

ZnCl₂预处理对玉米芯热解特性的影响

刘元虎^{1,2}, 王绍庆^{1,2}, 杨俊涛^{1,2}, 崔泽苹^{1,2}, 柳善建^{1,2}, 李志合^{1,2}

(1. 山东理工大学农业工程与食品科学学院, 淄博 255000; 2. 山东省清洁能源工程技术研究中心, 淄博 255000)

摘 要: 对采用ZnCl₂浸渍法预处理的玉米芯进行实验,考察其预处理前后微观结构的变化;研究ZnCl₂用量和温度对玉米芯热解特性和产物分布及生物油成分的影响。结果表明:ZnCl₂浸渍处理使玉米芯表面结构变疏松,产生片状结构;随着ZnCl₂用量的增加,热解初始温度和最大热解失重速率对应温度向低温方向移动;当温度不变时,随着ZnCl₂浸渍量的增加,生物油产率降低,ZnCl₂质量分数为1.69%时玉米芯在450℃下生物油产率高达47.39%;相同的ZnCl₂浸渍量下糠醛在生物油中相对峰面积随温度的升高而降低,而同温下ZnCl₂浸渍量越大,糠醛相对峰面积越高;在350℃和ZnCl₂质量分数为5.89%的条件下,玉米芯热解获得的生物油中糠醛相对峰面积达到51.61%。

关键词: 热解; 浸渍; 糠醛; ZnCl₂; 玉米芯; 生物油

中图分类号: TK6

文献标识码: A

0 引 言

糠醛作为呋喃环系最重要的衍生物之一,广泛应用于合成塑料、医药、农药、石油化工等领域^[1-3]。目前,糠醛生产方式仍采用酸催化水解工艺,也因此带来了环境污染、设备腐蚀等问题^[4-7]。生物质快速热解技术获取的生物油存在含氧量高、酸值高、热值低等缺点,因而作为能源利用需进一步提质改性处理^[8-11]。通过调控催化方式,实现目标产物糠醛在生物油中的高度富集,然后分离可获取高价值的燃料和化学品,受到了广泛关注^[12-15]。

Branca等^[16]比较了不同酸性催化剂对玉米芯热解的影响,其中Fe₂(SO₄)₃和ZnCl₂催化制备糠醛效果最佳。陆强等^[17]研究发现,随着热解温度的升高以及时间的延长,糠醛的绝对含量明显增大,在600℃后含量趋于平稳,但糠醛在液体产物中相对含量反而减小;陆强等^[18]又通过Py-GC/MS实验,发现ZnCl₂促进糠醛及脱水糖的生成。吕高金^[19]研究了玉米秆及其主要组分的热解规律,低温预处理对生物油中化学品具有较好的富集效果,主要化合物如酚类、酮类、呋喃类以及脱

水糖类含量均有较大提高,其中糠醛在420℃时达到相对含量最大值9.02%。冷帅等^[20]将不同金属氯化物负载在沸石分子筛上,探究其对甘蔗渣催化热解影响,研究显示ZnCl₂/HZSM-5和ZnCl₂/SBA-15可明显促进糠醛生成,两者产率均达到30%。目前,相关研究表明酸性催化剂有利于生物质热解生成糠醛,其中ZnCl₂效果较好,前人主要研究ZnCl₂含量对于糠醛产率的影响,而对采用ZnCl₂浸渍处理生物质,其表面结构变化的相关研究较少,生物质热解过程和产物的催化作用仍需进一步探讨。

本文通过ZnCl₂浸渍法处理玉米芯,研究预处理玉米芯微观结构的变化,探究温度和ZnCl₂对玉米芯的热解特性和产物分布以及生物油成分,尤其是糠醛富集的影响。

1 实 验

1.1 实验材料

实验样品采用山东地区废弃玉米芯为原料,经粉碎过筛,选取60~80目粉末,在烘箱105℃干燥4h,备用。试样样品元素分析和工

收稿日期: 2017-09-25

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2017MEE004); 山东省自然科学基金三院联合基金(ZR2016YL012); 泰山学者工程专项山东省高校优势学科人才团队培育计划

通信作者: 李志合(1975—), 男, 博士、教授, 主要从事生物质能源开发和综合利用技术方面的研究。lizhihe@sdu.edu.cn

业分析如表 1。精确称取 15 g 玉米芯于烧杯中,加入不同质量分数(2%、3%、6%)的 ZnCl_2 溶液中,在常温下超声搅拌 30 min,抽滤,自然干燥

24 h,然后在干燥箱(105 ℃,DHG-9140A,上海一恒科学仪器有限公司)中干燥 4 h,制备不同 ZnCl_2 含量(1.69%、2.71%和 5.89%)的玉米芯样品。

表 1 玉米芯的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis results of corn cob

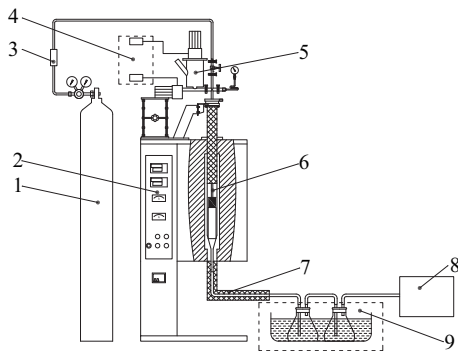
工业分析/%				元素分析/%				
水分	灰分	挥发分	固定碳	[C]	[H]	[N]	[S]	[O]
6.52	4.18	73.68	15.62	44.83	6.92	1.08	0.12	47.05

注:表中数据为空气干燥基的百分数;O 元素含量通过差减法测得。

1.2 实验装置和方法

ZnCl_2 具体含量采用 ICP-AES(Agilent 7500ce, 美国安捷伦公司)测定,物料表面微观结构利用扫描电子显微镜(SEM, Quanta 200 FEI Inc, 荷兰公司)观察,生物油成分分析采用 GC-MS(6890/5973N 型,美国安捷伦公司),热重实验采用热重分析仪(TGA/DSC1 型,Mettler-Toledo 公司),热解实验在固定床反应器上进行。热重实验每次称取约 15 mg 样品放入 Al_2O_3 材料坩埚内,先以高纯 N_2 吹扫,吹扫完毕后,在高纯 N_2 保护下进行加热分解实验,采用升温速率 10 ℃/min 从室温开始加热至设定反应终温 800 ℃。

固定床反应器热解实验装置(SK-G08123K-2L,天津市中环实验电炉有限公司)及其工艺流程图如图 1 所示。实验系统主要由热解炉、温度控制系统、自动喂料系统、 N_2 供给系统、热解油冷凝及收集系统和气体收集系统组成。具体操作过程:精确称取 15 g 不同玉米芯样品加入自动喂料系统,设置温度(350、400、450、500 ℃),反应前通入 N_2 10 min。达到设定温度,匀速进料,高纯 N_2 (99.99%)以 0.4 L/min 流量带动样品粉末,沿石英管,进入热解区,反应长度为 400 mm,且出口变径为气流导管,以减少气相滞留时间,使挥发产物迅速离开反应器。冷凝装置采用两级冷凝瓶收集液体产物。热解反应结束后,关闭加热控制开关,维持 N_2 输出,直至反应器冷却至 100 ℃以下,关闭气阀。称量冷凝管和干燥吸收装置,减去初始质量,得到热解液体产量,用采样瓶收集生物油后进行分析。待反应器降至室温,取出吊篮,称重,与实验前比较,计算出残炭产量。



1. 氮气瓶 2. 温度控制器 3. 气体流量计 4. 进料控制装置
5. 自动喂料装置 6. 恒温热解反应区 7. 保温棉
8. 气体收集装置 9. 水浴冷凝装置

图 1 固定床反应器生物质热解实验装置

Fig. 1 Scheme of fixed bed biomass catalytic pyrolysis reactor

2 结果与分析

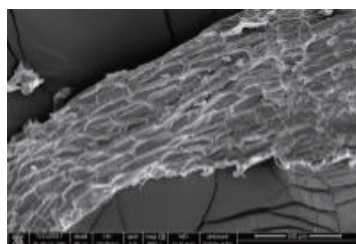
2.1 玉米芯表面微观结构变化

图 2 分别为未处理玉米芯在放大 500 倍、1000 倍和 2000 倍情况下得到的电子扫描电镜(SEM)图。通过图 2a 可看出,未处理玉米芯表面结构致密,排列较规则。将其一部分放大后,如图 2b、图 2c 所示,可看出秸秆表面致密的束状结构,且表面光滑,无明显碎片产生。

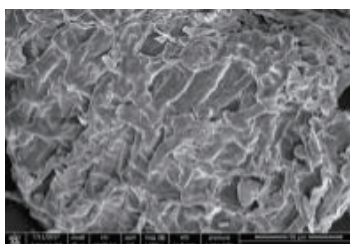
图 3 是 ZnCl_2 质量分数分别为 1.69%、2.71%和 5.89%的玉米芯样品在放大 500 倍、1000 倍和 2000 倍的 SEM 图。经过 ZnCl_2 浸渍预处理后,玉米芯颗粒表面均发生较大变化,图 3a、图 3d、图 3g 中所有颗粒表面变得松散,产生碎片,并且随着 ZnCl_2 含量的增加,颗粒表面的杂乱程度增加。从图 3b~图 3i 可看出,玉米芯表面由未处理时的

致密结构开始变得松散,并随 ZnCl_2 含量的增加,逐渐产生大量片状结构,且这些片状结构连接点逐渐变小,无固定规则。微观结构的变化表明,

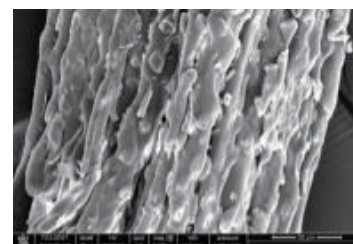
ZnCl_2 预处理玉米芯使其表面微观结构变得松散,产生孔洞,使纤维素和半纤维素暴露,这些结构变化有助于玉米芯在热解过程快速分解。



a. 500倍



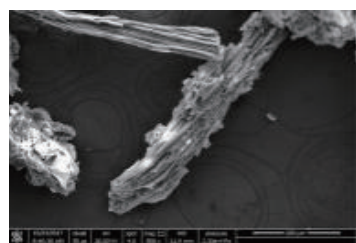
b. 1000倍



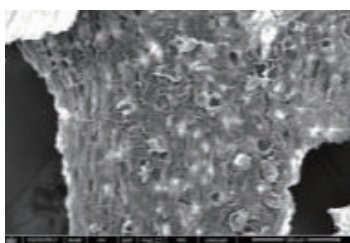
c. 2000倍

图2 未处理玉米芯微观结构

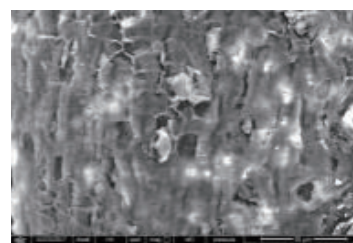
Fig. 2 Microstructure of untreated corncob



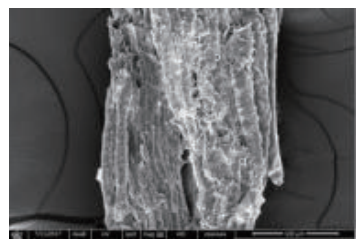
a. 1.69%, 500倍



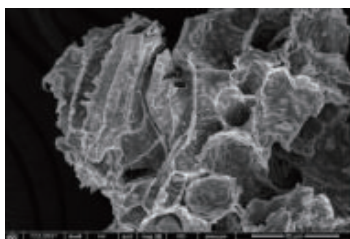
b. 1.69%, 1000倍



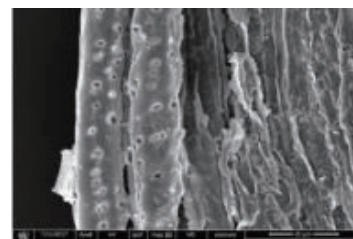
c. 1.69%, 2000倍



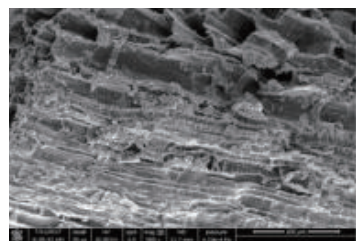
d. 2.71%, 500倍



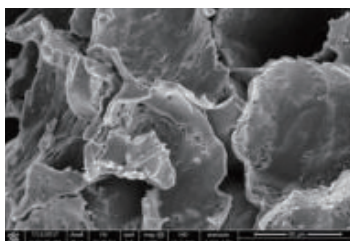
e. 2.71%, 1000倍



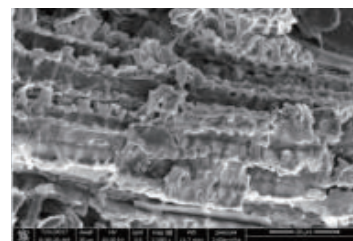
f. 2.71%, 2000倍



g. 5.89%, 500倍



h. 5.89%, 1000倍



i. 5.89%, 2000倍

图3 ZnCl_2 浸渍对玉米芯微观结构影响Fig. 3 Effect of ZnCl_2 impregnation on microstructure of corncob

2.2 ZnCl_2 对玉米芯热解的影响

图4为不同玉米芯样品在150~400℃区间,升温速率为10℃/min时的热解失重曲线(TG)、微商热重曲线(DTG),主要探究 ZnCl_2 对玉米芯挥发分析出区间变化热解行为的影响。180℃之前,4

种样品的热解曲线基本吻合,该阶段主要是玉米芯样品内部水分的散失和少量高聚物解聚、重组以及发生“玻璃化转变现象”^[21],失重微小。

随着温度的升高,挥发分迅速析出,主要是由该热解区间玉米芯中的纤维素和半纤维素快速裂解造成的。而DTG曲线明显出现2个峰,

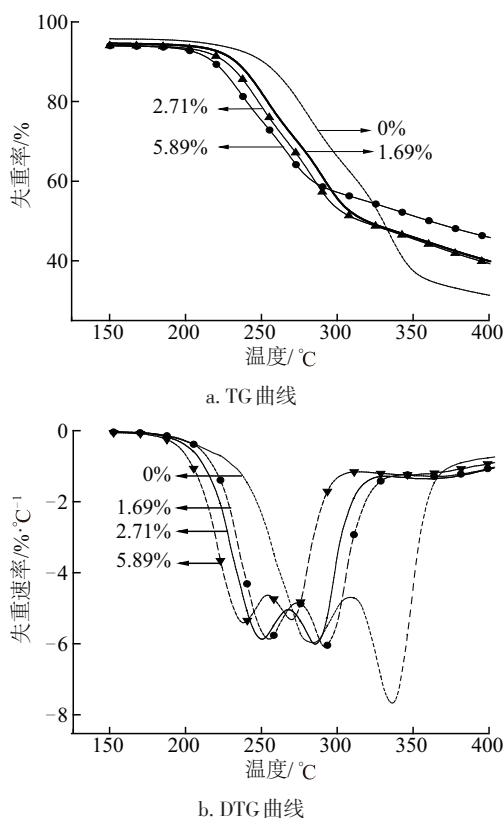


图4 不同ZnCl₂含量对玉米芯失重与失重速率的影响
Fig. 4 Effect of ZnCl₂ on TG and DTG curves for corn cob at different ZnCl₂ contents

是由纤维素和半纤维素的热解特性差异引起

表2 不同ZnCl₂含量下玉米芯的热解特性参数

Table 2 Characteristic parameters of corn cob pyrolysis at different ZnCl₂ contents

ZnCl ₂ 浓度/%	初始温度 $T_s/^\circ\text{C}$	峰值温度 $T_{\max}/^\circ\text{C}$	终止温度 $T_f/^\circ\text{C}$	半峰宽温度 $T_{1/2}/^\circ\text{C}$	最大失重速率 $(dw/dT)_{\max}/\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	平均失重速率 $(dw/dT)_{\text{mean}}/\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	总失重率 $w/\%$
0	183.8	333.9	681.8	101.3	-0.767	-0.156	77.45
1.69	181.9	289.7	723.4	81.8	-0.609	-0.132	71.77
2.71	180.0	283.6	726.4	72.1	-0.601	-0.133	73.12
5.89	178.3	236.3	721.7	65.0	-0.541	-0.123	66.42

注:升温速率为 10 °C/min。

2.3 ZnCl₂对热解产物分布的影响

图 5 为不同温度和 ZnCl₂ 浸渍量下,玉米芯样品热解产物分布图。反应温度是影响玉米芯原料热解产生生物油的主要因素。在不添加催化剂的情况下,350~450 °C热解过程中,气体产率呈缓慢下降的趋势,在 450 °C下气体产率最低,为 31.8%,而当温度大于 450 °C,气体产率明显增大。液体产率随着温度的升高呈先增大后减小的趋势,在

的,而木质素的热解区间较宽,贯穿整个热解过程^[22]。在该阶段,不同 ZnCl₂ 浸渍量对玉米芯的热解过程影响显著。根据实验数据分析得到在不同 ZnCl₂ 浸渍量处理下玉米芯的热解特性参数如表 2 所示。

结合图 4 和表 2 可看出,随着 ZnCl₂ 负载量的增加,热解初始温度降低,挥发分释放区间左移,且热解失重峰的峰宽和反应区间变窄。这表明 ZnCl₂ 促进了玉米芯分解,使玉米芯的最大热解失重速率随 ZnCl₂ 含量的增大而降低,且相对应的峰值温度明显降低,说明 ZnCl₂ 对峰值温度影响显著,当 ZnCl₂ 含量为 5.89% 时,最大热解失重速率出现在半纤维素裂解区间,由于 ZnCl₂ 预处理玉米芯,降低了纤维素和半纤维素在样品中的含量,其热解失重量受限,从而降低了速率。曾国明等^[23]通过 ZnCl₂ 预处理玉米秸秆纤维素,表明 ZnCl₂ 破坏秸秆原料中纤维素分子间及分子内氢键,结晶度降低,原料的有序结构被明显破坏。当温度继续升高,DTG 曲线逐渐平缓,500 °C 以后 DTG 曲线近乎为直线。该阶段主要是木质素的分解和灰分的形成,失重缓慢。研究结果同时表明,随着 ZnCl₂ 含量的增加,残留质量逐渐增加,结合表 3 中酚类含量变化,说明 ZnCl₂ 可促进木质素碳化,抑制了木质素的裂解。

450 °C 下得油率最高可达 38.53%。这是由于温度升高玉米芯分解更充分,残炭明显减少,当温度继续升高,一次热解油开始发生二次分解反应。添加 ZnCl₂ 后,玉米芯热解产物分布发生明显变化,ZnCl₂ 能促进玉米芯的分解,同温下 ZnCl₂ 负载量为 5.89% 时,气体产率最高;而相比原样,ZnCl₂ 负载量为 1.69% 和 2.71% 时气体产率降低。由图 2 可知,ZnCl₂ 对玉米芯的表面结构影响较大,高浓

度的 ZnCl₂对玉米芯结构破坏较为严重,颗粒表面发生变得松散,产生大量碎片,增加了 ZnCl₂和玉米芯结构中的分子或基团结合,影响了一些大分子的分解,从而产生大量不可冷凝的小分子。玉米芯热解程度主要受温度影响,随着温度的升高,残碳率降低。在 350 ℃下 ZnCl₂负载量为 1.69%、2.71%条件下,产炭率增大,气体得率明显降低,液体产率增加。ZnCl₂负载量为 1.69%和 2.71%时,同温度下与未处理的玉米芯样品相比,液体产率明显提高,在 450 ℃与 ZnCl₂负载量为 1.69%条件下液体得率最高,达到 47.39%。另外,ZnCl₂负载量为 5.89%时,生物油产率比未处理的玉米芯原样低,结合表 3,说明 ZnCl₂明显抑制木质素的分解,且能促进一次裂解油的二次分解,而添加较多

的 ZnCl₂时,提高了不可冷凝气体得率。

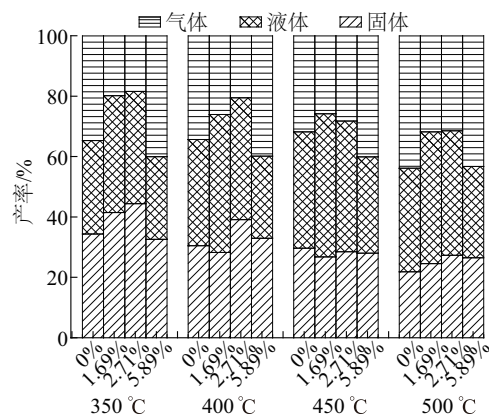


图5 ZnCl₂对玉米芯热解产物分布的影响

Fig. 5 Effect of ZnCl₂ on distribution of pyrolysis products of corncob

表 3 350 ℃和 450 ℃下不同玉米芯样品制备生物油的主要化学成分的分析对比表

Table 3 Main chemical composition of bio-oil pyrolyzed from different samples of corn cob at 350 ℃ and 450 ℃

序号	种类	名称	350 ℃峰面积比/%				450 ℃峰面积比/%			
			0	1.69	2.71	5.89	0	1.69	2.71	5.89
1	呋喃	糠醛	3.99	38.72	43.57	51.61	3.37	20.89	28.11	31.09
2		5-甲基糠醛	0.77	1.66	1.23	1.13	0.54	1.76	1.10	1.44
3		羟甲基呋喃	3.72	0.97	1.53	1.55	1.38	1.09	0.82	—
4		5-羟甲基糠醛	0.95	2.37	2.08	1.52	—	2.43	2.48	1.59
5	酯	乙酸甲酯	—	0.94	1.16	0.96	—	1.22	1.19	1.15
6		乙二醇单乙酸酯	—	0.31	0.70	0.52	—	—	—	—
7	酚	苯酚	0.93	0.59	—	—	1.41	0.78	0.90	1.13
8		2-甲氧基苯酚	1.43	0.91	0.74	0.56	1.66	1.21	1.29	0.82
9		3-(2-羟基苯基)-2-丙烯酸	5.81	0.63	0.58	—	5.78	1.15	2.38	0.69
10		2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	4.97	2.71	—	—	4.30	3.22	—	—
11	糖	L-葡萄糖	—	—	2.56	1.93	—	0.72	0.51	—
12		1,4:3,6-二脱水α-D-吡喃葡萄糖	—	1.36	1.03	0.70	—	1.43	0.78	1.09
13		左旋葡聚糖	0.57	2.55	1.78	0.91	1.45	8.09	8.36	4.27
14	醛	羟基乙醛	2.97	0.75	1.39	1.16	3.96	1.14	2.36	1.72
15	酸	乙酸	17.37	13.77	14.51	15.58	12.39	12.33	10.01	15.59
16	酮	羟基丙酮	5.00	0.82	0.73	—	5.86	1.31	2.08	1.44

由于生物油成分复杂多样,本文选取其相对含量在 0.5%以上的主要成分进行分析研究。添加 ZnCl₂后,生物油成分发生显著变化,随着 ZnCl₂含量的增大,相对含量在 0.5%以上的主要成分由 42 种减少到 16 种。表 3 列出生物油中主要成分

在 350、450 ℃下不同 ZnCl₂含量下的峰面积比。少量 ZnCl₂可降低酸含量,但随着 ZnCl₂负载量的增加,乙酸含量随之增大。其次,ZnCl₂明显降低了酚类含量,抑制木质素的分解。羟基乙醛及羟基丙酮等小分子物质在无 ZnCl₂添加时,随着温度

的升高,产率增加,而加入 ZnCl_2 其相对含量反而降低, ZnCl_2 抑制了吡喃环的开裂以及环内 C—C 键断裂而进一步形成小分子物质。 ZnCl_2 明显促进糠醛及脱水糖的产生,使纤维素及半纤维素主要发生解聚反应。当温度为 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 、 ZnCl_2 负载 2.71% 时,左旋葡聚糖峰面积比最大为 8.39% , ZnCl_2 负载量增大到 5.89% 时,左旋葡聚糖相对峰面积降低,表明高含量的 ZnCl_2 可促进左旋葡聚糖进一步的分解。

2.4 ZnCl_2 含量对糠醛的影响

图 6 为不同温度和 ZnCl_2 含量下,糠醛在生物油中的相对含量变化。结合表 3 发现控制温度和 ZnCl_2 含量,呋喃类比例急剧上升,其中糠醛变化最为明显,可实现目标产物糠醛在生物油中的高度富集。通过图 6 发现糠醛相对峰面积随温度的升高而逐渐降低,由于糠醛稳定性不高,高温环境易发生分解,说明糠醛在较低温度下更易形成,另外 ZnCl_2 负载量的增加,糠醛相对含量明显增加,当温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 、 ZnCl_2 负载 5.89% 时糠醛产率最佳,其峰面积比为 51.61% 。由表 3 可得, ZnCl_2 预处理的玉米芯热解得到 5-甲基糠醛和 5-羟甲基糠醛相对峰面积相比于原样小幅提升, ZnCl_2 对其也有一定促进作用,但不如糠醛明显,说明 ZnCl_2 对糠醛的选择性更高。

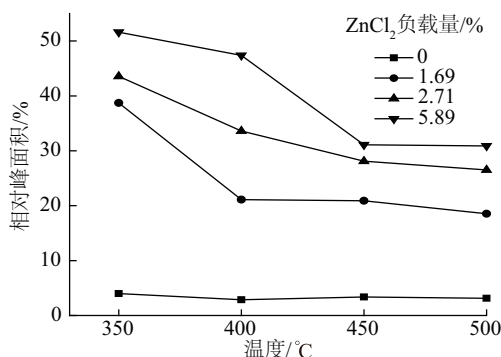


图6 生物油中糠醛相对峰面积

Fig. 6 Relative peak area of furfural in bio-oil

3 结 论

1) ZnCl_2 预处理玉米芯可使其颗粒表面破裂,产生孔洞及鳞状结构,甚至产生大量碎片,有助于 ZnCl_2 与大分子结合,提高催化效率,促进玉米芯

分解。

2) ZnCl_2 能使玉米芯纤维素及半纤维素热解区间向低温方向移动,挥发分释放区间变窄,但最大失重速率降低,抑制木质素分解,残炭率增加。

3) ZnCl_2 对糠醛有明显的促进作用,少量 ZnCl_2 对左旋葡聚糖有一定的促进作用。生物油中羟基乙醛、羟基丙酮等小分子成分含量降低, ZnCl_2 促进纤维素和半纤维素主要发生解聚反应,抑制酚类的形成。

ZnCl_2 浸渍法处理玉米芯可改变其颗粒表面观结构,促进热解反应,提高糠醛相对含量,本文通过 ZnCl_2 浸渍预处理玉米芯,研究其对玉米芯表面结构变化,热解特性及生物油成分影响,以期对 ZnCl_2 催化热解生物质制备高价值化合物及高品质燃料研究提供参考。

[参考文献]

- [1] Yu Xueqing, Wen Yeqian, Yuan Tao, et al. Effective production of 2, 5-dimethylfuran from biomass-derived 5-hydroxymethyl furfural on ZrO_2 -doped graphite electrode[J]. Chemistry Select, 2017, 2(3): 1237—1240.
- [2] Zhang Luxin, Xi Guoyun, Chen Ze, et al. Highly selective conversion of glucose into furfural over modified zeolites[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 307: 868—876.
- [3] 董晓晨, 叶小宁, 蒋晓燕, 等. 生物质快速热解制糠醛的实验研究及理论探讨综述[J]. 生物质化学工程, 2015, 49(5): 39—46.
- [3] Dong Xiaochen, Ye Xiaoning, Jiang Xiaoyan, et al. Review on experimental and theoretical study of furfural production from fast pyrolysis of biomass[J]. Biomass Chemical Engineering, 2015, 49(5): 39—46.
- [4] 高美香, 刘宗章, 张敏华. 生物质转化制糠醛工艺的研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(4): 878—884.
- [4] Gao Meixiang, Liu Zongzhang, Zhang Minhua. Progress in the production of furfural from biomass[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(4): 878—884.

- [5] 刘 菲, 郑明远, 王爱琴, 等. 酸催化制备糠醛研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(1): 156—165.
- [5] Liu Fei, Zheng Mingyuan, Wang Aiqin, et al. Research progresses in furfural production by acid catalysts [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(1): 156—165.
- [6] Mao Liaoyuan, Zhang Lei, Gao Ningbo, et al. FeCl_3 and acetic acid co-catalyzed hydrolysis of corncob for improving furfural production and lignin removal from residue[J]. Bioresource Technology, 2012, 123 (123): 324.
- [7] Kim E S, Liu S, Abuomar M M, et al. Selective conversion of biomass hemicellulose to furfural using maleic acid with microwave heating [J]. Energy & Fuels, 2012, 26(2): 1298—1304.
- [8] Ramalingam R J, Radhika T, Adam F, et al. Acetylation of glycerol over bimetallic Ag-Cu doped rice husk silica based biomass catalyst for bio-fuel additives application[J]. International Journal of Industrial Chemistry, 2016, 7(2): 187—194.
- [9] Shamsul N S, Kamarudin S K, Rahman N A. Conversion of bio-oil to bio gasoline via pyrolysis and hydrothermal: A review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2017, 80: 538—549.
- [10] 王绍庆, 李志合, 吴厚凯, 等. 生物质热解固体热载体高温烟气加热装置设计与试验[J]. 农业工程学报, 2017, 33(4): 89—95.
- [10] Wang Shaoqing, Li Zhihe, Wu Houkai, et al. Design and experiment on solid heat carrier heating device heated by high temperature flue gas for pyrolysis of biomass[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2017, 33(4): 89—95.
- [11] Carpenter D, Westover T, Howe D, et al. Catalytic hydroprocessing of fast pyrolysis oils: Impact of biomass feedstock on process efficiency [J]. Biomass & Bioenergy, 2017, 96: 142—151.
- [12] Li Huiling, Deng Aojie, Ren Junli, et al. Catalytic hydrothermal pretreatment of corncob into xylose and furfural via solid acid catalyst [J]. Bioresource Technology, 2014, 158(4): 313—320.
- [13] 孙洋洲, 丁 一. 生物质快速热解技术进展和发展前景分析[J]. 现代化工, 2016, (6): 28—31.
- [13] Sun Yangzhou, Ding Yi. Development and prospects of fast pyrolysis technology for biomass [J]. Modern Chemical Industry, 2016, (6): 28—31.
- [14] 黄 鹏, 张文超, 姚靖靖, 等. 生物质催化裂解选择性制备化学品的研究进展[J]. 现代化工, 2017, (6): 53—57.
- [14] Huang Peng, Zhang Wenzhao, Yao Jingjing, et al. Research progress on selective preparation of chemicals by catalytic pyrolysis of biomass [J]. Modern Chemical Industry, 2017, (6): 53—57.
- [15] Hara M, Nakajima K, Kamata K. Recent progress in the development of solid catalysts for biomass conversion into high value-added chemicals [J]. Cheminform, 2016, 47(9): 15—28.
- [16] Branca C, Blasi C D, Galgano A. Catalyst screening for the production of furfural from corncob pyrolysis [J]. Energy & Fuels, 2012, 26(3): 1520—1530.
- [17] Lu Qiang, Yang Xiaochu, Dong Changqing, et al. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study [J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2011, 92(2): 430—438.
- [18] Lu Qiang, Dong Changqing, Zhang Xuming, et al. Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl_2 to produce furfural: Analytical Py-GC/MS study [J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2011, 90(2): 204—212.
- [19] 吕高金. 玉米秆及其主要组分的热解规律与生物油特征组分的定量分析[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [19] Lyu Gaojin. Pyrolysis characteristics of corn stalk and its main components and quantitative analysis of major components of bio oils [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [20] Leng Shuai, Wang Xinde, Cai Qiuxia, et al. Selective production of chemicals from biomass pyrolysis over metal chlorides supported on zeolite [J]. Bioresource Technology, 2013, 149(12): 341—345.
- [21] 姚锡文, 许开立. 玉米芯的热解特性及气相产物的释放规律[J]. 农业工程学报, 2015, 31(3): 275—282.
- [21] Yao Xiwen, Xu Kaili. Pyrolysis characteristics of corn cob and release rule of gas products [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2015, 31(3): 275—

- 282.
- [22] Liu Qian, Zhong Zhaoping, Wang Shurong, et al. Interactions of biomass components during pyrolysis: A TG-FTIR study[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2011, 90(2): 213—218.
- [23] 曾国明, 王远亮, 宁欣强, 等. 氯化锌预处理玉米秸秆纤维素[J]. *精细化工*, 2011, 28(8): 760—764.
- [23] Zeng Guoming, Wang Yuanliang, Ning Xinqiang, et al. Cellulose of corn stover pretreated with zinc chloride [J]. *Fine Chemicals*, 2011, 28(8): 760—764.

EFFECT OF ZnCl_2 PRETREATMENT ON PYROLYSIS CHARACTERISTICS OF CORNCOB

Liu Yuanhu^{1,2}, Wang Shaoqing^{1,2}, Yang Juntao^{1,2}, Cui Zeping^{1,2}, Liu Shanjian^{1,2}, Li Zhihe^{1,2}

(1. *School of Agricultural Engineering and Food Science, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China;*

2. *Shandong Research Center of Engineering and Technology for Clean Energy, Zibo 255000, China*)

Abstract: The corncob impregnated by ZnCl_2 was used as the material in the pyrolysis experiment and the changes of micro-morphology before and after pretreatment were examined. The effects of ZnCl_2 dosage and temperature on the pyrolysis characteristics and product distribution and bio-oil composition of corncobs were investigated. The results showed that the surface structure of corncob pretreated by ZnCl_2 changed looser with squamous structure formed. The pyrolytic initial temperature and the corresponding temperature to maximum loss rate removed towards low temperature phase as the dosage of ZnCl_2 increased. The bio-oil yield decreased with the increase of ZnCl_2 dosage when reaction temperature was constant. The highest bio-oil yield was 47.39% obtained at 450 °C and 1.69% ZnCl_2 , which higher than that of the untreated corncob. The furfural relative peak area in bio-oil decreased with the increase of temperature, and the higher the impregnation amount of ZnCl_2 , the higher furfural relative peak area. The relative peak area of furfural in the bio-oil was 51.61% at 350 °C and 5.89% ZnCl_2 .

Keywords: pyrolysis; impregnation; furfural; ZnCl_2 ; corncob; bio-oil