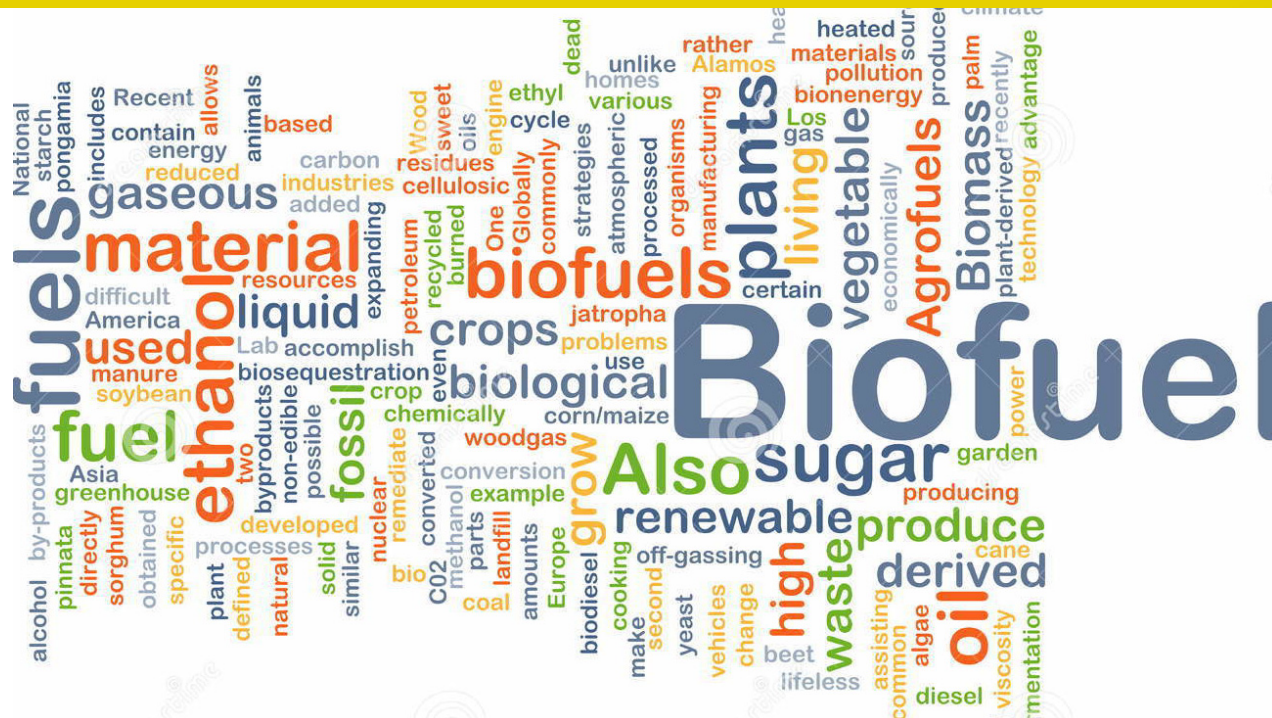




报告人：王树荣

浙江大学
能源清洁利用国家重点
实验室

2015-9-19



挑战与机遇

生物质结构与产物析出关联

- 生物质多尺度结构的认知；
- 热裂解产物的定量表征及挥发分的在线检测；

宏观热裂解行为

- 宏观热裂解动力学模型的准确建立；
- 生物质颗粒在宏观流场中的热裂解行为；

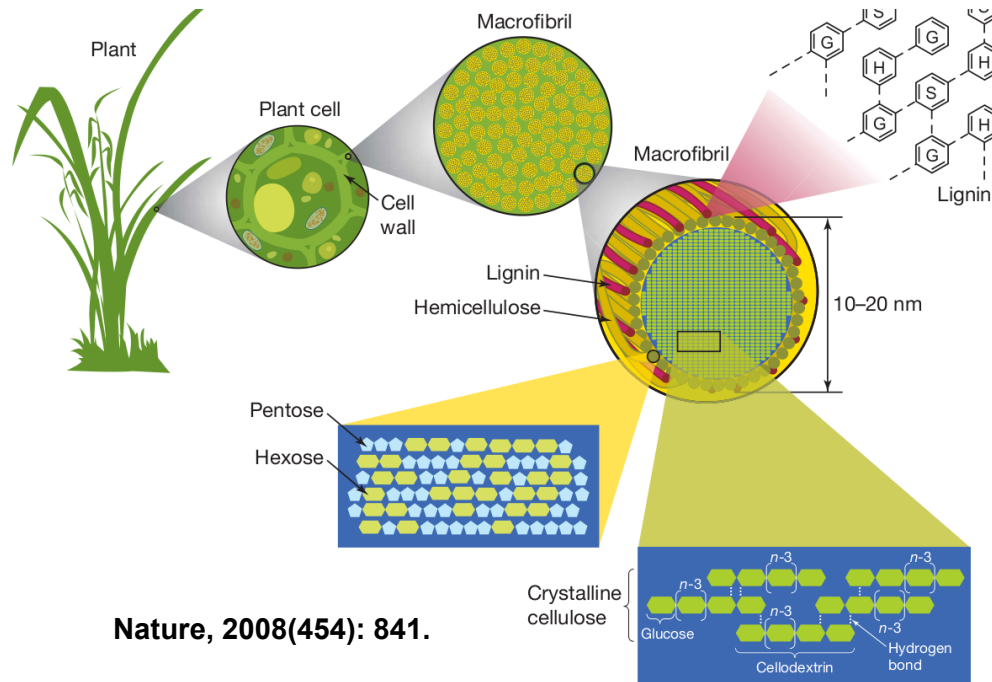
微观热裂解行为

- 微观热解构机理及气相反应动力学；
- 自由基中间体的捕获与表征；

热裂解行为的调控

- 催化热裂解调控机理；
- 生物质预处理对热裂解行为的影响机制；

生物质多尺度结构的认知(1)

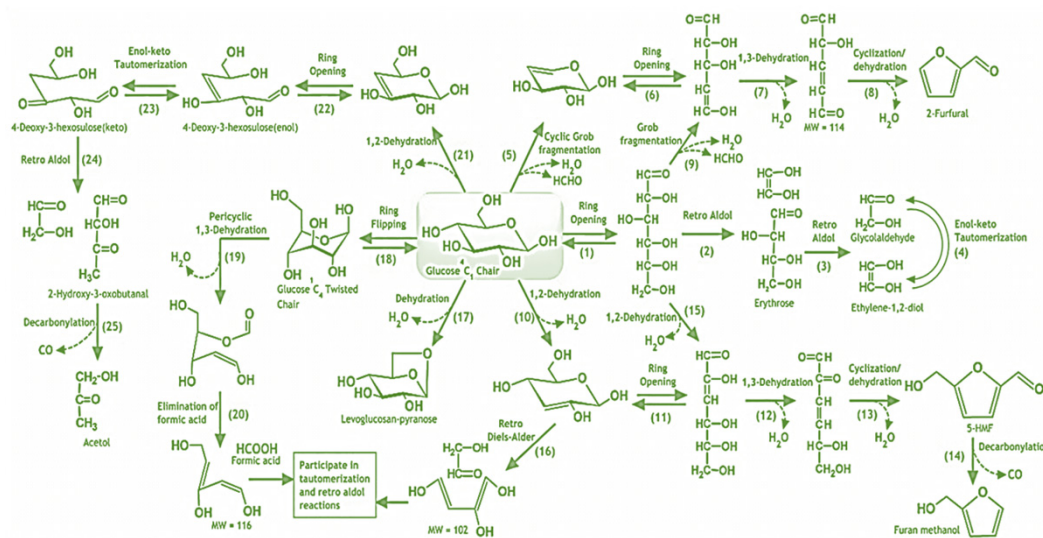


木质纤维素类生物质组成:

- 纤维素: 葡萄糖;
- 半纤维素: 木糖、甘露糖、半乳糖、阿拉伯糖等;
- 木质素: 紫丁香基(S)、愈创木基(G)、对羟基苯基(H);
- 少量抽提物(脂肪、蛋白质等)和无机盐(钾盐、钙盐等);

- 对生物质结构的表征是生物质热裂解基础研究的**基石**。但这一点在能源学科的研究中往往被忽略。
- 即使相同组分, 在不同种类生物质中的结构也存在极大差别。
- 对三大组分热裂解行为**单独进行研究**, 在对比和整合中归纳出生物质整体热裂解的普适规律, 是目前主流和可行的方案。

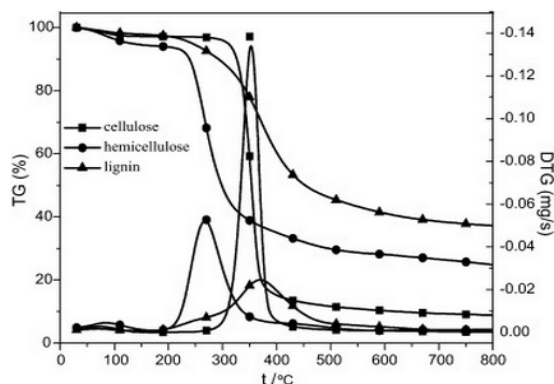
生物质多尺度结构的认知(2)



- 对于**单体模化物**（如葡萄糖、木糖、单酚等），其研究已**较为完备**。
- 可实现实验与计算模拟结果的统一。
- 目前此类模化物多用于微观热裂解机理和催化调控研究。

Energy & Environmental Science, 2012, 5(12): 9808.

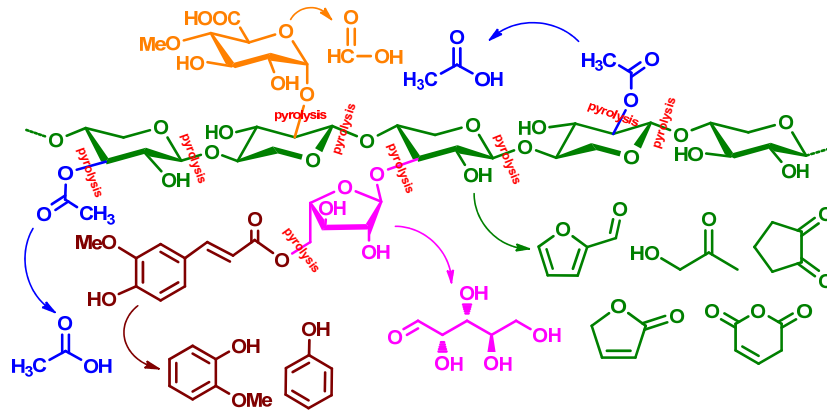
➤ 商业组分模化物运用最为广泛，取得了目前热裂解基础研究的大量成果。



- ✓ 齐飞*等., RSC Advances, 2013, 3, 4786.
- ✓ 杨海平*等., Fuel, 2007, 86(12): 1781.
- ✓ 沈德魁, 肖睿*等., Bioresource Technology, 2013, 130: 449.
- ✓ 陆强, 朱锡锋*等., Bioresource Technology, 2009, 100(20): 4871.
- ✓ 刘倩*等., Journal of analytical and applied pyrolysis, 2011, 90(2): 213.

王树荣*等, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 91(1): 183.

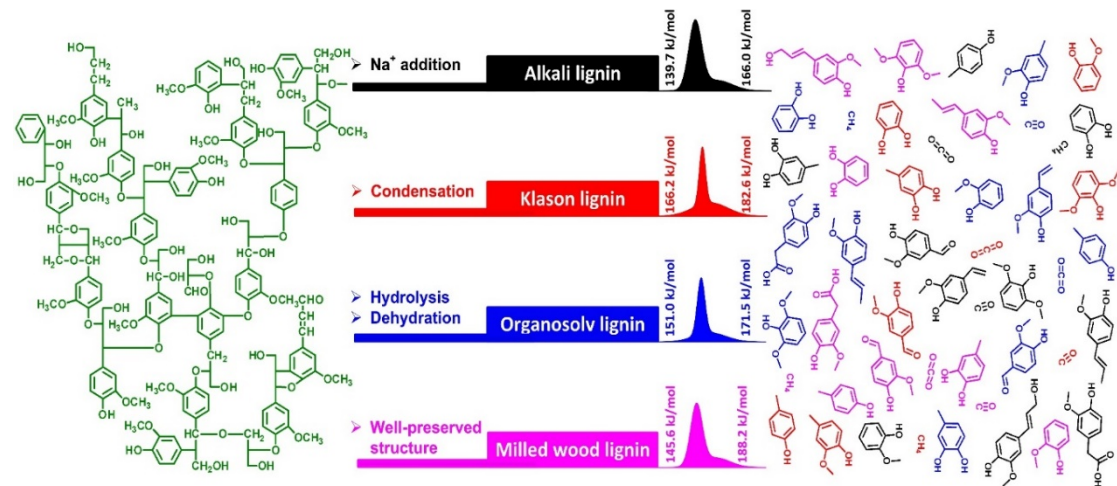
生物质多尺度结构的认知(3)



王树荣*等., *Bioresource Technology*. 2015,190: 211.

- 基于中性有机溶剂微损提取的半纤维素可保留热不稳定的支链。
- 软木和硬木半纤维素由于结构的较大差异而导致最终热裂解行为的极大不同。

- 不同提取方法对结构的影响较大，其中磨木木质素（MWL）更为贴近生物质中木质素现有结构和组成。



王树荣*等., *Bioresource Technology*. 2015,182: 120.

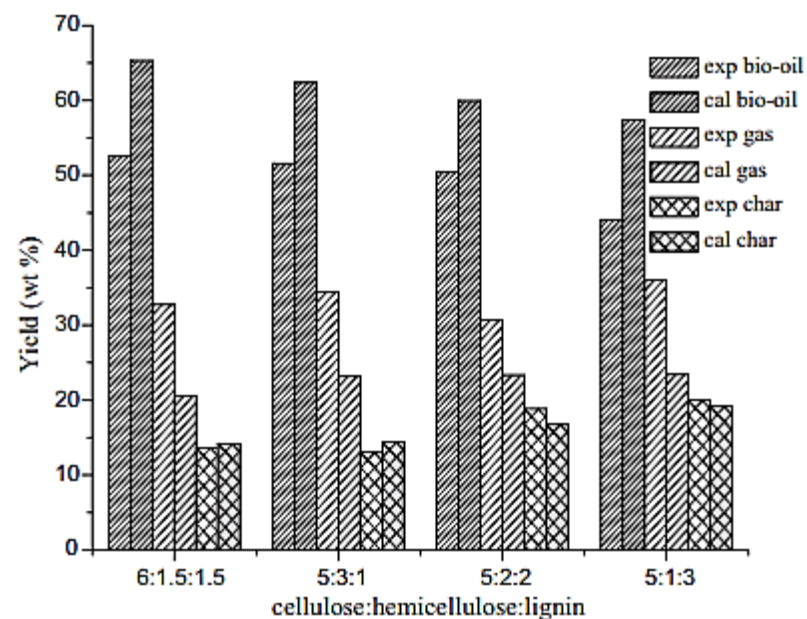
生物质多尺度结构的认知(4)

- 目前主流的方案都是选取天然交联结构、物理混合或单组分计算叠加，对比他们之间的热裂解行为以及产物分布差异。

Table 3. Comparison of Pyrolysis Product Distribution among the Native Sample, Physical Mixture, and Superposition of Cellulose-Hemicellulose^a

compound	native sample	physical mixture	superposition	difference	std. dev.
formaldehyde	0.22	0.19	0.21	0.01	0.02
acetaldehyde	0.91	0.78	0.83	0.08	0.04
furan	0.14	0.08	0.08	0.06	0.00
acetone	0.14	0.08	0.08	0.06	0.01
methyl glyoxal	0.60	1.99	2.02	-1.42	0.13
2-methyl furan	0.08	0.07	0.06	0.02	0.00
glycolaldehyde	2.94	9.74	9.63	-6.69	0.75
acetic acid	5.09	0.15	0.18	4.91	0.03
acetol	0.33	0.74	0.72	-0.39	0.04
2-furaldehyde	1.38	1.23	1.14	0.24	0.05
2-furan methanol	0.13	0.19	0.17	-0.04	0.00
3-furan methanol	0.11	0.11	0.10	0.01	0.00
other DAXP 1	0.42	0.28	0.21	0.21	0.00
5-methyl furfural	0.15	0.34	0.31	-0.16	0.01
DAXP 1	1.19	1.44	1.23	-0.04	0.03
2(5H)-furanone	0.36	0.32	0.27	0.09	0.03
DAXP 2	1.26	6.28	6.06	-4.80	0.09
2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	0.17	0.22	0.13	0.04	0.03
other DAXP 2	0.20	0.60	0.52	-0.32	0.01
AXP	0.86	0.00	0.00	0.86	0.10
5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde	1.27	0.75	0.64	0.63	0.02
dianhydro glucopyranose	1.65	1.26	1.46	0.19	0.11
other AXP	1.52	3.40	3.34	-1.82	0.23
levoglucosan	30.87	29.56	31.74	-0.87	1.78
levoglucosan-furanose	2.65	1.95	2.23	0.42	0.36
char	9.18	6.17	6.42	2.76	0.45
CO	2.11	1.95	1.72	0.39	0.10
CO ₂	10.94	6.61	5.87	5.07	0.71
water (calculated)	12.82	9.74	9.88	2.94	-
total	89.69	86.24	87.23	2.46	2.73

^aAll numbers are in wt %.

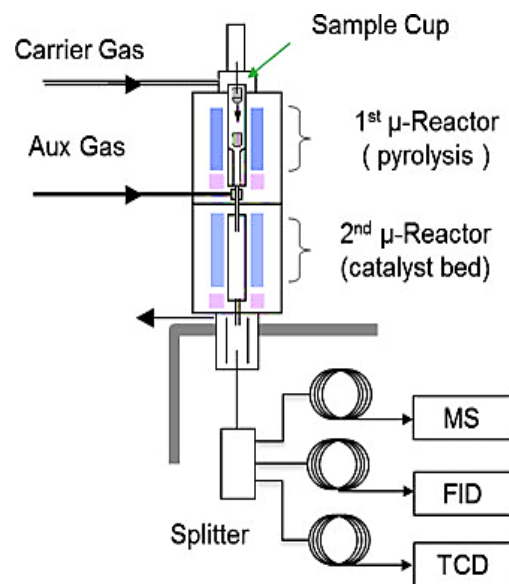
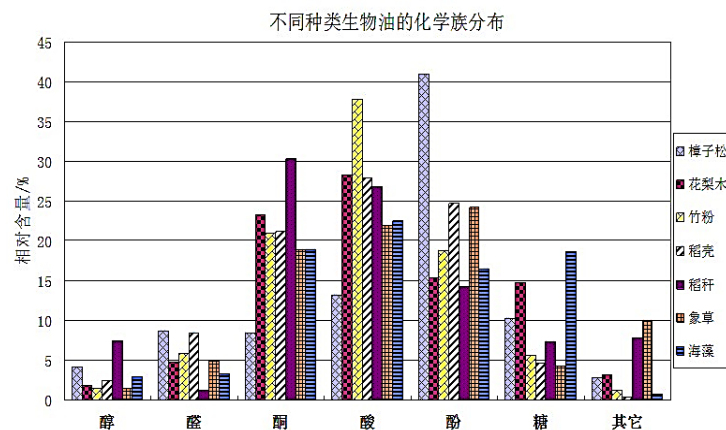
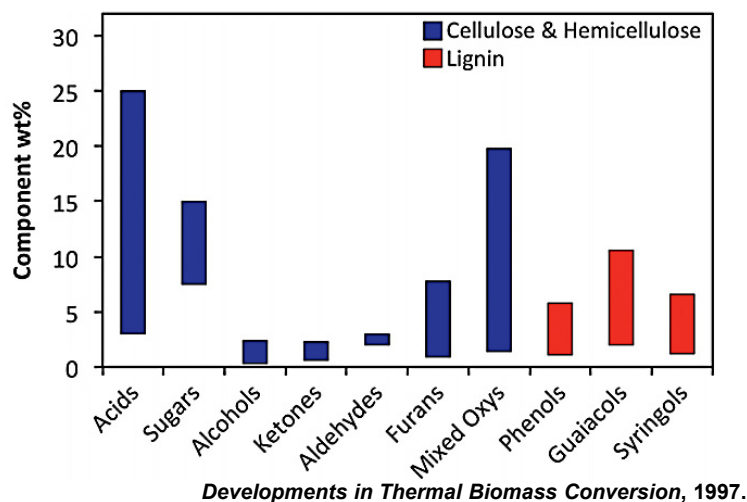


ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2015, 3: 293.

王树荣*等., Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2011, 91: 183.

热裂解产物的定量表征及挥发分的在线检测(1)

- 生物质热裂解产物成分复杂，如何快速准确地对数十种主要产物进行定量测定是研究热裂解机理的关键问题。

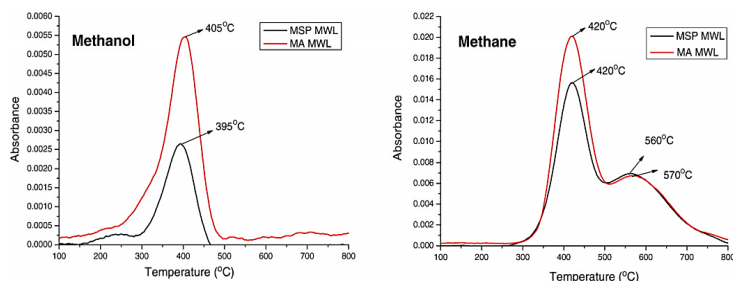


- 采用 Py-GC-TCD/FID/MS三通道技术一次性定量检测数十种焦油成分和气体产物是比较方便快捷的手段。

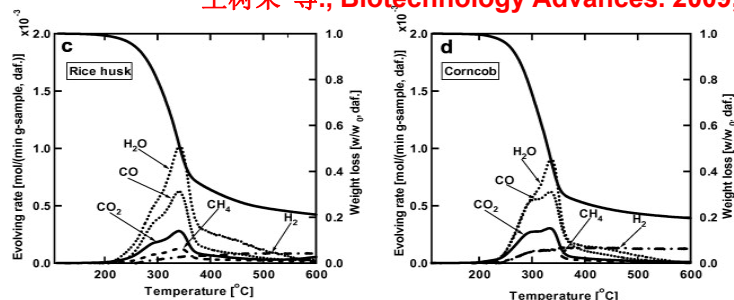
王凯歌等., Bioresource Technology, 2014, 173: 124.

热裂解产物的定量表征及挥发分的在线检测(2)

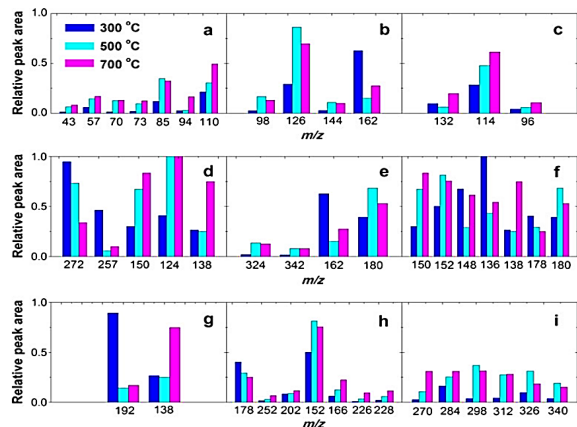
➤ 除产物离线测定外，对于热裂解过程中挥发分和气相产物的实时检测也非常重要。



王树荣*等., *Biotechnology Advances*. 2009, 27: 562.



Fuel, 2008, 87(3): 414.



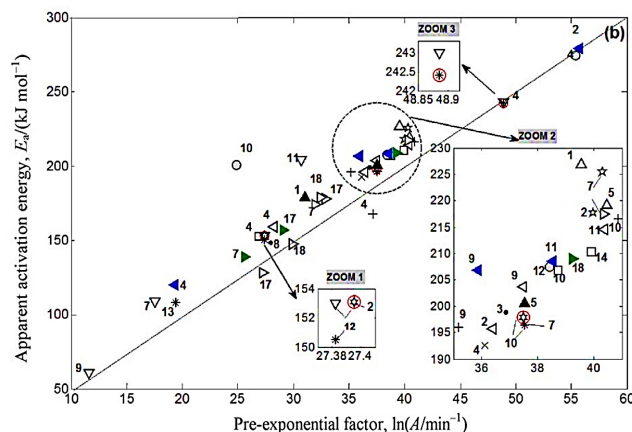
齐飞*等, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2013, 405(22): 7097.

- TG-FTIR、TG-MS是目前主要采用的手段，可对小分子挥发分和气相产物的析出行为进行表征。
- 齐飞老师近年来将同步辐射引入到生物质大分子热裂解产物的在线分析中，使检测分辨率大幅提高。
- 对于小尺度模化物的热裂解，有望借助同步辐射-真空紫外光电离质谱 (SVUV-PIMS)等先进手段获得相对准确的分解模型。

宏观热分析动力学模型的准确建立(1)

- ✓ 在生物质结构与产物表征的基础上，探索热裂解过程本身的机理路径，并建立相应的反应动力学模型。

1. 不考虑方法的理论适用范围而直接套用；



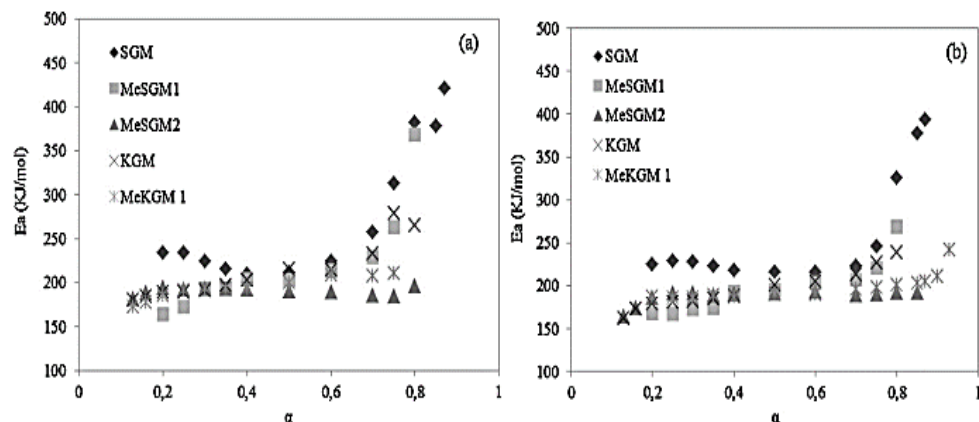
Chemical Papers. 2014, 68: 847.

强行采用反应级数方程（绝大多数为一级反应方程）
对数据进行拟合。

2. 计算中引入过多假设（尤其是温度积分）。

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha f(\alpha)^{-1} d\alpha = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-E/RT} dT = \frac{AE}{\beta R} \int_u^\infty u^{-2} e^{-u} du = \frac{AE}{\beta R} p(u)$$

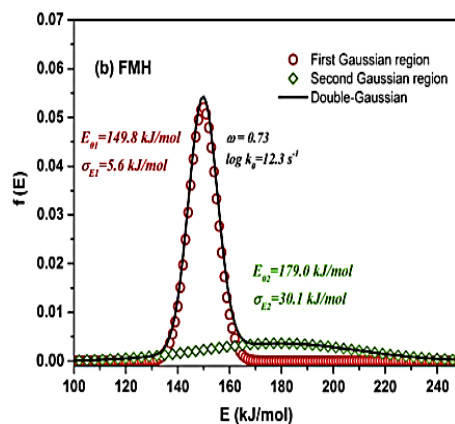
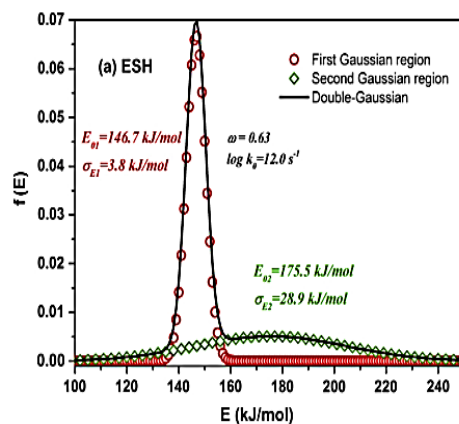
宏观热分析动力学模型的准确建立 (2)



Carbohydrate Polymers. 2014, 106: 60.

- 采用 **model-free** 方法，不需要假设机理函数，可获得较为精确的活化能参数；

- 采用 **多个分布函数组合的分布式活化能模型**（前提是选取正确的机理函数）可应对生物质热裂解过程的复杂路径。



王树荣*等., Fuel. 2015, 150: 243

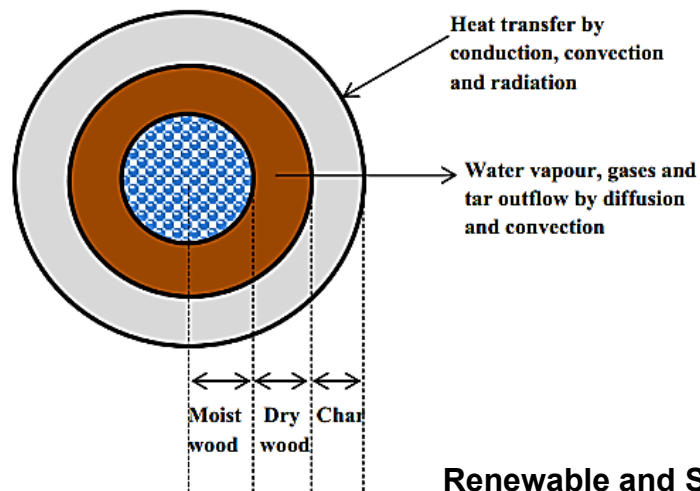
- 另外，热分析过程中的热滞后，热裂解本身的热效应，以及融化等相变过程吸热均会造成动力学模型的不准确性，均需要全面考虑。

生物质颗粒在宏观流场中的热裂解行为

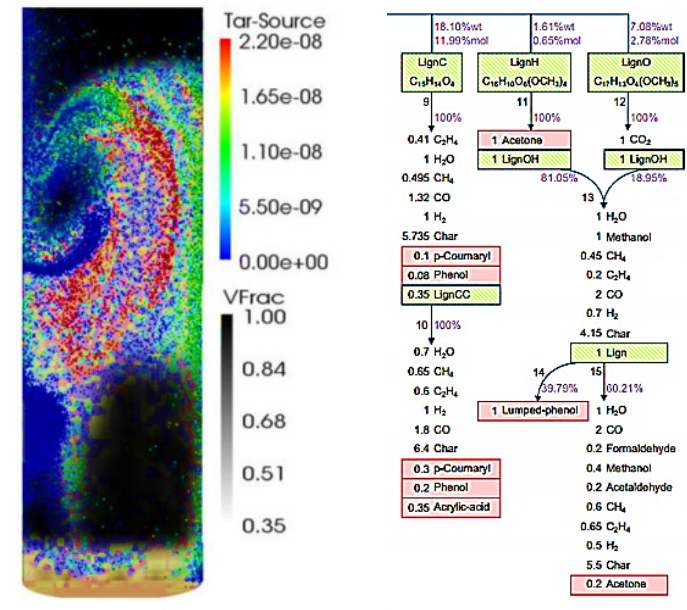
生物质颗粒在热裂解反应器中的热裂解行为是一个非常复杂的过程，也是将生物质热裂解基础研究应用到反应器设计的关键环节，对其过程进行模拟需要考虑多种因素：

- 生物质颗粒大小，密度，组成等；
- 颗粒碰撞，稠密多相流，颗粒收缩，辐射，对流等；
- 均相反应，多相反应等。

目前的模拟研究当中，很难兼顾到过程的各个方面，或专注于流动传热传质，或专注于最终产物生成分布，如何兼顾多个方面的影响，实现多尺度复杂体系下生物质热裂解行为的精确模拟，是后期开展的重点。



Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015, 50: 1081.

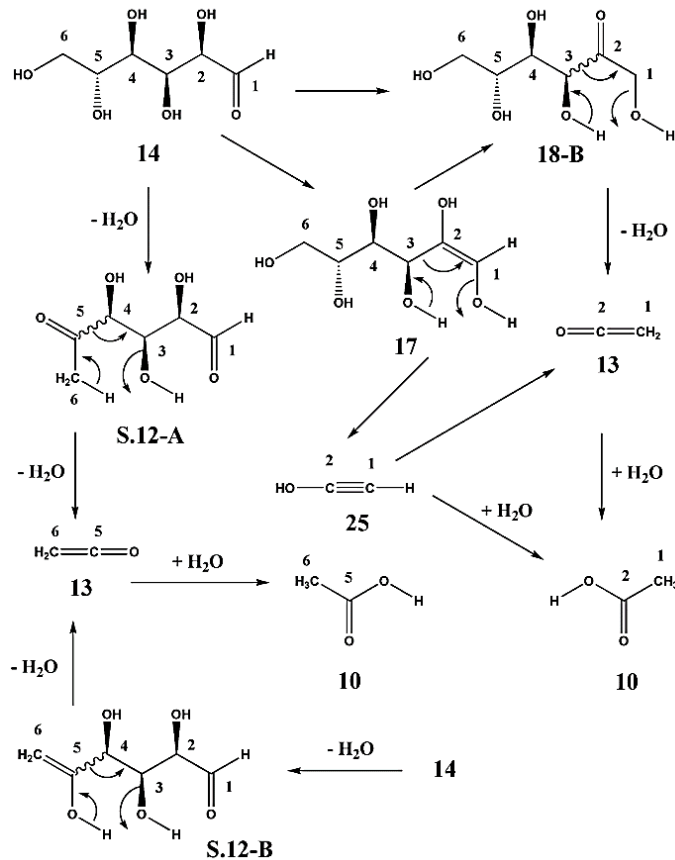


AICHE Journal. 2012, 58(10), 3030. Fuel. 2014, 117: 704.

- 收缩未反应核模型 (shrinking unreacted-core model) 被广泛采用。
- 受热区域分为三个部分：潮湿核心区、干燥区和焦炭。
- 生物质干燥和转化的所需时间与初始水分含量成线性相关。

分子尺度下热解构机理及气相分子动力学(1)

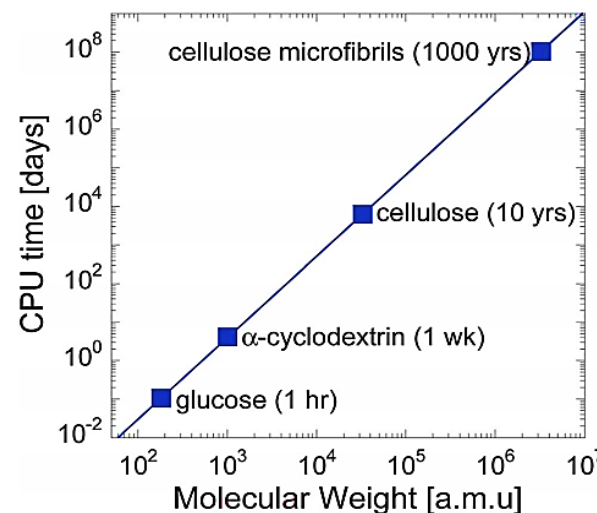
- 从实验角度去研究分子级别的断键行为具有较大困难。
- Paine J. B. 等采用同位素标记示踪法研究了分子层面上葡萄糖等模化物热裂解的机理途径并发表了系列文章，但由于热裂解行为的过于复杂，依然难以给出较为清晰的模型。



“... although a large number of modes of fragmentation were considered at the qualitative level, we cannot claim to have been truly exhaustive.”

---Paine, J.B., Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2008, 82: 10.

- 目前主流的方法是通过理论计算：密度泛函理论、分子动力学等。

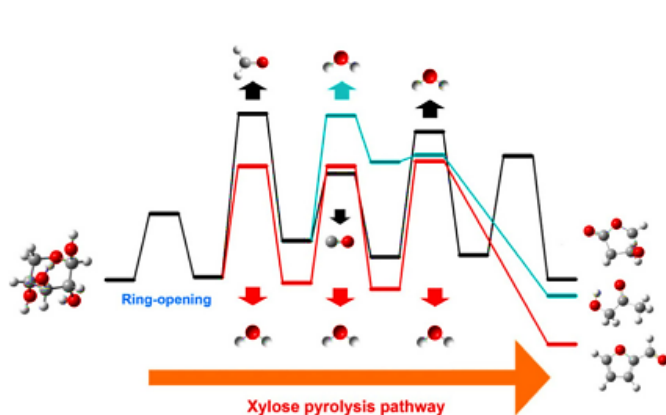


随着模化物尺度的增大，单CPU计算时间呈现指数增长。

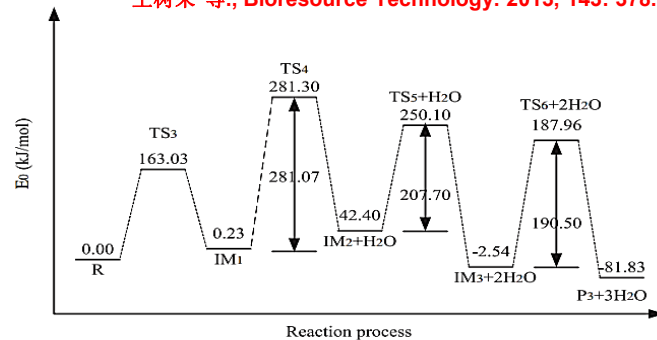
Energy & Environmental Science. 2012, 5: 7797.

分子尺度热解构机理及气相分子动力学(2)

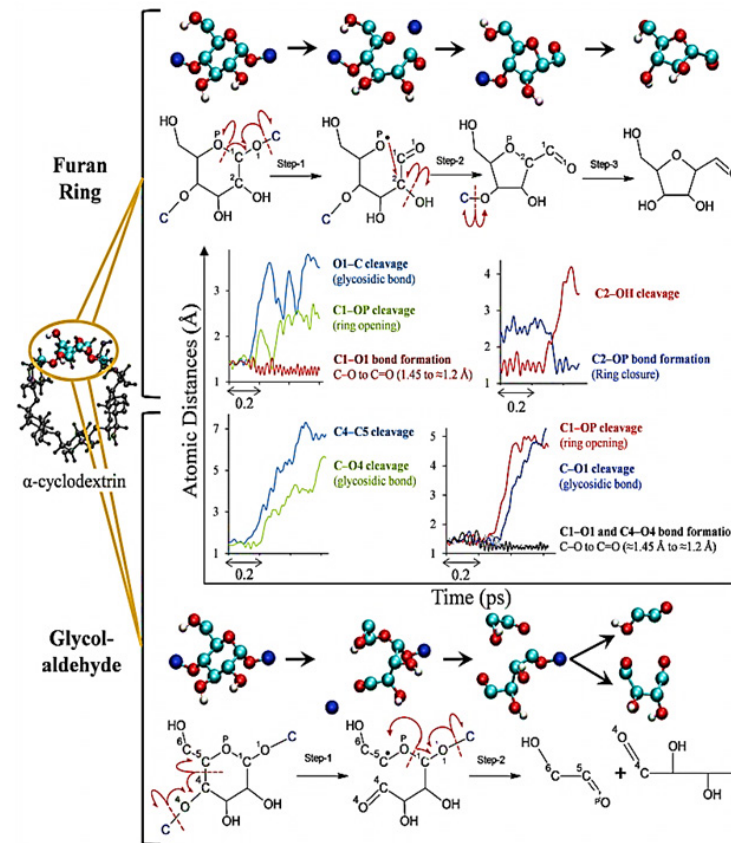
- 对于二聚体以下尺度的模化物，采用较精确的密度泛函方法（如B3LYP, M06-2X等）可实现较好的构型优化和过渡态计算，同时通过配分函数可获得反应速率常数等信息。



王树荣*等., *Bioresource Technology*. 2013, 143: 378.



王树荣*等., *Bioresource Technology*. 2012, 104: 722.



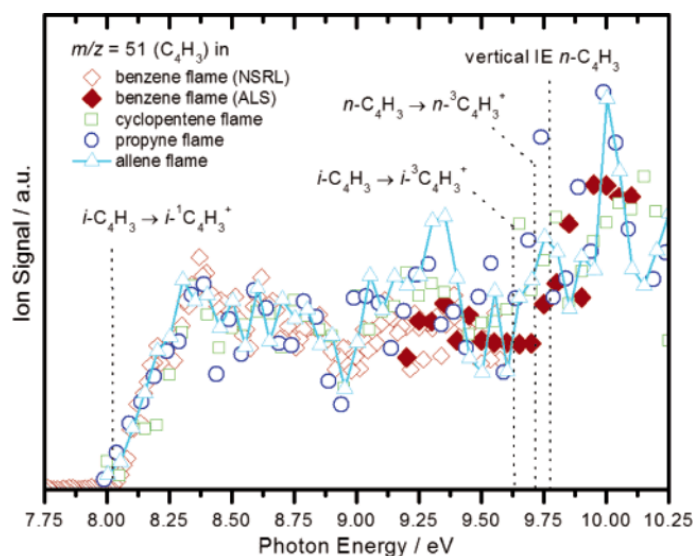
Energy & Environmental Science. 2012, 5: 5414.

近年来采用从头算分子动力学（*ab initio* molecular dynamics, AIMD）对纤维素晶体的热裂解进行模拟取得了较好的结果。

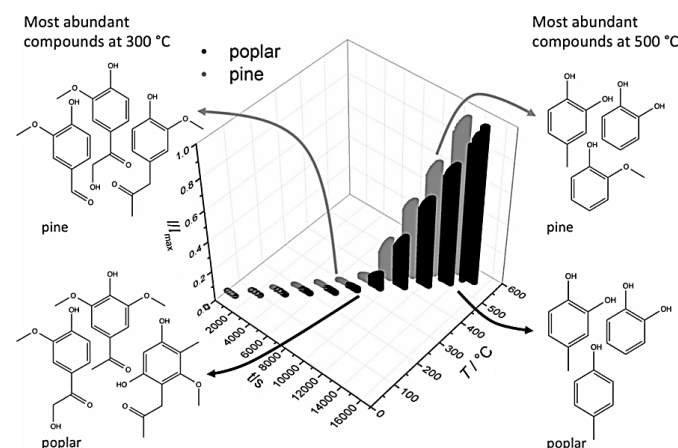
自由基中间体的捕获与表征

热裂解反应，尤其是木质素热裂解中的均裂反应，会生成大量自由基。对于自由基的捕获和表征是深入热裂解机理研究的重要内容。

- 利用同步辐射光电离质谱可在线检测识别出自由基。
- 目前对热裂解自由基报道中比较常见的是采用捕捉剂捕获离线表征。



齐飞*等., The Journal of Physical Chemistry A, 2006, 110(10): 3670.

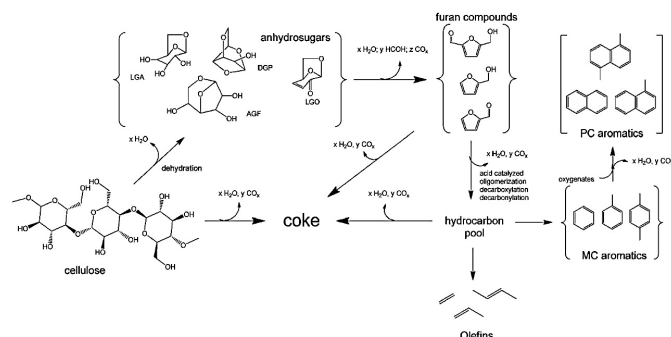


ChemSusChem, 2014, 7: 2022.

利用电子顺磁共振 (EPR) 与Py-GC/MS考察自由基的浓度与最终产物分布和木质素的结构（醚键和碳碳键连接比例）以及反应温度的关联信息。

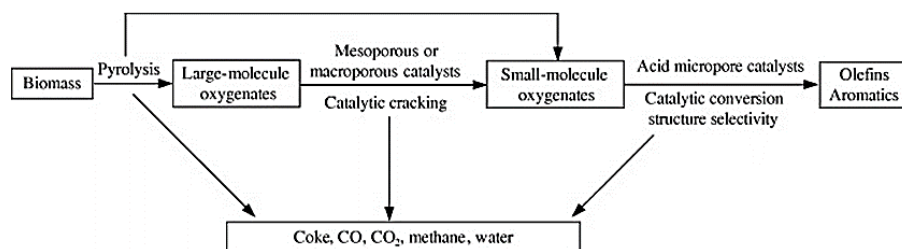
EPR目前主要是对浓度进行检测，对于自由基结构识别还存在诸多困难。

生物质催化热裂解调控

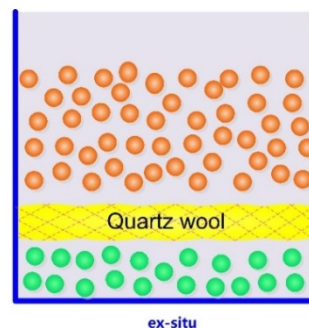
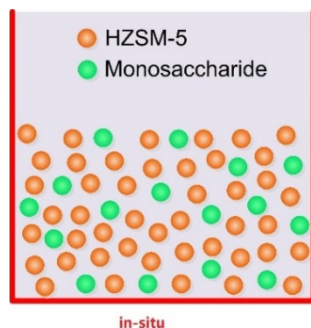
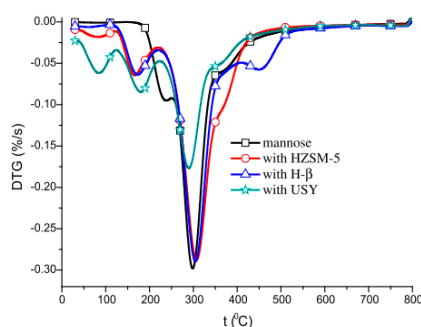


Energy & Environmental Science. 2011, 4(1): 145.

通过催化热裂解的方式可从生物质制取先进液体燃料（如“green aromatics”、“Green gasoline”等）以及高附加值化学品（如LGO）是当前的研究热点。掌握热裂解行为的目的在于选择性调控，以得到目标产物的最大化。



张会岩, 肖睿*等., Bioresource Technology, 2013, 140: 256.



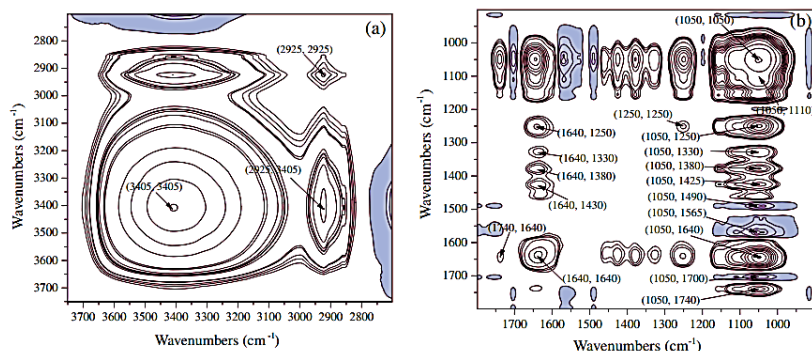
催化热解行为受催化剂种类与催化方式的协同影响。

王树荣*等., Biomass and Bioenergy 2013, 57, 106.

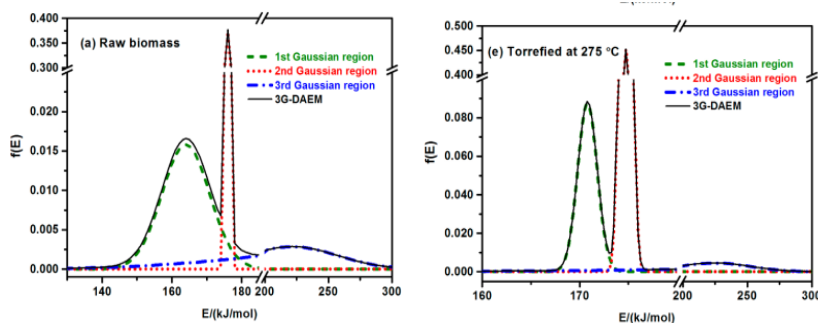
王树荣*等., International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(15): 11122.

生物质预处理对热裂解行为的调控机制

- 烘焙、酸洗、微波等预处理手段操作简便，对热裂解行为的调控作用也较为明显。
- 其中**烘焙**（分级热解、预热解）近年来获得广泛关注。
- 研究的首要关键在于**找到一些手段去量化表征预处理对生物质结构的影响**，主要手段有**固态核磁以及二维红外**等手段。



杨海平*等 Fuel, 2014, 137: 41.



王树荣*等., Energy Fuels. 2015.

- 该技术在生物质的焦炭生成机理上也有所应用，对于羟基、氢键等官能团随温度扰动的关联具有很好的表征能力。

- 发展了**三段式高斯分布**（正态分布）的DAEM模型，发现烘焙过后，平行反应所需的**平均活化能保持基本不变**，但主要分布区域变窄，说明反应的复杂程度减小，烘焙简化了生物质结构。

(Q-3234.01)

生物质组分热裂解

PYROLYSIS OF BIOMASS COMPONENTS

能源与动力分社
电 话: (010) 64003151
E-mail: liucuina@mail.sciencep.com

销售分类建议: 能源科学

www.sciencep.com



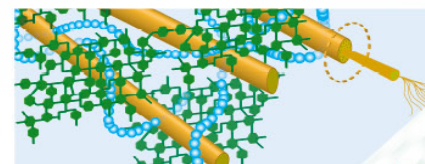
定 价: 78.00 元

生物质组分热裂解

科学出版社

生物质组分热裂解

PYROLYSIS OF BIOMASS COMPONENTS



王树荣 骆仲泱 著

科学出版社

目 录

前言	
第 1 章 生物质的组分及其特性	1
第 2 章 纤维素热裂解	31
第 3 章 半纤维素热裂解	72
第 4 章 木质素热裂解	97
第 5 章 组分交叉耦合热裂解	131
第 6 章 生物质组分选择性热裂解	156
第 7 章 生物质热裂解	181

生物质热裂解基础研究虽只有三十多年的历史，却吸引了众多关注并经历着快速发展，我们已经解决了一些关键问题，但更吸引人的仍是那些我们亟待解决的难题。

诚挚感谢并请多指正

国家自然科学基金委工程科学三处

中国工程热物理学会燃烧学专业委员会

上海交通大学机械与动力工程学院