酒糟热解产物分布特性随温度的演变

杨伟[1]，胡文博[1]，谢宏飞[1]，李金亮[2]，苏强[2]，苏杰[2]，李艳青[2]，胡俊豪[3]，刘慧慧[1*]，朱有健[1]
（1.郑州轻工业大学新能源学院，河南郑州 450002）(2.安阳钢铁股份有限公司，河南安阳 455004)
（3.郑州大学机械与动力工程学院，河南郑州 450001）

摘要：为探究热解温度对酒糟三相产物组成及分布特性的影响，利用气相色谱仪（GC）、气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）和傅里叶变换红外光谱仪（FTIR）对气液固产物组成及结构进行分析。研究表明酒糟热解过程气体和生物油的形成与粗蛋白、纤维素、木质素和粗脂肪等组分密切相关。低温热解（≤500 ℃）时主要是半纤维素、粗蛋白、纤维素、粗脂肪参与反应，高温热解（600~800 ℃）时则主要促进木质素裂解形成气体和生物油。温度升高促进热解气生成，800 ℃时气体产率高达 54%。高温有利于 CO、H_2、CH_4 可燃组分形成，并提高气体热值。400 ℃时，生物油中酸类和酯类含量分别为 27.19%和 33.18%。热解温度升高会降低酯类含量，并提升烃类含量，800 ℃达到 44.44%。酒糟生物油的组成演变与热解温度关联密切，需要根据具体应用选择合适的热解温度。高温热解有利于有机官能团的分解，提升了生物炭石墨化和芳香化程度。这表明酒糟生物炭在能源、环境、催化、农业等领域展现出替代传统化石基材料的潜力。该研究为酒糟复杂组分定向催化热解制备高品质产品提供了理论基础。

关键词：热解温度；热解气；生物油；生物炭；官能团

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.9.0787

The Distribution Characteristics of Pyrolysis Products From Distiller's Grains Vary with Temperature

YANG Wei[1], HU Wenbo[1], XIE Hongfei[1], LI Jinliang[2], SU Qiang[2], SU Jie[2], LI Yanqing[2], HU Junhao[3], LIU Huihui[1*], ZHU Youjian[1]
(1.School of New Energy, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)
(2Anyang Iron and Steel Co. Ltd., Anyang 455004, China)
(3.School of Mechanical and Power Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou, 450001, China)

Abstact: The investigation into the effects of pyrolysis temperature on the composition and distribution characteristics of the three-phase products of distillery residue was conducted using gas chromatography (GC), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) to analyze the composition and structure of the gas, liquid, and solid products. The formation of gases and bio-oil during the pyrolysis of distillery residue is closely related to components such as crude protein, cellulose, lignin, and crude fat. At low temperatures (≤500 ℃), the main reactions involve hemicellulose, crude protein, cellulose, and crude fat. At high temperatures (600~800 ℃), the main reaction is the decomposition of lignin to form gases and bio-oil. Increasing temperature promotes the generation of pyrolysis gas, with a gas yield of up to 54% at 800 ℃. The formation of combustible components such as CO, H_2, and CH_4 is favored by high temperatures, and the calorific value of the gas is increased. At 400 ℃, the acid and ester content in the bio-oil is 27.19% and 33.18%, respectively. Increasing the pyrolysis temperature reduces the ester content and increases the hydrocarbon content, reaching 44.44% at 800 ℃. The composition evolution of the bio-oil is closely related to the pyrolysis temperature, and the appropriate pyrolysis temperature should be selected based on specific applications. High-temperature pyrolysis promotes the decomposition of organic functional groups and enhances the graphitization and aromatization of the biochar. This indicates that biochar from distillery residue has potential in energy, environmental, catalytic, and agricultural applications as a replacement for traditional fossil-based materials. This study provides a theoretical basis for the directional catalytic pyrolysis of complex distillery residue components to produce high-quality products.

收稿日期：2025-06-06；修回日期：2025-09-22；接受日期：2025-09-26

基金项目：国家自然科学基金面上项目（52376215、52576202）；国家自然科学基金青年项目（52406274）；河南省科技攻关项目（252102320176）；河南省自然科学基金优秀青年基金项目（242300421076）

作者简介：杨伟（1988-），男，博士，讲师，研究方向：可再生能源资源化利用，E-mail：weiyang1988@zzuli.edu.cn

通讯作者：刘慧慧（1989-），女，博士，讲师，研究方向：生物质热解制油，E-mail：lhh1800@163.com

Keywords: pyrolysis temperature; pyrolysis gas; bio oil; biochar; functional group

作为酿酒大国，我国的酒类产量巨大，《2024 白酒产业年度报告》中指出当年我国规模酿酒企业白酒产量高达 360 万 t，同时产生 1080 万 t 的酒糟废弃物[1]。国内酒产品生产企业具有分布集中的特点，有利于酒糟的集中收集和处置[2]。酒糟有着酸性大，水分含量高的特征，如果不及时处理或储存，极易发生腐败变质对环境造成一定的危害[3]。酒糟中含有丰富的纤维素、木质素以及蛋白质，因此可作为一种具有良好回收利用价值的资源[4]。酒糟主要可用于饲料[5]、肥料制备[6]和食品[7]等领域。如果采用直接燃烧的方式可能会产生大量颗粒物影响大气环境[8]。面对每年日益增加的酒糟废弃物，亟需扩大更加高效安全的利用途径和规模。

利用热解技术可将酒糟内部丰富的有机组分转化为可燃气、生物油和生物炭产品，有利于酒糟的规模化应用。Lv等[9]发现酒糟和无烟煤在高温（800~900 ℃）共气化过程中有利于富氢气体的形成。Liu等[10]进一步探究了空气和蒸汽流量对酒糟高温（600~800 ℃）气化的影响特性。除制备可燃合成气外，酒糟气化后的生物炭也具有利用价值，朱永赵[11]发现酒糟生物炭表面丰富的多孔结构有利于吸附去除四环素污染物。孔令鸟等[12]显示活化后的酒糟生物炭具有丰富的比表面积，可作为催化剂载体使用。这些研究表明酒糟在可燃气和生物炭领域的潜在应用价值，但是针对酒糟热解过程的研究不足，尤其是中低温（400~600 ℃）下酒糟热解产物的分布及组成尚不明确。中低温热解将有利于酒糟生物油的产生，针对生物油组分演变及应用的研究还有待开展。

鉴于此，为促进酒糟作物在能源、食品等领域多元化利用，推动酒糟资源的梯级利用。本研究系统性分析了温度对酒糟热解过程气、液、固三种产物的影响特性。重点考察中低温对酒糟热解过程的影响，初步探究了酒糟生物油组分的演变特性。通过热重（TG-DTG）初步分析酒糟热解过程不同温度阶段有机质成分变化，进一步运用FlynnWall-Ozawa（FWO）以及Kissinger-Akahira-Sunose（KAS）模型方法计算得到不同升温速率的动力学参数，并使用气相色谱仪（GC）和气相色谱质谱联用仪（GC-MS）、傅里叶红外光谱仪（FT-IR）等测试仪器进一步分析酒糟热解过程中的产物分布及组成特性，为酒糟的深层次、多领域利用提供了实验指导。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验所使用的酒糟样品取自贵州省遵义市某酒厂，其原料为高粱、小麦和水。将样品利用破碎机破碎后研磨过筛，选取粒径为 150~250 μm 的颗粒，并在 105 ℃干燥箱中烘干 24 h 备用。样品的工业分析、元素分析以及灰成分分析结果见表 1、表 2。由工业分析可知酒糟的挥发分很高，这有利于裂解生物油及热解气的生成。灰成分分析显示酒糟灰的主要成分为磷、硅、钾和钙，磷含量较高表明酒糟生物炭在制备生物磷肥方面具有潜力。与我国常见的农业、林业废弃物相比，酒糟中除含有纤维素、半纤维素和木质素外，还含有较高含量的粗蛋白及少量粗脂肪。使用元素分析仪测定样品中 C、N、H 元素分布，S 元素则通过管式碳硫分析仪测得，O 元素通过差减法获得（O=100-C-H-N-S-Ash），工业分析按照 GB-T 30732-2014 标准进行测定，灰成分含量使用 X 射线荧光光谱分析仪测得，有机质分析中粗蛋白和粗脂肪分别通过凯氏定氮法和索氏提取法测定，纤维素、半纤维素及木质素含量参照美国国家可再生能源实验室（NREL）中方法测得。

表 1 酒糟工业分析及元素分析（wt%）

Table 1 Ultimate analysis and proximate analysis of distiller's grains (wt%)

工业分析			元素分析				
A_d	V_d	FC_d^*	C	H	O*	N	S
9.49	74.93	15.58	45.32	6.30	34.19	4.46	0.24

注：“*”代表为差减法计算得到。

表 2 酒糟灰成分及有机质分析（wt%）

Table 2 Ash components and organic matter analysis of distiller's grains (wt%)

灰成分分析								有机质分析				
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	Fe_2O_3	粗蛋白	粗脂肪	纤维素	半纤维素	木质素
7.05	6.44	2.24	25.40	32.15	23.96	12.74	3.37	22.86	5.93	17.23	25.44	9.74

1.2 仪器与设备

Vario EL III 元素分析仪，德国 Elementar 公司；CS3500G 管式碳硫分析仪，钢研纳克江苏检测技术研究院有限公司；ARL PERFORM'X 顺序式 X 射线荧光光谱分析仪，美国赛默飞世尔科技公司；NETZSCH-STA 449 F5 热重分析仪，弗尔德（上海）仪器设备有限公司；Panna A91 气相色谱仪，上海磐合科学仪器有限公司；QP2010 plus 气相色谱-质谱联用仪，日本株式会社岛津制作所；HORIBA HR Evolution 拉曼光谱仪，上海巨纳科技有限公司；IRTracer-100 傅里叶变换红外光谱仪，日本株式会社岛津制作所。

1.3 实验系统和步骤

本实验采用立式固定床反应装置，结构如图 1 所示。系统主要由气瓶、流量计、电加热炉、石英反应器、冷凝瓶、干燥瓶及气袋组成，实验气氛为氮气，选定热解温度分别为 400、500、600、700 和 800 ℃，实验开始前连接好管路，检查气密性，通入 20 mL min^{-1} 氮气直至反应器中没有氧气。称量 1.00±0.01 g 放入反应器上方的吊篮，并进行密封。根据设定温度升温，电加热炉升到设定温度并保持稳定后，将吊篮下放到反应器中，开始进行实验，热解时间为 30 min。反应生成的气体使用气袋收集，并利用气相色谱仪（GC）测定成分及含量，使用二氯甲烷收集冷凝瓶中的生物油，并装瓶冷藏保存，以待后续检测。

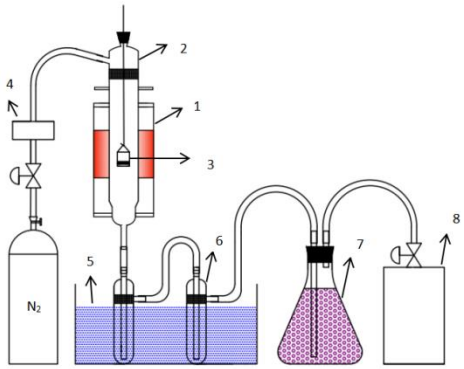

图 1 实验装置图

Fig.1 Experimental setup diagram

注：1.电加热炉；2.石英反应器；3.吊篮；4.气体流量计；5.冰水混合盆；6.冷凝瓶；7.变色硅胶；8.标准气袋。

1.4 实验数据处理

1.4.1 产物产率处理方法

根据本实验的操作过程，基于公式（1）~（3）确定酒糟热解后的生物炭、生物油和气体产率。

$$Y_{char}=\frac{W_{char}}{W}\times 100\% \quad (1)$$

$$Y_{bio-oil}=\frac{W_{bio-oil}}{W}\times 100\% \quad (2)$$

$$Y_{gas}=\frac{W-W_{char}-W_{bio\text{-}oil}}{W}\times 100\% \quad (3)$$

式中:

Y_{char}——为酒糟生物炭的质量产率（wt/%）;

$Y_{bio-oil}$——为生物油的质量产率（wt/%）;

Y_{gas}——为热解气的质量产率（wt/%）;

W_{char}——为酒糟样品生物炭、的质量（g）;

$W_{bio-oil}$——为生物油和热解气的质量（g）。

解气主要分析了 H_2、CO_2、CO、CH_4 及 C_2-C_m 等多种成分，单位质量气体产率、体积分数及热解气低位热值（标准状态下）分别通过公式（4）~（6）计算得出[13]：

$$n_i = \frac{V_x \times \beta_{N_2} \times X_i}{V_{N_2} \times W_B \times 22.4} \quad (4)$$

$$\alpha_x = \frac{V_x}{V_{H_2} + V_{CO_2} + V_{CO} + V_{CH_4} + V_{C_2H_m}} \quad (5)$$

$$Q_{LHV} = \frac{\alpha_{H_2} \times 107.98 + \alpha_{CO} \times 126.36 + \alpha_{CH_4} \times 358.18 + \alpha_{C_2H_m} \times 629.09}{1000} \quad (6)$$

式中:

n_i——为热解气中第 i 气体的产率（mmol g^{-1}）;

V_x——为气相色谱检测出的气体 x 的体积浓度（%）;

β_{N2}——表示质量流量计记录的产品气中 N_2 体积（mL）;

X_i——为气体 x 的相对分子质量;

α_x——为热解气体组分 x 的体积分数（%）;

Q_{LHV}——为热解气的低位热值（MJ $(Nm3)^{-1}$）。

1.4.2 动力学分析方法

采用Flynn-Wall-Ozawa(FWO)以及Kissinger-Akahira-Sunose(KAS)模型对比研究热解过程的活化能变化，通过比较不同转化率下的活化能来验证样品反应过程的一致性[14]。动力学相关参数计算公式如下：

热解反应速率方程由Arrhenius反应方程得到公式（7）。

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)\, f(a) = A\exp(-\frac{E}{RT}) \quad (7)$$

式中:

α——为质量转化率（%）;

t——为反应时间（s）;

T——为热力学温度（K）;

$k(T)$——为反应速率常数;

$f(\alpha)$——为反应机理函数;

A——为指前因子，S^{-1};

E——为热解反应的活化能，kJ mol^{-1};

R——为通用气体常数，其值为8.315 J $(mol\ K)^{-1}$。

其中公式（7）中的质量转化率 α 为:

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (8)$$

式中:

m_i——为原料的起始质量，mg;

m_t——为原料在热解过程中t时刻的质量，mg;

m_f——为原料在反应结束后的质量，mg。

升温速率 $\beta = \frac{dT}{dt}$，单位为K min^{-1}，将升温速率代入得到公式（9）：

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta}\exp(-\frac{E}{RT})\, f(a) \quad (9)$$

将公式（9）积分后得到公式（10）：

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta}\int_{T_0}^{T} \exp(-\frac{E}{RT})dT \quad (10)$$

FWO方法表述方程为：

$$\ln\beta=\ln\left(\frac{0.0048AE_\alpha}{Rg(\alpha)}\right)-1.0516\frac{E_\alpha}{RT} \quad (11)$$

KAS 方法表述方程为：

$$\ln\frac{\beta}{T^2}=\ln\left(\frac{AR}{E_\alpha g(\alpha)}\right)-\frac{E_\alpha}{RT} \quad (12)$$

对于FWO方法，通过方程（11）计算出不同升温速率下不同转化阶段的1/T和Inβ，然后得到Inβ和1/T的线性关系式，计算该线性关系式的斜率，即可求出对应的活化能。对于KAS方法，则以In（β/T^2）为纵坐标、1/T为横坐标进行拟合计算，运用Origin软件拟合线性关系式计算得到各阶段活化能。

1.4.3 热重及各成分分析

利用热重分析仪测试酒糟随温度的失重特性，称取物料为 10±0.5 mg，设置起始温度为 20 ℃，升温至 45 ℃后，保温 30 min 并打开仪器开始记录，分别以 10、15 和 20 ℃ min^{-1} 升温至 900 ℃，载气流速为 50 mL min^{-1}。采用气相色谱仪分析气体主要成分，使用 GC 进行测试时，氩气为载气，柱箱温度设置为 200 ℃，测定累计运行时间 22.5 min，氢火焰离子化检测器（FID）和热导检测器（TCD）的温度分别设定为 250 ℃和 100 ℃。采用标气（H_2、CO_2、CO、O_2、N_2、CH_4、C_2H_6、C_2H_4、C_2H_2、C_3H_8）对仪器进行标定，随后利用峰面积单点外标法测定气体样品的成分。生物油主要成分通过气相色谱-质谱分析仪获取。色谱柱型号为 HP-5，规格 30 m×0.25 mm×0.25 μm。质谱检测范围为 30~500 *m/z*，检测结果依据 NIST2011 标准谱库处理分析。采用拉曼光谱仪测试生物炭，测试范围为 800~1 800 cm^{-1}。使用红外光谱仪分析生物炭表面的官能团结构，仪器的扫描范围为 400~4 000 cm^{-1}，分辨率为 0.5 cm^{-1}。

1.4.4 数据分析

实验结果重复三次，并以均数±平均值的标准误差表示。利用 Excel 软件的数据分析功能进行了单因素方差分析，经过分析发现所有实验数据的 *P* 值均小于 0.05，具有统计学意义。实验数据具有显著性差异，说明温度对于热解过程产物形成具有明显的影响。

2 结果与讨论

2.1 酒糟热重分析

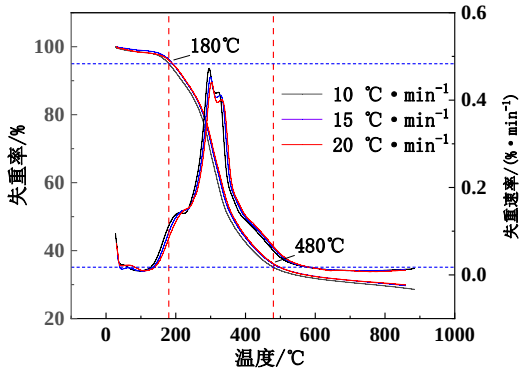

图 2 不同升温速率下酒糟 TG-DTG 曲线

Fig.2 TG-DTG curves of distiller's grains at different heating rates

为探究酒糟热解过程主要组分的分解特性，选取三种升温速率（10、15和20 ℃ min^{-1}），考察酒糟随温度升高的热解失重情况，热解失重曲线如图2所示。从图中可以看出，酒糟的失重曲线随着升温速率的增加向高温区移动，这是由于较高的升温速率导致了热滞后现象，使得分解起始温度和终止温度升高。酒糟热解失重过程主要分为三个阶段：第一阶段（180 ℃以下），主要是样品中自由水分的脱出以及轻挥发性有机物（醇类、酯类等）的释放；第二阶段（180~480 ℃）是样品的主要失重阶段，失重率高达60.9%左右，主要是样品中有机组分（半纤维素、纤维素、木质素、粗蛋白和粗脂肪）的分解，会产生大量的挥发分；第三阶段（480~800 ℃）失重率显著下降，主

要是木质素和无机盐的分解。图中显示热解第二阶段出现了两个肩峰，肩峰的峰值分别出现在200 ℃和380 ℃附近。Hong等[15]研究发现蛋白质、纤维素和脂肪的分解温度区间为180~250 ℃、290~370 ℃和330~470 ℃。因此可判断两个肩峰分别对应酒糟粗蛋白和粗脂肪的分解。总体上，升温速率对热解过程的影响较小。

2.2 热解动力学分析

为分析主要失重阶段的动力学过程，选取转化率为 0.2~0.8 这一阶段的失重曲线进行拟合分析，计算相应的活化能 E 和线性相关系数 R^2。如表 2 所示，FWO 和 KAS 方法拟合曲线的线性相关系数都在 0.90~0.99 范围，说明两者的拟合度较好，数据可靠性高。随着转化率增加，FWO 方法计算得到的活化能从 135.56 kJ mol^{-1} 增加到 233.04 kJ mol^{-1}，平均活化能为174.10 kJ mol^{-1}。而KAS方法获得的活化能则从134.41 kJ mol^{-1}升至234.21 kJ mol^{-1}，平均活化能为 173.59 kJ mol^{-1}，总体上两种方法计算的活化能相近。活化能随转化率的增加而增加，表明酒糟热解反应所需的能量逐渐增加，维持反应进行需要提供更多的热量。当转化率为 0.2 时，反应活化能在 134~136 kJ mol^{-1} 之间，此时以水分蒸发和易挥发组分分解为主（如酒糟中残留的乙醇、小分子有机酸、游离碳水化合物），这类反应键能需求低，故活化能最小。当转化率在 0.3~0.6 时，反应活化能在 165~168 kJ mol^{-1} 之间，以纤维素、半纤维素的主链分解为核心（生物质热解的主要产油/产气阶段），两种组分的分解过程相对稳定，故活化能波动较小。当转化率在 0.7~0.8 时，反应活化能在 180~234 kJ mol^{-1} 之间，以木质素分解和残炭二次反应为主。木质素结构复杂因此键能高，分解需更高能量。残炭（热解固体产物）的石墨化或深度脱氢反应，反应难度显著增加，故活化能急剧升高。

表 2 酒糟热解动力学活化能计算结果

Table 2 Calculation results of activation energy for pyrolysis kinetics of distiller's grains

转化率	FWO 方法		KAS 方法	
	R^2	E_α/(kJ·mol^{-1})	R^2	E_α/(kJ·mol^{-1})
0.2	0.91	135.56	0.90	134.41
0.3	0.97	165.91	0.96	165.83
0.4	0.99	167.54	0.99	166.48
0.5	0.99	167.70	0.99	166.76
0.6	0.99	167.91	0.99	167.05
0.7	0.98	181.05	0.98	180.38
0.8	0.95	233.04	0.95	234.21
平均活化能		174.10		173.59

2.3 产物产率及转化分析

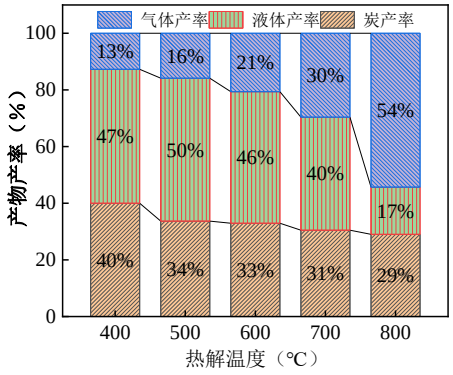

图 3 不同温度下酒糟的三态产率

Fig.3 Three state yield of distiller's grains at different temperatures

图 3 显示了酒糟在不同热解温度下气体、生物油和生物炭的产率变化，随着热解温度的升高，气体产率逐渐增大，800 ℃时达到最大值 54%。与此同时，生物炭的产率逐渐下降，800 ℃仅为 29%。生物油的产率则呈现先增后降的趋势，500 ℃时产率最高，为 50%。综合分析三种热解组分的变化趋势可知，热解温度在 400~500 ℃时，

气体和生物油产率的上升与生物炭的分解有密切关联。结合 2.1 部分的分析结果，可以推测酒糟中的半纤维素、粗蛋白、纤维素、木质素和粗脂肪等物质发生初次裂解并转化为气体和生物油[16]。随着热解温度升高至 600 ℃，半纤维素、粗蛋白和纤维素基本裂解完全，生物炭产率降幅减缓，生物油开始发生分解并形成热解气，反应过程可简化为方程（13）。热解温度的升高促进了生物油的快速分解，从而明显提升了气体产率。生物油分解并向气体转化的反应路径将结合 2.2 和 2.3 部分进行更深入的讨论。热解温度升高至 800 ℃时，酒糟中只有部分木质素、无机盐参与裂解反应，因此炭产率变化趋缓。

$$Bio\text{-}oil \rightarrow C + C_nH_m + gases \quad (13)$$

2.4 气体分析

酒糟热解后的气体产率、体积占比及热值可见图 4，从图 4a 中可以看出热解温度较低（400~600 ℃）时，气体主要成分按照产量从高往低排依次为 CO_2、CO、H_2、CH_4、C_2-C_3 烃类。随着热解温度的提升，H_2、CO 和 CH_4 的产量迅速增加，CO_2 和 C_2-C_3 烃类的产量增幅相对平缓。热解温度达到 800 ℃时，气体主要成分转化为 CO、H_2 和 CH_4。图 4b 也表明较高热解温度促进了 H_2、CO 和 CH_4 等可燃组分的形成，进而提升了气体热值。热解气体的高热值表明其具备应用于家庭生活、工业生产、交通运输等领域的潜力。上述气体组分的变化与酒糟中有机物质结构和热解温度有密切关系，低温热解（500 ℃以下）时，粗蛋白、纤维素、木质素以及粗脂肪分解生成小分子气体。温度升高至 600 ℃时，结合 2.2 部分可知，CO、H_2、CH_4 等气体的形成不仅与酒糟有机结构的分解有关，也与生物油的二次分解密切相关[17]。温度继续升高至 700 ℃时，酒糟中主要有机组分裂解基本完成，生物油的快速分解产生了大量的 CO、H_2 和 CH_4 等可燃气，具体反应包括方程式（14）~（16）[18]。高温热解时气体组分之间的重整和二次反应也会引起气体成分的变化。

$$C_nH_m+nCO_2 \rightarrow 2nCO+(m/2)H_2 \quad (14)$$

$$CH_4+CO_2 \rightarrow 2H_2+2CO \quad (15)$$

$$CO_2+C \rightarrow 2CO \quad (16)$$

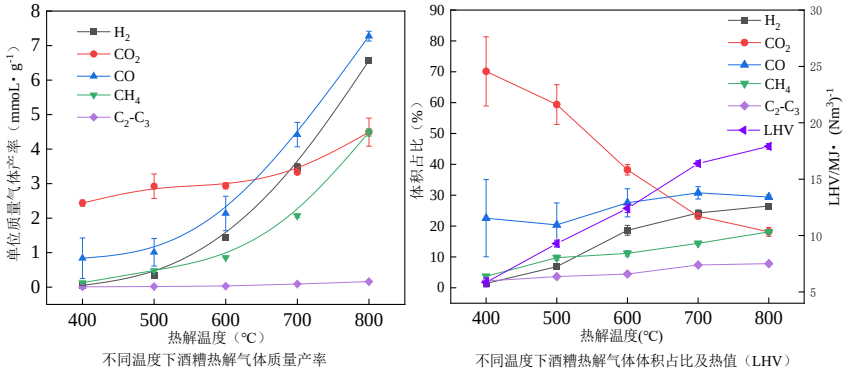

图 4 不同温度下酒糟热解气体质量产率、体积占比及热值

Fig.4 Mass yield, volume fraction, and calorific value of pyrolysis gas from distiller's grains at different temperatures

2.5 生物油分析

图 5 显示了酒糟热解后生物油主要组分随温度的变化趋势。可以看出酒糟生物油主要组分包括：含氮杂环、胺/酰胺、酚类、酸类、烃类和酯类。随着热解温度上升，含氮杂环含量先上升后下降，在 700 ℃达到最高值，为 20.04%。含氮杂环的形成主要与酒糟中蛋白质有关，蛋白质受热分解形成氨基酸，氨基酸又通过脱羧反应生成含氮杂环，另外酸类化合物与 NH_3/NH_2 之间的反应也会形成含氮杂环[19]。热解温度超过 700 ℃后，含氮杂环会发生分解形成胺/酰胺类化合物。生物油中的含氮杂环化合物（如吡啶、吡咯、喹啉、吲哚等）因具有独特的环状结构和化学活性，可作为高附加值化工原料、医药中间体、燃料添加剂等，但是目前酒糟生物油中的含氮杂环组分较多，单一成分含量太低，尚不具备工业应用的价值。生物油中酚类含量的变化趋势与含氮杂环一致，700 ℃时含量达到最高值（16.91%）。酚类物质的形成与酒糟中的木质素有关，热解温度升高促进了木质素的分解，因此形成了一定量的酚类，但过高的温度又加速了酚类化合物的裂解，导致含量下降[20]。酚类可用于生产酚醛树脂、抗氧剂、粘合剂等，从生物油中分离的酚类物质可替代石油基酚类，具有环保优势。因此从酚类的定向制取和提纯

角度考虑，建议生物油的热解温度在 700 ℃附近。酒糟生物油中酸类化合物含量随温度的变化与酚类相同，在 600 ℃达到最大值（44.86%）。酸类化合物的主要成分包括油酸、亚油酸和棕榈酸，都属于长链脂肪酸。油酸和亚油酸作为不饱和脂肪酸，在高温下发生分子裂解，产生较多的自由基并结合形成小分子化合物，如乙烯、丙烯等不饱和烃类化合物。这一过程与油酸分子的双键结构密切相关，双键的存在使得油酸在高温下更容易发生断裂反应，从而生成较小的分子，生成更多的短链脂肪酸（乙酸）[21]。棕榈酸属于饱和脂肪酸，有研究表明棕榈酸热稳定性较高，当温度达到 800 ℃才会完全分解[19]。酒糟生物油中的酸类在日用化学品、高分子材料、医药与食品工业领域具有潜在的应用价值，500~600 ℃是酸类形成的最佳热解温度。但是当前的分离提纯难度较大，距离实际应用还需要更多的技术突破。酒糟生物油中烃类含量随温度升高持续增加，700 ℃后增速明显，在 800 ℃时达到最大，为 44.44%。生物油中不饱和脂肪酸在高温下会分解形成烃类。热解温度低于 600 ℃时，烃类成分主要为脂肪烃。而在 600~800 ℃阶段烃类成分主要为芳香烃。孔令鸟等[12]研究显示高温促进脱氢反应，有利于脂肪烃的芳环化及缩合反应。在高温条件下，脂肪烃更容易发生裂解和脱氢反应，生成较小分子量的化合物。烃类中的脂肪烃可用于能源与大宗材料合成，而芳香烃则更适合高价值化学品制造，当前的研究显示提升热解温度有利于烃类组分的形成。酯类物质的含量则随温度升高而持续下降，在 600 ℃以后含量急剧下降。酒糟中酯类物质来源主要是发酵中微生物新陈代谢产生的脂肪酸和醇类物质进行的酯化反应，高温下酯类会经历水解或氧化反应，生成羧酸类化合物，这种分解过程与热解温度密切相关，在高温下酯类更易挥发和分解[22]。并且热解温度的增加，使得分子内活化能增加，加快了化学反应速率，也使得酯类含量逐渐减少[23]。生物油中酯类的应用价值聚焦于绿色能源替代、精细化工及环保材料领域，但是目前还难以实现产业应用，主要面临组成波动、稳定性差、分离成本高及改性技术不成熟等挑战。本课题组前期进行了另外两种食品类废弃物（菜籽饼粕和油茶饼粕）的热解研究，通过对比三种废弃物的生物油结果可发现，低温热解时酒糟生物油酯类含量较高，高温热解时烃类含量上升明显，说明酒糟生物油在定向制备酯类和烃类化合物方面具有较大潜力[24]。后续研究将在这方面展开更深入的分析。

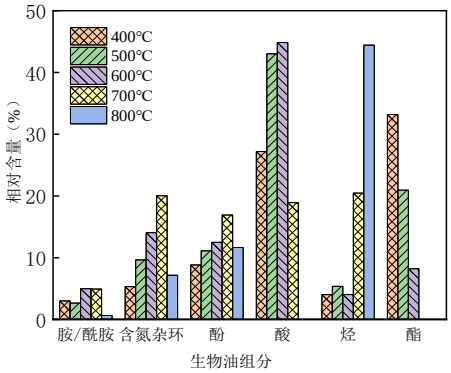

图 5 不同温度下酒糟生物油组分

Fig.5 Composition of bio oil from distiller's grains at different temperatures

2.6 生物炭分析

生物炭的元素组成可见表 3，可以发现 C 的相对含量随着热解温度的升高而升高，H、O、N 含量随热解温度的升高而降低，且 O 含量下降明显。热解过程中的脱水和脱羧等反应导致大量 H 和 O 释放并进入热解气或生物油中。酒糟中的 N 主要是由蛋白质-N 组成，随着热解温度升高，蛋白质的分解加剧，部分含氮化合物形成生物油，导致生物炭中 N 含量下降。相对于酒糟原样，生物炭灰分含量随着热解温度的升高而上升，而挥发分含量逐渐降低，固定碳含量呈上升趋势，表明热解促进了炭化反应。

表 3 不同温度下酒糟生物炭的元素分析和工业分析

Table 3 Ultimate and proximate analysis of biochar from distiller's grains at different temperatures

样品	元素分析/%					工业分析/%		
	C	H	O*	N	S	A_d	V_d	FC_d^*
DG	45.32	6.30	34.19	4.46	0.24	9.49	74.93	15.58
DBC-400	56.04	3.20	8.73	6.32	0.31	25.40	24.42	50.18
DBC-500	56.43	2.42	6.82	5.90	0.48	27.95	17.15	54.90

DBC-600	57.16	1.84	3.58	5.42	0.34	31.66	12.69	55.65
DBC-700	57.80	1.45	3.24	5.10	0.32	32.09	12.54	55.37
DBC-800	58.12	1.23	0.75	4.55	0.30	35.04	12.33	52.63

注：DG 为酒糟原样，DBC 为酒糟生物炭，DBC-X 为酒糟 X ℃下热解生物炭。

图 6 为酒糟原样和焦炭的 Van Krevelen 图，其中 H/C 代表脱水及芳构化的程度，O/C 代表脱水与脱羧基的程度。相比于酒糟原样，生物炭 H/C 和 O/C 的摩尔比明显下降，并且随着温度的升高呈下降趋势。结合图 3a 可知，当温度低于 600 ℃时，CH_4 产率上升缓慢，温度高于 600 ℃后，CH_4 产率上升明显，这说明 600 ℃以下热解时酒糟主要发生脱水及脱羧反应，温度超过 600 ℃后，脱甲基作用逐渐增强[25]。Zhao 研究[26]也表明高温热解有利于生物炭的芳构化，提升了生物炭结构的稳定性。

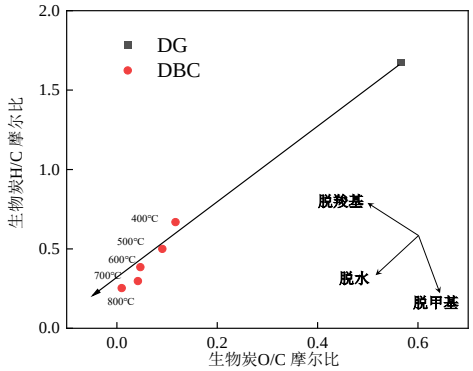

图 6 酒糟原样和焦炭的 Van Krevelen 图

Fig.6 Van Krevelen diagram of the original distiller's grains and coke

酒糟原样和生物炭的 FTIR 结果如图 7 所示，酒糟生物炭表面检测到的主要官能团有 O-H（3 448 cm^{-1}）、脂肪族 C-H（2 930 cm^{-1}）、脂肪烃 C-H（1 435 cm^{-1}）、芳环 C-H（768 cm^{-1}）、羧基、酮、脂上的 C=O（1 740 cm^{-1}）、芳香族 C=C（1 620 cm^{-1}）、-P=O（1 264 cm^{-1}）和-P=OH（1 036 cm^{-1}）。Yang 等[27]在进行酒糟热解生物炭的研究时发现了类似的官能团结构。相比于酒糟原样，随温度升高，生物炭主要官能团峰强度都有所下降，高温增加了生物炭石墨化程度，并导致红外的透射率下降[28]。

酒糟中 O-H 吸收峰强度随温度升高而逐步降低，造成这一现象的原因主要是高温促进了脱水及脱羟基反应。脂肪族和脂肪烃的 C-H、羧基、酮、酯上的 C=O 吸收峰强度随温度升高而降低，因为高温促进了脱羧反应，从而产生 CO_2 和 CO，这一结果与 2.2 小节 CO 和 CO_2 产率变化趋势一致。生物炭 C=C 吸收峰强度随温度升高而增加，表明高温促进了生物炭芳香化结构的形成[29]。芳环 C-H 弯曲振动峰在高温下结构更加明显，说明高温有利于增强酒糟生物炭的芳香化程度。-P=O 和-P=OH 吸收峰强度随温度升高逐渐减弱，酒糟中磷主要以植酸和磷脂的形式存在，热解温度的提升促进了植酸和磷脂的加速分解[30]。酒糟生物炭石墨化和芳香化程度的提升，表明其在能源、环境、催化、农业等领域展现出替代传统化石基材料的潜力。未来研究要根据其具体应用需求，开展定向催化和优化工作。

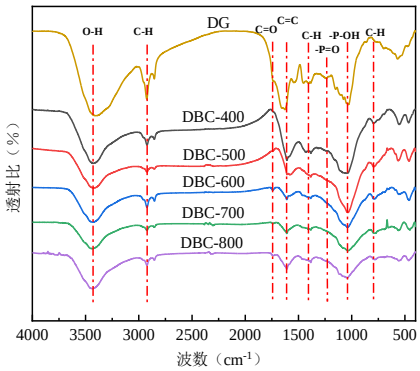

图 7 酒糟原样和生物炭的 FTIR 光谱图

Fig.7 FTIR spectra of the original distiller's grains and biochar

3 结论

酒糟热解过程气体和生物油的形成与粗蛋白、纤维素、木质素和粗脂肪等组分密切相关。低温热解（≤500 ℃）时主要是半纤维素、粗蛋白、纤维素、粗脂肪参与反应，高温热解（600~800 ℃）时则主要促进木质素裂解形成气体和生物油。温度对酒糟热解产物的影响明显，提高热解温度主要促进生物油的裂解，提升热解气的产量，800 ℃时气体产量达到最大，为 54%。高温有利于提高 H_2、CO 和 CH_4 等可燃气的产量。热解气体的高热值表明其具备应用于家庭生活、工业生产、交通运输等领域的潜力。中低温热解时生物油的主要成分包括酸类和酯类。热解温度升高使得生物油中酯类含量持续下降，这与水解或氧化反应有关。含氮杂环、酸类和酚类含量随热解温度先升高后下降。高温热解有利于烃类含量的上升，800 ℃达到了 44.44%。酒糟生物油的组成演变与热解温度关联密切，需要根据具体应用选择合适的热解温度。随着热解温度的升高，酒糟生物炭石墨化和芳香化程度有所提升，表明其在能源、环境、催化、农业等领域展现出替代传统化石基材料的潜力。该研究为酒糟复杂组分定向催化热解制备高品质产品提供了理论基础，为食品领域其他废弃物的回收与利用提供有力的数据支撑。

参考文献

[1] 筱鹏.中国酒业协会 2024 白酒产业年度报告发布[J].酿酒科技.2025,1:71.

[2] 陶雪,吕佳顺,许华杰,等.酒糟综合利用研究进展及茅台实践[J].中国酿造.2023,42(6):22-27.

[3] HUANG C, WANG J, ZHENG J, et al. Research progress in the resource reuse of distiller's grains [J]. Academic Journal of Materials & Chemistry. 2023, 4(7): 49-59.

[4] BRANCA C, DI BLASI C. Thermogravimetric analysis of the combustion of dry distiller's grains with solubles (DDGS) and pyrolysis char under kinetic control [J]. Fuel Processing Technology, 2015, 129: 67-74.

[5] ZHANG Y, WANG C, SU W F, et al. Co-fermented yellow wine lees by Bacillus subtilis and Enterococcus faecium regulates growth performance and gut microbiota in finishing pigs [J]. Frontiers in Microbiology, 2022, 13: 1003498.

[6] WALLIS B D, GUNTER P A, HORN G W, et al. Replacing Fertilizer with Dried Distillers' Grains in Stocker Cattle Systems on Southern Great Plains Old World Bluestem, USA [J]. Animals, 2023, 13(18): 2904-2922.

[7] ARADWAD P, RAUT S, ABDELFATTAH A, et al. Brewer's spent grain: Unveiling innovative applications in the food and packaging industry [J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2025, 24(3): 70-150.

[8] 杨伟,冯世龙,辛善志,等.商业生物质成型燃料燃烧颗粒物排放特性分析[J].郑州大学学报(工学版),2024,45(6):137-142.

[9] LV J, AO X, LI Q, et al. Steam co-gasification of different ratios of spirit-based distillers' grains and anthracite coal to produce hydrogen-rich gas [J]. Bioresource Technology, 2019, 283: 59-66.

[10] LIU M, WANG P, ZENG J, et al. Utilization of distiller's grains for energy conservation and emissions reduction: A comprehensive investigation on pyrolysis kinetics and air-steam gasification performances [J]. Case Studies in Thermal Engineering, 2025, 66: 105747.

[11] 朱永赵.酒糟废弃物催化热解制备高热值合成气及功能炭的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2022.

[12] 孔令鸟,袁阳,丰枫.黄酒酒糟热解制备生物炭过程特征[J].工业催化.2024,32(5):39-45.

[13] 苏允泓.烘焙生物质热化学转化制备富氢合成气过程及机理研究[D].南京:东南大学,2022.

[14] OLORUNDARE O F, MSAGATI T A M, KRAUSE R W M, et al. Activated Carbon from Lignocellulosic Waste Residues: Effect of Activating Agent on Porosity Characteristics and Use as Adsorbents for Organic Species [J]. Water Air and Soil Pollution, 2014, 225(3): 1876.

[15] HONG Y, XIE C R, CHEN W R, et al. Kinetic study of the pyrolysis of microalgae under nitrogen and CO_2 atmosphere [J]. Renewable Energy, 2020, 145: 2159-2168.

[16] 徐青,彭伟超,杨威,等.废弃物干酒糟生物质热解特性及动力学研究[J].太阳能学报.2022,43(7):424-429.

[17] KONG L N, GE S T, YANG Y, et al. Pyrolysis mechanism and pyrolysis kinetics of yellow wine lees [J]. Rsc Advances, 2024, 14(24): 16951-16959.

[18] GUO F Q, LI X L, LIU Y, et al. Catalytic cracking of biomass pyrolysis tar over char-supported catalysts [J]. Energy Conversion and Management, 2018, 167: 81-90.

[19] LENG L J, YANG L H, CHEN J F, et al. A review on pyrolysis of protein-rich biomass: Nitrogen transformation [J]. Bioresource Technology, 2020, 315: 123801.

[20] 孙志景,易维明,张德俐,等.原料和热解温度对生物油分子蒸馏分离特性的影响[J].农业工程学报.2024,40(7):260-268.

[21] FAROBIE O, AMRULLAH A, BAYU A, et al. In-depth study of bio-oil and biochar production from macroalgae Sargassum sp. via slow pyrolysis [J]. Rsc Advances, 2022, 12(16): 9567-9578.

[22] YU J, LIU X T, MILLAN M. A study on pyrolysis of wood of different sizes at various temperatures and pressures [J]. Fuel, 2023, 342: 127814.

[23] 李站胜,颜晨麟,江宁,等.脂肪酶处理白酒丢糟提升复糟酒的品质[J].现代食品科技.2019,35(5):191-197+123.

[24] YANG W, FENG S L, LIU H H, et al. Investigation of product characteristics and phosphorus transformation during the pyrolysis of oil crop residues [J]. Bioresource Technology, 2025, 434: 132842.

[25] HE C, GIANNIS A, WANG J Y. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior [J]. Applied Energy, 2013, 111: 257-266.

[26] ZHAO B, O'CONNOR D, ZHANG J L, et al. Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 174: 977-987.

[27] YANG W, HU W B, LIU H H, et al. Exploring the effects of calcium bicarbonate on endogenous phosphorus conversion and pyrolysis product distributions of oil crop residues [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2025, 192: 107287.

[28] LI B, LIU D J, LIN D, et al. Changes in Biochar Functional Groups and Its Reactivity after Volatile-Char Interactions during Biomass Pyrolysis [J]. Energy & Fuels, 2020, 34(11): 14291-14299.

[29] SUN Y, LI C, ZHANG S, et al. Pyrolysis behaviors of rapeseed meal: products distribution and properties [J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2023, 13(8): 6575-6590.

[30] XIONG Q, WU X, LV H, et al. Influence of rice husk addition on phosphorus fractions and heavy metals risk of biochar derived from sewage sludge [J]. Chemosphere, 2021, 280: 130566.