

杉木分级催化热解-气质联用实验分析*

常 胜^{1,2} 赵增立¹ 郑安庆¹ 李海滨¹

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

【摘要】 利用热解-气质联用仪对杉木进行了分级催化热解实验,考察温度和催化剂对热解产物组成和含量的影响。结果表明第1级300℃热解产物种类较少,以有机抽提物为主,而第2级500℃热解产物种类较多。ZSM-5和MCM-41两种催化剂都降低了热解产物中羰基化合物和大分子木质素热解产物的质量分数。ZSM-5降低了热解产物乙酸的质量分数,并形成大量芳香烃;而MCM-41提高了热解产物中乙酸和糠醛的质量分数。

关键词: 杉木 热解-气质联用 分级 催化剂

中图分类号: TK6 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2010)06-0093-05

Step-wise Catalytic Pyrolysis of Fir Using Pyrolysis-gas Chromatography/Mass Spectrometry

Chang Sheng^{1,2} Zhao Zengli¹ Zheng Anqing¹ Li Haibin¹

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract

Step-wise pyrolysis of fir was conducted in the presence of catalysts by using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS). The effects of catalysts and temperature on composition and content of the pyrolysis products were studied. The results showed that few types of the products were found in the first-step 300℃ pyrolysis and the main products were extractives, while a great variety of products were detected in the second-step 500℃ pyrolysis. ZSM-5 and MCM-41 could reduce the contents of carbonyls and macromolecular lignin derivatives. ZSM-5 catalyst was helpful to reduce the content of acetic acid, and produced lots of aromatic hydrocarbons in the pyrolysis products. The content of acetic acid and furfural in the pyrolysis products were obviously increased by the presence of MCM-41 catalyst.

Key words Fir, Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, Step-wise, Catalysts

引言

相对传统的化石燃料而言,目前工艺条件下产生的生物油是一种成分复杂、含氧量高、热值低、粘度大且具有腐蚀性的燃料^[1~3]。提升生物油的品质须从调整生物油的化学成分入手。研究表明生物质各组分有不同的热解温度区间且热解产物分布各不

相同,采用分级热解的方法不仅可以获得大量所需要的化学品,同时可以降低生物油成分的复杂性^[4]。

在热解过程中加入催化剂能提升生物油品质。研究较多的是沸石分子筛催化剂(如ZSM-5),热解过程中加入沸石分子筛后生物油中含氧化合物减少,而芳香烃类物质增加^[5~9];某些硅酸盐中孔材料

收稿日期: 2009-10-19 修回日期: 2010-01-22

* 国家“863”高技术研究发展计划资助项目(2007AA05Z456)

作者简介: 常胜,硕士生,主要从事生物质热解液化研究,E-mail: changsheng@ms.giec.ac.cn

通讯作者: 赵增立,研究员,主要从事煤的气化、垃圾和生物质能源利用研究,E-mail: zhaozl@ms.giec.ac.cn

如 MCM-41 和 SBA-15 也被用于催化反应,此类催化剂具有较大孔径和比表面积,能避免因成焦而导致催化剂迅速失活。热解过程中加入这类催化剂后热解产物中的羰基化合物以及大分子的木质素热解产物含量减少^[10-13]。

本文在分级热解的基础上,利用 ZSM-5 和 MCM-41 两种催化剂在 Py-GC/MS 上对杉木进行催化热解研究。

1 实验

1.1 生物质原料

实验选取杉木作为生物质原料,经粉碎后过 100~120 目筛(粒径为 0.12~0.15 mm),在烘箱内于 105℃干燥 4 h 备用。元素分析采用 Elementar 元素分析仪(型号 Vario EL CHNOS)进行测定,化学组分分析参照国家标准进行,其中抽提物按 GB/T 2677.6—1994 测定,木质素按 GB/T 2677.8—1994 测定,综纤维素按 GB/T 2677.10—1995 测定,而纤维素测定采用硝酸-乙醇法,半纤维素由综纤维素减去纤维素得到,灰分按 GB/T 2677.3—1993 测定,挥发分按 GB/T 212—2001 测定,结果如表 1 所示。

表 1 杉木的元素分析和化学组成分析(干基)
Tab.1 Ultimate, proximate and component analysis of fir (dry basis)

工业分析		元素分析		化学组分分析	
成分	质量分数 /%	成分	质量分数 /%	成分	质量分数 /%
挥发分	84.27	C	49.11	纤维素	47.15
固定炭	14.04	H	6.14	半纤维素	13.28
灰分	1.69	O*	42.93	木质素	36.03
		N	0.08	抽提物	1.87
		S	0.05		

注:氧元素通过差减法计算得出。

1.2 催化剂

催化热解实验所用 MCM-41 与 ZSM-5 两种催化剂(均由南开大学催化剂厂提供)的主要物性参数如表 2 所示。

表 2 催化剂的性质
Tab.2 Characteristics of the catalysts

催化剂	硅铝比	平均孔径/nm	比表面积/m ² ·g ⁻¹
MCM-41		3	958.24
ZSM-5	38	0.5	317.93

1.3 热解-气质联用实验

热解-气质联用仪组成:CDS5000 热解器,岛津 GC/MS-QP2010 Plus 气质联用仪,色谱柱为 Rxi-

1 ms(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。

分级催化热解实验方法:先称取一定量的物料(约 0.5 mg)放入一个微型的石英管内,然后再称取一定量的催化剂(约 0.5 mg)放入石英管中物料的前方位置,物料与催化剂之间用石英棉隔开,最后将微型石英管放入热解器。热解器以 10℃/ms 先升至 300℃后保持 10 s,通过载气把热解挥发分带入色谱柱进行分离,并在岛津 GC/MS-QP2010 Plus 气质联用仪上进行 GC/MS 分析。待检测完成,热解器重新升温至 500℃后保持 10 s 使热解残渣继续热解,热解挥发分再进行气质联用检测。

气质联用分析条件:色谱柱初始柱温 50℃,保持 5 min 后以 10℃/min 升到 240℃,停留 10 min,载气为高纯 He,总流量 50 mL/min,分流比 70:1。质谱采用电子轰击电离源,电子能量 70 eV,接口温度 280℃,质量扫描范围 28~400 u。通过特征离子的质量色谱图、质谱图和色谱保留时间,与机器 NIST 谱库化合物质谱数据对照确定化合物,并获得 GC/MS 总离子流图。总离子流图中各物质的峰面积通过软件自动积分而获得,实验用相对峰面积对热解产物进行了定量分析。由于气相色谱无法对水和惰性气体进行检测,故本实验仅对热解产物中的有机挥发分产物进行分析检测。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对热解产物的影响

杉木热解的 Py-GC/MS 总离子流图如图 1 所示。热解产物被分成 8 大类,分别是乙酸、羰基类化合物、呋喃类化合物、苯并呋喃类化合物、酚类化合物、大分子木质素热解产物、脱水糖以及有机抽提物,8 类热解产物含量随温度的变化情况如图 2 所示。

由图 1 和图 2 可知,第 1 级 300℃热解产物种类较少,主要以有机抽提物为主,图 1 中 300℃热解的色谱图中主要的抽提物包括雪松烯(3)和雪松醇(6)。而第 2 级 500℃热解产物分布广泛,包括各种类别的化合物,其中乙酸、呋喃类化合物、羰基类化合物以及大分子木质素热解产物质量分数较高。

另从图 1 可看出,与直接 500℃热解总离子流图相比,第 2 级 500℃热解总离子流图中,大多数色谱峰强度相对较强,数量相对较多,特别是大分子木质素热解产物色谱峰相对较强,如 4-甲基愈创木酚(1)、4-乙烯基愈创木酚(2)、(E)-异丁子香酚(4)、3,5-二甲氧氧基苯乙酮(5)。这说明与杉木直接 500℃热解相比,第 2 级 500℃热解产生的有机挥发分产物特别是木质素热解产物相对较多。由图 2 可

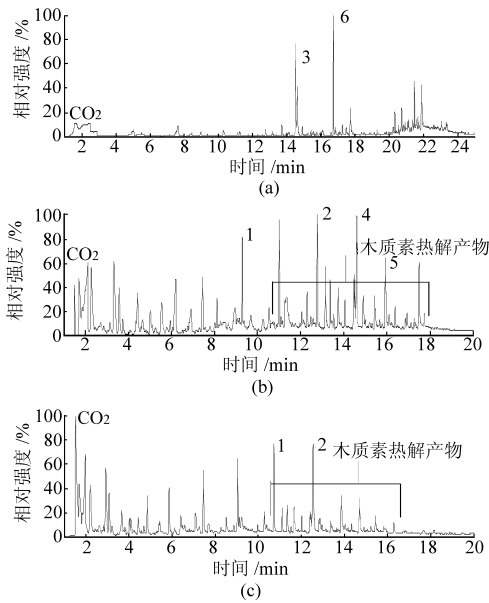


图 1 杉木在不同热解温度条件下的总离子流图
Fig. 1 TIC chromatogram from Py-GC/MS of fir at different pyrolysis temperature conditions
(a) 第 1 级 300℃ (b) 第 2 级 500℃ (c) 直接 500℃

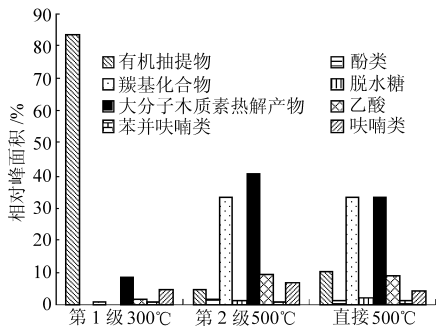


图 2 温度对热解产物含量影响柱图
Fig. 2 Effect of temperature on the content of pyrolysis products

知,与直接 500℃ 热解相比,第 2 级 500℃ 热解产物中有机抽提物质量分数降低了约 6%,而其他热解产物特别是木质素热解产物质量分数则提高。有机抽提物的存在容易导致生物油产生分层现象,降低了生物油的稳定性^[14],因此通过分级热解可以使生物油稳定性增强。

2.2 催化剂对热解产物的影响

分级催化热解实验中,考察了催化剂对第 1 级 300℃ 热解和第 2 级 500℃ 热解(300℃ 热解残渣在 500℃ 热解)产物的影响。催化剂对第 1 级热解产物含量和组成的影响如图 3 所示。由于第 1 级 300℃ 热解产物种类本身较少,因此催化剂对热解产物的总体影响不明显。变化较为明显的是 MCM-41 的加入使热解产物中糠醛质量分数提高了约 7%,糠醛是重要的化工原料,但加入 ZSM-5 后热解产物中几乎检测不到糠醛。另外两种催化剂都使热解产

物中大分子木质素热解产物质量分数降低了约 6%。

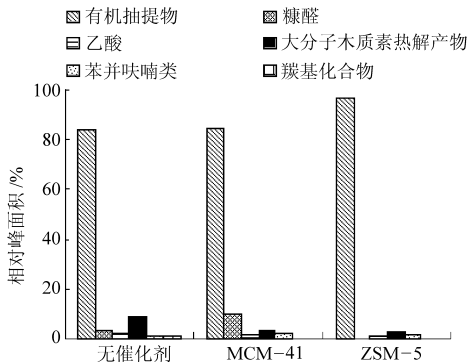


图 3 催化剂对第 1 级热解产物含量及成分影响柱图
Fig. 3 Effect of catalysts on the content and composition of products after the first-step pyrolysis

催化剂的催化效果主要体现在第 2 级热解中,催化剂对第 2 级热解产物总体的影响如图 4 所示。加入催化剂后碳基类化合物以及大分子木质素热解产物质量分数降低,脱水糖完全消失,苯并呋喃类化合物质量分数增加。结合第 2 级催化热解的总离子流图(图 5)重点分析乙酸、呋喃类化合物、碳基类化合物、大分子木质素热解产物以及芳香烃类化合物 5 类物质质量分数的变化来考察两种催化剂不同的催化效果,对 5 类热解产物各个组分的定量分析如表 3 所示。

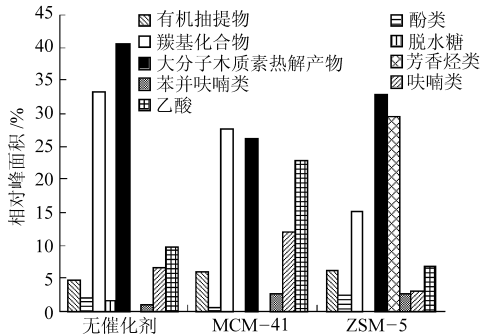


图 4 催化剂对第 2 级热解产物质量分数和成分影响柱图
Fig. 4 Effect of catalysts on the content and composition of products after the second-step pyrolysis

生物油中乙酸的存在对油品质的影响较大,乙酸质量分数的增加使生物油酸度增大,腐蚀性增强^[2]。如表 3 所示,在第 2 级催化热解反应中,与未加催化剂时热解产物中 9.69% 的乙酸(色谱峰 2)相比,MCM-41 使乙酸质量分数增加了 12.3%,这与已有的文献报道一致^[11,13],乙酸质量分数的增加可能是由于在 MCM-41 催化脱氧过程产生了大量的乙酸。但 ZSM-5 仍然使乙酸的质量分数降低,这说明 ZSM-5 在催化热解过程中对乙酸具有分解作用。

催化剂的加入对呋喃类化合物有重要的影响。

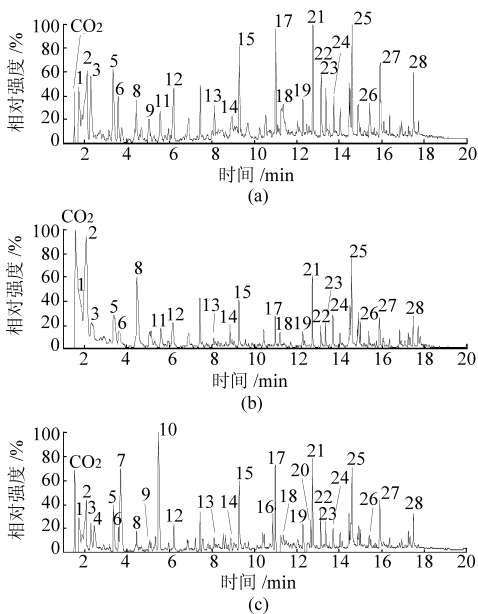


图 5 杉木在第 2 级催化热解中的总离子流图
Fig. 5 TIC chromatogram from Py – GC/MS of second-step catalytic pyrolysis of Fir
(a) 无催化剂 (b) MCM – 41 (c) ZSM – 5

第 2 级催化热解总离子流图中(图 5)主要的呋喃类化合物包括糠醛(8)、糠醇(9)、5-羟甲基糠醛(18),由表 3 的数据可知,MCM – 41 催化剂使第 2 级热解产物中糠醛质量分数从 2. 02% 增加到 9. 47%,而使 5-羟甲基糠醛和糠醇质量分数减少。糠醛是纤维素和半纤维素的热解产物,图 6 显示了糠醛的大致形成过程,其中 5-羟甲基糠醛是糠醛形成过程中的一种中间产物,MCM – 41 使 5-羟甲基糠醛减少而使糠醛增加,说明 MCM – 41 能促使 5-羟甲基糠醛形成糠醛。另外从表 3 可以看出热解过程中加入 ZSM – 5 后糠醛、5-羟甲基糠醛以及糠醇质量分数都降低,这可能是由于 ZSM – 5 促使糖单体内部键断裂发生开环反应而不形成呋喃化合物。

图 5 中标出的主要羰基化合物峰包括 2-丁酮(1)、1-羟基丙酮(3)、丙酮(5)、丙酮酸甲酯(6)、2(5H)-呋喃酮(11)、1,2-环戊二酮(12)、2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮(13)、正戊酮(14)。从图 5 中色谱峰强度的对比以及表 3 中的数据可以清楚看出催化剂使热解产物中的大部分羰基类化合物质量分

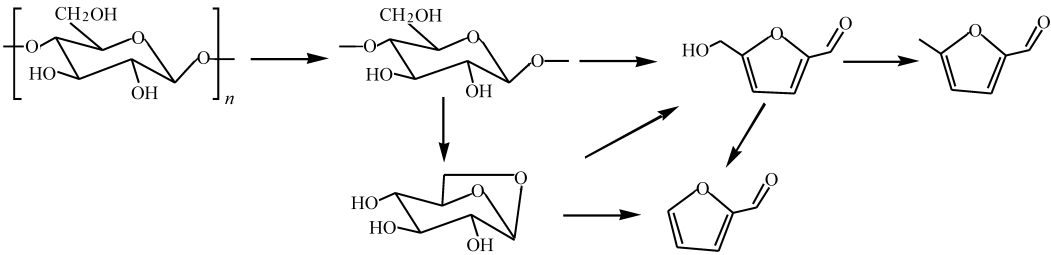


图 6 生物质热解过程中糠醛的生成机理^[10,15]

Fig. 6 Mechanism of furfurals in the pyrolysis of biomass^[10, 15]

表 3 杉木在第 2 级催化热解中 6 类热解产物的定量分析
Tab. 3 Quantitative analysis of six kinds of compounds in the second-step catalytic pyrolysis

化合物	相对峰面积/%		
	无催化剂	MCM – 41	ZSM – 5
乙酸	9. 69	23. 00	6. 90
呋喃类			
糠醛	2. 02	9. 47	1. 13
糠醇	1. 60		0. 69
5-羟甲基糠醛	3. 03	0. 97	1. 30
羰基化合物			
2-丁酮	4. 09	4. 15	2. 97
羟基丙酮	5. 01	4. 36	2. 33
5-羟甲基-2(5H)-呋喃酮	0. 92	0. 89	0. 35
2-丙烯酸甲酯	0. 64	0. 44	0. 35
丙酮	5. 92	5. 07	3. 46
丙酮酸甲酯	2. 93	2. 05	1. 67
2-环戊烯-1-酮	0. 37		
2(5H)-呋喃酮	1. 96	2. 11	
2-环乙烯-1-醇	0. 73	0. 66	0. 47
1,2-环戊二酮	3. 61	2. 62	1. 40
4-甲基-5H-呋喃-2-酮	0. 41		
2-羟基-3-甲基-2-环乙烯-1-醇	1. 69	0. 41	0. 49
3-甲基-2, 4(3H, 5H)-呋喃二酮	0. 69	0. 58	0. 52
正戊醛	1. 82	1. 64	0. 81
正庚醛	1. 36	1. 14	
大分子木质素热解产物			
愈创木酚	3. 46	2. 79	3. 27
4-甲基愈创木酚	3. 93	1. 41	3. 80
3-甲氧基-1, 2-苯二酚	0. 61		0. 66
4-乙基愈创木酚	1. 28	0. 97	1. 33
4-乙烯基愈创木酚	4. 73	2. 97	4. 35
2, 6-甲氧基苯酚	2. 41	0. 96	1. 66
丁香香酚	1. 61	0. 98	1. 16
4-丙基愈创木酚	0. 38		0. 24
香草醛	1. 55	1. 46	1. 17
(E&Z)-异丁香香酚	5. 39	5. 18	6. 13
香草酸	1. 78	0. 35	1. 51
乙酰愈创木酮	1. 51	0. 80	0. 70
1, 2-二甲氧基-4-n-丙基苯	1. 10	0. 51	0. 61
愈创木基丙酮	1. 80	0. 82	0. 50
3, 5-二甲氧基苯乙酮	4. 08	1. 91	3. 03
2, 6-二甲氧基-4-烯丙基苯酚	3. 93	2. 37	2. 38
4-羟基-3, 5-二甲氧基苯甲醛	0. 33	1. 00	0. 18
芳香烃类			
苯系物			24. 29
萘			2. 00
蒽			3. 28

数减少,其中 MCM-41 使羰基化合物的总量从 32.2% 降低到 26.1%,而 ZSM-5 使羰基化合物总量从 32.2% 降低到 14.8%,说明 ZSM-5 具有更强的催化脱氧能力。大量羰基化合物的存在容易引起生物油中发生复杂的化学反应,使生物油稳定性降低^[3,11],两种催化剂的加入降低了羰基化合物的质量分数,从而可以提高生物油的稳定性。

生物油的高粘度性质直接与生物油中含有的大分子木质素热解产物有关^[3],热解实验中引入催化剂使大分子的木质素热解产物的质量分数降低,从而降低了生物油的粘度。图 5 中标出的主要大分子木质素热解产物包括愈创木酚(15)、4-甲基愈创木酚(17)、4-乙基愈创木酚(19)、4-乙基愈创木酚(21)、2,6-二甲氧基苯酚(22)、丁子香酚(23)、香草醛(24)、(E)-异丁子香酚(25)、4-羟基-3-甲氧苯基丙酮(26)、3,5-二甲氧氧基苯乙酮(27)、2,6-二甲氧基-4-烯丙基苯酚(28)。从图 5 中色谱峰强度对比可知催化剂使热解产物中的主要大分子木质素热解产物减少,另从表 3 中可以得出 ZSM-5 使大分子木质素热解产物的总量由 39.9% 降低到 32.7%,而 MCM-41 则使大分子木质素热解产物总量由 39.9% 降低到 24.5%。从而说明 MCM-41 的催化破碎作用更强,这主要是因为 MCM-41 具有较大的孔径,允许更多的大分子木质素热解产物进入孔道内部而反应催化反应。而 ZSM-5 孔径相对较小,大分子的木质素热解产物较难进行入催化剂孔隙内部^[11]。

在催化热解实验过程中,催化剂的引入可以使

热解产物中产生烃类特别是芳香烃类的物质,芳烃不含氧,热值高,因此生物油中芳烃的产生能提高生物油的热值。加入了 ZSM-5 后的催化热解总离子流图(图 5)中出现了明显的芳香烃峰,如苯(4)、甲苯(7)、混合二甲苯(10)、萘(16)、2-甲基萘(20),其中以甲苯和混合二甲苯的色谱峰强度最大。从表 3 也可以很明显看出在第 2 级催化热解过程中 ZSM-5 的加入使热解产物出现了大量的芳香烃,包括苯系物、茚以及萘,总量达到 29.6%,而 MCM-41 加入后热解产物中却几乎检测不到芳香烃。芳香烃的形成包括了烷基化、异构化和环化反应,这些反应的进行与催化剂孔隙结构和酸性有关,ZSM-5 的孔径大小和酸度可能更适合于芳烃的形成,而 MCM-41 可能孔径偏大且酸度偏高从而不利芳烃的形成^[11]。

3 结论

(1) 热解温度对杉木热解产物的分布有重要影响,第 1 级 300℃ 热解以有机抽提物为主,而第 2 级 500℃ 热解产物种类较多;与直接 500℃ 热解相比,第 2 级 500℃ 热解产物中有机抽提物质量分数降低,而木质素热解产物质量分数提高。

(2) 在分级催化热解中 MCM-41 和 ZSM-5 不同程度地降低了热解产物中羰基化合物和大分子木质素热解产物的质量分数;ZSM-5 降低了热解产物中乙酸的质量分数,但 MCM-41 的催化作用却导致大量乙酸的产生;MCM-41 的催化作用使第 1、2 级热解产物中糠醛质量分数提高,而 ZSM-5 使第 2 级热解产物中产生了大量的芳香烃化合物。

参 考 文 献

- 1 刘荣厚,牛卫生,张大雷. 生物质热化学转化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004:234~235.
- 2 Oasmaa A, Czernik S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils-state of the art for the end users[J]. Energy & Fuels, 1999, 13(4): 914~921.
- 3 Czernik S, Bridgwater A V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil[J]. Energy & Fuels, 2004, 18(2): 590~598.
- 4 De Wild P J, Den Uil H, Reith J H, et al. Biomass valorisation by staged degasification: a new pyrolysis-based thermochemical conversion option to produce value-added chemicals from lignocellulosic biomass[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 85(1~2): 124~133.
- 5 Horne P A, Williams P T. Premium quality fuels and chemicals from the fluidised bed pyrolysis of biomass with zeolite catalyst upgrading[J]. Renewable Energy, 1994, 5(5~8): 810~812.
- 6 Vitolo S, Bresci B, Seggiani M, et al. Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading-regenerating cycles[J]. Fuel, 2001, 80(1): 17~26.
- 7 Williams P T, Nugranad N. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks[J]. Energy, 2000, 25(6): 493~513.
- 8 Olazar M, Aguado R, Bilbao J. Pyrolysis of sawdust in a conical spouted-bed reactor with a HZSM-5 catalyst[J]. Reactors, Kinetics, and Catalysis, 2000, 46(5): 1 025~1 032.

- 6 Zhang Q, Litchfield J B. An optimization of intermittent corn drying in a laboratory scale thin layer dryer[J]. Drying Technology, 1991, 9(1):383 ~ 395.
 - 7 Rahman M S, Perera C O, Theband C. Desorption isotherm and heat pump drying kinetics of peas[J]. Food Research International, 1997,30(7): 485 ~ 491.
 - 8 Verma L R, Bucklin R A, Endan J B, et al. Effects of drying air parameters on rice drying models[J]. Transactions of the ASAE, 1985,28(1):296 ~ 301.
 - 9 Karathanos V T. Determination of water content of dried fruits by drying kinetics[J]. Journal of Food Engineering, 1999, 39(4):337 ~ 344.
 - 10 Diamante L M, Munro P A. Mathematical modelling of hot air drying of sweet potato slices[J]. International Journal of Food Science & Technology, 1991, 26(1):99 ~ 109.
 - 11 Diamante L M, Munro P A. Mathematical modelling of the thin layer solar drying of sweet potato slices[J]. Solar Energy, 1993, 51(4):271 ~ 276.
 - 12 Midilli A, Kucuk H, Yapar Z. A new model for single layer drying[J]. Drying Technology, 2002, 20(7): 1 503 ~ 1 513.
 - 13 苏金明, 阮沈勇, 王永利. MATLAB 工程数学[M]. 北京: 电子工业出版社, 2005.
 - 14 徐凤英, 李长友, 陈震. 荔枝在不同红外辐射源下真空干燥优化试验[J]. 农业机械学报, 2009, 40(4):147 ~ 150, 106.
Xu Fengying, Li Changyou, Chen Zhen. Optimization test of litchi vacuum drying under different infrared radiation sources [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(4):147 ~ 150, 106. (in Chinese)
 - 15 刘云宏, 朱文学, 马海乐. 地黄真空红外辐射干燥模型[J]. 农业机械学报, 2010, 41(1):122 ~ 126.
Liu Yunhong, Zhu Wenxue, Ma Haile. Model of vacuum infrared radiation drying on *Rehmanniae* [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(1):122 ~ 126. (in Chinese)
-

(上接第 97 页)

- 9 Samolada M C, Papafotica A, Vasalos I A. Catalyst evaluation for catalytic biomass pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 2000, 14(6): 1 161 ~ 1 167.
- 10 Lu Qinag, Li Wenzhi, Zhang Dong, et al. Analytical pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) of sawdust with Al/SBA-15 catalysts[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 84(2): 131 ~ 138.
- 11 Pattiya A, Titiloye J O, Bridgewater A V. Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, 81(1): 72 ~ 79.
- 12 Antonakou E, Lappas A, Nilsen M H, et al. Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals[J]. Fuel, 2006, 85(14 ~ 15): 2 202 ~ 2 212.
- 13 Adam J, Blazso M, Meszaros E, et al. Pyrolysis of biomass in the presence of Al-MCM-41 type catalysts[J]. Fuel, 2005, 84(12 ~ 13): 1 494 ~ 1 502.
- 14 Oasmaa A, Kuoppala E, Gust S, et al. Fast pyrolysis of forestry residue. 1. effect of extractives on phase separation of pyrolysis liquids[J]. Energy & Fuels, 2003, 17(1): 1 ~ 12.
- 15 Emsley M, Stevens G C. Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose[J]. Journal of Wood Science, 1994, 1(1): 26 ~ 56.