



过渡金属硫化物催化木质素定向合成航空煤油范围环烷烃和芳烃

田胜龙¹, 强倩^{1,2}, 杨华美^{1,3}, 仵奎⁴, 王威燕⁴, 纪娜⁵, 李昌志^{1,2*}, 张涛^{1,2}

1. 中国科学院大连化学物理研究所, 催化与新材料研究室, 大连 116023

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 徐州工程学院材料与化学工程学院, 徐州 221018

4. 湘潭大学化工学院, 湘潭 411105

5. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072

*通讯作者, E-mail: licz@dicp.ac.cn

收稿日期: 2024-09-14; 接受日期: 2024-11-28; 网络版发表日期: 2024-12-25

国家重点研发计划(2023YFA1508101), 国家自然科学基金委员会“单原子催化”基础科学中心项目(22388102)和中国博士后科学基金(2024M763203)资助项目

摘要 商业航空燃料需求的持续增长和世界航空领域的低碳革命促使可持续航空燃料的开发迫在眉睫。木质素具有丰富的芳环结构和高能量密度特征, 具有替代化石原料生产航空燃料的潜力, 通过加氢脱氧反应将其转化为航空煤油中环烷烃和芳烃组分有助于提高可持续航空燃料的品质。过渡金属硫化物具有良好的抗硫中毒性能和加氢脱氧活性, 被视为工业木质素及木质素油升级精炼的理想催化剂, 但硫流失、产物污染、水中毒及高温稳定性差等问题限制了其放大应用的潜力。针对这些问题, 本文主要总结了本课题组近期在过渡金属硫化物催化木质素定向合成航空燃油环烷烃和芳烃的研究进展, 从金属掺杂、边缘工程、基面工程和载体协同等方面, 系统地介绍了催化活性、选择性和稳定性的调控策略, 提升了催化剂在木质素加氢脱氧反应中的低温活性、防硫流失、抗水中毒、耐高温等方面的能力。最后, 结合研究现状讨论了木质素制航空燃料的应用难题和解决策略。

关键词 木质素, 过渡金属硫化物, 加氢脱氧, 芳烃, 环烷烃, 调控策略

1 引言

生物质在我国能源转型和“双碳”目标中处于重要地位。木质素是生物质的主要组分之一, 与纤维素和半纤维素通过共价键或非共价键连接, 形成植物细胞壁^[1]。在木质生物质中, 木质素约占总质量的15%~35%, 总能量的40%。不同于线性均聚的纤维素和富

支链化的半纤维素, 木质素是一种具有三维结构的无定形芳香聚合物, 由对香豆醇(*p*-Coumaryl alcohol, H)、松柏醇(Coniferyl alcohol, G)和芥子醇(Sinapyl alcohol, S)三种基本C₉结构单元通过醚键(C–O–C)和碳–碳键(C–C)连接形成复杂的异质结构^[2–6](图1)。因而木质素的转化利用十分困难, 成为制约“生物精炼”经济效益的主要因素之一。随着化石燃料需求的剧增以及

引用格式: Tian S, Qiang Q, Yang H, Wu K, Wang W, Ji N, Li C, Zhang T. Directional synthesis of aromatics and cycloalkanes in aviation kerosene from lignin over transition metal sulfides. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 3–17, doi: 10.1360/SSC-2024-0204

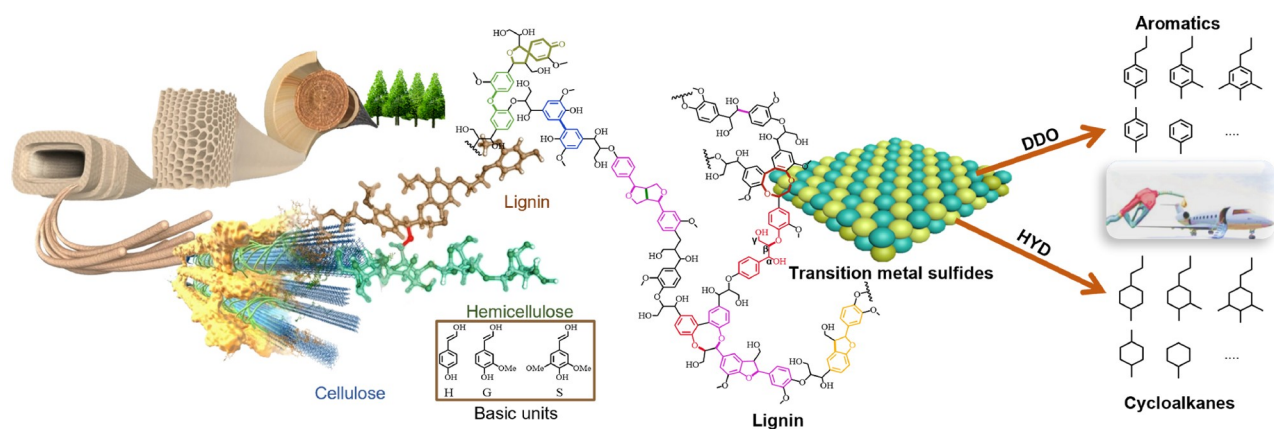


图 1 (网络版彩图)木质素结构示意图及加氢脱氧反应路径

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of lignin structure and hydrodeoxygenation reaction route.

由此导致的能源危机和环境气候变化, 社会发展面临全面绿色转型的紧迫任务. 不同于汽车燃料可用生物乙醇、电池、太阳能、氢能等其他可再生能源替代, 航空运输燃料对低冰点、低黏度、高密度、高热值等的要求使其被替代的灵活性更低^[7]. 2016年, 国际民航组织第39届大会通过了国际航空碳抵消和减排计划(CORSIA), 突破国家边界, 迈出了全球航空业共同减排的第一步. 遵照此决议, 到2035年, 中国国内航空公司碳交易总支出或将高达210亿元人民币. 从生物质出发生产可持续航油是目前能在民航业实现大幅减排从而避免巨额碳税的有效措施之一. 在今年9月18日, 国家发改委和中国民航局在京举行可持续航油应用试点启动仪式; 9月19日起, 国内多家航空公司的航班将正式加注可持续航油, 旨在促进民航业绿色低碳发展.

在生物质中, 以木质素为原料制备可持续航油具有天然优势: (1) 木质素由芳环单元通过C—O、C—C键连接而成, 在生物质中能量密度最高, 是最具有潜力替代化石原料生产高密度多环烷烃的可再生碳资源; (2) 木质素深度加氢脱氧获得单/多环混合烃与高密度航煤成分相似, 无需分离, 可直接与石油基航煤混合使用; (3) 我国工业木质素产量巨大、廉价, 原料成本优势明显.

商业上传统的航空燃油是由正构烷烃(20%质量分数)、异构烷烃(40%质量分数)、环烷烃(20%质量分数)以及芳烃(25%体积分数)组成, 碳数范围约为C9~C16^[8,9]. 其中, 环烷烃比正构烷烃具有更高的热稳定性、能量密度及更短的点火时间^[10~13]. Kurman等^[14]

发现环己烷的点火速度比环戊烷短得多, 并且含有烷基链的环己烷在低温燃烧分解途径中产生多种不饱和烷基自由基和环烯烃, 具有二级点火的能力. 芳烃则在航空燃油的质量和安全性中起着至关重要的作用, 特别是在燃油的防爆等级、润滑性及对油箱密封O形环的弹性膨胀等方面^[15]. 有研究显示, 低分子量烷基苯, 被认为是全合成航空燃油的理想芳香族化合物^[8,16]. 单环芳烃比多环芳烃在热场分布和排放上更具优势^[16,17]. 然而, 目前以生物质组分为原料制备可持续航油的主要技术路线中, 生物质气化-费托合成-加氢提质技术路线^[18]、动植物油脂加氢脱氧-加氢裂化/异构路线^[19~21]、木质纤维素碳水化合物催化转化路线^[22]、生物质低碳醇脱水-低聚-氢化路线^[23]制得的航油大部分属于链烃(直链烷烃或支链烷烃), 环烷烃质量分数通常不超过15%, 并且几乎都不含有芳烃. 为了与现有设备兼容, 可持续航油须与传统燃油混合, 比例不超过50/50, 其中芳烃的体积分数不低于8%^[18,24]. 因此, 将天然具有丰富芳环单元的木质素转化为芳烃和环烷烃燃料, 将弥补现有可持续航油在成分和特性上的关键缺陷.

木质素解聚可以通过热解^[25,26]、气化^[27~29]、氢解^[30~32]、氧化^[33], 以及光/电催化降解^[34~36]、微波辐射降解^[37~39]或酶解^[40,41]等途径实现. 国内外同行围绕木质素的催化解聚开展了大量的研究^[33,42~50], 在本文中不过多赘述. 木质素的解聚产物主要是含氧芳香化合物, 如酚类单体、苯甲醚、寡聚体等, 其O/C和H/C比值分别为0.6~0.71和1.0~1.35, 与石油的O/C比(0~0.03)

和H/C比(1.6 ~ 2.1)有明显差别^[51]. 较高的氧含量导致燃油稳定性差、黏度高, 易在发动机里形成积碳^[52]. 因而, 有必要通过加氢脱氧(hydro-deoxygenation, HDO)反应对木质素油升级提质, 降低O/C比并提高H/C比, 从而使燃料的燃烧热与传统喷气燃料相媲美. 加氢脱氧过程涉及两类平行反应: 直接脱氧(direct deoxygenation, DDO)和氢化脱氧(hydrogenation-deoxygenation, HYD). 在直接脱氧途径中, 通过侧链上C-O键的氢解, 分子的芳香特性得以保留, 获得芳烃作为主要产物. 在氢化脱氧途径中, 苯环首先加氢饱和, 然后侧链上的C-O键被氢解, 主要产物是环己烷、丙基环己烷等环烷烃. 目前开发的用于加氢脱氧反应的催化剂包括贵金属、廉价金属及其氮化物、碳化物、磷化物等. 考虑到工业木质素含有少量的无机杂质, 尤其是造纸工业木质素通常含硫, 具有抗硫中毒性能的催化剂将具有更大的实用价值. 过渡金属硫化物(transition metal sulfides, TMS)具有优异的抗硫性能, 是加氢脱硫和加氢脱氮工业广泛使用的催化剂. 基于加氢脱氧与上述过程的相似性, 近年来过渡金属硫化物逐渐被用于木质素及其衍生物的加氢脱氧反应. 然而, 催化剂的硫流失以及由此导致的产物污染、水中毒及活性不足等问题限制了过渡金属硫化物在工业上的应用.

针对上述问题, 近期围绕用于木质素催化转化制芳烃和环烷烃的过渡金属硫化物催化剂开展了系统的研究工作. 从实际应用角度来看, 催化剂的低温活性对降低反应能耗至关重要, 稳定性和选择性也是决定其工业应用潜力的关键因素. 基于此, 我们重点关注催

化剂的低温活性、高温稳定性和加氢脱氧选择性, 通过基面活化、边缘工程、金属掺杂、载体协同等调控策略, 开发了一系列高效的过渡金属硫化物催化剂, 实现木质素及其衍生物通过涉氢反应定向制备芳烃和环烷烃(图2). 本文综述了上述主要进展, 并对木质素制航空燃料的应用前景和挑战进行了展望.

2 过渡金属硫化物结构特征和催化加氢脱氧反应的作用机制

2.1 过渡金属硫化物的结构特征

过渡金属硫化物含有金属-非金属键(M-S)和具有强共价成分的S-S键, 通常以矿物形式存在于自然界中, 如黄铁矿(FeS_2)或白铁矿(NiS_2)等, 其中金属原子与相邻的硫原子形成八面体形状^[53,54]. 根据它们的晶体结构, 过渡金属硫化物主要分为两类, 层状的 MS_2 和非层状的 M_xS_y . IV~VII族过渡金属硫化物(M = W、Mo、V、Zr、Sn等)通常呈层状结晶, 类似石墨(图3a~d). 然而, 某些VIII族过渡金属(Fe、Co、Ni等)的硫化物是非层状结构(图3e, f). 每0.6~0.7 nm厚的 MS_2 堆叠层由一个金属原子六边形晶格夹在两个S原子层之间. 尽管原子之间的层内共价键很强, 但由于相对较弱的面外范德华力将它们结合在一起, 这些层将会垂直堆叠而使得过渡金属硫化物形成两个独立的取向基面(basal plane)和边缘平面(edge plane)^[53,55,56]. 过渡金属硫化物不同平面位点在催化反应中的活性存在显著差异. VI族过渡金属硫化物的催化活性通常归功于Edge

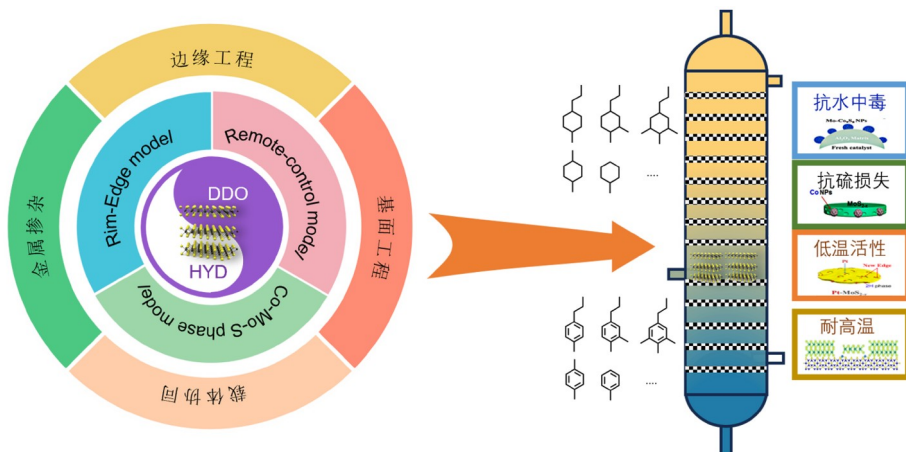


图2 (网络版彩图)过渡金属硫化物催化活性的调控策略

Figure 2 (Color online) Regulatory strategies for catalytic activity of transition metal sulfides.

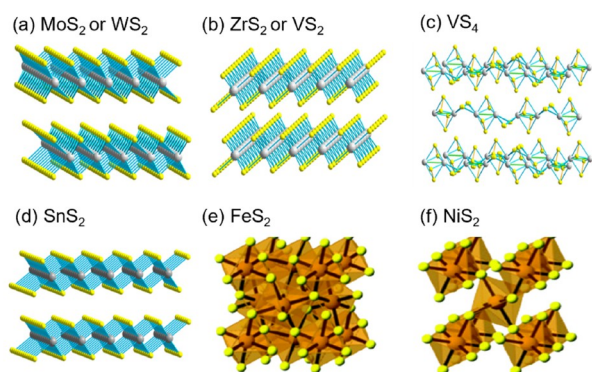


图3 (网络版彩图)部分过渡金属硫化物的三维结构示意图^[54,61]. (a~d) 层状结构; (e, f) 非层状结构

Figure 3 (Color online) Three-dimensional structure of some transition metal sulfides ^[54,61]. (a~d) Layered structure; (e, f) non-layered structure.

位点, 而配位饱和的基面(Basal面)被认为是惰性的^[57,58]. 但V族过渡金属硫化物如NbS₂和TaS₂的活性位点可同时位于Edge和Basal平面上^[59,60]. 此外, 非层状的M_xS_y由于过渡金属d轨道上电子结构的多样性而表现出不同的催化活性. 尤其是过渡金属和硫原子之间复杂的配位环境导致x和y值的化学计量数不同, 形成迥异的活性物种, 如NiS、NiS₂、Ni₃S₂、Ni₃S₄、Ni₇S₆、Ni₉S₈等. 总的来说, 虽然非层状M_xS_y和层状MS₂的催化特性因其晶体结构和成分而不同, 但提高催化性能的基本策略是增加活性位点的数量, 以及提高活

性位点的本征活性. 这些可以通过金属掺杂、边缘工程和基面工程、载体、添加剂和活化参数的调控来实现.

2.2 过渡金属硫化物催化加氢脱氧反应的作用机制

层状的MoS₂和WS₂是目前在木质素加氢脱氧反应中被报道最多的过渡金属硫化物催化剂. 以MoS₂为例(图4a), 层状MoS₂的取向平面主要是惰性的基面, 而Edge面的大小决定了边缘活性位点的多少, 堆叠层数则是增加Edge平面的重要因素. 为此, Daage等^[62]提出Rim-edge模型(图4b)来描述MoS₂堆叠层数对反应活性的影响, 其最初是为了阐明二苯并噻吩的加氢脱硫机制. 该模型将层状MoS₂描绘成三明治结构, 顶层Basal面边缘的Rim位点具有更高的配位不饱和度, 通过 π 键的 η_6 平面吸附苯环而促进苯环加氢, 中间的Edge位点由于空间位阻无法吸附苯环, 只能作为氢解中心. 同样, 该模型也适用于MoS₂催化木质素加氢脱氧反应. 高堆积度的MoS₂中丰富的Edge位点会主导直接脱氧路径获得芳烃产物, 低堆积度下则更有利于氢化脱氧路径^[63]. 然而, 这一模型并不能完全解释所有实验现象, 尤其是堆积层数较低的情况下基面金属原子和硫空位可能参与催化过程^[64].

工业上的过渡金属硫化物催化剂通常是Ni或Co

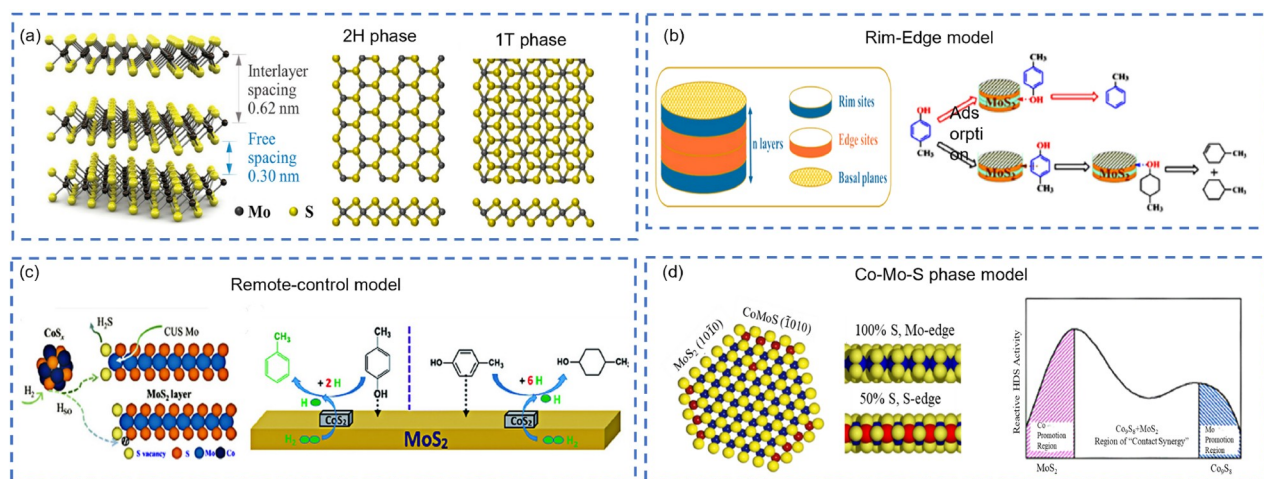


图4 (网络版彩图) (a) MoS₂结构及在加氢脱氧反应中的作用机制(以对甲酚为例); (b) Rim-edge模型; (c) remote-control模型; (d) Co-Mo-S活性相模型^[69-72]

Figure 4 (Color online) (a) MoS₂ structure and HDO reaction mechanism of *p*-cresol on MoS₂; (b) Rim-edge model; (c) remote-control model; (d) Co-Mo-S active phase model ^[69-72].

促进的Mo/WS₂, Ni/Co与MoS₂之间的协同作用主要通过两个经典模型来解释: Ni/Co-Mo-S活性相模型(图4c)和遥控模型(remote-control model) (图4d). 在Ni/Co-Mo-S模型中, Ni/Co位于MoS₂的边缘平面, 将电子供给Mo原子, 从而削弱Mo-S键, 创造硫空位促进对O原子的吸附, 相邻的-SH基团向苯环提供质子导致碳正离子的形成和C-O键的断裂^[65]. Delmon等^[66]提出了遥控模型, 认为Co和Mo分别以M_xS_y和MS₂两个独立的物相存在, 其中M_xS_y相作为供体相, 氢气在表面吸附并转化为溢出氢提供给受体相MS₂, 从而启动加氢脱氧反应. 上述两种模型的差异在于Co/Ni原子影响MoS₂的结构和催化活性的方式, 前者认为Co/Ni原子在边缘位置取代了Mo的晶格, 而后者认为Co/Ni以硫化物形式与MoS₂相接触. 据此, Chianelli等^[67]在Co/Mo/S催化体系的相图中将协同作用分为三个区域, 包括Mo促进区域、Co_xS_y与MoS₂接触区域和Co促进区域, 其中Co-Mo-S相形成于Co促进区域^[68]. 总的来说, 上述模型对于理解层状过渡金属硫化物催化加氢脱氧反应的作用位点提供了多角度的认识, 为设计更有效的过渡金属加氢脱氧催化剂提供了理论支撑. 但这些模型仅能适用于特定的结构, 存在一定的局限性.

3 用于木质素加氢脱氧反应的过渡金属硫化物催化活性的调控策略

基于上述对层状过渡金属硫化物催化剂的结构和作用机制的理解, 过渡金属硫化物的催化活性主要源于配位不饱和位点. 因此, 创造更多的配位不饱和位点和提升每个位点的本征活性是提升催化剂加氢脱氧效率最基本的策略. 为此, 我们开发了一系列的策略来提高过渡金属硫化物催化木质素及其衍生物加氢脱氧反应的活性, 如通过金属掺杂削弱Mo-S键创造硫空位, 通过基面工程创造硫空位或者边缘位点^[73], 调控边缘位点活性^[74,75], 以及载体协同^[76]等. 囿于天然木质素极为复杂的化学结构, 以及解聚过程中活性中间体的缩合等副反应进一步增加了催化机理的复杂性, 全面理解木质素的加氢脱氧转化路径难度极大. 因而, 研究者往往选择具有木质素典型结构的模型片段或者酚类单体为底物, 如 β -O-4、4-O-5模型化合物及愈创木酚等木质素衍生单体, 通过研究特定化学键的断裂过程阐明催化剂与脱氧程度、产物选择性以及积碳产

生、催化剂失活相关的复杂的动力学机制.

3.1 金属掺杂

金属掺杂可以改变MoS₂的配位环境、晶格变化、活性相和空位状态等, 实现加氢脱氧反应的催化活性提升. 使用加氢能力较强的贵金属(Pt、Pd、Ru和Rh等)以及Ni会主导氢化脱氧反应生成环烷烃产物, 使用加氢能力较弱的过渡金属(Fe、Co、W等)则会形成以芳烃为主的产物. 考虑到Ni、Co廉价易得且能够形成Ni/Co-Mo-S活性相, 通常选择Ni、Co作为MoS₂催化剂的促进剂. 我们采用自诱导方法调节Co取代的S位点形成高度分散的Co-Mo-S活性相促进对甲酚的直接脱氧, 在275℃和40 bar下转化率和芳烃选择性皆可达93.5%^[63]. 进一步调节Co/Mo比例, 合成了花状的Co-Mo-S催化剂^[77], 该褶皱结构表现出增强的传质作用和扩大的边缘界面, 形成的CoS₂物种有利于对底物氧原子进行 η_1 直立吸附, 从而提高了直接脱氧活性. 在对甲酚的加氢脱氧反应中, 在85.6%的转化率下可获得高达97.5%的芳烃选择性.

另一种常用廉价金属Ni的掺杂也可显著提高MoS₂的催化性能. 由于Ni对H₂的吸附和活化作用更强, 使得Ni掺杂的MoS₂催化剂通常表现出较高的加氢活性^[78]. 我们通过一步水热法和两步水热法分别制备了具有相同Ni/Mo摩尔比的Ni-Mo-S和NiS₂-MoS₂催化剂^[79]. 以对甲酚的加氢脱氧反应为探针, 发现NiS₂-MoS₂的对甲酚转化率远高于Ni-Mo-S, 表明Ni促进MoS₂的活性是因为NiS₂与MoS₂之间的接触协同作用, 而不是Ni-Mo-S活性相的形成. 优化后的NiS₂-MoS₂在275℃下反应4 h, 对甲酚转化率为95.8%, 甲基环己烷选择性为55.6%.

WS₂具有一定的加氢能力, 因此W也被掺杂入MoS₂中以提高催化剂活性. 例如, 通过球磨合成了Ni-MoWS催化剂^[80]. W的加入促进了Ni_xS_y的相变和分散, 形成了更多的NiMoWS活性相, 增强了对甲酚经由直接脱氧途径转化为芳烃的反应性能, 产率达到了87.2%. Fe也被尝试掺杂MoS₂用于酚类单体的加氢脱氧反应. 尽管形成的FeS相可以提升活性, 但反应中生成的铁氧化物会导致催化剂快速失活^[81].

过渡金属硫化物催化剂在反应过程中容易发生S-O交换, 使S逐渐流失, 不仅污染产物, 还会破坏催化剂结构, 导致失活. 此外, 在加氢脱氧反应中原位产生

的 H_2O 会加剧这一过程, 降低了过渡金属硫化物催化剂的稳定性, 阻碍了用于加氢脱氧反应的应用前景. 为了解决这一问题, Tsang等^[82]通过正丁基锂己烷溶液剥离出单层 MoS_2 . 由于锂离子转移到单层 MoS_2 上, S^{2-} 浸出后形成大量高表面自由能的原子级界面, 从而将高亲和力的硫脲基Co强烈地附着在缺陷上形成单原子Co. 经过高温还原后, 这种强共价吸附不仅显著增加了基面上Co-S-Mo界面位点的数量, 而且抑制了硫的流失. 在 180°C 催化对甲酚加氢脱氧反应获得甲苯选择性达到98.4%, 在7次循环后活性几乎没有下降, 且未检测到硫的流失.

由于天然木质素的结构更为顽固复杂, MoS_2 催化木质素转化的反应温度通常需要超过 250°C 的高温, 对其高温稳定性提出了严苛的要求. Guar等^[83]通过调制激发光谱偶联时间分辨X射线吸收光谱证明, 随着温度的升高, Mo原子更倾向于发生S-O交换, 并且水对Mo位点的亲和力比含氧底物更高, 导致高温反应过程中与Mo成键的S流失速度加快. 为了阻止水在活性位点上的吸附, 研究者提出了一种表面疏水处理策略, 从而提高了 MoS_2 基催化剂的稳定性. 例如, 接触角测试结果显示, 硅钼酸改性显著增强了 MoS_2 的表面疏水性^[84]. 在对甲酚的加氢脱氧反应中, 经过三次循环后, 改性 MoS_2 仅出现0.4%的硫轻微损失, 远低于未改性催化剂的9.2%流失量. 碳涂层是另一种防止加氢脱氧过程中硫流失的表面改性方法. 在水热体系中加入聚乙烯吡咯烷酮制备无定形碳包覆的 CoS_2 - MoS_2 催化剂^[85], 表面覆盖的疏水碳层有效阻止了水的氧化作用. 经过三次循环使用后, CoS_2 - MoS_2 的加氢脱氧活性仅下降2.6%.

基于上述研究, 我们提出了一种相反的策略: 设计易吸水基团包围在活性物种周围, 从而避免水与活性位点的接触(图5a)^[86]. 以 CoAl 水滑石为前体, 首先将 Co_9S_8 纳米粒子锚定在 Al_2O_3 基底上, 同时在 Co_9S_8 表面进行Mo修饰, 构建了以Mo- Co_9S_8 为活性中心的Mo- $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 其中Co原子主要以 Co_9S_8 相存在于第一壳层上, 且表面的Mo原子显著增强了其对称性和价态. 而掺杂的Mo与 Co_9S_8 顶部位置的三个桥接S原子配位形成Mo-S-Co键成为第二壳层(图5b). 由于Mo- Co_9S_8 混合相上Mo-S-Co键形成了大量不饱和Mo位点(图5c), 增强了含氧基团的吸附能力, 并且Co-Mo之间的电荷转移加速了氢的解离, 显著提高了二苯醚

(diphenyl ether, DPE)的垂直吸附, 在 265°C 下二苯醚的转化率达99.8%, 苯产率为91.0% (图5d). 该催化剂表面丰富的 Co_9S_8 会优先与水作用形成硫酸钴水合物, 从而保护活性Mo原子中心几乎不受影响, 即使在高温下也展现出优异的稳定性, 循环反应十次后活性保持不变(图5e). 该催化剂在木质素衍生的单体、二聚体及木质素油加氢提质反应中都体现了良好的催化活性, 几乎所有的模型化合物都实现了高度脱氧, 生成了以苯、甲苯、乙苯为主的芳烃产物(图5f). 进一步用于杨木木质素的直接转化, 获得14.8 wt%的环烃单体收率, 单体产物中芳烃的选择性为61.5%, 与木质素单体及木质素油催化转化的结果相一致. 二维异核单量子相干(two dimensional heteronuclear single quantum coherence, 2D-HSQC)核磁谱图证实了Mo- $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Al}_2\text{O}_3$ 对真实木质素高效的脱氧效果(图5g). 解聚之后的液体产物中, $\delta\text{C}/\delta\text{H} = 50\sim 90/2.5\sim 6$ ppm处C-O的交叉信号完全消失, 表明含氧官能团已经被完全脱除, 而 $\delta\text{C}/\delta\text{H} = 10\sim 50/0\sim 2.5$ ppm的 $\text{Csp}_3\text{-H}$ 区域的信号明显增强, 表明产物以芳烃和环烷烃为主.

3.2 边缘工程

前述讨论中提到, MoS_2 只有位于Edge面的边缘位点具有催化活性, 而基面由于配位饱和状态, 呈惰性. 因此, 通过控制 MoS_2 纳米结构的生长, 最大程度地暴露边缘位点, 是提高 MoS_2 催化剂活性的可行策略. 例如, Jaramillo等^[87]采用化学气相沉积法在模板上控制 MoS_2 形成双螺旋结构. 与纳米线相比, 双螺旋的 MoS_2 单位面积上的活性位点密度增加了2~4倍, 从而提升了催化性能. 水热法合成 MoS_2 过程中, 通过调节温度、pH或者添加表面活性剂也可调整 MoS_2 的表面性质^[70,88]. 实际上, 通过调控Co掺杂量可以合成花状Co-Mo-S催化剂, 从而暴露更多的边缘位点^[77], 实现催化性能的提升, 但这种策略不涉及边缘位点数量的增加和本征活性的提高.

为此, 我们利用钼基硫化物缺陷位点特殊的电子结构, 采用原位锚定和自发还原的方法, 设计合成一种高效的Co-Mo S_{2-x} 脱氧催化剂, 大幅提升了边缘位点的本征活性(图6a)^[74]. 在 MoS_{2-x} 非饱和配位原子处, 空位的吸附和还原作用使得高价态的Co前驱体自发的锚定还原并均匀分散在 MoS_{2-x} 表面, 形成大量的金属-空位协同催化活性位点(图6b, c). 密度泛函理论

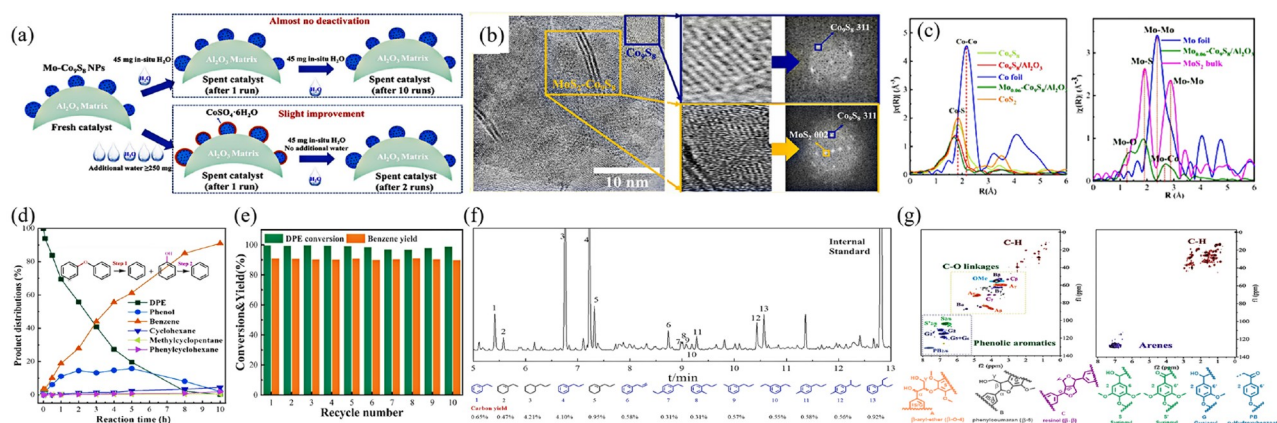


图 5 (网络版彩图) (a) Mo-Co₉S₈/Al₂O₃抗水示意图; (b) Mo-Co₉S₈/Al₂O₃的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图; (c) Co和Mo K-edge的扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)谱图; (d) 二苯醚在Mo-Co₉S₈/Al₂O₃上的反应结果; (e) Mo-Co₉S₈/Al₂O₃在二苯醚加氢脱氧反应中的循环稳定性; (f) 杨木有机溶剂木质素加氢脱氧反应的气相色谱质谱联用仪谱图; (g) 杨木有机溶剂木质素加氢脱氧反应前后的2D-HSQC核磁谱图^[86]

Figure 5 (Color online) (a) Simplified water resistance scheme of Mo-Co₉S₈/Al₂O₃; (b) high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images of Mo-Co₉S₈/Al₂O₃; (c) extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra of Co and Mo K-edge; (d) reaction results of diphenyl ether on Mo-Co₉S₈/Al₂O₃; (e) stability of Mo-Co₉S₈/Al₂O₃ in HDO of diphenyl ether; (f) gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) spectra of organosolv poplar lignin after HDO reaction; (g) 2D-HSQC NMR of organosolv poplar lignin before and after HDO reaction^[86].

(density functional theory, DFT)的结果表明, 催化剂中具有强相互作用的金属-空位协同催化位点有效降低了对甲酚在催化剂表面的吸附能(-0.785 eV)和形成CH₃C₆H₄OH₂⁺和CH₃C₆H₄⁻过渡态的Gibbs自由能。此外, Co⁰和MoS_{2-x}的电子转移效应增强了氢解离能力, 从而显著提高了催化断裂Caryl-O键的活性(图6d), 在120℃低温下即可催化对甲酚的加氢脱氧反应, 脱氧产物甲苯的收率达96.9%。在混合酚类和木质素油的加氢脱氧反应中, 该催化剂同样表现出较高的活性, 几乎所有含甲氧基的单酚都被转化为以甲苯、乙苯和丙苯为主的芳烃(图6e)。经过连续8次循环后, 催化剂没有出现硫流失和失活现象(图6f)。

该催化剂制备策略巧妙地利用了二硫化钼中硫空位的还原性和对Co物种的高亲和力, 避免了金属氧化物在高温下的还原, 促进了金属钴颗粒的分散和金属-空位界面的形成, 从而增强了边缘位点的本征催化活性。

我们还通过原位硫化法在MoS₂的边缘位置创造CoS-Edge界面制备了CoS-MoS₂催化剂^[75]。以钼酸钠为原料, 采用沉淀法制备出MoS₃, 然后将Co²⁺离子吸附并锚定在MoS₃表面的空位上, 随后在惰性氛围下进行煅烧, 硝酸钴转化为钴氧化物, MoS₃分解释放的硫将钴氧化物原位硫化, 最终制备出CoS-MoS₂催化剂(图

7a)。由于Co对MoS₂晶体生长的抑制作用, MoS₂基面开裂形成了新的边缘, CoS相位于MoS₂的边缘形成CoS-Edge界面(图7b)。X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)和EXAFS表征证明, 催化剂中CoS与MoS₂独立共存, 而没有形成Co-S-Mo或者Co-Mo-S相(图7c)。在对甲酚的加氢脱氧反应中, 与商业CoS、CoS与MoS₂的物理混合物相比, 具有丰富CoS-Edge界面的CoS-MoS₂催化剂增强了对底物的吸附, 降低了各反应步骤的能垒(图7d)。在120℃的反应温度下, 对甲酚的脱氧率高达100%, 甲苯选择性为99% (图7e)。催化剂循环使用八次活性维持不变, 并且通过X射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和X射线光电子能谱技术(XPS)等表征结果显示, 催化剂没有发生明显的结构变化和硫损失。将该合成策略拓展应用到Fe、Ni促进的MoS₂等催化剂制备中, 所得催化剂在酚类化合物脱氧反应中均表现出高脱氧活性。在CoS-MoS₂催化剂作用下, 其他木质素单酚衍生物如邻甲酚、苯酚、对乙基苯酚等都能获得100%的脱氧效率, 芳烃产率均在98%以上。代表性的二聚体模型化合物, 如4-O-5、α-O-4、β-O-4等, 也几乎定量地转化为芳烃。相较于需要精细控制MoS₂生长的制备方法, CoS-MoS₂的制备尤其简便。更重要的是, 将催化剂制备工艺放大到200倍, 一次性制备出169.5 g CoS-MoS₂, 催化剂的

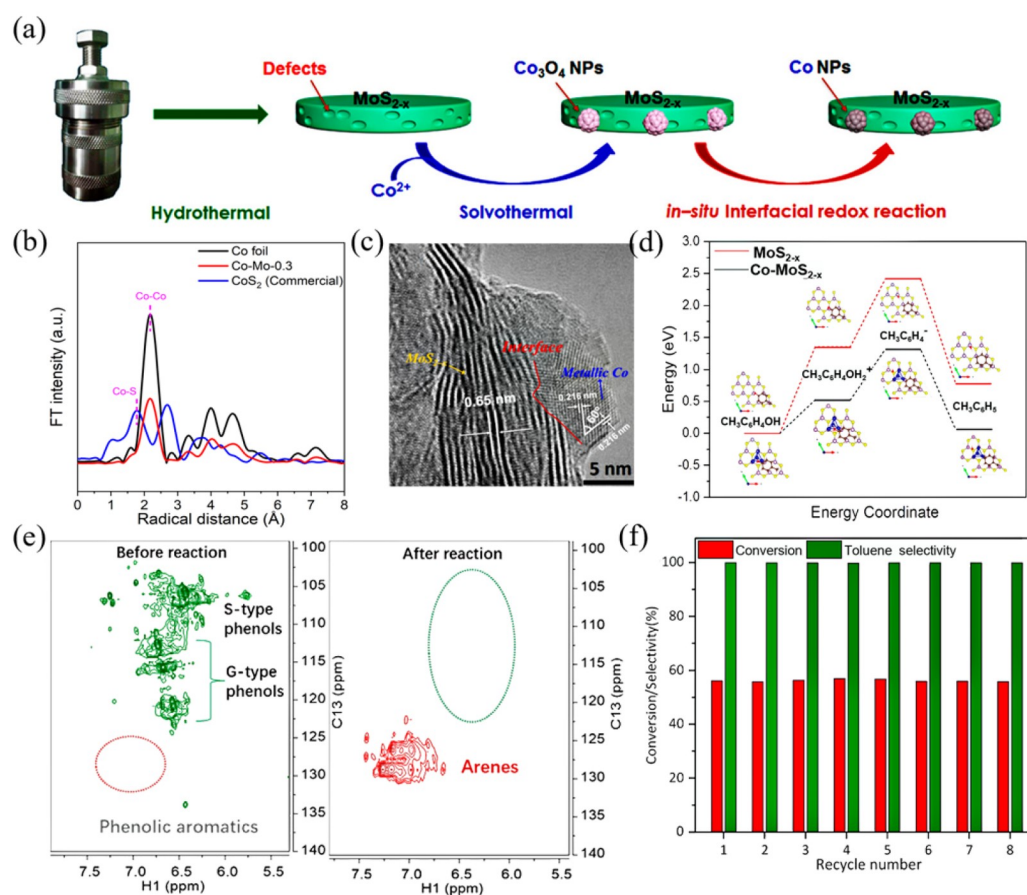


图6 (网络版彩图) (a) Co-MoS_{2-x}催化剂的合成示意图; (b) Co K-edge的EXAFS谱图; (c) Co-MoS_{2-x}的HRTEM图; (d) 二苯醚在Mo-Co₉S₈/Al₂O₃上的反应结果; (e) 对甲酚在MoS_{2-x}和Co-MoS_{2-x}催化剂上加氢脱氧的Gibbs自由能图; (f) Co-MoS_{2-x}在对甲酚加氢脱氧反应中的循环稳定性^[74]

Figure 6 (Color online) (a) Schematic diagram of the synthesis process of Co-MoS_{2-x} catalyst; (b) EXAFS spectra of Co K-edge; (c) HRTEM diagram of Co-MoS_{2-x}; (d) calculated Gibbs free-energy diagram for the HDO of 4-methylphenol on MoS_{2-x} and Co-MoS_{2-x} catalysts; (e) 2D-HSQC NMR of lignin oil before and after reaction over Co-MoS_{2-x}; (f) stability of Co-MoS_{2-x} for 4-methylphenol HDO reactions^[74].

脱氧活性保持不变. 这种新的制备策略原料成本低, 且无需使用有毒的H₂S进行硫化, 展示出良好的工业应用前景(图7f).

3.3 基面工程

相较于MoS₂分子层有限的边缘面积, 基面具有大得多的表面积. 因此, 激活惰性的基面将会提供大量的活性位点, 而不必局限于边缘位点的暴露. 基于对MoS₂边缘活性的认知以及Co掺杂削弱Mo-S键创造出的硫空位能提高催化活性的实验结果, 研究者们提出了许多方法创造硫空位来激活基面. 例如, Ye等^[89]通过氧等离子体和H₂退火活化产生硫空位提高了MoS₂在析氢反应中的效率. 但根据Pető等^[90]报道, 这些过程

会导致S-O共价键和MoO₃区域的形成, 从而破坏了MoS₂原有的晶格结构. 为此, Tsai等^[91]通过电化学还原氢化基面的S原子形成硫空位, 空位浓度可以依靠还原电压实现控制, 为激活基面提供了一个有效策略. 由于硫化物是Lewis碱, 易受Lewis酸的亲电进攻. Han等^[92]利用AlCl₃和硫化物中硫离子之间的亲电取代反应, 然后进行金属转化, 使得Cl⁻取代S²⁻注入晶格中, 作为缺陷位点引发纳米孔塌陷, 从而激活惰性基面. 该策略不仅适用于1T和2H-MoS₂晶体结构, 也适用于各种过渡金属硫化物. 类似的, 武汉大学刘国亮课题组^[93]报道了H₂O₂蚀刻的方法在Co-MoS₂催化剂的基面制造硫空位, 基面上硫空位的浓度与H₂O₂/MoS₂的摩尔比呈线性关系. 然而, 化学刻蚀的方法尽管通过硫

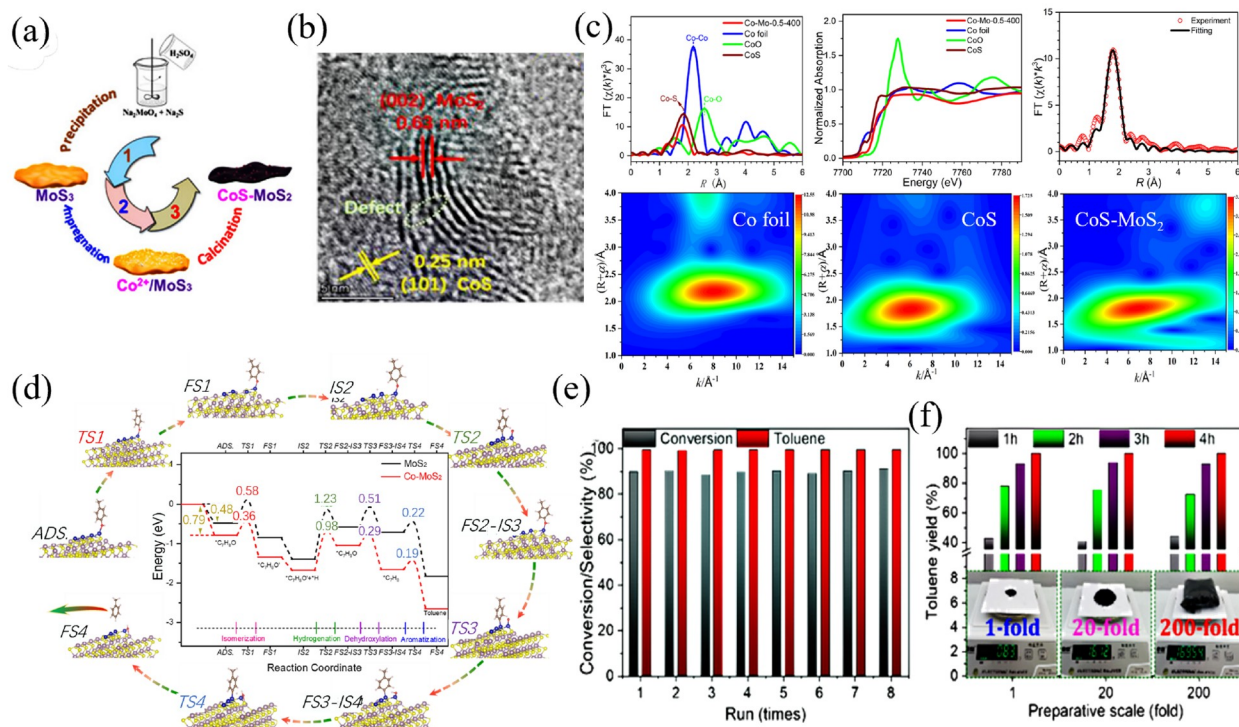


图 7 (网络版彩图) (a) CoS-MoS₂ 催化剂的合成示意图; (b) CoS-MoS₂ 的 HRTEM 图; (c) Co foil、CoS 和 CoS-MoS₂ 的扩展 X 射线吸收精细结构、X 射线吸收近边结构、小波变换处理的扩展 X 射线吸收精细结构 EXAFS、XANES 及 WT-EXAFS 光谱; (d) DFT 计算的对甲酚在 MoS₂ 和 CoS-MoS₂ 上直接脱氧的能量分布和吸附结构; (e) CoS-MoS₂ 的循环稳定性; (f) 放大制备的 CoS-MoS₂ 的催化效果^[75]

Figure 7 (Color online) (a) Synthesis diagram of CoS-MoS₂ catalyst; (b) HRTEM image of CoS-MoS₂; (c) EXAFS, X-ray absorption near edge structure (XANES) and wavelet transform extended X-ray absorption fine structure (WT-EXAFS) spectra of Co foil, CoS, and CoS-MoS₂; (d) energy profile and adsorption model for the direct deoxygenation of cresol on MoS₂ and CoS-MoS₂ calculated by DFT; (e) stability of CoS-MoS₂; (f) catalytic performance of amplified CoS-MoS₂ [75].

空位提高了催化活性, 但残留的 Lewis 酸中心可能会促进副反应的发生。

基于 Pt 与 Mo 原子半径相同的事实, 我们提出一种新颖的“嵌入-脱嵌”策略制备了 Pt-MoS_{2-x} 催化剂, 有效活化了二硫化钼的惰性平面(图 8a)^[73]。首先合成了具有大量硫空位的 1T 相(亚稳态相)MoS_{2-x}。利用其亚稳态特征和硫空位的还原性, 经过自发氧化还原与置换反应, Pt 离子嵌入 MoS_{2-x}, 表面的部分 Mo 被 Pt 替代(图 8b), EXAFS 图谱表明 Pt-Mo 中 Pt 主要以原子分散的 Pt-S 形式存在(图 8c)。经过 200℃ 氢热处理后, 亚稳的 1T 相前体转化为热稳的 2H 相, 同时前体的 Pt-S 键断裂, Pt 脱出形成新的 Edge 活性边缘。脱嵌的 Pt 原子在边缘处聚集成纳米簇构建了金属-边缘活性界面。最终在 Basal 基面创建了新的边缘位点和丰富的 Pt-Edge 界面, 实现了惰性基面的活化。DFT 计算结果显示, 引入 Pt 原子

形成的金属-边缘界面不仅增强了对含氧底物的吸附, 还降低了芳环加氢和醇脱水的能垒(图 8d), 显著提升了对甲酚转化率(98.3%)和甲基环己烷选择性(93.7%)。即使反应温度降至 120℃, 反应 10 h 后仍能获得 100% 的脱氧率和 96.3% 的甲基环己烷选择性; 在木质素二聚体模型化合物和木质素油的加氢脱氧反应中也表现出较高的活性。尤其是在木质素油的加氢脱氧反应中, 脱氧率达到 100%, 环烷烃的总碳收率达到 88.1%, 并且催化剂体现了优异的循环使用性能(图 8e)。

3.4 载体协同

载体的表面积、孔隙结构及其表面金属的分散性和粒径对底物分子和中间体的吸附和扩散起关键作用, 显著影响着催化剂在催化反应中的表现。例如, 一些具有 Brønsted 酸位点的载体能够与金属位点协同,

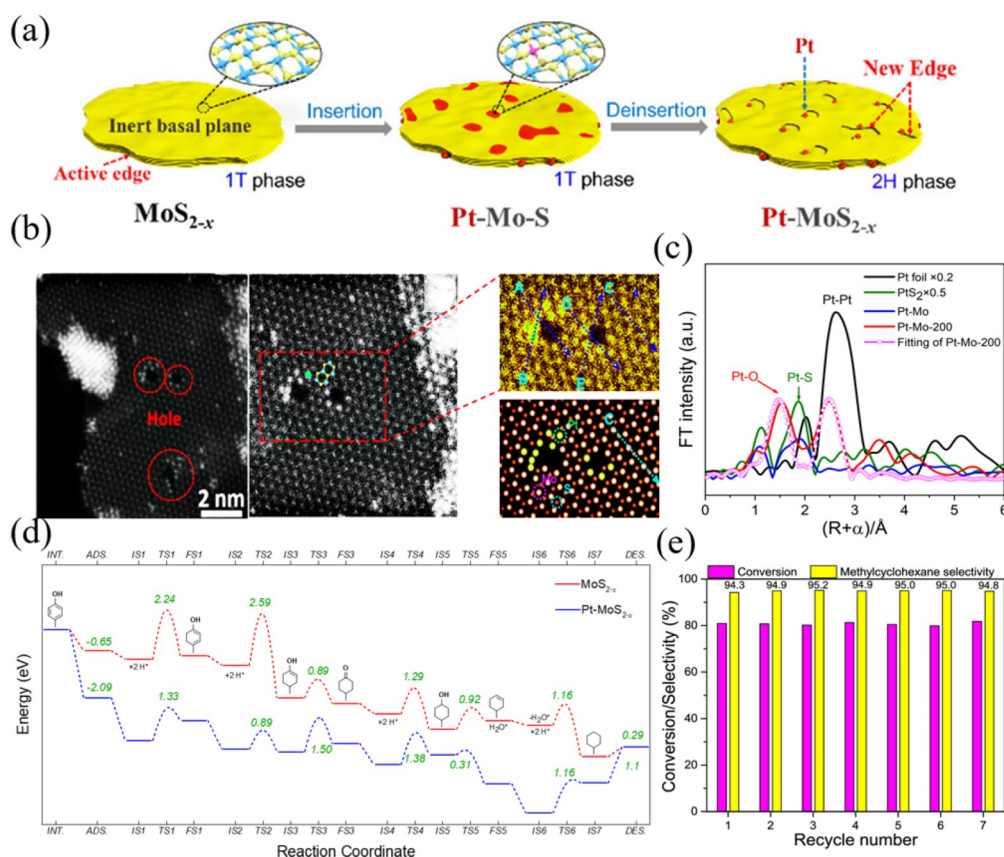


图 8 (网络版彩图) (a) 在 MoS_2 的Basal面上创建边缘的策略; (b) Pt-MoS_{2-x} 的HRTEM图; (c) MoS_{2-x} 和 Pt-MoS_{2-x} 的EXAFS光谱; (d) DFT计算的对甲酚在 MoS_{2-x} 和 Pt-MoS_{2-x} 上加氢脱氧的能垒分布; (e) Pt-MoS_{2-x} 的循环稳定性^[73]

Figure 8 (Color online) (a) Strategy for creating edge sites within the basal plane of MoS_2 ; (b) HRTEM image of Pt-MoS_{2-x} ; (c) EXAFS spectra of MoS_{2-x} and Pt-MoS_{2-x} ; (d) energy barrier profiles for the HDO of *p*-cresol on MoS_{2-x} and Pt-MoS_{2-x} calculated by DFT; (e) stability of Pt-MoS_{2-x} in the HDO of *p*-cresol^[73].

促进酚类化合物的脱氧效率^[94]。工业上 Al_2O_3 通常作为 MoS_2 、 WS_2 等加氢催化剂的载体,其优点是能够以Co/Ni-Mo-S活性相的结构容纳 MoS_2 形成稳定的纳米团簇。然而, Al_2O_3 不是惰性载体,部分Co/Ni原子可能会存在于载体中而不具有活性^[95]。具有富酸位点的多孔分子筛也被认为是 MoS_2 的良好载体。可调的酸度和丰富的孔隙结构可有效促进 MoS_2 的分散,并且其骨架的酸位点能够协同亲氧位点增强C-O键断裂和加氢裂化活性。Gutiérrez等^[96]的研究表明增加分子筛SBA-15的Lewis酸位点有利于Ni-Mo之间的相互作用,从而促进 MoS_2 的分散和Ni-MoS₂活性边缘的暴露。 ZrO_2 由于具有酸碱两性特征也被用作各种催化剂的载体^[70]。Bui等^[97]研究显示,在CoMoS/ ZrO_2 催化剂上,CoMoS活性相与 ZrO_2 载体之间的相互作用激活了含氧底物,从而

选择性地促进了脱甲氧基化和直接脱氧反应。由于 ZrO_2 载体的酸度特性,与 Al_2O_3 相比,使用 ZrO_2 作为载体时结焦量更低。另外, ZrO_2 的形貌对选择性也有重要影响。四方相氧化锆(ZrO_2 -T)比单斜相氧化锆(ZrO_2 -M)在表面有更多的亲氧位点,前者具有足够的酸性使苯酚脱水生成苯。Díaz de León等^[98]通过制备混合氧化物(Al_2O_3 - TiO_2 和 ZrO_2 - TiO_2)调节载体能隙,促进了硫化过程中S-O交换过程,导致基面弯曲而产生具有加氢活性的位点,从而增强了加氢产物的选择性。在优化条件下,上述载体对加氢脱氧反应都体现了优异的效果,同时,载体对 MoS_2 的分散、形态和其他表面性质也有重要影响,很大程度上也影响加氢脱氧的反应路径。

我们系统地比较了 Al_2O_3 、 SiO_2 、分子筛(HZSM-5、

应用前景, 但S-O交换导致硫流失、产物污染、水中毒、高温稳定性差和活性低等问题限制了其应用前景. 本文主要总结了近期催化木质素及其衍生物定向制备芳烃和环烷烃反应中过渡金属硫化物催化剂的创制策略, 从金属掺杂、边缘工程和基面工程、载体协同等几个方面入手, 提升了过渡金属硫化物的本征活性、活性位数量、抗水能力和高温稳定性, 为合理设计高效、长寿命加氢脱氧催化剂提供了有益参考.

目前的研究大多集中在木质素衍生单体和模型化合物的转化, 虽然获得了优异的转化率和加氢脱氧产物选择性, 但直接将木质素转化为芳烃和环烷烃类燃料将更具竞争力. 由于木质素结构复杂, 转化产物除酚类单体、C-O连接的寡聚物外, 还会有C-C连接的二聚体等, 导致催化机制和反应路径尚不十分清晰, 转化效率和烃类产物选择性相对较低. 有必要继续开发兼具加氢脱氧活性和稳定性的催化体系, 深入理解催化反应机制, 突破木质素直接转化的瓶颈.

(1) 开发高效的过渡金属硫化物催化剂依赖于对催化剂活性位点和作用机制的认知. 目前研究进展虽然为理解 MoS_2 类的过渡金属催化剂提供了多种视角, 但仍然存在着局限性. 依靠先进的原位表征技术结合理论计算方法将有助于更加深刻地在原子水平上理解活性位点和金属对加氢脱氧机制的协同作用. 同时, 利用机器学习、人工神经网络、遗传算法等人工智能将会在催化剂的开发和优化设计方面取得更快的进展.

(2) 木质素的基本结构单元是C9结构的苯丙烷单元, 在解聚过程中由于C-O及C-C键断裂而带有不同

长度的烷基链, 木质素的解聚产物在碳数上与传统航空燃油要求的C9~C16范围存在差异, 而提高碳数意味着更高的能量密度和热值. 因而, 进一步通过烷基化或者芳基化反应增加碳数, 可以提升燃油品质. (3) 加氢脱氧工艺在实验室中取得了系列进展, 但现有反应体系对高压氢气的依赖会限制其工业应用前景, 尤其是芳环加氢制环烷烃需要消耗大量的氢气. 因此, 结合绿氢的使用, 以及开发原位供氢技术, 减小外源氢气的依赖有助于推动产业化放大进程以及降低木质素基可持续航油的碳足迹.

(4) 目前绝大多数加氢脱氧反应都是在釜式反应器中进行的, 从实际应用角度看, 开发连续反应装置势在必行. 相比木质素油而言, 直接以木质素为原料建立流动反应体系难度更大^[99-102]. 因此, 可考虑将催化热解与生物油的加氢提质相结合的反应模式, 突破连续反应瓶颈, 推动未来的产业化放大.

(5) 木质素种类、来源和提取方法、解聚策略都会对木质素油的成分产生较大的影响, 其加氢脱氧活性和产物也较为复杂, 未来需要探究木质素衍生的芳烃和环烷烃的产物分布和结构对可持续燃油燃烧特性的影响. 此外, 尽可能地缩小木质素油的产物分布, 提高燃油性质的稳定性. 建立不同类型木质素催化转化的通用方法, 通过汇聚式转化过程, 尽可能使不同来源木质素的产物成分固定, 才可提高木质素基航煤的稳定性. 该技术瓶颈的突破对于油品质量监控、机制标准建设等至关重要, 是实现真正大规模应用的前提.

参考文献

- 1 Zhang Y, Yu J, Wang X, Durachko DM, Zhang S, Cosgrove DJ. *Science*, 2021, 372: 706-711
- 2 Sun Z, Fridrich B, de Santi A, Elangovan S, Barta K. *Chem Rev*, 2018, 118: 614-678
- 3 Li C, Zhao X, Wang A, Huber GW, Zhang T. *Chem Rev*, 2015, 115: 11559-11624
- 4 Sun RC. *ChemSusChem*, 2020, 13: 4385-4393
- 5 Wang B, Zhou P, Yan X, Li H, Wu H, Zhang Z. *J Energy Chem*, 2023, 79: 535-549
- 6 Zhang B, Meng Q, Liu H, Han B. *Acc Chem Res*, 2023, 56: 3558-3571
- 7 Zhang J, Sun J, Wang Y. *Green Chem*, 2020, 22: 1072-1098
- 8 Cheng F, Brewer CE. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 72: 673-722
- 9 Hileman JI, Stratton RW. *Transp Policy*, 2014, 34: 52-62
- 10 Balster LM, Corporan E, DeWitt MJ, Edwards JT, Ervin JS, Graham JL, Lee SY, Pal S, Phelps DK, Rudnick LR, Santoro RJ, Schobert HH, Shafer LM, Striebig RC, West ZJ, Wilson GR, Woodward R, Zabarnick S. *Fuel Process Technol*, 2008, 89: 364-378
- 11 Munzar JD, Akih-Kumgeh B, Denman BM, Zia A, Bergthorson JM. *Fuel*, 2013, 113: 586-597

- 12 Andréen JM, Strohm JJ, Sun L, Song C. *Energy Fuel*, 2001, 15: 714–723
- 13 Zhang X, Lei H, Zhu L, Qian M, Chan JC, Zhu X, Liu Y, Yadavalli G, Yan D, Wang L, Bu Q, Wei Y, Wu J, Chen S. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 4210–4220
- 14 Natelson RH, Kurman MS, Cernansky NP, Miller DL. *Combust Flame*, 2011, 158: 2325–2337
- 15 Graham JL, Striebich RC, Myers KJ, Minus DK, Harrison WE. *Energy Fuels*, 2006, 20: 759–765
- 16 DeWitt MJ, West Z, Zabarnick S, Shafer L, Striebich R, Higgins A, Edwards T. *Energy Fuels*, 2014, 28: 3696–3703
- 17 Sharma S, Singh P, Bhardwaj C, Khandelwal B, Kumar S. *Energy Fuels*, 2021, 35: 3150–3163
- 18 Liu G, Yan B, Chen G. *Renew Sustain Energy Rev*, 2013, 25: 59–70
- 19 Brandão RD, de Freitas Júnior AM, Oliveira SC, Suarez PAZ, Prauchner MJ. *Biomass Conv Bioref*, 2020, 11: 837–847
- 20 Watson MJ, Machado PG, da Silva AV, Saltar Y, Ribeiro CO, Nascimento CAO, Dowling AW. *J Clean Prod*, 2024, 449: 141472
- 21 Mannion LA, Redington C, Kelly M, Bell A, Dooley S. *Biofuels Bioprod Bioref*, 2024, 18: 837–854
- 22 Gutiérrez-Antonio C, Gómez-Castro FI, de Lira-Flores JA, Hernández S. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 79: 709–729
- 23 Fang Z, Zhang X, Zhuang X, Ma L. *Renew Sust Energ Rev*, 2024, 202: 114715
- 24 Bi P, Wang J, Zhang Y, Jiang P, Wu X, Liu J, Xue H, Wang T, Li Q. *Bioresource Tech*, 2015, 183: 10–17
- 25 Fan Y, Liu C, Kong X, Han Y, Lei M, Xiao R. *Green Energy Environ*, 2022, 7: 1318–1326
- 26 Li J, Bai X, Fang Y, Chen Y, Wang X, Chen H, Yang H. *Combust Flame*, 2020, 215: 1–9
- 27 Ren J, Cao JP, Zhao XY, Yang FL, Wei XY. *Renew Sustain Energy Rev*, 2019, 116: 109426
- 28 Yu H, Wu Z, Chen G. *Renew Energy*, 2018, 121: 559–567
- 29 Kang S, Li X, Fan J, Chang J. *Renew Sustain Energy Rev*, 2013, 27: 546–558
- 30 Liu Z, Li H, Gao X, Guo X, Wang S, Fang Y, Song G. *Nat Commun*, 2022, 13: 4716
- 31 Yan J, Meng Q, Shen X, Chen B, Sun Y, Xiang J, Liu H, Han B. *Sci Adv*, 2020, 6: eabd1951
- 32 Meng Q, Yan J, Wu R, Liu H, Sun Y, Wu NN, Xiang J, Zheng L, Zhang J, Han B. *Nat Commun*, 2021, 12: 4534
- 33 Guo H, Chen Z, Yin Q, Sun T, Liu Y, Ren G, Li C. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 339: 123129
- 34 Wu X, Fan X, Xie S, Lin J, Cheng J, Zhang Q, Chen L, Wang Y. *Nat Catal*, 2018, 1: 772–780
- 35 Ouyang D, Gao D, Qiang Y, Zhao X. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 328: 122491
- 36 Wang H, Qiu X, Liu W, Yang D. *Appl Surf Sci*, 2017, 426: 206–216
- 37 Qu C, Ito K, Katsuyama I, Mitani T, Kashimura K, Watanabe T. *ChemSusChem*, 2020, 13: 4510–4518
- 38 Zhao Z, Jiang Z, Xu H, Yan K. *Front Chem*, 2021, 9: 700887
- 39 Zhao Z, Jiang Z, Lin L, Qiu R, Yan K. *Renew Energy*, 2023, 219: 119491
- 40 Ren N, Wang A, Cao G, Xu J, Gao L. *Biotechnol Adv*, 2009, 27: 1051–1060
- 41 Liu H, Liu ZH, Zhang RK, Yuan JS, Li BZ, Yuan YJ. *Biotechnol Adv*, 2022, 60: 108000
- 42 Wang W, Li S, Qiang Q, Wu K, Pan X, Su W, Cai J, Shen Z, Yang Y, Li C, Zhang T. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202404683
- 43 Li X, Ding Y, Pan X, Xing Y, Zhang B, Liu X, Tan Y, Wang H, Li C. *J Energy Chem*, 2022, 67: 492–499
- 44 Wang C, Guo L, Wu K, Li X, Huang Y, Shen Z, Yang H, Yang Y, Wang W, Li C. *J Energy Chem*, 2023, 84: 122–130
- 45 Zhu J, Wang J, Dong G. *Nat Chem*, 2019, 11: 45–51
- 46 Jiang L, Xu G, Fu Y. *ACS Catal*, 2022, 12: 9473–9485
- 47 Li J, Li Z, Dong J, Fang R, Chi Y, Hu C. *ACS Catal*, 2023, 13: 5272–5284
- 48 Liu ZQ, Yu YY, Liu YJ, Ying AG, Zhang XL, Wang Y. *ACS Catal*, 2024, 14: 2115–2126
- 49 Ma H, Li H, Zhao W, Li L, Liu S, Long J, Li X. *Green Chem*, 2019, 21: 658–668
- 50 Dong L, Lin L, Han X, Si X, Liu X, Guo Y, Lu F, Rudić S, Parker SF, Yang S, Wang Y. *Chem*, 2019, 5: 1521–1536
- 51 Kleinert M, Barth T. *Energy Fuels*, 2008, 22: 1371–1379
- 52 Jiang S, Ji N, Diao X, Li H, Rong Y, Lei Y, Yu Z. *ChemSusChem*, 2021, 14: 4377–4396
- 53 Zhang S, Cheng Y, Wang P, Lei X, You J, Guo R, Zhang H. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, 51: 545–560
- 54 Kong D, Cha JJ, Wang H, Lee HR, Cui Y. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 3553–3558
- 55 Ambrosi A, Pumera M. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 7213–7224
- 56 Wu X, Xie S, Zhang H, Zhang Q, Sels BF, Wang Y. *Adv Mater*, 2021, 33: e2007129

- 57 Lei L, Huang D, Zeng G, Cheng M, Jiang D, Zhou C, Chen S, Wang W. *Coordin Chem Rev*, 2019, 399: 213020
- 58 Yu Z, Pan Y, Shen Y, Wang Z, Ong ZY, Xu T, Xin R, Pan L, Wang B, Sun L, Wang J, Zhang G, Zhang YW, Shi Y, Wang X. *Nat Commun*, 2014, 5: 5290
- 59 Liu Y, Wu J, Hackenberg KP, Zhang J, Wang YM, Yang Y, Keyshar K, Gu J, Ogitsu T, Vajtai R, Lou J, Ajayan PM, Wood BC, Yakobson BI. *Nat Energy*, 2017, 2: 17127
- 60 Lin D, Li S, Wen J, Berger H, Forró L, Zhou H, Jia S, Taniguchi T, Watanabe K, Xi X, Bahramy MS. *Nat Commun*, 2020, 11: 2406
- 61 Xu X, Liu W, Kim Y, Cho J. *Nano Today*, 2014, 9: 604–630
- 62 Daage M, Chianelli RR. *J Catal*, 1994, 149: 414–427
- 63 Wang W, Zhang K, Li L, Wu K, Liu P, Yang Y. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 19001–19009
- 64 Yang YQ, Tye CT, Smith KJ. *Catal Commun*, 2008, 9: 1364–1368
- 65 Cao J, Li A, Zhang J, Mu M, Huang X, Li Y, Yang T, Zhang C, Zhou C. *Mol Catal*, 2021, 505: 111507
- 66 Asua JM, Delmon B. *Appl Catal*, 1984, 12: 249–262
- 67 Chianelli RR, Berhault G. *Catal Today*, 1999, 53: 357–366
- 68 Topsøe H, Clausen BS, Candia R, Wivel C, Mørup S. *J Catal*, 1981, 68: 433–452
- 69 Wang Z, Mi B. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 8229–8244
- 70 Diao X, Ji N. *J Energy Chem*, 2023, 77: 601–631
- 71 Zhang X, Chen B, Wang J, Zhou Y, Huang X, Huang H, Wang X, Li K. *ACS Omega*, 2023, 8: 18400–18407
- 72 Díaz de León J, Ramesh Kumar C, Antúñez-García J, Fuentes-Moyado S. *Catalysts*, 2019, 9: 87
- 73 Wu K, Li X, Wang W, Huang Y, Jiang Q, Li W, Chen Y, Yang Y, Li C. *ACS Catal*, 2021, 12: 8–17
- 74 Wu K, Wang W, Guo H, Yang Y, Huang Y, Li W, Li C. *ACS Energy Lett*, 2020, 5: 1330–1336
- 75 Wang W, Xiao T, Wang D, Yang H, Qiang Q, Shen Z, Yang Y, Wu K, Li C. *ACS Catal*, 2023, 13: 8792–8802
- 76 Ji N, Diao X, Li X, Jia Z, Zhao Y, Lu X, Song C, Liu Q, Li C. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 17287–17299
- 77 Wang W, Zhu G, Li L, Tan S, Wu K, Zhang X, Yang Y. *Fuel*, 2016, 174: 1–8
- 78 Mortensen PM, Gardini D, Damsgaard CD, Grunwaldt JD, Jensen PA, Wagner JB, Jensen AD. *Appl Catal A-Gen*, 2016, 523: 159–170
- 79 Wang W, Li L, Tan S, Wu K, Zhu G, Liu Y, Xu Y, Yang Y. *Fuel*, 2016, 179: 1–9
- 80 Wang C, Wang D, Wu Z, Wang Z, Tang C, Zhou P. *Appl Catal A-Gen*, 2014, 476: 61–67
- 81 Guo X, Wang W, Wu K, Huang Y, Shi Q, Yang Y. *Biomass Bioenergy*, 2019, 125: 34–40
- 82 Liu G, Robertson AW, Li MMJ, Kuo WCH, Darby MT, Muhieddine MH, Lin YC, Suenaga K, Stamatakis M, Warner JH, Tsang SCE. *Nat Chem*, 2017, 9: 810–816
- 83 Gaur A, Stehle M, Serrer MA, Stummann MZ, La Fontaine C, Briois V, Grunwaldt JD, Høj M. *ACS Catal*, 2021, 12: 633–647
- 84 Wu K, Wang C, Chen X, Wang W, Yang Y. *New J Chem*, 2019, 43: 2734–2739
- 85 Wang W, Wu K, Tan S, Yang Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 8602–8609
- 86 Diao X, Ji N, Li X, Rong Y, Zhao Y, Lu X, Song C, Liu C, Chen G, Ma L, Wang S, Liu Q, Li C. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 305: 121067
- 87 Kibsgaard J, Chen Z, Reinecke BN, Jaramillo TF. *Nat Mater*, 2012, 11: 963–969
- 88 Song W, Nie T, Lai W, Yang W, Jiang X. *CrystEngComm*, 2018, 20: 4069–4074
- 89 Ye G, Gong Y, Lin J, Li B, He Y, Pantelides ST, Zhou W, Vajtai R, Ajayan PM. *Nano Lett*, 2016, 16: 1097–1103
- 90 Pető J, Ollár T, Vancsó P, Popov ZI, Magda GZ, Dobrik G, Hwang C, Sorokin PB, Tapasztó L. *Nat Chem*, 2018, 10: 1246–1251
- 91 Tsai C, Li H, Park S, Park J, Han HS, Nørskov JK, Zheng X, Abild-Pedersen F. *Nat Commun*, 2017, 8: 15113
- 92 Han JH, Kim HK, Baek B, Han J, Ahn HS, Baik MH, Cheon J. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 13663–13671
- 93 Zhang Y, Liu T, Xia Q, Jia H, Hong X, Liu G. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12: 5668–5674
- 94 Xu Y, Wang W, Liu B, Pan Y, Dong B, Li Y, Li Y, Guo H, Chai Y, Liu C. *J Catal*, 2022, 407: 19–28
- 95 Topsøe H. *Appl Catal A-Gen*, 2007, 322: 3–8
- 96 Gutiérrez O Y, Singh S, Schachtl E, Kim J, Kondratieva E, Hein J, Lercher J A. *ACS Catal*, 2014, 4: 1487–1499
- 97 Bui VN, Laurenti D, Delichère P, Geantet C. *Appl Catal B-Environ*, 2011, 101: 246–255
- 98 Díaz de León JN, Antunes-García J, Alonso-Nuñez G, Zepeda TA, Galvan DH, de los Reyes JA, Fuentes S. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 238: 480–490

- 99 Li X, Qiang Q, Ding Y, Xing Y, Ji J, Wang H, Pan X, Zhang B, Li C. *Chem Eng Sci*, 2024, 285: 119535
- 100 Li X, Zhang B, Pan X, Ji J, Ren Y, Wang H, Ji N, Liu Q, Li C. *ChemSusChem*, 2020, 13: 4409–4419
- 101 Stone ML, Webber MS, Mounfield Iii WP, Bell DC, Christensen E, Morais ARC, Li Y, Anderson EM, Heyne JS, Beckham GT, Román-Leshkov Y. *Joule*, 2022, 6: 2324–2337
- 102 Yu R, Shen Z, Liu Y, Shi C, Qu J, Pan L, Huang Z, Zhang X, Zou JJ. *Chin J Chem Eng*, 2024, 66: 104–109

Directional synthesis of aromatics and cycloalkanes in aviation kerosene from lignin over transition metal sulfides

Shenglong Tian¹, Qian Qiang^{1,2}, Huamei Yang^{1,3}, Kui Wu⁴, Weiyan Wang⁴, Na Ji⁵, Changzhi Li^{1,2*}, Tao Zhang^{1,2}

¹ Laboratory of Catalysts and New Materials, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

³ School of Materials and Chemical Engineering, Xuzhou University of Technology, Xuzhou 221018, China

⁴ School of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China

⁵ School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

*Corresponding author (email: licz@dicp.ac.cn)

Abstract: The continuous demand growth of commercial aviation fuel and the global low-carbon revolution have driven the development of sustainable aviation fuels an urgent task. Lignin, featuring rich aromatic units and high energy density, has the potential to replace fossil feedstocks for aviation fuel production. Converting lignin into cycloalkane and aromatic components in jet fuel through hydrodeoxygenation (HDO) can enhance the quality of sustainable aviation fuel. Transition metal sulfides (TMS) are considered ideal catalysts for the upgrading and refining of industrial lignin and lignin oil thanks to their excellent sulfur tolerance and HDO activity. However, challenges such as sulfur loss, product contamination, water poisoning, and poor stability at high temperature limit their scalability and application prospects. To address these critical issues, this paper summarizes recent advances in the catalytic conversion of lignin into jet fuel cycloalkanes and aromatics using transition metal sulfides. Particular emphasis is focused on newest strategies, such as metal doping, edge engineering, basal plane engineering, and carrier synergy, for regulating the catalytic activity, selectivity, and stability of TMS in HDO of aromatic monomers, lignin model compounds and lignin oil, thereby enhancing the catalysts' low-temperature activity, sulfur and water resistance, and high-temperature stability. Finally, future trend, challenges and potential solutions from lignin to sustainable aviation fuel are discussed.

Keywords: lignin, transition metal sulfide, hydrodeoxygenation, aromatics, cycloalkanes, regulating strategies

doi: [10.1360/SSC-2024-0204](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0204)