

## 生物精炼工艺中木质素残渣的乙醇液相催化解聚研究

石靖康, 骆仲泱, 孙浩然, 钱潜, 魏琪  
(浙江大学能源高效清洁利用全国重点实验室, 杭州 310027)

**摘要:** 针对玉米秸秆水热制备航油过程和杨木发酵制备乙醇过程中产生的木质素残渣, 采用超临界乙醇催化解聚的方法将其转化为单酚类化合物。反应温度为 280 °C、反应时长 12 h 时, 木质素的液化率可达到 86.3%, 单体酚类的产率最高分别达到 2.43% 和 1.89%。进一步的 GPC 和 2D HSQC NMR 检测结果表明, 木质素解聚油中存在大量以  $\alpha$ -O-4、5-5'、5-O-5' 和二苯乙烯结构连接的二聚体和三聚体, 针对此类顽固的化学键开发高效催化剂是提高木质素单酚产率, 挖掘木质素高值化利用潜能的关键。

**关键词:** 技术木质素; 超临界乙醇; 液相解聚; 二维核磁谱图

中图分类号: TK11

文献标志码: A

文章编号: 1006-8740(2025)03-0271-08

## Catalytic Depolymerization of Technical Lignin from Biorefineries in Ethanol

Shi Jingkang, Luo Zhongyang, Sun Haoran, Qian Qian, Wei Qi  
(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** The valorization of technical lignin produced by biorefineries, particularly in the pulp and paper industry and the cellulose ethanol industry, has attracted great interest due to its potential to enhance economic competitiveness. In this work, two kinds of lignin produced, respectively, from the hydrothermal conversion of corn stover to jet-fuels and the ethanol production by fermentation of poplar were subjected to catalytic depolymerization in supercritical ethanol. Feedstocks, catalysts, and process conditions were varied to identify the effects on product composition. The liquefaction rate of lignin could reach 86.3% and the yield of monomeric phenolics could reach up to 2.43% and 1.89%, respectively, at a reaction temperature of 280 °C and a reaction duration of 12 h. Further GPC and 2D HSQC NMR characterization confirmed the existence of dimers and trimers with  $\alpha$ -O-4, 5-5', 5-O-5' and stilbene structures in the lignin oil. The development of efficient catalysts for breaking such resilient bonds is the key to improving the yield of monophenols and to exploiting the potential of valorization of lignin.

**Keywords:** technical lignin; ethanolysis; depolymerization; 2D NMR

我国生物质资源丰富, 其中农林废弃物如秸秆、木材等木质纤维素类生物质分布广、储量大, 利用其

生产可再生燃料和化学品有巨大的潜在经济效益<sup>[1]</sup>和环境效益, 对实现“碳中和”有重要作用<sup>[2]</sup>。木质纤

收稿日期: 2024-03-21.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(52236011).

作者简介: 石靖康(1999—), 男, 硕士研究生, 22160518@zju.edu.cn.

通信作者: 骆仲泱, 男, 博士, 教授, zyluo@zju.edu.cn.

纤维素物质是由纤维素,半纤维素和木质素大分子交联键合形成的聚合物. 生物质转化方法包括热解、气化、发酵、水热等多种手段<sup>[3]</sup>,如何将3种结构不同,反应活性不同的生物质大分子同时转化利用是当前生物炼制技术发展的重点、难点之一,其中木质素的转化则更为困难.

木质素是由含氧酚类单体聚合形成的非晶状大分子,有着复杂的三维结构. 天然的木质素种单体酚类之间有着不同的连接键,其中 $\beta$ -O-4醚键最为丰富占40%~80%. 其他醚键还有4-O-5、 $\alpha$ -O-4、 $\alpha$ -O- $\gamma$ ,这3种化学键往往伴随着更顽固的C—C键出现,如 $\beta$ -5、 $\beta$ - $\beta$ 、5-5等<sup>[4-5]</sup>. 在生物炼制过程中,木质素的天然结构在分离过程中发生改变,C—O键断裂,木质素衍生的片段通过C—C键缩聚,使其更难以转化. 目前商业化的生物炼制主要利用纤维素和半纤维素,如制浆造纸和生物乙醇行业,而占生物质质量分数15%~30%,能量40%左右的木质素<sup>[6]</sup>则作为残渣燃烧,限制了经济效益的进一步提高<sup>[7]</sup>. 因此开发针对此类工业木质素转化为高值化产品的方法具有重要意义.

近期研究发现将木质素在超临界乙醇中解聚,进而转化为燃料和化学品具有很大潜力. Cheng等<sup>[8]</sup>学者使用乙醇作为溶剂,在300℃下将碱木素转化为酚类化合物,得到的木质素解聚油重均分子量为631 g/mol. Ma等<sup>[9]</sup>将硫酸盐木质素在乙醇中解聚,280℃下得到了多种小分子化合物和分子量分布在700~1400的木质素片段,获得的解聚油热值为36.5 MJ/kg. Huang等<sup>[10]</sup>发现乙醇可以捕获木质素解聚产生的甲醛,从而防止木质素解聚过程中产生的活性中间片段进一步缩聚. Korányi等<sup>[11]</sup>使用CuMgAlO<sub>x</sub>和Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>混合催化剂,实现了碱木素在超临界乙醇中的解聚以及酚类单体的深度脱氧.

木质素结构和木质素解聚油中的二聚体,低聚物的结构解析对于明晰木质素解聚规律和设计转化策略至关重要. 近期一些新兴技术被应用于木质素解聚油结构的探究如二维气相色谱技术,二维核磁共振技术等<sup>[12-14]</sup>. 其中2D HSQC NMR能够对木质素解聚油中的内连接键进行定性和半定量分析<sup>[15]</sup>,并对木质素的内连接键转化过程进行追踪<sup>[16]</sup>.

本文将生物质水热转化后剩余的水热木质素残渣<sup>[17]</sup>和生物质发酵制乙醇后剩余的发酵木质素残渣<sup>[18]</sup>放在超临界乙醇中液化,获得木质素解聚油. 探究了反应时长、反应温度、催化剂种类对木质素解聚油中酚类单体产率的影响. 采用GPC和2D HSQC NMR检测手段分析了木质素解聚油中二聚体和低聚

物结构,为进一步提高木质素解聚单体酚类的产率提供启发.

## 1 实验系统与方法

### 1.1 实验原料与试剂

本文所用两种工业木质素分别来源于玉米秸秆经过水热转化制备航油后所剩的残渣和杨木经过水解发酵制备乙醇后所剩的残渣. 将前者标记为水热木质素,后者标记为发酵木质素. 木质素经过筛分,选取60~100目颗粒在105℃下烘干后备用. 无水乙醇,四氢呋喃购自于国药集团化学试剂有限公司,五氯化铌(NbCl<sub>5</sub>)、五氯化钼(MoCl<sub>5</sub>)购自于Aladdin公司.

### 1.2 催化剂制备方法

15% Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为商用催化剂,使用前在550℃管式炉中通入氢气还原2h. 以NbCl<sub>5</sub>为Nb源,以MoCl<sub>5</sub>为Mo源,采用沉淀法制备Nb<sub>5</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>x</sub>催化剂(引用). 将等摩尔数的NbCl<sub>5</sub>和MoCl<sub>5</sub>加入到一定量乙醇中溶解,并逐滴滴加到适量的CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)水溶液中,随后将得到的溶液转移到水热釜中,放入160℃的烘箱中老化24h之后离心得到固体复合物,研磨烘干后在马弗炉中450℃下焙烧6h得到Nb<sub>5</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>x</sub>催化剂.

### 1.3 木质素解聚实验方法

木质素的解聚实验均在上海莱北科学仪器有限公司生产的50 mL高压反应釜上进行. 向反应釜中加入0.2 g木质素、0.1 g催化剂、15 mL无水乙醇,用氮气将釜内空气吹扫干净,关闭阀门,设定搅拌速度700 r/min,加热到指定温度后维持一定反应时间.

### 1.4 产物分离方法

反应结束,待反应釜冷却至室温,将反应釜内固液混合物转移至离心管中,在7000 r/min下离心5 min,取上层清液,用无水乙醇定容至20 mL,抽样以备GCMS检测. 剩余固体放入60℃烘箱中干燥得到固体残渣. 液体产物旋蒸去除乙醇后得到木质素解聚油.

### 1.5 木质素解聚油表征方法

采用气相色谱-质谱联用仪(Agilent 8860-5977B GC/MSD)对解聚油中可挥发性产物进行分析. 所配色谱柱型号为DB-1701(30 m × 0.25 mm × 0.25  $\mu$ m),载气为高纯氮气,分流比为10:1,初始柱温40℃,保温1 min,5℃/min升温至180℃,保温1 min,10℃/min升温至240℃,保温10 min. 使用外标法对单酚类化合物定量分析. 单酚类产率(yield)与选择

性(selectivity)分别按照式(1)计算:

$$R_{Y,i} = \frac{S_i V}{F_i m_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_{S,i} = \frac{R_{Y,i}}{\sum_i R_{Y,i}} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $S_i$  为化合物  $i$  的峰面积;  $F_i$  为根据外标法确定的化合物  $i$  的绝对校正因子;  $V$  为实验定容体积;  $m_1$  为实验加入的木质素质量.

采用凝胶渗透色谱仪(GPC, Waters1525, 美国 Waters 公司)对解聚油分子量分布进行分析. 称取 6 mg 解聚油溶于 2 mL 四氢呋喃中, 进样 100  $\mu$ L, 流动相为四氢呋喃, 流速 0.22 mL/min, 使用聚甲基丙烯酸甲酯作为分子量校准物.

核磁共振谱是在 500 MHz Bruker DMX-500 超导核磁共振谱仪上获得的, 仪器配备超低温探头, 在 298 K 下, 采用标准布鲁克脉冲序列(invietgssi)实

现. 具体参数如下: F2 (1H) 维度的谱宽为 12 ppm, 采样点为 1024; F1 (13C) 维度的谱宽为 220 ppm, 采样点为 256. 使用 DMSO-d6 溶剂中心峰 ( $\delta C/\delta H = 39.52/2.50$  ppm) 进行化学位移校准, 并使用 Bruker Topspin 3.6.5 软件对 HSQC 谱中的特征峰进行数据处理.

## 2 结果与讨论

### 2.1 元素分析与工业分析

工艺木质素的工业分析和元素分析结果如表 1 所示. 与发酵木质素相比, 水热木质素的灰分含量较多, 挥发分含量大大降低, 氢含量和氧含量也有所下降. 这一结果反映了水热木质素在分离过程中, 经过汽提、酸解后结构发生了<sup>[19]</sup>较大变化. 表 2 为采用范式洗涤法<sup>[20]</sup>分析木质素三组分的结果, 生物质原料经过脱糖处理后只残余极少的糖类.

表 1 木质素的工业分析和元素分析

Tab.1 Proximate analysis and ultimate analysis of lignin residues

木质素种类	$M_{ad}$	$A_{ad}$	$V_{ad}$	$F_{C, ad}$	$W_{C, d}$	$W_{H, ad}$	$W_{N, ad}$	$W_{S, ad}$	$W_{O, ad}$
发酵木质素	4.72	7.14	68.80	19.34	42.79	4.87	1.04	1.68	37.76
水热木质素	7.01	25.20	33.29	34.50	42.92	3.19	0.98	1.50	19.20

表 2 反应原料三组分分析

Tab.2 Composition analysis of lignin residues

木质素种类	纤维素/%	木质素/%	半纤维素/%	含水量/%	灰分/%
发酵木质素	0	85.76	0	10.55	1.06
水热木质素	3.49	54.73	1.4	6.5	16.41

### 2.2 木质素解聚工艺条件探究

#### 2.2.1 反应时长

使用 15% Ni/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  作为催化剂, 在 280  $^{\circ}C$  下探究木质素液化率和芳香族产物与反应时长的关系. 忽略反应前后催化剂质量的变化, 将得到的固体残渣的质量减去催化剂质量得出固体产物的质量, 进而计算出木质素的液化率. 随着反应时间由 4 h 延长到 16 h, 木质素的液化率从 75.28% 增加到 86.3%. 芳

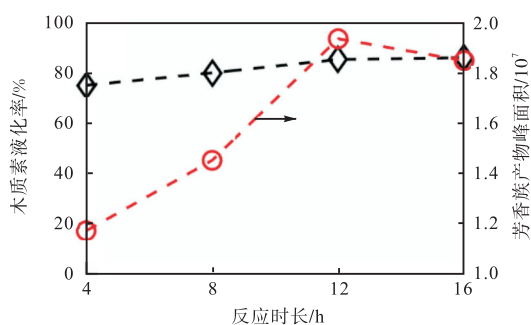


图 1 反应时长的影响

Fig.1 Influence of reaction duration

香族产物的总峰面积在 12 h 时达到最大值, 当反应时间延长至 16 h 时有所下降.

使用 GC-MS 对木质素解聚产物中的乙醇可溶物进行检测, 得到可定性产物如图 2 所示. 主要分为脂肪族化合物和芳香族化合物. 脂肪族化合物主要包括 C6~C9 的醇类、醚类以及 C8~C10 的酯类化合物. 芳香族化合物根据其是否含有除苯羟基之外的含氧官能团分为烷基酚类化合物和其他含氧芳香化合物. 没有检测到木质素衍生二聚体和寡聚物. 推测长链醇类是通过 Guerbet 反应<sup>[10]</sup>和重构化反应生成, 醚类化合物和酯类化合物则是通过醚化反应和酯化反应生成. 芳香族化合物则由木质素大分子裂解生成. 以优化芳香族化合物产率为目标, 探究了催化剂、木质素种类以及反应温度、反应时间的影响.

#### 2.2.2 反应温度

如图 3 所示, 发酵木质素的芳香族化合物产率随着反应温度升高逐渐增大(反应时长 12 h, 催化剂为  $Nb_5Mo_5O_x$ ). 反应温度为 230  $^{\circ}C$  时, 芳香族化合物产率为 0.4%, 展现出较低的反应活性. 在将反应釜温度升高至 250  $^{\circ}C$  的条件下, 监测到反应釜内部压力达到 6.8 MPa. 该状态下的温度和压力均超过乙醇的临界温度 ( $T_c = 240.75$   $^{\circ}C$ ) 和临界压力 ( $p_c = 6.14$  MPa), 据此可判定, 反应釜中的乙醇已达到超临界状态, 此

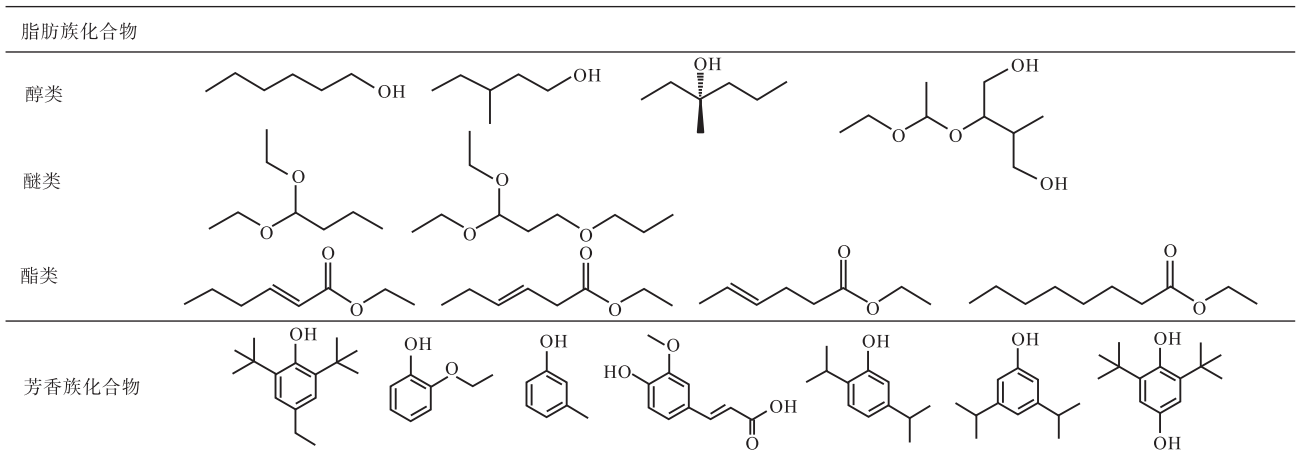


图2 木质素乙醇解聚产物总结  
Fig.2 Products of lignin ethanolysis

时芳香族化合物产率提高 2 倍左右,达到 1.39%,这一显著提升可能是由于温度升高促进了木质素的裂解,另一方面是由于超临界乙醇提高了对木质素解聚片段的溶解性,增强了传质作用,进而促进单酚的生成. 继续提高反应温度所带来的优化作用逐渐降低,反应温度为 290 °C 时,芳香族化合物产率为 1.89%. 产物中的烷基酚类化合物所占比例随着温度升高逐渐增大,当反应温度为 290 °C 时,烷基酚类占总芳香

族产物的 76.89%,这可能是由于温度升高促进了木质素单体侧链上 C—O 键的断裂和进一步的烷基化作用.

水热木质素的芳香族化合物产率随着反应温度变化展现出相似的规律,在 270 °C 时达到最大值 1.3%,在 290 °C 时稍微下降.

### 2.2.3 催化剂的影响

为探究催化剂对木质素解聚效果的影响,使用 15% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对水热木质素催化解聚,目标产物的产率达到 2.43%,相较于 Nb<sub>5</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>x</sub> 有较大提高. 图 4 展示了芳香族产物在碳数上的分布(反应温度 290 °C,反应时长 12 h). Nb<sub>5</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>x</sub> 的产物集中于 C12 ~ C16,以烷基酚类为主;15% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的产物分布较广,分散在 C8 ~ C16 之间,以其他含氧芳香化合物为主,其中 C10 产物占比最多,为 40%. 说明 Nb<sub>5</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>x</sub> 可以催化木质素侧链的烷基化反应,从而增加产物碳数.

为进一步分析催化剂的性能差异,采用含  $\alpha$ -O-4 结构的木质素二聚体模化物苜基苯基醚作为底物,以乙醇作为溶剂,分别用 15% Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Nb<sub>5</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>x</sub> 作为催化剂在 250 °C 下反应 12 h,底物的转化率分别为 52.59% 和 27%. 其中以 15% Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为催化剂时,产物分布如图 5 所示.

苜基苯基醚在 15% Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的催化作用下首先与乙醇发生醇解反应,C <sub>$\alpha$</sub> —O 键断裂,生成苯酚和苜基乙基醚. 苯酚则在催化剂的作用下进一步与乙醇发生烷基化反应和醚化反应,生成 2-乙基苯酚和苯乙醚.  $\alpha$ -O-4 键是木质素连接键中较难断裂的 C—O 键,因此间接解释了 15% Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化解聚木质素酚类单体产率较高的实验结果. 如图 6 所示 15%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比 Nb<sub>5</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>x</sub> 的孔隙结构更为发达.

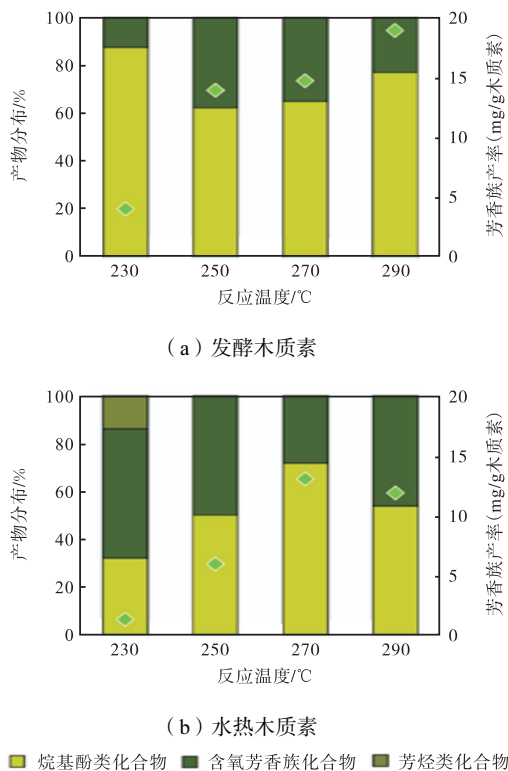
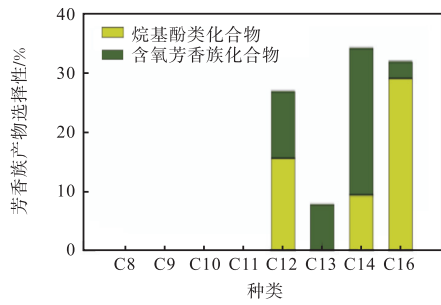
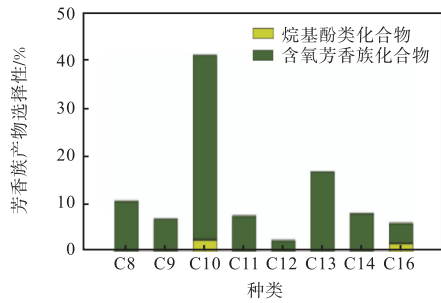


图3 反应温度对发酵木质素和水热木质素解聚芳香族产物分布和收率的影响

Fig.3 Influence of reaction temperature on the production distribution of fermentation lignin and hydrothermal lignin ethanolysis



(a) Nb<sub>5</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>x</sub>



(b) 15%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图4 水热木质素在 Nb<sub>5</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>x</sub> 和 15% Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化作用下芳香族产物分布

Fig.4 Aromatic product distribution of hydrothermal lignin catalysed by Nb<sub>5</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>x</sub> and 15% Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

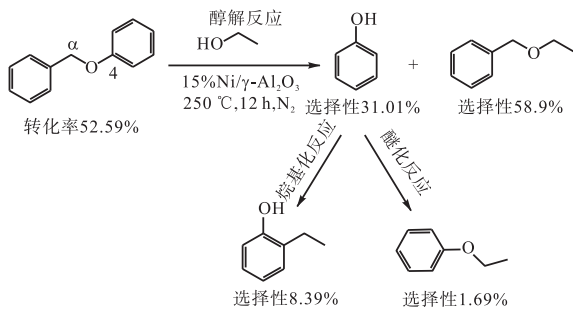


图5 乙醇中木质素模化物质在 15% Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化作用下的反应路径

Fig.5 Reaction pathways of lignin model compound in ethanol catalysed by 15% Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

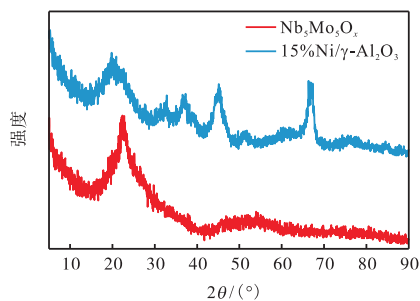


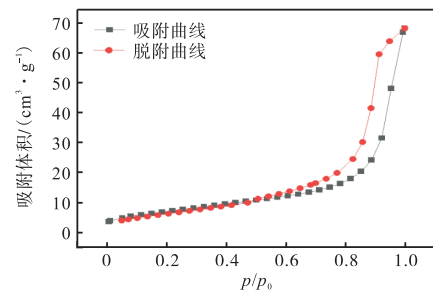
图6 Nb<sub>5</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>x</sub> 和 15%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 谱图

Fig.6 XRD of Nb<sub>5</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>x</sub> and 15%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

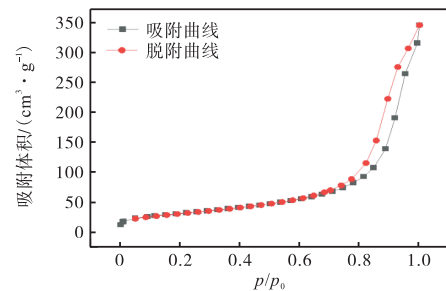
15%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 谱图上有较明显的金属镍的衍射峰( $2\theta$  为 44.5°, 52.0°和 76.5°), 峰型较宽, 说明

镍的晶粒较小, 没有出现明显聚集. Nb<sub>5</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>x</sub> 出峰不明显, 说明其结晶程度不高. 综上所述, 较发达的介孔结构和活性金属镍是 15%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化活性较高的原因.

采用氮气吸脱附和 XRD 表征手段对两种催化剂的织构和结构性差异进行分析. 如图 7 为催化剂 77 K 氮气等温吸脱附曲线. 两种催化剂均有 IV 型吸附曲线和 H1 型滞后环, 说明其具备均匀分布的介孔结构. 根据 BET 和 BJH 方法计算得到催化剂的比表面积, 平均孔体积和孔径如表 3 所示.



(a) Nb<sub>5</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>x</sub>



(b) 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图7 Nb<sub>5</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>x</sub> 和 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的等温吸脱附曲线

Fig.7 Isothermal adsorption and desorption of Nb<sub>5</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>x</sub> and 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

表3 催化剂的织构性质

Tab.3 Textural properties of catalysts

催化剂	比表面积 <sup>1)/</sup> (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	孔体积 <sup>2)/</sup> (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	孔径 <sup>3)/nm</sup>
Nb <sub>5</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>x</sub>	26.95	0.105 8	15.068 5
15%Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	112.88	0.533 1	18.102 7

注: 1) BET 比表面积; 2) 单点吸附总孔容积(小于 365.491 8 nm,  $p/p_0 = 0.99$ ); 3) BJH 吸附平均孔径(4V/A).

## 2.3 木质素解聚油结构表征

### 2.3.1 GPC 测试结果

### 2.3.2 二维核磁测试结果

从图 8 和表 4 可以看出, 木质素解聚油的分子量分布较为集中, 其中水热木质素的数均相对分子量为 443, 发酵木质素的数均相对分子量为 622, 说明木质素解聚油中单酚类化合物只占少数, 而大部分为分子

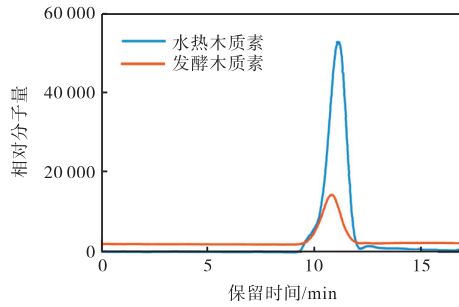


图 8 木质素解聚油 GPC 测试色谱

Fig.8 GPC results of lignin depolymerization oil

表 4 木质素解聚油分子量分布

Tab.4 Molecular weight distribution of lignin oil

木质素种类	Mn	Mw	Mp	PDI
水热木质素	443	788	445	1.8
发酵木质素	622	1 062	763	1.71

量更高的化合物,可能为木质素二聚体和低聚物。

使用二维核磁共振技术对木质素解聚油进行定性分析.如图 9 所示,将核磁谱图分为 3 个区域:脂肪族端基区域( $\delta C/\delta H$  8.0-52.5/0.5-3.0 ppm),含氧脂肪族/内连接键区域( $\delta C/\delta H$  52.5-90/3.0-5.5 ppm)和芳香族区域( $\delta C/\delta H$  90-140/5.5-8.5 ppm)。

脂肪族端基区域反映了木质素丙基苯单元体中侧链  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  位置的碳氢关系以及解聚油中少量的脂肪族化合物.该区域最突出的信号对应的结构为与苯环相连的 4-丙基和 4-乙基端基单元.而木质素

原生结构中的 4-丙醇结构对应信号缺失.这一发现与 GC-MS 检测结果相符,反映了侧链中羟基的脱除和侧链的缩短。

在含氧脂肪族区域中( $\delta C/\delta H$  52.0-74.0/3.2-3.6 ppm)发现了一定量的糖类 CH 信号<sup>[21]</sup>,其主要的交叉峰为  $\delta C/\delta H$  61.23/3.39 ppm 和  $\delta C/\delta H$  72.4/3.41 ppm,分别对应于  $\beta$ -D-Xylp 结构中的 C6/H6 以及 C2-3/H2-3,且其信号强度较弱,说明木质素解聚油还残留有微量的木糖.而谱图中缺失对应于纤维素相关结构的信号.结合三组分分析结果表明,反应原料中残留的微量纤维素和半纤维素在反应过程中发生变化使得其原有结构对应的谱图信号消失,但由于含量较少,其对木质素解聚反应带来的影响仍难以分析.在  $\delta C/\delta H$  60/4 ppm 处发现了强烈的苯甲酸结构信号(Ar-CO-O-CH<sub>2</sub>-R)<sup>[22]</sup>,而木质素原生结构中含量丰富的甲氧基产生的信号( $\delta C/\delta H$  56/3.4 ppm)<sup>[14]</sup>则相对较弱,该现象可能是由于甲氧基在木质素分离过程中被氧化,随后在超临界乙醇中发生酯化反应而产生.另外较强的信号分别位于  $\delta C/\delta H$  64/3.9-4 ppm 和  $\delta C/\delta H$  68/3.8-4.2 ppm 处,分别对应于 Ar-O-CH<sub>2</sub>-R 和 Ar-CH<sub>2</sub>-O-R 芳醚键连接结构<sup>[23]</sup>,与 GC-MS 检测到的单体结构相对应.在该区域中,木质素结构中含量丰富的  $\beta$ -O-4 键对应的信号完全消失。

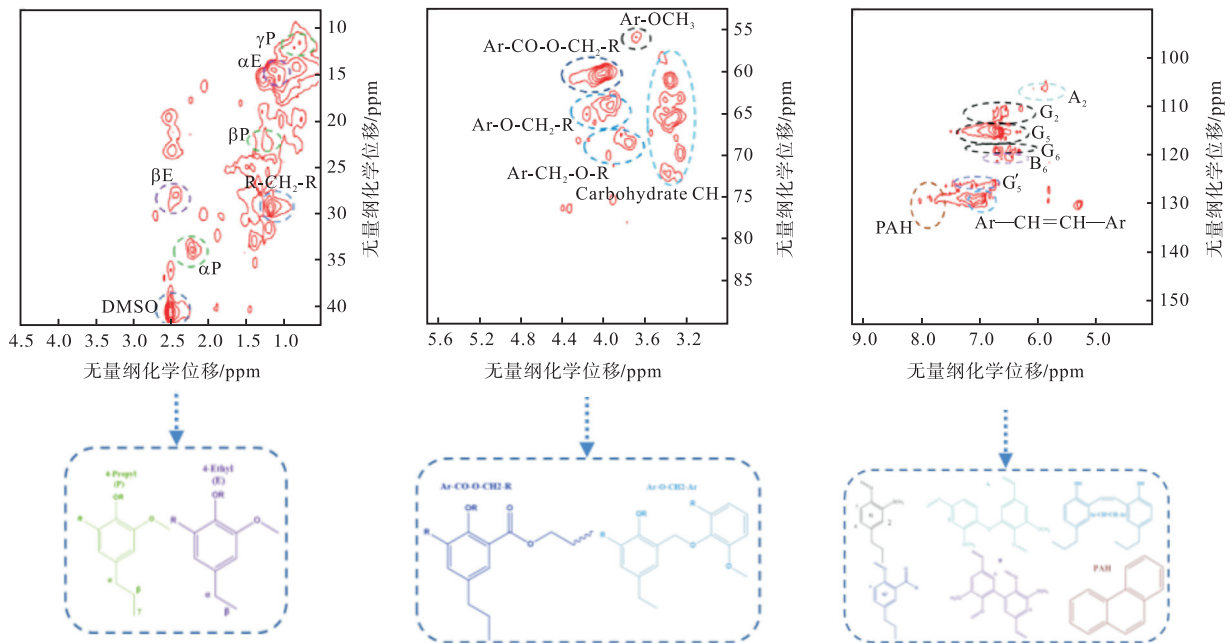


图 9 木质素解聚油的 2D HSQC NMR 谱图及信号归属

Fig.9 2D HSQC NMR spectra and signal attribution of lignin depolymerised oils

在芳香族区域中,最明显的特征峰信号归属于愈创木酚的苯环结构(G)上的 CH: G2( $\delta C/\delta H$  110.7-110.8/6.9, 112.2-112.4/6.8-6.9 ppm), G5( $\delta C/\delta H$  115.5-115.9/6.6-6.9 ppm)和 G6( $\delta C/\delta H$  119.3/6.7-6.8 ppm). 缩聚结构 4-O-5 和 5-5 中季碳虽然不能产生信号,但分别会使苯环 CH-2 的化学位移向上偏移( $\delta C < 110$ )和联苯中 CH-6 化学位移向下偏移<sup>[24]</sup>( $\delta C$  120-122). 同时,在  $\delta C/\delta H$  130/7 ppm 处也有较强信号,对应于二苯乙烯结构. 除以上缩聚结构外,在  $\delta C/\delta H$  125-135/7.2-8.2 ppm 处的较弱信号揭示木质素解聚油中可能存在少量多环芳烃.

综合以上分析结果发现,木质素的液化率为 86%,但单体芳香族产物只占 2.43%,结合 GPC 测试结果,推测木质素解聚油大部分成分为二聚体和三聚体. 2D HSQC NMR 分析结果表明解聚油中存在的连接键类型主要为  $\alpha$ -O-4、5-5'、5-O-5'和二苯乙烯结构,据此提出如图 10 所示的木质素解聚油中可能存在的二聚体和三聚体.

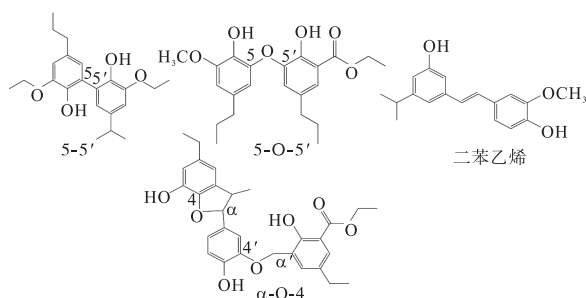


图 10 木质素解聚油中可能存在的二聚体和三聚体

Fig.10 Possible dimers and trimers in lignin oil

### 3 结论

(1)使用 15% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Nb<sub>5</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>x</sub> 催化水热木质素和发酵木质素在超临界乙醇中解聚,在最佳的反应工况下(12h, 280 °C)木质素的液化率可以达到 86.3%,单体酚类的产率最高分别达到 2.43%和 1.89%. 产物中还有大量乙醇自聚产生的长链醇、醚、酯类化合物,可以作为燃料添加剂使用.

(2)GPC 的测试结果表明木质素解聚油中含有大量二聚体和三聚体. 进一步采用 2D HSQC NMR 技术对其结构进行探究,结果表明解聚油中木质素原生连接键基本消失,存在的连接键主要为  $\alpha$ -O-4、5-5'、5-O-5'和二苯乙烯结构. 同时木质素苯基丙烷侧链上的羟基大量脱出,与乙醇发生一定程度的醚化和酯化反应.

(3)针对二聚体和三聚体中较为顽固的 C—O 键

和 C—C 键开发高效催化剂以促进其进一步断裂是提高单酚产率从而促进工业木质素转化为高值燃料和化学品的关键.

### 参考文献:

- [1] 田宜水, 单明, 孔庚, 等. 我国生物质经济发展战略研究[J]. 中国工程科学, 2021, 23(1): 133-140. Tian Yishui, Shan Ming, Kong Geng, et al. Development strategy of biomass economy in China[J]. *Strategic Study of CAE*, 2021, 23(1): 133-140(in Chinese).
- [2] 雪晶, 侯丹, 王旻烜, 等. 世界生物质能产业与技术发展现状及趋势研究[J]. 石油科技论坛, 2020, 39(3): 25-35. Xue Jing, Hou Dan, Wang Minxuan, et al. Research on current conditions and development trends of global biomass energy industry and technology[J]. *Petroleum Science and Technology Forum*, 2020, 39(3): 25-35(in Chinese).
- [3] Zakzeshi J, Bruijninx P C A, Jongerius A L, et al. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(6): 3552-3599.
- [4] Rinaldi R, Jastrzebski R, Clough M T, et al. Paving the way for lignin valorisation: Recent advances in bioengineering, biorefining and catalysis[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 55(29): 8164-8215.
- [5] Ralph J, Lapierre C, Boerjan W. Lignin structure and its engineering[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2019, 56: 240-249.
- [6] Alonso D, Wettstein S, Dumesic J. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(24): 8075-8098.
- [7] 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.
- [8] Cheng S, Wilks C, Yuan Z, et al. Hydrothermal degradation of alkali lignin to bio-phenolic compounds in sub/supercritical ethanol and water-ethanol cosolvent[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(6): 839-848.
- [9] Ma R, Hao W, Ma X, et al. Catalytic Ethanolysis of kraft lignin into high-value small-molecular chemicals over a nanostructured  $\alpha$ -molybdenum carbide catalyst[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(28): 7310-7315.
- [10] Huang X, Korányi T I, Boot M D, et al. Ethanol as

- capping agent and formaldehyde scavenger for efficient depolymerization of lignin to aromatics[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(11): 4941-4950.
- [11] Korányi T I, Huang X, Coumans A E, et al. Synergy in lignin upgrading by a combination of Cu-based mixed oxide and Ni-phosphide catalysts in supercritical ethanol[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(4): 3535-3543.
- [12] Thi H, van Aelst K, van Den Bosch S, et al. Identification and quantification of lignin monomers and oligomers from reductive catalytic fractionation of pine wood with GC x GC - FID/MS[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(1): 191-206.
- [13] Figueiredo M, Venderbosch R, Heeres H, et al. In-depth structural characterization of the lignin fraction of a pine -derived pyrolysis oil[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 149: 104837.
- [14] Aelst K V, Sinay E V, Vangeel T, et al. Reductive catalytic fractionation of pine wood: elucidating and quantifying the molecular structures in the lignin oil[J]. *Chemical Science*, 2020, 11(42): 11498-11508.
- [15] Lupoi J S, Sinch S, Parthasarathi R, et al. Recent innovations in analytical methods for the qualitative and quantitative assessment of lignin[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 49: 871-906.
- [16] Lancefield C S, Wienk H L J, Boelens R, et al. Identification of a diagnostic structural motif reveals a new reaction intermediate and condensation pathway in kraft lignin formation[J]. *Chemical Science*, 2018, 9(30): 6348-6360.
- [17] Li Y, Zhao C, Chen L, et al. Production of bio-jet fuel from corncob by hydrothermal decomposition and catalytic hydrogenation: Lab analysis of process and technoeconomics of a pilot-scale facility[J]. *Applied Energy*, 2018, 227: 128-136.
- [18] Wei F, Li M, Wang M, et al. A C6/C5 co-fermenting saccharomyces cerevisiae strain with the alleviation of antagonism between xylose utilization and robustness[J]. *Global Change Biology Bioenergy*, 2021, 13(1): 83-97.
- [19] Liu Y, Chen L, Chen Y, et al. Pilot study on production of aviation fuel from catalytic conversion of corn stover[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 372: 128653.
- [20] van Soest P J, Robertson J B, Lewis B A. Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition[J]. *Journal of Dairy Science*, 1991, 74(10): 3583-3597.
- [21] Liitlä T, Maunu S, Hortling B, et al. Analysis of technical lignins by two- and three-dimensional NMR spectroscopy[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51: 2136-2143.
- [22] Mattsson C, Andersson S, Belkheiri T, et al. Using 2D NMR to characterize the structure of the low and high molecular weight fractions of bio-oil obtained from LignoBoost(TM) kraft lignin depolymerized in subcritical water[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2016, 95: 364-377.
- [23] Huang X, Korányi T I, Boot M D, et al. Catalytic depolymerization of lignin in supercritical ethanol[J]. *Chem Sus Chem*, 2014, 7(8): 2276-2288.
- [24] Balakshin M Y, Capanema E A, Chen C L, et al. Elucidation of the structures of residual and dissolved pine kraft lignins using an HMQC NMR technique[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(21): 6116-6127.