

综述评论

· 特邀论文 ·

doi:10.3969/j.issn.0253-2417.2017.06.001

供氢剂作用下生物质快速热解的研究进展



LU Qiang

陆强^{1,2}, 郭浩强², 叶小宁², 王昕², 周民星²

(1. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广东 广州 510640;
2. 华北电力大学 生物质发电成套设备国家工程实验室, 北京 102206)

摘要: 生物质快速热解过程中会发生均裂等自由基反应从而生成不稳定的自由基中间体, 供氢体的存在能够有效稳定这些自由基中间体, 从而降低焦炭的生成, 提高生物油产率及其品位, 实现生物物质的高效转化。概述了四氢萘、小分子醇类以及有机高分子聚合物等供氢剂作用下生物质快速热解特性、产物分布与供氢机理; 总结了各类供氢剂作用下生物质快速热解的共性及各自特点; 最后提出了未来在供氢剂筛选以及供氢剂作用下生物质热解过程定向调控方面的建议。

关键词: 供氢剂; 氢自由基; 生物质; 快速热解

中图分类号: TQ35; TK6

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2017)06-0001-09

引文格式: 陆强, 郭浩强, 叶小宁, 等. 供氢剂作用下生物质快速热解的研究进展[J]. 林产化学与工业, 2017, 37(6): 1-9.

Research Progress of Hydrogen Donor Assisted Fast Pyrolysis of Biomass

LU Qiang^{1,2}, GUO Haoqiang², YE Xiaoning², WANG Xin², ZHOU Mingxing²

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China; 2. National Engineering Laboratory for Biomass Power Generation Equipment, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: During biomass fast pyrolysis process, the occurrence of free radical reactions generates a certain amount of free radical intermediates. Hydrogen free radicals from hydrogen donors will stabilize these intermediates to effectively regulate the distribution of char and high grade bio-oil to achieve value-added utilization of biomass. This paper summarizes the effects of hydrogen donors (1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, linear alcohols, organic macromolecule polymer, etc.) on the fast pyrolysis of biomass, and the hydrogen free radicals supply mechanisms from different hydrogen donors. Afterwards, the commonness and the characteristics of biomass pyrolysis with the addition of different hydrogen donors are concluded. Finally, perspective researches are proposed to extend the selection of hydrogen donors and optimize the regulation of pyrolytic products.

Key words: hydrogen donor; hydrogen free radicals; biomass; fast pyrolysis

快速热解制备生物油或高附加值化学品是一种重要的生物质利用技术^[1]。生物质在快速热解过程中会发生多种协同断裂和自由基反应, 从而生成极为复杂的热解产物^[2-3]。在自由基反应中, 生物质三大基本组分(尤其是木质素)基本结构单元之间的连接键、本身的化学键以及连接的取代基均会发生均裂或异裂反应, 生成不稳定的碎片自由基(中间体), 这些碎片自由基随后会发生各种竞争反应: 当热解体系中存在氢自由基等供氢体时, 不稳定的自由基中间体能够与供氢体结合从而形成较为稳定的产

收稿日期: 2017-07-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51576064); 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室资助项目(Y607a91001)

作者简介: 陆强(1982—), 男, 江苏江阴人, 副教授, 硕士生导师, 主要从事生物质高效热化学转化研究; E-mail: qianglu@mail.ustc.edu.cn.

物;而当热解体系中缺乏供氢体时,这些中间体容易发生耦合、重排、聚合等反应生成低聚物,进而形成焦炭^[4-5],从而降低生物油或特定目标产物的产率。由此可见,供氢体对于生物质热解反应路径的竞争性有着重要影响。生物质常规热解过程中,氢自由基等供氢体的生成量很有限,极大地制约了生物质快速热解形成液体产物;因此,为了提高生物质快速热解生物油的产率和品位或者选择性制备特定目标产物,供氢剂作用下生物质快速热解技术应运而生。供氢剂的引入会对生物质快速热解反应路径和产物分布产生重要的影响。供氢剂能够为生物质热解反应体系提供足够的供氢体,用于稳定生物质热解产生的不稳定自由基碎片,从而获得稳定的热解产物,由此将有利于液体产物(生物油或者特定目标产物)的生成。特别是在生物质催化热解过程中,供氢剂和催化剂的共同作用还能提高热解过程对目标产物的选择性。由于不同供氢剂的形态和供氢机理各不相同,现有的研究主要集中在四氢萘、小分子醇类和有机高分子聚合物这三类供氢剂上,其中前两类供氢剂在热解体系中以气相状态存在,主要与生物质快速热解气相产物相互作用,而最后一类为固相供氢剂,主要在热解过程中与生物质相互作用。笔者将总结这三类供氢剂作用下生物质快速热解的研究进展及供氢机理,以期后续供氢剂作用下生物质快速热解技术的发展提供理论基础。

1 四氢萘作用下的生物质快速热解研究

1.1 四氢萘供氢的实验研究

1,2,3,4-四氢萘,又称萘满,是一种有效的供氢剂,在煤炭液化以及生物质水解液化的研究中均有广泛应用^[6-9]。早在20世纪90年代,Kudsy等^[10]参考煤炭液化技术,将四氢萘引入到硫酸盐木质素在 $ZnCl_2$ -KCl混合熔融盐介质中的热解过程,结果表明:四氢萘的加入对产物中酚类的分布影响最为明显,当载气中四氢萘的摩尔分数增加至4%时,酚类产物的总产率增加约80%。然而受限于当时的热解技术,四氢萘作用后的酚类产物的总产率仍然较低,一定程度上阻碍了该研究的深入开展,但酚类产物的增加说明了四氢萘能有效供氢,稳定木质素热解过程中生成的酚类自由基中间体,从而提高了单酚类产物的产率。

为了进一步探究四氢萘对木质素热解过程的影响,Klein等^[11]选择苯乙基苯基醚(PPE)作为木质素模型化合物,开展了四氢萘作用下PPE的热解实验,当热解温度为400℃时,四氢萘添加前后,PPE热解的转化率从47.70%增加至50.77%,主要产物苯酚从24.94%增加至27.58%、苯乙烯从8.75%下降至5.28%、乙苯从3.90%增加至12.46%。PPE转化率的提高、苯乙烯的减少以及苯酚和乙苯的增加,均说明四氢萘良好的供氢效果。

四氢萘作为供氢剂除了作用于生物质的常规快速热解之外,还应用于生物质快速热解-热解气催化裂解过程中。Xue等^[12]通过联用微型热解仪与GC-MS/FID-TCD,开展了四氢萘作用下木质素快速热解-热解气催化裂解的研究,木质素原料和四氢萘一同进料,经快速热解后将热解气通入催化剂床层,以实现生物油的提质改性。对于木质素/HZSM-5体系,在600℃的反应温度下,四氢萘的引入使得产物分布发生了明显的变化,积炭产率(以碳平衡为基准)从12.13%降至8.87%,芳香烃产物产率从26.59%增至35.93%,其中苯、甲苯以及二甲苯(BTX)的选择性得到了提高;对于四氢萘作用下的木质素/HY体系,其加氢效果要优于木质素/HZSM-5体系,在600℃时,四氢萘的引入将积炭产率从14.94%降至3.80%,将芳族产物的产率从41.58%增加至66.23%。以上结果说明了在合适的催化剂作用下,四氢萘的供氢能力可获得进一步提升。值得注意的是,四氢萘同时也将作为外来碳源参与热解反应,最终影响热解产物的组成及其后续利用。

1.2 四氢萘供氢的机理研究

作为供氢剂,四氢萘释放氢自由基的能力决定了它的供氢效果。杨晓林^[13-14]、杨惠星^[15]等对四氢萘的热解进行了反应动力学研究,采用直接灵敏度分析方法,计算了反应物、中间物以及热解产物的浓度变化,并通过比较总结出四氢萘的热解反应途径。如图1所示,四氢萘(1)的主要热解产物为萘(2)、正丁基苯(3)、甲基茛满(4)、茛满(5)以及乙烷(6),其中萘是主要产物。在此过程中,四氢萘释放出了4个氢自由基,这是其具有良好供氢能力的根本原因。

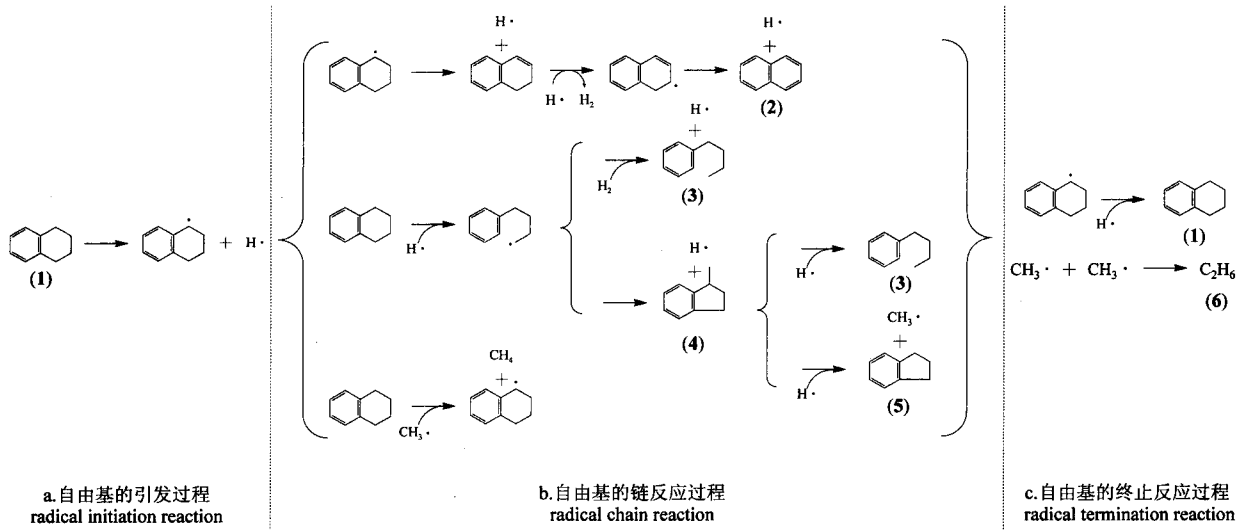


图1 四氢萘的热解反应途径^[13-14]

Fig.1 Pyrolysis pathways of 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene^[13-14]

Xue 等^[12]探讨了四氢萘、沸石催化剂以及木质素初级热解产物三者之间的相互作用机理(如图2所示)。

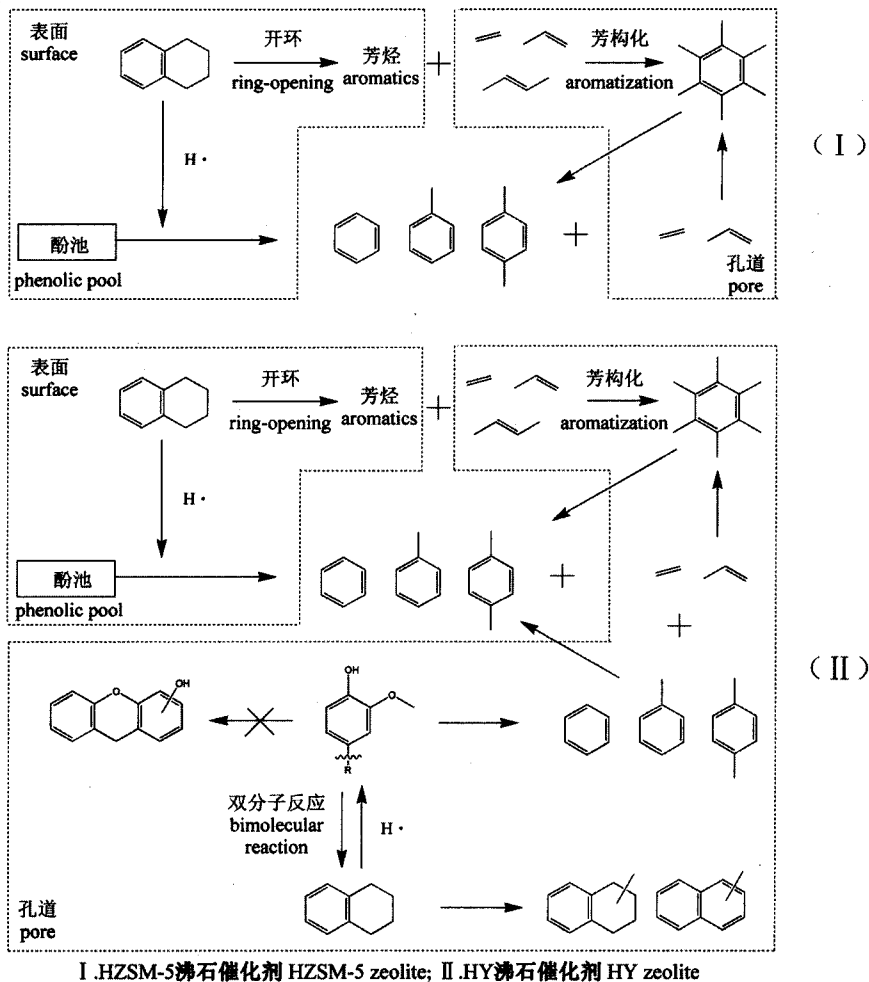


图2 四氢萘作用下木质素快速热解产物的催化转化反应机理^[12]

Fig.2 Mechanisms of 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene assisted catalytic conversion of lignin fast pyrolysis products^[12]

对于木质素/HZSM-5 体系,其反应机理如图 2 中(I)所示,催化剂表面积聚了木质素衍生的中间体和初级产物,形成了酚池,以酚单体自由基和酚类产物为主。四氢萘在 HZSM-5 表面的活性位点发生脱氢反应,产生的氢自由基可以高效稳定催化剂表面酚池中的酚单体自由基,减少中间体聚合反应的发生,同时促进木质素衍生物的加氢脱氧;在 600 °C 下,四氢萘还易发生开环反应,生成的烯烃进入 HZSM-5 孔道中的烃池,与酚类的侧链片段发生脱氧和芳构化反应,促进了芳香族化合物的生成。对于木质素/HY 体系,其加氢效果要优于 HZSM-5,反应机理如图 2 中(II)所示。由于四氢萘具有比 HY 孔道更小的分子尺寸,可以直接进入 HY 的孔道内,这使得四氢萘能更加有效地抑制单体酚的聚合,还能与木质素衍生的酚类产物发生双分子反应,加剧了这些酚类产物的加氢脱氧过程,并生成稳定产物烷基萘,因而四氢萘配合 HY 加氢效果要优于 HZSM-5。

2 小分子醇类作用下的生物质快速热解研究

2.1 小分子醇类供氢的实验研究

小分子醇类也是一类有效的供氢剂。现阶段,甲醇等小分子醇类作为 H₂ 的替代品,在生物质超临界水热液化技术中的应用已有广泛研究^[16-18]。而在生物质快速热解领域,也有学者开始将小分子醇类引入生物质快速热解过程中。Pidtasang 等^[19]在自由落体反应器中研究了甲醇和乙醇对桉树皮快速热解的影响,通过对比小分子醇的原位和非原位添加,发现原位添加小分子醇能降低生物油的黏度,提高生物油的稳定性和热值,从侧面证明了小分子醇类能降低生物油中的低聚物以及不饱和产物,同时提高生物油的 H/C 比,说明小分子醇是一种良好的供氢剂。

此外,小分子醇类供氢剂多数被引入生物质快速热解-热解气催化裂解的过程中。Asadieraghi 等^[20]在固定床串联反应器中进行了甲醇作用下棕榈仁壳的快速热解-热解气催化裂解实验,采用 HZSM-5 沸石催化剂,反应温度为 500 °C,甲醇蒸气混合载气一同吹入反应器中。研究发现当甲醇蒸气的空速达到 27 h⁻¹时,对比甲醇引入前后,焦炭的产率从 34.3% 下降至 9.6%,而生物油的产率从 26.6% 增加至 42.5%,其中苯酚的选择性下降,但芳烃类产物的选择性有所提高。Evans 等^[21]使用分子束质谱法和以脉冲模式操作的石英微反应器,采用 HZSM-5 沸石催化剂,研究甲醇作用下生物质热解气催化裂解的产物分布,其结果与 Asadieraghi 等^[20]的研究结果一致,甲醇的添加,抑制了焦炭的生成,促进了轻质芳香烃的生成,特别是甲苯和三甲基苯。Home 等^[22]在流化床和固定床串联的反应器上开展了甲醇作用下木材废料快速热解-热解气催化裂解的实验,反应温度为 500 °C,催化剂为 ZSM-5 沸石催化剂,当甲醇与原料质量比从 0:100 增加到 30:70 时,油相产率(以质量分数计)从 5.7% 下降至 3.4%、水相产率从 16.2% 增加至 33.6%。油相产物中,变化最大的是烷基化单环芳烃,其含量随着甲醇加入量的增加而增加;随着甲醇加入量的增加,BTX 中苯的含量有所减少,而甲苯和二甲苯的含量有所增加。作者认为甲醇的存在能促进混合蒸气中的氧以水的形式去除,这与 Chen 等^[23]的研究结果一致。Valle 等^[24]使用固定床和流化床串联热解反应器开展了甲醇作用下松木快速热解-热解气催化裂解的实验,采用 HZSM-5 沸石催化剂,当生物油和甲醇质量比为 2:3 时,芳香烃类产物的选择性高达 0.4(即芳香烃类产物占生物油质量的 40%),其中 BTX 的选择性为 0.25,剩余的芳烃产物主要是烷基单环芳烃。

上述研究结果表明:在分子筛催化剂作用下,小分子醇类对于生物质快速热解-热解气催化裂解产物选择性的促进效果是一致的,即有效地提高单环芳烃类的选择性,特别是 BTX;同时,小分子醇类的热解产物主要是轻质烯烃气体,不会增加生物质热解油的复杂程度;但是甲醇的引入会导致生物油中含水量的增加。

2.2 小分子醇类供氢的机理研究

目前,关于小分子醇类供氢的研究主要集中在甲醇上,且多数以快速热解-热解气催化裂解的模式开展研究工作,总结发现:1) 均采用了沸石分子筛催化剂;2) 甲醇的引入都促进了水的生成。甲醇制烃技术(MTH)也具有这样的特点,MTH 反应是甲醇在沸石分子筛上的酸催化过程,其反应工况^[25-26]与上述研究工作的工况相似。因此,可以结合 MTH 的反应机理以及一般供氢剂的供氢机理,推测甲醇在

生物质热解体系中的供氢机理。

甲醇的供氢机理分为2个阶段:烃池阶段和脱氢阶段。首先,甲醇会在催化剂表面脱水生成二甲醚,这也解释了上述研究中液体产物含水量增加的原因。然后进入烃池阶段,在此阶段主要存在2种烃池^[27-30],如图3所示,分别是烯烃池和芳烃池,二者并存,其次取决于沸石酸度、结构以及反应条件。烯烃池为主时,以长链烯烃为活性中心,主要通过烯烃烷基化反应和裂解反应生成低碳烯烃;芳烃池为主时,以多甲基芳烃为活性中心,主要通过芳环烷基化反应和烷基消去反应生成低碳烯烃。这些产生的烯烃会与沸石催化剂孔道中的单体酚侧链碎片发生烷基化反应生成单环烷基烃。Asadieraghi等^[20]对甲醇单独进行催化裂解实验,结果有二甲苯的生成,间接验证了这一阶段的机理。而一部分未参与烷基化的烯烃在高温条件($>450\text{ }^{\circ}\text{C}$)下会进入脱氢阶段,发生L酸中心催化的脱氢芳构化反应,释放出氢自由基,后续氢自由基作用于催化剂表面酚池中的不稳定中间体,与四氢萘释放的氢自由基作用相同。

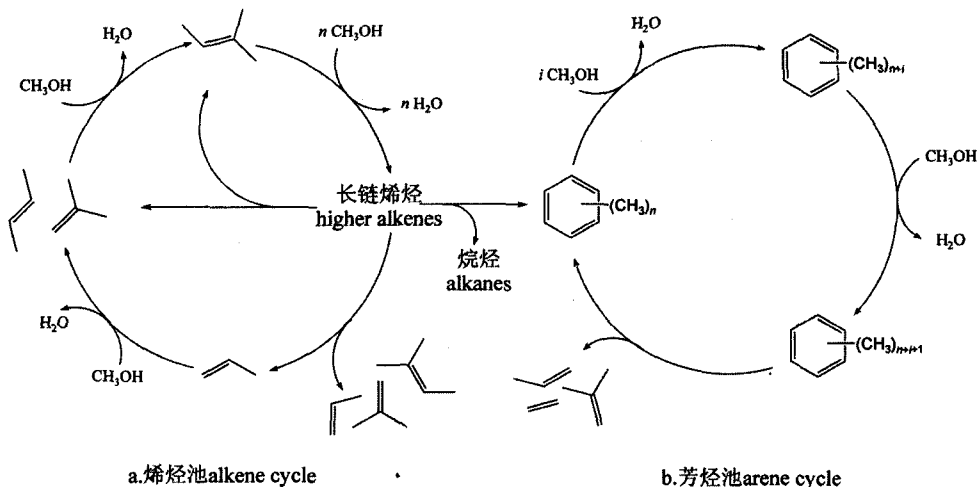


图3 甲醇烃池机理^[29]

Fig. 3 Hydrocarbon pool mechanisms of methanol^[29]

3 有机高分子聚合物作用下的生物质快速热解研究

3.1 有机高分子聚合物供氢的实验研究

有机高分子聚合物,包括聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)等。不同于四氢萘和甲醇等传统供氢剂,这些有机高分子聚合物在煤炭液化、生物质水解液化等领域中极少应用,而广泛用于生物质的共热解领域^[31-32]。由于有机高分子聚合物本质上是一种优良的固态供氢剂,因此在共热解过程中会与生物质产生良好的协同作用^[33-34]。

在各种有机高分子聚合物中,PE由于结构简单,对PE的研究是最为广泛和深入的。在常规快速热解领域,Brebu等^[35]将松果和PE在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行共热解,生物质与PE的质量比为1:1,PE引入前后,焦炭产率从36.6%下降至19.6%,而油相产物产率从8.9%增加至45.0%,其中,酚类产物的产率从2.61%增加至8.75%,这说明PE具有良好的供氢效果。Jin等^[36]的研究结果也证明了这一点。Önal等^[37]开展了高密度聚乙烯(HDPE)作用下杏仁壳的快速热解实验,热解温度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$,HDPE引入前后,热解产物的元素组成变化很大,生物油中的含碳量提高了26%,含氢量提高了78%,而含氧量降低了86%,这说明PE的引入能显著提高生物油的品位。

更多关于PE共热解的研究是在催化剂调控下进行的。Xue等^[38]在串联微型热解器中开展了PE作用下HZSM-5沸石催化剂催化生物质快速热解的实验,生物质和PE的质量比固定为1:1,结果表明:在引入PE后,纤维素热解产生的呋喃类和脱水糖类产物的产率增加了45%;木聚糖热解产生的乙酸的产率增加了45%;木质素热解产生的单酚类产物的产率增加了43%;此外研究还发现,PE共热解还显

著降低了生物质热解炭和碳氧化物的量。Zhang 等^[39]开展了类似的研究,在 Py-GC/MS 上进行了 HDPE 作用下 HZSM-5 催化玉米秸秆快速热解实验,发现当生物质与 HDPE 质量比小于 1:1 时,芳香烃产率随着 HDPE 用量的增加而增加,Fan 等^[40]的研究结果也证明了这一点。上述研究表明:少量的 PE 能促进酚类生成,当 PE 过量时,芳香烃则成为了主要产物。

除了 PE 外,其他有机高分子聚合物也可用于共热解研究,主要包括 PP、PS 等。Zhang 等^[41]在流化床反应器中,在反应温度为 600 °C,松木屑与聚合物的质量比为 1:1 条件下,分别考察了 PE、PP、PS 作用下流化催化裂化(FCC)松木屑快速热解的产物分布情况,结果发现:PS 对芳烃具有最高的选择性(47%),PE 次之(37.1%),PP 最低(34.7%);在芳烃产物中,无论采用哪种有机高分子聚合物,苯的选择性均最高(约 50%),其次是萘及其衍生物、甲苯和其他单环芳烃。Dorado 等^[42]分别将柳枝稷、纤维素、木聚糖、木质素与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、PP、HDPE、LDPE、PS 组合,在 600 °C 下进行 HZSM-5 催化生物质快速热解的实验,在 20 种组合工况下,芳香族产物的实际产率普遍高于理论产率(组合中两种原料在无相互作用情况下的产率)。

综上所述,有机高分子聚合物具有良好的供氢能力,能有效增强酚单体的选择性,同时,其自身的热解产物易发生芳构化,进而促进芳香烃的生成;而四氢萘和甲醇只能通过催化剂的加氢脱氧能力来提高芳香烃的产率。

3.2 有机高分子聚合物供氢的机理研究

有机高分子聚合物供氢机理的研究,可以分为聚烯烃供氢机理和芳族聚合物供氢机理。聚烯烃供氢机理以 PE 供氢机理为例,PE 作用下生物质的快速热解,其供氢机理类似于甲醇,如图 4 所示。

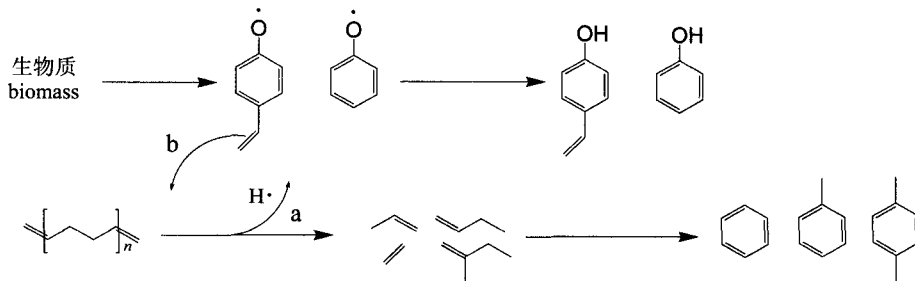


图 4 PE 的供氢机理^[43]

Fig. 4 Hydrogen supply mechanisms of PE^[43]

Onwudili 等^[43]认为 PE 对芳香烃和单体酚的促进可以从两个方面进行:1) 氢自由基加氢原理。PE 释放氢自由基来稳定生物质衍生的含氧自由基形成稳定的单酚产物;2) 烃池原理。PE 热解会生成大量的烯烃、烷烃,其容易发生烃池反应生成芳香烃,这解释了 PE 过量时,芳香烃成为主要产物的现象。对于 PE 与生物质共热解中氢自由基的产生,有两个普遍认同的观点:其一,PE 热解时会发生随机断链的自由基反应,然后释放氢自由基^[33];其二,生物质热解释放出的含氧自由基,引发 PE 发生解聚反应,进而释放氢自由基^[34]。二者的区别在于是否主动释放氢自由基,但其本质与供氢剂的原理是相同的。

对于芳族聚合物的供氢机理,以 PS 为例,其与聚烯烃供氢机理的区别在于 PS 解聚后的单体仍能供氢。图 5 为 Hassan 等^[44]提出的关于 PS 单体生成芳香烃的主要生成路径。由途径(II)和途径(III)可知,在此过程中会释放大量的氢自由基,表明 PS 具有良好的供氢能力。

4 其他供氢剂作用下的生物质快速热解研究

除了上述几种常见供氢剂外,还有学者研究了其他类型的供氢剂,例如 9,10-二氢菲(DHP)、甲酸盐等。DHP 易于被自由基夺氢,因而可作为供氢剂使用。Liu 等^[45]开展了 DHP 作用下生物质三大组分的快速热解实验,发现生物质热解产生的 99.9% 以上的自由基都会与 DHP 释放的氢自由基偶联。DHP 的供氢机理如图 6 所示,在自由基存在下,DHP 易被夺氢生成菲,这一过程中释放了两个氢自由基。

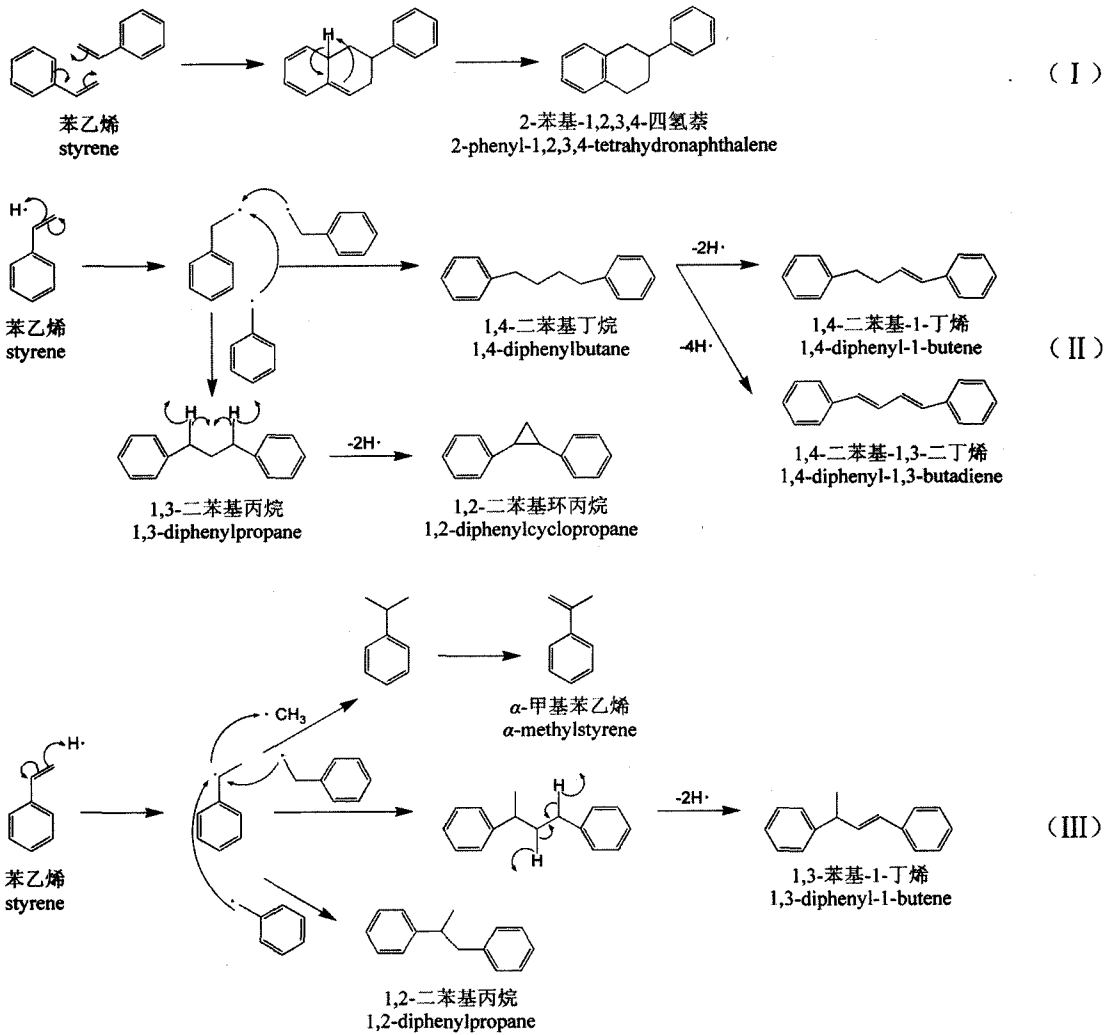


图5 PS单体的反应途径^[44]

Fig. 5 Reaction pathways of PS monomer^[44]

甲酸盐也是一种优良的固体供氢剂。Geng等^[46]通过Py-GC/MS实验研究了甲酸镍作用下碱木质素的快速热解,并推测甲酸镍在高温下分解形成NiO、H₂和小分子化合物,其中H₂能促进不饱和基团如醛基、羰基和羧基的加成反应,降低热分解产物的不饱和度。Case等^[47]在流化床上研究了甲酸钙等钙化合物作用下松木锯屑的快速热解过程,并发现甲酸钙的添加促进了酚类化合物的烷基化,增加了烷基酚的相对浓度,与Geng等^[46]的研究结果基本一致。

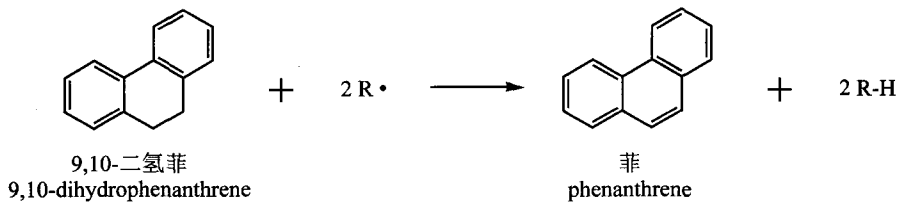


图6 DHP的供氢机理^[45]

Fig. 6 The hydrogen supply mechanism of DHP^[45]

5 结语与展望

供氢剂作用下生物质快速热解的研究起步较晚,现阶段相关研究工作还相对较少,供氢剂的选择也

主要借鉴煤炭液化和生物质水解液化等领域,基于对现有工作的总结,可以发现:1) 现阶段对供氢剂研究的主要对象是木质素,主要应用模式是常规快速热解和快速热解-热解气催化裂解。对于常规快速热解,供氢剂的引入释放了供氢体,能稳定木质素热解过程中生成的酚类自由基中间体,促进酚单体的生成;而对于快速热解-热解气催化裂解,供氢剂引入后,大大地提高了单环芳烃的产率以及选择性,这归功于催化剂和供氢剂的协同作用,供氢剂不仅提供供氢体,还参与了催化剂作用下的烃池反应,促进了单环芳烃的生成。2) 供氢剂不同于催化剂,其本身也可作为反应物参与反应,因此供氢剂的热解产物对生物油的性质以及选择性影响很大。四氢萘供氢作用下液相热解产物中往往萘的含量最高,小分子醇类供氢作用下的热解产物中含水量大大增加,而有机高分子聚合物作用下的热解产物大多能提高生物油的品位。因此,对于供氢剂热解产物的调控是供氢剂作用于生物质快速热解研究的一个重要方向,3) 对于供氢剂的筛选,现有的研究主要考察的是直接供氢的供氢剂,这种局限性严重限制了供氢剂的可选范围。间接供氢剂,例如依靠催化剂作用实现间接供氢的化合物,以及需要诱导条件(如微波、电流等)实现间接供氢的化合物,也应纳入筛选范围。

对于供氢剂作用下生物质快速热解技术的发展,可以从两个层面考虑:1) 从供氢剂的作用机理层面,探讨氢自由基对于生物质各组分的影响及作用机理,同时考虑这一过程中氢自由基和催化剂的相互作用;2) 从供氢剂的优选层面,除了继续探索直接释放氢自由基的供氢剂外,对于间接供氢剂的研究也应引起重视,因为间接供氢剂的释氢途径多由催化剂引发,三者的相互作用有望带来更多的调控方式。

参考文献:

- [1] 刘守新,张世润. 生物质的快速热解[J]. 林产化学与工业,2004,24(3):95-101.
LIU S X,ZHANG S R. Review on fast pyrolysis of biomass for bio-oil[J]. Chemistry and Industry of Forest products,2004,24(3):95-101.
- [2] BYRNE G A,GARDINER D,HOLMES F H. The pyrolysis of cellulose and the action of flame-retardants[J]. Journal of Applied Chemistry, 2010,16(3):81-88.
- [3] 蒋晓燕,陆强,董晓晨,等. β -O-4型木质素二聚体热解历程的密度泛函理论研究[J]. 林产化学与工业,2016,36(1):20-26.
JIANG X Y,LU Q,DONG X C,et al. Studies on pyrolysis process of β -O-4 type lignin model dimer using density functional theory[J]. Chemistry and Industry of Forest products,2016,36(1):20-26.
- [4] GARCÍAPÉREZ M,CHAALA A,PAKDEL H,et al. Multiphase structure of bio-oils[J]. Energy and Fuels,2005,20(1):364-375.
- [5] FAN L L,ZHANG Y N,LIU S Y,et al. Bio-oil from fast pyrolysis of lignin: Effects of process and upgrading parameters[J]. Bioresource Technology,2017,241:1118-1126.
- [6] THRING R W,BREAU J. Hydrocracking of solvolysis lignin in a batch reactor[J]. Fuel,1996,75(7):795-800.
- [7] CONNORS W J,JOHANSON L N,SARKANEN K V,et al. Thermal degradation of kraft lignin in tetralin[J]. Holzforschung,1980,34(1):29-37.
- [8] THRING R W,CHORNET E,OVEREND R P. Thermolysis of glycol lignin in the presence of tetralin[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering,1993,71(1):107-115.
- [9] DENG H,MEREDITH W,UGUNA C N,et al. Impact of solvent type and condition on biomass liquefaction to produce heavy oils in high yield with low oxygen contents[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2015,113:340-348.
- [10] KUDSY M,KUMAZAWA H,SADA E. Pyrolysis of kraft lignin in molten $ZnCl_2$ -KCl media with tetralin vapor addition[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering,1995,73(3):411-415.
- [11] KLEIN M T,VIRK P S. Model pathways in lignin thermolysis. I: Phenethyl phenyl ether[J]. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals,1983,22(1):35-45.
- [12] XUE Y,ZHOU S,BAI X L. Role of hydrogen transfer during catalytic co-pyrolysis of lignin and tetralin over HZSM-5 and HY zeolite catalysts[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering,2016,4(8):4237-4250.
- [13] 杨晓林,杨惠星,韩德刚. 四氢萘($C_{10}H_{12}$)热解反应动力学研究[J]. 物理化学学报,1985,1(3):249-257.
YANG X L,YANG H X,HAN D G. Kinetics and mechanism of thermolysis of tetralin[J]. Acta Physico-Chimica Sinica,1985,1(3):249-257.
- [14] 杨晓林,杨惠星,韩德刚. 四氢萘热解中间产物及其反应机理的进一步研究[J]. 物理化学学报,1985,1(6):571-574.
YANG X L,YANG H X,HAN D G. The study of the intermediates reactions and the reaction mechanism in the thermolysis of tetraline[J]. Acta Physico-Chimica Sinica,1985,1(6):571-574.
- [15] 杨惠星,应立明,覃志伟. 四氢萘热解反应机理研究[J]. 化学学报,1990,48(5):441-446.
YANG H X,YING L M,QIN Z W. The study of mechanism for the thermolysis of tetralin[J]. Acta Chimica Sinica,1990,48(5):441-446.
- [16] LI Q Y,LIU D,HOU X L,et al. Hydro-liquefaction of microcrystalline cellulose,xylan and industrial lignin in different supercritical solvents[J]. Bioresource Technology,2016,219:281-288.
- [17] YAN H L,ZONG Z M,LI Z K,et al. Sweet sorghum stalk liquefaction in supercritical methanol: Effects of operating conditions on product yields and molecular composition of soluble fraction[J]. Fuel Processing Technology,2017,155:42-50.
- [18] YAN T,CHEN K,WANG L T,et al. Experimental investigation of upgrading heavy oil with supercritical methanol[J]. Energy and Fuels,

- 2017,31(6):5882-5890.
- [19]PIDTASANG B,SUKKASI S,PATTIYA A. Effect of in-situ addition of alcohol on yields and properties of bio-oil derived from fast pyrolysis of eucalyptus bark[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*,2016,120:82-93.
- [20]ASADIERAGHI M,WAN M A W D. In-situ catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapor: Co-feeding with methanol in a multi-zone fixed bed reactor[J]. *Energy Conversion and Management*,2015,92:448-458.
- [21]EVANS R J,MILNE T. Molecular-Beam,Mass-Spectrometric studies of wood vapor and model compounds over an HZSM-5 catalyst [C] // *Pyrolysis Oils from Biomass*. Washington,DC: American Chemical Society,1988:311-327.
- [22]HORNE P A,NUGRANAD N,WILLIAMS P T. Catalytic coprocessing of biomass-derived pyrolysis vapours and methanol[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*,1995,34(1):87-108.
- [23]CHEN N Y,WALSH D E,KOENIG L R. Fluidized-bed upgrading of wood pyrolysis liquids and related compounds[C] // *Pyrolysis Oils from Biomass*. Washington,DC: American Chemical Society,1988:277-289.
- [24]VALLE B,GAYUBO A G,AGUAYO A T,et al. Selective production of aromatics by crude bio-oil valorization with a nickel-modified HZSM-5 zeolite catalyst[J]. *Energy and Fuels*,2010,24(3):2060-2070.
- [25]刘红星,谢在库,张成芳. MTO 反应中乙烯、丙烯比的变化规律[J]. *石油化工*,2004,33(Z1):1532-1533.
LIU H X,XIE Z K,ZHANG C F. The change of ethylene and propylene ratio in MTO reaction[J]. *Petrochemical Technology*,2004,33(Z1):1532-1533.
- [26]任丽萍,滕加伟,杨为民. ZSM-5 分子筛在 MTP 反应中的催化性能[J]. *工业催化*,2016,24(7):53-58.
REN L P,TENG J W,YANG W M. Catalytic performance of ZSM-5 zeolite in the reaction of methanol to propylene[J]. *Industrial Catalysis*,2016,24(7):53-58.
- [27]OLSBYE U,SVELLE S,BJØRGEN M,et al. Conversion of methanol to hydrocarbons: How zeolite cavity and pore size controls product selectivity[J]. *Angewandte Chemie International Edition*,2012,51(24):5810-5831.
- [28]TEKETEL S,ERICHSEN M W,BLEKEN F L,et al. Shape selectivity in zeolite catalysis. Themethanol to hydrocarbons(MTH) reaction[J]. *Catalysis*,2014,26:179-217.
- [29]ERICHSEN M W,SVELLE S,OLSBYE U. The influence of catalyst acid strength on the methanol to hydrocarbons(MTH) reaction[J]. *Catalysis Today*,2013,215(41):216-223.
- [30]CAEIRO G,CARVALHO R H,WANG X,et al. Activation of C₂-C₄, alkanes over acid and bifunctional zeolite catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*,2006,255(1):131-158.
- [31]BOZKURT P A,TOSUN O,CANEL M. Thesynergistic effect of co-pyrolysis of oil shale and low density polyethylene mixtures and characterization of pyrolysis liquid[J]. *Journal of the Energy Institute*,2017,90(3):355-362.
- [32]KIM Y M,LEE H W,CHOI S J,et al. Catalytic co-pyrolysis of polypropylene and *Laminaria japonica* over zeolitic materials[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*,2017,42(29):18434-18441.
- [33]BOCKHORN H,HORNUNG A,HORNUNG U,et al. Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*,1999,48(2):93-109.
- [34]MARIN N,COLLURA S,SHARYPOV V I,et al. Copyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures. Part II: Characterisation of the liquid phases[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*,2002,65(1):41-55.
- [35]BREBU M,UCAR S,VASILE C,et al. Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers[J]. *Fuel*,2010,89(8):1911-1918.
- [36]JIN W,SHEN D K,LIU Q,et al. Evaluation of the co-pyrolysis of lignin with plastic polymers by TG-FTIR and Py-GC/MS[J]. *Polymer Degradation and Stability*,2016,133:65-74.
- [37]ÖNAL E,UZUN B B,PÜTÜN A E. Bio-oil production via co-pyrolysis of almond shell as biomass and high density polyethylene[J]. *Energy Conversion and Management*,2014,78(1):704-710.
- [38]XUE Y,KELKAR A,BAI X. Catalytic co-pyrolysis of biomass and polyethylene in a tandem microreactor[J]. *Fuel*,2015,166:227-236.
- [39]ZHANG B,ZHONG Z P,DING K,et al. Production of aromatic hydrocarbons from catalytic co-pyrolysis of biomass and high density polyethylene: Analytical Py-GC/MS study[J]. *Fuel*,2015,139:622-628.
- [40]FAN L L,CHEN P,ZHANG Y N,et al. Fast microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of lignin and low-density polyethylene with HZSM-5 and MgO for improved bio-oil yield and quality[J]. *Bioresource Technology*,2016,225:199-205.
- [41]ZHANG H Y,NIE J L,XIAO R,et al. Catalytic co-pyrolysis of biomass and different plastics(polyethylene,polypropylene,and polystyrene) to improve hydrocarbon yield in a fluidized-bed reactor[J]. *Energy and Fuels*,2014,28(3):1940-1947.
- [42]DORADO C,MULLEN C A,BOATENG A A. H-ZSM5 catalyzed co-pyrolysis of biomass and plastics[J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*,2013,2(2):301-311.
- [43]ONWUDILI J A,INSURA N,WILLIAMS P T. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*,2009,86(2):293-303.
- [44]HASSAN E B,ELSAIED I,ESEYIN A. Production high yields of aromatic hydrocarbons through catalytic fast pyrolysis of torrefied wood and polystyrene[J]. *Fuel*,2016,174:317-324.
- [45]LIU M X,YANG J L,LIU Z Y,et al. Cleavage of covalent bonds in the pyrolysis of lignin, cellulose, and hemicellulose[J]. *Energy and Fuels*,2015,29(9):5773-5780.
- [46]GENG J,WANG W L,YU Y X,et al. Adding nickel formate in alkali lignin to increase contents of alkylphenols and aromatics during fast pyrolysis[J]. *Bioresource Technology*,2016,227:1-6.
- [47]CASE P A,WHEELER M C,DESISTO W J. Formate assisted pyrolysis of pine sawdust for in-situ oxygen removal and stabilization of bio-oil [J]. *Bioresource Technology*,2014,173:177-184.