

两种碱金属催化松木屑热裂解的实验研究

庞贇佳^{1,2}, 李港辉^{1*}, 陈义胜¹, 卢春晓¹

(1. 内蒙古科技大学能源与环境学院, 内蒙古 包头 014010;

2. 内蒙古自治区高效洁净燃烧重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 基于生物质热解原理对碱金属原位催化松木屑的热解特性进行探讨, 考虑到碱金属熔盐类物质具有熔点低的特点, 以 Na_2CO_3 和 NaOH 作为松木屑热解的原位催化剂, 探究两者在不同配比条件下对松木屑热解三相产物产率的影响规律。结果表明, Na_2CO_3 与 NaOH 对松木屑热裂解具有催化作用, 促进松木屑中有机键的断裂, 热解气相产率得到明显提升, 同时促进焦油的降解。相比较而言, Na_2CO_3 的催化效果更为显著, 在 750°C 下其热解气相产率与无催化剂相比提高了 18.04%。

关键词: 松木屑; 碱金属; 催化热解

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)S-0128-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.S.028

Experimental study on pyrolysis of pine sawdust catalyzed by two alkali metals

PANG Yun-ji^{1,2}, LI Gang-hui^{1*}, CHEN Yi-sheng¹, LU Chun-xiao¹

(1. School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China;

2. Inner Mongolia Autonomous Region Key Laboratory of Efficient and Clean Combustion, Baotou 014010, China)

Abstract: Based on the principle of biomass pyrolysis, the pyrolysis characteristics of pine sawdust over alkali metal in-situ catalysis are discussed. Considering the low melting point of alkali metal molten salts, Na_2CO_3 and NaOH are used as in-situ catalysts for pine sawdust pyrolysis, and the effects of the ratio between Na_2CO_3 and NaOH on the yield of three-phase products from pine sawdust pyrolysis are investigated. Experimental results show that Na_2CO_3 and NaOH have catalytic effects on the pyrolysis of pine sawdust, promote the breaking of organic bonds in pine sawdust, improve the pyrolysis gas phase yield significantly, and promote the degradation of tar. In comparison, the catalytic effect of Na_2CO_3 is more significant. Under the catalysis of Na_2CO_3 at 750°C , the pyrolysis gas phase yield is increased by 18.04% compared with that without catalyst.

Key words: pine sawdust; alkali metals; catalytic pyrolysis; product yield

生物质原位催化热解是指利用金属物质的催化作用改变生物质热裂解行为的工艺^[1]。相关研究表明, 碱金属、碱土金属和过渡金属对生物质的热裂解具有一定的原位催化作用^[2]。碱金属能够降低生物质热解活化能, 通过对生物质有机组分的催化热裂解来改变热解过程, 并且其熔点低, 在热解过程中强化了催化剂与生物质的接触。杨海平等^[3]研究发现, 在生物质原料中添加碱金属盐, 随着添加量的增加生物质热解的催化作用变强。谭洪等^[4]研究发现, 钾离子可以促进生物质热解油中的大分子量物质发生重聚反应生成焦炭或者小分子气体。刘明等^[5]发现熔融盐中的 Na^+ 和 OH^- 会对半纤维素、纤维素以及木质素的热解有显著促进作用。Nzihou 等^[6]发现碱金属和碱土金属会降低生物油的产生量并改变产物产率。Shimada 等^[7]研究发现氯化镁

和氯化钙对降低纤维素的初始热解温度有明显效果。Aho 等^[8]研究发现碱金属元素可以催化松树样品的热解从而改变热解产物产率以及它们的比例, 提高热解焦油含量。

考虑到 NaOH 和 Na_2CO_3 对生物质的原位催化作用, 本文在二者的协同催化作用下对松木屑进行热解, 探究在 NaOH 和 Na_2CO_3 不同配比和不同温度条件下松木屑热解特性和产物产率的变化规律。

1 实验部分

1.1 原料及装置

原料松木屑的元素分析和工业分析见表 1。 Na_2CO_3 (>99.8%); NaOH ($\geq 96.0\%$)。松木屑与催化剂的质量比是 9:1, 混合催化剂中 NaOH 与 Na_2CO_3 质量比分别为 10:0、0:10、5:5、2:8、8:2。用

收稿日期: 2020-05-09; 修回日期: 2020-07-29

基金项目: 教育部春晖计划合作科研项目 (CHJH2018); 内蒙古自治区自然科学基金 (2018MS05046); 内蒙古科技大学创新基金 (2016QDL-S14)

作者简介: 庞贇佳 (1982-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为生物质高效热转化技术的研发和大气风场及污染物扩散的模拟研究, 245901953@qq.com; 李港辉 (1997-), 男, 硕士生, 研究方向为生物质高效热转化技术的研发, 通讯联系人, 528671377@qq.com。

10目筛子对松木屑样品进行筛分处理,然后将得到的混合物进行热解分析。

表1 松木屑元素分析和工业分析

元素分析 ^① /%				工业分析/%		
C _d	H _d	O _d	N _d	固定碳	挥发分	灰分
49.9	5.95	44.05	0.10	17.16	82.29	0.55

注:①干燥基。

自行设计和搭建的生物质热解实验装置如图1所示。催化热解装置主要由温度控制柜、管式炉、热解反应管、集气袋以及其他辅助结构组成。热解反应器为耐高温的石英材料,反应过程中具有良好的气密性;集气袋用来收集热解反应过程中产生的液体和气相产物。

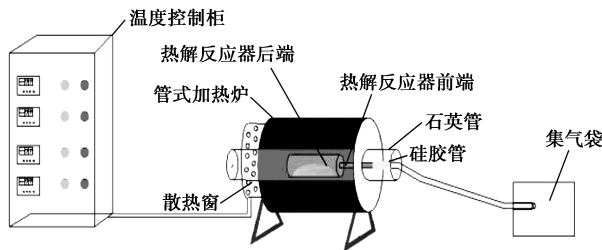


图1 热解实验装置图

1.2 实验方法

用无水乙醇清洗热解反应管,以去除前一次实验的焦油或炭残留;用电子天平称取(5±0.5)g的松木屑放入热解反应管中,用氮气置换热解反应管中的空气,使热解过程保持无氧或贫氧的状态。

首先将催化热解炉接通电源,调节设置温度控制柜,将每次重复实验的起始温度都设置为50℃,升温速率设置为50℃/min,实验的最终温度分别设置为350、450、550、650、750℃,最终温度的停留时间设置为15min;将连接好集气袋的热解反应管放在玻璃管中管式炉的中央最佳加热区域,进行热解实验。热解实验结束后,待收集产物完全冷凝后,分离出集气袋中的气相产物,称量热解反应管前端、集气袋以及两者连接管的质量,实验前后差值即为反应过程中产生的液体产物的质量,取出热解反应管中固相产物进行再次称重,计算固相产物产率,每个工况下均做重复实验。

2 结果与讨论

2.1 催化剂对松木屑炭表观形貌的影响

无添加时,松木屑热解后依然呈现粉末状,热解后焦炭仍保留松木的管状纤维结构,如图2(a)所

示。添加碱金属后,松木屑热解后颗粒之间发生团聚,通过SEM观察发现,松木原本的管状纤维结构发生改变。两种催化剂对焦炭结构改变的结果呈现差异,添加NaOH后焦炭呈现片状结构,呈层状堆积,如图2(b)所示;而在Na₂CO₃催化作用下,焦炭之间发生了融合,形成了多孔状的聚集结构,如图2(c)所示;两种催化剂共同作用下形成的焦炭结构与单独添加Na₂CO₃的形貌一致,如图2(d)所示。通过表观形貌和形状分析,可以看出两种碱金属在热解过程中与松木屑之间发生了相互作用,以碱金属构架了生物质颗粒之间的联系,形成了聚集。Na₂CO₃表现得更为强烈,焦炭粉末之间出现融合现象,表明Na₂CO₃在热解过程中发生了熔融,增进了松木屑与Na₂CO₃的接触,焦炭团聚后具有一定的机械强度。

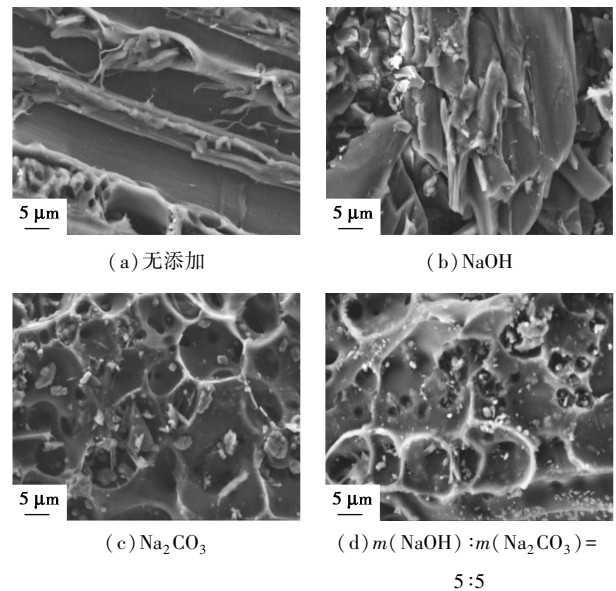
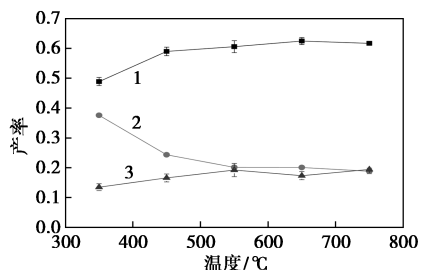


图2 450℃不同催化剂下松木屑炭扫描电镜图

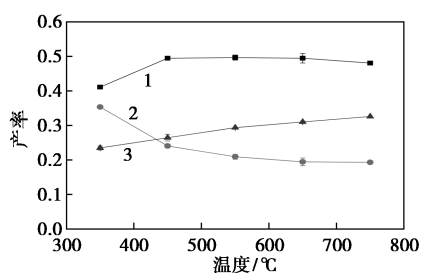
2.2 温度对松木屑催化热解的影响

由图3可以看出,无论是否添加催化剂,随温度升高气相产率上升,固相产率下降。这是因为随温度升高,松木屑中半纤维素、纤维素以及木质素等大分子物质催化热解加剧,生成热解液、焦炭和H₂、CO、CH₄等小分子气体^[9-10],焦炭在生成时所需的反应活化能相对较小,气相产物则相反,因此温度越高越易生成气液产物^[11]。如图3所示,在350~450℃区间液体产率和气相产率存在明显上升趋势,固相产率则明显下降。从现有的研究看,半纤维素、纤维素以及木质素的热解温度区间大致在200~350、250~400、200~590℃^[12-14],在350~450℃这个阶段,松木屑中有机活性大分子链会发生断键、脱

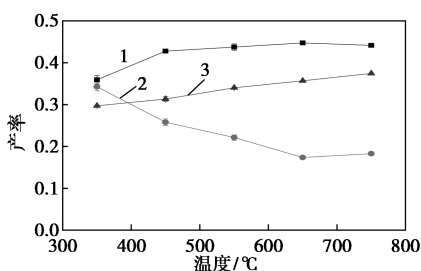
水、聚合、氧化、裂解或者开环等初始反应^[15],挥发分大量析出,同时失重显著,导致气液两相产物产率明显提升。



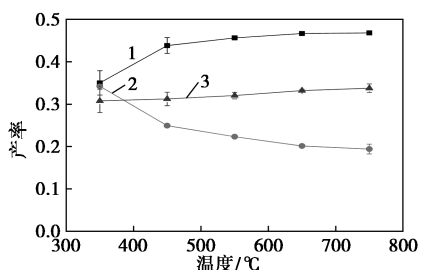
(a) 无添加



(b) NaOH



(c) Na₂CO₃



(d) $m(\text{NaOH}) : m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5 : 5$

1—液体;2—固相;3—气相

图 3 不同催化剂作用下温度对热解产物产率的影响

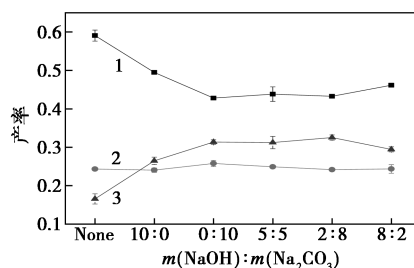
如图 3(a) 所示,450℃ 以后,无添加松木屑热解后液体产率变化不显著,因为半纤维素主要热解阶段大致在 200~350℃,半纤维素热解会形成熔融状态的物质附着在纤维素表面,使纤维素热解时挥发分难以析出^[16],纤维素热解挥发分在反应器中停留时间延长,左旋葡聚糖(LG)开环、C=C 和 C—H 基团的裂解变形以及羰基重整异构化断裂的概率增

加^[17],此过程中液体产物生成的速率比其消耗的速率稍快,呈现缓慢增长趋势。从图 3(a) 还可看到,650℃ 以后液体产率有所下降,推测可能是因为生物质热解的缩合反应会生成水,随着温度不断升高,缩合反应加剧,反应产生的水分增多,水分的存在及其较大的比热容会使松木屑原料的升温变慢,从而导致液体产率下降^[18]。同时,随着热解温度越来越高,焦油的裂解速率也越来越快,会生成永久性的小分子气体^[19],因此热解温度大于 650℃ 时液体产率逐渐降低。

与无添加相比,添加催化剂后松木屑热解气相产率明显更高,液体产率则更低。说明 NaOH 与 Na₂CO₃ 对焦油有着明显的催化裂解作用。NaOH 作为催化剂,能促进松木屑热解产生更多的气体产物,同时对烃类物质、焦油、焦炭的产生也有一定的抑制作用^[20],此时松木屑催化热解的主要反应式为 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO}_3^{2-}$,因此产生了液体产率的降低和气相产率的提高。推测添加 Na₂CO₃ 不仅对松木屑热解具有促进作用,而且还使得焦油进行二次热裂解以及焦炭的芳香碳化进行程度更深,产生大量气体产物。而 NaOH 与 Na₂CO₃ 的混合物在高温下会成为熔融的离子液体^[21],这种离子液体有很好的导热性以及热稳定性。在松木屑中加入二者的混合物后,NaOH-Na₂CO₃ 熔融盐中含有的 OH⁻ 会催化纤维素中的葡萄糖单体形成多元醇,在较低温度下多元醇重排生成呋喃类分子并释放出 H₂O 和 CH₃OH^[22],随着温度升高呋喃类分子再裂解释放出气体产物。另外碱金属能够与半纤维素的结构单元 1,4-脱水-D-吡喃木糖中的 C—O 和 C—C 键相互作用,使其键长变长,键能降低,热稳定性下降^[23]。这些都会使得松木屑的热解初始温度下降,热解温度区间变大,进而使得气相产率增加。

2.3 催化剂对松木屑催化热解的影响

如图 4 所示,无论何种温度,松木屑的液体产率大小顺序均为无添加 > NaOH > NaOH + Na₂CO₃ > Na₂CO₃;气相产率为 Na₂CO₃ > NaOH + Na₂CO₃ > NaOH > 无添加。随温度的升高固相产率减小。



(a) 450℃

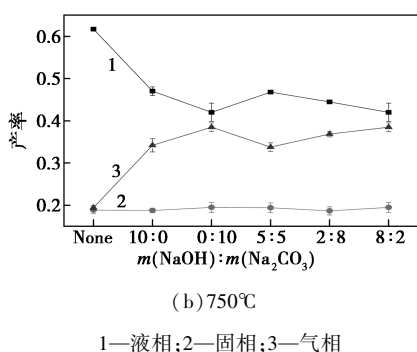


图4 催化剂对松木屑热解产物产率的影响

在松木屑中加入金属离子后,可以促进其热解程度,从而有更高的气相产率。猜测是因为金属离子参与松木屑热解过程时,可以降低半纤维素的初始热解温度^[24],同时也会抑制LG的形成,而低分子量化合物(尤其是乙醇醛)优选作为主要分解产物^[25-26],从而促进更多小分子化合物以及H₂O的生成^[7,27];金属离子也能促进木质素产生更多小分子化合物^[28]。所以在NaOH和Na₂CO₃作用下气相产率会有所提高。

根据图4可以很明显地发现,生物质热解制气时Na₂CO₃的催化效果优于NaOH,并且在两者混合作为熔盐催化剂时,随Na₂CO₃比例的增加,催化效果增强。由相关研究可知^[20],添加NaOH后,生物质热解反应起始温度降低,终止温度提高,导致生物质的热解区间变宽。由于纤维素的最高热解温度范围相对固定,所以起始温度降低可以认为是半纤维素起始热解温度的提前,木质素最终热解温度的延迟,因此NaOH的加入促进了松木屑的热解反应。而Na₂CO₃的加入也会让生物质的裂解活化能降低,使热解反应更容易进行,从而降低热解起始温度^[10]。此外有研究表明,木质素的热解首先是进行解聚反应,生成大分子单体化合物,然后进一步分解成酚类等小分子^[9],而Na₂CO₃会使得木质素的解聚反应阶段提前,提高木质素大分子单体化合物的生成速度,从而促进木质素的热解^[29]。此外,在图中还可以看出,Na₂CO₃在使气相产率提高的同时降低了液体产率,这说明Na₂CO₃还可以促进焦油中的大分子成分发生进一步热解,加剧二次裂解的程度,生成小分子气体,这也与阮娟^[10]的研究结论类似。

2.4 残炭的FT-IR分析

由图5可以看出,添加催化剂后吸光度值普遍增大,这也说明催化剂使得松木屑的热解反应更活跃。当波数处在1400~1500 cm⁻¹范围时可以明显

看出,NaOH与Na₂CO₃的混合物作催化剂时吸光度明显大于单催化剂和无添加时,说明在此温度下NaOH与Na₂CO₃的混合物会促进烷烃、醇类物质的产生,这也从侧面证明NaOH与Na₂CO₃的混合物会催化多元醇重排生成甲醇等小分子物质^[22]。

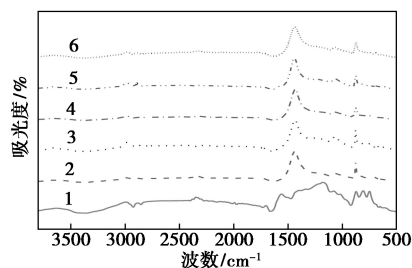


图5 550°C不同催化剂作用下松木屑热解固相产物的红外光谱图

3 结论

(1)不同催化剂作用时,产物产率变化趋势相同,随着温度升高,气相产率不断升高,固相产率不断降低,液体主要析出温度区间为350~450°C,高于此温度后,焦油析出量较少。

(2)添加NaOH和Na₂CO₃后改变了焦炭的形貌,使其在一定程度上发生了团聚,碱金属促进了松木屑的热裂解,同时促进了液体产物的二次裂解,气相产率明显提升。Na₂CO₃对松木屑热解的催化效果更强,在750°C时气相产率为37.48%,相比无添加时提高了18.04%。

(3)两种碱金属共同催化作用时,Na₂CO₃的催化效果更为显著,随着Na₂CO₃添加量的增加,气相产率显著提高,液体产率明显降低。

参考文献

- [1] 郑志锋,郑云武,黄元波,等.木质生物质催化热解制备富烃生物油研究进展[J].林业工程学报,2019,4(2):1-12.
- [2] 赵淑蕾,蒋剑春,孙云娟.生物质催化热解技术的研究[J].现代化工,2010,30(S2):102-105,107.
- [3] 杨海平,陈汉平,杜胜磊,等.碱金属盐对生物质三组分热解的影响[J].中国电机工程学报,2009,29(17):70-75.
- [4] 谭洪,王树荣,骆仲决,等.金属盐对生物质热解特性影响实验研究[J].工程热物理学报,2005,26(5):742-744.
- [5] 刘明,王小波,赵增立,等.熔融盐-镍协同催化生物质热解制取富氢气体[J].农业工程学报,2018,34(19):232-238.
- [6] Nizhou A, Stannmore B, Lyczko N, et al. The catalytic effect of inherent and adsorbed metals on the fast/flash pyrolysis of biomass: A review[J]. Energy, 2019, 170:326-337.

(下转第137页)

- [10] 申丽勤,车伍,李海燕,等.我国城市道路雨水径流污染状况及控制措施[J].中国给水排水,2009,25(4):23-28.
- [11] 李海燕,胡磊,王崇臣.道路雨水径流重金属含量测定[J].环境化学,2009,28(1):145-146.
- [12] 张娜,赵乐军,李铁龙,等.天津城区道路雨水径流水质监测及污染特征分析[J].生态环境学报,2009,18(6):2127-2131.
- [13] 来雪慧,赵金安,李丹,等.太原市工业区不同下垫面降雨径流污染特征[J].水土保持通报,2015,35(6):97-100.
- [14] 住房和城乡建设部.海绵城市建设技术指南—低影响开发雨水系统构建(试行)[Z].北京:中国建筑工业出版社,2015.
- [15] 华蓝设计(集团)有限公司,南宁城乡建设委员会,广西工程建设标准化协会.海绵城市工程设计图集:低影响开发雨水控制及利用(附实用手册)[M].南宁:广西师范大学出版社,2016.
- [16] 姜利国,尹成薇,秦冰,等.一种基于海绵城市理念的下凹式绿地铺装结构:CN201610585302.9[P].2016-10-26.
- [17] 厦门市建设局.DB3502/Z 5009—2016 厦门市海绵城市建设技术标准图集(试行)[S].厦门:厦门市市政工程设计院有限公司,2016.
- [18] 龚晨晓,康得军,郑恭毅,等.下凹式绿地层级结构对水质及下渗率研究[J].住宅与房地产,2018,498(13):282-283.
- [19] 王红武,毛云峰,高原,等.低影响开发(LID)的工程措施及其效果[J].环境科学与技术,2012,35(10):99-103.
- [20] 朱木兰,廖杰,陈国元,等.针对LID型道路绿化带土壤渗透性
- 能的改良[J].水资源保护,2013,29(3):25-28.
- [21] 廖江.下凹式绿地雨水下渗系统的试验研究[D].昆明:昆明理工大学,2016.
- [22] 俞绍武,丁年,任心欣,等.城市下凹式绿地雨水蓄渗利用技术的探讨[J].给水排水,2010,36(1):116-118.
- [23] Vinodhini V, Das N. Packed bed column studies on Cr(VI) removal from tannery wastewater by neem sawdust [J]. Desalination, 2010, 264(1): 9-14.
- [24] 聂发辉,李田,宁静.概率分析法计算下凹式绿地对雨水径流的截留效率[J].中国给水排水,2008,24(12):58-61.
- [25] McBride M B, Sauve S, Hendershot W H. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils [J]. European Journal of Soil Science, 1997, 48(2): 337-346.
- [26] 林青,徐绍辉.土壤中重金属离子竞争吸附的研究进展[J].土壤,2008,40(5):706-711.
- [27] Yang J Y, Yang X E, He Z L, et al. Effects of pH, organic acids, and inorganic ions on lead desorption from soils [J]. Environmental Pollution, 2006, 143(1): 1-15.
- [28] Arias M, Pérez-Novo C, López E, et al. Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils [J]. Geoderma, 2006, 133(3/4): 151-159.
- [29] 王利平,张继义,武英香,等.麦草对水中苯胺的动态吸附研究[J].环境工程学报,2011,5(12):2755-2760. ■
-
- (上接第131页)
- [7] Shimada N, Kawamoto H, Saka S. Different action of alkali/alkaline earth metal chlorides on cellulose pyrolysis [J]. J Anal Appl Pyrol, 2008, 81(1): 80-87.
- [8] Aho A, Demartini N, Pranovich A, et al. Pyrolysis of pine and gasification of pine chars—influence of organically bound metals [J]. Bioresource Technology, 2013, 128: 22-29.
- [9] 孔晓英,武书彬,吴创之,等.蔗渣磨木木素(MWL)热解过程的初步研究[J].造纸科学与技术,2004,23(1):46-49.
- [10] 阮娟.两种无机添加剂对生物质热解的催化作用研究[D].淮南:安徽理工大学,2011.
- [11] 骆仲泐,张晓东,周劲松,等.生物质热解焦油的热裂解与催化裂解[J].高校化学工程学报,2004,18(2):162-167.
- [12] 孙俊.碱金属对生物质热解气化催化作用的研究[D].长沙:长沙理工大学,2017.
- [13] 杨素文,丘克强,李湘洲,等.松木屑生物质热解特性研究[J].广州化工,2012,40(5):85-87,91.
- [14] 宋春财,胡浩权.秸秆及其主要组分的催化热解及动力学研究[J].煤炭转化,2003,26(3):91-97.
- [15] Li S, Lyons-Hart J, Banyasz J L, et al. Real-time evolved gas analysis by FT-IR method: An experimental study of cellulose pyrolysis [J]. Fuel, 2001, 80(12): 1809-1817.
- [16] 王树荣,骆仲泐.生物质组分热裂解[M].北京:科学出版社,2013:84-85.
- [17] Qu T, Guo W, Shen L, et al. Experimental study of biomass pyrolysis based on three major components: Hemicellulose, cellulose and lignin [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(18): 10424-10433.
- [18] 安杨,徐静,余江龙.花生壳和松木屑固定床低温热解特性的实验研究[J].可再生能源,2016,34(12):1886-1890.
- [19] 孙云娟.生物质催化气化及焦油裂解的研究[D].北京:中国林业科学研究院,2006.
- [20] 沈琦.熔融碱热解生物质制氢[D].杭州:浙江工业大学,2011.
- [21] 李小明,王小波,常胜,等.熔融盐对生物质粗燃气的组分调整实验研究[J].燃料化学学报,2014,42(6):671-676.
- [22] 邢其毅.基础有机化学[M].北京:高等教育出版社,2005.
- [23] Sar P, Kazy S, Asthana R, et al. Metal adsorption and desorption by lyophilized *Pseudomonas aeruginosa* [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 1999, 44(2-3): 101-110.
- [24] 彭云云,武书彬.金属离子对半纤维素热裂解特性的影响[J].太阳能学报,2011,32(9):1333-1338.
- [25] Patwardhan P R, Satrio J A, Brown R C, et al. Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(12): 4646-4655.
- [26] Piskorz J, Radlein D, Scott D S. On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1986, 9(2): 121-137.
- [27] Fahmi R, Bridgwater A V, Darvell L I, et al. The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of *Lolium* and *Festuca* grasses, switchgrass and willow [J]. Fuel, 2007, 86(10-11): 1560-1569.
- [28] Nowakowski D J, James J M. Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, 83(1): 12-25.
- [29] 叶结旺,金春德,宋平安,等.碳酸钠催化碱木质素的热解动力学研究[J].林产化学与工业,2010,30(6):40-44. ■