

生物质水热转化工艺优化与液体产物特性研究*

高英¹ 余波² 陈汉平³ 王贤华³ 吴可¹ 袁巧霞¹

(1. 华中农业大学工学院, 武汉 430070; 2. 南京大学工程管理学院, 南京 210093;

3. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 为了研究生物质在水热降解过程中产物的分布及其液体产物特性, 首先通过正交试验对生物质水热转化的工艺进行优化, 根据不同的目标产物探索最优工艺条件, 并对生物质样品的种类、反应温度、停留时间、原料质量和粒径等反应因素的变化规律进行研究, 所得重质油产率最佳工艺条件是: 采用松木屑为原料, 温度 250℃, 停留时间 15 min, 原料质量 10 g, 水质量 110 g, 生物质粒径 80 ~ 150 目, 此时松木屑的干基重质油产率(质量分数)为 28.00%。最后结合正交试验结果, 选取棉秆为原料, 研究单因素反应条件(温度、时间、粒径以及催化剂)下产物产率分布和液体产物特性。结果表明, 在无催化剂加入的试验中, 温度 300℃, 停留时间 10 min, 粒径 80 ~ 150 目下棉秆重质油产率(质量分数)最大为 24.14%; 当 K₂CO₃ 作为催化剂, 停留时间为 20 min 时, 重质油产率由未添加催化剂时的 18.00% 提高至 29.86%, 催化剂的加入在提高油产率的同时, 对油的组份也产生了影响, 酸类和酮类物质减少, 油的 pH 值提高。

关键词: 生物质 水热处理 重油 催化剂

中图分类号: TQ519 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2015)08-0169-09

Optimization of Hydrothermal Treatment of Biomass and Characterization of Liquid Product

Gao Ying¹ Yu Bo² Chen Hanping³ Wang Xianhua³ Wu Ke¹ Yuan Qiaoxia¹

(1. College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

2. School of Management and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China

3. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The key parameters for biomass hydrothermal treatment were optimized for product distribution on the basis of a L₁₆(4⁵) orthogonal experiment design. Results showed that biomass species, particle size and hydrothermal temperature significantly affected heavy oil yield. By contrast, the effect of biomass concentration was negligible. The maximum heavy oil yield was 28.00% at the optimal condition (biomass species, pine sawdust; hydrothermal temperature, 250℃; biomass particle size, 80 ~ 150 mesh; residence time, 15 min; concentration, 10 g of raw material and 110 g of water). In addition, cotton straw yielded the most liquid in the agricultural straws, although ash content was low. The cotton straw was treated in an autoclave reactor. The influences of temperature, residence time, catalysts and the size of cotton straw particles on product distribution were investigated. The increase in temperature reduced solid residue yield. Moreover, the heavy oil yield was increased firstly and then decreased. The yields of light oil and gas increased. Specifically, the yield of heavy oil was 16.98% at 250℃; it was maximized at 19.57% when temperature was 275℃. At this point, the solid residue yield was decreased from 32.14% to 23.00%. When the temperature range was between 275℃ and 325℃, the yields of

收稿日期: 2014-10-22 修回日期: 2014-11-21

* 国家自然科学基金资助项目(51406063)和中国博士后科学基金资助项目(2014M552053)

作者简介: 高英, 博士后, 主要从事生物质水热转化研究, E-mail: gstshwgy@163.com

通讯作者: 陈汉平, 教授, 博士生导师, 主要从事生物质热解多联产研究, E-mail: hp.chen@163.com

heavy oil and solid residue did not change significantly. When residence time was less than 15 min, heavy oil yield was increased firstly and then decreased. This yield peaked at 24.14% when the residence time was 10 min. Meanwhile, the solid residue yield was decreased firstly and then increased. The yields of light oil and gas did not change considerably. When the residence time was extended to 30 min, the heavy oil yield was decreased to 10.86%. The solid residue yield was decreased firstly and then increased. Furthermore, the yield reached 28.67% when residence time was 25 min. Particle size had little influence on the hydrothermal conversion of cotton straw relative to the reaction temperature and time. The addition of catalysts increased heavy oil yield and reduced that of solid residue. The yields of light oil and gas did not change significantly. The influences of catalysts on heavy oil yield were ranked as follows: $K_2CO_3 > KOH > Na_2CO_3 > Ca(OH)_2 > NaOH$. When K_2CO_3 was used as the catalyst, heavy oil yield was increased from 18.00% to 29.86%. The results of analysis with gas chromatography - mass spectroscopy (GC - MS) indicated that the liquid product contained organic components, namely, acids, esters, aldehydes, ketones and phenols. Among these components, acids, esters, phenols and their derivatives were dominant. The addition of catalysts increased oil yield and also affected the oil components. Specifically, acids and ketones were reduced and the pH value of the oil was increased. As a result, its quality was improved to a certain extent. The results can provide a reference for biomass hydrothermal treatment.

Key words: Biomass Hydrothermal treatment Heavy oil Catalyst

引言

生物质水热处理技术是指利用亚/超临界水的特殊性质来处理生物质的一项技术,是当前生物质降解转化研究的热门技术^[1-2]。反应温度、压力和停留时间是水热处理过程中的重要影响因素^[3]。其中,温度和压力将直接影响水热处理过程中水的性质和作用^[4-6]。对难降解的生物质要求的温度、压力条件会相对较高,而对易降解的纤维素、半纤维素和木质素则相对低些^[7-8]。随着温度、压力的提高,水热反应也进行得更加彻底,物质的反应与传统的热解相比非常快速^[9-10],且产物多为二氧化碳和水。而在实际研究中,一般不会对压力做设定,水热反应的压力通过设定温度来决定。

Gao 等^[11]探讨了反应温度对重质油、固体残渣和轻质油气体产物分布的影响,通过分析发现,纤维素在 250 ~ 350℃、5 ~ 30 min 范围下得到重质油产率较高,因此,在该范围内制备的液体产物其产率和特性更适合于产物的高值化利用。Yin 等^[12]对牛粪在亚临界水的热解行为进行研究,发现在 310℃、15 min 和 CO 气氛下水解时,牛粪的产油量最大,质量分数可达 48.38%,所含成分与汽油和柴油所含成分相似,主要为甲苯、乙苯和二甲苯,油的平均热值为 35.53 MJ/kg。Zhang 等^[13]选取水葫芦为原料,在 240 ~ 340℃ 范围内对其进行水热试验,产物的分布和特性分别利用气相色谱-质谱联用仪和元素分析进行研究。结果表明,液体产物产率随着温度的

升高而增加,当温度达到 320℃ 时呈下降趋势;在低温阶段,水葫芦主要分解为小分子化合物,当温度超过 280℃ 时,发生二次聚合反应。生物油成分随着温度的变化而不同,高温下可以获得高品位的化合物,如酚类和酮类。为了提高油的产率,改善油的品质,在水热过程中可以添加催化剂来抑制从油到固体残渣的缩合反应,Song 等^[14]对玉米秆进行了催化剂添加液化试验,发现质量分数为 1% 的 Na_2CO_3 可将油的产率(质量分数)从原来的 33.4% 提高至 47.2%。

生物质水热液化的目的是最大限度地将木质生物质中的活性基团转化为液态的有机物质并加以利用^[15],所以明确不同条件下生物质主要成分液化的反应路线、活性基团的产生途径和液化生成物的结构与分布至关重要,也是实现控制液化路径必须具备的理论依据。本文采用水热法对生物质进行正交试验,根据不同的目标产物探索最优工艺条件。为了掌握各因素对水热过程的影响规律,系统地了解生物质水热转化特性,以棉秆为原料,通过单因素试验,研究反应温度、停留时间、粒径大小和催化剂对产物分布和油相产物化学组成的影响。

1 材料与方法

1.1 原料

试验选取稻秆、棉秆、松木屑、水葫芦为原料,经粉碎和筛分后选取 80 目以下的样品在 55℃ 下干燥 8 h,并在干燥塔内密封保存。

1.2 试验装置

试验所采用的反应装置如图 1 所示, 为 CWYF 系列间歇式高温高压反应釜, 采用 316L 不锈钢材质, 反应器容积为 500 mL, 反应器的设计温度和设计压力分别为 600℃ 和 40 MPa, 反应器由电炉加热, 采用 K 型热电偶测得温度误差在 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。

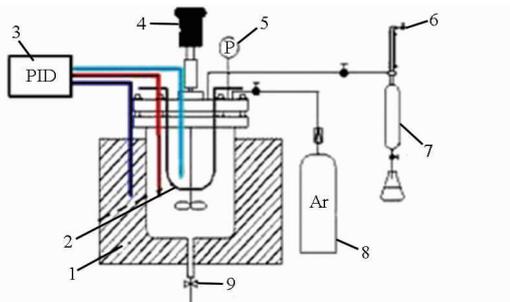


图 1 高温高压反应釜结构简图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

1. 反应釜 2. U 形环冷凝管 3. 温控仪 4. 磁力搅拌装置
5. 测压表 6. 气体收集 7. 液体收集 8. 气瓶 9. 底部排液阀

1.3 试验过程

称取一定量的原料和去离子水或者催化剂溶液放入反应器中, 固定并密封好反应器, 向反应釜内充入氩气以排尽反应釜内空气。达到气密性要求后打开排气阀, 使釜内压力降至 2 MPa, 然后设定反应温度, 磁力搅拌转速 600 r/min, 开始加热, 达到试验温度和停留时间后, 对反应器进行冷却, 冷却方式由内部 U 形环通入自来水换热冷却以及外部风扇冷却, 终止反应, 待反应器温度降至 90℃ 后, 釜内压力降至 2 MPa 打开气体阀门, 排出反应器内的气体并用气袋收集。经过几个样品试验表明, 每次结果误差均在 1% 内, 重复试验 3 次, 结果取均值。

催化剂制备: 试验选取碱性催化剂碳酸钾、碳酸钠、氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化钙, 分别配置 1 mol/L 的碳酸钾、碳酸钠、氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化钙溶液。称取一定量的生物质, 分别用 110 mL 1 mol/L 的催化剂溶液浸泡, 待原料充分溶胀后加入反应釜。

反应产物经过固液分离后得到轻质水相产物和固体产物, 由于水相产物中含有酸类、醛类和酚类等小分子化合物, 将该部分水相定义为轻质油。分离后的固体产物中含有大量的有机化合物, 用 100 mL 丙酮萃取固体产物 3 次, 将得到的深褐色液体倒入 25 mL 旋蒸瓶中, 在 45℃ 水浴中加热, 用德国 IKA RV10 型旋转蒸发仪去除丙酮和水分, 旋蒸瓶中有黑色黏稠液体, 这部分定义为重质生物油, 重质油产率通过式 (1) 计算得到; 将萃取后的固体残渣经过 105℃ 干燥至恒质量, 密闭保存, 该部分为固体残渣,

产率计算由式 (2) 得到; 由于反应过程中生成的气体产率非常低, 同时反应过程中产生的低分子量的挥发物会溶解在液体产物中, 本文中气体和轻质生物油的总产率通过差减法得到, 见式 (3), 按照元素分析结果, 采用经典的 Dulong 式 (4) 计算固体残渣的高位发热量 (High heating value, Q)^[16], 式中 m_C 、 m_H 、 m_O 分别为每克样品干燥基中 C、H、O 的质量分数 (%)。各计算式分别为

重质油产率

$$W_1 = \frac{M_1}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

固体残渣产率

$$W_2 = \frac{M_2}{M_0} \times 100\% \quad (2)$$

轻质油和气体的总产率

$$W_3 = 1 - W_1 - W_2 \quad (3)$$

固体残渣的高位发热量

$$Q = 0.3383m_C + 1.422 \left(m_H - \frac{m_O}{8} \right) \quad (4)$$

式中 W_1 ——重质油产率
 M_0 ——原料干燥基质质量
 M_1 ——重质油质量
 W_2 ——固体残渣产率
 M_2 ——固体残渣质量
 W_3 ——轻质油和气体的总产率
 Q ——固体残渣的高位发热量

采用美国 Agilent 公司 7890A/5975C 型气相色谱-质谱联用仪 (Gas chromatography - mass spectrometry, GC - MS) 对水热过程中液体产物的成份进行分析, 重质油产物采用 DB - WAX 型极性色谱柱, 载气为氦气, 升温程序为: 在 45℃ 恒温 5 min, 然后以 10℃/min 速度加热到 280℃, 在 280℃ 下恒温 10 min, 升温程序结束。对原料的主要有机元素组成采用 Series II CNHS/O 2400 型元素分析仪 (PerkinElmer instruments) 进行分析。生物质原料中的无机矿物质组成采用 EAGLE III X 射线荧光探针进行分析。为了解原料的化学结构, 采用德国 Bruke VERTEX 70 型傅里叶变换显微红外仪对样品进行扫描分析。

2 结果与分析

2.1 原料的物理化学特性

生物质的工业分析、元素分析和发热量分析见表 1。无机矿物质分析结果如表 2 所示。从表中可以看出农业秸秆和松木屑的挥发分含量较高, 氧含量也较高, 松木屑的灰分含量最低, 其质量分数为

0.20%,导致松木屑的发热量最高为 18.16 MJ/kg;农业秸秆和松木屑的 N、S 含量均较低,可作为环境友好的可再生能源,然而水生植物水葫芦的含氧量和挥发分则较低, N 和 S 含量相较于其他生物质高出很多,灰分含量明显高于其他 3 种生物质,使得原料本身的发热量较低。

表 1 生物质样品的物性参数

Tab.1 Main characteristics of the biomass

参数	棉秆	稻秆	松木屑	水葫芦	
元素分析	N/%	1.15	0.86	0.10	2.03
	C/%	45.22	37.52	51.01	29.75
	S/%	0.34	0.14	0.02	0.33
	O/%	46.94	42.78	42.90	22.68
	H/%	6.34	5.92	6.00	5.41
工业分析	水分/%	5.10	5.04	15.30	5.69
	挥发分/%	72.98	82.12	70.40	49.92
	灰分/%	3.09	7.74	0.20	38.11
	固定碳/%	16.73	5.10	14.19	6.28
	高位发热量/(MJ·kg ⁻¹)	15.97	13.51	18.16	13.73
化学组成	纤维素/%	46.2	37.5	55.3	23.5
	半纤维素/%	18.7	32.8	10.1	33.6
	木质素/%	25.4	16.0	27.2	8.6

注:0 由差减法得到;元素分析为干燥基,工业分析为空气干燥基。

表 2 生物质的无机矿物质组成质量分数

Tab.2 Inorganic properties of biomass samples %

名称	棉秆	稻秆	松木屑	水葫芦
Na ₂ O	2.43	0.96	12.84	
MgO	6.40	2.33	5.56	3.32
Al ₂ O ₃	5.82	0.91	6.50	12.13
SiO ₂	18.21	51.99	16.47	45.21
P ₂ O ₅	7.14	2.49	2.42	8.66
SO ₃	9.45	6.50	7.64	4.80
K ₂ O	17.07	17.81	7.76	3.51
CaO	26.09	7.68	24.89	17.25
TiO ₂	0.35	0.04	0.58	0.50
MnO	0.13	1.22	1.43	
Fe ₂ O ₃	3.80	0.84	4.57	3.36
Cl	2.76	7.09	8.77	0.87

为了更好地了解生物质内部化学结构,进行棉秆、稻秆、水葫芦和松木屑的 FTIR 分析,从图 2 可以看出,4 种生物质的化学组成主要含有不同的含氧官能团,如醚、芳香、烷烃(OH(3 200 ~ 3 400 cm⁻¹), C=O(1 715 ~ 1 765 cm⁻¹), C—O(1 050 cm⁻¹, 1 270 cm⁻¹), 酮和醇(2 800 ~ 3 000 cm⁻¹ 和 700 ~ 900 cm⁻¹)。由于秸秆类、木材类和水生类所含纤维素、半纤维素和木质素含量不同,使其表现出不同的 IR 吸收特性。根据文献[17]可知,在生物质中,1 732 cm⁻¹处存在很强的吸收峰,经分析是 C=O 伸

缩振动,对应半纤维素的存在;在 1 648 cm⁻¹ 和 1 515 cm⁻¹处的吸收峰,为芳香烃,是典型木质素的吸收峰;而 899 cm⁻¹处 β-糖苷键振动的吸收峰是纤维素的特征吸收峰。对比发现,松木屑中芳香烃类吸收峰高于秸秆生物质和水葫芦,是由于松木屑中木质素含量最高,此外,水葫芦中的半纤维素含量最高,使其 C=O 吸收峰最高,由于稻秆和水葫芦中存在惰性含氧官能团(Si—C),使 2 种物质的热值偏低^[18]。

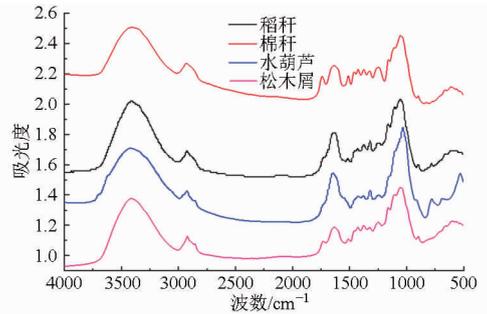


图 2 不同生物质原料的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of different biomasses

2.2 生物质水热正交试验设计

影响生物质水热产物产率的因素较多,其主要因素有生物质的种类、反应时间、反应温度、原料质量和粒径^[19-20]。为更好地控制试验条件,提高产物产率,采用 5 因素 4 水平(L₁₆(4⁵))正交试验方法,见表 3,水质量取 110 g,原料质量取不同水平。正交试验结果见表 4。

表 3 正交试验设计

Tab.3 Orthogonal experiment

水平	因素				
	生物 质 A	温度 B/°C	停留 时间 C/min	原料 质量 D /(g·g ⁻¹)	粒径 E/目
1	稻秆	250	5	7	80
2	棉秆	275	10	8	80 ~ 150
3	松木屑	300	15	9	150 ~ 200
4	水葫芦	325	20	10	200

从表 4 中极差可以看出,5 因素中对重质油产率的影响大小顺序为:A > E > B > C > D,原料差异对产率影响最大,其次是原料的粒径、温度和时间,原料质量对产率的影响最小,从表中同样可以得到 5 因素对固体残渣产率、轻质油和气体产率影响的主次关系。

通过表 4 的试验结果得到反应条件对产物产率的影响趋势图,如图 3 所示。从图 3a 中看出,在所考察的 4 种生物质中,松木屑重质油产率最高,而稻秆的固体残渣产率最高,虽然水葫芦的固体残渣产

表 4 正交试验结果(质量分数)

Tab. 4 Product yield of biomass in $L_{16}(4^5)$ matrix

试验 序号	因素					重质油 产率	固体残 渣率	轻质油 + 气体产率
	A	B	C	D	E			
1	1	1	1	1	1	19.29	33.00	47.71
2	1	2	2	2	2	14.88	27.50	57.63
3	1	3	3	3	3	14.11	28.56	57.33
4	1	4	4	4	4	12.90	30.30	56.80
5	2	1	2	3	4	19.22	32.67	48.11
6	2	2	1	4	3	18.20	27.90	53.90
7	2	3	4	1	2	21.00	23.86	55.14
8	2	4	3	2	1	19.88	23.00	57.13
9	3	1	3	4	2	28.00	29.50	42.50
10	3	2	4	3	1	27.67	25.89	46.44
11	3	3	1	2	4	27.75	24.38	47.88
12	3	4	2	1	3	25.74	22.29	52.00
13	4	1	4	2	3	7.13	22.13	70.75
14	4	2	3	1	4	5.71	17.86	76.43
15	4	3	2	4	1	12.10	17.60	70.30
16	4	4	1	3	2	8.33	17.22	74.44
极差	A					18.97	11.14	25.78
	B					2.13	6.12	7.83
	C					1.47	0.90	2.37
	D					0.60	2.07	2.47
	E					3.44	1.78	3.10
因素影响顺序						$A > E > B > C > D$	$A > B > D > E > C$	$A > B > E > D > C$

率和重质油产率均最低,但其轻质油和气体产率在所考察的生物质中最高,这主要是因为构成生物质 3 组份含量的不同以及灰分含量的不同,通过表 1 和表 2 可以看出,松木屑中的灰分含量极低,而 3 组

份含量均很高,因此松木屑中参与水热反应的有机物质相对于其他生物质而言要高,导致重质油产率大。从图 3b 中可以看出,随着粒径的减小,重质油产率逐渐降低,固体残渣增加的趋势不明显,轻质油和气体产率则先增加后降低,由于生物质水热转化过程中原料与水相互溶解溶胀,较小的粒径有利于原料与水的接触,加速生物质水解和降解的进行,抑制分解产物的缩合再聚合,从而使轻质组份产率升高,重质和残渣的产率较低。从图 3c 看到,随着反应温度从 250℃ 升高到 325℃,重质油产率先增加后降低,轻质油和气体产率呈现比较明显的上升趋势,而固体残渣随着反应温度的提高都有所下降,在低温阶段,生物质主要发生水解产生葡萄糖和二聚物,同时水解产物发生分解和二次降解反应,经缩合聚合等复杂反应生成少量的重质油,固体残渣中还有一部分未反应的生物质,随着温度的升高,该类产物浓度增加,在 300℃ 时重质油产率达到最大,与此同时,固体残渣中的未反应部分彻底发生分解,可能由中间产物或者液体产物直接分解生成,温度的继续升高使得固体残渣和重质油发生二次反应,产物溶于水,使其产率有所下降,而轻质油和气体产率有所提高。从图 3d 看到,随着反应时间的增加水热产物产率的变化不是很明显,通常在反应时间增加时生物质转化率较高,目标产物产率增大,但当时间足够长,反应物的浓度降低,转化率反倒变得缓慢。从图 3e 看到,随着原料质量的增加,固体残渣产率呈现较明显的增加趋势,而液体和气体产物产率变化不大,可能是因为原料质量的增加降低了原料和溶

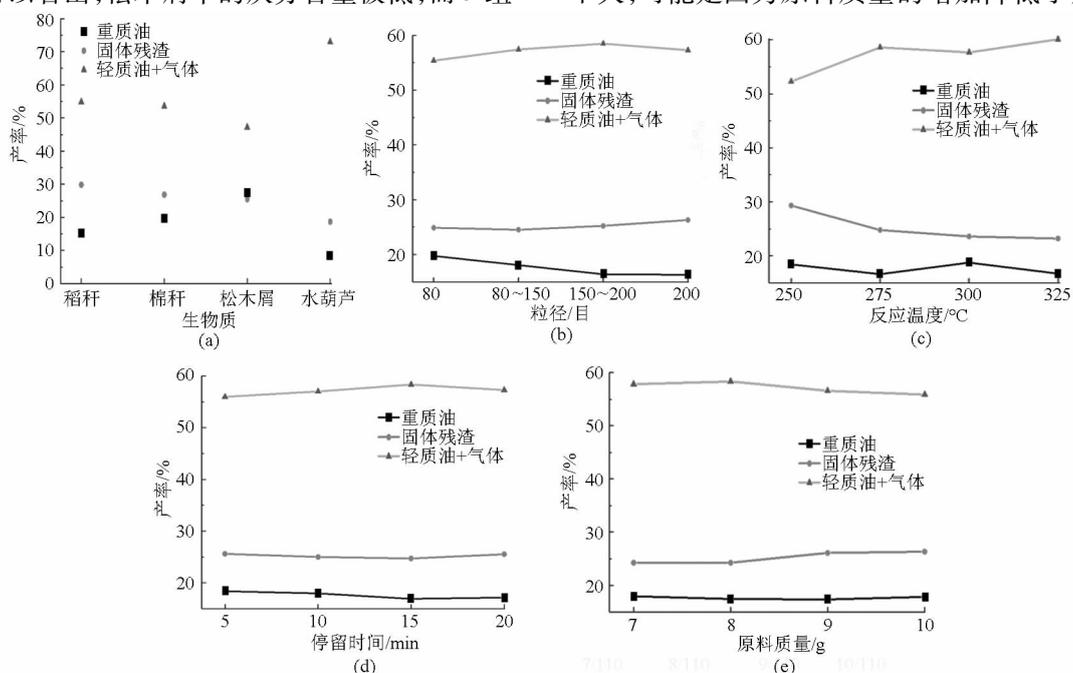


图 3 反应条件对产物收率的影响趋势图

Fig. 3 Effects of reaction conditions on yield of products

剂的接触机会,使得反应物反应未完全,固体残渣产率升高,没有有效促进其他产物的生成,使其产率降低。如果以重质油产率为目标产物,最佳工艺条件是采用松木屑为原料,温度在 250℃,停留时间为 15 min,原料质量 10 g,水质量 110 g,生物质粒径为 80 ~ 150 目,此时松木屑的干基重质油产率为 28.00%;以固体残渣为目标产物的最优条件为:稻秆为原料,温度在 250℃,时间为 5 min,原料质量 7 g,水质量 110 g,粒径在 80 目;以轻质油和气体为目标产物时选取水葫芦为原料,温度为 275℃,时间为 15 min,原料质量 7 g,水质量 110 g,粒径 200 目。

2.3 水热转化单因素试验

为了更好地掌握各因素对水热过程的影响规律,更系统地了解生物质水热转化特性,以棉秆为原料,通过单因素试验,研究反应温度、停留时间、粒径和催化剂对产物分布和重质油化学组成的影响。

2.3.1 反应温度对产物分布及其液体产物的影响

水热温度是影响生物质水热解过程、产物分布的关键因素。图 4 反映了水热温度对棉秆水热产物分布的影响规律,随着温度的升高,残渣产率逐渐减小,重质油产率则随着温度的升高先增加后降低,轻质油和气体产率则逐渐增加。温度在 250℃ 时,重质油产率为 16.98%,反应温度为 275℃ 时达到最大值为 19.57%,此时固体残渣则由 32.14% 降至 23.00%;当温度在 275 ~ 325℃ 范围内时,重质油和固体残渣产率的变化不明显,温度达到 350℃ 时,重质油产率降低为 8.99%,轻质油和气体产率增加至 67.87%。这是因为在水热反应初始阶段,当温度低于 275℃ 时,反应主要以纤维素和半纤维素的水解为主,生成葡萄糖和二聚物,重质油产率较低,固体残渣中有部分未发生反应的物质,气体产率较低,而轻质油中的有机碳含量较高;随着温度的升高,分解速率增加,生物质不断水解,小分子化合物逐渐增加,通过浓缩、环化和聚合组成大分子化合物,较难分解的木质素此时也发生水解,生成大量酚类化合物,使得重质油产率升高,固体残渣产率降低;325℃ 后,重质油产率降低,残渣产率降低速度变缓,轻质油与气体产物产率一直在增加,说明温度的升高对生物质水解有限,而促进了二次反应的发生,从而导致重质油发生降解气化生成气相产物^[21-23]。

不同温度棉秆重质油的气相色谱-质谱联用仪结果见表 5,棉秆重质油中检测到 25 种主要化合物,包括脂肪酸、乙酯类化合物、其他酯类化合物、酮类化合物和苯酚衍生物等。某些化合物相对含量的质量分数不足 0.1%,在表中以“—”表示。从表中可以看出,250℃ 下重质油中酸类、醛类和邻苯二甲

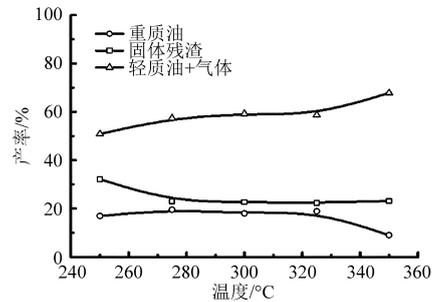


图 4 温度对棉秆水热产物分布的影响

Fig. 4 Effect of temperature on product distribution of cotton straw

酸单(2-乙基己基)酯质量分数分别为 9.77%、6.76% 和 57.36%,酯类化合物含量最高,这部分酯是转化产物中的有机酸与醇类物质发生酯化反应而来。酮类和酚类化合物含量较少,这主要是因为较低的温度有利于生物质水解,纤维素首先水解生成葡萄糖和果糖,糖单体进一步发生水解,解聚和降解生成小分子化合物;300℃ 下重质油中的酸类、醛类

表 5 不同温度棉秆重质油的气相色谱-质谱联用仪结果(质量分数)

Tab. 5 Gas chromatography mass spectrometry analysis results of heavy oil products from different temperatures

		with cotton straw			%
成份	化合物	温度/°C			
		250	300	350	
酸类	乙酸	7.39	5.88	2.55	
	棕榈酸	2.38	3.55	2.45	
醛类	糠醛	1.53	0.78	0.51	
	5-羟甲基糠醛	2.95	—	—	
酯类	香草醛	2.28	1.65	—	
	邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯	57.36	7.52	13.07	
酚类	愈创木酚	1.48	5.51	3.56	
	4-乙基愈创木酚	0.81	5.52	7.02	
	2-甲氧基-4-丙基-苯酚	0.22	2.25	2.58	
	2,3-二甲酚	—	2.26	3.74	
	2,6-二甲氧基苯酚	3.05	7.07	2.59	
	(E)-2-甲氧基-4-(1-丙烯基苯酚)	1.44	2.98	1.44	
	4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚	1.82	2.83	—	
	苯酚	0.46	1.37	1.78	
酮类	4-羟基-4-甲基-2-戊酮	1.41	2.29	2.62	
	乙基环戊烯醇酮	1.69	1.07	0.74	
	5-甲基-2-(1-2-环己烯-1-酮)	0.48	1.76	2.91	
	2-羟基-5-甲基苯乙酮	0.63	1.48	1.78	
	3-甲基-2-(1,3-戊二烯基)-2-环戊烯酮	1.01	0.77	1.99	
	2-羟基-3,4-二甲基-2-环戊烯酮	—	2.38	4.59	
	2,3-二甲基氟苯	—	1.44	1.86	
	4-正丙基联苯	0.50	2.79	2.77	
烷烃类	4-乙基联苯	—	3.37	2.23	
	9-二十三烯	—	2.49	3.47	
	15-冠醚-5	0.66	6.16	3.36	

和酯类化合物含量明显降低,而酮类、酚类和苯环类化合物增加,质量分数分别为 9.75%、29.79% 和 7.60%,有利于作为化学品使用,其中愈创木酚和其衍生物质量分数大约占 11.03%,愈创木酚主要是木质素水解产物,说明木质素在较高温度下发生水解,同时已生成的水解产物也随着温度的升高发生分解反应,重质油发生二次分解,生成该类化合物;当温度达到 350℃ 时,酚类化合物质量分数降低到 22.71%,酮类产物和苯环类化合物质量分数分别为 14.63% 和 6.86%。

2.3.2 停留时间对产物分布及其液体产物的影响

较长的停留时间会导致重质油的产率下降,通常停留时间在 20~40 min^[24]。图 5 反映了停留时间对棉秆水热产物分布的影响规律。可以看出当停留时间低于 15 min 时,重质油产率先增大后降低,在 10 min 时达到最大为 24.14%,固体残渣则先降低后增加,轻质油和气体产率变化趋势不明显;当停留时间延长到 30 min 时,重质油产率已经降低为 10.86%,固体残渣产率则随着时间的延长先增加后降低,并在 25 min 时产率最大为 28.67%,轻质油和气体产率则呈现增加趋势;在反应温度为 300℃ 条件下,主要发生棉秆的低温水解,水解和其水解产物的进一步降解生成液相产物,在该条件下延长停留时间,抑制棉秆降解中间产物的生成,促进葡萄糖分解产物如酸、醛和醇等小分子化合物的产生,而此时增加反应时间不能促进水热反应的发生,使得棉秆水解产物发生二次分解,液体产物又热分解或者团聚生成固体残渣等不溶性物质^[25-26],使得重质油和固体残渣产率下降,轻质油和气体产率增加。

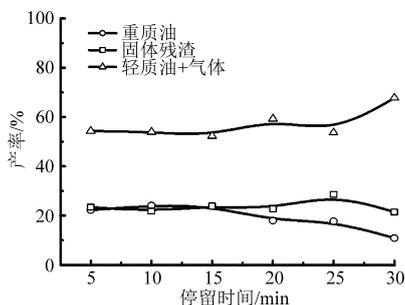


图5 停留时间对棉秆水热产物分布的影响

Fig. 5 Effect of residence time on product distribution of cotton straw

不同停留时间棉秆重质油的气相色谱-质谱联用仪结果见表 6,可以看出,不同的停留时间下重质油的组份相类似,含量变化也不大,重质油主要由酸、醛、酮、酚和酯类等物质组成,随着停留时间的增加,邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯含量在 30 min 下

达到最大值为 36.53%,醛类、酮类和酸类化合物降低,酚类及其衍生物等物质的相对含量有所增加,由于亚临界水具有一定的氧化性,棉秆在水热转化过程中生成的小分子化合物部分被氧化成有机酸和酚类的衍生物,这使得重质油的 pH 值较低,具有酸性和腐蚀性,酯类物质则是因为有机酸和醇发生酯化反应生成,从而得出,停留时间对重质油产率的影响较大,但是对于其化学组成的影响不明显。

表 6 不同停留时间棉秆重质油的气相色谱-质谱联用仪结果(质量分数)

Tab. 6 Gas chromatography mass spectrometry analysis results of heavy oil products from different residence

成份	化合物	停留时间/min			
		5	15	25	30
酸类	乙酸	4.09	3.46	3.99	4.03
	苯甲酸	1.09	1.57	1.17	—
	4-羟基-3-甲氧基苯乙酸	1.41	1.23	1.05	0.67
	硬脂酸	1.01	0.66	1.29	—
	棕榈酸	4.30	3.32	4.19	5.95
醛类	糠醛	1.19	0.78	1.02	0.74
	3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲醛	1.11	0.88	1.20	0.67
	2-(2-糠基)-5-甲基咪唑	1.47	1.05	1.28	2.00
	香草醛	2.01	1.65	1.34	—
酯类	邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯	13.85	9.69	6.18	36.53
酚类	愈创木酚	4.45	3.77	5.29	5.90
	4-甲基愈创木酚	1.15	1.32	1.56	1.98
	4-乙基愈创木酚	3.18	2.53	3.30	4.43
	2-甲氧基-4-丙基-苯酚	1.78	1.52	2.05	2.73
	丁香酚	1.78	1.20	0.90	1.37
	2,3-二甲酚	4.76	3.47	—	—
	2,6-二甲氧基苯酚	6.75	5.89	9.38	7.35
	4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚	1.32	1.27	1.24	—
酮类	苯酚	1.21	1.06	0.94	1.27
	4-羟基-4-甲基-2-戊酮	2.43	3.32	3.08	3.62
	5-甲基-2-(1,2-环己烯-1-酮)	1.83	1.45	1.71	1.94
	3-甲基-2-(1,3-戊二烯基)-2-环戊烯酮	1.47	1.05	1.28	—
	4-甲硫基苯乙酮	1.60	1.05	1.07	—
苯基	4-正丙基联苯	2.48	2.25	3.24	3.08
	4-乙基联苯	3.33	2.94	3.47	3.31
其他	3-羟基吡啶	1.53	1.13	1.16	0.76
	6-甲基-苯并噻吩	0.19	0.25	1.53	0.87

2.3.3 粒径对产物分布的影响

图 6 为粒径对棉秆水热产物分布的影响,从图中可以看出,粒径对棉秆水热转化的影响较小,随着粒径的增大,重质油产率先增加后降低,而固体残渣产率与重质油产率则呈相反的趋势,轻质油和气体产率呈增加的趋势。当原料粒径在 80~150 目范围内时,重质油产率最大,为 18.00%;随着反应物粒

径的减小,棉秆中的纤维素和半纤维素较易溶解,有利于降解产物向轻质油和气体产物转化,从而可提高产率;重质油产率逐渐减小,表明小粒径不利于重质油的生成,粒径主要影响二次反应,在 300℃、20 min下,原料粒径越小越有利于棉秆和水的互溶,加速水热解反应的发生,由于低温水解和高温热解反应较为迅速,通过缩聚和裂解生成的高分子产物成为固体残渣,而重质油产物则发生二次反应,产率下降^[27]。

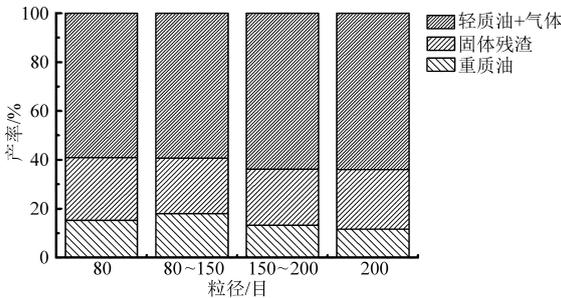


图6 粒径对棉秆水热产物分布的影响

Fig. 6 Effect of particle size on product distribution of cotton straw

2.3.4 催化剂对产物分布及其液体产物的影响

在水热转化过程中可以通过加入催化剂来促进液体产物的生成,改善液体产物的性质^[28-30]。图7为不同催化剂对棉秆水热产物分布的影响,可以看出,催化剂的加入使得重质油产率都有提高,固体残渣产率大大降低,轻质油和气体产率变化不明显,5种催化剂对重质油产率影响依次为: $K_2CO_3 > KOH > Na_2CO_3 > Ca(OH)_2 > NaOH$;当选择 K_2CO_3 作为催化剂时,有效地提高了重质油的产率,重质油产率由未添加催化剂时的 18.00% 提高至 29.86%,残渣得率由 22.71% 降低至 15.00%,轻质油和气体产率则由 59.29% 降低至 55.14%;当 NaOH 作催化剂时残渣产率最低,只有 11.80%。含有 K^+ 的催化剂有利于反应向正方向进行,而含有 K^+ 的催化剂在增加重质油产率的同时,减少了固体残渣量。这主要是因为 K^+ 极性较强,钾盐的极性接近于水。综上所述,碱性催化剂在促进棉秆水热分解的同时,可提高重质油产率,抑制缩合生成残渣, K_2CO_3 的催化效果相对较好。

表7为不同催化剂棉秆重质油的气相色谱-质谱联用仪结果,从表中可以看出,在未添加催化剂的重质油中主要含有乙酸、棕榈酸、邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯、愈创木酚、4-乙基愈创木酚和 2,6-二甲氧基苯酚。当催化剂为 K_2CO_3 时,邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯质量分数为 18.52%,添加 KOH 时邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯含量最大,为 28.53%,可见催化剂可促使酯化反应的进行。此

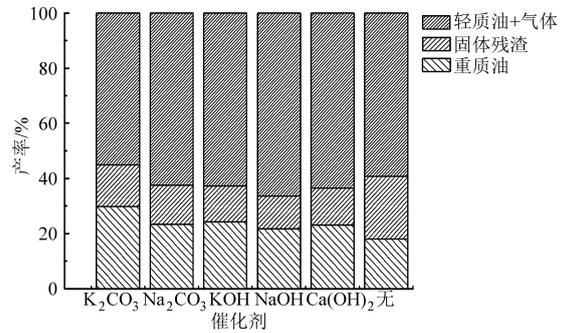


图7 催化剂对棉秆水热产物分布的影响

Fig. 7 Effect of catalysts on product distribution of cotton straw

外,添加催化剂后重质油中又出现了 4-甲基苯酚、异丁香酚、2,5-二甲基苯酚和 4-丙烯基-2-甲氧基苯酚,这说明催化剂的加入提高了重质油中酯类和酚类的含量,有利于作为化学品使用。催化剂的加入使得木质素中的 β -芳键和醚键断裂生成酚类化合物,该类化合物进一步分解生成苯二酚及其衍生物,因此,催化剂的加入在促进酯化反应的同时加快了木质素的分解。

表7 不同催化剂棉秆重质油的气相色谱-质谱联用仪结果(质量分数)

Tab. 7 Gas chromatography mass spectrometry analysis results of heavy oil products from different catalysts with cotton straw

成份	化合物	无催化剂	K_2CO_3	KOH
酸类	乙酸	5.88	4.82	5.11
	棕榈酸	3.55	4.85	3.98
酯类	邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯	7.52	18.52	28.53
	邻苯二酚	—	—	—
	3-甲氧基邻苯二酚	—	—	—
	4-乙基愈创木酚	5.52	3.99	4.10
酚类	4-甲基苯酚	—	2.02	1.04
	2-甲氧基-4-丙基-苯酚	2.25	3.30	2.56
	异丁香酚	—	2.67	1.12
	2,5-二甲基苯酚	—	2.39	0.42
	2,6-二甲氧基苯酚	7.07	9.75	8.38
酮类	4-丙烯基-2-甲氧基苯酚	—	4.50	3.34
	4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚	2.83	2.82	4.75
	4-羟基-4-甲基-2-戊酮	2.29	2.59	3.61
	5-甲基-2-(1-2-环己烯-1-酮)	1.76	2.43	1.35
	甲基环戊烯醇酮	0.83	0.81	1.04
	2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮	0.65	0.78	0.76
	4-正丙基联苯	2.79	4.42	3.55
苯基类	4-乙基联苯	3.37	4.82	3.72
	其他	0.99	2.16	1.00

3 结论

(1) 如果以重质油产率为目标产物,最佳工艺条件是采用松木屑为原料,温度在 250℃,停留时间

为 15 min, 原料质量为 10 g, 水质量 110 g, 生物质粒径为 80 ~ 150 目, 此时松木屑的干基重质油产率为 28.00%。

(2) 以棉秆为原料的无催化剂试验中, 反应温度为 300℃, 停留时间为 10 min, 粒径范围在 80 ~ 150 目下得到的棉秆重质油产率最大, 约为 24.14%; 催化剂的加入不仅对重质油产率的提高有着影响, 对固体残渣的生成也产生了抑制作用, 尤其

当 K_2CO_3 作为催化剂, 停留时间为 20 min 时, 重质油产率由未添加催化剂时的 18.00% 提高至 29.86%, 残渣得率由 22.71% 降低至 15.00%。通过 GC-MS 分析可知棉秆转化液体产物几乎包括了有机成分: 酸类、醛类、酮类、酯类、酚类等所有物质, 催化剂的加入在提高油产率的同时, 对油的组份也产生了影响, 酸类和酮类物质减少, 油的 pH 值提高, 在一定程度上改善了油的品质。

参 考 文 献

- 1 曲先锋, 彭辉, 毕继诚. 生物质在超临界水中热解行为的初步研究[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(3): 230-233.
Qu Xianfeng, Peng Hui, Bi Jicheng. Pyrolysis behaviour of biomass in supercritical water[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31(3): 230-233. (in Chinese)
- 2 史仲平, 华兆哲. 生物质和生物能源手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 138-144.
- 3 Tekin K, Karagöz S, Bektaş S. A review of hydrothermal biomass processing[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 40: 673-687.
- 4 Bhuiyan M, Ito Y, Demachi T, et al. Hydrothermal treatment and characterization of model food garbage, focusing on the effect of additional foreign matter on internal temperature, pressure and products[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2014, 16(2): 227-238.
- 5 Hoffmann J, Pedersen T H, Rosendahl L A. Hydrothermal conversion in near-critical water—a sustainable way of producing renewable fuels[M] // Fang Z, Xu C. Near-critical and supercritical water and their applications for biorefineries. Netherlands: Springer, 2014: 373-400.
- 6 Toor S S, Rosendahl L A, Hoffmann J, et al. Hydrothermal liquefaction of biomass[M] // Jin F. Application of hydrothermal reactions to biomass conversion. Berlin: Springer, 2014: 189-217.
- 7 Carvalheiro F, Duarte L C, Gírio F M. Hemicellulose biorefineries; a review on biomass pretreatments[J]. Journal of Scientific & Industrial Research, 2008, 67: 849-864.
- 8 Karagöz S, Bhaskar T, Muto A, et al. Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment[J]. Fuel, 2005, 84(7): 875-884.
- 9 李继红, 杨世关, 李晓彤. 互花米草与褐煤共热解特性试验[J]. 农业工程学报, 2014, 30(5): 262-269.
Li Jihong, Yang Shiguan, Li Xiaotong. Experiment on co-pyrolysis characteristics of *Spartina alterniflora* and lignite[J]. Transactions of the CSAE, 2014, 30(5): 262-269. (in Chinese)
- 10 樊永胜, 蔡忆昔, 李小华, 等. 油菜秸秆真空热解液化生物油分析与表征[J]. 农业机械学报, 2014, 45(6): 206-211.
Fan Yongsheng, Cai Yixi, Li Xiaohua, et al. Analysis and characterization of bio-oil produced from vacuum pyrolysis of rape straw[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(6): 206-211. (in Chinese)
- 11 Gao Y, Wang X, Yang H, et al. Characterization of products from hydrothermal treatments of cellulose[J]. Energy, 2012, 42(1): 457-465.
- 12 Yin S, Dolan R, Harris M, et al. Subcritical hydrothermal liquefaction of cattle manure to bio-oil: effects of conversion parameters on bio-oil yield and characterization of bio-oil[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(10): 3657-3664.
- 13 Zhang L, Li C, Zhou D, et al. Hydrothermal liquefaction of water hyacinth: product distribution and identification[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2013, 35(14): 1349-1357.
- 14 Song C, Hu H, Zhu S, et al. Nonisothermal catalytic liquefaction of corn stalk in subcritical and supercritical water[J]. Energy & Fuels, 2004, 18(1): 90-96.
- 15 张求慧, 赵广杰. 我国生物质废料液化及产物利用的研究进展[J]. 林产化学与工业, 2009, 29(1): 120-126.
Zhang Qiuhui, Zhao Guangjie. Research progress on liquefaction of waste biomass and utilization of products in China[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2009, 29(1): 120-126. (in Chinese)
- 16 Sheng C, Azevedo J. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data[J]. Biomass and Bioenergy, 2005, 28(5): 499-507.
- 17 Yang H, Yan R, Chen H, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. Fuel, 2007, 86(12): 1781-1788.
- 18 Gao Y, Wang X, Wang J, et al. Effect of residence time on chemical and structural properties of hydrochar obtained by hydrothermal carbonization of water hyacinth[J]. Energy, 2013, 58: 376-383.
- 19 Saka S. Recent progress in supercritical fluid science for biofuel production from woody biomass[J]. Forestry Studies in China, 2006, 8(3): 9-15.

- lettuce cubes in a circular conduit [J]. *Drying Technology*, 2012, 30(11-12): 1377-1386.
- 7 曹有福,韩清华,李树君,等. 微波真空冷冻干燥装置设计与试验 [J]. *农业机械学报*, 2010, 41(7): 105-109.
Cao Youfu, Han Qinghua, Li Shujun, et al. Design and experiment on microwave vacuum freeze drying equipment [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2010, 41(7): 105-109. (in Chinese)
- 8 Rahman M S. A theoretical model to predict the formation of pores in foods during drying [J]. *International Journal of Food Properties*, 2003, 6(1): 61-72.
- 9 颜伟强. 颗粒状切割块茎类蔬菜微波喷动均匀干燥特性及模型研究 [D]. 无锡:江南大学, 2011.
- 10 王青海,巩文萍,王静,等. 不同微波条件下烟叶微观结构的变化 [J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(12): 7430-7433.
Wang Qinghai, Gong Wenping, Wang Jing, et al. Study on changes of tobacco microstructure by different microwave treatment [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2012, 40(12): 7430-7433. (in Chinese)
- 11 吕为乔,王也,韩清华,等. 微波流态化干燥姜片的工艺和品质分析 [J]. *农业机械学报*, 2014, 45(8): 231-235
Lü Weiqiao, Wang Ye, Han Qinghua, et al. Analysis on the process and quality of ginger slices' microwave-fluidization drying [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2014, 45(8): 231-235. (in Chinese)
- 12 Lü Weiqiao, Han Qinghua, Li Shujun, et al. Analysis on the physical properties of ginger (*Zingiber officinale*) slices dried by hot-air & microwave fluidization [J]. *International Agricultural Engineering Journal*, 2014, 23(3): 57-63
- 13 韩清华,谢时军,李树君,等. 多热源热风微波流态化干燥试验台设计 [J]. *农业机械学报*, 2014, 45(2): 210-214.
Han Qinghua, Xie Shijun, Li Shujun, et al. Design of multiple-sources microwave combining with hot-air fluidized drying test device [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2014, 45(2): 210-214. (in Chinese)
- 14 Wang R, Zhang M, Mujumdar A S. Microwave freeze-drying characteristics and sensory quality of instant vegetable soup [J]. *Drying Technology*, 2009, 27(9): 962-968.
- 15 Azam S, Roknul M, Zhang M, et al. A comparative study of four drying methods on drying time and quality characteristics of stem lettuce slices [J]. *Drying Technology*, 2014, 32(6): 657-666.
- 16 韩清华,李树君,马季威,等. 微波真空干燥膨化苹果脆片的研究 [J]. *农业机械学报*, 2006, 37(8): 155-159.
Han Qinghua, Li Shujun, Ma Jiwei, et al. Microwave vacuum drying and puffing characteristics of apple chips [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2006, 37(8): 155-159. (in Chinese)
- 17 Li Qian, Li Dong, Wang Lijun, et al. Dynamic viscoelastic properties of sweet potato studied by dynamic mechanical analyzer [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79(3): 521-525.
- 18 Zhou Yuguang, Wang Lijun, Li Dong, et al. Effect of sucrose on dynamic mechanical characteristics of maize and potato starch films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 76(2): 239-243.

(上接第 177 页)

- 20 Kong S F, Liu H, Ma F S, et al. Research progress on biomass liquid-fuel products by thermo-chemical conversion [J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 860: 472-478.
- 21 Iryani D A, Kumagai S, Nonaka M, et al. Production of 5-hydroxymethyl furfural from sugarcane bagasse under hot compressed water [J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2013, 6: 441-447.
- 22 Kumar S. Hydrothermal treatment for biofuels: lignocellulosic biomass to bioethanol, biocrude, and biochar [D]. Auburn: Auburn University, 2010.
- 23 汪君,时澜,高英. 葡萄糖水热过程中焦炭结构演变特性 [J]. *农业工程学报*, 2013, 29(7): 191-198.
Wang Jun, Shi Lan, Gao Ying. Structure evolution of char obtained from hydrothermal treatment of glucose [J]. *Transactions of the CSAE*, 2013, 29(7): 191-198. (in Chinese)
- 24 Müller J B, Vogel F. Tar and coke formation during hydrothermal processing of glycerol and glucose. Influence of temperature, residence time and feed concentration [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2012, 70: 126-136.
- 25 Boocock D, Sherman K. Further aspects of powdered poplar wood liquefaction by aqueous pyrolysis [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1985, 63(4): 627-633.
- 26 Liu H, Li M, Yang S, et al. Understanding the mechanism of cypress liquefaction in hot-compressed water through characterization of solid residues [J]. *Energies*, 2013, 6(3): 1590-1603.
- 27 Akhtar J, Amin N A S. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(3): 1615-1624.
- 28 Jin F, Zhou Z, Enomoto H, et al. Conversion mechanism of cellulosic biomass to lactic acid in subcritical water and acid-base catalytic effect of subcritical water [J]. *Chemistry Letters*, 2004, 33(2): 126-127.
- 29 Lee J, Jeffries T. Efficiencies of acid catalysts in the hydrolysis of lignocellulosic biomass over a range of combined severity factors [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(10): 5884-5890.
- 30 Miura T, Lee S, Inoue S, et al. Improvement of enzymatic saccharification of sugarcane bagasse by dilute-alkali-catalyzed hydrothermal treatment and subsequent disk milling [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 105: 95-99.