

傅里叶红外光谱技术在生物质能源研究中的应用

鲁秀杰¹, 刘德芳², 宋魁彦²

(1.黑龙江省通河县清河林业局, 黑龙江通河150913; 2.东北林业大学生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 黑龙江哈尔滨150040)

摘要: 傅里叶变换红外光谱是灵敏度高、波数准确、重复性好, 用以确定分子组成和结构的定性和定量分析技术。主要对傅里叶红外光谱技术在生物质固体燃料、生物质热解、生物质液化等研究中的应用进行分析和阐述, 介绍了傅里叶变换红外光谱及其联合分析技术的应用。

0 前言

生物质能源是一种可再生的环境友好型能源, 具有二氧化碳中性的特点, 这一特点促进了生物质能源的快速发展。生物质的能源化利用是将生物质中的纤维素、半纤维素和木质素等化学组分通过热、化学、生物等转变, 形成新的能源形式的过程。傅里叶变换红外光谱技术 (FTIR) 可用于判断生物质能源转化过程中的化学变化, 其自20世纪70年代出现以来, 一直以灵敏度高、波数准确、重复性好等优点受到科研人员的青睐, 它是一种根据未知物红外光谱中吸收峰的强度、位置和形状确定分子组成和结构的有利工具, 广泛用于有机物、无机物、聚合物、配位化合物的定性和定量分析。傅里叶红外光谱能够对化学官能团进行准确分析的特性使其在众多领域得到应用。傅里叶变换红外光谱分析技术在研究生物质固体燃料表面特性、燃烧生成物质分析, 生物质热解气化产物分析, 生物质柴油和生物质乙醇研究等方面均有较为详细的报道, 本文主要对其在生物质固体燃料、生物质热解、生物质液化等研究中的应用进行阐述。

1 傅里叶红外光谱技术在生物质固体燃料研究中的应用

生物质固体燃料是生物质能源化利用最直接的方式, 傅里叶红外光谱技术可以应用于生物质固体燃料表面特性和燃烧生成物质的分析中。Stelte等研究了不同原料在100 MPa压缩成型生物质固体燃料颗粒的强度和界面结合性能, 利用FTIR分析燃料颗粒表面官能团的变化时发现, 稻草抽提物在 2850cm^{-1} 和 2920cm^{-1} 处出现甲基C-H单键振动的特征吸收峰, 而稻草木质素在 1510cm^{-1} 处的特征峰没有木质材料的峰强度高, 说明稻草中蜡质的存在和木质素含量较低是造成稻草基固体燃料颗粒强度及界面结合性能较差的主要原因。此外, 他们还还对不同成型温度下的生物质固体燃料颗粒进行了红外光谱分析, 发现温度100 MPa时压缩成型的稻草、山毛榉和云杉等生物质燃料颗粒表面均在 $2800\sim 2900\text{cm}^{-1}$ 处出现特征峰, 说明此时原料内部的抽提物质在高温下移动到了生物质燃料颗粒的表面。

傅里叶红外光谱技术在生物质型煤燃烧中也有所应用, 利用热分析仪和傅里叶红外联用技术 (TG-FTIR) 分析煤与麦秸、木屑、玉米秸秆混燃过程中CO和CO₂等气态产物随时间变化的规律, 并根据燃烧时 $900\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 处出现C-H面内弯曲振动, C-O、C-C骨架振动, $600\sim 1850\text{cm}^{-1}$ 处出现C=O双键伸缩振动判断在燃烧过程中有醇、醛、酮、羧酸等大分子物质产生; 根据 $2020\sim 2200\text{cm}^{-1}$ 处出现CO吸收峰、 $2280\sim 2390\text{cm}^{-1}$ 处出现CO₂吸收峰强度的不同, 分析不同生物质或不同生物质与煤配比后燃烧特性的差异。

2 傅里叶红外光谱技术在生物质热解研究中的应用

生物质热解是指生物质在完全无氧或缺氧条件下热降解, 最终生成生物油、木炭和可燃性气体的过程。TG-FTIR联用分析技术可用于对生物质能源热解后红外谱图特征吸收峰的实时监测, 建立温度或时间等因素下的三维红外谱图, 从而对CO₂、CO、H₂O、CH₄、苯酚、酸、碳基化合物和碳水化合物等含量的实时变化情况进行评价。Basilakis等分析了烟草中三种典型成分木聚糖、绿原酸和D-葡萄糖的模型, 鉴定在不同温度条件下生物质热解中挥发物质的模型; Yang等利用FTIR分析了热解

条件下生物质中三大组分及热解过程中挥发分的含量变化。

生物质组分在热解过程中发生了较多的内部反应,从红外谱图中发现木质素的存在使含有2-呋喃甲醛和C=O官能团的物质有所降低,半纤维的存在使左旋葡萄糖的产量大幅度降低,而羟乙醛的含量却大大升高;DenghuiWang等分析了MCM-41酸催化剂和CaO基础催化剂催化热解过程中挥发分的组成和形成特性,从挥发分的含量中得到两种催化剂都具有不同的产出贡献率,MCM-41酸催化剂使含羰基的物质产出降低,而苯酚、碳水化合物和CH₄的含量有所升高,这表明CaO是一种有效的酸生成促进剂。

利用TG-FTIR分析木材中抽提物变化对生物质热解过程影响机理的研究中发现,抽提物含量和组分的不同归因于木质素中紫丁香基和愈创木基含量的不同,水曲柳在高温下热解产物中甲醇和甲烷的含量较高,主要是由于水曲柳中酚类物质的降解;抽提过的生物质比未经抽提的生物质原料具有更高的活化能,比较容易进行主产物的释放。

气相色谱-傅里叶红外变换联用技术(GC-FTIR)也在生物质热解产物的种类鉴定上有所应用。利用GC-FTIR技术分析不同热解温度下气相色谱随时间的变化,根据该时间对应红外光谱的特征谱图,可确定该时间下气相色谱对应峰的热解产物种类。González等研究了不同温度处理条件下烟草热解过程中各物质的变化,确定古巴烟草热解的主要产物是二氧化碳、甲酸和乙酸、氮化物、苯酚、酮类和酯类化合物。

FTIR也用于生物质的快速热裂解反应气相、液相和固态产物的分析试验中,在椰壳的快速热裂解产物研究中发现,在温度600 °C时液相产物中出现C-H、C=O和C-O-C键振动,而剩余炭未出现C-

OH

和C=O

的振动,说明

生物质中酯类和羧基化合物

有所降解,气相产物中的主要物质是CO₂,此外,在吸

收了D₂O的含水椰壳的热裂解红外谱图分析中发现C-H键的变化较小,从而得出生物质中水分的存在对高温下H₂的产出影响不大。姚燕等利用红外分析技术研究了木质素热裂解产物,发现木质素的热解气体析出机理比纤维素复杂,主要产物为一氧化碳、甲烷及呋喃等。

3傅里叶红外光谱技术在生物质液化研究中的应用

生物质液化是指通过热化学或生物化学的方法将生物质全部或部分转换成液态燃料的过程。热化学法主要是采用快速热解、加压催化等方法将生物质大分子降解成为分子质量分布广泛、具有反应活性的液态小分子;生物化学法是采用水解、发酵等方法将生物质转化为燃料乙醇的方法。傅里叶变换红外光谱分析技术在生物质液化产物的分析中也有广泛的应用,可以利用衰减全反射和傅里叶红外联用(ATR-FTIR)检测技术快速对液态产物进行测试,实验过程简单,测试准确。

左承基等对木质生物质在280~380 °C水中直接液化产物进行了傅里叶变换红外光谱技术分析,研究表明生物质的液化产物比较复杂,是烃、醛、酮、酚和酯等各类化合物的混合物。利用FTIR技术对玉米秸秆热解生物油特性分析发现,其高温下的产物由水、有机酸、醛、酮、醇、醚、酯、酚等复杂成分组成。TG-FTIR对热解过程中气体产物的形成和释放特性可以进行快速在线分析,通过对非等温热解过程的气体分析可以定性解释其热解行为,发现生物油中重质组分的裂解主要在中高温阶段,该技术在分析不同催化剂对生物质的催化特性及产物成分中也发挥了重要作用。

在生物化学转化制备乙醇燃料的过程中,傅里叶红外技术也得到了应用。生物质乙醇制备的第一步需要对生物质中纤维素进行提取,常采用高温、蒸汽爆破、酸处理、离子液体等预处理方法,在预处理效果检测中,FTIR可用于分析预处理的效果。此外,傅里叶变换红外光谱分析还可用于检测不同催化剂电化学催化作用下的乙醇和生物乙醇完全转化成CO₂的能力。

4结束语

生物质能源研究是当今广受关注的热点问题,傅里叶变换红外光谱分析技术及其与其他分析技术联合分析的方法越来越多地应用到生物质能源的分析过程中,也给生物质燃烧、热解、气化、液化过程中特性机理的研究提供了分子水平分析方法的保障。傅里叶变换红外光谱分析技术可用于研究生物质表层成分与结构信息且不受试样本体干扰,具有快速、无损的特点,是一种很具发展前景的分析方法。傅里叶变换红外分析技术应用于生物质能源领域的研究还需继续向节能、环保、低碳的方向发展,从而取得更好的经济和社会效益。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/87794.html>