

蔗渣木质素在 NaOH/H₂O₂ 体系下的 催化解聚研究

刘培杰¹, 谢仁珍², 洗学权³, 黎演明^{3*}

(1. 广西壮族自治区产品质量检验研究院, 广西南宁 530007; 2. 广西轻工业科学技术研究院有限公司, 广西南宁 530007; 3. 广西科学院, 非粮生物质酶解国家重点实验室, 国家非粮生物质能源工程技术研究中心, 广西南宁 530007)

摘要: 针对木质素复杂的化学结构、反应活性低及难溶于普通溶剂的缺点, 以 NaOH/H₂O₂ 为溶剂体系对蔗渣木质素 (BL) 进行催化解聚, 完成了适合于该催化体系的催化剂开发, 并考察了反应温度及 BL 初始质量分数等条件对木质素液化率及液化产物组成的影响。利用 FT-IR 及 GC-MS 对液化产物或残余物进行表征。结果表明, 优化后的解聚条件为: ZnCl₂/FeCl₃ 为催化剂、反应温度为 260℃、反应时间为 60 min、催化剂与 BL 的质量比为 0.15、木质素的质量分数为 2%, 该条件下 BL 的液化率为 (79.02±2.24)%。BL 催化解聚方式主要是 C—O 键的断裂, 液化产物由单取代和双取代酚类化合物组成, 主要包括 4-乙基苯酚、2-甲氧基-4-乙基苯酚和 4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚等。

关键词: 甘蔗渣; 木质素; 解聚; 碱水体系; 液化产物

中图分类号: O636.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)07-0113-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.07.024

Research on catalytic depolymerization of bagasse lignin in NaOH/H₂O₂ system

LIU Pei-jie¹, XIE Ren-zhen², XIAN Xue-quan³, LI Yan-ming^{3*}

(1. Guangxi Zhuang Autonomous Region Institute of Product Quality Inspection, Nanning 530007, China;

2. Guangxi Light Industry Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Nanning 530007, China;

3. State Key Laboratory for Enzymatic Hydrolysis of Non-food Biomass; National Engineering Research Center for Non-food Biomass Energy, Guangxi Academy of Sciences, Nanning 530007, China)

Abstract: Aiming at overcoming the shortcomings of bagasse lignin (BL), such as complex chemical structure, low reactivity and insoluble in common solvent, BL is catalytically depolymerized in NaOH/H₂O₂ solvent system. The catalyst for this catalytic system is developed and the effects of process parameters including catalyst type, reaction temperature and catalyst/BL ratio on the liquefying ratio of BL and the composition of liquefied products are investigated. BL liquefied products or residues are characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The operating conditions are optimized as follows: 260℃, 60 min, a catalyst/BL ratio of 0.15, 2% of BL over ZnCl₂/FeCl₃ catalyst. Under the optimal conditions, the liquefaction yields of BL can reach 79.02 ± 2.24%. Research results demonstrate that the main mode of BL catalytic depolymerization is the fracture aryl-ether (C—O) bond, the main chemical compounds of the liquefaction products include mono-substituted and bis-substituted phenols, such as 4-ethylphenol, 2-methoxy-4-ethylphenol, 2,6-dimethoxy-4-allylphenol, and so on.

Key words: bagasse; lignin; depolymerization; alkaline water system; liquefied products

随着能源短缺和二氧化碳排放问题的加剧, 生物质作为可再生和洁净能源得到越来越广泛的关注^[1-2]。木质素是自然界唯一可提供芳香环的可再生资源, 以愈创木基丙烷(G)、紫丁香基丙烷(S)和对羟基苯基丙烷(H)3种基本结构单元通过 C—O—C 和 C—C 键连接形成的无定形网状大分子^[3], 各结构单元间常见的连接方式如图 1 所示。

通过催化解聚木质素获得芳香族化学品, 或继

续进行氢化还原获得烷烃, 替代石油基化学品和燃料, 是目前木质素高值化利用的最常见手段^[4-5]。但是由于木质素复杂多变的结构, 现阶段全球每年所产生的木质素中只有 10% 左右被有效利用。木质素在碱性水溶液中, 其酚羟基会通过电离形成阴离子方式使木质素发生溶解, 形成均相溶液, 为木质素高浓度的转化提供了可能, 这是木质素在碱水溶液体系中催化转化最吸引人的地方。通过环境友好

收稿日期: 2020-03-05; 修回日期: 2020-05-06

基金项目: 国家自然科学基金地区项目 (31660251); 广西科技计划主席基金项目 (16449-02); 广西科学院基本业务项目 (2017YJJ230009)

作者简介: 刘培杰 (1972-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为生物质综合利用, 295083173@qq.com; 黎演明 (1985-), 男, 硕士, 副研究员, 研究方向为高分子材料, 通讯联系人, lym810555@163.com。

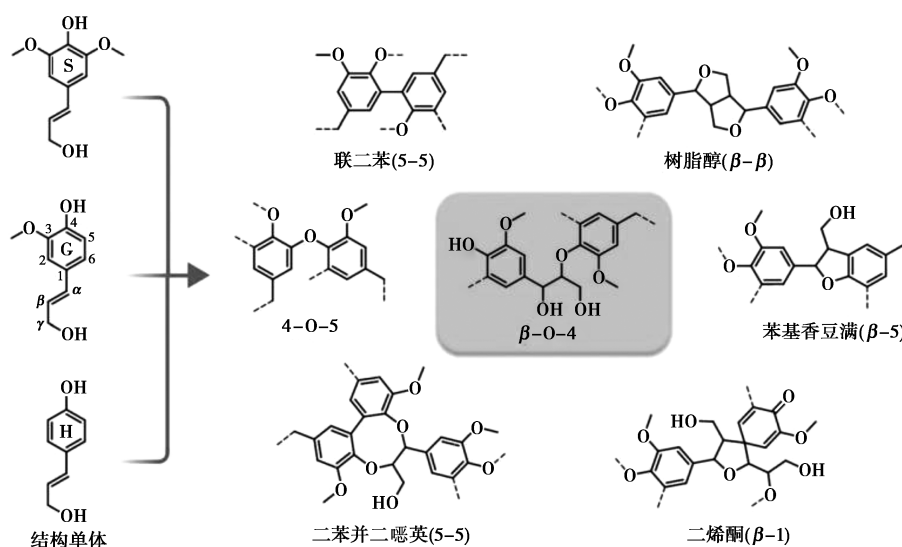


图 1 木质素的 3 种基本结构单元及常见连接方式

的 NaOH/尿素水体系对木质素进行催化转化为低分子质量的木质素片段和双取代、三取代的芳香类化合物。相较于原木质素,得到从解聚产物 C5 上的活性位点由 0.03 mmol/g 增加至 0.26 mmol/g,酚羟基的质量摩尔浓度由 0.07 mmol/g 增加至 0.12 mmol/g,这些解聚产物可以高比例替代苯酚用于酚醛树脂的合成,且制备的木质素基酚醛树脂在固化速率、甲醛挥发量和胶黏强度等性能方面均表现出了明显的优势^[6]。

笔者以酸析蔗渣木质素(Bagasse Lignin, BL)为原料,NaOH/H₂O₂为解聚溶剂体系,利用 BL 在碱性水溶液中可形成均相溶液的特性,通过开发适用于该溶剂体系高效催化木质素转化的催化剂,实现高浓度 BL 的高效液化,主要考察催化剂类型、催化剂质量分数、反应时间等条件对木质素液化率、液化产物的组成的影响。

1 实验材料和方法

1.1 材料与试剂

BL,自制;氢氧化钠,AR,国药集团北京化学试剂公司生产;双氧水,AR,广东光华化学试剂有限公司生产;氯化铝(AR)、氯化铁(AR)、氯化铜(AR)、氯化镧(AR),国药集团北京化学试剂公司生产。

1.2 BL 的催化解聚

BL 的催化解聚试验在马弗炉中进行。称取 1.50 g BL、75 mL 1% NaOH 溶液于容量为 100 mL 的对位聚苯内胆水热合成反应釜中,超声震荡 10 min 使 BL 完全溶解,依次加入一定量的金属盐催化剂和 5 mL H₂O₂,迅速加盖并密封好,置于马弗

炉内以 10℃/min 的速度升温至实验设定温度,保持反应一定时间后结束反应,迅速取出并自然冷却至室温,用稀盐酸将溶液调至中性后过滤,收集固体残渣和滤液,用于计算液化率和解聚产物的结构分析。

$$\text{液化率}(\%) = [(W_s - W_r) / W_s] \times 100\%$$

式中:W_s为反应前 BL 的质量,g;W_r为反应结束后剩余 BL 质量,g。

1.3 测试与表征

1.3.1 IR 测试

通过美国 Thermo 公司生产的 Nicolet IS10 红外光谱仪测定样品的官能团结构,以漫反射测试,扫描范围为 4 000~525 cm⁻¹,分辨率为 1.929 cm⁻¹。

1.3.2 BL 液化产物的 GC-MS 表征

利用 Agilent 7200 GC/Q-TOF 高分辨率气质联用分析仪对液化产物进行分析,其中,色谱柱为 HP-INNOWAX;进样口温度为 250℃,进样量 2~5 μL,分流比为 1/80;载气为高纯氦气,流速保持 1 mL/min;升温程序:45℃保持 2 min,以 10℃/min 的速率升温至 250℃并保持 2 min;溶剂延迟设定为 3 min。质谱电离方式为 EI;电子能量为 70 eV;离子源温度为 250℃,四级杆温度为 150℃,荷质比扫描范围为 0~1 000 amu,试验结果根据 NIST11 数据库定性。

2 结果与分析

2.1 BL 的催化解聚过程分析

在高温 NaOH/H₂O₂ 溶剂条件下可产生的氧化电位为+2.8 V 的羟基自由基,进而促进木质素苯丙烷结构单元之间的 C—C 键和 C—O 键发生断裂,得

到各种酚类化合物甚至烷烃等小分子^[7]。催化剂类型对木质素液化率的影响如表 1 所示。

表 1 催化剂类型对木质素液化率的影响

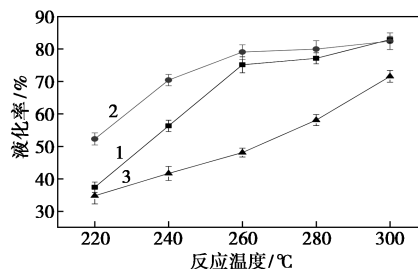
催化剂	FeCl ₃	ZnCl ₂	CuCl ₂	ZnCl ₂ /FeCl ₃ (质量比为 3/1)	空白样
液化率/%	58.51± 1.84	75.11± 1.69	55.71± 2.25	79.06± 2.24	48.09± 1.36

注:反应温度为 260℃,反应时间为 60 min, $m(\text{催化剂})/m(\text{木质素}) = 15\%$ 、木质素的质量分数为 2%。

从表 1 中可以看出,在没加任何催化剂的 NaOH/H₂O₂ 体系,260℃ 下反应,木质素的液化率可达(48.09±1.36)%,当在反应体系中加入 FeCl₃、CuCl₂、ZnCl₂ 以及 ZnCl₂/FeCl₃ 等金属化合物催化剂,可在一定程度上增加木质素的液化率,其中 ZnCl₂/FeCl₃ 的催化效果最为明显,木质素液化率达(79.02±2.24)%,为空白对比样的 154.67%。金属化合物可作为电子受体加速苯氧基自由基的形成,从而破坏木质素分子链间的氢键作用,减弱木质素分子在 NaOH 水溶液中的折叠现象,通过增加木质素与反应介质间的接触面积而提升木质素的液化速度^[8]。在 FeCl₃ 和 CuCl₂ 催化作用下,木质素液化率为 55.7%~58.5%,而 ZnCl₂ 或 ZnCl₂/FeCl₃ 催化作用下,木质素液化率则可达到 75.1%~79.1%,说明 ZnCl₂ 的催化作用更加明显。从物性上分析,Zn 为两性化合物,在碱性溶液中可溶,而 Cu²⁺ 和 Fe³⁺ 在碱性溶液中均以氢氧化物形式存在,为不溶性沉淀。因此 Zn 化合物作为均相催化剂与催化底物木质素的接触位点要更加充分与均匀,这是 ZnCl₂ 具有较好催化效果的重要原因之一。从表 1 中还可以看出,相较于单一 ZnCl₂,ZnCl₂/FeCl₃ 复合剂的催化效果更加明显,说明在 NaOH/H₂O₂ 溶剂体系下,ZnCl₂ 和 FeCl₃ 对木质素的催化解聚位置、解聚方式等催化机制是存在差异的,通过活性中心的复合处理,可以在一定程度上起到协同作用,增强催化效率。

反应温度对木质素液化率的影响如图 2 所示。由图 2 可知,无论是添加 ZnCl₂ 或 ZnCl₂/FeCl₃ 催化剂,还是空白对比样,随着反应温度的提高,木质素液化率都呈现出上升趋势。所不同的是,对于空白对比样,其在 200~260℃ 的液化率上升的比较缓慢,而在 260~300℃ 之间,液化率才出现了明显提升;而对于添加了 ZnCl₂ 或 ZnCl₂/FeCl₃ 的催化剂的解聚反应,在 220~260℃ 间液化率就出现了迅速提升,随着反应温度的进一步增高,液化率则表现为缓慢上

升至逐渐趋于平稳。由于木质素复杂的芳香环结构,需要特定的活化能才能使分子链上的 C—O、C—C 键发生断裂,生成可溶的小分子化合物。在 ZnCl₂ 或 ZnCl₂/FeCl₃ 催化作用下,能有效降低木质素解聚的活化能,从而可以在更低的温度下实现有效解聚。综合反应温度、液化率等因素,在 ZnCl₂ 或 ZnCl₂/FeCl₃ 催化作用下,260℃ 是一个合理的解聚温度。



1—空白;2—ZnCl₂;3—ZnCl₂/FeCl₃ = 3/1 (质量比)

图 2 反应温度对木质素液化率的影响

注:反应时间为 60 min, $m(\text{催化剂})/m(\text{木质素})$ 为 15%、木质素的质量分数为 2%。

在中性或酸性水溶液中,木质素为不溶性颗粒。当木质素反应初始质量分数较高时,以颗粒形式存在的木质素容易沉淀、团聚而发生炭化,从而不利于高浓度木质素的催化转化。而木质素在碱性水溶液中,其酚羟基会通过电离形成阴离子使木质素发生溶解,形成均相溶液,为木质素高浓度的转化提供了可能,这是木质素在碱水溶液体系中催化转化最吸引人的地方。木质素初始质量分数对液化率的影响如图 3 所示。

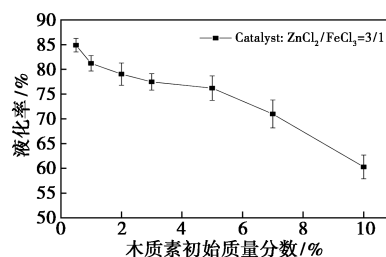


图 3 木质素初始质量分数对液化率的影响

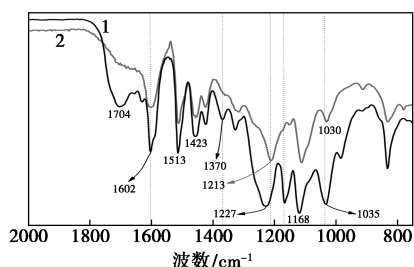
注:反应时间为 60 min、反应温度为 260℃, $m(\text{催化剂})/m(\text{木质素})$ 为 15%。

从图 3 可以看出,在 NaOH/H₂O₂ 溶剂体系和 ZnCl₂/FeCl₃ 催化作用下,虽然随着 BL 初始质量分数的提高,液化率呈下降趋势,但是,即使在木质素初始质量分数达到 5% 时,液化率仍有 75% 以上。在 NaOH/H₂O₂ 溶剂体系,虽然可以有效减少由于木质素颗粒团聚炭化,但是随着体系中的木质素质

量分数的增加,木质素解聚过程中的醌式结构中间体(Quinone methide)容易发生重聚生成不溶性沉淀,这是降低木质素液化率的根本原因。如何进一步克服在木质素醌式结构中间体的重聚,仍然是木质素 NaOH/H₂O₂ 体系下催化解聚的核心难题之一。

2.2 BL 在解聚过程中结构变化分析

为了考察 BL 在 NaOH/H₂O₂ 溶剂体系解聚过程中的结构变化,在反应温度为 240℃、*m*(催化剂)/*m*(木质素)为 15%、木质素的质量分数为 2% 的条件下,利用红外光谱测定了原料 BL 及经 ZnCl₂/FeCl₃ 为催化剂反应 60 min 后得到的液化产物的结构变化情况,结果如图 4 所示。



1—木质素;2—木质素液化产物

图 4 木质素及木质素液化产物的红外谱图

由图 4 中可以看出,木质素作为一种复杂酚类聚合物,在 1 602、1 513 cm⁻¹及 1 423 cm⁻¹处出现了芳香环骨架振动的特征吸收峰,同时在 832 cm⁻¹处也出现了芳香环的 C—H 弯曲振动峰;1 704 cm⁻¹处的小吸收峰归属于芳酮中 C=O 伸缩振动峰,若在提取过程中,木质素与酸发生乙酰化反应,此吸收峰强度将会增强。1 370 cm⁻¹处的吸收峰归属于酚羟基的面内弯曲振动,1 228、1 168 cm⁻¹处的吸收峰分别归属于芳香环上的 C—O(H)、C—O(Ar) 的伸缩振动,而 1 035 cm⁻¹处的吸收峰则归属于脂肪族上的 C—O 键是伸缩振动^[9-10];相较于 BL,催化解聚后得到的 LP 的 C—O、C=O 以及—OH 键的红外吸收特征峰均发生了变化,包括 1 704、1 370 cm⁻¹和 1 168 cm⁻¹处的特征峰消失不见了;1 227 cm⁻¹和 1 035 cm⁻¹的吸收峰分别红移至 1 213 cm⁻¹和 1 030 cm⁻¹。这些特征峰的变化表明,在 NaOH/H₂O₂ 溶剂体系和 ZnCl₂/FeCl₃ 催化作用下,木质素的催化解聚主要方式是 C—O 键的断裂。

BL 液化产物的 GC-MS 谱图如图 5 所示,定性表征的木质素液化产物的分子组成如表 2 所示。

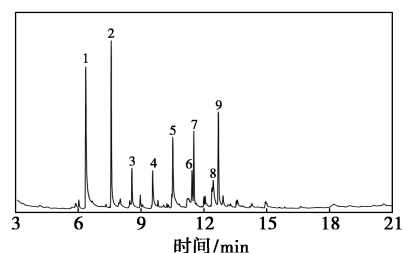


图 5 木质素解聚产物的气质联用谱图

表 2 木质素解聚产物的组分及其质量分数

液化产物	保留时间/min	CAS	质量分数/%
1 4-乙基苯酚	6.365	123-07-9	23.43
2 2-甲氧基-4-乙基苯酚	7.579	2785-89-9	17.09
3 2-甲氧基-4-丙基苯酚	8.568	2785-87-7	3.89
4 2-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯酚	9.558	5912-86-7	4.67
5 3-(4-甲氧基苯基)丙酸甲酯	10.520	15823-04-8	9.39
6 4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚	11.441	6627-88-9	3.26
7 4-正丙基联苯	11.521	10289-45-9	6.32
8 3-(4-羟甲基)丙酸	12.454	1135-23-5	5.55
9 4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚	12.694	6627-88-9	11.18

由图 5 及表 2 可知,液化产物主要由单取代和双取代酚类化合物组成,取代基主要包括羟基、甲氧基以及醛基,准确反映了木质素以苯丙烷为结构单元的大分子特点。相对原 BL,这些液化产物具有更好的溶解性和化学活性,表明在 NaOH/H₂O₂ 溶剂体系中,ZnCl₂/FeCl₃ 可有效催化 BL 解聚为小分子酚类化合物,是 BL 高值化利用的有效途径。同时,BL 液化产物的组成非常复杂,积分质量分数超过 3% 的可挥发小分子化合物多达 9 种之多,其中最大量的液化产物为 4-乙基苯酚和 2-甲氧基-4-乙基苯酚,其积分质量分数分别为 23.43% 和 17.09%,说明 ZnCl₂/FeCl₃ 催化解聚 BL 的选择性不是很理想,还有待进一步改进。

3 结论

(1) 在 NaOH/H₂O₂ 溶剂体系中,FeCl₃、CuCl₂、ZnCl₂ 以及 ZnCl₂/FeCl₃ 都可起到催化 BL 液化解聚作用,其中以 ZnCl₂/FeCl₃ 的催化效果最为明显,在 260℃ 下反应 60 min BL 液化率达 (79.02±2.24)%,为空白对比样的 154.67%。

(2) 在 NaOH/H₂O₂ 溶剂和 ZnCl₂/FeCl₃ 的催化体系下可减少由于木质素颗粒团聚炭化的现象,在木质素初始质量分数高达到 5% 时,液化率仍有 75% 以上。

(下转第 121 页)

子的能力。未添加 MIL-101(Cr)-SO₃H 的 PES-C 膜达到了最小吸水率,提高 MIL-101(Cr)-SO₃H 填充量后,PES-C 膜吸水率持续增大,表现出了更强的质子传导能力。

参考文献

- [1] 李正辉, 俞海涛, 胡帅. 质子交换膜燃料电池系统设计与控制研究[J]. 电源技术, 2020, 44(4): 574-577, 639.
- [2] Liu X, Yang Z, Zhang Y, *et al.* Electrospun multifunctional sulfonated carbon nanofibers for design and fabrication of SPEEK composite proton exchange membranes for direct methanol fuel cell application[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(15): 10275-10284.
- [3] 付凤艳, 程敬泉. 静电纺丝纳米纤维在燃料电池质子交换膜中应用的研究进展[J]. 应用化学, 2020, 37(4): 405-415.
- [4] 罗毅, 冯军宗, 冯坚, 等. 新型碳材料质子交换膜燃料电池 Pt 催化剂载体的研究进展[J]. 无机材料学报, 2020, 35(4): 407-415.
- [5] 唐嘉楠, 邹海斌, 张智明, 等. 车用质子交换膜燃料电池交变温度条件下的膜电极受力分析[J]. 汽车技术, 2020, (4): 16-21.
- [6] 刘旭坡, 张运丰, 邓邵峰, 等. 燃料电池用聚合物质子交换膜的研究进展[J]. 电化学, 2020, 26(1): 103-120.
- [7] Lee K H, Cho D H, Kim Y M, *et al.* Isomeric influences of naphthalene based sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes for energy generation using reverse electrodialysis and polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 535: 35-44.
- [8] Yuk J, Lee S, Nugraha A F, *et al.* Synthesis and characterization of multi-block poly(arylene ether sulfone) membranes with highly

sulfonated blocks for use in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 518: 50-59.

- [9] 王浩然, 吴私, 杨林林, 等. 高温质子交换膜燃料电池电堆端板拓扑优化[J]. 大连理工大学学报, 2020, 60(2): 142-148.
- [10] 尹洪伟, 郭丽芳, 张文磊, 等. 镍基 MOF 电极材料物理超声改性及电化学性能[J]. 微纳电子技术, 2020, 57(5): 372-378.
- [11] 安晓银, 鲁金明, 刘毅, 等. 双金属 MOF-74 的合成及其气体吸附分离性能研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(4): 185-190.
- [12] Singha S, Jana T. Effect of composition on the properties of PEM based on polybenzimidazole and poly(vinylidene fluoride) blends[J]. Polymer, 2014, 55: 594-601.
- [13] Zheng H, Petrik L, Mathe M. Preparation and characterisation of porous poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) membranes using surfactants as templates for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(8): 3745-3750.
- [14] 刘洋, 夏潇潇, 谭媛元, 等. MIL-101(Cr)/GO 复合吸附剂的 O₂/N₂ 分离性能研究[J]. 化学学报, 2020, 78(3): 250-255.
- [15] 马益平, 严浩军, 王琼京, 等. 混合配体法合成氨基 MIL-101(Cr) 及其二氧化碳吸附和除湿性能[J]. 南京大学学报(自然科学), 2019, 55(5): 840-849.
- [16] Linares J J, Sanches C, Paganin V A, *et al.* Poly(2,5-benzimidazole) membranes: Physico-chemical characterization focused on fuel cell applications[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(7): 194-202.
- [17] 陈晓玲, 陈静雯, 鲍宗必, 等. MIL-101(Cr)-SO₃H 催化 2-取代喹啉衍生物转移氢化反应的研究[J]. 有机化学, 2019, 39(6): 1681-1687.
- [18] 韩光鲁, 陈哲, 蔡立芳, 等. 磺化来瓦希尔骨架(MIL-101(Cr)-SO₃H)/磺化酚酞侧基聚芳醚杂化质子交换膜的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37(3): 504-511. ■

(上接第 116 页)

(3) BL 催化解聚主要方式是 C—O 键的断裂, 液化产物由单取代和双取代酚类化合物组成, 主要包括 4-乙基苯酚、2-甲氧基-4-乙基苯酚和 4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚等, 同时还包含数均分子质量和分子质量分布(PDI)分别为 3287 g/mol 和 2.912 的木质素小分子链片段。

参考文献

- [1] Raveendran S, Parameswaran B, Ashok P. Biological pretreatment of lignocellulosic biomass—An overview[J]. Bioresource Technology, 2016, 199: 76-82.
- [2] Ragauskas A J, Williams C K, Davison B H, *et al.* The path forward for biofuels and biomaterials[J]. Science, 2006, 311(5760): 484-489.
- [3] 黎演明, 李秉正, 杜芳黎, 等. 蔗渣碱法造纸黑液回收木质素的结构及其燃烧特性[J]. 化工学报, 2017, 68(1): 345-352.
- [4] Zhang Zhanrong, Song Jinliang, Han Buxing. Catalytic transformation of lignocellulose into chemicals and fuel products in ionic liquids

[J]. Chem Rev, 2016, 117(10): 6834-6880.

- [5] 杜芳黎, 黎演明, 洗学权, 等. 离子液体-水共溶剂作用下木质素转化为酚类物质的研究[J]. 现代化工, 2019, 39(2): 144-148.
- [6] Li J J, Zhang J Z, Zhang S F, *et al.* Alkali lignin depolymerization under eco-friendly and cost-effective NaOH/urea aqueous solution for fast curing bio-based phenolic resin[J]. Industrial Crops and Products, 2018, 120: 25-33.
- [7] 欧阳新平, 谭友丹, 邱学青. 木质素氧化降解制备单酚类化合物[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(6): 677-682.
- [8] Qi S C, Hayashi J, Kudo S J, *et al.* Catalytic hydrogenolysis of kraft lignin to monomers at high yield in alkaline water[J]. Green Chemistry, 2017, 19(11): 2636-2645.
- [9] Moubarik A, Grimi N, Boussetta N, *et al.* Isolation and characterization of lignin from Moroccan sugar cane bagasse: Production of lignin-phenol-formaldehyde wood adhesive[J]. Ind Crop Prod, 2013, 45: 296-302.
- [10] Ibrahim M N M, Zakaria N, Sipaut C S, *et al.* Chemical and thermal properties of lignins from oil palm biomass as a substitute for phenol in a phenol formaldehyde resin production[J]. Carbohydr Polym, 2011, 86(1): 112-119. ■