

## 碳酸钠催化碱木质素的热解动力学研究



YE Jie-wang

叶结旺, 金春德, 宋平安, 吴强

(浙江农林大学 国家木质资源综合利用工程技术研究中心, 浙江 临安 311300)

**摘 要:** 采用热重分析法研究了碳酸钠对碱木质素的热解行为及其动力学规律的影响。结果表明:碳酸钠的存在影响到碱木质素的解聚或“玻璃化转化”,使热重曲线向低温侧移动,并对焦炭的形成具有促进效果。加入碳酸钠后碱木质素热解的 DTG 曲线由原来单峰变为一大一小两个峰。采用 Coats-Redfern 法对热失重过程的数据进行了动力学模拟,结果显示碱木质素的热解为两段连续一级反应过程,碳酸钠使两段一级反应的转折点向低温区移动。碳酸钠对碱木质素热解的低温阶段有促进效果而对高温阶段有抑制作用。添加碳酸钠后碱木质素的主热解区活化能降低,有利于热解反应的进行。

**关键词:** 碱木质素;热解;催化;动力学;碳酸钠

中图分类号:TQ351;TK6

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2010)06-0040-05

## Pyrolysis Kinetics of Alkali Lignin Catalyzed by Sodium Carbonate

YE Jie-wang, JIN Chun-de, SONG Ping-an, WU Qiang

(National Engineering and Technology Research Center of Wood-based Resources Comprehensive Utilization, Zhejiang Agriculture and Forestry University, Lin'an 311300, China)

**Abstract:** Influence of sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) on pyrolysis characteristics and kinetics of alkali lignin were studied by thermogravimetric (TG) analysis. Result show that depolymerization or glass transformation of alkali lignin are effected by  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , moving TG curve towards lower temperature.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  has a promoting effect on the formation of char. Derivative thermogravimetry (DTG) curves of alkali lignin change from the original single peak to double peak. Coats-Redfern method was used to analyze the pyrolysis process and dynamics simulation was carried out. The pyrolysis of alkali lignin is a two-consecutive step first-order reaction, and the turning point of which moves towards lower temperature area. At lower temperature area,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  shows a promoting effect on pyrolysis of alkali lignin, while an inhibitory effect at higher temperature area. Activation energy of main pyrolysis area of alkali lignin decreases after adding  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , indicating  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  to be beneficial for the pyrolysis of alkali lignin.

**Key words:** alkali lignin; pyrolysis; catalysis; kinetics; sodium carbonate

生物质热化学转换技术是生物质转化利用的主要手段之一,而热裂解在其中发挥着重要的作用<sup>[1-4]</sup>。生物质作为一种复杂的高聚物,其热裂解过程非常复杂。许多研究工作者都对组成生物质的各种单一组分的热解过程进行单独研究,以此来获得对生物质总体热解过程的认识<sup>[5-6]</sup>。生物质主要是由纤维素、半纤维素和木质素组成,它的热裂解行为可以认为是这 3 种主要组分热裂解行为的综合表现<sup>[7]</sup>。木质素相比于纤维素和半纤维素的热裂解机理更为复杂,目前多从表观上对木质素的热裂解机理进行研究<sup>[8-9]</sup>。生物质热解迫切需要解决的问题之一是开发用于木质纤维原料热化学催化反应过程的高效催化剂,提高目标产物的收率,降低操作费用<sup>[10]</sup>。在已开发出的众多催化剂中,碱性催化剂如碳酸钠、碳酸钾等被认为很有开发应用潜力,但其作用机理还没有一致的认识<sup>[11-14]</sup>。造纸黑液作为生物质资源的一种,如何将其转化为可以利用的能源,是解决造纸行业污染的一条重要途径。碱木质素是碱法制浆黑液的主要组分。本研究利用热重分析法对碱木质素以碳酸钠为催化剂时的热解行为进行考察,以期对碱木质素热化学转化提供理论依据。

收稿日期:2010-06-11

基金项目:浙江农林大学青年教师创新团队项目(2009RC03);浙江农林大学预研项目(2008FK68);浙江农林大学创新团队项目(2006B03)

作者简介:叶结旺(1981-),男,安徽太湖人,讲师,硕士生,从事生物质的化学转化与利用研究;E-mail:yjw0418@zafu.edu.cn。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

粗碱木质素由山东高唐泉林纸业有限责任公司提供,来源于麦草碱法制浆后的黑液浓缩物,粗碱木质素用酸析法进行精制<sup>[15]</sup>,并利用二氯乙烷法<sup>[16]</sup>进行纯化制得纯化碱木质素试样;碳酸钠为分析纯。

### 1.2 热重分析

纯碱木质素和添加不同比例催化剂的碱木质素的热分析实验在德国 NETZSCH 公司生产的 STA409PC 综合热分析仪上进行。实验分别采用不同升温速率(5、10、20、40 K/min)在 300~1 200 K 进行动态升温实验,试样用量控制在 5 mg 左右,以高纯度氮气(99.99%)为载气,流量为 40 mL/min,系统自动采集数据,得到样品的 TG-DSC 曲线,并对 TG 曲线进行微分处理得到 DTG 曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TG-DTG 分析

纯碱木质素在不同升温速率下的热失重曲线(TG)和微分热重曲线(DTG)见图1。从图中可以看到碱木质素的热失重主要分为4个阶段。1)从室温到350 K,DTG曲线有个小的峰,这个阶段主要是失去水分和一些小分子的阶段;2)从350~550 K,曲线的波动不是很大,失重程度不明显,这个阶段是碱木质素解聚或“玻璃化转化”的一个缓慢的过程<sup>[17]</sup>;3)从550~750 K,这个阶段是碱木质素热解的主要阶段,DTG曲线有明显的峰;4)从750~1200 K,这是残留物缓慢分解的过程,最后生成炭和灰分,此时DTG曲线的变化非常缓慢。不同升温速率下,碱木质素热裂解的TG和DTG曲线具有一致的变化趋势,随着升温速率的增加,失重主反应阶段向高温侧轻微移动,主反应区间也相应增加。因为达到相同温度,升温速率越高,试样经历的反应时间越短,反应程度越低<sup>[18]</sup>。相同的温度下,升温速率越慢,热解越充分,挥发分析出量越多,残留量越少。

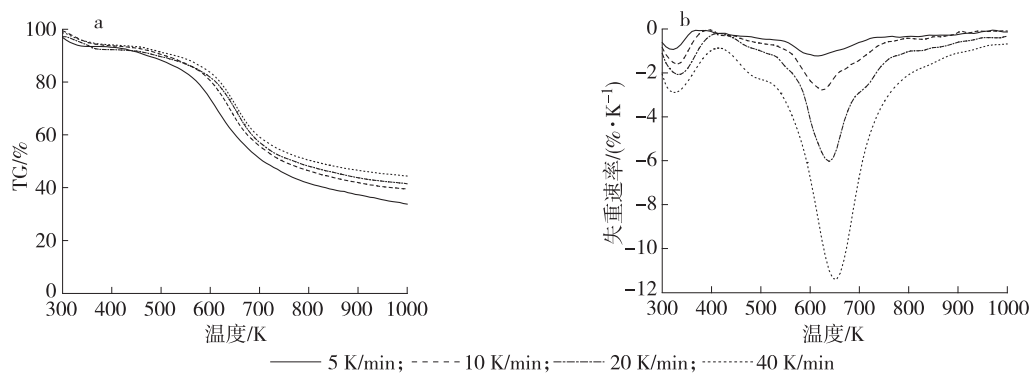


图1 不同升温速率下纯碱木质素的TG(a)和DTG(b)曲线

Fig.1 TG(a) and DTG(b) curves of pure alkali lignin at different heating rates

碱木质素的热解主要发生在550~750 K范围内,碱木质素热裂解的起始温度随着升温速率的升高而逐渐降低,在40 K/min时,热裂解从430 K就开始了。在升温缓慢(5 K/min)的情况下,热解的主失重区内DTG曲线的峰型不明显,特别是在热解后期(700 K以后),TG曲线基本不再改变,说明碱木质素的热解过程基本结束。随着升温速率的增加,DTG曲线在主失重区的峰型逐渐变宽,峰值增强,表明碱木质素的热裂解过程逐渐加剧,导致了碱木质素内外热解的不同步,从而引起了DTG曲线峰型的变宽。

在碳酸钠的添加量为5%的条件下,考察了不同升温速率下碱木质素的TG和DTG曲线,如图2所示。与纯碱木质素的TG和DTG曲线相比较,最明显的差异在于加入催化剂后碱木质素DTG曲线由原来单峰变为一大一小两个峰。在添加碳酸钠后,TG曲线“肩部”提前出现,这个阶段是碱木质素解聚或“玻璃化转化”的一个缓慢的过程,对应DTG曲线峰的左移和反应初期失重速率的增加,并在低温段

出现一个小的失重速率峰。孔晓英等<sup>[19]</sup>认为木质素的热解首先降解为构成其大分子结构的单体化合物,然后进一步降解为酚类和各种苯环结构的小分子。“肩部”的提前出现和失重速率的增加无疑表示碳酸钠对该过程产生了很强的催化作用,提高了木质素结构单体的生成速度。同样,主反应阶段在碳酸钠催化作用下也提前结束。比较纯碱木质素和添加碳酸钠后的碱木质素热失重 DTG 曲线,相同升温速率下,随着反应温度的提高,纯碱木质素的失重速率比碳酸钠催化作用下的失重速率高,可能是碳酸钠的加入降低了热裂解反应活化能的缘故。

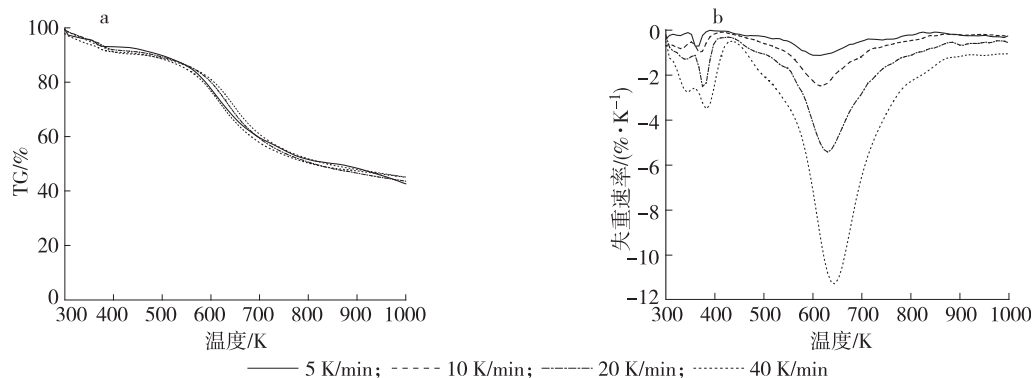


图2 不同升温速率下添加碳酸钠的碱木质素 TG (a) 和 DTG (b) 曲线

Fig. 2 TG (a) and DTG (b) curves of alkali lignin with adding  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  at different heating rates

相同反应条件下,碳酸钠的加入明显增加了焦炭产量。纯碱木质素最终焦炭产量约为 40%,添加碳酸钠后主失重区间焦炭产量达到了近 50%。该结果与以往的研究一致,相关钠盐对纤维素热解影响的一些研究中也得到了较大的焦炭产率,表明钠盐对焦炭的生成起到很强的催化作用<sup>[20]</sup>。

表 1 分析了碳酸钠催化剂的加入对纯碱木质素热解数据的影响。在主失重区,随着升温速率的上升,最大热解速率对应的温度呈现逐渐升高的趋势。添加碳酸钠后,不同升温速率下最大失重速率对应的温度都降低了,主要热解区向低温区移动。同时,在低温区(350~400 K)也出现了一个小峰,峰值温度同样是随着升温速率的增加而提高。最大热解速率也是随着升温速率的升高而提高,碳酸钠的加入降低了最大热解速率。

表 1 碱木质素的热解数据对比分析

Table 1 Comparative analysis of pyrolysis data of alkali lignin

试样 <sup>1)</sup> samples	不同升温速率下最大热解速率对应的温度/K temp. for max. pyrolysis speed at different heating rates				最大热解速率/(%·K <sup>-1</sup> ) the maximum pyrolysis speed			
	5 K/min	10 K/min	20 K/min	40 K/min	5 K/min	10 K/min	20 K/min	40 K/min
AL	339.6	351.5	365.3	377.9	-1.23	-2.73	-6.10	-12.09
ALC 1 <sup>#</sup>	363.7	370.3	377.7	384.5	-0.67	-0.97	-2.42	-3.97
ALC 2 <sup>#</sup>	611.0	615.6	630.2	642.1	-1.12	-2.47	-5.39	-11.61

1) AL—纯碱木质素 pure alkali lignin; ALC—添加 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的碱木质素 alkali lignin with adding 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 1<sup>#</sup>—小峰 the smaller peak; 2<sup>#</sup>—大峰 the bigger peak; 下表同 same as in following tables.

## 2.2 碳酸钠催化碱木质素热解的动力学模拟

### 2.2.1 动力学模型的建立

求解非等温化学反应动力学参数的方法很多,其中 Coats-Redfern 法<sup>[21]</sup>应用较为广泛,主要用于研究大分子化合物的分解动力学。因此作者用该方法研究碱木质素热解和催化热解的动力学参数,以求对热解行为有更深入的了解。

一般气固反应的动力学方程可表示为式(1):

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

$\alpha$  为反应度,对于热重法来说, $\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty}$ ,令  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ ,  $n$  为反应级数,并结合 Arrhenius 方程便可得式(2):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1-\alpha)^n e^{-E/RT} \quad (2)$$

将升温速率代入(2)式,然后分离变量得:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} dt \quad (3)$$

式中: $T$ —反应温度, K;  $m_0$ —失重前的质量, kg;  $m_t$ —时间  $t$  时的质量, kg;  $m_\infty$ —失重结束时的质量, kg;  $A$ —指前因子,  $\text{min}^{-1}$ ;  $R$ —气体常数, 8.314 kJ/mol;  $E$ —活化能, kJ/mol;  $\beta$ —升温速率, K/min。

由 Coats-Redfern 法可知:

当  $n=1$  时:

$$\ln \left| \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right| = \ln \left| \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \right| - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

$n \neq 1$  时:

$$\ln \left| \frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right| = \ln \left| \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \right| - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

对一般的反应区和大部分的  $E$  而言,  $2RT/E$  远小于 1,  $\ln \left| \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \right|$  可以看作常数。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, 如果选定的  $n$  值正确, 则能得到一条直线, 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  $E$  和  $A$  值。

**2.2.2 动力学模拟** 本研究关注的是主要热解阶段的动力学特性。如前文所述<sup>[9]</sup>: 在 350 K 以前主要是发生脱水过程, 因此设 350 K 处为失重的起始点, 即失重率为 0%, 而反应终温 1 000 K 时为 100%, 基本消除了水含量及灰分对动力学结果的影响, 主要热解区间一般在 5%~80% 左右。对每一升温速率下碱木质素的热重分析数据进行动力学解析。根据动力学拟合曲线得出活化能、指前因子和线性相关系数, 结果列于表 2。升温速率为 20 K/min 的碱木质素的热解动力学拟合曲线见图 3。

表 2 不同升温速率下碱木质素热解的动力学常数

Table 2 Kinetic parameters of alkali lignin pyrolysis at different heating rates

升温速率/(K·min <sup>-1</sup> ) heating rate	温度范围/K temperature range	活化能/(kJ·mol <sup>-1</sup> ) activation energy	指前因子/min <sup>-1</sup> pre-exponential factor	线性相关系数 linear correlation coefficient
AL	485~685	33.8	4261.57	0.998
	690~785	11.6	16.25	0.997
	490~688	37.8	5226.28	0.996
	693~805	15.4	27.38	0.999
	493~692	43.5	7608.26	0.997
	697~822	18.7	46.25	0.996
	505~710	48.9	9687.52	0.998
	716~840	22.5	62.79	0.995
	480~680	29.8	3369.50	0.997
	685~782	14.2	21.46	0.999
ALC(10%)	484~685	33.2	4517.42	0.997
	690~798	17.9	34.22	0.996
	489~688	40.2	4289.19	0.998
	692~814	20.9	51.85	0.999
	496~699	53.6	8214.27	0.998
	706~829	25.3	85.62	0.997

由表 2 中数据可以看出: 升温速率对活化能值影响不大, 但主要失重区间向高温区移动。催化剂的加入不但使在同一升温速率下的主要失重区间向低温区移动, 而且降低了低温区热解的活化能。但是催化剂提高了高温区的活化能, 说明碳酸钠在低温段促进了碱木质素的热解, 在高温段对热解过程有抑制作

用,增加了焦炭的形成。利用 Coats-Redfern 法处理碱木质素的热解时可以用两段连续一级反应过程来描述,见图3。

在同一升温速率 20 K/min 时,加入催化剂后两段一级反应的转折点向低温区移动,说明催化剂可以降低碱木质素在相同失重率下热解需要的温度,这一点与前面的热重分析得到的结果一致。

### 3 结论

**3.1 碱木质素的热解过程由4个阶段组成,主要热解阶段大约在550~750 K 范围内。随着升温速率的增加,失重主反应阶段向高温侧轻微移动,主反应区间也相应增加。**

**3.2 添加碳酸钠后碱木质素热解的TG曲线“肩部”提前出现,碳酸钠对碱木质素的解聚产生了很强的催化作用,提高了木质素结构单体的生成速度。DTG曲线由原来单峰变为一大一小两个峰。**

**3.3 在主失重区,随着升温速率的上升,最大热解速率对应的温度呈现逐渐升高的趋势。添加碳酸钠后,不同升温速率下最大失重速率对应的温度都降低了,主要热解区向低温区移动,并促进了焦炭的形成。**

**3.4 动力学研究结果表明碱木质素的热解为两段连续一级反应过程,在同一升温速率(20 K/min)时,碳酸钠使两段一级反应的转折点向低温区移动。碳酸钠对碱木质素热解的低温阶段有促进效果而对高温阶段有抑制作用。添加碳酸钠后碱木质素的主热解区活化能降低,有利于热解反应的进行。**

#### 参考文献:

- [1] PAWEL S, STANISLAW L. Pyrolysis kinetics of ehitin by non-isothermal thermogravimetry[J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 433: 200-208.
- [2] 蒋剑春, 沈兆邦. 生物质热解动力学的研究[J]. *林产化学与工业*, 2003, 23(4): 1-6.
- [3] 郑志锋, 黄元波, 蒋剑春, 等. 核桃壳热解行为及动力学研究[J]. *林产化学与工业*, 2010, 30(2): 6-10.
- [4] 郑志锋, 蒋剑春, 戴伟娣, 等. 生物质能源转化技术与应用(III). 生物质热解液体燃料油制备和精制技术[J]. *生物质化学工程*, 2007, 41(5): 67-77.
- [5] RAVEENDRAN K, GANESH A, KHILAR K C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components[J]. *Fuel*, 1996, 75(8): 987-998.
- [6] BILBAO R, MASTRAL J F, ALDEA M E, et al. Kinetic study for the thermal decomposition of cellulose and pine sawdust in an air atmosphere [J]. *Janal Appl Pyrol*, 1997, 39(1): 53-64.
- [7] ORFAO J J M, ANTUNES F J A, FIGUEIREDO J L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model[J]. *Fuel*, 1999, 78(3): 349-358.
- [8] 姚燕, 王树荣, 郑赞, 等. 基于热红联用分析的木质素热裂解动力学研究[J]. *燃烧科学与技术*, 2007, 13(1): 50-54.
- [9] DANIEL M, VANESSA T F, VANESSA F. Activated carbons from lignin; Kinetic modeling of the pyrolysis of kraft lignin activated with phosphoric acid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 106(1): 1-12.
- [10] 宋春财, 胡浩权. 秸秆及其主要组分的催化热解及动力学研究[J]. *煤炭转化*, 2003, 26(3): 91-97.
- [11] 闵凡飞, 张明旭, 陈清如, 等. 新鲜生物质催化热解特性的研究[J]. *林产化学与工业*, 2008, 28(3): 28-34.
- [12] MINOWA T, ZHEN F, OGI T, et al. Liquefaction of cellulose in hot compressed water using sodium carbonate: Products distribution at different reaction temperatures[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1997, 30: 186-190.
- [13] MINOWA T, ZHEN F, OGI T. Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 1998, 13: 253-259.
- [14] 王树荣, 廖艳芬, 文丽华, 等. 钾盐催化纤维素快速热裂解机理研究[J]. *燃料化学学报*, 2004, 32(6): 694-698.
- [15] 叶结旺, 方桂珍, 杜添川. Pd/C 催化下麦草碱木质素与氢气的还原反应[J]. *中国造纸学报*, 2006, 21(1): 73-76.
- [16] 方桂珍, 李丽英, 任世学. 钯/炭(Pd/C)催化剂对碱木质素的活化作用[J]. *中国造纸学报*, 2004, 19(2): 129-133.
- [17] 郭伊丽, 武书彬, 王少光. 碱木质素热解特性的初步研究[J]. *中国造纸学报*, 2007, 22(2): 31-34.
- [18] 廖艳芬, 王树荣, 骆仲泮, 等. 氯化钙催化纤维素热裂解动力学研究[J]. *燃料化学学报*, 2005, 33(6): 692-697.
- [19] 孔晓英, 武书彬, 吴创之, 等. 蔗渣磨木木素(MWL)热解过程的初步研究[J]. *造纸科学与技术*, 2004, 23(1): 46-49.
- [20] SUTTON D, KELLEHE B, ROSS J R H. Review of literature on catalysts for biomass gasification[J]. *Fuel Process Technol*, 2001, 73(3): 155-173.
- [21] COATS A W, REDFERN J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. *Nature*, 1964, 201(4): 68-69.

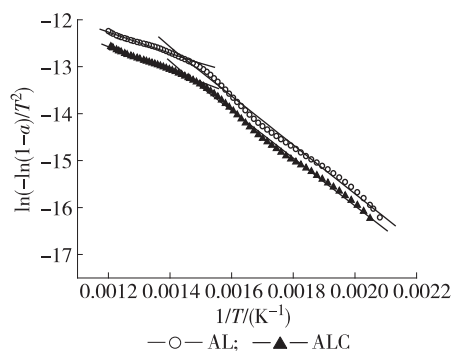


图3 碱木质素热裂解动力学拟合曲线  
Fig. 3 Kinetic fitting curves of alkali lignin pyrolysis