

有机盐对生物质快速热解油生成特性的影响

姜海峰¹ 刘宝林¹ 洪文鹏¹ 李俊锋² 陈 杰³ 董楠航¹

(1. 东北电力大学能源与动力工程学院, 吉林 132012;

2. 吉林大学化学学院, 长春 130012;

3 吉林化工学院分析测试中心, 吉林 132022)

摘 要 采用浸渍法制备了不同甲酸钙负载量的玉米秸秆样品, 通过热解装置对其催化生物质快速热解生油能力进行评价, 利用元素分析、GC-MS 等技术分析了液体产物组分的变化规律, 同时以微晶纤维素、木质素为模化物, 深入研究了生物质组分间交互作用对甲酸钙催化热解特性的影响。结果表明, 纤维素与木质素间的交互作用对甲酸钙催化生物质热解生油过程具有促进作用, 增强了生物质组分的裂解反应和加氢反应, 当甲酸钙含量为 5% 时, 生物油产率获得最大值为 $301.2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 与秸秆非催化热解相比增幅为 6%。甲酸钙对生物油组分具有明显选择性, 导致脂肪族化合物含量增加, 酚类化合物含量显著降低, 而交互作用对二者的形成分别产生了促进和抑制作用效果。

关键词 甲酸钙; 热解; 交互作用; 生物油; 产物特性

中图分类号: TK123 文献标识码: A 文章编号: 0253-231X(2021)12-3066-07

Effect of Organic Salts on Formation Characteristics of Biomass Fast Pyrolysis Oil

JIANG Hai-Feng¹ LIU Bao-Lin¹ HONG Wen-Peng¹ LI Jun-Feng² CHEN Jie³ Dong Nan-Hang¹

(1. School of Energy and Power Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin 132012, China;

2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;

3. Center of Analysis and Measurement, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China)

Abstract Corn straw samples with different calcium formate loadings were prepared by impregnation method, and the catalytic ability catalyzing biomass fast pyrolysis to generate bio-oil was evaluated by pyrolysis device. The variations of liquid compositions were analyzed by elemental analysis and GC-MS. Moreover, with microcrystalline cellulose and lignin as the model compounds, the effect of the interactions between cellulose and lignin on the catalytic pyrolysis characteristics was studied. The results showed that the interactions promoted the pyrolysis of biomass catalyzed by calcium formate, and enhanced the cracking reactions and hydrogenation reactions of biomass components. When the content of calcium formate was 5%, the maximum yield of bio-oil was $301.2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, which increased by 6% compared with the non-catalytic pyrolysis of the straw. Calcium formate had obvious selectivity to bio-oil components, which led to the increase of aliphatic compounds and the decrease of phenolic compounds. The interactions had promoting and inhibiting effects on the formation of both compounds, respectively.

Key words calcium formate; pyrolysis; interaction; bio-oil; product characteristic

0 引 言

生物质资源因具有分布广、种类多, 可再生等特点日益受到人们关注。目前, 生物质原料通过快速热解技术获取液体燃料是实现生物质能高效利用的重要方式^[1-3]。但是, 利用热解技术直接获得的生物质原油存在含氧量高、可利用组分富集程度低等缺点^[4-6], 往往需要通过加氢重整^[7-9]等后处

理工序以改善其品质, 这极大削弱了其利用和经济价值。因此, 如何提升生物质原油品质一直是生物质资源热转化利用领域研究的热点。

现阶段, 通过在生物质热解过程中添加金属盐可对液相产物组分进行选择性的调控, 是改善生物质原油品质的重要途径^[10-13]。近年来, 有机盐催化

收稿日期: 2020-12-23; 修订日期: 2021-11-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.51902125); 吉林省科技发展规划资助项目 (No.YDZJ202101ZYTS045); 吉林省教育厅“十三五”科学技术项目 (No.JJKH20200110KJ); 吉林市科技发展规划资助项目 (No.20190104136)

作者简介: 姜海峰 (1991-), 男, 副教授, 博士, 主要从事生物质热转化高值利用研究, E-mail: jianghaifeng11@126.com。

热解生物质技术受到了国内外研究者的广泛关注。Geng 等^[14]研究了甲酸镍对碱木质素热解产物分布的影响,表明甲酸镍能够有效促进有机组分发生加氢脱氧反应,是提高生物油产率的重要原因。Wang 等^[15]研究指出甲酸镍的添加可增强木质素热解生物油中单酚类和烃类化合物的选择性。Case 等^[16]分别研究了甲酸钙对木聚糖热解产物的影响,表明甲酸钙的加入有利于带有烷基支链的酮类化合物的形成。此外,周等^[17]通过利用甲酸和氢氧化钙分步预处理纤维素,研究发现该预处理方式显著影响了纤维素的热解行为,得到的生物油的酸性显著降低。

目前,关于甲酸盐催化生物质热解特性的研究多数集中于甲酸盐对生物质单一组分(木质素、纤维素、半纤维素)热解产物特性的影响。关于甲酸盐对生物质整体热解特性的影响研究还鲜有报道。前人工作已经表明^[18-23],生物质各组分在热分解过程中会产生交互作用。这些交互作用的存在可能会影响甲酸盐的催化效果,进而影响热解产物的产率分布和生物油组分的生成。因此,有必要探究在生物质组分间交互作用的影响下甲酸盐催化生物质整体的热解特性,才能更加全面地阐明甲酸盐催化热解生物质的作用机制。

本文选取甲酸钙作为研究对象,首先研究了甲酸钙含量对秸秆热解产物分布的影响规律,进一步通过对比分析,探究了甲酸钙对秸秆热解液相产物的影响规律及生物质组分间交互作用对甲酸钙催化效果的影响机制。这些工作为有机盐催化热解生物质制取高品质生物油技术的优化,丰富有机盐催化热解机理提供试验和理论依据。

1 实验材料和方法

1.1 样品制备

以吉林省地区玉米秸秆(CS)和微晶纤维素(MC)、木质素(LN)作为实验原料,利用粉碎机将秸秆粉碎并筛选出平均粒径在 100 目的物料作为实验样品,其基本理化性质如表 1 所示。甲酸钙(分析纯)来源于上海阿拉丁试剂公司。本文采用浸渍法制备甲酸盐负载生物质颗粒样品。具体制备方法如下:将一定量的甲酸钙溶解于 100 mL 的去离子水中,持续搅拌 30 min;然后将 5 g 秸秆颗粒缓慢加入到配置好的甲酸盐溶液中,待生物质颗粒与甲酸盐溶液充分混合后,搅拌停止;然后放置于 80℃ 真空干燥箱烘干。甲酸钙在秸秆样品中的质量分数分别为 1%、5% 及 9%,按甲酸钙质量分数依次标记为 CS-1、CS-5 及 CS-9。为分析生物质组分对甲

酸钙催化效果的影响,采用上述方法分别配置出含 5% 甲酸钙的微晶纤维素、木质素以及二者混合物(质量比例 1:1)的样品,分别记为 MC-5、LN-5 及 ML-5。

表 1 样品基本性质分析结果
Table 1 Analysis of basic characteristics of samples

元素分析 ^①	样品		
	玉米秸秆	纤维素	木质素
碳	62.40	46.55	53.24
氢	6.31	7.26	5.37
氧 ^②	22.47	44.25	35.42
氮	2.03	0.40	0.19
硫	2.05	0.69	3.92
灰分	4.74	0.85	1.86

① 干燥基, %; ② 氧含量 = 100% - 各元素含量之和 - 灰分含量

1.2 热解实验

采用固定床反应器进行甲酸钙催化生物质快速热解试验,设备原理图如图 1 所示。实验前,先用高纯氮气吹扫反应器加热段,高纯氮气的流速控制在 70 mL·min⁻¹。当热解温度达到 500℃ 时,将装有 5 g 样品的瓷舟迅速送入反应器加热段中段进行热解反应,实验装置尾部连接有冷凝系统,热解气经装有无水 Na₂SO₄ 的脱水装置除去水分,生物油冷凝在液体收集器中,不冷凝气体收集于集气袋中。在实验结束后,取出瓷舟并称重,以计算各产物产率。

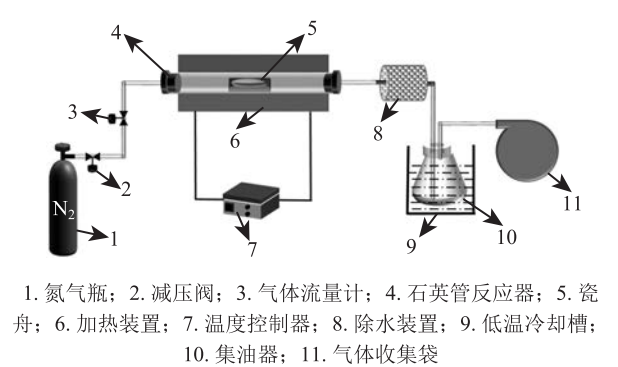
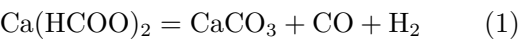


图 1 生物质快速热解装置图
Fig. 1 Experimental device diagram of biomass fast pyrolysis

1.3 产率计算

考虑到甲酸钙在热解过程中会发生(式(1))分解反应,首先分析了甲酸盐在本文实验工况下的热解特性,其残留固体剩余量记作 W_{Ca-S} 。甲酸钙作用下生物质热解获得的半焦、油及水产率可根据式(2)~(4)进行计算,气体产率通过差减法计算获得。



半焦产率可按下式计算:

$$Y_{\text{char}} = \frac{W_{\text{R}} - W_{\text{Ca-S}}}{W_{\text{F}}}$$

(2)

式中, Y_{char} 为半焦产率, $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; W_{R} 和 W_{F} 为秸秆催化热解后的剩余质量和秸秆的质量, g 。

生物油产率可通过式 (3) 进行计算:

$$Y_{\text{oil}} = \frac{W_{\text{oil}}}{W_{\text{F}}}$$

(3)

式中, Y_{oil} 为生物油产率, $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; W_{oil} 为生物油质量, g ; 水产率可通过式 (4) 进行计算:

$$Y_{\text{water}} = \frac{W_{\text{water}}}{W_{\text{F}}}$$

(4)

式中, Y_{water} 为水产率, $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; W_{water} 为水的质量, g ; 其可以通过无水硫酸钠反应前后的质量差求得。

为保证实验数据的准确性, 每次实验在相同工况下重复五次, 算术平均值作为该工况下产率的最终结果。误差分析计算方法如下:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

(5)

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

(6)

式中, \bar{X} 为同一工况下 n 次测量得到的实验产率 X_i 的算术平均值, σ 为该产物产率的标准误差, 所有产物产率的标准误差以误差棒的形式在图 3、4 中标出。

1.4 生物油样品分析

采用元素分析仪 (Vario EL Cube Elementar, 德国) 对生物质样品和生物油中的碳、氢、氮及硫元素含量进行检测, 氧元素含量通过差减法获得。采用 Agilent 7890 气相色谱仪 (配备 Agilent 5975N 质谱仪以及 HP-5MS 毛细柱) 来检测生物油所含有的有机组分及其含量。检测参数为: 初始温度为 50°C 且恒温 3 min, 然后以 $4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 250°C , 保持 20 min。氢气的气体流量为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 分流比为 1:10。获得的谱图通过美国国家标准技术研究所质谱库 (NIST 8.0) 进行检索。

2 实验结果与讨论

2.1 生物质样品 XRD 光谱分析

图 2 给出了玉米秸秆、纤维素及木质素负载甲酸盐的 XRD 谱图。从图中可以看出, 甲酸盐

负载后的样品的特征衍射峰位置与 $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ (PDF#26-0908) 标准卡片吻合较好, 表明甲酸盐已经成功地负载于所需样品上。

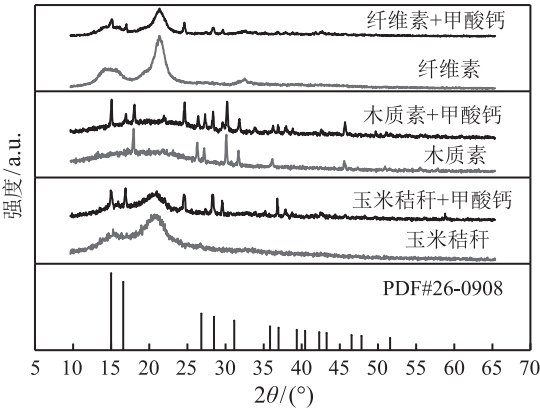


图 2 生物质样品 XRD 谱图
Fig. 2 The XRD pattern of biomass sample

2.2 甲酸盐含量对秸秆整体热解产物分布的影响

不同比例甲酸盐作用下生物质热解产物的产率分布如图 3 所示。可以看出, 随着甲酸盐添加量的增加, 生物质油产率呈现出先增加后减小的趋势。当甲酸盐添加量为 5% 时, 生物油产率达到最大值为 $301.2\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 与生物质原样相比增加了约 6%。此外, 合成气产率随着甲酸盐含量的增加呈现出先减小后增加的变化, 而半焦产率则逐渐降低。所获结果表明适量的甲酸盐有助于促进生物油和合成气的形成, 抑制半焦的生成。Chen^[24] 和 Case^[25] 等研究发现 CaO 、 CaCO_3 等无机钙引起了生物油产率的降低。这说明有机钙 (甲酸盐) 与无机钙对生物质热解生油过程的影响存在差异。究其原因, 一方面金属钙粒子具有良好的催化活性, 其能够促使生物质有机大分子发生开环、解聚等反应, 进而促进挥发分的形成; 另一方面, 前文已述甲酸盐受热分解会产生氢自由基。根据自由基理论, 生物质有机大分子发生裂解反应过程会形成大量有机分子碎片, 体系内充足氢自由基的存在能够有效抑制这些有机碎片发生积聚反应, 进而抑制半焦的生成。但是, 从图中也可看出反应体系中更多甲酸盐的存在显著促进了生物油组分发生二次裂解反应生成裂解气, 从而增加了合成气的产率。

2.3 交互作用下甲酸盐催化热解产物生成的影响

前人研究表明^[26], 纤维素和木质素 (约占 70%) 是玉米秸秆的主要成分。因此, 在 2.2 节基础上, 开展了甲酸盐催化热解纤维素、木质素及二者共混物的热解实验, 结果如图 4 所示。对于纤维素, 甲酸盐的添加降低了生物油的产率, 但增加了合成气产率。

由 2.2 节分析可知, 甲酸钙具有较强的催化裂解能力, 其显著促进纤维素发生裂解反应形成更多的挥发分。但因木质素的存在, 甲酸钙催化纤维素与木质素共混物热解所获得的各产物产率分布呈现明显变化。显著地, 通过与理论值比较可知, 木质素的存在促进了生物油的形成。这表明纤维素与木质素之间的交互作用会影响甲酸钙的催化作用效果。原因可能是由于木质素的存在抑制了甲酸钙增强挥发分发生二次反应的效果。由于体系中木质素的存在, 一部分甲酸盐会作用于木质素的分解过程而不仅仅作用于纤维素的分解, 进而削弱了甲酸钙作用于挥发分二次反应的强度, 有利于液体产率的增加。此外, 前人研究指出^[27,28] 木质素的存在会加速纤维素挥发分的形成, 而纤维素衍生挥发分作为 H-供体会抑制木质素挥发分低聚成生物质半焦。考虑到本文工作, 甲酸钙作为 H-供体也会为反应体系提供氢自由基, 所以, 在多因素影响下甲酸钙催化纤维素与木质素共混物的热解过程会产生大量的挥发分, 这也被考虑是生物油、气产率增加的一个重要原因。

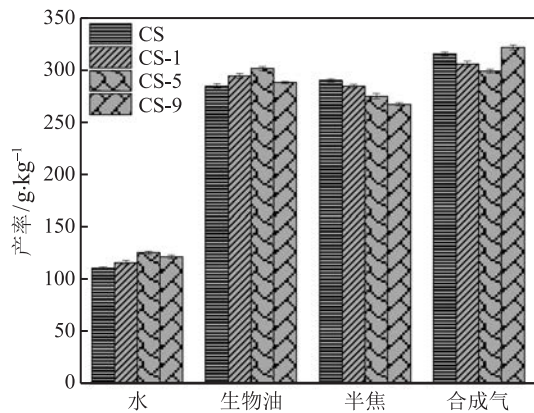


图 3 甲酸钙催化生物质热解的产物产率分布
Fig. 3 Products distribution of the pyrolysis of corn straw with calcium formate

2.4 甲酸钙含量对生物油特性的影响

表 2 给出了不同比例甲酸钙作用下获得的生物油的基本元素含量。由此看出, 甲酸钙对生物油中碳含量影响较小, 但体系中甲酸钙含量的增加使生物油的氢含量从 6.04% 增加至 6.82%, 而氧含量从 32.52% 减小至 31.64%。结果表明, 体系中甲酸钙对降低生物油含氧量具有一定作用。此外, 生物油的氢/碳原子比率从 1.21 增加至 1.38。Case^[25] 等利用 CaO 和 Ca(OH)₂ 作为催化剂获得的松木屑热解油的氢/碳原子比率分别从 1.15 降至 1.03 和 1.07, 通过比较可知, 甲酸钙更有利于改善生物油

的氢/碳比率。另与传统燃料相比, 甲酸钙催化生物质热解所获生物油的品质位于轻质原油和重质原油之间^[29]。

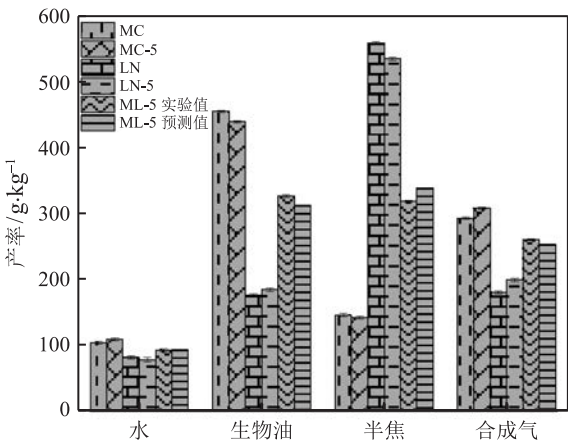


图 4 甲酸钙催化生物质各组分热解的产物产率
Fig. 4 Products yields of the pyrolysis of biomass components with calcium formate

表 2 甲酸钙催化作用下生物油的元素分析结果
Table 2 Ultimate analysis of bio-oils produced by the pyrolysis of the CS with calcium formate

样品	元素分析 ^①					氢/碳比率
	碳	氢	氧 ^②	氮	硫	
CS	60.10	6.04	32.52	1.05	0.29	1.21
CS-1	59.45	6.47	31.90	1.87	0.31	1.31
CS-5	59.27	6.66	31.77	1.98	0.32	1.35
CS-9	59.29	6.82	31.64	1.99	0.26	1.38

① 干燥基, %; ② 生物油灰分含量小于检出限, 氧含量 = 100% - 各元素含量之和

生物油组分通过 GC-MS 测定分析, 以明晰甲酸钙添加量对生物油组分的影响规律。由于生物油成分复杂, 现根据化合物类型分为脂肪族类、芳香族类、醇类、酮类、酸类及酯类化合物。表 3 列出了不同添加量甲酸钙作用下生物油所含有的芳香族类化合物及其含量。由表 3 可知, 甲酸钙的添加引起了芳香族类化合物含量的降低。与生物质原样相比, 当甲酸钙含量为 9% 时, 芳香族类化合物的含量降低了大约 2.5%。进一步分析表明, 体系中甲酸钙含量的增加显著降低了生物油中酚类化合物的含量 (从 26.13% 降至 20.02%)。

图 5 展示了不同添加量的甲酸钙作用下生物油中烷基酚和含甲氧基酚的含量。可以看出, 烷基酚含量随着甲酸钙质量分数的增加逐渐增大, 而甲氧基酚则呈现了相反的趋势。这说明甲酸钙的存在增强了甲氧基酚的脱氧反应, 并促进其向烷基酚的转化。

表 3 生物油中芳香族类化合物及其含量
Table 3 Contents of Aromatic compounds in the bio-oils

化合物	含量/%			
	CS	CS-1	CS-5	CS-9
Phenol	—	1.90	2.20	1.73
Phenol, 2-methoxy-	1.21	1.65	1.68	1.21
2-Methoxyresorcinol	1.93	—	—	—
2-Methoxy-4-vinylphenol	0.78	—	—	—
Maltol	—	0.42	0.91	0.89
Phenol, 2-ethyl-	1.62	1.54	1.14	1.33
Phenol, 3,5-dimethyl-	—	1.24	0.98	1.25
Phenol, 4-ethyl-	—	—	1.99	1.81
Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	—	—	1.66	1.20
Phenol, 2,6-dimethoxy-	18.31	12.21	6.01	5.03
Phenol, 3-propyl-	—	—	—	0.30
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	—	—	1.89	1.56
Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-	—	1.44	1.82	2.18
Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	1.40	1.45	1.13	1.28
Phenol, 2,2'-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-	0.88	1.12	0.2	0.25
Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-	1.24	1.46	1.19	1.01
Benzene, 1-ethyl-4-methoxy-	—	0.20	0.60	0.51
Benzene, (1,1-diethylpropyl)-	0.28	—	—	—
Benzofuran, 2,3-dihydro-	—	—	1.02	1.48
Vanillin	—	1.41	1.70	1.59
Benzaldehyde, 4-hydroxy-	1.04	0.34	—	0.57
Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-	—	0.42	0.49	0.64
1,2,4-Trimethoxybenzene	1.77	2.04	2.16	2.13

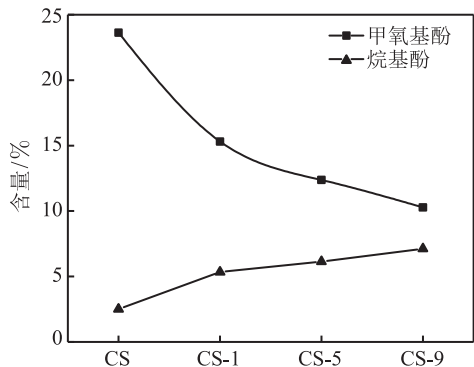


图 5 生物油中甲氧基酚和烷基酚化合物的含量
Fig. 5 Contents of methoxyphenols and alkylphenols in the bio-oils

图 6 给出了生物油中脂肪族类化合物和含氧化合物的含量。从图中可以看出，生物油中脂肪族类化合物的含量随着甲酸钙含量的增加呈现出先增加后减少的变化。当甲酸钙含量为 5% 时，生物油中脂肪族类化合物含量获得最大值为 6.55%，与原样相比增加了大约 4.69%。这表明增加体系中甲酸钙的含量有效促进了生物质有机组分侧链的断裂，形成脂肪族类化合物，但是甲酸钙含量过高也能够促使形成的有机碎片分子发生二次裂解反应，导致脂肪

族类化合物含量的降低。对于含氧化合物，甲酸钙的添加导致酮类化合物和酸类化合物含量的增加，醇类化合物含量的降低。显著地，甲酸钙的添加导致生物油中酮类化合物 (从 7.63% 增至 21.16%) 和酸类化合物 (从 0.43% 增至 3.43%) 的选择性明显增强。一些研究者^[17,30]利用甲酸钙催化生物质单一组分热解也获得了类似的结论。杨等^[31]研究指出 Ca^{2+} 会与生物质组分间产生金属离子效应，引起纤维素吡喃环单体结构不稳定，促使其发生开环裂解反应形成酮类化合物。

2.5 交互作用下甲酸钙对生物油组分生成的影响

为说明生物质组分间交互作用对甲酸钙催化作用效果的影响，开展了甲酸钙催化微晶纤维素、木质素及二者共混物所获生物油的组分含量分析，结果如图 7 所示。通过与理论值比较可知，甲酸钙催化纤维素与木质素共混物热解形成的生物油含有更多的脂肪族类化合物。一方面是由于甲酸钙具有较强的催化生物质裂解能力；另一方面纤维素与木质素间的交互作用有助于促进脂肪族化合物的形成^[22]。所以，对于脂肪族化合物来说，生物质组分间的交互作用与甲酸钙产生的催化作用效果正相关。值得注意的是，甲酸钙单独催化纤维素、木质素热解时

均能促进酚类化合物的形成, 但是当甲酸钙催化二者混合物时, 生物油中酚类化合物的含量比理论值更低。Chen 等 [22] 研究发现纤维素、木质素分解产生的气相产物间存在交互作用, 其效果是抑制酚类化合物的生成。从 2.3 节也可看出, 甲酸钙的添加均促进了纤维素、木质素热解产生更多的气相产物, 所以在甲酸钙的作用下二者热解过程中大量挥发分的生成可能增强了挥发分间的交互作用, 抑制了酚类化合物的形成。

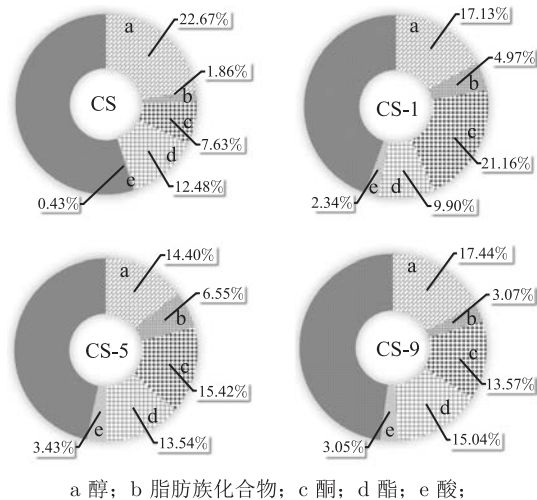


图 6 生物油中脂肪族类和含氧化合物的含量

Fig. 6 Contents of aliphatic and oxygenated compounds in the bio-oils

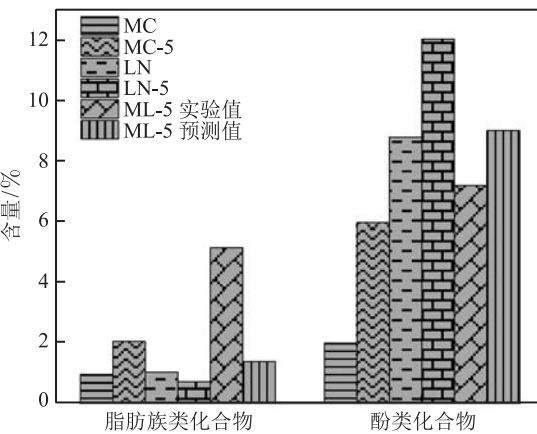


图 7 甲酸钙催化生物质组分热解生物油中化合物含量

Fig. 7 Contents of compounds in the bio-oil produced by the pyrolysis of biomass components with calcium formate

3 结 论

相比于现有文献只关注有机盐对特定生物质组分热解特性的影响, 本文着眼于秸秆这个整体进行研究, 具有更好的实际应用价值。本文研究了甲酸

钙的添加量对秸秆热解产物产率分布和生物油特性的影响, 并通过对比分析, 探究了生物质组分间的交互作用对甲酸钙催化效果的影响, 获得以下结论:

1) 适量提高反应体系中甲酸钙的含量对提高生物油产率, 减少半焦生成有促进作用。但是, 过量的甲酸钙会促使生物油组分向合成气转化。

2) 纤维素与木质素间的交互作用削弱了甲酸钙催化挥发分发生二次裂解反应的强度, 并抑制木质素挥发分低聚生成半焦。

3) 生物质组分间的交互作用与甲酸钙促进油中脂肪族类化合物形成呈正相关性, 而对酚类化合物生成呈负相关性。

参 考 文 献

[1] 张会岩, 肖睿, George W H. 生物质和废弃油脂流化床共催化热解实验研究 [J]. 工程热物理学报, 2013, 34(4): 771-774
ZHANG Huiyan, XIAO Rui, George W H. Experimental Research on Co-Catalytic Pyrolysis of Biomass and Waste Oil in a Fluidized Bed [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2013, 34(4): 771-774

[2] Jahirul M, Rasul M, Chowdhury A, et al. Biofuels Production Through Biomass Pyrolysis-A Technological Review [J]. Energies, 2012, 5(12): 4952-5001

[3] Guo M X, Song W P, Buhain J. Bioenergy and Biofuels: History, Status, and Perspective [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 42: 712-725

[4] Bae Y J, Ryu C, Jeon J K, et al. the Characteristics of Bio-oil Produced from the Pyrolysis of Three Marine Macroalgae [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(3): 3512-3520

[5] Samanya J, Hornung A, Apfelbacher A, et al. Characteristics of the Upper Phase of Bio-oil Obtained from Copyrolysis of Sewage Sludge With Wood, Rapeseed and Straw [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 94(6): 120-125

[6] 王树荣, 骆仲决, 谭洪, 等. 生物质热裂解生物油特性的分析研究 [J]. 工程热物理学报, 2004, 25(6): 1049-1052
WANG Shurong, LUO Zhongyang, TAN Hong, et al. The Analyses of Characteristics of Bio-oil Produced Form Biomass by Flash Pyrolysis [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2004, 25(6): 1049-1052

[7] He Y F, Bie Y, Lehtonen J, et al. Hydrodeoxygenation of Guaiacol as a Model Compound of Lignin-derived Pyrolysis Bio-oil Over Zirconia-supported Rh Catalyst: Process Optimization and Reaction Kinetics [J]. Fuel, 2019, 239: 1015-1027

[8] Sangnikul P, Phanpa C, Xiao R, et al. Role of Copper or Cerium-promoters on NiMo/ γ -Al₂O₃ Catalysts in Hydrodeoxygenation of Guaiacol and Bio-oil [J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 574: 151-160

[9] 姚燕, 王树荣, 骆仲决, 等. 生物油轻质馏分加氢试验研究 [J]. 工程热物理学报, 2008, 29(4): 715-719
YAO Yan, WANG Shurong, LUO Zhongyang, et al. Experimental Research on Catalytic Hydrogenation of Light Fraction of Bio-oil [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2008, 29(4): 715-719

[10] 郭俊豪, 熊哲, 韩亨达, 等. 升温速率影响下 AAEM 对热解油重质组分生成影响 [J]. 工程热物理学报, 2020, 41(9): 2345-

- 2350
GUO Junhao, XIONG Zhe, HAN Hengda, et al. Effect of AAEM on the Formation of Heavy Components in Pyrolysis Oil at Different Heating Rates [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2020, 41(9): 2345–2350
- [11] Wang C, Li L, Zeng Z, et al. Catalytic Performance of Potassium in Lignocellulosic Biomass Pyrolysis Based on an Optimized Three-parallel Distributed Activation Energy Model [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 281: 412–420
- [12] Shen Y, Zhang N, Zhang S. Catalytic Pyrolysis of Biomass With Potassium Compounds for Co-production of High-quality Biofuels and Porous Carbons [J]. *Energy*, 2019, 190: 116431
- [13] 谭洪, 王树荣, 骆仲泐, 等. 金属盐对生物质热解特性影响试验研究 [J]. *工程热物理学报*, 2005, 26(5): 742–744
TAN Hong, WANG Shurong, LUO Zhongyang, et al. Influence of Metallic Salt on Biomass Flash Pyrolysis Characteristics [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2005, 26(5): 742–744
- [14] Geng J, Wang W L, Yu Y X, et al. Adding Nickel Formate in Alkali Lignin to Increase Contents of Alkylphenols and Aromatics During Fast Pyrolysis [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 227: 1–6
- [15] Wang W, Wang M, Huang J, et al. Formate-assisted Analytical Pyrolysis of Kraft Lignin to Phenols [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 278: 464–467
- [16] Case P A, Wheeler M C, Desisto W J. Formate Assisted Pyrolysis of Pine Sawdust for In-situ Oxygen Removal and Stabilization of Bio-oil [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 173: 177–184
- [17] 周亚运, 肖军, 沈来宏, 等. 有机钙盐预处理纤维素的热解试验研究 [J]. *热科学与技术*, 2015, 14(5): 423–430
ZHOU Yayun, XIAO Jun, SHEN Laihong, et al. Experimental Study on Pyrolysis of Organic Calcium Salt Pretreatment Cellulose [J]. *Journal of Thermal Science and Technology*, 2015, 14(5): 423–430
- [18] Yu J, Paterson N, Blamey J, et al. Cellulose, Xylan and Lignin Interactions During Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass [J]. *Fuel*, 2016, 191: 140–149
- [19] Yan W, Shiliang W, Huiyan Z, et al. Cellulose-lignin Interactions During Catalytic Pyrolysis With Different Zeolite Catalysts [J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 179: 436–442
- [20] Shiliang, Wu, Dekui, et al. Cellulose-lignin Interactions During Fast Pyrolysis With Different Temperatures and Mixing Methods [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2016, 90: 209–217
- [21] Hosoya T, Kawamoto H, Saka S. Cellulose-hemicellulose and Cellulose-lignin Interactions in Wood Pyrolysis at Gasification Temperature [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 80(1): 118–125
- [22] Chen Y, Fang Y, Yang H, et al. Effect of Volatiles Interaction During Pyrolysis of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin at Different Temperatures [J]. *Fuel*, 2019, 248: 1–7
- [23] Hilbers T J, Wang Z, Pecha B, et al. Cellulose-Lignin Interactions During Slow and Fast Pyrolysis [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 114: 197–207
- [24] Chen X, Chen Y, Yang H, et al. Fast Pyrolysis of Cotton Stalk Biomass Using Calcium Oxide [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 233: 15–20
- [25] Case, P A, Wheeler, et al. Formate Assisted Pyrolysis of Pine Sawdust for In-situ Oxygen Removal and Stabilization of Bio-oil [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 173: 177–184
- [26] 马光路, 吕建波, 曹青. 玉米秸秆中木质素、半纤维素和纤维素的组分分离研究 [J]. *中国农业科技导报*, 2015, 17(6): 70–79
MA Guanglu, LV Jianbo, CAO Qing. Research on Separation of Lignin, Hemicellulose, Cellulose from Corn Stalk [J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2015, 17(6): 70–79
- [27] Hosoya T, Kawamoto H, Saka S. Solid/liquid- and Vapor-phase Interactions Between Cellulose- and Lignin-derived Pyrolysis Products [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 85(1): 237–246
- [28] 宋飞跃, 丁浩植, 张立强, 等. 生物质三组分混合热解耦合作用研究 [J]. *太阳能学报*, 2019, 40(1): 155–162
SONG Feiyue, DING Haozhi, ZHANG Liqiang, et al. Research on Pyrolysis of Mixture of Biomass Components [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2019, 40(1): 155–162
- [29] Ens Z S, Ang N D, Yorgun S J B, et al. Influence of Particle Size on the Pyrolysis of Rapeseed (*Brassica Napus* L.): Fuel Properties of Bio-oil [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2000, 19(4): 271–279
- [30] Case P A, Truong C, Wheeler M C, et al. Calcium-catalyzed Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass Components [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 192: 247–252
- [31] 杨昌炎, 姚建中, 吕雪松, 等. 生物质中 K^+ , Ca^{2+} 对热解的影响及机理研究 [J]. *太阳能学报*, 2006, 27(5): 82–88
YANG Changyan, YAO Jianzhong, LV Xuesong, et al. Influence of K^+ and Ca^{2+} on the Mechanism of Biomass Pyrolysis [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2006, 27(5): 82–88