

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2014.12.035

油菜秸秆真空热解蒸气在线催化提质研究*

樊永胜 蔡忆昔 李小华 俞宁 尹海云

(江苏大学汽车与交通工程学院, 镇江 212013)

摘要:以 HZSM-5 分子筛为催化剂,在两段式反应器上对油菜秸秆真空热解产生的蒸气进行了在线催化提质研究。考察了催化温度、催化剂用量和 HZSM-5 硅铝比对产物产率的影响;并以油相产物产率为指标,采用响应面法对工艺参数进行了优化,并对在最优条件下制取的油相和水相产物进行了理化特性分析。研究表明,催化温度、催化剂用量和硅铝比对产物产率影响显著;获得最高油相产率的工艺参数为:催化温度为 491.0℃、催化剂用量为 33.2 g(生物质与催化剂质量比为 0.301)、硅铝比为 53,此时,油相产率达 9.80%,与预测值 9.90% 较为接近;油相产物的 H/C 摩尔比、pH 值和高位热值分别为 1.518、5.15 和 33.80 MJ/kg,可用作动力机械燃料;水相产物(干基)的 H/C 摩尔比和高位热值分别为 1.269 和 29.69 MJ/kg,同样具有较高的燃料品质。

关键词:油菜秸秆 热解 催化 响应面法 生物油

中图分类号: TK6; TQ35 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2014)12-0234-07

引言

真空热解技术因其具有较低的体系压力和较高的内外压差,有利于热解产物的快速挥发,有利于液体产物收率的提高^[1-2]。由于热解过程并未达到热力学平衡,生物油的理化性质并不稳定,此外,生物油还具有高含水率、高含氧量和强腐蚀性等特点^[3-5]。催化裂解是将生物油蒸气在高温条件下通过催化剂床层,其中的氧以 H₂O、CO 和 CO₂ 的形式除去,设备和条件要求相对较低^[6-8]。传统的催化裂解是将生物油快速加热蒸发进行催化提质,不但浪费能量,而且加热易导致生物油聚合结焦。国内对生物质真空热解蒸气在线催化裂解的研究较少,有关报道并没有深入分析工艺参数对产物产率的影响。本文以 HZSM-5 分子筛为催化剂,在两段式反应器上对油菜秸秆真空热解产生的蒸气进行在线提质研究。

1 试验材料与方法

1.1 生物质原料和催化剂

1.1.1 生物质原料

以油菜秸秆为试验原料,试验前利用装有孔径为 0.42 mm 筛子的粉碎机将自然风干后的油菜秸

秆粉碎成细小颗粒试样,并在恒温干燥箱中于 105℃ 干燥 2 h 后备用。油菜秸秆的工业和元素分析结果如表 1 所示。

表 1 油菜秸秆的工业和元素分析

Tab.1 Proximate and ultimate analysis of rape straw

工业分析				元素分析				
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	F_{ad}	C	H	N	S	O ^a
6.12	3.69	72.84	17.35	42.22	5.53	0.41	0.07	51.77

注: M 表示水分, A 表示灰分, V 表示挥发分, F 表示固定碳, 下标 ad 指分析基(空气干燥); 上标 a 指差减法。

1.1.2 催化剂

选用不同硅铝比的 HZSM-5 分子筛作为真空热解蒸气在线提质的催化剂,试验前将催化剂研磨筛分至粒径为 0.25~0.42 mm,并置于 120℃ 下恒温干燥 2 h,密封保存备用。试验所用不同硅铝比 HZSM-5 催化剂的理化性质如表 2 所示。由表 2 可见,随着 HZSM-5 硅铝比的升高,催化剂的孔容和孔径有所增大,比表面积、Brønsted 酸量和 Lewis 酸量减小。

1.2 试验系统及过程

试验所采用的真空热解及在线催化提质系统如图 1 所示,该系统主要由热解反应器、催化反应器、

收稿日期: 2013-12-16 修回日期: 2014-01-31

* 国家自然科学基金资助项目(51276085)、江苏省自然科学基金资助项目(BK2011488)、江苏省高校优势学科建设资助项目(苏政办发[2011]6号)、江苏省重点实验室开放课题资助项目(QK13005)和江苏省博士研究生科研创新资助项目(KYLX_1039)

作者简介: 樊永胜, 博士生, 主要从事动力机械新能源开发与利用研究, E-mail: yongsheng_fan@163.com

通讯作者: 蔡忆昔, 教授, 博士生导师, 主要从事发动机工作过程和排放控制研究, E-mail: qc001@ujs.edu.cn

表 2 HZSM-5 催化剂理化特性表征

Tab. 2 Physicochemical characterization of HZSM-5 catalysts

催化剂	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/(\AA)	Brønsted 酸量/($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	Lewis 酸量/($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)
HZSM-5(25)	351.342	0.194	5.061	154.2	39.1
HZSM-5(50)	342.184	0.201	5.111	141.8	33.6
HZSM-5(75)	334.390	0.214	5.242	123.5	26.2
HZSM-5(100)	322.124	0.230	5.401	106.5	19.8

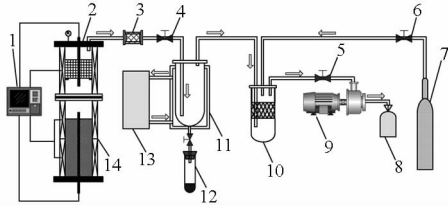


图 1 真空热解及在线催化提质系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of vacuum pyrolysis and catalytic upgrading system

1. 温控装置 2. 催化反应器 3. 过滤器 4. 截止阀 1 5. 截止阀 2
6. 截止阀 3 7. 氮气瓶 8. 气体收集袋 9. 真空泵 10. 稳压筒
11. 冷却塔 12. 生物油收集器 13. 冷阱 14. 热解反应器

连接管路、过滤装置、生物油冷凝收集系统、真空泵、集气袋、氮气瓶以及温控装置等组成。热解反应器和催化反应器呈两段式布置,热解反应器位于下段,催化反应器位于上段。HZSM-5 催化剂经孔径为 0.125 mm 的不锈钢丝网桶封装后置于催化反应器中间位置,丝网桶壁面与反应器壁面贴合,中心留有供盲管通过的通孔,丝网良好的导热性使催化剂上下端面及壁面受热较为均匀与迅速,为使测温更加准确,将中心盲管内的测温电偶头部恰好置于催化中心区。热解反应器与催化反应器连接处采用石棉垫片以保证气密性,并起到隔热的作用。温度采用反馈控制,以反应器中心盲管内的测温为反馈信号,实时控制加热电流的通断,对反应器进行加热,由于存在热滞后效应,反应器内温度在径向分布上存在一定的梯度,中心盲管内的测温与控制存在 $\pm 3^\circ\text{C}$ 的结构性误差。温控装置将热解反应器的温度控制为 T_1 ,将催化反应器的温度控制为 T_2 ,反应过程中,催化中心区的温度基本保持在控温左右,误差基本保持在 $\pm 3^\circ\text{C}$ 范围内。试验时,体系内部在真空泵的作用下处于负压状态,体系压力可通过截止阀 2 进行调节,利用催化反应器上的压力表实时监测体系压力。试验前,将催化剂在空气氛围下于 550°C 高温预热 1 h,以提高催化剂的催化反应活性。

当催化反应器达到设定的反应温度时,开始进行生物质热解反应。前期研究表明,当热解终温为 495.5°C ,体系压力为 5 kPa,升温速率为 $19.4^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,油菜秸秆热解产生较多的可冷凝蒸气,生物原油产率较高,加热前利用真空泵抽吸将反应器内部压

力控制为 5 kPa,设定加热的升温速率为 $19.4^\circ\text{C}/\text{min}$,设定加热终了温度,即热解终温为 495.5°C ,然后接通加热电流开始油菜秸秆的升温热解。一定质量 (10 ± 0.01) g 的生物质原料在该条件下热解形成蒸气,蒸气经催化反应器进一步催化提质后被迅速抽出经冷凝收集系统充分冷却(冷却温度为 -20°C)后得到液体产物,即为精制生物油。试验完毕,关闭真空泵和截止阀 2,打开截止阀 3 通入一定量的氮气,确保产物、催化剂等马上和空气发生反应而导致精制油收率和品质以及催化剂性质的改变。待系统温度冷却至室温后,移除收集试管进行称量。精制生物油会出现明显的分层现象,上层为黄褐色油相产物,下层为橘黄色水相产物,将精制生物油在 $5500 \text{ r}/\text{min}$ 的离心机上离心分离 15 min,然后利用微量移液管分离油相产物。利用二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 试剂对冷却收集装置,包括收集试管进行清洗,所得清洗液于 45°C 条件下蒸发去除二氯甲烷后所得残余液体质量,亦计入油相产物质量。以生物质原料质量为基准,计算液相产物产率以及油相产物产率。同时称量系统中热解残炭的质量计算固体产率,并根据质量平衡原理,计算气体产物的产率。

1.3 试验方法

1.3.1 单因素试验

在影响产物产率的工艺参数中,选取催化温度、催化剂用量和催化剂硅铝比 3 个主要因素进行探讨。选取催化温度为 400°C 、 450°C 、 500°C 、 550°C 和 600°C ,催化剂用量为 10 g、20 g、30 g、40 g 和 50 g 以及硅铝比为 25、50、75 和 100 的 4 种催化剂进行单因素影响试验。在相同条件下进行 2 次重复试验,结果取平均值,以保证数据准确可靠。

1.3.2 响应面优化设计

在单因素试验的基础上,根据 Box-Behnken 试验设计原理^[9-10],以催化温度、催化剂用量和硅铝比 3 个因素为自变量,分别以 x_1 、 x_2 、 x_3 表示,以油相产物产率为响应值,进一步优化油菜秸秆在线催化提质反应的工艺参数,试验设计因素与水平选取如表 3 所示。

1.3.3 产物分析

气体组成分析:油菜秸秆主热解区间为 200 ~

表3 试验设计因素与水平

Tab.3 Factor and levels in experimental design

编码	温度 $x_1/^\circ\text{C}$	催化剂量 x_2/g	硅铝比 x_3
-1	450	20	25
0	500	30	50
1	550	40	75

450 $^\circ\text{C}$ [11-12]。在该热解温度区间内,利用气体收集袋对气体产物进行定时采样,采样间隔为 2 min,当热解温度达到 450 $^\circ\text{C}$ 时停止采样。利用 Agilent 7890A 型气相色谱 (GC) 定量分析各采样气体中 CO 、 CO_2 、 H_2 和 CH_4 的含量后取平均值。GC 分析条件:以高纯氩气 (99.999%) 为载气,载气流量为 45 mL/min,气体注射量为 30 mL,色谱柱温度为 55 $^\circ\text{C}$,TCD 检测器温度为 60 $^\circ\text{C}$,电桥电流为 60 mA。

液体理化特性分析:采用 890Titrando 型水分测定仪通过卡尔费休法测定生物油的含水率(参照 ASTM D1744 及 GB/T 11146—2009);采用 ZDHW-5G 型氧弹式量热仪测定生物油的热值(参照 GB/T 213—2003);采用毛细管黏度计法测定生物油的运动黏度(参照 ASTM D455 及 GB/T 2651988);采用比重瓶法测定生物油的密度(参照 GB/T 2540—1981);采用 PHS-5 型数字 pH 计测定生物油的酸性(参照 GB/T 11165—2005)。

2 结果与分析

2.1 各因素对产物产率和气体组成的影响

2.1.1 催化温度

当催化剂用量为 30 g,催化剂硅铝比为 50 时,不同催化温度对产物产率的影响如图 2 所示。由图 2 可见,液体产物产率随着催化温度的升高而降低,气体产物产率则恰好相反;当催化温度由 400 $^\circ\text{C}$ 上升到 500 $^\circ\text{C}$ 时,油相产物产率升高;当催化温度继续升高时,油相产率逐渐下降。HZSM-5 分子筛催化活性温度在 300~700 $^\circ\text{C}$ 之间 [13-14]。催化温度较低时, HZSM-5 的催化活性较低,部分酸性位点未被有效活化,此时, HZSM-5 不能完全催化裂解生物质热解蒸气,导致油相产物产率较低。随着催化温度的升高, HZSM-5 活化程度提高,热解蒸气得到充分催化,油相产物产率随之升高。当催化温度达到约 500 $^\circ\text{C}$ 时,油相产物产率达到较高值,随着催化温度的进一步升高,部分经催化后的热解蒸气在高温和催化剂的双重作用下,进一步裂解为小分子气体,致使气相产物产率升高,而油相产物产率逐渐降低。

催化裂解反应导致液相产物产率降低,而气相产物产率明显升高。其中,裂解气主要成分为 CO

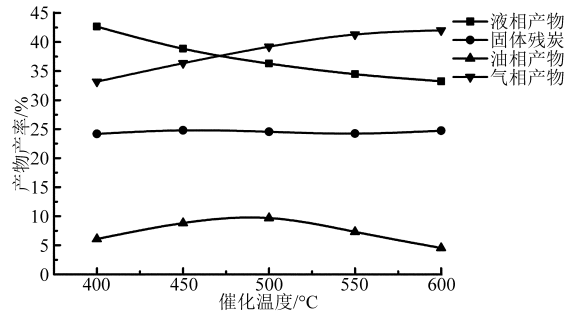


图2 催化温度对产物产率的影响

Fig.2 Effects of catalyzing temperature on product yields

和 CO_2 ,两者的总含量超过气相产物总量的 60%。气相产物中还包括 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_6 和 H_2 等气体,本研究利用气相色谱对气相产物中 CO 、 CO_2 、 CH_4 和 H_2 的含量进行测定,以进一步考察工艺参数对气体组成的影响。所采集的气相产物部分来自于生物质的热解反应,部分来自于催化热解反应,并含有一定量的空气,由于各组试验生物质热解工艺条件不变,因此假设由生物质热解产生的气相产物产率和组成以及各采样气体中含有的空气量不变,则采样气体组成的变化反映了工艺参数对气相产物组成的影响规律。由表 4 可见,随着催化温度的上升,气体中 CO 和 CO_2 含量明显升高。Williams 等 [15] 在流化床反应器上进行的生物质热解蒸气在线催化研究表明, HZSM-5 催化生物质热解蒸气,在低温阶段,氧主要以水的形式脱除,在高温阶段主要以 CO 和 CO_2 的形式脱除。为了获得较高的氢碳比,生物油中的氧以碳氧化物的形式脱除较为有利。因此应将催化温度设定为 500 $^\circ\text{C}$ 左右,使氧元素更倾向于以 CO 和 CO_2 的形式脱除,同时获得较高的油相产物产率。

表4 催化温度对气体组成的影响

Tab.4 Gas composition at different catalyzing temperature

气体组成	催化温度/ $^\circ\text{C}$				
	400	450	500	550	600
CO	31.63	32.91	33.96	34.73	35.16
CO_2	28.38	30.13	32.04	33.50	35.03
H_2	0.15	0.16	0.18	0.20	0.23
CH_4	1.59	1.64	1.71	1.89	1.97
总量	61.75	64.53	67.89	70.32	72.39

2.1.2 催化剂用量

当催化温度为 500 $^\circ\text{C}$, HZSM-5 硅铝比为 50,催化剂用量对产物产率的影响如图 3 所示。由图 3 可见,随着用量增加,液相产物产率下降,气相产物产率则快速升高,催化剂用量由 10 g 增加到 30 g 时,油相产物产率升高,当用量进一步增加时,油相

产物产率逐渐降低。HZSM-5 分子筛对生物油蒸气的催化作用,主要发生在活性位点上,羧基、羰基等官能团在分子筛上发生裂解反应被脱除;醇类和烃类等物质在分子筛上发生芳构化以及缩合等反应^[6,16-17]。随着 HZSM-5 用量的增加,进行催化反应的酸性位点数量急剧增加,使催化反应更加倾向于向催化裂化、芳烃的烷基化以及烯烃的齐聚反应等反应方向进行。当催化剂用量为 30 g 时,催化剂所提供的酸性位点恰好能完全催化所产生的热解蒸气,此时,油相产率达到较高值。当 HZSM-5 用量过度时,过多的酸性位点将进一步裂解蒸气生成更多的小分子气体,如 CO、CO₂、CH₄ 和 H₂ 等,导致液相产物包括油相产物产率降低,而气相产物产率快速升高。催化剂用量对气相产物组成的影响如表 5 所示。由表 5 可见,各气体组分含量均随着催化剂用量的增加而升高。

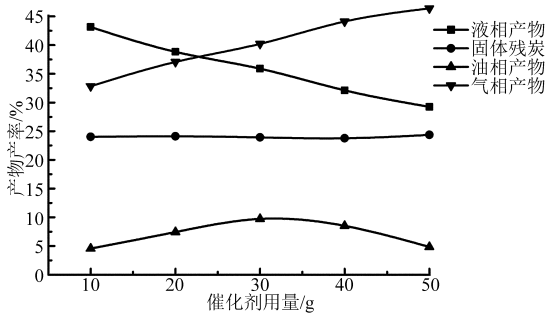


图 3 催化剂用量对产物产率的影响

Fig. 3 Effects of catalyst mass on product yields

表 5 催化剂用量对气体组成的影响

Tab. 5 Gas composition at different catalyst mass %

气体组成	催化剂用量/g				
	10	20	30	40	50
CO	31.10	32.09	33.96	35.42	37.06
CO ₂	30.21	31.28	32.04	33.45	35.03
H ₂	0.17	0.18	0.18	0.21	0.26
CH ₄	1.01	1.47	1.71	2.19	2.47
总量	62.49	65.02	67.89	71.27	74.82

2.1.3 催化剂硅铝比

当催化温度为 500℃,催化剂用量为 30 g 时, HZSM-5 不同硅铝比对油相产物产率的影响如图 4 所示。由图 4 可见,随着催化剂硅铝比的降低,液相产物产率先快速降低后又有所升高,气相产物产率变化规律则恰好相反,油相产率也呈现先增加后降低的趋势。HZSM-5 分子筛的酸性和疏水性与其硅铝比密切相关,随着 HZSM-5 硅铝比的减小,分子筛表面的疏水性有所减弱而表面酸性快速增强^[18-19]。疏水性的减弱不利于催化剂与热解蒸气中有机物的接触反应,而酸性的增强反映了活性位点数目的增加。因此,硅铝比为 25 的 HZSM-5 催

化剂酸密度最大,催化活性最强,但是疏水性的减弱使其在催化反应中接触热解蒸气中水蒸汽的几率增大,部分酸性位点被水相所覆盖,催化性能受到一定程度的限制。因此,当 HZSM-5 的硅铝比降低到 25 时,液相产物产率反而有所升高,气相产物产率有所降低,油相产物产率亦有所降低。催化剂硅铝比对气相产物组成的影响如表 6 所示。由表 6 可见,采用硅铝比为 25 的 HZSM-5 进行催化反应得到的气相产物组成与采用硅铝比为 50 时气体组成基本一致,各组分变化较小,进一步表明采用硅铝比为 25 的 HZSM-5 进行催化反应时,由于疏水性的减弱而使部分催化反应被限制。

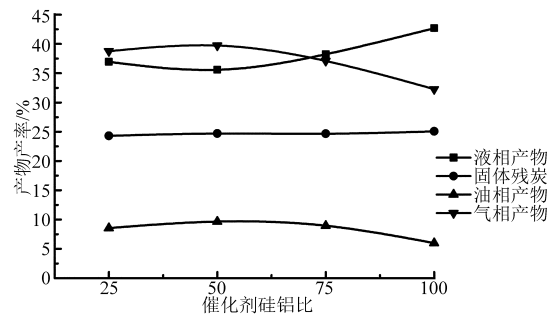


图 4 催化剂硅铝比对产物产率的影响

Fig. 4 Effects of catalyst Si/Al ratio on product yields

表 6 催化剂硅铝比对气体组成的影响

Tab. 6 Gas composition at different catalyst

气体组成	Si/Al ratio			
	25	50	75	100
CO	33.17	33.96	32.85	31.13
CO ₂	32.15	32.04	31.02	29.78
H ₂	0.18	0.18	0.16	0.14
CH ₄	1.72	1.71	1.58	1.34
总量	67.22	67.89	65.61	62.39

2.2 响应面法优化分析

为优化油菜秸秆在线催化提质的工艺参数,以油相产物产率为目标,根据 Box-Behnken 试验设计原理,进行 12 组析因试验和 3 组中心试验。试验设计方案及试验结果如表 7 所示。

运用多元非线性回归法对响应值与各因素进行回归拟合分析,得到回归方程为

$$y = 9.70 - 0.39X_1 + 0.89X_2 + 0.31X_3 + 0.31X_1X_2 - 0.73X_1X_3 - 0.62X_2X_3 - 1.10X_1^2 - 1.17X_2^2 - 0.90X_3^2 \quad (3)$$

回归方程方差分析如表 8 所示。方差分析表明,该二次响应面模型 F 为 123.27 大于 $F_{0.01}(9, 4) = 14.66$, $P < 0.0001$,表明拟合得到的二次多项式模型具有极好的显著性 ($P < 0.01$)。失拟项 $P = 0.0575 > 0.05$,表明失拟不显著。回归模型的调整

表7 Box-Behnken 试验设计方案及试验结果

Tab.7 Design matrix using Box-Behnken design and experiment results

序号	X_1	X_2	X_3	$y/\%$	序号	X_1	X_2	X_3	$y/\%$	序号	X_1	X_2	X_3	$y/\%$
1	0	-1	-1	5.65	6	0	0	0	9.65	11	1	0	-1	7.82
2	1	1	0	8.18	7	0	0	0	9.70	12	1	0	1	6.78
3	0	1	-1	8.78	8	0	0	0	9.74	13	-1	-1	0	7.28
4	0	1	1	8.35	9	-1	0	1	9.02	14	-1	0	-1	7.15
5	1	-1	0	5.88	10	-1	1	0	8.35	15	0	-1	1	7.72

表8 回归模型方差分析

Tab.8 Analysis of variances for models

来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	23.32	9	2.59	123.27	<0.000 1
X_1	1.23	1	1.23	58.64	0.000 6
X_2	6.35	1	6.35	302.34	<0.000 1
X_3	0.76	1	0.76	36.28	0.001 8
$X_1 X_2$	0.38	1	0.38	18.00	0.008 2
$X_1 X_3$	2.12	1	2.12	100.72	0.000 2
$X_2 X_3$	1.56	1	1.56	74.34	0.000 3
X_1^2	4.49	1	4.49	213.85	<0.000 1
X_2^2	5.06	1	5.06	240.82	<0.000 1
X_3^2	3.00	1	3.00	142.56	<0.000 1
残差	0.11	5	0.021		
失拟	0.10	3	0.034	16.56	0.057 5
纯误差	0.004	2	0.002		
总和	23.42	14			

决定系数 $R_{Adj}^2 = 0.987 4$, 模型决定系数 $R^2 = 0.995 5$, 表明该模型能解释 98.74% 响应面的变化, 模型拟合程度较好, 试验设计较为合理。

如果回归模型各项系数的检验项 $P < 0.05$, 则该项是显著的, 否则该项不显著。由表 8 可知, 回归模型的一次项, 催化温度 (x_1)、催化剂用量 (x_2) 和催化剂硅铝比 (x_3) 显著, 所有交互项和二次项均显著。因此, 所考察的 3 个因素中, 催化温度、催化剂用量和硅铝比对精制生物油中油相产物产率影响显著; 三者之间的交互作用均显著。各因素对油相产物产率影响的响应面和等高线图如图 5 所示。

2.3 参数优化与试验验证

在参数约束范围内对回归方程进行油相产率最

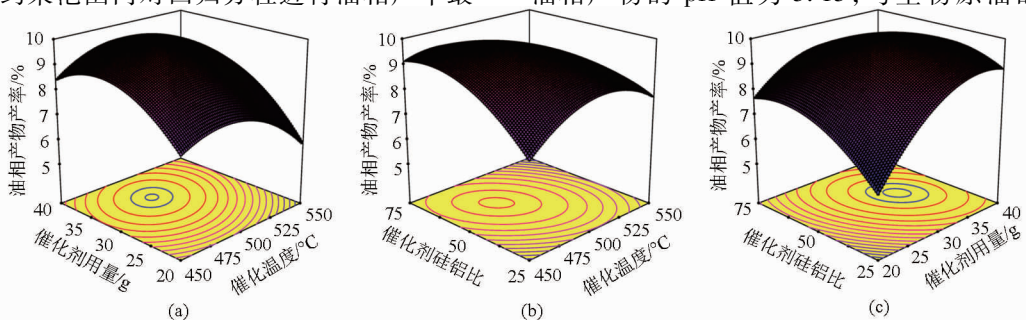


图5 各因素对油相产物产率影响的曲面图和等高线图

Fig.5 Response surface plot and contour plot of factors on oil phase yield

大化分析, 得 HZSM-5 在线催化油菜秸秆真空热解蒸气制备油相产物最佳工艺为: 催化温度 491.16℃, 催化剂用量 33.23 g (生物质与催化剂质量比为 0.301)、催化剂硅铝比 53.29, 油相产物理论产率为 9.90%。为验证预测数据的可靠性, 并基于试验仪器控制精度和实际可选的催化剂硅铝比, 取催化温度为 491.0℃, 催化剂用量为 33.2 g, 选用硅铝比为 53 的 HZSM-5 催化剂 (比表面积 341.952 m²/g; 孔容 0.202 cm³/g; 孔径 5.095 Å; Brønsted 酸 140.2 μmol/g; Lewis 酸 32.2 μmol/g) 追加 3 次验证性试验, 油相产物平均产率为 9.80%, 与预测值相差 1.01%, 误差较小, 预测数据可靠, 此时液相产物平均产率为 35.42%。

2.4 精制生物油理化特性分析

对在最优条件下制取的精制生物油的油相产物和水相产物进行理化特性分析。生物原油、油相产物、水相产物和柴油^[20]的理化特性分析对比如表 9 所示。由表 9 可见, 与生物原油相比, 油相产物的氧质量分数较低, 为 19.07%, 且几乎不含水, 因此油相产物热值较高, 达 33.80 MJ/kg, 具有较高的燃料附加值。油相产物的运动黏度为 5.12 mm²/s, 与生物原油及水相产物不同的是, 其较低的运动黏度不是由大量水的存在而引起, 而是由于催化提质后, 油相产物中有机物的分子链缩短, 重质组分质量分数大幅降低。尽管其运动黏度高于生物原油和水相产物, 但仍在柴油的运动黏度范围内, 较低的运动黏度有利于液体燃料的流动及喷射雾化; 油相产物密度为 0.96 g/cm³, 与低沸点石油燃料较为接近。此外, 油相产物的 pH 值为 5.15, 与生物原油的 2.30 相

比,得到较大的提高,表明油相产物中羧酸类有机物得到大幅降低,有效减轻了对设备的腐蚀,燃料品质得到改善。油相产物含有 71.84% 的 C,9.09% 的 H,H/C 摩尔比为 1.518,高于干基生物原油的 1.426,表明油相产物中氢元素相对含量升高,有机物中的氧元素更多的以 CO 和 CO₂ 的形式被脱除。此外,油相产物中氮元素与硫元素质量分数较低,表明油相产物是一种绿色无污染的液体燃料,可用作动力机械燃料。水相产物中含有 42.40% 的水分,其中的水主要来自于生物质分子结晶水,热解反应及催化反应生成的水,生物原油中含有 35.20% 的水分,故可推断其余的水来自于催化反应生成的水。

表 9 生物原油、油相、水相和柴油的理化性质

Tab. 9 Physical properties of raw bio-oil, oil phase, aqueous phase and diesel

理化性质	生物原油	油相产物	水相产物	柴油 ^[15]
C 质量分数/%	41.32	71.84	39.21	86.58
H 质量分数/%	8.82	9.09	8.85	13.29
N 质量分数/%	0.11	<0.01	0.02	6.5×10^{-5}
S 质量分数/%	<0.01	<0.01	<0.01	≤ 0.05
O 质量分数/% (差减法)	49.75	19.07	51.92	0.01
H/C 摩尔比(湿基)	2.561	1.518	2.708	
H/C 摩尔比(干基)	1.426	1.510	1.269	1.842
pH 值	2.30	5.15	3.22	
含水率/%	35.20	0.42	42.40	
密度/(g·cm ⁻³)	1.13	0.96	1.05	0.84
运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	4.35	5.12	3.48	3~8(20℃)
高位热值(湿基)/ (MJ·kg ⁻¹)	18.30	33.80	17.10	
高位热值(干基)/ (MJ·kg ⁻¹)	28.24	33.94	29.69	45.5

较高的水分质量分数使得水相产物热值较低,为 17.10 MJ/kg,运动黏度较低,为 3.48 mm²/s。并且,水相产物中可能含有少量的羧酸类有机物,使得其 pH 值为 3.22,低于油相产物的 pH 值。为考察水相产物中有机物的燃料品质,扣除水的质量,计算了水相产物的干基元素组成和高位热值。水相产物干基的高位热值达 29.69 MJ/kg,表明水相产物中有机物同样具有较高的燃料附加值。

3 结论

(1) 随着催化温度的升高,液相产物产率下降,气相产物产率升高,而油相产物产率呈现先增加后降低的趋势;液相产物产率随催化剂用量增加而逐渐升高,液相产物产率则逐渐降低,催化剂用量过少或过度都会导致油相产率降低;HZSM-5 硅铝比较低时,催化剂的酸性增强,但疏水性有所减弱,不利于油相产物产率的提高。

(2) 响应面法优化分析所得回归方程拟合程度较高,可对油相产物产率进行有效预测。催化温度、催化剂用量和硅铝比对油相产物产率的影响显著,三者之间的交互作用显著。获得最佳催化提质工艺条件:催化温度为 491.0℃、生物质与催化剂质量比为 0.301、催化剂硅铝比为 53,在此条件下,油相产物平均产率达 9.80%,与预测值 9.90% 较为接近,优化预测精度较高。

(3) 油相产物的 H/C 摩尔比、pH 值以及高位热值分别为 1.518、5.15 和 33.80 MJ/kg,可用作动力机械的燃料;水相产物(干基)的 H/C 摩尔比和高位热值分别为 1.269 和 29.69 MJ/kg,燃料品质亦有显著提升。

参 考 文 献

- 1 杨素文,丘克强. 基于生物质真空热解液化技术的生物油制备[J]. 农业机械学报,2009,40(4):107-111.
Yang Suwen, Qiu Keqiang. Biomass vacuum pyrolysis liquefaction system for bio-oil [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(4): 107-111. (in Chinese)
- 2 樊永胜,蔡忆昔,李小华,等. 真空热解工艺参数对生物油产率的影响研究[J]. 林产化学与工业,2014,34(1):79-85.
Fan Yongsheng, Cai Yixi, Li Xiaohua, et al. Influence of process parameters on bio-oil yield by vacuum pyrolysis [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2014, 34(1): 79-85. (in Chinese)
- 3 Zhang Q, Chang J, Wang T J, et al. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research [J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48(1): 87-92.
- 4 Vamvuka D. Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes-an overview [J]. International Journal of Energy Research, 2011, 35(10): 835-862.
- 5 常胜,赵增立,江洪明,等. 喷淋冷凝温度对生物油理化性质的影响研究[J]. 农业机械学报,2012,43(9):103-110.
Chang Sheng, Zhao Zengli, Jiang Hongming, et al. Effect of condensing temperature on properties of bio-oil [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2012, 43(9): 103-110. (in Chinese)
- 6 Xu Y, Wang T J, Ma L L, et al. Upgrading of liquid fuel from the vacuum pyrolysis of biomass over the Mo-Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts [J]. Biomass and Bioenergy, 2009, 33(8): 1030-1036.
- 7 Aho A, Kumar N, Lashkul A V, et al. Catalytic upgrading of woody biomass derived pyrolysis vapours over iron modified zeolites in a dual-fluidized bed reactor [J]. Fuel, 2010, 89(8): 1992-2000.

- 8 陆强,李文志,张栋,等. 锯末快速热解气的在线催化裂解[J]. 化工学报, 2009, 60(2): 351-357.
Lu Qiang, Li Wenzhi, Zhang Dong, et al. In situ catalytic cracking of sawdust fast pyrolysis vapors [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2009, 60(2): 351-357. (in Chinese)
- 9 李婷婷,张晖,吴彩娥,等. 油茶籽糖蛋白提取工艺优化及抗氧化性[J]. 农业机械学报, 2012, 43(4): 148-155.
Li Tingting, Zhang Hui, Wu Caie, et al. Extraction optimization and antioxidant activity of glycoprotein from *Camellia oleifera* seed [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2012, 43(4): 148-155. (in Chinese)
- 10 王周利,伍小红,岳田利,等. 苹果酒超滤澄清工艺的响应面法优化[J]. 农业机械学报, 2014, 45(1): 209-213.
Wang Zhouli, Wu Xiaohong, Yue Tianli, et al. Application of ultra-filtration technology in cider clarification [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(1): 209-213. (in Chinese)
- 11 Fan Y S, Li X H, Cai Y X, et al. Thermo-gravimetric analysis and kinetic study of biomass pyrolysis [J]. Advanced Materials Research, 2013, 800: 509-516.
- 12 Fan Y S, Cai Y X, Li X H, et al. Rape straw as a source of bio-oil via vacuum pyrolysis: optimization of bio-oil yield using orthogonal design method and characterization of bio-oil [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 106: 63-70.
- 13 Jia C J, Liu Y, Schmidt W, et al. Small-sized HZSM-5 zeolite as highly active catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acrolein [J]. Journal of Catalysis, 2010, 269(1): 71-79.
- 14 Fanchiang W L, Lin Y C. Catalytic fast pyrolysis of furfural over H-ZSM-5 and Zn/H-ZSM-5 catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 419-420: 102-110.
- 15 Williams P T, Nugranad N. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks [J]. Energy, 2000, 25(6): 493-513.
- 16 Carlson T R, Cheng Y T, Jae J, et al. Production of green aromatics and olefins by catalytic fast pyrolysis of wood sawdust [J]. Energy and Environmental Science, 2011, 4(1): 145-161.
- 17 Mortensen P M, Grunwaldt J D, Jensen P A, et al. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels [J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 407: 1-19.
- 18 Ramaiah K P, Satyasri D, Sridhar S, et al. Removal of hazardous chlorinated VOCs from aqueous solutions using novel ZSM-5 loaded PDMS/PVDF composite membrane consisting of three hydrophobic layers [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261: 362-371.
- 19 Han X L, Wang L, Li J D, et al. Tuning the hydrophobicity of ZSM-5 zeolites by surface silanization using alkyltrichlorosilane [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(22): 9525-9531.
- 20 Zhang H Y, Xiao R, Huang H, et al. Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(3): 1428-1434.

Catalytic Upgrading of Pyrolytic Vapors from Rape Straw Vacuum Pyrolysis

Fan Yongsheng Cai Yixi Li Xiaohua Yu Ning Yin Haiyun

(School of Automotive and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The vapors directly catalyzed from vacuum pyrolysis of rape straw was investigated over HZSM-5 in a two-stage fixed-bed reactor to determine the effects of operating parameters on the product yields, including catalyzing temperature, biomass to catalyst mass ratio, and catalyst Si/Al ratio. The optimization of the oil phase yield was further conducted by employing response surface methodology (RSM). The statistical analysis showed that the operating parameters significantly affected the product yields. The optimal conditions for the maximum oil phase yield were obtained at catalyzing temperature of 491.0°C, biomass to catalyst mass ratio of 0.301, and catalyst Si/Al ratio of 53. Confirmation runs gave 9.80% of oil phase yield compared with 9.90% of predicated value. The upgraded bio-oil consisted of separable oil and aqueous phases. The H/C molar ratio, pH value and higher heat value (HHV) of the oil phase were 1.518, 5.15 and 33.80 MJ/kg, respectively. It showed that the oil phase had a higher yield and the qualities, which can be used as an engine fuel. The H/C molar ratio and HHV of the aqueous phase (dry basis) were 1.269 and 29.69 MJ/kg, respectively. The aqueous phase also had a high fuel value.

Key words: Rape straw Pyrolysis Catalysis Response surface methodology Bio-oil