

生物质裂解油老化行为与机理研究

熊万明, 傅尧*, 陆强, 郭庆祥*

中国科学技术大学安徽省生物质洁净能源重点实验室, 合肥 230026

* 联系人, E-mail: fuyao@ustc.edu.cn; qxguo@ustc.edu.cn

2009-01-09 收稿, 2009-06-16 接受

国家重点基础研究发展计划资助项目(编号: 2007CB210205)

摘要 在普通加热方式的基础上, 采用微波和氧气辅助的方式对生物油老化行为进行了研究, 并采用质谱仪(MS)和荧光显微镜对老化油进行了表征. 通过比较生物油老化前后的成分及其含量变化, 并根据该变化对生物油老化的机理进行了初步的研究. 结果表明, 老化油容易分层, 其物理特性和成分变化较大, 且空气中的氧气会加速其老化; 经过老化处理, 生物油中可测组分的绝对含量降低到原来的40%左右, 而含有醛基和烯基的化合物的含量下降到原来的10%以下, 加入一定量的过氧乙酸或酸碱会加剧这种变化; 在生物油老化过程中以聚合反应为主, 并伴有一定量的缩合和酯化反应. 因此, 采用隔绝空气和除去生物油中的酸可以有效地延缓和抑制老化反应的发生.

关键词

生物油
老化
聚合
洁净能源

生物质作为一种可以直接转化为液体燃料的可再生资源具有广阔的研究价值, 而将其进行快速裂解并液化制备生物油是目前能源领域的一个研究热点^[1-7]. 但是生物质的3种主要组分纤维素、半纤维素和木质素, 在裂解过程中受热裂解不完全同步, 产物组成非常复杂. 该过程中所得到的生物油是一种热力学不平衡的产物, 其化学成分易向平衡方向转化, 因此现阶段的生物油具有易老化的特点, 在受热或者光照的情况下更为明显. 老化后的生物油容易分层, 影响其燃料性质, 所以, 缓解和抑制生物油的老化, 有利于拓宽其应用范围. 而探究生物油的老化机理有利于寻找到更为合适和高效的方式来提高生物油的稳定性. 此外, 通过对生物油老化机理的研究, 有助于加深了解生物质裂解成小分子化合物的选择性和规律性, 具有一定的研究意义和实用价值.

生物油的组成十分复杂, 并且受原材料和裂解工艺的影响比较大, 且油品物化特性非常复杂, 所以

如何有效地检测和分析老化后的油品一直是个难点问题. 目前, 对生物油老化研究的报道主要是围绕物理特性方面的报道. Pèrez研究小组^[8]首先研究了在80 °C条件下老化的生物油的油相和水相的含量变化, 通过GPC表征了在老化过程中的分子量变化现象; 还重点考察了生物油老化前后对不锈钢和铜的腐蚀性能, 并以此来说明生物油老化的变化规律. Chaala等^[9]从老化过程中水分和分子量等方面的变化, 阐述生物油的存储稳定性和受热的影响. Fratini等^[10]采用小角度中子散射(SANS)发现生物油是一种连续性的流体和裂解木质素微粒混合的复杂性流体, 同时通过模型实验发现木质素单元的二聚到四聚现象, 呈交叉型结构, 通过辅助计算定性说明生物油老化过程中的木质素单元的聚合规律. 此外, Diebold^[11]从化学理论上分析生物油老化过程所包含的反应, 并列举了这些反应的可靠依据. 国内对生物油老化的专门研究比较少, 相关的文献报道^[12,13]也主要是通过

引用格式: 熊万明, 傅尧, 陆强, 等. 0B 生物质裂解油老化行为与机理研究. 科学通报, 2009, 54: 2188-2195

Xiong W M, Fu Y, Lu Q, et al. Aging behavior and mechanism of bio-oil (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2009, 54: 2188-2195, doi: 10.1360/972009-50

黏度随时间的变化来简单阐述生物油的老化现象. 本研究采用加热、通氧气等方式对生物油进行老化; 并根据生物油老化过程中组分的变化, 推理合理的老化机理, 从分子层面探究生物油老化的变化规律; 从而更清晰地了解生物油的特性, 以及有目的地缓解或抑制老化反应的发生.

1 实验

(i) 原料和设备. 生物油是由安徽易能公司提供的. 其生产工艺条件: 原材料为稻壳, 设备为中试装置(处理量为 2 t/h 的流化床), 裂解温度为 500~550 , 保留时间为 1 s, 快速热解液化制得. 粗生物油是呈棕黑色的液体, 流动性较好, 水溶性较好. 其理化特性见表 1. 其他化学试剂均为分析级, 未经预处理.

实验所用检测设备如下: 氧弹量热计(XRY-1B, 上海昌吉); 采用精密 pH 计(PHS-25, 上海精科); Karl Fischer 水分测定仪(KF-II, 上海精科); 黏度测定器(SYD-265H, 上海昌吉); ESI 源质谱仪(LCQ Advantage MAX, Finnigan); 荧光显微镜(IX70, Olympus).

气相色谱-质谱联用仪(Trace DSQII, Thermo)测试条件: 色谱分离柱为 TR-5SM(30 m×0.25 m× 0.25 μm); 采用 99.999% 纯度的高纯氦气为载气, 流量为 1 mL/min, 分流比 1 : 80; 气化温度 300 , 检测器温度设定为 280 , 程序升温从 40 (保留 3 min), 4 /min 升到 280 (保留 3 min); 质谱检测采用 EI 源 70 eV; 检测范围 $m/z= 20\sim 400$, 扫描频率为 500 amu/s. 物质识别的依据为 NIST 标准库及生物油成分特性.

(ii) 生物油的老化. (1) 常规加热方式老化生物油. 将一定量的生物油置于带有回流冷凝装置的圆底烧瓶中, 在冷凝管上端套一个小气球, 防止生物油中的组分损失, 48 h 内损失<1% (质量分数); 120 h 内损失<3%. 将其在 80 分别加热 6, 12, 24, 48, 72, 120 h; 此外, 为了避免空气对生物油的作用, 在氦气保护下, 进行了相应的 6 个时间段的对照实验.

(2) 过激方式老化生物油. 取一定量生物油(a)进行下面 3 种方式老化处理: 于微波炉中进行加热老化, 具体操作为: 第一次于微波炉中加热 60 s 后取出, 冷却 15 s; 然后每次加热 20 s 后, 接着冷却 15 s; 如此重复 15 次. 得油样(b); 于 110 条件下, 通入纯氧气(20 mL/min), 辅助老化 12 h, 得油样(c); 于 240 环境下, 进行老化 6 h, 得油样(d). 所有老化油放置至室温后再进行分析测定.

2 结果与讨论

2.1 生物油的特性和成分分析

生物油的组分复杂, 多达数百种, 除水分之外, 主要为含氧量高的羧酸、醛酮、酚等有机物. 我们对实验所用的稻壳裂解油进行了一些基本的理化性质的测试, 其具体结果见表 1. 其水分含量高达 34.5%, 因此含氧量比较高(51.37%); 其他物化特性基本上都符合文献报道的生物油^[14~16].

表 1 生物油理化特性

特性	数据
水分(%)	34.5
热值/MJ · kg ⁻¹	16.1
黏度/mm ² · s ⁻¹	11.03
密度/g · mL ⁻¹	1.16
pH 值	3.0
元素分析(%)	
碳	39.92
氢	7.84
氧	51.73
氮	0.51
颜色	棕黑色

此外, 利用高分辨裂解气相色谱质谱联用技术(py-GC-MS)对生物油的成分进行分析(图 1), 其中, 通过 py-GC-MS 的热裂解部分的加热功效, 将生物油在 300 环境下气化; 气化后的生物油组分由载气导入 GC-MS 检测器中检测. 这样操作的优点有三方面: 避免了有机溶剂所带来的含量误差, 尤其是低沸点组分容易被溶剂覆盖; 避免油品中大分子量物质残留于色谱柱中; 同时提高老化后油品分析的可靠性. 我们发现生物油的总离子流图分离效果和响应程度均比较好.

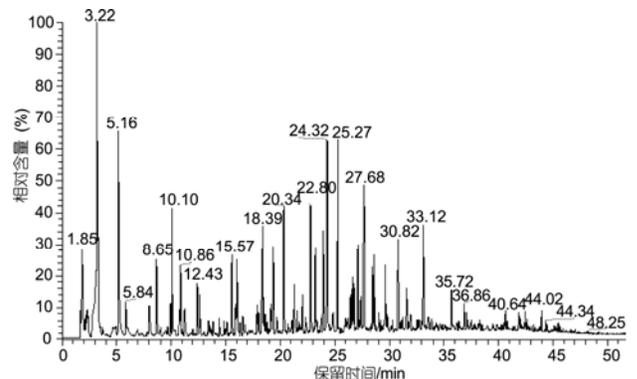


图 1 生物油的 GC-MS 总离子流图

表2 生物油的化学成分及其面积百分比

编号	R.T.	化合物名称	A%	编号	R.T.	化合物名称	A%
1	1.85	甲醇	0.74	32	22.81	4-乙基苯酚	2.22
2	3.22	羟基乙醛	5.22	33	23.25	4-羟基环戊烯酮	1.98
3	3.33	乙酸	11.29	34	24.32	邻苯二酚	7.85
4	3.70	羟基乙酸	0.29	35	25.27	苯并二氢呋喃	3.19
5	4.90	丙酸	0.88	36	25.98	4-丙基苯酚	0.84
6	5.18	羟基丙酮	5.15	37	26.63	4-甲基邻苯二酚	2.14
7	5.84	乙二醇	1.01	38	27.68	2-甲基-1,3-苯二酚	5.01
8	6.97	丁酸	0.28	39	28.64	4-乙基-2-甲氧基苯酚	2.76
9	7.42	环戊烯酮	0.16	40	29.66	4-烯丙基-2-甲氧基苯酚	2.21
10	8.01	羟基丁酮	0.98	41	30.27	3,4-二甲氧基苯酚	0.36
11	8.65	乙酰氧基乙酸	1.86	42	30.82	4-乙基-1,2-苯二酚	2.79
12	9.68	丙酮酸甲酯	0.51	43	31.61	5-烯丙基-2-甲氧基苯酚	1.52
13	10.10	丁二醛	2.81	44	32.56	4-甲基-3-羟基苯甲醛	0.53
14	10.86	糠醛	2.40	45	33.12	4-丙烯基-2-甲氧基苯酚	2.99
15	12.01	乙酸羟基丙酮酯	0.35	46	33.57	4-羟基-3-甲氧基苯甲酸	0.83
16	12.43	1,2-环戊二酮	1.48	47	34.62	3-甲氧基苯乙醇	0.25
17	13.45	4-甲基环戊烯酮	0.71	48	35.09	1,2-二甲基萘	0.32
18	13.88	5,9-十二碳烯酮	0.41	49	35.72	3-羟基-4-甲氧基苯乙醇	1.08
19	14.44	糠醇	0.39	50	36.86	4-羟基-3-甲氧基苯丙酮	0.21
20	14.87	1-羟基丁酸	0.63	51	37.15	左旋葡聚糖	0.65
21	15.57	苯酚	1.65	52	38.28	3,4-二甲氧基苯甲醛	0.70
22	16.04	2-氢呋喃酮	2.09	53	38.52	4-羟基-3-甲氧基苯乙醇酮	0.10
23	16.58	5-甲基呋喃酮	0.68	54	38.99	2,2-二甲基苯并呋喃	0.27
24	17.11	3-甲基-1,2-环戊二酮	0.44	55	39.87	4-羟基-3-甲氧基苯乙酸	0.32
25	18.39	2-甲苯酚	3.98	56	40.64	1,2-二苯基丙烯	0.93
26	19.36	4-十一醇	2.27	57	41.40	3-羟基联苯	0.15
27	19.69	对甲氧基苯酚	0.72	58	41.87	4-羟基-3,5-二甲氧基苯乙醇	0.51
28	20.34	3-乙基环戊烯酮	2.42	59	42.47	蒎、菲	0.69
29	21.08	4-甲基呋喃酮	0.77	60	44.02	9-甲基蒎	0.95
30	21.28	2,4-二甲基苯酚	1.20	61	45.12	丁烯二酸辛酯	0.45
31	22.05	1,2,4-苯三酚	1.46	62	47.03	四稠环	0.13

对图谱中相对含量高于 0.1% 的物质进行了检索, 其结果归纳于表 2 中. 生物油的成分中, 酸的含量约 16%, 醛酮含量接近 20%, 醇和酯的含量为 10%, 呋喃类和环戊酮类衍生物也高达 10%, 酚类及其衍生物的含量在 40% 左右. 值得注意的是, 这只是面积的相对含量, 不代表其在生物油中的质量的含量.

2.2 生物油老化研究

通过常规方式老化所得油品, 生物油质量的损失在标准的要求之内; 经加热 48 h 的生物油出现轻微的分层现象, 而加热 72 h 和 120 h 的油品室温放置一段时间后便明显分层; 其水分和黏度测量都是上层轻组分的数据(图 2 和 3). 生物油中的水分随老化时间延长而逐渐增加, 在后期出现较大程度的分层, 水分接近 50%; 对比空气和氩气环境保护下的两个

体系的水分变化程度, 结果表明, 在 24 h 内, 氩气保护的生物油水分略有增长, 而空气环境下的体系水分增加明显, 说明空气中的氧会促进老化反应的发生, 但随着老化时间的延长, 生物油中各种组分充分接触, 并由于酸的催化效果均开始更深程度的老化. 这些现象也可以通过生物油的黏度变化来体现. 在氩气保护下的生物油在 48 h 内黏度呈增长的趋势, 而空气条件下的生物油黏度开始增加较大, 但是后来出现轻微分层, 而上层的液体中主要是小分子物质和水分, 所以黏度开始呈下降的趋势. 在 48 h 后下降特别明显, 同时油品的分层也特别明显. 有趣的一点是, 这些老化后的生物油的 pH 值基本没变化, 仍然在 2.9~3.0 之间, 所以, 可以认为生物油中的酸的含量没有增多. 依据文献[13]中所持的观点, 氧气和

生物油中的有机物易形成过氧化物；而生成的过氧化物可以催化其他物质聚合，从而体系物质的极性差距增大，分层加剧。因此，采用隔绝空气可以在一定程度上缓解老化的速度。此外，在放大老化程度的试验中，提高老化反应的温度，将生物油在 240 的环境下老化 6 h，冷却后生物油体系分层明显。小心将上层液体倒出，瓶底黏稠物质的质量为 62%，可见老化程度较深。

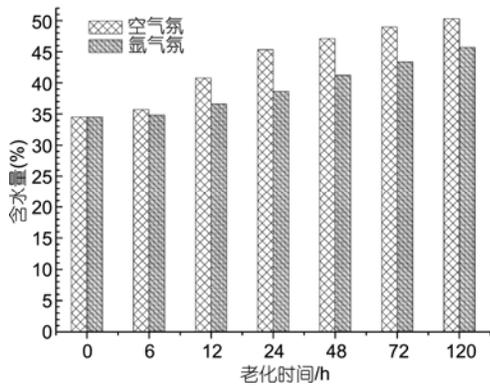


图2 生物油老化过程中的水分随时间的变化

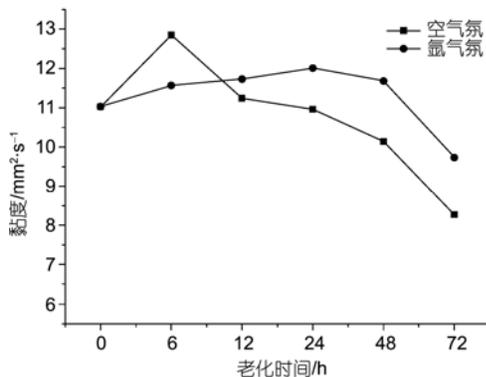


图3 生物油老化过程中的黏度随时间的变化

为了更加方便地明确氧气对生物油老化过程的影响效果，生物油通入氧气辅助老化 12 h 后也明显分层，而且底层含有接近 70% 沥青状的黏稠物。老化

程度相对于简单加热的方式更为深一些。另外，我们还尝试了微波方式老化生物油，和上面所述的油品不同，该老化油没有发生分层的现象。由于生物油分层后的黏度和水分不能代表整个体系的老化状态，我们试图通过光学显微镜来体现这些老化程度上的区别(见图 4)。将各个油样摇晃均匀后，取少量于载玻片上，然后在显微镜放大 200 倍的状态下，观测和拍摄油品状貌。原油(a)处于一个均相的状态，而经过微波加热后的油(b)，出现了部分的黑点，说明有部分大分子团的形成；但整个体系基本还是一个均相，即老化程度比较轻。经氧气辅助老化的油(c)出现黑色斑点更多，且粒径更大，并出现油水分相的现象，说明该老化油的老化程度更深；而高温加热(d)产生的水泡更多，同时出现较多暗斑，说明体系的水分更多。通过比较(c)与(d)还可以发现：以氧气辅助的老化处理更易形成大分子团(聚合物)；而在高温老化方式的处理中，体系温度升高，增加了羟醛缩合和醇羟基的消去等反应的概率，从而水分明显增加，即水泡明显增多。

比较生物油老化前后的分子量的变化，可以从另一个更直观的角度来了解生物油老化的趋势。在试验中采用 ESI 源的质谱(MS)技术来表征油品老化前后的分子量分布。以甲苯为溶剂，分别萃取原油和老化油(c)，再利用 Ms 检测各萃取组分的分子量分布情况，结果见图 5。在原油中分别在 280 Da 和 580 Da 出现两个对称峰；老化后的油样在 280 Da 处的响应强的峰减少明显，而在 400 Da 左右却增多比较明显，说明在 400 Da 左右有一些新的分子生成。这些结果说明，在生物油老化过程中，许多小分子发生了反应，生成了分子量更大的物质；在 600~1400 Da 区间响应的峰也有增加，但不明显。这主要归因于下面三方面：(1) 分子量越大，结构越复杂，因此电离发生也更为复杂，从而在 MS 中响应不是很好；(2) 随着老化程度加深，部分分子中的羟基官能容易发生消除反应而消失，从而分子电离更困难，即不产生响应的信号；

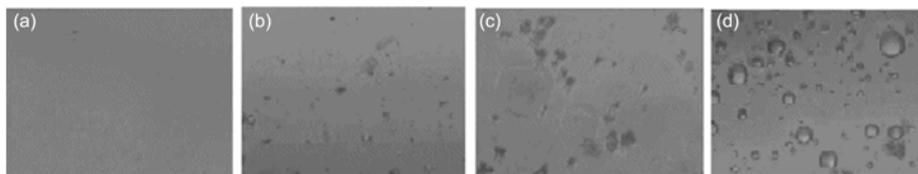


图4 生物油老化前后的光学显微镜图(放大 200 倍)

(a) 原油; (b) 微波处理; (c) 通氧气加热到 160 ; (d) 加热到 240

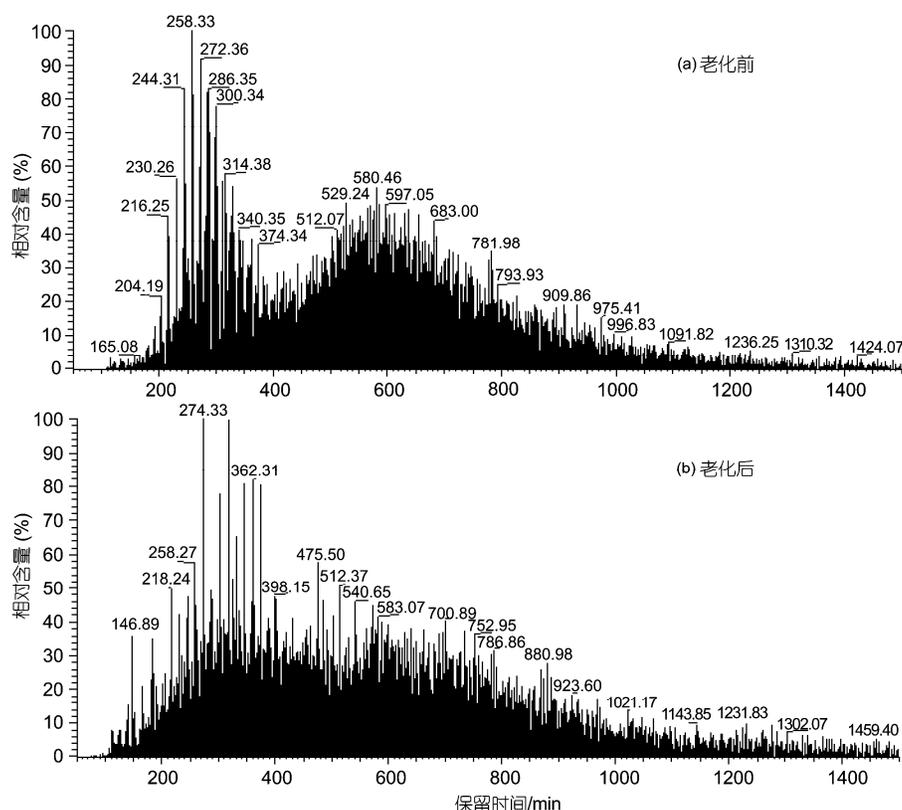


图5 生物油老化前(a)和老化后(b)的MS图谱(甲苯萃取)

(3) 由于测试样品为甲苯萃取物, 分子量越高越难萃取. Xu等人^[17]利用MS分析了生物油时, 通过施加不同强度的电离能对老化油进行研究, 所得结果与本研究相似.

图4和图5均说明在生物油老化过程中存在一些化学反应, 而这些反应决定着生物油老化后的物化特性. 因此, 我们试图通过了解生物油老化前后物种的变化, 从而探究生物油的老化的机理. 通过对比生物油老化前后的GC-MS图谱(图6), 虽然整体上好像没有什么变化, 但是仔细分析其绝对含量和相对含量后可以发现, 生物油中许多成分发生了明显的变化. 经比较原油(a)与微波处理油(b)的图谱, 微波老化油的成分相对含量变化不明显, 说明微波处理老化的程度相对比较轻, 这和显微镜观测的结果相吻合. 与微波老化油的结果不同, 经高温加热 240 的老化油(d)和 160 通氧气加热的老化油(c)的可测组分的绝对含量下降到原油的 40%左右, 意味着部分可检测的物质形成大分子物质而不能气化, 从而降低了体系的浓度, 这与图4和图5的结果相吻合. 除了绝对含量的变化之外, 生物油中许多成分的相对含量也发

生了明显的变化. 图6中标记了几种相对含量降低90%以上的化合物(相对含量的变化是以羟基丙酮RT=5.18 min来衡算的), 如RT=10.10 min的丁二醛和25.27 min的苯并二氢呋喃等物质; 此外, 还检索相对含量降低60%以上的物质, 发现主要是含有醛基和双键的化合物, 如4-丙烯基-2-甲氧基苯酚(RT=33.12 min, 其分析和标准质谱见图7)和羟基乙醛等. 需要指出的是: 极个别的物质的相对含量是增加的, 如RT=3.70 min的羟基乙酸(增长约30%); 另外, 我们还在老化油(c)和(d)中发现少量在原油中没有的化合物.

如上所述, 含量降低60%以上的这些物质都是比较活泼的物质, 容易发生聚合、氧化、加成等类型的有机反应. 我们根据文献[10]所提出的化学反应原理, 在排查了上述物质的可能转变的基础上, 拟出了聚合反应类型的方程式1和非聚合反应类型的方程式2.

方程式1所示的聚合反应主要通过酸催化或者自由基聚合的机理形成高分子化合物. 为了验证这一点, 我们采用了向生物油中分别加入过氧乙酸和浓度为20%的硫酸. 结果表明, 环外含有双键或醛基的酚类化合物含量降低了90%以上, 但在结果中没

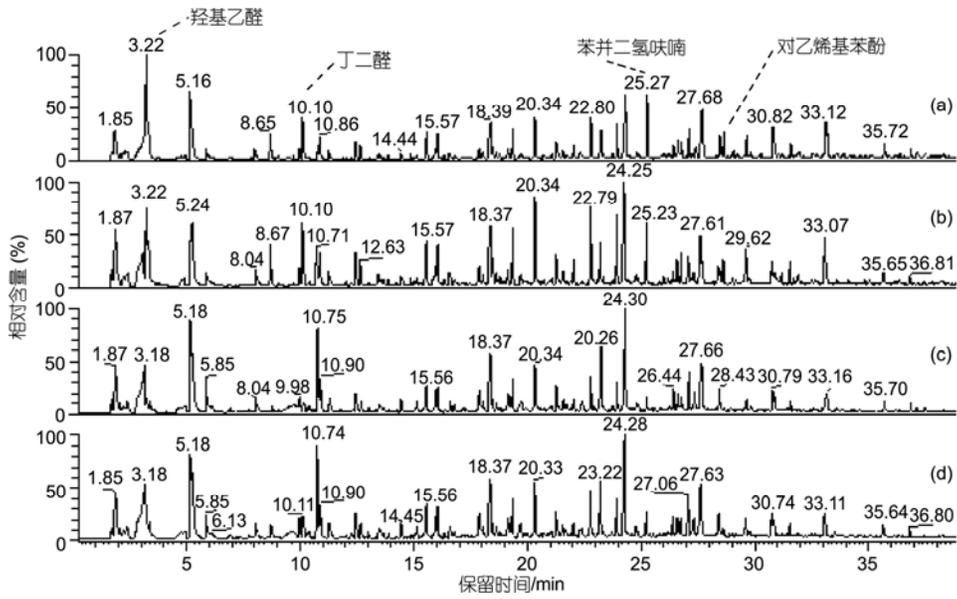


图 6 生物油老化前后的 GC-MS 图谱

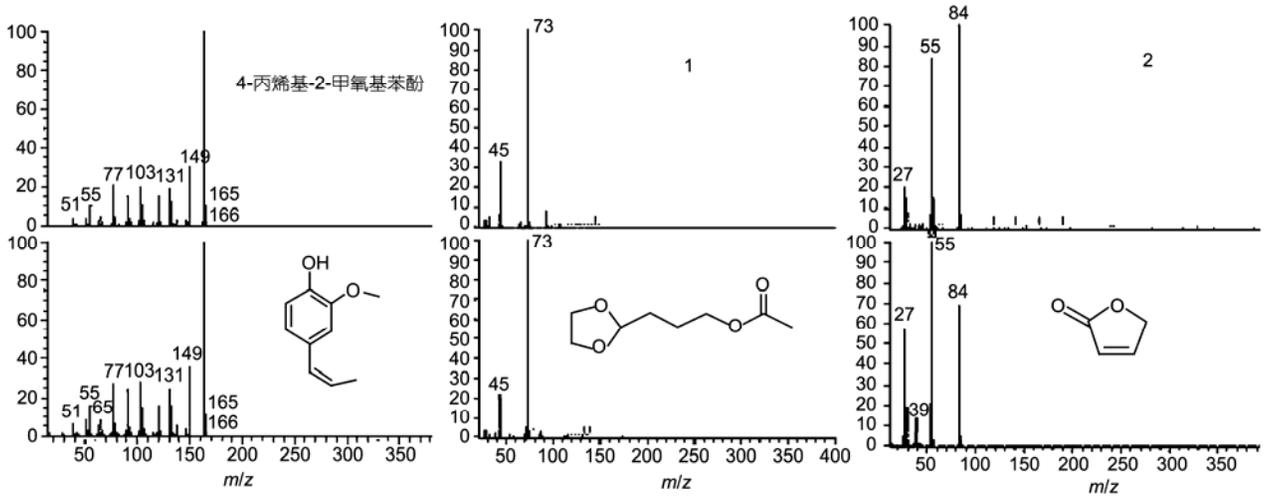
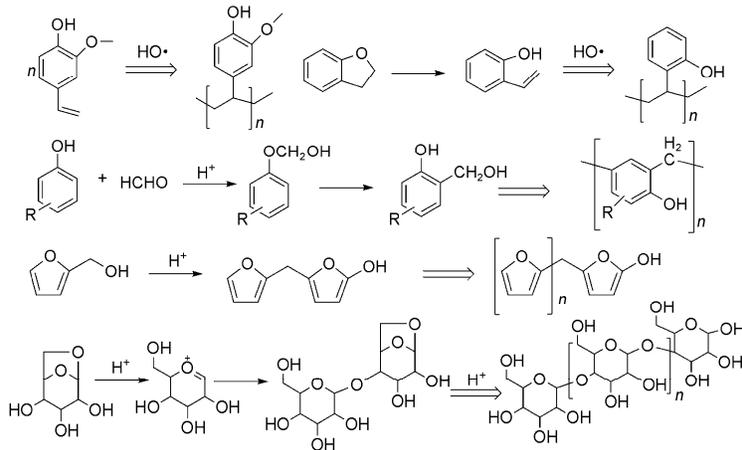
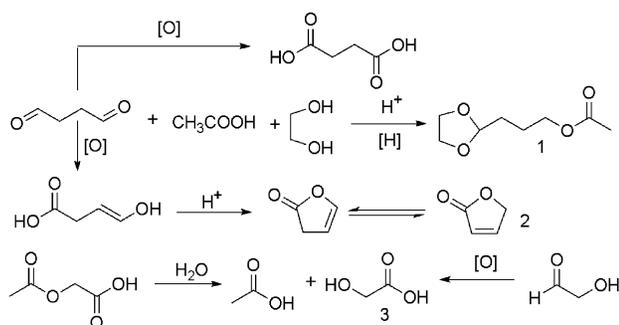


图 7 老化反应中典型化合物的分析质谱和标准质谱



方程式 1 芳香类及糖类化合物的聚合反应类型



方程式 2 脂肪类化合物的反应类型

有发现相应的酸或者酯形式的产物增多, 所以, 氧化反应不是主导反应. 在图 4 和图 5 的结论中, 大分子物质增多; 而过氧乙酸可以比较容易地形成羟基自由基, 从而引发自由基聚合, 符合加速老化生物油的特性. 此外, 糠醇和左旋葡聚糖在酸性和加热的情况下, 重新聚合形成低聚物, 其的含量也降低得比较明显. 当然, 生物油中的部分组分不仅存在自身的聚合, 而且容易进行交叉聚合, 这一点在文献[10]中也提到过.

此外, 许多脂肪族化合物的含量也发生了变化, 其中有 3 种物质减少十分明显(图 6), 它们分别为羟基乙醛(RT = 3.22 min), 乙酰氧基乙酸(RT = 8.65 min)以及丁二醛(RT = 10.10 min). 尽管我们在图 6(c)和(d)的图谱中没有发现丁二酸或其酯类衍生物, 却发现了化合物 1 和 2(原油中未检测到); 其分析质谱和标准质谱见图 7. 另外, 乙酰氧基乙酸水解后生成乙酸和化合物 3(羟基乙酸), 而羟基乙醛也可以氧化成化合物 3, 因此, 其相对含量增加比较明显(接近 30%). 根据上述的丁二醛和羟基乙醛等物质转化的可能性, 拟出了方程式 2. 脂肪族的酸、醇和醛类容易发生酯化和缩醛等反应, 该类反应会有少量的水和部分酸参与, 但同时伴有酯类, 缩醛的形成, 且在受热的时候更容易发生.

2.3 缓解老化措施的分析

生物油中发生如方程式 2 所示的反应, 对生物油

的品质影响不是特别大, 但可能会由于改变生物油分子间的极性差距, 导致分层. 然而, 在生物油中形成高分子化合物将对其黏度产生特别大的影响, 且容易分层, 所以, 高分子聚合反应对生物油的品质非常不利. 因此, 如何抑制或者缓解这些聚合反应显得尤为重要. 采用简单的稀释或乳化处理, 可以降低物质之间的接触, 尤其是酸与其他物质的接触, 达到缓解老化的效果. 如果采用的稀释剂能与酸作用或者具有一定的还原性(如小分子醇), 则会起到更好的效果. 采用催化酯化的方式转化有机酸为酯类, 从根本上将生物油中的酸性物质除去, 同时, 添加的醇和醛酮会发生缩醛反应, 可以较好的抑制老化反应的发生. 当然, 对于糠醇和左旋葡聚糖而言, 在受热的条件下就可以容易聚合. 因此, 催化酯化方式对这类聚合的抑制不是很有效. 另外一种比较热门的处理方式为轻度催化氢化, 通过还原生物油中的醛和烯烃的双键, 从而有效地抑制自由基聚合反应的发生, 但体系的酸很难发生改变. 因此, 先对生物油进行氢化还原, 再将生物油中的酸除去, 将可以很好地解决生物油的老化问题.

3 结论

(1) 尽管生物油老化过程中包含的反应在数十种以上, 但是我们根据含量变化特别明显的化合物, 提出了生物油老化的典型的反应类型, 从而阐述生物油老化过程中的变化规律, 揭示生物油老化的本质, 对生物油的精制加工有一定的指导性.

(2) 经过对生物油老化的初步研究发现, 影响生物油的老化程度可能主要是碳碳双键化合物的自由基聚合反应; 酚类和醛类化合物的聚合反应. 自由基引发剂和酸均会加速这些聚合反应.

(3) 由于生物油本身的复杂性, 对于生物油的老化表征和分析手段还有待于进一步拓展, 对于生物油的分离加工有待于进一步探究, 以便早日实现生物油在能源领域的广泛应用.

参考文献

- Chiaromonti D, Oasmaa A, Solantausta Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renew Sust Energ Rev*, 2007, 11: 1056—1086[DOI]
- Mohan D, Pittman C U, Steele P H. Pyrolysis of wood/bio-mass for bio-oil: A critical review. *Energy Fuels*, 2006, 20: 848—889[DOI]
- 陆强, 朱锡锋, 郭庆祥, 等. 生物质快速热裂解制备液体燃料. *化学进展*, 2007, 19: 1064—1072
- Ikura M, Stanculescu M, Hogan E. Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel. *Biomass Bioen*, 2003, 24: 221—232[DOI]

- 5 Senol O I, Viljava T R, Krause A O. Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Catal Today*, 2005, 100: 331—335[DOI]
- 6 Liu N A, Fan W C, Dobashi R, et al. New mass loss kinetic model for thermal decomposition of biomass. *Chinese Sci Bull*, 2001, 46: 1398—1402
- 7 Diebold J P. A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-oils. Golden, Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2000
- 8 Pèrez M G, Chaala A, Pakdel H, et al. Evaluation of the influence of stainless steel and copper on the aging process of bio-oil. *Energy Fuels*, 2006, 20: 786—795[DOI]
- 9 Chaala A, Ba T, Roy C, et al. Colloidal properties of bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark: Aging and thermal stability. *Energy Fuels*, 2004, 18: 1535—1542[DOI]
- 10 Fratini E, Bonini M, Oasmaa A, et al. SANS analysis of the microstructural evolution during the aging of pyrolysis oils from biomass. *Langmuir*, 2006, 22: 306—312[DOI]
- 11 Diebold J P. A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-Oils. A Handbook. Newbury: CPL Scientific Publishing, 2002. 243—292
- 12 Lu Q, Yang X L, Zhu X F. Analysis on chemical and physical properties of bio-oil pyrolyzed from rice husk. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2008, 82: 191—198[DOI]
- 13 王贤华, 陈汉平, 罗凯, 等. 提高生物油稳定性的方法. *化工进展*, 2006, 25: 765—769
- 14 Oasmaa A, Czernik S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils-state of the art for the end users. *Energy Fuels*, 1999, 13: 914—921[DOI]
- 15 Luo Z Y, Wang S R, Liao Y F, et al. Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel. *Biomass Bioenergy*, 2004, 26: 455—462[DOI]
- 16 Garcia-Perez M, Chaala, A, Pakdel, H, et al. Characterization of bio-oils in chemical families. *Biomass Bioenergy*, 2007, 31: 222—242[DOI]
- 17 Xu F, Xu Y, Yin H, et al. Analysis of bio-oil obtained by biomass fast pyrolysis using low-energy electron-impact mass spectrometry. *Energy Fuels*, 2009, 23: 1775—1777[DOI]

Aging behavior and mechanism of bio-oil

Xiong WanMing, Fu Yao, Lu Qiang & Guo QingXiang

Key Laboratory of Biomass Clean Energy of Anhui Province, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

On the basis of direct heating, microwave-assisted and oxygen-injected treatments were introduced to accelerate the aging of bio-oil, and the mass spectrometry (MS) and microscopy were employed to characterize the aged bio-oils. According to the components distribution results of bio-oil before and after the aging treatment, a preliminary aging mechanism of bio-oil was investigated. The results show that the properties and components of aged bio-oil changed significantly; the aged oil was easy to layer, and oxygen, acids or bases would accelerate the aging. After the aging treatment, the absolute content of detectable components of aged bio-oil decreased by 40% compared with that of the raw bio-oil, and even that of the compounds containing alkenyl and aldehyde groups was reduced to below 10%. These changes would be exacerbated by adding a certain amount of peroxyacetic acid, acids or bases. The main reactions involved in the aging process of bio-oil were polymerization, accompanied with a certain amount of condensation and esterification. Therefore, isolation from the air and removal of the acids in bio-oil could be effective in delaying and inhibiting the aging.

bio-oil; aging; polymerization; clean energy

doi: 10.1360/972009-50