

纤维素与草酸的慢速和快速共热解反应特性研究

赵莉¹, 程安帅¹, 付浩¹, 胡斌¹, 刘欣茹¹, 刘吉^{1,2}, 陆强^{1,*}

(1. 华北电力大学 新能源发电国家工程研究中心, 北京, 102206; 2. 华北电力大学 苏州研究院, 江苏 苏州, 215123)

摘要: 本研究利用热重-傅里叶变换红外光谱和卧式固定床热解反应装置, 探究了纤维素与草酸的慢速和快速共热解反应特性。慢速共热解的失重曲线包括草酸分解和纤维素分解两个阶段, 由于草酸与纤维素分解不同步, 草酸主要通过其分解形成的挥发分影响纤维素的分解, 且影响并不明显。而在快速共热解中, 草酸与纤维素同步热解, 原料及挥发分之间有着充分的交互反应, 因此, 草酸对纤维素的三相热解产物具有显著影响。相比于纤维素单独快速热解, 快速共热解形成的生物油中左旋葡聚糖、左旋葡萄糖酮含量减少, 1,4:3,6-二脱水- α -D-吡喃葡萄糖含量显著提高; 热解气中 CO 减少, CO₂ 增多; 此外, 纤维素分解更为彻底, 热解炭具有更高的芳香化程度。

关键词: 草酸; 纤维素; 慢速共热解; 快速共热解

中图分类号: TK6

文献标识码: A

Study on the characteristics of the slow and fast co-pyrolysis of cellulose and oxalic acid

ZHAO Li¹, CHENG An-shuai¹, FU Hao¹, HU Bin¹, LIU Xin-ru¹, LIU Ji^{1,2}, LU Qiang^{1,*}

(1. National Engineering Research Center of New Energy Power Generation, North China Electric Power University, Beijing 102206, China; 2. Suzhou Institute of North China Electric Power University, Suzhou 215123, China)

Abstract: The slow and fast co-pyrolysis characteristics of cellulose and oxalic acid were investigated by thermogravimetric-Fourier transform infrared spectroscopy and horizontal fixed-bed pyrolysis setup. The weight loss curve of slow co-pyrolysis showed oxalic acid decomposition and cellulose decomposition stages. As the decomposition of oxalic acid and cellulose was not synchronous, oxalic acid affected the decomposition of cellulose mainly through the volatiles formed by its decomposition, which was not obvious. Differently, in fast co-pyrolysis, oxalic acid and cellulose were simultaneously pyrolyzed, and sufficient interaction could occur between raw materials and volatile components. Therefore, oxalic acid had a significant impact on the pyrolysis products of cellulose. Compared with the fast pyrolysis of cellulose, the contents of levoglucosan and levoglucosenone decreased, while the content of 1,4:3,6-dianhydro- α -D-glucopyranose increased significantly in the bio-oil during fast co-pyrolysis process. The volume fraction of CO in pyrolysis gas decreased, whereas that of CO₂ increased. In addition, the decomposition of cellulose was more thorough, and more aromatic structures were formed in biochar.

Key words: oxalic acid; cellulose; slow co-pyrolysis; fast co-pyrolysis

生物质是唯一的含碳可再生资源, 其清洁高效利用受到了世界各国的广泛关注。生物质的利用方式多种多样^[1-3], 热解是一种很有前景的热化学转化技术, 能够将生物质转化为生物油、热解炭和热解气, 并可进一步用于制取清洁燃料、高附加值化学品或新型材料等^[4-6]。然而生物质成分复杂, 不同生物质的热解特性相差甚远, 热解产物的选择性较差, 需要对热解过程进行调控才能实现生物质的价值化利用。原料预处理、引入催化剂、控制热解工艺参数是生物质热解过程常用的

调控手段, 深入探究生物质及其基本组分的热解反应特性是开发高效热解技术的重要基础^[7-10]。

纤维素是木质纤维素类生物质最主要的组分, 学者们对其热解特性和反应机理进行了大量研究^[7,11,12], 并开发了众多热解过程调控方法, 实现了多种高值产物的制备, 其中, 使用酸性催化剂是纤维素热解制备高值产物的研究热点^[9,13]。纤维素的热解产物主要包括左旋葡聚糖(LG)、左旋葡萄糖酮(LGO)、1,4:3,6-二脱水- α -D-吡喃葡萄糖(DGP)、1-羟基-3,6-二氧二环[3.2.1]辛-2-酮(LAC)

Received: 2023-03-31; Revised: 2023-05-09

* Corresponding author. Tel: 01061771335, E-mail: qianglu@mail.ustc.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (52106241, 52276189, 52006069), Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20221248) and Fundamental Research Funds for the Central Universities (2022YQ002).

国家自然科学基金(52106241, 52276189, 52006069), 江苏省自然科学基金(BK20221248)和中央高校基本科研业务费(2022YQ002)资助

等脱水糖和 5-羟甲基糠醛(5-HMF)、糠醛(FF)等呋喃类产物。其中, LG 是纤维素非催化快速热解的主要产物, 当纤维素在 5 kPa 压力下热解时, 其产率可高达 70.1%^[14]。当使用 Ni-P-MCM-41 等强酸催化剂时, LGO 成为了主要的热解产物^[15]; 采用镍锡层状双金属氧化物等弱酸催化剂时, 可以实现 LAC 的选择性制备^[16]; 而使用纳米 Na/Fe 固体酸催化剂后, 纤维素快速热解的主要产物不再是脱水糖, 而是呋喃类化合物, 其中, FF 的选择性可高达 61.4%^[17]。

由此可见, 催化剂的酸性对纤维素快速热解选择性制备高值产物至关重要。除上述无机酸性催化剂外, 有机羧酸具有更温和的酸性, 也可用于调控纤维素的热解过程。通常, 有机羧酸以其稀溶液用于淋洗^[18,19]、浸渍^[20]预处理以除去生物质中的无机成分, 从而提高生物油的品质。Rodríguez-Machín 等^[21,22]利用柠檬酸浸渍甘蔗渣, 研究发现, 柠檬酸脱除了甘蔗渣中的部分无机成分, 从而提高了 LG 的产率。甲酸、乙酸等轻质有机羧酸通过浸渍纤维素也可提高 LG 的产率^[23], 还可以为纤维素热解过程提供酸性反应气氛, 显著改变了生物油和热解炭的理化性质^[24]。值得注意的是, 除了部分一元酸外, 多数有机羧酸均在常温下呈固态, 因此, 这些固态的有机羧酸可以与生物质直接机械混合后共热解来调控热解产物的生成。近期, 探索了多种固体有机羧酸(草酸、丙二酸、丁二酸)和生物质原料直接机械混合的共热解反应, 实验结果表明, 草酸与纤维素共热解可以明显提高 DGP 的选择性, 并基于草酸辅助纤维素快速热解(OAFP)技术在国际上实现了 DGP 的选择性制备^[25]。此外, 将草酸与玉米芯等生物质混合, 可以显著提高 FF 的选择性, 其产率最高可达 16.5%^[26]。相比于其他酸性催化剂, 固态的草酸可在热解条件下完全分解, 不仅避免了复杂的预处理过程, 也无需面对催化剂回收和再生问题。这些优势使草酸在生物质热解领域中颇有前景, 但相关的研究较少报道。现阶段, 仍需要进一步研究草酸与生物质共热解的反应特性, 探究草酸对生物质热解的影响, 从而为生物质热解高值化利用提供新思路。

本研究针对纤维素与草酸共热解, 研究慢速热解和快速热解条件下的共热解反应特性。一方面, 采用热重-傅里叶变换红外光谱(TG-FTIR)探究了不同升温速率下草酸对纤维素慢速热解失重

规律和挥发分生成的影响; 另一方面, 利用卧式固定床反应器探索不同温度下草酸对纤维素快速热解的影响, 对三相产物进行了收集和分析表征; 通过对比不同热解条件下草酸与纤维素慢速/快速共热解反应特性, 全面分析草酸对纤维素热解特性的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用的原料包括二水合草酸($\geq 99.5\%$, 国药集团化学试剂有限公司)、微晶纤维素(Avicel PH-101, Sigma)、FF($>98\%$, GC, Tokyo Chemical Industry)、LG(99%, Aladdin)、LGO(96%, 梯希爱(上海)化成工业发展有限公司)和 DGP($\geq 98.0\%$, 上海甄准生物科技有限公司)。

1.2 慢速共热解

慢速共热解采用程序升温加热的方式进行, 实验采用 TGA 55 热重分析仪(TA Instruments)和 iS20 FT-IR 光谱仪(Nicolet), 实时记录原料的失重和挥发分的演化。纤维素和草酸样品按比例(1:0、1:1、0:1)混合(保持纤维素质量约为 5 mg), 原料放入反应区坩埚内, 待内置天平示数稳定后, 在氩气(50 mL/min, 1.0 bar)氛围下热解。反应区温度从 50 °C 以一定的升温速率(5、10、20、30 °C/min)升高到 900 °C, 在升温的同时, 原料发生慢速热解反应, 挥发分通过传输线(270 °C)吹入 FT-IR 分析仪, 光谱分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描累加 32 次, 650–4000 cm^{-1} 扫描。

1.3 快速共热解

采用自制的水平固定床反应器开展草酸和纤维素的快速共热解实验, 详细的实验装置和热解过程可参见前期的工作^[27,28]。简单来说, 在热解前取 1.0 g 纤维素与草酸按一定质量比例(1:0、1:1、0:1)机械混合, 将混合物放入石英舟中, 待电热炉预热至设定温度(300–800 °C)后, 将石英舟快速推入反应管中心, 使原料快速受热后剧烈分解, 实验载气为氮气, 流量为 40 mL/min, 热解高温气相产物经液氮冷凝后获得液体产物(生物油)与气体产物。针对生物油, 用甲醇稀释到一定体积(10 mL)后进行气相色谱/质谱分析(HP8860 GC series and HP5977B MSD, Agilent), 并根据 NIST 质谱数据库和文献报道进行化合物鉴定; 针对热解气, 采用 INFICON 3000 气相色谱(Micro GC)进行分析; 针对热解炭, 使用 Spectrum 100 FT-IR 光谱仪(Perkin

Elmer)进行衰减全反射红外光谱(ATR-FT-IR)测试。

三相产物的产率按照公式(1)计算,采用外标法对生物油中主要物质的产率进行定量分析。由于生物油中的有机产物基本来自纤维素热解,且草酸在热解过程中形成大量水分^[25],因此,主要有有机产物的实际产率和选择性分别由式(2)和式(3)计算。

$$\text{三相产率}(\%) = \frac{\text{产物的质量}}{\text{纤维素和草酸的质量之和}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{典型有机产物产率}(\%) = \frac{\text{产物的峰面积/标准曲线的斜率}^a}{\text{纤维素的质量}} \times 100\% \text{产率}(\%) \quad (2)$$

$$\text{典型有机产物选择性}(\%) = \frac{\text{产物的峰面积}}{\text{纤维素热解产物的总峰面积}} \times 100\% \quad (3)$$

式中,^a:斜率表示峰面积和有机产物标准样品质量的比值。

2 结果与讨论

2.1 慢速共热解实验

图1给出了纤维素和草酸在不同混合比例下的TG曲线和不同升温速率下的微商热重分析(DTG)曲线,结合图2的挥发分组分分析可知,纤维素的自由水和草酸的结合水在120℃以下析出,随后草酸在120–240℃发生分解,纤维素主要在280–420℃发生分解反应;由此可知,纤维素与草酸的失重特性区别显著,两者的热解过程是不同步的。对比纤维素单独热解、草酸单独热解和共热解发现,在20℃/min的升温速率下,共热解的TG和DTG曲线基本上为纤维素与草酸单独热解的组合,并没有出现其他明显的失重峰,这表明,纤维素和草酸在慢速共热解中仍保持了各自的分解特性。纤维素在单独热解和共热解时的最大失重速率峰保持在360℃,而草酸及其结合水最大失重速率峰在单独热解时为196、96℃,并在共热解中分别降低至180和90℃左右(图1(a))。共热解的升温速率从5℃/min升高至30℃/min后,由于热滞后作用,草酸、纤维素的失重曲线向高温侧偏移23–33℃,最大失重速率峰分别从167、340℃升高至190、373℃(图1(b)和1(c))。

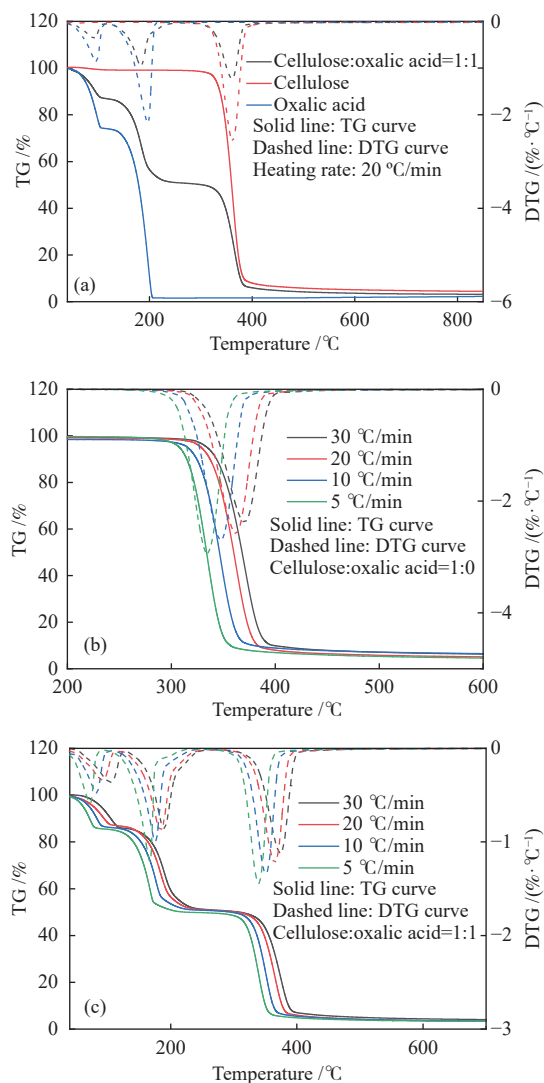


图1 纤维素与草酸慢速共热解的TG和DTG曲线
Figure 1 TG and DTG curves of slow co-pyrolysis of cellulose and oxalic acid

基于红外光谱可分析典型热解温度下挥发分的演化特征。如图2(a)所示,在纤维素主要失重区的起始温度处(320℃),出现了C–O伸缩(1136–1238 cm⁻¹)、C=O伸缩(1642–1837 cm⁻¹)、O=C=O伸缩(2263–2395 cm⁻¹)、C–H伸缩(2855–3112 cm⁻¹)和O–H伸缩(3445–3620 cm⁻¹)特征峰,表明形成了醛、酸、酮、CO₂和H₂O。在纤维素的最高失重温度处(360℃),上述官能团的吸光度都有了明显的增加;同时,2020–2262 cm⁻¹处出现了一个新的C–O伸缩振动带,表明CO的形成。对于草酸热解而言(图2(b)),有两个主要失重区,第一个失重区在50–120℃,失重区内出现了O–H伸缩(3445–3620 cm⁻¹)和H–O–H伸缩(1496–1522 cm⁻¹)特征峰,为结合水的失重峰;在第二个失重区的起始温度处(120℃),出现了C–O伸缩(1136–1238、

2020–2262 cm^{-1})、C=O 伸缩 (1642–1837 cm^{-1})、O=C=O 伸缩 (2263–2395 cm^{-1}) 和 O–H 伸缩 (3445–3620 cm^{-1}) 特征峰, 代表着此时生成了酸(以甲酸为主, 有少量未分解的草酸)、 CO_2 、CO 和 H_2O ; 当到达最大失重温度时(180 $^{\circ}\text{C}$), 出现了 C–H 伸缩 (2855–3112 cm^{-1}), 结合 2855–3112 cm^{-1} 处的 C=O 伸缩, 表明有少量醛生成, 推测是甲酸继续分解生成了甲醛。对于草酸和纤维素共热解(图 2(c)), 上述纤维素和草酸单独热解的特征峰都存在, 部分特征振动峰出现的温度及强度有一定差别, 其中, 320 $^{\circ}\text{C}$ 时共热解对应的 O=C=O 伸缩 (2263–2395 cm^{-1}) 强度高于两者单独热解之和, 表明共热解形成了更多的 CO_2 ; C–O 伸缩 (2020–2262 cm^{-1}) 在 320 $^{\circ}\text{C}$ 共热解时就已经出现, 比纤维素单独热解出现的温度更低, 表明共热解中纤维素分解形成 CO 的起始温度更低。

图 3 为纤维素和草酸单独热解和共热解时主要产物的吸光度与 DTG 随温度的变化, 产物包括 CO、 CO_2 、R–COOH(酸类)、 H_2O 、R–CHO(醛类)、R–CO–R'(醚类)、R–OH(醇类)、 CH_n (烃类) 这八类物质, 除 CO_2 、CO 和酸类产物外, 其他产物在单独热解和供热中的变化并不明显, 因此, 下文只对这三种产物进行分析。可以看出, 纤维素和草酸共热解的失重峰及对应温度下的挥发分产物与两者单独热解时基本一致, CO_2 、CO 和酸类产物的释放特性具有不同的变化特点。 CO_2 对应的特征峰为 C–O 伸缩 (670 cm^{-1}) 和两个 O=C=O 伸缩 (2309、2356 cm^{-1}), 2356 cm^{-1} 的 O=C=O 伸缩的峰值最高, 在纤维素和草酸单独热解时, 其峰值分别为 0.30 和 0.45; 当共热解时, 纤维素和草酸对应 2356 cm^{-1} 的吸光度都有了很大提高, 分别达到了 0.68 和 0.99, 表明在共热解时, 纤维素和草酸相互影响, 促进了彼此的脱羧反应, 从而形成更多的 CO_2 。CO 包含两个 C–O 伸缩振动峰, 分别位于 2181 和 2110 cm^{-1} , 前者的峰值更高, 在纤维素和草酸单独热解时, CO 的特征峰吸光度并不高, 2181 cm^{-1} 的峰值分别只有 0.0035 和 0.0024; 而在共热解中上述峰值分别升高到 0.081 和 0.0047 a.u.; 并且纤维素 C–O 伸缩的出峰时间在共热解时提前了 50 $^{\circ}\text{C}$ (单独热解: 300 $^{\circ}\text{C}$; 共热解: 250 $^{\circ}\text{C}$)。酸类产物的释放有四个特征峰, 分别为 O–H 伸缩 (3592 cm^{-1})、C–O 伸缩 (1125 cm^{-1}) 和 C=O 伸缩 (1794、1748 cm^{-1}), 不同于 CO_2 和 CO, 酸类产物最高的特征峰在纤维

素和草酸单独热解中不同, 分别为 1125 和 1794 cm^{-1} , 峰值分别为 0.068 和 0.030; 当纤维素和草酸共热解时, 纤维素对应的 1125 cm^{-1} 峰值基本没有变化, 草酸对应的 1794 cm^{-1} 峰值 (184 $^{\circ}\text{C}$) 提高到了 0.047, 同时纤维素对应的 C=O 伸缩值 (360 $^{\circ}\text{C}$) 都有很大的提高, 1794 cm^{-1} 从 0.015 提高到了 0.033、1748 cm^{-1} 从 0.036 提高到了 0.055。

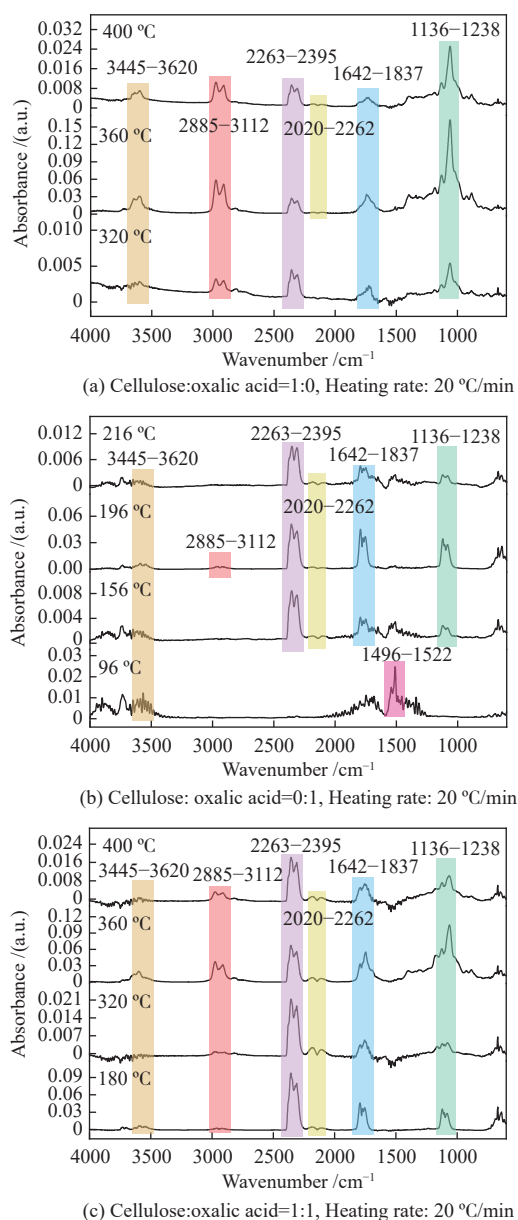


图 2 挥发组分组成的 FT-IR 光谱谱图

Figure 2 FT-IR spectra for the volatile components

综上所述, 纤维素与草酸的慢速热解具有显著的差异, 两者的起始分解温度及最大失重温度相差约 60 $^{\circ}\text{C}$ 。由于两者热解过程不同步, 慢速共热解的失重曲线保留了纤维素与草酸各自的分解特征, 使得草酸对纤维素热解过程的影响较小。

慢速共热解使得两者释放了更多的 CO_2 和 CO , 并且草酸使纤维素在更低的温度下释放出 CO , 同时

能够促使纤维素生成更多的酸类物质。

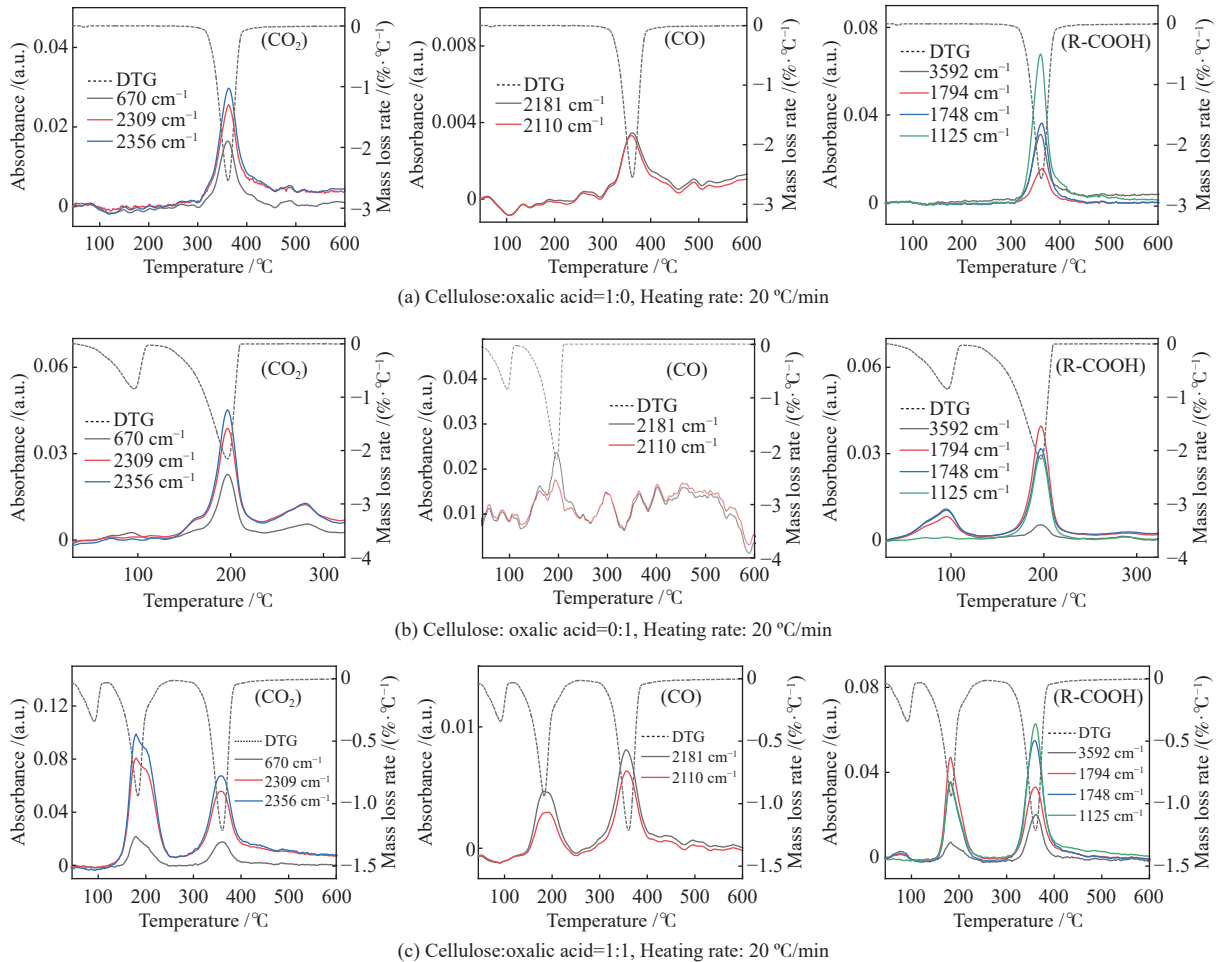


图 3 主要挥发分 FT-IR 峰值随 DTG 曲线的演变

Figure 3 The evolution of the main volatiles characterized by FT-IR corresponding to the DTG curves

2.2 快速共热解实验

2.2.1 三相热解产物的产率

图 4 显示了在不同温度 (300–800 °C) 下纤维素单独快速热解、纤维素与草酸快速共热解生成生物油、热解气和热解炭的产率以及生物油中的含水量 (含水量计算以原料质量为基准)。在纤维素单独热解和共热解时, 生物油的产率均先升高后降低, 分别在 700 和 400 °C 达到了峰值 (纤维素单独热解: 50.48%, 共热解: 57.79%); 中低温下共热解的生物油产率高于纤维素单独热解, 由于共热解生物油产率在 400 °C 后便开始降低, 而纤维素单独热解的生物油产率仍在增加, 使得共热解与纤维素单独热解生物油产率的差距逐渐缩小; 当温度为 700 °C 时, 共热解生成的生物油产率低于纤维素单独热解的生物油产率, 最后在 800 °C 时两者生物油产率均降至 37% 左右。而对于生物

油中的水分, 由于草酸自身热解会产生大量的水, 共热解产生的水分含量更高; 纤维素单独热解时, 水分含量随着温度升高从 23.77% 降至 13.45%, 而在共热解中, 水分含量随温度升高出现先升后降的趋势, 在 500 °C 时达到最大 (27.64%), 且最小值也大于 25% (300 °C: 25.12%, 800 °C: 25.26%)。随着温度的升高, 纤维素单独热解与共热解的热解气产率均呈明显的增加趋势; 生物质单独热解的热解气产率在 300 °C 时低于共热解, 在 400 °C 时超越共热解; 在 400–600 °C, 两种热解条件下的热解气产率差值几乎不变; 700 °C 时共热解的产气率可高达 50.15%, 再次超过纤维素单独热解 (45.02%); 与生物油产率变化类似, 800 °C 时热解气产率几乎相等 (约为 58%)。对于热解炭, 纤维素单独热解的热解炭产率高于共热解, 随着温度的升高, 热解炭产率均呈下降趋势, 且两者的差距

逐渐减小。上述结果表明,草酸促进了纤维素的热解,并且在高温条件下对纤维素分解形成小分子气体具有更为明显的作用。

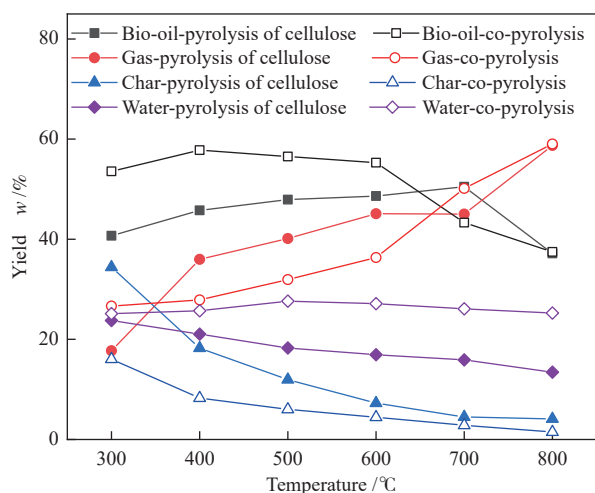


图 4 三相产物的产率随热解温度的变化

Figure 4 Variation of the yields of the three-phase products against pyrolysis temperature

在先前的研究中发现,草酸在热解过程中只有气液两相产物,几乎无固体产物,因此,在与纤维素共热解中形成的焦炭几乎全部来自于纤维素^[25],故以纤维素的质量为基准对炭产率进行了计算(图 5)。可以看出,在纤维素单独热解和共热解时基于纤维素的炭产率相差并不多,并且 300 °C 下的产率都显著高于 400 °C,这是由于 300 °C 刚刚达到纤维素的热解温度,该温度不能使纤维素快速热解,因而残留了大量的固体残渣。在 400 °C 以后,纤维素单独热解的炭产率下降趋势呈指数关系($R^2 = 0.9893$, 图 5),而共热解中的炭产率呈现出线性的下降趋势($R^2 = 0.9977$, 图 5),表明在快速热解条件下,草酸和纤维素的分解基本同步,且草酸在分解过程中能够影响纤维素的分解反应。

2.2.2 生物油

图 6 为 400 °C 时纤维素单独快速热解、和草酸快速共热解时生物油的典型离子总图,主要产物包括 FF、LGO、DGP 和 LG。其中, DGP 是一种具有刚性、多环手性结构的脱水糖物质^[29],与 LGO、LAC 等脱水糖不同, DGP 无不饱和的 C=O 和 C=C 键,只有一个羟基,这使得它具有特殊的化学合成特性,可以作为平台分子转化为多种高值化合物。当草酸加入到热解体系后,促进了 DGP 生成,抑制了 LG 和 LGO 的生成,特别是 LGO 的峰几乎消失了;在先前的研究^[25]中发现,草

酸和纤维素同步发生快速热解时,草酸可以和纤维素 C6 位羟基发生酯化反应,抑制 1,6-缩醛环的形成,从而限制了 LG 和 LGO 的生成;同时草酸能够促进 3,6-缩醛环和开环结构的生成,从而促进了 DGP 的生成。而对于呋喃类产物,草酸的加入抑制了除 FF 外其他物质的生成。

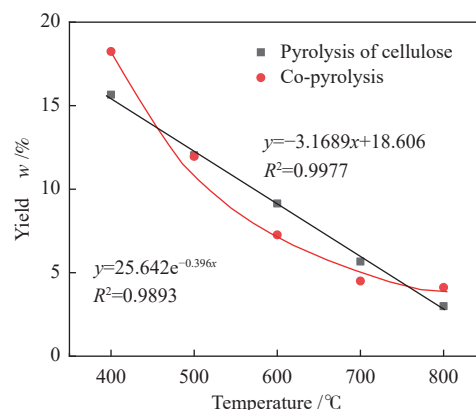


图 5 以纤维素为基准的热解炭产率比较

Figure 5 Comparison of biochar yields based on cellulose

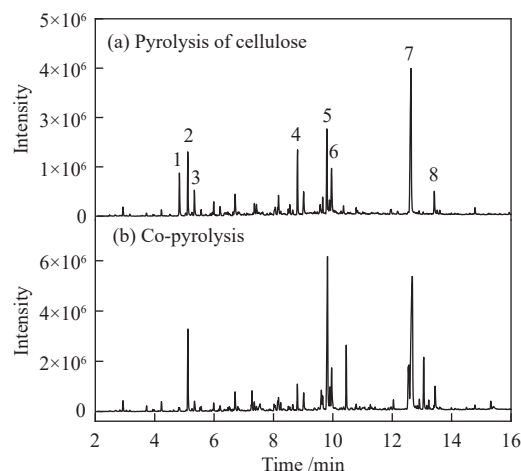


图 6 400 °C 下生物油的典型离子总图

Figure 6 Typical ion chromatograms of bio-oils obtained at 400 °C (1: 2(5H) -furanone; 2: FF; 3: 2-propyl furan; 4: LGO; 5: DGP; 6: 5-HMF; 7: LG; 8: 1, 6-anhydro-β-d-glucofuranose)

表 1 和表 2 分别对比了在不同温度下纤维素单独快速热解以及和草酸快速共热解的生物油中主要成分的选择性和产率变化。在纤维素单独热解时, LG 选择性随温度升高单调增加,在 800 °C 达到了 46.05%; LG 产率随温度升高逐渐增大,在 700 °C 达到了最大(7.85%),而后随温度升高而降低。DGP、LGO 则呈现与 LG 相反的规律,其选择性和产率均在 300 °C 时最大,而后随温度升高而单调减小; DGP 选择性在 300 °C 时达到了 13.61%,

但其产率仅为 1.61%; LGO 的产率在 300 ℃ 达到了 1.53%, 选择性也高达 12.69%, 而在 500 ℃ 后就已检测不到。FF 的选择性随温度升高而单调递

减, 但产率则呈先升后降的趋势, 在 400 ℃ 达到最大(2.14%)。

表 1 不同温度下典型液体产物选择性
Table 1 Selectivity of typical liquid products at different temperatures

Product	From	Selectivity /%					
		300 ℃	400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃	800 ℃
FF	Co-pyrolysis	7.27	5.88	5.45	3.61	1.37	1.22
	pyrolysis of cellulose	18.76	12.86	10.82	8.70	5.95	3.94
LGO	Co-pyrolysis	9.85	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	pyrolysis of cellulose	12.69	2.73	0.47	0.00	0.00	0.00
DGP	Co-pyrolysis	31.74	21.20	16.89	10.00	4.08	2.64
	pyrolysis of cellulose	13.61	7.30	4.87	3.07	1.93	0.89
LG	Co-pyrolysis	7.31	17.34	17.90	26.02	14.46	13.62
	pyrolysis of cellulose	6.07	21.12	28.12	39.21	42.08	46.05

表 2 不同温度下典型液体产物产率
Table 2 Yields of typical liquid products at different temperatures

Product	From	Yield /%					
		300 ℃	400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃	800 ℃
FF	Co-pyrolysis	1.44	2.12	2.00	1.84	0.46	0.37
	pyrolysis of cellulose	1.80	2.14	1.73	1.47	1.01	0.40
LGO	Co-pyrolysis	1.85	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	pyrolysis of cellulose	1.53	0.57	0.09	0.00	0.00	0.00
DGP	Co-pyrolysis	5.89	5.31	4.76	3.85	0.77	0.44
	pyrolysis of cellulose	1.61	1.50	0.96	0.64	0.40	0.11
LG	Co-pyrolysis	1.21	3.98	4.64	8.99	2.14	2.04
	pyrolysis of cellulose	0.64	3.88	4.96	7.30	7.85	5.14

共热解反应中, DGP 的选择性和产率均有很大的提高, 在 300 ℃ 时 DGP 的选择性最高(31.74%), 其产率也在该温度下达到最大(5.85%); 而后随着温度的升高, DGP 的选择性呈线性下降趋势($R^2 = 0.9808$), 产率也随之逐渐降低。共热解过程中 LG 选择性与产率均呈先增后减的趋势, 并在 600 ℃ 达到最大(26.02% 和 8.99%); 相比于纤维素单独热解, 共热解的 LG 产率有所降低, 可能的原因如下: 一是草酸在分解过程中促进了 LG 生成的竞争反应(如 DGP 的生成反应); 二是草酸及其分解产物促进了 LG 的二次分解^[25]。在共热解过程中, 仅在 300 ℃ 时有检测到 LGO 的存在, 产率和选择性分别为 1.85% 和 9.85%。共热解过程中 FF 的选择性与产率的变化趋势与纤维素单独热解一致, 且两种热解条件下 FF 的产率相差不大, 但是 FF 的选择性在共热解过程中不足纤维素单独热解的一半。

2.2.3 热解气

热解气的主要成分包括 H₂、CH₄、CO 和 CO₂, 同时还有少量的 C₂H₆ 和 C₂H₄。如图 7 所示, 无论是纤维素/草酸单独热解还是共热解, CO 和 CO₂ 均是产率最高的气体产物, 且纤维素单独热解与共热解中两者体积分数随温度的变化趋势相同, 但与草酸单独热解时趋势相反。假设热解过程中纤维素和草酸互不影响, 根据两者单独热解计算共热解中各气体的理论含量, 通过与测试值比较可推测纤维素与草酸在共热解中的交互特性。计算公式如下:

共热解中各气体理论含量(%) =
$$\frac{\varphi_{\text{纤维素}} \times w_{\text{纤维素}} \times m_{\text{纤维素}} + \varphi_{\text{草酸}} \times w_{\text{草酸}} \times m_{\text{草酸}}}{w_{\text{纤维素}} \times m_{\text{纤维素}} + w_{\text{草酸}} \times m_{\text{草酸}}} \quad (4)$$

式中, φ : 热解产生的不同气体成分的体积分数, (%); w : 快速热解产生的气相产物产率, (%); m : 原料质量, (g)。

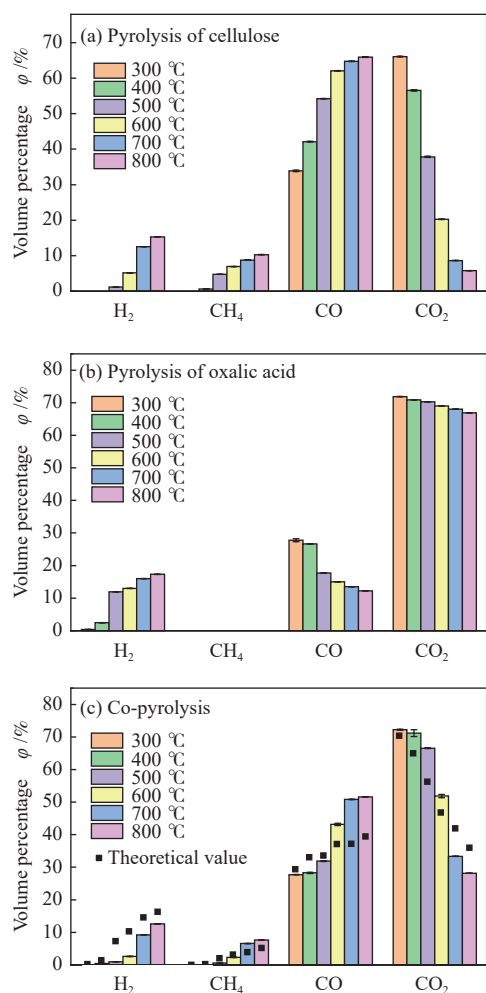


图7 气体成分的体积分数随温度的变化

Figure 7 Variation of volume fractions of gas compositions against temperature

在纤维素和草酸单独热解、共热解中, CO_2 体积分数均随温度升高呈下降趋势, 且纤维素单独热解与共热解中下降趋势更为明显, 这是因为 CO_2 通常是纤维素在低温下脱羧形成的^[30], 当热解温度低于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 主要发生脱水反应, 会形成含有包括羰基、羧基等多种官能团的热解产物, 在高于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 后羧基官能团断裂重整形成 CO_2 。 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 纤维素单独热解的 CO_2 体积分数只有 5.78% ; 然而由于草酸分解生成大量的 CO_2 , $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下草酸单独热解时 CO_2 的体积分数可以达到 66.87% ; 因此, 共热解时 CO_2 体积分数仍可高达 28.16% 。这和 TG-FTIR 实验中挥发分中的 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动在引入草酸后增强是一致的。与理论值比较, 在高温下 CO_2 的测试值更低, 说明高温下共热解抑制了 CO_2 生成。 CO 体积分数在纤维素单独热解和共热解时随温度的升高均呈上升趋势, 并在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 达到最大, 而在草酸单独热解时呈下降趋

势。相同温度下共热解中 CO 体积分数介于纤维素和草酸单独热解时 CO 体积分数之间; 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, CO 体积分数的理论值高于实测值, 温度升高后理论值低于实测值, 表明高温下纤维素与草酸的共热解促进 CO 的形成。 H_2 、 CH_4 的体积分数均随温度的升高而增大(草酸分解无 CH_4 生成), 但 CH_4 的增量低于 H_2 , 共热解中 H_2 的增量更低, 也低于理论上的增量, 表明纤维素与草酸的共热解不利于 H_2 和 CH_4 的生成。总的来说, 上述结果表明, 共热解过程中纤维素与草酸存在强烈的交互作用。

2.2.4 热解炭

基于 ATR-FTIR 分析了热解炭的表面官能团在不同温度下的变化规律, 如图 8 所示。在不同温度下, 热解炭主要特征峰包括 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩(3435 cm^{-1})、 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩(2880 cm^{-1})、 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩(1710 cm^{-1})、 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩(1548 cm^{-1})、 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩(1238 cm^{-1})和 $\text{C}-\text{OH}$ 伸缩(1040 cm^{-1})。共热解过程中 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动($3445-3620\text{ cm}^{-1}$)消失的温度更高($>500\text{ }^\circ\text{C}$), 这可能是草酸与纤维素交互反应形成了氢键所致。 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩可归因于羰基、羧基的形成^[31], 1548 cm^{-1} 的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩来自于芳香环^[32], 相比于纤维素单独热解, 草酸与纤维素共热解在中低温下($\leq 500\text{ }^\circ\text{C}$)热解时的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动强度更弱, 而 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动强度更强, 表明草酸的加入使得热解炭中芳香结构增加, 减少了羰基和羧基的生成。 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩(1238 cm^{-1})的出现是由于纤维素未完全分解^[33], 在纤维素单独热解过程中, $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动直到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 才消失, 而在共热解中该特征峰在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 就已经消失, 说明草酸的加入可以促进纤维素在更低温度下彻底分解。

2.3 讨论

在慢速热解和快速热解过程中, 草酸的加入对纤维素的热解特性有不同程度的影响。在慢速热解中, 纤维素和草酸具有不同的分解温度和失重规律, 在共热解过程中 TG 和 DTG 曲线分为两个阶段($120-240$ 、 $280-420\text{ }^\circ\text{C}$), 分别对应草酸与纤维素的分解; 这说明在纤维素分解前, 草酸已经分解完全, 因此, 两者的热解并没有产生很好的协同效应。尽管如此, 慢速共热解过程促进了 CO_2 、 CO 的生成, 同时, 纤维素热解产物中的酸类挥发分所对应的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩的吸光度也有了明显提高; 据此推测, 纤维素与草酸的慢速共热解中, 草酸主要通过其分解挥发分影响纤维素的分解, 由于载

气的吹扫使挥发分的停留时间有限, 导致草酸对纤维素热解的影响并不明显。

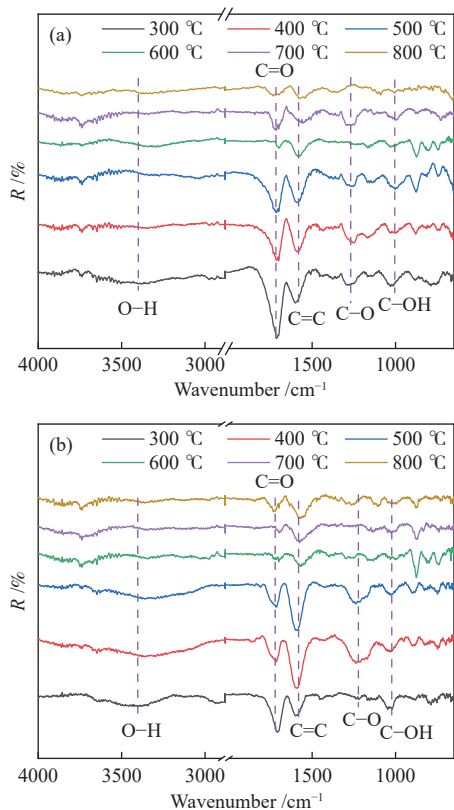


图 8 不同温度下热解炭的 ATR-FTIR 谱图
Figure 8 ATR-FTIR spectra of biochars at different temperatures

(a): pyrolysis of cellulose; (b): co-pyrolysis

对于快速共热解, 由于升温速率快, 草酸可以与纤维素同步进行热解反应, 两者原料之间的反应以及挥发分之间的二次反应可以充分进行, 并且草酸热解产生的甲酸对于纤维素热解也有一定的催化作用^[25], 因而在快速热解中, 草酸对纤维素的固液气三相产物都有不同程度的影响。对于生物油, 草酸的加入明显降低了最大产率的温度点 (从 700 °C 降至 400 °C), 并提高了最大产率 (从 50.48% 提高到 57.79%); 此外, 生物油的组分分布

也有显著变化, 草酸的加入抑制了脱水糖中 LG、LGO 的生成, 但促进了 DGP 的生成, 随着温度的升高, DGP 的选择性呈线性下降趋势。对于热解气, 草酸没有明显改变热解气组分随温度的变化趋势, 但热解气中 CO₂ 和 CO 的体积分数有明显变化, 在 800 °C 下 CO₂ 的体积分数由纤维素单独热解的 5.78% 提高至共热解的 28.16%, CO 的体积分数从纤维素单独热解的 65.91% 降低至共热解的 51.61%。对于热解炭, 草酸的加入增强了 1548 cm⁻¹ 的 C=C 伸缩, 使 1240 cm⁻¹ 的 C-O 伸缩提前 200 °C 消失, 说明草酸使纤维素热解炭芳香化程度提高, 并促进了纤维素的彻底分解。

3 结 论

本研究通过对比慢速共热解和快速共热解, 探究了草酸对纤维素热解特性的影响。在慢速共热解中, 纤维素和草酸的热解没有强烈的协同效应, 但共热解也促进了 CO₂ 和 CO 的生成, 并降低了纤维素 CO 的释放温度 (从 300 °C 降为 250 °C), 同时促进纤维素生成酸类物质。而在快速共热解中, 草酸对纤维素热解特性有着显著影响, 不仅改变了生物油的组成, 也使得热解气和热解炭的性质发生变化。相比于单独热解, 共热解时生物油最高产率对应的温度点从 700 °C 降为 400 °C, 最高产率从 50.48% 提高到 57.79%; 对于生物油的组成, 草酸的加入抑制了 LG、LGO 的生成, 同时极大地促进了 DGP 的生成, 也抑制了除 FF 外的呋喃类物质的生成。对于热解气, 草酸的加入提高了 CO₂ 的体积分数, 并降低了高温下 CO 的体积分数, 在 800 °C 下 CO₂ 的体积分数由 5.78% 提高至 28.16%, CO 的体积分数由 65.91% 降为 51.61%。对于热解炭, 草酸促进了纤维素的彻底分解, 并使纤维素热解炭芳香化程度提高。相比于慢速热解, 快速热解中草酸对纤维素热解特性的影响更为明显, 在制备高值产物方面具有更高的潜力。

参考文献

- [1] LU Q, ZHOU M X, LI W T, WANG X, CUI M S, YANG Y P. Catalytic fast pyrolysis of biomass with noble metal-like catalysts to produce high-grade bio-oil: Analytical Py-GC/MS study[J]. Catal Today, 2018, **302**: 169–179.
- [2] 王欣坤, 张洁涵, 陈兆辉, 樊惠玲, 余剑, 高士秋. 碳中和背景下生活垃圾生物质炭的利用——低NO_x解耦燃烧[J]. 燃料化学学报(中英文), 2023, **51**(8): 1165–1172.
(WANG Xin-kun, ZHANG Jie-han, CHEN Zhao-hui, FAN Hui-ling, YU Jian, GAO Shi-qiu. Utilization of domestic waste biomass char in the context of carbon neutrality—low NO_x decoupled combustion [J]. J Fuel Chem Technol, 2023, **51**(8): 1165–1172.)
- [3] 赵小燕, 汤文, 曹景沛, 仁杰. 炭载金属催化剂在生物质焦油重整中的研究进展[J]. 燃料化学学报, 2022, **50**(12): 1547–1563.
(ZHAO Xiao-yan, TANG Wen, CAO Jing-pei, REN Jie. Recent progress of tar reforming over char supported metal catalyst[J]. J Fuel Chem Technol, 2022, **50**(12): 1547–1563.)
- [4] ZHENG A Q, XIA S P, CAO F Z, LIU S J, YANG X W, ZHAO Z L, TIAN Y Y, LI H B. Directional valorization of eucalyptus waste into value-added chemicals by a novel two-staged controllable pyrolysis process[J]. Chem Eng J, 2021, **404**: 127045.

- [5] SU Y, ZHANG S, LIU L, XIONG Y. Synergetic production of phenols and syngas from the catalytic pyrolysis of cellulose on activated carbon[J]. *CIESC J*, 2021, **72**(10): 5206–5217.
- [6] 朱亮, 黄明, 丁紫霞, 马中青. 烘焙脱氧毛竹与高密度聚乙烯共催化热解制备轻质芳烃[J]. *燃料化学学报*, 2022, **50**(8): 993–1003.
(ZHU Liang, HUANG Ming, DING Zi-xia, MA Zhong-qing. Production of light bio-aromatics from co-catalytic fast pyrolysis of torrefied bamboo and high-density polyethylene[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2022, **50**(8): 993–1003.)
- [7] LIU Q, ZHONG Z P, WANG S R, LUO Z Y. Interactions of biomass components during pyrolysis: A TG-FTIR study[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2011, **90**(2): 213–218.
- [8] KAN T, STREZOV V, EVANS T J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters[J]. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2016, **57**: 1126–1140.
- [9] SHARMA A, PAREEK V, ZHANG D. Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies[J]. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2015, **50**: 1081–1096.
- [10] NISHU, LIU R, RAHMAN M M, SARKER M, CHAI M, LI C, CAI J. A review on the catalytic pyrolysis of biomass for the bio-oil production with ZSM-5: Focus on structure[J]. *Fuel Process Technol*, 2020, **199**: 106301.
- [11] LU Q, HU B, ZHANG Z X, WU Y T, CUI M S, LIU D J, DONG C Q, YANG Y P. Mechanism of cellulose fast pyrolysis: The role of characteristic chain ends and dehydrated units[J]. *Combust Flame*, 2018, **198**: 267–277.
- [12] WANG S, GUO X, LIANG T, ZHOU Y, LUO Z Y. Mechanism research on cellulose pyrolysis by Py-GC/MS and subsequent density functional theory studies[J]. *Bioresour Technol*, 2012, **104**: 722–728.
- [13] LI C, ZHANG J, GU J, YUAN H R, CHEN Y. Insight into the role of varied acid-base sites on fast pyrolysis kinetics and mechanism of cellulose[J]. *Waste Manage*, 2021, **135**: 140–149.
- [14] KWON G J, KIM D Y, KIMURA S, KUGA S. Rapid-cooling, continuous-feed pyrolyzer for biomass processing: Preparation of levoglucosan from cellulose and starch[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2007, **80**(1): 1–5.
- [15] LI K, WANG B, BOLATIBIEKE D N, NAN D H, ZHANG Z X, CUI M S, LU Q. Catalytic fast pyrolysis of biomass with Ni-P-MCM-41 to selectively produce levoglucosenone[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2020, **148**: 104824.
- [16] LI Y, LI K, HU B, ZHANG Z X, ZHANG G, FENG S Y, WANG T P, LU Q. Catalytic fast pyrolysis of cellulose for selective production of 1-hydroxy-3, 6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one using nickel-tin layered double oxides[J]. *Ind Crop Prod*, 2021, **162**: 113269.
- [17] BAI X, LI J, JIA C, SHAO J A, YANG Q, CHEN Y Q, YANG H P, WANG X H, CHEN H P. Preparation of furfural by catalytic pyrolysis of cellulose based on nano Na/Fe-solid acid[J]. *Fuel*, 2019, **258**: 116089.
- [18] RODRÍGUEZ-MACHÍN L, ARTEAGA-PÉREZ L E, PÉREZ-BERMÚDEZ R A, CASAS-LEDÓN Y, PRINS W, RONSSE F. Effect of citric acid leaching on the demineralization and thermal degradation behavior of sugarcane trash and bagasse[J]. *Biomass Bioenergy*, 2018, **108**: 371–380.
- [19] OUDENHOVEN S R G, WESTERHOF R J M, KERSTEN S R A. Fast pyrolysis of organic acid leached wood, straw, hay and bagasse: Improved oil and sugar yields[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2015, **116**: 253–262.
- [20] ZHANG F, XU L J, XU F X, JIANG L Q. Different acid pretreatments at room temperature boost selective saccharification of lignocellulose via fast pyrolysis[J]. *Cellulose*, 2021, **28**(1): 81–90.
- [21] RODRÍGUEZ-MACHÍN L, ARTEAGA-PÉREZ L E, VERCRUYSE J, PÉREZ-BERMÚDEZ R A, PRINS W, RONSSE F. Py-GC/MS based analysis of the influence of citric acid leaching of sugarcane residues as a pretreatment to fast pyrolysis[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2018, **134**: 465–475.
- [22] RODRÍGUEZ-MACHÍN L, ARTEAGA-PÉREZ L E, PALA M, HERREGODS-VAN D P K, PÉREZ-BERMÚDEZ R A, FEYS J, PRINS W, RONSSE F. Influence of citric acid leaching on the yield and quality of pyrolytic bio-oils from sugarcane residues[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2019, **137**: 43–53.
- [23] MENG X, ZHANG H, LIU C, XIAO R. Comparison of acids and sulfates for producing levoglucosan and levoglucosenone by selective catalytic fast pyrolysis of cellulose using Py-GC/MS[J]. *Energy Fuels*, 2016, **30**(10): 8369–8376.
- [24] ZHANG Z M, ZHANG C T, ZHANG L J, LI C, ZHANG S, LIU Q, WANG Y, GHOLIZADEH M, HU X. Pyrolysis of cellulose with co-feeding of formic or acetic acid[J]. *Cellulose*, 2020, **27**(9): 4909–4929.
- [25] HU B, CHENG A S, LI Y, HUANG Y B, LIU J, ZHANG B, LI K, ZHAO L, WANG T P, LU Q. A sustainable strategy for the production of 1, 4: 3, 6-dianhydro- α -d-glucopyranose through oxalic acid-assisted fast pyrolysis of cellulose[J]. *Chem Eng J*, 2022, **436**: 135200.
- [26] HU B, CHENG A S, XIE W L, LIU J, HUANG Y B, ZHU L J, ZHANG B, LI M X, ZHAO L, WANG T P, LU Q. The oxalic acid-assisted fast pyrolysis of biomass for the sustainable production of furfural[J]. *Fuel*, 2022, **322**: 124279.
- [27] LU Q, ZHANG G, ZHANG Z X, HU B, LI K. Enhanced production of 4-ethyl phenol from activated carbon catalyzed fast pyrolysis of bagasse with 9, 10-dihydroanthracene as a hydrogen donor[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2020, **150**: 104880.
- [28] LU Q, XIE W L, HU B, LIU J, ZHAO W, ZHANG B, WANG T P. A novel interaction mechanism in lignin pyrolysis: Phenolics-assisted hydrogen transfer for the decomposition of the β -O-4 linkage[J]. *Combust Flame*, 2021, **225**: 395–405.
- [29] OHNISHI A, KATÖ K, HORI T, NAKAYAMA M. Crystal structure and ^1H - and ^{13}C -N. M. R. studies of 1, 4: 3, 6-dianhydro- α -d-glucopyranose obtained from pyrolysis of cellulose[J]. *Carbohydr Res*, 1981, **96**(2): 161–166.
- [30] CHEN Y Q, YANG H P, WANG X H, ZHANG S H, CHEN H P. Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: Influence of temperature[J]. *Bioresour Technol*, 2012, **107**: 411–418.
- [31] LIU Z, NIU W, CHU H, ZHOU T, NIU Z. Effect of the carbonization temperature on the properties of biochar produced from the pyrolysis of crop residues[J]. *BioResources*, 2018, **13**(2): 3429–3446.
- [32] TEKIN K, KARAGÖZ S, BEKTAŞ S. A review of hydrothermal biomass processing[J]. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2014, **40**: 673–687.
- [33] STYLIANOU M, CHRISTOU A, DALIAS P, POLYCARPOU P, MICHAEL C, AGAPIOU A, PAPANASTASIOU P, FATTA-KASSINOS D. Physicochemical and structural characterization of biochar derived from the pyrolysis of biosolids, cattle manure and spent coffee grounds[J]. *J Energy Inst*, 2020, **93**(5): 2063–2073.