

稻草熱裂解技術之探討

黃昶潤、吳照雄

E-mail: 9417446@mail.dyu.edu.tw

摘要

本研究為探討稻草在不同含氧濃度中熱裂解之動力學與產物性質。將稻草廢棄物，分別以2、5、10 K/min三種加熱速率在不同含氧濃度中進行熱裂解實驗，以建立稻草熱裂解之反應動力模式。選擇其最大反應速率、第一階段結束及最終反應時所對應之溫度，收集熱裂解後之產物進行分析，並配合反應動力模式探討稻草熱裂解之反應機制。動力分析結果顯示，稻草在氮氣、含氧濃度10%及空氣環境中熱裂解皆呈現二階段反應，第一階段為脫揮發反應，第二階段為裂解、再聚合、水氣轉化及氯化反應。總反應速率分別為：氮氣中 $dX/dt = 0.5dX_1/dt + 0.5dX_2/dt$ $dX_1/dt = 1.83 \times 10^{12}$

$\exp[-33.52/(RT)](1-X)^{1.33}$ $dX_2/dt = 3.285 \exp[-7.51/(RT)](1-X)^{0.87}$ 含氧濃度10%中 本研究為探討稻草在不同含氧濃度中熱裂解之動力學與產物性質。將稻草廢棄物，分別以2、5、10 K/min三種加熱速率在不同含氧濃度中進行熱裂解實驗，以建立稻草熱裂解之反應動力模式。選擇其最大反應速率、第一階段結束及最終反應時所對應之溫度，收集熱裂解後之產物進行分析，並配合反應動力模式探討稻草熱裂解之反應機制。動力分析結果顯示，稻草在氮氣、含氧濃度10%及空氣環境中熱裂解皆呈現二階段反應，第一階段為脫揮發反應，第二階段為裂解、再聚合、水氣轉化及氯化反應。總反應速率分別為：氮氣中 $dX/dt = 0.5dX_1/dt + 0.5dX_2/dt$ $dX_1/dt = 1.83 \times 10^{12}$ $\exp[-33.52/(RT)](1-X)^{1.33}$ $dX_2/dt = 3.285$

$\exp[-7.51/(RT)](1-X)^{0.87}$ 含氧濃度10%中 $dX/dt = 0.54dX_1/dt + 0.46dX_2/dt$ $dX_1/dt = 7.04 \times 10^{11}$ $\exp[-32.51/(RT)](1-X)^{1.59}$ $dX_2/dt = 3.30 \times 10^6 \exp[-24.02/(RT)](1-X)^{0.94}$ 空氣環境中 $dX/dt = 0.56dX_1/dt + 0.44dX_2/dt$

$dX_1/dt = 2.23 \times 10^{14} \exp[-38.89/(RT)](1-X)^{1.55}$ $dX_2/dt = 7.66 \times 10^{11} \exp[-38.95/(RT)](1-X)^{2.1}$ 在產物分析方面，固體殘餘物之熱值以在氮氣中裂解至600 時所測得的熱值最高，大約為5,496 kcal/kg。氣體產物以CO、CO₂、水蒸氣與HCs為主，其中HCs多為低碳數（C₁₋₆）之烷類與烯類。各操作條件中，以含氧濃度10%環境中裂解至600 所產生之氣體產物熱值最高，大約為19,031 kcal/Nm³。液體產物方面主要為水、乙酸、?喃甲醛及酚等。分析結果也顯示，氧含量的多寡也影響到乙酸的生成，在600 溫度下熱裂解，空氣環境中有助於乙酸的生成。 $dX/dt = 0.54dX_1/dt + 0.46dX_2/dt$ $dX_1/dt = 7.04$

$\times 10^{11} \exp[-32.51/(RT)](1-X)^{1.59}$ $dX_2/dt = 3.30 \times 10^6 \exp[-24.02/(RT)](1-X)^{0.94}$ 空氣環境中 $dX/dt = 0.56dX_1/dt + 0.44dX_2/dt$ $dX_1/dt = 2.23 \times 10^{14} \exp[-38.89/(RT)](1-X)^{1.55}$ $dX_2/dt = 7.66 \times 10^{11} \exp[-38.95/(RT)](1-X)^{2.1}$ 在產物分析方面，固體殘餘物之熱值以在氮氣中裂解至600 時所測得的熱值最高，大約為5,496 kcal/kg。氣體產物以CO、CO₂、水蒸氣與HCs為主，其中HCs多為低碳數（C₁₋₆）之烷類與烯類。各操作條件中，以含氧濃度10%環境中裂解至600 所產生之氣體產物熱值最高，大約為19,031 kcal/Nm³。液體產物方面主要為水、乙酸、?喃甲醛及酚等。分析結果也顯示，氧含量的多寡也影響到乙酸的生成，在600 溫度下熱裂解，空氣環境中有助於乙酸的生成。

關鍵詞：熱裂解；稻草

目錄

封面內頁	頁次
簽名頁	授權書
iii	中文摘要
iv	英文摘要
vi	誌謝
viii	目錄
ix	圖目錄
xiii	表目錄
xvi	符號說明
xviii	第一章 序論
1	1.1 研究緣起
1	1.2 研究目的
2	1.3 研究流程
3	第二章 文獻回顧與基本理論
5	2.1 熱裂解相關研究
5	2.1.1 有機生質熱裂解原理
5	2.1.2 有機生質熱裂解產物
8	2.1.3 添加觸媒及共裂解
11	2.2 熱裂解反應動力學基本理論分析
14	第三章 實驗設備與分析方法
19	3.1 實驗方法
19	3.2 樣品分析
19	3.2.1 三成分分析
19	3.2.2 元素分析
22	3.2.3 灰分主要成分分析
23	3.2.4 反應熱量測
25	3.2.5 熱值分析
25	3.3 熱裂解實驗
26	3.3.1 等加熱速率裂解實驗
27	3.3.2 恆溫熱裂解實驗
33	3.4 熱裂解產物分析
38	3.4.1 採樣方法
38	3.4.2 非碳氫化合物類分析
40	3.4.3 水氣含量分析
41	3.4.4 碳氫化合物類分析
43	3.4.5 液體產物分析
45	3.4.6 固體殘餘物分析
49	3.5 反應管中氣體流場分析
50	第四章 結果與討論
52	4.1 樣品成分分析
52	4.1.1 三成分分析
52	4.1.2 元素分析
52	4.1.3 灰分主要成分分析
52	4.1.4 熱值分析
54	4.2 稻草在不同含氧中之部分氧化熱裂解動力學
55	4.2.1 稻草在氮氣中反應動力模式之建立
55	4.2.2 稻草在10%含氧環境中反應動力模式之建立
71	4.2.3 稻草在空氣中反應動力模式之建立
80	4.3 稻草裂解後氣、液及固體之百分比組成分析
92	4.4 熱裂解後之產物分析
93	4.4.1 瞬間氣體產物分析
93	4.4.2 總氣體產物分析
106	4.5 液體產物分析
111	4.6 固體殘餘物分析
112	4.6.1 殘餘物元素分析
112	4.6.2 殘餘物金屬元素分析
112	4.6.3 殘餘物固定碳分析
115	4.6.4 殘餘物熱值分析
116	4.7 質量平衡分析
117	4.8 反應熱量測分析
117	第五章 結果與建議
121	5.1 結果
121	5.2 建議
126	參考文獻
127	附錄A 標準品檢量線、滯留時間及樣品熱裂解後氣體產物之GC圖譜
131	附錄B 化合物的燃燒熱
150	圖目錄
圖1.1-1	台灣地區81~92年一、二期稻米收穫面積逐年變化趨勢
2	圖1.3-1 稻草熱裂解研究流程圖
4	圖3.3-1 熱重量分析系統
28	圖3.3-2 熱裂解爐系統
34	圖4.2-1 稻草在氮氣中熱裂解之質量遞減因子（M）與反應溫度（T）之關係圖（含水分蒸發階段）
58	圖4.2-2 稻草在氮氣中熱裂解之質量遞減因子（M）與反應溫度（T）之關係圖（不含水分蒸發階

段) 59 圖4.2-3 稻草在氮氣中熱裂解之反應速率(r)與反應溫度(T)之關係圖. 60 圖4.2-4 稻草在氮氣中熱裂解之反應活化能(E)與轉化率(X)之關係圖 61 圖4.2-5 稻草在氮氣中熱裂解二階段反應模式 62 圖4.2-6 以二階段反應模式迴歸計算稻草在氮氣中熱裂解第一階反應級數(n1)與頻率因子(A1) 63 圖4.2-7 以二階段模反應模式迴歸計算稻草在氮氣中熱裂解第二階反應級數(n2)與頻率因子(A2) 64 圖4.2-8 以二階段反應模式模擬稻草在氮氣中熱裂解質量遞減因子(M)與反應溫度(T)之理論值與實驗值比較圖 67 圖4.2-9 稻草在氮氣中熱裂解一階段反應模式 68 圖4.2-10 以一階段反應模式迴歸計算稻草在氮氣中熱裂解反應級數(n)與頻率因子(A) 69 圖4.2-11 以一階段反應模式模擬稻草在氮氣中熱裂解質量遞減因子(M)與反應溫度(T)之理論值與實驗值比較圖 70 圖4.2-12 稻草在10%氧氣中熱裂解之質量遞減因子 (M) 與反應溫度 (T) 之關係圖 (含水分蒸發階段) 73 圖4.2-13 稻草在10%氧氣中熱裂解之質量遞減因子 (M) 與反應溫度 (T) 之關係圖 (不含水分蒸發階段) 74 圖4.2-14 稻草在10%氧氣中熱裂解之反應速率(r)與反應溫度(T)之關係圖 75 圖4.2-15 稻草在10%氧氣中熱裂解之反應活化能(E)與轉化率(X)之關係圖 76 圖4.2-16 以二階段反應模式迴歸計算稻草在10%氧氣中熱裂解第一階反應級數(n1)與頻率因子(A1) 77 圖4.2-17 以二階段模反應模式迴歸計算稻草在10%氧氣中熱裂解第二階反應級數 (n2) 與頻率因子 (A2) 78 圖4.2-18 稻草在空氣中熱裂解質量遞減因子(M)與溫度(T)之理論值與實驗值之比較圖 79 圖4.2-19 稻草在空氣中熱裂解之質量遞減因子 (M) 與反應溫度 (T) 之關係圖 (含水分蒸發階段) 82 圖4.2-20 稻草在空氣中熱裂解之質量遞減因子 (M) 與反應溫度 (T) 之關係圖 (不含水分蒸發階段) 83 圖4.2-21 稻草在空氣中熱裂解之反應速率(r)與反應溫度(T)之關係圖.... 84 圖4.2-22 稻草在空氣中熱裂解之反應活化能(E)與轉化率(X)之關係圖 85 圖4.2-23 以二階段反應模式迴歸計算稻草在空氣中熱裂解第一階反應級數(n1)與頻率因子(A1) 86 圖4.2-24 以二階段模反應模式迴歸計算稻草在空氣中熱裂解第二階反應級數(n2)與頻率因子(A2) 87 圖4.2-25 以二階段反應模式模擬稻草在空氣中熱裂解質量遞減因子(M)與溫度(T)之理論值與實驗值比較圖 88 圖4.2-26 稻草在不同氧濃度中以升溫速率5K/min熱裂解之TGA比較圖..... 90 圖4.2-27 稻草在不同氧濃度中熱裂解之反應速率 (r) 比較圖 90 圖4.2-28 稻草在不同氧濃度中熱裂解之活化能 (E) 比較圖 91 圖4.4-1 稻草在氮氣環境下熱裂解產生之瞬間氣體濃度分布圖..... 98 圖4.4-2 稻草在含氧濃度10%熱裂解產生之瞬間氣體濃度分布圖..... 98 圖4.4-3 稻草在空氣環境下熱裂解產生之瞬間氣體濃度分布圖..... 99 圖4.4-4 稻草在各環境中裂解各溫度範圍之水氣濃度變化情形..... 106 圖4.8-1 稻草在氮氣中熱裂解之DSC曲線 119 圖4.8-2 稻草在空氣中熱裂解之DSC曲線 120 表目錄 表2.1-1 生質材料裂解反應 6 表2.1-2 纖維素、半纖維素及木質素相關研究整理表 7 表3.3-1 熱裂解重要時期及其所對應的溫度 36 表3.4-1 產物分析所使用之分析條件 47 表3.4-2 氣相層析用氣體及液體標準品規格 48 表4.1-1 稻草三成分分析結果 53 表4.1-2 稻草可燃分元素分析結果 (乾基) 53 表4.1-3 稻草灰分分析結果 (乾基) 53 表4.1-4 稻草熱值分析結果 54 表4.2-1 稻草在三種不同氧濃度中熱裂解之動力參數表 91 表4.3-1 稻草熱裂解後殘餘物所佔之百分比 92 表4.4-1 稻草在氮氣環境下熱裂解產生之瞬間氣體濃度 95 表4.4-2 稻草在含氧濃度10%環境下熱裂解產生之瞬間氣體濃度 96 表4.4-3 稻草在空氣環境下熱裂解產生之瞬間氣體濃度 97 表4.4-4 稻草在氮氣環境下熱裂解產生之瞬間有機氣體濃度 100 表4.4-5 稻草在含氧濃度10%下熱裂解產生之瞬間有機氣體濃度 102 表4.4-6 稻草在空氣環境下熱裂解產生之瞬間有機氣體濃度 103 表4.4-7 稻草於不同環境中熱裂解時各反應溫度之水氣濃度 105 表4.4-8 稻草經熱裂解後所產生之氣體量 (含載氣流) 107 表4.4-9 稻草熱裂解產生之總氣體中各氣體所佔之量 108 表4.4-10 稻草熱裂解產生之有機氣體濃度 109 表4.4-11 稻草熱裂解後所產生氣體之熱值 110 表4.5-1 稻草經裂解後液體產物中主要物種之含量 (相對於液體百分比) 111 表4.6-1 稻草在三種氧濃度中熱裂解各反應溫度之固體殘餘物元素佔原樣品之比例 (乾基) 113 表4.6-2 稻草於氮氣中熱裂解至600 後殘餘物金屬元素分析結果... 114 表4.6-3 稻草熱裂解殘餘物固定碳分析結果 115 表4.6-4 稻草在不同氧濃度中熱裂解固體殘餘物熱值 (kcal/kg) 分析結果 116 表4.7-1 稻草質量平衡分析 113

參考文獻

- 1.行政院農業委員會，農業統計年報，行政院農業委員會編印(2001)。
- 2.孫逸民，陳玉舜，趙敏勳，謝明學，劉興鑑，“儀器分析”，全威圖書有限公司(2000)。
- 3.楊義榮，廢棄物加熱分解法，工業污染防治，第四卷，第三期，109-135(1985)。
- 4.環保署環境檢所(行政院環境保護署環境檢驗所)，“廢棄物檢測方法”(1997)。
- 5.David M. Himmelblau 著，何宗漢，翁文爐，郭勝隆，鄭進山譯著，“化工基本原理與計算”，高立圖書有限公司(1998)。
- 6.Agrawal, R. K., “Kinetics of Reactions Involved in Pyrolysis of Cellulose. . The Three Reaction Model,” Can. J. Chem. Eng., 66, 403-412 (1988a).
- 7.Agrawal, R. K., “Kinetics of Reactions Involved in Pyrolysis of Cellulose. . The Modified Kilzer-Broido Model,” Can. J. Chem. Eng., 66, 413-418 (1988b).
- 8.Ashrae Handbook Fundamentals (AHF) ,I-P ed. American Society of Heating Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., Atlanta, GA (1993) .
- 9.Bradbury, A. G. W., Y. Sakai and F. Shafizadeh, “A Kinetic Model for Pyrolysis of Cellulose,” J. Appl. Polym. Sci., 23, 3271-3280 (1979).
- 10.Demirbas, A., “Gaseous Product from Biomass by Pyrolysis and Gasification:Effects of Catalyst on Hydrogen Yield,” Energy Conversion and Management, 43, 897-909 (2002) .
- 11.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).
- 12.Ghetti, P., L. Ricca and L. Angelini, “Thermal Analysis of Biomass and Corresponding Pyrolysis Products,” Fuel, Vol.75, No. 5, 565-573 (1996) .
- 13.Ingemarsson, A., M. Nilsson, J. R. Pedersen and J. O. Olsson , “Slow Pyrolysis of Willow (Salix) Studied with GC/MS and GC/FTIR/FID,” Chemosphere, Vol.39, No.1, 103-112 (1999) .
- 14.Karaosmano?lu, F. and E. Tet?k, “Fuel Properties of

Pyrolytic of the Straw and Stalk of Rape Plant, " Renewable Energy, 16, 1090- 1093 (1999). 15.Kilzer, F. J. and A. Broido, " Speculation on the Nature of Cellulose Pyrolysis, " Pyrodynamics, 2, 151-163 (1965). 16.Klein, M. T. and P. S. Virk, " Modelling of Lignin Thermolysis, " Am. Chem.Soc.Div. Fuel Chem., 26(3), 77-88 (1981). 17.Li, S., S. Xu, S. Liu, C. Yang and Q. Lu, " Fast Pyrolysis of Biomass in free-fall Reactor for Hydrogen-rich Gas, " Fuel Processing Technology, 85, 1201-1211 (2004) . 18.McGhee, B., F. Norton, C. E. Snape and P. J. Hall, " The Copyrolysis of Poly(vinylchloride) with Cellulose Derived Materials as a Model for Municipal Waste Derived Chars, " Fuel, 74, 28-31 (1995). 19.Minkova, V., M. Razvigorova, E. Bjornbon, R. Zanzi, T. Budinova and N. Petrov, " Effect of Water Vapor and Biomass Nature on the Yield and Quality of the Pyrolysis Products from Biomass, " Fuel Processing Technology, 70, 53-61 (2001). 20.Petrocelli, F. P. and M. T. Klein, " Simulation of Lignin Pyrolysis, " Chem. Eng. Commun., 30, 343-360 (1984). 21.Roberts, A. F., " The Kinetic Behavior of Intermediate Compounds during the Pyrolysis of Cellulose, " J. Appl. Polym. Sci., 14, 244- 247 (1970). 22.Shafizadeh, F., G. D. McGinnis and C. W. Philpot, " Thermal Degradation of Xylan and Relted Model Compounds, " Carbohyd. Res., 25, 23-33 (1972). 23.Shafizadeh, F., " Combustion Characteristics of Cellulosic Fuels, " 1-17, in " Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins, " Academic Press, New York (1976). 24.Sharma,A and T. R. Rao, " Kinetics of pyrolysis of rice hunk, " Bioresource Technology,67,53-59 (1999) . 25.Sharma, R. K., J. B. Wooten, V. L. Bailga and M. R. Hajaligol, " Characterization of Chars from Biomass-derived Materials:Pectin Chars , " Fuel , Vol.80, 1825-1836 (2001) . 26.Williams, P. T., and S. Besler, " The Influence of Temperature and Heating Rate on the Slow Pyrolysis of Biomass, " Renewable Energy, Vol.7, pp.233-250 (1996) . 27.Williams, P. T., and N. Nugranad, " Comparison of Products from the Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis of Rice Husks, " Energy, 25, 493-513 (2000) . 28.Wu, C. H., C. Y. Chang, C. H. Tseng and J. P. Lin, " Pyrolysis Product Distribution of Newspaper in MSW, " Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 67, 41-53 (2003) . 29.Zanzi, R., K. Sjostrom and E. Bjornbom, " Rapid Pyrolysis of Agricultural Residues at High Temperature, " Biomass and Bioenergy, 23, 357-366 (2002) .