

生物油分级冷凝研究进展

韩平^{1,2} 蒋恩臣¹ 王明峰³ 李世博³ 秦丽元¹

(1. 东北农业大学工程学院, 哈尔滨 150030; 2. 佳木斯大学机械工程学院, 佳木斯 154007;

3. 华南农业大学材料与能源学院, 广州 510642)

摘要: 对生物油分级冷凝的最新成果进行了总结和分析。在分级冷凝装置方面, 阐述了通过多种复合式分级冷凝系统在线分离收集生物油的研究现状与进展; 从生物油分级产物的理化性质角度分析了生物油高品质利用、提取高价值化工原料的可能性; 同时指出了生物油分级冷凝研究中仍存在的问题及未来的研究趋势。

关键词: 生物油; 热解; 分级冷凝

中图分类号: TK6; TQ05 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2016)05-0164-07

Research Progress in Fractional Condensation of Bio-oil

Han Ping^{1,2} Jiang Enchen¹ Wang Mingfeng³ Li Shibo³ Qin Liyuan¹

(1. College of Engineering, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China

2. College of Mechanical Engineering, Jiamusi University, Jiamusi 154007, China

3. College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Energy is the base of economic and social development. As a kind of renewable new energy, biological energy has been recognized as a major energy in future world. Pyrolysis is a kind of important method for biomass energy conversion and utilization, and how to effectively condense and separate the gas produced in the process of biomass pyrolysis to yield refined bio-oil has received widespread attention. Preliminary separation and refinement of bio-oil can be achieved by fractional condensation in the process of pyrolysis, which provides the possibility for further comprehensive utility of bio-oil and has been proved to be the best economic method. Focusing on the latest research on fractional condensation of bio-oil, various relatively efficient fractional condensation devices were compared and analyzed, and the physicochemical properties of the product were analyzed and summarized. Seen from the current research results, by controlling reasonable temperature and selecting appropriate condensing medium, multistage condensation device has achieved preliminary hierarchical collection of bio-oil. As for heavy components of fractional condensation, their low water content and high heating value and less small organic molecules make bio-oil more stable, and lead to its physical and chemical properties and components are similar to fossil fuel. So heavy components obtained by multistage condensation can be used as industrial combustion directly or crude bio-oil after further refinement, which is the main alternative to traditional energy. The light components of fractional condensation can be used to agricultural production. Both heavy and light components can be used to extract chemical raw materials with high quality. Meanwhile, due to the complexity of bio-oil components, the mechanism of the condensation is very intricate and there is no consistent discussion and recognition, so the mechanisms of the condensation deserve further study.

收稿日期: 2015-12-13 修回日期: 2016-01-22

基金项目: 科技部科技成果转化项目(2014GB2E000048)、广东省应用型科技研发专项(20150237)和黑龙江省博士后基金项目(LBH-Z12031)

作者简介: 韩平(1979—),男,博士生,佳木斯大学讲师,主要从事生物质能源化利用研究, E-mail: hanping_jtys@163.com

通信作者: 蒋恩臣(1960—),男,教授,博士生导师,主要从事生物质能源转化与利用研究, E-mail: ecjiang@seau.edu.cn

Furthermore, the components and physicochemical properties of bio-oil obtained by fractional condensation can also be influenced by other factors such as the type of material, the reaction devices and the reaction conditions. So far, the research on fractional condensation is confined only to experimental stage and still far from widespread application. Bio-oil with different components obtained by fractional condensation can't be utilized until further refinement, so the research of fractional condensation has a long way to go.

Key words: bio-oil; pyrolysis; fractional condensation

引言

能源是经济社会发展的基础,同时也是影响经济社会发展的主要因素^[1]。人们长期依赖的化石能源在给自然环境带来巨大负面影响的同时,也日渐枯竭。利用地球上分布最为广泛的生物质资源进行转化而获得的生物能源,作为一种可再生的环境友好型新能源^[2-3],已经被公认为是未来世界的主要能源。我国在“十三五”能源规划中已经把大力发展可再生能源作为七大战略任务之一^[4]。

热解是生物质能源转化和利用的重要途径之一^[5-7],利用热解技术可以将生物质原料转化为固态生物质炭、液态生物油和气态产物。其中,生物油的有效应用已成为广泛关注的问题。生物油比生物质的能量密度高8~10倍,可以作为一种重要的中间能量载体,如:生产燃料、供热、发电等^[8-11],应用前景广阔。从生物油中分离提取出高价值的化学品也成为生物油应用的一个新的研究方向而备受关注^[12-13]。但生物油也存在热值低、含水率高、黏度大、含氧高、腐蚀性强和稳定性差等缺点,导致生物油在运输、储存及商业化应用上存在一系列问题^[14-18]。

生物油是对生物质热解过程中产生的热解气进行冷凝而获得的,所以生物质热解气的冷凝不仅影响着生物油的产率和组成,更为重要的是对生物油的品质及其应用也有影响^[19-20]。如果能在生物质热解气冷凝过程中,通过分级冷凝的方法将生物油在线分离成几类用途不同、性质相对稳定的产物,再根据其性质进行应用,既可以提高产物的品质,又降低了分离成本,是一种极具前景的应用方式^[21]。

本文结合国内外最新研究成果,分别从生物油分级冷凝装置和分级冷凝产物的理化性质等方面进行综述。

1 生物油分离精制方法

一般来说,生物油是水和复杂的含氧有机化合物的混合物,含有300多种化合物组分^[22],其中包含了几乎所有类型的有机化合物^[19,23-25],这也决定

了对其进行分级利用的难度。目前常规的生物油分离手段主要有蒸馏、溶剂分离、离心分离、色谱分离、膜分离、超临界萃取和分子蒸馏等^[26],但都是先获得液体生物油产物再进行分离精制,这无疑会增加技术和工艺的复杂程度。

分级冷凝法就是在生物油收集过程中,根据各组分沸点的不同,逐级将不同沸点的有机化合物冷凝下来^[27-28],可以在生物质热解过程中初步实现生物油的分离精制,为生物油下一阶段综合利用奠定良好的基础,是经济性最好的方法^[13,29]。

2 生物油的分级冷凝装置

对热解气进行冷凝是获取生物油的必要工艺过程。传统的生物油分级提纯手段都是先获得液体产物,再采用其他方法进行分级,而且绝大多数采用单级冷凝。而对于生物油分级冷凝来说,首先需要二级以上的冷凝设备;其次,为了获得理想的目标产物,往往采用多种冷凝方式相结合的复合式分级冷凝装置对热解气进行冷凝。所以关于分级冷凝装置的研究及应用也成为生物质热解领域的研究重点。

2.1 直接冷凝与间接冷凝相结合的复合式分级冷凝装置

采用直接喷淋冷凝^[30-32]和间接换热冷凝相结合的复合式冷凝装置^[33](如图1所示)可以实现对高温热解气的迅速降温,从而有效提高生物油的产率。这种单级冷凝系统在试验中已被采用。LU等^[33]、ZHENG等^[34-36]在试验中都采用了类似的冷凝设备,基本上可以满足将热解气中的可冷凝组分完全收集的要求,但是仍然是单级的冷凝系统,并没有实现液体生物油产物的分级收集。

CHANG等^[37]采用了两级复合式冷凝装置,通过控制各级的冷凝温度获得了组分不同的生物油产物。WESTERHOF等^[9,38-39]采用了两级喷淋直接冷凝和一级间接冷凝器所组成的三级分级冷凝装置对热解蒸气进行冷凝。试验中,一级冷凝温度作为变化的参数,温度范围在20~115℃,二级冷凝温度20℃,三级冷凝温度0℃,获得了3种不同组分的生物油产物。



图1 直接喷淋冷凝和间接换热冷凝相结合的
单级复合式冷凝装置示意图

Fig.1 Schematic of single stage condensing unit that
combines spray-type heat exchanger with
shell-and-tube (heat) exchanger

左武等^[40]利用三级分级冷凝装置对污泥热解油进行回收,前两级冷凝系统采用了喷淋冷凝与管壳式冷凝相串联的冷凝装置,第三级冷凝装置采用的是间接冷凝器。试验中分别测量了各级冷凝器的实际运行温度,实现了生物油的分级冷凝回收。龙潭^[41]在其热解试验中也采用了直接冷凝与间接冷凝相结合的复合式分级冷凝装置,并且实现了对生物油中所含水 and 有机酸的初步分离,提高了生物油的品质。

对比可见,采用复合式多级分级冷凝系统,并对各级冷凝温度进行控制已经初步实现对生物油的分级收集,通常经过一级冷凝后,所获生物油产物的含水率都得到了降低,从而提高了热值,但在研究中分级收集的主要目的还只是降低生物油的含水率。

2.2 多级间接冷凝装置

在多级复合冷凝装置中,通过喷淋冷凝与间接冷凝相结合的复合式冷凝装置与单一冷凝方式相比,虽然可以迅速降低热解气的温度,但在生物质热解工艺的规模化推广方面仍然存在一些未知的问题。如果喷淋冷凝与间接冷凝装置匹配不佳,也可能导致生物油的收率降低,且在大部分文献中,研究者都以冷凝下来的生物油作为喷淋冷凝的喷淋介质,但是在实际应用过程中,由于生物油具有腐蚀性且黏度大,对设备的抗腐蚀性和密封性要求较高;此外,生物油长期处于冷却加热再冷却的循环过程中是否会发生其他理化反应,现在还没有明确的研究结论,这种方式能否应用到未来的规模化生产中,还需要进行大量的研究。而以间接式换热为主的管式冷凝,在化工生产中已经大规模采用,技术工艺都比较成熟,从产业化推广角度出发,这种冷凝方式似乎更加适合移植到热解的冷凝工艺中。

谭洪等^[42]研制的生物质热解装置中就采用了三级间接冷凝系统,热解气在第一级冷凝器被冷却到200℃来获取重质生物油;第二级冷凝温度控制

在100℃,冷凝产物被其称为高品质燃料油;第三级冷凝温度为室温,用来冷凝剩余液体产物。蒋恩臣等^[43]设计应用了两级间接冷凝装置,通过分级冷凝成功地分离出了焦油和木醋液,并且降低了焦油的含水率。

值得一提的是,为了提高间接换热装置的传热传质效率,有研究者在细节上也做了一些尝试,WILLIAMS等^[27]为了增加热解气与管式换热器的换热面积,在前三级不锈钢管式冷凝器中放置了钢丝、鲍尔环等填充物,并与无填充物时的冷凝效果进行了对比,结果显示,填充物的存在增加了生物油的收率。但是放置填充物后是否会影响热解气体在冷凝段的流动速度从而导致大量二次反应的发生,以及前几级冷凝装置所收集到的黏度很大的重质生物油是否会堵塞冷凝管道等问题,在论文中并没有讨论。

2.3 “间接冷凝+静电除尘器”复合式分级冷凝装置

热解气在流动过程中很容易携带部分热解炭产物进入冷凝系统,这部分炭会对热解气的二次裂解起到催化作用,降低生物油的产率。另外,进入到冷凝系统的炭,一部分会与冷凝的热解气粘附在一起形成类似气溶胶类的物质,很容易粘附在冷凝器壁上,既影响传热与传质,又容易堵塞冷凝管路^[44];另一部分则以炭颗粒的形式进入生物油中,这也被认为是导致生物油储存时不稳定的主要因素,炭粒在生物油的保存过程中逐渐团聚,并吸附一些生物质裂解物而形成沥青状的沉淀物,还以催化剂的形式加速生物油的老化,不利于生物油的长期储存,含有炭颗粒的生物油在燃烧时还会导致燃烧速度较慢,燃烧喷嘴堵塞等问题,严重影响生物油的应用^[45-46]。所以在冷凝过程中去除这部分固体炭,对提高生物油的品质,保证整个冷凝系统的高效运行具有重要的意义^[47]。

目前比较流行的方法是在冷凝装置中添加静电捕集器(Electrostatic precipitator, ESP)来吸收颗粒物。石文等^[29,48]采用四级间接冷凝系统+ESP来分离收集生物油,冷却介质为冰-水-氯化钠混合体系。冷凝温度分别为110~120℃、90~100℃、50~60℃、30~40℃,不同沸点的有机组分被分别冷凝下来,剩余气体进入ESP后,还可获得“电捕油”。任献涛等^[49]在上述装置基础上添加了二级空气冷凝系统,形成空气冷凝+冰水冷凝+ESP结合的多级冷凝系统来分离收集生物油。两级空气冷凝器的冷凝温度为110~235℃,四级冰水冷凝器的冷凝温度范围在15~110℃。系统改造后,没有改变生物油

产率,而且增加的空气冷凝器通过收集少量高沸点的较大分子有机物,解决了生物油收集过程中容易结焦的问题。上海交通大学生物质能研究中心^[10,50]所用的分级冷凝系统中也加入了 ESP。

POLLARD 等^[23]设计了五级分级冷凝装置(如图 2 所示),第一、三、五级采用管式换热器,第二、四级加装 ESP 来收集气溶胶颗粒,分别获得质量分数 26.5% 和 11.1% 的“电捕油”。热解气进入和离开各级冷凝器的温度及冷却介质的温度如图 2 所示。

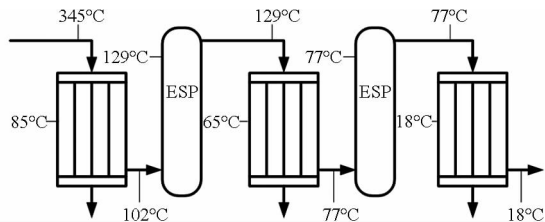


图 2 复合式分级冷凝试验装置示意图

Fig. 2 Schematic of fractionating bio-oil recovery composite device

既然通过 ESP 可以获得收率可观的“电捕油”,所以有研究者把冷凝过程与静电补集结合起来。GOOTY 等^[51-53]在第二级冷凝系统中把 ESP 与空气冷凝结合起来,形成一种新的冷凝方式,称之为 C-ESP (Electrostatic precipitator-cum-condenser),通过控制流经冷凝器的空气温度进行冷凝,如图 3 所示。第一级冷凝装置采用油作为冷凝介质,温度控制在 80℃,第三级冷凝装置采用冰水(0℃)作为冷凝介质。所得到的生物油具有含水率低、热值高的特点。

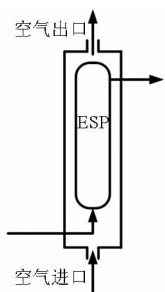


图 3 C-ESP 装置示意图

Fig. 3 Schematic of C-ESP device

以上研究发现,在分级冷凝装置中加装 ESP 后可以有效去除固体杂质炭颗粒,大大减少其对生物油品质的影响,同时还意外地发现 ESP 可以收集到产率可观的“电捕油”,原因可能是由于热解木质素形成不易挥发的低聚物也以气溶胶的形式出现^[23],所以更容易被 ESP 收集,这也有效地提高了生物油的收率。

3 分级冷凝产物的理化性质

生物油中的水分主要来自生物质原料本身、生

物质热解和生物油保存时的脱水反应^[31]。由于水分含量很大,直接导致生物油的热值较低。通过热解直接制取的生物油含水率为 20%~30%,热值在 15~18 MJ/kg^[14-18,54]。经过分级冷凝之后,收集到的以沸点较高有机组分为重的重质生物油的水分含量大大降低,其中 POLLARD 等^[23]获得的一级生物油含水率为 6.6%,且前三级生物油的含水率都低于 9%,高位热值分别为 24.2、24.4 MJ/kg;而 SUI 等^[55-56]在试验中获得的一级生物油几乎不含水分,二级生物油的含水率低至 3% 左右,一级生物油的低位热值达到 28.35 MJ/kg;GOOTY 等^[51]在试验中获得的一级生物油含水率达到 0.5%,高位热值高达 34.1 MJ/kg;二级生物油的含水率最低达到 1.2%,高位热值最高达到 30.7 MJ/kg。

生物油热值较低的另一个原因是含氧化合物的存在。传统方法制取的生物油,氧元素质量分数高达 35%~40%^[7],原因与生物油的组分有很大关系,大分子量的有机组分中碳元素含量较大,相对氧含量低,而大量的水分和小分子有机组分的存在也使氧含量大大增加,导致生物油的老化反应,还会影响生物油的气味,导致低的闪点。SUI 等^[55]在试验中制取的一、二级生物油的氧质量分数为 23.95%~35.16%,POLLARD 等^[23]在研究中,一、二级生物油的氧质量分数分别为 28.63% 和 29.14%,均低于 30%。

通过分级冷凝的方法在高温冷凝段所收集到的生物油产物,都是沸点较高、平均分子量较高的有机物,水分和含氧量大大降低,而热值有了明显的提高,其组分及理化性质都非常接近现有的石油产品,稳定性得到了显著提高,是未来石化燃料理想的替代品。

低温段收集的生物油则是含水率很高,热值较低的以小分量有机物为主的轻质组分。大量有机酸也在低温段被收集,例如:SUI 等^[55]的试验中,沸点 118℃ 的乙酸主要被冷凝到 3 级生物油产物中,冷凝温度为 0℃,其他文献中也出现了相类似的结果。这可能是部分热解气由于传热滞后在高温冷凝段没有被完全冷凝或者冷凝过程中复杂的分子结构变化所导致,其机理需要进一步研究和探讨。但是这一结果对于提高重质油的品质及生物油的综合利用却非常有利。另外,这些水和有机酸含量较高的轻质组分可以作为农作物杀虫剂、抗微生物剂等。表 1 列举了部分学者利用分级冷凝获取的生物油的一些理化性质。

中温冷凝段产物含水率和含氧量也都很低,而且热值也比较高,虽然与石化燃料的品质相差较

表1 分级生物油的理化性质

Tab.1 Physical and chemical properties of bio-oil after fractional condensation

文献序号	一级生物油			末级生物油		
	含水率/%	热值/(MJ·kg ⁻¹)	氧元素质量分数/%	含水率/%	热值/(MJ·kg ⁻¹)	氧元素质量分数/%
[29]	24.05	16.64(高位)	46.92	51.42		67.93
[23]	6.6	24.2(高位)	28.63	63.3	7.0	53.32
[40]		25.7(高位)			8.7	
[51]	0.5	31.5(高位)		60	5~6	
[55]		28.35(低位)	23.95	47.02	0.74	73.74

多,但可以作为工业燃料或农业用燃料;还可以用作热源给热解反应器加热。

分级冷凝所得的生物油除了作为燃料之外,还可从中进一步分离提取出一些如左旋葡聚糖、酚类、挥发性有机酸等可在短期内商业化的高价值化合物,例如: POLLARD 等^[23] 试验中,1 级产物中收集了 43.6% 的左旋葡聚糖,前两级收集到大约 80% 的左旋葡聚糖,左旋葡聚糖作为纤维素热解的典型产物,可用于合成一系列有价值的化学产物和新材料^[57]。另外,中温冷凝段生物油中所含的大量杂环酚类及其派生物,可用作染料、保温绝缘材料和食品添加剂等;从轻质组分中提取出的乙酸是我国应用最早、使用最多的酸味剂,还可以用作酸度调节剂、酸化剂、增味剂和香料等,这已经成为生物油综合利用的另一个重要研究方向。

4 结束语

生物油本身复杂的组分决定了对其进行分离精制、分级利用的难度,在分级冷凝过程中完全分离出每一种成分是不可能的。热解气不同于纯相物质的冷凝,使上百种成分所组成的热解气达到气液平衡

状态是非常困难的,在冷凝过程还会伴随一系列复杂相变和缩聚反应,很多组分并没有完全按其沸点被冷凝下来,其机理非常复杂,目前并没有一致的讨论,有待进一步研究。

生物油的组分和理化特性除了受分级冷凝装置和各级冷凝温度的影响之外,其他因素如物料种类、热解反应装置、反应条件等同样对其有重要的影响;而且从热解气传热传质特性的角度出发对分级冷凝的研究还很少。

目前国内外关于热解气分级冷凝的研究大都处于试验阶段,没有大规模应用。通过分级冷凝的方法收集到不同组分的生物油,仍需要进一步精制后进行综合利用。

但是从目前的研究成果来看,采用多级冷凝装置,控制各级冷凝的温度并选择适当的冷凝介质,已经初步实现了在线分离获取不同组分的生物油产物,并在一定程度上提高了生物油的产率,在其理化性质方面也取得了令人满意的成果,为生物油的高品质应用提供了机会,同时也提供了更多提取高价值化工原料的可能,为未来生物油产品的规模化、商业化生产奠定了重要的理论基础。

参 考 文 献

- 1 国家能源局,国家能源科技“十二五”规划编写组. 国家能源科技十二五规划及解读[M]. 北京:中国电力出版社,2012.
- 2 翟超颖,代木林,张平,等. 中国生物质能源产业比较优势的动态测度[J]. 统计与决策,2015(14):139-142.
- 3 JAHIRUL M I, RASUL M G, CHOWDHURY A A, et al. Biofuels production through biomass pyrolysis—a technological review [J]. *Energie*, 2012, 5: 4952-5001.
- 4 资源节约与环保编辑部. 优化能源结构·发展可再生能源·布局“十三五”能源规划[J]. 资源节约与环保,2014(10):2.
- 5 MCKENDRY P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies[J]. *Bioresource Technology*, 2002, 83(1): 47-54.
- 6 孙立,张晓东. 生物质热解气化原理与技术[M]. 北京:化学工业出版社,2013.
- 7 ROVERA Marjorie R, JOHNSTON Patrick A, WHITMERA Lysle E, et al. The effect of pyrolysis temperature on recovery of bio-oil as distinctive stage fractions[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 105:262-268.
- 8 ELLIOTT D C. Transportation fuels from biomass via fast pyrolysis and hydroprocessing[J]. *WIREs Energy and Environment*, 2013, 2(5): 525-533.
- 9 WESTERHOF R J M, BRILMAN D W F, GARCIA-PEREZ MANUEL, et al. Fractional condensation of biomass pyrolysis vapors [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(4):1817-1829.
- 10 YIN Renzhan, LIU Ronghou, MEI Yuanfei, et al. Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers[J]. *Fuel*, 2013, 112:96-104.
- 11 张齐生,马中青,周建斌. 生物质气化技术的再认识[J]. 南京林业大学学报:自然科学版,2013,37(1):1-10.

- ZHANG Qisheng, MA Zhongqing, ZHOU Jianbin. History challenge and solution of biomass gasification: a review[J]. Journal of Nanjing Forestry University: Natural Science Edition, 2013,37(1):1-10. (in Chinese)
- 12 陈尔旺,陈明强,王君,等.生物油分离技术的研究进展[J].广州化工,2011,39(3):3-5.
CHEN Erwang, CHEN Mingqiang, WANG Jun, et al. Research progress of bio-oil separation[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2011,39(3):3-5. (in Chinese)
- 13 武景丽,汪丛伟,阴秀丽,等.生物油分离方法的研究进展[J].石油化工,2008,37(1):95-99.
WU Jingli, WANG Congwei, YIN Xiuli, et al. Progress and prospect in separation of bio-oil[J]. Petrochemical Technology, 2008,37(1):95-99. (in Chinese)
- 14 隋海清,王贤华,杨海平,等.生物油各组分特性及其应用研究进展[J].太阳能学报,2012,33(增刊):129-135.
SUI Haiqing, WANG Xianhua, YANG Haiping, et al. Research progress on properties and utilization of each component of bio-oil[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2012,33(Supp.):129-135. (in Chinese)
- 15 YANG Zixu, AJAY Kumar, HUNNKE Raymond L. Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015,50:859-870.
- 16 张琦,马隆龙,张兴华.生物质转化为高品位烃类燃料研究进展[J].农业机械学报,2015,46(1):170-179.
ZHANG Qi, MA Longlong, ZHANG Xinghua. Progress in production of high-quality hydrocarbon fuels from biomass[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015,46(1):170-179. (in Chinese)
- 17 姚燕,王树荣,骆仲决,等.生物油轻质馏分加氢试验研究[J].工程热物理学报,2008,29(4):715-719.
YAO Yan, WANG Shurong, LUO Zhongyang, et al. Experimental research on catalytic hydrogenation of light fraction of bio-oil[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2008,29(4):715-719. (in Chinese)
- 18 CHEN Dengyu, ZHOU Jianbin, ZHANG Qisheng, et al. Evaluation methods and research progresses in bio-oil storage stability[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014,40:69-79.
- 19 MOHAN Dinesh, PITTMAN C U, Jr. PHILIP H Steele. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review[J]. Energy & Fuel, 2006,20(3):848-889.
- 20 BRIDGWATER A V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading[J]. Biomass and Bioenergy, 2012, 38:68-94.
- 21 EFFENDI A, GERHAUSER H, BRIDGWATER A V. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008,12(8):2092-2116.
- 22 CZERNIK S, BRIDGWATER A V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil[J]. Energy & Fuels, 2004,18(2):590-598.
- 23 POLLARD A S, ROVER M R, BROWN R C. Characterization of bio-oil recovered as stage fractions with unique chemical and physical properties[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012,93:129-138.
- 24 占子玉,舒新前.生物质热解油的化学组成及其研究进展[J].农机化研究,2008(12):181-184.
ZHAN Ziyu, SHU Xinqian. Chemical composition and research status of bio-oil[J]. Journal of Agricultural Mechanization Research, 2008(12):181-184. (in Chinese)
- 25 KIM Joo Sik. Production separation and applications of phenolic-rich bio-oil—a review[J]. Bioresource Technology, 2015,178:90-98.
- 26 WANG Shurong, GU Yueling, LIU Qian, et al. Separation of bio-oil by molecular distillation[J]. Fuel Processing Technology, 2009,90(5):738-745.
- 27 WILLIAMS P T, BRINDLE A J. Temperature selective condensation of tyre pyrolysis oils to maximise the recovery of single ring aromatic compounds[J]. Fuel, 2003, 82(9):1023-1031.
- 28 WILLIAMS P T, NUGRANAD Nittaya. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks[J]. Energy, 2000, 25(6):493-513.
- 29 石文,张长森,徐兴敏,等.分级冷凝与电捕获器分离精制生物油研究[J].现代化工,2010,30(3):51-53.
SHI Wen, ZHANG Changsen, XU Xingmin, et al. Separation and refinement of bio-oil by fractional condensation and electrostatic precipitator[J]. Modern Chemical Industry, 2010,30(3):51-53. (in Chinese)
- 30 程文龙,谢鲲,张荣明.生物质热解气喷雾冷凝的传热传质特性[J].化学工程,2010,38(11):27-30.
CHENG Wenlong, XIE Kun, ZHANG Rongming. Heat and mass transfer characteristics of spray condensation of biomass pyrolysis gas[J]. Chemical Engineering, 2010,38(11):27-30. (in Chinese)
- 31 朱锡锋,郑冀鲁,陆强,等.生物质热解液化装置研制与试验研究[J].中国工程科学,2006,8(10):89-93.
ZHU Xifeng, ZHENG Jilu, LU Qiang, et al. Development of biomass pyrolysis set and its experimental research[J]. Engineering Science, 2006,8(10):89-93. (in Chinese)
- 32 柳善建,易维明,柏雪源,等.流化床生物质快速热裂解试验及生物油分析[J].农业工程学报,2009,25(1):203-207.
LIU Shanjian, YI Weiming, BAI Xueyuan, et al. Experimental study on biomass fast pyrolysis in fluidized bed and analysis of bio-oil[J]. Transactions of the CSAE, 2009,25(1):203-207. (in Chinese)
- 33 LU Qiang, YANG Xulai, ZHU Xifeng. Analysis on chemical and physical properties of bio-oil pyrolyzed from rice husk[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008,82(2):191-198.
- 34 ZHENG Jilu. Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk: yields and related properties and improvement of the pyrolysis system[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007,80(1):30-35.

- 35 ZHENG Jilu. Pyrolysis oil from fast pyrolysis of maize stalk[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 83(2):205-212.
- 36 ZHENG Jilu, YI Weiming, WANG Nana. Bio-oil production from cotton stalk[J]. *Energy Conversion and Management*, 2008, 49(6):1724-1730.
- 37 CHANG Chihchiang, WU Sengrung, LIN Chicheng, et al. Fast pyrolysis of biomass in pyrolysis gas: fractionation of pyrolysis vapors using a spray of bio-oil[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(5):2962-2967.
- 38 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):9238-9247.
- 39 WESTERHOF R J M, BRILMAN D W F, SWAAIJ W P M, et al. Effect of temperature in fluidized bed fast pyrolysis of biomass: oil quality assessment in test units[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(3):1160-1168.
- 40 左武, 金保昇, 黄亚继, 等. 分级冷凝回收城市污泥热解油[J]. *东南大学学报:自然科学版*, 2013, 43(1):125-129.
ZUO Wu, JIN Baosheng, HUANG Yaji, et al. Pyrolysis oil retrieving from sewage sludge by fractional condensation[J]. *Journal of Southeast University: Natural Science Edition*, 2013, 43(1):125-129. (in Chinese)
- 41 龙潭. 生物质热解气冷凝及生物油燃烧的实验研究与数值模拟[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2014.
- 42 谭洪, 王树荣, 骆仲决, 等. 生物质整合式流化床热解制油系统试验研究[J]. *农业机械学报*, 2005, 36(4):30-33, 38.
TAN Hong, WANG Shurong, LUO Zhongyang, et al. Experimental research on biomass flash pyrolysis for bio-oil in a fluidized bed reactor[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2005, 36(4):30-33, 38. (in Chinese)
- 43 蒋恩臣, 熊磊明, 王明峰, 等. 生物质热解挥发物两级冷凝器的设计[J]. *东北农业大学学报*, 2014, 45(5):110-115.
JIANG Enchen, XIONG Leiming, WANG Mingfeng, et al. Development of biomass pyrolysis volatiles fractional condenser[J]. *Journal of Northeast Agricultural University*, 2014, 45(5):110-115. (in Chinese)
- 44 李永军, 易维明, 柏雪源, 等. 下降管式生物质热解液化技术中的除尘设备[J]. *农机化研究*, 2009, 31(4):187-190.
LI Yongjun, YI Weiming, BAI Xueyuan, et al. Selection and experimental analysis of dust filter in the down flow tube reactor for biomass fast pyrolysis liquefaction[J]. *Journal of Agricultural Mechanization Research*, 2009, 31(4):187-190. (in Chinese)
- 45 李美莲, 柏雪源, 李永军, 等. 生物质热解气中固体颗粒的分离方法综述[J]. *生物质化学工程*, 2012, 46(3):49-55.
LI Meilian, BAI Xueyuan, LI Yongjun, et al. The separation methods of solid particles in biomass pyrolysis gas[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2012, 46(3):49-55. (in Chinese)
- 46 姚燕, 王树荣, 王琦, 等. 生物油替代动力燃油的研究[J]. *动力工程*, 2007, 27(3):458-462.
YAO Yan, WANG Shurong, WANG Qi, et al. Research on utilization of bio-oil as a substitute for fuel-oils for power generation purposes[J]. *Journal of Power Engineering*, 2007, 27(3):458-462. (in Chinese)
- 47 张军, 高希培, 贺心燕, 等. 生物质热解液化装置结焦成因及除结焦研究[J]. *林业机械与木工设备*, 2008, 36(10):16-18.
ZHANG Jun, GAO Xipei, HE Xinyan, et al. Study on coking causes and coke removal of biomass pyrolysis liquefaction device[J]. *Forestry Machinery & Woodworking Equipment*, 2008, 36(10):16-18. (in Chinese)
- 48 张长森, 石文, 徐兴敏, 等. 木屑快速热解液化与产品分析[J]. *化工进展*, 2010, 29(5):952-957.
ZHANG Changsen, SHI Wen, XU Xingmin, et al. Fast pyrolysis of sawdust and analysis of bio-oil produced[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2010, 29(5):952-957. (in Chinese)
- 49 任献涛, 张长森, 李智君, 等. 生物质热解油收集装置的改造[J]. *木材加工机械*, 2012(4):29-31.
REN Xiantao, ZHANG Changsen, LI Zhijun, et al. Retrofit of bio-oil collection device[J]. *Wood Processing Machinery*, 2012(4):29-31. (in Chinese)
- 50 CHEN Tianju, DENG Chunjian, LIU Ronghou. Effect of selective condensation on the characterization of bio-oil from pine sawdust fast pyrolysis using a fluidized-bed reactor r[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(12):6616-6623.
- 51 GOOTY A T, LI Dongbing, BRIENS Cedric, et al. Fractional condensation of bio-oil vapors produced from birch bark pyrolysis[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 124:81-88.
- 52 GOOTY A T, LI Dongbing, BERRUTI Franco, et al. Kraft-lignin pyrolysis and fractional condensation of its bio-oil vapors[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014 (106):33-40.
- 53 LI Dongbing, BERRUTI Franco, BRIENS Cedric. Autothermal fast pyrolysis of birch bark with partial oxidation in a fluidized bed reactor[J]. *Fuel*, 2014, 121:27-38.
- 54 朱锡锋. 生物质热解液化技术研究与发展趋势[J]. *新能源进展*, 2013, 1(1):32-37.
ZHU Xifeng. Research development of biomass fast pyrolysis[J]. *Advances in New and Renewable Energy*, 2013, 1(1):32-37. (in Chinese)
- 55 SUI Haiqing, YANG Haiping, SHAO Jingai, et al. Fractional condensation of multicomponent vapors from pyrolysis of cotton stalk[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(8):5095-5102.
- 56 隋海清, 李攀, 王贤华, 等. 生物质热解气分级冷凝对生物油特性的影响[J]. *化工学报*, 2015, 66(10):4138-4144.
SUI Haiqing, LI Pan, WANG Xianhua, et al. Influence on bio-oil by fractional condensation of biomass pyrolysis vapor[J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(10):4138-4144. (in Chinese)
- 57 廖艳芬, 王树荣, 马晓茜. 纤维素热裂解左旋葡聚糖生成过程模拟研究[J]. *林产化学与工业*, 2006, 26(2):1-6.
LIAO Yanfen, WANG Shurong, MA Xiaolian. Simulation on process of levoglucosan formation during cellulose pyrolysis[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2006, 26(2):1-6. (in Chinese)