

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2018.01.036

基于TG-FTIR的雷尼镍催化乙醇木质素热解特性研究

郭大亮 王林芳 张维亮 邹 成 张兴枝
(浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 杭州 310018)

摘要: 采用热重红外联用仪(TG-FTIR)对雷尼镍催化的乙醇木质素(EOL)热解过程进行实验研究,考察雷尼镍催化剂对木质素热解过程失重特性及挥发性产物释放规律的影响作用,推断其催化作用机理。实验结果表明:雷尼镍催化EOL热解提升木质素结构单体间烷基醚键断裂,导致酚类、烷烃类和CO₂产物释放量明显增加;EOL最大失重速率对应温度降低50℃,CH₄的释放峰值温度升高。
关键词: 雷尼镍; 催化; 乙醇木质素; 热解
中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2018)01-0290-06

Raney Nickel Catalyzed Pyrolysis Mechanism of Ethanol Organosolv Lignin Based on TG-FTIR

GUO Daliang WANG Linfang ZHANG Weiliang ZOU Cheng ZHANG Xingzhi
(Nation Engineering Lab for Textile Fiber Materials & Processing Technology (Zhejiang),
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The depleting stocks of fossil fuels have forced researchers to investigate renewable fuels and chemicals as an alternative to petrochemical products. Recently, more and more attentions have been paid to lignin for product bio-fuels. However, lignin as a by-product of black liquor discharged from industrial pulping process has not been used reasonably. It is the only renewable resource that can direct provide aromatic ring in nature. Lignin is an amorphous and highly branched polymer through C—O or C—C bonds, and the polymer molecular structure of lignin is very difficult to be degraded into phenyl propane monomers. Therefore, the selective depolymerization of lignin structure into smaller molecular units is the major challenge for converting it to value-added chemicals. In order to study the catalytic depolymerization mechanism of ethanol organosolv lignin (EOL) by raney nickel, the pyrolysis experiment of pure EOL and raney nickel loading EOL were investigated by a Fourier transform infrared spectrometry (TG-FTIR). Then the effect of raney nickel on the thermogravimetric characteristics and the releasing ways of the volatiles products were analyzed. The results suggested that the raney nickel catalysis improved the breakage of ether bond between lignin structure unite, and then led to the formation of phenols, hydrocarbons and CO₂ products increased and the release of CH₄ and ketones products decreased. Meanwhile, the DTG peak temperature of raney nickel loading EOL was 50℃ lower than that of pure EOL, while the formation temperature of CH₄ was increased.
Key words: nickel; catalysis; ethanol organosolv lignin; pyrolysis

0 引言

随着人们对石化燃料过度使用带来问题的日益重视,开发一种清洁可再生的液体燃料和化学品替

代石化产品已经成为该领域的研究热点^[1-3]。其中,木质素作为唯一可以从自然界中大量获得的具有芳香性的高分子聚合物,被认为最有可能成功替代石化行业,生产生物基酚类化工品^[4-5]。研究表

收稿日期: 2017-04-17 修回日期: 2017-05-22
基金项目: 国家自然科学基金项目(31500492)、浙江省自然科学基金项目(LY16C160005)、天津市制浆造纸重点实验室(天津科技大学)开放基金项目(201601)、浙江理工大学科研启动项目(14012079-Y)和江苏省生物质能源与材料重点实验室开放基金项目(JSBEM201504)
作者简介: 郭大亮(1981—),男,讲师,博士,主要从事木质生物质热化学转化研究,E-mail: guodl@zstu.edu.cn

明,利用木质素通过热化学手段生产酚类化学品前需要将其大分子结构解聚为小分子物质^[6-9]。由于木质素解聚反应发生困难,选择性差,解聚过程中产生的中间体自由基存在缩合反应^[10],因此,研究木质素热解产物释放过程对于掌握木质素热化学转化利用具有实际意义。

目前,商品化的木质素主要产自于制浆造纸工业的蒸煮工段,由于蒸煮过程中的高温、强碱性环境下各种物理、化学作用,使木质素和蒸煮碱性钠盐试剂紧密交联,在木质素大分子结构酚羟基位置上形成有机结合态钠结构基团。碱金属对于木质素热解特性和产物分布具有明显的影响作用^[11]。同时,贵金属镍对于木质素热解产物特性也会产生影响作用。但是,目前木质素大分子结构催化热解过程机理仍不清晰。

因此,本文首先制备毛竹乙醇木质素(EOL);然后,采用物理混合的方式添加雷尼镍催化剂;最后,采用热重红外联用技术(TG-FTIR)研究雷尼镍催化热解聚 EOL 过程,根据在线 FTIR 监测到的挥发性产物释放规律,推断雷尼镍催化对乙醇木质素热解聚途径的影响作用,以期为明确木质素催化热解聚机理提供理论依据。

1 实验

1.1 实验原料

实验制备 EOL 的原料为浙江毛竹。毛竹原料首先进行了粉碎、丙酮抽提及球磨处理,然后对处理后实验原料进行化学成分分析,其中:硝酸乙醇纤维素含量按 GB/T 2677.1—1993 进行测定;原料灰分含量按 GB/T 2677.3—1993 测定;原料苯醇抽出物含量按 GB/T 2677.6—1994 测定;原料综纤维素含量按 GB/T 2677.10—1995 测定;原料聚戊糖含量按 GB/T 2677.9—1994 测定;酸不溶木素(克拉森木素)含量按 GB/T 2677.8—1994 测定;酸溶木素含量按 GB/T 10337—1989 测定。分析发现,毛竹原料综纤维素、木质素、聚糖、热水抽出物、丙酮抽出物和灰分分别为 67.09%、30.26%、11.18%、14.93%、8.81% 和 1.36%。

1.2 毛竹 EOL 的制备方法

毛竹 EOL 制备过程如下:处理后毛竹原料与乙醇(95%)试剂按照液料比 20 mL/g 加入到反应釜中,搅拌速度 400 r/min,升温速度 4℃/min,加热到设定温度后保温 60 min,提取过程釜体通冷却水,当反应结束时关闭电源,并给保温层通冷却水,将温度降至大约 60℃,打开反应釜,取出釜内的混合物,用 G4 型的砂芯漏斗过滤,并用热的乙醇(95%)洗涤

2~3 次,分别得到滤液和残渣。滤液先用旋转蒸发器进行旋蒸至滤液呈浓稠状,然后把浓缩滤液倒入 pH 值为 2.0 的酸性去离子水中,静置 8 h,然后用 G5 型的砂芯漏斗进行过滤,得到粗 EOL 样品。粗 EOL 样品用 1,4-二氧六环与水(体积比 9:1)的混合溶剂抽提 1.5 h,然后在 50℃ 下进行旋转蒸发,得到纯 EOL 样品。

1.3 雷尼镍催化剂的活化及添加方法

由于雷尼镍催化活性较低,实验前首先对雷尼镍进行活化,活化方法具体为:取约 10 g 雷尼镍催化剂在室温(20℃)下缓慢加入到 56 g 20% NaOH 溶液中,将溶液在 95℃ 温度下搅拌 1 h,活化反应后雷尼镍用蒸馏水洗涤至中性,放入无水乙醇中待用。

热解实验前,按照乙醇木质素质量的 1% 添加量称取雷尼镍催化剂,然后将雷尼镍与 EOL 物理混合均匀,随后,进行催化热解实验。

1.4 毛竹 EOL 的分析方法

EOL 的分子量采用 GPC 分析,具体方法为:取 5 mg 乙酰化后的 EOL 样品溶解于 5 mL 的四氢呋喃中,用 0.22 μm 的滤膜过滤,然后在 40℃ 的温度下,用四氢呋喃作为溶剂,溶剂流速为 0.1 mL/min,并以标准聚苯乙烯校准凝胶柱,进行试样的分子量测定。

EOL 的结构和功能基团的分析采用美国 Thermo Nicolet 公司的 Nexus 系列红外光谱仪进行,采用 KBr 压片法进行 FTIR 分析,400~4 000 cm⁻¹ 扫描。

1.5 TG-FTIR 分析方法

TG-FTIR 分析采用德国 NETZSCH 公司的 STA499C 型同步热分析仪与德国 Bruker 公司的 TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)进行。TGA(热重分析仪)温度范围为 35~1 000℃,程序升温速率为 20℃/min,高纯氮气作为保护,气体流速为 120 mL/min,正压操作,气体传输线路及气室温度为 180℃,测样前做同样条件的空白实验用于校正。FTIR 采样参数为:波数 400~4 000 cm⁻¹,分辨率 0.1 cm⁻¹,快速扫描速度 50 次/s,全光谱谱库检索。

2 结果与讨论

2.1 乙醇木质素特性分析

表 1 分别为提取温度 160、180、200℃ 时获得的 EOL 的分子量参数。由表 1 可知,不同温度下制备的 EOL 均属于多分散的高分子聚合物,其中 160℃ 制备 EOL 的多分散性指数为 3.2,明显大于 180℃ EOL 的 1.3 和 200℃ EOL 的 1.5,说明低温下制备 EOL 分子量分布明显宽于高温下制备的 EOL。

表 1 不同提取温度下制备 EOL 的分子量
Tab.1 Molecular weight of EOL obtained from different extraction temperatures process

提取温度/℃	数均分子量	重均分子量	多分散性指数
160	1 146	3 776	3.2
180	6 873	9 380	1.3
200	5 203	8 294	1.5

FTIR 能够直观地进行木质素结构中的基团和化学键的表征^[12],例如,C=O、—OCH₃、—OH、C—H 和 C=C 等。为此本实验采用 FT-IR 对 EOL 进行定性分析。图 1 是不同溶出温度得到的 EOL 的 FTIR 吸收谱。从图 1 可以看出,160、180、200℃ 溶出的 3 种木质素的红外光谱吸收峰大致相同,但吸收峰强度不同。1 593 cm⁻¹和 1 507 cm⁻¹处吸收峰是苯 EOL 环骨架振动产生的^[13],在此峰位处,200℃ 溶出的 EOL 相对于 160℃ 和 180℃ 的 EOL 峰强弱,导致这一现象的原因可能是 200℃ EOL 中苯环上 C—O 键断裂程度更大,使得苯环上取代基的给电子能力降低,使得苯环骨架振动减弱。相似地,1 236 cm⁻¹处是由芳醚键中与苯环直接相连的 C—O—C 键伸缩振动产生的,200℃ 溶出的 EOL 在此峰强也是弱于 160℃ 和 180℃ 的 EOL,进一步说明 200℃ 溶出形成 EOL 中与苯环直接相连的醚键断裂程度较大。

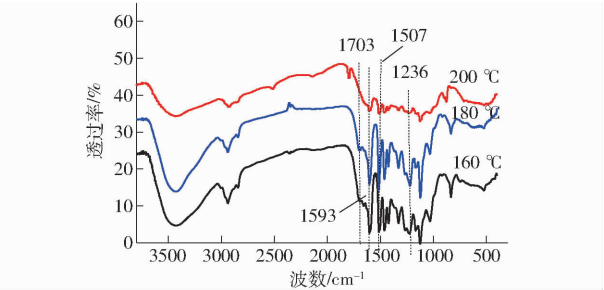


图 1 乙醇木质素的 FTIR 谱图
Fig.1 FTIR spectra of EOL

2.2 雷尼镍催化 EOL 热解 TG-FTIR 分析

雷尼镍对 EOL 热解特性的影响作用研究采用 TG-FTIR 联用仪进行,热解过程的 TG 和 DTG 曲线如图 2 所示。热解挥发性产物实时吹扫到 FTIR 检测器中分析产物组成情况,挥发性产物释放过程的 3D FTIR 谱图见图 3。红外特征吸收峰与产物类型的对应关系见表 2。

由图 2a 可知,热解温度低于 400℃ 时,雷尼镍催化 EOL 热解过程的 TG 曲线与纯 EOL TG 曲线基本重合,主要热失重温度区间均在 300~600℃,所不同的是开始失重对应温度比 EOL 热解过程降低。结合 DTG 曲线(图 2b)可知,雷尼镍催化 EOL 热解的最大失重速率所对应温度明显降低,DTG 峰值温

度降低 50℃。综上所述,雷尼镍对 EOL 热解失重过程产生影响作用。造成这一现象的可能原因是雷尼镍的催化作用导致 EOL 大分子结构解聚温度降低,促使挥发性产物的释放温度提前。

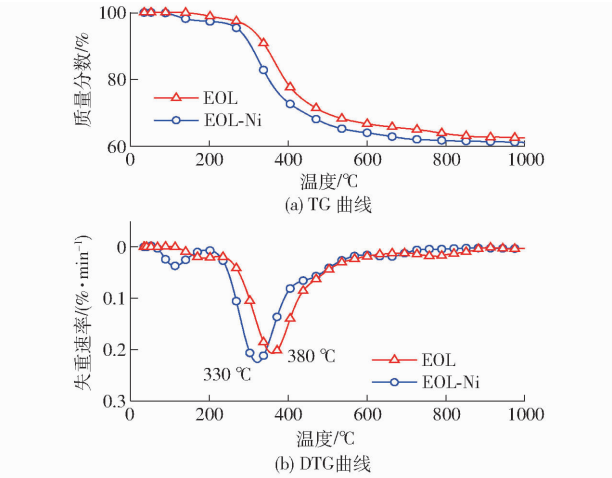


图 2 雷尼镍对乙醇木质素热解 TG 和 DTG 的影响
Fig.2 Influence of Ni catalysis on TG and DTG of EOL

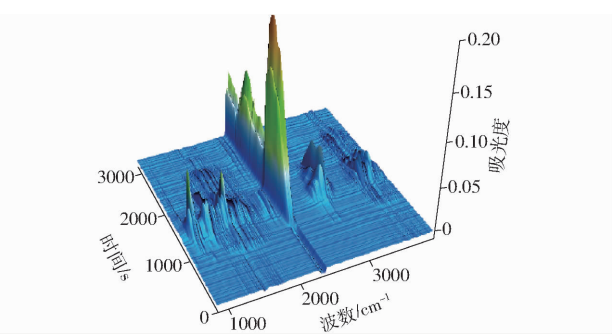


图 3 雷尼镍催化乙醇木质素热解产物释放的 3D FTIR 谱图
Fig.3 Typical 3D infrared spectra of EOL pyrolysis

表 2 热解挥发性产物与其 FTIR 特征吸附峰的对对应表
Tab.2 Correspondence between pyrolysis volatiles and FTIR absorption peaks

波数/cm ⁻¹	功能基	振动类型	对应产物	来源
3 559 ~ 3 964	O—H	伸缩		
1 275 ~ 1 775	H—O—H	弯曲	H ₂ O	文献[14]
2 058 ~ 2 131	C—O	伸缩	CO	文献[14]
2 150 ~ 2 212	C—O	伸缩	CO ₂	文献[14]
2 240 ~ 2 402	C=O	伸缩		
3 024	C—H	伸缩	CH ₄	文献[16]
2 850 ~ 3 200	C—H	伸缩		
2 775 ~ 3 115	C—H	伸缩	烷烃	文献[15]
1 300 ~ 1 400	O—H	伸缩	酚	文献[15]
1 495 ~ 1 525		伸缩		
1 495 ~ 1 525		伸缩	芳烃	文献[17]
1 145 ~ 1 211	C—C	伸缩	酮	文献[17]
1 700 ~ 1 740	C=O	伸缩		

添加和未添加雷尼镍的 EOL 热解挥发性产物的 3D FTIR 谱图中特征释放峰数目基本相同,由于

特征释放峰对应释放产品类型,故可以推断雷尼镍对于 EOL 热解挥发性产物的种类没有明显调控作用。

结合图 3 和表 2,EOL 在主要热失重温度区间 300 ~ 600℃ 范围内,存在连续的 H₂O、CO₂、CH₄、CO、烷烃类、酚类和酮类产物的释放峰,说明在此温度区间的热失重主要由上述化合物的释放造成。同时,由于获得的特征产物的释放峰都是连续的,可以推断雷尼镍催化 EOL 大分子结构的解聚反应不是瞬间完成的,而是随着反应温度的升高,大分子结构逐渐发生解构反应。当反应温度在 700 ~ 900℃ 范围时,仅存在 CO 和 CO₂的释放峰,说明此温度范围内的热失重主要是由于 CO 和 CO₂的释放造成的。

对 3D FTIR 谱图进行解谱,当固定反应时间在 DTG 最大失重速率时,可以获得最大失重速率所对应挥发性产物的 2D FTIR 谱图。雷尼镍催化木质素热解过程 DTG 最大失重速率对应温度 330℃ 和 380℃ (图 2b)处热解释放产物的 2D FTIR 谱图见图 4。

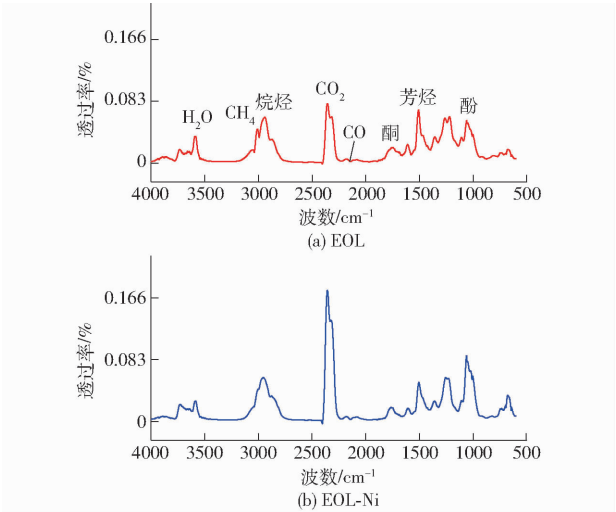


图 4 热解最大失重速率时释放产物的 FTIR 谱图
Fig. 4 FTIR spectra of volatiles at maximal rate of DTG

由图 4 可知,从释放产物组成情况来看,无论是否添加雷尼镍催化剂,EOL 在最大失重速率处的释放产物组成相同,包括 H₂O、CO₂、CH₄、CO、烷烃类、酚类和酮类产物;但是从产物释放峰相对强度来看,

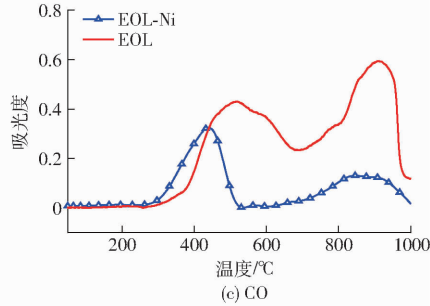
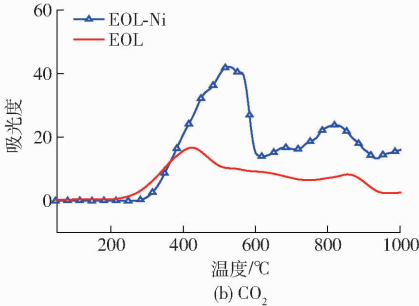
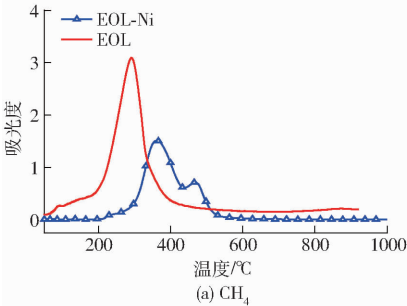


图 5 EOL 热解过程中单碳产物的释放规律曲线

Fig. 5 Volatile evolution profiles of single-carbon products from EOL pyrolysis

雷尼镍催化热解最大失重速率处酚类和 CO₂的释放峰强度强于 EOL 热解;而 CH₄、芳烃和酮类产物释放峰强度弱于 EOL 热解,烷烃类产物和水的释放峰强度基本与 EOL 热解相当。综上所述,雷尼镍催化 EOL 热解过程中,在最大失重速率处,虽然对 EOL 热解产物种类没有产生明显影响作用,但是对产物释放量具有一定调控作用。

对 3D FTIR 谱图进行解谱,当固定红外吸收波数在特定产物的特征吸收波长时,可以获得特定产物的释放规律图。图 5a、5b 和 5c 分别为雷尼镍催化 EOL 热解过程中 CH₄、CO₂和 CO 的释放规律曲线图。

由图 5a 可知,EOL 热解过程 CH₄ 的释放规律是在 200 ~ 500℃ 的温度内有连续的释放,且在 298℃ 时出现 CH₄ 的最大释放峰值。在此温度范围内,木质素热解产生 CH₄ 主要是由于木质素侧链 C_β-C_γ 联接键断裂和芳环结构上甲基芳基醚键断裂造成的^[15-18]。雷尼镍催化 EOL 热解过程导致 CH₄ 的最大释放峰值温度滞后 70℃,且 CH₄ 在 480℃ 出现次级释放峰。导致这一现象的可能原因是木质素侧链 C_β-C_γ 键和芳基醚键的断裂受到苯环酚羟基的影响;当苯环结构中存在游离酚羟基时,高温下形成的酚氧自由基活化邻位和对位碳原子,导致邻位甲氧基和对位 C_γ 的脱落,进而形成 CH₄^[16];雷尼镍催化过程,形成酚氧自由基所需要的温度升高,发生邻位甲基芳基醚键断裂及 C_β 的消除反应所需要的温度随之提高,表现为 CH₄ 的释放峰值温度升高。

由图 5b 可知,在 200 ~ 1 000℃ 的温度范围内,EOL 和雷尼镍催化 EOL 热解过程中 CO₂ 的释放过程都是连续的,且在低温区 (300 ~ 600℃) 具有明显的释放峰,在高温区 (800 ~ 1 000℃) 出现微弱释放峰。木质素在低温热解形成 CO₂ 释放峰主要是大分子结构中苯丙烷单体侧链 C_γ=O 脱落后与氧自由基(·O)耦合而成^[19-20];高温热解时的 CO₂ 释放峰则是由于热解半焦产物的高温二次裂解形成。由此可以推断,雷尼镍催化 EOL 热解过程导致了木质素结构侧链 C_α 和 C_β 烷基醚键连接的加速断裂,进而

导致苯丙烷单体侧链 $C_{\gamma}=O$ 脱落生成 CO_2 。

由图 5c 可知,EOL 热解过程 CO 的释放规律是连续的缓慢释放过程,且低温区(300 ~ 600℃)和高温区(800 ~ 1 000℃)时出现 2 个 CO 的最大释放峰值,图 5b 和 5c 中催化热解与未催化热解的结果相比,都分别在 300 ~ 600℃ 和 800 ~ 1 000℃ 这 2 个温度范围内出现 CO_2 和 CO 的最大释放峰值,这一规律在 CO 和 CO_2 释放过程中是相似的,原因应该是 CO 和 CO_2 的释放均是由木质素结构中烷基醚键和侧链断裂形成。但是从释放强度来看,CO 的释放强度明显弱于 CO_2 的释放强度,主要原因应该是热解过程烷基醚键断裂形成的碳氧自由基更易于耦合形成 CO_2 ,而不是失去电子形成 CO^[14-15]。

雷尼镍催化 EOL 热解过程中酚类、芳烃类、烷烃类和酮类产物的释放规律曲线如图 6 所示。由图 6a 可知,EOL 热解过程酚类产物的释放为连续的集中释放,在 400 ~ 600℃ 的温度范围存在一个明显释放峰。雷尼镍催化热解过程酚类产物释放同样主要集中在 400 ~ 600℃,不同的是催化热解过程出现两个酚类产物释放峰。木质素热解过程中酚类产物主要来自于烷基醚键和侧链 C—C 键均裂反应的一次单体产物^[21]。由此推断,雷尼镍催化过程中除了均裂产生烷基醚键断裂外,还应存在另外反应导致酚类产物生成,机理有待进一步确定。

由图 6b 可知,EOL 及雷尼镍催化热解过程中芳烃类产物的释放规律是连续缓慢的,低温区(200 ~ 400℃)和中温区(400 ~ 600℃)各存在一个

释放峰。EOL 在低温区芳烃类产物的形成主要是大分子结构高温均裂过程中芳基醚键断裂,而不是烷基醚键断裂造成的。对比图 6a、6b 中酚类和芳烃类产物的释放峰强度可知,酚类产物释放强度明显强于芳烃类产物,由此可见,EOL 高温均裂或雷尼镍催化热解过程主要为烷基醚键的断裂,而不是芳基醚键的断裂。芳烃类化合物在中温区的释放主要来自于酚类挥发性产物的二次分解反应^[13-14]。所以,雷尼镍催化过程对挥发性产物的二次分解反应没有造成明显的影响作用。

由图 6c 可知,EOL 热解过程中烷烃类产物在 300 ~ 600℃ 温度范围内存在一个微弱释放峰;而雷尼镍催化热解过程在 300 ~ 800℃ 温度范围内存在较强的释放峰。木质素在此温度范围内烷烃类产物主要为烷基醚键和丙烷侧链断裂后形成自由基的耦合。雷尼镍催化热解 EOL 过程烷烃类产物的释放峰强度明显强于 EOL 热解过程,进一步证明了雷尼镍催化促进木质素结构单体间烷基醚键断裂的结论。

由图 6d 可知,EOL 及雷尼镍催化热解过程中酮类产物在 300 ~ 700℃ 温度均存在连续的释放,EOL 热解过程酮类产物的释放峰强度明显强于雷尼镍催化热解过程。木质素热解过程的酮类产物主要为 2-环戊烯酮类物质^[18],该酮类产物主要为碱木质素芳基醚键和 C_{α} 侧链断裂形成 2-丙酮自由基与乙烷自由基耦合而成。可见,雷尼镍催化 EOL 热解过程导致结构单体间主要为烷基醚键断裂,而不是芳基醚键断裂,从而抑制环戊烯酮类产物形成。

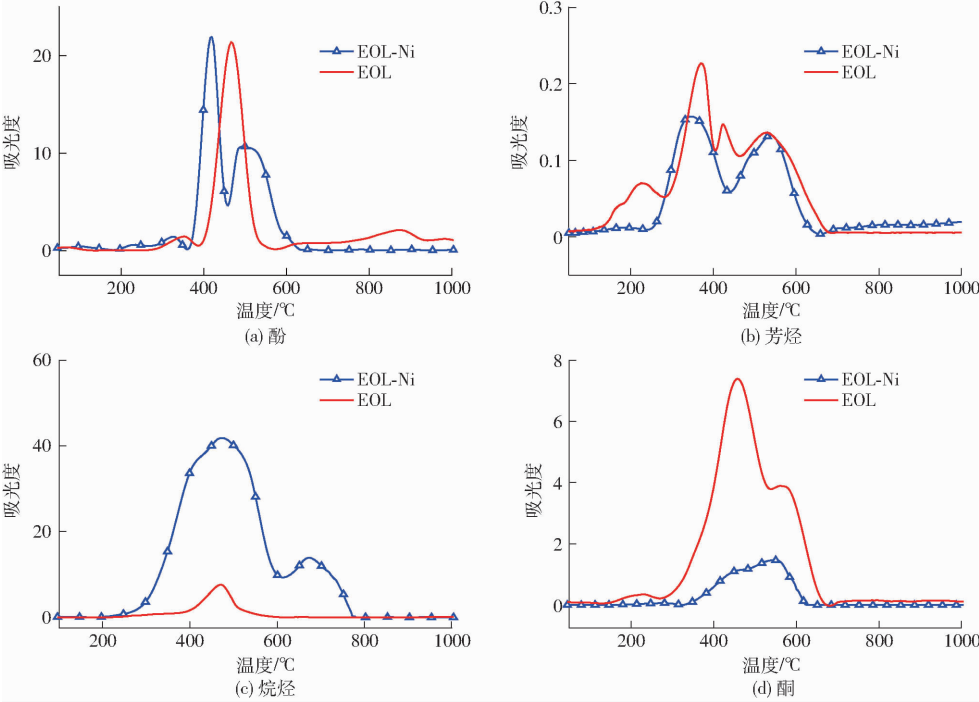


图 6 EOL 热解过程中多碳产物的释放规律曲线
Fig. 6 Volatile evolution profiles of multiple-carbon products from EOL pyrolysis

3 结束语

雷尼镍催化热解聚 EOL 过程对大分子结构解聚途径及产物组成产生影响作用。雷尼镍催化 EOL 热

解主要为结构单体间烷基醚键断裂,而不是芳基醚键断裂,导致酚类、烷烃类和 CO₂产物释放量明显增加,CH₄ 和酮类产物释放量明显降低;最大失重速率对应温度降低 50℃,而 CH₄ 的释放峰值温度升高。

参 考 文 献

- 1 PUGA A V. Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2016, 315: 1 - 66.
- 2 PATEL M, KUMAR A. Production of renewable diesel through the hydroprocessing of lignocellulosic biomass-derived bio-oil: a review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 58: 1293 - 1307.
- 3 郭大亮,王林芳,郭惠萍,等. 结合态与无机态钠对木质素半焦气化特性的影响[J/OL]. 农业机械学报, 2017, 48(3): 332 - 337. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20170342&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.03.042.
- GUO Daliang, WANG Linfang, GUO Huiping, et al. Influence of inorganic and organic bound Na on char gasification characteristics of lignin[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(3): 332 - 337. (in Chinese)
- 4 AZADI P, INDERWILDI O R, FAMOOD R, et al. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: a critical review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 21: 506 - 523.
- 5 YOSHIKAWA T, YAGI T, SHINOHARA S, et al. Production of phenols from lignin via depolymerization and catalytic cracking [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 108: 69 - 75.
- 6 PANDEY M P, KIM C S. Lignin depolymerization and conversion: a review of thermochemical methods [J]. Chemical Engineering & Technology, 2011, 34(1): 29 - 41.
- 7 SINGH R, PRAKASH A, DHIMAN S, et al. Hydrothermal conversion of lignin to substituted phenols and aromatic ethers [J]. Bioresource Technology, 2014, 165: 319 - 322.
- 8 JIANG Y, LI Z, TANG X, et al. Depolymerization of cellulytic enzyme lignin for the production of monomeric phenols over raney Ni and acidic zeolite catalysts [J]. Energy & Fuels, 2015, 29(3): 1662 - 1668.
- 9 PENG C, ZHANG G, YUE J, et al. Pyrolysis of lignin for phenols with alkaline additive [J]. Fuel Process Technology, 2014, 124: 212 - 221.
- 10 TOLEDANO A, SERRANO L, LABIDI J. Improving base catalyzed lignin depolymerization by avoiding lignin repolymerization [J]. Fuel, 2014, 116: 617 - 624.
- 11 GARGIULO V, GIUDICIANNI P, ALFE M, et al. Influence of possible interactions between biomass organic components and alkali metal ions on steam assisted pyrolysis: a case study on Arundo donax [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 112: 244 - 252.
- 12 YUE Y Y, YU Z, JUAN F, et al. Novel method for production of phenolics by combining lignin extraction with lignin depolymerization in aqueous ethanol [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51: 103 - 110.
- 13 QIU L Y, JIAN B S, LU L. Characterization of structural changes of lignin in the process of cooking of bagasse with solid alkali and active oxygen as a pretreatment for lignin conversion [J]. Energy & Fuels, 2012, 26(9): 6999 - 7004.
- 14 TAO L, ZHAO G B, QIAN J, et al. TG - FTIR characterization of pyrolysis of waste mixtures of paint and tar slag [J]. Journal of Hazard Mater, 2010, 175: 754 - 761.
- 15 LIU Q, WANG S, ZHENG Y, et al. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG - FTIR analysis [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, 82: 170 - 177.
- 16 LYU G J, WU S B, LOU R, et al. Analytical pyrolysis characteristics of enzymatic/mild acidolysis lignin [J]. Cellulose Chemistry and Technology, 2010, 44: 335 - 342.
- 17 ZHU H M, YAN J H, JIANG X G, et al. Study on pyrolysis of typical medical waste materials by using TG - FTIR analysis [J]. Journal of Hazard Mater, 2008, 153: 670 - 676.
- 18 WANG S, LIN H, RU B, et al. Comparison of the pyrolysis behavior of pyrolytic lignin and milled wood lignin by using TG - FTIR analysis [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 108: 78 - 85.
- 19 CHEN L, WANG X, YANG H, et al. Study on pyrolysis behaviors of non-woody lignins with TG - FTIR and Py - GC/MS [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 113: 499 - 507.
- 20 ZHAO J, XIU W, HU J, et al. Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG - FTIR and Py - GC/MS [J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 108: 133 - 138.
- 21 GUO D L, WU S B, LIU B, et al. Catalytic effects of NaOH and Na₂CO₃ additives on alkali lignin pyrolysis and gasification[J]. Applied Energy, 2012, 95: 22 - 30.