

烘焙预处理改善生物质及其热解产物品质的研究进展

蔡瀚樂, 朱 亮, 马中青*

(浙江农林大学 竹子研究院, 浙江 杭州 311300)

摘要: 生物质是能够生产化学品和液体燃料的可再生碳源。在当前能源危机和环境污染日趋严重的背景下, 生物质热解技术在替代化石燃料制取高附加值产品方面取得重大进展。然而, 生物质存在成分复杂、热值低、含氧量及含水率高等问题, 限制了生物质热解技术的进一步发展。烘焙预处理是一种轻度预热解过程, 可有效降低生物质原料的含水率和 O/C 比, 提高能量密度, 进而提高后续热解产物(生物油、生物质炭和生物燃气)的品质。综述了烘焙预处理对生物质原料以及热解产物特性的影响。首先详细介绍了生物质烘焙的类型及其差异, 系统论述了烘焙温度、烘焙时间、烘焙气氛以及颗粒大小等烘焙工艺条件对烘焙产物的理化性质的影响。其次, 阐述了烘焙预处理对常规热解三相产物特性的作用机制, 以及烘焙预处理在催化热解制取平台化学品上的应用。最后, 展望了烘焙预处理的发展方向。

关键词: 生物质; 烘焙预处理; 热解产物; 生物油; 生物质炭; 生物燃气

中图分类号: X505

文献标识码: A

Research progress of the effect of torrefaction pretreatment on the properties of biomass and its pyrolysis product

CAI Hanle, ZHU Liang, MA Zhongqing*

(Bamboo Industry Institute, Zhejiang A & F University, Hangzhou 311300, China)

Abstract: Biomass is a renewable carbon source for producing chemicals and liquid fuels. Biomass pyrolysis technology has achieved significant advances in replacing fossil fuels for producing high value-added products considering the current energy crisis and increasingly severe environmental pollution. However, the complex components, low calorific value, high oxygen content, and moisture content in biomass limit the further development of this technology. Currently, biomass torrefaction pretreatment, a mild-pyrolysis process, effectively reduces the moisture content and O/C ratio, improves the energy density of biomass, and enhances the quality of pyrolysis products such as bio-oil, bio-char, and bio-gas. This study reviews the effects of torrefaction pretreatment on the properties of biomass and its pyrolysis products. First, the classification and reactor of biomass torrefaction pretreatment is introduced. Then, the effects of torrefaction conditions (e.g., temperature, duration time, atmosphere, and particle size) on the basic properties of torrefied products are discussed. Furthermore, the regulatory mechanism of torrefaction on the products obtained from pyrolysis polygeneration and catalytic fast pyrolysis is elaborated. Finally, the future development directions of this field are discussed.

Keywords: Biomass; Torrefaction pretreatment; Pyrolysis product; Bio-oil; Bio-char; Bio-gas

收稿日期: 2024-02-29

修回日期: 2024-03-14

DOI: 10.20078/j.eep.20240313

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52376214); 浙江省“领雁”研发攻关计划资助项目(2024C03225)

作者简介: 蔡瀚樂(2000—), 男, 浙江温州人, 硕士研究生, 主要研究方向为生物质热解。E-mail: caihanlezafu@163.com

通讯作者: 马中青(1987—), 男, 浙江义乌人, 副教授, 主要研究方向为生物质热化学转化。E-mail: mazq@zafu.edu.cn

目前,利用化石燃料导致的环境污染和二氧化碳过量排放等问题日益严重,构建清洁再生的能源供给结构迫在眉睫。生物质是唯一能够生产化学品和液体燃料的清洁可再生碳源^[1-2]。生物质热解技术可将生物质转化为生物质炭、生物油和生物燃气等 3 种不同形态的产品。然而,生物质存在水分和氧含量较高、有效氢碳比和能量密度低等缺点,导致生物质热解产物的品质较低,如生物油的含水量高、热值低、酸性强、组分稳定性差,进而限制了热解技术的商业化推广和发展^[2-5]。因此,必须对生物质原料进行改性提质预处理,进而改善生物质原料本身及其热解产物的品质。

生物质烘焙预处理是指生物质在较低的温度范围(150~300 ℃)内,通过生物质组分的部分热降解,进而脱除水分和轻质挥发分的轻度预热解过程^[6]。生物质经烘焙预处理后,原料内的自由水被全部脱除,O 元素被大量脱除,O/C 比大幅下降,能量密度和热值大幅提升,可研磨性增强^[7]。此外,烘焙预处理也可显著改善后续热解三相产物的品质^[8]:首先,生物质炭的产率显著增加,且生物质炭的固定碳含量和热值大幅提高;其次,生物油中的水分和氧含量显著降低,生物油中酚类

和酮类组分的含量增加,从而提高了生物油的稳定性;生物燃气中 CH₄和 H₂含量增加,CO₂含量降低,燃气热值显著提升。

本文针对烘焙预处理对生物质原料以及热解产物特性的影响进行了综述。首先详细介绍了生物质烘焙的类型及其差异,然后系统论述了烘焙温度、烘焙时间、烘焙气氛以及生物质粉末粒径等烘焙工艺条件对烘焙产物理化性质的影响,阐述了烘焙预处理对常规热解三相产物特性的作用机制以及催化热解制取平台化学品上的应用,最后展望了烘焙预处理的发展方向。

1 生物质烘焙预处理分类

生物质烘焙预处理过程中,根据烘焙环境的不同,可分为干法烘焙(Dry Torrefaction Pretreatment, DTP)和湿法烘焙预处理(Wet Torrefaction Pretreatment, WTP),烘焙装置如图 1 所示。干法烘焙预处理主要选用管式炉作为反应器,反应温度为 200~300 ℃,常压,烘焙气氛为氮气、氧气、二氧化碳和氨气等^[9]。湿法烘焙主要选用水热反应釜作为反应器,以水或水蒸气为反应介质,反应温度为 180~260 ℃,在亚临界压力下导致生物质中半纤维素发生局部水解,进而提升生物质原料品质^[10]。

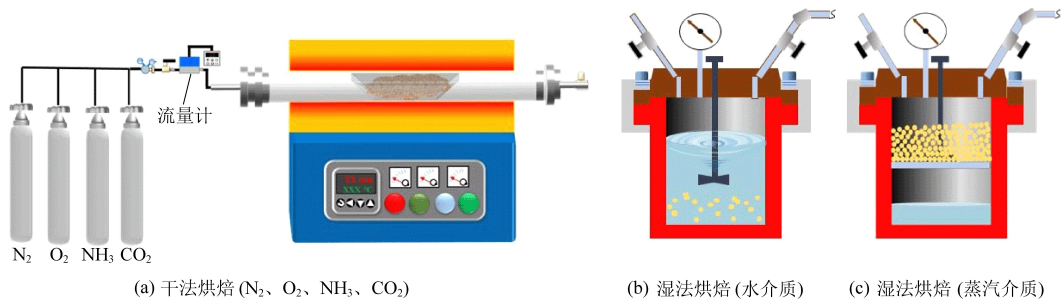


图 1 生物质烘焙预处理装置和分类

Fig. 1 Classification and reactor of the biomass torrefaction pretreatment

1.1 干法烘焙预处理

1.1.1 氮气烘焙预处理

氮气烘焙预处理采用氮气为烘焙气氛,是目前研究中最广泛的干法烘焙预处理方法。氮气是一种廉价的情性气体,可防止生物质在反应时发生氧化反应。在烘焙过程中,生物质中的自由水被烘干,半纤维素、纤维素和木质素等主要组分发生热降解,导致总质量下降^[11]。通常情况下,烘焙固体产物占原料质量的 60%~90%,而烘焙气体和液体产物占 10%~40%^[12]。随着烘焙温度升

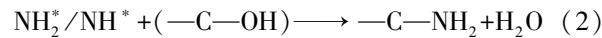
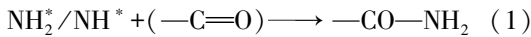
高,半纤维素和纤维素含量减少,而木质素含量逐渐升高;烘焙后固体产物的碳含量升高,氧含量减少;液相产物中酸类组分含量先增加后减少,酚类和酮类含量逐渐增加,其中酚类组分的含量最高;气相产物主要为 CO₂、CO、H₂O 和 CH₄,其中 CO₂ 含量最高^[13]。氮气烘焙过程中,生物质中的 O 元素主要以含氧气体产物(H₂O、CO₂和 CO)和含氧液体产物(酸类、醛类、酮类、酚类等)的形式脱除,从而降低生物中的 O/C 比,提高生物质的热值,改善生物质的能量密度和疏水性^[14]。

1.1.2 有氧烘焙预处理

有氧烘焙预处理是在氮气烘焙预处理基础上发展而来,主要是将氮气气氛更换为含氧的空气^[15]。采用空气作为气化剂,主要有以下优势:首先,以氮气作为载气气氛,需要采用空分设备将其从空气中分离出来,而空气气氛可以从大气中直接获取,有效降低载气成本^[16-17];其次,氧气会参与烘焙反应,降低反应活化能,促进生物质发生降解,降低烘焙所需温度,从而减少供热成本^[18];最后,生物质的氧化降解过程促进了生物质内部的传热和传质,可缩短烘焙时间。与氮气烘焙相比,有氧烘焙的载气成本较低,且氧气会参与热降解反应,因此达到相同的烘焙效果所需的烘焙温度更低,反应时间更短,可显著降低供热成本,更易进行商业化应用和推广。

1.1.3 氨气烘焙预处理

氨气烘焙预处理是采用氨气作为烘焙气氛,可改变生物质中的碳、氮和氧等元素组成,起到调控生物质有机元素分布的作用^[19]。在氨气烘焙过程中,氨气极易解离为 NH_2^* 和 NH^* 自由基,从而与 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、和 $-\text{C}=\text{O}$ 等含氧官能团发生美拉德反应(如反应式(1-2)),含氧官能团被含氮官能团所取代,从而增加 N 元素含量,降低 O 元素含量,达到掺氮和脱氧的目的^[20]。经过氨气烘焙后的生物质, N 元素含量大幅上升,使其成为富氮生物质,结合后续的快速热解工艺,可用于制备吡咯类、吡啶类和呋喃类等高附加值的含氮杂环化学品^[19-22]。



1.1.4 二氧化碳烘焙预处理

二氧化碳烘焙预处理与氮气烘焙预处理相似,主要是将氮气更换为二氧化碳。二氧化碳作为一种惰性气体,500℃以下的反应活性较低,能够起到保护作用^[20]。此外,采用二氧化碳作为烘焙气氛还具有以下几点优势:首先,二氧化碳是化石燃料燃烧释放的主要温室气体,可以从锅炉以及内燃机燃烧尾气中直接获取,不仅能降低载气成本,还能实现温室气体的二次利用^[23];其次,从锅炉燃烧尾气获取的二氧化碳气体温度高,起到了余热利用的作用,减少能耗成本^[9];最后,与氮气烘焙相比,二氧化碳具有较低的导热系数和高热稳定性,导致二氧化碳的热扩散系数低于氮气,因此烘焙产物具有更高的质量产率和能量产

率^[24]。采用锅炉尾气进行二氧化碳烘焙预处理,不仅能生产热值高、耐磨性好的燃料,还可以提高热电厂的尾气利用效率。

1.2 湿法烘焙预处理

1.2.1 水作为反应介质

由于湿法烘焙通常采用水作为反应介质,因此其最大优势是可以处理高含水率的生物质,无需干燥处理便可进行湿法烘焙实验^[25]。在湿法烘焙过程中,生物质中的半纤维素、纤维素和木质素等组分,在反应温度为 180~260℃的条件下会发生水解反应,且伴随脱水、脱羧、聚合和芳构化等化学反应。与干法烘焙相比,湿法烘焙不仅可以降低生物质中氧含量,提高原料的能量密度,还可以将生物质灰分中的碱和碱土金属(K、Na、Ca 和 Mg)溶解于水中,同时实现脱氧和脱灰的目的^[26]。反应过程中,生物质的 O 元素通过烘焙含氧气体产物和含氧液体产物的形式脱除,其中气体产物主要由 CO_2 和 CO 组成,液体产物主要为酸类、糖类和呋喃类物质^[26]。此外,在烘焙过程中半纤维素水解会产生大量乳酸、乙酸和甲酸等酸性组分,导致反应溶液的 pH 呈弱酸性,从而促进灰分从生物质中脱除,脱除率通常高于 50%^[27]。

1.2.2 蒸汽作为反应介质

蒸汽湿法烘焙也是采用水热反应釜作为反应器,主要原理是在 200~260℃的温度以及高压蒸汽作用下,通过瞬间泄压来实现生物质的组分分离和化学结构变化^[6]。首先,蒸汽湿法烘焙的反应釜底部的压缩水不与生物质粉末直接接触,而是将生物质粉末放在隔板上,使粉末与高温产生的蒸汽接触。采用蒸汽作为反应介质可以加速生物质三组分的分解,在更短的时间内实现烘焙反应,从而减少预处理时间和能耗成本^[28];其次,生物质中的丙酮溶解物在生物质成型过程中起到粘结剂的作用,而高压蒸汽加快了生物质中磷脂类等丙酮不溶物的脂解速度,进一步提高了成型燃料的品质^[29];最后,泄压时生物质中大部分的半纤维素被降解,灰分得到脱除,提高了成型燃料的燃料特性^[30]。因此,蒸汽烘焙的预处理时间更短,能耗成本更低,能量产率和热值更高。

2 烘焙预处理对生物质原料特性的影响

2.1 干法烘焙预处理

2.1.1 干法烘焙气氛的影响

根据上述干法烘焙过程中的反应活性差异,

烘焙气氛可分为惰性气氛(N_2 和 CO_2)和活性气氛(O_2 和 NH_3)两类气体。LI 等^[9]研究了4种烘焙气氛对杨木基本特性的影响(见表1),当烘焙温度均为300℃时,杨木烘焙固体产物的质量产率依次为 CO_2 (39.40%)> N_2 (37.82%)> NH_3 (32.43%)>14% O_2 (30.86%)。由于 NH_3 和 O_2 活性较高,会参与生物质的热降解反应,其质量产率低于惰性烘焙气氛。由元素分析可知,C元素含

量在14% O_2 气氛中增幅最大,为18.95%,其次是 CO_2 (17.83%)、 NH_3 (17.75%)和 N_2 (12.85%),而脱氧率和N元素含量均在 NH_3 气氛中达到最大。这主要是由于氨气烘焙时含氧官能团被含氮官能团所取代,从而同步实现掺氮和脱氧的效果^[20]。此外,在4种气氛中,有氧烘焙的挥发分和灰分含量最低,而固定碳含量和热值最高,这是因为生物质中的可燃组分与氧气发生了燃烧反应^[31]。

表1 干法烘焙气氛和温度对烘焙杨木基本特性的影响^[9]

Table 1 Effect of dry torrefaction atmosphere and temperature on the basic properties of torrefied poplar wood ^[9]												
烘焙气氛	烘焙温度/℃	元素分析/%					工业分析/%			高位热值/(MJ·kg ⁻¹)	质量产率/%	脱氧率/%
		C	H	O	N	S	挥发分	固定碳	灰分			
—	—	47.41	6.29	46.18	0.11	0.01	82.17	15.51	2.32	18.28	100	—
N_2	200	47.59	6.46	45.40	0.35	0.20	78.25	19.69	2.06	18.50	94.49	1.69
N_2	250	51.09	6.18	42.27	0.36	0.10	75.45	22.38	2.17	21.52	75.40	8.47
N_2	300	65.24	4.98	29.11	0.52	0.15	64.12	33.60	2.28	25.78	37.82	36.96
14% O_2	200	48.42	6.22	45.13	0.13	0.10	77.13	21.61	1.26	18.99	82.40	2.27
14% O_2	250	52.26	5.64	41.67	0.28	0.15	71.49	26.77	1.74	21.57	70.32	9.77
14% O_2	300	66.36	4.46	28.59	0.39	0.20	61.12	36.96	1.92	26.80	30.86	38.09
CO_2	200	47.42	6.52	45.83	0.13	0.10	77.18	21.14	1.68	18.68	96.42	0.76
CO_2	250	59.26	4.41	44.72	0.28	0.15	75.32	22.67	2.01	22.39	79.28	3.16
CO_2	300	60.26	4.13	32.79	0.39	0.20	62.31	35.53	2.16	25.81	39.40	29.00
NH_3	200	47.59	6.42	44.33	1.50	0.16	77.55	20.76	1.69	18.77	93.87	4.01
NH_3	250	51.75	6.14	38.13	3.86	0.12	70.49	27.53	1.98	22.19	71.47	17.43
NH_3	300	65.16	5.23	20.50	8.82	0.29	63.68	34.31	2.01	26.48	32.43	55.61

2.1.2 干法烘焙温度的影响

烘焙温度是对烘焙固体产物特性影响最大的因素^[32]。目前,研究人员已研究了烘焙温度对秸秆^[33]、毛竹^[34]、棉秆^[5]等生物质原料预处理的影响。MA 等^[34]研究了烘焙温度对毛竹质量产率的影响,结果表明,随着烘焙温度从210℃增加至300℃,毛竹烘焙固体的质量产率和能量产率分别从95.34%和97.36%减小至59.98%和75.11%。薛俊杰等^[33]研究了烘焙预处理对玉米秸秆特性的影响,发现烘焙温度的升高使固体产物中碳含量增加,而氢与氧含量逐渐减少,导致H/C比与O/C比显著下降。LI 等^[9]研究了烘焙温度对杨木性质的影响,发现随着烘焙温度的升高,挥发分含量不断降低,而固定碳和灰分含量升高。烘焙温度升高带来上述产物的特性变化,主要归因于烘焙温度对生物质化学结构的影响。MA 等^[34]研究了不同烘焙温度条件下毛竹化学结构的变化规律(图2),随着烘焙温度升高,半纤维素含量逐渐降低,木质素含量逐渐升高,纤维素含量先上升后

下降,纤维素的结晶度从46.6降低至30.4,表明纤维素结晶区在较高的烘焙温度条件下逐渐被破坏^[35-36]。通过红外观察发现,—OH、C=O和C—O等含氧官能团的吸光度逐渐降低,表明较高的温度会加剧半纤维素和纤维素发生脱水、脱羧和脱羰等反应,从而导致氧含量的降低和碳含量的升高^[37-38],这些官能团的变化也导致烘焙固体产物的H/C与O/C比例逐渐接近煤炭。

2.1.3 干法烘焙时间的影响

除烘焙温度外,烘焙时间对烘焙固体产物也有较大影响,烘焙时间一般为15~60 min^[2]。LI 等^[39]研究了烘焙时间对毛竹质量产率和热值的影响,结果表明,随着烘焙时间由10 min增加到90 min,毛竹的烘焙固体产物质量产率由84.83%下降至44.20%,而高位热值则由19.11 MJ/kg增加到22.06 MJ/kg。WANNAPEERA 等^[40]研究了烘焙时间对银合欢降解行为的影响,结果发现,随着烘焙时间的延长,在250℃条件下保温15 h后,碳和氧含量分别达到61.3%和32.3%,但固体产率

由 85.0% 下降到 47.0%, 这是因为银合欢中的含氧官能团被分解, 转化为 H_2O 和 CO_2 。综上所述, 烘

焙时间的增加可以提高生物质的热值, 但也会降低质量产率。

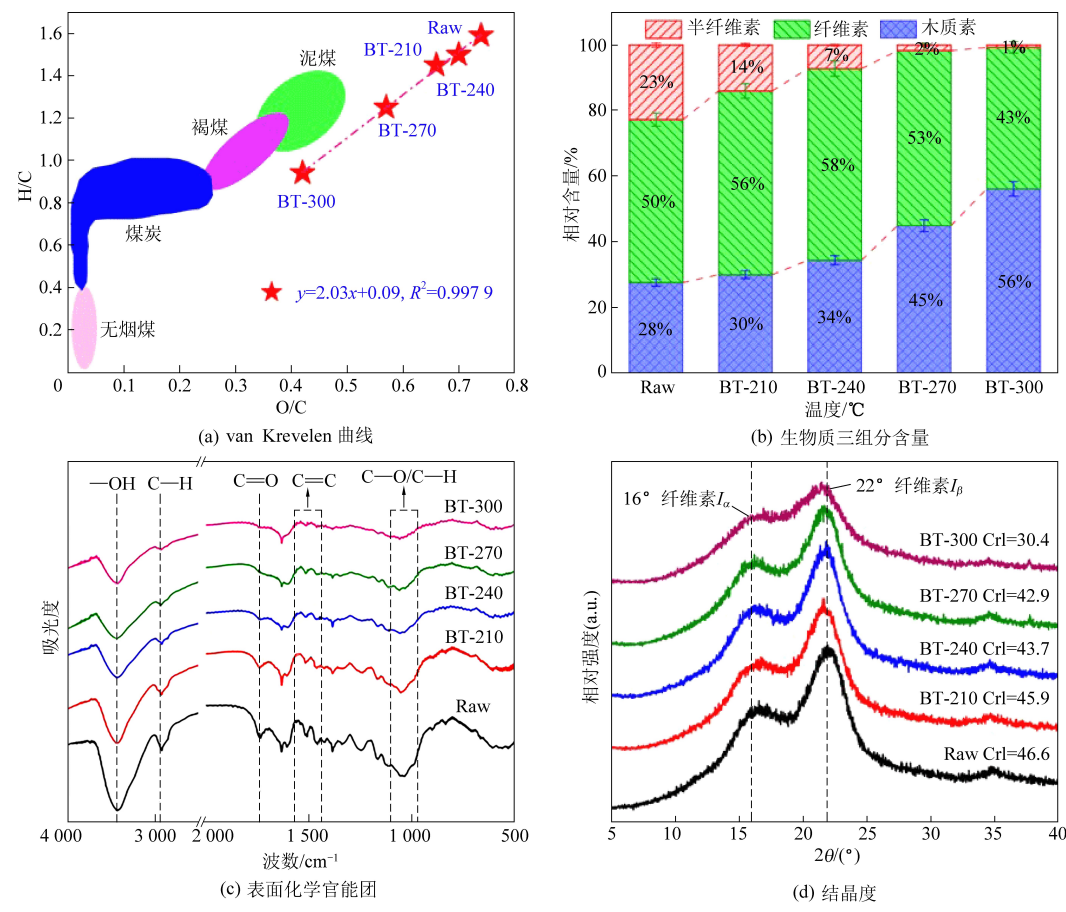


图 2 烘焙温度对竹材固体产物化学结构的影响^[34]

Fig. 2 Effect of torrefaction temperature on the chemical structure of bamboo solid products^[34]

2.1.4 生物质粉末粒径的影响

生物质是一种不良的热导体物质, 粒径大小会影响颗粒间的传热效率, 进而影响生物质的热降解速率^[41]。因此, 生物质粉末粒径大小也是生物质烘焙的重要参数之一^[42-43]。PENG 等^[42]研究了粉末粒径对生物质烘焙的影响, 结果表明, 在烘焙过程中粒径小于 1 mm 的颗粒内部温度梯度很小, 主要是因为烘焙产生的水蒸气在小颗粒内部易于扩散, 提高了传热效率。WANG 等^[43]采用喷动床反应器, 研究了粉末粒径对生物质烘焙固体产物特性的影响, 发现随着粉末粒径增大, 固体产物的能量产率降低, 并且增加了反应器中产物的残留量。上述实验表明, 减小粉末粒径可以增加烘焙速率, 从而提高烘焙固体产物和生物油的产率。

2.2 湿法烘焙预处理

2.2.1 湿法烘焙温度的影响

与干法烘焙不同, 湿法烘焙温度较低, 一般为

160~260 ℃。蔡伟等^[26]研究了湿法烘焙温度对杨木烘焙产物质量产率的影响, 发现随着湿法烘焙温度升高, 烘焙固体产物的质量产率从 70.94% 下降到 43.33%, 而气体产物和液体产物的质量产率逐渐增加, 主要原因是生物质三组分在较高的烘焙温度下通过水解反应转化为烘焙气体和液体产物。HU 等^[44]通过开展毛竹湿法烘焙实验发现 (表 2), 烘焙温度的升高使毛竹的 O 元素含量显著降低, 脱氧率达到 49.36%, O/C 比从 0.63 降低至 0.25, 热值从 18.80 MJ/kg 增加到 25.31 MJ/kg, 其中生物质中的 O 元素主要以烘焙含氧气体产物和含氧液体产物的形式脱除。ZHANG 等^[45]选取稻壳作为原料进行湿法烘焙实验, 随着烘焙温度的升高, 稻壳中的挥发分含量从 73.5% 下降至 63.0%, 而固定碳含量显著增加。此外, 研究还发现随着烘焙温度的升高, 灰分含量先减少后增加, 这主要是因为高温下烘焙固体产物的质量损失严重, 远高于灰分中碱和碱土金属元素的脱除速率。

表 2 湿法烘焙温度和时间对毛竹烘焙固体产物性能的影响^[44]

Table 2 Effects of wet torrefaction temperature and holding time on the properties of torrefied bamboo^[44]

烘焙温度/℃	烘焙时间/min	元素分析/%						工业分析/%			高位热值 (MJ·kg ⁻¹)	能量 产率/%	脱氧率/ %
		C	H	O	N	S	O/C	挥发分	固定碳	灰分			
—	—	46.12	6.11	47.47	0.05	0.25	0.77	82.96	15.90	1.14	18.85	100	—
180	30	49.03	6.56	44.19	0.02	0.20	0.68	88.66	11.31	0.03	18.42	69.94	6.91
180	60	49.36	6.63	43.83	0.03	0.15	0.67	87.65	12.33	0.02	18.58	69.76	7.67
180	90	49.70	6.36	43.79	0.03	0.12	0.66	87.52	12.47	0.01	18.70	69.60	7.75
180	120	50.57	6.48	42.84	0.02	0.09	0.64	87.24	12.75	0.01	18.66	68.99	9.75
180	150	50.95	6.45	42.50	0.03	0.07	0.63	86.55	13.44	0.01	18.80	68.94	10.47
220	30	53.54	6.28	40.15	0.03	0.00	0.56	81.40	18.58	0.02	19.63	64.93	15.42
220	60	54.07	6.18	39.62	0.03	0.10	0.55	77.40	22.58	0.02	19.70	63.48	16.54
220	90	54.53	5.96	39.48	0.03	0.00	0.54	77.24	22.75	0.01	19.96	63.42	16.83
220	120	55.09	5.79	39.00	0.03	0.09	0.53	75.14	24.85	0.01	20.33	63.34	17.84
220	150	55.54	6.28	38.15	0.03	0.00	0.52	71.46	28.53	0.01	21.28	63.33	19.63
260	30	68.84	5.46	25.61	0.03	0.06	0.28	55.28	44.70	0.02	24.54	62.24	46.05
260	60	70.04	5.42	24.51	0.02	0.01	0.26	54.46	45.52	0.02	25.10	62.06	48.37
260	90	70.21	5.38	24.30	0.02	0.09	0.26	54.15	45.84	0.01	25.29	60.95	48.81
260	120	70.53	5.35	24.11	0.01	0.00	0.25	53.72	46.27	0.01	25.23	58.88	49.21
260	150	70.56	5.39	24.04	0.01	0.00	0.25	53.31	46.68	0.01	25.31	57.70	49.36

湿法烘焙温度的升高同样对生物质化学结构有显著影响。以 CAI 等^[46]开展的杨木湿法烘焙实验为例,首先,随着湿法烘焙温度逐渐升高,杨木中碱和碱土金属的含量大幅度下降,在 260 ℃ 时脱除率达到分别达到 90.99% (K)、86.65% (Mg)、66.09% (Ca) 和 36.29% (Na),其中 K 和 Mg 主要以水溶性形式存在而脱除率最高(图 3 (a))^[47]。其次,纤维素的结晶度先增大后减小,这表明较低烘焙温度会导致非结晶区纤维素分解,增加纤维素结晶度,而烘焙温度的持续升高会使纤维素结晶区完全被破坏^[48]。通过红外观察进一步发现,—OH、C=O 和 C—O 等官能团的吸收峰强度随烘焙温度升高而逐渐降低,表明较高的温度会加剧半纤维素和纤维素在烘焙过程中发生脱氧反应。

2.2.2 湿法烘焙时间的影响

与干法烘焙不同,湿法烘焙的时间为 5 min 至数小时。HU 等^[44]研究了湿法烘焙时间对毛竹能量产率的影响(表 2),发现随着烘焙时间增加,烘焙固体产物的能量产率会下降,以 260 ℃ 为例,当烘焙时间由 30 min 增至 150 min 时,其能量产率由 62.24% 逐渐下降到 57.70%。GAO 等^[49]研究了湿法烘焙时间对水葫芦固体产物特性的影响,结果表明,烘焙时间的增加使水葫芦烘焙固体产

物的热值不断增加,表现出更好的结构特性,但烘焙时间过长对固体产物的化学性质影响不大。同时,NAKASON 等^[50]也得出了相似结论,烘焙时间的增加会促进脱水和脱羧反应,从而使热值提升。GHANIM 等^[51]研究了烘焙时间对动物粪便的化学性质的影响,结果表明,烘焙时间增加后,产物中的挥发分含量降低明显,这主要源于半纤维素和纤维素成分的降解。综上所述,湿法烘焙时间的增加会提升固体产物的热值,但不宜过长。

3 烘焙对热解的影响

3.1 烘焙对热解多联产产物特性的影响

3.1.1 生物油

生物质热解产生的液体产物称为生物油,具有便于储存运输和灰分含量低等优点,但同时也存在含水率高、氧含量高,黏度大以及腐蚀性强等缺点^[3]。目前,烘焙预处理技术是一种有效改善生物油品质的方法,已被广泛用于生物油提质的研究。研究人员已经对秸秆^[52]、棉秆^[5]和木材^[53]等生物质开展了干法烘焙对热解生物油产率和性质影响的研究,以秸秆为例,CHEN 等^[52]对烘焙预处理前后的秸秆固体产物开展常规热解实验,发现随着烘焙温度的升高,热解生物油产率明显降低,主要是由于烘焙过程中挥发分的过度损失。

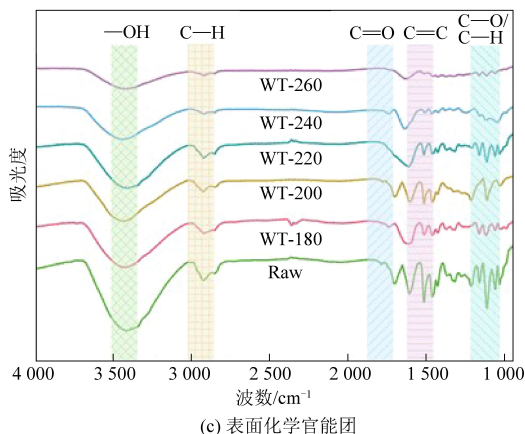
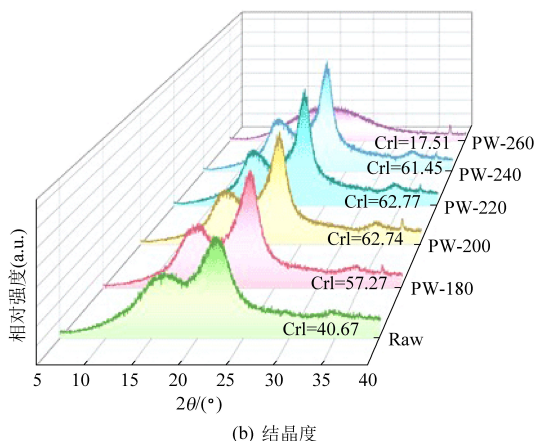
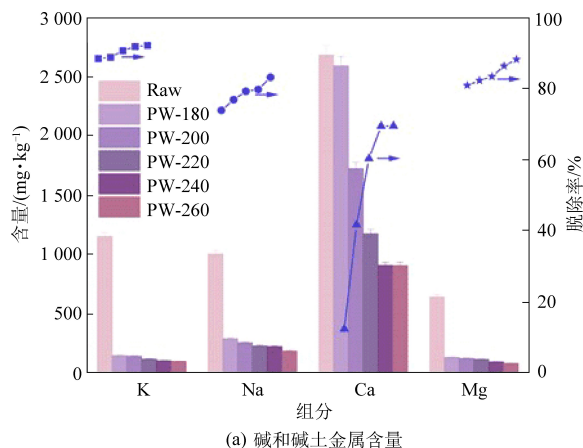


图3 温度对杨木湿法烘焙固体产物化学结构的变化^[47]

Fig. 3 Evolution of chemical structure of poplar wood after wet torrefaction at different temperatures^[47]

此外,生物油中水分和酸的含量急剧降低,而酚类化合物含量增加,这是因为半纤维素分解产生的乙酸等酸性物质大量分解,且木质素在烘焙过程中发生解聚。DAI 等^[54]研究了湿法烘焙对玉米芯热解生物油组分分布的影响,发现湿法烘焙预处理后得到的热解生物油中,酸类和酮类的含量显著降低,而糖类物质的含量有所增加,酸类物质的减少是由于半纤维素中大部分乙酰基的脱

除。此外,碱和碱土金属元素的脱除显著提高了生物油中左旋葡萄糖的产率。有学者也研究了氨气烘焙对热解生物油的影响,LI 等^[9]研究了氨气烘焙对杨木热解行为的影响,结果表明,氨气烘焙后的生物油组分与其他烘焙类型差异很大,其中含氮物质显著增加,酸的相对含量急剧下降,这主要是由于烘焙过程中发生了美拉德反应,杨木中的大部分羰基被 NH_2^* 和 NH^* 自由基取代^[19,55]。

3.1.2 生物炭

生物炭是生物质热解多联产过程中的固体产物,被广泛应用于能源和环境领域。目前,研究人员已研究了烘焙预处理对秸秆^[52]、稻壳^[52]以及桉木^[56]等生物质原料热解过程中生物炭性能的影响。CHEN 等^[52]对干法烘焙后的秸秆开展了热解实验,研究发现随着烘焙温度的升高,生物炭成为主要的热解产物,其孔隙结构变化明显,比表面积急剧增大,这是因为木质素在烘焙固体产物中的相对含量增加,而木质素是生物炭的主要来源。ZHANG 等^[45]对湿法烘焙后的稻壳开展了热解实验,结果表明,湿法烘焙后的生物炭产率较低,这可能归因于生物质在湿法烘焙过程中发生了较多的碳化和交联反应^[56]。此外,随着湿法烘焙程度的加深,生物炭的灰分含量明显增加, SiO_2 相对含量从原料的 90.3%增加到烘焙后的 98.7%。这是由于 Si 在稻壳中以 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 形式稳定存在,难以通过湿法烘焙脱除。

3.1.3 生物燃气

生物燃气是生物质热解产生的气体产物,其中最主要的组分是 CO_2 、 CH_4 、 CO 和 H_2 ,可用于锅炉燃烧供热。目前,研究人员已研究了烘焙预处理对棉秆^[5]、方竹^[57]以及稻壳^[45]等原料的后续热解燃气组分的影响。杨晴等^[5]研究了烘焙温度对棉秆热解气体的影响,结果表明,随着烘焙温度的升高,热解气体中 H_2 和 CH_4 含量增大,而 CO 含量由 48% 逐渐减少到 34%,主要归因于烘焙过程中半纤维素发生分解^[58-59]。张雨等^[57]在研究烘焙预处理对方竹热解产物特性的影响时也得出相似结论,随着烘焙温度升高,热解气中 CO_2 、 H_2O 、 CO 、 CH_4 相对含量降低, H_2 的相对含量有所提高。ZHANG 等^[45]通过研究湿法烘焙对稻壳热解气体性质的影响发现,当烘焙温度为 150 °C 时,生物燃气产率由原料的 32.0% 降低到 27.2%,因为碱和碱土金属元素含量的降低改变了热解反应路径。

3.2 催化热解在烘焙上的应用

生物质催化热解技术是一种高效的热化学转

化途径,在催化剂的作用下,热解产物通过化学反应定向转化为高附加值的平台化学品。然而,由于生物质原料存在高氧含量和高灰分含量的先天品质缺陷,催化热解存在目标产物收率低和催化剂易积炭失活等问题,仍然长期制约着该项技术的发展。上述讨论的不同生物质烘焙预处理方法表明,烘焙预处理可以改善生物质的品质,从而对热解产物的分布以及生物油的性能产生重大影响。因此,生物质烘焙预处理耦合催化热解技术可以显著提高生物油品质。

3.2.1 干法烘焙耦合催化热解

由前文论述可知,干法烘焙预处理可有效脱除生物质中的 O 元素,提高生物质的有效氢碳比,改善生物质品质。目前,干法烘焙脱氧预处理技术已广泛用于生物质催化热解制取芳烃等平台化学品。CHEN 等^[60]对烘焙预处理前后的松木开展催化热解实验,研究发现烘焙后的松木催化热解产生的生物油中酸类、酮类、醛类和酚类等物质含量急剧降低,芳烃化合物含量明显增加。NEUPANE 等^[61]在 550 ℃ 下对烘焙后的松木进行催化热解,结果表明,在 250 ℃ (15 min) 的烘焙条件下,松木常规热解得到的生物油芳烃含量约为 0.18%,酚类含量约为 2.67%;而催化热解的芳烃产率为 37.34%,酚类产率为 0.43%。这主要是因为木质素在烘焙过程中的结构发生显著变化,产生了较多酚类物质;进一步在催化剂的作用下,通过脱水、氢转移和裂解反应转化为芳烃化合物。ZHENG 等^[62]也研究了烘焙程度对玉米芯催化热解产物分布和芳烃选择性的影响,轻度和中度烘焙(210 ℃ 和 240 ℃)对芳烃产率有促进效果影响,然而,深度烘焙(270 ℃ 以上)会导致积炭急剧增加,抑制芳烃生成。

3.2.2 湿法烘焙耦合催化热解

生物质除了含有大量 O 元素外,还含有一定的碱和碱土金属等无机物质,在热解过程中起催化作用,但同时也对催化剂活性以及生物油组分有着负面影响,而湿法烘焙预处理不仅可去除生物质中的含氧组分,还可以脱除无机组分^[63]。ZHU 等^[64]采用 Ga 改性多级孔 HZSM-5 双功能催化剂,研究了湿法烘焙预处理对玉米秸秆催化热解制取轻质芳烃的影响。研究发现随着烘焙温度逐渐升高,芳烃产率先增加后减少,在 220 ℃ 时芳烃产率最大。这表明温和的烘焙温度可以有效降低生物质三组分之间的交互作用,促进分解;而过

高的烘焙温度则会过度分解纤维素,抑制芳烃生成。蔡伟等^[26]以杨木为原料,探究了烘焙温度等工艺参数催化热解制取轻质芳烃的影响。结果表明随着烘焙温度的增加,杨木的 O 元素和灰分得到有效脱除;当催化剂与烘焙杨木质量比为 3 : 1,热解温度为 850 ℃ 时,轻质芳烃获得最高产率。

3.2.3 氨气烘焙耦合催化热解

此外,氨气烘焙预处理对生物质的元素分布具有明显调控效果,可有效应用于生物质热解制备吡咯类、吡啶类和吡啉类等高附加值的含氮杂环化学品。MA 等^[55]研究了烘焙温度对含氮化学品的影响,发现随着烘焙温度的升高,烘焙固体产物中氮的含量从 0.03% 增加至 7.59%,较高温度可以促进热解生物油中吡咯类和季铵盐类含氮化合物的生成。进一步地,生物质氨气烘焙预处理耦合催化热解技术也得到发展, HZSM-5 等催化剂被引入,用于提高含氮杂环化学品的产率。ZHENG 等^[65]研究了氨气烘焙温度对云南松结构和特性的影响,还进一步探讨了 Co/HZSM-5 催化剂对烘焙生物质热解产物的影响。结果表明烘焙温度的升高有效抑制了含氮挥发物的释放,促进了 O 元素的脱除。将氨烘焙后的云南松进行催化热解,发现烘焙温度为 275 ℃ 时,生物油中含氮化合物含量达到最大值,主要归因于催化剂中的 -Co-O-Si-位点对美拉德反应的促进作用。

4 挑战和未来展望

本文详细介绍了生物质烘焙的类型及其差异,系统论述了烘焙温度、烘焙时间、烘焙气氛以及生物质粉末粒径等烘焙工艺条件对烘焙产物理化性质的影响,阐述了烘焙预处理对常规热解三相产物特性的作用机制以及烘焙预处理在催化热解制取平台化学品上的应用。针对目前烘焙预处理技术所面临的挑战以及未来发展方向提出以下几点建议。

(1) 优化工艺参数。生物质烘焙预处理研究多为微量反应,无法为技术的大规模应用和推广提供参考,需要进一步探究。(2) 明晰反应特性。针对生物质种类繁多,品质差异的特点,需要明确各类型烘焙预处理技术手段的反应特点,以适配不同生物质的改性,达到最优提质效果。(3) 拓展技术应用。烘焙预处理技术耦合催化热解技术已被证明是提高芳香族以及含氮化学品产率的有效方法,应当从多角度、多层次以及多领域开发烘焙

参考文献 (References) :

[1] BUI Hau Huu, TRAN Khanh Quang, CHEN Wei Hsin. Pyrolysis of microalgae residues—A kinetic study [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 199: 362–366.

[2] CHEN Wei Hsin, LIN Bo Jhih, LIN Yu Ying, et al. Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2021, 82: 100887–100920.

[3] CZERNIK S, BRIDGWATER A V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil [J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(2): 590–598.

[4] MOHAN Dinesh, PITTMAN Charles U, STEELE Philip H. Pyrolysis of wood/biomass for bio – oil: A critical review [J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(3): 848–889.

[5] 杨晴, 梅艳阳, 郝宏蒙, 等. 烘焙对生物质热解产物特性的影响 [J]. *农业工程学报*, 2013, 29(20): 214–219.

YANG Qing, MEI Yanyang, HAO Hongmeng, et al. Effect of torrefaction on characteristics of pyrolytic products of biomass [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2013, 29(20): 214–219.

[6] 胡海涛, 李允超, 王贤华, 等. 生物质预处理技术及其对热解产物的影响综述 [J]. *生物质化学工程*, 2014, 48(1): 44–50.

HU Haitao, LI Yunchao, WANG Xianhua, et al. A review of biomass pretreatment technologies and their influences on pyrolysis products [J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2014, 48(1): 44–50.

[7] CAHYANTI Margareta Novian, DODDAPANENI Tharaka Rama Krishna C, KIKAS Timo. Biomass torrefaction: An overview on process parameters, economic and environmental aspects and recent advancements [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 301: 122737–122747.

[8] 张雨. 不同气氛烘焙预处理对竹材热解产物提质机制的研究 [D]. 杭州: 浙江农林大学, 2019: 14–55.

ZHANG Yu. Upgrading the properties of bamboo and its pyrolysis products via torrefaction pretreatment at different atmospheres [D]. Hangzhou: Zhejiang A&F University, 2019: 14–55.

[9] LI Ruixia, WU Chenli, ZHU Liang, et al. Regulation of the elemental distribution in biomass by the torrefaction pretreatment using different atmospheres and its influence on the subsequent pyrolysis behaviors [J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 222: 106983–106999.

[10] AGUADO Roque, CUEVAS Manuel, PÉREZ Villarejo Luis, et al. Upgrading almond-tree pruning as a biofuel via wet torrefaction [J]. *Renewable Energy*, 2020, 145: 2091–2100.

[11] CHEN Wei Hsin, LU Ke Miao, LEE Wen Jhy, et al. Non-oxidative and oxidative torrefaction characterization and SEM observations of fibrous and ligneous biomass [J]. *Applied Energy*, 2014, 114: 104–113.

[12] BACH Quang Vu, SKREIBERG Oyvind. Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: A review and comparison with dry torrefaction [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 54: 665–677.

[13] 谢腾, 丛宏斌, 赵立欣, 等. 烘焙对生物质理化特性影响综述与秸秆烘焙研究前景分析 [J]. *应用化工*, 2020, 49(11): 2841–2846.

XIE Teng, CONG Hongbin, ZHAO Lixin, et al. A review of the effects of torrefaction on biomass physicochemical properties and analysis of research prospects for straw torrefaction [J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(11): 2841–2846.

[14] CHEN Yunchun, CHEN Wei Hsin, LIN Bo Jhih, et al. Impact of torrefaction on the composition, structure and reactivity of a microalga residue [J]. *Applied Energy*, 2016, 181: 110–119.

[15] ZHANG Congyu, HO Shih Hsin, CHEN Wei Hsin, et al. Oxidative torrefaction of biomass nutshells: Evaluations of energy efficiency as well as biochar transportation and storage [J]. *Applied Energy*, 2019, 235: 428–441.

[16] UEMURA Yoshimitsu, OMAR Wissam, OTHMAN Noor Aziah, et al. Torrefaction of oil palm EFB in the presence of oxygen [J]. *Fuel*, 2013, 103: 156–160.

[17] WONGSIRIAMNUAY Thanasit, TIPPAYAWONG Nakorn. Thermogravimetric analysis of giant sensitive plants under air atmosphere [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(23): 9314–9320.

[18] CHEN Wei Hsin, LU Ke Miao, LIU Shih Hsien, et al. Biomass torrefaction characteristics in inert and oxidative atmospheres at various superficial velocities [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 146: 152–160.

[19] LI Cong, ZHU Liang, MA Zhongqing, et al. Optimization of the nitrogen and oxygen element distribution in microalgae by ammonia torrefaction pretreatment and subsequent fast pyrolysis process for the production of N – containing chemicals [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 321: 124461–124469.

[20] 张燕, 邢东, 胡建鹏, 等. 不同含氧气氛下生物质烘焙预处理研究进展 [J]. *应用化工*, 2023, 52(2): 595–602.

ZHANG Yan, XING Dong, HU Jianpeng, et al. Torrefaction in different oxidative atmosphere—A comprehensive review [J]. *Applied Chemical Industry*, 2023, 52(2): 595–602.

[21] CHEN Wei, CHEN Yingquan, YANG Haiping, et al. Investigation on biomass nitrogen – enriched pyrolysis: Influence of temperature [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 249: 247–253.

[22] XU Lujiang, YAO Qian, DENG Jin, et al. Renewable N-heterocycles production by thermocatalytic conversion and ammonization of biomass over ZSM – 5 [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(11): 2890–2899.

[23] THANAPAL Siva Sankar, CHEN Wei, ANNAMALAI Kalyan, et al. Carbon dioxide torrefaction of woody biomass [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(2): 1147–1157.

[24] CHEN Wei Hsin, LIN Bo Jhih. Characteristics of products fr-

- om the pyrolysis of oil palm fiber and its pellets in nitrogen and carbon dioxide atmospheres[J]. *Energy*, 2016, 94: 569–578.
- [25] ACHARYA Bimal, DUTTA Animesh, MINARET Jamie. Review on comparative study of dry and wet torrefaction[J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2015, 12: 26–37.
- [26] 蔡伟, 黄明, 朱亮, 等. 杨木湿法烘焙预处理耦合金属改性多级孔分子筛催化热解制取轻质芳烃[J]. *燃料化学学报*, 2023, 51(8): 1126–1136.
- CAI Wei, HUANG Ming, ZHU Liang, et al. Enhancement of the production of light aromatics from poplar wood by combined approach of wet torrefaction pretreatment and catalytic fast pyrolysis using metal modified hierarchical zeolite[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2023, 51(8): 1126–1136.
- [27] KAMBO Harpreet Singh, DUTTA Animesh. Comparative evaluation of torrefaction and hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for the production of solid biofuel [J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 105: 746–755.
- [28] BRACHI P, MICCIO F, RUOPPOLO G, et al. Pressurized steam torrefaction of biomass: Focus on solid, liquid, and gas phase distributions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(42): 12163–12173.
- [29] KUDO Shinji, OKADA Jun, IKEDA Shiho, et al. Improvement of pelletability of woody biomass by torrefaction under pressurized steam [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(11): 11253–11262.
- [30] LEE Joon Pyo, LEE Jin Suk, LEE Jae Won, et al. Waste to Energy: Steam explosion-based torrefaction process to produce solid biofuel for power generation utilizing various waste biomasses [J]. *Bioresource Technology*, 2024, 394: 130185–130192.
- [31] SUN Yi, SUN Yuquan, CHEN Wei, et al. Effect of torrefaction temperature and O₂ concentration on the pyrolysis behaviour of moso bamboo[J]. *BioResources*, 2020, 15(3): 6344–6370.
- [32] THENGANE Sonal K, KUNG Kevin S, GOMEZ BAREA Alberto, et al. Advances in biomass torrefaction: Parameters, models, reactors, applications, deployment, and market[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2022, 93: 101040–101085.
- [33] 薛俊杰, 徐嘉龙, 马中青, 等. 烘焙预处理对玉米秸秆气化产物特性的影响[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(6): 2340–2350.
- XUE Junjie, XU Jialong, MA Zhongqing, et al. Effect of torrefaction pretreatment on the properties of gasified products from maize straw[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(6): 2340–2350.
- [34] MA Zhongqing, ZHANG Yu, SHEN Yunfang, et al. Oxygen migration characteristics during bamboo torrefaction process based on the properties of torrefied solid, gaseous, and liquid products[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2019, 128: 105300–105310.
- [35] 马中青, 支维剑, 叶结旺, 等. 基于 TGA-FTIR 和无模式函数积分法的稻壳热解机理研究[J]. *生物质化学工程*, 2015, 49(3): 27–33.
- MA Zhongqing, ZHI Weijian, YE Jiewang, et al. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of rice husk using TGA-FTIR and model-free integral methods [J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2015, 49(3): 27–33.
- [36] SHAFIZADEH F, MCGINNIS G D, PHILPOT C W. Thermal de-gradation of xylan and related model compounds[J]. *Carbohydrate Research*, 1972, 25(1): 23–33.
- [37] LIU Qian, WANG Shurong, ZHENG Yun, et al. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 82(1): 170–177.
- [38] REN Qiangqiang, ZHAO Changsui, WU Xin, et al. Effect of mineral matter on the formation of NO_x precursors during biomass pyrolysis [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 85(1–2): 447–453.
- [39] LI Mingfei, LI Xun, BIAN Jing, et al. Effect of temperature and holding time on bamboo torrefaction [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2015, 83: 366–372.
- [40] WANNAPEERA Janewit, FUNGTAMMASAN Bundit, WORASUWANNARAK Nakorn. Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 92(1): 99–105.
- [41] ZOU Shuping, WU Yulong, YANG Mingde, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of the marine microalgae *Dunaliella tertiolecta* using thermogravimetric analyzer [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(1): 359–365.
- [42] PENG J H, Bi H T, SOKHANSANJ S, et al. A Study of Particle Size Effect on Biomass Torrefaction and Densification[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(6): 3826–3839.
- [43] WANG Ziliang, LIM C Jim, GRACE John R, et al. Effects of temperature and particle size on biomass torrefaction in a slot-rectangular spouted bed reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 244: 281–288.
- [44] HU Zhouyang, ZHU Liang, CAI Hongyi, et al. Enhancement of the production of bio-aromatics from bamboo pyrolysis: Wet torrefaction pretreatment coupled with catalytic fast pyrolysis [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 169: 105818–105830.
- [45] ZHANG Shuping, CHEN Tao, XIONG Yuanquan, et al. Effects of wet torrefaction on the physicochemical properties and pyrolysis product properties of rice husk [J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 141: 403–409.
- [46] CAI Wei, CHIKAYA Kayamba Bunda, MA Zhongqing, et al. Synergetic deoxygenation and demineralization of biomass by wet torrefaction pretreatment and its influence on the compound distribution of bio-oil during catalytic pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 174: 106134–106142.
- [47] HOEKMAN S Kent, BROCH Amber, FELIX Larry, et al. Hydrothermal carbonization (HTC) of loblolly pine using a continuous, reactive twin-screw extruder[J]. *Energy Conversion*

- and Management, 2017, 134: 247–259.
- [48] XUE Yuan, ZHOU Shuyu, LENG Erwei, et al. Comprehensive utilization of agricultural wastes by combined wet torrefaction and pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, 160: 105358.
- [49] GAO Ying, WANG Xianhua, WANG Jun, et al. Effect of residence time on chemical and structural properties of hydrochar obtained by hydrothermal carbonization of water hyacinth[J]. Energy, 2013, 58: 376–383.
- [50] NAKASON Kamonwat, PANYAPINYOPOL Bunyarit, KANOK-KANTAPONG Vorapot, et al. Hydrothermal carbonization of unwanted biomass materials: Effect of process temperature and retention time on hydrochar and liquid fraction[J]. Journal of the Energy Institute, 2018, 91(5): 786–796.
- [51] GHANIM Bashir M, PANDEY Daya Shankar, KWAPINSKI Witold, et al. Hydrothermal carbonisation of poultry litter: Effects of treatment temperature and residence time on yields and chemical properties of hydrochars[J]. Bioresource Technology, 2016, 216: 373–380.
- [52] CHEN Dengyu, ZHENG Zhongcheng, FU Kexin, et al. Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products[J]. Fuel, 2015, 159: 27–32.
- [53] MENG Jiajia, PARK Junyeong, TILOTTA David, et al. The effect of torrefaction on the chemistry of fast-pyrolysis bio-oil[J]. Bioresource Technology, 2012, 111: 439–446.
- [54] DAI Leilei, WANG Yunpu, LIU Yuhuan, et al. Bridging the relationship between hydrothermal pretreatment and co-pyrolysis: Effect of hydrothermal pretreatment on aromatic production[J]. Energy Conversion and Management, 2019, 180: 36–43.
- [55] MA Zhongqing, ZHANG Yu, LI Cong, et al. N-doping of biomass by ammonia (NH_3) torrefaction pretreatment for the production of renewable N-containing chemicals by fast pyrolysis[J]. Bioresource Technology, 2019, 292: 122034–122045.
- [56] CHANG Sheng, ZHAO Zengli, ZHENG Anqing, et al. Effect of hydrothermal pretreatment on properties of bio-oil produced from fast pyrolysis of eucalyptus wood in a fluidized bed reactor[J]. Bioresource Technology, 2013, 138: 321–328.
- [57] 张雨, 徐佳佳, 马中青, 等. 烘焙预处理对方竹热解产物特性的影响[J]. 浙江农林大学学报, 2019, 36(5): 981–989.
- ZHANG Yu, XU Jiajia, MA Zhongqing, et al. Pretreatment on characteristics of pyrolysis products for small diametersym-podial bamboo with torrefaction[J]. Journal of Zhejiang A & F University, 2019, 36(5): 981–989.
- [58] ZHENG Anqing, ZHAO Zengli, CHANG Sheng, et al. Effect of torrefaction temperature on product distribution from two-staged pyrolysis of biomass[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(5): 2968–2974.
- [59] YANG Haiping, YAN Rong, CHEN Hanping, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. Fuel, 2007, 86(12–13): 1781–1788.
- [60] CHEN Dengyu, LI Yanjun, DENG Minsi, et al. Effect of torrefaction pretreatment and catalytic pyrolysis on the pyrolysis poly-generation of pine wood[J]. Bioresource Technology, 2016, 214: 615–622.
- [61] NEUPANE S, ADHIKARI S, WANG Z, et al. Effect of torrefaction on biomass structure and hydrocarbon production from fast pyrolysis[J]. Green Chemistry, 2015, 17(4): 2406–2417.
- [62] ZHENG Anqing, ZHAO Zengli, HUANG Zhen, et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass pretreated by torrefaction with varying severity[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(9): 5804–5811.
- [63] 马中青, 丁紫霞, 李道然, 等. 纤维素生物质与废塑料共催化热解制取富烃液体燃料的研究进展[J]. 燃料化学学报(中英文), 1–14[2024–03–06]. <https://doi.org/10.19906/j.cnki.JFCT.2023070>.
- MA Zhongqing, DING Zixia, LI Xiaoran, et al. Recent progress on co-catalytic fast pyrolysis of biomass and waste plastics to produce hydrocarbon-rich liquid fuels[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1–14[2024–03–06]. <https://doi.org/10.19906/j.cnki.JFCT.2023070>.
- [64] ZHU Liang, HU Zhouyang, HUANG Ming, et al. Valorisation of cotton stalk toward bio-aromatics: Effect of wet torrefaction deoxygenation and demineralization pretreatment on catalytic fast pyrolysis using Ga modified hierarchical zeolite[J]. Fuel, 2022, 330: 125571–125580.
- [65] ZHENG Yunwu, LI Donghua, WANG Jida, et al. Ammonia (NH_3)/nitrogen (N_2) torrefaction pretreatment of waste biomass for the production of renewable nitrogen-containing chemicals via catalytic ammonization pyrolysis: Evolution of fuel-N under a N_2/NH_3 -rich atmosphere[J]. Journal of the Energy Institute, 2022, 102: 143–159.