

沙柳在混合供氢溶剂中的液化工艺及产物特性

王克冰, 武彦伟

内蒙古农业大学理学院, 呼和浩特 010018

摘要 采用单因素和正交实验, 考察了沙生灌木沙柳在苯酚和四氢萘混合供氢溶剂中液化的反应时间、反应温度、催化剂用量、苯酚用量和四氢萘用量等工艺参数对液化产物残渣率的影响, 得到沙柳在混合溶剂中的最优化工艺是: 反应温度 120℃, 反应时间 2 h, 催化剂(98%的浓硫酸) 1 mL, 苯酚 15 g, 四氢萘 5 mL, 此条件下的液化率可达 97.51%。各因素影响次序为: 反应温度 > 反应时间 > 催化剂用量 > 四氢萘用量 > 苯酚用量。不同反应时间下的沙柳液化液体产物红外谱图表明, 在反应时间 30 min 前产生新峰, 在 30 min 后谱图特征相同; 固体残渣红外谱图表明, 沙柳组分中的木质素和半纤维素首先发生了降解, 木质素结构单元中的酚醚键断裂先于木质素芳香核之间的碳碳键的断裂, 且液化反应的最终固体残渣中含有吡喃糖环和缩合羟基; 液化固体残渣热重分析表明, 产物中的有机质随液化的进行逐步减少, 且热分解反应分为 2 个阶段, 表现出明显的阶段性。

关键词 沙柳; 苯酚和四氢萘混合供氢溶剂; 液化产物; 固体残渣

中图分类号 TQ511.7

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.09.003

Liquefaction of *Salix psammophila* with hydrogen-donor solvent and characteristics of its products

WANG Keping, WU Yanwei

College of Science, Inner Mongolia Agricultural University, Huhhot 010018, China

Abstract The effects of the reaction time, the reaction temperature, the dosages of catalyst, phenol, and tetralin on the liquefaction ratio of the *Salix psammophila* with phenol-tetralin as the hydrogen-donor solvents are investigated by orthogonal and single factor tests. The optimal conditions are found as follows: the reaction temperature is 120℃, the time duration is 2 h, the phenol dosage is 15 g, the catalyst (98% H₂SO₄) dosage is 1 mL, the tetralin dosage is 5 mL. The liquefaction efficiency is 97.51% under these conditions. The order of importance of these factors is: Reaction temperature > reaction time > dosage of catalyst > dosage of tetralin > dosage of phenol. The infrared spectrograms of the liquid products at different reaction times in the liquefaction see new peaks before 30 min and have similar spectrogram characterizations after 30 min. The FTIR of the solid residue indicates that the hemi-cellulose and the lignose are degraded firstly. The fractures of the spatial network structures of the lignin formed by the ether bonds precede those of the carbon-carbon bonds among aromatic nucleus, and the pyranose rings and the hydroxyl bonding groups are contained in the final solid residue of liquefaction. The thermogravimetric analysis of the solid residue suggests that the organic matter in the product is gradually reduced along with the liquefaction. And the pyrolysis reaction shows obvious phases and is divided into two stages.

Keywords *Salix psammophila*; phenol-tetralin mixed solvent; liquefaction products; solid residue

随着化石能源的日益枯竭, 生物质材料作为可再生资源, 其转化与利用受到了高度的重视。生物质的液化是指在有机溶剂存在条件下, 转化为液体有机燃料(燃油)的热化学过程, 也称为燃油化。液化物也可进一步用于制造胶黏剂、

收稿日期: 2014-12-18; 修回日期: 2015-02-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(21366018); 内蒙古自然科学基金项目(2013MS0721)

作者简介: 王克冰, 教授, 研究方向为生物质能源化工, 电子信箱: wkb0803@163.com; 武彦伟(共同第一作者), 硕士研究生, 研究方向为生物质资源的开发利用, 电子信箱: nndwyw@163.com

引用格式: 王克冰, 武彦伟. 沙柳在混合供氢溶剂中的液化工艺及产物特性[J]. 科技导报, 2015, 33(9): 25-30.

聚氨酯泡沫塑料、纤维和碳纤维等新的具有生物降解性能的高分子材料^[1]。

现今研究的木材液化原料多采用常见的杨木、杉木等,原料来源存在不可持续问题。沙生灌木是中国西北地区森林资源的重要组成部分和生态保护的重要屏障,其生长周期短,萌发力强,须在3~5年平茬复壮1次。将广阔的沙化及荒漠化灌木林合理利用,可创造出巨大的生态效益和经济效益。沙生灌木沙柳材具有综纤维含量高、灰分含量高及含有大量的以羟基为代表的活性基团等特点,针对沙柳液化各研究者采用了不同种类的液化剂,反应历程及生成物则不同。高学艺等^[2]以硫酸为催化剂通过在水热反应釜间歇式操作,水解液中乙酰丙酸的最高得率为18.80%,同时用离子交换树脂对水解液进行了分离提纯。张秀芳等^[3]以乙醇、乙二醇为溶剂,硫酸为催化剂制备多元醇收到了良好的效果,沙柳的最高液化率分别可达90.94%、94.3%。张晓红^[4]以聚乙二醇400和丙三醇为液化剂,浓硫酸为催化剂,制备的液化产物的羟值在389~334 mg/g,并将液化产物合成了自交联型聚氨酯薄膜。张晨霞^[5]以苯酚作液化剂,以稀硫酸作催化剂进行液化实验,合成的液化产物树脂的各项性能都满足木材工业用酚醛树脂的国家标准要求。

苯酚虽为最常用的液化剂之一,但其液化生成的降解产物经缩合反应会导致大量游离酚的浪费,且反应过程中会形成残碳^[6]。四氢化萘作为供氢溶剂最早应用于煤和纤维素的液化中,其在热作用下转变为萘,可提供4个氢自由基。Connors等^[7]用木质素与四氢化萘进行液化反应,结果发现酚的产率比用萘作溶剂进行同样的液化反应时产率高。Rezzoug等^[8]认为生物质在乙二醇-四氢化萘混合溶剂中的液化是2个连续过程,首先生物质在乙二醇作用下进行溶剂分解作用,而后转入四氢化萘中进行加氢脱氧作用。Davoudzadeh等^[9]向四氢化萘溶剂中加入苯酚,木质素液化所得到的液体油的产率比单纯用四氢化萘时高,认为木质素醚键断裂后,苯酚是主要的质子供体,因为酚氧基会因为四氢化萘失去氢而更稳定。

本文选择苯酚为主体附加四氢化萘的混合供氢溶剂作为液化剂,以期利用混合溶剂协同效应使沙柳达到良好的液化效果:一方面极性溶剂和非极性溶剂混合后溶解溶胀性能发生改变,另一方面混合溶剂较单一苯酚的使用增大了供氢能力,并保证液化产物整体不分离即可成为树脂原料。同时拟考察液化过程中不同时期木材的固体残渣的特征变化,以揭示混合溶剂下整个木材液化产物的动态变化情况。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验所用沙柳采于鄂尔多斯毛乌素沙地,材龄2~4年生且发育健壮。所采枝条用粉碎机粉碎,过50目筛子后80℃下恒温干燥12 h,封袋放入干燥器中备用。沙柳的化学成分及含量为:水分5.53%,综纤维素78.76%,半纤维素23.37%,木

素18.20%,灰分3.20%,冷水抽出物8.21%,热水抽出物10.33%,NaOH抽出物23.18%,苯乙醇抽出物2.91%。

浓硫酸、四氢萘、苯酚、95%乙醇均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

SZCL-2数显智能控温磁力搅拌器,郑州市杜甫仪器厂;SHB-3型循环水式真空抽滤机,郑州长城科技工贸有限公司;BSA2245-CW电子天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;SFG-02.400电热恒温鼓风干燥箱,黄石市恒丰医疗器械有限公司;Spectrum65 FTIR Spectrometer,美国PerkinElmer公司;HCT-1型微机差热天平仪,北京恒久科学仪器厂。

1.3 实验方法

1.3.1 木材液化

将苯酚、四氢化萘和浓硫酸按比例加入到250 mL带有温度计和冷凝装置的3口圆底烧瓶中,用SZCL-2数显智能控温磁力搅拌器预热至预定温度,在上述烧瓶中加入3 g沙柳粉末,在该预设温度下反应一定时间得液化产物。用95%的乙醇洗涤反应后的液化产物,真空抽滤,并继续洗涤至抽滤出的液体无色,用滤纸将残渣包好放入烘箱中,烘干2 h,称固体残渣质量,并计算液化率。

$$\text{液化率} = [1 - (\text{木粉残渣绝干重} / \text{液化前木粉绝干重})] \times 100\%$$

(1)

1.3.2 单因素对液化率的影响

取苯酚10 g,四氢化萘5 mL,催化剂浓硫酸1 mL,反应时间1.5 h,考察温度(80、100、120、140、160℃)对液化率的影响。在温度为140℃,苯酚10 g,四氢化萘用量5 mL的条件下反应1.5 h,考查催化剂用量(0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 mL)对液化率的影响。在温度为140℃,苯酚10 g,催化剂1 mL的条件下反应1.5 h,考察四氢化萘用量(2、3、4、5、6 mL)对液化率的影响。在温度140℃,四氢化萘5 mL,催化剂1 mL的条件下反应1.5 h,考查苯酚用量(5、10、15、20、25 g)对液化率的影响。设温度为140℃,苯酚10 g,催化剂1 mL,四氢化萘5 mL,考察反应时间(0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 h)对液化率的影响。

1.3.3 正交实验设计

采用单因素实验法确定各因素单独作用下的显效作用范围,以液化率作为考察指标,采用 $L_{16}(4^3)$ 正交实验研究各种因素对液化率的影响,并确定最佳液化工艺。

1.3.4 液化产物及残渣的红外和热重表征

按照温度为140℃,苯酚10 g,沙柳3 g,催化剂1 mL,四氢化萘5 mL的条件液化沙柳木材。液化产物未经任何溶剂溶解的情况下经过高速离心取上层液,采用傅里叶红外光谱(FTIR)衰减全反射光谱法(ATR法)测定其透射率,扫描范围为4000~550 cm^{-1} 。液化固体残渣的测定采用FTIR溴化钾压片透射法,扫描范围为4000~400 cm^{-1} 。生物质样品及其液化残渣的热重行为用热分析仪分析,称取10 mg左右的样品置于 Al_2O_3 坩埚内,在氮气气氛下以20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将样

品从室温加热到1000℃,氮气流量保持为100 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 单因素对液化率的影响

2.1.1 温度对液化率的影响

从图1可以看出,随着反应温度的增加,液化率先增大后缓慢减小,原因是较高的温度可以补偿断键所需要的能量,使沙柳中的聚合化学键发生解聚,增加了反应体系中自由基的质量浓度,但同时也使小分子碎片发生再聚合,使液化率不再升高反而有所降低。

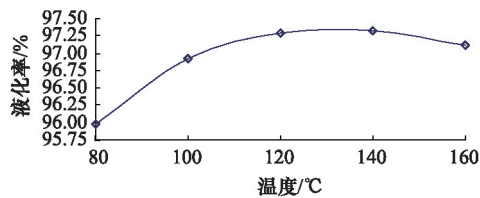


图1 反应温度对液化率的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on the residue rate

2.1.2 催化剂用量对残渣率的影响

从图2可以看出,催化剂从0.6 mL增加到1.0 mL,液化率呈升高趋势,当硫酸用量为1.0 mL时,液化率达到最高,为97.33%。催化剂用量从1.0 mL增加到1.4 mL时,液化率反而降低。催化剂用量的增加,可促进液化反应进行,使液化效率提高。残渣率出现转折的原因可能是由于在催化剂过量的条件下,充当质子供体的苯酚在酸性条件下提供氢自由基能力减弱,木材组分的分解产物极易缩合,同时木材纤维在液化时容易炭化结焦的缘故。

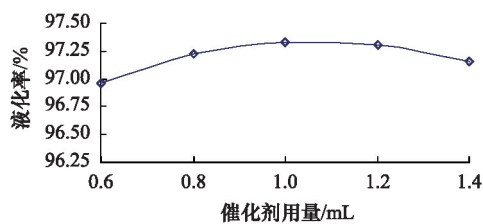


图2 催化剂用量对液化率的影响

Fig. 2 Effect of catalyst content on the residue rate

2.1.3 四氢萘用量对液化率的影响

从图3可以看出,随着四氢萘用量的增加,沙柳的液化率升高,但当用量超过4 mL后,四氢萘用量增加反而使液化率降低。供氢溶剂除具有一般溶剂溶解和防止热解碎片重结合的功能外,还具有提供氢自由基的功能,氢自由基与植物纤维热解的自由基碎片相结合,从而减少自由基碎片偶联生成缩合产物的可能性,促使植物纤维降解^[9,10],故沙柳的液化率首先随着四氢萘用量的增加而增大。之后有可能随着四

氢萘量的继续增加,其提供自由基所需吸收总的能量增加,并进一步影响反应体系中木材组分降解所需的能量,及其产生的氢自由基对苯酚的酚化作用产生负影响,导致沙柳的液化率反而降低。

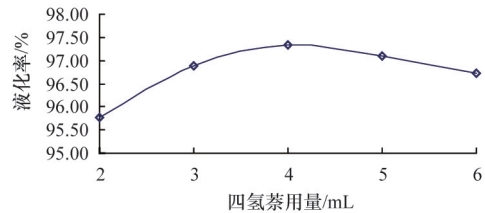


图3 四氢萘用量对液化率的影响

Fig. 3 Effect of tetralin content on the residue rate

2.1.4 苯酚用量(木酚比)对液化率的影响

由图4可以看出,液化率随着苯酚用量的增加而升高。在液化反应中,木材组分主要发生分解、酚(盐)化和再缩聚3类反应。其中木材组分的分解在液化反应初期即开始进行,其使木材中的高分子物质分解为低分子量的高反应活性的中间产物。中间产物与酚的酚化反应会减少活性位的数量从而对中间产物之间再缩聚有抑制作用^[11]。因此,一定范围内随着酚量的增加,酚化反应结合的竞争率随之增强,抑制了再缩聚反应而使液化率增大。

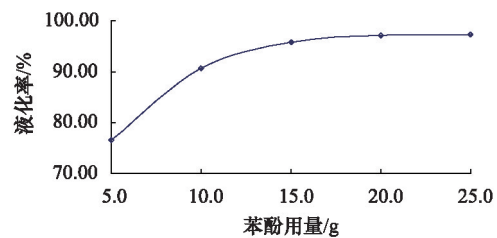


图4 苯酚用量对液化率的影响

Fig. 4 Effect of phenol content on the residue rate

2.1.5 反应时间对液化率的影响

从图5可以看出,随着时间的增加,沙柳的液化率不断增大。在反应时间从0.5 h增加到1.5 h时,液化率急剧升高,反应时间从1.5 h增加到2.0 h时,液化率升高缓慢。2.0 h以后,液化率有下降的趋势。可能随着时间延长,持续的加热使液化产物缩聚,形成残渣。因此,液化反应时间控制在2.0 h以内,不但可以控制液化率减小,而且可以减少过多动力消耗。

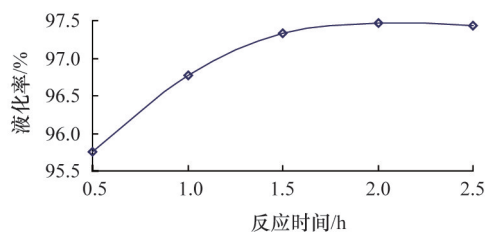


图5 反应时间对液化率的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on the residue rate

2.2 正交实验

各因子的实验水平数、实验方案及极差分析结果列于表1, 液化率的显著性检验结果见表2。

表1 正交实验方案及结果

Table 1 Design and results of orthogonal test

试验号	反应温度/°C	反应时间/h	催化剂用量/mL	四氢萘用量/mL	苯酚用量/g	液化率/%
1	100	1.0	0.6	2	5	36.50
2	100	1.5	0.8	3	10	79.60
3	100	2.0	1.0	4	15	86.20
4	100	2.5	1.2	5	20	84.70
5	120	1.0	1.0	3	20	94.92
6	120	1.5	1.2	2	15	95.65
7	120	2.0	0.6	5	10	97.03
8	120	2.5	0.8	4	5	95.33
9	140	1.0	1.2	4	10	91.46
10	140	1.5	1.0	5	5	97.23
11	140	2.0	0.8	2	20	95.26
12	140	2.5	0.6	3	15	97.35
13	160	1.0	0.8	5	15	90.50
14	160	1.5	0.6	4	20	94.03
15	160	2.0	1.2	3	5	96.98
16	160	2.5	1.0	2	10	97.06
K_1	287.00	313.38	324.91	324.47	326.04	
K_2	382.93	366.51	360.69	368.85	365.15	
K_3	381.30	375.47	375.41	367.02	369.7	
K_4	378.57	374.44	368.79	369.46	368.91	
R	95.93	62.09	50.50	44.99	43.66	

表2 液化率方差分析

Table 2 Variance analysis of liquefaction ratio

因素	III型平方和	自由度	均方	F比值	F临界值
反应温度	4970.482	3	1656.827	948.768	$F_{0.05}=5.24$ $F_{0.01}=4.51$
反应时间	1978.222	3	659.407	377.604	
催化剂用量	1140.380	3	380.127	217.676	
四氢萘用量	1090.099	3	363.366	208.079	
苯酚用量	995.454	3	331.818	190.013	
误差	55.881	32	1.746		

从表1可以得出,液化的最优条件为:温度120°C,反应时间2.0 h,催化剂1 mL,四氢萘5 mL,苯酚15 g,按此优化工艺进行重复验证实验3次,得沙柳液化率为97.51%。由极差分析,在5个因素中,反应温度对沙柳液化率的影响最大,其次是反应时间、催化剂用量、四氢萘用量,最后是苯酚用量。表2表明,在实验范围内,反应温度对液化率的影响最显著,其他因素也均对液化率的影响显著。

2.3 红外表征分析

根据2.5 h内各个时间液化产物的出峰情况,取液化反应时间为30 min、2.5 h的沙柳液化产物红外表征图为代表,与未反应前液化剂的红外表征图比较,结果见图6。

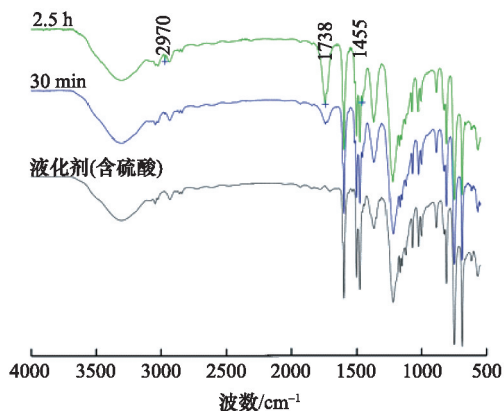


图6 沙柳液体产物不同反应时间的FTIR谱

Fig. 6 FTIR spectrum of the bio-oils of *S. psammophila* liquefaction at different reaction time

由图6可知,与液化溶剂相比,沙柳在苯酚—四氢萘混合溶剂下最终液化液体产物在2970、1738、1455 cm^{-1} 出现新峰,进一步作不同反应时间下液化产物的红外表征,发现这3个峰分别在30、30、15 min处开始出现,分别归属于链状C—H伸缩振动、木聚糖乙酰基羰基伸展振动和木质素苯环碳骨架振动,结合图7,说明沙柳半纤维素和木质素首先发生降解并使碳链、羰基类和苯环类化合物存在于液化产物中。30 min以后液化液体产物具有相同的FTIR特征,即30 min以后各时间下的谱图吸收峰位置不变,吸收强度发生变化,其中3302~3309 cm^{-1} 处为缔合的羟基的伸缩振动峰,2930~2939、2970、1454~1456 cm^{-1} 处为饱和C—H伸缩和弯曲振动,1217~1220、1363~1365 cm^{-1} 处归属于苯酚C—O和面内OH伸缩振动。

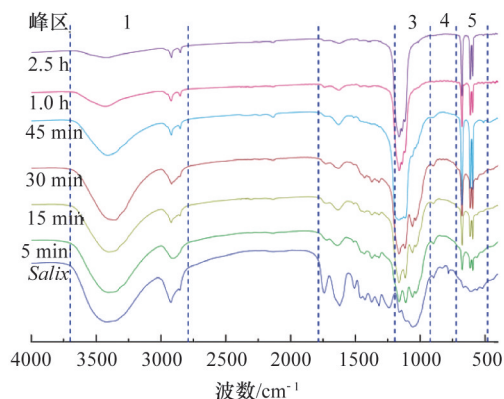


图7 不同反应时间的固体残渣FTIR谱图

Fig. 7 FTIR spectrum of the solid residue of *S. psammophila* liquefaction at different reaction times

进一步对不同时间下的液化固体残渣特性进行分析(图7),可以看出,从5 min开始,液化反应的固体残渣与原沙柳

的红外光谱就发生了显著变化,直至 30 min 后才发生第二次变化,1.0 h 后谱图基本稳定,未发生变化。谱图峰的归属如表 3 所示。

与沙柳木材 FTIR 谱图相比,液化 5 min 所得的固体残渣谱图在 2~5 峰区发生了明显的波峰变化:1506、1456、1240、781、831 cm^{-1} 处的吸收峰消失,其中 1506 cm^{-1} 是芳香族骨架振动吸收峰的纯吸收带,1240 cm^{-1} 是木质素酚醚键的伸缩振动,831.68、781.42 cm^{-1} 是木质素芳环上的 C—H 面外弯曲振动,又 1426.40 cm^{-1} 处的苯环与苯环之间通过 C—C 结合的官能团吸收峰的强度基本不变,1621.90 cm^{-1} 处木质素结构单元侧链上的共轭羰基的吸收强度减弱,说明木质素结构单元中以酚醚键连接的形式遭到破坏,芳环上的 C—H 和侧链上的共轭羰基发生了电子转移,而木质素芳香核之间通过碳碳键连接的空间网状结构并未遭到破坏;1740 cm^{-1} 附近的乙酰基

和羧基上的 C=O 伸缩振动吸收峰是半纤维素区别于其他组分的特征,其吸收的减弱说明固体残渣中半纤维素的含量降低,即半纤维素发生了降解作用。

1.0 h 的固体残渣 FTIR 谱图在 30 min 谱图的基础上,发生了 1506、1428、1372、1318、1060、898 cm^{-1} 处吸收峰的消失,其中 899 cm^{-1} 处未出峰表明纤维素和半纤维素糖单元之间 β -糖苷键全部断裂,其他处分别归属于木材 3 组分(木质素、纤维素、半纤维素)官能团的吸收峰的消失均说明了木材结构基本被完全破坏;而 1160、1116 cm^{-1} 附近的强吸收峰表明残渣中含有吡喃糖环和缩合羟基,这可能是纤维素分子链发生了降解,形成了很多短纤维素分子链,产生的短纤维素分子链两端增加的一些羟基所致;另外 5 峰区(表 3 中未列出) 678.25、612.64、595.41 cm^{-1} 处的吸收峰也依然呈强吸收,需进一步指认。

表 3 沙柳液化固体残渣红外光谱的吸收峰及主要归属

Table 3 FTIR absorption peak location and main assignment of solid residue of *S.psammophila* in the liquefaction

峰区	谱峰波数/ cm^{-1}			谱峰的归属
	沙柳	液化 30 min 所得残渣	液化 1.0 h 所得残渣	
1	3419.28	3350.96	3413.64	分子内氢键的伸缩振动
	2923.44	2918.62	2918.91	饱和 C—H 伸缩振动
	2854.12	2853.12	2850.53	
2	1740.68	1727.19	1737.13(微弱)	羰基 C=O 伸展运动(木聚糖乙酰基)
	1621.90	1629.84	1622.58	C=O 伸缩振动(木质素的共轭羰基)
	1506.13	—	—	苯环碳骨架振动(木素)
	1456.60	—	1465.26(微弱)	C—H 弯曲振动(木素、聚木糖 CH_2); 苯环碳骨架振动(木素)
	1426.40	1428.90	—	苯环骨架和 C—H 面内弯曲
	1374.02	1372.12	—	C—H 的弯曲振动(纤维素、半纤维素)
	1318.00	1318.23	—	愈疮木基和紫丁香基的缩合,紫丁香基 C—O、 CH_2 弯曲振动
	1240.90	—	—	烷基芳基醚键中的 C—O—C 伸展振动(木素)
3	1160.00	1162.93	1162.31	吡喃糖环上的 C—O—C 伸缩振动(纤维素和半纤维素)
	1107.36	1116.51	1118.12	OH 缩合吸收带
	1056.20	1060.02	—	C—O—C 的不对称伸缩振动、C—3 位的 C—O 伸缩振动(纤维素与半纤维素)
	1033.00	1034.80	—	C—H 芳香族面内弯曲,伯醇 C—O 伸缩振动,烷氧键伸缩振动
4	896.90	898.32	—	β -(1 \rightarrow 4)-糖苷键连接的 C—O—C 伸缩振动(纤维素与半纤维素)
	831.68	—	—	芳香核对应位二取代 C—H 平面外的变形振动(木素)
	781.42	—	—	芳环的间位二取代 C—H 平面外的弯曲振动(木素)

注:“—”表示谱图未在此出峰。

2.4 固体残渣的热重分析

为了进一步考察沙柳在苯酚和四氢萘混合供氢溶剂体系下的液化过程,分别将不同液化时间下的固体残渣进行热重分析,实验得到的微商热重(DTG)和热重(TG)曲线如图 8 所示。

由图 8(a)可以看出,液化作用使原木粉热解 DTG 较宽的特征峰分离为 2 个 DTG 峰,第 1 个峰出现在 250 $^{\circ}\text{C}$ 左右,这个阶段主要是液化残渣中反应不完全的纤维素和半纤维素热裂解,第 2 个峰出现在 750 $^{\circ}\text{C}$ 左右,这个阶段相对应于残渣中木质素的热裂解^[12]。在反应时间 0~30 min 内 DTG 的 2 个峰均

呈增大趋势,尤以第二个峰明显;在30~60 min内第二个峰逐渐消失,第一个峰逐渐峰形变小。至1.5 h后无任何较明显热解峰,说明该过程发生了降解作用并于1.5 h基本液化完全,这与图5在1.5 h前液化率急剧升高,1.5 h后液化率增加幅度

很小相吻合。

由图8(b)TG图显示,热解失重率明显随着液化时间的增加而降低,固体残渣具有更好的热稳定性,说明固体残渣中的有机质减少,并且失重过程表现出明显的阶段性。

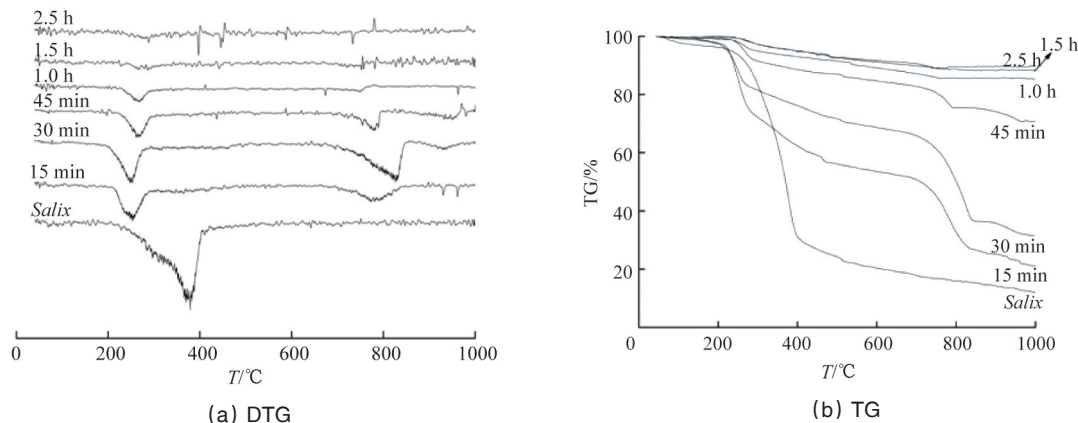


图8 沙柳及其液化残渣热解DTG和TG谱图

Fig. 8 The TG/DTG spectrum of *S.psammophila* and the solid residue

3 结论

1) 沙柳在苯酚-四氢萘混合溶剂中最优液化工艺的液化率为97.51%,其相应条件为(沙柳用量固定为3 g):反应温度120°C,反应时间2.0 h,催化剂(98%的浓硫酸)1 mL,苯酚15 g,四氢萘5 mL。对液化产物液化率的影响为:温度>反应时间>催化剂用量>四氢萘用量>苯酚用量。

2) 沙柳液化液体产物30 min前产生新峰,30 min后均具有相同的FTIR谱图特征;固体残渣FTIR谱图表明沙柳组分中的木质素和半纤维素首先发生了降解,木质素结构单元中的酚醚键断裂先于木质素芳香核之间的碳碳键的断裂,且液化反应的最终固体残渣中含有吡喃糖环和缩合羟基。

3) 液化固体残渣产物中的有机质随液化的进行逐步减少,并且其热分解反应分为2个阶段,表现出明显的阶段性。

参考文献(References)

[1] 谢涛, 詹怀宇, 谌凡更. 木材液化及其在材料中的应用[J]. 纤维素科学与技术, 2004, 12(2): 47-52.
Xie Tao, Zhan Huaiyu, Chen Fangeng. Liquefaction of wood and its application as polymer materials[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2004, 12(2): 47-52.

[2] 高学艺, 武彦伟, 王克冰. 沙柳酸催化水解制备乙酰丙酸及分离提纯[J]. 化工进展, 2014, 33(1): 242-246.
Gao Xueyi, Wu Yanwei, Wang Keping. Preparation of levulinic acid from hydrolysis of *Salix psammophila* catalyzed by acid and its separation and purification[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(1): 242-246.

[3] 张秀芳, 王克冰, 闫晓霖, 等. 沙柳醇解液化工艺研究[J]. 科技导报, 2014, 32(31): 37-40.
Zhang Xiufang, Wang Keping, Yan Xiaolin, et al. Alcoholysis of *Salix*

psammophila liquefaction[J]. Science & Technology Review, 2014, 32(31): 37-40.

[4] 张晓红. 沙柳液化产物合成自交联型聚氨酯薄膜工艺研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2013.
Zhang Xiaohong. Study on technology of self-crosslinking polyurethane films prepared from *Salix* liquefaction[D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2013.

[5] 张晨霞. 沙柳、柠条和杨木苯酚液化及其产物的树脂化研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2006.
Zhang Chenxia. Study on the liquefaction of *Salix*, *Caragana* and *Poplar* in phenol and resinification of liquefied products [D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2006.

[6] Rezzoug S A, Capart R. Liquefaction of wood in two successive steps: Solvolysis in ethylene-glycol and catalytic hydrotreatment[J]. Applied Energy, 2002, 72: 631-644.

[7] Connors W J, Johanson L N, Sarkanen K V, et al. Thermal degradation of kraft lignin in tetralin[J]. Holzforschung, 1980, 34: 29-37.

[8] Davoudzadeh F, Smith B, Avni E, et al. Depolymerization of lignin at low pressure using Lewis acid catalysts under high pressure using hydrogen-donor solvents[J]. Holzforschung, 1985, 39: 159-166.

[9] Wang G, Li W, Chen H K, et al. The direct liquefaction of sawdust in tetralin[J]. Energy Sources, Part A, 2007, 29: 1221-1231.

[10] Korkut A, Fatma K, Esen B. Central composite rotatable design for liquefaction of pine barks[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 87(1): 17-24.

[11] Lin L Z, Mariko Y, Yao Y G, et al. Liquefaction mechanism of lignin [J]. Holzforschung, 1997, 51: 316-324.

[12] 张海荣, 庞浩, 石锦志, 等. 生物质化学组分及其液化残渣的热重行为[J]. 化工进展, 2011, 30(10): 2194-2199.
Zhang Hairong, Pang Hao, Shi Jinzhi, et al. TG study on major biomass components and its liquefied residues[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(10): 2194-2199.

(责任编辑 王媛媛)