

# 酸性离子液体催化麦秸液化及其产物分析

关 倩<sup>1</sup>, 蒋剑春<sup>1,2\*</sup>, 徐俊明<sup>1,2</sup>, 王 奎<sup>1</sup>, 冯君锋<sup>1</sup>

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业局林产化学工程重点开发实验室; 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 南京 210042; 2. 江苏强林生物能源材料有限公司, 溧阳 213364)

**摘 要:** 为降低有机酸催化剂对设备的腐蚀, 提高秸秆类生物质原料的利用率, 该文以合成的 1-甲基-3-(4-磺酸基丁基)咪唑硫酸氢盐离子液体为催化剂, 乙醇为溶剂, 考察小麦秸秆的液化过程, 并对离子液体的结构进行傅里叶红外光谱和核磁共振表征, 对液化后的残渣和液相产物进行傅里叶红外光谱、热重和气质联用分析。试验和表征结果表明: 合成的 1-甲基-3-(4-磺酸基丁基)咪唑硫酸氢盐离子液体对秸秆液化具有较优的催化性能, 在反应温度为 200 ℃、反应时间为 60 min、离子液体用量为 26% 的条件下, 液化率可达 85.5%, 同时乙酰丙酸乙酯的得率为 9.97%, 在液化产物中的相对百分含量为 29.9%; 液化产物中包含有醛、酮、酯、酸和酚类等含氧化合物, 其中酚类化合物主要源于木质素的降解, 其他化合物则主要源于半纤维素和纤维素的降解。研究结果为开发利用低腐蚀性环保型催化剂催化液化秸秆制备高品位化学品提供理论依据。

**关键词:** 秸秆; 催化; 液化; 离子液体; 乙酰丙酸乙酯

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.12.030

中图分类号: TQ35

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2016)-12-0206-06

关 倩, 蒋剑春, 徐俊明, 王 奎, 冯君锋. 酸性离子液体催化麦秸液化及其产物分析[J]. 农业工程学报, 2016, 32(12): 206—211. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.12.030 <http://www.tcsae.org>

Guan Qian, Jiang Jianchun, Xu Junming, Wang Kui, Feng Junfeng. Liquefaction of wheat straw catalyzed by acidic ionic liquid and analysis of liquefied products[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2016, 32(12): 206—211. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.12.030 <http://www.tcsae.org>

## 0 引 言

能源危机和环境问题的日益突出促使新能源的开发迫在眉睫, 生物质资源具有可再生、低污染、分布广泛和储量丰富等优点, 被认为是最有潜力的能源原料<sup>[1-2]</sup>。生物质热化学转化是生物质高效转化利用的重要途径, 而溶剂液化技术是实现生物质热化学转化的主要方法之一<sup>[3-4]</sup>。在溶剂液化过程中, 催化剂是必不可少的影响因素, 在已有的报道中使用硫酸作为催化剂效果显著, 但其腐蚀性较强, 对液化设备的要求较高, 且存在回收利用困难的缺点, 此外, 还有研究采用固体酸作为催化剂, 但固体酸催化剂在使用过程中易产生积炭而失活, 需要将其煅烧方可再次利用, 增加了使用成本<sup>[5-6]</sup>。在催化剂的不断研究探索中发现, 离子液体具有无腐蚀、熔点低、热稳定性高和蒸汽压低等优点<sup>[7]</sup>, 在催化反应中作为溶剂和催化剂均具有广阔的应用前景<sup>[8-11]</sup>。Liu 等<sup>[12]</sup>在研究中发现以离子液体为催化剂可以提高生物质的转化率和生

物油的得率。郑怀玉等<sup>[13]</sup>以 1-磺酸丙基-3-甲基咪唑硫酸氢盐离子液体为催化剂, 考察了杉木屑的液化行为, 结果表明木屑在离子液体催化下的液化效果明显, 但液化所得到的产物较为复杂, 乙酰丙酸酯的产率和含量较低。

离子液体具有溶解纤维素的能力, 尤其是磺化后的硫酸氢盐离子液体具有更高的酸性位点<sup>[9-10]</sup>, 易于破坏生物质原料内部的氢键, 促进纤维素的降解和转化, 而目前离子液体多用于羟甲基糠醛的制备, 用于以农作物秸秆为原料制备乙酰丙酸酯的报道并不多见。因此, 本文选用小麦秸秆为原料, 并在液化的过程中以离子液体为催化剂制备乙酰丙酸乙酯。首先依据文献<sup>[14]</sup>合成了 1-甲基-3-(4-磺酸基丁基)咪唑硫酸氢盐离子液体 ([HSO<sub>3</sub>-BMIM]HSO<sub>4</sub>), 并对其进行傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) 和核磁共振碳-13 谱 (nuclear magnetic resonance carbon-13 spectrum, <sup>13</sup>C NMR) 表征, 然后研究了该离子液体对麦秸的催化液化性能, 并采用 FT-IR、热重分析仪 (thermo gravimetric analyzer, TG) 和气质联用仪 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 对液化产物进行了表征, 对麦秸的液化规律进行了初步分析, 以期为生物质的溶剂液化研究提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料及设备

麦秸 (纤维素质量分数为 38.39%, 半纤维素为 23.01%, 木质素为 15%, 灰分为 8.59%, 含水率为

收稿日期: 2016-02-25 修订日期: 2016-03-25

基金项目: 木质纤维原位加氢液化与精炼过程机制研究 (CAFYBB2014ZD003)  
作者简介: 关 倩, 女, 河南鹿邑, 博士生, 从事生物质液化油的制备与精炼研究。南京 中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业局林产化学工程重点开发实验室; 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 210042。Email: gq19870805@126.com

※通信作者: 蒋剑春, 男, 研究员, 博士生导师, 从事生物质能源与炭材料的研究工作。南京 中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业局林产化学工程重点开发实验室; 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 210042。Email: bio-energy@163.com

13.04%)，取自河南，粉碎并筛取出粒径范围为 40~60 目的碎屑，备用。1-甲基咪唑，纯度 99%，阿拉丁试剂公司。甲苯，分析纯，上海凌峰化学试剂有限公司。1,4-丁烷磺内酯，纯度 99%，阿达玛斯试剂有限公司。乙酸乙酯，分析纯，江苏强盛功能化学股份有限公司。浓硫酸，分析纯，江苏南京化学试剂有限公司。乙醇，分析纯，西陇化工股份有限公司。乙酰丙酸乙酯 (ethyl levulinate, EL)，分析纯，国药集团化学试剂有限公司。[BMIM]Cl 和 [BMIM]HSO<sub>4</sub> 购于中国科学院兰州化学物理研究所。高压反应釜，釜体型号为 GSH，控制器型号为 GCF，250 mL，大连自控设备厂。

## 1.2 离子液体的制备

称取 1,4-丁烷磺内酯 20 g 加入三口烧瓶中，加入 100 mL 甲苯使其溶解，磁力搅拌下于冰浴中滴加与 1,4-丁烷磺内酯等物质的量的 1-甲基咪唑，滴加完毕后缓慢升至 80 °C 继续反应 2 h，将反应液进行抽滤，所得白色沉淀用乙酸乙酯洗涤 3 次，100 °C 下干燥 5 h，所得白色粉末状固体即为离子液体的中间体，记为 MIM-BS。称取前述制备的 MIM-BS 20 g 加入三口烧瓶中，加入 100 mL 水使其溶解，磁力搅拌下于常温滴加与 MIM-BS 等物质的量的浓硫酸，滴加完毕后缓慢升温至 90 °C 反应 2 h，在真空度为 0.1 MPa 的真空干燥箱中干燥除水 3 h，所得浅黄色黏稠状液体即为 [HSO<sub>3</sub>-BMIM]HSO<sub>4</sub> 离子液体<sup>[14]</sup>。

## 1.3 液化试验

研究最初选用 [BMIM]Cl、[BMIM]HSO<sub>4</sub> 和 [HSO<sub>3</sub>-BMIM]HSO<sub>4</sub> 3 种离子液体为研究对象，在反应温度为 200 °C，反应时间为 60 min，固液比为 1:15（质量比，下同）的试验条件下考察 3 者对秸秆的催化液化效果，发现使用 [BMIM]Cl 和 [BMIM]HSO<sub>4</sub> 为催化剂时，秸秆原料的液化率仅为 22% 和 39.67%，而使用 [HSO<sub>3</sub>-BMIM]HSO<sub>4</sub> 时的液化率高达 85.8%，即 [HSO<sub>3</sub>-BMIM]HSO<sub>4</sub> 的催化效果较佳，因此，本试验中采用 [HSO<sub>3</sub>-BMIM]HSO<sub>4</sub> 为催化剂，研究其在不同条件下对秸秆的催化液化效果。

取 5 g 麦秸，75 g 乙醇和一定量的离子液体置于 250 mL 的高压反应釜中，加热到预定温度，并在此温度下保温不同的时间，随后通入冷却水降至室温 (15 °C)。打开反应釜倒出液化产物，然后进行过滤、萃取、干燥等操作过程得到液化油及残渣。同时采用气相色谱仪依据内标法对液化产物中乙酰丙酸乙酯的质量进行测定。将液化产物进行旋蒸除去未反应溶剂，经水萃取和离心过程得到水溶相和油相，油相再经正己烷萃取得到下层重油相和上层轻油相，旋蒸除去萃取剂得轻油组分。麦秸原料的液化率和乙酰丙酸乙酯的得率如式 (1) 和 (2) 计算

$$Y = \frac{m_{ws} - m_R}{m_{ws}} \times 100\%, \quad (1)$$

$$\omega = \frac{m_{EL}}{m_{ws}} \times 100\%。 \quad (2)$$

式中  $Y$  和  $\omega$  分别表示秸秆原料的液化率和乙酰丙酸乙

酯的得率，%； $m_{ws}$  表示秸秆原料的质量，g； $m_R$  表示液化残渣质量，g； $m_{EL}$  表示液化产物中乙酰丙酸乙酯的质量，g。

## 1.4 样品表征

FT-IR: 美国 Thermo 公司 iS10 型傅里叶红外光谱仪，采用 KBr 压片法制样，分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>。固体样品的扫描次数为 32 次/s，波数范围为 4 000~400 cm<sup>-1</sup>；液体样品的扫描次数为 16 次/s，波数范围为 4 000~525 cm<sup>-1</sup>。

<sup>13</sup>C NMR: 德国 Bruker 公司 WNMN-1-500 MHz 型核磁共振波谱仪，溶剂选用 D<sub>2</sub>O，频率为 500 MHz。

TG: 采用德国 NETZSCH 公司的 TG 209 F1 型热重分析仪对原料及残渣进行分析，在氮气氛围下由室温 25 °C 以 327 °C/h 的速度升至 800 °C。

GC-MS: 通过美国安捷伦公司 7890A/5975C 型气相色谱质谱联用仪对液相产物进行分析。色谱柱 Agilent HP-5MSHP-5MS 5% Phenyl Methyl Silox (30 m×250 μm×0.25 μm)，进样体积 0.2 μL，分流比 10:1，进样口温度，升温程序为 50 °C 保温 2 min，然后以 5 °C/min 的速率升温到 280 °C 并保温 20 min，离子源温度 230 °C，MS 四极杆温度 150 °C。

## 2 结果与分析

### 2.1 离子液体的表征分析

分别采用 FT-IR 和 <sup>13</sup>C NMR 对所制备的离子液体进行表征。离子液体的傅里叶红外光谱图如图 1 所示。3 380 cm<sup>-1</sup> 处产生的宽带吸收为离子液体内部缔合的羟基所引起<sup>[14]</sup>；2 961 cm<sup>-1</sup> 处是 CH<sub>2</sub> 中 C-H 伸缩振动吸收峰；3 157 和 3 116 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是由 C-H 伸缩振动引起的；1 715 和 1 575 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是由 C=C 及 C=N 伸缩振动所引起，表明试验合成的离子液体中含有咪唑环；1 169 和 1 036 cm<sup>-1</sup> 分别为磺酸基的不对称和对称伸缩吸收峰<sup>[13,15]</sup>。

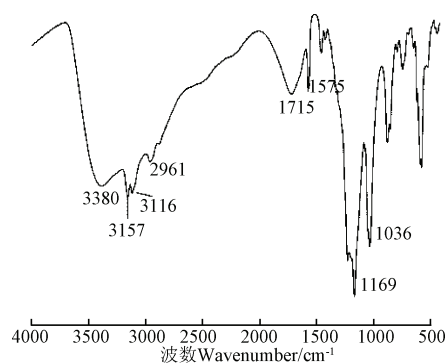


图 1 离子液体的 FT-IR 谱图

Fig.1 FT-IR spectrum of ionic liquid

此外，经核磁共振波谱仪测定离子液体结果为，化学位移  $\delta_c$ : 20.55(C-6), 27.67(C-5), 35.35(C-8), 48.48(C-7), 49.74(C-4), 121.77(C-3), 123.29(C-2), 135.48(C-1)。综合上述测定结果可知，试验合成液体为 [HSO<sub>3</sub>-BMIM]HSO<sub>4</sub> 离子液体。

### 2.2 反应条件对液化效果的影响

离子液体催化剂的用量、反应温度和反应时间是影

响液化过程的重要因素,该研究以液化率和乙酰丙酸乙酯的得率作为液化效果的评判标准,考察了 3 种试验因素对离子液体催化秸秆液化过程的影响。试验所用秸秆原料为 5 g,乙醇溶剂为 75 g,不同试验因素对液化效果的影响如图 2 所示。图 2a 所示为不同离子液体用量下的液化效果,当离子液体的用量为 0、13% (占原料的质量百分比,下同)、26%、39%、54%,对应秸秆的液化率分别是 22.33%、39.8%、75.33%、73.40%、71.6%,乙酰丙酸乙酯的得率分别为 3.83%、5.54%、8.96%、8.61%、8.58%。即离子液体的较佳用量为 26%,此时液化率达到 75.33%,乙酰丙酸乙酯的得率为 8.96%。离子液体具有较好的催化液化性能,随着其用量的增加,液化效果先增强后降低。液化率随催化剂用量的增加而升高是由于体系中酸浓度的增加,提高了原料降解所需要的催化活性位点,而后液化率会降低可能

是因为降解产物自身发生了缩聚,形成的聚合物增加了残渣的质量,导致液化率降低<sup>[16]</sup>。反应温度对液化效果的影响如图 2b 所示,反应温度由 180 °C 升高时,乙酰丙酸乙酯的得率得到显著提升,到 200 °C 时达到最高,为 9.97%,此时的液化率为 85.5%,随后乙酰丙酸乙酯的得率有所下降,并与 190 °C 时的得率基本保持平衡,表明温度升高有利于乙酰丙酸乙酯的形成,但继续升高温度则又导致副产物的生成<sup>[5]</sup>,降低了乙酰丙酸乙酯的得率。图 2c 所示为不同反应时间对液化效果的影响,当反应时间为 60 min 时的得率和液化率均为最佳,原因可能是当反应时间较短时,原料中的纤维素、半纤维素和木质素并未得到完全降解,且纤维素和半纤维素降解所得的中间产物未来得及转化为乙酰丙酸乙酯,当反应时间过长时,反应所得到的乙酰丙酸乙酯发生了进一步的转化,降低了其得率<sup>[16]</sup>。

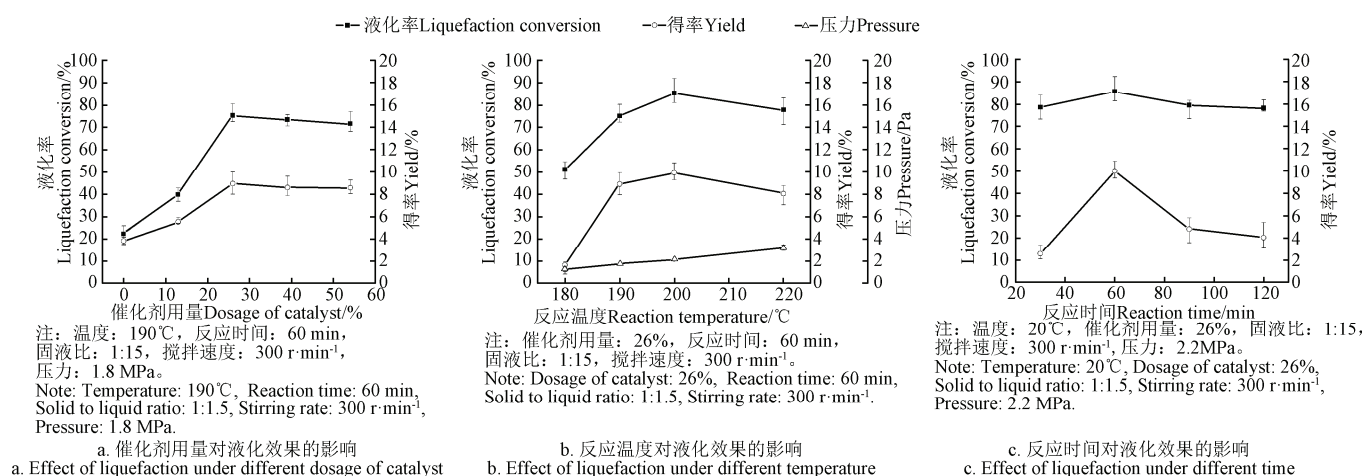


图 2 不同试验因素对液化效果的影响  
Fig.2 Effect of liquefaction under different conditions

## 2.3 液化产物的分析

### 2.3.1 液化残渣的表征

将反应温度为 200 °C, 反应时间为 60 min, 催化剂用量为 26% 试验条件下, 液化率为 85.5% 时所得到的残渣进行 FT-IR 表征, 并与原料的 FT-IR 表征结果进行对比分析, 所得结果如图 3 所示。原料中 3 383 和 2 920 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰分别归属于 -OH 和 -CH<sub>3</sub> 基团中 O-H 键和 C-H 键的伸缩振动, 1 734 cm<sup>-1</sup> 处为 C=O 键的伸缩振动峰, 是半纤维素中羰基的特征吸收峰, 1 461 cm<sup>-1</sup> 处为 -CH<sub>2</sub> 弯曲振动吸收峰, 1 627 和 1 510 cm<sup>-1</sup> 分别为 C=O 键和苯环骨架结构的伸缩振动所引起, 是木质素的特征吸收峰, 1 032 cm<sup>-1</sup> 处为木质素中 C-O-C 的平面骨架振动, 897 cm<sup>-1</sup> 吸收峰为纤维素中环状 C-O-C 键的不对称面外伸缩及 -CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>OH) 基团的非平面摇摆振动<sup>[11,13-18]</sup>。残渣中 3 383、2 920 和 1 734 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰强度变弱, 897 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰消失, 证明纤维素和半纤维素在液化过程中部分发生降解转化, 1 650、1 520 和 1 175 cm<sup>-1</sup> 处木质素的特征吸收峰增强, 表明液化残渣表面还残存有大量的木质素结构单元和木质素衍生物, 说明在秸秆原料的三大组分 (纤维素、半纤维素和木质素) 当中木质素最难液化, 附着在表面阻碍了原料中

其他组分的进一步降解转化。

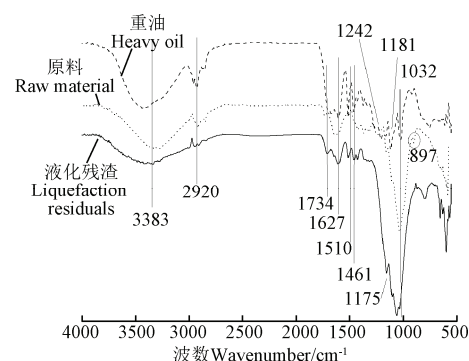


图 3 液化残渣, 原料和重油的 FT-IR 谱图  
Fig.3 FT-IR spectra of liquefaction residuals, raw material and heavy oil

秸秆原料与液化残渣的 TG-DTG 表征结果如图 4 所示。原料与残渣在 100 °C 之前均出现了快速失重的现象, 这主要是水分蒸发造成的。与原料相比, 液化残渣在降解开始时的失重现象并不明显, 失重率较低, 且随着热解温度的升高降解速率缓慢, 在 250~380 °C 范围内的失重速率明显低于原料, 而该温度段属于纤维素和半纤维



素的主要热解温度范围，表明两者之间纤维素和半纤维素的含量差异较大<sup>[19]</sup>，说明纤维素和半纤维素在离子液体催化的液化过程中发生降解。液化残渣的 DTG 曲线在 700 ℃ 时，出现了较明显的失重峰，这可能是附着于残渣上的缩聚产物分解所造成的<sup>[20]</sup>，在液化过程中，原料组分的降解易产生酚、醛、酯类等化合物，而所用催化剂为酸性催化剂，这些产物可能在反应过程中形成酚醛树脂等缩聚产物。液化残渣的热重分析残留质量为 52.85%，远高于原料的残留质量 22.67%，同时液化残渣达到最大热分解速率时的温度低于原料，最终热失重率大于秸秆原料，这主要取决于 300 ℃ 以后的热解过程，且热解温度范围较宽，热重曲线较为平滑，这与木质素的热解性质相类似<sup>[21]</sup>，表明残渣表面附着大量的木质素及其衍生物，这些结果与 FT-IR 表征所得到的结果吻合。

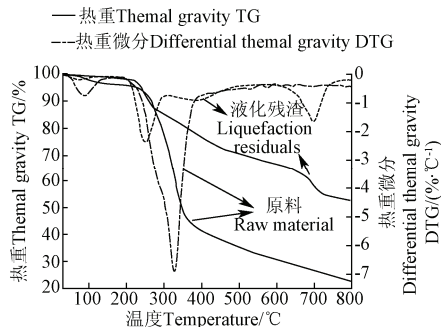


图 4 原料与液化残渣的热重分析图

Fig.4 TG-DTG profile of raw material and liquefaction residuals

综合液化残渣的表征分析可知，纤维素、半纤维素和木质素均在液化过程中发生了较为完全的液化降解，但在残渣表面有残留的木质素，即相较于木质素，纤维素和半纤维素更容易液化。

2. 3. 2 液相产物的表征

将从反应釜中取出的液相产物进行 GC-MS 检测分析，所得离子色谱图如图 5 所示，各物质的相对百分含量如表 1 所示，结合图 5 和表 1 可知，在液化产物中乙酰丙酸乙酯的相对百分含量最高，为 29.9%，其余产物主要是醛、酮、酯、酸、酚类等含氧化合物，酚类物质的含量远远低于其他含氧化合物，间接表明纤维素和半纤维素的降解程度高于木质素。

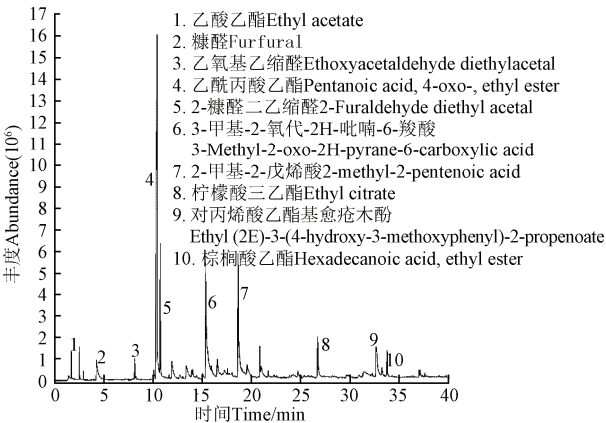


图 5 液化产物的总离子色谱图

Fig.5 Total ion chromatogram of liquefied products

表 1 液化产物的 GC-MS 分析  
Table 1 GC-MS analysis of liquefied products

保留时间 Retention time/min	产物名称 Products	相对百分 含量 Relative percentage content/%	匹配度 matching degree
1.707	乙酸乙酯 Ethyl Acetate	0.62	64
4.236	糠醛 Furfural	3.34	86
8.121	乙氧基乙缩醛	0.915	50
10.072	Ethoxyacetaldehyde diethylacetal		
	2-呋喃甲酸乙酯	0.743	91
	2-Furancarboxylic acid, ethyl ester		
10.398	乙酰丙酸乙酯	29.907	95
	Pentanoic acid, 4-oxo-, ethyl ester		
10.724	2-糠醛二乙缩醛	5.403	95
	2-Furaldehyde diethyl acetal		
11.920	2-糠醇 2-Furanmethanol	2.526	46
13.385	2, 2-二甲基-1, 3-环戊烷二酮	1.516	42
	1,3-Cyclopentanedione, 2,2-dimethyl-		
	3-甲基-2-氧代-2H-吡喃-6-羧酸		
15.353	3-Methyl-2-oxo-2H-pyran-6-carboxylic acid	11.191	27
15.537	环戊基甲酸仲戊酯	4.481	22
	Cyclopentanecarboxylic acid, 2-pentyl ester		
15.943	丁二酸二甲酯	1.351	35
	Butanedioic acid, dimethyl ester		
16.526	2-羟基丁二酸二乙酯	1.96	58
	Butanedioic acid, 4hydroxyl-, diethyl ester		
18.632	2-甲基-2-戊烯酸 2-methyl-2-Pentenoic acid	10.461	37
19.559	2-癸基丁二酸乙酯	1.377	59
	Succinic acid, 2-decyl ethyl ester		
26.717	柠檬酸三乙酯 Ethyl citrate	2.889	90
	对丙烯酸乙酯基愈疮木酚		
32.657	Ethyl -3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propenoate	4.449	99
33.772	棕榈酸乙酯 Hexadecanoic acid, ethyl ester	1.352	98
37.011	亚油酸乙酯 Linoleic acid ethyl ester	0.294	99
37.12	油酸乙酯 Ethyl Oleate	0.37	99
37.589	硬脂酸乙酯 Octadecanoic acid, ethyl ester	0.218	95

注：匹配度差且含量低的物质未列出。  
Note: Material with poor compatibility and low content did not list.

为进一步分析液相产物的组成，通过 FT-IR 分析重油的主要组成，结果如图 3 所示。对比重油与原料秸秆的红外谱图可知，重油的谱图中羟基-OH 吸收峰宽度变窄，且在 1 734 cm<sup>-1</sup> 处代表纤维素的吸收峰消失，这些变化表明纤维素和半纤维素的液化产物在重油中的分布较少。在 1 607, 1 514, 1 459 以及 1 242 cm<sup>-1</sup> 等处代表苯环的吸收峰均加强，尤其是 1 242 和 1 118 cm<sup>-1</sup> 处代表愈创木基的特征峰增强<sup>[13,16,21]</sup>，由此可判断木质素的液化产物在重油中的含量较多。轻油由 GC-MS 进行检测得，乙酰丙酸乙酯，3-甲基-2-氧代-2H-吡喃-6-羧酸，3,3-二甲基-4-氧代-环戊酸甲酯，柠檬酸乙酯和棕榈酸乙酯，3-甲基四氢呋喃等是轻油的主要成分，同时还含有部分醛、酮和烷烃类物质，表明纤维素和半纤维素的降解产物主要存在于轻油部分。

由上述研究可知，秸秆在离子液体中的液化过程和产物极其复杂，主要是原料中的组分纤维素、半纤维素和木质素的降解转化。由试验检测结果和参考文献<sup>[22]</sup>，可推测秸秆在液化过程中的降解路径如下，纤维素在酸性催化剂的作用下，首先降解得到葡萄糖单体，然后在以乙醇为溶剂的加热过程中脱水形成乙基葡萄糖苷，乙

基葡萄糖苷异构为乙基果糖苷后脱水得到乙氧基甲基糠醛, 随后再进一步醇解得到乙酰丙酸乙酯和其他产物。与纤维素的降解类似, 半纤维素在降解过程中首先降解为相应的单体木糖, 木糖进一步经过醇解、脱水、水解等反应最终得到乙酰丙酸乙酯。而木质素由愈创木基丙烷、紫丁香基丙烷和对羟基苯丙烷三种苯丙烷结构单元组成, 苯丙烷结构单元之间的键(如  $\beta$ -O-4 键)在热解过程会发生不同的断裂, 因而会产生不同的多酚类化合物<sup>[23]</sup>。

### 3 结 论

1) 利用傅里叶变换红外光谱和核磁共振碳-13 谱的分析证明了 1-甲基-3-(4-磺酸基丁基)咪唑硫酸氢盐离子液体的合成, 且该离子液体对秸秆的液化催化效果显著。在秸秆原料用量为 5 g, 乙醇溶剂为 75 g 的条件下, 离子液体催化剂的最佳用量为 26%, 最佳反应温度为 200 °C, 最佳反应时间为 60 min, 液化率较高为 85.5%, 乙酰丙酸乙酯的得率为 9.97%, 此时其在液化产物中的相对百分含量为 29.9%。

2) 对液化残渣进行表征分析, 表明在液化过程中, 纤维素、半纤维素和木质素均发生液化降解, 但在残渣表面有残留的木质素, 即木质素的降解液化难于纤维素和半纤维素。

3) 液化产物中包含有酯、酸、酮、醇和酚类等含氧化合物, 分别对液化产物的重油和轻油进行分析, 结果表明: 轻油组分主要来源于纤维素和半纤维素的降解; 重油中包含的物质主要来源是木质素的液化降解。

### 【参 考 文 献】

- [1] Gai C, Li Y, Peng N, et al. Co-liquefaction of microalgae and lignocellulosic biomass in subcritical water[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 185(3): 240—245.
- [2] 罗威, 廖传华, 陈海军, 等. 适宜操作条件提高松木屑超临界水气化制氢效果[J]. *农业工程学报*, 2015, 31(24): 256—261.  
Luo Wei, Liao Chuanhua, Chen Haijun, Zhu Yuezhao. Suitable operating conditions improving hydrogen production from pine wood sawdust in supercritical water[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2015, 31(24): 256—261. (in Chinese with English abstract)
- [3] Huber G W, Iborra S, Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and Engineering[J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(9): 4044—4098.
- [4] Zacher A H, Olarte M V, Santosa D M, et al. A review and perspective of recent bio-oil hydrotreating research[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(2): 491—515.
- [5] Chang C, Xu G, Jiang X. Production of ethyl levulinate by direct conversion of wheat straw in ethanol media[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 121(1): 93—99.
- [6] Saravanamurugan S, Riisager A. Solid acid catalysed formation of ethyl levulinate and ethyl glucopyranoside from mono- and disaccharides[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 17(1): 71—75.
- [7] Zhang P, Dong S J, Ma H H, et al. Fractionation of corn stover into cellulose, hemicellulose and lignin using a series of ionic liquids[J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 76: 688—696.
- [8] 王新红, 李雪梅, 蔡晨, 等. 离子液体提取山楂绿原酸的工艺优化[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(10): 270—276.  
Wang Xinhong, Li Xuemei, Cai Chen, et al. Process optimization of chlorogenic acid extraction from *Crataegus Pinnatifida* Bge using aqueous ionic liquid[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2014, 30(10): 270—276. (in Chinese with English abstract)
- [9] Vancov T, Alston A S, Brown T. Use of ionic liquids in converting lignocellulosic material to biofuels[J]. *Renewable Energy*, 2012, 45(1): 1—6.
- [10] Nakamura A, Miyafuji H, Saka S. Liquefaction behavior of Western red cedar and Japanese beech in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride[J]. *Holzforchung*, 2010, 64(3): 289—294.
- [11] Long J X, Lou W Y, Wang L F, et al. [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>3</sub>Hmim]HSO<sub>4</sub> as an efficient catalyst for direct liquefaction of bagasse lignin: Decomposition properties of the inner structural units[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 122(2): 24—33.
- [12] Liu D, Li Q, Zhao A, et al. Hydro-liquefaction of sawdust and its three components in supercritical ethanol with [BMIM]Cl/NiCl<sub>2</sub> catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279(9): 921—928.
- [13] 郑怀玉, 卢泽湘, 范立维, 等. [Psmim]HSO<sub>4</sub> 离子液体催化液化木材及其产物表征[J]. *林产化学与工业*, 2014, 34(2): 91—96.  
Zheng Huaiyu, Lu Zexiang, Fan Liwei, et al. Liquefaction of fir sawdust catalyzed by [Psmim]HSO<sub>4</sub> and characterization of liquefaction products[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2014, 34(2): 91—96. (in Chinese with English abstract)
- [14] 李静, 蒋剑春, 徐俊明, 等. 酸性离子液体合成及其催化合成柠檬酸三乙酯的研究[J]. *生物质化学工程*, 2009, 43(4): 15—20.  
Li Jing, Jiang Jianchun, Xu Junming. Synthesis of acidic ionic liquids and their application in activity for catalytic synthesis of triethyl citrate[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2009, 43(4): 15—20. (in Chinese with English abstract)
- [15] 肖舜通, 艾娇艳, 徐社阳, 等. 离子液体[HSO<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-mim][HSO<sub>4</sub>]催化合成松香甘油酯的研究[J]. *林产化学与工业*, 2011, 31(1): 21—25.  
Xiao Shuntong, Ai Jiaoyan, Xu Sheyang, et al. Synthesis of rosin glycerin ester catalyzed by ionic liquid [HSO<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-mim][HSO<sub>4</sub>][J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2011, 31(1): 21—25. (in Chinese with English abstract)
- [16] 常俊丽, 白净, 常春, 等. 超低酸高温催化葡萄糖醇解产物的分布规律[J]. *林产化学与工业*, 2015, 35(6): 8—14.  
Chang Junli, Bai Jing, Chang Chun, et al. Products distribution of glucose through ethanolysis reaction catalyzed by extremely low acid under high temperature[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2015, 35(6): 8—14. (in Chinese with English abstract)
- [17] 李攀, 王贤华, 龚维婷, 等. 微波加热条件下棉秆热解的产物特性分析[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(15): 200—206.  
Li Pan, Wang Xianhua, Gong Weiting, et al. Property analysis of pyrolysis product from cotton stalk heating by microwave[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2013,

- 29(15): 200—206. (in Chinese with English abstract)
- [18] Liu D, Li Q Y, Zhao A Z, et al. Hydro-liquefaction of sawdust and its three components in supercritical ethanol with [BMIM]Cl/NiCl<sub>2</sub> catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 279(9): 921—928.
- [19] 宋春财, 胡浩权, 朱盛维, 等. 生物质秸秆热重分析及几种动力学模型结果比较[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(4): 311—316.
- Song Chuncai, Hu Haoquan, Zhu Shengwei, et al. Biomass pyrolysis and its kinetic parameters with different methods[J]. Journal of fuel chemistry and technology, 2003, 31(4): 311—316. (in Chinese with English abstract)
- [20] 贺小亮. 纤维素及松木屑液化制备乙酰丙酸甲酯反应过程研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2014.
- He Xiaoliang. Research on the Reaction Process of Producing Methyl Levulinate by Liquefaction of Cellulose and Pine Sawdust[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2014. (in Chinese with English abstract)
- [21] 李小花, 焦丽华, 樊永胜. 纤维素木聚糖和木质素含量对生物质热解特性及产物的影响[J]. 农业工程学报, 2015, 31(13): 236—243.
- Li Xiaohua, Jiao Lihua, Fan Yongsheng. Effects of cellulose xylan and lignin content on biomass pyrolysis characteristics and product distribution[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2015, 31(13): 236—243. (in Chinese with English abstract)
- [22] Peng L C, Lin L, Zhang J H, et al. Solid acid catalyzed glucose conversion to ethyl levulinate[J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 397(1/2): 259—265.
- [23] Mobin A, Voeller K, Bilek H, et al. Selective Synthesis of Phenolic Compounds from Alkali Lignin in a Mixture of Sub- and Supercritical Fluids: Catalysis by CO<sub>2</sub>[J]. Energy Fuels, 2016, 30(3): 2137—2143.

## Liquefaction of wheat straw catalyzed by acidic ionic liquid and analysis of liquefied products

Guan Qian<sup>1</sup>, Jiang Jianchun<sup>1,2\*</sup>, Xu Junming<sup>1,2</sup>, Wang Kui<sup>1</sup>, Feng Junfeng<sup>1</sup>

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy Forestry; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab. of Forest Chemical Engineering, State Forestry Administration; Key Lab. of Biomass Energy Sources and Materials, Nanjing 210042, China; 2. Jiangsu Qianglin Biomass Energy Co., Ltd., Liyang 213364, China)

**Abstract:** With the increasing energy requirements and pollution problems worldwide, energy from renewable resources has received global attention in recent decades. Biomass is one of the most abundant renewable resources. It mainly includes forest residues, agricultural wastes, industrial residues, municipal solid wastes, bagasse, aquatic plants, and algae animal wastes. Due to the advantages of abundance, non-polluting, being renewable and easy to obtain, biomass is considered as the most promising energy feedstock to replace the traditional energy. Meanwhile, it is the only resource that can be converted into solid, liquid, and gaseous products for use of fuels. Thermo-chemical conversion is an effective technology of biomass conversion. Liquefaction is the typical thermo-chemical technology for the conversion of biomass to obtain liquid biofuels and valuable chemicals, such as bio-oil and fuel additives. The conversion process is not only influenced by organic reagents but also by different catalysts. Effective catalyst is an essential factor to improve liquefaction efficiency. As catalyst, sulfuric acid has very strong corrosion and needs high-quality liquefaction equipment, and its recycling is difficult. Solid acid is used to overcome shortcomings of organic acid in the liquefaction, but it is easy to form coke to cause the deactivation of catalyst, and needs to be calcined before re-use, which increases the reaction cost. Now, it is found that the ionic liquid has non-corrosiveness, low melting point, high thermal stability and low vapor pressure, and some other merits. It has a broad application prospect used as solvents and catalysts in catalytic reactions. Ionic liquid, especially sulfonated bisulfate ionic liquid can dissolve cellulose, because it has higher acidic sites that can easily break the hydrogen bonds of biomass material, and promote the degradation and conversion of cellulose. At present, ionic liquid is usually used to catalyze carbohydrate, which is changed into 5-hydroxymethylfurfural (HMF). The report about producing levulinate from agriculture waste catalyzed by ionic liquids is rare. Therefore, we choose wheat straw as raw material and ionic liquids as catalyst in the liquefaction process. In this study, 1-methyl-3-(4-Sulfobutyl)-imidazolium hydrosulfate is synthesized and used as catalyst for the liquefaction of wheat straw in ethanol. Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), nuclear magnetic resonance carbon-13 spectrum (<sup>13</sup>C NMR), thermo gravimetric analyzer (TG) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) characterized the structure of ionic liquid and liquid products. The synthesized ionic liquid is confirmed to be 1-methyl-3-(4-Sulfobutyl)-imidazolium hydrosulfate. Results of the experiments show that the ionic liquid has the optimum catalytic properties for the liquefaction of wheat straw. Under the conditions that wheat the straw mass is 5 g, the mass fraction of catalyst is 26%, the reaction temperature is 200 °C, and the reaction time is 60 min, a high conversion rate of 85.5% is obtained; under the conditions, the yield of ethyl levulinate is 9.97%, and the relative percentage content of ethyl levulinate is 29.9% in liquid products. The liquid products include aldehydes, ketones, esters, carboxylic acids, phenols and other oxygenated chemicals; among them, phenols are from the degradation of lignin mainly, and the other compounds are from the degradation of hemicellulose and cellulose principally. The results can provide theoretical basis for the development and utilization of low corrosive and environment-friendly catalysts, which will be used on liquefaction to prepare high grade chemicals.

**Keywords:** straw; catalysis; liquefaction; ionic liquid; ethyl levulinate