

文章编号: 1006-3080(2019)05-0711-08

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20180716007

低次烟叶热解特性及动力学机理函数

陆炳祥, 张德祥

(华东理工大学能源化工系, 煤气化及能源化工教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要: 采用固定床管式反应器, 考察了热解温度对低次烟叶热解产物产率、组成的影响。利用热重分析仪, 在不同的升温速率下对低次烟叶的热失重行为进行了研究, 运用 Coats-Redfern 积分法、Flynn-Wall-Ozawa(FWO)积分法, 结合双外推法确定其动力学机理函数。实验结果表明: 随温度升高, 热解油产率先增大, 在 400 °C 达到最大, 为 26.93%, 然后开始下降; 热解气产率不断增大; 焦炭产率不断下降。热解油主要由酮类、酚类、呋喃类和含氮杂环化合物组成, 热解气主要由 CO、CO₂ 组成。低次烟叶的热解过程可以分为脱水干燥、快速热解和炭化 3 个阶段。主要热解区间第 1 段($T_0 \sim T_{\max}$)的最概然机理函数为 D3(Jander 方程), 第 2 段($T_{\max} \sim T_f$)最可能的机理函数为 D4(G-B 方程)。

关键词: 低次烟叶; 热解; 双外推法; 机理函数

中图分类号: TK6

文献标志码: A

随着社会经济的快速发展, 化石能源的需求日益增加^[1]。然而, 由于化石燃料资源的减少和对环境造成的破坏, 人们希望找到一种可替代的清洁能源^[2]。生物质来源广, 储量丰富, 被认为是一种很有潜力的可再生能源, 已经受到越来越多的研究者的关注^[3-4]。生物质热解是一种具有前景的热化学转化技术, 可以获得热解油、焦炭和热解气^[5]。

我国是烟草种植和生产大国, 烟叶产量为 450 万吨 ~ 500 万吨^[6], 在烟草的收获和加工过程中, 产生的不能用于卷烟行业的烟草废弃物约占 25%, 如烟梗、碎烟片和烟末(本文统称为低次烟叶)等^[7]。它们很大一部分被直接销毁或丢弃, 这样处理不仅浪费资源还会对土壤环境造成污染^[8]。低次烟叶作为一种独特的生物质原料, 若通过热解对其进行能源化利用, 变废为宝, 对于低次烟叶的高值化利用具有重要的意义。热解动力学模型的研究, 为热解工艺的优化提供了重要的基础数据, 有助于更好地描述实际的热转化过程并设计更高效的反应器^[9]。热重分析法(TGA)广泛用于生物质热解动力学研究, 预测反应的表观活化能、指前因子和机理函数^[10]。

Cardoso 等^[11]在 5、10、15、20、25 K/min 这 5 种不同的升温速率下分析了烟草废料的热解行为, 并运用经典的单步反应模型 Ozawa 和 Starink 动力学方程, 推断出了活化能大小。Gao 等^[6]利用热重分析法, 以 10 °C/min 从室温升至 700 °C, 采用 Coats-Redfern 积分法, 根据线性相关性, 得出了烟叶在 200 ~ 280 °C 和 280 ~ 350 °C 这两段最合适的反应机理函数。

为了系统地研究低次烟叶的热解特性, 本文将固定床热解和热重分析相结合, 首先探讨了热解温度对低次烟叶热解产物产率、组成的影响, 然后研究了升温速率对热解过程的影响, 并运用 Coats-Redfern 积分法和 FWO(Flynn-Wall-Ozawa)积分法公式, 根据线性相关系数大小, 结合双外推法, 确定热解反应机理函数, 获得了相应的动力学参数。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验用的低次烟叶是由某中烟工业有限责任公司提供的碎烟片, 经过粉碎, 再过 150 μm(100 目)标

收稿日期: 2018-07-16

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2011CB201304)

作者简介: 陆炳祥(1992-), 男, 安徽安庆人, 硕士生, 研究方向为能源化工。E-mail: bingxianglu@163.com

通信联系人: 张德祥, E-mail: zdx@ecust.edu.cn

引用本文: 陆炳祥, 张德祥. 低次烟叶热解特性及动力学机理函数[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2019, 45(5): 711-718.

Citation: LU Bingxiang, ZHANG Dexiang. Characteristics and Kinetics Mechanism Function of Pyrolysis of Low-Grade Tobacco[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2019, 45(5): 711-718.

准筛,备用。工业分析按照 GB/T28731—2012 进行测定,利用德国 Elementar 公司的 Vario MACRO cube 全自动元素分析仪进行元素分析,氧含量由差

减法计算得出,结果如表 1 所示。由表 1 可知,低次烟叶的挥发分高达 84.45%,预示着比较容易热解;氧含量较高,推测热解会生成较多的含氧化合物。

表 1 低次烟叶的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and element analysis of low-grade tobacco

$w(\text{Proximate})/\%$				$w(\text{Element})/\%$				
M_{ad}	A_{d}	V_{daf}	FC_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	S_{daf}	O_{daf}
13.66	9.88	84.45	15.55	48.45	6.54	2.05	0.33	42.63

ad—Air dry basis; d—Dry basis; daf—Dry ash free basis; M—Moisture; A—Ash; V—Volatile matter; FC—Fixed carbon

1.2 固定床热解实验

1.2.1 实验方法 固定床热解实验装置示意图如图 1 所示。热解使用高纯氮气(纯度为 99.999%)作为载气,流量为 100 mL/min,热解开始前先吹扫 5 min 置换掉空气,以确保实验在惰性气氛下进行。准确称取低次烟叶样品约 8 g,置于预先灼烧并称重的石英舟中,待炉温稳定在设定值时,迅速将石英舟推入炉膛中间位置的恒温区,热解时间为 15 min。采用二级冷凝系统(冰水混合物和 0 °C 的冷阱)将可冷凝性挥发分充分冷凝,不可冷凝性气体用集气袋收集后待测。

1.2.2 热解产物产率计算方法 热解液相产物质量、固体残留物质量直接通过热解前后质量差得出,热解气产率通过差减法,采用甲苯夹带法^[12]测定液相产物中水分含量。各产物产率均以干燥无灰基为基准计算,具体的各产物产率计算公式如下所示:

$$Y_{\text{py-oil}} = \frac{m_1 - V_{\text{H}_2\text{O}}\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{m(100 - M_{\text{ad}} - A_{\text{ad}})/100} \times 100\% \quad (1)$$

$$Y_{\text{py-H}_2\text{O}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}\rho_{\text{H}_2\text{O}} - m \times M_{\text{ad}}/100}{m(100 - M_{\text{ad}} - A_{\text{ad}})/100} \times 100\% \quad (2)$$

$$Y_{\text{char}} = \frac{m_{\text{residues}} - m \times A_{\text{ad}}/100}{m(100 - M_{\text{ad}} - A_{\text{ad}})/100} \times 100\% \quad (3)$$

$$Y_{\text{py-gas}} = 100 - Y_{\text{py-oil}} - Y_{\text{py-H}_2\text{O}} - Y_{\text{char}} \quad (4)$$

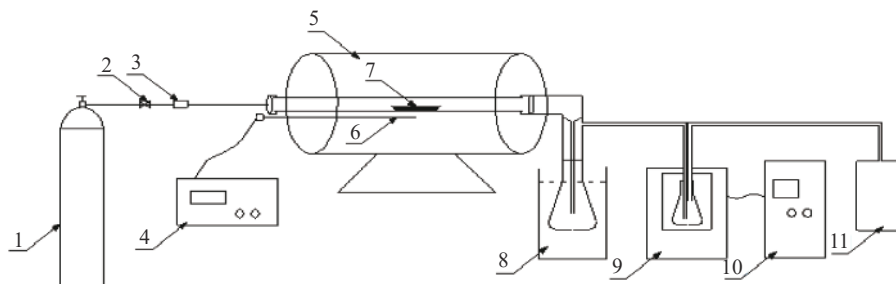
式中: $Y_{\text{py-oil}}$ 为热解油产率,%; $Y_{\text{py-H}_2\text{O}}$ 为热解水产率,%; Y_{char} 为焦炭产率,%; $Y_{\text{py-gas}}$ 为热解气产率,%; m 为实验样品的质量, g; m_{residues} 为石英舟中固体残留物质量, g; m_1 为液相产物质量, g; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ 为液相产物中水的体积, mL; $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水的密度,为简化计算,室温下水的密度按 0.998 g/cm³ 计算。

1.2.3 热解油、热解气组成分析 热解油组成利用 Agilent 7890A/5975C 气质联用仪 (GC-MS) 分析,色谱柱型号为 HP-5MS, 尺寸为 30 m×250 μm×0.25 μm。柱箱程序升温:起始温度为 60 °C,保持 2 min,然后以 3 °C/min 升温速率(β)升至 150 °C,然后以 10 °C/min 升温速率(β)升至 300 °C,保持 1 min。气相色谱仪 (GC) 自动进样,进样量 1 μL,分流体积比为 100:1,载气为高纯氮气,流量为 1 mL/min,检测器为氢火焰离子化检测器 (FID)。质谱与色谱的连接口温度为 280 °C,电离方式为电子电离 (EI),能量为 70 eV,离子源温度 250 °C,扫描范围 (m/z) 为 33~500,谱库为 NIST08。

热解气体组成利用 GC126 气相色谱仪(上海仪电分析仪器有限公司生产)分析。

1.3 热重分析实验

热重分析实验采用德国耐驰 STA2500 型热重分析仪,每次实验称取样品约 10 mg,采用程序升温,分



1—Steel cylinder; 2—Valve; 3—Rotameter; 4—Temperature controller; 5—Tube resistance electric furnace; 6—Thermocouple; 7—Sample; 8—Ice water mixture; 9—Cold trap; 10—Electronic refrigeration controller; 11—Gas bag

图 1 固定床热解实验装置示意图

Fig. 1 Schematic illustration of fixed-bed pyrolysis device

别在 10、15、20、30 °C/min 4 种不同的升温速率下由室温升至 800 °C, 载气为 99.999% 高纯氮气, 气体流量 100 mL/min, 系统自动记录实验过程的质量变化, 并且仪器自带软件分析给出热解的特征温度。

2 结果与讨论

2.1 固定床热解实验结果分析

2.1.1 温度对热解各产物产率的影响 热解产物产率随温度的变化规律如图 2 所示。由图可知, 随热解温度升高, 热解气产率明显增大; 焦炭产率在 400 °C 前快速下降, 之后变缓, 这是因为热解为吸热反应, 高温下容易发生, 且在 400 °C 之前大量的挥发分已经析出; 热解水产率缓慢增大, 400 °C 之后基本保持稳定, 热解生成的水主要来源于低次烟叶中含氧官能团的断裂, 一般在 400 °C 之前含氧官能团就基本断裂完全; 热解油产率则呈现出先增大后减小的趋势

势, 在 400 °C 获得最大热解油产率, 达到 26.93%, 这是由于在 400 °C 前, 随温度升高, 更多的可冷凝性挥发分析出, 热解油产率增大, 但热解温度超过 400 °C 后, 气相中大分子的二次裂解或重整反应加剧, 导致热解油产率下降。由以上分析可推测出低次烟叶热解过程示意图, 如图 3 所示。

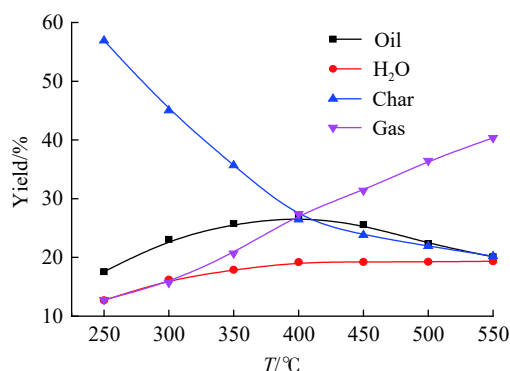


图 2 温度对热解产物产率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on the yield of pyrolysis products

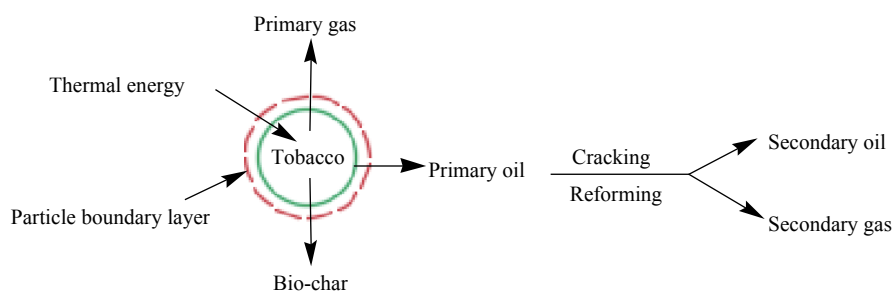


图 3 低次烟叶热解过程示意图

Fig. 3 Scheme of the pyrolysis process of low-grade tobacco

2.1.2 热解气组成随温度的变化 热解气组成随温度的变化如图 4 所示。由图 4 可知, CO、CO₂ 是热解气的主要组成部分。CO 的产生主要是脱羧基反应和 C—O—C 的断裂, 其含量先增加后略微下降。

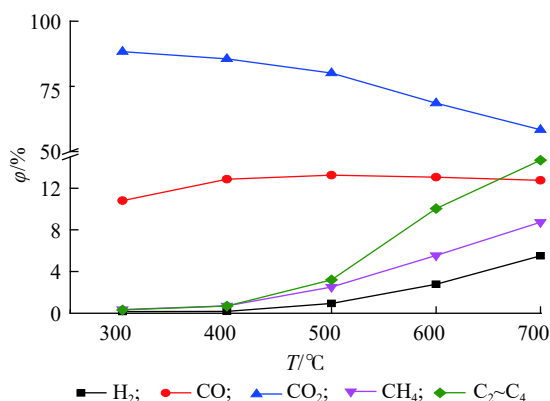


图 4 热解气组成随温度的变化

Fig. 4 Composition variations of pyrolysis gas against with temperatures

CH₄ 主要由低次烟叶中甲氧基 (—O—CH₃)、甲基 (—CH₃) 和亚甲基 (—CH₂—) 官能团的分解产生^[13]。热解过程中生成大量的氢自由基 H·, 它们之间相互结合就会生成 H₂, 随着热解温度的升高, 热解反应加剧, 生成更多的氢自由基, 所以 H₂ 含量增加, 热解温度达到 600 °C 后, 热解进入炭化阶段, 大分子芳香族化合物之间发生脱氢缩合反应, 生成 H₂ 和稠环化合物, 所以 H₂ 含量继续上升。CO₂ 主要来源于羧基官能团的裂解和重整, 在低温段时羧基基本完全分解, 生成大量的 CO₂, 随着热解温度的升高, 其他气体开始不断产生, 导致 CO₂ 的相对含量不断下降^[14]。C₂~C₄ 低分子烃类气体 (C₂H₄、C₂H₆、C₃H₆、C₃H₈、C₄H₈、C₄H₁₀ 等) 的含量随热解温度的升高逐渐上升。

2.1.3 热解油 GC-MS 分析结果 分别对 250、400 °C 下的热解油进行了 GC-MS 分析, 采用面积归一化方法计算各组分的相对含量, 并按不同类别进行了划分, 结果见表 2。分析发现热解油成分复杂, 不同温

度下的热解油在组成上有较大的差异,但主要都是由酮类、酚类、呋喃类和含氮杂环化合物组成。烟叶的组成不同于一般的生物质,除了半纤维素、纤维素、木质素三大典型组分外,还含有大量的可溶性糖类、果胶、生物碱(如烟碱)等。生物碱类物质热解生成吡啶、吡咯、吡啶类含氮杂环化合物,而酚类物质由木质素热解生成。

表2 热解油组成

Table 2 Composition of pyrolysis oils

Category	w/%	
	250 °C	400 °C
Ketones	19.63	15.31
Phenols	10.98	14.80
Nitrogen containing heterocycles compounds	19.12	23.64
Furans	30.49	24.88
Others	3.30	11.88

由表2可知,400 °C 时热解油中酚类、含氮杂环类化合物质量分数分别达到 14.80%、23.64%,明显高于 250 °C 时热解油的相应含量,这是由于木质素、生物碱类在较高的温度下容易裂解析出。木质素是具有苯环结构的复杂的有机聚合物,热稳定性较好,低温下很难热解,所以较高的热解温度有利于酚类化合物的生成。

2.2 热重实验结果分析

低次烟叶在 4 种不同升温速率下的 TG、DTG 曲线如图 5 所示。从图 5 可以看出,在 4 种不同的升温速率下,TG、DTG 曲线的趋势均基本一致,都有两个明显的失重峰。随升温速率的增大,DTG 波峰温度均升高,峰值失重速率也均增大,曲线向高温区移动,即在较高的升温速率下达到某一失重率所需的温度更高^[15],这是由于热滞后效应^[16]导致的,即随升温速率的增大,颗粒内部到表面的温差变大,颗粒内部热解变慢。低次烟叶热解特征参数如表 3 所示。结合图 5 和表 3 分析得出,低次烟叶的热解过程可以分为以下 3 个阶段:

(1)脱水干燥阶段(小于 150 °C)。此阶段自由水、结晶水和吸附水析出,出现一个小的失重峰。

(2)快速热解阶段(从初始热解温度(T_0)到热解结束温度(T_f))。此阶段为热解的主要阶段,失重率一般达到 60% 以上,化学反应多而复杂,从 DTG 曲线上可以看到在 200 °C 和 330 °C 附近分别出现两个明显失重峰,这主要是由于可溶性糖类和纤维素热

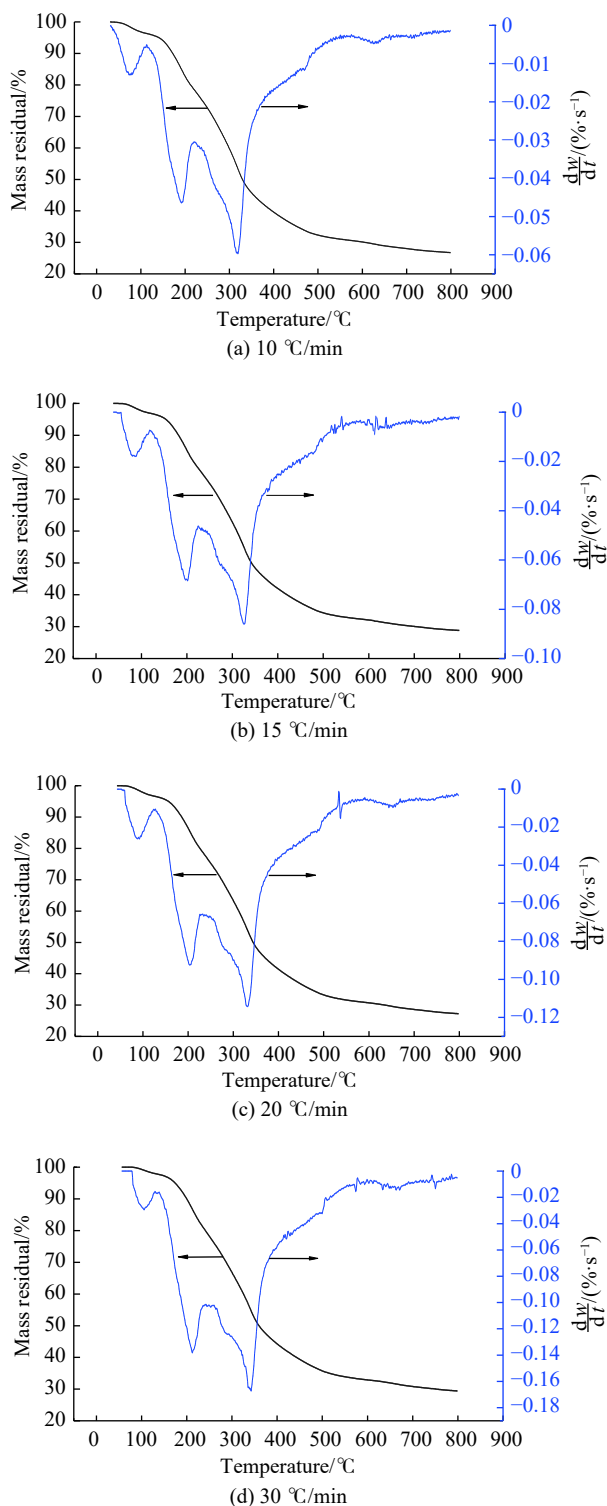


图5 不同升温速率下的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 5 TG and DTG curves at different heating rates

解造成的,并且在 250 °C 左右出现一个不明显的失重峰,对应烟叶中含量较少的果胶和半纤维素的分解^[17]。

(3)炭化阶段(大于 T_f)。此阶段热解残留物发生缓慢分解,TG 曲线趋于平缓,主要是木质素、酰胺衍生物等难挥发组分分解。

表 3 热解失重曲线的特征参数

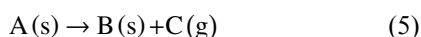
Table 3 Characteristic parameters of the TG-DTG curves of pyrolysis

$\beta/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_0/\text{°C}$	$T_{\max}/\text{°C}$	$T_f/\text{°C}$	Peak rate of mass loss/(%·s ⁻¹)
10	155.4	317.8	469.2	-0.059 3
15	163.2	324.6	478.1	-0.085 9
20	170.8	330.8	490.8	-0.114 3
30	178.1	339.5	515.7	-0.167 4

T_0 —Initial temperature; $T_{\max}$ —Maximum temperature; T_f —Final temperature

2.3 热解动力学分析

生物质热解过程可表示为



热解过程中的质量变化用转化率 α 表示为

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (6)$$

式中: m_0 为样品初始质量; m_t 为 t 时刻的质量; m_f 为热解结束后的质量。

热解动力学方程可表示为

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (7)$$

式中: t 为时间, min; k 为反应速率常数, min⁻¹; $f(\alpha)$ 为机理函数。

根据阿伦尼乌斯 Arrhenius 方程

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (8)$$

式中: A 为指前因子, min⁻¹; E 为表观活化能, kJ/mol; R 为气体常数, 8.314×10⁻³ kJ/(mol·K); T 为温度, K。

由升温速率 $\beta = \frac{dT}{dt}$ 可得

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (9)$$

令 $G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$, 采用 Coats-Redfern 积分法^[18-19], 得

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (10)$$

对于主要热解阶段的温度区间和 E 值, 可以认为 $\frac{RT}{E}$ 远小于 1, 所以由式(10)可得

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (11)$$

对 $\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right]$ 与 $\frac{1}{T}$ 在主要热解温度区间内进行线性拟合, 得到斜率 $-\frac{E}{R}$ 和截距 $\ln\frac{AR}{\beta E}$ 的值, 从而计算得到 E 和 A 。根据不同的机理函数分别线性拟合, 相关系数 R^2 越接近 1, 表明所选的机理函数越接近真实反应行为。常见的固相热解反应机理函数见表 4^[20-21]。

2.3.1 机理函数的初步选取 以 DTG 曲线最大失重速率为分界点, 将低次烟叶的主要热解区间分两段, 第 1 段 $T_0 \sim T_{\max}$, 第 2 段 $T_{\max} \sim T_f$ 。在 20 °C/min 升温速率下 11 种机理函数(第 2 段)线性拟合结果如表 5 所示。

由表 5 可知, D3、D4 线性相关性较大, 是两种可能的机理函数。D3、D4 机理函数在不同升温速率下的相关系数见表 6。由表 6 可知, 在不同的升温速率下 D4 线性拟合方程的相关系数均明显大于 D3, 因此, 可以认为主要热解区间第 2 段最可能的机理函数是 D4(G-B 方程)。

低次烟叶在 20 °C/min 升温速率下 11 种机理函数线性拟合结果如表 7 所示(第 1 段)。由表 7 可知,

表 4 常见的固相热解反应机理函数

Table 4 Common mechanism function of solid phase pyrolysis

Function symbol	Reaction mechanism	$G(\alpha)$
D1	One-dimensional diffusion	α^2
D2	Two-dimensional diffusion, cylindrical symmetry Vanlensi equation	$\alpha + (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)$
D3	Three-dimensional diffusion, spherical symmetry Jander equation	$\left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^2$
D4	Three-dimensional diffusion, cylindrical symmetry Ginstling-Brounshtein equation	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$
R2	Phase interface reaction, cylindrical symmetry	$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}$
R3	Phase interface reaction, spherical symmetry	$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$
A_n	Random nucleation, followed by growth($n=1,2,3,4$) Avrami-Erofeev equation	$[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{n}}$
C ²	Second-order chemical reaction	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$

表5 在20℃/min下各机理函数拟合结果(第2段)

Table 5 Fitting results at 20℃/min(Second sub-stage)

Function symbol	$Y=aX+b$	R^2
D1	$Y=-493.356\ 6X-12.574\ 7$	0.611 3
D2	$Y=-1\ 463.603\ 9X-11.337\ 1$	0.939 6
D3	$Y=-3\ 565.669\ 5X-9.055\ 6$	0.969 8
D4	$Y=-2\ 091.318\ 0X-11.694\ 2$	0.976 1
R2	$Y=-574.281\ 3X-12.595\ 8$	0.908 6
R3	$Y=-1\ 103.681\ 8X-12.051\ 0$	0.927 9
A1	$Y=-2\ 476.835\ 2X-8.541\ 7$	0.908 6
A2	$Y=-559.701\ 5X-11.793\ 3$	0.685 1
A3	$Y=79.343\ 0X-12.877\ 2$	0.090 5
A4	$Y=398.865\ 3X-13.419\ 2$	0.835 5
C ²	$Y=-9\ 525.381\ 8X+3.403\ 1$	0.814 6

表6 D3、D4在不同加热速率下的相关系数(第2段)

Table 6 R^2 of D3 and D4 at different heating rates(Second sub-stage)

$\beta/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	D3		D4	
	$Y=aX+b$	R^2	$Y=aX+b$	R^2
10	$Y=-3\ 560.104\ 6X-8.867\ 5$	0.969 3	$Y=-2\ 089.780\ 0X-11.558\ 5$	0.974 4
15	$Y=-3\ 630.187\ 6X-8.856\ 5$	0.969 9	$Y=-2\ 142.128\ 6X-11.546\ 2$	0.974 8
20	$Y=-3\ 565.669\ 5X-9.055\ 6$	0.969 8	$Y=-2\ 091.318\ 0X-11.694\ 2$	0.976 1
30	$Y=-3\ 495.767\ 3X-9.314\ 9$	0.962 5	$Y=-2\ 021.651\ 9X-11.909\ 3$	0.978 1

表7 20℃/min各机理函数拟合结果(第1段)

Table 7 Fitting results at 20℃/min(First sub-stage)

Function symbol	$Y=aX+b$	R^2
D1	$Y=-4\ 763.181\ 9X-5.501\ 6$	0.963 1
D2	$Y=-5\ 203.478\ 6X-5.193\ 5$	0.972 5
D3	$Y=-5\ 704.337\ 6X-5.567\ 5$	0.980 5
D4	$Y=-5\ 369.821\ 9X-6.322\ 1$	0.975 5
R2	$Y=-2\ 211.425\ 9X-9.909\ 7$	0.962 6
R3	$Y=-2\ 335.115\ 5X-10.035\ 9$	0.968 8
A1	$Y=-2\ 594.758\ 9X-8.352\ 8$	0.978 3
A2	$Y=-780.326\ 1X-11.428\ 5$	0.933 3
A3	$Y=-175.515\ 2X-12.453\ 7$	0.577 7
A4	$Y=126.890\ 2X-12.966\ 3$	0.523 5
C ²	$Y=-3\ 471.616\ 0X-6.391\ 4$	0.989 5

D2、D3、D4、A1、C²线性关系较好,初步筛选为可能的机理函数。下面重点计算不同升温速率下的动力学参数,使用双外推法确定最概然机理函数。

2.3.2 双外推法求解第1段最概然机理函数 由于样品热传导造成的样品本身及样品与热场之间的非热平衡,计算结果与真实情况存在一定的偏差,升温速率越大,偏差也会越大。因此,如果升温速率外推为零,可得到样品处于热平衡状态时的动力学参数^[22],建立二次多项式

$$E_{\beta} = a_1 + b_1\beta + c_1\beta^2 \quad (12)$$

得到 $E_{\beta \rightarrow 0} = a_1$,同时,样品的转化率也会使得动力学参数呈现规律性变化,再将转化率也外推为零,可得到原始状态下的活化能。根据 Flynn-Wall-Ozawa(FWO)公式^[23-24]

$$\lg \beta = \lg \frac{AE}{RG(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (13)$$

当转化率 α 一定时,则 $G(\alpha)$ 为定值,那么 $\lg \beta$ 与 $\frac{1}{T}$ 呈线性关系,斜率为 $-0.4567 \frac{E}{R}$,据此可求出某一转化率下的活化能 E_{α} 。建立三次多项式

$$E_{\alpha} = a_2 + b_2\alpha + c_2\alpha^2 + d_2\alpha^3 \quad (14)$$

外推得 $E_{\alpha \rightarrow 0} = a_2$ 。最后,将升温速率和转化率全部外推为零,求得样品在热平衡状态和原始状态下的活化能 $E_{\beta \rightarrow 0}$ 和 $E_{\alpha \rightarrow 0}$,并将两者进行对比,二者最接近时对应的机理函数即为最概然机理函数^[25]。

经过初步筛选,5种机理函数在不同升温速率下的动力学参数如表8所示,不同转化率下的活化能如表9所示。将转化率 α 外推为零,得到 $E_{\alpha \rightarrow 0} = 54.437\ 8\ \text{kJ/mol}$,与表8中5个机理函数外推得到的活化能进行比较,发现与D3机理函数计算出的极限表观活化能($51.576\ 5\ \text{kJ/mol}$)最为接近,因此可以确定热解主要区间第1段的最概然机理函数为D3函数。

表 8 不同升温速率下的动力学参数
Table 8 Kinetics parameters at different heating rates

Function symbol	$\beta=10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$		$\beta=15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$		$\beta=20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$		$\beta=30\text{ }^{\circ}\text{C/min}$		$E_{\beta\rightarrow 0}$
	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A/min^{-1}	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A/min^{-1}	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A/min^{-1}	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A/min^{-1}	
D2	43.956 8	684.365 1	43.141 0	476.009 8	43.261 7	577.850 3	48.954 8	2 653.165 9	50.799 9
D3	47.585 1	458.162 5	47.170 8	350.702 9	47.425 8	435.813 5	51.214 1	1 908.984 5	51.576 5
D4	43.009 0	68.738 4	44.479 5	157.668 1	44.644 7	192.902 0	47.369 8	830.474 1	41.889 0
A1	20.129 5	4.868 5	20.435 1	9.055 9	21.572 8	12.233 5	24.447 2	33.657 2	20.289 7
C ²	29.102 6	201.356 2	28.474 8	86.218 3	28.863 0	116.362 2	31.847 2	307.618 5	32.642 4

表 9 不同转化率下的活化能
Table 9 Activation energy at different conversion rates

α	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
0.1	59.363 3
0.2	75.887 0
0.3	81.476 6
0.4	102.597 6
0.5	113.736 4
0.6	119.840 8

3 结 论

(1)热解油产率随热解温度升高先增大后减小,在 400 ℃ 达到最大,为 26.93%;热解气产率随温度升高不断上升,焦炭产率不断下降。在不同的热解温度下,热解油组成有很大的差异,但主要成分都是酮类、酚类、呋喃类和含氮杂环化合物等。随热解温度升高,热解气中 CO₂ 含量不断下降, H₂、CH₄ 含量缓慢上升, CO 含量变化不大。

(2)随升温速率增大,由于热滞后效应的影响, TG、DTG 曲线向高温区移动,且峰值失重速率也增大。DTG 曲线在 200 ℃ 和 330 ℃ 附近出现两个明显的失重峰,这主要是由于可溶性糖类和纤维素热解造成的。热解主要区间分为两段,运用 Coats-Redfern、FWO 公式,结合双外推法从 11 种常见的动力学机理函数中得出第 1 段($T_0\sim T_{\max}$)的最概然机理函数为 D3(Jander 方程),第 2 段($T_{\max}\sim T_f$)最可能的机理函数为 D4(G-B 方程),均是三维扩散控制。

(3)本文将固定床热解和热重分析方法相结合,从而对低次烟叶热解特性有了一个更加全面、系统的理解,对于低次烟叶及相关生物物质的热解研究和实际应用具有重要意义。

参考文献:

[1] SHEN D K, JIN W, HU J, *et al.* An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: Structures, pathways and interactions[J]. [Renewable and Sustainable Energy Reviews](#), 2015, 51: 761-774.

[2] KABIR G, HAMEED B H. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals[J]. [Renewable and Sustainable Energy Reviews](#), 2017, 70: 945-967.

[3] BISWAS B, PANDEY N, BISHT Y, *et al.* Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk[J]. [Bioresource Technology](#), 2017, 237: 57-63.

[4] HUNG X, CAO J P, ZHAO X Y, *et al.* Pyrolysis kinetics of soybean straw using thermogravimetric analysis[J]. [Fuel](#), 2016, 169: 93-98.

[5] PÜTÜN A E, ÖNAL E, UZUN B B, *et al.* Comparison between the “slow” and “fast” pyrolysis of tobacco residue[J]. [Industrial Crops and Products](#), 2007, 26(3): 307-314.

[6] GAO W H, CHEN K F, XIANG Z Y, *et al.* Kinetic study on pyrolysis of tobacco residues from the cigarette industry[J]. [Industrial Crops and Products](#), 2013, 44: 152-157.

[7] 高文花. 特种植物废弃物高效利用技术的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.

[8] WU W X, MEI Y F, ZHANG L, *et al.* Kinetics and reaction chemistry of pyrolysis and combustion of tobacco waste[J]. [Fuel](#), 2015, 156: 71-80.

[9] 务文涛, 李志华, 赵贝贝. 烟杆废物热解动力学研究[J]. [生物质化学工程](#), 2017, 51(5): 41-48.

[10] WHITE J E, CATALLO W J, LEGENDRE B L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies[J]. [Journal of Analytical and Applied Pyrolysis](#), 2011, 91(1): 1-33.

- [11] CARDOSO C R, MIRANDA M R, SANTOS K G, *et al.* Determination of kinetic parameters and analytical pyrolysis of tobacco waste and sorghum bagasse[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 92(2): 392-400.
- [12] TANG C Y, ZHANG D X, LU X L. Improving the yield and quality of tar during co-pyrolysis of coal and cotton stalk[J]. *Bioresources*, 2015, 10(4): 7667-7680.
- [13] KAN T, STREZOV V, EVANS T J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 57: 1126-1140.
- [14] 周亚运, 肖军, 吕潇, 等. 预处理生物质的热解实验研究[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2016, 46(2): 317-325.
- [15] 袁传敏, 颜涌捷, 任铮伟, 等. 木屑及其水解残渣热解特性研究[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2005, 31(1): 96-98.
- [16] ZHANG Y R, NIU Y Q, ZOU H, *et al.* Characteristics of biomass fast pyrolysis in a wire-mesh reactor[J]. *Fuel*, 2017, 200: 225-235.
- [17] 葛巍巍, 顾坚, 张宏宇. 氮气气氛下烟叶的热解动力学研究[J]. *消防科学与技术*, 2012, 31(7): 680-683.
- [18] COATS A W, REDFERN J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. *Nature*, 1964, 201: 68-69.
- [19] 王珥喆, 汪波, 张校童, 等. 生物质热解实验及其动力学模型研究[J]. *电力科学与工程*, 2017, 33(1): 21-26.
- [20] 段锐. 典型生物质热解及其动力学研究[D]. 天津: 天津商业大学, 2016.
- [21] 杨凯, 丁志江, 肖立春, 等. 基于双外推法的污泥锯末共热解动力学分析[J]. *化学反应工程与工艺*, 2017, 33(4): 356-363.
- [22] 李小民, 李永平, 邓权威, 等. 麦秆热解机理研究[J]. *中国科学技术大学学报*, 2012, 42(4): 318-324.
- [23] GUO F Q, LIU Y, WANG Y, *et al.* Pyrolysis kinetics and behavior of potassium-impregnated pine wood in TGA and a fixed-bed reactor[J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 130: 184-191.
- [24] 张彬, 董晶晶, 王文举. 基于 Fe_2O_3 催化剂的花生壳热解特性及动力学研究[J]. *精细石油化工*, 2017, 34(1): 77-82.
- [25] 王新运, 万新军, 陈明强, 等. 双外推法研究棉秆热解过程的动力学机理[J]. *过程工程学报*, 2013, 13(3): 447-450.

Characteristics and Kinetics Mechanism Function of Pyrolysis of Low-Grade Tobacco

LU Bingxiang, ZHANG Dexiang

(Key Laboratory of Coal Gasification and Energy Chemical Engineering of Ministry of Education, Department of Chemical Engineering for Energy Resources, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Biomass is considered to be a promising renewable energy source and has attracted increasing attentions from researchers. Biomass pyrolysis is a promising thermochemical conversion technology, which can generate pyrolysis oil, bio-char and pyrolysis gas. In this paper, the effects of pyrolysis temperature on the yield and composition of low-grade tobacco pyrolysis products were investigated on the basis of a fixed-bed tubular reactor. The weight loss behavior of low-grade tobacco was studied by thermogravimetric analyzer at different heating rates. The kinetics mechanism function was determined by Coats-Redfern and FWO integral method combined with double extrapolation method. The results showed that the yield of pyrolysis oil underwent an initial increase with increasing the temperature, reaching the maximum value of 26.93% at 400 °C. Further increase in temperature led to a decrease in the yield of pyrolysis, a increase in the yield of pyrolysis gas, and continuous decrease in the yield of bio-char. Pyrolysis oil is mainly composed of ketones, phenols, furans and nitrogen-containing heterocycles compounds. Pyrolysis gas is mainly composed of CO and CO₂. The pyrolysis process of low-grade tobacco can be divided into three stages: dehydration and drying stage; rapid pyrolysis stage; and carbonization stage. The main stage of pyrolysis can be divided into two sub-stages, the most probable mechanism function of the first sub-stage (T_0 — $T_{\max}$) is D3 (Jander equation), while the most probable mechanism function of the second sub-stage ($T_{\max}$ — T_f) is D4 (G-B equation).

Key words: low-grade tobacco; pyrolysis; double extrapolation method; mechanism function