

熔盐热裂解生物质制生物油

姬登祥, 蔡腾跃, 艾宁, 于凤文, 姜洪涛, 计建炳

浙江工业大学化学工程与材料学院 浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室, 杭州 310032

摘要: 为探讨热裂解条件对熔盐中生物质热裂解制生物油的影响, 在自行设计的反应器中, 以摩尔比为 7:6 的 ZnCl_2 - KCl 混合熔盐作为热裂解的热载体、催化剂和分散剂, 考察了 500 °C 时添加的金属盐和生物质原料的影响, 并采用气相色谱-质谱仪 (GC-MS) 对生物油的主要组成进行了分析。结果表明: 添加的金属盐显著影响热裂解产物得率, 稀土金属盐显著提高生物油得率, 降低生物油的含水率, 添加摩尔分数为 5.0% LaCl_3 时生物油得率为 32.0%, 含水率为 61.5%; 水稻秸秆热裂解的生物油和焦炭得率较高, 稻壳热裂解的气体得率较高; 金属添加盐对生物油组成有较强的选择性, LiCl 和 FeCl_2 对生物质向小分子裂解具有较强的催化作用, 而 CrCl_3 、 CaCl_2 和 LaCl_3 对生物油二次裂解具有抑制作用。研究结果为熔盐热裂解生物质制生物油提供了参考。

关键词: 熔盐, 热裂解, 生物质, 生物油

Bio-oil production from biomass pyrolysis in molten salt

Dengxiang Ji, Tengyue Cai, Ning Ai, Fengwen Yu, Hongtao Jiang, and Jianbing Ji

Zhejiang Province Key Laboratory of Biofuel, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China

Abstract: In order to investigate the effects of pyrolysis conditions on bio-oil production from biomass in molten salt, experiments of biomass pyrolysis were carried out in a self-designed reactor in which the molten salt ZnCl_2 - KCl (with mole ratio 7/6) was selected as heat carrier, catalyst and dispersion agent. The effects of metal salt added into ZnCl_2 - KCl and biomass material on biomass pyrolysis were discussed, and the main compositions of bio-oil were determined by GC-MS. Metal salt added into molten salt could affect pyrolysis production yields remarkably. Lanthanum salt could enhance bio-oil yield and decrease water content in bio-oil, when mole fraction of 5.0% LaCl_3 was added, bio-oil yield could reach up to 32.0%, and water content of bio-oil could reduce to 61.5%. The bio-oil and char yields were higher when rice straw was pyrolysed, while gas yield was higher when rice husk was used. Metal salts showed great selectivity on compositions of bio-oil. LiCl and FeCl_2 promoted biomass to pyrolyse into smaller molecular weight compounds. CrCl_3 , CaCl_2 and LaCl_3 could restrain second pyrolysis of bio-oil. The research provided a scientific reference for production of bio-oil from biomass pyrolysis in molten salt.

Keywords: molten salt, pyrolysis, biomass, bio-oil

Received: May 10, 2010; **Accepted:** September 21, 2010

Supported by: National Natural Science Foundation of China (No. 20876150), Specialized Research Found for the Doctoral Program of Higher Education of China (No. 20103317110001), Science Foundation of Zhejiang Province (No. 2009C31073).

Corresponding author: Jianbing Ji. Tel/Fax: +86-571-88320053; E-mail: jjb@zjut.edu.cn

国家自然科学基金 (No. 20876150), 高等学校博士学科点专项科研基金 (No. 20103317110001), 浙江省科技计划项目 (No. 2009C31073) 资助。

随着能源短缺和环境污染问题的日益严重,生物质能的开发利用受到人们的广泛关注,生物质热裂解液化技术已成为生物质能清洁转化利用技术研究的热点。生物油是由生物质通过热化学转化获得的液态产物,具有能量密度高、易存储和运输、原料来源广等特点,具有广阔的应用前景^[1-4]。熔盐主要为含碱金属或碱土金属离子的无机盐,具有导热系数大、热稳定性好、热容量大、溶解能力高、粘度低、化学性质稳定等特点,可用作生物质热裂解的热载体、催化剂和分散剂。在热裂解过程中,熔盐可以循环使用,裂解过程中设备良好保温,对能耗的消耗有限,具有工业化和规模化的潜力。张建平^[5]采用熔融氯化锌热裂解聚丙烯,液体产物得率最高为 93.52%。Kudsy 等^[6]采用氯化锌和氯化钾混合熔盐热裂解木质素,得到含有苯酚类物质的液态产物。计建炳课题组提出了熔盐快速热裂解生物质制生物油的新方法^[7-8],并考察了惰性气体的种类和流量、裂解温度、熔盐组成和生物质原料等因素的影响,但是存在着考察熔盐组分和生物质种类比较单一等问题。

本文基于寻找更合适的熔盐组成和生物质种类的目的,在 500 °C 下以摩尔比为 7:6 的 ZnCl_2 和 KCl 混合熔盐热裂解生物质,研究了添加的金属盐种类和原料种类等因素对生物质裂解产物的影响规律,采用 GC-MS 分析了生物油的主要组成,比较考察了金属盐对裂解制得的生物油中主要成分含量的影响,为熔盐热裂解生物质制取生物油提供了参考。

1 材料与方法

1.1 生物质原料及其预处理

试验原料为水稻秸秆、红木、稻壳和羟丙基甲基纤维素(以下简称纤维素)。纤维素由河南省惠康实业总公司生产,纯度大于 99%,水稻秸秆、红木、稻壳均产自华东地区。采用以 X.H.波钦诺克分析方法^[9]测定了各种生物质原料的纤维素、半纤维素和

木质素的含量,其工业分析、元素分析和化学组成如表 1 所示。

原料颗粒经过筛处理,选择的颗粒直径约 0.15 mm,放入 100 °C 的烘箱内干燥 3 h,脱除其自然吸附的水分。

表 1 生物质原料的工业分析、元素分析和化学组成
Table 1 Proximate, elemental analysis and chemical composition of biomass materials

Test parameters	Rice straw	Rose wood	Rice husk	Cellulose
Water content* (wt%)	14.17	15.60	13.53	2.88
Ash (wt%)	14.93	0.84	14.10	0.70
Volatile (wt%)	66.33	73.83	64.37	93.68
Fixed carbon (wt%)	4.57	3.73	8.00	2.74
C (wt%)	40.79	47.44	39.84	45.35
H (wt%)	7.66	7.79	7.08	7.33
O (wt%)	49.89	43.96	52.23	44.97
N (wt%)	1.17	0.24	0.48	0.05
S (wt%)	0.49	0.57	0.37	0.09
Cellulose (wt%)	31.70	33.60	45.60	100.00
Hemicelluloses (wt%)	19.00	6.00	13.50	0.00
Lignin (wt%)	21.50	35.70	22.40	0.00

Water content, ash, volatile and fixed carbon are tested in dry basis. wt%: mass percent.

1.2 试验装置

试验装置由反应器、给料系统、加热系统和冷凝系统组成,如图 1 所示。反应器主体为 $\Phi 125 \text{ mm} \times 110 \text{ mm}$ 的不锈钢圆筒;反应器的法兰盖开有进料、出料、加盐和温度测量 4 个接口。加热系统的主体为管式电加热炉,最高使用温度为 1 000 °C。采用螺旋进料的给料方式,并在进料管下端采用气力输送。热电偶实时测定反应器内熔盐的温度,作为热裂解反应温度。通过机械搅拌使生物质和熔盐充分接触。冷凝系统由三级冷凝器组成:一级冷凝器为不锈钢材质,采用水冷凝;二、三级冷凝器均为玻璃材质,采用 -8 °C 的乙二醇-水混合液冷凝。观察冷凝器管壁的颜色变化可大致判断裂解气的冷凝效果。试验选取氮气流量为 280 L/h,气体停留时间约为 3.3 s。

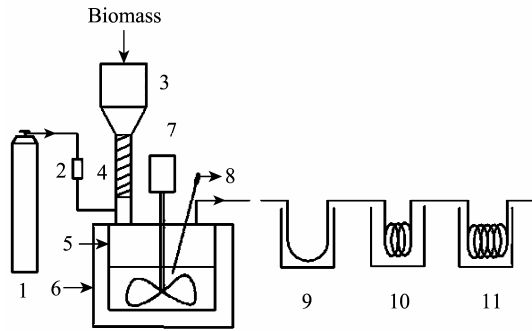


图 1 试验装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus. 1: N₂ steel cylinder; 2: gas flowmeter; 3: hopper; 4: screw feeder; 5: reactor; 6: electric furnace; 7: electromotor; 8: thermoelectric couple; 9: first condenser; 10: second condenser; 11: third condenser.

1.3 试验步骤

通过加盐口向反应器中加入 1 400 g 盐，通入氮气置换出反应器中的空气，开启电加热炉，将盐加热至熔化，脱去盐中水分，程序升温至反应所需温度。开启螺旋进料器，生物质原料在氮气的携带下进入反应器与熔盐充分接触，受热而发生裂解，挥发份在氮气的携带下离开反应器，可凝性挥发份进入冷凝系统被逐级冷凝成为生物油，最后不可凝气体排空。生物油的质量由两部分组成，一部分为收集到的生物油，另一部分为粘附于冷凝管壁的生物油，使用一定量的丙酮冲洗冷凝管壁的生物油，混合液的增重即为该部分生物油的质量，通过 3 次重复称重，得到的生物油质量误差在 0.2% 以内。出气口处设置滤网，过滤热裂解生成的生物炭；生物质裂解生成的焦炭会残留在熔盐中，待反应结束后加水溶解，过滤出焦炭并烘干称质量；气体产量则由差减法得出。

1.4 分析方法

试验使用美国 Waters 公司的 GCT premier 气质联用仪 (GC-MS) 对生物油进行成分分析。由于生物油的高含水率，不适宜直接进色谱柱，生物油样

品经二氯甲烷萃取后再注入检测系统进行分析。GC-MS 分析条件：GC 色谱柱为 UA-5 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)；汽化室温度 250 ℃；高纯氮做载气，流量 1.0 mL/min；分流进样，分流比为 10：1；柱温采用程序升温：初温 40 ℃，保持 5 min，以 10 ℃/min 升温至 250 ℃，保持 5 min；MS 电子能量 70 eV，灯丝电流 80 μA，离子源温度 220 ℃。

试验中使用淄博三泵科森有限公司的卡尔费休水分仪 (型号为 WS-1) 测定生物油的含水率。

2 生物质热裂解

2.1 添加金属盐对生物油得率的影响

在熔盐热裂解生物质的探索试验中，对 500 ℃下 ZnCl₂-KCl 混合熔盐中添加摩尔分数为 5% FeCl₂ 热裂解水稻秸秆进行了 3 次重复试验，试验结果误差在 3.5% 以内。在 ZnCl₂-KCl 混合熔盐中添加摩尔分数为 5% 的不同金属盐，500 ℃下热裂解水稻秸秆，对生物油得率的影响如图 2 所示，其中添加各种金属盐对应的序号如表 2 所示。由图 2 可见，添加碱金属盐或碱土金属盐后制得的生物油得率相对较低，其中添加 CaCl₂ 制得的生物油得率仅为 20.8%，可能是由于碱金属或碱土金属元素对生物油的生成有一定的抑制作用^[10-12]；添加不具有还原性和具有还原性的过渡金属盐制得的生物油得率相当，但波动较大，添加 FeCl₃ 和 FeCl₂ 制得的生物油得率较低，分别为 23.6% 和 23.7%，而添加 CuCl₂ 和 CuCl 制得的生物油得率较高，分别达到 29.5% 和 30.5%；其中生物油得率最高的为添加稀土金属盐，添加 CeCl₃ 和 LaCl₃ 的生物油得率分别达到 29.2% 和 32.0%。通过比较 FeCl₃ 和 FeCl₂、CuCl₂ 和 CuCl 可知，添加具有还原性的过渡金属盐的生物油得率略高于添加不具有还原性的过渡金属盐的生物油得率。

表 2 添加的金属盐序号

Table 2 The number of metal salt added into ZnCl₂-KCl

	Alkali salt			Alkaline salt		Transition salt			Lanthanon salt		Reducible transition salt	
Number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Metal salt	/	LiCl	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	FeCl ₃	CuCl ₂	CrCl ₃	CeCl ₃	LaCl ₃	FeCl ₂	CuCl

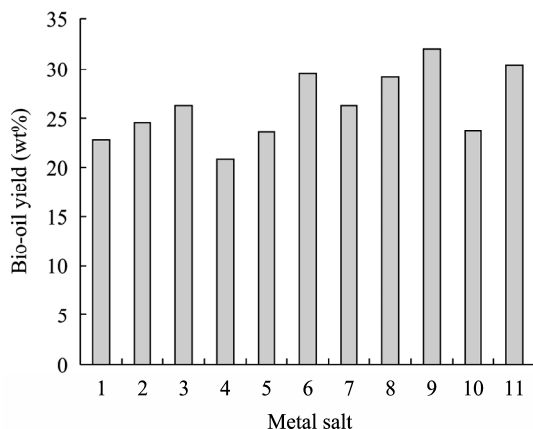


图2 金属添加盐对生物油得率的影响

Fig. 2 Influence of added metal salts on bio-oil yield.

2.2 添加金属盐对气体得率的影响

在 $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ 混合熔盐中添加摩尔分数为 5% 的不同金属盐, 500°C 下热裂解水稻秸秆, 对气体得率的影响如图 3 所示。由图 3 可见, 金属盐种类对气体得率的影响比对生物油得率的影响要明显, 添加了 MgCl_2 和 CaCl_2 的气体得率从试验中最低的 19.1% 增加至最高的 37.7%, 波动幅度达到 18.6%。通过比较可得, 添加了碱金属盐 LiCl 和 NaCl 的气体得率 30.1% 和 33.5%, 略高于平均气体得率 29.3%, 添加了不具有还原性的过渡金属盐 FeCl_3 和 CuCl_2 的气体得率较低, 分别为 31.9% 和 26.3%, 而添加了具有还原性的过渡金属盐 FeCl_2 和 CuCl 的气体得率较高, 分别为 36.8% 和 31.7%, 其中最低的则为添加了稀土金属盐 CeCl_3 和 LaCl_3 , 气体得率分别仅为 28.5% 和 25.1%。通过比较可知添加具有还原性的过渡金属盐的气体得率略高于添加不具有还原性的过渡金属盐的气体得率。 CaCl_2 对纤维素裂解过程中一些关系到脱水、脱羧和脱羧反应, 释放出水分、 CO 和 CO_2 气体的反应途径的催化效果比较强, 导致添加 CaCl_2 的气体得率较高。

2.3 添加金属盐对焦炭得率的影响

在 $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ 混合熔盐中添加摩尔分数为 5% 的不同金属盐, 500°C 下热裂解水稻秸秆, 对焦炭得率的影响如图 4 所示。由图 4 可见, 金属盐种类对焦炭得率的影响比对生物油得率和气体得率的影响

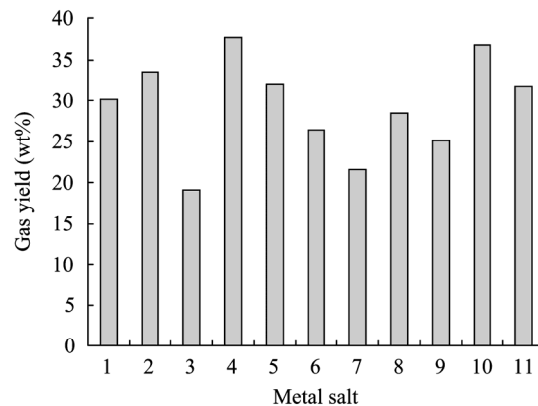


图3 金属添加盐对气体得率的影响

Fig. 3 Influence of added metal salts on gas yield.

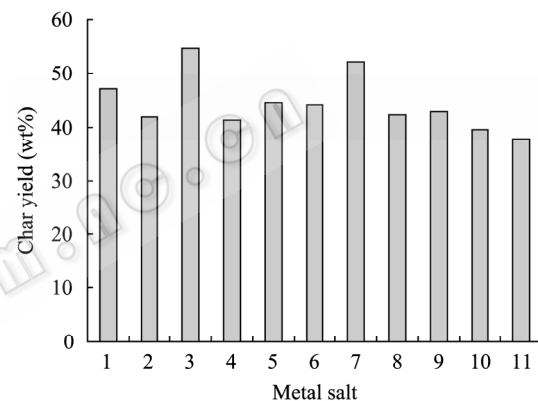


图4 金属添加盐对焦炭得率的影响

Fig. 4 Influence of added metal salts on char yield.

要温和, 添加了 MgCl_2 和 CrCl_3 的焦炭得率较高, 分别为 54.7% 和 52.2%, 添加了其他金属盐的焦炭得率均在 37.8%~47.1% 范围内。添加了 FeCl_3 和 CuCl_2 的焦炭得率分别为 44.5% 和 44.2%, 添加了 FeCl_2 和 CuCl 的焦炭得率分别为 39.6% 和 37.8%。通过比较可知, 添加具有还原性的过渡金属盐的焦炭得率略低于添加不具有还原性的过渡金属盐的焦炭得率。 FeCl_2 对焦炭生成的催化效果与碱金属和碱土金属盐均不相同, 添加 FeCl_2 后, 生成的焦炭在高温条件下容易发生二次降解, 脱除内部挥发份, 导致了 FeCl_2 焦炭得率较低。

2.4 添加金属盐对生物油含水率的影响

在 $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ 混合熔盐中添加摩尔分数为 5% 的不同金属盐, 500°C 下热裂解水稻秸秆, 对生物油含水率的影响如图 5 所示。由图 5 可见各种不同条

件下的生物油含水率均在 61.5%~75.5%之间, 其中添加了碱金属盐和具有还原性的过渡金属盐的含水率较高, 在 70.7%~75.5%之间, 添加了碱土金属盐和不具有还原性的过渡金属盐的含水率中等, 在 65.5%~74.9%之间, 而添加了稀土金属盐 CeCl_3 和 LaCl_3 获得的生物油的含水率最低, 分别为 65.5% 和 61.5%。

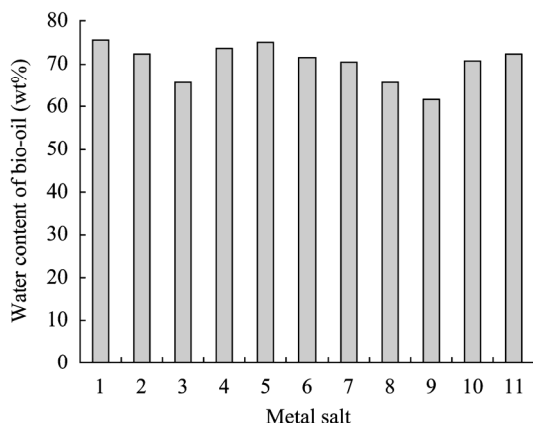


图 5 金属添加盐对生物油含水率的影响

Fig. 5 Influence of added metal salts on water content of bio-oil.

2.5 生物质原料对产物得率的影响

在摩尔比为 7:6 的 ZnCl_2 和 KCl 熔盐中添加摩尔分数为 5.0% FeCl_2 , 500 °C 下热裂解水稻秸秆、红木、稻壳和纤维素, 裂解产物得率如图 6 所示。由图 6 可见气体得率最高的为稻壳, 达到了 60.3%, 气体得率最低的为水稻秸秆, 仅为 36.8%; 生物油得率最高的为水稻秸秆, 得率为 23.7%, 最低得率的

稻壳仅为 11.7%; 水稻秸秆的焦炭得率高达 39.6%, 稻壳则仅为 28.0%。通过表 1 比较各种生物质的化学组成可知, 水稻秸秆中半纤维素含量较高, 在试验条件下, 半纤维素的裂解产物主要为液体产物, 从而导致水稻秸秆的生物油得率最高。综上所述, 水稻秸秆较适宜热裂解制生物油和焦炭, 而稻壳则更适宜用于热裂解气化。

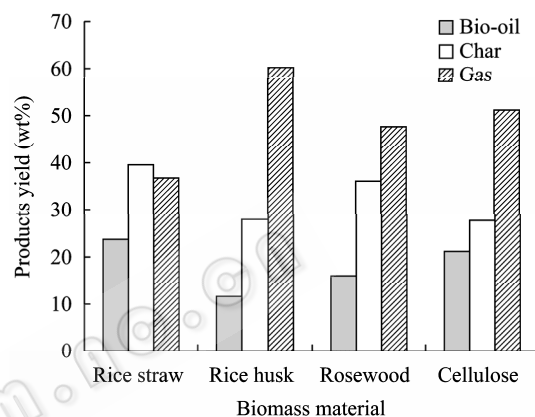


图 6 生物质原料对产物得率的影响

Fig. 6 Influence of biomass material on the products yield.

3 生物油 GC-MS 分析

采用 GC-MS 对生物油进行初步的定性和定量分析, 图 7 为 500 °C 时在摩尔比为 7:6 的 ZnCl_2 和 KCl 混合熔盐中添加摩尔分数为 5.0% FeCl_2 热裂解水稻秸秆, 得到的生物油的气质联用分析总离子流图, 主要成分分析结果如表 3 所示。

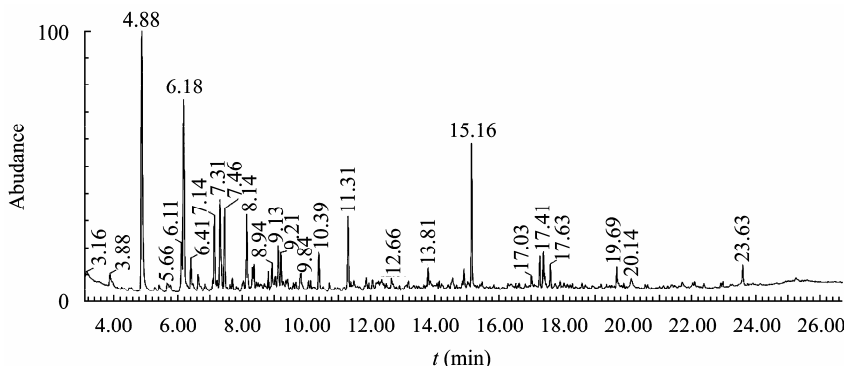


图 7 500 °C 添加 FeCl_2 热裂解水稻秸秆获得的生物油总离子流图

Fig. 7 Total ion current diagrams of bio-oil produced from rice straw at 500 °C with added FeCl_2 .

表 3 生物油成分分析

Table 3 Analysis of bio-oil compositions

Retention time (min)	Compound name	Molecular formula	Retention time (min)	Compound name	Molecular formula
4.88	3-furaldehyde	C ₅ H ₄ O ₂	7.71	Sorbic acid	C ₆ H ₈ O ₂
6.18	1-(2-furanyl)-1-ethanone	C ₆ H ₆ O ₂	8.16	2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O ₂
6.56	4-methoxy-3-buten-2-one	C ₅ H ₈ O ₂	8.38	2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O
6.64	2-methoxy-furan	C ₅ H ₆ O ₂	8.96	4-methyl-phenol	C ₇ H ₈ O
7.14	3-methyl-2-cyclopenten	C ₆ H ₈ O	9.14	furyl hydroxymethyl ketone	C ₆ H ₆ O ₃
7.33	Phenol	C ₆ H ₆ O	9.23	2-methoxy-phenol	C ₇ H ₈ O ₂
7.46	Resorcinol	C ₆ H ₆ O ₂			
9.38	2,5-diethoxytetrahydro-furan	C ₈ H ₁₆ O ₃	12.29	4-methyl-3-oxo ethyl ester pentanoic acid	C ₈ H ₁₄ O ₃
9.74	1-(2-furanyl)-1-butanone	C ₈ H ₁₀ O ₂	12.66	Tropic acid	C ₉ H ₁₀ O ₃
9.83	2-hydroxy-3-methyl-diethyl ester succinic acid	C ₉ H ₁₆ O ₅	13.11	2,3-dimethoxy-acetate phenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₄
10.41	4-ethyl-phenol	C ₈ H ₁₀ O	13.38	5.beta.-(2-Hydroxyethyl)tetrahydrofuran-2.beta.-methylacetic acid methyl ester	C ₁₀ H ₁₈ O ₄
10.78	2,3-dimethoxy acetate phenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	13.54	8-isopropoxy-octanoic acid,methyl ester	C ₁₂ H ₂₄ O ₃
11.31	Isophthalaldehyde	C ₈ H ₆ O ₂	13.68	1-(4-hydroxyphenyl)-1-pentanone	C ₁₁ H ₁₄ O ₂
11.49	4-ethyl-2-methoxy-phenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	13.81	2,4-dihydroxy-6-methyl-benzaldehyde	C ₈ H ₈ O ₃
12.24	2-acetyl-1,3-cyclopentanedione	C ₇ H ₈ O ₃	13.89	2-methoxy-2-octen-4-one	C ₉ H ₁₆ O ₂
14.93	6,9-pentadecadione	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	18.06	2,3,5-trimethyl-7H-Furo[3,2-g][1]benzopyran-7-one	C ₁₄ H ₁₂ O ₃
15.18	2,5-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol	C ₁₄ H ₂₂ O	18.29	9,10-dohydro-9-methyl-10-propyl-anthracene	C ₁₈ H ₂₀
16.31	Benzeneacetic acid, alpha-penyl-methyl ester	C ₁₅ H ₁₄ O ₂	19.69	2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-ethylidene-2,5-Cyclohexadien-1-one	C ₁₆ H ₂₄ O
17.04	3,3,4,4-tetramethyl-1,1-biphenyl	C ₁₆ H ₁₈	20.16	6-[2-E-(3-ethylphenyl)ethenyl]-4-methoxy-2H-Pyran-2-one	C ₁₆ H ₁₆ O ₃
17.29	2,2,5,5-tetramethyl-1,1,biphenyl	C ₁₆ H ₁₈	22.06	1,8-dihydroxy-3-methoxy-6-methyl-9,10-Anthracenedione	C ₁₆ H ₁₂ O ₅
17.41	1,2,3,4-tetrahydro-9,10-dimethyl-anthracene	C ₁₆ H ₁₈			

添加了不同金属盐热裂解获得的 10 种生物油 GC-MS 分析结果比较显示, 主要有有机化合物成分基本上是相同的, 和文献报道的一致^[13-14], 只是相对含量有所变化。各种生物油中检测到平均含量最高的化合物为 2,5-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol, 占 5.6%~19.9%; 其次为 1-(2-furanyl)-1-ethanone, 占 3.0%~15.3%; 第三为 isophthalaldehyde, 占 3.2%~19.4%; 这 3 种化合物占总含量 28.1%。其中 2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one 和 4-ethyl-2-methoxy-phenol 也占据了重要的地位。同时在保留时间大于 17 min 时还发现了联苯、蒽等分子量较大且含苯环的化合物, 可能是由木质素裂解产生的。

为了比较各种金属盐对生物油主要成分的影响, 将保留时间分为 3 段, 第一段为 9.23 min 之前, 主要

为 C₇ 及以下的化合物; 第二段为 9.23~13.89 min, 主要为 C₈~C₁₂ 的化合物; 第三段为 13.89 min 之后, 主要为 C₁₄ 以上的化合物。添加各种金属盐制得的生物油分段化合物含量如表 4 所示。由表 4 可见, 添加 LiCl 和 FeCl₂ 制得的生物油在保留时间为 9.23 min 之前的组分含量较高, 分别达到 68.7% 和 63.6%, 但是在保留时间为 9.23~13.89 min 的组分含量偏少, 均为 16.9%, 说明 LiCl 和 FeCl₂ 对生物质向小分子裂解具有强烈的催化作用。添加 CrCl₃ 制得的生物油在保留时间为 13.89 min 之后的组分含量达到了 55.8%, 约是平均水平的 2 倍, 添加 LaCl₃ 和 CaCl₂ 制得的生物油在保留时间为 13.89 min 之后的组分含量也较高, 表明了 CrCl₃、LaCl₃ 和 CaCl₂ 对生物油二次裂解具有抑制作用。

表 4 添加各种金属盐制得的生物油分段化合物含量
Table 4 compound content of bio-oil made by added different kinds of metal salt

Metal salt	Before 9.23 min	9.23–13.89 min	After 13.89 min
LiCl	68.67	16.85	14.48
NaCl	32.32	47.31	20.37
MgCl ₂	34.50	40.89	24.61
CaCl ₂	23.50	45.47	31.03
FeCl ₃	26.34	44.95	28.72
CuCl ₂	32.82	38.25	28.94
CrCl ₃	13.63	30.53	55.84
CeCl ₃	37.10	35.80	27.09
LaCl ₃	22.47	37.68	39.84
FeCl ₂	63.63	16.91	19.46

4 结论

金属盐能显著影响热裂解产物得率, 稀土金属盐 LaCl₃ 和 CeCl₃ 能提高生物油得率, 降低气体得率; 具有还原性的过渡金属盐有利于生物油的生成。稀土金属盐能降低生物油的含水率, 碱金属和碱土金属会提高生物油的含水率。水稻秸秆的生物油和焦炭得率较高, 适宜用于热裂解液化; 稻壳的气体得率较高, 适宜用于热裂解气化。CrCl₃ 能提高焦炭得率, 且制得的生物油含有较多的大分子量化合物含量, 能抑制生物质裂解成小分子。LiCl 和 FeCl₂ 使得生物油在保留时间为 9.23 min 之前的组分含量增加, 对生物质向小分子裂解具有强烈的催化作用; CrCl₃、LaCl₃ 和 CaCl₂ 使得生物油在保留时间为 13.89 min 之后的组分含量增加, 对生物油二次裂解具有抑制作用。

REFERENCES

- [1] Bridgwater AV. Biomass fast pyrolysis. *Thermal Sci*, 2004, 8(2): 21–49.
- [2] Liu ZG, Zhang FS. Effects of various solvents on the liquefaction of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Convers Manage*, 2008, 49(12): 3498–3504.
- [3] Liu SJ, Yi WM, Bai XY, et al. Experimental study on biomass fast pyrolysis in fluidized bed and analysis of bio-oil. *Transactions of the CSAE*, 2009, 25(1): 203–207.
- [4] Liu RH, Wang H. Effects of temperature of biomass fast pyrolysis on yield and properties of bio-oil. *Transactions of the CSAE*, 2006, 22(6): 138–144.
- [5] Zhang JP, Zhang MQ, He CH. Study on pyrolysis and liquification of polypropylene in molten salt. *Chem Eng*, 2007, 35(3): 55–58.
- [6] Kudsy M, Kumazawa H. Pyrolysis of kraft lignin in the presence of molten ZnCl₂-KCl mixture. *Can J Chem Eng*, 1999, 77(6): 1176–1184.
- [7] Jiang HT, Ai N, Wang M, et al. Experimental study on thermal pyrolysis of biomass in molten salt media. *Electrochemistry*, 2009, 77(8): 730–735.
- [8] Wang M, Ai N, Cai TY, et al. Study on pyrolytic liquefaction of biomass in molten salt. *Chem Ind Forest Prod*, 2009, 29(5): 41–46.
- [9] Xiong SM, Zuo XF, Zhu YY. Determination of cellulose, hemicellulose and lignin in rice hull. *Cereal Feed Ind*, 2005, (8): 40–41.
- [10] Richards GN, Zheng GC. Influence of metal ions and of salts on products from pyrolysis of wood: applications to thermochemical processing of newsprint and biomass. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1991, 21(1/2): 133–146.
- [11] Piskorz J, Radlein D, Scott DS, et al. Pretreatment of wood and cellulose for production of sugars by fast pyrolysis. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1989, 16(2): 127–142.
- [12] Olsson JG, Jäglid U, Pettersson JBC, et al. Alkali Metal emission during pyrolysis of biomass. *Energy Fuels*, 1997, 11(4): 779–784.
- [13] Wang LH, Wu J, Yi WM, et al. Compositional analysis of bio-oil pyrolysed from corn stalk and emulsification of bio-oil in diesel oil. *Transactions of the CSAE*, 2009, 25(10): 204–209.
- [14] Tsai WT, Lee MK, Chang YM. Fast pyrolysis of rice husk: product yields and compositions. *Bioresour Technol*, 2007, 98(1): 22–28.

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. *农业工程学报*, 2009, 25(1): 203–207.

刘荣厚, 王华. 生物质快速热裂解反应温度对生物油产率及特性的影响. *农业工程学报*, 2006, 22(6): 138–144.

张建平, 张敏卿, 何春红. 熔盐法热解液化聚丙烯的研究. *化学工程*, 2007, 35(3): 55–58.

张建平, 张敏卿, 何春红. 熔盐法热解液化聚丙烯的研究. *化学工程*, 2007, 35(3): 55–58.

张建平, 张敏卿, 何春红. 熔盐法热解液化聚丙烯的研究. *化学工程*, 2007, 35(3): 55–58.

张建平, 张敏卿, 何春红. 熔盐法热解液化聚丙烯的研究. *化学工程*, 2007, 35(3): 55–58.

张建平, 张敏卿, 何春红. 熔盐法热解液化聚丙烯的研究. *化学工程*, 2007, 35(3): 55–58.

张建平, 张敏卿, 何春红. 熔盐法热解液化聚丙烯的研究. *化学工程*, 2007, 35(3): 55–58.

张建平, 张敏卿, 何春红. 熔盐法热解液化聚丙烯的研究. *化学工程*, 2007, 35(3): 55–58.

张建平, 张敏卿, 何春红. 熔盐法热解液化聚丙烯的研究. *化学工程*, 2007, 35(3): 55–58.

张建平, 张敏卿, 何春红. 熔盐法热解液化聚丙烯的研究. *化学工程*, 2007, 35(3): 55–58.

张建平, 张敏卿, 何春红. 熔盐法热解液化聚丙烯的研究. *化学工程*, 2007, 35(3): 55–58.

张建平, 张敏卿, 何春红. 熔盐法热解液化聚丙烯的研究. *化学工程*, 2007, 35(3): 55–58.

张建平, 张敏卿, 何春红. 熔盐法热解液化聚丙烯的研究. *化学工程*, 2007, 35(3): 55–58.

张建平, 张敏卿, 何春红. 熔盐法热解液化聚丙烯的研究. *化学工程*, 2007, 35(3): 55–58.

张建平, 张敏卿, 何春红. 熔盐法热解液化聚丙烯的研究. *化学工程*, 2007, 35(3): 55–58.

张建平, 张敏卿, 何春红. 熔盐法热解液化聚丙烯的研究. *化学工程*, 2007, 35(3): 55–58.