

doi: 10.3969/j.issn.0253-2417.2015.03.003

热过滤对流化床快速热解制取生物油产率和品质的影响



ZHU Shen-jia

朱沈嘉, 刘运权*, 王夺, 叶跃元, 李水荣

(厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102)

摘要: 在 1 kg/h 的小型鼓泡流化床热解反应装置中增设一热过滤装置, 对杉木快速热解制取生物油进行了研究, 考察了热过滤装置对生物油产率和品质的影响。结果表明: 热解油(未经热过滤)和过滤油(经过热过滤)的产率随热解温度的升高先上升后下降, 并都在 475 °C 时达到最大值, 分别为 58.1% 和 50.7%。热过滤装置的引入降低了生物油的产率(下降 5% ~ 10%), 且热解温度越高, 过滤油产率下降越明显。相比于热解油 I, 过滤油 I 的含水率从 13.77% 增加到 15.83%, pH 值从 2.18 上升到 2.23, 热值由 20.47 MJ/kg 降低到 19.53 MJ/kg, 但固体含量、碱金属和碱土金属均有显著下降, 总体下降约 75%, 减少了生物油中自聚反应的发生。在老化实验过程中, 过滤油 I 的含水率、黏度分别增加了 10.2% 和 57.6%, 但较热解油 I 变化幅度小; 通过 GC-MS 分析其组成变化, 发现过滤油 I 中各组分含量变化幅度较热解油 I 小, 表明热过滤使其中不利反应的发生得到了抑制, 稳定性较好, 显示出热过滤装置对生物油品质提升的良好促进作用, 有利于生物油的储存、运输和使用。

关键词: 快速热解; 热过滤; 生物油; 老化

中图分类号: TQ35; TK6

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2015)03-0013-07

引文格式: 朱沈嘉, 刘运权, 王夺, 等. 热过滤对流化床快速热解制取生物油产率和品质的影响[J]. 林产化学与工业, 2015, 35(3): 13-19.

Effects of Hot Filtration on Yield and Quality of Bio-oil from Fast Pyrolysis of Chinese Fir in Fluidized Bed Reactor

ZHU Shen-jia, LIU Yun-quan, WANG Duo, YE Yue-yuan, LI Shui-rong

(College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: A hot filter was added to a 1 kg/h bench-scale continuous bubbling fluidized bed system for the fast pyrolysis of Chinese fir to get bio-oils. The effects of hot filter on the yield and stability of bio-oils were studied. The results indicated that both the yields of pyrolysis oil (without hot filtration) and filtered oil (after hot filtration) increased with the increase of pyrolysis temperature and decreased after 475 °C, at which the maximum yields were 58.1% and 50.7%, respectively. The addition of hot filter resulted in lower oil yield (approximate 5% - 10% decrease), which became worse when pyrolysis temperature increased. Compared to the pyrolysis-oil I, the water content of filtered-oil I increased from 13.77% to 15.83%, pH value increased from 2.18 to 2.23, and high-heating value decreased from 20.47 MJ/kg to 19.53 MJ/kg. However, it also showed significant reduction in solids contents, alkali and alkaline earth metals, and the overall decline was about 75%, which suppressed the happening of self-polymerization in bio-oils. During the aging tests, water content and kinematic viscosity of filtered-oil I increased by 10.2% and 57.6%, but the fluctuation was less than that of pyrolysis-oil I. GC/MS analysis of the bio-oils showed that less fluctuation in composition was observed in the filtered-oil I. This indicated a positive impact of the hot filter on the quality of bio-oil.

Key words: fast pyrolysis; hot filtration; bio-oil; aging test

生物质是地球上最广泛存在的物质, 也是一种绿色、清洁的可再生能源, 作为化石能源的最佳替代

收稿日期: 2014-08-19

基金项目: 国家“973”资助项目子课题(2012CB215306)

作者简介: 朱沈嘉(1990—), 男, 浙江金华人, 硕士生, 主要从事生物质快速热解的研究工作

* 通讯作者: 刘运权(1963—), 教授, 主要从事生物质热化学转化研究; E-mail: yq_liu@xmu.edu.cn.

品之一,其利用有助于减缓全球变暖的进程^[1]。通过生物方法(发酵和厌氧消化)或热化学方法(气化和液化)均可将生物质转化为生物燃料。其中,生物质快速热解是生物质转化的热门技术之一,它可以将生物质转化为生物油、生物炭和不凝性气体^[2-3]。生物油是生物质快速热解的主要产物,但生物油成分极其复杂,且存在黏度大、酸性强、含氧量高以及稳定性差等缺点^[4],直接作为车用燃料利用受到限制。此外,生物质经快速热解产生的热解蒸汽夹带着固体离开反应器,一般须经旋风分离器将固体粉末分离下来后进行冷凝得到生物油。生物质原料中常混有一些细小的生物质颗粒,它们通过快速热解可产生平均粒径小于 $5\ \mu\text{m}$ 的固体粉末,而常规的旋风分离器难以有效地除去粒径小于 $10\ \mu\text{m}$ 的固体^[5]。因此,仅用旋风分离得到的生物油难免会夹带着少量微小的生物炭。这些微小的生物炭在蒸汽锅炉、柴油发动机或汽轮机中燃烧会释放出灰分和碱金属,导致锅炉、柴油发动机或汽轮机内壁结垢,侵蚀材料^[6-7]。碱金属和碱土金属在生物油储存的过程中还可能会催化一些有害的化学反应,引起生物油黏度的快速提高,稳定性下降^[8]。在快速热解反应器后增加一个气体热过滤装置,可以有效地除去热解蒸汽中夹带的微小生物炭,是改善生物油品质的有效方法之一。目前国内外已有一些研究者在这方面做了一些努力或尝试。Agblevor等^[6]通过在反应系统中引入圆形不锈钢热过滤装置,获得了黏度较低、碱金属含量低的生物油。Hoekstra等^[9]在热解反应器中内置一个过滤装置,通过抽真空的方法,一部分热解蒸汽通过过滤装置,另一部分热解蒸汽通过旋风分离装置,过滤得到的生物油中固体、灰分以及碱金属的含量明显减小。Chen等^[10]利用高温陶瓷热过滤装置的方法改善生物油品质,并对生物油进行了理化性质的分析,包括组分分析,但缺乏对生物油老化过程中成分变化的进一步分析。鉴于国内在这方面总体上来说工作还较少,尤其是缺乏在较大型连续装置中进行试验的数据,本研究在自行开发的 $1\ \text{kg/h}$ 连续热解反应器^[11]中增设一个热过滤装置,进一步考察热过滤装置对生物油产率、组成及生物油老化过程中成分变化的影响,以期热过滤装置在提升生物油品质方面的应用提供一些理论依据或实践参考。

1 实验

1.1 原料分析

实验所采用的杉木木屑来自于厦门本地。实验前先将杉木木屑($1.0\sim 3.2\ \text{mm}$)置于 $105\ ^\circ\text{C}$ 环境下烘 $2\ \text{h}$,然后放入实验装置的生物质储罐内备用。取一部分烘干后的杉木木屑进行工业分析(参照GB/T 28731—2012 固体生物质燃料工业分析方法),其水分、挥发分、灰分和固定碳分别为 6.99% 、 75.18% 、 4.46% 和 13.37% ;同时,采用德国Elementar公司的Vairo EL CHNS元素分析仪进行元素分析,其C、H和N元素分别为 47.87% 、 6.04% 和 0.06% ,O及其它元素为 46.03% ;此外,对杉木3大组分的含量也进行了测定,其纤维素、半纤维素和木质素分别为 40.57% 、 15.25% 和 30.98% 。

1.2 实验装置

生物质快速热解实验装置^[11]如图1所示,主要由进料系统、气体预热器、反应器、分离系统和冷凝系统等组成,其生物质的处理能力为 $1\ \text{kg/h}$ 。生物质首先放入生物质储罐中,通过两级进料系统将生物质送入鼓泡式流化床反应器中,经两级旋风分离器实现气-固分离后,大部分的可凝性高沸点大分子有机物在喷淋塔中冷凝,得到生物油I;密度较小来不及沉降的生物油在沉降槽中进行沉降并获得生物油II;余下的热解蒸汽在冰浴冷凝槽中进一步冷凝形成生物油III。最后,不凝性气体经流量计计量后排空。

在如图1所示基本装置的基础上,对汽固分离系统进行改装,即在第二级旋风分离器之后增设了一个316L不锈钢气体热过滤装置,以除去热解蒸汽中未被旋风分离器分离下来的微小炭粉。图2为热过滤装置的结构图,该装置内部是一个圆形的滤芯,外面为壳体,壳体表面缠绕加热带,以保持热过滤时蒸气不被冷凝下来。根据快速热解反应器的处理能力、操作时间以及欲得到的生物油的品质选择不锈钢滤芯,具体参数如下:孔径为 $0.042\ \text{mm}$;设计气体流量为 $7\sim 8\ \text{m}^3/\text{h}$;除尘效率 80% 以上;初始压降为 $5\ \text{kPa}$ 。热解蒸汽经过热过滤装置时,夹带着的固体颗粒逐渐在滤芯的外表面聚集,慢慢形成尘饼,同时产生附加的压降,达到过滤的目的。每次操作时,当压降达到极限压降时便停止操作。若要对过滤器进行再生,可以通过脉冲式的氮气反向吹扫去除尘饼。该热过滤装置具有过滤效果稳定、操作简单、维护方便以及耐高温和耐腐蚀等优点,可以除去生物油中大部分的微小炭粉。本研究把经热过滤装置过滤,再经多级冷凝系统冷凝获得的生物油称为过滤油。装置改造前未经热过滤冷凝得到的生物油称为热解油。

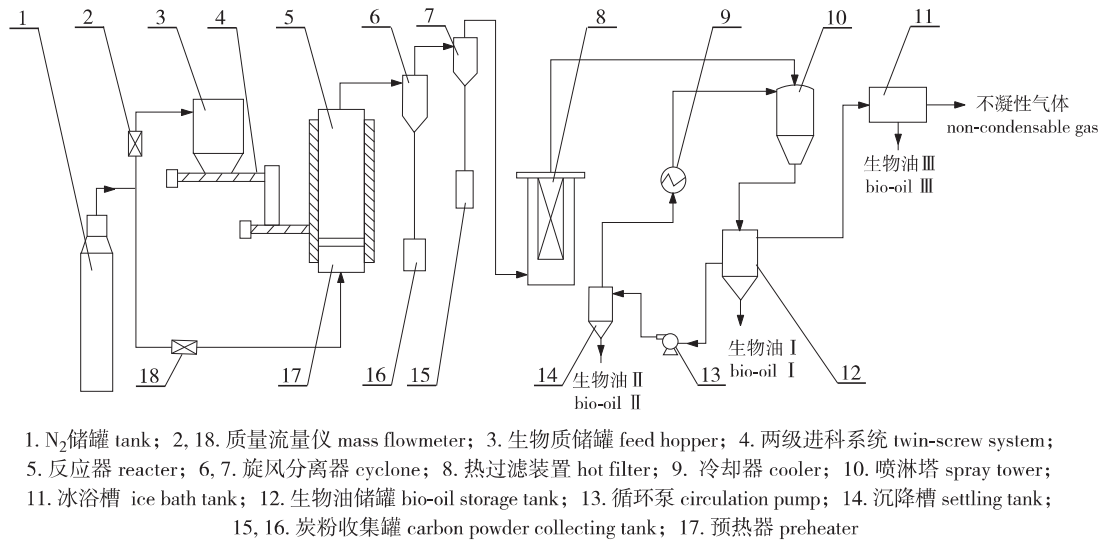


图 1 生物质快速热解流程图
Fig. 1 Schematic diagram of biomass fast pyrolysis unit

1.3 实验

1.3.1 生物油收集 选取的热解温度范围(流化床进料入口温度)为 425~525 °C, 进料速率为 1 kg/h。

通过改变热解温度,测定在不同的热解温度下热解油与过滤油的产率,确定最佳的热解温度。将收集到的生物油、生物炭分别称质量,并通过装置中气体累积流量计记录到的气体体积换算为气体质量,进行系统的物料平衡核算。

1.3.2 生物油老化实验 分别取 475 °C 的热解油 I 和过滤油 I 各 60 g 置于 100 mL 密闭容器内,进行生物油稳定性的加速老化实验。在 80 °C 下储存 120 h,分别在第 6、12、18、24、36、48、72、96 和 120 h 的时间点取样,测定其黏度、pH 值和含水率。生物油在 80 °C 下储存 24 h,其黏度变化相当于在室温下储存一年^[12]。因此,取 24 h 的老化样品进行化学组成分析,对热解油 I 和过滤油 I 老化前后的组成变化情况进行分析对比。

1.4 分析方法

生物油的元素分析采用 Vario EL III 元素分析仪进行测定; pH 采用 starter 3C pH 计测定; 热值采用 MTZW-A4 高精度两用全自动量热仪测定; 含水率采用瑞士 METTLER TOLEDO KF-V30 卡式水分测定仪测定。此外,生物油的黏度根据 GB/T265《石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法》,采用 SYP1003-III 运动黏度测定器测定,测定温度为 40 °C。生物油中固体含量的测定方法如下:取约 10 g 生物油,加入 100 mL 无水乙醇,用 1 μm 滤纸反复过滤,直至滤液澄清,滤纸干燥后称质量。生物油的碱金属和碱土金属含量采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)进行测定。

生物油的组成分析采用日本岛津 QP2010SE GC-MS 进行分析。氦气作为载气,进气速率为 1.20 mL/min。

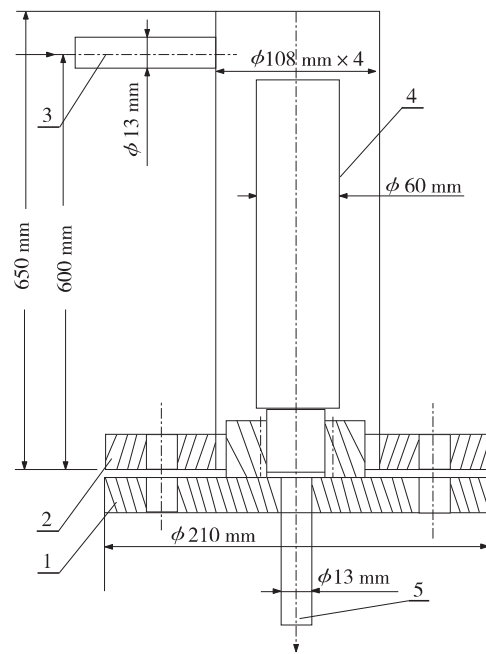


图 2 热过滤装置结构图
Fig. 2 Configuration of the hot filter

分离柱为 Rtx-5MS 不锈钢柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。将收集得到的生物油取 1 mL 用丙酮稀释至体积分数为 5% 然后透过滤膜抽取 1 mL 进行检测。GC 升温程序如下:在 50 °C 保持 3 min 按 4 °C/min 的升温速率升至 250 °C 并保持 2 min。离子源温度为 280 °C。根据 NIST 谱库同时参考其它生物油组分 确定所得生物油的化学组成。

2 结果与讨论

2.1 热解温度对产率的影响

温度是影响生物质快速热解的一个重要因素,不同温度下杉木快速热解得到的 3 种产物的产率变化如图 3 所示。结果表明,通过该实验装置运行得到的实验结果具有较好的物料平衡(气液固 3 种产物的产率之和达 85%~90%) 实验数据相对准确、可靠。从整体上来看,随着热解温度升高,热解油和过滤油产率都呈现先增大后下降的趋势,且在 475 °C 时产率达到最大,分别为 58.1% 和 50.7%。热过滤装置的引入,增加了热解蒸气流经整个系统的阻力,延长了热解产物在较高温度的停留时间,导致热解蒸气二次裂解程度加深,故而过滤油产率下降。此外,炭沉积在过滤装置中,其中的碱金属等杂质也会对热解蒸气产生催化作用,导致过滤油产率的进一步降低^[9]。在 425~525 °C 的热解温度区间内,过滤油产率要比热解油产率低 5%~10%,而过滤气产率也在各个温度下都高于热解气产率,进一步证实了这一猜想。相比而言,热过滤装置的引入对生物炭的产率和性质都影响不大。生物炭产率一般都随着温度的上升而下降,生物炭元素组成也大致相同,其 C、H 和 N 元素一般都在 60%、5.0% 和 0.1% 左右。

从图 3 中还可以观察到 475 °C 以后热解温度越高,过滤油产率下降越明显,同时过滤气产率的增加也越明显。这可能是由于热解温度高,生物质热解得更加充分,得到的热解蒸气的小分子有机物相对较多;通过热过滤装置发生二次裂解将小分子的生物油转化为不凝性气体,使得生物油的产率也下降得较快。

2.2 生物油理化性质

对 475 °C 时热解温度下得到的生物油进行理化性质分析,其含水率、pH 值、热值和元素分析的结果列于表 1。由表 1 可见,过滤油中的含水率明显高于热解油。生物油中的水主要来源于两个部分,一部分是原料自身含有的水分,另一部分是生物质热解过程中脱水反应的产物^[13]。热解蒸气通过气体热过滤装置加剧了热解蒸气的二次裂解,产生更多的水。在生物油中,pH 值主要是受挥发性酸和水的稀释效应影响^[14]。从表 1 中还可看出,生物油的 pH 值在 2.18~2.48,其中过滤油的 pH 值均比各自对应的热解油要高,这可能是由于过滤油中的挥发性有机酸发生降解生成小分子气体和水,最终导致过滤油中的挥发性酸含量下降。热值的变化与含水率的变化有着密切的联系,通过热过滤装置得到的过滤油,其二次裂解程度增加,含水率增加,pH 值上升,同时也可以看到过滤油中的 C 元素含量比热解油中的要低,热值降低。

2.3 热解油和生物油的对比

实验中,生物油 I 占生物油总产率的 75%;生物油 II 含量较少,仅占 10%,而生物油 III 主要以水相为主,占总产率的 15%,所以,实验主要对生物油 I 的特性进行分析对比。

2.3.1 固体、碱金属和碱土金属含量

生物油中含有的固体炭对于生物油的应用十分不利,在重力作用下它们会沉积在容器的底部,并且发生聚集,逐渐变大。而聚集的固体还会使得生物油黏度迅速增大,不利于生物油的输送和雾化,同时容易腐蚀和堵塞燃料喷射系统。生物油中的固体还会催化生物油中的化合物发生反应,加速其老化,最终导致相分离。生物炭也会影响生物油的燃烧,使其燃烧不完全^[5,15-16]。对生物油的固体含量测定表明:增加一个高温气体热过滤装置可以有效地除去生物油中粒

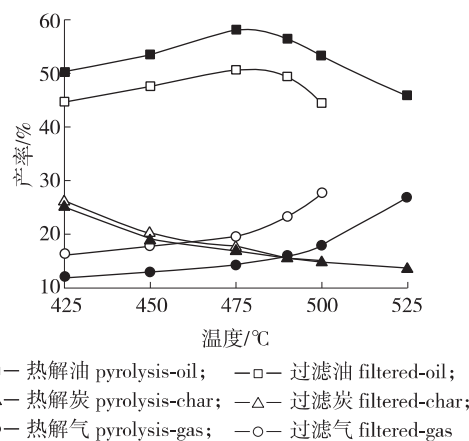


图 3 热解温度对快速热解各产物产率的影响
Fig. 3 Effect of temperature on the product yields of fast pyrolysis

径较小的固体颗粒。热解油 I 的固体质量分数为 0.18% ,而过滤油 I 的固体质量分数低于 0.04% ,即固体含量有了明显的降低 ,减少了生物油中自聚反应的发生 ,有利于其稳定性。

表 1 生物油的理化性质

Table 1 Physio-chemical properties of bio-oils

生物油 bio-oil	含水率/% moisture content	pH 值 pH value	热值/(MJ·kg ⁻¹) heating value H _{HV}	元素分析 ¹⁾ ultimate analysis/%			
				C	H	N	O*
热解油 I pyrolysis-oil I	13.77	2.18	20.47	51.08	6.42	<0.01	42.49
热解油 II pyrolysis-oil II	14.41	2.40	19.14	48.55	6.84	<0.01	44.60
热解油 III pyrolysis-oil III	23.48	2.38	17.16	44.62	7.44	<0.01	47.93
过滤油 I filtered-oil I	15.83	2.23	19.53	46.85	6.68	<0.01	46.46
过滤油 II filtered-oil II	21.82	2.48	18.62	44.02	6.30	<0.01	49.67
过滤油 III filtered-oil III	30.12	2.44	16.07	42.31	7.75	<0.01	49.93

1) * : 差值法 calculated by difference

生物油中的灰分主要存在于固体炭中 ,灰分的存在使得生物油不适合在传统的锅炉和汽轮机中燃烧 ,因为在燃烧过程中 ,灰分会在其表面结垢 ,进而腐蚀装置^[6-7,9]。高温气体热过滤装置同样可以有效的降低生物油中的灰分。如表 2 所示 ,过滤油 I 中的 Al、Zn 等金属元素几乎全部被除去 ,碱金属和碱土金属(Na、Ca、Mg) 含量显著减少 ,金属 Fe 元素也大幅下降。根据结果分析 ,过滤油 I 的固体质量分数、碱金属和碱土金属质量分数总体下降了约 75% ,可以减少生物油存储过程中因金属离子的存在导致的催化自聚反应的发生。

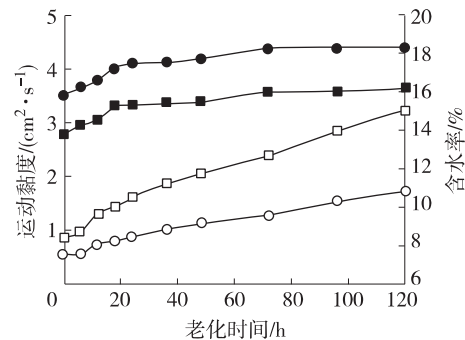
表 2 生物油固体、碱金属和碱土金属

Table 2 Solids alkali metal and alkaline earth metals content of bio-oil

生物油 bio-oil	固体/% solid	Na/ (mg·L ⁻¹)	K/ (mg·L ⁻¹)	Al/ (mg·L ⁻¹)	Mn/ (mg·L ⁻¹)	Ca/ (mg·L ⁻¹)	Mg/ (mg·L ⁻¹)	Fe/ (mg·L ⁻¹)	Zn/ (mg·L ⁻¹)
热解油 I pyrolysis-oil I	0.18	9.76	—	2.17	4.54	13.97	4.06	47.56	2.78
过滤油 I filtered-oil I	<0.04	2.89	—	<0.66	<0.44	<3.58	<1.1	11.96	<0.71

2.3.2 稳定性 生物油主要是由木质素、纤维素和半纤维素这 3 种大分子聚合物裂解成低分子有机物再经冷凝得到的 ,其成分十分复杂 ,包含各种化合物多达数百种 ,几乎囊括了所有种类的含氧化合物。在处理过程中 ,各类化合物之间会发生相互反应 ,会导致生物油的平均相对分子质量和含水率增大^[15]。在评价生物油的品质时 ,生物油的稳定性是一个十分重要的内容。为此 ,将两种油进行老化实验(密封放入 80 °C 烘箱中) ,分别测定两种油运动黏度(40 °C) 和含水率随时间的变化情况(图 4) ,作为衡量生物油稳定性的指标^[17]。在老化过程中 ,生物油运动黏度和含水率均有所增加。在 80 °C 下老化 24 h 的热解油 I 运动黏度增加了 65.0% ,过滤油 I 的运动黏度则只增加了 57.6%。随着老化时间的增长 ,两种油运动黏度继续增加 ,过滤油 I 运动黏度增加的速率要明显低于热解油 I ,运动黏度的降低有利于改善其流动性能。

由图可见 ,生物油的含水率在最初 24 h 内增加迅速(热解油 I 和过滤油 I 含水率分别增加了 11.5% 和 10.2%) ,但之后的 96 h 变化较缓。这可能是由于生物油内部刚开始易发生酯化、缩醛或聚合反应而产生水^[8,18]。相对的 ,热解油 I 和过滤油 I 的 pH 值也从最初的 2.18 和 2.23 在 12 h 内分别降低到 2.06 和 2.18 ,但在随后继续老化的过程中则有增有减 ,呈随机分散、无明显规律的状态 ,这与 Czernik 的结论一致^[8]。通过对老化过程中运动黏度和含水率的变化幅度比较发现过滤油 I 的稳定性



运动黏度 kinematical viscosity:
 —□—热解油 I pyrolysis-oil I; —○—过滤油 I filtered-oil I
 含水率 water content:
 —■—热解油 I pyrolysis-oil I; —●—过滤油 I filtered-oil I

图 4 老化时间对生物油运动黏度(40 °C) 和含水率的影响

Fig. 4 Effect of aging time on the kinematical viscosity (40 °C) and water content of bio-oil

要优于热解油 I 这是因为运动黏度和含水率的增加是生物油中发生聚合反应导致的,而运动黏度和含水率变化幅度越大,生物油越不稳定。因此热过滤有助于生物油稳定性的提高。

2.3.3 GC-MS 分析 为分析过滤油运动黏度增长速度相对缓慢的原因,进一步对生物油的组分进行了分析。生物油所包含的有机物种类十分繁多,要将其中所有的成分全部辨别出来极其困难,目前主要采用气质联用法(GC-MS)进行测定^[19]。表3是老化前后热解油 I 和过滤油 I 主要成分含量的变化情况(相似度均在80%以上)。

表3 生物油老化(80 °C)前后主要成分的GC-MS检测结果
Table 3 GC-MS analysis results of bio-oil before and after aging at 80 °C

保留时间/ min retention time	化合物 compound	分子式 molecular formula	GC 含量 GC content / %			
			热解油 I pyrolysis-oil I		过滤油 I filtered-oil I	
			未老化 without aging	24 h 老化 aging for 24 h	未老化 without aging	24 h 老化 aging for 24 h
2.58	丙酸 propanoic acid	C ₃ H ₆ O ₂	0.29	0.35	0.28	0.31
3.50	1-羟基-2-丙酮 1-hydroxy-2-propanone	C ₃ H ₆ O ₂	6.22	3.32	5.27	3.16
3.73	丁二醛 butanedial	C ₄ H ₆ O ₂	2.72	1.40	2.53	1.41
5.17	糠醛 furfural	C ₅ H ₄ O ₂	1.08	1.06	1.25	0.92
8.31	2(5H)-呋喃酮 2(5H)-furanone	C ₄ H ₄ O ₂	0.77	0.56	0.43	—
8.68	1,2-环戊二酮 1,2-cyclopentanedione	C ₅ H ₆ O ₂	2.42	0.44	2.22	—
11.61	2,2-二乙基-3-甲基恶唑烷 2,2-diethyl-3-methyl-oxazolidine	C ₈ H ₁₇ NO	1.03	—	0.79	—
12.90	3-甲基-1,2-环戊二酮 3-methyl-1,2-cyclopentanedione	C ₆ H ₈ O ₂	1.62	1.82	1.74	1.91
15.28	愈创木酚 guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	5.61	6.69	5.60	6.17
19.28	2-甲氧基-4-甲基苯酚 2-methoxy-4-methyl-phenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	7.29	8.35	7.25	7.99
22.38	4-乙基-2-甲氧基苯酚 4-ethyl-2-methoxy-phenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	1.73	2.08	1.86	2.12
23.62	4-羟基-3-甲基苯乙酮 4-hydroxy-3-methylacetophenone	C ₉ H ₁₀ O ₂	2.31	0.72	1.82	0.81
24.92	2,6-二甲氧基苯酚 2,6-dimethoxy-phenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	1.32	1.32	1.37	1.38
25.08	丁香酚 eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	2.67	3.02	2.4	2.85
25.39	2-甲氧基-4-丙基苯酚 2-methoxy-4-propyl-phenol	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	1.90	1.41	1.73	1.47
26.57	香草醛 vanillin	C ₈ H ₈ O ₃	2.43	3.31	2.59	2.94
26.75	4-丙基-2-甲氧基苯酚 4-propenyl-2-methoxyphenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	10.08	6.31	10.47	7.09
29.32	1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-乙酮 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanone	C ₉ H ₁₀ O ₃	1.54	1.93	1.81	2.05
30.67	1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙酮 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propanone	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	3.67	2.77	3.18	3.49
32.71	雪松醇 cedrol	C ₁₂ H ₂₆ O	2.93	—	1.90	—
35.52	2,6-二甲氧基-4-(2-丙烯基)苯酚 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	1.48	1.87	1.57	1.66
36.51	3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙烯醛 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propenal	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	2.22	2.57	2.85	2.98

从表3可以看出,生物油成分在80 °C下老化24 h其含量发生了明显的变化,反映出生物油在老化过程中成分之间发生了一些化学反应。其中,热解油 I 在老化过程中有16种有机物的含量变化幅度要比过滤油 I 的老化剧烈,且有8种组分的含量变化较大。表中以苯环为主要结构连接一些羟基、甲基等官能团的化合物的总含量基本保持不变,而一些小分子或无苯环结构的大分子的总含量均下降。可以推测这些小分子化合物或无苯环结构的大分子较为活泼,易发生酯化、氧化、聚合等反应。如1-羟基-2-丙酮分别降低了2.90%和2.11%;丁二醛分别降低了1.32%和1.12%;雪松醇分别降低了2.93%和1.90%。此外,虽然以苯环为主要结构的化合物总含量基本保持不变,但不同的含苯环化合物含量却发生明显的变化。比如愈创木酚分别增加了1.08%和0.57%;2-甲氧基-4-甲基苯酚分别增加了1.06%和0.74%;4-羟基-3-甲基苯乙酮分别降低了1.59%和1.01%;香草醛分别增加了0.87%和0.35%;4-丙基-2-甲氧基苯酚分别降低了3.77%和3.38%。这些化合物都是以苯环为骨架连接一些羟基、醛基、甲基等基团,围绕着苯环的取代基发生氧化、加成或聚合等反应。

3 结 论

3.1 研究了热过滤对流化床快速热解制取生物油产率和品质的影响。结果表明热解油和过滤油的产率均随热解温度的升高呈现先上升后下降的趋势,在 475 °C 时,均达最大值,分别为 58.1% 和 50.7%。热过滤装置的引入虽降低了生物油产率(下降 5%~10%),且热解温度越高,过滤油产率下降越明显,但有利于提高过滤油的稳定性。

3.2 相比于热解油,过滤油 I 的含水率从 13.77% 增加到 15.83%,pH 值从 2.18 上升到 2.23,热值由 20.47 MJ/kg 降低到 19.53 MJ/kg,但固体含量、碱金属和碱土金属均有显著下降,总体下降了 75%,有利于减少生物油中自聚反应的发生,在一定程度上提高了生物油的品质。

3.3 老化后 24 h,过滤油 I 的含水率、黏度分别增加了 10.2% 和 57.6%,比热解油 I 变化幅度小;通过 GC-MS 分析其组成变化,过滤油 I 组分含量变化幅度也较热解油 I 小,表明热过滤使其中不利反应的发生得到了抑制,稳定性更好,显示出热过滤装置对生物油品质提升的良好促进作用,有利于生物油的储存、运输和使用。

参考文献:

- [1] MCKENDRY P. Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass [J]. *Bioresource Technology* 2002, 83(1): 37-46.
- [2] PAN Pan, HU Chang-wei, YANG Wen-yan, et al. The direct pyrolysis and catalytic pyrolysis of *Nannochloropsis* sp. residue for renewable bio-oils [J]. *Bioresource Technology* 2010, 101(12): 4593-4599.
- [3] MISHRA G R, SURESH M, KUMARAN K, et al. Human protein reference database: 2006 update [J]. *Nucleic Acids Research* 2006, 34(suppl 1): 411-414.
- [4] PATTIYA A, TITLOYE J O, BRIDGWATER A V. Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2008, 81(1): 72-79.
- [5] BALDWIN R M, FEIK C J. Bio-oil stabilization and upgrading by hot gas filtration [J]. *Energy & Fuels* 2013, 27(6): 3224-3238.
- [6] AGBLEVOR F A, BESLER S. Inorganic compounds in biomass feedstocks. 1: Effect on the quality of fast pyrolysis oils [J]. *Energy & Fuels*, 1996, 10(2): 293-298.
- [7] DIEBOLD J P, CZERNIK S, SCAHILL J W, et al. Hot-gas filtration to remove char from pyrolysis vapors produced in the vortex reactor at NREL [C]//Proceedings of Biomass Pyrolysis Oil Properties and Combustion Meeting, 1994: 90-108.
- [8] CZERNIK S, JOHNSON D K, BLACK S. Stability of wood fast pyrolysis oil [J]. *Biomass and Bioenergy*, 1994, 7(1): 187-192.
- [9] HOEKSTRA E, HOGENDOORN K J A, WANG X, et al. Fast pyrolysis of biomass in a fluidized bed reactor: *In situ* filtering of the vapors [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009, 48(10): 4744-4756.
- [10] CHEN Tian-ju, WU Ceng, LIU Rong-hou, et al. Effect of hot vapor filtration on the characterization of bio-oil from rice husks with fast pyrolysis in a fluidized-bed reactor [J]. *Bioresource Technology* 2011, 102(10): 6178-6185.
- [11] 刘运权, 龙敏南. 几种不同生物质的快速热解 [J]. *化工进展* 2010, 29(S1): 126-132.
LIU Yun-quan, LONG Min-nan. Fast pyrolysis of several different biomass [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* 2010, 29(S1): 126-132.
- [12] OASMAA A, KUOPPALA E. Fast pyrolysis of forestry residue. 3: Storage stability of liquid fuel [J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17(4): 1075-1084.
- [13] KERSTEN S R A, WANG X, PRINS W, et al. Biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor. Part 1: Literature review and model simulations [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2005, 44(23): 8773-8785.
- [14] SIPILA K, KUOPPALA E, FAGERNAS L, et al. Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils [J]. *Biomass and Bioenergy*, 1998, 14(2): 103-113.
- [15] OASMAA A, CZERNIK S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils state of the art for the end users [J]. *Energy & Fuels*, 1999, 13(4): 914-921.
- [16] LU Qiang, LI Wen-Zhi, ZHU Xi-feng. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils [J]. *Energy Conversion and Management* 2009, 50(5): 1376-1383.
- [17] OASMAA A, MEIER D. Norms and standards for fast pyrolysis liquids. 1: Round robin test [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, 73(2): 323-334.
- [18] DIEBOLD J P. A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-oils [M]. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory 2000.
- [19] 张伟, 赵增立, 郑安庆, 等. 生物油储存稳定性实验研究 [J]. *燃料化学学报* 2012, 40(2): 184-189.
ZHANG Wei, ZHAO Zeng-li, ZHENG An-qing, et al. Characterization and storage stability analysis of bio-oil [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 2012, 40(2): 184-189.