

# 不同贮存温度对木屑热裂解生物油理化性质稳定性的影响

沈晨杰, 刘荣厚\*, 陈天举

(上海交通大学农业与生物学院生物质能工程研究中心, 上海 200240)

**摘要:** 为了明确不同贮存温度下生物油理化性质稳定性的差异, 以鼓泡流化床松木木屑快速热裂解制取的生物油为样品, 考察了不同贮存温度 (4℃, 27℃, 40℃) 条件下, 两组 (1 号, 2 号) 生物油特性随贮存时间的变化规律, 同时, 对贮存前后生物油进行了傅里叶变换红外光谱及气相色谱质谱联用分析。结果表明, 低温 (4℃) 贮存使生物油含水率下降, 而室温 (27℃) 和高温 (40℃) 贮存则使其含水率有所上升。在没有水分剧烈变化的影响下, 生物油运动黏度上升的幅度与贮存温度相关, 温度越高, 上升幅度越大。各种温度下, 生物油 pH 值没有明显的变化规律, 且变化幅度也较小。通过对红外光谱典型吸收峰的频率位移和透光强度分析表明, 生物油中各种官能团上电子剧烈运动, 从而加强了分子间的作用力。气相色谱质谱联用分析的结果表明, 35 d 的高温贮存催化了一些化学反应的进行, 使得生物油的组分更加复杂化。因此, 低温贮存对控制生物油的不稳定性效果较佳。

**关键词:** 热裂解, 温度, 稳定性, 生物油

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2011.02.047

中图分类号: TE667

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2011)-02-0276-06

沈晨杰, 刘荣厚, 陈天举. 不同贮存温度对木屑热裂解生物油理化性质稳定性的影响[J]. 农业工程学报, 2011, 27(2): 276-281.

Shen Chenjie, Liu Ronghou, Chen Tianju. Influence of storage temperature on stability of physicochemical properties of sawdust pyrolysis bio-oil[J]. Transactions of the CSAE, 2011, 27(2): 276-281. (in Chinese with English abstract)

## 0 引言

生物油是生物质在高温无氧条件下化学裂解的液态产品<sup>[1]</sup>。作为本世纪最具潜力的替代化石燃料的可再生清洁能源, 其在经济性、贮存性和运输性上的突出优点受到了国内外研究人员的认可<sup>[2-4]</sup>。然而相比于化石燃料, 生物油理化性质的不稳定性限制了其进一步的应用<sup>[5-7]</sup>。因此, 为了促进生物油的使用推广, 必须对其在贮存过程的特性变化进行深入监测。根据美国材料与测试协会 (American society for testing and materials, ASTM) 对燃烧油品的主要技术指标的规定来看<sup>[8]</sup>, 一般生物油品的密度、水分、运动黏度 (40℃) 等指标<sup>[9]</sup>均超出了所给定的最大值。Oasmaa A 等<sup>[10]</sup>人认为水分或者运动黏度随时间的增长率可以作为衡量生物油稳定性的指标。从生物油成分角度来看, 复杂的组成<sup>[11-12]</sup>和可能发生的一些化学反应是导致其不稳定的最重要原因。因此, 从化学反应的角度去研究生物油贮存过程中的稳定性问题是亟待解决的问题。

本研究以鼓泡流化床松木木屑快速热裂解装置制取的生物油为样品, 考察了不同贮存温度条件下生物油特

性随贮存时间的变化规律, 同时, 对生物油贮存前后进行了傅里叶变换红外光谱 (fourier transform infrared raman spectroscopy, FTIR) 分析以及气相色谱质谱联用 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 分析, 试图通过这些生物油特性变化和化学组分分析解释生物油稳定性变化的机理, 为生物油的应用提供参考。

## 1 材料和方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 生物质原料

热裂解制取生物油试验采用的原料为松木木屑。考虑到热裂解装置进料系统对生物质颗粒粒径有一定要求, 所以将原料粉碎并筛分成 30~80 目大小的颗粒。在 105℃ 条件下对生物质原料干燥 24 h, 以去除生物质中含有的不稳定结合水分。再用 VarioEL 元素分析仪进行元素分析。松木木屑元素分析结果 (空气干燥基) 如表 1 所示。

表 1 松木木屑元素分析结果 (空气干燥基)  
Table 1 Results of elemental analysis of pine sawdust (air dry basis)

原料	C	H	N	O 及其他	%
松木木屑	48.42	5.51	0.3	45.77	

#### 1.1.2 生物油制取

以松木木屑为原料, 采用上海交通大学农业与生物学院生物质能工程中心自主研发的鼓泡流化床生物质快速热裂解装置制取生物油。热裂解反应温度为 500℃, 流化气体为氮气, 流化风速为 60 L/min。本研究采用相同的

收稿日期: 2010-10-16 修订日期: 2010-01-18

基金项目: 国家“863”计划项目资助 (2008AA05Z404)

作者简介: 沈晨杰 (1986—), 男, 上海人, 研究方向: 可再生能源工程。上海市闵行区东川路800号 上海交通大学农业与生物学院生物质能工程研究中心, 200240。Email: shenchenjie@sju.edu.cn

\*通信作者: 刘荣厚 (1960—), 男, 辽宁辽阳人, 教授, 博士, 博士生导师。上海市闵行区东川路800号上海交通大学农业与生物学院生物质能工程研究中心, 200240。Email: liurhou@sju.edu.cn

热裂解条件分批制取生物油, 得到了两组生物油, 分别称为 1 号生物油和 2 号生物油。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 生物油的贮存条件

1 号生物油分别密封存放在 4℃ 和 27℃ 的干燥条件下。2 号生物油则分别密封存放在 4℃ 和 40℃ 的干燥条件下。

### 1.2.2 试验方案

生物油样品制得后, 首先对 1 号生物油和 2 号生物油的热值、密度、灰分进行了测试。

1 号生物油在 2 种贮存条件(4℃, 27℃)下贮存 35 d, 监测生物油特性(水分、运动黏度(25℃)、pH 值)随贮存时间(0、7、14、21、28、35 d)的变化规律。

2 号生物油在 2 种贮存条件(4℃, 40℃)下贮存 35 d, 监测生物油特性(水分、运动黏度(25℃)、pH 值)随贮存时间(0、7、14、21、28、35 d)的变化规律。

此外, 对于 2 号生物油, 在贮存前(0)和贮存后(35 d)对其进行 FTIR 分析和 GC-MS 分析。

以上各类指标的测量均设 4 次重复。

### 1.2.3 测试方法与仪器

生物油特性分析: 生物油的水分测定: 卡尔费休方法(KFT TITRINO plus 870水分测定仪, 瑞士万通仪器厂, ASTM D1744)以甲醇为滴定溶剂, 卡氏试剂为标准液, 通过消耗标准液的体积计算出样品含水率; 生物油的运动黏度测定: 毛细管黏度计法(SYD-265H运动黏度测定仪, 上海昌吉地质仪器有限公司, ASTM D445); 生物油的酸性测定: pH计法(PHS-3CT精密pH计, 上海雷磁仪器厂, GB11165-1989); 生物油的热值测定: 氧弹式热量计法(XRY-1B 氧弹式热量计, 上海昌吉地质仪器有限公司, GB/T283); 生物油的密度测定: 密度计法(SYP1026-II密度试验器, 上海神开石油仪器有限公司, GB/T1884-2000); 生物油的灰分测定: 油类产品灰分测定法(SYP1005-I灰分测定仪, 上海神开石油仪器有限公司, GB/T 508-1985)。

红外光谱分析(傅立叶变换红外-拉曼光谱仪, EQUINOX 55, 德国 Bruker 公司): 光谱范围: 4 000~370  $\text{cm}^{-1}$ ; 分辨率: 0.44  $\text{cm}^{-1}$ 。

气相色谱质谱联用分析(气相色谱-质谱联用分析仪, AutoSystem XL GC/TurboMass MS, 美国 Perkin Elmer 公司): 气相色谱条件: 毛细管色谱柱: DB-1MS (0.25  $\mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm i.d.} \times 30 \text{ m}$ ) 石英毛细管柱。柱温: 40℃ 保持 10 min, 然后以 5℃/min 升温至 250℃。汽化室温度: 280℃。载气: He 气, 流量为 1.2 mL/min。进样量: 1.0  $\mu\text{L}$ 。进样模型: 分流进样(分流比 10:1); 质谱条件: 电离方式: EI, 轰击能量为 70 eV。扫描质量范围: 0~1 200 u。

## 2 结果与分析

### 2.1 生物油基本指标测定

两种生物油基本指标测试结果如表 2 所示。常温状态下, 从表面观察, 制取的生物油是一种深褐色, 带有一定刺激性气味的黏稠液体。密度大于水, 热值只有石

油类油品的 40%~50% 左右, 灰分含量较少。一般来说, 综合热值和密度来考虑, 生物油的能量密度较高。灰分的含量和生物油的腐蚀性有一定的联系<sup>[13]</sup>。

表 2 两种生物油基本指标测试结果

样品	密度/(g · mL <sup>-1</sup> )	热值/(kJ · kg <sup>-1</sup> )	灰分质量分数/%
1 号生物油	1.203	20944	0.0528
2 号生物油	1.192	15961	0.1904

### 2.2 生物油含水率的变化

生物油含水率随贮存时间变化情况如表 3 所示。和化石燃料明显不同, 生物油中一般含有 10%~30% 的水分, 本试验所得两组生物油的水分在第 0 时分别为 13.17% 和 15.65%。可以明显的看出尽管热裂解条件完全相同, 但两组生物油的含水率还是存在一定的差异。其原因可从热裂解装置和热裂解反应机理 2 个层面来分析。在热裂解装置方面, 两次采用多级冷凝系统收集生物油的过程中, 冷凝管内部管壁上不同程度地黏附了一些有机物质, 这部分物质本应属于生物油中的组分, 但没有收集到, 因而造成了含水率上的差异。在热裂解反应机理方面, 热裂解过程中的各种得失水分的化学反应存在非可逆性, 且每次热裂解过程中得失水分的部分反应不尽相同, 具有一定的随机性。这种分析方法是将生物油的含水率完全看作所有参与水分得失的热裂解化学反应的总和的效果<sup>[14]</sup>, 具有一定的可靠性。

表 3 生物油含水率随贮存时间变化情况

时间/d	1 号油 4℃	1 号油 27℃	2 号油 4℃	2 号油 40℃
0	13.17	13.17	15.65	15.65
7	13.04	25.03	15.32	16.39
14	12.96	27.11	15.12	19.51
21	12.66	25.13	14.64	16.67
28	12.62	24.79	14.27	15.71
35	12.59	25.89	13.86	16.32

作为生物油品质的最关键指标, 含水率的差异决定了生物油品质和其他相关指标的明显差异。一般来说, 含水率越大, 运动黏度和热值就越小<sup>[15]</sup>, 因此可以解释表 2 中的两批生物油在基本指标上为何存在一定的差异。同时, 我们也注意到评价生物油稳定性的指标主要集中在水分、黏度以及酸度方面<sup>[16]</sup>, 因此基本指标的差别不足以影响稳定性评价的结果。

从贮存的全过程来看, 两组生物油在 4℃ 的条件下, 含水率分别下降了 0.58% 和 1.79%。相反, 27℃ 和 40℃ 条件下经过 35 d 的贮存后, 含水率反而都上升了 12.72% 和 0.67%, 并且两组生物油的含水率变化呈现出相同的趋势, 均是先上升后降低再上升, 14 d 时达到峰值状态。但从实际含量来比较, 27℃ 条件下含水率上升十分明显, 其峰值与谷值的差别达到 13.94%, 40℃ 条件下则不太显著, 其峰谷值差别只有 3.86%。

从得失水分的化学反应角度去分析以上这些数据,

可以看出在4℃条件下,含水率的下降很有可能是因为低温条件有利于生物油内部失水反应的进行,例如,在生物油的酸性条件下,酯类和一些胺类化合物都会发生水解反应,其宏观结果是消耗了一定量的水分,使得生物油的含水率下降。同理,27℃与40℃条件下,前14d生物油内部进行了大量得水反应,例如醇的脱水反应、酯化反应以及缩聚反应等生物油中常见的有机反应均生成一定量的水分,使得生物油的含水率上升<sup>[17]</sup>。14~28d阶段两组生物油又以失水反应为主,28~35d则与前14d情况类似。值得注意的是,在27℃一组中,前7d中含水率上升了近1倍,之后的变化都不如前7d明显。这说明了在室温条件下,对于刚贮存的生物油来说内部十分容易进行生成水的反应,7d后这种现象便明显衰减。总体来说,生物油在贮存过程中会同时发生得失水分的反应,当一种占据主导作用时,生物油的含水率就会朝着主导方向变化。贮存温度对于生物油内部反应的主导方向有指导性作用。低温贮存可以有效控制含水率在小范围内波动。

### 2.3 生物油运动黏度的变化

生物油运动黏度(25℃)随贮存时间变化情况如表4所示。如表4结果可知,除了1号生物油在27℃条件下贮存35d后,黏度下降了74.7%,其他3组生物油的运动黏度均在贮存35d后大幅度上升,4℃的两组分别上升48.1%和57.3%,40℃的2号生物油上升幅度更是达到193.7%。

表4 生物油运动黏度(25℃)随贮存时间变化情况

Table 4 Variation of kinematical viscosity at 25℃ of bio-oil with storage time

时间/d	mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>			
	1号油4℃	1号油27℃	2号油4℃	2号油40℃
0	119.144	119.144	90.309	90.309
7	131.683	28.812	97.084	130.214
14	145.239	29.236	106.213	163.585
21	159.477	31.206	128.937	185.199
28	172.934	31.597	137.166	258.227
35	176.479	30.075	142.049	265.250

1号油品在27℃的情况下,表现出与其他3组不同的变化趋势,其原因主要是存在水分的干扰,通常需要将黏度与水分结合起来看,从表3中可以看出,这组油品的水分在前7d就上升了近1倍,随后变化不明显,水分的大量产生,很大程度降低了生物油的运动黏度。这正好说明了表4中该组黏度为何从前7d开始就处于一个比较低的水平。

作为衡量老化程度的最重要指标,生物油的运动黏度变化主要取决于贮存温度、含水率、平均分子量及其微观结构等因素的变化,但从机理上解释影响黏度的因素就都能归结为分子间的相互作用力的变化。首先是微观结构,按照Radlein的研究结果<sup>[18]</sup>,新鲜生物油的微观结构可以概括为水和水溶性分子构成连续相,水不溶性物质构成分散相,一些多极性物质充当乳化剂的作用来稳定这样的结构。但是随着时间的推移,乳化剂本身卷

入到生物油内部的反应中而变质,使得这种结构越来越不稳定,分子间的作用力不断增大,从宏观上导致了运动黏度的明显上升。其次是水分,水具有分散生物油中很多有机分子的作用,从而降低分子间的相互联系程度,所以水分对降低黏度的作用是十分显著的,表4中1号油27℃的结果符合这一结论。这种情况下,含水率变化不显著的1号油4℃、2号油4℃、2号油40℃3组数据正好可以用来说明温度以及平均分子量对运动黏度变化的影响。温度升高会加快分子及其内部电荷的运动速率,加快一些生物油内部进行的反应的频率,破坏稳定结构的同时也增大了分子间的相互作用,因此贮存温度越高,黏度上升越明显,非常吻合本试验得到的结果。生物油内部发生的一些聚合反应会增大其平均分子量,分子量越大,其所含电荷数量就越多,作用力增强,表现出明显的黏度上升。

综合来看,在含水率变化不剧烈的条件下,无论是低温、室温或者高温,都无法阻止生物油微观结构的变化导致其运动黏度的增大,增大的程度随温度的升高而加剧。这也符合Oasmaa等<sup>[19]</sup>对于生物油不稳定性的描述,即生物油在贮存中黏度会缓慢增大,高温贮存或暴露在空气中黏度会快速增大。

### 2.4 生物油pH值的变化

生物油pH值随贮存时间变化情况如表5所示。由表5可知,4组生物油中,只有2号油品在4℃条件下经过35d的贮存pH值小幅上升0.04,其余3组均呈现明显下降的趋势,分别下降了0.41、0.24以及0.23。需要指出的是,1号油品在27℃的条件下pH值的最低点(2.20)并不是在最后一天,而是出现在第14天。同样地,2号油品在40℃的条件下,pH值在第14天也达到较低的水平1.76(最低值为1.75)。结合表3来看,同期两组生物油的含水率均达到了最高程度。因此生物油含水率和酸度存在一定的相关性。另外,40℃组整组pH值数据明显低于其他3组,这虽然和生物油的生产批次不同以及水分的干扰有一定关系,但比较2号油品在4℃和40℃贮存条件下的pH值,可以看出高温贮存环境对生物油的酸化存在一定的促进作用。许多生物油老化过程的化学反应依赖于酸性环境,所以提高生物油pH值对于抑制其老化作用,提高生物油稳定性具有非常重要的意义。

表5 生物油pH值随贮存时间变化情况

Table 5 Variation of pH value of bio-oil with storage time

时间/d	1号油4℃	1号油27℃	2号油4℃	2号油40℃
0	2.56	2.56	1.98	1.98
7	2.48	2.52	2.04	1.87
14	2.34	2.20	1.95	1.76
21	2.17	2.49	2.13	1.78
28	2.26	2.41	2.07	1.75
35	2.15	2.32	2.02	1.75

总体来看这4组数据,在35d内的变化幅度还是十分有限的,也验证了有关报道生物油在贮存过程中pH值变化不明显的结论<sup>[19]</sup>,同时,Ronghai He等人在研究生产条件对生物油性质的影响时发现,在他们的试验设计

中, 最优化与最不理想的组合条件下生产出的生物油 pH 值的差别 (2.74 到 3.30) 竟达到 20.4%<sup>[20]</sup>。因此, 在改善生物油酸度的研究方面, 从生产条件上进行优化比贮存条件更具有提升生物油稳定性的潜力。

## 2.5 生物油贮存前后红外光谱分析

考虑到生物油成分的复杂性和变化性, 一般的化学方法很难将其成分鉴定清楚, 红外光谱则从扫描官能团的角度给我们提供了一种理想的分析生物油成分的切入点。图 1 是 2 号生物油在 40℃ 的条件下贮存前后的红外光谱对照结果。从整张图谱来看, 除了在同一基准线下吸收峰的表达强度区别明显之外, 吸收峰的位置几乎没有显著的变化, 图谱的相似程度较高。不仅如此, 本试验与其他国内外的一些红外图谱研究结果在形态和吸收峰的大致位置上也十分吻合<sup>[6,21-22]</sup>。

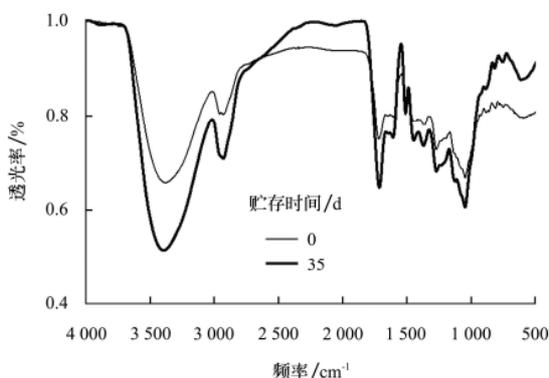


图 1 木屑生物油贮存前后红外光谱图 (40℃)

Fig.1 Infrared spectroscopy of pre and post storage of pine sawdust bio-oil at 40℃

图 1 中, 3 397~3 390  $\text{cm}^{-1}$  处有强烈的吸收峰, 可以表明, 生物油中含有一定量的水分、醇类、苯酚等物质; 2 933  $\text{cm}^{-1}$  处有吸收峰则是脂肪族烷烃类结构的验证。1 722~1 718  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰则是羰基结构的验证, 说明此处有醛类、酮类物质的存在; 1 513~1 511  $\text{cm}^{-1}$  处存在吸收峰是甲基结构存在的依据。其他一些吸收峰还能证明生物油中存在烯烃类、芳烃、杂芳烃类、醚类以及酯类等物质。

生物油贮存前后红外光谱变化主要可以通过频率位移和透光强度 2 个方面来分析, 具体结果列于表 6。频率的位移主要可以归结为电子在基团之间发生移动, 表 6 中位于 3 390  $\text{cm}^{-1}$  等 5 处的吸收峰均产生了微量的频率位移。这说明生物油在贮存过程中发生了一些取代反应。取代基的不同代表其电负性的不同, 导致其诱发吸电子或者给电子的效果。一般来说, 吸电子取代基 ( $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OR}$ 、 $\text{OAr}$ ) 的存在会使得峰朝高频方向移动, 如 3 390  $\text{cm}^{-1}$  和 1 440  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰。反之, 给电子取代基 ( $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}$ ) 则带来反效果。如 1 722  $\text{cm}^{-1}$  和 1 513  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰。另外, 共轭效应使得电子平均化分布在分子结构上, 弱化了化学键的效果。这也会导致吸收峰向低频率方向移动。透光强度和物质的浓度与结构有一定的关联<sup>[23]</sup>。表 6 中几乎所有峰的透光率都有一定程度的降低。含水率的上升和碳链结构的延长导致 3 390  $\text{cm}^{-1}$  和 1 440  $\text{cm}^{-1}$

的透光度下降。

表 6 生物油贮存前后红外光谱分析结果 (40℃)

Table 6 Analysis of infrared spectroscopy of pre and post storage of pine sawdust bio-oil at 40℃

贮存 0 d		贮存 35 d		变化情况	
频率/ $\text{cm}^{-1}$	透光率/ %	频率/ $\text{cm}^{-1}$	透光率/ %	频率变化/ $\text{cm}^{-1}$	透光率 变化/%
3 390.24	65.82	3 397.96	51.56	7.72	-14.26
2 933.20	80.36	2 933.20	70.88	0	-9.48
1 722.12	74.97	1 718.26	64.78	-3.86	-10.19
1 513.85	80.28	1 511.92	80.72	-1.93	0.44
1 440.56	78.87	1 450.21	74.69	9.65	-4.18
1 367.28	78.05	1 373.07	73.60	5.79	-4.45
1 272.79	72.81	1 272.79	68.21	0	-4.60
1 049.09	66.87	1 049.09	60.64	0	-6.23

无论是电子的转移还是链式结构的延长, 这都会加强分子间的相互作用力, 因此红外光谱分析的结果与理化指标的测试结果相吻合。然而, 红外光谱分析只能从图谱中定性推断生物油在贮存过程中的化学变化, 所以, 本试验还需引入 GC-MS 方法来定量分析生物油中各组分的变化程度。

## 2.6 生物油贮存前后 GC-MS 分析

GC-MS 分析方法在鉴定复杂化合物及多组分化合物上的优势是明显的, 因此在生物油贮存前后组分变化鉴定过程中, GC-MS 发挥了重要的作用<sup>[22]</sup>。本试验对 2 号生物油在 40℃ 贮存条件下贮存前后分别进行了 GC-MS 分析, 结果分别列于表 7。总体来看, 生物油中大约 65% 的组分都在相似度 80% 以上的要求下被鉴定出来。它是一种组分包含绝大多数含氧不饱和烃类及其衍生物, 在总离子流图谱上, 0 d 零天的峰分布比较松散且在 30 min 后基本不再出峰, 而 35 d 的峰分布非常紧密, 峰与峰之间的干扰也对鉴定造成一定的难度, 鉴定一直到 60 min 还会出现一些细小的峰<sup>[24]</sup>。说明 35 d 的高温贮存催化了一些化学反应的进行, 使得生物油的组分更加复杂化。

表 7 生物油贮存前后 GC-MS 分析结果 (40℃)

Table 7 Results of GC-MS analysis of pre and post storage of pine sawdust bio-oil at 40℃

物质名称	分子式	0 d 相对 质量分数/%	35 d 相对 质量分数/%
1,2-环氧环戊烷-3-酮	C5H6O2	1.13	—
2,4-二甲基呋喃	C6H8O	2.42	—
2,4-二甲酚	C8H10O	—	1.28
2,5-二乙氧基四氢呋喃	C8H16O3	0.84	—
2-甲基-1,3-二氧戊环	C4H8O2	—	4.60
2-甲基-3-戊烯-2-酮	C7H12O	0.02	—
2-甲基-4,5-二氢化咪唑	C4H8N2	6.27	8.27
2-甲氧基-5-甲基苯酚	C8H10O2	5.83	3.18
2-羟基-2-环戊酮	C5H6O2	4.61	—
2-戊酮	C5H10O	2.19	—
3,4-二甲基酯	C10H12O2	1.98	—
3,4-二羟基甲苯	C7H8O2	4.31	—
3-甲基-2-环戊烯-1-酮	C6H8O	—	3.32
3-异丙基苯酚	C9H12O	—	1.29

接上页

物质名称	分子式	0 d 相对 质量分数/%	35 d 相对 质量分数/%
4-丙烯基-2-甲氧基苯酚	C10H12O2	4.00	—
4-甲基邻苯二酚	C7H8O2	—	1.54
4-羟基-3-甲氧基苯乙酮	C9H10O3	0.75	0.27
4-羟基嘧啶	C4H4ON2	—	2.42
4-乙基-2-甲氧基苯酚	C9H12O2	3.06	0.66
4-乙基苯磷二酚	C8H10O2	—	0.35
5-甲基糠醛	C6H6O2	4.27	3.20
苯并呋喃	C8H6O	—	1.81
苯酚	C6H6O	2.83	4.42
苯甲醇	C7H8O	—	3.43
丁香酚	C10H12O2	0.86	—
甲基苯甲醇	C8H10O	0.19	—
甲基丙烯酸酐	C8H10O3	—	1.46
甲基环戊烯醇酮	C6H8O2	3.76	5.33
甲氧苯酚	C7H8O2	—	4.73
间甲酚	C7H8O	1.21	—
邻苯二酚	C6H6O2	9.26	2.80
邻甲酚	C7H8O	—	3.34
乙基-2-羰基丙酸	C5H8O3	4.19	3.32
异丁香酚	C10H12O2	—	0.48
棕榈酸	C16H32O2	0.11	—

在表 7 中发现贮存前后共同存在的物质有 9 种, 分别为: 乙基-2-羰基丙酸、2-甲基-4,5-二氢咪唑、5-甲基糠醛、苯酚、甲基环戊烯醇酮、2-甲氧基-5-甲基苯酚、邻苯二酚、4-乙基-2-甲氧基苯酚和 4-羟基-3-甲氧基苯乙酮。可以看出, 含量变化的幅度是很剧烈的, 且有 6 种组分的含量大幅度降低, 都是以苯环为主要结构连接一些羟基、甲基等官能团组成的分子, 可以预见生物油中所发生的反应主要围绕连接在苯环上的一些取代基上发生氧化、加成、聚合等反应。从组分相对质量分数变化的角度去看本试验的结果<sup>[25]</sup>, 我们注意到苯酚的相对质量分数从 2.83% 上升到 4.42% 而邻苯二酚的相对质量分数从 9.26% 下降到 2.80%, 这充分说明了生物油在贮存期间从邻苯二酚上获得了大量自由的羟基, 可以用来参与生物油中的其他诸如醇化、消去反应, 或者用来生成醛酮类化合物。另外, 羟基的反应与生物油的含水率和酸性性质均有显著的关系。

### 2.7 生物油贮存稳定性机理分析

生物油理化指标和化学组分的分析结果是生物油贮存过程中发生的各种内部反应的宏观表现。生物油内部可能发生的反应主要有酸和醇类反应形成酯类和水; 酸和烯烃类形成酯; 不饱和物形成聚烯烃, 醛类的水合反应, 与醇类形成半缩醛、缩醛及水; 还能和酚类形成低聚物、树脂等<sup>[26]</sup>。

含水率的测定表明, 温度的高低显然对其内部反应的程度和方向有决定意义, 特别是在室温条件下十分有利于醇脱水、酯化等反应的进行。运动黏度的测量表明, 生物油内部进行的各种反应都会破坏其微观结构的稳定性, 从而导致运动黏度的剧烈增加, 所以稳定性高的油品应为内部成分较为均一且不发生组分间的相互反应。pH 值的测量表明, 酸性环境是有利于各种反应发生的根

本条件, 因此控制酸度是控制生物油贮存稳定性的关键。化学组分的分析可以为生物油内部具体发生的反应以及反应的程度和方向提供有效的定量分析数据支持。

### 3 结 论

本试验对两组生物油进行贮存前后的水分、运动黏度 (25℃)、pH 值以及对 2 号生物油在高温 (40℃) 贮存条件下进行了红外光谱以及气相色谱质谱联用分析。结论如下:

1) 高温 (40℃) 和室温 (27℃) 贮存使生物油含水率上升, 低温 (4℃) 则相反。所以, 低温贮存对控制生物油含水率效果较佳。

2) 运动黏度的测定表明在水分干扰不显著的条件下, 不论是低温、常温还是高温都不能阻止生物油运动黏度 (25℃) 在贮存过程中的明显增大。低温贮存条件下, 其变化幅度相对较小。

3) pH 值测定的结果表明: 各温度下 pH 值的变化趋势各不相同但波动范围都很小。总体来看, 不同温度与生物油酸性变化没有明显关系。

4) 红外光谱分析和气相色谱质谱联用分析的结果表明生物油在高温 (40℃) 贮存过程中会进行多种类型的有机反应, 验证了水分等理化指标的变化规律。

5) 相比较常温和高温贮存, 低温贮存对生物油稳定性的改善效果最好。

### [参 考 文 献]

- [1] 刘荣厚, 牛卫生, 张大雷. 生物质热化学转换技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] Bridgwater A V. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999, 51(1): 3-22.
- [3] Brammer J G, Lauer M, Bridgwater A V. Opportunities for biomass-derived "bio-oil" in European heat and power markets[J]. Energy Policy, 2006, 34(17): 2871-2880.
- [4] Thanyakarn Pootakham, Amit Kumar. Bio-oil transport by pipeline: A techno-economic assessment[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(18): 7137-7143.
- [5] Boucher M E, Chaala A, Pakdel H, et al. Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part II: Stability and ageing of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase[J]. Biomass and Bioenergy, 2000, 19(5): 351-361.
- [6] 吴汉靓, 刘荣厚, 邓春健. 木屑快速热裂解生物油特性及其红外光谱分析[J]. 农业工程学报, 2009, 25(6): 219-223.  
Wu Hanjing, Liu Ronghou, Deng Chunjian. Properties and Fourier transform infrared spectrum analysis on bio-oil from fast pyrolysis of poplar sawdust[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(6): 219-223. (in Chinese with English abstract)
- [7] 张春梅, 刘荣厚, 易维明, 等. 玉米秸秆等离子体热裂解液化实验[J]. 农业机械学报, 2009, 40(8): 96-99.  
Zhang Chunmei, Liu Ronghou, Yi Weiming, et al. Experiment on plasma pyrolysis of corn stalk for liquid fuel[J]. Transactions of the CSAM, 2009, 40(8): 96-99. (in Chinese with English abstract)

- [8] D396 – 09a. Standard Specification for Fuel Oils[S].
- [9] Bridgwater A V, Meier D, Radlein D. An overview of fast pyrolysis of biomass[J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(12): 1479–1493.
- [10] Oasmaa A, Meier D. Norms and standards for fast pyrolysis liquids 1: Round robin test[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, 73(2): 323–334.
- [11] Milne T A, Agblevor F, Davis M. Developments in Thermochemical Biomass Conversion[M]. London: Blackie Academic & Professional, 1997, 12: 409–424.
- [12] 刘荣厚, 栾敬德. 榆木木屑快速热裂解主要工艺参数优化及生物油成分的研究[J]. *农业工程学报*, 2008, 24(5): 187–190.  
Liu Ronghou, Luan Jingde. Optimization of the key parameters for fast pyrolysis of elm sawdust and the composition of the bio-oil[J]. *Transactions of the CSAE*, 2008, 24(5): 187–190. (in Chinese with English abstract)
- [13] Morris K W. Fast pyrolysis of bagasse to produce Bio-oil fuel for power generation[J]. *International Sugar Journal*, 2001, 103(1230): 259–263.
- [14] Chaala, A T Ba, Garcia-Perez, M et al. Colloidal properties of bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark: aging and thermal stability[J]. *Energy and Fuels*, 2004, 18(5): 1535–1542.
- [15] Bridgwater A V, Peacocke G V C. Fast pyrolysis processes for biomass[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2000, 4(1): 1–73.
- [16] Diebold J P, Czernik S. Additives to lower and stabilize the viscosity of pyrolysis oils during storage[J]. *Energy and Fuels*, 1997, 11(5): 1081–1091.
- [17] Garcia-Perez M, Chaala A, Pakdel H, et al. Evaluation of the influence of stainless steel and copper on the aging process of bio-oil[J]. *Energy and Fuels*, 2006, 20(2): 786–795.
- [18] Radlein D. Study of Levoglucosan Production – A Review. *Fast Pyrolysis of Biomass: A Hand Bbook. Volume 2*[M]. Newbury: CPL Press, 2002.
- [19] Oasmaa A, Kuoppala E. Fast pyrolysis of forestry residue. 3. Storage stability of liquid fuels[J]. *Energy and Fuels*, 2003, 17(4): 1075–1084.
- [20] Ronghai He, X Philip Ye, Burton C English et al. Influence of pyrolysis condition on switchgrass bio-oil yield and physicochemical properties[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(21): 5305–5311.
- [21] Schnitzer M I, Monreal C M, Facey G A, et al. The conversion of chicken manure to biooil by fast pyrolysis I. Analyses of chicken manure, biooils and char by  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  NMR and FTIR spectrophotometry[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part B Pesticides, Food, Contaminants, and Agricultural Wastes*, 2007, 42(1): 71–77.
- [22] Hilten R N, Das K C. Comparison of three accelerated aging procedures to assess bio-oil stability[J]. *Fuel*, 2010, 89(10): 2741–2749.
- [23] Scholze B, Meier D. Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, 60(1): 41–54.
- [24] Özbay N, Apaydin-Varol E, Burcu Uzun B, et al. Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis[J]. *Energy*, 2008, 33(8): 1233–1240.
- [25] Schnitzer M I, Monreal C M, Jandl G, et al. The conversion of chicken manure to biooil by fast pyrolysis II. Analysis of chicken manure, bio-oils, and char by curie-point pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Cp Py-GC/MS)[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part B Pesticides, Food, Contaminants, and Agricultural Wastes*, 2007, 42(1): 79–95.
- [26] Diebold J P. A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-oils[M]. United States: NREL/SR-570-27613, 2000.

## Influence of storage temperature on stability of physicochemical properties of sawdust pyrolysis bio-oil

Shen Chenjie, Liu Ronghou<sup>\*</sup>, Chen Tianju

(Biomass Energy Engineering Research Centre, School of Agriculture and Biology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** For the objective of understanding stability difference of physicochemical properties of bio-oil under different storage temperature, bio-oil from pine sawdust pyrolysis with a bubbling fluidized bed reactor was used as sample to investigate properties variation regulation of two groups of bio-oil (No 1 and No 2) stored in 35 days under different storage temperatures (4°C, 27°C, 40°C). FTIR and GC-MS analysis were also conducted pre and post storage under 40°C on bio-oil No 2. The results indicated that low temperature (4°C) brought about the reduction of water content of bio-oil while normal and high temperature (27°C, 40°C) did the inverse effect. The increase of kinematical viscosity of bio-oil had a close relationship with storage temperature without the disturbance of water. Higher temperature caused greater increase of kinematical viscosity of bio-oil. pH value had a slight variation and no obvious regulation could be found under all three storage temperature. Frequency shifting and variation of light transmittance from FTIR analysis showed that the violent movement of electron on different functional groups intensified the interaction of molecular in bio-oil. GS-MS analysis demonstrated that the composition of bio-oil became more complex because some reactions were catalyzed after 35 days storage under high temperature. Therefore, low temperature has the best effect on controlling the stability of bio-oil.

**Key words:** pyrolysis, temperature, stability, bio-oil