文章编号：0253-2409(2015)12-1439-07

生物质热解制备木醋液及其性质研究

侯宝鑫，张守玉*，吴巧美，茆　青，姚云隆，涂圣康，金　涛，赵孟浩
（上海理工大学 能源与动力工程学院热能工程研究所，上海　200093）

摘　要：对杉木屑、棉杆、竹屑三种生物质热解制得的木醋液产率、基本理化性质及其有机成分进行了分析研究。结果表明，三种生物质原料在 350 ℃下热解制得的粗木醋液、精制木醋液产率相差不大，相同条件下氯化钾浸渍处理后的杉木屑热解所得的粗木醋液、精制木醋液的产率有所降低。三种原料制得的精制木醋液的理化性质不同，杉木屑木醋液的 pH 值最小，密度最大，竹屑和棉杆木醋液的有机酸含量相对较高。采用 GC-MS 对精制木醋液中的有机成分进行了分析，结果表明，杉木屑木醋液中的主要组分为酸类、酚类和酮类化合物，棉杆和竹屑木醋液中的主要组分除这三类有机物质外，还含有相对含量较高的醇类化合物。酸类和酚类化合物在三种木醋液中的相对含量依次是竹屑>棉杆>木屑；酮类的相对含量依次是木屑>棉杆>竹屑。氯化钾处理后的木屑热解所得的木醋液中主要组分酚类和酮类化合物的相对含量有所降低，酸类化合物的相对含量增加，主要表现为乙酸相对含量的增加。与杉木屑木醋液相比，KCl 处理后的杉木屑木醋液中的醇类化合物相对含量增加了 1 倍左右。

关键词：生物质；热解；木醋液；有机成分；理化性质
中图分类号：TK6　　**文献标识码**：A

Wood vinegar and its properties from pyrolysis of biomass

HOU Bao-xin, ZHANG Shou-yu*, WU Qiao-mei, MAO Qing, YAO Yun-long,
TU Sheng-kang, JIN Tao, ZHAO Meng-hao
(*Department of Thermal Engineering, School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai* 200093, *China*)

Abstract: The basic physical and chemical properties, yields and organic ingredients of the refined wood vinegar obtained from pyrolysis of Chinese fir sawdust (CFS), cotton stalk (CS) and bamboo sawdust (BS) were investigated. The results show that yields of crude wood vinegar and the refined one from the three biomasses at 350 ℃ are nearly the same. However, yield of the wood vinegar from KCl-treated CFS (KCl-CFS) under the same conditions decreases. The physical and chemical properties of the three refined wood vinegars are different from each other. The pH value of CFS wood vinegar is the lowest and its density is the highest. The content of the organic acids contained from BS and CS wood vinegars is higher than that of CFS wood vinegar. The organic components in the refined wood vinegars were analyzed by gas chromatography and mass spectrometry (GC-MS). The results indicate that CFS wood vinegar includes acids, phenols and ketones. Besides the three ingredients, alcohols with high relative content are found in BS and CS wood vinegars. The relative contents of the acids and phenols contained in the three wood vinegars are in the order of BS > CS > CFS and that of the ketones is CFS > CS > BS. The relative contents of the phenols and ketones contained in the refined wood vinegar produced from KCl-CFS decrease and that of the acids increases, especially the acetic acid. The relative content of the alcohols contained in the refined KCl-CFS wood vinegar roughly doubles compared with that of CFS wood vinegar.

Key words: biomass; pyrolysis; wood vinegar; organic component; physical and chemical properties

热解是一种有效的生物质利用技术，根据升温速率的不同，可以分为快速热解和慢速热解。木醋液是指木材及木材加工剩余物、农作物秸秆、木质废旧建筑材料等植物性原料经热解得到的液体产物在静置沉淀分离出木焦油后的澄清红褐色液体产物。近年来，许多国家对木醋液进行了大量的研究，已开发出许多不同用途的专用木醋液。农业方面，已有木醋液植物生长促进剂、土壤改良剂、消臭剂、饲料添加剂、有机肥发酵剂等产品上市销售。作为一种植物源物质，张善玉等[1]研究表明，精制木醋液为实际无毒级物质，因此，有关木醋液的研究在废弃植物综合利用、环境保护和农业可持续发展等领域具有重要意义。

Received: 2015-06-08; Revised: 2015-10-16.

* Corresponding author. Tel: 18939950839, E-mail: zhangsy-guo@163.com.

The project was supported by the National Key Technology Support Program (2012BAA04B01) and Shanghai Special Fund Research Base (D14001).
国家科技支撑计划资助(2012BAA04B01)和沪江基金研究基地专项(D14001)

中国对木醋液的研究起步较晚,近年来,主要集中于木醋液的组分分析、抑菌效果及相关应用、作用机理等方面[2~5],而对木醋液制备工艺条件对木醋液的影响研究报道很少。木醋液成分复杂,工艺条件的不同对制得的木醋液性质及组分都有较大的影响[6,7]。蒋恩臣等[8]研究了松子壳热解过程中反应温度和时间对所得木醋液产率、含水率、黏度、流动性和 pH 值的影响。研究以木屑、棉杆、竹屑为原料利用自制的管式固定床热解反应器制备木醋液,研究了不同原料种类及碱金属盐对木醋液产率、理化性质的影响,并对所得木醋液中有机成分的变化进行了详细的分析,为木醋液的进一步研究提供一定的科学依据。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

实验采用的原料是杉木屑(Chinese fir sawdust, CFS)、棉杆(Cotton stalk, CS)、竹屑(Bamboo sawdust, BS),其组分及元素分析见表1,灰分分析见表2;木炭粉(木炭粉粒径≤0.5 mm,市售);乙醇(分析纯);乙醚(分析纯);氯化钾(分析纯);仪器:PH-3C 型酸度计;针式过滤器。

表 1 样品的元素分析和组分分析

Table 1 Elemental and composition analyses of the three samples

Sample	Ultimate analysis w_{ad}/%					Proximate analysis w_{ad}/%		Composition analysis[9~11]		
	C	H	O	N	S	*M*	*A*	celluloe	hemi-celluloe	lignin
CS	47.56	3.18	39.97	0.86	0.40	4.25	3.78	47.7	18.8	21.0
BS	48.51	3.35	42.20	0.75	0.28	2.85	2.05	54.0	21.7	24.3
CFS	53.60	2.78	38.86	0.96	0.03	2.13	1.64	50.68	13.45	35.11

表 2 样品的灰分分析

Table 2 Ash analyses of the three samples

Sample	Ash components *w*/%									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	SO_3	K_2O	Na_2O	P_2O_5
CS	11.69	1.75	1.13	30.8	13.88	1.39	6.30	18.86	10.03	4.07
BS	37.04	1.51	2.99	11.67	3.15	1.80	6.15	27.6	3.67	4.39
CFS	40.04	6.79	11.64	27.48	4.66	0.85	3.81	1.77	0.85	0.80

1.2 生物质热解制取木醋液实验

1.2.1 生物质原料预处理

将原料风干粉碎,用标准筛进行筛分,选取粒径为0.5~3 mm 的样品将其放入鼓风干燥箱里,在105 ℃温度下干燥 2 h 后装入样品瓶中备用。将氯化钾与去离子水配制成一定浓度的氯化钾溶液,将生物质原料杉木屑在此溶液中浸泡 12 h 后自然风干,然后在 60 ℃条件下烘干以备用,样品标记为 KCl-CFS。

1.2.2 木醋液制取实验

用电子天平称出 30 g 样品装入石英管反应器,再将石英管反应器置于自制管式炉中。实验使用的装置为自制的管式热解炉,主要由温控装置、加热炉、供气控制装置和冷凝装置四部分组成,其流程示意图见图1。装置连接好后,通氮气检查装置的气密性,在气密性良好的情况下,通氮气 30 min 排出装置中的氧气,保证热解实验在无氧惰性气氛下进行,氮气流量为 200 mL/min。实验设置的热解初始温度为 30 ℃,升温速率为 10 ℃/min。升温至设定温度后,恒温 30 min,以保证生物质原料在此温度下热解完全,热解产生的挥发分在冷凝装置中被冷凝成液体予以收集。

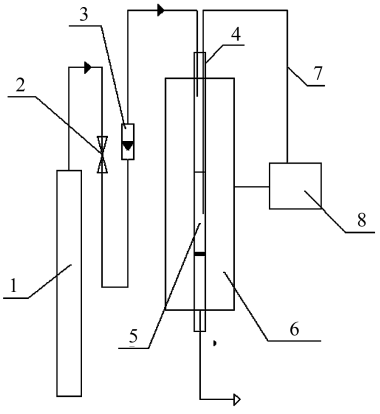

图 1 木醋液制备实验流程示意图

Figure 1 Schematic diagram of the pyrolysis apparatus

1: gas cylinder; 2: pressure reducing valve; 3: rotameter; 4: quartz tube reactor; 5: sample; 6: vertical tubular furnace; 7: temperature controller; 8: thermocouple; 9: cold trap

因为一次热解收集到的木醋液量较低，所以每个热解条件下的粗木醋液需要三次实验收集，粗木醋液的质量通过收集容器前后的质量差得出。收集到的粗木醋液装入样品瓶中，作为后续的实验原料。

1.3　木醋液精制实验

参照参考文献[3]，将收集到的粗木醋液装入棕色玻璃瓶中，在避光处静置 30 d 后，木醋液分离为三层，上层为少量的油状物，中层为澄清液，下层为黏稠的木焦油等杂质。用虹吸法抽取中层澄清液，加入 5% 的木炭粉混合，震荡 10 min，使溶解在木醋液中的木焦油充分吸附在木炭粉上，并静置 72 h，虹吸上层清液并用针式过滤器进行过滤，即得精制木醋液。

1.4　精制木醋液各理化性质测定方法

pH 值采用 PHS-3C 型酸度计进行测定，密度采用比重瓶法测定，木醋液中有机酸的含量采用酸碱电位滴定法测定，并折算成乙酸的质量分数。以乙酸计的总酸含量 w 为：

$$w(\%)=\frac{c(V-V_0)\times 60.05}{1\,000\rho}\times 100\% \qquad (1)$$

式中：w 为乙酸的质量分数，%；c 为氢氧化钠的浓度，mol/L；V、V_0 分别为滴定终点时样品和空白所消耗的氢氧化钠的体积，mL；ρ 为精制木醋液的密度，g/mL；

1.5　GC-MS 分析实验

1.5.1　精制木醋液的脱水处理

精制木醋液采用乙醚萃取进行脱水[12]。取精制木醋液 10 mL，每次用 3 mL 乙醚，萃取六次，合并乙醚萃取液，装入试剂瓶中，40 ℃ 水浴加热蒸发乙醚溶剂，得木醋液浓缩液，作为 GC-MS 分析样品。

1.5.2　GC-MS 分析条件

实验采用美国安捷伦公司 7890A-5975C 型气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）分析精制木醋液中的有机组分，其色谱分析条件：色谱柱：HP-INNOWAX（30 m×0.25 mm×0.25 μm）；进样温度 260 ℃；进样量 0.5 μL；分流比 20∶1；载气氦气（99.999%）；流量 1 mL/min；柱温 50 ℃ 保持 3 min，以 4 ℃/min 升至 250 ℃，保持 15 min；接口温度 280 ℃；离子源温度 230 ℃；四级杆温度 150 ℃；其质谱分析条件为：电离方式 EI^+，70 eV；检测器电压 1 894 V；扫描方式全扫描；质量 20 ~ 500 amu；溶剂延迟 3 min；NIST 2011 谱库。通过对其木醋液试样总离子流色谱图中的各峰进行质谱扫描后得到每个峰的质谱图，对质谱图进行分析，可以得到木醋液的主要化学组成。

2　结果与讨论

2.1　木醋液产率

图 2 中的粗木醋液产率为粗木醋液的质量与原料质量的比值，精制木醋液产率为精制木醋液与原料质量的比值。由图 2 可知，随着温度的升高，木屑粗木醋液产率升高，但 350 ℃ 后趋势变缓。

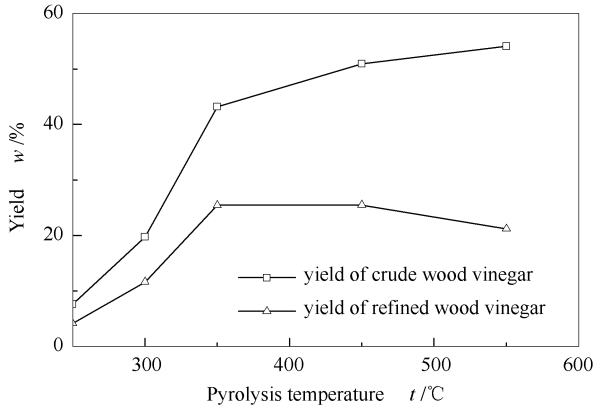

图 2　木屑木醋液的产率

Figure 2　Effect of pyrolysis temperature on CFS wood vinegar yield

当热解温度从 300 ℃ 升高到 350 ℃，粗木醋液产率变化较大，提高了近 23%。由表 1 可知，杉木屑中纤维素含量和木质素的含量均较高，因此，此时原料中纤维素与木质素的分解析出大量的挥发分，从而导致杉木屑的粗木醋液产率明显提高。350 ℃ 之后，各成分的热解速率降低，挥发分析出缓慢，因此随着温度的升高，粗木醋液产率升高趋势变缓。随着热解终温增加杉木屑精制木醋液的产率先升高后又有所降低。当热解温度从 350 ℃ 升高至 450 ℃ 时，杉木屑木醋液的产率达到最高 25% 左右。当温度升到 550 ℃ 时杉木屑木醋液产率则下降至 21% 左右，可能因为在较高温度下，部分挥发分二次裂解产生小分子气体引起的[13]。由此得出，在 230 ~ 370 ℃ 精制木醋液的产率最高的，在 370 ~ 450 ℃ 产率很低，只有1.45%。

表 3 为不同原料木醋液产率。由表 3 可知，木屑、棉杆和竹屑在 350 ℃ 温度下热解制备的粗木醋液产率及精制木醋液产率相差较小，主要原因可能是三种原料的纤维素含量差别较小，且纤维素组分在 350 ℃ 时基本上得以分解，因此，选取该温度下的粗制木醋液进行分析比较。

由表 2 可知，杉木屑灰分中钾含量最低，所以选择杉木屑为原料研究添加金属盐氯化钾对制得的木醋液产物的影响。由表 3 可知，添加氯化钾后的杉

木屑的粗木醋液和精制木醋液的产率均有所降低。氯化钾的熔点为776 ℃,因此,在终温为350 ℃的热解过程中,氯化钾始终以固态的形式存在,其催化作用主要发生在物料表面和内部。存在于物料表面的钾盐以钾离子的形式催化物料热解析出的挥发分进一步裂解生成气态小分子物质,导致热解液相产物产率降低[14,15]。因此,为获得高产率木醋液,对生物质原料进行预处理去除物料中的无机盐成分显然是提高木醋液产率的有效方法。

表 3 不同原料木醋液产率

Table 3 Yields of wood vinegar from the three samples

Raw material	Crude wood vinegar yield *w*/%	Refined wood vinegar yield *w*/%
CFS	43.20	25.45
CS	43.76	25.23
BS	43.87	25.95
KCl-CFS	37.14	21.16

2.2 理化性质的比较

不同生物质原料热解制得的木醋液的理化性质不同。pH值的大小可以用来表征木醋液酸性的强弱,表4为精制木醋液的理化性质。由表4可知,三种原料制得的木醋液的pH值大小顺序为棉杆>竹屑>杉木屑,其中,杉木屑木醋液中因含有酸性较乙酸高的4-羟基-3-甲氧基苯乙酸导致其pH值最小。竹屑木醋液pH值低于棉杆pH值,表明竹屑木醋液的酸性高于棉杆木醋液。表5为精制木醋液中主要的组分及相对含量。

表 4 精制木醋液的理化性质

Table 4 Physical and chemical properties of the refined wood vinegars

Raw material	Organic acid content *w*/%	Density *V*/mL	pH value
CFS	10.80	1.124 2	2.30
CS	13.81	1.095 4	2.79
BS	12.01	1.090 6	2.59

由表5可知,竹屑木醋液中的酸类化合物相对含量高于棉杆木醋液。但是,表4中通过酸碱滴定测得棉杆木醋液有机酸含量却高于竹屑木醋液,而这可能主要由木醋液中酯类化合物造成的。棉杆木醋液中的酯类物质含量最高,在酸碱滴定的过程当中,这部分酯类物质会水解从而消耗一定体积的氢氧化钠溶液,导致测出棉杆木醋液有机酸含量分析结果偏高。以上分析表明竹屑木醋液的酸性高于棉杆木醋液,这与竹屑木醋液中酸类化合物含量高于棉杆木醋液有关。另外相对于棉杆和竹屑,杉木屑木醋液的密度最高。

表 5 精制木醋液中主要的组分及相对含量

Table 5 Main components and relative contents of the refined wood vinegars

Compound	Relative content *w*/%			
	KCl-CFS	CFS	CS	BS
Acids	11.97	9.97	11.19	14.08
Phenols	14.09	17.62	18.93	21.60
Ketones	16.21	22.99	19.83	14.78
Aldehydes	4.09	7.37	4.22	2.99
Alcohols	8.09	3.90	15.30	12.01
Esters	4.28	3.04	4.78	2.35

2.3 GC-MS表征

2.3.1 生物质种类对木醋液有机组分的影响

由表5还可知,杉木屑精制木醋液的主要组分为酸类、酚类和酮类,棉杆和竹屑精制木醋液中的主要组分除这三类化合物外,还含有相对含量较高的醇类化合物。其中,酸类、酚类化合物在三种木醋液中相对含量的高低依次是竹屑>棉杆>杉木屑,酮类的相对含量依次是杉木屑>棉杆>竹屑。所以竹屑木醋液中的酸类和酚类化合物的相对含量比较高,杉木屑木醋液中的酮类化合物的含量相对比较高,棉杆木醋液的典型特点为其中的醇类化合物的相对含量较高。

生物质热解可归结为纤维素、半纤维素、木质素这三种主要组分的热解。表6为精制木醋液中主要的酸类化合物含量。由表6可知,三种生物质木醋液中的酸类主要为乙酸和丙酸,其中,乙酸的含量最高。半纤维素热解产物主要为乙酸、甲酸、丙酸等酸类化合物[16],所以木醋液中的酸类化合物主要来自于生物质中半纤维素组分的热解。由表1可知,三种生物质的半纤维素的含量依次是竹屑>棉杆>杉木屑,而且酸类化合物在竹屑木醋液中的含量最高,杉木屑木醋液中含量最低,由此可知木醋液中的酸类化合物主要来自于原料中半纤维素的热解。

精制木醋液中的酚类物质主要由木质素热解生成[17]。这些酚类物质初期是由木质素的苯丙烷单元的烷基侧链上的羟基官能团脱水反应生成,随后来自于木质素基本单元之间的醚键断裂[17]。表7精制木醋液中主要的酚类化合物含量。由表7可知,杉木屑热解产生的酚类化合物中主要为愈创木酚及其衍生物,而棉杆和竹屑热解产生的酚类化合

物中除愈创木酚及其衍生物外还包括了含量很高的2,6-二甲氧基苯酚,说明杉木屑中木质素的苯丙烷结构主要为愈创木基型,棉杆和竹屑中木质素的苯丙烷结构主要是愈疮木基型和紫丁香基型,紫丁香基单元之间的醚键比愈创木基之间的醚键更易于断裂[18],且愈创木基苯丙烷单元的热裂解产物具有较强的热稳定性,易于发生凝结反应,并存在于焦炭残余物中[19],导致在同一个热解温度下,棉杆和竹屑精制木醋液中酚类化合物的相对含量比木屑高。木质素在低温阶段的热裂解还可能受氧化反应控制[19],因此,木质素的热解速率也与其含氧量有关。由表 1 的元素分析可知,三种原料的含氧量大小顺序为竹屑>棉杆>木屑,且竹屑的木质素含量比棉杆高,所以导致精制木醋液中的酚类相对含量依次是是竹屑>棉杆>木屑。

竹屑木醋液中的酮类化合物相对含量最低。表 8 为精制木醋液中主要的酮类化合物。

表 6　精制木醋液中主要的酸类化合物(相对含量≥1%)

Table 6　Main acids content in the refined wood vinegars (relative content ≥ 1%)

Acid	Relative content *w*/%			
	CFS	CS	BS	KCl-CFS
Acetic acid	4.034 6	7.645 6	10.188 7	8.381 0
Propionic acid	1.168 3	1.569 4	2.425 4	1.026 7
3-methoxy-4-hydroxyphenyl acetic acid	1.209 7	–	–	1.301 1

表 7　精制木醋液中主要的酚类化合物(相对含量≥1%)

Table 7　Main phenols content in the refined wood vinegars (relative content≥1%)

Phenol	Relative content *w*/%		
	CFS	CS	BS
2-methoxy phenol	3.969	3.139 8	2.509 9
2,6-dimethoxyphenol	–	3.920 1	5.708 9
2-methoxy-4-methylphenol	3.892 5	1.574 5	1.029 6
4-ethyl-2-methoxyphenol	2.108 8	1.124 9	
1,2-benzenediol	1.616 7	1.176 4	1.053 9
Trans-2-methoxy-4-propenylphenol	2.330 6	–	–
5-tert-butylpyrogallol	–	1.577 2	1.277 9
2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) phenol	–	1.248 3	–
4-ethylphenol	–	–	1.840 6
3-methoxy-2-benzenediol	–	1.008 6	1.232 1
Phenol	–	–	1.146 6
2-methylphenol	–	–	1.146 6

表 8　精制木醋液中主要的酮类化合物(相对含量≥1%)

Table 8　Main ketones content in the refined wood vinegars (relative content≥1%)

Ketone	Relative content *w*/%		
	CFS	CS	BS
2,3-dimethyl-2-cyclopentene-1-one	5.685 5	4.617 9	1.979 2
Hydroxyacetone	2.854 4	2.316 5	1.817 7
Methyl cyclopentenolone	2.795 7	2.440 1	1.979 2
(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) acetone	1.805 8	1.032 8	–
1-hydroxy-2-butanone	–	1.234 3	1.880 8

由表 8 可知,化合物 2,3-二甲基-2-环戊烯酮的差别最明显,可能由于竹屑中的矿物质催化引起的。由表 2 可知,竹屑灰分中钾盐含量很高,在热解过程中这些钾将以离子的形式在固相中对生物质的热解起催化作用,可极大地促进葡萄糖上的醇羟基和氢基两种基团之间的脱水反应而产生大量的酮类物

质,这些物质聚集在固相表面进一步脱水生成烯酮类结构,其性质十分活泼,在低温和中等温度条件下偏向于通过交联反应形成焦炭[20],从而导致竹屑木醋液中的酮类化合物含量明显降低。

竹屑和棉杆中醇类含量较高,其中,主要为以乙醇为代表的二碳醇和以四氢糠醇和糠醇为代表的四碳醇。竹屑和棉杆中的矿物质中钾、钙含量较高,其在热解过程中可以金属离子的形式促进葡萄糖吡喃环的断裂及单糖碎片的重整和异构化生成乙醇、糠醇等小分子醇类[21]。

2.3.2 氯化钾对杉木屑木醋液有机组分的影响

尽管钾盐不利于生物质热解液体产物得率的增加,但通过参与分子链的断裂反应,钾盐选择性地催化促进或抑制了某些化合物的生成,改变了热解产物的组分分布,因而对优化生物质油组成或者制备特定的化工原料具有一定的价值。由表5可知,氯化钾处理后的精制杉木屑木醋液中的主要组分酚类和酮类化合物的相对含量有所降低,酸类化合物的相对含量增加,由表6可知,主要表现为乙酸相对含量的增加。杉木屑木醋液中醇类物质相对含量较低,而KCl处理后的杉木屑木醋液中的醇类物质相对含量增加了1倍左右,说明碱金属盐可以促进木屑热解产生乙酸等酸类化合物和醇类化合物,对酮类、酚类化合物的生成则有一定的抑制作用。

3 结 论

在350℃的热解温度下,杉木屑、棉杆、竹屑的粗木醋液及木醋液产率相差较小,氯化钾溶液浸渍后的杉木屑热解制备的粗木醋液和精制木醋液的产率均降低。

三种生物质热解制得的木醋液的理化性质不同,木屑木醋液的pH值最小,密度最大,竹屑和棉杆的有机酸含量相对较高。

杉木屑精制木醋液中的主要组分为酸类、酚类和酮类化合物,棉杆和竹屑精制木醋液中的主要组分除这三类化合物外,还含有相对含量较高的醇类化合物。

酸类和酚类化合物在三种木醋液中的相对含量高低依次是竹屑>棉杆>杉木屑,酮类的相对含量依次是杉木屑>棉杆>竹屑。木屑和竹屑棉杆木醋液的典型特点为其中的醇类化合物的相对含量较高。

氯化钾浸渍处理后的杉木屑热解所得的精制木醋液中主要组分酚类和酮类化合物的相对含量都有所降低,酸类化合物的相对含量增加,主要表现为乙酸相对含量的增加。与杉木屑木醋液相比,KCl处理后的杉木屑木醋液中的醇类化合物相对含量增加了1倍左右。

参考文献

[1] 张善玉, 金光洙, 金在久, 朴惠顺, 申英爱, 朴哲. 精制木醋液的安全性评价[J]. 中国野生植物资源, 2005, **24**(2): 54-55.
(ZHANG Shan-yu, JIN Guang-zhu, JIN Zai-jiu, PIAO Hui-shun, SHEN Ying-ai, PIAO Zhe. Evaluation of safety on purified wood vinegar [J]. Chin Wild Plant Res, 2005, **24**(2): 54-55.)

[2] 朴哲, 闫吉昌, 崔香兰, 刘跃春, 初人合, 廉瑞德. 木醋液的精制及有机成分研究[J]. 林产化学与工业, 2003, (2): 17-20.
(PIAO Zhe, YAN Ji-chang, CUI Xiang-lan, LIU Yue-chun, CHU Ren-he, LIAN Rui-de. Refining process and organic component of wood vinegar[J]. Chem Ind Forest Prod, 2003, (2): 17-20.)

[3] 刘承运, 陆强, 孙书生, 张栋, 朱锡锋. 稻壳生物油的燃烧及污染物排放特性研究[J]. 燃料化学学报, 2008, **36**(5): 577-582.
(LIU Cheng-yun, LU Qiang, SUN Shu-sheng, ZHANG Dong, ZHU Xi-feng. Research on rice husk bio-oil combustion and pollutant emissions[J]. J Fuel Chem Technol, 2008, **36**(5): 577-582.)

[4] 张琦, 常杰, 王铁军, 吴创之, 徐莹, 朱锡锋. 固体酸改质生物油的研究[J]. 燃料化学学报, 2006, **34**(6): 680-683.
(ZHANG Qi, CHANG Jie, WANG Tie-jun, WU Chuang-zhi, XU Ying, ZHU Xi-feng. Study on up grading of bio-oilcatalyzed over solid acids[J]. J Fuel Chem Technol, 2006, **34**(6): 680-683.)

[5] WEI L G, LU B W, MA Y C, LI Z Y. Components in wood-vinegar of Sugi sapwood[J]. Chem Ind Forest Prod, 2011, **31**(2): 12-18.

[6] 刘标, 陈应泉, 何涛, 杨海平, 王贤华, 陈汉平. 农作物秸秆热解多联产技术的应用[J]. 农业工程学报, 2013, **29**(16): 213-219.
(LIU Biao, CHEN Ying-quan, HE Tao, YANG Hai-ping, WANG Xian-hua, CHEN Han-ping. Application of cogeneration technology of gas-liquid-solid products pyrolyzed from crop straw[J]. Trans CSAE, 2013, **29**(16): 213-219.)

[7] WEI Q, MA X H, ZHAO Z, ZHANG S, LIU S. Antioxidant activities and chemical profiles of pyroligneous acids from walnut shell[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2010, **88**(2): 149-154.

[8] 蒋恩臣, 赵晨希, 秦丽元, 陈爱慧. 松子壳连续热解制备木醋液试验[J]. 农业工程学报, 2014, **30**(5): 262-269.
(JIANG En-chen, ZHAO Chen-xi, QIN Li-yuan, CHEN Ai-hui. Experiment of wood vinegar produced from pine nut shell continuous pyrolysis[J]. Trans CSAE, 2014, **30**(5): 262-269.)

[9] 王树荣, 骆仲泱, 董良杰, 方梦祥, 岑可法. 几种农林废弃物热裂解制取生物油的研究[J]. 农业工程学报, 2004, **20**(2): 246-249.
(WANG Shu-rong, LUO Zhong-yang, DONG Liang-jie, FANG Meng-xiang, CEN Ke-fa. Experimental study on bio-oil production from biomass of some agricultural and forestry residues[J]. Trans CSAE, 2004, **20**(2): 246-249.)

[10] 杨淑惠, 李友森, 高扬. 棉秆原料特性的分析研究[J]. 中国造纸, 1989, (2): 20-27.
(YANG Shu-hui, LI You-sen, GAO Yang. The research and characterization of cotton stalk as paper making raw material[J]. China Pulp

Pap, 1989, (2): 20-27.)
[11] 刘玉环, 郑丹丹, 蒋启海, 万益琴, 罗爱香, 阮榕生. 竹屑及其主要组分低温热解和酸水解蒸馏产物分析[J]. 林业科学, **42**(9): 96-101.
(LIU Yu-huan, ZHENG Dan-dan, JIANG Qi-hai, WAN Yi-qin, LUO Ai-xiang, RUAN Rong-sheng. Chemical analysis of the distillates of bamboo residue and its main components with low temperature pyrolysis and acid hydrolysis[J]. Sci Silvae Sin, **42**(9): 96-101.)
[12] 徐社阳, 陈就记, 曹德榕. 木醋液的成分分析[J]. 广州化学, 2006, **31**(3): 28-31.
(XU She-yang, CHEN Jiu-ji, CAO De-rong. Analysis of components in wood vinegar[J]. Guangzhou Chem, 2006, **31**(3): 28-31.)
[13] 王树荣, 刘倩, 郑赟, 文丽华, 骆仲泱, 岑可法. 基于热重红外联用分析的生物质热裂解机理研究[J]. 工程热物理学报, 2007, **27**(2): 351-353.
(WANG Shu-rong, LIU Qian, ZHENG Yun, WEN Li-hua, LUO Zhong-yang, CEN Ke-fa. Mechanism study of biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis coupled with infrared spectrocopy[J]. J Eng Thermophys, 2007, **27**(2): 351-353.)
[14] 王树荣, 廖艳芬, 文丽华, 骆仲泱, 岑可法. 钾盐催化纤维素快速热裂解机理研究[J]. 燃料化学学报, 2004, **32**(6): 694-698.
(WANG Shu-rong, LIAO Yan-fen, WEN Li-hua, LUO Zhong-yang, CEN Ke-fa. Catalysis mechanism of potassium salt during rapid pyrolysis of cellulose[J]. J Fuel Chem Technol, 2004, **32**(6): 694-698.)
[15] 郝庆兰, 李博仑, 刘垒, 张征标, 豆宝娟, 王昶. 钾元素对生物质及其三组分热解的影响[J]. 燃料化学学报, 2015, **43**(1): 34-41.
(HAO Qing-lan, LI Bo-lun, LIU Lei, ZHANG Zheng-biao, DOU Bao-juan, WANG Chang. Effect of potassium on pyrolysis of rice husk and its components[J]. J Fuel Chem Technol, 2015, **43**(1): 34-41.)
[16] 王树荣, 谭洪, 骆仲泱, 王乐, 岑可法. 木聚糖快速热解试验研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2006, **40**(3): 419-423.
(WANG Shu-rong, TAN Hong, LUO Zhong-yang, WANG Le, CEN Ke-fa. Experimental research on rapid pyrolysis of xylan[J]. J Zhejiang Univ Sci Technol(Eng Sci), 2006, **40**(3): 419-423.)
[17] 刘辉. 生物质热解实验及动力学研究[D]. 湖南: 长沙理工大学, 2008.
(LIU Hui. Study on pyrolysis experiment and kinetics of biomass[D]. Hunan: Changsha University of Science and Technology, 2008.)
[18] JAKAB E, FAIX O, TILL F. Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 1997, **40**: 171-186.
[19] FENGEL D, SHAO X. Studies on the lignin of the bamboo species Phyllostachys makinoi Hay[J]. Wood Sci Technol, 1985, **19**: 131-137.
[20] ARESEAENU D F. Competitive reaction in the thermal decomposition of cellulose[J]. Can J Chem, 1971, **49**: 632-638.
[21] 廖艳芬,王树荣, 骆仲泱, 岑可法. 金属离子催化生物质热裂解规律及其对产物的影响[J]. 林产化学与工业, 2005, **25**(2): 25-30.
(LIAO Yan-fen, WANG Shu-rong, LUO Zhong-yang, CEN Ke-fa. The behavior of biomass pyrolys is catalyzed by metallicions and their effects on the products[J]. Chem Ind Forest Prod, 2005, **25**(2): 25-30.)