

黄豆秆两级连续热解特性研究

张立强, 李 凯, 宋飞跃, 朱锡锋

(中国科学技术大学, 安徽省生物质洁净能源重点实验室; 中科院城市污染物转化重点实验室, 合肥 230026)

摘 要: 为优化生物质热解过程, 获得更高品质的生物油, 利用热裂解仪-气相色谱/质谱联用仪(Py-GC/MS)对黄豆秆进行两级连续热解研究, 并利用热重分析仪(TG)研究黄豆秆在不同升温速率下的失重特性。结果表明: 黄豆秆热失重过程主要分为4个阶段, 其中200~450 °C为主要的热解区间, 此阶段内基本完成半纤维素和纤维素的热解。与单级热解相比, 两级连续热解能减少组分间的相互作用和产物的二次反应, 进而提高总可冷凝挥发性有机产物的产率。250 °C和300 °C时能提高各类产物的产率, 尤其可显著提高酚类和芳香烃类等源于木质素的产物产率; 而400 °C和450 °C时主要提高酸类、呋喃类和环戊烯酮类等源于半纤维素和纤维素的产物的含量和产率, 有利于提高生物油的品质和分离利用。

关键词: 热重分析; 热解; 生物质; 两级连续

中图分类号: TK6

文献标识码: A

0 引 言

生物质能作为一种储量丰富且能降低温室效应等环境问题的可再生能源, 相关的研究利用得到广泛关注^[1-3]。木质纤维素类生物质是资源量最为丰富的生物质之一, 主要由半纤维素、纤维素和木质素组成。这三组分的热解温度和产物(本文主要指可通过GC/MS检测的可冷凝挥发性有机产物)互有异同: 半纤维素的热解温度为236~330 °C, 产物主要为酸类、呋喃类和酮类物质; 纤维素的热解温度为332~383 °C, 产物主要为糖类和呋喃类物质; 木质素的热解温度为250~630 °C, 产物主要为酚类等芳香族物质^[4-6]。由于三组分热解温度相互交错, 所以快速热解时三组分同时发生裂解, 热解过程中存在组分间的相互作用^[7]。Hosoya等^[8,9]研究表明, 木质素可抑制纤维素裂解过程中大分子产物的生成, 可促进小分子产物的生成, 而半纤维素和纤维素之间相互作用较小; Worasuwannarak等^[10]发现热解过程中木质素与纤维素相互影响, 可减少液体产物, 增加固体产物; 李中华等^[11]研究表明, 木聚糖对

纤维素的热解具有抑制作用, 但可促进木质素的低温热解。为此, 本文设计一种两级连续热解的热解方式, 以黄豆秆为原料, 结合其热重结果设置热解温度, 利用Py-GC/MS进行两级连续热解实验, 研究能否减少生物质中组分间的相互作用, 以期初步实现各组分产物的分步释放、提高产物的含量和产率。

1 材料和方法

1.1 实验材料

本实验原料为黄豆秆, 取自河南永城。原料经破碎筛分后选取粒径为80~100目的颗粒作为实验样品, 并于50 °C条件下干燥12 h, 其元素分析、工业分析和组分分析与已有文献相同^[12]。元素分析(收到基)采用Elementary Vario EL-III型元素分析仪进行测定, 其各元素组成(质量分数)分别为42.63%(C)、6.28%(H)、45.14%(O)、1.44%(N)和0.33%(S); 工业分析(收到基)按照国家标准《固体生物质燃料工业分析方法》GB/T 28731—2012进行测定, 分别为78.26%(挥发分)、2.90%(水分)、

收稿日期: 2017-02-14

基金项目: 国家重点基础研究发展(973)计划(2013CB228103); 国家自然科学基金(51676179)

通信作者: 朱锡锋(1962—), 男, 博士、教授, 主要从事生物质热解方面的研究。xfzhu@ustc.edu.cn

14.66%(固定碳)和 4.18%(灰分);组分分析(收到基)按照国家有关标准进行(抽提物按 GB/T 2677.6—1994 测定、木质素按 GB/T 2677.8—1994 测定、综纤维素按 GB/T 2677.10—1995 测定、纤维素按硝酸-乙醇法测定、半纤维素由综纤维素减去纤维素得到),含量分别为 41.44%(纤维素)、20.96%(半纤维素)、16.10%(木质素)和 9.95%(抽提物)。

1.2 热重实验

热重实验采用美国生产的 TGA Q500 型热重分析仪(TA Instruments, USA)。实验时,称取约 10 mg 样品均匀放入铂制样品盘中,热重分析仪以匀速的升温速率从室温升至 800 ℃,升温速率设定为 10、20、30 ℃/min,载气为 99.999%的高纯 N₂,气体流量为 50 mL/min。

1.3 Py-GC/MS 实验

Py-GC/MS 由 CDS5250 型热裂解仪(Py, Chemical Data Systems, USA)和 Trace DSQII 型气相色谱-质谱联用仪(GC/MS, Thermo Scientific, USA)组成,配置型号为 TG-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm, Thermo Electron, USA)。称取约 0.5 mg 黄豆秆样品填入一端装有填充柱和石英棉的石英管中,填样后在另一端装入石英棉,防止样品被吹出;热裂解仪载气为纯度 99.999%的氦气,热解过程中升温速率均为 20 ℃/ms。进行两级连续热解时:第一级热解温度(T_1)分别设置为 250、300、350、400、450 ℃,并停留 20 s;随后继续将裂解腔快速升温至第二级热解温度(T_2),统一设置为 650 ℃,并停留 20 s;热解过程中产生的热解气在裂解腔内停留时间较短,并不断被载气及时吹出,最后全部进入到 GC/MS 中进行一次在线检测。

为获得两级连续热解的第一级热解固体残留物,分别进行热解温度为 T_1 、停留时间为 20 s 的单级热解实验。对照组为单级热解实验,即直接快速升温至 650 ℃,停留 40 s,并对其热解气进行在线检测。由于生物质原料是热的不良导体,故实际热解温度会低于其设定值,随着时间的延长,温度差会逐渐减小^[13,14]。热解气在线检测由 GC/MS 完成,其进样口温度为 280 ℃,载气(99.999%的氦气)流量为 1 mL/min,分流比为 1:40。色谱柱升温程序:初

始温度为 40 ℃并保持 2 min,然后以 3 ℃/min 的升温速率升温至 180 ℃并保持 2 min,最后再以 15 ℃/min 的升温速率升温至 280 ℃并保持 3 min。GC/MS 传输线温度为 280 ℃,电子轰击离子源温度为 280 ℃,电子能量为 70 eV, m/z 扫描范围为 45~450 amu。根据标准 NIST MS 谱库及相关文献对色谱图进行分析。

生物质快速热解形成的热解气主要包括永久性气体和可冷凝的挥发性有机产物(冷凝为生物油),而 GC/MS 只能分析后者^[14]。Py-GC/MS 不能对产物进行在线定量分析,但相同质量样品条件下产物的绝对峰面积与其产率呈线性关系,所以通过比较不同条件下产物的绝对峰面积可比较其产率的变化,本实验采用归一化到 0.5 mg 下的绝对峰面积进行结果分析;相对峰面积的大小可用来比较产物含量的变化^[14,15]。以上所有实验每组重复 3 次,以确保实验数据的可重复性。

2 结果与讨论

2.1 TGA 分析

图 1 为黄豆秆在不同升温速率下的热失重曲线(TG)和热失重速率曲线(DTG)。随着升温速率的升高,TG 和 DTG 曲线均向高温侧移动,并且当温度达到 600 ℃以上时,失重速率基本接近于零。失重过程可分为 4 个阶段:120 ℃之前为失水干燥阶段;120~200 ℃区间失重较小,为玻璃化阶段;200~450 ℃为主要的失重阶段,由于半纤维素的分解,DTG 曲线在 255~265 ℃出现一个肩峰,并且由于纤维素的快速分解,在 325~345 ℃区间达到最大失重速率;450 ℃之后主要是未分解的木质素继续热解和炭化过程^[16,17]。纤维素和半纤维素在 200~450 ℃区间基本完全热解,产物较为集中,而木质素的热解温度范围较宽且分解速度较慢^[18],因此主要产物的析出可分为两个阶段。热失重过程为慢速热解,产物析出速度较慢,且伴随着复杂的组分间相互作用和二次反应,会产生大量不可冷凝气体^[19]。所以,根据以上分析可将热解过程分为两级快速热解:第一级主要完成半纤维素和纤维素的热解;第二级主要为剩余木质素的热解,考察能否减少组分间相互作用和二次反应,并提高可冷凝挥发性有机产物的含量和产率。

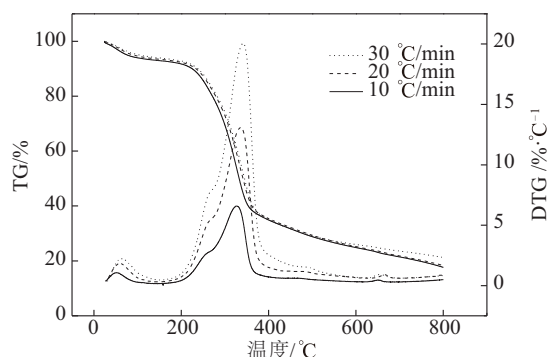


图1 黄豆秆在不同升温速率下的TG和DTG曲线

Fig. 1 TG and DTG curves of soybean stalks at different heating rates

2.2 Py-GC/MS分析

2.2.1 总可冷凝挥发性有机产物和固体产物产率

根据文献[14]可知,通过比较总峰面积的大小能初步反映热解产物中总可冷凝挥发性有机产物产率的变化情况。如图2所示,以对照组所得热解产物的总峰面积为基准,对实验组热解产物总峰面积的变化进行分析。实验组的总峰面积均高于对照组,说明实验组总可冷凝挥发性有机产物的产率均高于对照组,减少了组分间的相互作用和产物的二次反应。当 T_1 为250 °C和300 °C时,总峰面积较高,而当 T_1 为350 °C时,总峰面积最小。这是因为250 °C和300 °C时,第一级对原料进行了有利的烘焙^[12, 20, 21],有利于生物质的进一步热解,而根据Chatterjee等^[22]的研究,不合适的加热预处理可能会使纤维素的结晶度增加,抑制进一步的热解,这可能是导致350 °C时总峰面积较小的原因。

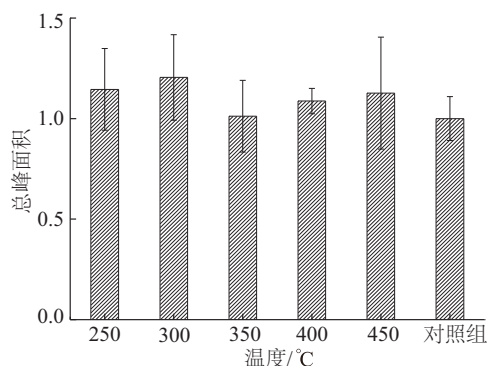


图2 黄豆秆两级连续热解和对照组产物的总峰面积的变化

Fig. 2 Total peak area change of soybean stalk two-step consecutive pyrolysis and control group

图3为两级连续热解的失重变化情况,其失重主要是黄豆秆转化为永久性气体和可冷凝挥发性有机产物。在误差范围内两级连续热解的总失重与对照组的热失重基本相同,这主要是因为第二级热解温度较高,最终样品均已热解完全。对比图2总峰面积的变化可知,对照组和 T_1 为350 °C时产生的永久性气体较多,由于Py-GC/MS实验不能收集气体产物,以上推论还有待进一步实验验证。

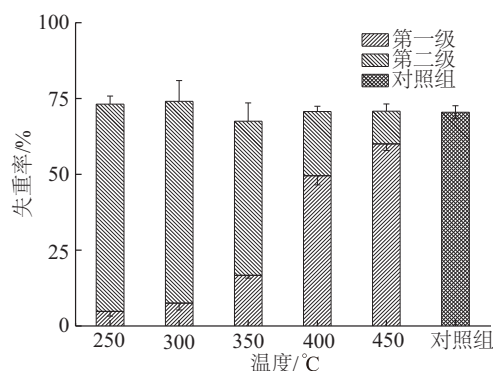


图3 黄豆秆两级连续热解和对照组的总失重

Fig. 3 Mass loss of soybean stalk two-step consecutive pyrolysis and control group

2.2.2 可冷凝挥发性有机产物的分布

将主要热解产物分为酸类、醇类、醛类、酮类、呋喃类、酚类、烃类和含氮类化合物,其相对峰面积变化见图4,部分主要热解产物详细列于表1中。

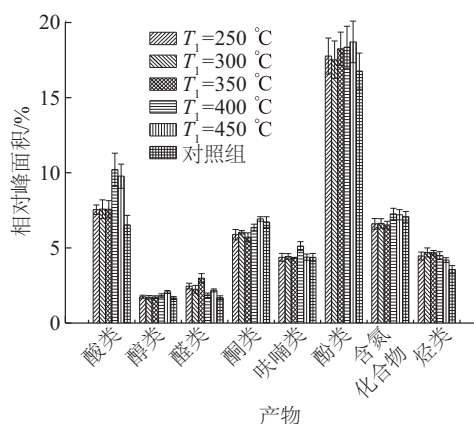


图4 黄豆秆两级连续热解和对照组各类产物相对峰面积的分布

Fig. 4 Relative peak area distribution of all kinds of identified products from soybean stalk two-step consecutive pyrolysis and control group

表1 黄豆秆两级连续热解和对照组主要热解产物的相对峰面积分布

Table 1 Relative peak area distribution of the identified products from soybean stalk two-step consecutive pyrolysis and the control group

停留时间/ min	产物	相对峰面积/%					对照组
		$T_1=250\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_1=300\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_1=350\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_1=400\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_1=450\text{ }^{\circ}\text{C}$	
1.76	2-丁烯	0.58	0.61	0.71	0.71	0.94	0.55
2.52	羟基乙醛	0.54	0.60	1.06	—	—	—
2.77	戊二醛	1.21	1.01	1.25	1.26	1.25	1.02
3.02	乙酸	5.47	5.49	4.99	8.39	8.00	5.11
3.36	n-甲基脲	1.12	1.13	0.96	1.25	1.48	1.11
4.66	4-甲基-3-丁烯-1-醇	0.57	0.48	0.57	0.60	0.58	0.55
4.95	吡咯	0.56	0.55	0.47	0.50	0.49	0.52
5.01	1-羟基-2-丁酮	—	—	—	—	0.66	1.05
5.17	甲苯	1.95	2.04	1.97	2.09	1.71	1.05
5.45	丁二醛	0.71	0.65	0.70	0.60	0.93	0.67
6.86	糠醛	2.31	2.33	2.21	2.34	1.99	2.24
7.64	糠醇	0.78	0.83	0.85	1.02	1.07	0.79
8.10	邻二甲苯	0.70	0.75	0.67	0.87	0.76	0.70
9.40	2-甲基-2-环戊烯-1-酮	0.68	0.71	0.70	0.62	0.53	0.62
9.69	2(5H)-呋喃酮	0.67	0.65	0.64	0.71	0.85	0.61
10.19	1,2-环戊二酮	1.71	1.82	1.65	2.13	2.21	1.70
11.17	3-甲基-2-环戊烯-1-酮	0.84	0.81	0.77	0.89	0.81	0.71
12.81	苯酚	0.84	0.93	0.93	1.02	0.95	0.88
13.12	2,4-二甲基环己醇	0.73	0.74	0.71	0.69	0.73	0.64
14.67	甲基环戊烯酮醇	1.74	1.78	1.65	1.62	1.69	1.70
17.02	间甲酚	1.22	1.24	1.26	1.39	1.32	1.19
17.51	愈创木酚	1.99	1.96	2.13	2.29	2.03	1.85
17.62	3-丁烯-2-醇	0.46	0.50	0.44	0.53	0.76	0.47
18.88	乙基环戊烯醇酮	0.91	0.93	0.95	1.09	1.05	0.94
20.38	3,4-二甲基苯酚	1.27	1.35	1.25	1.39	1.52	1.30
22.31	4-甲基愈创木酚	0.99	1.01	1.09	0.97	0.96	0.97
22.99	邻二苯酚	1.58	1.50	1.60	1.83	1.92	1.47
25.59	2,6-二羟基甲苯	0.68	0.66	0.69	0.71	0.75	0.63
26.22	4-乙烯基愈创木酚	0.55	0.55	0.60	0.60	0.59	0.52
27.74	对乙烯基愈创木酚	3.25	3.13	3.22	2.80	3.08	2.99
29.38	紫丁香醇	1.85	1.72	2.00	1.98	2.00	1.69
29.64	4-烯丙基-2-甲氧基苯酚	0.58	0.60	0.58	0.49	0.50	0.55
31.32	香兰素	0.59	0.59	0.52	0.45	0.47	0.55
33.48	异丁香酚	1.77	1.67	1.55	1.42	1.52	1.52
38.10	4-羟基-3-叔丁基-苯甲醚	1.90	1.77	1.93	1.78	1.87	1.79
43.16	4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚	1.10	1.09	1.13	1.05	1.13	1.05
44.40	松柏醇	3.00	2.69	2.40	1.53	1.56	2.82
52.04	十六烷酸	1.01	0.96	0.73	0.86	0.83	0.85
52.57	3,4-二乙联苯	0.85	0.84	0.76	0.42	0.36	0.81
54.59	油酸	0.65	0.68	0.52	0.53	0.55	0.62

注:“—”代表较少或未检测到。

糖类物质主要源于纤维素的热解^[5],而热解产物中较少检测到糖类产物,这可能是由于黄豆秆灰分中大量 Na^+ 和 K^+ 促进了糖类物质转化为小分子产物^[14, 23~25]。当对原料进行水洗或酸洗去除金属离子后,其快速热解检测到大量糖类产物,验证了以上推论。酸类、呋喃类和醛类产物主要来源于纤维素和半纤维素的热解^[5]。从图 4 可看出,酸类和醛类产物在两级连续热解条件下的相对峰面积均高于对照组;而呋喃类产物相对峰面积除 T_1 为 400 °C 时高于对照组外,其他 T_1 条件下均与对照组相差不大。第一级分解了较多纤维素和半纤维素,其产物首先析出,减少了组分间的相互作用和二次反应,所以含量得到一定提高。 T_1 为 400 和 450 °C 时酸类产物含量较高,尤其是酸类产物含量在 T_1 为 400 °C 时达到 10.20%,显著高于对照组的 6.58%。酮类产物同样主要源于纤维素和半纤维素的热解,主要为环戊酮类,由糖类开环和进一步环化生成,较高的温度能促进该过程^[7, 26],高温促进其他产物的二次裂解也可能提高了酮类产物的相对含量。酚类产物主要来源于木质素的热解^[6],两级连续热解条件下酚类产物的相对峰面积均高于对照组,这也说明在第一级析出大量的半纤维素或纤维素热解产物后,第二级时三组分间的相互作用减少,进而提高了酚类产物含量。含氮类产物相对峰面积的变化规律与酮类产物相同,而实验组和对照组的醇类产物相对峰面积相差不大。烃类产物包括直链烃类和芳香烃物质,两级连续热解条件下其相对峰面积均高于对照组。由于木质素热解温度范围较宽,且热解速度较慢^[18],在第一级热解时木质素已开始部分裂解,发生侧链断裂和含氧官能团脱落等反应^[27, 28],同时生成部分具有含氧官能团的芳香类产物,从而降低了第一级热解残留物的含氧量,促进了烃类产物的生成。

通过各类产物相对峰面积分布的分析可知,两级连续热解能提高半纤维素和纤维素主要衍生物的含量,也能提高木质素主要衍生物含量,减少组分间的相互作用和二次反应,初步实现三组分产物的分步析出。如表 1 所示,特定 T_1 条件下,两级连续热解同样能显著提高一些高附加值产物(如乙酸、糠醛、甲苯、环戊二酮和愈创木酚等)的含量,有利于生物油的分离提质应用。选取部分热

解特征产物分析其产率的变化。从图 5 可看出,除 T_1 为 350 °C 外,其他 T_1 条件下乙酸的产率均高于对照组。

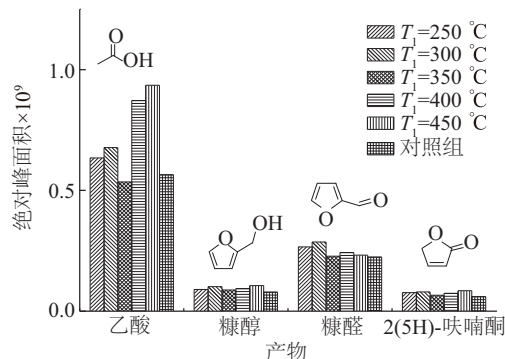


图5 乙酸和呋喃类产物的绝对峰面积

Fig. 5 Absolute peak areas of acetic acid and furans

不同 T_1 条件下呋喃类产物产率均高于对照组,主要环戊酮类产物的产率变化见图 6。

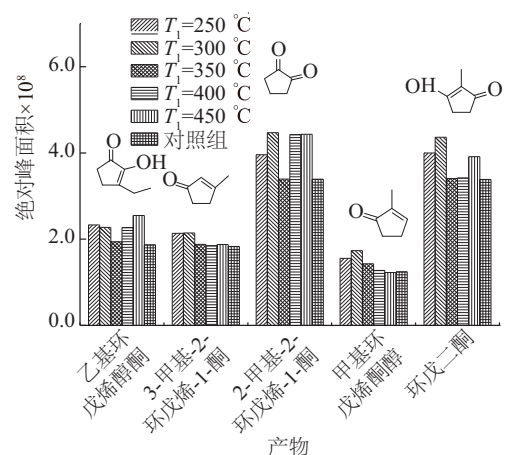


图6 环戊酮产物的绝对峰面积

Fig. 6 Absolute peak areas of cyclopentanones

随着 T_1 的变化,不同环戊酮产物产率变化规律不同,但均高于等于对照组,这与其含量的变化规律不同。由此可见,两级连续热解产物中源于半纤维素和纤维素的主要产物,不仅含量高于对照组,其产率也高于对照组。酚类产物主要以愈创木基酚类和紫丁香基酚类产物为主,也存在一些苯酚类和邻二苯酚类产物,其产率变化如图 7、图 8 所示。图 8 中各产物产率均高于对照组,除愈创木酚外,其他各产物产率均在 T_1 为 250 和 300 °C 时较高。苯酚类、邻二苯酚和甲苯产率随 T_1 的变化趋势基本相同,且均高于对照组,尤其是甲苯产率能提高 1 倍以上。

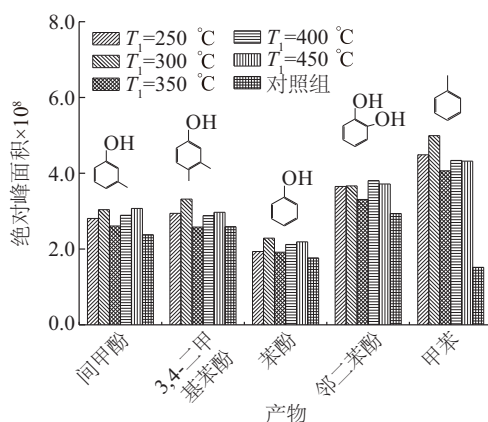
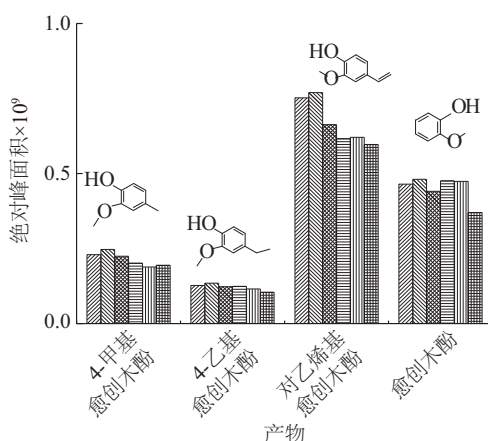
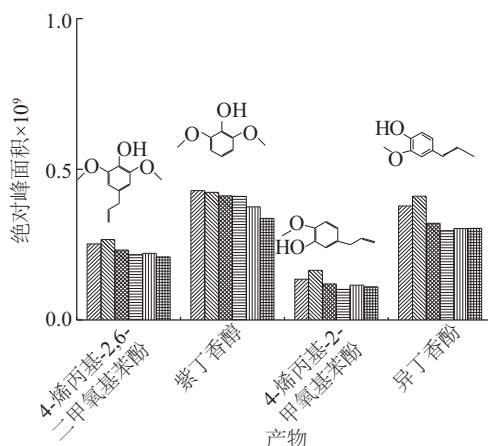


图7 苯酚类、邻苯二酚和甲苯的绝对峰面积

Fig. 7 Absolute peak areas of phenols, catechol and toluene



a. 部分愈创木基酚类产物的绝对峰面积



b. 部分愈创木基酚类和紫丁香酚类产物

图8 含甲氧基的酚类产物的绝对峰面积

Fig. 8 Absolute peak areas of phenols with methoxyl

3 结 论

1)对黄豆秆进行不同升温速率下的热重实验,

发现随着升温速率升高,其 TG 和 DTG 曲线向高温侧移动;失重过程分为 4 个阶段,其中 200~450 °C 为主要热解区间,在此阶段内基本完成半纤维素和纤维素的热解。

2)根据热重实验结果,利用 Py-GC/MS 对黄豆秆进行了两级连续热解实验。结果表明,相比对照组的单级热解方式,两级连续热解提高了总可冷凝挥发性有机产物的产率。 T_1 为 250 °C 和 300 °C 时能提高各类产物产率,尤其显著提高了酚类和芳香烃类等源于木质素的产物产率;而 T_1 为 400 °C 和 450 °C 时主要提高酸类、呋喃类和环戊烯酮类等源于半纤维素和纤维素的产物的含量和产率;这主要是因为热解产物的分步析出,减少了组分间的相互作用和产物的二次反应。

3)两级连续热解烃类产物含量高于对照组,提高了生物油的品质。两级连续加热式热解同样能显著提高一些高附加值产物(如乙酸、糠醛、甲苯、环戊二酮和愈创木酚等)的含量,有利于生物油的分离提质应用。

[参考文献]

- [1] Hussain Z, Khan K M, Khan A, et al. The conversion of biomass into liquid hydrocarbon fuel by two step pyrolysis using cement as catalyst[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 101: 90—95.
- [2] Thangalazhy-Gopakumar S, Adhikari S, Gupta R B, et al. Influence of pyrolysis operating conditions on bio-oil components: A microscale study in a pyroprobe[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(3): 1191—1199.
- [3] Anand V, Sunjeev V, Vinu R. Catalytic fast pyrolysis of *Arthrospira platensis* (spirulina) algae using zeolites[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 118: 298—307.
- [4] 张海荣, 庞 浩, 石锦志, 等. 生物质化学组分及其液化残渣的热重行为[J]. 化工进展, 2011, 30(10): 2194—2199.
- [4] Zhang Hairong, Pang Hao, Shi Jinzhi, et al. TG study on major biomass components and its liquefied residues from pyrolysis[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(10): 2194—2199.
- [5] 吴逸民, 赵增立, 吴文强, 等. 基于裂解气质联用分析的生物质逐级热解研究[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(2): 168—173.
- [5] Wu Yimin, Zhao Zengli, Wu Wenqiang, et al. Step-

- pyrolysis of biomass using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2010, 38(2): 168—173.
- [6] Evans R J, Milne T A, Soltys M N. Direct mass-spectrometric studies of the pyrolysis of carbonaceous fuels: III Primary pyrolysis of lignin [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1986, 9(3): 207—236.
- [7] 王树荣, 骆仲决. 生物质组分热裂解[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [7] Wang Shurong, Luo Zhongyang. Pyrolysis of biomass components[M]. Beijing: Science Press, 2013.
- [8] Hosoya T, Kawamoto H, Saka S. Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 78(2): 328—336.
- [9] Hosoya T, Kawamoto H, Saka S. Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 80(1): 118—125.
- [10] Worasuwannarak N, Sonobe T, Tanthapanichakoon W. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 78(2): 265—271.
- [11] 李小华, 焦丽华, 樊永胜, 等. 纤维素木聚糖和木质素含量对生物质热解特性及产物的影响[J]. *农业工程学报*, 2015, 31(13): 236—243.
- [11] Li Xiaohua, Jiao Lihua, Fan Yongsheng, et al. Effects of cellulose, xylan and lignin content on biomass pyrolysis characteristics and product distribution[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2015, 31(13): 236—243.
- [12] 张立强, 李 凯, 朱锡锋. 豆类秸秆两级热解特性研究[J]. *燃料化学学报*, 2016, 44(5): 534—539.
- [12] Zhang Liqiang, Li Kai, Zhu Xifeng. Two-step pyrolysis characteristics of bean stalks[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2016, 44(5): 534—539.
- [13] Pattiya A, Titilove J O, Bridgwater A V. Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 81(1): 72—79.
- [14] 陆 强, 张 栋, 朱锡锋. 四种金属氯化物对纤维素快速热解的影响 (I) Py-GC/MS 实验[J]. *化工学报*, 2010, 61(4): 1018—1024.
- [14] Lu Qiang, Zhang Dong, Zhu Xifeng. Catalytic effects of four metal chlorides on fast pyrolysis of cellulose (I) Py-GC/MS experiments[J]. *CIESC Journal*, 2010, 61(4): 1018—1024.
- [15] Hammer N L, Garrido R A, Starcevic J, et al. Two-step pyrolysis process for producing high quality bio-oils [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(43): 10629—10637.
- [16] 任强强, 赵长遂, 庞克亮. 生物质热解的 TGA-FTIR 分析[J]. *太阳能学报*, 2008, 29(7): 910—914.
- [16] Ren Qiangqiang, Zhao Changsui, Pang Keliang. TGA-FTIR analysis of biomass pyrolysis [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2008, 29(7): 910—914.
- [17] Fasina O, Littlefield B. TG- FTIR analysis of pecan shells thermal decomposition [J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 102: 61—66.
- [18] Yang Haiping, Yan Rong, Chen Hanping, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. *Fuel*, 2007, 86(12): 1781—1788.
- [19] 朱锡锋. 生物油制备技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 41—42.
- [19] Zhu Xifeng. Preparation and application of bio-oil [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013: 41—42.
- [20] Chen Wei-Hsin, Kuo Po-Chih. Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis [J]. *Energy*, 2011, 36(11): 6451—6460.
- [21] Zheng Anqing, Zhao Zengli, Chang Sheng, et al. Effect of torrefaction temperature on product distribution from two-staged pyrolysis of biomass [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(5): 2968—2974.
- [22] Chatterjee P K, Conrad C M. Kinetics of the pyrolysis of cotton cellulose [J]. *Textile Research Journal*, 1966, 36(6): 487—494.
- [23] 廖翠萍, 颜涌捷, 吴创之. 生物质中元素分布特征的聚类分析研究 [J]. *煤炭转化*, 2004, 27(1): 89—95.
- [23] Liao Cuiping, Yan Yongjie., Wu Chuangzhi. Study on the cluster analysis of the elemental distribution in biomass [J]. *Coal Conversion*, 2004, 21(1): 89—95.
- [24] Gargiulo V, Giudicianni P, Alfè M, et al. Influence of possible interactions between biomass organic components and alkali metal ions on steam assisted pyrolysis: A case study on Arundodonax [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 112: 244—252.
- [25] 武宏香, 李海滨, 冯宜鹏, 等. 钾元素对生物质主要

- 组分热解特性的影响[J]. 燃料化学学报, 2013, 4(18): 950—957.
- [25] Wu Hongxiang, Li Haibin, Feng Yipeng, et al. Effects of potassium on the pyrolysis of biomass components by TG-FTIR analysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 4(18): 950—957.
- [26] Paine J B, Pithawalla Y B, Naworal J D. Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling. Part 3. The Pyrolysis of D-glucose: Formation of C-3 and C-4 carbonyl compounds and a cyclopentenedione isomer by electrocyclic fragmentation mechanisms[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, 82(1): 42—69.
- [27] Collard F X, Blin J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 38: 594—608.
- [28] Alén R, Kuoppala E, Oesch P. Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis[J]. Journal of analytical and applied pyrolysis, 1996, 36(2): 137—148.

RESEARCH ON TWO-STEP CONSECUTIVE PYROLYSIS CHARACTERISTICS OF SOYBEAN STALKS

Zhang Liqiang, Li Kai, Song Feiyue, Zhu Xifeng

(Anhui Province Key Laboratory of Biomass Clean Energy, University of Science and Technology of China,
CAS Key Laboratory of Urban Pollutant Conversion, Hefei 230026, China)

Abstract: A new form of pyrolysis called the two-step consecutive pyrolysis was investigated by using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) with soybean stalk to optimize the biomass pyrolysis and obtain higher quality bio-oil. The thermal gravimetric characteristic of soybean stalk was also studied at heating rates of 10 to 30 °C/min by the use of thermogravimetric analyzer (TG). The results indicate that the thermal decomposition process is composed of four stages, and the second stage of which from 200 °C to 450 °C has the maximum weight loss because of the decomposition of cellulose and hemicelluloses completely. Compared with the control group of single step pyrolysis, the two-step consecutive pyrolysis can improve the yield of total volatile organic products ascribed to fewer interactions among the three components and secondary reactions in the pyrolysis process. The yields of each kinds of products are enhanced at T_1 of 250 and 300 °C, and especially the yields of lignin derivatives (phenols and aromatic hydrocarbons) are remarkably improved. The yields and contents of holocellulose derivatives (acids, furans and cyclopentenones) and are both improved at T_1 of 400 and 450 °C, thus improving the quality and utilization of bio-oil.

Keywords: thermogravimetric analysis; pyrolysis; biomass; two-step consecutive