

DOI: 10.19906/j.cnki.JFCT.2023029

温度-压力解耦对木质素水热过程中结构变化及解聚产物的影响

于士杰, 赵鹏, 刘茂清, 高宇, 李清海, 张衍国*, 周会*

(清华大学能源与动力工程系, 热科学与动力工程教育部重点实验室 二氧化碳资源利用与减排技术北京市重点实验室 北京 100084)

摘要: 本工作研究了水热过程中解耦的温度和压力对木质素的影响, 评估了水热处理对于木质素结构的影响, 评估了解耦温度和压力对于木质素水热过程液相产物的影响。结果表明, 木质素全部由松柏醇的 G 型单体组成, 水热处理后, 木质素中的 β -O-4 酯键等 C-O 键发生断裂, 甲氧基以及和含氧结构相连的脂肪族结构转化为脂肪族碳骨架。液相产物最初为香草醛和 3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-1-丙醇, 后续主要通过单体间的转化以及木质素末端愈创木基单元的 β -O-4 键的裂解为愈创木酚。解耦的高压会抑制木质素液相产物的产生, 并且会降低产物中异丁香酚的选择性。本研究结果有望为木质素的水热转化过程工况的优化提供更为基础的认识和理解。

关键词: 生物质; 碱木质素; 水热转化; 温度压力解耦; 亚临界水

中图分类号: TK6

文献标识码: A

Effects of decoupled temperature and pressure on the hydrothermal process of lignin

YU Shi-jie, ZHAO Peng, LIU Mao-qing, GAO Yu, LI Qing-hai, ZHANG Yan-guo*, ZHOU Hui*

(Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Beijing Key Laboratory of CO₂ Utilization and Reduction Technology, Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: This study investigated the effects of decoupled temperature and pressure on lignin during the hydrothermal process. The effect of hydrothermal treatment on the lignin structure was evaluated, and the effects of decoupling temperature and pressure on the liquid products of the lignin were assessed under decoupling conditions. The results showed that lignin was composed almost entirely of the G-type monomer of coniferyl alcohol. After hydrothermal treatment, C-O bonds such as β -O-4 ester bonds in lignin were broken. Methoxy and aliphatic structures linked to oxygen-containing structures were converted into aliphatic carbon skeletons. The liquid phase products were initially vanillin and 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-propanol, which were subsequently converted to guaiacol mainly by inter-monomer conversion and cleavage of the β -O-4 bond of the terminal guaiacyl unit of lignin. The decoupled high pressure inhibited the production of lignin liquid products and decreased the selectivity of isoeugenol in the products. The results of this paper are expected to provide more fundamental knowledge and understanding for the optimization of hydrothermal conversion process conditions of lignin.

Key words: biomass; alkali lignin; hydrothermal conversion; decoupled temperature and pressure; subcritical water

人类社会的高速发展伴随着能源的巨大消耗, 有限的化石能源已经无法满足未来的发展需求, 全球正面临着能源危机^[1,2]。与此同时, 由于使用化石能源所导致的环境恶化越来越严重, 全球变暖和气候变化成为亟待解决的问题^[3]。因此, 大力发展可再生能源对于解决环境问题和能源危机都有重要的意义。生物质能作为重要的可再生能源, 其能源总量巨大, 超过水能、风能等其他可再生能源的总和, 可以减少温室气体排放, 缓解气候

变化^[4,5]。根据世界生物能源协会的统计, 全世界的内陆和水生生物质总量分别约为 1.8 万亿吨和 40 亿吨, 对应的潜在生产能力为 33000 EJ, 生物质可在解决化石燃料衰竭和全球变暖等方面发挥重要作用^[6,7]。

木质纤维类生物质来源广泛, 如木材、草、秸秆等, 其主要由纤维素、半纤维素和木质素组成, 是一种可再生的碳中性资源^[8-10]。木质素占木质纤维类生物质的 10%-30%, 其结构富含芳香族分

Received: 2023-01-10; Revised: 2023-03-01

* Corresponding author. Tel: 010-62783373, 010-62773188, E-mail: zhangyg@tsinghua.edu.cn, huizhou@tsinghua.edu.cn.

The project was support by the Beijing Municipal Natural Science Foundation (2222012), the Key-Area Research and Development Program of Guangdong Province (2020B1111380001), the National Natural Science Foundation of China (52070116), and the Tsinghua University-Shanxi Clean Energy Research Institute Innovation Project Seed Fund.

北京市自然科学基金(2222012), 广东省重点研发计划(2020B1111380001), 国家自然科学基金(52070116)和清华大学山西清洁能源研究院种子基金资助

子,可以转化为酚类化合物,进而可以用于生产生物燃料和化学品^[11-13]。其中,作为制浆和造纸工业的副产品,碱木质素年产量十分可观,例如制浆工艺每年可产生约 5500 吨的木质素,碱木质素约占 80%^[14,15]。目前,木质素的主要利用方式为直接燃烧,约占木质素利用总量的 95% 左右,这种方式不但低效,还可能造成一系列环境问题^[16,17]。为实现木质素的增值和资源化利用,学者们开展了大量将木质素解聚为低分子量的芳香族化合物的研究,用以合成生产具有较高价值的生物燃料或化学品^[18-20]。主要的热化学方法有热解^[21-23]、水热转化^[24-26]、氢解^[27,28]、催化氧化^[29,30]等。

水热转化一般在亚临界水中进行,与常温下的水相比,亚临界的水有较低的密度、较小的相对介电常数、较少和较弱的氢键、较低的黏度、较高的离子积和对几乎所有有机物的高溶解性^[31-34]。这使得亚临界水在成为均相、快速的反应介质的同时,还能够加速反应、参与反应的进行^[33]。亚临界水为化学反应提供了良好的环境,也可以作为反应介质、催化剂和反应物^[35-37]。此外,相较于其他的转化方法,水热转化以水作为溶剂,价格低廉、资源广泛,而且环保。在水的亚临界条件下,由于使用较低的温度和压力,成本较低,该技术越来越受到学者们的青睐,亚临界条件下木质素的水热转化成为正在快速发展的技术之一。

为了实现木质素的水热资源化利用,大量研究人员着眼于解聚木质素以获取单体物质。然而,由于解聚产物本身具有高度反应性,导致芳香族物质等液体产物的产量低下^[38]。为此,研究者们使用不同的添加剂、催化剂,以找到单体收率较高的反应条件。Rana 等^[39]研究了在不同温度(200、250、300、350 °C)和盐催化剂(KCl、AlK(SO₄)₂、ZrOCl₂、CaCO₃ 和 K₂CO₃)下碱木质素的亚临界水热反应。他们发现,在没有任何催化剂的条件下,将反应温度从 200 °C 升高至 300 °C 对解聚产物收率有促进作用,300 °C 时总单体收率为 38.9%。在此温度下,K₂CO₃ 催化剂存在下单体收率最高,约为 48.5%。这可能是因为碱性催化剂抑制了木质素解聚产物的二次分解。Biswas 等^[40]在酸碱催化剂的存在下,在低温(160 °C)下进行木质素的水热解聚。研究发现,相较于碱催化剂(K₂CO₃)得到的单体收率(26.0%),添加甲酸后,单体收率达 78.0%,这表明,添加甲酸对木质素解聚具有积极作用。

以往的研究并未考虑压力等其他变量对木质素解聚反应的影响,在广泛使用的批次反应器中,

温度和压力是相互耦合的,两者在水热过程中同时变化,上述研究中获得的最优工况很有可能是不够准确和严谨的。因此,本研究自主设计了温度压力解耦的水热实验系统,可以解耦水热过程的温度和压力,在此系统上研究了水热过程中解耦的温度和压力对木质素结构和液相产物的影响,以为木质素的水热转化过程提供进一步的认识。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

本实验所采用的碱木质素购买自 Sigma-Aldrich 有限公司。每次实验前将木质素原料放置于去离子水中进行搅拌,充分溶解去除其中的无机杂质,过滤洗涤后,置于 105 °C 的烘箱干燥 24 h 至恒重,并放入干燥器中备用。实验所用的乙酸乙酯、氘代二甲基亚砜(DMSO-*d*₆)均购买自 Sigma-Aldrich 有限公司,并于阴凉干燥处保存。

1.2 木质素水热转化实验

木质素的水热转化实验是在自主设计的温度-压力解耦的实验装置中进行的。温度-压力解耦的实验装置包括稳压系统、连接系统和反应系统。稳压系统负责形成稳定的压力,调控水热过程中的压强。连接系统中的膨胀节和盘管冷却器可以帮助阻止可能的物质交换。反应系统包括一个容积为 50 mL 且材质为 Inconel 600 的高压釜反应器和一个外部电炉组成,通过电炉加热反应器,来单独控制反应的温度。反应温度和压力分别由电炉和稳压系统控制,以实现温度和压力解耦的效果。实验系统更加详细的描述可以参见本课题组之前的研究工作^[41]。

在水热实验过程中,首先将 2 g 木质素装入反应器中,然后将反应器密封并安装到整个反应系统中。设定恒定的目标反应压力(2-20 MPa, ±0.5 MPa),使反应器在恒定压力下以 6 °C/min 的升温速率从 25 °C 加热到目标温度(100-300 °C, ±1 °C)。当温度达到目标温度时,为了减缓木质素液相产物聚合结焦带来的影响,不设置等温时间,立即通过水浴强制冷却反应器,待冷却至室温后,打开反应器,取出其中的产物并过滤,收集所得的液体产物。最后,用大量的水清洗过滤后的木质素残余物,并在 105 °C 的烘箱中干燥 24 h,放入干燥器中,以备后续的检测和分析。根据之前研究工作的结果^[41,42]以及本研究的预实验,本研究中核心解耦温度选取 200 °C,核心解耦压力选取 20 MPa,水热部分的基础实验共计七组。

1.3 木质素及水热炭结构的解析

本研究采用核磁共振(NMR)来表征木质素及其水热炭的结构,具体地,采用 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱来分别分析木质素及其水热炭结构中氢原子和碳原子信息。NMR 测试是在 JEOL ECS-400 光谱仪(600 MHz)中进行的。对于碱性木质素原料,将 200 mg 样品溶解在 1 mL 的 $\text{DMSO-}d_6$ 中,用于分析木质素的氢原子和碳原子信息。对于反应后的木质素残余样品,按照上一小节步骤进行过滤、干燥后,同样取 200 mg 固体样品并将其溶解在 1 mL 的 $\text{DMSO-}d_6$ 中。对于 ^1H NMR 测试,扫描 16 次,记录时间约为 1 min。对于 ^{13}C NMR 测试,扫描 4096 次,记录时间为 3 h 28 min。

1.4 木质素液相产物的分析

本研究采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)来分析木质素水热转化的液相产物。首先对反应所得的液相产物进行萃取,用乙酸乙酯(1 mL)离心萃取 1 mL 液相产物,重复三次,得到 3 mL 萃取后产物。然后用 GC-MS(Thermo scientific, TRACE 1300, ISQ QD, HP-5MS 柱)测试乙酸乙酯萃取后的产物溶液,以正十三烷作为内标。气相色谱柱以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $280\text{ }^\circ\text{C}$,然后在 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 再保持 6 min。通过与 GC 保留时间和参考样品的 MS 光谱进行比较,确定液相产物的具体成分。

2 结果与讨论

2.1 木质素结构的解析

木质素的结构通常是具有较强的异质性的,木质素一般由对香豆醇(H型单体)、松柏醇(G型单体)、芥子醇(S型单体)三种单体构成,如图 1(a)所示。不同植物中木质素的组成单元不尽相同,比如草本植物的木质素具有所有这三种基本的结构单元,硬木木质素主要由 G 型单体和 S 型单体组成,而软木木质素主要由 G 型单体组成。由于木质素结构的复杂性,首先需要解析木质素的化学结构。本研究将木质素溶解在 $\text{DMSO-}d_6$ 中,通过 NMR 测试来检测木质素中单体的组成情况。如图 1(b)所示,在 ^1H NMR 的谱图中可以看到,除了少量未被除去的水和 $\text{DMSO-}d_6$ 溶剂外,木质素中典型的芳香骨架结构、乙烯基团、脂肪族碳骨架结构以及和含氧结构相连的脂肪族结构都被检测到了。在木质素中还检测到了甲氧基的成分。由于木质素的 H 型单体中并无甲氧基,而 G 型单体和 S 型单体中存在典型的甲氧基结构,所以可以证明本研究使用的木质素中存在 G 型单体和 S 型单体。

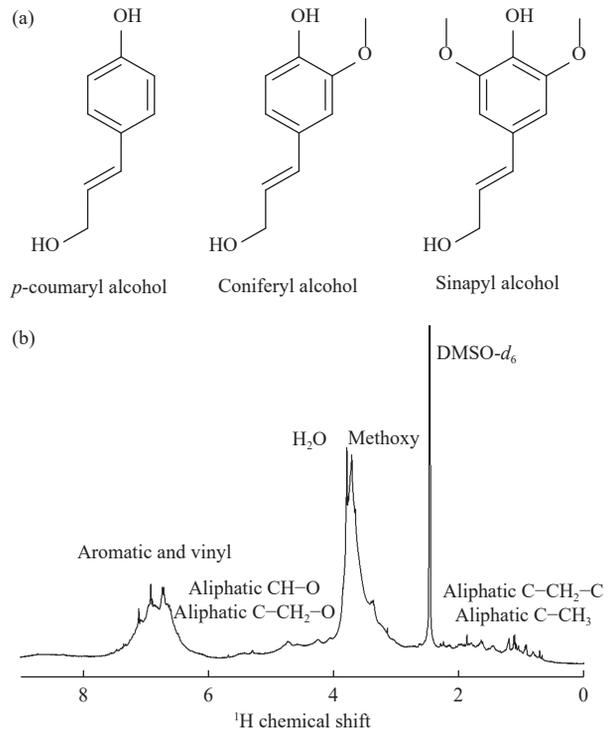


图 1 木质素的氢结构解析

Figure 1 Structural analysis of the hydrogen in lignin (a): three typical monomers of lignin; (b): ^1H NMR spectrum of lignin dissolved in $\text{DMSO-}d_6$.

典型的 G 型单体和 S 型单体,在结构上也存在较大的相似性,无法像与 H 型单体一样直接通过是否存在甲氧基来进行区分,因此,需要进一步分析两类单体之间的结构差异。以 G 型单体为例,如图 2(a)所示,由于其结构的不对称性,苯环上面不同位置的碳都有着不同的位置关系和结构信息,比较容易区分。而对于 S 型单体而言,两边对称的甲氧基结构使得其在苯环上的碳结构也存在对称性,进而使得其结构与 G 型单体能够较好地被区分。因此,本研究通过 ^{13}C NMR 光谱对于木质素的结构进行了表征,具体如图 2(b)所示。结果表明,在碳谱上面不同的峰位置与 G 型单体苯环及甲氧基上的碳几乎完全对应,这证明本研究中的木质素几乎全部由 G 型单体组成,该木质素具有典型的软木木质素的结构组成。

2.2 水热过程中木质素结构的演变

研究中对于以上的木质素在温度-压力解耦的水热过程进行处理,以考察温度-压力解耦的水热过程对于木质素结构的影响。首先通过 NMR 氢谱观测水热处理前后氢的变化。如图 3 所示,相较于水热处理前的木质素,水热处理后的木质素发生了较为明显的变化。其中,甲氧基结构以及和含氧结构相连的脂肪族结构的峰强明显下降,这表明两种结构在水热处理的过程中发生了明显

的断裂。结合木质素的原始结构可以发现, 水热过程中木质素的结构变化主要在于 C-O 键的断裂, 这不仅体现在每个单体中的甲氧基从苯环上断裂脱落, 同时还体现在单体与单体之间的含氧

连接键发生断裂, 例如 β -O-4 酯键、 β -5 苯基香豆素键、 β - β' 松脂醇键以及 4-O-5' 二苯醚键等^[43]。

NMR 碳谱可以用来分析木质素在水热转化前后碳骨架结构的变化, 如图 4 所示。

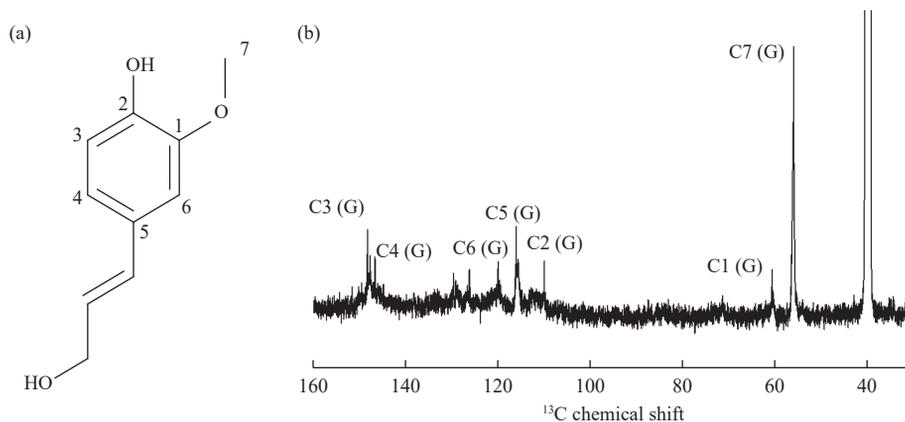
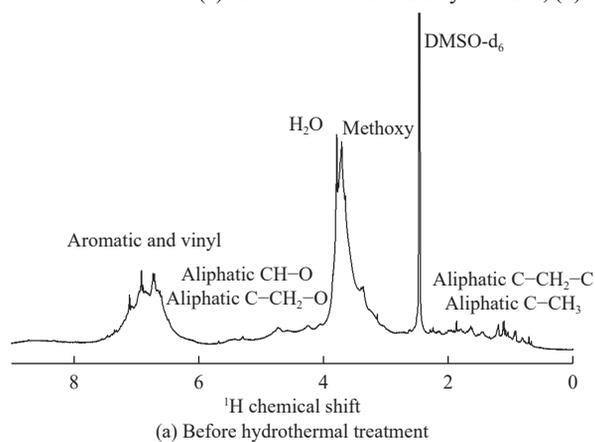


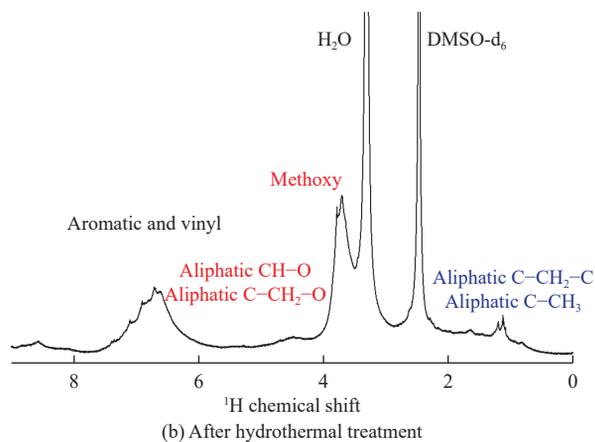
图 2 木质素的碳结构解析

Figure 2 Structural analysis of the carbon in lignin

(a): the structure of coniferyl alcohol; (b): ^{13}C NMR spectrum of lignin dissolved in $\text{DMSO-}d_6$



(a) Before hydrothermal treatment

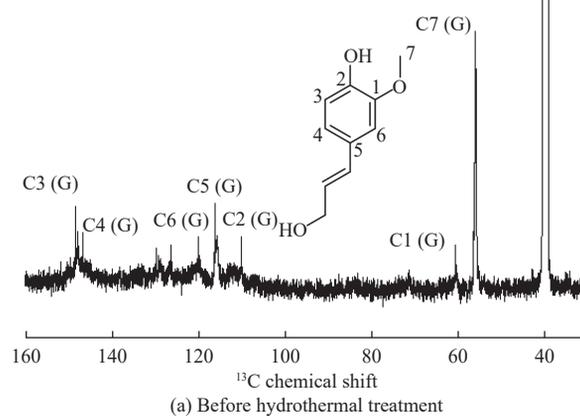


(b) After hydrothermal treatment

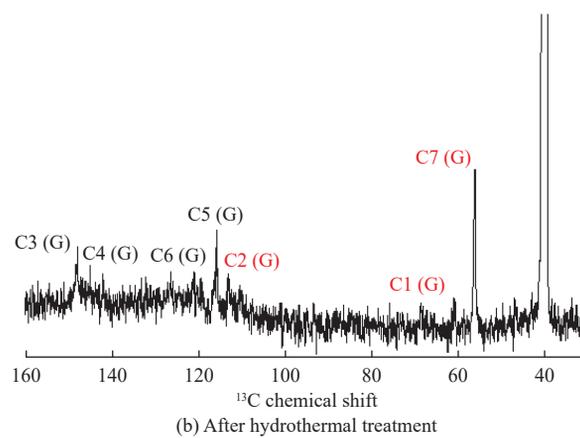
图 3 水热反应前后木质素的 ^1H NMR

Figure 3 ^1H NMR of lignin before and after the hydrothermal reaction

(a): ^1H NMR spectrum of lignin before hydrothermal treatment;
(b): ^1H NMR spectrum of lignin after hydrothermal treatment at 300 °C and 20 MPa



(a) Before hydrothermal treatment



(b) After hydrothermal treatment

图 4 水热反应前后木质素的 ^{13}C NMR

Figure 4 ^{13}C NMR of lignin before and after the hydrothermal reaction

(a): ^{13}C NMR spectrum of lignin before hydrothermal treatment;
(b): ^{13}C NMR spectrum of lignin after hydrothermal treatment at 300 °C and 20 MPa

在水热处理后,木质素甲氧基位置的 1 号碳和 7 号碳的峰强明显下降,这印证了氢谱中所显示的甲氧基的断裂与脱落^[25]。同时,从碳谱中可以看到 2 号位置碳的峰强也出现了明显下降,这说明,不仅脂肪族碳骨架连接的 C-O 键发生断裂,芳香族骨架连接的 C-O 键也发生了较为明显的断裂,酚羟基出现了较为明显地损失。以上结果表明,木质素在水热处理的过程中,既发生了单体和单体之间的 β -O-4 酯键等连接键的断裂,同

时还发生了甲氧基和酚羟基等独立基团的脱落。

2.3 解耦后的反应温度对于木质素水热液相产物的影响

木质素在水热处理后结构发生了一定的改变,部分化学键发生了断裂,部分基团发生了脱落,而这些损失掉的结构会进入液体中,形成液相小分子产物。因此,本研究对木质素在温度-压力解耦的水热过程中产生的液相产物进行了 GC-MS 分析,如图 5 所示。

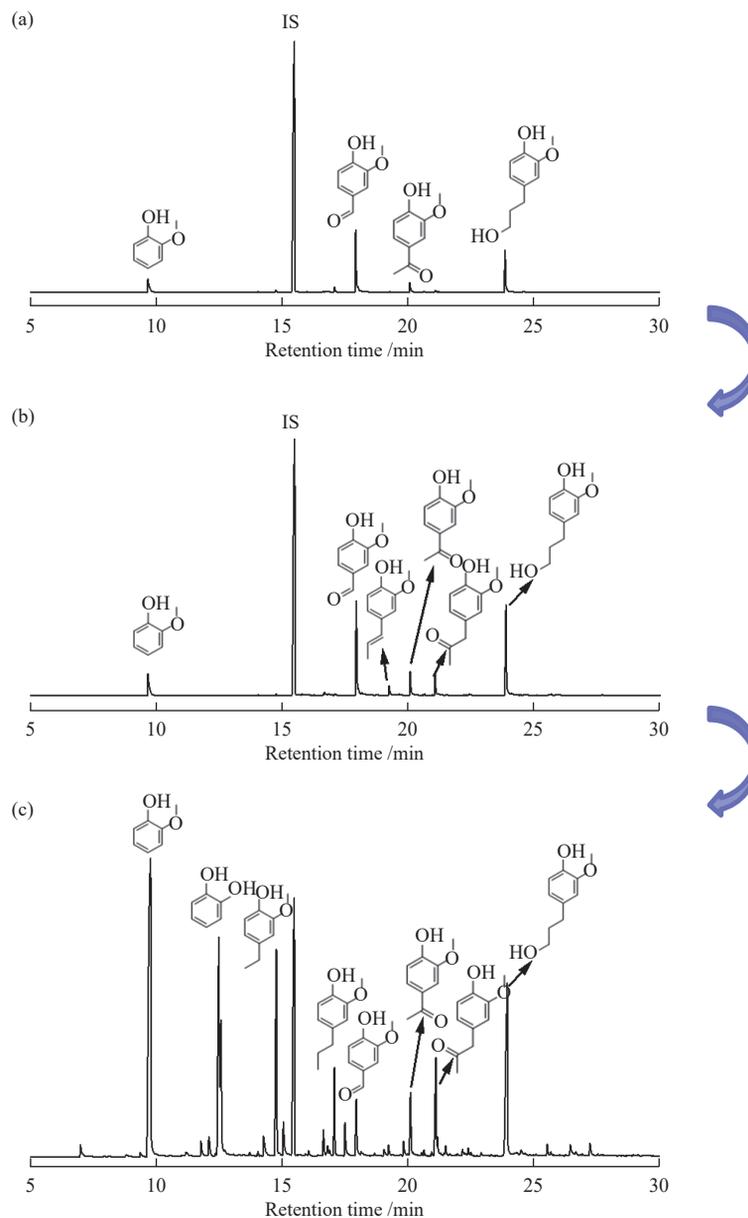


图 5 不同解耦温度下木质素的液相产物的气相色谱-质谱联用谱图

Figure 5 GC-MS spectra of the liquid-phase products of lignin at different decoupling temperatures

(a): 100 °C, 20 MPa; (b): 200 °C, 20 MPa; (c): 300 °C, 20 MPa

其中, IS 为内标物质正十三烷,作为不同实验的参考基准。从图 5(a)中可以看到,在木质素的

水热转化初期,香草醛和 3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-1-丙醇是主要的产物,但同时转化过程中也会

产生少量的愈创木酚和 4-羟基-3-甲氧基苯乙酮, 这显然是木质素中 β -O-4 醚键等连接键断裂的产物。随着反应的进行, 如图 5(b) 所示, 香草醛和 3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-1-丙醇仍然是两种最主要的液相产物, 并且产量持续升高。愈创木酚和 4-羟基-3-甲氧基苯乙酮的产量也有一定的上升, 同时还有少量的异丁香酚和 4-羟基-3-甲氧基苯丙酮生成。这表明, 香草醛和 3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-1-丙醇是温和条件下木质素水热分解的直接产物, 而这两种产物在不同的温度下有着不同的转化选择性, 进一步对应其他四种较低浓度单体物质的生成。随着温度进一步升高到 300 °C, 产物组成变得更为复杂。如图 5(c) 所示, GC-MS 的谱图中可以观测到二十余种产物的生成, 包括较温和的条件下产生的六种液相单体。此时, 愈创木酚成为含量最高的产物, 说明此时木质素的直接解聚在反应中不再占据主导地位, 产物单体之间的相互转化和迁移更为频繁。类似地, 还能观

察到其他的主要由单体间相互转化产生的液相小分子物质, 如含量第二高的邻苯二酚以及含量第三高的 4-乙基愈创木酚等。这个现象与 Onwudili et al.^[38] 等的发现是一致的, Zhou 等^[25] 也曾报道过愈创木酚能够直接来自末端愈创木基单元的 β -O-4 键裂解, 这为愈创木酚的来源提供了一种新的途径。

2.4 解耦后的反应压力对于木质素水热液相产物的影响

除了解耦后的反应温度对于木质素水热转化的影响外, 本工作还探究了解耦后的反应压力对于木质素水热液相产物的影响。反应压力的影响在以往的温度压力耦合的木质素水热研究中往往被忽视, 因为传统的温度压力耦合水热系统难以精确研究反应压力的影响, 而在温度-压力解耦的反应系统中反应压力对于木质素水热液相产物的影响更容易被评估。图 6 展示了不同的解耦压力对于木质素水热过程液相产物的影响。

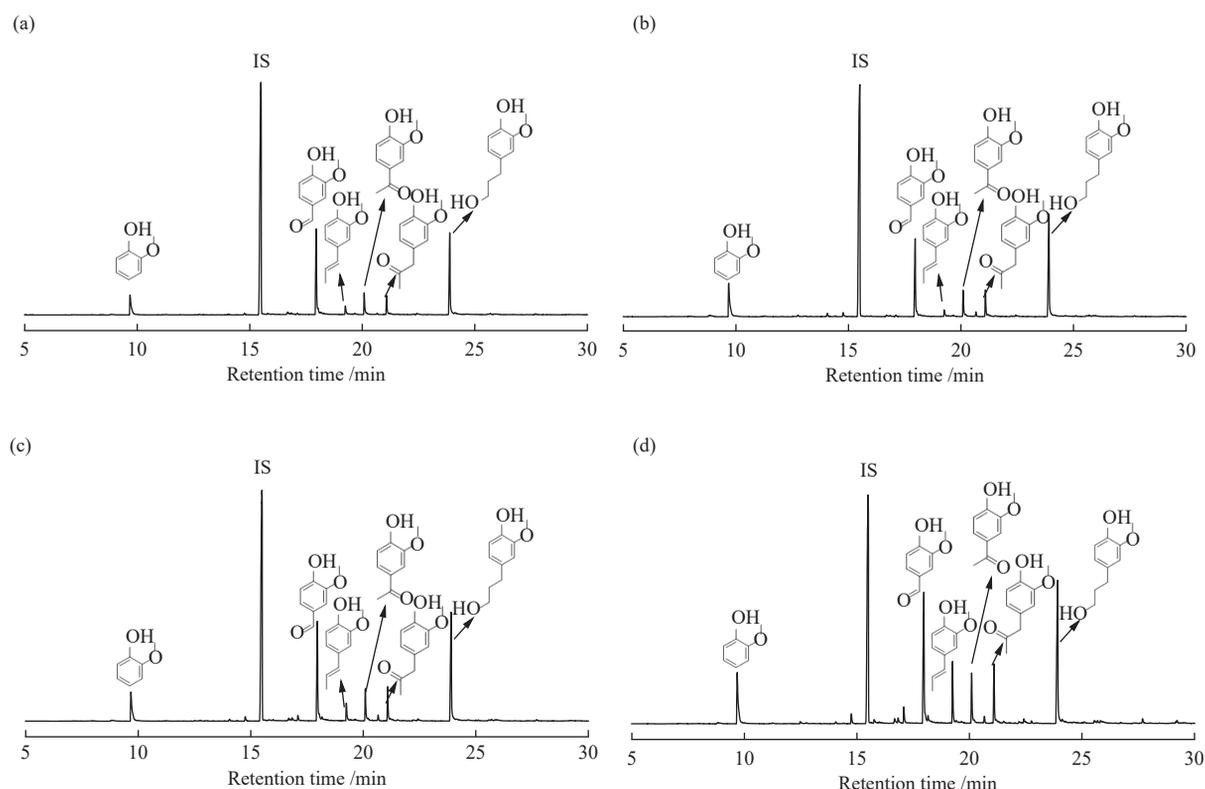


图 6 不同解耦压力下木质素的液相产物的气相色谱-质谱联用谱图

Figure 6 GC-MS spectra of the liquid-phase products of lignin at different decoupling pressures

(a): 200 °C, 20 MPa; (b): 200 °C, 14 MPa; (c): 200 °C, 8 MPa; (d): 200 °C, 2 MPa

整体来看, 压力对于主要六种液相产物的种类和选择性并无显著的影响。但如果关注 GC-MS 谱图中细小的杂峰可以发现, 随着压力的升高, 杂峰的种类和强度出现明显的下降。这说明较高的

压力不仅能够抑制木质素解聚产物的产量, 还能够直接抑制部分产物的产生, 20 MPa 压力下的 GC-MS 谱图平滑的基线为这一现象提供了良好的证明。高压对于产物的抑制同样体现在主要的几

类液相产物上,如图所示,无论是最为主要的香草醛和3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-1-丙醇,还是含量相对较低的愈创木酚、4-羟基-3-甲氧基苯乙酮、异丁香酚和4-羟基-3-甲氧基苯丙酮,产量都随着压力的升高而出现一定程度的降低。此外,部分产物的选择性也受到了一定的影响,如异丁香酚的选择性出现显著的降低。异丁香酚相较于其他几类单体产物特殊在其拥有不饱和的C=C键。据此可以推断,解耦的高压不仅会抑制木质素的解聚,导致各类产物的产量降低,还可能会促进C=C键的加成或聚合,进而导致产物中异丁香酚含量的进一步降低。

3 结论

本工作对水热过程中解耦的温度和压力对木

质素结构和液相产物的影响进行了探究,分别用NMR和GC-MS解析了木质素的结构以及其所产生的液相小分子。结果表明,所选用的碱木质素全部由松柏醇的G型单体组成,具有相对良好的木质素均质结构。经过水热处理后,木质素中的 β -O-4酯键等C-O键发生断裂,甲氧基以及和含氧基团相连的脂肪族结构显著减少,脂肪族碳骨架结构增加,同时甲氧基和酚羟基等独立基团脱落。香草醛和3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-1-丙醇是木质素转化过程最初始的产物分子,愈创木酚通过单体间的转化以及木质素末端愈创木基单元的 β -O-4键裂解成为较高温度下反应最主要的产物类型。解耦后的高压会抑制木质素液相产物的产生,减少产物的种类同时降低产物的产量,并且会降低产物中异丁香酚的选择性。

参考文献

- [1] 刘宁, 史成香, 潘伦, 张香文, 邹吉军. 生物质替代石油原料合成高密度燃料的研究进展[J]. 燃料化学学报, 2021, **49**(12): 1780–1790. (LIU Ning, SHI Cheng-xiang, PAN Lun, ZHANG Xiang-wen, ZOU Ji-jun. Progress on using biomass derivatives to replace petroleum for synthesis of high-density fuels[J]. J Fuel Chem Technol, 2021, **49**(12): 1780–1790.)
- [2] HICKEL J, KALLIS G. Is green growth possible?[J]. New Polit Econ, 2020, **25**(4): 469–486.
- [3] ZHANG D H, WANG J Q, LIN Y G, SI Y L, HUANG C, YANG J, HUANG B, LI W. Present situation and future prospect of renewable energy in China[J]. Renewable Sustainable Energy Rev, 2017, **76**: 865–871.
- [4] PRASAD S, KUMAR A, MURALIKRISHNA K S. Biofuels production: A sustainable solution to combat climate change[J]. Indian J Agric Sci, 2014, **84**(12): 1443–1452.
- [5] YU S, YANG X, LI Q, ZHANG Y, ZHOU H. Breaking the temperature limit of hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass by decoupling temperature and pressure[J]. Green Energy Environ, 2023, **8**(4): 1216–1227.
- [6] TURSI A. A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion[J]. Biofuel Res J, 2019, **6**(2): 962–979.
- [7] YU S, YANG X, ZHAO P, LI Q, ZHOU H, ZHANG Y. From biomass to hydrochar: Evolution on elemental composition, morphology, and chemical structure[J]. J Energy Inst, 2022, **101**: 194–200.
- [8] LIAO Y H, KOELEWIJN S F, 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 J M, VAN ACKER K, LAGRAIN B, VERBOEKEND D, SELS B F. A sustainable wood biorefinery for low-carbon footprint chemicals production[J]. Science, 2020, **367**(6484): 1385–1390.
- [9] XU J Y, LI C Y, DAI L, XU C L, ZHONG Y D, YU F X, SI C L. Biomass fractionation and lignin fractionation towards lignin valorization[J]. ChemSusChem, 2020, **13**(17): 4284–4295.
- [10] YU S, WANG L, LI Q, ZHANG Y, ZHOU H. Sustainable carbon materials from the pyrolysis of lignocellulosic biomass[J]. Mater Today Sustainability, 2022, **19**: 100209.
- [11] KOZLIAK E I, KUBATOVA A, ARTEMYEVA A A, NAGEL E, ZHANG C, RAJAPPAGOWDA R B, SRNIRNOVA A L. Thermal liquefaction of lignin to aromatics: Efficiency, selectivity, and product analysis[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2016, **4**(10): 5106–5122.
- [12] UPTON B M, KASKO A M. Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: Review and perspective[J]. Chem Rev, 2016, **116**(4): 2275–2306.
- [13] ZHOU H, WANG H, SADOW A D, SLOWING, II. Toward hydrogen economy: Selective guaiacol hydrogenolysis under ambient hydrogen pressure[J]. Appl Catal B: Environ, 2020, **270**: 9.
- [14] ZHU W Z, WESTMAN G, THELIANDER H. Investigation and characterization of lignin precipitation in the LignoBoost process[J]. J Wood Chem Technol, 2014, **34**(2): 77–97.
- [15] BELKHEIRI T, ANDERSSON S I, MATTESSON C, OLAUSSON L, THELIANDER H, VAMLING L. Hydrothermal liquefaction of kraft lignin in subcritical water: Influence of phenol as capping agent[J]. Energy Fuels, 2018, **32**(5): 5923–5932.
- [16] LIU W J, JIANG H, YU H Q. Thermochemical conversion of lignin to functional materials: A review and future directions[J]. Green Chem, 2015, **17**(11): 4888–4907.
- [17] SUN R C. Lignin source and structural characterization[J]. ChemSusChem, 2020, **13**(17): 4385–4393.
- [18] BAJWA D S, POURHASHEM G, ULLAH A H, BAJWA S G. A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact[J]. Ind Crop Prod, 2019, **139**: 111526.
- [19] SUN Z H, FRIDRICH B, DE SANTI A, ELANGO VAN S, BARTA K. Bright side of lignin depolymerization: Toward new platform chemicals[J]. Chem Rev, 2018, **118**(2): 614–678.

- [20] 赵勃, 吴凯, 仲惟鹏, 魏刚, 胡宗华, 郑文广, 阮慧锋, 严新明, 马颖, 王博, 江天霖, 张会岩. 木质素炭与ZSM-5联合催化热解木质素制备芳烃实验研究[J]. 燃料化学学报, 2021, **49**(3): 303–310.
(ZHAO Bo, WU Kai, ZHONG Li-peng, WEI Gang, HU Zong-hua, ZHENG Wen-guang, RUAN Hui-feng, YAN Xin-ming, MA Yin, WANG Bo, JIANG Tian-lin, ZHANG Hui-yan. Experimental study on catalytic pyrolysis of lignin under char and ZSM-5 for preparation of aromatics[J]. J Fuel Chem Technol, 2021, **49**(3): 303–310.)
- [21] FAHMY T Y A, FAHMY Y, MOBARAK F, EL-SAKHAWY M, ABOU-ZEID R E. Biomass pyrolysis: Past, present, and future[J]. Environ Dev Sustain, 2020, **22**(1): 17–32.
- [22] HA J M, HWANG K R, KIM Y M, JAE J, KIM K H, LEE H W, KIM J Y, PARK Y K. Recent progress in the thermal and catalytic conversion of lignin[J]. Renewable Sustainable Energy Rev, 2019, **111**: 422–441.
- [23] 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 zeolites[J]. J Fuel Chem Technol, 2021, **49**(3): 292–302.)
- [24] BELKHEIRI T, MATTSSON C, ANDERSSON S I, OLAUSSON L, AMAND L E, THELIANDER H, VAMLING L. Effect of pH on kraft lignin depolymerisation in subcritical water[J]. Energy Fuels, 2016, **30**(6): 4916–4924.
- [25] ZHOU H, WANG H, PERRAS F A, NAIK P, PRUSKI M, SADOW A D, SLOWING, II. Two-step conversion of Kraft lignin to nylon precursors under mild conditions[J]. Green Chem, 2020, **22**(14): 4676–4682.
- [26] 娄静, 廖玮婷, 王智玉, 李璐, 李雁, 解新安. 钙钛矿催化木质素水热液化[J]. 燃料化学学报, 2022, **50**(8): 984–992.
(LOU Jing, LIAO Wei-ting, WANG Zhi-yu, LI Lu, LI Yan, XIE Xin-an. Hydrothermal liquefaction of lignin to aromatics over the perovskite catalysts[J]. J Fuel Chem Technol, 2022, **50**(8): 984–992.)
- [27] OREGUI-BENGOECHEA M, GANDARIAS I, ARIAS P L, BARTH T. Unraveling the role of formic acid and the type of solvent in the catalytic conversion of lignin: A holistic approach[J]. ChemSusChem, 2017, **10**(4): 754–766.
- [28] YE K, LIU Y, WU S B, ZHUANG J P. A review for lignin valorization: Challenges and perspectives in catalytic hydrogenolysis [J]. Ind Crop Prod, 2021, 172.
- [29] KUMAR A, BISWAS B, BHASKAR T. Effect of cobalt on titania, ceria and zirconia oxide supported catalysts on the oxidative depolymerization of prot and alkali lignin[J]. Bioresour Technol, 2020, **299**: 122589.
- [30] KIM K H, FAROOQ A, SONG M Y, JUNG S C, JEON K J, SONG J, KO C H, JAE J, PARK Y K. Acetaldehyde removal and increased H₂/CO gas yield from biomass gasification over metal-loaded Kraft lignin char catalyst[J]. J Environ Manage, 2019, **232**: 330–335.
- [31] AKIYA N, SAVAGE P E. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water[J]. Chem Rev, 2002, **102**(8): 2725–2750.
- [32] TOOR S S, ROSENDAHL L, RUDOLF A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies[J]. Energy, 2011, **36**(5): 2328–2342.
- [33] LAPPALAINEN J, BAUDOIN D, HORNING U, SCHULER J, MELIN K, BJELIC S, VOGEL F, KONTTINEN J, JORONEN T. Sub- and supercritical water liquefaction of kraft lignin and black liquor derived lignin[J]. Energies, 2020, **13**(13): 3309.
- [34] YU S, ZHAO P, YANG X, LI Q, MOHAMED B A, SAAD J M, ZHANG Y, ZHOU H. Low-temperature hydrothermal carbonization of pectin enabled by high pressure[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2022, **166**: 105627.
- [35] HEGER K, UEMATSU M, FRANCK E U. The static dielectric-constant of water at high-pressures and temperatures to 500 MPa and 550-degrees-C[J]. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1980, **84**(8): 758–762.
- [36] YU S, ZHAO P, YANG X, LI Q, ZHANG Y, ZHOU H. Formation and evolution of pectin-derived hydrothermal carbon from pectin[J]. Fuel, 2022, **326**: 124997.
- [37] KRUSE A, DINJUS E. Hot compressed water as reaction medium and reactant - Properties and synthesis reactions[J]. J Supercrit Fluids, 2007, **39**(3): 362–380.
- [38] ONWUDILI J A, WILLIAMS P T. Catalytic depolymerization of alkali lignin in subcritical water: Influence of formic acid and Pd/C catalyst on the yields of liquid monomeric aromatic products[J]. Green Chem, 2014, **16**(11): 4740–4748.
- [39] RANA M, TAKI G, ISLAM M N, AGARWAL A, JO Y T, PARK J H. Effects of temperature and salt catalysts on depolymerization of kraft lignin to aromatic phenolic compounds[J]. Energy Fuels, 2019, **33**(7): 6390–6404.
- [40] BISWAS B, KUMAR A, SAINI K, RAWAT S, KAUR R, KRISHNA B B, BHASKAR T. Catalytic hydrothermal liquefaction of alkali lignin at low temperature: Effect of acid and base catalysts on phenolic monomers production [J]. Biomass Convers Bior, 2022: 1–10.
- [41] YU S, DONG X, ZHAO P, LUO Z, SUN Z, YANG X, LI Q, WANG L, ZHANG Y, ZHOU H. Decoupled temperature and pressure hydrothermal synthesis of carbon sub-micron spheres from cellulose[J]. Nat Commun, 2022, **13**(1): 3616.
- [42] YU S, XIE M, LI Q, ZHANG Y, ZHOU H. Evolution of kraft lignin during hydrothermal treatment under different reaction conditions[J]. J Energy Inst, 2022, **103**: 147–153.
- [43] XU C, ARANCON R A D, LABIDI J, LUQUE R. Lignin depolymerisation strategies: towards valuable chemicals and fuels[J]. Chem Soc Rev, 2014, **43**(22): 7485–7500.