

纤维素与木质素共热解试验及动力学分析

金 溢, 李宝霞

(华侨大学化工学院, 福建 厦门 361021)

摘 要: 采用热重分析仪 (TGA) 对木质素与纤维素单独热解和共热解基本特性及热解动力学进行了研究。热重分析曲线表明, 木质素热解过程是由两个位于不同温度段的热解过程组成, 纤维素则仅在 300~380 的温区内迅速热解, 在纤维素含量较低 (40%) 共热解时, 二者表现为相互抑制作用, 但随着纤维素含量增大, 二者关系转变为相互促进作用。热解动力学研究表明, 纤维素与木质素单独热解和共热解过程都可用一级反应动力学模型来描述, 且随着纤维素含量增加, 反应活化能 (E) 也随之增加, 但其值总小于活化能线性加和值 (E_c), 据此可推测共热解过程存在着一定的协同作用。

关键词: 纤维素; 木质素; 共热解; 动力学分析

中图分类号: TK 6 文献标志码: A 文章编号: 1000-6613 (2013) 02-0303-05

DOI: 10.3969/j.issn.1000-6613.2013.02.010

Experiments and kinetic analysis on the *co*-pyrolysis of cellulose and lignin

JIN Pen, LI Baoxia

(School of Chemical Engineering and Technology, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: The characteristics and kinetics of pyrolysis and *co*-pyrolysis of the cellulose and lignin were investigated using a thermogravimetric analyzer (TGA). The TG/DTG curves show that the pyrolysis process of lignin alone has two different temperature zones; the rapid pyrolysis of cellulose happens in the temperature zone of 300—380 ; mutual inhibition occurs in *co*-pyrolysis at the low content of cellulose (40%), and synergistic effect appears at the high content of cellulose (60%). The results of kinetics analysis testify that the process of pyrolysis and *co*-pyrolysis of cellulose and lignin can be described with a first order reaction model. The activation energy (E) increases with the content of cellulose increasing further, but its value is always lower than the activation energy of linear additivity (E_c), which partly illustrates that synergistic effect happens in the process of *co*-pyrolysis.

Key words: cellulose; lignin; *co*-pyrolysis; kinetics analysis

随着常规能源资源日益短缺和环境污染问题的日益严重, 对环境友好的可再生新型能源的开发已越来越受到人们的关注^[1-2]。而生物质热解转化技术是将生物质转化为液体燃料、可燃气体和裂解活性炭的重要的新型能源转化技术之一^[3]。

目前, 由于生物质组成复杂, 不同生物质的化学性质差异明显, 具体热解特性差异较大, 且热解操作条件对产物分布影响大等因素, 使研究热解反应历程难度较大, 具体机理尚不十分明

确^[4]。为了获得更详细的基础理论数据, 最优化热解产物并得到高品质产品, 促进生物质热解转化技术的进一步发展, 开展生物质热解机理的研究很有必要^[5]。

考察生物质热解机理, 需从纤维素、半纤维

收稿日期: 2012-08-17; 修改稿日期: 2012-09-17。

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (JB-ZR1110)。

第一作者: 金溢 (1986—), 男, 硕士研究生。联系人: 李宝霞, 教授。E-mail libx@hqu.edu.cn。

素和木质素这 3 种主要组分出发,研究其单独热解及共热解时相互作用的内在机理^[6-7]。由于半纤维素的热解性质与纤维素相似^[8-9],所以本实验以纤维素和木质素纯品为原料,采用热重分析仪着重研究二者单独热解及共热解的性质及其相互间的作用,结合热解动力学拟合分析来考察纤维素与木质素共热解时的相互影响关系,通过热解时的失重特性和动力学性质来综合分析木质素和纤维素共热解性质变化规律,以期为生物质的高效转化及生物质热解获得理想产物分布提供理论依据。

1 实 验

1.1 原料及预处理

实验所用原料为木质素(Adamas 试剂公司, cas :9005-53-2)和纤维素(阿拉丁试剂公司, cas :9004-34-6),将两种原料分别用玛瑙研钵充分研磨,过 200 目筛,后以纤维素含量(质量分数)为 20%、40%、60%、80%混合并研磨制样。所有样品置于烘箱内 103℃ 充分烘干,后密封于干燥皿中备用。

1.2 热重实验

热重实验采用日本产 Shimadzu DTG-60H 热重分析仪进行,装料量约 10 mg,分别进行纯纤维素、纯木质素和二者不同比例混合样品的热重实验,载气为氮气,流量 50 mL/min,以 20℃/min 的升温速率从室温升至 1000℃。样品失重率 ω 的计算如式(1)。

$$\omega = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 木质素与纤维素单独热解性质

木质素是一种具有芳香族特性、以苯丙烷基为结构单元、非结晶性的三维高分子网状化合物^[10]。而纤维素则是以 D-吡喃式葡萄糖基作为结构基环,基环间以 β -糖苷键连接的高分子化合物^[11]。由于不同的结构决定不同的热解特性,使得木质素与纤维素的热解性质存在明显差异。木质素与纤维素的 TG-DTG 曲线如图 1 所示。

从图 1(a)中 TG 曲线可以看出,木质素在热解时存在 3 个热解阶段,分别对应着 DTG 图中的 3 个峰,其中第 1 个峰(150℃ 前)很小,其热解质量损失约占过程失重总量的 5%,为木质

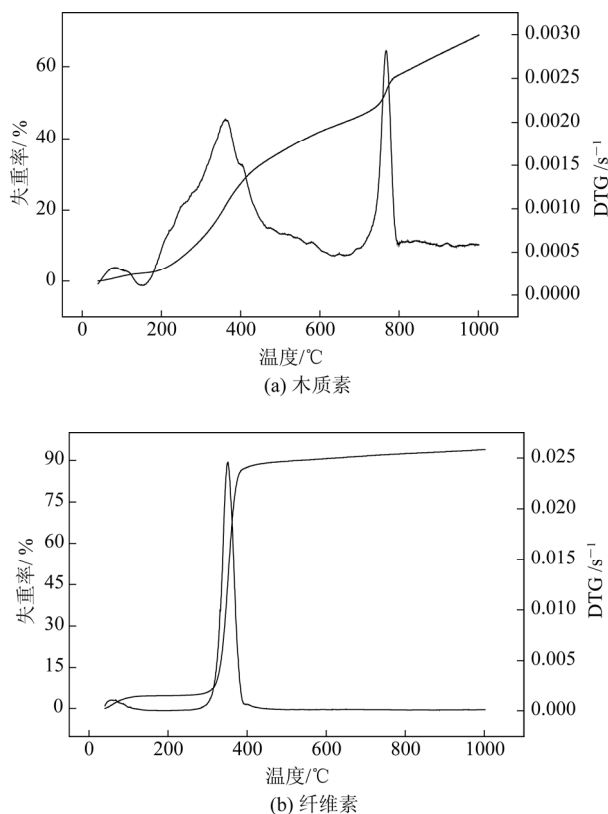


图 1 木质素与纤维素的 TG-DTG 曲线

素样品中自由水的挥发^[10];第 2 个宽峰(150~650℃)是主要热解失重温区,此温区的质量损失约占失重总量的 48%,最大热解速率温度为 362℃,主要反应为木质素网状苯丙烷型高分子类物质受热裂解生成小分子物质的过程^[12]。在这一温区的开始阶段以木质素聚合物的部分末端官能团和侧链的断裂为主,如末端的—OH 键、—COOH 键和苯基 C—C 键的断裂,析出少量 C₁—C₃ 烃类气体产物和大量含氧化合物(水、CO、CO₂)^[13];在后期较高温度下苯丙烷基团间的醚键等断裂,发生裂解反应,生成较多的芳香族化合物。第 3 个 DTG 峰(650~800℃)是一个尖锐的强峰,是木质素前期热解残余物发生的芳香环开环反应和后期的缩合或交联反应,有较多的氢气在此阶段生成^[14]。高于 800℃ 的温度段主要是稠环物质的缓慢结焦反应,进一步生成焦炭和氢气^[15]。

图 1(b)是纤维素单独热解热重曲线,从 TG-DTG 图明显看到纤维素热解过程分为以下几个阶段。在 150℃ 之前,自由水受热蒸发,质量损失约占失重总量的 5%。150~300℃ 之间纤维素持续受热活化,生成少量链引发基团,为激发

断链反应发生提供前体, 此过程中大量纤维素分子受热后积累能量, 处于活化过程^[16], 大量裂解反应还没有发生, 热解质量损失量很小, 约占失重总量的 3%, 属于发生初期解聚及“玻璃化”转变的缓慢过程^[17]。300 ~ 400 温度段为纤维素急速热解过程, 对应于 DTG 图中尖峰, 在此时, 热解体系中存在足够多的断链反应引发基团, 并且纤维素大分子已受热活化, 分子积累的能量高于活化能^[18], 使得热解过程迅速发生, 生成大量可燃气体和焦油^[19], 并将其以高温气体的形式随载气排出, 在 TG 曲线上观察到明显失重, 纤维素热解的最大热解速率出现在 352 处。

2.2 木质素和纤维素混合热解性质

将木质素与纤维素以不同比例充分混合后进行共热解试验, 发现木质素与纤维素在共热解过程中存在着明显的相互作用, 而不是简单的将各自单独热解性质线性相加后的关系, 且其相互作用关系与混合物中纤维素的含量有着很大的关系, 实验分别以纤维素质量掺混比为 20%、40%、60%、80% 的混合物进行共热解特性考察, 结果如图 2 所示。

从图 2(a) 的 TG 曲线中可以观察到, 当纤维

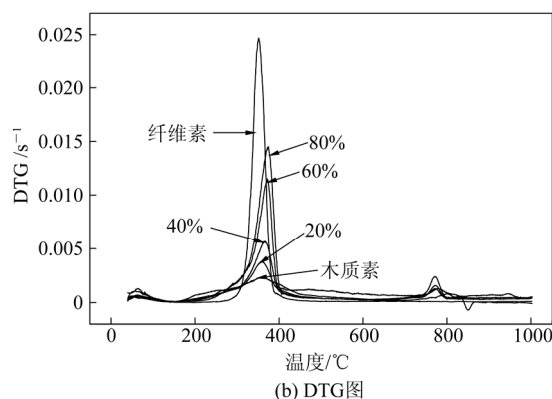
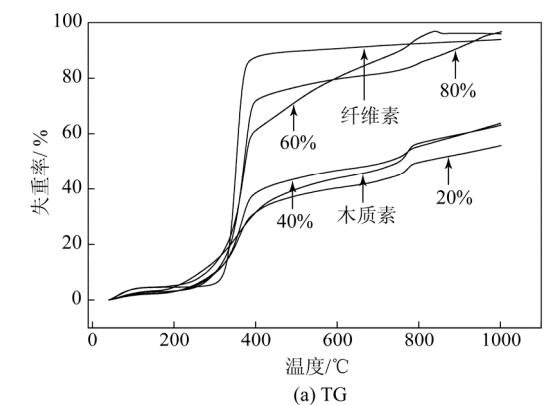


图 2 木质素与纤维素共热解 TG 和 DTG 曲线图

素含量处于相对较低水平 (20% 或 40%) 时, 共热解的最终失重率低于木质素和纤维素单独热解时的最终失重率, 说明整个热解过程可能处于相互抑制的状态。这是由于木质素的热解过程是一个温度范围很宽的缓慢裂解过程, 而纤维素则正好相反, 其热解过程快速而剧烈, 这就导致了在整个低温热解区 (300 ~ 390), 纤维素的快速裂解需要的如 H 自由基等的断链反应引发基团一部分被木质素占据, 活化后的纤维素得不到足够的断链引发基团, 热解反应受阻, 使其它结焦等副反应大量发生, 焦炭残留率增加, 反应不彻底。

然而, 当样品所含纤维素达到较高水平后 (60% 或 80%), 低温热解区共热解的失重率急剧增加, 并且整个热解过程最终失重率也高于纤维素和木质素单独热解, 这表明较高的纤维素含量可以促进木质素更加彻底的热解。推测是当纤维素含量超过某一临界含量后, 其发生快速裂解反应, 在热解低温区生成的某些产物为后续木质素热解提供了足够的断链引发基, 从而抑制木质素后期的稠环化交联等副反应, 使固体残余物生成量减小。另外, 纤维素前期热解的固体产物——裂解碳, 是一种比表面积较大的多孔状物质, 在高温环境下有类似催化剂的作用, 使木质素后期的裂解反应更易发生。

在不同纤维素含量的共热解 DTG 图 [图 2(b)] 中, 可以看到共热解反应的最大热解速率温度都有不同程度向高温区偏移的趋势, 其中含纤维素为 40%、60%、80% 时的最大热解速率温度分别高于线性相加值 9、17、21。而在 740 ~ 800 的温区内归属于木质素热解的 DTG 峰也有不同程度的变化, 随着纤维素含量的增加, 峰值减小。

2.3 木质素与纤维素共热解动力学分析

在恒定升温速率下热解反应的动力学可以用 Coats-Redfern 积分法来表述^[20-21]。有研究表明, 纤维素热解过程可描述为一个一级反应^[22-23], 木质素热解则可看成是两个一级反应, 因此可将纤维素和木质素共热解过程假设为由一级反应动力学组合而进行考察, 比较动力学拟合结果后证实这一假设是可行的。具体动力学方程可用式 (2) 描述。

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-x) \quad (2)$$

对恒定的升温速率, $H = dT/dt$, 由式 (2) 积

分得到式 (3)。

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-\chi)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{HE} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

式中, $\ln \left[\frac{AR}{HE} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right]$ 在恒定升温速率时基

本为常数, 所以将 $\ln[-\ln(1-\chi)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图, 应
为一条直线, 根据直线的斜率和截距可求出 E 和
 A 。为了比较实验得到活化能 E 与活化能线性加
和值的大小, 定义活化能线性加和值为 E_c , 见式
(4)。

$$E_c = E_1 \times P_1 + E_2 \times (1 - P_1) \quad (4)$$

图 3、图 4 分别为木质素和纤维素的动力学
拟合曲线图, 从图中可以看到拟合结果线性相关
性好, 其余木质素和纤维素以不同比例掺混样品
的共热解实验数据拟合过程与上述过程相似, 此
处略去拟合过程, 其在较低热解温区的动力学拟
合结果见表 1。表中的拟合相关系数 R^2 都大于
0.97, 证明拟合结果较优。且可以看到随着原料
中纤维素含量的不断增大, 拟合温区的范围逐渐
变窄, 活化能 E 和指前因子 A 也随着纤维素含量
的增大而增大。

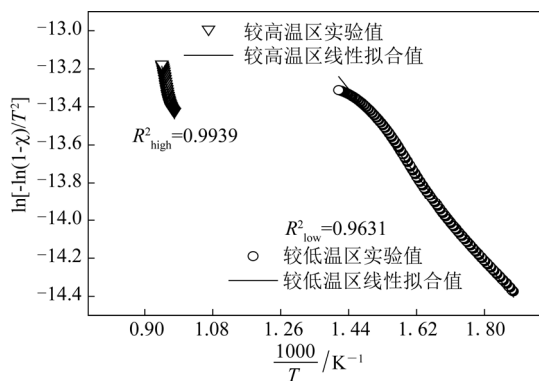


图 3 木质素动力学拟合曲线

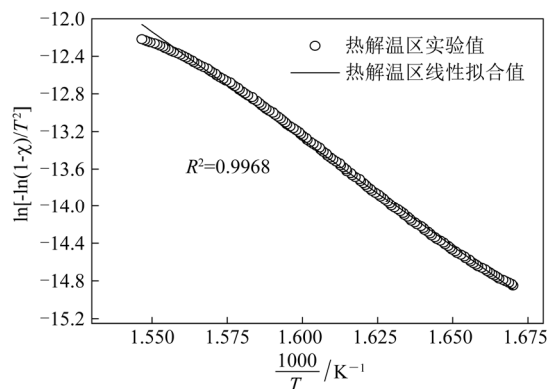


图 4 纤维素动力学拟合曲线

图 5 为不同纤维素含量混合样的活化能 E 与
其活化能线性加和值 E_c 的关系, 由图 5 可以看出,
随着纤维素含量的增加, 两种活化能都有显著增
加。尤其值得注意的是, 整个范围内实验所得活
化能都小于活化能线性加和值 E_c , 这表明这一
温区内纤维素与木质素共热解时相互促进热解,
降低了系统的总活化能, 从热解动力学角度看二
者之间有着一定程度的协同作用。

3 结 论

(1) 木质素与纤维素在不同比例下的共热解
实验表明二者之间有明显的相互作用。在纤维素

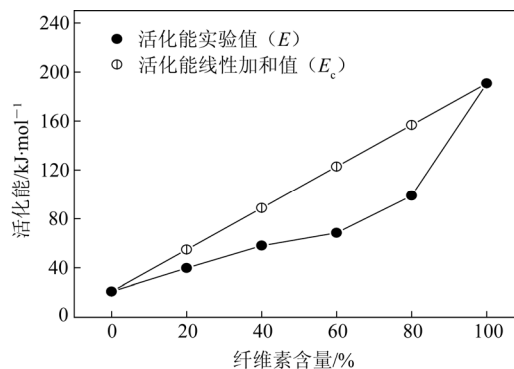


图 5 纤维素含量对活化能 E 的影响

表 1 较低热解温区的动力学拟合结果

纤维素质量分数 /%	温度区间 /	斜率 (b)	截距 (c)	活化能 E /kJ·mol ⁻¹	指前因子 A /s ⁻¹	相关系数 (R^2)
0	259.1 ~ 435.5	/ 2511.7	-9.689	20.882	3.1097	0.9938
20	297.1 ~ 403.2	/ 4786.8	-6.113	39.797	2.12×10 ²	0.9861
40	322.9 ~ 396.4	/ 6978.9	-2.675	58.022	9.60×10 ³	0.9909
60	332.2 ~ 378.4	/ 8220.6	-0.662	68.346	8.47×10 ⁴	0.9787
80	331.1 ~ 393.8	/ 11895.2	5.096	98.896	3.88×10 ⁷	0.9942
100	325.5 ~ 373.5	/ 22936.2	23.413	190.691	6.75×10 ¹⁵	0.9938

含量相对较低 (40%) 时, 其最终失重率表现出相互抑制的作用, 而在较高纤维素含量 (60%) 时, 低温热解区内共热解的失重率有所增加, 并且整个热解过程最终失重率也高于纤维素和木质素单独热解值, 表现出相互促进热解的关系。

(2) 共热解动力学分析表明, 一级反应动力学能很好的描述纤维素和木质素单独和混合热解反应过程。随着原料中纤维素含量的增加, 活化能 E 和指前因子 A 都随之增大, 且活化能 E 在整个过程中都小于活化能线性加和值 E_c , 可推测共热解时纤维素和木质素之间有一定程度的协同作用。

符 号 说 明

- A ——指前因子, min^{-1}
 a, b ——动力学补偿系数
 E ——活化能, kJ/mol
 E_c ——活化能线性加和值, kJ/mol
 P_1 ——纯物质 1 的质量分数
 R ——摩尔气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
 T ——温度, K
 W_0 ——热解开始时样品的质量, mg
 W_t ——热解终了时样品的质量, mg
 W_t ——热解时间为 t (min) 时样品的质量, mg

参 考 文 献

- [1] Tushar P V, Zhang H Y, Aimaro S, et al. Renewable chemical commodity feedstocks from integrated catalytic processing of pyrolysis oils[J]. *Science*, 2010, 330: 1222-1227.
- [2] Demirbas A, Arin G. An overview of biomass pyrolysis[J]. *Energy Sources*, 2002, 24 (5): 471-482.
- [3] 王泽, 林伟刚, 宋文立, 等. 生物质热化学转化制备生物燃料及化学品[J]. *化学进展*, 2007, 19 (7-8): 1190-1196.
- [4] Sonobe T, Worasuwannarak N. Kinetic analyses of biomass pyrolysis using the distributed activation energy model[J]. *Fuel*, 2008, 87: 414-421.
- [5] 杨海平, 陈汉平, 晏蓉. 油棕废弃物及生物质三组分的热解动力学研究[J]. *太阳能学报*, 2007, 8 (6): 626-631.
- [6] 王树荣, 郑赞, 骆仲决, 等. 生物质组分热裂解动力学研究[J]. *浙江大学学报: 工学版*, 2007, 41 (4): 585-588.
- [7] Gani A, Naruse I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass[J]. *Renewable Energy*, 2007, 32 (4): 649-661.
- [8] Shena D K, Gu S, Bridgwater A V. The thermal performance of the polys-accharides extracted from hardwood: Cellulose and hemicellulose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82: 39-45.
- [9] Chen W H, Kuo P C. Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis[J]. *Energy*, 2011, 36: 6451-6460.
- [10] Bernhard P. Prediction of pyrolysis of pistachio shells based on its components hemicellulose, cellulose and lignin[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92: 1993-1998.
- [11] Capart R, Khezami L, Burnham A K. Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose[J]. *Thermochimica Acta*, 2004, 417: 79-89.
- [12] Liu Q, Wang S R. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 82 (1): 170-177.
- [13] Zhang M, Resende Fernando L P, Moutsoglou A, et al. Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 2764: 2-7.
- [14] Luo Z Y, Wang S R, Guo X J. Selective pyrolysis of organosolv lignin over zeolites with product analysis by TG-FTIR[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 95: 112-117.
- [15] Liu Q A, Zhong Z P, Wang S R, et al. Interactions of biomass components during pyrolysis: A TG-FTIR study[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 90 (2): 213-218.
- [16] Hosoya T, Kawamoto H, Saka S. Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 80 (1): 118-125.
- [17] 刘倩, 王琦, 王健, 等. 纤维素热解过程中活性纤维素的生成研究[J]. *工程热物理学报*, 2007, 28 (5): 897-899.
- [18] Lede J. Cellulose pyrolysis kinetics: An historical review on the existence and role of intermediate active cellulose[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 94: 17-32.
- [19] Lu Q, Yang X C, Dong C Q, et al. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 92 (2): 430-438.
- [20] 胡利芬, 钟亚军. 橡胶催化热解动力学分析[J]. *化学进展*, 2008, 27 (6): 925-927.
- [21] Li B X, Jin P, Cao S K. Co-pyrolysis kinetics of expandable polystyrene foam plastics and biomass[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 518: 3295-3301.
- [22] 陈祎, 罗永浩, 陆方. 生物质废弃物的热解研究[J]. *燃料化学学报*, 2007, 35 (3): 370-374.
- [23] Ramakrishna G, Susmita M. A kinetic study on pyrolysis and combustion characteristics of oil cakes: Effect of cellulose and lignin content[J]. *J. Fuel. Chem. Technol.* 2011, 39 (4): 265-270.