

烘焙对生物质热解产物特性的影响

杨 晴, 梅艳阳, 郝宏蒙, 杨海平^{*}, 王贤华, 陈汉平

(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室 武汉 430074)

摘 要: 烘焙可有效地降低生物质中的水分和氧, 对其热解过程有显著的影响。该文主要研究了烘焙温度 (200, 230, 260, 290℃) 对生物质热解过程及产物特性的影响行为及影响机制; 研究发现烘焙能改善热解产物的品质, 随着烘焙温度的升高, 热解合成气中 CO 含量由 48% 逐渐减少到 34%, CH₄ 和 H₂ 增加, 其中 H₂ 含量最大增加了 77.4%, 而液体产物中, 乙酸和水分含量逐渐减小, 水分含量最大减少了 42.8%, 而酚类产物的含量明显增加, 有利于生物油品质的提高。该研究为烘焙技术的发展和生物质高效热化学转化提供科学参考。

关键词: 热解, 纤维素, 木质素, 烘焙, 生物油

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2013.20.028

中图分类号: TK16

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2013)-20-0214-06

杨 晴, 梅艳阳, 郝宏蒙, 等. 烘焙对生物质热解产物特性的影响[J]. 农业工程学报, 2013, 29(20): 214-219.
Yang Qing, Mei Yanyang, Hao Hongmeng, et al. Effect of torrefaction on characteristics of pyrolytic products of biomass[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(20): 214-219. (in Chinese with English abstract)

0 引 言

在生物质能众多转化利用技术中, 生物质热解被广泛研究^[1-3]。热解产生的液体燃料称为热解油, 具有便于储存和运输, 灰分含量低等优点, 但同时也有水分含量大, 氧含量高, 黏度大, 腐蚀性强等缺点^[4-6]。因此采用合理的预处理方式解决上述问题成为当前的研究热点之一^[7]。Meng 指出烘焙是一种潜在的提高热解生物油品质的方法^[8]。

生物质烘焙是一种低温 (200~300℃)、常压、惰性氛围下的慢速热解过程。Phanphanich 等^[9]发现随烘焙温度升高, 木屑中的 H、O 元素明显减少, 而 C 元素逐渐增加, 热值也从 18.46 MJ/kg 增加到 300℃ 的 25 MJ/kg, Prins 等^[10]以柳枝和落叶松等木屑为研究对象, 利用热重以及半工业化的试验平台进行了燃烧特性的研究, 发现烘焙样品燃烧时排放的烟气量相比于原样的燃烧有了明显的降低, Shang 等^[11]认为烘焙对提高生物质成型燃料的品质有积极的影响, Agar 等^[12]通过比较不同的 3 种商业

化致密球的生产工艺, 发现致密化与烘焙工艺结合后, 整体经济性得到提高, Kim 等^[13]研究了黄杨屑烘焙后的物理和化学特性, 得出烘焙提高了生物质的物化燃烧特性, Fisher 等^[14]比较了柳树块烘焙前后的燃烧和气化特性, 发现烘焙降低了生物焦的活性, Couhert 等^[15]研究山毛榉材烘焙前后的气流床气化时发现, 烘焙后气化气中 CO 和 H₂ 的产量明显提高 (7%~20%), 而且气化气品质的随着烘焙预处理温度的提高而得到越来越明显的改善。所以烘焙对物料的燃烧, 气化等利用都产生显著影响。但是, 目前对于烘焙后物料热解特性的研究还鲜有报道, 本文基于烘焙后的棉杆为研究对象, 在固定床上进行热解试验, 研究烘焙对热解产物的影响, 为烘焙技术的发展和生物质高效热化学转化提供科学参考。

1 试验样品及试验方法

1.1 原料选取与制备

试验选取烘焙前后的棉杆为原料, 经粉碎和筛分之后选取 <60 目的粉末颗粒备用。烘焙试验在管式炉上进行, 采用高纯 N₂ 为载气, N₂ 流量为 300 mL/min; 选取的烘焙温度分别为: 200、230、260、290℃; 管式炉达到目标温度后, 迅速将 6 g 的棉杆粉末推至反应器中央恒温段, 并在此温度下保温 30 min。原料的元素分析和工业分析分别采用德国 Vario 公司生产的 EL-2 型元素分析仪和西班牙 Las Navas 公司生产的 SDTGA-2000 型工业分析仪进行测量。发热量采用美国 Parr 公司生产的 6300

收稿日期: 2013-07-17 修订日期: 2013-08-29

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 课题 (2012AA051803); 国家自然科学基金项目 (51306067); 中央高校基本科研业务费资助 (2012QN175)

作者简介: 杨 晴 (1983-), 女, 湖北北京山人, 讲师, 主要从事生物质热转化理论及技术研究。武汉 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 430074。

^{*}通信作者: 杨海平 (1977-), 女, 河南许昌人, 副教授, 博士生导师, 主要从事生物质高值化转化研究。武汉 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 430074。Email: yhp2002@163.com

型氧弹式自动量热仪。分析结果见表 1, 其中棉 200 表示 200℃烘焙后的棉秆。从表中可以看出, 挥发分的含量随着烘焙温度的提高而逐渐降低, 这主要是因为烘焙过程中生物质中部分易挥发性碳氢化合物的析出引起的^[16]。而灰分和固定碳含量逐渐升高, 可能是因为富集效应。另外从元素分析可以看出, 随着烘焙温度的提高, O/C 和 H/C 分别降低约 55%和 45%, 其化学组成逐渐向煤过渡^[9], 氢氧元素的降低, 可能是因为烘焙过程中由于烘焙过程中释放了原有的水分, 发生脱羟基反应^[17]。另外由于固定碳的升高, 其热值增高的趋势也很明显, 可见烘焙有利于秸秆能源特性的提高和物化特性的改

善, 对生物质品质的提高有积极的作用。

1.2 固定床热解试验

热解试验采用固定床热解系统。热解试验中, 采用高纯 N₂ 为载气, 由其提供热解反应所需的惰性气氛, N₂ 流量设定为 400 mL/min。试验的样品量为 6 g 左右, 放入瓷舟, 待反应器温度升高到 550℃时, 快速推入热解管, 时间为 30 min, 热解挥发分经冰水混合冷凝后进行气袋收集, 试验前后样品瓷舟和冷凝瓶均进行称量, 以确定固体产率和液体产率, 气体产率则通过差减法得到。每组试验重复 3 次, 重复性良好, 标准偏差在 5%以内, 最终结果取 3 次结果平均值。

表 1 棉秆烘焙前后元素分析、工业分析结果

Table 1 Ultimate analysis and proximate analysis of raw and torrefied cotton stalk

样品 Sample	工业分析 Proximate analysis/%				元素分析 Ultimate analysis/%			高位发热量 HHV/(MJ·kg ⁻¹)
	C _d	H _d	O _d [*]	N _d	V _d	A _d	FC _d	
原样 Raw	46.07	7.06	41.26	0.61	78.62	4.81	16.57	18.53
200℃	46.82	6.95	40.48	0.57	78.01	4.95	17.04	18.86
230℃	48.97	6.69	38.17	0.65	75.49	5.52	18.99	19.82
260℃	53.06	6.34	34.09	0.67	70.98	6.53	22.49	21.56
290℃	62.63	5.26	24.84	0.86	54.99	10.13	34.88	24.85

注: O^{*}含量有差减计算得到。

Note: oxygen content is obtained by difference

1.3 热解产物特性分析方法

热解气体采用美国安捷伦仪器公司生产的便携式气相色谱仪 (Micro-GC, Agilent 3000) 对棉秆热解气体产物进行了分析。气相色谱仪采用 A、B 双通道测量, 其中 A 通道 (MS-5A) 以 Ar 为载气, 设定温度为 95℃, 用于测定 H₂、CH₄ 和 CO, B 通道 (PPQ) 以 He 为载气, 设定温度为 60℃, 用于测定 CO₂、C₂H₄ 和 C₂H₆, 结果取多次测量的算术平均值。

液体产物中水分含量采用德国 SCHOTT 公司生产的 TitroLine KF-10 型卡尔-费休水分测试仪进行测量; 有机成分采用美国 Agilent 公司的 7890A/5975C 型气相色谱质谱联用仪 (GC-MS) 进行分析, GC 色谱选用 HB-5 型 (30 m× 0.2 mm× 0.25 μm) 石英毛细管柱, 选用 He 气为载气, 气化

室的最高工作温度为 290℃。GC 的运行条件是^[18-20]: 在 40℃恒温 2 min, 然后从 40℃以 10℃/min 的速率升至 100℃, 再以 5℃/min 升至 200℃, 最后以 20℃/min 升至 300℃并保温 3 min; 注射器温度恒定在 250℃, 每次试验进料量为 1 μL, He 气流量为 1 mL/min; 试样在 GC 中停留 2 min 以后注入质谱仪中进行下一步的分析。MS 的运行条件是: 电离方式 EI, 电子轰击能量 70 eV, 光电倍增管电压 500 V, 扫描时间为 1 s。GC-MS 所测得的结果采用仪器自带的 GG1034C 软件参照标准库进行匹配。

2 结果与讨论

2.1 烘焙对生物质热解产物产率的影响

利用烘焙后生物质进行热解试验本质上就是两段式热解反应, 如图 1 所示。

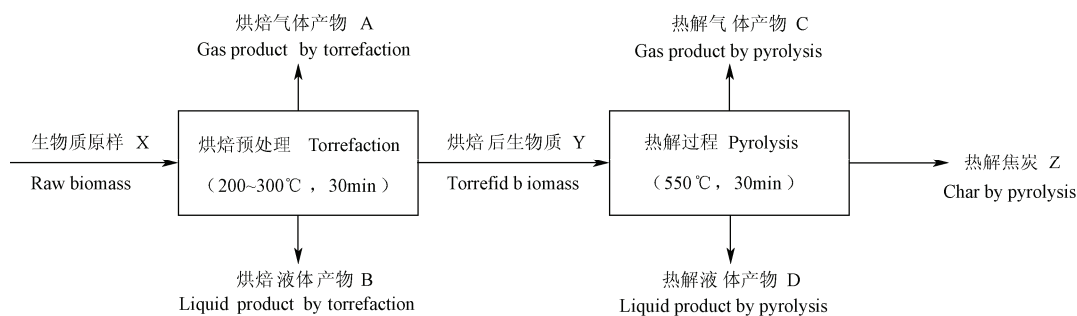
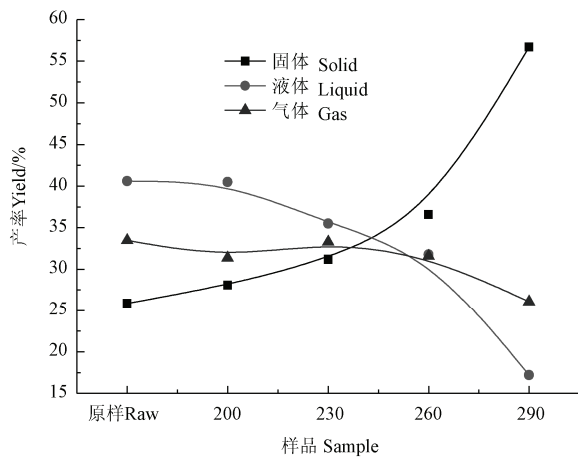


图 1 两段式热解原理图

Fig.1 Schematic flowsheet of biomass two-staged pyrolysis system

为了分析方便,定义 X、Y、Z、A、B、C、D 几个参数分别表示生物质原样、烘焙生物质、热解焦炭、烘焙气体产物、烘焙液体产物、热解气体产物、热解液体产物的质量,其中 $A+B+Y=X$, $C+D+Z=Y$ 。本文以烘焙生物质 Y 为基准,热解三态产率,可做如下定义:固体产率 $=Z/Y$,液体产率 $=C/Y$,气体产率则通过差减法获得,烘焙对热解三态产率的影响见图 2 所示。从图中可以看出,随着烘焙预处理温度的提高,焦炭的产率急剧上升,这主要是因为烘焙过程中纤维素和半纤维发生了一定程度的分解,而木质素由于分解温度较宽而分解量较小,从而造成了木质素相对含量的一定程度的上升,而木质素是形成热解焦炭的主要原料,所以这有助于固体产率的增高^[21-24]。而对于液体产率则随着烘焙预处理温度的提高,其产率有一个明显降低的趋势,这主要是因为形成热解生物油的半纤维素在烘焙过程中发生了分解,烘焙样品碳化加剧^[25],从而造成生物油产率的迅速下降。而气体产率则主要受挥发分含量的影响以及化学键在催化剂作用下的断裂综合控制^[26]。



注:原样、200、230、260、300 分别表示未经烘焙处理的样品、经过 200、230、260、290°C 烘焙处理后的样品,下同。
Note: Raw,200,230,260,290 represent the unprocessed sample and torrefied samples at 200,230,260,290 °C respectively.

图 2 烘焙预处理对棉杆热解三态产率的影响

Fig.2 Effect of torrefaction temperature on products yield of cotton stalk pyrolysis

2.2 烘焙温度对热解气体组成特性的影响

由于烘焙过程中造成了生物质 3 组分不同程度的分解,从而对热解气体的组分产生了影响,结果见图 3 所示,从图中可以看出,随着烘焙温度的升高,CO 的含量呈明显下降,从原样热解的 48% 下降为 290°C 烘焙后的 34%,这主要是因为 CO 主要来源于半纤维素的分解,而在烘焙过程中发生的主反应就是半纤维素的分解^[25]。CO₂ 随烘焙温度的变

化不明显,据杨海平等^[27]对生物质 3 组分热解的研究发现,生物质在高于 500°C 热解时,CO₂ 的产生主要与木质素有关,而在烘焙过程中木质素基本没有分解,所以烘焙前后热解气中 CO₂ 含量变化不大;对于 CH₄ 来说,整体呈现增长趋势,这和 Re 等^[28]的研究一致;另外从图中还可明显的看出烘焙预处理对于热解气中 H₂ 的析出有明显的促进作用,相比原样,H₂ 含量最高增加了 77.4%。Ben 等^[29]通过核磁共振技术对烘焙前后的样品性质进行了研究,发现经过烘焙预处理之后,样品中的苯环结构有所增多,而苯环脱氢形成多环芳烃是形成 H₂ 的主要途径^[17,30],从而苯环随着烘焙温度的升高富集程度加强,造成了 H₂ 产量的大幅提升。

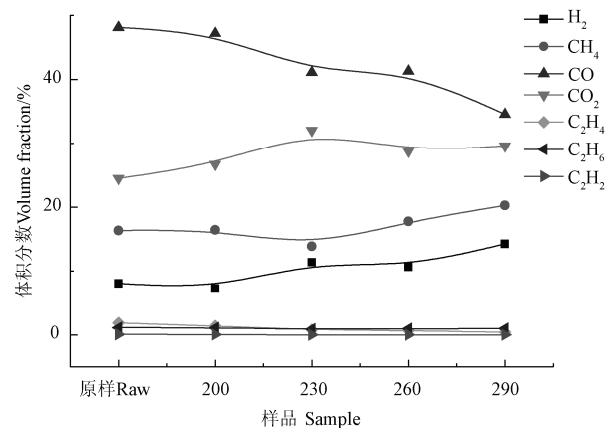


图 3 烘焙预处理对棉杆热解气体组分的影响

Fig.3 Effect of torrefaction on composition of pyrolysis gas

2.3 烘焙对热解生物油特性的影响

热解生物油具有水分含量高,酸性强,黏度大等缺点,其中水分是影响生物油品质的一项重要指标,高水分含量严重制约着生物油的利用。烘焙生物质热解生物油中水分含量见图 4。

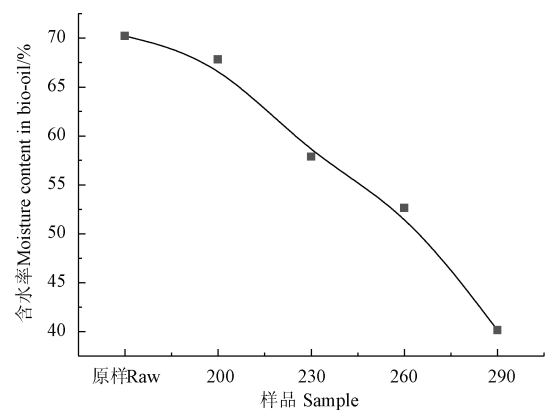


图 4 烘焙预处理对生物油中含水率的影响

Fig.4 Effect of torrefaction on moisture content of bio-oil

从图 4 中可以看出,烘焙样品热解生物油中的

水分均小于原样热解生物油，经过 200、230、260、290℃烘焙后，热解生物油相比原样分别降低了 3.4%、17.6%、25.0%、42.8%。热解生物油水分的降低，主要是因为烘焙一方面去除了自身水分，另一方面，由半纤维素的分解而发生的脱羟基反应造成了烘焙样品中羟基的减少，减少了热解生物油中水分的来源^[31]。图 5 所示为 260℃烘焙样品的热解生物油典型总粒子流图。通过总离子图可以发现，生物油组分十分复杂，其主要为——酸、酚、酮等，而烘焙对其有明显的影 响。烘焙生物质热解生物油的主要组分及半定量分析结果见表 2。

从表 2 可以发现，热解生物油中乙酸、糠醛、羟基丙酮、丙酸、苯酚类物质含量比较多。经过烘焙预处理之后，乙酸的含量都随着烘焙温度的提高而逐渐降低，这主要是因为，乙酸的来源主要为半纤维素的脱酰基反应，而半纤维经烘焙预处理发生了大量的分解，从而使得热解生物油中乙酸含量的明显降低，这对生物油中酸性成分的降低有明显的作用，进而提高生物油的抗腐蚀性^[32]。对于糠醛，其先减小后增大的过程，这是因为其来源除了半纤维外，还和纤维素有关，在 230℃之前，半纤维素的大量分解而造成了糠醛的减少，而高于 230℃之

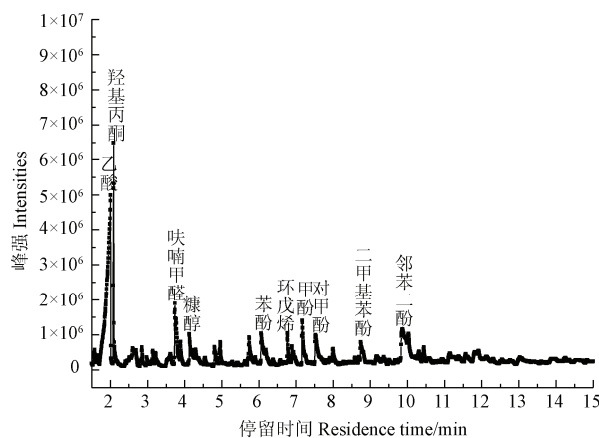


图 5 260℃烘焙棉秆热解生物油总离子流图
Fig.5 Ion flow diagram of pyrolysis bio-oil (torrefied cotton stalk at 260℃)

后，由于半纤维分解更剧烈而造成了纤维素的相对富集^[31]，从而糠醛的含量有所回升；对于苯酚物质，其含量随着烘焙预处理温度的升高而增大，在 290℃时其增长较为明显，这主要是因为苯酚的来源是木质素，而木质素由于分解较慢，造成烘焙温度越高，其含量富集也越明显，从而使生物油中苯酚含量的较大提升。

表 2 烘焙后棉秆热解生物油组分
Table 2 Pyrolysis bio-oil components of torrefied cotton stalk

化合物名称 Compounds	峰面积百分比 Peak area percent /%				
	Raw	200℃	230℃	260℃	290℃
乙酸 Acetic acid	43.35	34.654	31.829	23.770	11.147
丙酸 Propanoic acid	3.414	0	3.383	2.630	1.834
丁酸 Butanoic acid	0	1.168	1.339	1.530	0
2-羟基四氢呋喃 2-Furanol, tetrahydro-	0.942	0.946	1.126	1.076	0
糠醛 Furfural	6.057	6.033	1.520	1.946	2.1346
2,3 丁二酮 2,3-Butanedione	1.166	1.003	1.456	0	0
羟基丙酮 2-Propanone, 1-hydroxy-	8.362	6.070	6.964	6.048	0
羟基丁酮 1-Hydroxy-2-butanone	0.783	0	1.101	0.562	0
环戊酮 Cyclopentanone	1.001	0.876	0.934	0.894	0.660
乙酰氧基 2-丙酮 2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	1.683	1.758	4.125	2.720	1.605
苯酚 Phenol	1.577	1.882	2.073	2.465	5.171
2-甲基苯酚 Phenol, 2-methyl-	2.001	2.301	2.295	2.619	4.135
4-甲基苯酚 Phenol, 4-methyl-	0	0	0	3.350	5.810
3-甲基苯酚 Phenol, 3-methyl-	2.169	2.971	2.209	0	0
2,6-二甲苯酚 Phenol, 2,6-dimethyl-	1.076	1.105	1.075	1.045	1.139
2,4-二甲苯酚 Phenol, 2,4-dimethyl-	0.723	1.737	1.607	1.745	3.019
3,4-二甲苯酚 Phenol, 3,4-dimethyl-	0	0.709	0.579	0	1.519
邻二苯酚 1,2-Benzenediol	4.812	7.347	3.711	5.494	9.196
4-甲基邻二苯酚 1,2-Benzenediol, 4-methyl-	0.376	0.822	0.570	0.813	0

4 结 论

本文主要研究了烘焙前后棉秆物化性质及热解产物特性的变化，主要结论如下：

- 1) 290℃烘焙之后，其热值提高约 34%，O/C 和 H/C 分别降低约 55%和 45%，并且随着烘焙温度的提高，其化学组成逐渐向煤过渡。
- 2) 与原样热解气体相比，随着烘焙温度的提

高, 其烘焙产物热解气体中 H_2 和 CH_4 含量增大, 其中 H_2 最大增高了 77.4%, CO 含量由 48% 逐渐减少到 34%, CO_2 含量变化不明显, 可燃气组分总量变大。

3) 烘焙后热解生物油中水分和乙酸的量明显降低, 水分含量最大减少了 42.8%, 稠环化合物的量有所增大, 这表明烘焙预处理可以提高生物油品质, 为快速热解制取生物油提供工艺的优化。

另外, 烘焙需要消耗热量, 并且降低了热解油的产率, 但是烘焙提高了热解油的品质, 所以需要综合考虑烘焙的经济性问题, 这需要进一步研究调研。

[参 考 文 献]

- [1] Karag Z S. Energy production from the pyrolysis of waste biomasses [J]. *International Journal of Energy Research*, 2009, 33(6): 576—581.
- [2] Beis S, Mukkamala S, Hill N, et al. Fast pyrolysis of lignins [J]. *BioResources*, 2010, 5(3): 1408—1424.
- [3] Jiang G, Nowakowski D J, Bridgwater A V. A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis[J]. *Thermochimica Acta*, 2010, 498(1): 61—66.
- [4] Czernik S, Bridgwater A. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil[J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(2): 590—598.
- [5] Mohan D, Pittman C U, Steele P H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(3): 848—889.
- [6] Diebold J P. A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils[M]. *National Renewable Energy Laboratory Golden, CO*, 2000.
- [7] Medic D, Darr M, Shah A, et al. Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading[J]. *Fuel*, 2012, 91(1): 147—154.
- [8] Meng J, Park J, Tilotta D, et al. The effect of torrefaction on the chemistry of fast-pyrolysis bio-oil[J]. *Bioresource technology*, 2012, 111(2): 439—446.
- [9] Phanphanich M, Mani S. Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass [J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102(2): 1246—1253.
- [10] Prins M J, Ptasinski K J, Janssen F J J G. Torrefaction of wood Part 1. Weight loss kinetics[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2006, 77(1): 28—34.
- [11] Shang L, Nielsen N P K, Dahl J, et al. Quality effects caused by torrefaction of pellets made from Scots pine[J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 101(9): 23—28.
- [12] Agar D, Wihersaari M. Torrefaction technology for solid fuel production[J]. *GCB Bioenergy*, 2012, 4(5): 475—478.
- [13] Kim Y H, Lee S M, Lee H W, et al. Physical and chemical characteristics of products from the torrefaction of yellow poplar[J]. *Bioresource technology*, 2012, 116(7): 120—125.
- [14] Fisher E, Dupont C, Darvell L, et al. Combustion and gasification characteristics of chars from raw and torrefied biomass[J]. *Bioresource technology*, 2012, 119(9): 157—165.
- [15] Couhert C, Salvador S, Commandre J M. Impact of torrefaction on syngas production from wood[J]. *Fuel*, 2009, 88(11): 2286—2290.
- [16] 朱波, 王贤华, 杨海平, 等. 农业秸秆烘焙热分析 [J]. *中国电机工程学报*, 2011, 31(20): 121—126.
Zhu B, Wang X H, Yang H P, et al. Thermal Analysis of Agricultural Straw Torrefaction[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2011, 31(20): 121—126. (in Chinese with English abstract)
- [17] 陈应泉, 王贤华, 李开志, 等. 温度对棉秆热解多联产过程中产物特性的影响[J]. *中国电机工程学报*, 2012, 32(17): 117—124+53.
Chen Yingquan, Wang Xianhua, Li Kaizhi, et al. Effect of temperature on product property during biomass ploy-generation based on cotton stalk pyrolysis[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2012, 32(17): 117—124+53. (in Chinese with English abstract)
- [18] Ralph J, Hatfield R D. Pyrolysis-GC-MS characterization of forage materials[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1991, 39(8): 1426—1437.
- [19] Marsman J, Wildschut J, Mahfud F, et al. Identification of components in fast pyrolysis oil and upgraded products by comprehensive two-dimensional gas chromatography and flame ionisation detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1150(1): 21—27.
- [20] Nowakowski D J, Bridgwater A V, Elliott D C, et al. Lignin fast pyrolysis: Results from an international collaboration[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2010, 88(1): 53—72.
- [21] Orfao J, Antunes F, Figueiredo J. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials? three independent reactions model[J]. *Fuel*, 1999, 78(3): 349—358.
- [22] 谭洪, 王树荣, 骆仲泱, 等. 木质素快速热裂解试验研究[J]. *浙江大学学报: 工学版*, 2005, 39(5): 710—714.
Tan Hong, Wang Shurong, Luo Zhongyang, et al. Experimental study of lignin flash pyrolysis[J]. *Journal of Zhejiang University: Engineering Science*, 2005, 39(5): 710—714. (in Chinese with English abstract)
- [23] Cagnon B, Py X, Guillot A, et al. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors[J]. *Bioresour Technol*, 2009, 100(1): 292—298.
- [24] Yildiz S, Gezer E D, Yildiz U C. Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat[J]. *Building and Environment*, 2006, 41(12): 1762—1766.
- [25] Zheng A, Zhao Z, Chang S, et al. Effect of torrefaction temperature on product distribution from two-staged pyrolysis of biomass [J]. *Energy Fuels*, 2012.

- [26] 马承荣, 肖波, 杨家宽, 等. 生物质热解影响因素研究[J]. 环境技术, 2006, 23(5): 10–12.
Ma Changrong, Xiao Bo, Yang Jiakuan, et al. Study on the effects of operating conditions of biomass pyrolysis[J]. Environmental Technology, 2006, 23(5): 10–12. (in Chinese with English abstract)
- [27] Yang H P, Yan R, Chen H P, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. Fuel, 2007, 86(12/13): 1781–1788.
- [28] Ren S, Lei H, Wang L, et al. The effects of torrefaction on compositions of bio-oil and syngas from biomass pyrolysis by microwave heating[J]. Bioresour Technol, 2013, 135(5): 659–664.
- [29] Ben H X, Ragauskas A J. Torrefaction of loblolly pine[J]. Green Chemistry, 2012, 14(1): 72–76.
- [30] Yang H, Yan R, Chen H, et al. Mechanism of palm oil waste pyrolysis in a packed bed[J]. Energy Fuels, 2006, 20(3): 1321–1328.
- [31] Zheng A, Zhao Z, Chang S, et al. Effect of torrefaction temperature on product distribution from two-staged pyrolysis of biomass[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(5): 2968–2974.
- [32] 郑安庆, 赵增立, 江洪明, 等. 松木预处理温度对生物油特性的影响[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(1): 29–36.
Zheng Anqing, Zhao Zengli, Jiang Hongming, et al. Effect of pretreatment temperature of pine on bio-oil characteristics[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(1): 29–36. (in Chinese with English abstract)

Effect of torrefaction on characteristics of pyrolytic products of biomass

Yang Qing, Mei Yanyang, Hao Hongmeng, Yang Haiping^{*}, Wang Xianhua, Chen Hanping

(State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The pyrolysis of biomass is one of the promising methods for obtaining bio-energy, and is discussed widely. Bio-oil obtained from pyrolysis is easy to store and transport, and can be used directly and indirectly as a fuel. However, bio-oils have high acid content, high water content, and low heating value. These drawbacks have limited the broad application of bio-oils. Torrefaction is a low temperature pyrolysis process carried out at temperatures ranging from 200 to 300°C for liberating water and releasing volatile organic compounds, which may affect the subsequent pyrolysis process and related products. In this sense, there has been significant increase of interest in biomass torrefaction techniques.

In this work, torrefaction of cotton stalk was conducted on a tube furnace at 200, 230, 260, 290°C with a residence time of 30 min. Pyrolysis of torrefied cotton stalk was also performed on a tube furnace reactor at 550°C with a residence time of 30 min. The effect of torrefaction temperature on the yield, products composition, and physical properties of bio-oil were studied. In addition, the product distribution of torrefied cotton stalk pyrolysis was also investigated. Torrefied cotton stalk was chosen as the benchmark when calculate the yield. The gas products of pyrolysis were analyzed by chromatograph (GC), and liquid products were analyzed by gas chromatography mass spectrometry (GC-MS) and Karl Fischer moisture tester.

The research results showed that increasing torrefaction temperature resulted in the increase of the carbon content of torrefied biomass from 46.07% to 62.63%. However, the hydrogen and oxygen contents decreased from 7.06% to 5.26% and 41.26% to 24.84%, respectively. With the increase of torrefaction temperature, the cotton stalk gradually converted to charcoal. The highest calorific value was 24.85 MJ/kg when torrefaction was performed at 290°C. The solid yield of pyrolysis was decrease sharply with elevated torrefaction temperature, which was in contrary to the liquid yield, while gas yield had no obvious change. As for pyrolysis of gases, the content of H₂ and CH₄ increased with elevated torrefaction temperature, and the yield of H₂ increased by 77.4%, the content of CO decreased from 48% to 34%, the yield of CO₂ had no obvious change. However, the total content of combustible gases increased. As for liquid production, with the increasing torrefaction temperature, the yield of liquid was decreased by 3.4%, 17.6%, 25.0%, 42.8% compared to the raw biomass. Water and acetic acid content in bio-oil decreased greatly while the quantity of polycyclic aromatic compounds increased, which indicated that torrefaction could improve the quality of bio-oil, and provide process optimization for subsequent fast pyrolysis.

Key words: pyrolysis, cellulose, lignin, torrefaction, bio-oil.

(责任编辑: 秦学敏)