

文章编号: 0253-2409(2013)12-1459-07

水稻秸秆在亚/超临界乙醇中的液化实验研究

李润东, 李秉硕, 杨天华, 谢迎辉

(沈阳航空航天大学能源与环境学院 辽宁省清洁能源重点实验室, 辽宁 沈阳 110136)

摘要: 在间歇式高压反应釜中采用乙醇为溶剂在亚/超临界状态下对水稻秸秆进行液化实验研究, 考察了反应温度、稻秆/乙醇比及停留时间对稻秆液化的影响, 确定了反应温度 325 °C、稻秆与乙醇比为 1.0/10.0 (g/mL)、反应时间 60 min 为最佳液化条件。在此条件下, 稻秆转化率为 78.32%, 液化油收率达 55.03%; 通过 GC-MS 对液化油进行分析, 结果表明, 生物油的主要成分是酚类和酯类, 占总体的 50% 左右。液化油的热值为 28.95 MJ/kg, 运动黏度为 5.63 mm²/s, 水分含量为 2.2%。

关键词: 水稻秸秆; 乙醇; 液化; 生物油; 超临界流体; GC-MS

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A

Liquefaction of rice stalk in sub- and supercritical ethanol

LI Run-dong, LI Bing-shuo, YANG Tian-hua, XIE Ying-hui

(College of Energy and Environment, Key Laboratory of Clean Energy of Liaoning Province, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

Abstract: Rice stalk (RS) was liquefied in ethanol under sub- and supercritical conditions in a batch autoclave; the influences of reaction temperature, RS/ethanol ratio and residence time on the liquefaction behavior were investigated. Under the optimized conditions, i. e. 325 °C, a RS/ethanol ratio of 1/10 (g/mL), and a residence time of 60 min, the RS conversion and oil yield reach 78.32% and 55.03%, respectively. The GC/MS analysis results illustrate that the dominant components of the bio-oil are phenols and esters, which account for about 50% of the bio-oil product. The bio-oil product obtained exhibits a high heat value (HHV) of 28.95 MJ/kg, a kinematic viscosity of 5.63 mm²/s, and a water content of 2.2%.

Key words: rice stalk; ethanol; liquefaction; bio-oil; supercritical fluid; GC-MS

石油安全与环境污染一直是全球关注的焦点, 随着传统化石能源的日益枯竭, 开发生物质清洁能源技术及推进能源结构的多元化已迫在眉睫。全球每年产生的生物质, 约为化石能源消费的 15 倍。中国每年产生的生物质能折合 3.5×10^8 t 石油, 但利用率不足 10%, 因而生物质能源的利用具有巨大的开发潜力^[1]。以超临界流体为溶剂的直接液化技术是一种将生物质转化成生物油的有效技术。

Zou 等^[2]研究了水藻在超临界水中的液化反应, 发现水做溶剂有较强的腐蚀性; Qian 等^[3]研究了白桦木在超临界水中的反应, 指出以水为溶剂萃取得到的生物油 O/C 比较高, 热值较低。近年来, 以醇类及酮类物质作为反应溶剂引起了研究者的广泛关注^[4,5]。其中, 乙醇是一种绿色有机可再生溶剂, 乙醇的超临界点 ($t = 243.1$ °C, $p = 6.3$ MPa) 比水的超临界点 ($t = 374.3$ °C, $p = 22.1$ MPa) 低很多,

因而反应条件更加温和, 达到临界状态所需的能耗及对设备的要求也较低。刘华敏等^[6]通过对玉米秸秆在亚/超临界乙醇中反应路径与机理的研究指出, 乙醇不仅可以作为供氢体来提供活性氢对反应过程中生成的物质进行重整, 而且还可以作为反应溶剂与反应过程中生成的酸性物质发生酯化反应, 生成脂肪酸酯, 从而降低产物的酸值。郑朝阳等^[7]通过对亚/超临界乙醇液化秸秆纤维素解聚反应研究与机理初探发现, 乙醇在超临界状态下具有良好的传热、传质及供氢作用, 并且较高的乙醇浓度还能有效抑制秸秆纤维素液化过程中残渣和气体的生成。Zhou 等^[8]的研究指出, 大型藻类(浒苔)通过超临界醇解得到的液化油与超临界水解得到的液化油在产物组成上不同, 通过醇解得到的液化油与生物柴油的组成成分极为相似。除此之外, 液化油中水溶性物质较多, 若以水为溶剂则后续的油水分离

收稿日期: 2013-07-23; 修回日期: 2013-10-15。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973 计划, 2011CB201500); 国家自然科学基金(51176130); 辽宁省自然科学基金联合基金(2013024019)。

联系作者: 李润东, 男, 教授, 主要从事固体废物污染控制与资源化利用、清洁能源理论研究与技术开发, Tel: 024-89728889, E-mail: leerd@sau.edu.cn。

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)。

比较困难,但以乙醇为溶剂时,若作为燃料使用,勿需除去液化油中多余的乙醇。

本实验研究了水稻秸秆在亚/超临界乙醇中的液化规律,探讨了液化参数对稻秆液化效果的影响,并对生物油的组分和理化特性进行了分析,为稻秆的能源化利用提供理论依据。

1 实验部分

表 1 水稻秸秆的工业分析与元素分析

Table 1 Proximate, ultimate and heating value analysis of RS material

Proximate analysis $w_d/\%$				Ultimate analysis $w_d/\%$					Heating value $Q/(\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1})$
M	A	V	FC	C	H	O	N	S	
5.99	15.84	71.55	6.62	39.77	5.53	53.64	0.82	0.24	17.62

1.2 实验装置和步骤

1.2.1 实验装置

液化实验采用 KCFD05-30 型间歇式高压反应釜(烟台松岭化工),其示意图见图 1。釜体材质为不锈钢 316 L,容积为 500 mL,设计压力为 32 MPa,最高工作温度 500 ℃。采用 PID 温度控制仪,控制精度为±5 ℃。实验过程中的温度与压力实时数据通过连接到计算机系统的 K 型热电偶及压力传感器产生的信号进行相应记录。

1.2.2 实验步骤

将一定质量的水稻秸秆和 150 mL 无水乙醇加入反应釜内,用高纯 N₂ 置换釜内空气。打开电源对高压反应釜进行加热,以 5.5 ℃/min 的升温速率升至设定温度后停留一定时间(定义为反应时间)。反应完毕后通入冷却水将反应釜冷却至 30 ℃左右,先将釜内的高压气体通过冷凝装置进行冷凝得到不可凝性气体及部分液体,然后将液化产物从釜内取出,并用无水乙醇清洗釜壁及管线,洗液一同并入液化产物中通过真空抽滤进行固液分离。其中,乙醇溶相通过旋转蒸发仪蒸发除去乙醇后得到油 1,乙醇非溶相通过丙酮多次抽提后分别得到丙酮溶相与非溶相,丙酮溶相通过旋转蒸发除去丙酮后得到油 2,最后丙酮非溶相在 105 ℃下恒温干燥 4 h 后得到固体残渣,具体的产物分离过程见图 2。

1.3 数据处理方法

实验的每个工况均进行三次重复实验,最终结果取三次的平均值。基于原料的液化产物收率计算公式如下所示:

$$x(\%) = (1 - \frac{m_{RE}}{m_{RS}}) \times 100\%$$

(1)

1.1 实验原料

实验选取水稻秸秆(取自沈阳郊区)为原料,经粉碎和筛分后选择小于 30 目(0.613 mm)的样品在烘箱中于 378 K 下干燥 12 h,然后用密封袋封装置于干燥器中备用。实验中所用的乙醇和丙酮均为分析纯(天津科密欧)。样品的工业分析、元素分析和热值见表 1。

$$w_{LI}(\%) = (\frac{m_{oil1} + m_{oil2}}{m_{RS}}) \times 100\%$$

(2)

$$w_{GAS}(\%) = x(\%) - w_{LI}(\%)$$

(3)

$$w_{RE}(\%) = \frac{m_{RE}}{m_{RS}} \times 100\%$$

(4)

式中, x : 液化转化率; m_{RE} : 残渣质量; m_{RS} : 原料加入质量; w_{LI} : 液体收率; w_{GAS} : 气体收率; m_{oil1} : 油 1 的质量; m_{oil2} : 油 2 的质量; w_{RE} : 残渣收率。

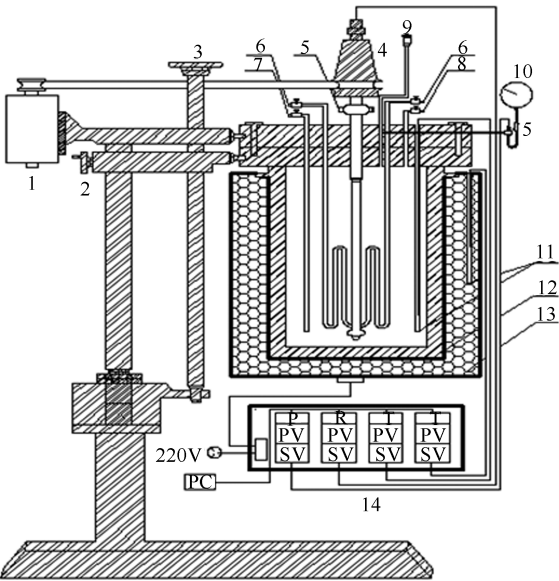


图 1 高压液化实验装置示意图

Figure 1 Sketch of the stainless steel

autoclave for liquefaction experimentation

1: motor; 2: handwheel; 3: lifting motion;

4: magnetic drive; 5: cooling water jacket;

6: cooling water valve; 7: N₂ entrance;

8: exhaust valve; 9: safety valve; 10: pressure gauge;

11: thermocouple; 12: autoclave body; 13: heater;

14: PID temperature controller

1.4 生物油的分析表征

生物油的成分分析采用气相色谱质谱联用仪 (GC-MS, Agilent 6890N/5973) 进行测定。色谱条件为: 色谱柱 HP-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 载气为高纯氦气, 流量为 20 mL/min; 分流比为 40:1; GC 在初始温度 (50 ℃) 下停留 3 min, 然后以 5 ℃/min 升至 280 ℃, 停留 15 min。质谱条件: 电离方式为 EI; 电子能量为 70 eV; 20 ~ 500 amu 扫描。

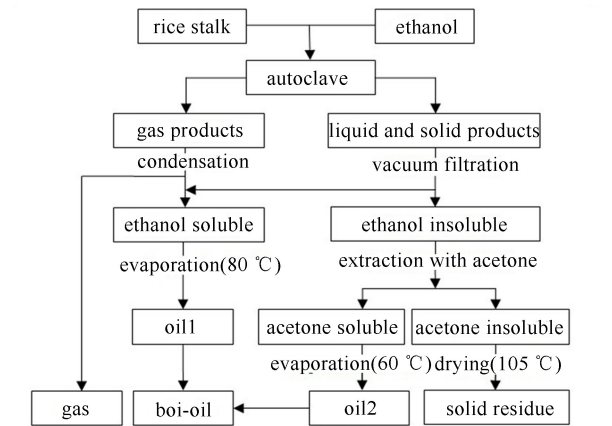


图 2 液化产物分离图
Figure 2 Procedure used for separation of liquefaction products

生物油的热值在自动量热仪 (长沙开元5E-AC) 上进行测试。生物油的水分测试由瑞士万通卡尔费休水分测定仪 (758KFD) 进行测试。生物油的运动黏度由运动黏度计测试, 采用 GB/T265-88 石油产品运动黏度测定法和动力黏度计算法。pH 值由上海宇隆 pH5-25C 型 pH 计测定。

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

基于乙醇的临界温度和压力分别为 243.1 ℃ 和 6.3 MPa, 选择考察的温度为乙醇的超临界区域, 具体为 250、275、300、325、350 和 375 ℃。图 3 为一次实验中温度和压力随时间变化的曲线。

图 4 为反应温度对稻秆液化产物收率的影响。温度是影响高压液化过程的关键因素, 液化温度不同, 产物分布也不同。研究中的液化实验在惰性氛围的高压釜内进行, 压力主要来自溶剂乙醇的蒸发和反应过程产生的气体。因此, 随着反应温度的升高, 釜内压力亦升高, 所以温度的影响实际上也伴随着压力的影响。

由图 4 可知, 随温度的升高气体收率逐渐增加, 液体收率在 275 ℃ 出现峰值后继而呈下降趋势。

这主要是由于液化温度过高会导致液体产物间形成较强的 C-C 键, 从而生成固体残渣, 即焦炭或沥青^[9]; 其次液化温度太高, 生物质液相产物会发生二次裂化反应, 生成较多的气体产物, 由于气体分子的平均自由程相对较大, 其气相重整的几率较小^[10], 以上两个因素导致液体收率随反应温度的升高而降低。

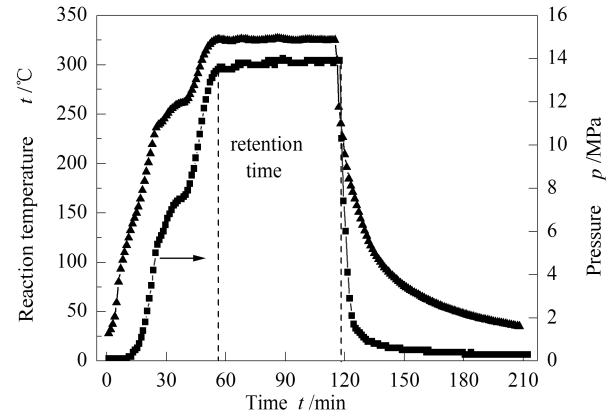


图 3 釜内温度和压力随时间的变化
Figure 3 Relationship between the reaction time and the temperature and pressure in the autoclave
temperature: 325 ℃; m_{RS} : 15 g;
ethanol usage: 150 mL; retention time: 60 min

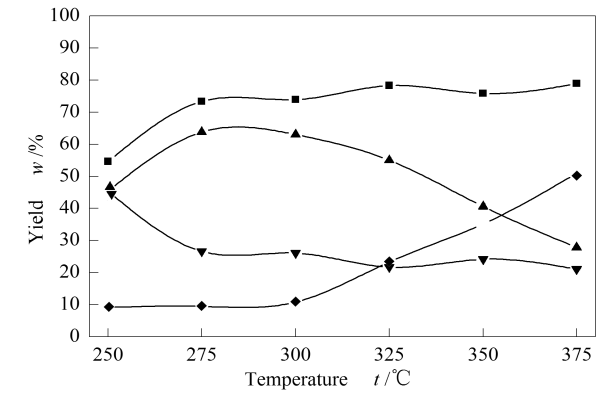


图 4 反应温度对稻秆液化产物收率的影响
Figure 4 Effect of temperature on the products yields
■: conversion; ▲: liquid yield;
▼: residue yield; ◆: gas yield
 m_{RS} : 15 g; ethanol usage: 150 mL; retention time: 60 min

实验中, 反应温度由 300 ℃ 升高到 375 ℃ 时, 固体残渣收率没有增加, 相反气体收率显著增加, 即气化效率得到加强, 主要是由于液相产物发生了二次裂化反应; 反应温度由 325 ℃ 提高到 375 ℃ 时, 稻秆转化率仅提高 0.61%, 而气体收率却增加了 15.85%, 气化效率进一步加强, 液化油收率急剧下降。结合稻秆液化的整体转化率及液化油收率, 实验认为稻秆液化的适宜温度为 325 ℃。

2.2 稻秆/乙醇比的影响

在反应温度和反应时间固定为 325 ℃ 和 60 min 的条件下考察稻秆/乙醇用量比对稻秆在亚/超临界乙醇中液化产物收率的影响,具体见图 5。

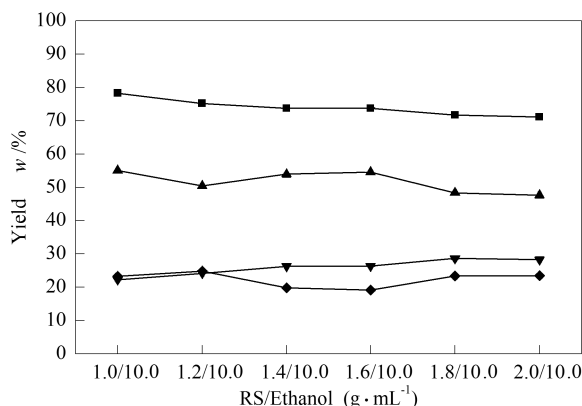


图 5 稻秆/乙醇用量比对产物收率的影响

Figure 5 Effect of RS/ethanol ratio on the products yields

■: conversion; ▲: liquid yield; ▼: residue yield; ◆: gas yield
temperature: 325 ℃; ethanol usage: 150 mL;
retention time: 60 min

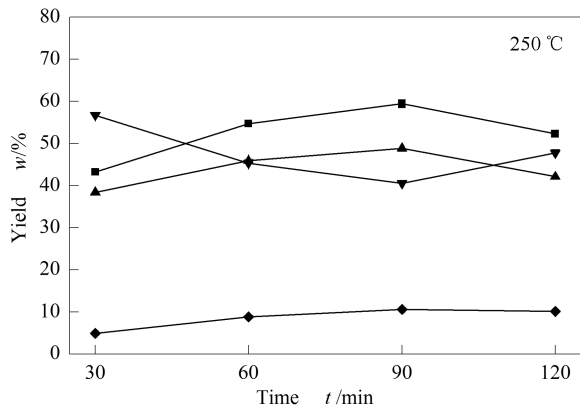


图 6 反应时间对稻秆液化产物收率的影响

Figure 6 Effect of residence time on the products yields

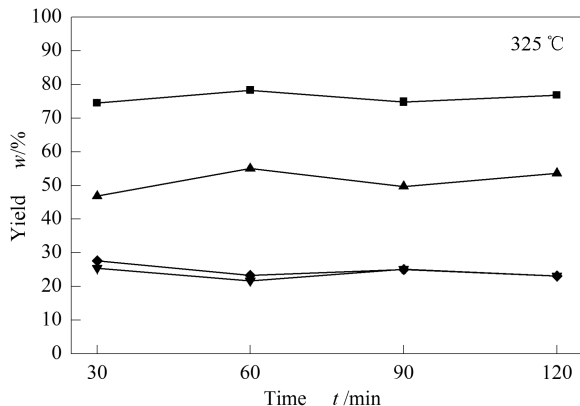
■: conversion; ▲: liquid yield; ▼: residue yield; ◆: gas yield
 m_{RS} : 15 g; ethanol usage: 150 mL

反应温度 250 ℃,反应时间为 90 min 时的转化率和液化油收率均达到最大值分别为 59.45% 和 48.86%;反应温度 325 ℃,反应时间为 60 min 时,转化率和液化油的收率均达到峰值分别为 78.32% 和 55.03%。这是因为高温(325 ℃)液化过程生成的气相产物与液相产物之间存在着动态平衡^[13],即油气之间的解聚反应^[14];低温(250 ℃)过程由于稻秆反应不完全转化率相对较低,且随反应时间的延长小分子物质会发生缩聚反应以至出现结焦,因此,气相和液相产物收率在达到峰值后会随之下降。鉴于

由图 5 可知,在一定的稻秆/乙醇比范围内生物油是不稳定的,由于油气之间发生相互转化,使得液体收率呈波动式下降趋势。主要原因是高压液化过程中乙醇分解产生的 $H\cdot$ 、 $HO\cdot$ 、 $CH_3\cdot$ 和 $CH_3CH_2\cdot$ 自由基可以起到抑制液化过程中产生的中间体缩合生成焦炭的作用^[11]。随着稻秆/乙醇比的增加,稻秆在溶剂乙醇中的溶解度下降,乙醇自由基的浓度相对降低^[1],因此,促进了焦炭的生成。与此同时纤维素热解产生的小分子与自由基结合能生成各种大分子酮类物质,而在较高的自由基浓度(稻秆/乙醇比在 1.0/10.0 ~ 1.6/10.0)下芳族酮又极不稳定,会分解成小分子酮、醇等其他物质^[12]。

2.3 停留时间的影响

水稻稻秆经高温液化后的气体、液体、残渣收率及转化率见图 6。由图 6 可知,低温液化时,气体、液体收率及转化率均随时间的延长先出现峰值然后趋于减小,而高温液化时,气体、液体收率及转化率均随时间的变化出现波动式的增减规律,且产物收率出现峰值的时间及大小也各不相同。



此,本实验的最佳反应时间为 60 min。

2.4 生物油的 GC-MS 及理化特性分析

2.4.1 生物油的 GC-MS 分析

图 7 为在温度为 325 ℃、稻秆/乙醇比为 1.0/10.0 (g/mL)、反应停留时间为 60 min 的条件下,稻秆液化得到的生物油总离子流图。依据保留时间、峰面积、特征碎片离子和谱图检索进行综合分析,并通过归一化计算出 78 种物质的相对含量,见表 2。其中,以酚类、酯类、酸酐、醇类和酮类为主及少量的酸类、烃类、醚类和呋喃,具体含量见图 8。

在检测出的所有化合物中,含量在 1% 以上的成分 9.13%,基本不含硫氮类化合物。
有 31 种,含量最高的异丁酸酐($RT=12.75\text{ min}$)占

表 2 生物油主要组分的 GC-MS 分析
Table 2 Major chemical compositions of bio-oil

No.	RT	Compound	Formula	Area %	No.	RT	Compound	Formula	Area %
1	2.12	acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	0.55	40	14.38	ethylidene cyclooctane	C ₁₀ H ₁₈	0.46
2	2.54	1-butanol	C ₄ H ₁₀ O	1.01	41	14.63	phenol, 2,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	1.74
3	2.58	2-buten-1-ol	C ₄ H ₈ O	0.73	42	14.79	1,3-cyclopentanedione, 2-ethyl-2-methyl-	C ₈ H ₁₂ O ₂	1.21
4	2.91	1,2-ethanediol	C ₂ H ₆ O ₂	1.15	43	14.90	phenol, 4-ethoxy-	C ₈ H ₁₀ O ₂	1.39
5	3.56	propylene glycol	C ₃ H ₈ O ₂	0.88	44	15.27	cyclobutanecarboxylic acid, undec-10-enyl ester	C ₁₆ H ₂₈ O ₂	0.87
6	4.93	propanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester	C ₅ H ₁₀ O ₃	0.77	45	15.47	phenol, 4-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	4.89
7	5.60	3-hexanol, 4,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₈ O	0.56	46	15.74	butanedioic acid, diethyl ester	C ₈ H ₁₄ O ₄	1.58
8	6.03	2-furanmethanol	C ₅ H ₆ O ₂	1.52	47	15.89	phenol,2-ethyl-4-methyl-	C ₉ H ₁₂ O	1.60
9	6.34	1-hexanol	C ₆ H ₁₄ O	0.49	48	16.10	phenol,2-methoxy-4-methyl-	C ₈ H ₁₀ O ₂	1.70
10	6.77	2-furanol, tetrahydro-2-methyl-	C ₅ H ₁₀ O ₂	0.55	49	16.49	diethyl methylsuccinate	C ₉ H ₁₆ O ₄	1.13
11	7.40	butanoic acid, 2- hydroxy-, ethyl ester	C ₆ H ₁₂ O ₃	1.53	50	16.58	2(3H)-benzofuranone, hexahydro-3-methylene-	C ₉ H ₁₂ O ₂	0.69
12	7.61	butyrolactone	C ₄ H ₆ O ₂	1.14	51	16.97	1,5,5-trimethyl-6- methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	0.96
13	7.88	propane, 2-ethoxy-	C ₅ H ₁₂ O	0.98	52	17.19	phenol,4-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂ O	0.87
14	8.33	cyclopentanone, 2-ethyl-	C ₇ H ₁₂ O	0.63	53	17.30	butanedioic acid, 2-isopropenyl-2-methyl-	C ₈ H ₁₂ O ₄	1.84
15	8.66	ethyl trans-2-pentenoate	C ₇ H ₁₂ O ₂	0.57	54	17.45	benzene,1-ethyl-4-methoxy-	C ₉ H ₁₂ O	0.94
16	8.96	hexanoic acid, ethyl ester	C ₈ H ₁₆ O ₂	0.45	55	17.57	2,6-dimethyl-8-oxoocta-2, 6-dienoic acid, methyl ester	C ₁₁ H ₁₆ O ₃	0.89
17	9.13	2-cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C ₆ H ₈ O	0.71	56	18.06	3-cyclohexene-1-methanol, $\pi\pi$ 4-trimethyl-, propanoate	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	0.93
18	10.00	phenol	C ₆ H ₆ O	1.93	57	18.22	geranyl isovalerate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	1.08
19	10.17	4-[1,3]dioxan-2-yl-3,4- dimethylcyclohex-2-enone	C ₁₂ H ₁₈ O ₃	2.17	58	18.55	phenol,4-ethyl-2-methoxy-	C ₉ H ₁₂ O ₂	4.33
20	10.24	hexanoic acid, ethyl ester	C ₈ H ₁₆ O ₂	1.00	59	18.72	hexanedioic acid, monoethyl ester	C ₈ H ₁₄ O ₄	0.81
21	10.52	3-hexenoic acid, ethyl ester	C ₈ H ₁₄ O ₂	0.72	60	18.93	1,4-benzenediol, 2,5-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O ₂	1.01
22	11.02	2-cyclopenten-1- one, 2,3,4-trimethyl	C ₈ H ₁₂ O	0.65	61	19.48	thymol	C ₁₀ H ₁₄ O	1.24
23	11.22	2-cyclohexen-1-one, 3,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₂ O	0.61	62	20.39	2,5-diethylphenol	C ₁₀ H ₁₄ O	1.22
24	11.43	2-cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C ₇ H ₁₀ O	1.28	63	20.48	benzenepropanoic acid, ethyl ester	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	1.43
25	11.60	2-hexenoic acid,ethyl ester	C ₈ H ₁₄ O ₂	1.05	64	20.89	phenol,2, 6-dimethoxy-	C ₈ H ₁₀ O ₃	0.97
26	12.04	π d-Glucopyranoside, methyl 3,6-anhydro-	C ₇ H ₁₂ O ₅	1.37	65	22.57	phenol,2- methoxy-4-propyl-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	0.74
27	12.18	phenol, 3-methyl-	C ₇ H ₈ O	1.33	66	24.86	4-ethyl-2,5-e	C ₁₂ H ₁₉ NO ₂	0.87

No.	RT	Compound	Formula	Area %	No.	RT	Compound	Formula	Area %
28	12.59	6-hydroxymethyl-5-methyl-bicyclo	C ₈ H ₁₂ O ₂	0.73	67	26.82	dimethoxyphenethylamin		
29	12.75	propanoic acid, 2-methyl-, anhydride	C ₈ H ₁₄ O ₃	9.13	68	27.78	5-tert-butylpyrogallol	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	0.82
30	12.82	2-t-butyl-5-propyl-[1,3]dioxolan-4-one	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	1.61	69	29.80	2,4-hexadienedioic acid, 3,4-diethyl-, dimethyl ester	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	0.43
31	12.94	2-cyclohexen-1-one, 3,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₂ O	0.55	70	30.42	1-dodecanol, 3,7,11-trimethyl-	C ₁₅ H ₃₂ O	0.64
32	13.05	phenol, 2-methoxy-	C ₇ H ₈ O ₂	2.57	71	31.12	ethyl-π(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-propionate	C ₁₂ H ₁₆ O ₄	0.50
33	13.32	spiro[2.3]hexan-5-one, 4,4-diethyl-	C ₁₀ H ₁₆ O	0.63	72	32.70	hexadecanoic acid, ethyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.52
34	13.40	cyclohexene, 3-(1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₆	0.79	73	33.53	pentadecanoic acid, ethyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	2.80
35	13.58	phenol, 2,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.56	74	34.10	hexadecanoic acid, ethyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.43
36	13.71	cyclohexaneethanol, 4-methyl-πmethylene-, trans-	C ₁₀ H ₁₈ O	0.53	75	34.14	heptadecanoic acid, ethyl ester	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	0.68
37	13.86	propanoic acid, 3-(2-hydroxycyclobutylidene)-2-methyl-	C ₈ H ₁₂ O ₃	0.78	76	34.27	ethyl oleate	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	0.76
38	13.94	2-cyclopenten-1-one, 2,3,4,5-tetramethyl-	C ₉ H ₁₄ O	0.45	77	35.54	ethyl oleate	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	0.75
39	14.28	spiro[2.3]hexan-5-one, 4,4-diethyl-	C ₁₀ H ₁₆ O	0.53	78	36.13	octadecanoic acid, ethyl ester	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0.91
							methyl19-methyl-eicosanoate	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	0.47

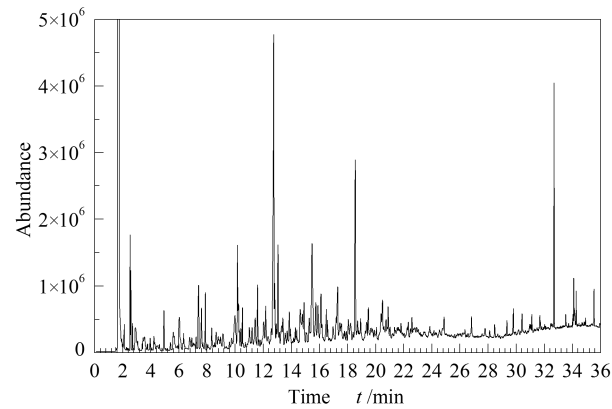


图 7 生物油的总离子流色谱图
Figure 7 Total ion chromatograms of bio-oil

由图 8 可知,稻秆液化油中的主要物质为酚类(28.91%)和酯类(23.27%),两者之和占总含量的50%左右。其次为异丁酸酐,相对百分含量为9.13%;醇类化合物8种,相对含量为6.98%,主要为正丁醇(1.01%)、巴豆醇(0.73%)、乙二醇(1.15%)、丙三醇(0.88%)和糠醇(1.52%);酮类化合物7种,相对含量为6.09%,主要为2-乙基环戊酮(0.63%)、3-甲基-2-环戊烯-1-酮(0.71%)、茱

莉酮(0.65%)、3,4-二甲基环己烯酮(0.55%)和2,3,4,5-四甲基-2-环戊烯酮(0.45%)。液化油中的酸类物质主要为乙酸(0.55%)、丙酸(0.78%)和丁二酸(1.84%),相对含量为3.17%;烃类物质主要为不饱和烃,相对含量为2.21%,包括乙烯基环辛烷烃(0.79%)、环乙烯烃(0.46%)和环己烯(0.96%);醚类化合物2种,相对含量为1.92%,包括乙基异丙基醚(0.98%)和4-乙基苯甲醚(0.94%)。

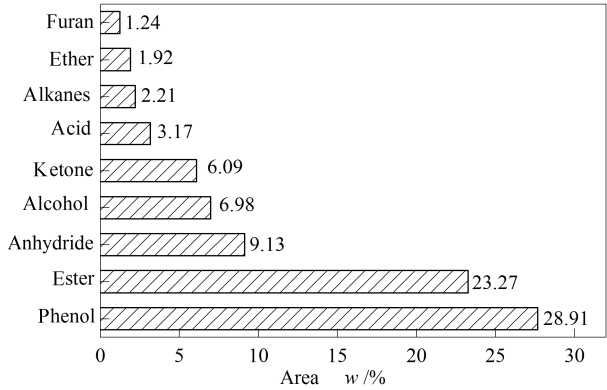


图 8 生物油中各类物质的相对含量图
Figure 8 Relative content of main compounds groups in bio-oil

2.4.2 生物油的基本特性

在最佳液化条件下得到的生物油的基本物化特性见表 3。其中,生物油的水分含量相对较低,为 2.2%。生物油的热值为 28.95 MJ/kg,约为稻秆热值的 1.6 倍。

表 3 生物油的物化特性
Table 3 Physicochemical properties of bio-oil

Item	Value
pH value	5.0 ~ 6.0
Calorific value $Q/(MJ \cdot kg^{-1})$	28.95
Kinematic viscosity at 40 °C $\mu/(mm^2 \cdot s^{-1})$	5.63
Density at 20 °C $\rho/(kg \cdot m^{-3})$	727.31
Water content $w/\%$	2.2

3 结 论

在稻秆/乙醇为 1/10 (g/mL)时,随着反应温度的升高转化率及液相收率先增加后减小。乙醇处于超临界状态,在反应温度达到 250 °C,压力维持在 6.9 MPa 左右时,稻秆的转化率仅为 54.67%,随着温度升高至 325 °C,压力达到 13.9 MPa 左右,转化率达到78.32%,继续升高温度至 375 °C,压力达

到19.8 MPa 左右,转化率提高到 78.93%,增幅较小。

反应温度为 325 °C,反应时间为 60 min 时,随着稻秆加入量的增加,溶剂乙醇的相对含量减少,目标产物的收率也随之降低。稻秆/乙醇的最佳比例为1.0/10.0 (g/mL)。

温度为 325 °C时随着反应时间的延长,液化反应朝着使大分子油产物分解成热稳定性差的小分子物质或小分子物质再缩聚生成残渣的方向进行;反应温度为 250 °C时,转化率及油气收率均在达到各自的峰值后缓慢下降。稻秆适宜的液化时间为 60 min,反应温度为 325 °C,此时稻秆的转化率为 78.32%,液化油收率为 55.03%。

生物油的 GC-MS 分析结果显示,稻秆高压液化生物油的主要成分为酚类和酯类,占总量的 50% 左右。在检测出的 78 种物质中,其中,含量大于 1% 的有 31 种,其总含量为 59.97%。

稻秆液化油呈酸性,其热值为 28.95 MJ/kg,黏度为 5.63 mm²/s,水分相对含量为 2.2%。

参考文献

[1] 赵炜. 农作物秸秆在亚/超临界醇中的液化[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2009. (ZHAO Wei. Liquefaction of crop stalks in sub and supercritical alcohols[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2009.)

[2] YANG Y F, FENG C P, INAMORIB Y, MAEKAWAC T. Analysis of energy conversion characteristics in liquefaction of algae[J]. Resour Conserv Recycl, 2004, **43**(1), 21-33.

[3] QIAN Y J, ZUO C J, TAN J, HE J H. Structural analysis of bio-oils from sub-and supercritical water liquefaction of woody biomass[J]. Energy, 2007, **32**(3): 196-202.

[4] JADE C, PATTARAPAN P. Bio-oil from hydro-liquefaction of bagasse in supercritical ethanol[J]. Energy Fuels, 2010, **24**(3): 2071-2077.

[5] JAVAID A, NOR AISHAH SAIDINA A. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass[J]. Renew Sust Energy Rev, 2011, **15**(3): 1615-1624.

[6] 刘华敏, 解新安, 丁年平, 刘焕彬, 黄璐怡. 亚/超临界乙醇液化玉米秸秆反应路径与机理[J]. 农业工程学报, 2010, **26**(6): 277-282. (LIU Hua-min, XIE Xin-an, DING Nian-ping, LIU Huan-bin, HUANG Lu-yi. Liquefaction reaction pathway and mechanism of cornstalk in sub-and super-critical ethanol[J]. Transactions of the CSAE, 2010, **26**(6): 277-282.)

[7] 郑朝阳, 解新安, 陶红秀, 郑璐丝, 李雁. 亚/超临界乙醇液化秸秆纤维素解聚反应研究与机理初探[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(5): 526-532. (ZHENG Chao-yang, XIE Xin-an, TAO Hong-xiu, ZHENG Lu-si, LI Yan. Depolymerization of stalk cellulose during its liquefaction in sub-and supercritical ethanol[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, **40**(5): 526-532.)

[8] ZHOU D, ZHANG S C, FU H B, CHEN J M. Liquefaction of macroalgae enteromorpha prolifera in sub-/supercritical alcohols: Direct production of ester compounds[J]. Energy Fuels, 2012, **26**(4): 2342-2351.

[9] 颜涌捷, 任铮伟. 纤维素连续催化水解研究[J]. 太阳能学报, 1999, **20**(1): 55-58. (YAN Yong-jie, REN Zheng-wei. Continuous catalytic hydrolysis of cellulose[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 1999, **20**(1): 55-58.)

[10] ZHONG C L, WEI X M. A comparative experimental study on the liquefaction of wood[J]. Energy, 2004, **29**(11): 1731-1741.

[11] TAO H X, XIE X A, TANG C Z, TIAN W G. Mechanism of ketones formation from cellulose liquefaction in sub-and supercritical ethanol[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, **41**(1): 60-66.

[12] LI H, YUAN X Z, ZENG G M, TONG J Y, XIE W. Effect of mixed solvent on the sub-and supercritical liquefaction of agricultural waste[J]. Transactions of the CSAE, 2008, **24**(5): 200-203.

[13] 秦岭, 吴玉龙, 邹树平, 陈镇, 杨明德, 陈恒志. 杜氏盐藻在亚/超临界水中液化制生物油[J]. 太阳能学报, 2010, **31**(9): 1079-1084. (QIN Ling, WU Yu-long, ZOU Shu-ping, CHEN Zhen, YANG Ming-de, CHEN Heng-zhi. Experimental research on direct liquefaction of microalgae in subcritical/supercritical water[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2010, **31**(9): 1079-1084.)

[14] ANASTASAKIS K, ROSS A B. Hydrothermal liquefaction of the brown macro-alga laminaria saccharina: Effect of reaction conditions on product distribution and composition[J]. Bioresour Technol, 2011, **102**(7): 4876-4883.