



陈善帅, 田柳, 王洪亮, 朱万斌. 木质素催化还原转化制备液体燃料的研究进展[J]. 中国农业大学学报, 2025, 30(02): 16-27.  
CHEN Shanshuai, TIAN Liu, WANG Hongliang, ZHU Wanbin. Research progress on lignin catalytic reductive conversion into liquid fuels[J]. *Journal of China Agricultural University*, 2025, 30(02): 16-27.  
DOI: 10.11841/j.issn.1007-4333.2025.02.02

## 木质素催化还原转化制备液体燃料的研究进展

陈善帅<sup>1,2</sup> 田柳<sup>1,2</sup> 王洪亮<sup>3</sup> 朱万斌<sup>3,4\*</sup>

(1. 海南大学 南繁学院(三亚南繁研究院), 海南 三亚 572025;

2. 海南大学 热带农林学院, 海南 儋州 571737;

3. 中国农业大学 农学院, 北京 100193;

4. 中国农业大学 三亚研究院, 海南 三亚 572025)

**摘要** 为阐明化学反应因素对木质素催化还原转化制备液体燃料的影响机制, 依据 Web of Science 和中国知网数据库, 以“木质素”“加氢脱氧”和“液体燃料”的中英文为关键词, 检索 2008—2024 年发表的相关文献, 将获得的 56 篇文献进行整理和归纳, 总结了木质素高效催化转化制备液体燃料的关键影响因素。结果表明: 1) 木质素是自然界中唯一可大量获取含有苯环的可再生资源, 在制备高附加值液体燃料方面具有巨大潜力, 但木质素化学性质稳定且化学键较难断裂; 木质素在高温、高压和酸性等反应条件下, 反应中间体易发生缩聚反应, 生成更加顽固的大分子聚合物; 木质素降解转化所得产物的组分复杂, 直接利用非常困难。2) 均相催化剂对木质素催化转化具有较好的催化效果, 但其不易回收限制了它的工业化应用。3) 非均相催化剂因其具有易回收、高催化活性及高产物选择性, 被应用于木质素催化还原转化制备液体燃料, 具有较好的优势。4) 其他反应过程因素(如溶剂、木质素结构、木质素的纯度和催化剂的添加量)影响木质素高效催化还原转化制备液体燃料。展望未来, 开发新型的生物质预处理工艺及构建廉价的过渡金属-酸双功能催化剂将是该领域未来的研究重点。

**关键词** 木质素; 液体燃料; 加氢脱氧; 双功能催化剂

中图分类号 S216

文章编号 1007-4333(2025)02-0016-12

文献标志码 A

## Research progress on lignin catalytic reductive conversion into liquid fuels

CHEN Shanshuai<sup>1,2</sup>, TIAN Liu<sup>1,2</sup>, WANG Hongliang<sup>3</sup>, ZHU Wanbin<sup>3,4\*</sup>

(1. School of Breeding and Multiplication (Sanya Institute of Breeding and Multiplication), Hainan University, Sanya 572025, China;

2. College of Tropical Agriculture and Forestry, Hainan University, Danzhou 571737, China;

3. College of Agronomy and Biotechnology, China Agricultural University, Beijing 100193, China;

4. Sanya Institute of China Agricultural University, Sanya 572025, China)

**Abstract** To clarify the effects of chemical reaction factors on the lignin catalytic reductive conversion into liquid fuels, 56 articles published from 2008 to 2024 were retrieved based on Web of Science and China National Knowledge Infrastructure by using both Chinese and English “lignin”, “liquid fuels”, and “hydrodeoxygenation” as keywords. The key factors influencing the efficient catalytic conversion of lignin to liquid fuels are summarized. The results indicate that: 1) Lignin is the only renewable resource containing

收稿日期: 2024-07-26

基金项目: 海南省自然科学基金青年基金(223QN190); “崖州湾”菁英人才科技专项(SCKJ-JYRC-2022-51, SCKJ-JYRC-2023-13)

第一作者: 陈善帅(ORCID: 0009-0000-1432-3941), 讲师, 主要从事有机固体废物资源化利用研究, E-mail: chenss92@hainanu.edu.cn

通讯作者: 朱万斌(ORCID: 0000-0002-3267-964X), 教授, 主要从事生物质催化转化研究, E-mail: Wanbin@cau.edu.cn

benzene rings in nature, it has great potential in the preparation of high value-added liquid fuels. However, there are challenges currently exist in the catalytic conversion of lignin to liquid fuels, such as lignin is chemically stable and hard to be break bonds with complex and heterogeneous intrinsic structure. The intermediate products tend to condense under severe reaction conditions (e. g., high temperature, acidity, and high pressure), resulting in the formation of the recalcitrant macromolecules. The complexities of the obtained products come from the conversion of lignin, and they are difficult to be utilized directly. 2) It is concluded that the homogeneous catalyst has a good catalytic effect on catalytic conversion of lignin, but its difficult in recovery limits its industrial application. 3) The heterogeneous catalyst has a good advantage in the preparation of liquid fuel by catalytic reductive conversion of lignin due to its easy recovery, high catalytic activity, and high product selectivity. 4) The other reaction process factors such as solvent, lignin structure, lignin purity, and the amount of catalyst added affect the efficient catalytic reductive conversion of lignin to prepare liquid fuel. Looking into the future, this study proposes that the development of novel biomass pretreatment processes and the construction of cost-effective transition-metal acid of bifunctional catalysts will be key research priorities in this field.

**Keywords** lignin; liquid fuels; hydrodeoxygenation; bifunctional catalysts

化石能源的不可再生性及其再利用过程中带来的环境污染问题促使科研工作者积极地寻找和开发新的可再生能源<sup>[1]</sup>。可再生能源主要包括风能、水能、潮汐能、太阳能、地热能和生物质能等。其中,生物质能作为唯一可制备高附加值的液体燃料和相应衍生化学品的可再生能源,已成为各国能源、化学、化工、环境和材料等领域的研究热点<sup>[2-3]</sup>。木质纤维素是地球上最丰富的生物质资源,具有主要由纤维素、半纤维素和木质素交联构成,其存量巨大、分布广泛和易于获取等优点<sup>[4]</sup>。然而,当前的基础研究或产业开发都侧重于纤维素和半纤维素的利用,而木质素还未得到有效合理的开发及利用。例如,在制浆造纸过程中,大部分的纤维素和半纤维素可被转化为浆液,而木质素作为副产物,其利用效率低。据报道,我国每年在制浆造纸工业中产生 $\geq 5\,000$ 万t木质素,这些副产物木质素缺乏合理的利用途径,大部分作为一种低级的固体燃料被燃烧<sup>[5]</sup>。因此,合理利用木质素,不仅能充分利用生物质资源、创造经济价值,更能治理环境污染。

木质素是地球上唯一可大量获取含有芳环的可再生资源,具有较高的C/O和能量密度,被认为是生物质中沉睡的巨人,在制备高附加值液体燃料方面具有重大潜力<sup>[6]</sup>。因此,充分的利用木质素结构特性,将其催化转化成高附加值的液体燃料对于缓解当前我国的化石能源短缺是十分有利的<sup>[7]</sup>。目前在木质素的高值化利用方面面临着许多挑战。首先,木质素是由苯丙烷类衍

生物通过C-O键和C-C键连接的一种复杂的三维网状结构分子,它在生物质中起着交联保护作用,化学性质稳定及其化学键较难断裂<sup>[8]</sup>。其次,木质素在高温和酸性反应条件下进行加氢脱氧转化易生成活性中间体,接着发生缩合反应形成更加顽固的大分子<sup>[5]</sup>。针对上述存在的技术难题,国内外已有一些研究者开展了相关的研究,如在木质素降解过程中添加封端剂(甲醛、硼酸和苯酚等),以抑制木质素的解聚中间体进一步发生缩合反应。此外,将木质素侧链 $\alpha$ 和 $\gamma$ 位上的羟基选择性氧化成羰基后,能使得其 $\beta$ -O-4键的键能从68.2~71.8 kcal/mol减少到55.9~57.0 kcal/mol,从而提高木质素解聚产率<sup>[9]</sup>。上述研究在一定程度上提高了木质素降解效率,但需额外的工艺或试剂提高了运行成本。因此,设计和使用高效催化剂是实现木质素催化转化制备液体燃料的关键因素。木质素催化转化涉及多个反应,如氢解、加氢裂化、加氢、脱水、水解和脱羧等反应<sup>[10]</sup>。一系列非均相催化剂,包括金属硫化物、金属磷化物、双金属和金属-酸双功能催化剂已被广泛应用<sup>[11]</sup>。尤其是金属-酸双功能催化剂,其中,金属位点促进 $H_2$ 活化以及加氢、脱氢和氢解反应,而酸性位点催化脱水、水解和裂解反应,金属位点和酸性位点协同促进了木质素催化转化制备液体燃料<sup>[11]</sup>。目前,关于催化剂种类、木质素结构、木质素的纯度和催化剂的添加量等因素对木质素催化还原转化制备液体燃料的影响机制鲜见报道。本研究整理了2008—

2024年关于木质素高效催化还原转化制备液体燃料方面的文献,首先解释了木质素的结构与连接方式,接着总结了均相催化剂、非均相催化剂和其他反应过程因素对木质素催化还原转化的优势及瓶颈问题,最后对当前木质素催化转化制备液体燃料所面临的挑战及未来研究趋势进行了总结与展望,旨在阐明木质素高效催化转化制备液体燃料的关键影响因素,以期对木质素高值化利用提供参考。

## 1 文献来源

以“木质素”“液体燃料”“加氢脱氧”“Lignin”“Liquid fuels”“Hydrodeoxygenation”为关键词检索2008—2024年中国知网和Web of Science数据库有关的中、英文文献报道56篇。

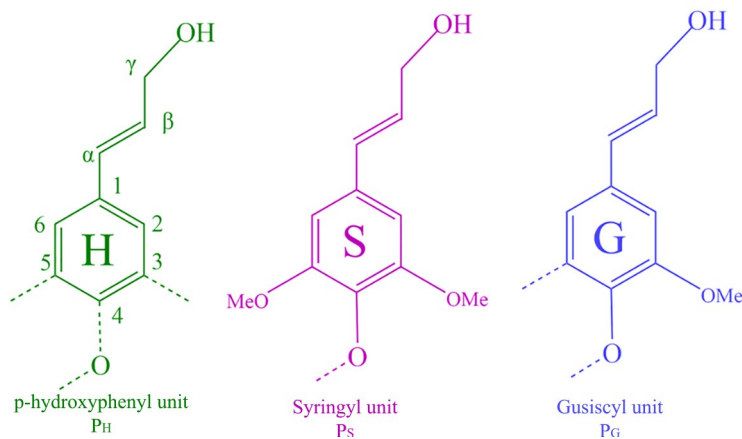


图1 木质素的基本结构单元

Fig. 1 Basic structure of lignin units

## 2.2 木质素的连接方式

木质素结构的主要单元有 $\beta$ -O-4( $\beta$ -芳基醚), $\beta$ - $\beta$ (树脂醇)和T-5(苯基香豆素);其他键的连接方式包括 $\alpha$ -O-4( $m$ -芳基醚)、4-O-5(二芳基醚)、5-5、 $\alpha$ -O- $\gamma$ (脂肪醚)、 $\beta$ -1(螺二烯酮),见图2<sup>[14]</sup>。Wang等<sup>[4]</sup>研究发现, $\beta$ -O-4键是木质素中最常见的连接键,在G型木质素(软木)和SG型木质素(硬木)中, $\beta$ -O-4键的占比分别达到43%和65%;与硬木木质素相比,软木木质素包含更多的抗性键(如 $\beta$ -5-5-5)<sup>[15]</sup>。由于在G型结构单元的木质素的C5位置容易与其他结构单元发生偶联,而在S型结构单元中,由于空间位置的作用,不会发生这种偶联。这些特点导致软木木质素比硬木木质素具

## 2 木质素的结构单元与连接方式

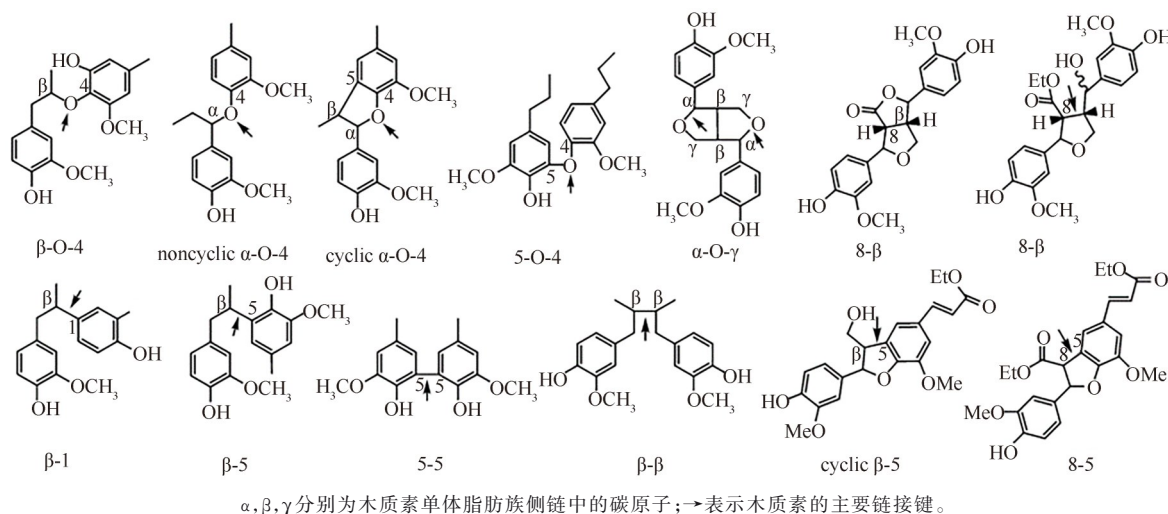
### 2.1 木质素的结构单元

木质素是由苯丙烷类衍生物通过C-O和C-C键连接而成的三维网状结构分子。组成木质素的基本结构单元为3种不同的苯基丙烷单元,即愈创木基丙烷(G型)、紫丁香基丙烷(S型)和对羟基苯基丙烷(H型)(图1)<sup>[12]</sup>。在植物细胞壁中,木质素填充纤维素和半纤维素之间的空间,它的作用类似于将木质纤维素基质固定在一起的树脂<sup>[4]</sup>。木质素与碳水化合物聚合交联在一起,增加整个植物系统的强度和刚度。在不同植物的细胞壁中,木质素的结构单元组成变化较大。例如,在阔叶林木材中,木质素主要由S和G型2种结构单元组合而成;在针叶林木材中,木质素主要由G型结构单元组成;在草本植物中,木质素主要由H、G和S型3种结构单元组成<sup>[13]</sup>。

有更高的凝结度,促使木质素的化学结构更加稳定。

## 3 木质素催化转化制备液体燃料

目前,木质素催化转化的方法丰富多样,包含传统的热解、气化、液相重整、溶剂解、酸解、碱解和醇解等<sup>[16]</sup>。其中,木质素催化还原转化是目前最流行和最有效的木质素增值策略之一,它通常在还原催化剂、氢气和溶剂存在的条件下进行<sup>[17-18]</sup>。木质素催化还原转化工艺涉及多个反应,如氢解、加氢裂化、加氢、脱水、水解、脱羧、异构化和再聚合等反应<sup>[8]</sup>,其目的是将木质素选择性地转化为酚类单体或二聚体,同时生成 $H_2O$ 去除了氧原子,从而达到最小的碳损失。

图2 木质素主要单位之间的典型联系<sup>[14]</sup>Fig. 2 Typical linkages between the primary units of lignin<sup>[14]</sup>

### 3.1 均相催化剂

一般情况下,在木质素催化还原转化过程中通过溶剂解或氢解的协同方式对木质素中的C-O键进行断裂。骆志成<sup>[19]</sup>研究发现,可使用均相催化剂催化木质素和木质素模型二聚体中的C-O和C-C键的断裂。Luo等<sup>[20]</sup>采用H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>作为新型均相催化剂,并与Ru/C催化剂结合作为共催化体系催化木质素酚类解聚中间物加氢脱氧(HDO)转化。在H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>与Ru/C结合作为共催化剂的催化作用下,酚类模型化合物(包括单体和二聚体)催化转化制备环烷烃,产率可接近100%。此外,采用该双功能催化体系对木质素油的HDO转化也具有良好催化效果。在260℃反应条件下,木质素油中烃类的含量从7.9 g/100 g提高到93.1 g/100 g,促进了木质素油的升级,使其能够直接作为燃料被使用。然而,使用均质的布朗斯特酸,易导致设备被腐蚀,且催化剂回收困难。同时,均相催化剂应用于木质素催化解聚存在以下几个缺陷:1)均相催化剂催化木质素转化虽然能获得较好的催化效果,但是木质素降解产物与均相催化剂不易分离,从而增加了运行成本,抑制了其工业化应用;2)由于木质素中含有较多的含氧官能团,它容易影响均相催化剂的配位中心;3)木质素结构的复杂性与均相催化剂的专一性相违背。因此,非均相催化剂适用于木质素催化还原转化。

### 3.2 非均相催化剂

由贵金属(如Ru、Pt、Pd、Re和Rh等)<sup>[21-24]</sup>或过

渡金属<sup>[24-26]</sup>(如Ni、Co、Mo、Cu、Fe和Zn等)合成的非均相催化剂(单金属、双金属和双功能催化剂)在木质素催化还原转化制备高值的液体燃料中均已得到广泛应用。Yan等<sup>[27]</sup>探究了一系列Ru/C、Rh/C、Pd/C和Pt/C催化剂催化桦树来源的木质素转化制备环烷烃。研究表明,在金属催化剂的催化作用下,选择性断裂木质素中的C-O-C键生成酚和甲醇,随后生成的酚类物质被进一步HDO生成饱和的环烷烃,在优化参数条件下,获得约42%的C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub>环烷烃,10%的C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>环烷烃和11%的甲醇。双金属催化剂以及双功能催化剂,因其具有高催化活性及高产物选择性,被广泛的应用于木质素的还原解聚。目前,关于木质素催化转化的研究都倾向于开发催化反应所需的催化剂,以便高效催化木质素制备芳香化合物或燃油组分,这些催化剂具有催化活性高、廉价、稳定和对产品选择性好等特性,同时最大限度地减少H<sub>2</sub>的消耗,从而降低成本。由于双金属催化剂与母体金属相比,双金属催化剂通常表现出更高的催化性能和产品选择性。因此,双金属催化剂在催化木质素转化制备液体燃料方面是非常有应用前景的催化剂。AbuOmar等<sup>[28]</sup>研究发现,将含有β-O-4键的木质素模型物转化为芳香化合物的过程中,与单独使用Pd/C催化剂对比,在Pd/C催化剂中添加Zn<sup>II</sup>展现更高的催化活性。Yan等<sup>[29]</sup>合成了一系列NiM(M=Ru、Rh和Pd)双金属催化剂应用于选择性氢解木质素模型物中的C-O键,在相对低的温度

(100 °C)和低  $H_2$  压力(0.1 MPa)条件下,双金属  $Ni_{85}Ru_{15}$  催化剂氢解  $\beta$ -O-4 连接键中的 C-O 键显示出高的催化性能。Zhang 等<sup>[30]</sup>探究制备了一系列非贵金属双金属催化剂 Ni-Fe/AC 用于木质素的还原解聚。在 225 °C 和 2 MPa  $H_2$  条件下反应 6 h,使用  $Ni_1-Fe_1/AC$  (Ni 和 Fe 的质量比例为 1:1)催化木质素还原解聚过程中芳香化合物的产率可高达 23.2%,其中,主要产物是丙基愈创木酚和丙基紫丁香醇。双功能催化剂,尤其是金属-酸双功能催化剂在木质素催化剂转化中展现出较好的催化效果<sup>[31]</sup>。金属和酸性位点之间的协同作用对木质素 HDO 反应是必不可少的。在金属-酸双功能催化剂中,金属位点促进醚键的断裂,酸性位点促进含氧基团的去除<sup>[31]</sup>。然而,金属和酸性位点之间的平衡关系很难被控制,过强的酸性位点容易引起副反应的产生,生成更多的副产物—焦炭,从而影响催化剂的催化性能及其稳定性。因此,需要将金属位点和酸性位点进行耦合,调控金属和酸性位点之间的关系才能促进其高效催化木质素还原转化,从而获得芳香化合物的高收率。例如,Wang 等<sup>[32]</sup>的研究表明,贵金属催化剂 ( $Ru/\gamma-Al_2O_3$ ) 与酸性沸石 (HY) 结合作为双功能催化剂能高效催化木质素 HDO 转化为液体燃油。目前,常见的金属-酸双功能催化剂是将活性金属负载于酸性载体上,如  $Ru/HZSM-5$ <sup>[33]</sup>、 $Ni/HZSM-5$ <sup>[34]</sup>、 $Pd/HY$ <sup>[35]</sup> 和  $Pt/HY$ <sup>[36]</sup> 双功能催化剂。在这方面,酸性沸石(例如 HZSM-5 和 HY)由于其相对良好的热稳定性和高浓度的酸性位点而被选为活性金属载体。然而,当前制备的金属-酸双功能催化剂大部分是将各类金属简单地负载在固体酸性载体上(如酸性分子筛、酸性金属氧化物等),这些催化剂载体的酸性较强,在高温水热反应条件下容易积碳,从而引起催化活性下降<sup>[5]</sup>。因此,开发新的方法实现精准调控“金属-酸”催化剂催化组分界面间的物化性质(如原子的空间结构、电子结构、酸性位点分布及酸性强度和疏水性等)十分必要。例如,Zhang 等<sup>[37]</sup>研究结果表明,利用某些简单的有机化合物(如膦酸类物质)能够在已负载金属的固体催化剂上(如  $Pt/Al_2O_3$ )通过弱键作用(如氢解等)自组装形成有机单分子层膜,这不但能显著改善固体载体表面的不均一性,而且可以通过改变成膜主体物质及配体来调控载体表面的酸强度、酸总量、酸分布和亲/疏水性质,

实现对双功能催化组分界面间物化性质的精细调控和催化剂活性、稳定性的改进。

### 3.3 其他反应因素对木质素转化制备液体燃料的影响

木质素催化转化制备液体燃料的影响因素较多,除了催化剂的性质外,还应仔细考虑其他各种反应因素对木质素还原转化的影响,尤其是溶剂、木质素结构、木质素的纯度和催化剂的添加量,才能实现选择性的将木质素转化成高附加值的目标产物。Xu 等<sup>[38]</sup>研究结果表明,醇能提供活性氢,促进了木质素的氢解, $H_2$  的存在对木质素的还原转化没有影响,在 Ni/C 催化剂的催化作用下,木质素还原转化可以获得近 50% 的芳香单体收率。AbuOmar 等<sup>[39]</sup>研究结果表明,将类似的催化系统应用扩展到更多反应底物,催化剂的量和底物很大程度上影响木质素还原解聚的产品产率和产物分布。甲醇、乙醇和乙二醇等醇类在反应中起重要作用。该催化体系不需要  $H_2$ ,因为醇溶剂可以在反应过程中提供活性氢。Wang 等<sup>[32]</sup>的研究表明,在木质素的 HDO 过程中增加双功能 ( $Ru/Al_2O_3$  和 HY) 催化剂的用量时,获得脱氧产物的产率会明显的增加。Xiao 等<sup>[40]</sup>系统探究不同木质素结构对木质素还原解聚的影响发现,芳香化合物的产率与木质素的结构特征(包括  $\beta$ -O-4 键和酚羟基的含量)之间存在很强的相关性。使用商业贵金属催化剂催化富含  $\beta$ -O-4 结构的天然木质素时,芳香化合物产率可达 44.1%,而催化低含量  $\beta$ -O-4 键的工业木质素时,芳香化合物的得率则较低。Wang 等<sup>[41]</sup>探究了使用 HY 沸石和  $Ru/Al_2O_3$  的组合作为共催化剂催化 2 种稀酸流预处理软木木质素样品的 HDO 转化,包括预处理固体残留物中的残留木质素和预处理液体中回收的不溶性木质素,这 2 种木质素具有明显不同的物理和化学结构,木质素中的缩合结构和短侧链结构阻碍了木质素的 HDO 转化。此外,大部分用于 HDO 转化的木质素含有糖类、呋喃及其衍生物等杂质,这些杂质会竞争性吸附在催化剂的金属表面,形成类似腐殖质的聚合物,从而阻碍木质素及其降解中间体向催化位点的吸附,进而阻止木质素的氢解和加氢转化<sup>[42]</sup>。因此,开发能够消除杂质对木质素 HDO 转化产生负面影响的催化剂是非常必要的。

#### 4 木质素高值化利用的挑战与应对策略

上述研究都是致力于开发高效催化木质素HDO转化的催化体系,仔细观察这些反应获得的试验结果发现,一些研究的试验结果表明生成的产物是酚类化合物的种类繁多,它们的产率都远远低于理论计算值<sup>[43]</sup>。这一现象可以从木质素的分子结构来理解。在木质素中含量高的二聚体结构单元 $\beta$ -O-4连接键的 $\alpha$ -位置上有1个羟基,在高温或酸性条件下,这个羟基容易发生脱水反应和质子化。发生质子化后的木质素容易与苯环结构单元上的富电子碳发生亲电反应,形成稳定的C-C键连接的木质素(图3)。此外,木质素本身的结构含有羰基,木质素的还原解聚过程中也会产生含有醛基官能团的酚类中间体<sup>[43]</sup>。在一定的酸度、高温或高压的反应条件下,含有羰基结构的木质素和酚类中间物会发生缩醛反应,生成分子量更大的聚合物<sup>[43]</sup>。在木质素的还原解聚过程中,难以避免加热

或者添加含酸性物质的催化剂。因此,这2种副反应也难以避免。这就是用上述方法来还原解聚木质素得到的芳香化合物的收率远远低于理论收率的原因。

目前,可以使用多种策略来克服这个问题,包括以下几个方面:

1)在木质素的还原转化或提取过程中加入捕集剂,如甲醛、硼酸、二醇、苯酚、2-萘酚和对甲酚,以稳定活性物质并减少炭的生成<sup>[43]</sup>。例如,Shuai等<sup>[43]</sup>提出在木质素提取过程中原位保护木质素结构的策略。在酸性条件下从木质纤维素提取木质素的过程中加入甲醛,甲醛与木质素丙基结构单元上的 $\alpha$ 和 $\gamma$ 位羟基发生缩醛化反应形成稳定的木质素结构(图3)。同时,愈创木基结构上的C<sub>3</sub>位也与甲醛发生羟甲基反应。然后,对分离得到的木质素进行还原解聚,在优化参数条件下,芳香化合物的产率可达47%,而对比未加入甲醛处理获得的木质素,芳香化合物的收率仅为7%。

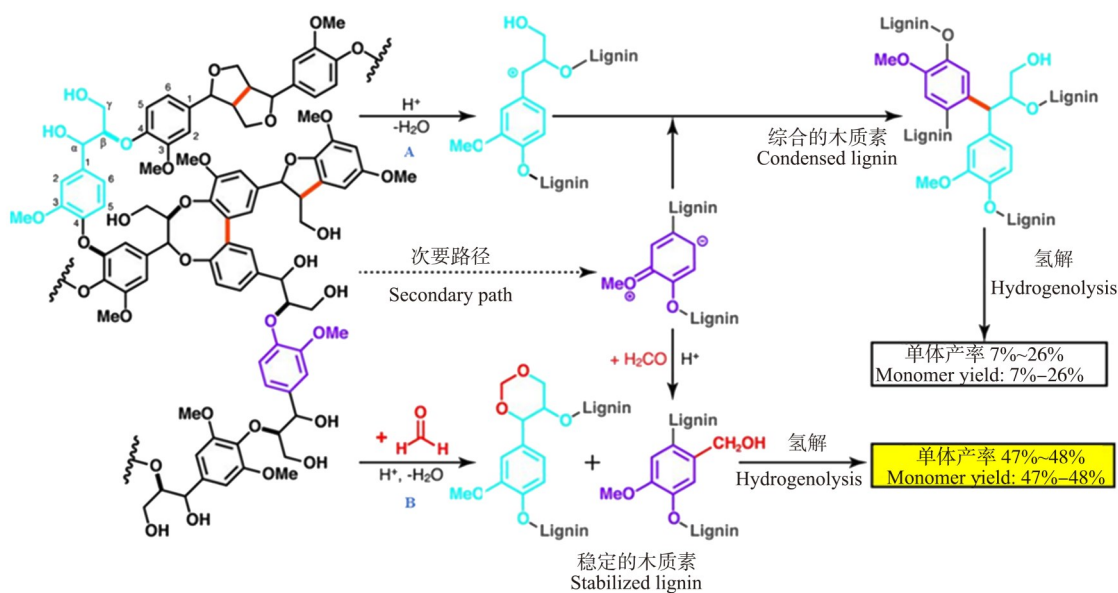


图3 加入甲酸前后的木质素转化流程图<sup>[43]</sup>

Fig. 3 Flow chart of lignin conversion before and after the adding of formic acid<sup>[43]</sup>

2)使用合适的溶剂,如醇类和甲酸,也可以提高木质素解聚产物的收率,减少焦炭的生成,因为这些有机溶剂通常不仅对木质素及其解聚产物有更好的溶解性,而且还可以充当供氢溶剂。Shao等<sup>[44]</sup>报道使用微波辅助对木质素在甲醇/甲酸共溶剂中进行高效解聚,甲酸主要通过酸催化裂解木质素中的C-O或C-C键发挥作用。

在160℃下反应30 min,甲酸与木质素质量比为4:1时,生物油产率最高可达72.0%,芳香化合物的产率为6.7%。在所有的芳香化合物中,2,3-二氢苯并呋喃的产率达到3.0%,香豆酸产率次之,达到1.59%。Han等<sup>[45]</sup>报道使用异丙醇作为供氢溶剂及在Ru/C催化剂催化作用下,木质素衍生物在温和条件下高效裂解芳香醚键,生

成相应的脂肪族烷烃、脂肪族醇和芳香衍生物。已有机理研究表明,该反应主要通过2条路径进行:1)直接裂解芳香醚键生成芳香单体;2)氢化苯环生成环己基苯醚。Limarta等<sup>[46]</sup>的研究发现,在木质素解聚过程中产生的甲醛能与酚类解聚中间体再聚合形成更稳定的大分子聚合物。甲醛可以由木质素侧链的断裂或木质素中的甲氧基通过脱甲氧基作用,随后在金属催化剂的作用下脱氢反应产生<sup>[47]</sup>。Huang等<sup>[48]</sup>研究发现1种环境较友好的方法,直接利用乙醇溶剂作为甲醛封端剂;在金属催化剂的作用下,乙醇脱氢为乙醛,随后可以在碱催化剂(如 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ )的催化作用下与甲醛进行羟醛缩合,形成高级醇。在超临界反应条件下,使用Cu掺杂的Mg-Al混合氧化物催化剂解聚木质素时,获得的芳香化合物的产率 $>34\%$ 。

3)筛选/开发高催化活性的催化剂(例如双功能或双金属催化剂)是另一种广泛尝试的方法之一,在相对温和条件下,特别是在低温下选择性降

解/转化木质素,此外,多相反应系统的使用也有利于木质素单体的生产。Wang等<sup>[49]</sup>报告了1种新型多功能催化剂 $\text{Ru/NbOPO}_4$ ,它实现了木质素单元间C-C和C-O键的高效裂解,一步转化木质素制备芳烃,解聚产率达到 $124\%\sim 153\%$ (基于硝基苯氧化法进行计算),该催化剂在重复循环中还表现出对单环芳烃的高稳定性和高选择性(图4)。Wang等<sup>[50]</sup>报道使用多孔催化剂 $\text{Ru/Nb}_2\text{O}_5$ 催化有机溶剂提取的木质素选择性HDO转化成芳烃,木质素中的 $\text{O}_2$ 完全被脱除,以单体含量为基础,木质素转化为单体C7-C9的产率为 $35.5\%$ ,芳烃选择性为 $71\%$ ;DFT计算证实了 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 载体拥有更高的催化性能。与其他传统氧化物载体相比,反应物在 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 上吸附后,酚类化合物中 $\text{C}_{\text{aromatic}}-\text{OH}$ 键的解离可显著降低,对芳烃的选择性明显增强<sup>[51]</sup>。受到 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 载体对生产芳烃具有高的选择性的启发,出现很多关于以Nb基的催化剂应用于木质素HDO转化或木质素衍生物的HDO反应的研究,并展现出较高的催化性能<sup>[51-54]</sup>。

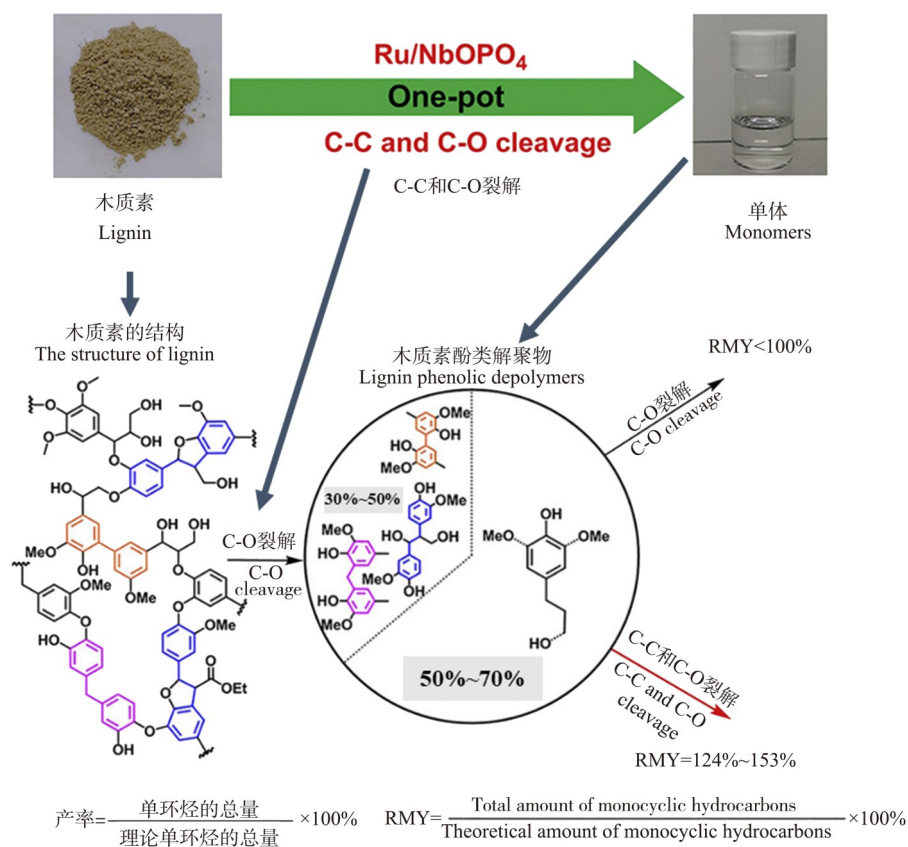
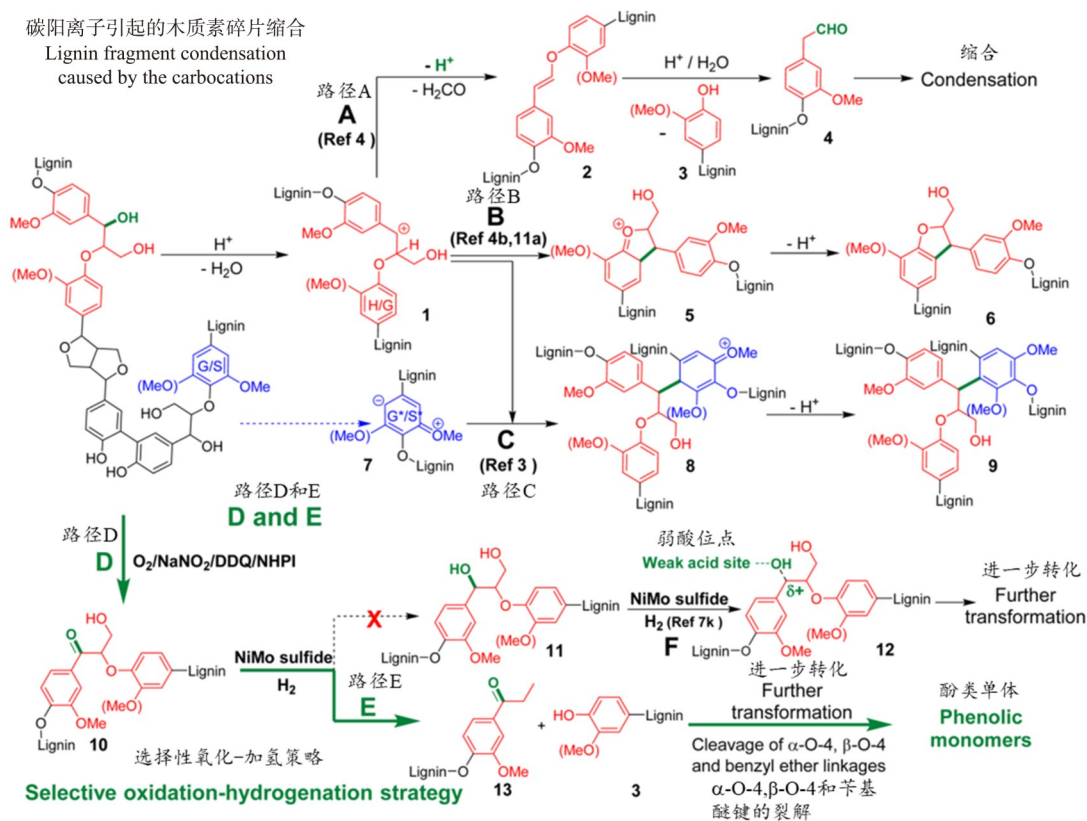


图4  $\text{Ru/NbOPO}_4$ 催化木质素转化制备环烷烃和芳烃<sup>[49]</sup>

Fig. 4  $\text{Ru/NbOPO}_4$  catalyzes the conversion of lignin to produce cycloalkanes and arene<sup>[49]</sup>

4)适当对木质素结构进行修饰以使其朝向有利于木质素转化的方向进行也非常值得关注。在这方面,木质素的 $\beta$ -O-4键中的醇( $C_aH-OH$ )选择性氧化为酮( $C_a=O$ )将明显降低 $\beta$ -O-4键的解离焓,然后木质素在温和条件下转化为高产率的产品<sup>[55]</sup>。木质素的还原转化过程中可能会发生3个主要的缩合过程<sup>[56]</sup>:1) $\beta$ -O-4结构与 $C_aH-OH$ 酸解产生的芳香醛缩合(图5);2) $\beta$ -O-4碳正离子的 $C_a^+$ 攻击相邻的G或H型芳环,并在形成新的C-C键后生成苯并呋喃结构(图5);3)生成的 $\beta$ -O-4碳正离子中间体与另一个G或S型芳环缩合(图5)。根据对这些过程的分析,

$\beta$ -O-4碳正离子的生成是缩合的前提,通常由质子酸催化 $\beta$ -O-4键的 $C_aH-OH$ 生成(图5)。为了减少或避免缩合反应,引导 $\beta$ -O-4碳正离子的转化或避免 $\beta$ -O-4碳正离子的生成都是至关重要的(图5)。Wang等<sup>[56]</sup>探究使用 $O_2/NaNO_2/DDQ/NHPI$ 作为催化体系对木质素进行氧化预处理,第一步将木质素中的 $\beta$ -O-4键中的醇( $C_aH-OH$ )氧化为酮( $C_a=O$ )。在随后的醚( $C_\beta-OPh$ )加氢过程中NiMo硫化物催化剂可以实现选择性加氢裂解醚( $C_\beta-OPh$ ),并获得高产率的芳香化合物。在之前的研究中较少报道 $\alpha$ -O-4键和苄基醚键也可以在氢化过程中转化。



1~13代表木质素解聚的中间体。

1-13 represent the intermediates of lignin depolymerization.

图5 木质素或氧化木质素解聚的流程图<sup>[56]</sup>

Fig. 5 Flow chart of depolymerization of lignin or oxidized lignin<sup>[56]</sup>

## 5 展望

1)虽然木质素在高值化利用方面取得了长足的进步,但高效利用木质素制备高附加值液体燃料仍面临多重挑战。首先,关于木质素结构的研究已有几十年,但天然木质素的结构特性并不完全清

楚,主要是由于木质素分离和分析方法的局限性。木质素的分离纯化方法通常会对木质素大分子基团造成不同程度的结构破坏,一定程度上限制了对木质素天然结构的解析。因此,为了实现木质素的有效利用,理想的木质素分离过程需要在低温条件下进行、可较好地保护木质素本征结构和较少的木

质素结构团聚。传统的造纸和制浆工艺产生的木质素或多或少地含有杂质,这阻碍了木质素的进一步利用。当前的生物精炼工艺通常侧重于碳水化合物的转化,从而对木质素结构的保护较少。已有研究开发了一些旨在分离具有天然结构的木质素的方法<sup>[5]</sup>。其中,球磨后的木质纤维素在二恶烷/水溶剂体系下提取获得的木质素被认为是有代表性的本征木质素结构,但能耗较高,且木质素收率较低(<20%)。纤维素酶水解法是基于球磨木质素提取程序,只是在溶剂提取前加入纤维素酶以去除碳水化合物,尽管木质素产率可能相对较高,但由于碳水化合物污染,提取的木质素纯度较低。杂质(例如碳水化合物及其衍生物)对木质素HDO转化具有显著的负面影响。因此,开发新型的生物质预处理工艺以有效地将木质纤维素生物质分馏为木质素、纤维素和半纤维素,尽量地保护原始木质素的本征结构,将有利于后续的HDO转化。

2)目前的研究均倾向于探究价格比较昂贵的贵金属-酸双功能催化剂,接下来将致力于开发廉价的过渡金属-酸双功能催化剂<sup>[4]</sup>。同时,传统制备的过渡金属-酸双功能催化剂,其在高温水热反应条件下易发生烧结和积碳,进而引起催化剂失活的问题不可忽视。氮掺杂炭载体具有水热稳定性高和抗积碳等优点。首先,杂原子氮的引入可改变炭载体的局域电子密度,进而引起电子在载体与金属纳米颗粒之间的重新分配,即氮掺杂的形式和含量可调控电子转移,从而实现金属纳米颗粒的电子结构调控;其次,氮物种为金属纳米颗粒提供了稳定的锚定位点,从而提高了金属纳米颗粒在载体上的分散性和稳定性。因此,开发廉价易得及水热稳定性高的氮掺杂炭载体是未来研究的热点。

3)关于酚类HDO转化成为环烷烃或芳烃的研究更加倾向于集中在催化剂的结构对反应的影响。水或溶剂的影响机制尚未完全了解。使用合适的溶剂,如醇类和甲酸,也可以提高产品收率并减少炭的形成,因为这些有机溶剂通常不仅对反应底物具有更好的溶解性,而且还可以作为供氢剂。

## 6 结 语

目前,木质素催化还原转化过程中面临着许多挑战,首先来自于木质素复杂、不均一的化学结构,

它在木质纤维素中起着交联保护的作用,化学性质稳定,化学键较难断裂;第二是木质素在高温、高压和酸性等苛刻反应条件下,反应中间体往往含有苯环、碳碳双键、碳氧双键等官能团,容易发生缩聚反应,生成更加顽固的大分子聚合物;第三是木质素降解转化所得产物的组分复杂,直接利用非常困难。为了解决这几方面的问题,开发廉价和高效的多功能催化剂十分必要。其中,金属-酸双功能催化剂用于木质素及其酚类解聚中间物加氢脱氧(HDO)转化具有较好的优势,金属位点促进H<sub>2</sub>活化以及加氢、脱氢和氢解反应,而酸性位点催化脱水,水解和裂解反应,金属和酸性位点的协同作用促进了木质素及其衍生物定向催化转化制备高值的液体燃料。

## 参考文献 References

- [1] Wu X, Li H, Ge F, Xu W L, Lu H L, Zhou M H. N-doped MOF-lignin hybrid catalyst for highly selective hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols [J/OL]. *Chemical Engineering Journal*, (2024-06-09). DOI: 10.1016/j.cej.2024.153009
- [2] Wu X, Li H, Xu W L, Fei G, Zhou M H, Zhao X. Lignin-incorporated Co-MOFs-derived catalysts for selective hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols into cyclohexanols [J/OL]. *Journal of Alloys and Compounds*, (2024-06-29). DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.175353
- [3] Deplazes R, Teles C A, Ciotonea C, Simon P, El Rassi E, Dhainaut J, Marinova M, Canilho N, Richard F, Royer S. SBA-15 supported Ni-Cu catalysts for hydrodeoxygenation of m-cresol to toluene [J/OL]. *ChemSusChem*, (2024-07-14). DOI: 10.1002/cssc.202400685
- [4] Wang H L, Pu Y Q, Ragauskas A, Yang B. From lignin to valuable products-strategies, challenges, and prospects [J/OL]. *Bioresource Technology*, (2018-09-16). DOI: 10.1016/j.biortech.2018.09.072
- [5] Chen S S, Yan P X, Yu X N, Zhu W B, Wang H L. Conversion of lignin to high yields of aromatics over Ru-ZnO/SBA-15 bifunctional catalysts [J/OL]. *Renewable Energy*, (2023-06-13). DOI: 10.1016/j.renene.2023.118919
- [6] Guo H Q, Chen Y, Yang J Y, Wu L Z, Tan L, Yang G H, Tang Y, Tsubaki N, Gu X L. Water treatment induced formation of surface oxide layers of Pd/ $\alpha$ -MoC catalyst to enhance the selective hydrodeoxygenation of vanillin [J/OL]. *Chemical Engineering Journal*, (2024-03-23). DOI: 10.1016/j.cej.2024.152507
- [7] Marlowe J, Deshpande S, Vlachos D G, Abu-Omar M M, Christopher P. Effect of dynamic and preferential decoration of Pt catalyst surfaces by WO<sub>3</sub> on hydrodeoxygenation reactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(20): 13862-13874
- [8] Wang H L, Yang B, Zhang Q, Zhu W B. Catalytic routes for the

- conversion of lignocellulosic biomass to aviation fuel range hydrocarbons [J/OL]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (2019-09-23). DOI:10.1016/j.rser.2019.109612
- [9] Chen S S S, Lu Q Q, Han W Y, Yan P X, Wang H L, Zhu W B. Insights into the oxidation - reduction strategy for lignin conversion to high-value aromatics [J/OL]. *Fuel*, (2020-10-11). DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119333
- [10] Ali H D, Vandevyvere T, Lauwaert J, Kansal S K, Sabbe M K, Saravanamurugan S, Thybaut J W. Enhancing the anisole hydrodeoxygenation activity over Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-x by tuning the oxophilicity of the support[J/OL]. *Catalysis Science & Technology*, 2023, 13(4): 1140-1153
- [11] Chen S, Wang W, Li X, Yan P, Han W, Sheng T, Deng T, Zhu W, Wang H. Regulating the nanoscale intimacy of metal and acidic sites in Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the selective conversions of lignin-derived phenols to jet fuels [J/OL]. *Journal of Energy Chemistry*, (2021-09-06). DOI:10.1016/j.jechem.2021.08.058
- [12] Chio C, Sain M, Qin W S. Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects[J/OL]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, (2019-03-11). DOI:10.1016/j.rser.2019.03.008
- [13] Ragauskas A J, Beckham G T, Biddy M J, Chandra R, Chen F, Davis M F, Davison B H, Dixon R A, Gilna P, Keller M, Langan P, Naskar A K, Saddler J N, Tschaplinski T J, Tuskan G A, Wyman C E. Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery [J/OL]. *Science*, (2014-03-16). DOI:10.1126/science.1246843
- [14] Li C Z, Zhao X C, Wang A Q, Huber G W, Zhang T. Catalytic Transformation of lignin for the production of chemicals and fuels [J]. *Chemical Reviews*, 115(21): 11559-11624
- [15] Rodrigues Pinto P C, Borges da Silva E A, Rodrigues A E. Insights into oxidative conversion of lignin to high-added-value phenolic aldehydes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(2): 741-748
- [16] 毕培燕. 木质素定向合成航空煤油环烷烃和芳烃组分研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015
- Bi P Y. Study on directional synthesis of naphthenic and aromatic components of aviation kerosene from lignin [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2015(in Chinese)
- [17] Ji N, Ri P, Diao X Y, Rong Y, Kim C. Supported transition metal (Mo, W) carbide and nitride catalysts for lignin hydrodeoxygenation: Interplay of supports, structure, and catalysis [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2023, 13(9): 2618-2637
- [18] Xiang Z Y, Wang W C, Zhou F Y, Zhang H K, Wang Y D, Zhu W B, Wang H L. Efficient conversion of lignin-derived phenols to cycloalkanes over bifunctional catalysts with low loading of ruthenium [J/OL]. *Fuel Processing Technology*, (2024-03-14). DOI: 10.1016/j.fuproc.2024.108073
- [19] 骆治成. 催化转化木质素及其模型化合物为芳烃和烷烃[D]. 上海: 华东师范大学, 2018
- Luo Z C, Catalytic conversion of lignin and its model compounds into aromatics and alkanes [D]. Shanghai: East China Normal University, 2018 (in Chinese)
- [20] Luo B W, Li R X, Shu R Y, Wang C, Zhang J T, Chen Y, Research E C. Boric acid as a novel homogeneous catalyst coupled with Ru/C for hydrodeoxygenation of phenolic compounds and raw lignin oil [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(39): 17192-17199
- [21] Ren W Q, Tian J M, Wang Z Q, Zhang M H. Tuning the interface of Ru/TiO<sub>2</sub> with P for enhancing the hydrodeoxygenation of m-cresol [J/OL]. *Catalysis Science & Technology*, 2024, 14(12): 3550-3558
- [22] Luo Z Y, Zhu W C, Miao F T, Zhou J S, Catalytic hydrodeoxygenation of pyrolysis bio-oil to jet fuel: A review [J/OL]. *Frontiers in Energy*, (2024-04-01). DOI:10.1007/s11708-024-0943-7
- [23] Prabhudesai V S, Yerrayya A, Gurralla L, Castaño P, Vinu R. Hydrodeoxygenation of mixtures of biomass-derived model compound oxygenates over Pt/HY catalysts [J/OL]. *Chemical Engineering Science*, (2024-01-20). DOI:10.1016/j.ces.2024.119800
- [24] Xu Y L, Liu Z Y, Liu B, Dong B, Pan Y, Li Y P, Li Y C, Guo H L, Chai Y M, Liu C G. Regulation of surface hydrophobicity and metal dispersion on Pt-based catalyst for the boosted hydrodeoxygenation of guaiacol into bio-hydrocarbons [J/OL]. *Molecular Catalysis*, (2024-12-09). DOI: 10.1016/j.mcat.2023.113761
- [25] Wu F P, Qiu L L, Zhao Y P, Fu Z P, Xiao J, Li J, Liu F J, Liang J, Cao J P. Hydrogen source controlled hydrodeoxygenation of phenolic compounds to cycloalkanes/cycloalkanols over NiFeAlO<sub>x</sub> catalysts [J/OL]. *Fuel Processing Technology*, (2023-10-15). DOI: 10.1016/j.fuproc.2023.107977
- [26] Wang Y J, Wang H, Han J Y, Ge Q F, Zhu X L. Enhancing direct deoxygenation of m-cresol to toluene through inhibiting C-C hydrogenolysis via alloying Ni with Cu [J/OL]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2023, 199: 49-60
- [27] Yan N, Zhao C, Dyson P J, Wang C, Liu L T, Kou Y. Selective degradation of wood lignin over noble-metal catalysts in a two-step process [J]. *ChemSusChem*, 2008, 1(7): 626-629
- [28] Klein I, Marcum C, Kenttämä H, Abu-Omar M M. Mechanistic investigation of the Zn/Pd/C catalyzed cleavage and hydrodeoxygenation of lignin [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(8): 2399-2405
- [29] Zhang J G, Teo J, Chen X, Asakura H, Tanaka T, Teramura K, Yan N. A series of NiM (M=Ru, Rh, and Pd) bimetallic catalysts for effective lignin hydrogenolysis in water [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(5): 1574-1583
- [30] Zhai Y, Li C, Xu G Y, Ma Y F, Liu X H, Zhang Y. Depolymerization of lignin via a non-precious Ni-Fe alloy catalyst supported on activated carbon [J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(8): 1895-1903
- [31] 李天津. 氮掺杂多孔碳负载金属催化剂的制备及其在木质素氢解中的应用 [D]. 广州: 华南理工大学, 2021
- Li T J. Preparation of nitrogen-doped porous carbon supported metal

- catalyst and its application in hydrogenolysis of lignin [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021
- [32] Wang H L, Ruan H, Pei H S, Wang H M, Chen X W, Tucker M P, Cort J R, Yang B. Biomass-derived lignin to jet fuel range hydrocarbons via aqueous phase hydrodeoxygenation[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17 (12): 5131-5135
- [33] Bjeli A, Likozar B, Grile M. Scaling of lignin monomer hydrogenation, hydrodeoxygenation and hydrocracking reaction micro-kinetics over solid metal/acid catalysts to aromatic oligomers [J/OL]. *Chemical Engineering Journal*. (2020-06-06). DOI:10.1016/j.cej.2020.125712
- [34] Liu X D, Jiang Z C, Feng S S, Zhang H, Li J M, Hu C W. Catalytic depolymerization of organosolv lignin to phenolic monomers and low molecular weight oligomers[J]. *Fuel*, 2019, 244: 247-257
- [35] Scalfaderri C A, Warakunwit P, Pasa V, Resasco D E. CO cleavage of diphenyl ether followed by CC coupling reactions over hydrophobized Pd/HY catalysts [J/OL]. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2019-08-14). DOI:10.1016/j.apcatb.2019.118081
- [36] Singh S K, Ekhe J D. Towards effective lignin conversion: HZSM-5 catalyzed one-pot solvolytic depolymerization/hydrodeoxygenation of lignin into value added compounds [J]. *RSC Advances*, 2014, 4 (53): 27971-27978
- [37] Zhang J, Ellis L D, Wang B W, Dzara M J, Sievers C, Pylypenko S, Nikolla E, Medlin J W. Control of interfacial acid - metal catalysis with organic monolayers[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1 (2): 148-155
- [38] Song Q, Wang F, Cai J Y, Zhang Y H, Zhang J J, Yu W Q, Xu J. Lignin depolymerization (LDP) in alcohol over nickel-based catalysts via a fragmentation-hydrogenolysis process [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6 (3): 994-1007
- [39] Klein I., Saha, B, Abu-Omar, M M. Lignin depolymerization over Ni/C catalyst in methanol, a continuation: effect of substrate and catalyst loading[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(6): 3242-3245
- [40] Wang S Z, Li W X, Yang Y Q, Chen X H, Ma J L, Chen C Z, Xiao L P, Sun R C. Unlocking structure-reactivity relationships for catalytic hydrogenolysis of lignin into phenolic monomers [J/OL]. *ChemSusChem*. 2020, 13(17):4548-4556
- [41] Wang H L, Ben H X, Ruan H, Zhang L B, Pu Y Q, Feng M Q, Ragauskas A J, Yang B. Effects of lignin structure on hydrodeoxygenation reactivity of pine wood lignin to valuable chemicals [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5 (2): 1824-1830
- [42] Wang H L, Duan Y H, Zhang Q, Yang B. Effects of sugars, furans, and their derivatives on hydrodeoxygenation of biorefinery lignin-rich wastes to hydrocarbons[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11 (15): 2562-2568
- [43] Shuai L, Amiri M T, Questell-Santiago Y M, Héroguel F, Li Y D, Kim H, Meilan R, Chapple C, Ralph J, Luterbacher J S. Formaldehyde stabilization facilitates lignin monomer production during biomass depolymerization[J]. *Science*, 2016, 354 (6310): 329-333
- [44] Shao L P, Zhang Q L, You T T, Zhang X M, Xu F. Microwave-assisted efficient depolymerization of alkaline lignin in methanol/formic acid media [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 264: 238-243
- [45] Wu H R, Song J L, Xie C, Wu C Y, Chen C J, Han B X. Efficient and mild transfer hydrogenolytic cleavage of aromatic ether bonds in lignin-derived compounds over Ru/C [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6 (3): 2872-2877
- [46] Limarta S O, Kim H Ha J-M, Park Y-K, Jae J. High-quality and phenolic monomer-rich bio-oil production from lignin in supercritical ethanol over synergistic Ru and Mg-Zr-oxide catalysts[J/OL]. *Chemical Engineering Journal* 2020, (2020-4-23). DOI: 10.1016/j.cej.2020.125175
- [47] Deuss P J, Scott M, Tran F, Westwood N J, de Vries J G, Barta K. Aromatic monomers by in situ conversion of reactive intermediates in the acid-catalyzed depolymerization of lignin [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137 (23): 7456-7467
- [48] Huang X M, Korányi T I, Boot M D, Hensen E J M. Ethanol as capping agent and formaldehyde scavenger for efficient depolymerization of lignin to aromatics[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17 (11): 4941-4950
- [49] Dong L, Lin L F, Han X, Si X Q, Liu X H, Guo Y, Lu F, Rudić S, Parker S F, Yang S H, Wang Y Q. Breaking the limit of lignin monomer production via cleavage of interunit carbon-carbon linkages [J]. *Chem*, 2019, 5 (6): 1521-1536
- [50] Shao Y, Xia Q N, Dong L, Liu X H, Han X, Parker S F, Cheng Y Q, Daemen L L, Ramirez-Cuesta A J, Yang S, Wang Y. Selective production of arenes via direct lignin upgrading over a niobium-based catalyst [J/OL]. *Nature Communications* (2017-08-20). DOI: 10.1038/ncomms16104
- [51] Xia Q N, Chen Z J, Shao Y, Gong X Q, Wang H F, Liu X H, Parker S F, Han X, Yang S H, Wang Y Q. Direct hydrodeoxygenation of raw woody biomass into liquid alkanes [J/OL]. *Nature Communications*, (2016-03-01). DOI:10.1038/ncomms11162
- [52] Li L X, Dong L, Liu X H, Guo Y, Wang Y Q. Selective production of ethylbenzene from lignin oil over FeOx modified Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst [J/OL]. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2019-08-29). DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118143
- [53] Jing Y, Guo Y, Xia Q, Liu X, Wang Y. Catalytic production of value-added chemicals and liquid fuels from lignocellulosic biomass[J]. *Chem*, 2019, 5 (10): 2520-2546
- [54] Yu Z Z, Kong W Z, Guo Y P, Liang W, Liang J W, Chen M J, Zhao D X, Ma H Z, Liu X J, Inalegwu Okopi S, Che L, Zhang Q, Sun Z H, Xu F Q. Enhanced reductive catalytic fractionation of lignocellulose using a water-resistant RuNiZnOx/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst with synergistic hydrogen spillover and acidic properties [J/OL]. *Fuel*, (2024-06-26). DOI: 10.1016/j.fuel.2024.132297
- [55] Jiang L, Guo H W, Li C Z, Zhou P, Zhang Z H. Selective cleavage of lignin and lignin model compounds without external hydrogen, catalyzed by heterogeneous nickel catalysts[J]. *Chemical Science*, 2019, 10 (16):

4458-4468. DOI: 10.1039/c9sc00691e

condensation via an oxidation-hydrogenation strategy [J/OL]. *ACS*

[56] Zhang C F, Li H J, Lu J M, Zhang X C, MacArthur K E, Heggen M,

*Catalysis*, 2017, 7 (5): 3419-3429. DOI: 10.1021/acscatal.7b00148

Wang F. Promoting lignin depolymerization and restraining the

责任编辑: 吕晓梅



**第一作者简介:** 陈善帅, 博士, 海南大学南繁学院(三亚南繁研究院)讲师, 主要从事有机固体废弃物资源化利用的研究。主持和参与国家重点研发计划、国家自然科学基金、海南省自然科学基金青年基金、三亚崖州湾科技城菁英人才科技专项等项目。近年来在 *Journal of Energy Chemistry*, *Green Chemistry*, *Renewable Energy*, *Applied Surface Science* 和《中国农业大学学报》等国内外期刊发表论文 20 余篇, 其中, 以第一作者/通讯作者(含共同)发表 SCI 论文 6 篇, 授权 3 项发明专利和 6 项实用新型专利。



**通讯作者简介:** 朱万斌, 博士, 中国农业大学农学院教授, 长期致力于低碳农业生物质资源利用的基础和应用技术研究工作, 自 2003 年起, 参与了国家生物质工程战略发起的研究, 主要参与国家生物质能十二五和十三五发展规划编制。在国内率先提出了生物天然气的概念和技术路线, 发明了固定床厌氧反应器等先进技术; 作为主要技术负责人建成了国内第一个日产万方车用生物天然气工程和第一个生物天然气中试基地。先后承担国家和省部级科研项目 10 余项, 在十一五、十二五期间担任科技支撑计划项目课题副主持和子课题主持。其中以第一作者和通讯作者在国内外期刊 *Green Chemistry*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *Energy Reviews* 等上发表论文 100 多篇, 主持和参编专著 10 余部, 申报专利 10 余项。