



催化生物质高效转化过程耦合与强化

唐稚阳¹, 何欣骏¹, 吴可嘉^{1*}, 龙金星¹, 曾强¹, 何宏艳², 李雪辉^{1*}

1. 华南理工大学化学与化工学院, 绿色化学产品技术广东省重点实验室, 广州 510640

2. 中国科学院过程工程研究所, 离子液体清洁过程北京市重点实验室, 北京 100190

*通讯作者, E-mail: wkj903@scut.edu.cn; cexhli@scut.edu.cn

收稿日期: 2024-09-14; 接受日期: 2024-11-21; 网络版发表日期: 2024-12-09

国家自然科学基金(编号: 22338007, 22178130, 22378145, 22378142)和广州市重点研发计划(编号: 202206010024)资助项目

摘要 生物质是自然界中唯一可再生含碳资源且年产量巨大, 将其高效转化与利用, 契合“双碳”目标。但生物质的化学转化存在条件苛刻、产物分布广、高值化产品选择性低等瓶颈问题。结合课题组的科研成果, 本文基于生物质本征结构特征, 结合高效解聚催化过程的设计, 从溶解、催化、反应、产物分离等多角度出发, 创新催化生物质高效定向转化过程耦合与强化技术模式, 并在生物质高效转化新路径、转化过程耦合与强化作用机制等方面进行阐释; 同时, 对催化过程耦合多场作用改善生物质定向转化效率与拓展生物质高效利用路径进行了展望, 期望为生物质高效转化领域的相关研究提供理论基础与技术支撑。

关键词 生物质, 木质素, 定向转化, 过程耦合, 过程强化

1 引言

化石资源的开发与利用, 对推进人类社会近百年来的物质文明发展做出了极其重要的贡献, 但也存在不可再生、储量有限、以及作为能源资源使用后会增加温室气体排放等问题。为了人类社会的可持续发展, 可再生资源的高效利用成为全世界的共识^[1]。生物质是地球上最丰富的可再生天然有机碳资源, 年产量超2000亿吨, 有望取代化石基原料来源, 并用于生产系列重要的大宗化学品和精细化学品^[2]。2024年《政府工作报告》明确提出要“积极打造生物制造等新增长引擎”, 这将极大推进我国生物质资源高效利用的步伐。同时, 也将有望缓解当前国家原油对外依存度逐年递增(2023年超过72.9%)的现实困境。结合我国“碳

达峰、碳中和”策略的实施, 发展生物质高值化转化和利用技术意义重大。然而, 生物质中各主要组分(纤维素、半纤维素、木质素)相互交联^[3], 形成致密的空间网络且难溶于常规溶剂, 导致对其分级利用异常困难, 也限制了其高效转化和高值化应用进程。

除将生物质资源进行燃烧发电或整块地转化为碳材料并运用于电池、超级电容器外^[4,5], 将生物质的三大组分进行分离并根据各组分的组成、结构的内禀特征进行差异化转化, 对推动生物质化工的高质量发展、改善过程积极性等, 意义重大。学术界对此有广泛共识, 例如, 通过分级转化策略, 能够选择性获得燃料和精细化学品^[6]。Sels等^[7]在评述“木质素优先”的生物质组分分离精炼策略时也指出, 分级利用将成为未来生物质精炼技术的重点发展方向, 能极大提高其应

引用格式: Tang Z, He X, Wu K, Long J, Zeng Q, He H, Li X. Process integration and intensification for efficient catalytic conversion of biomass. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 107–114, doi: 10.1360/SSC-2024-0205

用价值。其课题组基于此种策略将硬木转化为丙烯和苯酚(收率分别为9%和20%), 联产的碳水化合物可用于生产生物乙醇, 酚醛低聚物可用来生产油墨和生物树脂, 全过程的总体转化效率达到78%^[8]。Yan Ning团队^[9]采用一步催化策略, 利用Ru/C催化剂, 在氨水-乙醇混合溶液中直接将木材生物质中的木质素转化为酚胺(最高收率26.6%)并保留纤维素、半纤维素的深加工潜力。王峰研究员课题组^[10]设计并开发了基于催化木质素芳香化的纤维素、半纤维素和木质素分离技术, 可制备环境友好的可再生双酚及寡聚酚(收率34%~48%), 联产的纤维素组分和半纤维素糖可分别转化为高纯溶解浆或木糖/糠醛。该策略对解决木质纤维素绿色精炼过程中三组分高效分离并高值化利用等有重要借鉴意义。

作者所在的研究团队围绕生物质解聚高效催化剂与催化体系的构建, 已开展了近二十年的研究工作, 逐步形成了基于生物质本征结构特征的高效解聚过程设计的研究思路, 发展了系列生物质高效解聚过程耦合与强化技术。本文将全面总结团队在催化生物质逐级解聚新理论、定向转化新方法、多过程耦合与强化新规律及定向转化研究新范式四个方面的研究进展, 并对系列新型高效生物质定向解聚技术与路线、解聚过程生物质的结构演变规律、定向催化解聚反应途径与催化机理等问题进行探讨, 以期为生物质资源的高效转化技术的开发提供借鉴。

2 催化生物质高效转化新模式

生物质的主要组分——纤维素、半纤维素和木质素均为刚性分子, 且其结构具有“短程有序、长程无序”的复杂多变特性^[11], 并在生物进化过程中形成了抗一定侵蚀的特点, 因此, 常规手段很难将其有效转化。采用苛刻反应条件是生物质化学转化过程的常规策略。然而, 随着绿色化学理念的提出、推动及普及, 开发系列利用绿色介质、能在温和条件下实现生物质定向解聚的催化过程, 显得尤为关键与迫切。“过程耦合与强化”是化学工程领域的研究前沿, 从定义上讲, 过程耦合指通过物质与能量利用的有效关联, 提高系统的热力学效率, 包括物质耦合以及能量耦合^[12]; 过程强化是指提高单位体积的反应、传热和传质的速率, 实现传递速率与反应速率、传热性能与产热速

率、停留时间与反应速率、反应器形式与反应类型的匹配, 最大限度地发挥化学系统或催化剂全部潜能^[13]。运用过程耦合与强化理念, 开展催化生物质转化过程系统的设计, 将充分考虑生物质解聚环节在混合、传递或反应过程的强化, 从而实现原料的更高效利用、能源消耗减少、过程的本质安全及对环境的更小影响, 并追求产品高值化。

2.1 溶解/催化复合离子液体新体系

生物质具有物料密度低、组分复杂等固有属性, 因此, 在生物质资源化利用过程中一直存在反应器的利用效率不高, 产物选择性低等瓶颈问题。基于对生物质主要组分微观结构的认识, 并结合离子液体(ionic liquid, IL)可设计性的优势, 团队提出复合离子液体(cooperative ionic liquids)的概念^[14], 发展生物质溶解及原位催化转化制备高值化学品的策略。例如, 所设计兼具解离氢键和化学键的双功能离子液体, 可实现生物质组分的选择性溶解、解构及分离。

构建兼具溶解与催化性能的复合离子液体体系(图1), 利用生物质组分溶解/原位催化/产物萃取/催化剂分离等多化工过程耦合模式, 可将反应效率提高5倍以上^[14~18]。研究表明, 复合离子液体体系中离子液体催化剂与离子液体溶剂存在显著的协同作用, 酸性离子液体催化剂不仅可打破生物质中的化学键, 还可以促进生物质在离子液体溶剂中的溶解^[19]; 同时, 溶解过程可破坏生物质的氢键网络并弱化化学键, 进而强化生物质转化。动力学研究还发现, 离子液体对生物质组分的溶解是上述复合离子液体催化体系中的决速步骤。凭借生物质主要组分在离子液体中的溶解性能的差异性, 实现碳水化合物(纤维素和半纤维素)

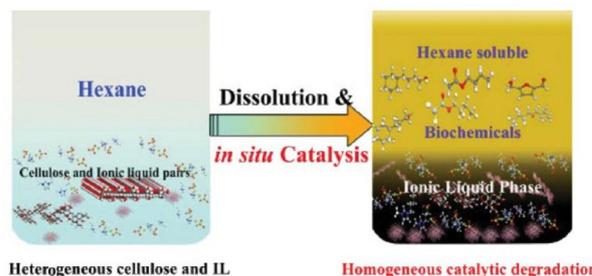


图1 (网络版彩图) 复合离子液体溶解/催化纤维素转化^[18]
Figure 1 (Color online) Dissolution coupled catalytic degradation of cellulose in cooperative IL pairs [18].

以及木质素的逐级转化. 例如, 在以磺酸功能化离子液体[bsmim][HSO₄]为催化剂, [bmim]Cl为生物质溶剂构成的[bsmim][HSO₄]/[bmim]Cl复合离子液体体系中, 在溶解和原位催化液化的协同作用下, 200 °C 反应 30 min, 蔗渣等生物质中的纤维素和半纤维素可实现 100% 转化, 生成糠醛等呋喃类化合物; 同时, 受制于木质素特殊的结构和有限的溶解性, 其可完全脱除. 值得注意的是, 该木质素亦可在复合离子液体的水溶液中选择性转化. 研究表明: 在复合离子液体的协同作用下, 木质素的转化效率(单酚收率和选择性)较传统酸催化体系显著提高, 且未见明显结焦. 进一步研究发现, 木质素的转化性能受离子液体催化剂的酸强度和离子液体助剂的氢键碱性影响, 酸性越强、氢键碱性越强, 木质素转化效率越高. 同时也发现, 复合离子液体中高共轭咪唑环等富电子基团可作为木质素焦炭形成过程中的碳正离子和自由基捕获剂. 因此, 尽管木质素在转化过程中存在C-C偶联的问题, 但未出现明显积碳且挥发性产物的选择性明显高于传统反应体系.

2.2 生物质逐级解聚新范式

木质素是自然界中含芳香结构最多的可再生资源, 由紫丁香基丙烷(S单元)、愈创木基丙烷(G单元)和对羟基苯丙烷(H单元)通过C-O和C-C等化学键相互连接而成^[20]. 目前, 芳香族化合物的大宗化学品或者精细化学品, 主要是利用一系列化学转化过程, 消耗化石资源来获得. 如能利用化学转化, 将木质素定向转化为化学品及材料, 实现木质素高效转化及高值利用, 契合双碳目标, 具有重大的理论及应用研究意义.

当前, 国内外学者在利用酸碱催化、催化氧化、催化氢解等技术手段, 打破木质素结构单元间连接键, 获得酚类等产物方面取得了一系列研究成果^[21-25]. 本团队则在研究芳环上取代基对木质素及其模型化合物断键影响中获得木质素G/S结构单元相对于H单元更易于氧化开环等新认识. 藉此提出催化木质素逐级解聚的新范式, 包括两个方面, 其一, 氧化木质素开环解聚的策略; 其二, 木质素分子裁剪解聚策略.

催化氧化是催化生物质解聚的常用手段, 优点是断键效率高, 缺点是氧化产物的选择性偏低. 此外, 生物质在氧化过程很容易产生羧基, 从而会提高反应体

系的酸强度及酸浓度, 最终可能导致反应过程不可控. 课题组以低碳数的醇类小分子为溶剂, 在氧化过程中, 耦合醇-酸之间的酯化反应, 具有控制体系酸性、阻断氧化产物进一步发生深度反应(如深度氧化、聚合等)的可能性, 在提高产物收率等方面取得明显的效果. 课题组创新性地构建了木质素解聚/产物原位酯化耦合模式, 以此强化木质素定向解聚性能. 例如, 构建了系列磺酸功能化杂多酸离子液体, 催化木质素解聚、酚类产物选择性氧化开环、以及开环产物与反应介质乙醇之间的酯化反应等多化工过程的原位耦合(图2)^[26-28], 获得了高收率、高选择性的马来酸二乙酯(优化条件下, 收率为405 mg g⁻¹, 选择性为72.7%). 这是首次报道直接从可再生的木质素制备高附加值马来酸(酯)的生物基技术路线. 进一步研究表明: 催化剂中磺酸基、Cu²⁺以及杂多酸根离子均为该催化剂的活性组分. 同步辐射X射线粉末衍射和X射线吸收谱等表征结果表明, 催化剂中五配位的W/Cu是氧化开环的主要催化活性位. 同时也发现, 木质素主要结构单元存在显著的活性差异: S和G单元几乎完全转化, H结构单元基本保留.

马来酸及其酯在石油化工、有机合成、功能材料等领域有广泛的应用, 当前其制备技术主要为苯或丁烷氧化的化石基路线等, 存在环境污染、反应条件苛刻、产物选择性低及安全风险较高等系列现实因素. 尤其是, 苯和丁烷作为关键原料, 均源自化石资源, 且需经过系列复杂的转化过程方能获得. 因此, 当前工业技术路径将增加环境碳足迹, 显然不满足双碳目标的需求. 而团队开发的基于原位酯化强化木质素解聚制马来酸酯路线, 则充分利用了木质素分子中含有大量

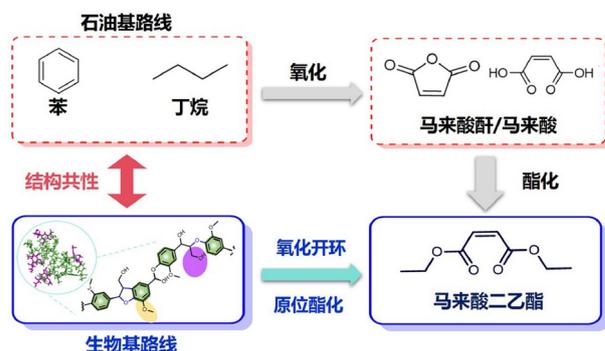


图2 (网络版彩图) 马来酸二乙酯的生物基路线
Figure 2 (Color online) Diethyl maleate from biobased resource.

芳环的特点, 将其发展为制备马来酸酯的可再生原料, 为这一高附加值的大宗化学品的原料路线提出变革性方案. 随着可持续发展理念的深入, 针对与马来酸(酯)相类似、源自生物质基的高分子单体分子的研发与应用正步入快车道. 例如, 吴先元等^[29]提出了一种全新的聚合物树脂合成与闭环回收策略, 该方法聚焦于全木质纤维素衍生的环氧树脂的制备, 其核心原料包括2,5-呋喃二甲酸二甲酯、4,4'-亚甲基双(环己胺)以及甘二醇. 这一突破性成果所诞生的完全由生物质资源转化而来的环氧胺热固性材料, 不仅展现了作为传统环氧树脂热固性材料理想替代品的巨大潜力, 更为聚合物材料的回收与再利用开辟了一条更加绿色、环保的新路径. 因此, 发展催化生物质转化为二元酸(酯)的过程, 在将生物质转化为可再生高分子材料的过程中, 扮演的角色将更加重要.

本团队在对木质素内禀结构及转化过程产物分布深入理解的基础上逐步形成了木质素分子裁剪解聚策略(图3). 在采用异核单量子关系核磁共振波谱(HSQC NMR)等手段对南方典型农业废弃物木质素的结构进行解析时, 发现在蔗渣等草本木质素结构中H单元主要由对香豆酸(pCA)结构组成, 且通过酯基与其他结构单元相连接. 鉴于酯基和C-C以及C-O等连接键之间的差异性, 课题组利用金属基离子液体体系, 在温和条件下, 实现选择性裁剪木质素H结构单元的目的, 获得了在医药、化妆品等领域有重要应用的对香豆酸甲酯^[30,31]. 例如, 以[Bmim][FeCl₄]为催化剂, 160℃反应5 h后, 对香豆酸甲酯的收率和选择性分别可达71 mg g⁻¹和70.5%. 且该化合物可通过简单的柱分离手段进行纯化, 获得商业化的对香豆酸甲酯产品. 深入的结构演变分析、催化机理研究及密度泛函理论(DFT)计算结果显示, 86%的木质素H结构通过Lewis酸催化、金属氧桥结构催化、酰氯化、以及阴阳离子协同催化等途径转化获得对香豆酸甲酯.

此类原位酯化强化技术在催化纤维素转化方面亦可发挥显著作用. 团队也构建了纤维素溶解-原位酯化-中间产物耦合反应过程, 利用磷钨酸基离子液体催化剂, 实现了“一锅法”催化转化纤维素制备乙酰丙酸酯^[32]. 在[PyPS]₃PW₁₂O₄₀/甲醇反应体系中, 纤维素经历了水解、中间产物异构化、脱水、再水合等系列复杂反应, 最终转化为乙酰丙酸. 生成的乙酰丙酸与反应介质甲醇发生高效的原位酯化反应, 最终生成乙酰丙

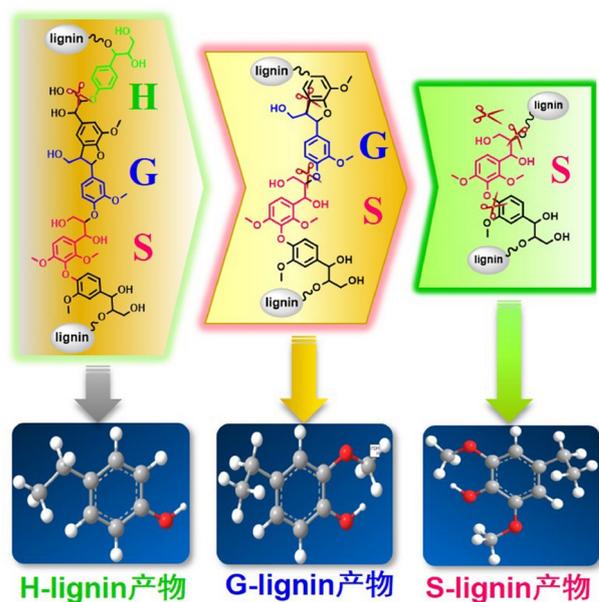


图3 (网络版彩图) 木质素分子剪裁策略

Figure 3 (Color online) Molecular tailoring strategies for lignin depolymerization.

酸甲酯. 此过程中, 巧妙地利用了催化剂可溶解于甲醇但不溶于酯类化合物的特性, 从而可对目标产物(乙酰丙酸甲酯)进行有效保护. 此外, 乙酰丙酸的原位酯化不仅直接生成了目标产物, 还可通过促进反应平衡的正向移动, 进一步提升乙酰丙酸的生成效率. 同时, 前面提及的酯化过程可以消耗中间酸性产物, 对控制体系的酸性有重要作用. 在优化条件下(150℃, 5 h), 纤维素实现完全转化, 乙酰丙酸甲酯的收率达71.4%. 更为值得一提的是, 催化剂在该体系中具有独特的温控分离特性, 能够稳定且高效地循环使用超过10次, 有望改善转化过程的经济性.

2.3 微乳液强化新方法

木质素难于在常规溶剂中溶解, 对于生物质而言, 也存在该问题. 因此, 催化生物质转化的反应体系, 往往是在非均相状态进行且多种相态并存, 导致反应效率非常低, 反应需要苛刻的条件, 如高温、高压下进行. 研究团队基于木质素内禀特性, 如木质素不仅含有丰富的芳香结构单元, 其分子中还大量存在大量酚羟基、醇羟基、甲氧基、酯基、羰基等含氧官能团等, 兼具亲水与亲油的结构特点. 由此, 创新性地设计了一类新型基于木质素自表面活性模式乳液反应器^[33], 通

过界面强化效应, 实现了木质素的高效选择性解聚和催化剂原位分离. 此外, 反应结束后, 由于木质素的消耗, 不需要额外的破乳过程, 反应体系会自动破乳, 表现出良好的工业应用前景.

例如, 团队构建了异丙醇/水/木质素磺酸钠的乳液反应器^[34], 在异丙醇中, 通过Raney Ni介导的氢转移过程促使木质素磺酸钠解聚(图4), 在此过程中, 木质素磺酸钠也扮演乳化剂的角色. 在200°C、2 h等条件下, 4-乙基苯酚等挥发性产物收率可高达116 mg g⁻¹, 同时, 反应前后木质素磺酸钠样品的结构表征发现, 主要是木质素G单元组分发生了转变.

在以上工作的基础上, 团队又发展了无表面活性剂微乳液反应器强化木质素氧化过程^[35], 在水/正辛烷/正丙醇微乳液体系中, 优化条件下, 木质素解聚得到的酚类单体收率达到127 mg g⁻¹, 与相同条件下非乳液体系相比, 收率增加了40%~500%. 对强化过程及反应机制推断表明, 微乳液体系的增溶效应, 极大提高了木质素的溶解度, 木质素分子在微乳液界面上的定向排布等因素促进了木质素的转化, 从而提高酚类单体产物的收率. 温和条件下, 木质素的 β -O-4键、酯键和C α -C β 键发生选择性断裂. 例如, 在所构建的水/异丙醇/正辛烷无表面活性剂微乳液体系中^[36], 在[C₃H₇SO₃-HMIIm][HSO₄]酸性离子液体的催化作用下, 木质素可发生氢转移解聚, 获得酚类产物收率也高达128 mg g⁻¹, 其中4-乙基苯酚选择性达到59%. 机理研究表明, 反应中木质素的 β -O-4键发生断裂, 酯键经酸性水解生成对羟基苯丙烯酸, 并经脱羧作用生成中间体4-乙烯基苯酚, 然后加氢生成4-乙基苯酚, 反应中, 异丙醇也扮演了供氢体的角色. 基于前述讨论, 如何在反应中阻断4-乙烯基苯酚的加氢及聚合, 高选择性获得4-乙基苯酚, 则可为生物质基高分子聚合物提供一条木质素基单体来源, 意义非常明显.

2.4 层状多级孔新催化剂

多相催化体系因其催化剂易分离的特点, 在生物质转化过程中受到广泛关注. 但该体系往往存在生物质及其部分解聚产物在催化表面/孔道传质受阻, 导致催化过程效率低、催化剂积碳失活等技术难题, 这也成为制约生物质高效资源化利用的关键技术瓶颈. 团队在对木质素等生物质主要组分的结构解析基础上, 提出构建含层状结构的多级孔催化剂, 利用催化剂层

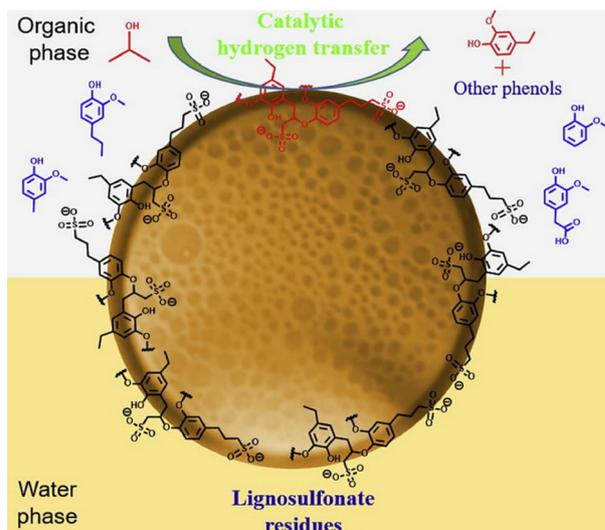


图4 (网络版彩图) 乳液反应器强化木质素解聚^[34]

Figure 4 (Color online) Intensification of lignin depolymerization via the emulsion reactor^[34].

状结构和多层次孔结构的特点, 强化生物质大分子及其结构片段在催化剂表面/孔道的扩散、吸附及反应等系列过程, 有望突破生物质大分子在多相催化体系中传质受限的瓶颈问题, 即生物质大分子在介孔中扩散, 生成片段在微孔中进行选择性转化或重整, 为实现生物质组分高效转化提供另外一条思路.

团队利用计算机模拟技术, 构建了木质素六聚体到三十聚体碎片模型, 例如, 木质素片段分子量为6042 g mol⁻¹时, 木质素颗粒直径约为2.4 nm, 这为多相催化剂中孔结构设计提供了参考. 在研究实践过程中, 课题组创新性构建了层状多级孔催化剂CuCeO_x/结构分子筛(MFI)体系, 实现了木质素定向解聚制备马来酸二乙酯的多相过程^[37]. 催化剂的表征结果及静态吸附研究发现, 此型催化剂融合了微孔与介孔的多孔径分布结构特性, 能有效容纳木质素大分子. 与传统仅具备微孔结构的分子筛催化剂相比, CuCeO_x/MFI展现出更薄的片层设计, 这一特点显著强化了木质素碎片在催化剂表面/孔道内的扩散, 从而大幅度提升了反应物与活性位点之间的可及性及反应效率. 催化剂中CuO_x物种呈现高度分散状态, 并促进了电子在Ce⁴⁺/Ce³⁺和Cu²⁺/Cu⁺之间的转移, 以及在溶剂效应的协同作用下, 可实现木质素转化率达到81.6%, 挥发性产物收率达到294 mg g⁻¹, 其中马来酸二乙酯选择性61.5%, 均优于常规CuO/MFI等催化体系(图5). 动力学

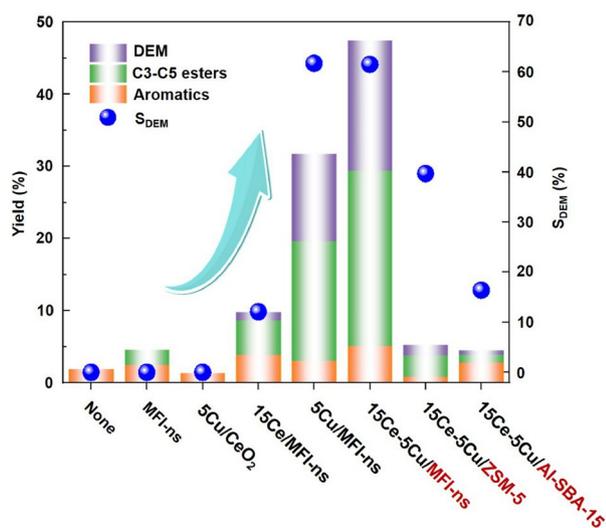


图5 (网络版彩图) 层状多级孔MFI-ns催化剂强化木质素解聚

Figure 5 (Color online) Intensification of lignin depolymerization over hierarchical MFI nanosheet.

同位素效应实验及反应机制分析揭示了马来酸二乙酯生成的关键路径, 即目标产物来源于醌类化合物中间体的氧化开环反应及酯化作用, 并会伴随C3–C5酯的生成。而醌类中间体源自C_α–C_β键断裂释放的酚类单体氧化。C_β–H键断裂控制了C_α–C_β键断裂速率。

此外, 基于前述研究获得的经验并围绕光、电催化木质素转化新路径, 团队还尝试发展了光催化氧化木质素新过程, 即通过调控光催化剂氧化能力和溶剂选配、控制反应中活性自由基种类, 来建立木质素降解率与产物保留间的平衡^[38]。并探究了光谱电化学结合DFT计算的研究模式在木质素定向解聚过程中的应用^[39,40]。在电化学氧化过程中, 木质素β-O-4型二聚体分子的最高分子占据轨道(HOMO)离域是激活C_α–C_β和C_β–O化学键断裂的关键, 并且苯环上甲氧基和C_α–OH取代基同时存在会提高C_α–C_β化学键的裂解选择性^[40]。再者, 团队还将醇类重整产氢与可促进木质素氢解等系列过程耦合^[41], 如利用生物质衍生甲醇经液相重整产生的活泼氢实现惰性气氛下原位氢

解木质素, 可获得26%单酚产物。

3 总结与展望

本文围绕生物质高效解聚中的关键科学与技术问题, 综述了团队在生物质高效转化方面发展的系列化工过程耦合与强化策略及实践, 探索了基于生物质本征结构特征的高效催化解聚过程设计, 为催化生物质高值化利用相关过程的发展提供参考。基于多年研究实践与思考, 在实现催化生物质高效解聚过程中, 仍面临系列重要挑战, 例如: (1) 催化生物质选择性转化过程中, 特征化学键在催化剂表面的吸附、活化、断裂与重组行为, 及原位分析表征技术等, 还需要进一步深入研究与发展; (2) 鉴于生物质大分子的复杂性, 传统的模拟与预测技术及方法, 在服务于复杂底物如生物质大分子的结构解析方面存在系列挑战; (3) 当前技术涉及的生物质转化往往所获得的目标小分子化合物的收率和选择性偏低, 尤其是木质素的转化过程中, 会产生无法直接利用的酚类寡聚物, 这造成严重的资源浪费; 而纤维素转化中形成无法直接利用的胡敏素也是制约其碳元素有效利用的主要瓶颈。因此, 与此相关的酚类寡聚物形成机制的研究及通过过程调控减少胡敏素的形成及焦化^[42,43], 对于提高生物质碳元素有效利用率有重要意义。

现阶段, 生物质资源的工业应用已经取得长足进步, 在生物燃料乙醇等细分领域业已占据显著优势。面向催化生物质解聚研究的未来发展, 我们认为: 其一, 应持续加强新过程、多场作用的耦合, 发展系列基于热催化与光、电、生物催化的联用技术; 其二, 延长生物质高值化利用路径, 开发新型面向生命健康领域及规模化应用前景的聚合物单体的生物质基路线。总之, 随着生物质资源在人类社会活动中承担越来越重要的角色, 相信包括过程耦合与强化模式等在内的催化生物质高效转化系列技术的发展会受到更多的关注, 取得愈发重要的研究成果, 在推动及实现人类社会绿色可持续发展中发挥不可或缺的作用。

参考文献

- 1 He M, Zhang K, Guan Y, Sun Y, Han B. *Natl Sci Rev*, 2023, 10: nwad046
- 2 Wu G, Xiao R, Zhang H. *Energ Environ Protect*, 2024, 38: 43–56 (in Chinese) [武刚, 肖睿, 张会岩. 能源环境保护, 2024, 38: 43–56]

- 3 Zhou H, Jing Y, Wang Y. *Acta Physico Chim Sin*, 2022, 0: 2203016–0 [周浩, 景亚轩, 王艳芹. 物理化学学报, 2022, 38: 2203016]
- 4 Mohanty AK, Vivekanandhan S, Das O, Romero Millán LM, Klinghoffer NB, Nzihou A, Misra M. *Nat Rev Methods Primers*, 2024, 4: 19
- 5 Zhang H, Zu X, Qiu X, Zhang W. *J Colloid Interface Sci*, 2024, 667: 731–740
- 6 Hu C, Luo J, Zeng Y, Xu Y, Tong D. *Petrochem Tech*, 2012, 41: 245–253 (in Chinese) [胡常伟, 罗嘉, 曾燕, 许勇, 童冬梅. 石油化工, 2012, 41: 245–253]
- 7 Renders T, Van den Bosch S, Koelewijn SF, Schutyser W, Sels BF. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 1551–1557
- 8 Liao Y, Koelewijn SF, Van den Bossche G, Van Aelst J, Van den Bosch S, Renders T, Navare K, Nicolai T, Van Aelst K, Maesen M, Matsushima H, Thevelein JM, Van Acker K, Lagrain B, Verboekend D, Sels BF. *Science*, 2020, 367: 1385–1390
- 9 Ma J, Le D, Yan N. *Chem*, 2023, 9: 2869–2880
- 10 Li N, Yan K, Rukkijakan T, Liang J, Liu Y, Wang Z, Nie H, Muangmeesri S, Castiella-Ona G, Pan X, Zhou Q, Jiang G, Zhou G, Ralph J, Samec JSM, Wang F. *Nature*, 2024, 630: 381–386
- 11 Li X. Efficient catalytic conversion of lignin over ionic liquids (in Chinese). In: The First National Symposium on Lignin Science and Technology. Guangzhou, 2019 [李雪辉. 离子液体催化木质素高效转化. 见: 首届全国木质素科学与技术学术研讨会论文集. 广州, 2019]
- 12 Huang S, Han S, Liang W, Jin Y, Yu Z. *Petrol Process Petrochem*, 1995, 26: 24–29 (in Chinese) [黄水源, 韩社教, 梁五更, 金涌, 俞芷青. 石油炼制与化工, 1995, 26: 24–29]
- 13 Fei W. *World Sci-Tech R&D*, 2004, 26: 1–4 (in Chinese) [费维扬. 世界科技研究与发展, 2004, 26: 1–4]
- 14 Long J, Guo B, Li X, Jiang Y, Wang F, Tsang SC, Wang L, Yu KMK. *Green Chem*, 2011, 13: 2334–2338
- 15 Long J, Guo B, Teng J, Yu Y, Wang L, Li X. *Bioresource Tech*, 2011, 102: 10114–10123
- 16 Long J, Guo B, Li X, Wang F, Wang L. *Acta Physico-Chim Sin*, 2011, 27: 995–999
- 17 Long J, Li X, Guo B, Wang F, Yu Y, Wang L. *Green Chem*, 2012, 14: 1935–1941
- 18 Long JX, Li XH, Wang LF, Zhang N. *Sci China Chem*, 2012, 55: 1500–1508
- 19 Long J, Zhang Y, Wang L, Li X. *Sci China Chem*, 2016, 59: 557–563
- 20 Wu K, Cao M, Zeng Q, Li X. *Green Energy Environ*, 2023, 8: 383–405
- 21 Wang S, Li X, Fu C, Li H, Song G. *ACS Catal*, 2024, 14: 3565–3574
- 22 Cao M, Ma Y, Ruan T, Li L, Chen B, Qiu X, Fan D, Ouyang X. *Chem Eng J*, 2024, 485: 150020
- 23 Mei X, Liu H, Wu H, Wu W, Zheng B, Liu Y, Zheng X, Wang Y, Han W, Han B. *Green Chem*, 2024, 26: 4544–4551
- 24 Li J, Ge J, Zhao Y, Wang G, Sui W, Mahmud Parvez A, Si C. *Chem Eng J*, 2024, 496: 154315
- 25 Wang W, Li S, Qiang Q, Wu K, Pan X, Su W, Cai J, Shen Z, Yang Y, Li C, Zhang T. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202404683
- 26 Cai Z, Long J, Li Y, Ye L, Yin B, France LJ, Dong J, Zheng L, He H, Liu S, Tsang SCE, Li X. *Chem*, 2019, 5: 2365–2377
- 27 Lin Z, Zheng X, Long J, Liu S, Li X. *CIESC J*, 2020, 71: 5541–5550 (in Chinese) [林泽英, 郑歆来, 龙金星, 刘思洁, 李雪辉. 化工学报, 2020, 71: 5541–5550]
- 28 Cai Z, Chen R, Zhang H, Li F, Long J, Jiang L, Li X. *Green Chem*, 2021, 23: 10116–10122
- 29 Wu X, Hartmann P, Berne D, De bruyn M, Cuminet F, Wang Z, Zechner JM, Boese AD, Placet V, Caillol S, Barta K. *Science*, 2024, 384: eadj9989
- 30 Li Z, Cai Z, Zeng Q, Zhang T, France LJ, Song C, Zhang Y, He H, Jiang L, Long J, Li X. *Green Chem*, 2018, 20: 3743–3752
- 31 Li Z, Long J, Zeng Q, Wu Y, Cao M, Liu S, Li X. *Indust Eng Chem Res*, 2020, 59: 17328–17337
- 32 Song C, Liu S, Peng X, Long J, Lou W, Li X. *ChemSusChem*, 2016, 9: 3307–3316
- 33 Cai Z, Li Y, He H, Zeng Q, Long J, Wang L, Li X. *Indust Eng Chem Res*, 2015, 54: 11501–11510
- 34 Liu S, Lin Z, Cai Z, Long J, Li Z, Li X. *Bioresource Tech*, 2018, 264: 382–386
- 35 Kong J, Li L, Zeng Q, Cai Z, Wang Y, He H, Liu S, Li X. *Bioresource Tech*, 2021, 321: 124466
- 36 Kong J, Li L, Zeng Q, Long J, He H, Wang Y, Liu S, Li X. *Indust Eng Chem Res*, 2021, 60: 17897–17906
- 37 Li L, Kong J, Zhang H, Liu S, Zeng Q, Zhang Y, Ma H, He H, Long J, Li X. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 279: 119343
- 38 Wu K, Liang J, Liu S, Huang Y, Cao M, Zeng Q, Li X. *J Energy Chem*, 2023, 84: 89–100
- 39 Chen J, Yang H, Fu H, He H, Zeng Q, Li X. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22: 11508–11518
- 40 Zhou Y, Zeng Q, He H, Wu K, Liu F, Li X. *Green Energy Environ*, 2024, 9: 114–125
- 41 Liang J, Wu K, Li F, Long J, Zeng Q, Li X. *Industrial Crops Products*, 2024, 217: 118860

42 Wei H, Wei X, Zhou X, Zhang X, Ma L. *Fuel*, 2024, 360: 130506

43 Li H, Hu Y, Hu P, Li L, Wu D, Xue Z, Hu C, Zhu L. *Green Chem*, 2024, 26: 5499–5511

Process integration and intensification for efficient catalytic conversion of biomass

Zhiyang Tang¹, Xinjun He¹, Kejia Wu^{1*}, Jinxing Long¹, Qiang Zeng¹, Hongyan He², Xuehui Li^{1*}

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangdong Provincial Key Lab of Green Chemical Product Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

² Beijing Key Laboratory of Ionic Liquid Clean Process, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

*Corresponding authors (email: wkj903@scut.edu.cn; cexhli@scut.edu.cn)

Abstract: Biomass is known as a unique carbon-containing renewable material in nature with huge annual production, its efficient conversion and sustainable utilization thus become one of primary options, which is well in line with the “carbon peaking and carbon neutrality” strategic objectives. However, the chemical conversion of biomass is currently facing some bottlenecks such as harsh reaction conditions, wide product distribution, and low selectivity for conversion to high-value products. Herein, this review summarizes recent research developments of Li’s group on the integration and intensification technology of innovative catalytic biomass efficiency directional conversion process. In particular, these studies are not only focusing on the biomass intrinsic structural characteristics and the design of efficient catalytic depolymerization processes, but multiple perspectives, such as dissolution, catalysis, reaction, and product separation, developing a series of process integration and intensification models for efficient biomass conversion, have been addressed as well. Meanwhile, studies in pathways of biomass high-value transformation and mechanisms of transformation process integration and intensification are also elucidated and clarified in details for better understanding the whole catalytic process. Finally, authors give their outlook in a practical vision for expanding the oriented conversion and utilization of biomass through novel catalytic processes coupled with multi-field interaction mechanisms. Therefore, this article is believed to indeed provide theoretical foundations and technical supports for the whole process of biomass high-value transformation.

Keywords: biomass, lignin, oriented conversion, process integration, process intensification

doi: [10.1360/SSC-2024-0205](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0205)