

离子液体预处理对甘蔗渣快速热解产物的影响

吴南南^{1,2}, 蒋丽群¹, 郑安庆¹, 刘安琪¹, 赵增立¹, 何方¹, 李海滨¹

(1.中国科学院 广州能源研究所, 中国科学院 可再生能源重点实验室, 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐 ([AMIM]Cl) 和 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐 ([BMIM]Cl) 两种离子液体进行甘蔗渣预处理研究, 以水洗预处理甘蔗渣作为对比试验。使用 SEM, BET, XRD 和 TG-DTG 对预处理前后样品进行表征, 并利用 Py-GC/MS 装置对样品进行快速热解, 重点考察了产物中左旋葡聚糖、呋喃类及乙酸的含量变化。结果表明, 采用离子液体 [AMIM]Cl 在 140 °C 下预处理甘蔗渣效果较好, 此时甘蔗渣的结晶度由 50.7% 降低为 36.5%, 而比表面积则从 2.0 m²/g 增加至 4.0 m²/g, 同时甘蔗渣的热稳定性提高。在该条件下预处理能够脱除甘蔗渣中 87.5% 的碱金属和碱土金属, 有效促进了甘蔗渣快速热解转化为左旋葡聚糖。热解产物中左旋葡聚糖含量从未处理的 10.5% 提高至 38.0%, 乙酸含量由 5.7% 降低为 2.5%, 而呋喃类产物的变化较小。

关键词: 甘蔗渣; 离子液体; 预处理; 快速热解

中图分类号: TK6; S216.2 文献标志码: A 文章编号: 1671-5292(2017)04-0495-07
DOI:10.13941/j.cnki.21-1469/tk.2017.04.004

0 引言

生物质能源是唯一的在解决能源危机和改善生态环境等方面有诸多优势的再生碳源^[1]。快速热解是开发和利用生物质能源的一种极具潜力的技术。生物质快速热解产物主要包括热解焦、不可凝气体 (CO, H₂ 和 CO₂ 等) 及生物油 3 类。生物油经过进一步分离和精炼后可得到高品位燃料和化学品。但热解后得到的生物油成分复杂, 且单一组分含量一般都较低, 因此需在热解前对原料进行预处理, 以定向热解提高生物油中目标产物的含量。

离子液体预处理是近年来被广泛关注的预处理方式, 它具有无味、无污染、易与产物分离、可循环使用等优点^[2,3]。纤维素可以溶解在离子液体中, 加入再生溶剂后, 溶解的纤维素可以再生。在这个过程中, 离子液体可以破坏纤维素链之间的氢键, 从而降低纤维素的结晶度。自 Rogers 在 2002 年研究发现离子液体能够溶解纤维素以来, 离子液体预处理成为生物质预处理技术研究中的热点。例如, Muhammad 采用离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐 ([BMIM]Cl) 和 1-丁基-3-甲基咪唑乙酸盐 ([BMIM]OAc) 预处理竹子并进行快速热

解实验, 结果表明经两种离子液体预处理后, 热解产物中呋喃类、烃类物质增加, 醛类物质减少, 其中 [BMIM]Cl 能够产生更多高附加价值的产物^[5]。张东明在离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐 ([EMIM]Br) 中高温热解稻草, 经过参数优化后, 生物油得率达到 38.1%, 其中呋喃类物质占生物油的比率为 17.2%^[6]。陈启宇使用多种离子液体混合溶剂对孟宗竹进行预处理, 发现含有 Cl⁻ 的离子液体能更有效地促进木质素中脱水反应的发生, 破坏纤维素的结晶结构, 因此由 [BMIM]Cl 离子液体组成的混合溶剂处理后的孟宗竹更易热解, 产生的热解焦变少^[7]。由此可见, 离子液体预处理在生物质热解制备生物油中已有一定研究, 但生物油中有有机物的种类很多, 目前大部分研究多集中于离子液体预处理后提高生物油产量, 对于提高生物油中高附加值目标产物含量及影响目标产物含量变化机理的研究鲜有报道。

本文分别采用 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐 ([AMIM]Cl) 和 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐 ([BMIM]Cl) 离子液体对甘蔗渣进行预处理, 结合前人的研究, 将预处理温度选取为 110 °C 和 140 °C。使用 SEM, XRD, BET, TG-DTG 分析方法对预处理前后

收稿日期: 2016-11-28。

基金项目: 广东省自然科学基金(2014A030310322); 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室(Y609j1001); 国家自然科学基金(51606204, 51376186)。

通讯作者: 蒋丽群(1986-), 女, 博士, 副研究员, 主要从事生物质能源利用技术研究工作。E-mail: lqjiang@ms.giec.ac.cn

的样品进行结构和性能表征,并对样品进行快速热解实验,重点考察分析预处理前后生物油中目标产物左旋葡聚糖、乙酸及呋喃类化合物含量变化。

1 材料与方法

1.1 实验材料

[AMIM]Cl 和[BMIM]Cl 购于中科院兰州化学物理研究所。甘蔗渣购于云南德宏,实验前将甘蔗渣碾磨筛选出 0.11~0.18 mm 颗粒尺寸,并置于 105 °C 干燥箱中干燥至恒重。硫酸(95%)购于重庆川东化工有限公司。葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、乙酸、糠醛、5-羟甲基糠醛、左旋葡聚糖购于 Sigma 公司。

1.2 离子液体预处理和水洗预处理

将 4 g 甘蔗渣与 80 g [AMIM]Cl 或[BMIM]Cl 放入 500 mL 烧瓶中混合均匀,分别在 110 °C 和 140 °C 用集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义予华仪器公司,DF-101S)油浴预处理 1 h,转子转速为 300 r/min。预处理后立即加入 200 mL 温度为 90 °C 去离子水并用玻璃棒剧烈搅拌使甘蔗渣再生。将再生的甘蔗渣悬浮液转移至 1 000 mL 烧杯中,加入 500 mL 温度为 75 °C 去离子水搅拌后抽滤,该过程重复多次以彻底洗去再生甘蔗渣上残留的离子液体。抽滤得到的再生甘蔗渣用冷冻干燥机(北京博医康实验仪器公司)进行干燥。在 110 °C 和 140 °C 用 [AMIM]Cl 预处理的甘蔗渣分别记为 A-110 和 A-140,在 110 °C 和 140 °C 用[BMIM]Cl 预处理的甘蔗渣分别记为 B-110 和 B-140。将 4 g 甘蔗渣直接用 500 mL 75 °C 去离子水清洗并抽滤,最后冷冻干燥,记为水洗样。

1.3 化学组分和元素分析

预处理前后甘蔗渣的化学组分分析按照美国国家可再生能源实验室(the National Renewable Energy Laboratory, NREL)分析方法进行^[9]。称取 0.3 g 样品于 50 mL 烧瓶中,然后加入 3 mL 质量分数为 72% 的硫酸,混合均匀后封口将烧瓶置于 30 °C 的摇床中震荡 1 h;在水解液中加入 84 mL 去离子水使水解液酸浓度稀释为 4%;在 121 °C 条件下高压灭菌 1 h;水解液 pH 值用碳酸钙中和至 5~6;过滤水解液得到滤液和固体残渣。将质量分数为 4% 的稀硫酸溶液中已知浓度的标准糖溶液作为对照组,计算高温水解后的糖回收率。滤液

中的糖类用高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC, Waters 2695)进行分析。所用色谱柱为 Aminex HPX-87P (300 mm×7.8 mm, Bio-Rad, USA),流动相为去离子水,柱温箱温度设为 80 °C,流速为 0.4 mL/min。采用示差检测器用来检测单糖,检测器温度设为 50 °C。

样品预处理前后 C, H 和 N 元素含量采用德国 Elementar 仪器公司元素分析仪(Vario EL Cube)测定,元素分析测定前将样品置于 105 °C 的干燥箱内干燥 12 h。采用美国 PerkinElmer 仪器公司电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, OPTIMA 8000DV)测定样品预处理前后碱金属 K, Na 和碱土金属 Ca, Mg 含量,测定前将 0.3 g 样品置于红外消解仪中在 170 °C 下消解,消解液由 3 mL 硝酸及 1 mL 高氯酸组成,样品消解后用去离子水稀释至 10 mL 并过滤,然后进行测定。

1.4 结构和性能表征

预处理前后样品微观结构喷金后通过日本日立 S-4800 冷场发射扫描电子显微镜(SEM)表征。采用美国康塔仪器公司 SI-MP-10 型全自动多站物理吸附仪测定样品比表面积,预脱气温度为 105 °C,脱气时间为 15 h。

水洗和离子液体预处理前后甘蔗渣的 XRD 物相分析使用荷兰帕纳科公司的 X'Pert PRO X 射线衍射仪进行,管电压和管电流分别为 40 kV 和 40 mA,用 Cu K α 射线, Ni 片滤波,光波波长 $\lambda=0.154$ nm,扫描范围为 5~40°,步长为 0.02°。样品结晶度采用经验公式计算^[10]:

$$CrI(\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: I_{002} 为样品在 22.5° 处的衍射强度,代表结晶和非结晶区域的总强度; I_{am} 为样品在 18° 处衍射强度,代表非结晶区域强度。

采用美国 TA 公司 TAGQ50 型热重分析仪对预处理前后甘蔗渣热稳定性进行分析。实验时,将 6~8 mg 样品装入氧化铝坩埚中,升温程序:初始温度为 50 °C,以 20 °C/min 的速率升温到 105 °C 并保留 10 min,再以 20 °C/min 的速率从 105 °C 升温到 750 °C 并保留 40 min,以流量为 20 mL/min 的氮气为载气。

1.5 快速热解

在美国 CDS 公司 CDS5200 热裂解器上进行

生物质快速热解实验。热解气组分分析采用安捷伦公司气相色谱(7890A)和质谱(5975C)联用仪测定。实验时,用精度为1 μg的天平(XP6152, METTLER TOLEDO, Germany)称取200~400 μg样品于石英裂解管中,热解温度、停留时间和升温速率分别为500 °C, 20 s和10 °C/min,以高纯氦气为载气,流量为20 mL/min,裂解气传输线温度设为300 °C。色谱柱为HP-INNO wax毛细管柱(安捷伦19091N-133, 30 m×0.25 mm×0.25 μm),分流比为50:1。GC升温程序:初始温度为50 °C,保留2 min后以10 °C/min升温到90 °C,再以4 °C/min升温到129 °C,最后以8 °C/min升温至230 °C,保留29 min,以高纯氦气作为载气,流速为1 mL/min。质谱离子源温度为150 °C, EI离子源能量为70 eV,离子通道(m/z)为12~500 amu。热解产物通过NIST谱库确定,并采用外标法对热解产物进行定量分析。热解产物含量和左旋葡聚糖的转化效率分别定义为

$$w_x = \frac{m_x}{m} \times 100\% \quad (2)$$

$$\eta = \frac{\eta_a}{\eta_t} \times 100\% \quad (3)$$

式中: w_x 为热解产物含量,%; m_x 为热解产物中乙酸、糠醛、5-羟甲基糠醛或左旋葡聚糖质量,g; m 为甘蔗渣质量,g; η 为左旋葡聚糖的转化效率,%; η_a 为以甘蔗渣中纤维素质量为基准所得的左旋葡聚糖转化率,%; η_t 为左旋葡聚糖的理论转化率,取 η_t 为59%^[11]。

2 结果与讨论

2.1 预处理前后甘蔗渣的化学组分和元素分析

原始样、水洗样及离子液体处理后的甘蔗渣化学组成和元素分析见表1。原始样品的纤维素含量为40%,半纤维素含量为17.5%。水洗和离子液体预处理去除了甘蔗渣中大多数水溶性物质及部分木质素,增加了纤维素和半纤维素的相对含量。预处理前后甘蔗渣的C, H, N含量没有发生明显变化。

表1 预处理前后甘蔗渣组分和元素分析

Table 1 Components and elements analysis of sugarcane bagasse before and after pretreatment

项目	组分	原始样	水洗样	A-140	B-140	A-110	B-110
组分分析/%	纤维素	40.0	42.1	42.9	42.9	41.8	42.5
	半纤维素	17.5	19.7	19.1	19.7	18.6	19.6
元素分析/%, 干基	C	47.1	46.8	46.3	46.3	46.4	46.3
	H	6.3	6.3	6.4	6.4	6.4	6.4
	N	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3
	K	2 086.4	74.3	31.1	33.3	49.2	34.9
	Na	43.7	42.9	40.6	40.2	41.8	42.2
AAEM/ppm	Ca	582.7	535.1	259.3	264.3	259.6	286.3
	Mg	265.3	177.4	40.9	43.9	33.3	46.7
	Total AAEM	2 978.1	829.7	371.9	381.7	383.9	410.1

相较于原始样品,水洗和离子液体预处理后碱金属和碱土金属(alkali and alkaline earth metals, AAEM)含量显著下降。水洗预处理能够移除72.1%的碱金属和碱土金属。110 °C和140 °C下的离子液体预处理能够更进一步地移除原料甘蔗渣中的AAEM。在110 °C和140 °C用[AMIM]Cl离子液体预处理甘蔗渣后,AAEM的含量分别减少了87.1%和87.5%。在110 °C和140 °C用[BMIM]Cl预处理甘蔗渣后,AAEM的含量分别减少了86.2%和87.1%。AAEM在生物质热解过程中起着重要的催化作用,会导致烃类化合物含量降低,其效果排序为K⁺>Na⁺>Ca²⁺>Mg²⁺^[11]。Fuentes研究表

明,K的存在促进了碎片化反应的发生,使热解生成的脱水糖转化为小分子含氧化合物^[12]。水洗和离子液体预处理(A-140)可以分别移除原料甘蔗渣中96.4%和98.5%的K。相对于K, Na和Ca及Mg在原料中含量较少,并且较难移除。离子液体预处理(A-140)后,原料减少了约7.1%的Na、55.5%的Ca和84.6%的Mg。即使痕量级的矿物含量也会影响热解过程中的降解速率和化学反应路径,因此若要得到更高含量的脱水糖,热解前脱除木质纤维素中的矿物质是必要的^[13]。

2.2 预处理前后甘蔗渣的结构变化

离子液体预处理对甘蔗渣表面微观形貌的影

响如图 1 所示。由图可知,原始样和水洗处理的甘蔗渣表面结构相对平滑和紧密。而经离子液体预处理后的甘蔗渣结构破坏明显,表面粗糙呈绒毛状,结构蓬松且不规则,有大量孔洞出现。这是由于[AMIM]Cl 和 [BMIM]Cl 离子液体能够溶解甘蔗

渣中的纤维素和部分木质素及半纤维素,加入再生溶剂水后,溶解的纤维素能够再生,该过程有效破坏了甘蔗渣的空间结构,使甘蔗渣结构变得疏松。这种孔洞与不规则的结构形态有利于热解产物的扩散与逸出,促进热解反应的发生。

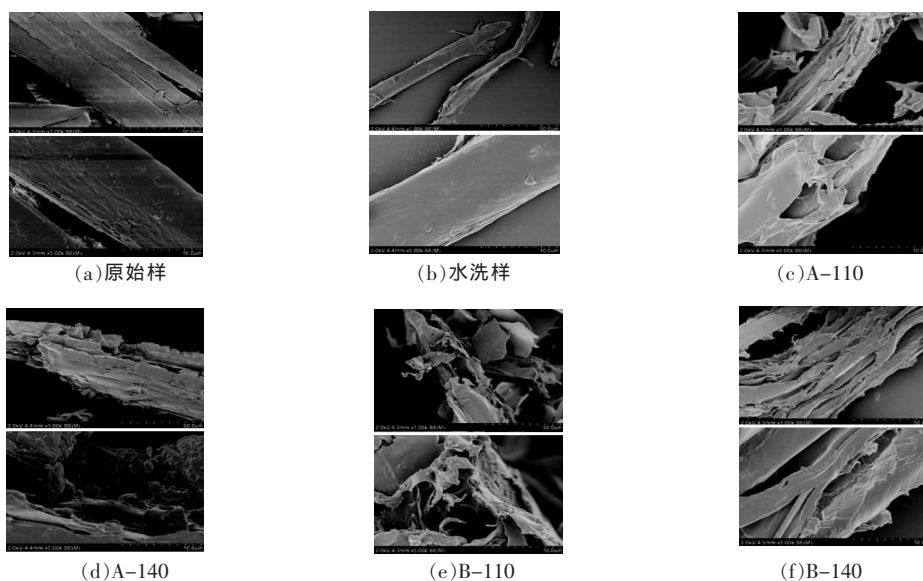


图 1 预处理前后甘蔗渣的 SEM 照片(上:×1 000;下:×5 000)

Fig.1 SEM images of sugarcane bagasse before and after pretreatment (top: ×1 000;bottom: ×5 000)

离子液体预处理能够改变甘蔗渣的结晶度,如图 2 所示,原始样和水洗样在 15°和 20.6°处有较强的衍射峰,而经过离子液体预处理后,衍射峰强度有了不同程度的降低。

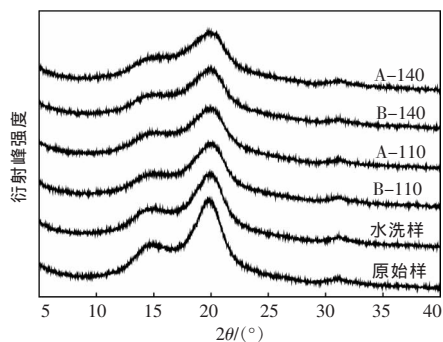


图 2 预处理前后甘蔗渣 XRD 分析

Fig.2 XRD analysis of sugarcane bagasse before and after pretreatment

由表 2 可知,原始样和水洗样的甘蔗渣结晶度分别为 50.7%和 52.1%,采用[AMIM]Cl 在 140 °C 下预处理甘蔗渣后,其结晶度降低为 36.5%。离子液体 [AMIM]Cl 中的 Cl⁻具有强氢键形成能力,它能有效破坏纤维素分子间和分子内的氢键,因此经过[AMIM]Cl 处理后甘蔗渣的结晶度下降^[4]。离子

表 2 预处理前后甘蔗渣特性

Table 2 Characteristic parameters of sugarcane bagasse before and after pretreatment

样品	比表面积/m ² ·g ⁻¹	结晶度/%
原始样	2.0	50.7
水洗样	2.5	52.1
A-140	4.0	36.5
B-140	3.7	37.2
A-110	3.4	38.6
B-110	3.7	39.1

液体预处理后甘蔗渣的结构变得疏松多孔,其比表面积由原始的2.0 m²/g 增加至 4.0 m²/g。类似地,样品 A-110,B-110 和 B-140 的结晶度相较于原始样品均有所降低,而比表面积均呈现增加的趋势。

2.3 预处理前后甘蔗渣的热稳定性变化

预处理前后甘蔗渣的热重(TG)曲线和微分热重(DTG)曲线如图 3 所示。样品的 DTG 曲线中出现两个峰,第一个小峰是半纤维素热解时的最大失重速率峰,第二个大峰是纤维素最大失重速率峰。木质纤维素类生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,这 3 种组分的热稳定性在

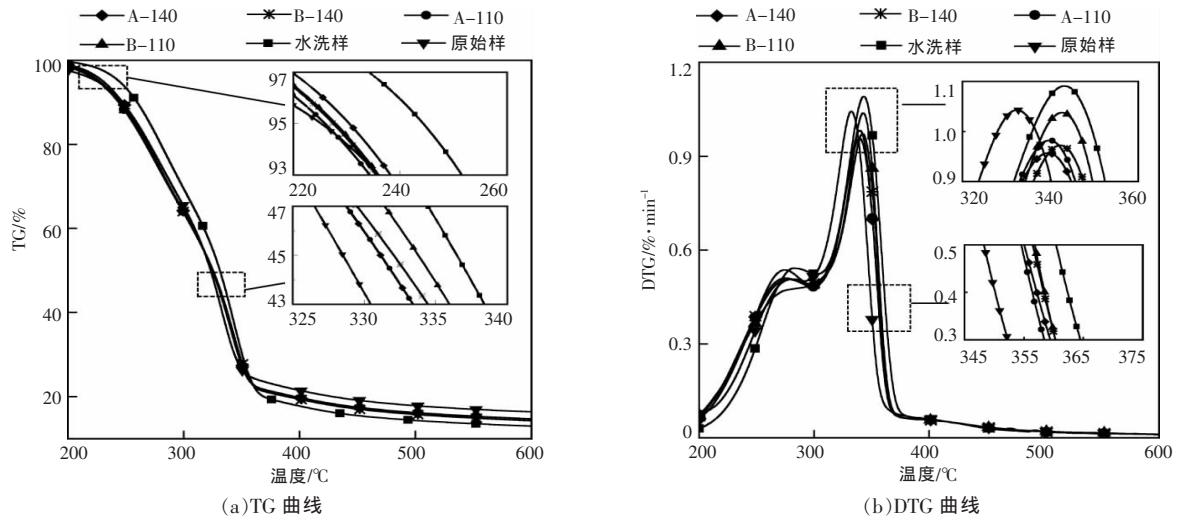


图3 预处理前后甘蔗渣 TG 和 DTG 曲线

Fig.3 TG and DTG profiles of sugarcane bagasse before and after pretreatment

一定程度上反映出木质纤维素的热稳定性。研究表明,半纤维素主要在 220~315 °C 下分解,纤维素主要在 315~400 °C 下分解,而木质素的分解范围则很宽泛,在 160~900 °C 下逐渐被热解,图 3 曲线基本与前人的研究结果相一致^[15]。

由表 3 可知,原始样的 T_i 和 T_{max} 分别为 225.1 °C 和 332.4 °C,水洗样的 T_i 和 T_{max} 分别增加至 244.3 °C

表 3 预处理前后甘蔗渣热性能参数

Table 3 Thermal parameter of sugarcane bagasse before and after pretreatment

样品	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_{max}/^\circ\text{C}$	$\text{DTG}_{max}/\% \cdot \text{min}^{-1}$
原始样	225.1	332.4	1.0
水洗样	244.3	343.2	1.1
A-140	230.4	339.5	1.0
B-140	227.4	342.3	1.0
A-110	225.8	339.8	1.0
B-110	227.8	342.6	1.0

注: T_i 为失重 5% 时对应的温度; T_{max} 为最大失重速率对应的温度; DTG_{max} 为最大失重速率。

和 343.2 °C,可能是由于水洗后碱金属和碱土金属的脱除提高了样品的热稳定性。同样地,离子液体预处理后的样品在更高的温度下才开始分解,最大失重速率所对应的温度也更高,这是由于离子液体预处理后甘蔗渣的结构变化及 AAEM 脱除的共同作用所导致的样品热稳定性发生了变化。通常,相较于结晶纤维素,无定形纤维素更易分解。然而,离子液体预处理过程中生物质矿物质的脱除则加强了生物质的热稳定性。

2.4 预处理对甘蔗渣快速热解产物的影响

对原始样、水洗样及离子液体处理后的甘蔗渣进行快速热解实验(表 4)。

如表 4 所示,原始样快速热解后左旋葡聚糖含量仅为 10.5%。水洗和离子液体预处理后显著提高了左旋葡聚糖的含量,经过水洗后左旋葡聚糖的含量达到 23.3%, [AMIM]Cl 离子液体预处理

表 4 甘蔗渣热解产物含量

Table 4 Compounds yields of sugarcane bagasse fast pyrolysis

样品	热解产物/%					转化效率/%
	乙酸	糠醛	5-羟甲基糠醛	左旋葡聚糖	左旋葡聚糖*	
原始样	5.7	0.7	0.2	4.2	10.5	17.8
水洗样	4.7	0.7	0.3	9.8	23.3	39.5
A-140	2.5	0.6	0.3	16.3	38.0	64.4
B-140	2.6	0.7	0.3	15.8	36.8	62.4
A-110	2.5	0.7	0.3	15.9	37.8	59.1
B-110	2.5	0.7	0.3	15.6	36.7	62.2

注:* 基于纤维素的质量

后左旋葡聚糖的含量更是高达 38.0%。经过水洗后,虽然甘蔗渣的结晶度和比表面积变化较小,

但由于 AAEM 的脱除作用,使得水洗样快速热解产物中左旋葡聚糖增加了 121.9%。AAEM 的

存在会对纤维素葡萄糖环上碳原子和氧原子的电子产生影响,导致C-C键和C-O键的键角和键长改变,键能降低,使纤维素热解异裂反应发生的同时也发生均裂反应,最终导致左旋葡聚糖的含量降低^{[11],[16]}。相关研究表明结晶纤维素能够生成更多的左旋葡聚糖,无定形纤维素则生成更多的气体和热解焦^{[17],[18]}。经过离子液体预处理后,甘蔗渣结晶度的降低会导致左旋葡聚糖含量的降低,然而AAEM的脱除则极大地促进了左旋葡聚糖的生成,由表4可知,经过[AMIM]Cl在140℃下处理后,热解产物中左旋葡聚糖增幅达到261.9%。

水洗和离子液体预处理后的热解产物中糠醛、5-羟甲基糠醛的含量变化较小,但乙酸的含量有了显著降低。AAEM的脱除抑制了开环和分裂反应的发生,降低了热解产物中小分子化合物的含量^[19]。水洗后乙酸含量降低了17.5%,而经过离子液体预处理后乙酸含量的降低更为明显,最高降幅达到56.1%,这有助于改善生物油的酸性,提高生物油的品质,减少热解产物对设备的腐蚀。由实验结果可知,离子液体预处理可以有效促进快速热解制备左旋葡聚糖,降低热解产物生物油的酸性,但目前离子液体成本较高,因此仍需要大量研究来降低离子液体的生产成本和处理过程中的能耗,进而使离子液体预处理更广泛地运用于生物质快速热解制备生物油。

3 结论

甘蔗渣经过离子液体预处理后,纤维素和半纤维素相对含量有所提高,AAEM脱除明显,同时结构变得疏松,结晶度降低,比表面积增加,热稳定性提高。结晶度的降低抑制了甘蔗渣快速热解制备左旋葡聚糖,但AAEM的脱除促进了甘蔗渣热解过程中左旋葡聚糖的生成。较佳的预处理条件为140℃下采用[AMIM]Cl预处理,在该条件下原始样结晶度降低至36.5%,比表面积增加至4.0 m²/g,AAEM含量减少87.5%;热解产物中左旋葡聚糖含量显著增加至38.0%,呋喃类产物的变化较小,而乙酸的含量则显著降低至2.5%。

参考文献:

[1] Silveira MHL, Morais ARC, Da Costa Lopes AM, et al. Current pretreatment technologies for the development of

cellulosic ethanol and biorefineries [J]. ChemSusChem, 2015, 8(20):3366-3390.

- [2] Auxenfans T, Buchoux S, Larcher D, et al. Enzymatic saccharification and structural properties of industrial wood sawdust: recycled ionic liquids pretreatments [J]. Energy Conversion and Management, 2014, 88: 1094-1103.
- [3] 邹鑫, 杨继涛, 胡国新. 微晶纤维素在离子液体[Bmim]Cl中的溶解与再生[J]. 可再生能源, 2013, 31(6): 96-99.
- [3] Zou Xin, Yang Jitao, Hu Guoxin. Dissolution and regeneration of microcrystalline cellulose in ionic liquid [Bmim]Cl [J]. Renewable Energy Resources, 2013, 31(6): 96-99.
- [4] Richard SP, Scott SK, John HD, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids [J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(18): 4974-4975.
- [5] Muhammad N, Omar WN, Man Z, et al. Effect of ionic liquid treatment on pyrolysis products from bamboo [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(5): 2280-2289.
- [6] 张东明, 赵萌, 邓宇, 等. 稻草在离子液体([Emim]Br)中的热解研究 [J]. 可再生能源, 2014, 32(8): 1201-1205.
- [6] Zhang Dongming, Zhao Meng, Deng Yu, et al. Study of the pyrolysis of rice straw in ionic liquid ([Emim]Br) [J]. Renewable Energy Resources, 2014, 32(8): 1201-1205.
- [7] 陈启宇, 王青跃. 离子液体混合溶剂预处理后孟宗竹的热解[J]. 化工学报, 2015, 66(5): 1874-1882.
- [7] Chen Qiyu, Wang Qingyue. Pyrolysis study of bamboo phyllostachys edulis pretreated with ionic liquids mixtures [J]. GIESC Journal, 2015, 66(5): 1874-1882.
- [8] Jiang LQ, Fang Z, Li XK, et al. Combination of dilute acid and ionic liquid pretreatments of sugarcane bagasse for glucose by enzymatic hydrolysis [J]. Process Biochemistry, 2013, 48(12): 1942-1946.
- [9] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, et al. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass [R]. Golden Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2012.
- [10] Segal L, Creely J, Martin A, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer [J]. Textile Research Journal, 1959, 29(10): 786-794.
- [11] Patwardhan PR, Satrio JA, Brown RC, et al. Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of

- cellulose [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101 (12): 4646–4655.
- [12] Fuentes ME, Nowakowski DJ, Kubacki ML, et al. Survey of influence of biomass mineral matter in thermochemical conversion of short rotation willow coppice [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2008, 81(4): 234–241.
- [13] Carpenter D, Westover TL, Czernik S, et al. Biomass feedstocks for renewable fuel production a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors [J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(2): 384–406.
- [14] Li WZ, Ju MT, Wang YN, et al. Separation and recovery of cellulose from *Zoysia japonica* by 1-allyl-3-methylimidazolium chloride [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(1): 228–235.
- [15] Yang HP, Yan R, Chen HP, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis [J]. *Fuel*, 2007, 86(12–13): 1781–1788.
- [16] Kuzhiyil N, Dalluge D, Bai XL, et al. Pyrolytic sugars from cellulosic biomass [J]. *ChemSusChem*, 2012, 5(11): 2228–2236.
- [17] Hosoya T, Sakaki S. Levoglucosan formation from crystalline cellulose; importance of a hydrogen bonding network in the reaction [J]. *ChemSusChem*, 2013, 6(12): 2356–2368.
- [18] Jiang LQ, Zheng AQ, Zhao ZL, et al. The comparison of obtaining fermentable sugars from cellulose by enzymatic hydrolysis and fast pyrolysis [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 200: 8–13.
- [19] Fahmi R, Bridgwater AV, Darvell LI, et al. The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of *Lolium* and *Festuca* grasses, switchgrass and willow [J]. *Fuel*, 2007, 86(10–11): 1560–1569.

The influence of ionic liquids pretreatment on production by fast pyrolysis from sugarcane bagasse

Wu Nannan^{1,2}, Jiang Liqun¹, Zheng Anqing¹, Liu Anqi¹, Zhao Zengli¹, He Fang¹, Li Haibin¹
 (1. Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Sugarcane bagasse was pretreated by ionic liquids (ILs) 1-allyl-3-methylimidazolium chloride ([AMIM]Cl) and 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([BMIM]Cl). Water washed sugarcane bagasse was used as a control. The samples were characterized by SEM, BET, XRD and TG-DTG, and then subjected to fast pyrolysis by using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS). The effects of ILs pretreatment on product distribution, especially levoglucosan, furans and acetic acid, by fast pyrolysis from sugarcane bagasse were studied. After pretreated by [AMIM]Cl at 140 °C, the crystallinity of sugarcane bagasse was decreased from 50.7% to 36.5%, the surface area was increased from 2.0 m²/g to 4.0 m²/g, and thermal stability was enhanced. Meanwhile, most of alkali and alkaline earth metals (87.5%) were removed from sugarcane bagasse after IL pretreatment. The demineralization by ILs pretreatment effectively improved the yield of levoglucosan. Levoglucosan yield from IL pretreated sugarcane bagasse achieved 38.0% as compared with 10.5% for raw material after fast pyrolysis. The yield of acetic acid was decreased from 5.7% to 2.5%, while the yield of furfural changed slightly.

Key words: sugarcane bagasse; ionic liquids; pretreatment; fast pyrolysis