

# 玉米秸秆热解生物油特性的研究

王丽红<sup>1</sup>, 柏雪源<sup>1</sup>, 易维明<sup>1</sup>, 孔凡霞<sup>2</sup>, 李永军<sup>1</sup>, 何芳<sup>1</sup>, 李志合<sup>1</sup>

(1. 山东理工大学山东省清洁能源工程技术中心, 淄博 255049; 2. 北京航空航天大学机械工程及自动化学院, 北京 100083)

**摘要:** 基于为生物油开发利用提供基础数据的目的, 在等离子体流化床热解实验台上利用粉碎的玉米秸制取生物油, 并对生物油的物理化学特性进行了分析研究。生物油的最高得油率为 37%, 显酸性, 密度在 1100~1200 kg/m<sup>3</sup> 之间; 动力粘度的总体趋势是随温度的升高而降低; 灰分百分含量小于 0.1%。同时使用气质联用仪(GC-MS)对生物油进行了组分分析, 生物油的主要成分有乙酸、羟基丙酮、水、乙醛、吡喃等。高含水量和含氧量使得生物油热值低, 容易发生反应, 需要对生物油进行进一步的分析和改性才能用于高端技术。

**关键词:** 玉米秸秆; 热解; 生物油; 特性; 流化床

**中图分类号:** TK6

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-6819(2006)03-0108-04

王丽红, 柏雪源, 易维明, 等. 玉米秸秆热解生物油特性的研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(3): 108-111.

Wang Lihong, Bai Xueyuan, Yi Weiming, et al. Characteristics of bio-oil from plasma heated fluidized bed pyrolysis of corn stalk[J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(3): 108-111. (in Chinese with English abstract)

## 0 引言

生物质是地球上最普遍的一种可再生能源, 具有挥发组分高、碳的活性高、硫含量低、灰分低等优点, 生物质的地位使得对生物质的开发和利用已经受到越来越多的重视和关注。在生物质能的利用技术当中, 闪速热解液化制取生物油属于前沿技术。国内外学者对此项技术进行了研究, 期待能够实现以连续的工艺和工厂化的生产方式转化为易储存、易运输、能量密度高的生物油。Md Kawser 等研究了油棕壳的热解工艺, 并利用 FT-IR、GC/MS 对生物油进行了化学分析, 发现生物油中苯酚及其衍生物含量较高, 有很好的利用价值<sup>[1]</sup>。Fortesa ICP 等分析了 Macauba Fruit 热解后的生物油, 发现其中含有大量的烃、醛和羧酸<sup>[2]</sup>。Kai Sipila 等以稻秸、松树和阔叶树的热解产物为研究对象, 用水和二乙基醚将每一种生物油分馏为 4 种馏分, 分别测定物化特性并进行了比较, 为生物油的提纯和分析提供了参考<sup>[3]</sup>。王树荣和骆仲决等以稻秆和几种木屑为原料, 在流化床上研究了不同升温速率和不同原料对生物油产率的影响, 最后分析了生物油的物理性质并给出 Pterocarpus indicus 热解后液体产物的主要成分<sup>[4,5]</sup>。张素萍等将木屑热解后的生物油分离为油相和水相, 然后分别研究各自的物化特性<sup>[6]</sup>。总之, 生物质热解是一个复杂的物理化学反应过程, 不同的热解原料、热解设备和工艺, 得到生物油的产量以及物理化学性质

不同。玉米秸秆是中国北方地区最常见的农业废弃物之一, 量大价廉, 然而对其进行热解液化以及液化产物分析的研究鲜见报道, 所以研究玉米秸秆的闪速热解制取液体技术对于开发利用农村能源具有重要意义。山东理工大学利用自行设计开发的等离子体热解液化装置进行玉米秸秆粉的闪速热解液化实验, 对制取的生物油进行了一系列物理化学特性分析。

## 1 热解试验

等离子体热解流化床实验台的结构示意图见参考文献<sup>[7]</sup>。这套实验台的最大特点是采用电离氦气得到的等离子体作为流化气体和主要热源, 改善了流化床内的传热传质, 实现玉米秸秆的闪速热解。流化床外壁缠有电阻丝, 作为辅助热源, 最外层用石棉做保温层。

对于闪速热解, 在确定实验原料之后, 颗粒原料粒径、反应温度、喂料速率和热解气滞留时间是影响生物油成分和“品质”的主要因素。经过粉碎研磨的颗粒, 直径数量级为  $\mu\text{m}$ , 所以可以忽略颗粒粒径对热解反应的影响; 另外热解气的滞留时间难以精确控制, 而滞留时间受喂料速率的影响, 因为控制反应温度和喂料速率相对容易实现, 所以确定反应温度和喂料速率为试验因素。通过试验, 得到玉米秸秆的最高得油率以及所对应的试验条件, 见表 1。表 1 列出了 4 组得油率较高的试验条件, 当反应温度 750 K, 喂料速率 700 g/min 时, 得油率最高, 为 37.1%。

表 1 试验条件及生物油的物理性质

Table 1 Experimental conditions and characteristics of bio-oil

试验序号	反应温度 /K	喂料速率 /g·min <sup>-1</sup>	得油率 /%	pH 值	密度 /kg·m <sup>-3</sup>	灰分 /%
1	750	700	37.1	3.8	1120	0.027
2	750	675	36.0	3.8	1157	0.036
3	773	700	31.7	3.95	1137	0.018
4	773	850	34.3	3.9	1134	0.069

收稿日期: 2005-06-29 修订日期: 2006-02-13

基金项目: 国家 863 计划资助项目 (2001AA514030, 2003AA514030); 国家自然科学基金资助 (50376031, 50576048)

作者简介: 王丽红 (1977-), 女, 硕士, 主要从事生物质热解液化方面的研究。淄博 山东理工大学轻工与农业工程学院, 255049。E-mail: wanglh@sdut.edu.cn

※通讯作者: 易维明, 教授, 博士, 博士生导师。淄博 山东理工大学轻工与农业工程学院, 255049。Email: yiweiming@sdut.edu.cn

## 2 生物油的物理化学特性

对4种试验条件下得到的生物油进行了物理特性分析,具体数值见表1。

### 2.1 pH值

利用上海雷磁pHS-25型酸度计测定生物油的pH值。生物油在常温下呈酸性,pH值介于3.8~4.0之间,并且pH值随试验条件的不同变化不大。生物油的pH值主要受挥发性酸和水的影响。因为生物油呈酸性,使得生物油具有腐蚀性,在储存或运输生物油时应用抗酸耐腐蚀的材料制作容器。

### 2.2 生物油的密度

生物油的密度对于生物油的储存、运输及利用是一个重要的参数,其与原料密度的比值可以衡量其在容积能量密度上的优势。根据GB4472-84中的比重瓶法测定不同试验条件下的生物油密度,发现密度值没有显著差异,变化也没有规律性,密度在1100~1200 kg/m<sup>3</sup>之间。

### 2.3 生物油灰分

根据GB/T 508-85中的测定方法,测定生物油的灰分,生物油的灰分含量非常低,均小于0.1%,所以在生物油的使用中不存在灰分的排放,这也是今后应用生物油方面的优点之一。

### 2.4 动力黏度

粘度对输送及燃烧雾化装置的设计有着重要的影响。对试验1和试验2得到的生物油进行测定。按照SY/T 7549-2000的操作要求测定粘度。用德国HAAKE公司生产的同轴圆筒旋转动力粘度计RS-75,剪切速率600 s<sup>-1</sup>,降温速率1°C/min,测得生物油在从15°C~45°C温度范围的粘度值。从图1中可以看出:

- 1) 生物油粘度随温度升高而下降。
- 2) 生物油粘度在27.5°C时发生明显变化,粘度减小的变化速率减慢。因为生物油的成份和机理比较复杂,我们可以推测其中含有某种物质在27.5°C时在生物油中的状态发生某些变化,或者某种物质在该温度发生分解或聚合反应,建议对其原因开展进一步研究。

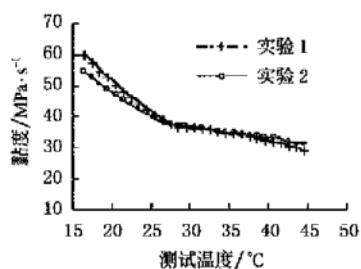


图1 生物油的黏度

Fig. 1 Kinetic viscosity of bio-oil

## 3 生物油的成分分析

### 3.1 分析条件

分析4种试验条件下得到的生物油成份。首先滤掉

生物油中的残炭,因为残炭能够降低生物油的稳定性,增加粘度,同时也是为了防止色谱柱被固体颗粒堵塞。

分析仪器:美国Agilent公司GC6890/MS5973N。色谱柱:Innowax 19091N-136(60 m×0.25 mm×0.25 μm);载气:氦气,在整个过程中气流恒定,1 mL/min;分流比:80:1;进样量:0.2 μL;气化室温度(Inlet):280°C;气相色谱仪和质谱仪接口温度(Aux):240°C;柱温:60~120°C,升温速率10°C/min;120~200°C,升温速率5°C/min<sup>[8]</sup>。

### 3.2 分析结果

图2是对试验1中的生物油按照上述分析条件进行分析后得出的总离子流图(TIC),横坐标为检测时间,纵坐标为检测器对检测成份的响应值,可以看出生物油的成份非常复杂。对图3谱库检索,并积分,得到生物油的主要成份和对应的相对峰面积,见表2。各个成份在生物油中的含量与其对应的相对峰面积成正比,因此可以得出生物油中的主要成份有乙酸、羟基丙酮、水、乙醛、呋喃。同样条件分析另外3组试验得到的生物油,主要成份相同,但是各成份的相对峰面积有所差异。表3给出了各主要成份含量的比较,说明热解参数对生物油的成份有一定的影响,所以在今后的试验中,确定热

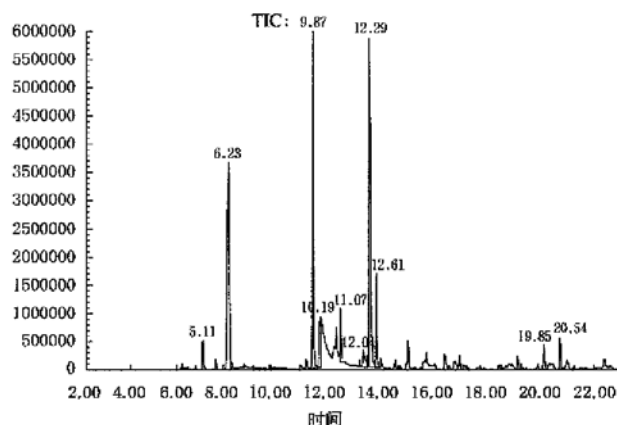


图2 玉米秸秆热解制取生物油总离子流图

Fig. 2 Total ion chromatograms of corn stalk pyrolysis oil

表2 生物油的主要成分

Table 2 Major chemical compositions of bio-oil				
序号	保留时间/min	NIST98 库检索	中文名称	相对峰面积/%
1	5.112	Methyl Alcohol	甲醇	4.60
2	5.681	2,3-Butanedione	丁二酮	1.48
3	6.232	Water	水	100
4	9.874	2-Propanone, 1-hydroxy-	羟基丙酮	72.72
5	10.204	Acetaldehyde, hydroxy-	乙醛	63.19
6	12.292	Acetic acid	乙酸	127.59
7	12.610	Furfural	呋喃	18.91
8	13.987	Propanoic acid	丙酸	5.56
9	15.560	1,2-Ethanediol	乙二醇	3.83
10	20.543	Phenol, 2-methoxy-	2-甲氧基苯酚	10.33

注:相对峰面积:将TIC中的峰积分,以水的积分面积作为100%,其它成份的积分面积与之比后得到的值即为相对峰面积。

解反应参数时,不仅要考虑生物油的产量,还要考虑到生成油的“品质”。

表3 主要成份的含量比较

Table 3 Comparison of contents of major compositions

试验 序号	相对峰面积/%				
	水	乙酸	羟基丙酮	乙醛	呋喃
1	100	127.6	72.72	63.19	18.91
2	100	118.71	68.11	15.3	18.35
3	100	134.75	74.44	14.08	19.94
4	100	127.47	67.02	11.93	20.89

由上述分析可知,生物油中含有酸、醛、酮、酚等,具有较高的含氧量,不仅降低生物油的热值、使其具有腐蚀性,而且影响生物油的稳定性,容易发生反应。主要有酸和醇的反应、醛和水的反应、醛和醇的反应、醛和酚在酸性条件下的反应<sup>[9]</sup>。

生物油中水的含量也占很大比例,因为即使绝对干的原料中仍含有一定量的水。另外原料中含有氢和氧,所以热解反应也会生成水。水的存在降低了生物油的黏度,影响了生物油的理化稳定性。

如果将生物油直接作为高品质能源应用,还需经过进一步的改性将氧除去。生物油的广泛应用还不具备充分条件,所以在今后的研究中生物油的改性问题是重点之一。

#### 4 生物油的储存及应用

如果生物油直接与空气接触,空气中的氧就会与生物油生成过氧化物,加速生物油中反应的进行。所以必须密封保存。

通过以上分析,直接利用生物油技术尚未成熟,因此需要对生物油进行处理后再应用。改性的最主要目的是以水或者二氧化碳的形式除去生物油中的氧,从而获得高的碳氢化合物含量。目前用于生物油改性的主要方法有加氢处理和沸石合成技术。加氢处理在工艺上需要较低的空间气体流速、长的滞留时间以及大的反应空间,而且完全加氢去氧成本昂贵,不完全去氧处理又增加生物油的粘度。沸石合成改性生物油不需要氢气,在理想情况下氧以水和二氧化碳的形式除去。改性以后的生物油可以部分代替汽油、柴油或者煤油作为发动机的原料,在农村的应用潜力大。另外,生物油与柴油按一定比例混合,通过乳化技术处理后,可以作为柴油的替代品使用<sup>[10-13]</sup>。

同时,生物油中含有多种有机成分,可以经过转化从中提炼出食品添加剂和其他化工产品,也是生物油利用研究中前景非常广阔的一项技术<sup>[14]</sup>。

#### 5 结论与建议

在以玉米秸秆为原料热解制取生物油的试验中,对

得油率较高的四种工况下得到的生物油进行了分析。生物油在常温下呈酸性,pH值介于3.8~4.0之间;密度在1100~1200 kg/m<sup>3</sup>之间;粘度随温度升高而下降,在27.5℃时发生变化,黏度下降的速率减小;生物油中主要成分有乙酸、羟基丙酮、水、乙醛、呋喃等。

生物油含水量和含氧量高,降低了生物油的热值,增加了不稳定性,直接利用技术尚未成熟,需要经过进一步处理后方可应用。高产量、低粘度、高热值、稳定性好是今后制取生物油的方向。

#### [参 考 文 献]

- [1] Md Kawser J, Farid Nasirh A. Oil palm shell as a source of phenol[J]. *Journal of Oil Palm Research*, 2000, 12(1): 86-94.
- [2] Fortes I C P, Baugh P J. Study of analytical on-line pyrolysis of oils from macauba fruit(*acrocopia sclerocarpa* M) via GC/MS[J]. *J Braz Chem Soc*, 1999, 10(6): 469-477.
- [3] Kai Siola, Eeva Kcoppala, Leena Fagerma s, et al. Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils[J]. *Biomass and Bioenergy*, 1998, 14(2): 103-113.
- [4] 王树荣, 骆仲泱, 董良杰, 等. 几种农林废弃物热裂解制取生物油的研究[J]. *农业工程学报*, 2004(2): 246-249.
- [5] Luo Zhongyang, Wang Shurong, Liao Yanfen, et al. Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2004, (26): 455-462.
- [6] 张素萍, 颜涌捷, 任铮伟, 等. 生物质快速裂解液体产物的分析[J]. *华东理工大学学报*, 2001, (27): 666-668.
- [7] 柏雪源, 易维明, 王丽红, 等. 玉米秸秆在等离子体加热流化床上的快速热解液化研究[J]. *农业工程学报*, 2005, (12): 127-130.
- [8] 何 芳. 生物质热解液化过程分析和试验[D]. 上海: 上海理工大学动力工程学院, 2004.
- [9] Diebold J P. A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils [R]. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2000: 41-42.
- [10] 王树荣, 骆仲泱, 谭 洪, 等. 生物质热裂解生物油特性的分析研究[J]. *工程热物理学报*, 2004, 25(6): 1049-1052.
- [11] 徐保江, 李美玲, 曾 忠. 生物质热解液化技术的应用前景[J]. *能源研究与信息*, 1999, (2): 19-23.
- [12] Michio Ikura, Maria Stanculescu, Ed Hogan. Emulsification, of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2003, (24): 221-232.
- [13] F. Ates, Pütün E, Pütün AE. Fast pyrolysis of sesame stalk: yields and structural analysis of bio-oil[J]. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2004, (71): 779-790.
- [14] 谢明军, 郝善婷, 黄 铃, 等. 生物质裂解生物油的GC/MS分析[A]. 有机质谱专业委员会. 现代有机质谱技术及应用[M]. 北京: 中国人民公安大学出版社, 1999: 344-349.

## Characteristics of bio-oil from plasma heated fluidized bed pyrolysis of corn stalk

Wang Lihong<sup>1</sup>, Bai Xueyuan<sup>1</sup>, Yi Weiming<sup>1\*</sup>, Kong Fanxia<sup>2</sup>, Li Yongjun<sup>1</sup>, He Fang<sup>1</sup>, Li Zhihe<sup>1</sup>

(1. Shandong Research Center of Engineering and Technology for Clean Energy, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China; 2. School of Mechanical Engineering and Automation, Beihang University, Beijing 100083, China)

**Abstract:** In order to provide basic data for utilizing bio-oil, flash pyrolysis of pulverized corn stalk was conducted in a plasma heated fluidized bed reactor. The yield of bio-oil derived from corn stalk by pyrolysis is about 37%. The physical and chemical characteristics of the bio-oil were then determined. Bio-oil is acidic (pH ranges between 3.8~4.0) with density of 1100~1200 kg/m<sup>3</sup>. The kinetic viscosity of bio-oil decreases quickly with the increase of temperature up to 27.5°C, and then decreases slowly. The ash content of bio-oil is less than 0.1%. The chemical compositions of the bio-oil were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MC). The major chemical compositions detected were acetic acid, 2-propanone, 1-hydroxy, water, acetaldehyde, hydroxy, furfural, etc. Because of high content of oxygen and water, the heat value is relatively low and polymerization may react easily. The bio-oil derived from corn stalk must be analyzed further and upgraded before its application in advanced areas.

**Key words:** corn stalk; pyrolysis; bio-oil; characteristics; fluidized bed

### 更正启事

发表于《农业工程学报》2006年,第22卷,第2期,第180-184页署名为“朱明,王海”的论文“农产品加工产业聚集与小城镇建设”一文的英文摘要,由于编辑疏忽,出现错误,原正确英文题名及摘要重登如下。

#### Clustering in agricultural produce processing industry and small town construction

Zhu Ming, Wang Hai

(Chinese Academy of Agricultural Engineering, Beijing 100026, China)

**Abstract:** The significance of agricultural produce processing industry to solving the three agriculture-related issues, namely, countryside, farmers and farming, and small town construction was discussed. Some characteristics of Chinese agricultural produce processing industry such as developing

rapidly, prolonging industry chain, transferring surplus rural labor force and increasing farmers' income, were analyzed. There exists an interactional and interdependent relationship between agricultural produce processing industry and small town construction. The developing prospects of agricultural produce processing industry in small towns were predicted, and some suggestions on industry clustering of agricultural produce processing in small towns in China were presented.

**Key words:** agricultural produce processing; industry clustering; small town construction

特向作者、读者致以由衷的歉意。

《农业工程学报》编辑部  
2006年3月20日