

不同金属离子对生物质热解特性的研究综述

刘金淼,姚 瑶,马欣欣,刘广青,何艳峰*

(北京化工大学化学工程学院,北京 100029)

摘要:针对生物质内部和外加金属离子对生物质热解特性的作用,分别论述了金属离子对纤维素、半纤维素和木质素等生物质主要组分热解特性及热解动力学的影响。

关键词:金属离子;浸渍;催化热解;生物质

中图分类号:X712

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)06-0032-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.06.008

Influence of different metal ions on biomass pyrolysis: A review

LIU Jin-miao, YAO Yao, MA Xin-xin, LIU Guang-qing, HE Yan-feng*

(Biomass Energy and Environmental Engineering Research Center, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The influence of internal biomass and metal ions added to biomass on the pyrolysis of biomass is overviewed. The roles of metal ions in pyrolysis characteristics and pyrolysis kinetics of main components of biomass, such as cellulose, hemicellulose and lignin, are discussed.

Key words: metal ions; impregnation; catalytic pyrolysis; biomass

自20世纪70年代爆发石油危机以来,寻求可替代、可再生的能源是当前迫切的任务。在诸多新能源中,生物质能作为一种可再生的清洁能源得到越来越多的重视。利用热解技术把丰富的生物质资源转化为高值能源的研究已经成为本世纪的一个热点。

生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,此外,生物质原料自身包含了一定含量的金属元素,它们以碳酸盐、磷酸盐或者氧化物、氯化物的形式存在于生物质中。在热解过程中,生物质热解特性和产物分布除了与生物质组分相关外,还受生物质中本身含有的金属离子和外加金属离子的影响。研究表明^[1],生物质中的金属离子在热解过程中具有降低焦油产量,提高固体和气体产物的作用。但是不同的金属离子又有各自不同的影响特性。通过研究金属离子在生物质热解中的作用机理,有助于深入了解生物质的热解过程。本文中总结了前人的实验研究,归纳了不同金属离子对生物质热解特性的影响。

1 生物质组分及热解产物

纤维素是天然高分子化合物,其化学结构是由

β -D-葡萄糖基通过1,4-苷键联结而成的线状高分子化合物。纤维素是不溶于水的均一聚糖,在生物质中通常占据了一半以上,因而其热裂解行为在很大程度上体现了生物质的热裂解规律。纤维素性质稳定,结构单一,在热解过程中主要生成乙醇醛、左旋葡聚糖和糠醛等。

半纤维素是由多种五碳糖、六碳糖及少量糖醛酸残基构成的不均一聚糖,含有丰富的支链结构^[2],各糖单元上存在羟基、羧基等官能团,导致其化学稳定性很差,易溶出,其主要热解产物为酸类、酮类、呋喃、醇类及少量芳香性化合物。

木质素是一类复杂的有机聚合物,存在于植物细胞壁中,是植物界中仅次于纤维素的最丰富和最重要的有机高聚物(主要由C₆~C₃即苯基丙烷单元所组成)。有3种基本结构,对羟基苯基结构、愈创木基结构和紫丁香基结构。不同种类植物中所含木质素结构单元不同。与纤维素、半纤维素相比,木质素的结构稳定,裂解过程复杂。

表1列出了生物质各组分在典型工况下的主要热解产物。

收稿日期:2015-10-30

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2012AA101809)

作者简介:刘金淼(1990-),女,硕士生;何艳峰(1977-),女,博士,讲师,主要从事生物质的资源化利用研究,通讯联系人,010-64429591, litasha@126.com。

表1 生物质各组分的主要热解产物

组分	化合物	分子式	相对含量/%
纤维素 ^[3]	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	15.91
	左旋葡聚糖酮	C ₆ H ₆ O ₃	8.71
	5-羟甲基糠醛	C ₆ H ₆ O ₃	6.41
	二氧化碳	CO ₂	5.52
	左旋葡聚糖	C ₆ H ₁₀ O ₅	4.52
木聚糖 ^[4]	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	20.24
	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	20.11
	甲酸	CH ₂ O ₂	7.60
	5-羟甲基糠醛	C ₆ H ₆ O ₃	6.39
	二氢-4-羟基-2(3H)-呋喃酮	C ₄ H ₆ O ₃	3.56
	5-甲基糠醛	C ₆ H ₆ O ₂	3.37
木质素 ^[5]	丁香醛	C ₉ H ₁₀ O ₄	12.73
	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	11.62
	香草醛	C ₈ H ₈ O ₃	8.28
	十八碳二烯酸乙酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	7.76
	2,6-二甲氧-4-丙烯基苯酚	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	5.45
	2,6-二甲氧基苯酚	C ₈ H ₁₀ O ₃	5.41

2 生物质内部金属离子对热解特性的影响

生物质在生长过程中会吸收土壤和空气中的一些无机营养元素(K、Na、Ca、Mg、Cl、S、P、Si等)参与其正常的代谢过程。与煤、石油、天然气等常规化石燃料相比,生物质中碱金属(主要是K、Na金属元

素)、碱土金属(主要是Ca、Mg金属元素)含量很高。

为了研究内部金属离子对热解特性的影响,通常采用水洗或酸洗的方法将生物质中的金属离子去除来进行研究。众多结果显示,酸洗对金属离子的脱出效果好于水洗,且不同酸的洗脱效果也不一样。王树荣等^[4]比较了不同洗涤去灰方式对热解特性的影响,结果发现,盐酸的去灰效果最好,对热解特性的影响也最大,硫酸次之,蒸馏水较差。热解活化能呈现出相同的趋势。王贤华等^[5]就无机盐矿物质对花生壳热解实验研究得出相同结论。杨昌炎等^[6]通过室温水洗、60℃热水洗以及质量分数0.5%硝酸洗涤等方法研究了生物质内部K⁺、Ca²⁺对玉米秸秆热解特性的影响,结果表明,不同的预处理方法对玉米秸秆结构及化学组成没有影响;酸洗好于水洗效果;K⁺、Ca²⁺等金属离子在热解中起着明显的催化作用,促使玉米秸秆转化形成更多的羰基化全物、CO₂和H₂O。Raveendran等^[7]对13种生物质进行了酸洗预处理,发现脱灰后生物质热解的挥发分产量增加,生物油产量提高,气体产量降低;脱灰增大了其有效比表面积,提高了生物油的热值。谭洪等^[8]进行了不同酸预处理对热解影响的实验研究,结果表明,酸洗明显降低了生物质中金属离子含量,使得热解后的气体和焦炭产量降低,焦油产量升高。Song等^[9]以稻壳为原料比较了不同温度下水洗和酸洗等预处理方法对热解特性的影响。由表2可知,酸洗脱出效果要好于水洗,且2种洗脱方

(上接第31页)

参考文献

- [1] 生物质快速热解制液体燃料的bioliq装置首次生产出汽油[J]. 石油炼制与化工, 2014, 45(2): 40.
- [2] 李理, 阴秀丽, 吴创之, 等. 生物质热解油气化制备合成气的研究[J]. 可再生能源, 2007, 25(1): 40-43.
- [3] 王贤华, 陈汉平, 贺瑞雪, 等. 生物质热解油的热解气化实验研究[J]. 太阳能学报, 2013, 34(1): 42-46.
- [5] 黄锋, 李文志, 商丽敏, 等. Ru, Rh, Pd, Ni/PPh₃均相催化精制生物油的试验研究[J]. 太阳能学报, 2013, 34(1): 75-81.
- [6] 朱富楠, 郑先伟, 鲁俊祥, 等. Pt/C催化生物油加氢制备含氧液体燃料[J]. 广东化工, 2014, 41(24): 3-5, 15.
- [7] 赵鸿杰. 生物油Ru/C催化加氢脱氧提质研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2011.
- [8] 杨浩, 王建红, 乔聪震, 等. 生物油模型化合物催化裂解精制机理[J]. 石油化工, 2012, 41(8): 876-879.
- [9] 张会岩, 肖睿. 水相生物油选择性加氢-催化裂解制取烯烃和芳

香烃的试验研究[J]. 工程热物理学报, 2012, 33(8): 1449-1452.

- [10] 王琦, 骆仲决, 王树荣, 等. 生物质快速热裂解制取高品位液体燃料[J]. 浙江大学学报, 2010, 44(5): 988-990, 1008.
- [11] 吕东灿, 刘运权, 王夺. 生物油中络合萃取乙酸的研究[J]. 化学工业与工程, 2013, 30(6): 32-36.
- [12] 阮仁祥. 生物油的精炼提质研究[D]. 合肥: 中国科技大学, 2011.
- [13] 谭文英, 许勇, 王述洋. 乳化剂及助乳化剂提高生物油/柴油乳化性能[J]. 农业工程学报, 2013, 29(24): 235-243.
- [14] 张健. 生物油乳化及其乳化液性质的研究[D]. 合肥: 中国科技大学, 2009.
- [15] 费雯婷, 刘荣厚, 周维奇, 等. 生物油催化酯化及其存储稳定性研究[J]. 太阳能学报, 2014, 35(11): 2177-2184.
- [16] Cheng Yi, Deng Xu-sheng, Liu Liu-jun, et al. Upgrading bio-oil by underpressure reaction rectification over catalysts supported by ZrO₂-Al₂O₃ [J]. Biomass Chemical Engineering, Jan, 2014, 48(1): 13-17. ■

表 2 生物质中碱/碱土金属含量及脱出率

样品	碱/碱土金属(干基)/(mg·kg ⁻¹)				脱出率/%			
	K	Na	Ca	Mg	K	Na	Ca	Mg
稻壳	5056.9	581.4	1572.5	844.6	—	—	—	—
水洗稻壳	407.1	88.8	1412.6	500.0	92.0	84.7	10.2	40.2
酸洗稻壳	17.3	55.8	214.7	9.9	99.7	90.4	86.3	98.8

式中, K 的脱出率均最高, Ca 的脱出率最低。实验结果表明, 不同温度下, 碱/碱土金属的存在形式不同, 导致热解产物分布不同, 碱/碱土金属的存在促进水-汽反应, 增加 H₂ 和 CO₂ 的生成。碱/碱土金属不仅促进了焦油中不稳定性杂环结构的断裂和脱酸/脱羧作用反应, 也增强重芳烃的热分解, 同时增加了左旋葡聚糖的分解, 其中, 碱土金属的作用强于碱金属。

由此可知, 生物质内部金属离子对自身热解具有一定的催化作用, 且不同种类金属离子作用机理不同, 对热解产物及分布情况影响不同。

3 外加金属离子对生物质热解特性的影响

目前, 金属离子的添加方式有干混、浸渍和离子交换等。各种方式的优缺点如表 3 所示, 现以浸渍方法应用最广。

表 3 金属离子的添加方式

添加方式	优点	缺点	举例
干混	机械混合, 操作简单, 方便, 费用低廉等。	不能进入生物质内部结构, 大大降低催化效果。	杨海平 ^[1]
浸渍	金属离子不仅在表面, 可进入生物质内部。	浸渍时间长。	武宏香 ^[10]
离子交换	通过化学反应, 使特定金属负载到生物质中。	操作复杂, 用料昂贵。	Richards ^[11]

3.1 外加金属离子对纤维素热解特性的影响

纤维素在生物质中所占比重最多, 因此纤维素热解特性在一定程度上代表了生物质本身的热解特性。

钾是生物质中含量最为丰富的金属离子, 其对生物质热解特性的影响得到研究者的普遍关注。王树荣等^[12]在红外辐射机理试验装置上进行了钾盐催化纤维素快速裂解机理研究。结果发现, K⁺的添加使焦炭产率升高, 焦油产率下降, 水分产率随 K⁺

增加, 从纯纤维素的 15.7% 提高到 26.0%。同种金属、不同盐的催化作用不尽相同。武宏香等^[10]在研究不同 K 存在形式浸渍纤维素的热解特性影响实验中得出, 虽然添加乙酸钾催化剂与氯化钾催化剂均能使纤维素在低温分解, 降低其最大热解反应速率, 使热解生成更多的 CO、CO₂、CH₄ 等小分子产物, 提高固体产率, 降低表观活化能, 但是添加乙酸钾催化剂比添加氯化钾催化剂的催化效果要好。

不同金属具有不同的催化性能。陆强等^[13]采用 Py-GC/MS 装置考察各金属氯化物 (KCl、CaCl₂、FeCl₃ 和 ZnCl₂) 对纤维素热解产物的影响。结果表明, CaCl₂ 和 FeCl₃ 会抑制纤维素热解形成挥发性产物, 而 KCl 和 ZnCl₂ 则不会。负载金属氯化物后都抑制了左旋葡聚糖的生成, 其中 KCl 和 CaCl₂ 主要促进了纤维素解聚后脱水形成呋喃类产物, 以及吡喃环开裂形成醛、酮、酸等小分子产物; FeCl₃ 和 ZnCl₂ 则主要是促进纤维素解聚后形成脱水糖以及呋喃类产物。

从反应机理来看, 纤维素挥发分的生成过程主要存在 2 条竞争路径: ①在转糖基的作用下糖苷键断裂释放出左旋葡聚糖; ②通过葡萄糖吡喃环的断环和重整生成以乙醇醛为代表的小分子化合物。纤维素热裂解的典型产物为左旋葡聚糖 (LG) 和乙醇醛, 其中 LG 含量可达无水生物油中的 45% ~ 84%。有实验表明, K⁺ 的添加会抑制左旋葡聚糖, 而对乙醇醛的催化具有更强的选择性。Fahmi 等^[14]和 Shimadan 等^[15]认为, Na⁺、K⁺、Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 能降低 LG 的生成, 促进生物焦、小分子化合物以及 H₂O 的生成; 而 Patwardhan 等^[16]认为, 金属离子可促进与解聚反应相互竞争的其他反应, 使纤维素的一次热解反应产生小分子化合物; 有研究者提出金属离子本身的酸碱性将会对纤维素热解过程产生影响, 但实际上较难验证。

相对而言, 过渡金属盐的催化性能较为温和, FeCl₂ 使纤维素热解焦炭产量和小分子挥发分产量增加, 左旋葡聚糖产量减少。而 Zn²⁺ 对糠醛的生成具有极高的选择性, 且随 Zn²⁺ 负载量增高, 糠醛的产率增加。

3.2 外加金属离子对半纤维素热解特性的影响

半纤维素由于其多支链结构, 化学性质极不稳定, 在低温下容易断裂分解。有研究表示, K₂CO₃ 的加入加快半纤维素支链的断裂, 促进了低温段热解; 而 Na₂CO₃ 的添加使半纤维素的支链结构稳定, 降

低了一次热解反应的可能性,促进了高温二次反应^[1]。彭云云等^[17]直接进行金属离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})浸渍半纤维素热解特性实验研究,结果表明,金属离子的加入促进半纤维素的热解,有利于半纤维素热解温度降低及最大失重温度向低温移动,最大失重速率减小,焦炭产率增加。其中, K^+ 对半纤维素热解特性的影响最为明显,且更能促进大分子组分发生裂变和重聚反应生成醇类、醛类、酮类等小分子化合物; Mg^{2+} 更倾向于促进焦炭的生成。但也有文献指出^[18-19],钾盐的添加能阻碍半纤维素裂解,使裂解温度稍微上升,裂解速率变慢。

从反应机理来看,金属离子的加入促进半纤维素聚糖结构的解聚,破坏单糖结构,且在高温作用下,破坏的单糖碎片结构的重整和异构化过程受到影响,促使杂环衍生类物质和呋喃类物质生成。通过大量实验研究可知,金属离子对半纤维素的催化具有选择性,这也为制备高附加值的目标产物提供了可能性,因此,相关研究者应根据目标产物设定实验方案及选择合适的金属离子催化剂。

3.3 外加金属离子对木质素热解特性的影响

与纤维素和半纤维素相比,木质素的结构稳定,裂解过程复杂,因此相对而言,针对木质素开展的研究相对比较贫乏。研究者通过比较不同金属盐对木质素热解特性的影响实验中发现, K_2CO_3 和 Na_2CO_3 对木质素在高温时的热解具有催化作用,且 Na_2CO_3 的加入使焦炭产量明显增加^[1]。Nowakowski等^[18]认为,碱金属能促进木质素生成小分子化合物,并通过促进聚合反应提高固体焦产率。叶结旺等^[20]采用热重分析法研究碳酸钠对碱木质素热解行为的影响。结果表明,碳酸钠的存在影响到碱木质素的解聚或“玻璃化转化”,使热重曲线向低温侧移动,降低主反应区活化能,并促进焦炭的形成。

3.4 外加金属离子对生物质热解特性的影响

生物质的热解特性在一定程度上由三大组分热解特性决定,但因生物质本身所含的物质及3组分之间的相互作用均会影响生物质本身的热解特性,因此,生物质的热解特性不是各主要组分的简单相加,对其热解特性的研究十分必要。

王震亚等^[21]比较了碳酸钾浸渍/干混2种预处理方式对白松热裂解催化效果的影响,结果发现,浸渍方式对热解表现出的催化作用强于干混;2种方式都使裂解气(H_2 、 CO 和 CO_2)的初始释放温度有不同程度的提前,且使气相产率上升液相产率下降,

并随碳酸钾负载量增加, H_2 、 CO 和 CO_2 生成量增加,其中 H_2 最为显著。

谭洪等^[22]研究了 K 、 Ca 、 Mg 等氯化盐浸渍处理方式对生物质热解特性的影响。从热解产物分布情况看, K^+ 催化作用最明显,并以降低生物油产率为代价,使生物油中的一些大分子质量组分发生重聚反应生成焦炭和小分子气体产物,促进 CO_2 生成而抑制 CO 的生成。 Ca^{2+} 则表现出不同的催化效果,相比于 K^+ 、 Ca^{2+} 以降低焦油产率来提高焦炭产率。而 Mg^{2+} 则没有前两者那么明显。Nowakowski等^[18]得到相同的结论。

刘志超^[23]通过研究 Na_2CO_3 、 Al_2O_3 等催化剂对松木屑的催化作用,并结合GC-MS分析得出,金属催化剂的加入主要影响了油的产量,并使油的性质发生变化,提高了油中呋喃类、醇类、糖类和含氮类化合物的质量分数。

肖军等^[24]采用TG-GC相结合方法,研究了以 NiO 和 CaO 为催化剂在水蒸汽气氛下对麦秸催化热解气化的特性实验,通过挥发分析出半焦的气化特性及催化剂对气化产物影响等方面研究表明,金属元素的加入使产气率增加,反应温度降低。

从反应机理来看,不同金属离子对生物质热解特性的影响不同。总的来说, K^+ 、 Na^+ 的催化效果主要体现在一次反应中; Mg^{2+} 可使油中的氧含量大幅度降低; Ca^{2+} 主要促进焦炭的产生; Ni^{3+} 有利于 H_2 的生成; Fe^{3+} 对降低有机馏分有利。金属离子的催化作用主要发生在物料表面和内部,而不在气相二次反应中。

3.5 外加金属离子对热解动力学的影响

不同的金属离子对生物质热解动力学会产生不同的影响。

按照广泛的应用模型可知,纤维素热解过程主要为:纤维素首先分解为活性纤维,通过活性纤维的生成和消耗过程控制热解失重过程。王树荣等^[25]通过研究 KCl 对纤维素热解动力学的影响发现, KCl 对活性纤维素的生成和消耗均有催化作用, KCl 的加入使低温段活化能从 266 kJ/mol 降到 99 kJ/mol 。 KCl 的存在使纤维素的表观动力学参数体现了一对竞争反应,其分别对应于焦炭和挥发分的生成,其中,低温段主要发生焦炭形成和小分子气体释放的过程,而较高温度有利于挥发分和气体产物的生成。廖艳芬等^[26]在以氯化钙为催化剂的实验中得到相同的结论,但其活化能降低程度没有王

树荣等^[25]的高。

胡松等^[27]采用热重分析方法研究在 800 ~ 1 000℃ 以 CaO、MgO、Fe₂O₃ 为催化剂对谷壳为代表的农林生物质热解特性的影响。结果发现,催化剂活性大小依次为 MgO > Fe₂O₃ > CaO,活化能范围为 15.25 ~ 123.74 kJ/mol。

Lahijani 等^[28]以开心果壳炭为原料,以 Na、Ca、Fe、K、Mg 等金属盐为催化剂进行 CO₂ 气化实验。结果可知,各金属离子的催化活性为:Na > Ca > Fe > K > Mg > 未添加。并通过不同动力学模型得出 Random Pore Model (RPM) 模型是最符合催化热解开心果壳炭反应进程的模型,在质量分数 5% Na 负载量催化剂条件下,活化能为 151 kJ/mol,比未添加催化剂条件下活化能低了 53 kJ/mol。

4 结论

不论生物质内部金属离子还是外加金属离子均对生物质热解具有一定催化作用,可影响气、液、固三相产物的分布及性质,尤以对生物质油性质的影响最为明显。金属离子通过降低反应活化能,使反应加速进行;通过对竞争反应的选择性,使固体产物和挥发性小分子生成容易。这为制备高附加值的目标产物提供了可能性。金属离子的催化作用主要发生在物料表面和内部,而不在气相二次反应中。因此,相关研究者应根据目标产物设定实验方案及选择合适的金属离子催化剂。

参考文献

- [1] 杨海平,陈汉平,杜胜磊,等. 碱金属盐对生物质三组分热解的影响[J]. 中国电机工程学报,2009,(17):70-75.
- [2] 余紫苹,彭红,林姐,等. 植物半纤维素结构研究进展[J]. 高分子通报,2011,(6):48-54.
- [3] 王树荣,骆仲决. 生物质组分热裂解[M]. 北京:科学出版社,2013.
- [4] 王树荣,廖艳芬,刘倩,等. 酸洗预处理对纤维素热裂解的影响研究[J]. 燃料化学学报,2006,34(2):179-183.
- [5] 王贤华,陈汉平,王静,等. 无机矿物质盐对生物质热解特性的影响[J]. 燃料化学学报,2008,36(6):679-683.
- [6] 杨昌炎,姚建中,吕雪松,等. 生物质中 K⁺、Ca²⁺ 对热解的影响及机理研究[J]. 太阳能学报,2006,27(5):496-502.
- [7] Raveendran K, Ganesh A, Khilar K C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components[J]. Fuel,1996,75:987-998.
- [8] 谭洪,王树荣. 酸预处理对生物质热裂解规律影响的实验研究[J]. 燃料化学学报,2009,37(6):668-672.
- [9] Song Hu, Long Jiang, Yi Wang, et al. Effects of inherent alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis at different tem-

- peratures[J]. Bioresource Technology,2015,192:23-30.
- [10] 武宏香,李海滨,赵增立. 钾元素对纤维素热解特性的影响[J]. 太阳能学报,2010,31(12):1537-1542.
- [11] Richards G, Zheng G. Influence of metal ions and of salts on products from pyrolysis of wood: Applications to thermochemical processing of newsprint and biomass[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,1991,21(1/2):133-146.
- [12] 王树荣,廖艳芬,文丽华,等. 钾盐催化纤维素快速热裂解机理研究[J]. 燃料化学学报,2004,32(6):694-698.
- [13] 陆强,张栋,朱锡锋. 四种金属氯化物对纤维素快速热解的影响(IV)Py-GC/MS 实验[J]. 化工学报,2010,61(4):1018-1024.
- [14] Fahmi R, Bridgwater A V, Darvell L I, et al. The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of Lolium and Festuca grasses[J]. Fuel,2007,86:1560-1569.
- [15] Shimadan, Kawamoto, Sakas. Different action of alkali/alkaline earth metal chlorides on cellulose pyrolysis[J]. J Anal Appl Pyrol, 2008,81(1):80-87.
- [16] Patwardhan P R, Satrio J A, Brown R C, et al. Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose[J]. Bioresource Technology,2010,101(12):4646-4655.
- [17] 彭云云,武书彬. 金属离子对半纤维素热裂解特性的影响[J]. 太阳能学报,2011,32(9):1333-1338.
- [18] Nowakowski D J, Janes J M. Uncatalysed and Potassium-Catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2008,83(1):12-25.
- [19] Yan R, Yang H, Chin T, et al. Influence of temperature on the distribution of gaseous products from pyrolyzing palm oil wastes[J]. Combust Flame,2005,142:24-32.
- [20] 叶结旺,金春德,宋平安,等. 碳酸钠催化碱木质素的热解动力学研究[J]. 林产化学与工业,2010,30(6):40-44.
- [21] 王震亚,曹建勤,鹿丹,等. 碱金属催化剂对生物质裂解的影响[C]. 第五届全国化学工程与生物化工年会,2008:1-5.
- [22] 谭洪,王树荣,骆仲决,等. 金属盐对生物质热解特性影响试验研究[J]. 工程热物理学报,2005,26(5):742-744.
- [23] 刘志超,仲兆平,丁宽,等. 松木屑催化热解及热解油分析[J]. 燃烧科学与技术,2014,20(1):91-94.
- [24] 肖军,沈来宏,邓霞,等. 生物质催化热解气化热重分析研究[J]. 太阳能学报,2009,30(9):1252-1257.
- [25] 王树荣,廖艳芬,骆仲决,等. 氯化钾催化纤维素热裂解动力学研究[J]. 太阳能学报,2005,26(4):452-457.
- [26] 廖艳芬,王树荣,骆仲决,等. 氯化钙催化纤维素热裂解动力学研究[J]. 燃料化学学报,2005,33(6):692-697.
- [27] 胡松,付鹏,向军,等. 典型农业生物质催化气化反应动力学特性研究[J]. 太阳能学报,2008,29(6):716-721.
- [28] Lahijani P, Zainal Z A, Mohamed A R, et al. CO₂ gasification reactivity of biomass char; Catalytic influence of alkali, alkaline earth and transition metal salts[J]. Bioresource Technology,2013,144(3):288-295. ■