

# 喷淋冷凝温度对生物油理化性质的影响研究\*

常胜<sup>1</sup> 赵增立<sup>1</sup> 江洪明<sup>1,2</sup> 郑安庆<sup>1</sup> 李小明<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**【摘要】** 在1 kg/h的流化床热解反应器上进行松木和玉米芯的热解试验,采用喷淋冷凝的方式获得不同性质的生物油,重点考察冷凝温度对生物油理化性质的影响。试验结果表明当冷凝温度从25℃提高到75℃,松木和玉米芯热解产生的生物油收集率分别降低了23.1%和20.8%,含水率分别降低了11%和18%,而粘度分别提高了181 cSt和10 cSt,热值分别提高了6.23 MJ/kg和5.04 MJ/kg;气相色谱质谱联用分析(气质联用)表明随着冷凝温度的提高,松木热解产生的生物油中脱水糖含量大幅提高,大部分轻质组分含量降低,而玉米芯热解产生的生物油中脱水糖和酚类物质含量都有所提高,有机酸和醛酮类化合物含量降低;核磁共振碳谱分析发现提高冷凝温度后生物油中的烷基碳含量降低,而芳香碳含量提高,芳香度增大。

**关键词:** 生物质 生物油 流化床 冷凝温度 气质联用 核磁共振

**中图分类号:** TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2012)09-0103-08

## Effect of Condensing Temperature on Properties of Bio-oil

Chang Sheng<sup>1</sup> Zhao Zengli<sup>1</sup> Jiang Hongming<sup>1,2</sup> Zheng Anqing<sup>1</sup> Li Xiaoming<sup>1,2</sup>

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

### Abstract

Fast pyrolysis experiments of pine and corncob were conducted in the fluidized bed reactor with a feed rate of 1 kg/h, and bio-oils with different properties were obtained by spray condensation. Effect of condensing temperature on properties of bio-oils was investigated. The results of experiments showed that yields of bio-oils from pine and corncob were reduced by 23.1% and 20.8% respectively, and water contents were also decreased by 11% and 18% respectively, while viscosities went up by 181 cSt and 10 cSt respectively, and heat values also increased by 6.23 MJ/kg and 5.04 MJ/kg respectively when condensing temperature rose from 25℃ to 75℃. The chemical compositions and structures of bio-oil were analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). From the GC/MS spectra it was observed that the contents of anhydrosugar significantly increased in bio-oil from pine, while the contents of most light components decreased with the rise of condensing temperature. In bio-oil from corncob contents of anhydrosugars and phenols were both slightly enhanced, while contents of organic acids, aldehydes and ketones were reduced in bio-oil from corncob. The <sup>13</sup>C spectra revealed that the content of alkyl carbon decreased, while the content of aromatic carbon increased in bio-oils with the rise of condensing temperature, and thus aromaticity of bio-oil was raised.

**Key words** Biomass, Bio-oil, Fluidized bed reactor, Condensation temperature, GC/MS, NMR

收稿日期: 2011-11-09 修回日期: 2011-12-21

\* 国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2007AA05Z456)

作者简介: 常胜, 研究实习员, 主要从事生物质热解液化研究, E-mail: changsheng@ms.giec.ac.cn

通讯作者: 赵增立, 研究员, 博士生导师, 主要从事煤的气化、垃圾和生物质能源利用研究, E-mail: zhaozl@ms.giec.ac.cn

## 引言

生物质快速热解技术能将生物质原料转化为能量密度较高的生物油,其产率可达70%以上(干基),生物油不仅可作为替代化石能源的潜在燃料,而且可以从中提取高附加值的化学品;热解过程简单快速,容易实现,因此该技术得到广泛关注并进行了一定的工程应用<sup>[1-4]</sup>。

快速热解要求反应器具有高加热速率、极短的气体停留时间,以获得较高的生物油产率,目前广泛使用的流化床热解反应器能较好满足上述要求,另外热解产物的冷凝过程也极大地影响着生物油的产率和理化性质<sup>[5-7]</sup>。热解蒸汽的冷凝方式主要包括间接冷凝和喷淋冷凝,试验研究多采用间接冷凝,通过换热器将热解蒸汽冷凝,冷却介质不与蒸汽直接接触<sup>[8-11]</sup>,该冷凝方式的缺点是热解蒸汽中的重质组分粒径较小,容易形成气溶胶而难于收集,因此需要增加静电装置捕获重质组分,使冷凝装置变得复杂,不利于工程应用。喷淋冷凝是冷却介质在喷淋塔内通过喷头喷淋雾化,热解蒸汽与喷淋液直接接触而冷凝下来,冷凝过程中重质组分能与喷淋液聚集成较大粒径的液滴而容易收集。生物油的物理性质以及化学组成都影响其实际应用,例如当生物油用作燃料时,含水率过高的生物油易分层,且不易着火,燃烧烟气中颗粒含量增加,但含水率过低的生物油的粘度增大,难于输送<sup>[12-13]</sup>,而喷淋冷凝过程可以方便地调节冷凝温度,从而将生物油含水率和粘度控制在合适的范围,以满足实际要求。另外改变喷淋冷凝温度可以调节生物油的化学组成,使某些目标化学品得到富集,便于分离提取。因此本文采用喷淋冷凝的方式收集生物油,在不同冷凝温度下获得不同理化性质的生物油,以满足不同的应用要求。

## 1 试验

### 1.1 原料

试验选取松木和玉米芯作为生物质原料,经粉碎后过40~80目筛(粒径为0.180~0.425 mm),在干燥箱内于105℃干燥4 h用于流化床热解试验。采用Elementar元素分析仪(型号Vario EL CHNOS)进行元素分析,其中O通过差减法计算得到。工业分析如下:灰分按GB/T 742—2008测定,挥发分按GB/T 212—2008测定,固定碳通过差减法获得。分析结果如表1所示。

### 1.2 试验装置

#### 1.2.1 流化床热解装置

流化床热解试验装置如图1所示,以氮气作为

载气,石英砂作为床料(粒径0.18~0.25 mm),通过螺旋进料器进料,流化床反应器采用电加热,热电偶检测温度,反应系统的温度通过计算机升温程序进行控制,流化床热解试验参数为:进料速率1 kg/h,载气流速 $3.5 \text{ m}^3/\text{h}$ ,热解温度500℃;热解蒸汽通过气固旋风分离器除灰焦后进入冷凝系统被收集。

表1 生物质的元素分析和工业分析(干基)

Tab.1 Ultimate and proximate analyses of biomass (on dry basis)

样品	质量分数 (元素分析)/%					质量分数 (工业分析)/%		
	C	H	O	N	S	挥发分	固定碳	灰分
松木	49.86	7.62	41.17	0.02	0.03	86.10	12.60	1.30
玉米芯	42.35	8.91	44.41	0.87	0.31	80.98	15.87	3.15

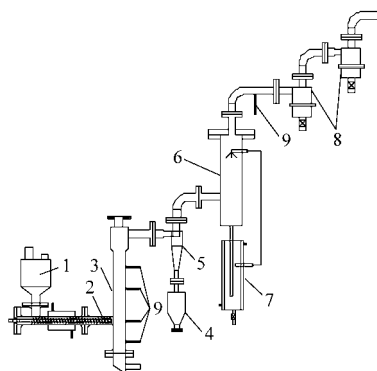


图1 流化床热解试验装置图

Fig.1 Schematic diagram of fluidized bed reactor for fast pyrolysis

1.料仓 2.螺旋进料器 3.流化床 4.灰斗 5.气固旋风分离器 6.喷淋塔 7.储油罐 8.气液旋风分离器 9.热电偶

#### 1.2.2 喷淋冷凝装置

冷凝过程在喷淋塔内进行,可以采用生物油作为喷淋介质。本试验以L-异构烷烃作为喷淋介质,一方面相对生物油而言其流动性好,可以防止喷头和管道堵塞,另一方面L-异构烷烃与生物油混合后能较快分层,两者不互溶,有利于生物油收集和理化性分析。喷淋塔中装有喷头,使L-异构烷烃在喷淋塔内进行雾化,有机蒸汽与雾化后的L-异构烷烃进行充分接触后冷凝,冷凝产生的生物油和L-异构烷烃一起进入喷淋塔下方的储油罐,由于两者不互溶,从而在储油罐内进行分离,生物油密度较大而沉集在储油罐底部,上部的L-异构烷烃通过高压头的齿轮泵继续进行循环冷凝,而L-异构烷烃的温度通过储油罐外的冷凝夹套进行控制。整个循环过程中生物油不会进入高压泵和喷头构成的循环系统,从而有效防止管道和喷头的堵塞,保证试验过程稳定运行。载气携带的少部分L-异构烷烃和生物油通过

气液旋风分离系统被收集。试验考察了 25、35、50、60、75℃ 冷凝温度对生物油物理性质的影响,同时对 25、50、75℃ 冷凝温度下获得的生物油进行了化学组成分析。此处冷凝温度为喷淋塔出口气体温度,通过调节 L-异构烷烃的温度和循环流量进行控制。

### 1.3 生物油物理性质测定

对不同冷凝温度下的生物油含水率、pH 值、粘度以及热值进行分析。含水率由瑞士万通 787 KF Titrino 卡氏水分仪 (ASTM D1744, GB 11146—89) 测定; pH 值由上海精科 PHS-3C 型 pH 计测定; 粘度由低温运动粘度计测定, 采用 GB/T 265—1988 石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法; 热值测定由微计算机热量计测定, 采用 GB/T 384—1981 石油产品热值测定法(氧弹法)。

### 1.4 气质联用分析

气质联用仪为安捷伦 7890/5973 型, 色谱柱为 HP-INNOWax (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。准确称取 0.2 g 油样, 溶于 10 mL 丙酮溶液中, 并用无水硫酸钠脱水, 色谱仪采用自动进样方式, 气化室温度 250℃, 色谱柱初始温度 50℃, 保持 2 min 后以 10℃/min 升到 90℃, 以 4℃/min 升到 120℃, 然后以 8℃/min 升到 230℃ 停留 10 min, 载气为高纯 He, 总流量 24 mL/min, 分流比 20。分析过程先做空白样的色谱检测确定溶剂出峰时间, 然后油样检测时设定溶剂延迟, 不对溶剂峰进行检测, 以消除溶剂峰对其他物质峰的掩盖作用。质谱采用 EI 离子源, 电子能量 70 eV, 接口温度 240℃, 质量扫描范围 33 ~ 500 u。通过特征离子的质量色谱图、质谱图和色谱保留时间, 与 NIST 谱库化合物质谱数据对照确定化合物, 并获得 GC/MS 总离子流图。总离子流图中各物质的峰面积通过软件自动积分而获得, 用相对峰面积对生物油组分进行了定量分析。由于进入色谱的油样已脱水, 且色谱不对水进行检测, 因此仅对生物油中的有机物进行分析检测。

### 1.5 核磁共振碳谱分析

核磁共振试验在频率为 300 MHz 的 Bruker-AV-300 型核磁共振仪上完成。以氘代丙酮作溶剂, 称取约 0.2 g 油样, 溶于 1 mL 氘代丙酮溶液中, 并用无水硫酸钠脱水。试验条件: 频谱扫描宽度为 36 000 Hz, 采样点数 66 000, 采用次数 10 240 次, 延迟时间 2.0 s, 采用反转门控去偶法以消除 NOE 效应。谱图被分成 6 个化学位移范围, 分别对应生物油中不同类型的碳原子, 对不同化学位移范围的吸收峰积分, 从而计算出生物油中不同类型碳原子含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 冷凝温度对生物油收集率的影响

试验收集到的生物油包括喷淋塔下方储油罐中的生物油和气液旋风分离器中的生物油, 将两部分质量相加比上进料量的干基质量即为生物油的收集率。冷凝温度对生物油收集率的影响如图 2 所示。由图可知, 生物油的收集率随着冷凝温度的上升而下降, 当冷凝温度从 25℃ 提高到 75℃ 时, 松木热解产生的生物油(松木生物油)收集率从 61.3% 降低到 38.2%, 玉米芯热解产生的生物油(玉米芯生物油)收集率从 53.9% 降低到 33.1%, 这是由于随着温度升高, 更多的低沸点物质来不及冷凝就被载气带走, 从而使生物油的收集率降低。在相同的冷凝温度下松木生物油的收集率高于玉米芯, 当冷凝温度为 50℃ 时, 玉米芯生物油收集率为 45.9%, 松木生物油收集率达到 51.5%。

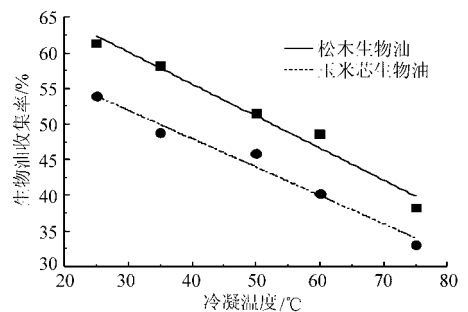


图2 冷凝温度对生物油收集率的影响曲线

Fig. 2 Effect of condensing temperature on yield of bio-oil

### 2.2 冷凝温度对生物油物理性质的影响

#### 2.2.1 冷凝温度对生物油含水率的影响

生物油含水率随冷凝温度的变化趋势如图 3a 所示。由图 3a 可知, 随着冷凝温度的上升, 生物油含水率逐渐下降, 当冷凝温度从 25℃ 提高到 75℃ 时, 松木生物油含水率从 16% 降低为 5%, 玉米芯生物油含水率从 35% 降低为 17%, 这是由于提高冷凝温度, 热解气中蒸汽的冷凝量减少, 部分蒸汽被载气带走。在相同的冷凝温度下, 玉米芯生物油含水率明显高于松木, 当冷凝温度为 50℃ 时, 玉米芯生物油含水率为 23%, 而松木生物油含水率仅为 12%, 这主要是两种原料化学组成的差异所致。由以上分析可知通过改变冷凝温度可以有效控制生物油的含水率, 从而更好地满足实际应用的需要。

#### 2.2.2 冷凝温度对生物油 pH 值的影响

由图 3b 可知, 冷凝温度对生物油的 pH 值影响不明显, 随着冷凝温度的升高, 松木生物油的 pH 值基本不变, 玉米芯生物油的 pH 值稍有降低。生物油 pH 值与生物油的有机酸浓度有关, 有机酸浓度

越低, pH 值越高<sup>[14]</sup>。在喷淋冷凝过程中,随着冷凝温度升高,尽管生物油中低沸点的有机酸含量降低,但同时含水率也大幅度降低,可能使生物油的有机酸浓度上升, pH 值降低。玉米芯生物油的 pH 值高于松木生物油,当冷凝温度为 50℃ 时,玉米芯生物油的 pH 值为 3.5,松木生物油的 pH 值为 2.6,这可能是由于玉米芯生物油含水率较高,降低了有机酸浓度。

### 2.2.3 冷凝温度对生物油粘度的影响

冷凝温度对生物油粘度的影响如图 3c 所示,随着冷凝温度的升高,生物油的粘度增大,当冷凝温度从 25℃ 提高到 75℃ 时,松木生物油运动粘度从 48 cSt 增大到 229 cSt,玉米芯生物油的运动粘度从 11 cSt 增大到 21 cSt。提高冷凝温度使得热解气中的一部分低沸点组分冷凝量减少,从而生物油中的轻质组分含量减少,重质组分含量增加,粘度增大。从图中可以看出,松木生物油的粘度明显高于玉米

芯生物油,当冷凝温度为 50℃ 时,松木生物油的运动粘度为 134 cSt,玉米芯生物油的运动粘度仅为 17 cSt,这主要是由于松木的木质素含量较高,在热解过程中形成更多的大分子酚类物质及其聚合物,这类物质使松木生物油粘度增大<sup>[15]</sup>。过高的粘度将不利于生物油的应用,因此应根据实际需要选择合适的冷凝温度,将生物油粘度控制在合适的范围。

### 2.2.4 冷凝温度对生物油热值的影响

冷凝温度对生物油热值的影响如图 3d 所示,生物油热值随冷凝温度的升高而增大,当冷凝温度从 25℃ 提高到 75℃ 时,松木生物油热值从 16.12 MJ/kg 增大到 22.35 MJ/kg,玉米芯生物油的热值从 14.71 MJ/kg 增大到 19.75 MJ/kg,另外相同冷凝温度下松木生物油的热值高于玉米芯生物油。生物油热值增大是由于含水率降低,重质组分增加的缘故。

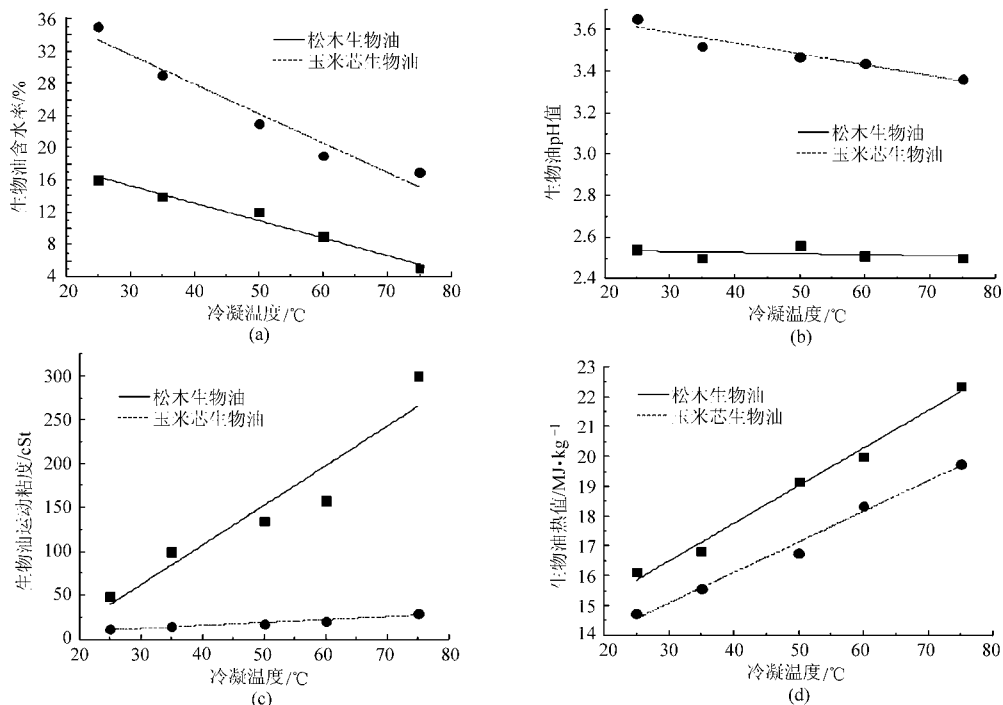


图 3 冷凝温度对生物油物理性质的影响

Fig. 3 Effect of condensing temperature on physical properties of bio-oil

(a) 含水率 (b) pH 值 (c) 运动粘度 (d) 热值

## 2.3 生物油的化学组成结构分析结果

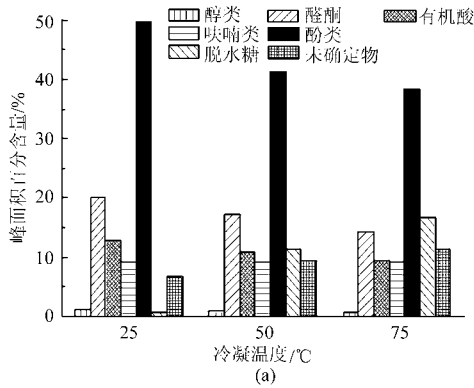
首先采用气质联用分析检测生物油主要化学组分的分布情况,但通过气质联用检测到的主要是生物油中沸点相对较低的单体物质,对于其中含有的大分子酚类聚合体则难以进行分析检测。核磁共振碳谱则能检测到生物油中所有含碳官能团,从而可以提供生物油完整的结构信息。因此采用气质联用和核磁共振光谱相结合来分析生物油中化学组成结构随冷凝温度的变化趋势。

### 2.3.1 生物油的气质联用分析结果

对不同生物油进行气质联用分析后,将所检测到的有机物分成 7 类,包括醇类、醛酮类、有机酸、呋喃类、酚类、脱水糖以及未确定物质,其中未确定物质是气质联用分析中相似度较低的化合物,包括原料中的有机提取物。松木在 25、50、75℃ 冷凝温度下获得的生物油中各组分的峰面积百分含量如图 4a 所示。由图 4a 可知,随着冷凝温度的升高,松木生物油中轻质组分(包括醇类、醛酮类、有机酸、

酚类化合物)峰面积百分含量都降低,而脱水糖的峰面积百分含量大幅提高,说明脱水糖在生物油中的质量分数提高,通过质谱分析可知脱水糖以左旋葡聚糖为主,它由纤维素热解产生<sup>[16]</sup>。随着冷凝温度提高,生物油中轻质组分由于沸点较低,不容易冷凝而被载气带出,损失量增加,脱水糖沸点较高,容易冷凝收集,从而在生物油中的质量分数被提高。

玉米芯在 25、50、75℃ 冷凝温度下获得的生物油中各组分的峰面积百分含量如图 4b 所示。由图 4b 可知



随着冷凝温度的升高,玉米芯生物油中各组分含量也有一定变化,但不如松木生物油组分变化明显,其中醛酮类和有机酸峰面积百分含量降低,醇类和呋喃类化合物含量变化不明显,而酚类物质含量稍有提高。当冷凝温度升高到 75℃ 时,玉米芯生物油中也富集了一定量的脱水糖,但相对于松木生物油而言,其含量较低,说明玉米芯热解产生较少的脱水糖。各轻质组分中酚类物质沸点相对更高,因此冷凝温度提高时其损失量相对较少,在玉米芯生物油中的含量提高。

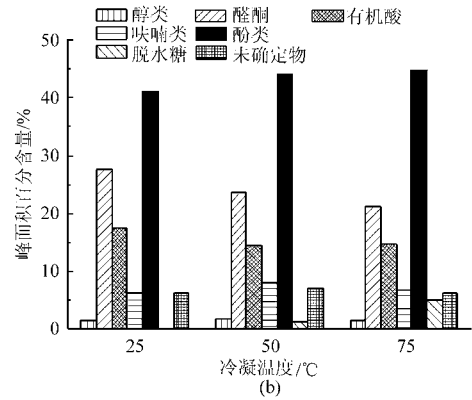


图 4 不同冷凝温度下的生物油中各组分的含量分布

Fig. 4 Contents of organics in bio-oil at different temperatures

(a) 松木生物油 (b) 玉米芯生物油

由以上分析可知随着冷凝温度的升高,生物油中含水率降低的同时,部分轻质组分也有不同程度的损失,其中醛酮类、有机酸、醇类以及呋喃类化合物沸点较低,更容易被载气带走,酚类物质沸点相对较高而较少被载气带走,脱水糖则不容易被载气带走,随着冷凝温度的升高,脱水糖在生物油中得到富集。因此通过喷淋冷凝不仅能够降低生物油含水率,而且可以改变生物油的化学组成。

2.3.2 生物油的核磁共振碳谱分析结果

松木和玉米芯在 25、50、75℃ 冷凝温度下获得

的生物油核磁共振碳谱图如图 5 所示,对比 2 种生物油的谱图可知松木生物油的谱图中峰强度更强,主要是因为松木生物油含水率较低,而有机组分含量更高,因此产生的核磁共振信号更强。另外由图 5 可知,不同冷凝温度下获得的生物油碳谱图也存在一定差异,这种差异说明了生物油化学组成结构的变化,而通过对谱图积分可以显示出这种变化趋势。

生物油中不同类型碳原子含量随冷凝温度的变化趋势如表 2 所示,由表 2 可知生物油碳谱图的化学位移被分成了 6 个范围<sup>[17-18]</sup>。

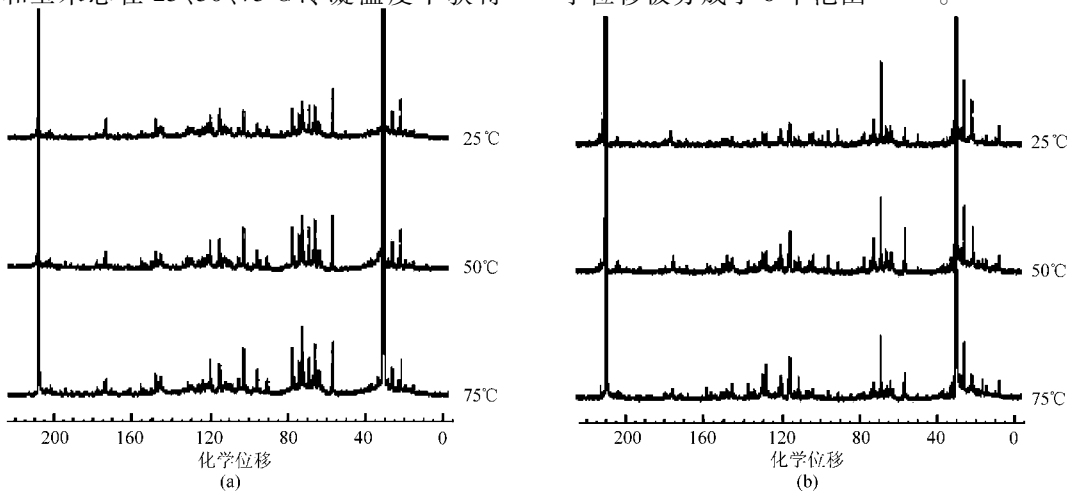


图 5 不同冷凝温度下的生物油核磁共振碳谱图

Fig. 5 <sup>13</sup>C NMR of bio-oil at different temperatures

(a) 松木生物油 (b) 玉米芯生物油

第 1 个化学位移范围 0 ~ 28, 主要是由与饱和碳原子相连的甲基和亚甲基中碳原子产生的吸收。

第 2 个化学位移范围 28 ~ 55 (29.9 处的溶剂吸收峰已排除), 主要是与不饱和碳原子相连的甲基和亚甲基中的碳原子产生的吸收。这 2 个化学位移范围内的碳原子都属于烷基碳, 由表 2 可知生物油中烷基碳原子的质量分数随冷凝温度的升高而降低。当冷凝温度从 25℃ 升高到 75℃ 时, 松木生物油

中的烷基碳质量分数从 31.48% 降到 16.93%, 而玉米芯生物油中的烷基碳质量分数从 43.03% 降到 26.03%。这类碳原子存在于生物油中的大部分轻质组分中, 主要由原料中的综纤维素热解产生, 由于冷凝温度的升高, 轻质组分损失量增加, 因此生物油中烷基碳质量分数降低。另外相同冷凝温度下松木生物油中的烷基碳质量分数低于玉米芯生物油, 说明松木生物油中轻质组分质量分数比玉米芯生物油低。

表 2 生物油中不同类型碳原子含量随冷凝温度的变化

Tab.2 Content change of various carbons in bio-oil with condensing temperature

化学位移	碳原子类型	松木生物油中碳原子质量分数/%			玉米芯生物油中碳原子质量分数/%		
		25℃	50℃	75℃	25℃	50℃	75℃
0 ~ 28		23.13	18.47	11.31	24.04	20.53	16.75
28 ~ 55		8.35	6.71	5.62	18.99	15.26	9.28
55 ~ 95		30.09	33.1	34.01	13.7	18.95	24.74
95 ~ 165		34.70	40.29	47.61	32.45	36.58	42.53
165 ~ 180		0.70	0.38	0.48	4.33	2.63	1.80
180 ~ 215		3.04	1.04	0.97	6.49	6.05	4.90

第 3 个化学位移范围从 55 ~ 95, 在这个化学位移范围内有 4 种化学环境的碳原子产生共振吸收, 包括与羟基相连的碳原子、醚键中的碳原子、与芳基相连的甲氧基中的碳原子以及脱水糖中的碳原子, 相同冷凝温度下松木生物油在这个化学位移范围内的碳原子含量相对较高, 主要由于其中的脱水糖含量较高, 另外随着冷凝温度的提高, 脱水糖含量升高, 从而生物油在这个化学位移范围内的碳原子质量分数有所升高。

第 4 个化学位移范围 95 ~ 165, 主要是由芳香碳产生的共振吸收, 另外还可能少量双键碳原子产生吸收, 在这个化学位移范围检测到的芳香碳有一部分存在于可被气相色谱检测到的的小分子酚类物质中, 但主要存在于气相色谱检测不到的大分子酚类聚合物中, 通常被称为热解木质素, 由原料中的木质素热解产生。由表 2 可知生物油中芳香碳的质量分数随冷凝温度的升高而升高。当冷凝温度从 25℃ 升高到 75℃ 时, 松木生物油中的芳香碳质量分

数从 34.70% 升高到 47.61%, 而玉米芯生物油中的芳香碳质量分数从 32.45% 升高到 42.53%。说明了生物油的芳香度提高, 即酚类聚合物含量升高, 这是由于提高冷凝温度生物油中的轻质组分含量降低, 而酚类聚合物沸点较高, 容易冷凝收集, 从而在生物油中得到富集。另外相同冷凝温度下松木生物油中的芳香碳质量分数高于玉米芯生物油, 说明松木生物油中含有更多酚类聚合物。由于酚类聚合物与生物油中其他组分在水中溶解性的差异, 可以将生物油在水中重力分离, 从而将不溶于水的酚类聚合物与其他溶于水的组分分离开来。其中酚类聚合物性质类似于木质素, 其用途广泛, 可用于合成高分子材料, 或通过继续催化热解产生小分子酚类物质和芳香烃等<sup>[19-20]</sup>。因此要获得较高酚类聚合物含量的生物油, 可以适当提高冷凝温度。

第 5 个化学位移范围 165 ~ 180, 是由有机酸的羧基碳原子产生的共振吸收, 生物油中这类碳原子质量分数随冷凝温度升高而降低, 这是由于提高冷

凝温度生物油中有机酸含量降低。相同冷凝温度下玉米芯生物油中羧基碳原子质量分数比松木生物油高,这说明玉米芯生物油中有机酸含量相对较高。

第6个化学位移范围180~215(207.4处的溶剂吸收峰已排除),主要由醛酮类化合物中羰基碳原子产生的吸收峰,随冷凝温度的升高生物油中这类碳原子质量分数降低,这是由于提高冷凝温度生物油中醛酮类化合物含量降低。另外相同冷凝温度玉米芯生物油中羰基碳原子质量分数比松木生物油高,也说明玉米芯生物油中醛酮类化合物含量相对较高。生物油中羰基化合物的存在会引起复杂的化学反应,比如羰基化合物可以与醇反应生成缩醛或缩酮,羰基化合物之间可以发生羟醛缩合反应,这些反应极大地降低了生物油的稳定性,另外反应产物分子量变大,使生物油的粘度也增大<sup>[12, 21]</sup>。因此适当提高冷凝温度降低生物油中醛酮类化合物含量,可以提高生物油的稳定性。

### 3 结论

(1) 采用喷淋冷凝的方式获取生物油时,通过

改变冷凝温度可以有效改变生物油的物理性质和化学组成。提高冷凝温度使得热解气中的水蒸气以及部分低沸点的有机组分被载气带走,从而生物油的收集率和含水率降低,粘度和热值提高,当冷凝温度从25℃提高到75℃,松木和玉米芯生物油收集率分别降低了23.1%和20.8%,含水率分别降低了11%和18%,而粘度分别提高了181 cSt和10 cSt,热值分别提高了6.23 MJ/kg和5.04 MJ/kg,但pH值的变化不明显。

(2) 气质联用分析结果发现随着冷凝温度升高生物油化学组成也发生改变,其中松木生物油中大部分轻质组分包括醇类、醛酮类、有机酸、酚类化合物的含量降低,沸点较高的脱水糖含量则显著提高;玉米芯生物油中醛酮类和有机酸含量降低,醇类和呋喃类化合物含量变化不明显,酚类物质和脱水糖含量提高。核磁共振碳谱分析发现随着冷凝温度的提高,生物油中烷基碳含量降低,而芳香碳含量升高,说明生物油的大分子酚类聚合物含量升高。

### 参 考 文 献

- Scott D S, Piskorz J, Westerberg I B, et al. Flash pyrolysis of peat in a fluidized-bed[J]. *Fuel Processing Technology*, 1988, 18(1): 81~95.
- Brammer J G, Lauer M, Bridgwater A V. Opportunities for biomass-derived "bio-oil" in European heat and power markets [J]. *Energy Policy*, 2006, 34(17): 2 871~2 880.
- Czernik S, Bridgwater A V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil[J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(2): 590~598.
- Bridgwater A V, Peacocke G V C. Fast pyrolysis processes for biomass [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2000, 4(1): 1~73.
- Papadikis K, Gu S, Bridgwater A V. CFD modelling of the fast pyrolysis of biomass in fluidised bed reactors. Part B Heat, momentum and mass transport in bubbling fluidised beds[J]. *Chemical Engineering Science*, 2009, 64(5): 1 036~1 045.
- 李玉柱. 生物质热裂解制取生物油试验装置的研制[D]. 长春: 吉林农业大学, 2005.  
Li Yuzhu. The development of experimental set of pyrolysing biomass for bio-oil [D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2005. (in Chinese)
- Horne P A, Williams P T. Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass [J]. *Fuel*, 1996, 75(9): 1 051~1 059.
- 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, 20(2): 246~249.  
Wang Shurong, Luo Zhongyang, Dong Liangjie, et al. Experimental study on bio-oil production from biomass of some agricultural and forestry residues[J]. *Transactions of the CSAE*, 2004, 20(2): 246~249. (in Chinese)
- Luo Z Y, Wang S, Liao Y F, et al. Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2004, 26(5): 455~462.
- 王琦, 王树荣, 王乐, 等. 生物质快速热裂解制取生物油试验研究[J]. *工程热物理学报*, 2007, 28(1): 173~176.  
Wang Qi, Wang Shurong, Wang Le, et al. Experimental study on biomass flash pyrolysis for bio-oil production[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2007, 28(1): 173~176. (in Chinese)
- 张长森, 石文, 徐兴敏, 等. 花生壳快速热裂解液化实验[J]. *农业机械学报*, 2010, 41(5): 82~85.  
Zhang Changsen, Shi Wen, Xu Xingmin, et al. Experiment on fast pyrolysis process of peanut shell[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2010, 41(5): 82~85. (in Chinese)
- Oasmaa A, Czernik S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils-state of the art for the end user[J]. *Energy & Fuels*, 1999,

- 13(4): 914 ~ 921.
- 13 Westerhof R J M, Kuipers N J M, Kersten S R A, et al. Controlling the water content of biomass fast pyrolysis oil[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(26): 9 238 ~ 9 247.
- 14 Scholze B. Long-term stability, catalytic upgrading, and application of pyrolysis oils-improving the properties of a potential substitute for fossil fuels[D]. Hamburg: Hamburg University, 2002.
- 15 Bayerbach R, Meier D. Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin). Part IV: structure elucidation of oligomeric molecules[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 85(1~2): 98 ~ 107.
- 16 Luo Z Y, Wang S R, Liao Y F, et al. Mechanism study of cellulose rapid pyrolysis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(18): 5 605 ~ 5 610.
- 17 Ingram L, Mohan D, Bricka M, et al. Pyrolysis of wood and bark in an auger reactor: physical properties and chemical analysis of the produced bio-oils[J]. *Energy and Fuels*, 2008, 22(1): 614 ~ 625.
- 18 Mullen C A, Stranhan G D, Boateng A A. Characterization of various fast-pyrolysis bio-oils by NMR spectroscopy[J]. *Energy and Fuels*, 2009, 23(5): 2 707 ~ 2 718.
- 19 常胜, 赵增立, 郑安庆, 等. 生物油中热解木质素特性[J]. *农业机械学报*, 2011, 42(11): 99 ~ 105.  
Chang Sheng, Zhao Zengli, Zheng Anqing, et al. Properties of pyrolytic lignin from bio-oil[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2011, 42(11): 99 ~ 105. (in Chinese)
- 20 常胜, 赵增立, 郑安庆, 等. 杉木分级催化热解-气质联用实验分析[J]. *农业机械学报*, 2010, 41(6): 93 ~ 97.  
Chang Sheng, Zhao Zengli, Zheng Anqing, et al. Step-wise catalytic pyrolysis of fir using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2010, 41(6): 93 ~ 97. (in Chinese)
- 21 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.

~~~~~

(上接第 102 页)

- 3 孙悦超, 麻硕士, 陈智, 等. 北方农牧交错区草原地表土壤风蚀原位测试技术[J]. *农业机械学报*, 2010, 41(6): 49 ~ 52.  
Sun Yuechao, Ma Shuoshi, Chen Zhi, et al. In situ testing on soil erosion of grassland surface in the northern farming-pastoral zone [J]. *Transactions of Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2010, 41(6): 49 ~ 52. (in Chinese)
- 4 杨松迎, 梁国伟, 黄震威, 等. 组合铂膜探头线性风速仪的研究[J]. *传感技术学报*, 2009, 22(7): 941 ~ 942.  
Yang Songying, Liang Guowei, Huang Zhengwei, et al. The study of linear-output anemograph based on assembled platinum-film [J]. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2009, 22(7): 941 ~ 942. (in Chinese)
- 5 艾延廷, 黄福幸, 李国文. DFD 风洞数据采集与控制系统设计[J]. *仪器仪表学报*, 2005, 26(8): 821 ~ 823.  
Ai Yanting, Huang Fuxing, Li Guowen. Design of the data acquisition and control system for DFD wind tunnel [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2005, 26(8): 821 ~ 823. (in Chinese)
- 6 高正明, 姚文杰, 王英深, 等. 应用热膜风速仪测定搅拌槽内气-液两相流的流体力学参数[J]. *化学反应工程与工艺*, 1994, 10(1): 90 ~ 91.  
Gao Zhengming, Yao Wenjie, Wang Yingshen, et al. Application of hot-film anemometer to gas-liquid two-phase flow study in aerated stirred tanks [J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 1994, 10(1): 90 ~ 91. (in Chinese)
- 7 梁一灵, 梁国伟, 王雨辰. 组合热膜探头在气体流速测量中的应用[J]. *中国计量学院学报*, 2007, 18(3): 191 ~ 193.  
Liang Yiling, Liang Guowei, Wang Yuchen. The application of assembled hot-film probe in measuring the velocity of gas flow [J]. *Journal of China Jiliang University*, 2007, 18(3): 191 ~ 193. (in Chinese)
- 8 陈智, 麻硕士, 赵永来, 等. 保护性耕作农田地表风沙流特性[J]. *农业工程学报*, 2010, 26(1): 118 ~ 122.  
Chen Zhi, Ma Shuoshi, Zhao Yonglai, et al. Characteristics of drifting sand flux over conservation tillage field [J]. *Transactions of the CSAE*, 2010, 26(1): 118 ~ 122. (in Chinese)
- 9 石坤. OFDY-1.2 型风洞风速控制与数据采集处理系统的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2007.  
Shi Kun. Research on wind velocity control and data acquisition processing system for OFDY-1.2 wind tunnel [D]. Huhhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2007. (in Chinese)
- 10 闻帆, 李长武. 热膜风速计温度校正研究[J]. *传感器与微系统*, 2006, 25(4): 26 ~ 28.  
Wei Fan, Li Changwu. Research on temperature calibration with hot-film anemometer [J]. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2006, 25(4): 26 ~ 28. (in Chinese)