

doi:10.3969/j.issn.0253-2417.2016.04.005

棕榈壳热解失重特性及动力学研究



CHANG Guo-zhang

常国璋^{1,2}, 黄艳琴^{1*}, 谢建军¹, 阴秀丽¹, 吴创之¹

(1. 中国科学院广州能源研究所; 中国科学院可再生能源重点实验室, 广东广州 510640;

2. 中国科学院大学, 北京 100039)

摘要: 采用热重-红外联用(TG-FTIR)、裂解-气相色谱/质谱联用(Py-GC/MS)技术和小型固定床装置,考察了棕榈壳的热解失重过程和产物特性,并进一步评价了热解半焦的气化反应性。结果表明:棕榈壳热解失重过程大致分为干燥(25~236℃,3.42%)、主失重(236~400℃,52.31%)和炭化(400~850℃,14.90%)3个阶段,1.5级或2级反应可以较好描述棕榈壳热解反应的主失重过程;升温速率10~30 K/min下,反应表观活化能为67.63~76.47 kJ/mol;热解过程主要气体产物的释放量顺序分别为CO₂、H₂O、CH₄和CO;600~850℃下,棕榈壳主要热解产物为液相产物,其质量产率36.8%~50.9%,能量产率41.3%~58.9%,主要组分包括苯酚、乙酸、十八烷酸、十六烷酸、4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚等物质,其中苯酚GC含量较高(12.56%~15.49%),这可能主要与原料木质素的含量较高有关;固相产物的质量和能量产率分别为20.6%~26.7%和27.4%~35.0%,其CO₂气化反应性相对低于稻秆、木粉等常见生物质。

关键词: 棕榈壳;热解;产物特性;CO₂气化反应性;动力学

中图分类号: TQ35;TK6

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2016)04-0031-10

引文格式: 常国璋,黄艳琴,谢建军,等. 棕榈壳热解失重特性及动力学研究[J]. 林产化学与工业,2016,36(4):31-40.

Kinetic Analysis of Palm Kernel Shell during Pyrolysis Reaction

CHANG Guo-zhang^{1,2}, HUANG Yan-qin¹, XIE Jian-jun¹, YIN Xiu-li¹, WU Chuang-zhi¹

(1. Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The pyrolysis characteristics, mechanism, and products properties of palm kernel shell (PKS) in a bench-scaled fixed bed reactor were investigated by using thermogravimetry-Fourier transform infrared spectroscopy (TG-FTIR), pyrolysis-gas chromatography and mass spectrometry (Py-GC/MS). TG results showed that the pyrolysis of PKS could be divided into three steps, which included drying(25–236 °C, 3.42%), main weight loss(236–400 °C, 52.31%), and carbonization(400–850 °C, 14.90%) stage. The main mass loss stage of PKS pyrolysis was controlled by 1.5 or 2 order reaction model, and the apparent activation energies at heating rates of 10–30 K/min were 67.63–76.47 kJ/mol. The gaseous products were evolved with the sequence of CO₂, H₂O, CH₄, and CO. The quantitative results showed that liquid was the primary pyrolysis product at 600–850 °C, with the mass yield of 36.8%–50.9% and energy yield of 41.3%–58.9% according to original material. Py-GC/MS results indicated that the main components of liquid products were phenol, acetic acid, octadecanoic acid, n-hexadecanoic acid, 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol, etc.. It was notable that phenols had a higher relative content, accounting for about 12.56%–15.49%. Biochar was an important by-product of PKS pyrolysis, with the mass and energy yield of 20.6%–26.7% and 27.4%–35.0%, respectively. The CO₂ gasification reactivity of PKS char was lower than that of rice straw char and wood char.

Key words: palm kernel shell; pyrolysis; products characteristics; CO₂ reactivity; kinetics

收稿日期:2015-08-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51176194);广东省战略新兴产业项目(2012A032300019)

作者简介:常国璋(1986—),男,山东章丘人,博士生,主要从事生物质高效气化工艺研究;E-mail:changgz@ms.giec.ac.cn

* 通讯作者:黄艳琴(1983—),副研究员,硕士生导师,主要从事生物质热化学转化研究;E-mail:huangyq@ms.giec.ac.cn.

生物质气化技术是实现生物质能分布式利用的重要方式。近年来,我国在生物质气化技术研究领域取得了显著进步,国内已成功建设了多个商业项目^[1],取得了一定的经济和环境效益。木片是最常用的生物质气化原料,木片气化炉的运行技术已臻于成熟,但原料的单一化必然会导致原料价格的波动,从而影响气化利用过程的经济性^[2]。因此,拓展气化原料种类,对于生物质气化利用的商业运行具有积极的意义。棕榈是重要的油类作物,在东南亚广泛种植,我国海南省于2012年成功引种棕榈,并开花结果。棕榈壳是棕榈油加工过程中产生的固体废弃物,产量巨大,且能量密度较高,是一种理想的生物质热解气化原料。近年来,在棕榈壳的热化学利用领域,研究者重点进行了热解制油、混合燃烧和活性炭制备与表征方面的研究。其中,Yang等^[3]研究了棕榈废弃物的热解过程,重点分析了热解制氢的潜力及实验条件;Chaivatamaset等^[4]在流化床上研究了棕榈壳与玉米芯混烧的结焦特性;Saikaew等^[5]考察了棕榈壳等生物质与煤混烧过程中的NO_x和N₂O的释放特性;Rahman等^[6]通过管式炉实验,得到了不同温度对棕榈壳炭化过程微孔结构的影响,并研究了棕榈壳焦对铬的吸附性能。目前,关于棕榈壳气化利用的研究相对较少,缺乏热解气化特性的基础数据。与常见的农、林业废弃物(秸秆、木粉等)相比,棕榈壳的木质素含量较高,组分不同,生物质的热解气化特性也势必不同。因此,本研究利用同步热重-红外联用技术(TG-FTIR)、裂解-气相色谱/质谱联用(Py-GC/MS)技术和小型固定床装置,详细探讨了棕榈壳的热解失重过程和产物特性,并进一步通过热重分析评价了热解半焦的气化反应性,旨在获取棕榈壳热解气化特性的基础数据,为棕榈壳气化装置的设计和运行提供理论支持。

1 实验

1.1 原料

实验原料为棕榈壳(PKS),产自印度尼西亚。实验前,首先对原料进行简单水洗处理,除去其表面附着的泥沙,然后进行机械粉碎,选取粒径不大于178 μm的样品置于105℃下烘干24 h后,放于干燥皿中备用。对原料进行工业分析、元素分析和热值分析。元素分析结果为C 50.73%、H 5.97%、O 42.83%(差减法计算)、N 0.36%和S 0.06%;工业分析结果为:挥发分75.21%、固定碳22.74%和灰分2.05%;热值分析结果为:高位热值(Q_{HHV})20.35 MJ/kg。

相对于麦秆、稻草和松木等一般生物质,棕榈壳原料的碳元素、固定碳含量和热值相对较高,而木质素质量分数44.0%~50.7%明显高于上述生物质(14%~28%)^[7-10]。棕榈壳灰分质量分数明显低于秸秆类生物质^[9,11],主要由Ca(5 854 μg/g)和K(1 637 μg/g)等元素组成。

1.2 热解产物的定性分析

1.2.1 热重-红外联用(TG-FTIR)实验 联用Netzsch STA449 F3 Jupiter型热重分析仪(TG)和Bruker Tensor 27型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),考察棕榈壳热解挥发产物的释放规律。实验的样品量为(25±1)mg,载气为高纯N₂(99.999%),流量60 mL/min;热解温度25~850℃,升温速率分别为10、20和30℃/min。热解过程所得气相产物通过保温管道(220℃)迅速通入FT-IR,进行扫描分析。FT-IR的扫描波数范围为600~4500 cm⁻¹,分辨率为2 cm⁻¹,检测器为Mercury cadmium telluride液氮检测器。

1.2.2 裂解-气相色谱/质谱联用(Py-GC/MS)实验 采用Agilent 7890A-5975C型裂解器-气相色谱/质谱联用仪,考察棕榈壳热解焦油的析出规律。裂解器温度分别设为600、700和800℃,停留时间10 s;高纯He为载气,流量1 L/min,防止焦油发生二次作用。GC/MS的升温程序为:40℃(停留2 min)、以10℃/min升温至300℃(停留33 min)。采用HP-5MS型色谱柱,规格为12 m×0.2 mm×0.33 μm。质谱仪的离子化方式采用EI模式,能量70 eV,质荷比的检测范围设为20~450。

1.3 热解产物的定量分析

利用小型固定床装置考察棕榈壳热解三相产物的分布规律。热解反应器为内径4 cm、壁厚1.5 cm的石英管,采用电加热和热电偶控温。每次精确称量原料5 g,平铺于样品舟中,置于反应器未加热端。载气为高纯N₂,流量200 mL/min,实验开始前吹扫30 min。热解温度分别设为600、650、700、750、800和850℃。待热解温度稳定后,迅速将样品舟推入反应器中心区热解,至热解反应结束后,将反应器从炉中取出,置于空气中风冷,每组实验平行2~3次,取平均值。

热解产气量由排水法确定,气体组分由 Agilent 7890A 型气相色谱仪测定,气体质量为各组分质量之和;固体(半焦)质量由称重法得到;液体产物由冰水浴下的异丙醇吸收,其质量由差减法得到。需要注意的是,在进行液体产物热值分析时,需要先除去水分和异丙醇:加入过量的无水硫酸钠除水后,置于 60 °C 下烘干 4 h 除去异丙醇,除去水分和异丙醇后的液体成分为热解焦油(以下简称“焦油”)。焦油和半焦的热值由 IKA-Werke C2000 型氧弹量热计测得,气体的热值为各组分热值之和。

热解三相产物的质量产率和能量产率计算公式如下:

$$Y_m = m_x / (m_0 - m_{\text{ash}}) \times 100\% \quad (1)$$

$$Y_E = Q_{\text{HHV},x} / Q_{\text{HHV},0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: Y_m —质量产率,%; m_x —热解气相、液相或扣除灰分的固相产物的质量, g; m_0 —原料质量, 5 g; m_{ash} —灰分质量, 0.1 g; Y_E —能量产率,%; $Q_{\text{HHV},x}$ —热解气相、液相或固相产物的高位热值, kJ/kg; $Q_{\text{HHV},0}$ —原料热值, 20.35 MJ/kg。

1.4 热解半焦的气化反应性评价

利用 Netzsch STA449 F3 Jupiter 型热重分析仪,考察不同温度下棕榈壳原位半焦 CO_2 气化反应性的变化规律。气化温度为 850、900 和 950 °C,每组实验的原料量为 12 ~ 15 mg。载气为高纯 N_2 ,流量 60 mL/min,实验前吹扫 40 min。20 °C/min 下,由 30 °C 升至目标温度,待恒定后,切换载气为高纯 CO_2 ,流量 120 mL/min,进行恒温气化反应,至样品质量恒定后结束。

以气化反应性指数(R_s)和完全转化所需时间($t_{100\%}$)进行棕榈壳热解半焦的 CO_2 反应性评价。 R_s 的计算式如下^[12]:

$$R_s = 0.5 / t_{50\%} \quad (3)$$

式中: $t_{50\%}$ —气化焦达到 50% 转化率所需要的反应时间, min。

2 结果与讨论

2.1 TG-FTIR 分析

2.1.1 热解失重过程 不同升温速率下棕榈壳热解过程的 TG 和 DTG 曲线如图 1 所示。由图 1 可得,棕榈壳的热解过程大致分为 3 个阶段(以 20 K/min 为例):第一阶段 25 ~ 236 °C (失重 3.42%) 为原料的干燥过程,该过程主要是自由水和结合水的析出;第二阶段 236 ~ 400 °C (失重 52.31%) 是热解的主要失重阶段,该阶段的热解失重速率迅速增加,失重占总失重的 74.06%,对应于原料中半纤维素、纤维素和部分木质素的分解,生成小分子气体、芳香烃衍生物和大分子焦类物质的过程^[13];第三阶段 400 ~ 850 °C (失重 14.90%) 为热解半焦的炭化阶段,该阶段的失重主要来源于剩余木质素的分解,大量木质素分子脱氢形成自由基,该过程有利于缩合反应的进行,进而生成更大结构的分子单元。

从图 1 可以看出,随着升温速率的提高,热解过程的主失重区向高温侧移动,且失重速率逐渐增大,这是由于反应时间缩短和传热效应滞后所致。当升温速率分别为 10 和 30 K/min 时,热解残余物产量为 29.94% 和 26.94%,最大失重速率为 6.67 和 20.23%/min,说明升温速率的提高,可以适当增加棕榈壳原料的热解程度。

DTG 曲线表明,棕榈壳的热解过程存在 2 个数值接近的失重速率峰,对应的热解温度、失重速率值分别为 298 °C、10.94%/min 和 366 °C、14.57%/min。有研究表明^[13-15],松木屑热解过程存在 1 个失重速率峰(365 °C、29.9%/min),而麦秆存在 2 个数值差异较大的失重速率峰(约 294 °C、7%/min 和 344 °C、16.7%/min)。热解失重峰的数量和数值差异主要与生物质的组分差异有关, Lee 等^[16]研究得出,生物质热解主失重区的第一个失重峰主要对应于半纤维素的热解反应,第二个峰对应于纤维素的热解。吕当振等^[11]认为,纤维素的含量越高,热解过程的失重速率越大;木质素含量越高,失重峰出现越早,这是由于木质素热解温度范围较宽所致。总体来说,相对于麦秆和松木等常规生物质,棕榈壳热解的失重峰出现较早,但最大失重速率较小。

2.1.2 主要气相产物的析出规律 通过红外吸收峰的特征波长与物质的对应关系,可以观察生物质热解过程挥发性产物的释放规律。另外, FT-IR 技术还可以与 TG 曲线相互验证,推测热解反应的机理。图 2 为棕榈壳热解过程不同时期挥发性产物的析出曲线(20 K/min)。

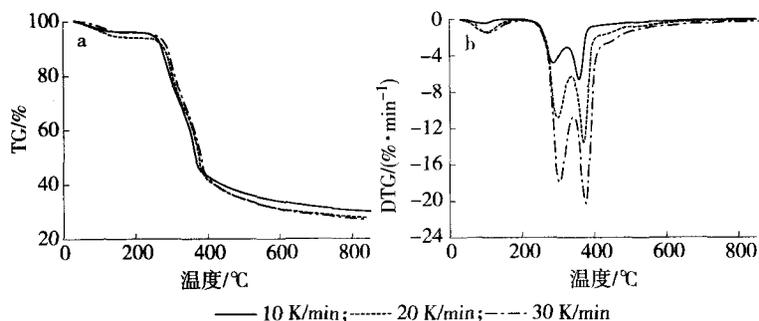


图1 棕榈壳热解过程的TG(a)与DTG(b)曲线
Fig.1 TG(a) and DTG(b) curves for PKS pyrolysis at different heating rates

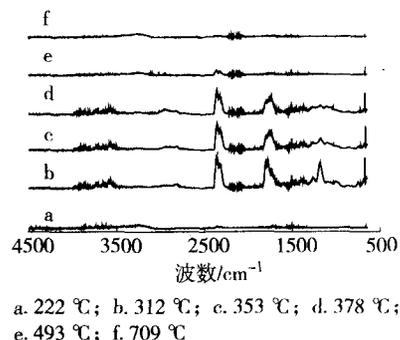


图2 棕榈壳热解过程挥发产物的FT-IR谱图
Fig.2 FT-IR spectra for the volatile components in vapor phase of PKS pyrolysis

从图2可以看出,在热解初期(222 °C),1500~1300 cm^{-1} 和4000~3500 cm^{-1} 处存在相对较强的吸收峰,主要对应原料中结合水的释放。随着热解温度的升高(312~378 °C),位于2400~2240 cm^{-1} 、1850~1600 cm^{-1} 和1500~1230 cm^{-1} 处的吸收峰变强,分别由O=C=O反对称伸缩振动、C=O振动、C—O和C—H振动产生^[17-18],对应于CO₂和醛酮类、羧酸类等焦油物质的出现。该过程主要由于原料发生一系列脱羧、脱羟、脱羰反应,生成的大分子物质又发生二次裂解,共同生成CO₂、CO和H₂等小分子气体。木质素逐渐参与热解反应,3000~2750 cm^{-1} 处的C—H伸缩振动变得明显,代表CH₄等小分子烃类气体的出现;1000~1300 cm^{-1} 、3550~3650 cm^{-1} 处的吸收峰分别为C—O伸缩振动和O—H的伸缩振动所产生,代表着酚类物质的生成^[19]。在热解反应后期(493~709 °C),焦油组分的吸收峰消失,主要的热解产物为CO₂和CO,热解后期CO的产生,主要与醚基断裂、焦油裂解、挥发分与半焦中碳的还原反应有关。

棕榈壳热解过程中主要气体产物的释放规律如图3所示。

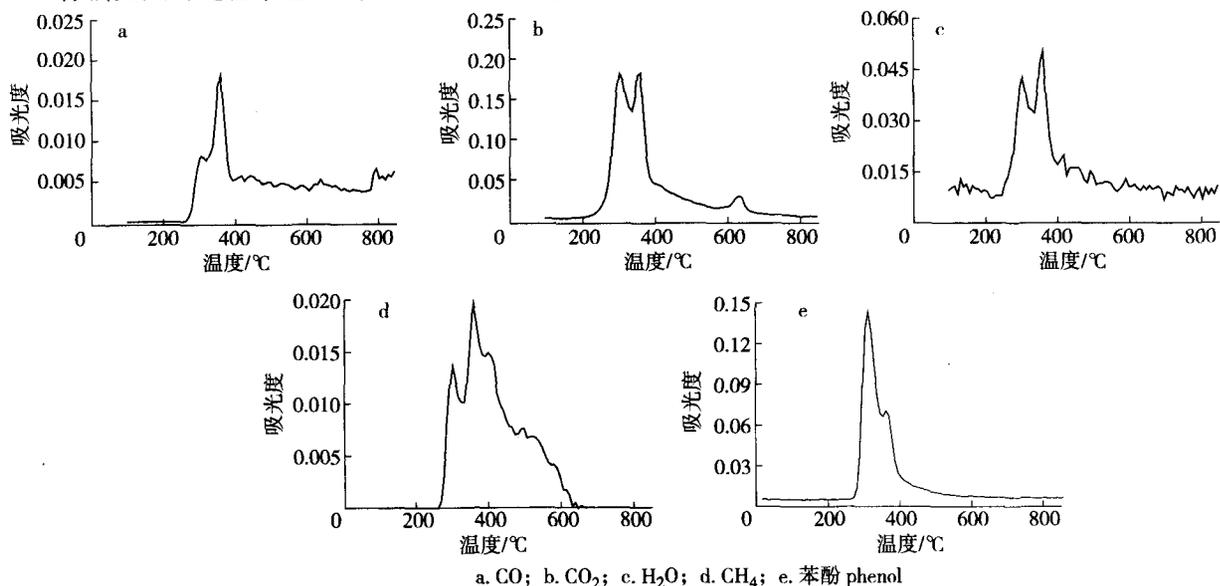


图3 棕榈壳热解过程中主要气相产物的释放规律
Fig.3 Evolution of gaseous products released from PKS pyrolysis

CO₂是棕榈壳热解过程中释放量最大的气体产物,主要来源于原料和焦油产物中羧基的裂解反应^[20],释放量峰值出现在320和370 °C附近;CO的生成主要与原料中羰基、醚基的裂解有关^[21];热解温度小于200 °C时,H₂O的释放主要来源于原料中自由水和结合水的析出,当温度超过350 °C后,主要由初级焦油的裂解(主要是酸类)、缩合反应所致,该阶段H₂O的产生使得水蒸气转化反应右移,这是热解过程在320 °C附近出现短暂CO释放峰的重要原因,可以有效提高热解过程的碳转化率;CH₄的释放

与脱烷基、芳环缩聚和甲氧基的断裂有关^[14,22]。苯酚是热解过程中产生的主要酚类物质,主要来源于木质素中对烷基结构的裂解^[8,23],另外,愈创木基结构侧链的断裂也会产生。

2.2 Py-GC/MS 分析

利用 Py-GC/MS 考察棕榈壳热解焦油随温度变化的释放规律,选择温度分别为 600、700 和 800 °C,所得总离子流谱图如图 4 所示,采用面积归一化法对各成分进行半定量分析,主要组分的结果列于表 1。

图 4 表明,棕榈壳在 600 °C 下热解的焦油中共检测出 152 种化合物,700 和 800 °C 分别减少至 145 和 127 种,同时随着温度的升高,每种物质对应的峰面积逐渐减小,表明提高温度可以降低焦油中化合物的种类和含量。由表 1 可知,棕榈壳 600~800 °C 热解焦油中 GC 含量较高的化合物包括苯酚、乙酸、十八烷酸、4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚和十六烷酸等物质。

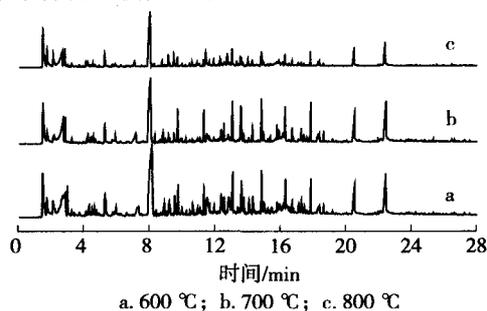


图 4 PKS 热解焦油的 Py-GC/MS 总离子流图
Fig. 4 Total ion chromatogram obtained by Py-GC/MS of PKS

表 1 棕榈壳热解焦油的主要组分及 GC 含量

Table 1 Main chemical constituents and its relative contents of bio-oils from PKS pyrolysis

保留时间/min retention time	焦油组分 components of bio-oil	分子式 molecular formula	相对分子质量 molecular weight	GC 含量/% GC content		
				600°C	700°C	800°C
1.76	2-壬酮 2-nonanone	C ₉ H ₁₈ O	142.24	—	—	2.90
2.14	乙酸乙烯酯 vinyl acetate	C ₄ H ₆ O ₂	86.09	—	—	1.31
2.15	2,3-丁二酮 2,3-butanedione	C ₄ H ₆ O ₂	86.09	0.63	2.43	—
2.77	乙酸 acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	60.05	6.76	7.55	6.48
2.90	羟基丙酮 hydroxyacetone	C ₃ H ₆ O ₂	74.08	1.64	1.30	1.82
5.29	糠醛 furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96.08	1.88	1.28	1.72
7.18	1,2-环戊二酮 cyclopentane-1,2-dione	C ₈ H ₁₂ O ₂	140.18	2.01	1.74	1.03
8.07	苯酚 phenol	C ₆ H ₆ O	94.11	12.56	13.55	15.49
8.84	3-甲基-1,2-环戊二酮 3-methyl-1,2-cyclopentanedione	C ₆ H ₈ O ₂	112.13	0.95	1.08	0.64
9.19	2-甲基苯酚 phenol,2-methyl-	C ₇ H ₈ O	108.14	0.49	1.23	1.03
9.52	4-甲基苯酚 phenol,4-methyl-	C ₇ H ₈ O	108.14	0.62	1.12	1.28
9.75	愈创木酚 guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	124.14	2.06	1.61	0.75
11.33	2-甲氧基-4-甲基苯酚 2-methoxy-4-methylphenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	138.16	1.75	1.05	0.56
11.52	邻苯二酚 pyrocatechol	C ₆ H ₆ O ₂	110.11	1.49	2.37	2.79
12.39	3-甲氧基邻苯二酚 3-methoxy-1,2-benzenediol	C ₇ H ₈ O ₃	140.14	1.31	2.21	1.58
12.56	4-乙基-2-甲氧基苯酚 4-ethyl-2-methoxyphenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	152.19	0.91	0.69	0.50
12.83	4-甲基邻苯二酚 4-methylcatechol	C ₇ H ₈ O ₂	124.14	1.44	2.16	2.17
13.08	4-烯丙基-2-甲氧基-苯酚 4-hydroxy-3-methoxystyrene	C ₉ H ₁₀ O ₂	150.17	2.22	2.34	1.37
13.60	2,6-二甲氧基苯酚 2,6-dimethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	154.16	2.98	3.29	1.36
14.10	4-乙基间苯二酚 4-ethylresorcinol	C ₈ H ₁₀ O ₂	138.16	—	1.02	1.78
14.27	4-羟基-2-甲氧基苯甲醛 4-hydroxy-2-methoxyb	C ₈ H ₈ O ₃	152.15	—	1.30	1.04
14.31	2-甲氧基-4-(1-丙烯基苯酚) phenol, 2-methoxy-4-propenyl-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164.20	1.14	1.29	1.87
14.84	香草酸 vanillic acid	C ₈ H ₈ O ₄	168.15	2.19	—	—
14.88	异丁香酚 isoeugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164.20	1.23	2.82	—
14.98	羟苯甲酸甲酯 methylparaben	C ₉ H ₈ O ₃	152.15	0.85	—	1.20
15.63	β-D-别吡喃糖 β-D-allose	C ₆ H ₁₂ O ₆	180.16	0.27	1.01	1.51
15.80	4-乙基联苯 4-ethylbiphenyl	C ₁₄ H ₁₄	182.26	1.10	—	—
15.91	2,5-二羟基-4-异丙基-2,4,6-环庚三烯-1-酮 2,5-dihydroxy-4-isopropyl-2,4,6-cycloheptatrien-1-one	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180.20	—	1.23	1.51
15.99	1,6-脱水吡喃葡萄糖 1,6-anhydro-β-glucopyranose	C ₆ H ₁₀ O ₅	162.14	1.73	1.00	1.06
16.30	(E)-1,2-二苯乙烯 (E)-stilbene	C ₁₄ H ₁₂	180.25	2.40	—	—
16.33	2,5-二甲氧基-4-甲基苯甲醛 2,5-dimethoxy-p-tolualdehyde	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180.20	—	2.33	1.40
17.87	4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194.23	3.87	3.02	2.17
20.55	十六烷酸 palmitic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.42	3.95	2.80	2.73
22.46	十八烷酸 stearic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.48	6.10	4.66	4.51

依据焦油成分的分析结果,得到棕榈壳热解焦油中化合物的类别组成如表2所示。表2显示,棕榈壳600~800℃热解焦油的主要组分均主要包括酚类、酸/醇类、醛/酮类、酯类、碳氢化合物、呋喃类等。对比得出,热解焦油中酚类的GC含量较高,为48.21%~53.24%,这跟棕榈壳中木质素含量较高有关,已有研究表明,酚类主要源自木质素的裂解^[23];在酚类产物中,苯酚的含量优势明显,为12.56%~15.49%。酸/醇类和醛/酮类GC含量分别为12.74%~17.42%和9.44%~13.02%,分别源自半纤维素的热解和单糖环的裂解反应^[19];呋喃类物质的生成与半纤维素裂解产物中4-O-甲基-D-葡萄糖醛酸的二次作用有关^[24]。随着温度的升高(主要为600~700℃),焦油产物的分子链存在缩短的趋势,长链羧酸类物质相对减少,而小分子的醛酮类物质有所增加。

表2 棕榈壳热解焦油的组分种类与GC含量

Table 2 Varieties and relative content of bio-oils from PKS pyrolysis

温度/℃ temperature	酚类/% phenols	酸、醇类/% acids, alcohols	醛、酮类/% aldehydes, ketones	酯类/% esters	碳氢化合物/% hydrocarbons	呋喃类/% furans	其它/% others
600	48.21	17.42	9.44	2.78	5.57	2.78	13.30
700	53.13	12.62	11.50	2.98	5.56	2.98	10.30
800	53.24	12.74	13.02	3.58	4.68	3.58	8.80

2.3 热解产物分析

2.3.1 热解产物的质量和能量产率分布 不同温度下棕榈壳热解反应三相产物的质量和能量产率分布如表3所示。由质量产率分布可得,随着热解温度的升高(600~850℃),棕榈壳热解的气体产率明显增加(22.4%~42.6%),液相产物(焦油)产率降低(50.9%~36.8%),而固相产物(半焦)产率稍有下降(26.7%~20.6%)。表明提高热解温度可以增加焦油的二次裂解,增加气体产率。能量产率分布的结果显示,随着热解温度的升高,焦油和固相产物的能量产率逐渐下降(59.8%~41.3%、35.0%~27.4%),而气相产物的能量产率迅速升高(6.1%~31.3%)。热解产物能量分布的变化趋势与质量分布的变化趋势一致。

由表3可得,600~850℃下,液相产物为棕榈壳热解的优势产物,其质量和能量产率均高于稻秆(300~700℃,质量产率约32%~45%、能量产率约30%~40%)^[25],竹子(300~700℃,质量产率约15%~25%、能量产率约16%~29%)^[26]等生物质,且明显高于气相和固相产物。因此,在棕榈壳气化利用过程中,如何减少气相产物中的焦油含量将是需要重点关注的问题之一。

表3 棕榈壳热解三相产物的质量与能量分布

Table 3 The mass yield and energy yield of products from PKS pyrolysis

温度/℃ temp.	质量产率 mass yield/%			能量产率 energy yield/%		
	气相 gas	液相 liquid	固相 solid	气相 gas	液相 liquid	固相 solid
600	22.4 ± 1.4	50.9 ± 2.5	26.7 ± 1.5	6.1 ± 1.5	59.8 ± 2.1	35.0 ± 1.7
650	27.8 ± 1.3	48.8 ± 2.3	24.9 ± 1.0	10.3 ± 1.5	56.2 ± 2.0	33.6 ± 1.6
700	32.3 ± 1.8	45.5 ± 3.2	24.1 ± 1.4	15.3 ± 2.0	52.4 ± 3.1	32.3 ± 3.9
750	35.2 ± 1.7	44.8 ± 2.8	22.8 ± 1.1	20.5 ± 3.5	49.2 ± 3.5	30.3 ± 4.2
800	39.4 ± 0.9	40.6 ± 1.8	21.0 ± 0.9	26.7 ± 4.0	45.5 ± 2.8	27.9 ± 1.9
850	42.6 ± 1.3	36.8 ± 2.2	20.6 ± 0.9	31.3 ± 2.0	41.3 ± 1.0	27.4 ± 2.1

2.3.2 气体的组成与热值 图5给出了不同温度下棕榈壳热解的气体特性。由图5可知,当热解温度由600℃升至850℃时,棕榈壳热解气体的体积产率由162 mL/g增至415 mL/g(以原料质量计,下同),增加了156%;气体热值由8.62 MJ/m³增至16.77 MJ/m³,增加了94.5%。说明提高热解温度可以显著增加气体的体积产率和热值。图6为不同温度下棕榈壳热解气体的组成。由图6可知,在热解气体的组成中,CO的体积分数随热解温度的升高而逐渐增加,这可能与半焦中醚基在700℃附近的断裂作用有关^[20],当热解温度超过750℃后,CO的体积分数基本稳定于48%~49%;CO₂的体积分数随温度的升高而迅速降低,这是热解气体热值增加的主要原因;热解气中的H₂主要来源于半焦缩聚、初

级焦油和烃类气体的裂解反应,其体积分数随温度的升高而逐渐增加;小分子烃类气体的产生主要与半焦中烷基与甲氧基的脱除、焦油重整等作用有关^[14],随着温度的升高,CH₄ 体积分数逐渐增加,而 C₂ ~ C₆ 化合物在 750 °C 时达到极大值后逐渐降低。

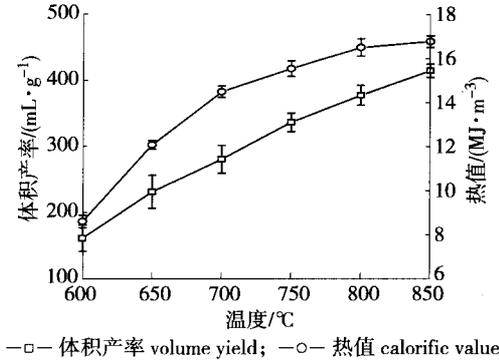


图5 棕榈壳热解气体特性

Fig.5 The properties of non-condensable gaseous products from PKS pyrolysis

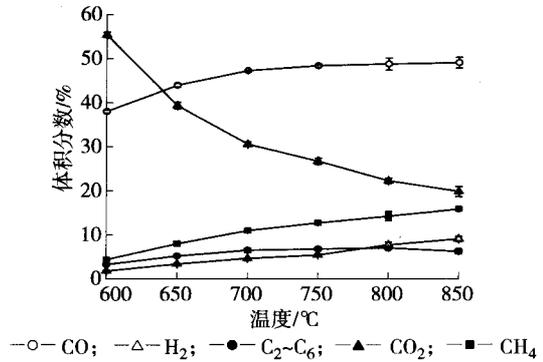


图6 不同温度下棕榈壳热解气体组成

Fig.6 The gas composition of PSK pyrolysis at different temperature

2.3.3 半焦的 CO₂ 气化反应性 图7 为棕榈壳原位半焦 CO₂ 气化反应的碳转化率与时间、反应速率与碳转化率的关系,气化反应性的典型参数如表4 所示。

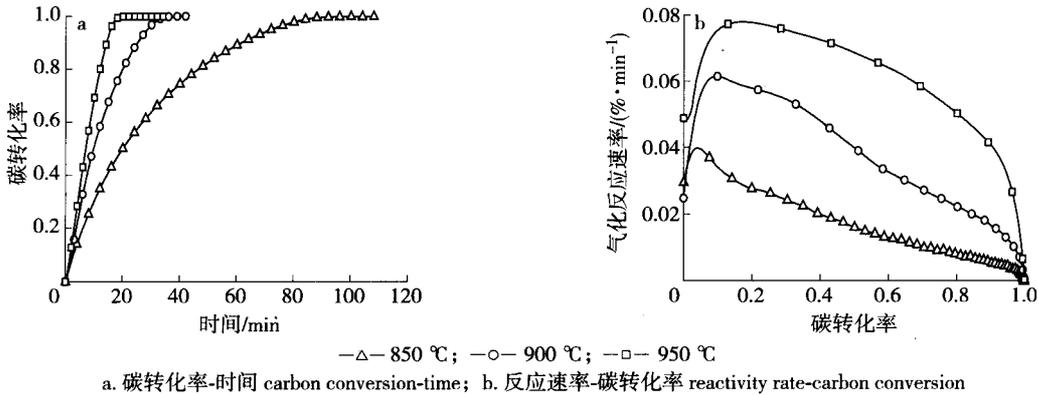


图7 棕榈壳原位半焦 CO₂ 气化的反应特性

Fig.7 Reaction characteristics of CO₂ gasification of PKS chars

由图7 和表4 可得,随着反应温度的升高(850 ~ 950 °C),棕榈壳半焦的 CO₂ 气化反应指数(R_s)迅速增加(0.024 9 ~ 0.070 4 min⁻¹),完全转化所需时间明显减少(85.4 ~ 17.6 min)。与文献对比发现^[27-28],棕榈壳半焦的 CO₂ 气化反应性高于6 种无烟煤(1 000 °C, 0.009 ~ 0.023 min⁻¹),但明显低于木粉、稻秆等一般生物质(850 ~ 950 °C, 0.032 5 ~ 0.134 9 min⁻¹)。因此,在实际棕榈壳气化应用中,可以适当提高气化温度或延长固相停留时间,从而提高棕榈壳半焦的碳转化率。

表4 棕榈壳半焦的原位 CO₂ 气化反应性参数

Table 4 Parameters of CO₂ gasification of PKS chars in Suit at different temperatures

温度/°C temperature	气化反应指数(R_s)/min ⁻¹ gasification reaction index	完全反应时间($t_{100\%}$)/min time required for gasification
850	0.0249	85.4
900	0.0510	33.1
950	0.0704	17.6

2.4 热解反应动力学分析

研究棕榈壳热解反应动力学可以揭示其热解反应机理,预测热解过程中的碳转化率和反应速率,获

得热解或气化反应数学模型所需的基本参数,有利于数值模拟的研究。对于生物质热解反应动力学的研究,通常假定热解过程为简单的热裂解反应,根据样品在热解过程中的质量变化规律、质量作用定律和 Arrhenius 方程,得到热解反应速率的基本方程式如下:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp(-E_a/RT) f(\alpha) \quad (4)$$

式中: α —样品分解率, $\alpha = (m_0 - m_t)/(m_0 - m_f)$, %; m_0 —初始原料质量, mg; m_t —热解 t 时刻质量, mg; m_f —热解终止质量, mg; T —反应温度, K; A —指前因子, min^{-1} ; β —升温速率, K/min; E_a —热解活化能, kJ/mol; R —气体常数, 8.314 J/(K·mol); $f(\alpha)$ —动力学模型函数, $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$; n —反应级数。

对式(4)采用 Coats-Redfern 积分法处理^[29], 简化后得到不同反应级数下的热解反应速率方程式:

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a}\right] - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

式中: $G(\alpha)$ — $f(\alpha)$ 的积分式。

Maschio 等^[30]研究得出,当原料粒径不大于 1 mm 时,生物质热解过程速率主要受反应动力学控制,此时可忽略传质传热效应的影响。在动力速率控制区,常用固体热解机理函数的反应级数分别为 0.5、1、1.5 和 2^[31-32],以相应的 $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图,得到拟合曲线的线性相关系数如表 5 所示。

由表 5 可得,在棕榈壳热解反应的主失重区, $n = 1.5$ 和 $n = 2$ 的拟合相关系数均超过了 0.99,说明 1.5 级或 2 级反应可以较好地描述棕榈壳的热解反应过程,反应机理函数为 $G(\alpha) = 2[(1 - \alpha)^{-0.5} - 1]$ 或 $G(\alpha) = (1 - \alpha)^{-1} - 1$ 。

通过机理函数拟合直线的斜率和截距,可以求得反应过程的活化能(E_a)和指前因子(A),计算结果亦如表 5 所示。

表 5 棕榈壳热解反应的动力学参数

Table 5 Kinetic parameters of PKS pyrolysis at different heating rates

升温速率/(K·min ⁻¹) heating rate	T/K	E_a /(kJ·mol ⁻¹)	A/min ⁻¹	R^2			
				$n = 0.5$	$n = 1$	$n = 1.5$	$n = 2$
10	503 ~ 675	76.47	517432	0.9447	0.9832	0.9942	0.9925
20	503 ~ 673	67.63	201638	0.9766	0.9870	0.9961	0.9946
30	503 ~ 677	71.31	554687	0.9716	0.9881	0.9971	0.9928

1) $n = 0.5$, $G(\alpha) = 2[1 - (1 - \alpha)^{0.5}]$; $n = 1$, $G(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$; $n = 1.5$, $G(\alpha) = 2[(1 - \alpha)^{-0.5} - 1]$; $n = 2$, $G(\alpha) = (1 - \alpha)^{-1} - 1$

由表 5 可知,当升温速率为 10 ~ 30 K/min 时,棕榈壳热解反应主失重区 E_a 为 67.63 ~ 76.47 kJ/mol。杨海平等^[33]认为棕榈壳热解的最适反应级数为 1 级,通过分段拟合,得到棕榈壳热解主失重区 E_a 为 66.12 kJ/mol(20 K/min), E_a 与本结论基本一致。与其他生物质相比^[19,30],麦秆、松木的热解反应 E_a 分别为 52.80 ~ 59.85 kJ/mol(10 ~ 30 K/min)、108.18 kJ/mol(10 K/min)。因此,棕榈壳热解反应 E_a 大于麦秆而低于松木。

3 结论

3.1 采用热重-红外联用(TG-FTIR)技术得到,棕榈壳的热解失重过程大致分为 3 个阶段, 25 ~ 236 °C; 236 ~ 400 °C; 400 ~ 850 °C。1.5 或 2 级反应可以较好地描述棕榈壳热解反应的主失重过程,当升温速率为 10 ~ 30 K/min 时,热解反应主失重区的表观活化能为 67.63 ~ 76.47 kJ/mol。

3.2 与常规木粉、秸秆类生物质相比,棕榈壳固定床 600 ~ 850 °C 时热解液相产物的质量产率和能量产率均较高,分别为 36.8% ~ 50.9% 和 41.3% ~ 58.9%,因此,降低焦油含量将是棕榈壳气化应用重点考虑的问题之一。Py-GC/MS 结果显示棕榈壳热解焦油的主要组分为苯酚、乙酸、十八烷酸、十六烷酸、4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚等,其中酚类 GC 含量相对较高,为 48.21% ~ 53.24%。苯酚的 GC 含量较高(12.56% ~ 15.49%),可能与棕榈壳中较高的木质素含量有关。

3.3 600 ~ 850 °C 下,棕榈壳热解半焦的质量产率为 20.6% ~ 26.7%,能量产率为 27.4% ~ 35.0%。棕

榈壳半焦的 CO_2 气化反应性低于木粉、稻秆等常见生物质半焦。在棕榈壳气化利用中,可以适当提高气化温度或延长固相停留时间,以达到提高碳转化率的目的。

参考文献:

- [1] 吴创之, 刘华财, 阴秀丽. 生物质气化技术发展分析[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(7): 798-804.
WU Chuang-zhi, LIU Hua-cai, YIN Xiu-li. Status and prospects for biomass gasification[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(7): 798-804.
- [2] 吴创之, 周肇秋, 马隆隆, 等. 生物质气化发电项目经济性分析[J]. 太阳能学报, 2009, 30(3): 368-373.
WU Chuang-zhi, ZHOU Zhao-qi, MA Long-long, et al. Economic analysis of biomass gasification and power generation projects[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2009, 30(3): 368-373.
- [3] YANG Hai-ping, YAN Rong, CHEN Han-ping, et al. Pyrolysis of palm oil wastes for enhanced production of hydrogen rich gases[J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87(10): 935-942.
- [4] CHAIVATAMASET P, SRICHARON P, TIA S. Bed agglomeration characteristics of palm shell and corncob combustion in fluidized bed[J]. Applied Thermal Engineering, 2011, 31(14): 2916-2927.
- [5] SAIKAEW T, SUPUDOMMAK P, MEKASUT L, et al. Emission of NO_x and N_2O from co-combustion of coal and biomasses in CFB combustor[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012, 10: 1026-1032.
- [6] RAHMAN M M, YUSOF A M. Preparation and modification of activated carbon from oil-palm shell and its adsorption capacity through speciation of chromium[J]. Research Journal of Chemistry and Environment, 2011, 15(4): 49-51.
- [7] ABNISA F, ARAMI-NIYA A, DAUD W M A W, et al. Characterization of bio-oil and bio-char from pyrolysis of palm oil wastes[J]. Bioenergy Research, 2013, 6(2): 830-840.
- [8] SABIL K M, AZIZ M A, LAL B, et al. Effects of torrefaction on the physiochemical properties of oil palm empty fruit bunches, mesocarp fiber and kernel shell[J]. Biomass and Bioenergy, 2013, 56: 351-360.
- [9] 赵士明, 陆青山, 储秋露, 等. 绿液预处理麦秆纤维素酶水解的研究[J]. 林产化学与工业, 2012, 32(5): 69-76.
ZHAO Shi-ming, LU Qing-shan, CHU Qiu-lu, et al. Enzymatic hydrolysis of wheat straw pretreated by green liquor[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2012, 32(5): 69-76.
- [10] SILVA-FEMANDES T, DUARTE L C, CARVALHEIRO F, et al. Biorefining strategy for maximal monosaccharide recovery from three different feedstocks: Eucalyptus residues, wheat straw and olive tree pruning[J]. Bioresource Technology, 2015, 183: 203-212.
- [11] 吕当振, 姚洪, 王泉斌, 等. 纤维素、木质素含量对生物质热解气化特性影响的实验研究[J]. 工程热物理学报, 2008, 29(10): 1771-1774.
LÜ Dang-zhen, YAO Hong, WANG Quan-bin, et al. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and gasification characteristics for several types of biomass[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2008, 29(10): 1771-1774.
- [12] BAI Yong-hui, WANG Yu-long, ZHU Sheng-hua, et al. Synergistic effect between CO_2 and H_2O on reactivity during coal chars gasification[J]. Fuel, 2014, 126: 1-7.
- [13] 李小民, 李永平, 邓权威, 等. 麦秆热解机理研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2012, 42(4): 318-324.
LI Xiao-min, LI Yong-ping, DENG Quan-wei, et al. Research on mechanisms of pyrolysis of wheat straw[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2012, 42(4): 318-324.
- [14] 王伟, 蓝煜昕, 李明. TG-FTIR 联用下生物质废弃物的热解特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(1): 380-384.
WANG Wei, LAN Yu-xin, LI Ming. Pyrolysis of pine sawdust by TG-FTIR analysis[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(1): 380-384.
- [15] 黄艳琴. 生物质两段式气化基础及试验研究[D]. 北京: 中国科学院大学博士学位论文, 2009.
HUANG Yan-qin. The fundamental and experimental research on biomass two-stage gasification[D]. Beijing: Doctoral Dissertation of University of Chinese Academy of Sciences, 2009.
- [16] LEE Y, PARK J, RYU C, et al. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at $500\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. Bioresource Technology, 2013, 148: 196-201.
- [17] ZHU H M, YAN J H, JIANG X G, et al. Study on pyrolysis of typical medical waste materials by using TG-FTIR analysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(1/2): 670-676.
- [18] HAN Long, WANG Qin-hui, YANG Yu-kun, et al. TG-FTIR study on pyrolysis of wheat-straw with abundant CaO additives[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(4): 942-946.
- [19] GAO Ning-bo, LI Ai-min, QUAN Cui, et al. TG-FTIR and Py-GC/MS analysis on pyrolysis and combustion of pine sawdust[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 100: 26-32.

- [20] RICHTER H, HOWARD J B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot: A review of chemical reaction pathways [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2000, 26(4/5/6): 565-608.
- [21] 秦育红. 生物质气化过程中焦油形成的热化学模型[D]. 太原: 太原理工大学博士学位论文, 2009.
QIN Yu-hong. Thermochemical model of tar formation during biomass gasification[D]. Taiyuan: Doctoral Dissertation of Taiyuan University of Technology, 2009.
- [22] 李帅丹, 陈雪莉, 刘爱彬, 等. 固定床中纤维素热解及其焦油裂解机理研究[J]. *燃料化学学报*, 2014, 42(4): 414-419.
LI Shuai-dan, CHEN Xue-li, LIU Ai-bin, et al. Mechanism of cellulose pyrolysis and tar decomposition in a fixed bed[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2014, 42(4): 414-419.
- [23] 陈磊, 陈汉平, 陆强, 等. 木质素结构及热解特性[J]. *化工学报*, 2014, 65(9): 3626-3633.
CHEN Lei, CHEN Han-ping, LU Qiang, et al. Characterization of structure and pyrolysis behavior of lignin[J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(9): 3626-3633.
- [24] SHEN D K, GU S, BRIDGWATER A V. The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: Cellulose and hemicellulose [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82(1): 39-45.
- [25] PARK J, LEE Y, RYU C, et al. Slow pyrolysis of rice straw: Analysis of products properties, carbon and energy yields [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 155: 63-70.
- [26] CHEN Deng-yu, LIU Dong, ZHANG Hong-ru, et al. Bamboo pyrolysis using TG-FTIR and a lab-scale reactor: Analysis of pyrolysis behavior, product properties, and carbon and energy yields [J]. *Fuel*, 2015, 148: 79-86.
- [27] 张林仙, 黄戒介, 房倚天, 等. 中国无烟煤焦气化活性的研究-水蒸气与二氧化碳气化活性的比较 [J]. *燃料化学学报*, 2006, 34(3): 265-269.
ZHANG Lin-xian, HUANG Jie-jie, FANG Yi-tian, et al. Study on reactivity of Chinese anthracite chars gasification-Comparison of reactivity between steam and CO₂ gasification [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2006, 34(3): 265-269.
- [28] 黄艳琴, 阴秀丽, 吴创之, 等. 稻秆半焦与 CO₂ 气化反应特性的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2009, 37(3): 289-295.
HUANG Yan-qin, YIN Xiu-li, WU Chuang-zhi, et al. Study on CO₂ gasification reactivity of rice straw chars [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2009, 37(3): 289-295.
- [29] DONG Qing, XIONG Yuan-quan. Kinetics study on conventional and microwave pyrolysis of moso bamboo [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 171: 127-131.
- [30] MASCHIO G, KOUFOPANOS C, LUCCHESI A. Pyrolysis, a promising route for biomass utilization [J]. *Bioresource Technology*, 1992, 42(3): 219-231.
- [31] 曲雯雯, 夏洪应, 彭金辉, 等. 核桃壳热解特性及动力学分析 [J]. *农业工程学报*, 2009, 25(2): 194-198.
QU Wen-wen, XIA Hong-ying, PENG Jin-hui, et al. Pyrolysis characteristics and kinetic analysis of walnut shell [J]. *Transactions of the CSAE*, 2009, 25(2): 194-198.
- [32] MISHRA G, KUMAR J, BHASKAR T. Kinetic studies on the pyrolysis of pinewood [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 182: 282-288.
- [33] 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, 34(3): 309-314.
YANG Hai-ping, CHEN Han-ping, YAN Rong, et al. TG-FTIR analysis of palm oil wastes pyrolysis [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2006, 34(3): 309-314.