

针叶木木质素单体模型化合物热解研究进展

徐禄江, 史陈晨, 何子健, 刘 洋, 吴晟红, 方 真^{*}

(南京农业大学工学院, 南京 210031)

摘 要: 木质素目前是唯一可持续生产芳香基化合物的可再生资源。然而, 当前绝大多数的木质素未能得到有效利用。热解可以将木质素快速转化为生物炭、生物油和生物气等产物并实现其资源化和高值化利用的有效途径。愈创木基单元是针叶木木质素的主要组成单元, 且其结构中的甲氧基和酚羟基等官能团在木质素中广泛存在, 因此作为模型化合物被广泛应用。愈创木酚类化合物直接热解产物以苯酚类和邻苯二酚类化合物为主, 且热解温度对其热解过程具有一定影响, 提高热解温度提高转化率且产生少量芳烃和更多的烯烃, 且愈创木基结构单元的 C4 取代基官能团对愈创木酚直接热解的影响较小。分子筛由于具有独特结构和酸性位点, 是催化裂解愈创木酚脱氧制备芳烃和单酚的有效催化剂。催化热解反应条件(如热解温度、重时空速和原料分压等)对催化热解产物具有重要影响; 且在热解过程中添加氢供体可以显著提高愈创木酚脱氧率并降低催化剂的积碳。热解机理方面, 愈创木酚基化合物直接热解反应主要反应途径是自由基反应, 且结构单元中的甲氧基与焦炭形成具有直接关系。初步热解产物邻苯二酚及其衍生的邻羟基苯醌是形成气体产物的重要中间体。与直接热解不同的是, 愈创木酚催化热解的主要反应机理是“烃池机理”。该研究通过对愈创木酚类化合物直接热解研究、催化热解研究和反应机理等方面进行总结和综述, 期望加深对木质素热解过程的理解, 为木质素热解产物的调控提供理论指导。

关键词: 木质素; 催化热解; 生物质; 愈创木酚型单体; 反应机理; 研究进展

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.18.026

中图分类号: S225.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2020)-18-0213-09

徐禄江, 史陈晨, 何子健, 等. 针叶木木质素单体模型化合物热解研究进展[J]. 农业工程学报, 2020, 36(18): 213-221.

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.18.026 http://www.tcsae.org

Xu Lujiang, Shi Chenchen, He Zijian, et al. Research advances in pyrolysis of softwood lignin-based monomers[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(18): 213-221. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.18.026 http://www.tcsae.org

0 引 言

随着化石能源的枯竭和环境问题日益严峻, 人们将迫切需要开发利用可再生资源^[1]。木质纤维素基生物质储量十分丰富, 每年的生长量高达 1 460 亿 t 左右^[2-3]。木质素是生物质组分中仅次于纤维素的天然高分子材料, 含量约为 20%~40%, 也是自然界中唯一能够提供大宗可再生芳香基化合物的可再生资源^[4-5]。目前全球每年有近 1.5~1.8 亿 t 的木质素作为副产物从造纸工业和乙醇工业中产生, 但其中只有 2%~5% 的木质素得到有效利用, 绝大多数的木质素被作为低热值燃料燃烧或被任意排放, 未能得到有效利用, 造成很大的环境问题^[6-8]。因此, 以木质素为原料选择性利用木质素结构中的芳香基官能团和含氧官能团实现木质素的资源化和高附加值化利用具有重要的意义。

木质素主要由羟基和甲氧基取代的苯丙烷基结构(愈创木基、紫丁香基和对羟基基)通过 C-O-C 和 C-C 键(β -O-4、 α -O-4、4-O-5、 β - β 等)交织相连构成的一种三维网状结构的大分子^[9]。针叶木木质素以愈创木基结构单元(>95%)为主^[10]; 在禾本科木质素中的质量分数约为 25%~50%^[11]。木质素由于结构复杂、化学链接形式多样, 热解机理复杂^[12-13]。愈创木基模型化合物结构中含有的甲氧基和酚羟基等官能团在木质素中广泛存在, 目前作为典型木质素单体模型化合物应用于热解转化研究, 并通过研究其在热解反应的转化过程、结焦机理和进一步的关键控制点以加深对木质素热解过程的理解。本文通过对愈创木基模型化合物直接热解研究、催化热解研究和反应机理等方面进行总结和综述, 期望为后续进一步调控愈创木酚型木质素的热解转化过程提供理论指导。

1 愈创木酚类化合物及其热解行为分析

当前作为木质素单体化合物研究的愈创木酚类化合物主要指芳环结构中同时具有酚羟基和邻甲氧基官能团结构的一类化合物(图 1 所示), 如: 愈创木酚、香草醛、香草醇、香草酸、丁香酚、异丁香酚、松柏醇和阿魏酸等。愈创木酚(邻羟基苯甲醚)是一种具有广泛应用的重要精细化工中间体^[14-15], 主要以邻氨基苯甲醚或邻苯二酚为原料合成^[16-17], 也可以通过木质素选择性转化

收稿日期: 2020-04-17 修订日期: 2020-09-16

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51906112); 江苏省自然科学基金青年基金(BK20180548); 国家博士后基金面上项目(2019M651852)联合资助

作者简介: 徐禄江, 副教授, 博士, 主要从事生物质热化学转化。

Email: lujiangxu@njau.edu.cn;

*通信作者: 方真, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事生物质能源相关研究。Email: zhenfang@njau.edu.cn

制备^[18], 同时它也是木质素热解产物的主要成分之一^[19]。香草醛、香草酸、香草醇、丁香酚、松柏醇和阿魏酸也是一类重要的愈创木基木质素单体模型化合物, 它们之间的主要差别是 C4 位取代基官能团不同, 分别是-CHO、-COOH、-CH₃OH、-CH₃-CH₂=CH₂、-CH₂=CH₂-CH₃OH 和-CH₂=CH₂-COOH。它们也是重要的木质素基化学品, 被广泛用于食品、饮料、医药和化妆品等行业^[20-23]。Zhao 等^[24]通过木质素选择性氧化可以选择性制备香草醛和香草酸。

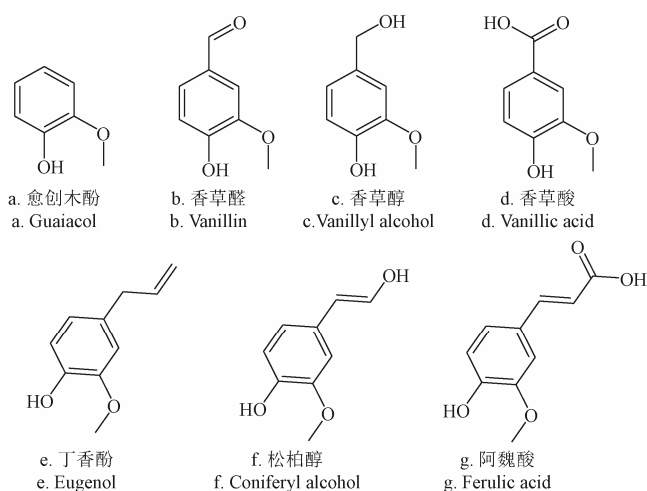


图 1 主要愈创木基木质素单体模型化合物
Fig.1 Main guaiacyl-type lignin model compounds

目前愈创木基木质素单体模型化合物的热解试验都是在流管热解装置与光电离时间-荧光质谱联用仪 (PI-TOF-MS)、热解-气相色谱质谱联用仪 (Py-GCMS) 和热重红外联用仪 (TG-FTIR) 等热解产物分析联用设备上进行。研究人员发现愈创木酚低温无催化剂直接热解条件下不易产生芳烃, 主要产物是酚类化合物^[25]。Liu 等^[26]通过流管热解装置与光电离时间-荧光质谱联用仪 (PI-TOF-MS) 热解愈创木酚试验结果表明, 其热解液体产物主要是酚类化合物, 包括邻苯二酚、苯酚、甲基苯酚和 2-羟基苯甲醛, 且提高裂解温度利于甲氧基转化; 气体产物主要为 CH₄、CO 和少量 CO₂, 且延长反应时间可以产生更多的气体产物。Yerrayya 等^[27]通过热解气相色谱质谱联用仪 (Py-GC/MS) 热解愈创木酚试验也得到类似结果, 且提高热解温度从 450 °C 升高到 650 °C 可以提高愈创木酚的转化率, 550~600 °C 时邻苯二酚、苯酚和甲基苯酚最高, 当热解温度达到 650 °C 时有更多烯烃和芳烃的生成。

目前 C4 位取代的愈创木基木质素单体的热解反应主要是取代基官能团的裂解反应, 热解产物主要也是愈创木酚类化合物。Liu 等^[28]在研究热解香草醛、香草酸和香草醇 3 种愈创木基化合物热解行为时发现香草醛具有比香草酸与香草醇高的稳定性。气体产物中香草醛、香草酸和香草醇的典型产物分别为 CO、CO₂ 和 HCHO; 生物油液体产物中主要包括苯酚、5-醛基水杨醛和愈创木酚等。但由于 C4 取代基官能团不同, 香草醛容易发生脱羰,

生成愈创木酚与由甲氧基引发的芳环异构生成 5-醛基水杨醛; 香草酸较易发生脱羧生成愈创木酚, 表明羧基的脱除容易发生, 竞争优势明显; 香草醇的产物更为复杂, 虽然也能生成愈创木酚, 但含量不高, 而 C4-位的羟甲基容易发生脱氢或脱氧反应转化为醛基或甲基。与香草酸热解反应类似, 阿魏酸的热解过程主要发生脱羧反应, 气体产物主要为 CO₂, 液体产物是主要为 4-乙基愈创木酚^[29]。吕薇等^[30]利用热重红外联用仪 (TG-FTIR) 对丁香酚热解行为进行研究发现丁香酚的热稳定性较愈创木酚和香草醛低, 它的热解反应 (侧链断裂和脱水反应) 主要发生在 90~230 °C 范围内, 主要热解产物为小分子物质、烷烃和酚类化合物。Harman-Ware 等^[31]发现松柏醇热解过程中主要是 C4 位的烯丙醇基官能团发生热解, 甲氧基较为稳定, 650 °C 热解产物中邻苯二酚和苯酚较少, 主要为异丁香酚、香草醛、4-丙基愈创木酚、4-乙基愈创木酚、香草酸和 4-丙烯醛基愈创木酚。与其他活性 C4 取代基不同, Ledesma 等^[32]研究 4-丙基愈创木酚的热解过程, 发现由于 C4 丙基取代基较为稳定, 其热解产物主要是 4-丙基邻苯二酚和 5-丙基水杨醛。因此, C4 取代基官能团会引起愈创木酚类化合物的热解行为和产物分布具有明显差异。

此外, 研究者还研究了愈创木酚与其他模型化合物之间的相互影响。Asmadi 等^[33]研究愈创木酚和紫丁香酚之间的相互影响, 发现两者之间的热解过程明显不同, 紫丁香酚产生较多的一级焦炭, 也产生了更多的气体, 尤其是 CH₄ 和 CO₂。此外他们还发现紫丁香酚可以产生氢供体从而抑制愈创木酚的 OCH₃ 均解反应, 产生更少的邻苯二酚, 并促进愈创木酚氢解离产生的酚氧基自由基发生重排反应从而形成更多甲基酚。吕薇等^[30]也研究了丁香酚、香草醛和左旋葡聚糖之间的相互影响, 发现糖类可以显著影响酚类化合物的热解速率, 且酚羟基官能团容易与糖类热解形成羰基产生缩合形成难以分解的缩聚物。研究者们还研究氢供体对愈创木酚热解的影响。Zhou 等^[34]还研究了甲醇、丙酮和二甲醚 3 种氢供体对愈创木酚热解行为的影响, 发现氢供体可以显著提高愈创木酚的脱氧反应产生更多的芳烃。

2 愈创木基木质素单体化合物催化热解研究进展

当前, 愈创木基木质素单体模型化合物的催化热解研究主要是愈创木酚催化热解, 因此本文主要对近期愈创木酚催化热解的研究进展, 特别是对催化剂影响、催化共热解、反应条件影响和催化剂失活机制等方面进行总结。

2.1 催化剂的影响

催化愈创木酚热解转化过程主要发生脱氧和环化反应, 使用的催化剂主要是分子筛以及金属氧化物等。Behrens 等^[35]对 SiO₂、ZrO₂-TiO₂、HZSM-5 催化裂解愈创木酚进行比较发现 ZrO₂-TiO₂ 可以有效催化愈创木酚脱除甲氧基生成苯酚, 并发现在 500 °C 热解条件下 HZSM-5 的催化效果比金属氧化物更好, 且液体产物收率更高、脱氧效果更佳, 他们进一步还提出 HZSM-5 的表面酸性

和独特的孔道结构是催化脱氧的活性位点。Ro 等^[36]通过对废弃 FCC 催化剂和 HZSM-5 的催化效果进行比较,进一步明确了 HZSM-5 具有的较多强酸位点和合适的孔道结构催化剂可以导致热解产物更倾向于产生芳烃。马文超等^[37]在 550 ℃利用 HZSM-5 催化热解愈创木酚发现热解液体产物主要以酚类化合物和芳烃为主,并提出 HZSM-5 催化剂提供的强酸质子可以辅助愈创木酚脱除甲氧基形成苯酚。在此基础上,王芸等^[38]也得到类似的结果并发现热解产物中有大量烯烃。冯占元等^[39]对以高岭土为载体、不同分子筛(HY、5A 和 HZMS-5)为活性组分合成的系列高岭土(Kaolin)基催化剂的催化活性进行了对比研究,发现由于 HZSM-5 具有独特的孔道结构和酸性具有最好的催化效果, HZSM-5/ Kaolin 催化剂可以选择性脱甲氧基,单环芳烃可以达到 57.14%。除了催

化剂类型的影响, Jiang 等^[40]还研究了 HZSM-5 分子筛 Si/Al 比对愈创木酚热解过程的影响,发现低 Si/Al 比的 HZSM-5 具有较多强酸位点,使得愈创木酚催化热解过程中发生更剧烈的脱水、脱羧、脱烷基、异构化和聚合等反应,从而产生更多的芳烃。Jiang 等^[40]合成了不同 Ni 负载量的 Ni/HZSM-5,发现 1%Ni 的改性可以提高脱氧效率,且有效抑制热解液体产物中甲苯等烷基苯选择性,并提高苯的选择性。宋锵等^[41]还发现通过 La 对 HZSM 进行改性可以使 HZSM-5 产生孔径较大的二次孔从而减少裂解物的低聚而降低催化剂结焦;而 P 改性可以使孔径减小,从而阻止易形成焦炭的化合物进入孔道,提高 ZSM-5 分子筛的抗积炭性能。表 1 总结不同催化剂催化热解愈创木酚的反应结果, HZSM-5 分子筛基催化剂可以有效催化愈创木酚裂解脱氧形成单酚或芳烃为主的热解产物。

表 1 催化剂对愈创木酚催化热解的影响
Table 1 Effect of catalysts on catalytic pyrolysis of guaiacol

催化剂 Catalysts	反应温度 Reaction temperature/℃	催化方式 Catalytic mode	催化效果 Catalytic effect	文献 Ref.
SiO ₂	500	原位催化快速热解	积碳提高;组分几乎没有变化	[35]
ZrO ₂ -TiO ₂	500	原位催化快速热解	积碳较多;愈创木酚转化率升高,苯酚选择提高	[35]
HZSM-5 (Si/Al=40)	500	原位催化快速热解	积碳减少;愈创木酚转化率升高;酚类减少,芳 烃增加	[35]
HZSM-5 (Si/Al=1500)	500	原位催化快速热解	积碳减少;愈创木酚转化率升高;芳烃增加;邻 甲基苯酚选择性增加	[35]
废弃 FCC Spent FCC	500	非原位催化快速热解	主要以酚类化合物为主,苯酚选择性 31.5%,烷基 酚 26.0%	[36]
HZSM-5 (Si/Al=50)	550	非原位催化快速热解	主要以酚类化合物和芳烃为主	[37]
HY/Kaolin (Si/Al=4.8-5.6)	480~560	非原位催化快速热解	多环芳烃较多,酚类较少	[39]
5A/ Kaolin (Si/Al=1.8-2.5)	480~560	非原位催化快速热解	多环芳烃最多,酚类较少	[39]
HZSM-5/ Kaolin (Si/Al=50)	480~560	非原位催化快速热解	单环芳烃(包括酚)较多	[39]
HZSM-5 (Si/Al=25~200)	600	非原位催化快速热解	产物主要为单酚和芳烃, Si/Al 越低,芳烃收率越 高,脱氧效果越好	[40]
Ni/HZSM-5 (Si/Al=25; Ni: 1%,3%,5%)	600	非原位催化快速热解	1% Ni/HZSM-5 的单酚产物和芳烃产物产率最高	[40]
HY (Si/Al=50)	400	非原位催化快速热解	液体产物降低,气体产物显著提高	[41]
M/HZSM-5 (Si/Al=50 M: La, P, Ni)	400	非原位催化快速热解	焦炭降低,气体产物降低	[41]

2.2 愈创木酚的催化共热解

Graca 等^[42]研究愈创木酚和正庚烷催化共热解发现愈创木酚对正庚烷有负面影响,导致催化剂表面产生更多的积碳;同时也发现正庚烷可以促进愈创木酚脱甲氧基产生更多的苯酚和甲烷。Cheah 等^[43]在研究碳水化合物热解产物-羟基丙酮对愈创木酚热解影响过程中发现在 480 ℃时,两者热解行为存在着明显的协同效应,羟基丙酮可以促进脱氧、增加产物中芳烃含量并降低酚类化合物含量;然而同时也会提高焦炭收率,导致催化剂表面微孔发生堵塞。研究者们还通过添加氢供体与愈创木

酚共热解促进愈创木酚热解脱氧效果。Si 等^[44]在氧化铝催化愈创木酚和甲醇共热解的过程中发现,甲醇不仅是良好的氢供体可以显著提高愈创木酚的脱氧效率,同时还是烷基化试剂,热解产物以五甲苯和六甲苯为主的取代芳烃为主。除了甲醇,毛陈等^[45]利用正丁醇作为氢供体与愈创木酚催化共热解,发现添加正丁醇可以降低催化剂积碳,促进热解脱氧反应提高热解产物的热值,降低热解产物中含氧化合物的含量和含水率。表 2 总结不同添加剂对愈创木酚催化热解的影响,添加氢供体对可以明显提高愈创木酚转化率和脱氧效率且降低积碳的效果。

表 2 愈创木酚催化共热解效果
Table 2 Effects of catalytic co-pyrolysis of guaiacol

共热解原料 Co-pyrolysis feedstocks	催化剂 Catalysts	热解条件 Pyrolysis conditions	催化效果 Catalytic effect	文献 Ref.
正庚烷 <i>n</i> -Heptane	FCC 催化剂	450 ℃, 固定床 <i>Ex-situ</i> CFP	积碳更多, 更容易脱甲氧基产生更多的苯酚和甲烷	[42]
羟基丙酮 Hydroxyacetalddehyde	HZSM-5 (Si/Al=23)	480 ℃, 固定床 <i>Ex-situ</i> CFP	酚类化合物含量降低; 焦炭收率提高	[43]
甲醇 Methanol	HZSM-5 Al-MCM-41 γ -Al ₂ O ₃	400 ℃, 固定床 <i>Ex-situ</i> CFP	γ -Al ₂ O ₃ 催化效果最好, 脱氧效率提高, 产物以五甲 苯和六甲苯为主的取代芳烃	[44]
正丁醇 <i>n</i> -Butanol	HZSM-5 (Si/Al=50)	550 ℃, 固定床 <i>Ex-situ</i> CFP	含氧化合物含量下降, 热值提高, 含水率下降	[45]

2.3 催化热解反应条件的影响

催化热解是一个涉及热质传递、多相流动和化学反应等过程的复杂热化学转化过程, 热解过程中的热解温度、重时空速和愈创木酚分压等因素对愈创木酚催化热解具有重要影响。Li 等^[46]研究发现温度对积碳形成具有重要影响, 在温度低于 520 ℃时, 随着温度升高积碳收率下降, 说明含氧化合物的裂解率比聚合速率快; 温度高于 520 ℃时, 积碳随温度升高而升高, 表面高温下的积碳主要是裂解碎片在高温下发生二次聚合产生的。此外, Zhang 等^[47]也发现类似的结果, 低温有利于愈创木酚的转化, 且高温有利于愈创木酚的转化并促进烯烃和芳烃的生产, 但也导致了较高的焦炭生成。除了热解温度, 重时空速是另外一个重要影响愈创木酚催化剂热解的因素, 也是评价催化剂处理愈创木酚能力的重要评价指标。提高重时空速可以降低愈创木酚裂解蒸汽在催化剂床层的停留时间, 从而减少二次反应并抑制积碳形成。他们还发现提高重时空速和愈创木酚分压可以抑制积碳生成, 但同时也降低了催化剂的脱氧效果、产生更多酚类化合物, 并发现可以通过调节载气流速调节分压, 在高分压下愈创木酚的裂解反应时间更长, 从而可以充分地脱除官能团产生更多的芳烃。

2.4 催化剂失活机制

催化热解过程中催化剂的稳定性是一个非常重要的因素, 直接关系到工艺的后续应用, 目前很多研究者对其进行了深入的研究。Chen 等^[48]通过傅里叶红外光谱 (FTIR)、热重质谱联用仪 (TG-MS) 和拉曼光谱 (Raman) 对 HZSM-5 催化热解愈创木酚的失活机制进行了详细的研究, 并发现催化剂失活机理主要由两步组成: 首先, 由大量长链饱和脂肪族烃类和少量含 C=C 的芳烃组成的积碳前驱体在催化剂表面形成; 然后催化剂的活性位点被前驱体覆盖, 催化剂积碳类型由热焦炭转变为催化焦炭, 并逐渐堵塞分子筛的通道, 从而加速催化剂的失活, 最后导致催化剂完全失活。Zhang 等^[47]进一步通过氮气等温吸附脱附、分析氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD)、X 射线衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 证明催化剂失活主要是由于积碳覆盖了酸性位点和孔道结构。他们还构建了考虑积炭的愈创木酚催化转化动力学模型, 发现产物分布和转化率的试验数据与模型预测数据吻合度较高, 进一步证明积碳是催化剂失活的原因。此外, Li 等^[46]对热解工况因素和催化剂积碳也进行了详细研究, 发现热

解温度和重时空速对催化剂的失活和积碳的形成具有重大影响, 热解温度越高导致裂解碎片越易发生二次聚合而更易产生积碳; 提高重时空速可以降低愈创木酚裂解蒸汽在催化剂床层的停留时间、使得二次反应减少, 从而减少积碳形成。他们还通过 ¹³CNMR 对催化剂积碳的脂肪度和芳香度进行表征, 发现催化剂积碳的芳香碳的含量远远大于脂肪族碳, 证明焦炭前驱体的组成以芳烃为主, 且其形成途径可能与较重芳烃聚合形成焦炭的裂解途径类似。因此, 愈创木酚催化热解过程中催化剂的失活主要是由催化剂表面积碳引起的活性位点缺失和孔道堵塞导致的^[49]。

3 愈创木酚类化合物热解机理研究

由于木质素复杂性结构、含有各种化学键和官能团, 因而木质素的热解过程复杂多变、催化热解机理较为复杂。为了研究木质素的热解机理, 研究者们会以木质素模型物为原料对木质素的化学键断裂、中间体和重组等进行研究, 从而明确木质素的热解机理, 为木质素的热解机制奠定基础。愈创木基模型化合物结构中含有的甲氧基和酚羟基等官能团在木质素中广泛存在, 目前广泛作为模型化合物通过分析热解试验和量子化学计算模拟阐明其热解机理, 从而为木质素的催化转化提供理论依据。

3.1 直接热解机理研究

愈创木酚基单体模型化合物的热解产物主要包括固体焦炭、液体产物和气体产物。前文中 C4 位取代的愈创木酚基化合物热解产物主要产物是邻苯二酚类化合物、苯酚类化合物、邻羟基苯甲醛类化合物和少量稳定愈创木酚类化合物等; 其与愈创木酚热解产物比较类似^[27-30,50]。Wang 等^[51]通过利用密度泛函理论对香草醛单分子和双分子理解进行计理论研究, 发现 O-CH₃ 均裂形成邻苯二酚类化合物是最主要和最开始的热解步骤, 且邻苯二酚和邻羟基苯甲醚生成机制与愈创木酚热解机理类似。武书彬等^[52-53]通过研究香草醛、香草醇和香草酸等也得到类似结果; 并发现当氢自由基存在情况下, C4-C α 会发生优先断裂发生脱羧、脱羧等 C-C 断裂反应产生 CO、CO₂ 和 HCHO 等气体产物和愈创木酚。他们还发现 C4-C α 断裂解离能与取代基吸电子能力有关, 香草醛>香草酸>香草醇。吕薇等^[30]通过 TG-FTIR 研究发现香草醛更稳定可能是香草醛结构中具有醛羰基 C=O 和苯环的 C=C 形成更稳定共轭双键。Kotake 等^[54]和 Harman-Ware 等^[31]在研究松柏醇热

解主要是烯丙醇发生自由基反应、断裂反应、脱水反应、异构反应和重排反应等生成愈创木酚、4-乙烯基愈创木酚、4-丙基愈创木酚等产物。目前已有文献报道愈创木酚的热解产物主要包括固体焦炭、液体产物和气体产物, 本文以热解产物为线索对热解反应机理进行总结。

3.1.1 焦炭形成机理

Hosoya 等^[55-56]通过对比愈创木酚和 2-乙氧基苯酚的热解, 有力的证明了甲氧基的存在与焦炭的形成具有密切的联系, 并提出由邻甲氧基酚脱氢异构形成的邻亚甲基醌活性中间体可能是形成焦炭的重要中间体。Asmadi 等^[57]等根据对比热解愈创木酚和紫丁香酚也发现类似结果, 且进一步证明焦炭的形成与邻甲氧基的数量之间的关系。Cheng 等^[58]利用热重-质谱联用系统 (TG-MS)、裂解原位红外检测系统 (in-situ FTIR) 和密度泛函理论计算进一步证实了愈创木酚可以形成邻亚甲基醌, 是愈创木酚热解形成焦炭的重要中间体。Liu 等^[59]也通过密度泛函理论计算揭示了邻亚甲基苯醌的形成机理, 并明确了甲氧基在愈创木酚热解过程中形成邻亚甲基苯醌的必要性。图 2 总结了愈创木酚直接热解生成焦炭的可能反应途径, 愈创木酚结构中的甲氧基与焦炭形成具有直接关系, 且其热解产生的初产物邻苯二酚及其衍生物邻亚甲基醌是焦炭形成的重要中间体。

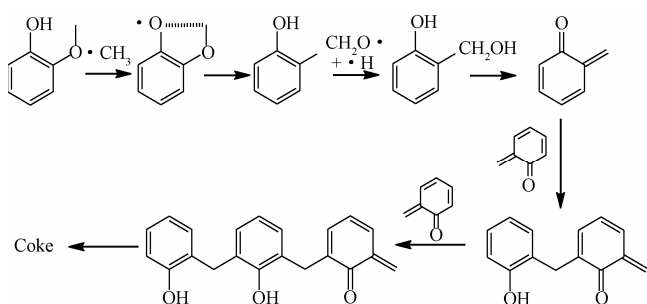


图 2 愈创木酚热解结焦机理^[55-59]

Fig.2 Mechanism of coke formation during guaiacol pyrolysis^[55-59]

3.1.2 液体产物形成机理

1987 年 Vuori 等^[60]发现 400 °C 愈创木酚热解液体产物主要是邻苯二酚和苯酚, 并提出愈创木酚热解过程主要是自由基反应。Dorrestijn 等^[61]通过引入异丙苯作为自由基清除剂的愈创木酚热解试验研究和动力学计算进一步证明愈创木酚热解主要是自由基反应, 且他们还提出愈创木酚热解的主要反应途径是通过 O-CH₃ 裂解生成甲烷和邻苯二酚。Liu 等^[26]通过 PI-TOF-MS 对愈创木酚热解过程中产生的自由基进行实时监测同样证明愈创木酚热解主要是自由基反应, 热解过程中 O-CH₃ 键均裂是形成邻苯二酚的主要反应途径。Nowakowska 等^[62]还通过对愈创木酚热解动力学模拟提出邻苯二酚生成机制: 在热力学作用下愈创木酚容易发生 O-CH₃ 键断裂成羟基苯氧基和甲基, 随后生成邻苯二酚。

除了邻苯二酚, 苯酚和邻甲基苯酚等酚类化合物也是愈创木酚热解的重要产物。与产生邻苯二酚的愈创木

酚 O-CH₃ 基均裂途径不同, 苯酚和邻甲基苯酚主要通过愈创木酚异裂脱甲氧基途径产生^[63-64]。Liu 等^[26]通过对愈创木酚裂解自由基定量监测, 提出苯酚可能通过氢自由基或甲基自由基辅助的愈创木酚异裂脱甲氧基途径产生。Liu 等^[59]通过密度泛函理论计算发现在氢自由基存在的条件能有效降低愈创木酚脱甲氧基化反应的能垒, 使得愈创木酚脱甲氧基产生苯酚; Huang 等^[65]通过理论计算也得出相同的结论。此外, Liu 等^[26]还发现苯酚还可能通过甲基自由基介入的愈创木酚异裂脱甲氧基途径产生, 愈创木酚和甲基自由基发生异裂产生苄基自由基和甲烷, 苄基自由基随后发生脱氢生成邻羟基苯甲醛, 进而羟基苯甲醛脱羧产生苯酚。Nowakowska 等^[62]通过热解动力学模拟得到了类似的氢自由基辅助的苯酚生成路径。此外, 邻甲基苯酚也是通过氢自由基裂解反应途径产生的。Dorrestijn 等^[61]还发现愈创木酚热解过程中发生氢自由基的分子内迁移的一系列反应除了产生苯酚, 还可以产生 2-羟基苯甲醛和 2-羟基苯甲醛, 2-羟基苯甲醛, 进而可以分解产生 2-亚甲基苯醌中间体并通过还原生成邻甲基苯酚。Yerrayya 等^[27]发现脱甲氧基后产生的邻酚自由基与甲基自由基结合也可能产生邻甲基苯酚。图 3 总结了愈创木基结构单元直接热解生成酚类液体产物可能反应途径, 热解过程中发生的主要是自由基反应, 通过均裂反应途径主要产生邻苯二酚, 异裂反应途径主要产生苯酚和邻甲基苯酚。热解过程中形成的亚甲基等类似氢自由基可以促进生成苯酚等化合物。

3.1.3 气体产物形成机理

气体产物是热解转化过程中重要的副产物, 愈创木酚热解产生的主要气体有 CH₄、CO 和 C₁-C₅ 烃类化合物。Liu 等^[26]通过 PI-TOF-MS 对愈创木酚热解发现邻苯二酚是重要中间体, 其通过分子内氢插入、开环和脱羧等反应可以产生 C₄ 气体化合物。Furutani 等^[66]通过对愈创木酚和邻苯二酚的热解动力学分析也得到了类似的结果, 可能是由邻苯二酚通过加氢和产生的 2-羟基-2,4-环己二烯-1-酮, 进而发生裂解生成 C₄H₄、C₂H₂ 和 CO 等气体。陈志寒等^[67]发现愈创木酚在 750 °C 条件下先发生 O-C 键断裂脱出甲基形成邻羟基苯醌, 然后脱除 CO 生成环戊二烯酮中间体, 进而发生脱羧和裂解反应生成 CO、环戊二烯或 1,4-丁二烯等气体产物。Ormond 等^[68]通过 Pyrolysis-PIMS 联用同样证明环戊二烯酮是木质素模型化合物单分子热解机制中普遍存在的中间体, 同时也是 CO、C₂ 和 C₄ 小分子化合物的重要前体。因此, 愈创木基结构单元热解过程初步热解产物邻苯二酚及其衍生的邻羟基苯醌和环戊二烯酮等中间产物可能是气体产物形成的重要中间体 (如图 3 所示)。

3.2 催化热解机理研究

相较于愈创木酚基化合物直接热解机理研究, 当前其催化热解的机理研究还较少, 主要是根据试验结果对可能反应路径进行推测。Cheah 等^[43]通过核磁 (NMR), 气相色谱质谱联用仪 (GC-MS) 和热重-红外联用分析仪 (TG-FTIR) 等证明了邻苯二酚是 HZSM-5 催化愈创木酚

热解反应中重要的热解产物中间体。Hemberger 等^[69]利用同步辐射光电子光电离子复合技术 (py-iPEPICO) 对愈创木酚催化热解实时监测, 进一步发现邻苯二酚和环戊二烯-烯酮 (fulvenone ketene) 是愈创木酚到苯酚和芳烃的重要中间体。王芸等^[38]通过对裂解反应时间的影响

进行研究提出愈创木酚 HZSM-5 催化热解的“烃池反应”机理: 愈创木酚首先热解生成苯酚、水杨醛、邻苯二酚等, 这些酚类物质在催化剂内部形成烃池, 烃池的活性中心将反应物进一步转化生成烯烃、芳香烃, 同时也生成焦炭 (图 4 所示)。

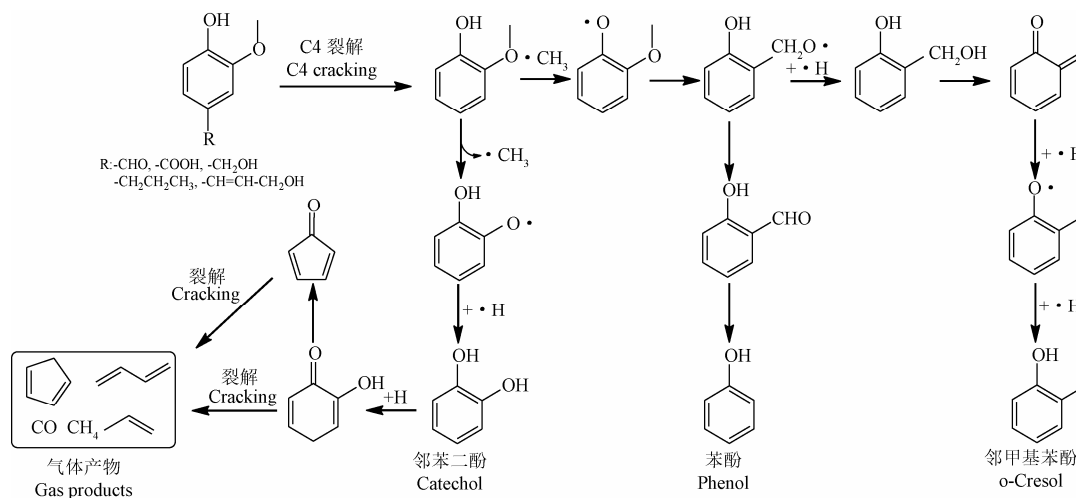


图 3 愈创木基木质素单体模型化合物热解制备酚类化合物和气体产物的机制^[26, 63-68]

Fig.3 Formation mechanism of phenolic compounds and gas products during guaiacol-based model compounds pyrolysis process^[26, 63-68]

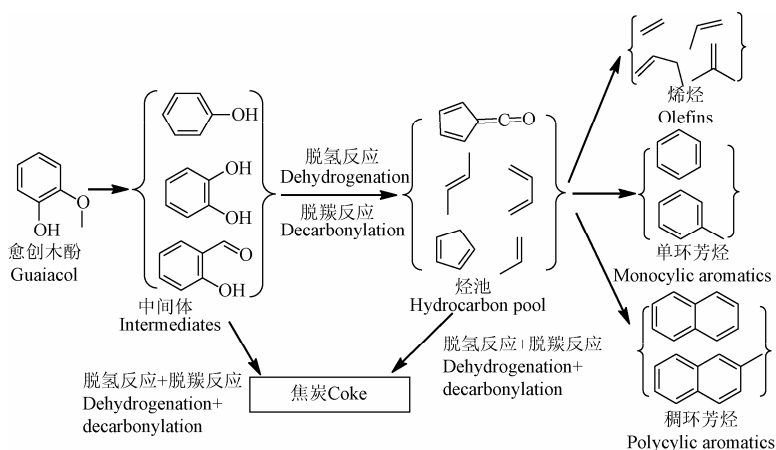


图 4 HZSM-5 催化热解愈创木酚的可能反应路径^[38, 43, 69]

Fig.4 Possible reaction pathways of catalytic pyrolysis of guaiacol with HZSM-5^[38, 43, 69]

4 结论与展望

本文通过对愈创木酚类化合物的热解转化过程、催化热解影响因素、催化剂失活机制和产物生成机理等方面的研究进展进行系统梳理和总结, 得到以下结论: 1) 愈创木酚类化合物直接热解产物以苯酚类和邻苯二酚类化合物为主, 且热解温度对其热解过程具有一定影响, 提高热解温度提高转化率且产生少量芳烃和更多的烯烃。2) 分子筛由于具有独特结构和酸性位点, 是催化裂解愈创木酚脱氧制备芳烃和单酚的有效催化剂; 催化热解反应条件 (如热解温度、重时空速和原料分压等) 对催化热解产物具有重要影响; 且在热解过程中添加氢供体可以显著提高愈创木酚脱氧率并降低催化剂的积碳。3) 热解机理方面, 愈创木酚基化合物直接热解的主要反应途径是自由基反应, 且结构单元中的甲氧基与焦炭形

成具有直接关系。初步热解产物邻苯二酚及其衍生的邻羟基苯醌是形成气体产物的重要中间体。与直接热解不同的是, 愈创木酚催化热解的主要反应机理是“烃池机理”。虽然领域的研究虽然已取得一定研究成果, 但仍有一些问题有待解决。为了进一步加深对木质素热解过程的理解, 未来需要在以下几个方面加强研究: 1) 木质素组成和结构十分复杂, 需要进一步对木质素热解的热力学过程进行研究, 明确热解过程的影响因素。2) 当前热解产物存在产率或选择性较低等缺点, 需要进一步加深对甲氧基、C4 位取代基和酚羟基等官能团转化调控体系的研究。3) 当前催化剂体系仍然存在容易积碳和失活等缺点, 需要开发更加高效、稳定的新型催化体系。4) 当前对愈创木基木质素催化热解机理的理论研究还尚有不足, 需要通过密度泛函理论构建催化裂解计算模型进行理论计算并结合先进在线热解试验方法进行更深入

地研究。5) 当前热解产物分布非常复杂, 需要开发新的后续分离工艺实现产物分离, 提高产品附加值。尽管以上的诸多问题需要不断深入探索与研究, 但木质素热解转化制备芳香性化学品具有独特优势, 在未来的生物质资源化实际生产中具有巨大潜力。

[参 考 文 献]

- [1] Scarlat N, Dallemand J F, Monforti-Ferrario F, et al. The role of biomass and bioenergy in a future bioeconomy: Policies and facts[J]. *Environmental Development*, 2015, 15: 3-34.
- [2] 唐卫军, 肖波, 杨家宽, 等. 生物质转化利用技术研究进展[J]. *再生资源研究*, 2003, 4(4): 30-32.
Tang Weijun, Xiao Bo, Yang Jiakuan, et al. Research development of biomass conversion technology[J]. *Recyclable Resources and Circular Economy*, 2003, 4(4): 30-32. (in Chinese with English abstract)
- [3] Ragauskas A J, Beckham G T, Biddy M J, et al. Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery[J]. *Science*, 2014, 344: 709.
- [4] Sixta H, Potthast A, Krotschek A W. Chemical Pulping Processes: Sections 4.1-4.2. 5. Handbook of Pulp, Weinheim, 2006: 109-229.
- [5] Xu C P, Arancon R A D, Labidi J, et al. Lignin depolymerisation strategies: Towards valuable chemicals and fuels[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43: 7485-7500.
- [6] Xu L J, Zhang Y, Fu Y. Advances in upgrading lignin pyrolysis vapors by ex situ catalytic fast pyrolysis[J]. *Energy Technology*, 2017, 5(1): 30-51.
- [7] 岳金方, 应浩. 工业木质素的热裂解试验研究[J]. *农业工程学报*, 2006, 22(增刊 1): 125-128.
Yue Jinfang, Ying Hao. Experimental study on industriallignin pyrolysis[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2006, 22(Supp.1): 125-128. (in Chinese with English abstract)
- [8] Pandey M P, Kim C S. Lignin depolymerization and conversion: A review of thermochemical methods[J]. *Chemical Engineering Technology*, 2011, 34(1): 29-41.
- [9] Kim J Y, Heo S, Choi J W. Effects of phenolic hydroxyl functionality on lignin pyrolysis over zeolite catalyst[J]. *Fuel*, 2018, 232: 81-89.
- [10] Lei M, Wu S, Liang J, et al. Comprehensive understanding the chemical structure evolution and crucial intermediate radical in situ observation in enzymatic hydrolysis/mild acidolysis lignin pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 138: 249-260.
- [11] Hu L H, Pan H, Zhou Y H, et al. Methods to improve lignin's reactivity as a phenol substitute and as replacement for other phenolic compounds: A brief review[J]. *Bioresources*, 2011, 6: 3515-3525.
- [12] Li J, Bai X, Fang Y, et al. Comprehensive mechanism of initial stage for lignin pyrolysis[J]. *Combustion and Flame*, 2020, 215: 1-9.
- [13] 马中青, 王浚浩, 黄明, 等. 木质素种类和催化剂添加量对热解产物的影响[J]. *农业工程学报*, 2020, 36(1): 274-282.
Ma Zhongqing, Wang Junhao, Huang Ming, et al. Effects of lignin species and catalyst addition on pyrolysis products[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2020, 36(1): 274-282. (in Chinese with English abstract)
- [14] 王荀, 吕永康. 愈创木酚催化氢解制取苯酚研究进展[J]. *现代化工*, 2019, 39(4): 36-41.
Wang Xun, Lv Yongkang. Advances in phenol production through catalytic hydrogenolysis of guaiacol[J]. *Modern Chemical Industry*, 2019, 39(4): 36-41. (in Chinese with English abstract)
- [15] 谭雪松, 庄新姝, 吕双亮, 等. 钯炭催化木质素模型化合物愈创木酚加氢脱氧制备烷烃[J]. *农业工程学报*, 2012, 28(21): 193-199.
Tan Xuesong, Zhuang Xinshu, Lü Shuangliang, et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol as lignin model compound for alkanes preparation with palladium-carbon catalysts[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2012, 28(21): 193-199. (in Chinese with English abstract)
- [16] 杨宇, 李妞, 王爽. 愈创木酚的制备研究进展[J]. *工业催化*, 2017, 25(4): 1-5.
Yang Yu, Li Niu, Wang Shuang. Research progress in guaiacol preparation[J]. *Industrial Catalysis*, 2017, 25(4): 1-5. (in Chinese with English abstract)
- [17] 李光明, 刘有智, 张巧玲, 等. 愈创木酚制备方法与进展[J]. *化工中间体*, 2010, 5: 20-25.
Li Guangming, Liu Youzhi, Zhang Qiaoling, et al. Research progress of the preparation method of guaiacol[J]. *Chemical Intermediate*, 2010, 5: 20-25. (in Chinese with English abstract)
- [18] Feng P, Wang H, Lin H F, et al. Selective production of guaiacol from black liquor: Effect of solvents[J]. *Carbon Resources Conversion*, 2019, 2: 1-12.
- [19] 刘军利, 蒋建春, 黄海涛. 木质素 CP-GC-MS 法裂解行为研究[J]. *林产化学与工业*, 2009, 10: 1-6.
Liu Junli, Jiang Jianchun, Huang Haitao. Study on thermal transformations of lignin under curie-point pyrolysis-GC-MS conditions[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2009, 10: 1-6. (in Chinese with English abstract)
- [20] 杨晓慧, 周永红, 胡丽红, 等. 木质素制备香草醛的研究进展[J]. *纤维素科学与技术*, 2010, 18(4): 49-54.
Yang Xiaohui, Zhou Yonghong, Hu Lihong, et al. Research advances in preparation of vanillin from lignin[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2010, 18(4): 49-54. (in Chinese with English abstract)
- [21] 李超群, 唐修祥, 蒋天成. 由丁香油提取 99% 丁香酚的生产技术研究[J]. *香料香精化妆品*, 2013, 5: 4-5.
Li Chaoqun, Tang Xiuxiang, Jiang Tiancheng. Study on manufacturing process for 99% purity eugenol from clove oil[J]. *Flavour Fragrance Cosmetics*, 2013, 5: 4-5. (in Chinese with English abstract)
- [22] 刘隽涵, 孙建奎, 肖领平, 等. 金属钼催化云杉制备松柏醇醚及全组分利用[J]. *林产化学加工*, 2019, 4(5): 78-83.
Liu Junhan, Sun Jiankui, Xiao Lingping, et al. Molybdenum-catalyzed fragmentation of Chinese spruce into coniferyl methyl ether and sequential utilization of total components[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2019, 4(5): 78-83. (in Chinese with English abstract)
- [23] 张欣, 高增平. 阿魏酸的研究进展[J]. *中国现代中药*, 2020, 22(1): 138-147.
Zhang Xin, Gao Zengping. Research progress in ferulic acid[J]. *Modern Chinese Medicine*, 2020, 22(1): 138-147. (in Chinese with English abstract)
- [24] Zhao Y, Xu Q, Pan T, et al. Depolymerization of lignin by catalytic oxidation with aqueous polyoxometalates[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 467(10): 504-508.
- [25] Wang L, Li J, Chen Y, et al. Investigation of the pyrolysis characteristics of guaiacol lignin using combined Py-GC×GC/TOF-MS and in-situ FTIR[J]. *Fuel*, 2019, 251: 496-505.
- [26] Liu C, Ye L, Yuan W, et al. Investigation on pyrolysis mechanism of guaiacol as lignin model compound at atmospheric pressure[J]. *Fuel*, 2019, 232: 632-638.
- [27] Yerrayya A, Natarajan U, Vinu R. Fast pyrolysis of guaiacol to simple phenols: Experiments, theory and kinetic model[J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 207: 619-630

- [28] Liu C, Deng Y, Wu S, et al. Study on the pyrolysis mechanism of three guaiacyl-type lignin monomeric model compounds[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 118: 123-129.
- [29] Verma A M, Agrawal K, Kawale H D, et al. Quantum chemical study on gas phase decomposition of ferulic acid[J]. *Molecular Physics*, 2018, 116(14): 1895-1907.
- [30] 吕薇, 张琦, 王铁军, 等. 生物油重质组分模型物热解行为及其动力学研究[J]. *燃料化学学报*, 2013, 41(2): 198-206.
Lü Wei, Zhang Qi, Wang Tiejun, et al. Thermal degradation behaviors and pyrolysis kinetics of model compounds of bio-oil heavy fractions[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, 41(2): 198-206. (in Chinese with English abstract)
- [31] Harman-Ware A E, Crocker M, Kaur A P, et al. Pyrolysis-GC/MS of sinapyl and coniferyl alcohol[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 99(1): 161-169.
- [32] Ledesma E B, Mullery A A, Vu J V, et al. Lumped kinetics for biomass tar cracking using 4-propylguaiacol as a model compound[J]. *Industrial Engineering Chemistry & Research*, 2015, 54: 5613-5623.
- [33] Asmadi M, Kawamoto H, Saka S. The effects of combining guaiacol and syringol on their pyrolysis[J]. *Holzforschung*, 2012, 66: 323-330.
- [34] Zhou J, Jin W, Shen D, et al. Formation of aromatic hydrocarbons from co-pyrolysis of lignin-related model compounds with hydrogen-donor reagents[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 134(9): 143-149.
- [35] Behrens M, Jeffrey S C, Akasaka H, et al. A study of guaiacol, cellulose, and Hinoki wood pyrolysis with silica, ZrO_2 & TiO_2 and ZSM-5 catalysts[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 125: 178-184.
- [36] Ro D, Kim Y M, Lee I G, et al. Bench scale catalytic fast pyrolysis of empty fruit bunches over low cost catalysts and HZSM-5 using a fixed bed reactor[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 176: 298-303.
- [37] 马文超, 陈娇娇, 王铁军, 等. 生物油模型化合物催化裂解机理[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(9): 207-213.
Ma Wenchao, Chen Jiaojiao, Wang Tiejun, et al. Catalytic cracking mechanism of bio-oil model compounds[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2013, 29(9): 207-213. (in Chinese with English abstract)
- [38] 王芸, 邵珊珊, 张会岩, 等. 生物质模型化合物催化热解制取烯烃和芳香烃[J]. *化工学报*, 2015, 66(8): 3022-3028.
Wang Yun, Shao Shanshan, Zhang Huiyan, et al. Catalytic pyrolysis of biomass model compounds to olefins and aromatic hydrocarbons[J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(8): 3022-3028. (in Chinese with English abstract)
- [39] 冯占元, 张素平, 左成月, 等. 不同催化剂催化裂化愈创木酚的性能[J]. *石油化工*, 2015, 44(4): 459-465.
Feng Zhanyuan, Zhang Suping, Zuo Chengyue, et al. Performances of different catalysts in catalytic cracking of guaiacol[J]. *Petrochemical Technology*, 2015, 44(4): 459-465. (in Chinese with English abstract)
- [40] Jiang X, Zhou J, Zhao J, et al. Catalytic conversion of guaiacol as a model compound for aromatic hydrocarbon production[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2018, 111: 343-351.
- [41] 宋铨, 于凤文, 王佳, 等. La/P/Ni 改性分子筛催化裂解生物油模型化合物[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(1): 284-289.
Song Qiang, Yu Fengwen, Wang Jia, et al. Catalytic pyrolysis of bio-oil model compounds over La/P/Ni modified ZSM-5[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2016, 32(1): 284-289. (in Chinese with English abstract)
- [42] Graca I, Lopes J M, Ribeiro M F, et al. Catalytic cracking in the presence of guaiacol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 101: 613-621.
- [43] Cheah S, Starace A K, Gjersing E, et al. Reactions of mixture of oxygenates found in pyrolysis vapors: deoxygenation of hydroxyacetaldehyde and guaiacol catalyzed by HZSM-5[J]. *Topics in Catalysis*, 2016, 59: 109-123.
- [44] Si Z, Lv W, Tian Z, et al. Conversion of bio-derived phenolic compounds into aromatic hydrocarbons by co-feeding methanol over $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Fuel*, 2018, 233(12): 113-122.
- [45] 毛陈, 于凤文, 聂勇, 等. 生物油模型化合物催化共裂解制烃的研究[J]. *石油化工*, 2016, 45(5): 536-541.
Mao Chen, Yu Fengwen, Nie Yong, et al. Experimental study on bio-oil model compound copyrolysis to hydrocarbons[J]. *Petrochemical Technology*, 2016, 45(5): 536-541. (in Chinese with English abstract)
- [46] Li S, Zhang S, Feng Z, et al. Coke formation in the catalytic cracking of bio-oil model compounds[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2015, 34(1): 240-247.
- [47] Zhang H, Wang Y, Shao S, et al. Catalytic conversion of lignin pyrolysis model compound-guaiacol and its kinetic model including coke formation[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 37513.
- [48] Chen G, Zhang R, Ma W, et al. Catalytic cracking of model compounds of bio-oil over HZSM-5 and the catalyst deactivation[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 631-632(8): 1611-1622.
- [49] Zhang Z, Hu X, Zhang L, et al. Steam reforming of guaiacol over $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni}/\text{SBA-15}$: Impacts of support on catalytic behaviors of nickel and properties of coke[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 191: 138-151.
- [50] 刘玉环, 涂春明, 王允圃, 等. 木质素模型化合物的裂解工艺及机理的研究进展[J]. *高分子通报*, 2016, 28(6): 78-83.
Liu Yuhuan, Tu Chunming, Wang Yunpu, et al. Progress of research on the pyrolysis process and mechanism of lignin model compounds[J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2016, 28(6): 78-83. (in Chinese with English abstract)
- [51] Wang M, Liu C, Xu X, et al. Theoretical study of the pyrolysis of vanillin as a model of secondary lignin pyrolysis[J]. *Chemical Physics Letters*, 2016, 654: 41-45.
- [52] 武书彬, 邓裕斌, 刘超. 木质素单体模型物热解过程的理论分析[J]. *华南理工大学学报: 自然科学版*, 2014, 42(10): 70-74.
Wu Shubin, Deng Yubin, Liu Chao. Theoretical analysis on pyrolysis processes of monomeric model compounds of lignin[J]. *Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition*, 2014, 42(10): 70-74. (in Chinese with English abstract)
- [53] Hao C, Wu S, Liu C. Study on the mechanism of the pyrolysis of a lignin monomeric model compound by in situ FTIR[J]. *BioResources*, 2014, 9(3): 4441-4448.
- [54] Kotake T, Kawamoto H, Saka S. Pyrolysis reactions of coniferyl alcohol as a model of the primary structure formed during lignin pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 104(11): 573-584.
- [55] Hosoya T, Kawamoto H, Saka S. Role of methoxyl group in char formation from lignin-related compounds[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 84: 79-83.
- [56] Hosoya T, Kawamoto H, Saka S. Pyrolysis gasification reactivities of primary tar and char fractions from cellulose and lignin as studied with a closed ampoule reactor[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 83: 71-77.
- [57] Asmadi M, Kawamoto H, Saka S. Thermal reactions of guaiacol and syringol as lignin model aromatic nucle[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 92: 88-98.
- [58] Cheng H, Wu S, Huang J, et al. Direct evidence from in situ FTIR spectroscopy that o-quinonemethide is a key intermediate during the pyrolysis of guaiacol[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, 409: 2531-2537.
- [59] Liu C, Zhang, Y, Huang X. Study of guaiacol pyrolysis

- mechanism based on density function theory[J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 123: 159-165.
- [60] Vuori A I, Bredenberg J B. Thermal chemistry pathways of substituted anisoles[J]. *Industrial Engineering Chemistry & Engineering*, 1987, 26: 359-365
- [61] Dorrestijn E, Peter M. The radical-induced decomposition of 2-methoxyphenol[J]. *Journal of Chemical Society, Perkin Trans.* 1999, 2: 777-780.
- [62] Nowakowska M, Herbinet O, Dufour A, et al. Kinetic study of the pyrolysis and oxidation of guaiacol[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2018, 122: 7894-7909.
- [63] Nguyen T T P, Mai V T, Huynh L K. Detailed kinetic modeling of thermal decomposition of guaiacol-A model compound for biomass lignin[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2018, 112(5): 45-60.
- [64] Scheer A M, Mukarakate C, Robichaud D J, et al. Thermal decomposition mechanisms of the methoxyphenols: Formation of phenol, cyclopentadienone, vinylacetylene, and acetylene[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(46): 13381-13389.
- [65] Huang J, Li Xi, Wu D, et al. Theoretical studies on pyrolysis mechanism of guaiacol as lignin model compound[J]. *Journal of Renewable & Sustainable Energy*, 2013, 5(4): 6136-6146.
- [66] Furutani Y, Dohara Y, Kudo S, et al. Theoretical study on the kinetics of thermal decomposition of guaiacol and catechol[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2017, 121(44): 8495-8503.
- [67] 陈志寒, 崔耀, 杨华美, 等. 木质素模型化合物热解芳环转化机理研究[J]. *化工技术与开发*, 2018, 47(5): 8-10. Chen Zhihan, Cui Yao, Yang Huamei, et al. Conversion mechanism of aromatic structure during pyrolysis of lignin model compounds[J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2018, 47(5): 8-10. (in Chinese with English abstract)
- [68] Ormond T K, Scheer A M, Nimlos M R, et al. Polarized matrix infrared spectra of cyclopentadienone: observations, calculations, and assignment for an important intermediate in combustion and biomass pyrolysis[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118: 708-718.
- [69] Hemberger P, Custodis V B F, Bodi A, et al. Understanding the mechanism of catalytic fast pyrolysis by unveiling reactive intermediates in heterogeneous catalysis[J]. *Nature Communications*, 2017, 8:15946.

Research advances in pyrolysis of softwood lignin-based monomers

Xu Lujiang, Shi Chenchen, He Zijian, Liu Yang, Wu Shenghong, Fang Zhen^{*}

(College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, China)

Abstract: Lignin is the second largest natural polymer material in lignocellulose-based biomass components, just behind cellulose and the only sustainable source to produce renewable aromatic compounds. However, lignin is always treated as the cause of serious environmental problems, as it was burned under low temperature and discharged arbitrarily without effectively utilization. Pyrolysis technology offers an effective way for fast conversion of lignin into biochar, biooil and biogas products, to realize its high-value utilization and valorization. In recent years, Guaiacyl structural units, the main component structures of softwood lignin and gramineous lignin, are widely used as model compounds for the understanding of decomposition and coking mechanisms in lignin pyrolysis, not to mention their functional groups, such as methoxy and phenolic hydroxyl groups in their structures widely exist in lignin. This review summarized the pyrolysis process, impact factors, product distribution, and catalyst deactivation mechanism, during guaiacol-based model compounds pyrolysis process. During the direct pyrolysis process of guaiacol compounds, the main products mainly including phenols and catechol compounds, and pyrolysis temperature showed a certain influence on the guaiacol compounds conversion and products distributions. Increasing the pyrolysis temperature can increase the conversion rate, while lead to produce more olefins and a small number of aromatics. Moreover, the C4 substituent functional group of guaiacol-type compounds (e.g. vanillin, vanillic acid and vanillyl alcohol) also affects the pyrolysis product distributions. In catalytic pyrolysis, most previous studies focused on the catalytic pyrolysis of guaiacol, in which aromatic hydrocarbons and phenols compounds served as the main products, Zeolites, especially HZSM-5 based catalysts dominated. The unique structure and acidic sites of zeolite-based catalysts are the main active sites for guaiacol conversion and products formation during catalytic pyrolysis process. The addition of hydrogen donors can significantly increase the deoxygenation rate of guaiacol, while, reduce the carbon deposition of the catalyst. The impact factors, such as pyrolysis temperature, Weight Hourly Space Velocity (WHSV), and guaiacol partial pressure, strongly affect the catalytic pyrolysis of guaiacol. Increasing the pyrolysis temperature can enhance the coke formation on the catalyst, and promote the production of aromatic hydrocarbons and olefins, whereas, increasing the WHSV and guaiacol partial pressure can inhibit the coke formation on the catalyst, and reduce the efficiency of deoxygenation, leading to more phenolic compounds production, and guaiacol partial pressure. The deactivation of the catalyst is mainly resulted from the loss of active sites, and the blockage of the channel caused by carbon deposition of its surface area. In the pyrolysis mechanism, the pyrolysis of guaiacol-based compounds is mainly a free radical reaction. Catechol is mainly generated through the homolytic cleavage of O-CH₃ bond, when phenol is mainly produced through the demethoxylation pathways, which was promoted by the H-atom and CH₃-radical. Catechol and its derivatived o-hydroxybenzoquinone are the key intermediates during the production of gas. The aromatic hydrocarbons formation during the catalytic pyrolysis is mainly through the hydrocarbon pools pathways. At first, Guaiacol participates in the pyrolysis reaction to form the intermediates, such as phenol, catechol, then exists as the intermediates to form a hydrocarbon pool inside the catalyst, and finally converts into aromatics and olefins. This critical review can be necessary to further deepen the understanding of the lignin pyrolysis process, and thereby to provide some theoretical guidance for the regulation of lignin pyrolysis products.

Keywords: lignin; catalytic pyrolysis; biomass; guaiacol-type monomer; reaction mechanism; research advances