙酰丙酮钌为前驱体，通过浸渍法负载于载体上，然后还原得到零价金属活性相。具体过程：称取 0.020 3 g 乙酰丙酮钌 [Ru 负载量 (质量分数) 为 1%] 于 25 mL 圆底烧瓶中，加入适量甲醇，磁力搅拌至完全溶解；然后加入 0.50 g 载体，室温搅拌浸渍 24 h，移至烘箱 80 °C 烘干过夜；取出平铺坩埚中，放入管式炉，在 200 °C、体积分数为 30% 的氢气 (H<sub>2</sub>)/氩气 (Ar) 气氛中还原 3.0 h，得到新鲜催化剂 Ru/ $x\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}y\text{MC}$ 。

### 1.3 催化剂表征

采用美国 FEI 公司的 Nova NanoSem 450 型扫描电子显微镜 (SEM) 和 Tecnai G2 F20 S-Twin 型场发射透射电子显微镜 (TEM) 观察催化剂微观形貌；TEM 粒径统计时，随机选取不少于 5 个不同视野，测量颗粒数 > 150，采用纳米测量仪软件计算粒径分布；采用德国 Bruker 公司的 D2 PHASER 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测定物相结构，Cu 靶 K $\alpha$  射线，2 $\theta$  扫描范围 10°~90°，步长 0.02°，扫描速率 5°·min<sup>-1</sup>；采用美国 Quantachrome 公司的 Autosorb IQ 吸附仪测定比表面积和孔结构；采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司的 Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 进行红外光谱分析，分辨率为 0.4 cm<sup>-1</sup>，波数范围为 7 800~3 504 cm<sup>-1</sup>；采用美国 PHI 公司的 PHI 5000C&PHI5300 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析表面元素组成及价态，Mg-K $\alpha$  射线，以 C 1s=284.8 eV 为校准基线；采用德国 Dataphysics 公司的 OCA15EC 接触角测量仪测试样品的接触角；采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司的 iCAP 7400 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 分析测试样品的 Ru 的负载量 (%)；通过日本 Nikon 公司的 ECLIPSE Ts2R-FL 型倒置荧光显微镜 (FIM) 进行乳液结构观察分析。

### 1.4 催化剂性能评价

苯甲醚两相加氢脱氧反应在 25 mL 哈氏合金高压反应釜 (上海霍桐实验仪器有限公司) 中进行。具体步骤：称取 0.05 g 苯甲醚加入两相溶剂中，开启磁力搅拌 (600 r·min<sup>-1</sup>)，搅拌 10 min 后密封反应釜，用高纯氢气 (>99.999%) 置换釜内空气 3~5 次，充入设定压力的氢气；启动加热程序至目标温度，反应一定时间后停止加热，将反应釜置于水槽中冷却至室温。打开出气阀用气袋收集气体，打开釜盖收集液体和固体产物，进行定性定量分析。液相产物采用安捷伦 7890A GC-5975C MSD 气质联用仪定性分析，色谱柱为 DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25  $\mu\text{m}$ )；采用岛津 GC2010-Plus 气相色谱仪 (配火焰离子化检测器) 定量分析，色谱柱为 DA-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25  $\mu\text{m}$ ) 毛细管柱。

加氢脱氧反应性能以碳基转化率 ( $C_C$ ) 和碳基选择性 ( $S_C$ ) 评价，每个实验点重复 3 次，取平均值。加氢脱氧产物的物质的量采用内标曲线法定量，内标物为正十二烷<sup>[20-21]</sup>。计算公式如下：

$$C_C = \frac{\text{反应产物的总碳摩尔数}}{\text{初始模型物的碳摩尔数}} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_C = \frac{\text{某一反应产物的碳摩尔数}}{\text{所有反应产物的碳摩尔数}} \times 100\% \quad (2)$$

## 2 结果与分析

### 2.1 催化剂表征分析

2.1.1 形貌与表面结构 如图 1 所示：当载体中 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 质量分数较高时，催化剂外貌结构紧凑、表面光滑，纯 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 尤为明显 (图 1A)，其比表面积较小 (表 1)。随着 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 质量分数降低、碳质量分数升高，催化剂外貌变得蓬松，呈现雪花状 (图 1D~F)，比表面积急剧增大，有利于活性金属 Ru 的分散，增加活性位点数量，从而提高催化脱氧效率，与后续催化性能结果一致。进一步提高碳含量，结构又趋于致密，孔径变小，由介孔向微孔转变 (表 1)。经纳米测量仪软件对多个视野 (总颗粒数 > 150) 进行统计分析 (图 1H)，Ru 金属颗粒粒径主要集中在 2~3 nm，其中最概然粒径为 2.5 nm。高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 进一步观察到清晰的金属晶格条纹 (图 1I)，验证了 Ru 纳米晶的存在；0.205 和 0.234 nm 这

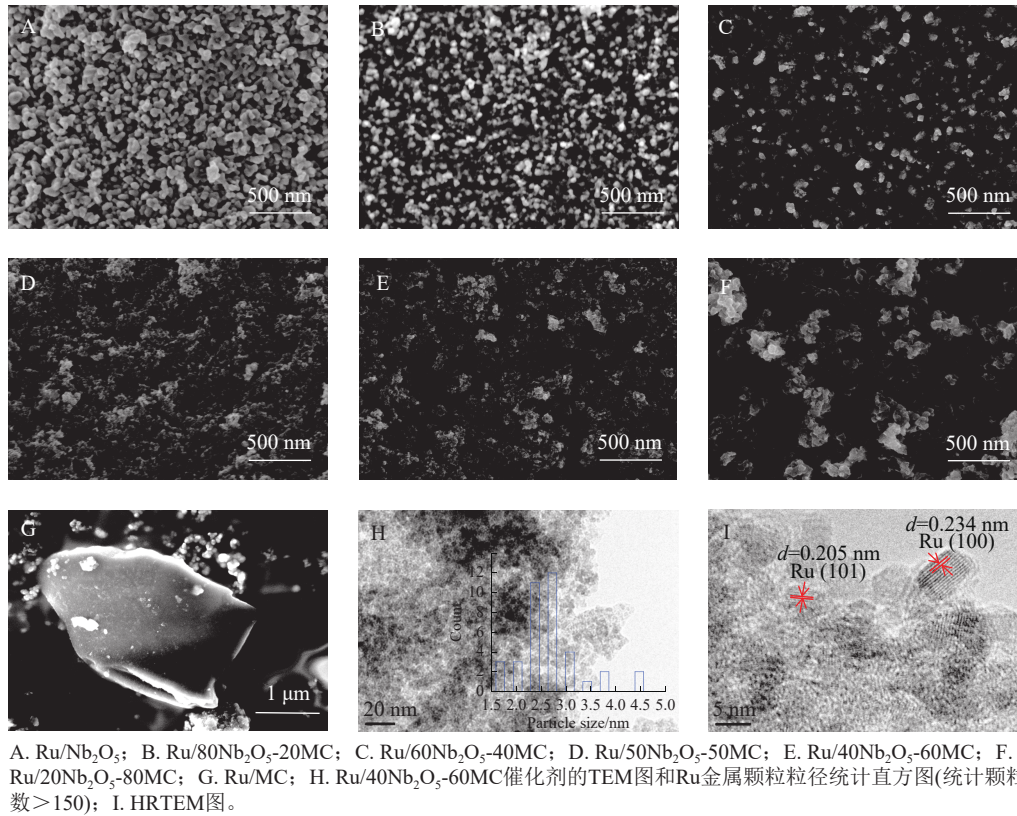


图1 不同催化剂 SEM 和 TEM 图

Figure 1 SEM and TEM images of different catalysts

表1 不同催化剂载体的比表面积、孔容和孔径

Table 1 Specific surface area, pore volume, and pore diameter of different catalyst carriers

催化剂载体	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}}/S_{\text{DFT}}/\%$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_p/\text{nm}$
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29.026	1.678	7.304	0.211	29.07
80Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -20MC	324.361	122.870	58.660	0.260	3.20
60Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -40MC	356.474	200.550	72.175	0.305	3.42
50Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -50MC	361.688	216.580	71.176	0.655	7.24
40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -60MC	366.654	235.370	75.015	1.056	11.52
20Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -80MC	429.066	375.180	91.508	0.825	7.69
MC	521.001	501.080	95.143	0.261	2.01

说明:  $S_{\text{BET}}$  通过 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 方程计算的比表面积;  $S_{\text{micro}}$  通过密度泛函理论 [Density Functional Theory(DFT)] 方法计算出的微孔比表面积;  $S_{\text{micro}}/S_{\text{DFT}}$  微孔比表面积占 DFT 法计算的总比表面积的比例;  $V_{\text{total}}$  通过在相对压力为 0.99 时吸附的氮气量来确定的总孔体积;  $D_p$  根据 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 孔径分布中的最大值计算得出的孔径。

2 种晶格条纹, 经 Gatan Digital Micrograph 软件标定 (由快速傅里叶变换 FFT 确定), 分别对应 Ru 的 (101) 和 (100) 晶面<sup>[22-23]</sup>。

表 1 表明: 随着碳含量的增加, 比表面积逐渐增大, 同时 DFT 法微孔面积 ( $S_{\text{micro}}$ ) 和微孔面积占比 ( $S_{\text{micro}}/S_{\text{DFT}}$ ) 也有类似的变化规律, 其中,  $S_{\text{micro}}/S_{\text{DFT}}$  比值越高说明载体的微孔结构越占主导地位。单一 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 载体主要为介孔结构 ( $D_p=29.07$  nm), 单一碳载体主要为微孔结构 ( $D_p=2.01$  nm), 二者复合载体为微孔-介孔复合结构, 不同比例复合载体的孔结构差异明显。其中, 40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-60MC 载体的孔容 ( $V_{\text{total}}=1.06$  cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>) 和孔径 ( $D_p=11.52$  nm) 均高于其他载体, 说明它具有良好的分散性能。综上, 不同铌碳比例显著影响催化剂形貌, 进而影响催化性能。

2.1.2 物相结构与官能团 不同载体在红外光谱上有明确的特征峰 (图 2A), 3 425 cm<sup>-1</sup> 处较宽较强的吸收峰归属于羟基 (—OH) 伸缩振动, 主要来自碳和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的表面羟基; 2 925 和 2 865 cm<sup>-1</sup> 处归属于甲基

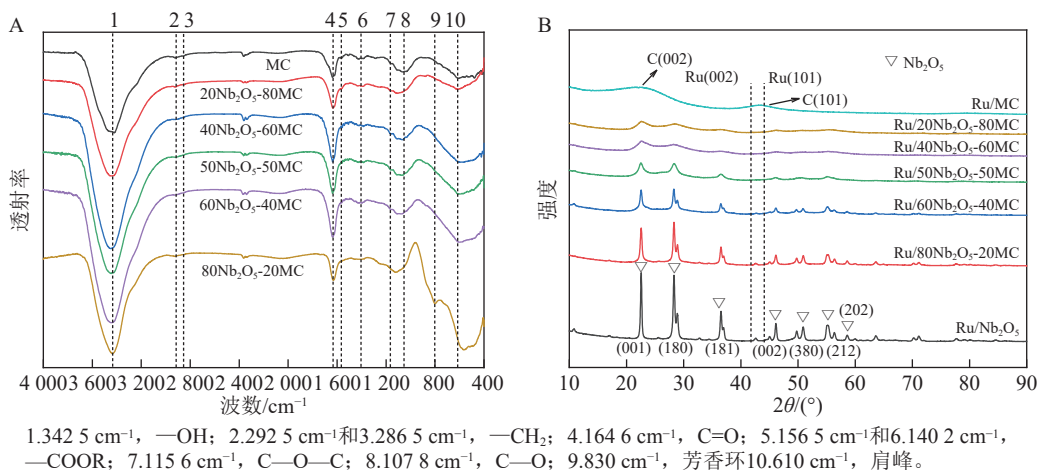


图 2 载体傅里叶变换红外光谱图 (A) 和新鲜催化剂的 XRD 图谱 (B)

Figure 2 Fourier transform infrared spectrum of the carrier (A) and XRD pattern of the fresh catalyst (B)

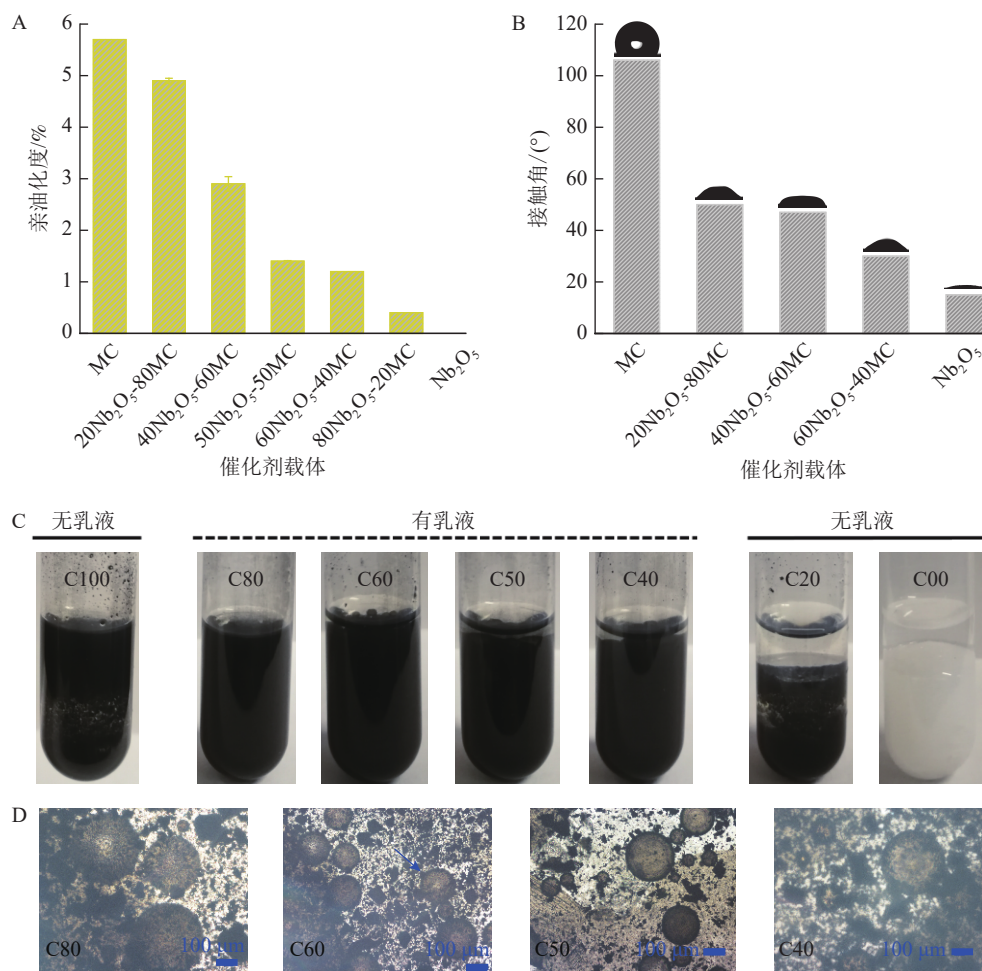
和亚甲基的 C—H 伸缩振动；1 646、1 565 和 1 402 cm<sup>-1</sup> 分别归属于 C=O、—COOR 基团的伸缩振动<sup>[24]</sup>。这些表面官能团赋予载体亲水亲油性能：—OH 和—COOR 为亲水基团，芳香型和脂类基团为亲油基团<sup>[25]</sup>。随碳含量增加，1 646 cm<sup>-1</sup> 处共轭羰基 C=O、酯基峰（亲油）逐渐增强，而 3 425 cm<sup>-1</sup> 处—OH 峰减弱，亲水亲油性能通过接触角和亲油性得到验证（图 3）。新鲜催化剂的 XRD 图谱（图 2B）表明：焙烧温度高于 650 °C 时，Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 形成斜方晶系相，其主要衍射峰可分别指标化为 (001)、(180)、(181)、(002)、(380)、(212) 和 (202) 等，与文献<sup>[26]</sup> 及斜方晶系 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 标准卡片一致，其中，尖锐的衍射峰表明载体具有良好的结晶度。随 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量减少，衍射峰强度减弱。单一碳载体出现 2 个较宽的衍射峰，对应 C(002) 和 C(101)<sup>[27]</sup>。值得注意的是，XRD 图谱中未观测到 Ru 的特征衍射峰。这通常由以下因素导致：Ru 纳米颗粒尺寸较小（低于 XRD 的常规检测下限 3~5 nm）、负载量较低（1.0%，如表 2）及颗粒在载体表面高度分散，三者均会降低 XRD 的检测灵敏度<sup>[28]</sup>。为进一步确认 Ru 的存在形式，采用 HRTEM 对 Ru/40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-60MC 进行观测。粒径统计结果显示（图 1H）：Ru 颗粒主要集中在 2~3 nm；HRTEM（图 1I）清晰观察到归属于 Ru(101) 和 (100) 晶面的晶格条纹（0.205 和 0.234 nm）。因此，结合 XRD 和 HRTEM 可以确认：Ru 以高分散的小纳米颗粒形式负载于载体表面，且未发生明显团聚。

2.1.3 湿润与乳化性能 不同比例复合载体的亲油性如图 3A 所示：单一碳载体的亲油性最高，单一氧化铌载体亲油性几乎为零；复合载体的亲油性随碳含量增加呈递减趋势，表现出不同程度的亲水亲油性能。其中，40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-60MC 的亲水亲油性相对适中，恰好“停留”在油水两相界面，而 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 MC 则分别分散在水相或油相中，不利于两相催化<sup>[29]</sup>。静态接触角结果（图 3B）显示：MC 接触角最大（106°），疏水性强；Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的接触角为 11°，表明其具有良好的亲水性。复合载体接触角随碳含量减少而降低，表明表面亲水基团增多。在油水两相体系中，疏水 MC 与亲水 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 复合后，催化剂的油水润湿性适中（接触角为 30°~90°），能很好地“锚定”在油水界面，从而稳定皮克林乳液<sup>[30]</sup>。不同亲疏水性的反应物和中间体可选择性吸附在复合催化剂的特定区域，从而影响苯甲醚加氢脱氧反应的选择性。

为进一步直观验证催化剂的乳化行为，采用倒置荧光显微镜对反应体系（十氢萘/水体积比 1:1，加入催化剂后搅拌 10 min）进行观测。如图 3C 所示：只有湿润性适中的催化剂（如 Ru/40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-60MC）才能形成稳定的皮克林乳液，乳液液滴尺寸分布在 50~300 μm（图 3D~G）；而单一亲水的 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 或亲油的 MC 催化剂均无法形成稳定乳液，油水两相迅速分层。在 Ru/xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-yMC 系列催化剂中，Ru/40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-60MC 形成的乳液量最多，乳液“紧密”且稳定性最好，其液滴尺寸最小（主要集中在 50~100 μm）。高倍显微镜下可清晰观察到，催化剂固体颗粒分布于油水两相界面（图 3E 中箭头所示），形成固体壳层，这正是皮克林乳液的典型特征<sup>[18]</sup>。以上结果表明，催化剂适宜的润湿性是形成稳定乳液、促进两相界面催化反应的关键。

## 2.2 催化剂性能分析

2.2.1 催化反应性能优化 不同载体催化剂的加氢脱氧反应结果如图 4A 所示：与现有研究<sup>[31-32]</sup> 相比，



C100. Ru/MC; C80. Ru/20Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-80MC; C60. Ru/40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-60MC; C50. Ru/50Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-50MC; C40. Ru/60Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-40MC; C20. Ru/80Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-20MC, C00. Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。

图3 不同载体的亲油性(A)、接触角(B)和新鲜催化剂在十氢萘/水体系成乳情况(C)及乳液显微镜图(D)

Figure 3 Lipophilicity (A), contact angle (B) of different carriers, and emulsification of fresh catalyst in decalin/water system (C), as well as the microscope image of the lotion (D)

本研究两相催化体系的产物较为简单, 主要为苯、环己烷、甲氧基环己烷、环己醇、环己酮和苯酚, 产物分布差异显著, 说明载体对产物选择性影响很大。单一载体(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和MC)催化剂的转化率均低于45%, 目标产物苯的选择性也最低, 分别为32%和20%。主要原因在于单一载体催化剂要么亲水要么亲油, 催化剂在其中一相中聚集, 无法形成稳定乳液, 降低了反应活性和选择性。相反, Ru/xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-yMC催化剂具有亲水亲油性, 能形成稳定乳液并良好分散于油水两相界面, 进而减少传质传热阻力<sup>[33]</sup>, 表现出优异的催化活性。其中, Ru/40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-60MC

催化剂兼具最高的苯甲醚转化率(62.7%)和苯选择性(91.9%)。不同油水比(十氢萘/水)下的苯甲醚加氢脱氧结果如图4B所示。单相体系(纯水或纯十氢萘)中苯的选择性很低: 纯油相体系苯选择性仅2.6%, 主要产物为环己烷; 纯水相体系苯选择性为18.0%。与此形成鲜明对比的是, 两相体系中苯选择性明显提高, 均超过50%。当十氢萘与水的体积比为5:5时, 苯选择性最高(66.3%), 主要原因是溶剂组成直接影响乳液液滴尺寸, 液滴越小越有利于传质传热<sup>[34]</sup>。值得注意的是, 随水含量增加, 苯甲醚转化率升

表2 新鲜及循环5次催化剂的Ru实际负载量

Table 2 Actual Ru loading of fresh catalyst and catalyst after 5 cycles

催化剂	Ru实际负载量/%	循环5次后Ru负载量/%	流失率/%
Ru/MC	0.95		
Ru/20Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -80MC	0.97		
Ru/40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -60MC	1.03	0.98	4.85
Ru/60Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -40MC	1.04		
Ru/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.06		

说明: Ru金属理论负载量为1.00%; 循环后仅测试了最优催化剂Ru/40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-60MC。

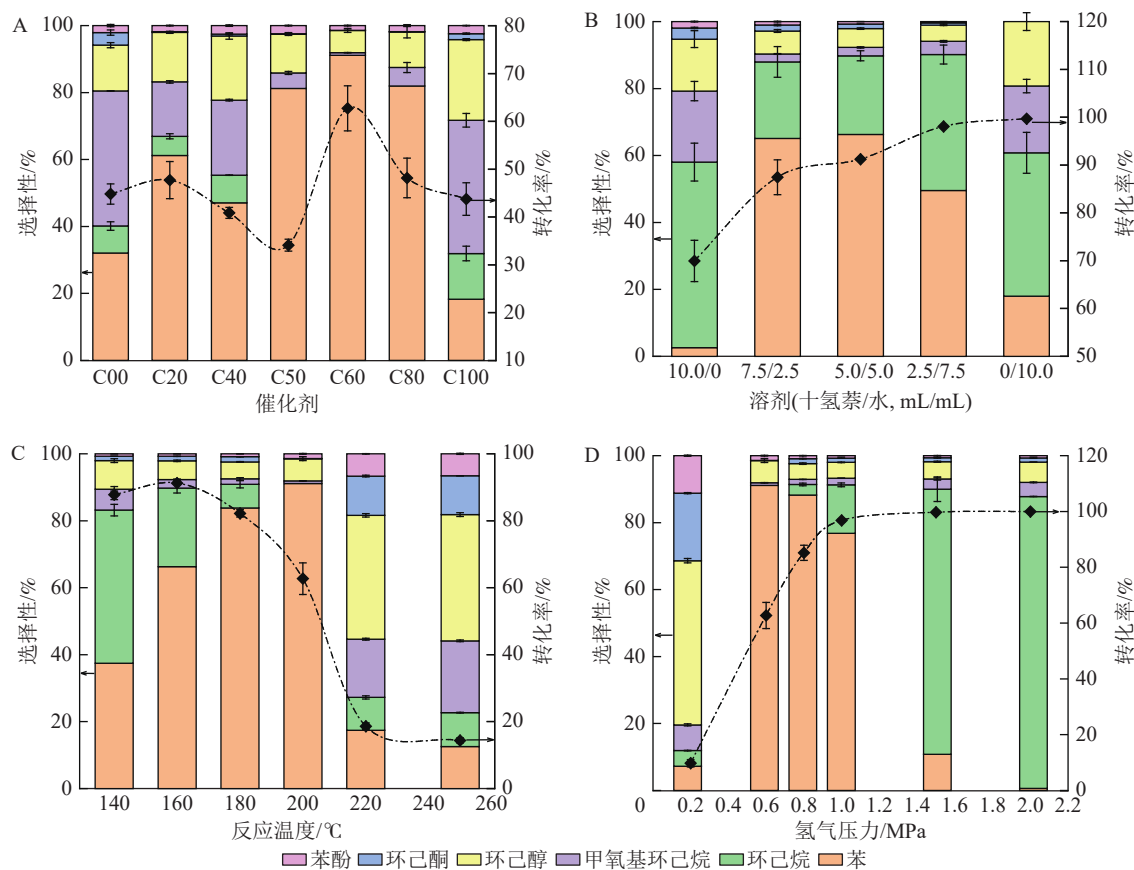


图 4 不同催化剂载体 (A)、溶剂组成 (B) 和反应温度 (C)、氢气压力 (D) 对苯甲醚加氢脱氧反应的影响  
Figure 4 Effects of different catalyst supports (A), solvent compositions (B), reaction temperatures (C), and hydrogen pressures (D) on the hydrodeoxygenation of anisole

高, 环己烷选择性也升高, 而苯选择性先升高后降低。

如图 4C 所示, 随温度升高, 苯甲醚转化率先略有升高后迅速下降, 随后趋于稳定。在低温区 (140~200 °C), 转化率较高 (>60%), 苯选择性随温度升高而升高, 200 °C 时达到峰值 91.9%, 说明在此温度区间升高温度有利于苯甲醚直接断裂 C<sub>aromatic</sub>-O 键生成苯; 在高温区 (200~250 °C), 苯甲醚转化率和苯选择性均低于 20%, 且随温度升高继续降低。该规律与传统单相催化反应相反 (传统单相催化中升高温度通常提高转化率和苯选择性)<sup>[35]</sup>, 且高温会增大操作难度和成本, 体现了两相催化的优势。这主要归因于低温更有利于两相体系形成并稳定乳液, 且苯甲醚加氢脱氧为放热反应<sup>[10]</sup>。氢气初始压力的影响如图 4D 所示。当氢气初始压力为 0.2 MPa 时, 苯甲醚转化率很低 (9.7%); 增大初始压力, 转化率逐渐升高, 1.0 MPa 时转化率达 96.8%; 继续增加压力, 苯甲醚完全转化。然而, 目标产物苯的选择性呈相反趋势: 随氢气初始压力增加, 苯选择性先增加后减少, 直至几乎为零 (0.6%), 即氢气压力对苯选择性存在一个阈值, 超过该阈值苯开始进一步加氢生成环己烷<sup>[8]</sup>。

**2.2.2 反应动力学与循环稳定性** 在 Ru/40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-60MC 催化下, 对苯甲醚两相加氢脱氧的动力学行为进行研究, 反应时间为 0.5~8.0 h, 结果如图 5A 所示。反应 0.5 h 时, 苯甲醚转化率极低 (5.3%); 随反应时间延长, 转化率逐渐增加, 6.0 h 时达到最大值 (48.9%), 之后趋于稳定。产物分布规律显示: 苯酚的选择性与苯甲醚转化率变化趋势基本一致; 苯的生成在前 1.0 h 内增长最快, 之后增长放缓, 4.0 h 后趋于稳定; 其余产物选择性随时间延长缓慢下降。这表明苯甲醚加氢脱氧以 C<sub>aromatic</sub>-O 键直接断裂脱甲氧基为主导反应<sup>[35]</sup>。根据苯甲醚浓度 (x) 随反应时间 (t) 变化情况 (lnx-t 图像), 验证苯甲醚加氢脱氧为一级反应; 通过阿仑尼乌斯方程拟合得到苯甲醚加氢脱氧的表观活化能为 49.57 kJ·mol<sup>-1</sup> (图 5B)。该值低于 LI 等<sup>[36]</sup> 在单相体系中报道的 58.2 kJ·mol<sup>-1</sup>, 与部分两相或水辅助催化体系 (如 Ru/CNT 两相体系, 约 52 kJ·mol<sup>-1</sup><sup>[19]</sup>) 相当。需要指出的是, 该表观活化能并非 C<sub>aromatic</sub>-O 键均裂能 (>240 kJ·mol<sup>-1</sup><sup>[37]</sup>), 而是反映反应物吸附、C-O 键活化、氢解及产物脱附等多步过程的综合能垒。Ru 纳米颗粒与 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 酸性位点的协同作

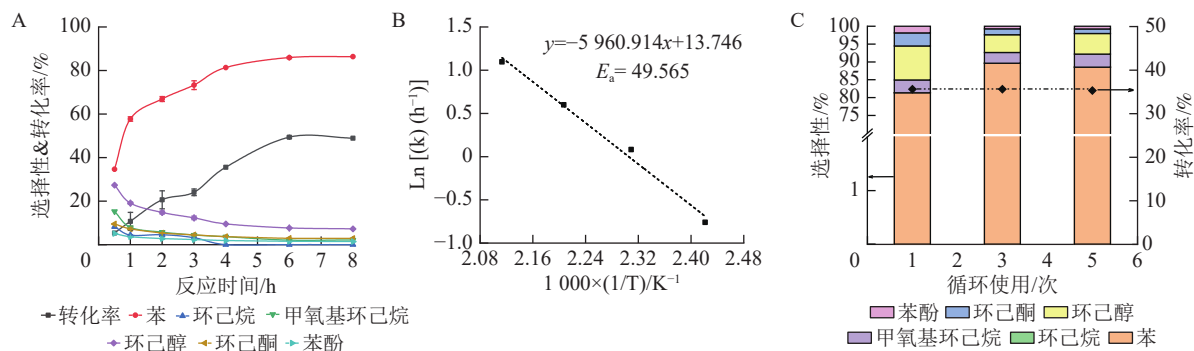


图5 Ru/40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-60MC 催化剂反应动力学 (A 和 B) 及其循环稳定性 (C)

Figure 5 Reaction kinetics (A and B) and cycling stability (C) of Ru/40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-60MC catalyst

用, 结合两相皮克林乳液提供的优异传质界面, 有效降低了整体反应能垒。因此, 该数值处于高效加氢脱氧催化体系的合理范围, 并进一步证实了 Ru/40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-60MC 在两相催化中的高反应活性。

Ru/40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-60MC 对苯甲醚加氢脱氧具有较高的苯选择性, 因此催化剂的稳定性成为关键问题。将催化剂重复使用 5 次 (图 5C), 考察其循环使用性能。结果表明: 循环使用 5 次后, 苯甲醚转化率几乎不下降, 苯选择性仍维持为 80%~90%, 表明 Ru/40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-60MC 在本研究采用的反应条件 (200 °C、6 bar H<sub>2</sub>、*V*(十氢萘)/*V*(水)=5 mL/5 mL、4.0 h·次<sup>-1</sup>) 下具有良好的循环使用性能。为进一步从本质上评估催化剂的稳定性, 采用 ICP-AES 测定了不同催化剂的实际 Ru 负载量及最优催化剂循环前后的 Ru 含量。结果如表 2 所示: 催化剂的实际 Ru 负载量为 0.95%~1.06%, 与理论值 (1.00%) 接近, 表明浸渍法负载效率良好。其中, Ru/40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-60MC 循环 5 次后的 Ru 负载量为 0.98%, 与初始值 (1.03%) 相比, Ru 流失率约为 4.85%。结合反应活性数据 (图 5C) 可知, 即使有少量 Ru 流失, 催化剂仍保持了良好的催化性能, 说明 Ru 在载体上锚定较为牢固, 未发生明显团聚或脱落<sup>[19]</sup>。需要指出的是, 更苛刻条件下的长期稳定性仍需进一步研究, 以全面评估该催化剂的工业应用潜力。

**2.2.3 加氢脱氧反应机理** 基于上述研究, 苯甲醚加氢脱氧的反应路径如图 6 所示。主要包括 3 条路径: 断裂 C<sub>aromatic</sub>-OCH<sub>3</sub> 键生成苯的脱甲氧基路线、断裂 O-CH<sub>3</sub> 键而形成苯酚的脱甲基路线以及芳香环加氢生成甲氧基环己烷的加氢路线<sup>[15,35,38]</sup>。此外, 苯可由苯酚加氢脱氧直接脱氧生成。反应路径的推断基于不同时间节点的产物分布演变 (图 5A)。在反应初期 (0.5 h), 苯酚选择性为 5.1%, 苯选择性为 34.6%; 随着反应进行, 苯酚选择性持续下降至 8.0 h 时的 1.4%, 而苯选择性则稳步上升至 86.4%。苯酚未作为主要中间体积累, 且其生成速率远低于苯的生成速率, 表明苯的主要来源并非苯酚加氢脱氧路

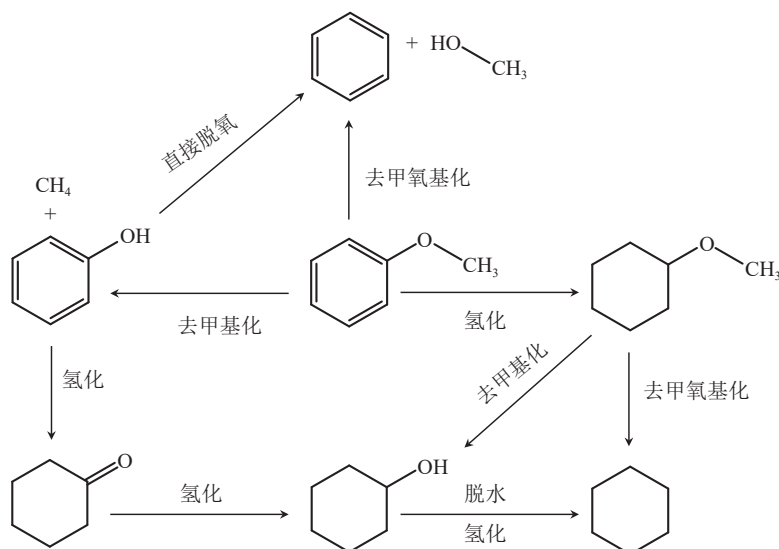


图6 苯甲醚两相催化体系催化加氢脱氧反应路线

Figure 6 Catalytic hydrodeoxygenation reaction route of anisole in a two-phase catalytic system

径, 而是苯甲醚直接断裂 C<sub>aromatic</sub>—OCH<sub>3</sub> 键的脱甲氧基路径。相关文献报道发现苯酚的 C<sub>aromatic</sub>—OH 键解离能约 74 kJ·mol<sup>-1</sup>, 高于苯甲醚的 C<sub>aromatic</sub>—OCH<sub>3</sub> 键解离能<sup>[35, 39]</sup>, 支持上述结论。此外, 甲氧基环己烷和环己醇等加氢产物选择性始终低于 5%, 进一步说明芳香环加氢为次要竞争反应。综上, 不同反应时间下产物选择性的演变规律 (图 5A) 为反应路径提供了直接的动力学证据: 苯选择性的持续增长与苯酚选择性的同步下降且未积累, 说明苯甲醚直接脱甲氧基生成苯为主导路径, 由此构建图 6 所示的可能反应路径网络。

纳米 Ru 和酸性载体共同影响苯甲醚加氢脱氧反应路径<sup>[40]</sup>。为实现芳烃高选择性, 本研究合成的钌碳复合载体 (Ru/40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-60MC) 含有丰富酸性位点 (尤其路易斯酸位点), 比表面积大 (366.7 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>), Ru 金属颗粒尺寸为 2~3 nm, 结合两相催化体系的优势, 使苯选择性超过 80%。基于上述分析, 苯甲醚吸附到催化剂活性位点, 与 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 作用降低 C—O 解离能; 同时氢气吸附到 Ru 纳米颗粒上解离为活性氢 H•; 解离的活性氢与活化的 C—O 键反应, 直接发生氢解脱甲氧基生成苯<sup>[5,41]</sup>。

### 3 结论

在十氢萘/水两相体系中, 采用 Ru/40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-60MC 催化剂实现了苯甲醚高选择性加氢脱氧转化为苯。Ru 纳米颗粒与 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MC 复合载体之间存在协同作用: Ru 促进加氢/脱氢反应, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MC 复合载体的酸性位点吸附含氧化合物并活化 C<sub>aromatic</sub>—O 键, 促进脱水反应。同时, 复合载体的可调润湿性是两相体系中形成皮克林乳液的关键, 乳液提供较大的界面面积, 有效促进传质传热; 两相催化过程中水的存在限制了苯进一步加氢饱和生成环己烷, 从而进一步提高了苯选择性。

两相反应条件 (溶剂组成、氢气压力、反应温度和时间等) 显著影响苯甲醚转化率及产物选择性。在优化条件 (200 °C, 6 bar) 下, Ru/40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-60MC 催化剂可实现苯甲醚完全转化, 苯选择性达 91.9%, 反应条件比传统单相体系 (≥250 °C) 温和。苯甲醚加氢脱氧的活化能为 49.57 kJ·mol<sup>-1</sup>, 远低于碳氧键断裂的活化能 (>240 kJ·mol<sup>-1</sup>), 表明该两相催化体系具有高反应活性。反应机理为: 苯甲醚吸附到催化剂活性位点活化后生成苯基 (Ph•) 中间体, 然后与 Ru 纳米颗粒上解离的活性氢 H•结合生成苯。

综上, Ru/40Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-60MC 两相催化体系对于苯甲醚加氢脱氧转化为苯是行之有效的。与传统单相体系相比, 两相体系在温和条件下可获得高产率苯并降低氢气消耗。后续研究表明, 该两相催化体系有望拓展至木质素衍生酚类化合物向芳香族化合物的转化。结合中国农林废弃物资源丰富的特点, 该两相催化体系有望为木质纤维类农业和林业剩余物的高值化转化提供理论参考。

### 4 参考文献

- [1] TORRES L A Z, WOICIECHOWSKI A L, DE ANDRADE TANOBE V O, *et al.* Lignin as a potential source of high-added value compounds: a review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **263**: 121499. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121499.
- [2] JIANG Lang, LI Xiang, MA Yiqian, *et al.* Oxygen-doped carbon-supported palladium nanoparticles boost the tandem hydrogenation–acetalization–hydrogenolysis of phenols and diphenyl ethers to cyclohexyl ethers[J]. *Nature Communications*, 2025, **16**(1): 4997. DOI: 10.1038/s41467-025-60268-5.
- [3] GOLUBEVA M A, MAXIMOV A L. Transition metal compounds in the hydrodeoxygenation of biomass derivatives[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2025, **210**: 115153. DOI: 10.1016/j.rser.2024.115153.
- [4] STONE M L, WEBBER M S, MOUNFIELD W P, *et al.* Continuous hydrodeoxygenation of lignin to jet-range aromatic hydrocarbons[J]. *Joule*, 2022, **6**(10): 2324–2337. DOI: 10.1016/j.joule.2022.08.005.
- [5] LI Guangyi, WANG Ran, PANG Jifeng, *et al.* Production of renewable hydrocarbon biofuels with lignocellulose and its derivatives over heterogeneous catalysts[J]. *Chemical Reviews*, 2024, **124**(6): 2889–2954. DOI: 10.1021/acs.chemrev.2c00756.
- [6] QIANG Qian, YANG Huamei, SU Wentao, *et al.* Tungsten-based catalysts for lignin conversion: a review[J]. *Catalysis Today*, 2024, **442**: 114913. DOI: 10.1016/j.cattod.2024.114913.
- [7] ZIMMERMAN J B, ANASTAS P T, ERYTHROPEL H C, *et al.* Designing for a green chemistry future[J]. *Science*, 2020, **367**(6476): 397–400. DOI: 10.1126/science.aay3060.

- [8] ZHANG Jianghao, SUN Junming, WANG Yong. Recent advances in the selective catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived oxygenates to arenes[J]. *Green Chemistry*, 2020, **22**(4): 1072–1098. DOI: [10.1039/c9gc02762a](https://doi.org/10.1039/c9gc02762a).
- [9] MISHRA R K, KUMAR D J P, SANKANNAVAR R, *et al.* Hydro-deoxygenation of pyrolytic oil derived from pyrolysis of lignocellulosic biomass: a review[J]. *Fuel*, 2024, **360**: 130473. DOI: [10.1016/j.fuel.2023.130473](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130473).
- [10] WEBBER M S, WATSON J, ZHU Jie, *et al.* Lignin deoxygenation for the production of sustainable aviation fuel blendstocks[J]. *Nature Materials*, 2024, **23**(12): 1622–1638. DOI: [10.1038/s41563-024-02024-6](https://doi.org/10.1038/s41563-024-02024-6).
- [11] NARANOV E, SADOVNIKOV A, ARAPOVA O, *et al.* The in-situ formation of supported hydrous ruthenium oxide in aqueous phase during HDO of lignin-derived fractions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, **334**: 122861. DOI: [10.1016/j.apcatb.2023.122861](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122861).
- [12] WU Gang, ZELENAY P. Activity versus stability of atomically dispersed transition-metal electrocatalysts[J]. *Nature Reviews Materials*, 2024, **9**(9): 643–656. DOI: [10.1038/s41578-024-00703-z](https://doi.org/10.1038/s41578-024-00703-z).
- [13] DUTTA S, SHUMEIKO B, AUBRECHT J, *et al.* Evaluation of anisole hydrodeoxygenation reaction pathways over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2024, **435**: 115553. DOI: [10.1016/j.jcat.2024.115553](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2024.115553).
- [14] SHAO Yi, XIA Qineng, DONG Lin, *et al.* Selective production of arenes via direct lignin upgrading over a niobium-based catalyst[J]. *Nature Communications*, 2017, **8**: 16104. DOI: [10.1038/ncomms16104](https://doi.org/10.1038/ncomms16104).
- [15] YAN Penghui, KENNEDY E M, RABIEE H, *et al.* Recent advances in heterogeneous catalysts for biocrude hydrodeoxygenation[J]. *Green Chemistry*, 2025, **27**(13): 3375–3397. DOI: [10.1039/d4gc05059b](https://doi.org/10.1039/d4gc05059b).
- [16] XIN Yu, DONG Lin, GUO Yong, *et al.* Correlation of the catalytic performance with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> surface properties in the hydrodeoxygenation of lignin model compound[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, **375**: 202–212. DOI: [10.1016/j.jcat.2019.05.007](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.05.007).
- [17] ZHANG Cheng, JIA Chuhua, CAO Yang, *et al.* Water-assisted selective hydrodeoxygenation of phenol to benzene over the Ru composite catalyst in the biphasic process[J]. *Green Chemistry*, 2019, **21**(7): 1668–1679. DOI: [10.1039/c8gc04017f](https://doi.org/10.1039/c8gc04017f).
- [18] CROSSLEY S, FARIA J, SHEN Min, *et al.* Solid nanoparticles that catalyze biofuel upgrade reactions at the water/oil interface[J]. *Science*, 2010, **327**(5961): 68–72. DOI: [10.1126/science.1180769](https://doi.org/10.1126/science.1180769).
- [19] CHEN Mengyuan, HUANG Yaobing, PANG Huan, *et al.* Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols into alkanes over carbon nanotube supported Ru catalysts in biphasic systems[J]. *Green Chemistry*, 2015, **17**(3): 1710–1717. DOI: [10.1039/c4gc01992j](https://doi.org/10.1039/c4gc01992j).
- [20] YANG Shaoqi, LU Xingmei, YAO Haoyu, *et al.* Efficient hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols and dimeric ethers with synergistic [Bmim]PF<sub>6</sub>-Ru/SBA-15 catalysis under acid free conditions[J]. *Green Chemistry*, 2019, **21**(3): 597–605. DOI: [10.1039/c8gc03775b](https://doi.org/10.1039/c8gc03775b).
- [21] ZHAN Jiahui, HU Rui, LUO Xi, *et al.* Highly selective conversion of phenol to cyclohexanol over Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-nC18PA catalysts with increased acidity in a biphasic system under mild conditions[J]. *Green Chemistry*, 2022, **24**(3): 1152–1164. DOI: [10.1039/d1gc04046d](https://doi.org/10.1039/d1gc04046d).
- [22] VICENTE R. C–C bond cleavages of cyclopropenes: operating for selective ring-opening reactions[J]. *Chemical Reviews*, 2021, **121**(1): 162–226. DOI: [10.1021/acs.chemrev.0c00151](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00151).
- [23] ZHAO Yuying, ZHAN Jiahui, HU Rui, *et al.* Water-assisted catalytic transfer hydrogenation of guaiacol to cyclohexanol over Ru/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **485**: 149934. DOI: [10.1016/j.cej.2024.149934](https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149934).
- [24] NAZIR G, REHMAN A, HUSSAIN S, *et al.* Towards a sustainable conversion of biomass/biowaste to porous carbons for CO<sub>2</sub> adsorption: recent advances, current challenges, and future directions[J]. *Green Chemistry*, 2023, **25**(13): 4941–4980. DOI: [10.1039/d3gc00636k](https://doi.org/10.1039/d3gc00636k).
- [25] CHEN Mingming, WANG Chengyang, TOYODA M, *et al.* Amphiphilic carbonaceous materials: preparation methods and applications[J]. *RSC Advances*, 2025, **15**(22): 17049–17079. DOI: [10.1039/d5ra01447f](https://doi.org/10.1039/d5ra01447f).
- [26] SREETHAWONG T, NGAMSINLAPASATHIAN S, LIM S H, *et al.* Investigation of thermal treatment effect on physicochemical and photocatalytic H<sub>2</sub> production properties of mesoporous-assembled Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol-gel method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **215/216**: 322–330. DOI: [10.1016/j.cej.2012.11.023](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.023).
- [27] ZHENG Fengbin, CAO Zhouwen, LIN Tian, *et al.* Nanocavity in hollow sandwiched catalysts as substrate regulator for

- boosting hydrodeoxygenation of biomass-derived carbonyl compounds[J]. *Science Advances*, 2024, **10**(20): eadn9896. DOI: [10.1126/sciadv.adn9896](https://doi.org/10.1126/sciadv.adn9896).
- [28] GAO Meiqi, WANG Lili, YANG Yang, *et al.* Metal and metal oxide supported on ordered mesoporous carbon as heterogeneous catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2023, **13**(7): 4060–4090. DOI: [10.1021/acscatal.2c05894](https://doi.org/10.1021/acscatal.2c05894).
- [29] PERA-TITUS M, LECLERCQ L, CLACENS J M, *et al.* Pickering interfacial catalysis for biphasic systems: From emulsion design to green reactions[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, **54**(7): 2006–2021. DOI: [10.1002/anie.201402069](https://doi.org/10.1002/anie.201402069).
- [30] DU Kuan, LI Hong, JIANG Long, *et al.* Interface enhanced catalytic hydrodeoxygenation of vanillin as a bio-oil model using Ni-based catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **520**: 166037. DOI: [10.1016/j.cej.2025.166037](https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.166037).
- [31] YAN Penghui, KENNEDY E, STOCKENHUBER M. Natural zeolite supported Ni catalysts for hydrodeoxygenation of anisole[J]. *Green Chemistry*, 2021, **23**(13): 4673–4684. DOI: [10.1039/d0gc04377j](https://doi.org/10.1039/d0gc04377j).
- [32] LIU Xuan, SHEN Haifang, LI Hao. Functional catalysts for self-supported hydrodeoxygenation of anisole in water[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, **12**(18): 7158–7169. DOI: [10.1021/acssuschemeng.4c01655](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c01655).
- [33] ZHANG Zaixin, ZHAO Tianyi, LIU Mingjie, *et al.* Superwetting catalysts: principle, design, and synthesis[J]. *Advanced Materials*, 2025, **37**(51): 2506058. DOI: [10.1002/adma.202506058](https://doi.org/10.1002/adma.202506058).
- [34] KIM H, YANG S, LIM Y H, *et al.* Upgrading bio-oil model compound over bifunctional Ru/HZSM-5 catalysts in biphasic system: complete hydrodeoxygenation of vanillin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **423**: 126525. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2021.126525](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126525).
- [35] GHAMPSON I T, PECCHI G, PIERRO J L G, *et al.* Catalytic hydrodeoxygenation of anisole over Re-MoOxTiO<sub>2</sub> and Re-VOxTiO<sub>2</sub> catalysts[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, **208**: 60–74. DOI: [10.1016/j.apcatb.2017.02.047](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.047).
- [36] LI Yunhua, FU Juan, CHEN Binghui. Highly selective hydrodeoxygenation of anisole, phenol and guaiacol to benzene over nickel phosphide[J]. *RSC Advances*, 2017, **7**(25): 15272–15277. DOI: [10.1039/c7ra00989e](https://doi.org/10.1039/c7ra00989e).
- [37] HARTH F M, HOČEVAR B, KOZMELJ T R, *et al.* Selective demethylation reactions of biomass-derived aromatic ether polymers for bio-based lignin chemicals[J]. *Green Chemistry*, 2023, **25**(24): 10117–10143. DOI: [10.1039/d3gc02867d](https://doi.org/10.1039/d3gc02867d).
- [38] PHAN T N, KO C H. Synergistic effects of Ru and Fe on titania-supported catalyst for enhanced anisole hydrodeoxygenation selectivity[J]. *Catalysis Today*, 2018, **303**: 219–226. DOI: [10.1016/j.cattod.2017.08.025](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.025).
- [39] HE Yuanqing, ZENG Xu, LU Zhuoran, *et al.* Aqueous electrocatalytic hydrogenation depolymerization of lignin β-O-4 linkage via selective caryl-O(C) bond cleavage: the regulation of adsorption[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, **146**(46): 32022–32031. DOI: [10.1021/jacs.4c12220](https://doi.org/10.1021/jacs.4c12220).
- [40] WU Xiaoxia, LIU Changjun, WANG Hua, *et al.* Origin of strong metal-support interactions between Pt and anatase TiO<sub>2</sub> facets for hydrodeoxygenation of m-cresol on Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2023, **418**: 203–215. DOI: [10.1016/j.jcat.2023.01.023](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.01.023).
- [41] DAI Qiqi, XU Zechuan, WANG Shibin, *et al.* Fine-tuned charge density of Pt single-atom sites for controllable hydrodeoxygenation of lignin[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2025, **64**(29): e202504347. DOI: [10.1002/anie.202504347](https://doi.org/10.1002/anie.202504347).