

学校编码: 10384  
学 号: 32420141152237

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_  
UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

蒸汽预处理浸渍催化剂同时提取松木精油  
及其对热解产物影响的研究

Study on steam pretreatment for simultaneous essential oils  
extraction combined pyrolysis catalyst loading and its  
influence on the products of pyrolysis

明自强

指导教师姓名: 王夺 副教授  
专 业 名 称: 能源化工  
论文提交日期: 2017 年 04 月  
论文答辩时间: 2017 年 05 月  
学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2017 年 05 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 摘要

生物质资源由于具有存量、环保、可再生、可转化为能量密度较高的液体或气体燃料等特殊优势，使其有望成为未来化石能源的补充或替代者。生物质快速热解是一种常用且有效的生物质热化学转化方法，利用该方法可以将生物质原料快速地转化为能量密度高且易于储存的液体燃料，即生物油。在大量研究人员不断地探索下，生物质快速热解技术已经得到了较大的发展，具备了一定的工业化应用的前景，但是，目前仍然存在着生物油品质低下、资源利用率低、投入产出效益差等问题，制约了该技术的进一步发展。本文尝试开发出一种新型的生物质热解工艺，以期改善生物油品质，提高生物质资源利用率。

在本研究中，使用松木屑作为热解原料，使用 CaO、MgO 作为热解催化剂，采用水蒸汽对松木原料进行预处理。试验中将水蒸汽处理和浸渍碱金属催化剂结合起来，在预处理过程中提取松木中的植物精油，同时使得碱金属催化剂较为均匀地分布在松木屑上。预处理后的松木屑将通过热解来制备生物油。

实验发现，水蒸汽预处理过程中可获得松木精油。碱金属的添加可以提高松木精油的产率，且 CaO 比 MgO 效果更好。在添加 5 wt.% 的 CaO 时，松木精油产率最高可达 1.61 wt.%，高于对照组 1.21 wt.% 的精油产率。碱金属氧化物的添加会影响精油的成分，添加 CaO 或 MgO 后，精油中的醇类物质含量增加，而烃类物质减少。水蒸汽预处理可以使松木基体中的储存精油的囊状组织发生破损，添加 CaO 或 MgO 后，蒸汽预处理对松木的囊状组织及基体的破坏作用更加明显。

蒸汽预处理可较为显著地提高松木热解所得的生物油中烃类的含量。当热解温度为 500 °C 时，在松木屑未经处理的试验组 (RPS) 中，生物油的有机相中烃类化合物的选择性为 12.96%，而在松木屑经过水蒸汽处理后的试验组 (ST-PS) 中则提高到 21.88%。当采用水蒸汽预处理同时浸渍催化剂的工艺方法时，其对生物油品质的提升效果，要明显优于单一的水蒸汽预处理或者单一的混合催化剂。当热解温度为 500 °C 时，在松木屑经过水蒸汽处理同时浸渍 5 wt.% CaO 的试验组 (ST-5%-CaO) 中，生物油的有机相中烃类化合物的选择性为 37.19%，包含水相的生物油的热值为 24.66 MJ/kg。在一定范围内，提高松木的热解温度，可

以增加生物油中烃类以及含氧量较低的化合物含量,同时降低生物油中含氧量较高的化合物含量。当热解温度为 600 °C 时,在 ST-5%-CaO 组生物油的有机相中,烃类化合物的选择性为 62.48%,同时,生物油的产率降低至 38.07 wt.%。

**关键词:** 松木 水蒸汽预处理 植物精油 催化热解 生物油

厦门大学博硕士论文摘要库

## Abstract

Biomass resource has the advantages of large stock, environmental friendly and renewable; meanwhile, it can be converted into high quality liquid or gas fuel. Thus, bio-energy has a potential to be a supplement or a substitute for fossil fuels in the future. Fast pyrolysis technology is considered as one of the most promising technologies for converting renewable biomass resources into high-energy density liquid fuel called bio-oil. But there are some drawbacks for the application of bio-oil as fuel, including high water and oxygen content, high viscosity, chemical instability and poor ignition characteristics.

A combined method for the pre-extraction of essential oils (EOs) and the uniformly dispersion of alkaline earth metal oxide (AEMO) catalyst on pine sawdust (PS) are studied in the present work. EOs were firstly extracted from PS after mixing with a certain amount of AEMO through steam distillation (SD), and then the pretreated PS was utilized in the process of fast pyrolysis to produce the upgraded bio-oil.

A maximum extraction yield of EOs was 1.61 wt.% from PS mixed with 5 wt.% CaO within 300 min, compared with 1.21 wt.% from the control (raw PS). Results suggest that PS mixed with AEMO was greatly benefit for the extraction of EOs, AEMO could enhance the disruption of oil glands in PS, resulting in a higher extraction yield of EOs. The proportion of alcohols in EOs increased significantly but that of hydrocarbons decreased while PS mixed with CaO or MgO, which indicated that AEMO tended to favor for the extraction of alcohols.

When PS was pretreated by AEMO loading and SD, the concentration of hydrocarbons in the organic phase of bio-oil increased significantly while that of acids and  $C_nH_mO_x$  decreased. The analysis of physicochemical properties for the bio-oil further demonstrated that the quality of bio-oil was improved based on the new pretreatment method. Furthermore, the maximum bio-oil yield was obtained at pyrolysis temperature of 500 °C in almost all cases, and the GC-MS peak area

selective of hydrocarbons in the organic phase of bio-oil could reach to 37.19% for the pyrolysis of pine sawdust mixed with 5 wt.% CaO and then treated by steam distillation. It is found that when the PS was pretreated by SD, much more micro-channels appeared in the spent sawdust. These micro-channels in PS can prolong the residence time of pyrolysis vapor and increase the activity of secondary reactions, which is of benefit to the deoxygenation reaction in fast pyrolysis process. High pyrolysis temperature deserves to consider because it was helpful for improving bio-oil quality, the GC-MS peak area selective of hydrocarbons in the organic phase of bio-oil could reach to 62.48% when the pyrolysis temperature was 600 °C, however, when the pyrolysis temperature is higher than 600 °C, the yield of bio-oil started to decrease significantly.

**Keywords:** Pine sawdust; pretreatment; essential oil; catalytic fast pyrolysis; bio-oil

# 目 录

中文摘要.....	1
英文摘要.....	III
<b>第一章 绪论.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 引言.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 生物质能源.....</b>	<b>1</b>
1.2.1 生物质能源的定义.....	1
1.2.2 生物质能源发展现状.....	1
<b>1.3 生物质预处理技术.....</b>	<b>3</b>
1.3.1 木质生物质的组成.....	3
1.3.2 木质生物质的预处理方法.....	4
<b>1.4 植物精油的提取.....</b>	<b>6</b>
1.4.1 植物精油.....	6
1.4.2 植物精油的提取方法.....	7
<b>1.5 生物质热解.....</b>	<b>8</b>
<b>1.6 研究目的与内容.....</b>	<b>10</b>
1.6.1 研究目的和意义.....	10
1.6.2 研究内容.....	11
<b>第二章 松木屑蒸汽预处理浸渍催化剂同时提取植物精油的研究....</b>	<b>13</b>
<b>2.1 引言.....</b>	<b>13</b>
<b>2.2 材料与方法.....</b>	<b>14</b>
2.2.1 实验材料.....	14
2.2.2 实验仪器.....	14
2.2.3 试验方法.....	15
2.2.3.1 松木预处理实验.....	15
2.2.3.2 松木精油成分的表征.....	16
2.2.3.3 松木屑微观形貌的表征.....	17



<b>2.3 结果与讨论</b> .....	<b>17</b>
2.3.1 预处理对松木精油产率的影响.....	17
2.3.2 预处理对松木精油成分的影响.....	19
2.3.2.1 松木精油的组成成分.....	19
2.3.2.2 碱金属催化剂对松木精油成分的影响.....	21
2.3.2.3 预处理时间对松木精油中单个组分相对含量的影响.....	22
2.3.3 预处理对松木屑微观形貌的影响.....	24
2.3.3.1 光学显微图像分析.....	24
2.3.3.2 SEM 图像分析.....	26
<b>2.4 本章小结</b> .....	<b>27</b>
<b>第三章 松木屑快速热解及产物的分析研究</b> .....	<b>29</b>
<b>3.1 引言</b> .....	<b>29</b>
<b>3.2 材料与方法</b> .....	<b>30</b>
3.2.1 实验材料.....	30
3.2.2 实验仪器.....	30
3.2.3 试验方法.....	31
3.2.3.1 松木热解实验.....	31
3.2.3.2 生物油化学成分的表征.....	32
3.2.3.3 生物油理化性质的表征.....	33
3.2.3.4 松木热解炭微观形貌的表征.....	33
<b>3.3 结果与讨论</b> .....	<b>33</b>
3.3.1 松木屑原料的理化性质分析.....	33
3.3.2 预处理对热解产物分布的影响.....	34
3.3.3 生物油有机相组成成分的分析.....	37
3.3.3.1 热解温度对生物油有机相化学成分的影响.....	37
3.3.3.2 预处理对生物油有机相化学成分的影响.....	39
3.3.4 生物油理化性能的分析.....	41
<b>3.4 本章小结</b> .....	<b>43</b>
<b>第四章 CaO 在松木催化热解过程中作用机理的探究</b> .....	<b>44</b>
<b>4.1 引言</b> .....	<b>44</b>
<b>4.2 材料与方法</b> .....	<b>44</b>

4.2.1 实验材料.....	44
4.2.2 实验仪器.....	44
4.2.3 试验方法.....	45
4.2.3.1 松木热解实验.....	45
4.2.3.2 生物油化学成分的表征.....	46
4.2.3.3 松木热解前后微观形貌的表征.....	46
4.2.3.4 松木热解固体产物的 EDS 表征.....	46
4.2.3.5 松木原料及热解固体产物的 XRD 表征.....	46
<b>4.3 结果与讨论.....</b>	<b>47</b>
4.3.1 生物油的 GC-MS 分析.....	47
4.3.2 XRD 分析.....	49
4.3.3 SEM 及 EDS 分析.....	52
4.3.4 基于 CO <sub>2</sub> 分压的 CaCO <sub>3</sub> 分解及生成作用的分析.....	55
<b>4.4 本章小结.....</b>	<b>58</b>
<b>第五章 总结与展望.....</b>	<b>59</b>
5.1 全文总结.....	59
5.2 本文特色及创新点.....	60
5.3 建议与展望.....	60
<b>参 考 文 献.....</b>	<b>62</b>
<b>研究成果及发表的学术论文.....</b>	<b>70</b>
<b>致 谢.....</b>	<b>71</b>

## Table of contents

<b>Abstract in Chinese.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English.....</b>	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Biomass energy.....</b>	<b>1</b>
1.2.1 The definition of biomass energy.....	1
1.2.2 The development of biomass energy.....	1
<b>1.3 Biomass pretreatment technology.....</b>	<b>3</b>
1.3.1 The composition of woody biomass.....	3
1.3.2 The pretreatment method of woody biomass.....	4
<b>1.4 Extraction of plant essential oils.....</b>	<b>6</b>
1.4.1 Essential oils.....	6
1.4.2 Extraction methods of essential oils.....	7
<b>1.5 Biomass pyrolysis.....</b>	<b>8</b>
<b>1.6 The research purpose and contents.....</b>	<b>10</b>
1.6.1 The purpose and significance of this research.....	10
1.6.2 Research contents.....	11
<b>Chapter 2 Study on biomass steam pretreatment for simultaneous essential oils extraction and pyrolysis catalyst loading.....</b>	<b>13</b>
<b>2.1 Introduction.....</b>	<b>13</b>
<b>2.2 Materials and methods.....</b>	<b>14</b>
2.2.1 Experimental materials.....	14
2.2.2 Experimental instruments.....	14
2.2.3 Experimental methods.....	15
2.2.3.1 The steam distillation pretreatment of pine sawdust.....	15

2.2.3.2	Characterization of pine essential oils.....	16
2.2.3.3	Microstructure characterization of pine sawdust.....	17
<b>2.3</b>	<b>Results and discussion.....</b>	<b>17</b>
2.3.1	Effect of pretreatment on yield of pine essential oils.....	17
2.3.2	Effect of pretreatment on compositions of pine essential oils.....	19
2.3.2.1	The compositions of pine essential oils.....	19
2.3.2.2	Effect of alkali metals on the compositions of pine essential oils.....	21
2.3.2.3	Effect of pretreatment time on the content of a single component in pine essential oils.....	22
2.3.3	Effect of pretreatment on morphology of pine sawdust.....	24
2.3.3.1	Analysis of optical microscopic images.....	24
2.3.3.2	Analysis of SEM image.....	26
<b>2.4</b>	<b>Summary.....</b>	<b>27</b>
<b>Chapter 3</b>	<b>Pine sawdust fast pyrolysis and products analysis.....</b>	<b>29</b>
<b>3.1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>29</b>
<b>3.2</b>	<b>Materials and methods.....</b>	<b>30</b>
3.2.1	Experimental materials.....	30
3.2.2	Experimental instruments.....	30
3.2.3	Experimental methods.....	31
3.2.3.1	Pine sawdust pyrolysis experiment.....	31
3.2.3.2	Characterization of the bio-oil chemical compositions.....	32
3.2.3.3	Physicochemical characterization of the bio-oil.....	33
3.2.3.4	Microstructure characterization of the char from pine pyrolysis.....	33
<b>3.3</b>	<b>Results and discussion.....</b>	<b>33</b>
3.3.1	Physicochemical properties analysis of pine sawdust.....	33
3.3.2	Effect of pretreatment on the distribution of pyrolysis products.....	34
3.3.3	Analysis of the organic phase compositions in bio-oil.....	37
3.3.3.1	Effect of pyrolysis temperature on the compositions of bio-oil.....	37
3.3.3.2	Effect of pretreatment on the compositions of bio-oil.....	39
3.3.4	Physicochemical properties analysis of bio-oil.....	41
<b>3.4</b>	<b>Summary.....</b>	<b>43</b>

<b>Chapter 4 Study on the catalytic role of CaO in pine pyrolysis.....</b>	<b>44</b>
<b>4.1 Introduction.....</b>	<b>44</b>
<b>4.2 Materials and methods.....</b>	<b>44</b>
4.2.1 Experimental materials.....	44
4.2.2 Experimental instruments.....	44
4.2.3 Experimental methods.....	45
4.2.3.1 Pine pyrolysis experiment.....	45
4.2.3.2 Characterization of the bio-oil chemical compositions.....	46
4.2.3.3 Morphology characterization.....	46
4.2.3.4 EDS characterization of solid product of pine sawdust pyrolysis.....	46
4.2.3.5 XRD characterization of the materials in pyrolysis.....	46
<b>4.3 Results and discussion.....</b>	<b>47</b>
4.3.1 GC-MS analysis of bio-oil.....	47
4.3.2 XRD analysis.....	49
4.3.3 SEM and EDS analysis.....	52
4.3.4 Analysis of CaCO <sub>3</sub> decomposition and formation based on CO <sub>2</sub> pressure..	55
<b>4.4 Summary.....</b>	<b>58</b>
<b>Chapter 5 Summary and Outlook.....</b>	<b>59</b>
<b>5.1 Summary.....</b>	<b>59</b>
<b>5.2 Characteristics and innovations of this research.....</b>	<b>60</b>
<b>5.3 Suggestions and Prospects.....</b>	<b>60</b>
<b>Reference.....</b>	<b>62</b>
<b>Publications.....</b>	<b>70</b>
<b>Acknowledgement.....</b>	<b>71</b>

## 第一章 绪论

### 1.1 引言

生物质资源由于具有存量巨大、不排放额外的二氧化碳、环保可再生、可转化为高能量密度的液体或气体燃料的特殊优势,使其有望成为未来化石能源的补充或替代者。生物质资源除用于生产能源产品外,还可以用于提炼高附加值的化学品或制备新型材料。世界各国都在投入大量的人力物力和财力,从事生物质资源利用的相关技术研究,生物质资源在人类未来的生产生活中将继续占据着十分重要的地位

### 1.2 生物质能源

#### 1.2.1 生物质能源的定义

生物质能是指绿色植物或微生物利用水和二氧化碳,将太阳能转化为化学能并储存在生物质中的能量。通常可以利用的生物质能源有:农业废弃物、林业及其加工废弃物、有机生活垃圾、能源作物、水生藻类等。生物质能是目前全世界能源消费量仅次于煤炭、石油和天然气的第四大能源,在整个人类的生存和发展过程中占有重要的地位。

#### 1.2.2 生物质能源发展现状

随着社会的不断发展,人类对于能源的需求也不断增强,而传统石化能源的大量使用,使得环境日益恶化,开发环保可持续的能源技术迫在眉睫。生物质资源因储量丰富,具有绿色环保可再生等优点,受到了全世界的广泛关注。

能源的结构和能源的使用效率能直接决定二氧化碳的排放量,优化能源结构、提高能源使用效率对于降低碳排放,缓解能源危机有着十分重要的意义。据统计,在目前全球能源的总使用量中,化石能源所占的比例高达 85%,化石能源使用过程中所排放的大量二氧化碳,会对全球的自然环境造成损害,同时随着资源的日益枯竭,过度依赖于化石能源也不利于人类的可持续发展。有研究指出<sup>[1]</sup>,在产

出相同的能量时，生物质燃料相比于化石燃料要少排放 95%左右的二氧化碳，若每年生产一亿吨生物质燃料，就能实现减少 5.5%的二氧化碳排放，由此可见，推进生物质能产业的发展对于世界能源结构的优化具有重要意义。

将生物质转化成液体或气体清洁燃料，不仅能解决污染问题，还能大大地提高其能量密度。当前，生物质能主要的利用途径如图 1.1 所示，而通过生物化学平台和热化学平台，将生物质转化为清洁能源如生物油、乙醇、沼气、生物质合成气等<sup>[2,3]</sup>更加得到关注。生物质能源化利用的相关的研究和应用有着超过百年的历史。但一直以来，生物质能领域一直存在着资源利用率低，产品品质差，经济性低下等问题。这些不足是目前生物质能研究领域的瓶颈，也严重制约了其商业化应用的潜力。

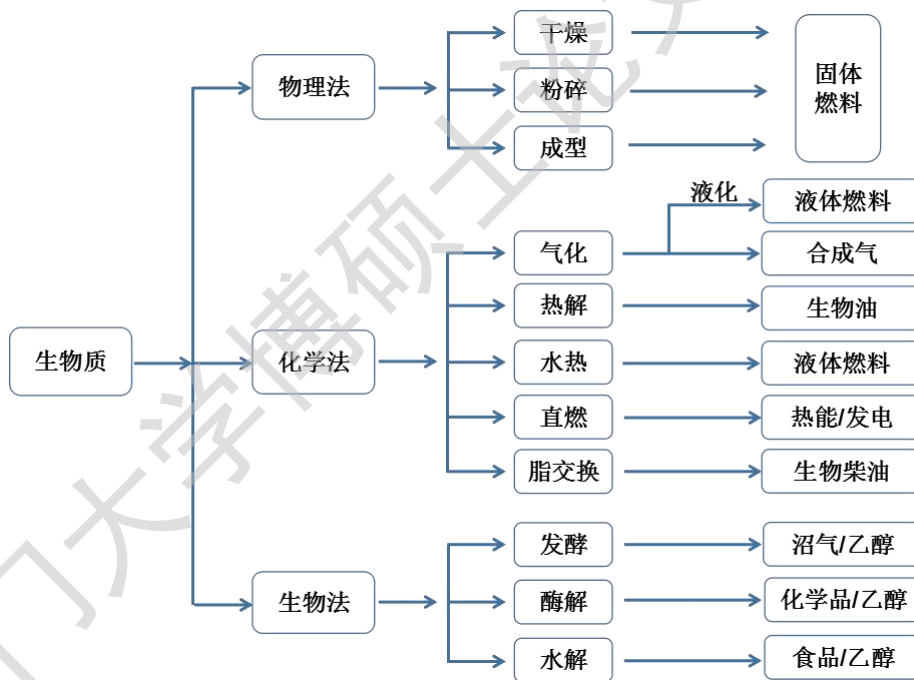


图 1.1 生物质的主要转化路径

Fig. 1.1 The main conversion pathways of biomass

我国生物质资源潜力可达 43 亿吨/年，折合标准煤约 22 亿吨<sup>[4]</sup>。尽管我国的生物质资源储量十分丰富，但在很长的一段时期里，生物质资源的利用方式还是以粗放式的燃烧为主，约占总利用率的 40%，导致了较为严重的环境污染以及资源浪费。而在一些欧美国家，将生物质转化为沼气、固体成型燃料、乙醇或生物

油等新型的生物质利用产业技术已经比较成熟,并且已经具备了一定的产业规模。如欧盟的生物质能源消费量已经超过 1.43 亿吨标准煤,约占欧盟能源消费总量的 6%。巴西将大量的甘蔗用于生产燃料乙醇,乙醇的年产量在 2009 年就已经达到 2367 万吨,替代了巴西 56%以上的汽油。美国的生物柴油技术已经实现了一定的突破,进入到产业化初期<sup>[5]</sup>。因此,与欧美国家相比,我国的生物质能产业还有较大的发展空间。

当前,在国家生物质能发展“十三五”规划中,已经明确了我国生物质能的发展思路,提出了将生物质能纳入能源、农业、环保的战略地位,并且提出了生物质天然气、生物质成型燃料供热、生物质液体燃料和生物质发电等产业的发展布局和建设重点。发展生物质能相关产业,对实现缓解我国能源需求压力,解决“三农”问题,实现国家 2020 年节能减排目标意义重大,社会经济和环境效益显著。

## 1.3 生物质预处理技术

### 1.3.1 木质类生物质的组成

木质类生物质的能源化利用是目前生物质能源领域的研究重点。木质类生物质的组成结构如图 1.2 所示,主要由纤维素、半纤维素和木质素组成。一般认为,纤维素是由己糖单体构成的,而木质素则主要由对羟基苯基甲烷 (p-hydroxyphenyl propane, H)、愈创木基丙烷 (guaiacyl, G) 和紫丁香基丙烷 (syringyl, S) 三种单体构成。由于木质素和纤维素是由含有碳环的单体通过 C—C 键和 C—O 键等连接组合而成,空间结构十分复杂,对木质纤维素进行直接转化或利用是很困难的。除木质纤维素以外,许多木质类生物质还含有易挥发的芳香类化合物(也称为植物精油)以及果胶、植物黄酮、天然色素、果酸等物质。虽然这些物质的含量比较小,但是具有较高的附加值。因此,为了更加科学有效地利用木质类生物质资源,在使用木质类生物质作为原料前对其进行预处理是十分有必要的。



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库