

生物质醇解重质油燃烧动力学研究



WANG Yong

王 勇, 邹献武, 秦特夫*

(中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091)

摘 要: 在热重分析仪上研究马尾松、桉木和麦秸秆的醇解重质油的燃烧过程及其动力学特性。结果发现,这 3 种重质油燃烧过程均可分为 3 个阶段:1) 室温到 300 °C, 为小分子有机物挥发阶段; 2) 300~480 °C, 为挥发分析出与燃烧阶段; 3) 480 °C 以上, 为固定碳燃烧与燃尽阶段。动力学计算结果表明,这 3 个阶段都符合一级反应过程。同时,麦秸秆醇解重质油快速燃烧阶段(300~480 °C)活化能最低,对应的失重速率最大,为 0.188%/min,且着火温度最低,为 405 °C,因而其最易于燃烧。

关键词: 生物质;重质油;热重分析;动力学特性

中图分类号:TQ35;TQ517

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2012)01-0035-04

Combustion Kinetics Analysis of Fuel Oil Derived from Biomass Liquefaction with 1-Octanol

WANG Yong, ZOU Xian-wu, QIN Te-fu

(Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: The project investigated the combustion process of different heavy oils derived from *Pinus massoniana* wood, eucalyptus wood and wheat straw, and their kinetics characteristics using thermogravimetric analyzer. The result showed that the combustion process of all that the three heavy oils can be divided into three stages: 1) room temperature to 300 °C, mainly the evaporation of small molecular fraction; 2) 300–480 °C, mainly the evaporation and combustion of volatile fraction; 3) above 480 °C, the combustion of fixed carbon. The kinetics analysis indicated that the combustion process can be described as three consecutive first-order reactions. A quite good fitting of experimental data was obtained for all samples studied. In the stage of the evaporation and combustion of volatile fraction (300–480 °C), the activation energy and ignition temperature of heavy oil derived from wheat straw were the lowest. Moreover the corresponding weight-loss rate of 0.188%/min was faster than other two kinds of heavy oils. Thus, heavy oil derived from wheat straw was the most flammable.

Key words: biomass; heavy oil; TGA; kinetic characteristics

生物质是一种绿色可再生的有机物质,其作为能源利用的前景十分广阔,利用化学和生物方法将其转化为能源的研究正日渐受到科研工作者的关注。生物质的转化技术很多,主要有直接燃烧、生物发酵和热化学转化等^[1-3]。生物质热解和溶剂溶解是制备生物质油常用的两种方法。目前,对生物质热解技术研究较多,已对近百种生物质进行了热解转化研究,但热解技术反应温度较高(300~1 000 °C),产物易发生二次聚合反应生成树脂类高聚物,而且热解生物质油含水率高,达 35%~60%,同时含氧量也高达 60%^[4],不能直接作为燃料油使用。溶剂溶解技术反应条件温和,在 130~150 °C 的低温条件下就可使生物质转化率达到 80% 以上,同时,油品含水率仅为 5.1%,化学稳定性也比热解油强^[5-6],因而生物质溶剂溶解技术有较好的应用前景。以酸化正辛醇为溶剂,对桉木、马尾松和麦秸秆进行液化,再对液化产物进行溶剂分级萃取,可以得到轻质油、重质油和残渣,轻质油仅含有 5 种简单的组成,可以分离提取高值化学品,重质油热值为 38 MJ/kg,可以直接用于重油锅炉燃烧^[7-9],但对其燃烧性能方面的

收稿日期:2011-04-06

基金项目:国家林业局林业公益性行业科研专项(200904026)

作者简介:王 勇(1986-),男,湖北崇阳人,硕士,主要从事生物质化学利用方面的研究

* 通讯作者:秦特夫,硕士生导师,从事木材科学与技术的研究;E-mail:qintefu@wood.forestry.ac.cn。

研究较少。作者以桉木、马尾松和麦秸秆醇液化产物分离所得重质油为研究对象,考察其燃烧反应特性,通过对燃烧过程 TG-DTG 曲线的分析,确定燃烧过程阶段及其动力学模型,通过 Coats-Redfern 积分法分析实验数据,得到动力学参数,为进一步研究利用重质油提供了理论依据。

1 材料与仪器

试验原料为桉木、马尾松及麦秸秆,150~180 μm 。每次实验前将原料放入烘箱内,在 105 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘 12 h 后使用。在日本 TAIATSU TAS-2 反应釜中加入 400 g 正辛醇,12 g 95 % 浓硫酸,搅拌均匀后再加入 200 g 原料,以 2~3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到设定温度。反应 60 min 后迅速冷却至室温得到生物质液化产物。

称取 10 g 液化产物,用 100 mL 丙酮洗涤,过滤得到的产物定义为残渣。丙酮可溶物蒸去丙酮后,再用 100 mL 正己烷萃取、过滤,得到正己烷不可溶物和可溶物,正己烷不可溶物定义为重质油。正己烷可溶物用 2 g 无水 CaO 中和、干燥、过滤,滤液蒸去正己烷获得的产物定义为轻质油^[7,9]。本实验主要对重质油进行燃烧动力学分析。每次称取试样(7 \pm 0.5) mg。试验仪器为日本岛津公司生产的 DTG-60 型同步热重/差热分析仪,升温速率均为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与分析

2.1 重质油燃烧特性的热分析表征

马尾松、桉木和麦秸秆醇解所得 3 种重质油燃烧过程 TG 曲线如图 1 所示。可见,这 3 种重质油的燃烧过程均可分为 3 个阶段:室温到 300 $^{\circ}\text{C}$ 为小分子有机物挥发阶段、300~480 $^{\circ}\text{C}$ 挥发分析出与燃烧阶段以及 480 $^{\circ}\text{C}$ 以上固定碳燃烧与燃尽阶段。

由于重质油主要来源于生物质中木质素降解产物,因而 3 种生物质醇液化重质油的燃烧性能差异与其木质素化学组成有关。马尾松属于针叶木,其木质素主要是由愈创木基苯丙烷结构单元通过缩聚或聚合形成的复杂大分子。桉木属于阔叶木,其木质素组成中除愈创木基结构单元以外,还有较多的紫丁香基结构单元,同时含有微量对羟基苯基结构单元。麦秸秆是草本植物,其木质素组成中的愈创木基结构单元和紫丁香基结构单元的比例与阔叶木相似,但含有更多的对羟基苯基结构单元,3 种结构单元之比为,对羟基苯基、愈创木基和紫丁香基物质的量比 0.66:1:0.91^[10-11]。从图 2 可以看出在小分子有机物挥发阶段,桉木和马尾松重质油失重速率相近,而麦秸重质油失重速率较桉木和马尾松的要大得多,并且在 130 $^{\circ}\text{C}$ 处还有一个失重速率最大点,这说明麦秸秆通过醇液化后其降解度比桉木和马尾松大,产生的小分子物质,且相对分子质量更小,更容易挥发,因而在 130 $^{\circ}\text{C}$ 时就有大量小分子物质的挥发。这也说明单体组成越复杂(麦秸秆木质素大分子中含有全部 3 种单体),在醇降解过程中降解度最大,产生的小分子物质会更多。

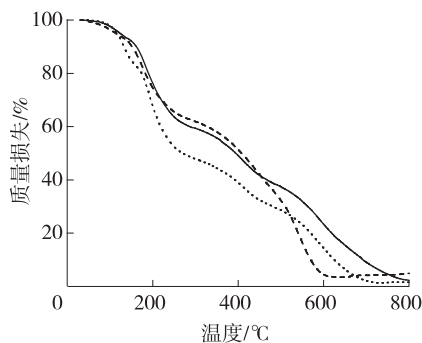


图1 重质油 TG 曲线

Fig.1 TG curves of heavy oils

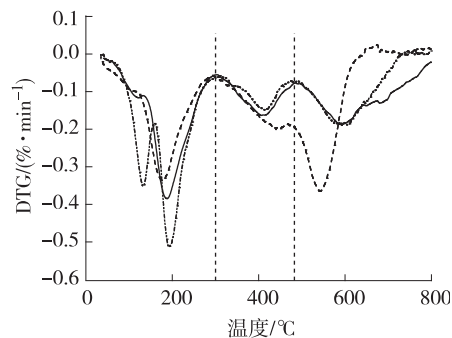


图2 重质油 DTG 曲线

Fig.2 DTG curves of heavy oils

3 种生物质醇解重质油特征燃烧温度值如表 1 所示,对应于 TG 曲线不再有明显的质量变化^[12-13]。麦秸秆醇解重质油着火温度最低,为 405 °C,同时在快速燃烧阶段(300~480 °C)的失重速率为 0.188 %/min,高于桉木和马尾松醇解重质油在此温度条件下的最大失重速率,这说明麦秸秆醇解重质油最易于燃烧。

表 1 不同生物质醇液化重质油的特征温度和最大失重速率¹⁾

Table 1 Characteristic temperatures and the maximum weight-loss rates of different heavy oils

| 样品 samples | 特征温度/°C characteristic temperature | | | $(dW_i/dt)_{\max}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$ | | | | 残留率/% TG(800 °C) |
|-----------------------------|---------------------------------------|----------------------|----------------------|---|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| | $T_1/^\circ\text{C}$ | $T_2/^\circ\text{C}$ | $T_3/^\circ\text{C}$ | $(dW_1/dt)_{\max}$ | $(dW_2/dt)_{\max}$ | $(dW_3/dt)_{\max}$ | $(dW_4/dt)_{\max}$ | |
| 桉木 Eucalyptus | 410 | 600 | 787 | -0.384 | -0.163 | -0.187 | 7 | |
| 马尾松 <i>Pinus massoniana</i> | 422 | 550 | 647 | -0.338 | -0.186 | -0.365 | 4 | |
| 麦秸秆 Wheat straw | 405 | 600 | 740 | -0.35 | -0.514 | -0.188 | 2 | |

1) T_1 为重质油的着火温度 ignition temperature, T_2 为固定碳燃烧速率最大时对应的温度 corresponding temperature at the maximum burning rate of fixed carbon, T_3 为燃尽温度 burnout temperature, $(dW_i/dt)_{\max}$ 为最大失重速率点的失重速率值 maximum weight-loss rate

2.2 重质油燃烧动力学分析

根据重质油的燃烧过程 TG-DTG 分析曲线,可以将其分为 3 个阶段,假定这 3 个阶段都符合一级反应过程^[9,14-15],则通过 Coats-Redfern 积分法计算所得恒定升温速率情况下的燃烧动力学方程见式(2),重质油转化率(x)计算公式见式(1)。

$$x = (m_0 - m_t) / (m_0 - m_f) \times 100 \% \quad (1)$$

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-x) \quad (2)$$

式中: x —重质油转化率,%; m_0 —初始样品质量,mg; m_t —燃烧时间 t 时的样品质量,mg; m_f —燃烧终止时的样品质量,mg; A —指前因子, $\text{s} \cdot \text{mol}/\text{L}^2$; E —活化能, J/mol ; T —温度, K 。

对于恒定的升温速率,设 $H = dT/dt$,由式(2)积分可得

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-x)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{HE}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

上式中 $\ln[AR/HE(1 - 2RT/E)]$ 基本为常数,因此当反应级数为 1 时,以 $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图,应为直线,根据直线的斜率和截距可求出 E 和 A 。表 2 为按照不同阶段的关系图通过线性回归计算得到的重质油燃烧过程动力学参数。

表 2 不同重质油燃烧动力学参数

Table 2 Reaction kinetics parameters of different heavy oils

| 重质油类型 heavy oils | 温度/°C temp. | 转化率/% conversion ratio | 活化能/ $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ activation energy | 指前因子/ $(\text{s} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-2})$ pre-exponential factor | 相关系数 correlation coefficient |
|--------------------------------|----------------|------------------------------|--|--|------------------------------------|
| 马尾松 <i>Pinus massoniana</i> | 97 ~ 277 | 3 ~ 36 | 20.083 | 281082.9 | 0.9897 |
| | 277 ~ 507 | 36 ~ 70 | 9.71 | 2754889 | 0.974 |
| | 507 ~ 627 | 70 ~ 96 | 49.96 | 29946.09 | 0.9936 |
| 桉木 eucalyptus | 127 ~ 307 | 5 ~ 40 | 24.763 | 104076.5 | 0.9506 |
| | 307 ~ 484 | 40 ~ 60 | 3.838 | 2954035 | 0.9501 |
| | 484 ~ 687 | 60 ~ 93 | 17.995 | 1895182 | 0.9894 |
| 麦秸秆 wheat straw | 97 ~ 257 | 3 ~ 48 | 21.771 | 128760.6 | 0.9725 |
| | 257 ~ 477 | 48 ~ 70 | 3.513 | 7874984 | 0.9683 |
| | 477 ~ 707 | 70 ~ 98 | 29.122 | 480953.2 | 0.9842 |

从表 2 中可以看出,本实验的动力学参数具有较高的相关系数,说明一级反应动力学模型可行。在小分子挥发阶段,3 种不同生物质醇解重质油的转化率均超过了 30 %,且最大失重速率也出现在这一阶段,说明经过醇解,生物质中的木质素降解,产生了大量易挥发的小分子物质,其中麦秸秆醇解重质油最高,为 48 %,这也印证了木质素组成单体种类越多,其降解度会越大,产生的小分子物质相对也越多。

动力学分析进一步表明,马尾松醇解重质油小分子有机物挥发阶段活化能 20.083 kJ/mol,挥发分洗出与燃烧阶段活化能为 9.71 kJ/mol,固定碳燃烧和燃尽阶段 49.96 kJ/mol。桉木醇解重质油小分子有机物挥发阶段活化能为 24.763 kJ/mol,挥发分析出与燃烧阶段活化能为 3.838 kJ/mol,固定碳燃烧和燃尽阶段 17.995 kJ/mol。麦秸秆醇解重质油小分子有机物挥发阶段活化能为 21.771 kJ/mol,挥发分析出与燃烧阶段活化能为 3.513 kJ/mol,固定碳燃烧和燃尽阶段 29.122 kJ/mol。燃烧时活化能较低的反应只需要较低的温度或较短的反应时间就能完成,即需要从周围环境中得到的较少的能量就能完成燃烧^[16-17]。从3种不同生物质醇解重质油燃烧 TG-DTG 曲线及相关热分析数据可以看出,麦秸秆醇解重质油在快速燃烧阶段(300~480 °C)活化能最小,结合麦秸秆醇解重质油着火温度和燃尽温度及快速燃烧阶段(300~480 °C)最大失重速率,也可以印证其易于燃烧的特点。

3 结论

3.1 桉木、马尾松和麦秸秆醇解重质油在空气中燃烧过程均有3个明显的反应阶段,即室温到300 °C小分子有机物挥发阶段、300~480 °C挥发分析出与燃烧阶段以及480 °C以上固定碳燃烧与燃尽阶段,由于化学组成不同,3种重质油燃烧特性有一定差异。

3.2 动力学计算结果表明,这3个阶段都符合一级反应过程,且在3个过程中,小分子物质挥发过程速度均很快,质量变化率曲线均有明显的峰值,其中由于麦秸秆醇解重质油降解度最大,产生的小分子物质质量最大,在此阶段挥发剧烈,导致其质量变化率曲线中有两个峰值。

3.3 在重质油快速燃烧阶段(300~480 °C),麦秸秆醇解重质油着火温度最低,对应的最大失重速率点失重速率最大,为0.188 %/min,燃烧活化能也最低,为3.513 kJ/mol,因此最易于燃烧。

3.4 对不同生物质醇解重质油的燃烧性能的研究,可以为今后综合利用生物质醇解产物提供一定的理论依据。

参考文献:

- [1] DEMIRBAS M. Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review[J]. Applied Energy, 2009, 86(Supplement 1): S151-S161.
- [2] MOHAN D, PITTMAN C U, PITTMAN Jr, et al. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil. A critical review[J]. Energy & Fuels, 2006, 20(3): 848-889.
- [3] BALAT M. Mechanisms of thermochemical biomass conversion processes. Part 3: Reactions of liquefaction[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2008, 30(7): 649-659.
- [4] YAMAN S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks[J]. Energy Conversion and Management, 2004, 45(5): 651-671.
- [5] LIU Z G, ZHANG F S. Effects of various solvents on the liquefaction of biomass to produce fuels and chemical feedstocks[J]. Energy Conversion and Management, 2008, 49(12): 3498-3504.
- [6] LU Q, WEN Z H, ZHU X F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils[J]. Energy Conversion and Management, 2009, 50(5): 1376-1383.
- [7] 邹献武, 杨智, 秦特夫. 木材正辛醇液化产物的红外光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 29(6): 1545-1548.
- [8] 王勇, 邹献武, 秦特夫. 生物质转化及生物质油精制的研究进展[J]. 化学与生物工程, 2010, 27(9): 1-5.
- [9] ZOU X W, QIN T F, HUANG L H, et al. Mechanisms and main regularities of biomass liquefaction with alcoholic solvents[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(10): 5213-5218.
- [10] 梁爱云, 惠世恩, 徐通模, 等. 几种生物质的 TG-DTG 分析及其燃烧动力学特性研究[J]. 可再生能源, 2008, 26(4): 56-61.
- [11] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001, 28-29.
- [12] 胡爱华, 邢世岩, 巩其亮. 基于 FTIR 的针阔叶材木质素和纤维素特性[J]. 东北林业大学学报, 2009, 37(9): 79-81.
- [13] 闵凡飞, 张明旭. 生物质燃烧模式及燃烧特性的研究[J]. 煤炭学报, 2005, 30(1): 104-108.
- [14] 杨海平, 陈汉平, 宴蓉, 等. 油棕废弃物及生物质三组分的热解动力学研究[J]. 太阳能学报, 2007, 28(6): 626-631.
- [15] 姚燕, 王树荣, 郑贻, 等. 基于热红联用分析的木质素热裂解动力学研究[J]. 燃烧科学与技术, 2007, 13(1): 50-54.
- [16] 周利民, 王一平, 黄群武, 等. 生物质/塑料共热解热重分析及动力学研究[J]. 太阳能学报, 2007, 28(9): 979-983.
- [17] 庄晓伟, 陈顺伟, 张桃元, 等. 7种生物质炭燃烧特性分析[J]. 林产化学与工业, 2009, 29(增刊): 169-173.