

生物质热化学转化过程含 N 污染物形成研究*

詹昊^{1,2} 张晓鸿^{1,2} 阴秀丽¹ 吴创之^{1**}

(1. 中国科学院可再生能源重点实验室 广东省新能源和可再生能源重点实验室 中国科学院广州能源研究所 广州 510640; 2. 中国科学院大学 北京 100049)

摘要 生物质热化学转化过程(热解与气化)含 N 污染物是大气 PM_{2.5} 的重要成因,研究其形成对大气污染防治具有重要意义。本文综述了国内外关于生物质热解与气化含 N 污染物形成机理及其影响因素的研究进展。现有研究表明:热解与气化过程含 N 污染物形成路径相似,但其种类及含量有明显差异,其中热解主要为 NH₃ 与 HCN,气化主要为 NH₃。从影响因素上看,燃料 N 赋存、温度、热解升温速率、气化反应气氛、燃料理化特性及反应添加物对含 N 污染物均有一定影响。升温速率快、燃料含 N 高、参与反应水蒸气浓度高等,均会造成含 N 污染物的增加,温度对两过程含 N 污染物的影响规律具有相似性,高温有利于降低其含量。从含 N 污染物三相分布特征来看,主要以气相形式存在,热解基本在 50% 左右,气化可高达 90%,因此,控制并降低气相含 N 污染物形成是生物质热化学转化过程减少污染的重要方向。同时,本文基于研究结论的对比,指出国内外目前研究现状的不足。

关键词 含 N 污染物 热解 气化 形成机理 NH₃ HCN 影响因素

中图分类号: TK6 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2016)12-1880-11

Formation of Nitrogenous Pollutants during Biomass Thermo-Chemical Conversion*

Zhan Hao^{1,2} Zhang Xiaohong^{1,2} Yin Xiuli¹ Wu Chuangzhi¹

(1. Key Laboratory of Renewable Energy, CAS, Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract To investigate the formation of nitrogenous pollutants (NPs) during biomass thermo-chemical conversion (pyrolysis and gasification) is significant for the control of air pollution as these NPs are an important factor for the formation of PM_{2.5}. Research progress on the formation mechanism and influence factors of NPs during two processes are reviewed. Consistent conclusions from the literature can be summarized as follows: 1) NPs formed from two processes resemble in their formation paths but differ in their types & components. Either NH₃ or HCN is confirmed to be main NPs for pyrolysis while NH₃ is dominant for gasification. 2) Comparing the influence factors, it is demonstrated that the increase of any factor such as the heating rate, the content of fuel nitrogen and the concentration of steam involved will enhance the formation of NPs for two processes. Meanwhile, the effect of temperature on the selectivity of NPs towards two processes are similar as well as higher temperature is inclined to decrease the amount of NPs. 3) Comparing the results of nitrogen distribution, it is found that the percentage of NPs in gaseous phase are approximately 50% for pyrolysis and as much as 90% for gasification. Therefore, to control the formation of NPs in gaseous phase is effective to reduce the pollutants

收稿: 2016 年 4 月, 收修改稿: 2016 年 9 月, 网络出版: 2016 年 1 月 20 日

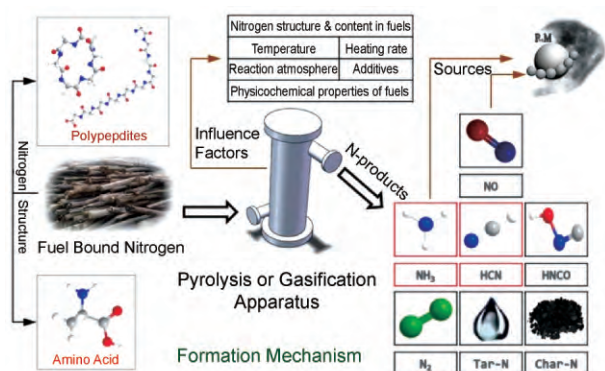
* 国家自然科学基金项目(No. 51676195)资助

The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51676195).

** Corresponding author e-mail: wucz@ms.giec.ac.cn

during biomass thermo-chemical conversion. Meanwhile, based on the current conclusions obtained, the deficiencies of formation mechanism are summarized as well as the prospective developments are proposed for further research.

Key words nitrogenous pollutants (NPs); pyrolysis; gasification; formation mechanism; NH_3 ; HCN; influence factors



Contents

- 1 Introduction
- 2 Formation paths of NPs during biomass thermo-chemical conversion
 - 2.1 Formation paths of NPs during pyrolysis process
 - 2.2 Formation paths of NPs during gasification process
- 3 Effect of nitrogen occurrence characteristics in fuels
 - 3.1 Effect of nitrogen structure
 - 3.2 Effect of nitrogen content
- 4 Effect of thermal conditions
 - 4.1 Effect of heating rate
 - 4.2 Effect of temperature
- 5 Effect of reaction atmosphere
- 6 Effect of other conditions
 - 6.1 Effect of the physicochemical properties of fuels
 - 6.2 Effect of the catalytic performance of additives
- 7 Nitrogen distribution during two processes
- 8 Conclusion

1 引言

生物质是继煤、石油和天然气后的第四大能源, 据估计 2050 年, 全球可能资源化利用生物质达 4.8 G 吨/年^[1]。生物质热化学转化是资源化利用的重要途径, 其过程经热化学反应, 将固态生物质转化为具有更高能量品位的气、固、液燃料, 转化方式主要有热解与气化两种^[2]。两种转化均经历三个阶段^[3,4]: ①水分的蒸发; ②挥发分的析出与半焦的形成; ③挥发分与半焦的热化学反应。其区别在于第三阶段热化学

反应不同, 热解为挥发分与半焦的热裂解, 根据反应条件不同, 目标产物可为热解燃气、热解油或热解焦^[3]; 气化为挥发分的重整(气化)与半焦的气化, 目标产物主要为气化燃气^[4]。生物质含一定燃料 N, 经上述反应会转化, 形成含 N 污染物, 包括气相 N (NH_3 、HCN、HNCO 等)、焦油 N 与半焦 N。这些含 N 污染物, 特别是气相 N, 随热化学转化产物一起, 在后端能量利用中, 不仅使催化剂失活, 且会转化为 NO_x , 造成温室效应、酸雨和光化学烟雾等环境问题^[5]。此外, 气相 N 中的 NH_3 及后端形成的 NO_x 在大气化学、光化学氧化等作用下, 会生成二次无机气溶胶, 是形成大气 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要因素^[6,7]。因此, 研究生物质热化学转化含 N 污染物的形成, 不仅能为生物质能源化清洁利用提供应用基础, 也可为大气 $\text{PM}_{2.5}$ 成因机制研究提供理论支持, 对控制或减少 $\text{PM}_{2.5}$ 排放具有实际意义, 是目前的研究热点。

2 生物质热化学转化含 N 污染物形成路径

除空气气化外, 其他热化学转化方式(如热解、水蒸气气化等)均不会引入外界 N, 而空气气化温度较低, 通常在 800 ~ 900 °C, 不会超过 1200 °C^[2], 热力型及快速型 N 污染物可忽略, 目前生物质热化学转化含 N 污染物研究只涉及燃料型 N 转化。生物质热解与气化含 N 污染物形成路径相似, 均经历了初次热解燃料 N 转化和二次反应含 N 污染物形成两阶段^[8~11], 如图 1 所示。

1) 初次热解阶段: 燃料 N 转化为挥发分 N 与半焦 N, 其中, 挥发分 N 包括气相 N 与焦油 N。该过程中, 燃料中某些 N 结构可直接裂解释放 NH_3 , 或分解成环酰胺。

2) 二次反应阶段: ①焦油 N 热裂解或重整, 形成气相 N, 包括 NH_3 、HCN 和 HNCO 等。②半焦 N 反应, 一方面可热裂解或气化, 形成气相 N, 另一方面, O 自由基作用下, 可生成 NO 或 NCO 结构。NCO 可还原 NO 成 N_2O , 半焦表面 N 组分 C(N)、氧组分 C(O)、自由碳组分 C 或生成的 CO 均可还原 NO 成 N_2 。③气相 N 反应, 一方面, H 自由基作用下, HCN 与半焦 N 加氢氢化可形成 NH_3 , H_2O 作用下, HNCO

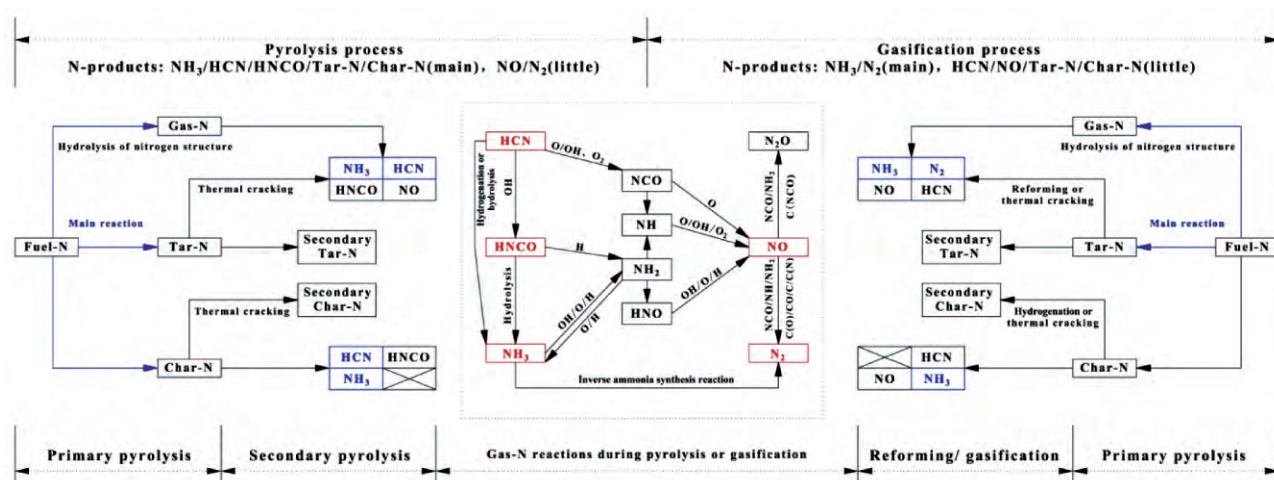


图1 生物质热化学转化过程含 N 污染物形成路径图^[8-11]

Fig.1 Formation paths of NPs during biomass thermo-chemical conversion^[8-11]

可转化为 NH_3 ; 另一方面, O、H 或 OH 自由基作用下, 气相 N (NH_3 、HCN 和 HNCO) 可形成中间自由基 (NCO 、NH 和 HNO), 可转化为 NO, 同时, 在相关自由基作用下, NO 可被还原成 N_2 和 N_2O 。

2.1 生物质热解含 N 污染物形成路径

热解过程气氛不参与反应, 二次反应起作用的自由基有限, 以 H 自由基为主, 来源于脂肪烃脱氢、氢化芳香烃脱氢及芳香烃间缩合等反应^[12]。在缺乏 OH、O 自由基及 O_2 情况下, 燃料 N 转化为 NH_3 、HCN、HNCO、半焦 N 及焦油 N, 可能伴随少量 NO 及 N_2 生成。

热解含 N 污染物中, 气相 N 是目前研究重点。一方面, 由图 1 可知, 气相 N 中 NH_3 、HCN、HNCO 均为 NO_x 前体物^[9, 10], 其形成机理与后端清洁利用直

表1 FTIR 法分析 HNCO 的研究结果^[13-27]

Table 1 Research results of HNCO obtained by FTIR^[13-27]

category	biomass or its components	quantitative method	results for HNCO
1	2, 5-diketopiperazine/2-pyridone ^[13, 14] , whey/bean ^[15] , phenylalanine/tyrosine ^[16] , glycine/glycylglycine ^[17, 18] , sewage sludge ^[19]	based on the same absorbance at special wavenumber for HNCO in different spectra, quantity with the HNCO spectra measured	be detected with a lower concentration; from the low-temperature cracking of cyclic/linear amides; decompose into HCN when temperature increases
2	bark/shear ^[15] , brewer spent grains/coffee waste/fiberboard ^[20]	same as category 1	no HNCO detection in gas phase.
3	biomass mix/meat and bone meal/chicken litter ^[21]	quantity with the standard spectra of HNCO at a known concentration	the percentage of HNCO is close to HCN.
4	wheat straw/rice straw/corn cob ^[22-24] , wheat straw ^[25] , wheat straw/rice straw/poplar wood ^[26] , phenylalanine/aspartic acid/glutamic acid ^[27]	semi-quantity with the integration firstly over absorbance then over time under a same spectra.	the ratio: rice straw (33%), wheat straw (23%), corn cob (15%); increase with the increase of the heating rate. the percentage is approximately 21%, close to NH_3 . a low percentage of approximately 9% ~ 15%. a certain percentage for each amino acid.

接相关; 另一方面, 生物质直接热利用(燃烧)与气化伴随着热解^[2, 4], 燃烧及气化产物为气态, 热解气相 N 形成路径及机制是其他两种方式含 N 污染物研究的基础。

气相 N 中, HNCO 的研究取决于含 N 污染物分析手段, 目前有傅里叶变换红外光谱法 (FTIR 法) 和化学吸收法。FTIR 法可检测 HNCO, 但因 HNCO 不稳定及毒性, 缺少标准标定光谱, 故定量分析比较困难。表 1 总结了 FTIR 法分析 HNCO 的研究结果。

FTIR 法定量分析通常依靠所测物标定谱来完成^[28], 表中序列 1、2、3 的定量方法在原理上可靠。而序列 4 方法以各物质积分值代表其浓度, 进行各物质横向间比较, 是假定同一光谱下各物质摩尔吸

光系数相同为前提,该方法缺乏依据,关于 HNCO 相对含量的结论不可靠。化学吸收法是含 N 污染物定量分析通用方法,但因 HNCO 在 H_2O 条件下会转化为 NH_3 ,该方法无法检测 HNCO,所测 NH_3 包含 HNCO^[20]。目前 HNCO 定量分析存在缺陷,HNCO 形成机理与 HCN 一致,且生成量低,会随温度升高分解^[13, 14, 17, 18]。因此,目前热解过程含 N 污染物研究主要集中在 NH_3 和 HCN 两种化合物上。

关于热解含 N 污染物形成路径, Yu 等^[12]、Tian 等^[29]、Chen 等^[30] 及 Ren 等^[31] 得到了相似结论。 NH_3 来源: (1) 初次热解燃料 N 结构直接水解; (2) 二次反应焦油 N 及半焦 N 热裂解; (3) H 自由基作用下 HCN 与半焦加氢或水解转化。HCN 来源: (1) 初次热解燃料 N 结构分解成环酰胺,二次反应环酰胺裂解成 HCN; (2) 高温下焦油 N 及半焦 N 热裂解。基于形成路径,热解过程主要研究不同因素对目标含 N 污染物形成规律的影响。

2.2 生物质气化含 N 污染物形成路径

气化过程,气氛参与反应,会增加自由基来源及促进其形成,如 H(水蒸气)、O(空气/富氧/ CO_2),强化二次反应。多数研究表明:气氛及自由基作用下,燃料 N 主要转化为气相 N,少量 N 存于焦油或半焦^[32 ~ 34]。含 N 污染物主要为 NH_3 ,普遍认为 H 自由基是其形成的决定性因素^[12, 29, 32, 33, 35]。此外,根据气氛或反应条件不同,气相 N 还包含一定量 N_2 及少量 HCN、NO。

关于气化含 N 污染物形成路径, Tian 等^[29, 35] 对 NH_3 进行了总结: (1) 初次热解燃料 N 结构水解; (2) 二次反应焦油 N 热裂解或重整; (3) 二次反应半焦 N 热裂解或加氢,该观点在 Wilk 等^[33] 及 Yu 等^[12] 的研究中得到了论证。HCN 来源于挥发分 N 热裂解和半焦不稳定 N 结构气化^[35, 36],气相 N 中的 N_2 来源于 NH_3 高温下经反氨合成反应分解^[33, 34, 36] 或经自由基作用转化^[32]。基于气相 N 形成路径,气化过程研究不同影响因素下, NH_3 与其他气相 N 间相互转化或竞争的规律。

影响热解与气化目标含 N 污染物形成的因素具有相似性,包括燃料 N 赋存特点、热力因素(温度、升温速率)、反应气氛、其他条件(燃料理化特性、添加物)等。需要指出的是,热解为惰性气氛下的热化学过程,反应气氛不是重要因素;气化过程一般采用自供热,因此鲜有研究对升温速率的影响进行探讨。

化学进展, 2016, 28(12): 1880 ~ 1890

3 生物质燃料 N 赋存特点的影响

3.1 生物质燃料含 N 结构的影响

燃料含 N 结构影响含 N 污染物的形成,是燃料 N 赋存特点因素之一。对热解而言,生物质种类繁多,含 N 结构复杂且非单一^[13, 15],直接研究燃料含 N 结构影响规律的报道很少。早期 Leppalahti 等的综述^[37] 及实验研究^[38] 总结了不同燃料(煤、泥煤及木材)的含 N 结构(见表 2),因测试方法缺失,该研究仅对生物质(泥煤、木材)含 N 结构特征进行了推测,未进行定性定量分析,但可看出,生物质含 N 结构更倾向于蛋白质或氨基酸形式。

表 2 不同燃料含 N 结构特征^[37, 38]

Table 2 Characteristic of nitrogen structure for different fuels^[37, 38]

fuels	nitrogen structure	main N-products
coal	pyrrole, pyridine, quaternary-type	HCN
peat	amino acid, protein, peptide, amino sugar heterocyclic structure	NH_3 HCN
wood	protein	NH_3

随着研究的深入与细化,研究者对生物质含 N 结构特点进行了定性定量研究。Hansson 等^[15, 39] 论证了生物质燃料 N 主要以蛋白质或游离氨基酸形式赋存, N 赋存量通常占总 N 的 66% ~ 87%,同时指出生物质热解含 N 污染物来源于蛋白质或氨基酸,该结论得到了后续研究^[20, 35, 40] 的支持。在此基础上, Hansson 等^[13, 39]、Li 等^[16, 17, 41]、Ren 等^[42]、Hao 等^[18]、Zhang 等^[43] 及 Zhou 等^[14] 研究了蛋白质及氨基酸的热解反应机理,从中概括其热解含 N 污染物的形成历程,如图 2 所示。

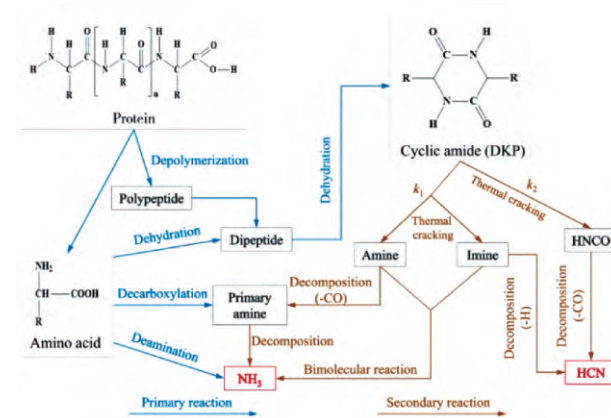


图 2 蛋白质/氨基酸热解 N 污染物形成历程^[13, 14, 16 ~ 18, 39, 41 ~ 43]

Fig. 2 Formation mechanism of NPs during protein or amino acid pyrolysis^[13, 14, 16 ~ 18, 39, 41 ~ 43]

由图 2 可知,蛋白质可解聚成胺类或氨基酸,HCN 来源于二次反应环酰胺热裂解, NH_3 来源于氨基酸初次反应中的脱氨反应,二次反应中伯胺分解反应、亚胺和开链酰胺的双分子反应。这些研究从含 N 结构角度解释了热解含 N 污染物的部分形成路径。因此,蛋白质/氨基酸组合作为模型化合物,常被用来研究热解含 N 结构的影响。基于模型化合物,含 N 结构的影响规律可归纳为三方面:中间产物^[13, 14, 39, 43, 44]、含 N 结构活性侧链^[15, 39, 45]及氨基酸热解主导反应^[16-18, 41, 46]。

1) 中间产物分为开链酰胺(胺 N 或脒 N)和环酰胺结构,开链酰胺易生成 NH_3 ,含—CHR—NH—结构开链酰胺可生成 HCN^[39, 44];环酰胺热裂解主要为 HCN,少量 NH_3 ,HCN 产率随温度升高而增大, NH_3 产率与温度无关^[13]。

2) 有活性侧链的 N 结构易发生侧链交联反应,形成半焦 N,倾向于 NH_3 ^[45];没有活性侧链的 N 结构易脱挥发分,不形成半焦 N,伴随环酰胺生成及热裂解,倾向于 HCN^[15, 39]。

3) 脂肪族氨基酸(除甘氨酸及其肽)含有活性侧链,反应以脱羧主导,脱水、脱氨较弱,倾向于 NH_3 ^[41, 46];甘氨酸及其肽不含活性侧链,反应以脱水、脱氨主导,脱羧较弱,含 N 污染物形成取决于温度^[17, 18];芳香族/杂环族氨基酸低温下反应以脱羧主导,倾向于 NH_3 ,高温下以随机键断裂主导,无法确定路径^[16, 46]。

模型化合物的热解机理可体现含 N 结构的影响规律。但 Ren 等^[46, 47]研究指出:生物质成分(矿物质元素、纤维素和木质素等)会影响模型化合物热解过程。此外, Yuan 等^[40, 48]通过实验论证了含木质素多的生物质热解时,纤维素、半纤维素与木质素中的蛋白质会发生聚合反应,形成杂环 N 结构,从而改变原含 N 污染物的形成路径。说明经模型化合物获得的研究规律,仍需结合表征手段获得实际的含 N 结构情况,再做进一步分析。

对气化而言,虽有研究^[12, 29, 32]提到含 N 结构会影响含 N 污染物的形成,但目前单独研究不多。Yu 等^[12]在加压流化床富氧气化研究中,发现焦油含 N 结构为杂环 N,且双环/单环比越高,生成的 NH_3 /HCN 比越大; Ren 等^[23, 27]论证了麦秸和氨基酸气含 N 污染物的变化规律具有一致性,推测模型化合物含 N 结构的影响规律可代表实际生物质。这些研究只涉及部分结论,不能形成系统性规律,对气化过程含 N 结构影响需要进一步研究。

3.2 生物质燃料含 N 量的影响

相比煤,生物质富含 O 和 H 元素,热化学转化可促进燃料 N 转化为挥发分 N,但生物质含 N 量差异大^[39, 48, 49],木本类为 0.1wt% ~ 1.0wt%,草本类 0.3wt% ~ 4.0wt%,水生植物和活性污泥分别为 3.0wt% ~ 7.0wt% 和 2.5wt% ~ 6.5wt%。其差异性影响热解与气化过程燃料 N 转化的选择性,是体现燃料 N 赋存特点的另一因素。图 3 总结了热解与气化过程含 N 量影响的研究结果。

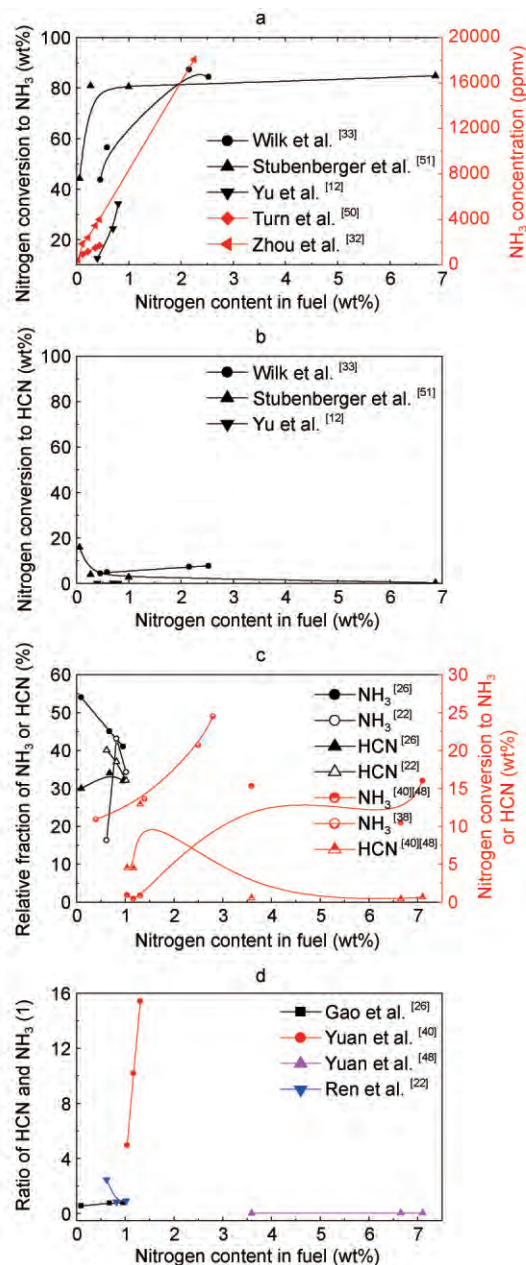


图 3 (a, b) 气化过程含 N 量的影响^[12, 32, 33, 50, 51], (c, d) 热解过程含 N 量的影响^[22, 26, 38, 40, 48]

Fig. 3 Effect of nitrogen content on NPs during gasification (a, b)^[12, 32, 33, 50, 51] and pyrolysis (c, d)^[22, 26, 38, 40, 48]

由图 3a ,b 可知: 气化过程 NH_3 随含 N 量增大明显增大 ,HCN 因浓度低变化很小。推测因为气化过程以气相 N 为主 ,含 N 量增大 ,更多燃料 N 转化为气相 N ,在自由基作用下 ,主要污染物 NH_3 会增加。图 3c ,d 显示: 热解过程含 N 量的影响规律并不统一 ,含 N 量增大 ,HCN/ NH_3 可增大^[26,40,48] ,也可减小^[22,38]。主要原因在于热解温度、燃料 N 结构或 H 自由基释放的差异使主导的形成路径不一致 ,说明含 N 量所起的作用不大。需要指出的是 ,研究所采用定量方法不适合各物质横向间量比较 ,故所得 HCN/ NH_3 比值可能不代表其真实情况^[22,26]。

4 热力因素的影响

热力因素包括升温速率和温度两方面 ,升温速率影响热解产物类型 ,是其重要热力因素^[2]; 温度对热解和气化均十分重要 ,是两过程的研究重点^[3,4]。

4.1 升温速率的影响

根据升温速率不同 ,热解可分为快速与慢速两种。快速热解特征是先升温反应器至设定温度 ,再将燃料迅速置于反应器中进行反应; 慢速热解特征则是先将燃料装入反应器 ,再采用恒定低升温速率加热反应器 ,使燃料反应至设定温度。表 3 总结了热解升温速率影响的研究结果。

表 3 热解过程升温速率影响的研究^[17,18,35,45,48]

Table 3 Effect of heating rate (Hr) on NPs during pyrolysis^[17,18,35,45,48]

pyrolysis type	Hr (K/min)	T_{final} (°C)	nitrogen conversion to (wt%)			ref
			NH_3	HCN	NPs	
slow	10	860	12 ~ 22	1 ~ 3	13 ~ 25	38
fast	/	~ 910	22 ~ 24	6 ~ 9	28 ~ 33	
slow	10	900	6.9 ~ 15.7	1 ~ 3.5	7.9 ~ 19.2	20
fast	/		31 ~ 38	9 ~ 18	46 ~ 52	
slow	6.7	700	25 ~ 27	5 ~ 5.5	31 ~ 32	52
fast	/		25 ~ 27	18 ~ 20	43 ~ 47	
slow	10	800	6.4 ~ 10.7	6.1 ~ 11.8	12.5 ~ 21.8	49
fast	/		3.6 ~ 7.7	8.1 ~ 19.8	11.7 ~ 23.4	
			18.7 ~ 24.1	6.2 ~ 11.5	27.0 ~ 44.3	
slow	30	900	16.0 ~ 21.5	5.3 ~ 11.3	22.8 ~ 39.4	21
	100		13.5 ~ 17.2	4.0 ~ 9.2	18.6 ~ 34.0	

由表 3 可知 ,(1) 慢速热解时 , NH_3 为主要含 N 污染物 ,从慢速到快速热解 (升温速率大大提高) ,HCN 和气相 N 总量均会增加 , NH_3 变化及含 N 污染物以谁为主均无统一规律。主要原因在于: 慢速热解可提高半焦量 ,延长其与气相停留时间 ,

有利于加氢氢化^[20,49] ,同时该过程有助于蛋白质/氨基酸直接水解^[23,38,52] ,故含 N 污染物以 NH_3 为主; 快速热解时 ,挥发分 N 迅速释放 ,同时非气相 N 向气相 N 转化加剧 ,因此气相 N 总量会增加 ,但该过程 NH_3 与 HCN 处于竞争状态 ,以谁为主取决于诸多因素 ,如燃料含 N 结构、H 自由基、半焦热裂解或加氢氢化情况等。以 NH_3 为主^[20,37,48]、以 HCN 为主^[30,49] 或两者相当^[29,52] 的研究均有所论述; (2) 慢速热解时 ,提高升温速率 ,会使 NH_3 、HCN 及气相 N 均下降。有研究^[21,24] 认为提高升温速率会导致焦油量增加 ,使气相 N 及其组分均减少 ,但是该结论及理由均与快速热解所述相悖 ,有待验证。此外 ,关于甘氨酸酐 (DKP) 慢速热解的研究^[14] 指出 ,提高升温速率 ,HCN 和挥发分 N 会增加 , NH_3 和半焦 N 会减少 ,同样与上述结论存在矛盾之处。

4.2 温度的影响

慢速热解下 , NH_3 和 HCN 随温度升高有所增加 ,但温度对两者的影响较小^[20,38,52] ,目前温度影响的研究集中在快速热解。图 4 总结了快速热解温度对含 N 污染物的影响。从图中可得到统一规律: 1) 低温下 (< 500 °C) ,N 转化以 NH_3 为主; 2) 随着温度升高 (500 ~ 800 °C) , NH_3 与 HCN 均增加 ,HCN 变化更为显著 ,HCN/ NH_3 比会超过 1 ,高温有利于 HCN 形成; 3) 当温度升至一定值 (800 °C 以上) 时 ,两者会趋于稳定 ,过高时 ,两者均会下降。其原因在于: (1) 低温下 ,主要为燃料含 N 结构直接裂解 (如蛋白质 N 解聚^[19,29,31,52-54,56]、胺 N 脱氢^[19,43,55,56]) 释放 NH_3 ,图中 500 °C 以下 HCN 很少转化以 NH_3 为主。(2) 随着温度升高 ,燃料 N 向半焦 N 及焦油 N 转化 ,一方面 ,蛋白质 N 转化过程的继续释放^[56,57]、胺 N (来源于蛋白质 N 解聚) 与腈 N (来源于胺 N 脱氢) 的二次热裂解^[43,54,55]、H 自由基作用下 HCN 与半焦 N 的加氢氢化^[20,49]、杂环 N 的开环^[55] ,是 NH_3 的来源; 另一方面 ,反应过程形成的杂环 N (胺 N 聚合^[43,55]、吡咯 N/吡啶 N 分解^[55,56]、蛋白质 N 解聚^[15,19,49,57]) 高温下的二次热裂解^[15,19,40,43,53-55] ,吡咯 N/吡啶 N 转化过程的释放^[19,56,57] ,是 HCN 的主要来源。升温过程中 ,上述形成含 N 污染物的各反应对温度的敏感性决定了该阶段含 N 污染物以谁为主 ,这些进一步细化了 NH_3 与 HCN 的形成路径。(3) Yuan 等^[40,48] 的研究表明若温度过高 ,会因转化为 N_2 使 NH_3 与 HCN 均下降。

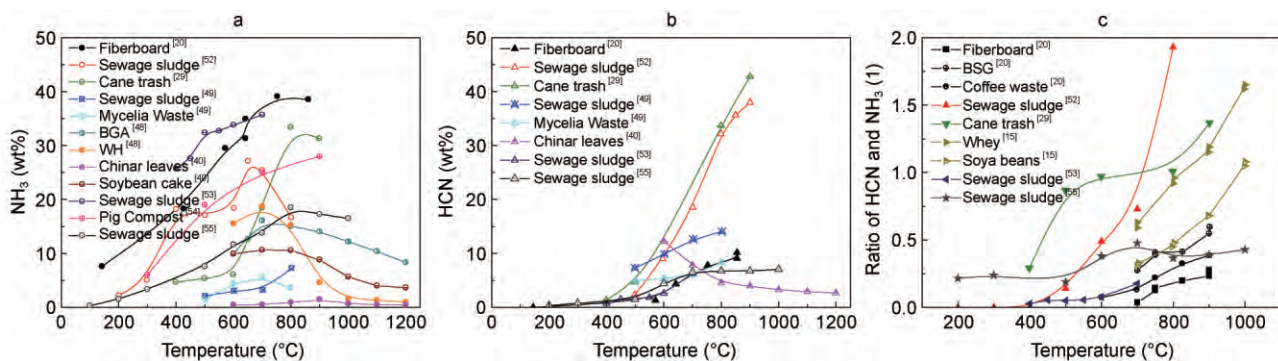


图4 快速热解过程温度对含 N 污染的影响: (a) NH_3 (b) HCN 和 (c) HCN/ NH_3 比^[15, 20, 29, 40, 48, 49, 52 ~ 55]

Fig. 4 Effect of temperature on (a) yield of NH_3 , (b) yield of HCN and (c) ratio of HCN/ NH_3 during fast pyrolysis^[15, 20, 29, 40, 48, 49, 52 ~ 55]

温度显著影响气化过程含 N 污染物变化规律, 相似操作条件下 Zhou 等^[32]、Paterson 等^[36] 及 Aznar 等^[34] 研究了空气气化高温对含 N 污染物的影响, 见图 5。

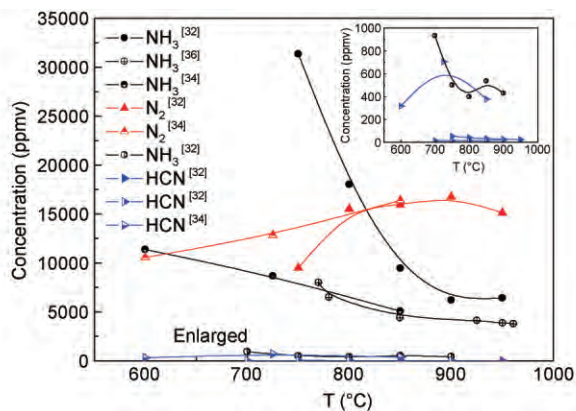


图5 气化过程高温区域温度的影响规律^[32, 34, 36]

Fig. 5 Effect of temperature on NPs during higher-temperature gasification^[32, 34, 36]

高温区域, 气化温度升高, 气相 N 中 NH_3 浓度降低, N_2 浓度升高, HCN 浓度处于极低水平。这是由于焦油气化反应产生 H 自由基, 促进 HCN 加氢氢化转化为 NH_3 ^[34, 36]; 反氨合成反应为吸热反应, 温度升高, 能促进 NH_3 分解为 N_2 。Liu 等^[8] 的模拟及 Aljbour 等^[58] 的实验研究也佐证了上述结论, 各自反应条件下空气气化, 温度从 750 ~ 900 °C, NH_3 浓度下降约 30%, HCN 浓度低于 25 ppmv^[8]; NH_3 产率从 65wt% 降至 34wt%^[58]。Zhou 等^[32] 的研究显示 NH_3 浓度较低, 原因在于其研究对象(松木)含 N 量很低。

低温区域, Ferrasse 等^[59] 研究污泥纯蒸气气化,

发现 500 °C 以下, NH_3 为主要气相 N 且随温度升高而增大。其原因在于低温下燃料 N 结构水解形成 NH_3 , 且因固有水分存在, 随着温度升高, 能促进 NH_3 形成。Hernandez 等^[60] 也得到了相似的结论。此外, Tian 等^[29] 研究甘蔗渣水蒸气气化, 认为同样的原因导致低温下 NH_3 不断增加, 但他们得出较高温时 NH_3 与 HCN 继续随温度升高而增加的结论。同样在 Hongrapipat 等^[61] 水蒸气气化研究中, 也存在高温下 NH_3 随温度升高持续上升的规律。Broer 等^[62] 研究柳枝稷 CO_2 气化, 发现温度从 650 °C 升至 850 °C 时, NH_3 、HCN 及 N_2 产率增幅分别为 2% ~ 15%、4% ~ 11% 及 8% ~ 36%, 这说明气化过程温度对含 N 污染物的影响规律与反应气氛有关联。

对比热解与空气气化研究结果, 发现温度对 NH_3 的影响规律具有相似性: 低温区域 NH_3 随温度上升会增加, 高温区域变化则相反, 这说明两过程含 N 污染物的形成机理存在本质联系。此外, Tian 等^[29, 35] 关于甘蔗渣气化和热解的研究中, 论证了两过程 NH_3 形成路径的一致性。此外, 发现气化相比热解, 相同条件下 NH_3 会增加, HCN 会减少。关于热解与气化的对比研究, 目前涉及较少, 尚未建立两者间的联系。

5 反应气氛的影响

气化过程常见气氛有 O_2 、 CO_2 及水蒸气, 是影响含 N 污染物形成的关键因素。其中, O_2 的影响体现在重要气化控制参数——当量比(ER: 自供热气化系统中, 单位质量生物质气化过程中所消耗的空气或氧气量与生物质完全燃烧所需要的理论空气或氧气量之比) 相关研究结论见表 4。

表 4 气化过程当量比(ER)影响的研究结论^[18,32,34,58,63,64]Table 4 Effect of ER on NPs during gasification^[18,32,34,58,63,64]

investigator	range of ER	condition	conclusion	ref
Zhou , et al.	0.18 ~ 0.37	Sawdust 800 °C	Under suitable ER range (0.25 ~ 0.37) , NH ₃ concentration varies slightly (310 ~ 350 ppmV) . Below ER = 0.25 , NH ₃ concentration increases greatly with the decrease of ER(620 ppmV at ER = 0.18) .	32
Aznar , et al.	0.21 ~ 0.30	Sewage sludge 850 °C	A change of ER from 0.3 to 0.21 involves an increment of 29.8% in NH ₃ content and slight increments of 13.2% in N ₂ content and 10.8% in HCN content.	34
Liu , et al.	0.2 ~ 0.4	Modeling 750 ~ 900 °C	Model on biomass gasification predicts that the NH ₃ concentration decreases from 410 to 170 ppmV when ER varies from 0.2 to 0.4.	8
Aljbour , et al.	0 ~ 0.3	Cedar biomass 850 °C	Increasing the ER promotes the yield of NH ₃ . The conversion of fuel-N to NH ₃ increases from 25 wt% at ER = 0 to 45 wt% at ER = 0.3.	58
Vriesman , et al.	0 ~ 0.25	Miscanthus 700 ~ 800 °C	The conversion to NH ₃ increases with the ER. When ER varies from 0 to 0.25 , fuel-N to NH ₃ goes up from 26% to 46% .	63
Broer , et al.	0 ~ 0.4	Switchgrass 750 °C	NH ₃ yields increases as ER is increased , with the trend line rising from 6% yield at ER of 0 to about 15% yield at ER of 0.4.	64

关于气化过程 ER 的影响,研究结论分为两类。第一类指出,合适 ER 范围对 NH₃ 及 N₂ 影响不大,但 ER 太低,会提高燃气中 NH₃ 浓度,同时带来高焦油的副作用^[8,32,34]。理由在于,O₂ 的存在,一方面可促进 NH₃ 均相分解,转化为 N₂,另一方面可氧化 NH₃ 成 NO_x。第二类持不同意见,增加当量比,会不同程度促进燃料 N 转化为 NH₃,提高燃气中 NH₃ 产率^[58,63,64]。归结原因在于:O₂ 可打破挥发分及半焦中的芳香杂环,有利于更多半焦 N 和焦油 N 热裂解,生成 NH₃。因此,当量比的影响呈现何种规律取决于 NH₃ 的形成和分解路径,O₂ 的作用更有利于哪一种。

关于 CO₂ 的影响,Ren 等^[23]认为采用 CO₂ 气化可有效降低含 N 污染物,因为经 CO₂ 气化后的半焦表面存在活性 N 位点,能快速消耗 HCN,抑制 HNCO,且不会增加 NH₃。此外,Jeremias 等^[65]发现采用 CO₂ 代替 H₂O 气化,可抑制燃料 N 转化为 NH₃,NH₃ 产率从 54% 下降至 43%,可推断采用 CO₂ 气化可有效降低燃气中含 N 污染物浓度。

关于水蒸气的影响,各研究观点普遍一致^[26,33,35,36]:水蒸气气化可提供大量 H 自由基,促进半焦 N 转化为 NH₃,提高燃气中 NH₃ 浓度。此外,虽然加氢化会消耗 HCN,但 H 自由基作用下,挥发分 N 热裂解或半焦 N 气化加剧,可生成 HCN,一定程度能提高 HCN 浓度。由此看出,实际过程中,水蒸气气化并不是一种有效降低含 N 污染物的方式。

6 其他条件的影响

其他条件如燃料理化特性、添加物等,也会影响

热化学转化过程含 N 污染物的形成,本文将介绍其中的典型观点。

6.1 燃料理化性质的影响

燃料理化特性包括颗粒尺寸、水分、H/O 元素、灰分及其组分等。颗粒尺寸影响热解燃料 N 转化的选择性,Becidan 等^[20]研究认为颗粒尺寸通过影响粒子间或粒子表面二次反应,改变热解条件,显著影响 N 热解行为。该研究提出,大颗粒燃料可延长气相在半焦表面或孔隙的停留时间,促进加氢化反应,有利于 NH₃ 生成。Ren 等^[23,24]进一步论证了该结论,同时发现小颗粒燃料热解因径向温差低导致内部平均温度较高,挥发分析出彻底,可提高气相 N 及 HCN 的生成。

关于水分及 H/O 元素影响,Tian 等^[29,35]研究发现固有水分及 H/O 元素经不同途径均能产生 H 自由基,促进半焦热裂解或自气化反应,可提高热解或气化 NH₃ 的生成。有研究对此持不同看法,Hansson 等^[15]认为热解 NH₃ 浓度变化跟燃料 O 关系不大,主要取决于 N 官能团情况。而 Liu 等^[8]的研究结论与其相悖,发现气化过程固有水分含量增大,会降低燃气中 NH₃ 浓度,如含水量从 7.5% 增至 15% ~ 30%,NH₃ 浓度降低 20%,但作者未给出解释。关于水分及 H/O 元素影响的研究结论,需进一步验证。

灰分及其组分影响两过程含 N 污染物产率或选择性。Ren 等^[22]指出灰分组分(如元素 K、Ca 等)会提高或降低热解气相 N 产率,其效果取决于温度及组分种类;Tian 等^[66]研究甘蔗渣与煤水蒸气气化时,煤灰及灰组分对燃料 N 转化的影响,发现煤灰或灰组分会影响甘蔗渣气化时 H 自由基的适

应性,促进灰质 N 形成,可提高 NH_3 产率; Aznar 等^[34] 研究发现污泥气化时,用其底灰作为床层材料能催化促进 NH_3 生成。

6.2 添加物的影响

热解与气化过程添加物影响含 N 污染物形成的相关研究结论参见表 5。

添加物对两过程含 N 污染物的影响主要在于其催化作用。对热解而言,添加矿质元素(如 K、Ca、Fe、Si 及 Al) 会促进或抑制燃料 N 转化,起何种催化作用取决于元素种类,还受到温度的影响^[14, 22, 67]; 对气化而言,较高温下,添加物所含活性成分能促进 NH_3 催化分解成 N_2 和 H_2 ^[8, 61], 气化过程适当添加^[68, 70, 71] 或采用其作为床层材料^[61], 能大幅度降低燃气中 NH_3 浓度,其中,发现

镍基催化剂催化分解 NH_3 的效果很好^[70, 71], 但与水蒸气重整反应时,该催化性能会受到抑制^[68, 69]。此外,Jeremias 等^[65] 关于白云石催化性能的研究与上述结论恰好相反,其解释认为添加白云石会促进半焦与水蒸气转化、改变气体成分等,从而影响整个气化过程,促进燃料 N 转化为 NH_3 。

7 热化学转化含 N 污染物三相分布特征

生物质热解与气化含 N 污染物三相分布是分析其形成机理的重要特征,是对比两过程同异性的关键指标,受到学者们的关注。因文献极少涉及慢速热解含 N 污染物三相分布分析,故总结了快速热解与气化的典型研究结果,见表 6。

表 5 热解与气化过程添加物影响的研究结论^[14, 22, 61, 65, 67-71]

Table 5 Effect of additives on NPs during pyrolysis or gasification^[14, 22, 61, 65, 67-71]

process	type of additive	conclusion	ref
pyrolysis	KOH, CaO	N-conversion to NH_3 and HCN are promoted by K while restrained by Ca at lower temperature. Nevertheless, the total yield of NPs decreases by K while increases by Ca.	22
	Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2	Fe, Si or Al decreases straw-N into NH_3 with sequence of Fe > Si > Al. Fe or Si suppresses straw-N into HCN, while Al has no influence.	67
	Ni-based catalysts	For pig manures and sewage sludge, all NPs can be converted to N_2 at 650 °C with dried or wet conditions using Ni/ Al_2O_3 . Moisture is unfavorable for the catalytic decomposition of NH_3 .	68, 69
	KCl, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	In the presence of K and Ca, the formation of NH_3 and HCN is enhanced. Fe can promote the formation of NH_3 , but inhibit that of HCN.	14
gasification	Ni-based catalysts, dolomite	Reductions of NH_3 yield are 30% ~ 50% and more than 97% using dolomite and Ni-based catalysts, respectively.	70, 71
	dolomitic limestone	Fuel-N into NH_3 goes up by 10% with the increase of limestone concentration from 25% to 50%.	65
	ilmenite sand, calcined olivine	NH_3 conversion can be reduced from 45% to 20% using catalytic bed materials with the S/F ratio at 0.6 ~ 0.8.	61

表 6 快速热解与气化含 N 污染物三相分布^[12, 20, 30, 32-34, 40, 48, 49, 53, 54, 62, 64]

Table 6 Nitrogen distribution for fast pyrolysis and gasification^[12, 20, 30, 32-34, 40, 48, 49, 53, 54, 62, 64]

process	biomass	reactor	agents	T_{final} (°C)	nitrogen conversion to (%)					ref	
					N in gas	NH_3	HCN	N_2	N in tar		N in char
fast	coffee waste	vertical tube		900	52.0	38.0	14.0	/	48.0	20	
pyrolysis	sewage sludge	fixed bed		800	58.3	0.5	39.5	~18.3	28.0	13.7	30
	water hyacinth	drop tube		800	/	15.3	0.7	57.4		26.6	48
	sludge	fixed bed	/	800	57.2	3.6	19.9	33.7	29.9	16.0	49
	soybean cake	drop tube		800	/	10.5	0.5	78.0		11.0	40
	sewage sludge	drop tube		700	45.8	36.1	5.9	3.8	34.8	19.4	53
	pig compost	drop tube		900	45.5	27.3	3.2	15.0	32.3	22.2	54
gasification	leucaena	fluidized bed	air	800	>90	48.7	0.09	66.9	/	5.2	32
	waste wood	dual fluidized bed	steam	850	99.6	68.5	5.9	23.8	0.4		33
	sewage Sludge	fluidized bed	air	850	89.7	18.5	0.8	70.5	8.9	1.4	34
	reed canary grass	fluidized bed	O_2	900	98.0	34.3	0.1	/	1.3	0.7	12
	switchgrass	fixed bed	CO_2	850	62.0	14.8	11.4	35.8	15.6	22.4	62
switchgrass	fixed bed	air	850	68.4	15.1	9.8	43.5	20.7	10.9	64	

(1) 快速热解虽三相 N 各占一定比例,且气相 N 组分受不同因素影响有所差别,但气相 N 总量与燃料种类无关,差别不大,在 50% 左右,此规律在研究^[20, 38]中有明确论证;(2) 气化燃料 N 转化主要为气相 N,超过 60%,流化床气化更是高达 90%,仅少量 N 存于半焦 N 及焦油 N 中,此外,目标含 N 污染物 NH₃ 受不同因素影响有所波动;(3) 从热解到气化,本质是不同气氛作用下,非气相 N 向气相 N 转化的进一步反应,自由基起关键作用,气化增加了自由基的来源及强度,促进了 HCN 向 NH₃ 的转化。

8 结论

生物质热解与气化含 N 污染物形成机理本质上一致,形成路径基本相似,但因影响因素的差异,污染物种类及含量存在差别,表现出各自特性。主要含 N 污染物:热解为 NH₃ 与 HCN,气化为 NH₃。围绕形成机理,学者们对各影响因素进行了大量研究,获得了较为一致的规律:如热解升温速率快、燃料含 N 高、气化水蒸气浓度高等,均会增加含 N 污染物,而高温、CO₂ 气化、添加催化剂等,有利于降低含 N 污染物;两过程含 N 污染物三相分布均以气相 N 为主,热解基本在 50% 左右,气化可高达 90%。但目前研究仍存在一些不足,包括:(1) 实际燃料含 N 结构的影响规律不清晰;(2) 研究的燃料种类比较集中,如污水污泥、草类、甘蔗渣、酒糟等,离实际能量利用较远,其规律特性指导实践有限;(3) 热解与气化对比研究较少,无法剖析两过程规律的联系与区别。因此,定位于两过程含 N 污染物形成机理及影响因素,完善其内在联系与规律,同时结合实际拓宽研究的燃料种类,获取后端能量利用控制或减排含 N 污染物的规律及手段,从而指导实际应用,是今后研究工作的重点。

参考文献

[1] Smeets E M W, Faaij A P C, Lewandowski I M, Turkenburg W C. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2007, 33(1): 56.
 [2] McKendry P. *Bioresour. Technol.*, 2002, 83(1): 47.
 [3] Balat M. *Energy Sources Part A-Recovery Util. Environ. Eff.*, 2008, 30(7): 620.
 [4] Balat M. *Energy Sources Part A-Recovery Util. Environ. Eff.*, 2008, 30(7): 636.
 [5] Winter F, Wartha C, Hofbauer H. *Bioresour. Technol.*, 1999, 70(1): 39.
 [6] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, Ho K F, Cao J J, Han Y M, Daellenbach K R, Slowik J G, Platt S M, Canonaco F, Zotter P, Wolf R, Pieber S M, Bruns E A, Crippa M, Ciarelli

G, Piazzalunga A, Schwikowski M, Abbaszade G, Schnelle-Kreis J, Zimmermann R, An Z S, Szidat S, Baltensperger U, El Haddad I, Prevot A S H. *Nature*, 2014, 514(7521): 218.
 [7] Cao J J, Shen Z X, Chow J C, Watson J G, Lee S C, Tie X X, Ho K F, Wang G H, Han Y M. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 2012, 62(10): 1214.
 [8] Liu H, Gibbs B M. *Fuel*, 2003, 82(13): 1591.
 [9] Vermeulen I, Block C, Vandecasteele C. *Fuel*, 2012, 94(1): 75.
 [10] Rogaume T, Koulidiati J, Richard F, Jabouille F, Torero J L. *Int. J. Therm. Sci.*, 2006, 45(4): 359.
 [11] Abelha P, Gulyurtlu I, Cabrita I. *Energy Fuels*, 2008, 22(1): 363.
 [12] Yu Q Z, Brage C, Chen G X, Sjoström K. *Fuel*, 2007, 86(40): 611.
 [13] Hansson K M, Samuelsson J, Amand L E, Tullin C. *Fuel*, 2003, 82(18): 2163.
 [14] Zhou J Q, Gao P, Dong C Q, Yang Y P. *J. Fuel Chem. Technol.*, 2015, 43(12): 1427.
 [15] Hansson K M, Samuelsson J, Tullin C, Amand L E. *Combust. Flame*, 2004, 137(3): 265.
 [16] Li J, Liu Y W, Shi J Y, Wang Z Y, Hu L, Yang X, Wang C X. *Thermochim. Acta*, 2008, 467(1/2): 20.
 [17] Li J, Wang Z Y, Yang X, Hu L, Liu Y W, Wang C X. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2007, 80(1): 247.
 [18] Hao J F, Guo J Z, Ding L, Xie F W, Xia Q L, Xie J P. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, 115(1): 667.
 [19] Tian K, Liu W J, Qian T T, Jiang H, Yu H Q. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48(18): 10888.
 [20] Becidan M, Skreiberg O, Hustad J E. *Energy Fuels*, 2007, 21(2): 1173.
 [21] De Jong W, Di Nola G, Venneker B C H, Spliethoff H, Wojtowicz M A. *Fuel*, 2007, 86(15): 2367.
 [22] Ren Q Q, Zhao C S, Wu X, Liang C, Chen X P, Shen J Z, Tang G Y, Wang Z. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2009, 85(1/2): 447.
 [23] Ren Q Q, Zhao C S, Wu X, Liang C, Chen X P, Shen J Z, Wang Z. *Fuel*, 2010, 89(5): 1064.
 [24] 任强强(Ren Q Q), 赵长遂(Zhao C S), 梁财(Liang C), 沈解忠(Shen J Z). *中国电机工程学报(Proceedings of the CSEE)*, 2008, 28(23): 99.
 [25] Ren Q Q. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, 115(1): 881.
 [26] 高攀(Gao P), 孙志向(Sun Z X), 孔岩(Kong Y), 周建强(Zhou J Q), 董长青(Dong C Q), 杨勇平(Yang Y P). *太阳能学报(Acta Energetica Solaris Sinica)*, 2014, 35(12): 2541.
 [27] Ren Q Q, Zhao C S. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46(7): 4236.
 [28] Eigenmann F, Maciejewski A, Baiker A. *Thermochim. Acta*, 2006, 440(1): 81.
 [29] Tian F J, Yu J L, Mckenzie L J, Hayashi J I, Chiba T, Li C Z. *Fuel*, 2005, 84(4): 371.
 [30] Chen H F, Namioka T, Yoshikawa K. *Appl. Energy*, 2011, 88

- (12): 5032.
- [31] Ren Q Q, J. Therm. Anal. Calorim., 2013, 112(2): 997.
- [32] Zhou J C, Masutani S M, Ishimura D M, Turn S Q, Kinoshita C M. Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39(3): 626.
- [33] Wilk V, Hofbauer H. Fuel, 2013, 106: 793.
- [34] Aznar M, Anselmo M S, Manya J J, Murillo M B. Energy Fuels, 2009, 23: 3236.
- [35] Tian F J, Yu J L, McKenzie L J, Hayashi J, Li C Z. Energy Fuels, 2007, 21(2): 517.
- [36] Paterson N, Zhuo Y, Dugwell D, Kandiyoti R. Energy Fuels, 2005, 19(3): 1016.
- [37] Leppalahti J, Koljonen T. Fuel Process. Technol., 1995, 43(1): 1.
- [38] Leppalahti J. Fuel, 1995, 74(9): 1363.
- [39] Hansson K M, Amand L E, Habermann A, Winter F. Fuel, 2003, 82(6): 653.
- [40] Yuan S, Zhou Z J, Li J, Chen X L, Wang F C. Energy Fuels, 2010, 24(11): 6166.
- [41] Li J, Wang Z Y, Yang X, Hu L, Liu Y W, Wang C X. Thermochim. Acta, 2006, 447(2): 147.
- [42] Ren Q Q, Zhao C S, Chen X P, Duan L B, Li Y J, Ma C Y. Proc. Combust. Inst., 2011, 33: 1715.
- [43] Zhang J, Tian Y, Cui Y N, Zuo W, Tan T. Bioresour. Technol., 2013, 132: 57.
- [44] Leichtnam J N, Schwartz D, Gadiou R. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2000, 55(2): 255.
- [45] Rodante F, Marrosu G, Catalani G. Thermochim. Acta, 1992, 194: 197.
- [46] Ren Q Q, Zhao C S. Environ. Sci. Technol., 2013, 47(15): 8955.
- [47] Ren Q Q, Zhao C S. Appl. Energy, 2013, 112: 170.
- [48] Yuan S, Chen X L, Li W F, Liu H F, Wang F C. Bioresour. Technol., 2011, 102(21): 10124.
- [49] Chen H F, Wang Y, Xu G W, Yoshikawa K. Energies, 2012, 5(12): 5418.
- [50] Turn S Q, Kinoshita C M, Ishimura D M, Zhou J C. Fuel, 1998, 77(3): 135.
- [51] Stubenberger G, Scharler R, Zahirovic S, Obemberger I. Fuel, 2008, 87(6): 793.
- [52] Tian F J, Li B Q, Chen Y, Li C Z. Fuel, 2002, 81(17): 2203.
- [53] Cao J P, Li L Y, Morishita K, Xiao X B, Zhao X Y, Wei X Y, Takarada T. Fuel, 2013, 104: 1.
- [54] Meesuk S, Cao J P, Sato K, Hoshino A, Utsumi K, Takarada T. J. Chem. Eng. Jpn., 2013, 46(8): 556.
- [55] Tian Y, Zhang J, Zuo W, Chen L, Cui Y N, Tan T. Environ. Sci. Technol., 2013, 47(7): 3498.
- [56] Zhu X D, Yang S J, Wang L, Liu Y C, Qian F, Yao W Q, Zhang S C, Chen J M. Environ. Pollut., 2016, 211: 20.
- [57] Wei L H, Wen L, Yang T H, Zhang N. Energy Fuels, 2015, 29(8): 5088.
- [58] Aljbour S H, Kawamoto K. Chemosphere, 2013, 90(4): 1501.
- [59] Ferrasse J H, Dumas C, Roche N. Chem. Eng. Technol., 2011, 34(1): 103.
- [60] Hernandez A B, Ferrasse J H, Roche N. Chem. Eng. Technol., 2013, 36(11): 1985.
- [61] Hongrapipat J, Pang S, Saw W L. Biomass Conv. Bioref., 2016, 6(1): 105.
- [62] Broer K M, Brown R C. Appl. Energy, 2015, 158: 474.
- [63] Vriesman P, Heginuz E, Sjoström K. Fuel, 2000, 79(11): 1371.
- [64] Broer K M, Brown R C. Energy Fuels, 2016, 30(1): 407.
- [65] Jeremias M, Pohorely M, Bode P, Skoblia S, Beno Z, Svoboda K. Fuel, 2014, 117: 917.
- [66] Tian F J, Yu J L, McKenzie L J, Hayashi J, Li C Z. Fuel, 2006, 85(10/11): 1411.
- [67] Ren Q Q, Zhao C S, Wu X, Liang C, Chen X P, Shen J Z, Wang Z. J. Therm. Anal. Calorim., 2010, 99(1): 301.
- [68] Cao J P, Shi P, Zhao X Y, Wei X Y, Takarada T. Energy Fuels, 2014, 28(3): 2041.
- [69] Cao J P, Shi P, Zhao X Y, Wei X Y, Takarada T. Fuel Process. Technol., 2014, 123: 34.
- [70] Pinto F, Lopes H, Andre R N, Gulyurtlu I, Cabrita I. Fuel, 2007, 86(14): 2052.
- [71] Pinto F, Andre R N, Franco C, Lopes H, Carolino C, Costa R, Gulyurtlu I. Fuel, 2010, 89(11): 3340.