

Preparation and Property Measurement of Bio-oil from Pyrolysis of Wheat Stalk under Microwave Irradiation

Chen Sheng, Wei Zhao*, Caihui Yan, Wenjun Xu, Shiteng Zhong, Xianyong Wei, Zhimin Zong

Key Laboratory of Coal Processing and Efficient Utilization (Ministry of Education)

zhaow1965@163.com

Abstract: The conditions were optimized for preparation of bio-oil from pyrolysis of wheat stalk under microwave irradiation, the properties of bio-oil were also analyzed. The optimum conditions obtained from single-factor experiments was $445 \text{ W} \pm 5\%$, 30 min with the best yield 41.4%. GC/MS analysis denoted that bio-oil was mainly consisted with phenols, ester, ketone, aldehydes, acids, alcohol, ethers, hydrocarbons and sterides. Phenols, ester and ketone were also the major components, which took up about 74.1% in bio-oil. Measurement of bio-oil showed that the water content, pH, flash temperature, ignition temperature, density and viscosity were 20.12~21.08%, 3.79, 43.3 °C, 98.0 °C, $1.0649 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ and $18 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ separately. The results of this research showed apply microwave-assisted pyrolysis technology for the production of bio-oil has great significance and good foreground.

Keywords: Microwave irradiation; Pyrolysis; Wheat Stalk; Properties Measurement; bio-oil

微波辅助下麦秆热解制备生物油及性能测试

盛晨, 赵炜*, 闫彩辉, 许文娟, 钟士腾, 魏贤勇, 宗志敏

中国矿业大学煤炭加工与高效洁净利用教育部重点实验室, 江苏 徐州, 221008

zhaow1965@163.com

摘要: 对微波辅助下麦秆热解制备生物油的条件进行优化, 同时对其产品性能进行了分析。由单因素实验得出适宜的条件为热解功率 $445 \text{ W} \pm 5\%$, 热解时间 30 min, 在此条件下生物油收率达 41.4%; 生物油的 GC/MS 分析表明其组分主要是酚、酯、酮、醛、酸、醇、醚、烃和甾族化合物, 其中酚、酯和酮的相对含量占生物油的 74.1%; 生物油的各项性能测定分析显示生物油的水份、pH 值、闪点、燃点、密度和黏度分别为 20.12~21.08%、3.79、43.3 °C、98.0 °C、 $1.0649 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、 $18 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。本研究结果表明, 将微波热解技术应用于生物油的生产具有较大的意义和较好的前景。

关键词: 微波辅助; 热解; 麦秆; 性能评价; 生物油

1 引言

进入新世纪以后由于工业化进程加快和消费结构的升级, 我国的能源消费量不断增长, 仅原油消费就达到了年均 5.77% 的增长速率^[1,2]。如此快的能源消耗速度, 迫使开发新能源成为了目前社会发展的重要任务。生物质能源以其可再生、环保、CO₂ 低排放以及原料丰富等优点从众多的新能源中脱颖而出, 成为解决能源紧缺问题最有潜力的能源之一。

生物质热解技术制备液体或者气体燃料是目前研

资助信息: 国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金资助项目(50921002)、国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB210200)、江苏省自然科学基金资助项目(BK2007036)和徐州地区地方科研计划资助项目(XM08C092)。

究最为广泛的内容。众多农林废弃物如麦秆、玉米秆以及林业废弃木材、甘蔗渣等都可作为原料对其进行热解转化。常规的热解设备有气流床裂解器、快速流化床裂解器、真空裂解气、漩涡烧蚀裂解器、旋转锥裂解反应器和喷动床裂解器等^[3-5]。这些常见的热解反应器的热解效率虽然普遍较好, 却也同时存在着许多问题, 如热解操作过程难度大, 多需要制造高温高压或者真空的条件, 成本花费较高, 并且热解产生的生物油含水量较高, 最高的可达 30%^[3]。近年来, 微波因其高效, 节能, 环保, 以及其在各领域表现出的特殊优点^[6,7], 越来越受到人们的专注。

微波能利用的机理是通过电磁场作用使介质分子极化形成电偶离子, 电偶离子随着电磁场的变化而产

生剧烈的运动, 最终导致介质内部分子的热运动和邻近分子相互摩擦, 转化为热能, 在短时间内提高介质温度^[8-12]。因此加热速率相比普通热传递的加热方式有很大提高, 热解所需时间明显缩短。目前利用微波技术将生物质转化成液体燃料还鲜有报道, Ruan Roger 等^[13]以玉米秸秆为原料考察微波功率和反应时间对生物油收率的影响, 结果显示, 在微波辅助下热解最高液体产率可达 30%左右, 残渣率为 22%, 气体产率为 47%左右。Huang Y. F^[14]等也研究了微波辅助下麦秆的热解影响因素, 通过实验证明微波功率和原料的颗粒大小都是热解过程重要的影响因素。

为了较为全面的评价该方法, 本研究以农业废弃物麦秆作为原料, 考察了微波功率、热解时间对热解产品的组成影响, 并对所生成的生物油进行了较为全面的性能分析。

2 实验

2.1 原料预处理

本研究所使用的麦秆均来自徐州附近的麦田, 经清水洗净自然晾干后粉碎, 过 80 目筛, 过筛后的麦秆粉末置于真空干燥箱中真空干燥 3 h, 在干燥器中保存待用。实验所用麦秆原料的工业分析和元素分析结果列于表 1, 化学分析结果列于表 2。

表 1. 麦秆的工业和元素分析/w%

Table 1. Proximate and ultimate analysis of wheat stalk/w%

工业分析 (干基) /%			元素分析 (干基) /%				
水分	灰分	挥发分	C	H	O	N	S
9.6	7.5	70.2	42.2	5.3	34.8	0.4	0.2

表 2. 麦秆化学分析/w% (干基)

Table 2. Chemical analysis of wheat stalk/w% (dry base)

纤维素/%	半纤维素	木质素/%
44.9	36.6	20.0

2.2 仪器设备与试剂

NN-S570MFS 型微波反应器; KF-1 型水分测定仪; pH 计; DA-110M 密度计; 毛细管粘度计; 闭口法闪点测定器; 开口法燃点测定器; 氧弹热量计; HP6890/5793 型气质联用仪 (GC/MS)。此外, 本研究中需要的所有试剂均在使用前经过蒸馏处理。

2.2 制备方法

称取预处理后的干燥麦秆原料 10 g 置于石英烧瓶中, 通入氮气保护, 控制流速在 $170 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 根据需要设定好时间和功率进行热解, 实验考察不同功率和热解时间对产物组成的影响。

将热解后麦秆装入索氏提取器, 用四氢呋喃作为提取剂进行索氏提取, 提取至无色后将萃取液通过蒸馏除去溶剂, 敞口放置, 冷却至室温, 称重, 得生物油质量 m_{oil} 。根据式 (1) 计算其收率 (w_{oil})。

$$w_{oil}(\%) = m_{oil} / m_{麦秆} (1 - w_{H_2O} - w_{灰分}) \quad (1)$$

回收后的四氢呋喃可通过精制重复利用, 残渣置于真空干燥箱在 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 3 h, 冷却后称量, 得到质量 m_s , 根据式 (2) 计算残渣收率 (w_s)。

$$w_s(\%) = m_s / m_{麦秆} (1 - w_{H_2O} - w_{灰分}) \quad (2)$$

气体产物收率 (w_g) 按式 (3) 进行计算。

$$w_g(\%) = 1 - w_{oil} - w_s \quad (3)$$

3 结果与讨论

3.1 微波功率与热解时间的影响

生物质通过热解形成固相和气相两种形态产物, 固相产物即热解后残余焦炭, 气相产物分为可凝气体和不可凝气体部分, 可凝气体经冷却形成生物油, 不可凝气体由 H_2 、 CO_2 和 CH_4 等混合气体组成。

热解过程中, 热解功率和时间对各产物的收率和组成分布有很大的影响。图 1 和图 2 分别是 $445 \text{ W} \pm 5\%$ 和 $525 \text{ W} \pm 5\%$ 功率下不同热解时间对产物组成的影响曲线。除此外, 本实验还对其他功率进行了考察, 结果发现, 在 $365 \text{ W} \pm 5\%$ 功率下, 温度并不能满足原料热解反应需要; 而在 $600 \sim 610 \text{ W}$ 的变功率条件下, 麦秆由于其自身含有的大量氧而燃烧, 因此本研究仅进一步考察了在 $445 \text{ W} \pm 5\%$ 和 $525 \text{ W} \pm 5\%$ 功率下的热解行为。

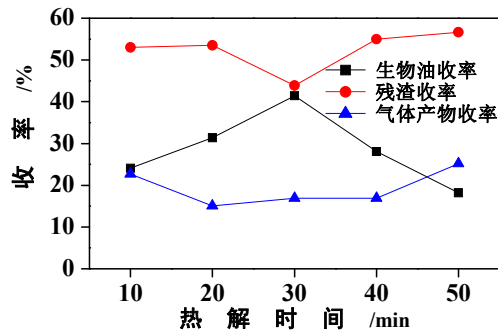


图 1. 445W±5%功率下热解时间对产物组成的影响
Figure 1. Influence of pyrolysis time on the product composition under 445 W±5%

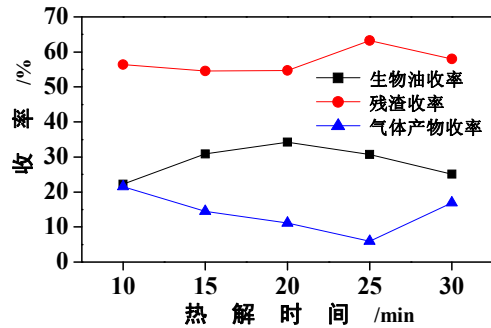


图 2. 525 W±5%功率下热解时间对产物组成的影响
Figure 2. Influence of pyrolysis time on the product composition under 525 W±5%

由图可知，随着热解时间的增加，生物油收率先增加后减少，445 W±5%微波条件下，生物油收率在 30 min 时最高，为 41.4%；在 525 W±5%微波条件下，20 min 后生物油收率达到最高 34.2%。原料被裂解产生的可冷凝气体在离开物料颗粒表面后并不一定冷却形成最终的生物油组分，还可能发生二次裂解反应^[18]。同时滞留在颗粒内部的生物油组分还可能通过复杂的聚合反应形成更高相对分子质量的有机大分子，进而可能转化成炭。影响这两类反应的关键因素是气相滞留时间。热解反应初期，原料裂解形成挥发分，生物油组分不断的从物料颗粒中转移至物料表面被冷却，随着气相滞留时间的增加，挥发分经过二次裂解和复杂的聚合反应，导致了生物油组分在热解后期的不断减少。

固体残渣收率的变化与生物油收率的变化相反，随着原料热裂解过程的进行，固体残渣收率先减少后增加。445 W±5%、525 W±5%微波功率下，热解时间分别在 30 min 和 25 min 时的残渣收率最小，分别为 43.9%和 54.6%，反应初期，原料被裂解形成挥发分，固体原料逐渐减少，而在热解后期，通过聚合反应形成的高分子量的有机化合物被加热结焦转化为炭，黏着在热解后的焦炭表面，从而增加了固体产率。部分不可冷凝气体由于在热解初期短时间内与物料和炭或者可冷凝气体发生的二次反应^[18]，气体收率相应减少，在热解后期由于可冷凝气体在反应体系的滞留

时间较长，部分有机质的二次裂解反应加剧和少量焦炭转化为 CO₂ 等，不可冷凝气体产率快速增加。

3.2 生物油组分分析

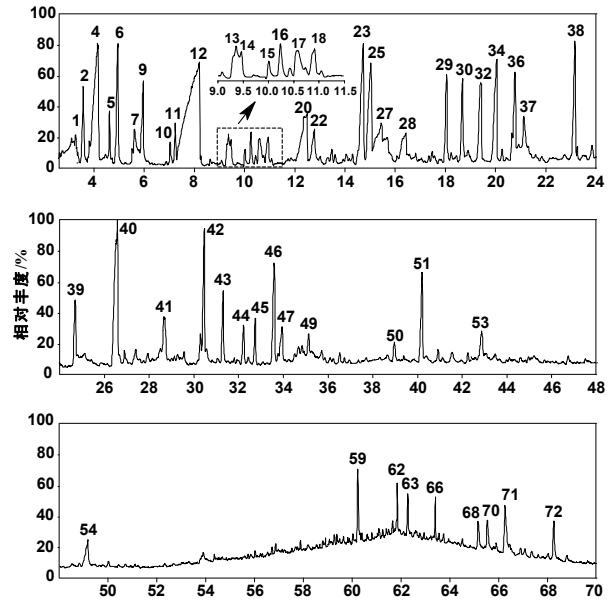


图 3. 445 W±5%功率下最大收率生物油样品的总离子流色谱图
Figure 3. Total ion chromatogram (TIC) of bio-oil sample under 445 W±5%

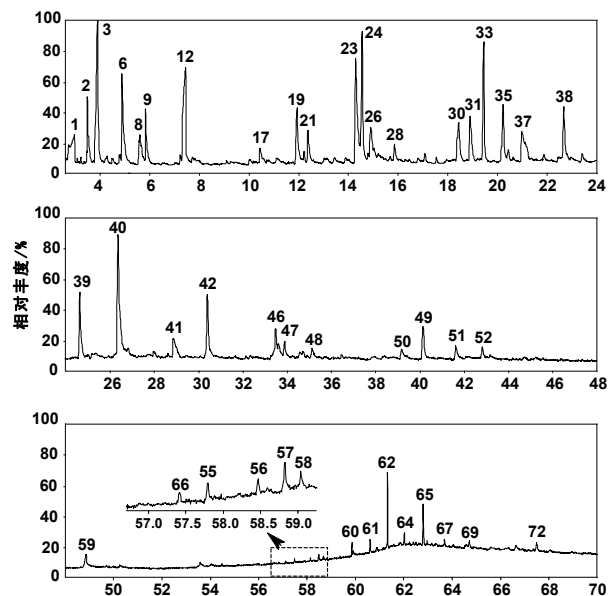


图 4. 525 W±5%功率下最大收率生物油样品的总离子流色谱图
Figure 4. TIC of bio-oil sample under 525 W±5%

445 W±5%和 525 W±5%功率下最大收率生物油样品的总离子流色谱图 (total ion chromatogram, TIC) 如图 3、4 所示。GC/MS 分析可知, 生物油样品中的组分主要有酚、酯、酮、醛、酸、醇、醚、烃以及甾族化合物。其中呋喃类衍生物和酚类物质分别占生物油总量的 26.3%和 36.75%, 呋喃类衍生物主要由纤维素和半纤维素裂解产生, 而芳环是构成木质素的主要结构单元。纤维素、半纤维素和木质素热解所需温度不同, 按热解由易到难顺序依次为半纤维素、纤维素和木质素, 其中木质素的热解温度范围最宽, 热解完全所需温度最高。GC/MS 分析结果表明, 使用微波技术可以较好的满足生物质热解所需的条件。

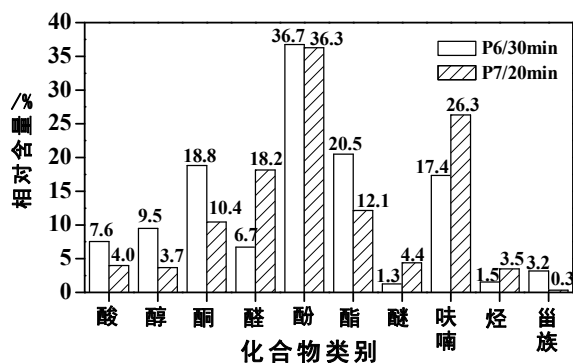


图 5. 445 W±5%和 525 W±5%功率下生物油组分分布

Figure 5. Component distribution of bio-oil under 445 W±5% and 525 W±5%

两功率下生物油的组分分布柱形图 (如图 5) 表明, 不同热解条件下制备的生物油样品的组分种类没有任何变化, 而酸、醇、酮、酯、醛的分布变化较为明显, 其中 445 W±5%功率下制备的生物油样品中, 酸、醇、酮、酯类化合物明显高于 525 W±5%功率下制备的生物油样品, GC/MS 分析结果显示, 445 W±5%微波条件下, 丙酸、丁酸呋喃-2-甲酯、四氢呋喃-2-醇、3-甲基环戊-1,2-二酮、2-甲基环己酮、2-甲基己-3-酮、2-甲基丙酸酐以及丁内酯等物质的相对含量明显较高; 而醛类化合物的偏低主要是由于 525 W±5%条件下制备的生物油中 3-呋喃醛和糠醛等组分相对含量明显高于 445 W±5%条件下制备的生物油。从总离子流色谱图中对应的各物质峰还可发现, 445 W±5%功率下制备的生物油中保留时间在 24 min 内的组分较多。本研究设计的微波热解装置属于静态反应器, 由于微波的特殊性质, 颗粒表面的温度远高于周围颗粒表

面外环境的温度, 可冷凝气相组分从颗粒物料一离开, 很可能就会被冷却形成生物油粘附在颗粒表面重新被加热, 因此, 生物油的各组分较易发生二次裂解反应, 使得 445 W±5%功率下制备的生物油样品组分中低相对分子量的有机物质较多。

3.3 性能评价

3.3.1 水含量

使用卡尔·费休法测得微波辅助下制备的生物油含水量均在 20.12%~21.08%, 相较于常规热解方法制备的生物油含水量普遍在 30~45%之间, 明显有了较大改善。为进一步减少油中水的含量, 可用物理或者化学方法对其进行进一步的水分离, 以达到预期标准。

3.3.2 热值

热值是用来衡量燃料燃烧性能的一个重要指标, 代表着单位量燃料所能产生的热量。通过量热法测定生物油样品热值范围在 33~36 KJ·g⁻¹之间, 原料麦秆的热值仅为 15 KJ·g⁻¹左右。通过微波热解技术, 可以将生物质原料的能量密度进行浓缩, 获得产热性能较为良好的燃油粗产品 (即生物油), 其热值较接近于市售的普通柴油和汽油 (40~50 KJ·g⁻¹)。

3.3.3 pH 值

燃料中过多酸存在会严重腐蚀设备, 生物质热解或液化生产的生物油大多含有不同浓度的酸性物质, 本研究所制备的生物油 pH 值范围为 3.54~3.90, GC/MS 分析结果显示, 其中含有丙酸、十六酸以及 2-甲基丙酸酐等酸性化合物。通过加甲醇, 乙醇等酯化可适当提高生物油 pH 值, 如此可以有效缓解因长期使用而导致设备的腐蚀问题。

3.3.4 闪点和燃点

闪点是燃料的一个重要安全指标, 是火灾出现的最低温度, 用以鉴定液体燃料发生火灾的危险性。本研究制备的生物油的闪点为 43.3 °C, 其值略低于国家燃油标准的最低指标 (45 °C~55 °C)。

燃点亦称着火温度, 本研究制备生物油的燃点为 98.0 °C, 远低于汽油和柴油。烷烃中碳原子数越高, 密度越大, 着火点越低, 造成生物油燃点偏低的原因很可能是由于生物油中含有的少量长链正烷烃。

3.3.5 黏度

生物油的黏度可在很大范围内变化, 主要由其组分所决定。本研究制备的生物油样品黏度为 18×10⁻³

Pa·s 左右, 运动黏度为 $1.79 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。生物柴油的运动黏度为 $1.9 \sim 6.0 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 柴油的运动黏度为 $2 \sim 4 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。可见, 本研究制备的生物油运动黏度较接近于生物柴油, 并且比柴油的运动黏度小。若长期将生物油置于潮湿的地方, 生物油黏度可增加至 $10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 因此, 生物油的存储环境和方法十分重要, 适当混入乙醇等进行稀释, 可降低并减缓生物油的老化进程。

3.3.5 密度

测量燃油的密度, 以 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 作为标准温度。国标柴油的密度范围基本在 $0.810 \sim 0.855 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 之间。而微波条件下制备的生物油样品密度为 1.0649 g/cm^3 。生物油的密度随着 C 和 O 含量的增加而增加, 导致生物油中密度较高的原因是其中含有大量的酚、醛以及呋喃类衍生物等含 C、O 元素较多的化合物。

4 结论

本研究设计了初步的热解方案, 对产生的生物油进行了较为全面的定性和定量评价, 其结论如下:

(1) 使用微波反应器以麦秆作为生物质原料进行热解, 可得到最高收率为 41.4% 的生物油;

(2) GC/MS 的分析显示, 微波热解制备的生物油组分主要包括酚、酯、酮、醛、酸、醇、醚、烃以及甾族化合物;

(3) 样品的各项性能测定可知, 生物油中水含量、pH 值、闪点、燃点、密度和黏度分别为 20.12~21.08%、3.79、 $43.3 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $98.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1.0649 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、 $18 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

采用微波技术对生物质进行热解制备生物油, 具有重大的意义, 进一步的油品改进是必须的。作为未来替代能源燃料的粗原料产品, 微波热解制备生物油具有更广阔的发展前景。

致谢

本研究所需费用由国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金资助项目 (50921002)、国家重点基础研究发展计划资助项目 (2007CB210200)、江苏省自然基金资助项目 (BK2007036) 和徐州地区地方科研计划资助项目 (XM08C092) 提供。同时感谢学院孙康老师对本研究所需仪器的提供和帮助。

References (参考文献)

[1] Sun Xiaoyu, Development Status and Analysis of substitute Petroleum industry in China[J]. *Journal of Anyang Institute of Technology*, 2009, 2(2), P52-54(Ch).

孙晓瑜, 我国替代石油能源产业的发展现状分析[J], 安阳工学院学报, 2009, 2(2), P52-54.

[2] Hao Fang, Discussion of the status and development of Petroleum in China[J]. *Science and Technology Consulting Herald*, 2007, 7(4), P200(Ch).
郝放, 我国石油能源的地位与发展问题探析[J], 科技咨询导报, 2007, 7(4), P200.

[3] Yuan ZhenHong, Wu Changzhi, Ma Longlong, Theory And technology of biomass energy apply [M]. Beijing: Chemical Industry publish company, 2005, P11(Ch).
袁振宏, 吴创之, 马隆龙等, 生物质能利用原理与技术[M], 北京: 化学工业出版社, 2005, P11.

[4] Yang Suwen, Qiu Keqiang, Present research of vacuum pyrolytic liquefaction technology for biomass[J]. *Modern Chemical Industry*. 2008, 28(1), P22-26(Ch).
杨素文, 丘克强, 生物质真空热解液化技术研究现状[J], 现代化工, 2008, 28(1), P22-26.

[5] Zhang Changsen, Yang Li, Liu Yonggang, Study on biomass pyrolysis in a fluidized-bed reactor[J]. *Renewable Energy Resources*, 2007, 25(4), P29-37(Ch).
张长森, 杨力, 刘永刚, 流化床反应器中生物质的热解研究[J], 可再生能源, 2007, 25(4), P29-37.

[6] Yang Zhongzheng, Ding Baohua, Functionary principles and evolution of microwave technology[J]. *China Ceramics*, 2008, 44(10), P3-6(Ch).
杨中正, 丁保华, 微波技术的研究进展[J], 中国陶瓷, 2008, 44(10), P3-6.

[7] Qi Qiang, Li Ping, Zhang Qikai, et al, New development on the application of microwave technology[J]. *Chemical Science and Technology*. 2009, 17(1), P60-65(Ch).
祁强, 李萍, 张起凯等, 微波技术的最新应用进展[J], 化工科技, 2009, 17(1), P60-65.

[8] Menéndez J. A, Arenillas A, Fidalgo B, et al. Microwave heating processes involving carbon materials[J]. *Fuel Process Technol*, 2010, 91(1): P1-8.

[9] Yang Xuexia. Microwave technology basis[M], Beijing: Tsinghua publish company, 2009, P2-3(Ch).
杨雪霞, 微波技术基础[M], 北京: 清华大学出版社, 2009, P2-3.

[10] Luo Jun, Charcoal prepare from corn stalk under microwave radiation[D], Yunnan: Kunming College of science and engineering. 2008, P19-21(Ch).
骆骏, 微波法玉米秸秆活性炭制备与应用研究[D], 云南: 昆明理工大学, 2008, P19-21.

[11] Zhang Changwen, Research Progress of Microwave Extraction on the Extraction of Chemical Elements from Natural Products[J]. *Journal of Zhoukou Normal University*, 2008, 25(5), P76-80(Ch).
张彩文, 微波萃取在天然产物化学成分提取中的应用研究[J], 周口师范学院学报, 2008, 25(5), P76-80.

[12] Li Pengbo, Yan Hongxia, Song Changwen, Applications of microwave technology in synthesis and modification of carbon nanotubes[J]. *J Radiat Res Radiat Process*, 2009, 27(2), P65-69(Ch).
李朋博, 颜红侠, 宋长文, 微波技术在碳纳米管合成与修饰中的应用[J], 2009, 27(2), P65-69.

[13] Yu F. Renewable energy from corn residues by thermochemical conversion [D]. USA: University of Minnesota. 2007, P28-35.

[14] Huang Y. F, Kuan W. H, Lo S. L, et al. Total recovery of resources and energy from rice straw using microwave-induced pyrolysis [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(2), P8252-8258.

[15] National Institute of Technology Authority, National Standard of the People's Republic of China, 1993-03-1, P16-17.
国家技术监督局, 中华人民共和国国家标准, GB/T 2677.1-造纸原料分析用式样的采集, 1993-03-1, P16-17.

[16] National Institute of Technology Authority, National Standard of

- the People's Republic of China, 1993-03-1, P200-201.
国家技术监管局中华人民共和国国家标准, GB/T 2677.2-造纸原料水分的测定, 1993-03-1, P200-201.
- [17] National Institute of Technology Authority, National Standard of the People's Republic of China, 1994, P216-219.
国家技术监管局, 中华人民共和国国家标准.GB/T 2677.9-造纸原料多戊糖含量的测定, 1994, P216-219.
- [18] Yang Haiming, Han Chengli, Wu Yeping. The thermal decomposition of biomass [J]. 2008, 28(3), P56-60.
杨海明, 韩成利, 吴也平等. 生物质的热裂解[J], 2008, 28(3), P56-60.