

生物油蒸馏残渣理化性质及热失重研究

朱谢飞, 李凯, 马善为, 朱锡锋

(中国科学技术大学安徽省生物质洁净能源重点实验室, 中国科学院城市污染物转化重点实验室, 安徽合肥230026)

摘要: 利用傅里叶变换红外光谱仪、激光共焦显微拉曼光谱仪和TGAQ500热分析仪对生物油蒸馏残渣及其在不同温度处理后的热解焦炭理化性质进行表征, 并对其热失重特性进行分析。结果表明, 生物油蒸馏残渣主要是由脂肪族、芳香族和低聚糖类等有机化合物组成; 在氮气氛围下热解主要分为三个阶段: 30-145 为小分子物质挥发析出阶段, 145-550 为大分子物质裂解和氧化阶段, 550-750 为焦炭产生阶段; 热处理过程中各类物质逐步有序热解析出, 同时固体产物石墨化程度随着热处理终止温度的升高而升高。

通过快速热解技术生产生物油

并从中提取高值化学品是生物质利用的一种高效途径^[1]

。生物油是一种成分非常复杂的有机混合物, 经过蒸馏、萃取、分级冷凝、离心分离、膜分离、超临界萃取、色谱分离等精制技术生产常规燃料和高值化学品

已成为生物油利用的主要趋势之一^[2, 3]

。从生物油中提取酚类、有机酸

和精制香料等物质已应用于化工、食品和医药等行业^[4, 5]。Lu等^[6]

对稻壳快速热解生物油进行蒸馏、成分分析和热重分析, 常压下, 生物油在低于100 就开始沸腾, 在250-280 停止蒸发, 最后留下质量分数为35%-50%的残余物^[7]

。残余物水分含量较低、酸性较弱、热值较高, 可通过研究其理化性质进一步精制成常规燃料和高值化学品。

近年来, 在生物油组分的研究方

面, 世界各国学者已做了大量的工作, 朱满洲等^[8]

应用傅里叶红外光谱技术对生物油的组分分布

进行了分析鉴定; Qian等^[9]

用傅里叶红外光谱技术对木质生物质在280-380 水中的直接液化产物进行了研究, 宋春财等^[10]对玉米秸秆在水、水/乙醇混合溶剂中液化得到的生物油进行

了傅里叶红外光谱研究分析, 戎欣等^[11]

通过构建生物质油沥青质的分子模型对其重质馏分进行红外光谱研究, 并对比各生物油的红外光谱谱图发现, 其特征吸收峰位置比较接近。运用傅里叶红外光谱技术对生物油及其精制产物的理化性质进行研究具有一定的便利性。

目前, 对于生物油通过蒸馏精制备高值化学品后剩余的大量蒸馏残渣的理化性质和利用研究报道极少。生物油蒸馏残渣中官能团归属的确认及分析, 以及对其组成和化学结构的研究, 无疑对生物油的全组分高效利用具有重要的理论和实用意义。本研究通过对生物油蒸馏残渣的红外光谱分析, 研究其理化性质; 同时通过在氮气氛围下热失重实验研究其裂解过程, 并对其不同温度下的热解焦炭进行红外光谱和拉曼光谱分析, 进一步分析其裂解过程中官能团的变化。

1 实验方法

1.1 生物油蒸馏残渣的制备

实验使用的生物油是由中国科学技术大学洁净能源实验室自主研发的生物质快速热解液化实验装置热解稻壳制备而来。提取生物油蒸馏残渣的步骤如下:

准确称量一定量的稻壳生物油, 放入蒸馏烧瓶中, 采用电加热蒸馏烧瓶, 温度控制为120 , 使用普通蒸馏装置, 加热直至冷凝管中不再有液体流出, 停止加热, 取出蒸馏残渣。并对生物油蒸馏残渣在100mL/min氮气氛围下, 升温速率为10 /min, 分别升温至100、200、300、400、700 进行热处理, 样品 \pm 次命名为BP100、BP200、BP300、BP400、BP700, 未经处理的蒸馏残渣命名为BP025。

利用元素分析仪(VarioELIII)和氧弹热值分析仪(XRY - 1B)分别测量生物油蒸馏残渣的元素组成和热值; 工业分析按照国家标准《固体生物质燃料工业分析方法》GB/T28731—2012进行测定。结果见表1。

表 1 生物油蒸馏残渣的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of distillation residue from bio-oil

Sample	Proximate analysis $w_{ad}/\%$				Ultimate analysis $w_{ad}/\%$				Q_{HV} $/(MJ \cdot kg^{-1})$
	M	A	V	FC	C	H	O	N	
BP025	1.00	0.50	72.90	25.60	74.00	6.21	18.25	1.45	29.12

1.2 实验仪器和条件

采用TGAQ500热分析仪对生物油蒸馏残渣的热失重特性进行实验研究，实验升温范围为室温至750℃，载气选取氮气，气体流量为100mL/min，升温速率分别为10℃/min。

红外光谱采用Nicolet8700傅里叶变换红外光谱仪，

4cm⁻¹分辨率，扫描32次，波数4000-400cm⁻¹

，选用样品与溴化钾的比例为1:180，采用溴化钾压片法制样，存于干燥器中待用。

拉曼光谱采用激光共焦显微拉曼光谱仪LABRAM - HR，光谱分辨率：0.6cm⁻¹，扫描400-3300cm⁻¹，波数精度±1cm⁻¹，扫描重复性：±0.2cm⁻¹。

拉曼光谱采用激光共焦显微拉曼光谱仪LABRAM - HR，光谱分辨率：0.6cm⁻¹，扫描400-3300cm⁻¹，波数精度±1cm⁻¹，扫描重复性：±0.2cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 生物油蒸馏残渣红外光谱分析

生物油蒸馏残渣红外光谱谱图见图1。

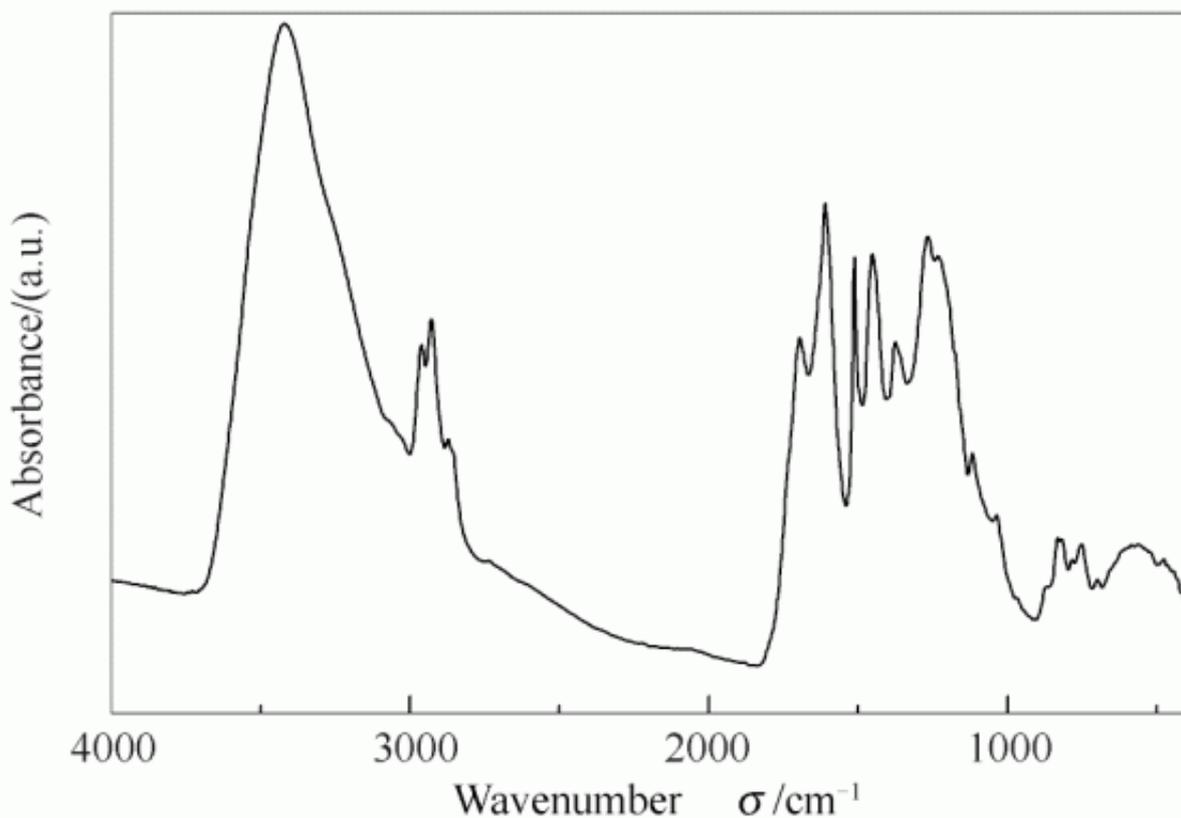


图 1 生物油蒸馏残渣红外光谱谱图

Figure 1 FT-IR spectrum of distillation residue from bio-oil

由图1可知，生物油蒸馏残渣对应的明显吸收峰的位置有3400、3001、1666、1541、1486、1406、1337、1133、909、

796 cm^{-1} 等, 这些特征吸收峰对应的特征官能团主要是酸/醇/酚类OH官能团、脂肪族羟基官能团、芳香环C=C官能团和脂肪族C-O官能团。波数为2900 cm^{-1} 附近的脂肪族甲基、亚甲基和次甲基(-CH₃、-CH₂和-CH)的伸缩振动吸收峰; 1700 cm^{-1} 附近的羰基(C=O)的伸缩振动吸收峰; 1600 cm^{-1} 附近的芳香族化合物的共轭双键(C=C)的伸缩振动峰; 3440 cm^{-1} 附近吸收峰较强且比较宽, 是羟基化合物聚合体-OH缔合形成的, 多为低聚糖类化合物[12]。

2.2 生物油蒸馏残渣热重实验分析

图2为氮气气氛下, 升温速率为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, 生物油蒸馏残渣的TG - DTG曲线。

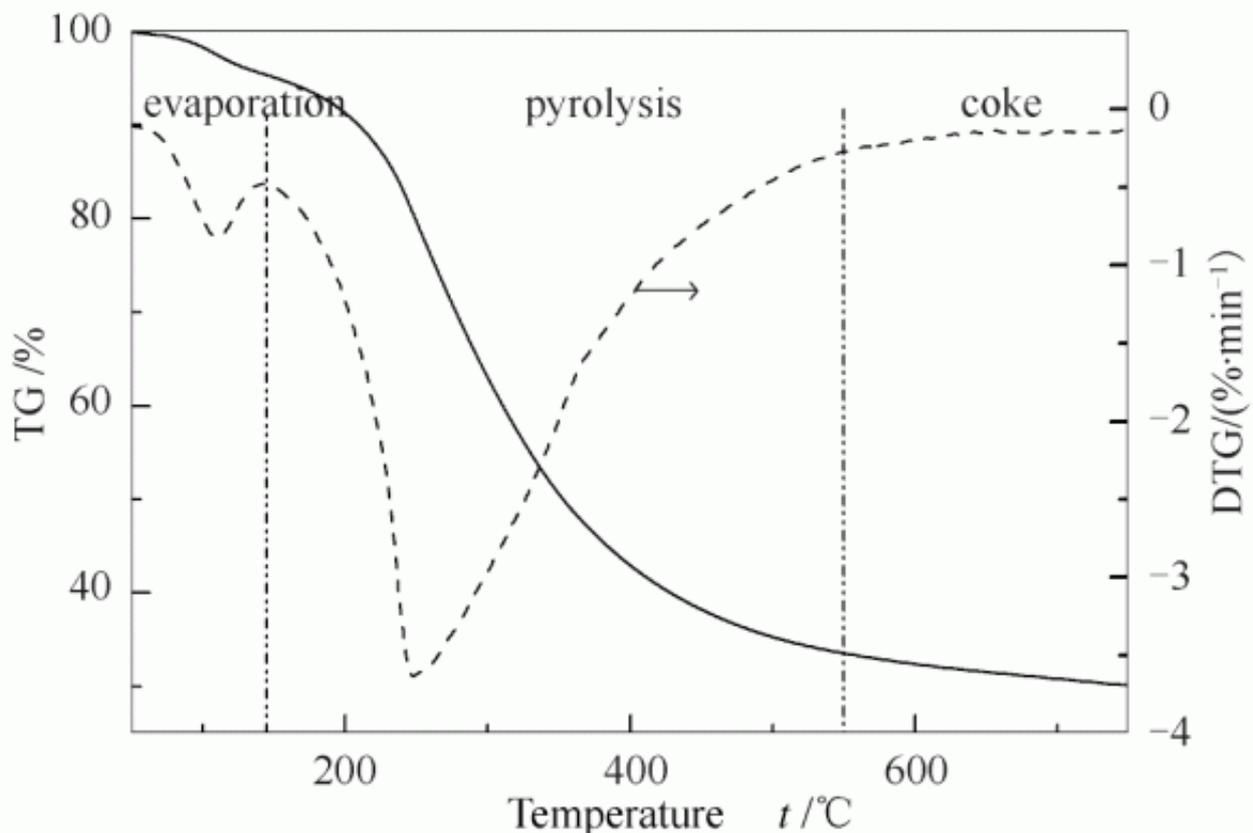


图2 N_2 气氛(100 mL/min)下生物油蒸馏残渣的TG-DTG 曲线(升温速率为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Figure 2 TG-DTG curve of distillation residue from bio-oil in N_2 (100 mL/min) at 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ heating rate

由图2可知, 生物油蒸馏残渣在氮气氛围下的热失重过程主要为三个阶段: 第一阶段的温度为室温至145 $^{\circ}\text{C}$, DTG曲线出现一个次失重峰, 峰值对应温度为105 $^{\circ}\text{C}$, 结合生物质蒸馏残渣元素分析和工业分析可以判断出是该阶段为水分析出; 第二阶段的温度为145-550 $^{\circ}\text{C}$, 期间出现一个明显的失重峰, 该段的主要反应为大分子物质发生裂解, 通过失重曲线可以观察到此阶段失重达到60%, 与挥发分比例接近; 第三阶段的温度为550-750 $^{\circ}\text{C}$, 质量变化基本趋于稳定, 说明热解已经接近完全, 剩余残余物为25%左右的热解焦炭。

2.3 生物油蒸馏残渣热解焦炭红外光谱分析

图3为生物油蒸馏残渣以及在不同温度下热处理产物红外光谱谱图。根据生物油蒸馏残渣热失重曲线，本研究选取了100、200、300、400和700 为蒸馏残渣焦炭预处理温度。

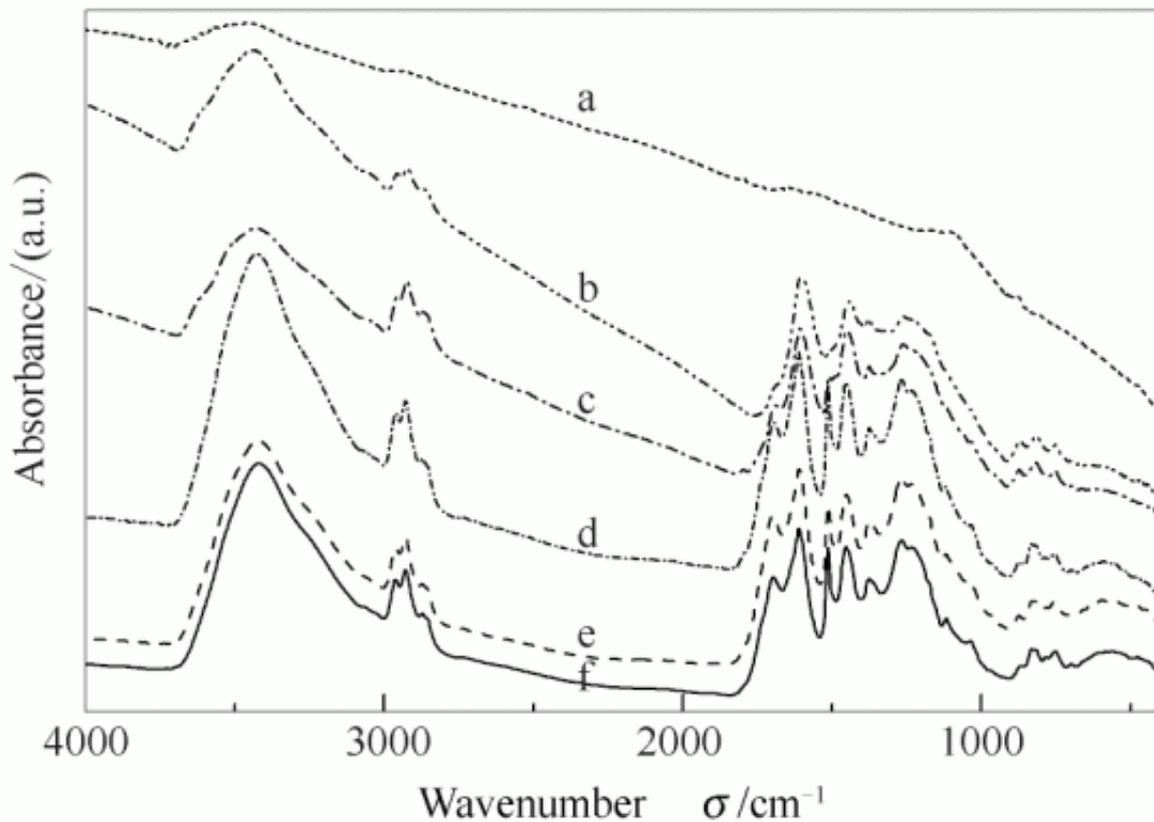


图 3 不同温度处理下生物油蒸馏残渣红外光谱谱图

Figure 3 FT-IR spectra of distillation residues
from bio-oil at different temperatures

a: BP700; b: BP400; c: BP300;
d: BP200; e: BP100; f: BP025

由图3可知，-OH官能团和脂肪族羟基官能团随着热处理温度的升高而逐渐减少，BP700的脂肪族官能团的吸收峰已经基本消失；BP025的特征峰最多，表明其所含的官能团种类最多，BP100、BP200、BP300和BP400特征峰的数量随着热处理温度的升高而逐渐减少，表明所含官能团逐渐减少。

相比于BP025，BP700的红外光谱谱图变化最为明显，所有的官能团区域都发生了较大幅度的变化，各官能团的吸收峰基本消失，说明在700 下生物油蒸馏残渣已经基本裂解完全。在热处理温度100和200 时，官能团的吸收峰没有明显变化；但是在100 时，热失重曲线上出现微小失重峰，这主要是因为有微量的水分析出。当热处理温度为300 时，相较于BP025，BP300红外光谱的吸收峰在1000-1200cm⁻¹发生了明显变化，吸收峰变成近似平滑的曲线，这是由于糖类的C-OH伸缩振动峰已经消失。同时，可以观察到BP200在1500cm⁻¹附近存在明显的吸收峰，而此时BP300只有微小的吸收峰，BP400则完全没有，这是因为醇C-OH面弯曲振动吸收峰随着热处理温度的升高逐渐消失。

在1660cm⁻¹
附近的
脂类中

C=O伸缩振动吸收

峰随着温度的升高而逐渐消失，在200

-400 过程中变化最明显。在2800-3000 cm^{-1}

波段长链烃基的甲基、亚甲基和次甲基的振动伸缩吸收峰在随着温度的升高逐渐减弱，表明在此波段有携带这些基团的物质裂解挥出。

根据不同温度处理下生物油蒸馏残

渣红外光谱的变化情况，进行分峰拟合处理^[13]

，通过测量峰面积来定量分析生物油蒸馏残渣的

各官能团的变化情况^[14, 15]

。不同温度下的红外光谱分峰拟合图相似，选取BP025和BP400的红外光谱谱图，结果见图4和图5。

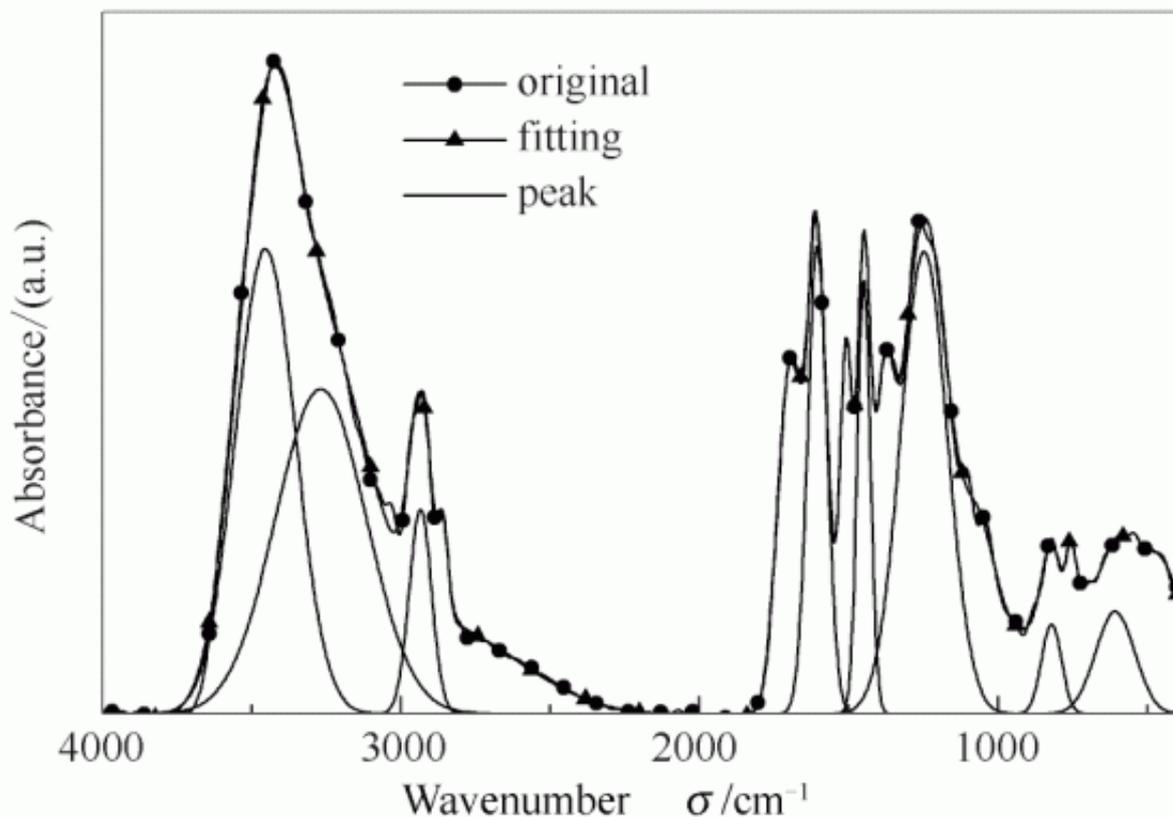


图 4 生物油蒸馏残渣红外光谱分峰拟合图(25 °C)

Figure 4 FT-IR peak fitting spectra of distillation residues from bio-oil at 25 °C

测量各主要子峰的峰面积占总面积的百分比见表2。由表2可知，在室温到200 过程中，官能团OH所占峰面积比例出现了一个明显的下降，说明在这个过程中有水分挥出，与热重图上在100 附近的失重峰相对应。C-H的吸收峰面积占比在300 以前无明显变化，在300-400 过程中出现了剧烈的下降，说明在这一温度段，含有C-H键的有机分子大量析出；C-O键的吸收峰在100 到400 过程中，峰面积占比逐渐增大，说明含C-O键官能团在这一温度段相对于含其他键官能团较稳定或是析

出的速率没有其他键快，所以出现逐步增长的现象；CH₃、CH₂

和C=C的相对峰面积占比随着处理温度的升高变化不大，说明含有这些官能团的物质挥发速率相对比较稳定，相同的变化趋势说明这些官能团同时出现在相同或是相类似的有机物中。

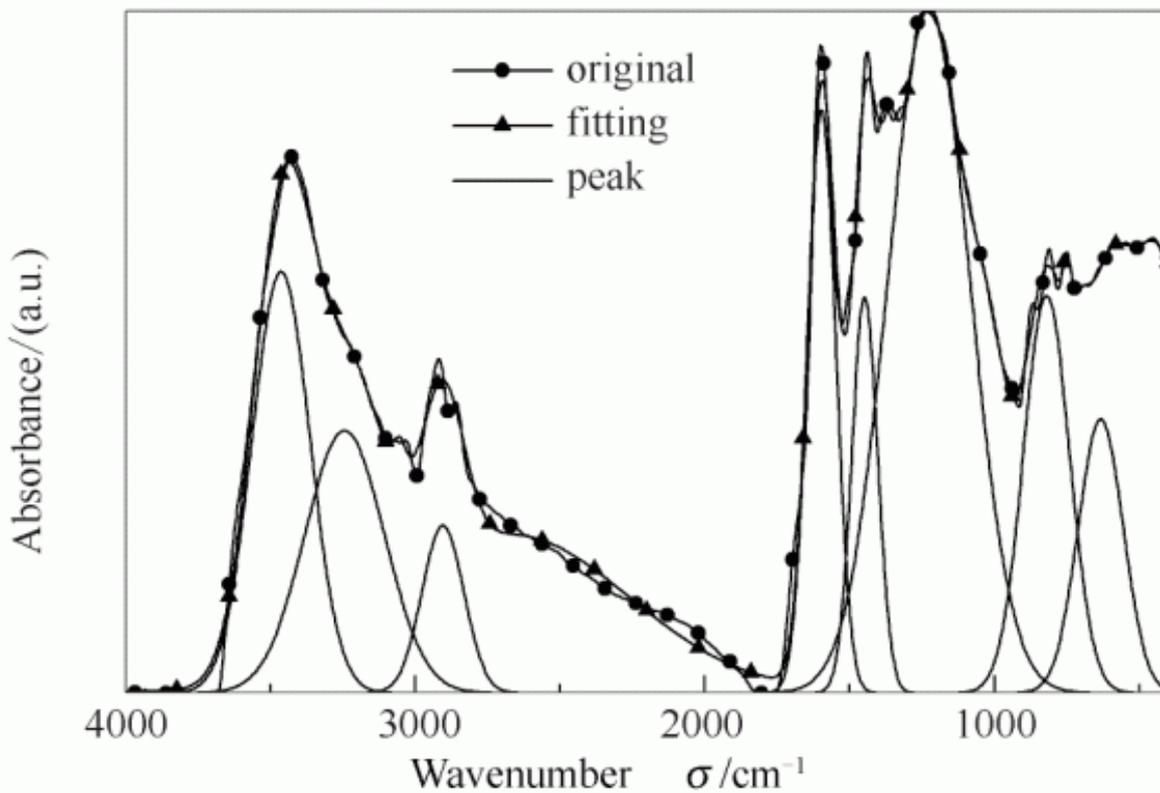


图 5 400 °C 下生物油蒸馏残渣红外光谱分峰拟合图

Figure 5 FT-IR peak fitting spectra of distillation residues from bio-oil at 400 °C

表 2 生物油蒸馏残渣红外光谱定量分析

Table 2 Quantitative analysis on FT-IR spectra of distillation residues from bio-oil

Sample	Content w/%				
	C-O	CH ₃ /CH ₂	C=C	C-H	-OH
BP025	13.32	3.50	5.63	9.85	17.05
BP100	13.36	2.52	5.22	8.39	14.76
BP200	15.53	3.60	6.26	9.73	8.81
BP300	17.70	4.50	5.65	9.45	8.74
BP400	23.00	4.20	6.70	2.89	9.97

2.4生物油蒸馏残渣热解焦炭拉曼光谱分析

傅里叶变换拉曼光谱技术采用1064nm的近红外激光照射样品，明显减弱了样品发色基团的荧光背景。除了低光谱背景干扰外，拉曼技术还具有高光谱分辨率、分析时间短、对样品要求不高等优点。700 °C处理下的拉曼光谱见图6。由图6可以观察到两个吸收峰，1600 cm^{-1}

附近的吸收峰称为G峰，是由碳环或是长链中所有sp²拉伸形成的，其主要是苯环的对称伸缩振动和与苯环共轭的C=C键的伸缩振动^[16]。1340 cm^{-1}

附近的吸收峰称为D峰，是由材料的缺陷和无序诱导产生的^[17]

。随着处理温度的升高，D峰慢慢出现并且变得明显，表明处理温度的升高可以使材料缺陷明显，D峰和G峰的共存表明该材料部

分石墨化和不完美无定型同

时存在。炭材料的石墨化程度用D峰和G峰的比值ID/IG

来衡量^[18-20]

，从低温到高温不同温度下ID/IG ± 次为0.25、0.31、0.25、0.52、0.59和0.78。从以上数据中可以看出随着处理温度的升高，ID/IG值呈增大的趋势，表明材料石墨化程度增加、无序组分减少。材料的部分石墨化是成为较好电极材料的必要条件之一，是生物油蒸馏残渣的进一步高效利用的有效途径之一。

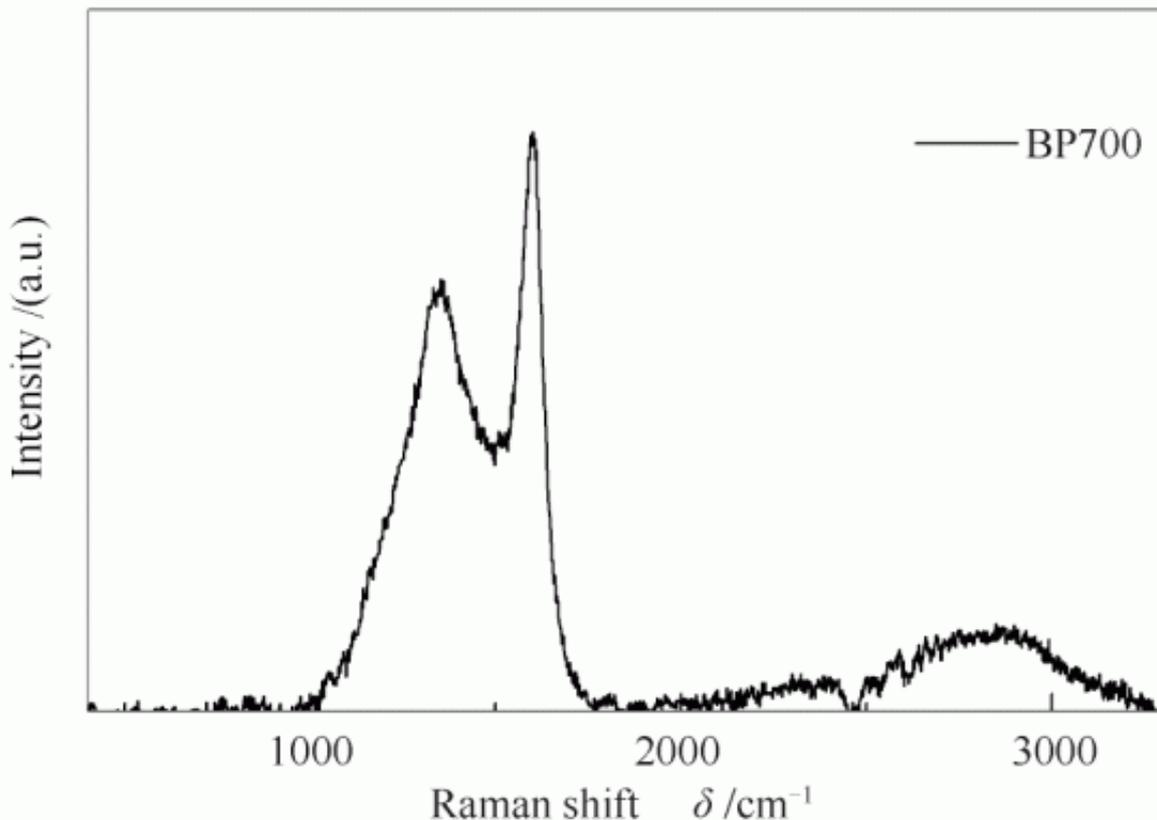


图 6 生物油蒸馏残渣拉曼光谱谱图

Figure 6 Raman spectrum of distillation residue from bio-oil

3结论

通过对生物油蒸馏残渣的理化特性的表征，表明生物油蒸馏残渣是由脂肪族、芳香族和低聚糖类有机化合物组成；在氮气氛围下，生物油蒸馏残渣的热解过程可以分为三个阶段，室温至145 °C是小分子物质析出阶段；145-550 °C是大分子物质热解和氧化阶段；550-750 °C是焦炭产生阶段，热处理过程中各类物质是逐步有序裂解析出。通过调节热处理温度，可以得到某目标产物成为可能，同时裂解固体产物石墨化程度随着热处理终止温度的升高而提升，可以作为

一种较好的电极材料，为生物油蒸馏残渣高效利用提供了有效途径。

参考文献

- [1]陈尔旺, 陈明强, 王君, 刘少敏, 王华.生物油分离技术的研究进展[J].广州化工, 2011, 39(3): 3-5, 45.
- [2]孙培勤, 臧哲学, 孙绍晖, 陈俊武.生物油的分离与分析研究进展[J].可再生能源, 2008, 26(5): 35-40.
- [3]李允超, 王贤华, 杨海平, 张世红, 陈汉平.生物油分离精制技术的研究进展[J].生物质化学工程, 2010, 44(6): 46-51.
- [4]陶书伟, 杨松, 宋宝安, 王瑞, 周友春, 王俊.生物质热解液化制备生物基化学品[J].贵州大学学报, 2008, 25(3): 299-303.
- [5]朱锡锋, 朱昌朋.生物质热解液化与美拉德反应[J].燃料化学学报, 2013, 41(8): 911-916.
- [6]LU Q, YANG X L, ZHU X F. Analysis on chemical and physical properties of bio - oil pyrolyzed from rice husk[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2008, 82(2): 191-198.
- [7]CZERNIK S, BRIDGWATER A V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oils[J]. Energy Fuels, 2004, 18(2): 590-598.
- [8]朱满洲, 朱锡锋, 郭庆祥, 朱清时.以玉米秆为原料的生物质热解油的特性分析[J].中国科学技术大学学报, 2006, 36(4): 374-377.
- [9]QIAN Y J, ZUO C J, HE J H. Structural analysis of bio - oils from sub—and supercritical water liquefaction of woody biomass[J]. Energy, 2007, 32: 196-202.
- [10]宋春财.农作物秸秆的热解及在水中的液化研究[D].大连: 大连理工大学, 2003.
- [11]戎欣, 黄清发, 谢丹, 许庆利, 王复, 李洪宇.生物质裂解油催化裂解精制机理研究(域)—生物质油沥青质的分子模型[J].太阳能学报, 2012, 33(2): 243-248.
- [12]翁诗甫.傅里叶变换红外光谱分析[M].2版.北京: 化学工业出版社, 2012.
- [13]冯冬冬.生物质热解焦炭理化特性的研究[D].哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [14]冯杰, 李文英, 谢克昌.傅立叶红外光谱法对煤结构的研究[J].中国矿业大学学报, 2002, 31(5): 362-366.
- [15]丰晓, 叶奋, 黄彭.基于沥青老化的红外光谱羰基吸光度分析[J].建筑材料学报, 2008, 11(3): 375-378.
- [16]游婷婷, 马建锋, 郭思勤, 许凤.傅里叶变换拉曼光谱对芦竹碱木质素的研究[J].光谱学与光谱分析, 2014, (8): 2112-2116.
- [17]WANG M R, LAI Y Q, FANG J, LI J. N - doped porous carbon derived from biomass as an advanced electro catalyst for aqueous aluminum/air battery[J]. Int J Hydrogen Energy, 2015, 40(46): 16230-16237.
- [18]MODAK A, BHAUMIK A. Porous carbon derived via KOH activation of a hypercrosslinked porous organic polymer for efficient CO₂, CH₄, H₂ adsorptions and high CO₂/N₂ selectivity[J]. J Solid State chem, 2015, 232: 157-162.
- [19]SHAHTALEBI A, MAR M, GUERIN K, BHATIA S K. Effect of fluorine doping on structure and CO₂ adsorption in silicon carbide - derived carbon[J]. Carbon, 2016, 96: 565-577.
- [20]ZHAO Y, FANG F, XIAO H M, Preparation of pore - size controllable activated carbon fibers from bamboo fibers with superior performance for xenon storage[J]. Chem Eng J, 2015, 270: 528-534.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/115594.html>