

玉米秸秆热解生物油主要成分分析

殷哲，易维明，王丽红，杨延强，袁廷璧

(山东理工大学轻工与农业工程学院/山东省清洁能源工程技术中心，山东淄博255049)

摘要：生物质热裂解产生的生物油是一种含氧量极高的复杂有机成分混合物，在流化床热解实验台上使用玉米秸秆粉为原料来制取生物油。为此，对生物油进行预处理并利用气质联用仪对生物油成分进行了定性分析，初步鉴定出醛、酮、酸、酯、醇、呋喃和酚类等17种主要化合物。这些有机物对生物油的特性有一定影响，分析结果为有效地进一步利用生物油提供了一定的科学依据。

引言

能源是维持和发展社会经济、人类生活及物质文明的最基本要素，现在由于化石能源的日益减少和其带来的严重的环境污染，清洁的可再生能源成为化石能源最理想的替代品，发展可再生的清洁能源将是人类可持续发展的关键所在。在各种可再生能源中，生物质能受到了广泛的关注，直到工业革命，当化石能源占据主要地位之前，生物质能一直是人类主要能源。目前利用其热解产生的生物油已成为新能源的发展方向之一。生物质热裂解是指生物质在完全没有氧或缺氧条件下热降解，最终生成生物油、木炭和可燃气体的过程。生物质热裂解液化产生的生物油可以进一步地分离提取制取燃料油和化工原料，生物油中含有复杂的有机成分，这些有机物主要是一些分子量大的有机物，至今对生物油成分相关分析还处于探讨研究中。王丽红等将玉米秸秆热解后产生的生物油，进行了成分分析，发现其中含有大量的乙酸、羟基丙酮和乙醛。KaiSipila等以稻秸、松树和阔叶树的热解产物为研究对象，用水和二乙基醚将每一种生物油分馏为4种馏分，分别测定物化特性并进行了比较，为生物油的提纯和分析提供了参考。目前定性生物油的标准成分还很困难，因为生物质在不同的生产条件下产生的生物油化学特性存在着一定的差别，但在主要成分的相对含量上都表现出相同的趋势。因此，确定生物油的主要成分对生物油的利用有十分重要的意义。

1材料与方法

1.1仪器与试剂

气质联用仪 (Agilent5973N/6890)，旋转蒸发器 (RE52—86A)，循环水式多用真空泵 (SHB—BG5)。硫酸 (0.1mol/L)，氢氧化钠 (1mol/L)，二氯甲烷。

1.2生物油制取

采用流化床实验台制取生物油，如图1所示。

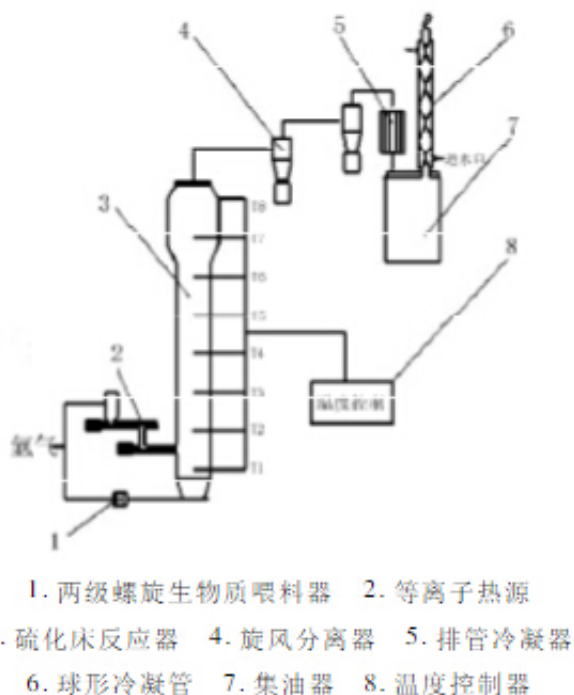


图1 流化床系统简图

Fig.1 Simplified schematic of fluidized bed pyrolysis system

流化床反应器采用内部加热方式，以等离子体为主热源，反应器外壁缠有电阻丝，作为辅助热源兼保温作用。生物质粉在两级螺旋喂料器的带动下送入到反应器内与预热的流化介质高铝矾土进行良好的由反应管顶部的出气口进入到两级串联的旋风分离器，残炭被首先分离出来，热解气进入到冷凝管快速冷凝，得到液体产物生物油，不可冷凝气体由冷凝管出气口排出。反应器内温度控制在500℃，喂料速度为2kg/h。

1.3样品预处理

1.3.1萃取样品中的有机物

取一定量过滤后的生物油样品，用0.1mol/L硫酸调节样品pH值到2，加入二氯甲烷萃取样品中的有机部分，重复萃取操作3次。

取水溶部分并用1mol/L氢氧化钠调节其pH值到12，加入二氯甲烷萃取有机物（重复此操作3次），最后把所有萃取得到的有机部分混合在一起。

1.3.2蒸馏去除萃取相中二氯甲烷

取一个50mL蒸馏瓶，将萃取相加入蒸馏瓶中，用旋转蒸发器对其进行蒸馏操作，蒸馏去除萃取相中二氯甲烷，把蒸馏瓶放入蒸发仪器中，开始抽真空，调节水浴温度到50℃，开始的真空度是0.5~0.6，因为二氯甲烷正在蒸发，当所有二氯甲烷被蒸发时真空度可达0.95，此时继续蒸发10min至二氯甲烷不再馏出然后停止。

1.4分析条件

GC条件：19091IV—136INNOWAX型毛细管柱，60×0.25×0.25；柱温采用程序升温：初始温度60℃，以升温速率为10℃/min加热到120℃，然后以5℃/min的升温速率加热到200℃保温4min；载气为氮气，进样口温度为280℃，分流比80：1。MS条件：EI源，电子能量70eV，扫描范围12~550amu，离子源温度150℃，接口温度240℃。

2实验结果与讨论

2.1生物油GC/MS总离子流图

生物油GC/MS总离子流图如图2所示。

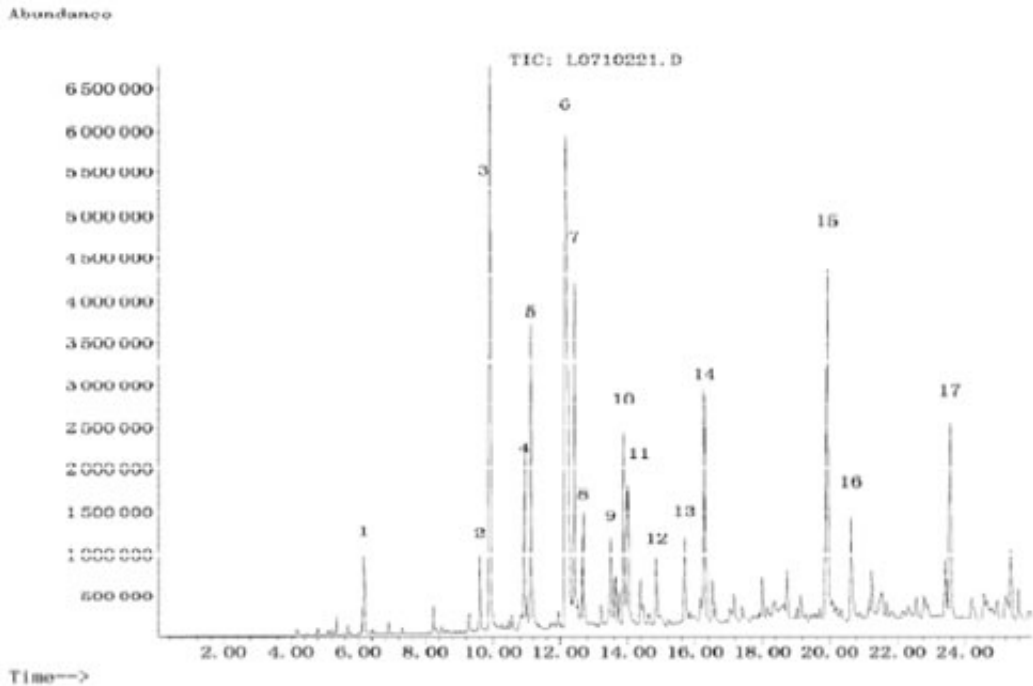


图2 生物油 GC/MS 总离子流图
Fig.2 The GC/MS total ion chromatography of bio - oil

表1 生物油组分分析结果
Tab.1 The determination result of bio - oil ingredient

序号	停留时间 /min	相对峰面积 /%	名称	质谱特征	
				分子离子峰 /m • z ⁻¹	相似度 /%
1	6.164	7.43	水	18	90
2	9.610	5.54	laethydrizide	104	72
3	9.910	58.23	羧基丙酮	24	90
4	10.945	13.39	2 - 环戊烯 - 1 - 酮	82	92
5	11.116	30.01	1 - 羧基 - 2 - 丁酮	88	81

续表1

序号	停留时间 /min	相对峰面积 /%	名称	质谱特征	
				分子离子峰 /m • z ⁻¹	相似度 /%
6	12.132	100.00	乙酸	60	92
7	12.414	25.91	琥珀酸二甲酯	116	86
8	12.671	9.20	2 - 呋喃甲醛	96	93
9	13.497	5.80	2 - 乙酰基呋喃	110	88
10	13.870	17.71	丙酸	24	88
11	13.993	12.61	3 - 甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 - 酮	96	90
12	14.850	5.13	5 - 甲基 - 2 - 呋喃甲醛	110	89
13	15.676	8.12	丁酸	124	80
14	16.270	20.85	2 - 呋喃乙醇	98	77
15	19.918	38.60	2 - 羧基 - 3 - 甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 - 酮	112	88
16	20.616	10.61	2 - 甲氧基苯酚	124	93
17	23.560	22.77	苯酚	94	93

相对峰面积是指积分所得的峰面积相对于最大峰面积的百分含量。

2.2生物油中主要成分分析结果

各组分经质谱谱库检索和资料分析，得到分析结果，如表1所示。生物油中主要含有醛、酮、酸、酯、醇、呋喃、酚类有机物和水。

2.2.1生物油中水分

分析实验中的物料是在105℃经过24h烘干处理的，目的是去除物料的表面游离水，因此生物油中的水分主要来自于物料所携带的结合水。水分有利于降低油的黏度，提高油的稳定性，但降低了油的热值。

2.2.2生物油中酸性物质对pH值的影响

通过检测，生物油成分中含有乙酸、丙酸、丁酸和2-呋喃乙酸，本实验所用的生物油在室温下的pH值是3，因此可以看出多种酸的存在使得生物油的PH值较低，生物油酸性的主要来源是乙酸。由于酸性物质会引起其它物质的腐蚀，因此对于生物油的存储应选择抗腐蚀性的材料。其中，聚四氟乙烯、聚丙烯、铜和316型不锈钢都可以作为存储生物油的容器的材料，但橡胶、铝和低碳钢则不能作为容器的材料。

2.2.3生物油中有机化合物的用途

生物油成分非常复杂，仅从确定的成分中可以发现一些有重要用途的化合物。

乙酸具有羧酸的典型性质，能中和碱金属氢氧化物，能与活泼金属生成盐，这些金属盐都有重要用途。乙酸也可生成各种衍生物，如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等，可作为涂料和油漆工业的极好溶剂。乙酸酐与纤维素作用生成的醋酸纤维素可用于制造胶片、喷漆等，还是染料、香料、药物等工业不可缺少的原料，并被广泛用作溶剂。羟基丙酮可以用作有机合成试剂，制取药物、香料、染料等。其它结构复杂的醛酮类化合物也有广泛的用途，从生物油中有效提取并利用，可作为生物油将来利用的发展方向之一。

苯酚是一种重要的有机合成原料，可用来制取酚醛塑料（电木）、合成纤维（锦纶）、医药、染料以及农药等。

3结论

1) 通过对生物油测试，得出生物油中的主要成

分，通过分析生物油中的成分证明了生物油的相关特性，为进一步有效地利用生物油提供了一定依据。

2) 生物油中含有的主要有机化合物在化学工业中有重要用途，可以通过诱导水定相分离、膜分离或其它方式提取，用来制取化学品。

3) 目前还没有一个明确的生物油质量标准，不同的生产条件和不同的原料使得生物油的成分会有一定的区别，因此有必要进行进一步探讨并建立一个完善的生物油品质评价标准。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/104659.html>