

复配液化剂对玉米秸秆液化的研究 及产物的分析

蒋齐翻¹, 刘海棠^{1,2}, 刘忠^{1*}, 张馨月¹

(1. 天津科技大学天津市制浆造纸重点实验室, 天津 300457;
2. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510641)

摘要:以玉米秸秆粉末为原料, 浓磷酸为反应催化剂, 混合多元醇以及碳酸乙烯酯为液化剂, 180℃条件下, 在高压反应釜中对玉米秸秆进行催化液化实验。考察了聚乙二醇复配乙二醇、聚乙二醇复配碳酸乙烯酯以及聚乙二醇复配甘油 3 种不同混合液化剂对液化率和液化产物特性的影响。采用气质联用仪 (GC-MS) 以及傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 对液化产物和液化残渣进行表征。实验结果表明, 以聚乙二醇与乙二醇混合溶剂液化时液化率最高, 为 97.83%。GC-MS 分析结果表明, 液化产物成分复杂, 主要包括醇类、有机酸类、醚类、酮类、酯类和糖类等化合物。FT-IR 分析结果表明, 以聚乙二醇与乙二醇混合溶剂为液化剂时秸秆液化效果最好。

关键词:玉米秸秆; 多元醇; 液化剂; 聚乙二醇

中图分类号: S216.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)05-0067-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.05.016

Study on liquefaction of corn stalk by compound liquefying agent and analysis of products

JIANG Qi-fan¹, LIU Hai-tang^{1,2}, LIU Zhong^{1*}, ZHANG Xin-yue¹

(1. Tianjin Key Lab of Pulp & Paper, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;
2. State Key Lab of Pulp & Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: The catalytic liquefaction experiment has been done at temperature of 180℃ in a high pressure reactor by using corn stalk powder as raw materials, concentrated phosphoric acid as reaction catalyst, and mixed polyols and ethylene carbonate as liquefaction agent. The effects of three mix liquefaction agents such as polyethylene glycol with ethylene glycol, ethylene glycol with ethylene carbonate and polyethylene glycol with glycerol on the liquefaction rate and characteristics of liquefaction products are studied. The liquefaction products and residues are characterized by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR). Results show that the liquefaction rate using polyethylene glycol/ethylene glycol mix solvent is the highest, about 97.83%. GC-MS analysis shows that the composition of liquefaction products is complex, mainly including alcohols, organic acids, ethers, ketones, esters and saccharide. The results of FT-IR analysis show that the effect of corn stalk liquefaction is the best when the mix solvent between polyethylene glycol and ethylene glycol is used as liquefaction agent.

Key words: corn stalk; polyols; liquefying agent; polyethylene glycol

能源需求、资源短缺成为人类社会面临的重大挑战, 寻找、开发和利用可再生资源刻不容缓。生物质作为一种能源资源, 在地球上储量巨大, 具有可再生、低污染、资源丰富、分布广泛、利用方式多样化、能源产品多样化以及潜力巨大等特点, 生物质能源将成为本世纪最具潜力的环境友好型能源^[1]。农作物玉米秸秆是生物质资源的主要来源之一, 来源丰富, 因其具有无限制性、可再生性和洁净性而成为理想的传统资源的替代品。近年来, 如何通过一定的生物质转化技术将其合理利用已经成为各国面临的重大问题^[2]。液化是指通过化学方式将生物质转化成液体产品的过程^[3]。常压催化液化技术对

生物质进行了高效综合利用, 被认为是最有发展前景的液化方法之一, 它是在常压、温度相对较低 (150~180℃) 以及液化剂和催化剂的作用下, 将生物质转化为分子质量广泛的液态混合物的一种热化学过程^[4]。乙二醇 (EG)、丙三醇 (GL)、聚乙二醇 (PEG) 及混合溶剂等均可作为液化剂制备得到生物质液化产品^[5], 其液化产物可用于制备涂料、胶黏剂、聚氨酯泡沫等化工产品^[6-7], 这类液化技术已经成为生物质高效利用的研究热点。

笔者以玉米秸秆粉末为原料, 通过单因素试验筛选出适宜的催化剂和液化剂, 选取 3 种不同复配液化剂, 浓磷酸为催化剂, 在较温和的条件下进行液

收稿日期: 2016-11-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21576213)

作者简介: 蒋齐翻 (1990-), 男, 硕士生, 研究方向为生物质资源及其利用, 1198561652@qq.com; 刘忠 (1960-), 男, 博士, 教授, 研究领域为木质生物质转化利用及特种纸, 通讯联系人, mglz@tust.edu.cn。

化反应,探究这 3 种混合液化剂对玉米秸秆液化效果的影响,采用 GC-MS 和 FT-IR 分析液化后的产物。

1 实验部分

1.1 材料

1.1.1 实验原料

玉米秸秆(取自天津市塘沽区郊区农田),经粉碎过筛,粒径为 20~80 目,储存于密封塑料袋中,平衡水分备用(表 1)。

表 1 玉米秸秆化学成分 %

原料	抽出物	纤维素	半纤维素	木质素	灰分	水分
玉米秸秆	7.21	34.03	23.58	15.10	6.17	6.39

1.1.2 药品和试剂

浓磷酸、聚乙二醇⁴⁰⁰(PEG⁴⁰⁰)、碳酸乙烯酯(EC)、乙二醇(EG)、甘油(GL)、1,4-二氧六环、无水乙醇、吡啶均为分析纯。硅烷化试剂(BSTFA 质量分数为 90%,TMCS 质量分数为 10%)、溴化钾均为色谱纯。

1.1.3 实验仪器

CJF-1 型高压反应釜,河南予华仪器有限责任公司生产;Ultra GCMS-QP2010 型气质联用仪,日本岛津公司生产;FTIR-650 型傅里叶变换红外光谱仪,天津港东科技发展股份有限公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 玉米秸秆液化

称取 10 g 玉米秸秆粉末置于高压反应釜内胆中,加入一定量催化剂浓磷酸和一定比例混合液化剂,搅拌均匀后,设定反应温度为 180℃,转速 380 r/min,待温度升高到 180℃时开始计时,继续保持反应 60 min。反应结束后,待体系降至室温,取出内胆,对液化产物进行处理。

1.2.2 液化率的测定

将液化产物用水和 1,4-二氧六环混合液(体积比为 1:4)清洗,一并倒入烧杯中,磁力搅拌 15 min,然后离心,上层溶液于 50℃旋转蒸发除去有机溶剂,液化浓缩液装瓶备用,下层残渣用体积比为 4:1 的 1,4-二氧六环(包括回收的 1,4-二氧六环)与水的混合液来溶解,然后用恒重过的滤纸过滤,并用该混合液和热蒸馏水反复洗涤残渣,直至滤液呈无色。最后将残渣连同滤纸一起放入 105℃烘箱,烘至恒重,冷却后称取残渣质量,计算液化率:

$$\text{残渣率} = (\text{残渣质量} / \text{秸秆质量}) \times 100\%$$

$$\text{液化率} = 1 - \text{残渣率}$$

1.2.3 液化产物的分析

(1) 液化产物的 GC-MS 分析

硅烷化处理:称取 2 mg 浓缩液置于样品瓶中,在氮气的保护下小心吹干溶剂。然后放入 40℃真空干燥箱内,干燥 30 min,结束后加入 80 μL 吡啶,150 μL 硅烷化试剂,轻轻摇匀,放入 70℃烘箱内,硅烷化 45 min。

气相条件:RTX-5MS(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm),载气为高纯氦气,吹扫流量为 3 mL/min;分流比为 10:1;进样量为 0.2 μL;进样口温度为 300℃,溶剂延迟 3 min。升温程序:初温 80℃,保持 3 min,以 5℃/min 升至 150℃保持 0 min,以 10℃/min 升至 300℃保持 5 min,分析时间共 37 min。

质谱条件:接口温度为 220℃,离子源温度为 200℃,质量扫描范围 40~1 000 amu。电离方式为 EI(电子轰击)。

(2) 液化残渣的 FT-IR 分析

采用 KBr 压片法进行红外光谱分析。扫描范围 4 000~370 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描 16 次。

2 结果与讨论

2.1 液化过程分析

玉米秸秆的液化过程是一个由纤维素、半纤维素和木质素的醇解反应,液化产物酚醛缩合、羟醛缩合和酯化缩合的聚合反应组成的复杂反应过程,但在相对温和的反应条件下,液化反应一定程度上优先于液化产物的缩合反应^[8]。

通过大量实验,确定了玉米秸秆液化条件:反应温度为 180℃,反应时间为 60 min,液化剂与原料质量比为 5:1,混合液化剂质量比为 9:1,催化剂质量为液化剂质量的 10%。在此条件下液化,首先考察了 4 种单一型液化剂聚乙二醇 400(PEG⁴⁰⁰)、乙二醇(EG)、丙三醇(GL)和碳酸乙烯酯(EC)对玉米秸秆液化效果的影响,如表 2 所示。由表 2 中可以看出,这 4 种单一型液化剂中,PEG⁴⁰⁰液化率最高,液化效果更好,但在实验过程中发现,PEG⁴⁰⁰在反应后期出现结焦炭化现象,导致残渣率上升,推测可能是秸秆液化过程产生的活性有机物又重新与 PEG⁴⁰⁰发生缩聚。EC 得率与其相近,但由于 EC 价格太高,不适合大批量应用于实际生产。

因此,单一液化剂液化效果仍然不理想,为了抑制缩合反应发生以及提高液化率,研究发现^[9],加入一定量的小分子化合物如丙三醇或乙二醇等将有效改善此现象,所以在液化的过程中,分别考察将聚

表 2 玉米秸秆在不同液化剂中的液化率

液化剂	液化率/%
聚乙二醇 ⁴⁰⁰ (PEG ⁴⁰⁰)	89. 98
乙二醇 (EG)	80. 32
丙三醇 (GL)	65. 24
碳酸乙烯酯 (EC)	88. 39
聚乙二醇 + 乙二醇 (PEG ⁴⁰⁰ + EG)	97. 83
聚乙二醇 + 丙三醇 (PEG ⁴⁰⁰ + GL)	88. 90
聚乙二醇 + 碳酸乙烯酯 (PEG ⁴⁰⁰ + EC)	93. 33

乙二醇 400 与其他 3 种液化剂按质量比 9:1 配合使用,即:PEG⁴⁰⁰ + EG、PEG⁴⁰⁰ + GL 和 PEG⁴⁰⁰ + EC 3 种复配液化剂,液化率如表 2 所示,结果发现,复配液化剂的液化率比单一液化剂高出许多,聚乙二醇复配乙二醇液化效果最好,液化率为 97. 83%,这主要是由于乙二醇分子体积小,容易克服位阻并与纤维素发生醇解反应^[10],并且能消耗液化过程中产生的活性基团,降低一些交联大分子物质的生成,有效地阻止缩合反应的进行。将秸秆在小分子醇中液化,不仅能破坏纤维素的结晶结构,而且还能使纤维素分子链断裂开环,释放出有反应活性的羟基基团^[11]。同时加入乙二醇降低了反应体系的黏度,对液化反应有明显的促进作用,提高了液化效果。聚乙二醇复配丙三醇液化率较低,这是由于甘油本身黏度太大,液化试剂不易渗入秸秆粉末内部,也可能甘油与液化产物易发生缩聚生成大分子物质^[12]。

2.2 液化产物 GC-MS 分析

对 3 种不同液化产物进行普库 (NIST. lib) 检索并积分,化合物相似度选择 90% 以上,可以得到液化产物的主要成分的出峰时间、化合物名称、化合物数量以及对应的相对峰面积。相对峰面积与液化产物中的各组分含量成正比,则可以得出液化产物主要成分的相对质量分数,如表 3 所示。此外还可以检测到 3 种不同液化产物的有机物种类,以聚乙二醇复配乙二醇为液化剂得到的液化产物检测出有机物 42 种;以聚乙二醇复配碳酸乙烯酯为液化剂检测出 40 种;而以聚乙二醇复配丙三醇为液化剂检测出 37 种,采用面积归一化法,具体分布如表 4 所示。

3 种不同液化产物的主要成分及相对质量分数如表 3 所示。由表 3 可以看出,3 种液化产物的化学组分存在一定共性和差异,主要成分表现出相同趋势,几乎都含有氧元素,但均属于化学族类,表明液化产物中含氧量高,不稳定,暴露在空气中易发生

表 3 3 种液化产物主要化学组分对比分析

化合物名称	相对峰面积/%		
	PEG ⁴⁰⁰ + EG	PEG ⁴⁰⁰ + EC	PEG ⁴⁰⁰ + GL
乳酸	2. 644	6. 554	0. 966
乙醇	0. 0832	0. 452	0. 163
乙二醇	26. 666	18. 844	12. 604
丙醇	0. 184	—	0. 127
羟基乙酸	0. 115	—	0. 127
乙二酸	—	0. 259	0. 248
乙酰丙酸	0. 816	0. 527	0. 453
二甘醇	2. 998	2. 397	1. 066
丙三醇	0. 777	0. 89	12. 423
丁二酸	0. 458	0. 406	0. 311
四甘醇	3. 989	3. 712	—
三乙二醇	3. 211	2. 499	1. 055
环己甲酸	0. 1008	0. 138	0. 384
丙烯酸	0. 114	0. 106	—
邻苯二甲酸	1. 0573	0. 793	—
壬二酸	0. 109	0. 117	—
十四酸	0. 162	0. 164	0. 359
戊乙二醇	5. 176	6. 001	4. 733
三乙二醇单乙醚	0. 218	0. 24	0. 132
棕榈酸	3. 556	3. 088	5. 467
六甘醇	6. 526	7. 469	6. 763
亚麻酸	0. 161	0. 162	0. 552
顺-6-十八碳烯酸	0. 484	0. 362	—
硬脂酸	2. 404	1. 83	3. 828
乙二醇棕榈酸酯	0. 0826	0. 106	0. 264
聚乙二醇单甲醚	0. 0791	0. 256	1. 574
八甘醇	9. 489	11. 287	11. 792
九甘醇	8. 511	14. 008	25. 281
4-乙酰丁酸	3. 642	0. 879	1. 412
甘油脂肪酸酯	0. 221	0. 221	0. 486
beta-谷甾醇	0. 452	—	—
单硬脂酸甘油酯	0. 539	—	0. 913
十一甘醇	1. 582	5. 569	1. 84
十甘醇	12. 089	1. 344	—
1,2,3-丁三醇	—	0. 128	0. 138
十一甘醇单甲醚	—	0. 402	0. 803

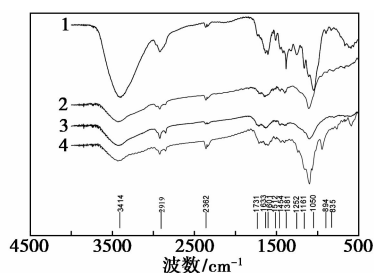
表 4 3 种液化产物的主要化学族类含量分布

液化剂	相对质量分数/%			
	酸类	醇类	酯类	醚类
PEG + EC	15. 81	82. 07	0. 92	1. 07
PEG + EG	16. 67	81. 28	1. 35	0. 30
PEG + GL	15. 61	78. 49	3. 14	2. 63

聚合和缩聚^[13]。按官能团分,3 种液化产物主要成分包括有机酸类、醇类、酯类、醚类、酮类以及糖类。3 种液化产物中质量分数最高的是醇类和有机酸类,如表 4 所示,其中醇类占有很大的比例,相对质量分数分别为 82.07%、81.28% 和 78.49%,主要成分有乙二醇、八甘醇和九甘醇等,其化学结构式主要以长链形式存在,富含的大量羟基,可用于制备聚氨酯泡沫和聚氨酯胶黏剂等材料^[6-7]。有机酸类次之,其相对质量分数分别为 15.81%、16.67% 和 15.61%,主要成分有乳酸、软脂酸和硬脂酸等。酯类和醚类相对质量分数则较小,几乎不含酚类,原因是木素在降解过程中结焦炭化,发生了缩聚反应。

2.3 液化残渣红外光谱分析

玉米秸秆主要成分是纤维素、半纤维素和木质素,在 3 种不同复配液化剂中进行液化时,木质素是最容易液化的部分,纤维素、半纤维素是很难被液化的,同时液化过程中结构和性质也发生了一定的变化^[14]。为探究玉米秸秆主要成分及液化产物的结



1—原料;2—PEG⁴⁰⁰ + GL;3—PEG⁴⁰⁰ + EC;4—PEG⁴⁰⁰ + EG

图 1 玉米秸秆原料与液化残渣对比图

表 5 玉米秸秆原料红外光谱分析

波数/cm ⁻¹	官能团	化合物
3414	O—H 伸缩振动	—
2919	C—H 和 C—H ₂ 伸缩振动	—
2362	C≡C 和 C=C=C 伸缩振动	—
1731	C=O 双键伸缩振动	半纤维素
1633	C=C 伸缩振动	木质素
1601	苯环骨架伸缩振动	木质素
1512	苯环骨架伸缩振动	木质素
1454	C—H 弯曲振动	木质素
1381	C—H 弯曲振动	纤维素、半纤维素
1252	C—O 伸缩振动	木质素
1161	C—O—C 伸缩振动	纤维素、半纤维素
1050	C—O 伸缩振动	纤维素、半纤维素
894	β-糖苷键振动	纤维素
835	C—H 平面弯曲振动	木质素

构变化情况,分别对玉米秸秆原料以及液化残渣进行红外光谱分析,如图 1 所示。结合图 1 及参考文献^[15-17]的红外光谱分析,得到玉米秸秆原料红外光谱分析如表 5 所示。

由图 1 中可以看出,原料中 3 414、1 381、1 161 cm⁻¹和 1 050 cm⁻¹处为纤维素特征吸收峰,3 种液化残渣(曲线 2、3、4)与原料(曲线 1)相比有显著的减弱,这说明在液化过程中玉米秸秆纤维素没有液化完全。1 512 cm⁻¹和 1 601 cm⁻¹处为木质素中苯环的特征峰,从 3 种液化残渣中发现特征峰都消失,说明秸秆木质素在多元醇中很容易发生降解^[18],同时表明秸秆中木质素较纤维素和半纤维素易被液化。2 919 cm⁻¹处吸收峰为甲基和亚甲基 C—H 伸缩振动,与原料吸收峰相比,3 种液化残渣在 2 919 cm⁻¹处吸收峰减弱,表明在液化过程中玉米秸秆组分发生了分解反应,生成小分子烷基。1 731 cm⁻¹处是半纤维素的特征吸收峰,894 cm⁻¹处是纤维素特征吸收峰,与残渣 2、3 相比,残渣 4 中此处两者的特征吸收峰都消失,表明以聚乙二醇复配乙二醇为液化剂时,玉米秸秆中纤维素和半纤维素更容易降解,液化效果最好。

3 结论

(1)3 种复配液化剂对玉米秸秆液化率影响的大小顺序为:聚乙二醇复配乙二醇 > 聚乙二醇复配碳酸乙烯酯 > 聚乙二醇复配丙三醇,其中聚乙二醇复配乙二醇的液化残渣率小于 3%,液化率可达 97.83%,比使用单一液化剂液化效果好,可作为玉米秸秆液化的良好溶剂。

(2)GC-MS 分析表明,秸秆液化产物成分复杂,主要包括醇类、有机酸类、酯类、醚类、酮类以及糖类,其中醇类和有机酸相对质量分数占有很大比例。FT-IR 分析表明,聚乙二醇复配乙二醇为液化剂时能有效降解秸秆中纤维素、半纤维素和木素。

参考文献

- [1] 王金表,蒋剑春,徐俊明,等.生物质液化及提质改性研究进展[J].生物质化学工程,2013,47(6):16-20.
- [2] 王悦,张起凯.磷钨酸催化液化玉米秸秆工艺研究[J].当代化工,2015,(5):932-934.
- [3] 岳金方,左春丽.生物质能技术的开发及应用[J].内江科技,2008,29(11):131-131.
- [4] 王伟哲,张起凯.生物质常压催化液化技术研究进展[J].当代化工,2013,(12):1726-1728.

2 900 cm²/g 的比表面积^[19], 成为催化领域中载体的新选择。由于 MOF-5 材料不溶于烯烃等溶剂, 故选其作载体制备氢甲酰化反应催化剂可在反应过后方便地进行催化剂过滤回收, 避免了贵金属 Rh 的浪费, 具有较大的经济价值。

目前, Vu 等^[20]利用多种金属有机骨架材料如 MIL-101、MOF-5 等为载体成功制备出多种催化剂; Hou 等^[21]也将 Rh 元素成功负载在 ZIF-8 上制备出可应用于氢甲酰化反应的催化剂。但结果显示, 在反应开始的前 3 h 内, 其转化率和收率均小于 50%^[22], 催化活性仍有待提高。笔者结合 Rh 可与某些金属元素 (Ni、Cu、Ru 等) 产生协同作用进而相互促进提高催化效率的特性, 将 Rh-Ni 双金属元素负载在 MOF-5 材料中, 制备出 Rh-Ni@MOF-5 双金属催化剂。结果表明, 新型催化剂具有规整的形貌结构和良好的热稳定性, 在烯烃氢甲酰化反应中, 前 3 h 的转化率较单金属 Rh 催化剂提升约 20%, 收率和选择性也有较大的提高。此外, 解决了催化剂过滤回收难的问题, 增加了催化剂使用寿命, 降低了贵金属的应用成本。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

Zn(NO₃)₂·6H₂O、对苯二甲酸、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、三乙胺、甲苯、乙腈、三氯化铑、氯化镍、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、二氯甲烷等, 均为分析纯。日本理学公司 D/MAX-2500 X 射线衍射仪, Cu 靶 Kα 射线, 管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA, 扫

描范围为 5~30°; 日本日立公司 S-4800 场发射扫描电子显微镜; Nicolet 380 傅里叶红外光谱仪; 日本理学公司 TG8120 热失重分析仪; 日本电子 JEM-2100F 透射电子显微镜; 安捷伦 GC7890A 气相色谱仪; EasyChem 高压反应釜。

1.2 催化剂制备

称取 2.42 g Zn(NO₃)₂·6H₂O、0.67 g 对苯二甲酸溶于 80 mL DMF 溶液, 搅拌至澄清。室温下缓慢滴加 4.4 mL 三乙胺溶液并持续搅拌 40 min, 将溶液过滤得到白色乳状固体。再将其用二氯甲烷溶液洗涤 3 次, 最后放入 100℃ 烘箱干燥 6 h, 所得白色粉末为 MOF-5 晶体。

称取所制 MOF-5 粉末 1.0 g, 与 0.26 g 三氯化铑和 0.41 g 氯化镍同时溶于 10 mL 甲苯和 15 mL 乙腈溶液中 (金属质量分数为 0.1%)。在 70℃ 下加热搅拌 2.5 h。所得黄色固体用甲苯溶液洗涤过滤 3 次, 再将其放入 100℃ 烘箱干燥后得到 Rh-Ni@MOF-5 双金属催化剂。

1.3 氢甲酰化反应

分别用 1-己烯 (C₆⁻)、1-辛烯 (C₈⁻) 和 1-癸烯 (C₁₀⁻) 进行氢甲酰化反应, 测试 Rh-Ni@MOF-5 双金属催化剂催化性能, 并用 Rh@MOF-5 单金属催化剂作对比实验。以 C₁₀⁻ 为例, 称取 100 mg Rh-Ni@MOF-5 催化剂放入 100 mL 高压反应釜中, 加入 18.5 mL C₁₀⁻ 和 30 mL 甲苯溶液。用合成气置换反应釜内空气 3 次, 充合成气至 5 MPa, 升温至 100℃ 开始搅拌计时。定时取样后在 Agilent GC7890A 气相色谱仪上进行组分分析。其余实验步骤同上。

(上接第 70 页)

- [5] Edita J G, Matjak, Claudiac. Lignin structural changes during liquefaction in acidified ethylene glycol[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2012, 32(4): 342-360.
- [6] Lee S H, Yoshioka M, Shiraishi N. Liquefaction of corn bran (CB) in the presence of alcohols and preparation of polyurethane foam from its liquefied polyol[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78(2): 319-325.
- [7] Kurimoto Y, Koizumi A, Doi S, et al. Wood species effects on the characteristics of liquefied wood and the properties of polyurethane films prepared from the liquefied wood[J]. Biomass & Bioenergy, 2001, 21(5): 381-390.
- [8] 刘玉环, 王应宽, 阮榕生, 等. 玉米秸秆常压快速液化最佳工艺参数研究[J]. 农业机械学报, 2012, 43(8): 110-115.
- [9] 戈进杰, 吴睿, 邓葆力, 等. 基于甘蔗渣的生物降解材料研究 (I) 甘蔗渣的液化反应和聚酯多元醇的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(2): 194-198.
- [10] 陈秋玲. 麦秆液化制备可降解聚氨酯泡沫材料方法及机理研究

[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2010.

- [11] 杨小旭, 庞浩, 张容丽, 等. 竹粉热化学液化的在线红外光谱分析[J]. 应用化学, 2009, 26(2): 187-192.
- [12] 徐莉莉, 廖兵, 年福伟, 等. 竹粉的多元醇液化及其在半硬质聚氨酯泡沫中的应用[J]. 林产化学与工业, 2013, 33(6): 48-54.
- [13] 王丽红, 贾官臣. 生物质热解液化产物——生物油的国内外研究进展[J]. 山东理工大学学报 (自然科学版), 2008, 22(4): 92-95.
- [14] 谭忠鹤, 张起凯, 赵杉林, 等. 玉米秸秆磷酸催化液化研究[J]. 吉林农业大学学报, 2012, 34(1): 90-93.
- [15] 梁凌云. 秸秆热化学液化工艺和机理的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2005.
- [16] 左承基, 钱叶剑, 何建辉, 等. 木质生物质直接液化产物的红外光谱分析[J]. 可再生能源, 2006, (1): 10-12.
- [17] 张华. 有机结构波谱鉴定[M]. 大连: 大连理工大学出版社, 2009.
- [18] 柴希娟, 罗儒芳. 聚乙二醇中竹粉液化的工艺研究[J]. 西南林业大学学报, 2011, 31(5): 83-86. ■