

甘蔗渣两级快速热解特性研究*

张俊姣 叶小宁 张润禾 陆强 王体朋 董长青

(华北电力大学生物质发电成套设备国家工程实验室,北京 102206)

摘要: 利用 Py-GC/MS(快速热解-气相色谱/质谱联用)装置进行了甘蔗渣的两级快速热解实验,考察了甘蔗渣一级快速热解的产物分布特性以及一级热解温度对后续二级热解产物分布的影响。实验结果表明,甘蔗渣低温一级热解产物富含 4-乙烯基苯酚(4-VP),在 250℃ 热解时 4-VP 的选择性最高(相对峰面积百分比高达 48.11%),而在 300℃ 热解时 4-VP 的产率最大。一级热解温度对后续二级热解产物分布有着较大的影响,随着一级热解温度的升高,二级热解产物中左旋葡聚糖(LG)含量显著增加,而多数其他产物的含量则显著降低;根据产物组成可以判断,300℃ 下的一级热解固体产物进行二级热解所获得的生物油,与甘蔗渣直接在 500℃ 快速热解获得的生物油相比,具有更高的燃料品位。由此可确定甘蔗渣两级快速热解的应用方式应为:首先在 300℃ 下进行一级快速热解制备 4-VP,随后对固体残渣在 500℃ 进行二级热解获得高品位生物油。

关键词: 甘蔗渣 两级快速热解 4-乙烯基苯酚 生物油

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2014)08-0190-07

引言

生物质常规中温快速热解液化获得的生物油是一种由水分和数百种有机物组成的混合物,可作为液体燃料或者化工原料应用于不同的领域^[1-2]。然而,常规生物油作为液体燃料使用时品位较低,具体表现为热值低,存在酸性和腐蚀性,热稳定性和化学稳定性差等^[3-4]。此外,常规生物油中虽然存在着多种高附加值的化学品,包括多种难以通过常规手段进行合成的物质,如 4-VP、LG、左旋葡萄糖酮(LGO)、5-羟甲基糠醛(HMF)和糠醛(FF)等,但是其中绝大部分物质的含量都很低,使得分离提取不仅技术困难,而且没有很好的经济效益^[5]。为了提高生物油的应用价值,一方面可以对生物油进行精制,另一方面可以针对特定的生物质原料,选择性调控热解反应过程,从而获得特定的高品位生物油(富含特定高附加值化学品或者燃料品位较高)^[6-7]。

生物质原料种类众多,对于木材等常规生物质原料,前人与课题组均已对其在不同条件下快速热解的产物分布,进行了深入研究^[8]。在此基础上,作者继续针对其它生物质原料开展热解实验探索,发现以甘蔗渣为原料,进行低温快速热解时,可获得

富含 4-VP 的液体产物,该液体产物显著不同于木材等原料低温快速热解的液体产物;4-VP 是一种重要的化工原料,在油墨、树脂、橡胶、食品香料和医药等行业有着广泛用途。另外,还发现经过低温快速热解的甘蔗渣固体产物,继续进行中温快速热解时,可以获得品位较高的生物油。基于此,本文采用 Py-GC/MS 技术,进行甘蔗渣的两级快速热解实验,考察热解产物的分布特性,为甘蔗渣的高值化利用提供依据。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用的原料为甘蔗渣及其木质素,甘蔗渣取自广西省,甘蔗渣木质素由华南理工大学纸浆造纸国家重点实验室提供,采用酶解/温和酸解方法分离,称为酶解/温和酸解木质素(EMAL)。实验前对甘蔗渣进行破碎,选取粒径为 0.2~0.3 mm 的颗粒干燥后作为实验原料,其元素以及组分分析(范氏组分分析法^[9])结果列于表 1。

1.2 Py-GC/MS 实验

实验所用 Py-GC/MS 装置由美国 CDS 公司的 CDS5200HP 型快速热裂解仪和美国 PE 公司的 Clarus 560S 型气质联用仪组成。在实验样品准备

收稿日期: 2014-02-15 修回日期: 2014-04-16

*“十二五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAD30B01)和国家自然科学基金资助项目(51106052)

作者简介: 张俊姣,讲师,主要从事生物质高效热解转化研究,E-mail: zjunjiao@163.com

通讯作者: 陆强,副教授,主要从事生物质高效热解转化研究,E-mail: qianglu@mail.ustc.edu.cn

表 1 甘蔗渣的元素分析与组分分析

Tab.1 Elemental and component analysis of the bagasse

元素分析		组分分析	
成分	质量分数/%	成分	质量分数/%
N	0.34	纤维素	44.0
C	49.59	半纤维素	28.9
H	6.03	木质素	19.9
S	0.20	提取物	4.0
		灰分	3.2

过程中,首先在石英管中装入一定量的石英棉,随后装入 0.20 mg 的实验原料,最后再装入一定量的石英棉。称量样品所使用的分析天平称量精度为 0.01 mg。在实验原料的两端都装入石英棉,既可以固定原料,又可以防止固体粉末被吹出石英管。

对上述样品进行两级 Py-GC/MS 实验,其中第一级热解温度为 250~400℃(以 50℃为间隔),热解时间为 20 s;第一级热解实验结束后,直接对残留固体进行第二级热解,热解温度为 500℃,热解时间也为 20 s;两级热解的升温速率均为 20℃/ms。另外,对一个甘蔗渣样品直接在 500℃下进行热解反应,用做对比实验。热解生成的挥发性产物由 GC/MS 进行在线分析,进样口温度 280℃,所用质谱柱为 TR-35MS 型毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),以高纯氦气(纯度 99.999%)为载气,流量 1 mL/min,分流比 1:80。GC 升温程序为:40℃下保持 3 min,然后以 4℃/min 的升温速率升到 180℃,接着以 10℃/min 的升温速率升到 280℃并保持 4 min。根据 NIST 谱库、Wiley 谱库并参考文献资料,确定热解气的化学组成。

对于每个实验工况,至少进行 3 次重复性实验。对于每次实验所得到的谱图,记录各产物的绝对峰面积值和相对峰面积百分比,并对同一个工况重复性实验中同一种产物的绝对峰面积值和相对峰面积百分比计算平均值和标准方差,用于结果分析。GC/MS 虽然不能直接给出定量分析结果,但每次实验的甘蔗渣量是相同的,因此各产物的绝对峰面积值与其产率线性相关;通过比较同一种产物在不同热解工况下的绝对峰面积值的大小,可知其产率的变化,通过比较其相对峰面积百分比的大小,可知其在热解产物中含量的变化。

2 结果与讨论

2.1 甘蔗渣一级与二级热解产物整体分布

对甘蔗渣进行 Py-GC/MS 实验时,当热解温度为 250℃时,就能检测到少量的热解产物,其在低温(300℃)和中温(500℃)下一级热解产物的典型离

子总图分别如图 1a 和 1b 所示。低温条件下,甘蔗渣热解不充分,其残渣继续进行二级热解时,依旧能生成较多的产物,经 300℃一级热解后在 500℃下进行二级热解时,产物的典型离子总图如图 1c 所示。

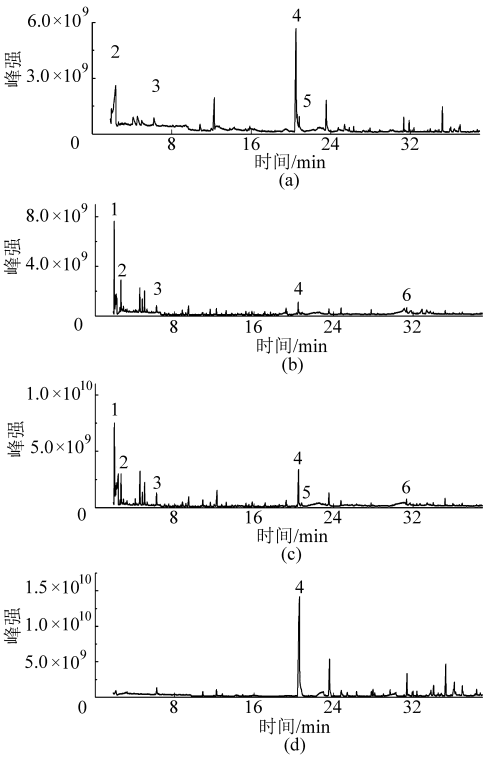


图 1 甘蔗渣及其 EMAL 快速热解产物的典型离子总图

Fig.1 Typical ion chromatographs from fast pyrolysis of bagasse and its EMAL

(a) 甘蔗渣 300℃一级热解 (b) 甘蔗渣 500℃一级热解
(c) 甘蔗渣 500℃二级热解(一级热解温度 300℃)
(d) EMAL300℃热解

1. HAA 2. AA 3. FF 4. 4-VP 5. HMF 6. LG

甘蔗渣与常规木材类生物质原料相比^[8],快速热解产物分布有着显著的差异,主要差别在于甘蔗渣热解产物中含有较多的 4-VP,而且在较低的温度下就能够生成,也就是说甘蔗渣在低温下进行快速热解时能够高选择性制备 4-VP;而一般木材原料热解极少或者不生成 4-VP。由于 4-VP 是一种酚类产物,可以推断是甘蔗渣中木质素热解所形成的。为了证明这一结论,以 EMAL 为原料进行快速热解实验,证实了 EMAL 的热解产物以 4-VP 为主,典型离子总图如图 1d 所示。

Py-GC/MS 实验无法收集热解产物,因此无法确定产物的产率。然而,通过对离子总图总峰面积、单个产物峰面积的比较,可以初步了解挥发性有机产物总产率或者单个产物产率的变化。图 2 给出了甘蔗渣一级和二级热解产物总峰面积的结果,图中,250/500 表示 250℃一级热解后进行 500℃二级热解,其他依此类推。对于一级热解过程,随着热解温

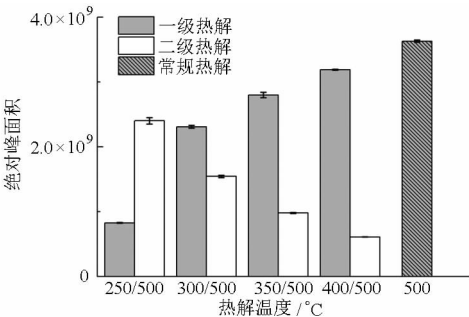


图2 甘蔗渣两级热解产物总峰面积
Fig.2 Total peak areas of the pyrolytic products from the two-step fast pyrolysis of bagasse

度从 250℃ 升高至 500℃,挥发性有机产物的总峰面积逐渐增大,说明温度升高有利于甘蔗渣充分热解形成挥发性有机产物。对于一级热解固体残渣的二级热解过程,随着一级热解温度的升高,二级热解形

成的挥发性有机产物的总峰面积单调递减,这是由于一级热解温度越高,甘蔗渣的炭化程度越大,使其二级热解形成的挥发性有机产物越少^[10-11]。

甘蔗渣的热解产物,根据其所属化学类别的不同,可分为脱水糖类、小分子醛酮类、小分子酸类、呋喃类、酚类和其他产物(包括小分子酯类、烃类、环戊酮等),各类产物的相对峰面积百分比列于表 2。由表 2 可知,一级热解过程中,随着热解温度升高,热解产物中脱水糖类产物的含量单调递增,酚类产物的含量单调递减,而小分子酸类产物的含量则是先增后减,并在 300℃ 时达到最大值。在二级热解过程中,随着一级热解温度的升高,二级热解产物中脱水糖类产物的含量大幅增加,酚类、小分子醛酮类和小分子酸类产物的含量则是显著降低。

表 2 甘蔗渣两级热解产物的相对峰面积百分比

热解产物	一级热解温度/℃					二级热解温度(对应一级热解温度)/℃				%
	250	300	350	400	500	500/250	500/300	500/350	500/400	
脱水糖	3.94	2.19	6.44	12.20	16.29	4.93	16.32	31.11	67.98	
小分子醛	4.61	7.78	11.59	12.26	10.63	13.26	15.88	14.22	0.03	
小分子酸	1.96	18.18	17.73	16.00	13.44	17.47	9.72	4.15	1.44	
小分子酮	0.06	0.07	0.55	0.80	1.13	1.62	2.01	1.67	0.64	
呋喃类	8.14	4.99	4.93	6.29	7.90	6.00	7.68	7.68	0.38	
酚类	63.69	46.22	42.27	33.94	31.94	34.09	26.26	23.28	18.04	
其他	6.85	3.25	4.75	7.01	6.16	7.41	8.88	6.30	0.89	

2.2 酚类产物与 4-VP 的分布

甘蔗渣快速热解过程中形成了多种酚类产物,以 4-VP 为主。在一级热解过程中,多数酚类产物的产率随着热解温度的升高逐渐增加,与木材类原料热解形成的酚类产物趋势相同^[9,12]。然而,4-VP 与其他酚类产物有着不同的生成规律,低温更有利于其形成,其在一级和二级热解过程中的绝对峰面积和相对峰面积百分比如图 3 所示。

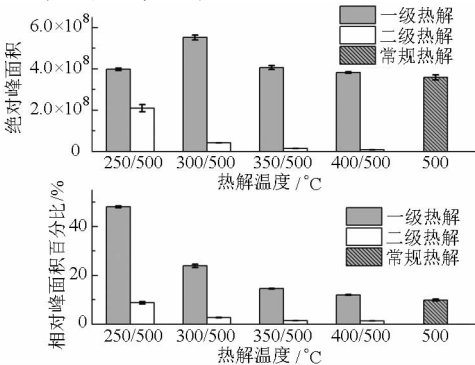


图3 甘蔗渣两级热解产物中 4-VP 的绝对峰面积和相对峰面积百分比

Fig.3 Peak area and peak area percentage of 4-vinyl phenol during the two-step fast pyrolysis of bagasse

由图 3 可知,在一级热解过程中,随着热解温度的升高,4-VP 的产率先增后减,并在 300℃ 时达到最大值;而其在热解产物中的含量则是单调递减,在 250℃ 时高达 48.11%,而在 500℃ 时仅为 8.75%。常规木材类生物质低温快速热解过程中,乙酸(AA)一般是产率最高的产物^[9],这是由于 AA 主要来自于半纤维素的脱乙酰基反应^[13],而乙酰基的连接键能较低,在低温下即可断裂脱落。由实验结果可以看出,AA 需要在 300℃ 时才能大量形成,而 4-VP 在 250℃ 时就能大量形成,提高热解温度至 350℃ 以上反而不利于 4-VP 的形成;由此可推断,4-VP 前驱物的连接键能较低,在低温下即可断裂生成 4-VP,而该反应途径在高温下的竞争性较差。由于纤维素和半纤维素在低于 300℃ 时形成的挥发性有机产物都极少,而木质素却能大量分解形成 4-VP;由此可知,为了高选择性制备 4-VP,必须对甘蔗渣在 250℃ (此时 4-VP 在产物中的含量最高)或者 300℃ (此时 4-VP 的产率最大)的低温下进行一级热解,在工业化制备过程中,可根据 4-VP 的产率、价值、分离提纯难度等因素来选择热解反应温度。

对于 4-VP 的形成机理与途径,目前还少有研

究。作为一种不含甲氧基的酚类物质,4-VP 很可能来自甘蔗渣木质素中的对羟基苯基结构单元;禾本科生物质一般含有较多的对羟基苯基结构单元,而木本科生物质中则只有极少量的对羟基苯基结构单元,因此木材类生物质原料热解难以形成 4-VP^[14]。木质素 3 种基本结构单元之间存在着多种不同的连接键型,前人基于模型化合物的研究,发现 $\beta-O-4$ 、 $\beta-5$ 型连接结构的模型化合物可裂解形成 4-VP^[15-16]。

由图 3 可知,在二级热解过程中,4-VP 的产率及其在热解产物中的含量都随着一级热解温度的升高而单调递减。值得注意的是,在 300℃/500℃ 的两级热解过程中,各级热解形成的 4-VP 的产率均高于 350℃/500℃ 和 400℃/500℃ 两级热解过程中 4-VP 的产率;这一结果说明了形成 4-VP 的前驱物存在着不止一条热解反应途径。而在二级热解过程中,4-VP 均不再是含量最高的热解产物。

2.3 脱水糖与呋喃类产物的分布

甘蔗渣快速热解过程中,综纤维素发生解聚、重排、缩醛等反应,形成了多种脱水糖类和呋喃类产物^[13,17];此外,甘蔗渣中少量的提取物(如果糖、淀粉)也会热解形成脱水糖和呋喃类产物。脱水糖类产物以 LG 为主,而呋喃类中较为重要的产物是 HMF 和 FF,上述 3 种产物的绝对峰面积和相对峰面积百分比如图 4 所示。

LG 主要来自纤维素,是纤维素中葡萄糖单元两侧糖苷键断裂后形成的最重要的脱水糖产物^[18-19]。由图 4 可知,随着一级热解温度的升高,LG 的产率单调递增,这是由于提高热解反应温度有利于促进糖苷键的断裂反应而形成 LG^[20]。值得注意的是,在二级热解过程中,LG 的产率也随着一级热解温度的升高而单调递增,其原因可能如下:纤维素在低温下热解时,主要发生脱水反应,而在中温下热解时,则主要发生解聚反应;由此可知,当一级热解温度较低时,纤维素会经历大量的脱水反应,从而导致脱水后的纤维素产物在二级热解过程中无法再形成大量的 LG。当甘蔗渣在 400℃ 下进行一级热解后再进行二级热解时,虽然液体产物的总产率已经很低,但此时的产物中 LG 的含量极高,相对峰面积百分比高达 68%。这一结果说明对甘蔗渣首先进行 400℃ 的一级热解,而后进行二级热解可用于选择性制备 LG。

HMF 被认为是一种基于生物质资源的新型平台化合物,是甘蔗渣热解最重要的呋喃类产物,其形成途径主要有 2 条:①纤维素吡喃环开环后经历半缩醛反应形成呋喃环,并伴随解聚与脱水反应而形成^[20-21]。②甘蔗渣中存在的少量果糖在热解过程中经历脱水反应而形成^[22]。在之前的研究中发现果糖在 250℃ 的低温下就会发生热解,主要形成

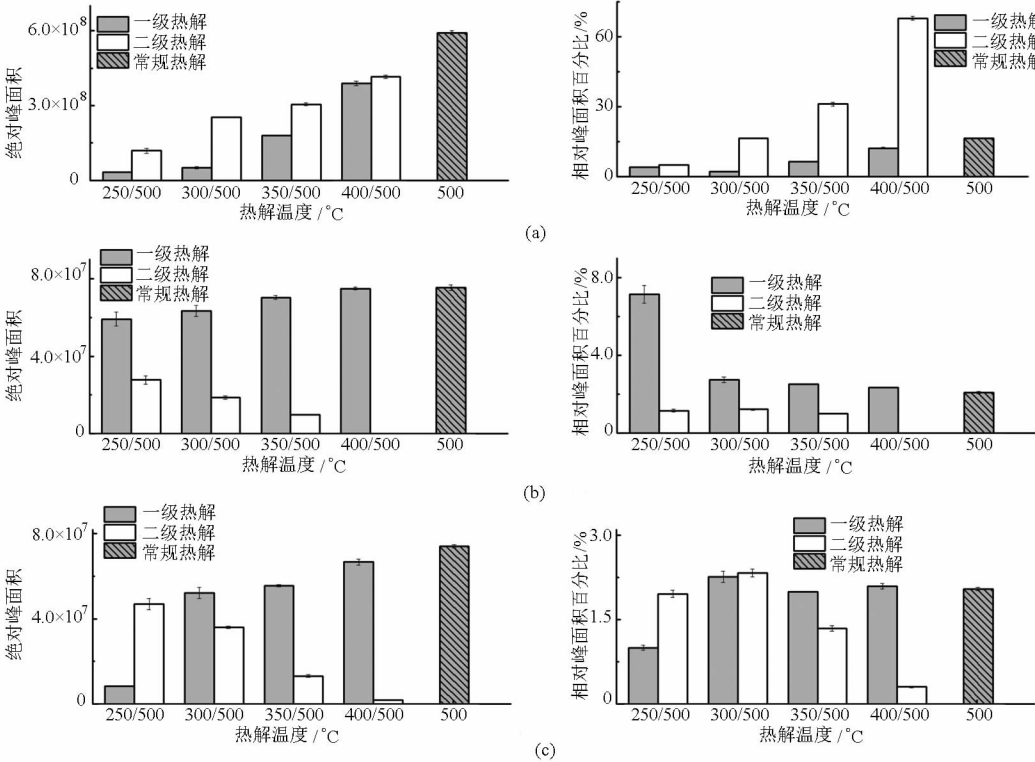


图 4 甘蔗渣一级和二级热解产物中 LG、HMF、FF 的绝对峰面积和相对峰面积百分比

Fig. 4 Peak area and peak area percentage of LG, HMF and FF in bagasse first-step and second-step
(a) LG (b) HMF (c) FF

HMF,选择性极高^[22]。由图4可知,在250℃下的一级热解过程中HMF的产率较高,随着热解温度的升高,HMF的产率缓慢增加;HMF在250℃时的相对峰面积百分比高达7.29%,随着热解温度提高到300℃,相对峰面积百分比大幅降低,而后随着热解温度进一步升高,相对峰面积百分比的降低速率逐渐减缓。由于纤维素在250℃时热解难以形成HMF,因此可以判断,甘蔗渣在低温下一级热解所形成的HMF,应该主要是其提取物中果糖的热解产物;随着热解温度的升高,果糖热解形成HMF会受到抑制,而高温下纤维素热解会形成HMF,导致HMF的产率随着热解温度的升高而逐渐增加。在二级热解过程中,HMF的产率随着一级热解温度的提高而单调递减,与一级热解中的变化趋势相反。由上述结果可知,甘蔗渣低温(250℃)一级热解过程中,HMF是仅次于4-VP外最重要的产物,可望成为4-VP制备过程中的一种重要副产物。

FF是另一种重要的呋喃类产物,其形成途径主要有3条:①由纤维素经历解聚、吡喃环开环、呋喃环形成、脱水以及脱甲醛而形成^[21]。②由半纤维素经由相似的反应形成^[13]。③提取物中果糖热解形

成^[22]。由图4可知,在一级热解过程中,FF的产率随着热解温度升高而显著增加。在250℃时纤维素和半纤维素热解都难以形成FF,因此FF应该主要是从果糖热解而获得,由于果糖热解过程中FF只是一种副产物,因此其产率并不很高;随着一级热解温度的提高,纤维素和半纤维素热解都会形成FF,因此FF的产率显著增加。在二级热解过程中,FF的产率随着一级热解温度的提高而单调递减,与HMF的变化趋势相同。

2.4 小分子羰基类与酸类产物的分布

甘蔗渣快速热解过程中,综纤维素发生吡喃环开裂并伴随着半纤维素取代基的脱落等反应,从而形成多种小分子羰基类和酸类产物^[13,17],以羟甲基乙醛(HAA)和AA为主,其绝对峰面积和相对峰面积百分比如图5所示。

HAA是综纤维素吡喃环开裂所形成的最重要的产物,可由吡喃环不同的碳原子(C1/C2、C5/C6或C3/C4)生成^[20,23]。由图5可知,在一级热解过程中,HAA的产率随着热解温度的提高而单调递增,其在热解产物中的含量与产率有着相同的变化趋势;这一结果说明提高热解温度有利于促进吡喃环的开裂反应。

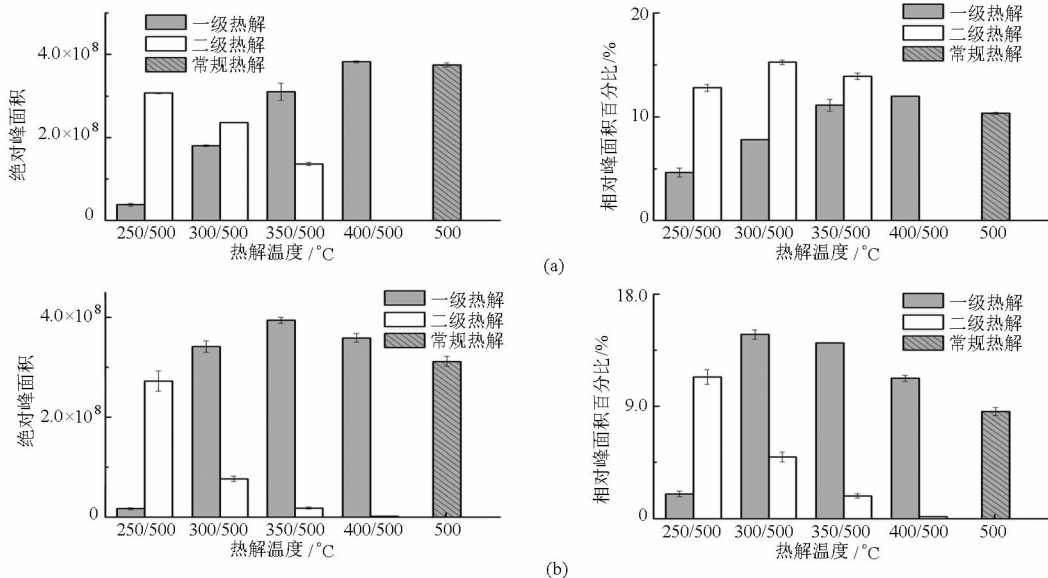


图5 甘蔗渣一级和二级热解产物中HAA、AA的绝对峰面积和相对峰面积百分比

Fig.5 Peak area and peak area percentage of HAA and AA in bagasse first-step and second-step

(a) HAA (b) AA

AA是生物质热解所形成的最重要的酸类产物,可由半纤维素的脱乙酰基、综纤维素的吡喃环开裂以及木质素侧链断裂等途径形成^[9,13],其中最主要的形成途径是半纤维素的脱乙酰基反应。由图5可知,在一级热解过程中,在250℃时,AA产率很低,而当热解温度为300℃时,AA开始大量生成(相对峰面积百分比高达14.76%),并在350℃达到最

大产率,而后随着热解温度的升高,AA的产率反而逐渐降低。这一结果说明半纤维素的脱乙酰基反应在较低温度下即可发生,但该反应途径在高温下的竞争性较差,可能是由于在高温下,半纤维素的乙酰基更容易脱落形成乙醛等产物,而非AA。

2.5 甘蔗渣二级热解生物油的品位预测

根据上述结果可知,甘蔗渣在250℃或300℃的

低温下进行一级快速热解,可获得富含 4-VP 的热解产物;对此时的固体残渣进行二级热解时,二级热解产物较为复杂,没有绝对主要的产物,只能作为常规生物油(液体燃料)进行使用。因此,有必要根据产物组成的差异,对二级热解生物油的燃料品质进行分析与预测。随着一级热解温度从 250℃ 提高至 300℃,二级热解产物中脱水糖类产物的含量大幅增加,小分子酸类和酚类产物的含量则明显降低,其他产物的含量没有很大的变化;由于酸类产物的含量直接决定了生物油的酸性和腐蚀性,因此从二级热解生物油的燃料品位考虑,可以将一级热解温度定为 300℃。

在此基础上,可以进一步比较该条件下二级热解生物油与甘蔗渣直接 500℃ 热解生物油的燃料品位。根据表 2 可知,两种工况下获得的生物油中脱水糖类(16.32% 和 16.29%)和呋喃类(7.68% 和 7.90%)产物的含量大致相当,二级热解生物油中小分子醛类(15.88% 和 10.63%)和酮类(2.01% 和 1.13%)产物的含量较高,而小分子酸类(9.72% 和 13.44%)和酚类(26.26% 和 31.94%)产物的含量则较低。由此可知,二级热解生物油具有较低的酸含量,因此其腐蚀性将低于常规 500℃ 直接热解生物油;此外,二级热解生物油的小分子醛酮类产物含量较高,而酚类产物含量较低,因此其粘度也将低于常规 500℃ 直接热解生物油;上述结果表明二级热解生物油在腐蚀性和粘度方面,均优于甘蔗渣常规

500℃ 直接热解生物油。然而,二级热解生物油的小分子醛类产物的含量较高,对其安定性有一定的不利影响,这是二级热解生物油与 500℃ 直接热解生物油相比的一个缺点。

3 结论

采用 Py-GC/MS 技术开展了甘蔗渣的两级快速热解实验,考察了甘蔗渣低温一级快速热解的产物分布,以及一级热解温度对后续二级热解产物分布的影响。

(1) 甘蔗渣低温一级快速热解产物中富含 4-VP,在 250℃ 热解时 4-VP 的选择性最高,相对峰面积百分比高达 48.11%,此时还有一定量的 HMF(7.29%);而在 300℃ 热解时 4-VP 的产率达到最大值,此时还有一定量的 AA(14.76%)。

(2) 一级热解温度对后续二级热解产物分布具有较大的影响;随着一级热解温度的升高,二级热解产物中脱水糖类产物含量显著增加,小分子醛酮类、酸类、呋喃类和酚类产物的含量则显著降低。根据产物组成可以判断,300℃ 下的一级热解固体产物进行二级热解所获得的生物油,与甘蔗渣直接在 500℃ 快速热解获得的生物油相比,具有更高的燃料品位。

(3) 甘蔗渣两级快速热解的技术手段:首先在 300℃ 下进行一级快速热解制备 4-VP,而后对固体残渣在 500℃ 下进行二级快速热解制备高品位生物油。

参 考 文 献

- 1 Bridgwater A V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading[J]. Biomass & Bioenergy, 2012,38: 68-94.
- 2 Isahak W N R W, Hisham M W M, Yarmo M A, et al. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2012,16(8): 5910-5923.
- 3 Lu Q, Li W Z, Zhu X F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils[J]. Energy Conversion and Management, 2009, 50(5): 1376-1383.
- 4 Lehto J, Oasmaa A, Solantausta Y, et al. Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass[J]. Applied Energy, 2014,116: 178-190.
- 5 Czernik S, Bridgwater A V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil[J]. Energy & Fuels, 2004,18(2): 590-598.
- 6 常胜,赵增立,郑安庆,等. 杉木分解催化热解-气质联用实验分析[J]. 农业机械学报,2010,42(6):93-97.
- 7 Chang Sheng, Zhao Zengli, Zheng Anqing, et al. Step-wise catalytic pyrolysis of fir using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010,42(6): 93-97. (in Chinese)
- 7 李攀,王贤华,龚维婷,等. 金属盐添加剂对生物质微波热解特性的影响[J]. 农业机械学报,2013,44(6):162-167.
- Li Pan, Wang Xianhua, Gong Weiting, et al. Effects of metal salt additives on biomass microwave pyrolysis characteristic[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013,44(6):162-167. (in Chinese)
- 8 Dong C Q, Zhang Z F, Lu Q, et al. Characteristics and mechanism study of analytical fast pyrolysis of poplar wood[J]. Energy Conversion and Management, 2012,57: 49-59.
- 9 Van Soest P J, Robertson J B. Systems of analysis evaluation fibrous feeds[D]. Ithaca, N. Y.: Cornell University, 1979.
- 10 Westerhof R J M, Brilman D F, Garcia-Perez M, et al. Stepwise fast pyrolysis of pine wood[J]. Energy & Fuels, 2012,26(12): 7263-7373.
- 11 Drzezdzon B, Larcher A V. Characterisation of biomass pyrolysis by stepwise product collection and analysis: Mallee wood[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013,104: 308-315.
- 12 Jiang G Z, Nowakowski D J, Bridgwater A V. Effect of the temperature on the composition of lignin pyrolysis products[J]. Energy

- & Fuels, 2010,24(8): 4470 – 4475.
- 13 Shen D K, Gu S, Bridgwater A V. Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG – FTIR and Py – GC – FTIR[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010,87(2):199 – 206.
- 14 Torri C, Adamiano A, Fabbri D, et al. Comparative analysis of pyrolysate from herbaceous and woody energy crops by Py – GC with atomic emission and mass spectrometric detection[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010,88(2): 175 – 180.
- 15 Hage R R E, Mulder M M, Boon J J. Structural characterization of lignin polymers by temperature-resolved in-source pyrolysis-mass spectrometry and Curie-point pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1993,25: 149 – 183.
- 16 Qu Y C, Wang Z, Lu Q, et al. Selective production of 4-vinylphenol by fast pyrolysis of herbaceous biomass[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013,52(36): 12771 – 12776.
- 17 Shen D K, Gu S. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products[J]. Bioresource Technology, 2009,100(24): 6496 – 6504.
- 18 Zhang X L, Yang W H, Blasiak W. Kinetics of levoglucosan and formaldehyde formation during cellulose pyrolysis process[J]. Fuel, 2012,96: 383 – 391.
- 19 Zhang X L, Yang W H, Dong C Q. Levoglucosan formation mechanisms during cellulose pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013,104: 19 – 27.
- 20 Lu Q, Yang X C, Dong C Q, et al. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: analytical Py – GC/MS study[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011,92(2): 430 – 438.
- 21 Paine J B, Pithawalla Y B, Naworal J D. Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling; Part 4. the pyrolysis of D-glucose; the formation of furans[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008,83(1):37 – 63.
- 22 陆强,廖航涛,张阳,等. 果糖低温快速热解制备 5-羟甲基糠醛和糠醛的机理研究[J]. 燃料化学学报,2013,40(9):1070 – 1076.
- Lu Qiang, Liao Hangtao, Zhang Yang, et al. Reaction mechanism of low-temperature fast pyrolysis of fructose to produce 5-hydroxymethyl furfural[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013,40(9): 1070 – 1076. (in Chinese)
- 23 Paine J B, Pithawalla Y B, Naworal J D. Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling; Part 2. the pyrolysis of D-glucose; general disconnection analysis and the formation of C1 and C2 carbonyl compounds by electrocyclic fragmentation mechanisms[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008,82(1): 10 – 41.

Study on Two-step Fast Pyrolysis of Bagasse

Zhang Junjiao Ye Xiaoning Zhang Runhe Lu Qiang Wang Tipeng Dong Changqing

(National Engineering Laboratory for Biomass Power Generation Equipment, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: Analytical Py – GC/MS (pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry) instrument was used for two-step fast pyrolysis of bagasse, to investigate the product distribution from the first-step fast pyrolysis of bagasse, as well as the effects of the first-step pyrolysis temperatures on the product distribution of the second-step fast pyrolysis process. The results indicated that the first-step fast pyrolysis of bagasse with low-temperature would obtain abundant 4-vinyl phenol (4-VP). The highest 4-VP selectivity was obtained at 250℃ with the 4-VP peak area percentage as high as 48.11%, and the maximal 4-VP yield was obtained at 300℃. The first-step pyrolysis temperature affected the second-step pyrolytic products significantly. As the increasing of the first-step pyrolysis temperature, the content of the levoglucosan (LG) in the second-step pyrolytic products increased remarkably, while the contents of most other products decreased significantly. According to the product composition, the bio-oil obtained from the second-step fast pyrolysis of the solid residues from the first-step fast pyrolysis at 300℃, had better fuel properties than those of the bio-oil obtained from direct fast pyrolysis of bagasse at 500℃. Therefore, the two-step bagasse fast pyrolysis technique was determined, i. e., the first-step fast pyrolysis at 300℃ to produce 4-VP and second-step fast pyrolysis at 500℃ to produce high-grade bio-oil.

Key words: Bagasse Two-step fast pyrolysis 4-vinyl phenol Bio-oil