

生物油中热解木质素特性*

常 胜¹ 赵增立¹ 郑安庆¹ 张 伟^{1,2} 李海滨¹

(1. 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

【摘要】 从生物油中分离出热解木质素,对其基本特性进行了研究,同时与一种碱木质素进行了对比。两种木质素的主要元素质量分数基本相同,但热解木质素中碳元素质量分数比碱木质素稍高,氧元素质量分数稍低;红外光谱试验发现相对于碱木质素,热解木质素中含有较少的醇羟基。热重试验结果表明,热解木质素在比较低的温度下表现出较大的质量损失速率,其热稳定性比碱木质素差;热解气质联用试验显示出两种木质素的热解产物组成存在较大的差异,在 250、550℃ 两个热解温度条件下热解木质素的热解产物中芳香族化合物含量都明显高于碱木质素,而碱木质素 250℃ 的热解产物中主要组分为醇类物质,芳香族化合物质量分数较低,550℃ 的热解产物中芳香族化合物质量分数上升,醇类物质质量分数下降,同时产生大量的丙酮。

关键词: 生物油 热解木质素 碱木质素 红外光谱 热重 热解气质联用

中图分类号: TK6 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2011)11-0099-07

Properties of Pyrolytic Lignin from Bio-oil

Chang Sheng¹ Zhao Zengli¹ Zheng Anqing¹ Zhang Wei^{1,2} Li Haibin¹

(1. Key Laboratory of Renewable Energy and Natural Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

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

Abstract

Pyrolytic lignin was separated from bio-oil. The structure and pyrolysis characteristics of pyrolytic lignin were compared with an alkali lignin. The content of main elements in two kinds of lignin was the same level, but the content of carbon was higher and the content of oxygen was lower in pyrolytic lignin compared with alkali lignin. It was shown that alcoholic hydroxyl group in pyrolytic lignin was less than alkali lignin with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis. Thermogravimetric analysis (TGA) revealed that the rate of weight loss of pyrolytic lignin was quicker at low temperature and the thermal stability was worse compared with alkali lignin. It was observed that the composition of pyrolysis products of two kinds of lignin was largely different by the experiments of pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS). The contents of aromatic compounds in pyrolysis products of pyrolytic lignin were both higher than alkali lignin at two temperatures. The main components in pyrolysis products of alkali lignin were alcohols, while the content of aromatic compounds was low at 250℃. However the content of aromatic compounds in pyrolysis products of alkali lignin increased at 550℃, the content of alcohols decreased, and large numbers of acetone were formed.

Key words Bio-oil, Pyrolytic lignin, Alkali lignin, FTIR, TGA, Py-GC/MS

引言

生物质快速热解技术能将低品位的固体生物质

转化成易于储存和运输、能量密度较高的液体燃料生物油,因此该技术受到国际上的广泛关注,国内也有许多科研机构对快速热解试验装置和工艺参数进

收稿日期: 2011-01-11 修回日期: 2011-03-01

* 国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2007AA05Z456)

作者简介: 常胜,研究实习员,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,博士生导师,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

行了研究^[1-8],但是受生物质组成和热解工艺本身的制约,快速热解获得的生物油化学组成极其复杂、pH 值低、粘度较大、热稳定性差,这些特性极大地阻碍了生物油的应用。

对生物油的化学组成进行分析发现,通过气相色谱可以检测到生物油中约 40% 的易挥发单体物质,对于生物油中沸点较高的难挥发单体物质如脱水糖类则需要通过液相色谱进行分析检测,这部分物质质量分数约为 12%,通过色谱检测到的这两部分物质为水溶性的,而生物油中含有的大分子芳香族化合物聚合体为水不溶组分,则难以通过色谱方法进行分析检测,质量分数通常在 20% 左右^[9-10]。这部分物质由生物质中的木质素热解产生,因此被称为热解木质素,它的存在使生物油的粘度增大、稳定性降低。根据生物油的化学组成特性,Marquevich 等^[11]提出将生物油分成水相和热解木质素两部分,其中水相部分可以通过水蒸气重整获得氢气,而热解木质素具有类似于工业木素的用途。例如通过催化加氢可以产生优质液体燃料或通过催化裂解产生一些重要酚类化学品,另外热解木质素也可以用于合成高分子材料或直接用作固体燃料等^[9,12]。因此热解木质素有着广泛的用途,而热解木质素的特性将决定其具体应用,为了实现对热解木质素的有效利用,需要对其基本特性进行研究。

本文首先从生物油中分离得到热解木质素,并对其基本的物理化学特性进行分析,同时利用热重仪和热解气质联用仪对其热解特性进行研究,并与一种工业碱木素的特性进行对比。

1 试验

1.1 试验原料

试验中用于提取热解木质素的生物油由广州某公司提供,该生物油以木屑为原料通过循环流化床热解产生,主要物理性质为:pH 值 2.35,含水率 23%,热值 16.3 MJ/kg。热解木质素提取方法如下^[13]:取 15 mL 生物油缓慢加入 250 mL 蒸馏水中,生物油滴加速率不能太快,一般约为 1 mL/min,同时在滴加过程中利用搅拌器以 2 000 r/min 的转速不断搅拌,搅拌器转速越高越有利于生物油中可溶性物质在水中的溶解和热解木质素的沉淀,另外整个过程需在冰水浴中进行,以防止搅拌器在搅拌过程中发热导致温度过高而不利于热解木质素的沉淀。沉淀过程完成后用布氏漏斗对含有热解木质素的悬浊液进行抽滤,过滤后所得的沉淀物加入蒸馏水中不断搅拌进行再沉淀,以去除沉淀物中可溶于水的成分,然后再进行抽滤,得到的热解木质素在

35℃ 条件下进行真空干燥后备用。

试验中使用的碱木素 (lignin, alkali, 2-hydroxypropyl ether, CAS: 88402-77-1) 购自美国 Sigma-Aldrich 公司,属于一种典型的木质素,其分子结构片段如图 1 所示。

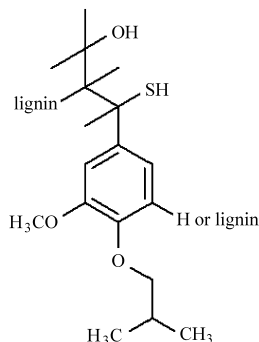


图 1 木质素分子结构片段

Fig. 1 Structural fragments of lignin

1.2 试验方法

1.2.1 木质素的理化性质分析

试验原料热解木质素和碱木素在 35℃ 条件下真空干燥 8h,然后经研磨研细过 100 ~ 120 目筛,采用 Elementar 元素分析仪 (型号 Vario EL CHNOS) 进行元素分析,其中 C、H、N 和 S 元素由仪器直接测出,灰分按 GB/T 742—2008 测定,O 元素通过差减法得出;热值由微机热量计测定,采用 GB/T 384—1981 石油产品热值测定法 (氧弹法);平均分子量采用美国 Waters 凝胶色彩谱仪 (型号 515-410GPC) 进行测定。

1.2.2 红外光谱试验

红外光谱试验在 TENSOR27 型傅里叶红外光谱仪上进行,将大约 2 mg 样品和 300 mg 溴化钾均匀混合后压片并测定其红外吸收谱。仪器测得样品在 4 000 ~ 400 cm^{-1} 波数范围的吸收光谱,试验考察的光谱范围在 2 000 ~ 700 cm^{-1} 的指纹区,在此波数范围内两种样品吸收峰存在一定差异,为了便于对两种样品吸收峰强弱进行对比,以 2 000 ~ 700 cm^{-1} 范围内的最大吸收峰值为标准,考察各波数处的相对吸收强度。

1.2.3 热重试验

热重试验在德国 NETZSCH 公司生产的 STA409C 型热重分析仪上进行,以高纯 N_2 为载气,流量 60 mL/min。称取 5 mg 样品放入材料为 Al_2O_3 的坩埚内,以高纯氮气吹扫完毕后,在高纯氮载气保护下进行热解试验,在热重仪内以 20℃/min 的升温速率由室温加热至终温 800℃。

1.2.4 热解气质联用试验

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

Rxi-1 ms (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。热解试验方法:称取一定量的样品(约 0.5 mg)放入一个微型的石英管内,裂解器以 10℃/ms 从室温升至热解反应所需温度并保持 10s,然后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 型气质联用仪上进行气质联用分析。试验分别考察两种样品在 250℃ 和 550℃ 的热解反应特性和产物分布情况。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,载气为高纯氦气,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 amu;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,试验中用相对峰面积考察热解产物分布情况。由于气相色谱无法对水和惰性气体进行检测,故仅对热解产物中的有机挥发分产物进行分析检测。

2 结果与分析

2.1 两种木质素的理化性质

热解木质素和碱木素的主要理化性质如表 1 所

示。从元素分析可以看出两种木质素 C、H、O 元素质量分数基本相同,只存在少量差异,与碱木素相比,热解木质素 C 元素质量分数稍高一些,而 O 元素质量分数稍低一些,热解木质素是生物质原料中的木质素热解的产物,木质素在热解过程中以气体的形式释放出较多的 O,使得生物油中的热解木质素 O 元素质量分数下降,C 元素质量分数上升。另外相对热解木质素,碱木素中含有更多的 S 元素,这是因为在采用硫酸盐法制浆过程中硫化碱与木素发生反应,形成一定量的硫化木素^[14]。由于热解木质素中 C 元素质量分数相对较高,而 O 元素质量分数较低,因此热值更高,其高位热值达到 26.63 MJ/kg,因此热解木质素比较适合用作固体燃料。从分子量测定结果可以看出,热解木质素的分子量分布系数即分散度比碱木素小,且平均分子量也比碱木素平均分子量小。木质素在生物质快速热解过程发生分子键的断裂形成热解木质素,因此热解木质素的平均分子量相对木质素要小。通常对木质素进行催化脱氧处理时,需要根据木质素分子量大小来选择合适的孔径的催化剂(如分子筛),以延长催化剂的使用寿命并获得较好的催化效果^[15],因此确定热解木质素的平均分子量大小有利于选择合适的催化剂对其进行催化脱氧生产烃类燃料。

表 1 木质素的理化性质分析
Tab.1 Analyses of main properties of lignin

样品	元素质量分数/%					灰分	高位热值 /MJ·kg ⁻¹	平均分子量		
	C	H	O	N	S			数均分子量	重均分子量	分散度
热解木质素	64.84	7.02	27.64	0.05	0.06	0.39	26.63	3 130	8 250	2.63
碱木素	61.28	6.72	30.44	0.01	0.78	0.77	24.93	5 504	20 965	3.81

2.2 两种木质素的红外光谱

两种木质素在 2 000~700 cm⁻¹ 的红外光谱图如图 2 所示,在 1 715 cm⁻¹ 附近为羰基的伸缩振动吸收峰,其中热解木质素对应吸收峰强度相对较大,可能是由于在热解木质素提取过程中生物油中含有的羧酸和酮类物质未能充分溶解,少量这些物质与热解木质素一起沉淀下来,使热解木质素中的羰基含量增加。在 1 605 cm⁻¹ 以及 1 510 cm⁻¹ 附近为芳环的伸缩振动吸收峰,热解木质素在这 2 个波数处的吸收强度比碱木素更高,说明热解木质素含有更多的芳香碳。在 1 470 cm⁻¹ 以及 1 140 cm⁻¹ 附近为 C—H 弯曲振动吸收峰^[13,16],两种木质素在这 2 个波数处吸收峰强度无明显差异。而在 1 275 cm⁻¹ 附近为 C—O 的伸缩振动吸收峰,在 1 036 cm⁻¹ 附近为 C—O 的弯曲振动吸收峰^[17],两种木质素在这 2 个波数处的吸收有较明显差异,热解木质素在这 2 个

波数处的吸收强度明显低于碱木素,说明热解木质素中含有相对较少的 C—O 官能团,进而推测热解木质素分子中含有较少的醇羟基和醚键,这可能是由于生物质中的木质素在快速热解过程中以醇和醚的形式脱除了部分 C—O 官能团,从而热解木质素中含有的 C—O 官能团减少。热解木质素中相对少的 C—O 结构有利于对其进行催化脱氧产生优质烃类燃料。

2.3 两种木质素的热重分析

图 3 所示的是热解木质素与碱木素在升温速率为 20℃/min 时的热重(TG)和微分热重(DTG)曲线。其中热解木质素的主要热解区间为 150~550℃,在此热解温度区间的质量损失率为 60.5%,最大质量损失速率为 6.5%/min,对应峰值温度为 339.5℃,最终热解后固体残渣产率为 34.6%。而碱木素出现 2 个明显的热解区间,第 1 个热解区间

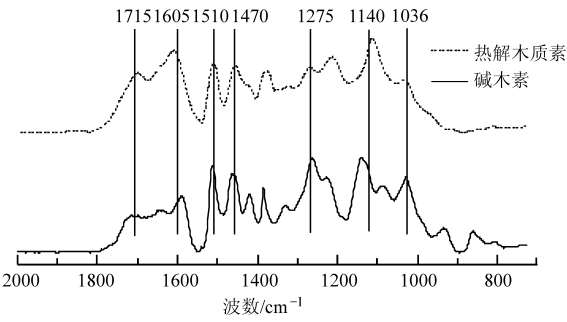


图2 木质素的傅里叶红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of lignin (between 2 000 and 700 cm⁻¹)

在 75 ~ 160℃,质量损失率为 3.8%,最大质量损失速率为 1.6%/min,对应峰值温度为 101.8℃;第 2 个热解区间在 205 ~ 560℃,是碱木质素最主要的热解区间,质量损失率为 58.58%,最大质量损失速率为 11.4%/min,对应峰值温度为 392.3℃,最终热解后固体残渣产率为 34.2%。碱木质素在 75 ~ 160℃出现比较明显的质量损失可能是由于自由水的解吸所致^[18],而热解木质素在 150℃以下也有少量质量损失,这是由于热解木质素从生物油中携带的小分子物质释放所致,但其质量损失不如碱木质素明显,这说明热解木质素中自由水的含量比碱木质素低。对比热解木质素与碱木质素在其主要热解区间热解情况可知,热解木质素的热解温度区间比碱木质素更宽;热解木质素在比较低的温度下表现出较快的质量损失速率,峰值温度明显低于碱木质素,说明热解木质素热稳定性比碱木质素差,比较容易热解,这可能是由于热解木质素分子结构相对简单,分子中键的连接作用较弱。热解木质素相对差的热稳定性将不利于其后续

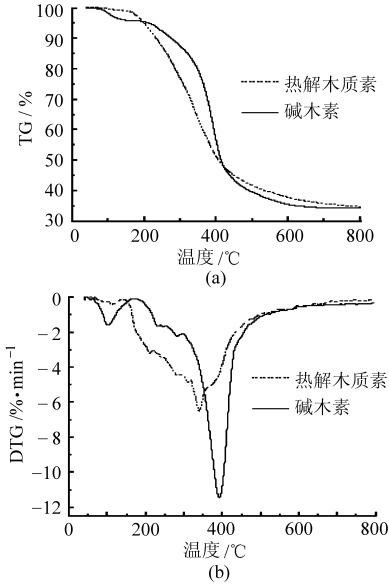


图3 木质素的热重曲线和微分热重曲线(20℃/min)

Fig.3 TG and DTG curves of lignin at the 20℃/min heating rate
(a) TG (b) DTG

应用,Brodin 等^[19]将工业木质素于 250℃下在空气中进行部分氧化,结果发现工业木质素的热稳定性提高,因此可以对热解木质素进行相同的处理以提高其热稳定性。另外通过热重试验分析可以推断,对热解木质素进行催化裂解处理的合适温度范围应该在 300 ~ 400℃。

2.4 热解气质联用试验

根据热重试验的结果,在两种木质素的主要热解区间内选取低温(250℃)和中温(550℃)进行了热解气质联用试验,对比不同热解温度下两种木质素的热解产物组成和质量分数的差异。两种木质素在不同温度下热解气质联用总离子流图如图 4 所示,热解产物化学组成如表 2 所示,总离子流图中标出了主要热解产物的色谱峰,以便于对比,色谱峰序号与表 2 中物质的序号对应。

由图 4 可知,在低温度 250℃的热解条件下,热解木质素的总离流图中色谱峰数量明显比碱木质素

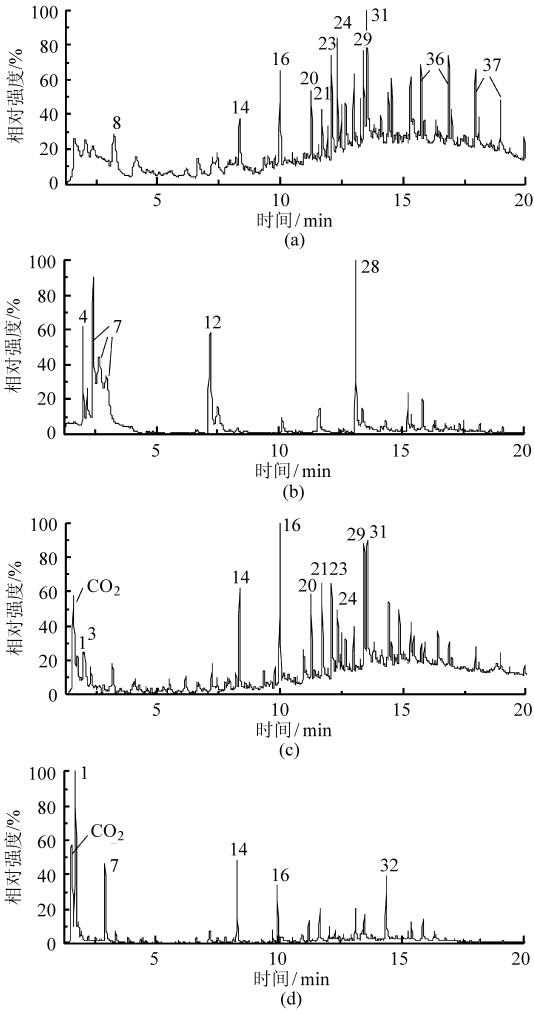


图4 木质素在不同热解温度条件下的总离子流图

Fig.4 TIC chromatogram from Py-GC/MS of lignin at different pyrolysis temperatures
(a) 热解木质素,250℃ (b) 碱木质素,250℃
(c) 热解木质素,550℃ (d) 碱木质素,550℃

多,色谱峰强度更大,这说明热解木质素热解产物组成比碱木素复杂,在较低温下就发生了比较明显的热解;而在中温 550℃ 条件下,热解木质素热解产物形成的离子流图中色谱峰仍然比碱木素多,色谱峰强度也更大。热重试验表明两种木质素最终热解的固体残渣产率相近,表明两种木质素热解的挥发分质量也相近,对比两种挥发分形

成的离子流图中色谱峰数量和强度可以推断热解木质素热解产生的挥发分中可冷凝的有机组分质量分数比碱木素更高,因此对热解木质素进行热解能获得较高的液体产率,有利于其在催化裂解生产液体燃料中的应用。

表 2 显示了不同热解温度条件下热解木质素与碱木素的热解产物组成和含量的差异。对比两种木

表 2 不同温度下两种木质素的热解产物化学组成(峰面积相对值)

Tab.2 Composition of products from pyrolysis of lignin at different temperatures						
序号	时间/min	化合物	250℃		550℃	
			热解木质素/%	碱木素/%	热解木质素/%	碱木素/%
1	1. 70	丙酮			3. 31	26. 97
2	1. 83	3-羟基丙烯				3. 20
3	1. 95	乙酸	2. 46		6. 29	1. 12
4	2. 01	2-丙醇		5. 32		
5	2. 19	1-丙醇		3. 50		
6	2. 30	羧基丙酮	1. 62		1. 56	0. 73
7	2. 44/2. 68/2. 97	1,2-丙二醇		41. 18		11. 20
8	3. 19	1-甲基乙氧基丙酮	9. 04		2. 08	
9	6. 65	苯酚				0. 68
10	7. 20	2-羟基丙基醚		13. 68		1. 93
11	7. 22	2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮	4. 71		1. 27	
12	7. 50	1-(2-羟基丙氧基)丙醇		8. 20		2. 60
13	8. 19	2-甲基苯酚			0. 90	1. 23
14	8. 31	2-甲氧基苯酚	2. 60		5. 43	7. 69
15	9. 34	2,4-二甲基苯酚			1. 04	
16	9. 99	2-甲氧基-4-甲基苯酚	6. 17	1. 01	9. 12	6. 11
17	10. 13	1,2-苯二酚				0. 94
18	10. 67	1-乙基-4-甲氧基苯	0. 74			
19	10. 94	3-甲氧基-1,2-苯二酚	1. 82		2. 61	1. 17
20	11. 25/15. 40	4-乙基-2-甲氧基苯酚	3. 07	0. 89	4. 27	3. 60
21	11. 70	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	3. 04		5. 49	2. 80
22	11. 92	正十四碳烷	3. 19		0. 58	
23	12. 08/15. 25	2,6-二甲氧基苯酚	5. 68	2. 04	6. 91	2. 48
24	12. 33	丁子香酚	5. 36	0. 46	5. 80	2. 47
25	12. 49	2-甲氧基-4-丙基苯酚	2. 47		3. 06	
26	12. 65	香草醛	2. 65	0. 26	3. 15	0. 88
27	12. 96	异丁子香酚	2. 44	0. 15	2. 76	0. 51
28	13. 12	愈创甘油醚		10. 06		3. 69
29	13. 39	1,2,3-三甲氧基苯	4. 70		7. 70	0. 64
30	13. 42	左旋葡聚糖		2. 85		1. 19
31	13. 53	异丁子香酚	6. 58	0. 77	6. 18	2. 34
32	14. 36	2-甲氧基-4-甲基苯酚		1. 04		7. 44
33	14. 41	1,2,3-三甲氧基-5-甲基苯	2. 64	0. 30	5. 67	0. 12
34	14. 54	正十七碳烷	2. 06		0. 93	
35	15. 31/16. 42	2,6-二甲氧基-4-烯丙基苯酚	3. 32	0. 57	7. 72	0. 87
36	15. 73/16. 86	正十八碳烷	8. 49		1. 55	
37	17. 94/18. 96	正二十一碳烷	6. 79		1. 48	
未知物			8. 36	7. 72	3. 14	5. 40

质素 250℃ 的热解产物发现,热解木质素的热解产物中芳香族化合物的种类相对较多,质量分数相对较高,是主要热解产物,其总质量分数达到 53%。其次质量分数较高的是长链烷烃,总质量分数达到 20%,它们来源于生物质中的有机抽提物,在热解木质素的提取过程中这些物质难溶于水并与热解木素一起沉淀下来。另外热解产物中还含有少量乙酸以及一定量的酮类物质,这些物质可能是热解木质素的热解产物,或是生物质中碳水化合物的热解产物。碱木素的热解产物中芳香族化合物的质量分数仅为 17%,远低于热解木质素。醇和醚类化合物质量分数则很高,达到 77%,其中 1,2-丙二醇质量分数为 41.18%,它是由碱木素主要分子片段中苯环侧链断键形成,因此可推断碱木素分子中含有较多的脂肪族醇羟基侧链结构,而 1,2-丙二醇又可能发生分子间的醇羟基脱水反应,进而生成了 2-羟基丙基醚以及 1-(2-羟基丙氧基)丙醇,两类物质质量分数分别为 13.68% 和 8.20%。另外碱木素热解产物中存在少量左旋葡聚糖,质量分数为 2.85%,它是碳水化合物的热解产物。550℃ 热解时两种木质素热解产物分布规律与 250℃ 热解存在一定差异,其中热解木质素的热解产物中芳香族化合物的质量分数相比 250℃ 热解时更高,接近 78%,且长链烷烃质量分数下降。而碱木素的热解产物中芳香族化合物的质量分数接近 46%,与 250℃ 热解时相比其质量分数大幅提高,而醇类化合物质量分数降低,1,2-丙二醇质量分数为 11.20%,但热解产物中出现大量的丙酮,质量分数为 26.97%,丙酮是由 1,2-丙二醇分子内脱水形成的。热解木质素 550℃ 的热解产物中芳香族化合物的质量分数仍然高于碱木素,说明热解木

质素分子中含有更多的苯环结构^[20]。

由以上分析可知热解木质素的热解产物中芳香族化合物质量分数较高,通过对它进行催化裂解后可以获得较高产率的小分子酚类化学品,因此它在这方面的应用前景广阔。另外热解木质素在某些特定高分子材料的合成中也可能具有一定的优势,如木质素在作为酚醛粘合剂的合成反应剂时,通常木质素的反应性能受脂肪族侧链的妨碍,而热解木质素分子中含有较少的脂肪族侧链结构将使其反应性能提高,因此热解木质素在酚醛粘合剂合成中也可能具有一定的应用价值^[16]。

3 结 论

(1)热解木质素和碱木素的主要元素质量分数基本相同,热解木质素 C 元素质量分数比碱木素稍高,因此热值比碱木素更高,另外热解木质素的平均分子量比碱木素小;红外光谱试验发现两种木质素分子结构最为明显的差异在于,相对于碱木素,热解木质素中含有较少的醇羟基。

(2)热重试验结果表明,热解木质素在比较低的温度下表现出较大的质量损失速率,峰值温度明显低于碱木素,因此其热稳定性比碱木素差;热解气质联用试验结果显示热解木质素热解产生的挥发分中可冷凝的有机组分比碱木素多,两种木质素的热解产物组成也存在较大的差异,在不同热解温度条件下,热解木质素的热解产物中芳香族化合物质量分数都明显高于碱木素。

(3)对热解木质素基本特性的分析表明,热解木质素在催化裂解生产优质烃类燃料和小分子酚类化学品方面有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- 1 谭洪,王树荣,骆仲浚,等. 生物质整合式流化床热解制油系统试验研究[J]. 农业机械学报, 2005, 36(4): 30~34.
Tan Hong, Wang Shurong, Luo Zhongyang, et al. Experimental research on biomass flash pyrolysis for bio-oil in a fluidized bed reactor [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2005, 36(4): 30~34. (in Chinese)
- 2 杨素文,丘克强. 基于生物质真空热解液化技术的生物油制备[J]. 农业机械学报, 2009, 40(4): 107~111.
Yang Suwen, Qiu Keqiang. Biomass vacuum pyrolysis liquefaction system for bio-oil [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(4): 107~111. (in Chinese)
- 3 董芃,齐国利,王丽,等. 生物质快速热解制取生物油[J]. 太能学报, 2007, 28(2): 223~226.
Dong Peng, Qi Guoli, Wang Li, et al. Experiment study on producing biomass pyrolysis oil by biomass flash pyrolysis [J]. Acta Energetica Sinica, 2007, 28(2): 223~226. (in Chinese)
- 4 刘荣厚,栾敬德. 榆木木屑快速热裂解主要工艺参数优化及生物油成分的研究[J]. 农业工程学报, 2008, 24(5): 187~190.
Liu Ronghou, Luan Jingde. Optimization of the key parameters for fast pyrolysis of elm sawdust and the composition of the bio-oil [J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(5): 187~190. (in Chinese)
- 5 王琦,刘倩,贺博,等. 流化床生物质快速热解制取生物油试验研究[J]. 工程热物理学报, 2008, 29(5): 885~888.
Wang Qi, Liu Qian, He Bo, et al. Experimental research on biomass flash pyrolysis for bio-oil in a fluidized bed reactor [J].

- Journal of Engineering Thermophysics, 2008, 29(5): 885 ~ 888. (in Chinese)
- 6 柳善建, 易维明, 柏雪源, 等. 流化床生物质快速热裂解试验及生物油分析[J]. 农业工程学报, 2009, 25(1): 203 ~ 207.
Liu Shanjian, Yi Weiming, Bai Xueyuan, et al. Experimental study on biomass fast pyrolysis in fluidized bed and analysis of bio-oil [J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(1): 203 ~ 207. (in Chinese)
 - 7 王琦, 王树荣, 王乐, 等. 生物质快速热裂解制取生物油试验研究[J]. 工程热物理学报, 2007, 28(1): 173 ~ 176.
Wang Qi, Wang Shurong, Wang Le, et al. Experimental study on biomass flash pyrolysis for bio-oil production [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2007, 28(1): 173 ~ 176. (in Chinese)
 - 8 张春梅, 刘荣厚, 易维明, 等. 玉米秸秆等离子体热裂解液化实验[J]. 农业机械学报, 2009, 40(8): 96 ~ 99.
Zhang Chunmei, Liu Ronghou, Yi Weiming, et al. Experiment on plasma pyrolysis of corn stalk for liquid fuel [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(8): 96 ~ 99. (in Chinese)
 - 9 Bayerbach R, Meier D. Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin). part IV: structure elucidation of oligomeric molecules [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 85(1 ~ 2): 98 ~ 107.
 - 10 Mullen C A, Strahan G D, Boateng A A. Characterization of various fast-pyrolysis bio-oils by NMR spectroscopy [J]. Energy & Fuels, 2009, 23(5): 2 707 ~ 2 718.
 - 11 Markevich M, Czernik S, Chornet E, et al. Hydrogen from biomass: steam reforming of model compounds of fast-pyrolysis oil[J]. Energy and Fuels, 1999, 13(6): 1 160 ~ 1 166.
 - 12 Scholze B, Hanser C, Meier D. Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin). part II. GPC, carbonyl groups, and ^{13}C -NMR[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, 58 ~ 59(1): 387 ~ 400.
 - 13 Scholze B, Meier D. Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, 60(1): 41 ~ 54.
 - 14 武书彬, 向冰莲, 刘江燕, 等. 工业碱木质素热裂解特性研究[J]. 北京林业大学学报, 2008, 30(5): 143 ~ 147.
Wu Shubin, Xiang Binglian, Liu Jiangyan, et al. Pyrolysis characteristics of technical alkali lignin [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2008, 30(5): 143 ~ 147. (in Chinese)
 - 15 Charles A M, Akwasi A B. Characterization of water insoluble solids isolated from various biomass fast pyrolysis oils [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 90(2): 197 ~ 203.
 - 16 郭义明. 植物纤维化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.
 - 17 Schnitzer M I, Monreal C M, Facey G A, et al. The conversion of chicken manure to biooil by fast pyrolysis I. analyses of chicken manure, biooils and char by ^{13}C and ^1H NMR and FTIR spectrophotometry [J]. Journal of Environmental Science and Health Part B—Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes, 2007, 42(1): 71 ~ 77.
 - 18 姚燕, 王树荣, 郑赞, 等. 基于热红联用分析的木质素热裂解动力学研究[J]. 燃烧科学与技术, 2007, 13(1): 50 ~ 54.
Yao Yan, Wang Shurong, Zheng Yun, et al. Kinetic research of lignin pyrolysis by TGA – FTIR analysis [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2007, 13(1): 50 ~ 54. (in Chinese)
 - 19 Brodin I, Sjöholm E, Gellerstedt G. The behavior of kraft lignin during thermal treatment [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010, 87(1): 70 ~ 77.
 - 20 Nowakowski D J, Bridgwater A V, Elliott D C, et al. Lignin fast pyrolysis: results from an international collaboration[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010, 88(1): 53 ~ 72.