doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.11.039

生物油重质油醇类添加剂提质研究

秦丽元[1]　贾月雯[1]　魏晓莉[2]　蒋恩臣[1,3]

(1.东北农业大学工程学院,哈尔滨 150030;2.东北农业大学电气与信息学院,哈尔滨 150030;
3.华南农业大学材料与能源学院,广州 510642)

摘要:通过加入不同质量分数(5% ~25%)的甲醇、乙醇、辛醇及其混合醇对松子壳热解重质油进行提质研究,考察醇添加剂对重质油理化特性影响及其存储稳定性。研究发现加入醇添加剂超声处理后能显著降低重质油的粘度、含水率和 pH 值,并提高其热值;同时使多环芳烃、酮类等物质含量降低,脂肪烃、芳香烃等含量增加。混合醇处理重质油的品质更好,存储 56 d 后性质仍较稳定,粘度和含水率随储存时间延长稍有增加。加入甲辛醇 56 d 后重质油的粘度为 980 mPa·s,含水率为 21.02%,增长速率仅均为原始重质油的一半;且添加量越高,油的热值越高,添加量 25% 时热值为 32.66 MJ/kg。但从热重分析发现甲辛醇添加量为 20% 时燃烧性能最好,其燃烧段的失重速率最大并且燃烧后的灰分最少。

关键词:生物油重质油;醇类添加剂;粘度;含水率;燃烧特性

中图分类号:TK6　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-1298(2017)11-0324-06

Heavy Composition of Bio-oil Upgrading by Alcohol Additives

QIN Liyuan[1]　JIA Yuewen[1]　WEI Xiaoli[2]　JIANG Enchen[1,3]

(1. *College of Engineering*, *Northeast Agricultural University*, *Harbin* 150030, *China*
2. *College of Electrical and Information*, *Northeast Agricultural University*, *Harbin* 150030, *China*
3. *College of Materials and Energy*, *South China Agricultural University*, *Guangzhou* 510642, *China*)

Abstract: Bio-oil is the main product of biomass pyrolysis, which is considered as a promising replacing fuel for fossil oil. But the high oxygen, high viscosity, low heat value and poor stability of bio-oil make it difficult to apply directly. Thus study on the improvement of bio-oil quality is very necessary. Different mass fractions (5% ~25%) of methanol, ethanol, octanol and its two mixed alcohols were used to improve the heavy oil quality which was pyrolysed from pine nut. The physical and chemical properties and storage time of heavy oil with alcohol additive were investigated. The results showed that the addition of alcohol additives could significantly reduce the viscosity, water content and pH value of heavy oil, and enhance its heat value. Simultaneously, the contents of phenols, polycyclic aromatic hydrocarbons and ketones in the heavy oil were decreased, and the contents of aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and alcohols were increased. The heavy oil adding mixed alcohol showed a better stability, and its viscosity and water content were only increased slightly after 56 d. After adding methyl-octanol mixture and stored for 56 d, the viscosity of the heavy oil was 980 mPa·s, and water content was 21.02%. The growth rate was only a half of the original heavy oil. With the increase of methyl-octanol mixture additive amount, the heat value of heavy oil was increased. When the addition amount was 25%, the heat value was 32.66 MJ/kg. However, it was found that the combustion performance was the best when adding 20% of methyl-octanol mixture; the weight loss rate of combustion section was the largest and the amount of ash after combustion was minimal.

Key words: bio-oil heavy oil; alcohol additives; viscosity; water content; combustion characteristics

收稿日期:2017-05-07　修回日期:2017-05-23

基金项目:国家自然科学基金项目(51706040)、黑龙江省青年科学基金项目(QC2015049)、东北农业大学博士基金项目(2012RCB97)、黑龙江省教育厅科学技术研究项目(12531002)和黑龙江省留学回国人员择优资助项目

作者简介:秦丽元(1982—),女,副教授,主要从事生物质能源转化和利用研究,E-mail:qinliyuan2006@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和利用研究,E-mail:ecjiang@sina.com

引言

生物油是生物质热解的主要产物之一，但其难以作为高品位燃料直接利用，主要有两个原因：生物油含氧量高、含水率高、粘度大；生物油的成分极其复杂，含有大量的酸类、醛类及酮类等，生物油中的某些化合物在储存过程中易发生缩合、聚合反应使生物油变质，所以对生物油进行提质改性处理十分必要[1-3]。目前，生物油改性技术主要有添加溶剂、催化裂解、催化酯化、乳化、催化加氢等[4-5]。虽然通过各种改性手段可以提高生物油的品质，但生物油是低成本的燃料，改性的成本会限制生物油的进一步利用。其中，在生物油中添加溶剂对设备要求低、操作工艺简单且能较好地提高生物油的品质，因此得到广泛的研究和推广应用。

目前，通过添加溶剂的方法对生物油进行改性时倾向于小分子添加剂，例如在生物油中加入乙醇，不仅可以提高生物油的品质，也可以降低生物油的粘度实现其雾化燃烧，使混合燃料挥发段和燃烧段的活化能降低，显著改善生物油的燃烧性能[6-7]。同时醇添加剂能显著中和生物油中的酸，降低生物油的腐蚀性，甲醇和乙醇的性质相似，但甲醇极性较乙醇强，与生物油中化合物的反应更为剧烈，而辛醇在生物油乳化时常用作助乳剂，主要是辛醇的亲油基易于与油料相连，从而提高了混合燃料界面膜的机械强度和乳化油的稳定性[8]。在生物油和柴油的乳化液中加入辛醇可使乳化油的稳定性达到 60 h，且醇添加剂价格低、粘度小，在生物油中具有较好的溶解性，是一种用途广泛的有机溶剂[9-10]。

生物油的性质主要受其重质组分的影响，可将其中的轻质组分分离，取下层粘稠的重质油直接进行研究。本文用甲醇、乙醇、辛醇及其混合物作为添加剂，按不同的质量分数加入重质油中，改善其品质，为生物油重质油的推广应用提供一定的理论参考。

1　试验材料与方法

1.1　试验材料

试验所用生物油为松子壳在自主研发的连续热解装置上热解所得[11]，热解温度 500℃，热解时间为 10 min。将热解生物油静置 12 h，去除分层后上层的木醋液，取下层的粘稠部分进行研究（以下简称为重质油）。所得重质油性质：粘度 3 000 mPa·s，热值 22.36 MJ/kg，pH 值 3.10 和含水率 22.32%。

1.2　主要试剂和仪器

主要试剂：甲醇（分析纯）、乙醇（分析纯）、辛醇（分析纯）。

主要仪器：SJIA－150W 型超声波处理器，宁波市鄞州双嘉仪器有限公司；YX－ZR 9302 型自动氧弹量热仪，长沙友欣公司；PWC214 型电子天平，英国 ADAM 公司；PHS－3CW 型 pH 计，上海 BANTE 公司；NDJ－5S 型黏度计，上海越平公司；Jupiter STA449C 型热重分析仪，德国耐驰公司；Agilent 6890 型气相色谱-质谱联用仪，美国安捷伦公司。

1.3　生物油重质油分析方法

热重试验每次样品质量约为 10 mg；试验载气为空气，设定升温速率为 10℃/min，初始温度为室温（25℃），结束时为 800℃。

根据 GB/T260—77 使用蒸馏法测定重质油和醇混合溶液的含水率，以工业溶剂油或直馏汽油 80℃以上的馏分为溶剂，溶剂在使用前要进行干燥处理。

气相色谱质谱联用仪（GC－MS）测定重质油具体化合物组分，GC－MS 的主要参数为 DB－5MS 型色谱柱（30.0 m×0.25 μm×250.00 μm），选用电离能量为 70 eV 的离子源 EI；样品进样量为 1 μL，流量为 1 mL/min。

2　试验与结果分析

2.1　生物油重质油加醇处理试验

将甲醇、乙醇和辛醇及 2 种混合醇作为添加剂加入重质油中，添加质量分数均为 5%、10%、15%、20% 和 25%，在超声波声功率密度为 55 W/L 的条件下处理 11 min。2 种混合醇分别为甲醇辛醇（简称甲辛）和乙醇辛醇（简称乙辛），混合体积比均为 1∶1[12]。在室温条件下测定混合后各样品的 pH 值、粘度和含水率等指标。

生物油重质油的粘度受到多方面因素的影响，如热解时生物质原料和热解条件等[13-14]，而生物油重质油粘度会影响其雾化燃烧，黏度越低越利于其雾化燃烧。含水率是影响重质油稳定性的重要参数之一，重质油的水分主要来自于生物质固有及热解产生的水分[15]；重质油的含水率越高，其稳定性越差[16]。醇添加剂及其添加量对重质油的含水率和粘度有显著的影响。表 1 所示结果为加入不同种类和质量分数醇添加剂后重质油含水率、粘度、pH 值和热值的变化趋势。

从表 1 中的数据发现加入醇添加剂后重质油的含水率降低，从 22.32% 下降到最低的 14.57%。因为醇添加剂和重质油中的水形成醇溶液，且小分子的醇类添加剂和重质油的有机化合物发生均聚等反应，能有效降低重质油中的含水率。同时随醇添加

表 1 生物油重质油加入醇后各理化性能

Tab. 1 Physical and chemical properties of heavy oil after adding alcohol

添加剂	质量分数/%	粘度/(mPa·s)	含水率/%	热值/(MJ·kg^{-1})	pH 值
甲醇	5	810	21.50	27.00	3.78
	10	730	19.80	28.37	3.85
	15	390	19.17	28.38	3.85
	20	200	16.67	29.69	4.08
	25	130	15.92	29.75	4.29
乙醇	5	860	21.89	27.65	3.93
	10	780	21.19	27.75	3.99
	15	420	19.73	29.41	4.09
	20	210	17.13	29.78	4.19
	25	190	16.87	30.57	4.26
辛醇	5	1 000	22.10	31.73	3.50
	10	950	21.00	32.34	3.51
	15	660	20.11	32.86	3.52
	20	350	16.90	33.25	3.53
	25	310	16.39	33.97	3.55
甲辛	5	910	20.47	31.16	3.47
	10	840	18.51	31.20	3.60
	15	480	18.10	31.88	3.73
	20	290	15.93	31.96	3.87
	25	230	14.57	32.66	4.00
乙辛	5	930	20.91	31.53	3.38
	10	860	19.13	31.79	3.71
	15	520	18.87	31.97	3.84
	20	310	16.82	32.16	3.90
	25	280	15.17	32.94	3.97

量增加,重质油的粘度明显降低,从 3 000 mPa·s 下降到最低130 mPa·s;热值逐渐增加,从 22.36 MJ/kg 增加至最高 33.97 MJ/kg。在醇添加剂的质量分数超过 20% 后,醇和重质油混合物含水率和粘度的减小趋势变缓,这时重质油和醇的反应基本达到平衡。醇类物质本身粘度小,能一定程度稀释重质油,而且醇类和重质油中的酚类、羧酸类和醛酮类物质发生反应,减缓了重质油内各组分化合物的聚合,所以能很好地降低重质油的含水率和粘度。因此考虑粘度、含水率及成本等因素,醇类添加剂的质量分数一般为 10% ~20%,经济性更好。

同时从表 1 中数据可以看出不同种类的醇添加剂对重质油各理化性质的影响有显著的差别。甲醇和乙醇分子链较短,具有良好的极性,能有效地与重质油中的羧酸类、醛酮类等物质反应。甲醇和乙醇添加剂效果最为显著,pH 值最高分别为 4.29 和 4.26,相对于原始重质油提高了 38.39% 和 37.42%。辛醇是具有 8 个碳原子的长链醇类,反应活性低于甲醇和乙醇,但辛醇的碳链一端含有羟基(具有亲水性),另一端含有烃基(为疏水性),能聚集在大分子化合物周围,抑制大分子化合物之间的聚合,所以常将辛醇作为乳化剂使用。辛醇自身粘度高于甲醇和乙醇,且为油性液体,作为添加剂单独加入重质油中,效果不明显;但辛醇用作表面活性剂具有很好的乳化作用,所以甲辛和乙辛混合醇作为添加剂加入重质油中 pH 值最高比原始重质油分别提高了 29.03% 和 28.06%,并且随着醇添加量的增加重质油的 pH 值也逐渐增加。

辛醇含碳原子较多,且从表 1 中数据可以看出添加混合醇的热值也高于 2 种单一醇,醇处理后生物油重质油的热值与添加量、碳原子数均呈正相关。甲醇和甲辛的添加量为 20% 时的热值分别为 29.69 MJ/kg 和31.96 MJ/kg,添加量为 25% 时的热值为29.75 MJ/kg 和32.66 MJ/kg;生物油重质油热值的提高在一定程度上弥补了醇添加剂的成本消耗。

2.2 醇添加剂对重质油成分的影响

醇添加剂在重质油中能发生酯化和均聚等反应,使重质油中化合物的种类减少,同时降低醛酮类和多环芳烃等的含量。且在超声辅助条件下,增加重质油和醇添加剂的接触面积,能加速醇添加剂活化,促进反应发生。表 1 中甲醇和乙醇处理后重质油性质相差不大,加入甲醇含水率降低效果更好,因此分别对重质油以及重质油甲醇、重质油辛醇和重质油甲辛混合物进行成分分析,结果如图 1 所示。

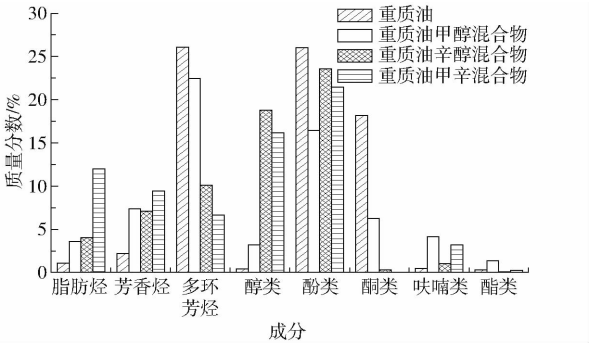

图 1 不同添加剂重质油产物的主要成分

Fig. 1 Main composition of different additives heavy oil products

从图中可以看出,原始重质油中酚类物质的质量分数为 26.02%,而多环芳烃类物质质量分数能达到 26.07%。加入甲醇超声处理后的产物中酯类化合物增多,多环芳烃和酚类的含量降低但不显著;而辛醇和重质油中化合物的反应较少,但产物中多环芳烃含量降低,脂肪烃和芳香烃含量提高,说明辛醇的乳化作用较为显著;加入甲辛混合醇后芳香烃、脂肪烃的含量高于单一醇处理,且多环芳烃及酮类化合物的含量低于单一醇处理,所以混合醇的处理效果优于单一醇。处理前重质油中的多环芳烃主要成分是 2.74% 荧蒽、1.38% 茚、1.93% 芘和 1.25% 苝等;混合醇甲辛添加处理后,多环芳烃的含量降

低，且成分主要是萘及其衍生物，多环芳烃中茚的含量处理后没有检测到，推测其含量已经很低或消失；苯酚的质量分数从 5.47% 下降到 2.86%。重质油加入醇处理后品质有明显的提高，其中脂肪烃、芳香烃及醇的含量增加，多环芳烃、酮类、呋喃类含量减少。

2.3　醇添加剂对重质油稳定性的影响

重质油加入甲醇和乙醇性质相差不大，甲醇的极性更好，因此对甲醇、辛醇、甲辛和乙辛添加处理后生物质重质油的稳定性进行分析，结果如图 2 和图 3 所示。从图 2 可以看出，在室温下储存 56 d 后，原始重质油的粘度有大幅度的增加，由 3 000 mPa·s 提高到4 710 mPa·s，加入甲辛混合醇重质油粘度存储后只有 980 mPa·s。加入醇类添加剂超声处理后，重质油的粘度增长率降低，56 d 后基本趋于稳定状态。随着储存时间的延长，醇处理后的生物油重质油的粘度缓慢提高，这是由于重质油在储存的过程中，重质油化合物的缩聚和聚合反应增加，导致重质油中化合物平均分子量变大，所以重质油的粘度在存储过程中会增加[17]。醇添加剂加入重质油中，增加重质油大分子化合物之间的间距，降低了重质油中聚合反应的发生，从而减缓重质油粘度的增加。加入混合醇添加剂重质油粘度增长率仅在 10.71% ~ 13.14% 之间，低于单一醇和原始重质油粘度增长率。随着醇添加量的提高，重质油的粘度降低，在储存期间醇添加量为 20% 和 25% 时趋势基本一致，这可能是由于醇和重质油中化合物的反应是可逆的，所以不是醇添加量越多越好。

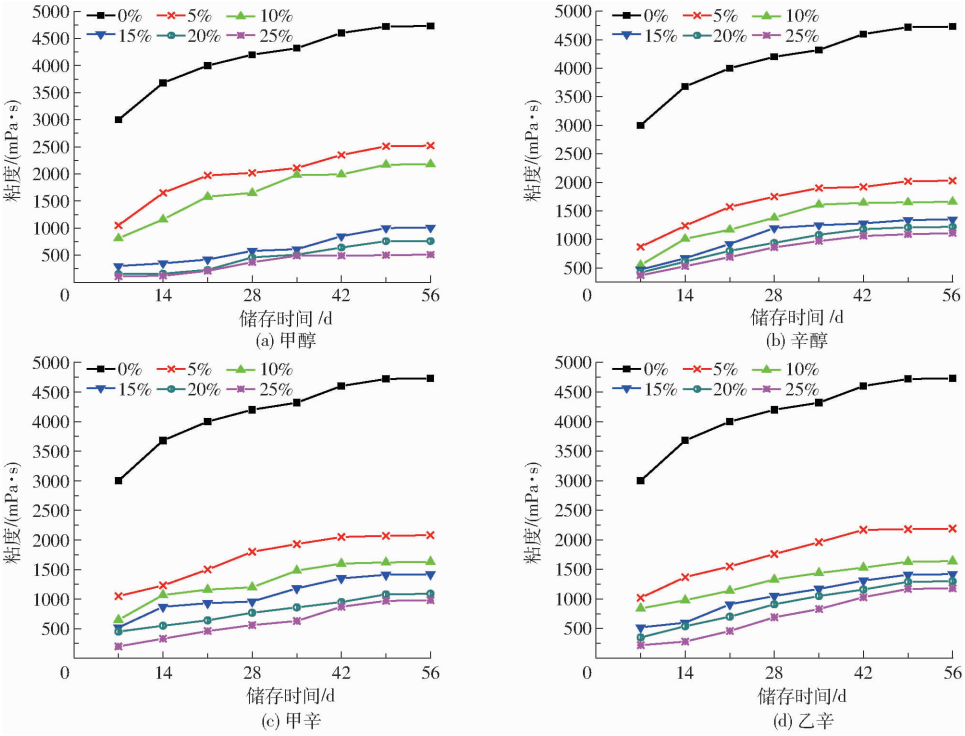

图 2　重质油的粘度随醇添加量和时间的变化

Fig. 2　Changes of viscosity of heavy oil with time and addition amount of alcohol

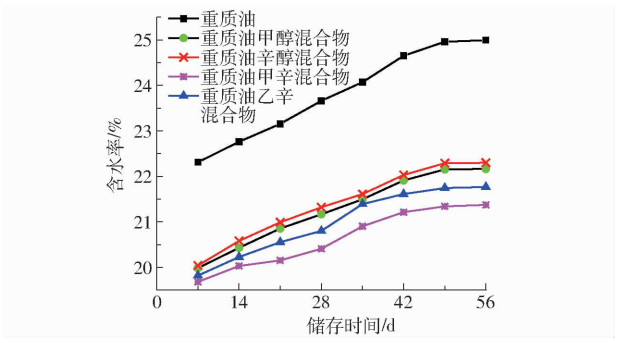

图 3　生物油重质油含水率随储存时间的变化

Fig. 3　Changes of water content of heavy oil with storage time

生物油含水率增加其作为燃料的性质将变差[18]，通过对表 1 中含水率的分析，发现其中醇添加量为 15% 时重质油的含水率在 19% 左右，添加量为 20% 时含水率在 16% 左右，下降较为显著，而醇添加量为 25% 时重质油含水率降低不明显。因此对醇添加量为 20% 的重质油混合物进行分析，图 3 所示是含水率随储存时间的变化结果。从图 3 可知，随着储存时间的延长，重质油的含水率增加，其稳定性逐渐变差。对于原始重质油，含水率的增长主要在储存前 35 d，而且增长率上升较为明显；储存 35 d 后水分的增加速率逐渐变慢，说明重质油的老化反应主要发生在储存前期。储存 56 d 后，原始重质油含水率增长了 11.96%，而加入甲醇添加剂后，重质油含水率增长了 9% 左右，与原始重质油的增长率相比有所降低。加入甲辛和乙辛 2 种混合醇，

重质油含水率 56 d 增长 4% 左右,明显好于原始重质油和单一醇组的重质油。将单一醇加入重质油后,每 7 d 其含水率增长率最低为 2.25% 和 2.37%,而原始重质油为 4.58%;在小分子醇添加剂的基础上加入长链的辛醇,混合醇添加后重质油的含水率增长明显下降,最低值为 1.74%。影响重质油含水率的反应主要有:醇和重质油中酸类发生的酯化反应、聚合及缩聚反应能产生水分;有一些醛类物质和水发生加合反应形成水合醛[19],这些反应能降低含水率;随着储存时间的延长缩聚反应占主导地位,重质油含水率增加,说明油发生老化。

通过对试验中不同醇类添加剂重质油的热值、粘度和含水率测定,都发现混合醇改性重质油的效果优于单一醇;甲辛不同添加量重质油混合液储存 112 d 效果如图 4 所示。随着储存时间的延长,部分样品出现不同程度的分层现象。甲辛添加量 5% 和 10% 时,储存 49 d 时重质油出现分层现象,其中 5% 添加量分层明显;添加量 15% 重质油中的含水率虽增大,但未出现分层;添加量为 20% 时,未出现分层,且重质油的粘度和含水率较低,油的品质较好。

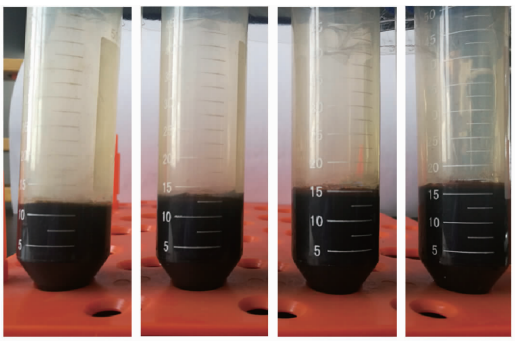

图 4 不同添加量甲辛重质油混合液分层图

Fig. 4 Stratified phenomenon pictures of methyl-octanol mixture and heavy oil with different ratios

2.4 重质油加醇处理热重分析

甲辛混合醇添加量为 5% ~25%,考察加入甲辛处理后重质油的燃烧特性,结果如图 5 所示。重质油在空气气氛的失重过程,可分为 3 个阶段:水和轻质组分挥发的快速失重段,温度为 40 ~320℃;过渡段,温度为 320 ~445℃,此阶段失重较为缓慢,主要是稠环芳烃或大分子低聚物的裂解[20];燃烧阶段,温度在 445 ~645℃之间,主要是前期裂解产生的焦炭和重质油残余部分燃烧。从图 5a 重质油 TG 曲线可知,增加重质油中混合醇的质量分数,失重规律基本不变,但挥发段的失重量增加。原因是加入混合醇添加剂后,重质油中的轻质组分增加,因此重质油挥发分含量增加。在 40 ~320℃轻质组分挥发段,随着重质油中混合醇质量分数的提高,挥发段 DTG 曲线上(图 5b)失重峰的失重速率不断升高,同时峰值温度逐渐降低。当混合醇的添加量为 25% 时重质油最大失重峰出现在 120℃左右,失重率为 24.61%;而混合醇添加量为 20% 的重质油峰值对应温度升高,高于其它几种添加量。因为醇添加剂和重质油中的酸类、酚类物质反应,降低了小分子如甲酸、乙酸等的含量使小分子的分子量提高,而添加量较少时会发生部分醇解反应,所以峰值温度较低。醇添加剂质量分数为 20% 时在 170℃左右达到最大失重率,为 40.14%。

在 320 ~445℃温度区间,主要是重质油中大分子化合物的裂解,混合醇的加入使生物油中的重质组分失重速率增加,混合醇的添加量为 20% 时充分减缓了大分子化合物的聚合反应,使大分子化合物的含量降低,失重速率最大;但当醇的添加量为 25% 时失重速率减小。这主要是因为醇的添加量达到一定时,重质油中的酯化、缩醛等反应向生成大分子的方向进行,而在添加量少时醇解占主导,降低大分子化合物的含量,所以部分重质油醇添加量少,失重速率反而增加。在 445 ~645℃为剧烈燃烧阶段,在重质油的剩余部分燃尽后,有少量的灰分形成。其中甲辛混合醇添加量为 15% 时灰分质量分数为 2.76%;添加量为 20% 时,灰分质量分数约为 1.16%;添加量为 25% 时,灰分质量分数为 1.73%,因此混合醇类添加量为 20%,燃尽效果最好。

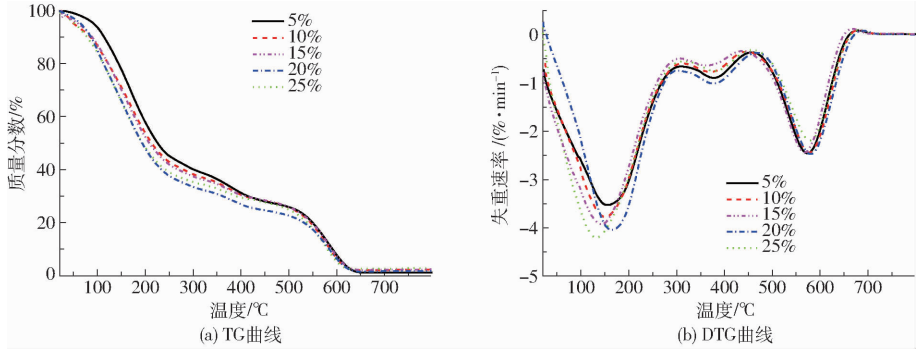

图 5 甲辛混合醇不同添加量生物油重质油的热重曲线

Fig. 5 Thermogravimetric curves of methyl-octanol mixture and heavy oil with different ratios

3　结论

（1）醇添加剂加入重质油中，重质油的品质得到显著的改善。处理后重质油的粘度和含水率降低、热值提高；随着添加量的提高，热值显著增加，但重质油粘度和含水率的增加逐渐趋于平缓。重质油的成分也有明显的变化，多环芳烃、酚类、酮类等物质含量降低，醇类、脂肪烃、芳香烃等含量增加。

（2）生物油重质油加入醇添加剂储存 56 d 后仍趋于稳定状态，老化和含水率的增长主要发生在前期（35 d 内）。储存期间甲辛重质油粘度增长率在 10.71% ~13.14% 之间，均低于原始重质油和单一醇添加。加入混合醇后重质油稳定性更好，含水率增长率明显下降，最低值为 1.74%。

（3）随着醇添加剂质量分数的提高，重质油热重分析挥发段的失重速率逐渐增加。甲辛醇的添加量为 20% 时，大分子有机物易转化为小分子，重质油的燃烧性能更好，其裂解段和燃烧段的失重速率均高于添加量为 25% 的重质油，且形成的灰分较少。

参　考　文　献

1　吕元录，杨建广，李焕源，等. 蜈蚣草水热液化后处理及生物油改性[J]. 环境工程学报，2017，11(3)：1891 - 1898.
LÜ Yuanlu，YANG Jianguang，LI Quyuan，et al. Hydrothermal upgrading and bio-oil modification processing of pteris vittata[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering，2017，11(3)：1891 - 1898. (in Chinese)

2　秦丽元，孙焱，蒋恩臣，等. NiO/HZSM - 5 催化改性生物油模拟物研究[J]. 农业机械学报，2014，45(8)：206 - 213. http：//www. j-csam. org/jcsam/ch/reader/view_abstract. aspx? flag = 1&file_no = 20140833&journal_id = jcsam. DOI：10. 6041/j. issn. 1000-1298. 2014. 08. 033.
QIN Liyuan，SUN Yan，JIANG Enchen，et al. Model component of bio-oil upgrading by NiO/HZSM - 5 catalyst[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery，2014，45(8)：206 - 213. (in Chinese)

3　李巍，汤楚翘，谢新安，等. N-叔丁基-α-苯基硝酮对纤维素超临界乙醇液化产物分布的影响[J]. 燃料化学学报，2017，45(1)：55 - 64.
LI Wei，TANG Chuqiao，XIE Xin'an，et al. Effects of N-tert-butyl-α-phenylnitrone on the product distribution of cellulose liquefaction in supercritical ethanol[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology，2017，45(1)：55 - 64. (in Chinese)

4　CHENG Shouyun，WEI Lin，ZHAO Xianhui，et al. Application，deactivation，and regeneration of heterogeneous catalysts in bio-oil upgrading[J]. Catalysts，2016，6(12)：1 - 24.

5　李小华，王嘉骏，樊永胜，等. Fe、Co、Cu 改性 HZSM - 5 催化热解制备生物油试验[J/OL]. 农业机械学报，2017，48(2)：304 - 313. http：//www. j-csam. org/jcsam/ch/reader/view_abstract. aspx? flag = 1&file_no = 20170241&journal_id = jcsam. DOI：10. 6041/j. issn. 1000-1298. 2017. 02. 041.
LI Xiaohua，WANG Jiajun，FAN Yongsheng，et al. Fe，Co and Cu modified HZSM - 5 catalyst for online upgrading of pyrolysis vapors from rape straw[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery，2017，48(2)：304 - 313. (in Chinese)

6　STAMATOV V，HONNERY D，SORIA J. Combustion properties of slow pyrolysis bio-oil produced from indigenous australian species[J]. Renewable Energy，2006，31(13)：2108 - 2121.

7　张栋，朱锡峰. 生物油/乙醇混合燃料燃烧性能研究[J]. 燃料化学学报，2012，40(2)：190 - 196.
ZHANG Dong，ZHU Xifeng. Study on combustion characteristics of bio-oil/ethanol blend[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology，2012，40(2)：190 - 196. (in Chinese)

8　张健，李文志，陆强，等. 复配乳化剂乳化生物油/柴油技术[J]. 农业机械学报，2009，40(2)：103 - 106.
ZHANG Jian，LI Wenzhi，LU Qiang，et al. Emulsification technology of bio-oil in diesel with combined surfactants[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery，2009，40(2)：103 - 106. (in Chinese)

9　吴小武，刘荣厚，尹仁湛，等. 不同浓度的两种添加剂对生物油稳定性的影响[J]. 太阳能学报，2014，35(1)：1 - 7.
WU Xiaowu，LIU Ronghou，YIN Renzhan，et al. Effects of mixed additives on the stability of bio-oil[J]. Acta Energriae Solaris Sinica，2014，35(1)：1 - 7. (in Chinese)

10　阮仁祥，张颖，朱锡峰. 生物油的分离与乳化研究[J]. 现代化工，2010，30(12)：37 - 39.
RUAN Renxiang，ZHANG Ying，ZHU Xifeng. Research on separation and emulsification of bio-oil[J]. Modem Chemical Industy，2010，30(12)：37 - 39. (in Chinese)

11　WANG Mingfeng，LIU Min，XU Xiwei，et al. Biomass catalytic pyrolysis with Ni based catalyst to produce hydrogen rich gas[J]. Journal of Northeast Agricultural University，2010，17(4)：43 - 49.

12　刘旭，朱锡峰. 混合醇对生物油稳定性影响的研究[J]. 太阳能学报，2015，36(6)：1391 - 1396.
LIU Xu，ZHU Xifeng. Effect of mixed alcohol on stability of bio-oil[J]. Acta Energriae Solaris Sinica，2015，36(6)：1391 - 1396. (in Chinese)

13　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.
WANG Shurong，LUO Zhongyang，TAN Hong，et al. The analyses of characteristics of bio-oil produced from biomass by flash pyrolysis[J]. Journal of Engineering Thermophysics，2004，25(6)：1049 - 1052. (in Chinese)

14　魁彦萍，曹晶，周赫，等. 生物油的成分分析及物性测定[J]. 化工生产与技术，2010(5)：52 - 54.
KUI Yanping，CAO Jing，ZHOU He，et al. Analysis of component of bio-oil and determination of properties of bio-oil[J]. Chemical Production and Technology，2010 (5)：52 - 54. (in Chinese)

15　王敏，艾宁，蔡腾跃，等. 熔盐裂解液化生物质的研究[J]. 林产化学与工业，2009，29(5)：41 - 46.
WANG Min，AI Ning，CAI Tengyue，et al. Study on pyrolytic liquefaction of biomass in molten salt[J]. Chemistry and Industry of Forest Products，2009，29(5)：41 - 46. (in Chinese)

16　王丽红，吴娟，易维明，等. 玉米秸秆粉热解生物油的分析及乳化[J]. 农业工程学报，2009，25(10)：204 - 209.
WANG Lihong，WU Juan，YI Weiming，et al. Compositional analysis of bio-oil pyrolysed from corn stalk and emulsification of bio-oil in diesel oil[J]. Transactions of the CSAE，2009，25(10)：204 - 209. (in Chinese)

17　VAMVUKA D. Bio-oil，solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes—an overview[J]. International Journal of Energy Research，2011，35(10)：835 - 862.

18　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 Chemistey Research，2007，46(26)：9238 - 9247.

19　LU Qiang，LI Wenzhi，ZHU Xifeng. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils[J]. Energy Conversion and Management，2009，50(5)：1376 - 1383.

20　刘少敏，陈明强，胡青松，等. 固定床反应器中生物油水溶性组分热解反应动力学[J]. 石油学报(石油加工)，2013，29(3)：422 - 426.
LIU Shaomin，CHEN Mingqiang，HU Qingsong，et al. Pyrolysis kinetic analysis for water-soluble fraction of bio-oil in fixed bed reactor[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)，2013，29(3)：422 - 426. (in Chinese)