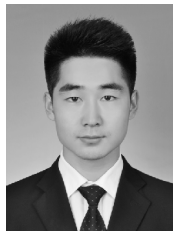


doi: 10. 3969/j. issn. 0253-2417. 2017. 06. 012

不同气氛下杨树木屑的微波裂解特性研究



GUO Liang

郭良¹, 元伟², 廖丽芳¹, 魏婷¹, 许庆利^{1*}, 颜涌捷¹

(1. 华东理工大学 煤气化及能源化工教育部重点实验室, 上海 200237;

2. 中国科学院 广州能源研究所, 广东 广州 510650)

摘要: 在 CO₂ 和 N₂ 气氛下对木屑的微波裂解过程进行研究, 结果表明: 不同气氛条件对裂解油组成、焦炭性质及气体组成均有影响。20 g 木屑在 N₂ 气氛下 900 W 时裂解油产率最大, 为 28.42%, 800W 时裂解油中酯类、酚类分别占 67.2% 和 20.5%。酸、醛、醇等含量较低, 所得焦炭的 BET 比表面积为 125.44 m²/g; CO₂ 通过参与反应影响了裂解油及焦炭的性质, 木屑在 CO₂ 气氛下 800 W 时裂解油产率最大可达到 30.05%, 与 N₂ 气氛下的裂解油细成相比, 酯类降至 45.8%, 酚类提高到 26.4%, 酸、醛、醇等增加了将近一倍约为 (18.4%), 而焦炭的 BET 比表面积升高到 136.85 m²/g, 并且 CO₂ 气氛降低了气体产物中 H₂ 的含量同时增加 CO 的含量。

关键词: N₂; CO₂; 木屑; 微波裂解; 裂解油

中图分类号: TQ35

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2017)06-0089-06

引文格式: 郭良, 元伟, 廖丽芳, 等. 不同气氛下杨树木屑的微波裂解特性研究[J]. 林产化学与工业, 2017, 37(6): 89-94.

Microwave Pyrolysis Characteristics of Poplar Sawdust Under Different Atmosphere

GUO Liang¹, QI Wei², LIAO Lifang¹, WEI Ting¹, XU Qingli¹, YAN Yongjie¹

(1. Laboratory of Coal Gasification and Energy and Chemical Engineering, Ministry of Education, East

China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Guangzhou Institute of Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Microwave pyrolysis of sawdust under CO₂ and N₂ atmosphere was investigated respectively. The results showed that different atmosphere had effects on the composition of pyrolytic oil, the nature of coke and the composition of gas. The maximum bio-oil yield(28.42%) was obtained under N₂ atmosphere at 900 W, the percentages of esters and phenols in the oil were 67.2% and 20.5% at 800W, respectively. The contents of acid, aldehydes and alcohols in pyrolytic product were low. The BET specific surface area of obtained coke was 125.44 m²/g. CO₂ affected the nature of bio-oil and coke by participating in the reaction. The maximum bio-oil yield(30.05%) under CO₂ atmosphere was obtained at 800 W, the percentage of esters reduced to 45.8%, and the phenols increased to 26.4%. The contents of acid, aldehydes and alcohols had nearly doubled. The BET specific surface area of coke increased to 136.85 m²/g. The CO₂ atmosphere reduced the H₂ content and increased the CO content in gas product.

Key words: N₂; CO₂; sawdust; microwave pyrolysis; pyrolysis oil

微波裂解由于其独特的加热方式与常规裂解由外及内的加热有着根本的不同。Beneroso 等^[1]发现生物质经微波裂解更容易得到轻质化合物, 产生的裂解油中有害成分多环芳烃有显著的降低。气氛条件是影响微波裂解的一个因素, Mushtaq 等^[2]对油棕榈壳的微波裂解发现 N₂ 流动速率会影响生物质的加热。高松平等^[3]在褐煤快速热解中发现 CO₂ 能促进羟基、甲基、亚甲基等的脱落和芳环结构的开裂, 从而促进热解, 生成更多的挥发分, 使产物半焦有更大的比表面积。Tarves 等^[4]研究了 N₂、CO、H₂、CH₄

收稿日期: 2017-03-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21376084); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(222201717004)

作者简介: 郭良(1992—), 男, 山东莱芜人, 硕士生, 研究方向: 生物质微波裂解; E-mail: 292528108@qq.com

* 通讯作者: 许庆利(1975—), 男, 副教授, 博士, 主要从事生物质能开发和利用; E-mail: xuqingli@ecust.edu.cn.

气氛下的木质生物质微波裂解,不同气体对裂解油的产量及品质有不同影响,产物中氧含量也会发生变化。目前的研究基本是在氮气气氛条件下寻找合适的裂解工艺条件^[5-8],而对其他气体氛围的研究较少。 CO_2 是温室气体,在高温下能与原料发生反应从而对产物及反应条件产生影响,将其作为反应气氛具有环境友好性。作者研究了在不同气氛(N_2 、 CO_2)条件下杨树木屑的微波热解情况,并考察了 CO_2 对热解产生的影响。

1 实验

1.1 原料及仪器

杨树木屑,来自河南省安阳县,将木屑置于烘箱中 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,备用;吸收剂选择微波裂解的固体产物焦炭。采用Elementary vario EL III型元素分析仪对木屑进行元素分析,并按国标GB/T 28731—2012对木屑进行工业分析;木屑的工业分析和元素分析结果如下:水分9.98%、灰分4.83%、挥发分73.59%、固定碳11.6%,C 45.41%、H 4.9%、O 49.39%、N 0.3%。

JHFWB-2S-RL型微波高温热解炉,南京金海峰微波股份有限公司定制,微波频率($2\ 450 \pm 50$) MHz,输出功率0~2 kW连续可调,采用西门子PLC进行时间、温度和功率等参数的测量、设定、调节和控制,温度检测采用K型热电偶,测温范围0~1 000 $^\circ\text{C}$ 。

1.2 实验方法

称取木屑20 g,按木屑与吸收剂质量比10:1称取焦炭,将两者混合均匀后放入石英反应瓶中,热电偶探头没入原料中,连接整个实验装置,先通气5 min左右,然后开启微波裂解装置,在设定功率(700~1 000 W)下裂解直到无裂解气产生,关闭电源后停止通气。实验过程中固定气体流速, N_2 与 CO_2 流速均为0.5 L/min。微波裂解系统见图1,裂解过程中完成温度的记录及气体的收集,实验结束后,用四氢呋喃收集残留在冷凝管壁上的裂解油,并经旋蒸将溶剂蒸出。裂解油及焦炭的产率为各相产物的质量与原料质量的比值,气体产率由差减法得出。

1.3 分析方法

裂解油分析采用PE公司的Clarus 500 MS气相色谱-质谱联用仪,色谱条件如下:起始温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$,保持3 min,以 $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升到 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持15 min,进样口温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$,分流比50:1,载气流速1 mL/min;质谱条件如下:电离能量70 eV,离子源温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$,扫描范围(m/z):33~550;焦炭采用Micromeritic Tristar II 3020型全自动比表面及孔隙度分析仪测量;气体产物采用Agilent-6820型气相色谱仪进行分析。

BJH法:应用Kelvin方程计算介孔材料中孔分布的方法。该方法是假定一个在已经充满吸附质的孔中,随着压力的下降吸附质逐渐清空的过程。

2 结果与讨论

2.1 不同气氛对裂解产物产率及分布的影响

木屑微波裂解产物为富氢气体、裂解油及焦炭,三相产物随着功率的变化产生不同分布。图2给出了杨木木屑在两种气氛下裂解产生的这3种产物的产率随功率的变化情况。由图可知,功率较低时生物质吸收微波升温速率较慢,且生物质热解过程中的温度不高,生物质容易炭化,使得生成的焦炭产率较高;而在较高的功率条件下,热解产生的挥发分容易发生二次反应生成不凝性气体,降低裂解油的产率。对比两种气氛条件下气体产物和焦炭的产率可以发现, N_2 气氛下三相产物的变化趋势不同,富氢

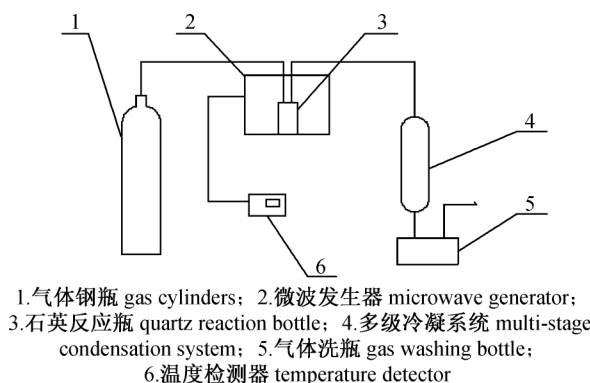


图1 微波裂解系统

Fig. 1 Microwave pyrolysis system

气体在 700 ~ 900 W 时产率基本保持不变稍有起伏 ,之后逐渐增加; 焦炭产率基本呈现逐渐下降的趋势。而 CO₂ 气氛下木屑微波裂解产生的焦炭也呈下降趋势但裂解气先减少后增加 ,这与张强等^[9] 在裂解松木锯屑时得到的结果基本一致 ,CO₂ 气氛下原料失重多于 N₂ 气氛。Guizani 等^[10] 指出残炭质量取决于温度和热解加热速率 ,质量损失可能是由于 CO₂ 促进的热效应和化学效应 ,CO₂ 可能与焦油反应抑制了二次炭的形成 ,或者根据鲍多尔德(Boudouard) 反应 CO₂ 直接与炭发生了反应。N₂ 气氛下裂解油的产率随功率呈现出先增后减的变化 ,在 900 W 时最大产率为 28. 42% 。CO₂ 气氛下 ,裂解油产率的变化趋势与在 N₂ 气氛下一致 ,产率随功率呈现先增后减的趋势 ,但在 800 W 时已达到最大值 30. 05% 。这说明在 CO₂ 气氛、低功率条件下 ,微波裂解能得到较高的裂解油产率 ,有利于降低能耗。

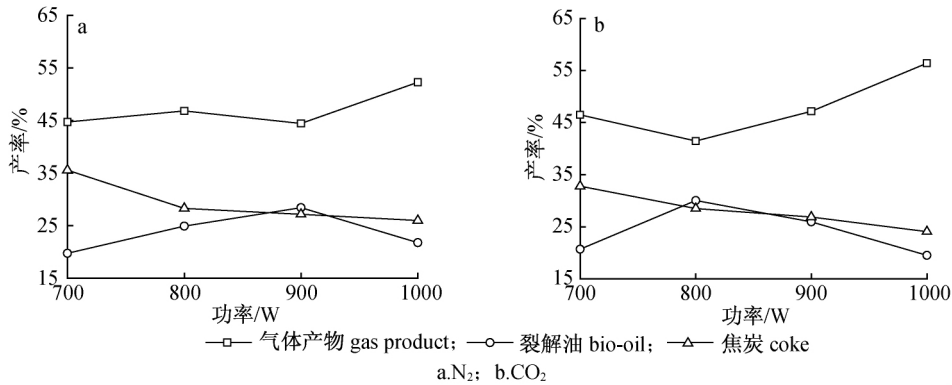


图 2 两种气氛下裂解产物产率变化图

Fig. 2 Variation of the pyrolysis products yield under two atmospheres

温度是生物质裂解中的重要控制因素 ,对裂解油及不可冷凝气体的组成有显著影响。李凯等^[11] 利用 Py-GC/MS 研究了温度对生物质快速热解的影响 ,由于生物质中的纤维素、半纤维素和木质素的裂解起始温度不同 ,低温下热解产物种类相对较少 ,在 450 °C 之内随着温度升高产物种类和产率相应增加 ,温度高于 450 °C 之后 ,种类基本稳定仅产物的产率有所变化。

低温、长停留时间有利于促进焦炭的生成; 温度适中且中等反应速率下 ,裂解三相产物的产率基本相同; 停留时间极短的情况下温度不同主要产物不同。而温度的变化主要受裂解过程中微波功率的影响 ,图 3 给出了两种气氛条件下微波裂解反应最终温度随功率的变化图。由图 3 可以看出 ,反应温度随着功率的增加而增加 ,在 800 W 时两种气氛条件下反应的最终温度最为接近。相同功率下 CO₂ 气氛相对 N₂ 气氛而言反应最终温度较高 ,这与文献^[10] 得到的 CO₂ 相比于 N₂ 有辐射性质并且有较高的比热 ,这会改变热解中颗粒的加热速率的结论一致。这也使得本实验中 CO₂ 气氛下裂解产生的焦炭多于 N₂ 气氛。

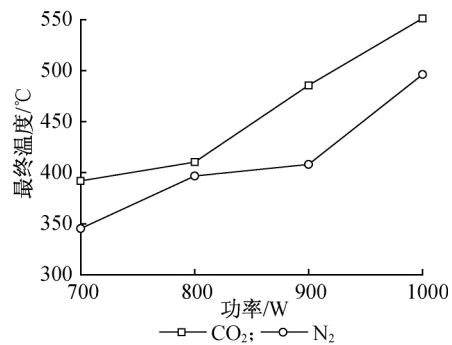


图 3 两种气氛下最终反应温度随功率的变化图

Fig. 3 Variation of the final reaction temperature under two atmospheres with different microwave power

2. 2 不同气氛对产物组成及性质的影响

2. 2. 1 裂解油组成

由于某些气氛本身可以和裂解过程中的产物焦炭及裂解挥发分发生作用 ,从而导致生物质的裂解过程变得复杂。CO₂ 相较于 N₂ 的不同主要体现在两者是否参与反应^[12] ,CO₂ 为酸性气体 ,高温下与 C、H₂ 等发生反应对产物产率及分布产生影响。张纯等^[13] 在煤热解中研究了 CO₂ 对产物中的酚分布的影响 ,发现 CO₂ 气氛能够促进焦油的生成 ,在 700 °C 时 CO₂ 气氛下生成的焦油产量比 N₂ 气氛下高 52. 27% ,得到的热解油中总酚量是 N₂ 气氛下的 1. 3 倍 ,而且还影响了各种酚类化合物的比例。

不同气氛条件对裂解油的组成有一定影响。图 4 为两种气氛下微波功率对裂解油中各类化合物产

率的影响。由图4可知,酯类和酚类为裂解油中含量最高的2种物质,任一功率时 N_2 气氛条件下裂解油中酯类含量明显高于 CO_2 气氛下裂解油中的酯类含量。 N_2 气氛下酯类和酚类随功率变化呈现出相反的变化趋势,在800 W条件下,酯类达到最大值,酚类达到最小值,其他3类产物(酸、醛、醇)的变化趋势不明显。 CO_2 气氛条件下酯类和酚类随功率变化的趋势基本相似,在900 W时,两者的产率均最大,其他3类产物(酸、醛、醇)的含量基本相同且降至较小值,因酸类物质的大幅下降,此时裂解油的酸性降低。

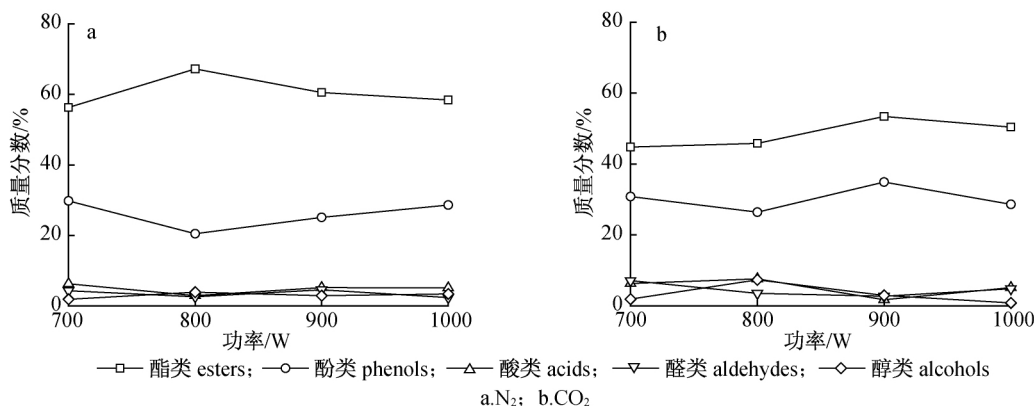


图4 微波功率对裂解油组成的影响

Fig. 4 Effect of microwave power on the composition of pyrolytic oil

裂解油中包括几乎所有种类的含氧有机物,含氧量极高,主要含有酯类、有机酸、酚、醛、醇等。800 W下两种气氛条件下裂解的最终温度最为接近,在该功率下通过对比两种气氛条件下裂解油中各种化合物的分布得出:在 N_2 气氛下裂解油中的酯类最多,约为67.2%,其次是酚类20.5%,酸类、醛类及醇类总计约为9.4%;而在 CO_2 气氛下裂解油中酯类减少至45.8%,酚类增至26.4%,酸类、醛类及醇类总量增至约18.4%。

2.2.2 焦炭性质 Duan等^[14]通过对煤的热解发现 CO_2 气氛能提高挥发分的释放速率及产量,脱出的挥发分会清扫焦炭的孔道,产生更多的微孔从而增大焦炭的比表面,使焦炭的表面结构有较大改变,而且 CO_2 参与部分反应也会改变焦炭的化学组成。表1列出了在两种气氛条件下800 W时微波裂解得到的焦炭的表面性质。

表1 焦炭的表面性质

Table 1 The surface properties of bio-char

气氛 atmosphere	BET比表面积(S_{BET})/($m^2 \cdot g^{-1}$) BET specific surface area	BJH法吸附累积比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$) BJH adsorption cumulative surface area	BJH法吸附平均孔径/nm BJH method adsorption average pore size
CO_2	136.85	47.43	6.29
N_2	125.44	45.20	6.60

由表1可以看出, CO_2 气氛下制备的焦炭的BET比表面积和吸附累积比表面积分别为136.85和47.43 m^2/g ,相较于 N_2 气氛下的焦炭都有所增加,平均孔径略有减小,表面性质得到了进一步改善。

不同气氛条件下微波裂解焦炭的吸附-脱附等温线如图5所示。由图5可知,两种气氛条件下微波裂解焦炭的吸附属于典型的多分子层吸附中的II型吸附,同时 CO_2 气氛下的吸附等温线比 N_2 气氛下要高,这说明 CO_2 气氛下由于挥发分析出增多,小孔增加,在相同的压力下,对应的吸附量明显增加。脱附等温线上都有一个拐点,在相对压力0.42左右,这与Groen等^[15]的结果一致。

2.2.3 气体组成 微波裂解得到的富氢气体中绝大部分为 H_2 和CO,木屑在两种气氛条件下于800 W和900 W裂解产生的气体组成如下: N_2 气氛下木屑裂解气中 H_2 分别为45.15%和46.59%,CO分别为37.06%和35.33%;而 CO_2 气氛条件下木屑裂解气中 H_2 分别为35.72%和34.75%,CO分别为43.84%

和 46.75%。由数据可以看出,CO₂作为气氛条件使得裂解气中 H₂的含量降低,但同时增加了生成 CO 的量,这可能是由于 CO₂ 高温下会与 C 反应生成 CO,而减少了 C 与水蒸气的反应,CO₂ 气氛下所得裂解气与 N₂ 气氛下所得裂解气中的 CO₂ 含量相似均为 4%~6%,这说明了很大一部分的 CO₂ 确实参与了反应。

3 结论

3.1 以杨树木屑为原料在 N₂和 CO₂两种气氛条件下进行了微波裂解,结果表明:N₂和 CO₂气氛下杨树木屑微波裂解得到的最大裂解油产率分别为 28.42%和 30.05%,CO₂气氛由于本身的热效应相对于 N₂气氛下反应的最终温度升高。

3.2 木屑裂解油组分复杂,其中酯类含量最高,N₂气氛下 800 W 时含酯类 67.2%、酚类 20.5%、酸、醛及醇总量 9.4%,CO₂气氛下 800 W 时含酯类 45.8%、酚类 26.4%、酸、醛及醇总量 18.4%。对于焦炭而言,由于 CO₂气氛增加了挥发分的释放,从而改变了焦炭的孔隙结构,使得焦炭的 BET 比表面积达到 136.85 m²/g,比 N₂气氛下焦炭的 BET 比表面积(125.44 m²/g)提高了 9.1%。对于木屑裂解产生的气体组成而言,CO₂气氛增加了气体产物中的 CO 含量同时降低了 H₂的含量,可能是 CO₂与 C 的反应使得 C 与水蒸气的反应减少导致。

参考文献:

- [1] BENEROSO D, BERMÚDEZ J M, ARENILLAS A, et al. Oil fractions from the pyrolysis of diverse organic wastes: The different effects of conventional and microwave induced pyrolysis [J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis* 2015, 114: 256-264.
- [2] MUSHTAQ F, ABDULLAH T A T, MAT R, et al. Optimization and characterization of bio-oil produced by microwave assisted pyrolysis of oil palm shell waste biomass with microwave absorber [J]. *Bioresource Technology* 2015, 190: 442-450.
- [3] 高松平, 赵建涛, 王志青, 等. CO₂对褐煤热解行为的影响 [J]. *燃料化学学报* 2013, 41(3): 550-557.
GAO S P, ZHAO J T, WANG Z Q, et al. Effect of CO₂ on pyrolysis behaviors of lignite [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 2013, 41(3): 550-557.
- [4] TARVES P C, MULLEN C A, BOATENG A A. Effects of various reactive gas atmospheres on the properties of bio-oils produced using microwave pyrolysis [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2016, 4(3): 930-936.
- [5] UNDRI A, ABOU-ZAID M, BRIENS C, et al. Bio-oil from pyrolysis of wood pellets using a microwave multimode oven and different microwave absorbers [J]. *Fuel* 2015, 153: 464-482.
- [6] BARTOLI M, ROSI L, GIOVANNELLI A, et al. Bio-oil from residues of short rotation coppice of poplar using a microwave assisted pyrolysis [J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis* 2016, 119: 224-232.
- [7] BORGES F C, DU Z Y, XIE Q L, et al. Fast microwave assisted pyrolysis of biomass using microwave absorbent [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 156: 267-274.
- [8] SHUTTLEWORTH P, BUDARIN V, GRONNOW M, et al. Low temperature microwave-assisted vs conventional pyrolysis of various biomass feedstocks [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry* 2012, 21(3): 270-274.
- [9] 张强, 蒋恩臣, 王明峰, 等. 松木锯屑在 N₂和 CO₂气氛下的热解特性研究 [J]. *可再生能源* 2012, 30(1): 47-51.
ZHANG Q, JIANG E C, WANG M F, et al. Study on the pyrolysis characteristic of pine sawdust in N₂ and CO₂ atmosphere [J]. *Renewable Energy Resources* 2012, 30(1): 47-51.
- [10] GUZANI C, SANZ F J E, SALVADOR S. Effects of CO₂ on biomass fast pyrolysis: Reaction rate, gas yields and char reactive properties [J]. *Fuel* 2014, 116: 310-320.
- [11] 李凯, 郝燕, 龙潭, 等. 利用 Py-GC/MS 研究温度和时间对生物质热解的影响 [J]. *燃料化学学报* 2013, 41(7): 845-849.
LI K, ZHENG Y, LONG T, et al. Study on effect of temperature and time on biomass pyrolysis by Py-GC/MS [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 2013, 41(7): 845-849.
- [12] NAREDI P, PISUPATI S. Effect of CO₂ during coal pyrolysis and char burnout in oxy-coal combustion [J]. *Energy & Fuels* 2011, 25(6): 2452-2459.

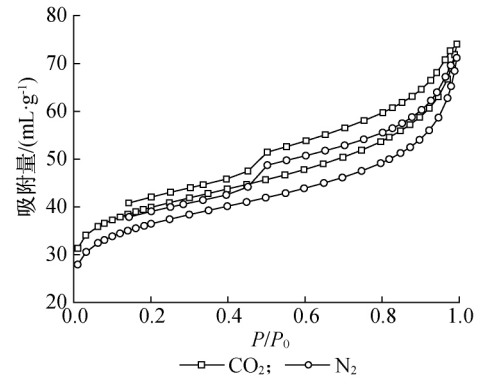


图5 不同气氛条件下微波裂解焦炭的吸附-脱附等温线

Fig. 5 Adsorption-desorption isotherm of bio-char under different atmosphere

- [13]张纯,朱生华,白永辉,等. CO₂气氛对伊宁煤热解过程中酚分布的影响[J]. 煤炭转化, 2015, 38(1): 17-22.
ZHANG C, ZHU S H, BAI Y H, et al. Effect of CO₂ on phenolic compounds distribution during Yining coal pyrolysis[J]. Coal Conversion, 2015, 38(1): 17-22.
- [14]DUAN L B, ZHAO C S, ZHOU W, et al. Investigation on coal pyrolysis in CO₂ atmosphere[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(7): 3826-3830.
- [15]GROEN J C, PEFFER L A A, PÉREZ-RAMÍREZ J. Pore size determination in modified micro-and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2003, 60(1/2/3): 1-17.

