

Py-GC/MS 对稻壳催化裂解液体产物分析

谢新苹, 张晓东*, 陈雷, 孙来芝, 司洪宇, 卢勇

(山东省科学院能源研究所 山东省生物质气化技术重点实验室, 山东 济南 250014)

摘要: 利用裂解—气相色谱质谱联用(Py-GC/MS)分析技术测定了稻壳裂解液体产物组分的种类及含量,探索了催化剂CaO、FeO和Fe₂O₃对稻壳高温裂解液体产物的影响。结果表明,与纯稻壳相比,添加催化剂CaO、FeO和Fe₂O₃后,所有样品的裂解液体产物总量都有所减少,分别下降了13.25%、19.93%和28.13%;其中,CaO和Fe₂O₃分别对于苯及衍生物和苯酚类物质的催化转化具有显著的促进作用,各减少了50.94%和39.75%,而FeO的加入使得产物中醛酮类质量分数增加了16.14%。

关键词: Py-GC/MS; 催化裂解; 液体产物; 生物质

中图分类号:TK6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)05-0171-04

Analysis of liquid products from catalytic pyrolysis of rice husk by Py-GC/MS

XIE Xin-ping, ZHANG Xiao-dong*, CHEN Lei, SUN Lai-zhi, SI Hong-yu, LU Yong

(Energy Research Institute of Shandong Academy of Sciences, Key Laboratory for Biomass Gasification Technology of Shandong Province, Shandong Jinan 250014, China)

Abstract: Py-GC/MS analysis technology is applied to determine the category and content of liquid products obtained by pyrolysis of rice husk. The influences of catalysts (calcium oxide, ferrous oxide and iron oxide) on liquid products from high temperature pyrolysis are investigated. It indicates that the total yield of all pyrolysis liquid products decreases by 13.25%, 19.93% and 28.13%, respectively, by addition of calcium oxide, ferrous oxide and iron oxide compared with the raw rice husk. Calcium oxide and iron oxide can significantly improve the catalytic conversion of benzene and its derivatives, and phenols by 50.94% and 39.75%, respectively. In contrast, ferrous oxide increases the aldotones yield by 16.14%.

Key words: Py-GC/MS; catalytic pyrolysis; liquid products; biomass

社会发展带来的化石能源消耗量与日俱增,能源短缺成为全球面临的巨大挑战之一,清洁、高效生物质能源的开发利用成为研究热点。我国是世界上最大的水稻种植国家,稻壳是碾米厂的主要副产物,占稻谷总量的1/5^[1],资源丰富,但利用率很低,甚至成为污染源。稻壳的资源化利用有利于当地资源开发,减少因焚烧、堆积等带来的环境污染问题,同时可以促进生物质资源转化为商品资源,有效延长农业产业链,创造经济效益,实现变废为宝。

热解是生物质热化学转化的主要手段之一,通过热解工艺的控制,可根据需求调控产品中焦炭、生物油和燃气的分布及组分含量^[2-3]。Py-GC/MS联用技术能够对裂解液体产物进行在线鉴定分析,准确判断其组成,并对成分含量作出半定量分析。因其具有样品用量少、预处理简单、可实现在线分析、分析速度快等优势,是一种值得推广的产物分析手段。笔者利用Py-GC/MS对稻壳进行高温催化裂解实验研究,分析了不同催化剂(CaO、Fe₂O₃和

FeO)条件下稻壳裂解液体产物组分的种类及含量变化,以为科研工作和工业生产中裂解产物种类的定向控制提供参考和理论依据。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

原料:稻壳(产自江苏连云港),经加工粉碎,筛分至粒径<150 μm(100目)的粉末,密封保存,待用。稻壳的工业分析与元素分析(vario MACRO cube元素分析仪,德国Elementar公司生产)结果如表1所示^[4]。

表1 稻壳的工业分析及元素分析

工业分析	质量分数/%	元素分析	质量分数/%
水分	10.10	C	44.68
灰分	11.32	H	7.03
挥发分	74.81	O	45.51
固定碳	3.77	N	1.30
		S	0.14

收稿日期:2013-12-18

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51276104);山东省自然科学基金(ZR2012EEM012、ZR2011BQ013);山东省科学院青年科学基金(2013QN014)

作者简介:谢新苹(1987-),女,硕士,助理研究员,研究方向为生物质热化学转化,xiexp@sderi.cn;张晓东(1977-),男,博士,研究员,主要从事生物质能源开发与利用的研究,通讯联系人,zhangxd@sderi.cn。

试剂:CaO、Fe₂O₃、FeO,均为分析纯(AR)。经 900℃ 高温煅烧处理 4 h,冷却,密封保存,待用。

1.2 仪器及条件

稻壳的热失重变化实验由 TG/DTA 6200 热重差热分析仪(日本 EXSTAR 6000)测定,使用 CDS 5200HP-R 热裂解仪(美国 CDS 公司生产)对稻壳进行高温催化裂解实验,裂解产物直接进入气相色谱—质谱联用仪(GC/MS)(美国安捷伦科技公司生产,7890A/5975C)完成在线分析测试。

1.2.1 热重条件

实验在氮气(流量为 100 mL/min)气氛保护下进行,采用程序升温以 10℃/min 加热至 850℃,并保持 30 min,对实验结果进行处理得到样品的 TG、DTG 曲线。

1.2.2 裂解条件

裂解条件设定如下:裂解仪附件待机温度为 50℃,初始温度为 50℃,终温为 300℃,保持 2 min;裂解探针初始温度为 50℃,升温速率为 20℃/ms,裂解温度为 800℃,保持 25s;烤箱温度为 280℃,传输线温度为 280℃。

1.2.3 GC/MS 分析条件

GC 分析条件:色谱柱选用 Agilent HP-5 型毛细管柱,规格 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm;以高纯氮气(99.999%)为载气,流量为 1 mL/min;气化器工作温度为 280℃,柱温初始温度为 40℃,采用程序升

温以 5℃/min 的升温速率加热至 180℃,然后以 10℃/min 升温至 280℃;进样口温度为 280℃;分流比为 100:1。MS 分析条件:电子轰击离子源(EI),温度为 230℃;电离轰击能为 70eV;四极杆温度为 150℃;质量扫描范围(*m/z*):50 ~ 400 amu;接口温度为 280℃,停留时间为 40 min。裂解气进入 GC/MS 系统先通过 GC 分离,分离后的物质进入 MS 破碎成离子碎片,根据每个碎片离子核质比不同分离得到的谱图,采用 NIST 化学工作站谱库进行比对、分析,分别用色谱峰面积和面积百分比粗略表征裂解产物中某种化合物的产量和质量分数,对裂解产物进行半定量分析^[5]。

1.3 实验方法

用十万分之一分析天平准确称取(1.0 ± 0.02) mg 稻壳置于热裂解仪的石英管中,用石英棉塞住两端固定,分别在两端添加(0.5 ± 0.01) mg 催化剂,同样用石英棉塞住两端,调整物料位置使其裂解时在铂金丝圈中受热均匀。纯稻壳和加相应催化剂的样品管分别标记为 RR、CaO-R、FeO-R 和 Fe₂O₃-R。将石英管自由落体跌落在裂解探头的铂金丝圈中,待 GC 和裂解仪达到设定的条件后开始运行裂解仪,样品在高纯氮气的环境中进行直接裂解实验,裂解产物直接进入相连的 GC/MS 进行在线分离和鉴定。每个样品重复 3 次,实验结果取平均值。

(上接第 170 页)

参考文献

- [1] Zhang Milin, Chen Zeng, Han Wei, *et al.* Electrochemical formation and phase control of Mg-Li Alloys[J]. Chinese Chemical Letters, 2007, 18(9): 1124 - 1128.
- [2] Chen Zeng, Zhang Milin, Han Wei, *et al.* Electrodeposition of Li and electrochemical formation of Mg-Li alloys from the eutectic LiCl-KCl[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 464: 174 - 178.
- [3] Chen Zeng, Zhang Milin, Han Wei, *et al.* Electrodeposition of Zr and electrochemical formation of Mg-Zr alloys from the eutectic LiCl-KCl[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 459: 209 - 214.
- [4] Yan Yongde, Zhang Milin, Han Wei, *et al.* Electrochemical formation of Mg-Li alloys at solid magnesium electrode from LiCl-KCl melts[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53: 3323 - 3328.
- [5] 颜永得, 张密林, 韩伟, 等. KCl-LiCl-MgCl₂ 熔盐体系中共电沉积制备 Mg-Li 合金及理论分析[J]. 无机化学学报, 2008, 24(6): 902 - 906.
- [6] Yan Yongde, Zhang Milin, Han Wei, *et al.* Electrochemical codeposition of Mg-Li alloys from a molten KCl-LiCl-MgCl₂ system[J]. Chemistry Letters, 2008, 37(2): 212 - 213.
- [7] Han Wei, Tian Yang, Zhang Milin. Preparation of Mg-Li-Sm alloys by electrocodeposition in molten salt[J]. Journal of Rare Earth, 2009, 27(6): 1046 - 1050.
- [8] 杨宝刚, 于佩志, 李冰, 等. MgO 在氯化镁电解过程中的电泳行为[J]. 轻金属, 2000, (10): 43 - 45.
- [9] 张永健. 含水氯化镁脱水方法及其应用[J]. 轻金属, 2001, (12): 42 - 45.
- [10] 海显鹏, 张鸿娟, 徐文山, 等. 氯化镁水合物脱水制取无水氯化镁的理论研究[J]. 轻工设计, 2011, (5): 9 - 10.
- [11] 刘晓玲, 刘亦凡. 无水氯化镁生产工艺综述[J]. 河北化工, 2003, (6): 14 - 16.
- [12] 倪前银, 吴玉龙, 杨明德, 等. 卡尔费休容量法在六水氯化镁热解过程中氧化镁及水分测定的应用[J]. 分析化学研究简报, 2011, 39(5): 733 - 737.
- [13] 胡湖生, 杨明德, 吴玉龙. EDTA 滴定法直接测定水氯镁石脱水产品中氧化镁[J]. 冶金分析, 2013, 33(5): 27 - 31.
- [14] 夏树屏, 孙玉芬. 碱式氯化镁的制备及其物理化学性质的研究(一)[J]. 盐湖科技资料, 1980, (s1): 47 - 52. ■

2 结果与讨论

2.1 热重分析

氮气气氛下,用热重分析仪测试稻壳在20~850℃范围内的热失重变化,其TG和DTG曲线如图1所示。其中TG曲线显示了热解过程中样品质量随温度的变化规律,DTG曲线则反映样品质量变化率随着温度的变化。

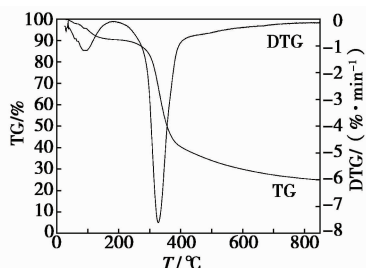


图1 稻壳热解的TG和DTG曲线

TG曲线分为以下4个阶段:20~150℃,稻壳质量分数有一定的下降,主要是水分蒸发造成的,150℃时质量分数为90.57%,比开始时(100%)失重9.43%,与工业分析的水分测定值(10.10%)基本吻合;150~255℃,稻壳缓慢失重,为预热解阶段;255~400℃,曲线急速下降,失重达44.05%,此时半纤维素、纤维素和木质素发生剧烈热分解,并释放出CO₂、CO、CH₄、H₂等气体以及甲醇、木焦油等液体产物^[6-7];400~650℃,木质素持续热分解,半纤维素和纤维素的热分解在高于500℃后基本完成;650~850℃,失重缓慢,主要是残炭的分解和一次热解油的二次裂解,直至曲线趋于水平状态,最终固体残留量为24.26%。DTG曲线主要在100℃和325℃附近有2个明显的失重峰,分别对应稻壳水分的快速蒸发和半纤维素、纤维素及木质素的剧烈热分解^[8]。

2.2 Py-GC/MS分析

稻壳样品(RR、CaO-R、FeO-R和Fe₂O₃-R)800℃条件下快速裂解得到的液体产物经GC分离鉴定,根据不同化合物出峰时间不同获得的总离子流色谱图如图2所示。4个样品裂解液体产物的主要成分全部在25min内分离完全。与RR相比,添加催化剂后色谱图中峰的总个数明显减少,而0~3min内峰的个数却有所增加,原因是后面的大分子物质在催化裂解作用下发生二次裂解转化成前面的较小分子物质^[9-10]。

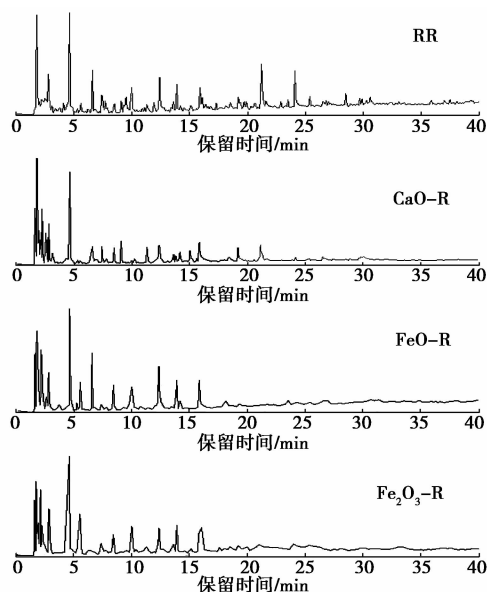


图2 稻壳催化裂解液体产物的总离子流色谱图

通过对稻壳的裂解液体产物进行NIST谱库比对和化学工作站积分阈值限定,确定出16种主要化合物,结果如表2所示。这些化合物可分为不饱和脂肪烃、苯及衍生物、苯酚类和醛酮类4大类物质,质量分数(以所有确定的裂解产物峰面积之和为100%计算)分别为26.72%、19.54%、28.73%和25.01%。质量分数在5%以上的化合物有丙烯醛(12.22%)、甲苯(10.86%)、2-甲氧基-4-乙炔基苯

表2 稻壳裂解产物成分分析

峰编号	保留时间/ min	化合物名称	分子式	质量分数/ %
1	1.633	1,3-丁二烯	C ₄ H ₆	5.75
2	1.773	丙烯醛	C ₃ H ₄ O	12.22
3	1.930	1,3-环戊二烯	C ₅ H ₆	4.99
4	2.153	2-戊烯	C ₅ H ₁₀	7.30
5	2.796	苯	C ₆ H ₆	3.85
6	4.622	甲苯	C ₇ H ₈	10.86
7	7.664	对二甲苯	C ₈ H ₁₀	3.06
8	8.418	苯乙烯	C ₈ H ₈	3.77
9	9.073	2-甲基-2-环戊烯酮	C ₆ H ₈ O	1.79
10	9.988	4-甲基-1-庚烯	C ₈ H ₁₆	6.68
11	10.063	1,3-环戊二酮	C ₅ H ₆ O ₂	4.41
12	12.350	苯酚	C ₆ H ₆ O	6.90
13	13.954	2-甲基-1,3-环戊二酮	C ₆ H ₈ O ₂	6.59
14	15.838	4-甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	8.33
15	16.056	2-甲氧基苯酚	C ₇ H ₈ O ₂	3.64
16	24.114	2-甲氧基-4-乙炔基苯酚	C ₉ H ₁₀ O ₂	9.86

酚(9.86%)、4-甲基苯酚(8.33%)、2-戊烯(7.30%)、苯酚(6.90%)、4-甲基-1-庚烯(6.68%)、2-甲基-1,3-环戊二酮(6.59%)、1,3-丁二烯(5.75%),占已鉴定产物总量的74.49%。

稻壳的催化裂解产物归类分析如图3所示。由图3(a)可以得出,与RR相比,添加催化剂后,CaO-R、FeO-R和Fe₂O₃-R的裂解液体产物总量(峰总面积可用于总量的半定量分析)都有所减少,分别下降了13.25%、19.93%和28.13%,减少的裂解产物在催化剂的作用下转化成更为简单的化合物,并释放出CH₄、CO₂、CO、H₂等气体产物^[11]。由图3(b)知,CaO-R、FeO-R和Fe₂O₃-R的裂解产物中苯及衍生物和苯酚类物质质量分数明显下降,其中苯及衍生物的质量分数分别降低了50.94%、42.43%、49.29%,3种催化剂中以CaO对降低裂解产物中苯及衍生物的质量分数具有最显著的作用,同时产物中不饱和脂肪烃和醛酮类物质有一定的增加;苯酚类物质的质量分数分别减少了16.07%、33.26%和39.75%,Fe₂O₃的催化裂解能够极大促进苯酚类物质的催化转化,裂解产物中其他3类裂解产物也大量减少;而FeO-R催化裂解产物中醛酮类物质质量分数最高,比RR增加了16.14%,同时其他3类物质有所减少。

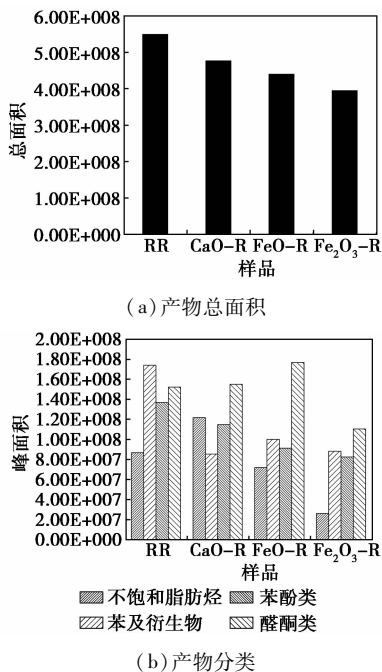


图3 稻壳催化裂解产物分析

3 结论

(1)用热重分析仪完成稻壳在20~850℃范围

内的热失重实验,并将热解过程分为干燥、预热解、剧烈分解和残炭分解及二次裂解4个主要阶段;得到的DTG曲线主要在100℃和325℃出现2个失重峰,分别对应稻壳中水分的快速蒸发和半纤维素、纤维素及木质素的剧烈热分解。

(2)通过Py-GC/MS联用技术进行稻壳催化裂解实验研究,对裂解液体产物进行在线鉴定分析,结果表明,稻壳的裂解液体产物主要包括不饱和脂肪烃、苯及衍生物、苯酚类和醛酮类4大类物质。

(3)添加催化剂后稻壳的裂解液体产物总量都有所减少,产物中苯及衍生物和苯酚类物质的质量分数减少最为显著。3种催化剂中,CaO对降低裂解产物中苯及衍生物的质量分数具有最显著的作用,Fe₂O₃的催化裂解能够极大促进苯酚类物质的催化转化,而FeO-R催化裂解产物中醛酮类物质的质量分数增加。

参考文献

- [1] 李琳娜,应浩,孙云娟,等.我国稻壳资源化利用的研究进展[J].生物质化学工程,2010,44(1):34-38.
- [2] 张晓东. Experimental and mechanism research on biomass gasification and catalytic tar cracking[D]. 浙江:浙江大学博士学位论文,2003.
- [3] 赵淑衡,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.
- [4] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 固体生物质燃料工业分析方法 GB/T 28731—2012[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [5] Qiang Lu, Zhe Tang, Ying Zhang, *et al.* Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with Pd/SBA-15 catalysts[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2010, 49:2573-2580.
- [6] Dimitrios K, Sophia B, Panagiona P, *et al.* Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activated method at low retention times[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(15):6809-6816.
- [7] 谢新苹,蒋剑春,孙康,等. 磷酸活化剑麻纤维制备活性炭试验研究[J]. 林产化学与工业,2013,33(3):105-109.
- [8] Giuntoli J, De Jong W, Arvelakis S, *et al.* Quantitative and kinetic TG-FTIR study of biomass residue pyrolysis: Dry distiller grains with solubles (DDGS) and chicken manure[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 85:301-312.
- [9] Asmadi M, Kawamoto H, Saka S. Gas- and solid/liquid-phase reactions during pyrolysis of softwood and hardwood lignins[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 92:417-425.
- [10] Adam J, Blazso M, Meszaros E. Pyrolysis of biomass in the presence of Al-MCM-41 type catalysts[J]. Fuel, 2005, 84:1494-1502.
- [11] 梁韬. 基于Py-GC/MS的半纤维素热裂解机理研究[D]. 浙江:浙江大学硕士学位论文,2013. ■