

# 木质素催化转化制化学品研究进展

曾学桢<sup>1</sup>, 王文雨<sup>1</sup>, 霍敏贤<sup>1</sup>, 漆毅<sup>1,\*</sup>, 邱学青<sup>1,2,3</sup>, 林绪亮<sup>1,2,3</sup>, 秦延林<sup>1,2,3,\*</sup>

(1. 广东工业大学轻工化工学院 广东省植物资源生物炼制重点实验室, 广东 广州 510006;  
2. 广东省化学与精细化工实验室揭阳中心, 广东 揭阳 515200; 3. 广东工业大学  
广东省生态安全与绿色发展卓越基础研究中心, 广东 广州 510006)

**摘要:** 随着化石燃料消耗对环境的负面影响日益加剧, 全球能源结构正逐步向可持续方向转型。木质素作为自然界中丰富且可再生的芳香族生物质资源, 被视为化石资源和工业原料的潜在替代品, 受到了学术界和工业界的广泛关注。通过催化解聚将木质素转化为高附加值化学品(如酚类化合物和生物燃料等)是实现其增值的有效途径。然而, 由于木质素具有稳定的结构和复杂的空间构型, 其催化转化过程中常出现缩聚现象和产物复杂等问题, 导致反应转化率和选择性较低, 从而限制了木质素解聚的大规模应用。因此, 开发高效的催化转化策略, 通过精准控制断键方式和抑制反应中间体的缩聚, 实现木质素向精细化学品的高效转化, 是一项重要挑战。近期研究提出了多种木质素解聚和升级策略, 其中化学策略如热催化、电催化、光催化、微波辅助催化和超声催化等被广泛应用。详细介绍了催化转化技术在工艺类型、催化剂开发和目标产品方面的最新进展, 并深入探讨了控制反应途径和机制的关键问题, 以为研究人员提供有价值的见解。最后, 展望了木质素解聚升级战略的前景和面临的挑战。

**关键词:** 木质素解聚; 热催化; 光催化; 电催化; 微波辅助; 超声催化

中图分类号: X505

文献标识码: A

## Research Progress on Catalytic Conversion of Lignin to Chemicals

ZENG Xuezhì<sup>1</sup>, WANG Wenyu<sup>1</sup>, HUO Minxian<sup>1</sup>, QI Yi<sup>1,\*</sup>,  
QIU Xueqing<sup>1,2,3</sup>, LIN Xuliang<sup>1,2,3</sup>, QIN Yanlin<sup>1,2,3,\*</sup>

(1. *Guangdong Provincial Key Laboratory of Plant Resources Biorefinery, School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China*; 2. *Guangdong Provincial Laboratory of Chemistry and Fine Chemical Engineering Jiayang Center, Jiayang 515200, China*; 3. *Guangdong Basic Research Center of Excellence for Ecological Security and Green Development, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China*)

**Abstract:** The escalating environmental impact of fossil fuel consumption is causing a global shift towards more sustainable energy sources. In this transition, greener energy production methods are under continuous development, with biomass emerging as a pivotal component in these mitigation strategies. Production of lignocellulosic biofuels has seen significant advancements in recent years. Several biofuel processes leveraging the bioconversion of the cellulosic fraction of pretreated biomass are advancing towards commercial scale-up. However, to enhance the economic viability of these processes, it is crucial to valorize the underutilized lignin fraction. Lignin, as a naturally abundant and renewable aromatic biomass resource, is increasingly seen as a viable alternative to fossil resources and industrial raw materials, garnering widespread attention from both academia and industry. Currently,

收稿日期: 2024-11-30

修回日期: 2025-01-22

接受日期: 2025-01-25

DOI: 10.20078/j.eep.20250211

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22422802, U23A6005, 22408057)

第一作者: 曾学桢(1997—), 男, 广东中山人, 硕士研究生, 主要研究方向为木质素解聚转化及其催化剂设计。E-mail: zengxuezhizhi000@163.com

通讯作者: 秦延林(1986—), 男, 安徽宿州人, 教授, 主要研究方向为木质纤维素转化化学品及航空燃料等。E-mail: yiqin@gdut.edu.cn

漆毅(1992—), 男, 贵州瓮安人, 博士研究生, 主要研究方向为木质素催化转化。E-mail: qi yi@gdut.edu.cn

lignin is primarily used for combustion to generate process heat. However, the traditional routes fail to fully harness its potential value and contribute to environmental issues. Employing lignin as a feedstock for producing aromatic chemicals could lead to greater economic benefits. In the context of carbon peak and carbon neutrality policies, the development and utilization of lignin have become a major research focus. Catalytic conversion of lignin into high-value-added chemicals, such as phenolic compounds and biofuels, presents an effective pathway to enhance its value. However, challenges persist due to lignin's stable structure and complex spatial configuration, resulting in condensation polymerization and the formation of by-products during its catalytic conversion. These factors result in low reaction conversion rates and selectivity, hindering the large-scale application of lignin depolymerization. Consequently, a significant challenge lies in developing efficient catalytic conversion strategies that can precisely control bond breaking and inhibit the polycondensation of reaction intermediates, enabling the efficient transformation of lignin into fine chemicals. Recently, various lignin depolymerization and upgrading strategies have been proposed, including thermocatalysis, electrocatalysis, photocatalysis, microwave-assisted catalysis, and ultrasonic catalysis. This review comprehensively overviews the latest progress in catalytic conversion technology, focusing on process types, catalyst development, and target products. It also explores the key issues governing reaction pathways and mechanisms, offering valuable insights to researchers. Finally, the review explores the prospects and challenges of lignin depolymerization and upgrading strategies, providing a forward-looking perspective on this important field of study.

**Keywords:** Lignin depolymerization; Thermal catalysis; Photocatalysis; Electrocatalysis; Microwave-assisted; Ultrasonic catalysis

## 0 引言

全球经济增长、城市化和人口增长很大程度上依赖于有限化石燃料的开采和利用。由于化石燃料消耗的持续增长,全球 CO<sub>2</sub> 排放量已攀升至 33.1 GT,加剧了全球变暖和气候变化等严重环境问题<sup>[1]</sup>。随着化石燃料的逐渐枯竭,世界对环境保护和资源节约的重视程度越来越高,可再生能源已成为实现可持续发展的迫切需求<sup>[2-4]</sup>。木质纤维素生物质因其环保、可持续和低成本等优点而被认为是化石基炭资源的理想替代品,并被广泛用于生产生物燃料和有价值的化学品<sup>[5]</sup>。木质纤维素生物质主要由纤维素(40%~50%)、半纤维素(25%~35%)和木质素(15%~30%)3种聚合物成分组成,其中半纤维素和纤维素是 C<sub>5</sub> 和 C<sub>6</sub> 糖的聚合物<sup>[6]</sup>。目前,最先进的生物燃料生产策略集中于纤维素和半纤维素的转化,这些策略已经得到深入研究,并在生物燃料和重要化学品(如生物乙醇、5-羟甲基糠醛、糠醛和乙酰丙酸)的工业生产中形成了一套成熟的技术体系<sup>[7]</sup>。然而,木质素的利用率相对较低,引起了越来越多的关注。

木质素作为自然界中第二大的生物聚合物和最丰富的芳香族化合物来源,是一种重要但尚未

被充分利用的资源<sup>[8]</sup>。木质素主要来源于木质纤维素乙醇工艺和纸浆造纸厂,由苯丙烷结构单元通过 C—C 和 C—O 键无序连接形成复杂的三维天然聚合物网络。木质素主要由 3 种单体木质素组成:对香豆素、松香素和芥子醇,分别对应对羟基苯基(H)、愈创木酚(G)和丁香酚(S)单元。木质素含有大量的官能团和化学键,这些键和基团的复杂交织赋予了其顽固性极高的结构和显著的异质性<sup>[9]</sup>,这也是木质素在大多数生物质精炼过程中无法被有效利用的重要原因之一。目前,全球造纸工业每年加工大量的木质纤维素生物质,产生大约 1.5 亿~1.8 亿 t 木质素作为工业副产品,但利用率不到 2%。大部分木质素被认为是废物而被丢弃或用作低价值燃料,不仅浪费资源,还造成严重的环境污染。因此,为了实现生物质精炼战略的可持续发展,将可再生木质素高效转化为高附加值的化学品和生物燃料尤为重要。这种转换不仅有助于资源的深度循环,也是实现绿色经济和减少对化石燃料依赖的重要措施<sup>[10]</sup>。

木质素在生物炼制中起到关键作用,在过去的几十年里,由于木质素在生物精炼中的重要性,利用木质素生产增值化学品、替代燃料和平台化合物的研究发展迅速。一些综述总结了木质素直

接或化学改性作为可再生材料的应用<sup>[11-12]</sup>, 例如生物分散剂、木板产品、乳化剂、聚氨酯泡沫、用于汽车制动器和印刷电路板的环氧树脂, 以及作为热塑性材料的主要成分。除了这些应用, 木质素解聚成芳烃以替代石化工业, 可能是最具有前景的可持续利用途径<sup>[13-14]</sup>。开发新技术和提高成本效益的解聚战略, 使用新型催化剂实现木质素的高效解聚, 正日益受到关注。为了深入了解木质素的结构, 目前已开发一些先进的分析技术。

研究木质素结构化学的最新进展, 结合现代反应器(如高压视觉容器)、先进的催化技术和表征技术的发展, 极大地推动了木质素转化技术在各个领域的实质性进步和创新。这些改进在采用氢解、氧化、光催化、电催化、微波辅助、超声辅助等手段生产芳香化学品和液体燃料过程中尤为显著(表 1)。木质素通过催化转化手段实现木质素的高值化利用总结(见图 1)。这些增值策略对木质素利用技术的发展具有重大意义。

表 1 木质素催化转化的研究策略

Table 1 Research strategies for catalytic conversion of lignin

底物	催化剂	反应条件	实验结果	参考文献	
预提取的杨木锯末	Pd/C	甲醇/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 523 K, 3 h, 2 MPa H <sub>2</sub>	44%	[15]	
碱木质素	Ni <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub>	乙醇/异丙醇, 250 °C, 6 h, 2 MPa H <sub>2</sub>	81%/91%	[16]	
桦木木质素	Pt/NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	水, 280 °C, 20 h, 2 MPa N <sub>2</sub>	4-烷基酚收率17.3%	[17]	
热催化转化	碱木质素	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	乙醇/异丙醇/甲醇, 250 °C, 6 h, 1~4 MPa H <sub>2</sub>	转化率94%	[18]
	碱木质素	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	乙醇/异丙醇, 300 °C, 6 h, 2~4 MPa H <sub>2</sub>	转化率91% 单体产率31.7%	[19]
2-苯氧基-1-苯乙醇/酮	Pd/CeO <sub>2</sub>	甲醇, 1 MPa O <sub>2</sub> , 8 h	转化率99%	[20]	
取代查耳酮	CuCl <sub>2</sub> /聚苯并恶嗪	MeCN, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 25 °C	转化率88%	[21]	
2-苯氧基-1-苯乙醇	[PMim] [NTf <sub>2</sub> ], [PrHSO <sub>3</sub> Mim]	H <sub>2</sub> O, 空气, 紫外光, 120 min	转化率87.1%	[22]	
光催化转化	愈创木酚基甘油-β-愈创木基醚	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @rGO-150	MeCN/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 光, 600 min	愈创木酚和2-甲氧基-4-丙基苯酚收率为72.6%和52.5%	[23]
	愈创木酚基甘油-β-愈创木基醚	CeCl <sub>3</sub> , nBu <sub>4</sub> NCl, DBAD	MeCN, 30 W蓝色LED, N <sub>2</sub> , 12 h	转化率95%	[24]
木质素磺酸钠	In <sub>0.75</sub> S <sub>3</sub> -C	0.2 mol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 W LED, 30 min	降解效率90%	[25]	
2-苯氧基-1-苯乙醇	CzCP33/NHPI	丙酮, 1 MPa O <sub>2</sub> , 光, 24 h	转化率100%	[26]	
电催化转化	2-苯氧基-1-苯乙醇	10% Pt/CeO <sub>2</sub> /CC	NaOH/2% CH <sub>3</sub> OH 35 mA, 室温, 10 h	转化率91%	[27]
	2-苯氧基-1-苯乙醇	P <sub>x</sub> -CoMoO <sub>4-x</sub> /NF	KOH/37% CH <sub>3</sub> OH 30 mA, 室温, 3 h	转化率99%	[28]
	2-苯氧基-1-苯乙醇	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /NF	KOH/2% CH <sub>3</sub> OH 1.35 V vs. RHE, 室温	转化率99%	[29]
	2-苯氧基-1-苯乙醇	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /NF	KOH/5% CH <sub>3</sub> OH 25 mA (vs. RHE), 室温, 6 h	转化率82%	[30]
微波	黑液木质素	—	IPA, 微波消解仪, 120 °C, 30 min	液体产率45.35%	[31]
	碱木质素	—	有机溶剂, 100~140 °C, 微波反应器1.2 KW	酚类单体收率11%~20%	[32]
超声	秸秆木质素	PTA/MCM-41	乙醇/水, 300 °C, 超声频率30%, 6 h	转化率94.79%	[33]
	玉米秸秆木质素	LaNiO <sub>3</sub> /MCM-41	乙醇/异丙醇/甲醇, 250 °C, 6 h, 1~4 MPa H <sub>2</sub>	酚类单体产率11.46%	[34]



图 1 木质素催化转化策略

Fig. 1 Strategies for catalytic transformation of lignin

## 1 木质素热催化转化

在热解过程中, 生物质中的木质素和纤维素之间的相互作用对产物分布和产量有显著影响。木质素的复杂结构使其在不同溶剂中具有部分或完全溶解的特性, 这种溶解性与分子量、温度、液固比和离子强度等因素有关<sup>[35]</sup>。在热解过程中, 高分子量木质素(HMW)与低分子量木质素(LMW)之间的相互作用可能导致生成更多的固体产物, 同时 LMW 木质素可以通过聚合反应转化为 HMW 木质素, 显示了二者之间的相互转化关系<sup>[36]</sup>。

### 1.1 热催化氢解

氢解是在高温(180~250 °C)下利用氢供体(如氢气或质子溶剂)以及金属催化剂实现木质素解聚的反应, 该过程展现出将木质素转化为高附加

值化学品的巨大潜力。通常使用负载金属催化剂(如 Pt、Ru、Rh、Pd 等)用于断裂木质素中 C—O 键(特别是  $\beta$ -O-4 键)以及促进木质素增值生产芳香族平台化学品。SHU 等<sup>[37-39]</sup>发现, 当使用金属氯化物时, 木质素在 Pd/C 上有效解聚。在 Pd/C 与  $\text{CrCl}_3$  结合的情况下, 280 °C 反应 5 h 后, 挥发性产品产量约为 35%<sup>[38]</sup>。SELS 等<sup>[15, 40-41]</sup>进一步证明, 通过合理选择催化剂、溶剂和原料, 可以精确控制木质素解聚的产品分布。此外, 通过设计非贵金属催化剂(Fe、Co、Ni、Mn、Cu 等), 调节催化活性位点, 使其在重油加氢中具有与 Pd、Ru 和 Pt 相当的催化活性, 使其在木质素加氢解聚中得到广泛研究。QI 等<sup>[16]</sup>通过调整 Ni 和 Co 的非化学计量比, 合理设计和构建具有可调节活性位点的  $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  尖晶石催化剂, 用于选择性裂解木质素制备芳香化学品。通过调整 Ni 与 Co 摩尔比, 改变  $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  尖晶石催化剂的 Lewis 酸和 Bronsted 酸位点(图 2(a)), 实现  $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  催化剂对木质素高效转化。此外, QI 等<sup>[18]</sup>通过简单的溶剂热工艺合成了具有富含氧空位和多孔径分布的尖晶石催化剂, 在 Mn—O—Fe 的协同作用下, 在 250 °C、5 h 的反应条件下, 碱木质素的转化率达 94%, 对烷基酚的选择性超过 90%。ZENG 等<sup>[19]</sup>也通过引入 Ni, 调节  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中的阳离子配位环境, 构建出具有丰富氧空位和多孔结构的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  尖晶石催化剂。Ni 取代了占据  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中八面体中心的部分 Fe 阳离子, 改变了催化剂的结构和不同活性位点的配位环境, 使其对木质素中  $\beta$ -O-4 键的裂解具有更高的催化活性和选择性。在没有其他氢源的情况下, LI 等<sup>[17]</sup>充分利用木质素中结构氢, 使其成为木质素还原解聚的内源氢, 第一次实现在一锅中直接生产 4-烷基酚。在  $\text{Pt}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$  催化剂上, 无需额外的氢

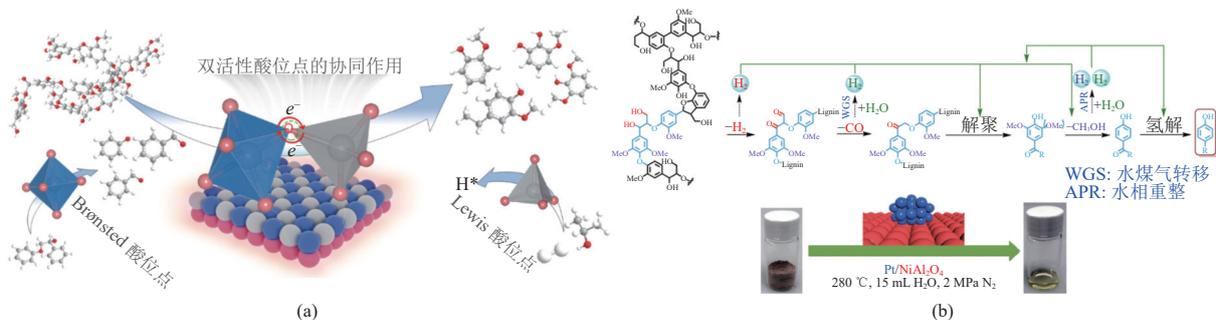


图 2 (a)  $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  催化剂对  $\beta$ -O-4 键裂解的机理<sup>[16]</sup>, (b) 木质素自重整驱动解聚和氢解制 4-烷基酚的反应途径<sup>[17]</sup>

Fig. 2 (a) Mechanism of cleavage of  $\beta$ -O-4 bond by  $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  catalyst<sup>[16]</sup>. (b) Reaction pathways of the self-reforming-driven depolymerization and hydrogenolysis of lignin to 4-alkylphenols<sup>[17]</sup>

源,引发在木质素本身的脂肪羟基重整(脱氢/脱碳),促进C—O键的裂解,使甲氧基发生断裂,最后通过甲醇的水相重整生成更多的H<sub>2</sub>,一锅式反应从桦树木质素中获得了高达17.3%的4-烷基苯酚产量(图2(b))。

## 1.2 热催化氧化解聚

在众多的解聚技术中,氧化解聚往往备受青睐,其操作条件较为温和,且能够制备出具备多种功能特性的目标产品。氧化木质素解聚可用于生产有价值的化学品,例如芳香醛和酸、脂肪族羧酸等。工业木质素的氧化解聚主要聚焦于生产香兰素,这一化合物被视为生物基聚合物生产的关键中间体<sup>[42]</sup>。

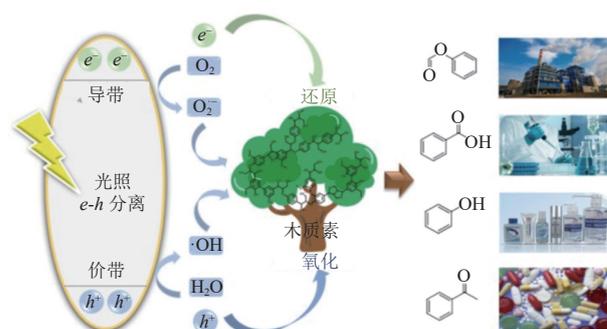
DENG等<sup>[20]</sup>筛选了Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO和CeO<sub>2</sub>负载的Pd催化剂,以O<sub>2</sub>为氧化剂氧化木质素模型化合物2-苯氧基-1-苯乙醇(PP-ol)。CeO<sub>2</sub>负载的Pd纳米颗粒是最有前景的体系,该体系可将有机溶剂木质素转化为香兰素、愈创木酚和4-羟基苯甲醛。催化剂/底物质量比为2:1的情况下,香兰素的产率(质量分数)达到了相对较高的5.2%。REN等<sup>[21]</sup>设计了一种新型多相催化剂。在室温常压下使用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>轻度氧化木质素解聚。基于Cu<sup>II</sup>和聚合物苯并恶嗪(CuCl<sub>2</sub>/PBOZ)的复合材料具有较高的热稳定性和化学稳定性,选用其为催化剂。对查耳酮木质素模型化合物转化的最佳条件筛选表明,该催化剂能够裂解C—C和C—O键。

氧化解聚能够获得更有价值的带有活性官能团(如醛)的芳香族单体,提供了功能化的可能性<sup>[43]</sup>。然而,木质素的过度氧化(如开环)是限制因素,尤其是在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>作为氧化剂时,高度氧化导致芳烃开环。此外,木质素碎片的自由基再聚合也是氧化途径的一个严重缺陷。因此开发良好的催化体系,促进木质素的氧化解聚,抑制芳烃开环及自由基再聚合等副反应仍具有挑战。

## 2 木质素光催化转化

木质素的光催化转化可分为均相和多相2大类,其中多相转化因其实用性和可操作性成为研究的焦点。如图3所示,非均相光催化转化的机制涉及吸收能量高于催化剂带隙能的光子后,促使电子(e<sup>-</sup>)从催化剂的价带跃迁至导带,在导带留下空穴(h<sup>+</sup>)<sup>[44]</sup>。这些由光照产生的电荷(电子和空穴)可能会迅速复合,或被催化剂表面或内部

缺陷捕获/稳定。如果这些稳定的电荷具备足够的能量,即可通过诱导产生的活性物种(如·OH、O<sub>2</sub><sup>-</sup>和HO<sub>2</sub>)引发和/或促进化学反应<sup>[45]</sup>。导带上的电子能够催化还原过程,而价带上的空穴或其产生的活性物种(如·OH)负责氧化有机物。调整光催化剂的带隙能(EBG)以抑制光生电荷复合,对于提升光催化效率和选择性至关重要<sup>[46-47]</sup>。



注:蓝色箭头表示与氧化有关的步骤,绿色箭头表示与还原有关的步骤。

图3 木质素的异质光催化转化的一般机制<sup>[48]</sup>  
Fig. 3 General mechanism of heterogeneous photocatalytic conversion of lignin<sup>[48]</sup>

木质素作为一种生物聚合物,含有多种化学键和基于苯丙氨酸的功能团,其光催化转化通常涉及大分子的解聚和/或功能团的转化<sup>[49-50]</sup>。β—O—4键占木质素总交联键的40%~65%,因此,大多数木质素光催化解聚研究聚焦于如何高效裂解β—O—4键。光催化断裂β—O—4键的C—O键主要有3种途径:(1)电子或还原剂引发的还原性断裂;(2)空穴或氧化物促进的氧化性断裂;(3)空穴/氧化物与电子结合完成的氧化还原断裂。将木质素α—O—4中的C<sub>γ</sub>—OH和C<sub>β</sub>—OH基团预氧化为相应的酮类,显著降低了β—O—4的键解离能,使得β—O—4键更易断裂<sup>[51]</sup>。预氧化后C<sub>α</sub>—C<sub>β</sub>的键解离能增加,导致C<sub>α</sub>—C<sub>β</sub>键的断裂更加困难<sup>[23]</sup>。鉴于木质素中C—O键的键解离能低于C—C键,C—O键的断裂在木质素转化中更为可行。

### 2.1 光催化氧化解聚

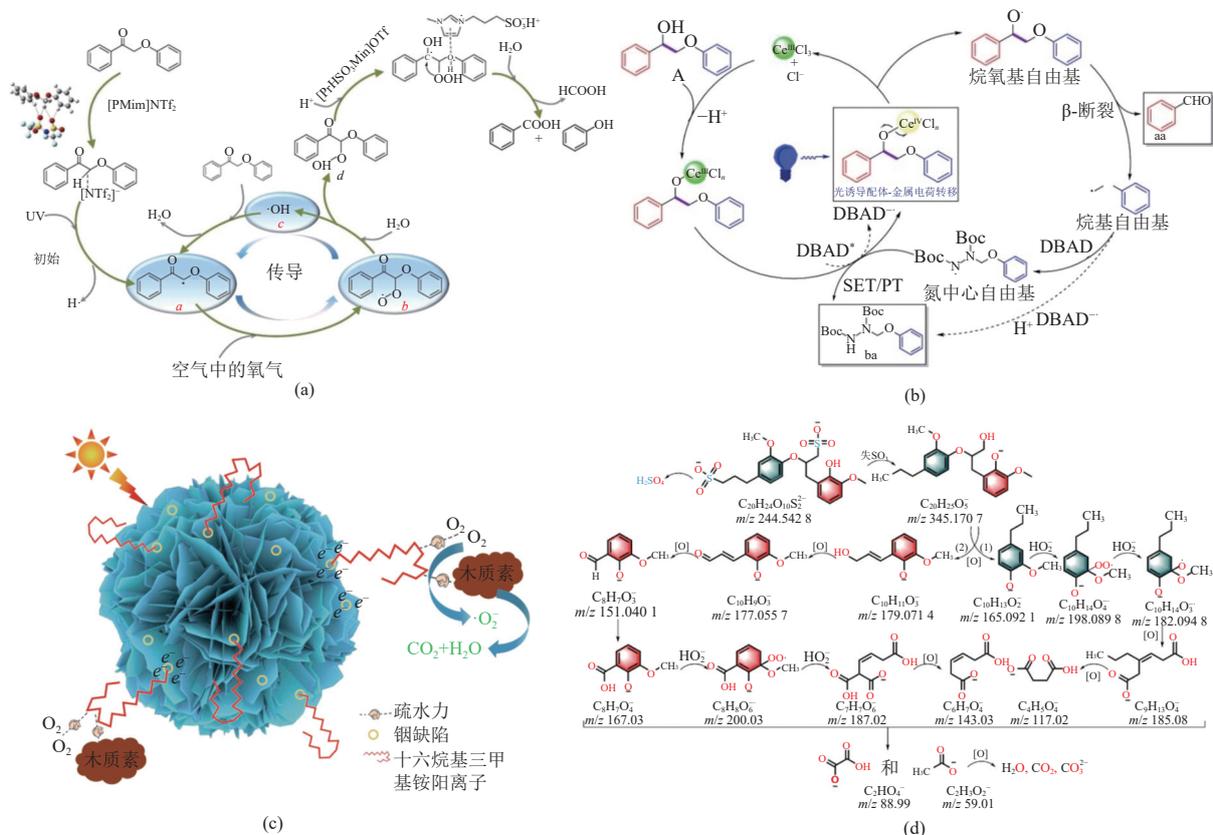
在木质素的光催化氧化过程中,木质素与光催化产生的空穴或氧化性物种相互作用,生成自由基阳离子。这些氧化剂都能直接或间接进一步氧化自由基阳离子,从而断裂木质素β—O—4结构中的C—O键或C—C键。常见的氧化剂包括超氧阴离子O<sub>2</sub><sup>-</sup>,它由亲电的O<sub>2</sub>捕获光生电子形

成, 以及羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ , 它由  $\text{H}_2\text{O}$  捕获光生空穴形成。

光催化氧化木质素解聚的主要目标是裂解  $\beta\text{-O-4}$  结构中的  $\text{C-O}$  键。KANG 等<sup>[22]</sup> 开发了一种二元离子液体(IL)系统, 用于光催化氧化解聚木质素。[PMim][NTf<sub>2</sub>] 作为光催化剂, 促使木质素模型中的  $\text{C}_\beta\text{-H}$  键断裂, 形成自由基。随后, [PrSO<sub>3</sub>HMim][OTf] 作为酸性催化剂裂解  $\text{C-O}$  键, 产生包括苯甲酸和苯酚在内的产品(图 4(a))。此外, 部分还原的石墨烯氧化物上装饰的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  纳米粒子催化的阳光辅助芬顿过程也被开发用于木质素的氧化解聚<sup>[52]</sup>。在这个过程中, 自由基可以通过化学和光化学催化产生。化学催化中,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  表面的晶格铁离子吸附  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 产生氢过氧化物自由基  $\text{HO}_2^\cdot$ 。  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化  $\text{Fe}^{2+}$ , 产生羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 。  $\text{HO}_2^\cdot$  和  $\cdot\text{OH}$  都能促进木质素中  $\beta\text{-O-4}$  键的裂解, 产生愈创木酚和 2-甲氧基-4-丙酚。光化学催化中, 催化剂吸收光能并产生光诱导电荷

$e^-$  和  $h^+$ 。  $h^+$  和由  $\text{H}_2\text{O}$  产生的  $\cdot\text{OH}$  都可以解聚木质素。光产生的电子( $e^-$ )与  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解的  $\text{O}_2$  反应, 能够产生更多的自由基。

WANG 等<sup>[24]</sup> 开发了一种在  $\text{CeCl}_3$  催化下同时裂解和胺化木质素中的  $\text{C}_\alpha\text{-C}$  键的策略。如图 4(b)所示,  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$  键的光催化裂解通过  $\beta$  裂解途径进行, 该途径由  $\text{Ce}^{\text{III}}\text{Cl}_n/\text{lignin}$  复合物的形成开始。  $\text{Ce}^{\text{III}}\text{Cl}_n/\text{lignin}$  复合物随后可通过偶氮二甲酸二叔丁酯(DBAD\*)的单电子氧化作用转化为  $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Cl}_n/\text{lignin}$ 。光诱导的  $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Cl}_n/\text{lignin}$  的配体-金属电荷转移(LMCT)均解产生烷氧基自由基中间体, 它可以进行  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$  键裂解, 产生醛产物和烷基自由基。烷基自由基进一步与 DBAD 反应, 产生胍产品。CHEN 等<sup>[25]</sup> 通过调节四水氯化铟与硫代乙酰胺的配比, 在铟缺陷位置插入疏水性的十六烷基三甲基铵阳离子( $\text{CTA}^+$ ), 制备了一系列有缺陷的  $\text{In}_x\text{S}_3\text{-C}$  样品。通过改变缺陷浓度和  $\text{CTA}^+$  碳链长度可以控制  $\text{In}_x\text{S}_3\text{-C}$  的疏水性。可见光照



射 30 min 后,  $\text{In}_{0.75}\text{S}_3\text{-C}$  可降解 90% 的木质素磺酸盐。铜缺陷增加了可见光的吸收范围, 提高了光生载体的分离能力。此外,  $\text{CTA}^+$  增加了催化剂的疏水性, 吸附木质素磺酸盐和氧气, 促进传质和表面反应, 木质素最终分解成  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  等小分子 (图 4(c)(d))。

## 2.2 光催化还原解聚

木质素的还原解聚通常在光催化剂和/或助催化剂存在下由光生电子促进, 有时除光催化剂外还需要助催化剂。反应过程中, 助催化剂与木质素底物形成环状复合物, 同时电子或还原剂转移到环状复合物中, 使复合物重新排列, 破坏其中的  $\text{C}-\text{O}$  键。常用的助催化剂包括 Brønsted 酸 (如  $\text{HCOOH}$ )、Lewis 酸 (如  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$ ) 和过渡金属。

LUO 等<sup>[26]</sup> 提出了光催化解聚木质素  $\beta-\text{O}-4$  连接中的  $\text{C}_\beta-\text{O}$  的还原机制, 其中甲酸作为一种布氏酸, 与木质素  $\beta-\text{O}-4$  结构形成一个复合

物。光照产生的电子转移到络合物上, 产生一个阴离子自由基, 该自由基进一步重排并分解成最终的芳香族产品 (图 5(a))。在这个反应系统中,  $\pi$ -共轭多孔有机框架卟啉共聚物 (POFs), 如 CzCP33, 被用作光催化剂, 甲酸作为一种共催化剂。LI 等<sup>[53]</sup> 采用氮修饰的木质素模型和真实木质素样品, 在光催化还原条件下, 实现了  $\beta-\text{O}-4$  键的选择性裂解, 进而合成非酚类芳胺产品。氮改性引入了内部亲核试剂, 促使芳基从氧原子向氮原子发生迁移。如图 5(b) 所示, 反应的起始步骤是激发态催化剂 (phenothiazine, PTH) 发挥作用, 它首先还原  $\text{N}-\text{O}$  键, 接着生成的亚氨基基团攻击芳基醚键。在这个过程中, 芳基邻位的亚基促进了螺环化反应。在破坏芳基氧键后, 通过进一步的氢提取和水解步骤, 成功释放出芳基伯胺和  $\alpha$ -羟基酮。这一过程不仅展示了光催化在木质素转化中的潜力, 也为生产高附加值化学品提供了新途径。

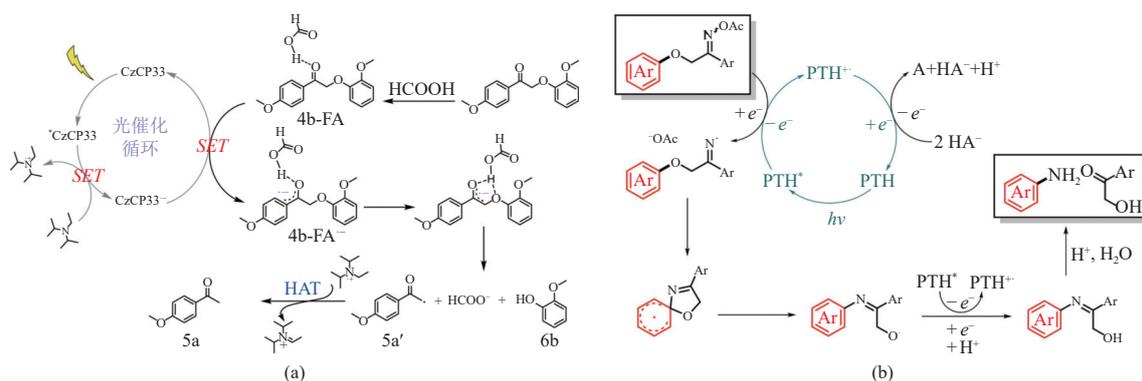


图 5 (a) 多孔有机骨架-卟啉共聚物光催化还原断裂  $\beta-\text{O}-4$  键中的  $\text{C}_\beta-\text{O}$  键<sup>[26]</sup>, (b) 吩噻嗪 (PTH) 光催化还原断裂木质素  $\beta-\text{O}-4$  键中的  $\text{C}_4-\text{O}$  键 (芳基醚)<sup>[53]</sup>

Fig. 5 (a) Reductive cleavage of  $\text{C}_\beta-\text{O}$  bond in  $\beta-\text{O}-4$  linkages via photocatalysis by porous organic framework-carbazole copolymers<sup>[26]</sup>. (b) Reductive cleavage of  $\text{C}_4-\text{O}$  bond (aryl ether) in lignin  $\beta-\text{O}-4$  linkages via photocatalysis by phenothiazine (PTH)<sup>[53]</sup>

## 3 木质素电催化转化

电化学技术被广泛认为是具有重要工业应用潜力的高级氧化工艺之一<sup>[54]</sup>。该技术因其效率较高、成本较低、环保和易于操作而在催化领域占据重要地位。更值得一提的是, 电化学技术通常不需要额外的昂贵添加剂, 这进一步降低了应用成本<sup>[55]</sup>。在电化学催化下, 木质素的解聚涉及电化学条件下的电子迁移, 在反应体系中产生具有强氧化还原性能的中间物质, 随后与木质素结合以触发解聚。

### 3.1 电催化氧化解聚

在众多直接电氧化过程中, 木质素的电氧化涉及  $\text{C}-\text{O}$  或  $\text{C}-\text{C}$  键的裂解。机理研究表明, 富含  $\beta-\text{O}-4$  芳基醚连接的  $\text{C}-\text{O}$  键能够被电催化剂有效裂解<sup>[56]</sup>, 同时, 部分  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$  键也会发生裂解<sup>[57]</sup>。PARDINI 等<sup>[58]</sup> 和 SHIRAIISHI 等<sup>[59]</sup> 报道, 模型  $\beta-\text{O}-4$  二聚体的电氧化通过  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$  键裂解产生单体产品。SHIRAIISHI 等<sup>[59]</sup> 进一步证实,  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$  裂解与  $\alpha$ -羰基化反应同时发生, 但在木质素功能化或解聚过程中, 也可能伴随一些副反应, 如聚合反应。木质素单体丁香醛的电氧化已被证

明会产生相应的酸和二聚体作为副产物<sup>[60]</sup>。木质素单体的聚合可能通过自由基偶联反应或在较低温度和较低碱性条件下的分子间缩合反应发生。

阳极电氧化是电化学木质素转化最常用的方法之一,在电解液中,木质素可以直接在阳极上被电氧化,或者同时在阴极上生成的活性氧物种( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\cdot\text{OH}$ )进一步电氧化。为了探究木质素在电解中解聚的性质,包括电解条件的影响,已展开许多研究。PARPOT等<sup>[61]</sup>介绍了木质素在 Pt、Au、Ni、Cu、DSA- $\text{O}_2$  和  $\text{PbO}_2$  阳极上,采用间歇电池和流动电池研究硫酸盐木质素的电化学氧化降解情况,并用形式动力学分析方法对香兰素生产进行了评价。XIAO等<sup>[27]</sup>通过简单的水热和湿法浸渍合成少量的 Pt(10%)负载在  $\text{CeO}_2$  上的催化剂,用于裂解木质素模型化合物 2-苯氧基-1-苯乙醇的 C(OH)—C 键,实现在低电流下高效生产苯甲酸(图 6(a))。QI等<sup>[28]</sup>开发具有类似贵金属活性的高效双功能电催化剂,通过 P 掺杂  $\text{CoMoO}_4$

尖晶石氧化物催化剂,在阳极端实现了将木质素中的  $\text{C}_\alpha$ — $\text{C}_\beta$  键选择性裂解为芳香单体,转化率达到 99%,单体选择性最高为 56%。此外, QI 等<sup>[29]</sup>通过对尖晶石氧化物纳米盒的定向合成和阳离子的交换调整合成  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  催化剂,该催化剂对 2-苯氧基-1-苯乙醇的  $\beta$ —O—4 键的裂解转化高达 99.2%,同时实现偶联可合成喹啉衍生物,喹啉衍生物和苯酚的选择性分别为 37.5% 和 31.5%(图 6(b))。CHEN 等<sup>[30]</sup>通过微调 Ni 和 Fe 双金属尖晶石催化剂的电子和几何结构,可有效降低电荷转移电阻,显著提高木质素中 C—O 键裂解的反应性和选择性。在  $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 6 h 反应条件下, 2-苯氧基-1-苯乙醇的  $\beta$ —O—4 键的转化率达到 82%,解聚产品主要为苯酚和苯甲醛,产率分别为 72% 和 23%。将该催化剂用于碱木质素的解聚,检测反应前后的产品发现  $\beta$ —O—4 键的信号明显减弱,证明  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  尖晶石催化剂可以高效靶向断裂  $\beta$ —O—4 键,使木质素高选择性裂解

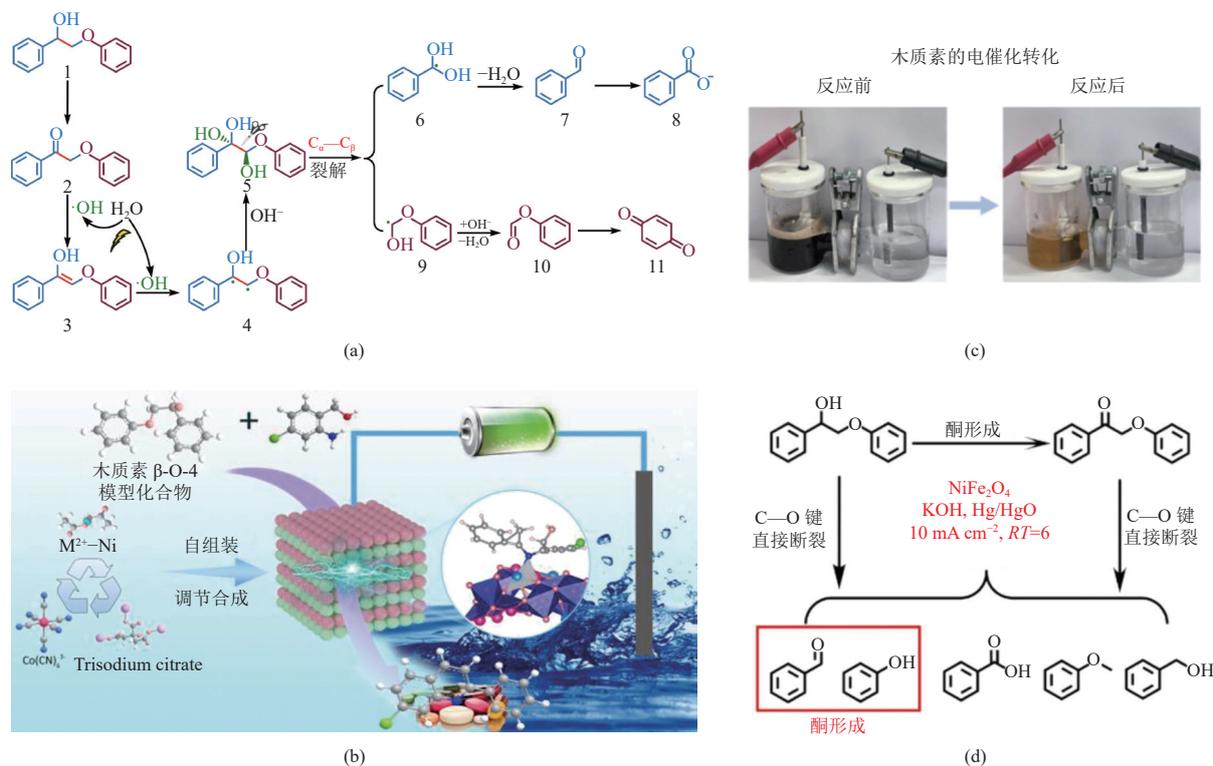


图 6 (a) Pt/ $\text{CeO}_2$  催化剂上 PPE 的可能氧化途径<sup>[27]</sup>, (b)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  尖晶石纳米盒的靶向合成和阳离子调控使木质素模型化合物高效电催化转化为高价值含氮芳族化合物<sup>[29]</sup>, (c) 碱性木质素在  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  催化剂上电解前后电解质颜色变化图<sup>[30]</sup>, (d)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  电催化氧化  $\beta$ —O—4 键产物<sup>[30]</sup>

Fig. 6 (a) Possible oxidation pathways of PPE on Pt/ $\text{CeO}_2$  catalyst<sup>[27]</sup>. (b) Targeted synthesis and cation modulation of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  spinel nanoboxes enable efficient electrocatalytic conversion of lignin model compounds into high-value nitrogen-containing aromatics<sup>[29]</sup>. (c) Electrolyte color change diagram before and after electrolysis of alkali lignin on  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  catalyst<sup>[30]</sup>. (d) Electrocatalytic oxidation products of  $\beta$ —O—4 bonds by  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ <sup>[30]</sup>

得到相应的酚类产品(图 6(c)(d))。

### 3.2 电催化氢解

在木质素的加氢和加氢脱氧领域,已经取得了广泛而成功的研究成果。然而,这些过程面临的主要挑战包括对高温的需求、加压氢气的使用,以及在反应过程中形成的包裹和焦炭。这些都会导致催化剂失活。这些因素导致了高昂的投资、运营成本以及能源需求,阻碍了生物质可持续性增值。与此相比,有机底物的电催化加氢和脱氧(ECH)可以在温和的条件下进行<sup>[62]</sup>,例如常温常压。ECH通过在催化剂表面通过质子还原形成氯化所需的氢原子,克服了水系中氢气溶解度低和传质慢的挑战<sup>[63]</sup>。ECH所需的低温也避免了因焦炭形成而导致的催化剂失活,有可能降低与催化剂购买和回收有关的成本。

迄今为止,ECH已被开发为一种加氢和脱氧的方法,使用不同的催化剂对各种木质素衍生的有机底物,如苯酚、愈创木酚和丁香酚进行还原反应。在ECH过程中,虽然直接吸附在催化剂表面的氢气使共吸附的有机物氯化,但通过Tafel或Heyrovsky反应产生的氢气通常不与有机底物反应,而是从阴极释放<sup>[63-65]</sup>。尽管氢气具有一定价值,但这一反应与底物还原反应产生竞争,导致法拉第效率低下。为了抑制氢气逸出,应将有机分子氯化效果好但产氢量弱的催化剂作为电催化剂。

作为一种生物油升级技术,电催化氢化(ECH)在处理木质素模型化合物方面具有便捷且条件温和的优势(图 7)。在ECH过程中,吸附态的氢是在电极表面通过电化学途径原位生成的,而非通过氢气的解离<sup>[66]</sup>。然而,由于羰基中C—O裂解和芳香环氯化需要较高的能量,苯酚相较于生物油中的其他成分如醛和酮,更不易于氯化<sup>[67]</sup>。因此,为了实现生物油提炼的大规模应用,开发高效的ECH电催化剂显得尤为重要。一些研究团队已经报道了使用Pt/C<sup>[68]</sup>、Rh/C<sup>[69]</sup>、Pd/C<sup>[68,70]</sup>、Ru/C<sup>[71-72]</sup>和雷尼镍<sup>[73]</sup>等催化剂,将生物质酚类化合物转化为环己酮和环己醇。尽管如此,ECH的性能在特定要求下仍有待提高,金属纳米颗粒(NPs)在ECH过程中容易溶解或聚集,影响电化学稳定性。ZHOU等<sup>[74]</sup>研究发现,优化后的PtNiB/CMK-3展现出了86.2%的高法拉第效率,该效率远高于未掺杂硼的PtNi/CMK-3的法拉第效率(6.3%)。实验结果和理论计算表明,硼掺杂优化了PtNiB合金表面的电子结构,同时增强了底物和中间体

的吸附能力,促进了ECH过程。此外,均匀分散在CMK-3介孔通道中的PtNiB纳米颗粒确保了更高的利用效率,从而提升了稳定性和生物油产品的产量。

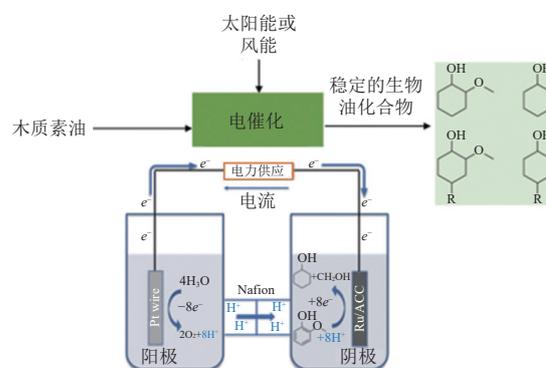


图 7 通过电催化途径将生物质升级为燃料和化学品示意图<sup>[75]</sup>

Fig. 7 Schematic diagram of upgrading biomass to fuels and chemicals via electrocatalytic pathways<sup>[75]</sup>

## 4 微波辅助木质素催化转化

微波技术因其快速、廉价、高效、节能环保的特点,已逐渐成为传统加热技术的可行替代方案。与传统技术相比,微波辅助热解是一种新兴技术,其涉及的化学机制包括偶极极化和离子传导<sup>[76-77]</sup>。在基于微波的木质纤维素加工过程中,强烈的电磁辐射穿透木质素,在分子中引起高频振荡,导致键断裂<sup>[78]</sup>。因此,木质素纤维素的致密结构被破坏,木质素和半纤维素被部分降解。在微观层面上,微波技术可以降低各种反应的活化能,从而提高解聚速率。具体来说,将微波能转化为热能会加速木质素结构中C—C和β—O—4键的断裂<sup>[76,79]</sup>。生物质的微波辅助热解不仅可以降低所需的热解温度,还可以改变产品的化学性质,减少副产物的产生并促进单苯环化合物的形成<sup>[80]</sup>,是释放生物质潜力的有效手段。

LIU等<sup>[31]</sup>探讨了在微波加热下木质素在异丙醇中降解成芳香族化合物的过程,揭示了木质素首先分解成低聚物,然后氢化成单体。同时发现,提高反应温度也会促进单体再次聚合成低聚物。DHAR等<sup>[32]</sup>表明,使用微波和有机溶剂进行木质素增值处理可以成为在温和条件下生产高价值化学品的有效手段。与传统的外部加热方法不同<sup>[81]</sup>,微波辅助热解依靠微波与目标材料内部偶极子之间的相互作用产生热量,从而实现材料内

部均匀高效加热,避免过热和反应时间延长。该特性对于加工导热性差的生物质原料尤为重要<sup>[82]</sup>。微波技术还可以与木质素的聚合过程协同作用,以提高产品的产量和选择性。DUAN等<sup>[83]</sup>通过微波辅助催化木质素和聚丙烯的共热解,显著提高了生物油的产量和质量。

总体而言,微波辅助解聚可以通过较长的反应时间产生高温并减少中间体的再聚合反应来有效改善木质素解聚<sup>[77,80]</sup>。因此,该技术是未来木质素绿色催化转化的重要研究方向之一。

## 5 木质素超声催化转化

相较于其他传统工艺,超声技术是一种绿色、高效的技术。超声过程中,超声波引起的空化现象会产生气泡,气泡在低压区域形成并增长至临界直径后崩溃,释放出大量能量,形成高压和高温区域,称为“热点”,并伴随着强烈的冲击波和微射流,这些极端条件有助于破坏生物质的晶体结构,加速木质素的解聚反应,特别是破坏 $\beta$ -O-4等化学键,有助于将高分子量木质素转化为低分子量生物油和酚类单体<sup>[84-85]</sup>。

在辅助解聚方面,DU等<sup>[33]</sup>合成了催化剂PTA/MCM-41,通过实验证明了超声波能增强该催化剂的活性,超声空化产生的强烈剪切力和高温高压条件有助于提高催化剂表面酸性位点的可接触性,从而提高催化效率。XU等<sup>[34]</sup>探讨了超声辅助LaNiO<sub>3</sub>-MCM-41催化剂的效果,当超声与LaNiO<sub>3</sub>-MCM-41催化剂共同作用时,酚类单体(PM)的产量显著增加。无催化剂时,PM产量为2.97%;加入LaNiO<sub>3</sub>-MCM-41催化剂后,PM产量提升至8.75%;在超声与催化剂协同作用下,PM产量达到11.46%。LIU等<sup>[85]</sup>设计了一系列实验研究了超声的声空化对有机溶剂木质素解聚成酚类单体和低分子量木质素生物油的影响,在温度为250℃,反应时间为6h,超声波功率为90W的条件下,木质素生物油得率高达56.9%。超声不仅能提高木质素解聚产物的产率,还可以优化产物的分子量分布。与未经超声处理的木质素相比,超声处理后的木质素解聚产物具有更窄的分子量分布和更低的平均分子量。

目前,超声波预处理的成本相对较高,且其所需的能量输入超过了预处理后额外产生的生物燃料能量。为了实现其工业化应用,不仅需要进一步降低成本,还需开发适合大规模生产的超声波

设备和技术。

## 6 离子液体

离子液体在木质素解聚领域展现出了广泛而重要的应用潜力。这类由大型不对称有机阳离子和小型有机或无机阴离子构成的化合物,不仅熔点低于100℃,能在室温下保持液态,而且具备良好的化学稳定性,能够溶解众多的化合物。这些特殊的盐类材料展现出卓越的化学稳定性、热稳定性以及优异的电导率,显著增强了溶剂的溶解能力。通过精细调整阳离子和阴离子,可以定制离子液体的物理化学特性,以适应特定的应用需求。TOLESA等<sup>[86]</sup>研究表明,特定的离子液体如水溶液中的二异丙基乙基铵醋酸盐(DIPEAA)和二异丙基乙基铵辛酸盐(DIPEAO),能有效促进碱性木质素的解聚,生成酚类产品。在这一过程中,离子液体的阴离子与木质素相互作用,促进化学键的断裂,而其疏水性烷基部分也可能利于解聚反应。离子液体在木质素解聚中扮演着双重角色,既作为溶剂又作为催化剂,加速解聚过程。此外,它们还能与金属催化剂如钴、锰和铜协同作用,进一步提升木质素的解聚效率。在特定条件下,硝酸锰与1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐的组合能将超过63%的木质素转化为2,6-二甲氧基-1,4-苯醌,产量高达11.5%<sup>[87]</sup>。

尽管如此,离子液体的应用仍面临挑战,包括与木质素衍生物的分离难题、成本高、回收率低和可重复使用性差等问题。木质素降解机制的不明确性也增加了分析的复杂性。因此,开发更环保、经济的离子液体催化剂或探索更环保的替代溶剂,对于提高木质素的转化效率和经济价值具有重要意义。

## 7 结论与展望

在全球范围内,木质纤维素生物质因其丰富的储量被视为石化原料的替代品。尽管如此,现有的转化策略大多集中在纤维素和半纤维素中可用碳含量的提取与利用,但仅凭此还不足以达到经济上可行且能替代传统原料的水平。同时,提升木质素这一芳香族聚合物的价值也应成为战略重点。一个可能的解决方案是实施综合生物炼制策略,通过同质预处理方法和非同质催化技术来提升木质素的经济价值,从而实现更全面的生物质转化。

过去几十年中,木质素转化领域取得了令人瞩目的进展,涵盖了热催化、光催化、电催化、微波辅助催化以及超声催化等多样化技术。尽管这些技术取得了突破,木质素的商业化转化之路仍然充满挑战。

(1)技术性能提升。木质素中的杂质、酸性成分和含氧化合物对生物芳烃的转化与应用构成了阻碍。为了获得更优质的木质素芳烃,必须采取多元化的升级策略,比如结合热催化、电催化与光催化技术,以此提升催化反应的速度和效率。

(2)提高催化效率。当前的研究在提升最终产品选择性方面的成效尚不显著。因此,开发更为高效的催化剂以增强木质素催化转化反应的选择性尤为关键。将不同类型的解聚电流与无机纳米催化剂相结合,同样能够提升木质素解聚的选择性。

(3)过氧化反应控制。在木质素转化过程中,解聚与过氧化反应相互竞争,不当条件如高温、高压、不当 pH、高工作电位或长反应时间可能导致木质素过氧化成 CO<sub>2</sub> 或酸。原位分离技术如萃取、膜分离和树脂吸附可抑制过氧化,其中膜超滤技术最具潜力。尽管原位萃取和树脂吸附技术有吸引力,但因复杂性而商业化困难。开发新型纳米催化剂以优化反应并减少 CO<sub>2</sub> 生成,是一个有前景的解决方案。

(4)催化升级机制改进。利用同步辐射 X 射线吸收光谱、拉曼光谱和电子显微镜等先进的原位表征技术,可以精确监测木质素催化转化过程中活性位点的价态变化、电子结构以及活性物质与木质素之间的相互作用。此外,通过应用密度泛函理论(DFT)计算,能够模拟木质素催化转化过程中电子结构的演变,并深入解析木质素原料转化为木质素芳烃等化学平台分子的详细机理。

#### 参考文献 (References):

- [1] ZHAO Lei, SUN Zhongfang, ZHANG Chengcheng, et al. Advances in pretreatment of lignocellulosic biomass for bioenergy production: Challenges and perspectives[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 343: 126123.
- [2] QUESTELL SANTIAGO Y M, GALKIN M V, BARTA K, et al. Stabilization strategies in biomass depolymerization using chemical functionalization[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2020, 4(6): 311-330.
- [3] HUANG Jinshu, WANG Junqi, HUANG Zhuochun, et al. Photothermal technique-enabled ambient production of microalgae biodiesel: Mechanism and life cycle assessment[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 369: 128390.
- [4] 韩伟, 韩恒文, 程薇, 等. 碳中和目标驱动下生物质燃料技术研究进展 [J]. *化工进展*, 2024, 43(5): 2463-2474. HAN Wei, HAN Hengwen, CHENG Wei, et al. Research progress of biomass fuels technology driven by carbon neutrality[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2024, 43(5): 2463-2474.
- [5] 舒玉美, 史成香, 潘伦, 等. 生物质基喷气燃料的生产及应用进展 [J]. *石油炼制与化工*, 2021, 52(10): 88-93. SHU Yumei, SHI Chengxiang, PAN Lun, et al. Progress in production and application of biomass-based jet fuel[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2021, 52(10): 88-93.
- [6] TAN Jinyu, HUANG Jinshu, YUAN Junfa, et al. Novel supramolecular deep eutectic solvent-enabled *in situ* lignin protection for full valorization of all components of wheat straw[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 388: 129722.
- [7] CAO Yang, HE Mingjing, DUTTA S, et al. Hydrothermal carbonization and liquefaction for sustainable production of hydrochar and aromatics[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 152: 111722.
- [8] 漆毅. Co 基尖晶石催化剂的构筑及催化解聚木质素研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2023: 1-16. QI Yi. Construction of Co-based spinel catalyst and its catalytic depolymerization of lignin[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2023: 1-16.
- [9] GADHAVE R V, MAHANWAR P A, GADEKAR P T. Lignin-polyurethane based biodegradable foam[J]. *Open Journal of Polymer Chemistry*, 2018, 8(1): 1-10.
- [10] PEI Zhengfei, LIU Xiaofang, CHEN Jiasheng, et al. Research progress on lignin depolymerization strategies: A review[J]. *Polymers*, 2024, 16(17): 2388.
- [11] CALVO FLORES P F G, DOBADO P J A. Lignin as renewable raw material[J]. *ChemSusChem*, 2010, 3(11): 1227-1235.
- [12] STEWART D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics[J]. *Industrial Crops and Products*, 2008, 27(2): 202-207.
- [13] CONTIN A. Complementare/lezione 2/top value-added chemicals from biomass, volume II: Results of screening for potential, candidates from biorefinery lignin, PNNL-16983 (2007)[R]. Oak: U.S. Department of Commerce, 2008.
- [14] GASSER C A, HOMMES G, SCHÄFFER A, et al. Multicatalysis reactions: New prospects and challenges of biotechnology to valorize lignin[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, 95(5): 1115-1134.
- [15] RENDERS T, SCHUTYSER W, VAN DEN BOSCH S, et al. Influence of acidic (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) and alkaline (NaOH) additives on the catalytic reductive fractionation of lignocellulose[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(3): 2055-2066.
- [16] QI Yi, XIAO Xin, MEI Yuqing, et al. Modulation of

- Brønsted and lewis acid centers for Ni<sub>3</sub>Co<sub>3- $\alpha$</sub> O<sub>4</sub> spinel catalysts: Towards efficient catalytic conversion of lignin[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(15): 2111615.
- [17] LI Lingxiao, DONG Lin, LI Didi, et al. Hydrogen-free production of 4-alkylphenols from lignin *via* self-reforming-driven depolymerization and hydrogenolysis[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(24): 15197-15206.
- [18] QI Yi, ZENG Xuezhi, XIONG L, et al. Efficient conversion of lignin to alkylphenols over highly stable inverse spinel MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2023, 17(8): 1085-1095.
- [19] ZENG Xuezhi, QI Yi, LIN Xuliang, et al. Ni modulates the coordination environment of cations in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to efficiently catalyze lignin depolymerization[J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, 288: 119798.
- [20] DENG Weiping, ZHANG Hongxi, WU Xuejiao, et al. Oxidative conversion of lignin and lignin model compounds catalyzed by CeO<sub>2</sub>-supported Pd nanoparticles[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(11): 5009-5018.
- [21] REN Xiaorong, WANG Ping, HAN Xinyu, et al. Depolymerization of lignin to aromatics by selectively oxidizing cleavage of C—C and C—O bonds using CuCl<sub>2</sub>/polybenzoxazine catalysts at room temperature[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(8): 6548-6556.
- [22] KANG Ying, LU Xingmei, ZHANG Guangjin, et al. Metal-free photochemical degradation of lignin-derived aryl ethers and lignin by autologous radicals through ionic liquid induction[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(17): 4005-4013.
- [23] LIU Hui Fang, LI Hongji, LU Jianmin, et al. Photocatalytic cleavage of C—C bond in lignin models under visible light on mesoporous graphitic carbon nitride through  $\pi$ - $\pi$  stacking interaction[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(6): 4761-4771.
- [24] WANG Yinling, HE Jianghua, ZHANG Yuetao. CeCl<sub>3</sub>-promoted simultaneous photocatalytic cleavage and amination of C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$  bond in lignin model compounds and native lignin[J]. *CCS Chemistry*, 2020, 2(3): 107-117.
- [25] CHEN Runlin, HUANG Yarong, RAO Cheng, et al. Enhanced photocatalytic degradation of lignin by In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> with hydrophobic surface and metal defects[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 600: 154110.
- [26] LUO Jian, ZHANG Xiang, LU Jingzhi, et al. Fine tuning the redox potentials of carbazolic porous organic frameworks for visible-light photoredox catalytic degradation of lignin  $\beta$ -O-4 models[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(8): 5062-5070.
- [27] XIAO Xin, SUN Shirong, QI Yi, et al. Selective electrocatalytic oxidation of C(OH)—C bond in lignin with Pt@CeO<sub>2</sub> toward the synthesis of benzoic acid[J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 470: 143377.
- [28] QI Yi, LIU Bowen, QIU Xueqing, et al. Simultaneous oxidative cleavage of lignin and reduction of furfural *via* efficient electrocatalysis by P-doped CoMoO<sub>4</sub>[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(14): 2208284.
- [29] QI Yi, CHEN Xueying, LIU Bowen, et al. Electrocatalytic cleavage of a lignin  $\beta$ -O—4 model compound and coupling with nitrogen-containing aromatics using Prussian blue analogue-derived nickel-cobalt spinel[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 100: 628-636.
- [30] CHEN Xueying, QI Yi, LIU Bowen, et al. Structural optimization of the NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel catalyst aimed at efficient electrocatalytic C—O bond cleavage of lignin[J]. *Chemical Engineering Science*, 2025, 301: 120722.
- [31] LIU Qian, LI Pengfei, LIU Nana, et al. Lignin depolymerization to aromatic monomers and oligomers in isopropanol assisted by microwave heating[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 135: 54-60.
- [32] DHAR P, VINU R. Understanding lignin depolymerization to phenols *via* microwave-assisted solvolysis process[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(5): 4759-4768.
- [33] DU Boyu, CHEN Changzhou, SUN Yang, et al. Catalytic conversion of lignin to bio-oil over PTA/MCM-41 catalyst assisted by ultrasound acoustic cavitation[J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 206: 106479.
- [34] XU Jingyu, YANG Yingying, LIU Bingyang, et al. Ultrasonic assisted enhanced catalytic effect of perovskite to promote depolymerization of lignin[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 218: 431-438.
- [35] EVSTIGNEYEV E I, SHEVCHENKO S M. Structure, chemical reactivity and solubility of lignin: A fresh look[J]. *Wood Science and Technology*, 2019, 53(1): 7-47.
- [36] CHUA Y W, WU Hongwei, YU Yun. Interactions between low- and high-molecular-weight portions of lignin during fast pyrolysis at low temperatures[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(11): 11173-11180.
- [37] SHU Riyang, XU Ying, MA Longlong, et al. Controllable production of guaiacols and phenols from lignin depolymerization using Pd/C catalyst cooperated with metal chloride[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 457-464.
- [38] SHU Riyang, LONG Jinxing, YUAN Zhengqiu, et al. Efficient and product-controlled depolymerization of lignin oriented by metal chloride cooperated with Pd/C[J]. *Biore-source Technology*, 2015, 179: 84-90.
- [39] SHU Riyang, LONG Jinxing, XU Ying, et al. Investigation on the structural effect of lignin during the hydrogenolysis process[J]. *Biore-source Technology*, 2016, 200: 14-22.
- [40] VAN DEN BOSCH S, SCHUTYSER W, VANHOLME R, et al. Reductive lignocellulose fractionation into soluble lignin-derived phenolic monomers and dimers and processable carbohydrate pulps[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(6): 1748-1763.
- [41] VAN DEN BOSCH S, SCHUTYSER W, KOELEWIJN S F, et al. Tuning the lignin oil OH-content with Ru and Pd

- catalysts during lignin hydrogenolysis on birch wood[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(67): 13158-13161.
- [42] FACHE M, BOUDEVIN B, CAILLOL S. Vanillin production from lignin and its use as a renewable chemical[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(1): 35-46.
- [43] HA J M, HWANG K R, KIM Y M, et al. Recent progress in the thermal and catalytic conversion of lignin[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 111: 422-441.
- [44] LIU Xiaoqing, DUAN Xiaoguang, WEI Wei, et al. Photocatalytic conversion of lignocellulosic biomass to valuable products[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(16): 4266-4289.
- [45] KOU Jiahui, LU Chunhua, WANG Jian, et al. Selectivity enhancement in heterogeneous photocatalytic transformations[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(3): 1445-1514.
- [46] WU Weidong, LIU Bowen, QIU Xueqing, et al. Modulating oxygen vacancy in Pt/TiO<sub>2</sub> for thermo-photo reforming lignin and its derivatives to H<sub>2</sub> and value-added product[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(24): 9027-9036.
- [47] WU Weidong, LUO Zhicheng, LIU Bowen, et al. Zinc vacancy promotes photo-reforming lignin model to H<sub>2</sub> evolution and value-added chemicals production[J]. *Small Methods*, 2023, 7(9): 2300462.
- [48] XIANG Zhiyu, HAN Wanying, DENG P J, et al. Photocatalytic conversion of lignin into chemicals and fuels[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(17): 4199-4213.
- [49] MAGALLANES G, KÄRKÄS M D, BOSQUE I, et al. Selective C—O bond cleavage of lignin systems and polymers enabled by sequential palladium-catalyzed aerobic oxidation and visible-light photoredox catalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(3): 2252-2260.
- [50] DAS A, KÖNIG B. Transition metal- and photoredox-catalyzed valorisation of lignin subunits[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(21): 4844-4852.
- [51] YU Xiaona, WEI Ziqing, LU Zhixian, et al. Activation of lignin by selective oxidation: An emerging strategy for boosting lignin depolymerization to aromatics[J]. *Biore-source Technology*, 2019, 291: 121885.
- [52] LIN Yuyun, LU S Y. Selective and efficient cleavage of lignin model compound into value-added aromatic chemicals with CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles decorated on partially reduced graphene oxides *via* sunlight-assisted heterogeneous Fenton processes[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 97: 264-271.
- [53] LI Hongji, BUNRIT A, LU Jianmin, et al. Photocatalytic cleavage of aryl ether in modified lignin to non-phenolic aromatics[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(9): 8843-8851.
- [54] BUTTI S K, VELVIZHI G, SULONEN M L K, et al. Microbial electrochemical technologies with the perspective of harnessing bioenergy: Maneuvering towards upscaling[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 53: 462-476.
- [55] AGARWAL A, RANA M, PARK J H. Advancement in technologies for the depolymerization of lignin[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 181: 115-132.
- [56] PARDINI V L, SMITH C Z, UTLEY J H P, et al. Electroorganic reactions. 38. Mechanism of electrooxidative cleavage of lignin model dimers[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1991, 56(26): 7305-7313.
- [57] BACIOCCHI E, BIETTI M, LANZALUNGA O. Mechanistic aspects of  $\beta$ -bond-cleavage reactions of aromatic radical cations[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2000, 33(4): 243-251.
- [58] PARDINI V L, VARGAS R R, VIERTLER H, et al. Anodic cleavage of lignin model dimers in methanol[J]. *Tetrahedron*, 1992, 48(35): 7221-7228.
- [59] SHIRAISHI T, TAKANO T, KAMITAKAHARA H, et al. Studies on electrooxidation of lignin and lignin model compounds. Part 1: Direct electrooxidation of non-phenolic lignin model compounds[J]. *Holzforschung*, 2012, 66(3): 303-309.
- [60] MOODLEY B, MULHOLLAND D A, BROOKES H C. The electro-oxidation of lignin in Sappi Saiccor dissolving pulp mill effluent[J]. *Water SA*, 2011, 37(1): 1-8.
- [61] PARPOT P, BETTENCOURT A P, CARVALHO A M, et al. Biomass conversion: Attempted electrooxidation of lignin for vanillin production[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000, 30(6): 727-731.
- [62] LAM C H, DAS S, ERICKSON N C, et al. Towards sustainable hydrocarbon fuels with biomass fast pyrolysis oil and electrocatalytic upgrading[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2017, 1(2): 258-266.
- [63] CYR A, CHILTZ F, JEANSON P, et al. Electrocatalytic hydrogenation of lignin models at Raney nickel and palladium-based electrodes[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2000, 78(3): 307-315.
- [64] MAHDAVI B, LAFRANCE A, MARTEL A, et al. Electrocatalytic hydrogenolysis of lignin model dimers at Raney nickel electrodes[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1997, 27(5): 605-611.
- [65] ILIKTI H, REKIK N, THOMALLA M. Electrocatalytic hydrogenation of phenol in aqueous solutions at a Raney nickel electrode in the presence of cationic surfactants[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, 32(6): 603-609.
- [66] YAN Ming, KAWAMATA Y, BARAN P S. Synthetic organic electrochemistry: Calling all engineers[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2018, 57(16): 4149-4155.
- [67] SONG Yang, CHIA SHAO hua, SANYAL U, et al. Integrated catalytic and electrocatalytic conversion of substituted phenols and diaryl ethers[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 344: 263-272.

- [68] SONG Yang, GUTIÉRREZ O Y, HERRANZ J, et al. Aqueous phase electrocatalysis and thermal catalysis for the hydrogenation of phenol at mild conditions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 182: 236-246.
- [69] SINGH N, SONG Yang, GUTIÉRREZ O Y, et al. Electrocatalytic hydrogenation of phenol over platinum and rhodium: Unexpected temperature effects resolved[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(11): 7466-7470.
- [70] MENG Qinglei, HOU Minqiang, LIU Huizhen, et al. Synthesis of ketones from biomass-derived feedstock[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14190.
- [71] LI Zhenglong, GAREDEW M, LAM C H, et al. Mild electrocatalytic hydrogenation and hydrodeoxygenation of bio-oil derived phenolic compounds using ruthenium supported on activated carbon cloth[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(9): 2540-2549.
- [72] LI Zhenglong, KELKAR S, RAYCRAFT L, et al. A mild approach for bio-oil stabilization and upgrading: Electrocatalytic hydrogenation using ruthenium supported on activated carbon cloth[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(2): 844-852.
- [73] LAM C H, LOWE C B, LI Zhenglong, et al. Electrocatalytic upgrading of model lignin monomers with earth abundant metal electrodes[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(1): 601-609.
- [74] ZHOU Yulin, GAO Yijing, ZHONG Xing, et al. Electrocatalytic upgrading of lignin-derived bio-oil based on surface-engineered PtNiB nanostructure[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(10): 1807651.
- [75] GAREDEW M, YOUNG-FARHAT D, JACKSON J E, et al. Electrocatalytic upgrading of phenolic compounds observed after lignin pyrolysis[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(9): 8375-8386.
- [76] LIU Xudong, BOUXIN F P, FAN Jiajun, et al. Microwave-assisted catalytic depolymerization of lignin from birch sawdust to produce phenolic monomers utilizing a hydrogen-free strategy[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123490.
- [77] POLIDORO D, SELVA M, LUQUE R. Microwave-assisted catalytic transfer hydrogenolysis of lignin-derived aromatic ethers over Ru/C[J]. *Molecular Catalysis*, 2023, 542: 113082.
- [78] USMANI Z, SHARMA M, TRIPATHI M, et al. Converting biowaste streams into energy-leveraging microwave assisted valorization technologies for enhanced conversion[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2023, 107: 101161.
- [79] MAO Yujie, ROBINSON J, BINNER E. Understanding heat and mass transfer processes during microwave-assisted and conventional solvent extraction[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 233: 116418.
- [80] MAO Yujie, GERROW A, RAY E, et al. Lignin recovery from cocoa bean shell using microwave-assisted extraction and deep eutectic solvents[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 372: 128680.
- [81] LAM S S, WAN MAHARI W A, JUSOH A, et al. Pyrolysis using microwave absorbents as reaction bed: An improved approach to transform used frying oil into biofuel product with desirable properties[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 147: 263-272.
- [82] FOONG S Y, LIEW R K, YANG Yafeng, et al. Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124401.
- [83] DUAN Dengle, WANG Yunpu, DAI Leilei, et al. Ex-situ catalytic co-pyrolysis of lignin and polypropylene to upgrade bio-oil quality by microwave heating[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 241: 207-213.
- [84] BUNDHOO Z M A, MOHEE R. Ultrasound-assisted biological conversion of biomass and waste materials to biofuels: A review[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 40(Pt A): 298-313.
- [85] LIU Bingyang, DU Boyu, SUN Yang, et al. Ultrasound acoustic cavitation enhances depolymerization of organosolv lignin to phenolic monomers and low molecular weight lignin bio-oils[J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 203: 106387.
- [86] TOLESA L D, GUPTA B S, LEE M J. The chemistry of ammonium-based ionic liquids in depolymerization process of lignin[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 248: 227-234.
- [87] STÄRK K, DR N T, BÖSMANN A, et al. Oxidative depolymerization of lignin in ionic liquids[J]. *ChemSusChem*, 2010, 3(6): 719-723.