

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.06.028

金属盐添加剂对生物质微波热解特性的影响^{*}

李攀 王贤华 龚维婷 杨海平 陈应泉 陈汉平

(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 采用微波热解反应器系统与气相色谱和质谱分析仪以及等温吸附仪等研究了 NaCl、K₂CO₃、MgCl₂ 的添加对农业废弃物棉秆微波热解特性的影响。结果表明, 3种金属盐添加剂均使液体产物产率下降, 固体产物产率增加, 且添加剂的加入对简化生物油组分以及提高生物油品质效果显著, 产物中酚类物质含量明显降低, 乙酸的相对含量由 11.87% 提升至 37.57%, 固体焦炭的表面孔隙结构也得到了明显改善。

关键词: 棉秆 微波热解 添加剂 产物特性

中图分类号: TK16 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2013)06-0162-06

Effects of Metal Salt Additives on Biomass Microwave Pyrolysis Characteristic

Li Pan Wang Xianhua Gong Weiting Yang Haiping Chen Yingquan Chen Hanping

(State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The scheme of biomass microwave pyrolysis reactor system, gas chromatography and mass spectrometry analysis instrument, temperature adsorption analyzer, and other analysis equipment were used to study the influence of cotton stalks with NaCl, K₂CO₃ and MgCl₂ on microwave pyrolysis characteristics. The results showed that three kinds of metal salt additives made the yield of liquid product decrease and the yield of solid product increase. The introduction of additives can simplify the bio-oil components and improve the quality effect of bio-oil obviously. Phenolic compounds were significantly lower in the product and the peak area percentage of acetic acid increased to 37.57% from 11.87%, while the surface pore structure of solid coke was also significantly improved.

Key words: Cotton stalk Microwave pyrolysis Additives Product property

引言

固体废弃物的处理和资源化广泛利用微波加热技术, 生物质微波热解与传统加热下的生物质热解相比, 获得的生物油和固体炭的性质均有一定程度的提高^[1-2]。同时, 添加催化剂对于改善热解产物特性有良好的效果, Zhao 等研究发现碱土金属的氯化物在低温下能促使焦炭的形成, 在高温下则有助于生物油的生成^[3]; Helleur 等研究表明氯化锌等氯化物能促进纤维素的分解, 并促使糖类物质转化为糠醛^[4]; 谭洪等对用含 K⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺金属离子的氯盐溶液浸泡的白松进行了热解实验研

究, 发现随着 K⁺、Ca²⁺浓度的增加, 热解产物中液体产量逐步下降, 气体产量逐渐增加, Mg²⁺作用下生物油产量略有下降, 气体产量变化不大, 焦油产量有所增加^[5]; Çağlar 等采用 K₂CO₃ 和 Na₂CO₃ 为添加剂, 对棉花壳进行了催化热解实验, 当热解过程中加入 K₂CO₃ 和 Na₂CO₃ 后, 液体和气体总产率升高, 而液体产率下降^[6]。现有研究表明, 加入添加剂会影响生物质热解产物的产率和性能, 而在微波热解过程中的具体影响还鲜见报道^[7]。为了进一步了解和优化微波热解的产物特性, 本文以棉秆为原料, 对不同添加剂条件下的微波热解进行实验研究。

收稿日期: 2012-04-23 修回日期: 2012-06-04

^{*} 国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2012AA051803)和国家自然科学基金资助项目(50930006、51021065、51076058)

作者简介: 李攀, 博士生, 主要从事生物质热解研究, E-mail: lipan_hust@qq.com

通讯作者: 王贤华, 讲师, 主要从事生物质能源高效利用研究, E-mail: wangxianhua@hust.edu.cn

1 实验

1.1 实验原料和实验装置

实验用棉秆来自武汉市蔡甸区,实验用颗粒粒径 5~10 mm。其元素分析和工业分析结果如表 1 所示,其中 O 含量由差减计算得到。

表 1 棉秆的工业分析与元素分析

Tab. 1 Proximate and ultimate analysis results of cotton stalk %

工业分析 (质量分数,干基)			元素分析 (质量分数,空干基)				
V _d	A _d	FC _d	C	H	N	S	O
77.73	4.87	17.40	45.18	6.34	1.15	0.35	42.16

图 1 为棉秆微波热解实验装置简图。微波装置采用 NJL2-1 型实验室微波炉(南京杰全微波设备有限公司生产),3 个微波磁控管最大输出功率为 3 kW,并可按需要进行手动和自动调节。热解反应器采用刚玉管(硬度大,耐高温),内径 35 mm、高 700 mm,管底部装有一块有孔垫片,可使载气均匀分布。实验前先加入一定高度的小陶瓷管(几乎不吸收微波,不影响热解反应)使后面加入的生物质样品位于微波炉中心,受热更均匀。用于收集液体产物的蛇形冷凝管是专门定制的,通过延长热解气的停留时间使冷凝更充分。气体净化干燥装置采用 500 mL 锥形瓶,里面交替叠加脱脂棉和变色硅胶,起到脱除焦油和水分的作

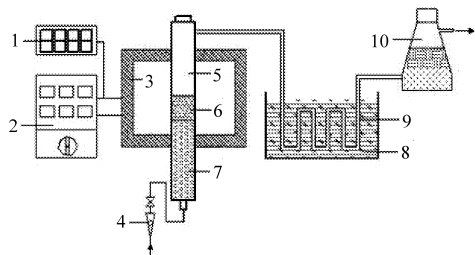


图 1 生物质微波热解实验装置系统

Fig. 1 Biomass microwave pyrolysis reactor system

1. 温度显示仪表 2. 微波控制装置 3. 微波发生器 4. 转子流量计 5. 微波反应器 6. 样品 7. 床料 8. 冰水混合物 9. 蛇形冷凝管 10. 干燥吸收装置

1.2 实验过程

添加剂加入的具体操作步骤为:称取一定量的棉秆样品装入烧杯中,将添加剂样品(NaCl、K₂CO₃、MgCl₂等)配制成为质量分数为 10% 的溶液后倒入烧杯(根据催化剂最终含量为棉秆样品质量的 8% 计算倒入量),搅拌均匀后静置 8 h,然后放入 105℃ 干燥箱干燥备用。每次称取 10 g 样品置于刚玉管反应器中,用硅胶管将反应器与冷凝干燥吸收装置连

接,刚玉管露出微波炉炉体部分与冷凝管前的管路缠绕电热带,以防止热解气中的可凝成分提前贴壁凝结,用高纯氮气吹扫 10 min 后将流量稳定在 1 L/min。开启微波炉,调节微波功率,设定热解终温为 550℃,加热 20 min 后关闭微波炉并迅速将热电偶插入反应器测量反应区温度。将冷凝管和干燥吸收装置称量,减去初始质量,得到热解液体产量;并用相同质量的丙酮将冷凝管内的热解油洗出,用采样瓶收集以备后续测试分析;关闭微波控制开关后继续通入氮气,待反应器冷却至 100℃ 以内,从刚玉管中取出焦炭称量,气体产物产量由差减计算得到。

1.3 分析方法

1.3.1 液体产物特性分析

实验得到的热解油成分均采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)进行检测分析^[8]。本实验采用 7890A/5975C 型气质联用仪(Agilent 公司生产),GC 色谱柱选用 DB-WAX;30 m×0.2 mm(I.D.)×25 μm 石英毛细柱,载气为氦气,气化室工作温度最高为 290℃。气化室气相色谱的运行条件是:在 50℃ 保持 10 min,后以 80℃/min 的升温速度升至 250℃ 并保持 10 min,流量为 1 L/min,分流比均为 200:1,进样量为 1 μL。MS 条件:电离方式 EI,电子轰击能量 70 eV,光电倍增管电压 500 V,扫描时间 1 s,所得结果采用 GC-MS 自带的 GG1034C 软件参照标准库进行匹配分析。由于每种物质的浓度与 GC-MS 得到的峰面积呈一定的线性关系,本文将各组分的峰面积作为半定量数据进行后续分析,选取了几种典型成分进行了半定量分析,包括乙酸、糠醛、羟基丙酮、环戊烯、左旋葡聚糖和酚类物质等。

1.3.2 固体产物特性分析

孔隙特性是热解焦炭物理结构的重要参数。焦炭孔隙是反映介质和反应产物的扩散通道,孔隙表面是吸附相存在和发生化学反应的场所,其内表面积和孔容积直接决定了焦炭的吸附特性和反应速率,焦炭孔结构对其热解、燃烧等有显著的影响^[9-10]。本文采用 ASAP2010 型比表面积及孔径分析仪(美国 Micromeritics 公司生产)对微波热解固体产物的孔隙结构特性进行研究。该仪器在液氮饱和和温度 77 K 下对样品进行静态等温吸附测量,测量孔径范围为 1.7~300 nm,相对压力 p/p_0 范围为 0.01~0.995(p 、 p_0 分别为氮低温吸附的平衡压力及饱和压力)。样品比表面积(S_{BET})通过 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方程进行线性回归得到;微孔面积 S_{mic} 和微孔容积 V_{mic} 用 t 曲线法确定;结合 Barrett-

Joyner-Halenda (BJH) 模型计算总孔容积 V , 计算所用数据为氮吸附等温线的脱附分支。样品在测量前在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下抽真空以去除杂质气体。

2 结果与讨论

2.1 热解产物分布特性

棉秆微波热解的产物分布特性如图 2 所示。从图 2a 可以看出, 随着热解终温的升高, 液体产率先逐渐增加, 在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近取得峰值, 而后随热解终温的进一步升高反而减小, 这是由于在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后高温使得二次反应加强, 从而导致液体产物产率下降。从图 2b 可以看出, 固体产物产率总体呈下降趋势, 且在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前下降较快, 然后下降趋势变缓, 分析原因是在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以前热解过程中一次反应不够充分, 温度是影响挥发分析出的主要因素, 而在 $500\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时热解反应已经较为充分, 继续提高温度对挥发分析出没有明显影响, 因此热解炭产率变化不大。与对照组相比, 3 种催化剂的添加均使得液体产物产率下降, 其中添加 K_2CO_3 条件下热

解油产率变化较大; 其他两种添加剂使得固体产物产率增加, 且添加 MgCl_2 条件下效果显著。对 3 种添加剂作用下的效果进行比较发现, 添加 MgCl_2 得到的热解油和热解炭产率最高, NaCl 次之, K_2CO_3 最低。这是因为金属盐的添加对热解过程生物油中的一些大分子量组分发生重聚反应生成的焦炭和小分子气体产物具有强烈的催化作用; 同时金属盐颗粒均匀分布在生物质颗粒的孔隙中, 在一定程度上影响了生物质本身的孔隙结构, 给生物质颗粒的升温带来了阻力, 降低了颗粒的升温速率, 从而促进焦炭的生成, 提高了固体产物产率; 堵塞了挥发分的析出通道, 从而增大了挥发分发生二次分解得到更多小分子气体的可能, 使得热解油产量降低^[11-12]。在添加 K_2CO_3 条件下, 碱性盐能够通过溶液配制过程将纤维素、半纤维素等大分子转化为小分子碎片, 然后通过脱水转化为更小的分子, 从而液体产物下降最为明显; 添加 K_2CO_3 对木质素分解效果不大, 甚至有抑制作用, 而木质素热解主要产生焦炭, 因此焦炭含量变化不明显^[13]。

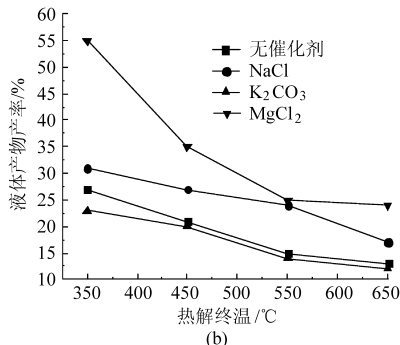
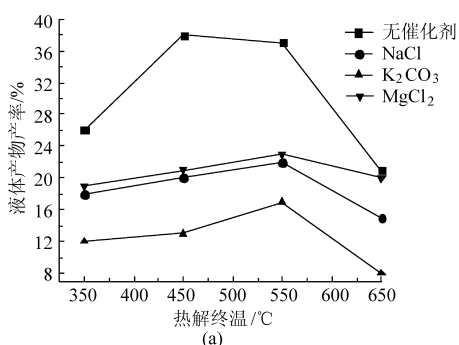


图 2 添加剂对产物产率的影响

Fig. 2 Impact of additives on yield of products

(a) 液体产物 (b) 固体产物

2.2 液体产物特性

生物油的典型 GC-MS 图谱如图 3 所示。从图中可以看出, 生物油的成分比较复杂, 包括酸、醇、醛、酯、酮和苯酚等 30 多种碳氢化合物。而添加催化剂后, 生物油中的重质组分明显减少, 轻质组分明显增加, 这说明采用添加剂对简化生物油组分有较好效果, 为生物油的分离、改性和提质等利用提供了基础^[14]。

为了对生物油中组成分布进行进一步分析, 采用色谱峰的面积对不同组分进行半定量对比, 结果如表 2 所示。添加 MgCl_2 得到的热解油 GC 图谱中色谱峰面积占总峰面积 1% 以上的产物主要有 5 种, 其中糠醛和乙酸峰面积占总峰面积约 54%, 而作为对照的未处理的棉秆裂解的生物油成分很复杂, 峰面积 1% 以上的有 30 多种, 表 2 中仅给出与添加催化剂条件下的主要组分相对应物质的面积份额。

表 2 不同添加剂条件下棉秆热解油主要组分

Tab. 2 Compound in liquid product by GC-MS with different additives

组分名称	峰面积百分比/%			
	对照组	NaCl	K_2CO_3	MgCl_2
乙酸	11.87	28.85	32.56	37.57
糠醛	1.12	8.15	3.06	16.06
羟基丙酮	3.47	9.16	13.84	2.74
环戊烯	1.23	3.32	3.89	1.68
丙酸		2.54	2.46	1.86
2-呋喃甲醛	2.22	1.23		2.58
2-呋喃甲醇	1.69	4.68	4.67	
左旋葡聚糖	9.94			
酚类	26.55	19.32	20.92	14.99

从表 2 看出, 加入添加剂使热解油中乙酸的含量显著提高, 峰面积百分比最大提高至 37.57%, 同

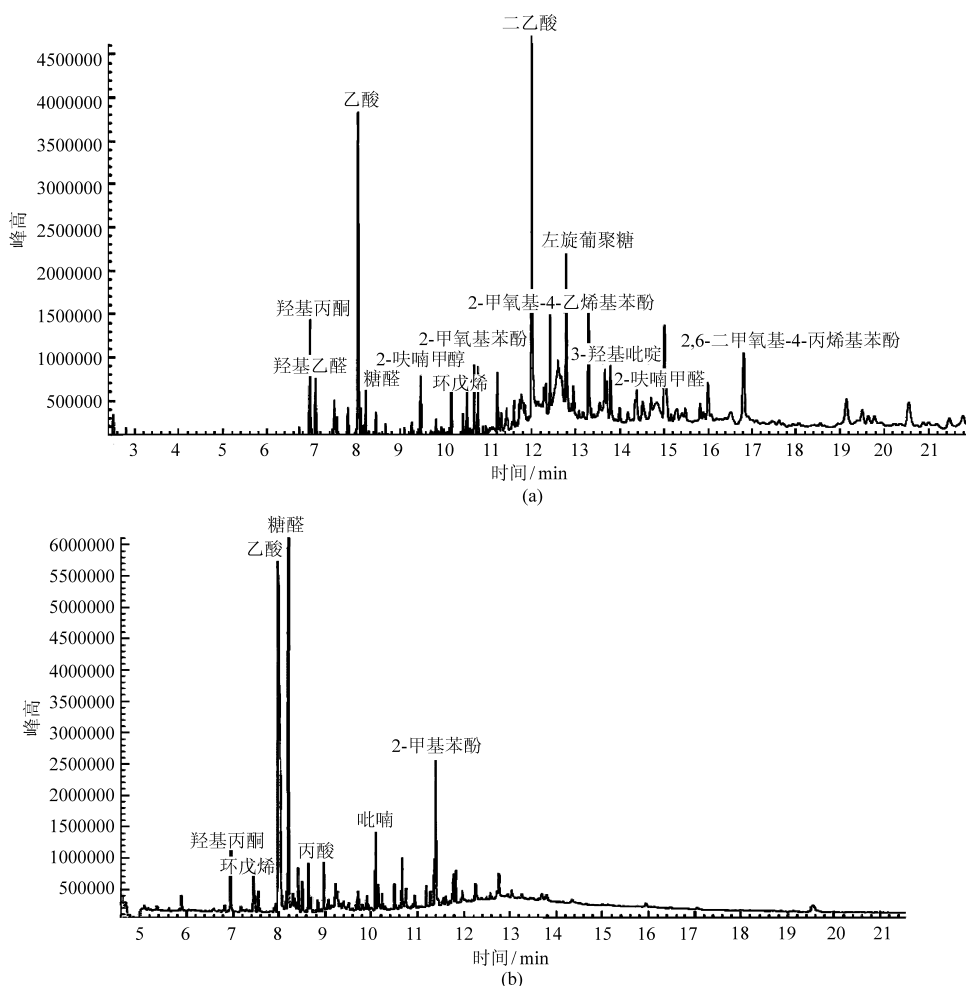


图3 热解油 GC 图谱

Fig. 3 Liquid product by GC-MS

(a) 对照组 (b) 添加 $MgCl_2$

时产物中检测出少量的丙酮;糠醛的含量也有明显提高,在 $NaCl$ 、 K_2CO_3 、 $MgCl_2$ 等添加剂作用下分别提升至 8.15%、3.06%、16.06%, $MgCl_2$ 效果最为显著。糠醛和乙酸类物质是制备多种药物和工业产品的重要原料,可见加入添加剂使生物油的利用价值有了进一步的提高。产物中酚类物质(主要包括 2-甲氧基苯酚、2,6-二甲氧基苯酚、2-甲基苯酚、苯酚等)总含量有所降低,而酚类物质是导致生物油稳定性差的主要成分之一,即减少酚类物质含量有利于提高生物油品质^[15-16]。以糠醛产量增加、酚类产量减少这一标准来衡量,加入 3 种添加剂对于简化生物油组分以及提高糠醛产量是十分有效的,且 $MgCl_2$ 效果较好, K_2CO_3 效果较差。在 3 种金属盐作为添加剂的棉秆热解油中均未检测左旋葡聚糖,有研究表明在金属盐催化作用下,左旋葡聚糖易发生二次分解转变成丙酮醇。将三者之间的糠醛含量作比较,表明氯化物在一定程度上促进糠醛的生成,这是因为氯化物能促进纤维素的分解,并促使糖类物质转化为糠醛^[17-19]。

2.3 固体产物特性

不同条件下棉秆微波热解固体产物的主要孔隙结构特性参数如表 3 所示。

测得棉秆原样的热解焦炭 BET 比表面积已达 $328.84 \text{ m}^2/\text{g}$,微孔比表面积的含量(S_{mic}/S_{BET})达到 68.67%,成为主要的孔隙, $NaCl$ 、 $MgCl_2$ 的添加使得焦炭比表面积和微孔比表面积的含量进一步提高,但添加 K_2CO_3 条件下比表面积明显下降。由添加金属盐后的焦炭结构特性参数可知, Mg^{2+} 对热解化学反应的影响大于 Na^+ ,这可能是因为 Mg^{2+} 在影响生物质本身的孔隙结构方面的作用稍大,给生物质颗粒的升温带来了阻力,形成了相对慢速的加热过程,从而促进焦炭的生成和孔隙生长,使得比表面积增加更为明显^[20];但是 Na^+ 作用下对微孔的生成效果稍好,从而微孔含量相对较高;相反, K_2CO_3 的添加则明显抑制了热解反应中微孔的生长,可能是由于堵塞作用较大,使得大分子挥发分的二次裂解更为强烈,产生大量炭黑堵塞孔隙,导致比表面积和总孔容积急剧减小。

表3 棉秆微波热解焦炭孔隙特性参数

Tab.3 Pore characteristic of char

样品	BET 比表面积 $S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	微孔比表面积 $S_{\text{mic}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{mic}}/S_{\text{BET}}$ /%	总孔容积 V $/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	微孔容积 V_{mic} $/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{mic}/V /%
对照组	328.84	225.81	68.67	0.184 975	0.104 288	56.38
NaCl	316.48	252.27	79.71	0.163 266	0.117 013	71.67
K_2CO_3	21.56	15.95	73.97	0.012 182	0.007 319	60.08
MgCl_2	461.02	350.57	76.06	0.267 225	0.162 357	60.76

根据生物质三组分分布的研究:纤维素和半纤维素的受热分解会形成一些孔隙,由于纤维素和半纤维素的基本单元都有较大的分子尺寸,从而导致所形成孔隙比较大,并不会带来比表面积的显著增加,木质素以衬质包裹着纤维素和半纤维素,并填充在纤维素构成的微晶纤维中,受热分解后,析出的挥发分随之在焦炭表面产生丰富的孔隙,对比表面积的增加贡献较大^[21-23]。由此推断棉秆热解后焦炭内部的微孔主要来自于木质素热解时含苯环物质析出后留下的孔隙,NaCl、 MgCl_2 的加入可能促进了木质素高温热解,从而使得焦炭孔隙结构更加发达^[24]。添加 K_2CO_3 对木质素分解有一定的抑制作用,造成固体产物比表面积的下降,这与前文所述结果一致。

3 结论

(1) 3种金属盐添加剂均使热解油产率下降,

热解炭产率增加。添加 MgCl_2 得到的热解油和热解炭产率较高,NaCl 次之, K_2CO_3 最低。

(2) 对液体产物中主要组分的分析表明,3种金属盐添加剂均使得热解油中糠醛和乙酸含量增加,酚类物质有所减少,有利于简化生物油组分和提高生物油品质,且 MgCl_2 效果较为明显。同时,催化剂的添加促进了左旋葡聚糖的分解,与微波热解相比含量减小较多。

(3) 添加 MgCl_2 有助于固体产物比表面积的增大和微孔含量的提高,对热解炭孔特性的优化有较好效果,而添加 K_2CO_3 使得热解炭比表面积大幅度减小,主要是由于其对于木质素热解的抑制作用引起。添加 NaCl 对焦炭孔隙特性的改善的催化效果不甚明显。综合热解油和热解炭分析结果来看,添加 MgCl_2 对于改善热解产品品质的效果要优于 NaCl 和 K_2CO_3 得到的结果。

参 考 文 献

- 商辉, Kingman S, Robinson J. 微波热裂解木屑的基础研究 [J]. 生物质化学工程, 2009, 43(6): 18~22.
Shang Hui, Kingman S, Robinson J. Microwave thermal cracking wood basic research [J]. Biomass Chemical Engineering, 2009, 43(6): 18~22. (in Chinese)
- 罗爱香. 竹废料微波裂解及其产物性质的研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2007.
Luo Aixiang. Study on microwave pyrolysis of bamboo residues and properties of its products [D]. Nanchang: Nanchang University, 2007. (in Chinese)
- Zhao H, Holladay J E, Brown H, et al. Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural [J]. Science, 2007, 316(5831): 1597~1600.
- Helleur R, Popovic N, Ikura M, et al. Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, 5(8): 813~824.
- 谭洪, 王树荣, 骆仲决, 等. 金属盐对生物质热解特性影响试验研究 [J]. 工程热物理论, 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. (in Chinese)
- Çağlar A, Demirbaş A. Conversion of cotton cocoon shell to liquid products by pyrolysis [J]. Energy Conversion and Management, 2000, 41(16): 1749~1756.
- Baghbanzadeh M, Carbone L, Cozzoli P D, et al. Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(48): 11312~11359.
- 王贤华. 生物质流化床热解液化实验研究及应用 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
Wang Xianhua. The experimental study and application of biomass fast pyrolysis with fluidized bed [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2007. (in Chinese)
- Williams P T, Taylor D T. Aromatization of tyre pyrolysis oil to yield polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Fuel, 1993, 72(11): 1469~1474.
- Williams P, Bottrill R, Cunliffe A. Combustion of tyre pyrolysis oil [J]. Process Safety and Environmental Protection, 1998,

- 76(4): 291 ~ 301.
- 11 Degroot W F, Pan W P, Rahman M D, et al. First chemical events in pyrolysis of wood [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1988,13(3): 221 ~ 231.
- 12 王贤华, 陈汉平, 王静, 等. 无机矿物质盐对生物质热解特性的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2008,36(6): 679 ~ 683.
Wang Xianhua, Chen Hanping, Wang Jing, et al. Influences of mineral matters on biomass pyrolysis characteristics [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2008,36(6): 679 ~ 683. (in Chinese)
- 13 Yang H, Yan R, Chen H, et al. Influence of mineral matter on pyrolysis of palm oil wastes [J]. *Combustion and Flame*, 2006, 146(4): 605 ~ 611.
- 14 万益琴, 刘玉环, 林向阳, 等. 玉米秸秆的催化微波裂解及生物油成分 [J]. *农业工程学报*, 2009,25(4): 190 ~ 195.
Wan Yiqin, Liu Yuhuan, Lin Xiangyang, et al. Microwave assisted pyrolysis of corn stover pellets with catalysts for bio-oil production and its component [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2009,25(4): 190 ~ 195. (in Chinese)
- 15 潘其文, 肖睿, 张会岩. 生物油改性及催化热解技术研究进展 [J]. *能源研究与利用*, 2009(5): 1 ~ 4.
Pan Qiwen, Xiao Rui, Zhang Huiyan. Research on bio-oil modification and catalytic pyrolysis technology [J]. *Energy Research & Utilization*, 2009(5): 1 ~ 4. (in Chinese)
- 16 Li S M, Jia N, Zhu J F, et al. Rapid microwave-assisted preparation and characterization of cellulose-silver nanocomposites [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011,83(2): 422 ~ 429.
- 17 Chen M, Wang J, Zhang M, et al. Catalytic effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine wood sawdust by microwave heating [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008,82(1): 145 ~ 150.
- 18 陆摇强, 朱锡锋. 利用固体超强酸催化热解纤维素制备左旋葡萄糖酮 [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011,39(6): 425 ~ 431.
Lu Yaoqiang, Zhu Xifeng. Production of levoglucosone from pyrolysis of cellulose catalyzed by solid superacids [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011,39(6): 425 ~ 431. (in Chinese)
- 19 梅丽敏, 宗志敏, 位艳宾, 等. 微波辅助下固体酸催化剂对稻壳热解油的催化加氢 [J]. *化工时刊*, 2011(7): 19 ~ 22.
Mei Limin, Zong Zhimin, Wei Yanbin, et al. Microwave-assisted catalytic hydroconversion of pyrolyzed oil from rice hull over solid acid catalyst [J]. *Chemical Industry Times*, 2011(7): 19 ~ 22. (in Chinese)
- 20 卢春兰, 徐绍平, 邓晓龙, 等. 生物质热解半焦炭的反应性研究 [J]. *林产化学与工业*, 2005,25(3): 16 ~ 20.
Lu Chunlan, Xu Shaoping, Deng Xiaolong, et al. Study on reactivity of chars from biomass pyrolysis [J]. *Chemistry & Industry of Forest Products*, 2005,25(3): 16 ~ 20. (in Chinese)
- 21 Higuchi T. Biodegradation of lignin: biochemistry and potential applications [J]. *Cellular and Molecular Life Sciences*, 1982, 38(2): 159 ~ 166.
- 22 谢君, 任路. 侧耳菌产生木质纤维素酶及其降解植物生物质的研究 [J]. *兰州大学学报: 自然科学版*, 2002,38(2): 121 ~ 126.
Xie Jun, Ren Lu. Production of lignocellulolytic enzymes and wheat straw degradation of pleurotus [J]. *Journal of Lanzhou University: Natural Science Edition*, 2002,38(2): 121 ~ 126. (in Chinese)
- 23 谭洪, 王树荣, 骆仲决, 等. 生物质三组分热裂解行为的对比研究 [J]. *燃料化学学报*, 2006,34(1): 61 ~ 65.
Tan Hong, Wang Shurong, Luo Zhongyong, et al. Pyrolysis behavior of cellulose, xylan and lignin [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2006,34(1): 61 ~ 65. (in Chinese)
- 24 Laird D A, Brown R C, Amonette J E, et al. Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar [J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2009,3(5): 547 ~ 562.