

不同气氛对生物质热解的影响

辛星^{1,2}, 程晓磊^{1,2}, 樊腾飞^{1,2}, 孙振丽^{1,2}, 田文栋¹, 肖云汉¹

(1.中国科学院工程热物理研究所, 北京100190; 2.中国科学院大学, 北京100049)

摘要: 在下落式管式炉上研究两种惰性气氛(N₂和CO₂)对生物质热解产率和液体产物的影响, 测定不同气氛下的快速热解和催化热解(HZSM-5为催化剂)的产率, 并利用气质联用仪(GC/MS)分析热解油的成分。研究表明, 改变热解气氛对结果产生明显影响。CO₂对快速热解和催化热解均有不利影响, 导致液体产率降低而固定碳和结焦产率上升, 热解油的成分复杂化, 抑制热解过程的芳香环化反应, 使产物结构中出现甲氧基支链, 同时在催化热解中促进稠环芳烃的生成。

0引言

生物质快速热解技术可最大限度地获取液体产物, 产物可用作燃料或化工原料。快速热解得到的热解油因其含氧量高而带来的如热值低、腐蚀性、粘度高等缺点限制了其用途。择型分子筛(例如沸石)可在热解过程中去除热解油中的氧从而改善生物油的品质, 其中的HZSM-5或ZSM-5被认为是最有效的催化剂, 催化生成芳香烃和脂肪烃类化合物产率最高。然而催化快速热解技术会带来催化剂积炭问题, 导致催化剂快速失活, 对HZSM-5上的积炭进行研究, 发现其表面的积炭主要是短链的饱和脂肪烃, 其孔道内的积炭主要是多环的芳香烃。目前大部分热解研究都以N₂为载气, 然而不同的载气条件必然会对热解产率和液体化合物产生不同影响。ZhangH等在流化床中对不同载气对玉米芯快速热解结果的影响展开研究, 其中对比CO₂与N₂发现, CO₂下的液体产率低于N₂下, CO₂下床料的积炭较多, 生成的热解油含有更多的乙酸。在本研究中采用两种惰性气氛条件(N₂和CO₂), 考察不同的惰性气氛条件对快速热解和利用HZSM-5分子筛催化热解玉米秸秆颗粒的产率、液体产物以及催化剂积炭的影响。

1实验

1.1材料

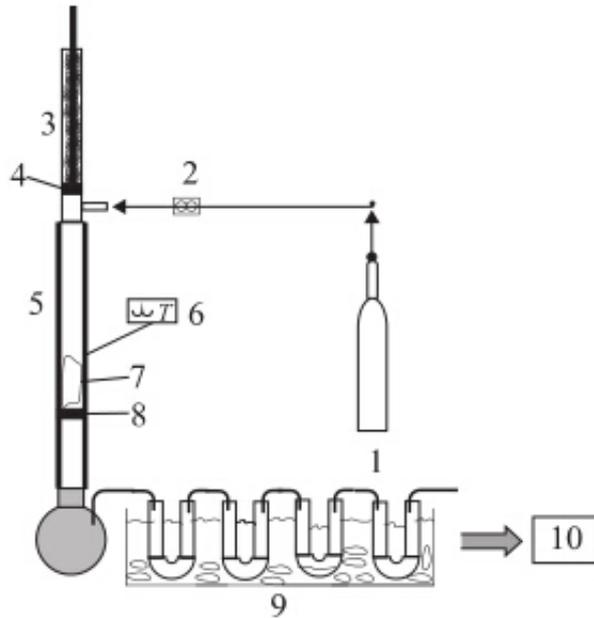
生物质原料玉米秸秆取自河北地区, 粉碎后过筛得到小于0.45mm的颗粒, 105℃烘干4h后密封保存备用。文献对玉米秸秆的性质按ASTM标准D3176—89进行测定, 见表1所示。

表1 玉米秸秆性质^[10,11]
Table 1 Characters of corn straw^[10,11]

元素分析/%					工业分析/%			成分分析/%		
[C]	[H]	[O]	[N]	[S]	挥发分	固定碳	灰分	纤维素	半纤维素	木质素
43.65	5.56	43.31	0.61	0.01	75.17	19.25	5.58	38.80	22.40	14.70

HZSM-5购自天津南化催化剂有限公司, 为2mm直径的条状分子筛, Si/Al(分子比)=50, 与催化剂对比的石英砂采用40~80目的粒径。

1.2热解过程与分析方法



1. 气瓶 2. 流量计 3. 秸秆颗粒 4. 进料器活塞
5. 石英管反应器及热电阻外套 6. 温控仪
7. 催化剂或石英砂 8. 烧结板 9. 冰浴冷凝器 10. 气质联用仪

图1 热解装置

Fig.1 Pyrolysis equipment

图1所示为热解装置，由气瓶和流量计组成的进气部分、推压进料部分、石英管和保温外套的温控热电阻加热部分以及收集液体的冷凝器组成。手动控制进料，进料量10g，在石英管反应器加热到预定温度后下推导杆使生物质颗粒缓慢下落至石英管内，以此实现生物质颗粒的快速升温 and 快速热解。

反应器为内径28mm的石英管，中部偏下100mm是一烧结板，用来放置催化剂或石英砂。热解热量由外部热电阻加热提供，热解温度由温控仪控制，置于石英管中心位置的热电偶监控温度使石英管内温度保持在500℃，经测温度石英管中部的恒温区约20cm，足以满足热解温度的要求。液体冷凝采用室温和冰浴多级冷凝方式，冷凝器内收集的热解油被CH₂Cl₂洗脱后用GC/MS仪测定。热解气体直接排放。

热解过程为将秸秆颗粒10g置于进料器内，石英管内放置20g的HZSM-5(保证原料与催化剂的质量比是1/2)，通入的气体流量为24L/h(气流在石英管内流速约2cm/s，从而保证热解气在催化剂中的停留时间约为2s)与进口气压0.3MPa，排净空气后开始加热石英管至500℃；当反应管达到预定热解温度，手动进料进行快速热解；热解反应进行20min后停止热解，继续吹扫30min以保证热解气完全冷凝。用CH₂Cl₂洗脱收集液体，生物油用0.45 μm滤膜过滤后冷藏保存以备GC/MS测定。

热解实验取3次各进行3次，求平均值。液体和固定碳的产率分别由其产量除以进料量得到，气体产率由差量法获得。因为生物油在CH₂Cl₂中分为上层的水相和下层的有机相，水相质量除以液体产量得到水相产率(水相产率不等于含水率，因为水层中富集极性有机物，例如酸类和醇类的小分子有机物)。催化剂和石英砂在马弗炉上焙烧测定积炭率，将结焦的床料称重后，置于马弗炉内900℃焙烧4h，计算整个过程的失重与催化剂质量的比值即为积炭率。

生物油的成分分析使用气相-质谱联用仪。色谱柱HP-5(30m × 0.25mm × 0.25 μm)，升温程序为40℃保持5min，然后5℃/min的升温速率到250℃，保持2min终止；氦气柱流量1.5mL/min，压力15kPa；进样量1 μL，分流比99:1；溶剂切割时间1.5min；电离源EI源温度200℃，电子轰击能量70eV，m/z扫描范围40~550；接口温度270℃。谱图对比分析定性化合物，面积归一化法定量分析。

由于CH₂Cl₂与水不互溶，本实验的GC/MS测定的是CH₂Cl₂

层富集的生物油成分，因此未测定富集在水层的极性小分子。

2结果与讨论

2.1热解产率

以石英砂为床料的快速热解用SN和SC分别代表N₂和CO₂气氛下的结果，以HZSM-5为床料的快速催化热解结果用HN和HC代表。表2为不同热解条件下玉米秸秆的产率。

表 2 热解产率 (%)
Table 2 Pyrolysis yields (%)

	液体产率	固体产率	气体产率	积炭率	水相产率
SN	46.34	25.41	28.26	0.38	36.68
SC	41.86	30.01	28.14	0.57	41.45
HN	41.69	28.84	29.47	3.95	53.35
HC	37.89	30.30	31.81	4.57	62.87

从表2可看到与N₂气氛相比，快速热解中CO₂气氛下的液体产率和水相产率下降，固体产率上升，同时气体产率基本相当，说明CO₂可促进固定碳的生成，使热解气中液体成分(有机物和水)产量减少。HZSM-5催化作用下的热解，不同气氛对热解的影响一致，N₂下的液体和水相产率高，CO₂下的固体、气体和积炭率高。因此相比于N₂，无论快速热解还是催化热解CO₂气氛下，液体产率均降低，固定碳和结焦产率均上升。其原因可能是CO₂参与到热解与催化反应过程，引入了多余的碳原子，降低了有效氢指数，从而导致生成更多的固体产物，对热解液化产生负面影响。另一方面，对比快速热解和快速催化热解发现，无论是N₂还是CO₂气氛，存在HZSM-5时，均发生快速热解的液化产率下降，固定碳、气体以及水分的产量增加，同时催化剂上的积炭率是石英砂的10倍，说明气氛的改变并未影响HZSM-5对热解气催化反应的途径。

2.2快速热解与催化热解的产物比较

A.Pattiya等研究了一系列催化剂(ZSM-5、Al-MCM-41、Al-MSU-F、ZnO、ZrO₂、Ce)对生物质的催化作用，发现HZSM-5的去氧和芳香化效果最佳。在HZSM-5的催化作用下，在快速热解中生成的酮、脂和酸等被裂解、去氧，环化成芳香烃，如果催化剂的用量偏少还会有少量含氧有机物的存在。生物油的成分分析用GC/MS测定热解油中各成分的峰面积，利用峰面积百分比代表各组分的产率。

表3为快速热解与催化热解的生物油成分比较。无论是N₂还是CO₂气氛下的催化热解，催化热解油的主要成分均为芳香烃、苯酚等，产物集中在芳香烃和酚类两种物质，此外还有一定量的烷烃。

表3 快速热解与催化热解的产物比较

Table 3 Compare of components from fast pyrolysis and catalytic pyrolysis products

峰面积/%	SN	SC	HN	HC
酮类	12.22	17.63	0.24	0
酯类	0	0.75	0	0
芳香类	5.91	1.17	83.91	79.74
酚类	65.8	44.27	12.30	17.44
醇类	2.04	6.58	0.34	0
链烃类	6.60	12.66	2.32	2.41
醛类	0.26	0	0	0
酸类	0.39	1.92	0	0
杂环	6.04	14.15	0.89	0.41
其他	0.74	0.87	0	0

从表3可见，在HZSM-5的催化作用下酮类和酚类产量逐渐减少趋于消失，出现相同现象的还有酸类、烃类和杂环类等非芳香类产物；同时，芳香类产量大幅增加。因此在快速热解中形成的酮、脂和链烃等被HZSM-5催化生成芳香类化合物，热解过程中的环构芳香化成为主要过程，来自纤维素和半纤维素的热解中间物生成芳香烃。同时，催化热解结果中酚类产率的下降说明HZSM-5对生成苯酚的热解中间产物也有去氧和芳香化作用。

2.3不同气氛下快速热解油的成分比较

从图2中各类产物的比重来看，酚类、酮类和杂环等含氧有机物是快速热解的主要产物，酚类约占50%，其酸性和含氧有机物的反应活性是快速热解生物油易变质、腐蚀性的原因；另一方面价值高的芳香类、醇类以及链烃比重较低，提纯困难。 N_2 和 CO_2 气氛较为明显的差异是： CO_2 抑制了酚类和芳香物质的产生，促进了酮类和杂环成分的生成。由于呋喃、直链烃以及含羰基的成分主要来自纤维素和半纤维素，而酚类主要来自木质素，因此其原因可能是 CO_2 具有抑制热解中间产物芳香环化的作用，杂环类物质的增加也和 CO_2 参与了热解中间产物的异构化有关。

N_2 和 CO_2

气氛下的热解分别确定了69种和74种热解油成分。酚类的主要成分是苯酚以及带有1~3个支链的苯酚同系物，支链主要有甲基和乙基， CO_2 出现了带甲氧基支链的苯酚，这是在 N_2

气氛热解中不存在的，这也进一步证实 CO_2

参与了

热解中间物的

异构环化过程。酮类产物的

碳链长度在3~7之间，羟基和乙酰氧基的支链同样也只

在 CO_2 气氛中生成。芳香烃产物方面， CO_2 气氛下的产物种类和产量比 N_2

下少，同时也有甲氧基支链的出现。链烃类产物是碳链长度在8以上的烷烃和烯烃，碳链长度在10以上的链烃产物绝大部分， CO_2

抑制了芳香环化，使链烃产量增加。杂环产物主要是呋喃类和苯并呋喃。其他的酯类、醇类和酸类也主要是长链。短

链组分尤其是酸类在本实验中未被测出，原因在于富集的是非极性有机物，短链的酸被水层富集，本实验中的色谱柱不适于测定水相成分。

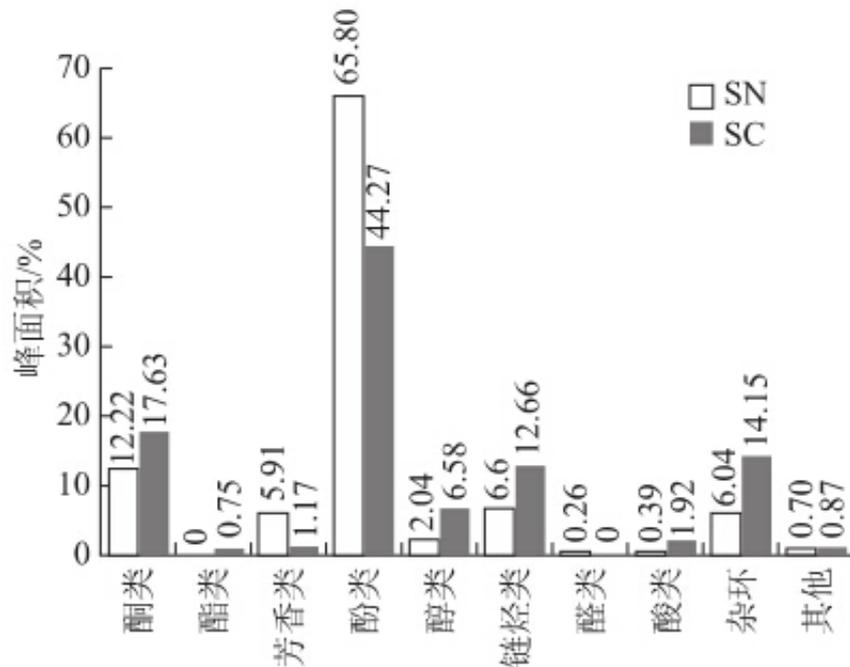


图2 快速热解油成分分类

Fig. 2 Different components of fast pyrolysis oil

2.4不同气氛下催化热解油的成分比较

为了细化快速催化热解的产物，催化热解油采用不同于2.3节的分类方法，如图3。HZSM-5的选择催化作用将快速热解的产物(酚类、杂环、含氧有机物)芳香环化，因此其产率降低，甚至为零。此外，快速热解的芳香烃主要是单环和少量的双环和三环，这和催化条件下生成的大量稠环芳烃形成鲜明对比。

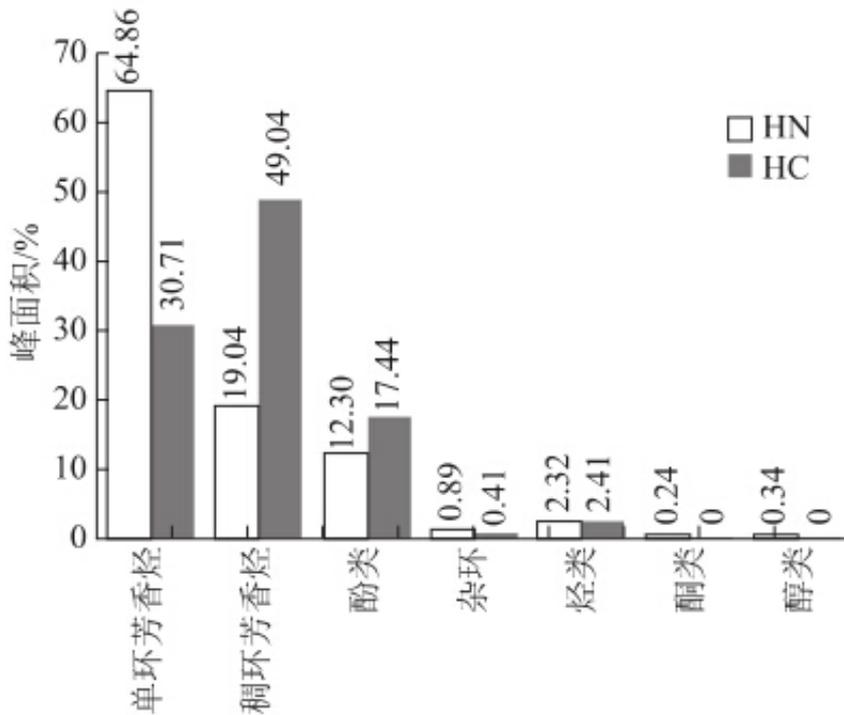


图3 催化热解生物油成分分类

Fig. 3 Different components of catalytic pyrolysis oil

由图3可见， CO_2 气氛促使稠环芳烃的生成而单环芳烃减少，同时对本应生成苯酚的热解中间产物的芳香化作用减弱，使HZSM-5对含氧有机物的催化作用减小。因此在催化热解中， CO_2 气氛也是不利条件。

N_2 和 CO_2 气氛下的催化热解分别确定了56种和46种热解油成分。单环芳烃产物中，主要是甲苯和二甲苯，而 CO_2 气氛生成的单环芳烃种类较多，使产物结构复杂化。稠环芳烃产物主要是萘、苝以及蒽、菲等三环芳烃， CO_2 促使生成更多的稠环芳烃，而其原因须进一步理解 CO_2 参与催化热解的机理来阐明。

3结论

无论快速热解还是催化热解，与 N_2 相比 CO_2 气氛都表现出不利于热解的影响。产率方面， CO_2 相比较于 N_2 气氛促使液体产率降低(4%~5%)，而固定碳和结焦产率上升。快速热解油与催化热解油的成分比较方面，快速热解油的主要成分是酚类、酮类和杂环等含氧有机物，芳香烃主要是单环和少量稠环芳烃，然而在HZSM-5催化热解下则生成大量稠环芳烃。催化热解油的主要成分集中在芳香烃和酚类两种物质，另外还有一定量的烷烃；单环芳烃产物主要是甲苯和二甲苯，稠环芳烃产物主要是萘、苝以及蒽、菲等三环芳烃。 CO_2 气氛对热解油的影响方面，与 N_2 相比快速热解中 CO_2 气氛抑制了酚类和芳香烃的产生，使酮类、链烃和杂环等成分比重增加，并且使产物结构中出现甲氧基支链。催化热解中 CO_2 气氛抑制了HZSM-5的去氧和芳香化催化作用，同时促进稠环芳烃的生成，单环芳烃的生成减少，并且单环芳烃种类较多，使产物结构复杂化。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/89468.html>