

油菜籽粕生物质热解过程特征研究

董优雅 屈一新 王际东 雍兴跃*
(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘 要: 以油菜籽粕生物质为原料,采用电加热方式,研究了不同加热速率下的热解过程及产物产出规律,对热解产物中不凝气体的成分进行了分析,考察了加热速率对产物产出率的影响。结果表明:油菜籽粕的热解过程可分为水分蒸发、半纤维素热解、纤维素和木质素热解、木质素炭化 4 个阶段;加热速率的高低虽然对水分的蒸发过程特征没有影响,但在低加热速率下,生物质中不同的组分将在不同的反应温度区间内进行热解反应;不凝气体和冷凝液体两种热解产物主要在 100 ~ 550 °C 之间析出,是半纤维素和纤维素的主要热解产物,它们的产出率与温度的关系具有不同的特征;不凝气体中可燃气体的体积分数随着反应温度的升高逐渐增多;当控制加热速率为 4 ~ 6 °C/min 时,油菜籽粕的 3 种热解产物量均可以达到较理想的效果。

关键词: 油菜籽粕; 生物质; 热解过程; 加热速率; 热解产物

中图分类号: TK6

引 言

我国生物质能占一次能源总量的 33%,是仅次于煤的第一大能源^[1]。热化学转化技术是一种高效的生物质能转化途径^[2],包括直接燃烧、热解、气化 3 种方式^[3]。由于热解的能源转化率可达 95.5%,并能够最大限度地将生物质中蕴含的能量转化为能源产品^[4],而得到广泛重视。

近年来,研究者对橄榄渣、秸秆、甘蔗渣、玉米芯、油菜籽等生物质热解进行了大量的研究,热点主要集中在加热速率、颗粒尺寸、最终热解温度、吹扫气流速等对热解产物产率的影响以及对热解产物中热解油的表征上^[5-9]。向夏楠等^[10]和王刚等^[11]利用生物质热解制取富氢燃气和热解油,说明开发生物质能作为燃料和高品位化学品原料来源具有潜在的发展前景。

我国是目前世界上最大的油菜生产国,油菜籽经过榨油后的饼粕为油菜籽粕,年产量为 700 万 t 左右^[12]。由于油菜籽粕中含有对动物有毒的成分,80% 的油菜籽粕仅被作为肥料使用,其经济价值远远没有被开发出来,并且对油菜籽粕热解的相关研究鲜有报道。本文对油菜籽粕热解过程特征及其热

解过程中产物产出规律进行研究,分析了热解产物中不凝气体的主要成分,考察了加热速率对产物产出率的影响,在本研究范围内得出了较理想的加热速率区间。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验以油菜籽粕为原料,其工业分析、元素分析及成分分析见表 1。

表 1 油菜籽粕的特性分析
Table 1 Characteristics of rapeseed meal

元素分析 *	w/%	工业分析 *	w/%	成分分析	w/%
C	45.54	水分	4.62	半纤维素	41.40
H	6.20	灰分	7.39	纤维素	27.44
O	41.86	挥发份	72.83	木质素	6.21
N	5.18	固定碳	15.16	苯醇抽提物	17.25
S	1.22				

高位发热量:20010 kJ/kg; * 在空气干燥基情况下测定

1.2 实验设备及流程

为了进行油菜籽粕热解研究,在实验中自主开发了生物质热解反应设备。该设备主要由热解反应器、计算机数据采集系统、热解气冷凝收集装置、冷凝液体计量器、不凝气体净化装置、不凝气体计量计、不凝气体分析系统 7 部分组成,见图 1。其中,热解反应器特征尺寸为 $\Phi 50 \text{ mm} \times 270 \text{ mm}$,物料装入距反应器底部约 160 mm 处。

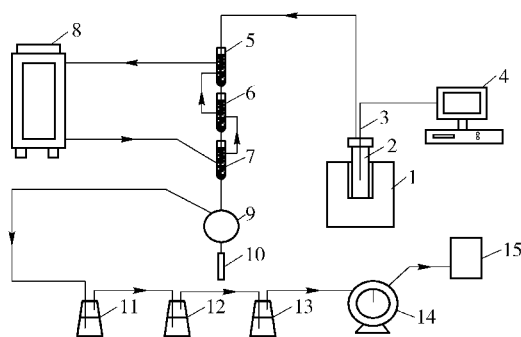
热解反应器采用电加热,通过热电偶(精度为

收稿日期: 2010-11-16

第一作者: 女,1985 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: yongxy@mail.buct.edu.cn



1—电加热炉; 2—热解反应器; 3—热电偶; 4—计算机数据采集系统; 5、6、7—冷凝器; 8—智能制冷循环机; 9—液体收集器; 10—液体计量器; 11、12、13—不凝气体洗涤净化器; 14—湿式气体流量计; 15—气相色谱仪

图1 油菜籽粕热解实验流程图

Fig. 1 Flow chart for rapeseed meal pyrolysis

$\pm 1^\circ\text{C}$) 测量热解反应器内温度, 热电偶插入位置为距离底部 50 mm 处, 利用 PID 调节器对温度进行监测控制, 采用计算机对反应器内物料的温度数据实时采集。由冷凝器、液体收集器组成的热解气冷凝装置完成热解气的冷凝, 其中冷凝介质为液态水, 通过智能制冷循环机使冷凝温度始终保持在 $5 \sim 10^\circ\text{C}$, 采用冷凝液体计量器计量冷凝液体。不凝气体净化装置由三级水洗涤组成, 采用湿式气体流量计对热解不凝气进行计量, 利用气相色谱仪对热解不凝气成分进行分析。

实验设置反应最终温度为 700°C 。通过调节电加热功率来控制不同的加热速率, 使反应器内温度从室温升到 700°C 并保温 30 min。在实验开始前, 以 100 mL/min 的流速通入 99.9% N_2 对反应器系统进行吹扫, 置换出系统内存在的空气。在实验过程中, 热解反应产生的气态可凝物质经过冷凝装置进入液体收集器和液体计量器; 不凝物质经气体净化装置进入湿式气体流量计计量体积后排出; 通过气体取样袋取样, 利用气相色谱仪对气体成分进行分析。实验结束后, 自然冷却至室温, 打开液体计量器、热解反应器取出生成的冷凝液体和热解残渣, 称取冷凝液体和热解残渣的质量。每组实验重复 3 次以上, 以保证数据的可靠和准确。

在每次实验完成后, 在反应器中灌入水加热, 利用生成的水蒸气将排气管道和粘附在冷凝器壁上的冷凝液体冲洗干净, 以保证每次实验条件的一致。

1.3 分析与计算方法

1.3.1 不凝气组分的定性分析

采用北京北分天普仪器技术有限公司 SP-

2100A 气相色谱仪对不凝气中 H_2 、 CO 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_6 、 C_3H_8 以及其他 C_4 以下烃类化合物的体积分数进行测定。其中, 载气为氩气, 载气流速为 40 mL/min , 柱箱 100°C , 进样器 150°C , 热丝 180°C ; TDS-01 型热导检测器 (TCD), 检测器温度 150°C ; 氢火焰检测器 (FID) 使用兰州化物所产轻烃分离柱, 检测器温度 170°C 。

1.3.2 产物产出率的计算方法

原料总质量及热解残渣、冷凝液体质量分别采用天平 (精度为 $\pm 0.1\text{ g}$) 称定。

不凝气体质量按照式 (1) 计算

$$m_{\text{气}} = m_0 - m_{\text{渣}} - m_{\text{液}} \quad (1)$$

产物产出率 x 依式 (2) 计算

$$x = (m_i / m_0) \times 100\% \quad (2)$$

式 (1) 和 (2) 中, $m_{\text{气}}$ 为不凝气体质量, m_0 为原料总质量, $m_{\text{渣}}$ 为热解残渣质量, $m_{\text{液}}$ 为冷凝液体质量, m_i 为某种产物 (热解残渣、冷凝液体、不凝气体的一种) 的质量。

2 结果与讨论

2.1 不同加热速率下的热解过程

为了研究油菜籽粕的热解过程特征, 在实验中分别控制加热速率为 2°C/min 和 12°C/min 。通过计算机实时采集热解反应温度随时间的变化规律, 得到 $T-t$ 图, 经数据处理得到物料体系升温速率随反应温度变化关系 ($dT/dt-T$) 图, 结果见图 2。当加热速率为 2°C/min 时, $dT/dt-T$ 图可分为 4 个温度区段来分析。

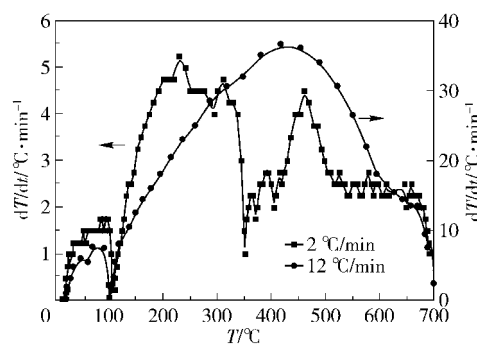


图2 不同加热速率下热解过程特征图

Fig. 2 Pyrolysis characteristics for different heating rates

第一, 在室温至 110°C 的区间内, 随着温度的升高, 物料体系升温速率逐渐增大, 当温度到达 90°C 左右时, 物料中含有的水分开始蒸发吸收热量, 使物料体系的升温速率逐渐下降, 直到温度达到 110°C

左右。

第二,当温度在 110 ~ 350 ℃ 之间时,物料中的水分蒸发过程在 110 ℃ 左右基本结束,物料体系升温速率随温度的上升继续增加。当温度上升至 200 ℃ 左右时,物料体系升温速率开始出现缓慢震荡下降,达到 300 ℃ 后开始迅速下降,直至 350 ℃。这是由于,生物质主要是由半纤维素、纤维素和木质素等组成的高聚物^[13],其中,半纤维素主要的分解温度区间是 225 ~ 350 ℃^[14]。实验所用油菜籽粕中含有 41.40% 的半纤维素,在 200 ~ 350 ℃ 之间半纤维素发生了热解反应,反应吸收大量的热量,促进了羧基、羰基、过氧羟基形成^[14-15],导致物料体系升温速率随温度升高而呈震荡下降趋势。此时,通过冷凝器回收的液体呈金黄色悬浮状,且随着温度的升高,颜色逐渐加深,并不凝气体产生。

第三,温度在 350 ~ 500 ℃ 之间时,随着半纤维素热解反应的结束,从 350 ℃ 开始,物料体系升温速率随温度的上升而震荡升高。达到 450 ℃ 之后,随着温度的上升,物料体系升温速率又开始下降。这是由于,油菜籽粕中含有 27.44% 的纤维素和 6.21% 的木质素,纤维素主要在 325 ~ 375 ℃ 分解,木质素的热解跨越整个反应过程^[14]。在 350 ~ 500 ℃ 之间发生的主要是纤维素和木质素的热解反应。反应吸热使纤维素及木质素内部的化学键断裂和重排,进一步解聚形成单体,进而通过各种自由基反应和重排反应形成热解产物^[2],使得物料体系升温速率随温度升高而再次呈下降趋势。此时冷凝回收的液体颜色较深,呈棕黑色油状,生成的不凝气体量较大。

第四,在热解温度高于 500 ℃ 时,半纤维素和纤维素的热分解基本结束,以木质素热解为主^[16]。木质素含炭量比纤维素、半纤维素都高,分解速率明显下降^[17]。物料体系升温速率在 500 ~ 700 ℃ 间基本不变。期间,木质素热解反应处于吸放热平衡状态,基本没有冷凝液体产生,不凝气体产生速率逐渐变缓。

可见,油菜籽粕的热解可分为 4 个阶段:第 1 阶段是室温至 110 ℃,主要为水分的蒸发过程;第 2 阶段是 110 ~ 350 ℃,主要是半纤维素的热解过程;第 3 阶段是 350 ~ 500 ℃,是纤维素和木质素的热解过程;第 4 阶段是 500 ~ 700 ℃,进行的是木质素的炭化。

当加热速率升高为 12 ℃/min 时,从图 2 可以看

出:从室温至 90 ℃,物料体系升温速率随反应温度的上升而升高。当反应温度达到 95 ℃ 时,物料体系升温速率开始下降,物料中的水分开始蒸发。当反应温度达到 105 ℃ 时,水分蒸发结束。之后,物料体系升温速率随着反应温度的上升逐渐增加,直到 400 ℃ 左右。当温度到达 400 ℃ 之后,物料体系升温速率随着温度的上升再次开始下降,直至温度为 700 ℃,反应结束。

实验结果表明,当加热速率较低时,可以观察到油菜籽粕中半纤维素、纤维素、木质素 3 种物质不同的热解反应过程。当加热速率较高时,3 种主要物质的反应阶段难以区分开。这是因为,半纤维素和纤维素的热解发生在较窄的温度区间内,而木质素的热解发生一个较宽的温度范围内^[18-20]。当加热速率过快时,生物质中半纤维素、纤维素、木质素 3 种主要组分的热解反应无法在极短的时间内分别在各自的反应温度区间独立完成,而表现为连续的热解反应进程特征。加热速率高低对物料水分的蒸发过程特征没有影响,但在低加热速率下,生物质中不同的组分将在不同的反应温度区间内进行热解反应,有利于对生物质热解过程特征进行研究。

2.2 热解过程中产物产出特征研究

2.2.1 不凝气体的产出规律

为了研究不同加热速率条件下不凝气体的产出规律,分别控制加热速率为 2 ℃/min 和 12 ℃/min,测定不凝气体积随反应温度、反应时间的变化规律,经数据处理,得到了不凝气体产出速率与反应温度的关系($dQ/dt-T$)图,结果见图 3。

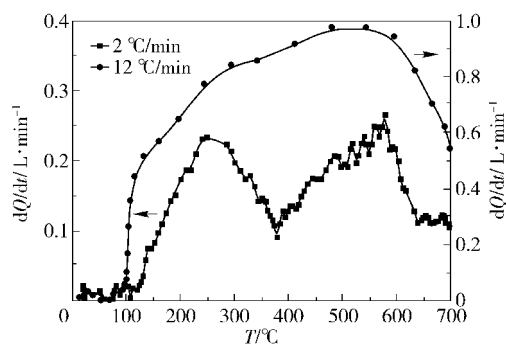


图3 不凝气体产出速率随反应温度的变化关系图

Fig. 3 The variation of non-condensable gas yield with reaction temperature

当加热速率为 2 ℃/min 时,温度达到 100 ℃ 之后,不凝气体的产出速率(dQ/dt)随着反应温度的升高而增加,直到 250 ℃,半纤维素开始热解。在此

期间,物料中含有的小分子挥发组分被蒸发出来。在 250 ~ 350 °C 之间,随着半纤维素热解反应的进行,气体产出速率随温度的升高逐渐降低。当温度到达 350 °C 之后,随着温度的升高,不凝气体产出速率再次增加,直到 550 °C 左右。在 350 ~ 550 °C 之间,纤维素和木质素发生了热解反应,产生了大量热解气。此时可能由于大分子热解气体发生二次裂解反应产生大量小分子气体的缘故导致不凝气体的产出速率逐渐增加。当温度超过 550 °C 后,不凝气体产出速率随温度升高而逐渐下降,直到 600 °C 左右,纤维素热解反应基本完成。最后,在 600 ~ 700 °C 范围内,不凝气产出速率变化不显著,是因为半纤维素和纤维素主要产生挥发性物质,而木质素主要分解为炭^[14],在 600 °C 以后,纤维素和半纤维素的热解反应基本结束,属于木质素的炭化阶段,故气体产出速率较为平缓。

当加热速率为 12 °C/min 时,随着反应温度的升高,在 100 ~ 550 °C 之间不凝气体产出速率逐渐增大。其中,在 100 ~ 250 °C 之间,由于物料中挥发份的蒸发,不凝气产出速率随温度升高而迅速上升。在 550 ~ 700 °C 之间,不凝气体产出速率随温度上升而下降,说明主要热解反应基本完成。

在热解反应过程中,不凝气体的产生主要在 100 ~ 550 °C 之间,加热速率越快,气体产出速率越高。但当加热速率较慢时,可以明显发现油菜籽粕中半纤维素、纤维素在热解反应进程中所产生不凝气的速率都是随着反应进行逐渐增大,随着反应的结束逐渐减小的变化过程。当体系反应温度在 550 °C 以上时,随着主要热解反应的完成,气体产出速率逐渐下降。

2.2.2 冷凝回收液体的产出规律

为了研究不同加热速率条件下冷凝回收液体的产出规律,分别控制加热速率为 2 °C/min 和 12 °C/min,测定冷凝回收液体体积随反应温度、反应时间的变化规律,经数据处理,得到了冷凝回收液体产出速率与反应温度的关系($dV/dt - T$),结果见图 4。

当加热速率为 2 °C/min 时,冷凝液体在 220 °C 左右开始产出。随着温度的升高,冷凝液体产出速率在 250 ~ 350 °C 之间基本不变且达到最大值。此时,产出的冷凝液体呈金黄色悬浮状,且随着温度的上升逐渐加深,主要是半纤维素热解的产物。随着半纤维热解逐渐结束,冷凝液体产出速率逐渐下降。之后,液体产出速率随温度升高而基本不变,直到温

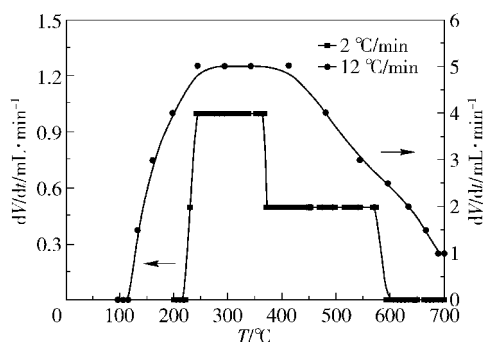


图 4 冷凝回收液体产出速率随反应温度的变化关系图

Fig. 4 The variation of condensate liquid yield with reaction temperature

度达到 550 °C 左右。在 350 ~ 550 °C 进行的主要反应是纤维素和木质素的热解,生成的冷凝液体呈棕黑色油状。由于此时的热解反应温度较高,反应生成的一些大分子气体可能发生二次裂解反应,变成轻组分,不能被冷凝下来。比较起来,在半纤维素热解反应过程中液体产出速率比纤维素热解反应过程中的高。

当加热速率为 12 °C/min 时,冷凝液体在 130 °C 左右开始产出。随着温度的升高,冷凝液体产出速率逐渐升高。在 250 ~ 350 °C 之间冷凝液体产出速率基本保持一定值且达到最大。随着温度的升高,冷凝液体产出速率随反应温度的上升逐渐降低,直到 700 °C。

加热速率越高,冷凝液体开始产出的温度越低、冷凝液体的产出速率越高。冷凝回收液体主要在 200 ~ 600 °C 产生,是纤维素和半纤维素热解的主要产物。同样,在较低的加热速率下,可以明显看出,生物质中的半纤维素和纤维素是在不同温度下发生反应,并且冷凝回收液体的产出率是不同的。

2.3 热解过程中产出气体特征

利用气相色谱对加热速率为 2 °C/min 时在 300 ~ 700 °C 之间产生的热解不凝气体成分进行了分析,结果见表 2。

从表 2 中可以看出,随着反应温度的不断上升, H_2 和 CH_4 的体积分数不断升高,是由于不仅在半纤维素和纤维素热解时会产生这两种气体,在大分子组分进行二次裂解时也会产生。随着反应温度的升高, C_2H_6 、 C_3H_8 的体积分数先增后降, C_2H_4 、 C_3H_6 的体积分数一直呈上升状态,可能是因为较高温度下,更利于烃类脱氢反应的进行。CO 的体积分数随着反应温度的升高先增加后减少,原因可能在于 CO

在 500 ℃ 以上参与了某种反应。 C_2H_2 较难生成,且在高温下很不稳定,故 C_2H_2 的体积分数较低,随着反应温度的升高呈现先增后减的趋势。 C_4 类物质属

于大分子热解产物,易在较高温度下将发生二次裂解,体积分数较低。

表 2 加热速率为 2 ℃/min 时热解不凝气体组成
Table 2 Composition of the non-condensable gas with a heating rate of 2 ℃/min

$T/^\circ\text{C}$	气体组分 $\varphi/\%$									可燃气体 总和 $\varphi/\%$
	H_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	CO	C_2H_2	C_4	
300 ~ 400	0.05	0.31	0.13	0.2	0.06	0.24	2.66	0	0	3.66
400 ~ 500	0.12	7.27	6.89	1.8	6.42	3.22	13.74	0.27	0.44	40.17
500 ~ 600	0.45	18.86	14.55	4.31	9.86	6.38	12.23	0.87	0.19	67.69
600 ~ 700	1.94	22.37	11.65	8.69	5.27	9.81	10.43	0.48	0	70.63

热解不凝气体中可燃气体的体积分数在 400 ℃ 以上突然增至 40%,在 400 ℃ 左右进行的热解反应为纤维素和木质素的热解,而木质素主要分解为炭,说明在纤维素热解时会产生大量的可燃气体。在 500 ℃ 以上产生的不凝气体可以点燃,且火苗燃烧旺盛,呈黄色。随着反应温度的升高,可燃气体的体积分数逐渐升高,在 600 ~ 700 ℃ 时可达 70.63%,可见,热解不凝气具有很高的利用价值。

2.4 加热速率对产物产出率的影响

为了研究不同加热速率下产物产出率的变化情况,测定各种加热速率下产生的 3 种产物:热解残渣、冷凝液体、不凝气体质量,并计算产物产出率。产物产出率与加热速率的关系如图 5 所示。

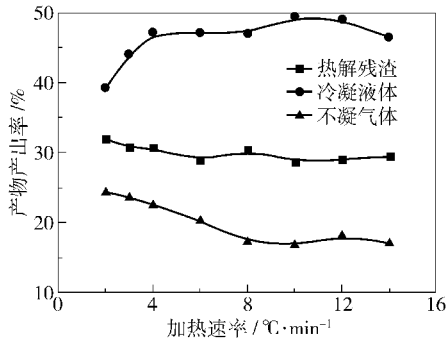


图 5 产物产出率与加热速率关系图

Fig. 5 Variation of product yield with heating rate

从图 5 可以看出,随着加热速率的提高,热解残渣产出率逐渐降低,但当加热速率达到 10 ℃/min 之后,热解残渣的产出率随着加热速率的升高而上升,但变化不大。

对于冷凝液体,随着加热速率的提高,产率从 39.3% 逐渐升至 49.5%,当加热速率达到 10 ℃/min 后,冷凝液体的产率开始下降。对于不凝气体,随着

加热速率的升高,不凝气的产率呈下降趋势。这是由于,加热速率较低时,反应器内产生的大分子产物在反应器内的停留时间较长,易发生二次裂解,产生更多的小分子不可凝气体,从而使冷凝液体的产率降低,不凝气体产率升高。随着加热速率的不断升高,二次裂解反应发生的机率越来越小,故冷凝液体的产率升高,不凝气体的产率降低。当加热速率达到 10 ℃/min 以上时,由于加热速率过快,热解反应不能彻底完成,导致冷凝液体产率略有减小,热解残渣产率略有增加。

加热速率的变化,将影响热解产物的产率。对于油菜籽粕的热解,当控制加热速率为 4 ~ 6 ℃/min 时,热解残渣、冷凝液体和不凝气产率均可以达到较理想的效果。

3 结论

(1) 油菜籽粕的热解可分为 4 个阶段:第 1 阶段是室温至 110 ℃,主要为水分的蒸发气化过程;第 2 阶段是 110 ~ 350 ℃,主要是半纤维素的热解过程;第 3 阶段是 350 ~ 500 ℃,是纤维素和木质素的热解过程;第 4 阶段是 500 ~ 700 ℃,进行的是木质素的炭化。加热速率高低虽然对物料水分的蒸发过程特征没有影响,但在低加热速率下,生物质中不同的组分将在不同的反应温度区间内进行热解反应。

(2) 不凝气体和冷凝液体两种热解产物主要在 100 ~ 550 ℃ 之间析出,是半纤维素和纤维素的主要热解产物,具有不同的产出特征。不凝气体中可燃气体的含量随着反应温度的升高逐渐增多。当控制加热速率为 4 ~ 6 ℃/min 时,热解残渣、冷凝液体和不凝气产率均可以达到较理想的效果。

参考文献:

- [1] 戚红梅, 惠世恩, 崔大伟. 生物质热解制炭与制气一体化研究[J]. 可再生能源, 2010, 28(1): 115-118.
Qi H M, Hui S E, Cui D W. Research on the integration of char and gas production from biomass pyrolysis[J]. Renewable Energy Resources, 2010, 28(1): 115-118. (in Chinese)
- [2] 吴创之, 马隆龙. 生物质能现代化利用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
Wu C Z, Ma L L. Biomass energy modernization use technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003. (in Chinese)
- [3] 蒋剑春. 林业生物质热化学转化利用研究现状[J]. 生物质化学工程, 2006, 40(B12): 24-31.
Jiang J C. Research Status on Thermo-chemical Conversion and Utilization of Forestry Biomass in China[J]. Biomass Chemical Engineering, 2006, 40(B12): 24-31. (in Chinese)
- [4] 杨海平, 陈汉平, 王贤华, 等. 生物质热解研究的进展[J]. 煤气与热力, 2006, 26(5): 18-22.
Yang H P, Chen H P, Wang X H, et al. Progress of study on biomass pyrolysis[J]. Gas & Heat, 2006, 26(5): 18-22. (in Chinese)
- [5] Şensöz S, Demiral İ, Gerçel H F. Olive bagasse (*Olea europea* L.) pyrolysis[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(3): 429-436.
- [6] Tsai W T, Lee M K, Chang Y M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2006, 76(1/2): 230-237.
- [7] Onay O, Kockar O M. Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed[J]. Renewable Energy, 2003, 28(15): 2417-2433.
- [8] Ucar S, Ozkan A R. Characterization of products from the pyrolysis of rapeseed oil cake[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(18): 8771-8776.
- [9] Özçimen D, Karaosmanoğlu F. Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake[J]. Renewable Energy, 2004, 29(5): 779-787.
- [10] 向夏楠, 顿玉环, 李伟振, 等. 稻壳与木屑气化制取富氢燃气的试验研究[J]. 可再生能源, 2010, 28(2): 26-29.
Xiang X N, Dun Y H, Li W Z, et al. Experimental research on rice hull and saw dust gasification for hydrogen rich gas production[J]. Renewable Energy Resources, 2010, 28(2): 26-29. (in Chinese)
- [11] 王刚, 李爱民, 刘卓, 等. 玉米芯快速热解油特性研究[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(2): 174-177.
Wang G, Li A M, Liu Z, et al. Characteristics of pyrolytic oil produced from fast pyrolysis of corncob[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, 38(2): 174-177. (in Chinese)
- [12] 伍坪, 胡佩. 油菜籽粕中蛋白质的提取与分离研究[J]. 资源开发与市场, 2007, 23(6): 483-485.
Wu P, Hu P. Study on extraction isolation of rapeseed meal protein [J]. Resource Development & Market, 2007, 23(6): 483-485. (in Chinese)
- [13] 黄娜, 高岱巍, 李建伟, 等. 生物质三组分热解反应及动力学的比较[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2007, 34(5): 462-466.
Huang N, Gao D W, Li J W, et al. Comparison of the pyrolysis and kinetics of three components of biomass [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2007, 34(5): 462-466. (in Chinese)
- [14] 杨宗仁, 李小亮, 边文. 生物质木屑热解特性研究[J]. 煤质技术, 2010(1): 43-45.
Yang Z R, Li X L, Bian W. Research of pyrolysis characteristics of biomass chip[J]. Coal Quality Technology, 2010(1): 43-45. (in Chinese)
- [15] Li A M, Li X D, Li S Q, et al. Experimental studies on municipal solid waste pyrolysis in a laboratory-scale rotary kiln[J]. Energy, 1999, 24(3): 209-218.
- [16] 王新运, 万新军, 吴凤义. 生物质热解特性和动力学研究[J]. 应用化工, 2009, 38(10): 1424-1426.
Wang X Y, Wan X J, Wu F Y. Study on pyrolysis characteristics and kinetics of biomass[J]. Applied Chemical Industry, 2009, 38(10): 1424-1426. (in Chinese)
- [17] 傅旭峰, 仲兆平, 肖刚, 等. 几种生物质热解特性及动力学的对比[J]. 农业工程学报, 2009, 25(1): 199-202.
Fu X F, Zhong Z P, Xiao G, et al. Comparative study on pyrolysis characteristics and dynamics of grass biomass [J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(1): 199-202. (in Chinese)
- [18] 苏琼, 肖波, 汪莹莹. 纤维素类生物质热解影响因素分析[J]. 能源研究与信息, 2007, 23(1): 11-15.
Su Q, Xiao B, Wang Y Y. Study on the effects of operating conditions on cellulosic-biomass pyrolysis[J]. Energy Research and Information, 2007, 23(1): 11-15. (in Chinese)
- [19] 张洪勋, 李林. 纤维素类生物质热解技术研究进展[J]. 北京联合大学学报: 自然科学版, 2004, 18(1): 16-19.

- Zhang H X, Li L. Research progress in cellulosic biomass pyrolysis[J]. Journal of Beijing Union University: Natural Sciences, 2004, 18(1): 16–19. (in Chinese)
- [20] 杨坤彬, 彭金辉, 张利波, 等. 升温速率对椰壳热解特性的影响及动力学分析[J]. 农业工程学报, 2009, 25(8): 226–230.
- Yang K B, Peng J H, Zhang L B, et al. Kinetic analysis and pyrolysis characteristics of coconut shells at different heating rates[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(8): 226–230. (in Chinese)

Characteristics of the pyrolysis processes of rapeseed meal

DONG YouYa QU YiXin WANG JiDong YONG XinYue

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The pyrolysis of rapeseed meal and product yields at different heating rates have been investigated. The composition of non-condensable gases and the influence of the heating rate on product yields were analyzed. It was found that the pyrolysis of rapeseed meal can be divided into four stages: evaporation of water, the pyrolysis of hemicellulose, the pyrolysis of cellulose and lignin, and the carbonization of lignin. The heating rate had no effect on the evaporation of water in rapeseed meal, but at lower heating rates, different pyrolysis processes were obtained at different temperatures. The majority of the condensate liquid and non-condensable gases were isolated in the temperature range 100 – 550 °C and resulted mainly from the pyrolysis of hemicellulose and cellulose. The yields of gases and pyrolytic oils varied with temperature. The amount of non-condensable gas in the flammable gas increased with reaction temperature. The optimum heating rate for the pyrolysis of rapeseed meal was found to be 4 – 6 °C/min.

Key words: rapeseed meal; biomass; pyrolysis processes; heating rates; pyrolytic products