

文章编号: 0253-2409(2013)02-0198-09

生物油重质组分模型物热解行为及其动力学研究

吕微, 张琦, 王铁军, 李伯松, 马隆龙

(中国科学院广州能源研究所 可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 采用 TG-FT-IR 在非等温条件下对生物油重质组分酚、醛和糖类模型代表物(丁香酚、香草醛、左旋葡聚糖)进行热解特性及其热解动力学分析。TG-DTG 曲线和 FT-IR 测试数据显示, 重质组分模型物热解的先后次序是酚类、醛类、糖类物质。香草醛、丁香酚均为一个主热解阶段, 主要产物为水、烷烃、CO₂、CO 和小分子酚、芳香醛。左旋葡聚糖热解分两阶段进行, 热解发生在较高温区(180 ~ 370 °C), 主要热解产物有 CO₂、烷烃、醛、酮和环醚, 少量的 CO 和水。混合物热解分为三个阶段, 产物与单一模型物热解产物相似, 但有少量缩醛低聚物。对比单一组分, 混合物中羰基和羟基组分在较高温区(≥300 °C)存在相互作用, 生成难分解的缩聚物。其中, 糖类是影响重质组分热解速率的主要物质。根据热重数据对热解各阶段进行动力学拟合, 确定了模型物热解反应动力学三因素。平均表观活化能和反应级数分别为: $E_{\text{左旋葡聚糖}}$ 第一、第二阶段分别为 115.80 kJ/mol(0.5 级)、141.19 kJ/mol(2/3 级); $E_{\text{混合物}}$ 第一阶段为 54.46 kJ/mol(1 级)、第二阶段为 50.67 kJ/mol(2/5 级); $E_{\text{丁香酚}}$ 为 42.29 kJ/mol(0.7 级); $E_{\text{香草醛}}$ 为 36.53 kJ/mol(0.95 级)。

关键词: 生物油重质组分; 模型物; 热解特性; 动力学

中图分类号: TQ517.4 **文献标识码:** A

Thermal degradation behaviors and pyrolysis kinetics of model compounds of bio-oil heavy fractions

LÜ Wei, ZHANG Qi, WANG Tie-jun, LI Bo-song, MA Long-long

(Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Eugenol, vanillic aldehyde and levoglucosan were selected as the model compounds of bio-oil heavy fractions for phenols, aldehydes and saccharides, respectively; their thermal degradation behaviors and pyrolysis kinetics were investigated by thermogravimetric and Fourier transform infrared spectrometer analyses (TG-FT-IR) under non-isothermal conditions. The results indicated that the hydroxybenzenes exhibits the greatest tendency to decompose, followed by the aldehydes and carbohydrate. One stage thermal degradation is identified for eugenol and vanillic aldehyde, with the formation of water, CO₂, CO, alkanes, alkenes, as well as small molecules of phenols and aromatic aldehydes. Levoglucosan pyrolysis proceeds slowly in two stages at medium-high temperature (180 ~ 370 °C); the products are mainly composed of CO₂, aldehydes, ketones, cyclic ethers, and a small amount of water and CO. As for the mixture of the model compounds, there are three stages in the pyrolysis process; the pyrolysis products evolved share the same compositions of three model samples besides the formation of some low molecular acetal polymers. Compared with the single model compounds, the interaction between the carbonyl groups and hydroxyl groups in the mixture of model compounds may produce polycondensates at high temperature (≥ 300 °C), which makes a complete pyrolysis of the mixture more difficult. The saccharide should be the key substance that dominates the pyrolysis rate of heavy fractions. By fitting the dynamic profiles of each stage, kinetic parameters of thermal degradation were determined. For the pyrolysis of levoglucosan, the apparent activation energy and reaction order are 115.80 kJ/mol and 0.5 (first stage) and 141.19 kJ/mol 2/3 (second stage), respectively; for eugenol, the apparent activation energy is 42.29 kJ/mol, with the reaction order of 0.7; for vanillic aldehyde, the apparent activation energy is 36.53 kJ/mol, with the reaction order of 0.95; for the mixture of model compounds, the apparent activation energy and reaction order are 54.46 kJ/mol and 1 (first stage) and 50.67 kJ/mol 2/5 (second stage), respectively.

Key words: heavy fraction of bio-oil; model compound; pyrolysis character; kinetic dynamic

随着生物质热解制油技术迅速发展^[1-3], 生物油已成为潜在的液体燃料和化工原料^[4]。作为初级液体燃料, 它既可直接作为燃料, 也可以通过改质提升为高品位液体燃料^[5]。目前, 世界各国很多研

收稿日期: 2012-06-23; 修回日期: 2012-09-26。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51106166); 国家科技支撑计划(2011BAD22B07); 国际科技合作项目(246772)。

联系作者: 张琦(1976-)女, 吉林省吉林市人, 博士, 从事生物质能转化利用研究。Email: zhangqi@ms.giec.ac.cn。

究者对生物油进行分组分改质研究,对轻质组分的改质利用已从轻质组分的水蒸气重整制氢、加氢、酯化、裂解等方面进行了研究,并取得了许多成果^[6-9]。但对生物油重质组分改质利用研究较少。相对轻质组分,重质组分的分子量大、热值高,作为热力燃料更具有优势。但重质组分黏稠、酸性强、成分复杂^[10]、燃烧速率慢,未到起燃温度已发生聚合结焦现象,在加氢裂解与重整过程中也不易分解和转化^[11],这就使生物油重质组分的改质利用成为难题。热解是物质受热分解的过程,存在于燃烧和气化过程中。生物油重质组分作为燃料的应用推广技术明显滞后,在一定程度上受限于对重质组分的热特性、组分间相互作用机制的深入探讨缺少理论指导。

重质组分体系复杂、富含含氧活性基团、稳定性差,一定温度下组分中的醛类和糖类等大分子物质聚合生成低聚物,多酚发生慢速聚合和缩合反应^[12],受热过程中组分的热解存在物理和化学过程相互作用,可能同时存在多种机制反应。因此,对重质组分整体进行热解行为解析存在困难,而采用模型物分别进行热解特性研究可降低重质组分复杂体系热特性分析的难度。汪丛伟等^[13]和武景丽等^[14]对重质组分醛、糖和酚类代表模型化合物单一组分热解特性进行了初步探索;Guo等^[15]对生物油分子蒸馏的重馏分进行了TG-FT-IR分析,并确定馏分

的热解产物。但对模型物混合物模拟重质组分的真实体系进行热解特性及组分间相互影响方面的研究报道很少。为了更好地明确组分间的相互作用以及影响重质组分热解的主要物质,本实验以生物油重质组分模型物(丁香酚、香草醛及左旋葡聚糖)及其混合物作为研究对象,基于TG-FT-IR分析技术,比较研究重质组分模型化合物的热解行为和产物生成过程,并探讨热解过程中模型物间的相互作用及热解过程的动力学控制,为重质组分的热解、气化及燃烧中出现的问题提供解决的理论基础,为进一步反应装置的设计及优化提供参考依据。

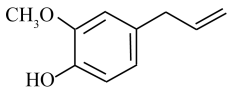
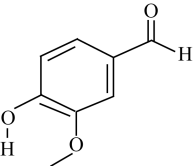
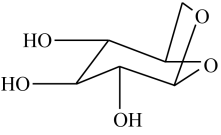
1 实验部分

1.1 实验原料与试剂

生物物质的热裂解特性分析表明,生物油重质组分中含有苯环结构单元的杂酚是木质素热解的主要产物;醛类和糖类物质是纤维素热解的主要产物^[16]。基于生物质中三大类物质热解的主要产物以及生物油重质组分中的主要成分,并根据不同生物质种类的生物油重质组分组成的实验研究文献^[17,18],选取生物油重质组分中所占比例较大和常见的丁香酚、香草醛和左旋葡聚糖三类物质为模型物。实验所用模型物丁香酚和香草醛为上海科丰化学试剂有限公司提供,左旋葡聚糖为河南高的科技有限公司提供,纯度均大于99.99%。其基本物理性质见表1。

表1 生物油重质组分模型化合物的物理性质

Table 1 Properties of model compounds of bio-oil heavy fractions

Model compound	Molecular formula	Molecular weight	Density / (g·cm ⁻³)	Boiling point t/ °C	Melting point t/ °C
Eugenol		164.20	1.06	254	-9.2 ~ -9.1
Vanillic aldehyde		152.14	1.06	255	80 ~ 81
Levoglucosan		162.14	1.60	383	182 ~ 184

1.2 实验方法

热重红外在线分析实验在德国耐驰公司热重-

红外同步热分析仪(型号:STA449F3Jupiter TENSOR27)上进行。所用坩埚为Al₂O₃坩埚,每次

实验的试样量约 10 mg, 升温速率分别为 10、20、30 和 40 °C/min, 程序升温温度为 30 ~ 900 °C, 反应中以纯度 99.99% 的氮气为保护气, 流量为 20 mL/min。实验中仪器自动记录样品的失重质量。红外分析仪采用 Burker 公司的红外光谱仪, 气体进口与 T209 综合热分析仪气体出口相连接, 实时检测产生的气体组分。连接 TG 和 FT-IR 的管线长 1.2 m, 管路保持温度 200 °C, FT-IR 所检测的气体产物官能团吸收光谱比相应 TG 信号滞后 4 s。气体池温度为 200 °C, FT-IR 扫描 600 ~ 4 500 cm^{-1} , 采样步长为 256。

2 结果与讨论

2.1 丁香酚热解行为及其产物分析

图 1 为丁香酚、香草醛、左旋葡聚糖及三种模型物混合物(质量比, 香草醛:丁香酚:左旋葡聚糖 = 1.0:1.5:2.5)的热失重曲线(TG)和失重微分曲线(DTG), 升温速率为 10 °C/min。TG 曲线表征的是模型物质量随温度递增的变化曲线; DTG 曲线表示模型物瞬时的失重速率随温度的变化趋势, 反映某一时刻模型的发生失重的剧烈程度。

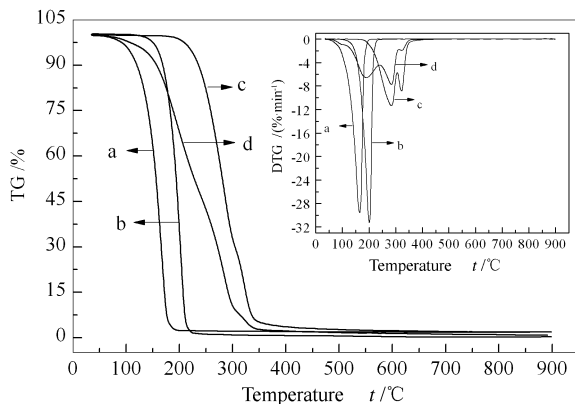


图 1 模型物在氮气气氛中的 TG-DTG 曲线

Figure 1 TG-DTG curves of model compounds under N_2 atmosphere

a: eugenol; b: vanillic aldehyde; c: levoglucosan; d: mixture

由图 1 可知, 单一丁香酚热解时 DTG 曲线为明显单峰, 主热解区在 90 ~ 231 °C, 最大失重温度在 165 °C, 失重过程持续到 680 °C, 失重率大于 99.5%。

图 2 为丁香酚热解过程中红外吸收光谱图。表 2 为模型物热解产物键分布。由图 2 和表 2 可知, 在惰性气氛中丁香酚的热解失重过程首先表现为侧链断裂和脱水反应的进行, 生成小分子物质(818 s, 166.4 °C): H_2O (3 591 cm^{-1})、烷烯烃(烷烃: 2 960

~ 2 850 cm^{-1} ; 烯烃: 3 087 cm^{-1}); 小分子酚类物质(3 010 cm^{-1} ; 1 600、1 580、1 515、1 450 cm^{-1} ; 819.37、730.04、688.57 cm^{-1} ; 3 440 ~ 3 245 cm^{-1}) 及少量挥发的丁香酚(1 269、1 237 cm^{-1} ; 1 037 cm^{-1})。此时 H_2O 、烷烯烃、酚类物质产量最大, 与 DTG 最大失重结果一致。从 350 °C 开始, 挥发的丁香酚、小分子酚类发生脱羰基反应, 生产 CO_2 (2 358、669 cm^{-1})、 H_2O 、少量烷烯烃以及小分子酚类物质。随着温度增大至 443.6 °C (2 734 s), CO_2 量最大。温度继续升高, 小分子酚类物质到达沸点挥发, 由载气带出。

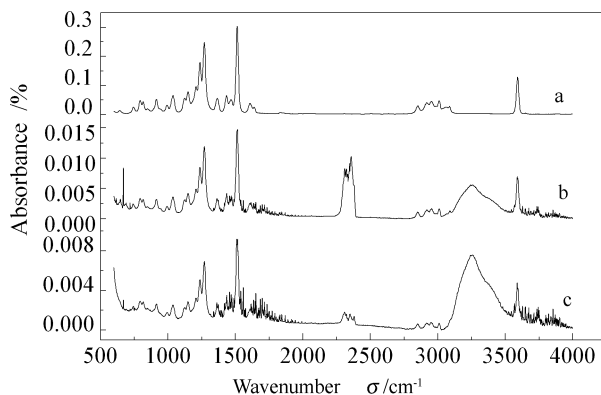


图 2 丁香酚热解过程中红外吸收光谱图

Figure 2 Typical FT-IR spectrum of eugenol pyrolysis
a: $t=818$ s, $t=166.4$ °C; b: $t=2734$ s, $t=443.6$ °C;
c: $t=3970$ s, $t=693.1$ °C

由图 2 还可知, 实验中, 丁香酚热解过程后期未出现文献^[20]报道的最大失重温度后苯环深度裂解产生大量烷烯烃的现象。

2.2 香草醛热解行为及其产物分析

由图 1 还可知, 单一香草醛在氮气气氛下的 DTG 曲线为单峰, 热解区间 80 ~ 242 °C, 香草醛在 150 °C 下迅速失重, 最大失重率(24.55%/min) 出现在 203 °C, 失重过程持续到 570 °C, 失重达到 99.3%。热解结束时有残留(898 °C, 质量分数 0.11%)。在惰性气氛中香草醛与丁香酚热重曲线有着相似之处, 这与其分子结构上含有相同官能团有关。

图 3 为香草醛热解过程中红外吸收光谱图。由图 3 和表 2 可知, 其热解过程也表现为香草醛中侧链断裂及脱水和脱羰基反应的同时进行, 生成小分子物质(190.0 °C) H_2O (3 591 cm^{-1})、烷烃(2 960 ~ 2 850 cm^{-1})、 CO_2 (2 358、669 cm^{-1}) 和小分子芳香醛(3 010 cm^{-1} ; 1 600、1 580、1 515、1 450 cm^{-1} ; 819.37、730.04、688.57 cm^{-1} ; 2 820、2 720、1 717 cm^{-1})。256.1 °C (1 348 s) 前后一段时间, CO_2 消失(侧链上

脱羰基反应已完成), H_2O 、烷烃、小分子芳香醛出现最大值。随着温度增加, 小分子芳香醛继续脱羰基生成 CO_2 , 在 $407.7\text{ }^\circ\text{C}$ 时出现 CO_2 的另一个最大峰, 同时生成 H_2O 和少量烷烃, 以及到达沸点后挥

发的小分子芳香醛。而汪丛伟等^[13]认为, 此时存在的芳香类物质是因为脱羰基反应和脱水反应生成的小分子物质在一定条件下通过齐聚反应和芳构化反应以及聚合反应生成的芳香类物质。

表2 模型物热解产物键分布^[19]

Table 2 Band assignment for products of model compounds pyrolysis

Band position σ/cm^{-1}	Functional group	Typical structure
3 591	O-H stretching vibration	H_2O
3 570 ~ 3 050	O-H multiple strong stretching vibration	saccharides
3 440 ~ 3 245	O-H strong and width stretching vibration	alcohols, phenols
3 087	olefinic =C-H stretching vibration	olefin
3 010	aromatic =C-H stretching vibration	aromatics with various types of substitution
2 960 ~ 2 850	C-H stretching vibration	alkane
2 820, 2 720, 1 710	C=O typical stretching vibration of aldehyde group	aldehydes
1 740	C=O stretching vibration	unconjugated alkyl aldehydes and alkyl esters
1 715	C=O stretching vibration	carboxylic acids (or fatty acids), aldehydes, ketones
1 696, 1 654	C=O stretching vibration	unsaturated aldehydes, ketones, hydroxyl unsaturated ketones, aldehydes
1 645	C=C stretching vibration	olefin, aromatic ring
1 600, 1 580, 1 515, 1 450	aromatic C=C ring breathing	aromatics with various types of substitution
819.37, 730.04, 688.57	aromatic C-H ring out-of-plane vibration breathing	aromatics with various types of substitution
1 269, 1 237, 1 037	Ar-O stretching breathing	Ar-O-R, R-O- CH_3
2 358, 669	O=C=O dissymmetry and out-of-plane stretching breathing	CO_2
2 240 ~ 2 050	C=O stretching breathing	CO

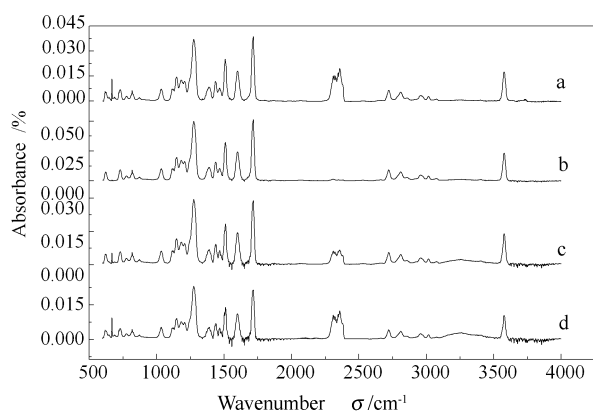


图3 香草醛热解过程中红外吸收光谱图

Figure 3 Typical FT-IR spectrum of vanillic aldehyde pyrolysis

a: $t=945\text{ s}$, $t=190.0\text{ }^\circ\text{C}$; b: $t=1348\text{ s}$, $t=256.1\text{ }^\circ\text{C}$; c: $t=2258\text{ s}$, $t=407.7\text{ }^\circ\text{C}$; d: $t=3819\text{ s}$, $t=667.9\text{ }^\circ\text{C}$

由图3可知, 虽然香草醛与丁香酚热解过程有相似之处, 但香草醛的主热解区温度和最大失重率温度都高于丁香酚。原因是香草醛结构中具有醛羰

基 $\text{C}=\text{O}$ 与苯环的 $\text{C}=\text{C}$ 形成更稳定的共轭双键, 使其侧链热分解过程较丁香酚困难; 香草醛苯环上的 $-\text{OH}$ 键与分子内和分子间氢键 (红外光谱图上氢键使羰基振动频率降低至 1717 cm^{-1}), 使香草醛分子结构更稳定。

2.3 左旋葡聚糖热解行为及产物分析

由图1可知, 左旋葡聚糖在氮气气氛下的 DTG 曲线上为明显双峰, 左旋葡聚糖的失重过程分为两个阶段: 第一阶段热解温度为 $181\sim 310\text{ }^\circ\text{C}$, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 后迅速失重, 整个阶段失重约占总量的 85.15% , 最大失重在 $287.7\text{ }^\circ\text{C}$, 主要为左旋葡聚糖的脱水和脱羰基反应, 生成醛酮类物质和环醚; 第二阶段热解温度为 $310\sim 372\text{ }^\circ\text{C}$, 失重率 13.36% , 最大失重处温度为 $326\text{ }^\circ\text{C}$, 主要为醛酮的热解和环醚的挥发。左旋葡聚糖的热解不完全, 热解结束时残留质量分数为 0.81% ($898\text{ }^\circ\text{C}$)。

糖类物质的热解较复杂, Piskorz 等^[21]认为, 左旋葡聚糖有可能先热解生成水和醛酮类物质, 然后

按醛酮类物质热解的机理继续反应,而对于葡聚糖环的断裂则认为需要较高的活化能。Blasin-Aube等^[22]发现,生物油重质组分中的糖类物质在慢速热解条件下可以反应生成炭、焦油和气,或者主要生成焦油和气。

图4为左旋葡聚糖热解过程中红外吸收光谱图。由图4和表2可知,左旋葡聚糖的热解特性及其产物为:首先是糖发生脱羰基以及轻微的脱水反应,生成 CO_2 、烷烯烃、少量水、醛/酮类物质、环醚。随着温度增加(288.4℃),热解加剧,醛酮和 CO_2 为主要热解产物,同时也存在达到最大量的CO(2240~2050 cm^{-1})、水、烷烯烃、挥发的左旋葡聚糖(3570~3050 cm^{-1} 处出现多个O-H伸缩振动吸收)。醛酮和挥发糖的吸收峰在最大吸收后迅速减弱并消失(327.4℃明显减弱,558.6℃是吸收几乎消失)。当温度达到558.6℃(3163s)时,主要产物为 CO_2 、CO、缩醛低聚物^[23]及微量的烷烯烃物质,此过程一直延续到热解结束,且在900℃高温附近还出现 CO_2 、CO逐渐增大现象。醛酮类和挥发糖的消失可能是热解生成了缩醛低聚物或发生了结焦,低聚物高温下少量挥发,大部分裂解为 CO_2 、CO。根据以上结果,可以推测左旋葡聚糖的热解机理是,首先发生脱羰基反应生成醛酮和环醚类物质,接着按醛酮热解机理迅速分解并生成少量低聚物或结焦物质,最后阶段为低聚物的高温裂解和挥发。

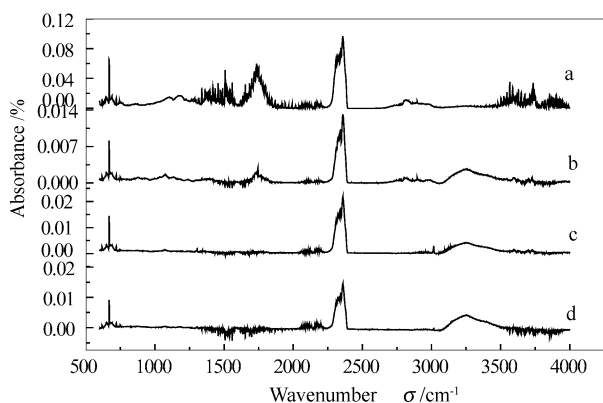


图4 左旋葡聚糖热解过程中红外吸收光谱图

Figure 4 Typical FT-IR spectrum of levoglucosan pyrolysis

a: $t=1542\text{ s}$, $t=288.4\text{ }^\circ\text{C}$; b: $t=1764\text{ s}$, $t=327.4\text{ }^\circ\text{C}$;
c: $t=3163\text{ s}$, $t=558.6\text{ }^\circ\text{C}$; d: $t=4423\text{ s}$, $t=768.6\text{ }^\circ\text{C}$

2.4 模型物混合物热解行为及产物分析

由图1可知,混合物从100℃开始迅速失重,比单一模型物热解迅速,失重温度低。混合物在氮气气氛下的DTG曲线出现三个峰,表明混合物的热解分为三个主要阶段(70~249℃、249~319℃和319

~370℃)。第一阶段主要为丁香酚和香草醛的热解失重,失重量占总质量的52.64%,最大失重温度在198℃;第二阶段主要为左旋葡聚糖、小分子酚、芳香醛和少量混合物缩聚物的热解失重,失重率约为38.88%,最大失重速率在292℃;第三阶段为缩聚物的热裂解和挥发失重,失重率约为5.69%,最大失重速率在330℃。混合模型化合物的热解也不完全,热解结束时出现结焦,残留质量分数约为1.1%(898℃)。

结合图2~图5吸收光谱图和表2分析可知,混合物第一阶段热解行为表现为,丁香酚和香草醛侧链断裂、脱水反应和香草醛的脱羰基反应,生成水、烷烯烃、少量小分子芳香醛和酚、 CO_2 (CO_2 为香草醛的脱羰基反应产物)。温度升至298.4℃(1602s),混合物的第二热解阶段开始,脱羰基反应加剧, CO_2 和CO出现最大值(CO主要来自羰基的断裂或含氧杂环链的开环断裂^[24]),产生大量的醛酮物质^[25],同时产生水、烷烯烃、环醚和少量缩聚物的挥发。热解进行到第三阶段(336.2℃),主要产物为 CO_2 、醛酮和少量CO。与图4左旋葡聚糖热解327.4℃时的谱图比较,左旋葡聚糖最大失重温度后醛酮吸收峰迅速消失,而混合物组分间的相互影响和低聚物的热降解存在,使醛酮失重过程延缓。热解后期849.0℃(4907s),剩余1.69%的低聚物或结焦物高温裂解和挥发,致使 CO_2 、CO和低聚物-OH的伸缩振动吸收峰增强。这与左旋葡聚糖高温段热解相似。

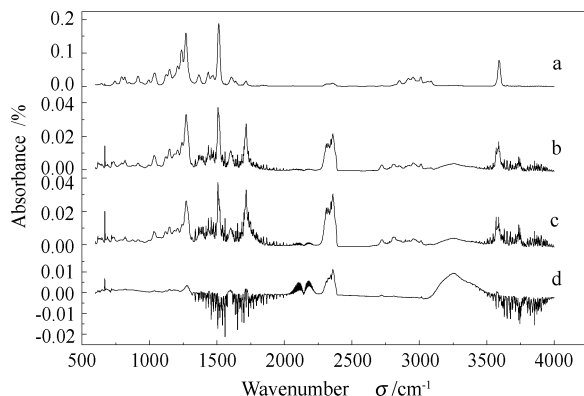


图5 混合物热解过程中红外吸收光谱图

Figure 5 Typical FT-IR spectrum of mixture pyrolysis

a: $t=1008\text{ s}$, $t=199.4\text{ }^\circ\text{C}$; b: $t=1602\text{ s}$, $t=298.4\text{ }^\circ\text{C}$;
c: $t=1829\text{ s}$, $t=336.2\text{ }^\circ\text{C}$; d: $t=4907\text{ s}$, $t=849.0\text{ }^\circ\text{C}$

与单一组分的热解相比较,混合物中的香草醛和丁香酚热解滞后,左旋葡聚糖热解提前。原因是此阶段混合物不同成分间反应生成一些大分子化合

物(如酚与醛水合物反应生成分子量在500~5000的寡聚酚醛等物质^[4]、醛间共聚反应生成聚缩醛低聚物等^[26])使香草醛和丁香酚的热解滞后,醛和糖基团高温蒸汽下半缩醛反应产生的低聚合度半缩醛^[26]以及醛酮水合物的生成加快了左旋葡聚糖向醛酮的转化。由此推断,左旋葡聚糖的热解是控制混合物后两阶段热降解速率的主要物质,模型物羰基和羟基团间缩醛、半缩醛和共聚作用发生在300℃后,相互作用产物是缩醛和酚醛低聚物。

综合以上分析,酚类物质最易热解,其次是醛类物质,最难热解的是糖类。酚类和醛类热解温度较低,热解迅速;左旋葡聚糖和混合物热解失重过程缓慢。混合物间羰基和羟基的缩醛和共聚作用使香草醛和丁香酚的后期热解温度提高,左旋葡聚糖热解失重温度降低;模型物混合后,有助于左旋葡聚糖的提前热解,却也增加了残留,由此可推断,左旋葡聚糖是生物油重质组分热解过程引起聚合或结焦的主要物质。

2.5 模型物及其混合物的热解动力学分析

为了研究模型物热解动力学机制,分别进行了不同升温速率下的热解实验,并对动力学参数进行了求解。

计算热解动力学方法很多,如 Ozawa-Flynn-Wall 法、Friedman 法、Kissinger 法和 Popescu 法等。对于生物油、生物油重质组分和焦油热解动力学的研究分析,王贤华等^[27]采用 Coats-Redfern 积分法、郭晓亚等^[28]采用 Achar 微分法和 Coats-Redfern 积分法进行主热解阶段的研究。Coats-Redfern 法在研究大分子化合物分解动力学方面应用较为广泛。Ozawa-Flynn-Wall 法利用多次热分析实验曲线求取活化能,可避开反应机理函数的选择而直接求取 E 值。与其他方法相比,它可以避免因反应机理函数选取不当给计算结果带来的误差^[29],因而一般认为结果比较可靠。因此,本实验在还未确定机理函数的情况下采用 Ozawa-Flynn-Wall 法直接求取 E 值。然后联合 Coats-Redfern 积分法根据不同机理函数 $G(x)$ 形式,利用最小二乘法进行 $\ln(G(x)/T^2)$ 对 $1/T$ 作图的回归分析,通过线性回归可以求取活化能和相关系数。选取线性好,活化能与 Ozawa-Flynn-Wall 法计算的活化能相近的 $G(x)$ 作为最佳机理函数。

2.5.1 Ozawa-Flynn-Wall 法计算热解动力学

根据质量作用定律,在升温速率恒定的情况下,模型物的热解反应服从热解动力学方程的表征

规律:

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

式中, A 为频率因子, E 为等效活化能, R 为理想气体常数, T 为样品在某一反应时刻的温度, x 为转化率。 $x = (w_0 - w)/(w_0 - w_\infty)$, w_0 为试样初始质量分数, w_∞ 为热解结束时的残留质量分数, w 为实验温度范围内任意温度下的试样质量分数。 $f(x)$ 和 $G(x)$ 为动力学机理函数有关的微分和积分函数: $f(x) = 1/d([G(x)]/dx)$ 。对于一定的 x 值, $\lg\beta$ 与 $1/T$ 成线性关系,通过线性回归,即可从斜率中求取活化能。进一步推导可得到以下方程式:

$$\lg\beta = \lg AE/RG(x) - 2.315 - 0.4567E/RT \quad (2)$$

采用 Ozawa-Flynn-Wall 法计算的动力学参数见表3。

2.5.2 Coats-Redfern 法和 Ozawa-Flynn-Wall 法联合确定最佳热解机理函数

本实验采用 Coats-Redfern 积分法将不同机理函数 $f(x)$ 和 $G(x)$ 及其从热重曲线上取得的基础数据对主热解阶段进行分析,求取不同机理函数 $f(x)$ 和 $G(x)$ 下动力学三因素。采用文献^[29]中 Coats-Redfern 积分法确定模型物热解反应的机理函数:

$$\ln \frac{G(x)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

从不同升温速率 TG 曲线上能获得基础数据 $T_i, x_i (i=1, 2, \dots, m)$, 分别以 $\ln \frac{G(x)}{T^2}$ 对 $1/T$ 用最小二乘法对主热解阶段的失重过程基础数据进行线性回归,选取线性好,活化能与 Ozawa-Flynn-Wall 法计算的活化能相近的 $G(x)$ 作为最佳机理函数。

模型物热解反应等效活化能的求解是将每一种模型物热解反应的最概然机理函数处理方程式(3),等式左边对 $1/T$ 作图可得到一直线,由斜率求出 E ,由截距可求 A 。

表3为 Ozawa-Flynn-Wall 法计算的模型物及其混合物不同升温速率下的热解反应活化能和指前因子的平均值。由表3可知,香草醛和丁香酚活化能小、热解失重速率很快。混合模型物的两阶段活化能相差不远,说明混合物热解过程中热解速率变化不明显。Guo 等^[15]报道了生物油分子蒸馏重质馏分两阶段的热解活化能分别为40和59 kJ/mol,该结果是采用 Coats-Redfern 积分法求取的,表4为生物油重质组分模型物及其混合物热解动力学参数

及最概然机理函数。表3中结果与表4中混合物活化能结果接近。左旋葡聚糖的热解活化能明显高于

其他组分,在模型物中热解最为困难,该结果与汪从伟等^[13]所报道的一致。

表3 Ozawa-Flynn-Wall法计算重质组分模型物热解动力学参数

Table 3 Kinetics parameters of eugenol, vanillic aldehyde, levoglucosan and mixture were calculated by Ozawa-Flynn-Wall analysis

Sample	Stage	^a <i>E</i> /(kJ·mol ⁻¹)	^b lg <i>A</i> /(s ⁻¹)	^c <i>t</i> /°C
Eugenol	1	42.29	2.26	97~264
Vanillic aldehyde	1	36.53	1.84	108~277
Levoglucosan	1	115.80	8.92	209~310
	2	141.19	4.40	310~472
Mixture	1	54.46	3.69	124~263
	2	50.67	3.56	263~398

note: ^a*E* and ^blg*A* are represented the average of activity energy and frequency factor, respectively, in the α range of 0.02~0.98; ^c*t* is the average of temperature region of the main pyrolysis stage under different heating rate

表4 生物油重质组分模型物及其混合物热解动力学参数及最概然机理函数

Table 4 Kinetics parameters and most probable mechanism functions of pyrolysis reaction for model compounds and its mixtures bio-oil heavy fractions

Sample	Heating rate / (°C·min ⁻¹)	Reaction order	Activation		<i>R</i> ²	Mechanism function	<i>G</i> (<i>x</i>)/ <i>f</i> (<i>x</i>)
			energy <i>E</i> /(kJ·mol ⁻¹)	lg <i>A</i> /s ⁻¹			
Eugenol	10	0.70	36.27	2.49	0.9929	the interfacial reaction, <i>R</i> ₁	<i>G</i> (<i>x</i>) = <i>x</i> ^{<i>n</i>} <i>f</i> (<i>x</i>) = 1
	20		42.9	2.55	0.9997		
	30		49.51	3.00	0.9939		
	40		37.72	3.19	0.9988		
Vanillic aldehyde	10	0.95	35.62	0.92	0.9902	the interfacial reaction, <i>R</i> ₁	<i>G</i> (<i>x</i>) = <i>x</i> ^{<i>n</i>} <i>f</i> (<i>x</i>) = 1
	20		35.37	1.16	0.9990		
	30		39.89	1.06	0.9969		
	40		39.81	1.36	0.9966		
Levoglucosan	10	0.50	109.81	7.89	0.9995	<i>n</i> = 1/2, <i>n</i> - 2 (two dimension)	<i>G</i> (<i>x</i>) = 2[1 - (1 - <i>x</i>) ^{1/2}] <i>f</i> (<i>x</i>) = (1 - <i>x</i>) ^{1/2}
	20		108.71	10.57	0.9996		
	30		114.14	9.63	0.9993		
	40		112.95	7.89	0.9996		
	10	<i>n</i> = 2/3	141.78	5.58	0.9790	random into nuclear and then grow, <i>n</i> = 2/3	<i>G</i> (<i>x</i>) = [-ln(1 - <i>x</i>)] ^{2/3} <i>f</i> (<i>x</i>) = 2/3(1 - <i>x</i>) [-ln(1 - <i>x</i>)] ^{2/3}
	20		159.6	5.58	0.9624		
	30		148.64	6.2	0.9773		
	40		129.51	5.8	0.9620		
Mixture	10	1.00	41.88	2.65	0.9632	random into nuclear and then grow, <i>n</i> = 1, <i>F</i> ₁ , <i>A</i> ₁	<i>G</i> (<i>x</i>) = -ln(1 - <i>x</i>) <i>f</i> (<i>x</i>) = 1 - <i>x</i>
	20		56.55	4.14	0.9986		
	30		58.96	5.15	0.9985		
	40		60.57	3.18	0.9992		
	10	2/5	66.72	2.86	0.9940	random into nuclear and then grow, <i>n</i> = 2/5	<i>G</i> (<i>x</i>) = [-ln(1 - <i>x</i>)] ^{2/5} <i>f</i> (<i>x</i>) = 5/2(1 - <i>x</i>) [-ln(1 - <i>x</i>)] ^{3/5}
	20		48.09	3.37	0.9917		
	30		43.65	3.92	0.9893		
	40		41.27	4.68	0.9938		

由表3和表4可知,活化能大,最大失重率降低,热解初温上升,这与TG-DTG曲线上失重区间初温和最大失重率表现的结果一致。混合物热解时模型物间存在的相互作用表现为混合物热解低温区

活化能较香草醛和丁香酚提高,较左旋葡聚糖的热解活化能大幅度降低。左旋葡聚糖单组分热解时两阶段活化能都高于混合物热解时的活化能,也就是混合后其热解难度降低,但混合模型物第一阶段较

单组分时热解难度提高。这很可能是香草醛和丁香酚在热解后期生成的物质影响了左旋葡聚糖的热解过程。在相同温区内,由 Coats-Redfern 积分法求得的四种化合物不同升温速率下热解反应的平均表观活化能由大到小的次序为 E (左旋葡聚糖 111.40、144.81 kJ/mol) > E (混合物 54.49、49.93 kJ/mol) > E (丁香酚 41.60 kJ/mol) > E (香草醛 37.67 kJ/mol),与 Ozawa-Flynn-Wall 法计算的活化能相近。表4中所选取的作为热解反应最概然机理函数的回归方程的相关系数 R^2 均在 0.96 以上,说明回归效果可信,反应动力学方程基本适用于热解反应的主要区域。

从表4还可知,不同模型物热解所表现出的动力学规律有所差异,丁香酚和香草醛的热解比较简单,均为相界反应的 R_1 反应类型,反应级数分别为 0.70 和 0.95,其对应的机理函数的积分形式和微分形式分别为: $G(x) = x^n$, $f(x) = 1$ 。而左旋葡聚糖第一阶段的热解反应适合用二维反应类型的函数来描述: $G(x) = 2[1 - (1-x)^{1/2}]$, $f(x) = (1-x)^{1/2}$, 反应级数为 0.50。左旋葡聚糖第二阶段和混合物两阶段的热解,都可采用随机成核和随后生长的机理函数描述, $G(x) = [-\ln(1-x)]^n$, 只是反应级数分别为 2/3、1 和 2/5,具体微分形式见表4。从反应机理函数上看,左旋葡聚糖与混合物的热解机理相似,也说明了左旋葡聚糖是影响重质组分热解行为的关键物质,这与 TG-FTIR 的分析结果是一致的。

参考文献

- [1] BRIDGWATER A V. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 1999, **51**(1/2): 3-22.
- [2] SCOTTA D S, MAJERSKI P, PISKORZ J, RADLEIN D. A second look at fast pyrolysis of biomass the RTI process[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 1999, **51**(1/2): 23-37.
- [3] MOHAN D, PITTMAN C U, STEELE P H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review[J]. Energy Fuels, 2006, **20**(3): 848-889.
- [4] CZERNIK S, BRIDGWATER A V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil[J]. Energy Fuels, 2004, **18**(2): 590-598.
- [5] 武景丽, 汪丛伟, 阴秀丽, 吴创之, 马隆龙. 生物油分离方法的研究进展[J]. 石油化工, 2008, **37**(1): 95-99. (WU Jing-li, WANG Cong-wei, YIN Xiu-li, WU Chuang-zhi, MA Long-long. Progress and prospect in separation of bio-oil [J]. Petrochemical Technology, 2008, **37**(1): 95-99.)
- [6] TAO H, YUAN L, YE T, GONG L, TU J, YAMAMOTO M, TORIMOTO Y, LI Q. Hydrogen production by low-temperature reforming of organic compounds in bio-oil over CNT-promoting Ni catalyst[J]. Int J Hydrogen Energy, 2009, **34**(22): 9095-9107.
- [7] JUN P, PING C, HUI L, ZHENG X. Catalytic upgrading of bio-oil by HZSM-5 in sub- and super-critical ethanol[J]. Bioresour Technol, 2009, **100**(13): 3415-3418.
- [8] TANG Z, LU Q, ZHANG Y, ZHU X, GUO Q. One step bio-oil upgrading through hydrotreatment esterification and cracking[J]. Ind Eng Chem Res, 2009, **48**(15): 6923-6929.
- [9] DENG L, LI J, LAI D-M, FU Y, GUO Q-X. Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates to gamma-valerolactone without using an external H₂ supply[J]. Angew Chem Int Ed, 2009, **48**(35): 6529-6532.
- [10] LIEVENS C, MOURANT D, HE M, GUNAWAN R, LI X, LI C-Z. An FT-IR spectroscopic study of carbonyl functionalities in bio-oils [J]. Fuel, 2011, **90**(11): 3417-3423.
- [11] BRANCA C, BLASI D C, ELEFANTE R. Devolatilization and heterogeneous combustion of wood fast pyrolysis oils[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, **44**(4): 799-810.
- [12] 王树荣, 骆仲决, 谭洪, 洪军, 董良杰, 方梦祥, 岑可法. 生物质热裂解生物油特性的分析研究[J]. 工程热物理学报, 2004, **25**(6):

3 结论

热重实验结果显示,酚类物质最易分解,其次是醛类,最难热解的是糖类物质。对比单一组分和混合物的热解过程,丁香酚和香草醛都只有一个主要失重区,热分解温度较低,失重迅速;热解机理都是侧链的断裂、脱水和脱羰基反应生成小分子物质以及小分子酚类和芳香醛的挥发;左旋葡聚糖存在两个失重阶段,首先是脱羰基反应生成醛酮类和环醚物质,然后按醛酮的热解机理进行分解,最后为低聚物高温裂解和挥发;混合物热解过程分三个阶段,前两阶段失重主要按照单一模型物的热解机理进行,热解后期主要是低聚物的高温裂解和挥发失重,差异在于热解在较高温区存在组分间羰基和羟基的相互作用。

FT-IR 数据分析气体产物结果表明,丁香酚热解产物主要是水、CO₂、小分子烷烃、小分子酚类物质;香草醛热解产物主要是水、CO₂、小分子烷烃、CO 和小分子芳香醛;左旋葡聚糖热解产物主要是 CO₂、小分子烷烃、CO、醛酮、环醚、少量水和缩聚物;混合物的产物比较复杂,除了单一模型物热解产生的物质外,还存在缩聚物和结焦物质。

热解动力学回归方程的线性相关系数 R^2 均在 0.96 以上,反应动力学方程基本适用于热解反应的主要区域。单一模型物与混合物的热解动力学规律在反应机理函数、反应级数和活化能都存在差异。

- 1049-1052.
(WANG Shu-rong, LUO Zhong-yang, TAN Hong, Hong Jun, DONG Liang-jie, FANG Meng-xiang, CEN Ke-fa. The analyses of characteristics of bio-oil produced from biomass by flash pyrolysis[J]. Journal of Engineering of Thermophysics, 2004, **25**(6): 1049-1052.)
- [13] 汪丛伟, 阴秀丽, 吴创之, 马隆龙, 周肇秋, 谢建军. 生物油及其重质组分的热解动力学研究[J]. 工程热物理学报, 2009, **30**(10): 1783-1788.
(WANG Cong-wei, YIN Xiu-li, WU Chuang-zhi, MA Long-long, ZHOU Zhao-qiu, XIE Jian-jun. Kinetics of pyrolysis of bio-oil and its heavy fractions[J]. Journal of Engineering of Thermophysics, 2009, **30**(10): 1783-1788.)
- [14] 武景丽, 汪丛伟, 阴秀丽, 马隆龙, 周肇秋, 谢建军. 基于 TG-FT-IR 的生物油重质组分热解特性研究[J]. 太阳能学报, 2010, **31**(1): 113-117.
(WU Jing-li, WANG Cong-wei, YIN Xiu-li, WU Chuang-zhi, MA Long-long, ZHOU Zhao-qiu, CHEN Han -ping. Study on pyrolysis of heavy fractions of bio-oil by using TG-FT-IR analysis[J]. Acta Energaie Solaris Sinica, 2010, **31**(1): 113 -117.)
- [15] GUO X, WANG S, GUO Z, LIU Q, LUO Z, CEN K. Pyrolysis characteristics of bio-oil fractions separated by molecular distillation[J]. Appl Energy, 2010, **87**(9): 2892-2898.
- [16] GARCIA-PEREZ M, CHAALA A, PAKDEL H, KRETSCHMER D, ROY C. Characterization of Bio-Oils in chemical families[J]. Biomass Bioenergy, 2007, **31**(4): 222-242.
- [17] 彭军. 超临界流体中生物油提质的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
(PENG Jun. Upgrading of bio-oil in supercritical fluids[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2009.)
- [18] 徐俊明. 生物质热解油分类精制基础研究[D]. 南京: 中国林业科学研究院, 2009.
(XU Jun-ming. Study on refining and upgrading of biomass pyrolysis oil[D]. Nanjing: Chinese Academy of Forestry Sciences, 2009.)
- [19] 翁诗甫. 傅里叶红外光谱分析[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2010.
(WENG Shi-fu. Fourier transform infrared spectroscopy analysis[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.)
- [20] 武景丽. 生物油及其重质组分的热解实验研究[D]. 广州: 中国科学院广州能源研究所, 2008.
(WU Jing-li. The study on pyrolysis characteristics of bio-oil and its heavy fractions[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Energy Conversion of Chinese Academic of Science, 2008.)
- [21] PISKORZ J, MAJERSKI P, RADLEIN D. Flash pyrolysis of cellulose for production of anhydro-oligomers[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2000, **56**(2): 145-166.
- [22] BLASIN-AUBE V, BELKOUCH J, MONCEAUX L. General study of catalytic oxidation of various VOCs over $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$ perovskite catalyst influence of mixture[J]. Appl Catal B 2003, **43**(2): 175-186.
- [23] MOK W S L, ANTAL M J. Effects of pressure on biomass pyrolysis II: Heats of reaction of cellulose pyrolysis. [J]. Thermochim Acta, 1983, **68**(2/3): 165-186.
- [24] TAO L, ZHAO G-B, QIAN J, QIN Y-K. TG-FT-IR characterization of pyrolysis of waste mixtures of paint and tar slag[J]. J Hazard Mater, 2010, **175**(1/3): 754-761.
- [25] LIEVENS C, MOURANT D, HE M, RICHARD G W, LI X, LI C-Z. An FT-IR spectroscopic study of carbonyl functionalities in bio-oils [J]. Fuel, 2011, **90**(11): 3417-3423.
- [26] ADKINS H, BRODERICK A E. Hemiacetal formation and the refractive indices and densities of mixtures of certain alcohols and aldehydes [J]. J Am Chem Soc, 1928, **50**(2): 499-503.
- [27] 王贤华, 陈汉平, 张谋, 杨海平. 生物油燃烧特性及动力学研究[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2008, **36**(4): 92-94.
(WANG Xian-hua, CHEN Han-ping, ZHANG Mou, YANG Hai-ping. Combustion characteristics of bio-oil and its kinetic analysis[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Nature Science), 2008, **36**(4): 92-94.)
- [28] 郭晓亚, 颜涌捷, 李庭琛, 任铮伟. 生物质油精制前后热稳定性和热分解动力学研究[J]. 华东理工大学学报, 2004, **30**(3): 270-275.
(GUO Xiao-ya, YAN Yong-fie, LI Ting-chen, REN Zheng-wei. Thermal stability and thermal decomposition of bio-oil before and after upgrading[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2004, **30**(3): 270-275.)
- [29] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
(HU Rong-zu, SHI Qi-zhen. Thermal analysis kinetics[M]. Beijing: Science Press, 2001.)