

竹加工剩余物与聚丙烯共催化热裂解的研究

崔艳丽¹,毛建卫^{2a,b},孔万平¹,赖 腾^{2a,b},方 晟^{2a,b}

(1. 浙江大学 理学部,杭州 310027;2. 浙江科技学院 a. 生物与化学工程学院;
b. 浙江省农产品化学与生物加工技术重点实验室,杭州 310023)

摘 要: 采用专用的工艺共裂解竹加工剩余物与聚合物废弃物,优化竹加工剩余物与聚丙烯共催化热裂解工艺。实验以转化率及转化组分为指标,对物料配比、反应温度、催化剂等因素进行对比实验;以气相色谱分析气体产物中各组分的分布。结果表明,在物料比为 6 : 4,温度为 440 ℃时,使用分子筛催化剂,能促进反应程度,生物质与聚合物共热解具有协同作用,提高转化率,气体烃 C3 和 C4 占总气体烃的 67.41%。

关键词: 竹粉;聚丙烯;共催化热裂解

中图分类号: Q599;X798

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2011)01-0010-05

Catalytic thermal cracking of mixtures of bamboo waste and polypropylene

CUI Yan-li¹, MAO Jian-wei^{2a,b}, KONG Wan-ping¹, LAI Teng^{2a,b}, FANG Sheng^{2a,b}

(1. Faculty of Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. a. School of Biological and Chemical Engineering; b. Zhejiang Provincial Key Laboratory for Chemical and Biological Technology of Farm Products, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Catalytic co-cracking of bamboo waste/polypropylene mixture was performed and the approach was optimized by changing the mixtures ratio, temperature, catalysts. After cocracking, residues was weighed, gas, liquid products were collected, weighed and analyzed with gas chromatography. The optimum condition for gaseous production is pp/the biomass(in mass)mixtures ratio 6 : 4, temperature 440 ℃, using molecular sieve based catalysts. The apparent synergistic effect promotes the conversion of co-cracking. The composition of C3 and C4 hydrocarbons is closed to 67.41%.

Key words: bamboo waste; polypropylene; catalytic thermal co-cracking

收稿日期: 2010-04-02

基金项目: 浙江省重大科技攻关资助项目(2005C12023)

作者简介: 崔艳丽(1965—),女,河南郑州人,副教授,主要从事化学生物学研究开发。

由于矿物资源的枯竭,再生资源、废聚合物的高效转化利用被越来越多的科学家所关注。中国生物质资源十分丰富,全国理论生物质能源资源约为 50 亿 t 标准煤,其中可开发的生物质为 7 亿 t。如何提高生物质资源的利用率和加工剩余物的经济效益是从事竹材加工的研究人员面临的挑战^[1]。统计资料表明,全世界垃圾中塑料废弃物累计达 446 万 t,中国出现“白色/黑色恐怖”。另一方面,这些“有机废弃物”实质上也是人类的宝贵资源。大部分废弃物的主要成分是碳氢化合物,是潜在的碳氢资源。如何对这些“固废”实现无害化、资源化处理和利用,对经济的可持续发展具有重要的意义。目前主要从直接燃烧、生物降解、热解、气化和液化等方面对废弃生物质进行资源化再利用^[2-4]。

生物质热解得到的液体主要是含氧较高的一类有机物,如苯酚、甲酚等含氧化合物和 C10 至 C16 的烃类及芳香烃类化合物^[5-6]。因含氧较高、热值较低,对发动机产生较强的腐蚀、点火延迟及存储不稳定等,解决这些问题尚存一定的困难。同时还存在生物热解得到的液体油同传统燃料混合的相溶性差等问题,阻碍其广泛应用。为克服生物质单独热解产生的液体存在上述缺陷,本研究将其同聚合物等共热解。废塑料的单独热解还存在石蜡产率高、轻质油产率低、液体油品辛烷值低等问题,阻碍其广泛应用。生物质与共聚物的共热解主要基于共聚物可为其热解提供氢源,与生物质热解产生的氧发生反应,有助于生物质热解的继续进行。

生物质与聚合物共热解具有很强的协同作用^[7],生物质热解固体产物主要是带有含氧官能团的脂肪族低聚物,在一定的温度范围内缓慢地发生脱水、脱氧和聚合反应。在反应中起到了储存和提供活性自由基的作用,用简单的式子表示其机理为:生物质→固体+自由基→自由基+聚合物→断链→轻质液相产物。中国利用干馏法将生物质制得可燃气体已得到应用,生成的可燃气体组分比较复杂,为一氧化碳、二氧化碳、氮气、氢气、甲烷等多种气体,但丙烷成分很少,虽然甲烷的热值为 39.819 MJ/m³,但与丙烷热值(101.242 MJ/m³)相比相差大,再加上混合气中还含有 10%左右的氮气,以致严重影响可燃气体的燃烧质量。笔者设计的竹加工剩余物与聚丙烯共裂解工艺,共裂解产物中 C3 和 C4 烃成分占气态烃类的大部分,为可燃气体的开发提供了理论基础。

本研究采用专用的工艺共裂解竹加工剩余物与聚合物废弃物。以往工艺的气体成分主要是 C1 和 C2,一般气体都废弃,而笔者研究的新工艺 C3 和 C4 烃类成分明显提高。所以气体成分可作为一种产品,具有可开发的潜力。这样既解决了环境污染问题,保护人类赖以生存的唯一地球;又充分利用了自然资源,变废为宝。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

常压裂解装置:自制;气相分析仪:Agilent Technologies 6890N,氢火焰离子化检测器(FID);废竹粉:浙江安吉竹木加工厂;聚丙烯(PP):上海俄邦工程有限公司;HY,增丙烯助剂:南开大学催化剂厂。

样品预处理:竹粉样品和聚丙烯用粉碎机粉碎,粒度小于 5 mm。废竹粉各化学成分组成:水(10.14±0.70)%,灰分(1.61±0.05)%,纤维素(47.50±0.51)%,半纤维素(18.80±0.43)%,木质素(23.72±0.67)%,苯乙醇提取物(9.51±0.05)%。

1.2 实验方法

生物质与聚合物常压共裂解方法:生物质、聚合物和催化剂按一定比例混合,控制反应温度和共裂解时间。

热解产物分为 3 类:气体、液体及固体残渣。液体产物为经过二次冷凝后在收集管中得到的产物。聚合物与生物质共热解的实验中,液体产物由于密度及性质的不同分为上下两层,分别为油相(主要是烃类)和水相(主要是生物质热解产物)。固体残渣主要是残留于反应管底部的焦炭和管壁残留的固体蜡。气体产物则是用反应物总量减去液体及固体残渣的量来计算。都为室温取样分析。本研究中产物的含量为质量分数,转化率定义为:

$$\text{转化率} = \frac{m_{\text{液体}} + m_{\text{气体}}}{m_{\text{反应物}}} \times 100\%$$

$m_{\text{液体}}$ 包括上层油相质量和下层水溶物质量。气液组分的研究中,液体仅限上层油相的质量。

1.3 气相色谱条件

柱温:起始温度 80 ℃,保留 0 min,以 10 ℃/min 升温至 150 ℃,保留 5 min,再以 10 ℃/min 升温至 180 ℃,保留 20 min。进样口温度:200 ℃;检测器温度:250 ℃。载气:高纯氮 纯度 99.999%,流速为 1 mL/min。柱前压:5.64 psi。进样方式:直接进样,分流比 50:1。进样体积:8 μL 。

2 实验结果及分析

2.1 物料配比对共裂解反应的影响

在裂解温度 440 ℃,反应时间 1 h,催化剂增丙烯助剂(占总物料 3%),相同反应仪器的条件下,比较各配比对裂解转化率及转化气液组分分布的影响。液组分指上层油相。

由图 1 可知,不同物料配比下裂解转化率有较大差异,在聚丙烯比例低时,聚烯烃无法提供足够的氢源,协同作用较弱。当聚丙烯比例逐渐提高时,提供的氢增多,生物质热解产生的氧被氢还原,反应程度增加。通过观察可知,当物料配比中聚丙烯含量逐渐增大时,反应的转化率也随之增加,在物料比为 6:4 (聚丙烯/废竹粉)时,转化率最大,为 90.30%。由图 2 可知,随着聚丙烯比例的增加,裂解转化组分中的液体得率也逐步上升,在聚丙烯与废竹粉比例为 6:4 时,得到液体产物得率 40.57%,气体得率 30.10%。可见聚丙烯与废竹粉共裂解产物不是简单的加和,现象表明两反应物存在明显的协同作用。考虑共同获得多的液体和气体产物,取聚丙烯与废竹粉物料配比 6:4 为较佳物料配比。

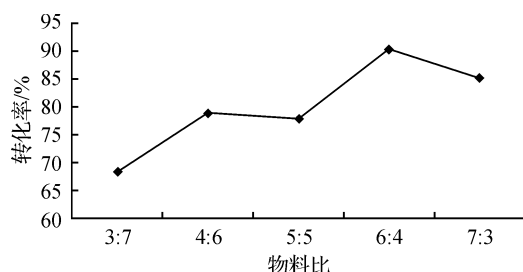


图 1 物料配比 $m(\text{聚丙烯}):m(\text{废竹粉})$ 对反应转化率的影响

Fig. 1 Influence of PP/bamboo mixtures ratio on yield

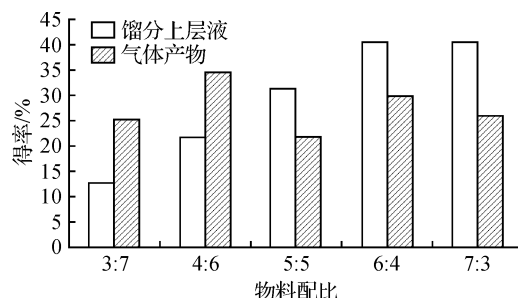


图 2 物料配比 $m(\text{聚丙烯}):m(\text{废竹粉})$ 对气液组分的影响

Fig. 2 Influence of PP/bamboo mixtures composition on yield of gases and oil liquids

2.2 温度对共裂解反应的影响

在聚丙烯/废竹粉为 6:4,加催化剂增丙烯助剂,反应时间 1 h,相同反应仪器的情况下,对反应温度在 420,440,450 ℃这三点进行对比实验。

高温有利于反应进行,且有助于挥发性产物生成。在 420 ℃以上时,热裂解反应进行得较完全,转化率在 90%以上。据报道,纤维素的裂解温度范围是 325~375 ℃,半纤维素的裂解范围是 225~350 ℃,木质素的热解范围是 250~500 ℃,聚合物的裂解范围是在 400~600 ℃。在两反应物存在明显的协同作用下,温度设置为 400 ℃左右即可。由图 3 和图 4 可知,在 420~450 ℃温度区间内,反应转化率无明显变化;但是,裂解转化组分中气体和液体有变化,随着温度的升高,气体含量有所增加,在温度为 440 ℃时,液体、气体含量都能较多获得。考虑获得两种产物和节能因素,选择共裂解温度 440 ℃为合适。

2.3 催化剂对共裂解反应的影响

在聚丙烯/废竹粉为 6:4,裂解温度 440 ℃,反应时间 1 h,相同反应仪器的情况下的裂解反应添加不同类型的催化剂,与未加催化剂的原反应进行比较,观察其与加催化剂后反应的不同之处。

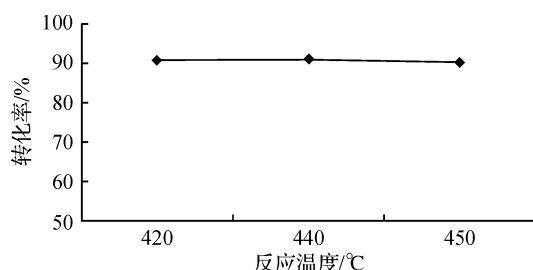


图 3 温度对反应转化率的影响

Fig. 3 Influence of temperature on yield

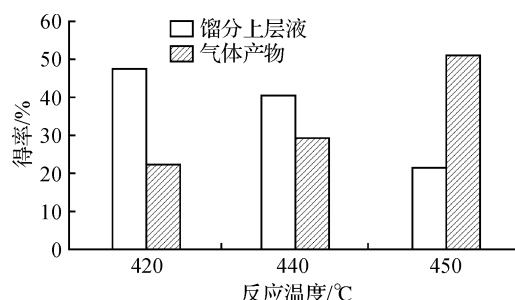


图 4 温度对气液组分的影响

Fig. 4 Influence of temperature on composition of gases and oil liquids

催化剂的加入能显著增加共裂解转化率,提高反应程度。随着催化剂的加入,原料分子的化学键活化能降低,使裂解反应更快更易发生。由图 5 和图 6 可知,在增加了催化剂之后,转化率有明显提高,即 HY 和增丙烯助剂催化剂都能较明显促进共裂解。催化剂有利气体组分的转化,但各组分含量基本不变。考虑到增丙烯助剂稍增加气体的转化率,故选择增丙烯助剂为催化剂。

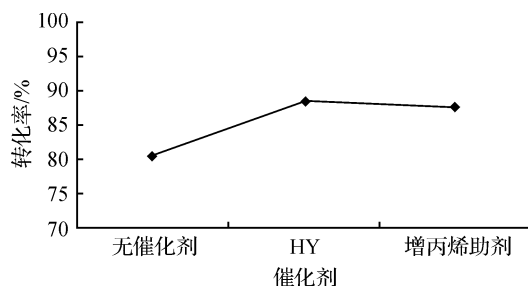


图 5 催化剂对反应转化率的影响

Fig. 5 Influence of catalyst on yield

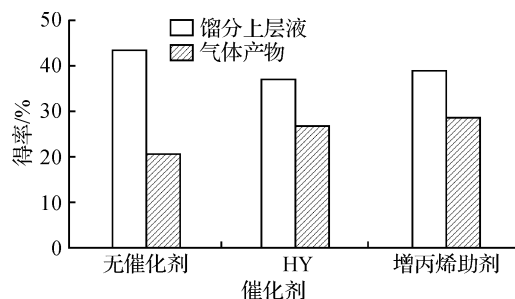


图 6 催化剂对气液组分的影响

Fig. 6 Influence of catalyst on composition of gases and oil liquids

2.4 物料配比对气相组分的影响

取不同配比下反应所得气体样,经气相色谱分析所得数据如表 1 所示。

由表 1 可得,随着聚丙烯比例的增加,气体分布中气体烃 C1 和 C2 的含量逐渐减少,而气体烃 C3 和 C4 的含量逐渐增加。据以往生物质和聚合物单独裂解的研究,生物质裂解气体烃 C1 和 C2 占多数,而聚合物单独裂解气体烃 C3 和 C4 占多数,聚丙烯与废竹粉共裂解产物不是简单的加和,现象表明是两反应物存在明显的协同作用。

表 1 不同物料配比下的气相分布

Table 1 Influence of pp/bamboo mixtures ratio on composition of gases

物料配比 $m(\text{聚丙烯}) : m(\text{废竹粉})$	$\frac{V(C1, C2)}{V(C1 \sim C4)} \times 100\%$	$\frac{V(C3, C4)}{V(C1 \sim C4)} \times 100\%$
3 : 7	42.57	57.43
4 : 6	40.25	59.75
5 : 5	32.59	67.41
6 : 4	25.99	74.01
7 : 3	26.95	73.04

3 结 语

高温有利于反应进行,裂解温度设置为 440 °C,有助于挥发性气体产物生成。相比聚丙烯单独裂解,共裂解使聚合物的裂解温度也降低。不同物料配比下裂解转化率有差异,聚丙烯与废竹粉物料配伍,产物不是简单的加和,现象表明是两反应物存在明显的协同作用。考虑同时获得多的液体和气体产物时,取聚

丙烯与废竹粉物料配比为 6 : 4 为较佳物料配比。催化剂的加入能显著增加裂解转化率,提高反应程度。随着催化剂的加入,能诱导生物质碳链的断裂,使热解反应更快更易发生,催化剂对气液组分含量无明显影响。在不同配比下反应,所得气体产物有较明显的不同。在聚丙烯比例低的时候,气体中 C1、C2 含量较高,而随着聚丙烯比例的增加,C3、C4 逐渐增加。

通过对废竹粉与聚丙烯共催化热裂解的研究,为竹料废弃物和塑料废弃物的再利用提供了另一条全新的途径,这不仅能有效地减少其对环境的污染,而且提高了生物质能源的利用效率。因此,在当今日益严重的环境污染和能源紧缺的时刻,本研究有着极其重要的社会意义和十分宽广的研究前景。

参考文献:

- [1] 徐有明,郝培应,刘清平. 竹材性质及其资源开发利用的研究进展[J]. 东北林业大学学报,2003,31(5):71-77.
- [2] 姚向君,田宜水. 生物质能资源清洁转化利用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [3] 廖艳芬,王树荣,骆仲泐,等. 纤维素快速热裂解试验研究及分析[J]. 浙江大学学报:工学版,2003,37(5):582-587.
- [4] DEMIRBAS Ayhan. Current technologies for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals[J]. Energy Sources,2004,26(8):715-730.
- [5] 刘荣厚. 生物质快速热裂解制取生物油技术的研究进展[J]. 沈阳农业大学学报,2007,38(1):3-7.
- [6] 骆仲泐,张晓东,周劲松,等. 生物质热解焦油的热裂解与催化裂解[J]. 高校化学工程学报,2004,18(2):162-167.
- [7] SHARYPOV V I, MARIN N, BEREGOVTSOVA N G, et al. Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part I: influence of experimental conditions on the evolution of solids, liquids and gases[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2002,64(1):15-28.

(上接第 9 页)

参考文献:

- [1] HEYDE C C. A supplement to the strong law of large numbers[J]. J Appl Probab,1975,12:173-175.
- [2] GUT A, SPĂȚARU A. Precise asymptotics in the Baum-Katz and Davis law of large numbers[J]. J Math Anal Appl, 2000,248(1):233-246.
- [3] GUT A, SPĂȚARU A. Precise asymptotics in the law of the iterated logarithm[J]. Ann Probab,2000,28(4):1870-1883.
- [4] GUT A. Precise asymptotics for record times and the associated counting process[J]. Stoch Proc Appl,2002,101(2): 233-239.
- [5] MI C J. Precise asymptotics in the Baum-Katz and Davis law of large numbers for positively associated sequences[J]. Appl Math J Chinese Univ Ser B,2005,20(2):197-204.
- [6] TAN X L, YANG X Y. A general result on precise asymptotics for linear processes of positively associated sequences [J]. Appl Math J Chinese Univ Ser B,2008,23(2):190-196.
- [7] 赵月旭,麻志浩,孙伟良. 强平稳 ρ -混合序列的精确渐近性[J]. 系统科学与数学,2008,28(7):822-832.
- [8] 赵月旭. 非平稳 NA 序列部分和的精确渐近性[J]. 数学学报,2007,50(3):539-546.
- [9] LEHMANN E L. Some concepts of dependence[J]. Ann Math Statist,1966,37(5):1137-1153.
- [10] ZHANG L X. A functional central limit theorem for asymptotically negatively dependent random fields[J]. Acta Math Hungar,2000,86(3):237-259.