

研究论文

## 离子液体混合溶剂预处理后孟宗竹的热解

陈启宇, 王青跃

(日本国立埼玉大学理工学研究科, 日本 埼玉县 3388570)

**摘要:** 使用 1-丁基-3-甲基咪唑氯化盐 ([Bmim]Cl)、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([Bmim]BF<sub>4</sub>) 和 1-丁基-1-甲基吡咯烷氯化物 ([Bmpy]Cl) 与水并添加固体酸催化剂 Nafion<sup>®</sup>NR50 组成的混合溶剂对孟宗竹进行预处理比较研究, 分析了处理后孟宗竹的成分含量、结晶结构和表面形貌等变化。把处理后的孟宗竹应用于热解研究中, 通过 TG-DTA 和 GC-TCD 的分析, 发现[Bmim]Cl 离子液体的混合溶剂处理后的孟宗竹更易于热解反应; 此外热解产物更多地从焦炭转化成气体产物; 其中添加固体酸的混合溶剂预处理后的 1.0 g 孟宗竹样品中, 在热解反应后焦炭含量为 0.19 g, 低于未处理样品的 0.24 g; 生成约 0.12 g 气体产物大于未处理样品的 0.04 g。并探讨了离子液体混合溶剂作为一种新型预处理溶剂应用于生物质热解研究中的潜力和问题。

**关键词:** 离子液体; 混合溶剂; 生物质; 预处理; 热解

**DOI:** 10.11949/j.issn.0438-1157.20141494

中图分类号: TQ 027

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2015) 05—1874—09

## Pyrolysis study of bamboo *Phyllostachys edulis* pretreated with ionic liquids mixtures

CHEN Qiyu, WANG Qingyue

(Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, Saitama City 3388570, Japan)

**Abstract:** The pyrolysis study of the ionic liquid (IL)-H<sub>2</sub>O mixtures pretreated bamboo (*Phyllostachys edulis*) was investigated. 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride ([Bmim]Cl)-H<sub>2</sub>O, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([Bmim]BF<sub>4</sub>)-H<sub>2</sub>O and 1-butyl-3-methyl pyrrolidinium chloride ([Bmpy]Cl) -H<sub>2</sub>O with or without solid acid catalyst (Nafion<sup>®</sup>NR50) were used in the pretreatment process. The composition analysis result of untreated bamboo and pretreated bamboo were compared. XRD and SEM result were analyzed to explain the effect of ILs mixture on cellulose crystalline structures and surface structures. According to the result of TG-DTA and GC-TCD, the sample pretreated with [Bmim]Cl-H<sub>2</sub>O mixture was used in the pyrolysis process to produce more gaseous products and low char. About 0.12 g gaseous products and 0.19 g char were produced from 1.0 g sample pretreated with [Bmim]Cl-H<sub>2</sub>O mixture and added solid acid catalyst, different from the result of untreated sample, 0.04 g gaseous products and 0.24 g char. The potential and problems of IL-H<sub>2</sub>O mixture pretreatment used in thermal chemical conversion methods were discussed.

**Key words:** ionic liquids; mixture solvent; biomass; pretreatment; pyrolysis

2014-10-07 收到初稿, 2015-02-16 收到修改稿。

联系人: 王青跃。第一作者: 陈启宇 (1984—), 男, 研究员。  
基金项目: 日本文部科学省基础研究专项资金 (B) (22303022)。

Received date: 2014-10-07.

Corresponding author: Prof. WANG Qingyue, seiyo@mail.saitama-u.ac.jp

Foundation item: supported by the Basic Researches (B) of Grants-in-Aid for Scientific Research, Japan(22303022).

## 引言

竹材在中国、韩国、日本以及东南亚都是非常重要生物质资源<sup>[1]</sup>。生长的自然条件不同,竹材的相应成分也不同。竹材的主要成分由纤维素、半纤维素和木质素组成,占到质量分数的90%以上。低灰分含量的孟宗竹(*Phyllostachys edulis*)是用于开发清洁能源极具潜力的生物质资源,以应对日益减少的石油资源<sup>[2]</sup>。

在开发使用生物质资源的过程中,一个重要的工作是把生物质转换成可利用的目标产物<sup>[3]</sup>。通过热解方法,能够有效地把生物质资源转换成气体(包括 H<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub> 和轻质烃),焦炭及焦油<sup>[4]</sup>。生物质的热解过程中会有4个主要的热解过程,生物质中含有的水分会在最初的温度阶段受热挥发,半纤维素主要在200~315℃温度区间热解,纤维素主要在315~400℃温度区间热解,木质素在150~900℃较宽的温度范围中逐渐分解。为了更有效地进行热解反应,预处理过程常被作为用于打破木质素结构、破坏纤维素结晶结构的有效方法之一<sup>[5]</sup>。经过预处理后的生物质热解过程和效率也将发生变化。

自从2002年Rogers等<sup>[6]</sup>发现离子液体能够溶解部分纤维素以来,离子液体及其混合溶剂应用于生物质领域的研究被广泛地开展<sup>[7-9]</sup>。由于离子液体的成本较高,离子液体与水及其他溶剂组成混合溶剂在最近的研究中不断深入<sup>[10-13]</sup>。尽管由水和离子液体组成的混合溶剂能够大规模地应用于预处理研究,然而研究发现,水分子和离子液体在体系中通过氢键形成1:2的对称结构<sup>[14]</sup>。并且随着体系中水浓度比例的上升,体系中会有离子簇的聚集<sup>[15]</sup>。因此水的浓度比例上升直接影响了混合体系的使用效果<sup>[16]</sup>。带有磺酸基(-SO<sub>3</sub>H)基团的树脂型固体酸催化剂在离子液体中对纤维素有解聚的作用<sup>[17]</sup>,其机理是离子液体阳离子基团与固体酸催化剂的磺酸基产生离子交换效果,释放对纤维素氢键有破坏作用的离子液体阴离子部分和来自固体酸催化剂的氢离子来降解纤维素<sup>[18]</sup>。固体酸催化剂Nafion® NR50具有类似于离子液体解聚纤维素所需要具备的酸性

性质,并且具有易于分离回收和良好的热稳定性等特点。因此本文使用离子液体和水并且添加Nafion® NR50固体酸催化剂组成的混合体系作为化学处理方法应用于竹材的预处理研究中,并且尝试把处理后的竹材应用到热解研究中,并对热解效率的影响因素和产物的变化加以考察。对不同预处理条件下固体酸催化剂的效果进行对比研究,并且对离子液体混合体系预处理方法能够获得更广泛的应用探寻道路。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 材料

原料:孟宗竹(生长约3年,越川竹材工业株式会社,日本)。竹材的工业成分分析与元素成分分析见表1。

试剂:1-丁基-3-甲基咪唑氯化盐(1-butyl-3-methylimidazolium chloride, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>, [Bmim]Cl, 纯度≥95%, BASF 日本株式会社), 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, [Bmim]BF<sub>4</sub>, 纯度≥97%, 和光纯药工业株式会社), 1-丁基-1-甲基吡咯烷氯化物(1-butyl-3-methyl pyrrolidinium chloride, C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>ClN, [Bmpy]Cl, 纯度≥99%, Sigma-Aldrich 日本)。离子液体、固体酸催化剂Nafion® NR50(NR50, 离子交换能力≥0.8 mmol·g<sup>-1</sup>, Sigma-Aldrich 日本)和其他化学试剂(和光纯药工业株式会社)没有进行进一步提纯。

### 1.2 预处理过程

将竹材研磨,取250~500 μm粒径之间的粉体。竹粉、离子液体、水和固体酸催化剂的质量比例为1:10:(1~10):1。将4种反应物加入烧瓶中,在70℃,100℃和130℃油浴加热条件下,磁力搅拌1h[个别样品2h,样品名[Bmim]Cl+NR50(2h)或8h,样品名[Bmim]Cl+NR50(8h)],处理完后用去离子水和甲醇分别冲洗多次,固体酸催化剂的颗粒粒径远大于竹粉,可人工剔除,处理后的样品干燥后用于后续表征分析和热解实验。

表1 竹材的工业成分分析与元素成分分析

Table 1 Industry analysis and elemental analysis of bamboo

Industry analysis/% (mass)				Elemental analysis/%			
Ash	Volatile matter	Moisture	Fixed carbon	C	H	N	O
0.6	72.3	10.5	16.6	51.8	6.9	0.2	41.1

### 1.3 组分分析

运用甲醇/苯混合溶剂抽出法分析样品中的芳香族化合物、脂肪族化合物等有机化合物成分 (benzene-ethanol extract content), Wise 法用来获取综纤维素 (holocellulose) 的含量结果, 用 17.5%NaOH 溶液法分析纤维素 ( $\alpha$ -cellulose) 的含量, 半纤维素 (hemi-cellulose content) 通过综纤维素的含量减去纤维素的含量计算获得, 72%硫酸法用于获取酸不溶性木质素 (Klason-lignin acid-insoluble part) 的含量结果。

### 1.4 表征分析方法

1.4.1 XRD 结晶结构分析 样品中纤维素的结晶结构变化通过 Ultima III 型 X 射线衍射仪 (XRD, 日本理学株式会社), 在 40 kV 电压和 40 mA 电流条件下测定。

1.4.2 SEM 形貌分析 使用 Model S-2400 型扫描式电子显微镜 (SEM, 日立制作所株式会社), 在 15 kV 电压下获取样品表面特征照片。

1.4.3 FT-IR 官能团分析 将样品与溴化钾 (KBr) 研磨混合后压片, 使用 Model IR-6100 型傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, 日本分光株式会社) 获得样品的红外光谱, 扫描范围  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

### 1.5 热解过程及产物分析方法

1.5.1 TG-DTA 热重分析 称取约 10 mg 样品于 Model DTG-60 型热重分析仪 (TG-DTA, 岛津制作所株式会社), 在氩气氛围中, 保护气体流量为  $70\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , 以  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速度升温至  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , 获得热重分析 (TG) 和差热分析 (DTA)

结果, 微分热重分析 (DTG) 通过微分法计算获得。

1.5.2 GC-TCD 热解产物分析 热解装置由气体供给系统、热解系统、焦油分解系统、冷凝产物收集系统和气体产物的测量系统组成。称取 1.0 g 样品投入到热解装置中, 以  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速度升温至  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , 焦油的结果通过冷凝产物收集系统称量获得, 气体产物由气相色谱热导检测器 (GC-TCD, Model GC-2014 型, 岛津制作所株式会社) 测得。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 预处理后竹材成分变化分析

在离子液体-水混合溶剂 (IL- $\text{H}_2\text{O}$  mixtures) 体系中因为水的浓度比例上升, 水与离子液体形成氢键, 直接影响了混合体系的处理效果。因此通过添加固体酸催化剂, 使离子液体阳离子基团 (如  $[\text{Bmim}]^+$ ,  $[\text{Bmpy}]^+$ ) 与固体酸催化剂的磺酸基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) 产生离子交换反应, 释放对纤维素氢键有破坏作用的离子液体阴离子部分 (如  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ) 和来自固体酸催化剂的氢离子 ( $\text{H}^+$ ), 达到促进预处理效果的目的。在本文中为了更好地理解这一重要的反应过程, 离子交换效果模拟图可见图 1。

在第一步的预处理系列实验中, 选用 2 种含有不同阴离子的咪唑型离子液体和吡咯烷型离子液体混合溶剂进行预处理效果对比, 对固体酸催化剂效果有无进行评价。预处理后竹材的成分变化结果如表 2 所示。从结果来看, 样品  $[\text{Bmim}]\text{Cl}$  和  $[\text{Bmim}]\text{Cl}+\text{NR50}$  的有机抽出化合物 (包含芳香族类、脂肪族类有机化合物) 明显少于其他离子液体处理的效果,

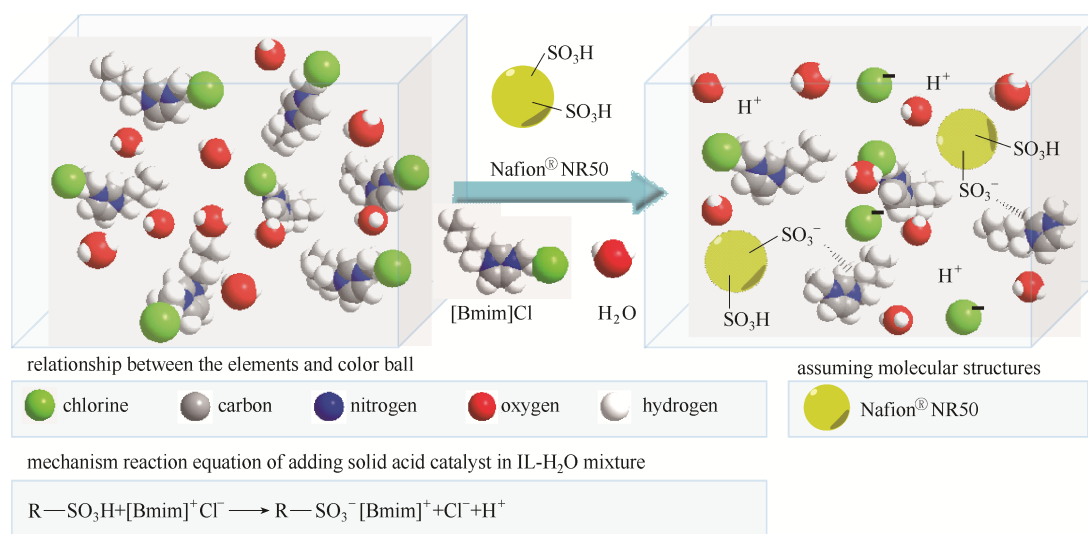


图 1 在离子混合溶剂液体中添加固体酸催化剂作用机理

Fig.1 Possible mechanism for proton release in ILs- $\text{H}_2\text{O}$  mixture by adding solid acid catalyst Nafion® NR50

分别降低到  $4.3\% \pm 0.3\%$ ,  $3.2\% \pm 0.2\%$ 。说明在混合溶剂处理时, 有部分有机抽出化合物已经溶解于混合溶剂中。纤维素的含量结果显示, 样品[Bmim]Cl 和[Bmim]Cl+NR50 中的纤维素含量要高于其他两种离子液体处理后的样品, 样品[Bmim]Cl+NR50 中纤维素的含量达到  $69.8\% \pm 1.3\%$ ; 样品[Bmim]Cl+NR50(8 h)中纤维素的含量达到  $77.8\% \pm 0.4\%$ , 并且样品呈现絮棉状状态。说明延长反应时间能促进预处理的效果。与之相反的是, 在所有处理的样品中木质素的含量都有所降低, 样品[Bmim]Cl+NR50 中木质素的含量达到  $16.7\% \pm 0.9\%$ , 低于样品[Bmim]Cl 的  $20.3\% \pm 0.8\%$ 和未处理样品的  $24.8\% \pm 0.8\%$ 。混合溶剂体系对半纤维素也有一定的降解效果, 3 种离子液体混合溶剂处理后样品中半纤维素的含量都有所减少。一些研究已经对离子液体混合溶剂处理后的生物质成分含量变化进行了探讨<sup>[10,19-20]</sup>。木质素中  $\beta$ -O-4 的芳醚键含量会明显降低, 同时木聚糖会有更多的脱乙酰化结果出现<sup>[21]</sup>, 说明在溶解成分中占多数的是半纤维素和木质素。此外含有 Cl<sup>-</sup>的离子液体能更有效地促使木质素中脱水反应的发生<sup>[22]</sup>, 说明使用含 Cl<sup>-</sup>的离子液体处理效果应好于 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>的离子液体, 在本文的结果中使用混合溶剂也反映了这一结果, 即使用[Bmim]Cl 和[Bmpy]Cl 离子液体处理后的成分变化量要大于[Bmim]BF<sub>4</sub>离子液体。与此同时, 纤维素通常大部分会被保留下来<sup>[9]</sup>。从总体结果来看, 使用不同离子液体混合溶剂处理后的竹材在成分含量上会有不同效果, 然而添加固体酸催化剂在一般认为预处理过程中效果不佳的离子液体也并没有表现出促进

效果(如[Bmim]BF<sub>4</sub>离子液体)。在效果明显的结果中(如[Bmim]Cl离子液体)主要体现在有机抽出化合物的含量上的减少, 以及单位质量中, 纤维素、半纤维素和木质素的比例含量变化。添加固体酸催化剂在离子液体混合溶剂体系中, 对木质素的降解效果最为明显。

在第二步的预处理实验系列中, 一些影响预处理效果的实验条件(如反应温度、水和离子液体的比率、反应时间和固体酸添加量)被加以考虑, 在本文中反应时间和固体酸添加量被认为是具有促进预处理效果的实验影响因子; 反应温度、水和离子液体的比率是具有限制预处理效果的实验影响因子<sup>[9-10]</sup>。考虑到应用性, 反应温度、水和离子液体的比率被作为第二步评价的预处理实验条件变量, 并且仅选用了前段中效果明显的[Bmim]Cl离子液体。

实验结果在图 2 中表示。首先, 在水和离子液体的比率作为实验条件变量的结果来看, 增加水的含量, 即降低离子液体浓度, 虽然在实际应用中能够加大预处理原料的投入量, 然而当水的质量分数达到离子液体质量分数的 50%时, 即使添加固体酸催化剂, 也并没有起到促进的作用。水的添加量越多, 预处理效果越差。其次, 在反应温度作为实验条件变量的结果来看, 当反应温度为 70℃时, 虽然与未处理竹材相比, 处理后的竹材中纤维素的含量略微上升, 然而添加固体酸催化剂的效果没有明显显现。相反当提高反应温度时, 即反应温度为 130℃时, 预处理效果最为明显, 添加固体酸催化剂处理后样品中纤维素含量达到  $76.4\% \pm 0.5\%$ 。此外木质素的减少也更为明显, 在 130℃时, 处理后样品

表 2 反应温度 100℃时未处理与离子液体混合溶剂处理后竹材的成分分析结果(竹粉、离子液体、水和固体酸催化剂的质量比例为 1:10:1:1)

Table 2 Composition of bamboo after pretreatment with different IL-H<sub>2</sub>O mixtures at 100℃ (mass ratio of bamboo powder to ILs, H<sub>2</sub>O and NR50 was 1:10:1:1)

Sample code	Benzene-ethanol extract content/% (mass)	Pretreated bamboo ( <i>Phyllostachys edulis</i> )/% (mass)		
		$\alpha$ -Cellulose content	Hemi-cellulose content	Klason-lignin acid-insoluble part
bamboo	9.3±0.6	57.2±0.8	14.4±0.9	24.8±0.8
[Bmim]BF <sub>4</sub>	7.9±0.2	58.2±0.7	13.7±0.6	23.1±1.1
[Bmim]BF <sub>4</sub> +NR50	7.7±0.2	59.3±0.8	13.5±1.0	22.5±0.7
[Bmpy]Cl	7.3±0.2	62.4±1.2	12.5±0.4	21.7±1.2
[Bmpy]Cl+NR50	6.4±0.3	61.3±0.9	10.5±0.7	19.8±1.1
[Bmim]Cl	4.3±0.3	65.4±0.5	10.9±0.5	20.3±0.8
[Bmim]Cl+NR50	3.2±0.2	69.8±1.3	9.2±0.3	16.7±0.9
[Bmim]Cl+NR50 (2 h)	2.9±0.4	73.1±0.9	9.0±0.8	15.3±1.4
[Bmim]Cl+NR50 (8 h)	1.2±0.2	77.8±0.4	7.3±0.5	12.9±0.9

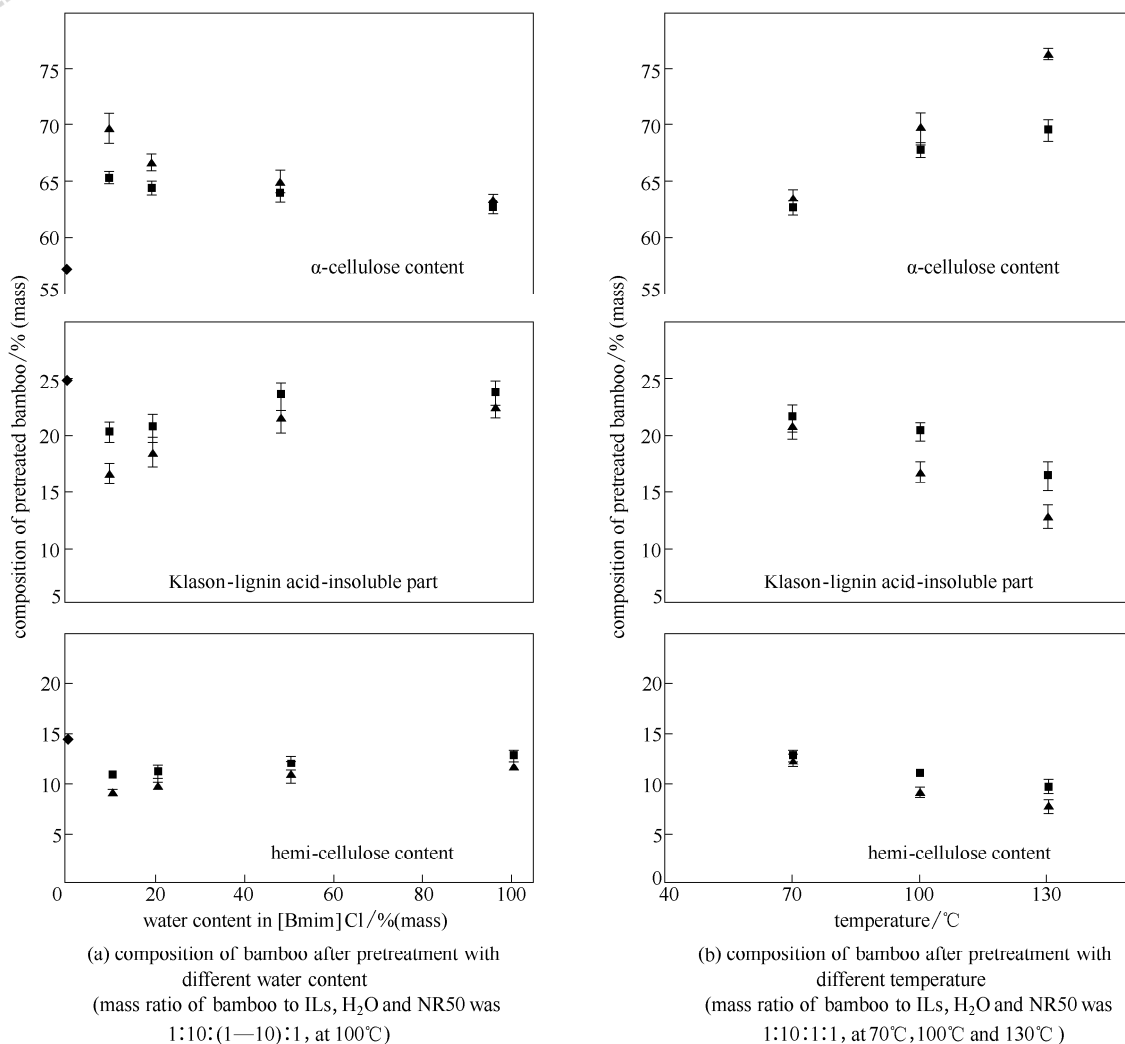


图 2 未处理与离子液体混合溶剂处理后竹材的成分分析结果

Fig.2 Composition of bamboo after pretreatment with different IL-H<sub>2</sub>O mixtures

◆ bamboo; ■ [Bmim]Cl; ▲ [Bmim]Cl+NR50

中木质素含量为 12.9%±1.0%。说明提高反应温度对[Bmim]Cl 加水与固体酸催化剂组成的体系中起到促进效果<sup>[18]</sup>。

### 2.2 预处理后竹材结构变化表征分析

在一些针对生物质酶解糖化研究中，木质素溶解量多少被用于评判离子液体/离子液体混合溶剂预处理后的效果<sup>[19, 23-24]</sup>。然而在本研究中，仅用木质素溶解量多少来判断优劣并不完全适合用于热解研究中，因为木质素也是贡献热解产物的重要来源<sup>[4]</sup>。因此竹材中纤维素结晶结构，官能团和表面结构变化如何影响热解过程中热解效率和产物变化也同样被考虑作为判断预处理效果的影响因子。未处理与离子液体处理后竹材中结晶结构变化图可见图 3，未处理样品的主峰 2θ 为 22.46°。样品[Bmim]Cl 的主峰 002 强度明显上升，但主峰的位置为 22.42°。

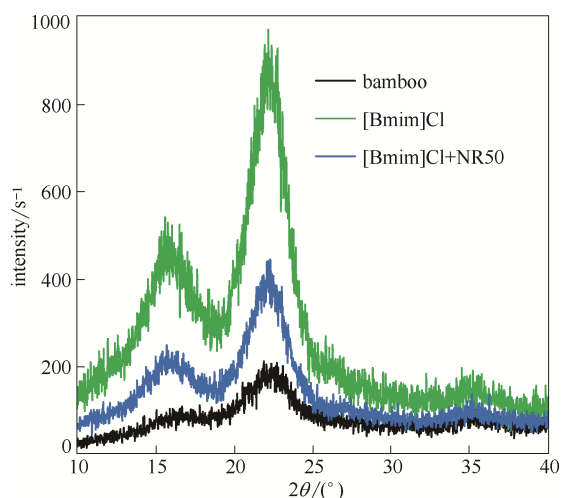


图 3 未处理与离子液体处理后竹材中结晶结构变化  
Fig.3 XRD patterns of untreated and pretreated bamboo samples



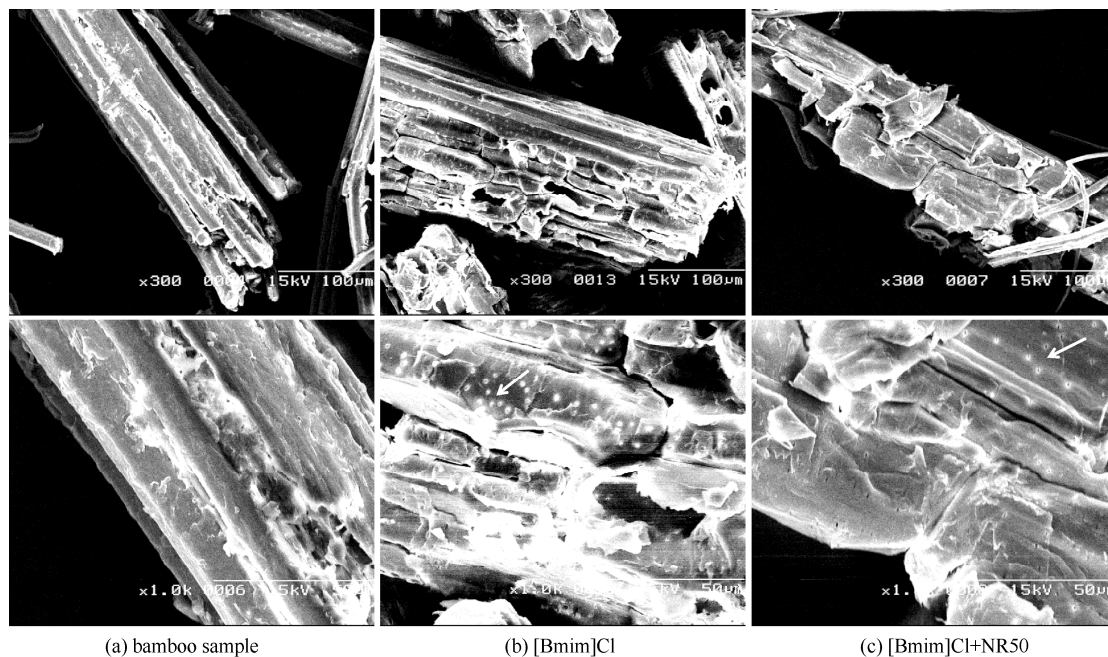


图 4 未处理与离子液体处理后竹材的 SEM 图

Fig.4 SEM image of untreated and pretreated bamboo samples

随后样品[Bmim]Cl+NR50的主峰位置前移到 $22.08^\circ$ 。尽管 XRD 的结果很少被用来定量判断,但是[Bmim]Cl+NR50样品中主峰强度明显下降,且主峰位置前移说明纤维素排列结构有所变化,说明有序性得到破坏<sup>[25]</sup>。可见混合溶剂同样可以打断纤维素链间的氢键,使得纤维素分子链排列的有序性被打乱。从图 3 还可以推断出尽管纤维素的含量在处理后的样品中有上升,但是在添加固体酸催化剂的离子液体混合溶剂体系对降低纤维素结晶度有明显效果。

未处理样品和[Bmim]Cl 离子液体处理后样品的 SEM 图如图 4 所示,相比未处理时竹材的完整结构,处理后的样品有明显破坏结构的出现。在拍摄 SEM 图前,通过全体的观察,发现这种破坏效果在[Bmim]Cl+NR50 的样品中更为明显。这种不规整结构的出现有利于随后的转化过程<sup>[26]</sup>。此外,对比未处理样品,如箭头所示处理后的样品表面有明显的小孔出现。

红外光谱结果如图 5 所示,未处理与预处理样品获得了较为相似的红外谱图。虽然有研究表明纤维素结构的变化会使得不同组分的结合键的吸收强度发生变化,但是由于一般通过压片法测定的红外光谱图很难用于定量测定分析比较,并且在离子液体处理后生物质(非纤维素单一物质情况下)成分含量发生变化,因此本文中红外光谱图结果并不足以用来说明在离子液体混合溶剂中添加固体酸催

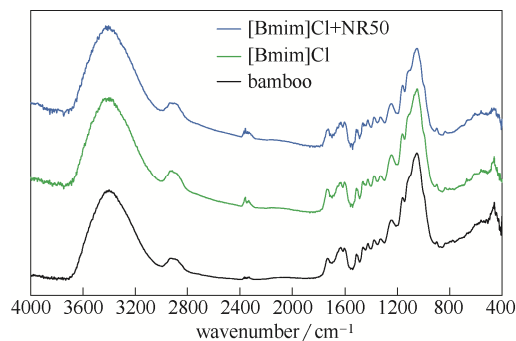


图 5 未处理与离子液体处理后竹材的红外光谱图

Fig.5 FT-IR spectra of untreated and pretreated bamboo samples

化剂的效果是作用在特定哪个纤维素结合键上。

通过 XRD、SEM 和 FT-IR 结果的综合分析可知,样品本身的组分变化,纤维素分子链排列的有序性被打乱,结晶度降低。而添加固体酸催化剂有助于处理效果的提高。

### 2.3 预处理后竹材的热解特征和产物变化分析

一些物理(如粉碎),化学(如稀酸、碱),生物(如腐菌)的预处理方法被应用于热解过程前的一个环节被考虑<sup>[27]</sup>。离子液体混合溶剂作为一种全新的化学处理方法被尝试应用于竹材热解中。根据前述(2.2节)处理后样品表征的结果,选用[Bmim]Cl 离子液体处理后的样品用于进一步的热解研究。

未处理与离子液体处理后竹材样品的热重分

析结果如图 6 所示, 通过比较可以看出离子液体处理后的样品比未处理的样品获得更少的焦炭含

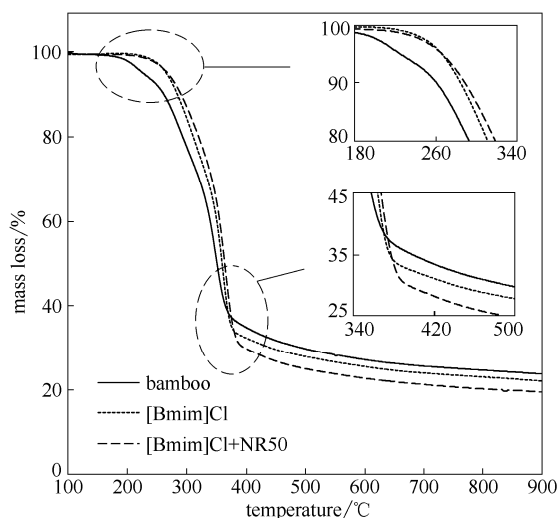


图 6 未处理与离子液体处理后竹材的热重分析结果

Fig.6 TG curve of untreated and pretreated bamboo samples

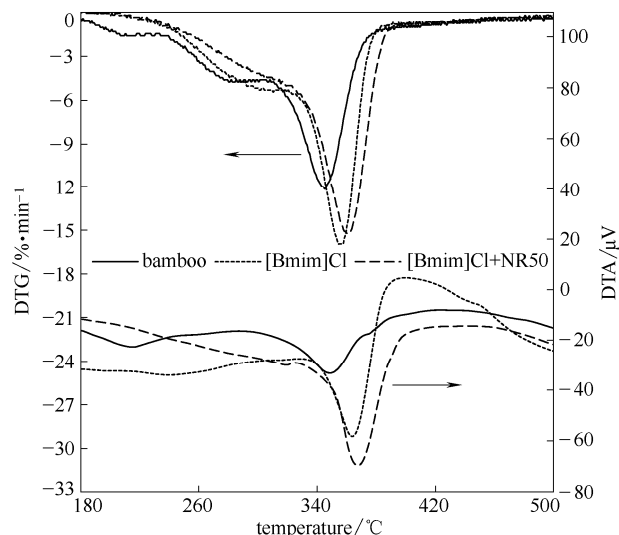


图 7 未处理与离子液体处理后竹材的微分热重分析和差热分析结果

Fig.7 DTG result and DTA curve of untreated and pretreated bamboo samples

量, 在热解反应温度为 900℃时, 未处理样品, [Bmim]Cl 离子液体处理后的样品 [Bmim]Cl 和样品 [Bmim]Cl+NR50 (样品名和处理条件可参照表 2) 的焦炭含量分别如表 3 所示, 样品中焦炭质量分数分别为 24%、22%和 19%。木质素含有量的减少被认为是样品焦炭含量减少的主要原因。通过图 7 中微分热重分析结果可见, 处理后的样品在  $T_{max}$  时的质量损失会有所提高。这是因为纤维素结晶结构的破坏有助于热解反应的进行<sup>[28-29]</sup>。差热结果显示在  $T_{max}$  时样品[Bmim]Cl 和样品[Bmim]Cl+ NR50 放出的热量要大于未处理的样品的热解过程。由此结果可见, 经过离子液体混合液体处理后的样品更易于热解, 并且由于组分的变化, 得到了更少焦炭量的结果。从热解产物变化来看 (表 3), 单位质量下伴随着固体产物即焦炭含量的减少, 更多的产物被考虑转化为气体产物, 焦油产物变化量并不明显。样品[Bmim]Cl+NR50 在热解反应温度为 900℃时, 1 g 样品中共获得了 0.12 g 的气体产物, 高于未处理样品获得的气体产物 0.04 g, 其中主要有价值气体  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  的含量都有所提高, 分别从 1 g 未处理样品的 0.53、0.49 和 0.50  $mmol \cdot g^{-1}$  提高到样品 [Bmim]Cl+NR50 的 1.38、1.16 和 0.88  $mmol \cdot g^{-1}$ 。

由此结果可以得出, 离子液体混合溶剂处理能够引起样品组分的变化, 固体酸催化剂能够促使纤维素分子链排列的有序性被打乱和结晶度的降低。在热解过程中, 反映在热解效率的提高以及热解产物的变化; 单位质量下热解产物更多地由焦炭转化为气体产物。因此固体酸催化剂在离子液体混合溶剂体系的运用中起到重要的作用。

### 3 结 论

本文使用[Bmim]Cl、[Bmim]BF<sub>4</sub> 和[Bmpy]Cl 3 种离子液体和水以不同比例组成混合溶剂对竹材进

表 3 未处理与离子液体处理后竹材的热解产物比较结果

Table 3 Compare result of pyrolysis product from IL-H<sub>2</sub>O mixture pretreated and untreated bamboo sample

Sample code	Parameters		Pyrolysis product <sup>①</sup> / $g \cdot g^{-1}$			Gas product <sup>③</sup> / $mmol \cdot g^{-1}$		
	$T_{max}/^{\circ}C$	$(dw/dt)/\% \cdot min^{-1}$	Char <sup>②</sup>	Liquid <sup>②</sup>	Gas	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
bamboo	349	11.8	0.24	0.54	0.04	0.53	0.49	0.50
[Bmim]Cl	354	15.9	0.22	0.52	0.06	0.46	0.84	0.61
[Bmim]Cl+NR50	359	15.1	0.19	0.52	0.12	1.38	1.16	0.88

① Mass percent in per gram at 900℃ under argon atmosphere;

② Determined by TG-DTA result at 900℃;

③ Errors were less than 10%.

行预处理研究, 通过添加固体酸催化剂用于促进混合溶剂的处理效果, 并把处理后的样品应用于热解反应研究中加以考察, 得到如下结论。

(1) 添加固体酸催化剂在离子液体混合溶剂体系中, 对竹材木质素的降解效果更为明显, 同时使得有机抽出化合物含量和半纤维素含量减少和纤维素的含量增加。提高反应温度以及延长反应时间有助于促进预处理效果。

(2) 在预处理后的表征分析中得出, 在未添加固体酸催化剂的情况下, 混合体系对组分的成分影响较大, 而添加固体酸催化剂的情况下, 促使纤维素分子链排列的有序性被打乱和结晶度的降低。从 SEM 图中可以观察到, 样品整体的结构裂痕明显大于未处理的样品。

(3) 通过热解反应发现, 处理后样品的焦炭含量要低于未处理的样品, 从未处理样品 bamboo 的 24% 减少到样品[Bmim]Cl+NR50 的 19%。在  $T_{\max}$  时, 质量损失比率会有所提高, 纤维素结晶结构的破坏有助于热解反应的进行。

(4) 伴随着固体产物即焦炭产量的减少, 气体产物增多。其中主要有价值气体  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  的含量都有所提高。

本文为进一步研究固体酸催化剂在离子液体混合溶剂体系中对不同组分的作用机理和热解应用的探索打下基础。

**Acknowledgements:** This research was supported by the special funds for Basic Researches (B) (No. 22303022) of Grant-in-Aid Scientific Research of the Japanese Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT), Japan. We thank Y. Takahashi and Q. Qian performed part of component analysis and T. Endo performed GC-TCD analysis. We thank K. Segikuchi, T. Endo and T. Nurjamal for helpful discussions.

## References

- [1] Edward L, Mui K, Cheung WH, Lee V K C, McKay G. Kinetic study on bamboo pyrolysis [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, **47** (15): 5710-5722
- [2] Jiang Z H, Liu Z J, Fei B H, Cai Z Y, Yua Y, Liu X E. The pyrolysis characteristics of moso bamboo [J]. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2012, **94**: 48-52
- [3] Lasa H D, Salaices E, Mazumder J, Lucky R. Catalytic steam gasification of biomass: catalysts, thermodynamics and kinetics [J]. *Chem. Rev.*, 2011, **111** (9): 5404-5433
- [4] Ranzi E, Cuoci A, Faravelli T, Frassoldati A, Migliavacca G, Pierucci S, Sommariva S. Chemical kinetics of biomass pyrolysis [J]. *Energy Fuels*, 2008, **22** (6): 4292-4300
- [5] Mosier N, Wyman C, Dale B, Elander R, Lee Y Y, Holtzapple M, Ladisch M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass [J]. *Bioresour. Technol.*, 2005, **96** (6): 673-686
- [6] Swatoski R P, Spear S K, Holbery J D, Rogers R D. Dissolution of cellulose with ionic liquids [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124** (18): 4974-4975
- [7] Olivier-bourbigou H, Magna L, Morvan D. Ionic liquids and catalysis: recent progress from knowledge to applications [J]. *Appl. Catal. A. Gen.*, 2010, **373** (1/2): 1-56
- [8] Zhao H, Holladay J E, Brown H, Zhang Z C. Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Science*, 2007, **316** (5831): 1597-1600
- [9] Brandt A, Grasvik J, Hallett J P, Welton T. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids [J]. *Green. Chem.*, 2013, **15**: 550-583
- [10] Brandt A, Ray M J, To T Q, Leak D J, Murphy R J, Welton T. Ionic liquid pretreatment of lignocellulosic biomass with ionic liquid-water mixtures [J]. *Green. Chem.*, 2011, **13**: 2489-2499
- [11] Hou X D, Li N, Zong M H. Facile and simple pretreatment of sugar cane bagasse without size reduction using renewable ionic liquids-water mixtures [J]. *ACS. Sustain. Chem. Eng.*, 2013, **1**: 519-526
- [12] Zhang Z Y, O'Hara I M, Doherty W O S. Effects of pH on pretreatment of sugarcane bagasse using aqueous imidazolium ionic liquids [J]. *Green. Chem.*, 2013, **15**: 431-438
- [13] Zhang Z Y, O'Hara I M, Doherty W O S. Pretreatment of sugarcane bagasse by acid-catalysed process in aqueous ionic liquid solutions [J]. *Bioresour. Technol.*, 2012, **120** (1): 149-156
- [14] López-Pastor M, Ayora-Cañada M J, Valcárcel M, Lendl B. Association of methanol and water in ionic liquids elucidated by infrared spectroscopy using two-dimensional correlation and multivariate curve resolution [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**: 10896-10902
- [15] Zhang L, Xu Z, Wang Y, Li H. Prediction of the solvation and structural properties of ionic liquids in water by two-dimensional correlation spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**: 6411-6419
- [16] Mazza M, Catana D A, Vaca-Garcia C, Cecutti C. Influence of water on the dissolution of MCC in selected ionic liquids [J]. *Cellulose*, 2009, **16**: 207-215
- [17] Rinaldi R, Palkovits P, Schüth F. Depolymerization of cellulose using solid catalysts in ionic liquids [J]. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2008, **47**: 8047-8050
- [18] Kim S J, Dwiattmoko A A, Choi J W, Suh Y W, Suh D J, Oh M. Cellulose pretreatment with 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium chloride for solid acid-catalyzed hydrolysis [J]. *Bioresour. Technol.*, 2010, **101** (21): 8273-8279
- [19] Wei L G, Li K L, Ma Y C, Hou X. Dissolving lignocellulosic biomass in a 1-butyl-3-methylimidazolium chloride-water mixture [J]. *Ind. Crop. Prod.*, 2012, **37** (1): 227-234
- [20] Fu D, Mazza G, Tamaki Y. Lignin extraction from straw by ionic liquids and enzymatic hydrolysis of the cellulosic residues [J]. *J.*



- Agric. Food. Chem.*, 2010, **58**: 2915-2922
- [21] Çetinkol Ö P, Dibble D C, Cheng G, Kent M S, Knierim B, Auer M, Wemmer D E, Pelton J G, Melnichenko Y B, Ralph J, Simmons B A, Holmes B M. Understanding the impact of ionic liquid pretreatment on eucalyptus [J]. *Biofuels*, 2010, **1**: 33
- [22] Cox B J, Jia S, Zhang Z C, Ekerdt J G. Catalytic degradation of lignin model compounds in acidic imidazolium based ionic liquids: Hammett acidity and anion effects [J]. *Polym. Degrad. Stab.*, 2011, **96**: 426-431
- [23] Xu Tingting (徐婷婷), Xu Junli (徐俊丽), Zhang Zhibo (张志博), Zhou Qing (周清), Xin Jiayu (辛加余), Lü Xingmei (吕兴梅), Zhang Suojiang (张锁江). Enhanced pretreatment of cornstalks by binary ionic liquids [J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2013, **64** (S1): 66-72
- [24] Liu Liyang (刘黎阳), Niu Kun (牛坤), Liu Chenguang (刘晨光), Bai Fengwu (白凤武). Effect of ionic liquid pretreatment on lignocellulosic biomass from oilseeds [J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2013, **64** (S1): 104-110
- [25] Cheng G, Varanasi P, Arora R, Stavila V, Simmons B A, Kent M S, Singh S. Impact of ionic liquid pretreatment conditions on cellulose crystalline structure using 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**: 10049-10054
- [26] Tan H T, Lee K T, Mohamed A R. Pretreatment of lignocellulosic palm biomass using a solvent-ionic liquid [BMIM]Cl for glucose recovery: an optimisation study using response surface methodology [J]. *Carbohydr. Polym.*, 2011, **83**: 1862-1868
- [27] Kumar P, Barrett M D, Delwiche M J, Stroeve P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48** (8): 3713-3729
- [28] Poletto M, Pistor V, Zeni M, Zattera A J. Crystalline properties and decomposition kinetics of MCC fibers in wood pulp obtained by two pulping processes [J]. *Polym. Degrad. Stab.*, 2010, **96**: 679-685
- [29] Yang H P, Yan R, Chen H P, Zheng C G, Lee D H, Liang D T. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicelluloses, cellulose and lignin [J]. *Energy Fuels*, 2006, **20** (1): 388-393