

# 固体碱氧化物催化解聚木质素磺酸钙 制取酚类化合物的研究

王怡真<sup>1,2</sup>, 韩洪晶<sup>1,2\*</sup>, 吴晓辉<sup>3</sup>, 关金双<sup>1,2</sup>, 王程昊<sup>1,2</sup>, 张梅<sup>1,2</sup>

(1. 东北石油大学化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318;

2. 黑龙江省石油与天然气化工重点实验室, 黑龙江 大庆 163318;

3. 南昌市卫生学校化学教研室, 江西 南昌 330003)

**摘要:**木质素磺酸钙(CLS)催化转变制取化学品是实现 CLS 资源化和高值化利用的重要途径。利用水热合成法制备 MgO、NiO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgFeO<sub>x</sub>、NiFeO<sub>x</sub> 和 NiMgFeO<sub>x</sub>, 并对其进行晶相和结构分析, 在水热反应体系中评价了其对于 CLS 的催化解聚性能。结果表明, NiMgFeO<sub>x</sub> 比表面积最大, 为 81.72 m<sup>2</sup>/g; 在 NiMgFeO<sub>x</sub> 催化解聚 CLS 过程中, 存在金属活性中心和固体碱中心的协同催化作用, 液相产物总收率为 75.82%, 其中酚类化合物收率可达 59.59%, 主要为苯酚类、愈创木酚类和紫丁香酚类化合物。

**关键词:**固体碱复合金属氧化物; 木质素磺酸钙; 酚类化合物; 解聚; 再生

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)08-0122-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.08.025

## Production of phenolic compounds via catalytic depolymerization of calcium lignosulphonate over solid base oxides catalysts

WANG Yi-zhen<sup>1,2</sup>, HAN Hong-jing<sup>1,2\*</sup>, WU Xiao-hui<sup>3</sup>, GUAN Jin-shuang<sup>1,2</sup>,  
WANG Cheng-hao<sup>1,2</sup>, ZHANG Mei<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;

2. Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Oil and Gas Chemical Technology, Daqing 163318, China;

3. Department of Chemistry, Nanchang Health School, Nanchang 330003, China)

**Abstract:** Catalytic conversion of calcium lignosulfonate (CLS) to produce chemicals is an important way to realize high-value utilization of CLS. MgO, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgFeO<sub>x</sub>, NiFeO<sub>x</sub> and NiMgFeO<sub>x</sub> are synthesized via hydrothermal synthesis method, their crystal phase and structure are analyzed, and their catalytic performance for depolymerization of CLS is evaluated in a hydrothermal reaction system. Results show that NiMgFeO<sub>x</sub> shows the maximum specific surface area, reaching 81.72 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. During the catalytic depolymerization of CLS over NiMgFeO<sub>x</sub>, there exists a synergistic catalytic effect between metal active centers and solid base centers, and total yield of liquid phase products reaches 75.82%, of which the yield of phenolic compounds reaches 59.59%, mainly including phenols, guaiacols and eugenol compounds.

**Key words:** solid base complex metal oxides; calcium lignosulfonate; phenolic compounds; depolymerization; regeneration

木质素磺酸钙(CLS)是亚硫酸盐法制浆造纸蒸煮废液的主要成分<sup>[1]</sup>, 废液排放将会造成水体污染和资源浪费。CLS 是一种由苯丙烷单元组成的高分子聚合物, 按结构单元主要分为对羟基(H unit)、愈创木基(G unit)和紫丁香基(S unit)<sup>[2]</sup>, 三者主要以  $\alpha$ -O-4、 $\beta$ -O-4、 $\beta$ -O-5 醚键和 C—C 键相连接, 其中  $\beta$ -O-4 键是其最主要的连接方式<sup>[3]</sup>。

CLS 因其结构复杂、本身难以发生反应, 因此需要借助高温或催化等进行解聚。目前解聚方法有催

化热解法<sup>[4]</sup>、生物降解法<sup>[5]</sup>、氧化降解法<sup>[6]</sup>、水热解聚法<sup>[7]</sup>。其中水热解聚法是在高温、高压下进行解聚<sup>[8]</sup>, 水热解聚可以有效断裂 CLS 结构的  $\beta$ -O-4 键, 产生相对分子质量低的芳香族<sup>[9]</sup>。木质素的水热解聚主要包括碱催化、酸催化和其他介质催化, 其中碱催化可以避免结焦, 提高液体产品收率<sup>[10]</sup>。Beauchet.R 等<sup>[11]</sup>利用 NaOH 对木质素进行催化解聚, 芳香单体收率为 19.10%。但均相碱不易分离, 而固体碱催化剂分离简单, 且可重复利用<sup>[12]</sup>。韩洪

收稿日期: 2020-09-02; 修回日期: 2021-06-06

基金项目: 国家自然科学基金(51674089, 21908021); 黑龙江省优秀青年基金(JC2018002); 东北石油大学青年基金(2018QNL-17)

作者简介: 王怡真(1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向为木质素催化转化, 1584963038@qq.com; 韩洪晶(1980-), 女, 硕士, 副教授, 研究方向为木质素催化转化, 通讯联系人, hongjing\_han@163.com。

晶等<sup>[13]</sup>制备 NiMgFeO<sub>x</sub> 用于 CLS 解聚,其中酚类化合物选择性达到 78.75%。

为探究解聚过程中 NiMgFeO<sub>x</sub> 中金属的催化作用,在相同条件下分别合成了 MgO、NiO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 MgFeO<sub>x</sub>、NiFeO<sub>x</sub> 和 NiMgFeO<sub>x</sub> 并用于 CLS 的解聚,通过产物分析推测各种金属在解聚过程中的作用,为 CLS 的高值化利用提供理论基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

木质素磺酸钙; NaOH、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、无水硫酸镁和乙酸乙酯,均为分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产。

高温高压反应釜;R214 型旋转蒸发仪;马弗炉;真空干燥箱;电子分析天平;玛瑙研钵。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 催化剂的合成

按照文献[14]中所述的方法,通过水热合成法在相同条件下合成 Mg(OH)<sub>2</sub>、Ni(OH)<sub>2</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub>、镁铁类水滑石(MgFe-LDHs)、镍铁类水滑石(NiFe-LDHs)和镍镁铁类水滑石(NiMgFe-LDHs),以此为前驱体,焙烧得到相应的固体金属氧化物。对于 MgFe-LDHs、NiFe-LDHs 和 NiMgFe-LDHs,固定  $n(M^{2+})/n(M^{3+})$  比值为 4,其中 NiMgFe-LDHs 中  $n(Mg)/n(Ni)$  比值为 3。称取相应质量的 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 溶于 40 mL 水-乙醇(体积分数为 15%的 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)中,利用 NaOH 对 pH 进行调控,在 180℃ 下晶化 24 h,洗涤至中性,在 90℃ 下干燥 12 h,最后在 600℃ 下焙烧 6 h 得到相应的固体金属氧化物。

#### 1.2.2 催化剂的性能评价

将 0.5 g 固体氧化物与 1 g CLS( $m_1$ )溶于乙醇-水(体积分数为 65% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)溶液中,通入 N<sub>2</sub> 并密封,在 270℃ 下反应 4 h<sup>[14]</sup>,结束后冷却至室温。液固产物用乙醇洗涤,进行减压抽滤,之后液相产物通过旋转蒸发去除乙醇,加入盐酸酸化后用 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 萃取 3~5 次。下层液体为水相,干燥得到水相残渣称重记为  $m_c$ ;上层液体通过无水硫酸镁除水,旋蒸去除 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 得到最终的液体产物并称重记为  $m_L$ 。收率计算式为:

$$y_L = (m_L/m_1) \times 100\% \quad (1)$$

$$y_c = (m_c/m_1) \times 100\% \quad (2)$$

其中: $y_L$  为液相收率; $y_c$  为水相残渣收率。因 CLS

结构复杂,液相产物按官能团不同分为苯酚(H Type)、愈创木基(G Type)、紫丁香基(S Type)、芳香化合物(A Type)、酯类化合物(E Type)和其他化合物(O Type)6类<sup>[13]</sup>。其收率计算式分别为:

$$y_H = (S_H \times y_1) \times 100\% \quad (3)$$

$$y_G = (S_G \times y_1) \times 100\% \quad (4)$$

$$y_S = (S_S \times y_1) \times 100\% \quad (5)$$

$$y_A = (S_A \times y_1) \times 100\% \quad (6)$$

$$y_E = (S_E \times y_1) \times 100\% \quad (7)$$

$$y_O = (S_O \times y_1) \times 100\% \quad (8)$$

其中: $S_H$ 、 $S_G$ 、 $S_S$ 、 $S_A$ 、 $S_E$ 、 $S_O$  和  $y_H$ 、 $y_G$ 、 $y_S$ 、 $y_A$ 、 $y_E$ 、 $y_O$  分别为 H Type、G Type、S Type、A Type、E Type、O Type 的选择性和收率。

#### 1.2.3 表征分析

利用德国 D8 Venture 型 X 射线衍射仪对样品进行分析;利用 NOVA 2000e 型比表面积分析仪对固体碱氧化物的比表面积进行分析;利用美国 Agilent 7890-5975GC-MS 型气相色谱-质谱联用仪对液相产物进行分析,检测器为 FID 检测器,色谱柱型号为 HP-5MS UI(30 m×0.25 mm×0.25 μm),GC-MS 色谱条件如下:色谱柱初始温度为 40℃,保持 3 min,以 10℃/min 升到 260℃,保持 3 min,检测器温度为 280℃,进样量为 1 μL,不分流进样,核质比为 40~500;利用 VERTEX70 型傅里叶变换红外光谱仪(Bruker)对水相残渣进行分析,分析条件为:水相残渣和 KBr 按质量比 1:10 称量后充分研磨,干燥后压制成片并检测,扫描范围为 400~4 000 cm<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 木质素磺酸钙的元素分析

所用 CLS 的元素组成如表 1 所示。由表 1 中 C/H、C/O 的比值可以看出,CLS 的结构中苯环质量分数高,包含大量的含氧官能团(如甲氧基、羟基、醚键等)<sup>[3]</sup>,因此可将其解聚制备酚类化合物。

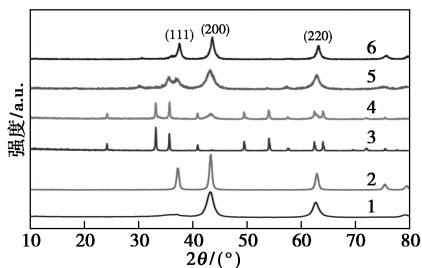
表 1 CLS 的元素分析  $w/\%$

C	H	O	N	S	Ca	其他	C/H	C/O
46.24	5.24	31.36	0.41	6.67	3.12	6.96	8.82	1.47

### 2.2 固体金属氧化物的结构表征

不同固体氧化物的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 中可以看出,MgO、NiO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 特征衍射峰与标准卡片一致,在 42.92°和 62.30°处出现 MgO 的特征衍射峰,在 37.20°、43.30°和 62.90°处出现 NiO 的(111)、(200)和(220)晶面;在 33.15°、35.61°、

49.48、54.09°和 62.44°出现 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰。而对于 MgFeO<sub>x</sub>, 包含 MgO 相, 同时检测到新相铁酸镁<sup>[15]</sup>; 对于 NiFeO<sub>x</sub>, 出现 NiFe 尖晶石相, 推测是 Ni 易形成 FCC 结构<sup>[16]</sup>; 对于 NiMgFeO<sub>x</sub>, 35.50°处的特征衍射峰为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 或 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[16]</sup>, 且随着 n(Mg)/n(Ni) 的增加, NiO 衍射峰发生偏移并形成 Mg(Ni)O 混合晶相<sup>[17]</sup>。

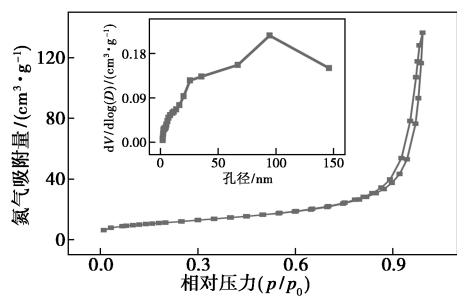


1—MgO; 2—NiO; 3—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4—MgFeO<sub>x</sub>; 5—NiFeO<sub>x</sub>; 6—NiMgFeO<sub>x</sub>

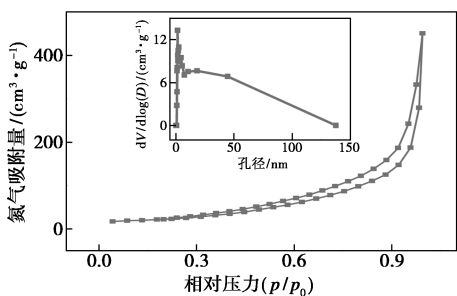
图 1 不同固体碱金属氧化物的 XRD 谱图

### 2.3 固体金属氧化物的比表面积分析

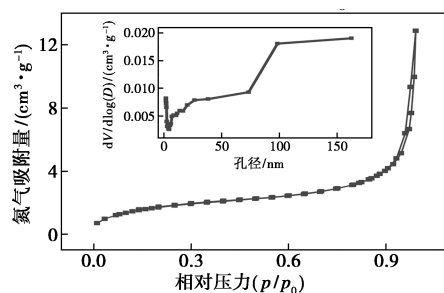
对固体氧化物的比表面积进行分析, 结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 氧化物的 N<sub>2</sub> 吸脱附曲线为 IV 型吸附等温线, 且伴有回滞环, 与文献[17-19]所述一致, 其数据如表 2 所示。其中 3 种金属混合形成的氧化物比表面积较大, 为 81.72 m<sup>2</sup>/g; NiMgFeO<sub>x</sub> 的平均孔径也最小, 为 14.24 nm。从表 3 中可以看出, 平均孔径均在 2~50 nm(介孔) 范围之内。这是因为 3 种金属离子能够均匀有序地分散在前驱体层状结构中, 因此具有较大的比表面积和丰富的孔道结构<sup>[16]</sup>。



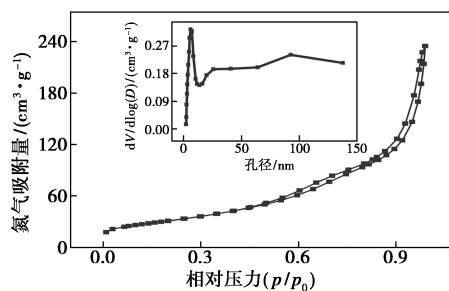
(a) MgO



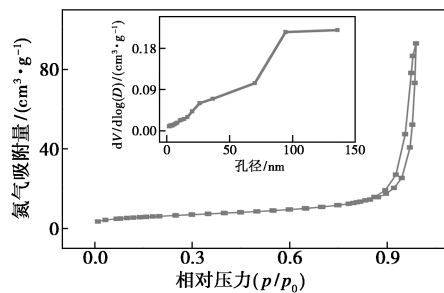
(b) NiO



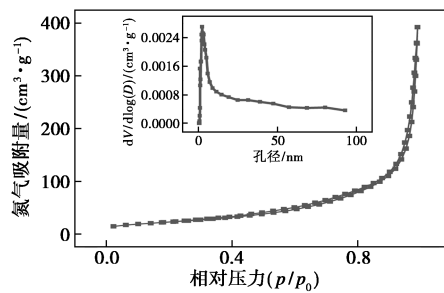
(c) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



(d) MgFeO<sub>x</sub>



(e) NiFeO<sub>x</sub>



(f) NiMgFeO<sub>x</sub>

图 2 不同固体金属氧化物的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线和孔径分布图

表 2 不同固体金属氧化物的比表面积及平均孔径

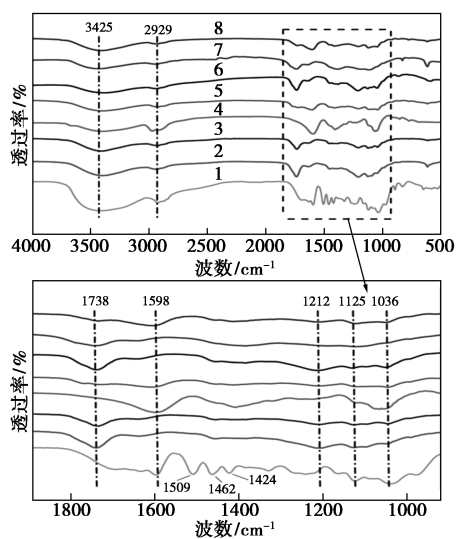
固体金属氧化物	MgO	NiO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgFeO <sub>x</sub>	NiFeO <sub>x</sub>	NiMgFeO <sub>x</sub>
比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	35.85	16.90	6.18	53.67	40.61	81.72
平均孔径/nm	23.87	27.09	16.97	30.28	26.23	14.24

### 2.4 木质素磺酸钙的催化解聚性能评价

#### 2.4.1 水相残渣分析

将固体金属氧化物用于 CLS 的解聚, 并对反应

后产物进行分析。CLS 与反应后水相残渣的红外谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,水相残渣与 CLS 的官能团位置基本一致,但吸收峰强度比 CLS 弱,说明 CLS 发生了断裂。CLS 与水相残渣均在  $3\ 425$ 、 $2\ 929\ \text{cm}^{-1}$  处有  $-\text{OH}$  的伸缩振动峰和甲基、次甲基的吸收峰<sup>[19]</sup>,而在  $1\ 738\ \text{cm}^{-1}$  处有归属于非共轭羰基  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动峰出现<sup>[21]</sup>,说明在固体金属氧化物解聚下有更多的羰基(醛酮类)化合物生成;在 NiO 解聚下  $1\ 605\ \text{cm}^{-1}$  处(共轭羰基的  $\text{C}=\text{O}$



1—CLS;2—纯 CLS 解聚;3—MgO;4—NiO;5—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
6—MgFeO<sub>x</sub>;7—NiFeO<sub>x</sub>;8—NiMgFeO<sub>x</sub>

图 3 木质素磺酸钙及不同固体碱氧化物解聚后的水相残渣的 FT-IR 谱图

伸缩振动峰)峰强度加强,即带苯环的化合物增加; $1\ 520\sim 1\ 500$ 、 $1\ 620\sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 处归属于苯环的骨架振动<sup>[20]</sup>; $1\ 212$ 、 $1\ 125\ \text{cm}^{-1}$ 处归属于芳香基醚键  $\text{C}-\text{O}$  的伸缩振动,峰强度减弱是因为 CLS 解聚生成的化合物更多地进入液相中。

#### 2.4.2 液相产物组成分布规律

根据之前研究<sup>[13]</sup>,通过 GC-MS 对解聚后液相产物进行分析,结果如表 3 所示<sup>[21]</sup>。相比纯 CLS 解聚,加入 MgO、NiO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后,酚类化合物(包含 H Type、G Type 和 S Type,记为 phenols)收率分别提高了 4.76%、0.82%、0.90%;加入 MgFeO<sub>x</sub>、NiFeO<sub>x</sub> 后,phenols 收率提高了 13.84%、15.75%,说明以水滑石衍生制备的二元固体碱氧化物催化 CLS 解聚时发挥了协同作用<sup>[13]</sup>;加入 NiMgFeO<sub>x</sub> 后,phenols 收率提高了 25.37%,这可能是其促进了 CLS 中  $\beta$ -O-4、 $\alpha$ -O-4 等键的断裂<sup>[22]</sup>。对于其他产物,当 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 CLS 时,A Type 的收率最高,为 14.38%,这是由于 Fe 起到保护苯环的作用<sup>[23]</sup>;对于 O Type,在 NiO 催化下收率最高,从表 3 中可以看出,这是因为在 O Type 中香草醛、香荚兰乙酮和高香草醇选择性高,分别为 3.61%、9.67%、7.92%,而 3 个化合物与 G Type 的结构相似,在苯环支链多了羰基或羟基官能团,这是因为在 NiO 的解聚下,CLS 中的醚键未完全断裂。总体而言,NiMgFeO<sub>x</sub> 具有类水滑石的层状结构及拓扑转变效应,3 种金属协同作用有利于脱羰和脱羧反应的进行,所以化学键断裂的也更完全。

表 3 不同液相产物的选择性

液相产物	选择性/%						
	No cata	MgO	NiO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgFeO <sub>x</sub>	NiFeO <sub>x</sub>	NiMgFeO <sub>x</sub>
<b>H Type</b>							
苯酚	20.04	11.37	7.93	4.26	18.61	17.94	19.27
二甲基苯酚	0	1.64	1.11	0	1.12	0.92	0
对甲酚	4.16	8.08	4.26	2.68	5.01	4.77	5.13
3-异丙基-4-甲氧基苯酚	0	2.26	7.57	6.29	0.35	0.93	1.61
总和	24.20	23.35	20.87	13.23	25.08	24.56	26.01
<b>G Type</b>							
愈创木酚	15.98	14.50	11.45	16.27	18.81	19.40	22.90
对甲基愈创木酚	4.63	7.31	0.56	0.28	5.98	6.45	6.68
4-乙基愈创木酚	10.67	13.38	13.91	12.95	11.54	11.98	14.71
4-丙基愈创木酚	4.92	1.77	1.37	4.15	0.98	1.07	0.91
总和	39.62	36.96	27.29	33.65	37.31	38.90	45.20
<b>S Type</b>							
2,6-二甲氧基苯酚	12.26	12.42	12.47	12.15	14.76	15.11	7.42
酚类总和	76.08	72.23	60.83	59.03	77.15	78.57	78.63

续表

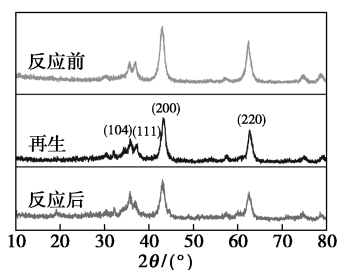
液相产物	选择性/%						
	No cata	MgO	NiO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgFeO <sub>x</sub>	NiFeO <sub>x</sub>	NiMgFeO <sub>x</sub>
A Type							
乙苯	0	0	0	2.06	0	0	0
对二甲苯	0	0.70	0.12	9.39	0	0	0
2,5-二甲氧基苯	1.02	1.06	1.00	0	0	0	0
1,2,3-三甲氧基苯	3.11	3.73	0	0.76	0.89	0.78	0
3,4,5-三甲氧基苯	6.21	1.24	0	4.17	0	0	0
1,2,3-三甲氧基-5-甲基苯	7.77	6.76	9.83	7.79	8.50	7.71	7.77
总和	18.11	13.49	10.95	24.16	9.39	8.49	7.77
E Type							
乙酸丁酯	0	0	0.01	0	1.81	2.17	2.47
戊二酸二丁酯	1.19	0	0	0	0	0.70	3.03
邻苯二甲酸二丁酯	0	1.19	7.21	8.86	0.53	0	0
丁二酸乙酯	0	0	0	0	0.86	5.39	0.68
总和	1.19	1.19	7.22	8.86	3.20	8.26	6.18
O Type							
香草醛	2.89	1.57	3.61	0	0.39	0	0
香荚兰乙酮	0.92	4.09	9.67	2.55	4.55	0	3.70
高香草醇	0.76	4.98	7.92	5.39	5.32	4.65	0
乙酰丁香酮	0	1.96	0	0	0	0	3.72
总和	4.57	12.60	21.20	7.94	10.26	4.65	7.42
液相产物总收率	45.00	53.60	57.80	59.50	65.10	63.60	75.80

### 2.4.3 三元固体碱复合金属氧化物稳定性评价

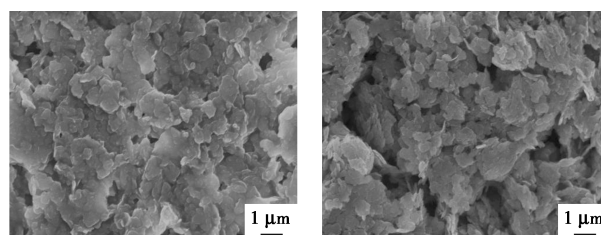
NiMgFeO<sub>x</sub> 循环再生对酚类化合物的影响如表 4 所示。反应过程中,未反应的残渣包覆在 NiMgFeO<sub>x</sub> 表面,导致其活性下降,因此反应后的 NiMgFeO<sub>x</sub> 循环使用前需要再生。其循环使用结果如图 4 所示。

表 4 NiMgFeO<sub>x</sub> 循环再生对酚类化合物影响

循环次数	1	2	3	4
酚类化合物收率/%	59.59	58.42	58.57	56.69



(a) 反应前后与再生 NiMgFeO<sub>x</sub> 的 XRD 图



(b) 反应前 NiMgFeO<sub>x</sub> 的 SEM 图 (c) 再生后 NiMgFeO<sub>x</sub> 的 SEM 图

图 4 反应前后与再生 NiMgFeO<sub>x</sub> 的 XRD 图、反应前及再生后 NiMgFeO<sub>x</sub> 的 SEM 图

由图 4 中可以看出,随着循环次数增加,酚类化合物收率有所降低,循环 4 次后,收率为 56.69%。从图 4(a) 中可以看出,反应前后与再生后的 NiMgFeO<sub>x</sub> 有相同的特征衍射峰<sup>[17]</sup>。再生后, NiMgFeO<sub>x</sub> 衍射峰强度增加,说明可通过焙烧实现再生。从图 4(b)、图 4(c) 中也可以看出,反应前的 NiMgFeO<sub>x</sub> 结构较规整,晶粒尺寸较均一,再生后的 NiMgFeO<sub>x</sub>

会出现部分烧结现象。

### 3 结论

(1)在相同条件下合成的6种固体金属氧化物的比表面积随着金属的掺杂而增大,其中NiMgFeO<sub>x</sub>比表面积最大,为81.72 m<sup>2</sup>/g,同时其平均孔径最小,为14.24 nm。

(2)在CLS催化解聚过程中,加入MgO、NiO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgFeO<sub>x</sub>、NiFeO<sub>x</sub>、NiMgFeO<sub>x</sub>后,酚类化合物收率分别提高了4.76%、0.82%、0.90%、13.84%、15.75%和25.37%,说明NiMgFeO<sub>x</sub>中3种金属起到协同催化作用,从而提高了酚类产物的收率。

(3)将NiMgFeO<sub>x</sub>进行循环再生,酚类化合物的收率在循环4次后仍可以达到56.69%。

### 参考文献

- [1] Ma Zhuoming, Tang Jiafa, Li Shujun, *et al.* Reactivity improvement of cellulolytic enzyme lignin via mild hydrothermal modification [J]. *Bioorganic Chemistry*, 2017, 7(9): 173-180.
- [2] Ntonio Ovejero-Pérez, Victoria Rigual, Juan Carlos Domínguez, *et al.* Acidic depolymerization vs ionic liquid solubilization in lignin extraction from eucalyptus wood using the protic ionic liquid 1-methylimidazolium chloride [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 157: 461-469.
- [3] 王研. 固体碱催化降解木质素及聚氨酯改性方法的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [4] Zhang Chenting, Hu Xun, Guo Hongyu, *et al.* Pyrolysis of poplar, cellulose and lignin: Effects of acidity and alkalinity of the metal oxide catalysts [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 134: 590-605.
- [5] Mackenzie A K, Naas A E, Kracun S K, *et al.* Apolysaccharide utilization locus from an uncultured bacteroidetes phylotype suggests ecological adaptation and substrate versatility [J]. *Applied Environment Microbiology*, 2015, 81: 187-95.
- [6] Xiang Qian, Lee Y Y. Oxidative cracking of precipitated hardwood lignin by hydrogen peroxide [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2000, 84-86(1): 153-162.
- [7] Chen Bingyu, Hao Guoxia, Zhang Hanwen, *et al.* Research progress on hydrothermal depolymerization of lignin [J]. *Chemistry and Bonding*, 2018, 40(6): 435-439.
- [8] Hashmi S F, Meriotallvio H, Hakonenak K J, *et al.* Hydrothermolysis of organosolv lignin for the production of bio-oil rich in monoaromatic phenolic compounds [J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 168: 74-83.
- [9] Zhang Chaofeng, Wang Feng. Catalytic lignin depolymerization to aromatic chemicals [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(2): 470-484.
- [10] Genoa Warner, Thomas S. Hansen, Anders Riisager, *et al.* Depolymerization of organosolv lignin using doped porous metal oxides in supercritical methanol [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 161: 78-83.
- [11] Beauchet R, Monteil-Rivera F, Lavoie J M. Conversion of lignin to aromatic-based chemicals (L-chems) and biofuels (L-fuels) [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 121: 328-334.
- [12] Martin Hájek, Petr Kutálek, Lucie Smoláková, *et al.* Transesterification of rapeseed oil by Mg-Al mixed oxides with various Mg/Al molar ratio [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 263: 160-167.
- [13] Han Hongjing, Li Jinxin, Wang Haiying, *et al.* One-step valorization of calcium lignosulfonate to produce phenolics with the addition of solid base oxides in the hydrothermal reaction system [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(5): 4302-4309.
- [14] Han Hongjing, Li Jinxin, Wang Haiying, *et al.* Catalytic depolymerization of calcium lignosulfonate by NiMgFeO<sub>x</sub> derived from sub-micron sized NiMgFe hydrotalcite prepared by introducing hydroxyl compounds [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 24(8): 1933-1938.
- [15] Heidari P, Masoudpanah S M. Structural and magnetic properties of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders synthesized by solution combustion method: The effect of fuel type [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(3): 4469-4475.
- [16] 徐紫凤. 层状前驱体拓扑转变制备复合金属氧化物在气敏传感中的协同作用[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [17] Huang Lihong, Liu Qi, Chen Rongrong, *et al.* Hydrogen production via auto-thermal reforming of bio-ethanol: The role of iron in layered double hydroxide-derived Ni<sub>0.35</sub>Mg<sub>2.65</sub>AlO<sub>4.5±δ</sub> catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 393(1-2): 302-308.
- [18] Li Haowei, Ma Hongwei, Zhao Weijie, *et al.* Upgrading lignin bio-oil for oxygen-containing fuel production using Ni/MgO: Effect of the catalyst calcination temperature [J]. *Applied Energy*, 2019, 253: 113613.
- [19] 刘开帅. KF/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载型固体碱催化解聚碱木质素[D]. 北京: 中国矿业大学, 2019.
- [20] Prozil, Sónia O. Evtuguin, Dmitry V Silva, *et al.* Structural characterization of lignin from grape stalks (*Vitis vinifera* L.) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(24): 5420-5428.
- [21] 韩洪晶, 王怡真, 李金鑫, 等. 纳微尺度层状MgAl固体碱催化解聚木质素磺酸钙制取含氧化合物的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(11): 2322-2331.
- [22] Li Changzhi, Zhao Xiaochen, Wang Aiqin, *et al.* Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(21): 11559-11624.
- [23] Adel Baimoldina, Konstantinos Papadikis, Elena Yu Konyshva. Diverse impact of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with nano/micro-sized shapes on the catalytic fast pyrolysis of pinewood: Py-GC/MS study [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 139: 145-155. ■