

生物质定向热解制备高附加值化学品研究进展

武刚, 肖睿, 张会岩*

(东南大学能源与环境学院能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 江苏南京 210096)

摘要:石油化工产品制备众多生活和生产用品,如化妆品、润滑油、塑料制品、合成纤维等的原材料,这使得人类对以石油为原料生产的各种化学品的依赖非常严重。基于此,以可再生生物质为原料生产高附加值平台化学品受到了广泛关注。生物质定向热解可选择性地制备多种高附加值平台化学品,已成为目前全球研究的前沿和热点。本文对生物质定向热解制备多种常见的高附加值化学品进行了系统地概述,首先总结了热解原料、热解方式、预处理方式、反应温度、反应时间、催化剂等条件对目标高附加值产物的影响规律,然后分析了生物质定向热解制备目标产物的反应路径,最后对生物质定向热解制备平台化学品的未来发展方向进行了展望,为生物质的高效转化利用提供一定的依据和借鉴。

关键词:生物质; 定向热解; 催化转化; 高值化学品; 反应机理

中图分类号: X505; X705

文献标识码: A

Research progress in the preparation of high value added chemicals by directional pyrolysis of biomass

WU Gang, XIAO Rui, ZHANG Huiyan*

(Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Process Measurement and Control of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: The production of petroleum-based chemical products, which are used in various daily and industrial goods such as cosmetics, lubricants, plastic products, and synthetic fibers, has led to a heavy dependence on petroleum as a raw material. As a result, there has been widespread attention on the production of high-value platform chemicals using renewable biomass as feedstock. Biomass pyrolysis offers a selective approach to produce a variety of high-value platform chemicals, and it has become a frontier and hotspot in global research. This article provides a systematic overview of the production of commonly used high-value chemicals through biomass pyrolysis. Firstly, it summarizes the effects of pyrolysis feedstock, pyrolysis techniques, pretreatment methods, reaction temperature, reaction time, and catalysts on the production of target high-value products. Secondly, it analyzes the reaction pathways for the production of target products through biomass pyrolysis. Finally, the future development directions for the production of platform chemicals through biomass direct thermochemical conversion are explored, providing a basis and reference for the efficient conversion and utilization of biomass.

Keywords: Biomass; Directional pyrolysis; Catalytic conversion; High value chemicals; Reaction mechanism

0 引言

随着社会的快速发展,煤炭、石油和天然气等

传统化石能源正在快速消耗,随之带来的气候环境问题日益严峻^[1-2]。全球的可持续发展战略正面临着巨大的挑战,“碳达峰、碳中和”已成为全世

收稿日期: 2023-11-30

DOI: 10.20078/j.eep.20240103

基金项目: 国家自然科学基金区域创新发展联合基金重点资助项目(U23A20641)

作者简介: 武刚(1998—),男,山西阳泉人,博士研究生,主要从事生物质高效转化与利用技术研究。E-mail: gangwu@seu.edu.cn

通讯作者: 张会岩(1982—),男,山东临沂人,教授,主要从事生物质与有机固废高值化利用研究。E-mail: hyzhang@seu.edu.cn

界发展必需实现的重要目标,因此寻找一种可再生的绿色替代能源迫在眉睫,生物质能被认为是未来最有潜力的绿色替代能源之一^[3]。

生物质是唯一以含碳物质形式存在的可再生资源,具有资源丰富、分布广泛、CO₂零排放以及废弃物循环再利用等优点,是仅次于石油、煤、天然

气的第四大能源^[4]。很多日常生活用品的生产过程需要使用石油化工产品作为原材料,例如化妆品、润滑油、塑料制品等,这使得人类对以石油为原料生产的各种化学品的依赖非常严重^[5]。基于此,以生物质为原料转化生产高附加值平台化学品受到了广泛关注。

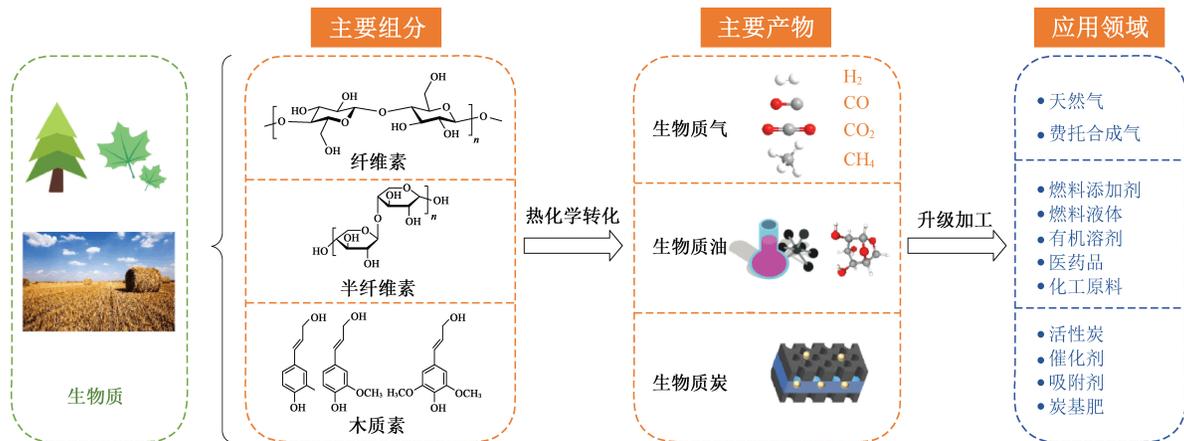


图 1 生物质热化学转化制备高附加值产品

Fig. 1 Products of high value added products from biomass thermochemical conversion

如图 1 所示,生物质可以通过热化学技术转化为“油、气、炭、肥”等高价值产品。生物质热化学转化技术包括热解、气化和液化技术。其中,生物质通过快速热解方式转化的生物油具有很多优势,包括易储存、易运输、能量密度高、利用方式多样等^[6]。生物质热解油中有数百种含氧化合物,不仅可用于制备醇类、酸类、醚类、酯类和芳烃类等高品质液体燃料,还可用于制备高附加值化学品,如左旋葡聚糖、左旋葡聚糖酮、苯、甲苯、苯酚等^[7-9]。本文将从生物质定向热解过程中的原料及催化剂的筛选、热解工况、热解机理详细概述制备高附加值化学品的研究现状和未来的发展趋势,为木质纤维素类生物质多元化应用到开发可

再生能源奠定理论基础。

1 生物质定向热解制备高附加值化学品

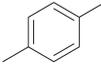
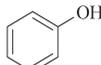
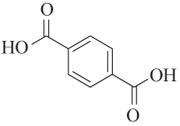
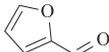
生物质定向热解生产具有高价值的化学用品已经成为生物质能利用开发的主要途径。生物质定向热解可选择性制备多种高附加值化学品,如甲酸、左旋葡聚糖、左旋葡萄糖酮、苯、甲苯、二甲苯、苯酚、对苯二甲酸、呋喃和糠醛等。生物质定向热解转化为平台化学品能够实现资源的最大化利用,这有助于减少对现有资源的依赖,降低对化石能源的需求,促进资源循环利用和可持续发展。这些常见的生物质基衍生的高附加值化学品的理化性质见表 1。

表 1 生物质基衍生平台化学品的物理化学性质

Table 1 Physical and chemical properties of biomass derived platform chemicals

化学品	分子式	结构式	分子量/ Da	密度/ (g · cm ⁻³)	沸点/熔点/ °C	闪点/°C	折射率	分子极性 表面积	极化率/ (10 ⁻²⁴ cm ³)
甲酸	CH ₂ O ₂	<chem>HO-C(=O)O</chem>	46.025	1.22	100.6/8.2~8.4	69.0	1.37	37.30	3.33
左旋葡聚糖	C ₆ H ₁₀ O ₅	<chem>O[C@@H]1[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O</chem>	162.141	1.70±0.10	383.8/182.0~184.0	185.9±27.9	1.62	79.15	18.36
左旋葡萄糖酮	C ₆ H ₆ O ₃	<chem>O=C[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)CO</chem>	126.110	1.30	254.4/N/A	98.2±13.8	1.52	35.53	N/A

续表

化学品	分子式	结构式	分子量/ Da	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	沸点/熔点/ $^{\circ}\text{C}$	闪点/ $^{\circ}\text{C}$	折射率	分子极性 表面积	极化率/ (10^{-24}cm^3)
苯	C_6H_6		78.112	0.88	80.1/5.5	-11.0	1.50	N/A	10.40
甲苯	C_7H_8		92.138	0.87	110.6/-94.9	4.0	1.50	N/A	12.32
二甲苯	C_8H_{10}		106.165	0.87	145.9±10/-34.0	32.2	1.50	N/A	14.23
苯酚	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$		94.111	1.10	181.8/40-42.0	79.4	1.55	20.23	11.15
对苯二甲酸	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$		166.131	1.51	392.4/300.0	260.0	1.65	74.60	15.90
呋喃	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$		68.074	0.94	31.4/-85.6	-35.6	1.42	13.14	7.35
糠醛	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$		96.084	1.16	161.8/-36.0	58.3	1.52	30.21	10.03

注: N/A 表示暂无数据

1.1 生物质热解制备甲酸

甲酸 (Formic Acid, FA), 化学式为 HCOOH , 是最简单的羧酸, 也是一种重要的化学品。FA 可用于皮革生产、有机合成、消毒清洗以及工业活动的生产过程^[10]。此外, FA 在金属催化剂的作用下可分解成氢气, 因而被广泛研究用作储氢液体。

目前, FA 的制备方法主要有甲醇氧化法、甲醛氧化法以及生物质催化氧化法。生物质催化氧化制备 FA 过程中常用的催化剂有金属氧化物、金属盐、沸石和杂多酸等。金属氧化物拥有优越的氧化性能, 可将生物质或生物质衍生物中间体 (葡萄糖) 定向氧化为 FA。LI 等^[11] 以氧化锰 (MnO_x) 为催化剂将葡萄糖转化为 FA。其中, 在 100°C 条件下制备的 MnO_x 材料的 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 比最高, MnO_x 材料的吸附氧性能最好, FA 的产率也达到最高。SATO 等^[12] 以煅烧镁-铝水滑石催化葡萄糖制备 FA。以过氧化氢为氧化剂, 在 70°C 的乙醇溶剂中氧化葡萄糖制备的 FA 产率为 78.1%。TAKAGAKI 等^[13] 使用氧化钙催化葡萄糖氧化制备 FA, 在 70°C 、1.4% 过氧化氢水溶液中反应 0.5 h, 得到了最高的 FA 产率 (52%)。CHOUDHARY 等^[14] 使用金属氧化物催化剂催化葡萄糖热解, 不仅显著提高了 FA 的产率 (65%), 并且通过降低反应温度 (从 250°C 降低到 120°C) 减少该过程的能量需求。LI 等^[15] 以沸石为催化剂, 以 γ -丁基内酯- H_2

O 为绿色溶剂热解葡萄糖产生 FA, 在 180°C 条件下处理 1.5 h, FA 产率为 54.7%。葡萄糖生产甲酸主要的反应机制是通过其分子结构中 C—C 键的五环裂解来实现。此外, 这一反应机制还涉及醛糖-酮糖异构化反应和反醛醇反应, 进而形成果糖、三糖、甘油醛和二羟基丙酮, 最后这些中间体被进一步分解氧化为甲酸^[13]。

此外, 反应气氛对生物质热解制备 FA 的影响较大, 最常见的氧化剂为氧气。WANG 等^[16] 在氧气的氛围下使用偏钒酸钠和硫酸的水溶液作为催化剂热解多种单糖、双糖和多糖转化为 FA。其中, 以纤维素和木聚糖为原料制备的 FA 的产率分别为 64.9% 和 63.5%。WOLFEL 等^[17] 以 keggin 型 $\text{H}_3\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ 聚氧金属酸盐为催化剂, 以氧气为氧化剂将生物质转化为 FA。当以葡萄糖为底物时, FA 产率最高为 49%。LI 等^[18] 以 $\text{H}_3\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ 为催化剂将葡萄糖催化氧化转化制备 FA。其中, 以氧气为氧化剂热解葡萄糖制备 FA 的产率最高为 55%。LU 等^[19] 制备了 keggin 型杂多酸 $\text{H}_3\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 的二元催化剂在水溶液中将生物质和纤维素热解并氧化为 FA。在 180°C 条件下纤维素转化率达到 100%, FA 的产率达到 61%。

综上, 生物质定向热解制备 FA 的关键因素在于催化剂、反应气氛和溶液的 pH。表 2 为生物质定向热解制备 FA 的反应参数。

表 2 生物质定向热解制备甲酸的反应参数

Table 2 Parameters of FA by directed pyrolysis of biomass

原料	催化剂	氧化剂	热解温度/℃	热解时间/h	转化率/%	产率/%	文献
葡萄糖	MnO _x	O ₂ (3 MPa)	160	2.500	—	81.1	[11]
葡萄糖	Mg-Al/HT	H ₂ O ₂ (25%)	70	5.000	> 99.0	78.1	[12]
葡萄糖	CuCTAB/MgO	H ₂ O ₂ (30%)	120	12.000	> 99.0	65.0	[14]
葡萄糖	CaO	H ₂ O ₂ (1.4%)	70	0.500	91.0	52.0	[13]
木糖	CaO	H ₂ O ₂ (1.4%)	70	0.500	79.0	66.0	[13]
葡萄糖	人造沸石	γ-Butyrolactone-H ₂ O	180	1.500	—	54.7	[15]
木糖	人造沸石	γ-Butyrolactone-H ₂ O	180	1.500	—	96.8	[15]
纤维素	NaVO ₃ /H ₂ SO ₄	O ₂ (3 MPa)	160	2.000	100.0	64.9	[16]
葡萄糖	NaVO ₃ /H ₂ SO ₄	O ₂ (3 MPa)	160	0.017	100.0	68.2	[16]
木聚糖	NaVO ₃ /H ₂ SO ₄	O ₂ (3 MPa)	160	0.500	100.0	63.5	[16]
葡萄糖	H ₅ PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀	O ₂ (3 MPa)	70	7.000	—	49.0	[17]
葡萄糖	H ₅ PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀	O ₂ (3 MPa)	80	26.000	> 98.0	47.0	[17]
木糖	H ₅ PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀	O ₂ (3 MPa)	80	26.000	> 98.0	54.0	[17]
杨木	H ₅ PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀	O ₂ (3 MPa)	80	26.000	—	11.0	[17]
葡萄糖	H ₅ PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀	Air(2 MPa)	100	3.000	100.0	52.0	[18]
葡萄糖	H ₅ PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀	O ₂ (2 MPa)	100	3.000	100.0	55.0	[18]
纤维素	H ₅ PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀	O ₂ (1 MPa)	170	9.000	100.0	35.0	[18]
纤维素	H ₅ PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀	O ₂ (3 MPa)	180	0.083	60.0	28.0	[19]
纤维素	H ₅ PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀ +H ₂ SO ₄	O ₂ (3 MPa)	180	0.083	100.0	61.0	[19]

注：“—”表示无报道

1.2 生物质热解制备左旋葡聚糖

左旋葡聚糖(Levoglucozan, LG)分子具有独特的结构,在其分子结构中C1和C6间含有一个内缩醛环,属于不饱和的脱水糖。LG是由葡萄糖分子通过特定的连接方式形成的聚合物,LG可以作为手性分子合成寡糖、高聚物、树脂等相关高附加值产品^[20]。

LG是纤维素快速热解过程中最重要的产物之一,与纯纤维素相比,利用木质纤维素生物质热解制备LG的产量通常很少。首先,灰分中碱金属和碱土金属(AAEMs)的存在对制备LG有十分重要的影响^[21],AAEMs会改变纤维素的热解路径,使其转换效率下降,加速了纤维素中C—C键的断裂,催化产生了更多的小分子化合物,促进了竞争反应并抑制LG的生成^[21]。其次,纤维素、半纤维素和木质素在热解过程中发生的交互反应也会对制备LG造成影响^[15]。再者,纤维素的结晶结构和高聚合度有利于LG的形成。因此,选择性制备LG的关键在于通过合适的预处理方式提高生物质中纤

维素含量和结晶度,同时降低AAEMs的含量^[22-23]。

酸处理是生物质定向热解制备LG最常用的预处理方式,酸洗预处理可以促进C6和C1位置的羟基缩合和糖苷键裂解形成LG,同时也可以去除原料中的AAEMs。XU等^[24]通过快速催化热解经过稀H₂SO₄浸渍处理后的纤维素制备LG。在350℃的热解温度下,0.01%(质量分数)H₂SO₄浸渍处理后的纤维素比纯纤维素制备LG的产率增加了4.77倍。MENG等^[25]通过快速催化热解经过弱酸处理的纤维素生产LG。其中,10%CH₃COOH对LG选择性最高。WANG等^[26]在低温下快速热解经过H₂SO₄浸渍的纤维素制备LG。在300℃的热解温度下,经过0.1%(质量分数)的H₂SO₄浸渍纤维素后快速热解LG的产率达到了最高。YANG等^[27]在低温下热解生物质制备LG。0.4%的H₂SO₄浸渍松木去除部分AAEMs,然后在300℃的热解温度下,经过H₂SO₄处理后的松木热解制备LG的产率从2.3%提高到53.6%。SILVEIRA JUNIOR等^[28]将农用废弃物快速热解

制备 LG。原料经过 CH_3COOH 处理后热解得到 LG 的产率是未处理的 14 倍。AAEMs 可以抑制 LG 的 C3 羟基和 C2 氢原子的分子内脱水进而促使左旋葡萄糖酮 (Levoglucosenone, LGO) 的形成, 经 10% (质量分数) 的 CH_3COOH 处理后去除部分 AAEMs, 进而促进了热解制备 LG^[26]。SILVEIRA JUNIOR 等^[29] 以象草为原料通过快速热解制备 LG。 CH_3COOH 处理后象草中纤维素相对含量从 25.7% 增加到 66.6%, LG 的产率比未处理的象草增加了 11 倍。酸可以降低纤维素的热稳定性, 在较低温度下促进纤维素热解, 进而提高 LG 的产率。然而, 随着酸浓度和热解温度的增加, LG 的生成也会受到限制, 因此选择合适浓度的酸预处理对于高效生成 LG 至关重要^[24]。

除了使用常规的酸预处理, 一些新型的预处理方式, 如芬顿预处理、球磨预处理以及等离子液体预处理等也是促进 LG 生成的有效方法。WU 等^[30] 通过芬顿 (Fenton) 预处理玉米芯后进行快速热解产生 LG。在 500 °C 热解条件下, 14 mL/g 过氧化氢和 16 mmol/L 硫酸亚铁的 Fenton 条件获得的 LG 产率比未处理的玉米芯高约 95%。这主要是由于 Fenton 预处理对生物质结构造成有效破坏, 并且对木质素和半纤维素实现选择性降解。此外, 在 Fenton 预处理过程中对 AAEMs 的强力去除也有利于提高 LG 的产率。JIANG 等^[31] 利用球磨 (BM) 和离子液体 (IL) 法对纤维素进行预处理调控后快速热解两步法制备 LG。在 300 °C 的热解条件下, BM 和 IL 预处理后的纤维素快速热解得到的 LG 含量 (24.1% 和 15.6%) 均高于未处理

的结晶纤维素 (14.7%)。

LG 是纤维素热解的主要产物, 由纤维素分子的降解和脱水反应形成。目前提出的生物质热解制备 LG 的机制包括: 自由基机制、葡萄糖中间体机制、LG 链末端机制和纤维素降解机制。SHAW 等^[32] 提出了一个动力学模型描述纤维素的热解过程和 LG 的形成机理。结果表明, 热解温度和停留时间对 LG 的产率有影响, 值得注意的是 LG 的生成速率和产率与初始纤维素链的长度无关。PAKHOMOV 等^[33] 认为 β -1,4-糖苷键的 C1 与 O 之间容易发生均裂断开, 然后在两端形成各具有一个单电子的双自由基葡萄糖中间体, 该中间体羟基上的氢转移到 C4 位的氧原子上, 从而形成羟基, 中间体羟基上的氧则与 C1 位结合成键形成 LG。然而 SHEN 等^[34] 则认为 β -1,4-糖苷键的 C4 与 O 之间更容易发生断裂, 从而形成双自由基葡萄糖中间体, 该中间体在 C1、C6 位形成 C1—C6 醚键, 同时失去一个羟基自由基, 接着在 C4 位得到一个羟基自由基形成 LG。黄金保等^[35] 采用密度泛函理论探究纤维二糖热解形成 LG 的可能反应路径。在一步协同反应的途径下, 纤维二糖可以直接转化为葡萄糖和 LG。结果表明, 纤维二糖通过一步协同反应比通过糖苷键均裂反应生成 LG 的能垒要小。

综上, 生物质定向热解制备 LG 的关键因素在于原料的结晶度和原料组分。酸洗处理是一种有效的预处理方法, 是实现生物质高效选择性制备 LG 的重要条件。表 3 为生物质定向热解制备 LG 的反应参数。

表 3 生物质定向热解制备左旋葡聚糖的反应参数

Table 3 Parameters of LG by directed pyrolysis of biomass

原料	热解方式	预处理方式	热解温度/°C	热解时间	产率	文献
纤维素	Py-GC/MS	0.1% H_3PO_4	300	—	25.1%	[24]
纤维素	Py-GC/MS	0.1% H_2SO_4	300	—	35.8%	[24]
纤维素	Py-GC/MS	0.1% HNO_3	300	—	19.5%	[24]
纤维素	Py-GC/MS	0.1% HCl	300	—	7.5%	[24]
纤维素	Py-GC/MS	/	350	5 s	—	[25]
纤维素	Py-GC/MS	10% CH_3COOH	350	5 s	—	[25]
纤维素	Py-GC/MS	0.1% H_2SO_4	300	20 s	33.3%	[26]
松木	Py-GC/MS	/	300	20 s	2.3%	[27]
松木	Py-GC/MS	0.4% H_2SO_4	300	20 s	53.6%	[27]
番石榴种子	Py-GC/MS	/	550	—	2.6%	[28]
番石榴种子	Py-GC/MS	10% CH_3COOH	550	—	37.0%	[28]

续表

原料	热解方式	预处理方式	热解温度/℃	热解时间	产率	文献
象草	Py-GC/MS	/	500	—	4.9%	[28]
象草	Py-GC/MS	10%CH ₃ COOH	500	—	54.3%	[28]
玉米芯	固定床反应器	/	500	10 min	3.6 mg/g	[30]
玉米芯	固定床反应器	8 mL/gFenton	500	10 min	35.2 mg/g	[30]
玉米芯	固定床反应器	14 mL/gFenton	500	10 min	72.8 mg/g	[30]
玉米芯	固定床反应器	14 mL/gFenton	300	10 min	10.0 mg/g	[30]
纤维素	Py-GC/MS	/	400	20 s	64.3%	[31]
纤维素	Py-GC/MS	球磨	300	20 s	24.1%	[31]
纤维素	Py-GC/MS	离子液体	300	20 s	15.6%	[31]

注:“/”表示无;“—”表示无报道

1.3 生物质热解制备左旋葡萄糖酮

LGO 是一种有机化合物,化学式为 C₆H₈O₃,是由葡萄糖分子经过脱水反应产生的酮类物质。LGO 可以通过纤维素的快速热解或酸催化反应从生物质中产生,是一种具有多样化应用潜力的化合物,在燃料、溶剂、香料、化妆品等领域有较好的应用潜力^[36]。

催化剂在生物质定向热解制备 LGO 的工艺中起到了重要的作用。目前,生物质热解制备 LGO 的工艺中常用的催化剂有分子筛、固体酸、活性炭、金属氧化物等^[37]。LI 等^[38]用 Ni-P-MCM-41 催化热解生物质生成 LGO。350 ℃ 条件下,催化纤维素和松木生成 LGO 的产率(质量分数)分别为 27.34% 和 14.30%。SANTANDER 等^[39]以介孔二氧化硅负载固体磷酸为催化剂通过纤维素快速热解制备 LGO。LI 等^[40]以磷酸二氢铵(ADP)为催化剂对生物质进行快速催化热解制备 LGO。ADP 使纤维素的分解温度降低,促进了热解过程中糖苷键的断裂和脱水反应。SARAGAI 等^[41]以深共晶溶剂(DES)为催化剂催化纤维素快速热解产生 LGO。在低温下进行的热解中,DES 的回收率可达 97.9%,LGO 的产率为 14.0%。QIAN 等^[42]以 Fe₃O₄/C-SO₃H₆₀₀ 催化纤维素热解选择性制备 LGO。在 300 ℃ 的低温下热解,LGO 的产率达到了 20%。HUANG 等^[43]研究糖类物质转化生成 LGO,水的存在促进了 LG 水解和 LGO 异构化为 5-羟甲基糠醛,导致 LGO 产率下降。HUANG 从反应体系中原位去除水,LGO 产率得到提高^[43]。YE 等^[44]以活性炭为催化剂催化纤维素和松木生成 LGO。在 300 ℃ 下,纤维素和松木的最大 LGO 产率(质量分数)分别为 18.1% 和 9.1%。

综上,生物质定向热解制备 LGO 的关键因素

热解温度、催化剂的选择和原料预处理手段,对原料进行去水处理有利于制备 LGO。表 4 为生物质定向热解制备 LGO 的反应参数。

1.4 生物质热解制备芳烃

苯、甲苯和二甲苯(BTX)均属于芳香烃类化合物。苯(C₆H₆)是最简单的芳香烃,由 6 个碳原子和 6 个氢原子组成的环状结构。苯是无色的液体,具有特殊的香气,常用作有机溶剂和化学原料,在许多化学反应和工业过程中有广泛的应用。甲苯(C₆H₅CH₃)是一种带有甲基基团的苯衍生物,可用于制备染料、塑料、药品和某些化学反应的中间体。二甲苯(C₆H₄(CH₃)₂)是苯的二甲基衍生物,由苯环上的两个氢原子被甲基取代而成。它有三种同分异构体,即 *o*-二甲苯(邻二甲苯)、*m*-二甲苯(间二甲苯)和 *p*-二甲苯(对二甲苯)。二甲苯主要用作有机溶剂、香料和染料的原料。这些化合物具有不同的物化性质,可广泛应用于多个化工领域。

目前,生物质定向热解制备芳烃化合物常用的催化剂包括氧化铝和分子筛等^[46]。WANG 等^[47]制备了 CoMo-S/Al₂O₃ 催化剂热解生物质制备芳烃,在 590 ℃ 下,BTX 产率达到 6.3%。FONTES 等^[48]利用 Ti-MCM-41 催化象草生物质制备芳烃。在 600 ℃ 条件下,苯乙烯、苯、甲苯和萘等烃类的产率达到最高。LIU 等^[49]以雪松为原料,在热解温度为 700 ℃ 时,以 Ni-Mo₂N/HZSM-5 为催化剂,苯、甲苯和二甲苯的产率(质量分数)分别为 2.10%、3.94% 和 5.54%。LI 等^[9]以 HZSM-5 为催化剂催化油菜秸秆生物质热解制备芳烃,BTX 的最高产率(质量分数)为 10.18%。MULLEN 等^[50]以铁改性的 HZSM-5 沸石催化热解生物质制备芳烃。含铁催化剂对生产苯和萘更有利,低含

表 4 生物质定向热解制备左旋葡萄糖酮的反应参数

Table 4 Parameters of LGO by directed pyrolysis of biomass

原料	催化剂	热解方式	预处理方式	热解温度/℃	热解时间	产率/%	文献
纤维素	Ni-P-MCM-41	Py-GC/MS	/	350	20 s	27.34	[38]
松木	Ni-P-MCM-41	Py-GC/MS	/	350	20 s	14.30	[38]
纤维素	Ni-P-MCM-41	固定床反应器	/	350	10 min	21.37	[38]
松木	Ni-P-MCM-41	固定床反应器	/	350	10 min	10.71	[38]
纤维素	H ₃ PO ₄ /SBA-15	固定床反应器	/	325	15 min	75.00~85.00(相对含量)	[39]
纤维素	磷酸二氢铵	Py-GC/MS	/	400	20 s	34.30(相对含量)	[40]
纤维素	磷酸二氢铵	Py-GC/MS	/	550	20 s	23.30(相对含量)	[40]
纤维素	深共晶溶剂([Emim]PTS)	管式炉反应器	/	300	20 min	23.20	[41]
纤维素	深共晶溶剂([Bmmim]OTf)	管式炉反应器	/	300	20 min	22.20	[41]
纤维素	Fe ₃ O ₄ /C-SO ₃ H ₆₀₀	Py-GC/MS	/	300	20 s	20.00	[42]
纤维素	Amberlyst 70	反应釜	原位去水	160	6 h	40.40-C	[43]
纤维素	AC-P	Py-GC/MS	/	300	20 s	18.10	[44]
松木	AC-P	Py-GC/MS	/	300	20 s	9.10	[44]
纤维素	AC-P	固定床反应器	/	300	5 min	14.70	[44]
松木	AC-P	固定床反应器	/	300	5 min	7.80	[44]
纤维素	P/AC	固定床反应器	/	550	2 h	38.40-C	[45]

注:“/”表示无;“C”表示以碳原子数计算的产物收率

量的 Fe - HZSM - 5 可提高芳香烃的产率。ALCAZAR RUIZ 等^[51]以 HZSM-5 为催化剂快速催化共热解聚氯乙烯混合杏仁壳提高 BTX 的产量。TAN 等^[52]以 ZSM-5 为催化剂将催化热解制备芳烃与厌氧发酵相结合,实现了将废物高效转化为高价值产品。

在生物质定向热解制备芳烃的工艺中,催化剂扮演着非常重要的角色,分子筛是最有效的催化剂,因此开发热稳定性更强和活性位点更优异的新型分子筛催化剂将是未来生物质定向热解工业化生产芳烃产品的重中之重。表 5 为生物质定向热解制备芳烃化合物的反应参数。

表 5 生物质定向热解制备芳烃化合物的反应参数

Table 5 Parameters of BTX by directed pyrolysis of biomass

原料	催化剂	热解方式	预处理方式	热解温度/℃	热解时间	产率/%	文献
松木	CoMo-S/Al ₂ O ₃	流化床反应器	/	590	35 min	6.3	[47]
象草	Ti-MCM-41	Py-GC/MS	/	600	—	—	[48]
雪松	Ni-Mo ₂ N/HZSM-5	Py-GC/MS	淬火预处理	700	20 s	11.6	[49]
油菜秸秆	HZSM-5(CZ)	固定床反应器	/	500	50 min	10.2	[9]
纤维素	Fe-HZSM-5	Py-GC/MS	/	500	30 s	11.3	[50]
纤维二糖	Fe-HZSM-5	Py-GC/MS	/	500	30 s	4.5	[50]
橄榄渣	1 : 2 OP/PVC-HZ	Py-GC/MS	/	650	20 s	26.6	[51]
橄榄渣	1 : 2 AS/PVC-HZ	Py-GC/MS	/	650	20 s	25.1	[51]
玉米高粱	ZSM-5	固定床反应器	/	600	10 min	46.0	[52]

注:“/”表示无;“—”表示无报道

1.5 生物质热解制备酚类

酚类化合物是指带有苯环和羟基官能团的有机化合物,广泛应用于医药、化妆品、塑料、染料和化学反应催化等领域。常见的酚类化合物包括苯酚、萘酚、邻苯二酚、间苯二酚、对羟基苯甲酸等。

其中,苯酚应用最为广泛,是许多高分子化合物合成的重要原料,也常用于消毒、清洗、杀菌和药物生产等领域。

目前,生物质热解制备酚类化合物工艺中常用的催化剂包括磷酸盐、分子筛、活性炭、金属氧

化物等^[53]。LU 等^[54]通过快速催化热解用磷酸钾浸渍的杨木和松木制备苯酚。在 550 °C 条件下,苯酚的产率和选择性分别达到 5.3% (质量分数) 和 17.8%。CHANG 等^[55]通过快速催化热解棕榈仁壳制备苯酚,以氧化钙为催化剂在 275 °C 热解条件下苯酚产率达到最高。CHANG 等^[56]以花生壳热解炭经盐酸和氯化锰改性制备了炭基催化剂催化生物质快速热解制备苯酚,在 650 °C 条件下苯酚含量最高。

苯酚的选择性与其吸附率和氧化速率有关,因此选择具有合适孔径结构的催化剂对于生物质热解制备酚类化合物至关重要。ELKASABI 等^[57]以 HZSM 快速催化热解生物质生产酚类化合物。FARDHYANTI 等^[58]以甘蔗渣为原料采用快速热解工艺生产酚类化合物。在 500 °C 和 700 °C 下总酚类化合物含量分别约为 48.43% 和 58.89%。ZHANG 等^[59]以磁性固体碱催化生物质快速热解

选择性制备苯酚。WANG 等^[60]以 $V_xO_y@C$ 为催化剂催化生物质快速热解制备苯酚。ZHANG 等^[61]采用 K_3PO_4/Fe_3O_4 催化生物质快速热解生产富酚生物油。在热解温度为 400 °C,催化剂-生物量投入比为 2 的条件下,酚类物质的产率最高。MA 等^[62]制备了活性炭负载钾的催化剂 (K/AC) 用于核桃壳催化快速热解生产富含酚的生物油。ZENG 等^[63]催化小麦秸秆快速热解制备富含酚的生物燃料。在 500 °C 的条件下制备的生物炭催化剂更有利于生物油的产生,其中酚类物质的含量高达 41.20%。

在生物质定向热解制备酚类化合物的工艺中,热解温度对产物产率影响较大,500~700 °C 更有利于提高产物产率。此外,开发新型金属负载型碳基催化剂将是定向制备酚类化合物的关键技术。表 6 为生物质定向热解制备酚类化合物的反应参数。

表 6 生物质定向热解制备酚类化合物的反应参数

Table 6 Parameters of phenolic compounds by directed pyrolysis of biomass

原料	催化剂	热解方式	预处理方式	热解温度/°C	热解时间	产率	文献
杨木	K_3PO_4	固定床反应器	K_3PO_4 浸渍	550	30 min	(5.3±0.2)%	[54]
杨木	K_2HPO_4	固定床反应器	K_2HPO_4 浸渍	550	30 min	(3.8±0.2)%	[54]
松木	K_3PO_4	固定床反应器	K_3PO_4 浸渍	550	30 min	(5.6±0.2)%	[54]
玉米秸秆	K_3PO_4	固定床反应器	K_3PO_4 浸渍	550	30 min	(2.5±0.1)%	[54]
棕榈仁壳	氧化钙	固定床反应器	/	275	30 min	0.8%	[55]
棕榈仁壳	HZSM-5	固定床反应器	/	275	30 min	0.7%	[55]
棕榈仁壳	活性炭	固定床反应器	/	275	30 min	0.9%	[55]
花生壳	活性炭	固定床反应器	/	550	—	33.1% (相对含量)	[56]
柳枝稷	HZSM-5	固定床反应器	/	550	—	80.0% (相对含量)	[57]
甘蔗渣	/	固定床反应器	甲醇和氯仿提取	500	—	48.4% (相对含量)	[58]
甘蔗渣	/	固定床反应器	甲醇和氯仿提取	700	—	58.9% (相对含量)	[58]
杨木	K_3PO_4/Fe_3O_4	固定床反应器	/	550	10 min	4.3%	[59]
苯	$V_xO_y@C$	水热反应釜	/	80	4 h	9.3%	[60]
杨木	K_3PO_4/Fe_3O_4	Py-GC/MS	/	400	20 s	43.9 mg/g	[61]
核桃壳	K/AC	Py-GC/MS	/	450	20 s	14.6%	[62]
小麦秸秆	生物炭	管式炉反应器	/	500	10 min	41.2% (相对含量)	[63]

注:“/”表示无;“—”表示无报道

1.6 生物质热解制备对苯二甲酸

对苯二甲酸 (Phthalic Acid, PTA), 化学式为 $C_8H_6O_4$, 是苯环上两个处于对位的碳原子上的羧基 (—COOH) 取代物。PTA 为白色结晶性固体, 可溶解于水和醇类溶剂。PTA 由于极性较强, 常用于染料、高分子材料和精细化工等领域^[64]。

制备 PTA 常见的催化剂主要有金属氧化物、

过渡金属催化剂、硝酸盐等。NEATU 等^[65]以锰铁混合氧化物 (Mn/FeO_x) 作为多相催化剂, 催化对环烯原料选择性高效热解并氧化成 PTA。在 O_2 存在下, 制备了产率为 51% 的 PTA。HE 等^[66]使用木质纤维素生物质选择性催化制备 PTA。以锯屑生物质为原料, 先采用 $Ga_2O_3/SiO_2/HZSM-5$ 催化剂得到产率为 23.4% 的对二甲苯, 再利用金属

氧化物催化剂将对二甲苯选择性氧化为 PTA。BAI 等^[67]以生物质基的香草酸和丁香酸为原料制备 PTA(产率为 58.7%)。反应途径包括氢化脱甲氧基化和羧化反应。以活性炭为基底负载 MoWBO_x 和 PdNiO_x 的复合材料作为该工艺的催化剂。其中, MoWBO_x/AC 催化剂的主要起去甲氧基化作用,而 PdNiO_x/AC 催化剂主要起氧化羧化作用。SONG 等^[68]以 Co-Mn-Br 为催化剂,玉米秸秆木质素为原料,PTA 产率可达到 15.5%。GOULAS 等^[69]从生物质衍生的芳香族氧合物中

生产 PTA。在 100 °C 和 12 bar O₂ 条件下,PTA 产率为 76%。TACHIBANA 等^[70]报道了糠醛合成 PTA 的路线,该路线包括 6 个步骤,即糠醛氧化为富马酸和马来酸,富马酸和马来酸脱水生成马来酸酐,无水马来酸(DA)反应 DA 加合物,邻苯二甲酸加合物邻苯二甲酸酐脱水,邻苯二甲酸酐水解邻苯二甲酸二钾,邻苯二甲酸二钾转移反应和酸化对苯二甲酸。表 7 为生物质定向热解制备对苯二甲酸的反应参数。

表 7 生物质定向热解制备对苯二甲酸的反应参数

Table 7 Parameters of PTA by directed pyrolysis of biomass

原料	催化剂	热解方式	预处理方式	热解温度/°C	热解时间	产率/%	文献
对环烯	Mn/Fe/O	溶剂热	/	100	6 h	51.0	[65]
木屑生物质	CoMn ₂ O ₄ @SiO ₂ @Fe ₃ O ₄	溶剂热	两步法热解	100	6 h	72.8	[66]
香草酸和丁香酸	MoWBO _x /AC & PdNiO _x /AC	固定床反应器	两步法热解	400	30 min	58.7	[67]
玉米秸秆	MoO _x /AC & Co-Mn-Br	溶剂热	/	320/60/120	2/4/12 h	15.5	[68]
生物质衍生品	Ir@C	溶剂热	/	100	32 h	76.0	[69]

注:“/”表示无

1.7 生物质热解制备呋喃

呋喃(Furan),化学式为 C₄H₄O,是一种含氧五元杂环化合物,具有类似苯环的稳定结构。呋喃是无色液体,在水中不易溶解,并具有芳香味,可以作为溶剂、催化剂和原料在化工行业中广泛应用^[71]。

催化剂在生物质定向制备呋喃的工艺中起着重要作用,常用于生物质热解制备呋喃化合物的催化剂有介孔型分子筛和金属负载型活性炭。ZHU 等^[72]在通过快速催化热解纤维素生产呋喃化合物。使用 TS-1 和 Nb₂O₅ 催化转化后呋喃的选择性相比无催化剂的情况下提高到了 43.9% 和 20.7%。LU 等^[73]以生物基活性炭负载双金属通

过快速催化热解生物质生产呋喃。2Al-4Zr/AC 具有 Lewis 酸与结合酸位点以及微介孔结构,有利于促进糖脱水和环戊酮脱氢,提高了呋喃的产率。SHI 等^[74]以镧-铈双金属改性的 MCM-41 为催化剂催化甲醇与纤维素共热解制备呋喃。MULLEN 等^[75]通过与钾离子交换对 ZSM-5 型沸石进行修饰后的催化剂(KZSM-5)催化生物质热解制备呋喃。KZSM-5 使得 2-甲基呋喃的产率提高了 4 倍。CHEN 等^[76]使用 SAPO 型催化剂催化纤维素快速热解制备呋喃化合物。其中,AlCu-SAPO-34 和 ZrCu-SAPO-18 对促进呋喃的生成效果最好,获得的呋喃峰面积分别为 56.94% 和 63.86%。表 8 为生物质定向热解制备呋喃化合物的反应参数。

表 8 生物质定向热解制备呋喃衍生物的反应参数

Table 8 Parameters of furan derivatives by directed pyrolysis of biomass

原料	催化剂	热解方式	热解温度/°C	热解时间	选择性/%	产率	文献
纤维素	Nb ₂ O ₅	固定床反应器	350	5.0 min	27.0	—	[72]
纤维素	γ-Al ₂ O ₃	固定床反应器	350	5.0 min	8.8	—	[72]
纤维素	ZSM-5	固定床反应器	350	5.0 min	6.8	—	[72]
纤维素	TS-1	固定床反应器	350	5.0 min	43.9	—	[72]
纤维素	2Al-4Zr/AC	Py-GC/MS	500/300	0.3 min	88.6	—	[73]
松木	2Al-4Zr/AC	Py-GC/MS	500/300	0.3 min	56.3	—	[73]
纤维素	1La-3Ce/MCM-41	固定床反应器	450/400	30.0 min	50.2	—	[74]
纤维素	KZSM-5	Py-GC/MS	500	30.0 s	—	11.1 mg/g	[75]
纤维素	AlCu-SAPO-34	Py-GC/MS	600	15.0 s	—	—	[76]
纤维素	ZrCu-SAPO-18	Py-GC/MS	600	15.0 s	—	—	[76]

注:“—”表示无报道

1.8 生物质热解制备糠醛

糠醛(Furfural, FF), 化学式为 $C_6H_{10}O_2$, 也称为 2-戊酸醛, 是一种含有羰基的有机化合物。FF 为无色液体, 具有刺激性气味。FF 主要用于制备某些染料、树脂和化学反应的中间体, 广泛应用于炼油、塑料、制药和农化工业等领域^[77]。

工业上通过水解富含戊聚糖的原料生产 FF。合适的原料选择对于制备 FF 非常重要, FF 可以从一些天然生物质中获得, 如甘蔗渣和纤维素等。生物质热解制备 FF 常用的催化剂有金属氯化物和有机酸。LU 等^[78]利用经氯化锌浸渍的生物质进行快速热解制备 FF。在热解温度为 340 °C 下, 浸渍 15% (质量分数) 氯化锌的玉米芯所制备的 FF 产率最大 (质量分数 8%)。WAN 等^[79]对玉米秸秆和白杨采用微波辅助催化热解法制备 FF。氯化物盐提高了生产 FF 的选择性, 在经过 8 g $MgCl_2/100$ g 处理后的生物质热解下 FF 相对含量占 80%。BRANCA 等^[80]使用几种酸溶液对玉米棒芯进行催化热解生成 FF。其中, H_2SO_4 和 $Fe_2(SO_4)_3$ 催化的 FF 的最大产率约为 8.5% 和 6.5%。酸主要作用于初级分解反应, 有利于无氢糖的二次降解反应, 进而促使了 FF 的生成。LI

等^[81]以磷酸二氢铵 (ADP) 为催化剂对生物质热解制备糠醛。在 550 °C 下, FF 的相对峰面积从 2.5% 增加到 16.5%。ADP 使纤维素在较低的温度下分解, 促进了不饱和官能团和含氧杂环的形成, 由于甲氧基的重排, 酚类产物的产生受到了抑制, 促进了热解过程中糖苷键的断裂和脱水反应, 进而有利于 FF 的生成。ZHANG 等^[82]使用负载了硫酸盐的沸石催化生物质热解制备 FF。Brønsted 酸的引入增强了无氢低聚糖对中间体的解聚作用, 从而提高了 FF 的产率。

原料组分尤其是 AAMEs 对 FF 的生成影响较大, 对原料进行一定的预处理以去除 AAEMs 可提高 FF 的产率。ROSS 等^[83]通过热解褐藻制备 FF。酸预处理可去除 90% 以上的镁、钾、钠和钙以及微量矿物质, 经过酸预处理后的褐藻的主要产物是 FF。BAI 等^[84]发现较高的温度和较高的催化剂/生物质比有利于 FF 的形成, 但极高的温度和催化剂/生物质比抑制了 FF 的形成。BAI 提出了纤维素热解糠醛的主要催化途径。酸性活性促进葡萄糖单体转化为脱水糖, 如 LGO 和 DGP, 脱水后的糖经过二次开裂, 最后形成糠醛。表 9 为生物质定向热解制备酚类化合物的反应参数。

表 9 生物质定向热解制备糠醛的反应参数

Table 9 Parameters of furfural by directed pyrolysis of biomass

原料	催化剂	热解方式	预处理方式	热解温度/°C	热解时间	产率/%	文献
玉米芯	ZnCl ₂	固定床反应器	ZnCl ₂ 浸渍	340	—	51.5	[78]
杉木	ZnCl ₂	固定床反应器	ZnCl ₂ 浸渍	340	—	26.2	[78]
甘蔗渣	ZnCl ₂	固定床反应器	ZnCl ₂ 浸渍	340	—	38.8	[78]
稻壳	ZnCl ₂	固定床反应器	ZnCl ₂ 浸渍	340	—	34.5	[78]
稻壳	磷酸二氢铵	Py-GC/MS	磷酸二氢铵浸渍	550	20 s	16.5	[40]
褐藻	/	Py-GC/MS	H ₂ O 预处理	500	20 s	—	[83]
褐藻	/	Py-GC/MS	HCl 预处理	500	20 s	—	[83]
玉米秸秆	/	微波协助热解	/	500	20 min	4.3	[79]
玉米秸秆	MgCl ₂	微波协助热解	/	500	20 min	79.6	[79]
白杨	MgCl ₂	微波协助热解	/	500	20 min	83.0	[79]
玉米芯	H ₂ SO ₄	固定床反应器	H ₂ SO ₄ 浸渍	527	2 s	5.1	[80]
玉米芯	Fe ₂ (SO ₄) ₃	固定床反应器	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 浸渍	527	2 s	4.6	[80]
玉米芯	ZnCl ₂	固定床反应器	ZnCl ₂ 浸渍	527	2 s	4.3	[80]
甘蔗渣	CuSO ₄ /HZSM-5	固定床反应器	/	500	3 min	28.0	[82]
纤维素	/	Py-GC/MS	/	550	15 s	0	[84]
纤维素	Na/Fe	Py-GC/MS	/	550	15 s	61.4	[84]

注: “/” 表示无; “—” 表示无报道

2 结论与展望

本文对生物质定向热解制备多种常见的高附

加值化学品进行了系统地概述。总结了热解原料、热解方式、预处理方式、反应温度、反应时间以及催化剂对不同高附加值产物的产率与选择性影

响,分析了生物质定向热解制备多种高附加值化学品的反应路径。生物质定向热解技术具有原料适应范围广、转化效率高、产品选择性高以及环境友好等优点。然而,生物质定向热解制备高附加值化学品仍然存在以下问题:

(1)生物质定向热解技术在高温下的快速热解反应过程极为复杂,因此对反应器设备的温控性能和操作技术要求较高。同时,高温下的生物质定向热解通常需要大量的能量输入,而且存在一定的热损失。因此,反应系统需要有效的能量供应和热管理,以提高能源利用效率来实现规模化应用。

(2)由于生物质自身的结构和组分复杂,不同生物质原料的组成和性质差异较大,导致定向热解制取高附加值平台化学品的反应过程多样性,反应机理复杂,目标产物选择性差,不同产物的分布存在一定的不均匀性,难以控制,进而导致了产物的分离与纯化过程困难。可以通过分馏、脱酸、脱硫、催化加氢脱氧、催化裂化、催化酯化和催化乳化和等工艺技术对生物质定向热解产物进行进一步加工和提炼,进而得到高品质的生物质基平台化学品。

(3)为了实现生物质定向热解产物富集化,有必要开发能够在复杂氛围体系中检测反应过程中的中间体、自由基结构演变的表征技术,并结合量子化学计算方法探索决速步骤,深入揭示热解过程反应机理。在机理研究的基础上,需要进一步开发从源头、过程和产物提质等方面的协同调控方法,从而提高目标产物产率和选择性。

参考文献 (References):

[1] STAPLES M D, MALINA R, BARRETT S R H. The limits of bioenergy for mitigating global life-cycle greenhouse gas emissions from fossil fuels [J]. *Nature Energy*, 2017, 2(2): 16202-16209.

[2] CHENG B H, HUANG B C, ZHANG R, et al. Bio-coal: A renewable and massively producible fuel from lignocellulosic biomass [J]. *Science Advances*, 2020, 6(1): 748-755.

[3] SHI X, SUN Y, SHEN Y. China's ambitious energy transition plans [J]. *Science*, 2021, 373(6551): 170-170.

[4] KUNKES E L, SIMONETTI D A, WEST R M, et al. Catalytic conversion of biomass to monofunctional hydrocarbons and targeted liquid-fuel classes [J]. *Science*, 2008, 322(5900): 417-421.

[5] WU G, SHEN C, LIU S, et al. Research progress on the preparation and application of biomass derived methyl levulinate [J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(23): 9254-9282.

[6] QIU B, TAO X, WANG J, et al. Research progress in the preparation of high-quality liquid fuels and chemicals by catalytic pyrolysis of biomass: A review [J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 261: 115647-115674.

[7] HARA M, NAKAJIMA K, KAMATA K. Recent progress in the development of solid catalysts for biomass conversion into high value-added chemicals [J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2015, 16(3): 034903-034924.

[8] HAIPING Y, SHUAISHUAI L, KUN X, et al. Catalytic pyrolysis of cellulose with sulfonated carbon catalyst to produce levoglucosenone [J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 234: 107323-107329.

[9] LI X H, SUN J Y, SHAO S S, et al. Preparation of composite HZSM-5 catalyst by green template and catalytic the pyrolysis of biomass to produce aromatics [J]. *Renewable Energy*, 2023, 206: 506-513.

[10] THIJS B, RONGÉ J, MARTENS J A. Matching emerging formic acid synthesis processes with application requirements [J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(6): 2287-2295.

[11] LI J, SMITH R L, XU S, et al. Manganese oxide as an alternative to vanadium-based catalysts for effective conversion of glucose to formic acid in water [J]. *Green Chemistry*, 2021, 24(1): 315-324.

[12] SATO R, CHOUDHARY H, NISHIMURA S, et al. Synthesis of formic acid from monosaccharides using calcined Mg-Al hydrotalcite as reusable catalyst in the presence of aqueous hydrogen peroxide [J]. *Organic Process Research & Development*, 2015, 19(3): 449-453.

[13] TAKAGAKI A, OBATA W, ISHIHARA T. Oxidative conversion of glucose to formic acid as a renewable hydrogen source using an abundant solid base catalyst [J]. *ChemistryOpen*, 2021, 10(10): 954-959.

[14] CHOUDHARY H, NISHIMURA S, EBITANI K. Synthesis of high-value organic acids from sugars promoted by hydrothermally loaded Cu oxide species on magnesia [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 162: 1-10.

[15] LI R, LIN Q, WANG Y, et al. Brønsted acid-driven conversion of glucose to xylose, arabinose and formic acid via selective C-C cleavage [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286: 119862-119872.

[16] WANG W, NIU M, HOU Y, et al. Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates to formic acid using molecular oxygen [J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(5): 2614-2618.

[17] WöLFEL R, TACCARDI N, BöSMANN A, et al. Selective catalytic conversion of biobased carbohydrates to formic acid using molecular oxygen [J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(10): 2759-2763.

[18] LI J, DING D J, DENG L, et al. Catalytic air oxidation of biomass-derived carbohydrates to formic acid [J]. *ChemSusChem*, 2012, 5(7): 1313-1318.

[19] LU T, NIU M, HOU Y, et al. Catalytic oxidation of cellulose to formic acid in $H_5PV_2Mo_{10}O_{40} + H_2SO_4$ aqueous solution with molecular oxygen [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(17):

- [20] ITABAIANA JUNIOR I, AVELAR DO NASCIMENTO M, DE SOUZA R O M A, et al. Levoglucosan: A promising platform molecule? [J]. *Green Chemistry*, 2020, 22 (18): 5859–5880.
- [21] KUZHIYIL N, DALLUGE D, BAI X, et al. Pyrolytic sugars from cellulosic biomass [J]. *ChemSusChem*, 2012, 5(11): 2228–2236.
- [22] MADUSKAR S, MALIEKKAL V, NEUROCK M, et al. On the yield of levoglucosan from cellulose pyrolysis [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(5): 7017–7025.
- [23] CHEN L, ZHAO J, PRADHAN S, et al. Ring-locking enables selective anhydrosugar synthesis from carbohydrate pyrolysis [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(20): 5438–5447.
- [24] XU F X, LUO J C, JIANG L Q, et al. Improved production of levoglucosan and levoglucosenone from acid-impregnated cellulose via fast pyrolysis [J]. *Cellulose*, 2022, 29(3): 1463–1472.
- [25] MENG X, ZHANG H, LIU C, et al. Comparison of acids and sulfates for producing levoglucosan and levoglucosenone by selective catalytic fast pyrolysis of cellulose using Py-GC/MS [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(10): 8369–8376.
- [26] WANG C, XIA S, YANG X, et al. Oriented valorization of cellulose and xylan into anhydrosugars by using low-temperature pyrolysis [J]. *Fuel*, 2021, 291: 120156–120164.
- [27] YANG X, XIA S, WANG C, et al. Selective production of platform chemicals from low-temperature pyrolysis of biomass mediated by exogenous acid-intrinsic base balance [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(18): 5895–5910.
- [28] SILVEIRA JUNIOR E G, PEREZ V H, JUSTO O R, et al. Valorization of guava (*psidium guajava L.*) seeds for levoglucosan production by fast pyrolysis [J]. *Cellulose*, 2020, 28(1): 71–79.
- [29] SILVEIRA JUNIOR E G, SILVEIRA T D C, PEREZ V H, et al. Fast pyrolysis of elephant grass: Intensification of levoglucosan yield and other value-added pyrolytic by-products [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2022, 101: 254–264.
- [30] WU K, WU H, ZHANG H, et al. Enhancing levoglucosan production from waste biomass pyrolysis by fenton pretreatment [J]. *Waste Management*, 2020, 108: 70–77.
- [31] JIANG L Q, ZHENG A Q, MENG J G, et al. A comparative investigation of fast pyrolysis with enzymatic hydrolysis for fermentable sugars production from cellulose [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 274: 281–286.
- [32] SHAW A, ZHANG X, KABALAN L, et al. Mechanistic and kinetic investigation on maximizing the formation of levoglucosan from cellulose during biomass pyrolysis [J]. *Fuel*, 2021, 286: 119444–119453.
- [33] PAKHOMOV A M. Free-radical mechanism of the thermodegradation of cellulose and formation of levoglucosan [J]. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science*, 1957, 6(12): 1525–1527.
- [34] SHEN D K, GU S. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 101(17): 6496–6504.
- [35] 黄金保, 刘朝, 魏顺安, 等. 纤维素热解形成左旋葡聚糖机理的理论研究 [J]. *燃料化学学报*, 2011, 39(8): 590–594.
- HUANG Jinbao, LIU Chao, WEI Shunan, et al. A theoretical study on the mechanism of levoglucosan formation in cellulose pyrolysis [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011, 39(8): 590–594.
- [36] COMBA M B, TSAI Y H, SAROTTI A M, et al. Levoglucosenone and its new applications: Valorization of cellulose residues [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2017, 2018(5): 590–604.
- [37] SHIBAGAKI M, TAKAHASHI K, KUNO H, et al. Synthesis of levoglucosenone [J]. *Chemistry Letters*, 1990, 19(2): 307–310.
- [38] LI K, WANG B, BOLATIBIEKE D, et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass with Ni-P-MCM-41 to selectively produce levoglucosenone [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 148: 104824–104831.
- [39] SANTANDER J A, ALVAREZ M, GUTIERREZ V, et al. Solid phosphoric acid catalysts based on mesoporous silica for levoglucosenone production via cellulose fast pyrolysis [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2018, 94(2): 484–493.
- [40] LI S, LI S, WANG C, et al. Catalytic effects of ammonium dihydrogen phosphate on the pyrolysis of lignocellulosic biomass: Selective production of furfural and levoglucosenone [J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 209: 106525–106535.
- [41] SARAGAI S, KUDO S, SPERRY J, et al. Catalytic deep eutectic solvent for levoglucosenone production by pyrolysis of cellulose [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 344: 126323–126331.
- [42] QIAN H, XU F, LIU S, et al. Selective production of levoglucosenone by catalytic pyrolysis of cellulose mixed with magnetic solid acid [J]. *Cellulose*, 2021, 28(12): 7579–7592.
- [43] HUANG X, KUDO S, ASANO S, et al. Improvement of levoglucosenone selectivity in liquid phase conversion of cellulose-derived anhydrosugar over solid acid catalysts [J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 212: 106625–106631.
- [44] YE X N, LU Q, WANG X, et al. Catalytic fast pyrolysis of cellulose and biomass to selectively produce levoglucosenone using activated carbon catalyst [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(11): 10815–10825.
- [45] HUANG X, KUDO S, HAYASHI J I. Two-step conversion of cellulose to levoglucosenone using updraft fixed bed pyrolyzer and catalytic reformer [J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 191: 29–35.
- [46] LI Z, JIANG Y, LI Y, et al. Advances in diels-alder/aromatization of biomass furan derivatives towards renewable aromatic

- hydrocarbons [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12 (6): 1902–1921.
- [47] WANG C, HAO Q, LU D, et al. Production of light aromatic hydrocarbons from biomass by catalytic pyrolysis [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2008, 29(9): 907–912.
- [48] FONTES M D S B, MELO D M A, FONTES L A O, et al. Ex situ catalytic biomass pyrolysis using mesoporous Ti–MCM–41 [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26 (6): 5983–5989
- [49] LIU Q, WANG J, ZHOU J, et al. Promotion of monocyclic aromatics by catalytic fast pyrolysis of biomass with modified HZSM–5 [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 153: 104964–104971.
- [50] MULLEN C A, BOATENG A A. Production of aromatic hydrocarbons via catalytic pyrolysis of biomass over Fe–modified HZSM–5 zeolites [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(7): 1623–1631.
- [51] ALCAZAR RUIZ A, SANCHEZ SILVA L, DORADO F. Enhancement of btx production via catalytic fast pyrolysis of almond shell, olive pomace with polyvinyl chloride mixtures [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 163: 218–226.
- [52] TAN H, YANG M, CHEN Y, et al. Preparation of aromatic hydrocarbons from catalytic pyrolysis of digestate [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, 57: 1–9.
- [53] BIN H, ZHEN XI Z, WEN LUAN X, et al. Advances on the fast pyrolysis of biomass for the selective preparation of phenolic compounds [J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 237: 107465–107482.
- [54] LU Q, ZHANG Z X, WANG X, et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass impregnated with potassium phosphate in a hydrogen atmosphere for the production of phenol and activated carbon [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2018, 6: 32–41.
- [55] CHANG G, MIAO P, YAN X, et al. Phenol preparation from catalytic pyrolysis of palm kernel shell at low temperatures [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 253: 214–219.
- [56] CHANG C, LIU Z, LI P, et al. Study on products characteristics from catalytic fast pyrolysis of biomass based on the effects of modified biochars [J]. *Energy*, 2021, 229: 120818–120828.
- [57] ELKASABI Y, JONES K, MULLEN C A, et al. Spinning band distillation of biomass pyrolysis oil phenolics to produce pure phenol [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 314: 123603–123610.
- [58] FARDHYANTI D S, MEGAWATI, CHAFIDZ A, et al. Production of bio–oil from sugarcane bagasse by fast pyrolysis and removal of phenolic compounds [J/OL]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022. [2023–11–25] <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-022-02527-9>
- [59] ZHANG Z X, LI K, MA S W, et al. Fast pyrolysis of biomass catalyzed by magnetic solid base catalyst in a hydrogen atmosphere for selective production of phenol [J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 137: 495–500.
- [60] WANG W, SHI L, LI N, et al. V_xO_y @C catalyst prepared from biomass for hydroxylation of benzene to phenol with molecular oxygen [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(21): 12738–12744.
- [61] ZHANG Z B, LU Q, YE X N, et al. Production of phenolic–rich bio–oil from catalytic fast pyrolysis of biomass using magnetic solid base catalyst [J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 106: 1309–1317.
- [62] MA S W, ZHANG G, LI H, et al. Catalytic fast pyrolysis of walnut shell with K/AC catalyst for the production of phenolic–rich bio–oil [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2020, 12(7): 2451–2462
- [63] ZENG C, JIANG Y, XU R, et al. Phenols–enriched biofuel and H_2 –rich gas from catalytic fast pyrolysis/gasification of agricultural biomass over a novel heavy metals – containing livestock manure biochar catalyst [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, 167: 105680.
- [64] ZHANG P, NGUYEN V, FROST J W. Synthesis of terephthalic acid from methane [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(11): 5998–6001.
- [65] NEAȚU F, CULICĂ G, FLOREA M, et al. Synthesis of terephthalic acid by p–cymene oxidation using oxygen: Toward a more sustainable production of bio–polyethylene terephthalate [J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(21): 3102–3112.
- [66] HE Y, LUO Y, YANG M, et al. Selective catalytic synthesis of bio – based terephthalic acid from lignocellulose biomass [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 630: 118440–118451.
- [67] BAI Z, PHUAN W C, DING J, et al. Production of terephthalic acid from lignin–based phenolic acids by a cascade fixed –bed process [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(9): 6141–6145.
- [68] SONG S, ZHANG J, GÖZAYDIN G, et al. Production of terephthalic acid from corn stover lignin [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(15): 4934–4937.
- [69] GOULAS K A, SHIRAMIZU M, LATTNER J R, et al. Oxidation of aromatic oxygenates for the production of terephthalic acid [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 552: 98–104.
- [70] TACHIBANA Y, KIMURA S, KASUYA K I. Synthesis and verification of biobased terephthalic acid from furfural [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 8249–8253.
- [71] LI C, LI J, QIN L, et al. Recent advances in the photocatalytic conversion of biomass–derived furanic compounds [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(18): 1133–11359.
- [72] ZHU Y, LI W, HUANG Y, et al. Catalytic pyrolysis of cellulose over solid acidic catalysts: An environment – friendly method for furan production [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2020, 11(6): 2695–2702.
- [73] LU Y, ZHENG Y, HE R, et al. Selective conversion of lignocellulosic biomass and its components into value–added furans over al–based bimetal; *Analytical Py – GC × GC/MS* [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, 163: 105485–105495.
- [74] SHI F, WANG J, WANG H, et al. Increased high selectivity

- light aromatics and furans production by co-feeding methanol to catalytic pyrolysis of cellulose with lanthanum-cerium bimetallic modified MCM-41 catalysts [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2023, 108: 101206.
- [75] MULLEN C A, TARVES P C, BOATENG A A. Role of potassium exchange in catalytic pyrolysis of biomass over ZSM-5: Formation of alkyl phenols and furans [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(3): 2154-2162.
- [76] CHEN X, CHEN Y, CHEN Z, et al. Catalytic fast pyrolysis of cellulose to produce furan compounds with sapo type catalysts [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 129: 53-60.
- [77] XU C, PAONE E, RODRIGUEZ PADRÓN D, et al. Recent catalytic routes for the preparation and the upgrading of biomass derived furfural and 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(13): 4273-4306.
- [78] LU Q, WANG Z, DONG C Q, et al. Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with $ZnCl_2$: Furfural production together with acetic acid and activated carbon as by-products [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 91: 273-279.
- [79] WAN Y, CHEN P, ZHANG B, et al. Microwave-assisted pyrolysis of biomass: Catalysts to improve product selectivity [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 86(1): 161-167.
- [80] BRANCA C, DI BLASI C, GALGANO A. Catalyst screening for the production of furfural from corncob pyrolysis [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26: 1520-1530.
- [81] LI S, LI S, WANG C, et al. Catalytic effects of ammonium dihydrogen phosphate on the pyrolysis of lignocellulosic biomass: Selective production of furfural and levoglucosenone [J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 209: 106525.
- [82] ZHANG H, LIU X, LU M, et al. Role of Brønsted acid in selective production of furfural in biomass pyrolysis [J]. *Biore-source Technology*, 2014, 169: 800-803.
- [83] ROSS A B, ANASTASAKIS K, KUBACKI M, et al. Investigation of the pyrolysis behaviour of brown algae before and after pre-treatment using Py-GC/MS and TGA [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 85(1-2): 3-10.
- [84] BAI X, LI J, JIA C, et al. Preparation of furfural by catalytic pyrolysis of cellulose based on nano Na/Fe-solid acid [J]. *Fuel*, 2019, 258: 116089-116096.