DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2012.06.016

玉米芯稀酸水解残渣热解特性*

黄艳琴¹ 魏志国^{1,2} 阴秀丽¹ 吴创之¹ (1.中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室,广州 510640; 2.中国科学院研究生院,北京 100049)

【摘要】 在热天平分析仪上对比分析了玉米芯水解残渣、玉米芯及残渣木质素的热失重特性,借助 TGA – FTIR 解析了残渣木质素热解过程中主要产物的析出特性,在自制小型快速热解装置上对比考察了水解残渣和玉米芯的热解产物分布,并进一步对比分析了热解气的组分组成及热解焦的气化反应性。TGA 结果表明,玉米芯热解 主要集中在 250~450℃,而水解残渣和残渣木质素的热解温度范围为 180~800℃。TGA – FTIR 分析显示,甲醇和 酚类的主要析出温度区间为 200~420℃,而 CO 和 CH₄ 主要在 400℃以后析出。在热解温度 550~850℃内,水解残 渣的固体热解焦产率为 30.35% ~42.64%,远高于玉米芯热解的固体产率 19.18% ~26.40%,且残渣热解焦的气 化反应性低于玉米芯热解焦;气体组分中 CO 和 CO₂产率较高,H₂ 产率在温度高于 650℃时明显提高。

关键词:玉米芯 水解残渣 残渣木质素 热解 中图分类号:TK6 文献标识码:A 文章编号:1000-1298(2012)06-0086-06

Pyrolysis Characteristics of Corncob Dilute-acid Hydrolysis Residue

Huang Yanqin¹ Wei Zhiguo^{1,2} Yin Xiuli¹ Wu Chuangzhi¹

 Key Laboratory of Renewable Energy and Natural Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract

The mass loss characteristic of corncob acid hydrolysis residue (CAHR), corncob and lignin isolated from CAHR (CAHL) were analyzed by using a thermal-gravimetric analyzer (TGA). The evolution of main volatile products pyrolyzed from CAHL was characterized by TGA coupled to Fourier transform infrared spectrometry (TGA – FTIR). Pyrolysis behavior of CAHR and corncob was then investigated on a self-designed pyrolysis apparatus, furthermore, component of pyrolysis gas and char reactivity were also examined. Results of TGA showed that an abrupt mass loss stage for corncob was observed within narrow temperature zone from 250°C to 450°C, while the CAHR and CAHL decomposed gradually from 180°C to 800°C. It was indicated by TGA – FTIR that methanol and phenols were released at low temperature of 200 ~ 420°C, and that CO and CO₂ mainly released after 400°C. The char yield (30. 35% ~ 42. 64%) from CAHR at 550 ~ 850°C was much higher than that (19. 18% ~ 26. 40%) from corncob, and CO₂ gasification reactivity of CAHR char was lower than that of corncob char. The yield of CO, CO₂ was higher compared with that of H₂ and CH₄, and H₂ yield was notably enhanced at pyrolysis temperature over 650°C.

Key words Corncob, Hydrolysis residue, Residual lignin, Pyrolysis

*国家自然科学基金资助项目(50876109)和"十二五"国家科技支撑计划资助项目(2011BAD22B06)

通讯作者: 阴秀丽,研究员,博士生导师,主要从事生物质能源利用研究, E-mail: xlyin@ms.giec.ac.cn

收稿日期:2011-08-01 修回日期:2011-08-13

作者简介:黄艳琴,副研究员,主要从事生物质热化学转化研究,E-mail: huangyq@ms.giec.ac.cn

引言

木质纤维类生物质在水解发酵制液体燃料的 工艺过程中会产生大量的水解残渣^[1-2],如木屑制 生物乙醇的生产过程中,经水解后所得固体残渣 的干质量得率约占木屑原料的40%~45%^[3],因 此对这些残渣进行综合利用将在很大程度上决定 水解发酵工艺过程的经济性^[4-5]。将水解残渣进 行气化制取可燃气或合成气是实现其能源化利用 的有效途径之一^[1]。

生物质原料经水解后,所得固体残渣的组分和 结构均发生了一定程度的改变,所得固体残渣中的 木质素含量约为50%,远高于其在生物质原料中的 质量分数15%~30%^[3];有研究指出,残渣中的木 质素在水解过程中其结构也发生了一定的破 坏^[6-7]。目前关于水解残渣热解气化特性方面的研 究报道还比较少^[8-9],其热解机理也需要进一步研 究,因此有必要对水解残渣及其主要组分——残渣 木质素的热解特性进行研究,以期得到水解残渣热 解气化的基础数据,从而为气化炉的选型设计和工 艺优化提供参考。

本文采用玉米芯稀酸水解残渣为原料,基于改进的 EMAL 法^[6,10]提取其主要组分——残渣木质素,在热天平分析仪上对比分析水解残渣、玉米芯及残渣木质素的热失重特性,借助热天平分析仪-傅里 叶红外联用技术(TGA - FTIR)解析残渣木质素热 解过程中主要产物的析出特性,并在自制小型热解 装置上对比考察水解残渣、玉米芯在热解过程中的 三相产物和气体产率的分布规律。

1 实验

1.1 实验原料

本实验所用残渣系玉米芯经稀硫酸水解发酵制 丁醇过程中的固体残余物(以下简称水解残渣),由 中科院广州能源研究所集成技术研发中心提供,玉 米芯原料选自辽宁地区。样品经漂洗、干燥、研磨和 筛分处理后进行了组分、元素和工业分析(表1)。 可以看出,水解残渣中木质素质量分数高达 47.84%,远高于其在玉米芯中的13.52%。通过改 进的 EMAL 法从水解残渣中分离提取出了木质素(以 下简称残渣木质素),其元素和工业分析如表1所示。

1.2 实验方法

1.2.1 热天平分析

利用 STA409C/PC 型热重分析仪(NETZSCH 公司,德国)对比分析了玉米芯、水解残渣及残渣木质素的热失重特性。实验条件为:样品质量约 10 mg, 采用 Al₂O₃ 坩埚;以 60 mL/min 高纯 N₂ 为载气,在 保持炉内惰性气氛的同时,也能及时将热裂解生成 的挥发性产物及时带离样品,减少由于二次反应对 试样瞬时质量带来的影响;升温速率为 20℃/min, 热解终温为 850℃。

1.2.2 TGA - FTIR 分析

借助 TGA - FTIR 对残渣木质素热解过程的产物进行分析,在得到热失重信息的同时,进一步对热解过程中的逸出气体进行检测,从本质上对残渣木质素的热解机理进行分析。采用 VERTEX70型 FTIR 分析仪(BRUKER 公司,德国),其他实验条件同1.2.1节。

表 1 水解残渣、玉米芯及残渣木质素的组分、元素和工业分析 Tab. 1 Component, ultimate and proximate analyses of CAHR, corncob and CAHL

1	71		
-	71	7	

原料	组分分析质量分数		元素分析质量分数				工业分析质量分数						
	纤维素	半纤维素	木质素	С	Н	0	Ν	s	C/H	水分	灰分	挥发分	固定碳
水解残渣	28.18	8.83	47.84	53.66	5.34	40.80	0.04	0.16	10.05	8.19	1.69	64.73	23.61
玉米芯	36.47	39.85	13.52	46.43	5.78	47.69	0.08	0.02	8.03	4.43	1.36	76.84	17.37
残渣木质素				60.95	5.25	33.69	0.03	0.08	11.61	3.42	0.25	62.79	33.54

注:组分分析结果为干燥基,元素分析结果为干燥无灰基,工业分析结果为收到基。

1.2.3 管式炉热解实验

在自制管式炉热解装置上进行玉米芯及其水解 残渣的快速热解实验,具体实验过程见文献[11]。 实验中每次精确称量原料 1.0g,热解温度 550~ 850℃,每隔 50℃设一个取样点。对比分析了 2 种 原料快速热解过程中气、液、固三相产物随温度的分布 规律,并利用气相色谱进一步分析主要气体的产率。

1.2.4 热解焦的 CO₂ 气化反应性

利用等温热重法,在热重分析仪上对比研究了

水解残渣和玉米芯热解焦的 CO₂ 气化反应性,具体 操作条件详见文献[11]。

2 结果与讨论

2.1 玉米芯、水解残渣和残渣木质素的 TG - DTG 分析

为了深入研究玉米芯水解残渣的热解特性,对 比研究了水解残渣、残渣木质素和玉米芯原料的热 失重过程,结果如图1所示。可以发现,残渣木质素





under 20 °C/min (a) TG (b) DTG

的热失重温度范围十分宽泛,从180℃一直持续到 约800℃,这主要是因为残渣木质素结构含有大量 的芳香环,各种与其相连的侧链结构化学键和官能 团的活性温度分布范围十分宽泛^[12-13]。对比发现, 玉米芯水解后所得残渣的热解特性与玉米芯原料相 比发生了明显改变:玉米芯的热失重过程相对集中, 主要失重温度区间为250~450℃,对应于DTG曲线 上在320℃有一尖锐的失重峰;而其水解残渣的热 解温度区间较为宽泛,主失重温度区间与残渣木质 素的失重区间基本一致,且在此区间内残渣质量随 热解温度的升高出现了 2 次快速下降,表现在 DTG 曲线上为 205℃及 385℃的 2 个失重峰,其中 205℃ 的失重峰主要是由残渣中未水解的半纤维素热解及 木质素侧链乙酰基低温分解造成的^[14],约占总失重 的 25%;385℃的失重峰主要是由残渣中剩余的纤 维素和木质素高温段热解造成的,约占总失重的 35%。图 1a 显示水解残渣热解后的残留固体质量 分数约为 30%,接近于残渣木质素的 32%,而远高 于玉米芯的 20%,水解残渣中木质素含量高是造成 上述现象的主要原因。

2.2 残渣木质素的 TGA - FTIR 分析

2.1 节显示水解残渣的热失重特性与其主要组 分——残渣木质素的热解特性相关,残渣木质素对 残渣的热解温度区间影响十分明显,因此进一步借 助 TGA - FTIR 技术分析了残渣木质素在热解过程 中主要产物随温度的变化情况,从而研究水解残渣 热解过程中主要产物的形成规律和机理。

图 2 所示为主要热解产物中的 H_2O (波数 3 590 cm⁻¹)、 CO_2 (波数 2 360 cm⁻¹)、CO (波数 2 180 cm⁻¹)、 CH_4 (波数 3 016 cm⁻¹)、 CH_3OH (波数 1 057 cm⁻¹)、 GH_4 (波数 1 220 cm⁻¹)的红外光谱吸 收曲线。可以看出,温度低于 100℃时只有 H_2O 出 现了微弱吸收峰,表明在此温度区间木质素主要发 生的是自由水的蒸发。当温度升高至 200℃以上, CO_2 、CO 的吸收峰开始出现,吸收强度随温度的升 高均呈现上升趋势,并且分别在 325℃和 398℃达到 第一峰值;低温条件下 CO_2 、CO 主要由木质素苯丙 烷侧链热稳定性较差的发基、羰基和醚键发生重整



图 2 BTG FTM 中效值水顶系主要照解)初的变化曲线 Fig. 2 Evolution of main volatile products from CAHL pyrolysis characterized by DTG - FTIR (a) H₂O (b) CO₂ (c) CO (d) CH₄ (e) CH₃OH (f) 酚类

反应生成, CO₂、CO 的出现表明 200℃时侧链 C—C 键开始断裂;温度上升到 600℃以后 CO 出现第 2 个 吸收峰,该阶段的 CO 主要由甲醛等挥发物的 2 次 热解产生^[15]。

CH₄ 在整个热解过程中出现 2 个明显的吸收 峰,一般认为第一阶段的 CH₄ 由木质素中键能较小 的 甲 氧 基 (一OCH₃) 和 键 能 较 大 的 亚 甲 基 (一CH₂—)断裂生成^[16],对应于 420℃ 的吸收峰,而 540℃处的肩状峰反映了初级产物二次裂解和芳香 环深度断裂生成 CH₄^[17]。

CH₃OH 是木质素热解的另一重要产物,图 2e 表明生成 CH₃OH 的温度区间较窄,集中在 200 ~ 420℃,最大吸收峰出现在 370℃,芳香环上的甲氧 基和 γ-碳原子上的脂肪族羟基一CH₂OH 的加氢反 应是生成 CH₃OH 的主要反应,即 CH₃OH 和 CH₄ 的 生成过程存在竞争,400℃以后 CH₃OH 吸收峰迅速 减弱而 CH₄ 吸收峰增强表明高温条件下甲氧基的 主要热解产物为 CH₄。图 2f 显示酚类的析出集中 在 200 ~ 420℃内,其产生原因可归结为此温度范围 内与苯环相连的醚键发生断裂及烷基侧链的脱羟基 作用。

2.3 水解残渣及玉米芯的管式炉快速热解特性

2.3.1 三相产物分布

图 3 为水解残渣及玉米芯热解三相产物产率随 温度变化的分布规律。图 3a 表明,随着热解温度的 升高,水解残渣的热解气体产率逐渐由 550℃的 23.83%升高至 850℃的 34.59%,同时固体产率由 550℃的 42.62%逐步降低至 850℃的 30.35%,而液 体产率先随热解温度的增加而升高,并在 650℃达 到最高产率 36.88%后缓慢下降,最后基本保持不 变。这是因为在热解过程中,水解残渣中的化学键 由外部吸收能量进而发生断裂,形成小分子永久性 气体(gas)、液体产物焦油(tar)、固体产物焦炭 (char),该过程概括为^[18]

biomass \rightarrow char + tar + gas(CO₂, CO, CH₄, H₂)

当热解温度低于 650℃时,热解温度的升高导 致小分子和焦油等挥发性物质析出加快,从而一方 面使气体、液体产率升高,另一方面降低了固体产 率;当温度超过 650℃以后,在挥发性物质析出同时 焦油发生二次裂解,两方面的效果导致气体产率迅 速升高,而液体产率有所下降;当温度高于 800℃ 时,挥发产物的析出和裂解过程趋于完全,各相产物 产率趋于恒定。

通过对比水解残渣和玉米芯的热解产物随温度 的分布规律可以发现,二者存在明显差异。在实验 范围内,相同热解温度下水解残渣热解产物中的固



图 3 温度对水解残渣及玉米芯热解三相产物的影响 Fig. 3 Effect of temperature on yield of products pyrolyzed from CAHR and corncob (a)水解残渣(b)玉米芯

体产物焦炭产率(30.35%~42.64%)明显高于玉 米芯(19.18%~26.40%)。主要原因是水解残渣 中的木质素质量分数约47.84%,远高于玉米芯的 13.52%,与纤维素和半纤维素相比,木质素在热解 过程更易产生固体焦炭^[19];与固体焦炭产率相反, 水解残渣的气体产率(23.83%~34.59%)低于玉 米芯(31.99%~51.16%),这主要是因为热解易生 成小分子气体的半纤维素^[19]在水解残渣中的含量 远低于玉米芯(表1)。进一步对比发现,与液体和 气体产物相比,残渣和玉米芯热解产物中的液体产 率相差不大,分别为33.3%~35.6%和29.66%~ 41.6%,可归结为水解残渣和玉米芯中半纤维素含 量相差不大,生物质3组分中的纤维素含量对生物 油产率影响最大^[19]。

2.3.2 气体产物分析

图 4 为不同温度下水解残渣和玉米芯热解气体 产物的体积产率。图 4a 表明,在热解温度 550 ~ 850℃范围内,水解残渣热解气中 CO 和 CO₂ 两组分 产率很高,在温度低于 650℃时其产率远高于 H₂ 和 CH₄;当热解温度由 650℃升高至 750℃,H₂ 产率由 0.011 m³/kg 升高至 0.061 m³/kg,这主要是由于木 质素大分子苯环上 C—C 键和 C—H 键的断裂,导 致残渣裂解过程中 H₂ 产率大幅提高;随着热解温 度升高至 800℃ 以上,H₂ 产率由 800℃ 时的 0.062 m³/kg进一步明显升高 850℃时的 0.088 m³/kg, 可能原因是热解固体焦炭和水蒸气反应生成 H₂; CO 产率随热解温度升高逐渐上升,并在 700℃达到 最高产率 0.099 m³/kg,之后随热解温度的升高先降 低后升高,而 CO₂ 的变化规律与此相反,水煤气变 换反应及焦炭与 H₂O 的气化反应可能是导致 CO 和 CO₂ 产率出现此变化规律的原因;此外,随热解温度 由 550℃升高至 850℃, CH₄ 产率由 0.021 m³/kg 提 高至 0.058 m³/kg。



图 4 不同温度下水解残渣和玉米芯的热解气体产率 Fig. 4 Yield of gases pyrolyzed from CAHR and corncob under different temperatures (a) 水解残渣 (b) 玉米芯

对比图 4a 和图 4b 可以看出,玉米芯的热解气 体产率随温度变化规律与水解残渣的基本一致,需 要注意的是,在实验范围内相同热解温度下玉米芯 热解气体组分产率高于水解残渣,这主要是因为玉 米芯中半纤维素含量较高(约 39.85%),因此热解 可以产生较多的小分子气体。

2.4 热解焦的 CO₂ 气化反应性

为了进一步研究水解残渣热解焦的气化反应 性,在900℃气化温度下对比分析了水解残渣及玉 米芯热解焦(热解温度:650℃)与 CO₂ 的气化反应 性,如图 5 所示。可以看出,相同碳转化率下,玉米 芯热解焦与 CO₂ 的气化反应速率高于水解残渣热 解焦,且前者随反应的进行呈先增大后减小的变化 趋势,而水解残渣与 CO₂ 的反应速率随反应的进行 则一直减小。由 2.3.1 小节知,水解残渣热解过程 中固体产物热解焦的产率较高,因此在水解残渣气 化过程中,为了提高气化过程的碳转化率,要适当增 加其在气化炉内的停留时间。



3 结论

(1)与玉米芯相比,其水解后所得残渣的热解
特性发生明显改变,主要热解温度区间相对宽泛
(180~800℃),与其主要组分——残渣木质素的热
解区间基本一致。

(2)残渣木质素在热解过程中除析出水蒸气和 CO₂外,其余产物主要包括甲醇、酚类等可冷凝产物 和 CO、CH₄等小分子可燃气体,其中可冷凝产物的 生成温度相对较低,主要集中在 400℃以前,而小分 子可燃气主要在 400℃之后析出。

(3)与玉米芯相比,其水解残渣在快速热解过 程中易形成大量固体热解焦,且其热解焦的气化反 应性相对较低,因此在对其进行气化利用时应注意 适当增加其在气化炉内的停留时间,从而提高气化 过程的碳转化率;另外,结合其热解过程中固体产物 得率高的特点,对水解残渣进行固体资源化利用 (如制备活性炭)也可能是实现其高效综合利用的 方案之一。

参考文献

- 1 Katarina H. Torrefaction and gasification of hydrolysis residue [M]. Umea: Umea Institute of Technology, 2007.
- 2 Lin Y, Tanaka S. Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects [J]. Applied Microbiology Biotechnology, 2006, 69(6): 627 ~ 642.
- 3 Pettersson P. Countercurrent operation in the diluteacid hydrolysis of cellulose for ethanol production [D]. Lund: Lund Institute of Technology, 2003.
- 4 Öhman M, Boman C. Residential combustion performance of pelletized hydrolysis residue from lignocellulosic ethanol production [J]. Energy & Fuels, 2006, 20(3):1 298 ~ 1 304.
- 5 Eriksson G K, Lundqvist B, Paulrud S. Combustion of wood hydrolysis residue in a 150 kW powder boiler [J]. Fuel, 2004, 83(11 ~ 12):1635 ~ 1641.

- 6 邱泽晶,阴秀丽,马隆龙,等. 玉米芯水解残渣木质素的热解特性实验[J]. 农业机械学报, 2010, 41(12):111~115. Qiu Zejing, Yin Xiuli, Ma Longlong, et al. Pyrolytic characteristics of lignin derived from corncob hydrolysis residues [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(12):111~115. (in Chinese)
- 7 王少光,武书彬,郭秀强,等.玉米秸秆木素的化学结构及热解特性[J].华南理工大学学报:自然科学版,2006, 34(3):39~42.
 - Wang Shaoguang, Wu Shubin, Guo Xiuqiang, et al. Chemical structure and pyrolysis properties of cornstalk lignin [J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2006, 34(3):39~42. (in Chinese)
- 8 张斌,阴秀丽,吴创之,等. 木粉水解残渣热解特性实验研究[J]. 太阳能学报,2010,31(10):1225~1229.
- Zhang Bin, Yin Xiuli, Wu Chuangzhi, et al. Research on pyrolysis characteristics of hydrolysis residues of wood powder [J]. Acta Energiae Solaris Sinaca,2010, 31(10): 1 225 ~1 229. (in Chinese)
- 9 张斌,阴秀丽,吴创之,等. 木粉水解残渣热解半焦结构及反应性研究[J]. 农业机械学报, 2010, 41(2):87~92. Zhang Bin, Yin Xiuli, Wu Chuangzhi, et al. Study on structure and CO₂ gasification reactivity of acid hydrolysis residue char [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(2):87~92. (in Chinese)
- 10 武书彬,李梦实.麦草酶解-温和酸解木质素的化学结构特性研究[J].林产化学与工业,2006,26(1):104~108.
 Wu Shubin, Li Mengshi. Study on chemical structure characteristics of wheat straw lignin from enzymatic hydrolysis-mild acidolysis[J]. Chemistry and Industry of Forest Product, 2006, 26(1): 104~108. (in Chinese)
- 11 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 Yanqin, Yin Xiuli, Wu Chuangzhi, et al. Study on CO₂ gasification reactivity of rice straw chars[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37(3):289~295. (in Chinese)
- 12 Wang G, Li W, Li B Q, et al. TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas [J]. Fuel, 2008, 87(4):552~558.
- 13 Nakamura T, Kawamoto H, Saka S. Pyrolysis behavior of Japanese cedar wood lignin studied with various model dimers[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, 81(2):173 ~ 182.
- 14 Carlos A C, Hooshang P, Christian R. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review
 [J]. Bioresource Technology, 2001, 79(3):277 ~ 299.
- 15 Liu Q, Wang S R, Zheng Y, et al. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG FTIR analysis [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, 82(1):170 ~ 177.
- 16 Faix O, Jakab E, Till F, et al. Study on low mass thermal degradation products of milled wood lignins by thermogravimetrymass-spectrometry[J]. Wood Science and Technology, 1988, 22(4):323 ~ 334.
- 17 Wang S R, Wang K G, Liu Q, et al. Comparison of the pyrolysis behavior of lignins from different tree species [J]. Biotechnology Advances, 2009, 27(5):562 ~ 567.
- 18 Dai X W, Wu C Z, Li H B, et al. The fast pyrolysis of biomass in CFB reactor [J]. Energy & Fuels, 2000, 14(3):552 ~ 557.
- 19 谭洪, 王树荣, 骆仲泱,等. 生物质三组分热裂解行为的对比研究[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(1):61~65.
 Tan Hong, Wang Shurong, Luo Zhongyang, et al. Pyrolysis behavior of cellulose, xylan and lignin [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(1):61~65. (in Chinese)