

杉木根的干馏及干馏可燃气体的组成

朱 凯, 陈 科

(南京林业大学化学工程学院, 南京 210037)

摘 要: 以杉木根为原料, 通过干馏的方法制备干馏杉木精油, 木醋液、木焦油、木炭及可燃气体。重点研究了不凝性可燃气体在不同温度区间的释放及气体中 CO、CH₄、H₂、CO₂ 的组成, 气体的热值及其变化。结果显示: 150~260℃ 区间, 不凝性气体的主要成分为 CO₂, 其次为 CO; 260~490℃ 区间, CO₂ 相对体积分数明显下降, 而 CH₄ 明显上升, 最高达到了 26%, 最终 H₂ 相对体积分数也达到了 12%。得到的可燃气体的热值基本在 6 281 kJ/m³ 以上, 平均热值也达到了 8 374 kJ/m³ 以上, 是一种具有较高热值的清洁能源。干馏可同时得到干馏杉木精油、木醋液、焦油、木炭及不凝性可燃气体, 产率分别为 9%、33.5%、5.5%、32.9%、15%, 杉木根原料全部转化成了产品, 无废弃, 无排放, 产品的总转化率达到 90% 以上, 实现了资源的综合利用, 绿色环保。

关键词: 干馏, 热解, 二氧化碳, 杉木, 可燃气体

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2011.z2.027

中图分类号: S216.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2011)-Supp.2-0135-04

朱 凯, 陈 科. 杉木根的干馏及干馏可燃气体的组成[J]. 农业工程学报, 2011, 27(增刊 2): 135-138.

Zhu Kai, Chen Ke. Fir root dry distillation and composition of combustible gases[J]. Transactions of the CSAE, 2011, 27(Supp.2): 135-138. (in Chinese with English abstract)

0 引 言

杉木为中国南方最重要的造林树种, 每年采伐留下的树根及加工的废弃物甚多, 资源量在 100 万 t/a 以上, 可再生^[1-2]。目前杉木根及加工废弃物没被很好的利用, 或留在山林中任由腐烂, 或用作燃烧等低附加值的利用, 造成了资源的严重浪费^[3-4]。

杉木根及加工废弃物中富含精油及多种生物活性物质^[4]。杉木精油的主要成分是柏木醇、 α -柏木烯、 β -柏木烯、罗汉柏烯等^[5-7], 从主要化学组成及香气特征来看非常接近柏木油, 所以完全可以用来替代柏木精油用于香料工业^[8]。杉木油的加工多采用水蒸气蒸馏法或干馏法, 其中, 对干馏法的研究主要针对精油的提取, 此外, 对副产物木醋液、木焦油以及木炭等也有涉及^[9-10], 而对于杉木根干馏可燃气体的研究很少论及。杉木根干馏可燃气体作为一种生物质能源, 具有可再生、低污染、清洁、高效的特点, 符合国家能源发展战略, 有广阔的市场应用前景^[11-12]。

本文以杉木根为原料通过干馏制备干馏杉木精油, 木醋液、木焦油、木炭及不凝性可燃气体, 重点研究气体中 CO、CH₄、H₂、CO₂ 的组成及干馏过程中的变化规律, 以及可燃气体的热值的变化, 为这一生物物质的高效利用做初步的探索。

1 材料与方 法

1.1 仪 器

GR-1 型微流红外煤气分析仪, 武汉四方光电科技有限公司; LMF-2 显示气体流量计, 长春汽车滤清器有限责任公司。

1.2 原 料

杉木根, 取自福建清流县, 自然风干。

1.3 试验方法

将 600 g 原料劈成 20~30 mm 的小块, 放入干馏釜中, 控制一定的加热速率, 当釜内温度升至 550℃ 时, 停止加热, 并保持 60 min。收集不凝性可燃气体; 在不同温度下收集冷凝液, 冷凝液再通过精制分离, 分别得到干馏杉木精油, 木醋液及木焦油产品; 留在釜内的为木炭产品。

每 5 min 采集数据一次, 分别读出温度、气体组成, 气体热质、气体流量等数值。用热电偶测量、控制加热温度; 按 HJ75-2007 和 HY76-2007 规范, 采用完全抽取法, 以非分光红外和 TCD 热导气体传感技术在线检测不凝性可燃气体中 CO₂、CO、H₂ 及 CH₄ 的相对组成及可燃气体的热值; 用显示气体流量计测定可燃气体的体积流量。精油、木醋液、木焦油及木炭均直接称质量, 并以原料为基准计算得率; 可燃气体采用气体密度及物料恒算, 以原料为基准计算得率。

2 结果与分析

2.1 干馏温度变化

研究是以效益最大化为原则, 目的是要同时得到符合一定质量要求的干馏杉木精油、木醋液、木焦油产品、

收稿日期: 2010-11-18 修订日期: 2011-07-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30871989); 江苏高校优秀学科建设工程资助项目

作者简介: 朱 凯(1959-)男, 江苏南京人, 教授, 硕士生导师, 主要从事精细化工及林业化工的研究。南京市龙蟠路 159 号 南京林业大学化学学院, 210037。Email: zhukai53@163.com

木炭及可燃气体等系列产品。所以最终的干馏加热温度设定在 550℃。

原料的干馏过程主要包括干燥阶段、预炭化阶段及炭化 3 个阶段^[13]。从干馏釜内的温度和设定的加热温度的变化可以反映出杉木根干馏各阶段的大致温度范围及内在的规律。干馏釜内外温度变化见图 1。

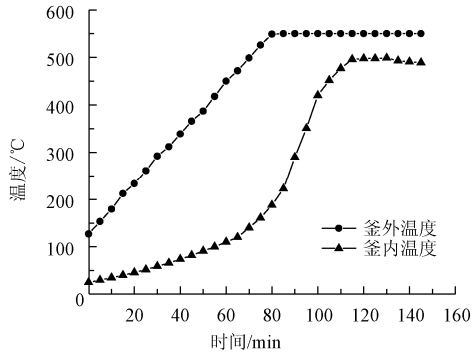


图 1 干馏釜内外温度变化

Fig.1 Change of carbonization temperature with heating time

由图 1 可见,开始时,随着釜外加热温度的上升,釜内温度缓缓上升,在 70 min 以前,釜内温度的上升明显要滞后于釜外加热温度,这一阶段为干燥阶段,主要是脱除原料中的游离水,过程中要吸收热量,试验发现,在 85℃左右开始有液体流出;65 min 后,釜内温度快速上升,20min 内,釜内温度由 120℃上升至 222℃,釜内温度升温快于釜外温度,这阶段为预炭化阶段,尽管此时釜温不高,但加热介质的温度已经达到 450℃,在这过程中半纤维素的热解和纤维素的一次分解速度明显加快,生成大量的汽态和液态产物,并放出热量,促使釜内升温加速;85 min 后,釜内温度急速上升,在 15 min 内,釜内温度由 222℃上升至 420℃,这阶段为炭化阶段,此时,加热介质的温度已经达到 550℃,在这过程中半纤维素、纤维素及木质素加速热解,反应激烈进行,在产生大量的汽态和液态产物同时,伴有挥发分的燃烧,使釜内温度急速上升;100 min 后,温度的上升趋势,直到温度接近于 500℃,这是剩余物的缓慢分解过程,半纤维素和纤维素的热分解基本结束,而木质素较难分解,其分解几乎跨越整个热解过程^[14]。

2.2 不同温度下热解气组成变化

用微流红外煤气分析仪对干馏产生的不凝性气体进行在线检测,测得主要不凝气体中 CO₂、H₂、CO 及 CH₄ 的组成。不同温度下 CO₂、H₂、CO 及 CH₄ 相对体积分数变化情况见图 2。

图 2 可以看出,开始时,随着釜内干馏温度的升高 CO₂ 含量急剧上升,在 190℃左右时,CO₂ 体积分数达到 47%,此后,随着干馏温度的升高,CO₂ 含量呈快速下降趋势,到 480℃时降到 17%左右;在 100~190℃区间,随着温度的升高,CO 的含量急剧上升,190℃后,CO 含量增速开始趋缓,在 270℃时,体积分数达到最高值 31%,继续升高温度,CO 含量基本不再增加,并在 400℃后呈缓缓下降趋势;在较低的干馏温度下,H₂ 的释放量很少,

随着温度的升高,H₂ 含量只有少许的增加,到 400℃时,H₂ 体积分数也只有 3%左右,400℃之后,随着热解温度的升高 H₂ 的含量快速上升,到 490℃时,体积分数达到 12%左右;随着釜内干馏温度的升高,CH₄ 的含量都呈现稳定的增长趋势,到 450℃之后,其增幅趋缓,480℃时,CH₄ 体积分数达到 26%左右。从可燃气体中 CO₂、H₂、CO 及 CH₄ 在不同温度段的分配比例来看,150~260℃区间,不凝性气体的主要组成为 CO₂,其次是 CO,CO₂ 和 CO 所占比例均分别在 35%、24%以上;260~490℃区间,CO 仍保持高的含量,但 CO₂ 含量明显下降,而 CH₄ 含量明显上升,最终超过了 CO₂,达到了 26%,最终 H₂ 相对体积分数也达到了 12%。这主要是由于,低温下主要是半纤维素的降解,主要产生 CO₂ 气体,CO₂ 的释放主要是羰基(C=O)和羧基(-COOH)的断裂和重整所致;较高的温度,主要是纤维素的降解,释放出更多的 CO 气体,它是通过 C=O 和 C-O-C 的断裂而生成;更高的温度会使木质素大量分解,释放出较多的 CH₄ 和 H₂ 气体,它们主要是由甲氧基、甲基及碳氢键的断裂造成的。实际上半纤维素、纤维素及木质素的热解贯穿了干馏的整个过程^[15]。

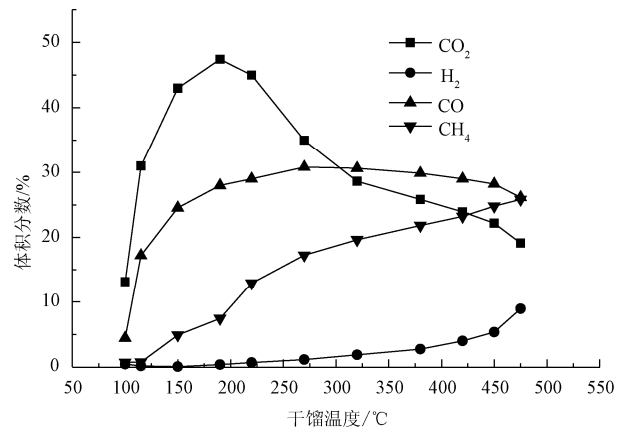


图 2 不同干馏温度下热解气体组成变化

Fig.2 Chang of pyrolysis gas compounds with different temperature

2.3 不同干馏温度下气体流量及热值的变化

采用气体流量计对干馏杉木根所产生的不凝性气体流量进行跟踪,并通过微流红外煤气分析仪对其释放的气体热值进行检测。在不同干馏温度下气体流量及热值的变化如图 3 所示。

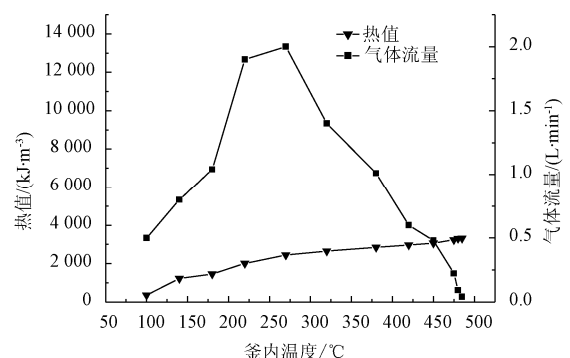


图 3 不同干馏温度下气体流量及热值的变化

Fig.3 Chang of gas flow and its thermal value with different temperature

由图 3 可以看出,开始时,随着干馏温度的升高,不凝气体的释放量快速增加,在 270℃左右时达到最大值 2 L/min,在此阶段主要是半纤维素的快速热解,及部分纤维素的热解产生大量的气态产物;此后,随着温度的持续上升,气体释放量呈快速下降趋势,当干馏温度在 480℃左右时,气体释放量减小为 0.2 L/min,此阶段半纤维素已基本降解,纤维素也被逐渐的消耗,最后只有少量木质素的热解产生少量的气体。由图 3 还可看出,随着干馏温度的升高,不凝气体的热值基本保持上升趋势,低温时气体热值不高的原因主要是由于热解产生的气体中 CO₂ 的含量过大;随着温度的上升,CO 增加,在 230℃后,基本上维持在较高的水平,同时 CH₄ 的含量在逐渐的增加,而 CH₄ 在这 3 种可燃气体中热值最高;此后,CH₄ 和 H₂ 含量增加,CO₂ 的含量大幅的下降,导致热值上升到一个较高的水平,为 13 901 kJ/m³。从不凝性气体的热值来看,气体热值基本上在 6 281 kJ/m³ 以上,平均热值也达到 8 374 kJ/m³,所以杉木根干馏产生的可燃气体是一种具有较高热值的清洁能源,可用于工业燃料、发电及民用方面,具有广阔的市场应用前景。

2.4 杉木根干馏产物

杉木根干馏所得各产品组成如图 4 所示。

由图 4 可以看出,干馏法提取的杉木干馏精油得率为 9.6%,远高于水蒸气蒸馏法的 1.5%~2.0%的提取得率,不过干馏油焦酸气过重,颜色很深,需要进行复杂的脱色、脱臭等精制处理,才能基本满足作为香料使用^[8];在得到干馏精油的同时,还得到木醋液、焦油、木炭及不凝性可燃气体。其中木醋液的量最大,占原料量的 33.5%,木醋液主要含有乙酸,以及醇、酚、酮、醛及其衍生物等物质,可用于杀虫、杀菌、消毒土壤、消除粪臭、防腐保鲜、促进植物和食用菌生长等方面;木炭的得率也比较高,为 32.9%,木炭在土壤改良、水质净化、融雪、居空调湿、水果蔬菜保鲜、香菇栽培、畜牧、水产养殖和工艺材料等方面起着越来越重要的作用^[16];木焦油得率为 5.5%,产品可广泛用于橡胶,木材防腐及建筑材料等领域;另外可产 15%的不凝性气,作为重要的可再生绿色能源。利用干馏技术,杉木根原料全部转化成了产品,无废弃,无排放,产品的总转化率达到 90%以上,实现了资源的综合利用,绿色、环保。

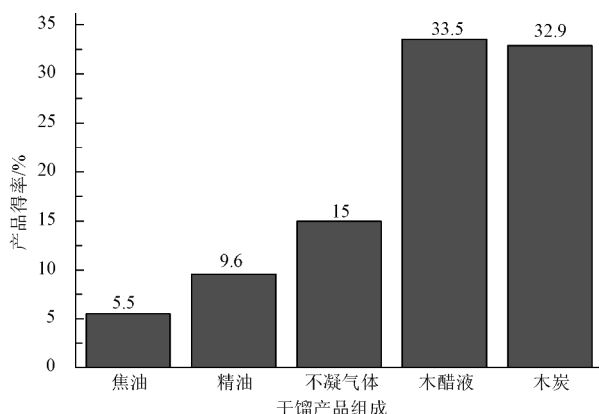


图 4 杉木根干馏产品组成

Fig.4 Composition of products from fir root carbonization

3 结 论

1) 干馏釜内温度基本随着外部加热温度的上升而上升。前期釜内升温速度低于外部升温速度,65~85 min,釜内温度快速上升,超过釜外升温速度;85 min 后,釜内温度急速上升,在 15 min 内,上升了 100℃;100 min 后,温度的上升趋势,直到温度接近于 500℃。

2) 150~260℃区间,不凝性气体的主要组成为 CO₂,其次是 CO,CO₂ 和 CO 所占比例均分别在 35%、24%以上;260~490℃区间,CO 仍保持高的含量,但 CO₂ 含量明显下降,而 CH₄ 含量明显上升,最终超过了 CO₂,达到了 26%,最终 H₂ 相对体积分数也达到了 12%。

3) 100~270℃随着干馏温度的升高,不凝气体的释放量快速增加,270℃后呈下降趋势;随着干馏温度的升高,不凝气体的热值基本保持上升趋势。不凝性气体的热值基本上在 6 281 kJ/m³ 以上,平均热值也达到 8 374 kJ/m³,所以杉木根干馏产生的可燃气体是一种具有较高热值的清洁能源,可用于工业燃料、发电及民用方面,具有广阔的工业化应用前景。

4) 以杉木根为原料进行干馏,可同时得到干馏杉木精油、木醋液、焦油、木炭及不凝性可燃气体,得率分别为 9%、33.5%、5.5%、32.9%和 15%。杉木根原料全部转化成了产品,无废弃,无排放,产品的总转化率达到 90%以上,实现了资源的综合利用,绿色、环保。

[参 考 文 献]

- [1] 晏增. 杉木心材精油的提取分离及抑菌活性的研究[D]. 福建: 福建农林大学, 2003.
Yanzeng. The Study of Antimicrobial Activity for Essential Oil in the Heartwood of *Cunninghamia Lanceolata*(Lamb.) Hook. Extraction and Separation[D]. Fujian:Fujian Agriculture and Forestry University, 2003. (in Chinese with English abstract)
- [2] 罗蓓. 人工林杉木、杨木的苯酚液化及其产物的树脂化研究[D].中国林业科学研究院, 2005.
Luo Bei. Study on Liquefaction of Plantation Grown Chinese Fir and Poplar by Phenol and Their Resinification[D]. Beijing:Chinese Academy of Forestry, 2005.(in Chinese with English abstract)
- [3] 沈琦, 王敏, 艾宁, 等. 农林废弃物成分分析及其综合利用前景展望[J]. 可再生能源, 2009, 27(1): 58-61.
Shen Qi, Wang Min, Ai Ning, et al. Component analysis and prospects for comprehensive utilization of agricultural and forestry wasters[J]. Renewable Energy Resources, 2009, 27(1): 58-61. (in Chinese with English abstract)
- [4] Dezene P W, Ryan N, Kimberley A. Characterization of four terpene synthase cDNAs from methyl jasmonate-induced Douglasfir, *Pseudotsuga menziesii*[J]. Phytochemistry, 2005, 66(12): 1427-1439.
- [5] Herve A, Gambliel, Rex G. Terpene changes due to maturation and canopy level in Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii*) flush needle oil[J]. Biochemical Systematics and Ecology, 1995, 23(5): 469-476.

- [6] 周文富, 黄忠兴, 徐芑, 等. 杉根精油分离及其化学成分测定[J]. 精细化工, 2007, 24(11): 1095—1098.
Zhou Wenfu, Huang Zhongxin; Xu Peng, et al. Determination of chemical constituents of the essential oil from the root of *Cunninghamia lanceolata*[J]. *Fine Chemicals*, 2007, 24(11): 1095—1098. (in Chinese with English abstract)
- [7] 叶舟, 林文雄, 陈伟, 等. 杉木心材精油抑菌活性及其化学成分研究[J]. 应用生态学报, 2005, 16(12): 2394—2398.
Ye Zhou, Lin Wenxiong, Chen Wei, et al. Chemical components and antimicrobial activity of essential oils in *Cunninghamia lanceolata* heartwood[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2005, 16(12): 2394—2398. (in Chinese with English abstract)
- [8] 程健, 曾韬, 杨彦春. 杉木根干馏油提取杉木精油及化学成分分析[J]. 林产化学与工业, 2007, 27(SL): 65—68.
Cheng Jian; Zeng Tao, Yang Yanchun. Analysis of *Cunninghamia lanceolata* essential oil distilled from pyrolytic oil of *Cunninghamia lanceolata* (Lamb.) hook[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2007, 27(SL): 65—68. (in Chinese with English abstract)
- [9] Lu Baowang, Matsui T, Matsushita Y, et al. Effect of pretreatment with acetic acid aqueous solution on carbonization of sugi wood[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2003, 23(2): 33—36.
- [10] Kamano H. Method for clarifying pyrolytic acid by freezing and Thawing: JP ,2000313885[P]. 2000-11-14.
- [11] Ercin D, Yurum Y. Carbonisation of Fir (*Abies bornmulleriana*) wood in an open pyrolysis system at 50~300°C[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003, 67(1): 11—22.
- [12] Demirbas A, Pehlivan E, Altun T. Potential evolution of Turkish agricultural residues as bio-oil sources[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31(5): 613—620.
- [13] Yang Haiping, Yan Rong, Chen Hanping, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. *Fuel*, 2007, 86(13): 1781—1788.
- [14] 付鹏, 胡松, 孙路石, 等. 稻草和玉米秆热解气体产物的释放特性及形成机理[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(2): 113—118.
Fu Peng, Hu Song, Sun Lushi, et al. Release characteristics and formation mechanism of gas products during rice straw and maize stalk pyrolysis[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2009, 29(2): 113—118. (in Chinese with English abstract)
- [15] 张长森, 杨力, 刘永刚, 等. 流化床反应器中生物质的热解研究[J]. 可再生能源, 2007, 25(4): 29—33.
Zhang Changsen, Yang Li, Liu Yonggang, et al. Study on biomass pyrolysis in a fluidized-bed reactor[J]. *Renewable Energy Resources*, 2007, 25(4): 29—33. (in Chinese with English abstract)
- [16] 周尊隆, 吴文玲, 李阳, 等. 3种多环芳烃在木炭上的吸附/解吸行为[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2): 813—819.
Zhou Zunlong, Wu Wenling, Li Yang, et al. Sorption and desorption behaviors of three PAHs by charcoals[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2): 813—819. (in Chinese with English abstract)

Fir root dry distillation and composition of combustible gases

Zhu Kai, Chen Ke

(College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: The dry-distilled essential oil, wood vinegar, wood tar, charcoal and combustible gases were obtained from fir root by retorting. The release of non-condensable flammable gas in different temperature ranges and the composition of CO, CH₄, H₂ and CO₂ were studied. Results showed that CO₂ was the main ingredients of non-condensable gas between 150-260°C, followed by CO; CO₂ content decreased significantly between 260-490°C; CH₄ levels increased significantly up to 26%; the final volume fraction of H₂ reached 12%; clean energy source with high thermal value mounted up to 6281 kJ/m³ and the average thermal value more than 8 374 kJ/m³. The Carbonization essential oil, wood vinegar, wood tar, charcoal and combustible gases were obtained with the yield of 9%, 33.5%, 5.5%, 32.9% and 15% respectively. All of the fir roots were converted into products with the total conversion rate more than 90% without waste. The method proposed in this paper realizes the comprehensive utilization of resources and green environmental protection.

Key words: carbonization, pyrolysis, carbondioxide, fir root, combustible gas,