

生物质三组分混合热解耦合作用研究

宋飞跃, 丁浩植, 张立强, 朱锡锋

(中国科学技术大学安徽省生物质洁净能源重点实验室, 中国科学院城市污染物转化重点实验室, 合肥230026)

摘要: 利用热重分析仪, 研究不同比例混合的生物质三组分(纤维素、半纤维素和木质素)的热解过程, 并将计算热失重曲线与实验热失重曲线进行对比研究, 探讨热解过程中三组分之间的相互作用。结果表明: 纤维素对半纤维素的热解无明显作用, 而足量的纤维素能减少木质素的固体残渣产率; 半纤维素能增大纤维素的主要热解温度区间, 使纤维素的失重峰向高温侧移动和降低纤维素的失重速率, 但对木质素无明显作用; 木质素能降低纤维素的失重速率, 且较多的木质素能增大半纤维素的失重速率。生物质混合样品的动力学分析结果进一步验证了三组分之间的相互作用。

0引言

随着日益严重的能源危机, 生物质能开发已得到世界各国的高度关注。木质纤维素类生物质能的利用方式主要为气化、燃烧和热解等, 而热解技术因

能得到气、液和固态三相产物, 得到了广泛关注^[1]

。木质纤维素类生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素组成, 3种组分不同的热解性能导致生物质整体热解较为复杂, 如部分重叠的

热解温度区间和部分相同的热解产物

使三组分在热解过程中存在相互耦合的影响^[2]

。许多学者对此开展了研究, 如杨海平等^[3]

通过热重分析方法(TGA)认为生

物质三组分之间并无明显的相互作用; 王刚等^[4]

认为木质素和半纤维素的存在能影响纤维素的热解; 李

小华等^[5]

通过热重法分析认为木质素可促进纤维素的热解; 刘倩等^[6]利用热重红外(TG-FTIR)联用对生物质三组分进行研究, 得到327 °C之前木质素与半纤维素的相互作用较为明显, 327 °C之后半纤维素与纤维素的相互作用较为明显的结论; Couhert等^[7]

认为单组分热解的气体产率之和

与生物质热解气体产率并不相同; Worasuwannarak等^[8]

研究发现纤维素和木质素的相互作用能提高生物

油的产率; 吴石亮等^[9, 10]

研究发现纤维素与半纤维素之间的相互作用提高了半纤维素热解产物的产率, 降低了左旋葡聚糖的产率, 而纤维素与木质素之间的相互作用能提高小分子物质的产率, 抑制左旋葡聚糖的产生; 辛善志^[11]认为纤维素-木质素与半纤维素-

木质素的交互反应均能促进酸类、酮类以及糠醛

的生成; Hosoya等^[12]研究发现纤维素与木质素混合热解能提高焦油的产率, 同时降低焦炭的产率。

从已有文献可看出, 生物质三组分在热解过程中的相互作用尚无明确结论。为更好地了解生物质热解过程中三组分之间的相互作用, 本文利用热重技术对不同比例混合的生物质三组分热解过程进行研究, 系统探讨不同组分含量在热解过程中的相互作用, 并通过混合样品的动力学分析对实验结果进行验证。

1实验

1.1实验原料

本实验所采用的纤维素(C)购自aladdin, CAS: 9004-34-6; 木质素(L)购自sigma, CAS: 8068-05-1; 因半纤维素(H)在生物质中的结构不稳定, 较难提取, 一般

采用木聚糖替代^[13, 14]

, 购自sigma, CAS: 9014-63-5。实验前, 将三组分在105 °C条件下干燥12h去除自由水。本实验按照单纯形格子方法将生物质三组分按不同比例混合^[3, 6], 将代表三组分的等边三角形四等分, 得到表1中15组不同质量配比的混合样品。

表1 混合样品的不同质量配比
Table 1 Different mass ratio of mixture

编号	C	H	L
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	1/4	3/4	0
5	1/4	0	3/4
6	2/4	2/4	0
7	2/4	0	2/4
8	3/4	1/4	0
9	3/4	0	1/4
10	0	3/4	1/4
11	0	2/4	2/4
12	0	1/4	3/4
13	1/4	1/4	2/4
14	1/4	2/4	1/4
15	2/4	1/4	1/4

1.2实验方法

实验
采用TGA

Q500热分析仪对不

同混合比例的生物质三组分进行热解

实验。实验从室温升温至560℃，载气为N₂，气体流量为100mL/min，升温速率为20℃/min，每次样品用量为7mg。

计算热失重曲线方法：假设生物质三组分之间并无相互影响，三组分单独进行热解，根据三组分在混合组分中占的质量比及其热重曲线进行加权计算^[15, 16]

，即混合样品=aC+bL+cH，其中a、b、c分别为三组分在混合样品中的质量比。

2结果和讨论

2.1纤维素、半纤维素和木质素的热失重过程

纤维素、半纤维素和木质素的热失重曲线如图1所示。半纤维素热稳定性较差，在200℃处开始热解，并且在294℃处达到最大失重速率。在400℃后失重速率基本稳定，热解过程结束时剩余约25%的固体残渣。另外，半纤维的热失重速率（DTG）曲线在239℃处存在1个肩峰，这是因为半纤维素在此会发生部分键的断裂，其实际热解过程可分为两步反应^[10]

。纤维素的热解温度区间主要集中在300~380℃之间，并在346℃处达到最大失重速率，且其最大失重速率远大于半纤维素的最大失重速率，380℃之后，纤维素的TG曲线趋于平缓，热解过程结束时剩余约3.1%的固体残渣。相比于半纤维素，纤维素的热稳定性较好，其初始热解温度稍晚于半纤维素，且在DTG曲线上只存在1个失重峰。相比于半纤维素和纤维素的失重过程，木质素的失重过程较为复杂，其主要热解温度区间较为广泛。从图1可看出，木质素的热解温度区间是188~520℃，且在321℃处木质素达到最大失重速率，但其最大失重速率远低于半纤维素及纤维素的失重速率，热解过程结束时木质素剩余约60%的固体残渣，明显多于纤维素和半纤维素的固体残留物。从以上分析可得出，热解最大失重速率的顺序为纤维素>半纤维素>木质素，但失重过程中主要热解温度区间的范围恰恰相反，这与文献中的结果也较为一致^[15]。

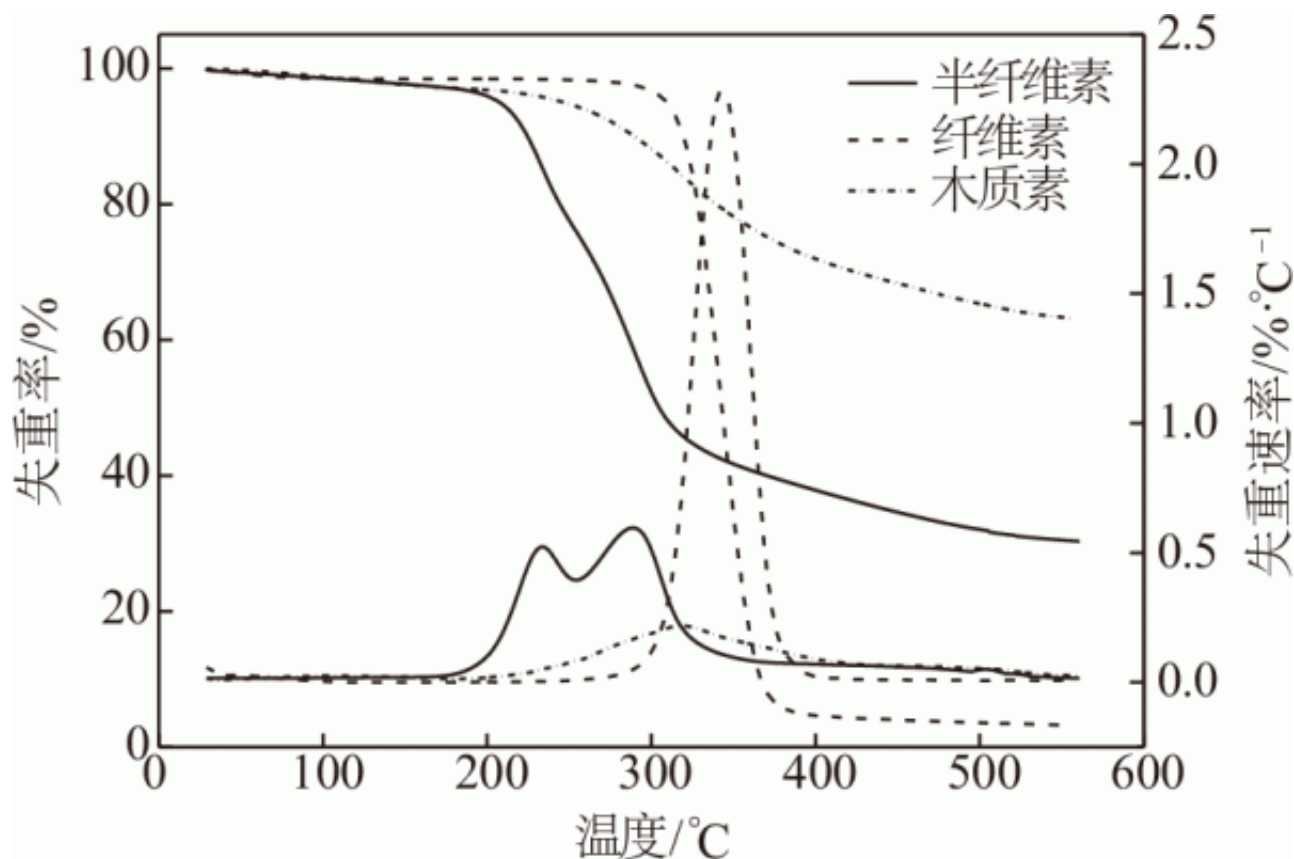


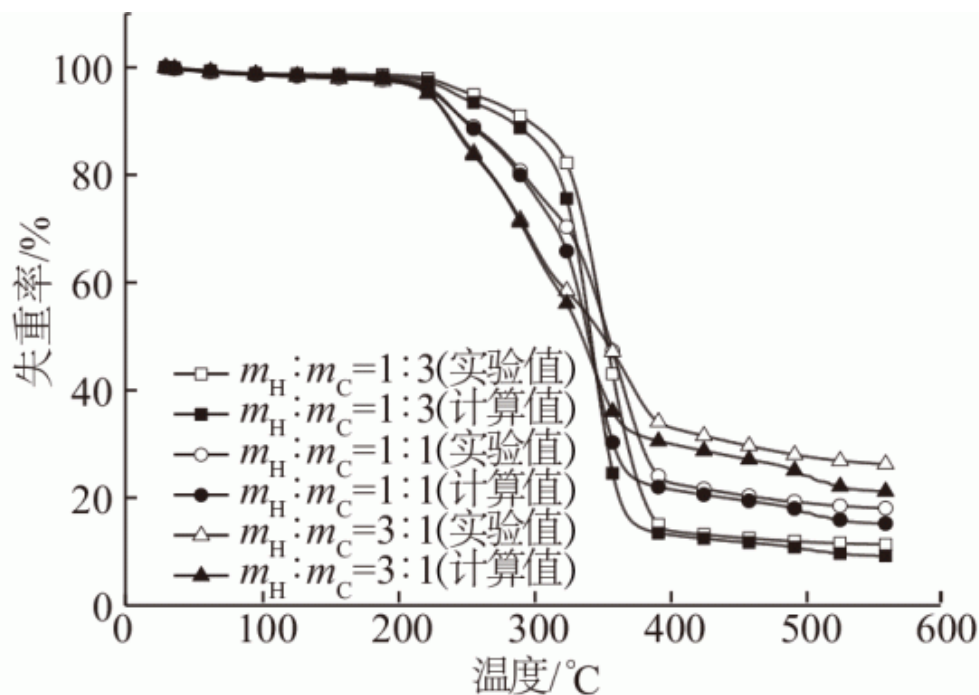
图1 单组分的TG-DTG曲线

Fig. 1 TG-DTG curves of monocomponent

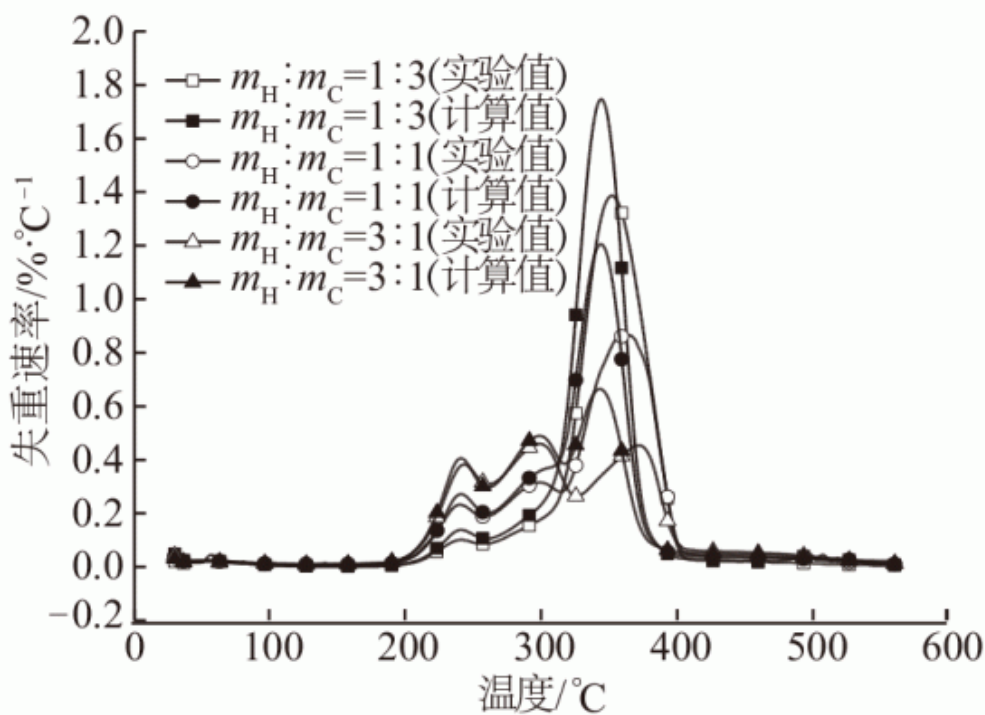
2.2 生物质三组分不同比例混合热解研究

2.2.1 纤维素和半纤维素混合热解分析

纤维素和半纤维素不同比例混合下的实验和计算热失重曲线如图2所示。对比2.1节中单组分的热解过程,半纤维素和纤维素不同比例混合热解过程开始于200℃,并在410℃时TG曲线趋于平缓。不同比例混合样品的DTG在整个热解过程中存在3个失重峰,并且相交于约310℃处,在310℃之前半纤维素的2个失重峰较为明显,310℃之后纤维素的失重峰较为明显,表明在310℃前后,热解过程分别由半纤维素、纤维素起主要作用,而且半纤维素的失重速率随混合样品中其含量比例的降低而减小,纤维素亦然。



a. TG 曲线



b. DTG 曲线

图2 纤维素和半纤维素混合样品的
TG 曲线和DTG 曲线

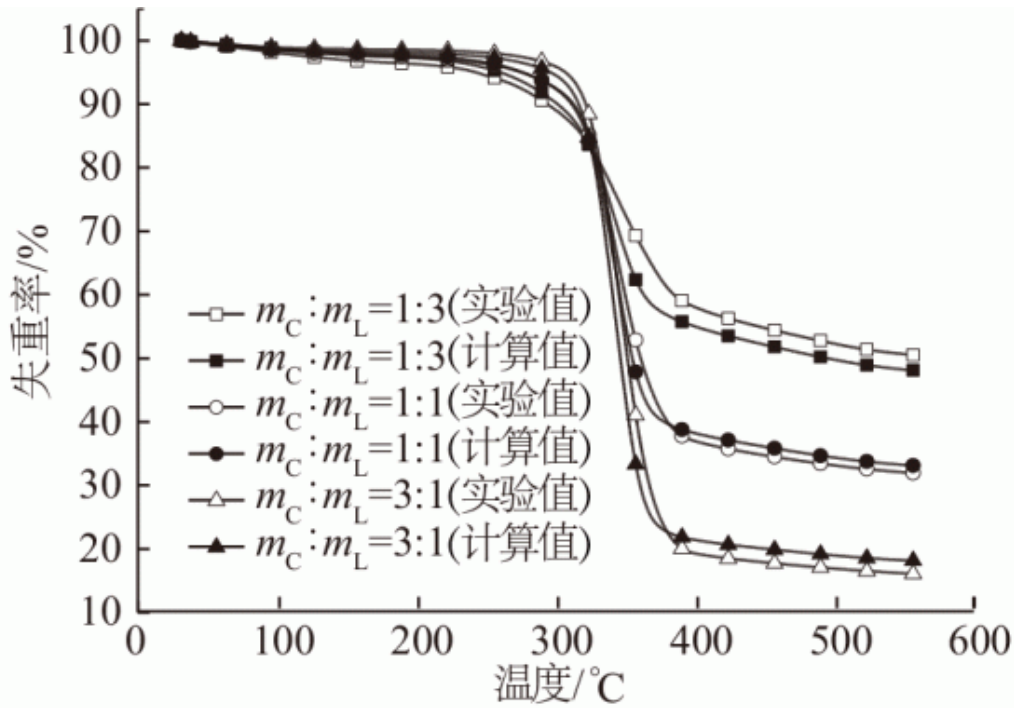
Fig. 2 TG and DTG curves of cellulose and hemicellulose mixture

分别比较混合组分实验与计算所得TG曲线可知，实验剩余的固体残渣均高于计算值，随着半纤维素含量的增大，两者差异逐渐明显。分别对比DTG曲线可见，310℃之前两曲线基本一致，说明纤维素对半纤维素的热解过程影响较弱；310℃之后实验所得DTG曲线明显低于计算DTG曲线，且实验DTG曲线的主要热解温度区间大于计算曲线，这与刘倩等^[6]利用TG-FTIR联用技术得出的结果一致，327℃之前两条DTG曲线基本一致，327℃之后实验曲线低于计算所得曲线。这是因为半纤维素低温热解时熔融成液体状态的产物包裹在纤维素表面抑制纤维素挥发分析出，提高了纤维素热解的温度上限，使纤维素的失重峰向高温侧延迟并加大二次反应的可能^[17]

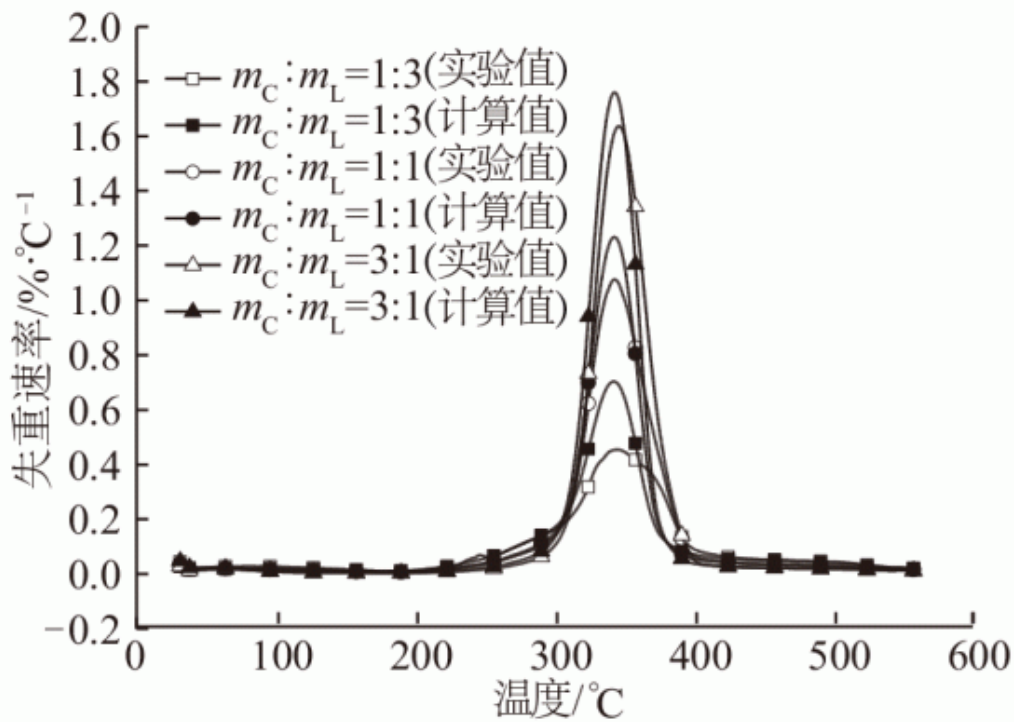
。另外，半纤维素热解时产生的挥发分大多与纤维素挥发分相似，增加了纤维素挥发分产物的浓度，减小了纤维素的失重速率，使固体残渣增多^[8]。由此可见半纤维素的存在某种程度上抑制了纤维素的热解过程。

2.2.2 纤维素与木质素混合热解分析

纤维素和木质素不同比例混合下的实验和计算热重曲线如图3所示。对比2.1节中纤维素和木质素的热解过程可见，木质素的失重速率远小于纤维素的失重速率，所以在混合热解的DTG曲线上只存在1个失重峰，而且与纤维素的失重峰处在同一温度区间内，说明纤维素与木质素混合热解时纤维素起主要作用。与木质素混合后纤维素的失重速率明显减小且随木质素含量的增大，失重速率逐渐减小。



a. TG 曲线



b. DTG 曲线

图3 纤维素和木质素混合样品的
TG 曲线和DTG 曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of cellulose and lignin mixture

分别比较混合样品的实验TG曲线与计算TG曲线可看出,当纤维素与木质素的比值为1/3,热解结束时,实验剩余的固体残渣值高于计算所得;但随着纤维素与木质素含量比例比值的增加,热解结束时,实验剩余固体残渣值逐渐低于计算所得值,且两者的比值越大,差异越大,Wu等^[9, 10]利用Py-GC/MS进行的研究观察到同类现象,证实了纤维素与木质素的共热解能增加小分子产物的产率,这主要是因为纤维素和木质素的相互作用在高温段产生了大量的气态产物,而纤维素的存在抑制了这些气态产物的碳化,从而使固体残渣减少^[17, 18]

。对比实验DTG曲线与计算DTG曲线可得木质素的存在抑制了纤维素的剧烈热解过程,这是因为木质素的热解过程早于纤维素,在低温热解区间纤维素发生断裂所需的引发基团部分被木质素的热解产物所占据,导致活化的纤维素得不到足够的引发基团,热解反应受到一定的阻碍^[5],且随着木质素含量在混合样品中的增大,这种抑制作用更加强烈。由此可见,足量的纤维素可对木质素固体残渣的形成造成影响,而木质素的存在则减小了纤维素的热解速率。

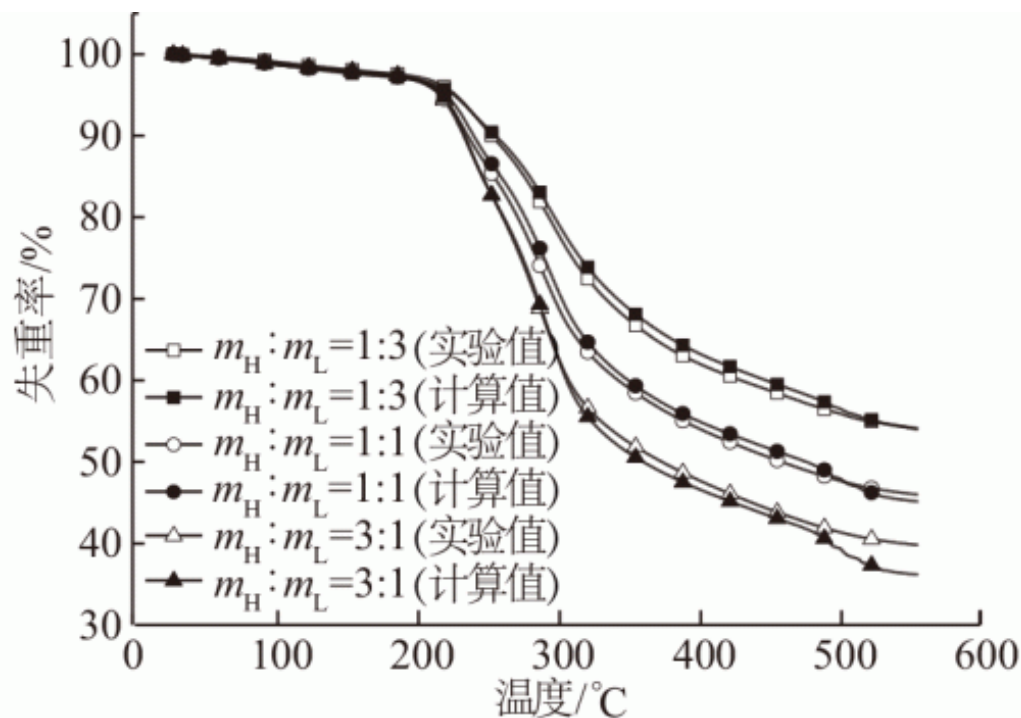
2.2.3 半纤维素和木质素的混合热解分析

半纤维素和木质素不同比例混合下的实验和计算热重曲线如图4所示。对比图1的单组分热解过程可见,不同比例混合的半纤维素和木质素的DTG曲线存在2个明显的失重峰,分别在230 和290 处,这与半纤维素的2个失重峰所在的温度基本相同,说明混合样品的失重主要由半纤维素引起。

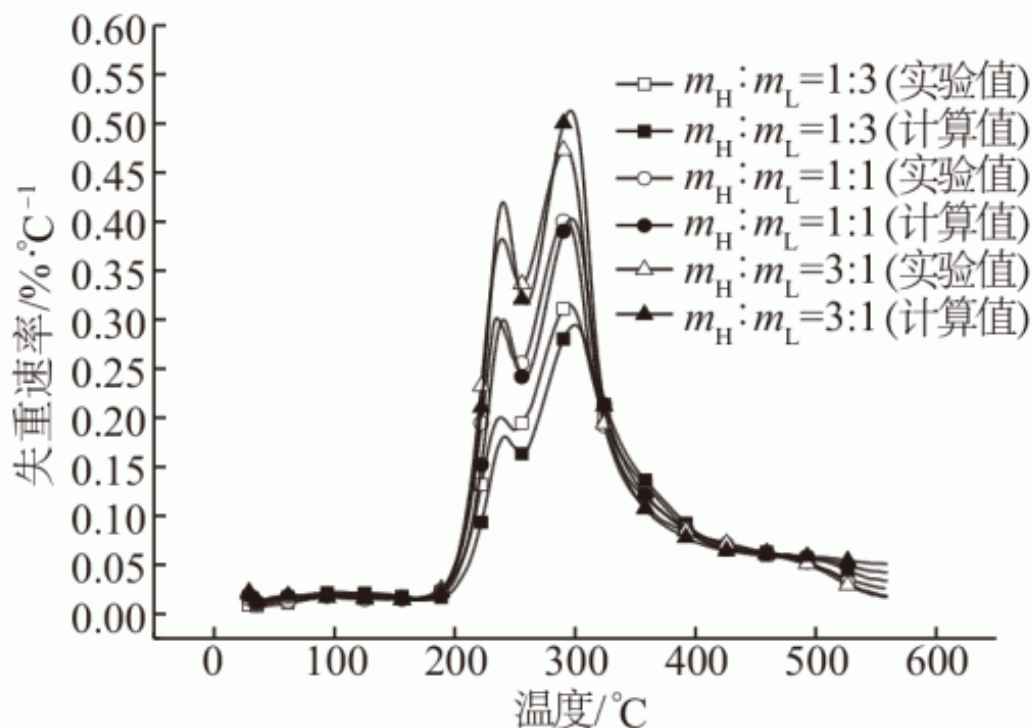
对比实验TG曲线和计算TG曲线可看出,2条曲线基本重合,说明2种单组分的混合热解对固体残渣的产率并无太大影响;而分别对比DTG曲线可见,当半纤维素与木质素的质量比值为1/3时,实验DTG曲线的最大失重速率大于计算所得,说明较多的木质素能增大半纤维素的热解速率,辛善志^[11]

利用自制固定床对半纤维素与木质素交互作用的研究表现出类似现象,半纤维素与木质素的交互作用促进气体产物的生成。这是因为在半纤维素中加入木质素使其热解过程中的断裂行为加强^[19]

,但随着混合样品中木质素含量的减小,这种促进作用逐渐消失。由此可知,较多木质素能略微提高半纤维素的失重速率,其他比例下无影响作用。



a. TG 曲线



b. DTG 曲线

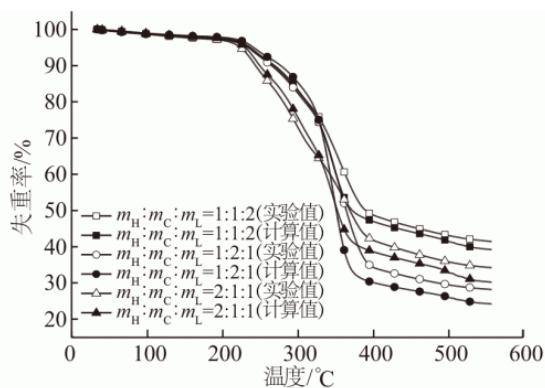
图4 木质素和半纤维素混合样品的TG曲线和DTG曲线

Fig. 4 TG and DTG curves of hemicellulose and lignin mixture

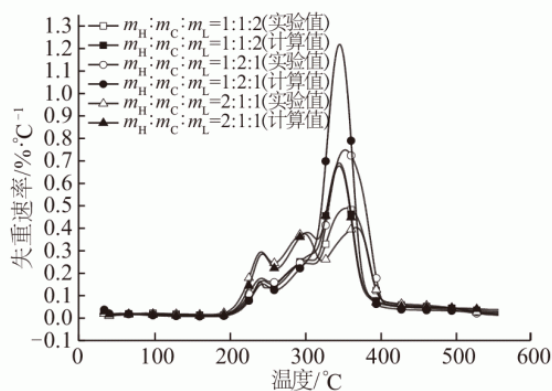
2.2.4 3组分不同比例混合热解分析

3种组分混合热解时实验与计算曲线如图5所示。从图5可看出，3种组分混合热解时存在3个失重峰，对比单种组分热解过程可知前2个失重峰由半纤维素的热解过程引起，第3个失重峰由纤维素的热解过程引起，木质素则未引起明显的失重峰；从图5a的TG曲线可看出三组分中当木质素含量最高时，固体残渣剩余最多，而纤维素含量最高时，固体残渣剩余最少，由此可知木质素对固体残渣的贡献最大，纤维素对挥发分的贡献最大；在图5b中，着重观察对比当纤维素、半纤维素、木质素的质量比为1 1 2和纤维素、半纤维素、木质素的质量比为2 1 1时的2条DTG实验曲线，可看出在保持混合样品中纤维素含量不变的情况下，当半纤维素和木质素质量比值增大时，在310 之后纤维素的失重速率逐渐减小，说明混合样品中半纤维素对纤维素的抑制作用更明显。

对比图5b中的实验DTG曲线与计算DTG曲线可发现，在混合样品中，因为半纤维素的存在，纤维素的主要热解温度区间增大及失重峰向高温侧移动；因为木质素和半纤维素的存在使纤维素的失重速率大大降低，这与前面讨论的结果相符合，说明生物质三组分在热解过程中存在着复杂的相互作用，结果列于表2。



a. TG 曲线



b. DTG 曲线

图5 三组分混合样品的TG曲线和DTG曲线

Fig. 5 TG and DTG curves of three components mixture

表2 三组分热解过程中存在的相互作用

Table 2 Interaction of three components in the pyrolysis process

样品	纤维素	半纤维素	木质素
纤维素	—	无明显作用	足量可减少固体残渣产率
半纤维素	增加主要热解温度区间;使失重峰向高温侧移动;降低反应速率且随含量的增加,作用越明显	—	无明显作用
木质素	降低反应速率且随含量的增加,作用越明显	过量增加反应速率	—

注:表中内容为在热解过程中左侧第一列中样品对第一行中样品存在的作用。

2.3动力学分析

本文采用Coats-Redfern积分法^[20]

对混合样品进行动力学分析。该方程不仅可求取最佳活化能，还可求得最适反应级数。

Coats-Redfern 方程：

$$\text{当 } n \neq 1 \text{ 时, } \ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

$$\text{当 } n = 1 \text{ 时, } \ln \left[\frac{-\ln(1 - \alpha)}{(1-n)T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{w_o - w}{w_o - w_f} \quad (3)$$

式中， β ——升温速率； α ——反应的转化率；
 w_o ——样品初始质量； w_f ——反应结束时的样品质量； w ——该转化率时的样品质量。

因实验样品较多，本文只选取单组分和组分比值为1的混合样品进行计算。计算结果列于表3。从表3可知，纤维素的活化能为284.99kJ/mol；半纤维素采用两段反应，活化能分别为158.32、262.89kJ/mol；木质素的活化能为71.83kJ/mol，与文献[21]所述结果一致，且相关系数均在0.99以上，说明此方法适用于求解本文样品。

表3 单组分和组分比值为1的动力学参数

Table 3 Kinetics parameter of single component and constituent ratio of 1 in the mixture

编号	温度区间/℃	反应级数 n	活化能 $E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln A$	相关系数 r
1 ^a	273~400	1.60	284.99	51.70	0.9997
2 ^a	173~260	1.06	158.32	33.20	0.9999
	260~390	3.72	262.89	52.80	0.9986
3 ^a	191~440	1.70	71.83	9.44	0.9997
6 ^a	260~315	1.40	198.47	38.44	0.9943
	315~435	1.62	206.49	35.24	0.9975
6 ^b	260~310	1.35	201.33	41.43	0.9936
	310~440	1.51	188.13	31.65	0.9984
7 ^a	173~440	1.43	159.20	26.52	0.9965
7 ^b	173~440	0.92	154.81	23.83	0.9926
11 ^a	170~255	0.86	135.64	27.92	0.9998
	255~441	4.90	210.91	41.41	0.9973
11 ^b	170~257	0.72	134.31	27.35	0.9997
	257~445	4.72	209.11	40.72	0.9982

注：a 为实验值；b 为计算值。

对比样品6实验和计算热重曲线得到的活化能，可知260~315 区间内的活化能一致，而310~440 内实验所得活化能明显大于计算值，符合前文所述的半纤维素降低纤维素的失重速率，而纤维素对半纤维素无明显作用；从样品7的对比可知，实验曲线所得活化能高于计算值，且两者差值小于由样品6的差值，这与木质素抑制纤维素的失重速率且抑制作用弱于半纤维素的抑制作用的结论相一致；而样品11的实验所得活化能与计算值无明显差异，说明半纤维素与木质素的相互作用不明显。

3结论

- 1) 半纤维素能增大纤维素热解的主要温度区间，使纤维素的失重峰向高温侧移动，且能抑制纤维素的热解速率。随着半纤维素质量比值的增大，这种抑制作用越明显；纤维素对半纤维素的热解过程无明显作用。
- 2) 足量的纤维素可减少木质素固体残渣的产率；木质素则具有减小纤维素的热解速率的抑制作用，随着木质素质量比值的增大，抑制作用越明显。
- 3) 较多的木质素能提高半纤维素的热解速率；半纤维素对木质素的热解过程无明显作用。
- 4) 动力学分析结果验证了三组分间的相互作用。

[参考文献]

- [1] 朱锡锋. 生物油制备技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [2] 胡亿明, 蒋剑春, 孙云娟, 等. 纤维素与半纤维素热解过程的相互影响[J]. 林产化学与工业, 2014, 34(4): 1—8.
- [3] Yang Haiping, Yan Rong, Chen Hanping, et al. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: Hemicellulose, cellulose and lignin [J]. Energy & Fuels, 2006, 20(1): 388—393.
- [4] Wang Gang, Li Wen, Li Baoqing, et al. TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas[J]. Fuel, 2008, 87(4-5): 552—558.
- [5] 李小华, 焦丽华, 樊永胜, 等. 纤维素木聚糖和木质素含量对生物质热解特性及产物的影响[J]. 农业工程学报, 2015, 31(13): 236—243.
- [6] Liu Qian, Zhong Zhaoping, Wang Shurong, et al. Interactions of biomass components during pyrolysis: A TG-FTIR study [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 90(2): 213—218.
- [7] Couhert C, Commandre J M, Salvador S. Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis

- at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin? [J]. *Fuel*, 2009, 88(3): 408—417.
- [8] Worasuwanarak N, Sonobe T, Tanthapanichakoon W. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 78(2): 265—271.
- [9] Wu Shiliang, Shen Dekui, Hu Jun, et al. Cellulose-lignin interactions during fast pyrolysis with different temperatures and mixing methods [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2016, 90: 209—217.
- [10] Wu Shiliang, Shen Dekui, Hu Jun, et al. Cellulose-hemicellulose interactions during fast pyrolysis with different temperatures and mixing methods [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2016, 95: 55—63.
- [11] 辛善志. 基于组分的生物质热分解及交互作用机制研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.
- [12] Hosoya T, Kawamoto H, Saka S. Solid/liquid-and vapor-phase interactions between cellulose-and lignin-derived pyrolysis products [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 85(1-2): 237—246.
- [13] 陆 强. 生物质选择性热解液化的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2010.
- [14] 王树荣, 郑 赟, 文丽华, 等. 半纤维素模化物热裂解动力学研究 [J]. *燃烧科学与技术*, 2006, 12(2): 105—109.

- [15] 黄 娜. 生物质三组分热裂解特性及其动力学研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2007.
- [16] 刘 倩. 基于组分的生物质热裂解机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
- [17] 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.
- [18] Wang Shurong, Guo Xiujuan, Wang Kaige, et al. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 91(1): 183—189.
- [19] 胡亿明. 木质生物质各组分热解过程和热力学特性研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2013.
- [20] 陈登宇, 张 栋, 朱锡锋. 干燥前后稻壳的热解及其动力学特性[J]. 太阳能学报, 2010, 31(10): 1230—1235.
- [21] Rao T R, Sharma A. Pyrolysis rates of biomass materials[J]. Energy, 1998, 23(11): 973—978.

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/151610.html>