

木薯渣固定床热解制取生物油的 试验研究

惠继星¹, 李伟², 张立弟¹, 李爱力³, 岳军¹, 胡世洋¹, 王继艳¹

(1. 中国石油吉林石化公司研究院, 吉林 吉林 132021; 2. 中国石油吉林石化公司化肥厂, 吉林 吉林 132022; 3. 钦州出入境检验检疫局, 广西 钦州 535000)

摘要:利用同步热分析仪考察了木薯渣的热解特性, 得到木薯渣热解的主要阶段在 205 ~ 480℃。利用固定床热解反应器进行了木薯渣热解制取生物油的试验研究, 考察了温度、升温速率、氮气流量等条件对生物油和生物碳收率的影响, 得到生物油最大收率为 46%。利用 GC/MS 联用仪对生物油的主要成分进行分析。

关键词:木薯渣; 热解; 热重分析; 生物油

中图分类号:TK6

文献标志码:A

文章编号:0253 - 4320(2016)04 - 0104 - 04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.04.025

Experiment study on pyrolysis of cassava residue in fixed bed reactor for bio-oil production

HUI Ji-xing¹, LI Wei², ZHANG Li-di¹, LI Ai-li³, YUE Jun¹, HU Shi-yang¹, WANG Ji-yan¹

(1. Research Institute of Jilin Petrochemical Company, Ltd., PetroChina, Jilin 132021, China;

2. Chemical Fertilizer Plant of Jilin Petrochemical Co., Ltd., PetroChina, Jilin 132022, China;

3. Qinzhou Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Qinzhou 535000, China)

Abstract: The pyrolysis characteristics of cassava residues are studied by using synchronous thermal analyzer. A fixed bed reactor is used to conduct the pyrolysis of cassava residues for bio-oil production. The effects of temperature, heating rate and nitrogen flow rate on bio-oil and bio-carbon yields are investigated. The results show that the pyrolysis of cassava residues are mainly conducted in the temperature range of 205 - 480℃. The maximum bio-oil yield is 46%. The main composition of bio-oil is also analyzed by GC/MS.

Key words: cassava residues; pyrolysis; thermogravimetric analysis; bio-oil

非粮燃料乙醇是以木薯、菊芋、甜高粱为原料制乙醇, 是利用原料中的淀粉经糖化生产乙醇。作为新的燃料替代品, 燃料乙醇可减少对不可再生能源—石油的消耗和依赖, 减少环境污染, 保障国家能源安全。以木薯燃料乙醇为例, 每生产 1 t 燃料乙醇约产生 0.33 t 木薯渣, 由此推算, 对于 1 个生产能力为 30 万 t/a 的木薯燃料乙醇生产厂, 每年产生的木薯渣高达约 10 万 t。由于木薯渣产量大, 处理成本高, 贮存困难, 易滋生微生物且极易酸化发出腐臭味等原因, 目前木薯渣仅仅是简单焚烧或作堆肥处理, 不但对资源的极大浪费, 也会严重污染环境^[1], 因此, 其高值化利用迫在眉睫。

热解是生物质热化学转化利用领域中的前沿技术, 是任何生物质热化学处理过程的必经阶段, 同时热解作为一种独立的热化学处理技术, 近年来也得到了很好的发展^[2-4]。有关生物质热解制取生物油的报道较多, 但是以木薯渣为原料采用固定床热解制取生物油的报道较少。笔者利用小型固定床热解反应器, 系统考察了热解温度、升温速率、氮气速率

等对木薯渣热解性能的影响, 为实现木薯渣热解制油技术的工业化提供依据。

1 材料与仪器

1.1 材料

原料采用广西中粮生物能源有限公司木薯燃料乙醇装置副产的木薯渣。实验前将木薯渣粉碎、筛分出 40 ~ 60 目的物料, 放入电热恒温鼓风干燥箱中, 在 105℃ 下干燥 12 h, 除去原料中的水分, 放在干燥器中备用。经预处理后的木薯渣主要成分和元素如表 1、表 2 所示。

表 1 木薯渣成分分析

成分	纤维素	半纤维素	木质素	灰分	抽出物	其他
质量分数/%	23.32	30.03	11.68	24.22	10.47	0.28

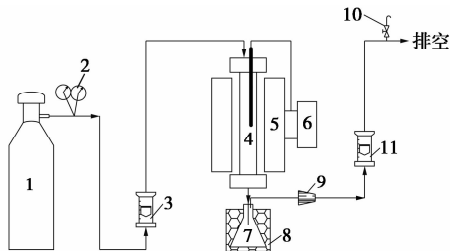
表 2 木薯渣元素分析

元素	O	C	H	N	S	其他
质量分数/%	35.732	35.467	4.697	2.449	0.418	21.237

由表1、表2可见,木薯渣中除了纤维素、半纤维素、木质素等生物质所共有的成分外,还含有较多的灰分,其质量分数明显高于其他生物质,这是由于木薯原料中所带的细沙以及木薯渣在晾晒、储运过程中引入的杂质共同导致^[5],较高的灰分是木薯渣热解的不利因素。

1.2 实验装置及仪器

反应器,石英材质,内径为5 mm,外径为8 mm,长为200 mm;电加热炉,控制精度为 $\pm 0.2\%$ FS, TP-5000型,天津先权仪器有限公司生产;电热恒温鼓风干燥箱, DHG-9070A型,上海一恒科学仪器有限公司生产;小型高速粉碎机, 6202型,北京燕山正德机械设备有限公司生产;电子分析天平, BP310S型,德国sartorius公司生产;同步热分析仪, STA 449 F5型,德国耐驰公司生产。实验流程如图1所示。



1—氮气钢瓶;2—减压阀;3、11—气体转子流量计;4—反应器;
5—电加热炉;6—温度自控装置;7—收集瓶;8—冰水混合物;
9—过滤器;10—气体取样阀

图1 热解实验装置示意图

1.3 实验原理

生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素3部分组成,作为生物质大分子结构3者在无氧氛围、高加热速率、较高温度的条件下会发生复杂的热解过程,其热解反应主要有:大分子结构受到破坏,结构单元形成自由基碎片;其他官能团发生裂解:羟基裂解可产生水,羰基裂解可产生CO,羧基裂解可产生CO₂等;各结构单元之间经过解聚、缩聚等过程形成生物碳。生物质在热解中会发生一次裂解,生成小分子物质,最终形成液体产物;随着温度升高,这些物质发生二次裂解,导致气体产物的增加和液体产物的减少。从反应进程分析,生物质颗粒在无氧条件下随着温度急剧升高,经过干燥、挥发物质的分解析出及炭化3个阶段,最终使生物质热解为气、液、固3种产物^[6]。

1.4 操作过程

打开 TP-5000 电加热炉电源进行仪表校准;称

量反应器、收集瓶初始质量;将0.4 g经筛分、烘干的木薯渣加入反应器中;将反应器、收集瓶、氮气管线、密封件等接入,完成系统连接,检查系统气密性;向冷凝器中加入冰水混合物;打开氮气钢瓶,设定氮气流量为25 mL/min,置换5~10 min;设定升温程序开始热解实验,实验过程中注意观察并及时记录实验现象;实验结束,继续通氮气使系统降至室温后,称量反应器、收集瓶最终质量,取出生物碳称重,用GC/MS联用仪测定生物油组成。

1.5 分析方法

生物油分析检测采用安捷伦6890GC/5973MS型联用仪;DB-1型毛细管柱,100 m×0.25 mm×0.50 μm,柱温采用程序升温:初始温度为40℃,以升温速率为10℃/min加热到260℃,保温5 min,载气为高纯氮气,进样口温度为280℃。MS条件:EI源,电子能量2 000 eV,扫描范围12~600 amu。

2 结果与讨论

2.1 木薯渣热分析

利用 STA449F5 型同步热分析仪对木薯渣的热解行为进行初步研究,差热分析、热重分析结果分别如图2、图3所示。

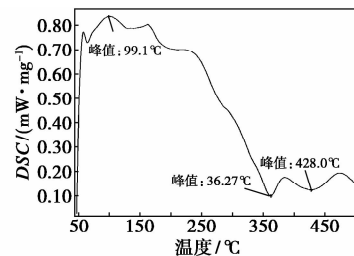
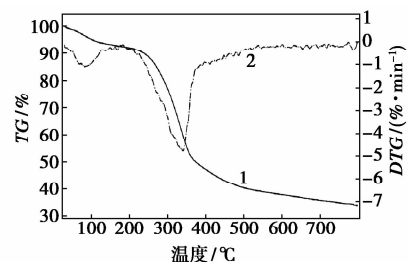


图2 木薯渣的 DSC 曲线



1—TG;2—DTG

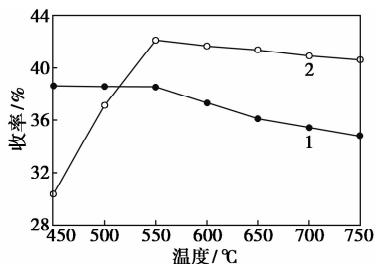
图3 木薯渣的 TG 与 DTG 曲线

由图2可见,50~100℃,木薯渣吸热,说明烘干后的木薯渣中还含有湿存水分,在此温度下被蒸出,最大峰值出现在99.1℃,170~360℃有1个连续的放热过程。由图3可见,木薯渣热解过程大致可分

成脱水、过渡、快速热解和炭化4个阶段^[7]。在脱水阶段,样品由于脱水发生失重,随着温度升高,失重速率逐渐加大,随后减小,在120℃时失重速率接近于0。第2段为过渡阶段,在温度为205℃时,热解速率有较显著的变化,而在205℃以后热解速率开始加大,205℃为快速热解的开始,该阶段木薯渣内部发生少量解聚、一些内部重组及“玻璃化转变”现象,为快速热解做准备,这时释放出小分子质量的化合物,如CO、CO₂和H₂等。第3段为快速热解阶段,在205~480℃是热解的主要阶段,480℃以后DTG曲线变得缓慢,试样大部分失重发生在该区域,失重率占整个失重的88%左右,DTG曲线在该段也发生急剧变化,出现了明显的峰值。第4段为炭化阶段,在480℃之后,主要是残余物的缓慢分解,最后生成灰分和生物碳,此时,DTG变化缓慢,TG曲线也相对平缓。

2.2 热解温度的影响

热解过程大多都是吸热反应,温度对热解反应有着非常重要的影响。利用固定床热解反应器,在升温速率为60℃/min,氮气流量为25 mL/min的条件下,考察了温度(450、500、550、600、650、700、750℃)对生物油和生物碳收率的影响,结果如图4所示。



1—生物碳;2—生物油

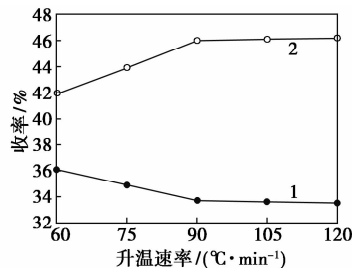
图4 温度对生物油和生物碳收率的影响

由图4可见,随着温度的升高,生物碳收率逐渐下降,生物油收率逐渐升高,当温度达到550℃时,生物油收率达到最大值42.1%,此后继续升高温度,生物油收率有所下降,说明提高温度有利于热解气生成,但是过高的温度会使挥发物中大分子可凝气体通过二次裂解生成小分子的气体烃类或氢气^[8],这些小分子烃类不能冷凝成生物油,从而导致生物油收率下降。

2.3 升温速率的影响

升温速率是影响木薯渣热解反应的重要因素。利用固定床热解反应器,在热解温度为550℃,氮气

流量为25 mL/min的条件下,考察了升温速率(60、75、90、105、120℃/min)对生物油和生物碳收率的影响,结果如图5所示。



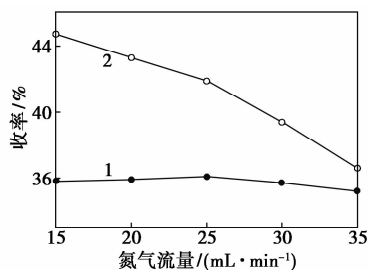
1—生物碳;2—生物油

图5 升温速率对生物碳和生物油收率的影响

由图5可见,随着升温速率的提高,生物油收率逐渐升高,生物碳收率逐渐下降,当升温速率为90℃/min时,生物油收率达到46%;继续提高升温速率,生物油和生物碳收率变化缓慢。这是因为提高升温速率可加快木薯渣的热解,使热解气生成的速率增加,但由于固定床热解反应器具有较长的停留时间,很大程度上抵消了升温速率的影响,从而使生物油收率趋于不变。

2.4 氮气流量的影响

氮气为热解过程提供无氧的环境,其流量对热解气的停留时间以及传热过程产生影响,因此,氮气流量是木薯渣热解过程的1个重要影响因素。在热解温度为550℃,升温速率为90℃/min条件下,考察氮气流量(15、20、25、30、35 mL/min)对生物油和生物碳收率的影响,结果如图6所示。



1—生物碳;2—生物油

图6 氮气流量对生物碳和生物油收率的影响

由图6可见,随着氮气流量的增大,生物油收率逐渐下降,生物碳收率基本不变。这是因为增大氮气流量虽然可以缩短热解气的停留时间,减少热解气中大分子的二次裂解,但是其影响不大。这是因为增大氮气流量使热解气在收集瓶中的停留时间缩短,不能得到充分冷凝,部分热解气在冷凝之前即被排出,导致生物油收率下降。

2.5 生物油组成分析

生物质热解生成的液体产物通常称为生物油(bio-oil),生物油中的有机物有数百种之多,包括酸、醇、醛、酮、酚、醚、酯、烃、含氮化合物以及各种复杂的多官能团有机物^[9]。木薯渣热解生物油中可辨识的主要成分及质量分数如表3所示。

表3 生物油中可辨识的主要化学成分

序号	保留时间/ min	化合物名称	分子式	分子质量	质量分数/ %
1	8.732	乙醛	C ₂ H ₄ O	44	1.135
2	8.956	水	H ₂ O	18	11.977
3	11.637	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	60	28.930
4	13.015	羟基丙酮	C ₃ H ₆ O ₂	74	10.322
5	19.396	乙酰甲酸甲酯	C ₅ H ₈ O ₃	116	1.157
6	19.569	糠醇	C ₅ H ₆ O ₂	98	4.279
7	20.700	2-呋喃酮	C ₄ H ₄ O ₂	84	2.704
8	23.395	苯酚	C ₆ H ₆ O	94	0.410
9	24.333	甲基环戊烯醇酮	C ₆ H ₈ O ₂	112	3.454
10	25.098	邻甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	108	1.035
11	25.498	对甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	108	6.203
12	25.830	邻甲氧基苯酚	C ₇ H ₈ O ₂	124	1.519
13	26.369	乙基环戊烯醇酮	C ₇ H ₁₀ O ₂	126	2.198
14	27.334	2,4-二羰基-6-甲基-庚烷	C ₈ H ₁₄ O ₂	142	2.317
15	27.653	烯丙基丙二酸	C ₆ H ₈ O ₄	144	3.325
16	27.893	乙酰丙酮甲酯	C ₆ H ₈ O ₄	144	2.054
17	29.716	2-甲氧基-4-乙基苯酚	C ₉ H ₁₀ O ₂	150	1.737
18	32.138	1,6-内醚-D-半乳糖	C ₆ H ₁₀ O ₅	162	7.579
19	33.170	2,5-二甲氧基-4-甲基苯甲酮	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180	1.300
20	35.226	5-烯丙基-1,2,3-三甲氧基苯	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208	1.233

由表3可见,生物油中可辨识的化合物有20种,生物油组成复杂,酸、水质量分数较高,呈较强的酸性,具有腐蚀性,不稳定,不能直接用作液体燃料,

只有通过催化加氢、脱氧、精制等过程才能制得与汽柴油品位相当的液体燃料,而这正是下一步研究的方向。

3 结论

木薯渣热解的主要阶段在205~480℃,热解产生大量气体,失重占失重总质量的88%左右,热解趋于完全。随着温度的升高,生物碳收率逐渐降低,生物油收率逐渐升高,当温度达到550℃时,生物油收率达到最大;随着升温速率的提高,生物油收率逐渐升高,生物碳收率逐渐下降,当升温速率为90℃/min时,生物油收率达到46%;随着氮气流量的增大,生物油收率逐渐下降,生物碳收率基本不变。木薯渣热解得到的生物油组成十分复杂,不能直接作为液体燃料,需进一步催化加氢提质制备高品位液体燃料。

参考文献

- [1] 李静,涂佳才,陈秀龙,等.木薯渣微生物降解及再利用研究进展[J].生态环境学报,2010,19(10):2506-2510.
- [2] Scott D S, et al. Pretreatment of poplar wood for fast pyrolysis: Rate of cation removal [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2000, 57(2): 169-176.
- [3] Aysep, Esin A, Ersan P. Bio-oil production from pyrolysis and steam pyrolysis of soybean-cake: Product yields and composition [J]. Energy, 2002, 27(7): 703-713.
- [4] Radovanovic M, et al. Some remarks on the viscosity measurement of pyrolysis liquids [J]. Biomass and Bioenergy, 2000, 18(2): 209-222.
- [5] 岳金方. 木薯渣热解气化的研究 [D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2007.
- [6] 马承荣, 肖波, 杨家宽. 生物质热解影响因素研究 [J]. 环境生物技术, 2005, (5): 10-12.
- [7] 傅旭峰, 仲兆平, 肖刚, 等. 几种生物质热解特性及动力学的对比 [J]. 农业工程学报, 2009, 25(1): 199-202.
- [8] 刘守新, 张世润. 生物质的快速热解 [J]. 林产化学与工业, 2004, 24(3): 95-101.
- [9] 章霖之. 生物质粉体热解制取生物油的实验研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2007. ■