

基于 Py-GC-MS 的木质素与褐煤共热解特性研究*

黄煜乾^{1,2,4,5}, 吴宇婷³, 郑安庆^{1,4,5†}, 赵增立^{1,4,5}, 李海滨^{1,4,5}

(1. 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; 3. 华南理工大学电力学院, 广州 510640; 4. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640; 5. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640)

摘要:褐煤与结构相似的木质素共热解可制备液体燃料或高附加值化学品, 提质后的热解焦进一步用于气化, 可实现褐煤与木质素的分级高效清洁利用。本研究选用松木木质素、桉木木质素和碱木质素, 与褐煤按不同比例混合, 采用快速热解-气相色谱-质谱联用(Py-GC-MS)技术对其共热解特性进行研究。通过分析热解产物分布考察共热解的协同作用。实验结果表明, 热解产物随着混合比、掺杂木质素种类的不同而变化较大, 表现出不同的产物选择性。共热解中, 木质素较高的氢碳比能促使对甲酚等产物的产率提高, 而碱木质素中较高的碱和碱土金属也发挥了重要的催化作用, 提高了愈创木酚和4-甲基愈创木酚等酚类的产率。

关键词:褐煤; 木质素; 共热解; Py-GC-MS

中图分类号: TK6 **文献标志码:** A doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2017.05.002

Co-Pyrolysis Characteristics of Lignin and Lignite: Analytical Py-GC-MS Study

HUANG Yu-qian^{1,2,4,5}, WU Yu-ting³, ZHENG An-qing^{1,4,5}, ZHAO Zeng-li^{1,4,5}, LI Hai-bin^{1,4,5}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Electric Power, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 4. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou 510640, China; 5. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Lignin has a similar structure to lignite, liquid fuel and high value-added chemicals can be extracted from their co-pyrolysis liquid, and the pyrolysis coke can be used for further implementation of gasification. In this study, pine lignin, eucalyptus lignin and alkali lignin were selected, and the co-pyrolysis experiment with lignite was carried out respectively by Py-GC-MS at different mixing ratios. The synergistic effect of co-pyrolysis was investigated by analyzing the distribution of pyrolysis products. The experimental results showed that the pyrolysis products changed greatly with the mixing ratio and the types of materials added. In the co-pyrolysis of lignite and lignin, the higher hydrogen to carbon ratio of lignin can promote the yield of some specific products such as p-cresol, while the alkali and alkaline earth metals in alkali lignin also play an important catalytic role. Therefore, the yield of 2-methoxy-phenol, and creosol was enhanced.

Key words: lignite; lignin; co-pyrolysis; Py-GC-MS

0 前言

中国是世界上最大的煤炭消费国, 预计到2020年国家能源结构中60%仍将是煤炭^[1]。已探明的褐煤资源占全国煤炭储量13%, 达到1300多亿t。褐煤是各类煤种中最低级的煤, 水分含量高, 热值低, 直接燃烧发电效率低, 会影响常规锅炉稳定运行。热解是指在惰性气氛中加热原料, 以得到热解气、

热解油等产品的加工方法。褐煤结构中富含大量苯环, 并含有丰富的羟基作为主要官能团, 热解产生的热解油适合用作燃料或者进一步提炼高附加值的化学品, 而提质后的焦炭可以进一步气化以制备高品质合成气^[1-2]。

生物质是最有价值的新能源形式之一, 作为一种可持续的有机碳源, 可减少温室气体排放, 缓解气候变化。另外其较低的N和S含量也有助于环境

*收稿日期: 2017-07-26

修订日期: 2017-09-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(51376186, 21406227); 国家自然科学基金国际(地区)合作与交流项目(51661145011)

†通信作者: 郑安庆, E-mail: zhengaq@ms.giec.ac.cn

污染问题的改善。生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素三组分构成,其中,木质素作为结构最复杂和最难转化的组分,难以得到充分利用,一般被视为废弃物。木质素是由三种苯丙烷结构单体(紫丁香基丙烷 S、愈创木基 G、对-羟基苯基 H)在三维空间中随机交联构成的复杂大分子团^[3-5],特有的结构决定其适合用于提炼高附加值化学品。

褐煤和木质素在结构上有一定的相似性,两者共有的多苯环结构和高氧含量特性使得两者很适合热解产生芳香类和酚类产物^[6-7]。两者共热解有许多优势,比如:木质素的相对高氢碳比可以使其在共热解中作为氢源;部分特殊工艺中得到的木质素,比如造纸中产生的碱木质素,其高碱和碱土金属(alkali and alkaline earth metallic species, AAEM)含量,能促进热解过程的进行;两者相似的结构使其获得相似的产物,从而降低后期分离提纯的难度。

近年来,褐煤和生物质共热解受到越来越多的关注^[8-9]。褐煤与生物质共热解只产生叠加作用,即目标产物实际产率和预期产率一样,两者并未发生协同效应^[10-14],这些实验均在常规的热重仪器中进行非快速热解,在这一条件下,两者的析出温度有一定时间间隔,难以产生交联反应。DING 等^[15]指出在两者充分接触时,会引起孔隙堵塞,进而产生抑制效应,即目标产物实际产率低于预期值。SONCINI 等^[16]和 HAYKIRIACMA 等^[17]发现协同效应导致挥发性产物增多而焦炭产率减少,而这一现象只发生在生物质和低阶煤共热解过程中,这是由于这两者的热解析出温度相近。由于碱和碱土金属的催化效应,还有生物质中的高氢含量,使得共热解的协同效应能显著提升产物析出量,改善产物分布^[18-20]。

本实验选取了碱木质素、松木木质素、桉木木质素与霍林河褐煤,在快速热解装置(Pyroprobe5000

CDS)中按不同比例混合,进行快速热解,进而考察两者共热解特性。

1 实验部分

1.1 原料

实验采用的碱木质素(KL)从 Sigma-Aldrich 公司购买。采用的煤为霍林河褐煤(HL)。松木木质素(PL)和桉木木质素(EL)的制备是将松木和桉木在 250mL 的圆底烧瓶中混合物料与溶剂,于微波中加热至 150℃,反应 12min,此处选用的物料配比为:10g 物料和 100g 溶剂(溶剂由 94.4g 乙二醇和 5.6g 去离子水,还有 1wt%的 H₂SO₄组成),反应后混合物经新星中速定性滤纸过滤,滤液再加入 700mL 去离子水进行沉淀,分离所得固体即为松木和桉木的木质素^[21]。

原料经干燥粉碎,筛分至 75μm 以下。采用 Elementar 元素分析仪(德国 vario EL cube)进行元素分析,根据 GB/T 28731-2012 规定进行工业分析,相关结果见表 1。相较于褐煤,生物质含有更高的氢碳比和挥发分。另外,碱和碱土金属含量由 ICP(美国 OPTIMA 8000DV, PerkinElmer)进行测定,相关结果见表 2。从表中可以看出,碱木质素含有较高的钠和钾含量,而褐煤镁和钙的含量相对更高。

为探究不同生物质和褐煤在不同混合比例下的热解情况,本次实验将三种木质素分别与褐煤按 0 100、20 80、30 70、50 50、100 0 比例进行混合,并按各名称缩写和混合比进行标记。例如碱木质素按 0 100、20 80、30 70、50 50、100 0 比例与褐煤进行混合,分别标记为 HL、KL20、KL30、KL50 和 KL。同时选取桉木(EW,广州本地木材厂)与褐煤共热解,以探究桉木与桉木木质素热解差别,选取与其他原料相同方法进行混合并标注。

表 1 原料的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis results of the samples

Samples	Ultimate analysis/wt%(daf ^b)					Proximate analysis/wt%(ad ^c)		
	C	H	O ^a	N	S	Volatile	FC ^a	Ash
KL	59.41	5.30	32.03	0.09	3.17	42.42	38.37	19.21
PL	67.82	5.93	26.19	0.07	0.00	78.02	21.98	0.00
EL	64.52	5.18	30.25	0.06	0.00	72.27	27.73	0.00
EW	48.19	6.00	45.57	0.06	0.18	84.62	15.05	0.33
HL	67.67	4.62	25.44	1.05	1.21	31.67	41.18	27.15

Note: ^aoxygen and fixed carbon contents are obtained by difference; ^bdry ash free basis; ^cair-dried basis.

表 2 原料中碱和碱土金属含量

Table 2 Contents of AAEM species in the samples

Samples	AAEM content/(mg/kg) (ad)			
	Na	K	Mg	Ca
KL	93110	14193	76	292
PL	220	125	25	377
EL	199	128	51	588
EW	510	935	152	3047
HL	1096	1023	1476	10951

1.2 Py-GC-MS 实验

将 Pyroprobe 5200 CDS 裂解器 (美国 CDS Analytical) 与 GC-MS (Agilent 7890A-5975C) 联用。每次实验在裂解器中添加 2mg 物料, 在 10^4 K/s 的升温速率下升到 600 后恒温 20s。热解产生的热解气相通入 GC-MS 联用仪进行组成分析。色谱柱的型号为 Rxi@-5Sil MS 30 m×0.25 mm, 柱箱升温程序设定为: 40 恒温 2min, 之后以 10 /min 的速率升至 280 并保持恒温 5min。

由于 Py-GC-MS 不能收集热解油, 为了定量对产物进行比较, 本文采用各产物峰面积与添加物料质量之比为其实际的峰面积。为考察共热解中的协同效应, 通过其实际峰面积, 定义协同系数 F_s :

$$F_s = \frac{A_{act}}{A_{cal}} \quad (1)$$

其中, A_{act} 表示实际峰面积, A_{cal} 为预期峰面积。而此处的预期峰面积是纯褐煤及纯生物质的热解产物, 按不同混合比计算出的预期值。如 KL20 的预期峰面积 A_{cal}^{KL20} 计算方法如下:

$$A_{cal}^{KL20} = 0.8A_{act}^{HL} + 0.2A_{act}^{KL} \quad (2)$$

其中, A_{act}^{HL} 是纯褐煤实际热解产物的峰面积, 而 A_{act}^{KL} 则表示纯生物质实际热解产物的峰面积。

2 结果与讨论

2.1 热解产物分布

根据各样品的 GC-MS 图谱, 将各峰的面积相加来对比 GC-MS 可识别的热解轻质油收率, 具体见图 1a。每次热解之后, 称量剩余物质质量, 与热解之前的样品质量相比较, 可得出每次的热解焦收率, 相关结果如图 1b 所示。

由图 1a, 各物料的峰面积之和与混合比有极强的线性相关性, 线性拟合的判定系数 R^2 最小 (R_{KL}^2)

达到 0.9523, 说明热解轻质油产率和预期基本符合。碱木质素的总峰面积远小于其他三种生物质, 这可能是由于木质素中过多的 Na、K 含量促进了热解产生更多的气体产物, 因此导致热解轻质油产率相对减少。

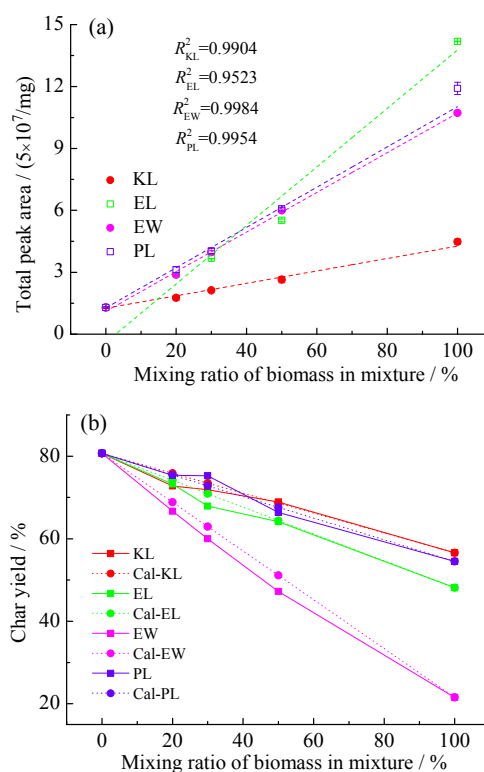


图 1 (a) 各物料热解总峰面积, (b) 各物料热解焦收率
Fig.1 (a) Total peak area from GC-MS, (b) char yield

图 1b 中虚线是各物质理论计算得出的相应预期热解焦收率。就总的趋势而言, 共热解过程中析出物质由多到少排列为 $EW > EL > PL \geq KL > HL$ 。生物质主要是由较弱的醚键 (R—O—R) 彼此交联形成的聚合物, 易于热解断键, 而煤主要通过 C=C 键相连, 其分子结构较稳定, 在热解中不易断裂。桉木热解焦收率远低于三种木质素, 这是由于桉木中含有大量纤维素和半纤维素, 更易热解产生气体^[22-23]。除了桉木的热解焦收率一直低于预期值, 其他物料的实际曲线相较于预期值, 有一些偏离。这种偏离很可能是由于热解中组分间的相互作用所引起的, SONOBE 等的工作中也出现类似现象^[18-20]。

2.2 热解油组成分析

2.2.1 单独热解油主要组成

表 3 列举了五种物料单独热解时的各 10 种主要产物。褐煤和木质素热解主要产物都是酚类化合物,

表 3 各种原料热解主要产物

Table 3 The main products from pyrolysis of different feedstocks

Samples	RT/min	Compounds	Peak area ($5 \times 10^6/\text{mg}$)	Classes
HL	9.17	p-cresol	1.51±0.01	phenols
	7.59	phenol	1.48	phenols
	2.12	acetic acid	0.85±0.01	acids
	10.57	4-ethyl-phenol	0.59	phenols
	11.00	catechol	0.55±0.01	phenols
	8.82	2-methyl-phenol	0.40±0.01	phenols
	10.31	3,5-dimethyl-phenol	0.31	phenols
	5.68	1,3-dimethyl-benzene	0.28	aromatics
	12.35	4-methyl-1,2-benzenediol	0.13±0.01	phenols
	11.63	3-ethyl-5-methyl-phenol	0.08±0.08	phenols
KL	9.46	2-methoxy-phenol	13.90±0.38	guaiacols
	10.99	creosol	2.44±0.08	guaiacols
	12.21	homocresol	1.52±0.04	guaiacols
	7.59	phenol	1.44±0.04	phenols
	12.73	2-methoxy-4-vinylphenol	1.25±0.02	guaiacols
	10.26	1,2-dimethoxy-benzene	1.24±0.05	ethers
	9.23	p-cresol	1.24±0.01	phenols
	8.84	2-methyl-phenol	1.15±0.02	phenols
	15.00	apocynin	1.07±0.03	guaiacols
	14.53	trans-isoeugenol	0.82±0.02	guaiacols
PL	11.06	creosol	24.79±0.03	guaiacols
	9.46	2-methoxy-phenol	16.50±0.33	guaiacols
	12.45	4-methyl-1,2-benzenediol	7.86±0.01	phenols
	12.24	homocresol	6.11±0.06	phenols
	12.76	2-methoxy-4-vinylphenol	4.89±0.01	guaiacols
	16.24	butyrovanillone	3.99±0.28	guaiacols
	14.56	trans-isoeugenol	3.91±0.02	guaiacols
	13.30	eugenol	3.10±0.02	guaiacols
	15.54	1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propanone	2.72	guaiacols
	13.42	2-methoxy-4-propyl-phenol	1.57±0.02	guaiacols
EL	13.32	2,6-dimethoxy-phenol	24.43±0.48	syringols
	14.54	3,5-dimethoxy-4-hydroxytoluene	12.89±0.13	syringols
	9.42	2-methoxy-phenol	10.54±0.01	guaiacols
	2.48	acetic acid	9.28±0.01	acids
	17.55	(e)-2,6-dimethoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenol	9.01±0.02	syringols
	11.00	creosol	7.30±0.01	guaiacols
	17.90	1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-ethanone	6.68±0.02	syringols
	12.02	3-methoxy-1,2-benzenediol	6.62±0.32	guaiacols
	17.11	4-hydroxy-3,5-dimethoxy-benzaldehyde	5.34±0.01	syringols
	13.44	3,4-dimethoxy-phenol	4.24±0.02	syringols
EW	17.58	(e)-2,6-dimethoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenol	13.21±0.19	syringols
	2.57	acetic acid	12.66±0.15	acids
	13.30	2,6-dimethoxy-phenol	11.72±0.20	syringols
	6.88	1,2-cyclopentanedione	5.64±0.39	ketones
	14.51	3,5-dimethoxy-4-hydroxytoluene	5.54±0.03	syringols
	12.76	2-methoxy-4-vinylphenol	4.93±0.13	guaiacols
	9.42	2-methoxy-phenol	3.54±0.04	guaiacols
	17.13	4-hydroxy-3,5-dimethoxy-benzaldehyde	3.49±0.04	syringols
	16.36	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol	3.41±0.16	syringols
	8.55	3-methyl-1,2-cyclopentanedione	3.37±0.11	ketones

Note: not indicating means the error range is less than $5 \times 10^4/\text{mg}$.

但木质素热解产物峰面积 ($0.41 \times 10^7 \sim 12.4 \times 10^7/\text{mg}$) 大于褐煤热解产物 ($0.40 \times 10^6 \sim 7.55 \times 10^6/\text{mg}$)。桉木和桉木木质素热解主要产生紫丁香酚类和愈创木酚类产物。松木木质素和碱木质素热解主要产生愈创木酚类产物,但基本不产生紫丁香酚类产物。这是由于不同的木质素含有的苯丙烷结构单体不同,松木木质素主要为愈创木酚型木质素,而桉木主要为紫丁香酚型和愈创木酚型木质素^[21]。

为探究共热解产物变化情况,选取乙酸、苯酚、对甲酚三种纯褐煤热解主要产物及其他四种纯物料的各三种主要产物作为探究对象,针对每组共热解实验,只分析主要 6 种产物的变化情况,并计算出平行实验数据的误差棒,具体见下文图表。

2.2.2 共热解油主要产物分析

由图 2 可知,碱木质素热解主要产物为愈创木酚,其峰面积达 $6.95 \times 10^7/\text{mg}$,与之前的许多研究结果相似^[24-25]。碱木质素热解主要产物还包括 4-甲基愈创木酚和 4-乙基愈创木酚,但这两种物质的峰面积仅为 $1.22 \times 10^7/\text{mg}$ 和 $7.61 \times 10^6/\text{mg}$,远低于愈创木酚。松木木质素热解主要产物为 4-甲基愈创木酚、愈创木酚和 4-甲基邻苯二酚,其峰面积 ($3.93 \times 10^7 \sim$

$12.4 \times 10^7/\text{mg}$) 大于褐煤热解三种主要产物乙酸、苯酚、对甲酚 ($0.40 \times 10^6 \sim 7.55 \times 10^6/\text{mg}$)。桉木热解主要产物为 4-丙烯基-2,6-二甲氧基苯酚、乙酸、3,5-二甲氧基-4-甲基苯酚和 2,6-二甲氧基苯酚等紫丁香酚类化合物。桉木和褐煤共有热解主要产物为乙酸,桉木热解产物中乙酸的峰面积是碱木质素和松木木质素的 15.86 ~ 59.91 倍,这可能是由硬木中含有的大量乙酰基和糖苷键等热解产生^[26-27]。桉木木质素热解主要产物为 2,6-二甲氧基苯酚、3,5-二甲氧基-4-甲基苯酚和愈创木酚,乙酸面积已和愈创木酚面积接近,是碱木质素和松木木质素中的 11.62 ~ 43.90 倍,但比纯桉木热解产生的乙酸量略低。这意味着桉木热解过程中,木质素热解对乙酸的产生有重要贡献,但同时其他组分也热解贡献了一部分乙酸。在桉木热解中,桉木木质素热解的最主要产物 2,6-二甲氧基苯酚排列第三,其峰面积 ($5.86 \times 10^7/\text{mg}$) 与排列第一的 4-丙烯基-2,6-二甲氧基苯酚 ($6.60 \times 10^7/\text{mg}$) 和乙酸 ($6.33 \times 10^7/\text{mg}$) 有较大差距,说明桉木中存在的纤维素和半纤维素与其他成分之间的氢转移反应,会导致热解产物有较大变化。

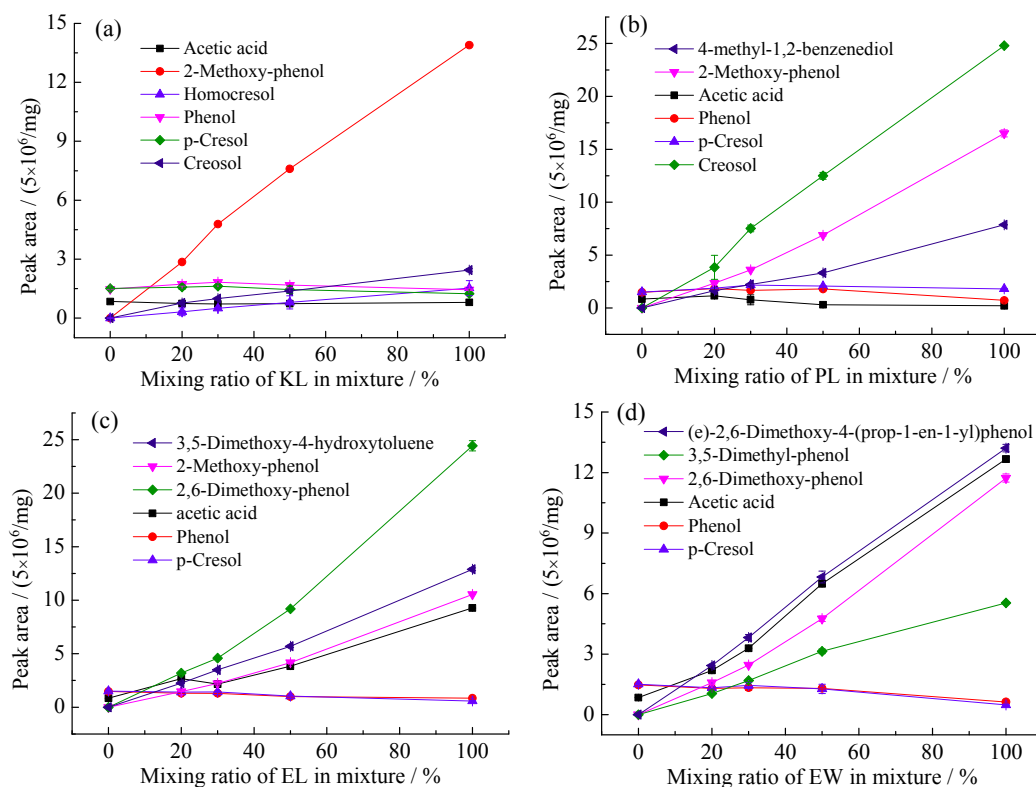


图 2 共热解主要产物随混合比的变化: (a) 碱木质素和褐煤、(b) 松木木质素和褐煤、(c) 桉木木质素和褐煤、(d) 桉木和褐煤

Fig.2 Main products of co-pyrolysis of HL&KL (a), HL&PL(b), HL&EL(c), and HL&EW(d)

2.2.3 共热解油主要产物协同系数

碱木质素和褐煤共热解主要产物中,除了乙酸,其余五种产物的协同系数都大于 1,考虑之前提到峰面积之和基本不变,这就意味着愈创木酚等物质产量的增加,是以乙酸等物质产量的降低为代价。褐煤特征产物乙酸产量的降低,可能是由于混合添加了碱木质素中富含的 Na、K,进而增强了脱羧反应并降低乙酸产量。因此,Na、K 的高含量对乙酸的生成起抑制作用,这与之前文献中的报道一致^[28-30]。当混合比达到 30%,对应协同系数为最低;当混合比达到 50%时,乙酸的协同系数又有所回升,这可能是由于碱木质素比例增加,进而增强了氢自由基等活性基团供给,同时 Na、K 含量已经较高,抑制效果可能已经不太随其含量继续增强。同时,由于在过量 Na、K 的抑制效果,纯的碱木质素含有更多的氢自由基等活性组分,因此能产生更多的乙酸。

松木木质素和褐煤热解中,乙酸、苯酚、对甲酚三种产物的协同系数普遍大于 1,而 4-甲基愈创木酚,愈创木酚和 4-甲基邻苯二酚的协同系数普遍

小于 1,说明褐煤和松木木质素共热解能促进对甲酚等的生成,同时抑制愈创木酚等的生成。这可能是由于褐煤中含有的碱和碱土金属有利于热解反应,生成更多对甲酚等产物,进而导致了愈创木酚等的减少。共热解时,组分间的氢转移等其他因素也能改变产物的分布情况,因此,热解产物的产率并不随混合比发生变化,而简单呈现一致的趋势^[28,31]。再对松木木质素和褐煤共热解中生成的乙酸进行考察,其协同系数随着少量松木木质素的掺杂快速增大,随后随着混合比的提升而逐步降低,甚至在混合比为 50%时小于 1,这可能是由于少量掺杂松木木质素时,新增加的原料在褐煤大量 Mg 和 Ca 的催化作用下,生成更多的乙酸,由于 Mg 和 Ca 含量高于 Na 和 K 的含量,故此时反应是由 Mg 和 Ca 的促进效应主导^[32]。当混合比增大,随之降低的 Mg 和 Ca 含量不足以催化更多的原料生成乙酸,同时具有抑制乙酸生成作用的 Na 和 K 与 Mg 和 Ca 之比却在上升,故而协同系数逐渐减小。

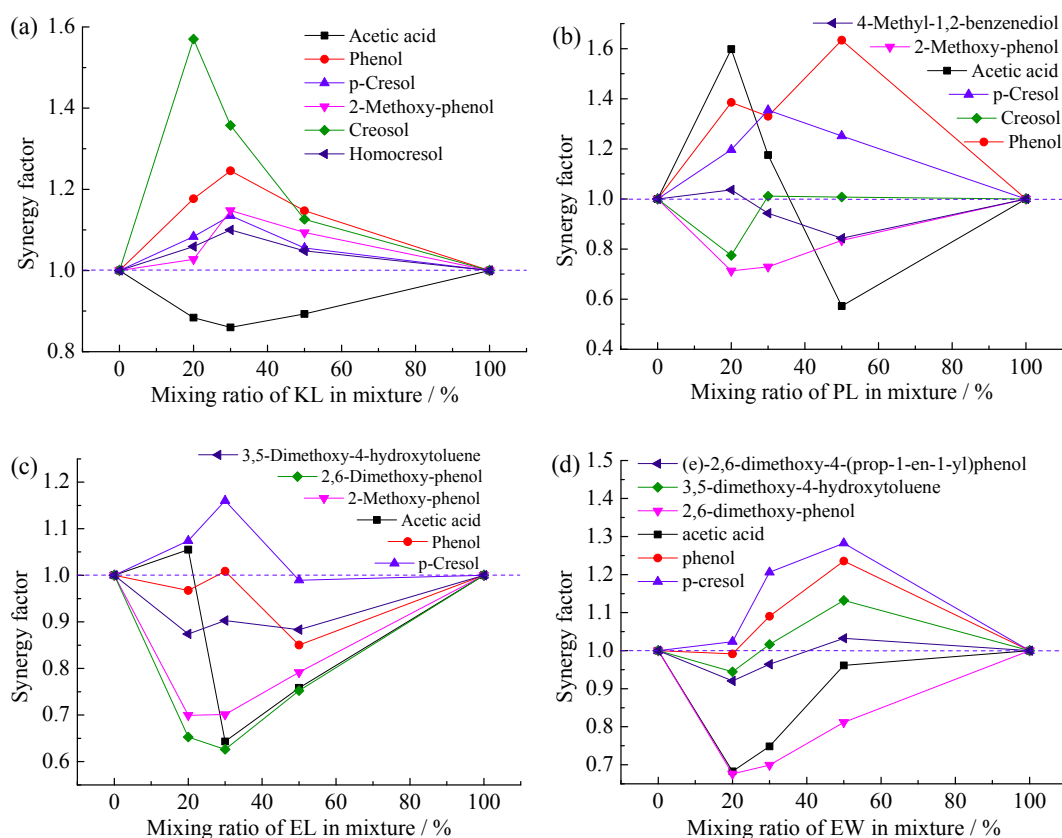


图 3 共热解主要产物的协同系数:(a) 碱木质素和褐煤、(b) 松木木质素和褐煤、(c) 桉木木质素和褐煤、(d) 桉木和褐煤, Fig.3 Synergy factors of co-pyrolysis of HL&KL(a), HL&PL(b), HL&EL (c), and HL&EW(d)

桉木木质素和褐煤共热解情况与松木木质素共热解情况比较相似，褐煤特征产物的协同系数普遍高于生物质主要产物，这和杨昌炎等^[32]得到的结果一致，碱和碱土金属的存在会促进热解反应生成含有 C=O 的化合物，反之，会促进热解反应生成含有 C—O—C 的化合物。在桉木和褐煤共热解中，比起桉木木质素，桉木中的纤维素、半纤维素等之间还会发生反应，因此产物的协同系数总体更高，并随着混合比的增大而增大。

三种木质素共热解中，只有碱木素共热解主要产物的协同系数总体增大，且在混合比为 20%~30% 时效果最好，这可能是由于过高的 Na、K 含量在混合了褐煤之后降低。而松木木质素和桉木木质素在与褐煤的共热解过程中，其特征产物（4-甲基愈创木酚、2,6-二甲氧基苯酚等）较之预期都有下降，褐煤中富含的 Na 和 K 促进了脱羧基以及脱羟基反应，降低了产物中的酚类含量^[33]。

3 结论

木质素以较弱的醚键（R—O—R）相互交联，更易于断键，相较于褐煤热解，会产生更多的热解轻质油。故共热解中即使褐煤比例更高，热解轻质油产物也以木质素特征产物为主。各类木质素富含苯丙烷结构，因此热解产物主要为酚类化合物，桉木木质素热解主要产生紫丁香酚类产物，松木木质素热解主要产生愈创木酚类产物。共热解中，Na 和 K 会抑制酚类和乙酸的生成，同时 Ca 和 Mg 可能促进乙酸的生成。在三种木质素物料中，碱木质素可能是最适合用作与褐煤共热解的物料。共热解时，碱和碱土金属含量随之降低，所以各主要产物产率均大幅提高，且产物中非常丰富的愈创木酚在混合比为 30% 时有最好的协同效果。

参考文献：

- [1] 赵振新, 朱书全, 马名杰, 等. 中国褐煤的综合优化利用[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(1): 28-31. DOI: 10.3969/j.issn.1006-6772.2008.01.008.
- [2] 屈进州, 陶秀祥, 刘金艳, 等. 褐煤提质技术研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2011, 39(11): 121-125. DOI: 10.13199/j.cst.2011.11.126.qujzh.006.
- [3] HU J, SHEN D K, XIAO R, et al. Free-radical analysis on thermochemical transformation of lignin to phenolic compounds[J]. Energy & fuels, 2013, 27(1): 285-293. DOI: 10.1021/ef3016602?journalCode=enfuem.
- [4] ZHAO J, WANG X W, HU J, et al. Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS[J]. Polymer degradation and stability, 2014, 108: 133-138. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.006.
- [5] BOCCHINI P, GALLETI G C, CAMARERO S, et al. Absolute quantitation of lignin pyrolysis products using an internal standard[J]. Journal of chromatography A, 1997, 773(1/2): 227-232. DOI: 10.1016/S0021-9673(97)00114-3.
- [6] FENG X B, CAO J P, ZHAO X Y, et al. Organic oxygen transformation during pyrolysis of Baiyinhualignite[J]. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2016, 117: 106-115. DOI: 10.1016/j.jaap.2015.12.010.
- [7] WANG B S, CAO J P, ZHAO X Y, et al. Preparation of nickel-loaded on lignite char for catalytic gasification of biomass[J]. Fuel processing technology, 2014, 136: 17-24. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.07.024.
- [8] CHEN C X, MA X Q, HE Y. Co-pyrolysis characteristics of microalgae *Chlorella vulgaris* and coal through TGA[J]. Bioresource technology, 2012, 117: 264-273. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.04.077.
- [9] LIAO Y F, MA X Q. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of coal and paper mill sludge[J]. Applied energy, 2010, 87(11): 3526-3532. DOI: 10.1016/j.apenergy.2010.05.008.
- [10] VUTHALURU H B. Thermal behaviour of coal/biomass blends during co-pyrolysis[J]. Fuel processing technology, 2004, 85(2/3): 141-155. DOI: 10.1016/S0378-3820(03)00112-7.
- [11] GUAN Y J, MA Y, ZHANG K, et al. Co-pyrolysis behaviors of energy grass and lignite[J]. Energy conversion and management, 2015, 93: 132-140. DOI: 10.1016/j.enconman.2015.01.006.
- [12] VAMVUKA D, KAKARAS E, KASTANAKI E, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite[J]. Fuel, 2003, 82(15/17): 1949-1960. DOI: 10.1016/S0016-2361(03)00153-4.
- [13] IDRIS S S, RAHMAN N A, ISMAIL K, et al. Investigation on thermochemical behaviour of low rank Malaysian coal, oil palm biomass and their blends during pyrolysis via thermogravimetric analysis (TGA)[J]. Bioresource technology, 2010, 101(12): 4584-4592. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.01.059.
- [14] KASTANAKI E, VAMVUKA D, GRAMMELIS P, et al. Thermogravimetric studies of the behavior of lignite-biomass blends during devolatilization[J]. Fuel processing technology, 2002, 77-78: 159-166. DOI: 10.1016/S0378-3820(02)00049-8.
- [15] DING L, ZHANG Y Q, WANG Z Q, et al. Interaction and its induced inhibiting or synergistic effects during co-gasification of coal char and biomass char[J]. Bioresource technology, 2014, 173: 11-20. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.09.007.
- [16] SONCINI R M, MEANS N C, WEILAND N T. Co-pyrolysis of low rank coals and biomass: product distributions[J]. Fuel, 2013, 112: 74-82. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.04.073.
- [17] HAYKIRI-ACMA H, YAMAN S. Interaction between biomass and different rank coals during co-pyrolysis[J]. Renewable energy, 2010, 35(1): 288-292. DOI: 10.1016/j.renene.2009.08.001.
- [18] SONOBE T, WORASUWANNARAK N, PIPATMANOMAI S. Synergies in co-pyrolysis of Thai lignite and corncob[J]. Fuel processing technology, 2008, 89(12): 1371-1378. DOI: 10.1016/j.fuproc.2008.06.006.
- [19] SONG Y Y, TAHMASEBI A, YU J L. Co-pyrolysis of

- pine sawdust and lignite in a thermogravimetric analyzer and a fixed-bed reactor[J]. *Bioresource technology*, 2014, 174: 204-211. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.10.027.
- [20] KRERKKAIWAN S, FUSHIMI C, TSUTSUMI A, et al. Synergetic effect during co-pyrolysis/gasification of biomass and sub-bituminous coal[J]. *Fuel processing technology*, 2013, 115: 11-18. DOI: 10.1016/j.fuproc.2013.03.044.
- [21] ZHENG A Q, CHEN T J, SUN J W, et al. Toward fast pyrolysis-based biorefinery: selective production of platform chemicals from biomass by organosolv fractionation coupled with fast pyrolysis[J]. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 2017, 5(8): 6507-6516. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b00622.
- [22] 吴逸民, 赵增立, 李海滨, 等. 生物质主要组分低温热解研究[J]. *燃料化学学报*, 2009, 37(4): 427-432. DOI: 10.3969/j.issn.0253-2409.2009.04.008.
- [23] WEI L G, XU S P, ZHANG L, et al. Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor[J]. *Fuel processing technology*, 2006, 87(10): 863-871. DOI: 10.1016/j.fuproc.2006.06.002.
- [24] BEN H, RAGAUSKAS A J. NMR characterization of pyrolysis oils from kraftlignin[J]. *Energy & fuels*, 2011, 25(5): 2322-2332. DOI: 10.1021/ef2001162.
- [25] CHOI H S, MEIER D. Fast pyrolysis of Kraft lignin-vapor cracking over various fixed-bed catalysts[J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2013, 100: 207-212. DOI: 10.1016/j.jaap.2012.12.025.
- [26] 茹斌. 基于复杂组分的生物质热裂解行为及影响机制研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [27] 郭秀娟. 生物质选择性热裂解机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [28] GUO D L, YUAN H Y, YIN X L, et al. Effects of chemical form of sodium on the product characteristics of alkali lignin pyrolysis[J]. *Bioresource technology*, 2014, 152: 147-153. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.10.057.
- [29] 时莉. 生物质热解过程中内在矿物质的作用[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- [30] DALLUGE D L. Optimization of biomass fast pyrolysis for the production of monomers[D]. Ames, Iowa: Iowa University, 2013.
- [31] KURODA K I, INOUE Y, SAKAI K. Analysis of lignin by pyrolysis-gas chromatography. I. Effect of inorganic substances on guaiacol-derivative yield from softwoods and their lignins[J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 1990, 18(1): 59-69. DOI: 10.1016/0165-2370(90)85005-8.
- [32] 杨昌炎, 姚建中, 吕雪松, 等. 生物质中 K^+ 、 Ca^{2+} 对热解的影响及机理研究[J]. *太阳能学报*, 2006, 27(5): 496-502. DOI: 10.3321/j.issn:0254-0096.2006.05.016.
- [33] 李均. 烟煤与玉米秸秆共热解试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.

作者简介:

黄煜乾(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事生物质快速热解方面的研究。

郑安庆(1984-), 男, 硕士, 副研究员, 主要从事生物质热解气化方面的研究。