

生物油蒸馏残渣热解特性研究

朱谢飞, 张一鸣, 丁浩植, 朱锡锋

(中国科学技术大学安徽省生物质洁净能源重点实验室, 中国科学院城市污染物转化重点实验室, 合肥 230026)

摘 要: 采用TGA Q500热分析仪和傅里叶变换红外光谱仪联用技术,对生物油蒸馏残渣在不同升温速率下的热解动力学特性进行分析研究。结果表明:生物油蒸馏残渣热解可分为小分子物质挥发析出、大分子物质裂解和焦炭产生3个阶段,热解产物主要为水、烷烯烃、CO₂和芳香类物质。在不同升温速率10、20、30 °C/min下,热解主要阶段反应级数均为2级,活化能分别为74.19、72.52和69.05 kJ/mol。随着升温速率的增大,热重曲线整体向高温区移动,热解主要阶段活化能逐渐减小。

关键词: 蒸馏残渣; 热解; 动力学; 活化能

中图分类号: TK6

文献标识码: A

0 引 言

随着生物油分离精制技术的发展,生物油制备常规燃料和高值化学品已成为生物油利用的主要趋势之一^[1,2]。生物油是一种成分非常复杂的有机混合物,通过蒸馏精制技术,最后留下质量分数为35%~50%的残余物^[3]。生物油蒸馏残渣常温下为棕褐色固体粉末状,水分含量较低、组分分子量大、热值高和易于燃烧,作为燃料具有优势^[4]。但其组分体系复杂,含氧基团多,在较低温度下易发生缩合聚合反应。可通过研究生物油蒸馏残渣受热过程中热解行为,进一步精制制备常规燃料和高值化学品。

近年来,在通过膜分离和蒸馏等技术对生物油进行分离精制和组分改质等方面,国内外学者做了大量研究工作。Li Hao等^[5]对稻草快速热解生物油常压蒸馏的轻质组分特性进行研究,分析其组分稳定性。Guo Xiujian等^[6]对生物油分子蒸馏的各组分进行了分析,通过GC-MS确定各馏分主要化学组成。Nam等^[1]通过对比生物油常压蒸馏和真空蒸馏各馏分的理化性质,研究其作为常规燃料的适用性。Guo Zuogang等^[7]通过分子蒸馏研究生物油分离特性和组分理化特性。吕微等^[8]通过生物油重质组分模型化合物研究生物油重质组分的热解特

性。Elkasabi等^[9]运用煅烧的方法研究生物油蒸馏残渣焦炭的特性。目前这些研究主要集中在生物油分离精制后各组分特性研究,但对各组分动力学参数的计算研究较少。

本文利用热分析仪和傅里叶变换红外光谱仪联用,对生物油蒸馏残渣在N₂氛围下的热解特性进行研究,分析其不同升温速率下热失重过程差异,并用Coats-Redfern积分法分析热解实验结果,计算相关动力学参数,分析热解过程的动力学控制,为生物油蒸馏残渣的热解、气化和燃烧提供理论基础,为设计应用反应装置提供参考。

1 实验方法

1.1 实验原料

实验使用的生物油由中国科学技术大学洁净能源实验室自主研发的生物质快速热解液化实验装置热解稻壳制备,生物油蒸馏残渣(BP025)由中国科学技术大学洁净能源实验室自主研发的工业蒸馏实验装置制备,蒸馏温度控制为120 °C。利用元素分析仪(Vario EL III)和氧弹热值分析仪(XRY-1B)分别测量生物油蒸馏残渣的元素组成和热值;工业分析按照国家标准《固体生物质燃料工业分析方法》GB/T 28731—2012进行测定,结果见表1。

收稿日期: 2016-11-14

基金项目: 国家重点基础研究发展(973)计划(2013CB228103); 国家自然科学基金(51676179)

通信作者: 朱锡锋(1962—), 男, 博士、教授, 主要从事生物质热解方面的研究。xfzhu@ustc.edu.cn

表1 生物油蒸馏残渣的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of bio-oildistillation residues

样本	工业分析/%wt, ad				元素分析/%wt, ad				热值/MJ·kg ⁻¹
	<i>M</i>	<i>A</i>	<i>V</i>	<i>FC</i>	[C]	[H]	[O]	[N]	
BP025	1.00	0.50	72.90	25.60	74.00	6.21	18.25	1.45	29.12

1.2 实验仪器和条件

采用 TGA Q500 热分析仪与 Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪联用对生物油蒸馏残渣热失重特性进行实验研究,实验升温范围为室温至 750 ℃,气氛为 N₂,气体流量为 100 mL/min,升温速率分别为 10、20、30 ℃/min。Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪,4 cm⁻¹分辨率,扫描 16 次,波数范围 400~4000 cm⁻¹。TG 和 FTIR 的连接管线长 1.2 m,管路保持温度 200 ℃。

2 结果与讨论

2.1 生物油蒸馏残渣热解机理分析

图 1 为 N₂气氛下,升温速率为 20 ℃/min 时,生物油蒸馏残渣的热重(TG-DTG)曲线。由图 1 可知,生物油蒸馏残渣在 N₂氛围下,热解过程主要为 3 个阶段。第 1 阶段,温度范围为室温至 145 ℃,DTG 曲线出现 1 个次失重峰,峰值对应温度为 105 ℃。

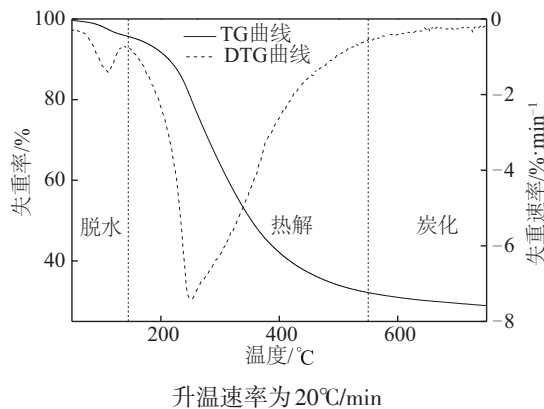


图1 N₂下生物油蒸馏残渣的TG-DTG曲线
Fig. 1 TG-DTG curve of bio-oildistillation residues in N₂

图 2 为生物油蒸馏残渣在热解初始阶段产物析出谱图。3500~3950 cm⁻¹和 1300~1800 cm⁻¹处对应的水蒸气特征峰,说明在这个阶段失重主要是游离水析出过程。生物油蒸馏残渣在热解初始阶段,首先析出物理吸收的水分,随后发生脱水和解聚反应。同时,热解初始阶段整个过程失重 4.4%,略大

于水分含量,从图 2 可看到烷烯对应的特征峰 3000 cm⁻¹,说明初始阶段已存在部分物质裂解。第 2 阶段的温度范围为 145~550 ℃,期间出现了一个明显的失重峰,为主热解区,最大失重温度为 251 ℃,该段主要反应为大分子物质发生裂解,此阶段失重达到 60%,与挥发分比例接近。

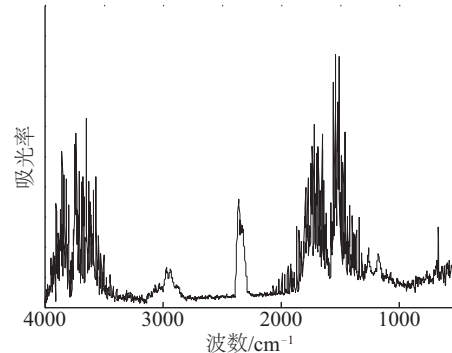


图2 6 min时生物油蒸馏残渣热解的FTIR谱图
Fig. 2 FTIR spectra of pyrolysis of bio-oil distillation residues at 6 min

图 3 为热解过程中第 2 阶段不同时间点采集的产物析出谱图。从图 3 可看出水蒸气和 CO₂特征峰,主要是挥发的物质发生脱羧基反应,产生 CO₂、H₂O 和少量烷烯炔类物质。CO₂在主热解阶段温度段均有析出,随着温度的升高,CO₂产量逐渐增大,至 1120 s 时达到最大值。同时,3100~2900、1800~1600、1500、1300~1100 cm⁻¹等范围出现很强的吸收峰,分别是 C—H 伸缩振动、羰基 C=O 双键伸缩振动、C—OH 面内弯曲振动、C—O 和 C—C 骨架振动等,对应各种烷烃类、醛类、酮类、羧酸类和醇类等物质。由图 3 可知,水的特征峰一直存在,说明该阶段有水产生,这是由于生物油蒸馏残渣热解产物发生了缩合缩聚反应。图 3 中吸收峰强度基本均为先增强后减弱,根据同一条件下任一波长光的吸光度与样品中各组分的浓度成正比^[10],说明生物油蒸馏残渣热解速率先增大后减小,与 TG-DTG 曲线图一致。从图 3 观察到热解过程后期产生大量烷烯炔(3000 cm⁻¹),主要是由于最大失重温度后苯环深度裂解产生所致,与文献[11]报道的现象一致。

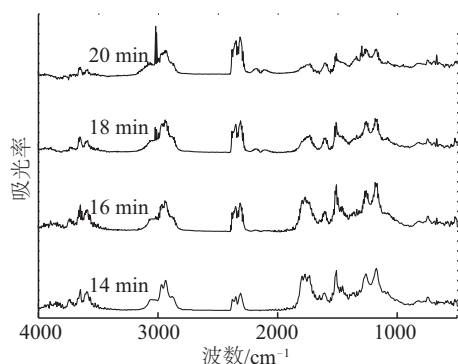


图3 不同检测时间生物油蒸馏残渣热解的
FTIR 谱图 (20 °C/min)

Fig. 3 FTIR spectra of pyrolysis of bio-oil distillation
residues at different time (20 °C/min)

第3阶段的温度为550~750 °C,质量基本趋于稳定不变,说明热解已接近完全,剩余约25%的热解焦炭。在该过程中,焦炭的产生主要是C—H键进一步断裂和芳香化转化过程,分解的部分产物缩合,失去取代基以及游离基团的相互作用,逐步形

成石墨结构。

根据不同时间下生物油蒸馏残渣逸出气体红外光谱的变化情况,进行分峰拟合处理^[12],通过测量峰面积来定量分析生物油蒸馏残渣的裂解逸出气体各官能团的变化情况。不同温度下的红外光谱分峰拟合图相似,选取16 min时红外光谱图,结果如图4所示。测量各主要子峰的峰面积占总面积的百分比如表2。

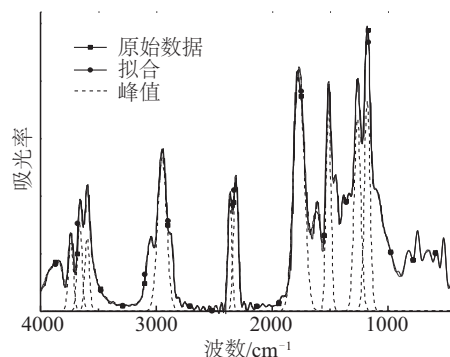


图4 16 min时生物油蒸馏残渣红外光谱分峰拟合图
Fig. 4 FTIR peak fitting spectra of bio-oil distillation
residues at 16 min

表2 生物油蒸馏残渣气相红外光谱定量分析(%)

Table 2 Quantitative analysis on gas phase FTIR spectra of bio-oil distillation residues(%)

时间/min	C—C	C—O	C=C	C=O	CO ₂	CH ₃ /CH ₂	—OH
14	3.07	2.46	4.60	3.87	3.85	7.96	6.65
16	5.77	6.13	4.66	12.19	5.30	6.72	5.22
18	8.86	7.14	6.41	15.66	7.51	6.23	9.37
20	4.12	4.02	4.82	8.61	7.03	7.21	6.15

从表2中可观察到在14~20 min过程中,含有C—C、C—O、C=C、C=O、CO₂和—OH的官能团所占峰面积比例出现先增加后减少的过程,与红外光谱强度趋势一致。CH₃/CH₂官能团所占峰面积变化趋势不大,说明含有这些官能团的物质挥发速度相对比较稳定,相同的变化趋势说明这些官能团同时出现在相同或类似的有机物中。

2.2 升温速率对热重实验结果的影响

图5为在N₂氛围下生物油蒸馏残渣不同升温速率(10、20、30 °C/min)的热失重曲线和失重微分曲线。由图5可知随着升温速率的增大,各阶段的最大失重速率都在增大,最大失重速率对应的温度逐渐升高,分别为246、251、258 °C,热重曲线整体向高

温区移动,即在相同的失重量下所需的热解温度也越高。这是由于随着升温速率的增大,样品受热不均,外层试样与内部间的传热差和温度梯度逐渐增大,导致热滞后现象严重^[13]。主失重峰失重速率明显提高,挥发分的释放越集中,有利于对热解过程的控制。随着升温速率的增大,生物油蒸馏残渣开始分解的温度略有升高但不明显,这是因为随着升温速率的增大,热传递延时,使样品在某一温度下的停留时间缩短,导致样品在某一温度下被分解的量减少。由此可知在高温下停留时间增加,可使热解更加完全。不同升温速率下,生物油蒸馏残渣在N₂氛围下的TG曲线差别不大,终温时剩余物质质量影响随着升温速率的增大而减少,升温速率10 °C/min的剩余物比重为30.09%,升温速率

20 ℃/min 的剩余物比重为 28.93%,升温速率 30 ℃/min 的剩余物比重为 28.04%,说明提高升温速率,有助于生物油蒸馏残渣中物质的析出。

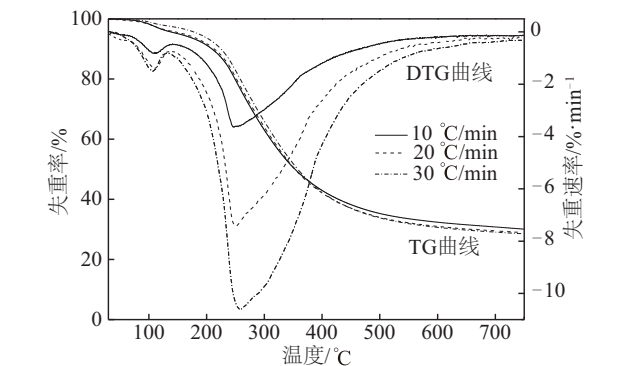


图5 不同升温速率下生物油蒸馏残渣的TG-DTG曲线
Fig. 5 TG-DTG curve of bio-oil distillation residues at different heating rates

图 6 为不同升温速率下生物油蒸馏残渣最大失重速率对应温度的产物析出谱图。图中各特征峰的类型基本一致,说明不同升温速率对生物油蒸馏残渣热解产生的物质种类没有影响,但各峰的强度不同,说明不同升温速率对生物油蒸馏残渣热解产生的物质质量存在影响。在升温速率 10 ℃/min 时,出现 660 cm⁻¹ 出现 H₂O 的摇摆特征峰,而在较高升温速率未出现此特征峰,说明在较慢升温速率下物质裂解易产生水。同时在升温速率 10 ℃/min 时,产生含羰基(1660 cm⁻¹ 附近)物质较多。在升温速率

20 ℃/min 时,产生 CO₂(2350 cm⁻¹ 附近)相对其他升温速率较少。在升温速率 30 ℃/min 时,产生含羟基(1500 cm⁻¹ 附近)物质较多。

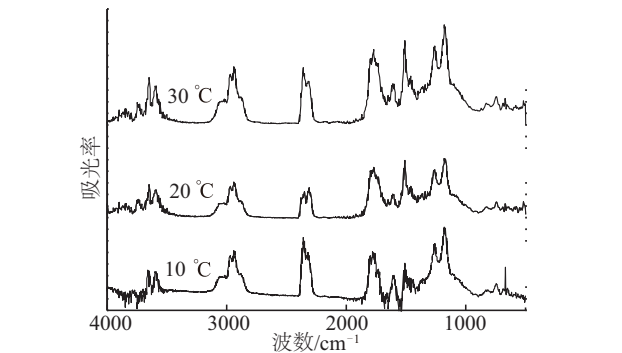


图6 不同升温速率下 DTG 峰值温度处生物油蒸馏残渣热解的 FTIR 谱图
Fig. 6 FTIR spectra of pyrolysis of bio-oil distillation residues at DTG peak temperature under different heating rates

2.3 生物油蒸馏残渣热解过程的动力学分析

生物质热解特征温度的确定方法有很多种,结合各种方法的优劣,考虑其便利性,选择 TG 切线法。该方法是在 DTG 曲线上过其峰值作垂线与 TG 曲线相交,过交点作 TG 曲线的切线,该切线与失重平行线的交点所对应的温度定义为主热解阶段的起始温度,与失重结束平行线的交点所对应的温度即为主热解结束温度^[14]。由此得到的生物油蒸馏残渣 TG/DTG 曲线特征值,列于表 3。

表3 N₂气氛下生物油蒸馏残渣 TG/DTG 曲线的特征值

Table 3 Eigenvalues of TG/DTG curve of bio-oil distillation residues in N₂

特征值		A	B	C	D	E
升温速率/℃·min ⁻¹	参数					
10	温度/℃	108.92	193.61	246.00	391.56	750.00
	剩余质量/%	97.58	91.99	81.13	44.00	30.09
20	温度/℃	111.35	199.84	251.18	385.65	750.00
	剩余质量/%	97.41	91.79	80.18	44.11	28.93
30	温度/℃	106.60	203.37	258.09	400.56	750.00
	剩余质量/%	98.65	93.30	80.05	42.03	28.04

对于生物质热解动力学的研究,不少学者已提出各种模型^[15]。其中 Coats-Redfern 积分法在研究大分子化合物分解动力学方面运用比较广泛,因此本文采用 Coats-Redfern 积分法对 N₂ 氛围下生物油蒸馏残渣热解进行动力学分析^[8]。该方程不仅可求最佳的活化能,还可求得适合的反应级数。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{当 } n \neq 1 \text{ 时,} \\ \ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \\ \text{当 } n = 1 \text{ 时,} \\ \ln \left[\frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \end{array} \right. \quad (1)$$

式中, α —— t 时刻的转化率, %, $\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_f}$ (其中 w_0 为样品初始质量, w_t 为 t 时刻样品质量, w_f 为反应结束时样品的剩余质量); β —— 升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; A —— 指前因子, s^{-1} ; E —— 反应活化能, kJ/mol ; R —— 气体常数; T —— 热力学温度, K ; n —— 反应级数。

选取的温度区间为主热解起始温度至主热解燃尽温度, 对于一般的反应温度区间和大部分 E 值而言, $\frac{E}{RT} \gg 1$, $(1 - 2\frac{RT}{E}) \approx 1$, 所以采用 Coats-Redfern

积分法在最佳反应级数时 $\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ 随 $1/T$ 的变化具有很好的线性度, 得到的曲线基本为一条直线。

本研究在 $n=0\sim 5$ 区间以 0.1 为步长分别进行拟合, 得到不同升温速率下生物油蒸馏残渣的热解数据线性拟合曲线, 当 $n=2$ 时, 效果最佳, 说明生物油蒸馏残渣热解属于二级化学反应^[6]。由斜率求得相应的拟合动力学参数, 列于表 4。选取的回归方程线性相关系数 R^2 均在 0.99 以上, 说明回归效果可信, 选取的反应动力学方程基本适用生物油蒸馏残渣热解反应的主要区域^[16]。

表 4 N_2 氛围下生物油蒸馏残渣热解过程动力学参数

Table 4 Kinetics parameter of pyrolysis reaction for bio-oil distillation residues in N_2

升温速率/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	温度区间/ $^{\circ}\text{C}$	反应级数 n	活化能 $E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln A$	相关系数 R^2
10	193.61~391.56	2	74.19	14.71	0.9913
20	199.84~385.65	2	72.52	14.57	0.9937
30	203.37~400.56	2	69.05	14.36	0.9930

从表 4 可看出生物油蒸馏残渣热解反应活化能分别为 74.19、72.52 和 69.05 kJ/mol , 与文献[6]报道的生物油分子蒸馏重质馏分热解活化能为 59 kJ/mol 接近。在 N_2 气氛下, 随着升温速率的增大, 生物油蒸馏残渣热解反应活化能和指前因子均呈不同程度的减小趋势, 说明升温速率的增大有助于热解反应的发生。

3 结 论

通过对生物油蒸馏残渣热重-红外实验, 并结合动力学分析, 本文得出以下结论:

1) 生物油蒸馏残渣热解包括小分子物质挥发析出、大分子物质裂解和焦炭产生 3 个阶段, 升温速率对生物油蒸馏残渣的热解具有重要影响, 随着升温速率的增大, 生物油蒸馏残渣的 TG 和 DTG 曲线均向高温区移动, 热解剩余物逐渐减少。FTIR 数据分析气体产物结果表明, 热解产物主要为水、烷烯烃、 CO_2 和芳香类物质。通过调节相关实验参数, 使得到某目标产物成为可能。

2) Coats-Redfern 积分法对生物油蒸馏残渣热解的动力学分析表明, 在不同升温速率下生物油蒸馏残渣使用二级反应计算的热解反应活化能和指前因子具有很好的适应性, 热解动力学回归方程的线性相关系数 R^2 均在 0.99 以上, 反应动力学方程基

本适合于热解反应的主要区域。

[参考文献]

- [1] Nam H, Choi J, Capareda S. Comparative study of vacuum and fractional distillation using pyrolytic microalgae (*Nannochloropsis oculata*) bio-oil [J]. Algal Research, 2016, 17: 87—96.
- [2] Zheng Xianwei, Fu Yan, Chang Jie, et al. Classified separation of flash pyrolysis oil [J]. Bioenerg, 2013, 6: 1165—1172.
- [3] Strahan G, Mullen C, Boating A. Prediction of properties and elemental composition of biomass pyrolysis oils by NMR and partial least squares analysis [J]. Energy Fuel, 2016, 30: 423—433.
- [4] Elkasabi Y, Mullen C, Jackson M, et al. Characterization of fast-pyrolysis bio-oil distillation residues and their potential applications [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 114: 179—186.
- [5] Li Hao, Xia Shuqian, Li Yang, et al. Stability evaluation of fast pyrolysis oil from rice straw [J]. Chemical Engineering Science, 2015, 135: 258—265.
- [6] Guo Xiujian, Wang Shurong, Guo Zuogang, et al. Pyrolysis characteristics of bio-oil fractions separated by molecular distillation [J]. Applied Energy, 2010, 87: 2892—2898.
- [7] Guo Zuogang, Wang Shurong, GuYueling, et al.

- Separation characteristics of biomass pyrolysis oil in molecular distillation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 76: 52—57.
- [8] 吕 微, 张 琦, 王铁军, 等. 生物油重质组分模型物热解行为及其动力学研究[J]. *燃料化学学报*, 2013, 41(2): 198—206.
- [8] Lyu Wei, Zhang Qi, Wang Tiejun, et al. Thermal degradation behaviors and pyrolysis kinetics of model compounds of bio-oil heavy fractions[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, 41(2): 198—206.
- [9] Elkasabi Y, Boateng A, Jackson M. Upgrading of bio-oil distillation bottoms into biorenewable calcined coke [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2015, 81: 415—423.
- [10] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [10] Weng Shifu. Fourier transform infrared spectrum analysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.
- [11] 武景丽. 生物油及其重质组分的热解实验研究[D]. 广州: 中国科学院广州能源研究所, 2008.
- [11] Wu Jingli. The study on pyrolysis characteristics of bio-oil and its heavy fractions[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Science, 2008.
- [12] 冯冬冬. 生物质热解焦炭理化特性的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [12] Feng Dongdong. Research on physical and chemical characteristics of biomass pyrolysis char [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.
- [13] 姚锡文, 许开立, 闫 放, 等. 花生壳的热重-质谱分析及其反应动力学[J]. *东北大学学报: 自然科学版*, 2015, 36(12): 1761—1765.
- [13] Yao Xiwen, Xu Kaili, Yan Fang, et al. Thermogravimetric-mass spectrometry analysis and pyrolysis kinetic of peanut shell [J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science Edition*, 2015, 36(12): 1761—1765.
- [14] 方立军, 于 澜. 富氧燃烧下煤粒燃烧特性的热重实验[J]. *燃烧科学与技术*, 2014, 20(4): 297—302.
- [14] Fang Lijun, Yu Lan. Thermo-Gravimetric experiment on combustion performance of coal particle in oxygen-enriched environments [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2014, 20(4): 297—302.
- [15] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [15] Hu Rongzu, Shi Qizhen. Thermal analysis kinetics [M]. Beijing: Science Press, 2008.
- [16] 陈登宇. 干燥和烘焙预处理制备高品质生物质原料的基础研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2013.
- [16] Chen Dengyu. Fundamental study on drying and torrefaction pretreatments to produce high high-quality biomass feedstock [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2013.

RESEARCH ON PYROLYSIS CHARACTERISTICS OF BIO-OIL DISTILLATION RESIDUES

Zhu Xiefei, Zhang Yiming, Ding Haozhi, Zhu Xifeng

(University of Science and Technology of China, Anhui Province Key Laboratory of Biomass Clean Energy,
CAS Key Laboratory of Urban Pollutant Conversion, Hefei 230026, China)

Abstract: The pyrolysis behaviors and kinetics of bio-oil distillation residues are investigated by TGA Q500 thermal analyzer and Fourier transform infrared spectrometer at different heating rates. The results show that the process of pyrolysis of bio-oil distillation residues in nitrogen could be separated into three stages, which are the volatilization of small molecule substance, macromolecular substance cracking, and the formation of coke, respectively, with the formation of water, CO₂, alkanes, alkenes, as well as small molecules of phenols and aromatic aldehydes. The pyrolysis main stage is two-order reaction at different heating rates, whereas their activation energy are 74.19, 72.52 and 69.05 kJ/mol, respectively. The thermogravimetric curves move to high temperature and the activation energy decreases with the heating rate increasing.

Keywords: distillation residues; pyrolysis; kinetic dynamic; activation energy