

木质素共溶剂热解液化动力学研究

王 静^{1,2}, 石 燕^{1,2}, 杨宏旻^{1,2}, 姜小祥^{1,2}

(1.南京师范大学江苏省能源系统过程转化与减排技术工程实验室,江苏 南京 210042)

(2.南京师范大学能源与机械工程学院,江苏 南京 210042)

[摘要] 采用热重分析仪对比分析了木质素有无溶剂辅助作用下的热解液化行为,发现添加溶剂有利于木质素的降解,且以丙三醇为溶剂时更利于降解,共溶剂热解液化效果更佳.通过采用等转化率法及 Malek 法求得木质素在聚乙二醇、丙三醇辅助热解液化过程中的表观活化能、频率因子和反应机理函数,研究结论有助于后续生物质热解液化机理的深入研究.

[关键词] 木质素,热重分析,动力学,等转化率法, Malek 法

[中图分类号] TK6 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2017)04-0086-07

Kinetic Study on the Lignin Liquefaction in Polyhydric Alcohols

Wang Jing^{1,2}, Shi Yan^{1,2}, Yang Hongmin^{1,2}, Jiang Xiaoxiang^{1,2}

(1.Engineering Laboratory for Energy System Process Conversion and Emission Control Technology of Jiangsu Province, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

(2.School of Energy and Mechanical Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

Abstract: In this paper, comparative analyses of the pyrolysis and liquefaction behavior of lignin and lignin in polyhydric alcohols are studied by thermogravimetric analysis. It indicates that the co-solvent pyrolysis process is more beneficial for biomass degradation, and the efficiency is better when using glycerol as solvent. Based on iso-conversional and Malek methods, the apparent activation energy, frequency factor and reaction mechanism functions of lignin co-solvent pyrolysis in PEG400 and glycerol are obtained. The conclusion is helpful to further study on the mechanism of biomass liquefaction in polyhydric alcohols.

Key words: lignin, TG analysis, kinetics, iso-conversional method, Malek method

木质素通过一定的共价键和氢键与纤维素和半纤维素交联在一起,形成植物骨架的主要成分.木质素在数量上仅次于纤维素,但由于其结构复杂,未得到充分利用^[1-2].木质素的三维空间交联结构使植物细胞壁具有足够的强度以保护植物细胞.不同类型的植物中木质素的含量不同,一般针叶材、阔叶材和草本植物中的木质素含量分别约为 27%~33%、18%~25%和 17%~24%^[3].

木质素作为生物质的的重要组成部分,其含量仅次于纤维素,全世界每年由植物生长可产生 1 500 亿 t 木质素^[4],是自然界中唯一可再生的芳香族化合物的来源^[5].此外,造纸工业残渣的主要成分便为木质素,产量巨大且成本较低.木质素主要是由苯丙烷结构单元组成的无定形高聚物,含有多种活性官能团,根据侧链官能团的差异,可进一步分为愈创木基、对羟苯基与紫丁香基 3 种基本结构单元^[6-8].由于木质素结构的复杂性,且在结构不改变的前提下提取较为困难,关于木质素热解液化的研究,一般都是针对其模化物,如造纸残渣来开展研究^[9-13].

在生物质三组分中,木质素的热解液化机理最为复杂,通常认为其为三组分里最稳定的物质,由多种多样的官能团附在芳香环上构成复杂的三维空间结构.木质素是以苯丙烷为主体通过醚键和碳-碳键连接而成的复杂的无定形高聚体,并含有丰富的侧链^[14-18].其分子结构中相对较弱的是连接单体的 C—O

收稿日期:2017-06-16.

基金项目:江苏省自然科学基金(BK20141451)、江苏省六大高峰人才计划项目(2015-XNY-006).

通讯联系人:姜小祥,博士,副教授,研究方向:生物质能源化利用方面的研究. E-mail:62081@njnu.edu.cn

键和单体苯环上的侧链键,受热时易发生断裂,形成活泼的含苯环自由基,与其他分子或自由基发生缩合反应生成结构更为稳定的大分子^[19]. Jiang 等^[20]通过热重法探究了4种木质素(碱木质素、水解木质素、溶剂型木质素和硫酸木质素)的热解动力学,采用 Kissinger 法计算得到热解动力学参数,除了硫酸木质素之外,其他3种木质素均符合一级固体反应动力学模型;而硫酸木质素的反应级数为1.5,反应活化能的大小取决于木质素的分离方法及提取木质素的植物种类. Demirb 认为^[21]木质素热解液化过程遵循自由基反应机理,木质素中键的断裂产生自由基. 木质素苯环基 C—O 键的断裂将会形成含一个氧原子的化合物,甲基 C—O 键的断裂会形成含两个氧原子的化合物,侧链中 C—C 键的断裂发生在芳香环和 α 碳原子之间.

木质素是生物质中的主要组分,对其在多元醇辅助作用下的热解液化动力学和机理及共溶剂热解液化产物种类和产物分布的深入研究,有助于生物质共溶剂热解液化理论体系的完善,优化生物质热解液化制取液体燃料技术,也为生物质高品位能源化利用奠定理论基础.

本研究以木质素为原料,尝试采用等转化率法及 Malek 法在热重分析仪(TG)上研究其共溶剂热解液化动力学.

1 实验

1.1 原料、试剂与仪器

本实验所用实验原料为木质素(CAS#8061-51-6),聚乙二醇(PEG 400)和丙三醇(Glycerol)作为辅助热解液化溶剂,这两种溶剂均为分析纯. 目前,生物质直接液化常用的溶剂种类主要有水、苯酚、多元醇、四氢化萘等,通过在不同种类溶剂中液化,木质纤维类生物质降解为高活性的低分子化合物,加工精制后可作为燃料或化学原料. 液化过程中的自由基反应和离子反应与液化溶剂的极性密切相关,一般来说,木质纤维类生物质在高极性溶剂中液化效果较好,而大部分多元醇类具有较高的偶极矩和适宜的分子量,因而得到广泛应用. 热重分析仪为美国 TA 公司的 TGA/DSC,SDT Q600,TA Instruments.

1.2 实验方法

实验采用热重分析法来研究木质素的溶剂热解液化动力学,样品质量控制在 20 mg 左右,样品在程序控制下从室温升至 600 °C,升温速率为 10 °C/min,载气氮气流量为 30 mL/min.

2 结果与讨论

2.1 木质素共溶剂热解液化热重分析

实验采用热重分析仪来研究木质素共溶剂热解液化动力学,木质素由聚乙二醇和丙三醇辅助热解液化的 TG/DTG 曲线如图 1 所示.

由图 1 可以看出,木质素有无多元醇辅助作用下的热解液化过程大致可分为 3 个阶段,没有溶剂参与时木质素热解的整个反应过程都相对缓慢,最终的残留物质量也最多,大约为 51.81%,且最大失重速率远低于在多元醇辅助热解时的最大失重速率,说明对于木质素这种不易降解的物质而言,添加溶剂有利于反应过程的顺利进行. 此外,木质素在丙三醇辅助热解液化时的残留物质量低于在聚乙二醇中热解液化时的残留物质量,且以丙三醇作为溶剂时的最大失重速率高于以聚乙二醇作为溶剂时的工况,最大失重速率所对应的温度也大大降低,使整个反应向低温处移动,以上现象都表明木质素在以丙三醇作为溶剂时液化效果更佳.

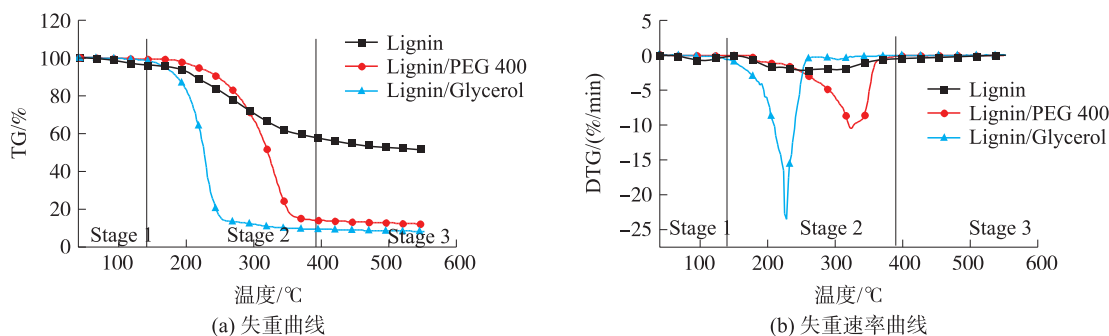


图 1 木质素共溶剂热解液化的失重(TG)和失重速率(DTG)曲线
Fig. 1 TG and DTG curves of lignin pyrolysis and its liquefaction in polyhydric alcohols

2.2 木质素共溶剂热解液化动力学参数分析

木质素共溶剂热解液化反应动力学参数的计算仍然主要集中在第二反应阶段,采用 Starink 法和 FWO 法计算木质素热解及木质素在多元醇中热解液化的表观活化能,在不同转化率条件下, $\ln(\beta/T^{1.8})$ 、 $\ln\beta$ 与 $1/T$ 在不同的升温速率下形成的点拟合成一条相关系数较高的直线,拟合结果如图 2 和图 3 所示,由拟合直线的斜率便可求得不同转化率条件下的表观活化能。

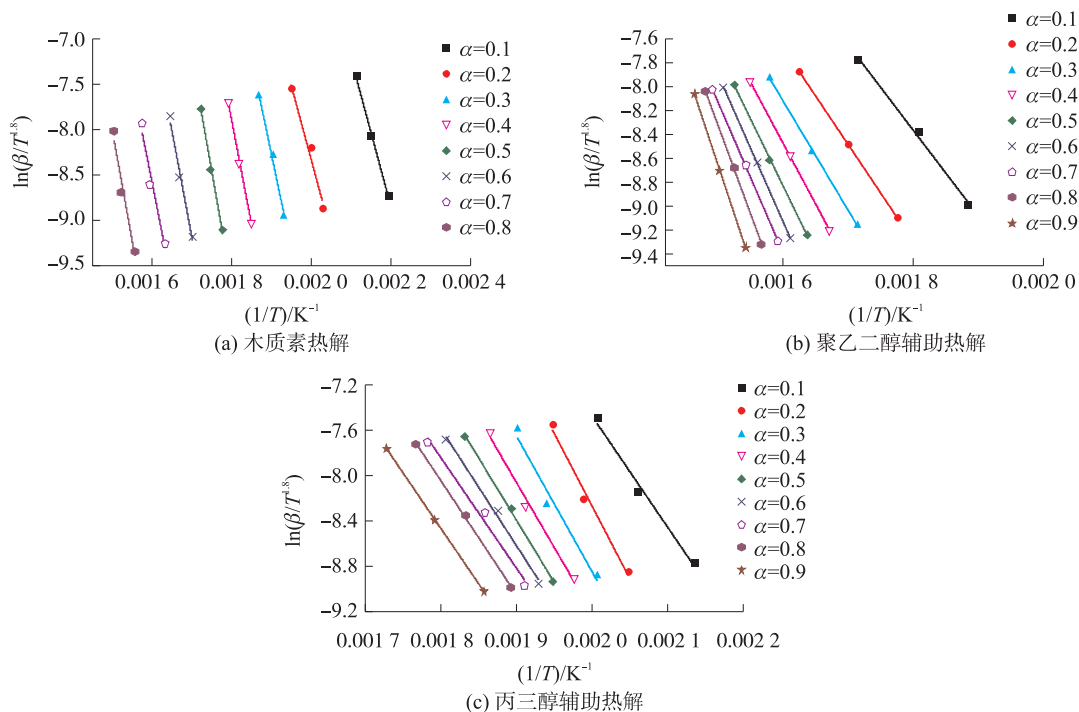


图 2 通过 Starink 法确定木质素热解、木质素在聚乙二醇和丙三醇辅助热解液化时的表观活化能

Fig. 2 Plots for the identification of activation energies during lignin liquefaction, lignin liquefaction under PEG400 and glycerol using Starink method

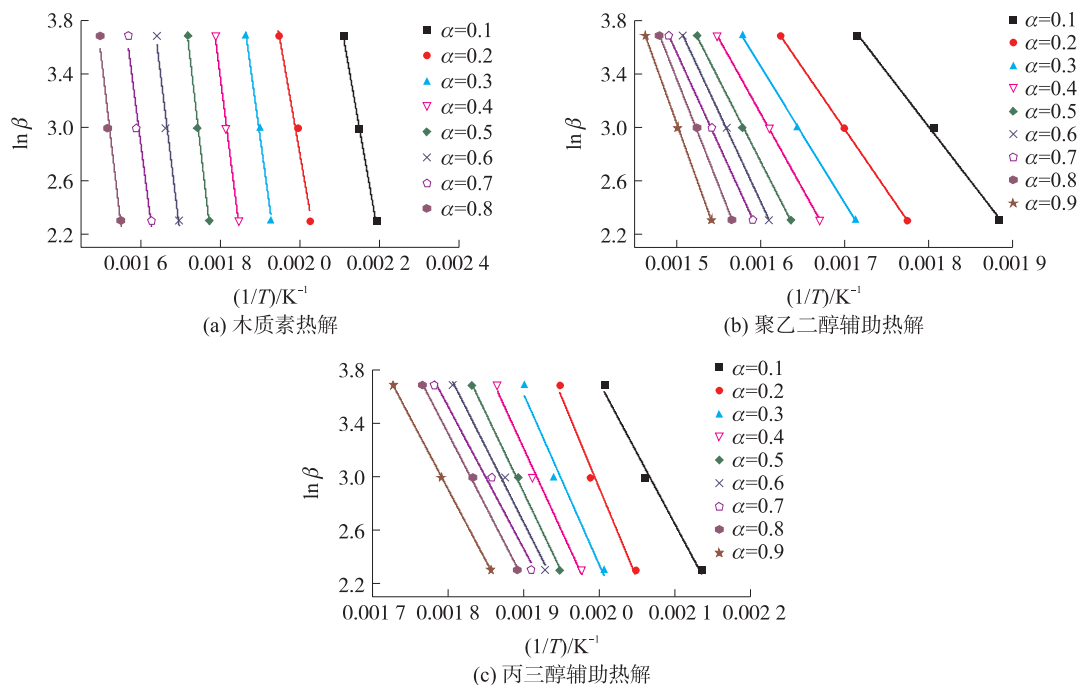


图 3 通过 FWO 法确定木质素热解、木质素在聚乙二醇和丙三醇辅助热解液化时的表观活化能

Fig. 3 Plots for the identification of activation energies during lignin liquefaction, lignin liquefaction under PEG400 and glycerol using FWO method

通过 Starink 法和 FWO 法计算得到的木质素热解及木质素在聚乙二醇和丙三醇辅助热解液化时的表观活化能分别列于表 1、表 2 和表 3。由表可知,所有的点与拟合成的直线均具有较高的相关系数,拟合效果较好。把两种方法算得的平均值作为每个区域的表观活化能,木质素热解时的表观活化能为 $176.75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;木质素在聚乙二醇辅助热解液化时区域 1 和区域 2 的表观活化能分别为 70.30 、 $109.50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;木质素在丙三醇辅助热解时的表观活化能为 $90.80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这些计算结果表明,木质素热解时的表观活化能远大于木质素共溶剂热解液化时的表观活化能,说明木质素在多元醇中具有更高的反应活性。另外,木质素以丙三醇作为溶剂时更利于液化反应,共溶剂热解液化效果更好。

表 1 木质素热解时不同转化率条件下的表观活化能

Table 1 Activation energies of lignin liquefaction obtained at different conversion rates

转化率 α	Starink 法		FWO 法	
	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	相关系数 R^2	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	相关系数 R^2
0.1	134.05	0.988 2	134.56	0.989 3
0.2	134.80	0.950 2	135.83	0.955 4
0.3	173.00	0.981 2	172.63	0.982 9
0.4	189.13	0.988 9	188.33	0.989 8
0.5	205.28	0.989 1	204.08	0.989 9
0.6	193.01	0.960 3	192.73	0.963 6
0.7	183.20	0.926 3	183.74	0.932 8
0.8	201.72	0.926 9	201.85	0.933 1
平均值	176.78		176.72	

表 2 木质素在聚乙二醇辅助热解液化时不同转化率条件下的表观活化能

Table 2 Activation energies of lignin liquefaction under PEG400 obtained at different conversion rates

转化率 α	Starink 法		FWO 法	
	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	相关系数 R^2	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	相关系数 R^2
区域 1	0.1	59.50	64.72	0.993 8
	0.2	67.42	72.73	0.999 9
	0.3	76.11	81.29	0.998 9
	平均值	67.68	72.91	
区域 2	0.4	84.57	89.57	0.999 9
	0.5	93.25	98.00	0.999 2
	0.6	102.25	106.72	0.999 6
	0.7	104.76	109.23	0.999 5
	0.8	123.01	126.75	0.999 0
	0.9	136.29	139.56	0.999 5
	平均值	107.36	111.64	

表 3 木质素在丙三醇辅助热解液化时不同转化率条件下的表观活化能

Table 3 Activation energies of lignin liquefaction under glycerol obtained at different conversion rates

转化率 α	Starink 法		FWO 法	
	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	相关系数 R^2	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	相关系数 R^2
0.1	81.10	0.977 2	84.28	0.980 5
0.2	106.00	0.971 8	108.29	0.975 2
0.3	98.98	0.945 4	101.75	0.952 4
0.4	94.82	0.978 0	97.90	0.981 0
0.5	90.78	0.996 1	94.18	0.996 8
0.6	85.42	0.986 0	89.16	0.988 5
0.7	80.64	0.972 0	84.68	0.977 2
0.8	83.16	0.997 7	87.17	0.998 2
0.9	80.93	0.999 8	85.18	0.999 8
平均值	89.10		92.51	

木质素热解及木质素在多元醇辅助热解液化的反应机理函数由 Malek 法确定,计算所得反应机理函数、反应级数及频率因子如表 4 所示。

通过已经计算得到的表观活化能(E)和频率因子(A)便可求得木质素热解及木质素在多元醇辅助作用下热解液化而成的活化络合物的活化熵(ΔS^\ddagger)、活化焓(ΔH^\ddagger)、活化自由能(ΔG^\ddagger)及空间位阻因素(P),计算结果如表 5 所示。

表 4 木质素热解及木质素在聚乙二醇、丙三醇辅助热解液化的动力学参数
Table 4 Kinetic parameters of lignin liquefaction and liquefied in PEG 400 and glycerol

参数		木质素/聚乙二醇	木质素热解	木质素/丙三醇
区域 1	$E(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	70.30	176.75	90.80
	反应机理	Order of Reaction ($n=1/4$)	J-M-A Equation	J-M-A Equation
	反应级数 n		0.22	0.95
	$\lg A(\text{s}^{-1})$	5.01	16.71	8.76
区域 2	$E(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	109.50		
	反应机理	Jander Equation ($2D, n=2$)		
	$\lg A(\text{s}^{-1})$	8.05		

表 5 木质素热解及木质素在聚乙二醇、丙三醇辅助热解液化的动力学特征参数
Table 5 Kinetic characteristic parameters of lignin liquefaction and liquefied in PEG 400 and glycerol

		$A/(\text{s}^{-1})$	$-\Delta S'/(J/(\text{mol}\cdot\text{K}))$	$\Delta H'/(kJ/mol)$	$\Delta G'/(kJ/mol)$	P
LP		5.14×10^{16}	-61.51	172.10	137.80	1.64×10^3
LPL	区域 1	1.01×10^5	162.74	65.65	156.71	3.21×10^{-9}
	区域 2	1.12×10^8	105.40	104.31	170.09	3.16×10^{-6}
LGL		5.72×10^8	90.02	84.86	130.71	1.99×10^{-5}

注:表中 LP、LPL 和 LGL 分别代表木质素热解及木质素在聚乙二醇、丙三醇辅助作用下的热解液化过程。

表 5 得到的频率因子大部分小于 $10^9\sim 10^{11}$ 的“正常值”,除了木质素热解过程的活化熵为正值,其余反应过程的熵变均为负值,说明在反应过程中活化络合物的结构比反应物更有序,或者对分子振动和转动有更强的限制力. 活化熵决定了空间位阻因素,空间位阻因素的值越低,反应活性越高. 由表 5 中的 P 值可知,木质素在聚乙二醇、丙三醇辅助热解时的 P 值小于木质素热解过程的 P 值,说明木质素在多元醇辅助热解液化时具有更高的反应活性.

通过等转化率法及 Malek 法求得木质素热解及木质素在聚乙二醇、丙三醇辅助作用下热解液化过程的表观活化能、频率因子及反应的机理函数后,还要对其进行验证,对比验证结果如图 4 所示. 由图 4 可知,计算得到的转化率与实验值非常接近,说明计算得到的动力学参数及反应的机理函数是合理的.

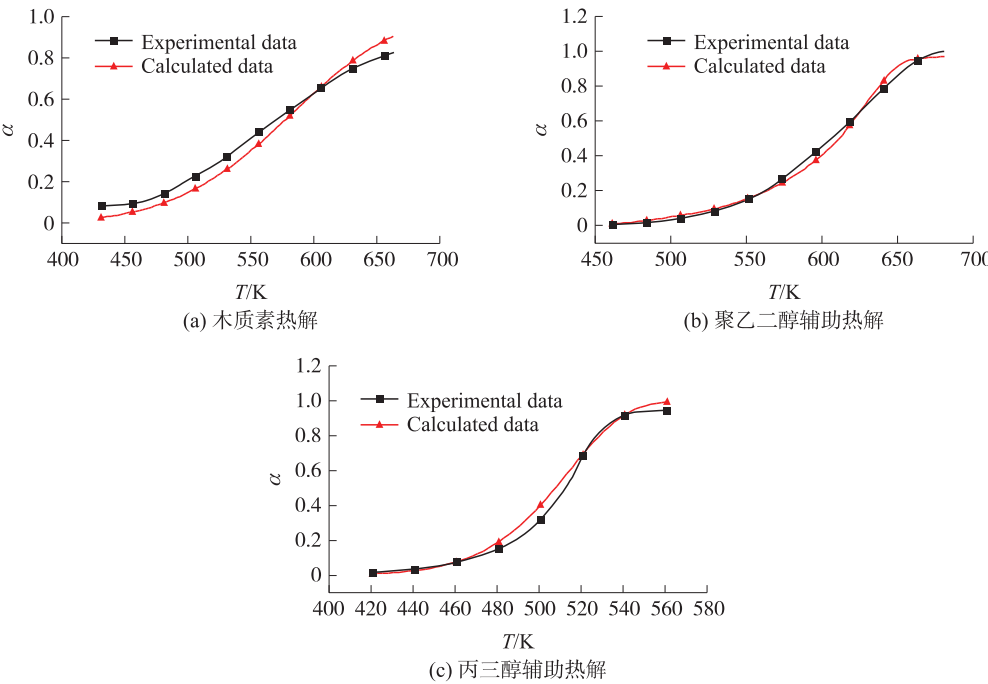


图 4 木质素热解、木质素在聚乙二醇和丙三醇辅助热解液化过程中实验测得的转化率与计算所求转化率对比图
Fig. 4 Comparisons of experimental and calculated data of conversion fraction of lignin liquefaction and liquefied in PEG 400 and glycerol

3 结论

本文采用等转化率法及 Malek 法对生物质三大组分之一的木质素溶剂液化动力学进行研究,研究了溶剂种类对热解液化的影响,发现添加溶剂有利于木质素的降解,且以丙三醇作为溶剂时更利于降解,共溶剂热解液化效果更佳.此外,通过等转化率法及 Malek 法求得木质素热解及在聚乙二醇、丙三醇辅助热解液化过程中的表观活化能、频率因子和反应机理函数.通过对比验证发现,计算得到的转化率与实验值非常接近,说明计算得到的动力学参数及反应的机理函数是合理的.

[参考文献] (References)

- [1] CHEN W W,GAO Y Y,LIU Y H,et al. The progress of biomass conversion and application[J]. Renewable energy,2003,134(s 1-2):87-98.
- [2] JAHIRUL M I,RASUL M G,CHOWDHURY A A,et al. Biofuels production through biomass pyrolysis—a technological review[J]. Energies,2012,5(12):4 952-5 001.
- [3] 路瑶,魏贤勇,宗志敏,等. 木质素的结构研究与应用[J]. 化学进展,2013,25(5):838-858.
LU Y,WEI X Y,ZONG Z M,et al. Structural investigation and application of lignins[J]. Progress in chemistry,2013,25(5):838-858.(in Chinese)
- [4] ROHELLA R S,SAHOO N,PAUL S C,et al. Thermal studies on isolated and purified lignin[J]. Thermochimica acta,1996,287:131-138.
- [5] NOWAKOWSKI D J,BRIDGWATER A V,ELLIOTT D C,et al. Lignin fast pyrolysis:results from an international collaboration[J]. Journal of analytical and applied pyrolysis,2010,88(1):53-72.
- [6] 刘军利,蒋剑春,黄海涛. 木质素 CP-GC-MS 法裂解行为研究[J]. 林产化学与工业,2009,29(b10):1-6.
LIU J L,JIANG J C,HUANG H T. Study on thermal transformations of lignin under curie-point pyrolysis-GC-MS conditions[J]. Chemistry and industry of forest products,2009,29(b10):1-6.(in Chinese)
- [7] 陈文伟,高荫榆,刘玉环,等. 生物质的转化与利用[J]. 可再生能源,2003(6):48-49.
CHEN W W,GAO Y Y,LIU Y H,et al. The progress of biomass and application[J]. Renewable energy resources,2003(6):48-49.(in Chinese)
- [8] 李水清,李爱民,任远,等. 生物质废弃物在回转窑内热解研究——Ⅱ:热解终温对产物性质的影响[J]. 太阳能学报,2000,21(4):341-348.
LI S Q,LI A M,REN Y,et al. Pyrolysis of the biomass waste in a rotary kiln Ⅱ:impacts of final pyrolysis temperature on products properties[J]. Acta energiae solaris sinica,2000,21(4):341-348.(in Chinese)
- [9] 罗瑶,于凤文,聂勇,等. 纤维素热裂解试验研究及分析[J]. 可再生能源,2010,28(1):40-43.
LUO Y,YU F W,NIE Y,et al. Study on the pyrolysis of cellulose[J]. Renewable energy resources,2010,28(1):40-43.(in Chinese)
- [10] 李龙君,马晓茜,胡志锋,等. 毛豆秆热解实验研究[J]. 太阳能学报,2014,35(3):402-407.
LI L J,MA X Q,HU Z F,et al. Experimental study on pyrolysis of green soybean straw[J]. Acta energiae solaris sinica,2014,35(3):402-407.(in Chinese)
- [11] DEMIRBAŞ A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals[J]. Energy conversion and management,2001,42(11):1 357-1 378.
- [12] 刘荣厚. 生物质热化学转换技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005:7.
LIU R H. Biomass thermochemical conversion technology[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2005:7.(in Chinese)
- [13] 郭秀娟. 生物质选择性热裂解机理研究[D]. 杭州:浙江大学,2011.
GUO X J. Study on mechanism of biomass selective pyrolysis[D]. Hangzhou: Zhejiang University,2011.(in Chinese)
- [14] 佟婧怡. 催化剂对废生物质高压液化制取生物油产品产量和性质的影响研究[D]. 长沙:湖南大学,2010.
TONG J Y. The fundmental research of catalysts on quantity and quality of the bio-oil products from waste biomass liquefaction[D]. Changsha:Hunan University,2010.(in Chinese)
- [15] 胡松,ANDREAS J,向军,等. 基于不同三组分模型解析生物质热解过程[J]. 化工学报,2007,58(10):2 580-2 586.
HU S,ANDREAS J,XIANG J,et al. Kinetic study of biomass pyrolysis based on different three-pseudocomponent models[J]. Journal of chemical industry and engineering(China),2007,58(10):2 580-2 586.(in Chinese)

- [16] ZHANG J, CHEN T, WU J, et al. A novel Gaussian-DAEM-reaction model for the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(34): 17 513.
- [17] DONG Q, ZHANG S, ZHANG L, et al. Effects of four types of dilute acid washing on moso bamboo pyrolysis using Py-GC/MS[J]. *Bioresource technology*, 2015, 185: 62–69.
- [18] 梁新, 徐桂转, 刘亚莉. 生物质的热裂解与热解油的精制[J]. *能源研究与信息*, 2005, 21(1): 8–14.
LIANG X, XU G Z, LIU Y L. Pyrolysis of biomass and refining of pyrolysis oil[J]. *Energy research and information*, 2005, 21(1): 8–14. (in Chinese)
- [19] 赵炜. 农作物秸秆在亚/超临界醇中的液化[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2009.
ZHAO W. Liquefaction of stalks in sub- and supercritical alcohols[D]. Xuzhou: China Mining University, 2009. (in Chinese)
- [20] JIANG G, NOWAKOWSKI D J, BRIDGWATER A V. A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis [J]. *Thermochimica acta*, 2010, 498(1/2): 61–66.
- [21] DEMIRBAS A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass[J]. *Energy conversion and management*, 2000, 41(6): 633–646.

[责任编辑: 严海琳]