

DOI:10.12171/j.1000-1522.20240207

路易斯酸预处理对木材热降解特性的影响

王旭洁 姚三川 雒翠梅 母军 漆楚生

(北京林业大学木质材料科学与应用教育部重点实验室, 木材科学与工程北京市重点实验室,
北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘要:【目的】引入外源酸可解决热处理温度高、时间长的问题, 提高热效率。本研究旨在明确外源酸对木材组分的影响以及不同木材的热降解特性。【方法】以两种针叶材(落叶松、杉木)和两种阔叶材(桉木、杨木)为研究对象, 以路易斯酸中的 $AlCl_3$ 为外源酸, 采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、热重分析(TGA)和 Flynn-Wall-Ozawa 法研究了不同浓度 $AlCl_3$ 溶液(0、0.1、0.3 mol/L)处理后木材的热降解特性。【结果】 $AlCl_3$ 处理可对木材化学结构产生显著影响: 半纤维素特征峰显著降低并发生红移, 木质素特征峰的峰值增加, 总结晶度指数减少, OH/CH_2 比值下降, 以及氢键强度增加。其中, 0.3 mol/L $AlCl_3$ 溶液处理试材的总结晶度指数减少了 29.17%~52.67%, OH/CH_2 比值降低了 23.18%~51.01%, 氢键强度增加了 2.86%~13.27%, 纤维横向往有序度减少低于 8%。在热解过程中, $AlCl_3$ 处理后木材降解温度均降低, 降解速率增大, 活化能降低。0.3 mol/L 处理浓度下, 木材起始降解温度均降低至 110 °C 以下, 且针叶材出现明显肩峰, 在快速热降解阶段针叶材的活化能比阔叶材显著降低。【结论】引入 $AlCl_3$ 能显著降低木材的热降解温度, 从而有效提升木材热改性效率, 且其对针叶材的催化作用相较于阔叶材更为显著。本研究可为路易斯酸在木材低温热处理领域的应用提供理论支持。

关键词: 降解; 热处理; 木材; 热动力学; 热重分析; 催化; 路易斯酸; 针叶材; 阔叶材

中图分类号: S781.46 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1522(2024)11-0133-08

引文格式: 王旭洁, 姚三川, 雒翠梅, 等. 路易斯酸预处理对木材热降解特性的影响 [J]. 北京林业大学学报, 2024, 46(11): 133-140. Wang Xujie, Yao Sanchuan, Luo Cuimei, et al. Effects of Lewis acid pretreatment on thermal degradation characteristics of wood[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(11): 133-140.

Effects of Lewis acid pretreatment on thermal degradation characteristics of wood

Wang Xujie Yao Sanchuan Luo Cuimei Mu Jun Qi Chusheng

(Key Laboratory of Wood Material Science and Application, Beijing Key Laboratory of Wood Science and Engineering, School of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: [Objective] The introduction of exogenous acid can solve the problem of high temperature and long time during heat treatment and improve thermal efficiency. It is necessary to clarify how exogenous acid affects wood components and thermal degradation characteristics of different woods. [Method] Two types of softwood (larch, Chinese fir) and two types of hardwood (eucalyptus, poplar) were studied, and $AlCl_3$ in Lewis acid was taken as exogenous acid. The thermal degradation characteristics of wood treated with different concentrations of $AlCl_3$ solution (0, 0.1, 0.3 mol/L) were studied by Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and Flynn-Wall-Ozawa method. [Result] $AlCl_3$ treatment had significant effects on chemical structure of wood, which showed that the characteristic peak of hemicelluloses decreased significantly, the redshift occurred, the intensity of lignin characteristic peak increased, the total crystallinity index (TCI) decreased, the OH/CH_2 ratio decreased, and

收稿日期: 2024-06-24 修回日期: 2024-10-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(31971589)。

第一作者: 王旭洁, 博士生。主要研究方向: 木材热加工。Email: wangxujie0731@163.com 地址: 100083 北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院。

责任作者: 母军, 博士, 教授。主要研究方向: 木质生物质材料利用。Email: mujun@bjfu.edu.cn 地址: 同上。漆楚生, 博士, 教授。主要研究方向: 木质复合材料。Email: qichusheng@bjfu.edu.cn 地址: 同上。

本刊网址: <http://j.bjfu.edu.cn>; <http://journal.bjfu.edu.cn>

the hydrogen bond strength (HBI) increased. After 0.3 mol/L AlCl_3 solution treatment, TCI of the samples decreased by 29.17%–52.67%, OH/CH₂ ratio decreased by 23.18%–51.01%, HBI value increased by 2.86%–13.27%, and the lateral order intensity of fiber was reduced by less than 8%. During the pyrolysis process, the degradation temperature of samples decreased, the degradation rate increased, and the activation energy decreased after AlCl_3 treatment. When the treatment concentration was 0.3 mol/L, the initial degradation temperature of wood was reduced to below 110 °C, a obvious shoulder peak appeared in softwood, and the activation energy of softwood was significantly lower than that of hardwood at the rapid thermal degradation stage. [Conclusion] The introduction of AlCl_3 can significantly reduce the thermal degradation temperature of wood, thereby effectively improve the thermal modification efficiency of wood. Its catalytic effect on softwood wood is more significant than that on hardwood. The research can provide theoretical support for the application of Lewis acid in the field of low temperature heat treatment of wood.

Key words: degradation; heat treatment; wood; thermodynamics; thermogravimetric analysis; catalysis; Lewis acid; softwoods; hardwoods

在木材工业中,通常以适应性广、生长周期快的速生材作为生产材原料,采用物理改性^[1]、化学改性^[2]、生物改性^[3]等方式实现速生材高效、高附加值利用。热处理是一种提高尺寸稳定性、生物耐久性、声学、美学的环境友好型改性方法,然而该工艺需要在低氧环境中加热至 160 ~ 240 °C,并保持数小时才能实现改性效果^[4]。因此,如何降低处理温度,缩短处理时间以减少能耗是一个重要挑战。

热处理过程中,木材半纤维素首先会发生开环反应^[5],通过脱 O-乙酰基反应生成乙酸、甲醇、乙醇醛等物质形成 pH 值为 1 ~ 2 的酸性环境,以促进水与糖苷键反应^[6],同时酸催化下半纤维素热解活化能会显著降低,进而加速半纤维素热解速率^[7]。随热处理温度增加,半纤维素分解得到的呋喃基聚合物可能会与耐热性更强的木质素发生缩合反应产生交联^[8],同时纤维素结晶度、微纤丝的宽度和微纤丝之间的距离也会发生改变^[9]。根据热处理的酸催化特性,许多学者通过引入外源酸性介质作为预处理手段来提升热处理效率。Hosseinpourpia 等^[10-11]采用路易斯酸和质子酸的复合物(AlCl_3 和 H_2SO_4)浸渍木材,180 °C 热处理后其平衡含水率显著降低,尺寸稳定性和水蒸气吸附特性可达到 250 °C 高温热处理材的效果。Grosse 等^[12]采用低聚乳酸浸渍后 160 °C 热处理,处理材的尺寸稳定性和生物耐久性均优于高温热处理材。Qu 等^[13]采用 0.6 mol/L 硫酸铝浸渍后 160 °C 热处理,处理材的径、弦向吸湿率分别减少了 51.74% 和 49.62%。Luo 等^[14]采用 0.3 mol/L 磷酸浸渍后 150 °C 热处理,处理材尺寸稳定性也显著高于 210 °C 热处理材。目前的研究集中在外源酸联合热处理对木材尺寸稳定性、吸湿性、质量损失等性能的影响,而外源酸处理后木材热降解特性的研究有限,仅少量学者探究了半纤维素单体成分在酸催化

下的降解规律^[7,15]。因此,需要进一步探明外源酸如何影响木材组分以及在酸热作用下木材组分的降解特性。

AlCl_3 是一种典型的路易斯酸,廉价易得、反应温和、活化位点多^[16],在促进有机反应、催化糖类生物物质等方面被广泛应用^[17]。本研究采用不同浓度的 AlCl_3 溶液分别处理两种针叶材和两种阔叶材,通过分析木材官能团的半定量变化规律、木材的热降解特性以及快速热解阶段的活化能和指前因子,探明木材引入路易斯酸后的热降解规律。此研究为深入理解外源酸在木材热处理中的作用,并为优化木材热处理工艺提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 材料

研究材料采用 4 种速生材。阔叶速生材选用杨木 (*Populus cathayana*) 和桉木 (*Eucalyptus spp.*), 分别产自河南省和广西; 针叶速生材选用杉木 (*Cunninghamia lanceolata*) 和落叶松 (*Larix gmelinii*), 分别产自湖南省和黑龙江省。选择无节疤、无裂隙、表面整洁光滑、年轮密度均匀适当的木材。

采用无水 AlCl_3 (CAS 7446-70-0, 质量分数 99%) 作为外源酸源, 配制 0.1 和 0.3 mol/L 两种溶液。其中, 无水 AlCl_3 购置于安耐吉化学(萨恩化学技术上海有限公司)。

1.2 路易斯酸处理木材

将 4 种木材气干、粉碎过筛后取用 100 ~ 200 目的粉体。采用苯醇抽提处理去除试材中的内含物, 气干后将木粉置于附有气孔保鲜膜的烧杯中, 采用电热鼓风干燥箱 (DUG-9070A, China) 在 (103 ± 2) °C 干燥直至质量恒定, 测量质量后备用。每种粉体木材分成 3 组, 按照 1 g 木粉配 100 mL 溶液的比例,

将木粉分别加到去离子水、0.1 和 0.3 mol/L AlCl_3 溶液中, 使用磁力搅拌机充分搅拌 1.5 h 直至均匀, 静置 30 min 后进行过滤, 采用真空冷冻干燥箱(LGJ-12, China)在 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 冷冻干燥 48 h 至绝干。其中, Control 表示去离子水对照组, 0.1-AI 为 0.1 mol/L AlCl_3 溶液处理组、0.3-AI 为 0.3 mol/L AlCl_3 溶液处理组。

1.3 化学结构表征

采用傅里叶红外光谱仪(Nicolet iS5, China)对试材进行全反射红外扫描测试。其中, 测试范围 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$, 扫描次数 32 次, 分辨率 4 cm^{-1} 。根据吸光度强度计算木材总结晶度指数($A_{1\,369}/A_{2\,900}$)、纤维素横向有序度($A_{1\,423}/A_{897}$)、氢键强度($A_{3\,340}/A_{1\,335}$)和 OH/CH₂ 比率变化值($A_{3\,340}/A_{2\,900}$)^[18]。

1.4 热稳定性测试

采用热重分析仪(NETZSCH TG 209 F3 Tarsus, Germany), 在氮气流速为 10 mL/min 下以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 分析 4 种木材经不同浓度酸处理后的热稳定性。

1.5 热力学参数计算

参照张宇等^[19]计算方法, 采用 Coats-Redfern 近似式求解活化能(E)和指前因子(A)。

设 4 个材种的机理函数为

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (1)$$

本研究所涉及样品的热降解反应当作一级反应, 即 $n = 1$ 。因此, Coats-Redfern 方程为

$$\ln\left(\frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AE}{\beta R}\left(1 - \frac{RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中: α 为转化率, %; E 为活化能, kJ/mol; T 为温度, K; R 为气体常数, 取值 $8.314\,472 \times 10^{-3}\text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; β 为升温速率, 取值 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

选择 TG 曲线中对应的快速热解温度范围对应的转化率, 用 $\ln\left(\frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2}\right)$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图得到一条直线, 通过该直线斜率 $\left(-\frac{E}{R}\right)$ 和截距 $\ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right)$, 即可求得活化能和指前因子。

活化能降低程度(ΔE)的计算公式为

$$\Delta E = \frac{E_0 - E_1}{E_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: E_0 为空白组活化能, kJ/mol; E_1 为酸处理组活化能, kJ/mol。

2 结果与讨论

2.1 化学结构和半定量变化分析

AlCl_3 处理后木材中归属于 O—H 振动的

$3\,336\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰向低波方向移动(即存在红移现象), 尤其 0.3 mol/L AlCl_3 处理后红移现象显著(图 1), 吸收峰宽度和强度均有所增加。结合表 1 的数据计算可知, AlCl_3 处理后木材的氢键强度增加了 2.86%~13.27%, 而 OH/CH₂ 比值降低了 4.67%~51.01%, 这表明 AlCl_3 溶液的酸性水解可能引起了木材内部发生缩合作用, 形成带有分子内氢键的物质^[7,20-21], 从而使其更容易发生热降解反应。

进一步分析可知, 经过 AlCl_3 处理后木材的总结晶度指数均有所下降, 在 0.1 mol/L 处理后总结晶度指数减小了 4.67%~14.29%, 0.3 mol/L 处理后总结晶度指数显著减少, 范围在 29.17%~52.67%。然而, AlCl_3 处理后试材的纤维横向有序度减小幅度较小, 均低于 8%。结合图 1 可观察到归属纤维素的 C—H 弯曲振动特征峰^[22](895 、 $1\,422\text{ cm}^{-1}$)的峰值变化很小, 几乎可忽略不计, 而归属半纤维素的典型特征峰谱带^[22-23]($1\,734\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,000\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$)的强度随酸浓度的增加显著下降。这些结果表明: 引入的酸性 AlCl_3 虽然对木材纤维素的影响较小, 但显著降低了木材总结晶度指数, 可能是由于半纤维素在酸性 AlCl_3 的环境下更容易降解形成小分子糖。经过 AlCl_3 处理后针叶材(落叶松和杉木)的总结晶度指数减少值高于阔叶材(桉木和杨木), 进一步说明 AlCl_3 处理对木材热降解的影响可能与针阔叶材中半纤维素的种类有关(表 1)。此外, 木质素作为木材中的硬固物质, 其结构在酸热环境下也发生了一定变化。归属木质素的愈疮木基结构单元骨架振动特征峰($1\,508\text{ cm}^{-1}$)、C=C 伸缩振动和紫丁香基结构单元骨架振动特征峰($1\,591\text{ cm}^{-1}$)、C—H 变形和 CH₃ 不对称弯曲振动特征峰($1\,457\text{ cm}^{-1}$)、C—O 伸缩振动峰($1\,031\text{ cm}^{-1}$)的峰值^[24]随 AlCl_3 处理浓度的增加而略有增加, 这说明酸性 AlCl_3 能在一定程度上促进木质素的缩合反应, 增加共轭结构数量, 延长共轭体系^[25], 进而影响木材热稳定性。

2.2 热稳定性分析

由红外分析可知, 常温 AlCl_3 处理能显著影响试材的成分变化。为了消除在 $103\text{ }^\circ\text{C}$ 绝干处理过程中温度对木材成分可能产生的进一步降解影响, 采用冷冻干燥法有效脱出试材中的水分后再进行热重测试。

热解过程的第一阶段为预热解, 4 种木材的起始降解温度约为 $250\text{ }^\circ\text{C}$ (表 2), 经过 AlCl_3 处理后 4 种木材的起始降解温度均有所降低。其中, 0.1 mol/L AlCl_3 溶液处理后落叶松、杉木、桉木、杨木的起始降解温度分别降低至 145.35、174.11、195.59、111.60 $^\circ\text{C}$; 0.3 mol/L AlCl_3 溶液处理后的起

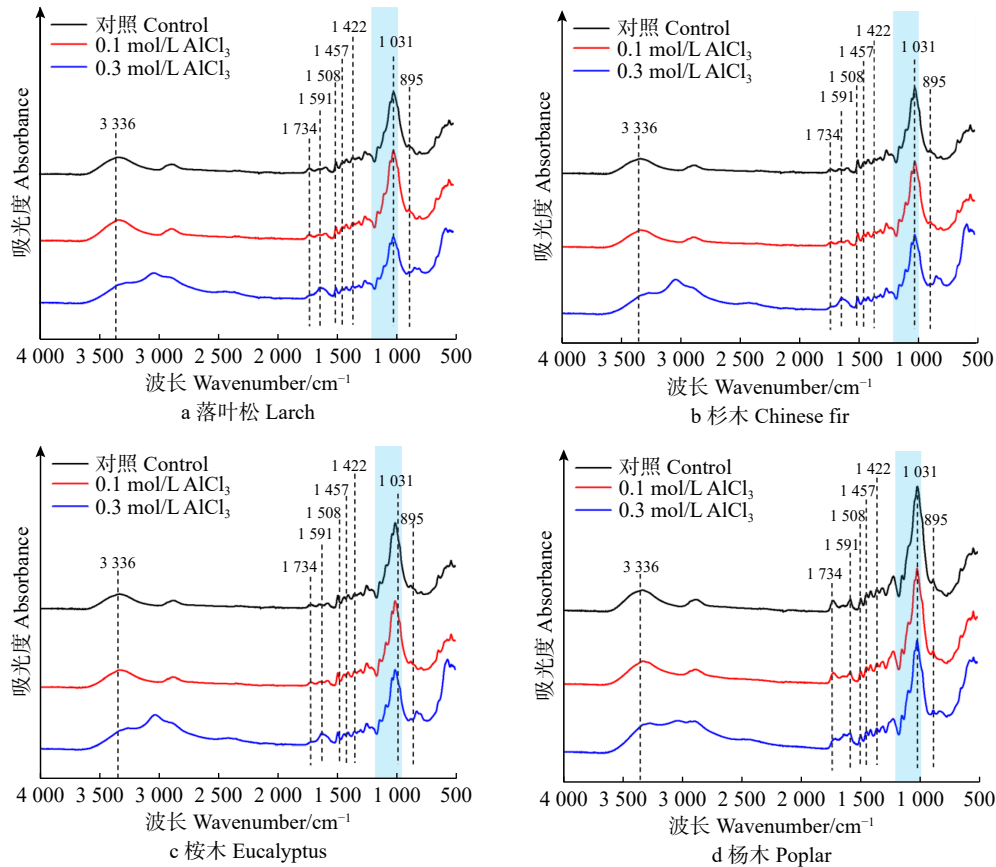


图1 不同条件下4种木材的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of four types of wood under different conditions

表1 不同处理下4种木材的化学结构参数

Tab. 1 Chemical structure parameters of four types of wood under different treatments

树种 Tree species	处理 Treatment	总结晶度指数 Total crystallinity index	纤维横向有序度 Fiber lateral order intensity	氢键强度 Hydrogen bond intensity	OH与CH ₂ 比值 Ratio of OH to CH ₂
落叶松 Larch	对照 Control	1.47 ± 0.01	0.58 ± 0.01	1.05 ± 0.01	1.48 ± 0.02
	0.1 mol/L AlCl ₃	1.36 ± 0.02	0.58 ± 0.02	1.13 ± 0.02	1.51 ± 0.04
	0.3 mol/L AlCl ₃	0.70 ± 0.01	0.57 ± 0.02	1.08 ± 0.01	0.74 ± 0.02
杉木 Chinese fir	对照 Control	1.50 ± 0.02	0.65 ± 0.01	1.00 ± 0.01	1.49 ± 0.03
	0.1 mol/L AlCl ₃	1.43 ± 0.02	0.63 ± 0.01	1.07 ± 0.02	1.53 ± 0.02
	0.3 mol/L AlCl ₃	0.71 ± 0.04	0.60 ± 0.03	1.03 ± 0.01	0.73 ± 0.01
桉木 Eucalyptus	对照 Control	1.68 ± 0.01	0.70 ± 0.02	0.88 ± 0.01	1.51 ± 0.01
	0.1 mol/L AlCl ₃	1.44 ± 0.03	0.69 ± 0.03	0.96 ± 0.02	1.41 ± 0.03
	0.3 mol/L AlCl ₃	1.19 ± 0.02	0.66 ± 0.01	0.96 ± 0.01	1.16 ± 0.02
杨木 Poplar	对照 Control	1.53 ± 0.02	0.66 ± 0.01	0.98 ± 0.01	1.50 ± 0.03
	0.1 mol/L AlCl ₃	1.33 ± 0.01	0.63 ± 0.02	1.08 ± 0.02	1.43 ± 0.02
	0.3 mol/L AlCl ₃	0.81 ± 0.03	0.61 ± 0.02	1.11 ± 0.01	0.90 ± 0.01

始降解温度进一步降低至 110 °C 以下。此外,酸性环境下针叶材的降解速率明显高于阔叶材,0.3 mol/L AlCl₃ 溶液处理后,落叶松、杉木、桉木、杨木的起始降解温度峰值对应的降解速率分别为 0.4、0.4、0.17、0.2%/°C。0.3 mol/L AlCl₃ 处理后落叶松和杉木在预热解阶段出现明显肩峰,而桉木和杨木则不明显

(图 2),结合表 1 分析发现 0.3 mol/L AlCl₃ 溶液处理后针叶材总结晶度指数下降的幅度比阔叶材高 5.32%~23.50%,这说明高浓度 AlCl₃ 处理后针叶材的组分变化会在热的环境下更容易发生降解。前人研究表明,在木材热解的初期阶段出现的轻微峰肩现象通常就是由半纤维素最先发生热解导致的^[26],

表 2 不同处理下 4 种木材的热降解参数

Tab. 2 Thermal degradation parameters of 4 four types of wood under different treatments

树种 Tree species	处理 Treatment	起始降解温度 Initial degradation temperature/ $^{\circ}\text{C}$	主要降解温度范围 Main degradation temperature range/ $^{\circ}\text{C}$	最大降解速率 Maximum degradation rate/ $(\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$	最大热解速率对应温度 Temperature corresponding to max. degradation rate/ $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$ 时 残余质量 Residual mass at 600 $^{\circ}\text{C}/\%$
落叶松 Larch	对照 Control	247.06	278.46 ~ 379.36	-1.01	363.36	20.64
	0.1 mol/L AlCl_3	145.35	249.85 ~ 344.55	-1.29	312.15	24.33
	0.3 mol/L AlCl_3	106.08	150.68 ~ 334.38	-0.60	292.98	34.50
杉木 Chinese fir	对照 Control	255.15	287.75 ~ 390.15	-1.02	356.75	22.36
	0.1 mol/L AlCl_3	174.11	258.81 ~ 334.51	-1.22	314.15	22.67
	0.3 mol/L AlCl_3	84.02	135.12 ~ 326.42	-0.55	294.72	34.64
桉木 Eucalyptus	对照 Control	253.02	273.42 ~ 364.52	-1.10	356.12	15.57
	0.1 mol/L AlCl_3	195.59	253.29 ~ 323.99	-1.22	313.69	17.90
	0.3 mol/L AlCl_3	102.52	239.72 ~ 305.82	-1.08	299.72	26.03
杨木 Poplar	对照 Control	241.15	270.45 ~ 374.15	-0.85	337.35	22.27
	0.1 mol/L AlCl_3	111.60	226.00 ~ 320.60	-1.24	306.07	23.98
	0.3 mol/L AlCl_3	92.23	179.63 ~ 308.63	-0.79	293.63	32.60

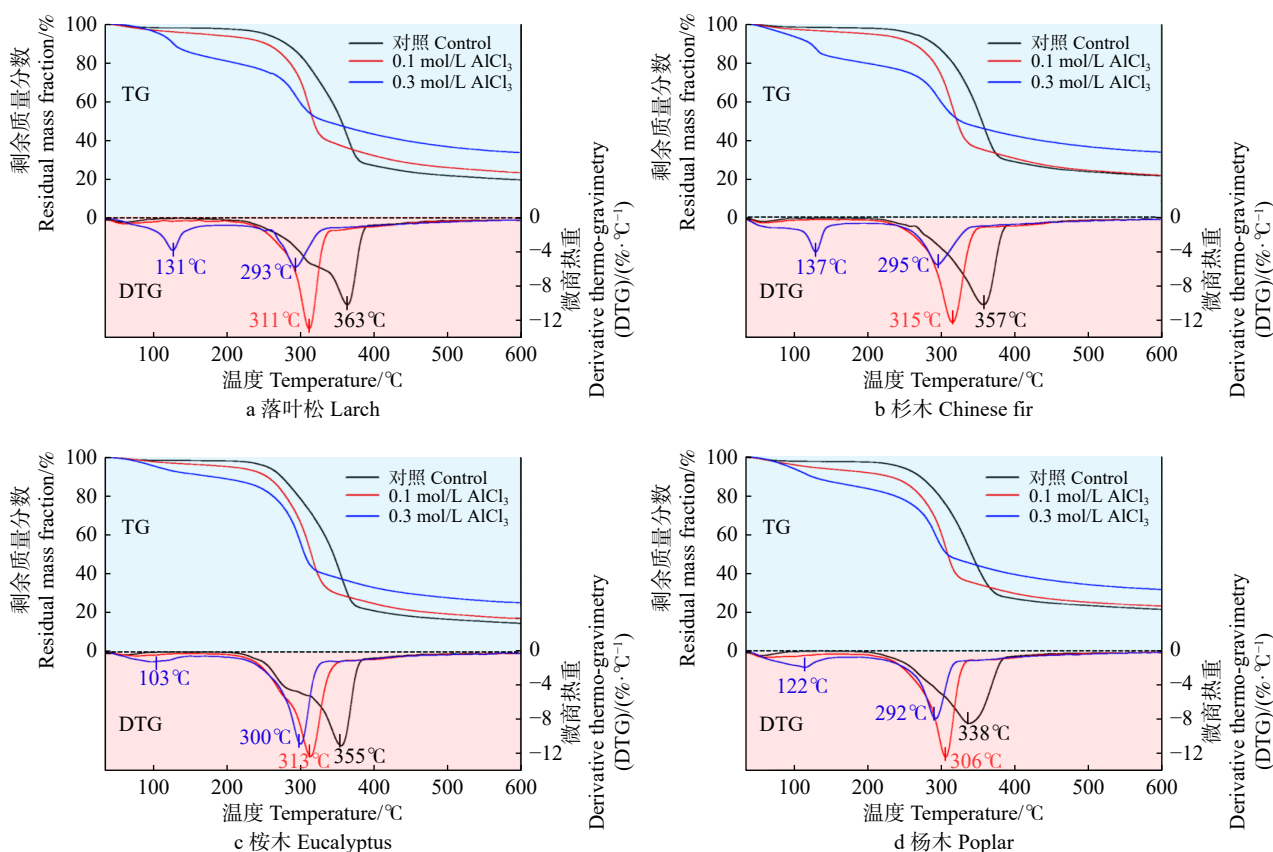


图 2 不同处理下 4 种木材的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of 4 types of wood under different treatments

半纤维素的热解过程包括支链阿拉伯糖分解以及主链热分解引起^[27], 热处理中半纤维素的降解是造成木材质量损失和化学成分变化的主要因素^[7,28]。本研究中酸性 AlCl_3 对木材初期热降解的促进作用可能与其对针阔叶材中半纤维素的种类影响不同有关, 半纤维素作为木材细胞壁中的重要组成部分, 其种类和结构在针阔叶材之间存在差异, 以己糖为主的针叶材半纤维素可能更容易在高浓度的酸性环境

中发生催化降解, 改变其热稳定性进而影响木材整体的热降解行为。雒翠梅等^[7]通过碱法分离出针阔叶材的半纤维素后采用 AlCl_3 和磷酸溶液进行酸处理, 也证实了外源酸可以加速整个半纤维素的热降解进程, 其中针叶材半纤维素对酸的响应高于阔叶材。

热解过程的第二阶段为快速热解, 此阶段是热解反应最为剧烈的部分, 质量损失大幅增加。微分热重曲线在该阶段出现第二个峰, 对应于最大降

解速率。4种木材的主要降解温度范围在270~390℃之间,最大降解速率在-1.00%/℃左右(图2、表2)。Poletto等^[29]研究也证实了木材通常在345℃左右达到最大降解速率,这主要是因为此阶段中纤维素和部分木质素发生降解^[26]。经过AlCl₃处理后,4种木材的最大热解速率所对应的温度 T_{\max} 均向低温区移动。其中,0.1 mol/L AlCl₃溶液处理后4种木材的 T_{\max} 分别为312.15、314.15、313.69、306.07℃;0.3 mol/L处理后 T_{\max} 进一步降低至292.98、294.72、299.72、293.63℃。这些结果表明,AlCl₃不仅加速了木材热裂解的初始阶段,还对主反应阶段具有催化效应。在热的作用下,酸性环境可能促使纤维素分子链发生大量断裂,进而加速了纤维素的降解进程,导致木材达到最大热降解速率的温度降低。此外,木材热解过程中产生的乙酸同样会促进主反应阶段的热降解,使得最大热降解速率的温度降低^[18]。该快速热解阶段中4种木材的质量损失约为75%,AlCl₃处理后试材的质量损失均有所减小(图2、表2),特别是0.3 mol/L处理材的质量损失(30%~40%)小于0.1 mol/L处理材(50%~60%),这可能是由于木材表面的AlCl₃会促进木材表面炭层形成,从而减少质量损失。

热解过程的第三阶段为煅烧,主要发生在400~600℃,此阶段微分热重曲线趋于平稳,热解反应逐渐减缓。当温度达到600℃时4种木材对应的残余质量在15.54%~22.33%之间,AlCl₃处理后试材残余质量增加,特别是0.3 mol/L AlCl₃溶液处理后,试材残余质量增加了10.33%~13.87%。这是由于AlCl₃的Al³⁺发生水解,形成的H⁺能够有效催化半纤维素水解生成木糖,木糖在AlCl₃的催化下可通过异构化反应生成木酮糖和糠醛等物质^[30],木材化

学组分的降解会进一步促进热解过程。同时,AlCl₃溶液处理后的沉淀物含有Al(OH)₃,Al(OH)₃在受热过程中会分解成Al₂O₃混合在残炭中^[7],使得热解残炭量增加。

2.3 热动力学参数分析

采用Coats-Redfern方程来计算热解动力学参数是一种常用的方法^[31],有助于探究不同处理条件下木材热解过程中活化能和指前因子的变化。本实验结果显示落叶松、杉木、桉木和杨木的快速热解阶段活化能分别为68.84、82.54、64.48、69.89 kJ/mol(见表3),与前人研究所得数值相近:李宇宇等^[31]计算得到落叶松活化能为74.09 kJ/mol,怀超平等^[32]研究得出杉木为83.02 kJ/mol,李丹等^[33]拟合测得桉木热水预水解活化能为72.62 kJ/mol,张宇等^[19]通过热解模型得出杨木为72.67 kJ/mol。并且该方法的决定系数 R^2 均在0.99以上,数据的线性相关性与置信度都较高,证明了该计算结果的可靠性。

AlCl₃处理后,4种木材的快速热降解主温度区域提前,所需的活化能均有所降低,并且随着AlCl₃浓度的增加,快速热降解阶段试材活化能降低幅度也增大,其中0.1 mol/L处理材活化能降低幅度为3.82%~27.73%,0.3 mol/L处理材降低幅度为26.47%~63.73%。这是由于随着酸性AlCl₃促进热解初期半纤维降解成小分子糖类,可能会进一步增大其与纤维素和木质素之间的连接破坏程度,从而降低热解活化能。

AlCl₃降低木材热解活化能的幅度与木材种类有关,在相同浓度AlCl₃处理下针叶材的活化能降低幅度大于阔叶材。其中,0.3 mol/L处理后活化能降低幅度分别为48.82%(落叶松)、63.72%(杉木)和27.56%(桉木)、26.47%(杨木)。值得注意的是,

表3 不同处理条件下4种木材的热解动力学参数

Tab. 3 Pyrolysis kinetic parameters of 4 types of wood under different treatments

树种 Tree species	处理 Treatment	活化能 Activation energy/ (kJ·mol ⁻¹)	指前因子 Preexponential factor/min ⁻¹	温度范围 Temperature range/℃	转化率范围 Conversion rate range	R^2	活化能降低幅度 Activation energy decrease range/%
落叶松 Larch	对照 Control	68.84	14.92	299.46~363.76	0.20~0.72	0.997	
	0.1 mol/L AlCl ₃	54.73	17.76	274.15~311.85	0.20~0.56	0.981	20.29
	0.3 mol/L AlCl ₃	35.23	19.44	266.28~293.28	0.39~0.57	0.972	48.82
杉木 Chinese fir	对照 Control	82.54	17.71	306.25~357.95	0.20~0.67	0.996	
	0.1 mol/L AlCl ₃	59.65	19.77	281.11~315.81	0.20~0.55	0.989	27.72
	0.3 mol/L AlCl ₃	29.94	20.41	263.32~294.72	0.39~0.56	0.963	63.72
桉木 Eucalyptus	对照 Control	64.48	15.04	291.02~355.52	0.20~0.71	0.993	
	0.1 mol/L AlCl ₃	62.02	16.73	287.09~313.59	0.29~0.58	0.994	3.82
	0.3 mol/L AlCl ₃	46.71	17.48	278.22~300.12	0.35~0.59	0.991	27.56
杨木 Poplar	对照 Control	69.89	15.48	288.35~338.55	0.20~0.60	0.999	
	0.1 mol/L AlCl ₃	67.12	15.64	279.01~306.40	0.29~0.60	0.982	3.96
	0.3 mol/L AlCl ₃	51.39	16.92	267.63~292.83	0.39~0.59	0.979	26.47

0.3 mol/L 处理浓度下针叶材热解活化能显著降低, 这与表 2 中总结晶度指数的变化趋势相一致, 在预热解阶段观察到针叶材出现明显的肩峰现象(图 2), 这进一步证明了高浓度的 AlCl_3 处理对针阔叶材化学组分产生了不同影响, 从而导致木材在热环境下的降解程度有所差异。木材的主要组分中半纤维素的热稳定性最差^[34], 且其种类在针阔叶材中存在差异。针叶材的半纤维素以己糖为主, 含量最多的是聚半乳糖葡萄糖甘露糖^[35]; 阔叶材的半纤维素以戊糖为主, 含量最多的是聚 O-乙酰基-4-O-甲基葡萄糖醛酸木糖^[35]。这些糖类生物质在具有路易斯酸金属盐催化剂作用下容易转化形成醛类物质^[17]。在高浓度酸性 AlCl_3 环境下, 聚半乳糖葡萄糖甘露糖可能更容易引起链段断裂, 使得 AlCl_3 处理后针叶材的热降解反应催化效果更加明显。

因此, 酸性 AlCl_3 对木材的热解过程具有显著的催化作用, 它能够降低热解所需的活化能并加速热解反应速率, 且这种催化作用随着 AlCl_3 浓度的增加而增强。针叶材的活化能降低程度相比阔叶材更显著, 这可能是由于针叶材中半纤维素的主要成分(如聚半乳糖葡萄糖甘露糖)在高浓度酸性 AlCl_3 环境下更容易引起链段断裂, 从而加速了热解反应。

3 结 论

为探明木材引入路易斯酸后的热降解规律, 本研究以两种针叶材(落叶松、杉木)和两种阔叶材(桉木、杨木)为研究对象, 以路易斯酸中的 AlCl_3 为外源酸, 探究了不同酸浓度处理对木材热降解特性的影响, 具体结论有以下两点。

(1) AlCl_3 对木材化学结构有显著影响, 表现为木材半纤维素特征峰显著降低并发生红移, 木质素特征峰强度增加, 总结晶度指数减少, OH/CH_2 比值下降, 氢键强度增加。 AlCl_3 处理浓度增加至 0.3 mol/L 对针叶材的化学组分影响更大。

(2) AlCl_3 能有效促进木材热解过程, 包括木材降解温度降低, 降解速率增大, 活化能显著降低。当 AlCl_3 处理浓度为 0.3 mol/L 时, 木材起始降解温度可降低至 110 °C 以下, 针叶材出现明显肩峰, 且在快速热降解阶段针叶材的活化能降低幅度比阔叶材大。

综上所述, AlCl_3 对木材化学结构有显著影响, 可有效促进热降解过程, 且 AlCl_3 对针叶材的催化效果优于阔叶材。本研究为深入理解外源酸如何影响木材组分以及在酸热作用下木材组分的降解特性提供理论支撑, 对外源酸联合低温热处理木材技术具有积极的推动作用。

参 考 文 献

- [1] Xiang E L, Li J, Huang R F, et al. Effect of superheated steam pressure on the physical and mechanical properties of sandwich-densified wood[J]. *Wood Science and Technology*, 2022, 56(3): 899–919.
- [2] Bi W Z, Li H T, Hui D, et al. Effects of chemical modification and nanotechnology on wood properties[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2022, 10(1): 978–1008.
- [3] Kurkowiak K, Emmerich L, Militz H. Wood chemical modification based on bio-based polycarboxylic acid and polyols-status quo and future perspectives[J]. *Wood Material Science & Engineering*, 2021, 17(6): 1040–1054.
- [4] Hill C, Altgen M, Rautkari L. Thermal modification of wood—a review: chemical changes and hygroscopicity[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(11): 6581–6614.
- [5] Pielhop T, Larrazabal G O, Studer M H, et al. Lignin repolymerisation in spruce autohydrolysis pretreatment increases cellulase deactivation[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(6): 3521–3532.
- [6] Grosse C, Grigsby W J, Nol M, et al. Optimizing chemical wood modification with Oligomeric lactic acid by screening of processing conditions[J]. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2019, 39(6): 385–398.
- [7] 雒翠梅, 王旭洁, 母军, 等. 外源酸催化对木材半纤维素热降解规律的影响[J]. *北京林业大学学报*, 2022, 44(4): 147–156.
Luo C M, Wang X J, Mu J, et al. Effects of exogenous acid catalysis on the thermal degradation law of wood hemicellulose[J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2022, 44(4): 147–156.
- [8] Dongre P, Driscoll M, Amidon T, et al. Lignin-furfural based adhesives[J]. *Energies*, 2015, 8(8): 7897–7914.
- [9] 高义钦. 基于细胞壁化学组分与孔隙结构的热处理杉木力学性能研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2023.
Gao Y Q. Mechanical properties of heat-treated Chinese fir based on cell wall chemical components and pore structure[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2023.
- [10] Hosseinpourpia R, Adamopoulos S, Mai C. Effects of acid pretreatments on the swelling and vapor sorption of thermally modified Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood[J]. *Bioresources*, 2017, 13(1): 331–345.
- [11] Hosseinpourpia R, Adamopoulos S, Holstein N, et al. Dynamic vapour sorption and water-related properties of thermally modified Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood pre-treated with proton acid[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 138(4): 161–168.
- [12] Grosse C, Grigsby W J, Noel M, et al. optimizing chemical wood modification with oligomeric lactic acid by screening of processing conditions[J]. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2019, 39(6): 39: 385–398.
- [13] Qu L J, Wang Z Y, Qian J, et al. Effects of aluminum sulfate soaking pretreatment on dimensional stability and thermostability of heat-treated wood[J]. *European Journal of Wood and Wood Products*, 2020, 79(1): 189–198.
- [14] Luo C M, Wang Q H, Wang X J, et al. Physical and mechanical characteristics of poplar treated with phosphoric acid under low-temperature thermal modification[J]. *Wood Material Science & Engineering*, 2022, 18(4): 1372–1381.

- [15] 梁韬. 基于 Py-GC/MS 的半纤维素热裂解机理研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
Liang T. Mechanism research of hemicellulose pyrolysis based on Py-GC/MS[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [16] 周新. 三氯化铝促进的有机反应研究及应用发展 [J]. 化工管理, 2020(24): 118-119.
Zhou X. Research and application development of organic reactions promoted by aluminum trichloride[J]. Chemical Engineering Management, 2020(24): 118-119.
- [17] 朱若楠. 金属氯化物催化半纤维素制备化学品及机理研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2022.
Zhu R N. Study on catalytic conversion of hemicellulose into platform chemicals over metal chlorides and their reaction mechanisms[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2022.
- [18] Cai C Y, Antikainen J, Luostarinen K, et al. Wetting-induced changes on the surface of thermally modified Scots pine and Norway spruce wood[J]. Wood Science and Technology, 2018, 52(5): 1181-1193.
- [19] 张宇. 脲醛树脂刨花板热解模型研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2016.
Zhang Y. Pyrolysis model of urea particleboard made by formaldehyde resin adhesive[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2016.
- [20] 储德淼. 基于阻燃/热处理联合改性杨木表面功能层构建与性能研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2019.
Chu D M. Manufacturing and characterizing of the surface functional layer on poplar using combined treatment of fire retardancy and thermal modification[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2019.
- [21] Popescu M C, Froidevaux J, Navi P, et al. Structural modifications of *Tilia cordata* wood during heat treatment investigated by FT-IR and 2D IR correlation spectroscopy[J]. Journal of Molecular Structure, 2013, 1033: 176-186.
- [22] 王喆, 孙柏玲, 柴宇博, 等. 利用红外成像和纳米压痕测试技术研究热处理落叶松管胞性能 [J]. 林业工程学报, 2022, 7(3): 67-72.
Wang Z, Sun B L, Chai Y B, et al. Study on properties of heat-treated larch tracheid using infrared imaging and nanoindentation tests[J]. Journal of Forestry Engineering, 2022, 7(3): 67-72.
- [23] 李赫龙. 作物秸秆木质素和半纤维素的分离纯化及结构表征 [D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2016.
Li H L. Isolation and structure characterization of lignin and hemicellulose from crop straw[D]. Xianyang: Northwest Agriculture and Forestry University of Science and Technology, 2016.
- [24] 岳孔, 陆栋, 宋学松. 利用傅里叶变换红外光谱分析高温改性对杨木强度等级的影响 [J]. 光谱学与光谱分析, 2023, 43(3): 848-853.
Yue K, Lu D, Song X S. Influence of thermal modification on poplar strength class by Fourier infrared spectroscopy analysis[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2023, 43(3): 848-853.
- [25] Wang X J, Luo C M, Mu J, et al. Effects of aluminum chloride impregnating pretreatment on physical and mechanical properties of heat-treated poplar wood under mild temperature[J]. Forests, 2022, 13(8): 1170.
- [26] Gao Y, Li Y, Ren R, et al. Enhancing the mechanical properties and hydrophobicity of heat-treated wood by migrating and relocating sulfonated lignin[J]. Holzforschung, 2022, 76(7): 637-644.
- [27] 吕建雄, 江京辉, 黄荣凤, 等. 木材高温热处理技术与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2020.
Lü J X, Jiang J H, Huang R F, et al. Technology and application of high temperature heat treatment of wood[M]. Beijing: Science Press, 2020.
- [28] 张静. 热处理杉木的物理力学性能与热降解特性研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2021.
Zhang J. Physical and mechanical properties and thermal degradation characteristics of heat-treated Chinese fir[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2019.
- [29] Poletto M, Ornaghi H L, Zattera A J. Native cellulose: structure, characterization and thermal properties[J]. Materials, 2014, 7(9): 6105-6119.
- [30] 张晔. 无机盐催化半纤维素水解制备糠醛的研究 [D]. 淮南: 安徽理工大学, 2014.
Zhang Y. Conversion of hemicellulose into furfural using inorganic salt catalysts[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2014.
- [31] 李宇宇. 落叶松热解动力学分析误差研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2012.
Li Y Y. Study on errors of larch wood pyrolysis kinetic analysis[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2012.
- [32] 怀超平, 刘芳, 董佩文, 等. 木材热重试验及动力学分析 [J]. 消防科学与技术, 2020, 39(6): 757-760.
Huai C P, Liu F, Dong P W, et al. Thermogravimetric experiment and kinetic analysis of wood[J]. Fire Science and Technology, 2020, 39(6): 757-760.
- [33] 李丹, 苏振华, 曹春昱. 桉木热水预水解过程中木糖反应动力学研究 [J]. 中国造纸, 2019, 38(6): 14-19.
Li D, Su Z H, Cao C Y. Reaction kinetics of xylose from eucalyptus hot water prehydrolysis[J]. China Pulp & Paper, 2019, 38(6): 14-19.
- [34] 顾炼百, 丁涛, 江宁. 木材热处理研究及产业化进展 [J]. 林业工程学报, 2019, 4(4): 1-11.
Gu L B, Ding T, Jiang N. Development of wood heat treatment research and industrialization[J]. Journal of Forestry Engineering, 2019, 4(4): 1-11.
- [35] 彭锋. 农林生物质半纤维素分离纯化、结构表征及化学改性的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
Peng F. Isolation, fractionation, characterization and modification of hemicelluloses from agricultural and forestry biomass[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010.

(责任编辑 吴娟
责任编辑 曹金珍)