



移动扫码阅读

马楠,曹越,孙军.甘蔗渣热解特性及产物分析[J].能源环境保护,2021,35(3):7-11.

MA Nan, CAO Yue, SUN Jun. Pyrolysis characteristics and product analysis of bagasse [J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(3): 7-11.

甘蔗渣热解特性及产物分析

马楠¹, 曹越², 孙军³

(1.江苏联合职业技术学院南京分院,江苏南京210019;2.海安中楹等离子体科技有限公司,江苏南通226600;3.南京林业大学,江苏南京210019)

摘要:为优化甘蔗渣快速热解工艺并提取高附加值精细化工产品,采用热重分析和热裂解-气质联用分析方法研究了甘蔗渣热解过程及其热解产物。结果表明:甘蔗渣热解过程可分为干燥失水、快速热解、炭化三个阶段;快速热解为甘蔗渣热解的主要阶段,试样失重高达75%,提高升温速率有利于加快热解反应;甘蔗渣在600℃终温下热裂解特征产物共82种,主要成分为有机抽提剂、芳香化合物、烯烃类、杂环化合物类、羰基化合物、烷烃类;硬脂酸和棕榈酸为最主要成分,含量占比分别为25.6%和10.58%;主要特征产物为2-阿氨基乙醇酯、糠醛、2-(十八氧基)乙醇、油酸、异戊二烯、环十四烷、十八烯、硬酯酸甲酯。

关键词:甘蔗渣;热解;PY-GC/MS分析

中图分类号:X792

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2021)03-0007-05

Pyrolysis characteristics and product analysis of bagasse

MA Nan¹, CAO Yue², SUN Jun³

(1. Nanjing Branch of Jiangsu United Vocational and Technical College, Nanjing 210019, China; 2. Haian Zhongying Plasma Technology Co., Ltd., Nantong 226600, China; 3. Nanjing Forestry University, Nanjing 210019, China)

Abstract: In order to optimize the rapid pyrolysis process of bagasse and extract high value-added fine chemical products, the thermogravimetric analysis and pyrolysis-GC-MS analysis methods were used to study the pyrolysis process and pyrolysis products of bagasse. The results show that the pyrolysis process of bagasse can be divided into three stages: drying dehydration, rapid pyrolysis and carbonization. The rapid pyrolysis stage is the main pyrolysis stage, and the weight loss of the sample is as high as 75%. Increasing the heating rate is conducive to accelerating the pyrolysis reaction. There are 82 kinds of characteristic products of bagasse pyrolysis at 600 °C, mainly including organic extractant, aromatic compounds, olefins, heterocyclic compounds, carbonyl compounds, alkanes. Stearic acid and palmitic acid are the main components, accounting for 25.6% and 10.58%, respectively. The main characteristic products are 2-aminoethanol ester, furfural, 2-(octadecy) ethanol, oleic acid, isoprene, cyclotetradecane, octadecene, methyl stearate.

Key Words: Bagasse; Pyrolysis; PY-GC-MS analysis

0 引言

甘蔗渣是制糖工业的重要副产品,它是甘蔗经压榨或渗出处理提汁后剩余的残渣,除部分作

为锅炉燃料满足制糖生产过程中的能源需求以外,我国制糖企业每年还有600~650万吨甘蔗渣需要进行处理和利用^[1]。甘蔗渣含有大量的有机成分(纤维素40%~50%、半纤维素25%~30%和

木质素 16%~25%^[2]), 目前国内对甘蔗渣热解的研究主要聚焦在催化热解甘蔗渣木质素上。韩洪晶等^[3]对铁酸钙氧化物($\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$, 简称 CPF-x)催化热解甘蔗渣木质素制备酚类化合物进行了研究, 赵宏志^[4]研究了锰基钙钛矿氧化物 AMnO_3 ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$)催化热解甘蔗渣木质素的性能, 并对甘蔗渣木质素催化热解的液相产物组成进行分析, 陈彦广等^[5]对 $\text{CaZr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ (CZFO) 钙钛矿型氧化物催化热解甘蔗渣木质素制备芳香类化合物进行了研究。本文采用热重分析和热裂解-气质联用分析方法, 对甘蔗渣热解过程及其热解产物进行研究, 研究结果可为甘蔗渣快速热解工艺优化以及高附加值精细化工产品的提取提供基础数据, 促进甘蔗渣的梯级利用。

1 试验材料、方法与仪器

1.1 试验材料

甘蔗渣取自广西, 经自然风干后粉碎、筛选、烘干处理, 粒径 <0.2 mm。

1.2 试验方法与仪器

1.2.1 热重分析

试验设备: 德国 Netzsch 公司生产 STA 409 PC 热重—差示 (TG-DSC) 同步热分析仪。

试验条件及方案: 试样质量 (10 ± 0.1) mg, 升温范围: 室温~1 000 °C, 升温速率: 10、20、30、50 °C/min, 试验环境: 氮气, 吹扫气氮气流量 30 mL/min, 保护气氮气流量 20 mL/min。

1.2.2 热裂解-气质联用分析 PY-GC/MS

试验设备及原理: CDS200 型铂金丝热裂解仪, 温度范围: 室温~1 400 °C。Agilent GC7890A-MSD5975C 型气相色谱-质谱联用仪。设备分为裂解器与气相色谱分析系统两部分, 在裂解器内利用白金灯丝快速加热对样品脉冲热裂解, 在高温下高分子的聚合链断裂, 生成原先的单体分子或者有规律、有特征的小分子碎片, 在载气的作用下使其进入气相色谱分析系统, 经色谱柱分离, 最后经质谱定性分析。

试验方法: 试验样品放置于石英管中, 管两端用石英棉固定以防样品泄漏, 将石英管放置在带有弹簧状的快速加热铂金灯丝中央, 送入热裂解仪。裂解仪附件温 250 °C, 裂解探针初始温度 20 °C, 设置裂解终温 600 °C, 升温速率 50 °C/min。为防止热裂解产物冷凝, 外部传输管路的温度都保持在 200 °C 以上。

2 试验结果与分析

2.1 甘蔗渣热解过程分析

图 1 为升温速率 10 °C/min 时甘蔗渣热解曲线, TG 反映热解过程试样的失重量, 对其进行微分得到 DTG 曲线, 反映整个热解过程试样相应的失重速率, 各阶段特征参数如表 1 所示。

从图表中可知甘蔗渣热解过程大致可分为干燥失水、快速热解和炭化三个阶段。

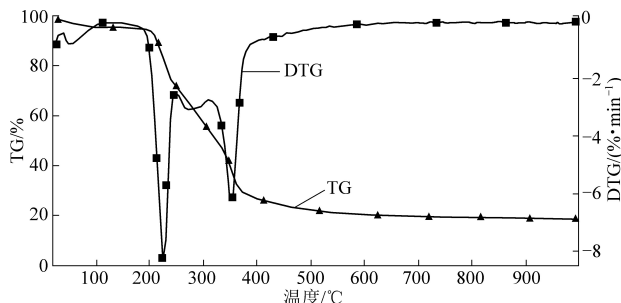


图 1 甘蔗渣热解曲线

Fig.1 Pyrolysis curves of sugarcane bagasse

表 1 试样热解过程

Table 1 Sample pyrolysis process

热解阶段	温度区间/°C	重量变化/%	失重速率点/°C	失重速率/(%·min ⁻¹)
干燥失水	25~200	-5.16	53.9	-0.29
快速热解	200~550	-72.94	224.8	-8.5
			351.7	-6.35
炭化	550~1 000	-3.35	—	—

第一阶段从室温到 200 °C 左右, 为甘蔗渣试样失水阶段, 失重率为 5.16%。DTG 曲线出现了第一个波峰, 对应的峰值温度为 53.9 °C。此阶段甘蔗渣的化学成分几乎不发生变化。

第二阶段是热解主要阶段, 主要温度区间在 200~550 °C 左右, 试样挥发分析出, 试样质量损失加快, 质量减少了 72.94%。这一阶段热解反应剧烈, DTG 曲线产生失重速率峰, 对应的峰值温度为 224.8 °C 和 351.7 °C, 失重速率为 8.50%/min、6.35%/min。在该温度区间内甘蔗渣热解生成小分子气体以及大分子的可冷凝挥发成分而造成明显失重。

第三阶段为炭化阶段, 此阶段主要是热解残留物发生缓慢分解, 生成灰分和固定碳的过程, 温度从 550 °C 至失重结束, 该过程试样质量损失很小, 在 600 °C 之后 TG 曲线相对平缓, DTG 曲线变化缓慢逐渐回到基线, 热解速率有所减缓, 质量减少了 3.35%, 最后生成碳和灰渣, 残留质量为

18.55%。

2.2 不同升温速率对热解过程的影响

不同升温速率下甘蔗渣热解 DTG 曲线见图 2。从图 2 可以看出,随着升温速率的增加,挥发分析出速率峰值先上升后下降,对应的峰值温度逐渐增大;主要热解阶段的起始温度、最大失重率及其对应的温度以及热解终止温度均升高,DTG 曲线向高温侧移动。随着升温速率增大,热解温度区

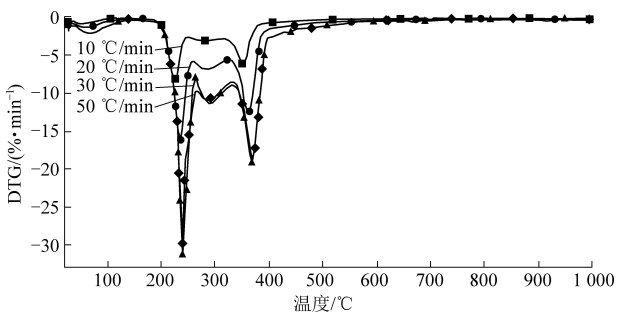


图 2 不同升温速率试样热解 DTG 曲线

Fig.2 DTG curves of sugarcane bagasse at different heating rates

间逐渐向后偏移,随着温度的升高,出现热滞后现象;质量损失率逐渐增大,主要是由于较高的升温速率促使热解反应更加剧烈,氧气和热量更快地扩散到焦炭表面,使焦炭热解更加充分。

为综合评价甘蔗渣的热解特性,定义热解特性指数 $P^{[6]}$ 为:

$$P = (dw/dt)_{\max} (dw/dt)_{\text{mean}} V_{\infty} / (T_{\max} T_s \Delta T_{1/2})$$

式中: $(dw/dt)_{\max}$ 为挥发份最大失重速率,DTG 曲线中峰值, %/min;

$(dw/dt)_{\text{mean}}$ 为挥发份平均失重速率,热解失重率与热解时间之比, %/min;

V_{∞} 为热解最大失重率, %;

T_{\max} 对应 $(dw/dt)_{\max}$ 的峰值温度, °C;

T_s 为初始温度, °C;

$\Delta T_{1/2}$ 为半峰宽,即对应 $(dw/dt) / (dw/dt)_{\max} = 1/2$ 的温度区间;

P 值是生物质热解特性的判断指标, P 值越大,挥发分的析出特性越好,热解效果越强。甘蔗渣热解特性指数见表 2。

表 2 甘蔗渣热解特性指数

Table 2 Pyrolysis characteristic index of sugarcane bagasse

升温速率/ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	$(dw/dt)_{\max} /$ ($\% \cdot \text{min}^{-1}$)	$(dw/dt)_{\text{mean}} /$ ($\% \cdot \text{min}^{-1}$)	$V_{\infty} / \%$	$T_{\max} / ^{\circ}\text{C}$	$T_s / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_{1/2} / ^{\circ}\text{C}$	$P \times 10^{-9} /$ ($\text{min}^{-2} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-3}$)
10	-8.28	-0.8	81.45	224	194	10	1.24
20	-16.03	-1.1	79.77	234	204	12	2.03
30	-29.34	-1.8	83.04	238	208	12	7.38
50	-31.36	-4.5	85.15	236	211	13	18.56

从表中可以看出: T_s 随着升温速率增加呈递增现象,说明升温速率的增加不利于挥发分的析出; $(dw/dt)_{\max}$ 和 $(dw/dt)_{\text{mean}}$ 随着升温速率增加而增加,表明挥发分的析出越来越剧烈; P 随着升温速率增加而增加,表明甘蔗渣挥发分的析出特性变好,热解反应更容易。当升温速率越快时,甘蔗渣热解生成小分子气体以及大分子的可冷凝挥发

成分快速析出而造成明显失重。总体来说,提高升温速率有利于加快甘蔗渣的热解反应。

2.3 甘蔗渣热解产物 PY-GC/MS 分析

利用 PY-GC/MS 联用技术将甘蔗渣试样热裂解后分析,得到甘蔗渣 PY-GC/MS 总离子流色谱图如下图 3 所示。

生物质快速热解的产物包括不可冷凝气体

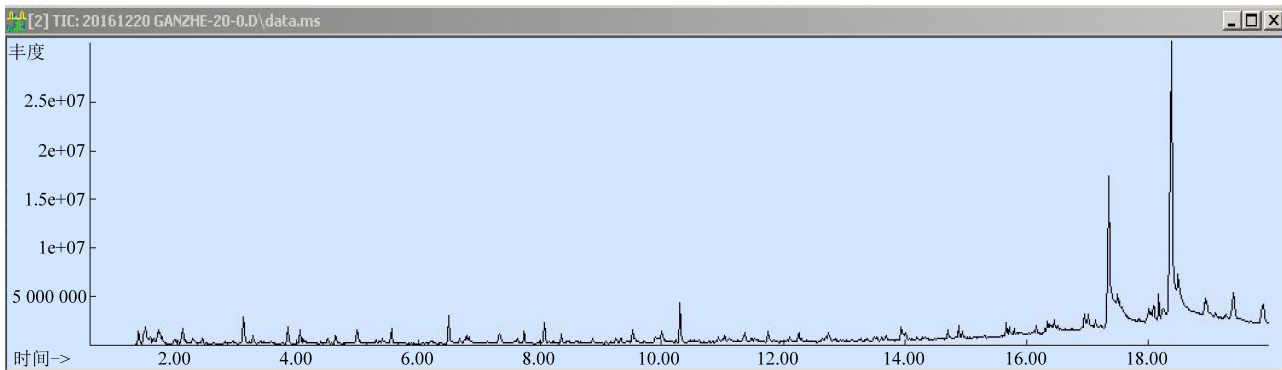


图 3 甘蔗渣 PY-GC/MS 总离子流色谱图

Fig.3 PY-GC/MS total ion chromatogram of sugarcane bagasse

(CO、CO₂、CH₄、H₂等)、可挥发性物质和不可挥发性低聚物,作为生物质热解特性重要的表征手段, PY-GC/MS 对可挥发性有机物的分析方便快捷^[7]。从上图 3 可以看出,样品实验保留时间范围在 1.5~20 min,经分析得到 181 个特征峰,经过选取匹配度 80 以上的成分共剩下 93 个特征峰,经过对比 NIST 标准谱库后共筛选出甘蔗渣热裂解产物 82 种,这些物质大致可以分为芳香化合物、烯烃类、杂环化合物、羰基化合物、烷烃类、含氮有机物、有机抽提剂、含硫有机物、醇类和其他共 10 个种类。甘蔗渣热裂解产物分类见表 3。

表 3 甘蔗渣热裂解产物分类

Table 3 The classification of sugarcane bagasse pyrolysis products

序号	分类	产物种数	相对含量/%
1	芳香化合物	26	32.53
2	烯烃类	14	16.87
3	杂环化合物	9	10.84
4	羰基化合物	7	8.43
5	烷烃类	7	8.43
6	含氮有机物	6	7.23
7	有机抽提剂	5	6.02
8	含硫有机物	3	3.61
9	醇类	2	2.41
10	其他	3	3.61

芳香化合物 26 种中含量较多的是菲,2017 年 10 月 27 日,世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单初步整理参考,菲在 3 类致癌物清单中。菲^[8]可用于合成树脂、植物生长激素、还原染料、鞣料等方面,经氢化制得全氢菲可用于生产喷气飞机的燃料。

烯烃类化合物以油酸居多,油酸^[9]及其衍生物广泛用于乳化剂、润滑剂、印染助剂、工业溶剂等。

杂环化合物其分子结构中含有杂环结构^[10],即构成环的原子除碳原子之外,还至少含有一个杂原子。甘蔗渣热裂解产物中共有杂环化合物 9 种,含量较多的是糠醛和 2,3-二氢苯并呋喃。糠醛也在 3 类致癌物清单之列,但其作为重要的有机化工原料,可用于制取顺丁烯二酸酐、乙二酸、糠醇、四氢呋喃,还可用其合成糠醛树脂、呋喃树脂、橡胶硫化促进剂、橡塑防老剂、防腐剂等,主要用在医药、农药、兽药以及食品行业^[11]。2,3-二氢苯并呋喃具有良好的药物活性和生理活性,已广泛应用于农药、医药及精细化工等领域^[12],但现阶段 2,3-二氢苯并呋喃主要通过有机合成方法合成,污染严重、操作复杂,可考虑甘蔗渣催化裂解提取^[13]。

羰基化合物以 2-羟基-2-环戊烯-1-酮居多;烷烃类物质含量较多的是环十四烷;含氮有机物主要是十七腈,均为重要的精细化工产品。

采用峰面积归一化法计算进行半定量分析^[14],上述 82 种产物中甘蔗渣的主要热裂解特征产物是有机抽提剂硬脂酸和棕榈酸,其含量占比分别为 25.6% 和 10.58%。硬脂酸广泛应用于橡胶工业、化妆品工业、塑料工业及纺织工业等,最新研究其改性提高某颜料的耐热性^[15]。棕榈酸用于制造无味氯霉素及各种棕榈酸金属盐等,最新研究其用于合成绝热材料^[16]。硬脂酸和棕榈酸的质谱图见图 4。

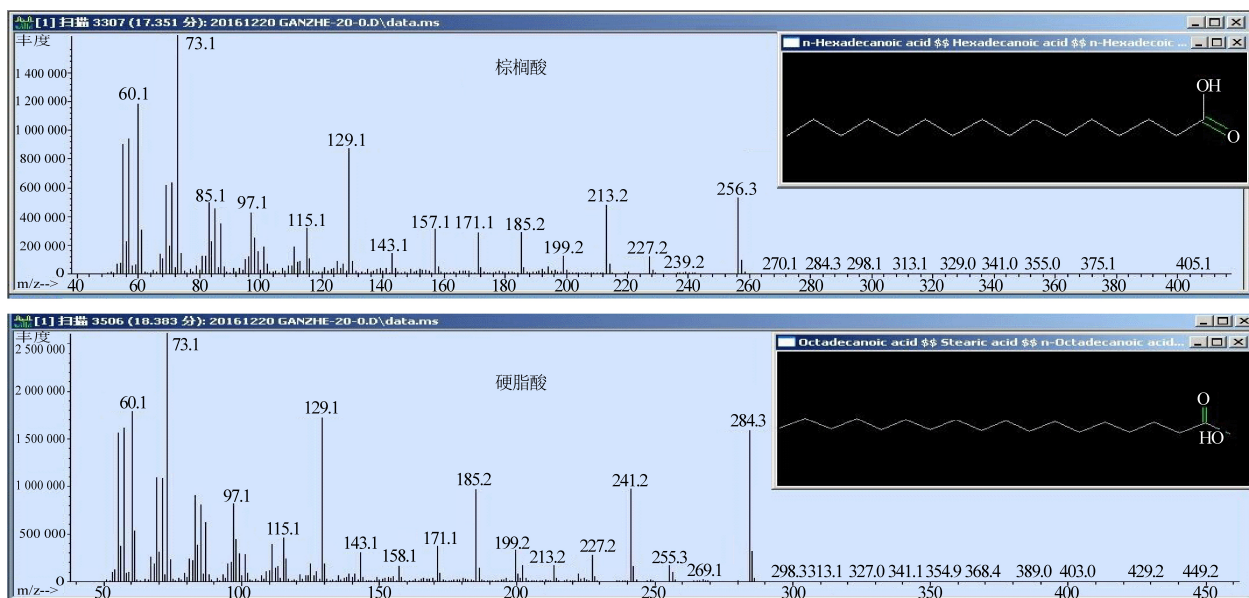


图 4 硬脂酸、棕榈酸质谱图

Fig.4 Mass spectrogram of stearic acid and palmitic acid

除了硬脂酸和棕榈酸外,主要热裂解特征产物还有含硫有机物 2-阿氨基乙醇酯、杂环化合物糠醛、醇类 2-(十八氧基)乙醇、油酸、异戊二烯、环十四烷、十八烯、硬酯酸甲酯等,详见表 4。

表 4 甘蔗渣主要热裂解产物

Table 4 The main pyrolysis products of sugarcane bagasse

序号	中文名称	峰面积/ %	保留时 间/min	分子式
1	硬脂酸	25.60	18.383	C ₁₉ H ₃₆ O ₂
2	棕榈酸	10.58	17.356	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
3	2-阿氨基乙醇酯	3.51	17.569	C ₂ H ₇ NO ₃ S ₂
4	糠醛	2.31	4.052	C ₅ H ₄ O ₂
5	2-(十八氧基)乙醇	2.27	19.405	C ₂₀ H ₄₂ O ₂
6	油酸	2.03	18.243	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
7	异戊二烯	1.37	1.515	C ₅ H ₈
8	环十四烷	1.51	17.496	C ₁₄ H ₂₈
9	十八烯	1.23	18.010	C ₁₈ H ₃₆
10	甲酸甲酯	1.23	18.938	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
11	硬酯酸甲酯	1.14	18.170	C ₁₉ H ₃₈ O ₂
12	十八硫醇	1.19	18.959	C ₁₈ H ₃₈ S

3 结论

(1)甘蔗渣燃料的热解过程大致可分为干燥失水(室温~200℃)、快速热解(200~550℃)、炭化(550~999℃)三个阶段,其中快速热解阶段为热解主要阶段,试样失重高达 75%。提高升温速率有利于加快甘蔗渣的热解反应。

(2)甘蔗渣在 600℃ 终温下热裂解特征产物共 82 种,这些物质大致可以分为芳香化合物、烯烃类、杂环化合物、羰基化合物、烷烃类、含氮有机物、有机抽提剂、含硫有机物、醇类、其他 10 个种类。

(3)甘蔗渣主要的热裂解特征产物是硬脂酸和棕榈酸,此外还有 2-阿氨基乙醇酯、糠醛、2-(十八氧基)乙醇、油酸、异戊二烯、环十四烷、十八烯、硬酯酸甲酯等。

参考文献

[1] 李明,田洪春,黄智刚.我国甘蔗产业发展现状研究[J].中国糖料,2017(1):67-70.
 [2] 刘洋,洪亚楠,姚艳丽,等.中国甘蔗渣综合利用现状分析[J].热带农业科学,2017,37(2):91-95.

[3] 韩洪晶,葛芹,陈彦广,等. Ca_{1-x}Pr_xFeO₃ 催化热解甘蔗渣木质素制备酚类化合物[J].高等学校化学学报,2020(2):331-340.
 [4] 赵宏志. 锰基钙钛矿型氧化物制备及其催化热解甘蔗渣木质素性能研究[D].大庆:东北石油大学,2019:33-40.
 [5] 陈彦广,赵宏志,韩洪晶,等. CaZr_{0.4}Fe_{0.6}O₃ 的水热合成及其催化热解甘蔗渣木质素制备芳香类化合物[J].化工科技,2019(2):6-10.
 [6] 常凤民,王启宝,王凯军.城市污泥与煤混合热解特性及动力学分析[J].环境工程学报,2015,9(5):2412-2418.
 [7] del Río J C, Martínez Á T, Gutiérrez A. Presence of 5-hydroxyguaiacyl units as native lignin constituents in plants as seen by Py-GC/MS[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, 79(1-2):33-38.
 [8] Fei Yingheng, Chen Yuxiao, Liu Chengshuai. Biochar addition enhances phenanthrene fixation in sediment[J]. Topics in Current Chemistry, 2019, 103(1):163-168.
 [9] 柴多里,韩小艳.纳米 Fe₃O₄/油酸添加剂对磨损表面的修饰作用[J].润滑与密封,2010(3):25-29.
 [10] Ran Xu, YueHong Zhao, Qing Zhen Han. Computer-aided blended extractant design and screening for co-extracting phenolic, polycyclic aromatic hydrocarbons and nitrogen heterocyclic compounds pollutants from coal chemical wastewater[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 277:122334.
 [11] 徐桂转,郑张斌,王世杰,等.生物质催化制备 5-乙氧基甲基糠醛研究进展[J].华中农业大学学报,2020,39(5):176-184.
 [12] 闫涛涛.甘蔗渣催化裂解选择性制备化学品的研究[D].杭州:浙江工业大学,2019:15-16.
 [13] 王新德,冷帅,邱会哲,等.碱催化裂解甘蔗渣制备 2,3-二氢苯并呋喃和苯[J].化工学报,2014(5):1667-1672.
 [14] Polovkov N Yu, Starkova J E, Borisov R S. A simple, inexpensive, non-enzymatic microwave-assisted method for determining bisphenol-A in urine in the form of trimethylsilyl derivative by GC/MS with single quadrupole[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2020, 188:113417.
 [15] Minhong Xu, Guoxiang Pan, Yongyong Cao. Surface analysis of stearic acid modification for improving thermal resistant of calcium phosphate coated iron oxide yellow pigments[J]. Surface and Interface Analysis, 2020, 52(10):626-634.
 [16] Jie Ding, Xiaodong Wu, Xiaodong Shen, et al. A promising form-stable phase change material composed of C/SiO₂ aerogel and palmitic acid with large latent heat as short-term thermal insulation[J]. Energy, 2020, 210:118478.