生物质与塑料共液化产物分布及协同效应研究

黄兆琴[1]，贾广超[2]，吉栋梁[1]，王 琴[3]，赵培涛[2]
(1.江苏开放大学 环境生态学院，江苏 南京 210017；2.中国矿业大学 低碳能源与动力工程学院，江苏 徐州 221116；3.南京工业大学 环境科学与工程学院，江苏 南京 211816)

摘 要：为研究不同生物质与塑料共液化产物分布特性及协同效应，文章选取 6 种生物质与聚丙烯塑料(PP)共液化，以甲醇作为反应溶剂，在生物质与 PP 原料特性分析基础上，探究不同生物质与 PP 的共液化行为及产物分布差异。研究结果表明：供试生物质的挥发分含量越高，木质素含量越低，液化转化率就越高；生物质与 PP 共液化产物分布随生物质种类不同呈现出一定的差异性，生物质的木质素含量越高，共液化时的油相产物产率越高；共液化过程中存在产率协同效应，生物质所含灰分会对共液化过程的产率协同效应产生影响，生物质的灰分含量越高，共液化时的油相产物产率协同效应值越高；在供试生物质原料中，杨木与 PP 共液化的油相产物产率协同效应值最高，PP 与杨木单独液化时的转化率分别为 17%和 36%，而杨木和 PP 共液化时的转化率为 51%，其中油相产物产率为 45%，杨木促进了 PP 热降解；生物质与 PP 共热液化在促进目标产物油生成、提升油品质方面具有一定优势。

关键词：生物质；聚丙烯塑料；共液化；产物分布；协同效应
中图分类号：TK6 **文献标志码**：A **文章编号**：1671-5292(2025)12-1571-08

0 引言

随着现代化进程不断加快，全球能源需求快速增长。生物质能是仅次于煤炭、石油和天然气的世界第四大能源[1,2]，在整个能源供给系统中占据重要地位。在全球性减少化石能源消耗、控制温室气体排放的形势下，利用风能、生物质能等可再生能源替代化石能源[3]，已成为各国应对气候变暖和控制温室气体排放的重要途径之一。

生物质主要包括农作物秸秆、林业废弃物、禽畜养殖业废弃物、生活垃圾等。在众多的生物质资源中，木质纤维素类生物质分布最为广泛，稻秆、麦秆、玉米秆、松木、杨木等木质纤维素原料具有资源量大、易获取、价格低廉等特点[4]。据统计，2021 年我国秸秆产生量约为 8.65 亿 t[5,6]，相当于 3.71 亿 t 标准煤，因此开发和利用生物质资源可以极大缓解化石燃料使用带来的问题。以热解、水热液化为代表的热化学转化方法可在相对较短时间内处理大量的生物质原料并获得目标产物，实现生物质的直接液化，因此备受相关领域研究者关注。但生物质本身含氧量高的资源禀赋使得生物质水热液化得到的生物油具有氧含量高、热值低等缺点[7]，因此，亟需开发高效的提质方法，以改善液化油的综合品质。

基于水热转化技术，探索生物质与塑料共液化转化的新路径，既可充分发挥废塑料高碳氢含量的禀赋，又能为生物质液化油含氧量高、热值低的问题提供解决方案。由于生物质种类多，组分复杂，关于生物质与塑料共液化过程组分间的相互作用机理、产物特性影响规律仍不清楚，相关研究仍待进一步开展。本文旨在通过开展生物质与塑料的共液化实验，研究 6 种生物质与塑料共液化产物特性，对比分析协同作用对产物分布的影响，以期为生物质液化油产率提升提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本文选取稻秆、麦秆、玉米秆、松木、杨木、香樟叶 6 种典型木质纤维素类生物质和塑料（本文取聚丙烯，记为 PP)开展液化实验。将 6 种生物质原料破碎成小于 1 cm 的小块，并在(105±5) ℃的烘箱中烘至恒重，然后粉碎至 0.15~0.25 mm 封存备用。

与生物质液化实验中常用的溶剂(水)相比，

收稿日期：2024-04-24。
基金项目：江苏省科技厅产学研合作项目(BY20230861，BY20230942，BY20230850)；江苏省高校青蓝工程项目(2021SZJS-003)；徐州市 2023 年度社会发展示范项目(KC23356)。
通信作者：赵培涛(1985-)，男，博士，副教授，研究方向为有机废物资源化处置利用。E-mail：p.zhao@cumt.edu.cn

甲醇(CH_3OH)的临界点更低,液化体系达到超临界工况所需的外部能量投入更少。因此,本文选择甲醇(分析纯,购自国药集团)作为生物质液化实验的溶剂。

1.2 液化实验

生物质与聚丙烯的质量比固定为 1∶1、反应温度为 300 ℃、保温时间为 30 min。液化实验在 100 mL 的 Parr4590 型间歇式反应釜内开展。液化实验具体步骤如下:1) 称量 3 g 实验原料均匀投入反应釜内,加入 30 mL 无水甲醇;2)密封反应釜后,打开磁力搅拌器,转速设置为 100 r/min,确保加热过程中釜内温度的一致性和反应的均匀性;3)利用高纯氮气对釜内吹扫 5 min,排出釜内残留的空气,关闭气阀保证反应釜气密性;4)反应釜升温至 300 ℃后保温 30 min;5)保温结束后,取下加热套,使用循环冷却水将反应釜冷却至 25 ℃,缓慢打开排气阀,气相产物通过空气流量计后集于气袋中,待釜内气体全部释放完,打开反应釜,取出反应釜内容物;6)量取 30 mL 甲醇,用于冲洗反应釜内壁及搅拌器上残留的产物,收集甲醇冲洗液和产物存放在同一烧杯中;7) 反应终产物和冲洗液在烧杯中形成固液混合物,通过玻璃漏斗和滤纸实现固相和液相的分离;8) 过滤出的固体连同滤纸转置于鼓风干燥箱内,65 ℃烘 12 h,得到烘干后的固体残留物(Solid Residue,SR)并称重;9)将溶有生物油的液相转置于旋蒸瓶内,设定蒸发温度为 80 ℃、转速为 30 r/min,将液相中的甲醇蒸出,旋蒸得到的深棕色液体即为液化生物油;10)将实验得到的生物油样品保存在 4 mL 棕色玻璃瓶内,并充入氮气作为保护气,然后保存于 4 ℃冰箱中。

1.3 原料特性分析

按照固体生物质燃料工业分析方法(GB/T 28731-2012)对生物质的挥发分、固定碳和灰分含量进行测定;根据木质纤维素类化学分析和测试标准程序 TP-510-42618[8,9]对生物质中的纤维素、半纤维素和木质素含量进行测定。

1.4 数据处理与分析

固体残留率(固相产物产率)η_S 的计算式为

$$\eta_S=(W_S/W_F)\times100\% \quad (1)$$

式中:W_S 为固体残留质量,g;W_F 为反应原料质量,g。

生物油产率(油相产物产率)η_B 的计算式为

$$\eta_B=(W_B/W_F)\times100\% \quad (2)$$

式中:W_B 为生物油质量,g。

气体和其他损失物产率(气相产物产率)$\eta_{G,L}$ 通过差减法得到。

$$\eta_{G,L}=100\%-\eta_S-\eta_B \quad (3)$$

两种或两种以上液化实验原料的某种组合可以提高共液化产物的产率,将这一现象称为协同效应。协同效应值(Synergy Effect,S_E)[10]的计算式为

$$S_E=\frac{Y_E}{X_{PP}Y_{PP}+X_BY_B}-1 \quad (4)$$

式中:Y_E 为生物质与 PP 共液化实验中各相产物产率,%;X_{PP} 为掺混原料中 PP 的质量分数,%;X_B 为掺混原料中生物质的质量分数,%;Y_{PP} 为 PP 单独液化时的各相产物产率,%;Y_B 为生物质单独液化时的各相产物产率,%。

2 结果与讨论

2.1 原料特性分析

生物质液化油产率与原料中工业分析组分和化学成分密切相关[11]。表 1 给出了生物质和聚丙烯的工业分析与化学组成分析结果。

表 1 生物质与聚丙烯的工业分析与化学组成分析

Table 1 Proximate analysis and chemical composition analysis of biomass and polypropylene %

样品	工业分析			化学组成		
	灰分	挥发分	固定碳	纤维素	半纤维素	木质素
PP	0.05	99.86	0.09			
稻秆	7.37	74.77	17.86	31.12	22.34	17.04
麦秆	3.22	78.79	17.99	30.21	22.37	13.39
玉米秆	5.23	76.23	18.54	36.78	22.43	17.62
松木	0.60	84.93	14.47	48.56	20.57	25.05
杨木	14.91	69.59	15.50	38.32	19.23	24.81
香樟叶	6.00	74.69	19.31	23.57	12.91	16.87

原料中的挥发分是液化转化的主体部分,直接决定着液化转化率上限[12]。从表 1 可以看出:在所有液化原料中,PP 挥发分含量最高,占总质量的 99.86%,表明其液化潜力极高;在 6 种生物质原料中,松木的挥发分含量最高,占总质量的 84.93%,其余 5 种生物质的挥发分含量(69.59%~78.79%)接近。由此推测,松木的液化潜力最大,而其余 5 种生物质的液化潜力相近。此外,不同生物质原料所含灰分存在显著差异,其中松木灰分

含量最低(0.60%)、杨木灰分含量最高(14.91%),麦秆和玉米秆灰分含量较低(6%以下),香樟叶和稻秆灰分含量较高,分别为6.00%和7.37%。Feng S H[13]研究灰分含量对树皮液化产物分布的影响时发现,树皮脱灰后,树皮的转化率和生物油产率明显降低,说明树皮灰分在树皮液化中起催化作用。考虑到灰分中的碱金属和碱土金属元素可能成为液化反应中的催化剂,从而促进液化转化率的提升,由此推测,松木在液化过程受到的灰分催化作用最弱,杨木受到的灰分催化作用最强。

从表1还可以看出:松木的纤维素和半纤维素含量之和最高(69.13%),香樟叶的纤维素和半纤维素含量之和最低(36.48%),稻秆、麦秆、玉米秆和杨木的纤维素和半纤维素含量之和为52.58%~59.21%;松木和杨木的木质素含量较高,分别为25.05%和24.81%,麦秆的木质素含量最低,为13.39%。纤维素、半纤维素和木质素的液化难易程度不同,纤维素和半纤维素的结构相对松散,各单体间化学连接键的键能低,热稳定性差,更容易发生降解[14,15],而木质素的单元结构复杂,结构更加稳定。一般认为,半纤维素最易液化,木质素最难液化,纤维素介于两者之间。因此,仅就液化难易程度而言,纤维素、半纤维素含量高而木质素含量较低的稻秆、麦秆和玉米秆更易在共热过程中液化;纤维素、半纤维素含量低而木质素含量高的杨木难以液化。值得注意的是,在不同生物质中,木质素结构也存在较大差异,杨木等阔叶材生物质中所含木质素是由50%愈创木基和50%丁香基结构单体组成,交联键更多,结构更稳固;而松木等针叶材生物质中所含木质素主要是由愈创木基结构单体组成,交联键少于杨木,稳固性也弱于杨木[16]。

综上所述,本文所选6种生物质的工业分析和化学组成分析结果具有明显差异性。这些差异会对其共液化过程及产物分布特性产生影响。

2.2　单一原料液化产物分布特性

6种生物质原料及PP单独液化的产物分布如图1所示。

由图1可知,麦秆、玉米秆和稻秆的液化转化率(即油相产物产率和气相产物产率之和)十分接近。其中,麦秆的油相产物产率最高(43%),玉米秆的油相产物产率最低(27%),稻秆的油相产物

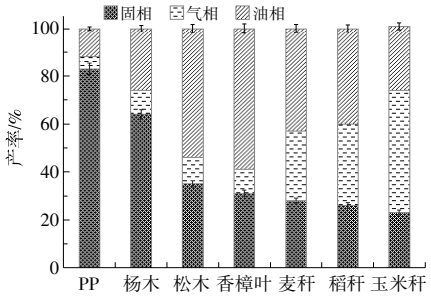


图1　生物质与PP液化产物分布

Fig.1 Distribution of liquefaction product from biomass and PP

产率(40%)在两者之间;麦秆的气相产物产率最低(29%),玉米秆的气相产物产率最高(51%),稻秆的气相产物产率(34%)在两者之间。松木和香樟叶的产物分布十分相似,主要转化为油相产物(松木的油相产物产率为54%,香樟叶的油相产物产率为59%),气相产物较少(松木的气相产物产率为11%,香樟叶的气相产物产率为10%)。杨木的三相产物分布与上述5种生物质均不同,杨木的液化转化率偏低,油相产物和气相产物产率分别为26%和10%,固相产物产率为64%。

挥发分、灰分和固定碳含量对液化产物分布有一定程度的影响。从图1可以看出,PP的液化转化率仅为17%,剩余83%均为固体残留。Chen W T研究发现,在温度为450 ℃,保温时间为30 min的水热液化条件下,PP的液化油产率高达91%,液化油产率与PP极高的挥发分含量显著相关[17]。由此可知,在本文的实验条件下,PP仍有极大的液化潜力没有释放,这可归因于反应温度低于PP转化的最佳温度。麦秆、稻秆和玉米秆的液化转化率分别为72%,74%和78%,基本与其挥发分含量高低(78.79%,74.77%和76.23%)相一致。松木和杨木的液化转化率分别为65%和36%,而其挥发分含量分别为84.93%和69.59%,这从侧面反映了生物质的液化转化情况并不能简单等同于挥发分含量高低,还须要考虑生物质化学组成及其结构的影响。

结合表1和图1可以看出,纤维素、半纤维素和木质素含量对液化产物分布也有一定程度的影响。松木和杨木的固相产物产率均高于稻秆、麦秆和玉米秆,而3种秸秆的气相产物产率较高。这是因为松木和杨木中有较多的木质素,在液化过程中比纤维素和半纤维素更稳定,而3种秸秆的木

质素含量较低,液化程度更高。虽然松木和杨木的木质素含量相近,分别为25.05%和24.81%,两者的液相产物产率却相差近一倍,分别为54%和26%,这是因为杨木的灰分含量高于松木,且两者的木质素结构也存在差异。杨木的木质素不同结构单体间形成的β-O-4键更多,热抵抗性更强,故杨木的液化转化率比松木更低[18]。香樟叶的液相产物产率为59%,高于其余生物质,其木质素含量仅为松木和杨木的2/3,且叶片结构更为疏松,含有较多的可溶性物质和灰分。Cao L通过研究发现,纤维素、半纤维素和木质素含量相差较大的树叶的液化转化率相差并不大,原因可能是不同树叶的生物结构较为相似[19],这也印证了生物质结构是影响液化转化率的重要因素。

综上所述,生物质的液化转化率随生物质种类的不同而呈现出显著差异,一般来说,生物质的挥发分含量越高,木质素含量越低,液化转化率就越高;高木质素含量的生物质的液化转化率也随木质素单元结构的不同而有所差异。

2.3 生物质与PP共液化产物分布特性

不同生物质与PP共液化的产物分布见图2。

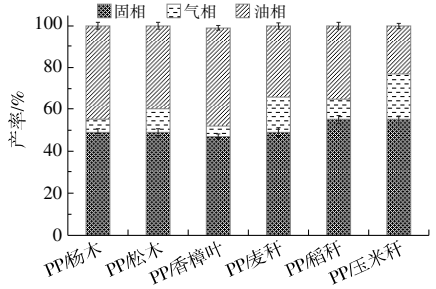


图2 生物质与PP共液化产物分布

Fig.2 Distribution of co-liquefaction product from biomass with PP

从图2可以看出,稻秆和玉米秆与PP共液化的转化率均为45%,麦秆、松木、杨木和香樟叶与PP共液化的转化率基本一致,在51%左右。生物质的木质素含量和共液化时的油相产物产率呈现出正相关性,即木质素含量越高,共液化时的油相产物产率就越高,如木质素含量较高的杨木和松木与PP共液化时的油相产物产率分别为45%和40%,木质素含量较低的稻秆、麦秆和玉米秆与PP共液化时的油相产物产率分别为35%,34%和23%。

对比图1,2可以发现,相较于生物质单独液化时的油相产物产率,稻秆、麦秆、玉米秆、松木和香樟叶与PP共液化时的油相产物产率出现了不同程度的下降,气相产物产率也有所降低,而固体残留率明显增加。从图1可以看出,在300 ℃的液化体系下,PP只进行了部分降解,PP液化时的转化率远低于生物质液化时的转化率,固体残留率为83%,固体残留主要由未反应或碳化的PP组成。这意味着PP的加入使得共液化时的固体残留中出现未反应的PP,因而共液化时的油相产物产率会下降。Chen W T[17]研究PP在超临界水中的液化特性时发现,反应温度至少为425 ℃时,才能出现明显的液化产物。Hongthong S[20]研究了塑料与开心果壳共液化过程的产物特性,结果显示,在反应温度为350 ℃,保温时间为15 min,PP占比为10%~20%的条件下,仍有部分未反应的PP保留在固相产物中。在本文的实验条件下,与PP单独液化时相比,PP和生物质共液化时PP的液化程度变化并不明显。

PP与杨木单独液化时的转化率分别为17%和36%,而杨木和PP共液化时的转化率为51%,其中油相产物产率为45%,高于杨木单独液化时的油相产物产率。这表明杨木和PP共液化过程中,两者相互作用,共同促进液化反应的进行。值得注意的是,在本文的6种生物质中,杨木的灰分含量最高,其木质素含量较高且热稳定性强。由此可推测,杨木中的灰分和木质素在共液化过程中会与PP相互作用,从而促进了杨木和PP的共同液化。

综上所述,随着生物质种类的不同,生物质与PP共液化时的产物分布呈现出一定的差异性,具体表现为生物质中的木质素含量越高,共液化时的油相产物产率就越高。同时,共液化时的油相产物产率的实验值与基于单一原料液化计算的理论值不相等,即共液化过程中可能存在产率协同效应。为了深入了解生物质与PP的共液化过程,协同效应产生的原因值得进一步探究。

2.4 协同效应对共液化产物分布的影响

基于前人的研究结果,本文将协同效应值定义为各相产物产率实验值与理论值之比,具体计算方法见式(4)。当S_E>0时,即实验值高于理论计算值,实验结果表现出正向协同效应,表明实验过程中的目标产物生成反应得到一定程度的促进;

当 S_E<0 时,即实验值低于理论计算值,实验结果表现为一定程度上的反向拮抗效应，说明实验过程中的目标产物生成反应受到一定程度的抑制。基于质量收率计算得到的协同效应图减弱了生物质种类不同造成的三相产物产率差异的影响,凸显了各生物质与 PP 内在反应的影响，因而可以帮助研究者进一步探究生物质与 PP 共液化过程的规律。图 3 展示了生物质与 PP 共液化产物的产率协同效应,给出了 6 种生物质与 PP 共液化时得到的三相产物产率的理论值与实验结果之间的偏差。

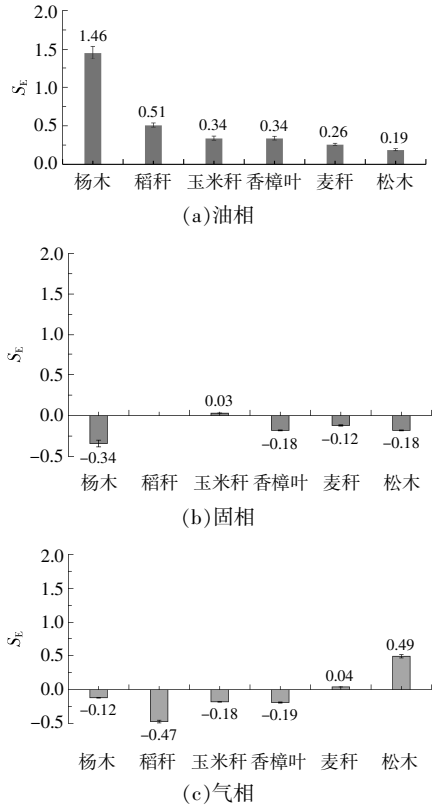


图 3　生物质与 PP 共液化三相产物产率的协同效应

Fig.3 Synergistic effect on the yield of three-phase products from co-liquefaction of PP andbiomass

从图 3 可以看出，整体来看，不同生物质与 PP 共液化时的油相产物产率均表现出不同程度的正向协同效应(S_E=0.19~1.46),促进了油相产物的生成。杨木在油相产物产率上表现出了最好的协同效应,其 S_E=1.46,明显高于其他生物质。这表明杨木的固相产物与 PP 发生了生成液相产物的反应,这一点可以从图 3(b)中杨木的固相产物产率表现出明显的负向抑制作用(S_E=−0.34)得到证明。与油相产物产率的整体促进相反,固相产物产率整体表现出受到抑制。玉米秆的固相产物产率协同效应最高(S_E=0.03),且并无显著的促进或抑制效应。在单一生物质的液化实验中,稻秆、麦秆和玉米秆的气相产物产率明显高于杨木、松木和香樟叶，其中玉米秆的气相产物产率接近 50%，高于其他生物质。气相产物产率较高的生物质在与 PP 共液化时，气相产物的生成会受到一定程度地抑制。Yuan Z L[21]在稻秆与线性低密度聚乙烯的共液化实验中也发现了相似的规律，即中间产物中的小分子物质倾向于相互聚合，而不是形成气体。

整体来看,图 3 中油相产物产率的 S_E 值普遍大于 0,总体呈现出正向协同效应,固相产物产率的 S_E 值则普遍低于 0，总体呈现出负向拮抗效应。PP 单独液化时,其自身转化率仅为 10%左右,这一转化率远低于各种生物质的平均转化率(67.2%)。通过之前研究者对共液化实验过程的理论性描述可知,PP 与各种生物质的共液化过程均可大致分为解聚、降解和重聚 3 个阶段。在 PP 单独液化过程中，因具有塑料特性,PP 会随着温度的升高而发生软化团聚[22],这一行为降低了衍生自由基触发进一步反应的概率，因而降低了液化反应的进行程度,导致 PP 转化率较低。然而，在生物质与 PP 共液化过程中，生物质的掺混打破了 PP 的团聚状态，增加了生物质各组分衍生自由基与塑料大分子碰撞反应的位点，促进了液化反应的进行。

生物质所含灰分也会对共液化过程的产率协同效应产生影响。本文所选生物质的灰分含量为 0.6%~14.91%，各生物质按灰分含量的排序为松木<麦秆<玉米秆<香樟叶<稻秆<杨木。值得注意的是,这一顺序与图 3(a)中油相产物产率协同效应值的排序基本一致,杨木的灰分含量最高,其油相产物产率的协同效应值(S_E=1.46)也最高;松木的灰分含量最低，其油相产物产率的协同效应值(S_E=0.19)也最低。这表明,灰分在促进共液化油相产物形成过程中发挥着重要作用，且作用程度与灰分含量成正比。Feng S H[13]在研究树皮水热液化时发现，树皮中的灰分能提升共液化油相产物产率，且灰分含量越高，油相产物产率提升越多,该规律与本文的研究结果相符合。灰分中所含的碱金属类元素可能对液化反应中酮的形成起催

化作用[23],过氧化氢转化为酮的反应会被碱金属盐类催化，而该类物质可以在生物质液化过程中由灰分中的碱金属与生物质组分降解形成的酸原位生成。同时,PP 的解聚也可以由强酸、强碱、以及过渡金属中的一些氧化物和盐来催化，催化剂为降解反应的发生提供活性位点。在共液化过程中,PP 的聚合链与灰分形成的活性位点相接触,接触位点处的碳链会被氧化或发生断链[23,24]。高灰分含量的杨木与 PP 共液化的油相产物产率为45%,而杨木和 PP 单独液化时的油相产物产率分别为 26%和 12%,这表明,高灰分含量的杨木能够催化 PP 在低温下发生降解。

不同生物质与 PP 共液化存在产率协同效应，协同效应的表现随生物质的不同而呈现出差异性。协同效应的差异性与生物质的灰分含量、三大组分(纤维素、半纤维素和木质素)含量及木质素结构相关。不同类型和水平的纤维素、半纤维和木质素可能会产生不同类型的自由基（能够促进 PP 解聚),自由基引发的断链是 PP 共热降解的主要机制。本文中杨木和 PP 共液化的油相产物产率协同效果最显著，可能是因为杨木中含有更容易形成自由基的化合物。

3 结论

本文在反应温度为 300 ℃，保温时间为30 min,溶剂为甲醇,生物质和聚丙烯的质量比为 1∶1 的条件下,研究了 6 种生物质单独液化及其与 PP 共液化时的产物分布特性，探究了油相产物产率随生物质种类的变化情况,得出如下结论。

①随着生物质种类的不同，生物质液化转化率呈现出显著差异,一般来说,生物质的挥发分含量越高,木质素含量越低,液化转化率就越高;高木质素含量生物质的液化转化率也随木质素单元结构的不同而有所差异。

②随着生物质种类的不同，生物质与 PP 共液化的产物分布呈现出一定的差异性，生物质的木质素含量越高，共液化时的油相产物产率就越高,且共液化过程中存在产率协同效应。

③生物质所含灰分会对生物质与 PP 共液化过程中的产率协同效应产生影响，生物质的灰分含量越高，共液化时的油相产物产率协同效应值就越高；生物质化学组成不同引起的产率协同效应存在差异,在 6 种生物质中,杨木与 PP 共液化时的油相产物产率协同效应值最高，杨木和 PP 共液化时的转化率为 51%,其中油相产物产率为45%。

参考文献：

[1] Deniel M,Haarlemmer G,Roubaud A,et al. Bio-oil production from food processing residues:Improving the bio-oil yield and quality by aqueous phase recycle in hydrothermal liquefaction of blackcurrant (Ribes nigrum L.) pomace [J].Energy & Fuels,2016,30(6):4895-4904.

[2] Haarlemmer G,Guizani C,Anouti S,et al. Analysis and comparison of bio-oils obtained by hydrothermal liquefaction and fast pyrolysis of beech wood[J].Fuel,2016,174:180-188.

[3] 安杨,邱晶晶,李丽丽,等.催化重整微藻微波热解挥发分制芳烃和富氢合成气 [J]. 可再生能源,2022,40(10):1288-1295.

[4] 刘说,安杨,寇魏,等.催化重整棕榈壳热解挥发分制备单环芳香化合物[J].可再生能源,2024,42(4):427-432.

[5] Li X Y,X R,Yang J X,et al. Production of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass and catalytic upgradation [J]. Industrial Crops and Products,2019,130:184-197.

[6] 严东权,薛颖昊,徐志宇,等.我国农作物秸秆直接还田利用现状、技术模式及发展建议[J].中国农业资源与区划,2023,44(4):1-13.

[7] Wu X,Liang J, Wu Y, et al. Co-liquefaction of microalgae and polypropylene in sub-/super-critical water[J].Rsc Advances,2017,7(23):13768-13776.

[8] Liu H M,Wang F Y,Liu Y L. Alkaline pretreatment and hydrothermal liquefaction of cypress for high yield bio-oil production [J].Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2014,108:136-142.

[9] Miao C,Chakraborty M,Chen S. Impact of reaction conditions on the simultaneous production of polysaccharides and bio-oil from heterotrophically grown Chlorella sorokiniana by a unique sequential hydrothermal liquefaction process [J].Bioresource Technology,2012,110:617-627.

[10] Souza P J,Glasius M,Biller P. Hydrothermal co-liquefaction of synthetic polymers and miscanthus giganteus:Synergistic and antagonistic effects [J].Acs Sustainable Chemistry & Engineering,2020,8 (51):19051-19061.

[11] Yang J,He Q S,Niu H,et al. Statistical clarification of the hydrothermal co-liquefaction effect and investigation on the influence of process variables on the co-liquefaction effect [J].Industrial & Engineering Chemistry Research,2020,59(7):2839-2848.

[12] Chen W T,Qian W,Zhang Y,et al. Effect of ash on hydrothermal liquefaction of high-ash content algal biomass[J].Algal Research,2017,25:297-306.

[13] Feng S H,Yuan Z S,Leitch M, et al. Hydrothermal liquefaction of barks into bio-crude - Effects of species and ash content/composition [J].Fuel,2014,116:214-220.

[14] Seehra M S,Popp B V,Goulay F,et al. Hydrothermal treatment of microcrystalline cellulose under mild conditions:Characterization of solid and liquid-phase products[J].Cellulose,2014,21(6):4483-4495.

[15] Yu S J,Dong X Y,Zhao P,et al. Decoupled temperature and pressure hydrothermal synthesis of carbon sub-micron spheres from cellulose[J].Nature Communications,2022,13(1):3616.

[16] Zakzeski J,Bruijnincx P C A,Jongerius A L,et al. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals [J].Chemical Reviews,2010,110(6):3552-3599.

[17] Chen W T,Jin K,Wang N H L. Use of supercritical water for the liquefaction of polypropylene into oil[J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering,2019,7(4):3749-3758.

[18] Azadi P,Inderwildi O R,Farnood R,et al. Liquid fuels,hydrogen and chemicals from lignin:A critical review [J].Renewable & Sustainable Energy Reviews,2013,21:506-523.

[19] Cao L,Luo G,Zhang S,et al. Bio-oil production from eight selected green landscaping wastes through hydrothermal liquefaction [J].Rsc Advances,2016,6(18):15260-15270.

[20] Hongthong S,Raikovs S,Leese H S,et al. Co-processing of common plastics with pistachio hulls via hydrothermal liquefaction [J].Waste Managment,2020,102:351-361.

[21] Yuan Z L,Jia G C,Cui X,et al. Effects of temperature and time on supercritical methanol Co-Liquefaction of rice straw and linear low-density polyethylene wastes[J]. Energy,2022,245:123315.

[22] Seshasayee M S,Savage P E. Oil from plastic via hydrothermal liquefaction: Production and characterization[J].Applied Energy,2020,278:115673.

[23] Raikova S,Knowles T D J,Allen M J,et al. Co-liquefaction of macroalgae with common marine plastic pollutants [J].Acs Sustainable Chemistry & Engineering,2019,7(7):6769-6781.

[24] Wang Y Z,Wang Y,Zhu Y T,et al. Interactions of the main components in paper-plastic-aluminum complex packaging wastes during the hydrothermal liquefaction process [J].Chemical Engineering & Technology,2021,44(8):1519-1527.

Product distribution and synergistic effect in the co-liquefaction of biomass and plastic

Huang Zhaoqin[1], Jia Guangchao[2], Ji Dongliang[1], Wang Qin[3], Zhao Peitao[2]
(1.College of Environmental and Ecology, Jiangsu Open University, Nanjing 210017, China; 2.School of Low-carbon Energy and Power Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 3.School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: In order to investigate the product distribution and synergistic effect during co-liquefaction of plastic and biomass. Six types of lignocellulosic biomass and polypropylene (PP) were selected for co-liquefaction. Based on the characterization of raw materials, the liquefaction behavior and product distribution of different biomass with PP were examined. The results indicate that the biomass with higher volatile matter content and lower lignin content generally exhibits a higher conversion rate during solvent thermal liquefaction. Products distribution from co-liquefaction of biomass and PP varied with biomass types. Higher lignin content in biomass was associated with increased co-liquefied oil yield, suggesting a synergistic effect during the co-liquefaction process. Furthermore, the ash content in biomass influenced the extent of synergy in oil yield- higher ash content enhanced the synergistic improvement in oil production. Among the tested biomass samples, poplar showed the strongest synergy with PP in co-liquefaction oil yield. Individual liquefaction of PP and poplar gave conversion rates of 17% and 36%, respectively, whereas co-liquefaction reached a conversion rate of 51% with an oil yield of 45%, indicating that poplar promotes the hydrothermal degradation of PP. The co-solvent thermal liquefaction of biomass and PP demonstrates advantages in enhancing the formation of target oil products and improving oil quality.

Keywords: biomass; polypropylene plastics; co-liquefaction; product distribution; synergistic effect