

陈东雨, 刘乙德, 朱晓健, 等. 酸处理对生物质热解生物油影响的研究进展[J]. 沈阳农业大学学报, 2024, 55(5): 629-640.  
CHEN Dongyu, LIU Yide, ZHU Xiaojian, et al. Research progress on the effect of acid treatment on biomass pyrolysis biooil[J].  
Journal of Shenyang Agricultural University, 2024, 55(5): 629-640.

## 酸处理对生物质热解生物油影响的研究进展

陈东雨<sup>1</sup>, 刘乙德<sup>1</sup>, 朱晓健<sup>1</sup>, 袁小兰<sup>1</sup>, 刘奕兵<sup>1</sup>, 王晶<sup>1</sup>, 杨旭<sup>1</sup>, 封宇<sup>1</sup>,  
李致锋<sup>1</sup>, 郝宇思<sup>1</sup>, 牛卫生<sup>1</sup>, 刘越洋<sup>1</sup>, 李进<sup>2</sup>

(1. 沈阳农业大学 工程学院, 沈阳 110161; 2. 辽宁省农业发展服务中心 农村能源环保事业部, 沈阳 110033)

**摘要:** 随着全球能源需求的快速增长和环境与可持续发展问题的日益突出, 生物质资源作为化石能源的补充受到了广泛关注。通过快速热解技术, 将生物质资源转化为同时具有经济和环境效益的液体生物油备受重视。然而, 通过直接热解得到的生物油存在化学组分繁多、产率低、品质差等问题。在快速热解之前对生物质进行酸处理, 可以有效去除生物质中碱/碱土金属元素(AAEMs)含量, 显著改变生物质的形貌结构, 极大改善生物油产品的组分分布, 增加如左旋葡聚糖等高附加值化合物的产率, 有效提升生物油品质, 更有利于生物油的分离提纯和后期的高值化利用。总结了国内外学者对生物质进行不同酸处理后的热解研究现状, 讨论了酸处理及联合酸处理对生物质形貌结构、AAEMs含量、热解过程及热解生物油的影响, 为生物质资源化利用和转化提供了思路, 对生物质热解酸处理技术的研究和改进提供了参考。

**关键词:** 酸处理; 生物油研究进展; AAEMs; 快速热解

中图分类号: TK6

文章编号: 1000-1700(2024)05-0629-12

文献标识码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



## Research Progress on the Effect of Acid Treatment on Biomass Pyrolysis Bio-oil

CHEN Dongyu<sup>1</sup>, LIU Yide<sup>1</sup>, ZHU Xiaojian<sup>1</sup>, YUAN Xiaolan<sup>1</sup>, LIU Yibing<sup>1</sup>, WANG Jing<sup>1</sup>,  
YANG Xu<sup>1</sup>, FENG Yu<sup>1</sup>, LI Zhifeng<sup>1</sup>, HAO Yusi<sup>1</sup>, NIU Weisheng<sup>1</sup>, LIU Yueyang<sup>1</sup>, LI Jin<sup>2</sup>

(1. College of Engineering, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China;

2. Department of Rural Energy and Environmental Protection, Liaoning Agricultural Development Service Center, Shenyang 110033, China)

**Abstract:** With the rapid increase of global energy demand and the increasing prominence of environmental and sustainable development issues, biomass resources have received extensive attention as a supplement to fossil energy. The conversion of biomass resources into liquid bio-oil with both economic and environmental benefits through rapid pyrolysis technology has attracted much attention. However, the bio-oil obtained by direct pyrolysis has problems such as a wide variety of chemical components, low yield and poor quality. Acid treatment of biomass before rapid pyrolysis can effectively reduce the content of alkali/alkaline earth metal elements (AAEMs) in biomass, significantly change the morphology of biomass, greatly improve the component distribution of bio-oil products, increase the yield of high value-added compounds such as L-dextran, effectively improve the quality of bio-oil, and be more conducive to the separation and purification of bio-oil and high-value utilization in the later stage. This paper analyzes the research status of pyrolysis of biomass after different acid treatment, discusses the effects of acid treatment and combined acid treatment on the morphology, AAEMs content,

收稿日期: 2024-08-22

基金项目: 辽宁省教育厅面上项目(JYTMS20231282)

第一作者: 陈东雨(1976-), 女, 博士, 教授, 从事生物质能转换利用研究, E-mail: chdyu@163.com

pyrolysis process and pyrolysis bio-oil of biomass, provides ideas for the utilization and transformation of biomass resources, and provides a reference for the research and improvement of biomass pyrolysis acid treatment technology.

**Key words:** acid treatment; research progress on bio-oils; AAEMs; fast pyrolysis

生物能源目前约占世界能源总供应量的十分之一,据国际能源协会预测,未来5年生物燃料的需求将增长28%<sup>[1-3]</sup>。生物质资源是一种可再生、生物相容性强(生命体组织对非活性材料产生反应的一种性能)、产量大且可生物降解的材料<sup>[4]</sup>,可通过热化学过程转化为燃料和各种化学品<sup>[5]</sup>。在生物质转换技术中,快速热解以其液体产品反应速度极快、产量最高、成本最低而备受关注<sup>[6-7]</sup>。然而生物油是由数百种含氧有机化合物组成的复杂混合物,具有高酸性、高水分、低热值的特点<sup>[8-11]</sup>。较高的酸含量会导致生物油的不稳定性和输送管道、储罐和热力装置的腐蚀<sup>[12]</sup>。高含水量会降低生物油的热值<sup>[13]</sup>,并可能导致生物油的相分离。这些缺点限制了生物油的广泛应用,通过对生物质进行化学预处理、优化快速热解工艺条件等途径,可以提高生物油的品质<sup>[14-15]</sup>。

酸预处理(AP)被认为是最先进、最具有工业应用前景的预处理技术之一,是一种经济有效的预处理方法<sup>[16]</sup>,而其处理方式、酸的种类、酸的浓度以及处理温度和时间都会对生物质微观形貌、生物质中金属元素含量、生物质热解过程以及生物质快速热解产物等产生重要影响。因此,国内外研究学者采用了多种方法对生物质酸处理进行研究,以期得到品质更好、产率更高的生物油。为此,本研究总结分析了酸处理相关技术及研究进展并提出建议。

## 1 酸处理的方式

### 1.1 酸洗涤预处理

酸洗涤预处理的一般操作过程:首先配制酸溶液,将样品与酸溶液充分搅拌,在特定条件(特定温度、时间)下处理一段时间后过滤,滤渣用纯水(或蒸馏水、去离子水)洗涤,至滤液接近中性(pH=7),最后进行干燥处理备用<sup>[17-19]</sup>。SHI等<sup>[20]</sup>研究发现,盐酸酸洗可以去除稻草样品中大部分的AAEMs(K、Na、Ca和Mg),从而显著改变纤维组分的分解特性、热解产物分布等。齐鹏刚等<sup>[21]</sup>采用乙酸溶液对秸秆和稻壳等生物质进行洗涤处理后进行快速热解实验,对比后发现乙酸洗涤对其灰分中的无机元素能起到一定的去除效果,可以有效促使挥发分在热解过程中进行释放,从而提升其热解焦的物理和化学特性。周臻等<sup>[22]</sup>采用玉米秸秆作为实验原料,利用乙酸对其进行了洗涤预处理,经过试验对比后可知,酸洗涤可以有效降低玉米秸秆中K元素的含量,且会显著改变其热解特性和热解产物含量,有效提高生物油质量。杨昌炎等<sup>[23]</sup>通过硝酸酸洗进行研究,发现酸洗不会对生物质的结构产生较大的影响,但会极大去除生物质中的金属离子,可以完全脱除K盐,并去除87%的Ca盐,且经过酸洗预处理后会利于左旋葡聚糖等大分子产物的生成,使得生物油的品质得到一定的提升。

### 1.2 酸浸渍预处理

酸浸渍过程一般在过滤操作后,不进行抽滤,直接进行样品滤渣的干燥处理<sup>[24-27]</sup>并留样备用。BRANCA等<sup>[24]</sup>对不同浓度硫酸浸渍玉米芯进行研究,发现可冷凝有机物总量减少,但某些化合物的生成速率却大大提高,其中低浓度硫酸(0.5%)处理后左旋葡聚糖产率最高,这表明硫酸催化玉米芯热解技术有可能用于某些特定化学品和其他生物制品的生产。WANG等<sup>[28]</sup>研究了水热酸浸渍预处理对高灰分稻草热解行为的影响,研究表明经过酸浸渍预处理后稻草的热解温度显著降低,纤维素结晶度明显下降,且生物油产量从39.8wt%增加到47.0wt%,左旋葡聚糖酮(LGO)的产率显著提高,说明酸浸渍预处理有效地提高稻草热解生成生物油的品质。

### 1.3 酸洗涤浸渍联合预处理

酸洗涤浸渍联合预处理是将样品先用酸在特定条件下洗涤,待洗涤液pH=7后再采用其他酸进行浸渍。PECHA等<sup>[17]</sup>将这两种酸预处理方式进行联合,首先对松木样品先进行硝酸洗涤,后采用硫酸、硝酸和磷酸浸渍,研究表明酸洗涤和浸渍以及洗涤浸渍联合预处理都能够有效提高左旋葡聚糖的产率。胡二峰等<sup>[29]</sup>采用稻壳和橡木作为实验原料,使用硝酸进行酸洗后再使用碱/碱土金属硝酸盐溶液对其进行浸渍处理,结果表明这种预处理方式能够显著影响生物质的热解行为,改变热解产物的分

布,增加焦油产量,减少焦炭的生成,有效地改善了生物油的品质。

#### 1.4 酸预处理联合烘焙预处理

烘焙预处理是指在温度为200~300 °C、没有氧气或空气的情况下,对生物质进行热化学预处理的技术。烘焙法是一种温和的热化学处理方法,能够通过去除水分、降低吸湿范围和提高可磨性,来提高固体生物质的燃料性能<sup>[30]</sup>。近些年,也有部分学者对稀酸预处理联合烘焙预处理技术进行深入研究,探讨联合预处理对生物质热解过程的影响。胡志超等<sup>[31]</sup>采用玉米秸秆为研究对象,用热解油的水相部分(其中乙酸占67.88%)进行酸洗,既达到脱氧的效果,又提高生物油的产率,并显著提升产物中糖类的含量,降低酸类和酚类的含量。

CHEN等<sup>[32]</sup>通过对棉秆进行烘焙预处理,再利用烘焙液(含水量为88.73%,乙酸含量31.26%)进行洗涤预处理,发现棉秆中的金属元素明显减少,水和酸的含量降低,同时提高生物油中酚类物质的含量,降低生物炭中的灰分含量,提高不凝性气体的热值。WIGLEY等<sup>[33]</sup>的研究表明酸洗和烘焙联合的预处理能够得到较高的左旋葡聚糖收率,与单独进行酸洗或烘焙相比,采用联合预处理时,能够有效限制二次反应的程度。王莹<sup>[34]</sup>通过盐酸酸洗与烘焙联合预处理谷糠,发现经过酸洗后再在进行轻度烘焙时,此时生物油产率大于谷糠原物料的热解生物油产率,但随着烘焙温度的升高,生物油产率剧烈下降。利用酸洗脱灰-烘焙脱氧联合预处理可降低生物质中氧元素含量,进而提高生物油品质。本研究选取并总结国内外学者研究中的一些典型情况下酸处理对生物质热解的影响(表1),以便进行对比分析,为酸处理生物质方式的选择提供参考。

表1 不同酸处理对生物质热解的影响

Table 1 Effects of different acid treatments on biomass pyrolysis

处理方式 Treatment	酸的类型 Types of acids	处理条件 Processing conditions	结果 Results	参考文献 References
酸洗涤 Acid washing	3% 乙酸 3% acetic acid	室温酸洗 2 h Pickling at room temperature for 2 h	有效去除大部分灰分和碱/碱土金属元素;改善生物质表面结构,提高微孔率,表面官能团更丰富 Effectively remove most of the ash and alkaline/alkaline earth metal elements; improve the surface structure of biomass, increase the microporosity, and enrich the surface functional groups	[21]
酸洗涤 Acid washing	3%、5%、7% 乙酸 3%, 5%, 7% acetic acid	温度 25, 50, 75 °C; 时间 1, 2, 3 h Temperature 25, 50, 75 °C; Time: 1, 2, 3 h	玉米秸秆中K <sup>+</sup> 金属含量显著降低;玉米秸秆热解速率增大;生物油品质提高、产率上升 The content of K <sup>+</sup> metal in corn straw significantly; The pyrolysis rate of corn stover increased; The quality of bio-oil is improved and the yield is increased	[22]
酸洗涤 Acid washing	0.1 mol·L <sup>-1</sup> 盐酸 0.1 mol·L <sup>-1</sup> hydrochloric acid	25 °C 酸洗 4 h Pickling at 25 °C for 4 h	有效去除甜高粱中大部分金属离子;明显改变甜高粱的表面微观结构;改变生物油组分分布;提高生物油产率 Most of the metal ions in sweet sorghum were effectively removed; the surface microstructure of sweet sorghum significantly changed; Bio-oil component distribution; the bio-oil yield increase	[35]
酸洗涤 Acid washing	0.1 mol·L <sup>-1</sup> 盐酸 0.1 mol·L <sup>-1</sup> hydrochloric acid	25 °C 酸洗 4 h Pickling at 25 °C for 4 h	最大热解速率和最终失重率增大;生物质热解焦炭生成减少;促进生物质热解反应 The maximum pyrolysis rate and the final weight loss rate increased; the biomass pyrolysis coke generation reduced; the biomass pyrolysis reaction was promoted	[36]

续表

处理方式 Treatment	酸的类型 Types of acids	处理条件 Processing conditions	结果 Results	参考文献 References
酸浸渍 Acid maceration	0.5%~5% 硫酸 0.5%~5% sulfuric acid	室温浸渍 3 h Pickling at room temperature for 3 h	有机化合物生成速率提高;左旋葡聚糖产率增大;有机物化合物产量随酸浓度升高而降低 The formation rate of organic compound increased;the yield of L-dextran increased;the yield of organic compounds decreases with the increase of acid concentration	[24]
酸浸渍 Acid maceration	4% 硫酸 4% sulfuric acid	30 °C 浸渍 2 h Pickling at 30 °C for 2 h	稻草纤维素结晶度下降;生物油品质提高、产量增加;左旋葡聚糖酮产率提高 The crystallinity of straw cellulose decreased;the quality of bio-oil improved and the yield increased;the yield of L-dextran ketone	[28]
酸洗涤 Acid washing 酸浸渍 Acid maceration	3% 盐酸、7% 磷酸、7% 硫酸 3% hydrochloric acid, 7% hydrochloric acid, 7% phosphoric acid, 7% sulfuric acid	室温浸渍 2 h、洗涤 Immerse at room temperature for 2 h and wash	金属离子含量明显降低;生物油产量升高;稻壳和白松微观结构发生明显变化 The content of metal ions was significantly reduced;the bio-oil increased;the microstructure of rice husk and white pine changed significantly	[18]
酸洗-浸渍联合 处理 Combined pickling-impregnation treatment	1wt.%稀硝酸、 0.05 wt.%硫酸、0.1 wt.% 乙酸、 0.3 wt.%硝酸、0.5 wt.% 磷酸 1wt.% dilute nitric acid, 0.05 wt.% sulfuric acid, 0.1 wt.% acetic acid, 0.3 wt.% nitric acid, 0.5 wt.% phosphoric acid	室温酸洗 24 h、浸渍 48 h Pickling at room temperature for 24 h and maceration for 48 h	杉木中金属含量显著降低;左旋葡聚糖产量提高;生物油产量提高 The metal content in Cunninghamia lanceolata reduced significantly;in the yield of L-dextran production increased;the yield of bio-oil increased	[17]
浸渍-酸洗联合 处理 Combined maceration-pickling treatment	1% 硝酸 1% nitric acid	30 °C 浸渍 24 h、洗涤 Immersion at 30 °C for 24 h and washing	生物质中碱/碱土金属含量明显减少;热解速率增大;焦炭产量下降 The metal content of alkali/alkaline earth in biomass was significantly reduced;the pyrolysis rate increased;the yield of coke decreased	[37]
烘焙-酸洗联合 处理 Combined baking-pickling treatment	烘焙液 (乙酸 31.26%) Baking liquid (Acetic Acid 31.26%)	250 °C 烘焙 30 min、 60 °C 酸洗 2 h Bake at 250 °C for 30 min Pickling at 60 °C for 2 h	生物质金属含量明显减少;生物油成分发生变化、热值增大、品质提高 The metal content in biomass significantly reduced;the composition of bio-oil changed, the calorific value increases, and the quality improves	[32]
酸洗-烘焙联合 处理 Combined pickling-baking treatment	0.1 mol·L <sup>-1</sup> 盐酸 0.1 mol·L <sup>-1</sup> hydrochloric acid	25 °C 酸洗 4 h、 260 °C 烘焙 30 min Pickling at 25 °C for 4 h Bake at 260 °C for 30 min	甜高粱燃料特性提高;生物油中化合物种类减少;酚类含量升高,酮类、酸类、呋喃类含量降低 The fuel characteristics of sweet sorghum improved;the variety of compounds in bio-oil decreased;the content of phenols increased, and the content of ketones, acids, and furans decreased	[38]

## 2 酸预处理的影响因素

### 2.1 酸的种类

在酸预处理中,根据所选用酸种类的不同,可以分为无机酸预处理和有机酸预处理。

2.1.1 无机酸预处理 国内外学者针对不同无机酸预处理对生物质热解的影响进行了研究分析。谭洪等<sup>[18]</sup>对稻壳和白松样品进行酸洗预处理,过程中分别采用硫酸、盐酸和磷酸,结果发现酸处理对稻壳热解的影响取决于酸的种类,盐酸处理后残留的 $K^+$ 离子最少,对热解产物的分布影响最大,而硫酸预处理严重破坏白松样品的微观结构。JULIEN等<sup>[19]</sup>采用硫酸、盐酸、硝酸对纤维素样品(纯度为99.6%)进行浸渍预处理,随后进行真空热解研究,结果表明无机离子有利于羟基乙醛、乙酸和甲酸的形成,但左旋葡聚糖减少。高含量的无机离子( $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$ )加速了失重,而用硝酸预处理的纤维素样品的产品产量没有显著的变化。DONG等<sup>[39]</sup>研究了硫酸、盐酸、氢氟酸、硝酸四种酸洗涤方式对毛竹热解的影响,结果表明盐酸洗涤对竹材结构的破坏作用最明显,对无机物的去除效果最好。HU等<sup>[40]</sup>探究了酸洗(10% HCl, 7%  $H_2SO_4$ , 7%  $H_3PO_4$ )预处理后海藻生物质(浒苔)的热解特性,结果表明,硫酸预处理显著降低了生物中的无机元素含量,但并未显著影响产物中挥发分的性质,而磷酸酸洗对灰分的影响不大。VERMA等<sup>[10]</sup>将盐酸与氢氟酸混合并对样品进行酸洗,结果表明酸洗去除AAEMs并导致生物油的组成发生急剧变化,而相较单一酸洗,混合酸洗在降低含氧化合物的含量,提高生物油品质方面效果显著。

2.1.2 有机酸预处理 酸预处理过程除了采用上述的各类无机酸,也有学者发现使用有机酸同样具有较好的预处理效果。SINGHAL等<sup>[27]</sup>应用乙酸酸洗云杉树皮,结果表明酸洗对难去除元素(TEs)的去除率非常高,去除速度相较水洗更快。孙江纬等<sup>[41]</sup>采用甲酸、乙酸及其混合酸溶液对桉木进行洗涤预处理,发现不同有机酸预处理均可有效去除灰分,有效提高左旋葡聚糖、酚类化合物等产物的收率,其中甲酸与乙酸的混合预处理的影响最为显著。与此同时也有研究表明,预处理过程采用的有机酸液可以从热解过程中获取,主要作用成分为乙酸。OUDENHOVEN等<sup>[42]</sup>选用热解过程产生的浓缩有机酸(主要成分是乙酸)对松木样品进行酸洗预处理,结果发现产物中有机油产率增加,水和煤焦产率降低,其中左旋葡聚糖产量显著增加,且通过对比发现产率与无机酸洗法相当。

LIZET等<sup>[43]</sup>研究了柠檬酸浸出对甘蔗废料(SCT)和甘蔗渣(SCB)的灰分脱除率以及热降解行为的影响。比较柠檬酸与 $H_2SO_4$ 、HCl和水等常用浸出剂对甘蔗废料及其残渣化学、结构和热性能的影响,结果表明柠檬酸的灰分脱除率为38.9%~54.1%,而具体效果取决于浸出时间和温度。

PECHA等<sup>[17]</sup>同时对无机酸和有机酸预处理进行对比研究,即分别用硝酸、硫酸和乙酸浸渍松木样品,Py-GC/MS结果表明,硫酸是提高左旋葡聚糖产量的最佳选择,但他同时认为由于硫酸有效作用的浓度范围很小,乙酸在工业上的应用价值更大。

### 2.2 酸的浓度

在对生物质进行酸预处理的过程中,酸的浓度也会对生物质热解结果产生影响,邱祯姿<sup>[44]</sup>应用不同浓度的盐酸进行酸洗,可以发现当盐酸浓度为1%时,生物油产率为17.45wt.%,而随着浓度升至3%盐酸,生物油产率显著提升。伴随着酸浓度的进一步提高,生物油产率下降,7%盐酸预处理下生物油产率低于1%浓度盐酸。这说明生物油产率并不一定随酸的浓度升高而持续升高。周臻等<sup>[22]</sup>采用3%、5%、7% 3种浓度有机酸对玉米秸秆进行酸洗预处理后进行热解,结果表明酸洗预处理能有效提高生物油中酚类产物的含量,当使用7%浓度的酸进行酸洗时,酚类物质含量最高可达16.75%;酮类和呋喃类产物含量有所下降,在酸洗浓度为7%时最低为0.10%和7.13%;且经过酸洗预处理后热解焦炭含量会明显减少,在酸洗浓度为3%时达到最低,为18.79%。WANG等<sup>[45]</sup>采用不同浓度的稀酸对松木进行预处理后进行热解试验,发现酸预处理可以对生物油的组分和产量造成一定的影响,且经过对比试验得知,使用1%的硫酸对其进行预处理时,热解得到的生物油产率最高、生物油品质最佳。

### 2.3 预处理温度

在使用酸对生物质进行预处理时,预处理的温度也会对生物质性质造成影响,导致生物质热解试验结果产生差别。胡二峰等<sup>[29]</sup>研究了生物质热解的影响因素,研究表明,预处理温度对生物质热解影

响重大,通过调节预处理温度,可以有效的提高生物质热解产物的产量和质量。ZHOU等<sup>[15]</sup>分析对比不同酸预处理对生物质热解的影响,结果表明适宜的预处理温度能够明显提高生物油的产率和品质。周臻等<sup>[22]</sup>在采用乙酸对玉米秸秆进行酸洗预处理时,选取25,50,75℃3个酸洗温度,探究酸洗温度对生物质热解的影响,研究发现随着酸洗温度的升高,酚类物质产率虽然由25℃的16.75%下降到75℃的12.33%,但相较于酸洗前的4.19%有明显增加,酮类物质和呋喃类物质产率相较于酸洗前也有明显下降。说明对生物质酸洗可以有效提高生物油的品质,且较低的预处理温度提升效果要好于较高温度的预处理。

#### 2.4 预处理时间

在酸预处理的过程中,酸对生物质预处理的时间长短也会对生物质热解产生较大的影响。CHEN等<sup>[35]</sup>使用盐酸对稻秆进行洗涤预处理,研究不同工艺参数对生物质热解的影响,结果表明采用盐酸洗涤能够显著去除生物质中的金属离子,改善生物质的热解过程,提高生物油的稳定性和质量,但是提升效果受预处理时间的影响较大。周臻等<sup>[22]</sup>研究了稀酸洗涤预处理对玉米秸秆热解的影响,研究发现预处理能够有效促进左旋葡聚糖的生成,且能降低焦炭产量,预处理时间的长短对热解效果有明显的影响。相瑞隆等<sup>[46]</sup>选择1,2,3h3个酸洗时间对玉米秸秆进行试验,结果表明随着酸洗时间的增加,玉米秸秆的最大热解速率先上升后下降,酮类物质和呋喃类物质产率先下降后上升,而酚类物质产率先上升后下降,说明对生物质进行酸洗虽然会提高生物油的品质,但过长的酸洗时间并不利于生物油品质的提升。

### 3 酸处理对生物质的影响

#### 3.1 酸处理对生物质微观形貌的影响

酸洗不但可以去除半纤维素、破坏木质素半纤维素基质,而且能引起纤维素和木质素等生物质组分结构转变,从而显著降低木质纤维素的难分解性<sup>[47-48]</sup>。一些研究也表明,稀酸预处理对木质纤维素结构的破坏和疏松增加了生物质的孔容和孔径<sup>[49]</sup>。CHEN等<sup>[35]</sup>的研究发现盐酸酸洗极大地改变了生物质表面形貌结构,有效去除金属和部分灰分。王树荣等<sup>[50]</sup>采用盐酸、磷酸和硫酸对纤维素进行酸洗预处理,微观结构变化表明酸处理改变了纤维素的物理结构。此外,生物质中的可溶性碱金属和部分碱土金属的去除,能够降低碱金属碱土金属(AAEMs)对热解的催化作用<sup>[51]</sup>,提高生物油收率,降低生物油酸性和含氧量<sup>[52]</sup>。谭洪等<sup>[18]</sup>应用不同酸处理对稻壳以及白松的热解影响研究,结果表明,酸处理不仅能使生物质的微观形貌产生明显变化,同时使生物质中的金属元素含量明显降低,生物油收率升高。FOSTON等<sup>[53]</sup>对预处理前后杨木的研究表明,在预处理过程中,纤维素内部发生了大量的孔扩张。

#### 3.2 酸处理对生物质中AAEMs的影响

酸处理尤其是酸洗预处理对生物质样品成分的影响主要是脱除了大部分的碱/碱土金属元素(AAEMs),在工业分析结果中一般表现为灰分的显著减少,或挥发分的增加<sup>[54]</sup>。谭洪等<sup>[18]</sup>对松木和稻壳进行了盐酸洗涤处理,结果表明,经过酸洗预处理后,生物质中碱/碱土等主要金属离子的含量显著降低,说明酸洗可以有效地去除生物质中的金属离子。对通过原子吸收分光光度计、电感耦合等离子体质谱技术对生物质样品中的金属元素含量进行测定,可以进一步证实上述结果,其中Na、K、Mg、Ca等元素的脱除效果最为明显<sup>[55]</sup>,故选取并总结了酸处理对一些典型的生物质中金属离子含量影响的研究结果(表2)。一般认为,碱/碱土金属元素在生物质热解过程中起到了催化作用,对热解产品,尤其是生物油产品造成不利影响<sup>[23]</sup>。而这些元素往往存在于灰分之中,通过酸洗预处理,可以显著降低灰分含量<sup>[56]</sup>。

AAEMs通过与葡萄糖环邻位羟基的氧原子形成配位键,对吡喃糖环的断裂具有强烈的催化作用,这导致在热解过程中环的均相裂解断裂,从而形成低分子化合物。在稀酸预处理过程中,AAEMs与酸反应形成热稳定盐,在热解过程中催化活性降低。SANNIGRAHI等<sup>[49]</sup>对火炬松进行标准两步稀硫酸预处理,结果表明样品纤维素结晶度增加,木质素缩合程度增加。缩合度的增加伴随着 $\beta$ -O-4键的减少, $\beta$ -O-4键在高温酸催化反应中被裂解和再缩合。CAO等<sup>[47]</sup>利用凝胶渗透色谱(GPC)和核磁共振(NMR)技术研究杨木样品稀酸预处理过程中的结构变化。结果表明预处理溶解半纤维素,破坏木质素和多糖的结构特征,与SANNIGRAHI等<sup>[49]</sup>的研究结果类似,木质素的 $\beta$ -O-4键在预处理过程中

表2 酸处理对生物质中金属离子的影响

Table 2 Effect of acid treatment on metal ions in biomass

试验样品 Test samples	金属离子/(mg·kg <sup>-1</sup> ) Metal Ion				参考文献 References
	Ca	Mg	K	Na	
松木原料 Raw pine	3 480	296	984	295	[18]
酸洗松木 Pickled pine	1 090	65	116	126	
秸秆原料 Raw straw	3 962	5 658	15 689	495	[21]
酸洗秸秆 Pickled straw	2 335	498	514	114	
稻草原料 Raw rice straw	3 840	1 615	24 100	818	[28]
酸浸渍稻草 Acid impregnated rice straw	2 230	752	553	29	
甜高粱甘蔗渣 Sweet sorghum bagasse	522	12 642	15 618	4 825	[35]
酸洗甜高粱甘蔗渣 Pickled sweet sorghum bagasse	428	771	319	388	
稻壳原料 Raw rice husks	3 262	1 536	5 832	960	[57]
酸洗稻壳 Pickled rice husks	870	221	174	256	
杨木原料 Raw poplar material	2 320	294	1 760	734	[58]
酸洗杨木 Pickled poplar	1 732	134	117	353	
玉米秸秆 Corn stalks	4 413	2 571	10 825	108	[59]
酸洗玉米秸秆 Pickled corn stalks	1 825	1 028	926	31	
花生壳原料 Raw peanut shell	5 790	4 150	14 300	550	[60]
酸洗花生壳 Pickled peanut shells	5 470	2 730	3 860	310	

同样发生广泛的裂解和再聚合。上述结果表明,稀酸预处理促进了 $\beta$ -O-4键的断裂,在一定程度上改变了生物质的内部结构。

目前金属元素的存在对生物质热解途径的影响尚不十分明确,EOM<sup>[61]</sup>研究表明,经过酸洗预处理,杨木木质部的热解产物中C<sub>6</sub>型酚(苯酚、愈创木酚和丁香醇)的数量减少,这表明金属元素可能会催化生物质热解过程中碳-碳键的断裂。MOURANT等<sup>[62]</sup>发现,金属元素的存在基本不会影响木材热解产生的生物油和生物炭产率,但是会显著影响生物油产品的性质和组成,通过进一步研究发现,可溶于酸的碱/碱土金属元素对生物油品质的影响更大,即通过硝酸洗涤预处理,生物油中的糖类和木质素衍生低聚物的产量显著增加,同时水和轻质有机化合物的产量降低。与MOURANT等<sup>[62]</sup>的研究稍有不同,MAYER等<sup>[63]</sup>发现添加不同金属元素后,木材热解产物产率出现变化,木炭产率由21%提高到24%~28%,气相左旋葡聚糖产率由88%下降到62%~69%,其中木炭产率主要受到添加金属浓度的影响,而左旋葡聚糖则更易受到添加金属种类的影响,与浓度关系不大。但也有研究表明,酸处理会

降低生物油产率,这可能是由于热解过程中生物质中残留的酸所致<sup>[64]</sup>。

### 3.3 酸处理对生物质热解过程的影响

热重实验得到的曲线称为热重曲线(TG曲线),热重曲线以质量的百分含量作为纵坐标,由上至下表示质量的减小,以温度作为横坐标,由左至右表示温度增加。根据热重法可衍生出微商热重法,它是热重曲线对时间的一阶导数。微商热重曲线(DTG曲线)比热重曲线的分辨力更强。通过分析热重曲线,一般来讲,生物质样品的热解由3个阶段组成:水分蒸发阶段(50~150 °C)、快速挥发阶段(150~450 °C)和碳化阶段(450~650 °C)。在第一阶段发生了轻微的质量损失,随后生物质中的纤维素、半纤维素和木质素开始热解,从而造成了很大比例的质量损失<sup>[50]</sup>。EOM等<sup>[61]</sup>对杨木进行了盐酸和氢氟酸洗涤预处理,发现通过酸洗预处理后,挥发分含量增加,最大热解速率也有所增加,同时发现盐酸洗涤的作用效果更为明显。陈东雨等<sup>[45]</sup>先后对玉米秸秆、银中杨、甜高粱茎秆残渣等生物质进行盐酸酸洗预处理对热解过程的影响研究,结果表明酸洗处理对主要热解过程的影响较大,酸洗去除原生物质中固有的矿物质,使生物质的主要热解区间向高温区移动,提高热解峰值温度;同时,酸洗有利于木质素的热解,有利于挥发物的生成,使得生物质热解过程中的活化能有所降低,提高生物质热解的最终失重率,故归纳了部分经酸处理后的生物质在热解过程中的影响(表3)。这是由于酸洗后样品颗粒孔隙内的物质溶解在酸中,洗涤疏通孔道,稀酸还能够浸入样品内部,占据颗粒孔道,孔隙数量的增

表3 酸处理对生物质热解过程的影响

Table 3 Effect of acid treatment on biomass pyrolysis process

试验样品 Test samples	热解峰值温度/°C Peak pyrolysis temperature	最终失重率/% Final weight loss rate	活化能/(kJ·mol <sup>-1</sup> ) Activation energy	参考文献 References
银中杨 Poplar alba	365~387	84~86	227~254	[36]
酸洗银中杨 Pickled poplar alba	370~389	87~88	197~235	
玉米秸秆 Corn stalks	347~369	79~85	218~340	[66]
酸洗玉米秸秆 Pickled corn stalks	354~370	84~88	225~291	
甜高粱茎秆残渣 Sweet sorghum stalk residue	339~369	78~78	131~187	[67]
酸洗甜高粱茎秆残渣 Pickled sweet sorghum stalk residue	345~379	83~84	121~172	
水稻秸秆 Rice straw	312	64	145	[68]
酸洗水稻秸秆 Pickled rice straw	333	74	112	
冷杉木锯末 Fir sawdust	336	63	158	[69]
酸洗冷杉木锯末 Pickled fir sawdust	346	68	151	
稻壳 Rice husk	352	66	-	[58]
酸洗稻壳 Pickled rice husks	362	86	-	
秸秆原料 Raw straw	310	72	-	[59]
酸洗秸秆 Pickled straw	325	76	-	

加也有利于挥发分逸出<sup>[65]</sup>。同时酸洗增加半纤维素含量,使肩峰变得更明显。然而,周臻等<sup>[22]</sup>通过对玉米秸秆进行乙酸处理发现,酸洗样品的肩状峰强度小于原样,对此他认为是乙酸去除了玉米秸秆中的无定形纤维素和小纤维素微晶,大纤维素微晶则保留在样品中,并且可能与相邻的纤维素微晶之间形成新的氢键,形成较大的晶体,从而提高样品的热稳定性。热解曲线的肩峰对应半纤维素的热解,主峰对应纤维素的热解,CHEN<sup>[35]</sup>研究发现,由于稀酸去除AAEMs,纤维素热解的DTG曲线的峰值温度移向高温,酸洗预处理使半纤维素和纤维素呈现疏松结构,使得生物质在热解过程中更容易发生降解。

### 3.4 酸处理对生物质热解生物油的影响

生物质的热解三相产物包括不可冷凝性气体、生物油、生物炭。一般认为,通过酸洗可以显著改变热解生物油组分分布,促进产物中高附加值化合物的生成,进而提高生物油的产率,降低不可冷凝气体的产率,酸洗处理使部分C-O断裂,半纤维素、纤维素及木质素的链单元变得更短,更容易转化为热解油。

生物质热解生物油主要包括醛类、酸类、呋喃类、酮类和酚类。酸类物质是生物油强酸性、强腐蚀性的重要原因,这些特性不利于生物油的存储和利用。酸洗预处理能够抑制乙酸的生成,这可能是由于酸破坏了半纤维素结构中的乙酰基,也可能是酸洗过程残留的酸,在随后的热解反应过程中抑制了乙酸的生成<sup>[70]</sup>。对乙酸的含量变化,ZENG等<sup>[13]</sup>的研究也得出相似的结果,但他认为造成乙酸含量降低的原因是酸洗预处理去除了大量的碱金属元素,因此由K和Na催化的葡萄糖环裂变或裂解成更小的分子化合物(如乙酸)的反应将受到抑制。K同样可以促进葡萄糖单元的环裂变和裂解等催化反应,从而促进乙酸、酮类等低分子量化合物的生成,酸洗预处理去除了大量的钾,从而促进热解转化为酚类化合物<sup>[71]</sup>。酸洗预处理导致糠醛含量增加,糠醛主要来源于纤维素和半纤维素中木糖单元的解聚和脱水反应,洗涤预处理增加了纤维素和半纤维素中的无定形和松散结构,有利于小分子化合物糠醛的形成<sup>[13]</sup>。

在热解产物中,酸预处理对左旋葡聚糖的影响较为显著。以松木木屑和经过酸浸渍处理的松木木屑为例,磷酸浸渍可以显著改善糖苷键的断裂和分子内脱水反应,形成更多脱水糖。由于磷酸浸渍加速纤维素分子内脱水反应,形成更多羰基和烯基,从而导致磷酸浸渍的松木木屑热解产生的左旋葡聚糖(LG)和左旋葡聚糖酮(LGO)比原始松木木屑多。左旋葡聚糖是一种高附加值化学品,可广泛应用于高分子材料、医药、食品等领域<sup>[35]</sup>。郑燕等<sup>[70]</sup>对稻壳进行酸洗预处理,研究酸洗对稻壳热解产物中主要物质的具体分布的影响,结果发现酸洗预处理显著促进左旋葡萄糖及糠醛的生成。DONG等<sup>[39]</sup>对毛竹样品分别进行硫酸、盐酸、氢氟酸、硝酸预处理,Py-GC/MS(热解-气相色谱质谱联用仪)的分析结果也表明,酸洗促进样品的热解,提高产物中酚类和糖类的含量,其中盐酸洗涤对左旋葡聚糖、酚类化合物的形成有显著的促进作用。王树荣等<sup>[50]</sup>认为左旋葡聚糖的产量与酸处理之后的纤维素聚合度是非线性相关,主要是在酸洗后物料中残留的微量酸发生催化脱水和交联反应,该反应对左旋葡聚糖产量的减少作用强于纤维素聚合度降低产生的影响。而在以往的研究中只提到左旋葡聚糖的产量与纤维素聚合度的关系,忽略残留酸的影响。使用有机酸预处理生物质,热解后左旋葡聚糖产量比原物料高<sup>[41]</sup>,这是由于有机酸中所含少量硫酸将灰分中的碱金属和碱土金属有效钝化,减弱纤维素热解过程中作用,此结论与先前的研究结果一致<sup>[72]</sup>。在无机酸预处理生物质时,JULIEN等<sup>[19]</sup>研究发现,盐酸预处理纤维素后左旋葡聚糖的产量比硫酸预处理要高,因此推测可能是在形成左旋葡聚糖的热环化过程中 $\text{SO}_4^{2-}$ 的解聚作用比 $\text{Cl}^-$ 强。酸的浓度也影响左旋葡聚糖的产量,磷酸处理白桦此类木质生物质,与有机酸处理类似的是,浓度在2%以下时可获得较高的左旋葡聚糖产量,此时木质素自由基清除活性较高,保护纤维素不被分解;浓度在2%以上以上时左旋葡聚糖产量下降,木质素自由基清除活性下降,优先进行脱水反应<sup>[73-74]</sup>,当酸浓度更高时,糖会转化为左旋葡聚糖酮和1,4:3,6-双脱水- $\alpha$ -D-葡萄糖醛酸糖(DHGP)<sup>[17]</sup>。

## 4 结论

酸处理技术是一种先进且损耗低、易操作的技术,在生物质热解制备液化生物油方面具有极高的优势。酸洗与预处理方式的结合也使其具有更高的应用价值,一定浓度的稀盐酸、稀硫酸等无机酸酸洗可以显著去除生物质中大量的AAEMs,从而获得更好的生物油产率以及获得更高品质的生物油。乙酸等无机酸的应用在脱灰及在成本控制方面效果显著。而酸的种类、浓度以及处理的时间和温度的选择也显得至关重要。在通过酸洗预处理提高生物油品质方面,酸洗预处理具有良好的前景,但因酸本身具有腐蚀性,酸洗预处理也有其酸容易残留,可能造成环境污染等缺陷。因此,应该继续探讨以解决。相信随着时代的进步以及科学技术的发展,预处理方式与生物油制备方法会更加完善<sup>[75-76]</sup>。

### 参考文献:

- [1] 王娜,陈治洁,胥若曦.生物质能源应用技术研究[J].当代化工研究,2018(3):85-86.
- [2] YAN P H,KENNEDY E M,ZHANG H M,et al.Catalytic hydrolysis of lignocellulosic biomass to BTX and biofuels over zeolite beta based catalysts[J].Fuel,2023,332:125946.
- [3] VUPPALADADIYAM A K,VUPPALADADIYAM S S V,SAHOO A,et al.Bio-oil and biochar from the pyrolytic conversion of biomass:A current and future perspective on the trade-off between economic,environmental,and technical indicators[J]. Science of the Total Environment,2023,857(Pt 1):159155.
- [4] FAKAYODE O A,WAHIA H,ZHANG L,et al.State-of-the-art co-pyrolysis of lignocellulosic and macroalgae biomass feedstocks for improved bio-oil production- A review[J].Fuel,2023,332:126071.
- [5] KHAN S R,ZEESHAN M.Catalytic potential of low-cost natural zeolite and influence of various pretreatments of biomass on pyro-oil up-gradation during co-pyrolysis with scrap rubber tires[J].Energy,2022,238:121820.
- [6] 王锐,高明洋,曹景沛.碱/碱土金属催化松木屑快速热解机制[J].应用化学,2022,39(2):289-297.
- [7] YILDIZ G,RONSE F,VENDERBOSCH R,et al.Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood[J]. Applied Catalysis B:Environmental,2015,168/169:203-211.
- [8] ZHOU S C,TANG S H,LI G,et al.Catalytic fast pyrolysis of herbal medicine wastes over zeolite catalyst for aromatic hydrocarbons production[J].Fuel,2023,333:126311.
- [9] 张建,仲子恺,金丽珠,等.改性HZSM-5催化农林生物质热解制备生物油[J].河北农机,2021(9):91-92.
- [10] VERMA R,VERMA S K,VERMA S,et al.Value-addition of wheat straw through acid treatment and pyrolysis of acid treated residues[J].Journal of Cleaner Production,2020,282:124488.
- [11] MONG G R,CHONG C T,CHONG W W F,et al.Progress and challenges in sustainable pyrolysis technology:Reactors,feedstocks and products[J].Fuel,2022,324:124777.
- [12] CHEN D Y,CHEN F,CEN K H,et al.Upgrading rice husk via oxidative torrefaction:Characterization of solid,liquid,gaseous products and a comparison with non-oxidative torrefaction[J].Fuel,2020,275:117936.
- [13] ZENG K,HE X,YANG H P,et al.The effect of combined pretreatments on the pyrolysis of corn stalk[J].Biore-source Technology,2019,281:309-317.
- [14] 黄鹏,郭军志,杨涛,等.预处理催化法对生物质热解的影响研究进展[J].化工生产与技术,2015,22(3):42-46.
- [15] ZHOU S Y,XUE Y,CAI J M,et al.An understanding for improved biomass pyrolysis:Toward a systematic comparison of different acid pretreatments[J].Chemical Engineering Journal,2021,411:128513.
- [16] JÖNSSON L J,MARTÍN C.Pretreatment of lignocellulose:Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects[J].Bioresource Technology,2016,199:103-112.
- [17] PECHA B,ARAUZO P,GARCIA-PEREZ M.Impact of combined acid washing and acid impregnation on the pyrolysis of Douglas fir wood[J].Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2015,114:127-137.
- [18] 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.
- [19] JULIEN S,CHORNET E,OVEREND R P.Influence of acid pretreatment (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,HCl,HNO<sub>3</sub>) on reaction selectivity in the vacuum pyrolysis of cellulose[J].Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,1993,27(1):25-43.
- [20] SHI L,YU S,WANG F C,et al.Pyrolytic characteristics of rice straw and its constituents catalyzed by internal alkali and alkali earth metals[J].Fuel,2012,96:586-594.
- [21] 齐鹏刚,苏银海,张书平,等.酸洗预处理对生物质热解焦物理化学特性的影响[J].太阳能学报,2022,43(8):441-446.

- [22] 周臻,相瑞隆,田红.有机酸处理条件对玉米秸秆热解特性的影响[J].农业工程学报,2020,36(1):266-273.
- [23] 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(5):496-502.
- [24] BRANCA C,GALGANO A,BLASI C,et al. $H_2SO_4$ -catalyzed pyrolysis of corncobs[J].Energy & Fuels,2011,25(1):359-369.
- [25] JIANG L Q,WU N N,ZHENG A Q,et al.Comprehensive utilization of hemicellulose and cellulose to release fermentable sugars from corncobs via acid hydrolysis and fast Pyrolysis[J].ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2017,5(6):5208-5213.
- [26] LIU S J,HE Z S,DONG Q,et al.Comparative assessment of water and organic acid washing pretreatment for nitrogen-rich pyrolysis:Characteristics and distribution of bio-oil and biochar[J].Biomass and Bioenergy,2022,161:106480.
- [27] SINGHAL A,GOEL A,BHATNAGAR A,et al.Improving inorganic composition and ash fusion behavior of spruce bark by leaching with water,acetic acid,and steam pre-treatment condensate[J].Chemical Engineering Journal,2023,452:139351.
- [28] WANG W L,GU Y X,ZHOU C F,et al.The impact of hydrothermal-acid infusion pretreatment on the pyrolytic behaviors of high-ash biomass[J].Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2023,173:106077.
- [29] 胡二峰,赵立欣,吴娟,等.生物质热解影响因素及技术研究进展[J].农业工程学报,2018,34(14):212-220.
- [30] SUKIRAN M A,ABNISA F,WAN DAUD W M A,et al.A review of torrefaction of oil palm solid wastes for bio-fuel production[J].Energy Conversion and Management,2017,149:101-120.
- [31] 胡志超,梅艳阳,杨晴,等.热解油水相酸洗-烘焙二级预处理改善玉米秸秆热解特性[J].农业工程学报,2017,33(12):224-229.
- [32] CHEN D Y,MEI J M,LI H P,et al.Combined pretreatment with torrefaction and washing using torrefaction liquid products to yield upgraded biomass and pyrolysis products[J].Bioresource Technology,2017,228:62-68.
- [33] WIGLEY T,YIP A C K,PANG S S.Pretreating biomass via demineralisation and torrefaction to improve the quality of crude pyrolysis oil[J].Energy,2016,109:481-494.
- [34] 王莹.酸洗-烘焙联合预处理对谷子秸秆及谷糠热解特性影响研究[D].沈阳:沈阳农业大学,2020.
- [35] CHEN D Y,GAO D X,CAPAREDA S C,et al.Effects of hydrochloric acid washing on the microstructure and pyrolysis bio-oil components of sweet sorghum bagasse[J].Bioresource Technology,2019,277:37-45.
- [36] 陈东雨,黄顺朝,刘新月,等.盐酸预处理对生物质热解特性和热力学特性的影响[J].农业机械学报,2020,51(8):320-327.
- [37] 刘金淼,马欣欣,黄燕,等.碱/碱土金属浸渍对酸洗生物质热解影响研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2015,42(5):24-31.
- [38] 陈东雨,张婷,黄顺朝,等.盐酸洗涤与烘焙预处理对甜高粱秸秆热解生物油组分的影响[J].农业工程学报,2021,37(11):222-229.
- [39] DONG Q,ZHANG S P,ZHANG L,et al.Effects of four types of dilute acid washing on moso bamboo pyrolysis using Py - GC/MS[J].Bioresource Technology,2015,185:62-69.
- [40] HU Y M,WANG S,WANG Q,et al.Effect of different pretreatments on the thermal degradation of seaweed biomass[J].Proceedings of the Combustion Institute,2017,36(2):2271-2281.
- [41] 孙江纬,郑安庆,蒋丽群,等.有机酸预处理对桉木解构组分热解特性的影响[J].新能源进展,2017,5(3):170-176.
- [42] OUDENHOVEN S R G,WESTERHOF R J M,KERSTEN S R A.Fast pyrolysis of organic acid leached wood, straw,hay and bagasse:Improved oil and sugar yields[J].Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2015,116:253-262.
- [43] RODRÍGUEZ-MACHÍN L,ARTEAGA-PÉREZ L E,PÉREZ-BERMÚDEZ R A,et al.Effect of citric acid leaching on the demineralization and thermal degradation behavior of sugarcane trash and bagasse[J].Biomass and Bioenergy,2018,108:371-380.
- [44] 邱祯姿.生物炭催化污泥和稻壳共热解制备生物油的研究[D].长沙:湖南大学,2021.
- [45] WANG H,S RINIVASAN R,YU F,et al.Effect of acid,alkali,and steam explosion pretreatments on characteristics of bio-oil produced from pinewood[J].Energy & Fuels,2011,25(8):3758-3764.
- [46] 相瑞隆.基于酸处理的生物质热解特性的研究[D].长沙:长沙理工大学,2019.
- [47] CAO S L,PU Y Q,STUDER M,et al.Chemical transformations of Populus trichocarpa during dilute acid pretreatment[J].RSC Advances,2012,2(29):10925-10936.
- [48] FOSTON M,RAGAUSKAS A J.Changes in the structure of the cellulose fiber wall during dilute acid pretreatment in Populus studied by  $^1H$  and  $^2H$  NMR[J].Energy & Fuels,2010,24(10):5677-5685.
- [49] SANNIGRAHI P,RAGAUSKAS A J,MILLER S J.Effects of two-stage dilute acid pretreatment on the structure

- and composition of lignin and cellulose in loblolly pine[J].*BioEnergy Research*,2008,1(3):205-214.
- [50] 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.
- [51] CHEN Z G,LENG E W,ZHANG Y,et al.Pyrolysis characteristics of tobacco stem after different solvent leaching treatments[J].*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*,2018,130:350-357.
- [52] CEN K H,CHEN D Y,WANG J Y,et al.Effects of water washing and torrefaction pretreatments on corn stalk pyrolysis: Combined study using TG-FTIR and a fixed bed reactor[J].*Energy & Fuels*,2016,30(12):10627-10634.
- [53] FOSTON M,RAGAUSKAS A J.Changes in lignocellulosic supramolecular and ultrastructure during dilute acid pretreatment of *Populus* and switchgrass[J].*Biomass and Bioenergy*,2010,34(12):1885-1895.
- [54] KASIM N N,MOHAMED A R,ISHAK M A M,et al.The effect of demineralization and torrefaction consequential pre-treatment on energy characteristic of palm empty fruit bunches[J].*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*,2019,138(1):343-350.
- [55] CHEN D Y,GAO D X,CAPAREDA S C,et al.Influences of hydrochloric acid washing on the thermal decomposition behavior and thermodynamic parameters of sweet sorghum stalk[J].*Renewable Energy*,2020,148:1244-1255.
- [56] STEFANIDIS S D,HERACLEOUS E,PATIAKA D T,et al.Optimization of bio-oil yields by demineralization of low quality biomass[J].*Biomass and Bioenergy*,2015,83:105-115.
- [57] 谢海涛,邱祯姿,刘雅丽,等.酸洗预处理对稻壳生物油品质的影响[J].*四川环境*,2022,41(4):18-22.
- [58] 陈夏敏,刘春江,崔存浩,等.利用高分辨质谱和主成分分析法研究酸洗预处理对生物质热解的影响[J].*质谱学报*,2020,41(4):330-339.
- [59] 黄晶,崔嘉勇,高安江,等.有机酸洗预处理对玉米秸秆热解过程的影响[J].*广东化工*,2018,45(15):14-15.
- [60] 崔泽苹,李志合,李 宁,等.水洗预处理对花生壳热解特性及产物的影响[J].*可再生能源*,2018,36(10):1431-1436.
- [61] EOM I Y,KIM K H,KIM J Y,et al.Characterization of primary thermal degradation features of lignocellulosic biomass after removal of inorganic metals by diverse solvents[J].*Bioresource Technology*,2011,102(3):3437-3444.
- [62] MOURANT D,WANG Z H,HE M,et al.Mallee wood fast pyrolysis:Effects of alkali and alkaline earth metallic species on the yield and composition of bio-oil[J].*Fuel*,2011,90(9):2915-2922.
- [63] MAYER Z A,APFELBACHER A,HORNUNG A.A comparative study on the pyrolysis of metal- and ash-enriched wood and the combustion properties of the gained char[J].*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*,2012,96:196-202.
- [64] HSIEH D,CAPAREDA S,PLACIDO J.Batch pyrolysis of acid-treated rice straw and potential products for energy and biofuel production[J].*Waste and Biomass Valorization*,2015,6(3):417-424.
- [65] 郭瑞轲,郭满满,肖卓炳.预处理对麦秸热解特性的影响及其动力学分析[J].*化学世界*,2014,55(7):405-409.
- [66] CHEN D Y,GAO D X,HUANG S C,et al.Influence of acid-washed pretreatment on the pyrolysis of corn straw: A study on characteristics,kinetics and bio-oil composition[J].*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*,2021,155:105027.
- [67] 陈东雨,刘荣厚,蔡均猛.预处理甜高粱茎秆残渣的热解动力学研究[J].*农业工程学报*,2007,23(2):188-194.
- [68] 姬登祥,黄承洁,于 平,等.原料预处理对生物质热裂解动力学特性的影响[J].*农业工程学报*,2011,27(增刊1):112-117.
- [69] YAMAN E,ÖZBAY N.Effect of different pre-treatment techniques on thermogravimetric characteristics and kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis[J].*Journal of the Energy Institute*,2023,111:101419.
- [70] 郑 燕,陈登宇,朱锡锋.酸洗预处理对稻壳快速热解产物的影响[J].*太阳能学报*,2014,35(6):925-930.
- [71] CEN K H,ZHANG J,MA Z Q,et al.Investigation of the relevance between biomass pyrolysis polygeneration and washing pretreatment under different severities: Water, dilute acid solution and aqueous phase bio-oil[J].*Bioresource Technology*,2019,278:26-33.
- [72] SHAFIZADEH F,STEVENSON T T.Saccharification of douglas-fir wood by a combination of prehydrolysis and pyrolysis[J].*Journal of Applied Polymer Science*,1982,27(12):4577-4585.
- [73] DOBELE G,DIZHBITE T,ROSSINSKAJA G,et al.Pre-treatment of biomass with phosphoric acid prior to fast pyrolysis[J].*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*,2003,68/69:197-211.
- [74] 刘洪阳,孙蒙蒙,毛 安,等.酸预处理对生物质快速热裂解产物的影响[J].*可再生能源*,2017,35(9):1284-1289.
- [75] 陈东雨,李 进,刘乙德,等.改性分子筛催化和酸处理对玉米秸秆热解油组分的影响[J].*沈阳农业大学学报*,2022,53(5):542-552.
- [76] 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.