

引用格式:郭嘉,刘璐.生物油热解条件对生物沥青性能影响的研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2019,46(6):51-55.

GUO Jia, LIU Luo. Effect of bio-oil pyrolysis conditions on the performance of bio-bitumen[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2019,46(6):51-55.

生物油热解条件对生物沥青性能影响的研究

郭嘉¹ 刘璐²

(1. 北京东方雨虹防水技术有限公司 特殊功能防水材料国家重点实验室, 北京 101309;

2. 北京化工大学 生命科学与技术学院 北京市生物加工过程重点实验室, 北京 100029)

摘要: 生物质作为一种可再生资源在全球范围内储量丰富,但长期以来利用率较低。通过简单的热裂解技术制备了生物油,并考察了不同裂解条件下产物成分的变化。此外对制得的生物沥青的物理性能进行测试,结果表明生物质在 600 ℃ 下快速裂解 1 s,生物沥青的针入度可达到 7 mm,延度 36 cm,浸水稳定度 4.1 kN,冻融劈裂强度 0.025 MPa,软化点下降到 40 ℃。以上结果表明提高热裂解温度和延长裂解时间有助于改善产物的物理性能。

关键词: 热解生物油; 生物质资源; 沥青; 生物沥青

中图分类号: Q81 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2019.06.008

引言

沥青作为应用最为广泛的防水材料和路面胶结材料,需求量巨大。近年来,随着原油资源的日益紧缺以及全世界对环境污染问题的重视,沥青工业面临着前所未有的挑战^[1]。以生物质为原料制备的生物沥青由于具有与沥青相似的性质,如良好的粘结性、防水性及防腐性等,而被视为传统沥青的优秀替代品。生物质是指通过光合作用形成的各种有机体,包括所有的动植物和微生物。生物质作为第四大能源,全球范围内储量十分丰富,且是生物油最主要的原料。可用来生产生物油的生物材料种类众多,目前已有研究人员从微藻^[2]、动植物粪便^[3-4]、玉米秸秆^[5]、油菜籽^[6]等材料中提取生物油,并考察制得生物沥青的性能,如 Yang 等^[7]采用废木材作为原料制取生物油,发现将其掺入基质沥青后可有效改善沥青的高温性能,但对低温性能有不利影响;Fini 等^[3]采用猪粪为原料制得的生物油则可明显改善沥青的低温性能,而对其高温性能不利。

目前研究人员已经研发了多种利用生物质生成生物油的创新技术,尤其是一些热化学技术如水解、热解、气化和液化等^[8-11],其中热裂解是使用最为广泛的技术。热裂解即在没有空气的情况下加热,将有机物质转化为生物炭、生物油和不可凝小分子气体^[7]。根据生物质在反应器中的停留时间,热解可以分为快速、中间和慢速热解,其中快速热解由于具有简单、高效、成本低等优点而得到大范围应用^[12]。

不同热解条件对生物油的成分影响较大,进而影响生物沥青的性能,本文分析了不同热解条件下生物油成分的变化,并考察了生物沥青的关键力学性能,为今后生物沥青的实际应用奠定了一定的基础。

1 实验部分

1.1 实验材料

生物质原料选用破碎的小麦秸秆(颗粒直径小于 1 mm)。

1.2 实验方法

1.2.1 制备生物沥青

本文通过两种方法热裂解生物质制备生物沥青:(1)慢速热解法(烧炭法),即将生物质原料在 400 ℃ 下反应 6 h 得到 33% 生物油产物,生物炭产量为 28%;(2)快速热解法,将生物质原料分别在 500 ℃/1 s,500 ℃/2 s,600 ℃/1 s,600 ℃/2 s 4 个

收稿日期:2019-06-10

基金项目:特种功能防水材料国家重点实验室开放课题(SKLW2018001)

第一作者:男,1985年生,博士

E-mail: guojia@yuhong.com.cn

条件下热解,生物油产量依次为 32%、37%、42%、40%。

1.2.2 不同温度下产物的取样

严格按照 GB/T 11147—2010《石油沥青取样法》的要求,分别在 400 ℃、500 ℃、600 ℃ 条件下取得由生物质热裂解所得到的生物沥青。

1.3 测试方法

1.3.1 红外光谱分析

利用傅立叶变换红外光谱仪(Vertex 70V,德国 Bruker 公司)分析在 400 ℃、500 ℃、600 ℃ 条件下由生物质热裂解所得生物油产物的成分。由于热解生物油黏度较大,先将其溶于二氯甲烷中,再将溶液滴于 KBr 片上,待蒸发溶剂后再在 400~4 500 cm^{-1} 范围内扫描样品。

1.3.2 针入度测试

按照 GB/T 4509—2010《沥青针入度测定法》要求,使用翰达仪器仪表有限公司的 HD269 型润滑脂锥入度测定仪对生物质在 400 ℃、500 ℃、600 ℃ 条件下热裂解所得生物油产物进行针入度测试,测试温度 25 ℃,测试时间 5 s。

1.3.3 软化点测试

按照 GB/T 4507—2014《沥青软化点测定法》要求,使用河北宇津公司的 HR-2806E 型智能沥青软化点测定仪对生物质油在 400 ℃、500 ℃、600 ℃ 条件下热裂解所得生物油产物进行软化点测试,加热速率 5 ℃/min。

1.3.4 延度测试

按照 GB/T 4508—2010《沥青延度测定法》要求,使用北京得利特公司的 A5020 型沥青延度测定仪对生物质在 400 ℃、500 ℃、600 ℃ 条件下热裂解所得生物油产物进行延度测试,测试温度 15 ℃,拉伸速率 5 cm/min。

1.3.5 马歇尔试验

按照 JT/T 119—2006 马歇尔稳定度试验仪要求,使用中测三友科技有限公司的 SYD-0709 型马歇尔稳定度试验仪、河北晟兴金属制品有限公司的 SYD-0716 型冻融劈裂试验仪和上海倾技仪器仪表科技有限公司的 QJ211 弯曲弹性模量测试仪,对生物质在 400 ℃、500 ℃、600 ℃ 条件下热裂解所得生物油产物进行测试。在油石比 7:3,拌合温度 135 ℃ 下成型马歇尔试件。由于实际应用环境属于低温干燥地带,故在马歇尔试验中取消了高温稳定性检验和水稳定检验,主要分析浸水马歇尔试验、冻融劈

裂试验低温抗裂性检验以及渗水系数检验的试验结果。

2 结果与讨论

2.1 裂解条件对生物沥青化学组分的影响

图 1 展示了不同裂解条件下生物油产物的红外光谱图。一般情况下,生物质热解产生的生物油组分非常复杂,主要有酸、醛、酮、酯、呋喃、糖和酚等^[13]。从图中可以看出,400 ℃ 慢速裂解时,1 126 cm^{-1} 处 C—O—C 醚键的伸缩振动峰较大,3 431 cm^{-1} 处羟基的振动峰较小,说明此时生物质结构的破坏程度较小。500 ℃、600 ℃ 快速裂解时,随着裂解温度的升高及裂解时间的延长,1 126 cm^{-1} 处峰面积减小,1 257 cm^{-1} 处酚羟基的振动峰面积增加,说明醚键断裂程度增大,生成酚的结构。此外 1 512 cm^{-1} 处芳香环的 C=C 双键的伸缩振动峰减小,说明苯的基本架构被破坏。

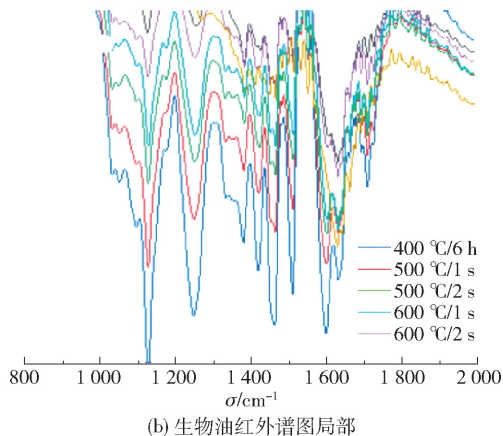
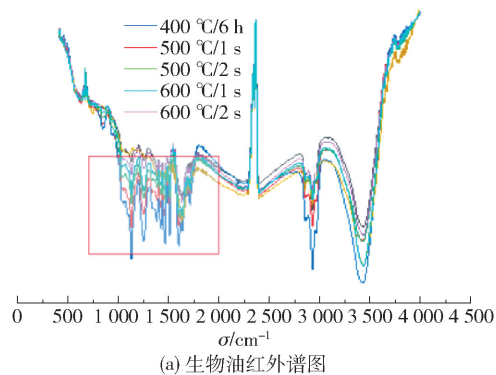


图 1 不同裂解条件下制得生物油的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of bio-oil prepared under different cracking conditions

2.2 裂解条件对生物沥青针入度的影响

针入度是评价沥青材料性能的常用指标,一般用来评价沥青的软硬程度、稠度和抗剪切的能力,还

可以反映沥青在一定条件下的相对黏度。从表 1 可以看出,慢速裂解(400 ℃)的生物油产物的针入度低于快速裂解(500 ℃、600 ℃)产物,这主要是因为慢速裂解条件下,较低的升温速率以及较长的反应时间会使生物油中轻质化合物组分含量明显上升^[14]。另外在快速裂解条件下随着裂解温度的上升和裂解时间的延长,针入度持续增大,其中 600 ℃下裂解 2 s 制得的生物油针入度可达 7 mm,这也是由产物中芳烃化合物含量上升导致的^[15]。一定程度上,这有利于提高沥青的可加工性。

表 1 不同裂解条件下生物油的针入度

Table 1 Penetration of bio-oil prepared under different cracking conditions

裂解方式	裂解温度/℃	裂解时间	针入度/0.1 mm
慢速裂解	400	6 h	56
快速裂解	500	1 s	60
快速裂解	500	2 s	62
快速裂解	600	1 s	68
快速裂解	600	2 s	70

2.3 裂解条件对生物沥青软化点的影响

软化点也是沥青性能的重要指标,并且与针入度呈一定的反比关系,即一般情况下更高的针入度对应着更低的软化点。软化点越高代表沥青在高温下的稳定性越好。从表 2 中可以看出,慢速裂解(400 ℃)的生物油产物的软化点要高于快速裂解(500 ℃、600 ℃)产物。另外在快速裂解条件下随着裂解温度的上升和裂解时间的延长,软化点持续下降。此变化趋势与针入度的变化相对应,同样也是由于生物沥青中苯酚等成分含量增加^[14],使得生物沥青的黏度增大,硬度减小;软化点呈下降趋势,即意味着其高温抗车辙能力降低。

表 2 不同裂解条件下生物油的软化点

Table 2 Softening point of bio-oil prepared under different cracking conditions

裂解方式	裂解温度/℃	裂解时间	软化点/℃
慢速裂解	400	6 h	69
快速裂解	500	1 s	50
快速裂解	500	2 s	48
快速裂解	600	1 s	43
快速裂解	600	2 s	40

2.4 裂解条件对生物沥青延度的影响

延度即沥青的延展度,是评价沥青塑性的重要

指标。延度可以反映沥青的低温变形能力,延度越大,即代表其低温抗裂能力越强。从表 3 中可以看出慢速裂解(400 ℃)的生物油产物的延度低于快速裂解(500 ℃、600 ℃)产物,这是因为慢速裂解时,较低的加热速率和较长的气相停留时间会带来较高的生物炭产率^[15]。另外在快速裂解条件下随着裂解温度的升高,延度呈上升趋势,在 600 ℃/2 s 条件下,沥青延度可达 36 cm。这说明制得的沥青在低温下具有更好的变形能力,可以更有效地防止沥青在低温下发生脆裂。这一变化同样也与生物炭含量上升有关。这些生物炭具有高的热稳定性,从而可以帮助沥青缓和由温度变化引起的热应力,使得沥青具有更好的延展性。

表 3 不同裂解条件下生物油的延度

Table 3 Ductility of bio-oil prepared under different cracking conditions

裂解方式	裂解温度/℃	裂解时间	延度/cm
慢速裂解	400	6 h	18
快速裂解	500	1 s	23
快速裂解	500	2 s	25
快速裂解	600	1 s	34
快速裂解	600	2 s	36

2.5 裂解条件对生物沥青耐水性及低温性能的影响

2.5.1 浸水马歇尔试验结果

水损害是沥青路面的主要病害之一,浸水马歇尔稳定试验主要用于检验沥青受水损害时抵抗剥落的能力。从表 4 可以看出,慢速裂解(400 ℃)的生物油产物的浸水稳定度低于快速裂解(500 ℃、600 ℃)产物,这主要是因为慢速裂解条件下会有更多水溶性组分如乙酸生成^[16]。另外随着裂解温度的升高和时间的延长,浸水稳定度呈上升趋势,600 ℃条件下浸水条件稳定度达到 4.0 kN,即受到水损害时生物沥青抵抗剥落的能力增强。但反应时间对浸水稳定度的影响不大,且在 600 ℃下反应 2 s 相较于 1 s 的稳定度有所下降,推测出现这一现象是由于反应时间延长导致发生更多的聚合反应,更多的生物油组分转化成了焦炭^[15]。

2.5.2 冻融劈裂试验低温抗裂性检验结果

马歇尔冻融劈裂试验一般用于评价沥青的低温抗裂性。沥青在经历反复的冻融循环时,其中的亲水基团和水溶性物质如羧酸、脂质等会被水溶解吸

表 4 不同裂解温度下生物油的浸水条件稳定度
Table 4 Stability of water immersion conditions of bio-oil prepared at different cracking temperatures

裂解温度/℃	裂解时间	浸水条件稳定度/kN
400	6 h	3.6
500	1 s	3.8
500	2 s	3.8
600	1 s	4.1
600	2 s	4.0

收,使得沥青黏度下降,变硬变脆,这是沥青路面开裂的主要原因之一^[14]。从表 5 中可以看出,慢速裂解(400 ℃)的生物油产物的劈裂强度低于快速裂解(500 ℃、600 ℃)产物,且劈裂强度随裂解温度的升高和时间的延长进一步升高。这一变化规律符合生物油在不同裂解条件下组分的变化规律。慢速裂解会带来更多的水溶性产物,而快速裂解条件下随着裂解温度上升和时间的延长,产物中的乙酸、乙酸乙酯等组分开始分解^[14],这是沥青低温抗裂性能提升的原因之一。与此同时,在 600 ℃下反应 2 s 的沥青相较于 1 s 的低温抗裂性也有所下降,这同样与生物油的聚合反应有关。沥青在 600 ℃/1 s 条件下获得最高的标准条件劈裂强度和冻融条件劈裂强度,分别为 2.239 MPa 和 0.025 MPa。

表 5 不同裂解温度下生物油的低温抗裂性
Table 5 Low temperature crack resistance of bio-oil prepared at different cracking temperatures

裂解温度/℃	裂解时间	标准条件劈裂强度/MPa	冻融条件劈裂强度/MPa
400	6 h	2.074	0.019
500	1 s	2.108	0.022
500	2 s	2.168	0.023
600	1 s	2.239	0.025
600	2 s	2.143	0.024

2.5.3 渗水系数检验结果

渗水系数是用于评测沥青密实不透水性的指标。性能优秀的沥青路面应是致密不透水的,由此可以防止雨水透过路面渗入基层,有效降低水对路面的损害。从表 6 可以看出慢速裂解(400 ℃)的生物油产物的破坏载荷、抗弯拉强度、最大扰度和弯曲劲度模量均低于快速裂解(500 ℃、600 ℃)产物,且以上参数都随裂解温度上升和时间的延长而升高,

在 600 ℃/1 s 条件下获得最佳参数,说明生物沥青的不透水性能得到提升。

表 6 不同裂解温度下生物油的渗水系数
Table 6 Water permeability coefficient of bio-oil prepared at different cracking temperatures

裂解温度/℃	裂解时间	破坏载荷/kN	抗弯拉强度/MPa	最大扰度/mm	弯曲劲度模量/MPa
400	6 h	526.84	4.18	0.193	3 547.17
500	1 s	623.43	4.91	0.201	4 562.37
500	2 s	638.15	5.03	0.206	4 583.21
600	1 s	743.92	5.88	0.219	4 734.48
600	2 s	741.81	5.76	0.213	4 705.18

3 结论

- (1)裂解温度的上升和时间的延长有助于木质素中醚键断裂生成酚的结构。
- (2)不同裂解条件下制得的生物沥青的力学性能测试结果表明慢速裂解(400 ℃)的生物油产物的性能均低于快速裂解(500 ℃、600 ℃)产物,且存在耗时长、产率低的缺点。
- (3)在快速裂解条件下,随着裂解温度的上升,快速裂解产物的针入度增大,延度升高,水稳定性及低温劈裂强度均有所提升。同时,500 ℃下反应时间的延长对沥青性能提升有利,但 600 ℃下反应时间的延长会导致更多聚合反应的发生,造成沥青的耐水性及低温性能有所下降。
- (4)在本文实验所述条件中,600 ℃/1 s 下获得的裂解产物性能最优,制得的生物沥青针入度达到 7 mm,延度达 36 cm,软化点则下降到 40 ℃,浸水稳定度 4.1 kN,冻融劈裂强度 0.025 MPa。

参考文献:

[1] SU N Y, XIAO F P, WANG J G, et al. Productions and applications of bio-asphalts-a review[J]. Construction and Building Materials, 2018, 183(20): 578-591.

[2] CHAILLEUX E, AUDE M, BUJOLI B, et al. Alternative binder from microalgae: Algoroute project [C] // Workshop Alternative Binders for Sustainable Asphalt Pavements. Washington D. C., 2012.

[3] FINI E H, KALBERER E W, SHAHBAZI A, et al. Chemical characterization of biobinder from swine manure: sustainable modifier for asphalt binder[J]. Journal

- of Materials in Civil Engineering, 2011, 23(11): 1506–1513.
- [4] MILLS-BEALE J, YOU Z P, FINI E, et al. Aging influence on rheology properties of petroleum-based asphalt modified with biobinder[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2014, 26(2): 358–366.
- [5] YANG X, MILLS-BEALE J, YOU Z P. Chemical characterization and oxidative aging of bio-asphalt and its compatibility with petroleum asphalt[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 142(4): 1837–1847.
- [6] ŞENSOZ S, KAYNAR I. Bio-oil production from soybean (*Glycine max* L.); fuel properties of bio-oil[J]. Industrial Crops and Products, 2006, 23(1): 99–105.
- [7] YANG X, YOU Z P, DAI Q L, et al. Mechanical performance of asphalt mixtures modified by bio-oils derived from waste wood resources[J]. Construction and Building Materials, 2014, 51: 424–431.
- [8] SANNA A, LI S J, LINFORTH R, et al. Bio-oil and bio-char from low temperature pyrolysis of spent grains using activated alumina[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(22): 10695–10703.
- [9] ZHENG J L, KONG Y P. Spray combustion properties of fast pyrolysis bio-oil produced from rice husk[J]. Energy Conversion and Management, 2010, 51(1): 182–188.
- [10] WU C, HUANG Q, SUI M, et al. Hydrogen production via catalytic steam reforming of fast pyrolysis bio-oil in a two-stage fixed bed reactor system[J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(12): 1306–1316.
- [11] ÖNAL E P, UZUN B B, PÜTÜN A E. Steam pyrolysis of an industrial waste for bio-oil production[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(5): 879–885.
- [12] GOYAL H B, SEAL D, SAXENA R C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008, 12(2): 504–517.
- [13] WANG Y, MOURANT D, HU X, et al. Formation of coke during the pyrolysis of bio-oil[J]. Fuel, 2013, 108: 439–444.
- [14] XIONG Z, WANG Y, SYED-HASSAN S S A, et al. Effects of heating rate on the evolution of bio-oil during its pyrolysis[J]. Energy Conversion and Management, 2018, 163(1): 420–427.
- [15] NIAN T F, LI P, WEI X Y, et al. The effect of freeze-thaw cycles on durability properties of SBS-modified bitumen[J]. Construction and Building Materials, 2018, 187: 77–88.
- [16] XIONG Z, SYED-HASSAN S S A, HU X, et al. Effects of the component interaction on the formation of aromatic structures during the pyrolysis of bio-oil at various temperatures and heating rates[J]. Fuel, 2018, 233: 461–468.

Effect of bio-oil pyrolysis conditions on the performance of bio-bitumen

GUO Jia¹ LIU Luo²

(1. State Key Laboratory of Special Functional Waterproof Materials, Beijing Oriental Yuhong Waterproof Technology Co. Ltd., Beijing 101309;

2. Beijing Key Laboratory of Bioprocess, College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: As a renewable resource, biomass has abundant global reserves, but their utilization has remained low. Therefore, the application of high value-added biomass in recent years has become a research hotspot. Many studies have demonstrated the usability of bio-bitumen in practical applications, and the incorporation of bio-oil has been shown to improve the performance of traditional bitumen to some extent. In this paper, bio-oil was prepared by simple pyrolysis, and the changes in product composition under different cracking conditions were investigated. In addition, the physical properties of the resulting bio-bitumen were tested and it was found that the needle penetration of the bio-bitumen index increased with increasing cracking temperature. Furthermore, ingress, ductility, water immersion stability, freeze-thaw splitting strength and water permeability coefficient were all improved, and the softening point decreased.

Key words: pyrolysis bio-oil; biomass resources; bitumen; bio-bitumen

(责任编辑:吴万玲)