

桉树木屑催化热解制取甲氧基芳香化合物

徐静¹, 安杨², 余江龙¹, 窦金孝¹

(1.辽宁科技大学 化学工程学院 辽宁省先进煤焦化技术重点实验室, 辽宁 鞍山 114051; 2.营口理工学院 化学与环境工程学院, 辽宁 营口 115014)

摘要: 文章以桉树木屑为原料,在微波固定床反应系统中进行热解实验,研究了反应温度和碱性催化剂对热解产物产率和甲氧基芳香化合物选择性的影响。研究表明:400 °C是桉树木屑微波热解制取甲氧基芳香化合物的最佳温度,在此温度下,生物油的产率为28.4%,甲氧基芳香化合物的含量占生物油总量的70.4%,甲氧基芳香化合物以愈创木基和紫丁香基结构为主;中强碱性催化剂 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 可以同时提高生物油的产率和生物油中甲氧基芳香化合物的含量,强碱性催化剂NaOH使甲氧基芳香化合物的含量降低;碱催化剂对生物油中甲氧基芳香化合物选择性的影响顺序为 $Na_2CO_3 > K_2CO_3 > NaHCO_3 > NaOH$ 。在此基础上,以生物油中愈创木酚为基本结构单元,对生物油中甲氧基芳香化合物的生成和转化机制进行了解析,提出了木质类生物质转化为甲氧基芳香化合物和甲氧基芳香化合物向苯醌、苯酚、邻苯二酚转化的化学反应路径。

关键词: 催化热解; 甲氧基芳香化合物; 微波辅助热解; 木质类生物质; 反应机制

中图分类号: TK6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5292(2025)05-0569-08

0 引言

作为化石燃料的可再生替代物,生物质越来越受到人们的关注。木质类生物质具有种类繁多、适应性强、生长迅速等特点,主要由纤维素、半纤维素和木质素组成^[1]。木质素是一种含有大量甲氧基和酚羟基结构的高分子聚合物,是制备甲氧基芳香化合物的重要来源。甲氧基芳香化合物在食品、农药、医药等领域有着广泛的应用^[2,3]。热解技术能将生物质转化为高附加值的燃料能源或化学品^[4,5]。木质类生物质热解得到的生物油中水和氧含量高、热值低、稳定性差,不适合直接用作燃料。如果在木质类生物质热解过程中加入催化剂,通过脱醚氧、脱羧基、脱羧基等一系列裂解和聚合反应,可以实现对产物分布的定向调控,从而获得高品质精制生物油。用于木质类生物质定向热解的催化剂主要包括金属氧化物、无机盐、碱/碱土金属和微/介孔酸等。碱/碱土金属催化剂不仅具有量大且廉价的优势,而且在热解过程中能够从木质素分子结构中的烯丙基位置提取氢质子(H^+)获得活性位点,有利于木质生物质的催化热解和产物调控^[6]。Lu Q^[7]的研究表明,采用 K_3PO_4 作为催化剂定向热解杨木和松木时,由于碱性催化剂可

促进木质素大分子C-C键裂解为小分子含氧芳烃,苯酚的最高产率和选择性分别可达到5.3%和17.8%。碱性催化剂本身的分子结构和碱性强弱会影响生物质热解产物的分布。在相同热解条件下,中强碱 Na_2CO_3 的催化效果优于 K_2CO_3 ,但在 K_2CO_3 催化热解过程中,会产生更多的 H_2 和CO,适合制备富氢气体燃料^[8]。Peng C^[9]研究发现,以强碱NaOH为催化剂对造纸废液进行热解时,甲氧基芳香化合物的含量会从350 °C的40.0%下降到550 °C的3.0%,而中强碱 Na_2CO_3 可以通过加氢脱氧和加氢裂化促进热解中含氧化合物的分解,使得生物油的品质有一定的提升。因此,引入催化剂是实现木质类生物质定向热解制备高品质生物油的关键。

生物油中有机组分的复杂性和催化热解机理的多元性是生物质热解所面临的挑战和瓶颈问题。为了提高生物油中目标产物的产率和选择性,研究者开始关注木质素在热解中的化学反应机制^[10,11]。由于木质素分子结构中的甲氧基($-OCH_3$)受热易发生断裂,在催化剂的作用下,会形成活泼的含苯环自由基,极易与其他分子或者自由基发生缩合反应,生成苯、甲苯、二甲苯和苯酚等稳定

收稿日期: 2024-01-23。

基金项目: 国家自然科学基金项目(22078141, 22378180); 辽宁省“揭榜挂帅”重点项目(2022JH1/10800065)。

作者简介: 徐静(1979-),女,博士,副教授,研究方向为生物质清洁转化与利用。E-mail: xujingas@163.com

通信作者: 窦金孝(1986-),男,博士,副教授,研究方向为生物质与煤清洁转化与利用。E-mail: doujx123@163.com

的小分子结构。Liu C^[12]研究发现,以木质素作为原料进行热解时,生成的愈创木酚可以通过甲氧基重排转化为烷基苯酚和羟基苯甲醛。在生物质热解过程中,Na₂CO₃会抑制纤维素和半纤维素的分解,同时促进木质素的分解,使得生物油品质提升^[13]。木质类生物质的复杂分子结构会导致其在不同热解温度、催化剂条件下产物和反应机理的相异性,产物自身反应和产物之间的交互反应都增加了确定木质类生物质热解机理的难度。目前,有关木质类生物质定向热解制备甲氧基芳香化合物的研究,鲜有报道,有关甲氧基芳香化合物在热解中的生成和转化反应机制的讨论也较少,其影响机制尚不明晰,还有待深入研究。

综上,本文以桉树木屑为原料进行微波催化热解,在相同条件下选择不同强度的碱性催化剂(Na₂CO₃,K₂CO₃,NaHCO₃和NaOH)进行比较,考察反应温度、碱性催化剂对甲氧基芳香化合物产率和选择性的影响,并进一步研究木质类生物质向愈创木酚、紫丁香酚等典型甲氧基芳香化合物和酚类转化的反应路径和生成机制。本文的研究结果可为生物质向精细化学品的高效、高值转化提供一定的理论依据。

1 材料和方法

1.1 实验原料

实验所用桉树木屑来自福建省漳州市。桉树木屑经过自然晾干、粉碎、筛分,选取粒径为74~140 μm的颗粒作为实验样品。桉树木屑的水分、挥发分、固定碳和灰分含量分别为0.37%,81.00%,18.06%和0.57%,碳、氢、氮、氧元素含量分别为53.20%,6.32%,0.23%和40.25%。微波吸收剂(SiC)和碱性催化剂(Na₂CO₃,K₂CO₃,NaHCO₃和NaOH)均为分析纯,购买于国药集团化学试剂有限公司。热解实验中桉树木屑和碱性催化剂的质量比为4:1,桉树木屑在碱液(碱和水的质量比为1:9)中浸渍处理2 h后,置于105℃鼓风干燥箱内干燥12 h,降至室温后置于干燥器内备用。

1.2 实验方法

热解实验在自行设计的石英反应器中进行,微波热解实验装置如图1所示。在热解实验过程中,微波的输出功率和频率分别为1 000 W和2.45 GHz,采用高纯度氮气作为载气,流量为200 mL/min。进行热解实验时,桉树木屑的用量为8.0 g,

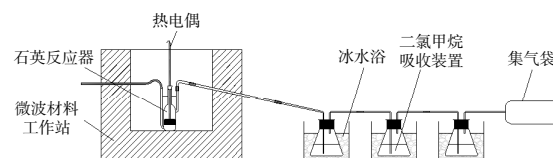


图1 微波热解实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the microwave pyrolysis experimental setup

SiC与桉树木屑的质量比为1:2。微波材料工作站采取程序升温的方式,热解的温度通过微波自动控温仪进行控制,选取的5个热解温度点分别为300,350,400,450,500℃,每隔2 s测量一次样品床的温度,样品在恒温下热解15 min。热解所得到的挥发分首先经过3个连续的冷凝器装置,可冷凝挥发组分被二氯甲烷吸收,不可冷凝的气体组分被集气袋收集。最后,采用蒸馏的方法从二氯甲烷中分离提纯生物油。同样条件的热解实验重复3次,以保证实验结果具有较高的重复性。

1.3 分析方法

利用TRACE 1300型气相色谱仪(GC)分析桉树木屑热解产生的气体;利用气相色谱质谱联用仪(GC-MS)中的化学工作站软件对生物油中的化学成分进行数据采集和分析,单个化合物的鉴定是通过比对光谱数据库。具体分析条件如下:采用高纯氦气作为载气,色谱柱为TR-5MS毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);程序升温中起始温度为40℃,保持1 min,然后以15℃/min的升温速率升到100℃,在此温度保持2 min,继续以10℃/min的升温速率升到280℃,在此温度下保持15 min;每次自动进样的样品量为1 μL。

生物油中甲氧基芳香化合物选择性 S_i 的计算式为

$$S_i = A_i / (A_0 - A_i) \quad (1)$$

式中: A_i 为通过GC-MS测定的目标产物 i 的相对峰面积含量,%; A_0 为通过GC-MS测定的生物油中所有化合物的相对峰面积含量之和,%。

2 结果与讨论

2.1 微波热解温度的确定

桉树木屑在不同温度下微波热解得到的生物油、半焦和气体的产率如图2所示。

从图2可以看出:随着热解温度的升高,半焦的产率由300℃时的52.5%下降到500℃时的34.0%;气体的产率一直呈现上升趋势,由300℃

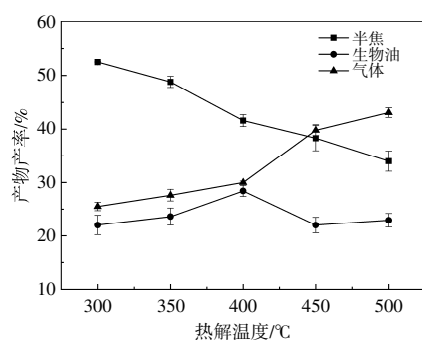


图2 不同热解温度下的产物产率

Fig.2 Product yields at different pyrolysis temperatures

时的 25.5% 上升到 500 °C 时的 43.1%; 生物油产率为 22.0%~28.4%, 在 400 °C 时, 生物油的产率最高, 为 28.4%。当热解温度超过 400 °C 后, 生物油产率下降, 生物油产率下降和气体产率增加的原因一致, 均可归因于生物质热解得到的挥发分在高温条件下更容易发生二次热解转化为轻质气体^[4]。因此, 在本文的实验中, 400 °C 被认为是获得高生物油产率的最佳温度。

生物油中各组分的相对含量随热解温度变化的情况如图 3 所示。桉树木屑热解所得生物油中的组分, 可划分为含氧脂肪烃、不含氧脂肪烃、含氧芳香烃和不含氧芳香烃。其中, 含氧芳香烃以甲氧基芳香化合物为主, 由于后续实验主要针对生物油中甲氧基芳香化合物进行研究, 因此, 在图 3 中将含氧芳香烃中的甲氧基芳香化合物单独列出。

从图 3 可以看出: 桉树木屑热解所得生物油

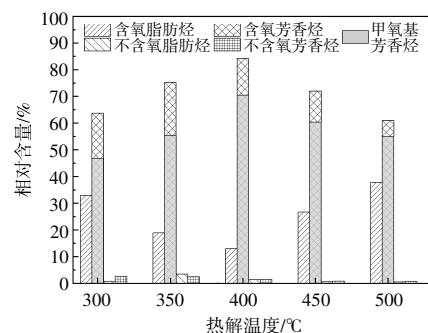


图3 热解温度对生物油组分相对含量的影响

Fig.3 Effect of pyrolysis temperature on the relative content of bio-oil components

的组分以含氧化合物为主, 而不含氧的脂肪烃和芳香烃总相对含量低于 5%; 当热解温度相同时, 含氧芳香烃的相对含量均高于含氧脂肪烃; 在 400 °C 时, 含氧化合物的产率最高, 含氧脂肪烃和含氧芳香烃的总相对含量为 98.8%, 含氧芳香烃的相对含量达到最大值 84.2%, 其中甲氧基芳香化合物的相对含量为 70.4%; 当热解温度由 400 °C 升高到 500 °C, 甲氧基芳香化合物的相对含量开始出现下降趋势。生物油的最高产率和甲氧基芳香化合物相对含量的最高值均出现在 400 °C, 因此, 在本文的实验中, 400 °C 是桉树木屑热解制取甲氧基芳香化合物的最佳温度。

2.2 生物油中化学组分分析

在桉树木屑微波热解过程中, 不同热解温度下生物油中的主要含氧芳香烃 (相对峰面积含量大于 1%) 见表 1。

表 1 不同热解温度下生物油中主要含氧芳香烃含量的变化

Table 1 The content of main oxygen-containing compounds in bio-oil changed at different pyrolysis temperatures

| 化合物 | 相对含量/% | | | | |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 300 °C | 350 °C | 400 °C | 450 °C | 500 °C |
| 2-甲氧基苯酚 | 1.63 | 2.51 | 2.67 | 2.49 | 2.54 |
| 2-甲氧基-4-甲基苯酚 | 2.03 | 3.07 | 4.4 | 4.5 | 1.77 |
| 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛 | 1.8 | 1.66 | 1.73 | 1.81 | 0 |
| 2-甲氧基-4-乙基苯酚 | 0.51 | 1.61 | 1.89 | 2.04 | 0.96 |
| 2-甲氧基-4-乙炔基苯酚 | 1.24 | 1.42 | 1.50 | 0.89 | 1.34 |
| 2,6-二甲氧基苯酚 | 3.76 | 3.61 | 3.85 | 4.63 | 4.01 |
| 1,2,4-三甲氧基苯 | 7.75 | 5.66 | 3.14 | 3.05 | 4.31 |
| 3-甲氧基-1,2-苯二酚 | 1.46 | 4.79 | 7.06 | 3.72 | 0.94 |
| 2-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯酚 | 1.4 | 1.69 | 1.51 | 1.43 | 1.43 |
| 2,6-二甲氧基-4-(2-丙烯基)苯酚 | 10.81 | 8.72 | 5.45 | 6.32 | 7.03 |
| 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲醛 | 1.3 | 1.59 | 1.05 | 1.1 | 1.14 |
| 1-(4-羟基-3,5-二甲氧基)乙炔酮 | 2.93 | 4.06 | 4.15 | 3.39 | 2.8 |
| 3,5-二甲氧基-4-对羟基苯甲酸 | 1.07 | 1.29 | 1.56 | 0.49 | 1.37 |

续表 1

| 化合物 | 相对含量/% | | | | | |
|----------|------------------|--------|--------|--------|--------|------|
| | 300 °C | 350 °C | 400 °C | 450 °C | 500 °C | |
| 甲氧基芳香化合物 | 3,5-二甲氧基-4-羟基苯乙胺 | 1.43 | 1.07 | 1.13 | 1.09 | 1.23 |
| 酚类 | 3,4-二甲基苯酚 | 1.56 | 1.59 | 2.9 | 1.64 | 0.98 |
| | 2-甲氧基-4-丙基苯酚 | 0.92 | 1.42 | 2.68 | 1.97 | 0.82 |
| | 3-甲基苯酚 | 0.38 | 0.41 | 0.62 | 0.78 | 1.31 |
| | 苯酚 | 2.02 | 2.98 | 3.99 | 3.76 | 4.78 |
| | 2,6-二甲基苯酚 | 2.76 | 3.39 | 3.42 | 3.57 | 4.10 |
| | 2,3-二甲基苯酚 | 0.21 | 0.24 | 0.38 | 0.77 | 1.25 |
| | 2,5-二甲基苯酚 | 0.19 | 0.25 | 0.39 | 0.57 | 1.02 |
| | 2,3,6-三甲苯酚 | 0.49 | 0.63 | 0.92 | 1.11 | 1.23 |
| | 2-乙基-6-甲基-苯酚 | 0.31 | 0.85 | 0.94 | 1.37 | 1.54 |
| | 3,4-二甲基苯酚 | 0.16 | 0.62 | 0.74 | 0.69 | 1.08 |

从表 1 可以看出, 含氧芳香烃主要由甲氧基芳香化合物和酚类化合物组成。酚类化合物的相对含量随着热解温度的升高而增加, 这说明高温热解有助于酚类化合物的形成。当热解温度低于 400 °C 时, 甲氧基芳香化合物的相对含量随着热解温度的升高而逐渐增加; 当热解温度超过 400 °C 后, 甲氧基芳香化合物的相对含量略有下降趋势。这是与苯环相连的甲氧基基团脱除导致的, 这也是苯酚和烷基苯酚类化合物的相对含量随着热解温度的升高而增加的原因。

木质素的基本结构单元可以分为紫丁香基(含有两个甲氧基)、愈创木基(含有一个甲氧基)和羟基苯基(不含甲氧基, 含酚羟基)。根据木质素的基本单元结构对生物油中组分进行分析归类, 结果如表 2 所示。

表 2 生物油中主要含氧芳香烃的结构归属

Table 2 Structural assignment of oxygen-containing aromatic compounds in bio-oil

| 结构单元 | 相对含量/% | | | | |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 300 °C | 350 °C | 400 °C | 450 °C | 500 °C |
| 羟基苯基结构 | 8.8 | 12.4 | 14.7 | 23.8 | 25.1 |
| 愈创木基结构 | 20.4 | 31.3 | 42.2 | 25.4 | 20.3 |
| 紫丁香基结构 | 17.6 | 28.5 | 24.2 | 17.7 | 9.6 |

由表 2 可以看出: 在 300~500 °C 的微波热解过程中, 含有羟基苯基结构的化合物的相对含量一直呈现上升趋势, 并在 500 °C 时达到最大值 25.1%; 含有紫丁香基结构和愈创木基结构的甲氧基芳香化合物的相对含量均随着热解温度的升高而增加, 并在 400 °C 时达到最高值, 分别为 42.2% 和 24.2%。当热解温度超过 400 °C 时, 紫丁

香基结构和愈创木基结构中的甲氧基发生断裂, 这也是含有羟基苯基结构的化合物相对含量呈现上升趋势的原因。高温会导致具有紫丁香基结构和愈创木基结构的化合物脱除苯环上的甲氧基, 促进含有羟基苯基结构的酚类化合物形成。在不同热解温度下, 含有愈创木基结构的化合物的相对含量始终高于含有紫丁香基结构的化合物。

2.3 碱性催化剂对热解产物产率的影响

生物质热解过程中, 催化剂的加入会改变热解产物的分布。桉树木屑在 400 °C 进行微波热解时, 碱性催化剂 NaOH, K₂CO₃, Na₂CO₃ 和 NaHCO₃ 对热解产物产率的影响如图 4 所示。

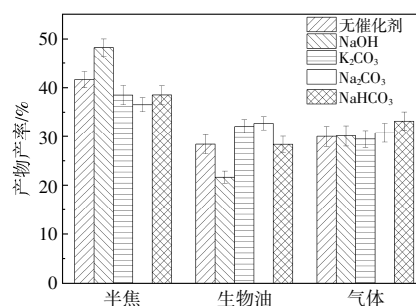


图 4 不同催化剂对热解产物产率的影响

Fig.4 Effects of different catalysts on the yield of pyrolysis products

从图 4 可以看出: 在不添加催化剂的情况下, 半焦、生物油和气体的产率分别为 41.6%, 28.4% 和 30.0%; 在以 NaOH 为催化剂的情况下, 半焦的产率高于不添加催化剂和添加其他碱性催化剂的情况, 生物油产率降低到 21.6%; 在以 K₂CO₃ 和 Na₂CO₃ 为催化剂的情况下, 生物油的产率分别提高到 32.1% 和 32.7%, 半焦的产率分别下降到

38.5%和 36.5%；在以 NaHCO_3 为催化剂的情况下，半焦、生物油和气体的产率分别为 38.5%，28.3%和 33.2%，与不添加催化剂的情况相比，生物油的产率变化并不明显，半焦的产率略有下降，气体产率略有上升。弱碱性催化剂 NaHCO_3 可能由于热解过程中自身分解的不可冷凝气体二氧化碳使热解气体产率增加。综上可知，桉树木屑微波热解时，强碱性催化剂的加入使生物油的产率降低，中强碱性催化剂的加入使生物油的产率提高。这是因为强碱性催化剂 NaOH 容易吸收热解体系中的水分和 CO_2 ，导致热解气体停留时间延长，使得挥发分发生二次裂解，生物油产率降低。文献[15]认为，碱式碳酸盐 NaHCO_3 对提高生物油产率的作用比 NaOH 更为有效，这与本文的研究结果相一致。因此，在桉树木屑微波热解过程中，碱性催化剂对生物油产率提高的影响顺序为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3 > \text{NaOH}$ 。

2.4 碱性催化剂对甲氧基芳香化合物选择性的影响

在生物质热解过程中，甲氧基芳香化合物通过脱甲氧基化反应可以同时产生酚类化合物和 CH_4 气体^[6]。桉树木屑在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下催化热解时， CH_4 产率与生物油中甲氧基芳香化合物和酚类化合物相对含量的关系如图 5 所示。

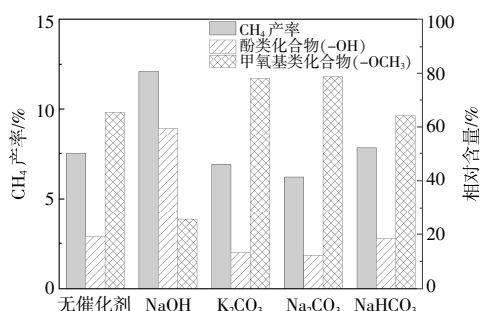


图 5 CH_4 产率与甲氧基芳香化合物和酚类化合物相对含量的关系

Fig.5 Relationship between CH_4 yield and the relative content of methoxy-aromatic compounds and phenolics

从图 5 可以看出：在不添加催化剂的条件下，生物油中甲氧基芳香化合物的相对含量为 70.4%；在以 NaOH 为催化剂时，生物油中酚类化合物的相对含量和 CH_4 的产率显著增加。这说明 NaOH 有利于甲氧基基团的裂解，促进 CH_4 和酚类化合物的形成，即 NaOH 降低了生物油中甲氧基芳香化合物的相对含量，提高了生物油中酚类

化合物的选择性。Mamaeva A^[17]提出，添加 NaOH 和 KOH 等强碱性催化剂可使甲氧基芳香化合物通过脱羧或脱羰基反应转化成酚类化合物。中强碱 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 的加入，使生物油中甲氧基芳香化合物的相对含量分别提高到 78.1% 和 78.7%，与此同时，生物油中酚类化合物的相对含量降低。与 NaOH 相比， K_2CO_3 和 Na_2CO_3 的加入显著降低了 CH_4 产率。与不添加催化剂的情况相比，以 NaHCO_3 为催化剂时，甲氧基芳香化合物的相对含量降低，但是降低幅度没有 NaOH 明显，甲氧基芳香化合物的相对含量仅降至 64.2%。

桉树木屑在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行微波热解时，碱性催化剂对生物油中甲氧基芳香化合物的选择性和酚类化合物的选择性可以通过式(1)进行具体计算。 NaOH 、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 对酚类化合物的选择性分别为 28.7%、2.6%、17.4%、4.2%，对甲氧基芳香化合物的选择性分别为 33.1%、76.8%、82.9%、50.9%。这表明，中强碱性催化剂显著提高了生物油中甲氧基芳香化合物的选择性， Na_2CO_3 对生物油中甲氧基芳香化合物的选择性高于 K_2CO_3 ，而强碱性催化剂 NaOH 显著提高了酚类化合物的选择性。碱催化剂对生物油中甲氧基芳香化合物选择性的影响顺序为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3 > \text{NaOH}$ 。

2.5 甲氧基芳香化合物的生成和转化机制

木质素是一种含有大量甲氧基和酚羟基结构的高分子聚合物，包含紫丁香基、愈创木基和羟基苯基 3 种基本单元结构。甲氧基芳香化合物在桉树木屑的一次热解过程中形成，基本单元结构以愈创木基和紫丁香基为主。愈创木酚类和紫丁香酚类化合物结构中的甲氧基均具有较强的反应活性，在二次热解反应中，甲氧基自由基的反应导致愈创木酚类和紫丁香酚类化合物的母体结构向酚类化合物转化^[18]，基本单元结构中断裂的侧链生成 CO 、 CH_4 、 C_2H_6 、 CO_2 等轻质组分。强碱性催化剂 NaOH 在热解体系中提供羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)，其可以与含有氢自由基 ($\cdot\text{H}$) 的结构快速发生反应。这个 $\cdot\text{H}$ 有可能源于甲氧基 ($-\text{OCH}_3$) 中碳氢键 ($\text{C}-\text{H}$) 的断裂，也有可能源于羟基 ($-\text{OH}$)。因此，在以 NaOH 为催化剂的桉树木屑热解实验中，生物油以含酚类结构的化合物为主。中强碱 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 分子结构中的羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 可使与之相邻的

碳原子和氧原子形成缺电子中心, 而缺电子中心的氧自由基和碳自由基很难形成, 在热解过程中, K_2CO_3 和 Na_2CO_3 更容易产生熔融状态的碳酸根离子(CO_3^{2-}), CO_3^{2-} 抑制了化学键的均裂反应, 保护了木质素结构中的 $-OCH_3$ 。因此, 在以 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 为催化剂的桉树木屑热解实验中, 生物油中愈创木酚类和紫丁香酚类化合物的相对含量高于以 $NaOH$ 为催化剂的桉树木屑热解实验。

甲氧基中的 C-O 键能为 247 kJ/mol, 而酚羟基中的 C-O 键能为 414 kJ/mol, 相对而言, 酚羟基中的 C-O 是最稳定的^[19]。因此, 甲氧基芳香化合物苯环上的 $-OCH_3$ 在高温下的二次热解反应是形成酚类化合物的重要来源。以一次热解产物愈创木酚的转化路径为例, 对甲氧基芳香化合物的生成和转化机制进行说明, 如图 6 所示。

从图 6 可以看出, 愈创木酚向苯酚转化的 3

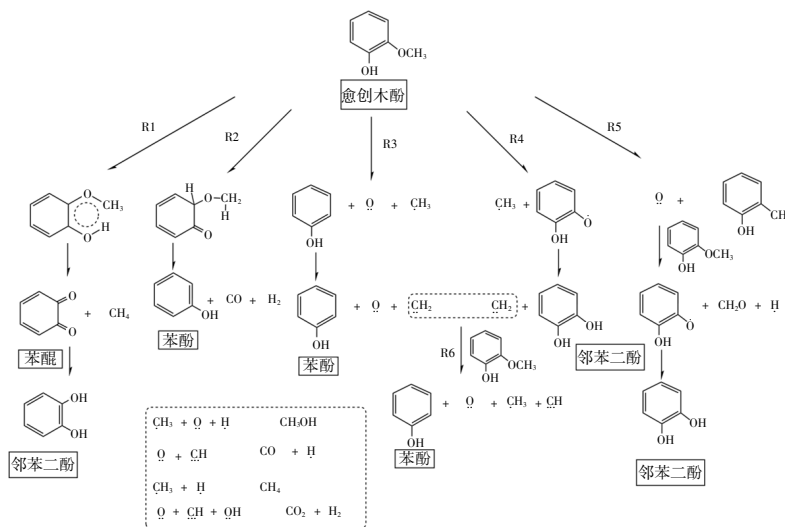


图 6 愈创木酚二次热解的化学转化路径

Fig.6 Proposed reaction pathways for the secondary pyrolysis of guaiacol

种路径: ①愈创木酚中羟基与苯环结构形成不稳定的烯醇式结构, 烯醇式结构的重排可生成邻甲氧基苯醌, 并经过逆烯消除反应生成 CO, H_2 和苯酚(R2 路径); ②愈创木酚中的 $-OCH_3$ 首先从芳香环上断裂, 生成苯环碳自由基、氧中间体($O\cdot$)和甲基自由基($\cdot CH_3$), $\cdot CH_3$ 继续分解, 释放的 $\cdot H$ 与苯环碳自由基发生偶合反应, 生成苯酚, $\cdot CH_3$ 转化为亚甲基自由基(R3 路径); ③亚甲基自由基作为中间过渡态物质可以继续提供氢原子, 并可能与愈创木酚发生进一步反应生成苯酚、氧中间体、甲基自由基和次甲基自由基(R6 路径)。

从图 6 还可以看出, 愈创木酚向邻苯二酚转化的 3 种路径: ①愈创木酚通过苯环重排反应使两个邻位碳自由基所在的 p 轨道与相邻的两个氧自由基所在 p 轨道形成 p-p 共轭体系; 此时, 与邻位碳原子分别相连的甲氧基和羟基通过各自的均裂反应产生氧自由基, 氧自由基与苯环上相应的碳自由基碰撞生成具有两个酮羰基的邻苯二醌, 形成的邻苯二醌与体系中的供氢自由基发生

反应转化为邻苯二酚(R1 路径); ②愈创木酚侧链上甲氧基的碳氧键发生均裂反应, 生成甲基自由基和 2-羟基苯氧自由基, 2-羟基苯氧自由基与甲基自由基中释放的氢自由基结合形成邻苯二酚(R4 路径); ③愈创木酚侧链上甲氧基的 C-O-C 键发生均裂反应, 生成氧自由基和 2-甲基苯酚, 游离的氧自由基可与愈创木酚继续反应生成苯氧基自由基, 苯氧基自由基与体系中的供氢自由基发生还原反应形成邻苯二酚类化合物(R5 路径)。

3 结论

本文以木质类生物质桉树木屑为原料进行微波热解, 研究了热解温度、碱性催化剂对甲氧基芳香化合物的产率和选择性的影响规律, 并对甲氧基芳香化合物的生成和转化机制进行了分析, 得出以下结论。

①桉树木屑在 400 °C 进行微波热解时, 生物油的产率最高达到 28.4%, 生物油组分以甲氧基芳香化合物为主, 占生物油总量的 70.4%。

②桉树木屑通过碱性催化定向热解可以提高

生物油中甲氧基芳香化合物的产率和选择性。在以中强碱 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 为催化剂时,生物油产率和生物油中甲氧基芳香化合物的选择性均得到提高;在以 Na_2CO_3 为催化剂时,生物油的产率提高到 32.1%,生物油中甲氧基芳香化合物的相对含量提高到 78.7%。碱催化剂对甲氧基芳香化合物选择性影响的顺序为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3 > \text{NaOH}$ 。

③在以 NaOH 为催化剂的情况下,生物油以含酚类结构的化合物为主;在以 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 为催化剂的情况下,生物油以愈创木酚类和紫丁香酚类化合物为主。木质类生物质热解生物油中的甲氧基芳香化合物以愈创木基和紫丁香基结构为主,以愈创木酚为基本单元结构。

参考文献:

- [1] 武小芬,苏小军,陈亮,等.木质素结构分析方法研究进展[J].可再生能源,2015,33(2):267-274.
- [2] 程毅,屈一新,庄抗,等.木质纤维生物质热解及中间产物缩合机理研究进展 [J]. 现代化工,2021,41(2):28-32,37.
- [3] 张毅,张宏,刘云云,等.纤维素燃料乙醇预处理技术研究进展[J].可再生能源,2021,39(2):148-155.
- [4] 刘乐桐,王雯,代建军,等.玉米秸秆催化热解制取富氢气体[J].可再生能源,2023,41(11):1421-1429.
- [5] 谢思凡,胡建军,张全国,等.秸秆热解催化重整制备合成气实验研究及模型预测[J].可再生能源,2020,38(9):1149-1156.
- [6] 李虹利,李韵冰,王昕怡,等.农林废弃生物质热解酸碱催化剂的研究进展[J].生物化工,2022,8(2):155-157.
- [7] Lu Q,Zhang Z,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.
- [8] Barbooti M M, Matlub F K, Hadi H M. Catalytic pyrolysis of Phragmites(reed):Investigation of its potential as a biomass feedstock [J].Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2012,98:1-6.
- [9] Peng C, Zhang G, Yue J, et al. Pyrolysis of black liquor for phenols and impact of its inherent alkali[J]. Fuel Processing Technology,2014,127:149-156.
- [10] 张会岩,杨海平,陆强,等.生物质定向热解制取高品质液体燃料、化学品和碳材料研究进展[J].工程热物理学报,2021,42(12):3031-3044.
- [11] 王锐,高明洋,曹景沛.碱/碱土金属催化松木屑快速热解机制[J].应用化学,2022,39(2):289-297.
- [12] Liu C,Deng Y,Wu S,et al. Study on the pyrolysis mechanism of three guaiacyl-type lignin monomeric model compounds [J].Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2016,118:123-129.
- [13] 董长青,陆强,胡笑颖.生物质热化学转化技术[M].北京:科学出版社,2017.
- [14] Omoriyekomwan J E,Tahmasebi A,Yu J L. Production of phenol-rich bio-oil during catalytic fixed-bed and microwave pyrolysis of palm kernel shell[J].Bioresource Technology,2016,207:188-196.
- [15] Karagöz S,Bhaskar T,Muto A,et al. Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: Analysis of liquid products [J].Chemical Engineering Journal,2005,108(1-2):127-137.
- [16] Zakzeski J,Brujininx P C A,Jongerijs A L,et al. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals [J].Chemical Reviews,2010,110(6):3552-3599.
- [17] Mamaeva A,Tahmasebi A,Yu J L. The effects of mineral salt catalysts on selectivity of phenolic compounds in bio-oil during microwave pyrolysis of peanut shell [J].Korean Journal of Chemical Engineering,2017,34(3):672-680.
- [18] Anca-Couce A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis [J]. Progress in Energy and Combustion Science,2016,53:41-79.
- [19] Araújo J D P,Grande C A,Rodrigues A E. Vanillin production from lignin oxidation in a batch reactor[J]. Chemical Engineering Research & Design,2010,88(8):1024-1032.

Catalytic pyrolysis of eucalyptus sawdust for production of methoxy–aromatic compounds

Xu Jing¹, An Yang², Yu Jianglong¹, Dou Jinxiao¹

(1.School of Chemical Engineering, Key Lab of Liaoning Province for Advanced Coal and Coking Technology, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China; 2.College of Chemical and Environmental Engineering, Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115014, China)

Abstract: The effects of reaction temperature and alkaline catalyst on the yield of pyrolysis products and the selectivity of methoxy–aromatic compounds were studied during microwave–assisted pyrolysis of eucalyptus sawdust in a fixed–bed reactor. The results showed that 400 °C was the optimum temperature for methoxy–aromatic compounds production, where the yield of bio–oil was 28.4% , and the concentration of methoxy–aromatic compounds in the bio–oil reached to 70.4% . The dominant methoxy–aromatic compounds were identified as guaiacyl and syringyl derivatives. Weakly alkaline catalysts (K_2CO_3 and Na_2CO_3) enhanced both bio–oil yield and the methoxy–aromatic compounds selectivity. However, the strong base NaOH reduces methoxy–aromatic compounds content. The catalytic efficiency for methoxy–aromatic compounds selectivity followed the order: $Na_2CO_3 > K_2CO_3 > NaHCO_3 > NaOH$. Furthermore, the reaction mechanisms underlying the formation of MACs from woody biomass and their subsequent conversion into benzoquinone, phenol, and catechol were elucidated, with guaiacol serving as a key structural model.

Keywords: catalytic pyrolysis; methoxy–aromatics compounds; microwave–assisted pyrolysis; woody biomass; reaction mechanism