

钙钛矿的制备及其催化热解 甘蔗渣木质素的研究

陈彦广^{1,2*}, 赵宏志^{1,2}, 王海英^{1,2}, 张亚男^{1,2}, 韩洪晶^{1,2}

(1. 东北石油大学化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318;

2. 黑龙江省石油与天然气化工重点实验室, 黑龙江 大庆 163318)

摘要:以固相法制备钙钛矿型 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 及其复合氧化物 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。通过 XRD 和 SEM 对其晶型和形貌进行分析; 利用 TG 对甘蔗渣木质素热解过程进行分析; 在固定床微反应器中对甘蔗渣木质素进行催化热解性能评价; 利用 GC-MS 对热解得到的液相产物进行分析。结果表明, $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化性能优于 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, 液相收率可达 24.5%。液相产物中的主要成分包括苯类、愈创木酚类、酚类、紫丁香酚类、醚类、苯二酚类。失活的 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 经过氧化再生后仍具有较高结构稳定性和较好的催化活性。经过 3 次反应-再生循环后, 液体产品收率仍可达到 17.5%。

关键词: 钙钛矿; 甘蔗渣木质素; 催化热解; 酚类化合物

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)05-0096-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.05.021

Preparation of perovskite and its application in catalytic pyrolysis of bagasse lignin

CHEN Yan-guang^{1,2*}, ZHAO Hong-zhi^{1,2}, WANG Hai-ying^{1,2}, ZHANG Ya-nan^{1,2}, HAN Hong-jing^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;

2. Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Oil and Gas Chemical Technology, Daqing 163318, China)

Abstract: The perovskite catalysts $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ and $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ are synthesized through using solid state reaction method. Their crystal structure and morphology are characterized by XRD and SEM respectively and the pyrolysis processes of bagasse lignin over them are investigated by TG. The catalytic performances of $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ and $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ in catalytic pyrolysis of bagasse lignin are evaluated in a fixed bed micro-reactor and the gained liquid products are analyzed by means of GC/MS. It is shown that $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ can bring about a liquid products yield of 24.5 wt%, exhibits a better catalytic oxidation performance than $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$. The main components in liquid products include benzenes, guaiacols, phenols, lilacs, ethers and hydroquinones. The deactivated catalyst $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ can be regenerated by oxidation method and the regenerated one still exhibits high structural stability and better catalytic activity. The liquid product yield can still reach 17.52% over $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ that has been regenerated three times.

Key words: perovskite; bagasse lignin; catalytic pyrolysis; phenolic compounds

随着化石能源的枯竭和对环境保护的关注, 人们将目光转向可再生能源, 如太阳能、风能和地热能。生物质资源是唯一可用于生产化学品和燃料的可再生碳源, 清洁无污染^[1]。木质纤维素生物质包括纤维素、半纤维素和木质素, 木质素占硬木的 16%~25%, 占软木的 23%~35%^[2]。纤维素和半纤维素已经在乙醇制备过程中被充分利用^[3]。而全世界每年可生产约 150~180 万 t 工业木质素, 但其利用程度很低, 只有不足 2% 的木质素被有效合理使用^[4], 大部分被当作廉价燃料直接燃烧, 因此木

质素的有效利用吸引了全世界的广泛关注。木质素是由 3 种苯基丙烷单元随机连接组成的天然高分子聚合物, 其基本结构单元分别为对羟基苯基(H)、愈创木基(G)、紫丁香基(S)^[5]。3 种结构单元按照不同比例被不同连接方式连接形成了十分复杂的三维网状结构。木质素解聚成小分子化学成分, 替代目前的市场产品或用于新材料合成, 是当前木质素增值的焦点^[6]。

Rezaei 等^[7]制备了 Fe 掺杂 H-β 双功能催化剂, 有效地催化热解木质素质量分数高达 50% 的

收稿日期: 2018-09-02; 修回日期: 2019-03-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(51674089); 黑龙江省杰出青年科学基金项目(JC2018002); 黑龙江省博士后科研启动项目(LHB-Q16037); 黑龙江省研究生创新资助项目(YJSCX2017-014NEPU, YJSCX2015-022NEPU)

作者简介: 陈彦广(1979-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事废弃物资源化利用与能源化工研究, 通讯联系人, ygchen79310@126.com。

棕榈仁壳废料制得芳烃,显著提高了木质素转化为芳烃的收率。欧阳新平等^[8]采用 H_2O_2 、 $\text{CuO}/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 氧化体系对麦草碱木质素氧化降解制备单酚类化合物的工艺条件进行了研究,单酚类化合物的总收率可达 11.86%。邓海波等^[9]通过溶胶-凝胶法制备了 LaCoO_3 钙钛矿型催化剂,用于催化木质素湿法氧化得到芳香醛,提高了木质素的转化率和芳族醛的收率。高鹏等^[10]利用尿素辅助溶剂热煅烧法制备 $\text{LaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ 和 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 中空纳米球,同样用于湿法氧化木质素,该法制备的钙钛矿比传统的溶胶-凝胶法制备的钙钛矿具有更好的催化性能,这主要得益于其特殊的中空纳米球结构。Zakzeski 等^[11]利用 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化热解木质素,单体芳族含氧化合物产率高达 17%,如愈创木酚等,还产生有用的副产品氢。

钙钛矿是一类具有良好 O^{2-} 和电子传导性能的混合导体,结构为 ABO_3 ,其 A 位金属离子具有较大的原子半径,一般为碱金属离子、碱土金属离子或稀土金属离子;B 位则是原子半径较小的金属离子,一般为过渡金属离子。由于钙钛矿具有稳定的晶体结构和良好的催化作用,笔者采用固相法制备了钙钛矿 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 及其复合氧化物 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$,并对其结构和形貌进行分析,并在固定床微型反应器中对其催化热解甘蔗渣木质素制取酚类化合物的性能进行评价,通过 GC-MS 分析液体产物中物质的种类及质量分数。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

原料与试剂:甘蔗渣木质素,济南祥泰化工有限公司生产; La_2O_3 、 Fe_2O_3 ,天津市大茂化学试剂厂生产; TiO_2 ,天津市光复精细化工研究所生产,以上均为分析纯。 N_2 ,纯度为 99.999%,大庆市雪龙石化技术开发有限公司生产。

仪器:JNL-12MA 马弗炉,鹤壁市仪表厂有限责任公司生产;PM 行星式球磨机,南京驰顺科技发展有限公司生产;粉末压片机,天津科器高新技术公司生产;JA11003N 电子天平,上海精科天平生产;HY 远红外线快速恒温干燥箱,上海迈捷实验设备有限公司生产;固定床反应器,烟台科技大学教学设备有限公司生产。

1.2 表征手段

利用 D8 VENTURE X 射线衍射仪(德国布鲁

克仪器有限公司生产)分析催化剂晶相;利用 JSM-6510LV 扫描电镜(日本电子株式会社)对催化剂的形貌进行表征;利用 Perkin Elmer Diamond 热重分析仪对样品的热性能进行分析,分析条件如下:以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 98°C 升至 800°C , N_2 气体流量为 $100\text{ mL}/\text{min}$;利用美国 Agilent GC 6890-MS 5973N 型气相色谱-质谱仪对液相产物进行分析。

1.3 催化剂的制备

采用固相法制备钙钛矿型催化剂 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 及复合催化剂 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。将 La_2O_3 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 粉末在 100°C 的恒温干燥箱中烘干;按照理论化学计量比称量并放入球磨罐中,在 $200\text{ r}/\text{min}$ 的转速下研磨 6 h,得到混合均匀的粉末。于 20 MPa 压片 10 min ,然后在 1200°C 下焙烧 6 h,得到 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 。将 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 粉碎研磨并与 Fe_2O_3 粉末按照质量比 1:1 混合,重复上述过程,将得到样品研磨后得到 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合催化剂样品。

1.4 催化热解甘蔗渣木质素

将制得的催化剂与甘蔗渣木质素以质量比 1:1 进行混合压片,破碎到一定粒径,加入至固定床反应器石英管内。以 N_2 为保护气,对甘蔗渣木质素催化热解。将反应得到的液体产物冷凝后收集待分析。

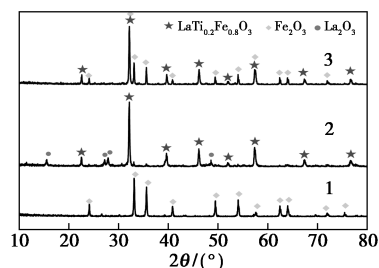
1.5 催化剂稳定性的评价

待反应结束、装置冷却后,收集剩余的固体混合物。研磨后置于坩埚内并于空气中焙烧,催化剂得到再生。再生后的催化剂与甘蔗渣木质素进行循环反应。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD 表征

Fe_2O_3 、 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 和 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱图如图 1 所示。



1— Fe_2O_3 ; 2— $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$; 3— $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

图 1 催化剂 XRD 谱图

由图 1 可以看出,与 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 的标准

XRD 卡片对照后发现,所制备的 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 具有正交钙钛矿型结构,同时还存在微量的 La_2O_3 晶相,这是固相反应中未完全反应的金属氧化物原料。 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合催化剂的 XRD 谱图中没有出现 La_2O_3 特征峰,这是因为复合催化剂经过了二次焙烧后,反应更加完全,相态纯度更高。所制备的复合催化剂主要由正交晶系 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 钙钛矿相和 Fe_2O_3 赤铁矿相组成,只有 Fe_2O_3 和 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 的特征峰,未出现明显杂峰。

2.2 甘蔗渣木质素的 TG 分析

甘蔗渣木质素 TG-DTG 曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出,甘蔗渣木质素热解主要分为 3 个阶段:第一阶段 100~180℃,主要发生物理变化,为失水过程;第 2 阶段 180~485℃,为主要热解阶段,发生明显失重,主要为甘蔗渣木质素侧链断裂生成醛类、酚类、醇类及 CO_2 、 CO 、 CH_4 、 H_2 等小分子气体。 CO_2 、 CO 主要来自于脱羧反应^[12],醚基团的断裂也会形成 CO ^[13], CH_4 来自甲氧基的脱甲基化^[14];第 3 阶段:485~1 000℃的失重主要是芳香环的分解和缩聚形成焦炭的过程^[15]。最终,初步确定固定床反应器热解温度为 500℃。

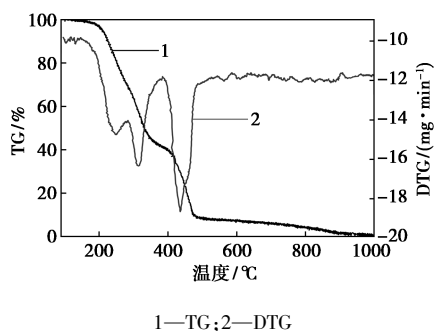


图 2 甘蔗渣木质素的 TG-DTG 曲线

2.3 产物分析

甘蔗渣木质素在不同催化剂作用下热解反应得到产物的气、液、固相产物分布如表 1 所示。

表 1 气液固产物的收率 %

产物	催化剂			
	无	Fe_2O_3	$\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	$\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
气相	40.72	62.60	33.70	28.50
液相	7.51	5.10	17.75	24.50
固相	51.77	17.75	48.55	47.00

由表 1 可以看出,纯甘蔗渣木质素热解液体产物的收率较低,只有 7.51%,甘蔗渣木质素主要转

变为气相产物和焦炭。 Fe_2O_3 催化甘蔗渣木质素热解反应得到的液体产物收率只达到 5.1%,但促进了更多气相产物的生成。以 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 为催化剂时,液体产物收率达 17.75%,对甘蔗渣木质素热解起到明显催化作用。加入 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 后提高了液相产物的收率,达 24.5%。

3 种不同催化剂催化热解甘蔗渣木质素所得液相产物的 GC-MS 谱图如图 3 所示。由图 3(a)可以看出,3 种液相产物中所含物质种类差异不大,GC-MS 分析结果表明,液相产物中主要包括苯类、愈创木酚类、酚类、紫丁香酚类、醚类、苯二酚类。由图 3(b)可以看出,液相产物中芳基类化合物的选择性高达 53.89%,与 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 催化热解液相产物相比提高了 12.34%。不同反应体系得到的液相产物中芳基化合物的选择性如表 2 所示。由表 2 可以看出,愈创木酚类、紫丁香酚类和苯二酚的选择性均分别提高了 4.59%、1.75%和 3.51%。

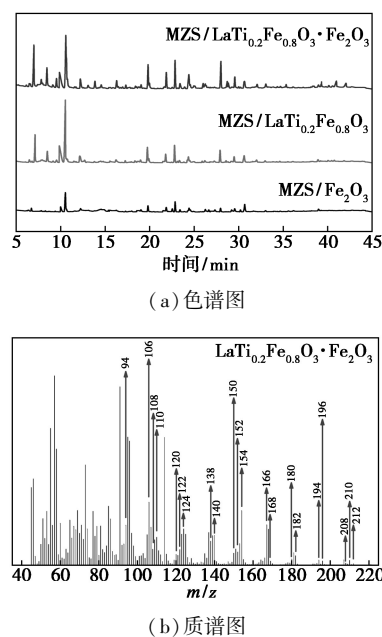


图 3 液相产物的 GC-MS 图

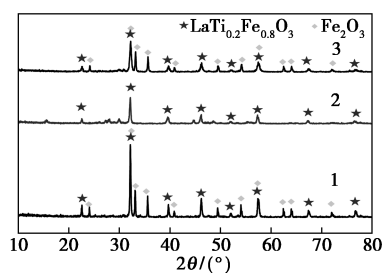
表 2 芳香化合物的选择性 %

产物	催化剂	
	$\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	$\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
苯类	11.82	14.22
愈创木酚类	14.12	18.71
酚类	37.10	25.27
紫丁香酚类	16.60	18.35
醚类	13.95	13.53
苯二酚类	6.41	9.92

2.4 催化剂再生

2.4.1 XRD 分析

稳定性是评价催化剂性能的重要指标,由于 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 具有良好的催化热解甘蔗渣木质素的性能,因此主要考察了 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合催化剂的再生性能。新鲜催化剂、催化热解反应后及循环再生 3 次后 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 图如图 4 所示。由图 4 可以看出,催化反应后的催化剂 Fe_2O_3 的特征峰变微弱,且 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 的特征峰峰强减弱,这是由于反应过程中生成的焦炭附着在催化剂表面造成特征峰强的减弱。经过 3 次反应-再生循环的催化剂的 XRD 谱图中, $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 和 Fe_2O_3 的特征峰强均存在,未出现较明显的杂峰,峰强度略有降低,晶相未发生变化。



1—反应前;2—反应后;3—再生后

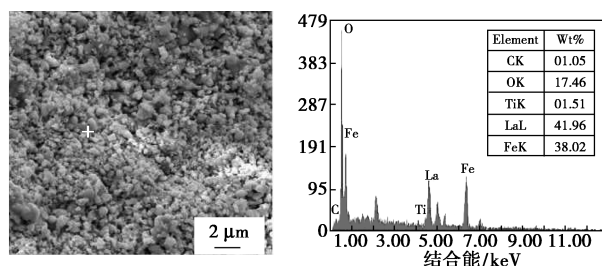
图 4 反应前后以及循环再生后的 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的 XRD 图谱

2.4.2 SEM-EDS 分析

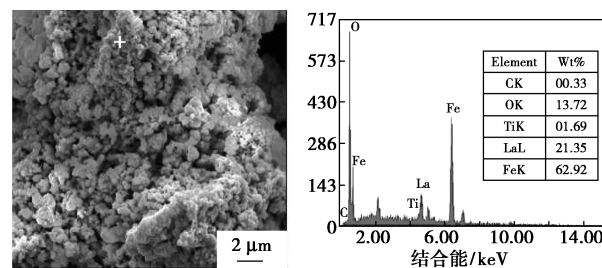
催化剂反应前后及 3 次循环再生的 SEM-EDS 图如图 5 所示。由图 5(a)可以看出, $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合催化剂主要由小颗粒构成,粒径均一,基本都在 100~500 nm。由图 5(b)可以看出,催化剂较好地分布在甘蔗渣木质素表面;由图 5(c)可以看出,反应后的固体 Fe 质量分数明显增加,说明 Fe_2O_3 被还原为 FeO 或 Fe。由图 5(d)可以看出,氧化再生后的催化剂形貌未发生明显变化,再生后 Fe 的质量分数与反应前相比几乎没有变化,说明 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 与 Fe_2O_3 复合后阻止了 Fe 的烧结,被还原的 Fe 通过氧化再生又重新获得了氧,可以继续为甘蔗渣木质素的催化氧化反应提供氧。

2.4.3 催化剂循环再生的气液固收率及选择性

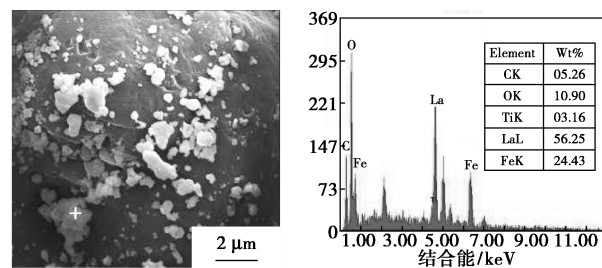
再生后催化剂的催化热解甘蔗渣木质素的性能如表 3 和表 4 所示。可以看出,随着再生次数的增多,液体产物收率逐渐降低,但循环 3 次再生后的催化热解甘蔗渣木质素的收率仍能达到 17.52%。



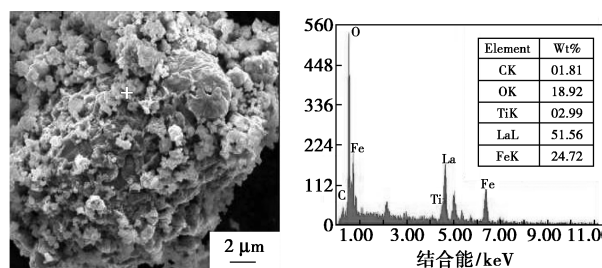
(a) 新鲜催化剂



(b) 催化剂负载在甘蔗渣木质素上



(c) 反应后的催化剂



(d) 3 次循环再生的催化剂

图 5 催化剂的 SEM-EDS 图

表 3 气液固产物的收率 %

产物	循环次数		
	1	2	3
气相	28.50	31.30	34.32
液相	24.50	19.70	17.52
固相	47.00	49.00	48.16

再生后的 3 次热解的各芳基化合物质量分数基本相似,且与新鲜的催化剂的液相产物的选择性基本一致。说明 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的稳定性较好,再生后依然有较好的催化活性与选择性,可以循环利用。

表 4 芳香化合物的选择性 %

产物	循环次数		
	1	2	3
苯类	14.25	15.75	15.25
愈创木酚类	18.69	19.69	20.19
酚类	25.27	23.27	22.27
紫丁香酚类	18.35	18.25	19.25
醚类	13.53	13.83	11.53
苯二酚类	9.91	9.21	11.51

3 结论

(1) 利用固相法制备了钙钛矿型催化剂 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, 得到正交型钙钛矿结构。制备的复合催化剂 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的粒径均一, 尺寸为 100 ~ 500 nm。

(2) 利用 Fe_2O_3 、 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 、 $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 在固定床微反应器对甘蔗渣木质素进行催化热解性能研究, 结果表明, $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 具有更优异的催化氧化性能, 液相收率达 24.5%, 产物中芳基类化合物选择性高达 53.89%。

(3) $\text{LaTi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化热解甘蔗渣木质素后, 经过氧化反应后, 其晶相可保持不变, 证实复合催化剂具有良好的稳定性和反应活性, 达到循环利用目的。3 次氧化循环后液相产物收率仍可达到 17.52%。

参考文献

- [1] Kawamoto H. Lignin pyrolysis reactions [J]. *Journal of Wood Science*, 2017, 63(2): 117-132.
- [2] Bridgewater, Anthony V. Biomass fast pyrolysis [J]. *Thermal Science*, 2004, 8(9): 21-49.
- [3] 陈磊, 陈汉平, 陆强, 等. 木质素结构及热解特性 [J]. *化工学报*,

2014, 65(9): 3626-3633.

- [4] 路瑶, 魏贤勇, 宗志敏, 等. 木质素的结构研究与应用 [J]. *化学进展*, 2013, 25(5): 838-858.
- [5] Faravelli T, Frassoldati A, Migliavacca G, *et al.* Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of lignins [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2010, 34(3): 290-301.
- [6] Ma R, Guo M, Zhang X. Recent advances in oxidative valorization of lignin [J]. *Catalysis Today*, 2018, 302: 50-60.
- [7] Rezaei P S, Shafaghath H, Mohd A W D W. Aromatic hydrocarbon production by catalytic pyrolysis of palm kernel shell waste using a bifunctional Fe/HBeta catalyst: Effect of lignin-derived phenolics on zeolite deactivation [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(6): 1684-1693.
- [8] 欧阳新平, 谭友丹, 邱学青. 木质素氧化降解制备单酚类化合物 [J]. *燃料化学学报*, 2014, 42(6): 677-682.
- [9] Deng H, Lin L, Sun Y, *et al.* Activity and stability of perovskite-type oxide LaCoO_3 catalyst in lignin catalytic wet oxidation to aromatic aldehydes process [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(1): 19-24.
- [10] 高鹏, 李昌志, 王华, 等. 用于木质素催化湿式氧化反应的纳米空心球钙钛矿催化剂 [J]. *催化学报*, 2013, 34(10): 1811-1815.
- [11] Zakzeski J, Jongerijs A L, Bruijninx P C, *et al.* Catalytic lignin valorization process for the production of aromatic chemicals and hydrogen [J]. *ChemSuschem*, 2012, 5(8): 1602-1609.
- [12] Jakab E, Faix O, Till F, *et al.* Thermogravimetry/mass spectrometry study of six lignins within the scope of an international round robin test [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1995, 35(2): 167-179.
- [13] Liu Q, Wang S, Zheng Y, *et al.* Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis [J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2008, 82(1): 170-177.
- [14] Shen D K, Gu S, Luo K H, *et al.* The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process [J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101(15): 6136-6146.
- [15] Domínguez J C, Oliet M, Alonso M V, *et al.* Thermal stability and pyrolysis kinetics of organosolv lignins obtained from *Eucalyptus globulus* [J]. *Industrial Crops & Products*, 2008, 27(2): 150-156. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿, 投稿系统: <http://www.xdhg.com.cn>