

毛竹催化热解动力学研究

欧阳赣¹, 单胜道¹, 罗锡平¹, 杨亮¹, 宋成芳^{1,2}

(1. 浙江农林大学 环境与资源学院, 浙江 临安 311300; 2. 浙江工业大学 化学与材料学院 生物质能研究中心, 浙江 杭州 310014)

摘要: 利用热重技术在不同升温速率和氮气气氛下对毛竹 *Phyllostachys edulis* 的氯化亚铜催化热解失重行为进行了研究。结果显示: 毛竹主要热解温度区间为 200.0~379.0 °C, 当温度为 328.5 °C 时达到最大热解速率 17.18%·min⁻¹; 添加氯化亚铜后, 毛竹的热解温度降低, 热解速率增大, 热解所需时间缩短。还通过 Flynn-wall-Ozawa 法求解了毛竹热解的动力学参数, 纯毛竹的热解平均活化能为 213.21 kJ·mol⁻¹, 平均指前因子约为 10¹⁷; 氯化亚铜的加入使指前因子增大了 10 倍, 其值约为 10¹⁸, 平均活化能变化不明显。图 6 表 3 参 12

关键词: 林业工程; 毛竹; 催化热解; 动力学; 氯化亚铜

中图分类号: S781.9; O643.12 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2012)05-0680-06

Kinetics analysis of *Phyllostachys edulis* pyrolysis with a cuprous chloride catalyst

OUYANG Gan¹, SHAN Sheng-dao¹, LUO Xi-ping¹, YANG liang¹, SONG Cheng-fang^{1,2}

(1. School of Environmental and Resources Sciences, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 2. Research Center of Biomass Energy Engineering, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

Abstract: Thermogravimetric analysis was used to study the cuprous chloride (CuCl) catalytic pyrolysis characteristics of *Phyllostachys edulis* (mao bamboo) at different heating rates in a nitrogen atmosphere. The Flynn-Wall-Ozawa method was used to determine the kinetic parameters in pyrolysis. Results showed that the pyrolysis temperature range of bamboo was about 200.0–379.0 °C with a maximum weight loss rate of 17.18% at about 328.5 °C. For *Ph. edulis*, CuCl catalysis reduced the pyrolysis temperature, increased the pyrolysis rate, and shortened the pyrolysis time. The Flynn-Wall-Ozawa method revealed that the average pyrolysis activation energy of *Ph. edulis* was 213.21 kJ·mol⁻¹. Also, the average pre-exponential factor was about 10¹⁷ meaning that CuCl increased the pre-exponential factor 10 times to about 10¹⁸; however, the average activation energy did not change. [Ch, 6 fig. 3 tab. 12 ref.]

Key words: forest engineering; *Phyllostachys edulis* (mao bamboo); catalytic pyrolysis; kinetics; CuCl

生物质热解转化是目前国内外学者研究的热点^[1-4]。热解是指在隔绝空气或通入少量空气的条件下, 利用热能切断生物质大分子中的化学键, 使之转变为低分子物质的热化学反应。生物质热解后可有气、液和固多种状态产物, 对热解的分析有助于热化学转化过程控制及高效转化工艺的开发^[5]。热解动力学是表征热解过程参数对原料转化率影响的重要手段^[6], 动力学分析可为生物质热化学转化工艺的研究提供重要的基础数据。很多研究者对中国农林废弃物热解做了大量研究, 包括秸秆、稻壳等。中国是世界上竹类资源最丰富的国家, 其中毛竹 *Phyllostachys edulis* 产量占中国竹材产量的三分之二以上。毛竹林

收稿日期: 2011-11-16; 修回日期: 2012-04-03

基金项目: 浙江省科学技术优先主题重大农业项目(2010C12001); 浙江省自然科学基金资助项目(Y3090190)

作者简介: 欧阳赣, 从事农林固体废弃物资源化研究。E-mail: ouyanggan1023@qq.com。通信作者: 宋成芳, 讲师, 博士, 从事农林废弃物资源化研究。E-mail: songcf@163.com

采伐周期短，产量高，能较好地维持竹林生态系统的稳定，是营造能源林的理想树种，而且毛竹的成分以纤维素和半纤维素为主，是一种很好的进一步转化的原料。若能充分利用生物质的各种热化学转化技术，将毛竹高效地转化为可利用的洁净的燃料，能够在一定程度上缓解能源危机。目前，尚未发现有关于毛竹催化热解的详细报道。本研究是针对氯化亚铜存在的条件下，研究毛竹的热解动力学特性，可为毛竹高效热解转化提供基础数据。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

本实验所用的毛竹来自浙江临安的一家竹木粉加工厂，粒度为 60~80 目；氯化亚铜为分析纯。应用德国 VARIOEL-3 元素自动分析仪对毛竹原料进行元素分析，采用文献[7]中的方法对毛竹进行了工业分析和元素分析，其结果见表 1。热重实验在 TG209F3Tarsus 型热重分析仪(TGA)上进行，仪器精度为 1 μg 。

表 1 毛竹的工业分析和元素分析

Table 1 Industrial and elemental analysis of *Phyllostachys edulis* samples

工业分析/%				元素分析/%					
挥发分	固定碳	水分	灰分	碳	氢	氧	氮	硫	其他
81.64	11.53	3.31	3.53	45.42	6.69	45.57	0.73	0.47	1.22

1.2 实验方法

热重实验前，将毛竹粉和氯化亚铜的按照质量 4 : 1 配比混合，在漩涡混合器上混合均匀。取 10 mg 左右在热重分析仪上，于 100 mL·min⁻¹ 氮气气氛中分别以 10, 20, 40 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 加热速率进行程序升温热重实验。温度由室温升至 700 $^{\circ}\text{C}$ ，系统自动采集数据。

2 实验结果

2.1 毛竹的工业分析和元素分析

生物质裂解反应过程中，生物气和生物油主要来自可挥发组分的裂解。由表 1 可见：毛竹粉中挥发分相当高，为 81.64%，表明理论上可挥发组分较高，有利于毛竹的能源化。原料的元素分析结果表明：毛竹粉成分主要由碳(C)，氢(H)和氧(O)3 种元素组成，氮(N)和硫(S)的都较低，采用毛竹制备的生物气和油氮、硫低，将它们作为燃料使用，燃烧后 NO_x，SO_x 等酸性气体的排放量很少，将是一种环境友好型的能源。

2.2 毛竹催化热裂解特性

毛竹和氯化亚铜及其混合物的热质量分析(TG)和微商热质量(DTG)曲线如图 1 和图 2 所示，热解曲线的特征值列于表 2。

如图 2 所示：根据 DTG 曲线的拐点可知，毛竹的热解可分 3 个阶段。第 1 阶段，140 $^{\circ}\text{C}$ 之前的原料

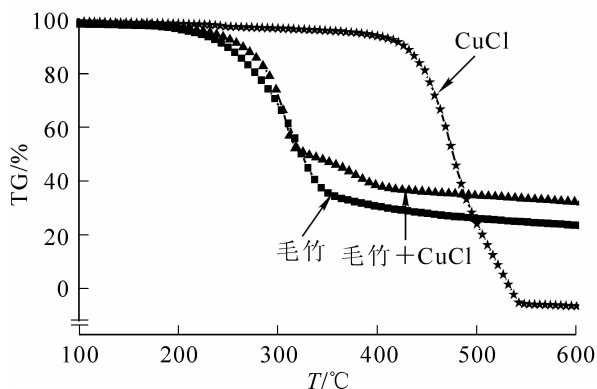


图 1 氯化亚铜催化毛竹热解热质量分析(TG)曲线

Figure 1 TG curves of *Ph. edulis* and *Ph. edulis*-CuCl

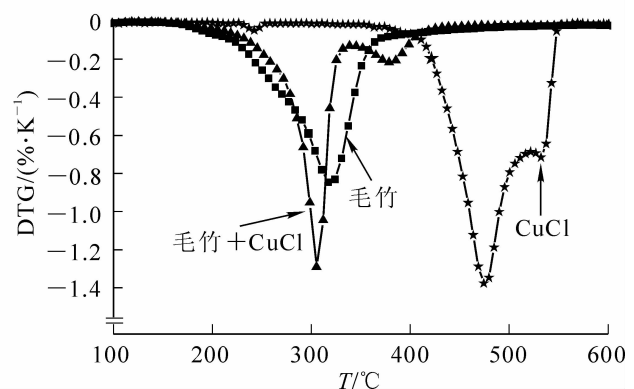


图 2 氯化亚铜催化毛竹热解微商热质量曲线(DTG)

Figure 2 DTG curves of *Ph. edulis* and *Ph. edulis*-CuCl

失水过程；第2阶段，为200~380℃，是毛竹热解的主要阶段，失重明显，失重率占整个温度区间的60%~70%；第3阶段，是400℃以后残留物的缓慢分解。

由图2还可见：氯化亚铜的添加使毛竹热裂解TG曲线向左移动，DTG曲线中失重峰发生了提前现象且失重峰也变得更加尖锐，说明添加氯化亚铜后热裂解的温度降低，最大热裂解速率对应的温度降低了10℃，为318.5℃；主要失重温度范围明显变窄，最大失重速率显著变大，这与文献[8~11]中无机盐的加入可以促进生物物质的热裂解的结果相同。同时通过图1中的纯毛竹失重曲线1和添加氯化亚铜失重曲线2的对比可见，曲线2的残留物量大于曲线1的残留物量，即表明添加氯化亚铜能促使残留炭产量增加。

由图1和图2还可知：氯化亚铜催化热裂解时，毛竹在478℃时再次出现失重现象，对应DTG曲线也出现一个失重峰，这说明氯化亚铜的加入改变了毛竹的热解机制，出现了第2个热解峰。

表2 毛竹热裂解微商热质量曲线(TDG)特征值

Table 2 Eigenvalues of *Phyllostachys edulis* pyrolysis DTG curves

体系	主要失重区间/℃	$T_p^{max}/℃$	最大热解速率/(%·min ⁻¹)	热解持续时间/min
毛竹	200~379	328.5	17.18	7.5
毛竹+氯化亚铜	186~345	318.5	26.14	6.0

从表2中可见：由于氯化亚铜的作用，毛竹的最大热解速率由原来的17.18%提高到26.14%。热解速度的增大暗示热解所需要的时间将缩短，通过热解峰的终点和起点温度差值与加热速率的比值确定热解时间，实验中纯毛竹的热解时间是7.5 min，而添加氯化亚铜后，热解时间为6.0 min。

2.3 不同升温速率下毛竹热解曲线

毛竹在3种升温速率下热裂解的TG和DTG曲线如图3所示。升温速率影响毛竹热裂解的起始温度、失重峰对应温度和热裂解终止温度。升温速率越小，试样有足够的时间吸收热量，起始分解温度和终止温度相对降低；升温速率增大，由于试样内反应存在传热温差和温度梯度，导致热滞后现象加重，TG曲线向高温侧轻微移动，失重峰对应温度和失重峰起止对应温度均略有增高。由TG曲线可见，升温速率的不同，热裂解最终炭生成量没有明显变化。添加氯化亚铜后毛竹的热裂解TG和DTG曲线如图4所示，可见加热速率对热裂解的影响与是否添加氯化亚铜无关，但多了氯化亚铜的挥发峰。

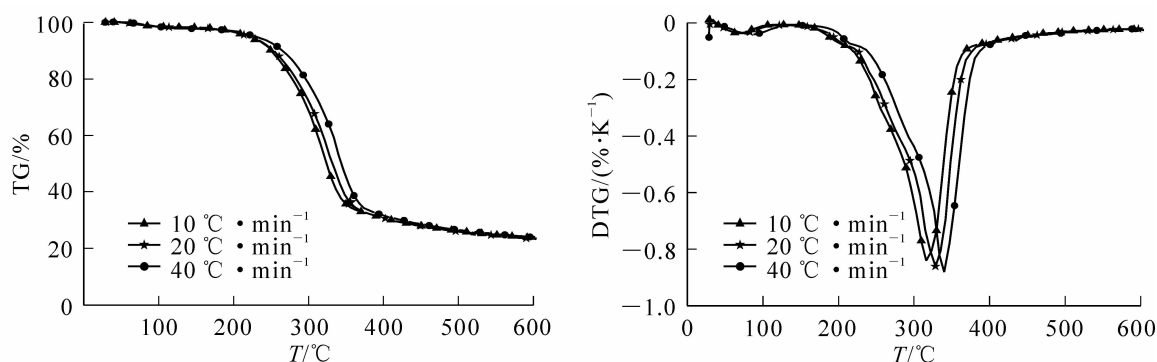


图3 不同升温速率下毛竹热解TG和DTG曲线

Figure 3 TG and DTG curves of *Ph. edulis* in different heating rates

2.4 不同升温速率下毛竹热裂解的动力学分析

2.4.1 Flynn-wall-Ozawa 动力学模型推导^[12] 假设生物物质在热重分析仪中的热裂解反应是一步热裂解，其热裂解方程可以描述为方程， $A(s) \rightarrow B(s) + C(g)$ ，反应动力学可以简化为方程(1)：

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

根据阿累乌斯(Arrhenius)方程，式(1)可以转化为：

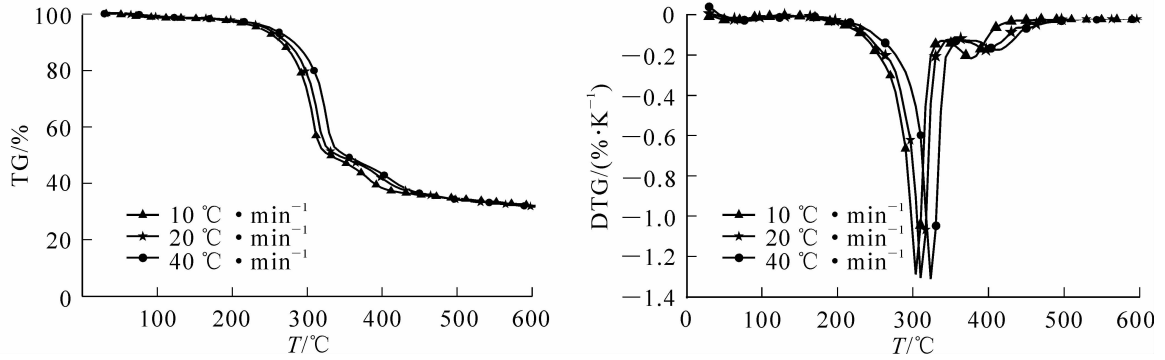


图 4 不同升温速率下氯化亚铜催化毛竹热解 TG 和 DTG 曲线

Figure 4 TG and DTG curves of *Phylloslachys edulis* and *Ph. edulis*-CuCl in different heating rates

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (\text{等温})。 \quad (2)$$

式(1)和(2)中： α 是生物质的转化率，可以写为 $\alpha = (w_0 - w) / (w_0 - w_\infty)$ ， w 是 t 时刻生物质样品的量， w_0 和 w_∞ 是样品的最初量和最终剩余量。 $f(\alpha)$ 是反应机制函数， E 和 A 分别是热裂解反应的活化能和指前因子， R 指理想气体常数 [$R = 8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$]。对非等温反应，反应的升温速率为 β ，则：

$$\beta = \frac{dT}{dt}, \quad \frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha)。 \quad (3)$$

两边积分，得到：

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = G(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT。 \quad (4)$$

令 $u = \frac{E}{RT}$ ， $dT = -\frac{E}{Ru^2} du$ ， $\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$ 。

所以：

$$G(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} \int_\infty^u \frac{-e^{-u}}{u^2} du。 \quad (5)$$

两边取对数得：

$$\lg \beta = \lg\left(\frac{AE}{RG(\alpha)}\right) + \lg \int_\infty^u \frac{-e^{-u}}{u^2} du。 \quad (6)$$

根据 Doyle 近似式：

$$\lg \int_\infty^u \frac{-e^{-u}}{u^2} du = -2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT}。$$

得到 Ozawa 公式：

$$\lg \beta = \lg\left(\frac{AE}{RG(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT}。 \quad (7)$$

其中： $G(\alpha)$ 为动力学模型 $f(\alpha)$ 的积分函数，也代表反应机制。为了得到生物质热裂解动力学参数 E ， $\lg \beta$ 对 $1/T$ 作图，结果如图 7 和图 8 所示。得到一条直线，便可从直线的斜率计算出样品热裂解的活化能 E ；假设反应为一级反应，则通过直线的截距可计算出指前因子 A 值。

2.4.2 动力学参数的求取 一般情况下研究者比较关心生物质热裂解反应主要阶段的特性，因此，本研究在求解动力学参数时也主要考察这一阶段。由于毛竹的热解主要集中在 200~379 °C 温度段，活化能的求解也采用了这段系统采集的数据，结果如图 5 和图 6 所示。不同的转化率 α 对应的活化能值如表 3 所示。表 3 可见：纯毛竹热解活化能为 199.88~252.07 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，添加氯化亚铜后毛竹热解活化能在 204.16~54.72 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围，说明添加氯化亚铜没有显著改变毛竹的热解的平均活化能。在转化率 α 小于 0.3 之前，由于氯化亚铜的作用，热解的活化能明显大于纯毛竹的热解活化能；而转化率 α 大于 0.8 之前活化

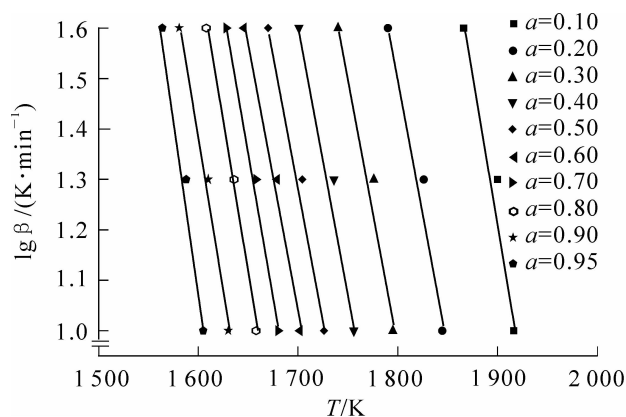


图5 纯毛竹热解的阿累乌斯图

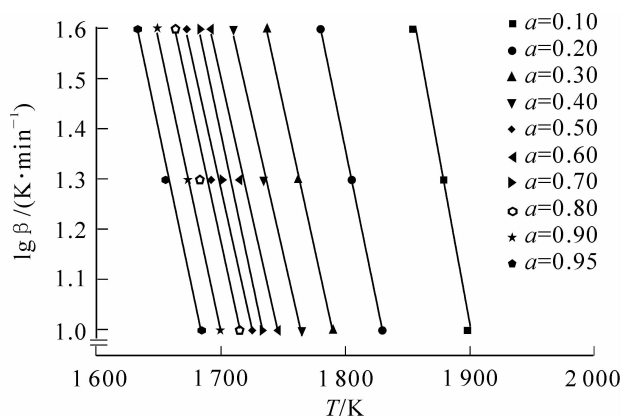
Figure 5 Arrhenius plots $\lg \beta$ vs $1/T$ at selected T values for *Phyllostachys edulis*

图6 毛竹+氯化亚铜热解的阿累乌斯图

Figure 6 Arrhenius plots $\lg \beta$ vs $1/T$ at selected T values for *Ph. edulis* + CuCl

能又小于纯毛竹的热解活化能。指前因子也呈现类似规律。从表3还可见：指前因子 A 值增大了10倍，指前因子表达的是分子参加化学反应的速率，说明氯化亚铜的加入增加了反应活性位，提高了反应分子之间的反应机会，从而导致了热解速率的增大。

表3 毛竹热解活化能和指前因子

Table 3 Activation energy and Preexponential factor of *Ph. edulis* catalytic pyrolysis

α	毛竹		毛竹+氯化亚铜	
	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\lg A$	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\lg A_1$
0.10	214.37	18.75	254.72	22.58
0.20	199.88	16.80	220.27	18.59
0.30	204.71	16.91	209.08	17.25
0.40	205.45	16.70	204.16	16.65
0.50	202.69	16.24	207.71	16.90
0.60	201.99	16.02	217.96	17.82
0.70	210.07	16.63	216.64	17.70
0.80	215.05	16.94	217.32	17.77
0.90	225.82	17.70	220.57	18.06
0.95	252.07	19.77	221.93	18.10
平均	213.21	17.25	219.03	18.14

3 结论

通过在纯毛竹中添加氯化亚铜的方法，本研究对氯化亚铜对毛竹热裂解的催化影响进行研究。

氯化亚铜对毛竹的热解有催化效果，氯化亚铜加入使毛竹的热解温度提前10℃左右，热解速率显著增大，热解所需时间缩短，残余碳量增大。

毛竹热解动力学分析结果显示，纯毛竹热解的活化能为213.21 kJ·mol⁻¹，指前因子为17.25；加入氯化亚铜后，毛竹热解的平均活化能变化不明显，但热解起始阶段活化能显著增大，结束阶段又显著减小，同时使得指前因子增加了约10倍，反应速度得到显著提高。

参考文献：

- [1] SADHUKHAN A K, GUPTA P, GOYAL T, *et al.* Modelling of pyrolysis of coal-biomass blends using thermogravimetric analysis [J]. *Bioresour Technol*, 2008, **99** (17): 8022 – 8026.

- [2] SONOBE T, WORASUWANNARAK N. Kinetic analyses of biomass pyrolysis using the distributed activation energy model [J]. *Fuel*, 2008, **87** (3): 414 – 421.
- [3] SUTCU H. Pyrolysis by thermogravimetric analysis of blends of peat with coals of different characteristics and biomass [J]. *J Chin Inst Chem Eng*, 2007, **38** (3): 245 – 249.
- [4] di BLASI C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis [J]. *Progr Energy Comb Sci*, 2008, **34** (1): 47 – 90.
- [5] 曹青, 鲍卫, 吕永康, 等. 玉米芯热解及过程分析[J]. 燃料化学学报, 2004, **33** (5): 557 – 562.
CAO Qing, BAO Wei, LÜ Yongkang, *et al.* Pyrolysis and reaction mechanism analysis of corncob [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2004, **33** (5): 557 – 562.
- [6] 傅旭峰, 仲兆平, 肖刚, 等. 几种生物质热解特性及动力学的对比[J]. 农业工程学报, 2009, **25** (1): 199 – 202.
FU Xufeng, ZHONG Zhaoping, XIAO Gang, *et al.* Comparative study on pyrolysis characteristics and dynamics of grass biomass [J]. *Trans CSAE*, 2009, **25** (1): 199 – 202.
- [7] 朱锡锋. 生物质热解原理与技术[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006: 36 – 41.
- [8] BAO Li, ZHANG Ting'an, LIU Yan, *et al.* The most probable mechanism function and kinetic parameters of gibbsite dissolution in NaOH [J]. *Chin J Chem Eng*, 2010, **18** (4): 630 – 634.
- [9] VARHEGYI G, ANTAL M J Jr, JAKAB E, *et al.* Kinetic modeling of biomass pyrolysis [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1997, **42** (1): 73 – 87.
- [10] AGBLEVOR F A, BESLER S. Inorganic compounds in biomass feedstocks (1) effect on the quality of fast pyrolysis oils [J]. *Energy Fuels*, 1996, **10** (2): 293 – 298.
- [11] RAVEENDRAN K, GANESH A K, KHILAR C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics [J]. *Fuel*, 1995, **74** (12): 1812 – 1822.
- [12] HU Rongzu. *Thermal Analysis Kinetics* [M]. Beijing: Science Press, 2008.

《林产化学与工业》征订启事

《林产化学与工业》(双月刊), ISSN 0253-2417, CN 32-1149/S, 由中国林业科学研究院林产化学工业研究所、中国林学会林产化学化工分会共同主办, 为全国林产化工行业的学术类期刊。报道范围是可再生的木质和非木质生物质资源的化学加工与利用, 包括生物质能源、生物质化学品、生物质新材料、生物质天然活性成分和制浆造纸等。

该刊自 1981 年创刊以来, 被美国《化学文摘》核心版、美国“乌利希国际期刊指南”、英国《英联邦农业和生物科学文摘》、英国《林产品文摘》、英国《全球健康》、英国《皇家化学学会系列文摘》、俄罗斯《文摘杂志》以及“中国科学引文数据库”“中文核心期刊”“中国科技核心期刊”“RCCSE 中国核心学术期刊”“中国期刊全文数据库”等 10 多种大型刊库收录。2008 年和 2011 年连续两届被评为“中国精品科技期刊”。

该刊为双月刊, 双月月末出版, 大 16 开, 定价: 国内 15.00 元/期, 全年 90.00 元/份; 国外 15.00 美元/期, 全年 90.00 美元/份。国内外公开发行, 国内邮发代号: 28-59; 国外发行代号: Q5941。

地址: 210042 江苏省南京市锁金五村 16 号 林化所内; 电话: 025-85482493; 传真: 025-85482493; E-mail: cifp@vip.163.com; 网址: <http://www.cifp.ac.cn>。