

温度对马尾松热解产物产率和特性的影响

马中青^{1,2}, 张齐生³

(1. 浙江农林大学 工程学院, 浙江 临安 311300; 2. 浙江农林大学 浙江省木材科学与技术重点实验室, 浙江 临安 311300; 3. 南京林业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210037)

摘要: 马尾松 *Pinus massoniana* 是中国重要的速生人工林树种。采用热化学转化法, 可制取生物质燃气、生物质炭和生物油等高品质燃料。采用固定床热解反应器, 开展了热解温度(400, 500, 600 和 700 °C)对马尾松慢速热解过程产物产率和基本特性的影响研究。结果表明: 随着反应温度的升高, 气体产率逐渐增加, 炭产率和生物油产率逐渐减少; 在 700 °C 时, 可燃气的最高热值为 $12.11 \text{ MJ} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$, 气体成分及其体积分数为二氧化碳 CO_2 (24.00%), 一氧化碳 CO (25.00%), 甲烷 CH_4 (15.50%), 氢气 H_2 (25.50%) 和烃类气体 C_nH_m ($2 \leq n \leq 4$) (0.97%); 炭的最高低位热值和比表面积分别为 $31.8 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $536.13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 生物油中乙酸 (5.30%), 1-羟基-2-丁酮 (4.11%), 乙酰甲醇 (8.46%), 苯酚 (2.66%) 和甲基苯酚 (3.87%) 的相对含量最高。图 3 表 3 参 18

关键词: 木材科学与技术; 马尾松; 慢速热解; 固定床; 可燃气体; 生物质炭; 生物油

中图分类号: S781; TQ351

文献标志码: A

文章编号: 2095-0756(2016)01-0109-07

Pinus massoniana pyrolysis: influence of temperature on yields and product properties

MA Zhongqing^{1,2}, ZHANG Qisheng³

(1. School of Engineering, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 2. Key Laboratory of Wood Science and Technology of Zhejiang Province, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: *Pinus massoniana*, a fast-growing wood species that is plentiful in China, could be converted into high-quality bio-fuel through thermal-chemical conversion technology. The objective of this study was to obtain useful data for effective design and operation of biomass pyrolysis technology fed by *P. massoniana*. In this study a fixed bed reactor was used to determine the influence of temperature (400, 500, 600, and 700 °C) on yields and properties of slow pyrolysis products for *P. massoniana*. The components of bio-gas were analyzed by gas chromatograph (GC), the properties of bio-char were analyzed by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) and Barrett-Joyner-Halenda (BJH) methods, and the components of bio-oil were analyzed by gas chromatograph/mass spectrometry (GC/MS). Results showed that as the pyrolysis temperature increased, the yield of bio-gas increased from 40.00% to 46.50%; whereas, the yields of bio-char and bio-oil decreased from 26.50% to 24.00% and 33.50% to 29.50%, respectively. At 700 °C, the lower heating value (LHV) of bio-gas reached its maximum value of $12.11 \text{ MJ} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ with components of CO_2 (24.00%), CO (25.00%), CH_4 (15.50%), H_2 (25.50%), and C_nH_m ($2 \leq n \leq 4$) (0.97%); also the maximum values for LHV ($31.8 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) and specific surface area ($536.13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) were attained. The main components in the bio-oil were acetic acid (5.30%), 1-hydroxy-2-butanone (4.10%), hydroxy-acetone (8.50%), phenol (2.70%), and methylphenol (3.90%) which could be important chemicals source by refining. [Ch, 3 fig. 3 tab. 18 ref.]

收稿日期: 2015-02-28; 修回日期: 2015-05-05

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAD30B01); 浙江农林大学生物质资源化利用研究中心预研项目(2013SWZ03); 浙江农林大学人才引进启动基金资助项目(2014FR056)

作者简介: 马中青, 讲师, 博士, 从事生物质热解和气化的研究。E-mail: mazqzafu@163.com

Key words: wood science and technology; *Pinus massoniana*; slow pyrolysis; fixed bed; bio-gas; bio-char; bio-oil

马尾松 *Pinus massoniana* 是中国重要的速生人工林树种, 主要用于制造建筑模板、家具和包装材料等^[1]。马尾松在加工过程中会产生大量的加工剩余物, 如锯屑和边角料等, 是一种重要的生物质资源, 可通过热化学转化技术制备高品质的生物质燃气、生物油和生物质炭等燃料, 提高其资源化利用效率, 增加经济附加值^[2-3]。生物质热解技术, 是指在缺氧的条件下, 生物质受热降解形成固体(生物质炭)、液体(生物油)和气体(可燃气)三相产物的热化学转化过程^[4]。目前, 已经有文献报道采用热重红外联用仪(TGA-FTIR)对生物质的热解规律和产物特性进行研究, 然而此类设备实验用料较少(一般为几十毫克), 与生物质实际热解生产工况差异较大, 无法对炭的孔隙结构和表面形貌进行表征, 对生物油的组分鉴定也仅局限于某一类别(如醛类、酮类、酚类等), 更加难以分析其不可冷凝气体的组分和含量^[2,5-6]。然而, 采用小型固定床热解反应装置(实验样品质量为 50~100 g·次⁻¹), 不仅可以实现完全收集气、固、液三相产物, 还可以对它们进行成分和性能表征, 可以获得更加全面的实验数据。生物质固定床慢速热解过程中, 热解产物产率的分布及产物的特性主要受热解反应温度、升温速率、反应气氛(N_2 , H_2O , H_2)和热解反应器的类型等因素影响^[7]。陈伟等^[8]研究了温度对竹屑热解产物特性的影响, 发现随着温度升高, 炭产率不断下降, 气体产率不断增加, 液体产物先增加后减少。胡强等^[9]研究温度对烟 *Nicotiana tabacum* 秆热解产物特性的影响, 发现在 700 °C 时, 可燃气热值最高($12.53 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$), 一氧化碳质量分数达最大值 35.65%, 生物油中以苯酚类和芳香烃类为主。陈应泉等^[10]研究了温度对棉 *Gossypium hirsutum* 秆热解产物特性的影响, 发现二氧化碳主要在 250~400 °C 析出, 氢气主要在 550~850 °C 析出; 炭的比表面积和低位热值可达 $232 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $28 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。CHEN 等^[11]研究了升温速率对毛竹 *Phyllostachys edulis* 热解产物特性的影响, 随着升温速率的增加, 气体中甲烷浓度不断增加, 二氧化碳含量不断减少; 炭的产率不断减少, 炭比表面积不断增加; 生物油中的酚类化合物浓度增加, 生物油的黏度和含水率不断减少。本研究以马尾松锯屑为原料, 采用自制的小型热解反应设备, 开展了反应温度(400, 500, 600 和 700 °C)对马尾松慢速热解的影响研究, 分别对热解三相产物: 可燃气、炭和生物油的产率和基本特性进行了分析, 为马尾松热化学资源化利用提供基础数据。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

马尾松锯屑取自浙江省临安市某木材加工厂, 经过 40~60 目的筛子过滤, 保留粒径为 250~380 μm 的粉末, 用于工业分析、元素分析和热解实验。热解实验前, 先将原料在烘箱中(105 °C)下干燥至绝干。马尾松的元素分析和工业分析结果为: 碳(C)52.33%, 氢(H)5.81%, 氧(O)41.66%, 氮(N)0.2%, 硫(S)0.01%, 挥发分 78.95%, 固定碳 14.04%, 灰分 0.76%, 含水率 8.12%, 热值 $17.94 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.2 热解实验过程

热解主体实验在自制的电加热固定床热解反应器上完成, 其工艺流程图见图 1。实验开始之前, 先称取约 100 g 石英沙, 装在铁丝网编制成的口袋中, 并将其安置在热解反应器底部, 用于支撑生物质原料, 过滤热解产生飞灰。1 次实验称取 40 g 样品, 放置在热解反应器中部位置。实验时, 首先采用氮气对热解反应器及其相关的管路进行吹扫, 1 次吹扫持续 30 min, 直至将热解系统内的空气完全排出。最后, 关闭氮气, 按照程序升温进行热解实验。实验过程中采用固定的升温速率($10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), 使热解反应器温度升至不同的终温(400, 500, 600 和 700 °C), 并且在反应终温条件下停留 30 min。热

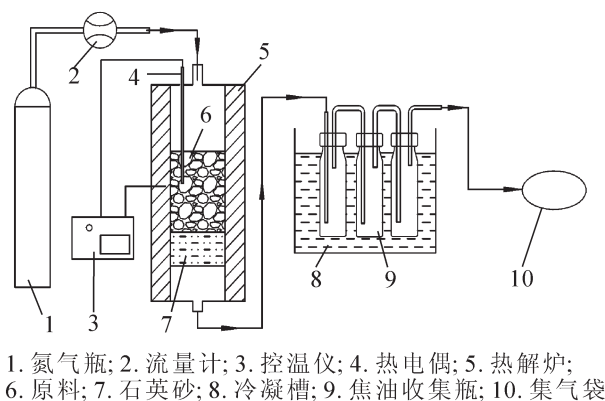


图 1 生物质热解反应器工艺流程图

Figure 1 Schematic diagram of biomass pyrolysis reactor

解产生的炭在热解结束后从反应器顶部取出; 热解产生的焦油采用冷捕集法(-20 ℃乙醇作为冷凝液)进行收集; 经过冷凝后气体通过集气袋进行收集。

1.3 产物基本特性分析

实验结束后, 分别对热解产物: 炭、气体和焦油的产率及其基本特性分析。气体的产率采用差减法获得, 即气体产率=100%-(液体产率%+固体产率%)。气体的成分采用气相色谱(GC9890B, 南京仁华色谱科技应用开发中心)进行分析, 可测气体成分种类为一氧化碳(CO), 氢气(H₂), 甲烷(CH₄)和二氧化碳(CO₂)以及微量的烃类气体成分(如乙烷、乙烯、丙烷、丙烯等), 其热值由公式(1)计算得到^[4]。检测条件: 热导检测系统(TCD)的柱箱温度为 75 ℃, TCD 检测器温度 85 ℃, 载气氦气的流量为 60 mL·min⁻¹; 氢焰检测系统(FID)的毛细管进样器温度为 100 ℃, 氢焰检测器温度为 250 ℃, 程序升温的初始时间为 13.8 min, 升温速率为 20 ℃·min⁻¹, 终止温度为 180 ℃, 终止时间 15 min。

$$L_{HV(\text{可燃气})} = (126V_{CO} + 108V_{H_2} + 359V_{CH_4} + 665V_{C_2H_6}) / 1\ 000. \quad (1)$$

式(1)中: V_{CO} , V_{H_2} , V_{CH_4} , $V_{C_2H_6}$ 分别代表各气体成分在可燃气中的体积百分比(%), $L_{HV(\text{可燃气})}$ 为可燃气体的低位热值(MJ·N⁻¹·m⁻³)。

炭的工业分析参照 GB/T 28731-2012《固体生物质燃料工业分析方法》进行测定; 元素分析采用元素分析仪(Vario EL, 德国 Elementary 公司)的 CHNS 模式进行测定; 氧元素质量比例通过差减法获得; 热值通过氧弹法测定, 仪器为微机量热仪(ZDHW-8A, 中国鹤壁市众鑫仪器仪表有限公司); 比表面积及孔隙结构采用全自动气体吸附分析仪(Autosorb iQ10, 美国康塔科技有限公司)进行分析, 准确称取 0.05 g 炭样, 在 150 ℃下脱气 12 h, 后升温至 300 ℃继续脱气 12 h。待真空脱气干燥完成后, 将样品浸入液氮(-196 ℃)中, 测定其氮气吸附/脱附等温线, 并且根据 Brunauer-Emmett-Teller(BET)法计算其比表面积, 采用 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模型计算得到平均孔径、孔容积。生物油的成分采用气相色谱-质谱联用仪(GC/MS, 5975C, 美国安捷伦科技有限公司)进行分析, 气相色谱检测条件: 色谱柱 DB-5MS, 升温过程为 40 ℃保持 4 min, 然后以 4 ℃·min⁻¹ 的升温速率升至 300 ℃, 保持 4 min。载气氮气流速为 1 mL·min⁻¹, 分流比 3:1, 分流流量 3 mL·min⁻¹, 进样口温度 300 ℃; 质谱条件: 离子源温度 230 ℃, 四级杆温度 150 ℃, 全扫描模式, 溶剂延迟时间 3 min。测得生物油用相对含量(%)表示。

2 结果与讨论

2.1 热解温度对产物产率的影响

图 2 为反应温度对马尾松热解产物产率的影响。由 2 图可知: 随着反应温度从 400 ℃增加至 700 ℃, 气体产率从 40.00% 逐渐增加至 46.50%; 炭产率从 26.50% 逐渐减少至 24.00%; 生物油产率从 33.50% 逐渐减少至 29.50%。据 MA 等^[2]的报道, 当温度高于 400 ℃时, 纤维素和半纤维素降解过程已基本完成, 试样中的木质素成分开始降解, 因此, 随着温度增加, 炭产率还将减少。生物油产率的减少可能是由于在高温条件下发生二次裂解造成的, 生物油进一步转化为不可冷凝的小分子气体, 因此, 炭和生物油产率的减少也直接导致可燃气体的产率不断增加。陈伟等^[8]、胡强等^[9]、陈应泉^[10]开展的关于温度分别对竹屑、烟秆和棉秆等 3 种生物物质的热解产物产率的影响的实验研究表明, 虽然 3 种产物的产率稍有差异, 但是随着温度升高三相产物的产率的变化规律基本一致。

2.2 热解温度对气体成分的影响

根据各气体成分体积分数的差异, 将可燃气分为 3 个部分: ①常规不可凝气体成分(一氧化碳、二氧化碳、氢气和甲烷), 体积分数为 4.50%~41.00%, 如图 3A 所示; ②少量烷烃类气体成分 C_nH_m ($2 \leq n \leq 3$), 体积分数为 0~1.10%, 如图 3B 所示; ③微量的烷烃类气体成分 C_nH_m ($n=4$), 体积分数为 0~0.10%, 如图 3C 所示。由图 3A 可知: 随着热解温度的增加, 二氧化碳体积分数从 41.00% 逐渐减少至 24.00%, 一氧化碳体积分数在 400~500

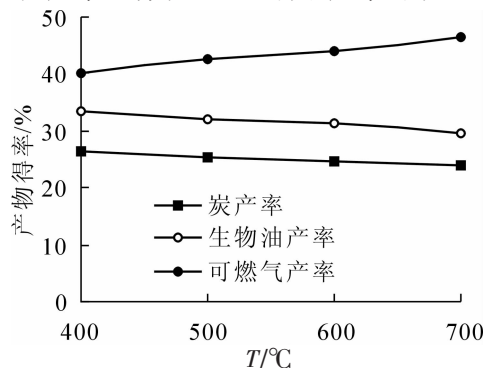


图 2 温度对马尾松热解产物得率的影响
Figure 2 Effect of temperature on the yields of pyrolysis products from *Pinus massoniana*

℃时迅速下降,然后缓慢下降至25.00%。MA等^[2]发现纤维素和半纤维素的热降解温度区间主要为323~389℃和185~325℃,因此,在400℃时高体积分数的二氧化碳和一氧化碳主要来自于纤维素和半纤维素的裂解,其中二氧化碳主要来自于羰基的裂解和脱羧基反应,而醚键和部分的羰基的裂解是一氧化碳的主要来源^[8-10]。甲烷体积分数随着温度升高缓慢增加,MA等^[2]发现在400~700℃主要是木质素的热降解,甲烷增加部分主要来自于木质素中甲氧基($-\text{OCH}_3$),甲基($-\text{CH}_3$),亚甲基($-\text{CH}_2-$)的降解。氢气在400℃以下体积分数非常低(4.50%),随着温度的升高,体积分数急剧增加,一方面是木质素中芳香烃的缩合和重烃类裂解产生,另外,生物油在高温条件下会发生二次裂解也会导致氢气体积分数的增加^[8-10]。由图3B和图3C可知烷烃类气体成分(C_nH_m , $2 \leq n \leq 4$),包括乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、异丁烷、正丁烷、反丁烯、正丁烯、异丁烯,随着热解温度的增加,体积分数不断减少,原因是反应温度的增加加剧了此类烷烃气体的热裂解,主要是C—C键和C—H键的断裂,进而使其转化为甲烷(CH_4)和氢气(H_2)^[12-13]。图3D可知:可燃气热值随着热解温度的升高而逐渐增加至 $12.11 \text{ MJ} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$,热值略高于竹屑^[8]($11.44 \text{ MJ} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$)和棉秆^[10]($11.00 \text{ MJ} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$)的热解气体的最大热值,并且远高于以空气为气化剂的生物质气化可燃气的热值($4 \sim 6 \text{ MJ} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$),因此,可燃气适用于锅炉燃烧供热或者内燃机发电^[3,14]。

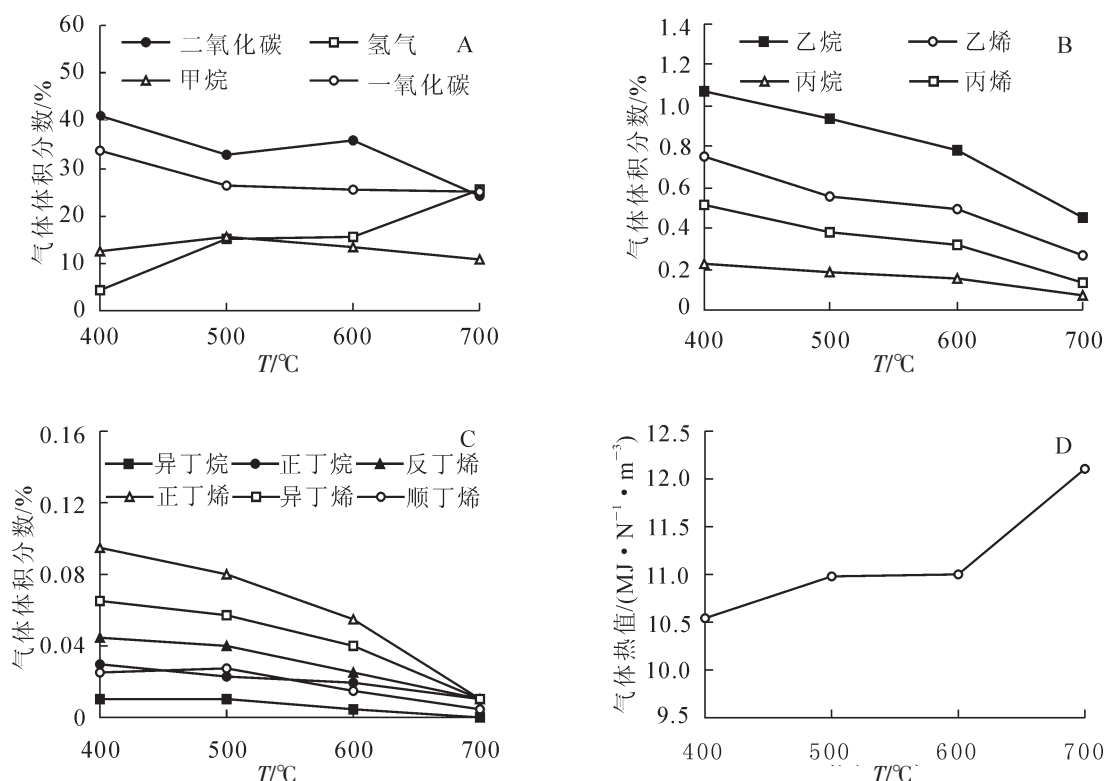


图3 热解温度对马尾松热解气体成分的体积分数和热值的影响

Figure 3 Effect of pyrolysis temperature on the content and lower heating value of gas components

2.3 热解温度对炭性能的影响

表1表明:随着热解温度的增加,碳元素的质量分数从85.96%逐渐增加至89.73%,氢元素逐渐减少至0.87%,固定碳质量分数逐渐增加至92.64%,挥发分逐渐减少至2.09%,灰分逐渐增加至5.27%,低位热值逐渐增加至 $31.8 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。UCAR等^[7]和DUMAN等^[15]分别采用固定床慢速热解工艺,开展了关于温度对石榴 *Punica granatum* 籽和樱桃 *Cerasus pseudocerasus* 籽热解炭的特性的研究。研究表明:随着热解温度的增加,碳元素、固定碳和灰分的含量以及低位热值逐渐增加,氢元素和挥发分含量的逐渐减少,验证了本研究的研究结果。与马尾松原料的基本特性相比(见1.1节),碳元素和固定碳的质量分数显著增加,低位热值几乎增加了1倍,因此,马尾松炭是一种富炭、高热值燃料,可用于制成固体燃料。

比表面积、孔径和孔容等是用于表征多孔性材料的重要参数。表 2 为不同热解温度时的马尾松炭的孔结构特征。随着热解温度的增加，焦炭的比表面积从 $251.05\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 逐渐增加至 $536.13\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，微孔孔容从 $0.69\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 逐渐增加至 $0.96\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ，总孔容从 $0.15\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 逐渐增加至 $0.28\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ，平均孔径从 2.35 nm 逐渐减少至 2.08 nm 。400 ℃之前，随着纤维素和半纤维素热解，挥发分逐渐析出的过程使马尾松炭形成了一定的孔隙结构，随着温度增加至 700 ℃，木质素发生的大量降解，炭结构发生显著变化，平均孔径变小，比表面积显著增加。陈应泉等^[10]分析认为 400 ℃后比表面积的增加主要来自于 2 个途径：一方面是木质素中含苯环的物质析出后产生的孔隙，另一方面是稠环与石墨微晶生成时产生的缺口或裂隙。Angin 等^[16]的研究结果也验证了以上的结论。

表 1 热解温度对炭的化学组分和低位热值的影响

Table 1 Effect of pyrolysis temperature on the chemical component and lower heating value of char

<i>T</i> /℃	元素质量分数/ %					工业分析组分质量分数/ %			低位热值/(MJ·kg ⁻¹)
	碳	氢	氧	氮	硫	灰分	挥发分	固定碳	
400	85.96	1.31	11.37	1.24	0.12	3.26	11.45	85.29	31.73
500	87.24	1.19	10.28	1.15	0.14	4.68	8.95	86.37	31.66
600	88.15	1.17	9.48	1.06	0.14	4.70	7.60	87.56	31.66
700	89.73	0.87	8.28	0.98	0.14	5.27	2.09	92.64	31.80

2.4 热解温度对焦油特性的影响

生物油是一种组分非常复杂的液体，由几百种化学物质组成^[11]。表 3 为通过 GC/MS 分析得到的不同热解温度时的生物油的组分及其相对含量。从整体上看，生物油主要是由酸类、酮类、醛类、醇类、脂类、糖类和酚

表 2 热解温度对炭的孔隙特性的影响

Table 2 Effects of pyrolysis temperature on the pore characteristics of char

<i>T</i> /℃	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	微孔孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	总孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
400	251.05	0.69	0.15	2.35
500	374.36	0.71	0.19	2.26
600	411.45	0.78	0.22	2.14
700	536.13	0.96	0.28	2.08

类组成，400 ℃相对含量较高的 3 类组分是酸类(20.21%)，醇类(11.47%)和酚类(11.73%)，而酸类中以乙酸为主。400 ℃之前半纤维素和纤维素发生降解，据文献报道^[4,17-18]，纤维素热解首先产生中间产物活性纤维素，然后通过解聚和开环(脱羰基和脱水)，产生左旋葡萄糖、羟基乙醛、羟基丙酮、链状醇和脂类等几种主要成分；半纤维素热解通过解聚、开环、支链断裂与取代基脱落等过程后主要转化为小分子醛酮类(羟基乙醛、羟基丙酮)和酸类(乙酸)等主要成分^[4, 17-18]，因此，在 400 ℃时，小分子的酸类、醇类和酚类等化学物质主要来自于纤维素和半纤维素的热解，当然少量的木质素的热解导致了酚类物质的出现。随着温度的增加，酸类、醇类、左旋葡聚糖的含量显著减少，而酚类的物质则不断增加，主要是木质素开始热解，而木素质最主要的 3 个基本组成单元为对羟基苯基丙烷、愈创木基丙烷和紫丁香基丙烷，热解时最容易产生酚类物质。因此，生物油可用于提取化学品。

3 结论

采用固定床热解反应器，开展了热解温度(400，500，600，700 ℃)对马尾松慢速热解过程产物产率和基本特性的影响研究。结果表明：随着反应温度的升高，气体产率从 40.00%逐渐增加至 46.50%；炭产率从 26.50%逐渐减少至 24.00%；生物油产率从 33.50%逐渐减少至 29.50%。

随着热解温度的升高，气体中的二氧化碳从 41.00%逐渐减少至 24.00%，一氧化碳从 33.50%下降至 25.00%，甲烷从 11.00%缓慢增加至 15.50%，氢气从 4.50%逐渐增加至 25.50%，烷烃类气体成分(C_nH_m，2≤n≤4)逐渐减少，气体的最高热值为 12.11 MJ·N⁻¹·m⁻³。

随着热解温度的升高，炭中的碳元素和固定碳的含量分别逐渐增加至 89.73%和 92.64%，氢元素和挥发分含量分别逐渐减少至 0.87%和 2.09%，低位热值逐渐增加至 31.8 MJ·kg⁻¹，孔隙结构增强，比表面积从 $251.05\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 逐渐增加至 $536.13\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

随着热解温度的升高，生物油中酸类、醇类、左旋葡聚糖的相对含量显著减少，而酚类的相对含量

表 3 热解温度对生物油的组分的影响

Table 3 Effects of pyrolysis temperature on the components of bio-oil

类别	化合物	相对含量/%			
		400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃
酸类	乙酸	16.50	12.60	8.42	5.30
	甲酸	1.04	0.72	0.60	0.48
	丁烯酸	0.74	0.41	0.30	0.18
	丙酸	0.81	0.49	0.41	0.34
	戊酸	0.62	0.46	0.38	0.30
	丁酸	0.50	0.39	0.31	0.23
	总和	20.21	15.07	10.42	6.83
酮类	1-羟基-2-丁酮	3.62	3.88	3.96	4.11
	丙酮	0.78	1.08	1.22	1.28
	2,3-丁二酮	0.50	0.56	0.58	0.61
	2,3-乙酰基丙酮	0.42	0.53	0.59	0.64
	呋喃酮	0.19	0.36	0.40	0.44
	2-环戊烯-1-酮	1.65	1.96	2.05	2.13
	2-甲基-2-环戊烯-1-酮	0.31	0.17	0.13	0.14
	环戊烯酮	0.14	0.23	0.27	0.31
	总和	7.61	8.77	9.20	9.66
醛类	糠醛	2.26	1.84	1.72	1.58
	5-甲基糠醛	0.51	0.44	0.40	0.36
	2-甲基糠醛	0.65	0.50	0.44	0.38
	总和	3.42	2.78	2.56	2.32
醇类	乙酰甲醇	6.84	7.66	8.21	8.46
	甲醇	4.63	5.34	5.63	5.82
	总和	11.47	13.00	13.84	14.28
脂类	丁内酯	0.68	0.67	0.62	0.63
	戊内酯	0.45	0.32	0.34	0.35
	总和	1.13	0.99	0.96	0.98
糖类	左旋葡聚糖	2.10	1.30	1.09	0.38
酚类	愈创木酚	1.78	1.86	1.89	1.93
	苯酚	2.30	2.43	2.54	2.66
	2,6-二甲氧基苯酚	2.09	1.88	1.81	1.76
	二甲基苯酚	0.13	0.42	0.64	0.90
	甲基苯酚	3.38	3.50	3.66	3.87
	4-甲基-2,6-二甲基苯酚	2.05	1.74	1.69	1.58
	总和	11.73	11.83	12.23	12.70

则不断增加。

4 参考文献

- [1] 杨优优, 鲍滨福, 沈哲红. 纳米氧化锌处理马尾松材室外防霉及阻燃性能初步研究[J]. 浙江农林大学学报, 2012, **29**(2): 197 – 202.
YANG Youyou, BAO Binfu, SHEN Zhehong. Outdoor mold-resistance and flame retardance of *Pinus massoniana* treated with nano-ZnO [J]. *J Zhejiang A & F Univ*, 2012, **29**(2): 197 – 202.
- [2] MA Zhongqing, CHEN Dengyu, GU Jie, *et al.* Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel

- shell using TGA-FTIR and model-free integral methods [J]. *Energy Conv Manage*, 2015, **89**(1): 251 – 259.
- [3] MA Zhongqing, ZHANG Yiming, ZHANG Qisheng, *et al.* Design and experimental investigation of a 190 kWe biomass fixed bed gasification and polygeneration pilot plant using a double air stage downdraft approach [J]. *Energy*, 2012, **46**(1): 140 – 147.
- [4] 朱锡锋, 陆强. 生物质热解原理与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [5] GU Xiaoli, MA Xu, LI Lixian, *et al.* Pyrolysis of poplar wood sawdust by TGA-FTIR and Py-GC/MS [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2013, **102**: 16 – 23.
- [6] TONG Thi Phuong, 马中青, 陈登宇, 等. 基于热重红外联用技术的竹综纤维素热解过程和动力学特性[J]. 浙江农林大学学报, 2014, **31**(4): 495 – 501.
- TONG T P, MA Zhongqing, CHEN Dengyu, *et al.* Pyrolysis characteristics and kinetics study of bamboo holo-cellulose using TG-FTIR [J]. *J Zhejiang A & F Univ*, 2014, **31**(4): 495 – 501.
- [7] UCAR S, KARAGÖZ S. The slow pyrolysis of pomegranate seeds: The effect of temperature on the product yields and bio-oil properties [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2009, **84**(2): 151 – 156.
- [8] 陈伟, 杨海平, 刘标, 等. 温度对竹屑热解多联产产物特性的影响[J]. 农业工程学报, 2014, **30**(22): 245 – 252.
- CHEN Wei, YANG Haiping, LIU Biao, *et al.* Effect of temperature on characteristics products derived from bamboo chips pyrolysis based on pyrolytic polygeneration [J]. *Transac Chin Soc Agric Eng*, 2014, **30**(22): 245 – 252.
- [9] 胡强, 陈应泉, 杨海平, 等. 温度对烟杆热解炭、气、油联产产物特性的影响[J]. 中国电机工程学报, 2013, **33**(26): 54 – 59.
- HU Qiang, CHEN Yingquan, YANG Haiping, *et al.* Influence of temperature on the characteristics of char, gas and bio-oil from tobacco stalk's pyrolytic polygeneration [J]. *Proc CSEE*, 2013, **33**(26): 54 – 59.
- [10] 陈应泉, 王贤平, 李开志, 等. 温度对棉杆热解多联产过程中产物特性的影响[J]. 中国电机工程学报, 2012, **32**(17): 117 – 124.
- CHEN Yingquan, WANG Xianping, LI Kaizhi, *et al.* Effect of temperature on product property during biomass polygeneration based on cotton stalk pyrolysis [J]. *Proc CSEE*, 2012, **32**(17): 117 – 124.
- [11] CHEN Dengyu, ZHOU Jianbin, ZHANG Qisheng. Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo [J]. *Bioresour Technol*, 2014, **169**: 313 – 319.
- [12] 刘雪斌, 徐恒泳, 李文钊, 等. 正己烷气相氧化裂解制取低碳烯烃[J]. 石油学报, 2004, **20**(1): 88 – 92.
- LIU Xuebin, XU Hengyong, LI Wenzhao, *et al.* Preparation of light alkenes by gas phaseoxidative cracking of hexane [J]. *Acta Pet Sin Pet Proc Sect*, 2004, **20**(1): 88 – 92.
- [13] 郝玉兰, 张红梅, 张晗伟, 等. 丁烷热裂解反应机理的分子模拟[J]. 石油学报, 2004, **29**(5): 824 – 829.
- HAO Yulan, ZHANG Hongmei, ZHANG Hanwei, *et al.* Molecular simulation on pyrolysis mechanism of butane [J]. *Acta Pet Sin Pet Proc Sect*, 2004, **29**(5): 824 – 829.
- [14] 马中青, 张齐生, 周建斌, 等. 生物质下吸式固定床气化炉的研究进展[J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2013, **37**(5): 139 – 145.
- MA Zhongqing, ZHANG Qisheng, ZHOU Jianbin, *et al.* Research progress of downdraft biomass fixed-bed gasifier [J]. *J Nanjing For Univ Nat Sci Ed*, 2013, **37**(5): 139 – 145.
- [15] DUMAN G, OKUTUCU C, UCAR S, *et al.* The slow and fast pyrolysis of cherry seed [J]. *Bioresour Technol*, 2011, **102**(2): 1869 – 1878.
- [16] ANGIN D. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake [J]. *Bioresour Technol*, 2013, **128**: 593 – 597.
- [17] 黄金宝, 刘朝, 魏顺安, 等. 纤维素热解形成左旋葡聚糖机理的理论研究[J]. 燃料化学学报, 2011, **39**(8): 590 – 594.
- HUANG Jinbao, LIU Chao, WEI Shun'an, *et al.* A theoretical study on the mechanism of levoglucosan formation in cellulose pyrolysis [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2011, **39**(8): 590 – 594.
- [18] 王树荣, 骆仲泐. 生物质组分热裂解[M]. 北京: 科学出版社, 2013.