中国科学: 化学 2015 年 第 45 卷 第 5 期: 510 ~ 525
SCIENTIA SINICA Chimica www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

评 述 大宗化学品可持续化工——生物融合转化专刊

木质素解聚和加氢脱氧的进展

孔勐琛, 骆治成, 李博龙, 吴浏壁, 何鸣元, 赵晨*

上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室; 华东师范大学化学系, 上海 200062
*通讯作者, E-mail: czhao@chem.ecnu.edu.cn

收稿日期: 2014-10-16; 接受日期: 2014-11-03; 网络版发表日期: 2015-02-13
doi: 10.1360/N032014-00287

摘要 木质素是一种芳环结构来源丰富且价格低廉的可再生资源. 每年制浆造纸工业和酶解纤维素制备乙醇工艺产生大量废弃木质素, 但利用率只有 2%. 因此从资源利用和环境保护角度都应重视木质素(尤其是废弃木质素)的研究与应用. 近几十年来, 木质素转化的研究进展相对缓慢, 主要的木质素解聚技术包括催化裂化、水解、金属(含硫和非硫)促进还原和氧化等. 解聚产物加氢脱氧的精制技术包括气相和液相的金属(含硫和非硫)催化加氢脱氧酚类混合物为烷烃和芳烃等. 本文从催化剂、反应条件、反应机理及催化剂失活等方面综述了国内外木质素解聚和解聚产物进一步加氢脱氧的主要进展及存在的主要问题, 并针对当前的技术路线和未来的重点研究方向等提出了建议和展望.

关键词
木质素
高分子解聚
C–O 键断裂
酚类中间物
加氢脱氧
生物汽油
芳烃

1 引言

木质素是植物界中第二丰富的天然高分子, 与纤维素、半纤维素一起形成植物的主要结构[1]. 木质素是一类以丙基苯酚为单元, 由 C–C 和 C–O 键随意连接而成的三维结构的高分子, 它也是自然界中唯一能提供可再生芳基化合物的非石油资源. 木质素分子结构复杂且致密, 不仅不溶于常见溶剂从而阻止了催化剂的活性位与木质素内在结构的接触, 而且木质素的结构在造纸工业上容易被碱溶液或者磺酸盐溶液改变从而导致木质素结构变性[2].

木质素转化利用的研究进展非常缓慢, 但木质素中高苯环的潜在结构能量密度高, 为其转化为碳氢化合物提供了可用的前体. 每年制浆造纸工业的蒸煮废液中提取出的工业木质素近 5000 万吨, 但只有 2%被利用作为低热值燃料使用, 大部分作为废物排放, 不仅浪费资源而且污染环境. 随着资源危机和人类环保意识日益增强, 木质素成本低廉和来源丰富的优点越来越受到重视. 因此, 从资源利用和环境保护方面考虑, 必须重视木质素的研究与利用.

解聚木质素的主要手段有催化裂化、水解、及金属促进的还原和氧化等技术; 此外, 还有光催化解聚、电化学解聚、酶催化解聚等. 相比于金属促进的氧化还原等技术, 光催化、电化学和酶催化解聚在温和条件下进行, 节约能耗的同时提高了操作安全性. 但是, 光催化剂较低的光利用效率和稳定性, 木质素在电解液中的低溶解性, 以及酶的可控性和活性低等限制了这些方法的发展. 总之, 现有技术转化木质素的水平仍然很低, 最关键的问题源于木质素高分子结构的复杂性和坚固性. 基于 C_9 苯丙烷的主体结构有紫丁香基、愈创木基和对-羟基苯基. 此外, 不同来源木质素的化学结构都有差别. 根据不同的提取工艺, 木质素主要分为磺化木质素、碱木质素、酶解木质素和有机木质素等. 磺化木质素和碱木质素分别来源于亚硫酸法造纸和碱法造纸的副产物, 而有机木质素和酶解木质素则来源于有机溶剂提取分离木质纤维素和木质纤维素酶解分离. 磺化木质素在提取过程中其侧链会发生磺化反应及缩合反应, 而

缩合反应同样也会在碱木质素的提取过程中发生. 相比于有机木质素和酶解木质素的结构类似于原木木质素, 磺化木质素和碱木质素的结构发生了一定改变, 因此, 对它们采取的解聚策略也会有所差别. 例如, 磺化木质素中含有硫元素, 催化解聚时就需要使用耐硫的催化剂. 本文就木质素转化常用的方法进行了综述, 从催化剂、反应条件、反应机理及催化剂失活等几个方面介绍国内外在木质素解聚及解聚产物进一步精制技术领域所取得的主要进展及存在的主要问题, 并针对当前技术和未来应重点关注的新路线等方面提出了建议和展望.

2 木质素解聚

2.1 催化裂化

催化裂化是石油炼制中非常重要的过程之一. 早在 20 世纪 90 年代, 人们希望借助催化裂化手段将木质素大分子在快速热解作用下(300~600 ℃)断裂 C–O 键和相对不稳定的 C–C 键生成小分子. 可以用做催化裂解的催化剂包括分子筛等硅铝材料[3], NaOH、KOH 等碱性材料[4,5], Ni/W 负载的硅铝材料[6,7], 及 TiO_2、CeO_2 等担载的金属材料[8,9](表 1). 与石油工艺结果相似, HZSM-5 分子筛断裂木质素可得到 50%的液体收率, 其中含 46.7%的芳香烃和 46.2%的萘环化合物[8], HZSM-5 相较于 Al-MCM-41, HY, SiO_2 等其他催化剂有明显优势[8]. 但由于裂解温度较高, 会生成大量焦炭导致催化剂迅速失活, 限制了其进一步发展. 在对焦炭形成的影响因素分析中, Chantal 等[10]认为, 焦炭的形成量主要与进料流速有关, 与温度和气体流速关系较小; Bakhshi 课题组[6]则认为, 焦炭的形成量与催化剂结构密切相关, 催化剂孔径越大, 焦炭的生成量越多.

2.2 水解

由于木质素直接催化裂解的温度过高, 所需的能耗大, 且固固反应结焦严重. 20 世纪初, 一些研究者把目光转向木质素的水解路径, 尤其是超临界水解. 因为在超临界水中溶剂黏稠度低, 扩散能力强, 与烷烃和芳香化合物混合良好, 且易与有机相分离, 这大大减少了后处理步骤.

研究者将木质素在不同催化体系中水解, 得到一些解聚产物, 如苯酚、酸以及寡聚化合物等. 研究发现, 加入碱能有效提高木质素水解的转化率[11~13]. Thring[11]在木质素中加入不同浓度的 NaOH, 当 NaOH 浓度从 0 增加到 4%, 能把液体产率从 7%提高到 30%. Miller 等[12]研究了一些常用碱, 如 NaOH, $Ca(OH)_2$, LiOH, KOH, CsOH 和 Na_2CO_3 对木质素催化性能的影响, 发现强碱对木质素的转化有促进作用, 而 $Ca(OH)_2$, CsOH, LiOH 等的加入反而会减慢木质素的水解速率. Sasaki[14]和 Furusawa[15]课题组发现, 超临界水的密度对木质素转化及产物分布有明显影响. 例如, 在 400℃条件下, 当水的密度由 0.16 g/mL 增加到 0.52 g/mL 时, 苯酚、间甲苯酚/对甲苯酚、邻甲苯酚的产率相应增加, 分别为 7.17%~7.79%, 3.92%~4.58%, 2.01%~2.45%. 而茶酚的产率由 5.50%降低至 2.10%. 因而, 他们认为, 水的密度与 C–O 和 C–C 的水解速率成正比. 不同催化剂在反应釜中对木质素水解性能的研究见表 2. 总体而言, 水解木质素的速率和转化率依然很低, 单纯依靠水解手段(添加催化剂)来实现木质素解聚的可行性低, 因而需要开发

表 1 不同催化剂对木质素催化裂化的性能研究

Reactant	Catalyst	Reaction conditions	Major products	Conv. (%)	Ref.
Olive lignin	KOH	300℃, 90 MPa, 40 min	Phenolic mixture	6.0–18	[5]
Alcell lignin	Ni-W/Silica-alumina	370~410℃, 15~120 min	Phenols, aldehydes	10–30	[7]
Lignin	HZSM-5	650℃, 3.5 min	Aromatics, phenols	35–50	[8]
Cottonwood	Ru/CeO_2-TiO_2 Pd/TiO_2	600℃, 10 s	Phenols, sugars, furans, aldehydes, ketones, acids, alkanes	60–80	[9]

表 2 不同催化剂在反应釜中对木质素水解性能的研究

Reactant	Catalyst	Solvent	Reaction conditions	Product	Conv. (%)	Ref.
Alkali lignin	CsOH, KOH, NaOH, LiOH, Na_2CO_3	Ethanol	290℃, 60 min	Oligomer	–	[12]
Organic lignin	NaOH, ZrO_2	H_2O	400℃, 15–60 min	Oligomer	20–40	[14]
Organic lignin	Ni/MgO	H_2O	400℃, 120 min	Oligomer	46–60	[15]

其他更高效的催化剂及催化体系来实现木质素绿色经济地转化.

2.3 金属催化的木质素还原和氧化

相比于催化裂解和水解, 金属催化的木质素还原和氧化反应具有能耗低、条件温和、转化率高等优点, 因此被认为是木质素转化利用中最有前景的方法. 20世纪90年代, 研究者开始尝试通过金属催化促进木质素的解聚, 而在早期, 研究者多把研究重点放在 20 世纪大放异彩的硫化催化剂上[16~19]. Shabtai 等[16]对比了一系列硫化 MMo 催化剂(M=Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Re, Cr), 经过对催化剂断裂 C–O 键速率 k_1 和环加氢速率 k_2 的研究, 催化剂解聚木质素的能力可以通过 k_1/k_2 的比值来体现, 顺序为 Ru>Co>Cr>Ir>Re>Pd>Fe>Rh>Pt>Ni. 他们还指出, RuMo-S 催化剂的活性远高于相应的 Ru-S 和 Mo-S 催化剂. 硫化态的金属因硫有边缘空穴, 具有较高的活性, 但其中的硫容易流失导致催化剂失活, 且硫进入产品中会影响产品的性能. 这些都大大限制了硫化催化剂的应用发展. 同期, Pepper 课题组[20~25]以 Ru/C 为催化剂, 对木质素结构及其解聚都进行了研究, 这为以后的工作者提供了宝贵经验. 但早期研究的反应条件都过于苛刻, 且早期的表征分析手段过于简单, 难以对结构复杂的木质素进行深入研究, 导致对木质素的研究曾一度搁浅.

近年来, 能源问题日益严峻, 木质素这一具有高苯环结构、高密度的潜在生物质能源又得到了研究者的广泛关注. 研究者为了能找到一条高效转换木质素的途径, 大多从以木质素的结构单位(二聚和多聚物)为反应物, 逐渐过渡到对真实木质素体系的研究, 对木质素及其结构模型化合物的转化机理进行了深入研究. 目前的催化途径多为金属催化的木质素氢解与氧化.

2.3.1 氢解

氢解指还原反应中碳–碳、碳–杂键断裂并由氢取代离去的杂原子或基团而后生成烃类的反应. Hartwig 课题组[26,27]研究了 Ni 配合物对一系列木质素衍生的芳基醚的氢解. 在 120℃, 0.1 MPa H_2 的温和条件下, 可基本实现木质素衍生的芳基醚 100%的解聚, 得到相对应的苯和苯酚, 而苯酚并没有被氢化, 且对双(间-苯氧基苯基)苯的 C–O 键都实现了有效的解聚. 但均相催化反应的效率很低, 反应时间长, 多在 16~48 h.

Zhao 课题组[28]对木质素结构基元的断裂机理进行了大量研究, 以 Pd/C 为催化剂及 HZSM-5 提供酸中心, 在水相中实现了木质素结构单元β-O-4, α-O-4, 4-O-5 的解聚以及进一步的加氢脱氧, 基本定量地转化为环烷烃. 随后实现了使用非贵金属 Ni 为活性中心、HZSM-5 为载体[29], 在水相中将木质素的结构单元氢解; 但并未实现完全加氢, 仍存在少量的芳香族化合物. 后又以 Ni/SiO_2[30]为催化剂, 通过在水相中温和条件下(120℃, 0.6 MPa H_2)研究木质素结构单元β-O-4, α-O-4, 4-O-5 的断裂机理(图 1)发现, β-O-4 和 α-O-4 结构是通过镍催化剂来促进氢解 C–O 断裂的, 而 4-O-5 结构的 C–O 的断裂是氢解和水解同时进行的. 他们指出, 3 种结构单元的表观活化能的大小顺序为α-O-4<β-O-4<4-O-5.

Hicks 课题组[31]使用非硫催化剂 FeMoP 在十六烷中将β-O-4 结构单元解聚转化为苯和乙苯, 但并没有进一步氢化. 其反应途径是先将其氢解成乙苯和苯酚, 后使苯酚转化为苯. 但该反应温度较高, 达到 400℃.

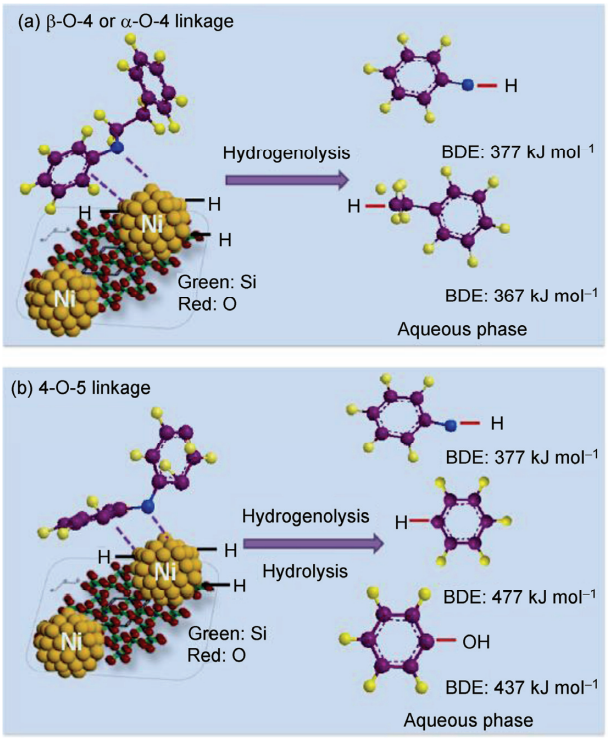


图 1 (a) 水相中木质素结构单元β-O-4, α-O-4 的断裂机理; (b) 水相中木质素结构单元 4-O-5 的断裂机理[30]

Wang 课题组[32]使用另一种常见过渡金属 Fe 为活性中心, 在甲苯体系中考察其对木质素结构单元的解聚能力. 他们将乙酰丙酮铁作为前驱体, 研究其对一列β-O-4 和α-O-4 结构基元的解聚能力, 指出 Fe 具有解聚结构单元中 C–O 的能力, 但缺乏进一步加氢脱氧的能力. 因此 Fe 仅可能适用于木质素的解聚, 其产物还需进一步精制. 另外, 从产率和反应时间上来看, Fe 的效率很低, 需进一步加快速率.

在对木素质解聚机理有了一定程度的了解之后, 研究者开始对木质素的解聚进行研究. Yan 等[33]用贵金属催化剂, 在水和二氧六环的溶剂体系中, 切断木质素的 C–O 键, 使其转化为一些二聚物和单体. 随后 zhang 等[34]采用 NiM (Ru, Pd, Rh)双金属作为催化剂, 在水相中 130℃, 1 MPa H_2 的条件下, 对木质素进行了解聚研究, 发现 $Ni_{85}Ru_{15}$ 的催化性能最好, 产物为木质素单体, 产率为 5.8%, 且有 2 点发现: (1) Ru 的引入有利于提高 Ni 分散度, 从而提高活性; (2) Ni 会限制 Ru 进一步加氢, 所以 NiRu 双金属催化剂相比单金属 Ru 有更高的芳香族单体.

Rinaldi 课题组[35]以 HBEA-35/Raney Ni 为催化剂, 在十六烷中利用异丙醇为供氢溶剂, 实现了在无外加氢气条件下对木质素单体和二聚物的解聚, 得到了高选择性的芳烃. 随后对木质素的转化进行了研究, GC×GC-MS 分析表明, 产率为 50%; GC×GC-FID 半定量分析表明, 得到 71%芳烃、26%烷烃、3%酚类. 但这些木质素转化的数值都比较粗糙, MS 分析的结果也只具部分参考价值.

Xu 课题组[36]通过对比一系列溶剂、活性中心和载体对木质素结构单元解聚的影响发现, Ni 和 Pd 对木质素结构单位有较好的解聚能力, 且在有机相中的催化能力比水中的效果好. 他们还发现, Ni 在油相中有良好的解聚木质素的能力, 但没有进一步加氢的能力, 而 Pd 在油相中解聚木质素的能力较弱, 但进一步加氢能力较强. 随后他们在进一步的研究中[37]采用桦木木质素为反应物, 对比了 Ni 在不同溶剂中对反应物的解聚能力, 指出乙醇和乙二醇是有利于解聚木质素的溶剂. 木质素在甲醇溶剂中可以被 Ni/C 高选择性地转化为 4-丙基愈创木酚和 4-丙基紫丁香酚, 转化率可达 50%.

Li 课题组[38]利用α-MoC_{1-x}/AC 为催化剂, 在乙醇溶剂中 280℃条件下将碱木质素进行完全解聚, 主要产物为酚类单体, 发现溶剂对木质素的解聚有关键作用. 超临界乙醇的效果远优于水、甲醇和异丙醇. 他们提出, 超临界乙醇本身就能够降解木质素至小分子碎片, 随后促进进一步的反应. 同时研究结果显示, 过高的氢压会阻碍反应进行. 他们还指出, 产物分离和溶剂回收利用也存在问题.

虽然研究者对木质素进行了大量研究, 也在木质素结构单元或者模型化合物转化上取得了重大突破, 但由于三维大分子的真实木素质结构十分复杂, 很难在木质素解聚上取得同样的效果. 因此, 低能耗高效氢解木质素的体系还有待进一步研究.

2.3.2 氧化

由于氢解还原过程将不可避免地去掉一些含氧的官能团使得产物的质量减少, 一些研究者希望通过氧化反应来解聚木质素, 得到多官能团的单体, 以制取一些醛和酸的精细化学品或一些有机反应的平台化合物. 所采用的金属催化中心主要为 Cu, Co, Re, Ru 等, 氧化剂主要为 O_2 和 H_2O_2.

早期, Tarabanko 等[39]采用 $CuSO_4$ 为催化剂, 氧气为氧化剂, NaOH 水溶液为溶剂, 对软木木质素磺酸盐的氧化进行研究, 得到 22%的香草醛. 他们认为, 该反应途径是木质素被碱解聚为单体后, 又被 Cu(I)氧化成香草醛. Caperos 课题组[40]采用 O_2 为氧化剂, 碱溶液为溶剂, 对比了 CuO 和 CoO 对硬木质素的氧化能力, 发现 CuO 对氧化木质素有更好的催化能力, 其产物香草醛和酸的产率可达到 10%.

Gonçalves 等[41]采用 $Co(OAc)_2$/$Mn(OAc)_2$ 为催化剂, O_2 为氧化剂, 乙酸为溶剂, 对有机木质素进行了氧化研究, 发现 O_2 的压力从 0.5 MPa 升高到 1.5 MPa, 香草醛和香草酸的产量从 3.34 增加到 4.17 mmol. Canevali 等[42]利用 Co(salen)为催化剂, 基本实现了对β-O-4 结构单元的完全解聚. 在三氯甲烷溶剂中, 20℃, 1 MPa O_2 的条件下, 醌类产物的产率可达到 99%.

Crestini 等[43,44]发现, 以 CH_3ReO_3 为催化剂、双氧水为氧化剂的催化体系具有优良的氧化解聚木质素的能力, 在乙酸中氧化红杉木质素和甘蔗木质素主要得到产物丁香酚类、愈创木酚类、对羟基苯酚类、脂肪醇和一些酸.

Ellman 课题组[45]采用 $RuH_2CO(PPh_3)$为催化剂, 实现了对一系列 2-芳基氧基-1-芳基乙醇的氧化解聚, 产物为其对应的苯乙酮和苯酚类, 取代基增加导致

产率的下降, 但产率基本维持在 62%~98%. 其反应机理第一步是 Ru 催化苄基醇得到相对应的酮, 然后催化剂前驱体脱去 HX 变为 Ru^0, 随后与酮的氧结合生成烯醇化钌并加氢生成 Ru 的醇盐, 最后脱去苯酚得到相对应的产物.

鉴于 ABO_3 型钛矿型结构对烃类氧化过程中有较高的活性和稳定性, 而 Cu 的氧化能力较强, Lin 课题组[46]将 Cu 替代 $LaFeO_3$ 中部分 Fe 成为一种新的催化剂 $LaFe_{1-x}Cu_xO_3$, 用于将木质素转化成芳香醛. 其氧化剂为 O_2, 溶剂为 NaOH 水溶液, 在 100℃下反应 3 h, 对比了不同的 Fe/Cu 比例, 发现 $LaFe_{0.8}Cu_{0.2}O_3$ 效果最佳, 主要产物为香草醛、丁香醛及对羟基苯甲醛, 产率可达 20%.

不同催化剂对木质素氧化性能的研究见表 3. 综上, 木质素的氧化过程虽然取得了一定进展, 但整体转化率还是偏低, 仍需进一步研究.

3 木质素衍生的酚类化合物的加氢脱氧

木质素结构的复杂性决定了其解聚是一个复杂的过程. 木质素的解聚过程中断键不完全可能生成分子量较大的酚类寡聚物. 这些酚类寡聚物不仅分子量较大, 而且结构复杂, 难以通过简单气质色谱联用来检测和解析, 这也给寡聚物进一步的精制研究带来了巨大困难. 因此, 本文将略过有关木质素衍生的寡聚物进一步精制的进展, 主要阐述木质素解聚所得小分子产物的精制. 木质素解聚后所生成的小分子产物多为含氧的芳香化合物, 如苯酚、愈创木酚、邻苯二酚等(图 2). 木质素衍生物所含的氧元素主要以酚羟基、芳香醚等官能团的形式存在. 酚类化合物中分子间氢键的存在增大了衍生物黏性, 降低了其挥发性, 同时酚羟基还具有腐蚀性, 给存储和运输过程带来极大不便. 此外, 氧元素的存在还降低了衍生物的燃烧热值[47~49]. 将酚类化合物进一步转化为烃类燃料, 需要进行进一步加氢脱氧, 气相中加氢脱氧所用的催化剂大致可分为硫化金属催化剂及非硫金属催化剂. 在液相中的催化剂主要是金属/酸双功能催化剂, 金属中心包括 Pd, Ru, Ni, Mo 等.

3.1 木质素衍生的酚类化合物在气相中的加氢脱氧

3.1.1 硫化金属催化剂

经典的金属硫化剂中使用的金属是 Mo、W 或者 CoMo、NiMo 合金, 为了增强催化剂的活性及寿命, 催化剂的活性组分通常担载在 Al_2O_3、SiO_2 等载体上. 存储时金属以氧化形式存在, 使用时需预先经 H_2S 气体硫化生成金属硫化物, 从而提高催化剂活性. 金属硫化催化剂最初是作为石油炼制中加氢脱硫(HDS)、加氢脱氮(HDN)过程的催化剂, 也被应用于木质素衍生物加氢脱氧(HDO)反应的研究中. 表 4 小结了金属硫化物作为催化剂催化木质素衍生物加氢脱氧过程的相关研究.

酚羟基在木质素特别是木质素衍生物种普遍存在, 以最简单的苯酚为例, CoMoS/γ-Al_2O_3 催化苯酚的反应, 分别通过直接氢解和氢化-氢解 2 种的路径生成苯和环己烷 2 种产物[58]. MoCoS/MgO 催化苯酚的反应结果表明, 高温条件有利于产物中苯的选择性[59]. CoMoS/γ-Al_2O_3 催化甲基苯酚的加氢脱氧研究中也出现相似的结果, 同时还发现, 甲基苯酚的脱氧

表 3 不同催化剂对木质素氧化性能的研究

Lignin	Cat., oxidation agent	Solvent	Reaction conditions			Products	Yield (%)	Ref.
			T (℃)	*P* (MPa)	Time			
Lignin sulfate	$CuSO_4$, O_2	NaOH/H_2O	110–160	0.2	1.0 h	Vanillin	22	[39]
Alkali lignin	CuO/CoO, O_2	Alkali solution	180	1.52	2.0 h	Vanillin, vanillin acetosyringon, syringic acid	3–10	[40]
Organic lignin	$Co(OAc)_2$/$Mn(OAc)_2$, O_2	CH_3COOH	210	0.5–1.5	15 min	Vanillin, vanillic acid	3.3–5.1	[41]
Spruce lignin, sugarcane lignin	CH_3ReO_3, H_2O_2	CH_3COOH			24 h	Fatty alcohols, guaiacol, phenols, acids	0.5–1.7 0.2–0.6 0.5–0.7 0.8–1.8	[43,44]
Enzymatic cornstraw	$LaFe_{1-x}Cu_xO_3$, O_2	NaOH/H_2O	100	2	3.0 h	Vanillin, syringaldehyde	10–20	[46]

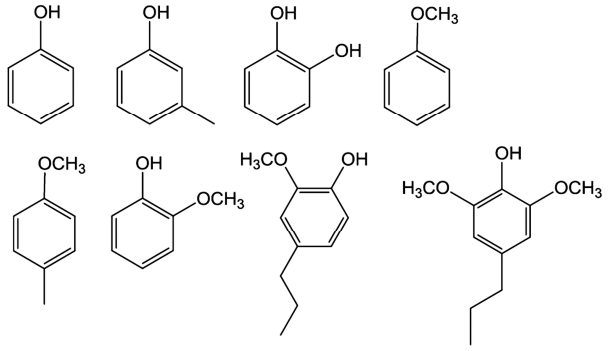


图 2 木质素衍生的酚类化合物的结构图

存在位阻效应, 相同催化剂上脱氧活性顺序为间甲基苯酚≥对甲苯酚>邻甲苯酚[53,60].

愈创木酚是木质素的基本结构单元之一, 其既含有酚羟基又含有甲氧基结构, 是木质素解聚常得到的一类结构. 硫化催化剂催化愈创木酚反应路径如图3所示. 愈创木酚可以断裂甲氧基的C–O键生成邻苯二酚和甲烷[50,61,62], 前者继续发生加氢脱氧反应生成苯酚或者苯, 苯可经氢化得到环己烷[52,54], 或者发生甲基迁移, 分子内甲基迁移生成的甲基邻苯二酚[62], 经进一步加氢脱氧得到甲苯[57]. 此外, 研究发现, 以 $NiMo/Al_2O_3$-SiO_2 为催化剂, 反应温度较低时, 产物主要为邻苯二酚, 反应温度升高, 得到的产物则主要是苯酚[50]. 而愈创木酚的羟基亦可通过加氢脱氧反应先行脱去, 得到苯甲醚[52], 进行后续反应. 上述各反应路径受各种反应条件影响, 除上文提及的温度外, 载体也会影响反应路径的选择. γ -Al_2O_3 担载 CoMoS 催化的反应既可加氢脱氧, 还会进一步氢化得到环己烷, 同时还会部分进行甲基迁移反应. 相比γ -Al_2O_3, 担载于 TiO_2 的催化剂催化没有甲基迁移的产物, 而使用 ZrO_2 载体则可以高选择性地得到苯, 说明主要进行的是加氢脱氧反应路径[62].

为了更好地理解和改进硫化催化剂, 近年来硫化催化剂的微观结构及催化机理一直备受研究者的关注. 其中, Topsøe 课题组[63,64]做了许多工作, 运用X射线吸收精细结构光谱(EXAFS)、原位傅里叶变换红外光谱(FT-IR)等手段确认了 MoS_2 等催化剂的结构, 证明硫化催化剂的表面酸性为布朗斯特酸(Bronsted acid), 并提出加氢的反应与表面的SH基团和空穴有关. 他们还通过扫描隧道显微镜(STM)从原子层面观测了 MoS_2 结构(图4), 直接证明S空位的存在[65,66]. 通过程序升温脱附(TPD)和程序升温还原(TPR)及红外光谱(IR), Gutiérrez 等[67]提出催化剂边缘的S空穴和边缘SH基团相互转化机理(图5).

随着 MoS_2 结构的确定, CoMoS、NiMoS 结构的研究也受到了关注. Co、Ni 在 MoS_2 中主要起促进作用[57,68]. 关于其促进的机理, 被广泛接受的是 Co 和 Ni 原子取代 MoS_2 边缘的 Mo 原子, 增强空位的形成, 创造出更多更强的活性位. 这个解释虽然合理, 但是一直缺乏有力证据. 利用高角环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STM), STM 并结合密度泛函理论(DFT)计算, Lauritsen 等[69,70]证实了 Ni、Co 原子部分取代了边缘的 Mo 原子, 降低了边缘 S 的配位度, 使得催化剂边缘的吸附能力更强. 同时他们还发现, NiMoS 存在 1 种与 MoS_2 和 CoMoS 均不同的晶体结构, 这为解释 NiMoS 与 CoMoS 选择性和活性的差别

表 4 金属硫化物催化剂对酚类物质加氢脱氧性能的研究

Cat.	Reaction conditions			Reactant	Products	Yield (%)	Ref.
	T (℃)	*P* (MPa)	Time (min)				
$NiMoS/SiO_2$-Al_2O_3	325	5	–	Phenol	C_6 Hydrocarbons	17	[50]
$NiMoS/SiO_2$-Al_3O_3	325	5	–	*o*-Cresol	Phenol/C_7 hydrocarbons	26	[50]
$NiMoS/SiO_2$-Al_2O_3	250	5	–	Guaiacol	Catechol	68	[50]
NiMoS	280	7	150	Guaiacol	Catechol	65	[51]
$NiWS/TiO_2$	300	7	150	Guaiacol	Phenol/anisole	100	[52]
$CoMoS/Al_2O_3$	300	5	–	4-MethylPhenol	Toluene	100	[53]
$CoMoS/Al_2O_3$	250	3.4	600	Anisole	Phenol/cyclohexane/benzene	100	[54]
$CoMoS/Al_2O_3$	250	3.4	1200	Guaiacol	Phenol/cyclohexane/benzene	100	[54]
$CoMoS/Al_2O_3$	325	6.9	101	4-Methylguaiacol	4-Methylphenol	98	[55]
$CoMoS/Al_2O_3$	300	6.9	344	4-Methylcatechol	cresol/Methyl-cyclohexane	99	[55]
$CoMoS/Al_2O_3$	300	6.9	240	Eugenol	Propyl-phenol	100	[55]
CoMoWS/SBA-15(16)	310	3	240	Anisole	Phenol/*o*-cresol/*o*-xylenol	35	[56]
MoS_2/Al_2O_3	300	4	–	Guaiacol	Phenol/cresol/catechol	100	[57]

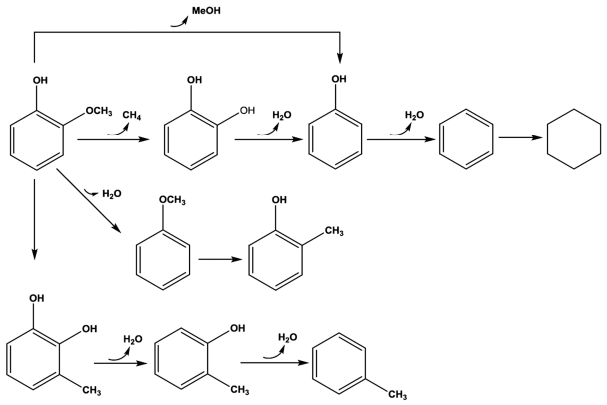


图 3 硫化金属催化剂催化脱氧愈创木酚反应路径

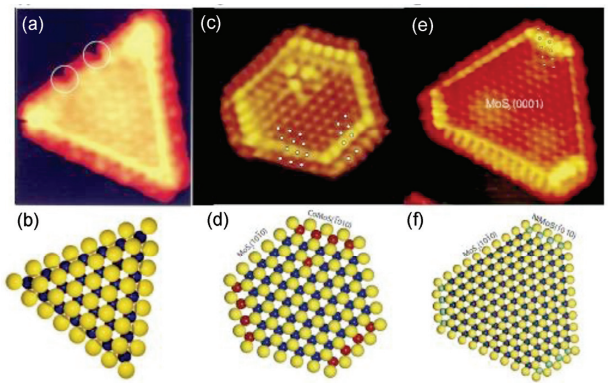


图 4 MoS_2、CoMoS 及 NiMoS 的扫描隧道显微镜图片[65]

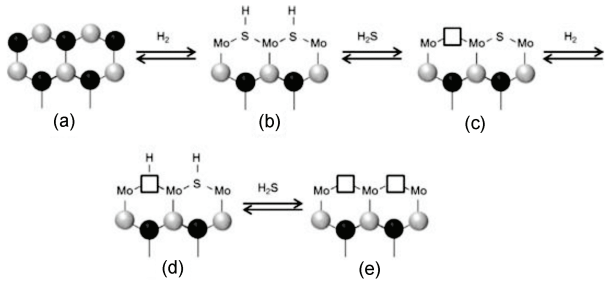


图 5 H_2 和 H_2S 的吸附与脱附平衡[67]

提供了事实依据.

对催化剂结构的研究使得人们对催化剂和反应物间相互作用的理解更加深刻. Romero 等[71]比较了乙基苯酚在 MoS_2 及 Ni 和 Co 分别作为 MoS_2 促进剂催化下的反应, 结果发现, Ni 和 Co 都起到了促进作用, 但从促进效果上看, Ni 稍高于 Co. 反应路径方面, 乙基苯酚主要反应路径有 2 条, 即氢化路线及脱氧路线. Ni 促进的催化剂更倾向于氢化路线, 而 Co 促进的催化剂氢化和脱氧路线都存在, 而这种差别出现的原因是 NiMoS 和 CoMoS 的结构不同.

硫化催化剂是针对石油加氢脱硫而发展起来的, 应用到生物质衍生物的加氢精制需要考虑可能影响催化剂活性的因素如 H_2O、结焦、硫的流失等. 生物质衍生物中 S 的含量极少, 而氧的含量却超过 10%, 甚至多达 50%[72], 这些氧成分经过加氢脱氧过程之后大多以水的形式分离出来, 因此研究水对催化剂的影响具有重要意义. H_2O 对硫化催化剂影响由于组分差异而不尽相同. 在 $NiMoS/Al_2O_3$ 催化对甲基苯酚体系中, 水蒸气的加入使得催化剂丧失了 2/3 的活性位, 但是产物氢化和氢解的选择性没有发生变化. 加入 H_2S 也无法改变催化剂的失活, 这是因为 H_2O 将 NiMoS 催化剂中的部分 Ni 组分氧化生成了稳定的氧化物, 同时, 水蒸汽还使部分 γ-Al_2O_3 载体晶化生成水合软铝石, 导致载体比表面积减小[73], 这些结构改变使得催化剂活性位流失. 而 H_2O 对 MoS_2 及 CoMoS 活性只有轻微影响. 但是两者的失活过程完全不同, MoS_2 的失活过程是不可逆的, 而 CoMoS 的失活过程完全可逆的. 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)结果表明, H_2O 的存在使得 MoS_2 边缘的平均长度剧烈减小, 对 CoMoS 的形貌却没有影响. DFT 计算表明, 在反应条件下, MoS_2 中大部分位于边缘的 S 与 O 发生交换, 改变了 MoS_2 的原始形貌, 因而其失活过程不可逆, 而位于催化剂边缘的 Co 原子可以阻止 S—O 原子的交换, 因而其失活过程可逆[74].

结焦是一种含碳化合物的聚合沉积的现象. 木质素衍生的酚类物含有大量不饱和芳香化合物, 这些不饱和碳氢衍生物与催化剂表面的作用力比饱和烃强, 更加容易形成结焦. 结焦会掩蔽催化剂的活性位, 堵塞孔材料的孔口, 减小催化剂的比表面, 使催化剂活性下降. 结焦现象既与反应物有关也与催化剂表面有关. 有研究发现, 多一个氧原子的反应物更容易引起结焦. 例如, $CoMo/Al_2O_3$ 催化的邻苯二酚比苯酚更加容易形成结焦[51]. 催化剂酸性(L 酸和 B 酸)也被认为是影响结焦的一个因素, L 酸会与反应物中碱性基团结合, 使反应物结合在催化剂表面. B 酸则会向反应物提供质子, 生成的含碳正离子的化合物被认为是形成结焦关键物质[75].

硫的流失也会导致催化剂活性下降. 金属硫化催化剂能在石油炼制过程中长时间保持高活性源于反应在 H_2 和 H_2S 氛围中进行, 而 H_2S 是从石油中含

有硫的基团如巯基中加氢脱硫而得, 可补充催化剂流失的 S. 而生物质中几乎不含 S, 不仅无法补充损失的 S, 且催化剂中的 S 反而还会与反应体系中的氧组分发生硫-氧交换进一步加速 S 的损失. 这也是硫化催化剂的脱氧活性不如脱硫活性高的原因. 虽然向反应体系中加入 H_2S 可使硫化催化剂催化加氢脱氧活性得以保持[72], 但是这会使得产物中含有硫组分而受到污染.

3.1.2 非硫金属催化剂

由于硫化催化剂存在缺陷, 多种非硫金属催化剂也逐渐发展起来, 如 Rh, Pd, Pt, Ru, Ni, Fe, Co 的单金属及双金属合金. 相比于硫化催化剂, 非硫金属催化剂具有不需要预硫化以提高活性、对装置要求简单、在体系含有大量的水情况下仍然保持活性的优势[76], 因而吸引了许多研究者的关注. 表 5 小结了近年来在气相中非硫催化剂催化木质素衍生酚类化合物的反应.

图 6 小结了气相中苯酚、苯甲醚、愈创木酚在非硫化催化剂作用下的反应路径. 苯酚的反应路径较为简单, 只有氢化和加氢脱氧 2 条. 研究者发现, 金属 Pd 对苯酚的氢化路径有较好的选择性, 且发现不同载体会对 Pd 的选择性及氢化程度产生影响. CeO_2 载体有较为稳定的活性, 但其反应主要有环己酮、环己醇和环己烷多种产物; ZrO_2 载体可以产生高达 95% 的选择性的环己酮, 但却很容易失活. 造成两者选择性差异的原因是 CeO_2 载体表面呈 L 酸酸性, 苯酚平面式地吸附在这些酸性位上生成了环己醇; 而 ZrO_2 载体中碱性高于酸性, 苯酚非平面吸附于碱性位上生成环己酮[87]. 类似结果也在碱性 MgO 载体和 Mg/Al 水滑石上出现[77,88].

Ausavasukhi 等[89]以 Ga/HBeta 为催化剂, 在 450℃, 0.1 MPa H_2 作用下, 成功将邻甲基苯酚转化成以苯、甲苯、二甲苯为主的芳烃产物, 以及部分苯酚和含氧化合物. Ga/HBeta 催化剂通过浸渍法制备, 与 H_2 在贵金属吸附解离的催化机理不同, 其氢来源于 Ga 与 H_2 形成的 GaH_2^+. 进一步研究表明, 载体与邻甲基苯酚的加氢脱氧催化活性有关. 相比 Ga/HBeta, Ga/HMFI 的活性低得多, 而 Ga/SiO_2 的活性可忽略不计. 前者是由于 HMFI 孔道结构的空间位阻限制, 后者则是因为在 SiO_2 上无法生成稳定的单分散的 Ga.

许多研究结果都表明, 在木质素衍生物的加氢脱氧过程中, 贵金属的催化活性普遍较高, 然而常因过度加氢而无法保留苯环. 例如, Pt/Al_2O_3 催化的苯甲醚, 产物中就有环己烷等饱和烷烃[90]. Zhu 等[80]设计了一种 Pt/HBeta 双功能催化剂, 在 400℃, 0.1 MPa H_2 下催化苯甲醚反应. 金属 Pt 主要催化苯甲醚进行脱甲基、加氢脱氧及氢化等反应, HBeta 中的 B 酸位催化甲基从甲氧基迁移到苯环上. 相比单组分的金属催化剂, 双功能的 Pt/HBeta 的甲基迁移和加氢脱

表 5 非硫金属催化剂在气相中催化脱氧木质素衍生的酚类化合物

Cat.	Conditions		Reactant	Product	Conv. (%)	Ref.
	T (℃)	H_2/Reactant				
Pd/Mg/Al hydrotalcites	180	3.6	Phenol	Cyclohexanone	40	[77]
Pd/Al_2O_3	230	5.4	Phenol	Cyclohexanone	77	[78]
Pd/Al_2O_3	230	5.4	Phenol	Cyclohexanone/ cyclohexanol	90	[78]
Pt/Al_2O_3	300	510	4-Methylphenol	Toluene	100	[79]
Pt/HBeta	400	50	Anisole	Benzene/cresol isomers	100	[80]
Pt-Sn/Carbon nanofiber	400	30	Guaiacol	Benzene/phenol/ toluene	–	[81]
Rh/CeO_2	300	–	Anisole	Arenes	100	[82]
$NiFe/SiO_2$	300	60	3-Methylphenol	Toluene	13.7	[83]
$Ni-Cu/CeO_2$	250	–	Anisole	Cyclohexane	100	[82]
NiP/SiO_2	300	100	Guaiacol	Benzene/phenol	80	[84]
CoP/SiO_2	300	100	Guaiacol	Benzene/phenol	70	[84]
WP/SiO_2	300	100	Guaiacol	Benzene	60	[84]
Fe/SiO_2	400	90	Guaiacol	Benzene/phenol/cresol/anisole/toluene	–	[85]
FePd/C	450	400	Guaiacol	Benzene/ toluene	100	[86]

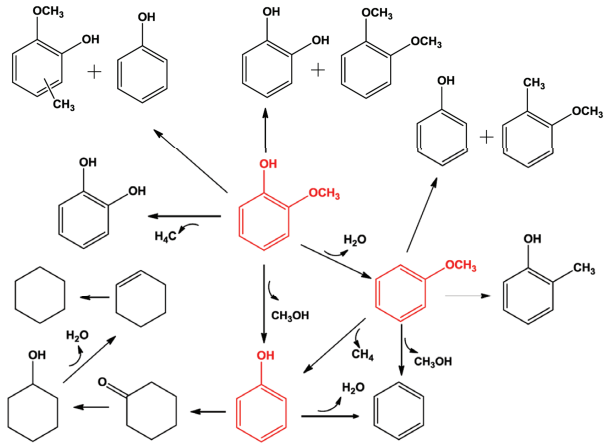


图 6 非硫金属催化愈创木酚在气相中的加氢脱氧

氧速率都得到极大提高, 最终生成以苯、甲苯、二甲苯为主要成分的产物, 苯环得以保留的同时还减少了碳源损失.

气相中愈创木酚加氢脱氧有多条反应路径(图 6). 较为常见的是氢解生成邻苯二酚、加氢脱氧得苯酚或苯甲醚及以这 3 种产物为中心的后续反应, 最终得到芳香化合物或者饱和烷烃, 而最近的研究发现, 最终产物反应路径的选择与催化剂中的金属有关.

Olcese 等[91]发现, 在气相中以 Fe/SiO_2 作为催化剂催化愈创木酚加氢脱氧的反应, 在 450~550℃的温度下可高选择性地得到芳香化合物[85]. 进一步研究气体组分(CO, CO_2, H_2O)对 Fe 催化剂催化愈创木酚的影响, 结果发现, 水分会抑制所有反应的活性, 但也会水解吸附产物使得产物中苯酚含量提高. CO 会在 Fe 上产生结焦对起始反应速率造成负面影响. 而 CO_2 则能减少 Fe 催化剂的失活而有利于反应.

Sun 等[86]则进一步比较了贵金属和非贵金属(Pd/C, Pt/C, Ru/C, Fe/C, Cu/C, PdFe/C)在气相中催化愈创木酚加氢脱氧的差别, 结果显示, 所有的催化剂对愈创木酚的加氢脱氧反应都有活性, 经过加氢脱甲醇及加氢脱甲烷-加氢脱羟基 2 种途径, 最后产物主要为苯酚. 活性方面, 贵金属催化活性比普通金属活性更高, 但部分产物发生了氢化, 生成了环己酮、环己醇等. 非贵金属催化剂的活性虽然稍低, 但是选择性更好, 氢化产物少, 以苯酚、苯、甲苯等芳香化合物为主, 与 Fe/C 和 Pd/C 相比, 双金属催化剂 PdFe/C 既具高活性还保持了较高的芳香化合物的选择性. 多种表征手段表明, Pd 修饰 Fe 纳米粒子是提高反应活性的原因.

除 Fe 之外, 有研究发现, 过渡金属 Mo 的氧化物 MoO_3 对木质素的酚类衍生物的加氢脱氧同样也具有很高的选择性. Prasomsri 等[92]利用 MoO_3 为催化剂, 在 300~400℃, 约 0.1 MPa H_2 压力下将木质素衍生物(苯酚、邻甲基苯酚、苯甲醚、愈创木酚)高选择性地转化成为为芳香烃, 而且没有任何苯环氢化的产物. MoO_3 部分还原形成的 Mo^{5+}被认为是催化剂加氢脱氧的活性组分, 而研究发现, MoO_3 的渗碳作用在表面形成的 $MoO_xC_yH_z$ 能稳定 MoO_3 表面的 Mo^{5+}, 使之避免过度还原而生成无活性的 Mo^{4+}.

3.2 木质素衍生的酚类化合物在液相中的加氢脱氧

相比液相反应, 气相反应无需溶剂因而反应后无需考虑溶剂的处理, 且溶剂对催化剂无影响, 气相扩散快, 反应速率快. 但由于木质素的固态特征, 其解聚更为合适的方法还是在液相中进行, 而且直接在液相中对木质素衍生酚类化合物精制更能与木质素的解聚步骤对接, 从而省去繁琐的分离纯化过程, 节省能耗. 目前木质素衍生物在液相中的精制的研究主要在有机相、离子液体及水中进行.

Zhang 等[93]在十二烷中, 300℃, 5 MPa H_2 的条件下, 利用 Ni/SiO_2-ZrO_2 催化剂将木质素衍生的酚类化合物转化为烷烃. 不同的硅锆比的催化剂催化活性不同, 当比值为 3 时催化剂的活性最高, 可将木质素衍生的酚类化合物转化成烃类, 其中烷烃的产率为 55%, 芳香烃产率为 7.8%. Weckhuysen 课题组[94]以十二烷为溶剂, 催化剂为 $CoMo/Al_2O_3$ 或 Mo_2C/CNF, 在 300℃, 5 MPa H_2 条件下转化木质素解聚得到生物油, 得到 24%不含氧的产物烃类, 其中 9%为芳香烃.

Yan 等[95]在离子液体[bmim][TF_2N]中, 以 Ru 金属纳米粒子作为催化剂在 130℃, 4 MPa H_2 条件下将酚类化合物转化为烷烃, 选择性可达到 97%. 在该过程中, 离子液体提供 B 酸, 金属 Ru 纳米粒子作为活性组分实现对酚类的精制, 该反应条件相对温和, 可降低能耗.

水是一种廉价绿色的溶剂且在生物质中含量很高, 最重要的是, 酚类精制后的产物与溶剂水分成两相, 只需要简单的油水两相分离即可. 因此, 针对水相中的木质素衍生物的精制, 研究者开展了许多研究工作.

Zhao 等[96]利用 Pd/C 辅以无机磷酸的双功能催化剂, 在水相中, 200℃, 5 MPa H_2 条件下催化酚类生物油加氢脱氧得到环烷烃, 转化率近 100%. 此反应是基于双功能催化剂即联合金属催化加氢和无机酸水解和脱水生成烷烃实现的(图 7), 其具体反应过程为: 在 Pd/C 催化作用下, 酚类化合物的苯环先加氢饱和, 而后环上的甲氧基在无机磷酸解离出的 H^+作用下水解生成甲醇和环酮, 后者被加氢生成的环醇在酸催化下脱水生成烯烃, 随后被 Pd/C 催化进一步加氢最终生成饱和烷烃.

虽然贵金属催化剂性能好但成本较高, 并且无机酸在水中会腐蚀反应器. 因此, Zhao 等[97~99]对该催化剂进行改进. B 酸方面, 将具有酸性的 HZSM-5 分子筛替代了无机磷酸, 结果表明, Pd/C 和 HZSM-5 在水相中对酚类加氢脱氧生成烷烃的反应同样表现出高效的性能. 金属方面, 价格低廉的 Raney Ni 与固体超强酸 Nafion/SiO_2 结合对上述反应同样表现出高活性. 而将 Ni 与 HZSM-5 结合得到的 Ni/HZSM-5 则成功地在水相中将含有呋喃类及酚类的热解生物油通过前述连续反应高效地转化为环烷烃、芳香烃和链烃. 这些不含 N, S, O 组分的产物含超过 90%的 C_5~C_9 碳氢化合物.

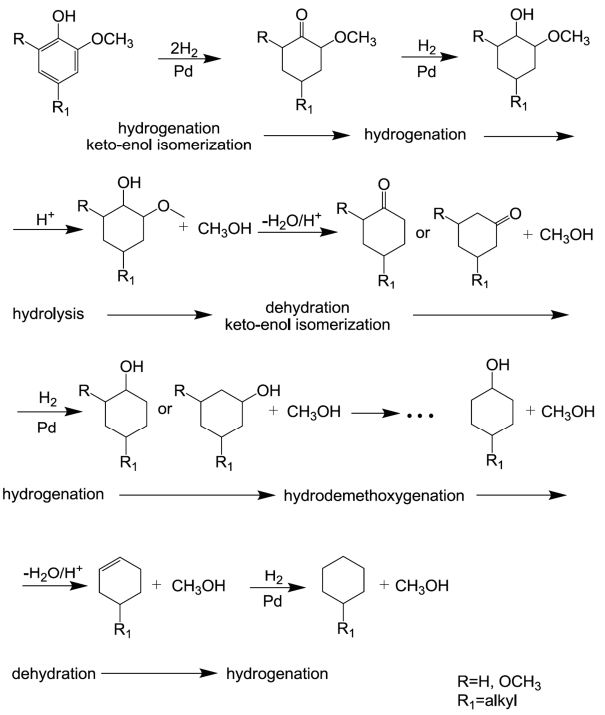


图 7　水相中 Pd/C 和磷酸催化的木质素衍生酚类的加氢脱氧

Zhang 等[100]也合成了类似的金属/固体酸双功能催化剂 Ru/HZSM-5. 在水相中, 200℃, 5 MPa H_2 的条件下可高效地将 C_6~C_9 酚类化合物及二聚物转化成为对应的环烷烃. 他们还探索了 HZSM-5 硅铝比对反应的影响, 结果发现, 降低 HZSM-5 硅铝比有利于中间产物醇的脱水进而提高最终产物烷烃的选择性.

Xu 等[101]利用天然蒙脱土层间阳离子可交换的特性, 利用离子液体 1-磺丁基-3 甲基咪唑硫酸对蒙脱土改性使其带上 B 酸, 从而实现 Ru/MMT@IL-SO_3H 双功能催化剂的合成. 由于蒙脱土的改性使得层间距增加, 相比未改性前的蒙脱土表面积增大, 催化剂的活性提高. Ru/MMT@IL-SO_3H 双功能催化剂能在 130~200℃, 5 MPa H_2 的相对温和条件下将苯酚、4-丙基苯酚、愈创木酚、苯醚和对羟基苯酚完全转化, 产物中环己烷的选择性可达 70%以上.

水相中木质素酚类衍生物的精制不仅可以得到汽油组分的烷烃, 也可以通过苯酚烷基化反应得到碳数在煤油和柴油范围内的 C_{12} 和 C_{18} 烷烃. 这一过程在双功能催化剂 Pd/C 和 H-BEA 体系或 Pd/H-BEA 上实现[102]. 贵金属 Pd 主要功能是氢化苯环, 生成的环己醇被 H-BEA 富集, 而未反应的苯酚同样也会被 H-BEA 富集, 在分子筛的 B 酸位作用下两者发生烷基化反应, 生成 C_{12} 环己烷基苯酚. 而该产物可在 Pd 及 H-BEA 的催化下氢化脱氧得到饱和双环己烷的 C_{12}, 或者完全加氢生成环己烷基环己醇, 继续发生烷基化反应, 生成 C_{18} 的产物. 由于 Pd 的加氢反应能力非常强, 苯酚很容易氢化脱氧生成环己烷而无法进行烷基化反应, 即表明 Pd:H^+的比例对反应影响非常大, 因此需要精确调整两者的比值. 进一步的研究发现, 金属和酸的比例在 1:21 时可以使环己醇(苯酚氢化)的生成速率与消耗速率(烷基化)到达平衡, 从而使烷基化选择性最高[103].

除了饱和烷烃, 水相中酚类的精制还能得到芳香烃. Fukuoka 课题组[104,105]利用双金属 Re-Ni/ZrO_2 (Re/Ni=1/3)催化剂在水相中, 300℃, 4 MPa H_2 条件下将木质素模型化合物 4-丙基苯酚转化成为正丙苯、正丙烷和其他产物, 其中正丙苯产率达到 54%. 他们认为, Re 离子对 Ni 纳米粒子起到锚定作用, 从而使 Ni 粒径减小, 进而提高催化剂活性. 类似的双金属 Pt-Re/ZrO_2 催化剂, 在水相中, 280℃, 2 MPa 条件下

可将4-丙基苯酚转化成正丙苯. 转化率为73%时, 正丙苯选择性达到 80%. 其中, 在相同反应条件下, 不同 Pt-Re 原子比基本不影响反应的转化率, 但会影响产物正丙苯的选择性, Pt-Re 原子比为3时正丙苯的选择性最高. 温度越高对正丙苯的选择性越高, 但是在高温下, 水会使 Pt 纳米粒子被载体二氧化锆影响而被包裹起来失活, 从而使其活性下降.

4 展望

木质素催化解聚的主要技术包括催化裂化、水解、还原、氧化等. 从技术的适用性而言, 催化裂化的技术并不适应于固体木质素大分子的解聚, 不仅选择性差, 而且液态收率低、催化剂失活快. 而水解技术中 $C_{aliphatic}$–OR 键经由水解反应可以断裂, 但 $C_{aromatic}$–OR 键的高键能导致水解反应的速率低, 因而单纯的碱水解即使在不同的反应条件下处理木质素, 酚类油品的产率不高于 20 wt%~23 wt%. 碱溶液处理木质素的优势是木质素溶于碱溶液且木质素中的醚键在碱溶液中易水解断裂, 但该过程也面临很多问题. 例如, 产物需多步萃取才能实现和液相的分离、高浓度的碱溶液难以回收利用及环境污染严重等. 更严重的是, 碱水解产生的酚类单体通过亲核反应容易在该催化环境下重新聚合. 综上分析, 更有可能绿色高效转化木质素的途径是金属催化的加氢和氧化路线.

木质素中的二级结构单元包括β-O-4, α-O-4, 4-O-5 等醚类化合物, 可以在气相或者水相中通过 Pd, Ni, Fe 等金属的作用断裂 C–O 键, 但运用相似的催化体系转化真实木质素时, 木质素解聚的转化率则变得很低. 这主要是因为木质素不溶于一般的溶剂体系, 活性中心(金属中心)无法接触到木质素需要断裂的位点. 而在木质素溶解度相对好的二氧六环等溶剂中, 一般的金属中心对木质素的活性却很差. 在目前的技术中, 尚未在良好的木质素溶解体系及 C–O 键断裂的催化体系中找到合适的平衡. 因此, 木质素在液相中高效解聚的瓶颈问题依然是木质素转化的关键, 亟需新技术的突破. 另外, 木质素的氧化技术也是有吸引力的领域, 主要产物为香草醛及香草酸等, 活性中心集中在 Cu, Co, Re 等. 目前木质素氧化的收率在 20%左右, 不仅需要进一步提高效率, 而且反应后产物的简单有效分离也是需要考虑的一个方面.

木质素转化工作的复杂性还体现在所得的酚类混合物的精制上. 有很大一部分研究者集中研究了 CoMoS、NiMoS 等催化剂在气相中对酚类模型化合物的脱氧. 这类硫化催化剂源于石油的脱硫工艺, 需要补充 H_2S 来保持 MoS_2 中心的活性, 但生物质中高的氧含量和加氢脱氧产物水的存在都使这类硫化催化剂的活性下降, 失活速度加快. 硫化金属催化剂作用于酚类化合物时, 选择性氢解断裂 $C_{aromatic}$–OH 和 $C_{aromatic}$–OCH_3 产物主要是芳烃. 但当金属中心变换为非硫金属时, 酚环的氢化作用明显, 如果依靠酚类化合物氢化-脱水的路线来实现脱氧, 产物主要是深度氢化的环烷烃. 同时, 由于所得的酚类化合物是混合物, 因此发展高度耦合的一锅法技术实现对各种木质素酚类衍生物的加氢脱氧是必要的. 相比于环烷烃, 芳烃是更重要的大宗化学品, 因此, 立足于非硫金属催化的路线, 发展新的从木质素制备芳烃的技术是主目标之一. 或者, 实现环烷烃的开环异构化生产高度支链化的 C_6~C_9 直链烷烃, 同时耦合一部分环烷烃的脱氢芳构化生产少量的 C_6~C_9 的芳烃以提高辛烷值, 也将开发出从木质素到高品质清洁汽油的生产技术. 而这些技术(含木质素制备汽油或者芳烃)的实现都依赖于两步决速步, 即木质素的解聚和酚类混合物的高效脱氧, 而当前世界上最先进的技术在这两步过程上都离工业化放大测试很远. 研究者亟需集中精力在关键技术点上, 从基础研究入手循序渐进, 最终实现在硬骨头科研难题上的创新和突破.

致谢 本工作得到上海市浦江人才计划(14PJ1403500)资助, 特此致谢.

参考文献

1 Huber GW, Iborra S, Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chem Rev*, 2006, 106: 4044–4098

2 Zakzeski J, Bruijnincx PCA, Jongerius AL, Weckhuysen BM. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chem Rev*, 2010, 110: 3552–3599

3 Adjaye JD, Bakhshi NN. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: conversion over various catalysts. *Fuel Process Technol*, 1995, 45: 161–183

4 Adjaye JD, Bakhshi NN. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part II: comparative catalyst performance and reaction pathways. *Fuel Process Technol*, 1995, 45: 185–202

5 Toledano A, Serrano L, Labidi J. Organosolv lignin depolymerization with different base catalysts. *J Chem Technol Biotechnol*, 2012, 87: 1593–1599

6 Sharma RK, Bakhshi NN. Upgrading of wood-derived bio-oil over HZSM-5. *Bioresour Technol*, 1991, 35: 57–66

7 Gayubo AG, Aguayo AT, Atutxa A, Aguado R, Bilbao J. Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM-5 zeolite. I. Alcohols and phenols. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43: 2610–2618

8 Jackson MA, Compton DL, Boateng AA. Screening heterogeneous catalysts for the pyrolysis of lignin. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2009, 85: 226–230

9 Lu Q, Zhang Y, Tang Z, Li WZ, Zhu XF. Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with titania and zirconia/titania based catalysts. *Fuel*, 2010, 89: 2096–2103

10 Chantal P, Kaliaguine S, Grandmaison JL, Mahay A. Production of hydrocarbons from aspen poplar pyrolytic oils over H-ZSM5. *Appl Catal*, 1984, 10: 317–332

11 Thring RW. Alkaline degradation of alcell® lignin. *Biomass Bioenerg*, 1994, 7: 125–130

12 Miller JE, Evans L, Littlewolf A, Trudell DE. Batch microreactor studies of lignin and lignin model compound depolymerization by bases in alcohol solvents. *Fuel*, 1999, 78: 1363–1366

13 Watanabe M, Inomata H, Osada M, Sato T, Adschiri T, Arai K. Catalytic effects of NaOH and ZrO_2 for partial oxidative gasification of *n*-hexadecane and lignin in supercritical water. *Fuel*, 2003, 82: 545–552

14 Wahyudiono, Sasaki M, Goto M. Recovery of phenolic compounds through the decomposition of lignin in near and supercritical water. *Chem Eng Process*, 2008, 47: 1609–1619

15 Furusawa T, Sato T, Saito M, Ishiyama Y, Sato M, Itoh N, Suzuki N. The evaluation of the stability of Ni/MgO catalysts for the gasification of lignin in supercritical water. *Appl Catal A*, 2007, 327: 300–310

16 Shabtai J, Nag NK, Massoth FE. Catalytic functionalities of supported sulfides IV. C–O hydrogenolysis selectivity as a function of promoter type. *J Catal*, 1987, 104: 413–423

17 Meier D, Ante R, Faix O. Catalytic hydropyrolysis of lignin: influence of reaction conditions on the formation and composition of liquid products. *Bioresour Technol*, 1992, 40: 171–177

18 Oasmaa A, Allan J. Catalytic hydrotreating of lignin with water-soluble molybdenum catalyst. *Energy Fuels*, 1993, 7: 426–429

19 Koyama M. Hydrocracking of lignin-related model dimers. *Bioresour Technol*, 1993, 44: 209–215

20 Pepper JM, Lee YW. Lignin and related compounds. I. A comparative stucdy of catalysts for lignin hydrogenolysis. *Can J Chem*, 1969, 47: 723–727

21 Pepper JM, Lee YW. Lignin and related compounds. II. Studies using ratheniaam and Raney nickel as catalysts for lignin hydrogenolysis. *Can J Chem*, 1970, 48: 477–479

22 Pepper JM, Sundaram GS, Dyson G. Lignin and related compounds. III. An improved synthesis of 3-(4-hydroxy-3-methoxy-pheny1)-1-propanol and 3-(4-hydroxy-3,5-dimethoxypheny1)-1-propanol. *Can J Chem*, 1971, 49: 3394–3395

23 Pepper JM, Fleming RW. Lignin and related compounds. V. The hydrogenolysis of aspen wood lignin using rhodium-on-charcoal as catalyst. *Can J Chem*, 1977: 896–898

24 Pepper JM, Supathna P. Lignin and related compounds. VI. A study of variables affecting the hydrogenolysis of spruce wood lignin using a rhodium-on-charcoal catalyst. *Can J Chem*, 1978, 56: 899–902

25 Sudo K, Mullord DJ, Pepper JM. Lignin and related compounds. VIII. Lignin monomers and dimers from hydrogenolysis of aspen poplar wood using rhodium-on-charcoal catalyst. *Can J Chem*, 1981, 59: 1028–1031

26 Sergeev AG, Hartwig JF. Selective, nickel-catalyzed hydrogenolysis of aryl ethers. *Science*, 2011, 332: 439–443

27 Sergeev AG, Webb JD, Hartwig JF. A heterogeneous nickel catalyst for the hydrogenolysis of aryl ethers without arene hydrogenation. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 20226–20229

28 He J, Zhao C, Mei DH, Lercher JA. Mechanisms of selective cleavage of C–O bonds in di-aryl ethers in aqueous phase. *J Catal*, 2014, 309: 280–290

29 He J, Lu L, Zhao C, Mei DH, Lercher JA. Mechanisms of catalytic cleavage of C–O bond of benzyl phenyl ether in polar and apolar phases. *J Catal*, 2014, 311: 41–51

30 He J, Zhao C, Lercher JA. Ni-catalyzed cleavage of aryl ethers in the aqueous phase. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 20768–20775
31 Rensel DJ, Rouvimov S, Gin ME, Hicks JC. Highly selective bimetallic FeMoP catalyst for C–O bond cleavage of aryl ethers. *J Catal*, 2013, 305: 256–263
32 Ren YL, Yan MJ, Wang JJ, Zhang ZC, Yao KS. Selective reductive cleavage of inert aryl C–O bonds by an iron catalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 12674–12678
33 Yan N, Zhao C, Dyson PJ, Wang C, Liu LT, Kou Y. Selective degradation of wood lignin over noble-metal catalysts in a two-step process. *ChemSusChem*, 2008, 1: 626–629
34 Zhang J, Teo J, Chen X, Aakura H, Tanaka T, Teramura K, Yan N. A series of NiM (M=Ru, Rh, and Pd) bimetallic catalysts for effective lignin hydrogenolysis in water. *ACS Catal*, 2014, 4: 1574–1583
35 Wang X, Rinaldi R. A route for lignin and bio-oil conversion: dehydroxylation of phenols into arenes by catalytic tandem reactions. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 11499–11503
36 Song Q, Wang F, Xu J. Hydrogenolysis of lignosulfonate into phenols over heterogeneous nickel catalysts. *Chem Commun*, 2012, 48: 7019–7021
37 Song Q, Wang F, Cai J, Wang YH, Zhang JJ, Yu WQ, Xu J. Lignin depolymerization (LDP) in alcohol over nickel-based catalysts *via* a fragmentation-hydrogenolysis process. *Energ Environ Sci*, 2013, 6: 994–1007
38 Ma R, Hao W, Ma X, Tian Y, Li YD. Catalytic ethanolysis of kraft lignin into high-value small-molecular chemicals over a nanostructured α-molybdenum carbide catalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 7310–7315
39 Tarabanko VE, Fomova NA, Kuznetsov BN, Icanchenko NM, Kudryashev AV. On the mechanism of vanillin formation in the catalytic oxidation of lignin with oxygen. *React Kinet Catal Lett*, 1995, 55: 161–170
40 Villar JC, Caperos A, García-Ochoa F. Oxidation of hardwood kraft-lignin to phenolic derivatives with oxygen as oxidant. *Wood Sci Technol*, 2001, 35: 245–255
41 Gonçalves AR, Schuchardt U. Oxidation of organosolv lignins in acetic acid: influence of oxygen pressure. *Appl Biochem Biotechnol*, 1999, 77: 127–132
42 Canevali C, Orlandi M, Pardi L, Rindone B, Scotti R, Sipila, Morazzoni F. Oxidative degradation of monomeric and dimeric phenylpropanoids: reactivity and mechanistic investigation. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2002: 3007–3014
43 Crestini C, Pro P, Neri V, Saladino R. Methyltrioxorhenium: a new catalyst for the activation of hydrogen peroxide to the oxidation of lignin and lignin model compounds. *Bioorg Med Chem*, 2005, 13: 2569–2578
44 Crestini C, Caponi MC, Argyropoulos DS, Saladino R. Immobilized methyltrioxo rhenium (MTO)/H_2O_2 systems for the oxidation of lignin and lignin model compounds. *Bioorg Med Chem*, 2006, 14: 5292–5302
45 Nichols JM, Bishop LM, Bergman RG, Ellman JA. Catalytic C–O bond cleavage of 2-aryloxy-1-arylethanols and its application to the depolymerization of lignin-related polymers. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 12554–12555
46 Zhang J, Deng H, Lin L. Wet aerobic oxidation of lignin into aromatic aldehydes catalysed by a perovskite-type oxide: $LaFe_{1-x}Cu_xO3$ (x=0, 0.1, 0.2). *Molecules*, 2009, 14: 2747–2757
47 Oasmaa A, Czernik S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils state of the art for the end users. *Energy Fuels*, 1999, 13: 914–921
48 Czernik S, Bridgwater AV. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy Fuels*, 2004, 18: 590–598
49 Wang HM, Male J, Wang Y. Recent advances in hydrotreating of pyrolysis bio-oil and its oxygen-containing model compounds. *ACS Catal*, 2013, 3: 1047–1070
50 Bredenberg JB, Huuska M, Raty J, Korpio M. Hydrogenolysis and hydrocracking of the carbon-oxygen bond: I. Hydrocracking of some simple aromatic *O*-compounds. *J Catal*, 1982, 77: 242–247
51 Laurent E, Delmon B. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/γ-Al_2O_3 and NiMo/γ-Al_2O_3 catalysts: I. Catalytic reaction schemes. *Appl Catal A*, 1994, 109: 77–96
52 Hong Y, Lee D, Eom H, Lee K. The catalytic activity of Sulfided Ni/W/TiO_2 (anatase) for the hydrodeoxygenation of Guaiacol. *J Mol Catal A*: *Chem*, 2014, 392: 241–246
53 Gevert BS, Otterstedt J, Massoth FE. Kinetics of the HDO of methyl-substituted phenols. *Appl Catal*, 1987, 31: 119–131
54 Hurff SJ, Klein MT. Reaction pathway analysis of thermal and catalytic lignin fragmentation by use of model compounds. *Ind Eng Chem Fund*, 1983, 22: 426–430
55 Petrocelli FP, Klein MT. Chemical modeling analysis of the yields of single-ring phenolics from lignin liquefaction. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1985, 24: 635–641
56 Loricera CV, Pawelec B, Infantes-Molina A, Álvarez-Galván MC, Huirache-Acuña R, Nava R, Fierro JLG. Hydrogenolysis of anisole over

mesoporous sulfided CoMoW/SBA-15(16) catalysts. *Catal Today*, 2011, 172: 103–110

57 Bui VN, Laurenti D, Afanasiev P, Geantet C. Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity. *Appl Catal B*, 2011, 101: 239–245

58 Massoth FE, Politzer P, Concha MC, Murray JS, Jakowski J, Simons J. Catalytic hydrodeoxygenation of methyl-substituted phenols: correlations of kinetic parameters with molecular properties. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 14283–14291

59 Yang Y, Gilbert A, Xu CC. Hydrodeoxygenation of bio-crude in supercritical hexane with sulfided CoMo and CoMoP catalysts supported on MgO: a model compound study using phenol. *Appl Catal A*, 2009, 360: 242–249

60 Odebunmi EO, Ollis DF. Catalytic hydrodeoxygenation: I. Conversions of *o*-, *p*-, and *m*-cresols. *J Catal*, 1983, 80: 56–64

61 Ruiz, PE, Leiva K, Garcia R, Reyes P, Fierro JLG, Escalona N. Relevance of sulfiding pretreatment on the performance of Re/ZrO_2 and Re/ZrO_2-sulfated catalysts for the hydrodeoxygenation of guaiacol. *Appl Catal A*, 2010, 384: 78–83

62 Bui VN, Laurenti D, Delichère P, Geantet C. Hydrodeoxygenation of guaiacol. Part II: support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity. *Appl Catal B*, 2011, 101: 246–255

63 Clausen BS, Topsøe H, Candla RO, Jorgen V. Extended X-ray absorption fine structure study of Co-Mo hydrodesulfurization catalysts. *J Phys Chem*, 1981, 85: 3868–3872

64 Topsøe NY, Topsøe H. FTIR studies of Mo/Al_2O_3-based catalysts: II. Evidence for the presence of SH groups and their role in acidity and activity. *J Catal*, 1993, 139: 641–651

65 Helveg S, Lauritsen JV, Laegsgaard E, Stensgaard II, Norskov JK, Clausen BS, Topsoe H, Besenbacher F. Atomic-scale structure of single-layer MoS_2 nanoclusters. *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 951–954

66 Besenbacher F, Brorson M, Clausen BS, Helveg S, Hinnemann B, Kibsgaard J, Lauritsen JV, Moses PG, Nørskov JK, Topsøe H. Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: insight into mechanistic, structural and particle size effects. *Catal Today*, 2008, 130: 86–96

67 Gutiérrez OY, Hrabar A, Hein J, Yu Y, Han J, Lercher JA. Ring opening of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline and decahydroquinoline on MoS_2/γ-Al_2O_3 and $Ni–MoS_2/\gamma$-Al_2O_3. *J Catal*, 2012, 295: 155–168

68 Yoosuk B, Tumnantong D, Prasassarakich P. Amorphous unsupported Ni–Mo sulfide prepared by one step hydrothermal method for phenol hydrodeoxygenation. *Fuel*, 2012, 91: 246–252

69 Lauritsen JV, Helveg S, Lægsgaard E, Stensgaard I, Clausen BS, Topsøe H, Besenbacher F. Atomic-scale structure of CoMo–S nanoclusters in hydrotreating catalysts. *J Catal*, 2001, 197: 1–5

70 Lauritsen J, Kibsgaard J, Olesen G, Moses P, Hinnemann B, Helveg S, Norskov J, Clausen B, Topsoe H, Lagsgaard E. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS_2-based hydrotreating catalysts. *J Catal*, 2007, 249: 220–233

71 Romero Y, Richard F, Brunet S. Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: promoting effect and reaction mechanism. *Appl Catal B*, 2010, 98: 213–223

72 Saidi M, Samimi F, Karimipourfard D, Nimmanwudipong T, Gates BC, Rahimpour MR. Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation. *Energ Environ Sci*, 2014, 7: 103–129

73 Laurent E, Delmon B. Influence of water in the deactivation of a sulfided $NiMo/Al_2O_3$ catalyst during hydrodeoxygenation. *J Catal*, 1994, 146: 281–291

74 Badawi M, Paul JF, Cristol S, Payen E, Romero Y, Richard F, Brunet S, Lambert D, Portier X, Popov A, Kondratieva E, Goupil JM, Fallah JEl, Gilson JP, Mariey L, Travert A, Maugé F. Effect of water on the stability of Mo and CoMo hydrodeoxygenation catalysts: a combined experimental and DFT study. *J Catal*, 2011, 282: 155–164

75 Furimsky E, Massoth FE. Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catal Today*, 1999, 52: 381–495

76 Furimsky E. Hydroprocessing challenges in biofuels production. *Catal Today*, 2013, 217: 13–56

77 Chen YZ, Liaw CW, Lee LI. Selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone over palladium supported on calcined Mg/Al hydrotalcite. *Appl Catal A*, 1999, 177: 1–8

78 Mahata N, Vishwanathan V. Influence of palladium precursors on structural properties and phenol hydrogenation characteristics of supported palladium catalysts. *J Catal*, 2000, 196: 262–270

79 Zanuttini MS, Lago CD, Querini CA, Peralta MA. Deoxygenation of *m*-cresol on Pt/γ-Al_2O_3 catalysts. *Catal Today*, 2013, 213: 9–17

80 Zhu X, Lobban LL, Mallinson RG, Resasco DE. Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst. *J Catal*, 2011, 281: 21–29

81 González-Borja MA, Resasco DE. Anisole and guaiacol hydrodeoxygenation over monolithic Pt-Sn catalysts. *Energy Fuels*, 2011, 25: 4155–4162

82 Yakovlev VA, Khromova SA, Sherstyuk OV, Dundich VO, Ermakov DY, Novopashina VM, Lebedev MY, Bulavchenko O, Parmon VN. Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel. *Catal Today*, 2009, 144: 362–366
83 Nie L, de Souza PM, Noronha FB, An W, Sooknoi T, Resasco DE. Selective conversion of *m*-cresol to toluene over bimetallic Ni–Fe catalysts. *J Mol Catal A*: *Chem*, 2014, 388–389: 47–55
84 Zhao HY, Li D, Bui P, Oyama ST. Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts. *Appl Catal A*, 2011, 391: 305–310
85 Olcese RN, Bettahar M, Petitjean D, Malaman B, Giovanella F, Dufour A. Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO_2 catalyst. *Appl Catal B*, 2012, 115–116: 63–73
86 Sun J, Karim AM, Zhang H, Kovarik L, Li XS, Hensley AJ, McEwen J, Wang Y. Carbon-supported bimetallic PdFe catalysts for vapor-phase hydrodeoxygenation of guaiacol. *J Catal*, 2013, 306: 47–57
87 Velu S, Kapoor MP, Inagaki S, Suzuki K. Vapor phase hydrogenation of phenol over palladium supported on mesoporous CeO_2 and ZrO_2. *Appl Catal A*, 2003, 245: 317–331
88 Claus P, Berndt H, Mohr C, Radnik J, Shin E, Keane MA. Pd/MgO: catalyst characterization and phenol hydrogenation activity. *J Catal*, 2000, 192: 88–97
89 Ausavasukhi A, Huang Y, To AT, Sooknoi T, Resasco DE. Hydrodeoxygenation of *m*-cresol over gallium-modified beta zeolite catalysts. *J Catal*, 2012, 290: 90–100
90 Runnebaum RC, Nimmanwudipong T, Block DE, Gates BC. Catalytic conversion of compounds representative of lignin-derived bio-oils: a reaction network for guaiacol, anisole, 4-methylanisole, and cyclohexanone conversion catalysed by Pt/Al_2O_3. *Catal Sci Technol*, 2012, 2: 113–118
91 Olcese R, Bettahar MM, Malaman B, Ghanbaja J, Tibavizco L, Petitjean D, Dufour A. Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over iron-based catalysts. Effect of gases composition, iron load and supports (silica and activated carbon). *Appl Catal B*, 2013, 129: 528–538
92 Prasomsri T, Shetty M, Murugappan K, Roman-Leshkov Y. Insights into the catalytic activity and surface modification of MoO_3 during the hydrodeoxygenation of lignin-derived model compounds into aromatic hydrocarbons under low hydrogen pressures. *Energ Environ Sci*, 2014, 7: 2660–2669
93 Zhang XH, Zhang Q, Wang TJ, Ma LL, Yu YX, Chen LG. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbons over Ni/SiO_2–ZrO_2 catalysts. *Bioresour Technol*, 2013, 134: 73–80
94 Jongerius AL, Bruijnincx PCA, Weckhuysen BM. Liquid-phase reforming and hydrodeoxygenation as a two-step route to aromatics from lignin. *Green Chem*, 2013, 15: 3049–3056
95 Yan N, Yuan Y, Dykeman R, Kou Y, Dyson PJ. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols into alkanes by using nanoparticle catalysts combined with Bronsted acidic ionic liquids. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 5549–5553
96 Zhao C, Kou Y, Lemonidou AA, Li XB, Lercher JA. Highly selective catalytic conversion of phenolic bio-oil to alkanes. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 3987–3990
97 Zhao C, Lercher JA. Selective hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic monomers and dimers to cycloalkanes on Pd/C and HZSM-5 catalysts. *ChemCatChem*, 2012, 4: 64–68
98 Zhao C, Kou Y, Lemonidou AA, Li XB, Lercher JA. Hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to hydrocarbons using RANEY Ni and Nafion/SiO_2 catalysts. *Chem Commun*, 2010, 46: 412–414
99 Zhao C, Lercher JA. Upgrading pyrolysis oil over Ni/HZSM-5 by cascade reactions. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 5935–5940
100 Zhang W, Chen JZ, Liu RL, Wang SP, Chen LM, Li KG. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic monomers and dimers to alkane fuels over bifunctional zeolite-supported metal catalysts. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, 2: 683–691
101 Xu HJ, Wang KC, Zhang HY, Hao LD, Xu JL, Liu ZM. Ionic liquid modified montmorillonite-supported Ru nanoparticles: highly efficient heterogeneous catalysts for the hydrodeoxygenation of phenolic compounds to cycloalkanes. *Catal Sci Technol*, 2014, 4: 2658–2663
102 Zhao C, Camaioni DM, Lercher JA. Selective catalytic hydroalkylation and deoxygenation of substituted phenols to bicycloalkanes. *J Catal*, 2012, 288: 92–103
103 Zhao C, Song WJ, Lercher JA. Aqueous phase hydroalkylation and hydrodeoxygenation of phenol by dual functional catalysts comprised of Pd/C and H/La-BEA. *ACS Catal*, 2012, 2: 2714–2723
104 Feng B, Kobayashi H, Ohta H, Fukuoka A. Aqueous-phase hydrodeoxygenation of 4-propylphenol as a lignin model to *n*-propylbenzene over Re-Ni/ZrO_2 catalysts. *J Mol Catal A-Chem*, 2014, 388–389: 41–46
105 Ohta H, Feng B, Kobayashi H, Hara K, Fukuoka A. Selective hydrodeoxygenation of lignin-related 4-propylphenol into *n*-propylbenzene in

water by Pt-Re/ZrO_2 catalysts. *Catal Today*, 2014, 234: 139–144

Advances in depolymerization and hydrodeoxygenation of lignin

Jiechen Kong, Zhicheng Luo, Bolong Li, Liubi Wu, Mingyuan He, Chen Zhao*

Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes; Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China
*Corresponding author (email: czhao@chem.ecnu.edu.cn)

Abstract: Lignin is a renewable and available resource rich in aromatic rings. Abundant waste lignin can be produced from the pulp and paper industry as well as bioethanol technology derived from enzymatic hydrolysis of lignocellulose. However, the lignin conversion is as low as 2%. From the viewpoint of resource utilization and environmental conservation, the importance of efficient use of lignin, especially of waste lignin, should be addressed. The research progress on converting of lignin is relatively slow in the last decades, and the main techniques include catalytic cracking, hydrolysis, (sulfur-containing or sulfur-free) metals catalyzed reduction and oxidation. After depolymerization, the further upgrading of derived phenolic fragments uses (sulfur-containing or sulfur-free) metals to remove the oxygens to form the final alkanes and aromatics. The purpose of this review is to summary the progress of depolymerization and hydrodeoxygenation of lignin such as catalysts, reaction conditions, reaction mechanisms, deactivation of catalysts. We also present the suggestions and outlooks concerning on the current techniques and further directions towards key researches.

Keywords: lignin, polymer depolymerization, C–O cleavage, phenol intermediates, hydrodeoxygenation, bio-gasoline, arenes