

纤维素热裂解的二次反应研究

王树荣,王健,刘倩,文丽华,方梦祥,骆仲泐,岑可法

(浙江大学热能工程研究所,能源洁净利用与环境教育部国家重点实验室,杭州 310027)

摘要:在热重红外联用分析仪上开展了纤维素的热裂解失重研究,通过对纤维素热裂解的 TG 和 DTG 曲线以及热解产物的红外析出图谱的分析研究,探讨了纤维素热裂解的二次反应过程及机理,并在经典 Broido—Shafizdeh 模型的基础上,提出了改进的纤维素热裂解模型。

关键词:纤维素;热裂解;二次反应

中图分类号: O643.12

文献标识码: A

0 前言

火灾一直是危害人类社会安全重大危害之一,火灾防治已经成为社会安全保障的重要组成部分。热解是可燃物着火及火蔓延的重要先导过程。纤维素作为可燃物的主要组成部分,其热裂解在很大程度上体现了可燃物整体的热裂解特性。国内外已有很多学者对纤维素热裂解过程进行了研究,提出了相应的热裂解模型^[1-4]。其中得到广泛认同的是 Broido—Shafizdeh 模型^[3,4]。该模型将纤维素热裂解过程分为两步。在热裂解初期是一聚合度降低形成活性纤维素的反应过程,后续两平行竞争反应,其中低温有利于焦炭和小分子气体的生成,较高温度则有利于生成以左旋葡聚糖为特征产物的液态挥发份。

此后又有一些研究者对纤维素热裂解产物——焦炭的来源进行了一些探讨^[5,6]。Broido^[4]认为脱水纤维素热裂解生成焦炭、小分子气体与焦油,是一个平行竞争反应。在高温的情况下,纤维素热裂解生成的焦油(左旋葡聚糖)不可能立刻离开焦炭表面,因此在高温的条件下,焦油继续发生二次反应,生成其他物质将是不可避免的。本文针对纤维素二次热裂解的重要性而开展了相应的研究。

因国家 973 项目“火灾可燃物热解动力学和着火

特性研究”的需要,本文选取火灾可燃物的主要成份——纤维素作为研究样品,研究了高温情况下纤维素热裂解的二次反应机理。在前人的研究基础上,提出了改进的纤维素热裂解模型,进而有助于对火灾可燃物着火机理、火蔓延机理和阻燃机理的研究。

1 试验条件和方法

1.1 试验样品

试验样品采用的纤维素是从含纤维素为 99% 的纯棉花中提取出来的。纤维素的灰分小于 0.01%,粒径为 50~61 μm ^[7]。相关的元素和工业分析结果列于表 1 中。

表 1 纤维素的元素分析和工业分析

M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	$Q(\text{MJ/Kg})$	C	H	N	S	O
6.6	0	91.4	2	15.8	42.2	6	0.09	0.01	45.1

1.2 试验方法

实验前,试样先在 353K 条件下干燥 4 小时,以除去自由水。在试验中采用小试样以及小升温速率减少样品内部温度梯度,降低样品温度与线性程序温度的偏差,同时有利于反应产物的扩散。本文采用的试样量都控制在 5mg 以内,升温速率为 5K/min^[8]。

该试验在热天平上将纤维素以 5K/min 的升温

速率下进行无盖(开放)和有盖的对比试验,试验在氮气的氛围下进行。有盖就是在装样品的坩埚加上一个中间有小孔的同等材料的盖子,从而使得轻质气体产物可以较长时间地停留在固体产物表面,加强与固体剩余物发生二次反应。

2 结果和讨论

2.1 热重对比分析结果

热重对比分析的结果对比如图1所示。

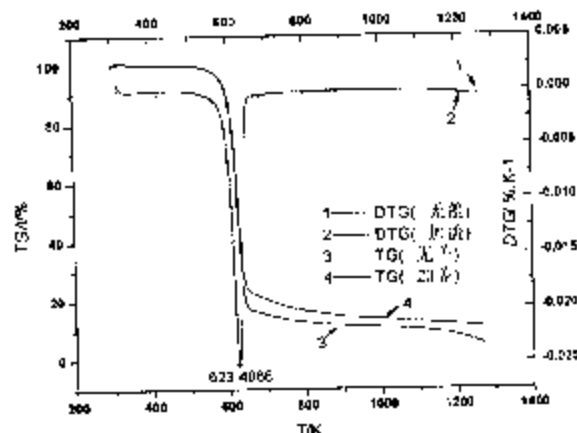


图1 纤维素加盖和无盖试验的结果对比

根据图1的纤维素的热失重曲线,将纤维素热裂

解反应过程按温度范围大致分为二阶段:室温~553K, 553K~693K和693K以后。在反应进行到50min以前,也就是反应温度低于553K的阶段,一部分纤维素通过吸热反应转化为脱水纤维素。无论是DTG所表现的失重速率,还是TG上的焦炭产量,或者是红外色谱分析的几种主要气体产物 CO , CH_4 , CO_2 等均显示加盖对前期反应没有多少影响。

在反应温度超过553K以后,此时纤维素将发生解聚反应,脱除挥发份,同时脱水纤维素进一步裂解反应生成轻质气体和焦炭,这时加盖的影响就非常明显。一次反应产物能否及时地被带离反应区而减少二次热裂解作用,对轻质气体和焦炭之间的竞争反应都有非常明显的影响作用。图1表明加盖以后,焦炭的产率明显提高,800K时从12.67%提高到了16.51%;同时,在81~126min(对应于703~933K)之间, CO , CO_2 和 CH_4 的析出量也明显增多。

2.2 红外产物析出结果对比

加盖前后气体产物的红外分析结果对比如图2(a), 2(b)所示。在图2(a)和图2(b)的三维图上,可以观察到明显有大量的气体析出。在有盖的情况下,纤维素热解析出的气体产量增加。在81~150min之间有二次反应产物大量析出,而在无盖即开放的情况下,只在60min及150min处有大量的气体析出。

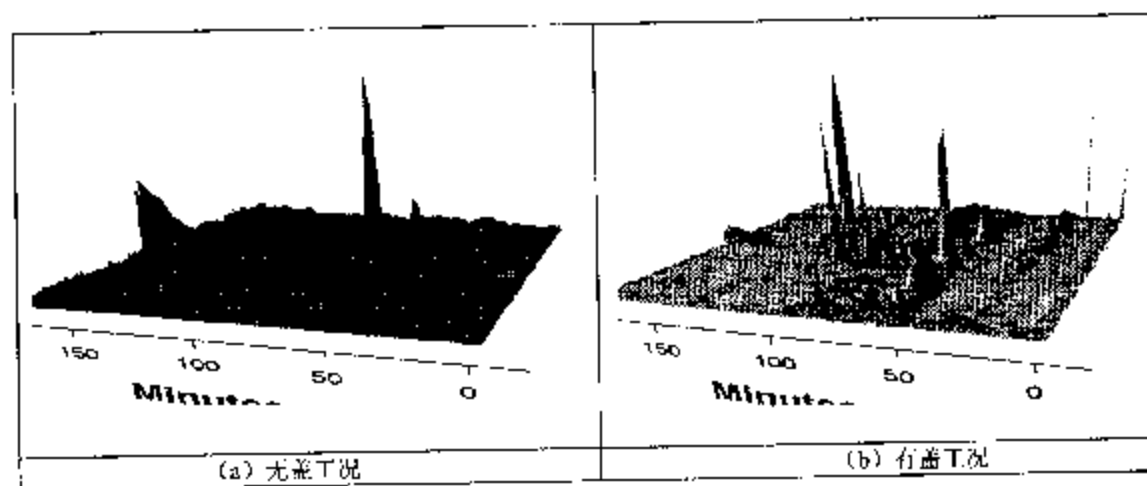


图2 纤维素热解气体析出分布图

从图3(a)和图3(b)的 CO 析出过程图中,可以发现在有盖的情况下, CO 的析出量明显增多,特别是在90~120min之间有一个比较大的析出峰。这说明在原有的纤维素直接裂解成为轻质气体的情况下,还发生了其他类型的反应加速了 CO 的析出。同样,在 CO_2 (图4(a)和图4(b))和乙烯(图5(a)和图5(b))的析出对比图中,分别可以发现在80~130min

之间, CO_2 和乙烯均有一个比较大的析出峰。

由于纤维素结构是由 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ 单体聚合成的,所以纤维素热解生成焦炭并相应地生成一定的轻质气体,这是合理的。实验研究发现,在纤维素低温炭化和高温分解过程中,焦炭的生成总是伴随着 CO , H_2O 的生成。

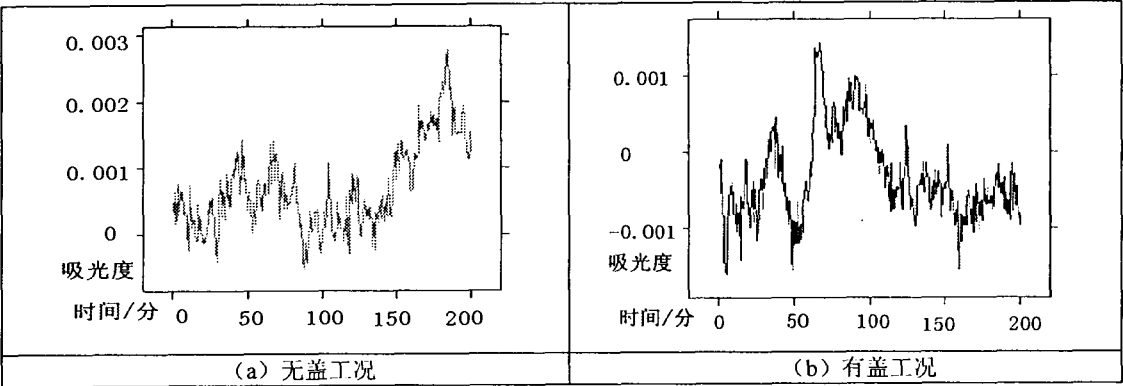


图 3 CO 析出过程图

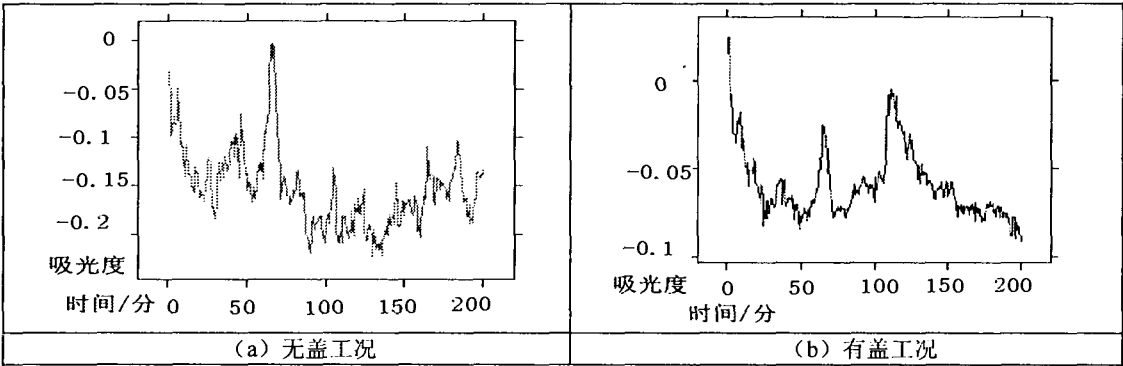


图 4 CO₂ 析出过程图

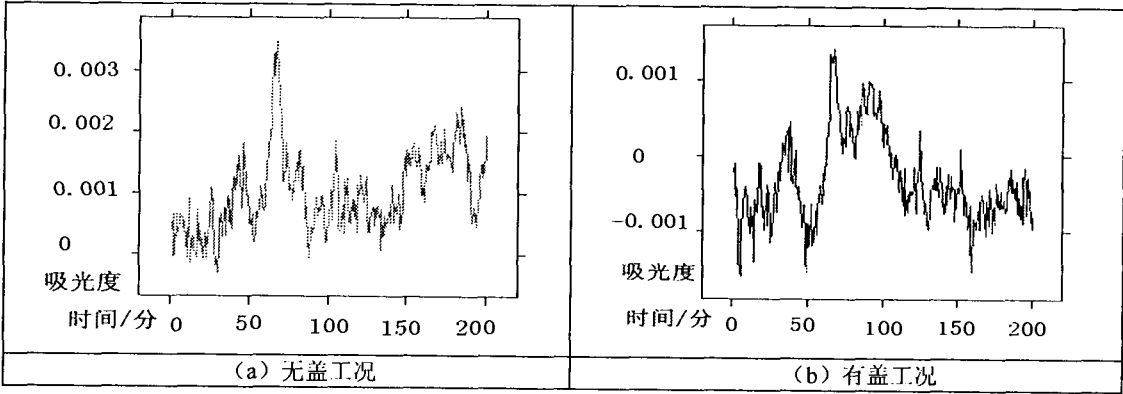


图 5 乙烯析出过程图

2.3 二次反应机理分析

此前一些学者曾对纤维素热裂解过程进行过类似的研究。Travis Fisher 等^[5]发现在载气流速度降低的情况下,焦炭的产率有显著的提升。Varhegyi^[9]发现在有盖的工况下焦炭的产率迅速由 5% 提升为 19%。Antal^[1]的相关试验也验证了这一情况。由此

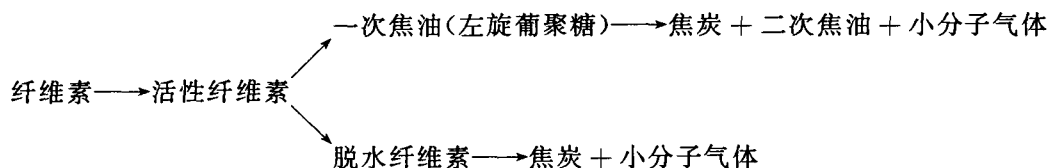
可见,在某些情况下,特别是在高温、长气相停留时间等反应条件下,焦油等挥发份的二次反应也会生成大量的焦炭。

廖艳芬^[10]从纤维素热裂解生成的焦油产率随反应温度的抛物线函数关系的研究也表明二次反应的存在。在通常的反应条件中,由于不可能采用足够小

的颗粒粒径以及无法及时淬冷热解产物,一次产物(焦油)会接触高温焦炭或者是在高温反应条件下发生二次热裂解。二次裂解过程本身包含着一系列复杂的由热分解规律和自由基理论支配的化学键断裂、重组的过程,但总体上来讲降低了反应物质的平均分子量。试验显示轻质小分子气体是二次裂解过程的主要产物。

纤维素常规热裂解实验所得到的粘稠的焦油主要成份为醛类,酮类和苯酚替代物等,而可凝性一次

挥发份冷却得到的液体主要成份为 LG, HAA, Acetol 等,因此可以认为常规热裂解中产生的焦油是一次挥发份进一步裂解,缩合后形成的二次产物,即二次焦油。这样全面的纤维素热裂解二次反应生成了轻质气体、焦炭和二次焦油三种产物^[11]。因而在改进的纤维素热裂解模型中引入二次反应,将 Broido—Shafizadeh 模型^[3,4]进行了一定的改进,提出了改进的纤维素热裂解模型:



3 结论

本文通过对纤维素在无盖(开放)和有盖(封闭)的工况下热裂解过程的研究,得到以下结论:

1)在有盖的工况下,纤维素热裂解产物中小分子气体 CO、CO₂、乙烯的产量和焦炭的产量均有显著的提高。

2)在有盖的工况下,样品在 81~150min 之间析出大量二次反应产物。无盖情况下,只在 60min 及 150min 处有大量气体吸出。这说明焦油发生了二次热裂解反应。

3)将二次反应引入到纤维素热裂解机理模型中,在 Broido—Shafizadeh 热裂解模型的基础上提出了改进的纤维素热裂解模型。

参 考 文 献

- [1] M. J. Antal, Jr, etc. Effects of reactor severity on the gas—phase pyrolysis of cellulose—and kraft lignin—derived volatile matters[J]. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev, 1983,22:366~375.
- [2] Chun. W. C. R., M. Kelbon, etc. Modeling and verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle[J]. Fuel, 1985, 64: 1505~1513.
- [3] Allan. W. Bradbury, Yoshio. Sakai and Fred. Shafizadeh. A kinetic model for pyrolysis of cellulose[J]. Journal of Application of Polym(Sci.), 1979,23:3271~3280.
- [4] A. Broido and M. A. Nolson. Char yield on pyrolysis of cellulose[J]. Combustion and Flame, 1975, 24: 263~268.
- [5] Travis Fisher, Mohammad Hajaligol, Bruce Waymack and Diane Kellogg. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002,62:331~349.
- [6] A. V. Bridgwater and M. L. Cottam. Opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading[J]. Energy & Fuels, 1992,6(2):113~120.
- [7] 杨淑蕙. 植物纤维化学[M]. 北京. 中国轻工业出版社. 2001.
- [8] Mario Lanzetta, Colomba Di Blasi and Federico Buonanno. An experimental investigation of heat—transfer limitations in the flash pyrolysis of cellulose[J]. Ind. Eng. Chem. Res, 1997,36:542~552.
- [9] G. Varhegyi, M. J. Antal, etc. Simultaneous thermogravimetric—mass spectrometric studies of the thermal decomposition of biopolymers. 1. Avicel cellulose in the presence and absence of catalysts[J]. Energy & Fuels, 1988,2:267~272.
- [10] 廖艳芬. 纤维素热裂解机理试验研究[D]. 浙江大学, 2003.
- [11] A. V. Bridgwater, etc. Principles and practice of biomass fast pyrolysis process for liquids[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999,51:3~22.

Research on Secondary Reaction during Cellulose Pyrolysis

WANG Shu-rong, WANG Jian, LIU Qian, WEN Li-hua,
FANG Meng-xiang, LUO Zhong-yang, CEN Ke-fa

(Clean Energy and Environment Engineering Key Lab of MOE,
Institute for thermal power engineering, Zhejiang University, Hang Zhou 310027, China)

Abstract: This paper gives the researches on the pyrolytic cracking theory of cellulose. Through analyzing of the curves of TG and DTG analysis and IR spectrum, we investigate in the process and theory of cellulose pyrolysis, and put forward a new—advocated cellulose pyrolysis model based on the classical Broido—Shafizadeh cellulose pyrolysis model.

Key words: cellulose; pyrolysis; quadric reaction