

分布活化能模型在生物质热解动力学中的应用

杨琳

(沈阳产品质量监督检验院, 辽宁沈阳110022)

摘要: 文章建立了玉米秸秆热解反应的分布活化能模型方程, 并在此基础上采用遗传算法求解实验值与理论值之差, 得到误差最小值, 分布活化能模型动力学参数进而得到求解, 求得玉米秸秆热解反应的分布活化能模型方程推导出的预测理论数据。通过实验测得玉米秸秆热解反应的热重数据与建模后所得理论数据进行比较, 结果显示实验测得数据与模型理论结果拟合度较高, 说明此模型适合描述玉米秸秆的热解反应动力学行为。

生物质能是蕴藏在生物质中的能量, 为可再生资源, 是潜在的能源和化工原料。生物质材料的热解是生物质能转化利用的根本途径。在煤、生物质等的热解反应中, 各种化学键的断裂呈现出活化能的连续分布, 具体到某一特定官能团的反应, 由于它们在原有物质结构中所处的位置不同, 发生断裂时所需的活化能也不相同[1]。考虑到生物质原料热解过程的复杂性, 无法通过单一活化能值进行描述, 为此, 用动力学模型来描述生物质复杂的物理过程, 以期深化对其热解动力学行为的研究。

本文根据阿伦尼乌斯公式建立热解动力学方程, 用Matlab编译的遗传算法对实验值与理论值之差进行求解, 得到误差最小值, 进而求解分布活化能模型动力学参数, 建立生物质的热解动力学模型。

1 分布活化能模型的建立

分布活化能模型的研究, 最早是源于研究者对煤热解模型的基础上提出的。分布活化能模型有两个假设: 一是假设有限多平行反应, 反应个数的确定具有经验性; 二是假设无限多的平行反应, 则平行的每一阶反应活化能可认定呈连续分布。由于生物质的复杂性决定其热解反应数众多。假设第*i*个热解反应的总挥发量为*V_i*, 直到*t*时刻挥发的量为*V_i*, 根据假设2, 即可得到第*i*个反应的动力学方程, 此方程符合Arrhenius反应定律, 但此一阶反应模型适用于等温动力学过程的模拟, 不适用于物质组成复杂热解反应众多的分布活化能模型中。进而采用微分表示相应的各反应的量, 假定各反应频率因子都一样, 则可得分布活化能模型方程(式(1))。

$$\frac{V^* - V}{V^*} = \int_0^\infty e^{-\int_0^t A e^{-E/RT} dt} g(E) dE \quad (1)$$

活化能分布函数*g*(*E*)通常采用概率论中的概率分布函数表示, 一般认为活化能分布为高斯分布函数。式(1)的左边引入试验分析中参数, 拟合非等温条件下时间与温度的关系式, 最终得到非等温Gaussian分布活化能模型方程。但由于存在双积分无法得出其解析解。而内层*dt*积分即为热分析动力学中常见的温度积分。代入经验温度积分式, 最终得到

$$\frac{\omega - \omega_f}{1 - \omega_f} = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_0^\infty e^{-\frac{A}{\beta} \cdot \frac{RT^2}{E}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot e^{-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2}} dE \quad (2)$$

式中*A*, *E*₀, *σ*为所求的参数。

传统的动力学参数求解方法(积分法和微分法)仅对具有单一活化能的模型有效, 而且它们的求解存在很大的误差[2]。本论文采用Matlab中的遗传算法进行求解。

$$OF. = \sum_{i=1}^{nd} (\omega_{cal,i} - \omega_{exp,i})^2 \quad (3)$$

式中: $\omega_{cal,i}$ —理论值; $\omega_{exp,i}$ —测定值; n_d —试验数量

使上述函数达到最小值时的参数值即为所求解参数的过程, 实际上转变成了一个优化问题, 运行Matlab中的遗传算法,

即可求出

使公式(3)最小值

的最优函数, 从而求得参数值A, E0, σ 的解, E0=125kJ/mol, 指前因子A=1.5 × 10⁹s⁻¹和标准差 σ =10kJ/mol。

2实验

以生物质原料为玉米秸秆为例, 将事先干燥好的玉米秸秆粉碎成极细的粉末作为实验物料, 对玉米秸秆制取的生物油进行热重分析, 采用Perkin-

Elmer热重分析仪。载气为高纯N₂

, 流量为200ml/min。试样由室温在恒定升温速率(β =15K/min)下加热至800K, 实验得到热重曲线, 对实验测得的曲线进行分析。

通过对玉米秸秆试样热裂解曲线的分析比较可见, 生物质的热解过程曲线具有三个阶段规律。即水分蒸发阶段、热解阶段和挥发份持续析出阶段。热解阶段的失重最显著, 达到80%~90%, 对应的温度范围大致为420~800K。这里仅对热解阶段的动力学进行分析, 该阶段的试验曲线以及分布活化能模型预测结果与实验结果的比较见图1所示。

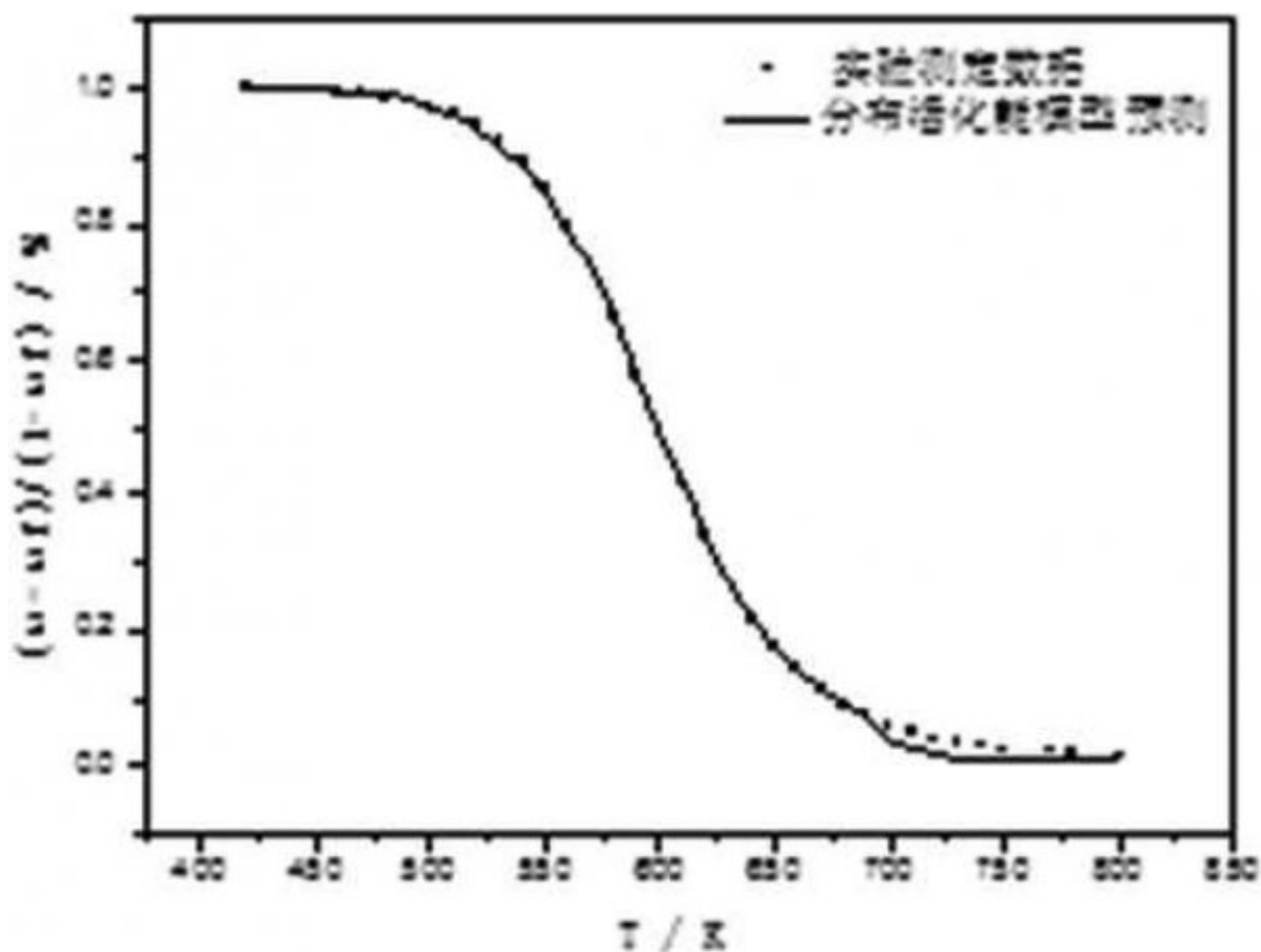


图1 分布活化能模型预测与实验测定数据的比较

从图1中可以看出,此为玉米秸秆的热解阶段,图中曲线表示为生物质热解分布活化能模型预测曲线,点表示实验测定数据。在温度低于680K时,预测曲线与实验测定数据拟合得相当好,680K到750K这段有少许偏差,750K之后拟合度也比较高。出现偏差的原因可能是试验中出现了偶然误差引起所致,也可能是由于使用的数据点较少,因而求解的活化能数值误差较大所引起的。总之从总体来看,此分布活化能模型较适合描述玉米秸秆的热解反应动力学过程,本论文所建立的动力学模型是较合适的。

3分布活化能模型动力学参数求解结果及活化能分布函数图形

采用非等温高斯分布活化能模型解析上述动力学分析实验结果,玉米秸秆热解反应的活化能分布函数图形如图2所示。标准差越小则图形越窄,说明实验数据越准确。

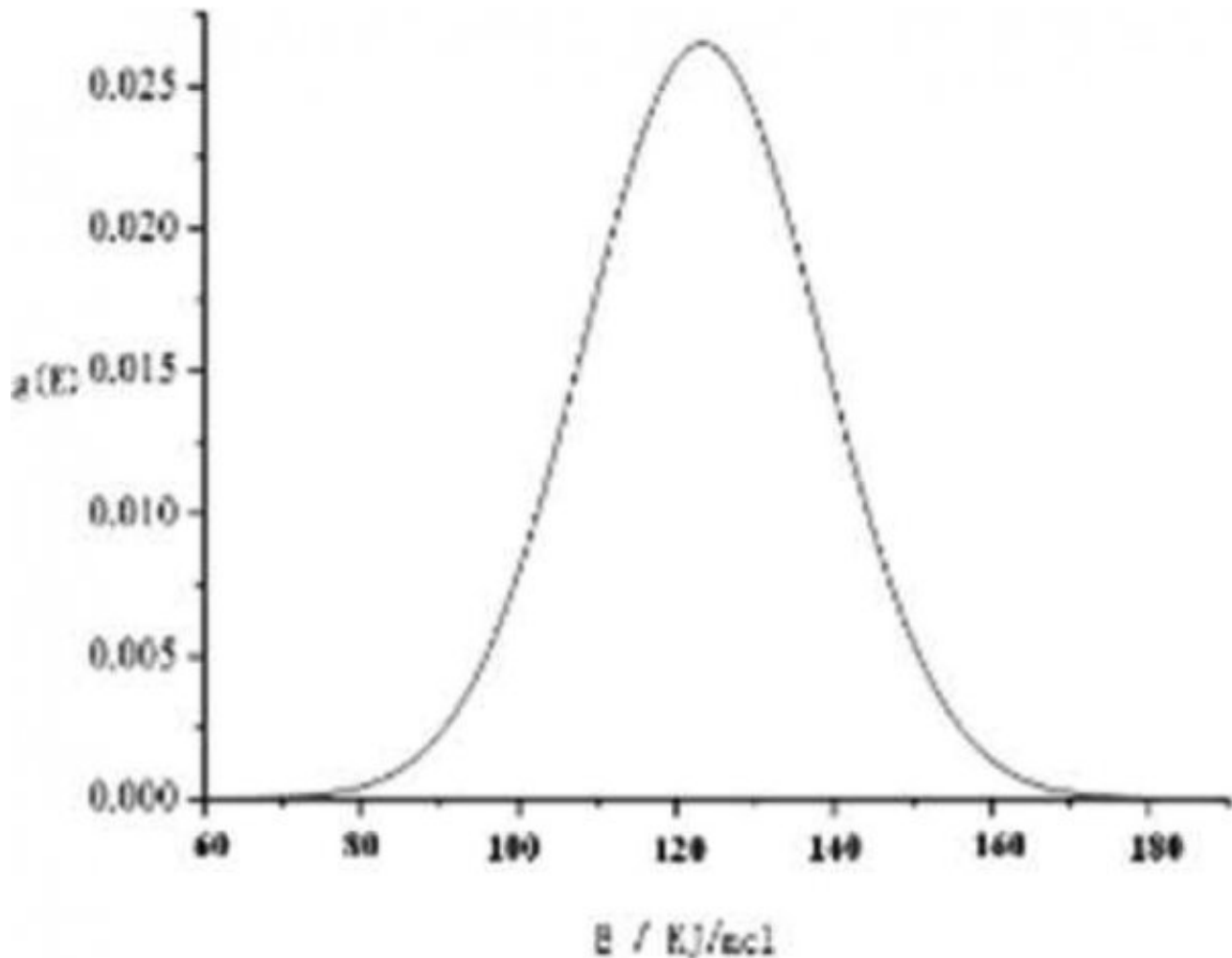


图2 玉米秸秆热解反应的活化能分布函数图形

4结语

生物质原料热解过程的复杂性，无法通过单一活化能值进行描述。本文推导了生物质热解反应的分布活化能模型，并将之应用于玉米秸秆的热解动力学实验测定结果；采用遗传算法对实验值与理论值之差进行求解，得到误差最小值，进而求解分布活

化能模型动力学参数，即反应活化能

标准值 $E_0=125\text{kJ/mol}$ ，指前因子 $A=1.5 \times 10^9\text{s}^{-1}$

和标准差 $\sigma=10\text{kJ/mol}$ 。进一步给出了相应的分布活化能模型预测曲线，并对两组数据进行了拟合验证，结果表明，分布活化能模型较适合描述生物质热解反应动力学过程。

参考文献：

[1]刘旭光.煤热解DAEM模型分析及固定床煤加压气化过程[D].太原:中国科学院山西煤炭化学研究所,2000.

[2]胡荣祖,石启祯.热分析动力学[M].北京:科学出版社,2000.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/182989.html>