

## 有机酸预处理对桉木解构组分热解特性的影响\*

孙江伟<sup>1,2,3,4</sup>, 郑安庆<sup>2,3,4†</sup>, 蒋丽群<sup>2,3,4</sup>, 赵增立<sup>2,3,4</sup>, 李海滨<sup>2,3,4</sup>, 吴创之<sup>2,3,4</sup>

(1. 中国科学技术大学, 热科学和能源工程系, 合肥 230022; 2. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 3. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640; 4. 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:** 采用甲酸、乙酸及甲酸和乙酸的混合酸三种有机酸溶液对桉木进行预处理, 考察有机酸预处理对其解构组分热解特性的影响。采用元素分析、红外光谱分析、热重-质谱联用等手段对预处理之后的固体残渣(富纤维组分)与未经处理桉木进行比较分析。采用热裂解器连接气质联用仪对预处理得到的富纤维素组分与木质素组分进行快速热裂解实验分析。实验结果表明: 对桉木进行有机酸预处理, 能有效地将纤维素、半纤维素、木质素分离, 得到富纤维组分、高纯木质素和木糖。对富纤维素组分和木质素进行快速热解, 左旋葡聚糖和苯酚类化合物的产率及选择性显著提高, 其中乙酸与甲酸的混合酸预处理效果最好。

**关键词:** 有机酸; 预处理; 生物质; 快速热解; 左旋葡聚糖

中图分类号: TK6

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2017.03.002

## Effect of Organic Acid-Based Organosolv Fractionation of Eucalyptus on Pyrolysis Behavior of Its Derived Fractions

SUN Jiang-wei<sup>1,2,3,4</sup>, ZHENG An-qing<sup>2,3,4</sup>, JIANG Li-qun<sup>2,3,4</sup>, ZHAO Zeng-li<sup>2,3,4</sup>,  
LI Hai-bin<sup>2,3,4</sup>, WU Chuang-zhi<sup>2,3,4</sup>

(1. Department of Thermal Science and Energy Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

3. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou 510640, China;

4. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Organosolv fractionation of eucalyptus was conducted in three types of organic acid (formic acid, acetic acid and their mixture). The pyrolysis behavior of its derived fractions were systematically studied. The solid residues from organosolv fractionation, namely cellulose-rich fraction, were characterized by elemental analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) analysis, and thermogravimetric analyzer couple with mass spectrometry (TG-MS). Cellulose-rich fractions and organosolv lignins were subsequent fast pyrolyzed in Py-GC/MS to test the yield of desired molecules. The results demonstrated that organosolv fractionation could effective deconstruct of eucalyptus into xylose, organosolv lignin and cellulose-rich fraction. The yield and selectivity of levoglucosan and phenols from eucalyptus were obviously enhanced by organosolv fractionation, and the mixed acid exhibited the best performance.

**Key words:** organic acid; pretreatment; biomass; fast pyrolysis; levoglucosan

## 0 引言

生物质作为唯一可再生的有机碳资源, 可部分替代化石能源生产液体燃料及高附加值化学品, 已成为全世界研究的热点之一。目前生物质转化技术中, 生物质快速热解因能在极短停留时间内 (< 2 s)

将生物质全组分转化为高收率生物油 (70%~75%) 而受到广泛关注<sup>[1-2]</sup>。但生物质快速热解得到的生物油组分非常复杂, 导致生物油在直接燃烧利用、提取化学品和催化提质方面都非常困难。

木质纤维素类生物质主要由纤维素、半纤维素与木质素三组分构成, 另外还有少量的抽提物和灰

\* 收稿日期: 2017-03-30 修订日期: 2017-05-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(51376186, 21406227); 广东省自然科学基金项目(2014A030313672); 广东省科技计划项目(2014B020216004, 2015A020215024)

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

分。三组分的结构差异导致其产生非常不同的热解产物分布。另外，灰分中碱金属/碱土金属的催化作用，以及各组分间的相互作用也是造成生物油组成复杂的主要原因<sup>[3-4]</sup>。

生物油的复杂组成可通过对热解反应实施源头调控，即对原料进行预处理，改善原料的某些重要理化特性，从而使生物油品质得以提升。目前常用的预处理方法主要有物理法、化学法、生化法及物理-化学法<sup>[5]</sup>。其中，利用有机溶剂对生物质原料进行预处理，操作方便，成本低廉，且可实现对生物质三组分的有效解构与分离，已被广泛研究与利用。常用的有机溶剂有甲酸、乙酸、甲醇、乙醇和甘油等<sup>[6]</sup>。乙酸与甲酸的强酸性可以使生物质在常压和低温等温和条件下，得到较好的预处理效果<sup>[7-9]</sup>。添加硫酸催化的乙酸可通过断开 $\alpha$ -芳基醚键与 $\beta$ -芳基醚键脱除生物质中的木质素<sup>[10]</sup>。目前关于有机酸预处理对生物质解构效果与解构组分结构特性及对热解产物分布影响研究较少。因此本实验拟分别选取甲酸、乙酸及其混合物为溶剂，添加少量硫酸作为催化剂，对桉木进行解构预处理。研究预处理之后，桉木各组分的解构情况以及对解构组分热解产物选择性及产率的影响。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 原料与试剂

实验所用桉木购于广州某木材加工厂，在实验前粉碎至粒径为0.250~0.425 mm，并在105℃下干燥8 h。反应所需的分析纯甲酸、乙酸、硫酸均购于天津富宇精细化工有限公司。

### 1.2 试验方法

称取桉木10 g，预处理时固液比按1:10配制预处理有机酸溶液100 g。液体组成为有机酸、硫酸与水混合。有机酸占液体总质量85%，硫酸占总质量的1%，水占总质量的14%。第一组有机酸为甲酸与乙酸的混合物，其质量比为3:7；第二组有机酸为纯乙酸；第三组有机酸为纯甲酸。将桉木分别置于预处理溶液中，充分摇匀后，油浴加热3 h，设置冷凝回流装置。由于甲酸沸点(100.8℃)较乙酸沸点(117.9℃)低，故第一、第二组加热温度为108℃，第三组加热温度为98℃。预处理之后，过滤收集滤渣和滤液。滤渣即为富纤维素组分(cellulose-rich

fraction, CF)。每组的滤渣经去离子水多次过滤洗涤、真空80℃干燥12 h后收集、称量，并标记为CF1、CF2和CF3保存。每组的滤液各自加入700 mL去离子水，发现滤液中出现絮状沉淀，过滤所得固体即为木质素组分(organosolv lignin, OL)，对各组木质素组分进行12 h冷冻干燥后，标记为OL1、OL2和OL3。滤液通过液相色谱(Waters 2695/Waters 2489, Waters Corporation, USA)分析其中的木糖(xylose)含量。未处理桉木标记为Raw，用于对照组。

### 1.3 组分结构表征和热解实验方法

未经处理的桉木与预处理之后的各组分，采用元素分析仪(Vario EL cube)进行元素分析。采用傅立叶红外光谱仪(Bruker TENSOR27)表征未处理桉木和解构后富纤维组分的结构差异。利用热重分析仪(STA40PC, Netzsch, Germany)与质谱(5975C, Agilent Technologies, U.S.A)联用仪对桉木及其解构组分的气体产物进行在线分析。在热重实验中，氮气作为载气，流量为40 mL/min。样品以40 K/min的加热速率从40℃加热至900℃，并在900℃保持20 min。

采用热裂解器(Pyroprobe 5200, CDS Analytical, U.S.A)连接气质联用仪(7890A/5975C, Agilent Technologies, U.S.A)对桉木原料及得到的各富纤维素组分与木质素组分快速热裂解的液相产物分布进行在线分析。快速热解温度为500℃，停留时间为20 s，加热速率为10 K/ms。热解产物经由气相毛细管色谱柱(Agilent 19091N-133, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm film thickness)进行色谱分离。使用NIST数据库和外标法对产物进行定性和定量分析。以上所有实验最少重复进行2次，确保实验结果的可重现性。

## 2 结果与讨论

由范氏分析法(Van soest)测出原料桉木生物质中纤维素占44.1%、木质素27.7%、木糖占15.6%。桉木经不同有机酸预处理之后，所得到的富纤维素组分(CF)、木质素组分(OL)、半纤维素分解产物木糖组分(xylose)的产物分布如图1所示。由图可知，经有机酸预处理后，富纤维组分的收率为55%~59%，木质素的收率为11%~16%，木糖的收率为

8%~10%。对比可知各预处理所得富纤维素组分含量比例大于桉木原料中纤维素占比,而木质素与木糖比例低于桉木原料中木质素与木糖占比,说明有机酸预处理是部分溶解除了木质素与半纤维素,从而使三组分分离。其中混合有机酸对木质素的解构效果最好,得到最高的木质素收率。甲酸对半纤维素组分的解构效果最好,得到最高的木糖收率。乙酸的解构效果介于混合酸和甲酸之间。这可能是由于甲酸和乙酸具有不同的酸性和催化能力的结果。有机酸对桉木的解构主要是通过酸催化断裂三组分间的共价键联结,木质素  $\alpha$ -芳基醚键与  $\beta$ -芳基醚键和半纤维素糖苷键等得到富纤维组分,木质素碎片和木糖等,木质素碎片可被有机酸溶解。另外木质素和糖类可进一步降解得到少量的苯酚类和呋喃类化合物。

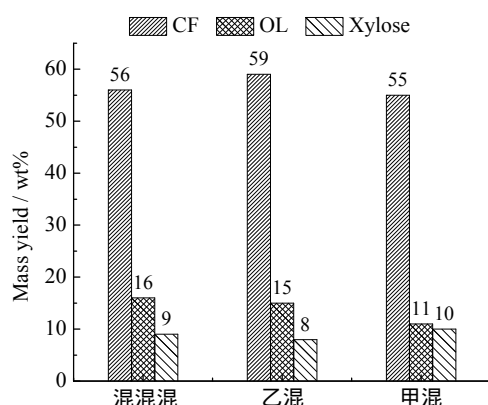


图 1 有机酸解构桉木的产物分布

Fig. 1 Product distribution from organosolv fractionation of eucalyptus

## 2.1 元素分析

表 1 给出了干燥无灰基下各组分的主要元素含量。未处理桉木的 C、H、N、S 和 O 元素含量分别为 47.61%、6.58%、0.09%、0%、45.72%。纯纤维素分子式为  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , 其 C、H 和 O 元素含量分别为 44.44%、6.17% 与 49.38%。比较预处理之后得到的富纤维素组分 CF1、CF2、CF3 的 C、O、H 元素含量可知,桉木在经过不同预处理之后所得的富纤维素组分的 C、H 和 O 元素比例与商业纯纤维素较为接近,说明有机酸预处理能有效地将桉木中纤维素、木质素以及半纤维素组分进行分离。

表 1 桉木各组分元素分析 (干燥无灰基)

Table 1 Elemental analysis of raw eucalyptus and its derived cellulose-rich fractions and organosolv lignins (dry ash free basis)

样品	C/%	H/%	N/%	S/%	O/%	O/C	H/C
Raw	47.61	6.58	0.09	0	45.72	0.960	0.138
CF1	43.90	6.29	0.04	0	49.77	1.134	0.126
CF2	44.50	6.43	0.05	0	49.02	1.101	0.131
CF3	44.44	6.33	0.06	0	49.17	1.106	0.129
OL1	61.92	5.64	0.09	0	32.35	0.522	0.174
OL2	62.03	5.60	0.09	0	32.28	0.520	0.173
OL3	61.94	5.68	0.10	0	32.28	0.521	0.176

## 2.2 各富纤维素组分的红外光谱分析

经预处理之后,各富纤维素组分的化学结构与桉木原料相比发生较大变化,利用傅立叶红外光谱仪可对其结构变化进行定性表征。桉木原料与各富纤维素组分 CF1、CF2 和 CF3 的红外光谱图如图 2 所示。由表 2 给出的特定波数吸收峰与特定官能团的对应关系,结合图 2 对比可知:位于  $1633\text{ cm}^{-1}$  处特征峰 1,位于  $1505\text{ cm}^{-1}$  处特征峰 2,位于  $1463\text{ cm}^{-1}$  处特征峰 3,位于  $1241\text{ cm}^{-1}$  处特征峰 5,位于  $1160\text{ cm}^{-1}$  处特征峰 6,位于  $835\text{ cm}^{-1}$  特征峰 8,相较于桉木原料,CF1、CF2 和 CF3 中对应的峰面积及峰强度均有明显的降低,甚至消失;位于  $1330\text{ cm}^{-1}$  处特征峰 4,位于  $900\text{ cm}^{-1}$  处特征峰 7,各富纤维素组分相较于桉木原料,对应的峰面积及峰强度都有所增加。以上变化归因于经过有机酸预处理后,所得的富纤维素组分中,木质素与半纤维素的含量明显降低。说明预处理对三组分起到了较好的分离解构作用。

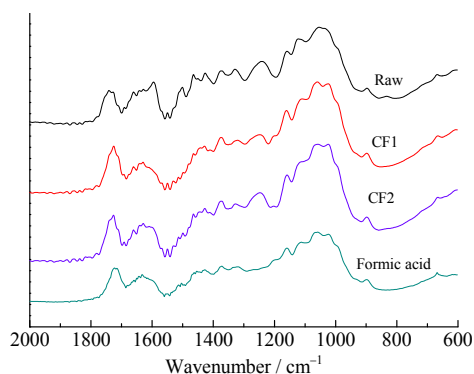


图 2 富纤维素组分的傅立叶红外光谱表征

Fig. 2 FT-IR spectra of raw eucalyptus and its derived cellulose-rich fractions

表2 富纤维组分各官能团的红外光谱特征峰

Table 2 The assignment of signals in the spectra of raw eucalyptus and its derived cellulose-rich fractions

峰位置( $\text{cm}^{-1}$ )	吸收峰光谱分类
3418	OH 伸展振动
2922	CH 和 $\text{CH}_2$ 伸展振动
1739	乙酰基或羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸展振动 (聚木糖)
1633	$\text{C}=\text{C}$ 伸展振动 (木质素)
1505	苯环伸展振动 (木质素)
1463	$\text{CH}_2$ 弯曲振动, 苯环振动 (木质素)
1425	$\text{CH}_2$ 剪切振动 (纤维素)
1373	CH 弯曲振动 (纤维素, 半纤维素)
1330	OH 平面弯曲振动 (纤维素)
1241	烷基芳基醚键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸展振动 (纤维素)
1160	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 不对称振动 (纤维素, 半纤维素)
1056	$\text{C}-\text{O}$ 伸展振动 (纤维素, 半纤维素)
1033	$\text{C}-\text{O}$ 伸展振动 (纤维素, 半纤维素)
900	异头碳振动 (纤维素, 半纤维素)
835	$\text{C}-\text{H}$ 平面弯曲振动 (木质素)

### 2.3 TG-MS 联用分析各富纤维素组分的热解特性

图3为各组分的TG和DTG曲线图。由TG图可知,未处理桉木热解可分为3个阶段,分别对应于DTG图上的3个失重峰。第一个峰较小,位于90位置附近,其热解质量损失主要是由于组分中自由水挥发所致,且占总质量损失的5%左右;第二个失重肩峰位于280,是由于生物质中的半纤维素组分热解温度较纤维素与木质素低,在此温度内,率先发生热解,造成质量损失<sup>[20]</sup>;第三个失重峰位于360附近,主要是由生物质中的木质素与纤维素在此温度区间内热解所致<sup>[20]</sup>。对比CF1、CF2和CF3组分的DTG曲线,可以发现:(1)桉木经过有机酸预处理后,能够有效地脱除半纤维素,使各富纤维素组分在280附近的肩峰基本消失;(2)各富纤维素组分对应的最大失重速率 $D_{\max}$ ,均高于桉木原料的对应参数,其中由混合酸处理所得的CF1的 $D_{\max}$ 值最大。这是由于纤维素热解更加剧烈,其最大失重速率大于木质素<sup>[21]</sup>。表明预处理后所得CF1、CF2和CF3组分有效去除了木质素,其中CF1纤维素纯度最高。(3)由TG曲线对比各组分热解后的残余质量分数,未处理桉木的热解残余质量分数大于各富纤维素组分,表明有机酸预处理过程能有效去除生物质中的灰分。同时由于在热解过程中木质素较纤维素与半纤维素会产生更多焦炭,因此

通过预处理有效去除木质素后使得热解后残余组分质量分数有明显降低<sup>[11]</sup>。

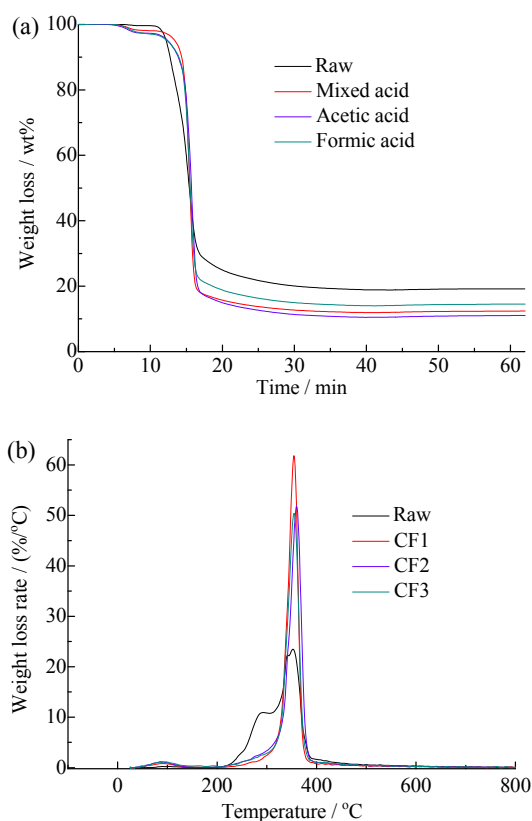


图3 桉木和富纤维组分的TG(a)和DTG(b)图

Fig. 3 TG/DTG curves of raw eucalyptus and its derived cellulose-rich fractions

桉木在热解过程中产生的主要气相产物包括 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。图4为桉木原料及各富纤维组分热解气相产物的TG-MS图。 $\text{H}_2\text{O}$ 是桉木热解的最主要产物,由图4可知,桉木原料 $\text{H}_2\text{O}$ 的析出包括3个峰,而CF1、CF2和CF3组分的 $\text{H}_2\text{O}$ 析出过程均只有两个峰,分别与各组分DTG的失重峰相对应。这是由于生物质热解过程中, $\text{H}_2\text{O}$ 的产生与其成分热活性相关。对于纤维素、半纤维素和木质素, $\text{H}_2\text{O}$ 都是主要热解产物。但由于在低温段各组分热稳定性为:半纤维素<木质素<纤维素,因此半纤维素热解产生 $\text{H}_2\text{O}$ 的时间早于木质素与纤维素。由于经预处理之后所得的富纤维素组分有效去除了半纤维素与木质素,使得 $\text{H}_2\text{O}$ 析出曲线中,由半纤维素热解产生析出肩峰基本消失,且水分析峰面积有明显降低。半纤维素、木质素与纤维素热解另外两种共同产物—— $\text{CO}$ 与 $\text{CO}_2$ ,其析出曲线同样遵循上述规律。 $\text{CO}$ 是由于生物质内部

C—O—C 与 C=O 断裂生成, 而  $\text{CO}_2$  是由—COOH 及 C=O 断裂重整而成。桉木原料热解反应中, 由于三组分热稳定性的差别,  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  的析出包括温度较低时由半纤维素热解产生与温度较高时由纤维素与木质素热解产生。对于富纤维素组分, 由于去除半纤维素, 使得低温时由半纤维素热解产生的

$\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  析出峰消失, 并且由于去除木质素, 使得各富纤维素组分在高温时段的气体析出峰较桉木组分略有降低。 $\text{CH}_4$  主要由纤维素中热解过程中— $\text{OCH}_3$  断裂产生, 因此各组分  $\text{CH}_4$  析出曲线基本一致, 对应于反应进行至 13 ~ 17 min 时随着纤维素热解析出。

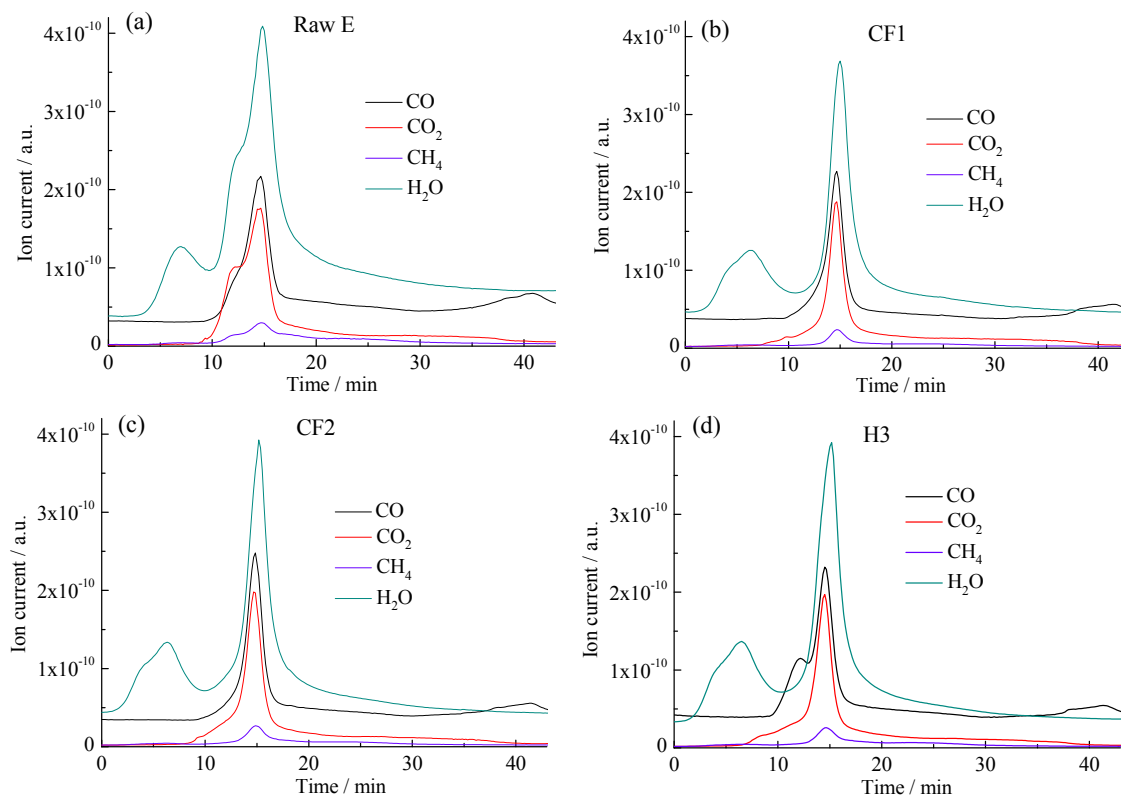


图 4 桉木和富纤维组分的 TG-MS 图

Fig. 4 TG-MS curves of raw eucalyptus and its derived cellulose-rich fractions

## 2.4 各组分快速热解的产物产率及分析

各组分的主要热解产物及其产率具体如表 3, 表 4 所示, 由于三组分较大的结构差异, 造成各自不同的热解产物分布, 纤维素在热解过程中主要生成脱水糖、呋喃类和醛酮类等物质<sup>[12]</sup>。其中左旋葡聚糖是一种重要的平台化合物, 可通过发酵和催化转化制取燃料、化学品和医药类产品<sup>[13]</sup>, 是热解过程中重要的目标产物之一。

在快速热解实验中, 由表 3 可知, 各富纤维素组分 CF1、CF2 和 CF3 的左旋葡聚糖产率较桉木组分均有显著提高, 分别由 4.79% 提高至 44.10%、38.10% 及 42.39%。左旋葡聚糖收率大幅提高的主要原因有: (1) 有机酸预处理过程中添加的少量硫酸能够有效钝化灰分中的碱金属和碱土金属。研究表

明灰分中含有各种碱金属和碱土金属, 尤其是其中的 K 元素, 在纤维素热解过程中起催化作用, 并使得纤维素的主要热解温度区向低温方向移动, 使固体焦产量增加, 同时催化促进与解聚反应相竞争的其他反应与热解产物的二次裂解, 使碳碳键的断裂生成小分子含氧化合物, 从而影响左旋葡聚糖的生成<sup>[14]</sup>。(2) 在木质纤维素生物质中, 纤维素与木质素之间存在着共价键联结。当它们共热裂解时, 具有相互抑制作用。这是因为木质素的热解温度范围宽、裂解过程缓慢, 而纤维素热解过程快速而剧烈, 纤维素的快速裂解是 H 等自由基反应, 而木质素中含有大量酚羟基, 会消除 H 自由基, 纤维素热解因此反应受阻, 使结焦等其他副反应大量发生, 焦炭残留率增加, 反应不彻底, 影响左旋葡聚糖产率<sup>[15]</sup>。

此外,由于生物质较低的热传导性,纤维素包裹在木质素和半纤维形成的复杂网络结构中,导致纤维素在热解过程中传热传质受到限制。而有机酸预处理可有效破坏生物质的复杂结构,进而使得左旋葡聚糖收率提高。

木质素快速热解主要产生酚类化合物,几乎不含有纤维素和半纤维素的热解产物。对比桉木热裂解产物中酚类的产率,如表4所示,OL1、OL2和

OL3的酚类物质产率均有增加。特别是2-甲氧基苯酚的收率有显著增加。其中混合酸和乙酸预处理得到的木质素热解产物分布相近,而甲酸预处理得到的木质素产生较多的苯酚类化合物,这可能是由于甲酸酸性和催化性能较强,会强化预处理过程中木质素 $\beta$ -O-4键和甲氧基侧链等断键反应,生成较小分子的木质素碎片,进而提高苯酚类化合物的产率。

表3 桉木及各富纤维素组分PY-GC/MS产物分布及产率

Table 3 Main compounds from fast pyrolysis of raw eucalyptus and its derived cellulose-rich fractions

停留时间 / min	产物	Raw	CF1	CF2	CF3
4.22	羟基乙醛	2.35%	5.17%	4.07%	5.38%
5.10	1-羟基-2-丙酮	0.60%	1.09%	1.84%	0.46%
5.82	乙酸	2.00%	2.02%	3.31%	0.63%
10.97	2-羟基-2-环戊烯-1-酮	0.93%	0.61%	1.01%	0.60%
19.04	2,3-酞基-d-甘露聚糖	0.97%	1.16%	1.67%	1.30%
20.63	1,4:3,6-二脱水糖-.a-d-吡喃葡萄糖	0.21%	0.32%	0.27%	0.25%
21.75	5-羟甲基糠醛	0.21%	0.79%	0.87%	0.83%
30.04	左旋葡聚糖	4.79%	44.40%	38.10%	42.39%

表4 桉木及各高纯木质素组分PY-GC/MS产物分布及产率

Table 4 Main compounds from fast pyrolysis of raw eucalyptus and its derived organosolv lignin fractions

停留时间 / min	产物	Raw	OL1	OL2	OL3
12.66	2-甲氧基苯酚	-	0.77%	0.77%	0.89%
14.54	木焦油醇	0.17%	0.61%	0.62%	0.74%
15.36	3-甲基苯酚	-	0.07%	0.06%	0.05%
15.74	4-乙基-2-甲氧基苯酚	0.02%	0.12%	0.12%	0.18%
17.67	2-甲氧基-3-(2-丙烯基)-苯酚	-	0.04%	0.04%	0.05%
18.10	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	0.26%	0.25%	0.27%	0.33%
19.10	2,6-二甲氧基苯酚	0.84%	1.57%	1.58%	1.91%
20.07	4-羟基-3-甲氧基-苯甲酸	0.59%	1.41%	1.49%	1.79%
23.89	2,6-二甲氧基-4-(2-丙烯基)-苯酚	0.84%	0.79%	0.82%	0.84%

### 3 结论

生物质在经过不同有机酸预处理之后,可有效去除与钝化灰分,同时将生物质的主要组分纤维素、半纤维素和木质素进行分离。将得到的富纤维素组分和木质素进行快速热解,可有效提高左旋葡聚糖和苯酚类化合物等重要目标产物的收率与选择性。其中乙酸与甲酸的混合酸处理效果最好。利用有机酸预处理生物质条件简单,可在常压、低温、较短

时间下就能高效分离生物质三组分,预处理试剂易回收,具有较好的工业应用前景。

### 参考文献:

- [1] 杜洪双, 常建民, 王鹏起, 等. 木质生物质快速热解生物油产率影响因素分析[J]. 林业机械与木工设备, 2007, 35(3): 16-20, 15. DOI: 10.3969/j.issn.2095-2953.2007.03.004.
- [2] 雷学军, 罗梅健. 生物质能转化技术及资源综合利用研究[J]. 中国能源, 2010, 32(1): 22-28, 46. DOI:

- 10.3969/j.issn.1003-2355.2010.01.005.
- [3] KUZHIYIL N, DALLUGE D, BAI X L, et al. Pyrolytic Sugars from Cellulosic Biomass[J]. *ChemSusChem*, 2012, 5(11): 2228-2236. DOI: 10.1002/cssc.201200341.
- [4] DALLUGE D L, DAUGAARD T, JOHNSTON P, et al. Continuous production of sugars from pyrolysis of acid-infused lignocellulosic biomass[J]. *Green chemistry*, 2014, 16(9): 4144-4155. DOI: 10.1039/C4GC00602J.
- [5] 刘华敏, 马明国, 刘玉兰. 预处理技术在生物质热化学转化中的应用[J]. *化学进展*, 2014, 26(1): 203-213.
- [6] ZHANG Z Y, HARRISON M D, RACKEMANN D W, et al. Organosolv pretreatment of plant biomass for enhanced enzymatic saccharification[J]. *Green chemistry*, 2016, 18(2): 360-381. DOI: 10.1039/C5GC02034D.
- [7] FERRER A, VEGA A, RODRÍGUEZ A, et al. Acetosolv pulping for the fractionation of empty fruit bunches from palm oil industry[J]. *Bioresource technology*, 2013, 132: 115-120. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.12.189.
- [8] ZHANG M J, QI W, LIU R, et al. Fractionating lignocellulose by formic acid: Characterization of major components[J]. *Biomass and bioenergy*, 2010, 34(4): 525-532. DOI: 10.1016/j.biombioe.2009.12.018.
- [9] YU G, LI B, LIU C, et al. Fractionation of the main components of corn stover by formic acid and enzymatic saccharification of solid residue[J]. *Industrial crops and products*, 2013, 50: 750-757. DOI: 10.1016/j.indcrop.2013.08.053.
- [10] ZHAO X B, LIU D H. Kinetic modeling and mechanisms of acid-catalyzed delignification of sugarcane bagasse by aqueous acetic acid[J]. *BioEnergy research*, 2013, 6(2): 436-447. DOI: 10.1007/s12155-012-9265-4.
- [11] QU T T, GUO W J, SHEN L H, et al. Experimental study of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose, and lignin[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2011, 50(18): 10424-10433. DOI: 10.1021/ie1025453.
- [12] 关倩, 蒋剑春, 徐俊明, 等. 木质纤维生物质热化学转化预处理技术研究进展[J]. *生物质化学工程*, 2014, 48(6): 56-61. DOI: 10.3969/j.issn.1673-5854.2014.06.010.
- [13] LI S, LYONS-HART J, BANYASZ J, et al. Real-time evolved gas analysis by FTIR method: an experimental study of cellulose pyrolysis[J]. *Fuel*, 2001, 80(12): 1809-1817. DOI: 10.1016/S0016-2361(01)00064-3.
- [14] 武宏香, 李海滨, 冯宜鹏, 等. 钾元素对生物质主要组分热解特性的影响[J]. *燃料化学学报*, 2013, 41(8): 950-957. DOI: 10.3969/j.issn.0253-2409.2013.08.008.
- [15] 金溢, 李宝霞. 纤维素与木质素共热解试验及动力学分析[J]. *化工进展*, 2013, 32(2): 303-307. DOI: 10.3969/j.issn.1000-6613.2013.02.010.

#### 作者简介:

孙江纬 (1989-), 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。