

文章编号:0254-0096(2017)05-1453-06

灵动型微波辅助玉米秸秆液化及特性的研究

李翔宇¹, 李学琴¹⁻³, 段喜鑫¹, 亓伟⁴, 时君友¹, 雷廷宙^{2,3}

(1. 吉林省木质材料科学与工程重点实验室(北华大学), 吉林 132013;

2. 河南省科学院能源研究所有限公司, 郑州 450008; 3. 河南省生物质能源重点实验室, 郑州 450008;

4. 中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640)

摘要: 为探索灵动型微波辅助玉米秸秆的液化过程及特性,以生物质玉米秸秆为原料,液化温度、液化时间、微波功率、固液比为影响因素设计单因素实验和正交实验,液化率为表征指标展开微波辅助玉米秸秆液化及特性的研究。对液化产物的理化性能进行分析,同时利用红外光谱(FT-IR)分析其官能团吸收峰的变化情况。结果表明,灵动型微波辅助玉米秸秆液化的最佳工艺条件为:液化温度 150 ℃,液化时间 15 min,液化功率 600 W,固液比 1:5。在最佳工艺条件下,测得液化率为 99.67%,液化产物羟值为 314.16 mg(KOH)/g,酸值为 45.78 mg(KOH)/g;通过 FT-IR 分析可知,玉米秸秆在微波辅助液化后基本完全降解,液化率较高;并且有新的官能团生成,可提高液化产物的活性,有利于后续加工利用。

关键词: 生物质; 玉米秸秆; 灵动性微波; 液化率

中图分类号: TK6

文献标识码: A

0 引 言

生物质资源的高效利用对我国环境问题和调整能源结构具有重要意义^[1]。我国生物质利用方面存在很多不足^[2],故加大力度对生物质秸秆能源化基础性研究越来越重要。传统的生物质秸秆液化技术是通过对流、传导对装有液化剂和原料的三口烧瓶加热促进液化反应^[3],这样易产生温度梯度,导致热量散失、受热不均匀、设备协调能力差等问题。随着科研技术的发展,生物质秸秆的新型液化技术逐渐兴起,2014年潘志成等^[4]将生物质秸秆焚烧形成发电成型燃料系统;同年,胡柱等^[5]利用内锥式流化床装置对生物质进行裂解液化;陈超^[6]在2015年研究了高温条件下生物质分级气化制备合成气;王祥等^[7]采用新型下降管热裂解液化反应器对玉米秸秆进行了快速热裂解的研究。然而,这些研究所用的催化剂在液化反应后很难与液化产物分离,未透彻分析液化机理、能量消耗较高、设备使用寿命短且易损坏。2014年肖卫华等^[8]在利用微波辅助生物质秸秆液化的研究中发现,微波辅助

生物质液化技术具有很好的应用前景。

本文利用灵动型微波化学反应仪辅助玉米秸秆液化,通过单因素实验和正交实验考察不同反应条件对玉米秸秆液化的影响,确定灵动型微波辅助生物质玉米秸秆的液化条件和特性;对液化产物的理化性能进行表征分析,为液化产物综合利用提供理论依据;提高加热速率、缩短液化时间、减少能量消耗、提高液化油产率、液化产物易分离,也为微波辅助生物质秸秆液化机理的分析打下了良好的基础。

1 实 验

1.1 原料、试剂与仪器

实验原料: 玉米秸秆取自吉林市二道沟;生物质磁性固体酸催化剂为吉林省木质材料科学与工程重点实验室自制。

实验试剂: 聚乙二醇(AR,天津市永大化学试剂有限公司);丙三醇(AR,天津市大茂化学试剂厂);1,4-二氧杂环己烷(AR,天津市瑞金特化学品有限

收稿日期: 2016-07-11

基金项目: 国家自然科学基金(21376241); 国家林业局948项目(2014-04-28); 吉林省秸秆综合利用技术创新平台专项(吉高平合字【2014】C-1); 国家科技支撑计划(2014BAD02B05)

通信作者: 李学琴(1989—), 女, 硕士、研究实习员, 主要从事生物质能源和生物质材料方面的研究。lxq8889@126.com

公);氢氧化钠(AR,天津市北方天医化学试剂厂);邻苯二甲酸酐(AR,天津市瑞金特化学品有限公司);吡啶(AR,中国莱阳市双双化工有限公司)。

实验仪器:COOLPEX-E 灵动型微波化学反应仪(上海屹尧仪器科技发展有限公司);HH-1 型电热恒温水浴锅(金坛市富华仪器有限公司);TG328A 型分析天平(上海天平仪器厂);DHG-9075A 型干燥箱(北京金北德工贸有限公司);FD-1C-50 型冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司);6210 小型高速粉碎机(北京燕山正德机械设备有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 玉米秸秆含量测定

根据文献[9],玉米秸秆含量测定如下:

1)半纤维素的测定:精确称取已粉碎的玉米秸秆 0.4 g 置于 100 mL 的烧杯中,加入 2%的 H_2SO_4 水解煮沸 2~3 h,冷却后用砂芯漏斗抽滤;将残渣转移到已称重的蒸发皿(W_1)中,将蒸发皿和残渣放在干燥器中干燥后取出称重为 W_2 ,则半纤维素含量计算公式为:

$$\text{半纤维素含量} = \frac{1 - (W_2 - W_1)}{\text{试样重} - \text{水分含量}} \quad (1)$$

2)纤维素的测定:准确称取测半纤维素的残渣 W_3 ,装入 250 mL 的磨口烧瓶中,加入浓度 80%的硫酸 20 mL 在室温下放置 2 h,再加入 200 mL 蒸馏水,回流煮沸 3 h,冷却后用砂芯漏斗抽滤,然后将已称重的蒸发皿 W_4 和残渣放在干燥器中干燥后,取出称重为 W_5 ,则纤维素含量计算公式为:

$$\text{纤维素含量} = \frac{1 - (W_5 - W_4)}{W_3} \quad (2)$$

3)木质素的测定:利用差减法,计算公式为:

$$\text{木质素含量} = 1 - \text{纤维素含量} - \text{半纤维素含量} - \text{水分含量} - \text{灰分含量} \quad (3)$$

1.2.2 玉米秸秆的液化

1)生物质磁性固体酸催化剂的制备^[10]:生物质磁性固体酸催化剂的制备分为生物质基前驱体的制备和磁性 Fe_3O_4 的制备,按照质量比 1:2 的比例将生物质前驱体和磁性 Fe_3O_4 颗粒混合,置于 1 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中浸泡 24 h,抽滤,烘干,500 °C 下于马弗炉中高温煅烧 3 h,得到生物质磁性固体酸催化剂;具体制备的实验流程如图 1。

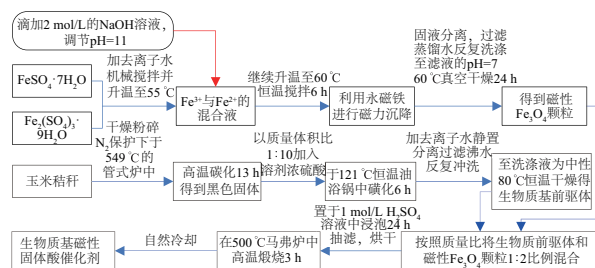


图1 生物质磁性固体酸催化剂制备的实验流程图

Fig. 1 Preparation of magnetic solid acid catalyst based on biomass of flow chart

2)液化方法:取适量玉米秸秆粉放入灵动型微波化学反应仪配套的三口烧瓶中,加入溶剂(聚乙二醇、丙三醇)体积比为 1:1 混合作液化剂,再加入生物质磁性固体酸催化剂,混合均匀后将三口烧瓶缓慢放入微波反应器内,通过调节液化时间、液化温度、微波功率、固液比使玉米秸秆液化完全,测定液化率。

3)液化率的测定:称取 2 g 液化残渣放入三口烧瓶中,再加入 30 mL 的 1,4-二氧杂环己烷-水(体积比 8:2)混匀,在 80 °C 的恒温水浴锅中不断搅拌并保温 20 min;然后用布氏漏斗抽滤,并不断用 1,4-二氧杂环己烷-水的混合溶液反复冲洗滤纸上的残渣至滤液无色。将有残渣的滤纸放入烘箱中烘至恒重,液化率的计算公式如式(4):

$$Y = \left(1 - \frac{M_c}{M_a}\right) \times 100\% \quad (4)$$

式中, Y ——液化率,%; M_c ——液化残渣质量, g; M_a ——原料质量,即玉米秸秆粉质量, g。

1.2.3 液化产物的分析

羟值与酸值测定:液化产物酸值按照 GB/T 12008.5—2010 测定,羟值按照 GB/T 12008.3—2009 测定。

红外光谱(FT-IR)分析:将样品与 KBr 以质量比 1:100 的比例混合,在压片机上进行压片,设置压强为 10 MPa,约 3 min;在波数为 400~5000 cm^{-1} 范围内采集数据,观察吸收峰的变化情况。

1.2.4 正交实验设计

根据单因素试验结果,选择液化时间(A)、液化温度(B)、微波功率(C)、固液比(D)设计四因素三水平 $L_9(3^4)$ 正交实验,观察各因素对液化率的影响。

表1 正交试验因素水平

Table 1 Factor levels of orthogonal experiment

水平	因素			固液比D
	液化时间	液化温度	微波功率	
	A/min	B/%	C/W	
1	10	140	500	1:5
2	15	150	600	1:6
3	20	160	700	1:7

2 结果与讨论

2.1 玉米秸秆含量分析

表2中玉米秸秆所含半纤维素、纤维素、木质素总含量为77.76%,其中纤维素与半纤维素含量相当且较高。

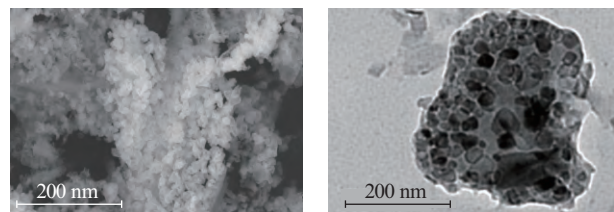
表2 玉米秸秆的主要成分(%)

Table 2 Components of the main content of corn straw(%)

样品	半纤维素含量	纤维素含量	木质素含量
玉米秸秆	27.97	31.55	18.24

2.2 生物质磁性固体酸催化剂的特性

图2为生物质磁性固体酸催化剂的扫描电镜(SEM)/透射电镜(TEM)谱图分析。由图2可知,生物质磁性固体酸催化剂中磁性颗粒以随机方式稳定包埋在碳基材料中,结合堆积紧密且稳定,催化剂的结构由随机组合的无序碳结构组成;催化剂结构中有大量磺酸基团和较大的比表面积($755\text{ m}^2/\text{g}$),稳定性较强、重复利用率高、再生性强、易回收。



a. SEM图

b. TEM图

图2 生物质磁性固体酸催化剂的特性

Fig. 2 Characteristics of biomass based magnetic solid acid catalyst

2.3 单因素实验

2.3.1 液化时间对液化率的影响

在微波功率600 W、液化温度150 °C、固液比1:5的条件下分别液化10、15、20、25、30 min,考察液化时间对液化率的影响。由图3可知,当液化时间在10~15 min时,液化率随液化时间的延长逐渐

增大,直至液化率最大,其液化时间为15 min;当液化时间在15~30 min时,液化率随液化时间的延长有明显的下降趋势,这说明过长的液化时间会使溶剂挥发,导致液化产物之间发生缩聚反应。所以,选择液化时间10~20 min进行正交实验。

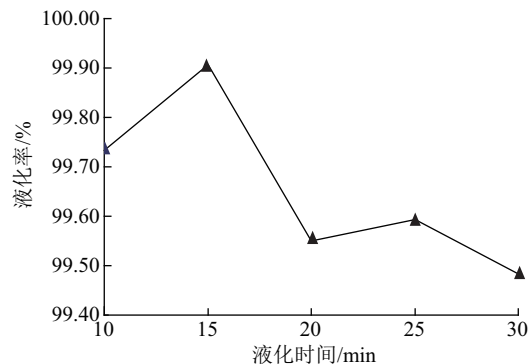


图3 液化时间对液化率的影响

Fig. 3 Effect of liquefaction time on liquefaction rate

2.3.2 液化温度对液化率的影响

在微波功率600 W、液化时间15 min、固液比1:5条件下考察液化温度(130、140、150、160、170 °C)对液化率的影响。由图4可知,当液化温度在130~150 °C时,液化率随液化温度的升高明显增大,直至150 °C时液化率达到最大,为99.64%;当液化温度在150~170 °C时,液化率随着温度的升高逐渐下降,主要原因是由于过高的液化温度使反应器中同时发生液化和缩聚反应^[11],导致残渣中出现块状的焦状物,进而影响液化率。所以,选择液化温度在140~160 °C进行正交实验。

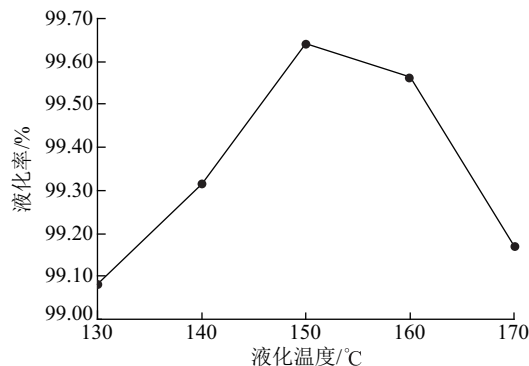


图4 液化温度对液化率的影响

Fig. 4 Effect of liquefaction temperature on liquefaction rate

2.3.3 微波功率对液化率的影响

在液化温度150 °C、液化时间15 min、固液比1:5条件下,分别考察不同微波功率(100、200、300、

400、500、600、700、800 W)对液化率的影响。由图 5a 可知,当微波功率为 100~400 W 时,随着微波功率的增大,液化率从 77.14% 大幅增加至 99.91%,这主要是因为随着微波功率的增大,液化体系的升温速率越来越快,同时由于微波加热具有选择性,使玉米秸秆分子与液化剂、催化剂充分接触,加快了反应进程,提高了液化效率,之后随着微波功率的继续增大,液化率不再有明显变化。当液化功率为 400~600 W 时,液化率随微波功率的增大而增大,但增幅很小,这主要是由于随着微波功率的增大,液化反应趋于稳定,使玉米秸秆液化完全;随着微波功率的继续增大,液化率逐渐降低,这主要是因为过高的微波功率使液化体系中发生二次反应,液化率减小。故选择微波功率为 500~700 W 进行正交实验。

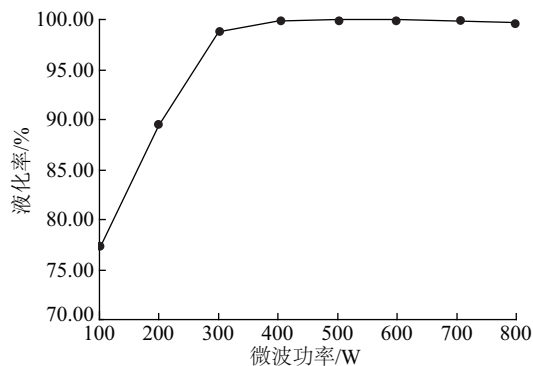


图 5 微波功率对液化率的影响

Fig. 5 Effect of microwave power on liquefaction rate

2.3.4 固液比对液化率的影响

在微波功率 600 W、液化时间 15 min、液化温度 150 °C 条件下分别考察不同固液比(1:3、1:4、1:5、1:6、1:7)对液化率的影响。由图 6 可知,当固液比为 1:5 时,液化率达到最大。所以,选择固液比 1:5~1:7 进行正交实验。

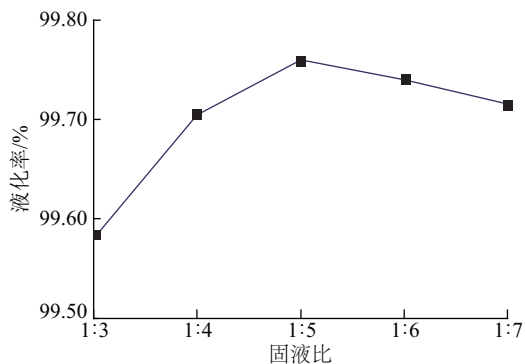


图 6 固液比对液化率的影响

Fig. 6 Effect of solid-liquid ratio on liquefaction rate

2.4 正交实验

由表 3 可知,4 个因素对玉米秸秆液化率影响的主次顺序为: $R_{\text{微波功率}}(5.03) > R_{\text{液化时间}}(4.09) > R_{\text{固液比}}(4.02) > R_{\text{液化温度}}(2.87)$;最优组合为 $A_2B_2C_2D_1$,即微波辅助玉米秸秆液化的最佳工艺条件为:液化温度 150 °C,液化时间 15 min,微波功率 600 W,固液比 1:5,在最佳工艺条件下测得液化率为 99.67%。

表 3 微波辅助玉米秸秆液化的正交实验分析

Table 3 Orthogonal experiment analysis of microwave assisted liquefaction of corn stalk

实验号	液化温度 A/°C	液化时间 B/min	微波功率 C/W	固液比 D	液化率 Y/%
1	140	10	500	1:5	92.12
2	140	15	600	1:6	94.84
3	140	20	700	1:7	90.18
4	150	10	600	1:7	95.62
5	150	15	700	1:5	96.04
6	150	20	500	1:6	92.11
7	160	10	700	1:6	85.06
8	160	15	500	1:7	94.18
9	160	20	600	1:5	95.92
K_1	92.38	90.93	92.80	94.69	
K_2	94.59	95.02	95.46	90.67	
K_3	91.72	92.74	90.43	93.33	
R	2.87	4.09	5.03	4.02	

2.5 酸值和羟值

根据文献[12]羟值在 260~500 mg/g 时,可利用液化产物制备多种发泡材料及其他化学品。所以本实验所得液化产物的酸值为 45.78 mg(KOH)/g,羟值为 314.16 mg(KOH)/g,为以后液化产物的进一步利用提供基础数据。

2.6 红外光谱(FT-IR)

通过图 7 对玉米秸秆和液化产物的红外光谱图对比分析可知,1500~2000 cm^{-1} 和 670~900 cm^{-1} 处吸收峰明显减弱,这主要是因为玉米秸秆中纤维素、半纤维素和木质素是由糖苷键连接起来的线性大分子,其结构中的 C—O—C、C—C 键能较弱,在微波辅助和生物质基磁性固体酸催化情况下易发生断裂而使线性大分子降解致使苯环含量减小,达

到完全液化的目的; 3200~3700 cm^{-1} 处强而宽的吸收峰说明经过液化反应生成大量羟基; 2000~2500 cm^{-1} 处的吸收峰表明液化反应之后, 玉米秸秆中大量的三键或累积双键也被降解; 1000~1200 cm^{-1} 处的吸收峰说明液化产物中有大量醚键。所以, 通过红外光谱分析表明, 玉米秸秆通过液化反应之后基本被完全液化, 且有新的活性官能团生成, 为液化产物进一步利用提供依据。

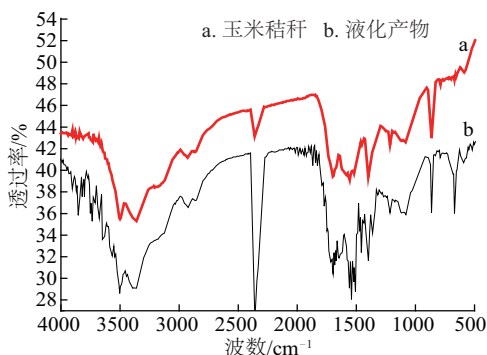


图7 玉米秸秆和液化产物的红外光谱分析

Fig. 7 Infrared spectrum analysis of corn straw and liquefaction products

3 结论

1) 以液化温度、液化时间、微波功率、固液比为影响因素, 以液化率为指标, 通过单因素实验和正交实验优化得出: 4 个因素对玉米秸秆液化率影响的主次顺序为: $R_{\text{微波功率}} > R_{\text{液化时间}} > R_{\text{固液比}} > R_{\text{液化温度}}$, 最佳工艺条件为: 液化温度 150 $^{\circ}\text{C}$, 液化时间 15 min, 微波功率 600 W, 固液比 1:5, 在最佳工艺条件下液化率为 99.67%。通过红外光谱分析可知, 玉米秸秆在微波辅助液化之后基本完全降解且有新官能团生成, 液化产物的羟值为 314.16 $\text{mg}(\text{KOH})/\text{g}$, 酸值为 45.78 $\text{mg}(\text{KOH})/\text{g}$, 为液化产物的高值化利用提供理论依据, 有利于后续加工利用。

2) 灵动型微波辅助玉米秸秆液化工艺的研究不仅能得到较高的液化率、缩短液化时间, 而且液化产物与催化剂易于分离, 可减少能量消耗。为微波辅助生物质秸秆液化机理的分析打下良好基础, 也可为生物质资源的更好利用提供依据。

[参考文献]

[1] 门小红. 基于可持续发展的中国人口发展对资源环境的影响研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2014.

- [1] Men Xiaohong. Study on impact of the development of China's population on resource and environment based on sustainable development[D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2014.
- [2] 陈明波, 汪玉璋, 杨晓东, 等. 秸秆能源化利用技术综述[J]. 江西农业学报, 2014, 26(12): 66—69.
- [2] Chen Mingbo, Wang Yuzhang, Yang Xiaodong, et al. Summary of straw energy utilization technology[J]. Acta Agriculturae Jiangxi, 2014, 26(12): 66—69.
- [3] 李翔宇, 邹宜刚, 庞久寅, 等. 多组分溶剂液化玉米秸秆工艺研究[J]. 林产化学与工业, 2013, 33(4): 27—31.
- [3] Li Xiangyu, Zou Yigang, Pang Jiuyin, et al. Liquefaction of corn stalk using multi-composite solvent[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2013, 33(4): 27—31.
- [4] 潘志成, 冉虎, 高永忠, 等. 一种生物质秸秆焚烧发电成型燃料系统[P]. 中国: 201420217615.5, 2014-09-10.
- [4] Pan Zhicheng, Ran Hu, Gao Yongzhong, et al. A lot of kinds of biomass straw burning power generation fuel system[P]. China: 201420217615.5, 2014-09-10.
- [5] 胡柱, 王承凯, 刘向东. 生物质裂解液化流化床反应器的流化性能实验研究[J]. 农业工程技术·新能源产业, 2014, (8): 21—23.
- [5] Hu Zhu, Wang Chengkai, Liu Xiangdong. Research on fluidization performance experimental of biomass pyrolysis liquefaction fluidized bed reactor[J]. Agricultural Engineering Technology · New Energy Industry, 2014, (8): 21—23.
- [6] 陈超. 生物质多级高温气化定向制备合成气的特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [6] Chen Chao. Study on multi-staged high temperature gasification of biomass for syn-gas[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [7] 王祥, 李志合, 李艳美, 等. 新型下降管生物质热裂解液化装置的试验研究[J]. 农机化研究, 2015, (8): 230—233.
- [7] Wang Xiang, Li Zhihe, Li Yanmei, et al. Experiments on down flow tube reactor for biomass pyrolysis liquefaction[J]. Journal of Agricultural Mechanization Research, 2015, (8): 230—233.
- [8] 肖卫华, 韩鲁佳, 刘欢, 等. 一种微波辅助液化生物质秸秆合成乙酰丙酸酯的方法[P]. 中国: 201410367137.0, 2014-07-29.
- [8] Xiao Weihua, Han Lujia, Liu Huan, et al. The method

- of microwave-assisted liquefaction of biomass straw to levulinic acid ester synthesis method[P]. 201410367137.0, 2014-07-29.
- [9] 王华瑜, 张长斌, 贺 泓, 等. 磁性碳基磺酸化固体酸催化剂的制备及其催化水解纤维素[J]. 物理化学学报, 2010, 26(7): 1873—1878.
- [9] Wang Huayu, Zhang Changbin, He Hong, et al. Preparation of magnetic sulfonated carbon-based solid acid catalysts for the hydrolysis of cellulose[J]. Acta Physico-chemica Sinica, 2010, 26(7): 1873—1878.
- [10] Li Xueqin, Li Xiangyu, Qi Wei, et al. Preparation of magnetic biomass-based solid acid catalyst and effective catalytic conversion of cellulose into high yields of reducing sugar[J]. Bioresources, 2015, 10(4): 6720—6729.
- [11] 王高升, 张吉宏, 陈夫山, 等. 玉米秸秆多羟基醇液化研究[J]. 生物质化学工程, 2007, 41(1): 14—18.
- [11] Wang Gaosheng, Zhang Jihong, Chen Fushan, et al. Study on the polyhydric alcohol liquefaction of corn stalk [J]. Biomass Chemical Engineering, 2007, 41(1): 14—18.
- [12] 梁 英, 梁凌云, 徐凤英, 等. 玉米秸秆液化工艺研究[J]. 徽农业科学, 2009, 37(27): 13428—13429.
- [12] Liang Ying, Liang Lingyun, Xu Fengying, et al. Study on the liquefaction technology of corn stalks [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2009, 37(27): 13428—13429.

RESEARCH ON FLEXIBLE MICROWAVE ASSISTED LIQUEFACTION AND CHARACTERISTICS OF CORN STRAW

Li Xiangyu¹, Li Xueqin^{1,3}, Duan Xixin¹, Qi Wei⁴, Shi Junyou¹, Lei Tingzhou^{2,3}

(1. Jilin Province Key Laboratory of Wooden Material Science and Engineering (Beihua University), Jilin 132013, China;

2. Energy Research Institute Co., Ltd. of Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450008, China;

3. Key Biomass Energy Lab of Henan Province, Zhengzhou 450008, China;

4. Guangzhou Institute of Energy Conversion, CAS; CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In order to explore the liquefaction process and characteristics of the flexible microwave assisted corn straw, this paper used biomass corn straw as raw material, liquefaction temperature, liquefaction time, microwave power, ratio of solid-liquid as influence factors to design single factor experiment and orthogonal experiment, using liquefaction rate as index to study on the liquefaction and characteristics of microwave-assisted corn straw, and the physic-chemical properties of liquefied products are analyzed. At the same time, the change of absorption peak of functional group was analyzed by infrared spectrum (FT-IR). The result showed that the optimum process conditions for the liquefaction of corn stalk with the flexible microwave assisted is the liquefaction temperature at 150 °C, the liquefaction time of 15 min, the liquefaction power of 600 W and the ratio of solid-liquid is 1:5. Under the optimum process conditions, the liquefied rate is 99.67%, the hydroxyl value of liquefaction product is 314.16 mg(KOH)/g and the acid value is 45.78 mg(KOH)/g; By FT-IR analysis, the corn stalk is completely degraded after microwave assisted liquefaction and has very high liquefaction rate; the new functional groups are also formed, which improved the activity of the liquefaction products and is beneficial to the subsequent processing and utilization.

Keywords: biomass; corn straw; flexible microwave; liquefaction rate