

文章编号: 0253-2409(2016)03-0342-07

不同醇类对磷钨酸催化超临界醇解液化木屑的影响

曾常伟, 吕建华, 郑怀玉, 陈学榕, 黄彪*

(福建农林大学 材料工程学院, 福建 福州 350002)

摘要:以可溶解于醇类的磷钨酸为催化剂,在超临界醇体系下液化木屑,探讨甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇等不同醇类溶剂对木屑醇解液化的影响,同时采用 FT-IR 和 GC-MS 等对液化产物进行了表征分析。结果表明,反应压力和溶剂的极性大小对木屑的液化效率以及液化产物影响显著。甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇反应体系的液化率和主要液化产物酯类化合物的含量比率,分别为 54.75% 和 43.759%、90.29% 和 23.531%、85.90% 和 41.761%、89.15% 和 28.619%,特别在甲醇体系中,乙酰丙酸甲酯的含量高达 33.374%;在异丙醇体系中酚类化合物可达到 24.342%;醛类化合物只出现在甲醇体系中。在正丙醇体系中没有酚类产物,表明极性最小的正丙醇,提供很少的 H^+ ,更不容易将木质素降解。

关键词: 磷钨酸; 超临界; 醇解; 木屑; 液化; 影响

中图分类号: TQ037 **文献标识码:** A

Effect of solvent on the solvolysis liquefaction of sawdust with phosphotungstic acid under supercritical condition

ZENG Chang-wei, LÜ Jian-hua, ZHENG Huai-yu, CHEN Xue-rong, HUANG Biao*

(College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Phosphotungstic acid is an efficient, green and highly acidic heterogeneous catalyst. Different from other solid heteropholy acids, phosphotungstic acid is dissoluble in alcohols. This research makes the best use of the physicochemical properties of phosphotungstic acid combining with high solubility of supercritical alcohols. Sawdust was liquefied in the supercritical solvent using phosphotungstic acid as catalyst. The effects of different solvents on the solvolysis liquefaction and the compositions of bio-oil were investigated. Each solvolysis experiment was conducted at 260 °C for 30 min in a stainless-steel autoclave, in which 1 g of fir sawdust, 0.5 g of phosphotungstic acid, 150 g of alcohol (such as methanol, ethanol, *n*-propanol or *iso*-propanol) were added. The liquefaction products were separated by filtration after quenching the reaction. Then, the filtrate was extracted with *n*-hexane and separated into light bio-oil and heavy bio-oil after removing the solvent. Simultaneously, the residue, heavy bio-oil and light bio-oil were characterized by Fourier transform infrared (FT-IR) and Agilent 7890A/5975C gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results show that the reaction pressure and polarity of alcoholic solvents significantly impact the liquefaction efficiency and liquefaction products. The liquefaction yield using methanol, ethanol, *n*-propanol and *iso*-propanol is 54.75%, 90.29%, 85.90% and 89.15%, respectively, while the relative content of main compound esters in liquefaction products is 43.759%, 23.531%, 41.761% and 28.619%, respectively. Especially, the relative content of methyl levulinate in methanol system is 33.374%. The main compounds in liquefaction products using methanol, ethanol, *iso*-propanol as solvent are esters and phenols, while *n*-propanol system are esters, ketones and alcohols. Meanwhile, levulinate ester, which is produced through the reaction of cellulose/hemicellulose and alcohols, is detected in the liquefaction products of all four solvents. Phenols is determined in the liquefaction products in *iso*-propanol system with relative content of 24.342%. The aldehyde compounds only exist in methanol system. The absence of phenols in *n*-propanol system indicates that its weakest polarity provides less hydrogen radical and may lead to difficult degradation of lignin.

Key words: phosphotungstic acid; supercritical; alcoholysis; sawdust; liquefaction; effect

随着对传统化石资源过度依赖使用引起能源安全和环境污染问题日益突出,利用可再生生物质替代传统化石资源受到人们越来越多的关注。每年中

国农林业生产加工过程中会产生数量巨大的植物原料废弃物,人们通常采用传统的直接燃烧法处理,这种方法不仅资源利用率低,且易造成环境污染。因

Received: 2015-08-28; Revised: 2015-11-18.

* Corresponding author. E-mail: fjhuangbiao@hotmail.com.

The project was supported by the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (20123515110015) and Fujian Provincial Science and Technology Major Project (2014NZ003).

教育部高等学校博士学科点专项科研基金(20123515110015)和福建省科技重大专项(2014NZ003)项目资助

此,通过热化学转化方法实现植物原料的高效液化,将其液化成高附加值的化学品也成为了具有前景和深远意义的利用途径^[1-3]。

热化学转化途径主要有热解、水热液化和醇解三种,其中,醇解尤为突出^[4]。由于醇解反应通常采用多元醇或低碳醇(如甲醇、乙醇等)作为溶剂介质,在反应中醇不仅可以作为溶剂溶解或稳定弱极性和非极性中间产物,而且也可起到反应物参与反应的作用,从而提高生物质油的得率^[5]。超临界流体具有高扩散性和高溶解性,将其作为溶剂可实现植物原料的液化,近几年已有大量相关的研究报道。如,Liu等^[6,7]在超临界乙醇中液化玉米秆得到的生物质油中主要含有酯类、酚类、羧酸类和呋喃等化合物,同时发现在液化过程中重油和挥发性有机化合物之间会发生可逆反应。Aysu等^[8]以氯化锌为催化剂通过超临界丙酮液化大茴香,当催化剂用量为10%和300℃条件下,其最高转化率及液化油得率分别为73.48%和53.97%,同时液化油具很高的热值及含有高附加值化合物。Brand等^[9]在400℃下以超临界乙醇液化赤松木屑原料,液化得率65.8%,液化油的热值达30 MJ/kg以上。Liu等^[10]采用制备的离子液体[BMIM]Cl-NiCl₂作为催化剂,以超临界乙醇来液化木屑,得到高达49.5%的液体产物得率和69.8%原料转化率。余先纯等^[11]采用超临界甲醇来液化杉木,当温度270℃反应60 min,溶木比为12:1时,其液化率达到了81.1%,产物中还有大量小分子的活性物质和具有反应活性的芳核衍生物。李润东等^[12]以间歇高压釜超临界乙醇液化水稻秸秆,分别考察反应温度、溶木比和反应时间对液化率的影响,结果显示,溶木比为10:1(mL/g),在325℃时反应60 min后,稻秆转化率为78.32%,得到热值较高的成酸性生物油,其中,含有占总量50%的酚类和酯类物质。在无催化剂存在条件下植物原料液化效果不太理想;硫酸、盐酸等传统液体强酸催化剂可以促进植物原料在超临界流体中的液化,然而它们具有强腐蚀性等缺点,不利于工业化生产,而离子液体催化剂不仅制备过程复杂,成本高,不利于大规模生产。一些固体酸虽然高效且可替代硫酸、盐酸等传统液体强酸,但由于反应体系的生物质原料是固体颗粒形式,如果催化剂也是固体形式,则相互接触面积小,相际的扩散、传质均不理想,催化反应效果将受到很大影响。

磷钨酸是一种可溶解于醇类的固体杂多酸。磷钨酸具有优越的催化活性,稳定性好,对环境无污

染,是一种多功能的新型绿色催化剂。由于磷钨酸可溶解于醇,这样,在超临界醇体系下,采用磷钨酸为催化剂对植物原料进行醇解液化就可取得很好的反应效果,实现高效液化。目前,以可溶解于醇类的固体酸为催化剂,在超临界醇体系下对生物质进行液化研究的报道还极少。

研究以可溶解于醇类的磷钨酸为催化剂,选用甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇为液化溶剂,考察不同液化溶剂对杉木屑液化率及液化产物等的影响,从而对后期选择性地制取高附加值的化学品起到指导作用。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验选取福建省福州市金山木材加工厂的杉木屑(0.25–0.42 mm)为原料,经过粉碎过筛后,置于鼓风干燥箱中于105℃干燥24 h,备用。磷钨酸、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇和溴化钾均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验仪器

采用山东威海汇鑫化工机械有限公司的WHF-0.5型高压釜式反应器,其示意图见图1。釜体材质为不锈钢316 L,设计压力为40 MPa,最高正常工作温度为350℃,体积为0.5 L。Nicolex 380型傅里叶红外光谱仪(Thermo Electron, USA),7890A/5975C型气相色谱-质谱联用仪(Agilent Technologies, USA)。

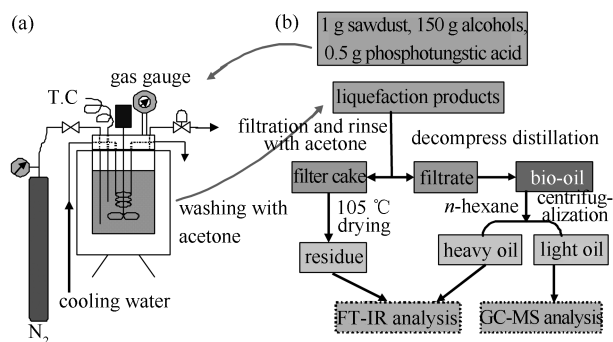


图1 高压液化实验设备示意图及液化产物分离流程示意图
Figure 1 Sketch of liquefaction and separation experiment

1.3 木屑液化及产物分离

将称量好的1 g杉木屑、0.5 g磷钨酸和150 g醇(甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇)加入高压釜里,盖紧密封后,通入几分钟纯N₂以置换釜内的空气。打开电源对高压釜式反应器进行加热,加热到260℃后,保持30 min后关掉反应,将高压釜快速冷却至室温。先将高压釜里的气体释放掉,打开高压釜,然后将液化产物取出,以丙酮清洗高压釜内壁,将洗液

一同并入液化产物中,通过减压抽滤,得到的滤渣置于 105 ℃干燥,至恒重后称量,计算液化率。滤液经过减压旋蒸去除未反应的醇和丙酮后,得到液化总油。然后在液化总油中加入一定量正己烷进行离心萃取得到的萃取层,经蒸馏除去正己烷,得到的液化产物定义为轻油,而不被萃取的那部分定义为重油。每种溶剂的液化实验至少重复三次,最终取三次实验的平均值。液化率和轻油质量计算公式:

$$\eta = (1 - m_1/m_0) \times 100\%$$

(1)

$$M = m_2 - m_3$$

(2)

式中, η 为液化率,%; m_1 为绝干残渣质量, g; m_0 为加入杉木屑质量, g; M 为轻油质量, g; m_2 为液化总油质量, g; m_3 为重油质量, g。

1.4 样品表征

1.4.1 FT-IR 表征

采用傅里叶红外光谱仪分别对杉木屑原料、残渣和重油进行表征:称取一定量的样品与 KBr 按 1:150(质量比)比例混合,经研磨后压片,扫描 32 次/s,分辨率为 4 cm⁻¹, 4 000–400 cm⁻¹扫描。

1.4.2 GC-MS 表征

取一定量的轻油经过溶剂稀释后,进行 GC-MS 分析,色谱柱为中极性 DB-17m(30 m×0.25 mm×0.25 μm),进样口温度 250 ℃;升温程序:起始温度 50 ℃,保持 3 min,以 7 ℃/min 升至 250 ℃,保持 5 min,载气(He)流量 20 mL/min。进样 0.1 μL,分流比 10:1;四极杆温度 150 ℃,离子源温度 230 ℃,辅助接口温度 250 ℃;30~500 amu(*m/z*)扫描。

2 结果与讨论

2.1 不同溶剂对液化率的影响

在 1 g 杉木屑、150 g 溶剂、0.5 g 磷钨酸催化剂,260 ℃下反应 30 min 的同一条件下,分别考察了四种不同溶剂对木屑液化率的影响,每种试剂都重复反应至少三次,做出液化率和标准偏差柱状图,见

图 2。由图 2 可知,甲醇溶剂下的液化率只达到了 54.75%,而其他三种溶剂下的液化率都达到了 85% 以上。而且通过液化残渣的表观对比可以看出,甲醇溶剂的液化残渣呈木屑炭颗粒的结构,而其他三种溶剂的液化残渣呈焦炭粉末状。甲醇的临界状态是 239.4 ℃和 8.09 MPa,乙醇是 243.1 ℃和 6.38 MPa,正丙醇是 263.6 ℃和 5.17 MPa,异丙醇是 234.9 ℃和 4.76 MPa,通过结合表 1 中的实际温度、压力数据可知,甲醇的实际压力比临界压力高 3.11–3.81 MPa,而其他三种溶剂的实际压力比临界压力数值大很多。在超临界流体技术中,随着压力的改变其超临界状态也会跟着改变,就算是压力的微小变化,也将导致超临界流体密度发生较大改变,最终使反应物的溶解度发生改变而影响液化反应速率^[13]。这就说明了甲醇较其他三种溶剂更接近临界状态,甲醇分子间的氢键断裂得更多,从而以单分子的形式存在,对木屑和催化剂的溶解度发生改变,使得反应速率发生改变,而在这种温度下,被氧化成炭,最终液化反应终止。其他三种溶剂,其实际压力都离临界点远,使得木屑、催化剂和溶剂互溶逐渐形成了单相,整个反应体系变成了接近液态的高压流体,从而使得液化反应更容易进行^[11]。

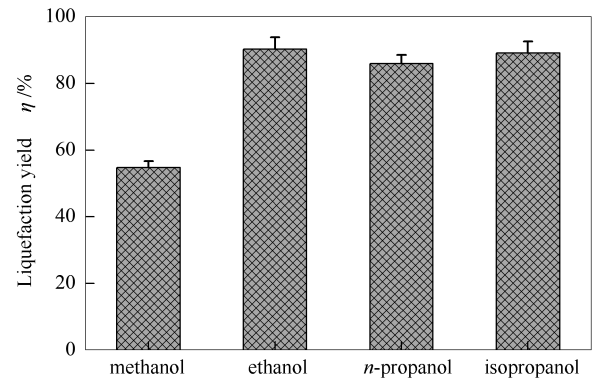


图 2 不同溶剂在同一条件下的液化率
Figure 2 Yield contrast chart of liquefaction with different solvents under the same condition

表 1 不同溶剂的实际反应温度、压力和液化率
Table 1 Comparison of liquefaction yield with different solvents

Solvent	Methanol	Ethanol	n-propanol	Isopropanol
<i>t</i> / ℃	258–260	260–268	258–262	258–262
<i>p</i> / MPa	11.2–11.9	11.2–11.9	5.8–8.6	17.0–17.6
η^a / %	54.75	90.29	85.90	89.15

^a: liquefaction yield determined by the average value of repeated experiments

同时,溶剂的极性对生物质醇解液化起到关键的作用,溶剂极性越大,在醇解过程中供 H 的能力

就越大,其液化率也就更大^[14]。这三种溶剂的极性大小为:乙醇>异丙醇>正丙醇,这就说明了它们的

液化率的大小为:乙醇>异丙醇>正丙醇。而实验结果也证明了这点,乙醇的液化率最高,为90.29%;正丙醇的液化率最低,为85.90%。

2.2 不同溶剂对液化油质量的影响

图3为不同溶剂在同一条件下液化产物轻油和重油质量对比。由图3可知,甲醇和其他三个溶剂相比,其液化总油量最少,只有0.8123 g。其轻油和重油量也最少,这可能由于其液化率最低,只有54.75%。而乙醇、正丙醇和异丙醇的液化总油量分别为1.7587、1.92和1.6070 g,相差不大,部分原因是因为它们的液化率都达到了85%以上。

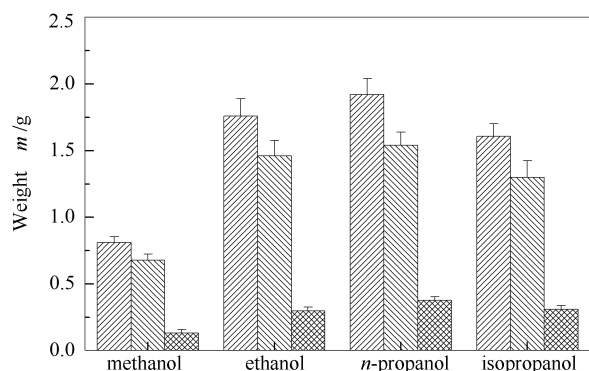


图3 不同溶剂在同一条件下液化产物轻油和重油质量

Figure 3 Mass comparison of light bio-oil and heavy bio-oil obtained by liquefaction with different solvents

▨: bio-oil; ▩: light oil; ▤: heavy oil

由图3还可知,这四种溶剂对应的轻油的质量也呈现出与总油量相同的趋势,正丙醇(1.5433 g),乙醇(1.46 g),异丙醇(1.2967 g),甲醇(0.68 g);异丙醇(0.3103 g)重油的质量反而比乙醇(0.2987 g)的大。溶剂的极性大小不仅影响到生物质的液化率,也对生物油的得率产生了影响。溶剂的极性大,其提供的氢自由基(H^*)的能力就越大, H^* 能够促进长链聚合物的裂解成小分子,同时也可以阻止生物质液化后的中间体(包括生物质液化产生的气体)再缩聚成固体残渣或生物重油。而在超临界醇的反应体系中,也会加剧液化溶剂和生物质分解的自由基(中间体)的氢转移反应^[15,16]。所以实验结果呈现出正丙醇的液化油量最多,而甲醇最少。同时,乙醇的轻油反而比异丙醇的多,这说明了乙醇的极性比较大,那么在液化反应过程中其液化中间体更不容易发生缩聚反应,而且其气体产物也更不容易再缩聚成重油产物。

2.3 不同溶剂对液化产物的影响

2.3.1 FT-IR 表征

图4为杉木屑、甲醇的液化残渣、乙醇的液化残

渣、正丙醇的液化残渣和异丙醇的液化残渣以及甲醇的产物重油、乙醇的产物重油、正丙醇的产物重油和异丙醇的产物重油的红外光谱谱图。由图4中的曲线a可知,1734 cm^{-1} 为非结合的C=O吸收峰,是半纤维素的特征吸收峰;1059 cm^{-1} 是纤维素中O-CH₂的C-O伸缩振动;1426、1511、1632 cm^{-1} 为木质素中苯环骨架的特征吸收峰;1269 cm^{-1} 为愈创木基中的C-O伸缩振动吸收峰^[17]。由图4中的曲线b可以看出,在1078、978、986和817 cm^{-1} 分别对应于四面体氧P-O_a振动、端氧W=O_d振动、桥氧W-O_b-W振动、桥氧W-O_c-W振动,为Keggin结构的磷钨酸的特征吸收峰,说明了在液化残渣上含有部分磷钨酸催化剂,通过水的抽提并用乙醚萃取就可以对催化剂进行回收;而1060 cm^{-1} 未发现纤维素的特征吸收峰,在1700 cm^{-1} 附近出现比较弱的半纤维素的特征吸收峰,这说明了木屑中的纤维素被完全液化,半纤维素被部分液化^[18]。同时,与图4中的曲线c、d、e进行对比,甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇的液化残渣的红外光谱谱图是相似的,都出现了磷钨酸的特征吸收峰;而乙醇、正丙醇和异丙醇的液化残渣中在2900 cm^{-1} 附近都出现了更强的甲氧基的CH₃-伸缩振动,1700 cm^{-1} 处半纤维素的特征吸收峰消失,1060 cm^{-1} 的纤维素特征吸收峰消失,以及在1400-1600 cm^{-1} 的吸收峰也出现了不同程度的减弱。这些说明了这三种液化残渣主要是木质素和磷钨酸催化剂组成,并且也表明了不同的溶剂对木屑的液化效果不一样。

图4中的曲线f、g、h、i显示的是四种不同液化溶剂条件下的液化产物重油的红外光谱谱图,通过对比得出,在1079、978、896和818 cm^{-1} 附近都发现了磷钨酸的特征吸收峰,说明这四种溶剂条件下液化得到的重油中都含有催化剂,同样可以对重油进行萃取回收催化剂;2800-3000 cm^{-1} 处的强吸收峰表明了重油中含有大量的脂肪族化合物;1710 cm^{-1} 附近出现强的吸收峰为C=O伸缩振动,特别是甲醇、正丙醇和异丙醇的液化重油更为强烈,这表明了这三种溶剂的重油中含有更多的酯类、酸类、酮类和醛类物质,同时在1170-1270 cm^{-1} 处的吸收峰归属C-O伸缩振动,这些说明了重油中含有较多的酯类物质^[19]。3400 cm^{-1} 附近强的脂肪族的O-H振动和苯环结构上的C-H吸收峰以及1400-1600 cm^{-1} 处的苯环结构特征峰,特别是甲醇和异丙醇的重油的苯环特征峰更为强烈,这些表明了重油中含有木质素的降解产物,而且甲醇和异丙醇液化的重油含

有的芳香族化合物更多^[15]。

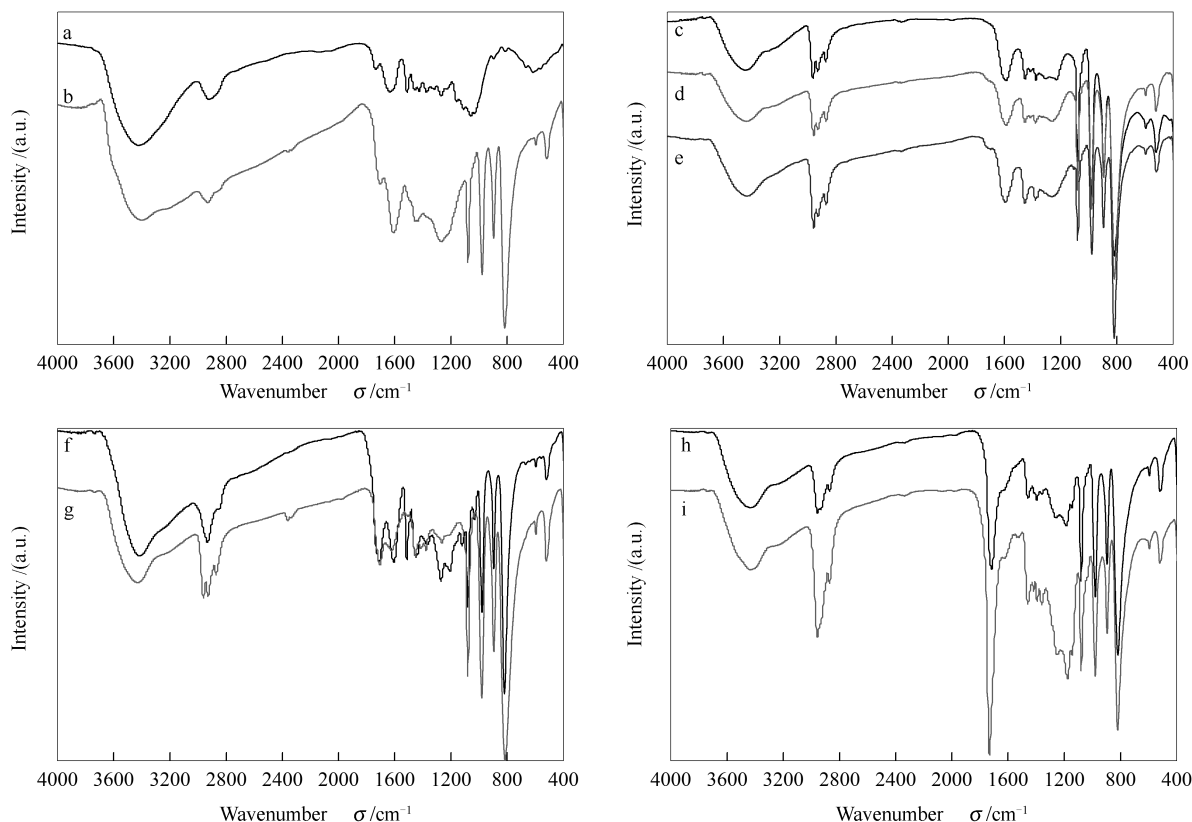


图 4 杉木屑(a)、甲醇的液化残渣(b)、乙醇的液化残渣(c)、正丙醇的液化残渣(d)和异丙醇的液化残渣(e)以及甲醇的产物重油(f)、乙醇的产物重油(g)、正丙醇的产物重油(h)和异丙醇的产物重油(i)的红外光谱谱图

Figure 4 FT-IR spectra of fir sawdust (a), the residue obtained from liquefaction with methanol (b), ethanol (c), *n*-propanol (d) and *iso*-isopropanol (e) the heavy oil obtained from liquefaction with methanol (f), ethanol (g), *n*-propanol (h) and isopropanol (i)

2.3.2 GC-MS 分析

表 2 为各溶剂液化产物分类及各自的总 GC 含量对比。由表 2 可知,甲醇溶剂的液化产物中含量最多的是酯类,达到 43.759%,其中,最多的是乙酰丙酸甲酯(33.374%),这类物质主要是由纤维素和半纤维素的降解产物与甲醇经过酯化后得到^[20]。其次,是含苯环结构的酚类含量达到 15.780%,这些可能来自于木质素的降解,其中,含量最多的是邻甲氧基苯酚(12.250%),可用作合成多种原料药和香料的重要起始原料。此外,还有 1,1,2-三甲氧基乙烷(21.177%),推测这是木屑的降解碎片或者是降解中间体与甲醇的反应产物。在乙醇溶剂的液化产物中同样检测到最多的酯类(23.531%)和酚类(19.873%)。其中,乙酰丙酸乙酯(8.976%)可用作香料和汽油添加剂;可用作增塑剂、润滑剂和定香剂的含苯环结构的邻苯二甲酸二乙酯达到 11.803%,推测为木质素降解的邻苯二甲酸与乙醇酯化反应的产物。同时酮类物质含量也达到

23.398%,其中,2,5-二乙酰基-6-羟基香豆酮为 12.403%,对辛基苯乙酮为 8.159%。此外,还有 2,6-二叔丁基对甲苯酚(7.883%)和 2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚(11.990%),其结构中都含有苯环结构,推测为木质素的降解产物^[9]。

正丙醇的液化产物中的酯类也达到 41.761%,其中,乙酰丙酸正丙酯(18.397%)和丙二酸二甲酯(19.397%),这些可能主要来自于纤维素和半纤维素的降解中间体的酯化。其次,酮类达到 14.105%,较乙醇溶剂液化产物中的酮类少,乙醇溶剂中的酮类主要是以含苯环结构为主,而正丙醇溶剂中主要是小分子的酮,如 4-羟基-2-丁酮(10.399%),这些表明乙醇溶剂更容易降解木质而生成苯酮,可能是乙醇的极性比正丙醇的大,提供更多 H^+ 能够促进木质素长链断裂。此外,其醇类达到 13.177%,如 2-正丙氧基乙醇(4.943%)、2-丁氧基乙醇(7.750%),从结构中可以得出,其可能来源于正丙醇间的缩合或者纤维素和半纤维降解产物和醇的反

应产物。异丙醇溶解的液化产物中,最多的也是酯类(28.619%)和酚类(24.342%)。其中,乙酰丙酸异丙酯(16.270%)是由纤维素和半纤维素降解产物与乙醇酯化得到,而5-乙酰基-2-甲氧基-苯甲酸甲酯(12.349%)可能为木质素降解产物。同时,其酮类(8.333%)主要为含苯环结构的酮,比正丙醇液化产物中的少,这可能是由于异丙醇的空间位阻较正丙醇的大,更不容易进入到网状结构的木质素中而将其裂解成苯酮。此外,在四种溶剂的液化产物中均发现正辛烷、二甲苯等高热值化工中间体,特别是乙醇溶剂液化产物中检测到具有医药价值的花柏烯(4.988%)。这些都说明不同溶剂对木屑产生不同的反应进程,其对应的液化产物的组成也有所不同。

由表2还可知,正丙醇和异丙醇体系的液化产物中醇类化合物比甲醇体系多,这表明这两种溶剂体系在反应中不仅能降解木屑而且溶剂分子之间也相互反应。醛类只在甲醇溶剂液化产物中检测到,这说明了甲醇在这种条件下更接近临界点,主要以

分子形式存在,对木屑和催化剂的溶解度发生改变,使得醛类产物在高温高压下存在,而不被催化剂将其进一步氧化还原、裂解成其他物质^[21]。酸类物质最多的是正丙醇的液化产物,主要为乙酸(6.445%),可能是由降解的小分子中间体在催化剂作用下氧化成酸;同时在其液化产物中没有检测到酚类物质,这可能是正丙醇的极性在四种溶剂中最小,提供的H⁺最少,更不容易将木质素降解。在这四种溶剂的液化产物中都发现了高附加值的平台化合物乙酰丙酸酯,这种物质主要的形成机理示意图见图5,纤维素和半纤维先在醇和酸条件下形成烷基糖苷后,经过酸水解成5-烷氧甲基糠醛,再经过醇和酸的水解、异构后,最终得到乙酰丙酸酯^[22]。基于以上结果分析及文献资料^[23,24]可推测,杉木屑醇解液化可能的机理是三大组分在超临界醇溶剂和催化剂存在的条件下经过解聚形成单体;一部分不稳定或者活泼的单体经过再缩聚反应形成难以再被液化的物质;另一部分单体经过断裂、开环、异构、酯化等一系列反应形成能够溶解于醇的小分子化合物。

表2 不同溶剂条件下液化产物的组分种类及其GC总含量

Table 2 Major compositions and total relative content in the liquefaction products obtained by different solvents

Reaction solvents	GC content w/%							
	alcohols	aldehydes	ketones	acids	phenols	ethers	esters	others
Methanol	1.041	2.605	1.539	0.961	15.780	0.571	43.759	25.93
Ethanol	0	0	23.398	0	19.873	0	23.531	13.708
<i>n</i> -propanol	13.177	0	14.105	6.445	0	4.031	41.761	11.340
Isopropanol	10.093	0	8.333	0	24.342	0	28.619	13.817

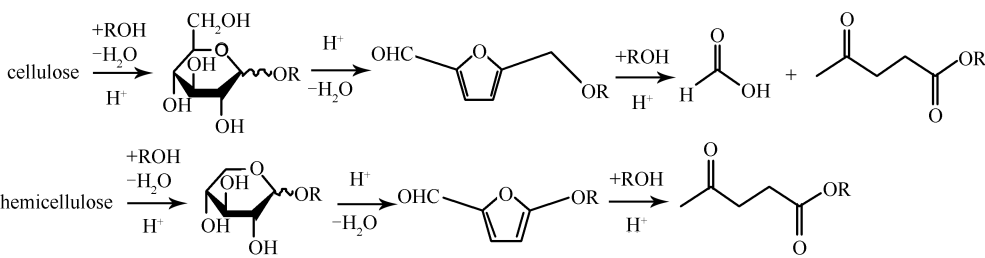


图5 碳水化合物转化为乙酰丙酸酯的反应路线

Figure 5 Reaction pathway of carbohydrate to levulinate ester

3 结 论

采用可溶解于醇类的磷钨酸为催化剂,在超临界醇体系下醇解液化木屑可取得很好的反应效果,实现高效液化。

在磷钨酸催化作用下,木屑的超临界醇解液化产物主要由醇类、醛类、酮类、酸类、酚类、醚类、酯类等,其产物组成与含量因醇溶剂不同而不同。甲醇体系的液化产物中主要是酯类化合物(43.759%),

特别是乙酰丙酸甲酯高达33.374%。乙醇体系液化产物含量最多的是酯类,为23.531%;其次是酮类和酚类。正丙醇体系液化产物主要组成也是酯类(41.761%),其中,酮类含量仅次于乙醇体系。异丙醇体系的液化产物含量以酯类(28.619%)和酚类化合物(24.342%)为主,酮类化合物(8.333%)则比正丙醇体系少,可能这是因为其空间位阻较大而不能进入到木质素的网络结构中将其裂解成酮。

醛类只出现在甲醇体系产物中,说明高温高压下的甲醇中更不易被氧化、裂解成其他物质。在正丙醇体系的产物中没有酚类物质,表明极性最小的正丙醇,提供很少的 H^+ ,从而更不容易将木质素降解。

反应的压力会对溶剂的超临界状态产生影响,

进而影响反应物的溶解性,最终改变木屑醇解液化反应的效果。同时溶剂的极性也对液化效果起到关键作用,溶剂极性越大,其供 H 能力越大,液化能力也越强,液化产物更不容易产生再缩聚。

参考文献

- [1] 宋春财,王刚,胡浩权. 生物质热化学液化技术研究进展[J]. 太阳能学报, 2004, **25**(2): 242–248.
(SONG Chun-cai, WANG Gang, HU Hao-quan. Review of biomass thermochemical liquefaction technology[J]. Acta Energy Sol Sin, 2004, **25**(2): 242–248.)
- [2] 姜洪涛,李会泉,张懿. 生物质高压液化制生物原油研究进展[J]. 化工进展, 2006, **25**(1): 8–13.
(JIANG Hong-tao, LI Hui-quan, ZHANG Yi. Review of preparation of crude oil by biomass high-pressure liquefaction[J]. Chem Ind Eng Prog, 2006, **25**(1): 8–13.)
- [3] 王泽,林伟刚,宋文立,姚建中,鲁长波,都林. 生物质热化学转化制备生物燃料及化学品[J]. 化学进展, 2007, **19**: 1190–1197.
(WANG Ze, LIN Wei-gang, SONG Wen-li, YAO Jian-zhong, LU Chang-bo, DU Lin. Preparation of biofuels and chemicals by biomass thermochemical conversion[J]. Chem Ind Eng Prog, 2007, **19**: 1190–1197.)
- [4] DUAN P, WANG B, XU Y. Catalytic hydrothermal upgrading of crude bio-oils produced from different thermo-chemical conversion routes of microalgae[J]. Bioresour Technol, 2015, **186**: 58–66.
- [5] XU C, ETCHEVERRY T. Hydro-liquefaction of woody biomass in sub-and super-critical ethanol with iron-based catalysts[J]. Fuel, 2008, **87**(3): 335–345.
- [6] LIU H M, XIE X A, REN J L, SUN R C. 8-Lump reaction pathways of cornstalk liquefaction in sub-and super-critical ethanol[J]. Ind Crops Prod, 2012, **35**(1): 250–256.
- [7] LIU H M, LI M F, SUN R C. Hydrothermal liquefaction of cornstalk: 7-lump distribution and characterization of products[J]. Bioresour Technol, 2013, **128**: 58–64.
- [8] AYSU T, KÜÇÜK M M. Liquefaction of giant fennel (*Ferula orientalis* L.) in supercritical organic solvents; Effects of liquefaction parameters on product yields and character[J]. J Supercrit Fluids, 2013, **83**: 104–123.
- [9] BRAND S, SUSANTI R F, KIM S K, SANG B I. Supercritical ethanol as an enhanced medium for lignocellulosic biomass liquefaction; Influence of physical process parameters[J]. Energy, 2013, **59**: 173–182.
- [10] LIU D, LI Q, ZHAO A, SONG L, WU P, YAN Z. Hydro-liquefaction of sawdust and its three components in supercritical ethanol with [BMIM] Cl/NiCl₂ catalyst[J]. Chem Eng J, 2015, **278**: 921–928.
- [11] 余先纯,孙德林. 超临界甲醇液化杉木工艺的探讨[J]. 林业科技, 2009, **34**(5): 36–40.
(YÜ Xian-chun, SUN De-lin. Explore of liquefaction of Chinese fir in supercritical methanol[J]. For Sci Technol, 2009, **34**(5): 36–40.)
- [12] 李润东,李秉硕,杨天华,谢迎辉. 水稻秸秆在亚/超临界乙醇中的液化实验研究[J]. 燃料化学学报, 2013, **41**(12): 1459–1465.
(LI Run-dong, LI Bing-shuo, YANG Tian-hua, XIE Ying-hui. Experiment research of liquefaction of rice straw in sub/supercritical ethanol[J]. J Fuel Chem Technol, 2013, **41**(12): 1459–1465.)
- [13] YOSHIDA T, MATSUMURA Y. Gasification of cellulose, xylan, and lignin mixtures in supercritical water[J]. Ind Eng Chem Res, 2001, **40**(23): 5469–5474.
- [14] LIU Z G, ZHANG F S. Effects of various solvents on the liquefaction of biomass to produce fuels and chemical feedstocks[J]. Energy Convers Manage, 2008, **49**(12): 3498–3504.
- [15] YUAN X Z, WANG J Y, ZENG G M, HUANG H J, PEI X K, LI H, LIU Z F, CONG M H. Comparative studies of thermochemical liquefaction characteristics of microalgae using different organic solvents[J]. Energy, 2011, **36**(11): 6406–6412.
- [16] ZHANG L H, CHAMPAGNE P, XU C C. Bio-crude production from secondary pulp/paper-mill sludge and waste newspaper via co-liquefaction in hot-compressed water[J]. Energy, 2011, **36**(4): 2142–2150.
- [17] LU J, LI X Z, YANG R F, ZHAO J, LIU Y J, QU Y B. Liquefaction of fermentation residue of reed-and corn stover-pretreated with liquid hot water in the presence of ethanol with aluminum chloride as the catalyst[J]. Chem Eng J, 2014, **247**(7): 142–151.
- [18] WANG G, LI W, LI B Q, CHEN H K, BAI J. Direct liquefaction of sawdust under syngas with and without catalyst[J]. Chem Eng Process, 2007, **46**(3): 187–192.
- [19] XU J M, JIANG J C, DAI W D, XU Y. Liquefaction of sawdust in hot compressed ethanol for the production of bio-oils[J]. Process Saf Environ Prot, 2012, **90**(4): 333–338.
- [20] ZHOU L P, ZOU H J, NAN J X, WU L, YANG X M, SU Y L, LU T L, XU J. Conversion of carbohydrate biomass to methyl levulinate with Al₂(SO₄)₃ as a simple, cheap and efficient catalyst[J]. Catal Commun, 2014, **50**(18): 13–16.
- [21] 贺小亮,蒋剑春,姜小祥,杨中志. 预处理对松木屑液化效率及产物化学组分的影响研究[J]. 林产化学与工业, 2014, **34**(1): 73–78.
(HE Xiao-liang, JIANG Jian-chun, JIANG Xiao-xiang, YANG Zhong-zhi. Effect of pretreatment on Liquefaction of pine sawdust and chemical componts of product[J]. Chem Ind For Prod, 2014, **34**(1): 73–78.)
- [22] PENG L C, LIN L, LI H, YANG Q L. Conversion of carbohydrates biomass into levulinate esters using heterogeneous catalysts[J]. Appl Energy, 2011, **88**(12): 4590–4596.
- [23] BRAND S, KIM J. Liquefaction of major lignocellulosic biomass constituents in supercritical ethanol[J]. Energy, 2015, **80**: 64–74.
- [24] PETERSON A A, VOGEL F, LACHANCE R P, FRÖLING M, ANTAL J M J, TESTER J W. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub-and supercritical water technologies[J]. Energy Environ Sci, 2008, **1**(1): 32–65.