

# 亚/超临界乙醇中玉米秸秆水提取物的反应机理研究

刘华敏<sup>1a,1b</sup>, 解新安<sup>1a,1b</sup>, 丁年平<sup>1a,1b</sup>, 郑璐丝<sup>1a</sup>, 刘焕彬<sup>2</sup>

(1 华南农业大学 a 食品学院, b 生物质能研究所, 广东 广州 510641; 2 华南理工大学 制纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510641)

**[摘要]** 【目的】建立玉米秸秆水提取物在亚/超临界乙醇中反应后各集总组分之间的主要反应路径图, 并考查反应过程中乙醇对产物的影响机理。【方法】用容量为 1 L 的间歇式反应试验装置, 取玉米秸秆水溶性提取物在乙醇中进行反应, 利用集总的方法将玉米秸秆水溶性有机物和产物归总为气体、易挥发物、轻油、重油、固体物(不溶于水 and 丙酮)5 个集总组分, 研究反应温度从 140 °C 上升至 300 °C, 及在 300 °C 条件下反应过程中各集总组分的分布规律。【结果】玉米秸秆水溶性提取物在亚/超临界乙醇条件下, 主要生成了挥发物、气体、固体物和重油, 其中挥发物与固体物之间存在着可逆反应, 固体物在亚/超临界乙醇的作用下又可进一步反应转化成挥发物, 重油在液化过程中生成较少, 在整个反应过程中最高收率为 9.46%。【结论】乙醇在液化过程中除起到传热作用和充当反应溶剂的作用外, 还为反应过程提供自由基, 对产物具有重整作用。

**[关键词]** 玉米秸秆水提取物; 反应路径; 集总分析; 反应机理

**[中图分类号]** TK6

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1671-9387(2010)06-0193-07

## Reaction pathway and mechanism of cornstalk water soluble extracts in sub-and super-critical ethanol

LIU Hua-min<sup>1a,1b</sup>, XIE Xin-an<sup>1a,1b</sup>, DING Nian-ping<sup>1a,1b</sup>,  
ZHENG Lu-si<sup>1a</sup>, LIU Huan-bin<sup>2</sup>

(1 a. College of Food Science, b. Institute of BioEnergy Technology, South China Agriculture University, Guangzhou, Guangdong 510641, China; 2 South China Agriculture University, Guangzhou, Guangdong 510641, China)

**Abstract:** 【Objective】The lumping models of reaction of cornstalk water soluble extracts in sub-and super-critical ethanol were established, and the main function of ethanol was investigated. 【Method】Reaction of cornstalk water soluble extracts in sub-and super-critical ethanol was investigated using a 1 L stainless-steel autoclave. The five lumping models of reaction of cornstalk water soluble extracts in sub-and super-critical ethanol, gas, water-soluble organic matter, heavy oil, volatile organic compounds and residue were established to study their distribution pattern when the reaction temperature rose from 140 °C to 300 °C and remained 300 °C. 【Result】The main products were gas, volatile organic compounds, a little heavy oil and residue; the reaction of residue and volatile organic compounds showed a reversible reaction; Secondary reaction of residue under conditions of sub-and super-critical ethanol were transformed into volatile organic; the heavy oil generated was very little, the highest extracting rate was 9.46%. 【Conclusion】The main function of ethanol was assumed to refine heat transfer, solvent and supply of radicals, and these radicals were able to restructure the products of liquefaction.

**Key words:** cornstalk water-soluble organic matter; reaction pathway; lump; mechanism

\* [收稿日期] 2009-11-10

[基金项目] 广东省科技计划项目(2009B050700037); 广东省科技计划国际合作项目(2007B050200010)

[作者简介] 刘华敏(1985—), 男, 河南许昌人, 主要从事生物质能源的开发与利用研究。E-mail: liuhuamin5108@163.com

[通信作者] 解新安(1964—), 男, 河南开封人, 副教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事生物质能源利用与开发、食品化工过程模拟及能量系统优化等研究。E-mail: xinanxie@scau.edu.cn

关于生物质热解机理的研究可分为 2 部分:一是热解机理的研究,主要是利用热重分析的方法建立反应动力学模型,或与现代检测设备(GC-MS、FTIR、NMR、PY-MS 等)结合对热解产物形成途径进行研究<sup>[1-3]</sup>;二是研究引入溶剂的作用和影响,其主要手段就是利用现代检测仪器(GC-MS、FTIR 等)对液化产物进行分析<sup>[4-5]</sup>。这两方面的研究又可分为单组分液化和全组分液化。对单组分液化机理的研究,是为了更好地进行全组分液化方面的研究。单组分液化方面的既有研究主要集中在纤维素、半纤维素和木质素这 3 种主要成分上。纤维素热解研究最广为人知的就是“Broido-Shafizadeh”模型(简称 B-S 模型)<sup>[6]</sup>,但由于 B-S 模型存在一些问题,因此随后的研究者对其进行了改进,引入了二次反应,建立了新的“Broido-Shafizadeh”模型<sup>[7]</sup>。与纤维素相比,半纤维素热解较少,其机理模型主要包括单步全局、两步及多步半全局分解模型。木质素的结构比较复杂,因此很难简单地利用动力学研究描述。

在我国,农作物秸秆是一宗巨大的生物质资源,年产量超过 5 亿 t,其中以稻草、玉米和小麦秸秆居多<sup>[8]</sup>。这些秸秆的主要成分是纤维素、半纤维素和木质素,但在收获后还会含有大量的有机物,尤其是玉米秸秆中含有大量的水溶性有机物和果胶等成分。其中果胶是一种高分子聚合物,主要是由  $\alpha$ -1,4-糖苷键链接而成的半乳糖醛酸与鼠李糖、阿拉伯糖和半乳糖等其他中性糖相互连结的聚合物<sup>[9]</sup>。但目前对以生物质水溶性提取物为单组分的高压反应机理研究尚未见报道。因此,本研究拟对玉米秸秆水溶性提取物在亚/超临界乙醇条件下的液化机理进行研究,以期对单组分液化机理研究提供参考。

鉴于生物质液化机理与液化产物的复杂性,本研究将 Blanding<sup>[10]</sup> 提出的集总方法应用于液化过程,根据产物和原料的性质对液化过程中的产物和原料进行集总,并通过考查反应过程综合集总的分布规律和乙醇用量对各集总分布的影响,分析各集总组分的转化关系,建立玉米秸秆水提取物集总反应的主要路径图,以期对农业废弃物的利用及生物能源的开发途径提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与试剂

玉米秸秆取自华南农业大学试验田,试验前,用微型植物粉碎机将风干后的玉米秸秆粉碎并过 0.36 mm(40 目)筛,用蒸馏水提取水溶性物,再用旋转蒸

发仪浓缩至一定浓度后,放入冰箱于 4 ℃ 以下保存备用。无水乙醇、丙酮等试剂,均为分析纯。

### 1.2 试验过程

本试验选用 PARR4521M 型间歇式磁力搅拌高压反应釜(美国 PARR 公司),其容积 1 000 mL,最高温度 350 ℃,最大压力 13 MPa。试验开始时,取一定量玉米秸秆水提取物,加入反应器内,为了降低水分对试验的影响,用吹风机低温向高压反应器内吹风 10 min,然后加入乙醇,用高压高纯 N<sub>2</sub> 通气 5 min 对系统进行密封检漏,并置换反应器中的空气后进行试验。反应釜用电炉加热,反应温度由 PARR 反应釜控制器来控制。达到反应温度后,停留一定时间,反应结束后,从电炉中取出反应釜,在室温下待反应釜内温度降至 200 ℃ 以下,再通入冷凝水冷却至 42 ℃。先用小气球估算气体密度,然后用排水集气法测定气体体积。打开反应釜,将反应产物转移到烧杯中用滤纸过滤,残渣分别用水、乙醇、丙酮冲洗,滤纸放入烘箱烘干后称质量得到残渣质量。滤液倒入加有固形物(处理过的不含水溶性物和丙酮溶性物的玉米秸秆原料)的培养皿中,放入 60 ℃ 烘箱中蒸干挥发物,使非挥发物分散在固形物上,将固形物转移至三角瓶中,分别用水和丙酮浸提,浸提物用旋转蒸发仪蒸出溶剂,分别得到水溶性有机物与重油。

反应气体密度及产物收率的计算公式为:

$$\text{气体密度} = \text{小气球内气体质量} / \text{小气球内气体体积}; \quad (1)$$

$$\text{气体收率} = ((\text{气体体积} \times \text{气体密度}) / \text{加入原料量}) \times 100\%; \quad (2)$$

$$\text{轻油收率} = (\text{轻油质量} / \text{加入原料量}) \times 100\%; \quad (3)$$

$$\text{重油率} = (\text{重油质量} / \text{加入原料量}) \times 100\%; \quad (4)$$

$$\text{残渣率} = (\text{残渣质量} / \text{加入原料量}) \times 100\%; \quad (5)$$

$$\text{易挥发组分收率} = 1 - \text{气体收率} - \text{轻油收率} - \text{重油率} - \text{残渣率}. \quad (6)$$

### 1.3 分析方法与设备

GC-MS 分析选用 TRACE GC-2000 GS-MSTM 气相色谱-质谱联用仪(Finnigan 产品)。气相色谱主要工作参数:HP-1(30 mm×0.25 mm),载气为高纯氦气,流速 1.0 mL/min,进样口温度 230 ℃,50 ℃ 保持 1 min,以 6 ℃/min 升温至 120 ℃ 后保持 1 min,再以 15 ℃/min 升温至 210 ℃ 后保持 10 min,进样量 0.5  $\mu$ L;质谱分析条件:电离方式为 EI<sup>+</sup>,电子能量 70 eV,质量扫描 35~335 amu。

利用傅立叶红外光谱分析残渣的官能团,仪器型号为 EQUIVOX55。试验采用 KBr 压片法。首先将 KBr 和样品在 WS7021 红外线快速干燥器中干燥,然后取 KBr 载体约 200 mg,置于玛瑙研钵中,加入样品 2 mg 左右,将二者充分混合研细(粒度小于 2 Lm),装模,将样品压成厚度约为 1 mm 的透明薄片,用样品架固定薄片并放入红外光谱仪样品室中进行测试,由计算机采集样品的红外光谱图。

## 2 玉米秸秆水溶性有机物成分分析与集总的划分

### 2.1 玉米秸秆水溶性有机物与产物成分分析

采用乙醇沉淀法对水溶性提取物进行分离,并利用咪唑比色法对沉淀物进行鉴定,结果发现,该沉淀是可溶性果胶。对非沉淀物进行 GC-MS 分析,利用 NIST 谱库自动检索各峰的质谱,根据各类化

合物的质谱裂解规律,对检索结果进行人工核对,其主要有机物见表 1。

运用色谱-质谱联用技术,分别对易挥发组分、300 ℃ 反应条件下的挥发物、轻油和重油进行初步定性分析,发现挥发物主要是 C<sub>6</sub> 至 C<sub>10</sub> 的有机化合物,其主要成分有: C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N、C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>、C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O、C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>、C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N、C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>、C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O、C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>;重油主要是 C<sub>8</sub> 至 C<sub>20</sub> 的有机物,其氧含量相对较多,主要成分有: C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>、C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>、C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>、C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>、C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O、C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>、C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>、C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>Si、C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>、C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>、C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O、C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>、C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>、C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>、C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>、C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>;轻油是 C<sub>4</sub> 至 C<sub>12</sub> 的有机物,其主要成分有: C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>、C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>、C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>、C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>、C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>、C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>、C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>、C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>、C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>、C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>、C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>。

表 1 玉米秸秆水溶性有机物的 GC-MS 分析

Table 1 Analysis of major compounds of dissolvable organic by GC-MS

序号 No.	保留时间/min Retention	相对含量/% Relative content	化合物 Compound	化学式 Formula
1	3.79	12.29	2,3-丁二醇 2,3-butanediol	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
2	7.57	3.98	八甲基环四硅氧烷 Cyclotetrasiloxane, dexamethyl	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>
3	7.72	0.78	2-氧代丙酸甲酯 Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
4	9.10	6.69	六甲基环三硅醚 Cyclotrisiloxane, hexamethyl	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>
5	11.12	0.95	二甲基乙氧基硅烷 Trans-(2-chloro)dimethylethoxysilane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ClOSi
6	16.40	4.13	三甲基柠檬酸酯 Citric acid, trimethyl ester	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>
7	21.42	6.12	十六酸 N-hexadecanoic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
8	24.40	3.24	十八酸 Octadecanoic acid	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>

反应残渣 FTIR 光谱图见图 1。根据红外光谱吸收峰的位置<sup>[11-13]</sup>,分析判断图 1 所示反应残渣的

FTIR 光谱,结果见表 2。

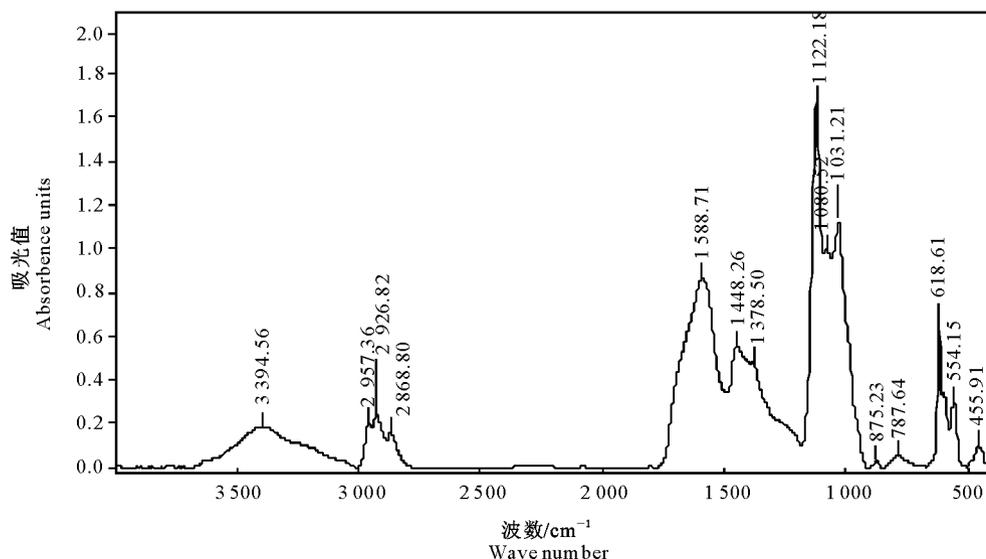


图 1 反应残渣的红外光谱分析

Fig. 1 FTIR spectra of reaction residue

由图 1 和表 2 可见,反应残渣在  $2\ 957\ \text{cm}^{-1}$ ,  $2\ 868\ \text{cm}^{-1}$  和  $2\ 926\ \text{cm}^{-1}$  处有  $\text{CH}_3$  和  $\text{CH}_2$  伸缩振动,说明残渣中含有烷烃类大分子;在  $1\ 588\ \text{cm}^{-1}$  处存在  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动,说明反应残渣中含有烯烃类大分子;在  $1\ 122\ \text{cm}^{-1}$  处存在  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  反伸缩振动,说明残渣里含有烷基芳烃<sup>[14]</sup>。总之,在反应过程的残渣中,含有一定量的大分子物质。

表 2 反应残渣 FTIR 光谱吸收峰的分类

Table 2 FTIR spectrum absorption peaks of reaction residue

峰位置/ $\text{cm}^{-1}$ Peak	吸收峰光谱分类 Absorption spectra classification
3 394	OH 伸缩振动 OH stretching
2 957	$\text{CH}_3$ 伸缩振动 $\text{CH}_3$ stretching
2 868	$\text{CH}_3$ 伸缩振动 $\text{CH}_3$ stretching
2 926	$\text{CH}_2$ 伸缩振动 $\text{CH}_2$ stretching
1 588	$\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动 $\text{C}=\text{C}$ stretching
1 122	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 反伸缩振动 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ anti-stretching vibration
1 031	$\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动 $\text{C}-\text{O}$ stretching
618	$\text{O}-\text{N}=\text{O}$ 反式态弯曲振动 $\text{O}-\text{N}=\text{O}$ state bending vibration

## 2.2 反应集总的划分

在完全没有氧或缺氧条件下,生物质高压液化热裂解的最终产物很复杂,但依物理性质的不同,可将裂解产物分为气体、固体和液体 3 种<sup>[15]</sup>。气体主要是小分子气体,固体主要是未反应完全的残渣和炭,液体主要是生物油。其中生物油是一种成分复杂的混合物,这些混合物根据其挥发性与溶解性又可分为易挥发物、轻油(溶于水的不易挥发物)和重油(不溶于水但溶于丙酮、四氢呋喃等强极性溶剂)。通过试验,水溶性提取物在亚/超临界乙醇作用下的产物也可分为气体、固体和液体。其中液体根据其物理性质也可分为挥发物、轻油和重油。

通过以上分析,本研究拟将产物和玉米秸秆水溶性有机物划分为轻油(玉米秸秆水溶性有机物与反应过程生成的水溶性有机物, Water-soluble organic matter, 简称 WOM)、气体(Gas, 简称 WGA)、易挥发物(Volatile organic, 简称 WVO)、重油(Heavy oil, 简称 WHO)和固体物(不溶于水和丙酮, Residue, 简称 WRE)5 个集总。

## 3 结果与分析

### 3.1 反应器升温速率的测定

利用间歇式反应器进行试验时,由于升温速度较慢,原料往往会在反应器升温的同时开始反应。为了监测升温过程的反应机理,将相同条件下 3 次重复试验升温时间的偏差,均保持在 1 min 内。所得温度与升温时间的关系见图 2。

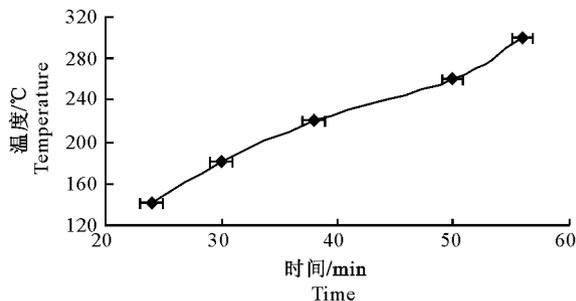


图 2 反应器的升温曲线

Fig. 2 Heating rate curve of sample reactor

### 3.2 液化过程中集总产物的分布及反应过程

3.2.1 升温过程中集总产物的分布 乙醇的理论临界点为温度  $243\ ^\circ\text{C}$ , 压力  $6.34\ \text{MPa}$ 。在实际试验过程中,当温度到达  $300\ ^\circ\text{C}$  时压力才能达到  $6.34\ \text{MPa}$  以上。本试验玉米秸秆水溶性提取物加入量为  $2.3086\ \text{g}$ , 乙醇用量为  $100\ \text{mL}$ , 当反应温度分别到达  $140, 180, 220, 260$  和  $300\ ^\circ\text{C}$  时停止加热, 考查升温过程中反应产物的变化规律。由于生物质高压液化温度要求很高, 在间歇反应器升温至反应所需温度时, 加入的大部分原料已经参与了反应。李辉等<sup>[16]</sup>研究了亚/超临界水-乙醇混合溶剂对稻草的液化, 当温度到达反应温度并停留很短的条件下, 产物转化率已达  $60\%$  以上。从图 3 可以看出, 玉米秸秆水溶性提取物含量随着温度的升高而不断下降, 说明在升温过程中水提取物已经开始了反应, 到达乙醇的临界点时, 其已经只有加入量的  $28.77\%$ , 这说明玉米秸秆水提取物在升温过程中已经很快参与了反应。因此, 研究升温阶段的反应规律很有必要。

在升温过程中, 气体、重油、残渣、挥发物含量的变化规律如图 4 所示。从图 4 可以看出, 气体和挥发物含量均随温度的升高而上升, 这说明玉米秸秆水溶性提取物在升温过程中不断有气体和挥发物生成。重油含量呈现上升趋势, 但当温度到达  $220\ ^\circ\text{C}$  后开始下降, 说明部分重油转化为其他组分, 而在  $300\ ^\circ\text{C}$  时其含量又略有上升, 这说明其他组分又转化生成了重油。在生物质全组分液化方面, 重油含量也呈现出随温度升高先上升后下降的趋势, 这是由液化中存在的 2 个反应引起的, 即水解和聚合; 在最初阶段, 生物质被分解和解聚为小分子化合物, 并且这些化合物可通过浓缩、环化和聚合重排组成新的化合物<sup>[17]</sup>。本研究中, 玉米秸秆水溶性物质本身含有的有机物和果胶等成分, 在升温过程中的变化机理较复杂, 存在的反应类型较多, 因此导致了重油含量呈现出先上升后下降又上升的趋势。在温度从

140 ℃ 上升到 180 ℃ 的过程中,固体物产生量不大,而当温度到达 220 ℃ 时,固体物的产生速率加快,当

温度升到反应温度后,固体物含量又略有下降,这可能是由于反应中的固体物又生成了其他组分所致。

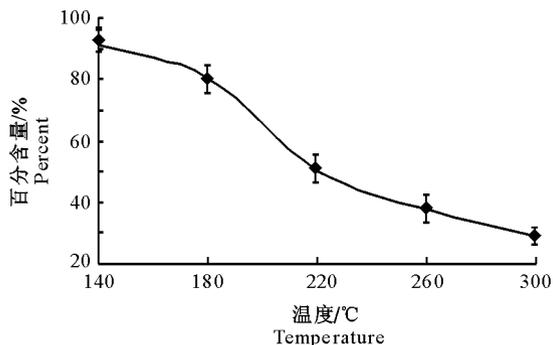


图 3 升温过程对玉米秸秆水溶性提取物反应的影响  
Fig. 3 Effect of liquefied temperature on material

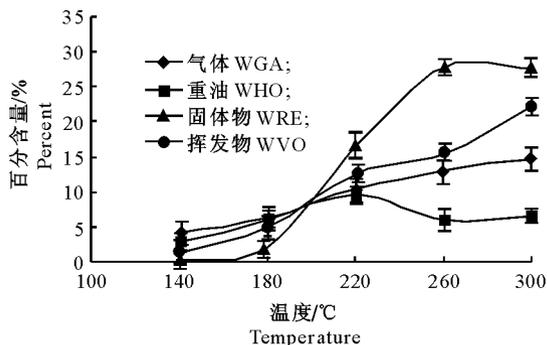


图 4 升温过程对集总产物分布的影响  
Fig. 4 Effect of liquefied temperature on subsection of production

3.2.2 反应过程中集总产物的分布 为考查反应过程对集总产物分布的影响,本试验选取与升温过程中相同的玉米秸秆水溶性有机物和乙醇加入量,考查当反应分别进行至 5,10,20 和 40 min 时集总产物的分布规律。从图 5 可以看出,反应开始 5 min 时,玉米秸秆水溶性有机物反应速度相对较快,有 0.108 3 g 参与了反应,占玉米秸秆水溶性有机物量的 4.69%;而当反应进行到 20 min 以后,水溶性有机物含量基本不变,这说明此时玉米秸秆水溶性有机物已基本反应结束。

呈现上升趋势,残渣量随着反应时间的延长有所下降。玉米秸秆水溶性有机物在反应过程中产物的分布规律如图 6 所示。从图 6 可以看出,气体、重油随反应时间的增加呈上升趋势,当反应时间到达 20 min 后,气体和重油含量基本不变,这一结果与全组分液化不同,主要是由于全组分玉米秸秆的主成分(纤维素、半纤维素、木质素)对反应过程中气体和重油的生成量贡献较大。而挥发物在反应时间到达 20 min 后还略有增加,固体物在反应 5 min 后即开始减少。从固体物红外光谱分析结果来看,固体物含有一定量的大分子物质,这些大分子物质在超临界乙醇条件下进一步液化,生成了挥发物。

李晓婷<sup>[18]</sup>对玉米秸秆全组分在亚/超临界乙醇条件下的液化进行了研究,发现在液化过程中,油品含量呈现先上升后下降的趋势,气体和挥发物含量

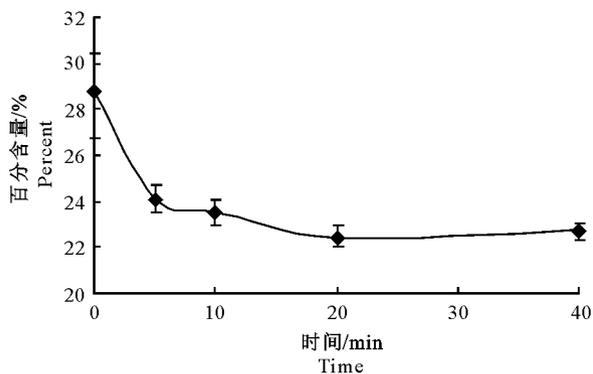


图 5 反应过程对玉米秸秆水溶性有机物的影响  
Fig. 5 Effect of liquefied time on material

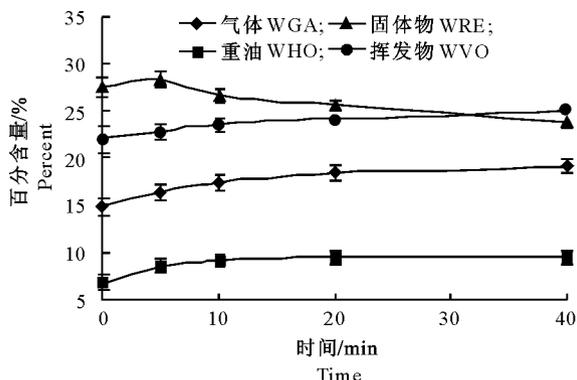


图 6 反应时间对集总产物分布的影响  
Fig. 6 Effect of liquefied time on subsection of production

3.2.3 液化过程中集总反应路径的确定 通过以上分析可以看出,各集总在液化过程中存在以下反应:



### 3.3 乙醇用量对集总分布反应过程的影响

在热解液化过程中,溶剂的引入使反应条件变得相对温和,但溶剂在液化过程中的作用机理还不太清楚。当反应温度达到乙醇临界点时,玉米秸秆

水溶性有机物含量只有加入量的 28.77%，而在前 5 min 的停留时间内，玉米秸秆水溶性有机物只减少了 0.108 3 g，仅占玉米秸秆水溶性有机物量的 4.69%，这说明在前 5 min 的反应过程中，主要进行的是二次反应。因此，通过分析乙醇用量对产物分布的影响，不但可以了解乙醇对液化反应的影响机理，而且还可以考查二次反应中各组分之间的转化关系。本试验玉米秸秆水溶性有机物加入量为 2.308 6 g，通过考查在乙醇用量分别为 10, 40, 70, 100 和 130 mL 时产物的分布规律，初步探讨溶剂对液化过程的影响机理。

乙醇是性能稳定的有机溶剂，而且在超临界状态下，乙醇受热产生自由基，该自由基可与生物质热解生成的自由基结合，使热解生成油稳定，避免了生物质热解产物的缩合反应，也即减少和避免了生成液中焦油和焦炭等副产品的生成<sup>[19]</sup>。因此，乙醇用量对产物具有很大影响。从图 7 可以看出，轻油含量在乙醇用量分别为 40, 70, 100 和 130 mL 时，基本保持不变，而在 10 mL 乙醇中反应时有所下降。这说明乙醇对轻油反应产生了作用，在乙醇用量较少时，轻油组分更多地转化成了其他组分；当乙醇用量超过 40 mL 时，其对轻油组分没有明显影响。

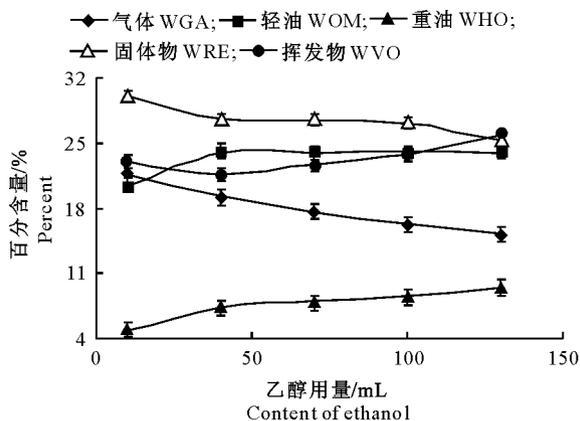


图 7 乙醇用量对集总产物分布的影响

Fig. 7 Effect of ethanol content on subsection of production

重油含量随着乙醇用量的增加而不断上升，这可能是由于乙醇用量的增加使更多的产物溶于其中，使得产物之间有更多的机会反应生成重油，但乙醇又反作用于重油使其生成其他产物，因此又出现了在乙醇用量为 40~100 mL 时，重油含量上升速度略慢的现象。固体物含量总体上随着乙醇用量的增加而下降，这说明乙醇抑制了固体物的产生，固体物在乙醇用量为 40~100 mL 时下降速度较慢，与重油含量的上升规律相似，这说明重油与固体物之

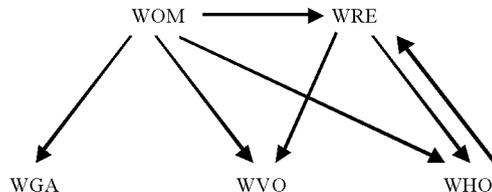
间可能存在相互转化关系。随着乙醇用量的不断增加，气体收率呈现下降趋势，这说明乙醇在反应过程中抑制了气体的产生，而更多地转化生成了其他组分。在乙醇用量为 10 mL 时，挥发物略高于 40 mL；而在乙醇用量达到 40 mL 以后，挥发物随着乙醇用量的增加而不断上升。乙醇用量为 10 mL 时挥发物含量略高，可能主要是由于生成了轻油，乙醇用量为 40 mL 以后挥发物含量开始增加，主要是因为过量的乙醇影响反应中各集总组分的生成量，其更有利于挥发物组分的生成。

通过以上分析发现，固体物与重油之间存在着明显的二次反应，其反应路径如下：



### 3.4 玉米秸秆水提取物反应集总模型的建立

通过以上升温阶段、反应阶段及乙醇用量对集总组分分布规律影响的分析，玉米秸秆水溶性提取物反应(140~300 °C)的主要集总组分路线图可以概括如下：



玉米秸秆水溶性提取物在液化过程中，主要生成了固体物、挥发物、气体并有少量的重油，其中重油生成的最高得率为 9.46%，并且固体物的二次反应比较明显。通过分析乙醇用量对产物分布的影响规律可以看出，固体物与重油存在可逆反应，固体物在乙醇的作用下又能生成挥发物。

通过分析乙醇用量对产物分布的影响规律，可以初步了解乙醇在液化过程中的作用机理。乙醇在液化过程中不但起到了传热作用，而且还充当了反应的溶剂，使各种产物在乙醇中反应的机会增加，从而改变了产物的分布规律；在超临界状态下，乙醇受热为液化过程提供了自由基，这些自由基作用于固体物产生了挥发物。

## 4 结 论

通过分析升温过程、反应过程及乙醇用量对玉米秸秆水溶性提取物反应产物分布规律的影响，本研究建立了轻油、固体物、重油、挥发物、气体 5 个集总之间的反应路径图。固体物与重油之间表现出可逆反应，固体物在液化过程中受乙醇提供自由基的影响生成了挥发物。整个液化过程中重油的生成量

较少,最高得率为9.46%。

在液化过程中,乙醇主要起到传热、溶剂及提供自由基的作用。乙醇在液化过程中可以抑制气体和固体物的产生,促进重油的生成,高的乙醇用量对最终轻油量的产生没有明显影响,而低的乙醇用量能使轻油更多地转化为挥发物。

## [参考文献]

- [1] 任强强,赵长遂,庞克亮. 生物质热解 TGA-FTIR 的分析 [J]. 太阳能学报,2008(7):910-914.  
Ren Q Q,Zhao C S,Pang K L. TGA-FTIR analysis of biomass pyrolysis [J]. Acta Energiæ Solaris Sinica,2008(7):910-914. (in Chinese)
- [2] 杨海平,陈汉平,晏蓉,等. 油棕废弃物热解的 TG-FTIR 分析 [J]. 燃料化学学报,2006(6):309-314.  
Yang H P,Chen H P,Yan R,et al. TG-FTIR analysis of palm oil wastes pyrolysis [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,2006(6):309-314. (in Chinese)
- [3] 肖军,沈来宏,郑敏,等. 基于 TG-FTIR 的生物质加压热解试验研究 [J]. 太阳能学报,2007(9):972-977.  
Xiao J,Shen L H,Zheng M,et al. TG-FTIR analysis of pressurized pyrolysis of biomass [J]. Acta Energiæ Solaris Sinica,2007(9):972-977. (in Chinese)
- [4] 左承基,钱叶剑,何建辉,等. 木质生物质直接液化产物的红外光谱分析 [J]. 可再生能源,2006(1):10-12.  
Zuo C J,Qian Y J,He J H,et al. FTIR study on direct liquefaction products of woody biomass [J]. Renewable Energy,2006(1):10-12. (in Chinese)
- [5] 唐仕荣,周磊,郑宇宣,等. 玉米秆超临界醇解产物高效液相分析 [J]. 可再生能源,2008(1):24-26.  
Tang S R,Zhou L,Zheng Y X,et al. Liquid chromatography analysis on the products from supercritical alcoholysis of corn-stalk [J]. Renewable Energy,2008(1):24-26. (in Chinese)
- [6] Allan W,Bradbury,Yoshio S,et al. A kinetic model for pyrolysis of cellulose [J]. J App Polym Sci,1979(23):3271-3280.
- [7] 余春江,骆仲决,方梦祥,等. 一种改进的纤维素热解动力学模型 [J]. 浙江大学学报:工学版,2002,36:509-515.  
Yu C J,Luo Z Y,Fang M X,et al. An improved kinetic model for cellulose pyrolysis [J]. Journal of Zhejiang University: Engineering Science,2002,36:509-515. (in Chinese)
- [8] 魏良国,洪凤英. 农作物秸秆综合利用技术探讨 [J]. 污染防治技术,2008(12):41-43.  
Wei L G,Hong F Y. Discussion on the comprehensive utilization technology for the burning of straws [J]. Pollution Control Technology,2008(12):41-43. (in Chinese)
- [9] Schols H A,Bakx E J,Schipper D,et al. A xylo galacturonan subunit present in the modified hairy regions of apple pectin [J]. Carbohydrate Research,1995,279:265-279.
- [10] Blanding F H. Reaction rates in catalytic cracking of petroleum [J]. Ind Eng Chem,1953,45(6):1186.
- [11] 刘约权. 现代仪器分析 [M]. 北京:高等教育出版社,2005:143-163.  
Liu Y Q. Modern instrumental analysis [M]. Beijing: Higher Education Press,2005:143-163. (in Chinese)
- [12] 刘荣厚,袁海荣,李金洋. 花生壳热解试验及其剩余物特性红外光谱分析 [J]. 农业工程学报,2007(12):197-202.  
Liu R H,Yuan H R,Li J Y. Experiments of peanut hull pyrolysis and FTIR spectral analysis of characteristics of its surplus matters [J]. Transactions the CSAE,2007(12):197-202. (in Chinese)
- [13] 王树荣,刘倩,郑赟,等. 基于热重红外联用分析的生物质热裂解机理研究 [J]. 工程热物理学报,2006(3):351-353.  
Wang S R,Liu Q,Zheng Y,et al. Mechanism study of biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis coupled with infrared spectroscopy [J]. Journal of Engineering Thermophysics,2006(3):351-353. (in Chinese)
- [14] 邹献武,杨智,秦特夫. 木材正辛醇液化产物的红外光谱分析 [J]. 光谱学与光谱分析,2009(6):1545-1548.  
Zou X W,Yang Z,Qin T F. FTIR analysis of products derived from wood liquefaction with 1-Octanol [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2009(6):1545-1548. (in Chinese)
- [15] 孙培勤,臧哲学,孙绍晖,等. 生物油的分离与分析研究进展 [J]. 可再生能源,2008(10):35-40.  
Sun P Q,Zang Z X,Sun S H,et al. Separation and analysis status on bio-oil [J]. Renewable Energy,2008(10):35-40. (in Chinese)
- [16] 李辉,袁兴中,曾光明,等. 混合溶剂对稻草亚/超临界液化行为影响初探 [J]. 农业工程学报,2008(5):200-203.  
Li H,Yuan X Z,Zeng G M,et al. Effect of mixed solvent on the sub- and supercritical liquefaction of agricultural waste [J]. Transactions of the CSAE,2008(5):200-203. (in Chinese)
- [17] 于树峰. 农作物废弃物液化的实验研究 [D]. 北京:北京化工大学,2005.  
Yu S F. Experimental study on liquefaction of agricultural residues [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology,2005. (in Chinese)
- [18] 李晓婷. 玉米秸秆制取生物油的工艺条件优化 [J]. 安徽农业科学,2008,36(13):5685-5686.  
Li X T. Technological conditions optimization of bio-oil manufacturing from corn stalk [J]. Journal of Anhui Agri Sci,2008,36(13):5685-5686. (in Chinese)
- [19] 倪萌,Leung M K H,Sumathy K. 生物质热化学过程制氢技术 [J]. 可再生能源,2004(5):37-40.  
Ni M,Leung M K H,Sumathy K. Hydrogen production from biomass thermo chemical process [J]. Renewable Energy,2004(5):37-40. (in Chinese)