

杨木与甘蔗渣共热解的研究

杨琳¹, 刘莹¹, 杨森², 张璇^{2*}

¹北京市农村发展中心, 北京

²华北电力大学新能源学院, 北京

收稿日期: 2023年6月13日; 录用日期: 2023年7月12日; 发布日期: 2023年7月19日

摘要

本研究利用热重分析仪研究了甘蔗渣和杨木的热解特性, 并分析了混合比例对甘蔗渣和杨木共热解特性的影响, 并利用热裂解仪-气相色谱/质谱联用仪(Py-GC/MS)研究了甘蔗渣和杨木共热解的产物分布。结果表明, 杨木的热解过程主要分为三个阶段, 而甘蔗渣的热解过程则被分为四个阶段。甘蔗渣的添加无法改变起始热解温度但使得最大热解速率对应温度向高温区移动, 这说明共混会延缓纤维素的热解。共混物的半纤维素热解阶段表观活化能相较于杨木和甘蔗渣更高, 这说明共混抑制了半纤维素的热解。而当杨木含量较高的情况下, 纤维素热解活化能最低, 这表明杨木和甘蔗渣共热解的纤维素热解阶段存在协同作用。此外, 杨木和甘蔗渣的共热解还对于醛类化合物的生成具有协同作用, 可以提高其相对含量。

关键词

杨木, 甘蔗渣, 共热解, TGA, 动力学

Study of Co-Pyrolysis Characteristics on Poplar Wood and Bagasse

Lin Yang¹, Ying Liu¹, Sen Yang², Xuan Zhang^{2*}

¹Beijing Rural Development Center, Beijing

²School of New Energy, North China Electric Power University, Beijing

Received: Jun. 13th, 2023; accepted: Jul. 12th, 2023; published: Jul. 19th, 2023

Abstract

In this study, the pyrolysis characteristics of bagasse and poplar were studied by the thermogravimetric analyzer, and the effect of mixing ratio on the co-pyrolysis characteristics of bagasse and poplar was analyzed. The product distribution of co-pyrolysis of bagasse and poplar was studied

*通讯作者。

文章引用: 杨琳, 刘莹, 杨森, 张璇. 杨木与甘蔗渣共热解的研究[J]. 农业科学, 2023, 13(7): 670-676.

DOI: 10.12677/hjas.2023.137092

by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS). The results showed that the pyrolysis process of poplar was mainly divided into three stages, while the pyrolysis process of bagasse was divided into four stages. The addition of bagasse could not change the initial pyrolysis temperature but moved the maximum pyrolysis rate corresponding temperature to a higher temperature area, showing that the blending would delay the pyrolysis of cellulose. The apparent activation energy of the blends in the pyrolysis stage of hemicellulose is higher than that of poplar and bagasse, indicating that the blends inhibit the pyrolysis of hemicellulose. When the content of poplar was high, the activation energy of cellulose pyrolysis was the lowest, which indicated that there was a synergistic effect of the two pyrolyses in the cellulose pyrolysis stage. In addition, the co-pyrolysis of poplar and bagasse also has a synergistic effect on the formation of aldehydes, which can increase their relative content.

Keywords

Poplar Wood, Bagasse, Co-Pyrolysis, TGA, Kinetic

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

为实现“2030年碳达峰，2060年碳中和”的目标，我国亟需减少化石能源的使用，然而我国的主要能源仍是煤，需要提高可再生能源在能耗中的占比。

煤、石油和天然气不止可以用于能源，也可以用于制备化工产品。而生物质作为唯一一种可再生碳源，可以用于代替传统化石能源制备化工产品[1]。生物质制备化工产品的主要形式是热解[2]。王新德等[3]使用碱催化热解甘蔗渣制备2,3-二氢苯并呋喃和苯，最大产率可达14.15%和22.42%。张旭[4]研究了松木和杨木的热解-加氢催化，并用于制备航空煤油。然而，不同的生物质热解特性各不相同，主要受组成成分影响。张梦宁等[5]研究了杨木在低温下热解过程中的有机挥发物释放，发现主要为酚类，其次是酮类、酸类、醇类、醛类。卢辛成等[6]研究了同为木本植物的杉木在低温下的热解特性，发现酸类物质占比最高。事实上，即便是同一种生物质，不同的产地、处理方式、类型和生长阶段同样会有不同的热解特性。郭忠[7]研究了不同种类木质素热解特征及热解产物，发现酸不溶木素、碱木素、磨木木素的热解产物中，500℃下总酚相对含量分别为16.25%、48.96%和62.3%。Yang等[8]对不同生长时期榕树根的热解特性进行了研究，结果表明榕树枝和支柱根的起始热解温度高于气生根和榕树根。Wang等[9]研究了厌氧发酵预处理对杨木木屑的热解特性的影响，发现随着厌氧发酵时间从0天增加到20天，活化能从87.90 kJ·mol⁻¹增加到103.21 kJ·mol⁻¹。而即便是同样的生物质，当其与其他物质交互作用时，往往会改变生物质的热解特性。陈锦中等[10]研究了玉米秸秆与神府煤低温共热解焦油产率，发现玉米秸秆添加量过高时，焦油产率会下降。李翠华等[11]研究了甘蔗渣与褐煤低温共热解产物，发现随着甘蔗渣含量的提高，热解油产率先增大后减小。Li等[12]研究了添加木质素对污泥和纤维素共热解特性的影响，结果表明木质素在低温(<400℃)下与纤维素和污泥的共热解具有协同效应，当污泥：纤维素：木质素的比例为1:1:0.4时，协同效应持续时间较长。Zhao等[13]对小球藻和金藻的共热解特性进行了探讨，结果表明二者在共热解过程中的协同效应不明显。然而，研究人员主要采用热重分析仪对生物质共热解特性进行研究，忽略了生物质共热解的产物分布。本文以杨木、甘蔗渣及其不同比例混合物为原料，利用热重分析仪和Py-GC/MS

系统考察了二者的共热解特性及其热解产物分布, 为实现定向调控生物质热解提供理论依据。

2. 材料与方法

1) 原料

本研究选取从北京购得的杨木和从广西购得的甘蔗渣作为生物质原料。甘蔗渣和杨木的组成成分如表 1 所示。原料在清洗、干燥后粉碎, 筛选粒径小于 100 目的样品颗粒备用。而后按照 2:1 和 1:2 的甘蔗渣: 杨木质量比对样品进行混合并研磨备用。

Table 1. Composition of the sample

表 1. 样品的组成成分

样品	化学组成(wt.%) ^a				
	纤维素	半纤维素	木质素 ^b	提取物 ^c	灰分
甘蔗渣	44.02 ± 1.54	28.91 ± 0.98	19.95 ± 1.92	5.30	1.82 ± 0.02
杨木	46.39 ± 3.11	22.20 ± 1.08	23.90 ± 0.73	3.50	3.10 ± 0.04

注: ^a为数据以标准差的形式呈现; ^b为酸不溶木质素; ^c为通过差减法获得[9] [14]。

2) 热解特性研究

本文所用热重分析仪购自美国 TA Instruments 公司, 型号为 TGA 55。以高纯氮气(99.999%)为载气, 气流量为 50 mL·min⁻¹, 平衡气流量为 10 mL·min⁻¹。利用铂金坩埚称量并盛放样品, 单次实验的样品用量为 10.0 ± 1 mg。起始温度为室温, 升温速率为 20°C·min⁻¹, 热解终止温度为 800°C。

3) 热解动力学研究

本文利用 C-R 法对杨木和甘蔗渣共热解的动力学进行分析[15] [16] [17]。C-R 法动力学分析的公式如下:

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

式中: A 为置前因子;

β 为热重实验的升温速率, 单位为 °C·min⁻¹;

E 为样品的热解活化能, 单位为 kJ·mol⁻¹;

T 为反应温度, 单位为 K;

n 为反应级数;

a 为失重率, 其计算方法如下:

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_f} \quad (2)$$

式中: w_0 为样品的热解起始重量;

w_t 为样品在 t 时刻的重量;

w_f 为样品热解反应结束后的重量。

一般而言, 反应级数在生物质热解过程中为 1。结合其在一般反应中的公式:

$\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]$, 可以得到:

$$\ln\left(-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\right] - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

其中, 当升温速率确定时, 公式中的 $\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\right]$ 和 $\frac{E}{R}$ 均为常数, 故 $\ln\left(-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right) - \frac{1}{T}$ 为线性关系, 由斜率可得 E, 截距可得 A。

4) Py-GC/MS 实验

采用热裂解仪(CDS 6150HP)进行快速热解, 产生的挥发分被传输到 GC/MS (安捷伦, 8860GC System) 中进行在线分析。甘蔗渣、杨木及其不同比例的混合样品在 500℃ 下进行热解, 每次实验所用的样品质量为 0.3 mg, 以为高纯氦气(99.999%)为载气, 热解停留时间为 20 s, 每种样品的实验重复三次取平均值以避免误差。离子色谱柱的柱箱的起始温度为 40℃, 升温速率为 15℃/min, 终温为 280℃, 保温时间为 2 min。利用 NIST 谱库对热解产物的选择性进行分析。

3. 结果与讨论

1) 热解特性分析

甘蔗渣、杨木及其共混物的热重曲线(TG)如图 1 所示, 热重微分曲线(DTG)如图 2 所示。杨木和甘蔗渣的热解特性差异较大, 其中甘蔗渣共有四个失重阶段, 第一阶段(20℃~110℃)失重的主要原因是甘蔗渣中水分被蒸发, 失重率为 4.00%; 第二阶段(250℃~350℃)失重的主要原因是发生了提取物和半纤维素的热解, 失重率为 32.68%; 第三阶段(350℃~410℃)失重的主要原因是发生了纤维素热解, 失重率为 41.56%; 第四阶段(410℃~800℃)失重的主要原因是发生了木质素的热解及残炭的进一步碳化。杨木的失重过程则可分为三个阶段, 其中失水阶段的失重率为 4.27%; 因为杨木中半纤维素的含量相对较低, 其半纤维素和纤维素热解没有明显的分界, 故第二阶段(250℃~410℃)失重的主要原因是发生了提取物、纤维素和半纤维素的热解, 失重率为 68.90%; 第三阶段即碳化阶段的温度范围为 410℃~800℃。各样品的 TG 和 DTG 中均未出现木质素的独立热解峰, 这主要是因为木质素分子本身组成复杂且有明显的无定形结构[18], 致使其热解温度范围较大, 与其他组分的热解峰相互重叠。因此在热重和热重微分曲线中, 木质素的热解只在 400℃ 后有所表现。

由图 1 和图 2 可知, 四种样品的起始热解温度均非常接近, 这可能是因为两者的半纤维素和提取物的含量较为接近。而杨木的最大热解速率对应温度相较于共混物和纯甘蔗渣的最大热解速率对应温度更低, 而其余样品的最大热解速率对应温度则几乎不变。这说明共混会延缓纤维素的热解。由图 1 可以看出, 随着甘蔗渣的含量不断提高, 样品 400℃~800℃ 阶段的失重曲线逐渐与甘蔗渣的热解曲线重合。综上所述, 杨木和甘蔗渣在木质素热解阶段不存在协同作用。

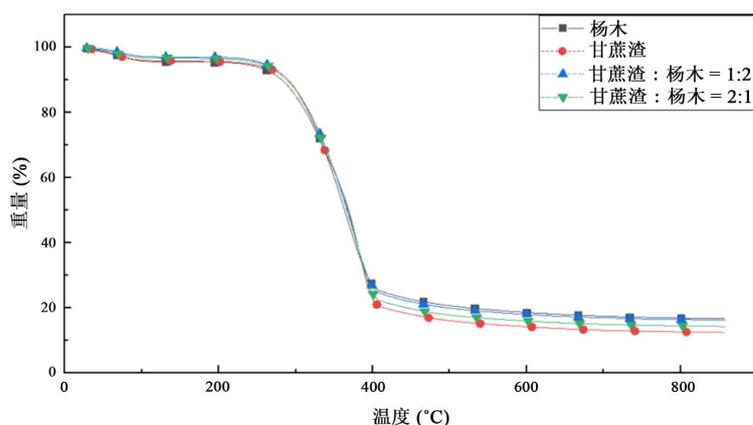


Figure 1. TG of the samples

图 1. 样品的 TG

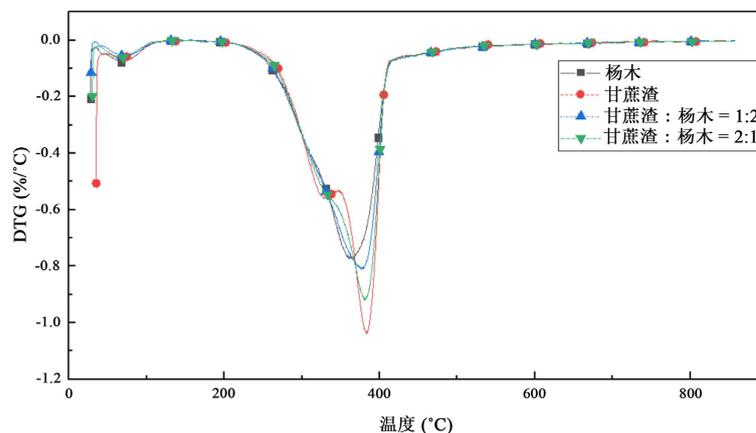


Figure 2. DTG of the samples
图 2. 样品 DTG

2) 热解动力学研究

甘蔗渣、杨木及其混合物的动力学分析如表 2 可知。由表可知，在热解过程的第二阶段，杨木的热解活化能最低，为 $52.94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，而甘蔗渣的热解活化能最高，为 $57.67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，这说明甘蔗渣的半纤维素热解活化能较高。值得一提的是，当将杨木和甘蔗渣进行混合后，该阶段的表现活化能反而升高。因此，杨木和甘蔗渣混合会抑制半纤维素的热解。

第三阶段主要发生在 $350^\circ\text{C}\sim 410^\circ\text{C}$ 之间，纤维素的热解是该阶段主要发生的反应。二者混合可以降低该阶段的热解活化能，而当杨木含量相对较高时，混合物的热解活化能相较于杨木和甘蔗渣均有所降低。这表明，在纤维素热解阶段，在高杨木含量的情况下，二者热解存在协同作用。

Table 2. Pyrolysis kinetics parameters of samples
表 2. 样品的热解动力学参数

样品	第二阶段($250^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$)			第三阶段($350^\circ\text{C}\sim 410^\circ\text{C}$)		
	方程	E ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R^2	方程	E ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R^2
杨木	$y = -6367.6x - 3.1835$	52.94	0.988	$y = -7107.7x - 1.4102$	59.09	0.960
甘蔗渣	$y = -6936.5x - 2.3681$	57.67	0.979	$y = -8175.5 - 0.1564$	67.97	0.991
2:1 ^a	$y = -7002.4x - 2.4357$	58.22	0.988	$y = -7822.9x - 1.0791$	65.04	0.990
1:2 ^a	$y = -7136.6x - 2.2118$	59.33	0.994	$y = -7037.7x - 2.2909$	58.51	0.985

注：^a为甘蔗渣：杨木的比例。

3) Py-GC/MS 结果

甘蔗渣、杨木及其混合物 500°C 下的热解产物分布如表 3 所示。由表可知，不同甘蔗渣：杨木比例样品的热解产物分布差异较大，主要包括五类化合物：酸、酮、醛、酚和呋喃类化合物。在生物质热解过程中，纤维素、半纤维素是醛、酮、酸和呋喃类化合物的主要来源，而木质素则是酚类化合物的主要来源。两种原料中，甘蔗渣的纤维素和半纤维素的总含量较高，而杨木中的木质素含量更高。因此，随着样品中甘蔗渣含量的提高，产物中酸、醛和呋喃类化合物的含量逐渐上升；随着样品中杨木含量的提高，产物中酚类化合物的含量逐渐上升。然而，二者及其共混物的热解产物中，酮类化合物的含量却随

甘蔗渣含量的上升而增加。这是因为酸类脱羧反应是热解过程中酮类的一种来源，而碱/碱土金属会催化羧酸脱羧生成酮类，碱/碱土金属是生物质中灰分的主要组成部分，因此灰分较高的杨木中碱/碱土金属含量更高，进而提高酮类化合物的含量[19]。值得一提的是，热解产物中的醛类化合物随着甘蔗渣含量的提升而先增加后减小，在甘蔗渣和杨木质量比为 2:1 时达到最大，为 6.5%。综上所述，杨木和甘蔗渣的共热解对于醛类化合物的生成具有协同作用，可以提高其相对含量。

Table 3. Product distribution of samples

表 3. 样品的产物分布

序号	名字	产物选择性(%)			
		甘蔗渣	2:1 ^a	1:2 ^a	杨木
1	酸	11.62	9.06	7.53	6.83
	乙酸	1.71	1.64	1.73	1.54
	戊二酸酐	0.92	0.79	0.58	0.49
	5-氧代四氢呋喃-2-羧酸	1.27	0.65	0.38	0.29
	方酸	5.94	4.23	2.32	1.54
	香草酸	1.78	1.75	2.52	2.97
2	醛	6.37	6.5	6.49	5.84
	乙醇醛	2.44	2.44	2.32	2.43
	4-羟基苯甲醛	1.2	0.9	0.45	0
	香草醛	1.27	1.06	1.11	1.06
	丁香醛	1.46	2.1	2.61	2.35
3	呋喃类化合物	20.7	14.78	4.75	1.55
	糠醛	2.13	1.7	1.47	1.41
	2,3-二氢苯并呋喃	18.57	13.08	3.28	0.14
4	酚类	19.31	21.26	26.92	29.74
	苯酚	0.42	1.32	4.38	5.42
	对甲基苯酚	0.81	0.63	0.75	0.55
	2-甲氧基苯酚	1.44	1.64	2.21	2.25
	3-乙氧基苯酚	2.45	3.29	2.62	3.33
	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	8.01	6.16	4.53	3.59
	2,6-二甲氧基苯酚	2.42	3.31	5.66	6.42
	丁子香酚	1.29	1.29	2.17	2.35
5	4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚	2.47	3.62	4.6	5.83
	酮类	3.59	5.14	7.53	8.89
	3-羟基-2-甲基-2-环戊烯-1-酮	0.7	0.75	0.97	1.07
6	3,4-二甲氧基苯乙酮	2.89	4.39	6.56	7.82
	醇类	0.86	1.96	2.07	2.83
7	阿魏醇	0.86	1.96	2.07	2.83
	其他	37.55	41.3	44.71	44.32

注：^a为甘蔗渣：杨木的比例。

4. 结论

本文通过研究不同比例的杨木、甘蔗渣及其共混物的热解特性发现,二者共热解对其热解特性影响显著。一方面,二者共混会提高生物质的热解温度,使得样品的主热解阶段向高温区移动,并抑制其半纤维素的热解,使其热解活化能相较于杨木和甘蔗渣更高;另一方面,杨木和甘蔗渣共热解的纤维素热解阶段存在协同作用,当杨木含量为 66.7 wt% 时,纤维素热解活化能最低。此外,本研究还利用 Py-GC/MS 研究了杨木和甘蔗渣的共热解产物分布,结果表明共热解对于醛类化合物的生成具有协同作用,可以提高其相对含量。

参考文献

- [1] 菅之舆, 崔亚伟. 云南省生物质能利用形式及应用前景[J]. 农业与技术, 2015, 35(23): 23-25, 28.
- [2] 周中仁, 吴文良. 生物质能研究现状及展望[J]. 农业工程学报, 2005, 21(12): 12-15.
- [3] 王新德, 冷帅, 邱会哲, 等. 碱催化裂解甘蔗渣制备 2,3-二氢苯并呋喃和苯[J]. 化工学报, 2014, 65(5): 1667-1672.
- [4] 张旭. 松木和杨木热解-加氢催化制备航空煤油组分油的基础研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 云南师范大学, 2019.
- [5] 张梦宁, 姜志宏, 马中青. 杨木热解过程中的有机挥发物释放[J]. 林产工业, 2018, 45(12): 29-34.
- [6] 卢辛成, 蒋剑春, 孙康, 孙云娟. 热解工艺对木醋液制备及性质的影响[J]. 林产化学与工业, 2018, 38(5): 61-69.
- [7] 郭忠. 不同种类木质素热解特征及热解产物分析[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 中南林业科技大学, 2017.
- [8] Yang, S., Zhao, J., Hu, Z., Li, K. and Wang, T. (2022) Pyrolysis Behaviors during Banyan Root Development. *Industrial Crops and Products*, **176**, Article ID: 114324. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114324>
- [9] Wang, T., Ai, Y., Peng, L., et al. (2018) Pyrolysis Characteristics of Poplar Sawdust by Pretreatment of Anaerobic Fermentation. *Industrial Crops and Products*, **125**, 596-601. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.09.033>
- [10] 陈锦中, 李仁山, 马明明, 等. 玉米秸秆与神府煤低温共热解焦油产率特性影响研究[J]. 当代化工, 2021, 50(9): 2064-2069.
- [11] 李翠华, 何选明, 易霜, 等. 甘蔗渣与褐煤低温共热解产物特性分析[J]. 煤炭转化, 2017, 40(2): 29-35+41.
- [12] Li, B.X. and Wei, W.J. (2016) Effect of Lignin on the Co-Pyrolysis of Sludge and Cellulose. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **38**, 1825-1831. <https://doi.org/10.1080/15567036.2014.964816>
- [13] Zhao, B.W., Wang, X. and Yang, X.Y. (2015) Co-Pyrolysis Characteristics of Microalgae *Isochrysis* and *Chlorella*: Kinetics, Biocrude Yield and Interaction. *Bioresource Technology*, **198**, 332-339. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.021>
- [14] Wang, T., Peng, L., Ai, Y., Zhang, R. and Lu, Q. (2018) Pyrolytic Behaviors of Decoacting Residues of *Rhodiola rosea*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **129**, 61-65. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.12.003>
- [15] Şahin, Ö., Özdemir, M., Aslanoğlu, M. and Beker, Ü.G. (2001) Calcination Kinetics of Ammonium Pentaborate Using the Coats-Redfern and Genetic Algorithm Method by Thermal Analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **40**, 1465-1470. <https://doi.org/10.1021/ie000690f>
- [16] 赵欢欢, 邢文昕, 宋香琳, 等. 玉米秸秆热解特性及动力学分析[J]. 生物质化学工程, 2022, 56(4): 9-14.
- [17] 吴琼. 呼伦贝尔褐煤的热解特性研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西北大学, 2016.
- [18] 孙晨. 机械化学降解木质素及其在药用辅料中的应用研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江工业大学, 2021.
- [19] Pham, T.N., Sooknoi, T., Crossley, S.P. and Resasco, D.E. (2013) Ketonization of Carboxylic Acids: Mechanisms, Catalysts, and Implications for Biomass Conversion. *ACS Catalysis*, **3**, 2456-2473. <https://doi.org/10.1021/cs400501h>