

油菜秸秆真空热解液化生物油分析与表征*

樊永胜¹ 蔡忆昔¹ 李小华¹ 张蓉仙² 尹海云¹ 俞 宁¹

(1. 江苏大学汽车与交通工程学院, 镇江 212013; 2. 江苏大学化学化工学院, 镇江 212013)

摘要: 以油菜秸秆为原料,利用GC-MS对真空热解制取的生物原油(BC)进行了成分测定,利用FT-IR和GPC对BC的低沸组分(LBF)和高沸组分(HBF)以及老化90d后的均相老化组分(HAF)和粘稠沉淀组分(TDF)进行了化学结构组成和平均分子量及分散度分析。研究表明,BC含有水、烷烃、酚、醇、酮、醛、羧酸、酯和芳香族类等物质;BC在分馏和老化过程中各官能团上电子剧烈运动,加强了分子间的作用力,内部各成分之间易相互反应,造成各组分与BC间存在差异;BC和LBF接近单分散体系,HBF、HAF和TDF均为多分散体系,分子量分散度分别达到15.85、7.91和20.86;BC化学稳定性较差,需对BC进行提质改性提高其稳定性,以实现其高品质利用。

关键词: 油菜秸秆 真空热解 生物油 分馏 老化

中图分类号: TK6; TQ646.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2014)06-0206-06

引言

油菜广泛分布于我国的西北、华北及长江流域各省区,秸秆产量约为4500万t,占我国主要农作物秸秆产量8%左右,折合标准煤约为2380万t,油菜秸秆生物质能资源相当丰富^[1]。充分利用油菜秸秆生物质资源,对缓解我国能源和环境压力具有十分重要的意义。作为大规模转化利用生物质的一个重要技术手段,生物质热解液化技术已受到国内外的广泛重视^[2-4]。生物质热解液化技术按反应条件可分为常规热解、快速热解和真空热解等几种类型^[5-6],其中真空热解液化技术是指在一定的真空度下,生物质原料经程序升温,在反应器内发生热裂解反应,热解蒸汽被快速抽出,经冷凝得到液体产物的技术。真空热解液化过程中较低的体系压力有利于热解产物分子的挥发,减小了热解产物二次裂解的概率。热解液化产生的液体产物是一种具有良好流动性的黑褐色粘性物质,称为生物油,是一种无污染的新能源^[7-8]。

目前,关于各类生物质热解液化生物油的研究较多,但相关研究中对油菜秸秆真空热解生物油及其分馏和老化后得到的各组分则缺乏较为全面深入的分析 and 表征研究。本文以油菜秸秆为原料,采用真空热解系统制取生物原油,对生物原油进行减压

分馏得到低沸和高沸两种组分,并将生物油进行一定时间的密闭老化得到均相老化和粘稠沉淀组分,利用GC-MS、FT-IR和GPC等对油菜秸秆生物油及各组分进行化学成分、组成结构变化以及平均分子量及其分布的研究,以期为油菜秸秆的转化利用以及生物油的分级利用和精制提供可靠的理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 材料制备

以油菜秸秆为原料,采用真空热解系统制取生物原油(Bio-oil crude, BC),其中,油菜秸秆的工业、元素和组分分析结果如表1所示。

课题组前期研究表明,当热解终温为495.5℃、体系压力为5.0kPa、升温速率为19.4℃/min、保温时间为50min时,油菜秸秆的生物原油产率较高。将制取好的BC进行真空抽滤,除去混在其中的少量炭粉和杂质后备用。

取一定量BC置于蒸馏烧瓶中,利用真空泵抽真空至-0.095MPa,以油浴加热,油浴温度为180℃时停止蒸馏。蒸出馏分为淡黄色低沸组分(Low boiling fraction, LBF),蒸馏残余物为黑色粘稠的高沸组分(High boiling fraction, HBF)。

将BC在20℃环境中密闭老化3个月,生物油

收稿日期: 2013-07-31 修回日期: 2013-09-05

* 国家自然科学基金资助项目(51276085)、江苏省自然科学基金资助项目(BK2011488)、江苏省高校优势学科建设资助项目(苏政办发[2011]6号)和江苏省重点实验室开放课题资助项目(QK13005)

作者简介: 樊永胜,博士生,主要从事动力机械新能源开发与利用研究,E-mail: yongsheng_fan@163.com

通讯作者: 蔡忆昔,教授,博士生导师,主要从事发动机工作过程和排放控制研究,E-mail: qc001@ujs.edu.cn

表 1 油菜秸秆的工业、元素和组分分析

Tab.1 Proximate, ultimate and component analysis of the rape straw											%
M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	C	H	N	S	O ^a	纤维素	半纤维素	木质素
6.12	3.69	72.84	17.35	42.22	5.53	0.41	0.07	51.77	41.40	26.65	31.95

注:下标 ad 表示分析基(空气干燥);上标 a 表示差减法。

出现了分层,上层为均相老化组分(Homogeneous aging fraction, HAF),下层为粘稠沉淀组分(Thick deposited fraction, TDF),其约占总质量的 20%。

分别对 BC、LBF、HBF、HAF 和 TDF 进行取样,以便进行进一步的分析和表征研究。各样本的理化特性参数如表 2 所示。

表 2 各样本的理化特性参数

Tab.2 Physical properties of all samples						
样本	密度/ (g·cm ⁻³)	残炭质量 分数/%	含水 率/%	pH 值	运动粘度/ (mm ² ·s ⁻¹)	高位热值/ (MJ·kg ⁻¹)
BC	1.14	4.03	34.20	2.22	4.28	18.08
LBF	1.02	0	65.52	4.10	2.82	
HBF	1.25	11.04	5.17	3.20	155.42	28.85
HAF	1.10	2.96	37.35	2.82	4.05	14.13
TDF	1.18	7.21	8.98	2.90	121.10	24.80

1.2 试验仪器及测试方法

采用 Trace DSQ II 型气质联用分析仪定性和定量分析 BC 主要成分。GC 条件:色谱柱为 HP-5 型毛细管柱,载气 He 流量为 1 mL/min,进样口温度为 250℃,分流比 30:1,进样量为 1 μL;MS 条件:MS 传输线温度为 270℃,电离方式为 EI,电子轰击能量为 70 eV,扫描质量范围为 30 ~ 500m/z,扫描时间为 1 s。升温程序设定为 40℃保持 2 min,以 20℃/min 的升温速率升至 100℃,然后以 5℃/min 升温速率升至 280℃保持 15 min。

采用 Cary670 型傅里叶变换红外光谱仪对生物油各组分的化学结构组成进行快速定性,波数扫描范围为 4 000 ~ 800 cm⁻¹。

采用 Agilent1100 型高效液相色谱仪表征生物油各组分平均分子量及分散度。将 50 Å 和 100 Å、粒径 5 μm 的两根 PLgel 柱串联;所用溶剂为四氢呋喃(THF);校正标准为聚苯乙烯(162 ~ 5 750 g/mol)。试验时,保持柱温为 40℃,检测器温度为 40℃,进样量为 20 μL,流动相为 THF,流速为 1 mL/min。

2 结果与分析

2.1 GC-MS 分析

根据驻留时间,可将色谱峰经质谱扫描后得到对应的飞行时间质谱图,并在谱库中检索得到相应的物质;然后计算出各物质的色谱峰面积,并进一步计算得到主要物质的相对峰面积,以此来对 BC 中

的有机物进行初步定量分析。

BC 所含有机化合物种类较多,其中 32 种主要化合物如表 3 所示。由表 3 可知,BC 是一种极其复杂的混合物,包括小分子烃类、酸类、醛类、酮类、醇类、酚类等有机物。生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,纤维素分子是由若干 D-吡喃式葡萄糖单元通过 β-苷键形式的氧桥键连接而成,氧桥键 C—O—C 比 C—C 键要弱,易断裂使纤维素分子发生裂解;半纤维素是多种单糖通过氧桥键连接而成

表 3 生物原油主要成分

Tab.3 Main components of bio-oil crude					
序号	化合物名称	分子式	分子 量	相对峰 面积/%	
1	2,3-二甲基戊烷	C ₇ H ₁₆	100.21	0.84	
2	正己烷	C ₆ H ₁₄	86.18	5.27	
3	3-甲基戊烷	C ₆ H ₁₄	86.18	5.36	
4	甲基环戊烷	C ₆ H ₁₂	84.17	8.41	
5	1-甲氧基己烷	C ₇ H ₁₆ O	116.21	0.57	
6	甲氧基乙酸	C ₃ H ₆ O ₃	90.08	0.89	
7	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	60.05	7.62	
8	羟基丙酮	C ₃ H ₆ O ₂	74.08	4.92	
9	3-糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	96.09	1.91	
10	2-羰基-3-环戊稀-1-乙醛	C ₇ H ₈ O ₂	124.14	1.42	
11	乙酸基丙酮	C ₅ H ₈ O ₃	116.12	1.48	
12	左旋葡萄糖酮	C ₆ H ₆ O ₃	126.12	0.66	
13	1,2-环戊二酮	C ₅ H ₆ O ₂	98.11	1.85	
14	1,6-庚二烯-4-醇	C ₇ H ₁₂ O	112.18	0.89	
15	2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮	C ₆ H ₈ O ₂	112.13	2.16	
16	2-甲氧基苯酚	C ₇ H ₈ O ₂	124.14	5.15	
17	3-乙基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮	C ₇ H ₁₀ O ₂	126.16	1.32	
18	2-甲氧基-4-甲基苯酚	C ₈ H ₁₀ O ₂	138.17	1.37	
19	2-异丙氧基苯酚	C ₉ H ₁₂ O ₂	152.20	0.74	
20	4-乙基-2-甲氧基苯酚	C ₉ H ₁₂ O ₂	152.20	1.73	
21	3-甲氧基儿茶酚	C ₇ H ₈ O ₃	140.14	2.38	
22	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	C ₉ H ₁₀ O ₂	150.18	3.34	
23	2,6-二甲氧基苯酚	C ₈ H ₁₀ O ₃	154.17	11.75	
24	2,5-二甲氧基苯甲醇	C ₉ H ₁₂ O ₃	168.20	2.57	
25	1,2,3-三甲氧基-5-甲基苯	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	182.23	3.20	
26	4-异丙氧基-3-甲氧基苯丙酮	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	182.23	1.07	
27	3,5-二甲氧基苯乙酮	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180.21	3.90	
28	2,5-二羟基对苯二甲酸	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194.20	0.72	
29	异阿魏酸	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194.20	0.51	
30	4-丙烯基-2,6-二甲氧基苯酚	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194.24	3.78	
31	乙酰丁香酮	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	196.21	0.50	
32	去甲绵马酚	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	210.24	1.70	
总计				89.98	

的复杂聚糖,分子链短且带有支链,热稳定性较差,易热裂解成小分子物质;木质素则是由苯基丙烷结构单元通过 C—C 键和氧桥键连接而成的复杂的芳香族聚合物,分子结构中连接单体的氧桥键 C—O—C 和单体苯环上的侧链键相对较弱,受热易断裂,形成活泼的含苯环自由基,这些自由基与其他分子或自由基发生缩合反应生成结构较为稳定的大分子^[9-11]。当纤维素热解时会产生较多的醛类、酮类和酸类物质,半纤维素热解则易产生小分子烃类、呋喃及其衍生物,而木质素热解主要产物为酚类和醇类物质。

在 32 种主要有机物中,芳香族类物质相对含量为 49.36%,其中酚类为 35.50%,碳氢类为 22.09%,酮类为 13.77%,羧酸类为 9.46%,醛类为 3.70%,醇类为 0.99%,其他物质为 0.63%。相关研究表明,酚类物质是制备生物油-酚醛树脂胶黏剂的良好原料^[12],BC 中酚类物质相对含量较高,是潜在的优良制备原料。但 BC 含氧量较高,烃类物质含量远低于化石燃料,而与快速热解液化等技术所得生物油中几乎不含碳氢化合物相比,真空热解所得 BC 中含有较多的碳氢类物质,具备进一步制成高品质燃油的潜力^[13];由于醛和酮类物质含量较多使得 BC 具有较强的亲水性,并且水难以去除;由于酸类物质含量较高,因此 BC 具有强酸性,需选用聚四氟乙烯或耐酸不锈钢材料容器存储 BC。

2.2 FT-IR 分析

考虑到生物油各组分成分的复杂性和变化性,一般的化学分析很难将其组成进行快速鉴定,红外光谱则从扫描官能团的角度提供了一种分析生物油成分的理想切入点。

2.2.1 分馏组分

通过对 BC 进行减压分馏,得到 LBF 和 HBF,利用 FT-IR 对 BC、LBF 和 HBF 进行分析。生物原油及分馏组分的红外光谱对照如图 1 所示。

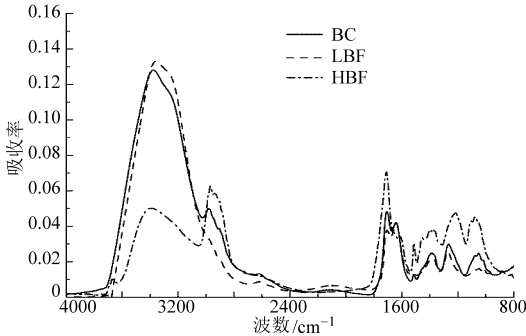


图 1 生物原油及分馏组分的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectroscopy of bio-oil crude and the distilled fraction

由图 1 可见,在 3 700 ~ 2 800 cm⁻¹ 范围内 BC、LBF 和 HBF 均有明显的吸收峰,该峰由 O—H 和 C—H 键的伸缩振动引起,为烃类、醇类、酚类以及水的特征峰,其中,HBF 的吸收峰与 BC 和 LBF 差异明显,HBF 的振动峰相对窄而弱,表明 HBF 中以酚类化合物为主,因为苯环的 C—H 键伸缩振动应在 3 100 ~ 3 000 cm⁻¹,强度比饱和 C—H 键弱,且谱带较为尖锐;在分馏过程中,酚类和醇类物质分子间缔合以及部分物质间形成氢键造成 HBF 振动峰频率有所降低。1 900 ~ 1 200 cm⁻¹ 区间为双键的振动区,C=O 键的振动吸收区间为 1 900 ~ 1 650 cm⁻¹,BC、LBF 和 HBF 在该范围内均有吸收峰,表明均有醛类和酮类物质存在;1 600 ~ 1 500 cm⁻¹ 为芳香骨架结构中 C=C 键的振动吸收峰,HBF 在该区间有较明显的吸收峰,而 LBF 则未出现吸收峰,表明 HBF 含有较多的芳香族类化合物,LBF 则几乎不含芳香族类物质。1 275 ~ 1 050 cm⁻¹ 之间的振动吸收峰表明 BC、LBF 和 HBF 中均含有羧酸、酯类和醚类等有机物,其中,BC 复杂的物质组成以及相对较低的物质含量,使其在该区间的光吸收量小于 HBF 的光吸收量。为进一步分析 BC 与分馏后 LBF 和 HBF 的差异,对生物油分馏前后红外光谱的具体变化进行了比较,结果如表 4 所示。

表 4 BC、LBF 和 HBF 的红外光谱分析结果

Tab.4 Analysis of infrared spectroscopy of BC, LBF and HBF

BC		LBF		HBF		LBF 变化量		HBF 变化量	
波数/cm ⁻¹	吸收率/%	波数/cm ⁻¹	吸收率/%	波数/cm ⁻¹	吸收率/%	波数/cm ⁻¹	吸收率/%	波数/cm ⁻¹	吸收率/%
				3 659.4	1.01				
3 377.3	12.81	3 357.1	13.33	3 385.9	5.02	-20.2	0.52	8.6	-7.79
2 986.7	5.01			2 968.9	6.26			-17.8	1.25
1 708.0	4.82	1 706.0	3.77	1 710.5	7.06	-2.0	-1.05	2.5	2.24
1 642.1	4.20	1 639.8	4.18	1 612.3	3.42	-2.3	-0.02	-29.8	-0.78
				1 514.1	3.05				
1 382.0	2.47	1 390.6	2.19	1 378.6	3.84	8.6	-0.28	-3.4	1.37
1 264.9	2.98	1 269.8	2.56	1 215.2	4.74	4.9	-0.42	-49.7	1.76
1 051.0	2.48	1 051.0	1.63	1 078.6	4.51	0	-0.85	27.6	2.03

红外光谱中频率的位移主要可归纳为电子在基团之间发生移动。由表 4 可知,LBF 谱图中位于 3 357.1 cm⁻¹等 5 处吸收峰以及 HBF 谱图中位于 3 385.9 cm⁻¹等 7 处吸收峰均产生了一定量的频率位移,表明 BC 在分馏过程中可能发生了一些取代反应。吸电子取代基(如 OCH₃、OR 等)的取代反应使得吸收峰向高频方向移动,如 LBF 的 1 390.6、1 269.8 cm⁻¹2 处吸收峰,以及 HBF 的 3 385.9、1 710.5、1 078.6 cm⁻¹3 处吸收峰的偏移。而给电子取代基(如 CH₃、R 等)的取代反应则使效果相反,如 LBF 的 3 357.1、1 706.0、1 639.8 cm⁻¹3 处吸收峰,以及 HBF 的 2 968.9、1 612.3、1 378.6、1 215.2 cm⁻¹4 处吸收峰发生的偏移。另外,共轭效应使电子平均化分布在分子结构上,弱化了化学键的效果,同样会使吸收峰向低频率方向移动。光吸收率的大小和物质的浓度以及结构有一定的关联^[14]。LBF 谱图中 3 357.1 cm⁻¹处的光吸收率有所升高,主要是由 LBF 的含水率上升引起的,而 LBF 中大部分有机物碳链结构较短导致其他各峰的光吸收率降低。HBF 较低的含水率以及苯环中 C—H 键振动强度弱等因素使谱图中 3 385.9 cm⁻¹处的光吸收率较低,而分馏过程中的取代反应使碳链结构延

长,以及物质相对含量的升高,导致 2 968.9 cm⁻¹等 5 处吸收峰的光吸收率较高。

2.2.2 老化组分

BC 经老化可得到 HAF 和 TDF,生物原油及老化组分红外光谱对照如图 2 所示。由图 2 可见,BC、HAF 和 TDF 的化学组成相近,除了在同一基准线下个别吸收峰所表达的光吸收率有所区别外,吸收峰的位置变化也较小,图谱的相似程度较高。生物油老化前后组分的红外光谱变化具体结果如表 5 所示。

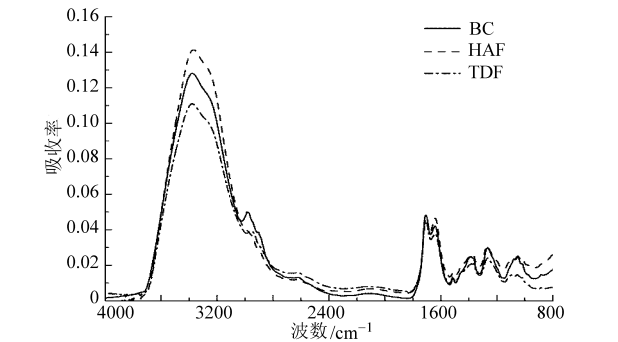


图 2 生物原油及老化组分的红外光谱图
Fig. 2 Infrared spectroscopy of bio-oil crude and the aging fraction

表 5 BC、HAF 和 TDF 的红外光谱分析结果
Tab.5 Analysis of infrared spectroscopy of BC, HAF and TDF

BC		HAF		TDF		HAF 变化量		TDF 变化量	
波数/cm ⁻¹	吸收率/%	波数/cm ⁻¹	吸收率/%	波数/cm ⁻¹	吸收率/%	波数/cm ⁻¹	吸收率/%	波数/cm ⁻¹	吸收率/%
3 377.3	12.81	3 368.4	14.12	3 380.6	11.11	-8.9	1.31	3.3	-1.70
2 986.7	5.01			2 968.1	3.88			-18.6	-1.13
1 708.0	4.72	1 708.0	4.74	1 707.5	4.49	0	0.02	-0.5	-0.23
1 642.1	4.20	1 640.2	4.64	1 641.3	3.79	-1.9	0.44	-0.8	-0.41
1 382.0	2.47	1 381.0	2.56	1 380.8	2.07	-1.0	0.09	-1.2	-0.40
1 264.9	2.98	1 267.8	3.09	1 264.9	2.41	2.9	0.11	0	-0.57
1 051.0	2.48	1 053.2	2.49	1 073.1	1.47	2.2	0.01	22.1	-1.01

由表 5 可知,HAF 在 1 264.9、1 051.0 cm⁻¹处可能发生了吸电子取代基的取代反应,使吸收峰向高频方向移动,而在 3 377.3、1 642.1 cm⁻¹和 1 382.0 cm⁻¹处发生的电子运动则使吸收峰向低频方向偏移;HAF 各峰的光吸收率均有所升高,且 HAF 的含水率有所增大,表明其内部化合物发生了“老化反应”,使有机物碳链结构延长,并且生成了水。TDF 较低的含水率以及苯环中 C—H 键振动强度较弱,并且酚和醇类物质在老化过程中发生分子间缔合,以及部分物质间形成氢键使得 3 380.6、1 051.0 cm⁻¹处的吸收峰减弱,并向高频方向发生了偏移。各吸收峰的变化表明,TDF 的形成主要是由于生物油内部发生各种取代反应生成了大分子聚合物,并发生沉

降;同时,固体颗粒物对生物油的老化反应具有一定的催化作用,并在老化过程中起到“凝聚核”的作用^[15]。

2.3 GPC 分析

红外光谱只能从图谱变化中定性分析 BC 的化学变化,因此,本文引入生物油平均分子量及其分布的表征分析,为生物油内部发生化学变化的程度提供有效的数据参考。对 BC、LBF、HBF、HAF 和 TDF 进行分析可得到 3 种平均分子量,包括数均分子量 $\overline{M}_n$ 、重均分子量 $\overline{M}_w$ 和 Z 均分子量 $\overline{M}_z$,公式为

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

(1)

$$\overline{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i}$$

(2)

$$\overline{M}_z = \frac{\sum W_i M_i^2}{\sum W_i M_i}$$

(3)

式中 N_i ——分子量为 M_i 的分子个数
 W_i ——分子量为 M_i 的组分质量

按照分子数目统计平均可得到数均分子量,按照分子质量统计平均可得到重均分子量, Z 均分子量是 Z 值的统计权重,采用 $D = \overline{M}_w / \overline{M}_n$ 表示分子量分布的宽度,称为分散度, D 越大,表明分子量分布越宽。各样本平均分子量和分散度如表 6 所示。

表 6 各样本的平均分子量和分散度
Tab.6 Average molecular mass and dispersion of all samples

样本	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_z$	D
BC	243. 80	304. 97	425. 42	1. 25
LBF	218. 14	293. 73	375. 33	1. 35
HBF	26. 60	421. 71	1802. 30	15. 85
HAF	36. 51	288. 78	737. 44	7. 91
TDF	28. 93	603. 50	2815. 20	20. 86

由表 6 可知,BC 分子量分散度为 1. 25,接近于 1,表明 BC 体系接近单分散体系,分子量分布相对均一;LBF 的分子量分散度为 1. 35,表明 LBF 的分子量同样分布在较窄的区域内,接近单分散体系;HBF 的数均分子量为 26. 60,而重均分子量为 421. 71,分子量分散度较大,为 15. 85,表明 HBF 为多分散体系。由分子量计算的统计学研究可知,混合物中低分子量部分对数均分子量有较大贡献,而大分子物质对重均分子量贡献较大,HBF 的数均分子量较小,而重均分子量较大,表明 HBF 中小分子物质的量相对较少,大部分为分馏过程中发生取代反应生成的大分子低聚物,分子量分布在较宽的范围内。

HAF 和 TDF 的分子量分散度均较大,其中,TDF 的分子量分散度达到 20. 86,表明 BC 中分子量接近的各物质在存储过程中相互反应生成了分子量较大的聚合物和分子量较小的水等物质,使 HAF 和 TDF 中各物质的分子量差异较大。对分馏和老化后各组分平均分子量及分散度的分析结果与红外光谱分析结果相吻合,从分子量变化角度验证了 BC 在

分馏和老化过程中发生化学变化的程度。
2.4 生物油稳定性机理探讨
油菜秸秆生物油各组分理化特性指标和化学组成的分析表征结果是 BC 在分馏和老化过程中发生的各种内部反应的宏观表现。由分析结果和相关研究可推知,BC 内部发生的主要化学反应有:酯化反应、缩合反应和聚合反应。

在分馏和老化过程中,温度的变化、较强的酸性、存在固体颗粒物等条件均会使 BC 内部各官能团上的电子剧烈运动,分子间作用力得以加强,进而发生各种化学反应,破坏其微观结构组成,导致生物油含水率增加,碳链结构延长等,使分子量分布从相对均一变得较为宽泛,严重影响生物油的分类利用。因此,有必要对生物原油进行提质改性,将其制成内部成分较为均一且不发生组分间相互反应的高品质液体燃料。

3 结论

(1)油菜秸秆真空热解所得生物油是一种成分极其复杂的混合物,主要含有水、酚、醇、烷烃、酮、醛、羧酸、酯和芳香族类等化合物,含氧量较高,烃类物质含量远低于石化燃料;其中,醇羟基、羰基、羧基易与水的羟基官能团形成分子间氢键,使生物油中的水难以去除;生物油中有机酸的存在导致其具有强酸性,在存放和提质过程中应选用聚四氟乙烯等耐腐蚀材料制作容器和管路。

(2)生物油在分馏和老化过程中,较强的酸性、温度的变化以及固体颗粒物的存在均会使各有机官能团上电子剧烈运动,有机物分子间的作用力得以加强,内部各成分之间易发生酯化、缩合、聚合等反应。需对生物油进行进一步的催化酯化、催化裂解等提质改性研究,降低含氧量,将生物油改性制成内部成分较为均一稳定的高品质液体燃料。

(3)红外光谱分析能对生物油组分变化进行有效的定性研究,而对各组分进行的分子量及其分布研究则表明,BC 和 LBF 接近单分散体系,HBF、HAF 和 TDF 均为多分散体系,分散度分别为 15. 85、7. 91 和 20. 86。有效验证了生物原油在分馏和老化过程中内部发生化学变化的程度,表明红外光谱分析结合分子量分布研究是一种分析生物油组成变化的有效手段。

参 考 文 献

1 崔宗均. 生物质能源与废弃物资源利用[M]. 北京:中国农业大学出版社,2011.
2 Vamvuka D. Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis process—an overview [J]. International Journal of Energy Research, 2011, 35(10): 835 – 862.
3 崔喜彬,李志合,李永军,等. 下降管式生物质快速热解实验装置设计与实验[J]. 农业机械学报,2011,42(1):113 – 116.

Cui Xibin, Li Zhihe, Li Yongjun, et al. Design and experiments of a down-flow tube reactor for the pyrolysis of biomass [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(1): 113 – 116. (in Chinese)

4 Lupa C, Wylie S R, Shaw A, et al. Experimental analysis of biomass using microwave-induced plasma [J]. Fuel Processing Technology, 2012, 97: 79 – 84.

5 Deng C J, Liu R H, Cai J M. State of art of biomass fast pyrolysis for bio-oil in China: a review [J]. Journal of the Energy Institute, 2008, 81(4): 211 – 217.

6 杨延强, 易维明, 李志合, 等. 下降管冷态热解液化实验台设计与应用 [J]. 农业机械学报, 2011, 42(7): 130 – 134.

Yang Yanqiang, Yi Weiming, Li Zhihe, et al. Design and experiment of cold state pyrolysis equipment of a down flow tube reactor [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(7): 130 – 134. (in Chinese)

7 李志合, 易维明, 高巧春, 等. 固体热载体加热生物质的闪速热解特性 [J]. 农业机械学报, 2012, 43(8): 116 – 120.

Li Zhihe, Yi Weiming, Gao Qiaochun, et al. Flash devolatilization characteristics of biomass particles heated by solid heat carriers [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2012, 43(8): 116 – 120. (in Chinese)

8 Zhang Q, Chang J, Wang T J, et al. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research [J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48(1): 87 – 92.

9 Shen D K, Gu S. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(24): 6496 – 6504.

10 Shen D K, Gu S, Bridgwater A V. Study on the pyrolytic behavior of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC – FTIR [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010, 88(2): 199 – 206.

11 Liu Q, Wang S, Zheng Y, et al. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, 82(1): 170 – 177.

12 Shuna Cheng, Ian D’Cruz, Zhongshun Yuan, et al. Use of biocrude derived from woody biomass to substitute phenol at a high-substitution level for the production of biobased phenolic resolresins [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121(5): 2743 – 2751.

13 Bridgwater A V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading [J]. Biomass and Bioenergy, 2012, 38: 68 – 94.

14 Lievens C, Mourant D, He M, et al. An FT – IR spectroscopic study of carbonyl functionalities in bio-oils [J]. Fuel, 2011, 90(11): 3417 – 3423.

15 Oasmaa A, Peacocke C. A guide to physical property characterization of biomass-derived fast pyrolysis liquids [M]. Espoo: VTT Publications, 2001.

Analysis and Characterization of Bio-oil Produced from Vacuum Pyrolysis of Rape Straw

Fan Yongsheng¹ Cai Yixi¹ Li Xiaohua¹ Zhang Rongxian² Yin Haiyun¹ Yu Ning¹

(1. School of Automotive and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Rape straw was chosen as the raw material to produce bio-oil crude (BC) in a vacuum pyrolysis system. BC was vacuum distilled into low boiling fraction (LBF) and high boiling fraction (HBF). Homogeneous aging fraction (HAF) and thick deposited fraction (TDF) were obtained after sealed storage of BC for 90 d. BC was preliminarily analyzed using gas chromatography/mass spectrometry (GC – MS). Chemical structure of samples was investigated using Fourier transform infrared spectrometry (FT – IR). Average molecular weight and distribution of all samples was studied using gel permeation chromatography (GPC). The results showed that BC contained many substances, including water, alkanes, phenols, alcohols, ketones, aldehydes, carboxylic acids, esters, aliphatic and aromatic compound, etc. Frequency shifting and variation of light transmittance from FT – IR analysis showed that the violent movement of electron on different functional groups intensified the interaction of molecular in bio-oil. BC and LBF were close to monodisperse system, and HBF, HAF, and TDF were polydisperse system, whose dispersity parameters were 15.85, 7.91 and 20.86 respectively. It was necessary for BC upgrading to improve its stability.

Key words: Rape straw Vacuum pyrolysis Bio-oil Distillation Aging