

文章编号:1671-6833(2010)01-0065-05

泡桐直接液化固体及液相产物的红外光谱分析

孙培勤, 衡明星, 孙绍晖, 陈俊武

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 利用傅立叶变换红外光谱对泡桐以铁粉为催化剂在 280~360 ℃ 去离子水中直接液化产物进行了分析, 通过比较原料与残渣的红外基团差异, 考察了反应温度对生物质泡桐直接液化进程及重油和轻油成分的影响。研究表明, 以铁粉作为催化剂, 反应温度对液化过程具有明显的影响, 泡桐中的半纤维素和纤维素在 320 ℃ 时反应完全; 木质素从 280 ℃ 开始降解, 在考察的反应温度范围内, 固体残渣中还包含有芳香环结构; 最终液化产物重油的官能团受反应温度的影响不大; 重油和轻油是复杂的混合物, 含有烃、醛、酮、羧酸、酚和酯等各类化合物。

关键词: 生物质; 官能团; 傅立叶变换红外光谱分析; 泡桐; 直接液化

中图分类号: TK6

文献标识码: A

0 引言

生物质是唯一能转化为液体燃料的可再生资源, 其在使用过程中产生的 CO_2 可重新参与光合作用, 净排放量为 0, 对环境不产生污染, 从而有望成为石油、煤等化石燃料的替代品^[1]。生物质液化技术主要有直接液化、快速热裂解、间接液化和生物转化。其中由于生物质直接液化反应条件相对温和, 易于工业化而日益受到广泛关注。影响直接液化的主要因素有原料种类、溶剂种类、反应温度、停留时间、催化剂种类及其加入量和液比(溶剂质量与原料质量之比)等^[2-4]。在众多生物质液化溶剂中, 水不污染环境、无毒且最廉价易得, 因此研究以水为溶剂的直接液化生物质技术具有重要的社会价值和经济价值。由于生物质中的木质素分子结构特别复杂, 又是高分子化合物, 其他的分析鉴定手段可用的不多, 红外光谱成为研究生物质液化的较好方法^[5]。

铁的硫酸盐^[6-7]、铁和铁的氯化物^[8]作为木材液化的催化剂均有催化活性, 以前文献^[9-10]都是液化后对其液相产物重油进行红外分析来考察液化进程, 此方法不够严密, 因为仅对液化后得到的重油进行红外分析并不能证实生物质是否完全

液化。将红外用于对直接液化后得到的全部固体及液体产物进行分析以考察液化进程尚未见报道。实验通过利用傅立叶变换红外光谱对泡桐以铁粉为催化剂在水中不同反应温度下的直接液化产物(固体残渣、重油和轻油)进行了研究。目的是通过比较原料与残渣的红外基团差异, 考察了反应温度对生物质泡桐直接液化进程及重油和轻油成分的影响, 为生物质泡桐及其他农林废弃物和秸秆等的深加工利用及进一步精制提供实验及理论依据。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器设备

实验以泡桐为原料, 采自郑州市近郊, 去皮干燥、粉碎过 250 μm 筛后于 105 ℃ 干燥 24 h 后放入真空干燥器中备用。泡桐的主要成分为纤维素 42.35%、半纤维素 25.22% 和木质素 23.44%; 溴化钾、丙酮和铁粉均为分析纯, 去离子水为自制; 日本岛津 FTIR-8300 型傅立叶变换红外光谱仪及其配套专用油压机; 大连科茂 FCZ1-GG 型 1 000 mL 磁力驱动反应釜;

1.2 液化反应及产物的收集

液化在间歇高压釜中进行。高压釜利用釜外

收稿日期: 2009-09-11; 修订日期: 2009-11-28

基金项目: 河南省创新型科技人才队伍建设工程资助项目; 创新型科技团队“石油补充替代能源研究团队”资助项目。

作者简介: 孙培勤(1963-), 女, 河南舞阳人, 郑州大学教授, 博士, 博士生导师, 主要研究领域为石油补充替代能源及生物质能的开发, E-mail: psun@zzu.edu.cn. 通信作者: 孙绍晖(1971-), 男, 郑州大学副教授, 博士, E-mail: shaohui99@zzu.edu.cn.

部电加热炉加热,温度控制为 $\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$.称取定量备用原料加入反应釜后加入铁粉作为催化剂,量取定量去离子水加入反应釜充分搅拌后安装好反应釜,排出釜内空气,设定搅拌速度为 300 r/min ,开始液化反应.反应釜温度以 $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的速率升到设定反应温度,之后恒温保持到考察时间.立刻关闭加热电压,卸掉加热炉,风冷至釜内温度低于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后向釜内冷凝管通加冷凝水使釜内温度迅速下降.反应釜内温度降至室温,排水法收集生成的气体后将釜内固体及液体产物收集进一已称重的烧杯.过滤,滤液倒入梨形瓶中使用旋转蒸发仪在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、真空度 0.09 MPa 条件下脱除水得到水溶性有机物,称为“轻油”.过滤后的固体用丙酮进行溶解后过滤,直至淋洗下来的丙酮滤液接近无色为止,将滤液倒入梨形瓶中使用旋转蒸发仪在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、真空度 0.09 MPa 条件下脱除丙酮得到丙酮可溶物,称之为“重油”.丙酮不溶残渣于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中真空干燥 24 h ,得到“固体残渣”.

1.3 原料及液化产物的 FTIR 分析

使用日本岛津 FTIR-8300 型傅立叶变换红外光谱仪测定.样品制备采用压片法和涂膜法,方法分别为将原料及固体残渣直接与溴化钾研磨后压片;重油和轻油涂在溴化钾空白片上.测定时以溴化钾空白片作为背景,扫描次数 20 次,分辨率为 2 cm^{-1} ,扫描范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 原料及固体残渣的红外分析

对原料及固体残渣均采用溴化钾压片法进行红外扫描,原料或固体残渣与溴化钾按质量比 $1:100\sim 1:200$ 的比例混合,压片分析.原料的红外图谱如图 1,原料的红外基团分析见表 1.固体残渣的红外图谱如图 2.

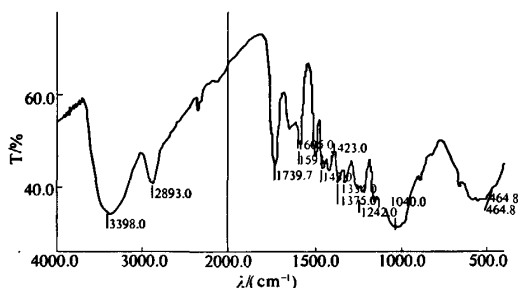


图 1 原料的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectra of raw material

表 1 原料的红外光谱分析^[5,9-12]

峰位置/(cm^{-1})	吸收光谱分类
3 398	O—H 伸缩振动
2 893	甲基、亚甲基或次甲基的 C—H 伸缩振动
1 739	乙酰基或羰基 C=O 伸缩振动(木聚糖)
1 610 ~ 1 595	芳香环骨架振动(木质素)
1 520 ~ 1 500	芳香环骨架振动(木质素)
1 470 ~ 1 460	—CH ₂ —弯曲振动,苯环振动,甲基和亚甲基的 C—H 弯曲振动
1 423	—CH ₂ —剪切振动或结晶谱带(纤维素),—CH ₂ —弯曲振动(木质素)
1 375	—CH ₃ 弯曲振动(纤维素、半纤维素)
1 334	O—H 平面弯曲振动(纤维素、木质素)
1 242	烷基芳基醚键中的 C—O—C 伸缩振动(紫丁香环)
1 100	C—H 弯曲振动(伯醇、醚)
1 040	C—O 伸缩振动(仲醇、醚)
900	异头碳振动
830	C—H 平面弯曲振动(芳香环)

半纤维素在 $1\,739\text{ cm}^{-1}$ 处有特征吸收;纤维素纤维分别在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,900\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,370\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 附近有特征吸收峰.木质素分子结构中的特征基团在红外光谱上有明确的特征峰,主要是 $1\,610\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,520\sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$ 属芳香环骨架振动,在 $1\,670\sim 1\,665\text{ cm}^{-1}$ 有共轭羰基,在 $1\,470\sim 1\,460\text{ cm}^{-1}$ 有甲基和亚甲基的 C—H 弯曲振动,在这些波数范围内很少有其它光带,因此可用来说明在未知样品中木质素的存在^[5].

图 1 中泡桐原料在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近($3\,398\text{ cm}^{-1}$)有宽而强的吸收峰,认为是一OH 基的伸缩振动吸收所引起的,是纤维素的特征吸收峰; $2\,900\text{ cm}^{-1}$ 附近($2\,893\text{ cm}^{-1}$)的中强吸收峰可归于甲基、亚甲基或次甲基的 C—H 伸缩振动吸收;泡桐纤维素在 $1\,423\text{ cm}^{-1}$ 处的尖锐吸收,称作结晶谱带; $1\,370\text{ cm}^{-1}$ 附近($1\,375\text{ cm}^{-1}$)的中强吸收峰可归于—CH₃ 的弯曲振动;泡桐在 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,040\text{ cm}^{-1}$ 认为是 C—O 的伸缩振动和 C—H 的弯曲振动,这也是纤维素纤维的特征吸收.泡桐原料在 $1\,605\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,505\text{ cm}^{-1}$ 处均属于木质素的芳香环骨架振动吸收,在 $1\,460\text{ cm}^{-1}$ 附近($1\,463\text{ cm}^{-1}$)有木质素甲基和亚甲基的 C—H 弯

曲振动,以上特征吸收峰也说明了原料中纤维素和木质素的存在。

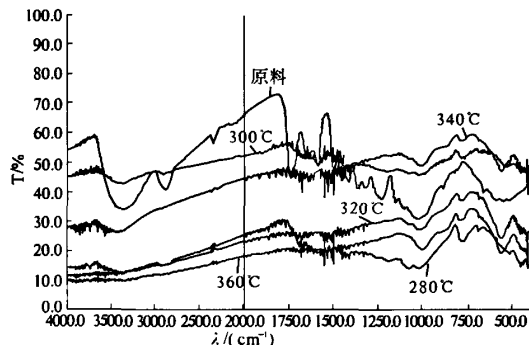


图2 原料与反应温度为280~360℃时的固体残渣的红外光谱组合图

Fig.2 FTIR spectra of raw material and solid residue during 280 ~ 360 °C

由图2可见,反应时间均为10 min时,反应温度为280℃时固体残渣中 1423 cm^{-1} 处的尖锐吸收消失,说明在反应温度为280℃时纤维素由结晶状态已完全降解为非结晶状态;此时泡桐原料中 1739 cm^{-1} 处的吸收峰消失表明原料中C—O键发生断裂,表明半纤维素已经完全发生了液化反应.反应温度为280~300℃时,固体残渣中的纤维素在 3400 cm^{-1} 附近宽而强的特征吸收峰与 2900 cm^{-1} 附近的中强吸收峰均大大降低,反应温度到320℃时,纤维素在 3400 cm^{-1} 与 2900 cm^{-1} 附近的特征吸收峰消失,说明当反应温度为320℃时,反应10 min后固体残渣中纤维素已反应完全;在反应温度为300~340℃时固体残渣在 $1700\sim1680\text{ cm}^{-1}$ 附近(1683 cm^{-1})的吸收峰为芳基衍生物的羰基吸收峰;在 $1670\sim1665\text{ cm}^{-1}$ 处有吸收峰说明固体残渣中依然有共轭羰基存在.在反应温度为280~360℃时,在固体残渣中的 $1610\sim1550\text{ cm}^{-1}$ 附近(1558 cm^{-1})出现了原料中没有的吸收峰,此吸收峰为酯基吸收峰,可能是液化时生成的酸与醇缩合形成大分子的酯基;在固体残渣中的 $800\sim770\text{ cm}^{-1}$ 附近(777 cm^{-1})出现了原料中没有的吸收峰,此吸收峰为具有3个临位C—H键的芳香环的特征吸收;固体残渣中存在 $1510\sim1505\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰,此吸收峰属于芳香环的骨架振动,且随反应温度的升高,吸收峰强度逐渐降低,在 1030 cm^{-1} 处的吸收峰说明在残渣中依然存在仲醇或醚的特征基团,说明在考察的反应温度范围内,从280℃开始,木质素开始降解,在反应温度范围内,固体残渣

中还包含有芳香环结构,而非纯粹意义上的焦炭。

2.2 重油和轻油的红外分析

图3是280、300、320、340、360℃时泡桐以铁粉作为催化剂时液化产物轻油的红外光谱图.在反应温度范围内对轻油来说,其吸收峰强度及位置随反应温度变化有明显变化,说明反应温度对轻油的组成有明显影响.由图3可知各轻油组分在 $3600\sim3200\text{ cm}^{-1}$ 处有宽而强的O—H伸缩振动峰,说明产物中可能有含羟基的醇、酚的存在,含羟基的有机物形成氢键缔合物,导致波数降低,吸收峰形变宽,其成分可能为小分子的甲醇、乙醇或苯酚等. $3000\sim2800\text{ cm}^{-1}$ 为单烷烃基中甲基、亚甲基和次甲基的C—H振动吸收,轻油在 2900 cm^{-1} 附近(2936 cm^{-1})强烈的吸收峰说明轻油中含有饱和C—H键.在反应温度为280~300℃时, 3212 cm^{-1} 和 2936 cm^{-1} 的峰值较弱,说明在反应温度为280~300℃时,纤维素还未完全反应,反应温度到320℃后,其峰值增强且随反应温度的继续升高略有增强,说明到320℃时,纤维素已完全反应,此分析与残渣的红外光谱分析结论一致.在 1710 cm^{-1} 处强烈的吸收峰是羰基C=O伸缩振动,说明轻油中存在含羰基的化合物,可能是醛、酮和羧酸及其衍生物几类有机物的特征吸收,其成分可能是甲醛、乙醛、丙酮或乙酸等;280℃时 1710 cm^{-1} 处吸收峰峰值较弱,说明木质素还未大量降解,随反应温度升高, 1710 cm^{-1} 处吸收峰峰值逐渐增强,说明木质素分解加快.在 1600 cm^{-1} 附近(1593 cm^{-1})中等强度吸收峰是C=C伸缩振动特征吸收峰,说明轻油中可能有芳香类衍生物.在 1217 cm^{-1} 附近也有强烈的吸收峰存在,是C—O的特征吸收峰,说明轻油中可能有醚类化合物存在.在 1096 cm^{-1} 处的吸收峰是伯醇或饱和醚类化合物的特征吸收, $1300\sim950\text{ cm}^{-1}$ 也有强烈吸收峰存在,是C—O弯曲振动或O—H弯曲振动的特征吸收峰,说明轻油中可能存在酚、醚或伯、仲、叔醇.因此水相可溶物中可能主要含有小分子的醇、羧酸、醛、糖和酚类及其他小分子的含氧化合物。

在反应温度280、300、320、340和360℃范围内,以铁粉作为催化剂催化液化泡桐得到的重油的红外光谱如图4所示.在反应温度范围内,重油的特征吸收峰位置比较接近,说明不同反应温度时其各组分中官能团的结构差别不大.在 3400 cm^{-1} (3363 cm^{-1})处羟基伸缩振动峰向低波数位移,说明重油中可能有高分子的酚类化合

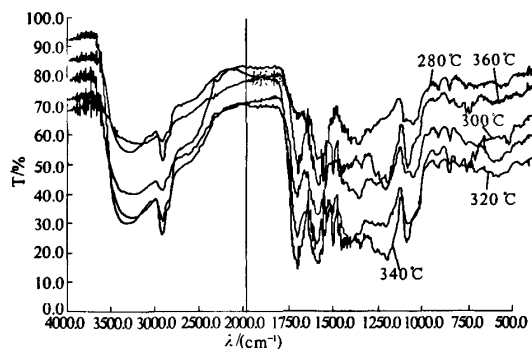


图3 反应温度为280~360℃时的轻油的红外光谱组合图

Fig.3 FTIR spectra of water-soluble organics during 280~360℃

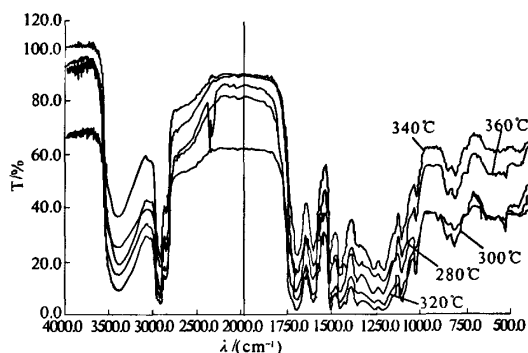


图4 反应温度为280~360℃时的重油的红外光谱组合图

Fig.4 FTIR spectra of heavy oil during 280~360℃

物的存在。在 2930 cm^{-1} 和 1456 cm^{-1} 处的峰分别为分子中甲基和亚甲基的C—H伸缩振动峰和 CH_3 和 CH_2 的弯曲振动峰存在,说明重油中可能存在烷烃基类化合物;苯环的三个双键的伸缩振动峰在 1456 cm^{-1} , 1495 cm^{-1} 和 1605 cm^{-1} 处具有中等强度的吸收峰存在,说明重油中存在芳香类化合物,反应温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时重油在 2349 cm^{-1} 的特征吸收可能是测试时空气中的 CO_2 的干扰吸收。重油在 1700 cm^{-1} 附近强烈的吸收峰是C=O伸缩振动的特征吸收峰,说明重油中可能存在大分子的酮、羧酸及其衍生物。 1398 cm^{-1} 处中等强度的吸收归属于羧基的对称伸缩振动。在 $1300\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 也有强烈吸收峰存在,是C—O伸缩振动或O—H弯曲振动的特征吸收峰,说明重油中可能存在酚、醚、酯、伯、仲、叔醇。在 $900\sim 750\text{ cm}^{-1}$ 附近也有吸收峰,说明重油中可能存在芳环化合物;长烷基链基团在 725 cm^{-1} 附近有特征吸收,重油在 725 cm^{-1} 附近

微弱的吸收峰证明重油中仅存在非常少的长链烷烃。因此重油中可能主要含有酚类化合物及其衍生物、酮类、长链羧酸/酯和烃类。

3 结论

利用傅立叶变换红外光谱对泡桐以铁粉为催化剂在 $280\sim 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 去离子水中的直接液化产物:固体残渣、重油和轻油分别进行了红外分析研究,研究表明:以铁粉作为催化剂,反应时间为 10 min ,反应温度对生物质的液化进程具有明显的影响,泡桐中的半纤维素和纤维素在 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时已反应完全;木质素从 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 已开始降解,在反应温度范围内,固体残渣中还包含有芳香环结构;液化产物重油的官能团受反应温度的影响不大;重油和轻油是含有烃、醛、羧酸、酮、酚和酯等各类化合物的复杂混合物。

参考文献:

- [1] CENTI G, SANTEN R A. On catalysis for renewables: from feedstock to energy production [M]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [2] 姜洪涛,李会泉,张懿. 生物质高压液化制生物原油研究进展[J]. 化工进展, 2006, 25(1): 8-15.
- [3] XU C, LAD N. Production of heavy oils with high calorific values by direct liquefaction of woody biomass in sub near-critical water[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(1): 635-642.
- [4] BHASKAR T, SERA A, MUTO A, et al. Hydrothermal upgrading of wood biomass: influence of the addition of K_2CO_3 and cellulose/lignin ratio[J]. Fuel, 2008, 87(10-11): 2236-2242.
- [5] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 42-47.
- [6] 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.
- [7] XU C, LAD N. Production of heavy oils with high calorific values by direct liquefaction of woody biomass in sub/near-critical water[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(1): 635-642.
- [8] BESTUE L C, SOYER N, BRUNEAU C, et al. Wood liquefaction with hydrogen or helium in the presence of iron additives[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1985, 63(4): 634-638.
- [9] QIAN Y, ZUO C, TAN J, et al. Structural analysis of bio-oils from sub- and supercritical water liquefac-

- tion of woody biomass[J]. Energy, 2007, 32(3): 196-202.
- [10] 孙绍晖, 臧哲学, 孙培勤, 等. 泡桐直接催化液化产物的红外光谱分析[J]. 河南化工, 2008, 25(4): 25-28.
- [11] 柯以侃, 董慧茹. 有机化学手册第三分册: 光谱分析[M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 1998, 940-1112.
- [12] 孔垂华, 徐效华. 有机物的分离和结构鉴定[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 204-227.

The Solid Residue and Liquid Products of Paulownia Direct Liquefaction Analyzed With FTIR

SUN Pei-qin, HENG Ming-xing, SUN Shao-hui, CHEN Jun-wu

(School of Chemical and Energy Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Paulownia was liquefied by water in an autoclave in the reaction temperatures range of 280 ~ 360 °C with iron powder as the catalyst. Effect of reaction temperature to biomass direct liquefaction process and the composition of heavy oil and water-soluble oil were investigated through compared to the functional group infrared spectrum differences between raw material and solid residue. The experimental results show that the course of liquefaction was significantly influenced by the reaction temperature. The solid residue, heavy oil and water-soluble oil obtained at different reaction temperatures were analyzed by Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR). The analytical results show: (1) the cellulose and hemi-cellulose is entirely consumed at 320 °C, and lignin are depolymerized at 280 °C, but during the reaction temperature solid residue also contain aromatic ring structure. (2) The functional group of heavy oil is not change during the reaction temperatures. (3) The heavy oil and water-soluble oil is complex compound that contain hydrocarbons, aldehydes, ketones, carboxylic acids, phenols, esters and other compounds.

Key words: biomass; functional group; FTIR analysis; paulownia; direct liquefaction