JOURNAL OF FUEL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
Volume 54, Issue 3, March 2026

燃料化学学报(中英文)
Journal of Fuel Chemistry and Technology

Cite this article as: J Fuel Chem Technol, 2026, 54, 20250222

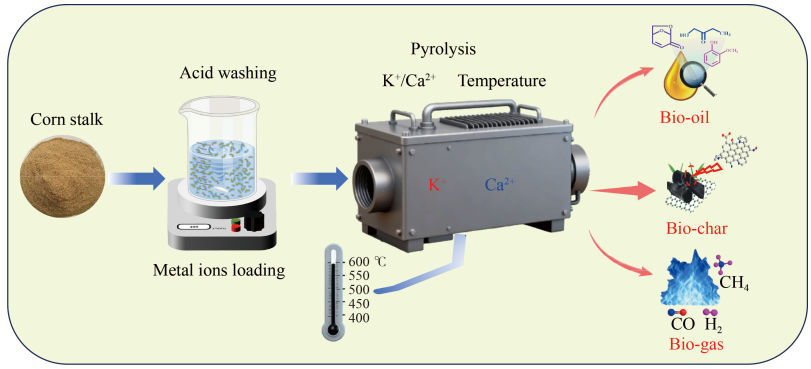
RESEARCH PAPER

玉米秸秆内源性钾和钙金属离子对其热解气体、固体和液体产物特性的影响

蔡瀚樂[1]，朱　亮[1]，蔡　伟[1]，陆伟苗[1]，张瑜涛[2]，马中青[1,*]

（1. 浙江农林大学 竹子研究院，浙江 杭州 311300；2. 浙江农林大学 环境与资源学院，浙江 杭州 311300）

摘　要：生物质灰分中的内源性碱和碱土金属（AAEMs）及其热解温度对热解多联产产物特性具有显著的影响。本工作选取碱金属（钾）和碱土金属（钙）作为 AAEMs 的代表性金属，通过浸渍法向玉米秸秆中添加不同质量比（2%、5%、7%）的钾离子（K^+）和钙离子（Ca^{2+}），并在 400、500、600 ℃ 下进行固定床热解实验，研究了热解气、液、固三相产物的产率与组成。结果表明，随着金属离子质量比的提高，生物炭产率显著上升，其中，钙离子在 7% 质量比时炭产率达到 24.96%，而生物油产率普遍下降。Ca^{2+}凭借其强 Lewis 酸性显著促进 H_2 生成，在 7% 质量比时 H_2 在气体中占比达 32.49%，并推动呋喃类化合物富集至 65.88%；K^+在低质量比时有利于酚类物质形成，高质量比则促进酮类化合物生成并加剧生物油裂解。随着热解温度从 400 ℃ 升高至 600 ℃，生物炭产率下降，气体产率持续增加。高温促进挥发分的二次裂解和重整反应，显著提高 H_2 和 CH_4 产量，同时抑制含氧组分生成。600 ℃ 时，钾离子催化使酸类物质含量上升至 39.41%，而钙离子催化下呋喃类物质含量提高至 65.89%。本研究通过调控金属离子质量比与热解温度，实现了对生物油高值组分与高能气体的定向调控，为生物质热解产物的优化利用提供了理论依据。



关键词：玉米秸秆；热解多联产；碱和碱土金属；热解温度；产物特性

中图分类号：TK6　　**文献标识码：**A

Effects of the endogenous potassium and calcium metal ions on the yields and characteristics of products drived from pyrolysis of corn stalk

CAI Hanle[1], ZHU Liang[1], CAI Wei[1], LU Weimiao[1], ZHANG Yutao[2], MA Zhongqing[1,*]

[1] Bamboo Industry Institute, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China;
[2] College of Environment and Resources, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China

Abstract: Endogenous alkali and alkaline earth metals (AAEMs) in biomass ash and pyrolysis temperature have a significant impact on the properties of pyrolysis polygeneration products. In this study, alkali metal (potassium) and alkaline earth metal (calcium) were selected as representative metals of AAEMs. Potassium ions (K^+) and calcium ions (Ca^{2+}) at different concentrations (2%, 5%, 7%) were added to corn stover via the impregnation method, and fixed-bed pyrolysis experiments were conducted at 400, 500 and 600 ℃ to systematically investigate the yields and compositions of pyrolysis gas, liquid, and solid products. The results showed that in terms of the effect of

Received: 2025-09-06; Revised: 2025-10-12

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (52376214) and “Pioneer” and “Leading Goose” R & D Program of Zhejiang Province (2024C03225, 2025C01173).

国家自然科学基金（52376214）和浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关项目（2024C03225, 2025C01173）资助

* Corresponding author.　E-mail: mazq@zafu.edu.cn.

DOI: 10.3724/2097-213X.2025.JFCT.0025　CSTR: 32157.14.2097-213X.2025.JFCT.0160　Associated Data DOI: 10.57760/sciencedb.j00124.00271

concentration, with the increase of metal ion concentration, the biochar yield increased significantly—when the concentration of Ca^{2+} was 7%, the biochar yield reached 24.96%—while the bio-oil yield generally decreased. Due to its strong Lewis acidity, Ca^{2+} significantly promoted the formation of H_2 (accounting for 32.49% in the gas phase at 7% concentration) and facilitated the enrichment of furan compounds to 65.88%. For K^+, low concentrations were conducive to the formation of phenolic substances, while high concentrations promoted the generation of ketone compounds and intensified bio-oil cracking. In terms of the effect of temperature, as the pyrolysis temperature increased from 400 to 600 ℃, the biochar yield decreased, while the gas yield increased continuously. In addition, high temperatures promoted the secondary cracking and reforming reactions of volatiles, significantly increasing the yields of H_2 and CH_4 while inhibiting the formation of oxygen-containing components. Specifically, at 600 ℃, catalysis by K^+ increased the content of acidic substances to 39.41%, whereas catalysis by Ca^{2+} increased the content of furan compounds to 65.89%. This study realized the directional regulation of high-value components in bio-oil and high-energy gases by adjusting the concentration of metal ions and pyrolysis temperature, providing a theoretical basis for the optimized utilization of biomass pyrolysis products.

Key words: corn stalk; pyrolysis polygeneration; alkali/alkaline earth metals; pyrolysis temperature; product properties

生物质具有储量丰富、可再生性和碳中性等优点,可通过热解等热化学转化技术转化为生物油、生物燃气和生物炭等高附加值产物[1]。生物油是热解液体产物,可通过催化加氢脱氧工艺转化为可持续航空燃料等先进液体燃料;生物燃气是热解气体产物,主要含 CO_2、CO、H_2、CH_4 等组分,可用作锅炉燃烧供热或通过费托合成转化为甲醇等液体燃料;生物炭是热解固体产物,富含碳元素,孔结构丰富,在土壤改良、碳封存及储能材料应用方面潜力巨大[2]。生物质灰分富含具有催化活性的碱和碱土金属(AAEMs),根据其在水和酸性溶液中的溶解特性,通常可分为水溶性、离子交换性与酸溶性三类金属,对热解产物的产率和特性具有显著影响[3−4]。

碱金属钾在热解过程中通过促进脱水、脱羧等反应,并促进挥发分的二次裂解,可调控产物质量分布,通常表现为提升生物炭产率、降低液体焦油收率,并对液体组分产生显著影响。Jensen 等[5]研究发现,添加 KCl 使麦秸热解的焦炭产率从 12% 增至 20.6%,同时抑制了挥发分生成。王金杰等[6]也证实多种钾盐(如 K_2CO_3、K_2SO_4、CH_3COOK)均能提升核桃壳热解炭收率,且残留钾量与炭产率呈正相关。对于液体产物组分,碱金属钾能强烈催化糖类分解,减少左旋葡聚糖等脱水糖,增加呋喃、酮类等轻质含氧化合物。丁紫霞等[7]的研究表明,酸根钾盐促进中间体向呋喃和酮转化,李顺等[8]对比发现,K_2SO_4、KOH 等使纤维素热解液体中糖类减少而酮类、环烷烃增加。此外,韩晓峰等[9]研究了不同钾盐对核桃壳热解油组分变化后发现,KCl 会略微促进酸类产物的生成,K_2CO_3 和 K_3PO_4 会抑制酸类和脱水糖类产物的生成,促进酮类和酚类产物的生成。因此,钾离子的具体影响与其赋存形态及添加浓度密切相关,其催化机理仍需深入研究。

与钾类似,碱金属钙通过促进生物质的解聚、脱水、开环和再聚合等过程,可对液体生物油的组分产生显著影响。Shimada 等[10]在研究碱土金属氯化物对纤维素热转化的影响时发现,$CaCl_2$ 能大幅降低纤维素的热解温度并加速其解聚。Wang 等[11]对松木与氢氧化钙物理混合物热解行为的研究表明,钙盐的添加抑制了醛类和酸类产物的生成,但显著提高了醇类产物和 H_2 的产量。Wang 等[12]发现,$CaCl_2$ 通过降低碱木质素主热解阶段(200−560 ℃)的活化能,将其热降解温度区间向低温方向移动并促进其热裂解。Zhu 等[13]在探究 AEMs 对纤维素热解的催化作用时发现,向纤维素中添加钙离子可获得碳氧比更高的生物油,并且与镁离子相比,钙离子在促进焦炭的初始形成、将左旋葡聚糖 (LG) 转化为轻质含氧化合物和呋喃类物质,以及将 5-羟甲基糠醛转化为糠醛等小分子呋喃方面活性更高。

目前,关于 AAEMs 对生物质快速热解影响的研究主要集中于其对液体产物的影响,而对于 AAEMs 对热解生物燃气、生物质炭和生物油三相产物的质量产率分布与特性的研究报道相对较少。本工作选取碱金属(钾)和碱土金属(钙)作为 AAEMs 的代表性金属,通过对玉米秸秆浸渍不同浓度的钾离子(源自 KCl)和钙离子(源自 $CaCl_2$),研究碱和碱土金属离子类别(K^+、Ca^{2+})、金属离子质量比(2%、5%、7%)和热解温度(400、500、600 ℃)对生物质热解产物产率和特性的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

选取玉米秸秆(Corn stalk, CS)作为热解原料,取自江苏省连云港市灌南县的当地农场,经粉碎机破碎成粉末,保留粒径为 80−120 目的粉末,在

105 ℃烘箱中烘干后，装于密封袋备用。盐酸(36%−38%)、氯化钾(分析纯，≥99.5%)、无水氯化钙(分析纯，≥96%)等化学药品购买自国药集体化学试剂有限公司。

1.2 玉米秸秆浸渍金属盐实验

首先采用酸洗法脱除生物质中的碱和碱土金属(图 1)，玉米秸秆粉末样品(CS-Raw)以 1∶10 的固液比浸渍于 1 mol/L 的盐酸溶液中，在室温条件下匀速搅拌 12 h，经过过滤、漂洗、再过滤、干燥等步骤，得到酸洗脱灰后的固体样品，命名为 CS-AW。选取经酸洗预处理后的样品，加入含有不同金属离子浓度的氯化钾和氯化钙，K^+和 Ca^{2+}金属离子质量相较于原料的质量比分别为 2%、5% 和 7%，以 1∶10 固液比浸渍于去离子水中，烘干后得到浸渍 KCl 和 $CaCl_2$ 的原料样品，命名为 CS-A-B，A 指负载离子，B 指离子质量比。

1.3 玉米秸秆的基本特性分析

采用全自动元素分析仪(Vario EL III，德国 Elementary 公司)和微机全自动量热仪(ZDHW-300A，鹤壁市科达仪器仪表有限公司)分别对原料及其热解固体产物的元素分析和高位热值(Q_{HHV})(干基)进行测定。参照 GB/T 28731—2012《固体生物质燃料工业分析方法》对原料的工业分析进行测定。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES，iCAP 7000，美国赛默飞)对原料及其酸洗脱灰原料中的 K、Ca、Na 和 Mg 等 AAEMs 含量进行测定。采用热重分析仪(TG209 F1 Libra，德国耐驰公司)对原料及其金属离子负载原料的热解失重规律进行分析，每次实验取样品 5 mg 加入 Al_2O_3 坩埚，氮气(N_2)流量为 40 mL/min，以 20 ℃/min 的升温速率从室温升至 800 ℃。

1.4 玉米秸秆热解实验

采用自制的固定床热解装置(图 1)研究灰分中的钾和钙金属对玉米秸秆热解产物的影响。固定床热解装置可分为供气系统、反应系统、液体收集系统、气体收集系统四个部分。其中，供气系统包含高纯氮气瓶、高纯氧气瓶和气体流量控制器；反应系统配有温度控制器与加热反应器，主要用于生物质快速热解实验；液体收集系统由低温浴槽和冷凝管组成，通过收集可冷凝气体得到热解液体产物；气体收集系统则包含干燥剂和集气袋，用于收集不可冷凝的可燃气体，进而获得热解气体产物。

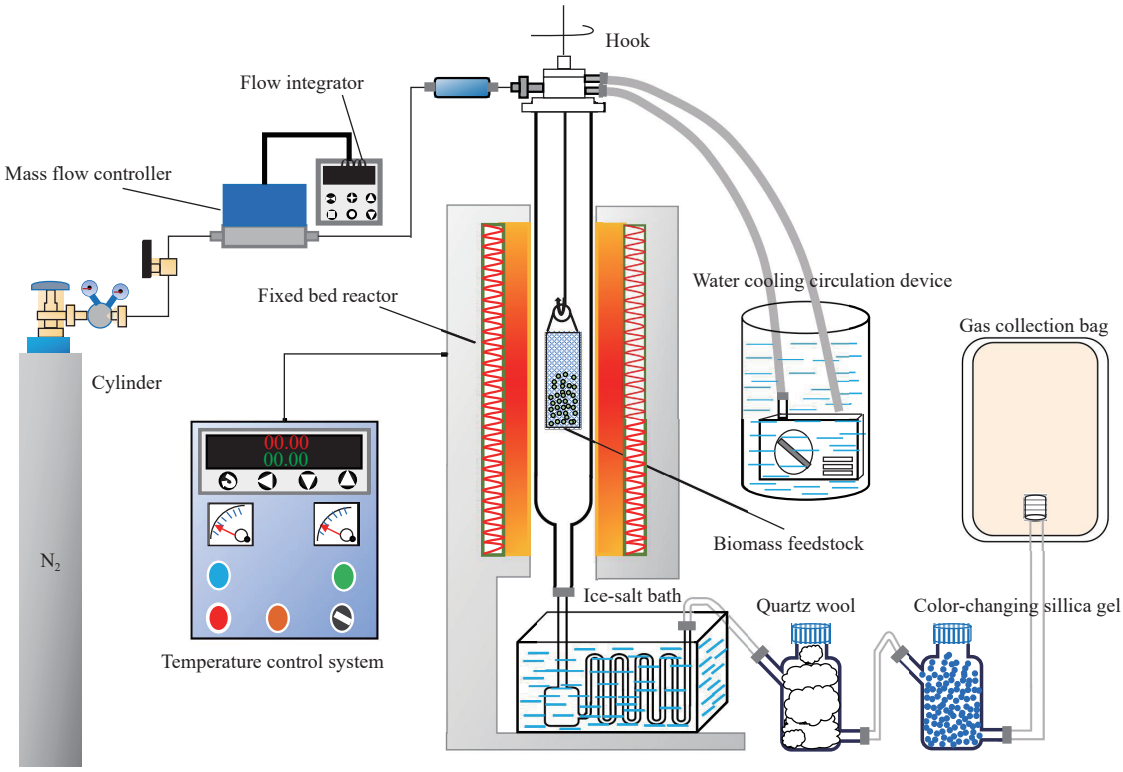


图 1 固定床热解装置示意图

Fig. 1 Fixed bed pyrolysis device schematic

每次热解实验称取 3 g 原料样品置于石英管中, 底部垫石英棉防漏, 实验前将石英管悬挂于石英反应管顶部冷却区。密封后通入 200 mL/min 的 N_2 吹扫至少 10 min, 置换管内残余气体。热解开始后, 热解反应管从室温以 20 ℃/min 升温速率升至不同的热解温度(400、500 和 600 ℃)。待炉温稳定后, 迅速将坩埚垂直移入石英管中部反应区, 连接集气袋并维持热解工况 20 min。热解结束后, 关闭加热电源, 继续保持氮气通入, 将石英管拉至顶部冷却区, 待石英管内样品冷却后取出得到固体残炭, 称取质量 M_1, 在−34 ℃ 乙醇冷阱中冷凝液体产物, 冷凝管在热解反应前后的质量差为液体产物质量 M_2, 气体产量则用差量法计算。产率计算公式如下, 式中, M_0 为原料初始质量:

$$固体产物质量产率(\%) = \frac{M_1}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$液体产物质量产率(\%) = \frac{M_2}{M_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$气体产物质量产率(\%) = 100\% - 固体产物质量产率 - 液体产物质量产率 \quad (3)$$

1.5 玉米秸秆热解产物的表征

采用气相色谱仪(GC9890B, 南京仁华色谱科技应用开发公司)对可燃气的组分进行分析, 采用 Porapak Q 色谱柱, 搭载 13X 分子筛, 配置热导检测器(TCD)与氢火焰离子化检测器(FID), 柱箱温度为 80 ℃, TCD 检测器温度为 95 ℃, FID 检测器氧化铝毛细管进样器温度为 150 ℃, FID 检测器温度 260 ℃, 程序升温设定初始时间为 19 min、升温速率为 30 ℃/min、终止温度为 180 ℃、终止时间 5.67 min, 总计 28 min。以高纯氩气(99.999%)为载气, CO_2、H_2、CH_4、CO 气体分别采用 TCD 和 FID 检测器进行检测, 分析计算出燃气中各气体组分质量分数。采用气相色谱-质谱(ISQ7000, 美国赛默飞公司)联用仪(GC/MS)对热解过程的液体产物组分进行分析, 测试前先采用色谱级甲醇溶剂对液体产物进行稀释, 稀释 4 倍。气相色谱检测条件: 载气为高纯氦气(99.999%), 载气流量 1 mL/min, 色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 不分流。柱箱升温过程为: 首先在 40 ℃ 保持 5 min 后, 以 6 ℃/min 速率升温至 320 ℃ 并维持 5 min。质谱检测条件为 70 eV、质荷比为 50−400, 离子源温度为 230 ℃、四极杆温度为 150 ℃, 采用全扫描模式且溶剂延迟 7.5 min。最终通过 NIST 谱库比对并结合现有研究文献对液体产物进行定性分析, 利用峰面积归一化法计算各组分的相对含量[14]。

2 结果与讨论

2.1 酸洗脱灰及金属离子负载前后玉米秸秆原料特性分析

表 1 为酸洗脱灰及金属离子负载前后玉米秸秆的元素分析和工业分析。由工业分析可知, 酸洗后玉米秸秆的灰分含量显著降低, 从 2.61% 降至 1.58%, 脱灰率达到 39.5%, 残余的灰分中主要由惰性的 Si 元素为主, 难以被酸洗脱除。此外, 酸洗后玉米秸秆的固定碳含量从 20.00% 降至 13.26%, 而挥发分含量从 77.39% 升至 85.16%。由元素分析可知, 酸洗后玉米秸秆的 C、H 和 O 等主要有机元素发生了轻微变化, C 和 H 含量分别从 46.09% 和 6.40% 小幅增加至 46.45% 和 6.92%, 而 O 含量则从 46.74% 降至 46.13%。主要是因为盐酸对纤维素和半纤维素的化学结构产生轻微破坏, 导致少量含氧官能团(如羟基、羧基)脱落。

表 1 酸洗脱灰及金属离子负载前后玉米秸秆的元素分析和工业分析

Table 1 Ultimate and proximate analyses of corn stalk before and after acid elution ash and metal ion loading

Sample	Ultimate analysis w_{daf}/%					Proximate analysis w_d/%			Higher heating value/(MJ·kg^{-1})
	C	H	O	N	S	*V*	FC	*A*	
CS-Raw	46.09	6.40	46.74	0.59	0.18	77.39	20.00	2.61	18.91
CS-AW	46.45	6.92	46.13	0.38	0.12	85.16	13.26	1.58	19.06
CS-K-2%	46.46	6.31	46.12	0.26	0.85	78.88	17.51	3.61	19.12
CS-K-5%	44.48	5.95	49.22	0.23	0.12	74.84	17.24	7.92	18.53
CS-K-7%	43.05	5.68	51.00	0.24	0.04	71.51	16.89	11.59	18.18
CS-Ca-2%	43.33	6.23	45.07	5.37	0	75.79	20.58	3.63	16.89
CS-Ca-5%	39.40	6.49	40.65	13.46	0	69.17	22.01	8.83	13.70
CS-Ca-7%	37.37	6.51	29.56	26.56	0	65.83	23.25	10.92	9.99

由于玉米秸秆中 C 和 H 含量的小幅增加，导致酸洗后玉米秸秆的热值有所提升，从 18.91 MJ/kg 增加至 19.06 MJ/kg。在负载金属离子阶段，随着钾离子和钙离子质量比增加，灰分含量由 1.58% 分别上升至 11.59% 和 10.92%，同时固定碳含量由 13.26% 分别上升至 16.89% 和 23.25%，而挥发分含量则由 85.16% 分别降至 71.51% 和 65.83%。由元素分析可知，随着钾离子质量比从 2% 增加至 7%，C 和 H 含量分别由 46.46% 和 6.31% 下降至 43.05% 和 5.68%，O 含量则由 46.12% 增加至 51.00%。随着钙离子质量比从 2% 增加至 7%，C 含量从 43.33% 降至 37.37%，H 含量由 6.23% 增加至 6.51%，O 含量则从 45.07% 下降至 29.56%。这些变化可能与金属离子在热解过程中催化降解纤维素、半纤维素有关。此外，在钙离子作用下，由于 C 元素含量的大幅下降，生物质炭的热值也随之降低。

表 2 为酸洗脱灰前后玉米秸秆的碱和碱土金属含量。玉米秸秆原料中碱和碱土金属含量排序依次为 K (7375.47 μg/g)>Mg (789.85 μg/g)>Ca (663.06 μg/g)>Na (417.06 μg/g)，说明玉米秸秆中碱金属 K 为含量最高的金属元素，而碱土金属 Mg 和 Ca 含量差异不大，碱金属 Na 含量最低，仅约为 K 含量的 1/20，碱和碱土金属的 1/2。经过酸洗脱灰预处理后，玉米秸秆中的碱和碱土金属含量发生了显著变化。首先，玉米秸秆中碱金属 K 几乎被全部脱除，仅剩 14.98 μg/g，脱除率高达 99.79%。K 是水溶性的碱金属，在生物质中易溶于的 Cl^-、SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 等离子结合，主要以水溶性盐或酸溶性盐形式存在于生物质的细胞间隙中，极易被酸洗脱除。Ca 和 Mg 的脱除率分别达 98.60% 和 98.06%，表明两者大部分以无机盐(碳酸盐、磷酸盐等)或离子交换态(与羧基、酚羟基结合)存在于生物质中，酸性溶液可有效溶解和脱除这类化合物。酸洗后碱金属 Na 的脱除率最低，仅有 48.48%，低于其他金属，主要是由于 Na 除少量水溶性盐外，更多以炭基体包裹的钠化合物、硅铝酸盐等难溶态盐的形式存在，难以被盐酸浸出[15]。

2.2 钾离子和钙离子对玉米秸秆热解的影响

2.2.1 钾离子和钙离子对热解产物质量产率的影响

图 2 为不同质量比的钾离子和钙离子对玉米秸秆热解产物质量产率的影响。首先，随着金属离子质量比的增加，生物质炭产率总体呈上升趋势，其中在钙离子作用下增长更为明显，从 17.84% 逐步提高至 24.96%。生物质炭产率的增加，主要是因为碱和碱土金属的加入促进生物质挥发分向焦炭转化[16]。其次，随着金属离子质量比的增加，从总体上看，生物油的产率呈现逐渐下降的趋势，从 51.69% 分别降低至钾离子负载后的 40.83% 和钙离子负载后的 35.26%，表明碱和碱土金属显著促进了热解挥发分的二次裂解[17]。

表 2　酸洗脱灰前后玉米秸秆的碱和碱土金属含量

Table 2　The contents of the alkali and alkaline earth metals in the raw and acid-washing treated corn stalk

Sample	Contents of AAEMs/(μg·g^{-1})				Removal rates of AAEMs/%			
	K	Na	Ca	Mg	K	Na	Ca	Mg
CS-Raw	7375.47	417.06	663.03	789.85	–	–	–	–
CS-AW	14.98	214.86	9.27	15.26	99.79	48.48	98.60	98.06

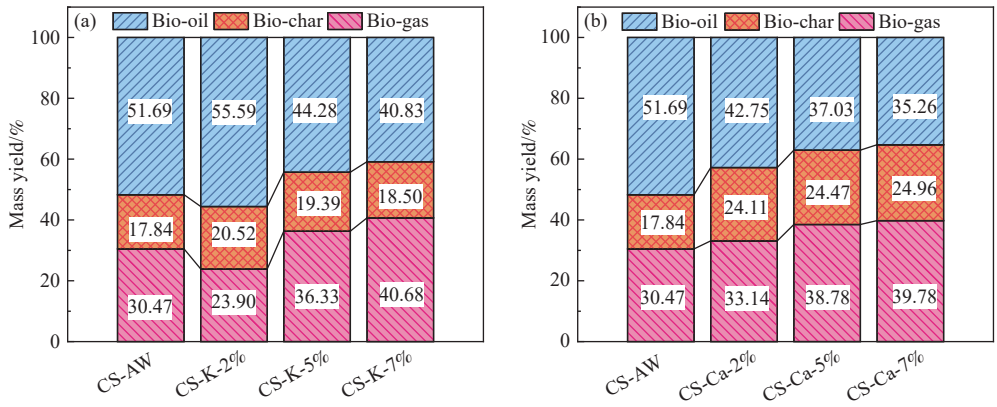


图 2　不同质量比的钾离子和钙离子对玉米秸秆热解产物质量产率的影响

Fig. 2　Effects of different concentrations of potassium and calcium ions on the mass yield of corn straw pyrolysis products

需要特别指出的是, 在仅添加 2% 质量比的 Ca^{2+} 条件下, 生物油产率出现了显著下降, 下降了约 8.94%, 表明轻微含量的碱土金属即可对生物油的产率产生显著影响。随着金属离子质量比的增加, 生物燃气的质量产率随呈现波动上升趋势, 从 30.47% 分别增至钾离子负载后的 40.68% 和钙离子负载后的 39.78%, 反映出气体产率受固体与液体产率相互制约的影响, 整体表现为伴随金属质量比提高而逐步上升。

2.2.2 钾离子和钙离子对玉米秸秆热降解失重特性的影响

图 3 为不同质量比的钾离子和钙离子对玉米秸秆热失重规律的影响。由图 3(a) 和 (c) 可知, 随着钾离子和钙离子质量比的增加, 玉米秸秆热解残炭质量从 13.74% 分别增加至 25.59% 和 30.40%, 此结论与图 2 的结论一致。一方面, 两种金属离子均被认为是生物质热解常用的催化剂, 其存在导致初始热解温度提前; 另一方面, 随着钾离子和钙离子质量比的增加, 金属盐的残余质量也随之增加。由于残留量的增加更多是金属盐掺入导致的, 因此, 扣除金属盐的质量后计算得到净残炭率, 如表 3 所示。由表 3 可知, 钾离子的添加使净有机残炭率由 13.74% 提升至 15.31%, 表明钾离子能稳定促进热解炭的残留。与之相反, 钙离子在中低质量比时, 净有机残炭率下降至 12.34%, 当质量比达到 7% 时才回升至 16.91%, 这表明, 低质量比钙离子主要催化了有机物的分解。

由图 3(b) 和 (d) 可知, 玉米秸秆在热失重过程中存在干燥、快速热解和炭化三个阶段。首先, 150 ℃ 以下为干燥阶段, 主要是自由水的蒸发, 钙离子负载样品因 $CaCl_2$ 的强吸湿性, 导致其比钾离子负载样品含有更多结合水, 存在更明显的水分挥发失重峰, 当钙离子质量比为 5% 时, 其失重率达到最大值(2.81% min^{-1})。其次, 在 150−400 ℃ 为快速热解阶段, 随着钾离子质量比从 2% 增加至 7%, 最大失重峰处的失重率从 18.76% min^{-1} 增加至 23.38% min^{-1}; 随着钙离子质量比增加, 玉米秸秆失重峰的峰型从一个的尖锐失重峰转变为两个失重峰, 表明, Ca^{2+}阻碍了玉米秸秆的热裂解, 且最大失重峰处的失重率从 14.34% min^{-1} 下降至 8.45% min^{-1}。

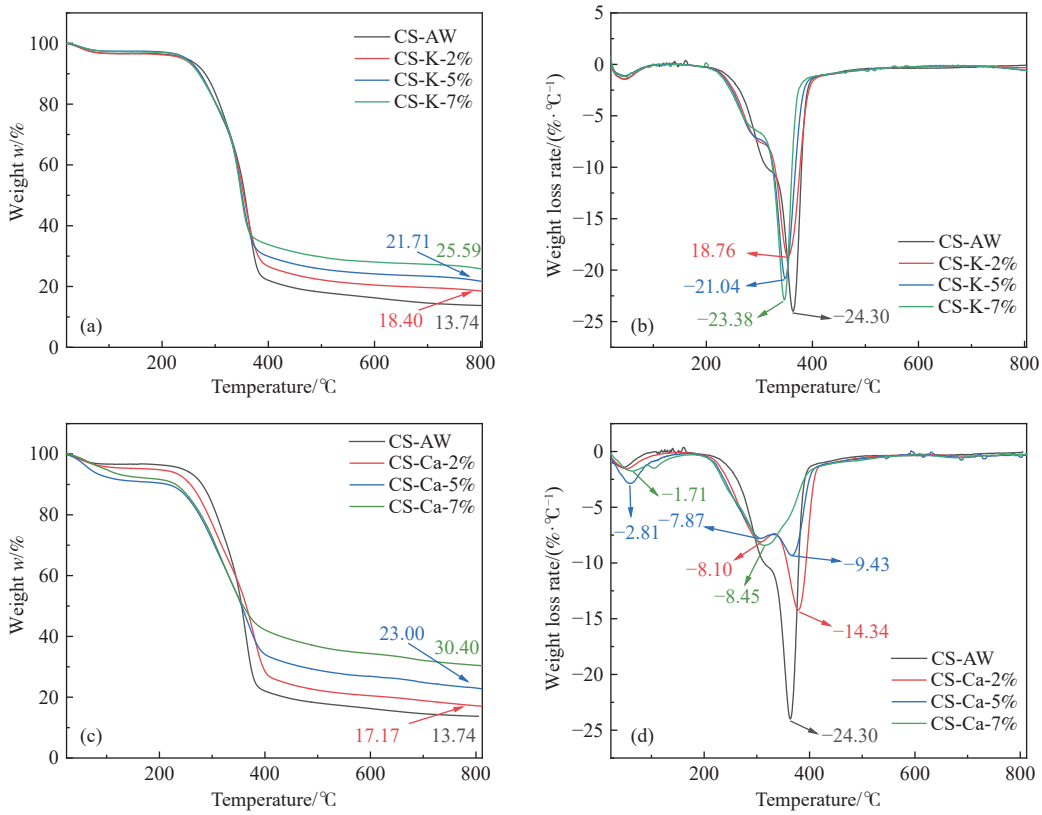


图 3 不同质量比的钾离子和钙离子对玉米秸秆热失重规律的影响

Fig. 3 Effect of the concentration of the potassium and calcium ions on the pyrolysis behavior of corn straw

表 3　不同质量比的钾离子和钙离子作用下玉米秸秆热解的残炭率

Table 3　Residual carbon of corn stalk pyrolysis under different concentrations of potassium ions and calcium ions

Sample	Total carbon residue/%	Net organic carbon residue/%
CS-AW	13.74	13.74
CS-K-2%	18.40	15.28
CS-K-5%	21.71	14.22
CS-K-7%	25.59	15.31
CS-Ca-2%	17.17	12.58
CS-Ca-5%	23.00	12.34
CS-Ca-7%	30.40	16.91

*: Net organic char residue rate is calculated as: [(mass of char residue-mass of $KCl/CaCl_2$) / (mass of raw material-mass of $KCl/CaCl_2$)] × 100%

2.2.3　钾离子和钙离子对热解生物炭基本特性的影响

表 4 为不同质量比的钾离子和钙离子对玉米秸秆热解生物质炭基本特性的影响。由工业分析可知, 随着钾离子和钙离子质量比的增加, 生物质炭中灰分含量从 8.23% 分别急剧增至 41.06% 和 33.64%, 而固定碳与挥发分含量则同时出现下降。由元素分析可知, 随着钾离子质量比从 2% 增加至 7%, C 元素含量从 71.23% 降至 54.12%, 表明 K^+ 的加入促进了玉米秸秆中含 C 化学结构的热裂解; O 元素含量则从 8.14% 下降至 2.06%, 表明 K^+ 的的加入促进了含氧官能团的断裂; H 元素含量从 2.30% 下降至 1.73%。随着钙离子质量比从 2% 增加至 7%, C 元素含量从 73.39% 降至 53.10%, H 元素含量从 2.89% 增加至 4.34%, O 元素含量则从 7.07% 增加至 7.73%。由于 C 元素含量的大幅下降, 随着钾离子和钙离子质量比的增加, 生物质炭的热值出现大幅度下降。

2.2.4　钾离子和钙离子对可燃气组分的影响

图 4(a) 和 (b) 为不同质量比的钾离子和钙离子对热解生物气组分的影响。钾离子和钙离子对 CO 含量的影响规律存在显著差异, 在钾离子催化下, 随着其质量比的增加, CO 含量呈现先下降后上升的非单调性变化: 在 2% 的低质量比时, CO 含量从 63.73% 降至 50.26%, 而当质量比增加至 5% 后, CO 含量则回升至 54.02%。这是因为 K^+在低质量比条件下会强化脱羧基反应及促进 Boudouard 反应的正向进行, 消耗 CO 并生成 CO_2[18]。而 K^+在高质量比条件下, 可挥发迁移量增加, 促进了 CO_2 发生逆 Boudouard 反应, 导致 CO 重新生成[19]。这也导致了 CO_2 含量在钾离子质量比为 2% 时升至 24.49%, 而在 5% 时下降至 17.73%。

与之相反, CO 含量随钙离子质量比增加呈现持续下降的趋势, 从 63.73% 连续降低至 30.20%。主要原因与钾离子有相似之处, 钙离子质量比的增加丰富了催化活性位点, 促进了脱羧和 Boudouard 反应, 大量消耗 CO 并生成 CO_2 和 H_2[20]。当钙离子质量比增加到 5% 以后, CO_2 含量的下降可能归因于 $CaCl_2$ 在热解过程中形成的 CaO 与 CO_2 反应形成 $CaCO_3$[21]。而 H_2 含量从 5.67% 大幅提升至 32.49%, 主要源于钙离子的强 Lewis 酸性, 导致纤维素和半纤维素中的糖苷键断裂以及木质素的芳环脱氢, 促使小分子释放及大量氢自由基转化为 H_2[22]。Wang 等[11]也通过研究发现, 钙离子可直接催化生物质分解生成 H_2 以及促进 Boudouard 反应, 从而显著提高 H_2 产率。以上结果表明, 钙离子因具有更强的 Lewis 酸性, 对生物燃气组分的影响更大, 尤其在对 CO 的持续抑制和 H_2 的显著促进方面表现尤为突出。

表 4　不同质量比钾离子和钙离子玉米秸秆热解炭的基本特性

Table 4　Effect of the concentration of the potassium and calcium ions on the ultimate and proximate analyses of bio-char

Sample	Ultimate analysis w_d/%					Proximate analysis w_d/%			Higher heating value/(MJ·kg^{-1})
	C	H	O*	N	S	*V*	FC	*A*	
CS-AW	80.55	2.89	6.92	1.31	0.10	23.81	67.96	8.23	29.85
CS-K-2%	71.23	2.30	8.14	0.74	0.13	16.70	65.84	17.46	24.95
CS-K-5%	59.24	1.90	4.88	0.64	0.38	14.23	52.81	32.96	21.09
CS-K-7%	54.12	1.73	2.06	0.63	0.40	12.26	46.69	41.06	20.08
CS-Ca-2%	73.39	2.89	7.07	0.88	0.86	23.30	61.79	14.91	26.67
CS-Ca-5%	59.97	3.60	8.41	0.52	0.71	20.06	53.14	26.80	22.59
CS-Ca-7%	53.10	4.34	7.73	0.45	0.75	13.92	52.45	33.64	20.90

*: by difference.

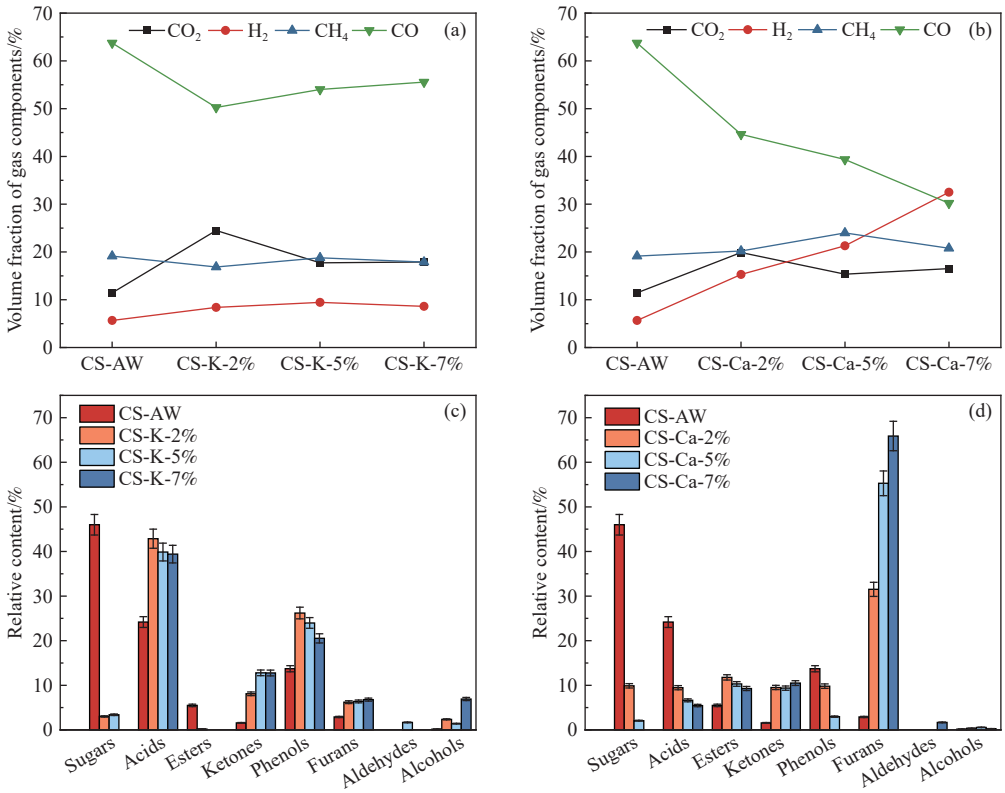


图 4　不同质量比的钾离子和钙离子对玉米秸秆热解气和热解油组分的影响

Fig. 4　Effect of the concentration of the potassium and calcium ions on the properties of bio-gas and bio-oil derived from the pyrolysis of corn stalk

2.2.5　钾离子和钙离子对热解生物油组分的影响

图 4(c) 和 (d) 为不同质量比的钾离子和钙离子对玉米秸秆热解生物油组分的影响。生物油的主要组分为糖类、酸类、酮类、呋喃类和酚类物质等，钾离子或钙离子的加入对各个组分的含量有显著影响。随着钾离子和钙离子的质量比从 0 增加至 5%，糖类组分的含量从 45.99% 均急剧下降至 0，这源于金属离子与纤维素吡喃环氧原子的强吸附作用形成−C−O−*M* 金属氧复合物（*M* 为金属离子），协同触发纤维素热解过程的均裂和异裂反应，促使糖苷键断裂与开环反应同步发生，生成更多含氧小分子片段并加速糖苷键和脱水产物反应[23−24]。酮类化合物的相对含量随钾离子和钙离子质量比的增加稳定增长，从 1.58% 分别增至 12.76% 和 10.49%，这是因为 K^+或 Ca^{2+}通过降低脱羰及缩合反应能垒，定向促进糖类衍生中间体向酮类化合物转化。

不同种类的金属离子对呋喃类化合物的生成存在显著差异，其中，钙离子对呋喃生成的选择性明显高于钾离子。随着钙离子质量比增加，呋喃相对含量从 2.89% 显著升高至 65.88%，而钾离子质量比变化对其含量的影响较小，Li 等[25]研究表明，糠醛等呋喃类化合物的形成源于半纤维素直接脱水形成，碱金属对该转化路径具有抑制作用，而 $CaCl_2$ 解离的 Ca^{2+}因其更强的 Lewis 酸性，不仅能促进纤维素和半纤维素脱水生成脱水糖，还能进一步推动脱水糖发生二次转化生成糠醛。

钾离子和钙离子也对酸类、酯类化合物含量表现出显著差异。以 2% 金属离子质量比为例，酸类化合物的相对含量大小顺序为 Ca^{2+}（9.45%）<K^+（24.18%），而酯类化合物则相反，为 Ca^{2+}（11.77%）> K^+（0.19%）。这主要是因为 K^+在高温热解过程中催化活性较高，促进纤维素链和吡喃环断裂，有利于生成酸类等小分子产物并抑制酯化反应，而 Ca^{2+}则易被纤维素非糖结构固定和钝化，导致催化性能减弱[26]。同时，两类金属离子对酚类产物也呈现出不同的调控行为。在 K^+催化下，酚类含量随质量比的增加先升后降，在离子质量比为 2% 时达到最大值（26.20%），而随着钙离子质量比增加，酚类含量持续降低直至完全消失。其原因在于低质量比 K^+促进木质素发生均裂反应，从而增加酚类含量，高质量比时则引发酚类缩合为大分子产

物, Ca^{2+}则持续抑制木质素分解, 导致酚类含量降低[25]。以上结果表明, 钾离子和钙离子通过差异化催化路径显著影响热解生物油的组分分布, 其中, 钙离子在定向调控呋喃生成与酚类降解方面表现尤为突出。

2.3 热解温度对玉米秸秆热解的影响

2.3.1 热解温度对热解产物质量产率的影响

图 5 为热解温度对玉米秸秆热解产物产率的影响, 其中, 钾离子和钙离子的质量比固定为 7%。首先, 随着热解温度从 400 ℃ 升高到 600 ℃, 生物质炭的产率逐步降低, 在钾离子和钙离子的催化作用下分别从 28.71% 和 32.61% 下降至 18.50% 和 24.96%, 表明高温增强了挥发分的二次裂解与焦炭的气化反应, 同时金属的催化作用促进了炭相的转化。随着热解温度的升高, 钾离子催化下的生物油产率呈现总体下降的趋势, 这是由于 K^{+}主要通过电子催化效应在中高温促进油相裂解。而在钙离子催化下的生物油产率则相反, 呈现总体上升的趋势, 这源于 Ca^{2+}更倾向于催化多糖脱水, 使油相中的含氧化合物富集。其中, 在热解温度为 500 ℃ 时, 两种金属离子体系下的生物油产率均达到极值, 表明 500 ℃ 可能是金属离子催化生物质热解产油的关键分化温度。随着热解温度的升高, 生物燃气的质量产率持续增加, 在钾离子和钙离子催化下分别从 28.44% 和 29.58% 增至 40.68% 和 39.78%。上述结果与张玉洁[27]的研究一致, 其在对水稻秸秆热解产物产率的研究中发现, 温度升高普遍导致焦炭产率下降、气体产率上升, 而生物油产率则同时受 AAEMs 形态与温度的协同影响。

2.3.2 热解温度对生物炭基本特性的影响

表 5 为热解温度对玉米秸秆热解生物质炭产物基本特性的影响。由工业分析可知, 随着热解温度的升高, 在钾离子和钙离子催化下的挥发分含量分别从 27.83% 和 29.32% 降至 12.26% 和 13.92%, 表明高温促进了挥发分的析出和二次裂解。其次, 随着热解温度的升高, 钾离子催化下的固定碳含量则呈现先升后降的趋势, 在 500 ℃ 时达到峰值(53.73%), 而在钙离子催化下则由 42.57% 稳定上升至 52.45%。此外, 灰分含量随温度升高而稳定增加, 其中, 钾离子作用下灰分增幅更大, 这归因于 KCl 在高温下更易残留或转化为无机成分。

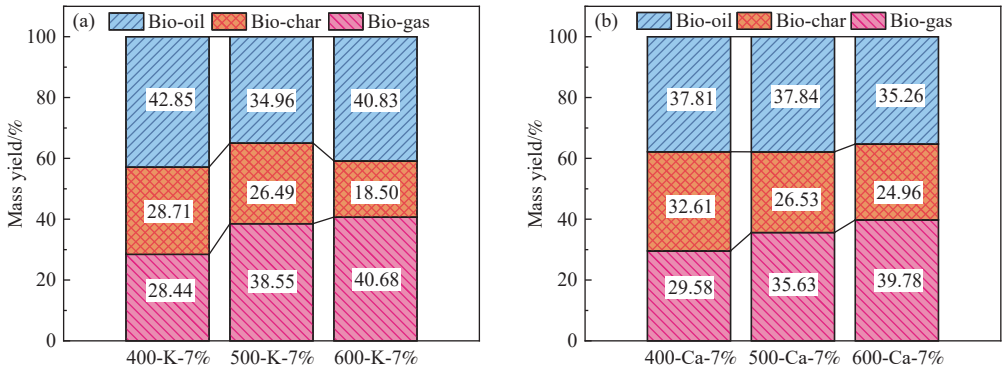


图 5 热解温度对玉米秸秆热解生物油、生物质炭和生物燃气质量产率的影响

Fig. 5 Effect of pyrolysis temperature on the mass yields of bio-oil, bio-char and bio-gas derived from corn stalk pyrolysis

表 5 不同热解温度玉米秸秆热解生物质炭的元素分析和工业分析

Table 5 Ultimate and proximate analyses of corn stalk pyrolysis carbon at different temperatures

Sample	Ultimate analysis w_d/%					Proximate analysis w_d/%			Q_{HHV}/(MJ·kg^{-1})
	C	H	O*	N	S	V	FC	A	
400-7%K	56.37	3.07	12.33	0.58	0.32	27.83	44.83	27.34	21.19
500-7%K	53.61	2.29	16.38	0.47	0.26	19.27	53.73	26.99	20.26
600-7%K	54.12	1.73	2.06	0.63	0.40	12.26	46.69	41.06	20.08
400-7%Ca	47.93	7.20	16.24	0.34	0.18	29.32	42.57	28.11	19.65
500-7%Ca	51.25	5.71	8.29	0.32	0.54	22.23	43.87	33.90	20.73
600-7%Ca	53.10	4.34	7.73	0.45	0.75	13.92	52.45	33.64	20.90

*: by difference.

由元素分析可知，在钾离子催化下，随着热解温度的升高，C 元素含量从 56.37% 降至 54.12%，表明 K^+在中高温下加速多糖裂解，促使碳以小分子烃/酮等挥发分逸出；而 O 元素含量先升后降，在 500 ℃ 时达到极大值(16.38%)，表明 K^+在中温下会抑制含氧官能团(羟基、羧基)脱除；H 元素含量从 3.07% 降至 1.73%，表明温度升高会促进脱氢反应的发生。在钙离子催化下，随着热解温度的升高，C 元素含量从 47.93% 升至 53.10%，表明在中高温下 Ca^{2+}催化脱水、芳构化反应；O 元素含量从 16.24% 降至 7.73%，表明温度的升高促进 Ca^{2+}催化脱氧反应；H 元素含量则从 7.20% 降至 4.34%[28]。

2.3.3 热解温度对可燃气组分的影响

图 6(a) 和 (b) 为热解温度对玉米秸秆热解生物燃气组分的影响。随着热解温度的升高，H_2 和 CH_4 的含量均呈现上升趋势，而 CO_2 和 CO 的生成则受到抑制，这归因于高温促进挥发分二次裂解与重整反应，同时强化水煤气变换、碳氢化合物脱氢及甲烷化反应等过程[29]。然而，钾离子和钙离子催化作用下温度对气体组成的影响规律存在显著差异。在钾离子催化下，随着热解温度的升高，CO_2 的体积分数在 500 ℃ 时出现阶段性上升，由 26.19% 增至 32.71%，而在 600 ℃ 时下降至 17.89%，CO 含量从 71.15% 稳定降至 55.57%，而 H_2 和 CH_4 含量分别由 0.49% 和 2.16% 增加至 8.62% 和 17.90%。该变化表明，中温阶段 K^+促进脱羧反应，导致 CO_2 短暂增加，而更高的热解温度则有利于水煤气变换、重整及甲烷化反应，消耗 CO_2 和 CO，推动其向 H_2 和 CH_4 转化。在钙离子催化下，随着热解温度的升高，CO_2 和 CO 的含量分别从 54.89% 和 42.89% 持续降至 16.52% 和 30.20%，而 H_2 和 CH_4 则分别从 0.26% 和 1.95% 显著提升至 32.49% 和 20.78%，这表明，Ca^{2+}在整个热解温度区间内均能有效促进重整反应和水煤气变换，显著抑制含碳氧化物的生成，并催化烃类脱氢和甲烷化过程。由此可见，钙离子因具备强脱氢和稳定的催化能力，对热解生物燃气组分的影响更持续稳定。

2.3.4 热解温度对生物油组分的影响

图 6(c) 和 (d) 为热解温度对玉米秸秆热解生物油组分的影响。生物油主要包括酸类、酚类、呋喃类、酮类、醇类、酯类和糖类等化合物，温度变化对各个组分的含量有显著影响。

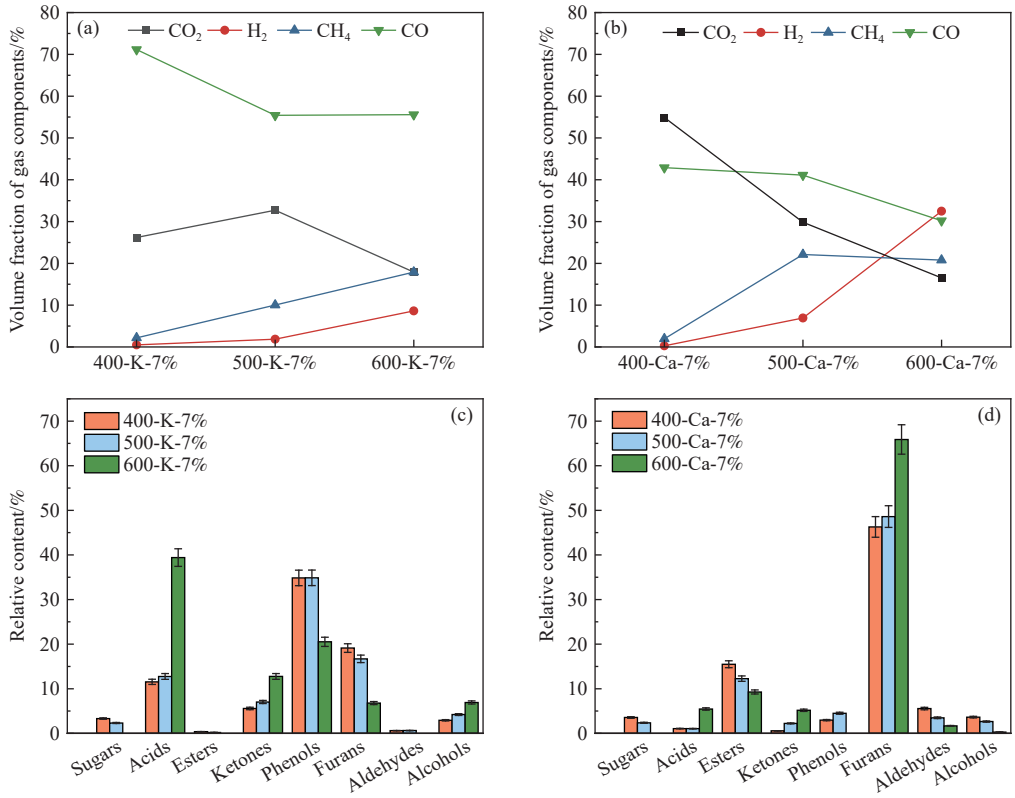


图 6 不同温度下玉米秸秆热解生物气及生物油组分

Fig. 6 Biogas and bio-oil components of corn stalk pyrolysis at different temperatures

随着热解温度从 400 ℃ 升高至 600 ℃ 时，两种催化体系下的糖类完全消失，分别从 3.31% 和 3.56% 降至 0，这源于高温促进纤维素糖苷键断裂及吡喃环开环反应，生成小分子产物[30]。随着热解温度升高，酯类含量普遍下降，在钙离子催化下从 15.48% 降至 9.28%，而在钾离子催化下始终低于 0.5%。而酸类化合物的含量均出现上升，分别从 11.55% 和 1.06% 增加至 39.41% 和 5.46%，这是因为高温及金属离子催化作用会促使酯类物质发生裂解和脱羧等反应，转化为小分子酸类物质。在钾离子或钙离子催化下，酮类化合物的含量呈上升趋势，分别从 5.58% 和 0.57% 增加至 12.76% 和 5.18%，这是因为高温促进了纤维素和半纤维素更深度地发生开环、脱水、脱羧等反应，生成小分子羰基化合物[30]。

在不同金属离子催化下，热解温度对酚类、呋喃类和醇类化合物的生成则具有显著差异。在钾离子催化下，随着热解温度的升高，酚类含量从 34% 降至 20.55%，呋喃类化合物的含量从 19.12% 持续降至 6.78%，这主要是因为高温和 K^+的催化活性协同作用，极大地促进了这些含氧化合物发生开环裂解和脱氧反应，转化为小分子气体[9]。醇类化合物的相对含量从 2.93% 缓慢升至 6.92%，这是因为高温促进了糖类、纤维素等大分子发生断裂和重排反应，同时 K^+的催化作用在一定程度上抑制了醇类物质的深度脱水或裂解。与之形成鲜明对比的是，在钙离子催化下，呋喃类化合物从 46.28% 持续上升至 65.89%。这是因为 Ca^{2+}在高温的作用下，通过强脱氧和脱水能力，一方面，能够选择性地催化糖类中间体转化为结构更稳定、含氧量相对较低的呋喃类化合物；另一方面，持续抑制了木质素解聚及其他含氧副反应，导致酚类和醇类化合物消失，从而将碳源最大限度地引导并富集到呋喃合成路径上，实现了对高值呋喃产物的定向调控[31]。

3 结 论

本工作通过系统研究内源性钾和钙金属离子及热解温度对玉米秸秆热解产物的影响，得出以下结论。金属离子种类与质量比对产物分布与特性具有关键调控作用，钾离子与钙离子均能促进生物质炭生成并抑制生物油产率，其中，Ca^{2+}因强 Lewis 酸性显著促进 H_2 富集(7% 质量比时体积分数达 32.49%)并催化糖类定向转化为呋喃类化合物(相对含量最高达 65.89%)，而 K^+则表现出对酮类及酚类物质转化的阶段性催化特性；热解温度与金属离子存在显著协同效应，升高温度促进挥发分二次反应，导致生物质炭产率下降而气体产率增加，并显著提升 H_2 与 CH_4 产量，在 600 ℃ 高温下，钾离子催化促使酸类物质大量生成(39.41%)，而钙离子则保持对呋喃类化合物的高选择性(65.89%)。本研究通过脱灰与金属离子负载策略，实现了对生物油高值组分(如呋喃)及高能气体 H_2 的定向调控，为生物质热解产物的精准优化提供了理论依据与技术支撑。

利益冲突声明

作者声明没有利益冲突。

参考文献

[1] 朱亮, 黄明, 丁紫霞, 等. 烘焙脱氧毛竹与高密度聚乙烯共催化热解制备轻质芳烃[J]. 燃料化学学报, 2022, 50(8): 993−1003.
(ZHU Liang, HUANG Ming, DING Zixia, et al. Production of light bio-aromatics from co-catalytic fast pyrolysis oftorrefied bamboo and high-density polyethylene[J]. J Fuel Chem Technol, 2022, 50(8): 993−1003.)

[2] 马中青, 丁紫霞, 李逍然, 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), 2024, 52(3): 438−451.
(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]. J Fuel Chem Technol, 2024, 52(3): 438−451.)

[3] DING L, CHENG M H, LIN Y Q, et al. Understanding the impacts of inorganic species in woody biomass for preprocessing and pyrolysis-A Review[J]. Energy, 2025: 135697.

[4] 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]. Bioresour Technol, 2019, 278: 26−33.

[5] JENSEN A, DAM-JOHANSEN K, WOJTOWICZ M A, et al. TG-FTIR study of the influence of potassium chloride on wheat straw pyrolysis[J]. Energy Fuels, 1998, 12(5): 929−938.

[6] 王金杰, 徐世艾, 张庆, 等. 热解过程中不同钾盐对生物炭形成的影响[J]. 烟台大学学报 (自然科学与工程版), 2023, 36(4): 436−441.
(WANG Jinjie, XU Shiai, ZHANG Qing, et al. Effects of Different Potassium Salts on Biochar Formation[J]. J Yantai Univ(Nat Sci and Eng Ed), 2023, 36(4): 436−441.)

[7] 丁紫霞, 蔡博, 岑珂慧, 等. 灰分中碱和碱土金属对生物质快速热解生物油组分的影响[J]. 燃料化学学报 (中英文),

2024, 52(7): 967−975.
(DING Zixia, CAI Bo, CEN Kehui, et al. The effect of alkali and alkaline earth metals in biomass ash on the bio-oil components derived from biomass fast pyrolysis[J]. J Fuel Chem Technol, 2024, 52(7): 967−975.)

[8] 李顺, 王贤华, 陈应泉, 等. 钾盐对纤维素热解特性的影响[J]. 可再生能源, 2015, 33(8): 1274−1280.
(LI Shun, WANG Xianhua, CHEN Yingquan, et al. The influence of potassium salts on the pyrolysis of cellulose[J]. Renewable Energy Resour, 2015, 33(8): 1274−1280.)

[9] 韩晓峰, 李文涛, 高丽娟, 等. 钾盐催化核桃壳热解特性的研究[J]. 可再生能源, 2021, 39(3): 300−306.
(HAN Xiaofeng, LI Wentao, GAO Lijuan, et al. Study on catalytic pyrolysis characteristics of walnut shell with potassium salts[J]. Renewable Energy Resour, 2021, 39(3): 300−306.)

[10] SHIMADA N, KAWAMOTO H, SAKA S. Different action of alkali/alkaline earth metal chlorides on cellulose pyrolysis[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2008, 81(1): 80−87.

[11] WANG Z Y, WANG F, CAO J Q, et al. Pyrolysis of pine wood in a slowly heating fixed-bed reactor: potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalyst[J]. Fuel Process Technol, 2010, 91(8): 942−950.

[12] WANG W L, REN X Y, LI L F, et al. Catalytic effect of metal chlorides on analytical pyrolysis of alkali lignin[J]. Fuel Process Technol, 2015, 134: 345−351.

[13] ZHU C, MADUSKAR S, PAULSEN A D, et al. Alkaline-earth-metal-catalyzed thin-film pyrolysis of cellulose[J]. ChemCatChem, 2016, 8(4): 818−829.

[14] MA Z Q, SUN Q F, YE J W, et al. Study on the thermal degradation behaviors and kinetics of alkali lignin for production of phenolic-rich bio-oil using TGA–FTIR and Py–GC/MS[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2016, 117: 116−124.

[15] 钱乐, 蒋丽群, 岳元茂, 等. 催化热解生物质生成左旋葡聚糖酮的研究进展[J]. 化工学报, 2020, 71(12): 5376−5387.
(QIAN Le, JIANG Liqun, YUE Yuanmao, et al. Research progress of catalytic pyrolysis of biomass to yield levoglucosenone[J]. CIESC J, 2020, 71(12): 5376−5387.)

[16] WANG W, LEMAIRE R, BENSAKHRIA A, et al. Thermogravimetric analysis and kinetic modeling of the AAEM-catalyzed pyrolysis of woody biomass[J]. Molecules, 2022, 27(22): 7662.

[17] KUMAR S, DAS A, SRINIVAS G L K, et al. Effect of calcium chloride on abating inhibition due to volatile fatty acids during the start-up period in anaerobic digestion of municipal solid waste[J]. Environ Technol, 2016, 37(12): 1501−1509.

[18] TASCHIN A R, PETROLINI D D, BRAGA A H, et al. Impact of potassium addition on the performance of Ni/$MgAl_2O_4$ catalysts in steam reforming of bio-oil model compounds[J]. ACS Eng Au, 2024, 5(1): 10−26.

[19] AZANCOT L, BOBADILLA L F, CENTENO M A, et al. IR spectroscopic insights into the coking-resistance effect of potassium on nickel-based catalyst during dry reforming of methane[J]. Appl Catal B: Environ, 2021, 285: 119822.

[20] DABESTANI R, BRITT P F, BUCHANAN A C. Pyrolysis of aromatic carboxylic acid salts: does decarboxylation play a role in cross-linking reactions?[J]. Energy Fuels, 2005, 19(2): 365−373.

[21] MANOVIC V, ANTHONY E J. Carbonation of CaO-based sorbents enhanced by steam addition[J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49(19): 9105−9110.

[22] YANG H P, YAN R, CHEN H P, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. Fuel, 2007, 86(12/13): 1781−1788.

[23] 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.
(WANG Rui, GAO Mingyang, CAO Jingpei. Effects of alkali/alkaline earth metals on fast pyrolysis of pine sawdust[J]. Chin J Appl Chem, 2022, 39(2): 289−297.)

[24] 孔令伟, 张冰磊, 郭晨, 等. 金属盐添加剂对生物质热解特性影响研究进展[J]. 广东化工, 2022, 49(23): 119−120+56.
(KONG Lingwei, ZHANG Binglei, GUO Chen, et al. Research progress on the effects of metal additives on biomass pyrolysis characteristics[J]. Guangdong Chem Ind, 2022, 49(23): 119−120+56.)

[25] LI S S, WANG C, LUO Z J, et al. Investigation on the catalytic behavior of alkali metals and alkaline earth metals on the biomass pyrolysis assisted with real-time monitoring[J]. Energy Fuels, 2020, 34(10): 12654−12664.

[26] 冷尔唯. KCl 和 $CaCl_2$ 催化不同结晶形态纤维素及其模型化合物的热解机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019
(LENG Erwei. Mechanism study in the pyrolysis of cellulose with different crystallinity index and its model compounds under the catalytic effects of KCl and $CaCl_2$[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2019.)

[27] 张玉洁. 基于碱和碱土金属形态及碱性位点调控的生物质催化热解机制研究[D]. 银川: 宁夏大学, 2024
(ZHANG Yujie. Study on the mechanism of biomass catalytic pyrolysis based on the morphology and basic site regulation of alkali and alkaline earth metal[D]. Yinchuan: Ningxia University, 2024.)

[28] 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(Ⅱ)机理分析[J]. 化工学报, 2010, (4): 1025−1032.
(LU Qiang, ZHANG Dong, ZHU Xifeng. Catalytic effects of four metal chlorides on fast pyrolysis of cellulose (Ⅱ) Mechanism analysis[J]. CIESC J, 2010, (4): 1025−1032.)

[29] 蔡瀚樂, 朱亮, 马中青. 烘焙预处理改善生物质及其热解产物品质的研究进展[J]. 能源环境保护, 2024, 38(6): 94−104.
(CAI Hanle, ZHU Liang, MA Zhongqing, et al. Research progress of the effect of torrefaction pretreatment on the properties of biomass and its pyrolysis product[J]. Energy Environ Prot, 2024, 38(6): 94−104.)

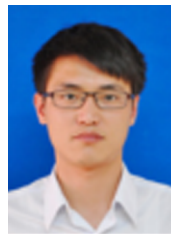
[30] FAN F Y, YANG Z L, XING X J. Study on the pyrolysis properties of corn straw by TG–FTIR and TG–GC/MS[J]. J Therm Anal Calorim, 2021, 143(5): 1−9.

[31] 廖艳芬, 王树荣, 骆仲泱, 等. 金属离子催化生物质热裂解

规律及其对产物的影响[J]. 林产化学与工业, 2005, 25(2): 25−30.
(LIAO Yanfen, WANG Shurong, LUO Zhongyang, et al. The behavior of biomass pyrolysis catalyzed by metallic ions and their effects on the products[J]. Chem Ind For Prod, 2005, 25(2): 25−30.)

作者简介:

蔡瀚樂(2000), 硕士, 研究方向为生物质热解, 17816083077@163.com。



马中青(1987), 博士, 教授, 主要从事生物质热化学转化的研究工作, mazq@zafu.edu.cn。