



移动扫码阅读

赵玉莹, 詹佳慧, 胡锐, 等. 木质素原位催化加氢脱氧研究进展[J]. 能源环境保护, 2024, 38(2): 32-42.
ZHAO Yuying, ZHAN Jiahui, HU Rui, et al. Research progress on in-situ catalytic hydrodeoxygenation of lignin [J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38(2): 32-42.

木质素原位催化加氢脱氧研究进展

赵玉莹^{1, 2, 3, 4}, 詹佳慧^{1, 2, 3, 4}, 胡锐^{1, 2, 3, 4}, 罗刚^{1, 2, 3, 4}, 张士成^{1, 2, 3, 4, *}

(1. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200438; 2. 上海市有机固废污染控制与资源化专业技术服务平台, 上海 200438; 3. 上海市大气颗粒物污染防治重点实验室, 上海 200438; 4. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200438)

摘要: 由于化石能源的枯竭和环境污染的加剧, 发展可再生能源和实现碳中和势在必行。木质素作为大量存在的天然芳香族聚合物, 经过解聚升级可制备高附加值的化学品和燃料, 有望替代化石资源。然而, 木质素解聚产生的生物油和化合物因其高含氧量而限制了其直接应用。加氢脱氧策略为开发高价值的生物基燃料和化学品提供了一条潜在路径。传统高压分子氢气主导的木质素增值转化存在安全性隐患, 阻碍了其工业化推广。木质素原位催化加氢脱氧作为其替代策略, 采用溶剂和木质素自身基团作为氢源, 在催化剂作用下原位产氢并作用于反应底物实现其高效增值转化。该方法不仅有效避免了外部高压供氢, 而且能在温和条件下实现木质素原位升级, 提高了原子利用率和产物选择性。通过对木质素原位催化加氢脱氧策略的研究, 总结梳理了近年来原位供氢的研究进展, 分析了联合水相重整加氢脱氧、联合金属水解加氢脱氧、催化转移氢化、自供氢氢解四种常用原位催化加氢脱氧策略的反应机理, 讨论了几种策略的研究现状, 并展望了木质素原位催化加氢脱氧策略的研究重点、难点和发展前景。

关键词: 木质素; 加氢脱氧; 水相蒸汽重整; 金属水解; 催化转移氢化; 自供氢氢解

中图分类号: X505; X705 文献标识码: A 文章编号: 2097-4183(2024)02-0032-11

Research progress on in-situ catalytic hydrodeoxygenation of lignin

ZHAO Yuying^{1, 2, 3, 4}, ZHAN Jiahui^{1, 2, 3, 4}, HU Rui^{1, 2, 3, 4}, LUO Gang^{1, 2, 3, 4}, ZHANG Shicheng^{1, 2, 3, 4, *}

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200438, China; 2. Shanghai Technical Service Platform for Pollution Control and Resource Utilization of Organic Waste, Shanghai 200438, China; 3. Shanghai Key Laboratory of Atmospheric Particle Pollution and Prevention (LAP³), Shanghai 200438, China; 4. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200438, China)

Abstract: The development of renewable energy and carbon neutrality is imperative due to the depletion of fossil fuels and environmental pollution. Lignin, as the abundant natural aromatic polymer, can be converted into high-value chemicals and fuels, offering an alternative to fossil resources. The bio-oil and chemicals generated from lignin depolymerization have limited direct applications due to their high oxygen content. The strategy of hydrodeoxygenation (HDO) provides a pathway for the development of high-value biobased fuels and chemicals. However, the traditional lignin conversion process, which is dominated by high-pressure molecular hydrogen, poses safety hazards, hindering its industrial promotion. In-situ catalytic HDO of lignin can be an alternative strategy. It utilizes solvents

收稿日期: 2024-01-02

修回日期: 2024-01-10

DOI: 10.20078/j.eep.20240117

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22278085)

作者简介: 赵玉莹(1999—), 女, 河南漯河人, 硕士研究生, 主要研究方向为有机固废污染控制与资源化利用。E-mail: 21210740033@fudan.edu.cn

通讯作者: 张士成(1974—), 男, 山东蒙阴人, 教授, 主要研究方向为有机固废污染控制与资源化利用。E-mail: zhangsc@fudan.edu.cn

or lignin's functional groups as hydrogen sources. During the catalytic process, hydrogen is generated in situ and acts on the substrate, achieving efficient value-added conversion. This method not only effectively avoids the need for external high-pressure hydrogen supply but also enables in-situ upgrading of lignin under mild conditions, improving atomic utilization and product selectivity. Through the study of in-situ catalytic HDO strategies for lignin, the research progress of in-situ hydrogen supply in recent years is summarized. The analysis includes the reaction mechanisms of four commonly used in-situ catalytic HDO strategies: combined reforming and HDO (RHDO), combined metal hydrolysis and HDO process (HHDO), catalytic transfer hydrogenation (CTH), and self-supported hydrogenolysis (SSH). The status of various strategies is discussed, and the research focus, challenges, and prospects of in-situ catalytic HDO strategies for lignin are explored.

Keywords: Lignin; Hydrodeoxygenation; Aqueous phase reforming; Metal hydrolysis; Catalytic transfer hydrogenation; Self-supported hydrogenolysis

0 引言

伴随化石资源的日益短缺,迫切需要开发一种绿色可持续的替代能源^[1-2]。木质纤维素生物质作为自然界可再生碳资源,来源丰富,由纤维素、半纤维素和木质素三大组分构成,表现出优异的应用潜力^[3-4]。纤维素和半纤维素通过水解产生可溶性糖,定向生产乙醇、乳酸、糠醛等化学品,目前已实现大规模商业化生产^[5]。然而木质素由于其结构的异质性和顽固性使其增值转化面临巨大的挑战,部分作为低值燃料直接燃烧,造成了严重的资源浪费和环境污染^[6-8]。同时,木质素自身含有大量芳香族聚合物结构,经解聚升级转化可制备高价值的精细平台化学品,可以有效弥补化石基产品的短缺,极具现实意义和发展前景^[9-11]。

目前研究中通常采用木质素解聚和升级两步策略将其转化为增值化学品^[12]。木质素通过热化学方法使复杂的多聚体解聚为平台化合物,后续通过功能化或去功能化进一步升级为目标化学品^[13-15]。由于木质素的解聚过程涉及多种反应,包括结构单元间化学键的断裂、去功能化(脱羧、去甲基化等)、加氢脱氧和交联反应。在此过程中,木质素结构的解聚和再缩合同时发生。因此,最终产物的分布和产率取决于所采用的解构策略,如酸/碱催化、氧化、还原或热解^[16-18]。

木质素酸/碱催化是利用可溶性酸碱或固体酸/碱在水、有机溶剂或混溶剂体系中高温(140~400℃)条件下裂解木质素中的醚键,生成小分子物质和酚类单体^[16]。然而均相酸/碱催化剂很难从反应体系中分离回收,固体酸/碱催化剂受限于

固相反应,其催化性能较差,产物收率低。氧化解聚是利用氧气、过氧化氢等氧化剂在低温(30~250℃)催化木质素侧链断裂生成酚类化合物或诱导芳香环断裂生成脂肪族羧酸。然而,由于自由基中间体的形成,苯基碳正离子和醌类化合物呈现出不可控性,木质素片段发生再缩合形成新的C—C键,导致产物的选择性较低^[16,19]。

热解是在缺氧或无氧条件下,快速加热至高温(450~600℃)使木质素原料发生热分解,获得生物油、热解炭和气体产物,通常在400~600℃能够得到最高的液相和单体收率^[20]。木质素热解产生的生物油含氧量高,严重限制了其作为运输燃料的直接利用,因此需要采用加氢脱氧等技术来提高生物油的质量^[21]。还原解聚是木质素在催化剂和还原剂的作用下发生加氢和分解,还原剂通常是氢。通常将使用外源氢气的过程称为加氢处理,将溶剂或木质素原位产氢的过程称为液相重整。木质素的还原解聚因其产物产率高、组成简单等优势被认为是实现其增值转化的一项优选策略,但外源灰氢的大量使用严重阻碍了其工业化应用^[21]。

针对以上问题,目前的研究表明,利用原位供氢替代外源氢气,利用溶剂或者木质素本身作为氢源,原位产氢并作用于底物实现加氢脱氧,从而实现生物油的提质和木质素衍生物的升级。因此,本文对木质素及其衍生物的原位催化加氢脱氧研究进行了系统的归纳梳理,并对不同原位供氢方法的机理和研究进展进行了分析和讨论。同时,针对当下研究中木质素及其衍生物原位催化加氢脱氧存在的问题和局限,对未来的研究重点和难点进行了展望。

1 木质素原位催化加氢脱氧概述

通常木质素的氧碳比(O/C)为0.3~0.5,经酸碱、离子液体、热解等催化解聚后,该比例仍然保持不变。高含氧量严重限制了产品的实际应用,必须通过加氢脱氧策略提高产品质量^[22]。加氢脱氧过程不可避免地需要大量的氢供体,针对外源氢气带来的环境成本和安全隐患,研究人员开发了一系列绿色可持续的原位供氢策略^[23-24]。原位供氢是利用低级醇等供氢体与水发生重整反应生成活性氢或氢自由基,可以有效地为酚类化合物的加氢脱氧反应提供氢源^[25]。如图1所示,根据其供氢体不同可以将其分为联合水相重整加氢脱氧(Combined Reforming and Hydrodeoxygenation, RHDO)、联合金属水解加氢脱氧(Combined Metal Hydrolysis and Hydrodeoxygenation process, HHDO)、催化转移氢化(Catalytic Transfer Hydrogenation, CTH)、自供氢氢解(Self-supported Hydrogenolysis, SSH)。

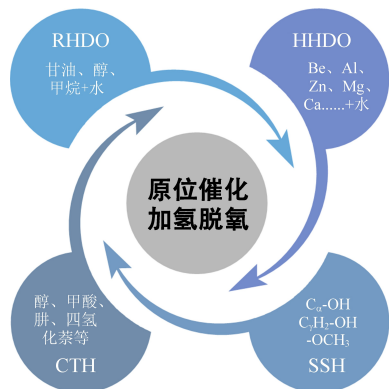


图1 木质素原位催化加氢脱氧策略
Fig. 1 Strategies for in situ catalytic hydrodeoxygenation of lignin

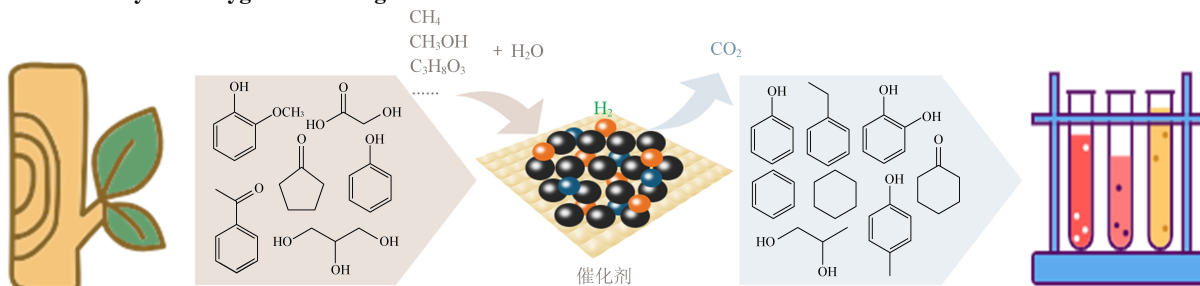


图2 木质素联合水相重整加氢脱氧机理
Fig. 2 RHDO mechanism of lignin

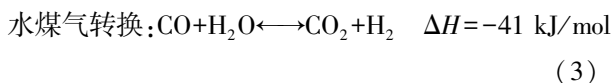
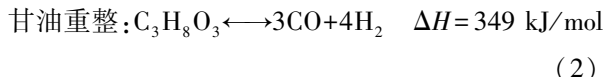
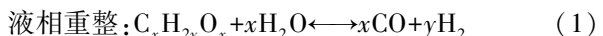
甘油是生物柴油生产过程中的主要副产物,牺牲部分底物制氢实现生物油的升级转化是目前研究的热点^[30]。甘油水相重整的反应路径分为金属位点脱氢路径和酸位点脱水-氢解路径。催

2 联合水相重整加氢脱氧

联合水相重整加氢脱氧策略是将氢供体的水相蒸汽重整(Aqueous Phase Reforming, APR)与加氢脱氧整合,实现底物的原位催化转化,如图2所示。由于APR和HDO过程所采用的反应条件和催化剂具有相似性,这为APR过程产生的原位氢用于后续HDO,实现生物油中含氧化合物的升级提质提供了可能。

2.1 方法及反应机理

APR是一种将碳氢化合物或含氧化合物(乙醇、甘油、山梨醇等)溶解在水中,并在低温高压下与水分子发生反应产生富氢气体混合物的技术^[26]。液相重整、甘油重整和水煤气转换(Water Gas Shift, WGS)的反应式推导如式(1)(2)(3)所示。典型的甘油重整反应为吸热过程,当反应温度为250℃时,能量需求为349 kJ/mol。由于APR的反应条件位于WGS条件范围内,因此可以在单个反应器内继续反应。生成的一氧化碳通过WGS与多余的水反应生成更多的氢气和二氧化碳,提高氢气产量的同时降低了制氢成本^[27]。相比于传统的烷烃蒸汽重整,含氧化合物的重整可以在较低温度(220~270℃)下进行,无需蒸发水和含氧碳氢化合物,最大限度地减少了炭、焦油等副产物的产生,优化了重整过程的反应性能^[28-29]。



式中: x, y 分别代表碳和氢的数量。

剂金属位点的反应聚焦于甘油脱氢生成二羟基丙酮或甘油醛,产生的氢气通过甲烷化作用与CO或CO₂反应生成甲烷和水。当反应发生在酸位点时,产生足够的氢气之后,甘油脱水形成稳定的羟

丙酮和不稳定的 3-HPA。之后中间体利用原位产生的氢发生氢解,生成 1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇^[31]。甘油的氢解涉及 C—C 和 C—O 键的断裂,其中 C—C 键解离会生成乙二醇、甲醇、乙醇、甲烷、乙烷等化工产品,C—O 键的解离则可以显著降低氧含量,制备高值燃料和化学品,是目前生物基化学品研究的重要领域^[32]。

2.2 研究进展及展望

RHDO 策略中氢供体的选择对于其产氢效果和原位氢化效率至关重要,见表 1。在不加生物质原料的体系中,甲醇重整生成氢气的速率高于其他氢供体(甲酸、乙醇、乙二醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇和叔丁醇等)^[33]。添加愈创木酚为底物,以 Ni-Pt/AC 为催化剂,甲醇为氢源时底物的转化率为 85%,而甘油作为氢源时仅为 55%。此外,当使用甘油为氢源时,催化剂的颗粒聚集和烧结更为明显^[34]。除了醇和多醇供氢体,其他常见的生物基化合物(乙醇酸、乙酸、环戊酮、芳烃等)的水相重整也表现出较好的产氢效果。研究表明,乙醇酸因其在活性位点强烈的竞争吸附作用呈现较高的转化率,达到 92%,氢气和二氧化碳比例约为 1:1.5。原料中酚类物质(如苯酚、愈创木酚、儿茶酚)的浓度越低,系统的产氢量越高,这是因为酚醛低聚物引发结垢,导致催化剂比表面积和孔隙体积减小,从而降低了催化性能^[35]。

RHDO 策略的另一个聚焦点在催化剂的开发。Pt 基催化剂具有较高的氢气选择性和加氢脱氧活性,即使采用粗甘油作为起始原料也能表现出优异的产氢性能,因此被广泛用作木质素 RHDO 的催化剂^[36]。在甲醇 APR 中,不同 Pt 基催化剂的探究结果表明,Pt/NiAl₂O₄ 的甲醇转化率和氢气收率分别达到 99.9% 和 95.7%,相比于 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂(26.5% 和 23.3%)提高了 4 倍。Ni 的加入使载体呈现更多的氧空位,WGS 经氧化还原途径产氢,呈现更高的催化性能^[37]。除更换载体外,金属掺杂也是研究中常用的改性方法。GUO 等^[38] 制备了具有相同金属尺寸和分散度的 PtM(M=Fe、Co、Ni、Cu)/ γ -Al₂O₃ 催化剂,通过甘油 APR 和 WGS 研究了不同合金对其催化性能的影响。其中,Pt₁Fe₁/ γ -Al₂O₃ 催化剂在 APR 和 WGS 中都表现出最佳的活性。DRIFTS 结果表明,Fe 通过促进 H₂O 的离解提供 OH 基团,Pt₁Fe₁ 合金的形成有利于甲酸盐物种的分解/脱附,从而

避免活性位点被阻断。DOMINGUEZ 等^[39] 利用 PtNi/Al₂O₃ 催化剂尝试将甘油的 APR 和油酸 HDO 串联实现甘油的资源化利用和油酸的高值转化。然而,由于甘油 APR 的最佳温度(200 °C)和油酸的原位 HDO 最佳温度(275 °C)无法同时满足,导致油酸的脱氧转化率较低,仅为 32%。因此氢供体 APR 和底物 HDO 的最佳条件匹配仍是该催化体系升级重点研究的内容。

表 1 木质素联合水相重整加氢脱氧研究进展

Table 1 Research progress in RHDO of lignin

供氢体	催化剂	反应条件	底物	主要产物	转化率/%	文献	
甲醇	Ni-Pt/AC	300 °C 4 h	愈创木酚	苯酚	85.00	[34]	
甘油				55.00			
乙醇酸			乙醇酸	氢气	65.90		
乙酸			乙酸	甲烷	79.20		
乳酸			乳酸	丙酸	66.80		
丙酸			丙酸	乙烷	75.10		
戊二酸	Pt/C	270 °C 2 h	戊二酸	丁酸	76.60	[35]	
甘油				氢气	74.40		
甲醇				氢气	54.70		
愈创木酚				愈创木酚	儿茶酚		18.60
乙醇			乙醇	氢气	70.00		
环戊酮			环戊酮	氢气	4.40		
甲醇	Pt/ γ -Al ₂ O ₃	210 °C	甲醇	氢气	99.90	[37]	
	Pt/NiAl ₂ O ₄				26.50		
	Pt/Al ₂ O ₃				45.00		
	Pt ₁ Ni ₁ /Al ₂ O ₃				33.00		
甘油	Pt ₁ Co ₁ /Al ₂ O ₃	225 °C	甘油	氢气	41.00	[38]	
					Pt ₁ Cu ₁ /Al ₂ O ₃		10.00
					Pt ₁ Fe ₁ /Al ₂ O ₃		66.00
甘油	PtNi/Al ₂ O ₃	275 °C 4 h	油酸	C ₁₇ 链烷烃	32.00	[39]	

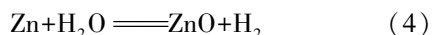
3 联合金属水解加氢脱氧

联合金属水解加氢脱氧策略是利用活泼金属(如 Be、Al、Zn、Mg、Ca、Li、Na、K 等)与水发生反应生成氢气原位催化底物升级转化。一方面,金属水解是大规模生产氢气的可行途径;另一方面,木质素水热转化过程需要水的参与,将两者有效结合可以显著降低木质素解聚升级的成本。

3.1 方法及反应机理

水在活泼金属表面极易发生分解生成氢气和金属氧化物,氢气用于底物的加氢脱氧。金属水

解过程是放热反应,产生的能量可以用于加速后续反应。此外,部分金属水解产生的金属氧化物(如 ZnO、AlOOH、MgO 等)具有催化性能,可以促进加氢脱氧反应^[40]。Al 和 Zn 作为最具代表性的制氢金属,其水解制氢的途径如式(4)和(5)所示。研究表明金属水解原位制氢可以用于生物质的脱氧液化,在不改变其官能团的同时获得酚类、酮类、烃类、吡啶类小分子物质。



3.2 研究进展及展望

根据 HHDO 所采用的催化剂可将其分为一步法和两步法,其研究进展见表 2。一步法中金属水解和 HDO 采用同一种催化剂或者 HDO 采用前一步得到的金属氧化物催化剂。YANG 等^[41]利用铝-水反应原位产生的氢气在亚临界水中对玉米秸秆进行脱氧液化。研究发现,当 Al 含量(质量分数)为 30%时,生物油的产率达到 26.54%,脱氧率为 47.92%,热值从 28.86 MJ/kg 增加至 37.77 MJ/kg,粘度、酸值和含水量也显著提高。HHDO 策略对于生物质的升级转化十分有效,但氢气的生产以消耗金属为代价,零价金属的回收是其商业应用的难点。为降低 HHDO 的成本,保证供氢的持续性,

一种新型的环锌催化剂被开发。以 Zn 为催化剂,经 HHDO 后被氧化为 ZnO,ZnO 在高温太阳能电热堆(1 350 K)中被分解为 Zn 和氧气,实现催化剂的稳定循环^[42],但该策略的实施需要较大的工厂规模和大量的仪器设备以降低运行成本。

两步法是将金属水解制氢和 HDO 分开,采用不同的催化剂分别发挥性能。CHENG 等^[43]利用零价金属锌水解制氢,以 Pd/C 为催化剂实现生物油 HDO。结果表明,在 250 °C 条件下处理后的生物燃料表现出最高的热值(30.17 MJ/kg)和最高的碳氢化合物含量(24.09%)。然而其脱氧程度并不理想,相比于原油(48.78%)的氧含量,升级后的生物油氧含量(30.20%~36.85%)略有降低。双金属催化剂之间的协同作用和电子转移使其催化性能优于单金属催化剂。因此,该团队尝试利用 Co-Zn/HZSM-5 催化剂提高生物油加氢脱氧效果。以 Zn 水解为氢源时,Co-Zn/HZSM-5 双金属催化剂呈现出良好的协同作用,相比于 Co/HZSM-5、Zn/HZSM-5 单金属催化剂表现出更高的生物原油收率(67.38%)和最高的碳氢化合物含量(18.59%)^[44]。因此,HHDO 策略中催化效率的提高和零价金属的回收是实现其工业应用的主要挑战。

表 2 木质素联合金属水解加氢脱氧研究进展

Table 2 Research progress in HHDO of lignin

活泼金属	催化剂	反应条件	底物	主要产物	产率(质量分数)/%	文献
Al	NiS-MoS	370 °C, 1 h	玉米秸秆	生物油	26.54	[41]
Zn	—	400 °C	生物油	碳氢化合物	68.95	[42]
Zn	Pd/C	250 °C, 5 h	PSD 生物油	生物燃料	24.09	[43]
	Co-Zn/HZSM-5				67.38	
	—				57.92	
Zn	HZSM-5	300 °C, 1 h	松木屑	生物油	64.31	[44]
	Co/HZSM-5				65.02	
	Zn/HZSM-5				65.63	

4 催化转移氢化

催化转移氢化利用有机分子(甲醇、甲酸、乙醇、异丙醇、肼、四氢化萘等)作为反应介质和供氢体,在催化剂的作用下原位产氢并作用于反应底物实现其高效增值转化^[45-46]。除原位产氢外,CTH 还具有反应条件温和、原子效率高、装置成本低等优点。

4.1 方法及反应机理

如图 3 所示,目前公认的 CTH 机制有两种,

分别为直接氢转移途径和金属氢化物途径。当醇作为氢供体通过直接氢转移路线还原羰基时,催化剂表面的碱位点结合醇羟基上的氢。同时 α -H 与 Lewis 酸位点及底物形成六元环中间体。六元环断裂后 α -H 转移至底物羰基碳上,醇脱氢生成酮,这也称为 MPV (Meerwein-Ponndorf-Verley) 机制。金属氢化物机制则是通过醇 α -C 和羟基上的氢与催化剂表面金属位点形成金属氢化物中间体,之后转移至底物羰基上。这种途径与金属催化剂介导的 HDO 相似,当使用外源氢气时,激活

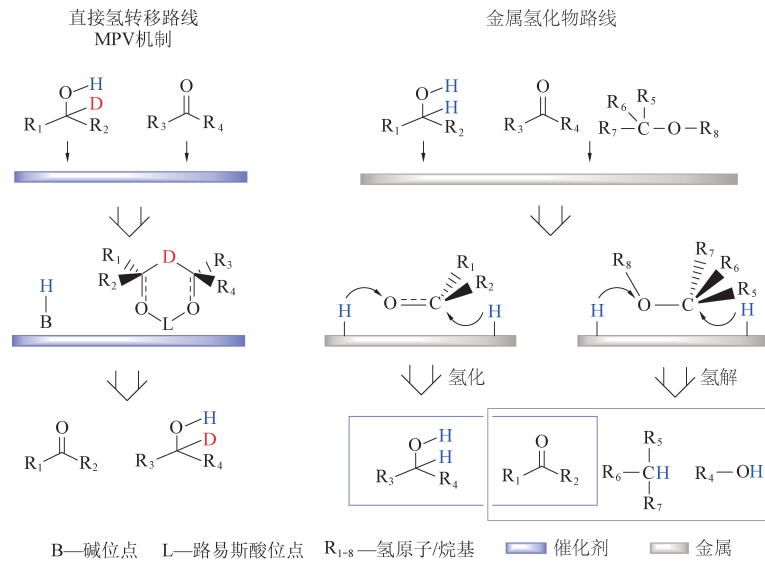


图3 木质素 CTH 反应机制

Fig. 3 CTH mechanism of lignin

氢气分子解离吸附原子氢通常是初始步骤,而 CTH 过程则需要首先激活有机氢供体^[21]。当金属吸附原子氢形成带负电的氢化物后,CTH 和一般 HDO 的后续过程趋向一致^[47]。

4.2 研究进展及展望

木质素催化转移氢化的研究进展总结见表3。其中,供氢体的选择对于 CTH 反应十分重要,常用的供氢体主要包括简单醇和小分子酸。研究表明,

表3 木质素催化转移氢化研究进展

Table 3 Research progress in CTH of lignin

供氢体	催化剂	反应条件	底物	主要产物	转化率/%	文献
2-丁醇	Cu-Ni/Al ₂ O ₃				100.0	
	Cu/Al ₂ O ₃	150 °C, 12 h	乙酰丙酸乙酯	γ-戊内酯	92.0	[48]
	Ni/Al ₂ O ₃				30.0	
甲醇				—	26.4	
乙二醇				—	37.4	
正丙醇	Ni-Mn/Nb ₂ O ₅	300 °C, 1 h	愈创木酚	—	38.6	[25]
异丙醇				环己醇	100.0	
正戊醇				环己醇	约 76.5	
甲酸				环己烷	73.9	
甲醇	Ru/MCM-41	280 °C, 4 h	苯酚	环己烷	73.3	
乙醇				苯	41.5	[49]
草酸				苯	19.8	
乙酸				环己烷	6.1	
异丙醇	Rh/La ₂ O ₃ /CeO ₂ -ZrO ₂	373 °C, 2 h	碱木质素	生物油	95.1	[50]
异丙醇	—	220 °C, 48 h	Indulin AT 木质素	生物油	37.6	[51]
			碱木质素		45.0	
异丙醇	Ru/C	200 °C, 5 h	愈创木酚	环己醇	99.3	
	Pd/C			苯甲醚	89.3	[52]
	Ni/C			环己醇	17.5	
	RuRe/C			环己醇	99.1	
异丙醇、甲酸	NiMo/Al-MCM-41	240 °C, 8 h	杉木木质素		76.0	
	Ni/Al-MCM-41			生物油	65.0	[53]
	Mo/Al-MCM-41				63.0	

伯醇供氢过程中在催化剂表面形成烷氧基物质后,β-氢化物难以去除,其供氢性能受到较大限制。以异丙醇为代表的仲醇则表现出良好的氢转移能力^[25, 48]。TONG等^[25]以Ni-Mn/Nb₂O₅为催化剂,详细考察了异丙醇、正戊醇、乙二醇等不同供氢体对愈创木酚CTH的影响,结果表明异丙醇为该体系的最佳供氢体。小分子酸,包括甲酸、乙酸和草酸也是常用的供氢体。其中乙酸作为生物油的主要成分之一,含量可以达到19%。小分子酸可以通过分解产生氢气,也可以发生C—OH键解离生成CO和H₂O,进而通过WGS产生氢气,这与RHDO原理相似。研究表明醇和小分子酸在Ru/MCM-41催化剂作用下原位催化苯酚脱氧的效果排序为甲酸≈甲醇>乙醇>草酸>乙酸^[49]。此外,也有研究者发现,供氢体和其他溶剂的共溶剂介质能够表现出更好的CTH效果。在异丙醇/水的共溶剂介质中,碱木质素可在不产生副反应的情况下裂解,产生液体生物油,且通过调整异丙醇和水的比例可以改变液相产物的分布^[50-51]。

CTH催化剂的开发要同时兼顾催化剂对供氢体的氢活化能力和对底物的催化氢解和加氢能力。以异丙醇为供氢体,以愈创木酚为底物,探究不同金属催化剂的催化活性为Ru/C>Pd/C>Ni/C,说明Ru/C是异丙醇脱氢和愈创木酚加氢脱氧的较优催化剂。当掺杂Re制成RuRe/C双金属催化剂时,在200℃、2MPa氮气下反应5h,能够达到60%的环己醇收率。其中Re引入的酸位点对于C—O键的氢解有明显的促进作用^[52]。在异丙醇和甲酸的混合介质中,双金属NiMo/Al-MCM-41催化剂相比于单一金属催化剂更能高效催化杉木木质素生成生物油,最佳收率可达到61.6%^[53]。综上所述,CTH是一项有潜力的传统木质素加氢脱氧的替代策略,但脱氢副产物(即甲醛、丙酮、萘)的分离需要消耗约45%的能量。此外,考虑到原位产氢参与HDO的复杂反应机理,催化剂的失活也是一个需要考虑的关键因素。

5 自供氢氢解

自供氢氢解不需要额外的供氢体,仅通过木质素自身的结构转换产生活性氢用于自身的催化升级。自供氢氢解具有以下优点:1)无需高压氢气输入,提高操作的安全性;2)简化木质素解聚升级过程,减少能量消耗;3)原位氢源的局部浓度高,更易扩散,氢解能力强;4)木质素原位产生的

氢是绿氢,显著降低碳足迹。

5.1 方法及反应机理

木质素结构中富含脂肪族羟基和甲氧基,可以被视为自供氢氢解的潜在来源,研究证明的可自供氢的基团包括C_α—OH、C_γH₂—OH和—OCH₃,如图4所示。

C_α—OH基团通常存在于β-O-4键的侧链结构中,可通过脱氢形成酮羰基,为木质素中的化学键断裂提供一个当量的氢。

C_γH₂—OH基团嵌在木质素结构内部,较难与催化剂直接接触。因此首先需要将木质素转化为木质素油,然后通过C_γH₂—OH基团脱氢形成γ-醛羰基,形成的γ-醛羰基还可进一步脱羰基转化为CO。生成的CO随后通过水煤气变换反应在水溶液中生成氢。因此,木质素侧链中的C_γH₂—OH基团理论上可以提供2个等效的氢源。

—OCH₃基团在木质素中含量很高,质量分数约为20%,其含有大量C—H键,是活性氢物种通过C—H键断裂实现木质素氢解的潜在来源。此外,—OCH₃基团脱除后生成甲醇,甲醇可以通过甲醇蒸汽重整反应提供3个等效氢源^[21]。

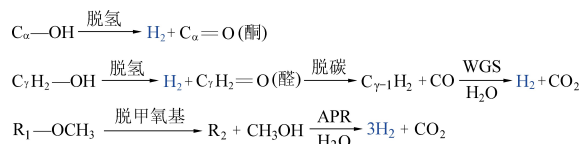


图4 木质素SSH反应机制

Fig. 4 SSH mechanism of lignin

5.2 研究进展及展望

天然木质素中含有丰富的脂肪羟基,研究表明C_α—OH基团具有最高的内源氢利用率,接近100%^[21],目前研究人员已成功实现利用木质素中的C_α—OH基团供氢裂解化学键实现其增值转化。其中Ru、Pt、Pd、Rh等金属因其优异的氢吸附和解吸能力在SSH研究中备受关注。Ru/C催化剂被用于催化β-O-4芳基醚键的氢解。结果表明,其可以有效利用C_α—OH基团供氢催化C_β—O键的断裂,获得52.7%的2-苯氧基-1-苯乙醇转化率,但产物中芳烃的选择性较低^[54]。DOU等^[55]制备了一种Pd-PdO/TiO₂催化剂,其中Pd活化C_α—OH原位产氢,氢吸附在Pd位点上形成“氢池”,中间体2-苯氧基-1-苯乙酮在PdO表面被强吸附,并通过“氢池”氢解生成苯乙酮和苯酚,能够达到69%的苯酚选择性。第二金属的掺杂也能极大优化催化剂的效率,研究表明PdNi双金属纳

米颗粒之间存在较强的协同作用,能够在 130 °C 下利用 C_{α} -OH 基团实现 2-苯氧基-1-苯乙醇的 100% 转化,其目标产物选择性达到 95%,为实现木质素自供氢氢解制备高附加值化学品提供了可能性^[56]。

$C_{\gamma}H_2$ -OH 基团广泛存在于 β -芳基醚、苯基香豆素、二苯并二氧嘧啶和螺二烯酮的键中,是相比于 C_{α} -OH 基团更为丰富的内部氢源。然而由于 $C_{\gamma}H_2$ -OH 脱氢形成的 γ -CHO 不能与苯环结合,刺激缩合和脱碳反应的发生。因此, $C_{\gamma}H_2$ -OH 的利用更具挑战性。研究发现,在 $Cp * Ir$ 联吡啶酸催化剂络合物加入碱可以通过一系列选择性伯醇脱氢、反羟醛(C_{α} - C_{β})键断裂和脱氢为伯醇和羧酸。该方法可以原位稳定醛产物,促进模型化合物和分离的木质素的解聚^[57]。此外,引入其他金属及氧化物也可以有效调整催化剂的电子结构。研究表明 Ru/Nb_2O_5 经 FeO_x 修饰后,一方面 Ru^0/Ru^+ 的比值降低,抑制 $C_{\gamma}H_2$ -OH 的氢解,另一方面催化剂载体的氧空位增加,促进了酚羟基的脱除,进而提高了木质素油向乙苯的选择性转化。相比于单一的 Ru/Nb_2O_5 催化剂乙苯的选择性提高了将近 2 倍^[58]。

甲氧基作为甲醇的衍生物,可以通过脱氢或者水相重整原位供氢,是木质素自供氢氢解的潜在氢源。 $Pt/NiAl_2O_4$ 催化剂已被证实是甲醇重整

制氢的优异催化剂。相比于传统的 $Pt/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂甲醇的转化率和氢气的收率提高了大约 4 倍,达到 99.9% 和 95.7%^[37]。将该策略推广应用至木质素的甲氧基的供氢,结果表明,天然桦木木质素可通过自身的 C_{α} -OH、 $C_{\gamma}H_2$ -OH 和 $-OCH_3$ 基团的氢解和重整靶向生产 4-烷基酚,产率可达 17.3% (质量分数)。机理研究表明,该反应由脂肪族羟基的供氢引发,通过 $C-O$ 键的断裂实现去甲氧基化,随后通过甲氧基的水相重整提供大量的氢,加速整个反应过程^[59]。此外,通过引入第二金属调节单金属的氢吸附和解吸能力也是一种可行的策略。在双金属催化研究中, W 因其促进醚键裂解的特性常被用作金属促进剂。将 W 引入 Ru/SiO_2 中,甲氧基吸附于 RuW 合金上形成“氢池”,苯甲醚可以实现完全转化并定向转化为苯,选择性高于 99.9%。在其他具有不同数量和位置的甲氧基模型化合物的拓展研究结果表明,该体系对甲氧基的应用具有普适性^[60]。

尽管木质素自供氢氢解这一策略具有极强的现实意义,也取得了较为可观的研究进展(见表 4),但高效催化体系的开发仍是未来研究的重点、难点。此外,如何提高内源氢利用率、实现原子高效利用、提高反应的绿色可持续性也有待进一步研究。

表 4 木质素自供氢氢解研究进展

Table 4 Research progress in SSH of lignin

供氢基团	催化剂	反应条件	底物	主要产物	转化率/%	文献
C_{α} -OH	Ru/C	280 °C, 4 h	PP	苯酚	52.7	[54]
C_{α} -OH	Pd-PdO/TiO ₂	120 °C, 1 h	PP	苯乙酮、苯酚	95.0	[55]
C_{α} -OH	Pd ₁ Ni ₄	130 °C, 6 h	PP	苯乙酮、苯酚	100.0	[56]
	Pd ₁ Co ₄				81.0	
	Pd ₁ Fe ₄				100.0	
	Pd ₁ Cu ₄				约 5.0	
$C_{\gamma}H_2$ -OH	$Cp * Ir$ 联吡啶酮	130 °C, 1 h	愈创木酚基甘油- β -愈创木基醚	香兰素	100.0	[57]
$C_{\gamma}H_2$ -OH	RuFe/Nb ₂ O ₅	300 °C, 25 h	桦木质素油	乙苯	8.2	[58]
	Ru/Nb ₂ O ₅				3.2	
$-OCH_3$	Pt/NiAl ₂ O ₄	280 °C, 20 h	桦木木质素	4-烷基酚	17.3	[59]
$-OCH_3$	RuW/SiO ₂	175 °C, 5 h	苯甲醚	苯	100.0	[60]

注:PP 代指 2-苯氧基-1-苯乙醇

6 结论与展望

在发展可再生能源和实现双碳目标的背景下,木质素的资源化利用已得到了较为广泛的研究。然而目前的研究仍聚焦于引入外源氢气作为木质素还原解聚和升级的氢源,该方法带来了严重的环境问题和安全隐患。原位供氢策略有效避免了外部高压供氢,采用溶剂或木质素自身基团作为氢源,催化其原位产氢并用于木质素的加氢脱氧,在温和条件下实现木质素的高值转化。未来对于木质素原位催化加氢脱氧的研究应该重点关注高效、低成本催化剂的开发和产物选择性的提高,以及催化体系从模型化合物到天然木质素的拓展应用。

参考文献(References):

- [1] UBANDO A T, FELIX C B, CHEN W H. Biorefineries in circular bioeconomy: A comprehensive review [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 299: 122585–122602.
- [2] QUENEAU Y, HAN B. Biomass: Renewable carbon resource for chemical and energy industry [J]. *Innovation (Camb)*, 2022, 3(1): 100184–100186.
- [3] DAHMEN N, LEWANDOWSKI I, ZIBEK S, et al. Integrated lignocellulosic value chains in a growing bioeconomy: Status quo and perspectives [J]. *Global Change Biology Bioenergy*, 2019, 11(1): 107–117.
- [4] RAJESH Banu J, PREETHI, KAVITHA S, et al. Lignocellulosic biomass based biorefinery: A successful platform towards circular bioeconomy [J]. *Fuel*, 2021, 302: 121086–121103.
- [5] DE Bruyn M, BUDARIN V L, STURM G S J, et al. Subtle microwave-induced overheating effects in an industrial demethylation reaction and their direct use in the development of an innovative microwave reactor [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(15): 5431–5436.
- [6] PONNUSAMY V K, NGUYEN D D, DHARMARAJA J, et al. A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 271: 462–472.
- [7] CAO Y, CHEN S S, ZHANG S, et al. Advances in lignin valorization towards bio-based chemicals and fuels: Lignin biorefinery [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 291: 121878–121888.
- [8] LI H, LIU M, ZOU W, et al. Selective hydrodeoxygenation of lignin and its derivatives without initial reaction pressure using MOF-derived carbon-supported nickel composites [J]. *ACS Sustainable Chemical & Engineering*, 2022, 10(17): 5430–5440.
- [9] RAGAUSKAS A J, BECKHAM G T, BIDDY M J, et al. Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery [J]. *Science*, 2014, 344(6185): 1246843–1246852.
- [10] SHEN X, XIN Y, LIU H, et al. Product-oriented direct cleavage of chemical linkages in lignin [J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(17): 4367–4381.
- [11] SUN Z, FRIDRICH B, DE SANTI A, et al. Bright side of lignin depolymerization: Toward new platform chemicals [J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(2): 614–678.
- [12] WANG X, ARAI M, WU Q, et al. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolics — A review on the active sites of supported metal catalysts [J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(23): 8140–8168.
- [13] TERRELL E, DELLON L D, DUFOUR A, et al. A review on lignin Liquefaction: Advanced characterization of structure and microkinetic modeling [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 59(2): 526–555.
- [14] LI L, KONG J, ZHANG H, et al. Selective aerobic oxidative cleavage of lignin C—C bonds over novel hierarchical Ce—Cu/MFI nanosheets [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 279: 119343–119358.
- [15] 杨旭, 骆治成, 肖睿, 等. “木质素优先”策略下生物质还原催化分离技术研究进展 [J]. *能源环境保护*, 2023, 37(3): 64–74.
- [15] YANG Xu, LUO Zhicheng, XIAO Rui, et al. Progress of reductive catalytic fractionation of lignocellulosic biomass based on the lignin-first strategy [J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(3): 64–74.
- [16] SCHUTYSER W, RENDERS T, VAN DEN BOSCH S, et al. Chemicals from lignin: An interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(3): 852–908.
- [17] XU C, ARANCON R A D, LABIDI J, et al. Lignin depolymerisation strategies: Towards valuable chemicals and fuels [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(22): 7485–7500.
- [18] 赵志月, 蒋志伟, 曾永健, 等. 农林生物质热解制富酚生物油研究进展 [J]. *能源环境保护*, 2023, 37(2): 134–146.
- [18] ZHAO Zhiyue, JIANG Weizhi, ZENG Yongjian, et al. Advances in the porolytic transformation of lignocellulosic biomass to phenol-enriched bio-oil [J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(2): 134–146.
- [19] 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.
- [20] LIU C, WANG H, KARIM A M, et al. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(22): 7594–7623.
- [21] SHEN X, ZHANG C, HAN B, et al. Catalytic self-transfer hydrogenolysis of lignin with endogenous hydrogen: Road to the carbon-neutral future [J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51(5): 1608–1628.
- [22] LU X, GU X. Efficient lignin conversion over Ni/(Fe/Zn/Co/Mo/Cu)—WO₃/Al₂O₃ for selectively yielding alkyl phenols [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2023, 13(2): 468–478.

- [23] LI C, ZHAO X, WANG A, et al. Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(21): 11559–11624.
- [24] SHAFAGHAT H, TSANG Y F, JEON J K, et al. In-situ hydrogenation of bio-oil/bio-oil phenolic compounds with secondary alcohols over a synthesized mesoporous Ni/CeO₂ catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122912–122922.
- [25] TONG L, CAI B, ZHANG R, et al. In situ hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols with synergistic effect between the bimetal and Nb₂O₅ support [J]. *Frontiers in Energy Research*, 2021, 9: 746109–746121.
- [26] CORTRIGHT R D, DAVDA R R, DUMESIC J A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water[J]. *Nature*, 2002, 418(6901): 964–967.
- [27] KIRILIN A V, TOKAREV A V, KUSTOV L M, et al. Aqueous phase reforming of xylitol and sorbitol: Comparison and influence of substrate structure[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 435: 172–180.
- [28] DAVDA R R, SHABAKER J W, HUBER G W, et al. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 56(1–2): 171–186.
- [29] CHEN F, WU C, DONG L, et al. Characteristics and catalytic properties of Ni/CaAlO_x catalyst for hydrogen-enriched syngas production from pyrolysis-steam reforming of biomass sawdust [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 183: 168–175.
- [30] FREITAS I C, MANFRO R L, SOUZA M M V M. Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol in continuous system without hydrogen addition over Cu-Ni catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 31–41.
- [31] FASOLINI A, CESPI D, TABANELLI T, et al. Hydrogen from renewables: A case study of glycerol reforming[J]. *Catalysts*, 2019, 9(9): 722–742.
- [32] MD Radzi M R, MANOGARAN M D, YUSOFF M H M, et al. Production of propanediols through in situ glycerol hydrogenolysis via aqueous phase reforming: A review [J]. *Catalysts*, 2022, 12(9): 945–969.
- [33] JIN W, PASTOR Pérez L, YU J, et al. Cost-effective routes for catalytic biomass upgrading[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2020, 23: 1–9.
- [34] JIN W, GANDARA Loe J, PASTOR Pérez L, et al. Guaiacol hydrotreatment in an integrated APR-HDO process: Exploring the promoting effect of platinum on Ni-Pt catalysts and assessing methanol and glycerol as hydrogen sources[J]. *Renewable Energy*, 2023, 215: 118907–118918.
- [35] PIPITONE G, ZOPPI G, BOCCHINI S, et al. Aqueous phase reforming of the residual waters derived from lignin-rich hydrothermal liquefaction: Investigation of representative organic compounds and actual biorefinery streams [J]. *Catalysis Today*, 2020, 345: 237–250.
- [36] BOGA D A, LIU F, BRUIJNINCX P C A, et al. Aqueous-phase reforming of crude glycerol: Effect of impurities on hydrogen production[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(1): 134–143.
- [37] LI D, LI Y, LIU X, et al. NiAl₂O₄ spinel supported Pt catalyst: High performance and origin in aqueous-phase reforming of methanol[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(10): 9671–9682.
- [38] GUO Y, LIU X, WNAG Y. Catalytic and DRIFTS studies of Pt-based bimetallic alloy catalysts in aqueous-phase reforming of glycerol[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(8): 2749–2758.
- [39] DOMÍNGUEZ Barroso V, HERRERA C, LARRUBIA M Á, et al. Coupling of glycerol-APR and in situ hydrodeoxygenation of fatty acid to produce hydrocarbons [J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 190: 21–28.
- [40] VENKATESAN T V. Functional metal oxides: New science and novel applications [M]. Hoboken: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013: 7–31.
- [41] YANG T, ZHANG W, LI R, et al. Deoxy-liquefaction of corn stalk in subcritical water with hydrogen generated in situ via aluminum-water reaction[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(9): 9605–9612.
- [42] CHENG S, WEI L, JULSON J, et al. Hydrodeoxygenation upgrading of pine sawdust bio-oil using zinc metal with zero valency[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 74: 146–153.
- [43] CHENG S, WEI L, ALSOWIJ M R, et al. In situ hydrodeoxygenation upgrading of pine sawdust bio-oil to hydrocarbon bio-fuel using Pd/C catalyst[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2018, 91(2): 163–171.
- [44] CHENG S, WEI L, RABNAWAZ M. Catalytic liquefaction of pine sawdust and in-situ hydrogenation of bio-crude over bifunctional Co-Zn/HZSM-5 catalysts[J]. *Fuel*, 2018, 223: 252–260.
- [45] ZHANG J. Catalytic transfer hydrogenolysis as an efficient route in cleavage of lignin and model compounds[J]. *Green Energy & Environment*, 2018, 3(4): 328–334.
- [46] SHIVHARE A, JAMPAIAH D, BHARGAVA S K, et al. Hydrogenolysis of lignin-derived aromatic ethers over heterogeneous catalysts[J]. *ACS Sustainable Chemical & Engineering*, 2021, 9(9): 3379–3407.
- [47] GILKEY M J, XU B. Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation as an effective pathway in biomass upgrading [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(3): 1420–1436.
- [48] CAI B, ZHOU X C, MIAO Y C, et al. Enhanced catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone over a robust Cu-Ni bimetallic catalyst[J]. *ACS Sustainable Chemical & Engineering*, 2016, 5(2): 1322–1331.
- [49] ZENG Y, WANG Z, LIN W, et al. In situ hydrodeoxygenation of phenol with liquid hydrogen donor over three supported noble-metal catalysts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 320: 55–62.

- [50] LUO L, YANG J, YAO G, et al. Controlling the selectivity to chemicals from catalytic depolymerization of kraft lignin with in-situ H_2 [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 264: 1-6.
- [51] GUO M, MALTARI R, ZHANG R, et al. Hydrothermal depolymerization of kraft lignins with green C_1-C_3 alcohol-water mixtures [J]. *Energy Fuels*, 2021, 35 (19): 15770 - 15777.
- [52] KIM M, HA J M, LEE K Y, et al. Catalytic transfer hydrogenation/hydrogenolysis of guaiacol to cyclohexane over bimetallic RuRe/C catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 86: 113-118.
- [53] LU X, GUO H, CHEN J, et al. Selective catalytic transfer hydrogenation of lignin to alkyl guaiacols over NiMo/Al-MCM-41[J]. *ChemSusChem*, 2022, 15(7): e202200099.
- [54] HOSSAIN M A, PHUNG T K, RAHAMAN M S, et al. Catalytic cleavage of the $\beta-O-4$ aryl ether bonds of lignin model compounds by Ru/C catalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 582: 117100-117106.
- [55] DOU Z, ZHANG Z, WANG M. Self-hydrogen transfer hydrogenolysis of native lignin over Pd-PdO/TiO₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 301: 120767-120774.
- [56] ZHANG J W, LU G P, CAI C. Self-hydrogen transfer hydrogenolysis of $\beta-O-4$ linkages in lignin catalyzed by MIL-100 (Fe) supported Pd-Ni BMNPs[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(19): 4538-4543.
- [57] LANCEFIELD C S, TEUNISSEN L W, WECKHUYSEN B M, et al. Iridium-catalysed primary alcohol oxidation and hydrogen shuttling for the depolymerisation of lignin[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(14): 3214-3221.
- [58] LI L, DONG L, LIU X, et al. Selective production of ethylbenzene from lignin oil over FeO_x modified Ru/Nb₂O₅ catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 260: 118143-118152.
- [59] LI L, DONG L, LI D, 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.
- [60] MENG Q, YAN J, LIU H, et al. Self-supported hydrogenolysis of aromatic ethers to arenes [J]. *Science Advances*, 2019, 5(11): 6839-6848.