

## 竹粉乙醇液化及其产物表征

廖益强 郭银清 卢泽湘 陈铭川 孙盈盈 赵莹婷 黄镇永 黄彪

(福建农林大学 材料工程学院,福州 350002)

**摘要** 以毛竹粉为原料,无水乙醇为反应介质,98%浓硫酸为反应催化剂,在高压反应釜中液化制备竹粉生物质油。考察反应温度、反应时间、催化剂用量、液固质量比4个因素对竹粉液化率的影响。采用红外光谱仪(FT-IR)分析原料、液化残渣及竹粉生物质油的表面官能团;气质联用仪(GC-MS)分析竹粉生物质油的化学组成。单因素试验结果表明,4个因素对竹粉液化率的影响都存在一个优选值,分别为反应温度160℃、反应时间40 min、催化剂用量2%、液固质量比12:1。正交试验结果表明,4个因素影响竹粉液化率大小的顺序为:反应温度>反应时间>液固质量比>催化剂用量。在优化工艺条件下进行了验证试验,竹粉的液化率可达86.44%。试验制备的竹粉生物质油和固体残渣的FT-IR分析结果表明,竹粉中被液化的主要成分是综纤维素,木质素相对较少被液化;竹粉生物质油的GC-MS分析结果表明,生物质油的成分比较复杂,主要包括醇类、酚类、烷烃类、酮类、酸类、酯等化合物。

**关键词** 竹; 无水乙醇; 液化; 生物质; 产物表征

中图分类号 TQ 323.1

文章编号 1007-4333(2014)02-0043-08

文献标志码 A

## Liquefaction of bamboo powder in ethanol and characteristics of liquefaction products

LIAO Yi-qiang, GUO Yin-qing, LU Ze-xiang, CHEN Min-chuan, SUN Ying-ying,  
ZHAO Ying-ting, HUANG Zhen-yong, HUANG Biao

(College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

**Abstract** With ethanol as reaction medium, concentrated sulfuric acid as catalyst, raw material-mao bamboo powder was liquefied into bio-oil in a high-pressure reaction kettle. Analysis was conducted to throw light on the effects of reaction temperature, reaction time, catalyst dosage, ratio of liquid to solid on bamboo powder liquefaction yield; FT-IR was applied to examine raw material, residue and surface functional groups of this bio-oil, whose chemical composition was further analyzed through the use of GC-MS. The results of single factor experiments indicated that the above-mentioned four types of impacts on the bamboo powder liquefaction yield have their own preferred values, respectively, reaction temperature 160 °C, reaction time 40 min, catalyst mass fraction 2%, the ratio of liquid to solid 12 : 1 g/g. The orthogonal experiment showed that the significance of the effects of four factors on liquefaction yield can be expressed like this: reaction temperature > reaction time > ratio of liquid to solid > catalyst dosage. The inspection experiment performed under optimal conditions demonstrated that liquefaction yield can reach 86.44% on average. The FT-IR analysis of bio-oil from bamboo powder and solid residue revealed that compared with lignin, much more holocelluloses were liquefied from bamboo powder, while GC-MS analysis showed that the oil produced this way is complex in composition, with some major compounds such as alcohols, phenols, alkanes, ketones, acids, esters.

**Key words** bamboo; ethanol; liquefaction; biomass; characteristics of products

收稿日期: 2013-08-14

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(31100431); 国家大学生创新训练项目(201310389024); 福建农林大学重点学科建设项目(6112c07a7)

第一作者: 廖益强, 副教授, 博士, 主要从事生物质综合利用研究, E-mail: fafulyq01@163.com

随着煤、石油、天然气等不可再生化石燃料资源的日益枯竭,可再生能源的开发利用逐渐受到国内外学者的重视<sup>[1-2]</sup>。生物质能源仅次于煤、石油、天然气居世界能源消费总量的第4位,具可再生、低污染、二氧化碳低排放等优点<sup>[3]</sup>。生物质液化是以生物质为原料,有机溶剂为介质,在相对温和的条件下,通过催化液化制取生物质油。周磊等<sup>[4]</sup>采用直接液化技术处理污泥,考察温度、催化剂和反应时间对液化效果的影响,处理后固体残渣体积为原料污泥的10%。姜增琨等<sup>[5]</sup>以正辛醇为溶剂,在常压下对木粉生物质进行催化液化,木粉液化率可达90.31%,正辛醇回收率达90%,液化产物具有很好的可燃性。

超/亚临界流体具有高扩散性、低表面张力、优良的溶解性,能渗透到生物质内部,更易溶解有机物。在生物质液化技术中,超/亚临界流体作为反应介质的液化技术日益受到重视<sup>[6-7]</sup>。无水乙醇是一种良好的溶剂,具价廉、无毒、后处理简单等优点。其临界温度  $T_c = 240.7\text{ }^\circ\text{C}$ , 临界压力  $T_p = 6.14\text{ MPa}$ , 在此温度和压力下无水乙醇的催化反应速度快、可实现产物的选择性分解、无污染、无催化剂回收和废水处理等问题。东北林业大学的钱学仁等<sup>[8]</sup>考察了在超临界乙醇中兴安落叶松木材的液化过

程。QuYixin等<sup>[9]</sup>以水为溶剂液化生物质,考察了反应温度、时间、生物质/水的比率对液体产物中重油产率的影响。本研究以毛竹加工剩余物为原料,在间歇式高压反应釜进行液化制备竹粉生物质油,考察毛竹粉在亚临界无水乙醇中的液化行为,旨在探究液化工艺条件对液化效果的影响以及分析液化产物的化学组成。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料及仪器

竹材:取自福州竹材加工厂。选择3年生毛竹加工剩余物,烘干并粉碎至100~120目。原料中的纤维素按 GB/T 2677.10—1995 分析,半纤维素按 GB/T 2677.6—1994 分析,木质素按 GB/T 2677.8—1994 分析,灰分按 GB/T 2677.3—1993 分析,毛竹粉的化学组成测定结果见表1。仪器:WHF-2型高压反应釜(威海自控反应釜有限公司),RE-52CS旋转蒸发仪(上海安亭实验仪器有限公司),Nicolet380傅里叶变换红外光谱仪(美国热电公司),Agilent 7890A-5975C气质联用仪(美国安捷伦公司),XSB-70B型 $\phi 200$ 标准筛振筛机(柳州探矿机械厂)。

表1 毛竹粉的化学组成分析

Table 1 Chemical composition analysis of bamboo powder

化学组成成分 Chemical composition	纤维素/% Cellulose	半纤维素/% Hemicellulose	木质素/% Lignin	灰分/% Ash
毛竹粉 Mao bamboo powder	48	25	22	2.26

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 竹粉液化及产物分离

将毛竹材除杂、粉碎、过筛(100~120目),于105 $^\circ\text{C}$ 烘箱烘干,按 GB/T 2677.2—1993 测得含水率为5.4%;取10g竹粉置于盛有适量无水乙醇的烧杯中浸泡,待充分溶胀后倒入高压反应釜,并加入一定质量比(98%浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的质量与毛竹粉的质量之比)的浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,加热并搅拌(转速约45 r/min),待釜内的温度达到预设温度后开始计时;保温至设定反应时间后急速冷却至室温,取出釜内产物;用无水乙醇洗涤反应釜,确保釜内无产物残留。液体产物的分离按文献<sup>[10]</sup>进行。将液体产物中的残渣用G3砂芯漏斗过滤分离,滤液用0.5 mol/L HCl调pH至2后,用二氯甲烷萃取。再将有机相在40 $^\circ\text{C}$

下减压蒸馏除去二氯甲烷,得到液体产物,待进行下一步处理。砂芯漏斗上的滤渣再用乙醇浸泡、洗涤、过滤,得乙醇可溶物和残渣,再将残渣在105 $^\circ\text{C}$ 下烘至质量恒定,可称得液体产物中的固体残渣的质量。以残渣率计算竹粉的液化率。

#### 1.2.2 液化率

竹粉液化率的计算方法:

$$\text{液化率}/\% = \left(1 - \frac{\text{残渣质量}}{\text{竹粉绝干质量}}\right) \times 100$$

#### 1.2.3 竹粉生物质油的 FT-IR 分析

原料及液化产物的红外光谱分析在 Nicolet 510 红外光谱仪上进行。采用 KBr 压片法测定。将样品与磨细干燥后的 KBr 粉末混合均匀(比例为1:100),加入压膜内,在压力机中边抽气边加压,制

成一定直径及厚度的透明片。然后将此薄片放入仪器光束中进行扫描。扫描范围为  $4\ 000\sim 500\ \text{cm}^{-1}$ ，步长为  $4\ \text{cm}^{-1}$ 。

#### 1.2.4 竹粉生物质油的 GC-MS 分析

利用 GC-MS(Agilent 7890A-5975C)分析竹粉生物质油的组成。采用 DB-17MS 毛细管柱,规格为  $30\ \text{m}\times 0.250\ \text{mm}\times 0.25\ \mu\text{m}$ ,用氦气(99.999%)作为载气,柱前压为  $5.811\ 2\ \text{Psi}$ ,平均流速为  $0.8\ \text{mL}/\text{min}$ ,分流比为  $50:1$ ,分流流量为  $40\ \text{mL}/\text{min}$ ,尾吹流量为  $25\ \text{mL}/\text{min}$ ;汽化室温度为  $250\ ^\circ\text{C}$ ,进样量为  $0.1\ \mu\text{L}$ 。采用 4 阶程序升温:起始温度为  $60\ ^\circ\text{C}$ ,以  $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $160\ ^\circ\text{C}$  停留 4 min;再以  $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $250\ ^\circ\text{C}$  停留 5 min;然后以  $15\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $280\ ^\circ\text{C}$  停留 1 min,共运行分析 41 min,结束分析。采用总离子流色谱峰面积归一化法确定竹粉生物质油的化学组分及其相对含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 反应时间对液化率的影响

取  $10\ \text{g}$  竹粉,  $100\ \text{g}$  无水乙醇为溶剂,浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的用量为  $3\%$ ,反应温度为  $160\ ^\circ\text{C}$  的体系中,随着反应时间的改变,竹粉液化效果见图 1。

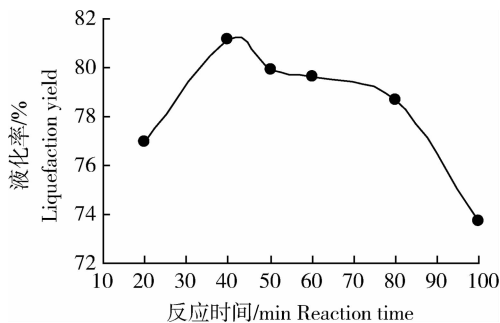


图1 反应时间对液化率的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on liquefaction yield

由图 1 可知,反应时间在  $40\ \text{min}$  内,竹粉液化率随反应时间的延长而提高;在反应时间为  $40\ \text{min}$  时,出现最大液化率  $81.12\%$ ;当反应时间超过  $40\ \text{min}$  后,竹粉液化率呈下降的趋势,在  $40\sim 80\ \text{min}$  内下降速率缓慢,  $80\ \text{min}$  后液化率下降较快。

在亚临界乙醇条件下,竹粉催化液化过程存在二次甚至三次反应,促使竹粉分解的大分子中间体进一步转化为液体、气体和残渣成分。液化初期主要是竹粉中木质素、半纤维素和一些易液化的纤维素的液化,液化率增加较快;液化后期,残渣率缓慢

降低,主要是一些难以液化的纤维素的液化,同时伴随着液化产物的缩合<sup>[11]</sup>。而竹粉的液化分解达到饱和点后,随着反应时间的延长,竹粉生物质油的产率可能随之降低。反应时间超过  $40\ \text{min}$  后,竹粉液化的中间产物发生缩聚生成固体残渣,而降低竹粉的液化率。通常情况下,随着反应时间的增加,液化率达到一个最大值后开始降低,因为液体产物在催化剂的作用下发生了缩合、环化和再聚合反应生成了焦炭,使残渣量增加降低液化率。

### 2.2 反应温度的影响

取  $10\ \text{g}$  竹粉,  $100\ \text{g}$  无水乙醇为溶剂,浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的用量为  $3\%$ ,反应时间为  $40\ \text{min}$  体系中,随着反应温度的改变,竹粉液化效果见图 2。

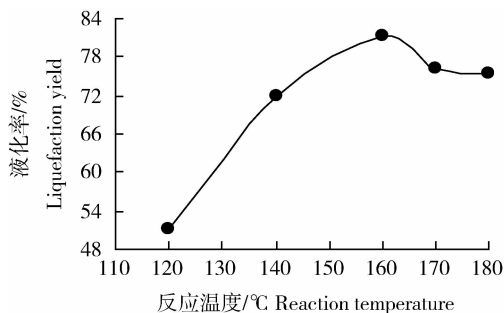


图2 反应温度对液化率的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on liquefaction yield

由图 2 可知,反应温度在  $120\sim 160\ ^\circ\text{C}$  内,竹粉液化率随反应温度的增加而上升,且上升速率较快;在反应温度为  $160\ ^\circ\text{C}$  时,出现最大液化率;当反应温度超过  $160\ ^\circ\text{C}$  后,液化率随反应温度的增加,反而降低,下降速率缓慢。

反应温度影响着生物质的液化率,产物组成和热值。在乙醇溶剂和浓硫酸液化体系中,竹粉中的纤维素和半纤维素在  $140\ ^\circ\text{C}$  开始分解,主要发生水解和热解,纤维素晶体中的糖苷键会逐渐断裂。随温度升高,有利于提高纤维素和半纤维在乙醇中的溶胀程度,可使纤维素的无定型的空隙增大,从而使乙醇流体进入高分子的能力加强;温度的升高又使得分子链活动加剧,高分子的运动区域增大,增加了断链的可能性,从而提高了竹粉的液化率<sup>[12]</sup>;反应温度升到  $160\ ^\circ\text{C}$  时,竹粉液化率达到最大值。继续升高温度竹粉液化率反而降低主要有两个方面原因,一方面在温度升高部分液化产物发生二次分解反应,产生更多的气体产物;另一方面,温度升高到

160 ℃以后,液化产物中自由基的浓度高,在液化过程中产生的活性化合物不稳定而被酯化、醚化或相互间缩合,部分液化产物发生再缩聚反应,生成焦炭,从而降低竹粉液化率。因此较高的温度(>160 ℃)不适合亚临界乙醇条件下竹粉的液化。

### 2.3 催化剂用量的影响

取 10 g 竹粉,100 g 无水乙醇为溶剂,在反应时间为 40 min,反应温度为 160 ℃ 体系中,随着催化剂用量的改变,竹粉液化率见图 3。

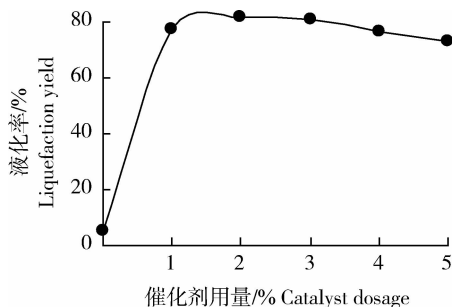


图3 催化剂用量对液化率的影响

Fig. 3 Effect of catalyst dosage on liquefaction yield

由图3可知,在液化过程中,添加催化剂竹粉的液化率明显高于无催化剂的液化过程。无催化剂情况下,竹粉的液化效果极差,液化率仅为5.63%。当添加1%的浓 $H_2SO_4$ 时,竹粉的液化率提高到77.89%,催化剂对竹粉的液化有明显的促进作用。在催化剂用量超过2%之后,液化率增加不明显并有降低的趋势。

催化剂浓 $H_2SO_4$ 对竹粉的液化反应有很好的促进作用。不同催化剂用量时出现液化率先上升后下降的趋势,表明催化剂不仅对液化降解反应有促进作用,而且对降解产物的缩聚反应也起促进作用,纤维素在乙醇中存在纤维素降解和降解产物的缩聚两种可逆反应,反应初期均以竹粉的降解为主,在反应后期由于缩聚反应的发生,液化率下降,催化剂用量越大,对缩聚反应促进越显著。同时在生物质液化过程中,催化剂可以适度地降低反应温度、反应压力、反应的活化能,加快反应速率,能够显著提高纤维素的转化率,促进综纤维素的解聚及脱水,增加液化油的生成量也有助于降解生物质、抑制缩聚、重聚等副反应,可减少大分子固态残留物的生成量,抑制液体产物的二次分解,从而提高液体产物的产率<sup>[13]</sup>。本试验过程中,添加浓 $H_2SO_4$ 为催化剂可以降低竹粉液化反应温度,减少能耗;可以减少无水

乙醇的投入量;还可以进行定向催化裂解,促进反应达到平衡,得到更多的竹粉生物柴油。

### 2.4 溶剂用量(液固质量比)的影响

取 10 g 竹粉,浓 $H_2SO_4$ 的用量为3%,反应温度为 160 ℃,反应时间为 40 min 的无水乙醇为溶剂体系中,随着溶剂用量(液固比)的改变,竹粉液化率见图 4。

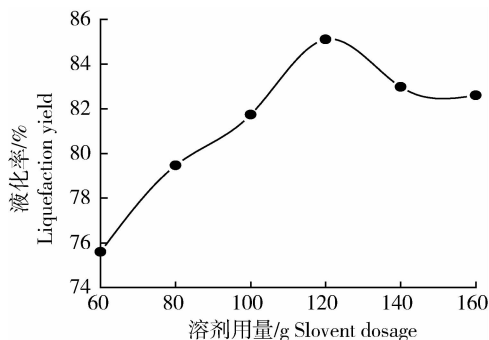


图4 溶剂用量对液化率的影响

Fig. 4 Effect of solvent dosage on liquefaction yield

由图4可知,液固质量比在12:1以下,竹粉液化率随液固质量比的增加而上升;当液固质量比为12:1时,出现最大液化率85.1%;液固质量比超过12:1后,液化率随液固质量比的增大反而稍微降低。

生物质液化过程中,溶剂作为一种介质,是影响生物质液化过程的一个非常重要的因素,具有以下几种作用<sup>[14]</sup>:溶解生物质;分散原料;对原料生成的自由基起稳定保护作用,抑制中间产物的再聚合反应;作为供氢剂提供和转移活性氢,向液化体系提供氢源;对液化后的产物起稀释作用。在液化过程中,随着溶剂用量增多,裂解生成不稳定的自由基大量增加。液固质量比较低时,竹粉表面并没有被液化剂无水乙醇完全包覆,溶剂供氢能力差,自由基会相互结合,生成稳定的大分子化合物,导致反应不充分;当液固质量比增加到12:1时,竹粉表面形成单分子层包覆,对原料生成的自由基起稳定保护作用,抑制中间产物的再聚合反应,使液化反应进行较为彻底,液化率较高;随着液固质量比的继续增大,竹粉表面吸附过量的乙醇溶剂而形成多分子层,且溶剂对原料生成的自由基起稳定保护作用是有限的,过量的溶剂对反应影响较小,不但浪费溶剂,而且液化效果不佳。因此,在适当量的液固质量比的工艺条件下,才能保证竹粉液化反应的最优化进行。

### 2.5 正交结果分析

正交试验的结果如下表所示。 $k_1, k_2, k_3$  分别代

表单一影响因素下三个水平的产量的算术平均值。极差  $R$  为  $k_1, k_2, k_3$  中最大值与最小值之差, 它表示

4 个影响因素对试验的影响的大小顺序。正交试验结果, 见表 2。

表 2 正交试验结果分析

Table 2 Result of orthogonal experiment analysis

试验号 No.	反应温度/°C Temperature	液固质量比 Liquid : solid	催化剂用量/% Catalyst dosage	反应时间/min Reaction time	液化率/% Liquation yield
1	140	10 : 1	1	30	51.42
2	140	12 : 1	2	45	59.16
3	140	14 : 1	3	60	64.68
4	160	10 : 1	2	60	82.59
5	160	12 : 1	3	30	84.56
6	160	14 : 1	1	45	74.72
7	180	10 : 1	3	45	72.98
8	180	12 : 1	1	60	82.16
9	180	14 : 1	2	30	85.02
$k_1$	58.42	69.00	69.43	73.67	—
$k_2$	80.62	75.29	75.59	68.95	—
$k_3$	80.05	74.81	74.07	76.48	—
$R$	22.20	6.30	6.16	7.52	—

均值的大小反映了同一因素在不同水平的条件下对试验结果的影响程度。极差的大小反映了试验结果受该因素水平变动而产生变动的程度。由正交试验分析结果可知, 各因素对液化率的影响大小顺序为: 反应温度 > 反应时间 > 液固质量比 > 催化剂用量; 最佳正交试验工艺参数条件是: 反应温度 160 °C、液固质量比 12 : 1、催化剂用量 2%、反应时间 60 min。

## 2.6 验证试验

为了进一步考察正交试验最佳工艺试验参数的可靠性和稳定性, 对筛选出的最佳正交液化工艺条件(反应温度 160 °C、液固质量比 12 : 1, 催化剂用量 2%、反应时间 60 min)进行 3 次重复验证试验, 竹粉液化率分别为 86.34%、86.57% 和 86.42%, 平均液化率为 86.44%。3 次试验的误差都比较小, 说明竹粉在优化的工艺条件下试验的稳定性较好。

## 2.7 竹粉生物质油和固体残渣的红外光谱分析表征

### 2.7.1 原料及残渣红外吸收光谱表征分析

采用傅里叶变换红外光谱仪对原料及残渣进行扫描, 扫描范围在 500~4 000  $\text{cm}^{-1}$  的中红外区, 结

果见图 5。竹粉主要成分是木质素、纤维素和半纤维素。木质素由苯丙烷单元通过醚键和碳-碳键联接而成的芳香族高聚物; 纤维素是由  $\beta$ -D-葡萄糖基通过 1,4 苷键联结而成的线状高分子化合物; 半纤维素则是多种糖单元, 带有直链的复合糖的总称。毛竹粉原料的主要组分纤维素、半纤维素和木质素的特征吸收峰非常明显(图 5 曲线 b)。如 3 419  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰归属于 O—H 伸缩振动, 2 921  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰归属于 C—H 伸缩振动, 1 737  $\text{cm}^{-1}$  归属

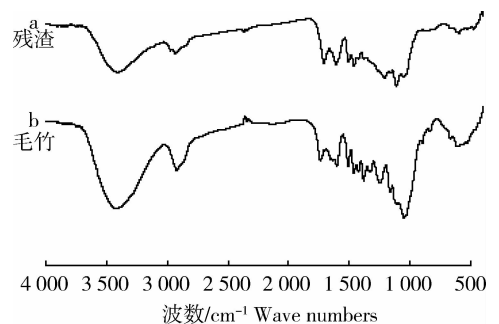


图 5 原料与残渣的 FT-IR 谱图

Fig. 5 FT-IR spectrogram of raw materials and residue

于半纤维素中非耦合羰基 C=O 伸缩振动,  $1\ 603\ \text{cm}^{-1}$  归属于木质素中 C=O 伸缩振动特征峰,  $1\ 510\ \text{cm}^{-1}$  归属于木质素苯环骨架振动,  $1\ 381\ \text{cm}^{-1}$  归属于 C—H 弯曲振动以及  $1\ 051\ \text{cm}^{-1}$  归属于 C—O 弯曲振动<sup>[15]</sup>。

由图 5 而知, 反应后的固体残渣红外光谱图在吸收峰  $3\ 419$ 、 $2\ 921$  和  $1\ 051\ \text{cm}^{-1}$  附近 3 处相对原料的吸收峰减弱较大, 其他的吸收峰也有稍微的减弱。结果可表明: 以竹粉为原料的生物质所含成分木质素、纤维素、半纤维素都发生液化反应, 转化为生物质油; 又因为在  $1\ 051\ \text{cm}^{-1}$  附近处的吸收峰是 C—O—C 基团伸缩振动引起的效果, 吸收峰相对原料液减弱较为明显, 可判断竹粉在以无水乙醇为溶剂, 浓硫酸为催化剂条件下综纤维素相对木质素更易促进发生液化反应转化为生物质油。

### 2.7.2 竹粉生物质油 FT-IR 分析

取正交试验 9 液化反应后的竹粉生物质油(液化率 85.02%)的 FT-IR 分析结果, 见图 6。

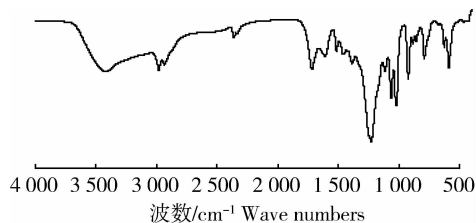


图 6 竹粉生物质油的 FT-IR 谱图

Fig. 6 FT-IR spectrogram of bio-oil from bamboo

竹粉生物质油的红外光谱图中,  $3\ 422\ \text{cm}^{-1}$  附近处属于分子间氢键 O—H 伸缩振动, 可推测出固体残渣中存在 O—H 聚合物, 该伸缩振动可能是由于竹粉的综纤维素成分发生裂解产生—OH 基、初

步判断竹粉生物质油可能含有醇类、酚类和有机酸等物质;  $2\ 982\ \text{cm}^{-1}$  附近有饱和的—C—H 伸缩振动吸收峰, 可推测是烷烃化合物;  $1\ 715\ \text{cm}^{-1}$  附近有明显的吸收峰, 对应的是羰基—C=O 伸展振动的特征吸收峰, 可推测为酮类或者酸类或者酯类; 在  $1\ 226\ \text{cm}^{-1}$  附近的最强的吸收峰属于酚羟基中 C—O 的特征吸收;  $900\sim 1\ 150\ \text{cm}^{-1}$  内存在  $1\ 022$  和  $923\ \text{cm}^{-1}$  2 个强吸收峰属于 C—O 的伸缩振动, 可以判断为仲醇和烷基醚的特征吸收峰;  $500\sim 800\ \text{cm}^{-1}$  存在着吸收峰, 对应的是一—C—H 的伸缩振动, 属于芳香类化合物。

### 2.7.3 竹粉生物质油 GC-MS 分析

在优化的工艺参数条件下液化的竹粉生物质油进行 GC-MS 分析, 测得到的竹粉生物质油的离子总图(图 7)。分析可得共有 38 种可以辨识的主要化合物, 采用面积归一化法<sup>[16]</sup> 确定竹粉生物质油的化学组分及其相对含量, 结果见表 3。竹粉生物质油的组分比较复杂, 包括酸、醇、醛、酮、酚、酯、含氧化合物以及各种复杂的多官能团有机物。

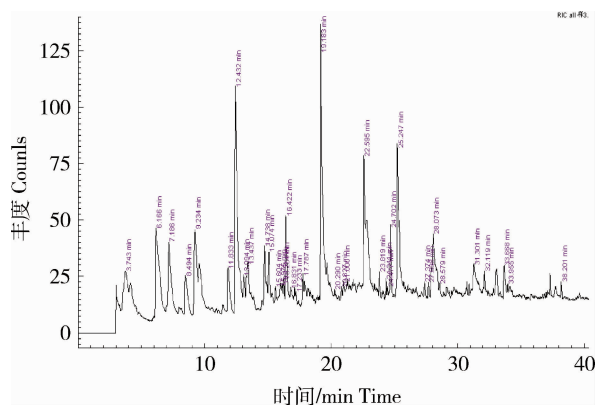


图 7 竹粉生物质油的 TIC 图

Fig. 7 TIC of bio-oil from bamboo powder

表 3 竹粉生物质油中可辨识化合物的相对含量

Table 3 Relative content of known compounds in bio-oil from bamboo powder

序号 No.	保留时间/min Retention time	化合物名称 Compound name	分子式 Molecular formula	相对分子 质量 Molecular weight	匹配度/% Match quality	GC 含量/% Content of GC
1	3.743	乙醛 acetaldehyde	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	44	95	2.48
2	6.166	乙酸 acetic acid	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	76	95	2.88
3	7.186	4-羟基丁酸内酯 4-hydroxybutyric acid gamma-lactone	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	84	92	7.37
4	8.494	乙酸乙酯 acetic ether	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88	97	2.01

表3(续)

序号 No.	保留时间/min Retention time	化合物名称 Compound name	分子式 Molecular formula	相对分子 质量 Molecular weight	匹配度/% Match quality	GC含量/% Content of GC
5	9.234	苯酚 phenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	94	94	5.32
6	11.833	烯丙基丙酯 allyl n-propyl ether	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	93	2.85
7	12.432	2-甲基苯酚 phenol,2-methyl-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108	95	20.95
8	13.094	4-甲基苯酚 phenol,4-methyl-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108	95	2.53
9	13.437	2,5-二甲基环戊酮 2,5-dimethylcyclopentanone	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	112	93	1.43
10	14.738	丙酮酸乙酯 ethyl pyruvate	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	116	94	1.91
11	15.074	乙酰氧基乙酸 acetoxyacetic acid	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	118	94	3.26
12	15.604	2-乙基苯酚 phenol,2-ethyl-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	122	92	0.60
13	15.975	4-乙基苯酚 phenol,4-ethyl-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	122	92	1.51
14	16.151	3-乙基-5-甲基苯酚 3-ethyl-5-methyl phenol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	136	91	0.30
15	16.254	2-甲氧基-4-甲基苯酚 2-methoxy-4-methylphenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	138	95	0.67
16	16.422	癸烷 decane	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142	91	5.09
17	16.831	萜烯 acenaphthylene	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154	92	0.09
18	17.233	紫丁香醇 2,6-dimethoxyphenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	156	95	0.67
19	17.787	乙酰丙酮酸乙酯 ethyl 2,4-dioxovalerate	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	158	93	0.56
20	19.183	3-烯丙基-2-羟基苯甲醛 3-allylsalicylaldehyde	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	162	92	11.70
21	20.290	苯乙酸乙酯 phenylacetic acid ethyl ester	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	164	91	0.38
22	20.827	2-甲氧基-4-丙基苯酚 dihydroeugenol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	166	94	0.21
23	21.000	1,2,3-三甲氧基苯 1,2,3-trimethoxybenzene	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	168	89	0.30
24	22.595	2-乙氧基-1-甲基-4-(1-甲基乙基)苯 carvacryl ethyl ether	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O	178	92	5.18
25	23.819	丁香醛 3,5-dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyde	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	182	95	0.37
26	24.341	乙酰丁香酮 acetosyringone	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	196	96	0.34
27	24.477	十六醇 hexadecanol	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O	242	95	0.28
28	24.702	正十七烷 heptadecane	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	240	96	2.91
29	25.247	十三烷二酸 canedicarboxylic acid	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	244	95	8.09
30	27.374	九芴 9h-fluorene	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166	96	0.78
31	27.698	十八烷 octadecane	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	268	96	0.22
32	28.073	4-乙基DPM 4-ethyl-DPM	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub>	196	94	3.06
33	28.579	十三烷酸甲酯 tridecanoic acid methyl ester	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	92	0.19
34	31.301	2,6-二甲氧基-4-2-丙烯基苯酚 2,6-dimethoxy-4-2-propenyl-phenol	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	194	94	0.32
35	32.119	二十烷 eicosane	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	296	95	0.23
36	33.668	九亚甲基九芴 9-methylene-9h-fluorene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	96	2.53
37	33.955	弥罗松酚 ferruginol	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O	286	94	0.13
38	38.201	廿二烷 docosane	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	310	95	0.29

### 3 结 论

毛竹加工剩余物在亚临界无水乙醇中的液化行为为受到反应温度、反应时间、液固质量比、浓  $H_2SO_4$  的用量等因素的影响。影响液化率的大小顺序为：反应温度 > 反应时间 > 液固质量比 > 催化剂用量。

采用单因素试验和正交试验确定竹粉液化的最佳工艺条件，反应温度 160 °C、液固质量比 12 : 1、催化剂用量 2%、反应时间 60 min，并通过验证试验液化率高达为 86.44%。

傅里叶红外光谱分析表明原料中综纤维素更易发生液化反应；GC-MS 分析表明竹粉生物质油中含有醇类、酚类、有机酸、烷烃化合物、酮类、醛类、酯类等物质。

### 参 考 文 献

[1] Munasinghe P C, Khanal S K. Biomass-derived syngas fermentation into bio-fuels: Opportunities and challenges[J]. *Bioresource Technol*, 2010, 101: 5013-5022

[2] Zhang H R, Ding F, Luo C R, et al. Liquefaction and characterization of acid hydrolysis residue of corn cob in polyhydric alcohols[J]. *Industrial Crops and Products*, 2012, 39: 47-51

[3] 王丽红, 贾官臣. 生物质热解液化产物: 生物油的国内外研究进展[J]. *山东理工大学学报: 自然科学版*, 2008, 22(4): 92-95

[4] 周磊, 韩佳慧, 张景来, 等. 污泥直接液化制取生物质油试验研究[J]. *可再生能源*, 2012, 30(3): 69-72

[5] 姜增琨, 刘建军, 左胜利, 等. 木质生物质常压液化及催化裂解研究[J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2012, 39(3): 46-49

[6] Yin S, Dolan R, Harris M, et al. Subcritical hydrothermal liquefaction of cattle manure to bio-oil: Effect of conversion parameters on bio-oil yield and characterization of bio-oil[J]. *Bioresource Technol*, 2010, 101: 3657-3664

[7] Toor S S, Rosendahl L, Rudolf A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies [J]. *Energy*, 2011, 36(5): 2328-2342

[8] 钱学仁, 李坚. 兴安落叶松木材超临界乙醇萃取研究[J]. *东北林业大学学报*, 2000, 28(4): 21-24

[9] Qu Y X, Weix M, Zhong C L. Experimental study on the irect liquefaction of *cunninghamia lanceolata* in water[J]. *Energy*, 2003, 26(28): 597-606

[10] Willams P T, Onwudili J. Subcritical and supercritical water gasification of cellulose, starch, glucose, and biomass waste[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(3): 1259-1265

[11] Akhtar J, Amin N A S. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15: 1615-1624

[12] 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): 8-13

[13] 易文杰. 亚/超临界稻草互补催化液化行为研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2012

[14] 胡见波, 杜泽学, 闵恩泽. 生物质高压液化制生物油的影响因素[J]. *石油化工*, 2012, 41(3): 347-353

[15] Anastasakis K, Ross A B. Hydrothermal liquefaction of the brown macro-alga *laminaria saccharina*: Effect of reaction condition on product distribution and composition [J]. *Bioresource Technol*, 2011, 102(7): 4876-4883

[16] Zhao Y, Lu W J, Wang H T, et al. Fermentable hexose production from corn stalks and wheat straw with combined supercritical and subcritical hydrothermal technology [J]. *Bioresource Technol*, 2009, 100(23): 5884-5889

责任编辑: 袁文业