

文章编号:0254-0096(2019)05-1338-07

# CaO对小球藻多糖热解产物分布的影响

田安红, 常国璋, 苗鹏, 张秀丽, 郭庆杰

(青岛科技大学化工学院, 清洁化工过程山东省高校重点实验室, 青岛 266042)

**摘要:** 利用小型固定床反应器, 考察 CaO 对小球藻多糖热解三相产物分布的影响规律, 利用气相色谱(GC)、X射线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)、气相色谱/质谱联用(GC/MS)等测试手段, 综合分析 CaO 与多糖混合热解脱氧的反应路径。结果表明, 与多糖热解相比, 25%CaO 与 75%多糖混合热解生物油有机相的含氧量降低 7.32%, 呋喃类产物明显减少; 含氧气体产量整体下降, 其中 CO<sub>2</sub> 降低 14.87%; 固体焦炭的含氧量增加 23.11%。CaO 与多糖混合热解脱氧主要存在 2 种反应路径: 1) CaO 可固定多糖热解过程的部分羰基(C=O)产物; 2) 生成 Ca(OH)<sub>2</sub> 来降低热解液相产物的含水率。

**关键词:** 多糖; CaO; 热解; 脱氧; 反应路径; 小球藻

**中图分类号:** TK6

**文献标识码:** A

## 0 引言

微藻作为第三代生物质能源, 是制备液体燃料的良好原料<sup>[1,2]</sup>。与陆地生物质相比微藻热解生物油的热值较高<sup>[3]</sup>, 但同时存在氧含量高、稳定性差的缺点<sup>[4]</sup>。通过后续提质虽可改性微藻油品<sup>[5]</sup>, 但条件苛刻且难度较大, 通常采用催化热解的方法来减少油品中的氧元素, 提高生物油的品质。

CaO 在改善生物质热解油品性能上具有较大优势<sup>[6-9]</sup>。Liu 等<sup>[7]</sup>利用 CaO 与 HZSM-5 共热解秸秆和浮渣, 发现 CaO 的加入比 HZSM-5 单独催化时, 生物油产率及芳烃收率明显提高。Veses 等<sup>[8]</sup>利用 CaO 与 CaO/MgO 在螺旋反应器中 450 °C 下热解木材, 所得生物油的酸度和氧含量明显降低。林郁郁<sup>[9]</sup>在小型流化床中发现 CaO/白松质量比为 5 时, 热解生物油中有机组分的含氧量相比白松直接热解降低 21%。

早期研究表明, 微藻热解生物油主要包括烃类、醛酮类、醇类、酸类、酯类和含氮化合物, 以及呋喃类、吡喃类等衍生物<sup>[10]</sup>。多糖热解是呋喃类、酮类、醛类、醇类等含氧化合物的主要来源。文献关于多糖热解过程中氧元素迁移转化的报道较少, 缺乏热解过程氧元素转化的基础数据。故本文以小

球藻多糖为原料, 加入 CaO 作为脱氧剂, 利用固定床反应器考察 CaO 对多糖热解过程中含氧产物的分布规律, 以期微藻全组分热解的脱氧机理提供理论支持。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

选用小球藻多糖为实验原料(以下简称 CP), 由西安斯诺特生物技术有限公司提供(纯度≥98%)。实验原料的元素与工业分析数据列于表 1; 单糖组成利用高效液相色谱法(HPLC)测定, 结果列于表 2。

氧化钙(CaO)购自天津博迪化工股份有限公司, AR 级。实验前将 CaO 在马弗炉 850 °C 下煅烧 2 h。密封放入干燥器中储存备用。

### 1.2 实验过程

利用管式炉进行小球藻多糖的热解脱氧实验, 如图 1 所示。将小球藻多糖与 CaO 按质量比 3:1 (小球藻多糖 10 g, CaO 3.33 g) 混合均匀, 装填于石英管中部。为避免物料被热解气吹出, 石英管两端用玻璃棉固定。实验开始前采用 0.2 L/min 的 N<sub>2</sub> (纯度>99.99%) 吹扫 30 min, 以排除管式炉内的空

收稿日期: 2016-12-16

基金项目: 青岛市应用基础研究计划(14-2-4-5-jch); 山东省自然科学基金重点项目(ZR 2015QZ02)

通信作者: 郭庆杰(1967—), 男, 博士、教授, 主要从事流态化工程、粉体技术、新能源和环境工程等方面的研究。qj\_guo@yahoo.com

气。然后以 20 °C/min 的升温速率将物料升至 550 °C, 到达目标温度后持续 30 min, 保证热解反应彻底。利用三口烧瓶在冰水混合物中冷凝并收集热

解液体产物, 不可冷凝的气体产物利用气袋收集, 反应温度升至 200 °C 后, 每 2 分钟收集一次直到反应结束, 热解后的固体残渣作为反应的固相产物。

表 1 小球藻多糖的工业分析与元素分析

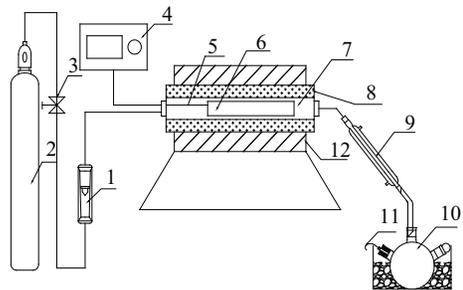
Table 1 Proximate and ultimate analysis of *Chlorella* polysaccharide

样品	工业分析/%, wt				元素分析/%, wt				
	M	V	FC	A	[C]	[H]	[O]	[N]	[S]
CP	2.94	80.88	11.91	4.27	40.19	3.85	48.29	0.53	3.72

表 2 小球藻多糖的单糖组成

Table 2 Monosaccharide composition of *Chlorella* polysaccharide

样品	质量分数/%				
CP	甘露糖	岩藻糖	木糖	半乳糖	鼠李糖
	2.94	59.3	0.27	29.8	5.67



1. 转子流量计 2. 氮气钢瓶 3. 减压阀 4. 温控装置  
5. 热电偶 6. 石英管 7. 管式加热炉 8. 保温层  
9. 冷凝装置 10. 三口烧瓶 11. 排气管 12. 加热壳体

图 1 多糖热解装置流程图

Fig. 1 Schematic diagram of pyrolysis apparatus of *Chlorella* polysaccharide

## 1.3 产物表征

### 1.3.1 生物油分析

采用德国 Vario EL 公司的 CUBE 型元素分析仪测定生物油的元素组成。采用淄博淄分仪器有限公司 SF101 型微量水分测定仪测定液相产物的含水率, 多次重复取平均值。采用美国安捷伦质谱公司的 7890A-7000C 型气相色谱-质谱联用仪 (GC/MS) 分析生物油的组成。GC/MS 的测试条件: HP-5 型毛细管柱, 规格 60 m×0.25 mm×0.25 μm。以 He(纯度>99.999%) 为载气, 分流比 50:1。气化室炉温首先在 40 °C 下保持 3 min, 然后以 5 °C/min 升至 200 °C, 恒温 2 min; 然后以 20 °C/min 升至 280 °C, 恒温 3 min。连接线温度 280 °C, 质谱采用

微电子轰击电离源 (EI), 检测电压 325 V, 离子源温度 230 °C, 质量分析器为四级杆。参照 NIST 2008 谱库分析生物油成分及面积比, 重复 2 次取平均以保证数据的准确性。

### 1.3.2 气相产物分析

气体产物采用美国 PE Clarus 500 型气相色谱仪进行分析, 测定其累积产率, 气体组分为 CO<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>。

### 1.3.3 固体焦炭分析

利用元素分析仪测定 550 °C 焦炭的元素含量, 采用日本理学 D-MAX 2500/PC 型 X 射线衍射 (XRD) 仪, 对反应后的固体焦炭进行物相分析。测试条件: 辐射源 Cu K<sub>α</sub> 射线, 管压 35 kV, 管流 25 mA, 扫描范围 10°~80°, 扫描速度 0.1°/min, 步长 0.02°。

参照 1.2 节的操作条件, 分别进行终温 300、400、500 °C 的热解实验, 收集剩余固体焦炭。采用德国 Bruker TENSOR27 型傅里叶红外光谱仪 (FT-IR), 分析不同热解终温下的固体焦炭的表面官能团信息。测试条件为: 采用 KBr 压片, 红外光谱分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描间隔设定为 27 s, 光谱范围为 4000~400 cm<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CaO 对多糖热解生物油的影响

#### 2.1.1 元素分析

表 3 为去除水分后小球藻多糖热解生物油的元素分析结果。与直接热解相比, CaO 的加入使得多糖热解油品的氧含量明显降低, 由 39.78% 降至 32.46%; 生物油中的 (O+N+S)/C 由 83.8% 降至 63%; 同时 H/C 由 25.8% 升至 30.1%。表明加入 CaO 可降低热解油品中的氧含量, 提高油品的氢碳比, 起到改善油品性能的作用。

表3 小球藻多糖热解生物油的元素分析

Table 3 Elemental analysis of bio-oil from pyrolysis of *Chlorella* polysaccharide with or without CaO

样品	元素分析/%, wt				
	[C]	[H]	[O]	[N]	[S]
CP	47.72	12.30	39.78	0.025	0.17
CP/CaO	51.79	15.57	32.46	0.043	0.14

表4 添加CaO前后多糖热解油品的的主要含氧有机组分对比

Table 4 Comparison of oxygen containing components from pyrolysis of *Chlorella* polysaccharide with or without CaO

化合物	CP		CP/CaO	
	峰面积 $\times 10^7$	面积/%	峰面积 $\times 10^7$	面积/%
糠醛	40.87	19.85	31.46	11.02
4-羟基-4-甲基-2-戊酮	6.63	3.22	4.78	1.62
糠醇	1.48	0.88	25.62	8.26
1-(乙酰氧基)-2-丙酮	3.77	1.83	10.08	3.52
1-(2-呋喃基)-乙酮	9.16	4.44	11.43	4.50
1-(乙酰氧基)-2-丁酮	9.96	4.84	9.11	3.19
5-甲基-2-呋喃甲醛	30.77	14.95	18.67	6.54
苯酚	4.12	1.38	5.85	2.05
2-羟基- $\gamma$ -丁内酯	—	—	3.24	1.13
3,4-二甲基-2-环戊烯-1-酮	—	—	3.82	1.34
2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮	4.36	2.12	11.47	4.02
2-甲基苯酚	1.77	0.86	4.52	1.58
对甲酚	2.90	1.41	5.16	1.81
2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮	5.49	2.67	—	—
3-乙基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮	—	—	3.75	1.31
1,4:3,6-二脱氢- $\alpha$ -d-吡喃葡萄糖	29.37	14.27	39.91	13.97
3,4-脱水-d-半乳糖	—	—	9.38	3.20
2,3-脱水-d-甘露聚糖	—	—	19.08	6.68
5-羟甲基糠醛	22.59	10.98	11.24	3.03
1,6-脱水- $\beta$ -d-吡喃葡萄糖	10.73	5.22	—	—

注:—表示未检测到。

图2为加入CaO前后小球藻多糖热解生物油含氧产物的相对含量分布。由图2可知,小球藻多糖热解含氧产物主要包括呋喃类、酮类、酚类、酯类、脱水内醚糖等化合物。在多糖热解的含氧类物质中,呋喃类产物的相对含量最高(54.90%),主要由碳水化合物的脱水断链反应产生<sup>[12,13]</sup>,糖类、酮

## 2.1.2 成分与相对含量

表4为添加CaO前后小球藻多糖热解生物油的主要成分对比。由表4可知,小球藻多糖热解产物主要包括糠醛、5-羟甲基糠醛、5-甲基-2-呋喃甲醛、1,4:3,6-二脱水- $\alpha$ -d-吡喃葡萄糖等化合物,有机物种类与褐藻多糖热解产物相似,其中糠醛是所有碳水化合物热解的共同产物<sup>[11]</sup>。在CaO与多糖混合热解液相产物中,糠醇,环戊烯酮的含量明显增高;而糠醛、5-羟甲基糠醛、5-甲基-2-呋喃甲醛含量明显减少。

类、酚类、酯类物质相对含量次之。这是由小球藻多糖的基本组成特性所致。由表2可知,小球藻多糖主要由岩藻糖、半乳糖、甘露糖等六碳糖和少量的五碳糖组成,其中岩藻糖与半乳糖相对含量达到89.10%。多糖热解时,六碳糖环的糖苷键(C—O—C)断裂产生自由基,进而异构化形成五元环呋喃。

Sanders 等<sup>[14]</sup>研究 D-葡萄糖与 D-果糖的热解特性时也发现六元单糖易热解生成五元环呋喃类物质,而非六元环吡喃或低分子羰基化合物。

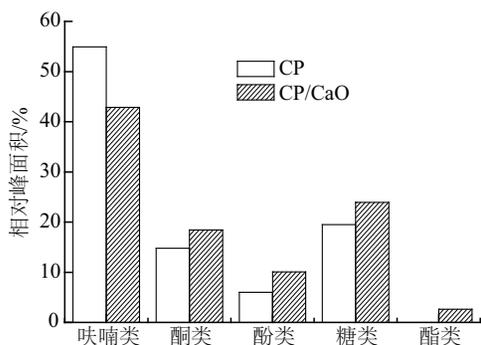


图2 添加CaO前后多糖热解的含氧物质百分含量对比  
Fig. 2 Oxygen containing compounds in bio-oils from pyrolysis of *Chlorella* polysaccharide with or without CaO

含氧化合物的存在会降低油品的品质<sup>[5]</sup>。呋喃是稳定的芳香化合物,低温热解时较难分解为低分子量的化合物<sup>[14]</sup>。相比直接热解,CaO与多糖共同热解中呋喃类化合物的相对含量降低12.03%,而酮类、酚类、酯类、脱水内醚糖的相对含量分别增加3.65%、4.07%、2.61%、4.45%。小球藻多糖热解过程中大分子物质会发生解聚、糖苷键断裂反应,当加入CaO时,由于Ca<sup>2+</sup>的吸附效应,吡喃环碳原子与氧原子的电子受不同程度的影响,导致C—C和C—O键角发生改变,使得键能降低、吡喃环变形<sup>[15]</sup>。热解中间衍生物在CaO的作用下发生反应,通过断键、重整等反应转变为环酮类、环烃类化合物,使得产物中环戊烯酮含量增加。另外,Ca<sup>2+</sup>易进攻呋喃环的环状π电子体系,改变其原有电子密度,这可能是糠醇含量升高,糠醛、5-羟甲基糠醛等含量降低的重要原因,降低呋喃衍生物的相对含量,达到脱除部分氧元素的作用。

## 2.2 CaO对多糖热解气体的影响

表5为加入CaO前后小球藻多糖热解气体的体积分数对比。小球藻多糖热解时,含氧官能团(如羰基、糖苷键、羟基等)发生裂解反应生成CO<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>O等小分子气体。CH<sub>4</sub>主要由挥发分二次裂解产生的CH<sub>3</sub>·、CH<sub>2</sub>·与H·反应生成。

表5 添加CaO前后多糖热解的气体组成

Table 5 Composition of non-condensable gas from pyrolysis of *Chlorella* polysaccharide with or without CaO

样品	体积分数/%			
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
CP	0.06	86.32	10.96	2.66
CP/CaO	1.80	71.45	15.98	10.76

加入CaO后,小球藻多糖热解气体中CO<sub>2</sub>的体积分数明显降低,主要由CaO吸收CO<sub>2</sub>所致<sup>[8]</sup>;CO、CH<sub>4</sub>的体积分数增加,H<sub>2</sub>含量略增。含氧气体的体积分数呈现下降的趋势(97.28%~87.43%)。说明CaO的加入促进小球藻多糖热解油品的二次裂解,增强脱羰基和脱甲基作用,最终使得热解气体中H<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>的体积分数增加。

## 2.3 CaO对多糖热解固体产物的影响

### 2.3.1 焦炭的基本物性

表6列出了添加CaO前后小球藻多糖热解焦炭的元素分析。由表6可看出,相比直接热解,添加CaO热解的固体产物的氧元素含量大幅升高,由10.53%升至33.64%,这是由于CaO参与热解反应所致。

表6 添加CaO前后多糖热解焦炭的工业与元素分析

Table 6 Proximate and ultimate analysis of biochar from pyrolysis of *Chlorella* polysaccharide with or without CaO

样品	元素分析/%,wt					
	[C]	[H]	[O]	[N]	[S]	[Ca]
CP	82.63	4.8	10.53	1.61	0.12	0.31
CP/CaO	34.01	2.59	33.64	1.71	0.19	27.87

对加入CaO后的热解焦炭与反应前的CaO进行XRD分析,结果如图3所示。对比可知,焦炭的

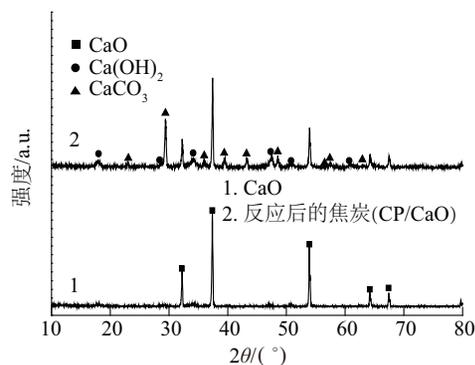


图3 热解反应前后的XRD谱图

Fig. 3 XRD patterns of samples

XRD 谱图中除明显的 CaO 衍射峰外,还出现明显的  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  衍射峰。

### 2.3.2 焦炭的官能团信息

为进一步探究 CaO 的作用,将不同终温下多糖热解与 CaO 混合热解焦炭的红外谱图进行对比,如图 4 所示。图 4a 为小球藻多糖热解焦炭的红外谱图,反应温度 300 °C 下,多糖焦炭在 1060~1156  $\text{cm}^{-1}$  处的 C—O 或 O—C—O 开始断裂,这是热解含氧气体( $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ )的重要来源。当热解温度超过 400 °C 时,2918  $\text{cm}^{-1}$  附近的  $-\text{CH}_n$  峰强度迅速下降,热解反应开始产生  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$ 。当温度为 500 °C 时,1711  $\text{cm}^{-1}$  处的振动峰基本消失,表明在此温度下已不含有有机 C=O 结构。

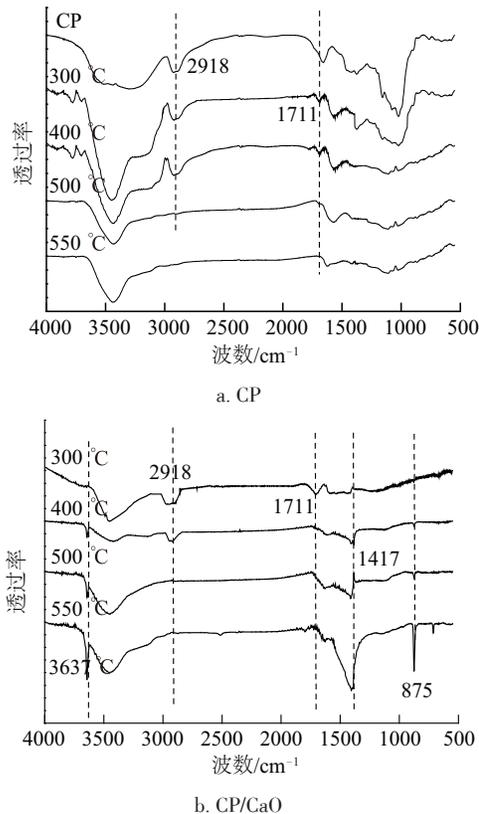


图 4 不同终温下热解固体残渣的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of solid residues at different temperatures

图 4b 为加入 CaO 的红外谱图,反应温度为 300 °C 时,固体焦炭在 1711  $\text{cm}^{-1}$  附近出现较强的 C=O 伸缩振动峰,推测 CaO 与羰基化合物发生反应,糖苷键断裂, $\text{Ca}^{2+}$  进攻热解产生的一O—R 并生成有机钙化合物,促进脱羰基反应的发生,从而表现出较强的 C=O 峰。升至 400 °C 时,此峰减小至消失,且在 1417、875  $\text{cm}^{-1}$  出现新的特征峰,分别对

应方解石型  $\text{CaCO}_3$  晶体中的  $\text{CO}_3^{2-}$  中的  $\text{V}_3$  峰(代表 C—O 不对称伸缩振动峰)及  $\text{V}_2$  峰(代表 O—C—O 面外弯曲振动)<sup>[16,17]</sup>。说明 CaO 的加入可降低 C=O 结构的脱除温度。当热解温度升至 400 °C,有机钙化合物开始分解,形成  $\text{CaCO}_3$  及环酮类物质<sup>[18,19]</sup>,使得液相产物中环酮化合物含量增加。

温度超过 300 °C 的固体焦炭在 3637  $\text{cm}^{-1}$  处均出现振动峰,归因于  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中 OH 的拉伸振动,主要由 CaO 在热解过程对水的吸附所致。该峰强度随热解温度的升高而增强,图 3 也证实了  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的存在,同时由微量水分测定仪测得,添加 CaO 后热解产物的含水率由 0.278 降至 0.238。说明小球藻多糖热解反应初期产生的水分子或羟基基团被 CaO 吸收而生成  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

## 3 结 论

1) 与多糖直接热解相比,添加 CaO 显著降低热解油的含氧率(39.78%~32.46%)及含氧气体  $\text{CO}_2$  的含量(86.32%~71.45%),增加固相产物的氧含量(10.53%~33.64%),初步达到提高油品质量的作用。

2) 加入 CaO 显著降低小球藻多糖热解呋喃类产物的含量,从而有效降低热解油品的整体氧含量。

3) CaO 促进小球藻多糖热解脱氧过程存在 2 种反应路径:①通过  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的形式固定热解产物的水分子或羟基基团,降低热解产物的含水率;②固定多糖热解过程的部分羰基(C=O)产物,在低温段(<300 °C)形成有机钙化合物,随温度的升高( $\geq 400$  °C)生成  $\text{CaCO}_3$ ,实现热解的在线脱氧。

### [参考文献]

- [1] López-González D, Fernandez-Lopez M, Valverde J L, et al. Kinetic analysis and thermal characterization of the microalgae combustion process by thermal analysis coupled to mass spectrometry [J]. Applied Energy, 2014, 114: 227—237.
- [2] Marcilla A, Catalá L, García-Quesada J C, et al. A review of thermochemical conversion of microalgae [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 27: 11—19.
- [3] Milano J, Ong H C, Masjuki H H, et al. Microalgae biofuels as an alternative to fossil fuel for power generation [J]. Renewable and Sustainable Energy

- Reviews, 2016, 58: 180—197.
- [4] 杨文衍, 曾燕, 罗嘉, 等. 微拟球藻热解及其催化热解制备生物油研究[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(9): 664—669.
- [4] Yang Wenyan, Zeng Yan, Luo Jia, et al. Production of bio-oil by direct and catalytic pyrolysis of *Nannochloropsis* sp [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, 39(9): 664—669.
- [5] Guo Qingjie, Wu Man, Wang Kai, et al. Catalytic hydride oxygenation of algae bio-oil over bimetallic Ni-Cu/ZrO catalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(3): 890—899.
- [6] 杨林, 张秀丽, 杨雅, 等. CaO表面更新对微拟球藻催化热解制备生物油的影响[J]. 化工学报, 2014, 65(11): 4340—4346.
- [6] Yang Lin, Zhang Xiuli, Yang Ya, et al. Production of bio-oil by catalytic pyrolysis of *Nannochloropsis* sp. over renewed surface CaO catalysts [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2014, 65(11): 4340—4346.
- [7] Liu Shiyu, Xie Qinglong, Zhang Bo, et al. Fast microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of corn stover and scum for bio-oil production with CaO and HZSM-5 as the catalyst [J]. Bioresource Technology, 2016, 204: 164—170.
- [8] Veses A, Aznar M, Martinez I, et al. Catalytic pyrolysis of wood biomass in an auger reactor using calcium-based catalysts [J]. Bioresource Technology, 2014, 162: 250—258.
- [9] 林郁郁. CaO伴随生物质热裂解制油在线脱氧的实验研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2011.
- [9] Lin Yuyu. Experimental investigation on biomass fast pyrolysis in the presence of CaO for in-situ deoxygenation of bio-oil [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2011.
- [10] Wang Shuang, Wang Qian, Jiang Xiumin, et al. Compositional analysis of bio-oil derived from pyrolysis of seaweed [J]. Energy Conversion and Management, 2013, 68: 273—280.
- [11] Anastasakis K, Ross A B, Jones J M. Pyrolysis behaviour of the main carbohydrates of brown macroalgae [J]. Fuel, 2011, 90(2): 598—607.
- [12] Lu Qiang, Xiong Wanming, Li Wenzhi, et al. Catalytic pyrolysis of cellulose with sulfated metal oxides: A promising method for obtaining high yield of light furan compounds [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(20): 4871—4876.
- [13] Shafizadeh F, Lai Y Z. Thermal degradation of 1, 6-anhydro- $\beta$ -D-glucopyranose [J]. The Journal of Organic Chemistry, 1972, 37(2): 278—284.
- [14] Sanders E B, Goldsmith A I, Seeman J I, et al. A model that distinguishes the pyrolysis of D-glucose, D-fructose, and sucrose from that of cellulose. Application to the understanding of cigarette smoke formation [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, 66: 29—50.
- [15] 唐强, 于凤文, 吕红云, 等. 金属离子对生物质热裂解的影响[J]. 化工进展, 2010, 29(Sup1): 48—51.
- [15] Tang Qiang, Yu Fengwen, Lyu Hongyun, et al. Effect of metal ions on pyrolysis of biomass [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(Sup1): 48—51.
- [16] 唐艳军, 李友明, 宋晶, 等. 纳米/微米碳酸钙的结构表征和热分解行为[J]. 物理化学学报, 2007, 23(5): 717—722.
- [16] Tang Yanjun, Li Youming, Song Jing, et al. Structural characterization and decomposition behavior of microsized and nanosized CaCO<sub>3</sub> [J]. Acta Physico-Chemica Sinica, 2007, 23(5): 717—722.
- [17] 金达莱, 岳林海, 徐铸德. 球形碳酸钙复合物的红外, 拉曼光谱分析研究[J]. 无机化学学报, 2004, 20(6): 715—720.
- [17] Jin Dalai, Yue Linhai, Xu Zhude. Infrared and Raman analysis of spherical CaCO<sub>3</sub> composite [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2004, 20(6): 715—720.
- [18] Lu H, Khan A, Smirniotis P G. Relationship between structural properties and CO<sub>2</sub> capture performance of CaO-based sorbents obtained from different organometallic precursors [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(16): 6216—6220.
- [19] Yang Xulai, Zhang Jian, Zhu Xifeng. Decomposition and calcinations characteristics of calcium-enriched bio-oil [J]. Energy & Fuels, 2008, 22(4): 2598—2603.

## EFFECT OF CaO ON DISTRIBUTION OF PYROLYSIS PRODUCTS OF *Chlorella* POLYSACCHARIDE

Tian Anhong, Chang Guozhang, Miao Peng, Zhang Xiuli, Guo Qingjie

(Key Laboratory of Clean Chemical Processing of Shandong Province, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract:** The effect of CaO on the distribution characteristics of three phases products from pyrolysis of *Chlorella* polysaccharide was studied by means of a small fixed-bed reactor. Reaction path of CaO deoxidation were analyzed comprehensively by GC, XRD, FT-IR and GC-MS. The results show that compared with the direct pyrolysis of *Chlorella* polysaccharide, the oxygen content of organic components decrease by 7.32% and the furan products reduce obviously; The release of CO<sub>2</sub> decreases by 14.87% and oxygen-containing gas yield overall decline; Furthermore, the oxygen content of solid coke increase by 23.11% when the mass ratio of CaO and polysaccharide was 1/3. FT-IR results indicate that there are two reaction paths in the deoxidation reaction of polysaccharides with CaO: one is to play an important role in the fixation of carbonyl (C=O) from pyrolysis of *Chlorella* polysaccharide, and the other is to reduce the moisture of liquid products by generating Ca(OH)<sub>2</sub>.

**Keywords:** CaO; pyrolysis deoxidation; reaction path; polysaccharide; *Chlorella*