

稻壳热解和生物油精制的研究

李九如¹, 齐国利^{1,2}

(1. 哈尔滨理工大学热动力工程系, 黑龙江 哈尔滨 150080;
2. 哈尔滨工业大学能源科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 在一个间歇给料的流化床反应器中热解稻壳生产生物油, 热解温度范围为 450 ~ 650℃。在 500℃, 生物油的最大产量为 53.8%。用气质联机研究了生物油的化学成分, 确定了生物油的元素组成、密度、pH、黏度和热值。研究了生物油与柴油的乳化油的比例和理化特性, 结果表明乳化方法是一种实用的生物油利用途径。

关键词: 生物油; 热解; 精制; 稻壳

中图分类号: S216.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)01-0039-04

Rice husk pyrolysis and bio-oil refining

LI Jiu-ru¹, QI Guo-li^{1,2}

(1. Department of Thermal Energy and Power Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China; 2. School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Rice husk is pyrogenated in a discontinuity feeding and fluidized bed reactor to produce bio-oil. The experiments are completed at different temperatures ranging from 450℃ to 650℃. The maximum yield of bio-oil is 53.8% (wt) based on rice husk at 500℃. The chemical composition of the rice husk oil is investigated using GC-MS techniques, and the elemental analysis, density, PH, viscosity and lower heating value of bio-oil are decided. For making rapid commercialization of bio-oil, the proportion and physicochemical property of the production of emulsions from bio-oil and diesel fuel are studied. The result shows that the emulsion method is an applied approach.

Key words: bio-oil; pyrolysis; upgrading; rice husk

当前全球化温室效应越来越严重^[1-4], 使用可再生能源来替代化石燃料是一项减缓二氧化碳排放的有力措施^[5-6], 生物质能^[7]成为一种有吸引力的新能源。利用生物质闪速热解制取生物油的技术是生物质热化学利用领域的经典技术, 能把生物质转化为高品质的生物油^[8-10]。生物质的闪速热解就是在高加热速率(数量级为 10^4 °C/s)、中等温度(400 ~ 600℃)和短热解气停留时间(< 2 s)的条件下^[11-15], 把生物质转化为液体燃料油的过程。研究者对生物质制油技术进行了大量探索和研究^[2, 16-17], 但这些研究的核心都是快速热解反应器。笔者结合世界范围内该领域的研究状况, 设计和制造了一套间歇给料的鼓泡流化床反应器, 既解决了传统鼓泡流化床的生物质原料粒子与产物蒸汽对停留时间要求不同的矛盾, 又可以准确地得到温度对生物油产率的影响。生物油是复杂含氧有机化合物与水组成的混合物, 是一种黏度低、密度大、酸性强、易挥发、稳定性差的油品^[18-19], 不能直接

应用于内燃机, 需要经过精制才能加以利用^[14], 所以笔者选择了简单实用的乳化法对生物油进行精制研究。

1 实验研究

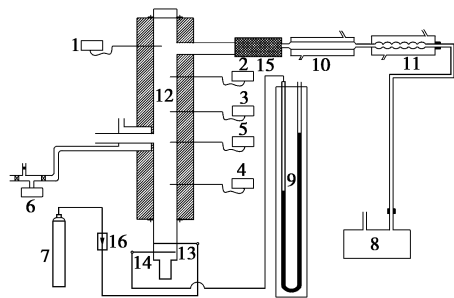
1.1 实验材料

样品采用黑龙江的某农场稻壳, 其工业分析(质量分数/%): M_{ar} 0, A_{ar} 15.9, V_{ar} 69.2, FC_{ar} 14.9; 元素分析(质量分数/%): C_{ar} 46.18, H_{ar} 6.08, O_{ar} 45.02, N_{ar} 2.74; 热值($Q_{ar, net, p}$), 14 556 kJ/kg。

1.2 热解实验及产物分析

实验流程图如图 1 所示, 其核心为不锈钢加工而成的鼓泡流化床反应器, 反应器内径为 32 mm, 外绕功率为 2.5 kW 的电阻丝, 并配有测温和控温措施; 内胆为一内径 159 mm 的普通碳钢管, 用石英砂充满, 内胆以外用保温材料硅酸铝纤维毡紧紧包扎而成, 外壁用镀锌钢板加工而成; 给料口加冷却套管, 用水泵循环冷却, 以防止物料未进入主床内就结

焦;床的高度可以调节。流化床的布风部分用粗石英砂充满作为均匀布风的介质,流化介质氮气从 2 根外径为 6 mm 的不锈钢管(管两侧扎若干个 1.5 mm 的小孔)吹出,这种布风设计的优点是:一方面比传统的布风板布风更加均匀,另一方面也解决了传统板式布风所存在的漏砂问题。固气分离装置采用在不锈钢管中填充棉绒和海绵的方法来去除焦炭粒子以及流化气中所携带的石英砂。



1、2、3、4—具有数显表的热电偶;5—带有温控仪的热电偶;
6—水泵;7—氮气瓶;8—真空泵;9—压差计;10—蛇形冷凝管;
11—球形冷凝管;12—流化床;13—布风管;14—测压管;
15—过滤器;16—转子流量计

图 1 定量生物质快速热解制油流程图

生物质给料采用间歇给料方式,这种给料方式可以避免由于连续给料在反应器内热解不充分的缺点。热解后的反应产物进入分离装置,将焦炭分离出来,其余部分进入由蛇形冷凝管和球形冷凝管组成的两级冷凝装置,蛇形冷凝管主要起冷凝作用,球形冷凝管主要起收集作用,不凝气体由真空泵抽取出。本文着重研究温度、给料粒径、流化气流速和床层深浅对固、气、液态热解产物的影响规律。固体产量由过滤器前后(过滤器中截留的生物质油在马弗炉中加热去除)质量差值确定;不凝气体用集气袋收集,用七管气体分析器测量质量;由于生物油的收集不完全,因此油的产率采用差减法^[20]。

1.3 稻壳油与柴油的乳化

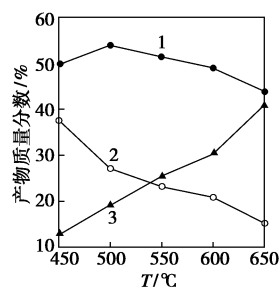
生物油的热值较柴油低,如果比例过大会影响燃料的燃烧性能。笔者选取生物油对柴油体积比为 1:9、2:8、3:7、4:6 的比例来进行乳化研究。乳化采用的是新鲜生物油,老化的生物油乳化困难而且得到的乳状液不稳定^[21]。用移液管分别吸取 1、2、3、4 mL 生物油置于 10 mL 容量瓶内,分别标号为 1 至 4 号,加入 0# 柴油至刻度线处。然后加入乳化剂。实验所采用乳化剂为 OP-10 乳化剂。用 100 mL 烧杯盛取适量乳化液,连同胶头滴管一起称重,然后向容量瓶内滴加乳化剂。每次滴加后,都称量

一次质量,利用所称量到的质量差来算出所加入的乳化剂的量。每次加乳化剂后,都将容量瓶反复振荡,使其充分混合。振荡后静置 0.5 h,观察其乳化情况,如有分层现象,则再次添加乳化剂,直到液体完全混合均匀,静置 0.5 h 没有明显变化为止,再静置一天以上,如没有发生分层,则乳化完全,并测定乳化液的性质。

2 结果与讨论

2.1 温度对热解产物的影响

虽然多种工况参数对生物质热解制油都会产生影响,但反应温度起着主导性的作用。而加热速率的影响可归结为生物质颗粒要达到反应温度所需的升温时间^[22]。如图 2 所示,固体产率随温度的增加而逐渐减少,并逐渐趋于固定值;生物油的产率随温度的增加而上升,但当温度升高到 500℃ 左右便开始随温度的上升而下降;不凝气体的收率随反应温度的增加而增加。总之在整个实验的温度范围内,存在着最佳的生物油产率,并且液体产率大于固体和气体产率的总和。



1—生物油;2—固体物;3—不凝气体

图 2 反应温度对热解物产率的影响
(稻壳,粒径 200 ~ 350 μm)

2.2 生物油的组成和理化特性

表 1 稻壳油的主要成分分析

序号	停留时间/min	化合物名称	分子式	相对分子质量	含量/%
1	2.371	二乙醇胺	C ₄ H ₁₁ NO ₂	105	2.51
2	3.828	1-羟基-2-丁烯	C ₄ H ₈ O ₂	88	2.06
3	3.891	丙酸	C ₃ H ₆ O ₂	74	1.98
4	4.104	2,3-二甲基戊醛	C ₇ H ₁₄ O	114	3.59
5	5.027	2,5-二甲基呋喃	C ₆ H ₈ O	96	6.70
6	5.537	3,4-二甲基-2-己酮	C ₈ H ₁₆ O	128	1.23
7	5.747	丙二酸二乙酯	C ₇ H ₁₂ O ₄	160	1.34
8	6.453	乙缩醛环戊烷	C ₇ H ₁₂	96	1.47
9	6.607	环戊酮	C ₅ H ₈ O	84	6.05

续表

序号	停留时间/min	化合物名称	分子式	相对分子质量	含量/%
10	7.588	5-甲基糖醛	C ₆ H ₆ O ₂	110	1.42
11	7.635	1-乙烯基-2-甲基环己烷	C ₉ H ₁₆	124	2.27
12	7.918	苯酚	C ₆ H ₆ O	94	8.92
13	8.840	2-甲基-1,3-环戊二酮	C ₆ H ₈ O ₂	112	6.19
14	9.008	6-甲基-3-庚炔	C ₈ H ₁₄	110	1.32
15	9.190	4-C-甲基-D-表-纤维醇	C ₇ H ₁₄ O ₆	194	1.00
16	9.304	4-甲基-苯酚	C ₇ H ₈ O	108	3.72
17	9.697	3-甲基苯酯-乙酸	C ₉ H ₁₀ O ₂	150	6.66
18	9.931	1-(2-甲基-1-环戊烯-1-基)-苯乙酮	C ₈ H ₁₂ O	124	1.99
19	10.904	2,5-二甲基苯酚	C ₈ H ₁₀ O	122	1.15
20	11.294	4-乙烷基-苯酚	C ₈ H ₁₀ O	122	5.06
21	11.762	4,5-二甲基-间苯二酚	C ₈ H ₁₀ O ₂	138	1.14

对稻壳快速热解制取的生物油的组成采用色谱联用法进行了分析,从表1中可以看出稻壳油中所含酚类最多。采用密度计法测定生物油的密度,采用毛细管黏度计测定生物油的运动黏度,采用PHB-1型笔式pH计测定生物油的酸度,热值测定依据GB 384-81规定的方法,采用上海昌吉地质仪器有限公司生产的XRY-1A型氧弹量热计进行测定,其具体结果见表2。

表2 稻壳油的元素组成和理化特性

理化特性		元素组成质量分数/%	
密度(20℃)/g·mL ⁻¹	1.031	C	39.8
黏度(20℃)/mm ² ·s ⁻¹	120	H	7.3
pH	4.4	O	52.9
总热值/MJ·kg ⁻¹	17.10		
水分(质量分数)/%	16.50		
灰分(质量分数)/%	0.06		

2.3 稻壳油与柴油的乳化研究

表3列出了生物油与柴油按不同比例混合所需要的乳化剂的质量及乳化剂所占混合液的质量分数。从实验结果来看,生物油与柴油的混合乳化所需要的乳化剂量呈抛物线变化,有一个最小值,这是由于乳化机理使两者的混合存在最佳比例。因为乳化剂的黏度高,所以加入乳化剂过多的情况下,会使乳化液的黏度大幅度提高,而在最佳比例下混合,因

为所加乳化剂少,所以乳化液黏度适中,可在不用稀释剂的情况下直接应用于内燃机,这对于工业生产有重要意义。

表3 不同混合比例的乳化剂用量及理化特性

编号	1	2	3	4
生物油体积分数/%	10	20	30	40
混合液体质量/g	8.681	8.862	9.043	9.224
生物油质量分数/%	11.88	23.27	34.20	44.71
添加乳化剂质量/g	0.5205	0.4598	0.2867	0.3455
乳化剂质量分数/%	5.99	5.19	3.17	3.75
密度/g·mL ⁻¹	0.872	0.884	0.914	0.938
pH	—	4.4	4.2	4.2
热值/kJ·g ⁻¹	—	35.38	32.83	—
闪点/℃	—	—	88	—
流动平均时间/s	—	826	140	532
黏度(40℃)/mm ² ·s ⁻¹	—	50.873	8.623	32.766

注:黏度计毛细管常数0.06159。

从乳化油的几项参数来看,相对于生物油,乳化油的化学稳定性更好,而且各项参数都已经达到或接近于生物柴油的质量标准。虽然生物质油本身的热值不高,但以较小的比例与柴油混合,对整体的热值影响在可接受范围之内,并且由于生物油的含氧量高,与柴油混合乳化后,还可以改善柴油燃烧不充分的现象,使燃料的能量可以充分释放,从而进一步抵消了由于自身热值低所带来的影响^[23]。可见生物油与柴油的乳化混合是一种简单有效、并且实用的生物油精制方法,具有一定的可行性。

3 结语

热解温度对生物质热解产物影响是主要的,生物油的产率随温度的增加而上升,但当温度升高到500℃左右便开始随温度的上升而下降,不凝气体的产率随温度的增加而增加;固相产率随温度的增加而逐渐减少,并逐渐趋于固定值。因此存在着最大产油率温度。稻壳油产率为53.8%,所含酚类最多。生物油与柴油的乳化油稳定性要高于柴油,是一种简单有效,并且实用的生物油精制方法。

参考文献

- [1] 日本能源学会. 生物质和生物能源手册[M]. 史仲平, 华兆哲, 译. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [2] Bridgwater A V, Peacocke G V C. Fast pyrolysis processes for biomass

- [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2000, 4(1): 1 - 73.
- [3] Jale Y, Christoph K, Mehmet S, *et al.* Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products[J]. *Fuel Processing Technology*, 2007, 88: 942 - 947.
- [4] Asadullah M, Rahman M A, Ali M M, *et al.* Production of bio-oil fixed bed pyrolysis of bagasse[J]. *Fuel*, 2007, 86: 2514 - 2520.
- [5] 王树荣, 骆仲洪, 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.
- [6] 朱锡锋, 陆强, 郑冀鲁, 等. 生物质热解与生物油的特性研究[J]. *太阳能学报*, 2006, 27(12): 1285 - 1289.
- [7] Bridgwater A V. Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass[J]. *Catalysis Today*, 1996, 29: 285 - 295.
- [8] 齐国利, 董芑, 翟明, 等. 间歇式给料的生物质快速热解制油的实验研究[J]. *现代化工*, 2007, 27(8): 37 - 39.
- [9] 董芑, 齐国利, 王丽, 等. 生物质快速热解制取生物质油的实验研究[J]. *太阳能学报*, 2007, 28(2): 223 - 226.
- [10] Yorgun S, Sensöz, Kockar Ö S M. Flash pyrolysis of sunflower oil cake for production of liquid fuels[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, 60: 1 - 12.
- [11] 王丽红, 柏雪源, 易维明, 等. 玉米秸秆热解生物油特性的研究[J]. *农业工程学报*, 2006, 22(3): 108 - 111.
- [12] 郭晓亚, 颜涌捷, 李庭琛, 等. 生物油精制前后热稳定性和热分解动力学研究[J]. *华东理工大学学报*, 2004, 30: 270 - 300.
- [13] 张琦, 常杰, 王铁军, 等. 生物质裂解油的性质及精制研究进展[J]. *石油化工*, 2006, 35(5): 493 - 498.
- [14] Maggi R, Delmon B. Comparison between 'slow' and 'flash' pyrolysis oils from biomass[J]. *Fuel*, 1994, 73: 671 - 677.
- [15] Bridgwater A V. Principles and practice of biomass pyrolysis processes for liquids[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999, 51: 3 - 22.
- [16] Czernik S, Scabill J, Diebold J. The production of liquid fuel by fast pyrolysis of biomass[J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 1995, 117: 2 - 6.
- [17] Demirbas A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass[J]. *Energy Conversion & Management*, 2000, 41: 633 - 646.
- [18] Wang Shurong, Luo Zhongyang, Dong Liangjie, *et al.* Flash pyrolysis of biomass for bio-oil fluidized bed reactor[J]. *Acta Energetica Sinica*, 2002, 23(1): 4 - 10.
- [19] Williams P T, Horne P A. The influence of catalyst regeneration on the composition of zeolite-upgraded biomass pyrolysis oils[J]. *Fuel*, 1995, 74: 1839 - 1851.
- [20] 张素萍. 生物质制液体燃料的研究[D]. 广州: 华东理工大学, 2002: 12 - 24.
- [21] Chiaramonti D, Bonini M, Fratini E, *et al.* Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines: Part 1. Emulsion production[J]. *Biomass Bioenergy*, 2003, 25(1): 85 - 99.
- [22] Soltes E J, Wiley A T, Lin S C K. Biomass pyrolysis towards an understanding of its versatility and potentials[J]. *Biotech & Bioengineering Symposium*, 1981(11): 125 - 136.
- [23] Chiaramonti D, Bonini M, Fratini E, *et al.* Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines: Part 2. Tests in diesel engines[J]. *Biomass Bioenergy*, 2003, 25(1): 101 - 111. ■

沉痛悼念中国工程院院士——杨锦宗

中国共产党党员, 中国工程院院士, 我国精细化工专家, 大连理工大学教授杨锦宗同志因病医治无效, 于 2008 年 12 月 29 日 16 时 40 分不幸逝世, 享年 76 岁。

杨锦宗院士长期从事染料、表面活性剂、精细化工方面的教学和研究, 2001 年当选中国工程院院士。50 年代末成套剖析合成了世界上刚刚出现的活性染料和分散染料, 推动了我国染料工业高起点快速发展; 开展了创新染料的研究, 对“染料-纤维-助剂”的相关性进行了系统的理论和实验研究, 提高了固色率并降低了污染; 率先研究了可反应性高分子染料, 使染料在皮革上的固色率提高到 99% 以上, 达到国际领先水平; 发现分散剂分子量分布对分散染料分散性和热稳定性的重要影响; 在国内首先开展了新型表面活性剂烷基糖苷的研究和生产。他先后获得国家级和省部级科技奖 8 项, 获得国内外专利 13 项, “从活性染料到反

应性染色的理论与实践”获 2000 年中国石油与化学工业科技进步一等奖、2001 年国家科技进步二等奖。发表研究论文 500 余篇, 专著 2 部。培养国内外访问学者 14 名、博士后 8 名、博士和硕士生百余名。

杨锦宗院士曾任中国化工学会精细化工第三届专业委员会主任委员, 中国化工学会理事, 中国精细化工专业委员会副主任委员; 《现代化工》、《染料与染色》、《精细化工》、《感光科学与光化学》、《化学与粘合》等多种期刊编委会主任委员和委员; 厦门大学、华南理工大学等校兼职教授。

杨锦宗院士一生对党忠贞不渝, 光明磊落, 廉洁奉公, 一身正气, 为人师表。他的一生, 是不懈追求、无私奉献的一生; 是诲人不倦、教书育人的一生; 是探索创新、硕果累累的一生; 是为党和国家教育事业奋斗的一生, 是光荣的一生。

杨锦宗院士千古!

《现代化工》编辑部