

DOI: 10.1016/S1872-5813(23)60345-7

三种木质素水热液化制备生物油实验研究

杨天华*, 刘 正, 李秉硕, 张海军, 王鹤逸

(沈阳航空航天大学 能源与环境学院 辽宁省清洁能源重点实验室, 辽宁 沈阳 110136)

摘 要: 木质素是具有芳香族结构的天然可再生资源, 可以通过水热液化技术将其转化为生物油。不同种类的木质素结构特点和反应活性存在差异, 故本研究选取三种木质素(工业碱木质素(KL)、酶解木质素(EHL)和乙醇木质素(OL))为原料, 首先对三种原料理化特性进行分析; 其次考察反应条件对三种木质素水热液化生物油特性的影响。在三种木质素中, EHL、OL 为愈创木基型结构。OL 的 C、H 元素含量最高, 其高位热值为 23.54 MJ/kg, 芳香特征更加明显, 酚羟基含量相对较高。KL 为紫丁香基型结构, 甲氧基与酚羟基含量较少。液化实验结果显示, 反应温度为 300 °C 时, 木质素生物油产率及能量回收率最高, 该温度下产率 OL>KL>EHL, 生物油的 H/C 比值为 1.0–1.4。三种生物油化学成分不同, OL 生物油中含有 9.14% 的芳香烃, EHL 生物油酚类物质含量达到 41.34%, KL 生物油中酸类含量较高。

关键词: 木质素; 水热液化; 生物油; 芳香族化合物

中图分类号: TK6

文献标识码: A

Experimental study on preparation of bio-oil by hydrothermal liquefaction of three kinds of lignin

YANG Tian-hua*, LIU Zheng, LI Bing-shuo, ZHANG Hai-jun, WANG He-yi

(Shenyang Aerospace University, College of Energy and Environment, Key Laboratory of Clean Energy of Liaoning, Shenyang 110136, China)

Abstract: Lignin is a natural and renewable resource with aromatic structure. It can be converted into bio-oil by hydrothermal liquefaction. Due to the complex structure of wood fiber, the structural characteristics and reactivity of different kinds of lignin are different. Therefore, three typical lignin (kraft lignin (KL), enzymatic hydrolysis lignin (EHL) and ethanol lignin (OL)) were selected as raw materials. Firstly, physical and chemical properties of the raw materials were analyzed. Secondly, effects of reaction conditions on characteristics of their hydrothermal liquefaction bio-oil were investigated. Among them, EHL and OL are guaiacyl units. OL has the highest content of carbon and hydrogen elements, and its higher heating value reaches 23.54 MJ/kg. The aromatic characteristics are more obvious, and the phenolic hydroxyl content is relatively high. KL is mainly syringyl unit with less methoxy and phenolic hydroxyl groups. The results of liquefaction experiment show that when the reaction temperature was 300 °C, yield and energy recovery rate of lignin bio-oil were the highest. The bio-oil yield ranked in the order of OL>KL>EHL. H/C ratio of bio-oil was concentrated within 1.0–1.4. Chemical composition of the three bio-oils was different. OL bio-oil contains 9.14% aromatic hydrocarbons, EHL bio-oil contains 41.34% phenolic species, and KL bio-oil has a higher acid content.

Key words: lignin; hydrothermal liquefaction; bio-oil; aromatic compound

生物质能作为一项重要的可再生能源, 被称为碳中性能源, 具有替代化石燃料的潜力。木质素是植物纤维原料的主要化学组分之一, 全球每年由植物光合作用合成的木质素大约有 500 亿吨, 含量仅次于纤维素, 是自然界中唯一的、可再生的含有芳香结构的天然高分子物质, 木质素主要是由紫丁香基(S)、愈创木基(G)和对羟基苯基

(H)三种基本烷基结构单元通过 C–C 键、C–O–C 键连接而成, 基于木质素特殊的分子结构特性, 选择性地切断结构单元之间连接键以实现木质素的解聚, 可将木质素转化为液体燃料以及酚、醛、酯等化学品^[1]。水热液化(HTL)是其中一项具有广阔发展前景的生物质转化技术, 可在高温高压下通过大分子的破碎、碎片重组、再聚合等多种反

Received: 2022-12-20; Revised: 2023-01-25

* Corresponding author. E-mail: thyang@sau.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (52176195), and Liaoning Revitalization Talents Program (XLYC200512).

国家自然科学基金(52176195)和辽宁省兴辽英才计划(XLYC200512)资助

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)

应实现生物物质的高效转化。HTL 减少了预处理过程, 充分利用溶剂的特性, 可以有效地降低传热和传质阻力^[2]。同时具有转化效率高、易分离、溶剂可回收等诸多优点^[3], 可实现生物物质能源的高效化、资源化利用。

典型木质素主要包括工业木质素、溶剂木质素和纤维素乙醇木质素等。工业木质素主要源于以植物纤维为原料的行业, 如制浆造纸时木质素以副产物形式产生。据统计, 每年全球化学浆产量约 1.5 亿吨, 同时产生木质素 0.7 亿吨, 其中, 碱木质素 0.45 亿吨、木质素磺酸盐 0.05 亿吨、水解木质素 0.15 亿吨^[4]。不同提取方法对木质素的破坏程度不同, 导致不同种类木质素的结构特点和反应活性存在差异^[5]。首先, 木质素的结构复杂、物理化学性质不均一^[6], 其醚键和侧链对化学处理很敏感, 在受酸、碱、热的作用时, 会使木质素发生不可逆的缩合^[7], 从而严重影响木质素的单体转化及利用。其次, 在提取过程中, 结构单元和官能团之间化学键的多样性是木质素结构顽固性和复杂性的主要原因^[8]。其中, 位于苯丙烷基单元及其侧链上的各类含氧官能团, 例如甲氧基、脂基、羰基和羟基等, 对木质素的理化性质具有显著的影响, 从而影响产物特性^[9]。

为了探究木质素种类对热解产物产生的影响机制, 研究人员对比了不同种类木质素的热解行为, Guo 等^[10]以马尾松为快速热解的原料, 对比了磨木木素、酸不溶木素、碱木素热解产物的分布, 发现不同种类的木质素降解程度各异, 且醇羟基、羧基、甲氧基相对含量差异明显, 进而导致热解产物不同。Wang 等^[9]研究了松木碱木质素、克拉松木质素, 有机溶剂木质素和磨木木质素的热解行为差异, 结果表明, 木质素热稳定性、酚产物的生成与醚键的含量有关, 焦炭产量与甲氧基的含量相关联。黄明等^[11]考察了磨木木质素种类对木质素催化热解过程中芳烃产率的影响, 发现木质素种类影响轻质芳烃的生成及二甲苯的选择性产率。以上研究表明, 不同种类的木质素之间的热解规律和产物性质存在显著差异。木质素种类也是液化过程中的首要影响因素, 对液化产物性质也产生了显著影响。Caprariis 等^[12]将三种农林废物(天然干草、橡木和核桃壳)及纤维素液化后回收重油, 结果表明, 生物物质木质素含量与生物油产率间呈线性关系。Cao 等^[13]研究发现, 不同木质素结构单元具有较大区别, 杨木和玉米芯木质素

含有丰富的 S/G/H 结构单元, 松木木质素以 G 型结构单元为主, 生物物质的种类决定木质素的初始结构和氧化解聚产物的产率和选择性。Barbier 等^[14]对香兰素、4-苄氧基苯酚、2, 2-二羟基联苯液化产物进行分析, 提出木质素在水热液化的过程中存在着竞争反应, 降解和结聚同时发生。

木质纤维素水热液化过程还受反应温度、停留时间等反应条件的影响。研究表明, 在水热液化过程中, 随着反应温度的升高, 溶剂的供氢和脱氧能力增强, 不仅促进了木质素的分解, 同时也抑制了中间体的聚合。James 等^[15]建立了动力学模型预测不同生物物质组分在不同水热液化条件下的生物原油产率, 发现温度是最重要的影响因素。Zhu 等^[16]在秸秆水热液化的研究中发现, 低温有利于生物原油的形成, 但高温条件下的生物油品质更好, 其氧含量低、热值高。Durak 等^[17]发现, 温度对液化效率的影响不是线性的; Kim 等^[18]发现温度和停留时间存在相互影响, 最高温度低于 300 °C, 生物油产率在 60 min 甚至更长时间内持续升高, 而最高温度高于 300 °C, 生物油产率在 30 min 达到峰值。反应时间同样影响产率, Pinkowska 等^[19]指出, 在木质素超临界水热解聚过程中, 重聚合反应和炭化反应的加强与反应时间的延长有关。Yang 等^[20]研究了木质素在超临界乙醇体系下的液相解聚行为, 发现反应温度是影响生物油收率的主因, 而停留时间作为次因起协同作用, 并随温度的提升而有所削弱。大量的相关研究表明, 不同来源木质素具有不同的结构单元和液化最优反应条件, 其对后续转化解聚的影响规律需要探究。

本研究以不同来源的木质素(工业碱木质素、酶解木质素、乙醇木质素)为原料, 比较研究不同提取方法制备的木质素的热学性质及基础理化特性差异, 并且将木质素在亚临界水热液化条件下制备生物油, 通过对生物油进行详细表征, 探究木质素种类、反应条件对液化产物分布、生物油产率的影响, 确定木质素水热液化制备生物油的最优反应条件, 并对木质素基础特性与液化产物分布的关联性进行探究。

1 实验部分

1.1 材料

分离提取 EHL、OL 的原料为沈阳郊区的玉米秸秆, 半纤维素、纤维素和木质素的含量分别为

24.41%、36.28% 和 15.95%，自然风干后利用粉碎机粉碎研磨，经振动筛筛选出粒径为 0.07–0.15 mm 的秸秆粉末，在 80 °C 恒温烘箱中干燥 24 h 后备用。本研究所采用的酶解木质素(EHL)是通过分离水解发酵的纤维素生物乙醇工艺残渣获得，详细实验步骤可参考本课题组前期研究^[21]。所采用的乙醇木质素(OL)是通过乙醇萃取法(反应温度

190 °C，反应时间 2 h)分离提取获得，有关提取乙醇木质素的详细实验步骤可参考本课题组前期研究^[20]。碱木质素(KL)购自上海麦克林生化科技有限公司，源自造纸厂硫酸盐法制浆废液，原料为针叶或阔叶木材。所使用的丙酮等均为分析级化学试剂。木质素的元素分析及高位热值见表 1。

表 1 木质素的元素分析及高位热值

Table 1 Ultimate analysis and higher heating value of lignin

Sample	Ultimate analysis w/%					$Q_{\text{HHV}} / (\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1})$
	C	H	O*	N	S	
EHL	47.26	5.74	44.49	0.53	0	18.87
KL	39.02	4.42	21.75	0.38	2.03	17.08
OL	58.04	5.78	34.48	1.09	0	23.60

*: by difference

1.2 实验方法

EHL、OL 和 KL 的液化制备生物油实验在 100 mL 高压反应釜中进行。将 5 g 原料和去离子水以 1:10 (g:mL) 的比例加入到反应器中，用高纯氮气(纯度为 99.99%)置换釜内的空气约 3 min，以去除反应器中的残留空气，设定反应釜转速为 150 r/min；待釜内温度升至设定温度(280、300、320 和 340 °C)，停留 45 min；待反应结束后，停止加热，取下反应釜加热套，用电风扇吹扫釜体冷却至室温，打开排气阀收集气相产物；打开反应釜，收集固-液混合物，使用丙酮清洗反应釜壁、管线至丙酮无色，收集丙酮可溶相；固-液混合物通过抽滤装置经孔径 0.45 μm 的有机滤膜过滤后分离，液相产物收集备用；在抽滤装置中使用丙酮对固相产物进行萃取，多次冲洗固相产物至丙酮无色，收集丙酮可溶相；剩余固相滤渣在 105 °C 下干燥至恒定重量，得到固体残渣(SR)；上述所有丙酮可溶相经旋转蒸发后得到生物油(Bio-oil)。每个反应条件重复两次实验，得到收率的平均值和标准差。如果两次液化产品的生物油产率差异大于 3%，则重复第三次实验。具体的液化和产物分离过程如图 1 所示。液化产物的产率、转化率计算如下：

$$\text{Bio-oil yield}(\%) = \frac{W_{\text{bio-oil}}}{W_{\text{m}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Conversion ratio}(\%) = \frac{W_{\text{m}} - W_{\text{SR}}}{W_{\text{m}}} \times 100\% \quad (2)$$

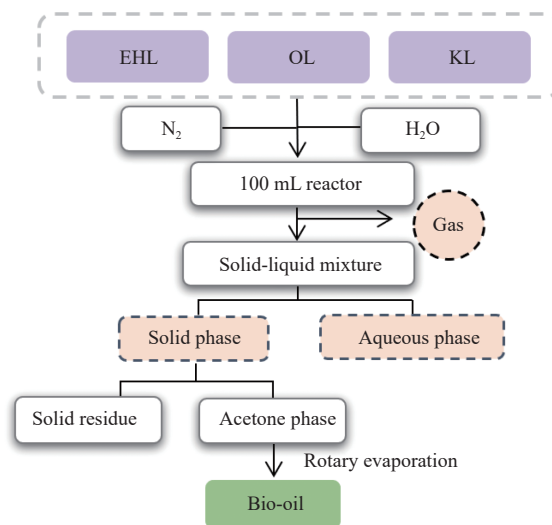


图 1 木质素液化实验流程图

Figure 1 Flow chart of lignin liquefaction experiment

$$\text{Solid residue yield}(\%) = \frac{W_{\text{SR}}}{W_{\text{m}}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\begin{aligned} (\text{Gas} + \text{Aqueous})\text{yield}(\%) &= 100\% - \\ \text{Bio-oil yield}(\%) - \text{Solid residue yield}(\%) \end{aligned} \quad (4)$$

式中， $W_{\text{bio-oil}}$ 、 W_{m} 和 W_{SR} 分别为生物油、原料和残渣的质量。

1.3 分析方法

1.3.1 傅里叶红外光谱分析

利用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS50, America)测定木质素及生物油的官能团特征吸收峰，波数为 400–4000 cm^{-1} 。

1.3.2 木质素的热重分析

利用同步热分析仪(TG, NETZSCH STA 449F3,

Germany)对 EHL、KL 和 OL 样品进行表征分析。取 8 mg 样品放入热重分析坩埚(6 mm×4 mm)中,在氮气氛围下,以 30 mL/min 的速率进行吹扫,设定温度 20–600 °C,加热速率为 20 °C/min,得到木质素的热失重曲线。

1.3.3 生物油的成分分析

采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, Agilent 7890A-5975C, America)检测生物油中的有机化合物具体构成。GC-MS 样品前处理方法:使用一次性无菌注射器移取一定量生物油置于玻璃瓶中,加入丙酮溶剂(色谱级)按比例进行稀释,充分振荡后静置 30 min,待溶液完全形成均一体系后,取稀释液经孔径 0.22 μm 的有机滤膜过滤置于 GC-MS 自动样品瓶中,待测样品用量为 1 μL。测试条件:以高纯氮气作为测试过程中的载气,气体流量设定为 1.0 mL/min,分流比为 10:1;采用色谱柱 HP-5 MS (50 m×0.25 mm×0.25 μm),升温程序:GC 在初始温度(40 °C)下保持 5.5 min,以 10 °C/min 的升温速率升至 280 °C,并停留 20 min。质谱条件:电离方式为 EI,电子能量为 70 eV,20–550 amu 进行扫描。测得成分依据测试系统自带的 NIST11 并以 Chemstation 为参考进行分析确定,只考虑匹配质量在 80% 以上的分子并结合相关文献,对液化油相产物进行定性分析,根据峰面积归一化法计算其相对含量,对组分进行半定量分析。

1.3.4 元素分析

采用元素分析仪(EA, Elementar Unicube, Germany)对木质素及生物油进行元素分析。根据 DIN51900 标准,通过元素分析结果计算出生物油的高位热值。

$$Q_{\text{HHV}}(\text{MJ/kg}) = 0.338C + 1.428\left(H - \frac{O}{8}\right) + 0.095S \quad (5)$$

能量回收率(ER)、氢碳比(H/C)及氧碳比(O/C)计算如下:

$$\text{ER}(\%) = \left(\frac{Q_{\text{HHV,bio-oil}}}{Q_{\text{HHV,m}}}\right) \times \text{Bio-oil yield} \quad (6)$$

$$\frac{H}{C} = \frac{m_H}{m_C} \times \frac{C_M}{H_M} \quad (7)$$

$$\frac{O}{C} = \frac{m_O}{m_C} \times \frac{C_M}{O_M} \quad (8)$$

$Q_{\text{HHV,m}}$ 和 $Q_{\text{HHV,bio-oil}}$ 分别是木质素和生物油的高位热值,其中, m_H 和 H_M 分别为氢的百分比(%)和相对原子质量; m_C 和 C_M 分别为碳的百分比(%)和

相对原子质量; m_O 和 O_M 分别为氧的百分比(%)和相对原子质量。

2 结果与讨论

2.1 木质素的特性分析

2.1.1 木质素的红外光谱分析

为了表征原料的官能团特性,对三种木质素进行了 FT-IR 分析,谱图如图 2 所示。在 3250–3450 cm^{-1} 处观察到芳香族化合物酚羟基、脂肪族化合物 O–H 伸缩振动峰^[22],峰型宽且钝,属于强吸收峰。在 2950 cm^{-1} 附近出现较弱的宽峰,源自苯环相连的甲基、甲氧基 C–H 的非对称以及对称伸缩振动^[23],尤其是 EHL 与 OL 的甲氧基振动强度明显高于 KL,说明其含量较高。EHL 在 1740 cm^{-1} 处出现最强吸收峰,代表共轭羰基和羧基 C=O 的伸缩振动,KL、OL 在该位置吸收峰相对较低,表明酶解提取能够使木质素结构中乙酰基的 C=O 基团被更好地保留下来,而碱性溶液、高温都会导致该基团不同程度断裂。1604–1370 cm^{-1} 附近出现多峰振动,源自芳香骨架 C=C 的伸缩振动或者 C=O 共轭振动及甲基和亚甲基的弯曲振动^[24],说明三种木质素都存在苯环结构。OL 与 EHL 在 1245 及 1220 cm^{-1} 处可以观察到愈创木基甲氧基特征吸收峰^[25],表示 OL 与 EHL 中存在较多的愈创木基型结构单元(G 型)。KL 在 1115 cm^{-1} 处出现强吸收峰,表明碱木质素紫丁香基结构单元(S 型)含量较多^[26],OL 与 EHL 中 S 型单元较少。三种木质素在 1020–1040 cm^{-1} 附近处均出现了苯环的平面变形及伯醇的 C–O 弯曲振动,但在该位置 KL 的振动强度稍弱。在 OL 红外谱图中,829 cm^{-1} 处出现的中强振动峰,是由木质素结构中苯环的不饱和碳氢键扭转振动引起,此处表明 OL 木质素中芳环有较多取代基,天然木质素本身丰富的芳香结构在提取后得到较为完整的保留。KL 在 613 cm^{-1} 处出现的振动峰来自木质素中的磺酸基 C–S^[27],该峰较强表明 KL 中的 S 元素含量较高。

FT-IR 谱图表明,EHL 和 OL 芳香特征更加明显,酚羟基含量相对较高,保留了天然木质素典型结构和活性基团完整性,两种木质素的基本结构主要为愈创木基苯丙烷结构,而紫丁香基、对羟基苯丙烷结构相对较少。KL 的基本结构为紫丁香基苯丙烷结构,甲氧基与羟基基团较少,化学变形更大。

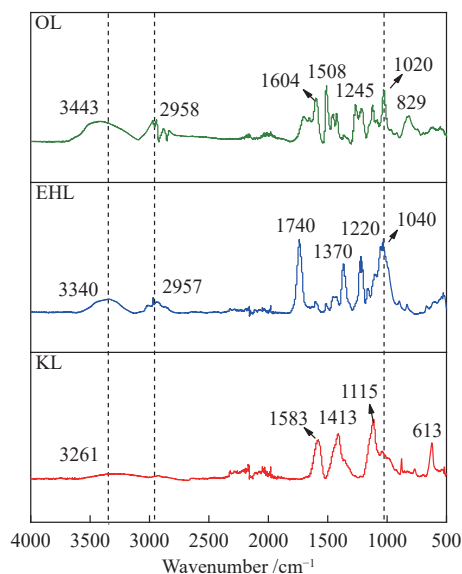


图2 木质素的红外光谱谱图

Figure 2 FT-IR spectra of three types of lignin

2.1.2 木质素的热重分析

热失重分析是研究生物质热稳定性的一种有效方法。图3给出了三种木质素的重量损失特性(TG)和导数热重(DTG)曲线。三种木质素的TG和DTG曲线差异显著,主要原因是其分子量不同^[28]。根据DTG曲线显示,木质素主要有三个热解阶段。第一阶段重量损失平缓,主要是水分释放、小分子气体脱附阶段;第二阶段为快速热分

解阶段^[29],主要的失重区间为250–380℃,这一阶段木质素大分子链断裂解聚为单体结构,苯环发生缩合反应,在360和364℃时,OL和EHL分别达到最大失重速率,失重比例达到50%左右;第三阶段木质素进一步降解生成低分子量产物,残余的木质素高温缩合炭化^[30],失重趋于平缓,有少量物质释放。

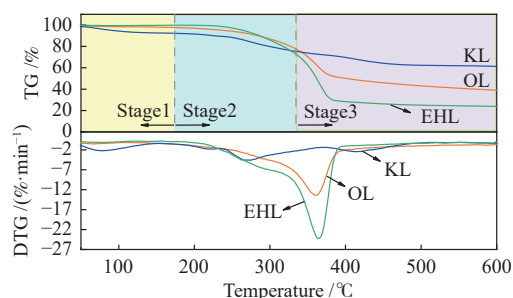


图3 木质素的TG和DTG曲线

Figure 3 TG and DTG curves of three types of lignin

TG曲线显示,EHL的质量损失(76.3%)高于OL(60.88%)及KL(42.12%)。原因在分离提纯过程中,KL灰分含量较高,所含有的无机矿物质较多,钠盐的裂解和挥发所需温度较高^[31],在热解过程中容易形成灰壳,阻碍产物向外扩散^[32]。木质素的热解特性指标确定示意图见图4,热解特性指标列于表2。

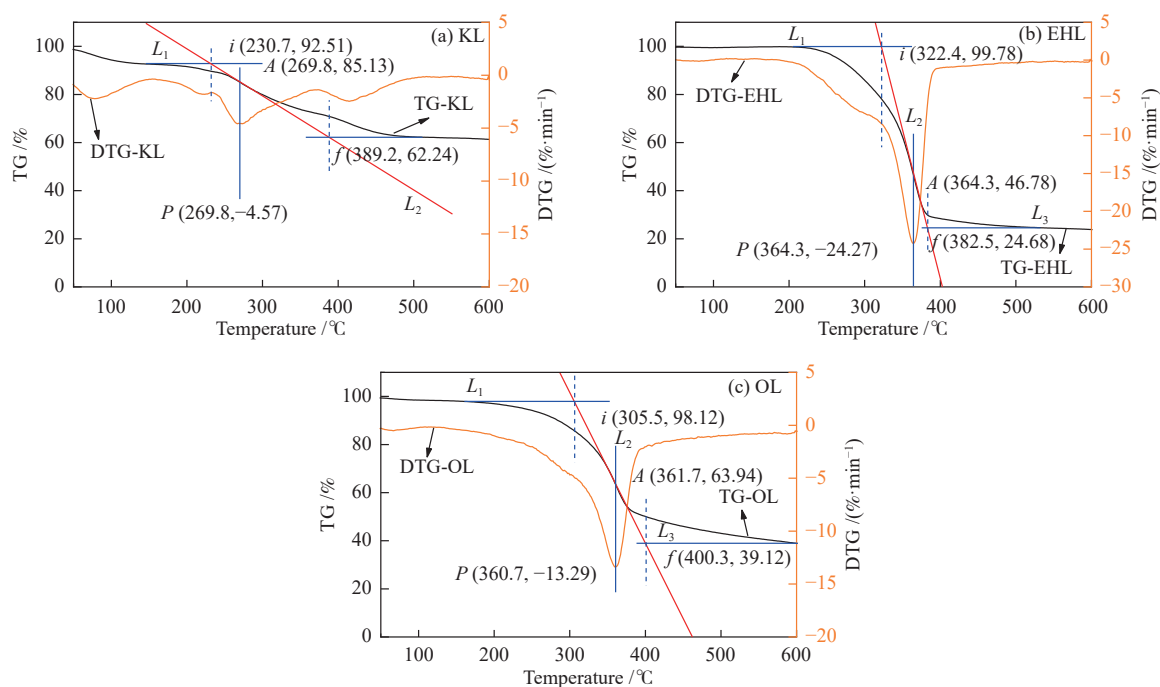


图4 热解特性指标确定示意图

Figure 4 Schematic diagram of pyrolysis characteristic index determination

表 2 木质素热解特性

Table 2 Pyrolysis characteristics of lignin

Sample	Start temperature $t_i/^{\circ}\text{C}$	End temperature $t_f/^{\circ}\text{C}$	Maximum pyrolysis rate $V_p/(\%\cdot\text{min}^{-1})$	Maximum pyrolysis rate temperature $t_p/^{\circ}\text{C}$	Average pyrolysis rate $V_a/(\%\cdot\text{min}^{-1})$
KL	230.7	389.2	4.57	269.8	3.82
EHL	322.4	382.5	24.27	364.3	24.99
OL	305.5	400.3	13.29	360.7	12.45

根据 DTG 曲线可知, KL 的初始热解温度 t_i (230.7 $^{\circ}\text{C}$) 低于 EHL(322.4 $^{\circ}\text{C}$) 以及 OL(305.5 $^{\circ}\text{C}$)。KL 热分解过程分段不明显, 失重缓慢, 热解开始的温度更低, 说明 KL 中含有更多热分解温度较低的小分子挥发分。当温度达到 269.8 $^{\circ}\text{C}$ 时, 出现 KL 的最大失重峰, 其最大失重速率为 4.57%/min, 最大失重速率及温度显著低于 EHL(24.27%/min、364.3 $^{\circ}\text{C}$) 与 OL(13.29%/min、360.7 $^{\circ}\text{C}$)。木质素的热解速率主要取决于 $\beta\text{-O-4}$ 键的含量^[33], 这可能是因为 KL 的提取过程中木质素发生了一定程度的降解, 以 $\beta\text{-O-4}$ 为主的醚键含量减少。以上

结果表明, 碱提取得到的木质素热稳定性较低, 而有机溶剂和生物法提取得到的木质素热稳定性较高, 有效热解区间比较集中, 有利于木质素的解聚利用。分析得出, 木质素的种类不同致其热稳定性存在很大差异。

2.2 生物油的特性分析

2.2.1 反应条件对生物油产率的影响

KL、EHL 和 OL 在不同温度(280–340 $^{\circ}\text{C}$)下水热液化的产物生物油产率、热值、转化率和能量回收率分析结果如图 5 所示, 液化反应的质量衡算如表 3 所示。

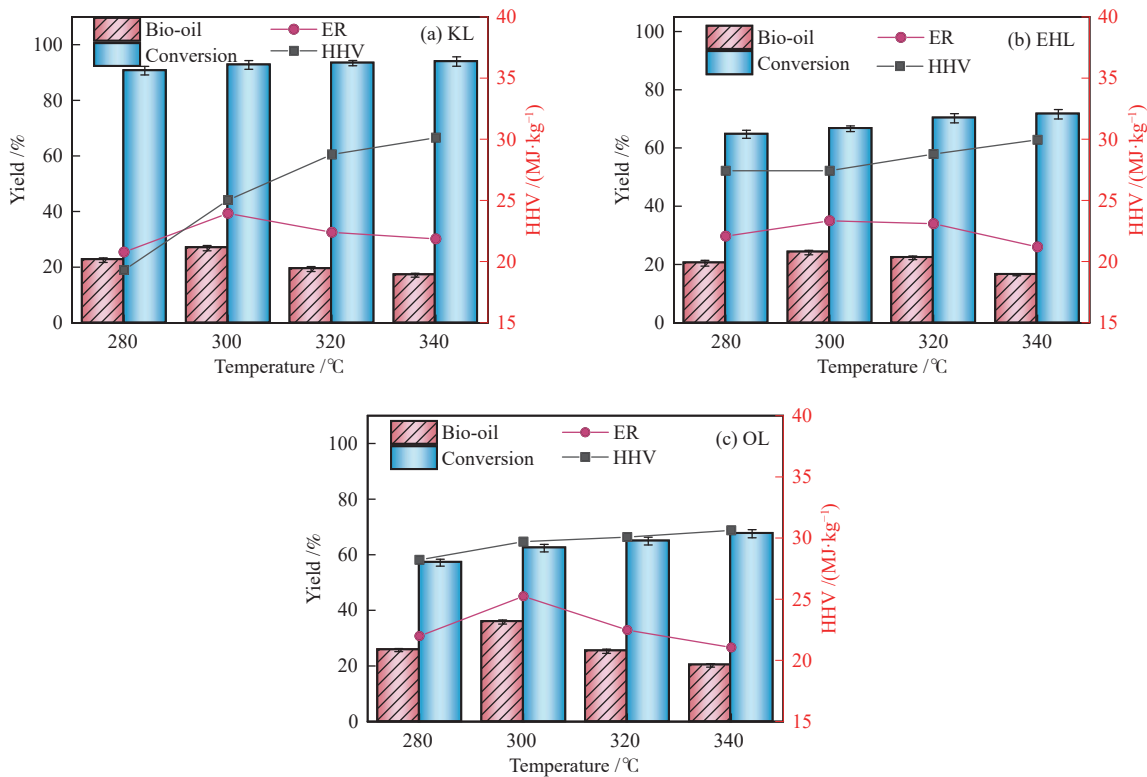


图 5 反应温度对木质素液化生物油产率及热值的影响

Figure 5 Effect of reaction temperature on yield and calorific value of lignin liquefied bio-oil

随着温度升高, 生物油收率均呈现先升高后降低的趋势, 当反应温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ 时, 生物油产率达到最高, 分别为 26.84%(KL)、24.08%(EHL) 和 35.80%(OL)。当温度继续升高时, 生物油产率下降, 水热液化的溶剂亚临界水的离子积降低, 自由

基形成速率增加^[34], 酚羟基反应位点与醇侧链的缩合反应增强, 离子反应受到抑制, 导致部分中间产物形成减少, 促进再聚合反应, 因此, 生物油产率下降。三种木质素固相残渣产率均随温度升高而降低, 进而导致转化率随温度升高呈上升趋势,

说明高温条件下,水热液化过程中有机物发生分解、断裂转移至水相中,或者生成小分子气体,温度升高使气相产率增大,这也是导致生物油产率下降的一个原因。KL 固相产率相对其他两种原料较低,导致其转化率较高,这是因为 KL 在中性或碱性环境下,溶解性增强,易溶于水,导致焦炭产率降低。此外在碱性介质中,高温有利于糖类物质和木质素之间的逆羟醛缩合^[35],也会导致转化率随温度升高而升高。与 KL 相比,温度对 EHL 及 OL 生物油收率的影响相对较弱。

表 3 液化反应的质量衡算

Table 3 Mass balance of liquefaction reaction			
Sample	Bio-oil yield /%	Solid residue yield /%	Gas + aqueous yield /%
KL (280 °C)	22.5	9.34	68.16
KL (300 °C)	26.84	7.28	65.88
KL (320 °C)	19.32	6.46	74.22
KL (340 °C)	17.1	6.04	76.86
EHL (280 °C)	20.44	35.3	44.26
EHL (300 °C)	24.08	33.4	42.52
EHL (320 °C)	22.28	29.8	47.92
EHL (340 °C)	16.4	28.42	55.18
OL (280 °C)	25.7	42.86	31.44
OL (300 °C)	35.8	37.64	26.56
OL (320 °C)	25.28	35.1	39.62
OL (340 °C)	20.18	32.44	47.38

能量回收效率是考察生物油产率及热值的综合指标。KL、EHL 和 OL 液化生物油能量回收率分别为 25.42%–39.33%、26.03%–34.99% 和 26.65%–

45.05%。随着反应温度升高, KL、EHL 和 OL 液化生物油的能量回收效率先升高后降低, 在 300 °C、45 min 条件下达到峰值。生物油的热值均呈现随反应温度升高而缓慢增高的趋势, OL 生物油在 340 °C 时达到最大值 30.63 MJ/kg, 这与生物油转化率随温度变化的趋势一致。EHL 生物油热值为 29.95 MJ/kg, KL 生物油热值为 30.13 MJ/kg, OL 生物油热值略高, 因为其碳氢化合物的含量高于其他两者。能量回收效率同时受到生物油产率和热值的影响, 也在一定程度上表现了原料的利用效率。综合分析结果表明, 生物油产率对能量回收效率的影响作用更明显, 在水热液化过程中, 相同条件下 OL 原料的利用效率高于 EHL 和 KL。

2.2.2 生物油的元素分析

元素组成是液体燃料的重要属性, 对不同工况下木质素水热液化生物油的元素含量进行分析, 如表 4 所示。三种木质素水热液化生物油中 C 元素含量均随着温度的升高而升高, KL 生物油中 C 元素含量为 49.33%–70.8%, 显著低于其他两种木质素生物油。O 元素含量随反应温度升高而降低, 推测在水热液化过程中, 发生了脱羰基、脱羧基、脱水反应, 将 O 元素脱除至其他产物组分中^[36]。在反应温度为 340 °C 时, 三种原料液化生物油中 H 元素含量均比反应温度为 280 °C 时得到了提高, 此外, KL 由于其提取过程采用了硫酸盐法, 导致生物油中含有 S 元素, 燃烧时会生成 SO₂ 等气体, 易造成环境污染。与木质素原料相比, 三种生物油的 C、H 含量均明显增加, KL 生物油中 S 含量明显减少, 能量密度增大。

表 4 不同反应条件下液化生物油的元素分析

Table 4 Elemental analysis of liquefied bio-oil under different reaction conditions

Sample	Elemental analysis w/%					H/C	O/C	$Q_{HHV} / (MJ \cdot kg^{-1})$
	C	H	O	N	S			
KL (280 °C)	49.33	5.39	44.18	0.44	0.67	1.31	0.67	19.3
KL (300 °C)	60.37	6.07	32.42	0.65	0.49	1.21	0.4	25.03
KL (320 °C)	68.56	6.23	24.3	0.81	0.11	1.09	0.27	28.75
KL (340 °C)	70.8	6.51	21.68	0.78	0.23	1.1	0.23	30.13
EHL (280 °C)	66.64	5.95	27.06	0.36	0	1.07	0.3	27.42
EHL (300 °C)	66.75	5.91	26.95	0.39	0	1.06	0.3	27.42
EHL (320 °C)	69.27	6.11	24.21	0.42	0	1.06	0.26	28.79
EHL (340 °C)	71.26	6.32	22.01	0.42	0	1.06	0.23	29.95
OL (280 °C)	66.37	6.56	26.07	1.01	0	1.19	0.29	28.22
OL (300 °C)	68.34	7.09	27.15	0.39	0	1.24	0.3	29.7
OL (320 °C)	70.48	7.04	21.25	1.23	0	1.2	0.23	30.71
OL (340 °C)	72.05	6.97	20.56	0.43	0	1.16	0.21	31.17

基于元素分析结果计算木质素以及生物油的 O/C、H/C 原子物质的量, 对比分析木质素生物油的燃料特性, 如图 6 所示, 三种木质素水热液化制备得到的生物油 O/C 比值为 0.2–0.7, H/C 比值为 1.0–1.4。在温度由 280 °C 升至 340 °C 过程中, KL 生物油的 O/C 与 H/C、EHL 生物油的 O/C 均随温度的升高而下降。说明温度升高加剧了木质素的解聚, 生物油中酚类和芳烃产物的苯环结构使 H/C 比值降低, 中间产物酮类等脱氧反应的增强使 O/C 比值下降。OL 液化生物油的 O/C、H/C 在 300 °C 达到最高值, 分别为 0.3 和 1.24, 然后随温度升高而降低。三种木质素生物油均在 340 °C 时达到 O/C 的最小值, 说明较高反应温度下(>320 °C), 木质素解聚的主要产物酚类发生缩合反应, 增加含氧杂原子化合物的相对含量, 使 O/C 进一步降低。OL 和 EHL 液化生物油的 O/C 分布范围显然小于 KL 生物油, 而且比值更低, 这是因为相同反应条件下, KL 生物油与其他木质素液化生物油差异明显, 尤其是酯类和醚类有机物含量高于其他生物油。EHL 液化生物油的 H/C 比随温度变化不明显, 稳定在 1.06–1.07, 相较于其他两种生物油, H/C 比较低, 这是因为酚类产物的芳香族环状结构降低了 H/C。

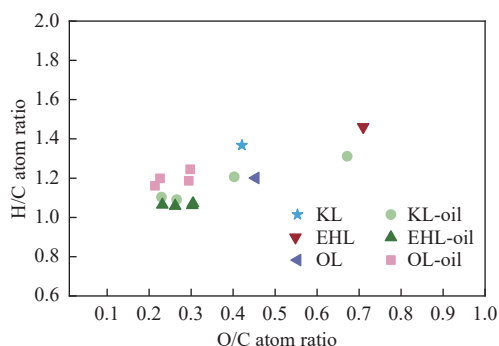


图 6 木质素及液化生物油的 H/C 和 O/C 比的变化

Figure 6 H/C and O/C variations of lignin and liquefied bio-oil

2.2.3 生物油的红外光谱分析

将三种木质素在反应温度 300 °C, 停留时间 45 min 的反应条件下制得的生物油产物进行 FT-IR 对比分析, 如图 7 所示。发现三种生物油峰型较为相似, 出现振动峰的位置基本相同, 说明生物油中组成成分类别相似。3200–3500 cm^{-1} 形成的宽频带来源于芳香族和脂肪族中 O–H、=C–H 和 N–H 等基团拉伸振动的结合和重叠^[37], EHL 与 OL 在此波段的峰强度高于 KL, 表明 KL 液化生物油中酚类、杂苯等含量低于前者。2920–3000 cm^{-1} 、1300–1400 cm^{-1} 处出现饱和碳氢键振动峰, 分别

为甲基、亚甲基中的 C–H 非对称伸缩振动和对称伸缩振动形成^[38], 说明生物油中富含饱和脂肪烃有机物组分。1700 cm^{-1} 附近的峰源自生物油中酮类有机物和羧酸衍生物中 C=O 的拉伸振动, 在 1602、1507 cm^{-1} 附近的多峰振动带是由芳香族骨架 C=C 键的共轭振动引起的^[39], 表明木质素丰富的苯环结构在解聚后的生物油中得到较为完整的保留并主要存在于酚类及其衍生物中。不同的生物油于 1000–1300 cm^{-1} 出现明显的多峰振动, 说明生物油中含有酚、酯等有机物, 但相较于酚类, 醇和醚的吸收峰强度微弱, 说明三种木质素的解聚产物主要的化学成分均为酚类。

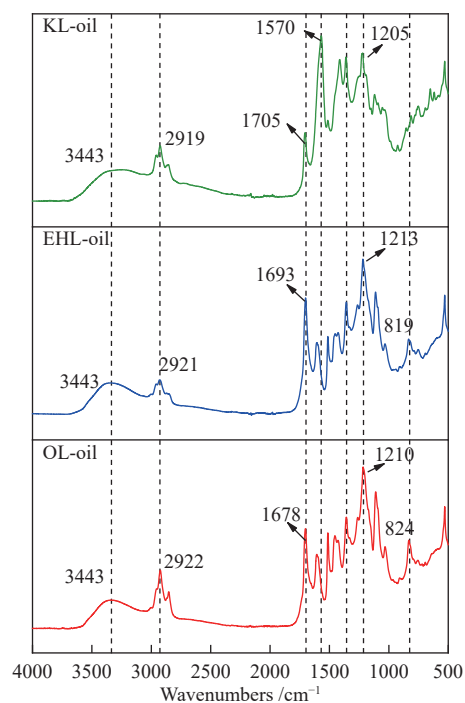


图 7 木质素液化生物油的红外光谱谱图

Figure 7 FT-IR spectra of lignin liquefied bio-oils

相比于其他两种木质素液化生物油, KL 生物油的 C=O 和 C–O 特征峰处于最弱的振动状态, 这可能是由于残留的碱金属促进了生物油中不饱和 C=O 向饱和 C–O 的转化, 继而向不饱和羧基转化。由于 OL 的苯丙烷结构保留完整, 生物油中 C–H 键的弯曲振动以及苯环中甲基和亚甲基的振动峰明显增强, 说明促进芳香族化合物烷基化, 同时 C–O 的特征振动增强, 成为官能团的主要特征振动峰。EHL 生物油的 C=O 特征峰处于最强的振动状态, 说明 EHL 碳氧键断裂和脱羧反应较弱, 不利于脱羧和脱氧化反应的进行。

2.2.4 生物油的成分分析

采用 GC-MS 分析了生物油的化学成分, 通过

峰面积归一法得到生物油挥发性较高各组分的相对物质含量, 分析结果如表 5 所示。基于检测结果, 结合产物种类及其分布情况, 对木质素水热液化生物油组分进行分类汇总, 如图 8 所示。不同木质素液化生物油的产物种类和占比不同, 木质素基生物油中的化合物主要为酚类、醛酮类、醚类、碳氢化合物等, 酸类和酯类的含量较少。酚类和醛酮类是生物油的主要成分, 占相对含量的 50% 以上, 酚类和醛酮类产物主要源自木质素自身结构的水解、断键反应以及缩合反应。300 °C 反应条件下, EHL 液化生物油中酚类物质含量为 41.34%; 其次为 OL 液化生物油, 含量为 39.4%, KL 生物油中酚类物质相对较少, 为 32.65%。酚类物质中最丰富的化合物为 4-乙基苯酚, 在 EHL 液化生物油中占相对含量的 13.36%, 在 OL 生物油中占比 14.55%, 但在 KL 生物油中并未检测到相关产物, KL 生物油中酚类化合物含量最高的 2-甲氧基苯酚占比 7.75%, 其次为苯酚占比 6.74%。生物油中的酚类物质主要来源于亚临界水条件下木质素的部分 C—O—C 键的断裂和单酚产物的聚合, KL 生物油中酚类物质含量最低, 酸类物质含量最高, 这是因为在提取过程中木质素与碳水化合物之间的醚键被强碱切断, 并伴随亚甲基的缺失, 其芳香

结构不完整, 进而导致芳香族产物含量较低。在反应过程中, 酚类化合物通过甲氧基团的烷基转移、去甲氧基化转化为芳香烃。在反应温度由 280 °C 提升至 340 °C 时, 生物油的芳香烃含量显著增大。芳香烃在 EHL 液化生物油中含量由 9.58% 上升至 13.89%, 在 KL 液化生物油中由 7.13% 上升至 11.3%, 在 OL 生物油中由 7.29% 上升至 14.08%, 表明温度升高使去甲氧基化反应增强。EHL 生物油中醛酮类物质含量最高, 达到 26.78%, 这与其分离过程有关, EHL 保留部分碳水化合物, 在液化过程中水解为小分子的葡萄糖和低聚物, 而后通过重聚合反应生成醛酮类物质, OL 生物油中醛酮类物质含量最低, 表明 OL 原料中木质素纯度较高。与其他生物油不同的是, EHL 生物油中出现了 2.64% 的 *N*-(氰甲基)乙酰胺, 原因为失活纤维素酶转变的蛋白质组分水解释为氨基酸, 氨基酸和还原糖同时产生并且发生美拉德反应, 生成含氮杂环化合物, 抑制了自由基的链反应^[40], 但温度升高时该反应得到抑制。综合考虑产率、能量回收率、生物油的 O/C、H/C 及芳香族物质含量, 在反应温度为 300 °C、停留时间为 45 min 的工况下, 木质素水热液化制备生物油的燃料特性最优。

表 5 木质素液化生物油的化学成分分析(反应温度 300 °C)

Table 5 GC-MS analysis of lignin liquefaction bio-oil (reaction temperature 300 °C)

No.	RT	Compound	Formula	KL-oil	EHL-oil	OL-oil
1	5.87	acetic acid, methyl ester	C ₃ H ₆ O ₂	4.37		2.38
2	6.67	acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	2.29		
3	6.74	pentane, 3-methyl-	C ₆ H ₁₄	2.65		1.93
4	6.79	ethane, 1,1-dimethoxy-	C ₄ H ₁₀ O ₂	3.22	12.72	
5	6.86	2-butanone	C ₄ H ₈ O		6.38	1.40
6	7.48	cyclopentane, methyl-	C ₆ H ₁₂	0.58		
7	9.31	propane, 1,1-dimethoxy-	C ₅ H ₁₂ O ₂	1.27		
8	9.38	2-butanone, 3-methyl-	C ₅ H ₁₀ O		1.33	
9	9.39	2-pentanone	C ₅ H ₁₀ O	0.48		
10	9.54	1,3-dioxolane, 2,2-dimethyl-	C ₅ H ₁₀ O ₂	1.81		
11	10.65	butanoic acid, methyl ester	C ₅ H ₁₀ O ₂	0.39	2.62	
12	12.39	toluene	C ₇ H ₈	1.23	5.59	
13	12.85	butanoic acid, 2-methyl-, methyl ester	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.47		
14	13.67	furan, 2-methoxy-	C ₅ H ₆ O ₂			24.01
15	14.37	acetic acid, butyl ester	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.57	3.06	
16	15.15	cyclohexane, ethyl-	C ₈ H ₁₆	0.57	1.88	0.52
17	15.28	1,1,4-trimethylcyclohexane	C ₉ H ₁₈	0.53		

表5 木质素液化生物油的化学成分分析(反应温度 300 °C) (续表 5)

No.	RT	Compound	Formula	KL-oil	EHL-oil	OL-oil
18	15.48	2-pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-	C ₆ H ₁₂ O ₂	8.43		5.55
19	16.34	ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	3.57		7.53
20	17.06	acetamide, <i>N</i> -(cyanomethyl)-	C ₄ H ₆ N ₂ O		2.64	
21	17.07	3-penten-2-one, 4-methyl-	C ₆ H ₁₀ O			0.97
22	17.07	2-hexanone, 6-(acetyloxy)-	C ₈ H ₁₄ O ₃		2.55	
23	17.63	ethylbenzene	C ₈ H ₁₀			2.96
24	18.30	2-pentanone, 4-methoxy-4-methyl-	C ₇ H ₁₄ O ₂	3.88	13.89	6.89
25	19.91	alpha-hydroxyisobutyric acid, acetate	C ₆ H ₁₀ O ₄	2.99		
26	20.88	phenol	C ₆ H ₆ O	6.74		2.22
27	21.501	benzene, 1,2,4-trimethyl-	C ₉ H ₁₂	1.83		1.20
28	23.51	dl-erythro-1-phenyl-1,2-propanediol	C ₉ H ₁₂ O ₂	1.00		
29	24.19	<i>p</i> -cresol	C ₇ H ₈ O	0.82		
30	24.69	benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	0.57	1.78	
31	24.7	<i>o</i> -cymene	C ₁₀ H ₁₄	1.26		
32	24.85	phenol, 2-methoxy-	C ₇ H ₈ O ₂	7.75		2.55
33	25.75	benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₄	0.57		
34	25.89	benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₄	1.64		
35	26.54	benzene, 1,2-dimethoxy-	C ₈ H ₁₀ O ₂	2.98		
36	27.93	phenol, 4-methoxy-3-methyl-	C ₈ H ₁₀ O ₂	1.48		
37	27.13	phenol, 4-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O		13.36	14.55
38	28.13	2-methoxy-5-methylphenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	5.54		0.98
39	29.37	2,3-dimethoxytoluene	C ₉ H ₁₂ O ₂	2.49		
40	30.70	phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	C ₉ H ₁₂ O ₂	5.83	5.63	4.74
41	30.78	ethanone, 1-(2,4-dihydroxyphenyl)-	C ₈ H ₈ O ₃	1.75		
42	31.52	1,2,3-trimethoxybenzene	C ₉ H ₁₂ O ₃	1.46		
43	31.99	1-methylindan-2-one	C ₁₀ H ₁₀ O	0.83		
44	32.68	2,3-dimethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	2.61		7.27
45	32.69	phenol, 2,6-dimethoxy-, acetate	C ₁₀ H ₁₂ O ₄		12.87	
46	33.18	phenol, 2-methoxy-4-propyl-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	1.12		
47	33.97	benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	1.28		
48	35.21	3,5-dimethoxy-4-hydroxytoluene	C ₉ H ₁₂ O ₃	2.01		1.54
49	35.48	dimethyl phthalate	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	3.87		1.49
50	35.94	ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	0.91	6.54	
51	36.37	ethanone, 1-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)-	C ₉ H ₁₀ O ₃	0.71		
52	37.21	2,5-dihydroxy-4-methoxyacetophenone	C ₉ H ₁₀ O ₄	1.58		
53	37.22	4-ethyl-2,6-dimethoxyphenol	C ₁₀ H ₁₄ O ₃		2.94	1.62
54	38.78	7-methylnaphthalen-2-ol, me derivative	C ₁₂ H ₁₂ O	0.49		
55	39.25	2,6-dimethoxy-4-propylphenol	C ₁₁ H ₁₆ O ₃			2.30
56	42.15	4,5-dimethoxy-2-hydroxyacetophenone	C ₁₀ H ₁₂ O ₄			1.65
57	42.57	1-naphthol, 6,7-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂ O	0.77		
58	45.86	hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂		2.93	3.01
59	49.71	methyl stearate	C ₁₉ H ₃₈ O ₂			0.76

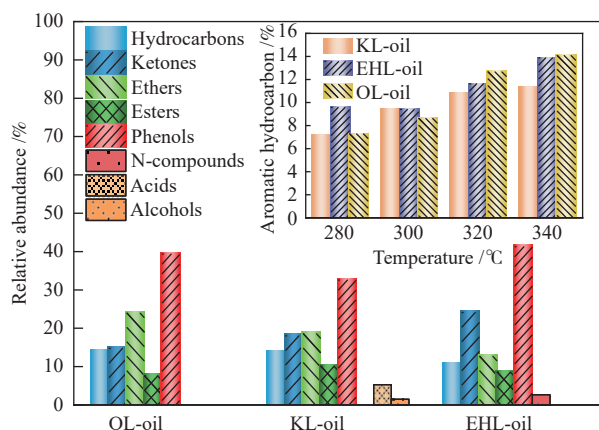


图8 木质素液化生物油组成分布

Figure 8 Composition distribution of liquefied of lignin liquefied bio-oils

3 结 论

EHL、OL的基本结构为愈创木基型结构,C

参考文献

- [1] RAGAUSKAS A J, BECKHAM G T, BIDDY M J. Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery[J]. *Science*, 2014, **344**: 6185.
- [2] BISWAS B, KUMAR A A, BISHT Y, SINGH R, KUMAR J, BHASKAR T. Effects of temperature and solvent on hydrothermal liquefaction of *Sargassum tenerrimum* algae[J]. *Bioresour Technol*, 2017, **242**: 344–350.
- [3] XU D, WANG Y, LIN G, GUO S, WANG S, WU Z. Co-hydrothermal liquefaction of microalgae and sewage sludge in subcritical water: Ash effects on bio-oil production[J]. *Renewable Energy*, 2019, **138**: 1143–1151.
- [4] WEN J L, CHEN T Y, SUN R C. Progress in research methods of biomass lignin separation and structure[J]. *J Eng*, 2017, **2**(5): 76–84.
- [5] JIN Y, RUAN X, CHENG X, LV Q F. Liquefaction of lignin by polyethyleneglycol and glycerol[J]. *Bioresour Technol*, 2011, **102**(3): 3581–3583.
- [6] VANHOLME R, MORREEL K, RALPH J, BOERJAN W. Lignin engineering[J]. *Curr Opin Plant Biol*, 2008, **11**(3): 278–285.
- [7] VANHOLME R, DEMEDTS B, MORREEL K, JOHN R, WOUT B. Lignin biosynthesis and structure[J]. *Plant Physiol*, 2010, **153**(3): 895–905.
- [8] RALPH J. Hydroxycinnamates in lignification[J]. *Phytochem Rev*, 2010, **9**(1): 65–83.
- [9] WANG S R, RU B, LIN H Z, SUN W X, LUO Z Y. Pyrolysis behaviors of four lignin polymers isolated from the same pine wood[J]. *Bioresour Technol*, 2015, **182**: 120–127.
- [10] GUO Z, JIANG X Y, LIAO Y, ZHANG M, HUANG Y. Fast pyrolysis of Masson Pine lignin and analysis of pyrolysis products[J]. *J Cent South Univ Forest Technol*, 2017, **37**(6): 106–107.
- [11] 黄明, 朱亮, 马中青, 周秉亮, 刘晓欢, 叶结旺, 赵超. 金属改性分子筛催化热解木质素制取轻质芳烃[J]. *燃料化学学报*, 2021, **49**(3): 292–302.
(HUANG Ming, ZHU Liang, MA Zhong-qing, ZHOU Bing-liang, LIU Xiao-huan, YE Jie-wang, ZHAO Chao. Production of light aromatics from the fast pyrolysis of lignin catalyzed by metal-modified H-ZSM-5 zeolite[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2021, **49**(3): 292–302.)
- [12] CAPRARIIS D, BENEDETTA, FILIPPIS D, FILIPPIS, PAOLO, PETRULLO A, SCARSELLA M. Hydrothermal liquefaction of biomass: Influence of temperature and biomass composition on the bio-oil production[J]. *Fuel*, 2017, **208**: 618–625.
- [13] CAO Y, GAO J, ZHANG C, DANIEL C W T, FAN J, JAMES H C, LUO G, ZHU X D, ZHANG S C. Fast and selective production of aromatics via efficient lignin depolymerization: Critical factors and mechanism studies[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2022, **10**(46): 15273–15283.
- [14] BARBIER J, CHARON N, DUPASSIEUX N. Hydrothermal conversion of lignin compounds: A detailed study of fragmentation and condensation reaction pathways[J]. *Biomass Bioenergy*, 2012, **46**: 479–491.
- [15] SHEEHAN J D, SAVAGE P E. Modeling the effects of microalgae biochemical content on the kinetics and biocrude yields from hydrothermal liquefaction[J]. *Bioresour Technol*, 2017, **239**: 144–150.
- [16] ZHU Z, ROSENDAHL L, TOOR S S, YU D, CHEN G. Hydrothermal liquefaction of barley straw to bio-crude oil: Effects of reaction temperature and aqueous phase recirculation[J]. *Appl Energy*, 2015, **137**(jan.1): 183–192.
- [17] DURAK H, AYSU T. Structural analysis of bio-oils from subcritical and supercritical hydrothermal liquefaction of *Datura stramonium* L[J]. *J Supercrit Fluid*, 2016, **108**: 123–135.
- [18] KIM S J, UM B H. Biocrude production from Korean native kenaf through subcritical hydrothermal liquefaction under mild alkaline catalytic conditions[J]. *Ind Crop Prod*, 2020, **145**(1): 1–7.
- [19] PIŃKOWSKA H, WOLAK P, ZŁOCIŃSKA A. Hydrothermal decomposition of alkali lignin in sub-and supercritical water[J]. *Chem Eng J*,

元素与H元素含量较高,芳香特征更加明显,酚羟基含量相对较高,KL主要为紫丁香基型结构,含有S元素,甲氧基与羟基基团较少,化学变性大。热重分析结果可知,KL热稳定性较低,EHL、OL有效热解区间比较集中。由木质素水热液化实验结果可知,当反应温度为300℃时,三种木质素液化生物油达到最高产率,该温度下产率OL>KL>EHL,分别为35.80%、26.84%和24.08%,同时该温度下三种生物油的能量回收率最高。生物油的O/C均随温度的升高而下降,340℃时生物油热值及芳香烃类物质含量最高。KL与EHL、OL液化生物油化学成分不同,OL生物油中含有较多碳氢化合物,EHL生物油芳香性较强,酚类物质含量达到41.34%,KL生物油中酚类含量低,酸类含量较高。

- 2012, **187**: 410–414.
- [20] YANG T H, WU K Y, LI B S, DU C Z, WANG J, LI R D. Conversion of lignin into phenolic-rich oil by two-step liquefaction in sub-supercritical ethanol system assisted by carbon dioxide[J]. *J Energy Inst*, 2021, **94**: 329–336.
- [21] LI B S, YANG T H, LI R D, KAI X P. Co-generation of liquid biofuels from lignocellulose by integrated biochemical and hydrothermal liquefaction process[J]. *Energy*, 2020, **200**: 117524.
- [22] LIN X H, CHEN L H, LI H Y, LV Y C, LIU Y F. Mild depolymerization of the sinocalamus oldhami alkali lignin to phenolic monomer with base and activated carbon supported nickel-tungsten carbide catalyst composite system[J]. *Bioresour Technol*, 2021, **333**: 125136.
- [23] CHAUDHARY R, DHEPE P L. Depolymerization of lignin using a solid base catalyst[J]. *Energy Fuels*, 2019, **33**(MAY): 4369–4377.
- [24] FENG X B, CAO J P, ZHAO X Y, SONG C, LIU T L, WANG J X, FAN X, WEI X Y. Organic oxygen transformation during pyrolysis of Baiyinhua lignite[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2016, **117**: 106–115.
- [25] 徐昊, 王冠宇, 李允超, 陆凯锋, 王树荣. 生物质液相解聚残渣热解行为对比研究[J]. *工程热物理学报*, 2021, **42**(12): 3045–3053.
(XU Hao, WANG Guan-yu, LI Yun-chao, LU Kai-feng, WANG Shu-rong. Comparative study on pyrolysis behavior of biomass liquid depolymerization residues[J]. *J Eng Thermophys*, 2021, **42**(12): 3045–3053.)
- [26] 刘素敏, 杨海平, 胡俊豪, 邹俊, 陈汉平, 王晨光. 典型木质素气化动力学及产物析出特性[J]. *燃料化学学报*, 2022, **50**(4): 428–435.
(LIU Su-min, YANG Hai-ping, HU Jun-hao, ZOU Jun, CHEN Han-ping, WANG Chen-guang. Study on gasification kinetics and product characteristics of typical lignin[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2022, **50**(4): 428–435.)
- [27] 叶俊, 李广学, 周博涵, 曹从伟, 杨和彦, 李家鸣. ZnCl_2 催化木质素磺酸盐加氢液化的溶剂效应[J]. *燃料化学学报*, 2012, **40**(3): 321–325.
(YE Jun, LI Guang-xue, ZHOU Bo-han, CAO Cong-wei, YANG He-yan, LI Jia-ming. Solvent effect of lignosulfonate liquefaction by ZnCl_2 catalyzed hydrogenation[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2012, **40**(3): 321–325.)
- [28] MA Z Q, WANG J H, ZHOU H Z. Relationship of thermal degradation behavior and chemical structure of lignin isolated from palm kernel shell under different process severities[J]. *Fuel Process Technol*, 2018, **181**: 142–156.
- [29] WANG S R, LIN H Z, R B, SUN W X, WANG Y R, LUO Z Y. Comparison of the pyrolysis behavior of pyrolytic lignin and milled wood lignin by using TG-FTIR analysis[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2014, 2014, **108**(-): 78–85.
- [30] ZHANG B, CHEN J X, KANDASAMY S, HE Z X. Hydrothermal liquefaction of fresh lemon-peel and *Spirulina platensis* blending-operation parameter and biocrude chemistry investigation[J]. *Energy*, 2020, **193**: 116645.
- [31] 郭大亮, 王林芳, 郭惠萍, 陈梦薇, 薛国新, 武书彬. 结合态与无机态钠对木质素半焦气化特性的影响[J]. *农业机械学报*, 2017, **48**(3): 332–337.
(GUO Da-liang, WANG Lin-fang, GUO Hui-ping, CHEN Meng-wei, XUE Guo-xin, WU Shu-bin. Influence of inorganic and organic bound Na on char gasification characteristics of lignin[J]. *Trans Chin Soc Agric Mach*, 2017, **48**(3): 332–337.)
- [32] LIU Z C, WANG Z W, GAO S, TONG Y X, LE X, HU N W, YAN Q S, ZHOU X G, HE Y R, WANG L. Isolation and Fractionation of the Tobacco Stalk Lignin for Customized Value-Added Utilization[J]. *Front Bioeng Biotechnol*, 2021, **9**: 811287.
- [33] FARAVELLI T, FRASSOLDATI A, MIGLIAVACCA G, RANZI E. Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of lignins[J]. *Biomass Bioenergy*, 2010, **34**(3): 290–301.
- [34] KRUSE A, DINJUS E. Hot compressed water as reaction medium and reactant 2. Degradation reactions[J]. *J Supercrit Fluid*, 2007, **41**(3): 361–379.
- [35] YANG J, HE Q, CORSCADDEN K. Advanced models for the prediction of product yield in hydrothermal liquefaction via a mixture design of biomass model components coupled with process variables[J]. *Appl Energy*, 2019, **233–234**: 906–915.
- [36] YANG T H, WANG J, LI B S, KAI X P, XING W L. Behaviors of rice straw two-step liquefaction with sub/supercritical ethanol in carbon dioxide atmosphere[J]. *Bioresour Technol*, 2018, **258**: 287–294.
- [37] LI B S, LIU Y X, LI R D, YANG T H, KAI X P. Aluminum-water reactions assisted in situ hydrodeoxygenation of enzymolysis lignin from bioconversion of rice straw over NiMo catalyst[J]. *Ind Crop Prod*, 2020, **154**: 112727.
- [38] CHEN P, ZHANG Q, SHU R, XU Y, MA L L. Catalytic depolymerization of the hydrolyzed lignin over mesoporous catalysts[J]. *Bioresour Technol*, 2017, **226**(1): 125–131.
- [39] ABOULKAS A, HAMMANI H, ACHABY M EL, BILAL E, BARAKAT A, HARFI K EL. Valorization of algal waste via pyrolysis in a fixed-bed reactor: production and characterization of bio-oil and bio-char[J]. *Bioresour Technol*, 2017, **243**: 400–408.
- [40] KUMAR B, BHARDWAJ N, AGRAWAL K, CHATURVEDI V, VERMA P. Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept[J]. *Fuel Process Technol*, 2020, **199**: 106244.