

复合吸波剂 TiC/SiC 诱导微波热解生物质试验研究

樊永胜¹ 侯光喜¹ 熊永莲¹ 蔡忆昔² 赵卫东²

(1. 盐城工学院汽车工程学院, 盐城 224051; 2. 江苏大学汽车与交通工程学院, 镇江 212013)

摘要: 采用复合吸波剂 TiC/SiC 进行了生物质微波热解制备生物油有机相的研究。采用响应面法分析了 TiC 与 SiC 质量百分比、吸波剂与生物质质量百分比和微波功率与生物质质量比对有机相产率的影响; 在最优工艺条件下, 对比分析了采用纯 SiC 和复合吸波剂对有机相产率及化学组成的影响, 并对固体产物生物焦进行了表征, 分析了有机相和生物焦的性能及潜力。结果表明, 各因素对有机相产率影响显著, 且相互间存在交互影响; 当 TiC 与 SiC 质量百分比为 20%、吸波剂与生物质质量百分比为 53% 和微波功率与生物质质量比为 9.5 W/g 时, 有机相产率达到 28.60%, 与预测值 28.69% 较为接近。使用纯 SiC 作为吸波剂时, 有机相产率降至 23.35%, 说明引入适量 TiC 可以使生物质热解更多地保留来自纤维素和半纤维素的产物, 在增加有机相产率的同时, 降低酸类、酮类和酚类相对含量; 相对较多的呋喃类、醇类和酚类及其相对集中的碳原子数分布, 使所得有机相产物可用作精细化工原料; 核磁共振分析表明, 使用复合吸波剂所得有机相中脂肪氢/碳比与芳香氢/碳比明显升高, 验证了分析的准确性; 复合吸波剂使生物焦具有更高的碳化程度和吸附性能, 比表面积和孔容达 360 m²/g 和 0.22 cm³/g, 可制成活性材料。

关键词: 复合吸波剂; 微波热解; 生物质; 响应面

中图分类号: TK6; TQ35 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2020)05-0331-08

OSID:



Experiment on Microwave Pyrolysis of Biomass Induced by Compound Absorber

FAN Yongsheng¹ HOU Guangxi¹ XIONG Yonglian¹ CAI Yixi² ZHAO Weidong²

(1. School of Automotive Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China

2. School of Automotive and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Bio-oil organic phases were prepared by microwave pyrolysis of biomass with the compound absorber of TiC/SiC. The effects of mass ratios of TiC to SiC, absorber to biomass and microwave power to biomass on the yield of organic phase were analyzed by response surface methodology. The effects of pure SiC and compound absorber on the yields and chemical compositions of organic phase were analyzed and compared under the optimal conditions, and the characterization and analysis of bio-char were also carried out, to explore the properties and potential of organic phase and bio-char. The results showed that all factors had obvious effects on organic yield with interactions between the factors. The optimal yield was 28.60% under conditions of TiC to SiC mass ratio of 20%, absorber to biomass mass ratio of 53% and microwave power to biomass mass ratio of 9.5 W/g, which was similar to the predicted value of 28.69%. When the pure SiC was used under the optimal conditions, the organic yield was reduced to 23.35%. The pyrolysis products from cellulose and hemicellulose could be retained more by introducing appropriate amount of TiC, which could increase the organic yield and reduce the relative content of acids, ketones and phenols at the same time. A relatively large number of furans, alcohols and phenols and their relatively concentrated carbon atom distribution made organic phase have high potential as chemical raw materials. The NMR analysis showed that the ratio of aliphatic hydrogen/carbon to aromatic hydrogen/carbon in organic phase obtained by using compound absorber was increased significantly,

收稿日期: 2019-10-09 修回日期: 2019-11-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(51806186)、江苏省动力机械清洁能源与应用重点实验室开放基金项目(QK17007)和盐城工学院引进人才校级科研基金项目(XJ201708)

作者简介: 樊永胜(1988—),男,讲师,主要从事动力机械新能源开发与利用研究,E-mail: yongsheng_fan@163.com

which verified the accuracy of the analysis. In addition, the bio-char obtained by using the compound absorber had higher carbonization degree and adsorption performance, and its specific surface area and pore volume were $360 \text{ m}^2/\text{g}$ and $0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectively. It had high potential to make active materials. The research result provided experimental and theoretical basis for further industrial application research.

Key words: compound absorber; microwave pyrolysis; biomass; response surface

0 引言

采用热解技术将生物质转化为生物油或生物焦是生物质资源转化利用、提高能量密度的有效途径之一。传统热解方法存在传热传质阻碍大、热量利用率低、生物质受热不均等问题,制约着生物质能的高效转化利用^[1]。微波热解技术传热传质规律独特、加热均匀性较高、对物料尺寸没有特殊要求、能量消耗较低,得到研究者的普遍关注^[1-3]。但是,对纯生物质进行微波热解所获得的生物油产率远低于生物质快速热解,其根本原因在于生物质较差的微波吸收性能限制了微波独特的体加热效应,影响了生物质热解转化效率^[4]。加入微波吸收剂能加快生物质的升温速度,提高生物质的热解效率^[5]。

目前,各类研究中添加到生物质中的微波吸收剂多以单种物质形式加入,主要有 SiC、活性炭、石墨等。其中 SiC 具有抗氧化、耐高温等特点,得到研究者的广泛认同^[5-6]。文献[7]研究表明,生物质微波热解升温过程应遵循“先慢中快后慢”的特点,因为起始升温速率显著增加往往标志着碳化的开始,意味着生物质的热解过程向小分子气化和重排缩聚芳构化方向偏移,这对于获取高收率有机相是极为不利的。文献[8]研究了采用以 SiC 为基础的复合吸波剂对微波热解生物质制取生物油的影响,发现复合吸波剂能够改变生物质最大升温速率所对应的起始温度,减缓初期升温速率,这对于提高有机相产率具有一定的促进作用。但是其选用的与 SiC 组成复合吸波剂的金属氧化物材料 Fe_3O_4 、 ZnO 、 ZrO_2 和 Al_2O_3 等具有一定的酸碱性,酸碱催化作用会降低生物质的热解温度,导致碳化温度向低温区偏移,这对提高有机相产率也是不利的^[9]。

吸波剂性能与其介电常数有关,介电常数越大,微波吸收强度越大,吸波剂越容易被微波加热^[10]。金属微粉吸波剂具有较大的介电常数,因而具有较高的微波磁导率,其缺点在于抗氧化性差、耐酸碱能力弱,不适合热解生物质。TiC 陶瓷属面心立方晶型,具有高熔点、抗氧化等特点,可以替代金属微粉吸波剂。TiC 具有导电性,其介电常数远高于 SiC,但其导热系数远低于 SiC。由 TiC 与 SiC 组成复合

吸波剂,可以在提高微波吸收强度的同时,遏制初期升温速率,理论上对增加有机相产率具有促进作用,目前尚未见相关文献报道。

本文以 TiC 与 SiC 制备复合吸波剂,对生物质进行微波热解,分析并优化 TiC 与 SiC 质量百分比、吸波剂与生物质质量百分比和微波功率与生物质质量比等因素对有机相产率的影响;在最优工艺条件下,对比使用纯 SiC 和复合吸波剂对有机相产率和化学组成的影响,并对得到的固体产物生物焦进行形貌和吸附性能表征,以期为高效转化利用生物质提供试验依据和理论基础。

1 试验材料与方法

1.1 生物质原料

试验原料油菜籽壳收集于江苏省盐城地区,将在自然条件下风干的油菜籽壳粉碎成粒径小于 1 mm 的细小颗粒试样。试验前,将原料在恒温干燥箱中于 105°C 干燥 24 h 后保存备用。原料的工业分析表明,原料含水率为 5.68%,灰分质量分数为 2.45%,挥发分质量分数为 75.77%,固定碳质量分数为 16.10%;原料的元素分析表明,原料含有 46% 碳、6.08% 氢、0.23% 氮和 47.52% 氧,其中氧元素质量分数利用差减法测量;原料的高位热值(High heating value, HHV)为 18.18 MJ/kg。

1.2 吸波剂

采用的复合吸波剂由 SiC 和 TiC 组成,其中 SiC 为 2000 目粉体,粒径约为 $6.5 \mu\text{m}$,纯度为 99.5%;TiC 为 7000 目粉体,粒径约为 $1.25 \mu\text{m}$ 。采用搅拌吸附法制备复合吸波剂,搅拌吸附时加入适量的蒸馏水搅拌,同时采用热蒸发法除去水分。材料的比表面积与粒径有密切关系,粒径越细,比表面积越大,搅拌过程中粒径越小的颗粒越容易吸附在较大的颗粒上,即 TiC 会均匀吸附到 SiC 颗粒上。根据预试验,先行制备 3 种复合吸波剂用于微波热解工艺优化研究,TiC 与 SiC 质量百分比分别为 10%、20% 和 30%。

1.3 试验系统与方法

微波热解生物质的试验装置如图 1 所示。采用 Yuhua WBFY-201 型微波反应器,最大功率为 800 W,微波频率为 2.45 GHz。热解反应器是由特

殊的石英材料制成。将复合吸波剂按一定比例与生物质均匀混合后,于 105℃ 干燥 2 h 后放入热解反应器中。采用脉宽调制控制,使微波反应器每 30 s 开关一次。采用间歇式微波加热方式,一是可以节能,足够高的吸波剂余热可以在间歇期内为热解反应提供能量;二是连续式微波加热会导致吸波剂温度过高,有机产物在逸出过程中会受到高温吸波剂和微波直接加热的影响,不利于有机相产物的制备。同时,间隔时间过短会导致过热,而间隔时间过长则会使热解反应停止,有机产物凝结,严重影响装置的正常运行^[11]。生物质中纤维素、半纤维素和木质素的最佳热解温度区间为 315 ~ 400℃、220 ~ 350℃ 和 250 ~ 500℃^[12]。30 s 的微波加热间隔有利于将反应温度维持在 400 ~ 500℃ 范围内,以最小的能耗最大限度地完全裂解生物质^[13]。采用直径 0.5 mm 的薄探头高温 K 型热电偶监测反应温度,并利用 MgO 填充热电偶刚玉护套以隔绝微波辐射。试验前,将反应器抽真空至 5 kPa,并用真空表监测压力变化。试验时,逸出产物被过滤并完全冷却至液化,不凝气体可通过控制阀进行收集。循环冷却水温度控制在 3 ~ 5℃,冷却浴温度控制在 0 ~ 1℃。

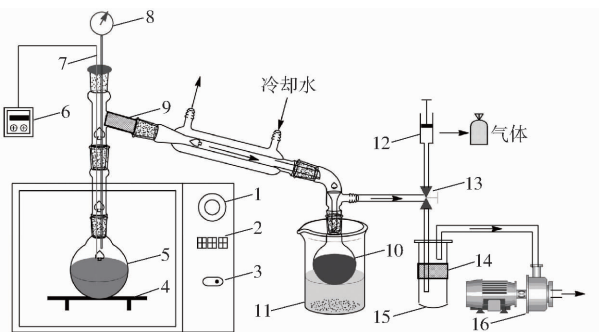


图1 生物质微波热解试验装置结构示意图

Fig.1 Experimental setup of biomass microwave pyrolysis

1. 功率调节器 2. 微波计时器 3. 开关 4. 聚四氟乙烯架 5. 热解反应器 6. 数显仪 7. K型热电偶 8. 真空压力表 9、14. 过滤网 10. 集油瓶 11. 冷却浴装置 12. 集气器 13. 控制阀 15. 稳压筒 16. 真空泵

试验结束后,待装置冷却至室温(20℃),停止抽真空,待压力缓慢恢复至常压,移除收集器进行称量。利用二氯甲烷(CH_2Cl_2)萃取分离有机相;并对收集装置及管路进行清洗,清洗液加入萃取相中,将萃取相于 40℃ 水浴蒸发去除 CH_2Cl_2 ,即得有机相。以原料质量为基准,有机相产率计算公式为

$$Y = \frac{m_o}{m_b} \times 100\% \quad (1)$$

式中 Y ——有机相产率, %

m_o ——有机相质量, g

m_b ——生物质质量, g

在单因素试验基础上,根据 Box - Behnken 组合试验设计。以 TiC 与 SiC 质量百分比、吸波剂与生物质质量百分比和微波功率与生物质质量比 3 个因素为自变量。试验因素及编码如表 1 所示。

表 1 试验因素与编码

Tab.1 Factors and codes in experiments

编码	因素		
	TiC 与 SiC 质量百分比/%	吸波剂与生物质质量百分比/%	微波功率与生物质质量比/($\text{W} \cdot \text{g}^{-1}$)
-1	10	40	8
0	20	50	10
1	30	60	12

基于 Design-Expert 软件,运用多元非线性回归法对试验数据进行处理,得到二次多项式回归模型,有机相产率作为响应值。

为分析复合吸波剂对有机相和生物焦性能的影响,在最优工艺条件下,采样纯 SiC 作为吸波剂进行生物质微波热解制备有机相和生物焦,以此作为分析对照。将采用纯 SiC 和复合吸波剂得到有机相分别标记为 Bio - oil I 和 Bio - oil II。

1.4 产物分析方法

采用 Thermo Trace DSQ II 型气质联用 (Gas chromatography/mass spectroscopy, GC/MS) 仪测定有机相组成。GC 条件:载气 (He) 流量 1 mL/min,进样口温度 250℃,不分流,进样量 1 μL ; MS 条件: MS 传输线温度 270℃,电离方式 EI,轰击能量 70 eV,扫描质量范围 30 ~ 500 (质荷比),扫描时间 1 s。升温程序:40℃ 保持 2 min,以 20℃/min 升至 100℃,然后以 5℃/min 升至 280℃ 保持 3 min,溶剂 (CH_2Cl_2) 延迟时间 3 min。

采用 Bruker 600M 型核磁共振 (Nuclear magnetic resonance, NMR) 波谱仪测定有机相化学结构。采用 5 mm 核磁管,取 80 mg 样品,溶于 300 μL 氘代丙酮 ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$) 中,测试温度 298℃。¹H 谱条件:频谱扫描宽度 6 000 Hz,采样点数 66 000,扫描次数 16,弛豫时间 1.0 s。¹³C 谱条件:扫描宽度 36 000 Hz,采样点数 66 000,扫描次数 512,弛豫时间 2.0 s。

采用 FEI Inspect F50 型扫描电子显微镜 (Scanning electron microscopy, SEM) 观察固体产物生物焦。分析前利用蒸馏水离心分离吸波剂,对分离后的生物焦进行干燥,然后分析。采用 Finnigan Sorptomatic 1990 型比表面及孔容分析仪进行氮气吸脱附测试,分别根据 BET (Brunner - Emmet - Teller) 和 BJH (Barrett - Joyner - Halenda) 方法计算生物焦的比表面积和孔容。

2 结果与分析

2.1 试验设计方案与试验结果

基于 Box - Behnken 设计,进行了 12 个析因试验和 3 个中心试验,相同条件下两次重复试验结果取平均值,考察 TiC 与 SiC 质量百分比、吸波剂与生物质质量百分比和微波功率与生物质质量比对有机相产率的影响规律。试验设计方案和结果如表 2 所示,表中 X_1 、 X_2 、 X_3 分别表示因素 TiC 与 SiC 质量百分比、吸波剂与生物质质量百分比、微波功率与生物质质量比的编码值。

表 2 试验设计方案与结果

Tab.2 Experimental design matrix and results

试验序号	X_1	X_2	X_3	$Y/\%$
1	1	1	0	26.0
2	1	0	1	23.6
3	1	0	-1	25.5
4	1	-1	0	23.3
5	0	1	1	24.2
6	0	1	-1	27.3
7	0	-1	1	25.1
8	0	-1	-1	24.6
9	-1	1	0	25.2
10	-1	0	1	24.4
11	-1	0	-1	25.3
12	-1	-1	0	24.9
13	0	0	0	28.5
14	0	0	0	28.5
15	0	0	0	28.5

2.2 响应面优化分析

对响应值与各因素进行回归拟合分析,得到回归模型为

$$Y = 28.51 - 0.19X_1 + 0.60X_2 - 0.67X_3 + 0.61X_1X_2 - 0.27X_1X_3 - 0.91X_2X_3 - 2.12X_1^2 - 1.53X_2^2 - 1.71X_3^2 \quad (2)$$

模型方差分析结果如表 3 所示。由表 3 可见,该模型 F 值为 $122.51 > F_{0.01}(9, 4) = 14.66$, $p <$

0.0001 ,表明拟合得到的回归模型具有极好的显著性水平 ($p < 0.01$)。模型的调整决定系数 $R_{Adj}^2 = 0.9874$,决定系数 $R^2 = 0.9955$,表明该模型能解释 99.55% 的响应面变化,拟合程度较高,因此试验方案较合理。如果模型各项系数的检验项 p 值小于 0.05,则该项是显著的,否则该项不显著。由表 3 可知,模型各项系数均小于 0.05,表明模型各项对有机相产率均有较显著的影响。

表 3 模型的方差分析

Tab.3 Analysis of variances for model

来源	平方和	自由度	均方	F	p
X_1	0.28	1	0.28	7.08	0.0448
X_2	2.89	1	2.89	73.80	0.0004
X_3	3.56	1	3.56	90.96	0.0002
X_1X_2	1.48	1	1.48	37.67	0.0017
X_1X_3	0.29	1	0.29	7.44	0.0414
X_2X_3	3.31	1	3.31	84.53	0.0003
X_1^2	16.64	1	16.64	424.63	<0.0001
X_2^2	8.68	1	8.68	221.40	<0.0001
X_3^2	10.74	1	10.74	274.03	<0.0001
回归	43.21	9	4.80	122.51	<0.0001
残差	0.20	5	0.04		
总和	43.41	14			

因此,3 因素对有机相产率均具有显著影响,且各因素间存在显著的交互影响,各因素对有机相产率影响的响应面和等高线如图 2 所示。TiC 与 SiC 质量百分比和吸波剂与生物质质量百分比对有机相产率影响的响应面和等高线如图 2a 所示。当 TiC 与 SiC 质量百分比不变时,随着吸波剂与生物质质量百分比的升高,有机相产率先增加后降低;而当吸波剂与生物质质量百分比不变时,随着 TiC 与 SiC 质量百分比的升高,有机相产率也呈现相似的趋势。吸波剂与生物质比例升高意味着可以在更短的时间内吸收更多的微波辐射,进而转化为热量,比例升高的过程对应生物质热解从不足到适中到过度,即过多的吸波剂会造成“热点”负效应^[8]。一定比例的

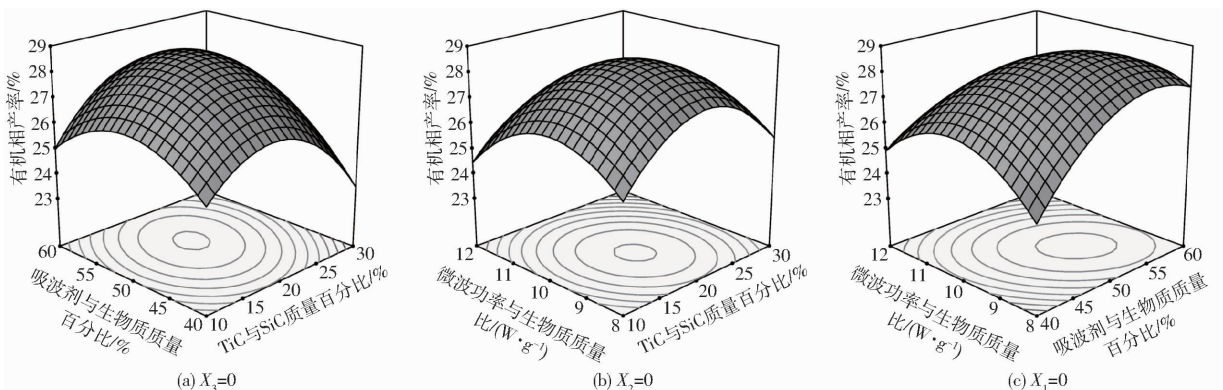


图 2 各因素对有机相产率影响的响应面和等高线图

Fig.2 Response surface and contour plots of factors on organic yield

TiC 可以遏制生物质初期升温速率,降低纯 SiC 的“热点”负效应,使生物质在热解过程中保持并维持合适的升温速率及热解温度,有利于促进有机相的生成;而过高比例的 TiC 造成吸波剂整体的传热传质性能恶化,使热解过程的升温速率和反应温度受到遏制,并且由于 TiC 是一种较强的吸波剂,过多的 TiC 会影响生物质本身的微波吸收性能,进而影响生物质颗粒的升温,使生物质实质上进行慢速热解,有利于促进生物焦的生成。两者围绕“热点”负效应产生明显的交互作用。

TiC 与 SiC 质量百分比和微波功率与生物质质量比对有机相产率影响的响应面和等高线如图 2b 所示。当 TiC 与 SiC 质量百分比不变时,随着微波功率与生物质质量比的升高,有机相产率先增加后降低;当微波功率与生物质质量比不变时,TiC 与 SiC 质量百分比对有机相产率的影响也呈现相似的规律。微波功率与生物质质量比升高意味着单位质量生物质接受到更多的能量,微波辐射耦合适量的吸波剂可以促进生物质快速升温 and 温度保持。由于微波加热的间歇性,生物质层的温度很快升至三组分的热解温度,并在一定温度区间内保持上下波动态势,形似锯齿^[14]。反应温度的回落回升取决于加热时单位质量生物质受到的微波辐射强度以及吸波剂本身的导热性能,单位质量生物质受到的微波辐射功率过高会使回温速率和程度较大,造成生物质层的热解温度过高,若吸波剂中 TiC 比例升高,实际进一步增强了吸波能力,且恶化了传热传质性能,会使有机相产率迅速降低。因此,两者之间也存在明显的交互影响。

吸波剂与生物质质量百分比和微波功率与生物质质量比对有机相产率影响的响应面和等高线如图 2c 所示。当吸波剂与生物质质量百分比比较低时,有机相产率相对较低,且随着微波功率与生物质质量比的升高先增加后降低的趋势较为明显,而当吸波剂与生物质质量百分比比较高时,有机相产率较高,但随着微波功率与生物质质量比的升高,增加趋势并不明显,而再降低趋势非常显著。在吸波剂比例较高的条件下,单位质量生物质受到的微波辐射强度升高会使吸波剂“热点”负效应异常明显。文献[15]研究表明,吸波剂与生物质颗粒的均匀分布可以在较低的微波功率下实现预期的热解温度。微波功率与生物质质量比的升高很难完全补偿吸波剂比例降低所带来的热解温度降低,导致有机相产率较低;而微波辐射强度和吸收剂比例的双重降低会使热解反应出现严重滞后,并且不能达到有效的热解温度区间,进而使有机相产率更低。因此,两者之

间同样存在显著的交互影响。

2.3 目标优化与试验验证

在各参数约束范围内对模型方程进行有机相产率最大化分析,得出最佳制备工艺条件为:TiC 与 SiC 质量百分比 20.13%,吸波剂与生物质质量百分比 52.80%,微波功率与生物质质量比 9.47 W/g,有机相理论产率为 28.69%。为验证数据的可靠性,并基于参数可控精度,取 TiC 与 SiC 质量百分比为 20%,吸波剂与生物质质量百分比为 53%,微波功率与生物质质量比为 9.5 W/g,进行两次验证性试验,有机相平均产率为 28.60%,与预测值相差 0.31%,误差较小,预测数据较为可靠。文献[16]综述了生物质微波热解的研究现状,国内外众多研究者针对 20 多种常见生物质,采用从碳材料到金属材料等众多类型的吸波剂进行了微波热解转化研究,其中松木、花生壳、玉米秆和小麦秸秆等热解液相产率达到 40%,剔除其中 30%~40% 的水,有机相产率几乎均低于本研究的有机相产率。因此,采用 TiC 与 SiC 组成复合吸波剂进行油菜籽壳微波热解可以制备高产有机相,体现出相对较高的技术优势和潜力。

2.4 有机相分析

有机相的化学组成如图 3 所示。采用纯 SiC 作为吸波剂时,有机相产率下降至 23.35%,表明添加适量 TiC 调控吸波及传热传质性能有助于提升生物质液化转化效率。根据官能团类型,将有机相中化合物归为酸、醇、醛、呋喃、酮、酚和酯/醚等 7 种类别。由图 3a 可见,Bio-oil I 中酚含量较高,峰面积达 59.99%,酮、酸和呋喃含量基本接近,峰面积分别为 13.96%、10.76% 和 10.48%,同时还含有少量醇、醛和酯/醚。文献[6]研究发现,使用 SiC 可以促进生物油的生成,有利于提高产物中酚和呋喃含量,与本研究结果较为接近。当采用复合吸波剂时,Bio-oil II 中酸、酮和酚峰面积分别降至 1.00%、10.27% 和 36.97%;醇、呋喃和酯/醚峰面积分别升至 28.08%、17.55% 和 6.17%;未检测到醛。加入适量 TiC 遏制初期升温,降低了生物质热解初期的预热温度。适宜的预热能够在一定程度上破坏木质纤维素的高结晶度,使其活化,提高生物质颗粒内部孔隙结构,有利于后续主热解阶段有机小分子产物的迅速产生和释放,醇、呋喃和醚等属于纤维素和半纤维素适度裂解的产物。更多保留来自纤维素和半纤维素的热解产物,可以在增加有机相产率的同时降低酸、酮和酚的相对含量;酚自身具有较强的结构稳定性,除了主要来源于木质素的裂解外,醛酮类产物缩醛也会生成酚,其含量被认为是热解程度的重

要体现,酚含量过低或过高意味着生物质裂解反应的不充分或过度^[17]。由图3b可见,Bio-oil I中有有机物碳原子分布范围较广,采用复合吸波剂后,Bio-oil II中碳原子数主要分布区间变窄,尤其是10及以上的有机物明显减少,7和8等中间碳原子数的有机物显著增加。碳原子数分布的变化规律进一步验证了上述原因分析,即随着TiC的引入,生物质热解获取生物油的过程从不充分到适度。有机物碳原子数分布较为集中,为后续精制提取和利用提

供了较佳的物料基础。由图3c可见,有机相中氧原子分布的变化规律与碳原子分布的变化规律较为相似,含4个氧原子及以上的高含氧有机物随着TiC的引入而明显降低,适度裂解得到的Bio-oil II中,62.06%的有机物含3个氧原子,表明高产率有机相的含氧量仍相对较高,这对于将其用作替代燃料是不利的,但丰富的呋喃、醇和酚及其相对集中的碳原子数分布,对于将有机相产物用作精细化工原料则拥有较大的潜力。

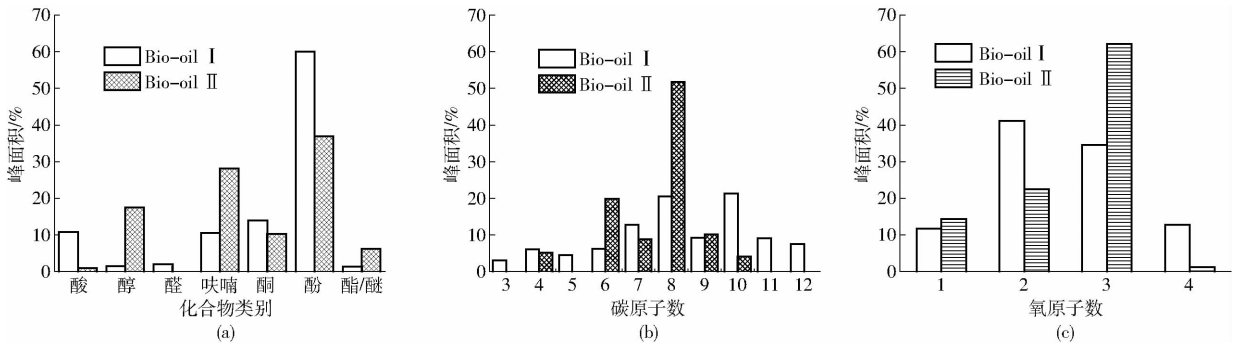


图3 有机相的化学组成

Fig. 3 Chemical compositions of organic phases

有机相中较大分子量的化合物是不能被GC-MS有效检测和识别的,采用NMR技术可以很好地弥补这一缺陷,并能进一步验证GC-MS数据的可

靠性。对有机相分别进行¹H NMR和¹³C NMR分析,结果如图4所示。由图4a可见,¹H谱的主要化学位移 δ 位于0.5~3.0 Hz/MHz和6.5~7.5 Hz/MHz两

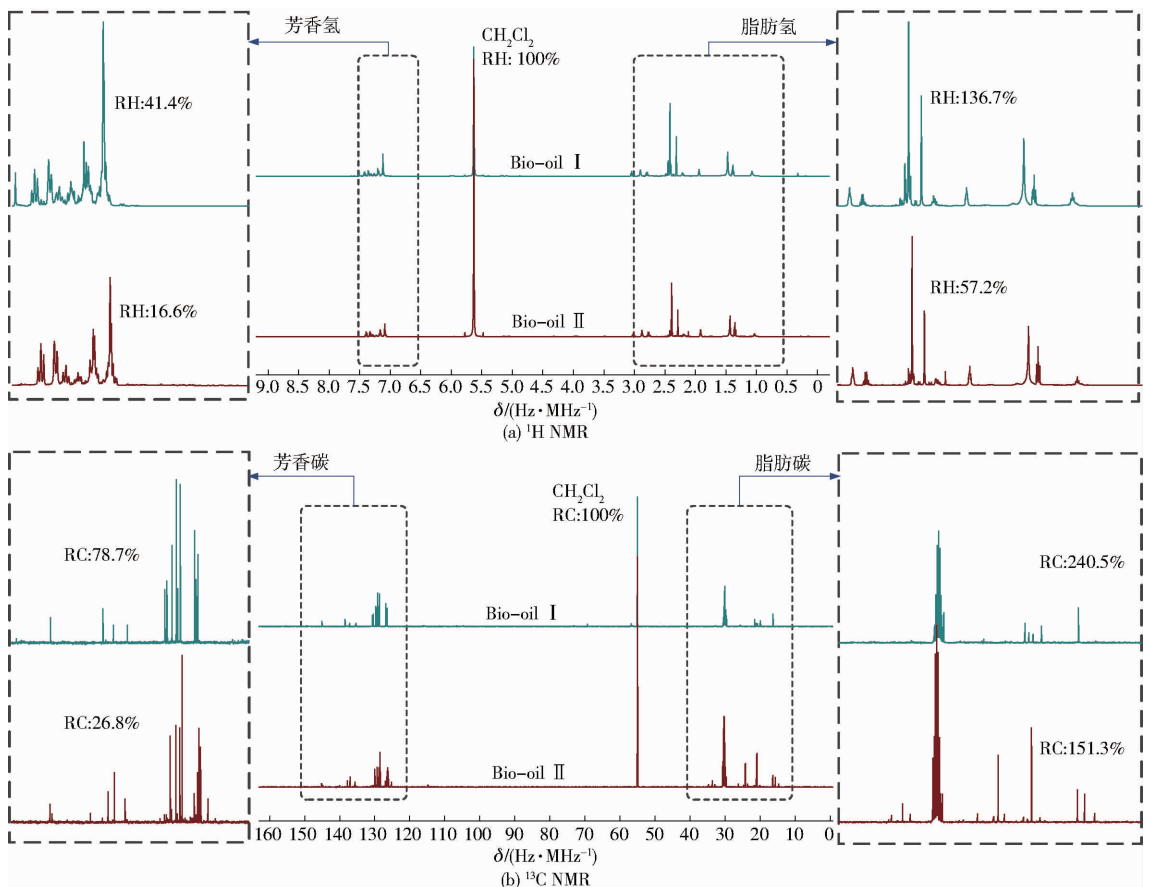


图4 有机相的核磁共振谱

Fig. 4 NMR spectra of organic phases

个区域,前者主要由脂肪氢引起,而后者主要由芳香氢引起^[18]。具体而言,1.0~1.4 Hz/MHz 范围内的位移峰由甲基氢引起,1.8~2.2 Hz/MHz 范围内的位移峰归因于亚甲基双键氢,2.2~2.5 Hz/MHz 范围内的位移峰由 α -亚甲基羧基氢引起,2.5~2.8 Hz/MHz 范围内的位移峰由芳香环 α 位氢引起;而 3.0~4.5 Hz/MHz 和 4.5~6.0 Hz/MHz 范围内微弱的位移峰分别代表甲氧基氢和醚氢;此外,位于 6.0~8.5 Hz/MHz 之间的位移峰对应芳香氢^[18-19]。由于在样品中加入了等量的 CH_2Cl_2 溶剂,根据 CH_2Cl_2 发生的氢位移峰(5.63 Hz/MHz) 面积,通过积分归一化计算各化学位移区域的相对氢含量(Relative hydrogen, RH)。与 Bio-oil I 相比, Bio-oil II 中脂肪氢与芳香氢相对含量的比值从 3.3 升高至 3.5,表明有机相的芳香化程度明显降低。由图 4b 可见,10~40 Hz/MHz 范围内的位移峰由脂肪碳引起,而 120~150 Hz/MHz 范围内的位移峰由芳香碳引起^[18]。同样,以 CH_2Cl_2 发生碳位移峰(55 Hz/MHz) 的面积为基准进行相对碳含量(Relative carbon, RC)的归一化计算, Bio-oil II 中脂肪碳与芳香碳相对含量的比值从 3.1 升高至 5.6,进一步验证了 GC-MS 分析结果的准确性。

2.5 生物焦分析

对热解后分离得到的固体产物生物焦进行 SEM 扫描分析,结果如图 5 所示。由图 5a、5b 可见,采用复合吸波剂热解油菜籽壳得到的生物焦骨架形貌较为清晰,且较为完整;而采用纯 SiC 进行热解得到的生物焦结构仍相对丰盈,有机大分子断键形成的碳架结构不明显,碳化程度较低,这主要归因于热解过程中生物质初期升温速率和反应温度受到遏制后,不完全碳化造成氢、氧元素未完全释放^[20]。从更高放大倍数的 SEM 图像来看,图 5d 中生物质碳化过程较完全,氢、氧元素的断裂释放造成结构塌陷,形成了孔道结构,而图 5c 中不完全碳化未使生物焦形成明显的孔道结构。对两种生物焦进行了 N_2 吸脱附分析,测得采用复合吸波剂和纯 SiC 时获得的生物焦比表面积分别为 $360 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $242 \text{ m}^2/\text{g}$,

孔容分别为 $0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$,测试结果与 SEM 分析结论较为吻合。因此,采用 20% TiC/SiC 进行生物质微波热解不仅能获得高产有机相,所得生物焦还具有进一步制成活性吸附材料的潜力。

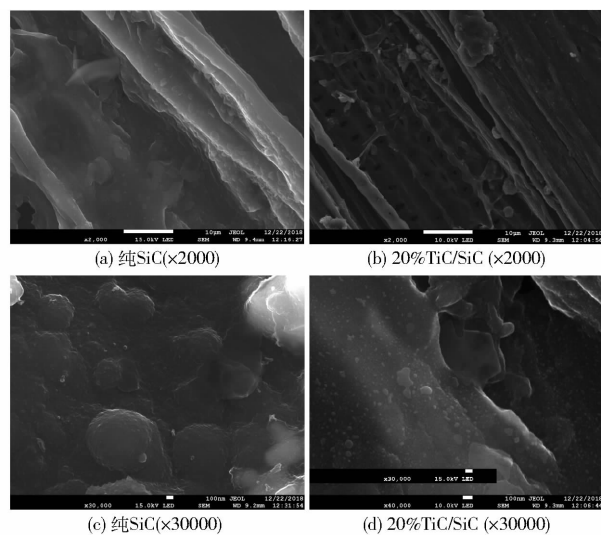


图 5 生物焦的电镜扫描图像

Fig. 5 SEM photos of bio-chars

3 结论

(1) TiC 与 SiC 质量百分比、吸波剂与生物质质量百分比和微波功率与生物质质量比对有机相产率均具有显著影响,且各因素之间的交互作用显著。当 TiC 与 SiC 质量百分比为 20%、吸波剂与生物质质量百分比为 53% 和微波功率与生物质质量比为 9.5 W/g 时,有机相平均产率为 28.60%,与模型预测值 28.69% 较为接近。

(2) 与采用纯 SiC 相比, TiC 的引入明显增加了有机相产率,使用纯 SiC 时的产率仅为 23.35%。

(3) GC-MS 分析表明,有机相中富含呋喃、醇和酚等产物,且拥有相对集中的碳原子数分布(6~8),有利于将有机相产物用作精细化工原料。

(4) NMR 分析表明,随着 TiC 的引入,脂肪氢/碳比与芳香氢/碳比升高。此外,使用复合吸波剂可以使生物焦的碳化程度升高,比表面积和孔容分别达到 $360 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$,具有进一步制成活性材料的潜力。

参 考 文 献

- [1] 李龙之, 宋占龙, 马春元, 等. 微波辅助生物质焦炭诱导甲苯裂解和重整试验[J/OL]. 农业机械学报, 2015, 46(10): 229-234.
LI Longzhi, SONG Zhanlong, MA Chunyuan, et al. Toluene cracking and reforming over biomass-derived char under microwave heating [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(10): 229-234. http://www.jcsam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20151030&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.10.030. (in Chinese)
- [2] BUNDHOO Z M A. Microwave-assisted conversion of biomass and waste materials to biofuels [J]. Renewable and Sustainable

Energy Reviews, 2018, 82: 1149 – 1177.

- [3] JR MORGAN H M, BU Q, LIANG J H. A review of catalytic microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass for value-added fuel and chemicals [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 230: 112 – 121.
- [4] KOSTAS E T, BENEROSO D, ROBINSON J P. The application of microwave heating in bioenergy: a review on the microwave pre-treatment and upgrading technologies for biomass [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 77: 12 – 27.
- [5] MUSHTAQ F, MAT R, ANI F N. A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 39: 555 – 574.
- [6] 赵延兵, 王鑫, 佟明友. 微波热解工艺参数影响气液产物组成的研究[J]. *可再生能源*, 2013, 31(10): 92 – 97.
ZHAO Yanbing, WANG Xin, TONG Mingyou. The study on microwave pyrolysis parameters influence of liquid and gas product composition [J]. *Renewable Energy Resources*, 2013, 31(10): 92 – 97. (in Chinese)
- [7] MASEK O, BUDARIN V, GRONNOW M, et al. Microwave and slow pyrolysis biochar—comparison of physical and function properties [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 100: 41 – 48.
- [8] 张新伟, 王鑫, 陈平, 等. 复合微波吸收剂辅助生物质裂解制取生物油研究[J]. *当代化工*, 2014, 43(8): 1407 – 1410.
ZHANG Xinwei, WANG Xin, CHEN Ping, et al. Study on preparation of bio-oils by complex microwave absorbent-assisted pyrolysis of biomass [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2014, 43(8): 1407 – 1410. (in Chinese)
- [9] NZIHOU A, STANMORE B, LYCZKO N, et al. The catalytic effect of inherent and adsorbed metals on the fast/flash pyrolysis of biomass: a review [J]. *Energy*, 2019, 170: 326 – 337.
- [10] KHALED D E, NOVAS N, GAZQUEZ J A, et al. Microwave dielectric heating: applications on metals processing [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 2880 – 2892.
- [11] ZHANG B, ZHANG J, ZHONG Z P, et al. Conversion of poultry litter into bio-oil by microwave-assisted catalytic fast pyrolysis using microwave absorbent and hierarchical ZSM – 5/MCM – 41 catalyst [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 130: 233 – 240.
- [12] BORGES F C, DU Z Y, XIE Q L, et al. Fast microwave assisted pyrolysis of biomass using microwave absorbent [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 156: 267 – 274.
- [13] FAN Y S, CAI Y X, LI X H, et al. Effects of the cellulose, xylan and lignin constituents on biomass pyrolysis characteristics and bio-oil composition using the simplex lattice mixture design method [J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 138: 106 – 118.
- [14] FAN Y S, JIN L Z, JI W, et al. Microwave-induced carbonization of rapeseed shell for bio-oil and bio-char: multi-variable optimization and microwave absorber effect [J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 191: 23 – 38.
- [15] SALEMA A A, ANI F N. Microwave-assisted pyrolysis of oil palm shell biomass using an overhead stirrer [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 96: 162 – 172.
- [16] HUANG Y F, CHIUEH P T, LO S L. A review on microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass [J]. *Sustainable Environment Research*, 2016, 26(3): 103 – 109.
- [17] RICHEL A, LAURENT P, WATHELET B, et al. Microwave-assisted conversion of carbohydrates. State of the art and outlook [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2011, 14(2 – 3): 224 – 234.
- [18] BISWAS B, SINGH R, KUMAR J, et al. Pyrolysis behavior of rice straw under carbon dioxide for production of bio-oil [J]. *Renewable Energy*, 2018, 129: 686 – 694.
- [19] MULLEN C A, STRAHAN G D, BOATENG A A. Characterization of various fast pyrolysis bio-oils by NMR spectroscopy [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(5): 2707 – 2718.
- [20] LI J, DAI J J, LIU G Q, et al. Biochar from microwave pyrolysis of biomass: a review [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2016, 94: 228 – 244.