

基于 TG-FTIR 的落叶松木材热失重与热解气相演变规律研究

任学勇¹, 杜洪双^{1,2}, 王文亮¹, 苟进胜¹, 常建民^{1*}

1. 北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083

2. 北华大学林学院, 吉林省木质材料科学与工程重点实验室, 吉林 吉林市 132013

摘要 采用热重红外光谱联用分析法考察了落叶松木材在不同升温速率下的热失重特性及气相演变规律, 并与其组分模混物的热解特性进行了对比分析。结果表明, 落叶松的主要失重区域相对于模混物较宽, 落叶松残炭率(18.97%)相对于模混物(29.83%)较低; 在低温段, 模混物的活化能高于落叶松木材, 而在高温段二者差别不大; 落叶松木材热解过程经历了水分析出、主成分热分解、后期炭化等阶段, 气体析出主要集中在 375 °C 左右; 落叶松在热解反应过程中, 主要气体产物生成量顺序为 $\text{CO}_2 > \text{H}_2\text{O} > \text{CH}_4 > \text{CO}$, 随着升温速率的增加, 上述气体产物的生成量明显增多; 模混物与落叶松木材热解生成气体规律基本相似, 但模混物中各气体析出强度均相对较高。

关键词 生物质; 落叶松木材; 热解; 气相演变; 热解-红外联用分析

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)04-0944-05

引言

林木生物质资源的高效转化利用有助于缓解我国石化能源资源短缺、生态环境恶化等问题^[1]。落叶松是东北地区主要三大针叶用材林木树种之一, 为我国东北、内蒙古林区以及华北、西南的高山针叶林的主要森林组成树种。

落叶松木材的能源化清洁利用具有重要的科学意义和应用价值。热解是林木生物质能源转化过程的关键步骤和主要方式。近年来, 国内外一些研究者对生物质及其分离物、模化物等的热解特性开展了相关研究。Lee 等研究了柳枝稷的热解特性和气体析出特性^[2]。Liu 等考察了冷杉和桦木中木质素分离物的热裂解机制^[3]。王树荣等研究了棉花纤维素的热裂解机理^[4]。彭云云等对蔗渣半纤维素在不同升温速率下的热失重行为进行了研究^[5]。郭秀娟等研究了生物质中抽提物的热裂解特性并探讨了其对生物质热裂解的影响^[6]。然而, 以往的研究较少涉及落叶松木材这一重要树种的热解过程分析, 缺乏落叶松木材与其组分模型物热解特性的对比分析数据, 对于其热解过程中气相演变规律的认识不够清晰。为了深化对林木生物质热解机理的认识, 本工作采用热重-红外光谱联用分析法考察落叶松木材与三组分模型化合物的

混合物(以下简称模混物)在不同升温速率下的热解过程特性及气相演变规律, 并进行对比分析。

1 实验部分

1.1 样品制备与分析

落叶松木材, 产地为黑龙江小兴安岭, 对其进行粉碎和干燥后筛分出 80~100 目的颗粒作为原料。其组分分析结果如表 1 所示。

Table 1 Composition analysis of Larch wood particle

项目	含量(重量百分比)/%
纤维素	52.63
半纤维素(戊聚糖)	12.18
木质素	26.46

三组分模型化合物的混合物(以下简称模混物), 以落叶松的化学组成(纤维素:半纤维素:木质素=52.63:12.18:26.46)为参照比例进行配制。其中:微晶纤维素, CAS: 9004-34-6, 购自阿法埃莎(Alfa Aesar)公司; 碱性木质素, CAS: 9005-53-2, 购自日本东京化成工业株式会社

收稿日期: 2011-09-27, 修订日期: 2011-12-12

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目(BLYX200901), 国家自然科学基金项目(30972309)和国家教育部博士点基金项目(20090014110015)资助

作者简介: 任学勇, 1987 年生, 北京林业大学博士研究生 e-mail: rxueyong@gmail.com

* 通讯联系人 e-mail: cjianmin@bjfu.edu.cn

(TCI)公司;半纤维素,以木聚糖替代,CAS:9014-63-5,购自日本东京化成工业株式会社(TCI)公司。

1.2 热重-红外光谱联用分析仪器与条件

同步热分析仪(NETZSCH STA449F3型),傅里叶变换红外光谱仪(Bruker TENSOR 27型),采用TG-FTIR专用接口联接。

进行常压热重分析,实验载气为N₂,流量为50 mL·min⁻¹,以升温速率10 °C·min⁻¹由环境温度(23 °C)升至850 °C。热重分析仪与红外分析仪之间通过保温管道连接,热解产物气全部进入红外光谱仪,实时测量热解气体的组成。联用实验中,傅里叶红外光谱仪气相波数为500~4 000 cm⁻¹,扫描4次·s⁻¹,分辨率1 cm⁻¹。

1.3 动力学参数计算方法

在主要反应温度范围内对热失重曲线划分成低温段和高温段,低温段由一级反应过程描述,高温段由二级反应过程描述,对这两个阶段分别进行动力学分析。采用Coats-Redfern积分法^[7],可得到如下动力学方程式。

对于 $n=1$,有

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}$$

对于 $n \neq 1$,有

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

对一般的反应区和大部分的 E 而言, $\frac{2RT}{E}$ 远 < 1 ,

$\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]$ 项可视做常数。因此,当 $n=1$ 时,

$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图;当 $n \neq 1$ 时,

$\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right]$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图。通过直线斜率 $-\frac{E}{R}$ 和截距

$\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]$ 可求活化能 E 和频率因子 A 值。

式中: $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \times 100\%$,为分解程度; m_∞ 为不能分解的残余物质量; k 为Arrhenius速率常数,可表示为 $k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$; n 为反应级数; E 为反应活化能,kJ·mol⁻¹; A 为频率因子(指前因子),min⁻¹; R 为气体常数,8.314 J·(K·mol)⁻¹; T 为绝对温度,K。

2 结果与讨论

2.1 热失重特性及动力学参数分析

在不同升温速率下得到的落叶松木材及模混物的TG和DTG曲线如图1和图2所示。分析可知,落叶松及模混物的热解均经历自由水析出、预热解、主要热解以及残炭分解等阶段。落叶松及模混物最大热解速率均在350~380 °C的范围内。随着升温速率的升高,落叶松热解的TG和DTG曲线均向高温侧移动,这主要是由于反应时间的缩短和热滞后现象的加剧。从图1和图2中还可以发现,在同一升温速率(10 °C·min⁻¹)下,落叶松木材和模混物具有基本相似规律的

TG和DTG曲线。区别之处在于:①落叶松的主要失重区域相对于模混物较宽,前者的主要失重温度范围约为270~380 °C,而后者为300~385 °C;②热解后期,落叶松残炭率相对于模混物较低,落叶松木材的残炭率为18.97%,而模混物却为29.83%。

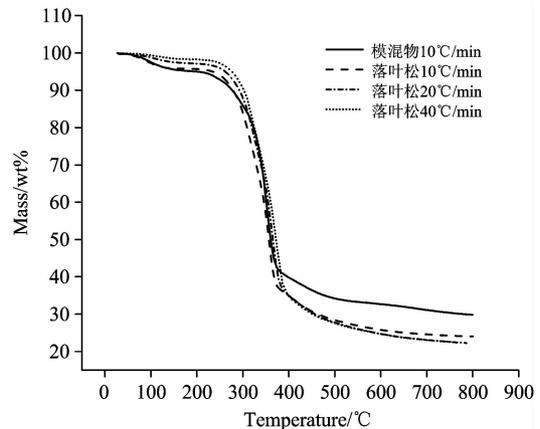


Fig. 1 TG curves of biomass pyrolysis

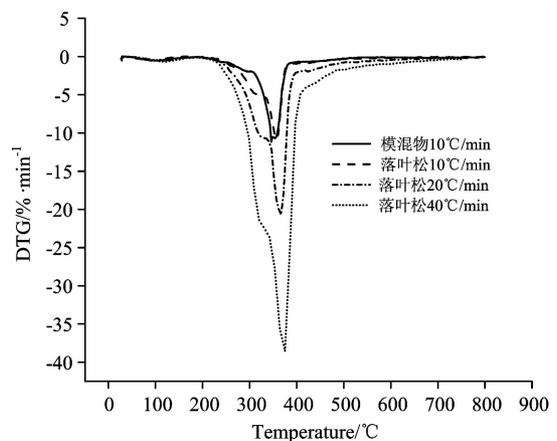


Fig. 2 DTG curves of biomass pyrolysis

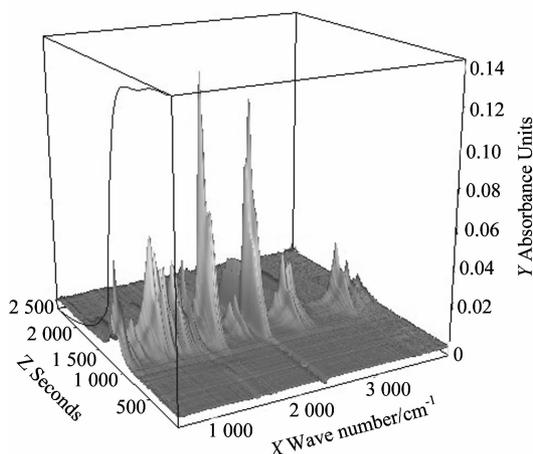
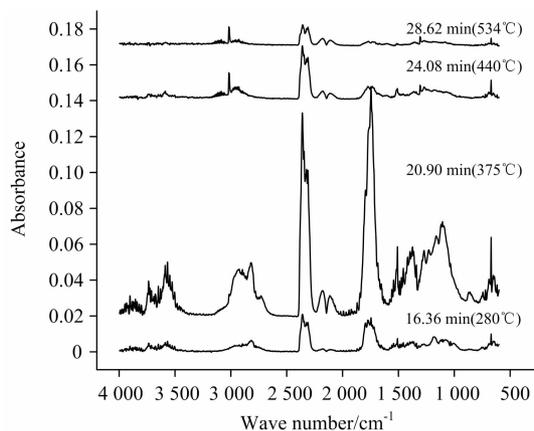
由表2不难看出,在同一升温速率(10 °C·min⁻¹)条件下,模混物在低温段的活化能高于落叶松木材(高出约50%),而在高温段二者的活化能差别不大。说明模混物在主要反应段相对于落叶松木材较难发生热降解,这主要是因为落叶松中含有的抽提物和灰分在热解反应过程中起到的催化作用以及三组分之间协同作用的存在,有助于热解反应的进行,降低了热解反应的活化能。此外,由表1还可以发现,在低温段内,随着升温速率的提高,落叶松木材热解活化能提高;而在高温段,升温速率对其热解活化能的影响不大。

2.2 热解过程中气相 FTIR 谱图解析与演变规律

图3为落叶松木材在升温速率为20 °C·min⁻¹时的热解气体三维分布图,从图中可以较为清晰地观察到各个时期落叶松木材热解气体析出的变化情况。不同时期的气相分布谱图如图4所示。由图4可以看出:在落叶松热解开始阶段,主要是水分的析出,对于1 500~1 800 cm⁻¹处。2 394~2 218和1 684~1 793 cm⁻¹处出现了较强的C—O伸缩振动

Table 2 Kinetic parameters of biomass pyrolysis

样品	升温速率/ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	温度范围 / $^{\circ}\text{C}$	反应级数 n	最大失重速率 温度/ $^{\circ}\text{C}$	活化能 E_a / ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	频率因子 A / min	相关系数 R^2
模混物	10	308~370	1	353.6	89.64	7.59×10^6	0.970 93
		370~490	2		28.27	0.72×10^2	0.994 24
	10	249~370	1	358.1	60.93	2.08×10^4	0.982 07
		370~488	2		30.69	1.19×10^2	0.997 72
落叶松	20	265~380	1	367.0	69.85	2.11×10^5	0.991 76
		380~501	2		29.51	1.56×10^2	0.998 24
	40	279~394	1	374.9	76.40	1.39×10^6	0.997 17
		394~523	2		30.51	4.07×10^2	0.998 38

Fig. 3 3D distribution of larch wood pyrolysis gas ($20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)Fig. 4 FTIR spectra of larch wood pyrolysis gas during the different stages ($20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

和羰基 $\text{C}=\text{O}$ 双键伸缩振动,前者主要对应 CO_2 的特征峰,后者主要表现为有机质的进一步缩合,对应于酸类物质的析出。

在主要热解反应阶段,落叶松木材热解反应气体析出主要集中在 375°C 左右,此时的气体析出强度最高。在此阶段,以波数 $3791\sim 3566\text{ cm}^{-1}$ 峰为代表对应于水蒸气的大峰,说明在这个阶段游离水和化合水大量析出; $2164\sim 2118\text{ cm}^{-1}$ 处对应于 CO 的特征峰; $2391\sim 2217\text{ cm}^{-1}$ 处对应于 CO_2 的

特征峰; 2931 和 2820 cm^{-1} 两个吸收峰表示 $\text{C}-\text{H}$ (甲基,乙基) 的伸缩振动、 1743 cm^{-1} 峰表示羰基 $\text{C}=\text{O}$ 双键伸缩振动和 $\text{C}-\text{H}$ 面内弯曲振动、 $600\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 附近苯环振动, 1370 cm^{-1} 峰表示 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{C}$ 骨架振动、 $670\sim 664\text{ cm}^{-1}$ $\text{C}-\text{C}$ 伸缩等,对应各种烷烃类、醛类、酮类、酚类、羧酸类、醇类等物质。

当裂解反应进入后期炭化阶段,主要表现为 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动和 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动,即 $\text{C}-\text{H}$ 键和 $\text{C}-\text{O}$ 键进一步断裂的过程,分别对应 CH_4 气体和 CO_2 、 CO 气体的析出。在此阶段,水的吸收峰很弱,到 530°C 左右已基本消失。随着反应温度的继续升高,产生的气体析出量越来越少,热解过程缓慢,对应于 TG 曲线后半段变化趋势。

2.4 不同升温速率下典型气体生成特性分析

图 5 中分别显示出了模混物与落叶松在不同升温速率下热解生成 CO 、 CH_4 、 CO_2 和 H_2O 的析出特性。由图 5 可以发现,同一升温速率 ($10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) 条件下模混物的气体析出规律与落叶松有相似之处,但模混物中 CO 、 CH_4 、 CO_2 和 H_2O 的气体析出强度均高于落叶松相应气体的析出强度。这主要是由于落叶松木材相对于模混物而言,三组分之间有一定的化学链接,这种链接以及空间位阻等的作用,造成了气体组分析出强度上的差异。对于落叶松而言,随着升温速率的增加,主要气体产物 CO 、 CH_4 、 CO_2 和 H_2O 的生成量明显增多,主要是由于升温速率的提高加大了落叶松木材热解的强度。

在整个反应过程中, CO_2 各个反应阶段均有析出,且析出浓度相对较大,为热解反应过程中的主导气体,可见 CO_2 既从一次热解反应中产生,又由挥发分发生二次裂解生成,形成气体产物的二次吸收峰。 H_2O 、 CO 和 CO_2 均在 350°C 附近形成最大析出峰,形成于热解最为强烈处; CH_4 析出特性不同,相对前三种气体析出滞后,在 400°C 附近形成最大析出峰,主要是由于 CH_4 的生成来源主要是依靠一次挥发分的二次分解,从一次热解直接获得 CH_4 的量可能很少。四种气体析出均呈现出单峰形式,其中, CH_4 的析出呈现宽峰形式,生成于热解、炭化反应阶段。

落叶松在热解反应过程中,四种主要气体产物生成量: $\text{CO}_2 > \text{H}_2\text{O} > \text{CH}_4 > \text{CO}$,其中 CO_2 气体生成量相对较高。这四种气体的生成源自一些特定官能团的断裂,热解析出的 H_2O 来源于纤维素的羟基脱除,同时生成羰基等; CO 的形成主要来源于脱羰基等反应;主要热解阶段产生的 CO_2 来源

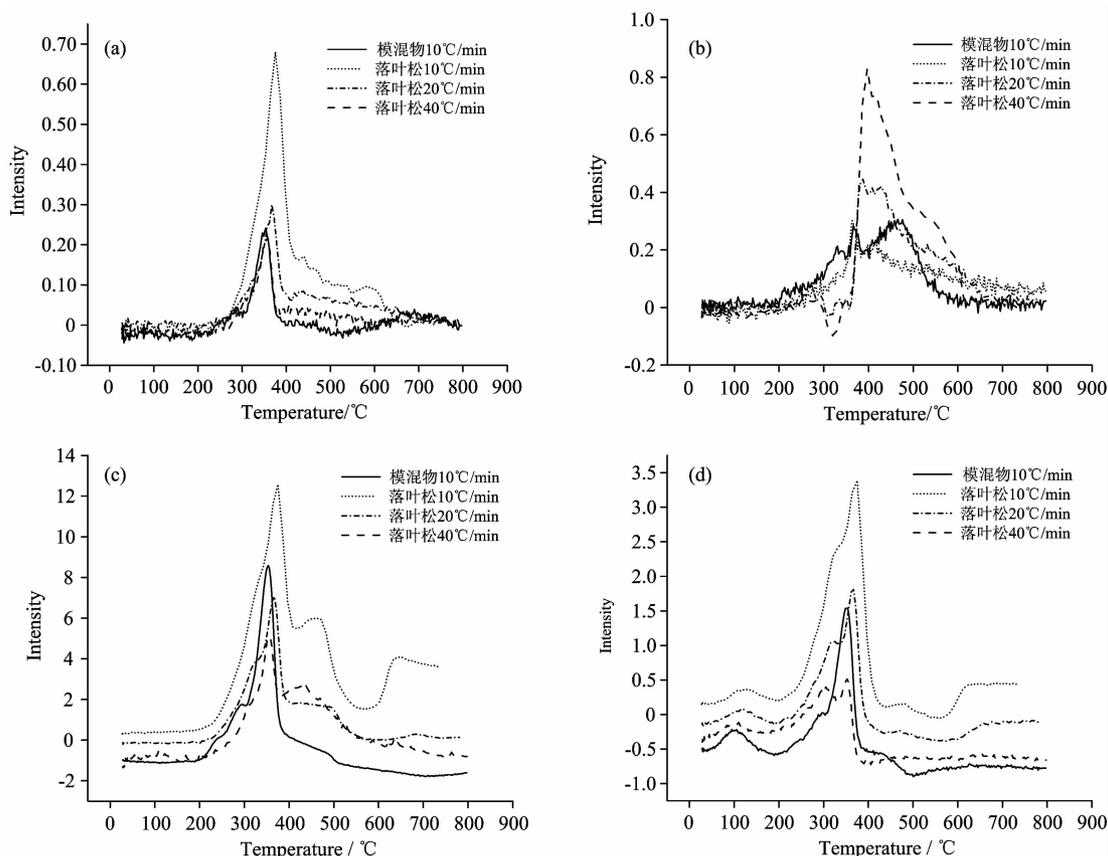


Fig. 5 FTIR profiles of typical gas evolving from larch wood and mixture at different heating rate

(a): CO; (b): CH₄; (c): CO₂; (d): H₂O

于纤维素的脱羧、吡喃环及糖苷键断裂形成, 400 °C后析出的CO₂来自于半焦炭化过程中的C=O和C—O的自由基反应; CH₄主要来自甲氧基的断裂等途径。

3 结论

(1)对TG和DTG曲线以及相应动力学参数的计算分析表明:落叶松的主要失重区域相对于模混物较宽;落叶松残炭率相对于模混物较低,落叶松木材的残炭率为18.97%,而模混物却为29.83%;在低温段,模混物的活化能高于落叶松木材,而在高温段差别不大。

(2)通过对热解过程中落叶松木材热解气体的红外光谱图分析发现:落叶松木材经历的水分析出、主成分热分解、后期炭化等阶段的演变规律,气体析出主要集中在375 °C左右,观察到各种烷烃类、醛类、酮类、酚类、羧酸类、醇类等中间产物的生成。

(3)对热解过程中不同升温速率条件下典型气体的红外谱图进行对比分析发现:模混物与落叶松热解生成气体规律基本相似,但模混物中CO、CH₄、CO₂和H₂O的气体析出强度均相对较高;落叶松在热解反应过程中,四种主要气体产物生成量顺序为CO₂>H₂O>CH₄>CO,随着升温速率的增加,落叶松木材热解过程中上述气体产物的生成量明显增多。

References

- [1] SHI Yuan-chun(石元春). Challenging Biomass(决胜生物质). Beijing: China Agricultural University Press(北京: 中国农业大学出版社), 2011. 65.
- [2] Lee S B, Fasina O. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 86: 39.
- [3] Liu Q, Wang S, Zhengm Y, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2008, 82: 170.
- [4] WANG Shu-rong, LIU Qian, LUO Zhong-yang, et al(王树荣, 刘倩, 骆仲洪, 等). Journal of Zhejiang University • Engineering Science(浙江大学学报·工学版), 2006, 40(7): 1155.
- [5] PENG Yun-yun, WU Shu-bin(彭云云, 武书彬). Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展), 2009, 28(8): 1478.
- [6] GUO Xiu-juan, WANG Shu-rong, WANG Kai-ge, et al(郭秀娟, 王树荣, 王凯歌, 等). Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报), 2010, 38(1): 42.
- [7] Coasts A W, Fedfern J P. Nature, 1964, 201: 68.

Analysis of Pyrolysis Process and Gas Evolution Rule of Larch Wood by TG-FTIR

REN Xue-yong¹, DU Hong-shuang^{1,2}, WANG Wen-liang¹, GOU Jin-sheng¹, CHANG Jian-min^{1*}

1. College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China

2. Provincial Key Lab of Wooden Material Science and Engineering, Forestry College of Beihua University, Jilin 132013, China

Abstract The weight-loss character and gas evolution rule of larch wood at different heating rates were investigated by TG-FTIR (thermogravimetric analyzer coupled to a Fourier transform infrared spectrometer), and the results were compared with those of larch wood model-component mixture. The main weight-loss area of larch wood was wider than larch wood model-component mixture, and the residual char yield of larch wood (18.97%) was lower than larch wood model-component mixture (29.83%). During the pyrolysis process, the activation energy of larch wood model-component mixture was higher than the larch wood's in the low-temperature region, but there was little difference between the two segments in high temperature region. Larch wood came through several stages of water extraction, main component decomposition, charring during its pyrolysis process, and gas precipitation mainly happening at near 375 °C. The order of main gas products generated from the larch wood pyrolysis reaction was $\text{CO}_2 > \text{H}_2\text{O} > \text{CH}_4 > \text{CO}$, and the gas product yield was significantly increased when the heating rate increased. The larch wood model-component mixture had the similar basic rules of producing gas to larch wood, but the former had relatively higher precipitation density than the latter.

Keywords Biomass; Larch wood; Pyrolysis; Gas evolution; TG-FTIR

(Received Sep. 27, 2011; accepted Dec. 12, 2011)

* Corresponding author