

玉米棒芯的连续微波裂解制取生物油

万益琴^{1,2}, 王应宽^{2,3}, 刘玉环^{1,2}, 林向阳^{2,4}, 陈灵², 阮榕生^{1,2}

(¹南昌大学生物质转化教育部工程研究中心, 南昌 330047; ²Center for Biorefining and Department of Bioproducts and Biosystems Engineering, University of Minnesota, 1390 Eckles Ave., St. Paul, MN 55108, USA;

³农业部规划设计研究院, 北京 100125; ⁴福州大学生物科学与工程学院, 福州 350108)

摘要: 生物质能的研究和利用当前备受关注, 目前推出的生物质能主要集中在淀粉类发酵制取生物燃料乙醇方面, 生物质热裂解的规模化利用大都还停留在试验探索阶段, 但其利用都因成本效益低等因素而具有一定的局限性。研究组在生物质批式微波裂解试验研究的基础上, 研制出了一套每小时处理 50~70 kg 生物质原料的连续微波裂解设备。利用自行研制的设备, 以未处理和经稀硫酸预处理的玉米棒芯为原料进行微波裂解制取生物油的试验, 得到含不同组分的生物油产物。通过 GC-MS 分析, 发现用酸预处理过的原料所得的生物油成分较为简单。此研究为利用农林废弃物等生物质原料制取生物油提供理论支持和设备参考。

关键词: 微波裂解; 生物油; 玉米棒芯; 连续反应装置

中图分类号: S216

文献标识码: A

论文编号: 2009-2191

Continuous Microwave Assisted Pyrolysis of Corn Cob for Producing Bio-Oil

Wan Yiqin^{1,2}, Wang Yingkuan^{2,3}, Liu Yuhuan^{1,2}, Lin Xiangyang^{2,4}, Chen Ling², Ruan Rongsheng^{1,2}

(*State Key Laboratory of Food Science and Technology, Engineering Research Center for Biomass Conversion, Ministry of Education, Nanchang University, Nanchang 330047;*

²Center for Biorefining and Department of Bioproducts and Biosystems Engineering, University of Minnesota, St. Paul, MN 55108, USA;

³Chinese Academy of Agricultural Engineering, Beijing 100125;

⁴College of Biological Science and Technology, Fuzhou University, Fuzhou 350108)

Abstract: Research and application of biomass energy are receiving global attention. The existing biomass technologies mainly focused on producing bio-fuel ethanol by fermenting starch-based biomass, and the large-scale exploration of biomass pyrolysis is still at an experimental stage. However, their applications are limited to low cost-efficiency. The authors' research group developed a complete set of continuous microwave assisted pyrolysis(MAP) test equipment with a biomass-pyrolyzing capacity of 50–70 kg/h, based on the previous experimental studies on batch MAP of biomass. The self-developed continuous MAP equipment was used to produce bio-oil from untreated corn cob and corn cob pretreated with dilute sulphuric acid. The bio-oil products with different components were obtained. The analysis shows that the compositions of the bio-oil produced from corn cob pretreated with dilute sulphuric acid were relatively simpler and less using Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC–MS). The research results provide theoretical basis and test rig reference for producing bio-oil from agricultural and forestry wastes.

Key words: microwave assisted pyrolysis, bio-oil, corn cob, continuous pyrolysis equipment

基金项目: 国家自然科学基金(30960304); 科技部国际合作项目(2009DFA61680); 江西省科技厅重大科技攻关项目(2007BN12100); 江西省自然科学基金2008GZH0047; 江西省教育厅2008年科技计划(GJJ08030); USUA, USDOE, USDOT, LCCMR.

第一作者简介: 万益琴, 女, 1972年出生, 江西余干人, 博士研究生, 研究方向: 生物质转化与可再生能源。通信地址: 330047 南昌大学生命科学学院, Email: msyqwan@yahoo.com.cn。

通讯作者: 阮榕生, 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 生物质加工。通信地址: 330047 南昌大学生命科学学院, 生物质转化教育部工程研究中心, and University of Minnesota, Email: ruanx001@umn.edu。

收稿日期: 2009-10-21, **修回日期:** 2009-10-23。

0 引言

目前,世界各国尤其是发达国家,都在致力于开发高效、无污染的生物质能利用技术^[1],以期生产更多可再生的清洁能源,来弥补本国矿物能源资源的不足,甚至作为将来的替代能源,为实现国家经济的可持续发展提供根本保障。

生物质热裂解技术是近几十年来发展起来的一种生物质的转换利用技术。热解装置本身以及对反应器的控制直接影响着生物质热解的效果。在生物质热裂解的各种工艺中,研究者们采用了流化床热解装置、真空热裂解装置、涡旋反应装置、旋转锥壳反应装置、烧蚀热裂解装置等。反应器类型和加热方式的选择是各种技术路线的关键环节^[2]。

国内外相继在批式试验的基础上开发出大型的快速裂解反应设备。1995年沈阳农业大学在UNDP资助下,从荷兰的BTG引进一套旋转锥闪速热裂解装置并进行了相关的试验研究,其加工能力为50 kg/h,该装置是中国乃至亚洲最大的闪速热裂中试设备^[3]。上海理工大学^[4]、华东理工大学^[5]、中国科学院广州能源研究所^[6-8]、清华大学^[9-10]、哈尔滨工业大学^[11]、山东理工大学^[12-13]和浙江大学^[14]等也开展了相关试验研究。国外方面生物质热解技术最初的研究主要集中在欧洲和北美,如加拿大的Castle Capital有限公司将BBC公司开发的10~25 kg/h的橡胶热烧蚀反应器放大后,建造了1500~2000 kg/h规模的固体废物热烧蚀裂解反应器。加拿大Waterlo大学开发的1~3 kg/h的流化床反应器^[15],Ensyn公司的100 kg/h的工厂级及1000 kg/h的商业化热解反应器^[16],英国Aston大学^[17]和Egemin公司^[18]、美国Georgia工学院(GIT)开发的携带床反应器(Entrained Flow Reactor)^[19]及荷兰的Twente大学^[20-21]也相继开发了各种生物质裂解装置。

生物质裂解技术虽在近年来得到快速发展,但还面临着许多需要解决的技术难题,例如生物油性能不稳定^[22-23]。此外,生物油与碳氢燃料的物理化学性质差别很大,它的高含水量、高含氧量、高黏度、低热值等性质大大阻碍了其作为碳氢燃料的广泛使用,尤其是生物油的高含氧量导致生物油接触到空气很容易粘结变硬。研究人员采用了各种分析手段了解生物油的性质,对生物油进行精制来提高其品质,以满足生物油作为燃料油的要求。由于生物油的独特性质,生物油精制方法的研究开发成了生物质能研究者们面临的主要课题之一^[24]。生物油精制主要包括生物油的催化加氢、气相催化、水蒸气重整、乳化和催化裂解等方面内容^[25-27]。催化加氢等生物油的精制过程需消耗大量的氢

气或其他能源,而且目前生物油的精制技术也只是在实验室中展开,故而前面所述的生物质裂解技术所生产的生物油在未进行深加工的情况下不能直接利用。

此研究组结合自身研究开发的催化微波裂解技术,利用自行研制出一套每小时最大消耗生物质材料60 kg的连续微波裂解设备,以玉米棒芯为原料,进行制取生物油的试验,并通过GC-MS分析,比较用未经预处理和酸预处理过的原料所得到的生物油成分的不同,探索生物质连续微波裂解反应工艺。

1 试验材料与方法

1.1 裂解装置

试验用连续微波裂解装置是此研究组自行设计开发,由上海鸿泽微波公司制造的。该装置主要包括给料系统、反应器、冷凝系统、收集系统和一系列的连接管道(图1为该装置的示意图)。给料系统包括加料的料仓和输送泵,反应前把料仓装满,反应时可通过调节输送泵的输送频率来调节输送原料至反应器的速度。反应器由一系列的微波发生源和带搅拌功能的螺旋桨的反应体组成,螺旋桨的频率决定了物料在反应器中的停留时间,还附带控制微波功率的磁控管。反应所得的热解气由管道输送至冷凝系统中迅速冷却,收集系统包括油收集罐和储渣罐及其辅助管道。

1.2 试验材料及预处理

试验材料为美国明尼苏达州私人农场中粉碎加工而成的玉米棒芯粒。将玉米棒芯粒直接放入加料仓中,或者经过酸预处理后使用。酸预处理的具体方法是:称取一定量的玉米棒芯,将10%的硫酸倒入原料中,添加量为原料质量的40%,后将玉米棒芯均匀摊开,自然晾干,收集后放入反应系统的加料仓中,待进行裂解反应。

1.3 裂解试验

称取大约70 kg的试验材料(未处理的玉米芯),加入进料仓中,开启冷却水。启动控制电源,在CPU上进行启动微波发生器、输送原料等操作,直至反应结束,收集液体生物油产物。取100 μ l的生物油,用900 μ l的色谱纯的甲醇(购自SIGMA-ADRIK公司)稀释后利用GC-MS进行成分分析。

生物油的GC-MS分析条件如下。分析仪器:美国Agilent公司(Santa Clara, CA)的GC7890A/MS5975C。色谱柱:DB-5-MS(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m);载气为He;气流量1.2 mL/min;分流比:20:1;进样量:1 μ l;气230化池温度(Inlet):250 $^{\circ}$ C;柱温:45 $^{\circ}$ C维持0.5 min,然后以升温速率15 $^{\circ}$ C/min升至300 $^{\circ}$ C。质谱:接口温度(Aux):300 $^{\circ}$ C;电子轰击电离源(EI):230 $^{\circ}$ C;四级杆(MS Quard):150 $^{\circ}$ C;质量扫描范围45~

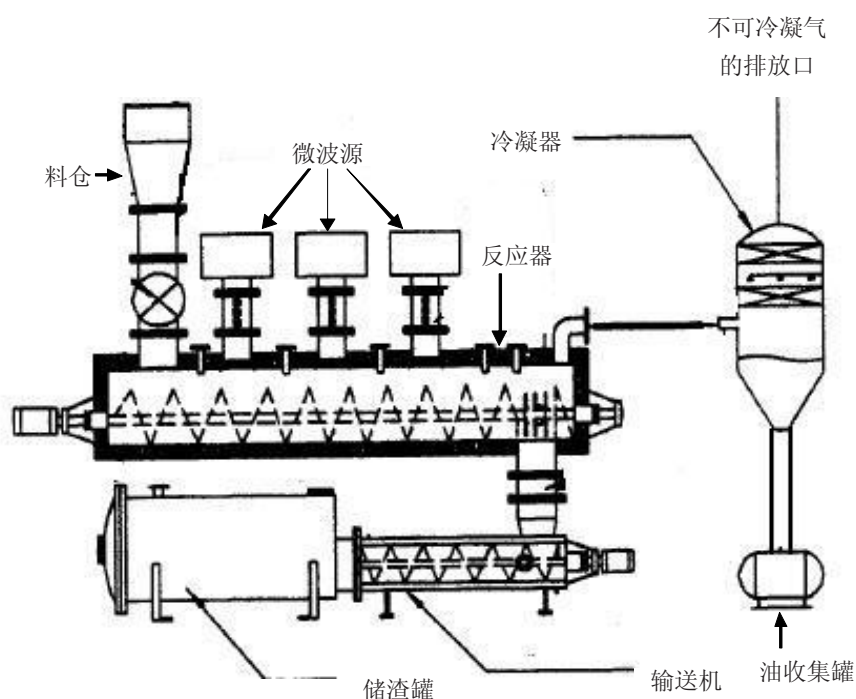


图1 生物质微波裂解连续设备的示意图

450; 溶剂延迟时间为 2 min; 分析用的数据图谱库是 NIST05a.L。

2 试验结果与讨论

GC-MS 分析结果显示,与采用民用微波炉的批式

试验的生物油相比,连续微波裂解所得油的化学组分更为简单一些,总离子图谱如图2所示,数据库分析得出的主要化学组分及其在所测得的总组分所占的相对峰面积列于表1。

表1 未处理的玉米芯批式微波裂解和连续微波裂解组分

| 保留时间/min | NIST05a.L库检索 | 中文名称 | 相对峰面积/% | |
|----------|----------------------------------|----------------|---------|-------|
| | | | 批式裂解 | 连续裂解 |
| | 1-Hydroxy-2-butanone | | | |
| 2.264 | 2-Butanone, 3-hydroxy- | 3-羟基-2-丁酮 | - | 3.59 |
| 2.654 | 1-Hydroxy-2-butanone | 1-羟基-2-丁酮 | 1.71 | 3.24 |
| 2.889 | 3-Hexene | 3-己烯 | | 2.51 |
| 3.226 | Furfural | 糠醛 | 9.33 | 29.27 |
| 3.426 | 2-Furanmethanol | 2-呋喃甲醇 | 3.31 | 8.61 |
| 3.534 | 2-Propanone, 1-(acetyloxy)- | 1-乙酰基-2-丙酮 | 1.63 | 6.04 |
| 4.063 | Butyrolactone | 丁内酯 | 1.63 | 3.96 |
| 4.163 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy- | 2-羟基-2-环戊烯-1-酮 | 2.00 | 1.76 |
| 4.713 | Phenol | 苯酚 | 4.56 | 12.05 |
| 5.159 | 1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl- | 3-甲基-1,2-环戊二酮 | 1.98 | -- |
| 5.214 | Phenol, 2-methyl- | 2-甲基苯酚 | 1.47 | 2.75 |
| 5.625 | Phenol, 4-methyl- | 4-甲基苯酚 | 2.4 | 2.48 |
| 5.906 | Phenol, 2-methoxy- | 2-甲氧基苯酚 | 2.83 | 5.40 |
| 6.560 | Phenol, 4-ethyl- | 4-乙基苯酚 | 2.62 | 3.07 |
| 7.068 | Benzofuran, 2,3-dihydro- | 二氢苯并呋喃 | 6.42 | - |
| 8.030 | 2-Methoxy-4-vinylphenol | 2-甲氧基-4-乙烯苯酚 | 7.93 | - |
| 8.356 | Phenol, 2,6-dimethoxy- | 2,6-二甲氧基苯酚 | 5.08 | - |
| 9.583 | levoglucosan | 左旋葡聚糖 | 5.10 | - |
| 14.114 | Oleic Acid | 油酸 | 17.95 | - |
| 16.009 | 9-Octadecenal | 9-十八烯醛 | 2.18 | - |

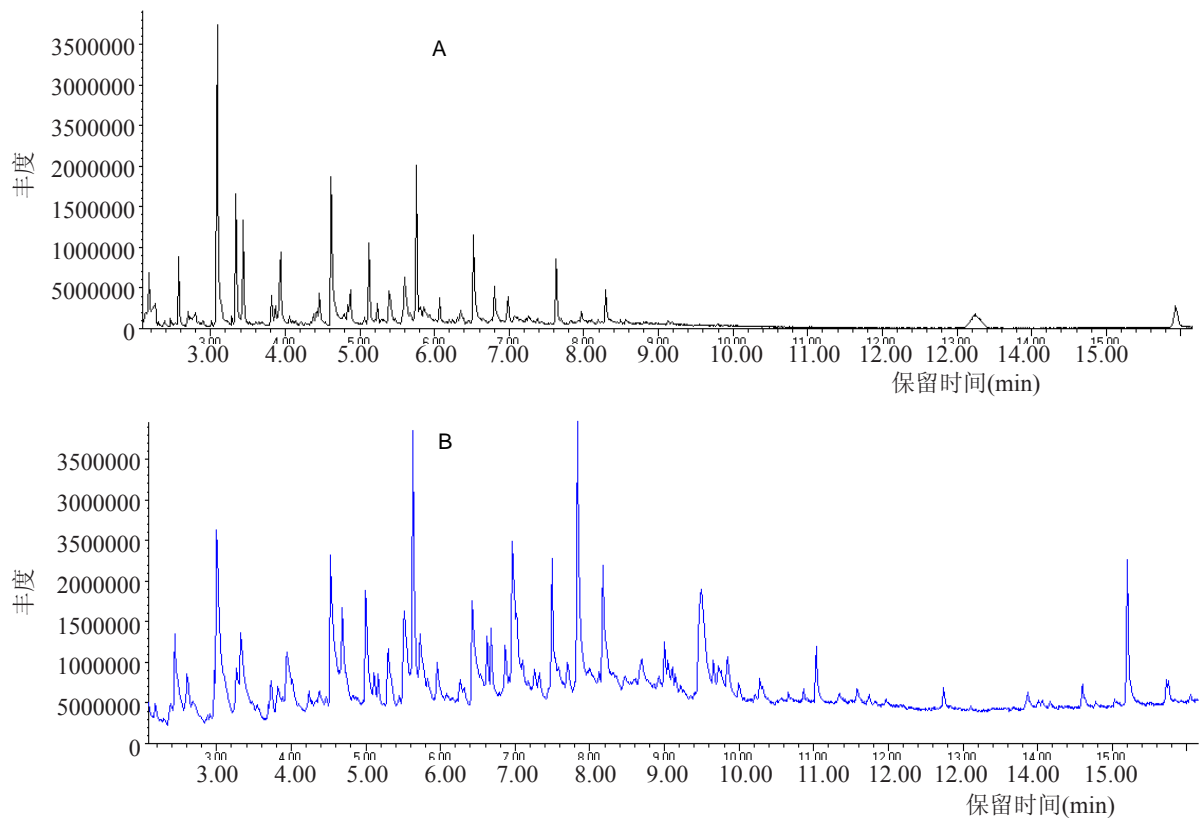


图2 未处理的玉米芯的连续微波裂解A和批次微波裂解B所得油的GC-MS分析

从表1中能直观地看出连续微波裂解未处理的玉米芯材料所得油的成分较批次微波裂解的简单。批次微波裂解所得生物油的化学组分种类繁多而相对含量均较低,而连续装置所得油种类大大减少,糠醛的相对含量从批式的9.33%上升至连续裂解的29.27%,而苯酚的相对含量也增加了将近两倍。连续微波裂解所得产物主要是四碳或五碳的含氧化合物(酮醇或醛类),这可能是由于连续式的裂解气在反应器中停留时间较短,反应温度相对较低,而需在高温下裂解所得的生物油组分较少。

在进行批次裂解试验的基础上,发现酸预处理过的玉米芯裂解所得的产物较为简单^[28],故而尝试在连续微波裂解前,采用10%的稀硫酸预处理玉米芯(添加量为原料的40%),重复上述方法进行连续微波裂解反应,对所得生物油采用同样的方法进行GC-MS检测。分析发现硫酸预处理后的玉米芯经过连续的微波裂解反应,得到的生物油成分比未处理过的玉米芯得到的生物油成分简单(图3)。酸预处理的生物质材料裂解反应机理还不是很清楚,笔者仍在进行这方面的研究探索。前人已有研究表明,稀硫酸预处理农作物秸秆有利于生物质降解发酵生产燃料乙醇^[29-31]。试验采用稀酸对试验原料玉米棒芯颗粒进行预处理,改变原料生物质的结构和组成,溶解半纤维素,更易于使低聚合

度的半纤维素水解为单糖。稀酸预处理虽不能溶解纤维素和木质素,但可以增加比表面积,有利于后续的裂解反应,因而,相比较而言,硫酸预处理玉米芯原料可以使最终的生物油产品成分简单。

采用未处理的玉米芯为原料则连续裂解所得油成分较批次简单,而硫酸预处理后的玉米芯裂解所得生物油与此前的批次研究相对比^[28],则是批次裂解所得到的生物油成分较为简单。可能是由于连续裂解温度较低,木质素较难分解,故而产物中主要含纤维素和半纤维素的裂解产物,酚类物质含量很低,而糠醛含量很高。硫酸处理后批次裂解油产物本就简单,而连续裂解时上次的产物会有残留,故而成分仍较复杂。

由于此设备刚刚建立不久,尚未来得及做更多的试验来验证和推断微波裂解的机理,今后这方面的工作将集中在改造设备和尝试更多更广的催化剂处理方面,探索更高效的微波裂解工艺及参数,从而得出更多的数据,为以农林废弃物为原料的生物油生产提供理论支持和中试装置及试验。

3 结论

在此研究组研究开发的催化微波裂解技术基础上,利用自行研制开发的生物质材料连续微波裂设备,以玉米棒芯为原料,成功制得了含不同组分的生物油产物,并通过GC-MS分析,发现用酸预处理过的原料

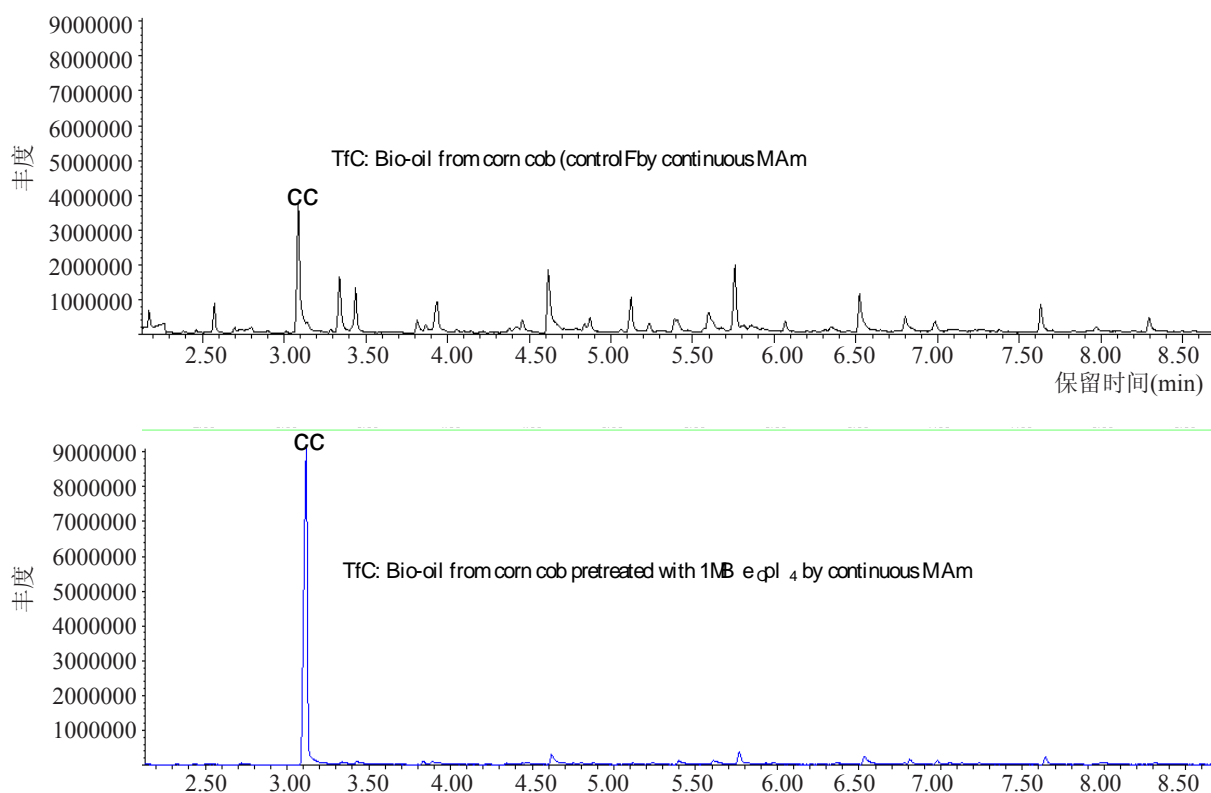


图3 10%硫酸预处理的玉米芯批次微波裂解A和连续微波裂解B所得油的GC-MS分析

所得的生物油成分较为简单,为利用农林废弃物等生物质原料制取生物油提供理论支持和设备参考。进一步的研究和中试将为农林废弃物的资源化利用提供了一条技术经济可行的新途径。

参考文献

- [1] Meier D, Faix O. State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials: A review[J]. *Bioresource Technology*, 1999, 68: 71-77.
- [2] Jordening H J, Buckholz K. Fixed film stationary bed and fluidized bed reactors[J]. *Biotechnology*, 1999, 11:493-515.
- [3] 董良杰.生物质热裂解技术及其反应动力学研究[D].沈阳:沈阳农业大学,1997.
- [4] 徐保江,刘希尧,李美玲,等.生物质现行分子链分解的数学模型[J]. *动力工程*,1999,19(增刊):85-91.
- [5] 颜涌捷,任铮伟.生物质直接液化制燃料油的现状和进展[J]. *太阳能学报*,1999 (特刊):177.
- [6] 戴先文,吴创之,周策秋,等.循环流化床反应器固体生物质的热解液化[J]. *太阳能学报*,2001,22(3):121-130.
- [7] 戴先文,周雄秋,吴创之,等.循环流化床作为生物质热解液化反应器的试验研究[J]. *化学反应工程与工艺*,2000,16(3):263-269.
- [8] 吴创之,阴秀丽,刘平.生物质焦油裂解的技术关键[J]. *新能源*,1998, 20(7):15.
- [9] 郭艳,魏飞,王垚,等.应用裂解气相色谱对生物质快速裂解反应条件的研究[J]. *燃料化学学报*,2000,28(5):415-419.
- [10] 郭艳,魏飞,王垚,等.应用裂解气相色谱对生物质快速热解规律的研究[J]. *太阳能学报*,2001,22(3):280-285.
- [11] 吴文渊,鲍亦令,韩振波,等.采用流化床技术开发利用生物质能[J]. *新能源*,1994,16(10):12-15.
- [12] 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*,25(1):203-207.
- [13] 李志合,易维明,李永军.等离子体加热流化床反应器的设计与实验[J]. *农业机械学报*,2007,38(4):66-69.
- [14] Luo Z Y, Wang S R, Cen K F. A model of wood flash pyrolysis in fluidized bed reactor[J]. *Renewable Energy*, 2005, 30(3):377-92.
- [15] Scott D S, Piskorz J. The continuous flash pyrolysis of biomass[J]. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 1984, 62(3):404-12.
- [16] Graham R G, Freel B A, Huffman D R. Commercial-scale rapid thermal processing of biomass[J]. *Biomass and Bioenergy*, 1994, 7 (1-6): 251-258.
- [17] Peacocke G V C, Bridgwater A V. Ablative plate pyrolysis of biomass for liquids[J]. *Biomass and Bioenergy*, 1994, 7(1-6): 147-54.
- [18] Maniatis K, Baeyens J, Peeters H, et al. The Egemin flash pyrolysis process: commissioning and results[A]. In: Bridgwater AV, editor. *Advances in thermochemical biomass conversion*[C]. Blackie: London, 1993:1257-1264.
- [19] Knight J A, Gorton C W, Kovac R J. Oil production by entrained flow pyrolysis of biomass[J]. *Biomass*, 1984, 6(1-2): 69-76.
- [20] Elly Hoekstra, Kees J A Hogendoorn, Wang Xiaoquan, et al. Fast pyrolysis of biomass in a fluidized bed reactor: In situ filtering of

- the vapors[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48, 4744-4756.
- [21] Wang X Q, Kersten S R A, Wolter Prins, et al. Biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor. Part 2: Experimental validation of model results[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44, 8786-8795.
- [22] 王贤华,陈汉平,罗凯,等.提高生物油稳定性的方法[J].*化工进展*, 2006,25(7):765-769.
- [23] Diebold J P. A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils [EB/OL]. <http://www.p2pays.org/ref/19/18946.pdf>, [1999-08-26]. [2007-01-17].
- [24] Innovative Natural Resource Solutions LLC. New hampshire bio-oil opportunity analysis [EB/OL]. <http://www.nh.gov/oep/programs/energy/documents/nhbio-oilopportunityanalysis.pdf>, 2004/2007-1-17.
- [25] Putun E, Ates F, Putun A E. Catalytic pyrolysis of biomass in inert and steam atmospheres[J]. *Fuel*, 2008, 87(6): 815-824.
- [26] Babu B V, Chaurasia A S. Modeling, simulation and estimation of optimum parameters in pyrolysis of biomass[J]. *Energy Conversion and Management*, 2003, 44: 2135-2158.
- [27] Sharma R K, Bakhshi N N. Catalytic upgrading of pyrolysis oil[J]. *Energy & Fuels*, 1993, 7(2): 306-314.
- [28] 万益琴,刘玉环,林向阳,等.玉米秸秆的催化微波裂解及生物油成分[J].*农业工程学报*,2009,25(4):190-195.
- [29] Martin C, Alriksson B, Sjode A, et al. Dilute sulfuric acid pretreatment of agricultural and agro-industrial residues for ethanol production[J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 2007, 137: 339-352.
- [30] Sun Y, Cheng J J. Dilute acid pretreatment of rye straw and bermudagrass for ethanol production[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96: 1599-1606.
- [31] Zheng Y, Zhang R H, Pan Z, et al. Evaluation of different biomass materials as feedstock for fermentable sugar production[J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 2007: 136/140: 423-435.