

木屑液化残渣的催化加氢醇解及产物分析

杨蕊¹, 王国海¹, 陈君², 李想^{2,3}

(1.江苏恩华药业股份有限公司, 江苏 徐州 221009)

(2.徐州开达精细化工有限公司, 江苏 徐州 221011)

(3.中国矿业大学煤炭加工与高效洁净利用教育部重点实验室, 江苏 徐州 221008)

[摘要] 以甲醇为溶剂、硅化镁为催化剂,对木屑液化残渣进行催化加氢醇解,研究温度与时间对生物油收率的影响;采用热重分析仪、扫描电镜、元素分析仪考察醇解残渣的性质,采用气质联用仪分析液化产物的组分分布及特征。结果表明,木屑液化残渣的生物油收率在 2 h、290 ℃ 时达到最大值 46.2%;木屑液化残渣中的纤维素和木质素结构发生了解离,表面结构被破坏;生物油主要由酚类化合物组成,相对含量高达 76.1%,主要由苯酚、*p*-甲基苯酚、4-乙基苯酚、2-甲氧基-4-甲基苯酚、2-甲氧基-4-(1-烯丙基)苯酚等组成,说明木质素是木屑液化残渣主要组分,选用的木屑木质素的主要结构单元是愈创木基。

[关键词] 木屑,醇解,残渣,催化加氢

[中图分类号] TK6 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2017)01-0086-07

Catalytic Hydrogenation Alcoholysis of Sawdust Liquefaction Residues and Products Analysis

Yang Rui¹, Wang Guohai¹, Chen Jun², Li Xiang^{2,3}

(1.NHWA R&D Center, Xuzhou 221009, China)

(2.Kedah Fine Chemical Co., Ltd., Xuzhou 221011, China)

(3.Key Laboratory of Coal Processing and Efficient Utilization, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract: The catalytic hydrogenation alcoholysis of sawdust liquefaction residues with methanol as solvent and Mg_2Si as catalyst is investigated, the influences of reaction temperature and time on bio-oil yield of sawdust liquefaction residue are examined. The alcoholysis residue is characterized by thermogravimetry, scanning electron microscope, and element analysis. The composition and properties of bio-oil are determined by gas chromatography-mass spectrometry. The results show that the bio-oil yield reaches a maximum of 46.2% at 290 ℃ after reaction for 2 h. The components of cellulose and lignin in sawdust liquefaction residue are decomposed, and the surface structure of alcoholysis residual is destructed. The hydroxybenzenes are main constituents and the relative contents are up to 76.1% in bio-oil whereas the dominant compounds consist of mainly phenol, *p*-cresol, 4-ethylphenol, 2-methoxy-4-methylphenol, and 2-methoxy-4-(prop-1-en-1-yl) phenol. The results show that the lignin is a main component in sawdust liquefaction residue, and that the main structure unit of the lignin is guaiacol.

Key words: sawdust, alcoholysis, residue, catalytic hydrogenation

生物质是极为丰富的可再生资源,可利用光合作用实现太阳能到化学能的转化和有机碳的零排放^[1-3]。与化石燃料相比,以其资源丰富、可再生、清洁性著称,硫、氮等含量可以忽略。目前生物质作为能源利用的尚不到其总量的 3%^[4]。随着我国农村生活水平的日益提高,液化气逐步代替了秸秆的利用,在农作物的收获季节,秸秆就地焚烧现象严重,不仅资源浪费,也加剧了大气污染,导致收获季节雾霾更加严重^[5]。因此,回收利用农林业废弃物,实现我国生物质的清洁高效利用,对于促进经济持续健康发展、保护环境具有重要意义。要实现生物质能源的高效利用,就必须要在分子水平上了解生物质的组成结构^[6-8]。

收稿日期:2016-08-24.

基金项目:中国博士后科学基金面上资助项目(2016M591959).

通讯联系人:李想,博士,研究方向:煤、生物质的催化加氢液化. E-mail:lix911@126.com

生物质催化加氢醇解应用于生物质转化,具有条件温和、转化率高、生物油品质好等特点^[9-12]。本文对木屑液化残渣进行催化加氢醇解,对其结构及液化产物进行研究,分离分析液化产物,研究其组成、分布规律,对实现高附加值化学品的定向制备及揭示生物质原始分子结构具有深远的意义。

本研究利用甲醇醇解松木屑液化残渣,以固体超强碱硅化镁作为催化剂,考察了温和条件下松木屑的液化规律,通过热重分析、扫描电镜分析、元素分析等手段考察了醇解残渣的性质,气质联用分析了生物油的组成和特征,以期得到集中度高、稳定性好及易分离的高附加值化学品提供理论依据。

1 实验

1.1 实验原料及仪器

木屑选用江苏省徐州市铜山区某木材加工厂的生产废料,木材为铁杉,粉碎后过 100 目筛,80 ℃ 真空干燥 24 h。干燥后的木屑的工业分析、元素分析和化学分析结果如表 1 所示,工业分析和元素分析标准分别参照 GB/T 28731-2012、GB/T 28734-2012。甲醇、硅化镁均为分析纯;氢气购自南京特种气体厂,纯度≥99.5%。

表 1 木屑样品的工业分析、元素分析及化学成分分析(wt%)
Table 1 Proximate, ultimate and chemical analysis of sawdust sample

工业分析			元素分析					化学分析		
M _{ad}	A _d	V _{daf}	C	H	N	O	S*	纤维素	半纤维素	木质素
12.8	0.4	75.2	48.6	6.4	0.08	44.9	0.02	46.8	13.9	28.5

实验所用的主要仪器设备如表 2 所示。

表 2 主要仪器和设备
Table 2 Main instruments and equipment

仪器	厂家	型号
精密电子分析天平	赛多利斯科学仪器有限公司	BSA224S
旋转蒸发仪	瑞士 Büchi 公司	R-210
粉碎机	南昌化验制样机厂	GJ-AX
扫描电子显微镜	荷兰 Phenom-World 公司	Phenom Pro
真空干燥箱	上海高致精密仪器公司	DZF-6000
电热鼓风干燥箱	上海恒温科学仪器有限公司	H/DHG-100
磁力搅拌高压反应釜	烟台松岭化工设备有限公司	PCF
元素分析仪	德国 Elementar 公司	Vario MACRO cube
超声波发生器	上海科导超声仪器有限公司	SK3300H
气质联用仪	美国 Agilent 公司	HP 7890/5975
热重分析仪	梅特勒-托利多	TGA/DSC1/1600

1.2 木屑液化残渣的催化加氢醇解实验

木屑液化残渣是由厌氧环境下反应温度为 450 ℃ 的流化床热解得到的。催化加氢醇解反应在 100 mL 磁力搅拌高压反应釜中进行,在反应釜中加入 2 g 木屑液化残渣、20 mL 甲醇、0.2 g 硅化镁,氮气置换釜内空气,充入 4 MPa 氢气,搅拌转速 200 r/min,快速升温至设定反应温度(230 ℃、260 ℃、290 ℃、320 ℃),完成反应设定的时间(30 min、60 min、90 min、120 min、150 min)。反应结束后,采用冰水浴快速冷却高压反应釜至室温,取出反应混合物,过滤分离滤液和滤饼。滤饼采用甲醇超声萃取至气相色谱检测萃取液中无萃取物,将萃取液与滤液合并,使用旋转蒸发仪蒸除溶剂,用气质联用仪检测生成物。

1.3 收率与转化率

收率或转化率的计算公式为:

$$X = (C_0 - C) / C_0 \times 100\%,$$

式中,X 为收率或转化率(%);C₀ 为初始样品的质量(g),C 为反应介质中剩下的样品的质量(g),催化剂按照反应前后质量不变计算。

木屑液化实验过程中,准确称量反应后得到的残渣质量(m_s)和可溶组分质量(m_{sp}),将其质量与参加反应的木屑液化残渣的质量(m_{daf})之比分别记为残渣收率(Y_s)和生物油收率(Y_{sp}),即:

$$Y = m / m_{daf} \times 100\%,$$

催化剂按照反应前后质量不变计算。

1.4 样品分析

选用梅特勒-托利多热分析仪进行热重分析,加料量为 10 mg,以 80 mL/min 的速率进行氮气连续吹扫,以 10 °C/min 的升温速率升至 800 °C 后停止加热,使用气质联用仪对反应混合物进行定性和定量分析. 气质联用仪分析参数设置为:HP-5 MS 色谱柱(60 m×0.25 mm×0.25 mm),载气为高纯氮气(流量 1 mL/min),离子源为 EI 源(70 eV),质量扫描范围 m/z 为 33~500,气化温度为 250 °C,离子源温度为 230 °C,传输线温度为 280 °C,分析器温度为 150 °C,溶剂延迟设为 5 min,升温程序依样品而定,分析软件为 Chemstation. 化合物的定性分析主要依靠与 NIST11 数据库中的化合物标准谱图进行计算机检索比对. 定量分析主要采用外标法,对其他检测到的化合物则采用峰面积归一化法进行半定量分析以得到其相对含量.

2 结果与讨论

2.1 木屑液化残渣的催化加氢醇解

如图 1 所示,在相同反应温度下,随反应时间的延长,催化加氢醇解木屑液化残渣生物油的收率呈现先增加后降低的趋势. 在 290 °C 时,反应时间从 30 min 增加至 120 min,生物油收率从 29.7% 增加至 46.2%. 而当反应时间延长到 150 min 时,生物油的收率降低为 43.8%,这是由于随着反应时间的延长,生成的生物油发生了少量降解和再聚合反应,导致生物油收率降低^[13]. 当反应温度为 320 °C 时,生物油的收率在每个反应时间都比 290 °C 时有所降低,说明在较高的温度下木屑开始轻微结焦,可转化组分减少. 通常认为,醇解过程包含大分子结构的解离和解离产物的缩聚两种化学反应,反应时间较短时,原料的解离速率大于解离产物的缩聚速率,延长反应时间,生物油收率增加;当反应时间达到最佳点继续延长时,产物的缩聚速率大于原料的解离速率,解离的小分子化合物缩聚成难溶的缩聚化合物,从而导致生物油收率降低^[14].

实验结果表明,当反应温度为 290 °C、反应时间为 120 min 时,催化加氢醇解木屑液化残渣生物油的收率最大,可达 46.2%.

图 2 所示为反应温度为 290 °C 时不同反应时间对生物油的收率(Y_{sp})和残渣收率(Y_s)的影响. 随着反应时间的延长,残渣的收率快速减少,一直呈下降趋势;生物油的收率先增加后减少,在反应时间为 120 min 左右时,变化趋势出现改变,说明当反应时间大于 120 min 时,随着反应时间的延长,生成的挥发组分的收率快速增加.

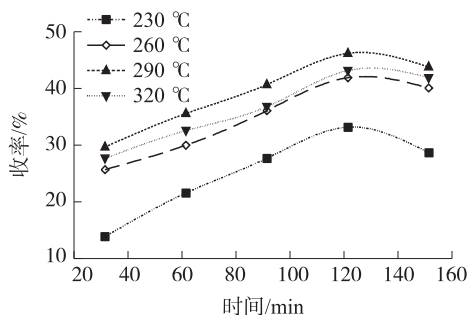


图 1 不同反应温度与时间对生物油收率的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature and time on bio-oil yield

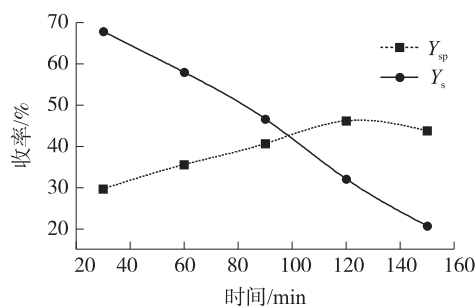


图 2 290 °C 不同反应时间生物油与残渣的收率

Fig. 2 Bio-oil and residue yields at different reaction time at 290 °C

2.2 木屑及残渣的热重分析

选取木屑(a)、木屑液化残渣(b)、290 °C 催化加氢醇解 120 min 的醇解残渣(c)作为研究对象,考察醇解残渣的热解特性,如图 3 所示. 由图 3(a)图可知,木屑的失重起始温度最低,失重最多,失重率达 60%;醇解残渣的失重起始温度降低,失重率减小,500 °C 时失重率只有 20%;催化加氢醇解残渣的失重率最低.

由图 3(b)图可知,样品的失重速率峰温度相似,表 3 所示为样品的失重速率峰特征温度($t_1 < t_2 < t_3$). 木屑 DTG

表 3 木屑与残渣的热重特征温度

Table 3 Characteristic DTG temperatures of sawdust and residuals

特征温度/°C	木屑(a)	液化残渣(b)	醇解残渣(c)
t_1	138	401	461
t_2	163	410	447
t_3	166	271	413

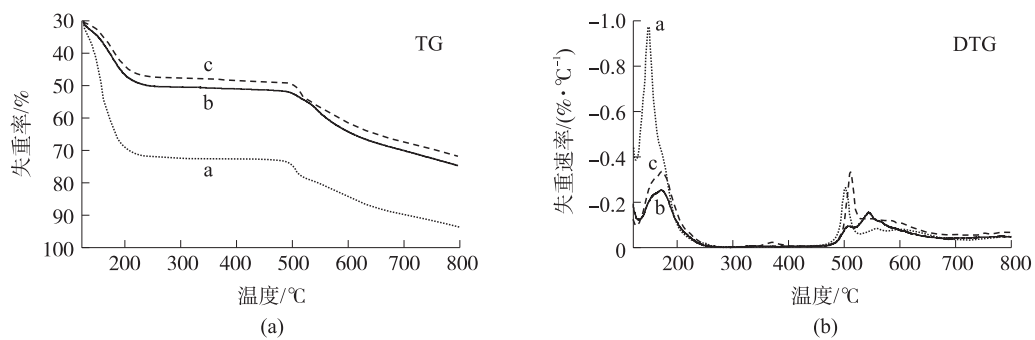


图3 木屑(a)、液化残渣(b)、催化加氢醇解残渣(c)的 TG/DTG 曲线
Fig. 3 TG/DTG curves of sawdust,liquefaction residue ,and catalytic hydrogenation alcoholysis residues

曲线中有一个宽而高的失重速率峰,温度为 138 °C;液化残渣、醇解残渣失重速率峰温度依次向高温处偏移,热解失重速率峰变钝变宽,失重温度范围变宽,这可能是由于木屑中大分子结构分解,组分之间的化学键断裂,残渣中的组分种类和含量发生变化导致。液化残渣与醇解残渣失重速率峰温度的差异,可能与残渣中组分的结构和结晶度以及种类和含量等多方面因素有关^[15]。

2.3 木屑及残渣的扫描电子显微镜分析

以图 4 可知,木屑在液化前后表面结构发生了明显的变化。木屑在电子显微镜下能明显观测到植物细胞壁整齐排列的框架结构,且表面分布着不规则的块状小颗粒,表面光滑,比较规整。木屑液化残渣(NCLR)微观结构显示样品颗粒变小,表面粗糙,呈现褶皱状,液化残渣仍保留着难以降解的木质素结构,推测可能是木屑部分弱化学键发生分解,使得木屑碎裂成更小的颗粒。催化加氢醇解残渣(CLR)微观结构显示木屑已经裂解成颗粒很小的片状结构,散乱分布,没有明显的植物细胞壁的整齐排列结构,说明木屑大部分的纤维素、半纤维素和木质素的骨架结构均遭到了破坏,经过两次裂解反应,有机质已降解殆尽,完全观测不到木屑任何初始结构特征,残渣几乎全部为残留的矿物质,这是由于经过催化加氢醇解作用,对木屑的有机质成分实现了更有效地降解,甚至完全降解。

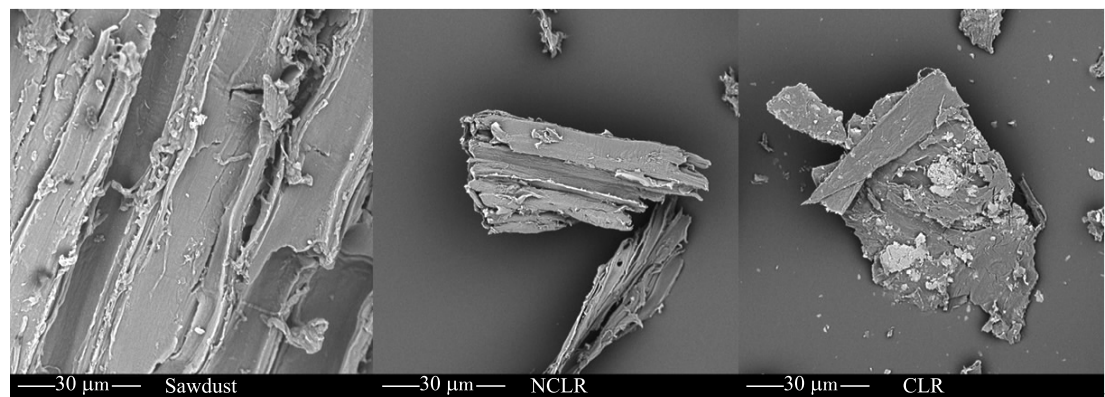


图4 木屑及残渣的 SEM 照片 (NCLR:非催化液化残渣,CLR:催化液化残渣)
Fig. 4 SEM images of sawdust and residuals (NCLR:Non-catalytic liquefaction residues, CLR:Catalytic liquefaction residues)

2.4 残渣及生物油的元素分析

如表 4 所示,与木屑样品(表 1)相比,液化生物油中 O 含量明显降低,说明液化生物油可降低木屑的 O 含量;C 和 H 含量则明显增加,说明生物油具有比木屑更高的热值;N 和 S 含量的增加是由于木屑液化使得 N、S 化合物聚集。催化加氢醇解得到的生物油 O 含量更低,说明催化加氢裂解可降低 O 含量,提高生物油的质量;N 和 S 含量降低,说明催化加氢醇解对生物油具有脱硫脱氮的作用,对于生物油的提质具有较好的效果。对残渣的元素分析可知,C 和 O 是相对含量较高的两种元素,在液化残渣中含量变化大,其中,木屑、液化残渣、催化醇解残渣的 C 元素的相对含量逐渐降低,说明木屑中的有机质逐步被降解,这与 SEM 的分析结果一致。

表 4 木屑、生物油和液化残渣的元素分析

Table 4 Ultimate analysis(wt%,daf) ratio of bio-oils and liquefaction residues

样品	元素分析				
	C	H	O _{diff}	N	S
液化生物油	72.1	6.7	20.1	0.5	0.6
催化醇解生物油	75.6	7.9	16.1	0.2	0.2
NCLR	36.2	5.1	58.5	0.1	0.1
CLR	16.7	2.7	80.4	0.1	0.1

2.5 醇解产物 GC-MS 分析

催化与非催化木屑液化残渣所得生物油的族组分的相对含量分布如图 5 所示,GC-MS 检测到的化合物可分为酚类、醇类、醚类、酯类、酮类、羧酸类和其他化合物 7 类. 每个组分非催化与催化的相对含量分别为酚类(42.9%, 71.9%)、醇类(11.8%, 1.2%)、醚类(10.3%, 5.5%)、酯类(21.0%, 2.3%)、酮类(4.9%, 11.5%)、羧酸类(2.8%, 0.7%)和其他(6.3%, 6.9%). 生物油中酚类化合物相对含量最多,尤其是在催化剂的作用下,说明木屑液化残渣组分主要为难以裂解的木质素骨架结构. 其次为酯类化合物,主要由苯甲酸、邻苯二甲酸和短链的脂肪酸及小分子醇组成,由此可以推断化合物可能来自木屑残渣中剩余的木质素与蜡质层的连接结构. 非催化条件下检测到的醇类化合物的相对含量为 10.3%,说明液化残渣中还剩余少量难于裂解的纤维素与半纤维素结构;催化条件下酮类化合物的增加,说明 C-O 键的断裂明显增加了;其他化合物中,非催化得到 3 种,包括直链烷烃、五环和六环的烷烃,而催化得到 14 种,包括萘、蒽、菲和芴等稠环化合物的衍生物,说明催化加氢裂解可更有效地断裂木屑的大分子结构.

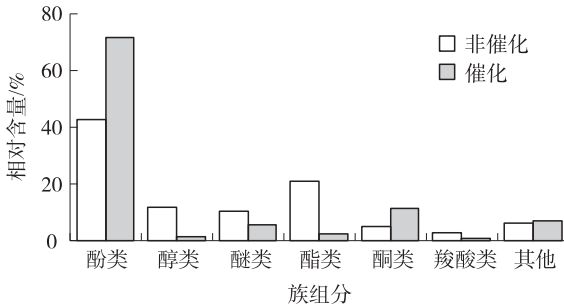


图 5 醇解生物油与 290 ℃下催化醇解聚残渣所得液化产物的族组分的相对含量

Fig. 5 Distribution of group components detected in alcoholysis bio-oil and liquefied produces from catalytic hydrogenation of residues at 290 ℃

图 6 所示为甲醇催化与非催化加氢裂解木屑液化残渣所得生物油的总离子流色谱图,共检测到 83 种化合物,详细分析其中的酚类化合物,共 28 种,化合物名称及相对含量如表 5 所示. 在催化剂的作用下,检测到 22 种酚类化合物,相对含量高达 71.9%;非催化条件下检测到 7 种化合物,相对含量为 42.9%;说明

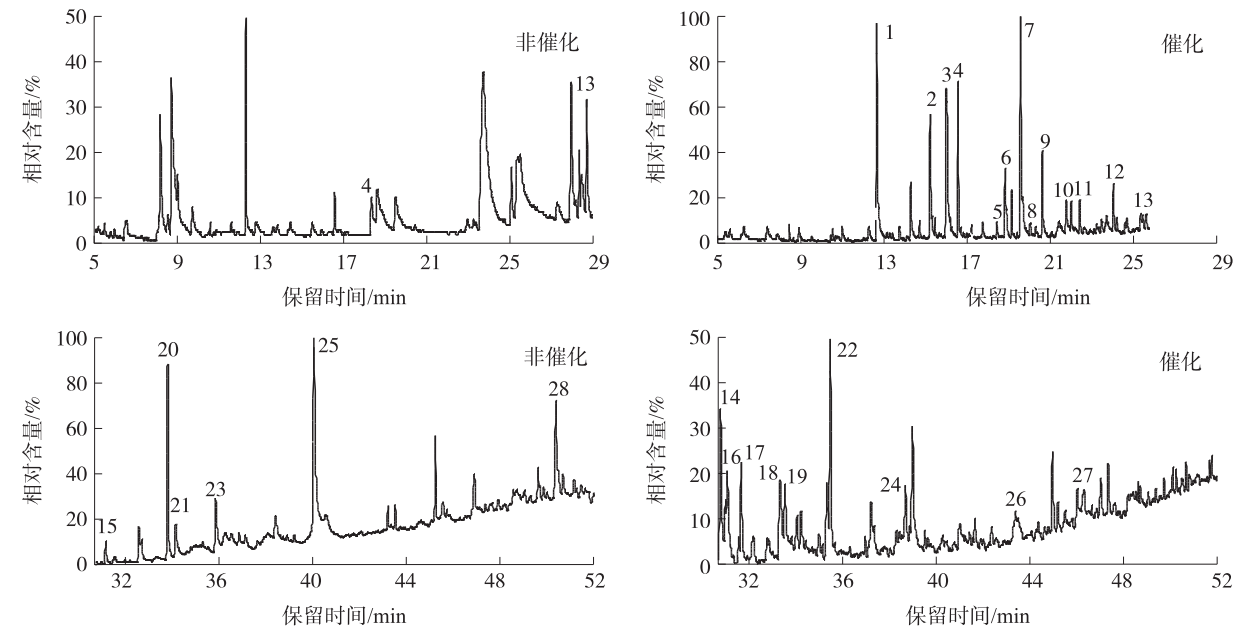


图 6 催化和非催化木屑液化残渣得到的生物油的总离子流色谱图

Fig. 6 TIC of bio-oil from catalytic hydrocracking and non-catalytic hydrocracking of sawdust liquefaction residues

残渣组分主要为难以裂解的木质素骨架结构. 催化与非催化检测到的酚类化合物在种类和相对含量上有很大的差别,只检测到两种相同的化合物 2-甲氧基苯酚与 2-甲氧基-4-乙基苯酚,这是愈创木基本质素的结构单元. 检测到相对含量最高的化合物为 2-甲氧基-4-丙烯醛苯酚,相对含量为 17.1%,这与愈创木基的基本结构 2-甲氧基-4-丙基苯酚非常接近,说明液化残渣里含有大量的愈创木基本质素. 催化得到苯酚的相对含量为 12.3%,*p*-甲苯酚为 11.1%,4-乙基苯酚为 9.1%,说明经过催化加氢裂解,木质素的大分子断裂成更小的分子结构,这对于进一步分离高附加值的化学品具有重要的意义.

表 5 催化和非催化木屑液化残渣得到的生物油中检测到的酚类的相对含量
Table 5 Relative content of HBs detected in bio-oil from catalytic hydrocracking and non-catalytic hydrocracking of sawdust liquefaction residues

峰号	化合物	非催化	催化	峰号	化合物	非催化	催化
	酚类	42.9	71.9		酚类	42.9	71.9
1	苯酚		12.3	15	(E)-4-(1-烯丙基)苯酚	1.1	
2	<i>o</i> -甲苯酚		5.4	16	4-丙烯基-2-甲氧基苯酚		0.7
3	<i>p</i> -甲苯酚		11.1	17	2-丁叔基苯-1,4-二酚		1.1
4	2-甲氧基苯酚	4.3	6.3	18	2-甲氧基-4-乙酮苯酚		1.6
5	2-乙基苯酚		0.9	19	(Z)-4-(1-烯丙基)苯酚		0.7
6	2,4-二甲基苯酚		4.1	20	(E)-2-甲氧基-4-(1-烯丙基)苯酚	7.3	
7	4-乙基苯酚		9.1	21	2-甲氧基-4-丙基苯酚	2.4	
8	2,3-二甲基苯酚		0.7	22	(Z)-2-甲氧基-4-(1-烯丙基)苯酚		2.7
9	2-甲氧基-4-甲基苯酚		4.4	23	4-氨基-2,3-二甲基苯酚	4.0	
10	百里酚		1.4	24	5-(叔-丁基)苯-1,2,3-三酚		0.9
11	3-异丙基苯酚		1.6	25	2-甲氧基-4-丙烯醛苯酚	17.1	
12	4-乙基-2-甲氧基苯酚		2.3	26	4-丙烯基-2,6-二甲氧基苯酚		1.1
13	2-甲氧基-4-乙基苯酚	1.6	0.6	27	2,6-二甲氧基-4-乙酮基苯酚		0.7
14	2,6-二甲氧基苯酚		2.2	28	2-(2-氨基乙基)-5-甲氧基苯酚	5.1	

3 结论

- (1)木屑液化残渣醇解受温度影响明显,在 290 ℃醇解 120 min 所得生物油的收率最大,达 46.2%.
- (2)木屑、液化残渣与催化醇解残渣都出现了两个主要的失重速率峰,失重速率峰温度依次向高温处偏移,热解失重速率峰变钝变宽.
- (3)木屑液化主要去除了纤维素、半纤维素和部分木质素.
- (4)醇解木屑液化残渣所得生物油的主要成分为酚类化合物,经催化加氢裂解可得到分子结构更小的酚类化合物,木屑液化残渣主要成分为木质素.

[参考文献](References)

[1] GOLDEMBERG J. Ethanol for a sustainable energy future[J]. Science,2007,315(5 813):808-810.

[2] BALAT H,KIRTAY E. Hydrogen from biomass-present scenario and future prospects[J]. International journal of hydrogen energy,2010,35(14):7 416-7 426.

[3] LE V M R,ZHAO Q,DIMA G,et al. New process for the acid-catalyzed conversion of cellulosic biomass(AC3B)into alkyl levulinates and other esters using a unique one-pot system of reaction and product extraction[J]. Catalysis letters,2011,141(2):271-276.

[4] DAYTON D C,CHUM H L. Symposium on biomass fuels:an introduction[J]. Energy & fuels,1996,10(2):267-268.

[5] 陈羲,韩志群,孔繁华,等. 生物质能源的开发与利用[J]. 化学进展,2007,19(7/8):1 091-1 097.

CHEN X,HAN Z Q,KONG F H,et al. Exploitation and utilization of bio-energy[J]. Progress in chemistry,2007,19(7/8):1 091-1 097.(in Chinese)

[6] 廖艳芬,王树荣,骆仲决,等. 纤维素快速热裂解试验研究及分析[J]. 浙江大学学报(工学版),2003,37(5):582-587.

LIAO Y F,WANG S R,LUO Z Y,et al. Research on cellulose rapid pyrolysis[J]. Journal of Zhejiang university(engineering science edition),2003,37(5):582-587.(in Chinese)

- [7] MINOWA T,ZHEN F,OGI T. Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst[J]. Journal of supercritical fluids,1998,13(1/3):253-259.
- [8] DEMIRBAS A. Progress and recent trends in biofuels[J]. Progress in energy and combustion science,2007,33(1):1-18.
- [9] YUE H,ZHAO Y,MA X,et al. Ethylene glycol:properties,synthesis,and applications[J]. Chemical society reviews,2012,41(11):4 218-4 244.
- [10] XU C,ETCHEVERRY T. Hydro-liquefaction of woody biomass in sub- and super-critical ethanol with iron-based catalysts[J]. Fuel,2008,87(3):335-345.
- [11] 李想,宗志敏,姚成,等. 纳米 Fe_3O_4 负载镍催化剂的制备及其催化加氢性能[J]. 南京师范大学学报(工程技术版),2015,15(1):60-66.
- LI X,ZONG Z M,YAO C,et al. Preparation and properties of a highly active Ni/mesoporous Fe_3O_4 catalyst[J]. Journal of Nanjing normal university(engineering and technology edition),2015,15(1):60-66.(in Chinese)
- [12] PATIL P T,ARMBRUSTER U,RICHTER M,et al. Heterogeneously catalyzed hydroprocessing of organosolv lignin in sub- and super-critical solvents[J]. Energy & fuels,2011,25(10):4 713-4 722.
- [13] MILLER J E,EVANS L,LITTLEWOLF A,et al. Bath microreactor studies of lignin and lignin model compound depolymerization by bases in alcohol solvents[J]. Fuel,1999,78(11):1 363-1 366.
- [14] 谭洪. 生物质热裂解机理试验研究[D]. 杭州:浙江大学,2005.
- TAN H. Mechanism of biomass pyrolysis experiments[D]. Hangzhou:Zhejiang university,2005.(in Chinese)
- [15] MÉSZÁROS E,JAKAB E,VÁRHEGYI G. TG/MS,Py-GC/MS and THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of Robinia pseudoacacia[J]. Journal of analytical and applied pyrolysis,2007,79(1):61-70.

[责任编辑:严海琳]