

“木质素优先解聚”策略下生物质定向解聚研究进展

李治宇，逯炀炀，王文文，张玉春，易维明，付 鹏^{*}

(山东理工大学农业工程与食品科学学院，淄博 255000)

摘 要：木质素的来源、催化剂和溶剂对木质素整体转化和产物分布起着至关重要的作用。该文主要综述了国内外有关木质素优先解聚的最近研究进展，分析比较了酸催化剂、碱催化剂、贵金属催化剂以及非贵金属催化剂的优势与不足，指出金属负载型催化剂能有效促进木质素苯丙烷单元间 C-C 键或 C-O 键的断裂转化为芳烃化合物，并对木质素脱出率和单体产率进行了评述与分析。对比分析了不同种类的溶剂对木质素的脱出率、碳水化合物脱出率以及浆液的宏观结构造成的影响，发现醇类溶剂不仅可以断开木质素和半纤维素之间的酯键，而且可以保护纤维素和半纤维素不受破坏，从而达到生物质高值化利用的效果。最后对当前生物质解聚所面临的挑战以及未来研究趋势进行了总结与展望，指出通过催化剂和溶剂结合可以有效地解聚出木质素单体，因此催化剂开发和溶剂的选择将是该领域未来研究重点。

关键词：生物质；催化；木质素优先解聚；溶剂降解；碳水化合物

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202307007

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2024)-01-0129-13

李治宇，逯炀炀，王文文，等. “木质素优先解聚”策略下生物质定向解聚研究进展[J]. 农业工程学报, 2024, 40(1): 129-141. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202307007 <http://www.tcsae.org>

LI Zhiyu, LU Yangyang, WANG Wenwen, et al. Progress in directed biomass depolymerisation under the “lignin-first depolymerisation” strategy[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2024, 40(1): 129-141. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202307007 <http://www.tcsae.org>

0 引 言

化石资源在人类社会经济的高速发展中扮演着至关重要的角色。然而，对化石资源的过度开发与利用导致了全球温度升高、环境污染等一系列问题，加剧了能源危机。相比之下，生物质具有可再生、产量丰富、分布广泛及低污染等特性，是最具代表性的清洁能源来源^[1-2]。生物质主要由纤维素、半纤维素及木质素三大组分组成^[3]。在生物质中，木质素是唯一一种具有芳香族骨架的聚合物，具有生产燃料、生物基材料和芳烃化合物的潜力。这不仅有助于缓解石油危机，还可解决造纸产业中固体废弃物的处理问题^[4]。

木质素主要分布在植物细胞的细胞壁中。细胞壁由无数微纤维组成，其主要成分为纤维素、半纤维素和木质素^[5]。木质素是由三种苯丙烷单元通过不同类型的 C-O 键和 C-C 键连接而成的三维网状生物高分子结构。根据苯环上携带甲氧基的数量，木质素单体分为三种类型，分别为对香豆酸苯基型、紫丁香基型和愈创木基型^[6]。

生物质三个组分的比例一般为纤维素（40%~50%）、半纤维素（15%~30%）和木质素（20%~30%）^[7]。不同生物质中木质素的含量、木质素组分之间的比例以及

苯丙烷单元之间的链接键也存在差异。生物质中 β -O-4 键的含量很大程度上决定了木质素的解聚，在各类生物质中，软木生物质的木质素含量最高（25%~31%），但由于软木木质素中 β -O-4 键含量较少，所以软木木质素的解聚难度较大；硬木生物质的 β -O-4 键含量较高，因此硬木生物质比软木更易解聚^[8-10]。由于木质素在木质纤维素中的占比较少且不易提取，在破坏了 C-O 键后容易发生 C-C 键之间的缩聚反应^[11]，在过去的生物质利用中往往被低估其价值，直接用于锅炉加热等低级应用^[12]。传统的生物质处理方法通常导致各类连接键中的弱 C-O 键断裂，形成强 C-C 键，得到无价值的木质素聚合物，如碱木质素、Willstatter 木质素和 Klason 木质素，无法成功解聚出有价值的木质素单体或低聚体^[13-14]。相较于传统的生物质处理方法，“木质素优先解聚”可以更好地保护木质素的骨架结构，避免解聚后的木质素发生缩合反应，不仅实现了木质素的高值化利用，同时还将纤维素、半纤维素与木质素分离，破坏了生物质中的抗降解屏障，实现生物质的全组分分级利用^[15]。不同种类的原料对应的最佳条件也可能存在差异，催化剂所起的效果也不一致。

此外，植物中的木质素与碳水化合物形成的交联结构构筑了天然抗降解的屏障，这也是限制木质素分离和利用的主要挑战之一^[16-17]。在三种羟基肉桂酸中，阿魏酸展现了在木质素交联中独特的作用，引起了广泛关注。阿魏酸与聚糖形成的阿魏酸酯以及阿魏酸酯二聚体都可作为“交联中心”，通过酯键和醚键将碳水化合物和木质素有效地交联在一起^[18]。这种交联通常发生在木质素侧链的 C₆ 位置或芳环 C5 位和 C4 位的酚羟基位置^[19]。

收稿日期: 2023-07-02 修订日期: 2023-12-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52206264, 51976112); 山东省高等学校青年创新团队发展计划 (2023KJ333); 山东省属普通本科高校教师访学研修经费资助

作者简介: 李治宇, 副教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事生物质催化转化相关研究。Email: lizhiyu@sdu.edu.cn

※通信作者: 付鹏, 教授, 博士, 博士生导师, 研究方向为生物质催化转化。Email: fupengsdut@163.com

由于木质素单体与阿魏酸的耦合，阿魏酸能够在木质化过程中聚合进木质素多聚体中，其中阿魏酸与聚糖上的阿魏酸均可并入多聚物。WILKERSON 等^[20]的研究报道了阿魏酸通过交联作用将较弱的酯键引入木质素多聚体中，这一发现对于理解木质素降解具有重要意义。

1 木质素优先解聚

生物质三要素及木质素类型占比如表 1 所示，其中 β -O-4 最高占比可达 70%。近年来“木质素优先解聚”

处理生物质的方式受到广泛关注。该方法主要通过催化解聚的方式深度利用木质素，如图 1 所示，木质素解聚的关键在于破坏木质素中苯丙烷结构的 C-O 和 C-C 键，同时稳定解聚的中间产物^[21]。这一过程通常在高温高压的工艺条件下进行，将生物质中的木质素分离，并进一步解聚为单体、二聚体或其他低聚体。反应后的混合物主要包括木质素、溶剂、催化剂以及碳水化合物，通过萃取的方法将木质素分离出来，而纤维素和半纤维素以固体形式与催化剂一同保留^[7, 22-24]。

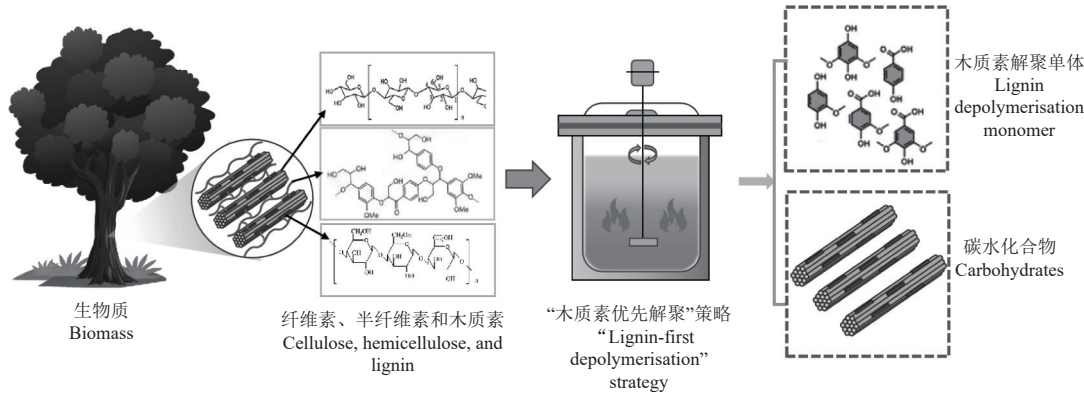


图 1 木质素优先解聚流程
Fig.1 Lignin-first depolymerisation process

表 1 不同生物质三要素占比及木质素类型占比

来源 Source	生物质 Biomass			木质素 Lignin components			
	木质素 Lignin	纤维素 Cellulose	半纤维素 Hemicellulose	S	G	H	β -O-4
硬木 Hardwood	16~24	43~47	25~35	46~75	25~50	0~8	50~70
软木 Cork	25~31	40	25~29	0	>95	<5	35~55
草本植物 Herbaceous plant	16~21	29~35	26~32	20~54	33~80	16~21	50~70
果壳类 Shells	40~50	20~30	15~25	20~35	5~15	45~65	50~70

在“木质素优先解聚”的方法中，影响单体酚类产物得率的因素主要有催化剂、溶剂、反应温度、反应压力与反应时间等^[25]。如表 2 所示，汇总了不同催化剂、不同溶剂在不同的温度和反应时间对各类生物质原料的解聚效果。其中，催化剂主要分为酸催化剂、碱催化剂、贵金属催化剂和非贵金属催化剂，而溶剂大多使用醇类溶剂。通过产率可以发现，硬木类生物质的单体产率普遍较高，这可能与硬木中 β -O-4 键的含量较多有很大关系^[26]，除此之外，贵金属催化剂的催化效果普遍高于普通金属催化剂^[27]。因此，通过汇总不同的反应条件和产物产率，可以系统的分析“木质素优先解聚”方法下各类木质素解聚的原理。

表 2 不同工艺的解聚效果

Table 2 Depolymerisation effect of different processes							
生物质类型 Biomass type	催化剂 Catalysts	溶剂 Fluids	温度 Temperature/°C	反应时间 Reaction time/min	木质素脱除率 Lignin removal rate/%	单体产率 Monomer yield/%	参考文献 Bibliography
玉米秸秆 Maize stover	Nb ₂ O ₅	过氧乙酸	60	0~1 080		47.0	[28]
甘蔗 Sugarcane	非均相碳质固体酸	4-甲基-2-戊酮	350	180		32.8	[29]
碱木质素 Alkali lignin	ZnCl ₂	乙醇	300	120		38.1	[30]
玉米秸秆 Maize stover	NaOH	水解	270~330	40			[31]
桦木 Birch	Ru/C	甲醇	250	360	90	52.0	[32]
桦木 Birch	Ru/CNT	甲醇	220	240		46.0	[33]
桦木 Birch	RuN/ZnO/C	甲醇	240	240	84.7	46.4	[7]
竹子 Bamboo	Pd/C	甲醇	320	240	82.9	41.7	[22]
小麦 Wheat	Pd/C	乙醇	300	120		12.82	[34]
碱木质素 Alkali lignin	Pd/C	甲醇	260	300	91.4	28.5	[35]
毛竹 Moso bamboo	Pd/NbOPO ₄	水、乙醇	160	90		22.4	[36]
杨木 Poplar	Zn/Pd/C	甲醇	225			54	[37]
桦木 Birch	Ni-Al ₂ O ₃	甲醇	250	180		46	[38]
桦木 Birch	Ni-Fe	甲醇	225	360	88	39.5	[14]
玉米秸秆 Maize stover	Ni ₃ AlPO ₅	甲醇	235	180		35.70	[11]
杨木 Poplar	Ni/C-R	1,4-二氧六环	260	600		23.3	[39]
玉米秸秆 Maize stover	H ₂ WO ₄	甲醇	200	360	98.5	25.1	[6]
玉米秸秆 Maize stover	Ni-Mo ₂ C	水、乙醇	250	240		37.3	[40]

2 催化剂的种类与作用机理

催化剂在木质素解聚过程中扮演关键角色。研究表明, 在没有添加催化剂的条件下, 木质素的脱出率较低^[38]。催化剂在木质素解聚试验中对解除木质素与半纤维素之间的连接以及断裂木质素苯丙烷单元中的 C-O 键的作用较小, 但对稳定苯酚单体、防止其发生 C-C 缩合反应具有重要作用^[41-43]。用于木质素解聚的催化剂主要分为酸性、碱性、贵金属和非贵金属催化剂, 不同类型的催化剂在解聚效果和试验成本上存在差异^[44]。

2.1 酸催化剂

酸性催化剂是催化木质素分解常用的方法。其机理与金属催化剂和醇类溶剂不同, 主要涉及质子 (H^+) 的参与。酸性催化剂 (通常为强酸, 如硫酸、氢氟酸等) 起到提供质子 (H^+) 的作用, 在木质素分子中的氧基团或其他可质子化的位点上, 这些质子的加入导致木质素分子中的氧原子带有正电荷, 使其更易受攻击和断裂。这些裂解反应导致木质素分子分解成较小的片段, 通常包括酚、醛、酮和酸等^[45-46]。此外, 酸性催化剂还可能促使一些副反应的发生, 如异构化、缩合和重排反应, 生成多种裂解产物, 具体取决于反应条件和催化剂类型^[47]。

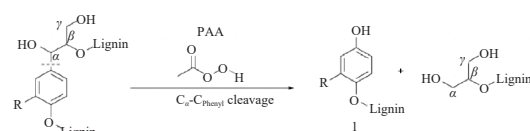
酸性催化剂的优势在于能够在温和的反应条件下促进木质素分解, 无需高温或高压^[48]。这降低了能源消耗, 减少了副反应的风险, 提高了木质素的可利用性。强酸性催化剂通常会导致木质素解聚后发生 C-C 缩聚反应, 在造纸制浆的过程中, 使用硫酸盐等强酸性催化剂对木质纤维素进行试验, 提取出纤维素和半纤维素, 摒弃木质素^[49]。

酸性催化剂有助于稳定脱除的木质素单体, 形成具有利用价值的苯酚单体。通过利用过氧乙酸催化剂对脱乙酰化处理过的玉米秸秆进行木质素解聚试验^[28], 成功将木质素多聚体解聚, 脱离出苯酚单体结构, 如图 2 所示。主要的反应机制为: 1. 过氧乙酸与木质素发生侧链反应, 断开了苯环与 C_α 键之间的连接, 本质是通过氢氧根中氢离子的芳香亲电反应进行; 2. 过氧乙酸与木质素发生侧链氧化反应, 使苯丙烷单元间的 β -O-4 键断裂, 实现木质素解聚为苯酚单体的效果。除过氧乙酸催化剂外, 碳基固体酸催化剂在木质素解聚中也表现出良好的效果, ASAWWORARIT 等^[29]通过非均相碳质固体酸催化剂对甘蔗原料进行木质素解聚试验, 该催化剂是通过去离子水处理碳前体即木质纤维素原料进行水热碳化制备, 然后使用浓 H_2SO_4 加热制备而成。在不锈钢管式反应器中使用该催化剂对甘蔗木质素原料进行脱木质素反应, 最终成功解聚出 32.8% 的木质素单体, 形成木质素低聚体。

2.2 碱催化剂

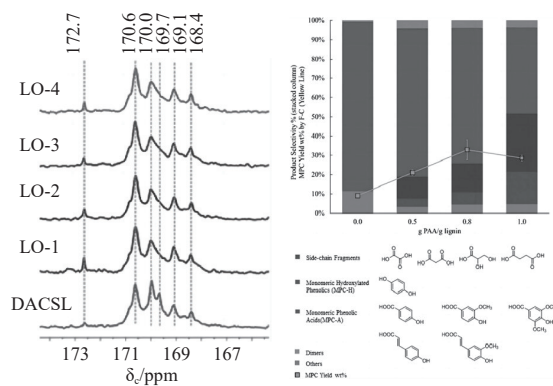
酸性催化剂是催化木质素解聚的常见方法之一, 但碱性催化剂也可以用于木质素的分解试验。碱性催化剂的机理与酸性催化剂有所不同, 主要涉及碱性条件下的木质素分子解聚^[50]。在碱性催化剂的作用下, 木质素中的羟氧基团负离子化, 使一些官能团带有负电荷, 使木

质素分子更易受攻击和断裂。同时, 木质素分子中的负离子氧原子可以与质子 (H^+) 结合形成水分子, 从而发生消除反应, 导致醚键和碳-碳键断裂^[51]。此外, 碱性催化剂的存在可以中和在裂解反应中产生的酸性物质, 维持中性或碱性环境, 有助于减少副反应的发生, 提高反应的选择性, 如图 3 所示^[52-53]。在造纸制浆过程中, 通常使用 Na_2CO_3 作为碱性催化剂, 释放的甲醛可以与酚类单元反应, 由于亲核反应 QM (醌甲基) 消除酚类物质并形成硫氧化合物^[52]。随后 O-QM 和 C5 与另一个酚类单元缩合, 导致生成二苯基甲烷结构^[54], 如图 3 所示。自由基与木质素衍生的单体耦合可生成低聚物, 形成了多种可替代且稳定的 C-C 交联结构 (例如生成 β - β 键、 β -1 键和 β -5 键等连接的木质素低聚体), 取代了天然木质素中的 C-O 键^[52, 55]。



a. 过氧乙酸存在下的解聚反应网络

a. Depolymerisation reaction network in the presence of peroxyacetic acid



b. 烯酸玉米秸秆和木质素样品在不同时间的NMR谱

b. NMR spectra of enolic acid corn stover and lignin samples at different times

c. 过氧乙酸对木质素解聚过程中产物总收率的影响

c. Effect of peroxyacetic acid on the total yield of the products during lignin depolymerisation

图 2 过氧乙酸存在下的解聚反应网络、烯酸玉米秸秆和木质素样品在不同时间的 NMR 谱和过氧乙酸对木质素解聚过程中产物总收率的影响^[28]

Fig.2 Depolymerisation reaction network in the presence of peroxyacetic acid, NMR spectra of enolic acid corn stover and lignin samples at different times; c effect of peroxyacetic acid on the total yield of the products during lignin depolymerisation^[28]

使用碱性催化剂通常需要对木质素原料进行预处理, 以断开 β -O-4 键。例如, $NaOH$ 中的钠离子与 β -O-4 键中的氧相互作用, 然后氢氧根离子在 α 碳上提取氢, 这是 $NaOH$ 解聚木质素的分解机制^[56-57]。 α -氢的抽离会导致 α -碳带上负电荷, 因此 β -O-4 键的断裂反应机制更适用于甲氧基较多的 S 型木质素中。然而, 解聚出的单体酚类易与酮发生 C-C 缩合反应, 将 C 离子加到酮上形成 C-C 键, 并且碱性催化剂在实验中难以回收。由于碱性催化剂分离困难, 对其研究较少。KATAHIRA 等^[31]对预处理过的玉米秸秆使用 $NaOH$ 进行木质素脱除的研究

发现,木质素油产率为 78Wt%,产物主要为木质素低聚体,即碱性木质素,其中可得到 21.37% 的木质素单体,

表明碱性催化剂对木质素的解聚不够彻底,形成的单体酚类产率较低。

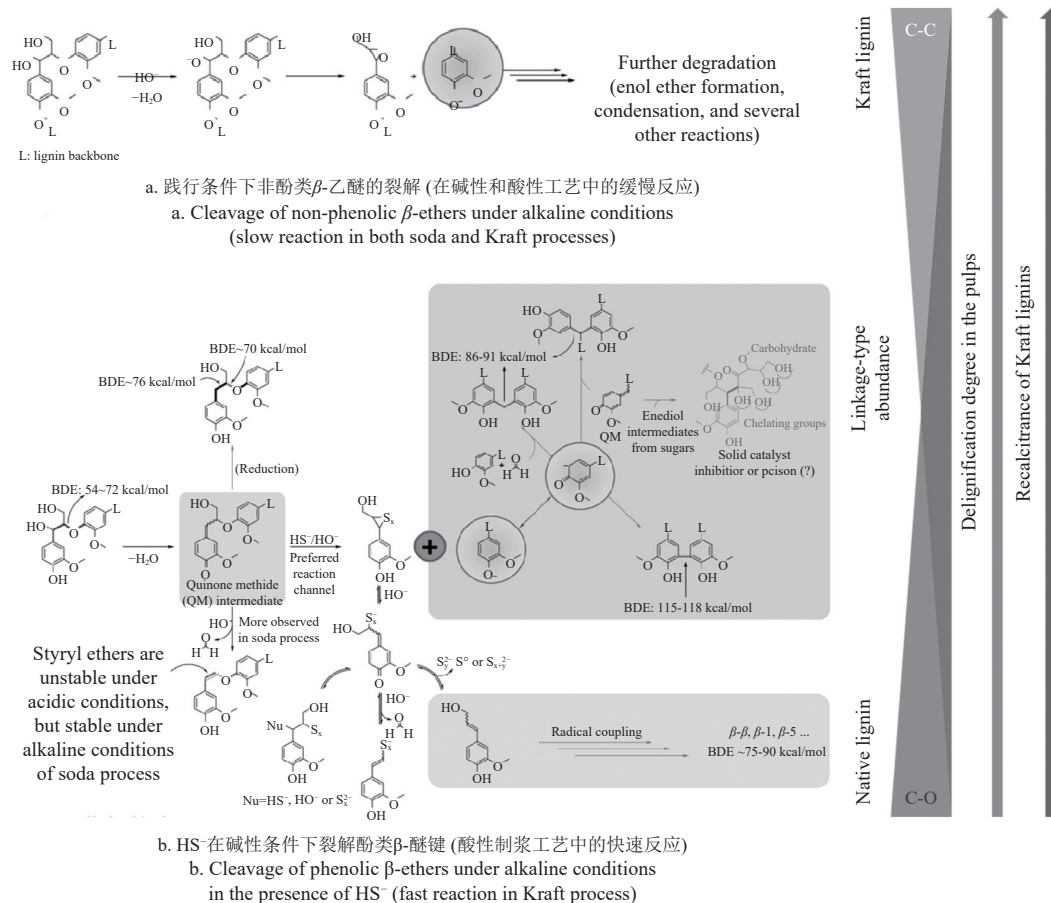


图3 天然木质素转化为硫酸盐木质素^[2]

Fig.3 Conversion of natural lignin to sulfated lignin^[2]

2.3 贵金属催化剂

通常情况下,贵金属催化剂可以催化木质素分子的解聚,并且具有稳定解聚后中间体的作用^[58]。由于金属原子通常具有未成对电子,这些电子可以用来形成活性位点,而活性位点可以与木质素分子中的官能团(如甲基氧基团)发生配位反应,从而活化木质素分子,使其更容易发生裂解反应,促使木质素分子内部的醚键和碳-碳键发生断裂,将木质素分子分解成酚、醛、酮和酸等较小的片段^[59]。此外,贵金属催化剂具有较高的电子密度和优越的表面吸附能力。这使得它们更容易提供或接受电子,并有利于中间体在反应中的吸附^[60]。因此,贵金属催化剂能更有效地参与电子转移过程,有助于提高反应速率。

金属催化剂的选择、反应条件和金属种类均可以影响催化的效率和产物的选择。贵金属催化剂主要包含 Pt、Pd、Rh、Ru 等,该类催化剂具有易吸附反应物、催化活性高、对氧和氢的结合力弱、热稳定性好适用温度范围大、化学稳定性高不易被氧化还原等性能。常见的用于木质素解聚实验的贵金属催化剂有 Ru、Pd、Rh 三类。常用于木质素解聚的 Ru 贵金属催化剂有 Ru/C、Ru/CNT、RuN/ZnO/C 等。VAN DEN BOSCH 等^[32]利用 Ru/C 催化剂对桦木木屑进行木质素解聚研究,得到了 52% 的苯酚单体和 16% 的酚类二聚体,其中纤维素和半纤维素的保

留率分别达到了 95% 和 47%,如图 4b 所示。SU 等^[33]采用 Ru/CNT 催化剂对桦木进行解聚研究,获得 46% 的苯酚单体和 94.1% 的碳水化合物浆。LIU 等^[7]为解聚桦木研发了 RuN/ZnO/C 催化剂,结果表明酚类单体得率可达 46.4%,而纤维素和半纤维素的保留率分别为 96% 和 72%,如图 4a 所示。总体而言,Ru 类贵金属催化剂在木质素解聚方面表现出良好的效果。

除 Ru 金属外,Pd 金属催化剂也展现出卓越性能。例如,将 Pd 负载在 C 上形成的 Pd/C 催化剂常用于木质素解聚研究。ZHANG 等^[22]利用 Pd/C 催化剂对竹子进行解聚研究,可获得 32.2% 的苯酚单体,木质素脱除率达到 82.0%,不溶组分中的半纤维素和纤维素保留率分别为 64.8% 和 80.6%,成功实现了竹子中木质素、纤维素和半纤维素的分离。此外,CHEN 等^[34]利用 Pd/C 催化剂对麦秸制浆副产物中的碱性木质素进行解聚研究,得到了 12.82% 的木质素单体产率。SHU 等^[35]研究了不同氯化物 (AlCl₃、CrCl₃) 联合 Pd/C 催化剂对碱性木质素解聚的影响,结果显示在添加 AlCl₃ 的条件下,木质素脱除率可达 91.4%,而添加 CrCl₃ 的条件下,木质素单体产率为 28.5%。FANG 等^[36]进行了 Pd/NbOPO₄ 催化剂作用下毛竹向芳香单体和木质素低聚物的转化研究,结果显示芳香族单体产率为 22.4%。总体而言,贵金属催化剂在大多数木质素解聚研究中均表现出较高的苯酚单体

产率以及木质素脱除率，但其昂贵的价格限制了其产业化应用。

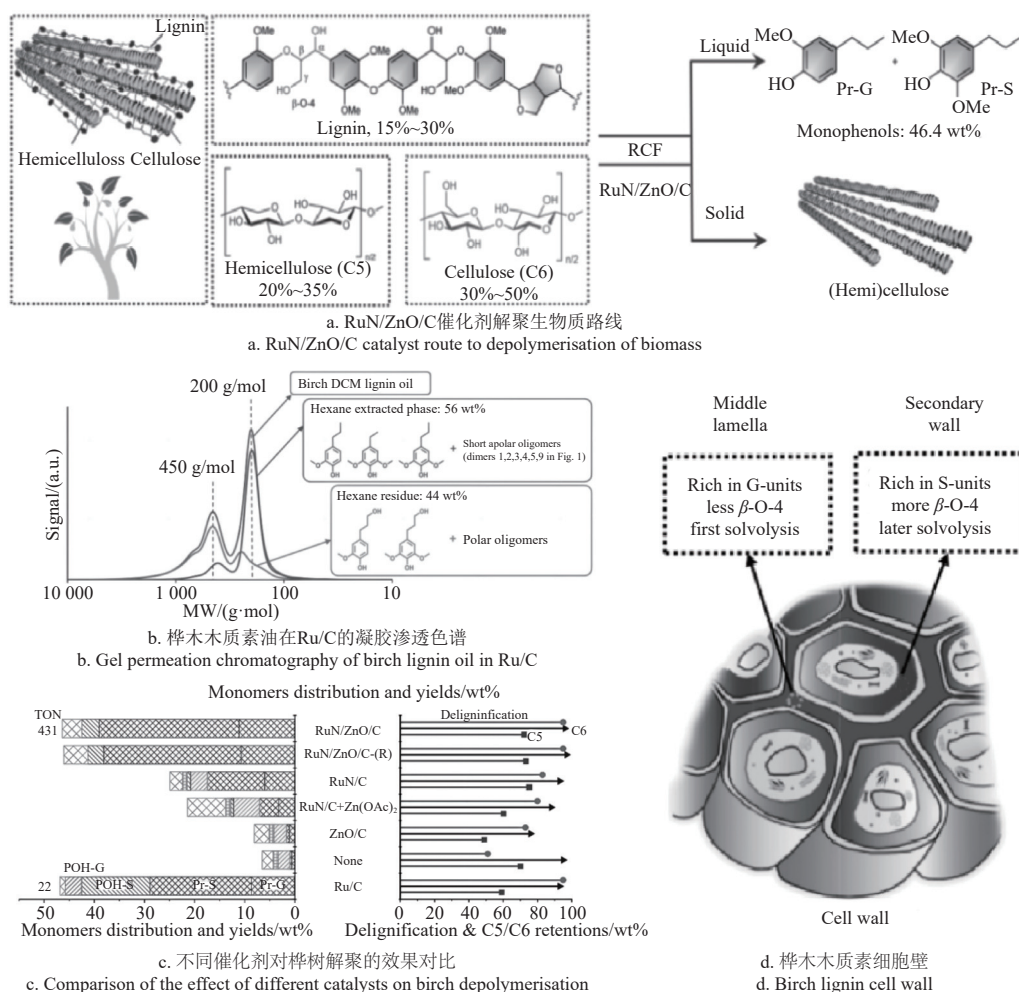


图 4 RuN/ZnO/C 催化剂解聚生物质路线^[7]、桦木木质素油在 Ru/C 的凝胶渗透色谱^[32]、不同催化剂对桦树解聚的效果对比^[7]和桦木木质素细胞壁^[7]

Fig.4 RuN/ZnO/C catalyst route to depolymerisation of biomass, gel permeation chromatography of birch lignin oil in Ru/C, comparison of the effect of different catalysts on birch depolymerisation and birch lignin cell wall

2.4 非贵金属催化剂

贵金属由于其高活性和选择性通常能够更有选择性的将键断裂，与贵金属催化剂不同，非贵金属催化剂倾向于较为均匀的断键，导致产物分布相对较宽^[61]。此外，部分非贵金属催化剂也可能具有酸性催化剂的效果如 Fe、Cu 等，也具有提供质子 (H⁺) 的作用，其反应机理与酸性催化剂相似^[62]。此外，非贵金属催化剂也可以导致木质素发生氢解、脱氧和氧化还原反应，催化木质素的解聚。

尽管贵金属催化剂在某些情况下具有高催化活性和选择性，但它们的高成本可能限制了广泛应用。非贵金属催化剂的不断发展和改进使其在许多领域具有重要的竞争力，特别是在可持续能源和环境领域，非贵金属催化剂具有巨大的潜力。

近年来，非贵金属催化剂的开发主要侧重于 Ni 基、Mo 基和钨酸等催化剂。Ni 基金属催化剂包括 Ni-Al₂O₃ 催化剂、Ni-Fe 合金催化剂、NiAPO-5 催化剂、Ni/SiO₂ 催化剂以及 Ni/沸石催化剂，在木质素解聚中表现出良好性能。BOSCH 等^[38] 利用商用 Ni-Al₂O₃ 催化剂，在高温

高压条件下对桦木木屑进行了解聚研究，获得了富含单体的木质素油和碳水化合物浆，木质素单体产率达到了 44%，木质素脱除率达到了 90%。其中，木质素油中主要单体有 4-正丙醇、4-正丙醇、松柏醇/辛烷醇和 4-正丙烯，如图 5 所示。在相同条件下，Ni-Al₂O₃ 催化剂的木质素单体产率比 Ru/C 催化剂低 8%。经济性分析表明，Ni-Al₂O₃ 催化剂更适合用于桦木木质素解聚^[32]。ZHAI 等^[14] 研究了活性炭负载 Ni-Fe 的催化剂对桦木进行木质素单体脱除的研究，获得了 39.5% 的苯酚单体产率和 88% 的木质素脱除率。ZHANG 等^[11] 制备了一系列 Ni 基催化剂 (NiAPO-5、Ni/SiO₂、Ni/沸石)，对玉米秸秆进行了木质素解聚研究，结果发现，NiAPO-5 催化剂作用下苯酚单体产率最大为 35.70%。WANG 等^[39] 制备了 Ni/C、Ni/C-I、Ni/C-R 三种催化剂用于杨木的解聚研究。结果表明，Ni/C-R 催化剂的解聚效果最佳，木质素转化率和苯酚单体产率分别可达 87.4% 和 23.3%。

除了 Ni 基催化剂外，H₂WO₄ 在木质素解聚研究方面也取得了一些开创性的成果。MA 等^[6] 使用甲醇断开

玉米秸秆中木质素与半纤维素之间的醚键和酯键,再利用 H_2WO_4 则促进木质素低聚物解聚成对香豆酸甲酯和阿魏酸甲酯,木质素脱出率可达 98.5%,苯酚单体产率为 25.1%。YANG 等^[40]采用 Mo_2C -Ni 催化剂对玉米秸秆木质素进行解聚研究,苯酚单体产率达到了 37.3%。研究

发现, Ni 的掺杂增加了金属位点的数量、减少了酸性位点的数量,促使活性位点分布发生变化,降低了 C-C 偶联反应和结焦,提高了 Mo_2C 的解聚性能。总体而言,非贵金属催化剂具有较高的活性、低廉的成本和优异的热稳定性等优势,具有巨大的应用潜力。

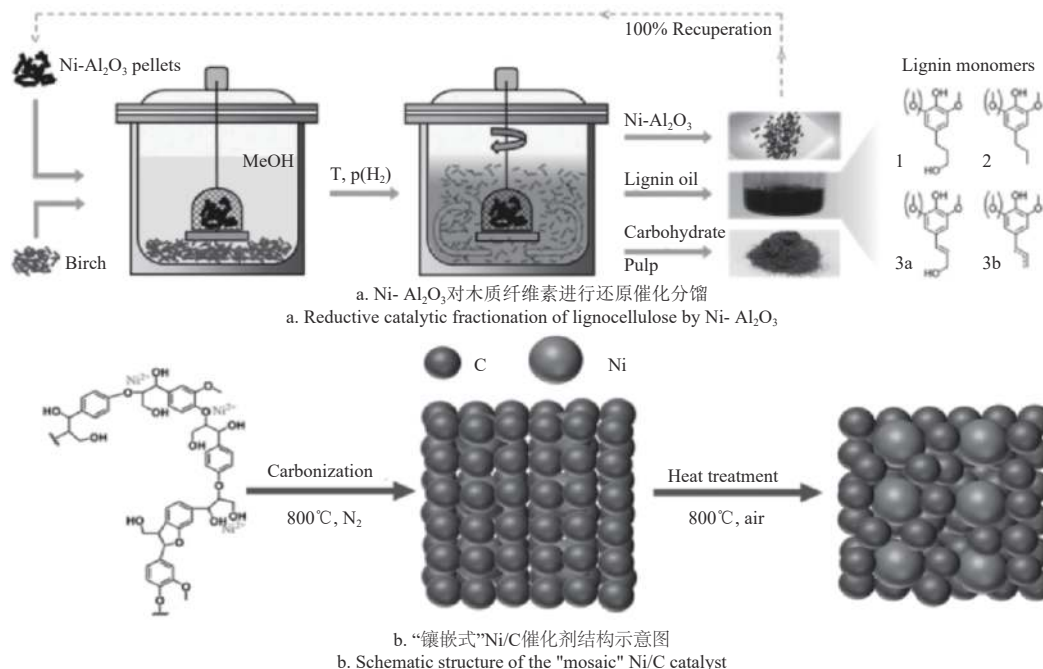


图5 Ni- Al_2O_3 对木质纤维素进行还原催化分馏^[38]及“镶嵌式”Ni/C催化剂结构示意图^[39]

Fig.5 Reductive catalytic fractionation of lignocellulose by Ni- Al_2O_3 ^[38] and Schematic structure of the "mosaic" Ni/C catalyst^[39]

3 溶剂的种类与作用机理

不同类型的溶剂对木质素和碳水化合物的脱出率以及浆液的宏观结构都产生显著影响,如图6所示。溶剂在反应中主要充当氢供体,而部分超临界溶剂则具有切割苯丙烷单元之间 β -O-4键的功能^[63]。溶剂的作用推动木质素解聚从低负载下的热解向高负载下的液化转变,从而提高木质素油的产率。然而,尽管溶剂有助于解聚,它仍无法克服C-C键的顽固性,容易导致解聚的木质素单体发生缩合反应^[64]。因此,溶剂与催化剂的组合对于实现生物质解聚为木质素单体至关重要。

3.1 水溶剂

在木质素解聚过程中,水是一种良好的溶剂,它有助于促使木质素中的各种化学成分溶解在其中,使它们更容易发生化学反应,从而有利于分解木质素的复杂结构^[66]。此外,水分子可以作为催化剂参与木质素解聚的化学反应^[66]。在酸性条件下,水分子(H_2O)可以自发地解离为氢离子(H^+)和氢氧根离子(OH^-)。氢离子(H^+)可以作为质子降低木质素中的羟基(-OH)和醚键(C-O-C)的解离能,使木质素的分子结构更容易发生裂解^[67]。在碱性条件下,碱性物质溶解在水中,释放氢氧根离子(OH^-),攻击木质素分子中的羟基,引发羟基的去除反应,从而导致木质素中的羟基被氢氧根离子取代,生成水和对应的醇^[68]。从宏观结构上分析,水是极性溶剂,能够有效地分散木质素中的极性官能团(如羟基和酚基),使反应物与催化剂可以更充分的接

触。以及水具有较高的溶解度,可以有效地溶解木质素中的极性官能团,增加木质素分子在水中的溶解度^[69]。水分子可以形成氢键,改善木质素分子中的极性官能团与水分子之间的相互作用。

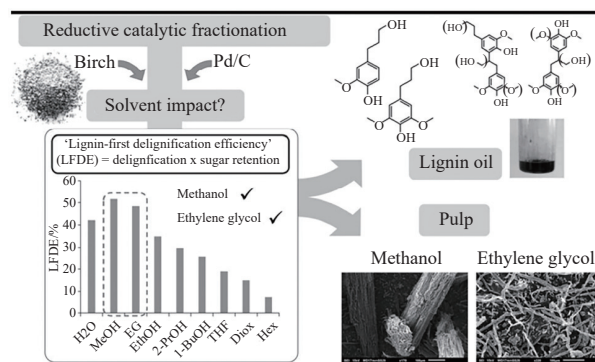


图6 溶剂对木质素解聚的影响^[65]

Fig.6 Effect of solvent on lignin depolymerisation^[65]

水作为溶剂时,其荷载程度和密度会对木质素的液化效果产生影响。在液化过程中,高温高压使水接近气液临界点(374°C 、 22.06MPa),导致水的介电常数和氢键使其成为非极性木质素分子的良好溶剂。当水处于液态时,有助于促使水合反应发生,稳定自由基;而当水处于气态时,可能导致黏性增加,从而阻碍试验中的反应发生^[69]。SASAKI等^[12]将水密度从 0.16 g/cm^3 提升至 0.67 g/cm^3 ,发现随着水密度的增加,水合反应速率提高,使苯酚、间/对甲酚以及邻甲酚的产率增加,而邻苯

二酚的产率降低。由于水的成本较低,因此可有效降低实验成本。

3.2 醇类溶剂

醇类溶剂通常是极性溶剂,所以能够溶解木质素中的极性官能团,如羟基和酚基,有助于分解木质素的复杂结构^[48]。第一,醇类溶剂中的醇分子可以形成氢键,与木质素中的羟基形成氢键相互作用,以增加木质素分子的可溶性。第二,醇类溶剂可以与木质素中的极性官能团形成配位化合物,从而保护这些官能团免受催化剂或其他反应条件的攻击。第三,醇类溶剂与金属催化剂的协同催化对木质素解聚具有重要作用,在醇类溶剂中,金属催化剂可以催化木质素中的羟基脱除,类似于碱性条件下的作用机理^[70]。从浆液的宏观结构上分析,部分醇类溶剂可以溶解木质素中的特定成分,使木质素颗粒分散均匀。由于醇类溶剂通常是极性的,这可以改善它们与木质素中的极性官能团(如羟基和酚基)的相互作用,有助于提高溶液中木质素的分散性^[71]。此外,一些醇类溶剂在较低温度下蒸发,因此可以用于调节反应的温度,从而影响浆液中木质素的解聚。

超临界甲醇通常用于木质素解聚研究。由于 C-H 键的解离能低于 O-H 或 H-H 键,所以甲醇被认为是比水或气态 H₂ 更好的活性氢供体。甲醇溶剂可以解离形成 H⁺ 和 CH₃O⁻ 离子,木质素和半纤维素之间的酯键通过“加成-消除”过程断裂,C-O 键通过 SN2 取代反应断裂^[6]。BOSCH 等^[38]在桦木木质素的脱除实验中发现,甲醇溶剂几乎保留了全部的 C₆ 糖,而对 C₅ 糖的保留率仅为 47%,与 C₅ 糖相比,C₆ 糖在浆液中的保留率更高,这主要归因于结晶纤维素结构对 C₆ 糖具有更好的保护作用,因此甲醇中的主要糖是甲基化木糖,而半纤维素中的乙酰基以乙酸甲酯的形式消溶于甲醇中。研究发现水作为溶剂时,除了断开半纤维素与木质素之间键,还对木质素单元内的一些酯键和 C-O 键进行破坏,碳水化合物主要以水溶性多元醇的形式被完全溶解,形成有机可溶性低聚物,不易将其分离出来。从生物质高效利用的角度来看,甲醇比水更适合作为反应溶剂。

乙醇具有较高的极性指数,适合作为木质素解聚的溶剂^[65]。乙醇的脱木质素产率约 80% 低于甲醇的 85%,因此乙醇更适合作为封盖剂以及促进低聚反应的活性物质^[72-73]。SONG 等^[74]使用不同类型的醇以及醇/水混合物作为溶剂在镍基催化剂条件下进行木质素解聚试验,纯甲醇的木质素转化率最高(54%),其次是乙二醇>乙醇>异丙醇>环己烷^[74]。影响木质素转化的主要因素有溶剂生成活性氢物质的能力以及木质素的溶剂化程度^[74]。总的来说,醇类溶剂是适合的氢供体,能更好地平衡反应中的高氧,并且可以稳定液体介质中的自由基,从而提高单体产率。

3.3 低共熔溶剂

除了醇和水溶剂外,低共熔溶剂(DES: Deep Eutectic Solvents)也被用于木质素解聚研究,DES 是早期由 ABBOTT 等^[75]提出的一种新型绿色溶剂,它是由两种或多种组分之间的氢键形成的。DES 的关键特性是蒸汽压低和生物降解性,自提出以来,DES 在电化学、分离、催化或萃取等各个领域受到了广泛的关注^[68,76]。

DES 一般由有机氢键供体和有机氢键受体组成^[77],在木质素解聚实验中,DES 主要通过氢键和范德华力等与木质素中的羟基、酚基等功能团相互作用,促进木质素解聚,此外,部分 DES 通过渗透、物理溶解和与木质素中官能团的相互作用,降低木质素的结晶度,破坏分子内部氢键和范德华力,改变木质素的物理状态,以及提高反应活性等多重机制,促使木质素分子解聚,使其更易于后续的化学转化和生物质的综合利用^[48]。WANG 等^[78]在 ChCl/EG 溶剂体系中使用草酸(OA: oxalic acid)和三氟甲烷磺酸(HOTf: trifluoromethanesulfonic acid)组成三元低共熔溶剂,并对桦木、松木、核桃壳、芦苇等生物质进行了木质素解聚研究,研究发现,乙二醇作用下木质素 β -O-4 键首先发生水解反应,其次木质素中的 OH 离子去除生成碳烯中间体,最后发生烷基化反应,通过对木质素油进行萃取分离,获得木质素单体,如图 7 所示^[78]。通过试验证明低共熔溶剂可以将各生物质中木质素解聚出来,并且 DES 绿色环保、价格低廉,是木质素解聚的理想溶剂之一。

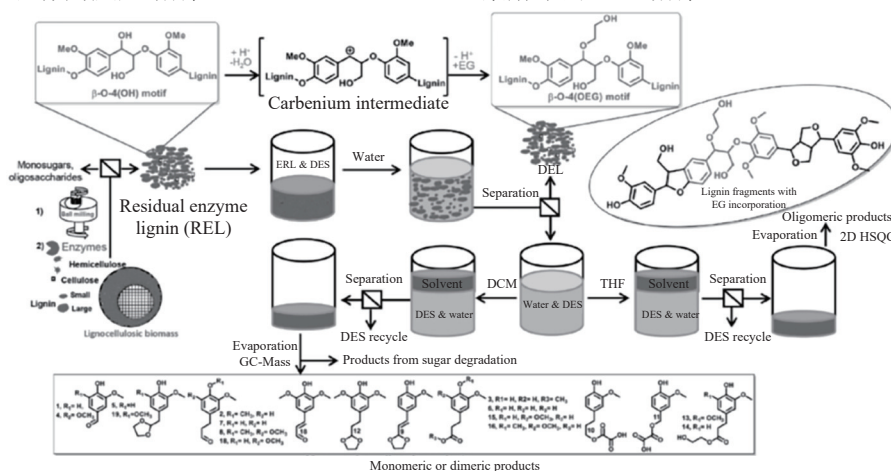


图 7 三元低共熔溶剂解聚流程图^[78]

Fig.7 Flow chart of ternary low eutectic solvent depolymerisation^[78]

3.4 离子液体溶剂

离子液体是一类低熔点的盐类物质,能够在液态下

存在,通常由有机阳离子和无机阴离子组成^[79]。由于天然木质素结构的复杂性和离子液体的多样性,使离子液

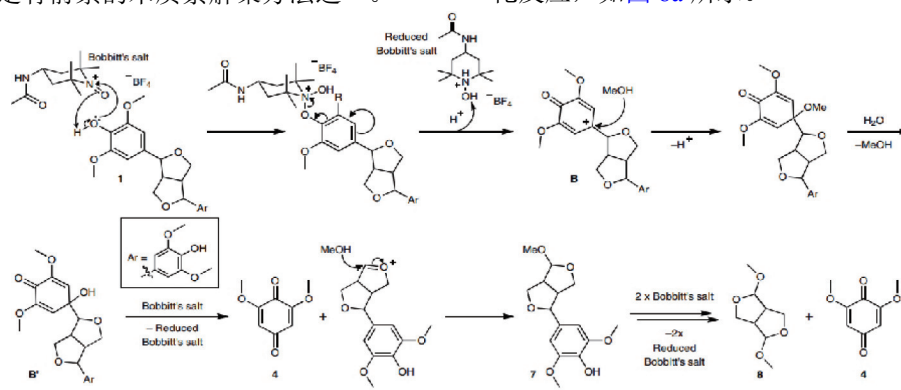
体解聚木质素的反应机理更加复杂,但主要涉及以下关键步骤:离子液体的良好溶解性使其能够穿透到木质素的深层结构,导致离子液体中的阳离子与木质素中的阴离子结合,从而降低木质素的结晶性,破坏氢键和范德华力,促使木质素解聚^[79]。

大量研究证明了离子液体解聚木质素的可行性。DE 等^[80]通过使用不同模型化合物研究了酸性离子液体溶液对木质素 β -O-4 键的断裂机制。研究发现,模型化合物中醚键的解离速率随着酸度的增加而增大,此外与木质素的质子化程度也有很大关系。该反应主要是通过 α -羟基的质子化脱水进行的,与酸性催化剂的催化机理相似。TOLESA 等^[81]开发了一种基于氨基离子液体(N,N-二异丙基乙胺 DIPEA)的绿色方法,在一定的反应工艺下可以将碱木质素选择性解聚为有价值的单体酚类。高分子馏分和质子溶液作为氢供体促使生物质解离出来的自由基发生质子化反应,离子液体中的阴离子可以稳定木质素并加速 C-O 键断裂,并且可以作为亲核试剂攻击缺电子的质子化 C-O 键,促使木质素断裂。DAI 等^[82]以易于合成的甲酸盐离子液体为催化剂和溶剂解聚氧化木质素。使用 1-苯乙醇合成简单的木质素模型化合物对氧化剂进行筛选,再利用甲酸盐离子液体对氧化后的木质素进行解聚,证明甲酸盐的离子液体可以与氧化剂结合,促进木质素解聚。在使用离子液体作为溶剂和催化剂方面,有可回收性和不可燃性等优点,是有前景的木质素解聚方法之一。

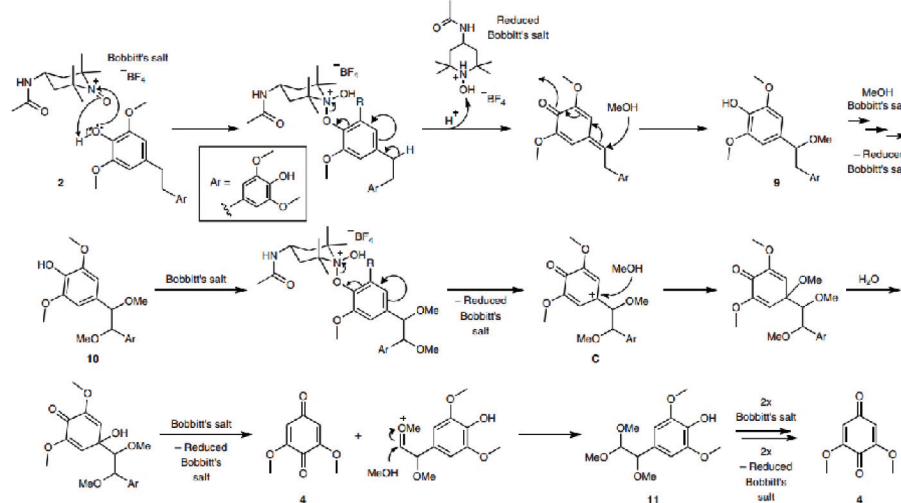
4 木质素解聚的反应机理

木质素解聚实验通常在高温高压条件下进行,通过氢解、水解、氧化或氧化还原等反应对生物质进行解聚。氢解策略使用氢气、甲酸、甲醇、乙醇等作为解聚的氢供体,主要针对木质素连接键中的 C-O 键进行裂解。氢参与了旧键断裂和新键(C-H 和 O-H 键)的形成,从而实现木质素解聚。氧化策略以裂解木质素苯丙烷单元之间的 C-C 键为目标,采用氧气或其他氧化剂,产物主要为芳香族或脂肪族的醛、酸和酯等多种氧化物。氧化可生成具有价值的双功能芳香族产品,如软木木质素主要生成香兰素,硬木木质素生成多种芳香化学物质(对羟基苯甲酸、香兰素、香草酸、丁香醛和丁香酸)^[83]。水解策略在酸性或碱性条件下对木质素进行解聚,主要产物包括酮、多酚或活性醛。由于各类生物质内部链接键以及苯丙烷单元的数量各不相同,因此各类生物质具有不同的最佳解聚条件^[2, 84-85]。

木质素的优先解聚主要通过断开苯丙烷单元之间的 C-O 键来实现,这是近年来解聚研究的主要策略之一。最近出现了以断开木质素苯丙烷单元之间的 C-C 键为目标的解聚研究。SUBBOTINA 等^[13]提出了一种以氧化的方式断开木质素二聚体或低聚体之间的 C-C 键的方法,定向生成 2,6-二甲氧基苯醌。试验采用两种模型化合物进行研究,使用氧铵盐作为氧化剂对模型化合物进行氧化反应,如图 8a 所示。



a. Proposed mechanistic scheme for the oxidation of model 1



b. Proposed mechanistic scheme for the oxidation of model 2

图 8 木质素模型化合物定向解聚为二甲氧基苯醌^[13]

Fig.8 Directed depolymerisation of lignin model compounds to dimethoxybenzoquinone^[13]

模型 1 首先酚基发生氧化形成碳阳离子 B，碳阳离子 B 再以醚基氧原子形式稳定。结合同位素试验标记法，甲醇的亲核攻击和水的芳香取代反应会导致生成 B'；B' 氧化得到最终产物二甲氧基苯醌 4 以及双环缩醛 8。当氧化剂用量较低时，模型 2 会分离出中间产物 9、10 和 11，由于甲醇亲核反应会将产物 9 和产物 10 生成甲基醚，如图 8b 所示。模型 2 中苯基位置的甲氧基会促进了甲醇的亲核攻击和水的芳香取代反应，以及模型化合物的裂解。最后采用桦木为原料代替模型化合物进行 C-C 解聚验证试验，结果发现，采用该方法可以将苯丙烷单元之间的 β -O-4 键或 α -O-4 键断开，实现将桦木解聚为二聚体或低聚体，相对于理论的最大产率（C-O 键个数的平方）而言，获得了 132% 的单体总产率，突破了理论最大产率。

5 结论与展望

综上所述，木质素作为自然界中储备最丰富的芳香族化合物资源，由于其结构复杂并且具有天然的抗降解屏障，在选择性降解为芳香族单体以及高值化利用方面仍面临许多挑战。催化剂和溶剂是影响木质素优先解聚的关键因素。基于上述讨论，木质素优先解聚可以聚焦以下方面：

1) 通过分析比较酸催化剂、碱催化剂、贵金属催化剂、非贵金属催化剂的优势与不足，指出金属负载型催化剂对木质素解聚研究作用显著，其中贵金属催化剂在大部分木质素解聚研究中均表现出较高的苯酚单体产率以及木质素脱除率，但贵金属催化剂价格昂贵，产业化应用受限，而非贵金属催化剂在木质素解聚中也表现出较高的活性，并且具有成本低廉、热稳定性优异等优势，是该领域未来的研究重点。

2) 醇类溶剂不仅可以断开木质素和半纤维素之间的酯键，而且可以保护纤维素和半纤维素不受破坏，从而达到生物质的低值化利用。因此，未来不仅要致力于研究高效的催化剂，同时也应关注反应溶剂的研发。

3) 由于生物质原料的多样性，以及木质素结构的复杂性，木质素优先解聚还面临着高分子间连接键复杂、克服发生碳碳缩聚反应、反应中活性位点少以及催化剂高效回收困难等挑战。未来木质素优先解聚策略的设计应当从宏观方面进行考虑，结合生命周期评价体系，同时将解聚、分离和增值利用整合到整个过程中，推动实现生物炼制经济性并促进生物炼制产业化。

总之，木质素优先解聚的工艺开发应该综合考虑原料、催化剂、溶剂等对解聚效果的影响，需进一步开发更高效的催化剂体系、优化生产工艺，实现木质素的有效脱除与解聚，最终达到规模化生产木质素单体的目的，实现生物质的低值化利用。

【参 考 文 献】

- [1] ALHERECH M, OMOLABAKE S, HOLLAND C M, et al. From lignin to valuable aromatic chemicals: Lignin depolymerization and monomer separation via centrifugal partition chromatography[J]. *ACS Central Science*, 2021, 7(11): 1831-1837.
- [2] RINALDI R, JASTRZEBSKI R, CLOUGH M T, et al. Paving the way for lignin valorisation: Recent advances in bioengineering, biorefining and catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(29): 8164-8215.
- [3] 徐禄江, 史陈晨, 何子健, 等. 针叶木木质素单体模型化合物热解研究进展[J]. *农业工程学报*, 2020, 36(18): 213-221.
- XU Lujiang, SHI Chenchen, FANG Zhen, et al. Research advances in pyrolysis of softwood lignin-based monomers[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, 36(18): 213-221. (in Chinese with English abstract)
- [4] RAMZAN H, USMAN M, NADEEM F, et al. Depolymerization of lignin: Recent progress towards value-added chemicals and biohydrogen production[J]. *Bioresource Technology*, 2023: 129492.
- [5] 王绍庆, 李志合, 易维明, 等. 活化赤泥催化热解玉米芯木质素制备高值单酚[J]. *农业工程学报*, 2020, 36(13): 203-211.
- WANG Shaoqing, LI Zhihe, YI Weiming, et al. Catalytic pyrolysis of maize cob lignin over activated red mud catalyst for value-added mono-phenol production[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, 36(13): 203-211. (in Chinese with English abstract)
- [6] MA Z, KASIPANDI S, WEN Z, et al. Highly efficient fractionation of corn stover into lignin monomers and cellulose-rich pulp over H_2WO_4 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 284: 119731.
- [7] LIU Z, LI H, GAO X, et al. Rational highly dispersed ruthenium for reductive catalytic fractionation of lignocellulose[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 4716.
- [8] 马中青, 王浚浩, 黄明, 等. 木质素种类和催化剂添加量对热解产物的影响[J]. *农业工程学报*, 2020, 36(1): 274-282.
- MA Zhongqing, WANG Junhao, YANG Youyou, et al. Effects of lignin species and catalyst addition on pyrolysis products[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, 36(1): 274-282. (in Chinese with English abstract)
- [9] PAANANEN H, ERONEN E, MÄKINEN M, et al. Base-catalyzed oxidative depolymerization of softwood kraft lignin[J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 152: 112473.
- [10] AFAILAL Z, GIL-LALAGUNA N, TORRIJOS M T, et al. Antioxidant additives produced from argan shell lignin depolymerization[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(21): 17149-17166.
- [11] ZHANG B, LI W, ZHANG T, et al. Study on the removal and depolymerization of lignin from corn stover through the synergistic effect of Brønsted acid, Lewis acid and

- hydrogenation sites[J]. *Fuel*, 2021, 305: 121509.
- [12] SASAKI M, GOTO M. Recovery of phenolic compounds through the decomposition of lignin in near and supercritical water[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2008, 47(9/10): 1609-1619.
- [13] SUBBOTINA E, RUKKIJAKAN T, MARQUEZ-MEDINA M D, et al. Oxidative cleavage of C-C bonds in lignin[J]. *Nature Chemistry*, 2021, 13(11): 1118-1125.
- [14] ZHAI Y, LI C, XU G, et al. Depolymerization of lignin via a non-precious Ni-Fe alloy catalyst supported on activated carbon[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(8): 1895-1903.
- [15] 宋国勇. “木质素优先” 策略下林木生物质组分催化分离与转化研究进展[J]. *林业工程学报*, 2019, 4(5): 1-10.
SONG Guoyong. The development of catalytic fractionation and conversion of lignocellulosic biomass under lignin-first strategy[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2019, 4(5): 1-10. (in Chinese with English abstract)
- [16] ME H. Biomass recalcitrance, Engineering plants and enzymes for biofuels production[J]. *Science*, 2007, 315: 804-807.
- [17] WANG S, DAI G, YANG H, et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 62: 33-86.
- [18] LAM T B T, KADOYA K, IYAMA K. Bonding of hydroxycinnamic acids to lignin: ferulic and p-coumaric acids are predominantly linked at the benzyl position of lignin, not the β -position, in grass cell walls[J]. *Phytochemistry*, 2001, 57(6): 987-992.
- [19] JACQUET G, POLLET B, LAPIERRE C, et al. New ether-linked ferulic acid-coniferyl alcohol dimers identified in grass straws[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1995, 43(10): 2746-2751.
- [20] WILKERSON C G, MANSFIELD S D, LU F, et al. Monolignol ferulate transferase introduces chemically labile linkages into the lignin backbone[J]. *Science*, 2014, 344(6179): 90-93.
- [21] SUN Z, CHENG J, WANG D, et al. Downstream processing strategies for lignin - first biorefinery[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(19): 5199-5212.
- [22] ZHANG K, LI H, XIAO L P, et al. Sequential utilization of bamboo biomass through reductive catalytic fractionation of lignin[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 285: 121335.
- [23] PAN Z, LI Y, ZHANG Z, et al. Fractionation of light-colored lignin via lignin-first strategy and enhancement of cellulose saccharification towards biomass valorization[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 186: 115173.
- [24] 张德俐, 王芳, 易维明, 等. 木质纤维素生物质厌氧发酵沼渣热化学转化利用研究进展[J]. *农业工程学报*, 2021, 37(21): 225-236.
ZHANG Deli, WANG Fang, YI Weiming, et al. Thermochemical conversion and utilization of digestates from anaerobic digestion of lignocellulosic biomass[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*(Transactions of the CSAE), 2021, 37(21): 225-236. (in Chinese with English abstract)
- [25] PARK J, RIAZ A, INSYANI R, et al. Understanding the relationship between the structure and depolymerization behavior of lignin[J]. *Fuel*, 2018, 217: 202-210.
- [26] FEGHALI E, VAN DE PAS D J, PARROTT A J, et al. Biobased epoxy thermoset polymers from depolymerized native hardwood lignin[J]. *ACS Macro Letters*, 2020, 9(8): 1155-1160.
- [27] HE J, TANG D, HU C, et al. Mechanistic study on the depolymerization of typical lignin-derived oligomers catalyzed by Pd/NbOPO₄[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 528: 112500.
- [28] MA R, SANYAL U, OLARTE M V, et al. Role of peracetic acid on the disruption of lignin packing structure and its consequence on lignin depolymerisation[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(21): 8468-8479.
- [29] ASAWAWORARIT P, DAORATTANACHAI P, LAOSIROPOJANA W, et al. Catalytic depolymerization of organosolv lignin from bagasse by carbonaceous solid acids derived from hydrothermal of lignocellulosic compounds[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 461-471.
- [30] ZHANG X, ZHANG Q, LONG J, et al. Phenolics production through catalytic depolymerization of alkali lignin with metal chlorides[J]. *BioResources*, 2014, 9(2): 3347-3360.
- [31] KATAHIRA R, MITTAL A, MCKINNEY K, et al. Base-catalyzed depolymerization of biorefinery lignins[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(3): 1474-1486.
- [32] 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.
- [33] SU S, XIAO L P, CHEN X, et al. Lignin - first depolymerization of lignocellulose into monophenols over carbon nanotube - supported ruthenium: impact of lignin sources[J]. *ChemSusChem*, 2022, 15(12): e202200365.
- [34] CHEN C, JIN D, OUYANG X, et al. Effect of structural characteristics on the depolymerization of lignin into phenolic monomers[J]. *Fuel*, 2018, 223: 366-372.
- [35] SHU R, XU Y, MA L, 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.
- [36] FANG Q, JIANG Z, GUO K, et al. Low temperature catalytic conversion of oligomers derived from lignin in pubescens on Pd/NbOPO₄[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 263: 118325.
- [37] PARSELL T, YOHE S, DEGENSTEIN J, et al. A synergistic

- biorefinery based on catalytic conversion of lignin prior to cellulose starting from lignocellulosic biomass[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(3): 1492-1499.
- [38] VAN DEN BOSCH S, RENDERS T, KENNIS S, et al. Integrating lignin valorization and bio-ethanol production: on the role of Ni-Al₂O₃ catalyst pellets during lignin-first fractionation[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(14): 3313-3326.
- [39] WANG D, LI G, ZHANG C, et al. Nickel nanoparticles inlaid in lignin-derived carbon as high effective catalyst for lignin depolymerization[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 289: 121629.
- [40] YANG X, FENG M, CHOI J S, et al. Depolymerization of corn stover lignin with bulk molybdenum carbide catalysts[J]. *Fuel*, 2019, 244: 528-535.
- [41] DEUSS P J, SCOTT M, TRAN F, et al. Aromatic monomers by in situ conversion of reactive intermediates in the acid-catalyzed depolymerization of lignin[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(23): 7456-7467.
- [42] LAN W, AMIRI M T, HUNSTON C M, et al. Protection group effects during α , γ - diol lignin stabilization promote high - selectivity monomer production[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(5): 1356-1360.
- [43] RAHIMI A, ULBRICH A, COON J J, et al. Formic-acid-induced depolymerization of oxidized lignin to aromatics[J]. *Nature*, 2014, 515(7526): 249-252.
- [44] BARTOLOMEI E, BRECH Y L, GADIOU R, et al. Depolymerization of technical lignins in supercritical ethanol: Effects of lignin structure and catalyst[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(21): 17769-17783.
- [45] SAMIKANNU A, MIKKOLA J P, TIRSOAGA A, et al. The activation of C-O bonds in lignin *Miscanthus* over acidic heterogeneous catalysts: towards lignin depolymerisation to monomer units[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022,12: 1-15.
- [46] YETAO J, ZHENG L, XING T, et al. Depolymerization of Cellulolytic Enzyme Lignin for the Production of Monomeric Phenols over Raney Ni and Acidic Zeolite Catalysts[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29: 1662-1668.
- [47] SINGH S K, MATSAGAR B M, DHEPE P L. Lignocellulosic biomass analysis: acidic lignin recovery, characterisation, and depolymerisation[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022,12: 1-11.
- [48] ZHANG J, ZHU X, XU X, et al. Cooperative catalytic effects between aqueous acidic ionic liquid solutions and polyoxometalate-ionic liquid in the oxidative depolymerization of alkali lignin[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(5): 108260.
- [49] YANG X, LI N, LIN X, et al. Selective cleavage of the aryl ether bonds in lignin for depolymerization by acidic lithium bromide molten salt hydrate under mild conditions[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(44): 8379-8387.
- [50] 彭何欢, 徐佳佳, 吴有龙, 等. 温度对纤维素半纤维素和木质素热解炭理化性能的影响[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(S1): 149-156.
- PENG Hehuan, XU Jiajia, MA Zhongqing, et al. Effect of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar produced from cellulose, hemicellulose and lignin[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(Transactions of the CSAE)*, 2018, 34(S1): 149-156. (in Chinese with English abstract)
- [51] BOURBIAUX D, XU Y, BUREL L, et al. Investigating (pseudo)-heterogeneous Pd-catalysts for kraft lignin depolymerization under mild aqueous basic conditions[J]. *Catalysts*, 2021, 11(11): 1311.
- [52] GÜLSOY S K, ŞİMŞİR S. Chemical composition, fiber morphology, and kraft pulping of bracken stalks (*Pteridium aquilinum* L. Kuhn)[J]. *Drvna industrija*, 2018, 69(1): 23-33.
- [53] SANTOS R B, HART P W, JAMEEL H, et al. Wood based lignin reactions important to the biorefinery and pulp and paper industries[J]. *BioResources*, 2013, 8(1): 1456-1477.
- [54] AHVAZI B C, PAGEAU G, ARGYROPOULOS D S. On the formation of diphenylmethane structures in lignin under kraft, EMCC[®], and soda pulping conditions[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1998, 76(5): 506-512.
- [55] CHAKAR F S, RAGAUSKAS A J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry[J]. *Industrial Crops and Products*, 2004, 20(2): 131-141.
- [56] ROBERTS V M, STEIN V, REINER T, et al. Towards quantitative catalytic lignin depolymerization[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2011, 17(21): 5939-5948.
- [57] CHAUDHARY R, DHEPE P L. Upgrading lignin derived monomers over basic supported metal catalysts[J]. *Fuel*, 2021, 306: 121588.
- [58] JIANG B, HU J, QIAO Y, et al. Depolymerization of lignin over a Ni-Pd bimetallic catalyst using isopropanol as an in situ hydrogen source[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(9): 8786-8793.
- [59] CABRAL ALMADA C, KAZACHENKO A, FONGARLAND P, et al. Supported-metal catalysts in upgrading lignin to aromatics by oxidative depolymerization[J]. *Catalysts*, 2021, 11(4): 467.
- [60] HU J, ZHAO M, JIANG B, et al. Catalytic transfer hydrogenolysis of native lignin to monomeric phenols over a Ni-Pd bimetallic catalyst[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(8): 9754-9762.
- [61] 刘明, 王小波, 赵增立, 等. 熔融盐-镍协同催化生物质热解制取富氢气体[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(19): 232-238.
- LIU Ming, WANG Xiaobo, et al. Synergistic catalytic pyrolysis of biomass using molten salts and nickel for hydrogen-rich syngas[J]. *Transactions of the Chinese Society of*

- [Agricultural Engineering](#)(Transactions of the CSAE), 2018, 34(19): 232-238. (in Chinese with English abstract)
- [62] ZHANG L, FENG J, CAI B, et al. Efficient Ni - Cu/AC bimetal catalyst for hydrogenolysis of lignin to produce high - value - added chemicals [J]. *Chemistry Select*, 2020, 5(32): 10090-10097.
- [63] 黎演明, 吴学众, 杜芳黎, 等. CLC-St-PAM 絮凝剂净化蔗渣制浆黑液回收木质素[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(6): 217-223.
LI Yanming, WU Xuezhong, et al. CLC-St-PAM flocculant purifying bagasse soda pulping black liquor and recycling lignin[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*(Transactions of the CSAE), 2018, 34(6): 217-223. (in Chinese with English abstract)
- [64] RAIKWAR D, MAJUMDAR S, SHEE D. Effects of solvents in the depolymerization of lignin into value-added products: A review[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021, 13: 11383-11416.
- [65] SCHUTYSER W, VAN DEN BOSCH S, RENDERS T, et al. Influence of bio-based solvents on the catalytic reductive fractionation of birch wood[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(11): 5035-5045.
- [66] LI H, HUANG Y, LIN X, et al. Microwave-assisted depolymerization of lignin with synergic alkali catalysts and a transition metal catalyst in the aqueous system[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2022, 7(8): 1750-1761.
- [67] TYMCHYSHYN M, REZAYAN A, YUAN Z, et al. Reductive hydroprocessing of hydrolysis lignin over efficient bimetallic catalyst MoRu/AC[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(39): 17239-17249.
- [68] GOLDMANN W M, ANTHONYKUTTY J M, AHOLA J, et al. Effect of process variables on the solvolysis depolymerization of pine kraft lignin[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2020, 11: 3195-3206.
- [69] OUYANG X, RUAN T, QIU X. Effect of solvent on hydrothermal oxidation depolymerization of lignin for the production of monophenolic compounds[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 144: 181-185.
- [70] ROMANENKO I, KURZ F, BAUMGARTEN R, et al. Lignin depolymerization in the presence of base, hydrogenation catalysts, and ethanol[J]. *Catalysts*, 2022, 12(2): 158.
- [71] SANG Y, CHEN H, KHALIFEH M, et al. Catalysis and chemistry of lignin depolymerization in alcohol solvents-A review[J]. *Catalysis Today*, 2023, 408: 168-181.
- [72] SINGH R, PRAKASH A, DHIMAN S K, et al. Hydrothermal conversion of lignin to substituted phenols and aromatic ethers[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 165: 319-322.
- [73] IVAKHNOV A D, UL'YANOVSKII N V, POKRYSHKIN S A, et al. Promising solvents for lignin depolymerization: Stability under supercritical conditions[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2019, 13: 1147-1149.
- [74] SONG Q, WANG F, CAI J, et al. Lignin depolymerization (LDP) in alcohol over nickel-based catalysts via a fragmentation-hydrogenolysis process[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(3): 994-1007.
- [75] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures[J]. *Chemical Communications*, 2003(1): 70-71.
- [76] TAN Y T, CHUA A S M, NGOH G C. Deep eutectic solvent for lignocellulosic biomass fractionation and the subsequent conversion to bio-based products-A review[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 297: 122522.
- [77] QIAO Q, SHI J, SHAO Q. The multiscale solvation effect on the reactivity of β -O-4 of lignin dimers in deep eutectic solvents[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(45): 25699-25705.
- [78] WANG Z, LIU Y, BARTA K, et al. The effect of acidic ternary deep eutectic solvent treatment on native lignin[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(38): 12569-12579.
- [79] DAS L, XU S, SHI J. Catalytic oxidation and depolymerization of lignin in aqueous ionic liquid[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2017, 5: 21.
- [80] DE GREGORIO G F, WEBER C C, GRÄSVIK J, et al. Mechanistic insights into lignin depolymerisation in acidic ionic liquids[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(20): 5456-5465.
- [81] 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.
- [82] DAI J, PATTI A F, LONGÉ L, et al. Oxidized lignin depolymerization using formate ionic liquid as catalyst and solvent[J]. *ChemCatChem*, 2017, 9(14): 2684-2690.
- [83] 林晓娜, 雷寒武, 易维明, 等. 活性炭催化生物质与低密度聚乙烯共热解[J]. *农业工程学报*, 2021, 37(15): 189-196.
LIN Xiaona, LEI Hanwu, YI Weiming, et al. Catalytic co-pyrolysis of biomass and low-density polyethylene over activated carbon catalyst[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2021, 37(15): 189-196. (in Chinese with English abstract)
- [84] CAMPBELL M M, SEDEROFF R R. Variation in lignin content and composition (mechanisms of control and implications for the genetic improvement of plants)[J]. *Plant Physiology*, 1996, 110(1): 3.
- [85] VANHOLME R, DE MEESTER B, RALPH J, et al. Lignin biosynthesis and its integration into metabolism[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2019, 56: 230-239.

Progress in directed biomass depolymerisation under the “lignin-first depolymerisation” strategy

LI Zhiyu, LU Yangyang, WANG Wenwen, ZHANG Yuchun, YI Weiming, FU Peng[✉]

(College of Agricultural Engineering and Food Science, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

Abstract: Climate change, arising from the excessive use of fossil fuel resources, has evolved into a pressing global concern, with an emphasis on the development of renewable energy solutions. Biomass has been distinguished by the renewable, abundant, widely distributed, and environmentally friendly representative materials of clean energy sources. Among them, the organic wealth of nature primarily consists of cellulosic biomass, including cellulose (30%-50%), hemicellulose (20%-35%), and lignin (15%-30%). Lignin can also be positioned as the second-largest biomass resource. The solitary polymer can be distinguished with an aromatic backbone, indicating the potential to yield essential commodities, such as fuels, bio-based materials, and aromatic compounds. A sustainable solution to the prevailing oil crisis can then be provided for solid waste disposal in industry. Consequently, the strategic and value-added utilization of lignin can be indispensable for the long-term sustainability of biomass as a primary energy source. The phenylpropane monomers are closely linked through C-O and C-C bonds in the molecular structure of lignin. A three-dimensional reticulated macromolecular structure can then be formed to impose the depolymerization. The catalytic disruption of C-O and C-C bonds can be used within the phenylpropane structure. The concept of "Lignin - first depolymerization" has gained notable attention in recent years. Lignin can also be effectively separated and further depolymerized into monomers, dimers, or other oligomers. In contrast to traditional biomass treatment, "Lignin-first depolymerization" can offer protection for the lignin backbone structure and circumvent condensation reactions in the depolymerized lignin. The high-value utilization of lignin can be realized to facilitate the efficient separation of cellulose, hemicellulose, and lignin. Importantly, the anti-degradation barrier was disrupted in biomass, leading to a holistic hierarchical utilization of the diverse components. The influencing factors (the source of lignin, catalysts, and solvents) have been determined in the conversion of lignin and product distribution. In this study, a systematic review was undertaken on the recent global progress in the preferential depolymerization of lignin. A comparison was also conducted on the acid, alkali, noble metal, and non-precious metal catalysts. The reaction mechanisms of these catalysts then underscored the efficacy of metal-loaded catalysts. Particularly, the conversion of lignin phenylpropane units was promoted using the breakage of inter-unit C-C or C-O bonds, thereby leading to the formation of valuable aromatic compounds. A comprehensive investigation was extended to explore the effects of various solvents (including aqueous, alcohol, and low eutectic solvents) on the lignin release rate, carbohydrate removal rate, slurry macrostructure, and monomer yield. The reaction mechanisms of each solvent type were also summarized in the lignin depolymerization. The alcohol solvents can be expected to break the ester bond between lignin and hemicellulose, and then to shield cellulose and hemicellulose from potential damage. This dual functionality of alcohol solvents can greatly contribute to the high-value utilization of biomass. In summary, the challenges associated with biomass depolymerization were outlined in the research directions. Effective depolymerization of lignin monomers can also be required for the synergistic combination of catalysts and solvents, which are identified as the two hot topics in this field. The findings can provide a roadmap to advance the sustainable utilization of biomass.

Keywords: biomass; catalysis; development for lignin-first; solvents degradation; hydrocarbons