

超临界甲醇中 Ce/Cu/Zn/Al 催化木质素制备酚类化合物的研究

黄钰^{1,3}, 包桂蓉^{2,3*}, 罗嘉⁴, 杨智翔^{2,3}, 刘果^{2,3}, 惠硕^{2,3}, 陈靖^{2,3}, 李佳蔚^{2,3}

(1. 昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650000;

2. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650000;

3. 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650000;

4. 中国科学院 西双版纳热带植物园, 云南 昆明 650000)

摘要: 采用共沉淀法制备 Ce/Cu/Zn/Al 催化剂, 并将其应用于超临界甲醇中木质素的催化液化. 考察单因素条件对木质素转化率和生成酚类的影响, 得到最佳反应条件: 反应温度 320 °C, 反应时间 120 min, 催化剂用量 150 mg, 初始压力 2 MPa, 木质素的转化率达到 67.33%, 酚类产率达到 30.84%. 同时, 以苯酚及愈创木酚为模型物, 比较有无催化剂对液化产物分布或选择性生成的影响. Ce/Cu/Zn/Al 催化剂的加入促进了甲醇的重整及其与模型化合物苯酚、愈创木酚的烷基化反应, 从而生成了大量的烷基苯酚.

关键词: 木质素; 催化液化; Cu/Zn/Al 催化剂; 苯酚; 超临界甲醇

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

随着化石能源的枯竭以及所带来的环境问题, 寻找新型替代能源刻不容缓. 生物质作为一种清洁能源、可用资源丰富的能源受到越来越多关注^[1-2]. 木质纤维素生物质在自然界蕴藏丰富. 作为木质纤维素所含的主要成分之一, 木质素可以用作重要的化工原料, 但因其复杂的化学结构和反应惰性增加了利用难度. 因此, 如何实现木质素的高效液化成为研究热点.

催化液化是生物质资源高效利用的主要方式之一, 是在催化剂和溶剂的共同作用下将大分子降解为小分子化合物的反应^[3]. 超临界流体, 例如超临界甲醇和乙醇, 具有高介电常数和弱氢键, 且临界温度和压力低^[4-5], 因此通常用作生物质液化过程中的溶剂. 在超临界条件下, 醇可直接与木质素发生反应. Joachim B 等^[6]提出了一种新颖、简单的非催化方法, 通过乙醇溶液直接分解木质素产生庚烷可溶性生物油. Luo 等^[7]利用碱木质素在超临界乙醇中的碳化反应生产富碳元素的固体生物炭, 所得液体产物主要为带一至两个乙基的苯酚, 说明醇在

超临界条件下会参与酚类分子的烷基化反应. 同时, 甲醇还可以通过重整产生氢气, 为木质素氢解提供氢源. Galebach 等^[8]深入研究了纤维素在超临界甲醇中的解聚和加氢脱氧的反应途径, 证明了 30% 的氢是由甲醇重整产生并掺入最终的液体产物中.

Cu 基催化剂因高活性、高选择性、低价格被广泛应用于加氢、脱氧等领域^[9-10]. 将 Cu 基催化剂用于催化生物质在超临界甲醇中的转化, 能起到催化生物质和甲醇重整制氢的双功能. Barta 等^[11]研究了在掺杂铜的多孔金属氧化物催化剂和超临界甲醇的作用下催化分解木质素, 从甲醇到有机溶剂木质素的氢转移导致苯醚键的完全氢解, 以及芳环的氢化. Wu 等^[12]制备了双功能 CuO-MO/Al₂O₃ (M = Ce, Mg, Mn, Ni, Zn) 催化剂, 并在超临界甲醇中将纤维素氢解为 C4-C7 醇. CuO 基催化剂有促进甲醇重整生成 H₂, 随后发生了纤维素氢解和中间产物加氢的双重作用, 而助剂如 CeO 的添加可以提高 C4-C7 醇的产率. CeO₂ 的掺入通过减小铜的粒径改

收稿日期: 2020-02-01; **修回日期:** 2020-02-12.

基金项目: 国家自然科学基金(51266003) (The National Natural Science Foundation of China [Grant Number: 51266003]).

作者简介: 黄钰(1995-), 女, 硕士研究生, E-mail: 398236476@qq.com (Huang Yu(1995-), female, Master candidate, E-mail: 398236476@qq.com).

* 通讯联系人, 包桂蓉, 博士, 博士生导师, E-mail: 1633940830@qq.com.

善了铜的分散性,表现出最高的甲醇转化率和生产 H_2 的选择性^[13]。然而,到目前为止,Ce改性的Cu/Zn/Al催化剂应用到超临界甲醇中催化液化木质素的报道还很少。

使用Ce改性的Cu/Zn/Al催化剂在超临界甲醇中对木质素进行催化液化实验研究,考察反应温度、反应时间、催化剂用量和初始压力对木质素转化率和生成酚类的影响,找到最佳反应条件,探讨碱木质素在该催化剂作用下转化为烷基酚以及相关的产物分布。同时以苯酚和愈创木酚作为模型物,比较催化剂对液化产物分布或选择性生成的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

实验所用碱木质素购自东京化成工业株式会社,碱木质素组成含C、H、O、N、S元素^[14],模型化合物苯酚、愈创木酚均为分析纯。硝酸铜($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$)、硝酸锌($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)、硝酸铝($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)、硝酸铈($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)均为分析纯。无水碳酸钠、甲醇也均为分析纯。实验仪器有美国Parr公司4590型高温高压反应釜、瑞士BUCHI-R215旋转蒸发仪和101A-1电热鼓风干燥箱等。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂制备 采用共沉淀法制备Ce/Cu/Zn/Al催化剂。按一定质量称取 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$,依次加入去离子水中(Ce/Cu/Zn/Al摩尔比为1.2:4.8:1.9:0.1),配制成混合盐溶液,与 Na_2CO_3 水溶液分别置于分液漏斗中。开启分液漏斗阀门,让混合盐溶液与 Na_2CO_3 水溶液并流滴定入同一烧杯中,在滴定过程中pH控制在8~8.5,水浴锅温度60℃,滴定完毕后,保持60℃静置老化2h,然后多次抽滤洗涤至中性,在105℃干燥箱中干燥12h,后放入500℃马弗炉中焙烧5h,冷却后得到Ce/Cu/Zn/Al催化剂。

1.2.2 碱木质素液化实验方法 将木质素、Ce/Cu/Zn/Al催化剂按质量比1:2与15 mL甲醇混合,置于50 mL高压反应釜中,密封,并用氮气置换3次直至空气排尽,再充入压力为2 MPa的氮气,设置反应温度为260~340℃,待温度升到设定之后开始计时,反应30~150 min,实验过程中压力范围8.6~20 MPa,反应结束后自然冷却至室温。收

集反应后得到的固体残渣和液体产物,其中液体产物使用旋转蒸发仪去除溶剂;固体残渣在80℃真空干燥箱中干燥后并称重。

木质素转化率计算公式见式(1)

$$X = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中,X—木质素转化率,%; m_0 —木质素质量,mg; m_1 —固体残渣质量,mg。

1.2.3 苯酚及愈创木酚反应实验 苯酚的超临界反应实验步骤与碱木质素液化实验步骤相似,设置反应温度320℃、搅拌转速300 r/min,初始压力2 MPa,反应2 h,实验过程中,压力达到16 MPa左右,反应结束后自然冷却至室温。抽滤得到固体残渣和液体产物,固体残渣在80℃真空干燥箱中干燥后并称重,液体产物使用旋蒸仪去除溶剂。愈创木酚反应实验的操作及反应条件与苯酚相同。

1.2.4 液化产物的分析表征 FT-IR分析选用美国赛默飞Nicolet is10型红外光谱仪,样品处理采用溴化钾压片法,波数范围400~4 000 cm^{-1} 。GC-MS分析采用美国Technologies公司HP6890GC/5973MS气相色谱质谱联用仪。GC条件:HP-5MS;柱温:50~250℃,程序升温5℃/min;柱流量1.0 mL/min;进样口温度250℃;柱前压100 kPa;进样量1.5 μL ;分流比10:1;载气为高纯氮气。MS条件:电离方式EI;电子能量70 eV;传输线温度250℃;离子源温度240℃;四极杆温度150℃;采用仪器自带的NIST11谱库定性判断离子峰信号的归属。检测出来的产物采用峰面积归一化法确定各成分的相对含量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

对Ce/Cu/Zn/Al催化剂进行ICP-OES、XRD、BET等表征,相关表征数据已在研究组之前的工作^[15]中列出。用ICP-OES测定催化剂的元素组成,Ce/Cu/Zn/Al的摩尔比为1.6:6.7:2.5:0.1,接近理论值。催化剂的XRD谱未检测到 CeO_2 的峰,这意味着 CeO_2 在催化剂载体表面上的分散良好。与未添加Ce的Cu/Zn/Al催化剂相比,Ce修饰的CuO和ZnO的XRD峰变宽,相对峰强度变弱。这表明添加Ce可能会抑制CuO和ZnO晶体的生长,这可能会改善催化剂中活性相的分散性,并增强这些活性成分之间的相互作用。与未添加Ce的催化剂

比, Ce/Cu/Zn/Al 催化剂的 BET 表面积从 77.6 增加到 88.6 m² · g⁻¹, 孔体积从 0.218 增大到 0.265 cm³ · g⁻¹, 平均孔径从 6.45 增加到 9.01 nm, 表明 Ce 的加入能增大催化剂的 BET 表面积.

2.2 反应条件对液体产物的影响

2.2.1 反应温度的影响 在木质素 300 mg、甲醇 15 mL、催化剂 150 mg 和反应时间 120 min 的条件下, 考察了反应温度对木质素转化率及液相产物产率的影响. 表 1 是不同反应温度下 GC-MS 检测到的

液体产物的主要组成成分, 有酚类化合物和醚类化合物, 如 4,5-二甲基间苯二酚、2,4,6-三甲基苯酚、邻苯二甲醚等. 由图 1 可知, 随着温度的升高, 木质素的转化率随之升高, 在 340 ℃时达到 68%. 酚类产率随着温度的升高先增加, 在 320 ℃时达到 30.84%, 当温度高于 320 ℃后, 酚类产率反而下降. 由表 1 可以看出, 随着温度的升高, 醚类化合物和三甲基苯酚的含量减少, 四甲基苯酚、多甲基苯含量增加.

表 1 不同反应温度下 Ce/Cu/Zn/Al 催化木质素的产物分布
Table 1 Product distribution of lignin catalyzed by Cu/Zn/Al/Ce at different reaction temperatures

RT /min	Identification	Area/%				
		260 ℃	280 ℃	300 ℃	320 ℃	340 ℃
11.038	2, 3, 4-trimethyl-2-cyclopentenone	2.632	2.453	1.17	1.165	1.12
12.373	2, 3,4,5-tetramethyl-2-cyclopentenone	8.53	8.455	6.474	4.429	3.253
13.512	Veratrole	2.229	1.407	0.891	—	—
13.634	4, 5-dimethylresorcinol	2.059	2.118	1.482	1.422	—
13.917	2, 3,5,6-tetramethyl-2-cyclopentenone	—	2.008	1.431	1.273	1.125
15.151	2, 4, 6-trimethyltoluene	6.533	6.074	5.733	4.195	2.915
16.159	3, 4-dimethoxytoluene	2.93	2.172	1.527	0.693	—
17.105	tert-Butylhydroquinone	—	1.145	1.160	—	—
17.256	Trimethylhydroquinone	1.419	—	—	—	—
17.307	Pentamethylbenzene	1.13	1.84	2.43	2.947	2.732
18.986	5-methoxy-2, 3, 4trimethylphenol	5.194	4.056	—	—	—
19.384	2, 3, 4, 6-tetracresol	3.549	4.789	5.47	7.169	7.647
19.425	2, 3, 5, 6-tetracresol	7.86	7.722	9.519	11.53	11.689
21.425	Butylbenzylalcohol	2.391	2.71	3.24	3.875	3.54
22.328	2-tert-Butyl-4,6-dimethylphenol	1.708	2.118	3.012	4.962	4.215
23.013	3-tert-butyl-4-hydroxyanisole	12.038	12.725	5.77	3.249	—
23.497	1,3-cyclopentadiene-5-dimethyl-1, 2-dipropyl	—	0.724	0.671	1.151	0.982
23.707	1-methoxy-4-methyl-2-propan-2-ylbenzene	9.16	10.173	12.165	13.013	13.987
24.818	6-tert-butyl-2,4-xlenol	0.924	0.824	1.243	1.011	0.915
25.144	Diprivan	2.312	2.393	2.464	2.838	3.156
27.307	2-ethyl-5,7-dimethyl-1-benzothiophen	0.671	0.834	1.124	1.011	1.241
27.117	1,2-diethyl-3,4,5,6-tetramethylbenzen	0.873	1.103	1.134	0.985	1.21
28.992	5,6,7,8-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	0.972	0.647	0.876	1.163	1.215

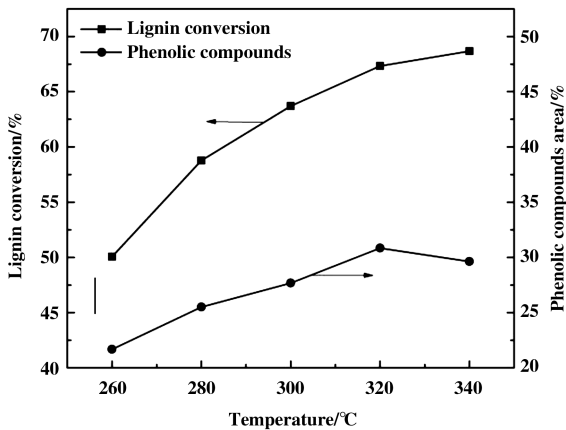


图 1 反应温度对木质素转化率及酚类产率的影响
Fig.1 Effects of reaction temperature on the lignin conversion and the yield of phenolics

2.2.2 反应时间的影响 在木质素 300 mg、甲醇 15 mL、催化剂 150 mg 和反应温度 320 ℃ 的条件下，考察反应时间对木质素转化率及酚类产率的影响。由图2可知，木质素转化率随反应时间增加而

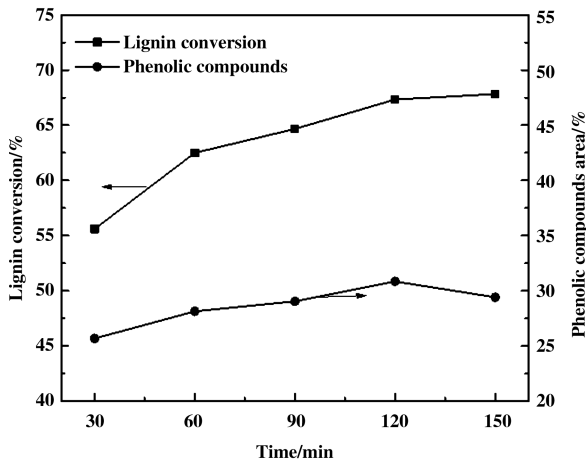


图 2 反应时间对木质素转化率及酚类产率的影响
Fig.2 Effects of reaction time on the lignin conversion and the yield of phenolics

呈上升趋势，在 30~60 min 反应时间内上升较快，在 150 min 时达到 67.33%。随反应时间的增加酚类产率先增后减，但总体来说变化不大，说明延长反应时间对酚类产率的提升不大。

2.2.3 催化剂用量 在木质素 300 mg、甲醇 15 mL、反应时间 120 min 和反应温度 320 ℃ 的条件下，考察催化剂用量对木质素转化率及酚类产率的影响。随着催化剂用量的增加，木质素转化率和酚

类产率都是呈先升后降的趋势，如图 3 所示。当催化剂用量为 150 mg 时，木质素转化率达到最大值

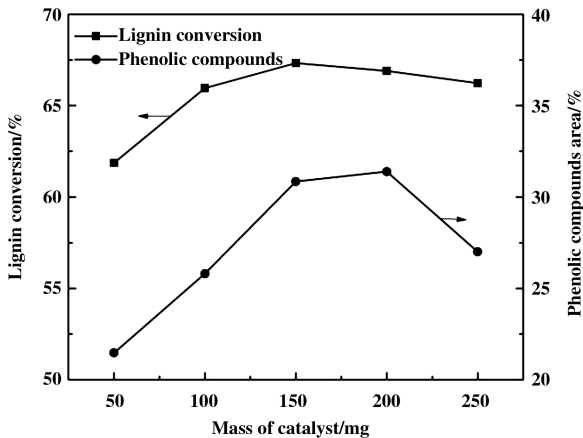


图 3 催化剂用量对木质素转化率及酚类产率的影响
Fig.3 Effects of dosage of catalyst on the lignin conversion and the yield of phenolics

为 67.33%。而催化剂用量的继续增加，木质素的转化率开始呈下降趋势，这可能是因为过多催化剂的加入使催化剂发生聚集并沉降，从而导致催化剂与反应物接触面积减少，催化效果减弱，木质素转化率下降。而酚类产物活性高，在过多催化剂的作用下，彼此间更易于进行缩聚反应，因此酚类产物的产率降低^[16]。

2.2.4 初始压力的影响 由图 4 可知，初始压力越大对木质素的降解越有利。木质素转化率随初始

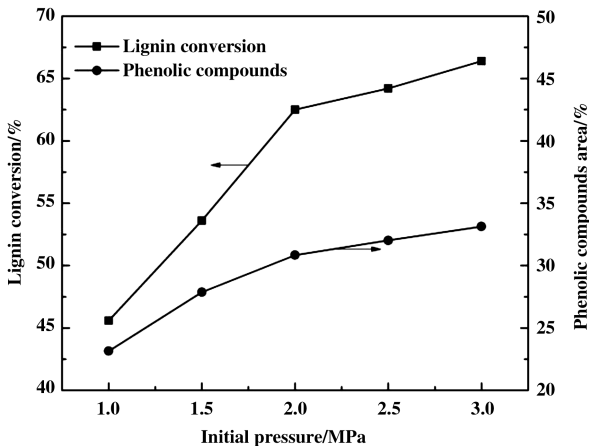


图 4 不同初始压力对木质素转化率的影响
Fig.4 Effects of initial pressure on the lignin conversion and the yield of phenolics

压力的增大而增加，初始压力为 1 MPa 时木质素转化率仅为 45.6%，当初始压力为 3 MPa 时可以达到

66.4%。随着初始压力继续升高木质素转化率提高不大,但是过高的压力会导致设备使用寿命的缩短,因此选择适合的初始压力为 2 MPa。

2.3 产物的 FT-IR 分析

木质素、液化产物及固体残渣的 FT-IR 分析如图 5 所示。从图中可以看出,在 3450 cm^{-1} 附近存在

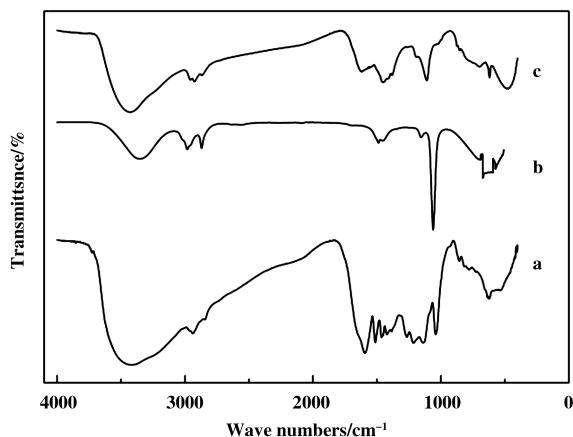


图 5 木质素(a), 液化产物(b)及固体残渣(c)的 FI-IR 分析
Fig.5 FI-IR analysis of lignin (a), liquefaction product (b) and residue (c)

O—H 的伸缩振动峰, 1700 cm^{-1} 附近存在 C = O 的伸缩振动峰^[17], 在 $1505\sim 1605\text{ cm}^{-1}$ 区域内的峰是芳香环化合物的骨架振动^[18]. 在 $1200\sim 1300$ 、 1324 cm^{-1} 附近存在 C—O 和 C—O—C 的振动吸收峰^[17,19], 说明液体中存在甲氧基基团和醚键. 与木质素相比, 液体产物在 $1200\sim 1300$ 、 1324 cm^{-1} 附近存在 C—O 和 C—O—C 的振动吸收峰减弱, 说明液化过程中醚键大量断裂。

2.4 超临界甲醇中木质素催化解聚机理探究

以苯酚和愈创木酚作为模型物, 分析催化剂对比于无催化条件下对液化产物分布或选择性生成的影响. 苯酚在超临界甲醇中的液化产物 GC-MS 总离子流图如图 6 所示. 从图中可以看出, 在不加催化剂的情况下, 苯酚只能与少量甲醇反应生成 2-甲基苯酚. 在加入催化剂后液化产物主要组分有间二甲苯、1,3,5-三甲基苯、2,4,6-三甲基苯酚、2,6-二甲基醚等, 表明 Ce/Cu/Zn/Al 催化剂的加入促进了苯酚与甲醇发生烷基化反应。

图 7 为愈创木酚降解产物的总离子流图. 在不加催化剂, 反应时间 4 h 条件下, 愈创木酚中的甲氧基键没有断裂, 只有少量愈创木酚反应得到甲基愈创木酚. 加入催化剂后, 愈创木酚的烷氧基团发

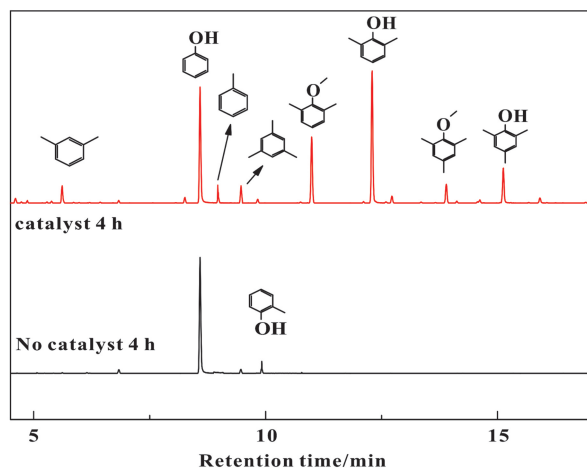


图 6 苯酚在超临界甲醇中降解产物的 GC-MS 总离子流图
Fig.6 GC-MS total ion chromatograms of degradation products of phenol in supercritical methanol

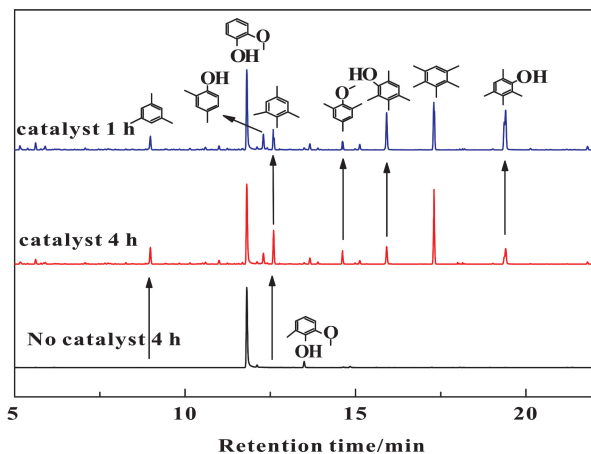


图 7 愈创木酚在超临界甲醇中降解产物的 GC-MS 总离子流图

Fig.7 GC-MS total ion chromatograms of degradation products of guaiacol in supercritical methanol

生断裂, 形成烷基苯酚, 随着反应时间的增加, 烷基苯酚发生烷基反应形成多甲基苯. 液化产物主要组分有 2,4,6-三甲基苯酚、1,3,4,5-三甲基苯酚、2,4-二甲基苯酚、1,3,5-三甲基苯、1,3,4,5-四甲基苯等。

3 结论

超临界甲醇中以 Ce 改性 Cu/Zn/Al 为催化剂降解木质素制备酚类, 在单因素实验中, 得到最佳条件为: 反应温度 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间 120 min, 催化剂用量 150 mg, 初始压力 2 MPa, 此时木质素的转化率达到 67.33%, 酚类产率达到 30.84%。随着温

度的升高, 液化产物中三甲基苯酚含量减少, 而四甲基苯酚含量增加。以苯酚及愈创木酚为模型物, 比较有无催化剂对液化产物分布或选择性生成的影响。在无催化条件下, 仅与甲醇反应生成带一个甲基的苯酚和愈创木酚, 而加入 Ce/Cu/Zn/Al 催化剂后, 加快了甲醇与模型物的烷基化反应, 产生多甲基苯酚和多甲基苯。Ce 改性的 Cu/Zn/Al 催化剂促进了甲醇的重整及其与模型化合物苯酚、愈创木酚的烷基化反应, 从而生成了大量的烷基苯酚。

参考文献:

- [1] Kubilay Tekin, Selhan Karagöz, Sema Bektaş. A review of hydrothermal biomass processing[J]. *Renew Susta En Rev*, 2014, **40**: 673–687.
- [2] Vineet Singh Sikarwar, Ming Zhao, Peter Clough, *et al.* An overview of advances in biomass gasification[J]. *En Environ Sci*, 2016, **9**(10): 2939–2977.
- [3] Luo Xian-feng (罗显峰), Jin Qing-hui (金庆辉), Sun Xiong-kang (孙雄康). Research progress on catalysts applied in catalytic liquefaction of lignin (木质素催化液化用催化剂的研究进展)[J]. *Guangzhou Chem Indus* (广州化工), 2017, **45**(22): 4–5.
- [4] Wu Xiao-yu(吴晓宇), Lv Xiu-yang(吕秀阳). Chemical reactions in supercritical methanol (超临界甲醇中的化学反应)[J]. *Mod Chem Indus* (科技进展), 2009, **29**(12): 26–30.
- [5] Tsukahara T, Harada M, Tomiyasu H, *et al.* NMR studies on effects of temperature, pressure, and fluorination on structures and dynamics of alcohols in liquid and supercritical states[J]. *J Phys Chem A*, 2008, **112**(40): 9657–9664.
- [6] Nielsen J B, Anders Jensen, Madsen L R, *et al.* Noncatalytic direct liquefaction of biorefinery lignin by ethanol[J]. *En Fuels*, 2017, **31**(7): 7223–7233.
- [7] Luo Jia, Yang Ya-ting, Yang Xing-xia, *et al.* The formation of char, gaseous and liquid products during lignin carbonization in super- and subcritical solvents[J]. *Chem Select*, 2017, **2**(9): 2828–2831.
- [8] Galebach P, Mcclelland D J, Eagan N M *et al.* Production of alcohols from cellulose by supercritical methanol depolymerization and hydrodeoxygenation[J]. *Susta Chem & Eng*, 2018, **6**(8): 4330–4344.
- [9] Turco M, Bagnasco G, Costantino U, *et al.* Production of hydrogen from oxidative steam reforming of methanol; II. Catalytic activity and reaction mechanism on Cu/ZnO/Al₂O₃ hydrotalcite-derived catalysts[J]. *J Catal*, 2004, **228**(1): 56–65.
- [10] Yfanti V L, Vasiliadou E S, Lemonidou A A. Glycerol-hydro-deoxygenation aided by in situ H₂ generation via-methanol aqueous phase reforming over a Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst[J]. *Catal Sci & Technol*, 2016, **6**(14): 5415–5426.
- [11] Barta K, Matson T D, Fettig M L, *et al.* Catalytic disassembly of an organosolv lignin via hydrogen transfer from supercritical methanol[J]. *Green Chem*, 2010, **12**(9): 1640–1647.
- [12] Wu Yan-hua, Gu Fang-na, Xu Guang-wen, *et al.* Hydrogenolysis of cellulose to C4–C7 alcohols over bi-functional CuO-MO/Al₂O₃ (M = Ce, Mg, Mn, Ni, Zn) catalysts coupled with methanol reforming reaction [J]. *Biores Technol*, 2013, **137**: 311–317.
- [13] Sanjay Patel, Pant K K. Selective production of hydrogen via oxidative steam reforming of methanol using Cu-Zn-Ce-Al oxide catalysts[J]. *Chem Eng Sci*, 2007, **62**(18/20): 5436–5443.
- [14] WangWen-liang, Ren Xue-yong, Li Lu-fei, *et al.* Catalytic effect of metal chlorides on analytical pyrolysis of alkali lignin[J]. *Fuel Proce Technol*, 2015, **134**: 345–351.
- [15] Liu Guo, Bao Gui-rong, Wang Hua, *et al.* Ce modified Cu/Zn/Al catalysts for direct liquefaction of microcrystalline cellulose in supercritical methanol [J]. *Cellulose*, 2019, **26**: 8291–8300.
- [16] Du Fang-li (杜芳黎), Li Yan-ming (黎演明), Xian Xue-quan (洗学权), *et al.* Lignin to monophenols in ionic liquid-water system (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]. *Mod Chem Indus* (现代化工), 2019, **39**(2): 144–148.
- [17] Shui Heng-fu, Zou De-hai, Wu Hui-hui, *et al.* Co-liquefaction of xilinguole lignite and lignin in ethanol/water solvents under a cheap iron ore catalyst[J]. *Fuel*, 2019, **251**: 629–635.
- [18] Yuan Tong-qi, He Jing, Xu Feng, *et al.* Fractionation and physico-chemical analysis of degraded lignins from the black liquor of Eucalyptus pellita KP-AQ pulping[J]. *Poly Degra Stab*, 2009, **94**(7): 1142–1150.
- [19] Zou De-hai, Yang Xue, Shui Heng-fu, *et al.* Liquefaction of thermal extracts from co-thermal dissolution of a sub-bituminous coal with lignin and reusability of Ni-MoS/Al₂O₃ catalyst [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2019, **47**(1): 23–30.

Study on Ce/Cu/Zn/Al Catalyzed Conversion of Lignin to Phenols in Supercritical Methanol

HUANG Yu^{1,3}, BAO Gui-rong^{2,3*}, LUO JIA⁴, YANG Zhi-xiang^{2,3}, LIU Guo^{2,3}, HUI Shuo^{2,3},
CHEN Jing^{2,3}, LI Jia-wei^{2,3}

(1. *Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650000, China;*

2. *College of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650000, China;*

3. *State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650000, China;*

4. *Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650000, China)*

Abstract: Ce/Cu/Zn/Al catalyst was prepared by co-precipitation method and applied to the catalytic liquefaction of lignin in supercritical methanol. The effects of single conditions on lignin conversion and phenol formation were investigated, and the optimal reaction conditions were obtained: reaction temperature 320 °C, reaction time 120 min, catalyst dosage 150 mg, initial pressure 2 MPa. The conversion of lignin reached 67.33%, and the yield of phenols reached 30.84%. At the same time, the effects of the presence or absence of catalysts on the types and selectivities of liquefied products were analyzed using phenol and guaiacol as model substances. Ce/Cu/Zn/Al promoted the reformation of methanol and its alkylation reaction with model compounds phenol and guaiacol, so that a large amount of alkylphenol was formed.

Key words: lignin; catalytic liquefaction; Cu/Zn/Al catalyst; phenols; supercritical methanol