

利用 Py-GC/MS 研究温度和时间对生物质热解油的影响

孙来芝, 张晓东*, 陈雷, 谢新苹, 杨双霞, 赵保峰, 司洪宇

(山东省科学院能源研究所, 山东省生物质气化技术重点实验室, 山东 济南 250014)

摘要:以木粉为原料, 在不同反应条件下利用 Py-GC/MS 装置对其进行快速热解, 并对热解油气进行在线检测分析, 研究反应温度和热解时间对生物油组成及其产率的影响。结果表明, 在 400℃ 条件下生物油组成单一, 便于分离和提纯; 继续升高温度, 生物油组成及其产率均逐步增加; 温度高于 700℃, 有利于轻质类和芳香烃类碳氢化合物的生成。同一反应温度, 不同热解时间, 生物油组成保持稳定, 但各类化合物的产率均发生变化。在反应温度为 600℃, 反应时间为 25 s 的条件下, 高附加值的苯酚类化合物的产率最高。

关键词:生物质; 热解油; 温度; 时间; Py-GC/MS

中图分类号:TK6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)01-0106-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.01.026

Effect of temperature and time on biomass pyrolysis oil by Py-GC/MS

SUN Lai-zhi, ZHANG Xiao-dong*, CHEN Lei, XIE Xin-ping, YANG Shuang-xia,
ZHAO Bao-feng, SI Hong-yu

(Key Laboratory for Biomass Gasification Technology of Shandong Province, Energy Research Institute of Shandong Academy of Sciences, Jinan 250014, China)

Abstract: The fast pyrolysis of sawdust is studied under different reaction conditions by using pyrolysis-gas chromatograph/mass spectrometry (Py-GC/MS). The gases of pyrolysis oil are online analyzed. The effects of reaction temperature and time on the composition and yields of bio-oil are researched. The results show that less species in the products at 400℃ are in favor of isolation and purification. The composition and yield of bio-oil increase with the rise of temperature. When the temperature is over 700℃, the yields of light and aromatic hydrocarbons quickly increase. However, at the same temperature, by changing the pyrolytic reaction time, the composition of the bio-oil is constant but the yields of various kinds of compounds change. The yield of high-valued phenols reaches the maximum value when the temperature is 600℃ and the pyrolytic time is 25seconds.

Key words: biomass; pyrolysis oil; temperature; time; Py-GC/MS

作为唯一能够直接转化为液体燃料的可再生能源, 生物质以其产量大, 可储存和碳循环等优点引起全球的广泛关注^[1-3]。目前, 生物质热化学转化利用的主要方式包括直接燃烧、气化和热解。其中, 生物质快速热解技术具有能量利用效率高, 可以获得高附加值的生物油, 产物便于运输等优点, 是生物质高值化利用的重要方式^[4-7]。但是, 生物质热解后获得的生物油具有成分复杂、热值低、酸度大、氧含量高缺点, 限制了其作为液体燃料和化工原料的使用^[8-11]。此外, 在不同的热解温度和时间条件下, 得到的生物油的收率和组成不尽相同。王超等^[12]采用自主研发的流化床热解反应器对生物质热解制油进行实验研究, 通过对不同实验温度下得到的目标产物进行分析, 得到了反应温度对生物油

产率的影响规律。马善为等^[13]利用 Py-GC/MS 装置, 从热解温度、热解时间和预处理方式 3 个方面对毛竹的快速热解特性进行了研究, 探究了以上 3 个方面对热解产物的影响机理。

笔者以木粉为原料, 采用 Py-GC/MS 实验装置, 在更宽泛的反应温度和时间条件下对其进行热解实验, 并对得到的生物油气进行在线检测分析, 考察反应温度和热解时间对生物油收率和组成的影响。

1 实验部分

1.1 样品

实验所用生物质为木粉, 经加工粉碎、筛分至粒径小于 100 目, 密封保存。木粉的工业分析与元素分析结果如表 1 所示。

收稿日期: 2015-06-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(51276104); 国家科技支撑计划(2014BAC26B03); 山东省自然科学基金(ZR2014YL007、ZR2014YL041); 山东省科学院青年科学基金(2013QN014)

作者简介: 孙来芝(1984-), 男, 博士生, 助理研究员, 生物质催化热解转化制备高附加值化合物, sunlz@sderi.cn; 张晓东(1977-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为生物质转化, 0531-85599028, zhangxd@sderi.cn。

表1 木粉的元素分析与工业分析

元素分析	质量分数/%	工业分析	质量分数/%
碳	46.0	水分	8.30
氢	5.95	挥发分	74.6
氧	47.7	固定碳	15.1
氮	0.35	灰分	2.00

1.2 实验装置与方法

采用 Py-GC/MS 仪器进行生物质热解实验,实验装置如图 1 所示。每次称取 5 mg 木粉置于热裂解器的石英管中,用石英棉塞住两端固定。热裂解仪中通入流速为 30 mL/min 的高纯氮气作为载气,仪器升温速率为 20°C/ms。热解产物经 280°C 的保温传输管进入 GC/MS 进行在线分离和鉴定。GC/MS 仪器选用 Agilent HP-5 型毛细管柱,分流比为 1:50,进样口温度为 280°C,电子轰击离子源温度为 230°C,电离能为 70 eV,质量扫描范围 (m/z) 为 50~400 amu。采用 NIST 谱库对热解组分进行比对分析。鉴于实验的重复性,对于每个样品进行 3 次实验,并对同一物质的绝对峰面积取平均值。需说明的是,GC/MS 不能定量分析产物的真实含量,但是在样品质量相同的条件下,可以用色谱峰的绝对峰面积表征产物中某种化合物的产率,进而实现对热解产物的半定量分析^[14]。

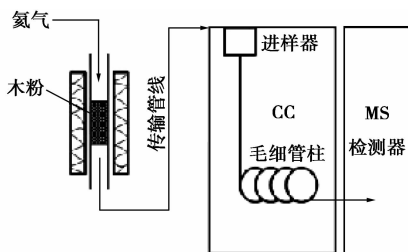


图1 实验装置 Py-GC/MS 示意图

1.3 分析测试仪器

SDTGA 5000 型工业分析仪,湖南三德公司生产;vario MACRO cube 型元素分析仪,德国 Elementar 公司生产;CDS 5200HP-R 型热裂解仪,美国 CDS 公司生产;7890A/5975C 型气相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦科技公司生产。

2 实验结果与讨论

2.1 反应温度对热解生物油的影响

在 400、500、600、700、800、900°C 等 6 个热解温度点,热解时间为 25 s 的条件下进行反应。不同反应温度下木粉热解的离子总图如图 2 所示。由图 2

可知,在反应温度为 400°C 时,生物质未发生完全热解,随着温度的升高,热解生物油的种类及其产率均不断增加。这主要因为当温度较低时,木粉中半纤维素、纤维素、木质素等组分虽已开始热解^[15],但是热解不充分;随着温度的逐步升高,木粉实现充分热解,生物油种类及其产率随之增加。

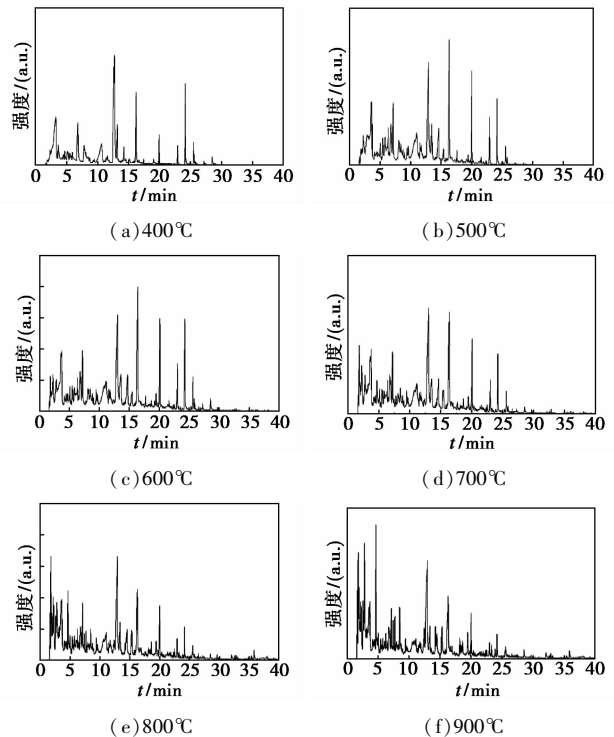


图2 不同反应温度下木粉热解的离子总图

GC/MS 分析得到的木粉热解特征产物如表 2 所示。为了更好地表征木粉热解生物油组成及其产率的变化,将产物归为以下 6 类化合物:苯酚类化合物、酸类化合物、呋喃类化合物、醛酮类化合物、轻质碳氢化合物(小分子的烯烃及炔烃)、芳香烃类碳氢化合物^[16]。

不同反应温度下木粉热解生物油的组成及其产率如表 3 所示。由表 3 可知,对于生物油的组成而言,在反应温度为 400°C 时,生物油组分较为单一,以苯酚类化合物为主,还有少量的酸类、呋喃类及醛酮类化合物,并没有出现各种碳氢化合物;当反应温度升高至 500°C 时,有少量轻质碳氢化合物生成;而芳香烃类碳氢化合物则在温度升高至 700°C 时才开始出现。对于生物油中各组成的产率而言,苯酚类化合物的产率在 600°C 时达到最大值,温度进一步升高,产率则下降;酸类化合物的产率在各反应温度条件下基本保持不变;醛酮类和呋喃类化合物的产率则在 700°C 时达到最大值,并随反应温度的逐渐升高而下降;轻质类和芳香烃类碳氢化合物的产率

表2 GC/MS分析得到的木粉热解特征产物

编号	保留时间/min	化合物名称
1	1.7	1,3-丁二烯
2	1.8	2-丁烯
3	1.9	2-甲基-1-丁烯-3-炔
4	2.1	4-羟基-3-甲基-2-丁酮
5	2.3	2-甲基呋喃
6	2.7	2-丁烯醛
7	2.8	苯
8	3.6	乙酸
9	3.7	丙酸
10	4.7	甲苯
11	5.8	2-甲基戊醛
12	6.7	糠醛
13	7.2	2-环戊烯-1-酮
14	7.4	乙基苯
15	7.7	邻二甲苯
16	8.5	苯乙烯
17	9.4	2-甲基-2-环戊烯-1-酮
18	11.0	1,2-异丙基二酮
19	13.0	苯酚
20	13.4	3,4-二羟基-3-环丁烯-1,2-二酮
21	14.2	茚
22	15.3	2-甲基苯酚
23	16.3	2-甲氧基苯酚
24	19.4	萘
25	20.0	2-甲氧基-4-甲基苯酚
26	23.0	4-乙基-2-甲氧基苯酚
27	24.3	2-甲氧基-4-乙基苯酚
28	25.7	3-丙基-6-甲氧基苯酚

苯酚类化合物是农药、医药、印染、香料等化工行业的宝贵原料,具有极高的经济附加值。因此,基于以生物油为原料提纯制备高附加值化学品为目的,研究了反应温度对生物油中苯酚类化合物的组成和收率的影响。不同反应温度下木粉热解生物油中苯酚类化合物的组成及其产率如表4所示。从表4可以看出,反应温度为400℃时,苯酚的产率较高,甲氧基取代苯酚的产率较低;随温度的升高,苯酚的产率有所降低,甲氧基取代苯酚的产率有所增加;温度继续升高,苯酚的产率基本保持不变,甲氧基取代苯酚的产率降低,而甲基取代苯酚类化合物的产率则逐渐增加,说明高温下甲氧基取代苯酚发生脱氧等反应生成甲基取代苯酚。

表4 不同反应温度下木粉热解生物油中苯酚类化合物的组成及其产率

反应温度/℃	各物质峰面积(×10 ⁸)								
	2-甲 苯酚	2-甲 氧基- 苯酚	2-甲 氧基- 4-甲 基苯酚	4-乙 基-2- 甲氧 基苯酚	2-甲 氧基- 4-乙 烯基 苯酚	3-丙 烯基- 6-甲 氧基 苯酚	2- 甲 基 苯酚	3- 甲 基 苯酚	2,5- 二 甲 基 苯 酚
400	5.14	1.64	0.38	0.23	1.17	0.28	0	0	0
500	4.30	3.47	1.54	0.63	0.93	0.29	0	0	0
600	4.49	3.79	1.66	0.69	1.50	0.55	0	0	0
700	4.48	3.19	1.19	0.47	0.79	0.37	0.74	0	0
800	4.33	2.37	0.78	0.30	0.45	0	0.82	0	0
900	4.76	1.64	0.66	0.27	0.35	0	0.93	0.55	0.35

则随温度的升高而逐渐增加,并在900℃时达到最大值,这主要是因为醛酮类、酸类等化合物深度裂解生成小分子的轻质碳氢化合物^[17],而苯酚类化合物容易发生脱羟基、脱羰基等反应,生成芳香烃类碳氢化合物^[18-19]。Wang等指出酸类、醛酮类化合物在高温下发生分解生成小分子的碳氢化合物,而后者可以通过聚合、环化、脱氢等反应生成芳香烃类碳氢化合物^[20],笔者的研究结果与上述报道相一致。

表3 不同反应温度下木粉热解生物油的组成及其产率

反应温度/℃	各物质峰面积(×10 ⁸)					
	苯酚类	酸类	醛酮类	呋喃类	轻质碳氢化合物	芳香烃碳氢化合物
400	8.84	2.47	2.09	1.86	0	0
500	11.2	1.18	4.81	3.41	2.27	0
600	12.7	1.73	6.18	3.51	5.01	0
700	11.2	1.84	6.51	3.65	3.10	0.44
800	9.04	1.50	6.02	1.73	4.65	2.06
900	9.87	1.34	3.29	2.28	5.69	4.90

2.2 反应时间对热解生物油的影响

为研究热解时间对热解生物油的影响,选取生物质热解温度为600℃,热解时间分别为15、25、35、45 s进行反应。

不同热解时间下木粉热解的离子总图如图3所示。不同热解时间下木粉热解生物油的组成及其产率如表5所示。由图3和表5可知,对于生物油的组成而言,当反应温度固定为600℃的条件下,产物中只有苯酚类、酸类、呋喃类、醛酮类以及轻质碳氢化合物,并没有发现芳香烃类碳氢化合物。这说明增加热解时间并没有改变产物的种类,仅仅调整了产物的产率。对于生物油的产率而言,在反应时间为15 s时,生物油的组成简单,以苯酚类化合物为主,其他类化合物含量较少;随着反应时间增加至25 s,苯酚类化合物的产率达到最大值,酸类、呋喃类、醛酮类化合物的产率增加;进一步增加反应时间,酸类、呋喃类、醛酮类化合物的产率逐步降低,而

轻质碳氢化合物的产率逐步增加,这主要是因为充分的热解时间使酸类、呋喃类、醛酮类等大分子化合物分解为轻质碳氢化合物。

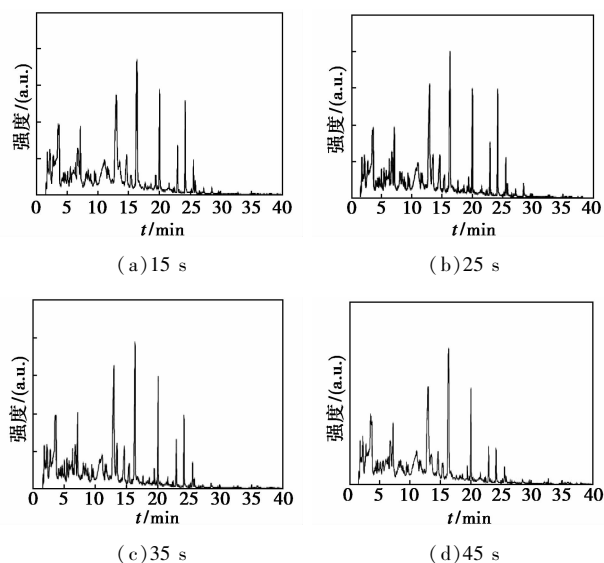


图3 不同热解时间下木粉热解的离子总图

表5 不同热解时间下木粉热解生物油的组成及其产率

反应温度/ ℃	峰面积(×10 ⁸)					
	苯酚类	酸类	醛酮类	呋喃类	轻质碳氢化合物	芳香烃碳氢化合物
400	12.6	1.48	2.77	1.61	1.46	0
500	12.7	1.73	6.18	3.51	0.50	0
600	11.9	1.22	5.23	2.91	0.78	0
700	11.7	0.89	3.92	2.54	0.22	0
800	12.6	1.48	2.77	1.61	1.46	0
900	12.7	1.73	6.18	3.51	0.50	0

不同热解时间下木粉热解生物油中苯酚类化合物的组成及其产率如表6所示。从表6可以看出,热解时间对苯酚类各化合物的产率影响不大,但随着热解时间的增加,产物的组成有所增加,出现一些甲基取代苯酚类化合物,这说明在充足的热解时间条件下,甲氧基取代苯酚可以发生脱氧等反应生成甲基取代苯酚。

表6 不同反应时间下木粉热解生物油中苯酚类化合物的组成及其产率

反应温度/ ℃	峰面积(×10 ⁸)						
	2-甲 苯酚	2-甲 氧基 苯酚	2-甲 氧基-4-甲 基苯酚	4-乙基- 2-甲氧 基苯酚	2-甲氧 基-4-乙 烯基苯酚	3-丙烯 基-6-甲 氧基苯酚	2- 甲基 苯酚
400	4.17	4.01	1.79	0.75	1.43	0.50	0
500	4.49	3.79	1.66	0.69	1.50	0.55	0

600	4.28	3.81	1.58	0.49	0.81	0.36	0.54
700	4.35	3.85	1.57	0.53	0.50	0.28	0.58
800	4.17	4.01	1.79	0.75	1.43	0.50	0
900	4.49	3.79	1.66	0.69	1.50	0.55	0

3 结论

(1) 反应温度影响生物质热解油的组成及其产率。在反应温度为400℃时,生物油组成以苯酚类化合物为主,便于产物的分离和提纯;随着温度的升高,生物油的组成及其产率都逐步增加;当温度高于700℃时,轻质类和芳香烃类碳氢化合物的产率迅速增加。

(2) 在同一反应温度,不同热解时间下,生物油的组成保持稳定,仅各类化合物的产率有所变化。反应时间为15 s时,产物以苯酚类化合物为主;当反应时间达到25 s时,苯酚类化合物的产率达到最大值;继续增加热解时间,轻质碳氢化合物的产率有所增加。

(3) 在热解温度为600℃,热解时间为25 s的条件下,高附加值的苯酚类化合物的产率最高。

参考文献

- [1] Huber G W, Iborra S, Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering [J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106: 4044-4098.
- [2] Berndes G, Hoogwijk M, Van den Broek R. The contribution of biomass in the future global energy supply: A review of 17 studies [J]. *Biomass Bioenergy*, 2003, 25: 1-28.
- [3] Bulushev D A, Rossulian J R H. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review [J]. *Catal Today*, 2011, 171: 1-13.
- [4] 赵淑衡, 蒋剑春, 孙云娟. 生物质催化热解技术的研究 [J]. *现代化工*, 2010, 30(s2): 102-105, 107.
- [5] Bridgwater A V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading [J]. *Biomass Bioenergy*, 2012, 38: 68-94.
- [6] Ersan P. Catalytic pyrolysis of biomass: Effects of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalyst [J]. *Energy*, 2010, 35(7): 2761-2766.
- [7] 杨昌炎, 鲁长波, 吕雪松, 等. 生物质热解制燃料油及化学品的工艺技术研究进展 [J]. *现代化工*, 2006, 26(4): 10-16.
- [8] Tang Z, Lu Q, Zhang Y, et al. X. One step bio-oil upgrading through hydrotreatment, esterification, and cracking [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 6923-6929.
- [9] Adam J, Blazsó M, Mészáros E, et al. Pyrolysis of biomass in the presence of Al-MCM-41 type catalysts [J]. *Fuel*, 2005, 84: 1494-1502.

目前关于吸附的研究多为单因素,而有关各吸附条件间的交互作用及影响程度的报道不多见^[7]。响应面法是优化和评价影响反应的各种自变量水平和交互作用的有效方法之一,因具有实验数据少,准确率高,直观性强和预测性能好等优点,已被广泛关注和应用^[8-9]。

笔者在前期对草莓型 Fe₃O₄@酵母吸附亚甲基蓝的单因素考察的基础上^[4],采用响应面方法中 BBD 设计建立固定床系统处理亚甲基蓝废水的影响因素(浓度、流速和 pH)的多元二次模型,分析了各因素之间的交互作用,并探讨最佳吸附条件。并对 Fe₃O₄@酵母的再生进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:酵母,河北安琪酵母有限公司生产;氢氧化钠(NaOH)、硫酸(H₂SO₄)、甲醛(CH₂O)、水合肼(N₂H₄·H₂O)、双氧水(H₂O₂)、亚甲基蓝,西安化学试剂厂生产;无水乙醇,安徽安特生物化学有限公司生产;六水合氯化铁(FeCl₃·6H₂O,分析纯),天津永晟精细化工有限公司生产。

仪器:多功能磁力搅拌器,上海第三分析仪器厂生产;LDZ4-1,2型低速自动平衡离心机,北京京立离心机有限公司生产;752N紫外可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司生产;恒温干燥箱,天津泰斯特仪器有限公司生产。

1.2 Fe₃O₄@酵母复合微球的制备及表征

Fe₃O₄合成:将 1.20 g FeCl₃·6H₂O、2 mL CH₂O 和 5 mL N₂H₄·H₂O 混合于 40 mL 蒸馏水中,并磁力搅拌 15 min,所得溶液转入到反应釜中,于 120℃ 反应 5 h 后冷却至室温。在外加磁场下分离得 Fe₃O₄

颗粒,用无水乙醇和蒸馏水洗 3 次,80℃ 下干燥。

Fe₃O₄@酵母合成:称取 1 000 mg 酵母并置于烧杯中,分别用水和无水乙醇洗涤 3 次。将洗好的酵母和 Fe₃O₄ 分别分散于 150 mL 蒸馏水中,滴加 H₂SO₄(1 mol/L)调节 pH 约为 5 并搅拌 30 min。随后,将所得 2 种悬浮液混合搅拌 1 h,静置 3 h。在外加磁场下分离,用无水乙醇和蒸馏水分别洗涤 3 次,80℃ 下干燥,即得到 Fe₃O₄@酵母。

FE-SEM 通过 Hitachi S-4800 冷场发射扫描电镜表征;XRD 图谱由 X' Pert Pro X 射线粉末衍射仪(丹东射线仪器股份有限公司)测定,(Cu Kα, 40 kV, 20 mA),Cu Kα 辐射扫描范围为 10~70°。

1.3 吸附试验

采用固定床自制反应器装置进行吸附实验。吸附柱材质为玻璃,内径为 8 mm,柱内填充 Fe₃O₄@酵母,玻璃管上部与底部分别加塑料布防止吸附剂流失,采用底部进水上部出水。MB 去除率 Y(%)为:

$$Y\% = (q_{\text{tot}}/m_{\text{tot}}) \times 100\% \quad (1)$$

可用到的公式如下:

总吸附量 q_{tot} (mg):

$$q_{\text{tot}} = (F \cdot A)/1\ 000 = (F/1\ 000) \int_{t=0}^{t=t_e} C_{\text{ads}} \cdot dt \quad (2)$$

总吸附质量 m_{tot} (mg):

$$m_{\text{tot}} = (C_0 \cdot F \cdot t_e)/1\ 000 \quad (3)$$

平衡吸附量 q_e (mg/g):

$$q_e = q_{\text{tot}}/m \quad (4)$$

其中, F 是流速 (mL/min), A 是穿透曲线与横轴对应面积, C_{ads} 是吸附了的 MB 质量浓度($C_{\text{ads}} =$ 入口质量浓度(C_0)-出口质量浓度(C_t)), m 是 Fe₃O₄@酵母质量(g), t_e 为吸附柱出口质量浓度达到入口质量浓度 99% 的时间。

(上接第 109 页)

- [10] Richard F, Stefan C. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(1): 25-32.
- [11] Aho A, Kumar N, Eranen K, et al. Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure [J]. Fuel, 2008, 87(12): 2493-2501.
- [12] 王超,陈冠益,兰维娟,等. 生物质快速热解制油试验及流程模拟[J]. 化工学报, 2014, 65(2): 679-683.
- [13] 马善为,李明,陈怡欣,等. 毛竹热解制备高附加值化学品[J]. 化工学报, 2014, 65(8): 3237-3242.
- [14] Dong C Q, Zhang Z F, Lu Q, et al. Characteristics and mechanism study of analytical fast pyrolysis of poplar wood[J]. Energy Conversion and Management, 2012, 57: 49-59.
- [15] 谭洪,王树荣,骆仲决,等. 生物质三组分热裂解行为的对比研究[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(1): 61-65.

- [16] Zhang X D, Sun L Z, Chen L, et al. Comparison of catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors over CaO and Fe(III)/CaO catalysts[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2014, 108: 35-40.
- [17] Zhu X F, Lu Q, Li W Z. Fast and catalytic pyrolysis of xylan: Effects of temperature and M/HZSM-5 (M = Fe, Zn) catalysts on pyrolytic products[J]. Front Energy Power Eng China, 2010, 4: 424-429.
- [18] Lu Q, Tang Z, Zhang Z L, et al. Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with Pd/SBA-15 catalysts[J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49: 2573-2580.
- [19] French R, Czernik S. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production[J]. Fuel Process Technol, 2010, 91: 25-32.
- [20] Wang D H, Xiao R, Zhang H Y, et al. Comparison of catalytic pyrolysis of biomass with MCM-41 and CaO catalysts by using TGA-FT-IR analysis[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2010, 89: 171-177. ■