

doi: 10.3969/j.issn.0253-2417.2015.02.010

## 木质素在异丙醇中的降解研究



TIAN Xiao-dong

田晓东, 叶跃元, 刘运权\*

(厦门大学 能源学院, 福建 厦门 361102)

**摘要:** 采用正交试验法对有机溶剂木质素在异丙醇中的降解进行了研究, 得出木质素在异丙醇中降解的较优水平为: 催化剂 Ru/C 用量 0.20 g、温度 280 °C、压力 2.5 MPa、时间 8 h。在该条件下, 降解产物中生物油的产率最高可达 74.13%, 生物油中酚类和醇、酮以及烃类的 GC 含量总和接近 60%。木质素原料和生物油的元素分析说明解聚过程中发生了脱氧; 傅里叶红外光谱分析表明

木质素的解聚过程中有酚羟基、烷基等新的结构基团产生。

**关键词:** 木质素; 异丙醇; 正交试验; 降解

中图分类号: TQ352

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2015)02-0067-06

引文格式: 田晓东, 叶跃元, 刘运权. 木质素在异丙醇中的降解研究[J]. 林产化学与工业 2015, 35(2): 67-72.

## Depolymerization of Lignin in Isopropanol Solvent

TIAN Xiao-dong, YE Yue-yuan, LIU Yun-quan

(College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

**Abstract:** The depolymerization of lignin in isopropanol was studied by orthogonal array test. It was found that the excellent levels of the lignin depolymerization in isopropanol were as follows: Ru/C catalyst amount 0.20 g, temperature 280 °C, pressure 2.5 MPa, reaction time 8 h. Under these conditions, the yield of bio-oil could reach 74.13%, and a combined GC content of phenolics, cyclic alcohols, cyclic ketones, and hydrocarbons achieved 60%. The elemental analyses of lignin feedstock and bio-oil products indicated that deoxygenation was carried out during the depolymerization. The fourier infrared spectrum (FT-IR) further indicated that new functional groups such as phenolic hydroxyl and alkyl were formed.

**Key words:** lignin; isopropanol; orthogonal test; depolymerization

面对化石能源的日益枯竭, 开发可再生能源以替代或部分替代化石能源, 维持人类社会可持续发展成为人们关注的问题。生物质能源是所有可再生能源中唯一可以转化为液体、气体和固体燃料的可再生能源, 可以部分替代化石能源<sup>[1-2]</sup>, 因而发展和利用生物质能源对于建立资源节约型、环境友好型社会有着重大意义。生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素 3 种组分构成。目前, 纤维素和半纤维素的利用主要是通过发酵和催化转化来分别获得生物乙醇和羟甲基糠醛或其它呋喃类化合物<sup>[3-5]</sup>, 而木质素的利用还存在一些困难。木质素虽然只占整个生物质组分的 15%~25%, 但热值却占 40%, 是地球上富含芳烃结构最多的可再生资源<sup>[6]</sup>。木质素是一种无定型的、三维的天然高分子聚合物, 由不同苯丙烷结构单元随机键合而成的。木质素结构单元之间的联接主要是以 C—O—C 键和 C—C 键的方式, 其中 C—O—C 键超过 2/3。C—O—C 键又分为  $\beta$ -O-4 型、 $\alpha$ -O-4 型、4-O-5 型等, 其中  $\beta$ -O-4 联的连接方式是最普遍的, 占到 50%。C—C 键又分为  $\beta$ -5、 $\beta$ -1、 $\beta$ - $\beta$ 、5-5 等<sup>[7]</sup>。国内外学者对木质素降解生成酚类化合物进行了大量研究, Xu 等<sup>[8]</sup>研究了柳枝稷木质素用乙醇作溶剂、甲酸作为氢源时的降解情况, 转化率达 100%, 产物中有 21% 的愈创木酚类化合物。然而, 该方法对反应条件提出了较苛刻的要求, 因甲

收稿日期: 2014-03-04

基金项目: 国家 973 计划资助(2012CB215306)

作者简介: 田晓东(1989-) 男, 宁夏中卫人, 硕士生, 主要从事木质素的解聚与转化研究

\* 通讯作者: 刘运权(1963-) 男, 教授, 博士, 主要从事生物质高效转化利用研究; E-mail: yq\_liu@xmu.edu.cn.

酸只有在温度达到 350 °C 以上时才会分解为氢气和二氧化碳。Yan 等<sup>[9]</sup>研究了木粉木质素在二氧六环/水(0.2% 磷酸)溶剂中的降解,结果产物中获得了 37.9% 酚类单体、9.9% 二聚体。虽然使用二氧六环能更多地溶解木质素,但是对于环保不利。Wahyudiono 等<sup>[10]</sup>研究了碱木质素在水中的降解,产物主要是苯酚、儿茶酚、甲酚等,酚类的产率约为 48.86%。Yuan 等<sup>[11]</sup>研究了碱木质素在乙醇/水(1:1)、NaOH 作催化剂时的降解,结果焦炭产率小于 1%。Miller 等<sup>[12]</sup>研究了有机溶剂木质素在乙醇溶剂、KOH 作催化剂时的降解,木质素转化率达到 93%。虽然 NaOH、KOH 等强碱的使用可以增加木质素在溶剂中的溶解性,但会消耗大量的碱。醇或醇/水体系作为溶剂研究的比较多<sup>[13-15]</sup>,因为醇或醇/水能够溶解木质素、增加液体收率,且对环境的影响较小。本研究主要对有机溶剂木质素在异丙醇中的降解情况进行了研究,通过正交试验,找出最佳工艺条件,并在此条件下获得了较高产率的生物油和较高含量的酚、醇、酮以及烃类。

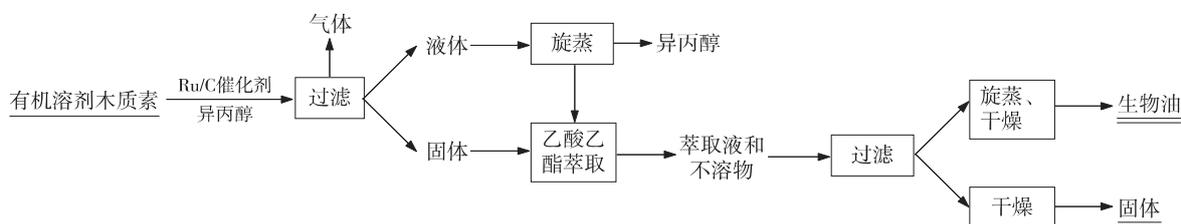
## 1 实验

### 1.1 原料

有机溶剂木质素来源于玉米秸秆酶解残渣,玉米秸秆酶解残渣来源于工业示范装置的副产物,其提取工艺详见文献[13]。

### 1.2 木质素降解流程与方法

木质素降解实验流程如下图所示。



降解实验是在体积为 160 mL 的 Parr 高压反应釜中进行。反应前加入 5 g 有机溶剂木质素、一定量的 Ru/C 催化剂和 80 mL 异丙醇,待反应釜密封好后分别通入氮气和氢气各 3 次,排出反应釜内的空气和通入的氮气,最后通入氢气至所需的压力,升温至所需温度开始反应。反应结束后将反应釜放入冰水浴中冷却至 40 °C 以下,然后将反应釜内氢气排出,并打开反应釜取出降解产物。过滤降解产物得到的液体旋蒸,蒸出异丙醇,然后加入乙酸乙酯萃取。过滤得到的固体直接用乙酸乙酯进行萃取,然后将两部分溶液混合后过滤,液体旋蒸、干燥得到生物油,称质量计算产率。固体(包含焦炭和未反应木质素)干燥后称质量计算产率。降解得到的液、固、气的产率按式(1)~(3)进行计算:

$$Y_{\text{油}} = m_{\text{油}} / m_{\text{木}} \times 100\% \quad (1)$$

$$Y_{\text{固}} = m_{\text{固}} / m_{\text{木}} \times 100\% \quad (2)$$

$$Y_{\text{气}} = 1 - Y_{\text{油}} - Y_{\text{固}} \quad (3)$$

式中:  $Y_{\text{油}}$ —产物中油的得率,%;  $m_{\text{油}}$ —产物中油的质量, g;  $m_{\text{木}}$ —木质素的质量, g;  $Y_{\text{固}}$ —产物中固体的得率,%;  $m_{\text{固}}$ —产物中固体的质量, g;  $Y_{\text{气}}$ —产物中气体的得率, %。

### 1.3 正交试验

为了验证催化加氢降解阶段各因素对异丙醇降解木质素的影响,找到最佳工艺参数,选择油产率、固体产率和酚类 GC 含量为考察指标,以催化剂用量、温度、压力和反应时间为 4 个影响因素,每个因素确定 4 个水平,则可选用  $L_{16}(4^5)$  正交表对异丙醇降解木质素进行正交试验设计。

### 1.4 产物分析

生物油的组成采用 GC-MS 进行检测,仪器为日本岛津公司生产的 SHIMADZU GC-MS QP2010 Plus。色谱柱为 Rtx-5 ms(30.0 m × 0.25 mm × 0.25 μm);高纯 He 作载气,流速为 1.85 mL/min;分流比为 5:1;进样量为 1 μL,采用自动进样方式;柱箱升温程序为:343 K 停留 2 min,然后以 7 K/min 升到

553 K,保持 8 min。进样口温度为 543 K,检测器温度为 473 K。傅里叶红外光谱(FT-IR)分析在 Nicolet 330(USA)红外光谱仪上进行,将研磨好的原料按 1%(质量分数)加入到 KBr 中,然后研磨均匀、压片检测,波长扫描范围为 4000~500  $\text{cm}^{-1}$ 。元素分析采用 Vario EL III 型元素分析仪进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交试验结果与分析

正交试验设计及结果分析如表 1 所示。

表 1 异丙醇降解木质素正交试验设计及结果分析

Table 1 The results of orthogonal array tests of lignin depolymerization in isopropanol

序号 No.	A 催化剂用量/g catalyst dosage	B 温度/°C temp.	C 压力/MPa pressure	D 反应时间/h reaction time	空列 null	油产率/% oil yield	固体产率/% solid yield	酚类 GC 含量/% phenolics GC content
1	0.05	220	1	2	1	59.35	28.86	34.54
2	0.05	240	1.5	4	2	57.94	28.86	47.14
3	0.05	260	2	6	3	62.50	22.80	51.39
4	0.05	280	2.5	8	4	65.74	14.11	48.75
5	0.1	220	1.5	6	4	68.10	21.39	36.21
6	0.1	240	1	8	3	64.48	21.14	43.05
7	0.1	260	2.5	2	2	67.62	17.16	48.20
8	0.1	280	2	4	1	67.89	11.80	54.75
9	0.15	220	2	8	2	73.00	16.18	38.89
10	0.15	240	2.5	6	1	68.32	15.66	47.50
11	0.15	260	1	4	4	65.01	16.85	55.07
12	0.15	280	1.5	2	3	71.90	9.48	54.19
13	0.2	220	2.5	4	3	71.57	17.02	29.94
14	0.2	240	2	2	4	67.09	18.05	38.60
15	0.2	260	1.5	8	1	71.17	9.60	43.48
16	0.2	280	1	6	2	67.06	8.99	47.81
$k_1$	61.38	68.01	63.98	66.49	66.56			
$k_2$	67.02	64.46	67.28	65.60	66.41			
$k_3$	69.56	66.58	67.62	66.50	67.61			
$k_4$	69.22	68.15	68.31	68.60	66.49			
$R$	8.18	3.69	4.33	3.00	1.20			
$k_1'$	23.66	20.86	18.96	18.39	16.48			
$k_2'$	17.87	20.93	17.33	18.63	17.80			
$k_3'$	14.54	16.60	17.21	17.21	17.61			
$k_4'$	13.42	11.10	15.99	15.26	17.60			
$R'$	10.24	9.83	2.97	3.37	1.32			
$k_1''$	45.46	34.90	45.12	43.88	45.07			
$k_2''$	45.55	44.07	45.26	46.73	45.51			
$k_3''$	48.91	49.54	45.91	45.73	44.64			
$k_4''$	39.96	51.38	43.60	43.54	44.66			
$R''$	8.95	16.48	2.31	3.19	0.87			

由表 1 可见,油产率、固体产率和酚类 GC 含量 3 个试验指标的优化条件并不是一致的,故必须根据因素的影响主次顺序,综合考虑,确定最佳工艺条件。

对于因素 A,其对油产率影响大小是排在第一位的,此时取  $A_3$ ;其对固体产率影响也是排在第一位的,取  $A_4$ ;而其对酚类 GC 含量是排在第二位的,属于次要因素,所以 A 取  $A_3$  或  $A_4$ 。取  $A_3$  时,油产率会比  $A_4$  多 0.49%,固体产率会增加 8.35%,而酚类 GC 含量会增加 22.40%,故 A 因素取  $A_4$ 。同理可分析 B 因素取  $B_4$ ,C 因素取  $C_4$ ,D 因素取  $D_4$ ,所以较优组合为  $A_4B_4C_4D_4$ 。后续实验也验证了此组合为最优组合,油产率可达到 74.13%,而固体产率仅有 3.89%。此外还发现在该条件下得到的生物油中除了酚之外还有醇、酮甚至烃类产生,酚、醇以及烃的 GC 含量分别达到 42.45%、11.10%、6.21%,这可能是

因为异丙醇可以作为氢源,并利于H的传递<sup>[16]</sup>。

## 2.2 降解产物分析

**2.2.1 生物油元素分析** 由表1可以看出,温度对于生物油中酚类GC含量的影响是排在首位的,故以温度为单一变量进行实验,在压力2 MPa,时间4 h和催化剂用量为0.1 g时,比较木质素原料及在不同温度条件下降解所得生物油的元素组成,其元素分析结果列于表2中。

表2 原料及生物油的元素分析

Table 2 The elemental analyses of lignin feedstock and bio-oil products

样品 sample	温度/°C temperature	C	H	N	O <sup>1)</sup>	n(H)/n(C)	n(O)/n(C)
木质素 lignin		61.16	7.402	2.447	28.991	1.452	0.356
生物油 I bio-oil I	220	63.57	7.853	1.676	26.901	1.482	0.317
生物油 II bio-oil II	240	65.41	7.976	1.654	24.96	1.463	0.286
生物油 III bio-oil III	260	66.86	8.146	1.597	23.397	1.462	0.262
生物油 IV bio-oil IV	280	67.77	8.419	1.727	22.084	1.491	0.244

1) 氧元素测定采用差减法 O elements was measured by subtraction method

由表2可以看出,木质素原料和加氢降解处理得到的生物油中C、H元素的含量随着温度的升高而逐渐增加,而O元素的含量却随着温度的升高而逐渐下降,说明解聚过程中发生了脱氧。基于元素分析结果得出n(H)/n(C)变化不大,而n(O)/n(C)下降幅度比较大,这可能是由于芳香环侧链上的醇羟基加氢发生脱水反应所致<sup>[17]</sup>。

**2.2.2 生物油GC-MS分析** GC-MS可以检测生物油的化学组成及其含量,结果如表3所示。

表3 生物油GC-MS分析

Table 3 The GC-MS analysis of bio-oils

编号 No.	化合物 compounds	GC含量 GC content / %			
		生物油 I bio-oil I	生物油 II bio-oil II	生物油 III bio-oil III	生物油 IV bio-oil IV
1	环己醇 cyclohexanol	—	—	1.18	0.73
2	4-甲基环己醇 4-methylcyclohexanol	—	0.65	1.27	0.73
3	苯酚 phenol	0.17	0.63	1.24	2.19
4	甲酚 cresol	0.17	—	0.47	0.99
5	愈创木酚 guaiacol	0.39	1.70	3.46	4.77
6	4-乙基苯酚 4-ethylphenol	8.23	20.68	22.74	18.86
7	4-甲基愈创木酚 4-methylguaiacol	0.19	0.69	1.39	2.27
8	2,3-二氢苯并呋喃 2,3-dihydrobenzofuran	8.26	3.51	—	—
9	丁二酸二异丙酯 succinic acid diisopropyl ester	—	—	0.42	0.57
10	4-乙基愈创木酚 4-ethylguaiacol	4.76	11.37	12.66	12.40
11	4-羟基-2-甲基苯乙酮 4-hydroxy-2-methylacetophenone	3.98	2.15	0.57	—
12	紫丁香酚 syringol	0.81	2.02	4.32	6.18
13	4-丙基愈创木酚 4-propylguaiacol	0.57	1.32	1.33	1.93
14	五碳醛糖 2,3,4,5-tetrahydroxypentanal	5.79	2.27	1.70	—
15	4-烯丙基愈创木酚 4-allylguaiacol	2.87	2.14	1.43	0.90
16	3,4,5-三甲氧基甲苯 3,4,5-trimethoxytoluene	0.87	2.43	3.19	3.35
17	4-烯丙基紫丁香酚 4-allylsyringol	10.47	0.51	0.25	0.60
18	对羟基苯丙酸 4-hydroxy-benzenepropanoic acid	1.93	4.36	7.49	9.51
19	乙酰丁香酮 acetosyringone	2.37	0.74	0.5	0.49
20	十六酸乙酯 hexadecanoic acid ethyl ester	1.62	1.26	0.78	0.70
21	9-十八烯酸乙酯 9-octadecenoic acid ethyl ester	2.03	0.91	0.20	—
	酚类化合物 phenolic compounds	34.54	41.06	49.29	51.09
	总的化合物 total compounds	55.48	59.34	66.59	67.17

由表3可知,生物油中含有大量的酚类化合物如苯酚、甲酚、4-乙基苯酚、愈创木酚等,酚类化合物总的选择性最高可达到51.09%。从表中可以看出,部分酚类化合物的GC含量是随着温度的升高而增加的,如苯酚、愈创木酚、4-甲基愈创木酚、紫丁香酚等;而有些酚类化合物的GC含量是随着温度的升

高而降低的,如4-烯丙基愈创木酚、4-烯丙基紫丁香酚等;有的酚类化合物的GC含量则是随着温度有一个先升高后降低的过程如4-乙基苯酚、4-乙基愈创木酚等。由此,可以看出温度对于酚类化合物GC含量的重要影响。其中,苯酚等酚类化合物的选择性随温度一直升高表明了木质素的解聚过程中此类酚类化合物一直在产生,4-烯丙基紫丁香酚等酚类化合物的GC含量随温度一直降低表明此类酚类化合物发生了脱烷基反应,而4-乙基苯酚等酚类化合物的GC含量存在一个拐点表明当温度超过一定值时此类酚类化合物可能会发生缩合反应,形成焦炭。此外,生物油中还有一些饱和脂肪酸的生成,这可能是因为木质素未进行相关预处理所致。

**2.2.3 红外分析** 图1是木质素、生物油及固体残渣的红外吸收光谱。由图1(a)可见,835  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是对位取代的芳香环上C—H振动吸收峰,对应降解产物生物油中4-乙基苯酚的生成,1121  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是苯环上的甲氧基的C—O振动峰,这说明了降解后的生物油中含有愈创木基和紫丁香基酚类化合物,这与GC-MS检测显示生物油中有丙基愈创木酚、烯丙基紫丁香酚、烯丙基愈创木酚等酚类化合物生成的结果是一致的。1220和3417  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是羟基的振动吸收峰,这对应降解产物生物油中醇类和酚类化合物的生成,这从GC-MS检测结果可以得到验证。1461和2935  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是甲基和亚甲基上的C—H拉伸振动吸收峰,这对应于降解产物生物油中4-乙基酚类化合物的生成。1514和1604  $\text{cm}^{-1}$ 是芳香环上的C—H振动吸收峰,这对应于单体化合物的大量生成。1701  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是与芳香环共轭的羰基的振动吸收峰,这对应降解产物生物油中芳香醛和酮的生成。

从木质素以及木质素降解产物生物油的红外吸收光谱可以看出:在木质素的降解过程中,木质素大分子解聚成小分子,这些小分子多为酚类化合物,含有大量的酚羟基,与GC-MS的检测结果一致。木质素降解产物生物油的红外吸收光谱的形状相似,说明了降解生成的生物油组分所含的结构基团基本相同,即都含有酚羟基、烷基等。

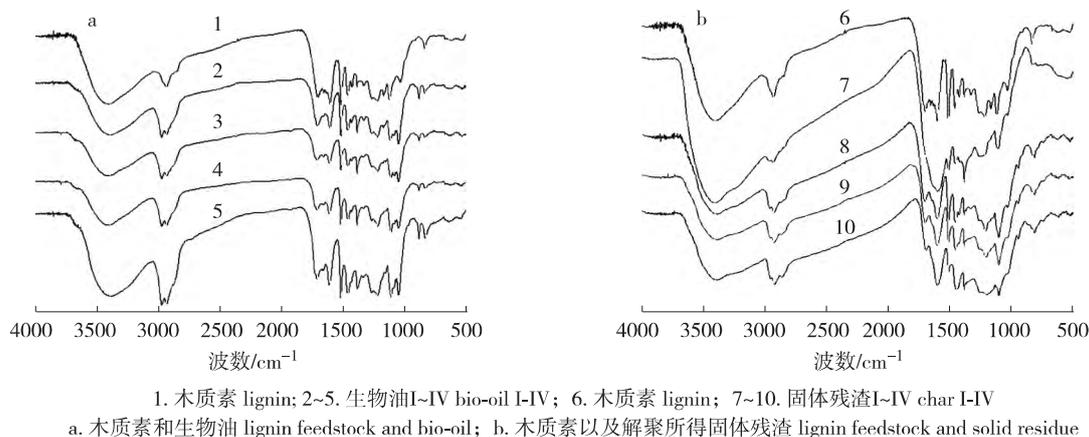


图1 红外吸收光谱

Fig. 1 The IR spectra of samples

图1(b)中835  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是对位取代的芳香环上C—H振动吸收峰,表明解聚过程中对位取代的芳香基容易进一步发生取代反应,缩合成为焦炭。1220和3417  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是羟基的振动吸收峰,这说明了缩合反应的发生。1514和1604  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是芳香环上的C—H振动吸收峰,这说明木质素在解聚过程中发生的缩合反应主要是集中在芳香环上。1701  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是与芳香环共轭的羰基的振动吸收峰,这表明了木质素在解聚过程中发生了脱羰基反应,2935  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是甲基和亚甲基上的C—H拉伸振动吸收峰,这说明在木质素的解聚过程中发生了脱甲氧基、脱烷基反应,这可能对应于4-乙基苯酚的生成过程。

从木质素以及解聚所得固体残渣的红外吸收光谱还可以看出,反应温度从220  $^{\circ}\text{C}$ 到280  $^{\circ}\text{C}$ 所得固体残渣的红外吸收光谱与木质素的红外吸收光谱均有不同,说明木质素解聚所得到的固体残渣的化学结构与原有木质素的化学结构有很大的不同,主要是解聚过程中有焦炭的生成。

### 3 结论

3.1 异丙醇是木质素解聚的一种良好溶剂,可以将木质素有效地降解液化为生物油,且降解产物中所含固体残渣量相对较少。

3.2 通过正交试验得到木质素在异丙醇中降解的最佳工艺条件为:催化剂 Ru/C 用量 0.20 g、温度 280 °C、压力 2.5 MPa、时间 8 h。在该条件下所得生物油产率可达到 74.13%;生物油中酚类和醇、酮以及烃类的 GC 含量总和接近 60%。酚类化合物主要包括 4-乙基苯酚、4-乙基愈创木酚、紫丁香酚、愈创木酚等。

3.3 生物油的元素分析表明解聚过程中发生了脱氧;傅里叶红外光谱分析则说明木质素的解聚过程中有酚羟基、烷基等新的结构基团产生。

#### 参考文献:

- [1] VAN HAVEREN J, SCOTT E L, SANDERS J. Bulk chemicals from biomass [J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2008, 2(1): 41-57.
- [2] DEMIRBAS A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals [J]. *Energy Conversion and Management*, 2001, 42(11): 1357-1378.
- [3] GALBE M, ZACCHI G. A review of the production of ethanol from softwood [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2002, 59(6): 618-628.
- [4] SIEVERS C, MUSIN I, MARZIALETTI T, et al. Acid-catalyzed conversion of sugars and furfurals in an ionic-liquid phase [J]. *ChemSusChem*, 2009, 2(7): 665-671.
- [5] CHOUDHARY V, PINAR A B, SANDLER S I, et al. Xylose isomerization to xylulose and its dehydration to furfural in aqueous media [J]. *ACS Catalysis* 2011, 1(12): 1724-1728.
- [6] ZAKZESKI J, BRUIJNINCX 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.
- [7] AZADI P, INDERWILDI O R, FARNOOD R, et al. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2013, 21: 506-523.
- [8] XU Wei-yin, MILLER S J, AGRAWAL P K, et al. Depolymerization and hydrodeoxygenation of switchgrass lignin with formic acid [J]. *ChemSusChem* 2012, 5(4): 667-675.
- [9] YAN Ning, ZHAO Chen, DYSON P J, et al. Selective degradation of wood lignin over noble-metal catalysts in a two-step process [J]. *ChemSusChem* 2008, 1(7): 626-629.
- [10] WAHYUDIONO, SASAKI M, GOTO M. Recovery of phenolic compounds through the decomposition of lignin in near and supercritical water [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 2008, 47(9/10): 1609-1619.
- [11] YUAN Zhong-shun, CHENG Shu-na, LEITCH M, et al. Hydrolytic degradation of alkaline lignin in hot-compressed water and ethanol [J]. *Bioresource Technology* 2010, 101(23): 9308-9313.
- [12] MILLER J E, EVANS L, LITTLEWOLF A, et al. Batch microreactor studies of lignin and lignin model compound depolymerization by bases in alcohol solvents [J]. *Fuel*, 1999, 78(11): 1363-1366.
- [13] YE Yue-yuan, ZHANG Yu, FAN Juan, et al. Novel method for production of phenolics by combining lignin extraction with lignin depolymerization in aqueous ethanol [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2012, 51(1): 103-110.
- [14] 陈啸, 成有为, 李希. 甲醇降解碱木质素 [J]. *化学反应工程与工艺* 2012, 28(2): 129-137.  
CHEN Xiao, CHENG You-wei, LI Xi. Degradation of alkali lignin in methanol [J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology* 2012, 28(2): 129-137.
- [15] PATIL P T, ARMBRUSTER U, RICHTER M, et al. Heterogeneously catalyzed hydroprocessing of organosolv lignin in sub- and supercritical solvents [J]. *Energy & Fuels* 2011, 25(10): 4713-4722.
- [16] WANG Xing-yu, RINALDI R. Solvent effects on the hydrogenolysis of diphenyl ether with Raney Nickel and their implications for the conversion of lignin [J]. *ChemSusChem* 2012, 5(8): 1455-1466.
- [17] BARTA K, MATSON T D, FETTIG M L, et al. Catalytic disassembly of an organosolv lignin via hydrogen transfer from supercritical methanol [J]. *Green Chemistry* 2010, 12(9): 1640-1647.