

## 工业木质素预处理及催化转化苯酚

曲永水\*, 罗皓\*, 李宏强, 徐建

中国科学院过程工程研究所 生化工程国家重点实验室, 北京 100190

曲永水, 罗皓, 李宏强, 等. 工业木质素预处理及催化转化苯酚. 生物工程学报, 2014, 30(5): 765-773.

Qu YS, Luo H, Li HQ, et al. Pretreatment of industrial lignin and catalytic conversion into phenol. Chin J Biotech, 2014, 30(5): 765-773.

**摘要:** 传统化石能源日益枯竭以及环境污染压力日益加大使得开发以生物质为代表的可替代能源迫在眉睫, 木质素作为仅次于纤维素的生物质中第二大主要成分用来制备高附加值化学品是提高生物质资源利用效率的关键。本文将工业木质素进行预处理后采用双液相反应体系将工业木质素转化为苯酚等化合物, 使用微波辐照代替传统的加热, 考察了预处理方式、温度、时间等条件对产物收率的影响。结果表明, 以 1-甲基-3-乙基咪唑醋酸盐 ([EMIM]OAc) 处理的工业木质素在微波反应器输出功率为 400 W、反应温度为 90 °C、催化剂为 1-甲基-3-胺乙基咪唑四氟硼酸盐 ([AEMIM]BF<sub>4</sub>) 双液相反应体系中反应 60 min 苯酚的收率最高可达 8.14%。

**关键词:** 工业木质素, 预处理, 微波辅助, 苯酚, 催化转化

## Pretreatment of industrial lignin and catalytic conversion into phenol

Yongshui Qu, Hao Luo, Hongqiang Li, and Jian Xu

National Key Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

**Abstract:** Recent concerns about the gradual depletion of conventional fossil resources and the pressure from global climate change have accentuated the need for new alternative feedstock. As one of the main components in biomass, lignin is the second most abundant natural polymer after cellulose, and has the potential to serve as a sustainable source of energy

**Received:** January 21, 2014; **Accepted:** April 16, 2014

**Supported by:** National Natural Science Foundation of China (No. 21276259), National High Technology Research and Development Program of China (863 Program) (No. 2012AA022301), the 100 Talents Program of the Chinese Academy of Sciences.

**Corresponding author:** Jian Xu. Tel/Fax: +86-10-82544852; E-mail: jxu@ipe.ac.cn; super\_xujian@yahoo.com

\*These authors contributed equally to this study.

国家自然科学基金 (No. 21276259), 国家高技术研究发展计划 (863 计划) (No. 2012AA022301), 中国科学院百人计划资助。

网络出版时间: 2014-05-06

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.13345/j.cjb.140047.html>

and organic carbon to replace petroleum-based chemicals. Efficient conversion of lignin into high value-added chemicals is crucial to improve the economic feasibility of biomass refinery. In the present study, several pretreatment technologies on industrial lignin were carried out to enhance phenol production. A microwave irradiation assisted biphasic reaction system was used to convert pretreated industrial lignin into phenolic compounds. Lignin conversion, reaction temperature, time and pretreatment method, were optimized. The highest phenol yield was 8.14% obtained from lignin pretreated by 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate at 400 W for 60 min in a biphasic system catalyzed by 1-aminoethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate.

**Keywords:** industrial lignin, pretreatment, microwave-assisted, phenol, catalysis

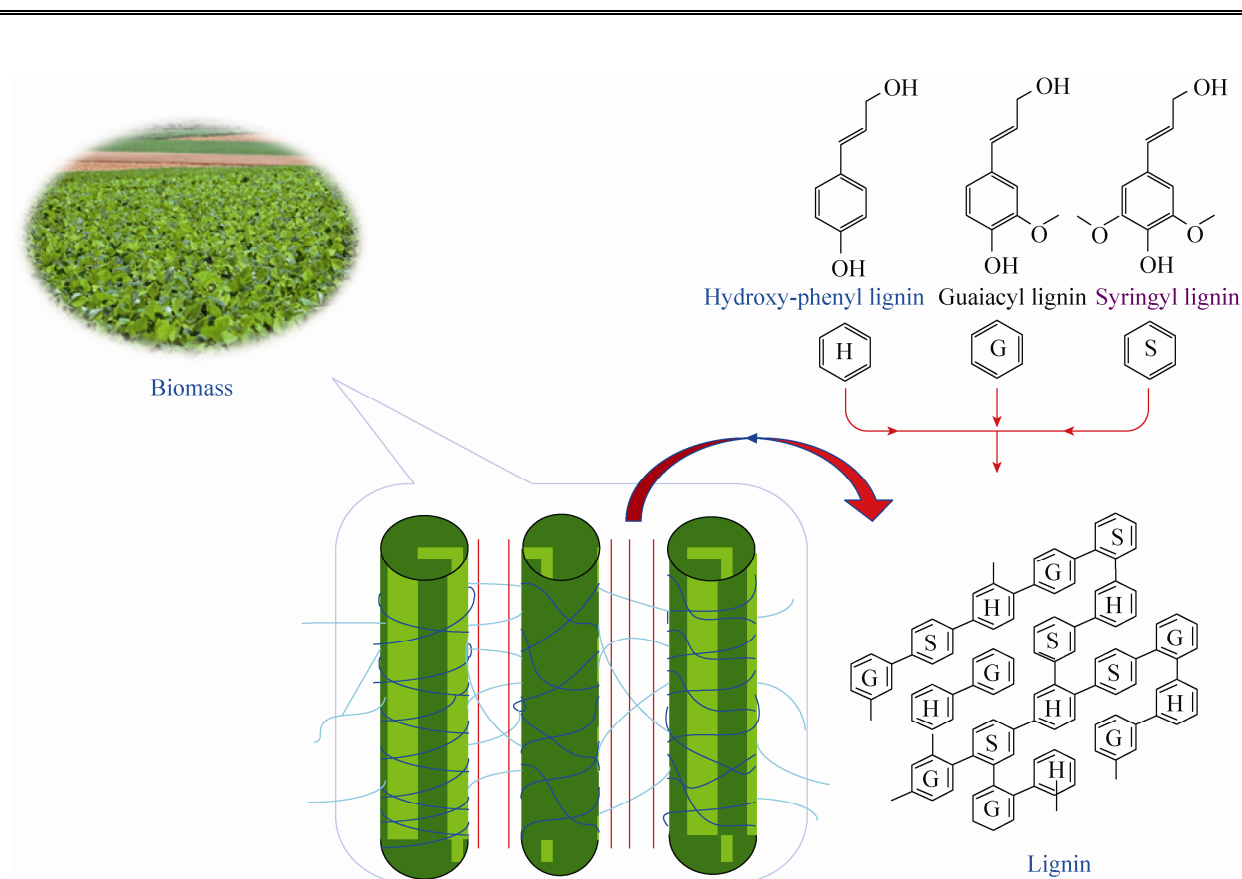
利用生物质资源替代日益枯竭的传统化石能源生产化学品正受到广泛关注。在生物质炼制过程中,纤维素<sup>[1]</sup>与半纤维素<sup>[2]</sup>转化利用相对容易,但在生物质分级分离过程中产生的大量木质素常以低效能产物作为燃料使用<sup>[3]</sup>。此外,造纸制浆过程中产生的黑液中含有大量木质素,非但没有得到高效利用,其任意排放还给环境造成了巨大压力。故而开发高效、经济的定向生产工艺将木质素转化为化学品成为生物质全组分高值化利用的关键所在<sup>[4-5]</sup>。木质素作为一种无定型的、三维的高分枝多分散性天然酚类聚合物,广泛存在于植物细胞壁中,粘结和加固纤维素纤维的作用<sup>[6]</sup>。多认为由苯丙烷基单元(愈创木基丙烷、紫丁香基丙烷和对羟基苯丙烷)经碳碳键和碳氧键相互连接耦合而成(图1)<sup>[7]</sup>。

木质素的转化方法很多,大体上可分为生物解聚法和化学法。微生物降解木质素需要进行选菌、培养等环节,解聚速度慢、周期长。化学法主要包括氧化降解、还原降解以及酸碱催化降解等,所得产物主要是带苯环的酚类化合物<sup>[8]</sup>。目前化学法的研究主要基于木质素热解工艺<sup>[9-11]</sup>。Pińkowska等<sup>[12]</sup>以碱木质素为原料在半/临界水中热解,产物中的愈创木酚、邻苯二酚、苯酚和甲酚同分异构体的收率最高分别为

11.23%、11.11%、4.21%和7.00%。Kang等<sup>[4]</sup>将碱木质素水热解聚,液体产物分成四类:苯二酚类、单酚类、弱极性物质和水溶油不溶物质。木质素解聚产物中酚类化合物大约占到50%,包含几十种酚类化合物。所得液体产物包含100多种化合物。

Ma等<sup>[13]</sup>以大孔径、低Si/Al比的HZSM-5分子筛为催化剂,对木质素进行液化,液体产物收率最高为75%,其中芳香族化合物(包括苯酚、烷基酚和烷基苯等)总产率达到40%。该结果表明催化剂有助于木质素热裂解中间体进一步分解成小分子产物,而且可有效防止重新聚合,降低固体碳产率。Park等<sup>[14]</sup>将 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 与贵金属钯浸渍到硫酸酸化过的活性炭气溶胶( $\text{ACASO}_3\text{H}$ )载体上制备 $\text{Pd}/\text{XC}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ACA-SO}_3\text{H}$ ( $X = 10, 15, 20, 25, 30, \text{wt}\%$ )催化剂,应用到4-苯氧基苯酚降解过程中,主要产物为环己醇、苯和苯酚。实验结果表明, $\text{Pd}/15\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ACA-SO}_3\text{H}$ 催化剂酸性最强,所得产物收率最高,4-苯氧基苯酚转化率为94.8%,总产量为67.5%。

木质素降解所得的酚类化合物中,苯酚是一种应用广泛的有机化工原料,主要应用在塑料工业、医药工业以及有机合成工业等。近年来随着全球电子通讯产业、汽车工业和建筑行

图 1 木质素结构<sup>[7]</sup>Fig. 1 Structure of lignin<sup>[7]</sup>.

业等的迅猛发展，酚醛树脂和双酚 A 的需求量大幅提高，带动了苯酚需求的强劲增长。目前苯酚的主要制备工艺包括：异丙苯法、甲苯-苯甲酸法和磺化法等，其中工业生产的 90%左右的苯酚来自于以苯与丙烯为原料的异丙苯法。由于原料供应不足，虽然生产企业积极投资扩大苯酚生产能力，但产量始终不能有较大规模增长，加之生产工艺对环境污染较大，新的生产工艺的开发日益迫切。而木质素作为天然的酚类聚合物，具备转化为苯酚所需的结构特征，因此开发高效的木质素生产苯酚的工艺有望成为生物质工业与化工工业的有机结合点，在保护环境的基础上极大地提高生物炼制工厂的竞

争力<sup>[15]</sup>。

本文采用几种预处理方式<sup>[16-17]</sup>对工业木质素进行预处理，以提高后续木质素转化效率；采用了微波辅助取代常规的靠物质热传导性能将物体加热的油浴或沙浴等加热方式<sup>[18-19]</sup>，使得转化过程加热速率更快、受热均匀；所用的反应体系为双液相反应体系。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与方法

#### 1.1.1 材料

N-甲基咪唑 ( $\geq 99.0\%$ )，购自北京大田丰拓科贸有限公司，使用前蒸馏。氯代正乙烷、

氯代正丁烷、氢氧化钠、氯化钾、甲基异丁基酮、正丁醇购自国药集团化学试剂有限公司，甲苯、丙酮、醋酸钾、2-氯甲烷购自北京化工厂。

试验所用工业木质素购自常州化工常州山峰化工有限公司生产的工业木质素，80 °C烘干24 h后筛分，选取40目与60目之间样品进行预处理，并进行性质、结构分析。

### 1.1.2 木质素性质分析

木质素性质分析包括样品准备、酸不溶木质素含量、酸溶木质素含量等内容<sup>[20]</sup>。

样品准备：将过滤坩埚灰化到恒重，称取(300.0±10.0) mg的样品置于耐压管中，滴加(3.00±0.01) mL 72%硫酸溶液，完全混合后将耐压管放置于(30±3)°C水浴中保温60 min进行水解，每隔5–10 min搅拌1次。水解完成后，将试管从水浴中取出，向样品中加入(84.00±0.04) mL去离子水将酸稀释到4%，混匀样品。用糖回收标准品(SRS)，用于校正稀酸水解过程中糖的损失。SRS包括D-(+)葡萄糖，D-(+)木糖，D-(+)半乳糖，D-(+)阿拉伯糖，D-(+)甘露糖。将耐压管放入灭菌锅中，在121 °C下将样品和SRS处理1 h。处理完成后，让灭菌锅冷却到室温后开盖。

酸不溶木质素的含量：使用预先称重的坩埚抽滤水解液，收集抽滤瓶中的滤液。从滤液中取出约50 mL，测定酸溶木质素和碳水化合物。酸溶木质素必须在水解完成6 h以内。用去离子水将耐压管中的残渣全部转移到过滤坩埚中。用最少50 mL去离子水漂洗坩埚中的残渣。可以使用热去离子水代替常温去离子水以加快过滤速度。在(105±3) °C下干燥坩埚和其中的酸不溶残渣直至

恒重。从干燥箱中取出样品，在干燥器中冷却。称量和记录坩埚的重量，精确到0.1 mg。将坩埚放到马弗炉中在(575±25) °C下干燥(24±6) h。取出坩埚，放入到干燥器中，冷却1 h。称重坩埚和灰分的质量，精确到0.1 mg，并记录。将坩埚放回到马弗炉中灰化到恒重。

酸溶木质素：在UV-vis分光光度计上去离子水或4%硫酸为空白，在适当的波长下测定样品的吸光度。如果有必要，稀释样品，使样品的吸光度在0.7–1.0之间，并记录稀释度。

结构性碳水化合物：将上述步骤获得的水解液，转移20 mL到50 mL的三角瓶中测定并记录pH，若pH低于5，使用碳酸钙中到pH为5–6，使用pH计检测避免pH超过6。当样品pH到达5–6，让将样品静置并倒出上清液，过滤，HPLC分析。

结果表明所购工业木质素固含量82.24%，木质素含量86.11%，灰分含量1.95，葡萄糖含量1.3%。木质素样品中检出葡萄糖这是由于自然状态下木质素总是和纤维素及半纤维素共存的，其部分结构单元与纤维素中的某些糖基通过化学键连接在一起，木质素-碳水化合物复合体(Lignin-Carbohydrate Complex, LCC)<sup>[21]</sup>。木质素的重均分子量( $\bar{M}_w$ )为1 080，数均分子量( $\bar{M}_n$ )为2 726。N、C、H、S、O五种主要元素的含量分别为0.94%、61.70%、5.40%、0.66%与31.30%。三种单体的比值为G : S : H=1 : 2.26 : 1.27。

## 1.2 试验过程

### 1.2.1 离子液体合成

在250 mL烧瓶中将N-甲基咪唑0.1 mol(8.21 g)溶于适量甲苯中，滴加入氯代正烷烃

0.11 mol, 搅拌升温至 70 °C, 维持 72 h 后停止反应。此时溶液下层呈黄色, 冷却至室温后, 将三口烧瓶低温冷冻 3 h, 待溶液下层黄色液体凝固, 倾去上层甲苯溶液, 下层产物用丙酮或甲苯洗涤 2-4 次, 进行重结晶, 得到氯代 1-取代基-3-甲基咪唑, 真空干燥箱中 70 °C 干燥 24 h 备用。

在 250 mL 圆底三口烧瓶中加入 0.05 mol [EMIM]Cl 和 0.125 mol 醋酸钾, 加入 80 mL 异丙醇将其溶解, 室温下搅拌 36 h。过滤, 去掉不溶物, 滤液 70 °C 下旋蒸 8 h, 得淡黄色油状物, 用 40 mL 二氯甲烷溶解, 并加入活性炭粉室温搅拌 17 h, 过滤, 用 2-氯化碳洗涤 3 次, 合并滤液旋蒸除去溶剂, 得黄褐色油状物, 70 °C 真空干燥得目标产物, [EMIM]OAc。

称取 N-甲基咪唑 0.1 mol 溶于 50 mL 乙醇中, 加入 2-氯乙胺盐酸盐 0.11 mol, 80 °C 下回流搅拌 120 h, 旋蒸除溶剂, 产物用乙醚洗涤 2-4 次, 在 90 °C 下干燥 24 h, 即可得到 [AEMIM] Cl。称取 [AEMIM]Cl 0.1 mol 溶于 60 mL 丙酮中, 加入 NaBF<sub>4</sub> 0.105 mol (11.74 g), 室温下回流搅拌 24 h, 旋蒸除溶剂, 产物用丙酮与乙醚分别洗涤 3 次, 在 80 °C 下干燥 24 h, 即可得到 [AEMIM]BF<sub>4</sub>。

采用红外光谱法对所制备的离子液体进行表征, 采用 KBr 压片法制备试样。所用的红外光谱仪为德国 BRUKER 光谱仪器公司的 TENSOR 27, MCT 检测器, 扫描范围 4 000-400 cm<sup>-1</sup>, 扫描分辨率 4 cm<sup>-1</sup>, 单谱扫描次数 64, 用于测定离子液体中咪唑环骨架振动, 长链烷烃的伸缩振动等。

### 1.2.2 木质素预处理

功能化离子液体对木质素预处理条件

为<sup>[22]</sup>: 固液比为 1 : 10; 预处理温度为 120 °C; 预处理时间为 120 min。反应在实验室订制的具有聚四氟内衬的 150 mL 高压釜内进行, 采用具有磁力搅拌功能的油浴进行加热。反应结束后自然冷却、过滤, 定量水洗涤 3 次, 60 °C 下真空干燥过夜, 称重计算收率。作为对比的水热预处理操作条件同上。

### 1.3 分析方法

采用 Agilent Technologies 1200 Series HPLC 液相色谱测定结构糖的含量, RID 检测器, 色谱柱为 Biorad Aminex HPX-87P 柱, 高纯水为流动相, 流速为 0.6 mL/min, 柱温为 80-85 °C。

采用 Agilent Technologies 1200 Series HPLC 液相色谱外标法测定木质素水解液中苯酚及其他副产物 (邻苯二酚、对甲酚等) 的含量, UV 检测器, 色谱柱为 C18 柱 (3.9 mm×150 mm), 甲醇/水=43 : 57 (V/V) 为流动相, 流速为 0.5 mL/min, 柱温为 35 °C。

## 2 结果与分析

### 2.1 预处理后木质素样品红外光谱

同等预处理强度所得木质素样品与工业木质素样品的红外光谱结果如图 2 所示。结果表明最明显的木质素中芳香环特征吸收峰分别出现在 1 600 cm<sup>-1</sup>、1 515 cm<sup>-1</sup> 和 1 425 cm<sup>-1</sup> 处, 这说明经过与处理之后, 木质素样品保留了基本芳香环结构。预处理后木质素样品在 3 440 cm<sup>-1</sup> 处酚羟基、2 930 与 2 844 cm<sup>-1</sup> 处甲氧基、甲基的伸缩振动比未经处理的工业木质素样品明显, 且离子液体预处理过的样品更为明显, 这说明经过预处理之后, 木质素样品在保留了基本芳香环结构基础上部分价键断裂, 更利于转化为小分子的苯酚类化合物。

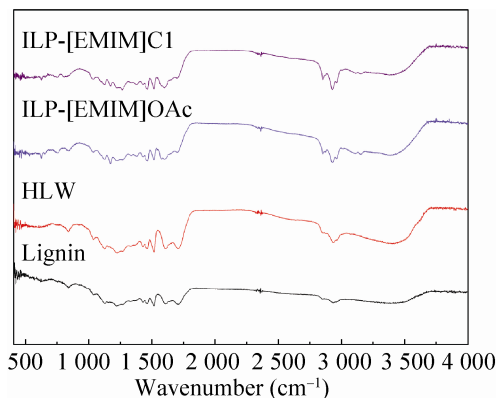


图2 木质素的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of lignin samples.

## 2.2 水相中 NaOH 对收率的影响

以[AEMIM]BF<sub>4</sub>为催化剂,未经预处理的工业木质素为反应物,溶解于50 mL添加了NaOH的水溶液与50 mL甲基异丁基酮-正丁醇有机溶剂(8:2, V/V)的混合溶液,于90 °C下反应一段时间,水相中NaOH添加量对苯酚收率影响结果如图3所示。实验结果表明,增加NaOH使用量苯酚收率相应提高,这主要是因为增加水溶液中NaOH含量有助于提高木质素在水中的溶解性,碱促进脱羧反应和去除芳香化学品不饱和和烷基支链。随着反应时间的延长,苯酚的收率呈现下降趋势,这主要是因为随着反应时间的增长,碱性条件下小分子酚类化合物进一步聚合,这一结论与Peng等<sup>[23]</sup>考察木质素热解过程中添加碱的影响(包括氢氧化钠,氢氧化钾,碳酸钠和碳酸钾)所得结论一致,后者5 g木质素在450 °C下热解,所得苯酚为1.46%。虽然本实验中苯酚最高收率仅为0.9%左右,但反应过程更加温和。

## 2.3 水相中 NaCl 对收率的影响

双液相反应系统由互不相溶的有机相和水相形成,木质素样品在水相中降解为苯酚,后者在

反应的同时不断被萃取到有机相中。为了增加产物苯酚在双液相中的分配系数,在水相中添加了NaCl,通过盐析作用提高有机相中苯酚收率。水相中NaCl添加量对苯酚收率影响结果如图4所示。实验结果表明,添加NaCl之后,有机相中苯酚收率明显提高,反应60 min后收率由0.92%提高到3.21%。随着NaCl用量的增加(从R=1:16到R=1:4),苯酚收率先增加后减少,当R=1:8时最高,这主要是因为增加NaCl用量虽然会提高苯酚萃取到有机溶剂的效率,但金属氯盐的加入

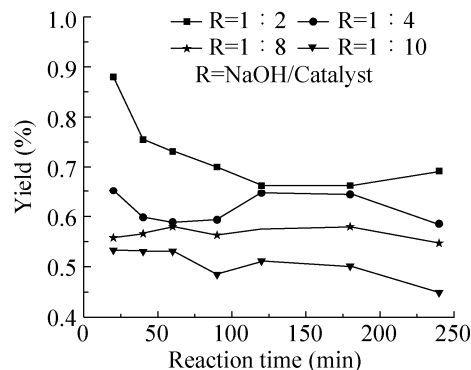


图3 NaOH对苯酚收率的影响

Fig. 3 Effect of NaOH on the yield of phenol.

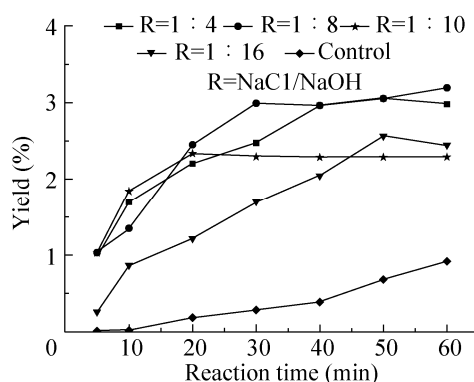


图4 NaCl对苯酚收率的影响

Fig. 4 Effect of NaCl on the yield of phenol.

使得离子液体官能团簇集,降低了催化活性。NaCl 在双液相体系中的这一特性在碳水化合物制备糠醛的过程中也得到了验证, Román-Leshkov 等<sup>[24]</sup> 利用其提高了糠醛在水相及有机相中的分配系数, 利于产品分离与提纯。

## 2.4 不同预处理方式对苯酚收率的影响

离子液体预处理与水热预处理后木质素样品降解所得苯酚与工业木质素在相同反应条件下转化为苯酚对比结果如图 5 所示。实验结果表明, 几种木质素样品转化为苯酚收率高低顺序为 [EMIM]OAc 预处理>[EMIM]Cl 预处理>水热预处理>工业木质素。随着反应时间的延长, 离子液体预处理的木质素转化为苯酚的收率增加明显。[EMIM]OAc 预处理木质素为原料, 反应 60 min 后苯酚收率最高可达 8.14%, [EMIM]Cl 预处理木质素转化所得的苯酚为 6.14%, 水热预处理木质素样品转化为苯酚的收率虽比工业木质素有所提高, 但最高仅为 1.44%, 这说明离子液体预处理后工业木质素网状结构部分被破坏, 更易于转化为苯酚类小分子化合物, 这一结果与之前的红外

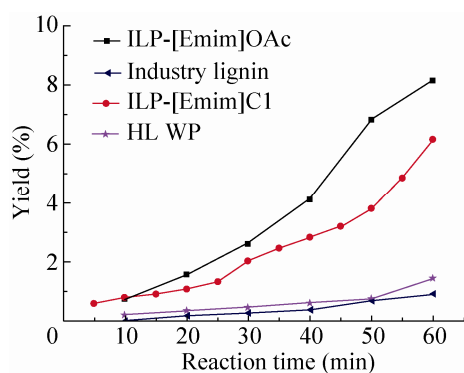


图 5 木质素预处理方式对苯酚收率的影响  
Fig. 5 Effect of pretreatment technologies on the yield of phenol.

结果相符。Yoshikawa 等<sup>[25]</sup>将木质素在水-丁醇溶液中预解聚 2 h 后 400 °C 下以铁为催化剂进行液化, 所得液化产物收率为 11.7%, 儿茶酚等为主要产物, 但苯酚含量较低, 仅为 0.46%。相比较而言, 采用 1 L 预处理木质素进行转化过程中, 木质素更容易转化为苯酚。

## 2.5 反应温度及时间对苯酚收率的影响

反应温度及时间对苯酚收率的影响图 6 所示。实验结果表明, [EMIM]OAc 预处理的木质素为反应物, 与反应温度为 70 °C 相比, 随着反应温度的升高, 延长反应时间, 苯酚收率增加的速度逐渐增大, 反应 60 min 后, 70 °C、80 °C 与 90 °C 时苯酚最高收率分别为 1.62%、4.23% 与 8.16%, 这说明相应提高反应温度及延长反应时间有助于提高离子液体催化木质素转化为苯酚的反应活性及有机相对苯酚的萃取速率。这一收率虽然不及文献[26]报道的将木质素以 10 °C/min 的速度加热至 450 °C 热解时苯酚占酚类化合物总量的 13.62% 高, 但反应条件较为温和, 且有望通过继续优化催化体系进一步提高收率。

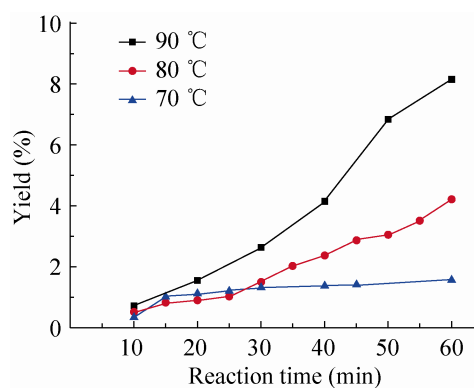


图 6 反应温度及时间对苯酚收率的影响  
Fig. 6 Effect of temperature and time on the yield of phenol.

### 3 结论

本文对工业木质素进行了结构及性质分析, 采用几种预处理方式对工业木质素进行处理, 以提高后续木质素转化效率, 实验结果表明, 以 1-甲基-3-乙基咪唑醋酸盐 ([EMIM]OAc) 处理的工业木质素在微波输出功率为 400 W、反应温度为 90 °C、催化剂为 1-甲基-3-胺乙基咪唑四氟硼酸盐 ([AEMIM]BF<sub>4</sub>) 双液相 (水相中添加了 1 %NaOH 与 NaCl, 有机相为体积比为 8:2 的甲基异丁基酮-正丁醇) 反应体系中苯酚的得率最高为 8.14%。虽然这一收率与相关文献报道的稍低, 但本研究所使用的反应条件相对温和, 而且随着工艺优化的继续深入, 有望进一步提高; 此外, 随着产物分离工艺的完善, 双液相体系连续性生产苯酚过程的循环利用效率更高, 经济性将进一步提高, 对于实际应用具有现实意义。

### REFERENCES

- [1] Holladay J, Bozell J, White J, et al. Top value-added chemicals from biomass. DOE Report PNNL-16983[EB/OL]. [2013-11-20] [http://chembioprocess.pnl.gov/staff/staff\\_info.asp](http://chembioprocess.pnl.gov/staff/staff_info.asp). 2007.
- [2] Zhang HR, He CX, Liang XY, et al. Bioconversion of hemicellulose hydrolysates for xylitol production. *Chin J Biotech*, 2000, 16: 304–307 (in Chinese).  
张厚瑞, 何成新, 梁小燕, 等. 半纤维素水解物生物转化生产木糖醇. *生物工程学报*, 2000, 16: 304–307.
- [3] Li HL, Ren JL, Wang SY, et al. Research progress of the conversion of agricultural residue into energy and high-value chemicals. *Biomass Chem Engin*, 2012, 46(6): 55–60 (in Chinese).  
李慧玲, 任俊莉, 王帅阳, 等. 农业废弃物转化
- 成能源及高附加值化学品的研究进展. *生物质化学工程*, 2012, 46(6): 55–60.
- [4] Kang S, Li X, Fan J, et al. Hydrothermal conversion of lignin: a review. *Renew Sust Energy Rev*, 2013, 27: 546–558.
- [5] Doherty WOS, Mousavioun P, Fellows CM. Value-adding to cellulosic ethanol: lignin polymers. *Ind Crop Prod*, 2011, 33: 259–276.
- [6] Li C, Zheng M, Wang A, et al. One-pot catalytic hydrocracking of raw woody biomass into chemicals over supported carbide catalysts: simultaneous conversion of cellulose, hemicellulose and lignin. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 6383–6390.
- [7] Brodeur G, Yau E, Badal K, et al. Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: a review. *Enzyme Res*, 2011, 2011: 787532.
- [8] Hu LH, Zhou YH, Liu RJ et al. Progress of production of phenolic compounds via oxidative degradation of lignin. *Biomass Chem Engin*, 2012, 40(1): 23–34 (in Chinese).  
胡立红, 周永红, 刘瑞杰, 等. 木质素氧化降解制备酚类化合物研究进展 (英文). *生物质化学工程*, 2012, 40(1): 23–34.
- [9] Olcese RN, Bettahar M, Petitjean D, et al. Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO<sub>2</sub> catalyst. *Appl Catal B*, 2012, 115–116: 63–73.
- [10] Ibáñez M, Valle B, Bilbao J, et al. Effect of operating conditions on the coke nature and HZSM-5 catalysts deactivation in the transformation of crude bio-oil into hydrocarbons. *Catal Today*, 2012, 195(1): 106–113.
- [11] Ausavasukhi A, Huang Y, To AT, et al. Hydrodeoxygenation of m-cresol over gallium-modified beta zeolite catalysts. *J Catal*, 2012, 290: 90–100.
- [12] Pińkowska H, Wolak P. Hydrothermal decomposition of rapeseed straw in subcritical water. Proposal of three-step treatment. *Fuel*, 2013, 113: 340–346.
- [13] Ma W, Chen J, Wang T, et al. Catalytic cracking



- mechanism of bio-oil model compounds. *Trans CASE*, 2013, 9: 207–213 (in Chinese).
- 马文超, 陈娇娇, 王铁军, 等. 生物油模型化合物催化裂解机理. *农业工程学报*, 2013, 9: 207–213.
- [14] Park HW, Kim JK, Hong UG, et al. Catalytic decomposition of 4-phenoxyphenol over Pd/xCs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/ACA (activated carbon aerogel)-SO<sub>3</sub>H (X=10–30 wt%) catalysts. *Appl Catal A*, 2013, 453: 287–294.
- [15] Sui XJ, Wu SB. Preparation of phenols using thermal chemical conversion of industrial kraft lignin. *CIESC J*, 2011, 62(6): 1763–1769 (in Chinese).
- 隋鑫金, 武书彬. 工业碱木素热化学转化制备酚类化学品. *化工学报*, 2011, 62(6): 1763–1769.
- [16] Li HQ, Li CL, Sang T, et al. Pretreatment on *Miscanthus lutarioriparius* by liquid hot water for efficient ethanol production. *Biotechnol Biofuels*, 2013, 6: 1–10.
- [17] Torr KM, Love KT, Çetinkol ÖP, et al. The impact of ionic liquid pretreatment on the chemistry and enzymatic digestibility of *Pinus radiata* compression wood. *Green Chem*, 2012, 14(3): 778–787.
- [18] Peng H, Li H, Luo H, et al. A novel combined pretreatment of ball milling and microwave irradiation for enhancing enzymatic hydrolysis of microcrystalline cellulose. *Bioresour Technol*, 2013, 130: 81–87.
- [19] Li H, Xu J. Optimization of microwave-assisted calcium chloride pretreatment of corn stover. *Bioresour Technol*, 2013, 127: 112–118.
- [20] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, et al. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass// Laboratory Analytical Procedure[EB/OL]. [2013-09-20]. <http://www.nrel.gov/biomass/pdfs/42618.pdf>.
- [21] Balakshin MY, Capanema EA, Chang HM. Recent advances in the isolation and analysis of lignins and lignin-carbohydrate complexes//Characterization of Lignocellulosic Materials[EB/OL]. [2013-10-09]. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781444305425.ch9>.
- [22] Qiu Z, Aita GM, Walker MS. Effect of ionic liquid pretreatment on the chemical composition, structure and enzymatic hydrolysis of energy cane bagasse. *Bioresour Technol*, 2012, 117: 251–256.
- [23] Peng C, Zhang G, Yue J, et al. Pyrolysis of lignin for phenols with alkaline additive. *Fuel Proc Technol*, 2014, 124: 212–221.
- [24] Román-Leshkov Y, Chheda JN, Dumesic JA. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose. *Science*, 2006, 312(5782): 1933–1937.
- [25] Yoshikawa T, Shinohara S, Yagi T, et al. Production of phenols from lignin-derived slurry liquid using iron oxide catalyst. *Appl Catal B*, 2014, 146: 289–297.
- [26] Li J, Wang C, Yang Z. Production and separation of phenols from biomass-derived bio-petroleum. *J Anal Appl Pyrol*, 2010, 89(2): 218–224.

(本文责编 陈宏宇)