

# 烘焙预处理对纤维素热解特性影响的研究

余心之<sup>1,2</sup> 岑珂慧<sup>3</sup> 梅珈铭<sup>1</sup> 李海平<sup>1</sup> 陈登宇<sup>1,2\*</sup>

(南京林业大学材料科学与工程学院<sup>1</sup>, 南京 210037; 中国科学院可再生能源重点实验室<sup>2</sup>  
广州 510640; 南京林业大学南方学院<sup>3</sup>, 南京 210037)

**摘要** 以纤维素为原料,采用小型烘焙脱氧实验装置、热重分析仪(TGA)和热裂解色谱质谱联用仪(Py-GC/MS)研究了烘焙脱氧温度(200℃、250℃和280℃)对纤维素燃料品质和热解特性的影响,并采用分布式活化能模型(DAEM)计算了烘焙前后纤维素的热解活化能。结果表明,烘焙脱氧预处理降低了纤维素的氧元素和挥发分含量,减弱了纤维素的热稳定性,增大了碳元素和固定碳含量,提高了纤维素热值。烘焙先后纤维素的热解活化能没有发生较大的改变,然而烘焙后的纤维素在热解过程中容易发生交联反应而最终形成焦炭,并在快速热解中容易生成较多的左旋葡聚糖、糠醛和小分子物质。烘焙脱氧预处理改善了纤维素热解产物品质,有助于生物质的热解利用。

**关键词** 纤维素 烘焙 热解 动力学

中图分类号 TK6; 文献标志码 A

生物质具有亲水性强、氧含量高、能量密度低等缺点,直接导致热解产物的品质较低,因此需要进行适当的预处理以改进原料品质。烘焙脱氧是一种在常压、隔绝氧气的条件下,反应温度介于200~300℃之间的热处理过程<sup>[1]</sup>。经烘焙脱氧预处理后,生物质燃料性能大幅提高。Chen等<sup>[2]</sup>发现竹子经300℃烘焙30min后,氧含量和O/C比值分别从46.30%和0.72显著下降至23.25%和0.25,而热值从18.03MJ/kg大幅升高至24.96MJ/kg;陈应泉等<sup>[3]</sup>指出秸秆在烘焙中发生了脱水和脱羧基反应,氧元素主要以CO<sub>2</sub>、CO、水和乙酸的形式脱除。在热解方面,杨晴等<sup>[4]</sup>发现烘焙预处理使得棉花秆生物油的乙酸含量逐渐减小,酚类产物明显增加;Zheng等<sup>[5,6]</sup>也指出烘焙预处理能明显改善生物质热解产物的品质。

目前生物质秸秆脱氧预处理研究集中于稻

壳、秸秆和木屑等农林生物质原料,而对生物质的重要组成纤维素的研究还非常有限。纤维素是由D-葡萄糖通过β(1→4)-糖苷键相连形成的高分子聚合物,也是自然界中储备量最大,分布最广的天然有机物,在木材中的含量为40%~50%,在禾本科植物如稻草、竹子等的茎干中的含量为40%~45%,在棉花中的含量最高,为95%~99%<sup>[7]</sup>。因此,针对纤维素的研究将有助于进一步理解生物质的烘焙脱氧特性。本文采用微晶纤维素为实验原料,考察不同烘焙温度对纤维素理化性质和热解特性的影响,以期对生物质烘焙脱氧机理的认知提供数据基础。

## 1 实验

### 1.1 纤维素原料

实验所用原料购置于Sigma-Aldrich公司的微晶纤维素(CAS号9004-34-6)。该纤维素为低水分、白色无味、纯净的纤维素粉末,其平均粒径为51μm。将纤维素粉在105℃干燥2h,密封待用。根据《固体生物质燃料工业分析方法》(GB/T 28731—2012)对样品进行工业分析;采用元素分析仪(Vario macro cube,Elementar,德国)对样品进行元素分析,氧元素含量采用差减法计算得到;采用氧弹量热仪(XRY-1A,上海昌吉地质仪器有限公司,中国)测试样品的高位热值。

### 1.2 烘焙脱氧实验

采用小型管式炉烘焙装置对干燥后的纤维素进行烘焙脱氧实验。实验装置和实验过程同于参考文

2017年5月8日收到 中国科学院可再生能源重点实验室项目  
(Y607kc1001)、国家自然科学基金(51406089)、  
江苏省高等学校大学生创新创业训练计划项目(201610298025Z)  
和江苏高校品牌专业建设工程项目资助

第一作者简介:余心之(1996—),湖北黄石人。研究方向:生物质原料烘焙预处理。

\*通信作者简介:陈登宇(1985—),副教授。研究方向:生物质热解和气化工艺。E-mail: chendyustc@163.com。

引用格式:余心之,岑珂慧,梅珈铭,等. 烘焙预处理对纤维素热解特性影响的研究[J]. 科学技术与工程,2017,17(35): 240—244

Yu Xinzhi, Cen Kehui, Mei Jiaming, et al. Effect of torrefaction pre-treatment on the pyrolysis characteristics of cellulose[J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17(35): 240—244

献。每次实验纤维素用量为 5 g, 氮气流量 500 mL/min。试验采用的烘焙温度为 220 °C、250 °C 和 280 °C, 烘焙时间 30 min。详细的实验过程见文献 [8]。未烘焙的纤维素样品以 Ce 表示, 烘焙后的纤维素样品以 TCe-X 表示, 其中 X 代表烘焙温度。例如, TCe-250 代表纤维素在 250 °C 烘焙 30 min 后得到的固体产物。

在烘焙脱氧实验过程中, 纤维素的固体产率和能量产率为:

$$Y_{\text{mass}} = \frac{M_{\text{TCe}}}{M_{\text{Ce}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$Y_{\text{energy}} = Y_{\text{mass}} \frac{\text{HHV}_{\text{TCe}}}{\text{HHV}_{\text{Ce}}} \quad (2)$$

式中,  $Y_{\text{mass}}$ 、 $Y_{\text{energy}}$  分别表示质量产率和能量产率;  $M$  为质量, HHV 为高位热值, 下标 Ce 和 TCe 分别表示烘焙前后的纤维素样品。

### 1.3 热解实验

使用热分析仪 (TGA Q500, TA Instruments, USA) 对烘焙前后纤维素样品进行热重实验。每次实验试样用量约 5 mg, 由 30 °C 升温至 600 °C, 升温速率分别为 5 °C/min、10 °C/min、20 °C/min 和 30 °C/min, 氮气流量 100 mL/min。热分析仪相连的计算机自动记录重量和温度的变化并进行数据处理。

使用热裂解色谱/质谱联用装置 (Py-GC/MS) 开展纤维素快速热解实验。该装置是由美国 CDS 公司的 CDS5250 型热裂解仪和美国热电公司的 Trace DSQII 型气质联用仪组成。每次试验用量 0.5 mg, 以高纯 He (99.999%) 为载气, 热解温度和热解时间分别是 500 °C 和 10 s。纤维素在热裂解仪完成热解后, 产物进入气质联用仪进行在线分析。热解气传输管路以及进样口的温度都设为 280 °C。色谱柱为 TR-5MS 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 分流比为 1:80; GC 程序升温: 30 °C 保持 3 min、升温速率 4 °C/min、终温 280 °C 并保持 1 min, 离子源温度 280 °C。根据 NIST 谱库并参考已知文献确定产物的成分。

### 1.4 热解动力学

分布式活化能模型 (DAEM) 广泛应用于复杂反应的动力学分析中。经过长期的发展, DAEM 在用热重法进行生物质热解动力学方面取得了重要进展, 建立了一系列的处理方法。采用 Miura 积分法计算纤维素热解活化能, DAEM 的表达式为

$$\ln \left[ \frac{\beta}{(T + 273.15)^2} \right] = \ln \left( \frac{kR}{E} \right) + 0.6075 - \frac{E}{R(T + 273.15)} \quad (3)$$

式中  $\beta$  为升温速率;  $T$  为热力学温度;  $k$  为温度  $T$  时的反应速度常数;  $E$  为热解活化能;  $R$  为摩尔气体常数。详细的动力学模型数学变换和活化能计算过程见文献 [9, 10]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纤维素的基本性质

烘焙脱氧预处理前后纤维素的基本性质分析结果列于表 1。烘焙温度对纤维素挥发分含量有明显影响。随着烘焙温度的提高, 纤维素发生分解, 挥发分含量逐渐减少, 而固定碳含量逐渐增加。实验所用微晶纤维素没有检测到灰分或所得灰分与实验误差接近, 因此表 1 中没有列出灰分数值。烘焙脱氧预处理对纤维素的元素含量有一定的影响。随着烘焙温度的升高, C 元素含量上升而 O 元素含量下降。

表 1 烘焙前后纤维素的基本性质

Table 1 Basic property of the raw and torrefied cellulose

燃料特性	试样				
	Ce	TCe-220	TCe-250	TCe-280	
工业分析/%	挥发分	93.28	92.31	91.52	88.07
	固定碳	6.72	7.69	8.48	11.93
元素分析/%	C	41.39	41.96	42.45	43.40
	H	6.45	6.47	6.49	6.50
	O	52.16	51.57	51.06	50.09
热值/(MJ·kg <sup>-1</sup> )	15.29	15.53	15.69	16.15	
固体产率/%	100	98.36	94.51	79.93	
能量产率/%	100	99.90	96.98	84.43	

图 1 显示的是纤维素 H/C 和 O/C 摩尔比的关系式。由图 1 可见, 纤维素元素含量之间的关系可以用一个线性关系式表示, 其斜率为 0.916。假设纤维素在烘焙过程中仅发生水分蒸发、脱羟基反应、脱水反应, 那么上述关系式的斜率应该为 2, > 0.916。可见, 纤维素在烘焙过程中发生了比脱水更高效的脱氧方式。以往的研究表明, 纤维素在 200 ~

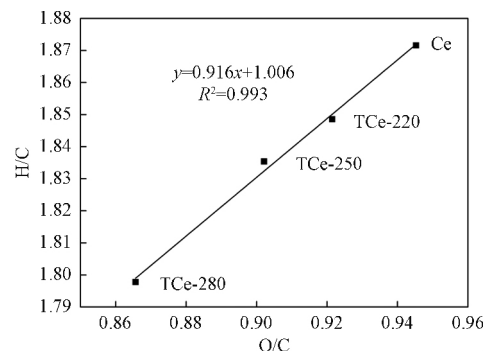


图 1 烘焙前后纤维素的 O/C 和 H/C 摩尔比关系图  
Fig. 1 Variations in O/C and H/C mole ratios of the raw and torrefied cellulose

300 °C 范围内,发生了少量的热分解,生成了 CO<sub>2</sub>、CO 以及其他一些含氧化合物。因此,在脱羧反应和脱羰反应的作用下,纤维素中的氧元素部分以 CO<sub>2</sub> 和 CO 的形式脱除。随着水分的脱除和氧元素含量的下降,纤维素的热值明显升高。从表 1 可以看出,纤维素热值由 15.29 MJ/kg 升高至 TCe-280 的 16.15 MJ/kg。

由于纤维素结构比较稳定,纤维素在 220 ~ 280 °C 烘焙脱氧温度区间内并没有发生显著的分解,失重率在 1.64% ~ 20.08% 之间,质量损失主要是水分和轻质挥发分的析出。能量产率与固体产率具有相似的变化趋势,都随着烘焙温度的升高而降低。相比于固体产率,烘焙温度对能量产率影响较小,TCe-220 的能量产率为 99.90%,TCe-280 仍有 84.43% 的能量产率。

## 2.2 热解特性分析

### 2.2.1 TG/DTG 曲线

以升温速率 10 °C/min 的热失重曲线(TG/DTG)研究纤维素热解特性,结果如图 2 和图 3 所示。热分析参数的分析结果列于表 2。

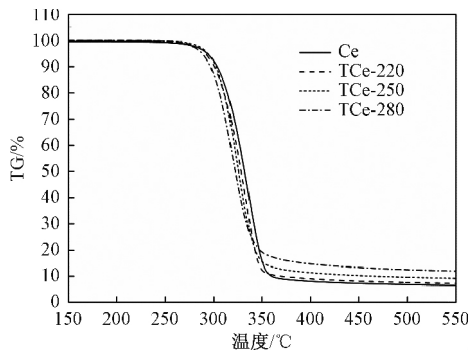


图 2 烘焙前后纤维素在升温速率 10 °C/min 条件下的热重曲线

Fig. 2 TG curves of the raw and torrefied cellulose at heating rate of 10 °C/min

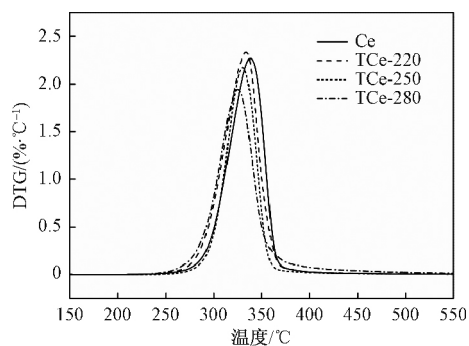


图 3 烘焙前后纤维素在升温速率 10 °C/min 条件下的热失重速率曲线

Fig. 3 DTG curves of the raw and torrefied cellulose at heating rate of 10 °C/min

表 2 热重曲线的特征参数分析结果

Table 2 TG and DTG analysis for raw and torrefied cellulose

试样	初始热解温度/°C	最大失重峰对应的温度/°C	最大失重速率/(%·°C <sup>-1</sup> )	炭产率/%
Ce	287	338	2.27	6.39
TCe-220	287	333	2.33	7.32
TCe-250	280	329	2.16	8.21
TCe-280	277	325	1.94	11.35

纤维素分子是重复单元(葡萄糖)简单均一的线形高聚物。葡萄糖上带有多个羟基,因此在高分子链间容易形成氢键,从而使分子链易于聚集成结晶性的原纤结构。随着烘焙温度的升高,结晶纤维素降解成无定形结构,导致热稳定性减弱,使得热解的初始温度降低。热解最大失重峰对应的温度代表了纤维素结构( $\beta(1 \rightarrow 4)$ -糖苷键)的分解与破坏。随着烘焙温度的升高,热解最大失重峰对应的温度在降低,说明烘焙后纤维素更容易热分解。杨秀娟等<sup>[11]</sup>指出随着烘焙程度加深,生成了更多的活性纤维素,使得热解主反应阶段更容易分解,主反应区间向低温移动。从图 3 可以看出,随着烘焙温度的升高,热解最大失重速率先升高后降低。较低烘焙温度消除了纤维素中热不稳定的官能团,简化了纤维素结构,集中了纤维素脱挥发分过程,使得最大失重速率增加;而在较高的烘焙温度下,随着有序区域的破坏,纤维素结构变得复杂,扩展了脱挥发分过程的温度区间,使得最大失重速率减小<sup>[12]</sup>。

Broido-Shafizadeh (B-S) 模型是被广泛认可的纤维素热裂解机理模型<sup>[13]</sup>。在 B-S 模型中,纤维素首先发生解聚反应形成活性纤维素,随后活性纤维素经历两平行竞争途径,或进一步发生脱水、芳构化等反应形成焦炭和小分子气体,或通过边缘基团脱水及醇醛缩合反应等形成以左旋葡聚糖为主的中间产物,继而在深度反应条件下形成生物油和二次焦炭<sup>[14,15]</sup>。从表 2 可见,随着烘焙温度的升高,热解炭产率也逐渐增大,这可能是烘焙预处理改变了纤维素的结构使得纤维素向生成焦炭的热解方向发展。陆强<sup>[7]</sup>指出纤维素在 200 ~ 300 °C 的温度范围内,主要发生聚合度的降低、自由基的形成、分子内或分子间的脱水、CO<sub>2</sub> 和 CO 等的生成,脱水后的纤维素容易发生交联反应而最终形成焦炭。Zheng 等<sup>[16]</sup>也指出纤维素在烘焙过程中会发生交联反应,交联纤维素将进一步地经历缩聚作用而形成更多的焦炭。

### 2.2.2 热解动力学

使用 DAEM 模型计算了烘焙先后纤维素热解的活化能, 结果如图 4 所示。

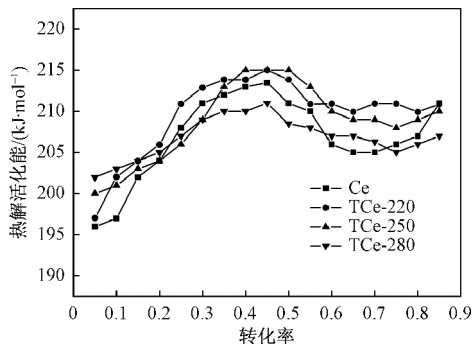


图 4 纤维素热解活化能与转化率的关系

Fig. 4 Relationship between cellulose pyrolysis activation energy and conversion rate

热解活化能是一系列复杂连续反应的综合表现, 并不随转化率的升高而单调递增, 而是热解活化能在(196.2 ~ 215.3) kJ/mol内波动变化。原始纤维素和烘焙后纤维素的热解活化能并没有发生很大的改变, 它们的平均值分别为 206.9 kJ/mol、209.6 kJ/mol、208.7 kJ/mol 和 206.8 kJ/mol。这说明 220 ~ 280 °C 的烘焙脱氧预处理并没有对纤维素的热解特性产生显著的影响。

### 2.3 热解产物分析

烘焙温度对纤维素热解产物分布有明显的影响。GC/MS 检测出多种化合物, 其中相对含量较多的是糠醛、左旋葡聚糖酮、左旋葡聚糖、双脱水吡喃糖、5-羟甲基糠醛、1-羟基-2-丙酮、乙酸和环戊酮类物质。纤维素热解产物根据化学结构可主要分为以下 3 类物质: 小分子直链物质, 主要包括 1-羟基-2-丙酮、3-丁稀-2-酮、2,3-丁二酮、乙酸、1,2-环戊二酮和 2-甲基环戊酮等, 相对含量为 18.62%; 呋喃类物质, 主要有糠醛和 5-羟甲基糠醛等, 相对含量为 37.96%; 脱水糖及其衍生物, 以左旋葡聚糖为主, 同时还有一定量的左旋葡聚糖酮和双脱水吡喃糖, 相对含量为 28.53%。

烘焙预处理前后纤维素热解的主要三类产物的相对含量如图 5 所示。烘焙预处理对纤维素热解产物的种类没有影响, 但对某些物质的相对含量影响较大。随着烘焙温度的升高, 小分子直链产物的整体相对含量有所增加, 其中 1,2-环戊二酮、2-甲基环戊酮和羟基丙酮的增加较为明显, 乙酸相对含量先增加后降低; 脱水糖及其衍生物的整体相对含量呈增加的趋势, 其中左旋葡聚糖的增加尤为明显, 这说明烘焙预处理有利于产生较多的左旋葡聚糖; 呋喃类物质的整体相对含量有

稍微较小的趋势, 由于糠醛和 5-羟甲基糠醛存在竞争性的生成关系, 随着烘焙温度的升高, 糠醛的相对含量逐渐增大, 而 5-羟甲基糠醛的相对含量逐渐减小。烘焙预处理破坏了纤维素的晶体结构, 随着糖苷键的断裂, 纤维素逐渐解聚形成较多的中间体, 在后续热解中生成较多的左旋葡聚糖、糠醛和小分子物质。

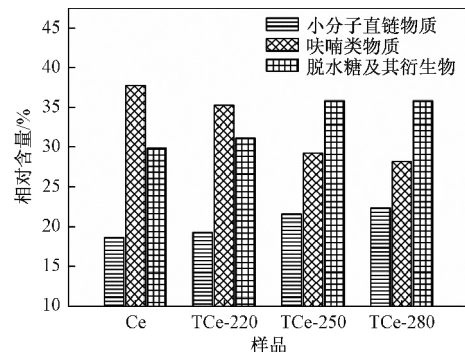


图 5 烘焙前后纤维素热解产物的分布

Fig. 5 Distribution of pyrolysis product of raw and torrefied cellulose

## 3 结论

220 ~ 280 °C 温度范围内烘焙脱氧预处理脱除了纤维素中水分和轻质挥发分。随着烘焙温度的提高, 碳元素含量、固定碳含量和高位热值逐渐增加, 而氧元素含量和挥发分含量逐渐减少。纤维素固体产率和能量产率都随着烘焙温度的升高而下降, 但能量产率要高于固体产率。烘焙脱氧预处理改变了纤维素的结构, 对纤维素热解过程和热解产物也产生了一定的影响。烘焙后纤维素更易热分解, 其热解初始温度和热解峰对应的温度随烘焙温度的升高而降低。烘焙后的纤维素容易发生交联反应而最终形成焦炭, 因此热解炭的产率随着烘焙温度的升高而增大。烘焙预处理破坏了纤维素的晶体结构, 在后续热解中生成较多的左旋葡聚糖、糠醛和小分子物质, 这有助于提高热解产物的品质。

### 参 考 文 献

- 1 陈登宇, 张鸿儒, 刘 栋, 等. 烘焙预处理对秸秆热解产物品质及能量分布的影响. 太阳能学报, 2017; 38(2): 565—570  
Chen Dengyu, Zhang Hongru, Liu Dong, et al. Effect of torrefaction on the pyrolysis product properties and energy distribution of corn stalk. Acta Energetica Solaris Sinica, 2017; 38(2): 565—570
- 2 Chen W H, Liu S H, Juang T T, et al. Characterization of solid and liquid products from bamboo torrefaction. Applied Energy, 2015; 160: 829—835
- 3 陈应泉, 杨海平, 朱 波, 等. 农业秸秆烘焙特性及其产物

- 能源特性的影响. 农业机械学报, 2012; 43(4): 75—82  
Chen Yingquan, Yang Haiping, Zhu Bo, *et al.* Torrefaction of agriculture straw and its effect on material and energy characteristics. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2012; 43(4): 75—82
- 4 杨 晴, 梅艳阳, 郝宏蒙, 等. 烘焙对生物质热解产物特性的影响. 农业工程学报, 2013; 29(20): 214—219  
Yang Qing, Mei Yanyang, Hao Hongmeng *et al.* Effect of torrefaction on characteristics of pyrolytic products of biomass. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013; 29(20): 214—219
- 5 Zheng A Q, Zhao Z L, Chang S, *et al.* Effect of torrefaction on structure and fast pyrolysis behavior of corncobs. Bioresource Technology, 2013; 128: 370—377
- 6 Zheng A Q, Jiang L Q, Zhao Z L, *et al.* Impact of torrefaction on the chemical structure and catalytic fast pyrolysis behavior of hemi-cellulose, lignin, and cellulose. Energy & Fuels, 2015; 29(12): 8027—8034
- 7 陆 强. 生物质选择性热解液化的研究. 合肥: 中国科学技术大学, 2010  
Lu Qiang. Selective fast pyrolysis of biomass. Hefei: University of Science and Technology of China, 2010
- 8 陈 勇, 陈登宇, 孙 琰, 等. 烘焙脱氧预处理对生物质秸秆燃料品质的影响. 科学技术与工程, 2015; 15(11): 205—209  
Chen Yong, Chen Dengyu, Sun Yan, *et al.* Effect of torrefaction on the fuel properties of biomass straw. Science Technology and Engineering, 2015; 15(11): 205—209
- 9 陈登宇, 朱锡锋. 生物质热反应机理与活化能确定方法 II. 热解段研究. 燃料化学学报, 2011; 39(9): 670—674  
Chen Dengyu, Zhu Xifeng. Thermal reaction mechanism of biomass and determination of activation energy II. Pyrolysis section. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011; 39(9): 670—674
- 10 Chen D Y, Zheng Y, Zhu X F. In-depth investigation on the pyrolysis kinetics of raw biomass Part I: kinetic analysis for the drying and devolatilization stages. Bioresource Technology, 2013; 131: 40—46
- 11 郭秀娟, 王树荣, 刘 倩, 等. 不同烘焙条件对纤维素热裂解机理的影响研究. 太阳能学报, 2009; 30(9): 1246—1251  
Guo Xiujuan, Wang Shurong, Liu Qian, *et al.* Mechanism study of cellulose pyrolysis under different torrefaction conditions. Acta Energetica Solaris Sinica, 2009; 30(9): 1246—1251
- 12 Wang S R, Dai G X, Ru B, *et al.* Influence of torrefaction on the characteristics and pyrolysis behavior of cellulose. Energy, 2017; 120: 864—871
- 13 Bradbury A G W, Sakai Y, Shafizadeh F. A kinetic model for pyrolysis of cellulose. Journal of Applied Polymer Science, 1979; 23(11): 3271—3280
- 14 Lin Y C, Cho J, Tompsett G A, *et al.* Kinetics and mechanism of cellulose pyrolysis. Journal of Physical Chemistry C, 2009; 113(46): 20097—20107
- 15 郭秀娟. 生物质选择性热裂解机理研究. 杭州: 浙江大学, 2011  
Guo Xiujuan. Mechanism research on the selective pyrolysis behavior of biomass. Hangzhou: Zhejiang University, 2011
- 16 Zheng A Q, Zhao Z L, Chang S, *et al.* Effect of torrefaction on structure and fast pyrolysis behavior of corncobs. Bioresource Technology, 2013; 128: 370—377

## Effect of Torrefaction Pretreatment on the Pyrolysis Characteristics of Cellulose

YU Xin-zhi<sup>1, 2</sup>, CEN Ke-hui<sup>3</sup>, MEI Jia-ming<sup>1</sup>, LI Hai-ping<sup>1</sup>, CHEN Deng-yu<sup>1, 2\*</sup>

( College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University<sup>1</sup>, Nanjing 210037, P. R. China;

Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences<sup>2</sup>, Guangzhou 510640, P. R. China;

Nafang College, Nanjing Forestry University<sup>3</sup>, Nanjing 210037, P. R. China)

**[Abstract]** The effect of torrefaction temperature ( 200 °C, 250 °C and 280 °C ) on the fuel quality and pyrolysis characteristics of cellulose were studied using a torrefaction experiment device, thermogravimetric analyzer ( TGA ) and pyrolysis chromatography-mass spectrum ( Py-GC/MS ). The pyrolysis activation energy of cellulose before and after torrefaction was calculated using the distributed activation energy model ( DAEM ). The results show that the torrefaction deoxidization pretreatment reduces the oxygen content, volatile content and thermal stability, increases the carbon and fixed carbon content, and improves the calorific value of cellulose. Torrefaction has not remarkable effect on the pyrolysis activation energy of cellulose. However, crosslinking reaction is easy to occur in the process of pyrolysis of the torrefied cellulose, leading to formation of coke, levoglucosan, furfural and small molecules. Torrefaction pretreatment improves the pyrolysis product quality, which is conducive to pyrolysis utilization of biomass.

**[Key words]** cellulose torrefaction pyrolysis kinetics