

花生壳的热重-质谱分析及其反应动力学

姚锡文, 许开立, 闫放, 王贝贝
(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819)

摘 要: 采用热重-质谱联用(TG-MS)研究了氮气气氛中花生壳在不同升温速率(5, 10 和 20 °C/min)下的热解行为, 分析得到了花生壳热裂解过程产生的小分子气相产物(CO_2 , CH_4 , H_2 , CO)随温度和升温速率变化的释放规律. 结果表明: 花生壳热裂解过程分为四个阶段, 升温速率越大, 花生壳热解的失重温度区间越宽, 最大热解速率峰越陡峭. 应用 Flynn-Wall-Ozawa 法得出花生壳热裂解过程不同转化率(0.2~0.8)下的活化能在 57.3~88.6 kJ/mol 范围内. 结合 Achar 微分法和 Coats-Redfern 积分法确定了该反应过程的机理函数表达式, 将 30 种常用机理函数一一代入得出花生壳热裂解机理的最概然函数为球形对称的三维扩散 Jander 方程, 反应级数为 2 级.

关 键 词: 花生壳; 热解; 热重-质谱; 动力学分析

中图分类号: S 216

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)12-1761-05

Thermogravimetric-Mass Spectrometry Analysis and Pyrolysis Kinetic of Peanut Shell

YAO Xi-wen, XU Kai-li, YAN Fang, WANG Bei-bei

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: XU Kai-li, E-mail: kaili_xu@aliyun.com)

Abstract: In the nitrogen atmosphere, simultaneous thermogravimetric-mass spectrometry (TG/MS) was used to study the pyrolysis behavior of peanut shell at different heating rates (5, 10 and 20 °C/min), and with the change of temperature and heating rates, the release rule of small molecule gas (CO_2 , CH_4 , H_2 , CO) product was obtained by mass spectrometry analysis. Results showed that four stages appeared during pyrolysis process of peanut shell. Moreover, the greater the heating rate, the wider the weightlessness temperature range, and the steeper the maximum pyrolysis rate peak. The activation energy of peanut shell under different weight loss rates (0.2~0.8) ranged in 57.3~88.6 kJ/mol by Flynn-Wall-Ozawa method. With Achar differential method and the Coats-Redfern integral method, it could be determined that pyrolysis process of peanut shell accords with the Jander equation after calculating 30 kinds of common mechanism function one by one, the reaction mechanism was three-dimensional uniformly spherical diffusion control. The reaction order was 2.

Key words: peanut shell; pyrolysis; thermogravimetric-mass spectrometry; kinetics analysis

能源短缺与环境污染已然成为当今世界必须直面的两大难题, 作为一种可再生的清洁能源, 生物质能因其具有分布广、产量大、可储存、可再生、低灰分和碳循环等优点而受到广泛关注. 花生是我国的主要油料作物之一, 大量剩余的花生壳除了少部分被用作饲料、燃料、化工原料外, 大部分

被丢弃, 造成花生壳资源的极大浪费.

生物质热解气化是农林废弃物向清洁燃气转化的关键技术, 产生的合成气可替代天然气等化石燃料, 实现燃气、热能和电能的供给^[1]. 热解是一种高效的热化学转化技术, 生物质通过热解可以转化为富氢气体、焦油和焦炭^[2]. 近年来, 国内

收稿日期: 2014-11-06

基金项目: 农业部农村能源综合建设资助项目(2014-28); 辽宁省自然科学基金资助项目(2013020137).

作者简介: 姚锡文(1987-), 男, 山东五莲人, 东北大学博士研究生; 许开立(1965-), 男, 山东郓城人, 东北大学教授, 博士生导师.

外学者对农林废弃物及残余物的热解报道较为广泛,但是对于花生壳在热化学转换方面的研究较少.花生壳中含有大量的可降解有机质,降解过程中主要产生可燃性气体等燃料.

为了充分利用花生壳生物质资源,本研究采用同步热分析仪对花生壳样品进行热重分析,分析不同升温速率下花生壳的热解特性及动力学参数,并与质谱仪联用进一步分析热解气相产物随温度和升温速率变化的规律.该研究可为将大量

花生壳资源转化为可利用的清洁能源提供参考.

1 实 验

1.1 实验原料

实验样品采用沈阳市农村的花生壳,实验分析前先将样品在自然条件下风干,并通过粉碎机粉碎,过 100 目筛子(粒径 ≤ 0.154 mm).花生壳的工业分析、元素分析和组分分析见表 1.

表 1 实验样品的工业分析、元素分析和组分分析

Table 1 Proximate analysis, ultimate analysis and componential analysis of experiment samples

样品	w/%				w _{daf} /%					w _{ad} /%		
	V _{ad}	M _{ad}	FC _{ad}	A _{ad}	C	H	O	N	S	纤维素	半纤维素	木质素
花生壳	67.86	4.67	19.18	8.29	46.41	6.32	44.01	1.14	0.31	34.6	19.2	30.5

1.2 实验仪器

采用德国 NETZSCH 公司生产的 STA449 F3 型同步热分析仪(-150 $^{\circ}\text{C}$ \sim $1\,650$ $^{\circ}\text{C}$)对花生壳进行热重实验,并与 QMS 403D 型质谱仪(质量范围:1~300 amu,离子源:电子冲击,特殊交叉射线)联用连续监测气相产物(CH_4 , CO_2 , H_2 , CO)随温度和升温速率变化的离子流强度曲线.

1.3 实验过程

称取约 5 mg 试样放入炉体中的 DSC - cp 高精度试样支架上,加上有孔的坩埚盖,通入流量为 30 mL/min 的高纯氮气,约 30 min 将加热区的空气驱赶干净.升温速率分别为 5, 10, 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,初始温度为室温,终止温度为 1 200 $^{\circ}\text{C}$,实验压力为 101 325 Pa.加热试样,使试样在惰性气氛中完成热解.

右,约占总失重的 80%~85%,从 DTG 看出,在约 345 $^{\circ}\text{C}$ 出现最大失重速率.

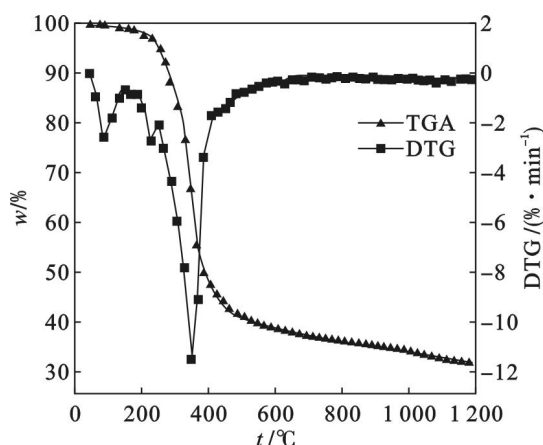


图 1 花生壳热解 TG-DTG 曲线($\beta=20$ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Fig. 1 TG-DTG curves of peanut shell ($\beta=20$ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

2 实验结果与讨论

2.1 花生壳的热解失重曲线分析

图 1 是升温速率 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时花生壳的热解失重(TG)和微商失重曲线(DTG).从图 1 看出,花生壳的热解过程可以划分为四个阶段.第 I 阶段位于室温至 120 $^{\circ}\text{C}$ 之间,该阶段为失水干燥阶段,对应 DTG 曲线在 100 $^{\circ}\text{C}$ 出现一个明显的肩状峰.120~200 $^{\circ}\text{C}$ 是花生壳热解的第 II 阶段,该阶段出现微失重,主要是因为试样内部发生了少量高聚物解聚、重组以及玻璃化转变.

第 III 阶段是 200~450 $^{\circ}\text{C}$ 之间,是花生壳失重的主要阶段,温度升高,纤维素、半纤维素迅速裂解生成大量的小分子气体和大分子可冷凝挥发而造成失重,该反应阶段的失重量为 58% 左

450 $^{\circ}\text{C}$ 以后为第 IV 阶段,属于炭化阶段,失重较轻微,木质素热解发生在 200~500 $^{\circ}\text{C}$ 的宽广范围内,该阶段木质素裂解会生成较多的焦炭.

2.2 不同升温速率对热解特性的影响

图 2 是升温速率分别为 5, 10 和 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 下花生壳热解的失重曲线和微商失重曲线.

从图 2a 的 TG 曲线可知,花生壳热解过程的总失重随升温速率的增大而提高,升温速率为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的失重率约为 66.62%,而 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时的失重率则分别提高到 68.45% 和 69.37%,说明提高升温速率,有助于花生壳中挥发分的析出,且升温速率越大,热解达到相同的温度所需时间缩短,受传热的影响,反应程度降低,导致花生壳热解初始温度提高.

从图 2b DTG 曲线看出,不同升温速率热解

的初始阶段都存在一个肩状峰,该峰值主要是水分的析出或蒸发引起.升温速率越大,最大失重速率峰越陡峭,相应的峰温越滞后,这是因为升温速率影响到外层试样与内部间的传热差和温度梯度,导致热滞后现象加重,曲线向高温侧移动.

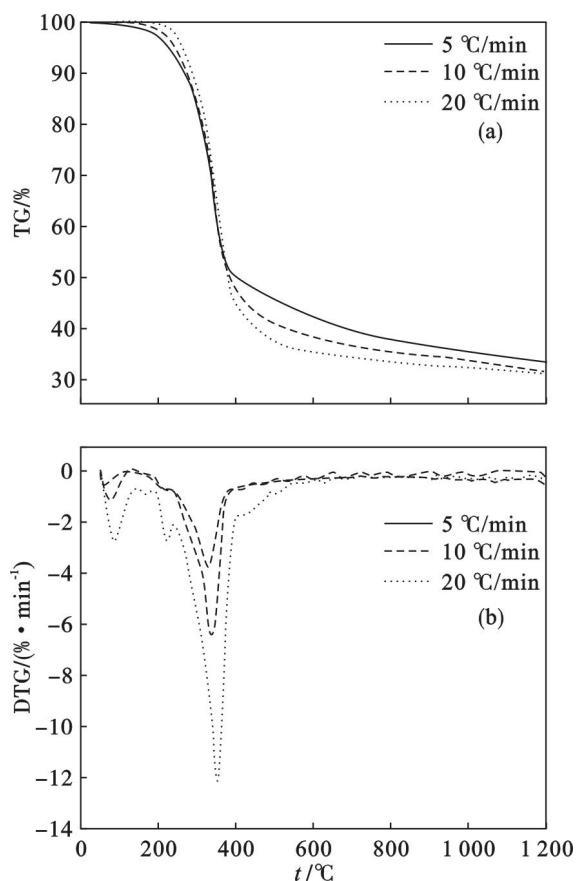


图 2 不同升温速率热解 TG 和 DTG 随温度变化曲线
Fig. 2 TG & DTG curves at different heating rates
(a)—TG 曲线; (b)—DTG 曲线.

2.3 温度和升温速率对气相产物的影响

以升温速率分别为 10 °C/min 和 20 °C/min 时花生壳热解过程小分子气体的释放特性为例进行分析.图 3 是花生壳热解释放的小分子气体 (CO_2 , CH_4 , H_2 , CO) 随温度的变化规律.

从图 3 可以看出,热解过程中 CH_4 , CO_2 的析出都是单峰曲线, H_2 在 350 °C 出现一个明显的减弱峰, CO 的析出未见析出峰. 20 °C/min 时 CO 的释放强度高于 10 °C/min, 而 CH_4 , CO_2 和 H_2 在 10 °C/min 下的析出量略高于 20 °C/min.

从组分热裂解角度分析,纤维素和半纤维素热解时产生的小分子气体产物 CO 和 CO_2 的产量远高于 CH_4 和 H_2 , 而木质素裂解生成的小分子气体有 CO , CO_2 , CH_4 和 H_2 等.

1) 在低温热解阶段,纤维素热解产生的 CO_2

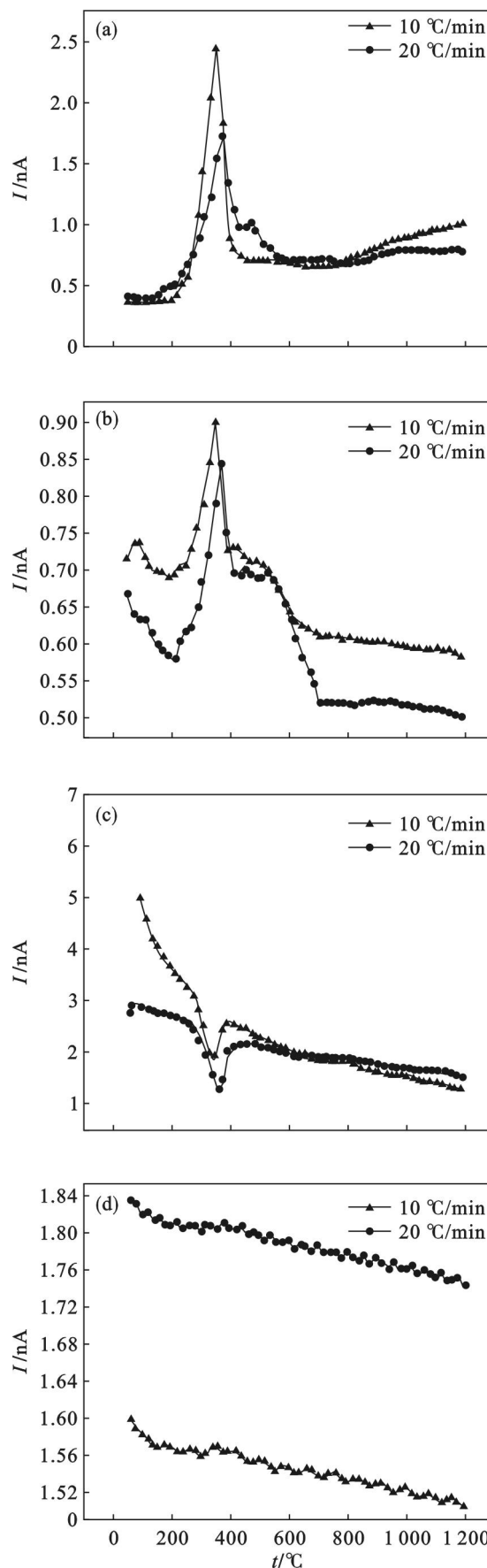


图 3 不同升温速率下 CO_2 , CH_4 , H_2 和 CO 的释放规律
Fig. 3 CO_2 , CH_4 , H_2 and CO release against temperature with heating rate during peanut shell pyrolysis
(a)— CO_2 ; (b)— CH_4 ; (c)— H_2 ; (d)— CO .

主要发生在低温段;中温阶段 230 ~ 430 °C 是半纤维素热解的主要阶段,半纤维素热裂解产生的 CO₂ 主要与 O-酰基生成的乙酸和 4-O-甲基葡萄糖醛酸的脱羧基反应有关^[3],而高温热解阶段,木质素中的羧基断裂也会释放少量的 CO₂.

2) CH₄ 主要来自木质素热解,从图 3 看出,第一个析出峰在 360 ~ 380 °C 之间,强度较高,主要来自苯丙烷侧链的断裂及苯环上甲氧基官能团的去甲基化反应^[4],第二个峰出现在 450 °C 左右,强度相对较低,可能是由于芳香环破裂产生.

3) H₂ 主要来源于纤维素的热解,在 120 ~ 230 °C 之间,纤维素发生预裂解,高分子内的氢键断裂生成大量氢气,Avni 等^[5]认为 H₂ 的释放可能来自三次反应,涉及苯环中强键断裂与重排.

4) CO 析出范围较广,纤维素热裂解时大量羟基的存在和脱水反应为形成羰基提供了条件^[6],当不稳定羰基在较高温度或较长停留时间作用下会通过重整和异构化反应断裂生成 CO;半纤维素热裂解过程 CO 来自挥发分的二次裂解.

3 热解动力学分析

3.1 FWO 法求解活化能

本文采用等转化率法中的 FWO 法^[7]对花生

壳的热解反应进行动力学计算. 该法避免了因机理函数的假设不同而带来的误差. 在不同转化率 (0.2 ~ 0.8) 下,由 FWO 法求得的 lgβ 与 1/T 的线性关系如图 4 所示.

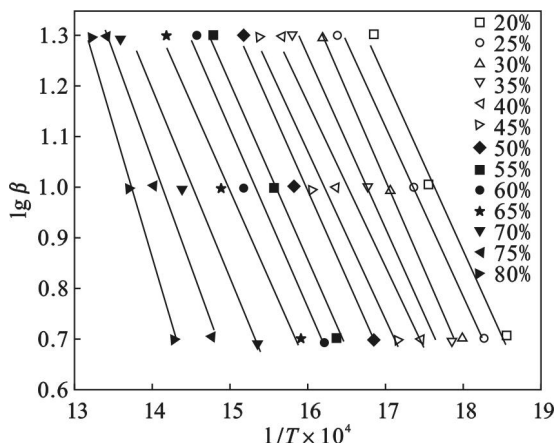


图 4 FWO 法对 lgβ - 1/T 的线性关系拟合
Fig. 4 The linear fitting results of lgβ vs 1/T by FWO method

由图 4 看出,运用 FWO 法进行拟合,lgβ 与 1/T 的拟合结果较好. 通过不同转化率下拟合曲线的斜率及截距得到花生壳热解的活化能 E 及相关系数 r ,结果见表 2. 从表 2 看出,FWO 法得到的 lgβ 与 1/T 的相关系数 $r > 0.99$,说明 FWO 法计算花生壳的活化能比较准确,置信度较高.

表 2 Flynn - Wall - Ozawa 法计算得到活化能 E 及相关系数 r
Table 2 The calculation results of E and r by FWO method

$\alpha/\%$	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	r	$\alpha/\%$	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	r
20	58.309 8	-0.993 27	55	64.177 3	-0.999 45
25	59.273 9	-0.999 35	60	64.870 9	-0.995 73
30	59.699 0	-0.998 56	65	65.407 6	-0.996 09
35	60.681 5	-0.993 67	70	66.865 2	-0.993 56
40	62.307 0	-0.994 78	75	75.478 4	-0.993 22
45	63.584 3	-0.993 50	80	88.614 3	-0.997 25
50	63.606 6	-0.998 32			

3.2 机理函数的推断

由表 3 看出,FWO 法求得花生壳的活化能最大值与最小值相差约 30.3 kJ/mol,在不同转化率下变化较大,简单的机理函数不能描述其热解过程. 本文结合 Achar^[8]微分法和 Coats - Redfern^[9]积分法来对花生壳的非等温动力学数据进行分析,选用文献[10]中的 30 种常见的机理函数,通过动力学模型得到各机理函数的微分式 $f(\alpha)$ 和积分式 $g(\alpha)$. 若 $f(\alpha)$ 和 $g(\alpha)$ 选择合理,这两个方程求得 E 和 A 值则应相近,由此得出花生壳的

最概然机理函数.

Achar 微分法:

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dTf(\alpha)} \right] = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT}. \quad (1)$$

Coats - Redfern 积分法:

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

式中: α 为失重率,%; $f(\alpha)$ 为函数的微分形式; $g(\alpha)$ 为函数的积分形式; T 为温度, K; A 为频率因子, s^{-1} ; R 为气体常数, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; β

为升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; E 为活化能, kJ/mol .

以升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时花生壳的热解为例, 将所列的 30 种机理函数的微分式 $f(\alpha)$ 和积分式 $g(\alpha)$ 分别代入 Achar 方程和 Coats - Redfern 方程, 以 $1/T$ 为横坐标, 分别以 $\ln(d\alpha)/[dTf(\alpha)]$ 和 $\ln[g(\alpha)/T^2]$ 为纵坐标作图, 依据拟合直线的斜率和截距分别求出 E 值和 A 值.

比较微分法和积分法的计算结果, 从相关系

数 $r > 0.98$ 和 $E \approx E_{\text{Ozawa}}$ 双重考虑, 推断花生壳的最概然机理函数是球形对称的三维扩散 Jander 方程, 积分形式 $g(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$, 微分形式 $f(\alpha) = (2/3)(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$, 反应级数 $n = 2$. 微分法和积分法得到的动力学参数见表 3. 由表 3 可知, 利用该机理函数的微分法和积分法求得的 E, A 值较为接近, 并且与 FWO 法计算出的活化能比较接近, 线性相关性好.

表 3 Achar 法和 Coats - Redfer 法求得花生壳不同升温速率下的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of peanut shell of different heating rates by Achar and Coats-Redfern methods

升温速率 $\beta/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	微分 Achar 法			积分 Coats - Redfern 法		
	频率因子 A/s^{-1}	活化能 $E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	相关系数 r	频率因子 A/s^{-1}	活化能 $E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	相关系数 r
5	5.89×10^8	55.34	-0.996 7	4.72×10^3	52.57	-0.998 3
10	7.43×10^8	58.29	-0.992 4	8.25×10^3	56.34	-0.997 6
20	8.96×10^8	61.53	-0.998 8	9.31×10^3	59.18	-0.994 9

4 结 论

1) 花生壳的热解全过程可划为四个阶段. $200 \sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是花生壳热解失重的主要阶段, 该阶段的失重量为 58% 左右, 约占热解全过程总失重的 80% ~ 85%, 最大热解速率出现在 $342\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右.

2) 花生壳热解过程中 CH_4, CO_2 的析出都是单峰曲线, H_2 在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 有明显的减弱峰, 而 CO 的析出未出现明显的析出峰.

3) 不同升温速率下各气体的析出趋势基本一致, 对 CO 而言, 升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时的释放强度高于 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 说明较高的升温速率有助于 CO 析出, 对 CH_4, CO_2 和 H_2 来说, 在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 条件下, 其析出量略高于 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

4) 应用 FWO 法得出花生壳不同转化率下的活化能为 $57.3 \sim 88.6\text{ kJ}/\text{mol}$. 结合 Achar 微分法和 Coats - Redfern 积分法推断出其机理函数为球形对称的三维扩散 Jander 方程, 反应级数为 2 级.

参考文献:

[1] 董玉平, 郭飞强, 董磊, 等. 生物质热解气化技术[J]. 中国工程科学, 2011, 13(2): 44 - 48.
(Dong Yu-ping, Guo Fei-qiang, Dong Lei, et al. Study on trend of biomass gasification [J]. *Engineering Sciences*, 2011, 13(2): 44 - 48.)

[2] 方曹明, 范浩杰, 王杰. 生物质热解过程气体产物释放特性的研究[J]. 锅炉技术, 2010, 41(2): 71 - 74.
(Fang Cao-ming, Fan Hao-jie, Wang Jie. Study on release characteristics of gaseous products during biomass pyrolysis process[J]. *Boiler Technology*, 2010, 41(2): 71 - 74.)

[3] Banyasz J L, Li S, Lyons-Hart J L, et al. Cellulose pyrolysis: the kinetics of hydroxyacetaldehyde evolution[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, 57(2): 223 - 248.

[4] Fisher T, Hajaligol M, Waymack B, et al. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2002, 62(2): 331 - 349.

[5] Avni E, Coughlin R W, Solomon P R, et al. Mathematical modeling of lignin pyrolysis[J]. *Fuel*, 1985, 64(11): 1495 - 1501.

[6] Yang H, Yan R, Chen H, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. *Fuel*, 2007, 86(12): 1781 - 1788.

[7] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38: 1881 - 1886.

[8] Achar B N, Brindley G W, Sharp J H. Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes (III): applications and limitations of dynamic methods [C]// *Proceedings of International Clay Conference*. Jerusalem, 1996: 67 - 73.

[9] Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. *Nature*, 1964, 201: 68 - 69.

[10] 胡荣祖, 高胜利, 赵风起. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 138, 151 - 155.
(Hu Rong-zu, Gao Sheng-li, Zhao Feng-qi. Thermal analysis kinetics[M]. Beijing: Science Press, 2008: 138, 151 - 155.)