



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111057568 B

(45) 授权公告日 2020.12.22

(21) 申请号 201911357998.X

C10B 57/08 (2006.01)

(22) 申请日 2019.12.25

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 101892079 A, 2010.11.24

申请公布号 CN 111057568 A

CN 103566899 A, 2014.02.12

CN 107129177 A, 2017.09.05

(43) 申请公布日 2020.04.24

CN 102241818 A, 2011.11.16

(73) 专利权人 华南理工大学

CN 102503990 A, 2012.06.20

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

CN 110142024 A, 2019.08.20

CN 103566899 A, 2014.02.12

(72) 发明人 武书彬 李腾飞

审查员 扈智静

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245

代理人 刘瑜

(51) Int. Cl.

C10G 1/00 (2006.01)

C10B 53/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种提高木质素热解油得率的方法及其应
用

(57) 摘要

本发明公开了一种提高木质素热解油得率的方法及其应用。该方法包括如下步骤：(1) 将木质素、酚羟基改性剂和季铵盐加入到NaOH溶液中，在30~60℃条件下进行反应，待反应完成后，调解pH值至1.5~3，然后离心、取沉淀，再用水醇溶液清洗沉淀，冷冻干燥，得到改性木质素；(2) 将改性木质素在保护性气体氛围、450~650℃条件下进行热解，收集热解焦油，得到木质素热解油。本发明利用酚羟基改性试剂对木质素的酚羟基进行屏蔽，抑制酚羟基在木质素热解过程中形成邻亚甲基醌活性中间体带来的负面影响，使热解的液相产物得率得以提高，尤其是芳香烃和H型酚类产物等氧含量低的化合物的产率可以显著提高。

1. 一种提高木质素热解油得率的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 木质素改性:将木质素、酚羟基改性剂和季铵盐加入到NaOH溶液中,在30~60℃条件下进行反应,待反应完成后,调解pH值至1.5~3,然后离心、取沉淀,再用水醇溶液清洗沉淀,冷冻干燥,得到改性木质素;

(2) 木质素热解制油:将改性木质素在保护性气体氛围、450~650℃条件下进行热解,收集热解焦油,得到木质素热解油;

步骤(1)中所述的酚羟基改性剂为环氧丙烷和氯化苄中的至少一种;

步骤(1)中所述的季铵盐为四乙基氯化铵和四甲基氯化铵中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的提高木质素热解油得率的方法,其特征在于:

步骤(1)中所述的酚羟基改性剂为环氧丙烷;

步骤(1)中所述的季铵盐为四乙基氯化铵。

3. 根据权利要求1所述的提高木质素热解油得率的方法,其特征在于:

步骤(1)中所述的木质素的酚羟基的含量与酚羟基改性剂的摩尔比为1:0.5~5;

步骤(1)中所述的季铵盐的用量为按每克木质素配比0.4~0.8g季铵盐计算。

4. 根据权利要求3所述的提高木质素热解油得率的方法,其特征在于:

步骤(1)中所述的木质素的酚羟基的含量与酚羟基改性剂的摩尔比为1: 1.2~2.8。

5. 根据权利要求1所述的提高木质素热解油得率的方法,其特征在于:

步骤(2)中所述的反应的温度为550~650℃。

6. 根据权利要求1所述的提高木质素热解油得率的方法,其特征在于:

步骤(1)中所述的木质素为碱木质素,纤维素酶解木质素,盐酸水解木质素和有机溶剂法分离得到的木质素中的至少一种;

步骤(1)中所述的NaOH溶液的浓度为0.4~1.2mol/L;

步骤(1)中所述的NaOH溶液的用量为按每克木质素配比7.5~15 mL NaOH溶液计算;

步骤(1)中所述的水醇溶液为水与乙醇混合得到的溶液。

7. 根据权利要求6所述的提高木质素热解油得率的方法,其特征在于:

步骤(1)中所述的木质素为盐酸水解木质素,其通过如下方法制备得到:将木质素加入到含有二氧六环与HCl的混合溶液中,于84~90℃条件下进行反应,得到盐酸水解木质素;

所述的含有二氧六环与HCl的混合溶液为二氧六环与0.1 mol/L的HCl溶液按体积比85:15混合得到的溶液;

所述的反应的时间为2~4小时;

步骤(1)中所述的水醇溶液为水与乙醇按体积比7~10:1混合得到的溶液。

8. 根据权利要求1所述的提高木质素热解油得率的方法,其特征在于:

步骤(1)中所述的反应的时间为6~12小时;

步骤(2)中所述的反应的时间为2~3.5 min;

步骤(2)中所述的热解焦油为采用乙酸乙酯溶解收集。

9. 权利要求1~8任一项所述的提高木质素热解油得率的方法在制备木质素热解焦油中的应用。

一种提高木质素热解油得率的方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于生物质能源技术领域,特别涉及一种提高木质素热解油得率的方法及其应用。

背景技术

[0002] 随着传统化石能源的逐渐枯竭,可再生能源的发展利用逐渐受到关注。生物质原料主要由可以进一步被转化成燃料和高附加值化学品的纤维素、半纤维素以及木质素等成分组成,而且生物质由于具有可再生性、分布广泛以及绿色经济等特点,可以作为一种具有远大前景的化石能源的替代品。直接热解是生物质转化的主要途径之一,生物质原料在高温条件下可以被转化为小分子气体、液体油以及固体焦炭等三相产物。生物质热解油,即生物油,是未来矿物油最理想的替代品。

[0003] 木质素是生物质的主要组成部分之一,每年制浆造纸工业以及生物乙醇制造工业都会产生大量的木质素。同时,木质素也是自然界中独一无二的可再生芳香族高聚物。基于木质素的这种组成特性,其在经直接热解聚后可以产生大量的芳香族化合物,而且液体产物中包含有具有高附加值的单体酚类化合物,如含氧量较低的对羟基苯基型酚类化合物以及芳香烃等液体燃料,因此提高木质素热解后的液体产物得率、改善热解油的特性对于木质素的高效转化利用具有非常积极的作用。然而酚羟基是木质素大分子中的主要官能团结构,它的存在使木质素在热解过程中易于形成醌类中间体进而促使焦炭的生成,这导致了热解液体油产率的降低。

发明内容

[0004] 本发明的首要目的在于克服现有技术的缺点与不足,提供一种提高木质素热解油得率的方法。

[0005] 本发明的另一目的在于提供所述提高木质素热解油得率的方法的应用。

[0006] 本发明的目的通过下述技术方案实现:一种提高木质素热解油得率的方法,包括如下步骤:

[0007] (1) 木质素改性:将木质素、酚羟基改性剂和季铵盐加入到NaOH溶液中,在30~60℃条件下进行反应,待反应完成后,调解pH值至1.5~3,然后离心、取沉淀,再用水醇溶液清洗沉淀,冷冻干燥,得到改性木质素;

[0008] (2) 木质素热解制油:将改性木质素在保护性气体氛围、450~650℃条件下进行热解,收集热解焦油,得到所述的木质素热解油。

[0009] 步骤(1)中所述的木质素为碱木质素,纤维素酶解木质素,盐酸水解木质素和有机溶剂法分离得到的木质素中的至少一种;优选为盐酸水解木质素,其通过如下方法制备得到:将木质素加入到含有二氧六环与HCl的混合溶液中,于84~90℃(优选为87℃)条件下进行反应,得到盐酸水解木质素。

[0010] 所述的含有二氧六环与HCl的混合溶液优选为二氧六环与0.1mol/L的HCl溶液按

体积比85:15混合得到的溶液(pH=2)。

[0011] 所述的反应的时间为2~4小时;优选为2小时。

[0012] 步骤(1)中所述的酚羟基改性剂为环氧丙烷和氯化苄中的至少一种;优选为环氧丙烷。

[0013] 步骤(1)中所述的木质素的酚羟基的含量与酚羟基改性剂的摩尔比为1:0.5~5;优选为1.2~2.8。

[0014] 步骤(1)中所述的季铵盐为四乙基氯化铵和四甲基氯化铵中的至少一种;优选为四乙基氯化铵。

[0015] 步骤(1)中所述的季铵盐的用量为按每克(g)木质素配比0.4~0.8g季铵盐计算。

[0016] 步骤(1)中所述的NaOH溶液的浓度为0.4~1.2mol/L。

[0017] 步骤(1)中所述的NaOH溶液的用量为按每(g)木质素配比7.5~15mL NaOH溶液计算。

[0018] 步骤(1)中所述的反应的时间为6~12小时;优选为12小时。

[0019] 步骤(1)中所述的调节pH值优选为调节pH值至2。

[0020] 步骤(1)中所述的水醇溶液为水与乙醇混合得到的溶液;优选为水与乙醇按体积比7~10:1混合得到的溶液;更优选为水与乙醇按体积比9:1混合得到的溶液。

[0021] 步骤(2)中所述的反应的温度优选为550~650℃。

[0022] 步骤(2)中所述的反应的时间为2~3.5min;优选为2~3min。

[0023] 步骤(2)中所述的热解焦油为采用乙酸乙酯溶解收集。

[0024] 所述的提高木质素热解油得率的方法,在步骤(2)之后还包括收集气体产物和固体产物的步骤。

[0025] 所述的气体产物为采用排饱和食盐水方法收集得到。

[0026] 所述的提高木质素热解油得率的方法在制备木质素热解焦油中的应用,该方法可以显著提高热解焦油中芳香烃和H型酚类产物等氧含量低的化合物产率。

[0027] 本发明相对于现有技术具有如下的优点及效果:

[0028] 1、本发明主要是通过利用酚羟基改性试剂对木质素的酚羟基进行屏蔽,抑制酚羟基在木质素热解过程中形成邻亚甲基醌活性中间体带来的负面影响,提高热解液体油的得率。

[0029] 2、本发明是通过酚羟基改性剂与木质素反应,屏蔽酚羟基在木质素热解中的作用,反应条件温和。随后对改性后的木质素进行热解,提高热解的液相产物得率,降低固体残渣的得率,显著提高芳香烃和H型酚类产物等氧含量低的化合物产率。

具体实施方式

[0030] 下面结合实施例对本发明作进一步的描述,但本发明的实施方式不限于此。除非特别说明,本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。下列实施例中未注明具体实验条件的试验方法,通常按照常规实验条件或按照制造厂所建议的实验条件。除非特别说明,本发明所用试剂和原材料均可通过市售获得。

[0031] 本发明中所涉及的木质素购于日照华泰纸业有限公司;木质素在使用之前利用二氧六环与HCl溶液(0.1mol/L)按体积比85:15混合得到的溶液(pH=2)在87℃溶解木质素并

反应2小时,随后旋转蒸发除去二氧六环,得到纯化后的木质素。纯化后的木质素利用 ^{31}P -NMR测定其酚羟基的含量为4.5mmol/g,后续根据酚羟基含量确定酚羟基改性剂(环氧丙烷、氯化苄)的用量。

[0032] 实施例1

[0033] (1) 木质素改性:取2g纯化后的木质素和1.8mL的环氧丙烷以及1g四乙基氯化铵溶解在20mL的0.5mol/L的NaOH溶液中,在恒温干燥箱中、30℃条件下反应12小时。反应结束后,用盐酸溶液(2mol/L)中和溶液至pH=2,离心去除液体,并用水与乙醇按体积比9:1混合得到的混合液反复清洗沉淀5次,再将清洗后的沉淀冷冻干燥48小时,得到改性木质素。用 ^{31}P -NMR测试木质素的酚羟基取代率为97.4%。

[0034] (2) 木质素热解制油:将0.2g改性的木质素置入U型石英管中,预先连续通入高纯氩气将U型管中的含氧空气排除干净,氩气流速设定为1.4L/min,再将热解最终温度设定在650℃,待热解器加热到650℃后,将密封好的充满氩气的反应载体放入热解器中反应3min。热解反应完后,将反应气体利用排饱和食盐水方法进行收集,将热解焦油利用乙酸乙酯溶解收集,最后收集热解固体残渣进行称量。得到的液相产物占比为51.4%(质量百分比,下同);气体产物占比为18.2%;固体残渣占比为30.4%。液相产物经GC/MS分析表征(条件为:分流比1:1,进样口温度280℃;升温程序:50℃保温1min,以15℃/min升温至90℃,保温0min,再以5℃/min升温至180℃,保温2min,最后以20℃/min升温至280℃,保温2min;质谱扫描范围是33~500):芳香烃峰面积百分比含量19.8%,H型酚峰面积百分比含量48.6%;H/C为1.42,O/C为0.20,高位热值为28.34MJ/kg。

[0035] 实施例2

[0036] (1) 木质素改性:取2g纯化后的木质素和1.8mL的环氧丙烷以及1g四甲基氯化铵溶解在20mL的0.5mol/L的NaOH溶液中,在30℃条件下反应12小时。反应结束后,用盐酸溶液(2mol/L)中和溶液至pH=2,离心去除液体,并用水与乙醇按体积比9:1混合得到的混合液反复清洗沉淀5次,将清洗后的沉淀冷冻干燥48小时,得到改性木质素。用 ^{31}P -NMR测试木质素的酚羟基取代率为92.5%。

[0037] (2) 木质素热解制油:将0.2g改性的木质素置入U型石英管中,预先连续通入高纯氩气将U型管中的含氧空气排除干净,氩气流速设定为1.2L/min,再将热解最终温度设定在650℃,待热解器加热到650℃后,将密封好的充满氩气的反应载体放入热解器中反应3.0min。热解反应完后,将反应气体利用排饱和食盐水方法进行收集,将热解焦油利用乙酸乙酯溶解收集,最后收集热解固体残渣进行称量。得到的液相产物占比为46.4%;气体产物占比为18.1%;固体残渣占比为35.5%。液相产物经GC/MS分析表征(条件为:分流比1:1,进样口温度280℃。升温程序:50℃保温1min,以15℃/min升温至90℃,保温0min,再以5℃/min升温至180℃,保温2min,最后以20℃/min升温至280℃,保温2min。质谱扫描范围是33~500):芳香烃峰面积百分比含量15.4%,H型酚峰面积百分比含量36.5%;H/C为1.32,O/C为0.22,高位热值为28.09MJ/kg。

[0038] 实施例3

[0039] (1) 木质素改性:取2g纯化后的木质素和1.8mL的环氧丙烷以及1g四乙基氯化铵溶解在20mL的0.5mol/L的NaOH溶液中,在30℃条件下反应12小时。反应结束后,用盐酸溶液(2mol/L)中和溶液至pH=2,离心去除液体,并用水与乙醇按体积比9:1混合得到的混合液

反复清洗沉淀5次,将清洗后的沉淀冷冻干燥48小时,得到改性木质素。用³¹P-NMR测试木质素的酚羟基取代率为97.4%。

[0040] (2) 木质素热解制油:将0.2g改性的木质素置入U型石英管中,预先连续通入高纯氩气将U型管中的含氧空气排除干净,氩气流速设定为1.4L/min,再将热解最终温度设定在550℃,待热解器加热到550℃后,将密封好的充满氩气的反应载体放入热解器中反应3min。热解反应完后,将反应气体利用排饱和食盐水方法进行收集,将热解焦油利用乙酸乙酯溶解收集,最后收集热解固体残渣进行称量。得到的液相产物占比为44.3%;气体产物占比为18.8%;固体残渣占比为36.9%。液相产物经GC/MS分析表征(条件为:分流比1:1,进样口温度280℃。升温程序:50℃保温1min,以15℃/min升温至90℃,保温0min,再以5℃/min升温至180℃,保温2min,最后以20℃/min升温至280℃,保温2min。质谱扫描范围是33~500):芳香烃峰面积百分比含量9.8%,H型酚峰面积百分比含量34.1%;H/C为1.34,O/C为0.23,高位热值为27.96MJ/kg。

[0041] 实施例4

[0042] (1) 木质素改性:取2g纯化后的木质素和3.6mL的氯化苄以及1g四乙基氯化铵溶解在20mL的0.5mol/L的NaOH溶液中,在60℃条件下反应4小时。反应结束后,用盐酸溶液(2mol/L)中和溶液至pH=2,离心去除液体,并用水与乙醇按体积比9:1混合得到的混合液反复清洗沉淀5次,将清洗后的沉淀冷冻干燥48小时,得到改性木质素。用³¹P-NMR测试木质素的酚羟基取代率为91.2%。

[0043] (2) 木质素热解制油:将0.2g改性的木质素置入U型石英管中,预先连续通入高纯氩气将U型管中的含氧空气排除干净,氩气流速设定为1L/min,再将热解最终温度设定在650℃,待热解器加热到650℃后,将密封好的充满氩气的反应载体放入热解器中反应2.5min。热解反应完后,将反应气体利用排饱和食盐水方法进行收集,将热解焦油利用乙酸乙酯溶解收集,最后收集热解固体残渣进行称量。得到的液相产物占比为48.9%;气体产物占比为17.1%;固体残渣占比为34.0%。液相产物经GC/MS分析表征(条件为:分流比1:1,进样口温度280℃。升温程序:50℃保温1min,以15℃/min升温至90℃,保温0min,再以5℃/min升温至180℃,保温2min,最后以20℃/min升温至280℃,保温2min。质谱扫描范围是33~500):芳香烃峰面积百分比含量35.5%,H型酚峰面积百分比含量34.8%;H/C为1.34,O/C为0.20,高位热值为28.22MJ/kg。

[0044] 实施例5

[0045] (1) 木质素改性:取2g纯化后的木质素和3.6mL的氯化苄以及1g四甲基氯化铵溶解在20mL的0.5mol/L的NaOH溶液中,在60℃条件下反应4小时。反应结束后,用盐酸溶液(2mol/L)中和溶液至pH=2,离心去除液体,并用水与乙醇按体积比9:1混合得到的混合液反复清洗沉淀5次,将清洗后的沉淀冷冻干燥48小时,得到改性木质素。用³¹P-NMR测试木质素的酚羟基取代率为85.1%。

[0046] (2) 木质素热解制油:将0.2g改性的木质素置入U型石英管中,预先连续通入高纯氩气将U型管中的含氧空气排除干净,氩气流速设定为1L/min,再将热解最终温度设定在550℃,待热解器加热到550℃后,将密封好的充满氩气的反应载体放入热解器中反应2.5min。热解反应完后,将反应气体利用排饱和食盐水方法进行收集,将热解焦油利用乙酸乙酯溶解收集,最后收集热解固体残渣进行称量。得到的液相产物占比为40.1%;气体产物

占比为17.2%；固体残渣占比为42.7%。液相产物经GC/MS分析表征(条件为：分流比1:1,进样口温度280℃。升温程序:50℃保温1min,以15℃/min升温至90℃,保温0min,再以5℃/min升温至180℃,保温2min,最后以20℃/min升温至280℃,保温2min。质谱扫描范围是33~500):芳香烃峰面积百分比含量12.9%,H型酚峰面积百分比含量17.7%;H/C为1.26,O/C为0.23,高位热值为27.54MJ/kg。

[0047] 实施例6

[0048] (1) 木质素改性:取2g纯化后的木质素和1.8mL的环氧丙烷以及0.8g四乙基氯化铵溶解在30mL的0.4mol/L的NaOH溶液中,在恒温干燥箱中、30℃条件下反应12小时。反应结束后,用盐酸溶液(2mol/L)中和溶液至pH=2,离心去除液体,并用水与乙醇按体积比9:1混合得到的混合液反复清洗沉淀5次,再将清洗后的沉淀冷冻干燥48小时,得到改性木质素。用³¹P-NMR测试木质素的酚羟基取代率为97.2%。

[0049] (2) 木质素热解制油:将0.2g改性的木质素置入U型石英管中,预先连续通入高纯氩气将U型管中的含氧空气排除干净,氩气流速设定为1.4L/min,再将热解最终温度设定在650℃,待热解器加热到650℃后,将密封好的充满氩气的反应载体放入热解器中反应3min。热解反应完后,将反应气体利用排饱和食盐水方法进行收集,将热解焦油利用乙酸乙酯溶解收集,最后收集热解固体残渣进行称量。得到的液相产物占比为51.1%;气体产物占比为18.0%;固体残渣占比为30.9%。液相产物经GC/MS分析表征(条件为:分流比1:1,进样口温度280℃。升温程序:50℃保温1min,以15℃/min升温至90℃,保温0min,再以5℃/min升温至180℃,保温2min,最后以20℃/min升温至280℃,保温2min。质谱扫描范围是33~500):芳香烃峰面积百分比含量19.0%,H型酚峰面积百分比含量47.9%;H/C为1.42,O/C为0.20,高位热值为28.29MJ/kg。

[0050] 实施例7

[0051] (1) 木质素改性:取2g纯化后的木质素和1.8mL的环氧丙烷以及1.6g四乙基氯化铵溶解在15mL的1.2mol/L的NaOH溶液中,在恒温干燥箱中、30℃条件下反应12小时。反应结束后,用盐酸溶液(2mol/L)中和溶液至pH=2,离心去除液体,并用水与乙醇按体积比9:1混合得到的混合液反复清洗沉淀5次,再将清洗后的沉淀冷冻干燥48小时,得到改性木质素。用³¹P-NMR测试木质素的酚羟基取代率为97.8%。

[0052] (2) 木质素热解制油:将0.2g改性的木质素置入U型石英管中,预先连续通入高纯氩气将U型管中的含氧空气排除干净,氩气流速设定为1.4L/min,再将热解最终温度设定在650℃,待热解器加热到650℃后,将密封好的充满氩气的反应载体放入热解器中反应3min。热解反应完后,将反应气体利用排饱和食盐水方法进行收集,将热解焦油利用乙酸乙酯溶解收集,最后收集热解固体残渣进行称量。得到的液相产物占比为50.9%;气体产物占比为18.0%;固体残渣占比为31.1%。液相产物经GC/MS分析表征(条件为:分流比1:1,进样口温度280℃。升温程序:50℃保温1min,以15℃/min升温至90℃,保温0min,再以5℃/min升温至180℃,保温2min,最后以20℃/min升温至280℃,保温2min。质谱扫描范围是33~500):芳香烃峰面积百分比含量18.9%,H型酚峰面积百分比含量48.2%;H/C为1.42,O/C为0.20,高位热值为28.27MJ/kg。

[0053] 对比例1

[0054] (1) 木质素改性:称取2g纯化后的木质素并溶解在20mL的0.5mol/L的NaOH溶液中

(不添加酚羟基改性剂和季铵盐),在40℃条件下反应12小时。反应结束后,用盐酸溶液(2mol/L)中和溶液至pH=2,离心去除液体,并用水与乙醇按体积比9:1混合得到的混合液反复清洗沉淀5次,将清洗后的沉淀冷冻干燥48小时,得到再生木质素,该木质素的酚羟基未被取代。

[0055] (2) 木质素热解制油:将0.2g再生的木质素置入U型石英管中,预先连续通入高纯氩气将U型管中的含氧空气排除干净,氩气流速设定为1.4L/min,再将热解最终温度设定在650℃,待热解器加热到650℃后,将密封好的充满氩气的反应载体放入热解器中反应3min。热解反应完后,将反应气体利用排饱和食盐水方法进行收集,将热解焦油利用乙酸乙酯溶解收集,最后收集热解固体残渣进行称量。得到的液相产物占比为40.9%;气体产物占比为15.2%;固体残渣占比为43.9%。液相产物经GC/MS分析表征(条件为:分流比1:1,进样口温度280℃。升温程序:50℃保温1min,以15℃/min升温至90℃,保温0min,再以5℃/min升温至180℃,保温2min,最后以20℃/min升温至280℃,保温2min。质谱扫描范围是33~500)得:芳香烃峰面积百分比含量6.5%,H型酚峰面积百分比含量18.5%;H/C为1.26,O/C为0.26,高位热值为26.98MJ/kg。

[0056] 对比例2

[0057] 取2g纯化后的木质素置入U型石英管中,预先连续通入高纯氩气将U型管中的含氧空气排除干净,氩气流速设定为1.4L/min,再将热解最终温度设定在650℃,待热解器加热到650℃后,将密封好的充满氩气的反应载体放入热解器中反应3min。热解反应完后,将反应气体利用排饱和食盐水方法进行收集,将热解焦油利用乙酸乙酯溶解收集,最后收集热解固体残渣进行称量。得到的液相产物占比为39.4%;气体产物占比为16.1%;固体残渣占比为34.5%。液相产物经GC/MS分析表征(条件为:分流比1:1,进样口温度280℃。升温程序:50℃保温1min,以15℃/min升温至90℃,保温0min,再以5℃/min升温至180℃,保温2min,最后以20℃/min升温至280℃,保温2min。质谱扫描范围是33~500):芳香烃峰面积百分比含量6.4%,H型酚峰面积百分比含量18.0%;H/C为1.25,O/C为0.27,高位热值为26.85MJ/kg。

[0058] 对比例3

[0059] (1) 木质素改性:称取2g纯化后的木质素和1.8mL的环氧丙烷溶解在20mL的0.5mol/L的NaOH溶液中,在40℃条件下反应12小时。反应结束后,用盐酸溶液(2mol/L)中和溶液至pH=2,离心去除液体,并用水与乙醇按体积比9:1混合得到的混合液反复清洗沉淀5次,将清洗后的沉淀冷冻干燥48小时,得到再生木质素。用³¹P-NMR测试木质素的酚羟基取代率为82.2%。

[0060] (2) 木质素热解制油:将0.2g再生的木质素置入U型石英管中,预先连续通入高纯氩气将U型管中的含氧空气排除干净,氩气流速设定为1.4L/min,再将热解最终温度设定在650℃,待热解器加热到650℃后,将密封好的充满氩气的反应载体放入热解器中反应3min。热解反应完后,将反应气体利用排饱和食盐水方法进行收集,将热解焦油利用乙酸乙酯溶解收集,最后收集热解固体残渣进行称量。得到的液相产物占比为42.9%;气体产物占比为17.6%;固体残渣占比为39.5%。液相产物经GC/MS分析表征(条件为:分流比1:1,进样口温度280℃。升温程序:50℃保温1min,以15℃/min升温至90℃,保温0min,再以5℃/min升温至180℃,保温2min,最后以20℃/min升温至280℃,保温2min。质谱扫描范围是33~500):芳香烃峰面积百分比含量7.5%,H型酚峰面积百分比含量27.7%;H/C为1.33,O/C为0.23,高位

热值为27.42MJ/kg。

[0061] 表1液相、气体产物和固体残渣占比

	液相产物 (%)	气体产物 (%)	固体残渣 (%)
实施例 1	51.4	18.2	30.4
实施例 2	46.4	18.1	35.5
实施例 3	44.3	18.8	36.9
实施例 4	48.9	17.1	34.0
实施例 5	40.1	17.2	42.7
实施例 6	51.1	18.0	30.9
实施例 7	50.9	18.0	31.1
对比例 1	40.9	15.2	43.9
对比例 2	39.4	16.1	44.5
对比例 3	42.9	17.6	39.5

[0063] 表2液相产物表征结果

	芳香烃峰面积 (%)	H 型酚峰面积 (%)	H/C	O/C	高位热值 (MJ/kg)
实施例 1	19.8	48.6	1.42	0.20	28.34
实施例 2	15.4	36.5	1.32	0.22	28.09
实施例 3	9.8	34.1	1.34	0.23	27.96
实施例 4	35.5	34.8	1.34	0.20	28.22
实施例 5	12.9	17.7	1.26	0.23	27.54
实施例 6	19.0	47.9	1.42	0.20	28.29
实施例 7	18.9	48.2	1.42	0.20	28.27
对比例 1	6.5	18.5	1.26	0.26	26.98
对比例 2	6.4	18.0	1.25	0.27	26.85
对比例 3	7.5	27.7	1.33	0.23	27.42

[0066] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。