

木焦油硅胶柱层析组分分离研究

王泽, 林伟刚, 宋文立*, 都林, 李正杰, 姚建中

中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190

* 联系人, E-mail: wlsong@home.ipe.ac.cn

2010-01-15 收稿, 2010-07-28 接受

国家重点基础研究发展计划(2004CB719704)和国家自然科学基金(0202017127)资助项目

摘要 生物油可以成为未来车用动力燃料的重要来源, 然而由于生物油是含氧量很高的复杂混合物, 难以直接应用, 有必要通过组分分离后对其进行有针对性的精制改性以满足车用燃料的质量要求并可获得多种不同功能的化工原料及化学品, 因此生物油组分分离方法研究具有重要意义. 采用柱层析方法对木焦油原液(生物质慢速热解液油相体系)组分柱层析分离效果进行了考察, 对原料的基本组成进行了分析, 以层析硅胶为柱填料, 比较了环己烷-苯-甲醇溶剂和环己烷-二氯甲烷-甲醇溶剂对组分分离效果的影响, 实验发现, 环己烷洗脱液中烷氧基一元酚含量丰富; 苯和二氯甲烷洗脱液组分分布差别不大, 均表现为烷基一元酚和五元环含氧化合物较多; 甲醇洗脱液中组分分布较分散, 二元酚含量相对较高, 二氯甲烷淋洗后的甲醇洗脱液中五元环含氧组分及小分子极性组分含量有所提高, 苯淋洗后的甲醇洗脱液中 1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙酮有较高含量.

关键词

生物质
木焦油
柱层析

随着世界范围内化石燃料日益萎缩以及气候及环境问题的日益凸显, 可再生能源的开发迫在眉睫. 生物质是重要的环境友好的可再生能源, 然而由于生物质本身存在能量密度低、利用形式简单(直接燃烧)等缺点, 有必要通过热化学方法将其转化为用途更为广泛的生物油^[1,2]. 生物油不仅可以直接用于锅炉燃烧, 还可以成为未来车用动力燃料的重要来源, 然而由于生物质热解液是含氧量很高的复杂混合物, 难以直接应用, 有必要通过组分分离后对其进行有针对性的精制改性以满足车用燃料的质量要求并可获得多种不同功能的化工原料及精细化学品, 因此生物油组分分离方法研究具有重要的意义. 然而由于生物质热解液组成复杂, 组分分离难度很大. 目前主要的生物油组分分离手段是萃取、蒸馏、以及层析.

萃取是生物质热解液组分分离的重要方法^[3-6], 常用的萃取溶剂有正己烷、苯、甲苯、乙醚、乙酸乙酯、氯仿、甲醇、乙醇等, 通过多级萃取以及碱与酸的前处理可以得到如中性组分、低酚、有机酸、无定形木素等不同类别的产品. 精馏在石油化工领域应

用广泛, 生物油和石油同样都是多种有机物组成的混合物, 因此生物油组分的精馏分离受到了广泛研究^[7-12]. 研究发现, 生物油精馏的部分馏分可以与煤油或柴油的性质较为接近, 然而由于生物油中广泛存在的活性组分在较高温度下极易发生裂解和聚合反应, 使得釜液组分发生变质结焦, 导致分离效果不佳. 为解决生物油热敏性问题, 有研究将闪蒸、水蒸气蒸馏、分子蒸馏等技术用于分离过程并与萃取等工艺相结合, 效果获得改善.

相比于萃取和精馏分离, 层析方法的生物油组分分离研究文献较少. Ba 等^[13]研究了以硅胶为柱填料, 顺序以正戊烷、苯、二氯甲烷、乙酸乙酯、甲醇溶剂淋洗一种软木树皮生物油样品, 实验发现正戊烷淋洗液中主要组分为非极性或非极性烷烃和烯烃, 苯洗脱液中稠环芳烃含量丰富, 二氯甲烷和乙酸乙酯洗脱液中富含酚衍生物及其他一些含氧组分, 在甲醇淋洗液中一些高极性组分及糖衍生物含量较高. Das 等^[14]以硅胶为固定相, 先后以由不同配比的正己烷/乙酸乙酯和二氯甲烷/甲醇构成的混合溶剂淋洗腰

果壳热解液的油相体系,分别在5份洗脱液中得到了5个弱极性的单组分化合物,各单组分化合物均具有含长链侧基和含氧基团的芳环结构特征。Rutkowski等^[15]以中性氧化铝为柱填料,顺序以正己烷、苯、乙醚、甲醇为溶剂对脱水后的生物油进行洗脱,实验发现乙醚和甲醇洗脱液中含氧组分含量较高,主要代表组分为呋喃衍生物和苯酚及其衍生物,甲醇洗脱液中还富含C2-C10的羧酸和葡萄糖衍生物如左旋葡萄糖酮(levoglucosenone)等。徐绍平等^[16]将萃取与柱层析相结合,对萃取所得杏核热解生物油中的中性轻油成分以硅胶为填料进行柱层析分离,先后以环己烷、苯和甲醇进行洗脱,研究发现环己烷洗脱馏分主要为长链烃、环烷烃、以及稠环芳烃;苯洗脱馏分主要由烷基芳烃、酚衍生物以及部分酯类化合物组成;甲醇洗脱馏分主要是邻苯二甲酸异丁酯及邻苯二甲酸正丁酯。李世光等^[17]对杏核和玉米芯的热解生物油样品进行脱水、脱沥青烯后所得馏分以硅胶为填料进行柱层析分离,同样先后以环己烷、苯和甲醇进行洗脱,环己烷洗脱馏分主要是稠环芳烃;苯洗脱馏分中组分复杂程度较高,包括酸、酚衍生物、五元环含氧化合物等组分。张素萍等^[18]以含水1%的Al₂O₃为填料,对木屑热解生物油易挥发组分进行柱层析分离,先后用正庚烷、苯和甲醇淋洗,发现甲醇淋洗所得极性组分中二甲基苯二酚含量最多、甲基呋喃、二乙基苯酚、苯乙醇、苯乙酸含量也较多。

本论文采用柱层析方法对木焦油(生物质慢速热解液油相体系)直接柱层析分离效果进行了考察,对木焦油原液的组成进行了分析,比较了不同淋洗溶

剂配伍对木焦油洗脱液组分分布的影响,为后续以精馏、萃取等工艺分离提取更为精细化的化学品创造可能的便利条件。

1 实验

以60g层析硅胶(200~300目)为柱填料填入内径2.8cm的玻璃柱内,分别采用环己烷-苯-甲醇、环己烷-二氯甲烷-甲醇两种洗脱方案,对30mL木焦油进行柱层析分离,淋洗过程由双联球增压促进过程进行,得到相应溶剂的洗脱溶液后蒸溶剂得到浓缩洗脱液体系送GC-MS分析。洗脱溶剂用量及所得洗脱液蒸溶剂后所得釜液质量及体积示于表1。

2 木焦油原液组成分析

组成分析是组分分离的前提和保证,本文中气质联用仪(GC-MS),通过色谱柱筛选以及条件优化建立的分析方法对木焦油原液以及各洗脱液体系进

表1 木焦油原液柱层析对比实验中洗脱溶剂用量及蒸溶剂后的釜液量

对比实验	溶剂	溶剂体积/mL	洗脱液蒸溶剂后釜液质量/g	洗脱液蒸溶剂后釜液体积/mL
Exp.1#	环己烷	300	12.82	13.6
	苯	265	8.81	8.6
	甲醇	196.5	3.01	3.5
Exp.2#	环己烷	304	12.48	13.1
	二氯甲烷	262.5	13.13	11.7
	甲醇	243	7.36	6.4

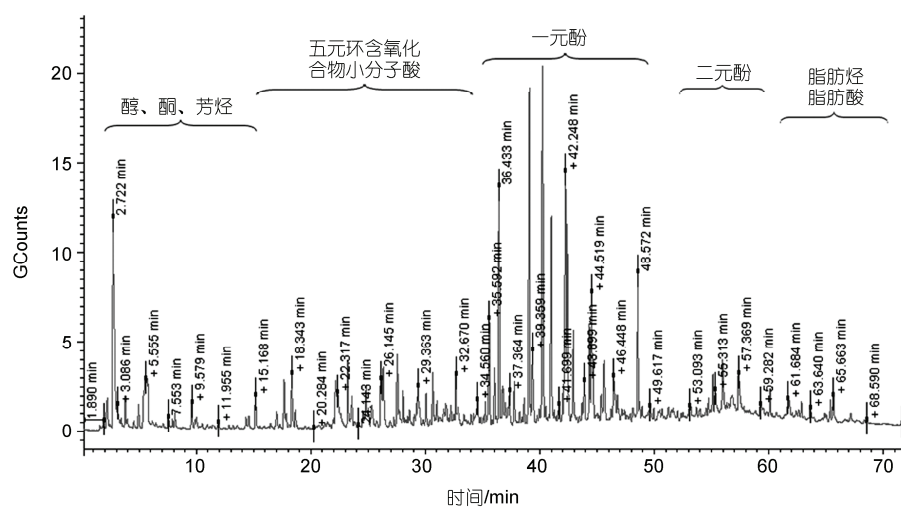


图1 木焦油原液气-质联用总离子流图

行组成分析,分析条件如下:气质联用仪 Varian 300GC-MS; 色谱柱 FFAP 25 mm-0.25 mm-0.2 μm; 进样口温度 240℃; EI 检测器温度 250℃; 柱温程序,初温 35℃ 保持 1 min,以 2℃/min 升温至 50℃保持 1 min,再以 3℃/min 升温至 80℃保持 1 min,再以 4℃/min 升温至 230℃保持 2 min,再以 4℃/min 升温至 240℃保持 10 min 结束. 原料木焦油原液的 GC-MS 分析总离子流图示于图 1.

由图 1 可知,木焦油体系组成非常复杂,通过自动积分共获得峰面积含量 0.1%以上的组分 191 个,其中面积分数超过 1%的峰 22 个,已检测到的化合物类别包括几乎全部含氧化合物如酚、醇、醛、酮、酸、醚、酯,以及芳烃、链烃、环烷烃等非极性组分. 从化合物类别分布看,体系中酚衍生物含量最高,占到全部组分面积分数的 40%以上,五元环含氧化合物也有较高含量. 从色谱保留时间分布看,小分子醇、酮及单环芳烃主要出现在 2~15 min,在 15~35 min 范围小分子酸及五元环含氧化合物含量较高,35~55 min 范围一元酚含量较高,55~60 min 二元酚含量较高,60~70 min 脂肪烃及脂肪酸有一定分布,主要组分的面积分数示于表 2.

3 结果与讨论

3.1 环己烷-苯-甲醇洗脱

以层析硅胶为柱填料,以环己烷-苯-甲醇三种淋洗溶剂先后对木焦油进行柱层析组分分离,各洗脱液经蒸除溶剂后所得体系的总离子流图示于图 2~4,主要组分及相对含量示于表 3~5.

由图 2 及表 3 可知,环己烷洗脱液中主要组分为一元酚同系物,其他类别组分含量很低,一元酚组分中又以烷氧基酚居多,如 4-甲基-2-甲氧基苯酚、4-乙基-2-甲氧基苯酚、2-甲氧基苯酚的面积分数均高于 5%,烷基酚如 2-甲基苯酚、2,4-二甲基苯酚也有较多含量但相对于烷氧基酚较少.

由图 3 及表 4 可知,苯洗脱液中一元酚同系物仍为最主要组分,但与环己烷洗脱液中一元酚组分分配不同,烷基酚含量显著增加而烷氧基酚含量减少,如苯酚、4-甲基苯酚、3-甲基苯酚含量均高于烷氧基酚含量最高的 4-甲基-2-甲氧基苯酚含量;五元环含氧化合物含量显著提高,主要代表性组分有 5-甲基糠醛、3-甲基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮、2-甲基-2-环戊烯-1-酮.

表 2 木焦油原液中主要组分及含量分布

序号	保留时间 /min	组分名称	面积(%)
1	2.722	甲醇	4.069
2	5.555	水	2.505
3	17.657	2-环戊烯-1-酮	0.602
4	18.343	2-甲基-2-环戊烯-1-酮	0.774
5	22.137	乙酸	1.843
6	23.235	糠醛	0.796
7	24.831	2-乙酰基呋喃	0.595
8	25.299	3-甲基-2-环戊烯-1-酮	0.543
9	26.145	2-酮-丁酸	1.045
10	26.333	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮	0.971
11	27.556	5-甲基-2-呋喃甲醛	0.934
12	29.363	戊酸	0.793
13	30.651	2-羟甲基呋喃	0.556
14	32.67	萘	0.585
15	35.592	3-甲基-1,2-环戊二酮	1.554
16	36.048	2-甲基萘	0.685
17	36.433	2-甲氧基苯酚	2.962
18	37.772	2,6-二甲基苯酚	0.558
19	39.1	2-甲氧基-4-甲基苯酚	4.642
20	39.359	未知	1.148
21	40.232	苯酚,混有 2-甲基苯酚	5.22
22	40.991	4-乙基-2-甲氧基苯酚	2.795
23	42.248	4-甲基苯酚与 2,4-二甲基苯酚混合物	4.206
24	42.398	3-甲基苯酚	2.742
25	42.928	2-甲氧基-4-丙基苯酚	1.126
26	43.899	2,3-二甲基苯酚	0.727
27	44.325	2-乙基-5-甲基苯酚	1.155
28	44.519	3,5-二甲基苯酚	1.672
29	44.657	3-乙基苯酚	0.768
30	45.612	3,4-二甲基苯酚	1.115
31	46.448	2-甲氧基-4-(1-丙烯基)-苯酚	1.179
32	46.788	2,6-二甲氧基苯酚	0.58
33	48.572	2-甲氧基-4-(1-丙烯基)-苯酚	1.836
34	49.617	1,4:3,6-二缩水-α-d-吡喃葡萄糖	0.824
35	55.117	1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙酮	0.675
36	55.313	3-甲基-1,2-苯二酚	1.04
37	55.982	1,2-苯二酚	1.42
38	56.817	2,5-二甲基苯二酚	1.022
39	57.369	4-甲基-1,2-苯二酚	1.523
40	59.282	3-烯丙基-6-甲氧基苯酚	0.547
41	65.663	十八烷酸	0.559
		合计	60.891

由图 4 及表 5 可知,甲醇洗脱液中组分类别较为多样,二元酚含量显著提高,如 4-甲基-1,2-苯二酚为体系中含量最高组分;五元环含氧化合物组分中 3-甲基-1,2-环戊二酮、3-甲基-2-环戊烯-1-酮仍有较高含量;烷基及烷氧基一元酚总体含量减少,但有趣的

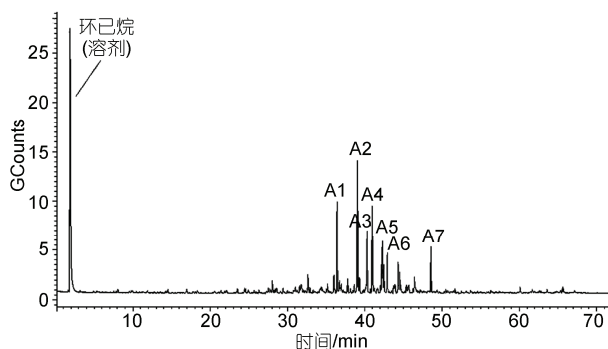


图2 环己烷洗脱液蒸馏浓缩体系总离子流图

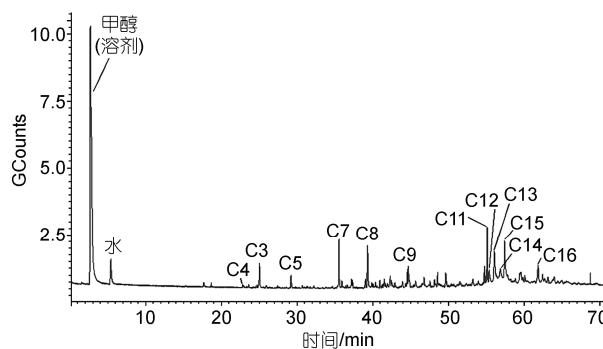


图4 苯淋洗后的甲醇洗脱液蒸馏浓缩体系总离子流图

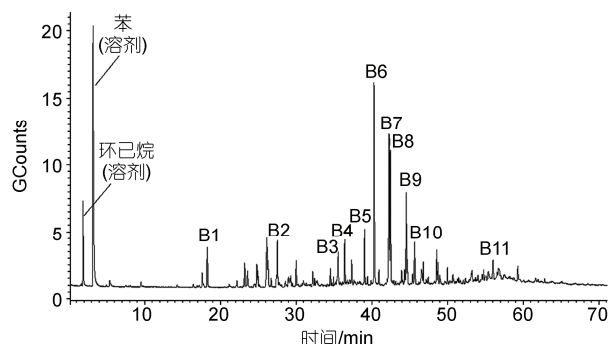


图3 苯洗脱液蒸馏浓缩体系总离子流图

表3 环己烷洗脱液蒸馏浓缩体系中一些主要组分相对含量

编号	保留时间 /min	组分名称	面积(%)
A1	36.423	2-甲氧基苯酚	5.39
A2	39.068	2-甲氧基-4-甲基苯酚	9.023
A3	40.311	2-甲基苯酚	3.903
A4	40.966	4-乙基-2-甲氧基苯酚	5.766
A5	42.289	2,4-二甲苯酚	3.043
A6	42.917	2-甲氧基-4-丙基苯酚	2.42
A7	48.568	2-甲氧基-4-(1-丙烯基)-苯酚	2.48

是结构较复杂的烷氧基酚 1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙酮有较高含量。

由以上结果可以看出,对以层析硅胶为柱填料、以环己烷-苯-甲醇为淋洗溶剂对木焦油进行直接处理,可以获得组成特征鲜明的3种洗脱液体系,概括来看环己烷洗脱液中烷氧基一元酚含量丰富,苯洗脱

液中烷基一元酚和五元环含氧化合物较多,甲醇体系中组分类别较分散,二元酚含量相对较高.从分离效果及后续处理角度看,环己烷洗脱液体系的组分构成较集中,可以成为烷氧基一元酚富集浓缩的可选方案,为性质相近的烷氧基酚与烷基酚的分离提供了可供参考的方法;苯洗脱液体系中五元环含氧组分与烷基酚组分可以利用两者的酸性差别通过萃取获得进一步分离;甲醇洗脱液体系既可以成为二

表4 苯及二氯甲烷洗脱液蒸馏浓缩体系中一些主要组分的相对含量

编号	保留时间 /min	组分名称	Exp.1#		Exp.2#	
			面积(%)	合计	面积(%)	合计
B1	18.278	2-甲基-2-环戊烯-1-酮	1.702		1.557	
B2	27.543	5-甲基-2-呋喃甲醛	1.872	5.355	1.615	5.529
B3	35.549	3-甲基-1,2-环戊二酮或 3-甲基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮	1.781		2.357	
B4	36.42	2-甲氧基苯酚	1.62	3.511	1.795	3.782
B5	39.039	2-甲氧基-4-甲基苯酚	1.891		1.987	
B6	40.29	苯酚,混有 2-甲基苯酚	8.914		8.684	
B7	42.272	4-甲基苯酚	7.249		7.069	
B8	42.438	3-甲基苯酚	5.777	27.423	5.418	26.312
B9	44.537	3,5-二甲苯酚	3.514		3.359	
B10	45.64	3,4-二甲苯酚	1.969		1.782	
B11	55.12	1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙酮	0.233 ^{a)}		1.473	
		合计	36.522		37.096	

a) 非主要组分,用于比较

表5 甲醇洗脱液蒸馏浓缩体系中一些主要组分的相对含量

编号	保留时间 /min	组分名称	Exp.1#		Exp.2#	
			面积(%)	合计	面积(%)	合计
C1	15.213	1-羟基-2-丙酮	0.028 ^{a)}		1.829	
C2	18.651	1-羟基-2-丁酮	0.034 ^{a)}	0.264	0.991	7.278
C3	22.161	乙酸	0.202 ^{a)}		4.458	
C4	25.058	3-甲基-2-环戊烯-1-酮	1.249		1.847	
C5	29.193	3-乙基-2-环戊烯-1-酮或丁内酯	0.888		0.228 ^{a)}	
C6	30.663	2-羟甲基咪唑	0.126 ^{a)}	4.48	1.325	7.936
C7	35.588	3-甲基-1,2-环戊二酮	2.217		4.536	
C8	39.401	麦芽醇	2.572		4.973	
C9	44.571	丁酸烯丙基酯或 2-羟甲基四氢咪唑	1.772		3.561	
C10	48.134	4-酮-戊酸	0.531		1.018	
C11	55.121	1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙酮	2.93		0.234 ^{a)}	
C12	55.296	3-甲基-1,2-苯二酚	1.951		2.101	
C13	55.915	1,2-苯二酚	4.268		6.529	
C14	56.81	2,6-二甲基-1,4-苯二酚	2.706	13.391	2.12	16.942
C15	57.32	4-甲基-1,2-苯二酚	4.466		6.192	
C16	61.852	甲基-(2-羟基-3-乙氧基苄基)醚	2.546		1.424	
		合计	28.486		43.366	

a) 非主要组分, 用于比较

元酚富集的有效方法, 同时体系中较分散的组分分布特点也为后续通过精馏或萃取方法分离获得更为精细化的多种单一组分创造了条件, 值得一提的是甲醇洗脱液体系中结构较特殊的组分 1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙酮在甲醇洗脱液体系中有较高含量, 这使得对该化合物的精细化提取更加容易, 为可能的高价值化合物提取带来机会。

硅胶吸附剂因其表面富含硅羟基而显现较强极性, 当采用环己烷非极性淋洗溶剂时, 木焦油样品中键极性较强组分因与极性硅胶吸附作用较强而不易被非极性环己烷淋洗溶剂洗脱, 相反键极性较弱组分易被洗脱, 因此键极性较弱组分先于键极性较强组分被洗脱。环己烷对烷氧基酚与烷基酚洗脱特性的差异与烷氧基酚与烷基酚分子结构特征差异有关。烷氧基是比烷基更强的供电子基团, 其推电子作用使得苯环电子云密度增加, 并通过共轭效应传递使苯环交替极化, 进而使得邻、对位酚羟基的 δ_{O-H} 键极性降低^[19], 使其与硅胶表面吸附作用减弱, 因此烷氧基酚比烷基酚更容易被非极性溶剂环己烷洗脱。当采用溶解能力较强, 极性高于环己烷的苯淋洗溶剂时, 除未被环己烷洗脱完全的烷氧基酚和烷基酚外, 样品中极性略高的五元环含氧组分也随之被洗脱。当进一步采用极性更高的甲醇为淋洗溶剂时, 样品中极性更高的二羟基化合物如苯二酚, 多氧原子分子组分如 1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙酮和麦芽

醇(Maltol), 以及部分未被苯洗脱完全的五元环含氧化合物等组分含量显著提高。因此, 以硅胶为柱填料对木焦油组分进行层析分离时, 可以获得与环己烷、苯、甲醇淋洗溶剂性质相对应的特征鲜明的 3 种洗脱液体系。

3.2 环己烷-二氯甲烷-甲醇洗脱

在上述环己烷-苯-甲醇洗脱方案中, 所用溶剂苯是一种毒性较强的溶剂, 这是木焦油层析分离操作中的不利因素, 且苯的沸点相对较高(80℃), 不利于后续溶剂蒸除过程中热敏感组分性质的保持。因此, 此处考察了同为层析硅胶填料的, 以毒性和沸点较低的二氯甲烷(沸点 40℃)溶剂替代苯溶剂的木焦油层析组分分离效果。蒸溶剂后的二氯甲烷和甲醇洗脱体系的总离子流图如图 5, 6 所示, 为便于结果比较, 主要组分及相对含量与前一实验方案中相应体系的结果一并列于表 4, 5 中。

由图 5 及表 4 可知, 整体来看环己烷淋洗后, 二氯甲烷洗脱液体系与苯洗脱液体系的组分分布非常相似, 烷基一元酚仍为最主要组分, 烷氧基一元酚也有较高含量但低于烷基一元酚, 五元环含氧组分仍有较高含量, 苯酚、4-甲基苯酚含量仍为体系中含量最高的两组分。两体系结果的差别表现在, 与苯洗脱液相比, 二氯甲烷洗脱液中烷基一元酚含量有所降低, 而 1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙酮含量有明显

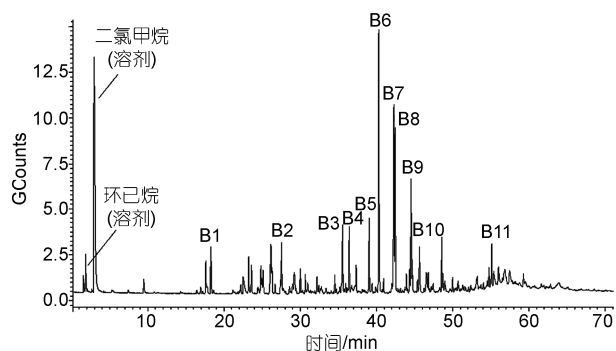


图5 二氯甲烷洗脱液蒸馏浓缩体系总离子流图

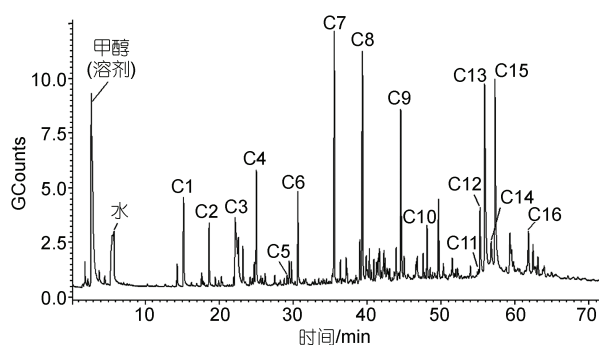


图6 二氯甲烷淋洗后的甲醇洗脱液蒸馏浓缩体系总离子流图

提高。这可能是由于二氯甲烷的极性略高于苯的极性，可以洗脱出更多极性较强的含氧组分。

由图6及表5可知，与苯淋洗后的甲醇洗脱液相似，二氯甲烷淋洗后的甲醇洗脱液中组分分布较分散，二元酚含量较高，主要二元酚同为1,2-苯二酚和4-甲基-1,2-苯二酚，但两者的相对含量关系略有不同。两体系的主要差别在于，二氯甲烷淋洗后的甲醇洗脱液中五元环含氧组分及小分子极性组分含量有所提高，如3-甲基-1,2-环戊二酮、乙酸、1-羟基-2-丙酮的含量均较苯淋洗后的甲醇体系中的含量更高，但组分中1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙酮的含量却明

显减少，这是二氯甲烷洗脱液中该组分有较高含量的关联结果。

甲醇洗脱液中小分子极性组分及五元环含氧化合物含量的增加，也应与二氯甲烷作用效果相关，在二氯甲烷洗脱阶段，在与苯溶剂所用剂量相同条件下，由于二氯甲烷较苯的极性略强，但仍属弱极性溶剂，二氯甲烷可将绝大部分极性相对较弱的1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙酮淋洗出填充柱进入洗脱液体系，而难以将小分子酸等极性更强的组分充分带出层析柱体系，而仅能使其更加靠近柱的出口端，这就使得该类组分在甲醇淋洗阶段更容易被洗脱，在甲醇洗脱液中表现出较高的浓度。

4 结论

以层析硅胶为柱填料、以环己烷-苯-甲醇和环己烷-二氯甲烷-甲醇为淋洗溶剂对木焦油进行柱层析组分分离，可以获得组成特征显著不同的3种洗脱液体系；环己烷洗脱液中烷基一元酚含量丰富；苯和二氯甲烷洗脱液组分分布差别不大，均表现为烷基一元酚和五元环含氧化合物较多，但二氯甲烷洗脱液体系中烷基一元酚含量有所降低；甲醇体系中组分类别较分散，二元酚含量相对较高，比较而言二氯甲烷淋洗后的甲醇洗脱液中五元环含氧组分及小分子极性组分含量较高，苯淋洗后的甲醇洗脱液中1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙酮有较高含量。

环己烷洗脱液体系的组分构成较集中，为性质相近的烷基酚与烷基酚的分离提供了可供参考的方法；甲醇洗脱液体系可以成为二元酚富集的有效途径，同时较分散的组分分布特点也为后续通过精馏或萃取方法分离获得更为精细化的多种单一组分创造了条件；1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙酮在苯淋洗后的甲醇洗脱液体系中有较高含量，使得对该化合物的精细化提取更加容易，为该化合物的精细分离创造了便利条件。

参考文献

- 1 Mohan D, Pittman C U, Steele P H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy Fuels*, 2006, 20: 848—889
- 2 Bridgwater A V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chem Eng J*, 2003, 91: 87—102
- 3 Karagöz S, Bhaskar T, Muto A, et al. Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: Analysis of liquid products. *Chem Eng J*, 2005, 108: 127—137
- 4 Karagöz S, Bhaskar T, Muto A, et al. Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment. *Fuel*, 2005, 84: 875—884

- 5 American Can Company. Fractionation of oil obtained by pyrolysis of lignocellulosic materials to recover a phenolic fraction for use in making phenol-formaldehyde resins, US Patent, US4209647, 1980-06-24
- 6 Midwest Research Institute. Process for fractionating fast-pyrolysis oils, and products derived therefrom, US Patent, US4942269, 1990-07-17
- 7 徐保江, 鲁楠, 李金树, 等. 生物质热解液化生物质油的试验研究. 农业工程学报, 1999, 15: 177—181
- 8 Pütün A E, Özcan A, Pütün E. Pyrolysis of hazelnut shells in a fixed-bed tubular reactor: Yields and structural analysis of bio-oil. J Anal Appl Pyrolysis, 1999, 52: 33—49
- 9 Boucher M E, Chaala A, Roy C. Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part I: Properties of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase. Biomass Bioenerg, 2000, 19: 337—350
- 10 Adjaye J D, Sharma R K, Bakhshi N N. Characterisation and stability analysis of wood-derived bio-oil. Fuel Process Technol, 1992, 31: 241—256
- 11 Murwanashyaka J N, Pakdel H, Roy C. Separation of syringol from birch wood-derived vacuum pyrolysis oil. Sep Purif Technol, 2001, 24: 155—165
- 12 郭祚刚, 王树荣, 朱颖颖, 等. 生物油酸性组分分离精制研究. 燃料化学学报, 2009, 37: 49—52
- 13 Ba T, Chaala A, Garcia-Perez M, et al. Colloidal properties of bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark storage stability. Energy Fuels, 2004, 18: 188—201
- 14 Das P, Sreelatha T, Ganesh A. Bio-oil from pyrolysis of cashew nut shell- characterisation and related properties. Biomass Bioenerg, 2004, 27: 265—275
- 15 Rutkowski P. Influence of zinc chloride addition on the chemical structure of bio-oil obtained during co-pyrolysis of wood/synthetic polymer blends. Waste Manage, 2009, 29: 2983—2993
- 16 徐绍平, 刘娟, 李世光, 等. 杏核热解生物油萃取-柱层析分离分析和制备工艺. 大连理工大学学报, 2005, 45: 505—510
- 17 李世光, 徐绍平, 路庆花, 等. 快速热解生物油柱层析分离与分析. 太阳能学报, 2005, 26: 549—555
- 18 张素萍, 颜涌捷, 任铮伟, 等. 生物质快速裂解液体产物的分析. 华东理工大学学报, 2001, 27: 666—668
- 19 郭荷民. 利用电子效应解释取代基的位置及种类对芳香化合物化学性质的影响. 大学化学, 2008, 23: 54—57