

溫度、壓力對農業廢棄物熱裂解的影響

陳思潔、吳照雄

E-mail: 322206@mail.dyu.edu.tw

摘要

本研究在探討溫度及壓力對熱裂解法將稻草及油料作物(大豆、向日葵及油菜)殘梗轉化為生質柴油之情形。實驗採用高壓、中低溫及快速裂解後迅速將產氣冷卻，以增加液體產物產率及減少能源消耗，並分析原料、產物以及殘餘物資源再利用之可行性；研究內容除了量測樣品基本性質、改變溫度及壓力對裂解產物固液氣比例的影響外，並分析產物的種類及濃度。樣品分析方面，稻草與油菜灰分含量較高，其裂解所得的液體產量較低，固體產量則較高；而油菜之固定碳含量較低，其樣品熱值也較低。以TA/MS分析含纖維素廢棄物樣品，推估產氣成分中可能有甲烷、水、一氧化碳、乙烯、二氧化碳、丙烷等物質。在氮氣條件下，四種含纖維素廢棄物樣品以不同裂解溫度與壓力進行裂解，結果顯示固體產率隨著溫度提高而減少，液體及氣體產量則隨溫度提高而增多，另外，固體及液體產率隨著壓力提高而增加，氣體產量則隨壓力提高而減少。產物分析方面，固體產物中固定碳比例隨著溫度提高而增加，因固體產物中揮發性有機物質之比例會隨裂解溫度提高而減少，而固體產物中揮發性有機物質減少則表示液體或氣體產率會增加。液體產物中含有水分，導致液體熱值偏低或無法偵測。氣體產物中皆含有甲烷、乙烯、氫氣、一氧化碳及二氧化碳等物種。

關鍵詞：稻草 油料作物 熱裂解 生質柴油 壓力

目錄

封面內頁 簽名頁 授權書iii 中文摘要iv 英文摘要v 致謝vi 目錄vii 圖目錄xii 表目錄xix 符號說明xxi 第一章緒論1 1.1研究緣起1 1.2研究目的3 1.3研究內容與流程5 第二章文獻回顧與基本理論8 2.1基本性質及定義8 2.1.1 生質能(Bioenergy) 8 2.1.2 生質柴油(Biodiesel)9 2.1.3 生質物(Biomass)13 2.1.4 熱裂解(Pyrolysis)17 2.2生質廢棄物熱裂解相關文獻19 2.2.1 稻草及木柴熱裂解19 2.2.1 油料作物熱裂解22 第三章實驗設備與分析方法25 3.1樣品分析25 3.1.1材料來源25 3.1.2樣品前處理26 3.1.3粒徑分析26 3.1.4三成分分析26 3.1.5固定碳分析28 3.1.6元素分析30 3.1.7金屬及無機元素分析33 3.1.8熱值分析35 3.1.9熱重質譜分析38 3.1.10反應熱量測分析39 3.2熱裂解實驗39 3.2.1高溫常壓熱裂解實驗40 3.2.2高溫高壓熱裂解實驗45 3.3產物分析52 3.3.1固體產物52 3.3.1.1 固體採樣方法53 3.3.1.2 固體固定碳分析53 3.3.1.3 固體元素分析53 3.3.1.4 固體金屬及無機元素分析53 3.3.1.5 固體熱值分析54 3.3.1.6 固體表面型態觀察54 3.3.2液體產物55 3.3.2.1 液體採樣方法56 3.3.2.2 液體元素分析56 3.3.2.3 液體熱值分析56 3.3.2.4 液體成分分析59 3.3.3氣體產物61 3.3.3.1 常壓氣體採樣方法61 3.3.3.2水氣含量分析67 3.3.3.3 氣體成分分析69 第四章結果與討論77 4.1樣品成分分析77 4.1.1粒徑分析77 4.1.2三成分分析78 4.1.3固定碳分析78 4.1.4元素分析79 4.1.5金屬及無機元素分析80 4.1.6熱值分析81 4.1.7熱重質譜分析81 4.1.8反應熱量測分析86 4.2含纖維素廢棄物熱裂解後之固體、液體及氣體產物百分比組成89 4.3產物分析91 4.3.1固體產物分析91 4.3.1.1 固定碳分析92 4.3.1.2 元素分析93 4.3.1.3金屬及無機元素分析94 4.3.1.4 熱值分析97 4.3.1.5 表面型態觀察98 4.3.2液體產物分析101 4.3.2.1 熱值分析102 4.3.2.2 成分分析103 4.3.3氣體產物分析113 4.3.3.1 水氣含量分析113 4.3.3.2 碳氫化合物(HCs)分析115 4.3.3.3 非碳氫化合物(H ₂ 、CO及CO ₂)分析117 第五章結論119 5.1結論119 5.2建議124 參考文獻125 附錄A 熱裂解反應動力學128 A.1反應動力學基本理論128 A.2熱重量分析(TGA)133 A.2.1熱重量分析曲線-稻草133 A.2.2熱重量分析曲線-能源作物134 A.2.2.1 向日葵134 A.2.2.2 大豆135 A.2.2.3 油菜136 附錄B 熱重質譜(TA/MS)分析圖譜138 B.1稻草之熱重質譜分析圖譜138 B.1向日葵之熱重質譜分析圖譜140 B.1大豆之熱重質譜分析圖譜142 B.1油菜之熱重質譜分析圖譜144 附錄C 含纖維素廢棄物熱裂解之液體產物 GC/MS分析圖譜146 附錄D 氣體標準品檢量線、滯留時間及氣體產物之GC圖譜154

參考文獻

- “ Biodiesel 2020: A Global Market Survey, ” 2nd (2008). (<http://www.emerging-markets.com/biodiesel/default.asp>) Agrawal, R. K., “ Kinetics of Reactions Involved in Pyrolysis of Cellulose. . The Modified Kilzer-Broido Model, ” Can. J. Chem. Eng., 66, 413~418 (1988). BP, “ Statistical Review of World Energy, ” June (2008). Demirbas, A., “ Effect of Temperature on Pyrolysis Products from Four Nut Shells, ” Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 76, 285~289 (2006). Friedman, H. L., “ Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic, ” J. Polym. Sci.:Part C, 6, 183-195 (1965). Karaosmano?lu, F. and E. Tet?k, “ Fuel Properties of Pyrolytic Oil of the Straw and Stalk of Rape Plant, ” Renewable Energy, 16, 1090~1093 (1999). Luo, Z., S. Wang, Y. Liao, J. Zhou, Y. Gu and K. Cen, “ Research on Biomass Fast Pyrolysis for Liquid Fuel, ” Biomass and Bioenergy, 26, 455~462 (2004). P?底?刷, A. E., E. Apayd?n and E. P?底?刷, “ Rice Straw as a Bio-Oil Source via Pyrolysis and Steam Pyrolysis, ” Energy, 29, 2171~2180 (2004). Reed, T.B., “ Biomass

Gasification Principles and Technology, " Noyes Data Corporation, Vol. 1, 54~58 (1981). S. and Kaynar, " Bio-Oil Production from Soybean (*Glycine max* L.); Fuel Properties of Bio-Oil, " *Industrial Crops and Products*, 23, 99~105 (2006). Uzun, B. B., A. E. P. and E. P., " Fast Pyrolysis of Soybean Cake: Product Yields and Compositions, " *Bioresource Technology*, 97, 569~576 (2006). Wang, C., Z. Du, J. Pan, J. Li and Z. Yang, " Direct Conversion of Biomass to Bio-petroleum at Low Temperature, " *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78, 438~444 (2007). Williams, P. T. and N. Nugranad, " Comparison of Products from the Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis of Rice Husks, " *Energy*, 25, 493~513 (2000). Worasuwannarak, N., T. Sonobe and W. Tanthapanichakoon, " Pyrolysis Behaviors of Rice Straw, Rice Husk, and Corncob by TG-MS Technique, " *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78, 265~271 (2007). Yorgun, S., S. and M. K., " Flash Pyrolysis of Sunflower Oil Cake for Production of Liquid Fuels, " *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60, 1~12 (2001). Zanzi, R., K. S. and E. B., " Rapid Pyrolysis of Agricultural Residues at High Temperature, " *Biomass and Bioenergy*, 23, 357~366 (2002). 中華民國行政院環境保護署環境檢驗所 (www.niea.gov.tw)。古森本, " 生質能源作物之開發與潛力 ", 農業生技產業季刊, 植物種苗生技, No. 13, 46~53 (2008)。行政院農業委員會, 農業統計年報 (2007)。呂羿均, 郭依琳, 鄭京浦, " 含纖維素廢棄物熱裂解研究 ", 大葉大學環境工程學系專題製作報告 (2008)。林俊義, " 我國發展生質能源作物之展望 ", 行政院農業委員會農業試驗所, 林業研究專訊, Vol. 14, No. 3, 29~34 (2007)。林建興, " 筆記型電腦塑膠物質熱裂解資源回收研究 ", 大葉大學環境工程學系碩士班碩士論文 (2004)。林祐生, 李文乾, " 生質酒精 ", 行政院國家科學委員會, 科學發展, 第433期, 20~25 (2009)。陳建全, " 造紙廠廢水污泥及混合廢棄物熱裂解之研究 ", 大葉大學環境工程學系碩士班碩士論文 (2007)。陳維新, " 生質物與生質能 ", 高立圖書有限公司, 2-18~20 (2008)。黃昶潤, " 稻草熱裂解技術之探討 ", 大葉大學環境工程學系碩士班碩士論文 (2005)。經濟部能源局, " 車用柴油全面添加1%生質柴油計畫 ", <http://www.biodiesel-tw.org/> (2008)。蘇宗振, " 我國生質能源發展趨勢與農業政策 - 生物產業機電工程之機會與挑戰 ", (<http://www.bime.ntu.edu.tw/%E8%B3%87%E6%96%99%E4%B8%8B%E8%BC%89/%E7%94%9F%E8%B3%AA%E8%83%BD%E6%BA%90%E7%99%BC%E5%B1%95%E8%B6%A8%E5%8B%A2%E8%98%87%E5%AE%97%E6%8C%AF%E7%A7%91%E9%95%B7.pdf>)。