

基于组分交互作用解析的有氧热解生物油重质组分演化机理研究

熊依旻, 刘 乾, 张楚乾, 邓 伟, 徐 俊, 江 龙,
汪 一*, 苏 胜, 胡 松, 向 军

(华中科技大学 能源与动力工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 生物质有氧热解技术利用有机物的氧化放热反应以克服传统无氧热解规模化利用的供热难题, 在降低投资成本的同时助力实现“双碳”目标。重质组分是生物质热解油(生物油)受热结焦的重要前驱体, 但目前对于生物质有氧热解所得生物油中重质组分的演化机理尚不清晰。因此, 研究了三组分单独和混配后热解, 氧气对生物油重质组分的影响, 发现氧气加入提高了生物油产率。纤维素、半纤维素和木质素有氧热解相比无氧热解所得生物油产率分别最高提升了 28%、11% 和 17%。三组分间的交互作用会显著抑制生物油的生成。其中纤维素与半纤维素、半纤维素与木质素交互作用会促进生物油重质组分中脂类和酚类物质生成。而纤维素与木质素交互作用会促进生物油重质组分中脂类物质但抑制酚类物质生成。同时, 实际杨木、模拟杨木组分混配和纤维素与木质素混配后有氧热解所得生物油重质组分演化结果表明, 杨木有氧热解的重质组分生成由纤维素与木质素间交互作用主导。

关键词: 生物质; 组分交互作用; 有氧热解; 生物油; 重质组分

中图分类号: X705

文献标识码: A

Evolution Mechanism of Heavy Components in Bio-Oil During Oxidative Pyrolysis Based on Component Interaction Analysis

XIONG Yimin, LIU Qian, ZHANG Chuqian, DENG Wei, XU Jun,
JIANG Long, WANG Yi*, SU Sheng, HU Song, XIANG Jun

(School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology,
Wuhan 430074, China)

Abstract: The oxidative pyrolysis technology of biomass utilizes the exothermic oxidation reactions of organic materials to tackle the heating challenges associated with conventional large-scale anaerobic pyrolysis. This approach reduces investment costs and contributes to achieving the "dual carbon" goals. A significant challenge in biomass pyrolysis is the formation of heavy components in bio-oil (biomass pyrolysis oil), which are key precursors for coke formation during the heating process. However, the underlying mechanisms governing the evolution of these heavy components in bio-oil produced by oxidative pyrolysis remain unclear. Therefore, this study investigates the effect of oxygen on the heavy components in bio-oil during the pyrolysis of individual biomass components and their mixtures. The heavy components in the bio-oil were characterized using a Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer. The results show that the bio-oil yields from oxidative pyrolysis of each component, both individually or in mixtures, are higher than from anaerobic pyrolysis. Specifically, the bio-oil

收稿日期: 2024-12-18

修回日期: 2025-02-23

接受日期: 2025-02-25

DOI: 10.20078/j.eep.20250310

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2024YFE0210500)

第一作者: 熊依旻(1997—), 女, 江西宜春人, 博士研究生, 主要研究方向为生物油高效提质制备化学品。E-mail: xiongyim@hust.edu.cn

通讯作者: 汪 一(1984—), 男, 江西九江人, 教授, 主要研究方向为生物质转化与高值化利用技术。E-mail: alenwang@hust.edu.cn

yields from oxidative pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin have been increased by 28%, 11%, and 17%, respectively, compared to anoxic pyrolysis. Regardless of whether oxidative or non-oxidative pyrolysis is utilized, interactions among the three components consistently lead to a reduction in bio-oil yield. Under oxidative conditions, the molecular weight and oxygen content of heavy components in bio-oil from cellulose and lignin pyrolysis increased significantly, whereas those in bio-oil from hemicellulose pyrolysis decreased. This suggests that inducing oxygen enhances the depolymerization of cellulose and lignin, intensifying secondary polymerization reactions among volatile fractions. It also promotes homogeneous oxidation reactions of hemicellulose-derived products, resulting in the generation of more small molecules, water, and gases. Furthermore, interactions among the three components significantly inhibit bio-oil formation. The interaction between cellulose and hemicellulose, as well as between hemicellulose and lignin, enhances secondary polymerization among the components, promoting the formation of phenolic and lipid compounds in the heavy components of the bio-oil. On the other hand, the interaction between cellulose and lignin facilitates the conversion of high-molecular-weight heavy components into lower-molecular-weight compounds, enhancing lipid formation while inhibiting phenolic compound production. Additionally, the trends in the evolution of heavy components in bio-oil from oxidative co-pyrolysis of actual poplar, simulated poplar mixtures, and cellulose-lignin mixtures displayed similar patterns. This suggests that during the oxidative pyrolysis of actual poplar, the generation of heavy components is primarily driven by the interaction between cellulose and lignin.

Keywords: Biomass; Component interaction; Oxidative pyrolysis; Bio-oil; Heavy components

0 引言

生物质能源是目前唯一的可再生碳源,其来源广泛且清洁低碳,是非常有潜力替代传统化石能源的可再生资源^[1]。在“双碳”大背景下,生物质能的热利用是目前重要的发展方向之一^[2]。热解作为生物质所有热化学利用的第一步,受到了学者们的广泛关注^[3]。

生物质传统热解通常是在无氧条件下进行的吸热反应,热解过程中需要高热流密度的外部持续供热^[4]。然而,若生物质热解规模扩大化,热需求的增长率将远超过供热增长率,导致热源难以提供充足的外部供热,严重阻碍了生物质热解技术的商业化利用^[5]。为了克服生物质热解技术规模化的供热瓶颈,研究人员提出有氧热解技术,即向反应区提供有限的氧气,由有机物的氧化反应提供热解所需的热量,最大限度提高传热利用率^[6]。生物质有氧热解技术大大降低了投资成本,因此被普遍认为是生物质热解技术商业化的更优选择^[7]。

木质纤维素类生物质是最丰富的非食用生物质,主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,其热解特性被广泛视作由三组分各自的热解行为及组

分间的交互作用所共同决定^[8-11]。生物油作为生物质热解的主要产物,其能量密度约是生物质的5~10倍,并具备提质制备精细化工品的潜力^[12]。然而,生物油组成复杂,其组分分布易受反应条件的影响^[13]。因此,探究木质纤维素类生物质有氧热解过程中生物油的生成演化特性,对商业化发展生物质有氧热解技术具有重要意义。目前已有大量学者针对生物质有氧热解过程中生物油的生成演化特性进行研究,但研究均集中于氧气对生物油中轻质组分生成演化的影响^[14-16]。生物油中含有大量高氧含量的重质组分,这些组分具有高黏度、强反应性、难挥发等特性,在加热条件下极易聚合形成焦炭,进而造成反应器堵塞等一系列设备运行故障^[17]。然而,至今尚未有研究揭示生物质有氧热解所得生物油中重质组分的生成演化特性。

本文基于三组分交互作用解析生物质有氧热解过程中生物油重质组分的生成演化机理,结合生物油的产率、紫外荧光光度计和傅里叶变换回旋共振质谱仪分析结果,研究了三组分分别单独有氧热解过程中热解温度和氧气对制得生物油中重质组分的影响,进一步研究了三组分混配后在常规热解温度下,氧气对于所得生物油中重质组

分的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料与装置

实验选用纤维素(阿拉丁生化科技股份有限

公司)、半纤维素(阿拉丁生化科技股份有限公司)以及木质素(梯希爱化成工业发展有限公司)作为原料,其中半纤维素使用木聚糖替代,使用前所有样品均在 80 ℃ 的烘箱干燥 4 h。表 1 为样品的元素分析与工业分析。

表 1 纤维素、木聚糖和木质素的元素分析与工业分析

Table 1 Elemental and proximate analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin

样品	元素分析(空气干燥基)/%					工业分析(空气干燥基)/%			
	w(C)	w(H)	w(N)	w(S)	w(O) ^a	水分	挥发分	灰分	固定碳
纤维素	41.95	6.17	0	0	50.64	1.19	87.18	0.05	11.58
半纤维素	41.00	6.34	0	0	51.62	1.01	97.86	0.03	1.10
木质素	49.83	4.77	0.13	2.84	39.16	1.79	71.07	1.48	25.66

注: a 差减法计算所得。

纤维素、半纤维素和木质素分别单独在有氧和无氧条件下进行不同温度(300、500、800 ℃)热解,载气流量均为 400 mL/min,无氧热解载气为纯氮气,有氧热解的载气由氮气和氧气(氧气体积浓度为 4%)组成。为进一步研究三组分交互作用对于有氧热解生物油中重质组分生成演化的影响,依据杨树木材中三组分的质量占比^[18],选用 4 种组合(纤维素/半纤维素=2 : 1、半纤维素/木质素=2 : 1、纤维素/木质素=4 : 1、纤维素/半纤维素/木质素=4 : 2 : 1)在热解温度为 500 ℃ 的条件下,分别进行有氧热解和无氧热解。所有实验进行前,均在石英舟内称量(10.0 ± 0.1) g 的总原料,在快速热解条件下释放的挥发分进入三级液氮冷凝装置中冷却并收集生物油。

1.2 样品检测表征方法

采用紫外荧光光度计 UV-F(Agilent, Cary Eclipse)对热解所得生物油中芳香组分进行追踪,获取生物油样品的恒能量差(−2 800 cm^{−1})紫外荧光光谱。生物油研究中普遍使用检测的荧光波长 λ(nm)代表芳香环的大小,即波长小于 290 nm 代表单环芳香化合物,波长 290~320 nm 代表双环芳香化合物,波长大于 320 nm 代表 3 环或 3 环以上的稠环芳香化合物^[19]。测试前,使用甲醇(色谱级)将生物油浓度稀释至荧光强度与样品浓度呈正比。光路的入射和出射狭缝宽度均设置为 5 nm,扫描速度为 120 nm/min,光电倍增管(PMT)电压恒定为 1 000 V。每个样品扫描 2 次,取平均值。同浓度下测得样品的荧光强度乘以自身产率,得到以“每克生物质”为基准的荧光强度,以此

对生物油中芳香组分含量进行半定量分析。

采用傅里叶变换回旋共振质谱仪(FT-ICR MS)(Bruker, Solarix 7.0 T)的负离子模式下的 ESI 模式分析热解所得生物油中的重质组分^[19]。测试前,采用甲醇(LC/MS 级)将生物油样品稀释至 0.35 mg/mL,以避免测试过程中形成二聚体。测试过程中样品溶液以 120 μL/h 的速率注入质谱中进行电喷雾电离。为提高信号峰强,共添加 64 个扫描叠加,以提高信噪比(S/N)。测试结束后,使用一系列表征良好的离子进行内部校准,使用 S/N<3 的信号进行化学式计算。同样,所得结果均乘以自身产率,转换成“每克生物质”对应的信号强度,以半定量分析生物油中重质组分含量。

2 结果与讨论

2.1 三组分交互作用对于有氧热解生物油产率的影响

三组分分别单独在低温(300 ℃)、常规热解温度(500 ℃)和高温(800 ℃)的不同热解温度下进行有氧/无氧热解,有氧热解生物油产率相对于无氧热解产率差值如图 1 所示。结果发现,有氧热解所得生物油产率均高于无氧热解所得生物油产率。半纤维素在 800 ℃ 有氧热解所得生物油产率增加了 11%,而纤维素和木质素在低温条件下因氧化作用增加的生物油产量更为显著,分别增加了 28% 和 17%,这可能是由于半纤维素在高温条件下易发生氧化反应生成更多水分,而纤维素和木质素在低温时更容易被氧气激活而解聚释放出更多可冷凝挥发分。

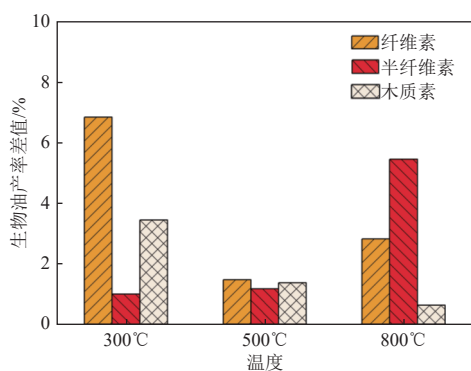


图1 纤维素、半纤维素和木质素在不同热解温度下有氧热解相对无氧热解生物油产率对比

Fig. 1 Comparisons of bio-oil yield between oxidative and non-oxidative pyrolysis under different temperatures

三组分按4种组合混配后在常规热解温度(500 °C)下进行有氧和无氧热解,所得生物油产率和无交互作用下生物油产率差值如图2所示。结果发现,无论有氧热解或无氧热解,三组分间的交互作用均导致生物油产率降低。半纤维素与木质素之间的交互作用对生物油产率的影响最大,二者共热解所得生物油产率相比于二者单独热解所得生物油产率之和降低了约7%,且氧气的加入不会明显改变此过程。这是由于三组分热裂解温度不同,半纤维素热裂解温度较低,而纤维素与木质素的热裂解温度相似^[20]。因此,半纤维素与木质素间的交互作用主要体现在非均相交交互,半纤维

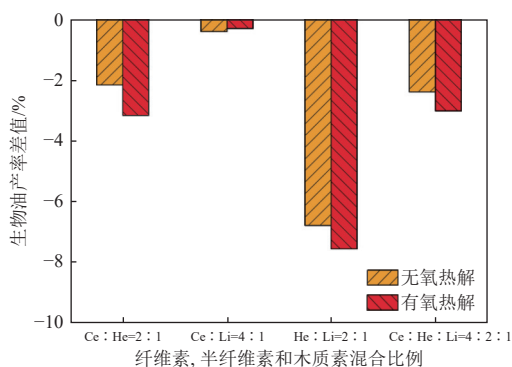


图2 纤维素(Ce)、半纤维素(He)和木质素(Li)在500 °C热解温度下,不同混配组合有氧/无氧热解生物油产率相对单独三组分无交互作用下有氧/无氧热解生物油产率对比

Fig. 2 Comparison of bio-oil yield from different blending combinations of cellulose (Ce), hemicellulose (He), and lignin (Li) at a pyrolysis temperature of 500 °C under oxidative/non-oxidative pyrolysis conditions compared to bio-oil yields from three components oxidative/non-oxidative pyrolysis without interactions

素衍生物会和木质素产生的大分子自由基片段结合而形成稳定的焦炭^[21]。

2.2 三组分交互作用对于有氧热解生物油中芳香组分的影响

图3为三组分分别在不同热解温度下进行有氧/无氧热解所得生物油的紫外荧光光谱谱图。纤维素和半纤维素由糖类化合物组成,二者热解所得生物油中芳香组分主要来源于热解过程中自由基间的狄尔斯-阿尔德反应(Diels-Alder反应)。木质素主要由酚类聚合物构成,其热解过程中大分子物质解聚生成大量的酚类衍生物,导致其热解所得生物油中富含芳香组分^[21-22]。纤维素、木质素单独有氧热解所得生物油中芳香组分的含量与无氧热解相似,但纤维素在低温条件下有氧热解所得生物油中芳香组分的含量比无氧热解有明显提升。半纤维素在低温、高温条件下有氧热解所得生物油中芳香组分含量相比于无氧热解明显降低。结果表明,有氧热解过程中,半纤维素所产生的芳香衍生物更易发生氧化反应,同时在低温条件下纤维素易与氧气结合解聚,从而生成更多的芳香组分,而木质素热解所得生物油中芳香组分较为稳定。

图4展示了三组分按4种组合混配后在500 °C下,有氧热解相对无氧热解所得对应生物油的芳香组分含量差值,和有氧热解下有交互作用相对无交互作用所得对应生物油的芳香组分含量差值。研究表明氧气的加入不会显著影响三组分交互作用下生物油中芳香组分的生成演化,表明三组分间交互作用抑制了氧气对三组分单独热解行为的影响。在有氧热解过程中,纤维素与半纤维素的交互作用促进芳香组分的生成,半纤维素与木质素间的交互作用抑制芳香组分的生成,纤维素与木质素间的交互作用促使单环组分聚合为多环组分,而模拟杨木三组分混配共热解所得生物油与纤维素和木质素共热解所得生物油中芳香组分分布类似,说明实际杨木有氧热解过程中芳香组分的生成可能是纤维素与木质素之间的交互作用占主导地位。

2.3 三组分交互作用对于有氧热解生物油中重质组分的影响

2.3.1 重质组分中分子量的变化

图5所示为纤维素、半纤维素和木质素在常规热解温度(500 °C)下有氧热解相对无氧热解所得生物油重质组分中各分子量相对含量的差值。

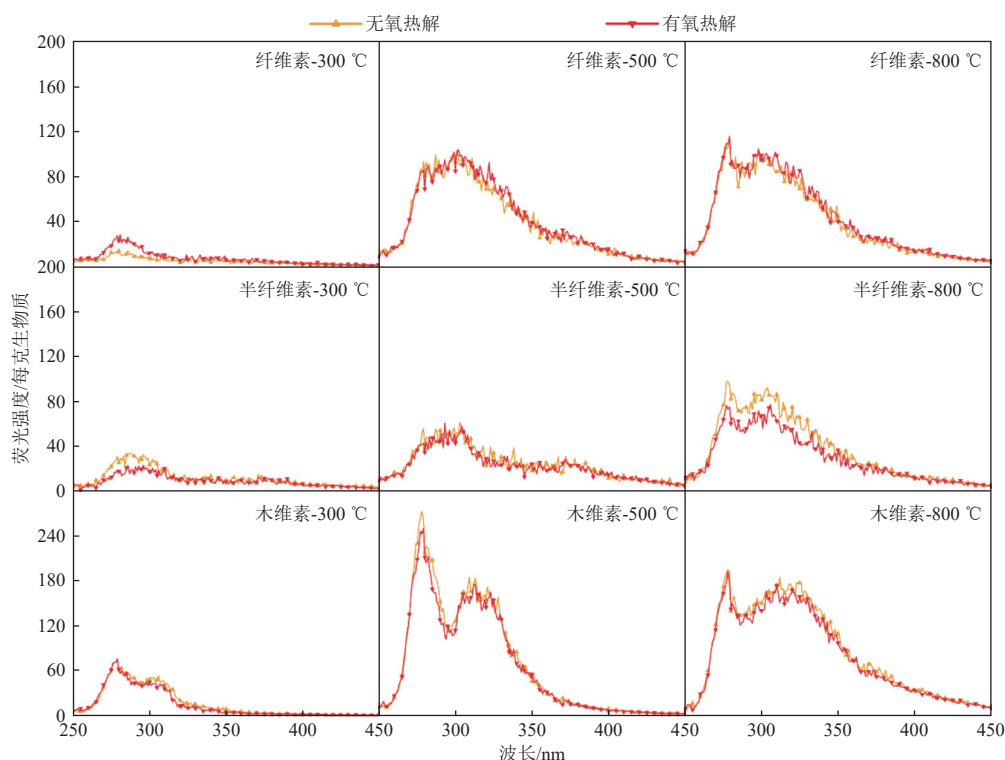


图3 纤维素、半纤维素和木质素在不同热解温度下分别单独有氧/无氧热解所得生物油的恒能量差 (-2800 cm^{-1}) 紫外荧光光谱

Fig. 3 UV fluorescence spectra (-2800 cm^{-1}) of bio-oils obtained from the separate oxidative/non-oxidative pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin at different pyrolysis temperatures

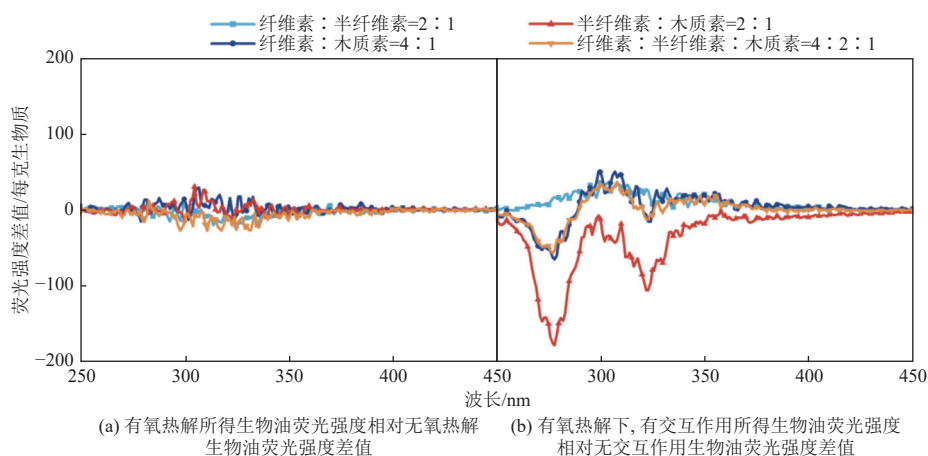


图4 纤维素、半纤维素和木质素在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热解温度下, 不同混配组合有氧/无氧(有交互/无交互)热解所得生物油的恒能量差 (-2800 cm^{-1}) 紫外荧光光谱强度差值

Fig. 4 Differences in UV fluorescence spectral intensity (-2800 cm^{-1}) of bio-oils obtained from oxidative/non-oxidative pyrolysis (with/without interaction) of different combinations of cellulose, hemicellulose, and lignin at a pyrolysis temperature of $500\text{ }^{\circ}\text{C}$

重质组分中分子量主要分布在 $200\sim600\text{ Da}$ 之间, 有氧和无氧热解条件生成的重质组分分子量下差异较大。

在有氧条件下, 木质素和纤维素热解所得对应生物油中各个分子量范围的重质组分含量均有明显提升, 而半纤维素热解所得生物油中重质组

分含量呈现下降的趋势。对于纤维素和木质素, 氧气的加入将促进二者解聚, 释放更多的挥发分, 游离氧进一步促进挥发分间的二次聚合从而生成更多的重质组分。半纤维素相较于纤维素的聚合度较低, 氧气的加入将促进半纤维素热解中间产物发生氧化反应生成小分子物质、水分和气体, 从

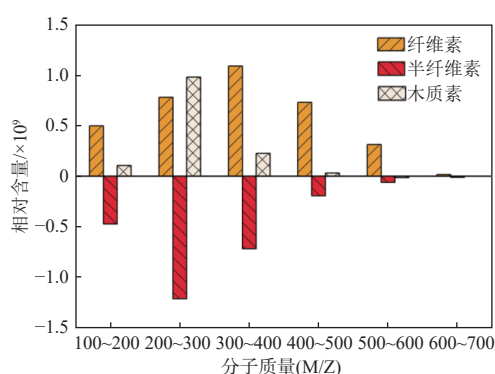


图5 纤维素、半纤维素和木质素在 500 °C 下有氧热解相对无氧热解所得生物油中不同分子量的重质组分相对含量

Fig. 5 Difference in the relative content of heavy components with different molecular weights in bio-oils obtained from oxidative pyrolysis relative to non-oxidative pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin at 500 °C

而减少重质组分的生成。

三组分混配后及实际杨木在 500 °C 有氧热解所得生物油中重质组分分子量与无交互作用下生物油中重质组分分子量差值如图 6 所示。在有氧

热解条件下,纤维素与半纤维素、半纤维素与木质素间的交互作用均促进了共热解所得生物油中重质组分的生成,而纤维素与木质素间的交互作用使分子量大于 300 Da 的重质组分含量减少,分子量在 100~300 Da 范围内的重质组分含量显著增加。这可能是由于纤维素与木质素在有氧共热解时,纤维素衍生物可作为 H 供体,而木质素衍生物作为 H 受体,热解过程中木质素裂解所产生的自由基易与纤维素衍生物所产生的 H 供体结合,从而生成分子量相对较低的物质^[23]。同时,模拟杨木三组分混配有氧共热解所得生物油中分子量大于 300 Da 的重质组分含量减少,而分子量在 100~300 Da 范围内的重质组分含量无明显变化,推测在实际杨木有氧热解过程中三组分间的交互作用倾向于抑制生物油中重质组分的生成。实际杨木有氧热解实验表明,分子量在 300~400 Da 范围内重质组分含量降低最为显著。这只与纤维素和木质素交互作用产生的结果一致,证明实际杨木热解过程中组分间的交互作用主要以纤维素和木质素为主。

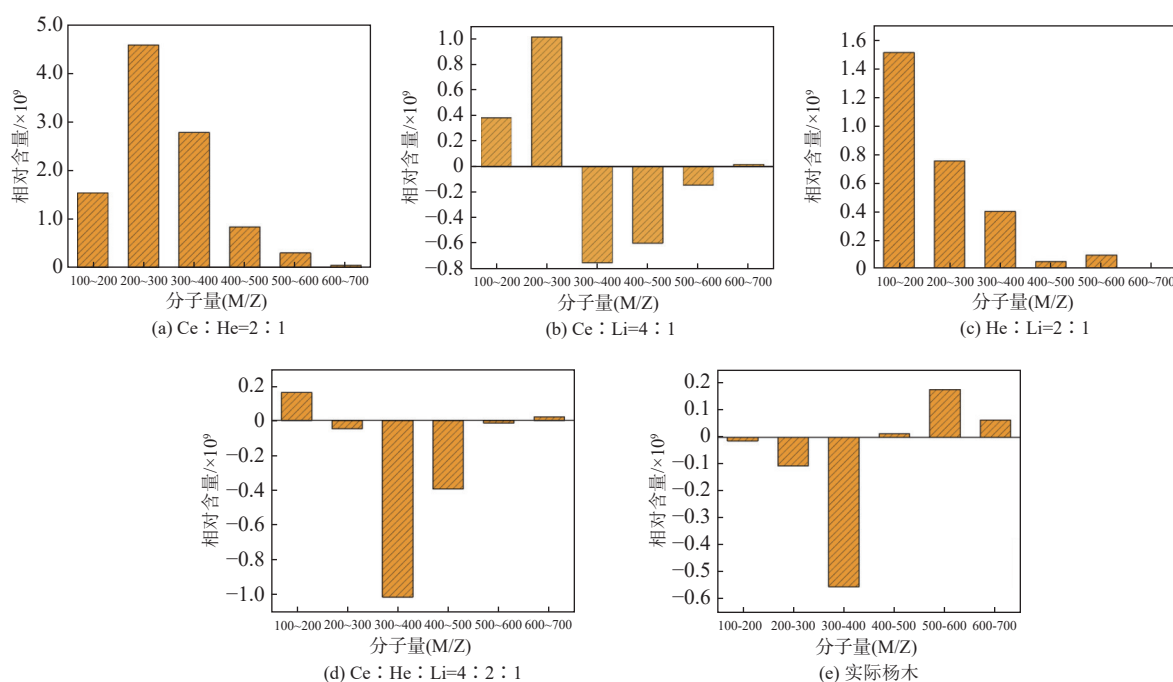


图6 纤维素、半纤维素、木质素和实际杨木在 500 °C 热解温度、不同混配组合和有氧热解下,有交互作用相对无交互作用所得生物油中不同分子量的重质组分相对含量

Fig. 6 Content of heavy components with different molecular weights in bio-oils obtained from with interaction relative to those without interaction, for different combinations of cellulose, hemicellulose, and lignin at a pyrolysis temperature of 500 °C

2.3.2 重质组分中 O_x 类组分的分布

为进一步分析生物油中重质组分的组成,根

据氧原子数将生物油中的重质组分划分为不同种类,如图 7 和图 8 所示。

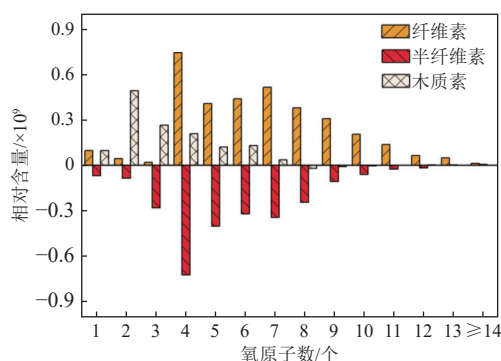


图 7 纤维素、半纤维素和木质素在 500 °C 下有氧热解相对无氧热解所得生物油中不同氧原子数的重质组分相对含量

Fig. 7 Relative content of heavy components with different numbers of oxygen atoms in bio-oils obtained from oxidative pyrolysis relative to non-oxidative pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin at 500 °C

对比三组分分别有氧和无氧热解,发现氧气的加入提升了纤维素和木质素热解所得生物油中重质组分的氧含量,而抑制了半纤维素热解所得

生物油中重质组分的氧含量。进一步证实氧气的加入促进纤维素和木质素热解过程中挥发分的二次聚合反应,同时促进半纤维素热解过程中挥发分的均相氧化反应。

图 8 为三组分按 4 种组合混配后在 500 °C 和有氧热解下,有交互作用相对无交互作用所得生物油中不同氧原子数的重质组分相对含量差值。在有氧热解过程中,纤维素与半纤维素、半纤维素与木质素间的交互作用提升了共热解生物油中重质组分的氧含量,纤维素与木质素间的交互作用促进共热解生物油重质组分中低氧原子数组分($O_1 \sim O_4$)的生成,而抑制高氧原子数组分($\geq O_5$)的生成,且模拟杨木三组分混配共热解所得生物油和纤维素与木质素共热解所得生物油中重质组分的氧原子数分布相似。结果表明在氧气的参与下,半纤维素衍生物可能有效促进纤维素糖苷键断裂且促进木质素挥发分的二次聚合反应,而纤维素和木质素间的交互作用可能促使生物油中氧

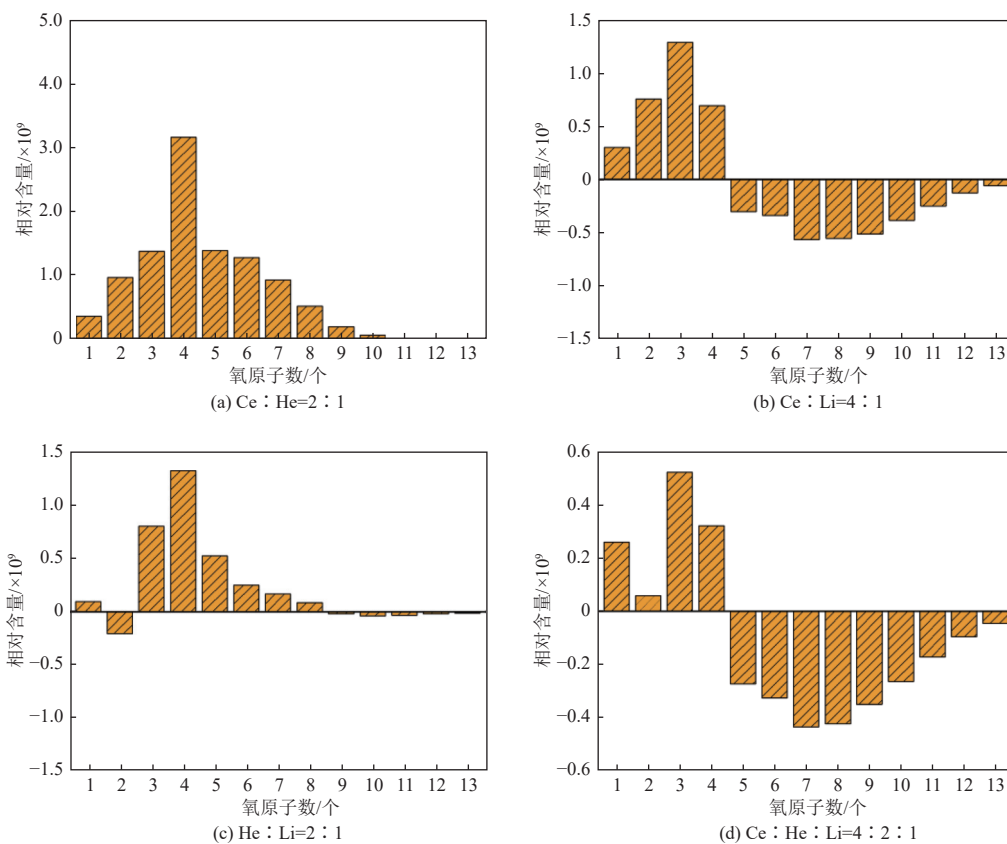


图 8 纤维素、半纤维素和木质素在 500 °C 热解温度、不同混配组合和有氧热解下,有交互作用相对无交互作用所得生物油中不同氧原子数的重质组分相对含量

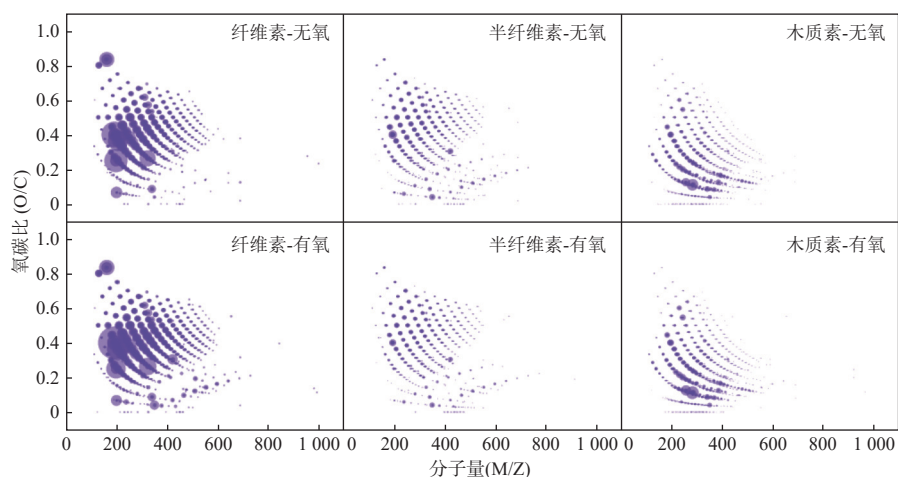
Fig. 8 Relative content of heavy components with different numbers of oxygen atoms in bio-oils obtained from oxidative pyrolysis with interaction relative to those without interaction, for different combinations of cellulose, hemicellulose, and lignin at a pyrolysis temperature of 500 °C

原子数高的重质组分裂解。与模拟杨木三组分混配有氧共热解所得生物油中芳香组分的规律相似,推测纤维素与木质素之间的交互作用可能主导了实际杨木有氧热解过程中重质组分的氧含量分布。

2.3.3 含氧成分中氧含量与分子量耦合分布关系

由于有氧热解过程中重质组分的形成始终涉及含氧组分间的反应,因此将重质组分的氧碳比与分子量耦合,进一步探究有氧热解过程中重质

组分的生成演化机理。由图 9 和图 10 可知,重质组分的分子量越高,其氧碳比值越低,说明热解过程中高分子量组分可以由较小的自由基片段聚合形成,且聚合过程中通常伴随含氧官能团的断裂,从而导致整体氧碳比值的降低。图 9 进一步证实氧气有效促进纤维素和木质素分别单独热解所得生物油中重质组分的生成并显著提升其氧含量,抑制半纤维素热解所得生物油中重质组分的生成且降低其氧含量。



注:色块大小表明重质组分分布强度,下同。

图 9 纤维素、半纤维素及木质素在 500 °C 下有氧/无氧热解所得生物油重质组分 O/C 比值与分子量的关联关系

Fig. 9 Correlation between the O/C ratio and molecular weight of heavy components in bio-oils obtained from oxidative/non-oxidative pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin at 500 °C

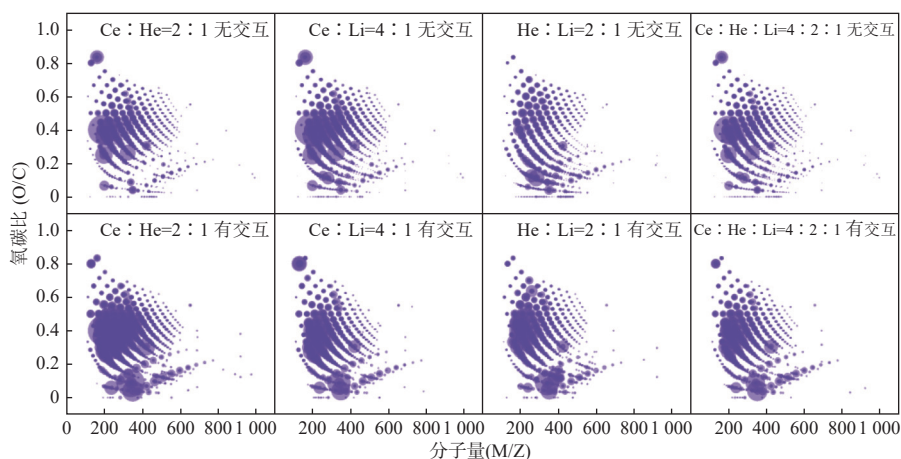


图 10 纤维素、半纤维素和木质素在 500 °C 热解温度下,不同混配组合有氧热解所得生物油的重质组分 O/C 比值与分子量的关联

Fig. 10 Correlation between the O/C ratio and molecular weight of heavy components in bio-oils obtained from oxidative pyrolysis of different combinations of cellulose, hemicellulose, and lignin at a pyrolysis temperature of 500 °C

由图 10 所示,纤维素与半纤维素、半纤维素与木质素在 500 °C 下分别混配有氧共热解所得生物油中,两种组配的交互作用促使分子量小于 400 Da

且氧碳比在 0~0.6 范围内的重质组分含量显著增加,说明两种组配的交互作用显著提升低分子量重质组分中的氧含量。同时,纤维素与木质素在

500 ℃ 下混配有氧共热解所得生物油中, 分子量小于 400 Da 且氧碳比在 0.3~0.6 范围内的重质组分含量减少, 而全分子量范围内氧碳比小于 0.3 的重质组分含量增加, 且模拟杨木三组分混配共热解所得生物油中重质组分氧碳比与分子量耦合分布的规律与其相似。结果表明, 在氧气的参与下, 纤维素与木质素间的交互作用促使低分子量重质组分中高氧原子数物质倾向于发生氧化裂解等二次反应, 进一步证实了先前的结论, 同时推测实际杨木有氧热解所得生物油中重质组分的氧碳比与分子量由纤维素与木质素间的交互作用主导。

2.3.4 重质组分中典型化合物的生成特性

图 11 和图 12 为依据重质组分的氧碳比和氢碳比所绘制的范式图, 不同类型的组分对应特定的区域, 生物油中重质组分的主要组成为糖类、脂肪族类和酚类^[24]。如图 11 所示, 三组分分别单独有氧/无氧热解所得生物油重质组分中主要物质占比分布无明显变化, 氧气的加入主要改变了生物油中重质组分的生成量。具体而言, 氧气的加入使纤维素、木质素单独热解所得生物油中大分子糖类、脂类和酚类含量的提升, 抑制半纤维素热解过程中大分子糖类、脂类和酚类的生成。

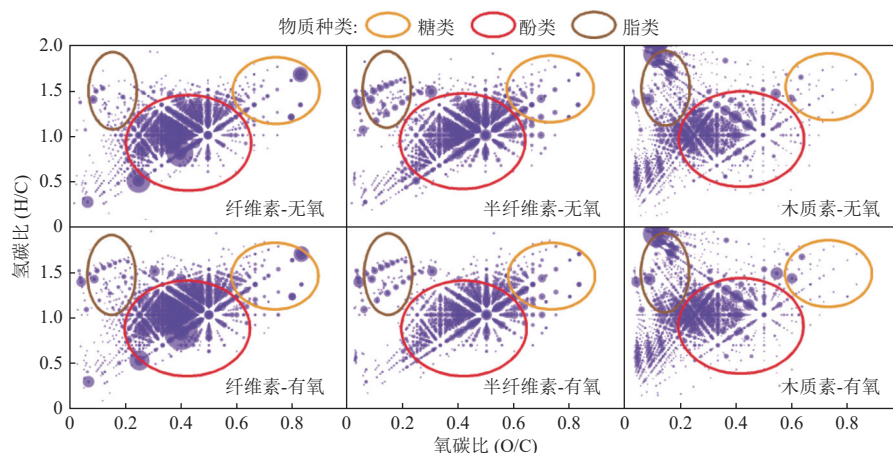


图 11 纤维素、半纤维素及木质素在 500 ℃ 热解温度下, 有氧/无氧热解所得生物油重质组分范式图

Fig. 11 Paradigm diagrams of heavy components in bio-oils obtained from oxidative/non-oxidative pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin at a pyrolysis temperature of 500 °C

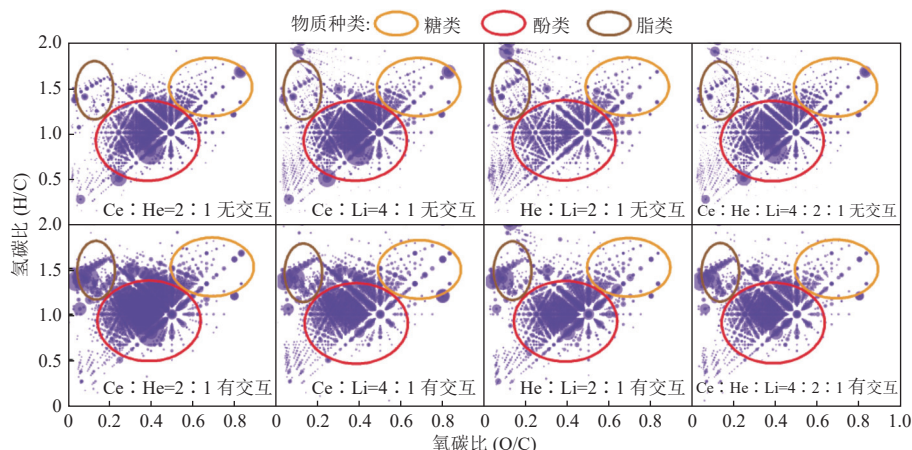


图 12 500 ℃ 有氧热解下纤维素、半纤维素和木质素在有无交互作用条件下所得生物油重质组分范式图

Fig. 12 Paradigm diagrams of heavy components in bio-oils obtained from oxidative pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin at 500 °C, with and without interaction effects

图 12 中纤维素与半纤维素、半纤维素与木质素、模拟杨木三组分混配的 3 种有氧共热解所得生物油重质组分中脂类和酚类物质含量均有所提升, 而纤维素与木质素有氧共热解所得生物油重

质组分中脂类物质含量提高, 酚类物质含量降低。结果表明在氧气的加入下, 纤维素与半纤维素、半纤维素与木质素间的交互作用将加剧挥发分间的二次反应, 使得重质组分酚类与脂类含量

提升,而纤维素与木质素间的交互作用将促进热解木质素侧链的断裂氧化与高分子量高含氧(>400,氧原子数 ≥ 5)重质组分的分解,导致更多的糖类与酚类向脂类转化。虽然模拟杨木三组分混配共热解所得生物油重质组分中酚类物质含量有略微提升,但其有氧热解过程仍由纤维素与木质素间的交互作用主导。

3 结 论

本文结合有氧热解所得生物油的产率、UV和FT-ICR MS结果,研究了三组分分别单独有氧热解过程中热解温度和氧气对于所得生物油中重质组分的影响,进一步研究了三组分混配后在常规热解温度下氧气对于所得生物油中重质组分的影响,得到如下主要结论。

(1)三组分单独或混配后有氧热解所得对应生物油产率均高于其无氧热解所得生物油产率。其中,纤维素、半纤维素和木质素有氧热解所得生物油产率分别最高提升了28%、11%和17%。无论有氧/无氧热解,三组分间的交互作用均导致生物油产率降低。

(2)在有氧条件下,纤维素和木质素单独热解所得生物油中重质组分的分子量和氧含量均有明显提升,半纤维素单独热解所得生物油中重质组分的分子量和氧含量则显著降低。这表明氧气的加入将促进纤维素和木质素的解聚,以加剧挥发分间的二次聚合反应,促进半纤维素衍生物与氧气的均相氧化反应以生成更多的小分子物质、水分和气体。

(3)三组分混配有氧共热解条件下,发现纤维素与半纤维素、半纤维素与木质素间的交互作用通过增强组分间的二次聚合,促进了共热解所得生物油重质组分中酚类与脂类的生成,纤维素与木质素间的交互作用促进了生物油中高分子量重质组分向低分子量的转化,而实际杨木和模拟杨木中三组分含量混配和纤维素与木质素混配后分别有氧共热解所得对应生物油中重质组分的变化趋势均相似。因此,实际杨木有氧热解过程中重质组分的生成可能由纤维素与木质素间的交互作用主导。

参考文献 (References) :

[1] QIU Bingbing, TAO Xuedong, WANG Jiahao, et al. Research progress in the preparation of high-quality liquid

fuels and chemicals by catalytic pyrolysis of biomass: A review[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 261: 115647.

- [2] ANTAR M, LYU Dongmei, NAZARI M, et al. Biomass for a sustainable bioeconomy: An overview of world biomass production and utilization[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 139: 110691.
- [3] WANG Guanyu, DAI Yujie, YANG Haiping, et al. A review of recent advances in biomass pyrolysis[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(12): 15557-15578.
- [4] HUANG Yong, LI Bin, LIU Dongjing, et al. Fundamental advances in biomass autothermal/oxidative pyrolysis: A review[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(32): 11888-11905.
- [5] POLIN J P, PETERSON C A, WHITMER L E, et al. Process intensification of biomass fast pyrolysis through autothermal operation of a fluidized bed reactor[J]. *Applied Energy*, 2019, 249: 276-285.
- [6] WANG Bing, MA Zihao, LI Sijie, et al. Experiment investigation and multiscale modeling of biomass oxidative fast pyrolysis in a fluidized bed reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 501: 157546.
- [7] ZHAO Shanhui, XU Wanjuan, CHEN Linghai. The modeling and products prediction for biomass oxidative pyrolysis based on PSO-ANN method: An artificial intelligence algorithm approach[J]. *Fuel*, 2022, 312: 122966.
- [8] WANG Shurong, DAI Gongxin, YANG Haiping, et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 62: 33-86.
- [9] 仇利, 姚宗路, 赵立欣, 等. 生物质热解制备高品质生物油研究进展 [J]. *化工进展*, 2021, 40(1): 139-150.
- ZHANG Li, YAO Zonglu, ZHAO Lixin, et al. Research progress on preparation of high quality bio-oil by pyrolysis of biomass[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(1): 139-150.
- [10] 范洪刚, 赵丹丹, 顾菁, 等. 生物质三组分二元混合热解特性研究 [J]. *化工学报*, 2021, 72(7): 3788-3800.
- FAN Honggang, ZHAO Dandan, GU Jing, et al. Study on the pyrolysis characteristics of binary mixture of biomass three-component[J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(7): 3788-3800.
- [11] 刘洋, 姜通, 邹春, 等. 纤维素、半纤维素和木质素对生物质燃烧行为影响研究 [J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(4): 137-143.
- LIU Yang, JIANG Tong, ZOU Chun, et al. Influence of the cellulose, hemicellulose and lignin on the combustion behavior of biomass[J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(4): 137-143.
- [12] ZHANG Mingyuan, HU Yulin, WANG Haoyu, et al. A review of bio-oil upgrading by catalytic hydrotreatment: Advances, challenges, and prospects[J]. *Molecular Catalysis*

- sis, 2021, 504: 111438.
- [13] HU Xun, GHOLIZADEH M. Progress of the applications of bio-oil[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 134: 110124.
- [14] JIANG Shengjuan, HU Xun, WU Liping, et al. Oxidative pyrolysis of mallee wood biomass, cellulose and lignin[J]. *Fuel*, 2018, 217: 382-388.
- [15] LUO Guanqun, WANG Weimin, ZHAO Yuan, et al. Autothermal pyrolysis of lignocellulosic biomass: Experimental, kinetic, and thermodynamic studies[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 171: 105972.
- [16] PETERSON C A, LINDSTROM J K, POLIN J P, et al. Oxidation of phenolic compounds during autothermal pyrolysis of lignocellulose[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 149: 104853.
- [17] MORTENSEN P M, GRUNWALDT J D, JENSEN P A, et al. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 407(1-2): 1-19.
- [18] XIONG Zhe, XIONG Yimin, LI Qiaoling, et al. Effects of vapor-/ solid-phase interactions among cellulose, hemicellulose and lignin on the formation of heavy components in bio-oil during pyrolysis[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 225: 107042.
- [19] XIONG Zhe, GUO Junhao, HAN Hengda, et al. Effects of AAEMs on formation of heavy components in bio-oil during pyrolysis at various temperatures and heating rates[J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 213: 106690.
- [20] YANG Haiping, YAN Rong, CHEN Hanping, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. *Fuel*, 2007, 86(12-13): 1781-1788.
- [21] XIAO Lingfeng, HU Song, SONG Yao, et al. The formation mechanism for OPAHs during the cellulose thermal conversion in inert atmosphere at different temperatures based on ESI(-) FT-ICR MS measurement and density functional theory (DFT)[J]. *Fuel*, 2019, 239: 320-329.
- [22] 钟文锐, 刘慧利, 刘欢, 等. 木质素热解生物油组成成分与分子尺寸分布特性分析 [J]. *分子催化*, 2023, 37(2): 151-163.
- ZHONG Wenrui, LIU Huili, LIU Huan, et al. Characterization of the composition and molecular size distribution of lignin pyrolysis bio-oil[J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 2023, 37(2): 151-163.
- [23] 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*, 2009, 85(1-2): 237-246.
- [24] HERTZOG J, CARRÉ V, LE BRECH Y, et al. Toward controlled ionization conditions for ESI-FT-ICR-MS analysis of bio-oils from lignocellulosic material[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(7): 5729-5739.