

响应面法优化棉秆水热液化生产腐植酸的运行条件

张顺元, 张洪伟, 张克江

引用本文:

张顺元, 张洪伟, 张克江. 响应面法优化棉秆水热液化生产腐植酸的运行条件[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(2): 434-441.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0723>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

球磨法合成钒基催化剂及其催化生物质制备甲酸

覃潇雅, 李佳璐, 丁永祯, 申锋

农业环境科学学报. 2021, 40(1): 211-218 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0863>

稻田氨挥发和水稻产量对增效复合肥减氮施用的响应

朱荣, 柳丽丽, 齐永波, 穆静, 蒋东, 章力干, 郜红建

农业环境科学学报. 2021, 40(9): 1935-1943 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0104>

水氮耦合对设施土壤 N_2O 和 NO 排放的影响

吕金东, 张丽媛, 虞娜, 邹洪涛, 张玉玲, 张玉龙

农业环境科学学报. 2021, 40(6): 1366-1376 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1217>

CO_2-N_2 气氛下热解工艺对稻秆生物炭吸附 Cd^{2+} 的影响

周红卫, 陈振焱, 胡超, 张亚平, 顾东清

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1605-1612 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1406>

响应面法优化餐厨垃圾和牛粪混合两相厌氧发酵酸化条件

刘金力, 洪秀杰, 白岩, 毕少杰, 杨宏志, 王彦杰

农业环境科学学报. 2019, 38(8): 1786-1793 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0371>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

张顺元, 张洪伟, 张克江. 响应面法优化棉秆水热液化生产腐植酸的运行条件[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(2): 434-441.

ZHANG S Y, ZHANG H W, ZHANG K J. Optimization of operating conditions for the production of humic acid by hydrothermal liquefaction of cotton straw using response surface methodology[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2024, 43(2): 434-441.



开放科学 OSID

响应面法优化棉秆水热液化生产腐植酸的运行条件

张顺元¹, 张洪伟^{1*}, 张克江^{1,2*}

(1. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730000; 2. 艾伯塔(成都)环境技术研究院, 成都 610000)

摘要:为优化棉秆水热液化生产含腐植酸液态肥的运行条件, 确定反应条件间的交互作用及其反应产物的组成, 采用三因素三水平的响应面分析方法, 探究了反应温度(X_1 , 260~340 °C)、反应时间(X_2 , 30~90 min)和物料质量分数(X_3 , 5%~10%)对水溶肥腐植酸产率的影响。回归模型方差分析表明, 反应温度、反应时间以及物料质量分数均对腐植酸产率有较大影响。其中, 物料质量分数是最重要的参数。腐植酸产率的最佳反应条件为: 反应温度 300 °C, 反应时间 90 min, 物料质量分数 10%。在此条件下, 腐植酸产率为 4.10%, 高于国家含腐植酸水溶肥标准(NY 1106—2010)中规定的腐植酸含量(不小于 3%), 与预测值吻合较好。GC-MS 分析表明, 棉秆水热液化的水溶性产物主要含有酚类及其衍生物、酮类、醛类、醇类以及有机酸化合物。

关键词:水热液化; 棉秆; 响应面法; 腐植酸

中图分类号: S216 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2024)02-0434-08 doi:10.11654/jaes.2023-0723

Optimization of operating conditions for the production of humic acid by hydrothermal liquefaction of cotton straw using response surface methodology

ZHANG Shunyuan¹, ZHANG Hongwei^{1*}, ZHANG Kejiang^{1,2*}

(1. School of Environment and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730000, China; 2. Alberta Chengdu Enviro Tech Research Institute, Chengdu 610000, China)

Abstract: We determined the interaction between reaction conditions and the composition of reaction products to optimize the operating conditions for producing liquid fertilizer containing humic acid using hydrothermal liquefaction of cotton stalks. A response surface analysis method with three factors and three levels was used to investigate the effects of reaction temperature (X_1 , 260–340 °C), reaction time (X_2 , 30–90 min), and material mass fraction (X_3 , 5%–10%) on the yield of humic acid in water-soluble fertilizers. Regression model analysis of variance showed that reaction temperature, reaction time, and material mass fraction all significantly impacted the yield of humic acid. Among them, the material mass fraction was the most important parameter. The optimal reaction conditions for the yield of humic acid were reaction temperature 300 °C, reaction time 90 minutes, and material mass fraction 10%. Under these conditions, the yield of humic acid was 4.10%, which is higher than the humic acid content specified in the national standard for humic acid water-soluble fertilizers (not less than 3%; NY 1106—2010) and is in good agreement with the predicted value. GC-MS analysis showed that the water-soluble products of cotton stem hydrothermal liquefaction mainly contained phenols and their derivatives, i.e., ketones, aldehydes, alcohols, and organic acid compounds.

Keywords: hydrothermal liquefaction; cotton stalk; response surface method; humic acid

生物质能源是全球最大的可再生能源, 2022 年其总能值占世界总能耗的 14%^[1]。我国拥有丰富的生

物质能资源, 可供开发利用的主要包括农作物秸秆、禽畜粪便、工业有机废弃物和城市固体有机垃圾

收稿日期: 2023-09-06 录用日期: 2023-12-04

作者简介: 张顺元(1997—), 男, 甘肃平凉人, 硕士研究生, 主要研究方向为生物质亚临界水热液化。E-mail: 2244984140@qq.com

*通信作者: 张洪伟 E-mail: 38047@163.com; 张克江 E-mail: kzhang@acetri.com

等^[2],其中农作物秸秆产量可达8亿 $t \cdot a^{-1}$ ^[3]。相较于秸秆粉碎还田、微生物发酵和热解等传统农业生物质转化利用技术,水热液化具有原料无需干燥、反应速率快以及反应能效高等优点,应用前景广阔^[4]。以往关于生物质水热液化的研究大多集中在生物燃料的生产上,而忽略了水相产物的研究和应用。水热液化过程中的有机物20%~50%转移到了水相中^[5],水相中含有多种营养元素,能够支持植物和微生物的生长。约20%的碳和50%以上的氮分别以短链有机酸(如乙酸)和氨/铵的形式转移到水相中^[6-7],水相中也大量存在正磷酸盐和钾离子^[8-9]。此外,李传华等^[10]研究发现生物质经水热液化后,产物中含有大量的腐植酸类物质。这些组分特征表明,水相产物可以作为植物及微生物等生长的良好营养来源。因此,可以用农作物秸秆的水相产物来制取水溶性有机肥,并产生良好的肥效和经济价值。

生物质因糖类、脂类、蛋白质组分不同,以及水热液化过程中进料的浓度、反应温度、停留时间、催化剂类型、升温速率等不同的反应条件,所得水相产物的特性也不尽相同^[11-12]。探索水热液化的技术经济和生命周期评估需要大量的时间和资金投入^[13],因此基于有限的水热液化实验数据进行数学建模,可以快速有效地优化水热液化过程,得到最优的运行条件^[14]。响应面法被认为是回归模型的最佳选择,也是定义变量间相互作用的有效统计工具^[15],它具有优化非线性系统和通过回归拟合更精确地计算主要反应条件相互作用效应的优点,从定量的角度为解决实际问题提供可靠的指导。因此,该方法已被应用于椰壳、秸秆、桔皮及油料种子等不同生物质热转化过程中的工艺参数优化。Zhu等^[16]采用中心复合设计的响应面法,对反应温度、反应时间、催化剂用量和生物质/水比4个自变量对大麦秸秆生物原油产率的影响进行了优化。Gundupalli等^[17]研究了时间和温度对椰壳残渣水热液化工艺的影响,并使用响应面法确定了生产生物油的最佳工艺条件。Hadhoum等^[18]以葵花籽为模型原料,在超临界水热液化条件下考察了温度、时间、生物质/溶剂质量比等操作参数对生物油制备的影响。Kariim等^[19]基于中心复合设计的优化方法,研究了温度和催化剂负载量等工艺参数对桔皮水热液化为生物原油的影响。然而,以棉秆为原料,水热液化工艺生产含腐植酸液态肥的研究很少。

本文通过三因素三水平的响应面分析方法,进一步研究了棉秆在不同反应温度、反应时间、物料质量

分数下的水热液化反应,探讨了3个变量及其交互作用对腐植酸产率的影响,通过二次多项回归拟合得到水热液化过程的最佳反应条件。最后,对液相产物的组分性质进行定性分析,为棉秆的资源化利用及进一步的中试和工业规模实践提供指导。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验用棉秆采自新疆生产建设兵团二师31团,在105℃干燥箱中烘干24h,粉碎过100目筛后备用。棉秆中纤维素、半纤维素、木质素含量分别为43.21%、33.13%、23.66%,碳、氢、氧、氮元素占比分别为48.47%、5.47%、45.92%、0.14%。

化学试剂:重铬酸钾,购于成都科隆化学品有限公司;硫酸、硫酸亚铁、邻菲罗啉指示剂、乙二醇四乙酸二钠、四硼酸钠、十二烷基硫酸钠、乙二醇乙醚、无水磷酸氢二钠、十六烷三甲基溴化铵均购于国药集团化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯。

实验设备:OTC-1200X型管式炉(合肥科晶材料科技有限公司),SH-3型加热磁力搅拌器(北京同德创业科技有限公司),GM-2隔膜真空泵(天津市津腾实验设备有限公司),HH-2数显恒温水浴锅(常州普天仪器制造有限公司),FA1104型电子天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司),DZF-6012型真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司),YSD-12-12T型陶瓷纤维马弗炉(上海姚氏仪器设备厂),微型间歇式反应釜(北京熊川科技有限公司),vario MACRO cube型元素分析仪(德国ANALYSENSYSTEME GMBH),三串联四极杆气质联用仪(美国安捷伦)。

1.2 实验流程

水热液化实验在微型间歇式反应釜中进行,反应釜设计承受的最高温度和压力分别为600℃和38 MPa。加热装置采用管式炉,升温速率为10℃·min⁻¹。

检查确认管式炉处于安全工作状态。称取一定量的棉秆粉末和定量的去离子水加入反应釜内,封闭反应釜。控制管式炉的升温速率为10℃·min⁻¹。将反应釜放至管式炉中加热至设定温度。在反应温度条件下运行设定时间后,关闭管式炉加热开关,自然冷却至室温。开启反应釜,最终获得由液相和固相组成的混合产物。利用真空抽滤机将液化混合物分离,将液相产物放入棕色试剂瓶中低温保存。

1.3 响应面实验设计

Box-Behnken模型(BBD)是最常用的响应面设

计模型之一,用于研究不同变量对目标参数的协同效应^[20]。在水热液化过程中,秸秆生物质的最佳液化温度为250~350 ℃,且在温度低于260 ℃时水热液化得到的主要产物是固体残留物而不是液体产品^[21-22]。水热液化时间一般为0~60 min,但液化时间不足将导致生物质不完全分解,因此适量延长时间有利于改善生物质的液化效果。此外,大多数研究均使用固定的1:10底物与溶剂的比例^[23-24]。反应压力在水热液化过程中是自生的,且随反应温度的变化而变化。由于在水热液化过程中高温通常伴随着高压,因此为了提高过程效率而进一步增加压力是不经济的^[25]。因此,水热液化过程中的反应压力一般采用不低于该温度下的饱和蒸气压即可。本研究选取反应温度(X_1 , ℃)、反应时间(X_2 , min)、物料质量分数(X_3 , %)三个因素,采用三因素三水平的响应面分析方法,实验因素与水平设计见表1。

表1 响应面分析因素与水平

Table 1 Response surface analysis factors and levels

实验因素	因素水平		
	-1	0	1
反应温度 X_1 /℃	260	300	340
反应时间 X_2 /min	30	60	90
物料质量分数 X_3 /%	5	7.5	10

利用 Design-Expert 13 软件对数据进行分析,优化该工艺液相产物中的腐植酸产率。对不同条件下所得腐植酸产率进行方差分析和显著性检验,以评价模型的充分性。采用二次多项式方程研究自变量的线性项、平方项和相互作用项的影响,如公式(1)所示。

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^3 a_i \times X_i + \sum_{i=1}^3 a_{ii} \times X_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{i < j} a_{ij} \times X_i \times X_j \quad (1)$$

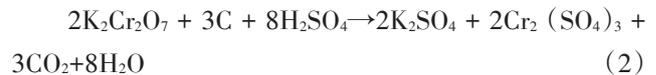
式中: Y 为响应函数(腐植酸产率, %), X_1 、 X_2 、 X_3 分别为反应温度、反应时间、物料质量分数; a_0 为模型截距, a_i 、 a_{ii} 、 a_{ij} 分别为线性项、二次项和交互项的系数。采用决定系数 R^2 评价上述多项式模型的准确性。

1.4 数据分析

实验原料中纤维素、半纤维素和木质素的含量采用范氏(Vansoest)纤维洗涤分析法测定^[26]。实验原料中的碳、氢、氧和氮含量使用元素分析仪检测,其中,氧含量通过差分析法计算得到。

腐植酸产率的测定按照 NY/T 1971—2010 的规定执行。首先,在强酸及沸水浴加热的条件下,用已知量的标准重铬酸钾溶液氧化样品中腐植酸所含的

碳,使其生成二氧化碳和水,其反应式如式(2)所示。



然后,再以邻菲罗啉为指示剂,用标准硫酸亚铁溶液滴定测试液中剩余的重铬酸钾,其反应式如式(3)所示。



最后,根据氧化过程中所消耗的重铬酸钾的量,按规定的计算式间接求出样品中腐植酸的含量。

液相产物的有机化合物组分使用三重串联四极杆气质联用仪进行分析测定。GC-MS 分析采用 Agilent 7890B/7000C, 色谱柱为 HP-5MS 毛细色谱柱(30 m×0.25 mm×0.5 μm), 所用载气为高纯 He, 流量 0.8 mL·min⁻¹, 进样量 1 μL, 不分流。注样器温度 300 ℃, 离子源温度 230 ℃, 柱箱初始温度 80 ℃, 维持 2 min, 随后以 6 ℃·min⁻¹ 的升温速率升至 290 ℃, 维持 10 min。化合物利用 PerkinElmer NIST 文库和现有已发表的数据进行鉴定。

2 结果与讨论

2.1 响应面实验结果

以 X_1 、 X_2 、 X_3 为自变量, 以腐植酸产率 Y 为响应值, 响应面法实验设计共有 17 组实验, 其中 12 组为分析实验, 5 组为中心实验, 用于实验误差的评估, 具体实验条件及结果见表 2。

2.2 回归模型方差分析

响应面的回归模型方差分析结果见表 3。显著性由 F 检验判定, 概率 P 值越小, 相应变量的显著程度越高。此模型 $P < 0.000 1$, 达到极显著水平; 失拟项 $P = 0.721 6$, > 0.05 , 不显著, 模型拟合度好。因此, 该回归方程的模型成立。在一次项中, 反应温度 X_1 ($P = 0.048 0$, < 0.05) 达到显著水平, 反应时间 X_2 ($P = 0.004 5$, < 0.01) 达到极显著水平, 物料质量分数 X_3 ($P = 0.000 3$, < 0.01) 达到极显著水平。在交互项中, 反应时间与物料质量分数 $X_2 X_3$ ($P = 0.030 3$, < 0.05) 达到显著水平。在二次项中, 反应温度 X_1^2 ($P < 0.000 1$) 达到极显著水平。由此可以推断出, 三个因素影响的主次顺序为 $X_3 > X_2 > X_1$ 。

利用 Design-Expert 13 软件对数据进行多元拟合, 得到了棉秆水热液化制取水溶性有机肥的腐植酸产率 Y 对反应温度 (X_1)、反应时间 (X_2)、物料质量分数 (X_3) 的二次回归方程, 如式(4)所示。

表2 响应面分析设计方案及实验结果

Table 2 Response surface analysis design scheme and experimental results

项目 Item	$X_1/^\circ\text{C}$	X_2/min	$X_3/\%$	$Y/\%$
1	260	30	7.5	3.24
2	340	30	7.5	3.16
3	260	90	7.5	3.31
4	340	90	7.5	3.24
5	260	60	5.0	3.16
6	340	60	5.0	3.13
7	260	60	10.0	3.35
8	340	60	10.0	3.28
9	300	30	5.0	3.80
10	300	90	5.0	3.84
11	300	30	10.0	3.88
12	300	90	10.0	4.12
13	300	60	7.5	3.95
14	300	60	7.5	3.92
15	300	60	7.5	3.99
16	300	60	7.5	4.02
17	300	60	7.5	4.01

表3 回归模型方差分析表

Table 3 Regression model analysis of variance

方差来源	平方和	自由度	均方	F值	P值	显著性
模型	2.370	9	0.253	184.96	<0.000 1	极显著
X_1	0.008	1	0.008	5.72	0.048 0	显著
X_2	0.023	1	0.023	16.93	0.004 5	极显著
X_3	0.061	1	0.061	44.87	0.000 3	极显著
X_1X_2	0.000	1	0.000	0.02	0.896 2	
X_1X_3	0.001	1	0.000	0.30	0.605 1	
X_2X_3	0.010	1	0.010	7.33	0.030 3	显著
X_1^2	2.120	1	2.120	1 556.06	<0.000 1	极显著
X_2^2	0.004	1	0.004	2.82	0.136 8	
X_3^2	0.006	1	0.006	4.40	0.074 2	
残差	0.010	7	0.001			
失拟项	0.003	3	0.001	0.47	0.721 6	不显著
纯误差	0.007	4	0.002			
总和	2.280	16				

注 Note: $R^2=0.996$; Adj $R^2=0.990$; Pred $R^2=0.978$; Adeq precision=34.580。

$$Y=3.98-0.03X_1+0.05X_2+0.09X_3+0.01X_1X_2-0.01X_1X_3+0.05X_2X_3-0.71X_1^2-0.03X_2^2-0.04X_3^2 \quad (4)$$

对上述方程进行二次回归分析,得到预测值与观测值函数关系的相关系数 R^2 值,以评价模型预测数据的准确性。一般情况下,考虑的因素及其相互作用越多, R^2 越高。在本研究中,响应面模型的 $R^2=0.996$,大

于0.9,说明模型对数据的预测精度较高,对棉秆的水热液化实验具有指导作用。

2.3 响应面模型的验证

为了研究模型的适用性,绘制了腐植酸产率模型的正态概率图(图1)和残差图(图2)。标准化残差是通过残差除以标准差来计算的,用来估算点与点之间的误差变化。正态概率图用于了解数据是否符合正态分布,如果数据点接近直线,则可以推断估计效果是真实的^[27]。从图1中可以看出,所有数据点近似排列在一条直线上,因此腐植酸产率残差符合正态分布,证明模型与实验数据吻合较好。此外,从图2的残差图可以看出,腐植酸产率残差具有随机散点,因

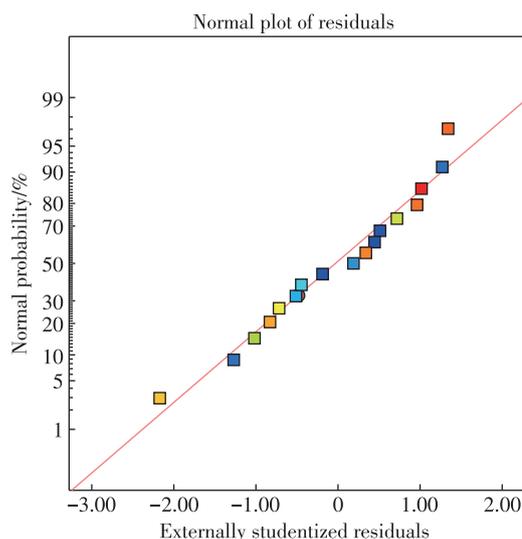


图1 腐植酸产率的正态概率图

Figure 1 Normal probability of humic acid yield

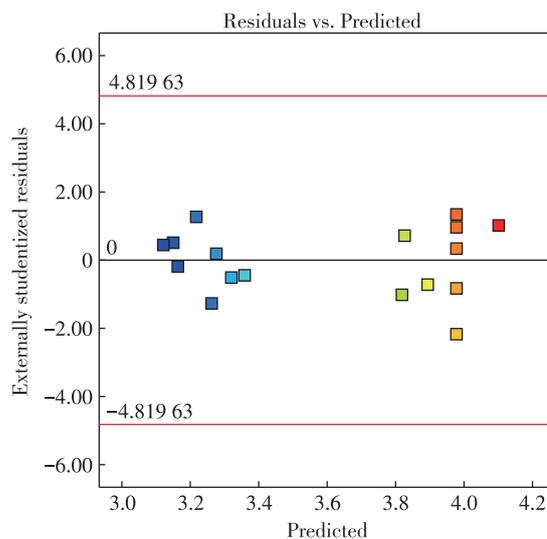


图2 腐植酸产率的残差图

Figure 2 Residual yield of humic acid

此没有检测到异常点。

2.4 响应面及分析

若响应曲面中各个因素之间的交互作用显著,则

曲面等高线的形状为椭圆形;若各个因素之间的交互作用不显著,则曲面等高线的形状为圆形^[28]。反应温度和反应时间对腐植酸产率的影响如图3(a₁)、图3

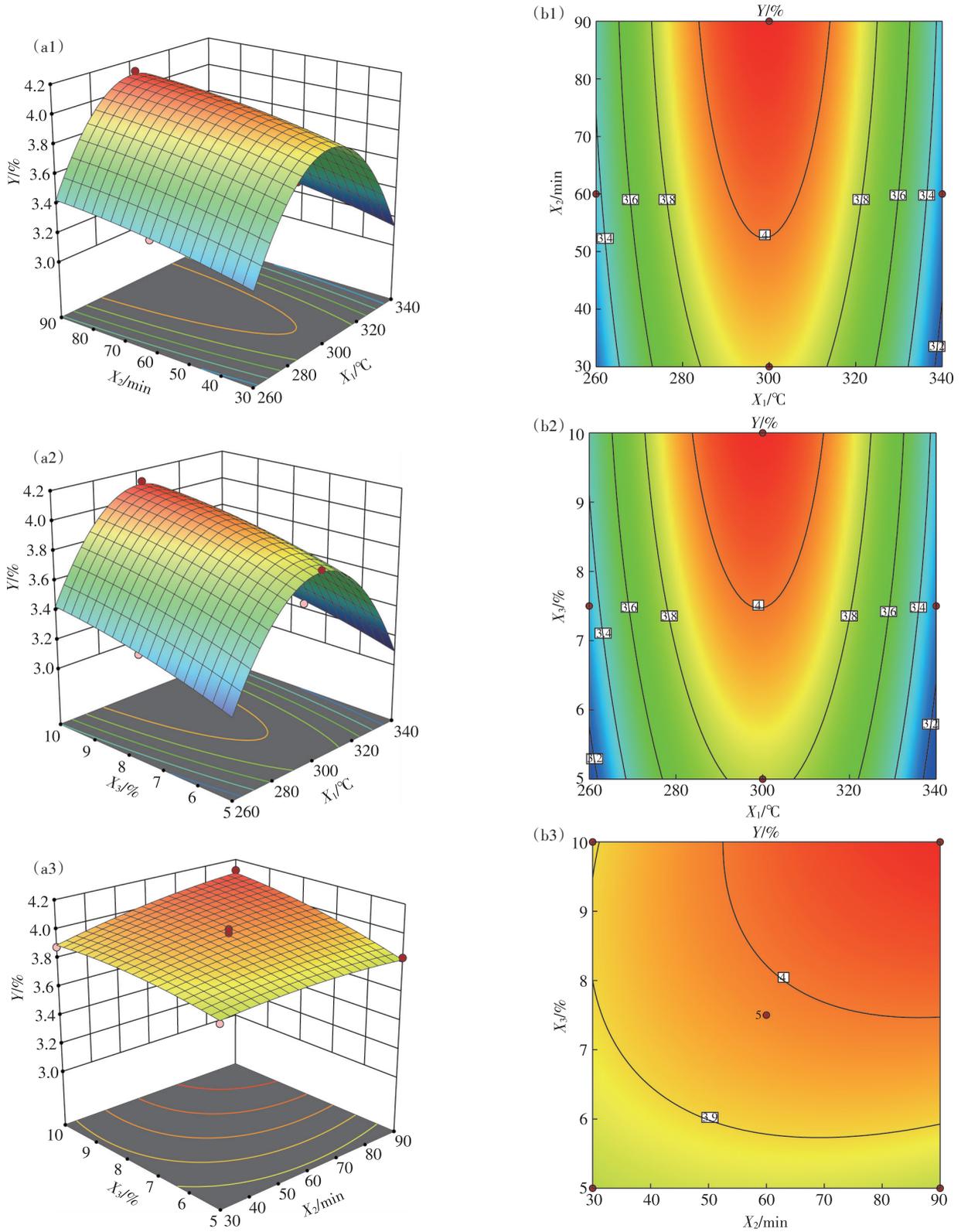


图3 各因素交互作用响应面(a)和等高线图(b)

Figure 3 Response surface(a) and contour plot(b) for the interaction of various factors

(b₁)所示。腐植酸产率随温度的变化速率大于随时间的变化速率,表明腐植酸产率对温度的依赖性大于对时间的依赖性,这一观察结果与文献报道的结果一致^[14]。从图中可以看出,反应温度从260℃升高到300℃时,腐植酸产率急剧上升,在300℃时达到最大值然后降低。反应温度和物料质量分数对腐植酸产率的影响如图3(a₂)、图3(b₂)所示。当温度低于300℃,物料质量分数固定时,腐植酸产率随温度升高而升高。随后观察到腐植酸产率下降,这可能是由于有机化合物的气化或聚合/缩合反应的发生^[29]。结果表明,相对于物料质量分数,反应温度对腐植酸产率的影响更大。反应时间和物料质量分数对腐植酸产率的影响如图3(a₃)、图3(b₃)所示。从图中可以看出,较高的物料质量分数可以获得较高的腐植酸产率,这是由于在一定的浓度范围内,充足或过量的溶剂可以提供足够的活性氢来支持生物物质的水解反应^[30]。而反应时间对腐植酸产率的影响相对于物料质量分数而言相对不显著。

2.5 最佳运行条件确定

利用 Expert Design13 优化软件确定了棉秆水热液化制备含腐植酸水溶肥的最佳反应条件,以获得最大的腐植酸产率,其最佳工艺条件如图4所示。由图4(a)可知,三个影响因素(反应温度、反应时间、物料质量分数)在编码为0时,相互之间交互的最好;由图4(b)可知,响应面优化棉秆水热液化的最佳工艺条件为:反应温度(X_1)300℃、反应时间(X_2)90 min、物料质量分数(X_3)10%;在此工艺条件下,所得腐植酸产率(Y)为4.10%,高于国家含腐植酸水溶肥标准(NY 1106—2010)中规定的腐植酸含量(3%)。在最佳工艺条件下进行3次平行液化实验,得到的腐植酸产率分别为4.08%、4.10%、4.12%,平均值为4.10%,与预测值相近,重合性好,具有一定的参考价值。因此,响应面法用于优化棉秆水热液化生产水溶肥的工艺条件具有一定的可靠性。

2.6 液相产物分析

表4为水热液化最佳工艺条件下液相产物的GC-MS产物鉴定结果。结果表明,棉秆水热液化水溶性产物的主要组分为酮类、醛类、酚类化合物以及少量醇和酸类化合物,其化学特性与公认的天然腐植酸相似^[31]。在水热液化过程中,棉秆中的碳水化合物(纤维素和半纤维素)会在亚临界水中迅速水解成单糖,主要水解产物之一是葡萄糖^[32]。然后,葡萄糖通过反醛醇缩合分解成醛类和酮类,以及异构化为果糖

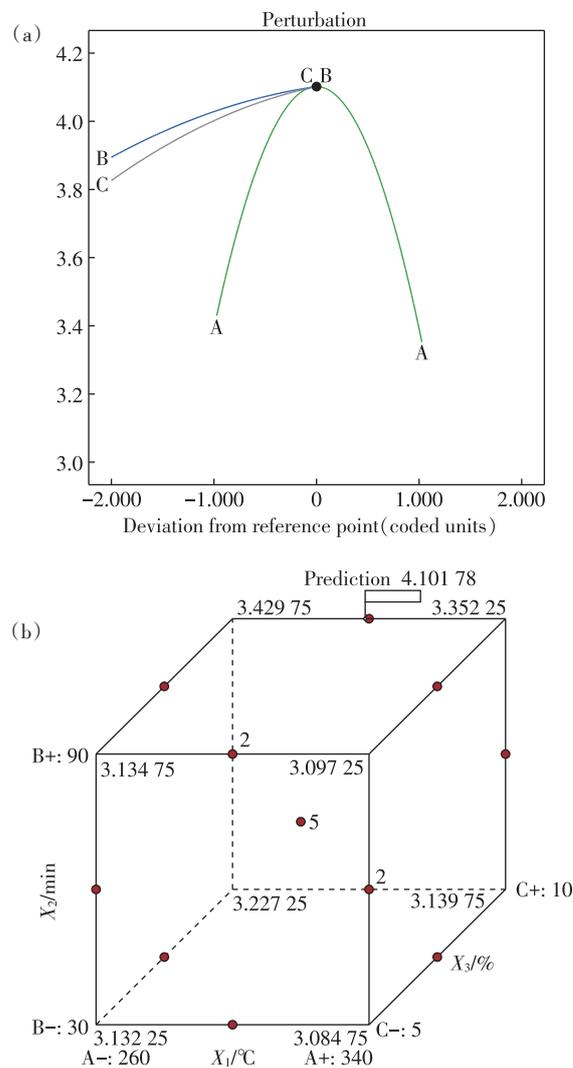


图4 最佳工艺条件的预测

Figure 4 Prediction of optimal process conditions

并通过离子机制进一步分解为5-羟甲基糠醛(HMF)及有机酸^[33-34]。HMF可以转化为糠醛,也可以通过开环和闭环进一步重排为酚类^[35]。此外,由于木质素的基本单位是苯基丙烷,酚类化合物及其衍生物也可能源于木质素中醚键或C=C键的裂解^[36]。在较高的温度下,酚类物质可能发生氢解、脱氢和脱氢芳构化等反应转化为碳氢化合物^[37]。有机酸和醇可能是通过木质素丙基侧链的分解产生,并且它们通过酯化产生酯^[38]。Chen等^[39]还指出,由于酮类在水热液化条件下不稳定,可以在有机酸和醇之间转化。

3 结论

(1)采用 Box-Behnken 响应曲面法优化了棉秆水热液化生产含腐植酸水溶肥的运行条件,得出最佳工

表4 最佳条件下棉秆水热液化所得水相产物的主要组分

Table 4 Main components of aqueous products obtained from hydrothermal liquefaction of cotton stems under optimal conditions

序号	基峰/min	名称	分子式
1	1.683	2-丁酮	C ₄ H ₈ O
2	1.842	甲醇	CH ₄ O
3	1.925	醋酸	C ₂ H ₄ O ₂
4	4.400	糠醛	CH ₄ O ₂
5	9.250	愈创木酚	CH ₉ O ₂
6	10.967	P-杂酚油	C ₉ H ₁₀ O ₂
7	11.350	2,3-二氢苯并呋喃	C ₉ H ₈ O
8	12.117	对异丙基苯甲醛	C ₁₀ H ₁₂ O
9	12.275	4-乙基愈创木酚	C ₉ H ₁₂ O ₂
10	12.725	2-羟基-5-甲基苯乙酮	C ₉ H ₁₀ O ₂
11	13.117	2,6-二甲氧基苯酚	C ₉ H ₁₀ O ₃
12	13.358	对丁香酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
13	13.692	香草醛	C ₉ H ₈ O ₃
14	14.433	1,2,4-三甲氧基苯	C ₉ H ₁₂ O ₃
15	14.567	异丁香酚或顺式异丁香酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
16	16.367	甲氧基丁香酚	C ₁₁ H ₁₄ O ₃
17	25.392	邻苯二甲酸异辛酯	C ₂₄ H ₃₈ O ₄

艺条件为:反应温度 300 ℃、反应时间为 90 min、物料质量分数 10%。在此条件下,测得有机肥腐植酸产率为 4.10%,与预测值吻合较好。物料质量分数是影响腐植酸产率的关键因素。

(2)以棉秆为原料,水热液化工艺生产的腐植酸类液态肥中以酚类化合物及其衍生物为主。

参考文献:

- [1] KPMG. Statistical review of world energy 2023[M]. London: Energy Institute, 2023.
- [2] 徐志宇, 薛颖昊, 张军, 等. 基于文献计量的秸秆综合利用研究热点与前沿分析[J]. 生态环境学报, 2021, 30(6): 1310-1320. XU Z Y, XUE Y H, ZHANG J, et al. Research hotspots and frontiers of comprehensive utilization of straw on bibliometric analysis[J]. *Ecology and Environment*, 2021, 30(6): 1310-1320.
- [3] 高晶, 尹相明, 王东成, 等. 农作物秸秆饲料化技术分析及在动物生产中的应用进展[J]. 吉林农业大学学报, 2023, 45(4): 414-419. GAO J, YIN X M, WANG D C, et al. Crop straw feed conversion technology and its application progress in animal production[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2023, 45(4): 414-419.
- [4] OKOLIE J A, EPELLE E I, TABAT M E, et al. Waste biomass valorization for the production of biofuels and value-added products: a comprehensive review of thermochemical, biological and integrated processes [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 159: 323-344.
- [5] USMAN M, CHEN H, CHEN K, et al. Characterization and utilization of aqueous products from hydrothermal conversion of biomass for bio-oil and hydro-char production: a review[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(7): 1553-1572.
- [6] BASAR I A, LIU H, CARRERE H, et al. A review on key design and operational parameters to optimize and develop hydrothermal liquefaction of biomass for biorefinery applications[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(4): 1404-1446.
- [7] WATSON J, WANG T, SI B, et al. Valorization of hydrothermal liquefaction aqueous phase: pathways towards commercial viability[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2020, 77: 100819.
- [8] SUNDARRAJAN P, GOPINATH K, ARUN J, et al. Insights into valuing the aqueous phase derived from hydrothermal liquefaction[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 144: 111019.
- [9] ZOPPI G, PIPITONE G, PIRONE R, et al. Aqueous phase reforming process for the valorization of wastewater streams: application to different industrial scenarios[J]. *Catalysis Today*, 2022, 387: 224-236.
- [10] 李传华, 钱光人, 洪瑞金, 等. 生物质垃圾转化为生态肥料的水热技术试验研究[J]. 农业环境科学学报, 2004(6): 1119-1123. LI C H, QIAN G R, HONG R J, et al. Experimental research on converting biomass waste into bio-fertilizer by hydrothermal treatment[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004(6): 1119-1123.
- [11] LU J, WATSON J, LIU Z, et al. Elemental migration and transformation during hydrothermal liquefaction of biomass[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 423: 126961.
- [12] MISHRA R K, KUMAR V, KUMAR P, et al. Hydrothermal liquefaction of biomass for bio-crude production: a review on feedstocks, chemical compositions, operating parameters, reaction kinetics, techno-economic study, and life cycle assessment[J]. *Fuel*, 2022, 316: 123377.
- [13] GONZÁLEZ-GLORIA K, RODRÍGUEZ-JASSO R M, APARICIO E, et al. Macroalgal biomass in terms of third-generation biorefinery concept: current status and techno-economic analysis: a review[J]. *Biore-source Technology Reports*, 2021, 16: 100863.
- [14] LAI J P, CHANG Y M, CHEN C H, et al. A survey of machine learning models in renewable energy predictions[J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(17): 5975.
- [15] HADHOUM L, LOUBAR K, PARASCHIV M, et al. Optimization of oleaginous seeds liquefaction using response surface methodology[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021, 11: 2655-2667.
- [16] ZHU Z, ROSENDAHL L, TOOR S S, et al. Optimizing the conditions for hydrothermal liquefaction of barley straw for bio-crude oil production using response surface methodology[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 630: 560-569.
- [17] GUNDUPALLI M P, BHATTACHARYYA D. Hydrothermal liquefaction of residues of *Cocos nucifera* (coir and pith) using subcritical water: process optimization and product characterization[J]. *Energy*, 2021, 236: 121466.
- [18] HADHOUM L, LOUBAR K, PARASCHIV M, et al. Optimization of oleaginous seeds liquefaction using response surface methodology[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021, 11(6): 2655-2667.
- [19] KARIIM I, WAIDI Y O, SWAI H, et al. Catalytic hydrothermal liquefaction of orange peels into biocrude: an optimization approach by

- central composite design[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023; 106032.
- [20] CHENG C, GUO Q, DING L, et al. Upgradation of coconut waste shell to value-added hydrochar via hydrothermal carbonization: parametric optimization using response surface methodology[J]. *Applied Energy*, 2022, 327: 120136.
- [21] AL-JUBOORI J M, OBEID R, LEWIS D M, et al. Effect of reaction conditions and biosolids' content on the produced renewable crude oil via hydrothermal liquefaction[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2023, 195: 587-600.
- [22] XIAO Z, WU Q, ZHENG X, et al. Thermochemical liquefaction of *Brassica napus* straw: effect of liquefaction parameters on biocrude[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 188: 115564.
- [23] CHEN W T, WU Z, SI B, et al. Renewable diesel blendstocks and bio-privileged chemicals distilled from algal biocrude oil converted via hydrothermal liquefaction[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(10): 5165-5178.
- [24] TOOR S S, ROSENDAHL L, RUDOLF A. Hydrothermal liquefaction of biomass: a review of subcritical water technologies[J]. *Energy*, 2011, 36(5): 2328-2342.
- [25] MARZBALI M H, KUNDU S, HALDER P, et al. Wet organic waste treatment via hydrothermal processing: a critical review[J]. *Chemosphere*, 2021, 279: 130557.
- [26] KHUDYAKOVA K K, KOSOLAPOVA V. Determining the structural carbohydrates and lignin levels in forage using the van soest and kizel methods[J]. *Russian Agricultural Sciences*, 2022, 48(5): 400-404.
- [27] BOX G E P, DRAPER N R. Response surfaces, mixtures, and ridge analyses[M]. John Wiley & Sons, 2007.
- [28] ZHANG B, CHEN J, HE Z, et al. Hydrothermal liquefaction of fresh lemon-peel: parameter optimisation and product chemistry[J]. *Renewable Energy*, 2019, 143: 512-519.
- [29] KARIIM I, WAIDI Y O, SWAI H, et al. Catalytic hydrothermal liquefaction of orange peels into biocrude: an optimization approach by central composite design[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 173: 106032.
- [30] MATHANKER A, DAS S, PUDASAINEE D, et al. A review of hydrothermal liquefaction of biomass for biofuels production with a special focus on the effect of process parameters, co-solvents, and extraction solvents[J]. *Energies*, 2021, 14(16): 4916.
- [31] SHAO Y, HUO W, YE R, et al. Hydrothermal humification of lignocellulosic components: who is doing what?[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141180.
- [32] OBEID R, LEWIS D M, SMITH N, et al. Reaction kinetics and characterisation of species in renewable crude from hydrothermal liquefaction of monomers to represent organic fractions of biomass feedstocks [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124397.
- [33] KRUSE A, HENNINGSSEN T, SINAČ A, et al. Biomass gasification in supercritical water: influence of the dry matter content and the formation of phenols[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(16): 3711-3717.
- [34] SUN P, HENG M, SUN S H, et al. Analysis of liquid and solid products from liquefaction of paulownia in hot-compressed water[J]. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52(2): 924-933.
- [35] NAZEM M A, TAVAKOLI O. Bio-oil production from refinery oily sludge using hydrothermal liquefaction technology[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2017, 127: 33-40.
- [36] JINDAL M K, JHA M K. Effect of process parameters on hydrothermal liquefaction of waste furniture sawdust for bio-oil production[J]. *RSC Advances*, 2016, 48(6): 41772-41780.
- [37] CHENG S, WEI L, JULSON J, et al. Catalytic liquefaction of pine sawdust for biofuel development on bifunctional Zn/HZSM-5 catalyst in supercritical ethanol[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 126: 257-266.
- [38] WAHYUDIONO, KANETAKE T, SASAKI M, et al. Decomposition of a lignin model compound under hydrothermal conditions[J]. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 2007, 30(8): 1113-1122.
- [39] CHEN W T, ZHANG Y, ZHANG J, et al. Hydrothermal liquefaction of mixed-culture algal biomass from wastewater treatment system into bio-crude oil[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 152: 130-139.

(责任编辑:叶飞)