

# 生物质快速热解液化技术的研究进展

## The Advances in the Liquefaction Technologies of Fast Pyrolysis of Biomass

王富丽<sup>1</sup>, 黄世勇<sup>1</sup>, 宋清滨<sup>2</sup>, 黄志民<sup>1</sup>, 黎贞崇<sup>1</sup>

WANG Fu-li<sup>1</sup>, HUANG Shi-yong<sup>1</sup>, SONG Qing-bin<sup>2</sup>, HUANG Zhi-min<sup>1</sup>, LI Zhen-chong<sup>1</sup>

(1. 广西科学院, 广西南宁 530007; 2. 辽宁林业职业技术学院, 辽宁沈阳 110101)

(1. Guangxi Academy of Sciences, Nanning, Guangxi, 530007, China; 2. Liaoning Forestry Vocation-Technical College, Shenyang, Liaoning, 110101, China)

**摘要:** 生物质快速热解液化技术的研究已经取得了较大进展,但是在工艺技术上仍然存在生物质转化不完全、生物质利用率不高,有些生物质原料热解获得的生物油组成复杂、热值较低、不能直接利用等问题;同时生物质快速热解液化技术理论研究滞后,制约了该技术水平的提高和发展。我国生物质快速热解液化技术的研究起步较晚,建议加大资助力度以缩小与欧美等发达国家的差距。

**关键词:** 生物质 快速热解 液化 进展

**中图分类号:** TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2008)03-0225-06

**Abstract:** The liquefaction technologies of fast pyrolysis of biomass have obtained great advances in the recent years. However, there are some drawbacks in the technologies such as incomplete conversion of biomass, low using rate of stocks, complex components and low caloric values of bio-oil and difficultly direct utilization. At the same time, the study on mechanism of biomass liquefaction of fast pyrolysis also lags, which limits the progress and promotion of the technologies. As a result, the theory studies can not efficiently instruct the practical project application. Our country starts relatively late in the liquefaction technologies of fast pyrolysis of biomass. Therefore, for reducing the difference to occident, it is important to increase the investment in liquefaction technologies of fast pyrolysis of biomass.

**Key words:** biomass, fast pyrolysis, liquefaction, advances

生物质能因其自身具有可再生性、低污染性以及高产量等优点越来越受到人们的重视。生物质热解液化是将难处理的固体生物质废弃物转化为液体生物油,以便于运输、贮存、燃烧和改性,这样能更好地利用生物质原料,并减少直接燃烧这些物质引起的环境污染。因此,生物质快速热解液化技术已被认为是最具发展潜力的生物质能技术之一。国际能源署(IEA)已组织加拿大、芬兰、意大利、瑞典、英国

和美国等十余个研究小组进行相关技术的研究,开发出了许多各具特色的热解液化工艺,并拥有各自的技术优势<sup>[1~4]</sup>。我国在这方面的研究起步较晚,近年来,沈阳农业大学、中国科学院广州能源研究所、清华大学热能工程系、浙江大学热能工程研究所、东北林业大学机电工程学院等单位在这方面开展了一定的研究<sup>[5,6]</sup>,但是基本上仍处于实验室阶段,设计容量很小,且基础理论研究不够全面,与国外发达技术差距很大。本文综述国内外生物质快速热解液化技术的研究进展,介绍生物质液化工艺技术的研究现状以及生物质热解液化过程影响因素的研究进展,为可再生能源研究提供参考。

收稿日期: 2008-01-17

修回日期: 2008-07-08

作者简介: 王富丽(1976-),女,硕士,主要从事催化合成反应及其生物质转化研究。

## 1 生物质快速热解液化工艺技术研究现状

生物质热解是指生物质在高温缺氧的环境条件下利用热能切断所含的大分子有机物质,使之转变为含碳更少的低分子量有机物质的过程。生物质的热解行为可以归结为纤维素、半纤维素、木质素三种主要组分的热解<sup>[7,8]</sup>。生物质热解过程最终形成热解油(分为焦油和生物油)、不可凝气体和生物质炭。控制热裂解的条件(反应温度、升温速率等)可以得到不同的热裂解产品<sup>[9~11]</sup>。在生物质快速热解液化的各种工艺中,反应器都是主要设备,因为反应器的类型及其加热方式的选择在很大程度上决定了产物的最终分布,所以反应器类型的选择和加热方式的选择是各种技术路线的关键环节。目前国内外达到工业示范规模的生物质快速热解液化反应器主要有流化床反应器、循环流化床反应器、烧蚀反应器、引流床反应器、旋转锥反应器和真空移动床反应器等6种。

### 1.1 流化床反应器

流化床反应器的工作原理是利用反应器底部的常规沸腾床内物料燃烧获得的热量加热砂子,加热的砂子随着高温燃烧的气体向上进入反应器与生物质混合并传递热量给生物质,生物质获得热量后发生热裂解反应。裂解过程中需要的大量热,在小规模加工中可以采用预热载气的方法,但是更好的方法是间接加热石英砂,例如,Dynamotive和Wellman公司就是采用燃烧天然气来加热载体砂子的方法来供热,并进行了大规模的试生产<sup>[12,13]</sup>。流化床反应器设备小巧,具有较高的传热速率和一致的床层温度,气相停留时间短,可以防止热解蒸汽的二次裂解,有利于提高生物油的产量。正是由于该工艺特有的优点,已经成为应用最为广泛的生物质快速热解液化技术之一。Garcia-Perez M等<sup>[14]</sup>研究了在流化床反应器中澳洲小桉树的热解情况,结果表明当温度在470~475℃时可以得到最大产率的生物油,同时进料颗粒的大小会影响生物油的含水量。Boateng A A等<sup>[15]</sup>研究了紫花苜蓿的秸秆在流化床反应器中的快速热解情况,得到的生物油含氧量较低,具有更高的燃烧值。Agblevor F A等<sup>[16]</sup>研究了柳枝稷、谷物壳和白杨木等在流化床反应器中快速热解反应,得到的最高生物油产率为66%,水分含量为12%左右,不凝气和焦炭的产率分别为15%和20%左右,热值为23~24 MJ/kg。Yanik J等<sup>[17]</sup>研究了在流化床反应器中玉米穗、麦秆和马郁兰杆的热解情

况,得到的生物油产率在35%~41%之间。Zheng J-L<sup>[18]</sup>研究了稻壳在流化床反应器中的热解情况,在465℃的条件下,生物油的产率可以达到56%。Tsai W T等<sup>[19]</sup>研究了流化床反应器中稻壳的热解反应,在适当的条件下,最高的生物油产率可达40%。

### 1.2 循环流化床反应器

循环流化床反应器同流化床反应器一样,同样具有高的传热速率和短暂的生物质停留时间,因此它是生物质快速热解液化反应器的另一个理想选择。如今Ensyn公司和GRES公司已经广泛应用循环流化床反应器在生物质热解反应中生产生物油<sup>[20,21]</sup>。早期的循环流化床反应器主要以单个的间接加热体系为主,焦炭作为副产物被收集起来。后来已经发展为双反应系统,第一个反应器主要用来进行生物质热解,而第二个反应器是用来燃烧焦炭同时加热载体(砂子),接着再把这个热砂子转移到第一个反应器中用来加热生物质。近年来,循环流化床反应器得到了广泛的应用,Dai X等<sup>[22]</sup>利用循环流化床反应器,考察了反应温度、颗粒尺寸大小和进料位置等对热解反应的影响,所得的生物油主要由芳烃和烷烃化合物构成。Boukis I P等<sup>[23]</sup>使用热解产生的焦炭作为循环流化床反应器反应的外加热源,在500℃的条件下,生物油的最大产率为61.5%。Velden M V等<sup>[24]</sup>模拟了循环流化床反应器的快速热解过程,结果显示最佳的反应速率常数为 $0.5s^{-1}$ ,最佳的反应温度为500~510℃,在此条件下生物油的产率可以达到60%~70%,这些数据与实际结果相一致。

### 1.3 烧蚀反应器

烧蚀反应器是快速热解研究最深入的方法之一,很多开拓工作均由NREL公司和Nancy CNRS公司完成<sup>[25,26]</sup>。在烧蚀反应器中,生物质在反应器的壁上发生融化和汽化反应。因此,烧蚀反应器可以使用更大的生物质颗粒,其中最大可以达到20mm。高速上升的气体(载气和蒸汽)加速了生物质的运动速率,离心力使生物质靠近反应器壁边缘,同时使生物质颗粒沿着反应器壁移动,在高温下发生汽化反应,因此该反应器非常有利于快速热解。Aston大学等对该技术进行了进一步的优化改进,使其可以应用在更大规模的生产中<sup>[27]</sup>。此外,Johnson D A等<sup>[28]</sup>在NREL公司的基础上发展了第二代烧蚀床反应器,并进行了规模化生产,得到的生物油产率为70%,焦炭和不凝气的产率分别为15%。Peacocke G V C等<sup>[29]</sup>考察利用烧蚀反应器在温度450~600℃、

进料量为 2.5 kg/h 的条件下不同木质原料的热解情况,最高的生物油产率为 81%。Damartzis T 等<sup>[30]</sup>模拟了在烧蚀反应器中橄榄壳在 600℃ 温度下的快速热解情况,得到的结果与实验数据具有较好的一致性。

#### 1.4 旋转锥反应器

旋转锥反应器是由 Twente 大学发明<sup>[31]</sup>,并且由 BTG 公司发展的一个新研制的反应器<sup>[32]</sup>。该反应器与循环流动床反应器具有相似的特点,而差别就是旋转锥反应器采用离心力来移动生物质而不是采用载气。生物质颗粒与过量的惰性热载体(砂子)一道喂入反应器转锥的底部,当生物质颗粒和热载体构成的混合物沿着炽热的锥壁螺旋向上传送时,生物质与热载体充分混合并快速热解,而生成的焦炭和砂子被送入燃烧器中进行燃烧,从而使载体砂子得到一定预热。Lédé J<sup>[33]</sup>在旋转锥反应器中进行锯末的热解反应,物料平衡可以达到 100%,焦炭的产率少于 3%。Lédé J 等<sup>[34]</sup>还研究在 627~710℃ 的温度条件下旋转锥反应器对不同原料的生物油产率,其中,最佳的生物油产率为 74%,焦炭和不凝气的产率分别为 10%和 16%。Wagenaar B M 等<sup>[35]</sup>利用计算机模型模拟了不同的反应参数对热解产物的影响,为最佳工艺条件的选择提供了有利的参考。

#### 1.5 引流床反应器

引流床反应器是由 GTRI 学院和 Egemin 公司开发,它是以丙烷和空气按照化学计量比引入反应管下部的燃烧区,高温燃烧气将生物质快速加热分解,热烟气由下向上通过反应管并和生物质在其加入口后面混合<sup>[36,37]</sup>。一般情况下热烟气的流量应为生物质流量的 4 倍,以适合扩大规模化生产。Visentin V 等<sup>[38]</sup>利用引流反应器研究生物质的热解反应,考察了不同热解条件对生物油组成的影响,得出最佳的温度为 500~550℃,停留时间为 50ms,生物质颗粒的大小为 90μm。Soravia D R 等<sup>[39]</sup>在引流床反应器中建立了纤维素快速热解的动力学模型,说明在热解过程中有一个明显的活化步骤,同时温度和升温速率对生物油的产率具有重要的影响。

#### 1.6 真空移动床反应器

真空移动床反应器是由加拿大 Laval 大学开发的多层热解磨装置,木屑由顶部加入,由于重力和每层刮板的作用而逐渐下落<sup>[40,41]</sup>。如果反应充分的话,在真空移动床反应器最底层就只残留一些炭,很容易清除。同时,热解蒸汽的停留时间很短,可以保证很少的二次裂解。该方法在热解过程中不需要载

气,生成的生物油比较干净,不需要进行热蒸汽过滤,液体产品的冷凝也更加容易。它可以使用更大颗粒的生物质原料(20~50mm)。此外,真空移动床反应器生成的生物油分子量相对较低,有利于进行深加工精制。但是,真空移动床反应器传热速率较差,生物油产率较低,含水量较高,而且能量消耗较大。Gupta M 等<sup>[42]</sup>对该反应器进行了一定的改进,系统研究了不同参数对热解过程的作用,重点利用多分散荧光追踪技术考察了停留时间分布对生物油的产率和组成的影响。

## 2 生物质快速热解液化过程主要影响因素

生物质的快速热解液化是一个很复杂的过程,影响热解反应的进行及其产物分布的因素很多,其中生物质颗粒特性、反应温度、升温速率、生物质颗粒的停留时间以及反应压力等因素都对热裂解反应的进行有很重要的影响<sup>[43]</sup>。

### 2.1 物料特性

生物质粒径的大小是影响热解速率的决定性因素<sup>[44]</sup>。当粒径较小时,热解过程受反应动力学速率控制,而粒径较大时,热解过程中还同时受传热和传质现象控制。大颗粒物料比小颗粒物料传热能力差,颗粒内部升温迟缓,在低温区的停留延长,热解产物中固相炭的含量较大,影响热解产物的分布。同时,颗粒形状也会影响颗粒中心温度达到充分热解温度所需的时间和产气率,粉末状的颗粒所需时间较短,圆柱状次之,而片状所需时间最长。但是粉末状颗粒因为粒径较小,析出的挥发物在穿过物料层时所遇到的阻力大,进而影响裂解气的产量。实际上,控制过程取决于生物质颗粒的大小和形状这两种因素的综合作用。

### 2.2 反应温度

在生物质热解过程中,温度的影响非常重要<sup>[45,46]</sup>。温度低有利于焦炭的生成,但是过高的温度又有利于不可冷凝气的生成。热解温度越高,炭的产率越少,不可凝气体产率越高,并随着温度的提高趋于一定值,而生物油的产率在 450~550℃ 范围内最高。这是由于生成气体反应所需的活化能最高,生成生物油次之,生成炭最低。因此,提高热解温度,有利于热解气体和生物油的生成,但是过高的热解温度会使挥发物中大分子可凝气体又会通过二次裂解反应生成小分子的气体烃类或氢气,这些小分子烃类不能冷凝成生物油,从而导致生物油产率下降<sup>[7,43]</sup>。

### 2.3 升温速率

升温速率也是影响生物热解的一个重要因素。增加升温速率可以缩短物料颗粒达到热解所需温度的响应时间,有利于热解;但是同时也使颗粒内外的温差变大,由于传热滞后效应会影响内部热解的进行。热解速率和热解特征温度(热解起始温度、热解速率最快的温度、热解终止温度)均随升温速率的提高呈线性增长。在一定的热解时间内,放慢加热速率会延长热解物料在低温区的停留时间,促进纤维素和木质素的脱水和炭化反应,导致炭产率增加。然而,太快的加热方式使得挥发分在高温环境下的停留时间增加,这会促进二次裂解的进行,使得生物油产率下降、燃气产率提高<sup>[44,45]</sup>。

### 2.4 滞留时间

滞留时间是影响热解产物分布的一个决定性因素。滞留时间在生物质热解反应中有固相滞留时间和气相滞留时间之分。在给定温度和升温速率的条件下,固相滞留时间越短,反应的转化产物中的固相产物越少,挥发相产物的量越大,生物质颗粒的热解越完全。而气相滞留时间会影响可凝气体发生二次裂解反应的进程,在炽热的反应器中,气相滞留时间越长,发生二次裂解反应的程度就越严重,从而转化为 H<sub>2</sub>、CO 和 CH<sub>4</sub> 等不可凝气体,导致液态产物生物油的量迅速减少,气体产物增加<sup>[43,44]</sup>。

### 2.5 反应压力

反应压力也会影响生物质的热解,尤其是二次热解反应,而生物质颗粒和高温反应器壁面之间的接触压力是压力影响热解的另外一种形式。压力越低越利于液体产物的生成,其原因是压力的大小能够影响气相滞留时间,从而影响可凝气体的裂解。提高反应压力可以减少生物质裂解所需的活化能,提高热解反应的速度。但是较高的压力将导致气相滞留时间延长,加剧二次裂解,使生物油产量减少,可燃气含量增加<sup>[7]</sup>。

## 3 存在问题

虽然当今生物质快速热解液化技术已经取得了较大的进展,但是仍然存在一定的不足,主要有以下两个方面<sup>[47]</sup>:第一,生物质在直接热解液化时转化不完全,需要很高的处理温度,生物质利用率不高;第二,有些生物质原料热解获得的“生物油”组成复杂,主要为含氧量很高的有机化合物的混合物,热值较低,不能直接用作燃料,而且分离困难,也不能直接作为化学品使用。因此,针对“热解反应器的改

造”和“生物油的精制应用”两个方面的研究越来越受到各国科学家的重视。

同时,虽然欧美等发达国家在生物质快速热解液化的工业化方面研究较多,但是理论研究却始终严重滞后,这在很大程度上制约了该技术水平的提高与发展。目前,国内外对于生物质的快速热解机理方面的研究主要是针对纤维素的热解提出许多热解过程的机理模型。但是对其它主要组分半纤维素和木质素热解模型的研究还十分欠缺,对其热解过程机理还缺乏深入的认识。而且,现有的各种简化热解动力学模型还远未能全面描述热解过程中各种产物的生成,离指导工程实际应用还有相当的距离。这是由于生物质本身的组成、结构和性质非常复杂,而且生物质的快速热解更是一个异常复杂的反应过程,涉及许多的物理与化学过程。因此,建立一个比较完善和合理的物理、数学模型来定性、定量地描述生物质的快速热解过程,将是未来生物质热解液化研究的另一个重要目标。

## 4 结束语

面对人类化石类能源的枯竭和环境污染的加剧,寻找一种洁净的新能源成为迫在眉睫的问题。现在全世界都把目光凝聚在生物质能的开发和利用上。虽然生物质能利用前景十分广阔,但是真正实际应用还取决于生物质的各种转化利用技术能否有所突破,其中生物质热解液化的实用化技术是最主要的研究方向。我国是农业大国,生物质能资源十分丰富,每年可以生产生物质 50 亿吨,仅农作物秸秆产量每年就约 7 亿吨<sup>[48]</sup>。因此,生物质能开发利用技术研究是我国可持续发展的重要内容之一,已被列入我国 21 世纪发展议程。以热解等方式实现低品位生物质原料的深层次利用,必将具有显著的社会效益和环境效益。我国生物质热解液化技术的研究起步较晚,希望国家加大资助力度以缩小与欧美等发达国家的差距。

### 参考文献:

- [1] 王黎明,王述洋. 国内外生物质热解液化装置的研发进展[J]. 太阳能学报, 2006, 27(11): 1180-1184.
- [2] 乔国朝,王述洋. 生物热解液化技术研究现状与展望[J]. 林业机械与木工设备, 2005, 33(5): 4-7.
- [3] 何芳,易维明,柏雪源. 国外利用生物质热解生产生物油的装置[J]. 山东工程学院学报, 1999, 13(3): 61-64.
- [4] 刘世锋,王述洋,张勇. 生物质热解液化制取燃油的综合效益分析[J]. 农机化研究, 2007(1): 220-222.

- [5] 刘荣厚,张春梅. 我国生物质热解液化技术的现状[J]. 可再生能源, 2004(3): 11-14.
- [6] 曹有为,王述洋. 国内生物质热解技术的研究进展探究[J]. 林业劳动安全, 2005, 18(2): 24-26.
- [7] 朱锡锋. 生物质热解原理与技术[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006: 184-228.
- [8] Ye D P, Agnew J B, Zhang D K. Gasification of a south Australian low rank coal with carbon dioxide and steam; kinetics and reactivity studies[J]. Fuel, 1998, 77(11): 1209-1219.
- [9] Avenell C S, Sainz-Diaz C L, Griffiths A J. Solid waste gasification in a pilot scale batch gasification[J]. Fuel, 1996, 75(10): 1167-1174.
- [10] Li A M, Li X D, Li S Q, et al. Pyrolysis of solid waste in a rotary kiln; influence of final temperature on pyrolysis products[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 1999, 50(2): 149-162.
- [11] Wagenaar B M, Prins W, Swaaij W P M. Pyrolysis of biomass in the rotating cone reactor; modeling and experimental justification [J]. Chem Eng Sci, 1994, 49(24): 5109-5126.
- [12] 郑冀鲁, 朱锡锋, 郭庆祥, 等. 生物质制取液体燃料技术发展趋势与分析[J]. 中国工程学报, 2006, 7(4): 5-10.
- [13] Bridgwater A V, Czernik S, Diebold J. Fast pyrolysis of biomass; a hand book: Ed 2 [M]. Newbury: CPL Scientific Publishing Services Ltd, 2002: 1-12.
- [14] Garcia-Perez M, Wang X S, Shen J, et al. Fast pyrolysis of oil mallee woody biomass; effect of temperature on the yield and quality of pyrolysis products[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(6): 1846-1854.
- [15] Boateng A A, Mullen C A, Goldberg N, et al. Production of bio-oil from alfalfa stems by fluidized-bed fast pyrolysis[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(12): 4115-4122.
- [16] Agblevor F A, Besler S, Wiseloge A E. Fast pyrolysis of stored biomass feedstocks[J]. Energy Fuels, 1995, 9(4): 635-640.
- [17] Yanik J, Kornmayer C, Saglam M, et al. Fast pyrolysis of agricultural wastes; characterization of pyrolysis products[J]. Fuel Process Technol, 2007, 88(10): 942-947.
- [18] Zheng J-L. Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk; yields and related properties and improvement of the pyrolysis system[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2007, 80(1): 30-35.
- [19] Tsai W T, Lee M K, Chang Y M. Fast pyrolysis of rice husk; product yields and compositions [J]. Bioresour Technol, 2007, 98(1): 22-28.
- [20] 崔天, 李亮, 龙恩深. 生物质热解液化的回顾与展望[J]. 林业设备与木工机械, 2006, 34(9): 4-6.
- [21] Boukis I, Gyftopoulou M E, Papamichael I. Progress in Thermochemical Biomass Conversion [M]. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2001: 25-32.
- [22] Dai X, Wu C, Li H, et al. The fast pyrolysis of biomass in CFB reactor [J]. Energy Fuels, 2000, 14(3): 552-557.
- [23] Boukis I P, Grammelis P, Bezergianni S, et al. CFB air-blown flash pyrolysis; part I: engineering design and cold model performance [J]. Fuel, 2007, 86(10-11): 1372-1386.
- [24] Velden M V, Baeyens J, Boukis I. Modeling CFB biomass pyrolysis reactors [J]. Biomass Bioenergy, 2008, 32(2): 128-139.
- [25] Lédé J, Panagopoulos J, Li H Z, et al. Fast pyrolysis of wood; direct measurement and study of ablation rate [J]. Fuel, 1985, 64(11): 1514-1520.
- [26] Diebold J P, Scahlil J. Production of primary pyrolysis oils in a vortex reactor in pyrolysis oils from biomass [M]. Washington D C: American Chemical Society, 1988: 31-40.
- [27] Peacocke G V C, Bridgwater A V. Ablative plate pyrolysis of biomass for liquids[J]. Biomass Bioenergy, 1995, 7(1-6): 147-154.
- [28] Johnson D A, Maclean D, Feller J, et al. Developments in the scale-up of the vortex-pyrolysis system [J]. Biomass Bioenergy, 1994, 7(1-6): 259-266.
- [29] Peacocke G V C, Bridgwater A V. Ablative plate pyrolysis of biomass for liquids[J]. Biomass Bioenergy, 1994, 7(1-6): 147-154.
- [30] Damartzis T, Ioannidis G, Zabaniotou A. Simulating the behavior of a wire mesh reactor for olive kernel fast pyrolysis[J]. Chem Eng J, 2008, 136(2-3): 320-330.
- [31] Prins W, Wagenaar B M, In Biomass Gasification and Pyrolysis [M]. Newbury: CPL Scientific Publishing Services Ltd, 1997: 316-326.
- [32] Wagenaar B M, Venderbosch R H, Carrasco J, et al. Progress in thermochemical biomass conversion [M]. Oxford: Blackwell Publishing Inc, 2001: 71-78.
- [33] Lédé J. The cyclone; a multifunctional reactor for the fast pyrolysis of biomass [J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39(4): 893-903.
- [34] Lédé J, Broust F, Ndiaye F-T, et al. Properties of bio-oils produced by biomass fast pyrolysis in a cyclone reactor[J]. Fuel, 2007, 86(12-13): 1800-1810.

- [35] Wagenaar B M, Prins W, Swaaij W P M. Pyrolysis of biomass in the rotating cone reactor: modelling and experimental justification[J]. *Chem Eng Sci*, 1994, 49(24):5109-5126.
- [36] Kovac R J, O'Neil D J. *Pyrolysis and Gasification*[M]. North-Holland: Elsevier Applied Science, 1989: 169-179.
- [37] Maniatis K, Baeyens J, Peeters H, et al. *Advances in thermochemical biomass conversion* [M]. London: Blackie Academic & Professional, 1993:1257-1264.
- [38] Visentin V, Piva F, Canu P. Experimental study of cellulose fast pyrolysis in a flow reactor[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41(20):4965-4975.
- [39] Soravia D R, Canu P. Kinetics modeling of cellulose fast pyrolysis in a flow reactor[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41(24):5990-6004.
- [40] Roy C, Lemieux R, de Caumia B, et al. Pyrolysis oils from biomass: producing, analyzing and upgrading [M]. Washington D C: American Chemical Society, 1988:16-30.
- [41] 刘荣厚, 牛卫生, 张大雷. 生物质热化学转换技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005:225-226.
- [42] Gupta M, Yang J, Métral S, et al. Flow characterization of moving and stirred bed vacuum pyrolysis reactor from RTD studies[J]. *Chem Eng Res Des*, 2004, 82(1):34-42.
- [43] 苏琼, 肖波, 汪莹莹. 纤维素类生物质热解影响因素分析[J]. *能源研究与信息*, 2007, 23(1):11-15.
- [44] Asadullah M, Anisur M R, Mohsin M A, et al. Jute stick pyrolysis for bio-oil production in fluidized bed reactor[J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99(1):44-50.
- [45] Lappas A A, Dimitropoulos V S, Antonakou E V, et al. Design, construction, and operation of a transported fluid bed process development unit for biomass fast pyrolysis: effect of pyrolysis temperature[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47(3):742-747.
- [46] Lee K-H, Kang B-S, Park Y-K, et al. Influence of reaction temperature, pretreatment, and a char removal system on the production of bio-oil from rice straw by fast pyrolysis, using a fluidized bed [J]. *Energy Fuels*, 2005, 19(5):2179-2184.
- [47] Czernik S, Bridgwater A V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis Oil[J]. *Energy Fuels*, 2004, 18(2):590-598.
- [48] 朱锡锋, 朱建萍. 生物质热解液化技术经济分析[J]. *能源工程*, 2004(6): 32-34.

(责任编辑: 韦廷宗)

(上接第 224 页)

- [49] 秦立者, 李保国, 齐国辉. 果树花粉直感研究进展[J]. *河北林果研究*, 2002, 17(4):371-375.
- [50] 樊卫国, 安华明, 刘国琴, 等. 刺梨果实与种子内源激素含量变化及其与果实发育的关系[J]. *中国农业科学*, 2004, 37(5):728-733.
- [51] Waiters D R. Polyamines and plant disease[J]. *Phytochemistry*, 2003, 64:97-107.
- [52] Waiters D R. Polyamines in plant-microbe interactions [J]. *Physiol and Mol Plant Pathol*, 2000, 57:137-146.
- [53] Biass D, Bagin N, Costa G. Endogenous polyamines in apple and their relationship to fruit set and fruit growth[J]. *Physiologia Plantarum*, 1988, 73:201-205.
- [54] Shiozaki S, Ogata T, Horiuchi S, et al. Endogenous polyamines in pericarp and seed of the grape berry during development and ripening[J]. *Sci Hort*, 2000, 83:33-41.
- [55] Toumadje A, Richardson D G. Endogenous polyamines concentrations during development, storage and ripening of pear fruits[J]. *Plant Physiol*, 1988, 27(2): 335-338.
- [56] 郑玉生, 张秋明. 多胺类代谢与园艺作物生长发育关系研究进展[J]. *亚热带植物通讯*, 1996, 25(1):43-50.
- [57] 张风路, 王志敏, 赵明, 等. 多胺与玉米籽粒败育关系研究[J]. *作物学报*, 1999, 25(5):565-568.
- [58] Liang Y L, Lur H S. Conjugated and free polyamine levels in normal and aborting maize kernel [J]. *Crop Science*, 2002, 42:1217-1224.
- [59] Serrano M, Martinez-Madrid M C, Riquelme F, et al. Endogenous levels of polyamines and abscisic acid in pepper fruits during growth and ripening [J]. *Physiologia Plantarum*, 1995, 95:73-76.
- [60] Saftner R A, Baldi B G. Polyamine levels and tomato fruit development possible interaction with ethylene [J]. *Plant Physiol*, 1990, 92:547-550.

(责任编辑: 韦廷宗)