

生物质三组分热解反应及动力学的比较

黄娜 高岱巍 李建伟* 陈标华

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 采用热重分析法考察了生物质中三种主要成分纤维素、半纤维素和木质素的热解反应行为,以 Coats-Redfern 积分法对实验数据进行动力学解析,建立了该三组分热解反应的动力学模型。结果表明,分子结构上的不同使得该三组分的热解特性存在明显差异;在所考察的温区内纤维素的失重量约为 86%,半纤维素模型化合物木聚糖的失重量为 69%左右,而木质素的失重量仅为 51%;热解反应深度按照纤维素、木聚糖和木质素的顺序依次降低;木质素和木聚糖的热解反应均可以用两个分段二级动力学方程来描述,但纤维素在低温区和高温区分别遵循一级和二级动力学规律。

关键词: 生物质;纤维素;半纤维素;木质素;热解

中图分类号: TK6

引言

生物质作为一种相对稳定的可再生资源,具有储量巨大、硫和氮及灰分含量低的特点,同时在生物质能生产和利用过程中二氧化碳净排放值为零。基于生物质独特的形成过程,生物质能既不同于常规的矿物能源,又有别于其他新能源,而是兼有两者的特点和优势,是最主要的可再生能源之一^[1-2]。在当今能源需求和环境保护的时代背景下,寻找洁净的可再生能源日益成为优先考虑的课题,生物质能以其独特的优势受到了研究者们广泛的重视^[2-4]。

生物质主要是由纤维素、半纤维素和木质素等组成的高聚物。目前,国内外学者对秸秆、木材类等生物质的热解特性进行了大量研究,其中在较为常见的农作物如大豆、高粱、玉米和水稻秸秆等纤维素类生物质的热解规律方面的研究较为深入,得到了一些有价值的结论和见解^[3-5],但对生物质三种主要组分单独研究其热解规律方面的报道相对较少。而生物质三组分在分子结构和性质等方面的明显差异,必将导致它们的热解反应特性的差异^[6-7]。因此,分别对生物质中三种主要成分纤维素、半纤维素和木质素的热解反应特性进行研究,并比较它们的

热解反应动力学规律上的差异,对于深刻理解生物质的热解反应行为有着重要的参考价值。

本文拟基于热重分析法对生物质三种主要组分纤维素、半纤维素和木质素的热解反应规律进行考察,并对它们的热解反应动力学进行比较研究,以期对生物质充分利用提供必要的基础。

1 实验部分

1.1 实验原料

生物质三种主要组分纤维素、半纤维素和木质素样品均购自 Alfa Aesar 公司。其中,由于半纤维素结构的复杂多变以及不易获得,这里以木聚糖作为模型化合物研究半纤维素的热解特性。

原料经研磨筛分后取粒径小于 1 mm 的物料为实验样品,并于恒温箱内干燥 24 h (105℃, 使含水量降至 5%以下)。基本组成如表 1 所示。

1.2 实验仪器及实验条件

热重分析实验在 NETZSCH STA 409 PC/PG 型热重分析仪上进行,载气为高纯氩气,流量 10 mL/min。每次实验均精确称取 10 mg 左右的样品置于坩埚内,先以高纯氩气吹扫系统 1.5 h,待加热区的空气吹扫完毕后,打开加热电源、在高纯氩载气保护下开始对样品进行加热分解实验。本文考察的热裂解温度区间为:20~1100℃,采用的升温速率分别为 5、10 和 20℃/min。热重分析仪对样品重量变化(TG 曲线)和热量变化(DSC 曲线)同步记录。每组实验均平行进行 2 次,以确保数据的可靠性。

收稿日期: 2007-01-09

基金项目: 国家自然科学基金(20476006)

第一作者: 女, 1981 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: lijw@mail.buct.edu.cn

表 1 生物质三组分的元素分析
Table 1 Analytical data for the three biomass components

组分	w/ %						原子比
	C	H	O	N	S	灰分	
纤维素	42.12	6.46	51.24	< 0.75	< 1.00	0.06	CH _{1.84} O _{0.91}
木聚糖	35.94	6.09	47.31	< 0.75	< 1.00	10.81	CH _{2.03} O _{0.99}
木质素	40.16	5.17	41.42	< 0.75	6.25	19.04	CH _{1.54} O _{0.77}

2 结果与讨论

2.1 生物质三组分的热解特性

图 1 和图 2 分别是纤维素在不同升温速率下的失重曲线、差热和失重速率曲线。由图 1 可见,纤维素的主要失重温区在 300~400 之间,其失重量约为总失重量的 80%~90%。尽管不同升温速率下的失重曲线相类似,且纤维素起始失重温度和终止温度等也差异不大,但随着升温速率的增大,传热滞后效应的存在必将影响主要失重温区的热解行为,这在图 2 中表现为差热曲线特征吸热峰和失重速率极值位置向高温区移动。当升温速率分别由 5 /min 增大至 10 /min 和 20 /min 时,差热曲线

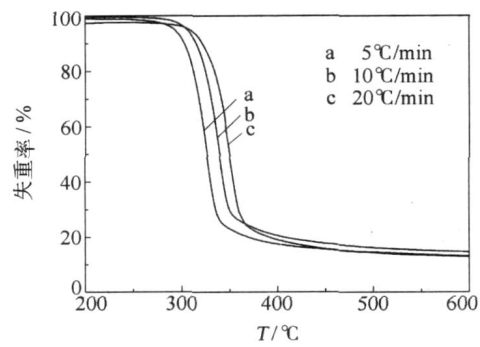


图 1 纤维素在不同升温速率下的失重曲线
Fig. 1 TG curves for cellulose with different heating rates

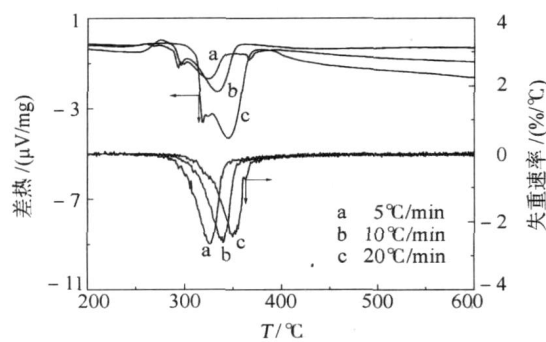


图 2 纤维素差热和失重速率曲线
Fig. 2 DSC and DTG curves for cellulose

特征吸热峰温度分别由 320 逐渐升高到 330 和 340 左右,失重速率极值位置也由 325 逐渐升高到 335 和 345 左右。

同样地,分别在不同升温速率下(5、10 和 20 /min)对木聚糖和木质素进行了热重分析(为节省篇幅,这里略去了木聚糖和木质素的失重曲线、差热和失重速率曲线图)。结果显示:(1)升温速率变化对木聚糖和木质素热裂解的起始温度和终止温度影响不大;(2)随着升温速率的增加,木聚糖和木质素的差热曲线特征放热峰和失重速率极值位置向高温区移动,这似乎表明纤维素、木聚糖和木质素具有相类似的热解规律;(3)在主失重区,三者表现出的热解反应行为却有较大差异。为进一步对比上的方便,这里将升温速率为 10 /min 时,纤维素、木聚糖和木质素的失重曲线、差热曲线和失重速率曲线分别归并描绘于图 3~5 中。

由图 3 可见,在考察的温区内纤维素的失重率约为 86%,木聚糖失重率为 69%左右,而木质素的失重率仅为 51%。纤维素、木聚糖与木质素的起始失重温度依次降低,但它们的终止失重温度却依次升高。同时,生物质三组分的热解反应深度也有较大差别,600 时,纤维素失重率为 85%,热解反应已经完成;木聚糖失重率为 65%,热解反应基本完成;而木质素失重率为 40%,热解反应尚未完成。

由图 4 和图 5 可见,木聚糖在失重速率极值 284 附近对应有明显的放热峰,其放热峰峰值温度为 285 ;木质素放热峰位于 351 ,其失重速率峰值位于 320 ;而纤维素的失重速率极值温度为 339 ,在 333 左右有尖锐吸热峰,并且它们失重速率峰值大小按纤维素、木聚糖和木质素的顺序依次降低。可以推论,纤维素在热解反应的主要阶段有明显吸热峰(即热解过程需要吸收大量热)似乎表明纤维素在热解主要阶段以键的断裂即裂解反应为主;而木聚糖和木质素在热解过程中有明显放热峰存在(放热过程)则说明两者的热解过程以缩合反应为主。

此外,从结构上来看,纤维素是由纤维二糖单体

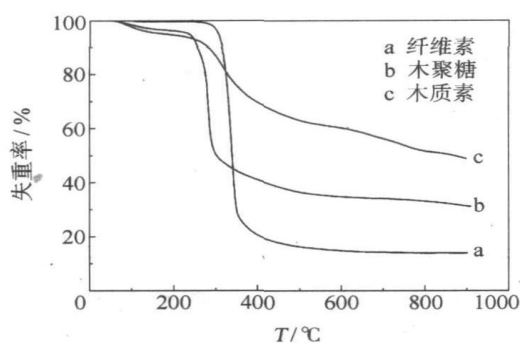


图3 生物质三组分的失重曲线

Fig. 3 TG curves for the three biomass components

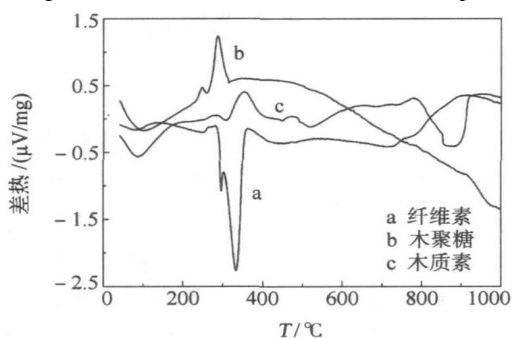


图4 生物质三组分差热曲线

Fig. 4 DSC curves for the three biomass components

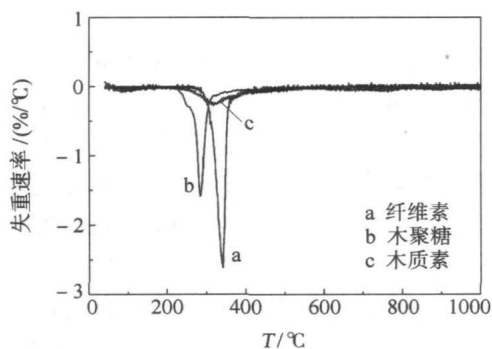


图5 生物质三组分失重速率曲线

Fig. 5 DTG curves for the three biomass components

通过苷键联结而成的线性高分子,结构比较规整,但在每个吡喃环上均连接羧基基团^[6],这就意味着当其受热时,必将首先发生高分子链的解聚断链,而相邻吡喃环之间的苷键断裂则需要吸收大量的热量,因而,纤维素热解过程对应较高的起始失重温度和尖锐的吸热峰(分别见图2和图4)。木聚糖高分子链上带有侧链且含有甲氧基基团^[6-7],其热解过程必将依次发生侧链脱除、高分子链解聚和分子内脱水缩合,因此对应较低的热解终止温度并伴有明显的放热峰出现。木质素是由三种苯丙烷单体组成同

时含有丰富支链结构的聚合体^[6-7],尽管其结构更为复杂,但有与木聚糖类似的热解反应行为,受热时主要发生脱侧链和缩合反应。前述实验观察现象与此理论推测结果相吻合。

由此可见,生物质三组分纤维素、半纤维素和木质素分子结构上的差异可能是导致它们热解反应行为不同的主要原因。

2.2 热解动力学参数的确定

采用 Coats-Redfern 积分法^[8]研究生物质三组分的热解动力学规律。

设样品的初始质量为 m_0 ,热分解 t 时间后质量变为 m ,则热分解速率可表示为

$$\frac{d}{f(t)} = \frac{A}{e^{-E/(RT)}} dt \quad (1)$$

其中

$$\text{转化率} = (m_0 - m) / (m_0 - m_F)$$

$$f(t) = (1 -)^n$$

其中, m_F 为不能分解的残余物质质量; β 为升温速率; E 为表观活化能; A 为指前因子; R 为气体常数; T 为反应温度, n 为反应级数。

对式(1)进行分离变量积分得

当 $n = 1$ 时

$$\log \left[\frac{-\ln(1 -)}{T^2} \right] = \log \left[\frac{AR}{E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{2.3RT} \quad (2)$$

当 $n \neq 1$ 时

$$\log \left[\frac{1 - (1 -)^{1-n}}{T^2(1 - n)} \right] = \log \left[\frac{AR}{E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{2.3RT} \quad (3)$$

若 n 值选定,则可由实验数据按式(2)或式(3)拟合得到一条直线,再由拟合直线的斜率和截距分别求得表观活化能 E 和指前因子 A 。

对每种组分、每一升温速率下的热重分析数据按均匀分布的原则采集 100 组数据进行动力学解析。其中,对纤维素热重数据的动力学解析结果如图6所示($\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$)。很明显,纤维素在低温区($233 \sim 360^\circ\text{C}$)内的热解行为符合一级动力学规律,但在高温区内($360 \sim 590^\circ\text{C}$)的热解行为则以二级反应动力学描述更为合理。

按照同样的方法处理,可获得生物质三组分在不同升温速率下的动力学特性描述参数。其中,表2为不同升温速率下、纤维素热分解的动力学解析

结果,表 3 为升温速率 = 10 / min 时生物质三组分热解反应动力学参数的结果对比。

表 2 纤维素热解反应动力学参数

Table 2 Kinetic parameters for pyrolysis of cellulose					
/ (/ min)	反应级数	温度范围/	活化能/ (kJ/ mol)	指前因子/ s ⁻¹	相关系数
20	一级	255 ~ 375	205.11	1.45 ×10 ¹⁷	0.9974
20	二级	375 ~ 590	65.64	5.90 ×10 ⁵	0.9657
10	一级	233 ~ 360	185.58	2.75 ×10 ¹⁵	0.9955
10	二级	360 ~ 590	64.16	2.50 ×10 ⁵	0.9717
5	一级	220 ~ 340	149.44	1.46 ×10 ¹²	0.9788
5	二级	340 ~ 585	47.13	6.66 ×10 ³	0.9703

表 3 生物质三组分热解反应动力学参数比较

Table 3 Kinetic parameters for pyrolysis of the biomass three components										
组分	低温区热解反应动力学参数					高温区热解反应动力学参数				
	温度区间/	反应级数	活化能/ (kJ/ mol)	指前因子/ s ⁻¹	相关系数	温度区间/	反应级数	活化能/ (kJ/ mol)	指前因子/ s ⁻¹	相关系数
纤维素	233 ~ 360	一级	185.58	2.75 ×10 ¹⁵	0.9955	360 ~ 590	二级	64.16	2.50 ×10 ⁵	0.9717
木聚糖	220 ~ 300	二级	163.18	1.02 ×10 ¹⁵	0.9961	300 ~ 500	二级	33.84	5.58 ×10 ²	0.9846
木质素	290 ~ 350	二级	46.27	2236	0.9984	350 ~ 400	二级	28.34	55	0.9975

由表 2 和表 3 结果可见:纤维素在不同温度区域内的热解动力学规律存在较大差异,其中低温区为一级反应,高温区则为二级反应;尽管木聚糖和木质素在实验考察的温度范围内均表现出二级动力学规律,但都必须分别以两个分段二级动力学方程来描述高温区和低温区的热解反应行为;在相同温区内,生物质三组分热解反应的表现活化能由大到小的顺序依次为 $E_{\text{纤维素}} > E_{\text{木聚糖}} > E_{\text{木质素}}$,因此纤维素的热分解过程有着比木聚糖和木质素更高的温度敏感性;所有回归方程的线性相关系数均在 0.9 以上,且远大于 0.01 置信水平要求的 0.27 临界相关系数值(临界相关系数来自文献[9]),说明回归效果均是高度显著和可信的。

3 结论

- (1) 生物质主要成分纤维素、半纤维素和木质素存在明显的热解特性差异。热解深度和起始失重温度按照纤维素、半纤维素和木质素的顺序依次降低,终止失重温度却以相反的次序依次升高。
- (2) 随着升温速率的增加,生物质三组分的起始失重温度和终止失重温度变化不大,但差热曲线特征峰和失重速率极值位置均向高温方向移动。

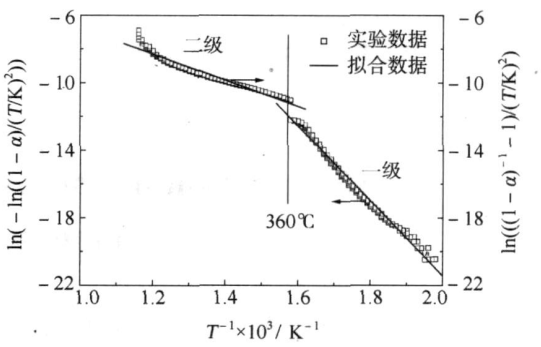


图 6 纤维素热解反应的动力学解析
Fig. 6 Dynamic regression analysis for pyrolysis of cellulose

(3) 纤维素热解过程在低温区表现出一级反应动力学特性,但在高温区遵从二级动力学规律;而半纤维素和木质素的热解反应过程均必须以两个参数不同的二级动力学方程分段描述。

参考文献:

[1] 刘荣厚,牛卫生,张大雷. 生物质热化学转换技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005.

[2] 袁振宏,吴创之,马隆龙. 生物质能利用原理与技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005.

[3] 张晓东,许敏,孙荣峰,等. 玉米秸热解动力学研究[J]. 燃料化学学报,2006,34(1): 123 - 125.

[4] 曾凯斌,蒋斌波,陈纪忠. 竹材热解过程的动力学[J]. 化工学报,2006,57(2): 318 - 323.

[5] PONDER G R, RICHARDS G N. Thermal synthesis and pyrolysis of a xylan[J]. Carbohydrate Research, 1991, 218:143 - 155.

[6] 文丽华. 生物质多组分的热裂解动力学研究[D]. 浙江:浙江大学,2005.

[7] 谭洪,王树荣,骆仲决,等. 生物质三组分热裂解行为的对比研究[J]. 燃料化学学报,2006,34(1): 61 - 65.

[8] COATS A W, REDFERN J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. Nature, 1964, 201(4):

68 - 69.

1984 :587.

[9] 江体乾. 化工数据处理[M]. 北京:化学工业出版社,

Comparison of the pyrolysis and kinetics of three components of biomass

HUANG Na GAO DaiWei LI JianWei CHEN Biao Hua

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The pyrolysis characteristics of three main components of biomass, namely cellulose, xylan hemicellulose and lignin have been investigated by means of thermogravimetric analysis. Models of their pyrolysis kinetics were derived using the Coats-Redfern integral method. The results show that differences in the pyrolysis of the three components result mainly from differences in their molecular structures. The observed mass losses of cellulose, xylan hemicellulose and lignin were approximately 86%, 69%, and 51% respectively within the experimental temperature range (room temperature to 900 °C), indicating that the extent of decomposition varies in the order cellulose > xylan hemicellulose > lignin. In each case two distinct temperature regions were observed. The pyrolysis of both lignin and xylan can be described by second-order kinetics equations in both temperature regions. The best description of the pyrolysis of cellulose, however, involves a first-order reaction in the low temperature region and a second-order reaction in the high temperature region.

Key words: biomass; cellulose; hemicellulose; lignin; pyrolysis

(上接第 461 页)

Study of the mixed solubilities of 4-aminobenzoic acid and 5-sulfosalicylic acid in supercritical CO₂

GUO JianJian JIN JunSu TIAN GuoHua ZHANG ZeTing

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The mixed solubilities of 4-aminobenzoic acid and 5-sulfosalicylic acid (blended uniformly in a 1:1 molar ratio) in supercritical carbon dioxide with and without ethanol as cosolvent were measured at 308 - 328 K and 8.0 - 21.0 MPa by means of a flow-type equilibrium method. The effects of varying temperature and pressure on the solubility were also investigated. The interaction between the solutes and the selectivity of the cosolvent towards different solutes were also studied. The experimental data for 4-aminobenzoic acid and 5-sulfosalicylic acid in both binary and ternary systems were correlated using the Sovova equation, and good agreement was found.

Key words: solubility; solid mixture; supercritical CO₂; cosolvent