

碱/碱土金属对纤维素热解特性的影响

武宏香, 赵增立, 张 伟, 李海滨, 何 方

(中国科学院 广州能源研究所, 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室,
广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640)

摘 要: 为了解碱/碱土金属(AAEM)及存在形态对生物质热解特性的影响,用 4 种金属的不同盐溶液浸渍微晶纤维素,进行热重分析和管式炉热解试验。结果表明,AAEM 能够促进纤维素在低温下热解,降低热解速率并提高固体焦产率;能降低纤维素热解的表观活化能,活化能随 AAEM 含量的增加而降低;使热解气体中的 CO 及 C₂ 体积分数降低、CO₂ 和 CH₄ 体积分数提高。4 种金属元素对纤维素热解催化能力的顺序为: K>Na>Mg, Ca。碱金属的存在形态对其催化能力有影响,乙酸盐金属对热解反应温度、产物的影响显著大于氯化物金属,并使纤维素热解过程分为两段,增加热解气体中 H₂ 的含量,而氯化物金属会降低气体中 H₂ 的含量,其催化能力易受到添加量的影响。生物质中以有机结合态存在的碱金属对热解过程的影响大于以无机态存在的同种金属。生物质催化热解气化过程及产物分布受金属种类及其存在形态的影响。

关键词: 纤维素, 热解, 催化, 碱/碱土金属

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2012.04.036

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2012)-04-0215-06

武宏香, 赵增立, 张 伟, 等. 碱/碱土金属对纤维素热解特性的影响[J]. 农业工程学报, 2012, 28(4): 215-220.

Wu Hongxiang, Zhao Zengli, Zhang Wei, et al. Effects of alkali/alkaline earth metals on pyrolysis characteristics of cellulose[J]. Transactions of the CSAE, 2012, 28(4): 215-220. (in Chinese with English abstract)

0 引 言

生物质作为一种清洁能源,其中含量较高的碱金属与碱土金属(AAEM)元素在热化学转化中的作用受到了广泛关注。D. Vamvuka 等对生物质热解金属后热重试验表明,钙、镁、钾、硅会抑制热解速率、降低反应温度,对动力学参数影响不大^[1]。R.Fahm 对水洗生物质的热解产物分析表明 AAEM 能促进固体焦生成,并使焦油中乙醛醇含量增加、左旋葡聚糖含量降低^[2]。杨昌炎认为钾、钙对生物质热解有明显催化作用,能促进羰基化合物、CO₂ 和 H₂O 的生成,但不影响 CO 和 CH₄ 的逸出^[3]。谭洪对加入金属氯盐的生物质热解结果表明,钾元素能降低生物油产量而得到更多的焦炭和气体产物^[4]。作者前期试验研究了钾元素对纤维素热解特征的影响,结果表明钾能使纤维素热解向低小分子产物转化,但作用能力受到添加盐种类的影响^[5]。

AAEM 在生物质中有不同的存在形态,包括有机结合态金属与无机态金属,关于这两类形态金属对生物质热解过程的影响对比鲜有报道。在前期对钾元素研究基础上,试验对不同种类的碱/碱土金属、不同存在形式的碱金属对生物质热解的影响作出探讨。试验选取纤维素

为原料,用不同浓度的乙酸盐及氯化盐溶液对纤维素进行浸渍,分别代表生物质中的有机结合态金属及无机态金属,通过热重分析及管式炉试验考察了碱/碱土金属元素对生物质热解温度及产物的影响,并得出了反应动力学参数,为后续生物质催化气化过程中获取不同的目标产物提供了理论指导。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验选取微晶纤维素(Microcrystalline cellulose, Mcc)作为试验原料,特性分析见表 1,了解原料的元素组成对研究其燃烧与热解具有重要意义,工业分析能反映原料在热化学转化时的特性。纤维素在生物质中约占 40%~50%,其热解行为在很大程度上代表了生物质的热解行为,微晶纤维素是由天然纤维素经盐酸水解而成的一种棒状的微细晶体,聚合度约为 3 000~10 000 个葡萄糖分子,其特性与生物质中的结晶区纤维类似。

表 1 微晶纤维素的工业分析和元素分析
Table 1 Proximate and ultimate analysis of microcrystalline cellulose

	工业分析/%			元素分析/%					高位热值/ (kJ·kg ⁻¹)
	灰分	挥发分	固定碳	C	H	O	N	S	
纤维素 (Mcc)	0.06	93.39	6.55	41.46	5.10	51.07	1.28	1.03	15.93

1.2 样品预处理

分别用 KCl、NaCl、CH₃COOK、CH₃COONa、(CH₃COO)₂Ca·3H₂O、(CH₃COO)₂Mg 试剂配制浓度为 0.01、0.1、0.5 mol/L 的 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 的盐溶液,

收稿日期: 2011-01-10 修订日期: 2011-12-30

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划, 2007AA05Z324), 广东省科技计划项目(2009B030802055)

作者简介: 武宏香(1984—),女,山西祁县人,主要从事固体废弃物的资源化利用研究。广州 中国科学院 广州能源研究所,中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室;广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室,510640。Email: wuhx@ms.giec.ac.cn

每 1 g 微晶纤维素浸泡于 10 mL 溶液中静置 6 h 后去除上清液, 烘干, 所得样品中相应添加金属的含量采用 $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$ 消解处理后利用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 检测, 检测结果如表 2 所示。纤维素中未检出 K 和 Na 元素, Ca 和 Mg 元素的质量分数均小于 0.0002%。

表 2 微晶纤维素浸渍处理后样品中相应的金属元素的质量分数
Table 2 The added metal content of loaded microcrystalline cellulose %

溶液浓度 (mol·L ⁻¹)	乙酸盐溶液浸渍纤维素				氯化盐溶液浸渍纤维素	
	乙酸钾- 钾	乙酸钠- 钠	乙酸钙- 钙	乙酸镁- 镁	氯化钾- 钾	氯化钠- 钠
0.01	0.28	0.20	0.19	0.11	0.30	0.18
0.1	2.25	1.24	1.41	0.83	2.32	1.08
0.5	8.99	5.90	3.29	1.42	8.05	4.04

1.3 试验方法

热重分析: 试验采用的热重分析仪为德国耐驰公司的 STA409PC (天平灵敏度 $2\text{ }\mu\text{g}$, 温度准确度 $<1^\circ\text{C}$), 对不同盐溶液浸渍后的纤维素及原样进行热解。每次样品质量为 10 mg 左右, 坩埚采用 Al_2O_3 材料。热解试验在高纯氮气气氛下进行, 流量为 45 mL/min, 程序升温速率 $30^\circ\text{C}/\text{min}$, 热解终温为 700°C 。

热解试验: 为进一步了解 AAEM 对纤维素热解产物的影响, 将经 0.5 mol/L 盐溶液浸渍过的纤维素在 700°C 的 N_2 中进行热解试验。操作过程为: 连接管式炉管路, 检验气密性后用氮气吹扫管路, 达到预设温度后迅速将纤维素推入高温区, 用排水集气法收集反应产生的全部气体, 并送至气相色谱分析, 气相色谱型号为岛津 GC 20B, 可检测 9 种小分子气体, 分别为 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 。每次反应物料量约 0.5 g, N_2 流量为 120 mL/min, 停留时间为 5 min。

2 结果与分析

2.1 不同乙酸盐金属对纤维素热解影响的对比

图 1 为不同浓度的 CH_3COOK 、 CH_3COONa 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ 溶液浸渍后纤维素的热解微分 (DTG) 曲线, a、b、c 三图中溶液浓度分别为 0.01、

0.1 和 0.5 mol/L。纤维素在 290°C 左右开始热解, 热解最大速率达 $65.80\%/ \text{min}$, 对应的峰值温度 t_{max} 为 362°C , 400°C 后反应基本结束, 焦产率为 12.31%。

添加 CH_3COONa 后的纤维素热解过程与 CH_3COOK 纤维素类似, 在低温下开始受热分解, DTG 曲线呈现 2 个热解峰, 与 Daniel J. Nowakowski 通过对生物质用 CH_3COOK 溶液浸渍及粉末直接混合两种方式, 在热重仪中热解也得到了相同的结论^[6]。 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ 和 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ 浸渍后的纤维素热解时在低温下也略有质量损失, 但热解峰仍然为单峰形式。

用 0.01 mol/L 乙酸盐溶液浸渍得到的纤维素中金属质量分数较低, 约在 0.1%~0.3% 之间, 图 a 中除 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ 浸渍纤维素外的热解峰均向右移、主反应温度升高, K、Na、Ca 使最大热解温度 t_{max} 分别增加了约 17、16 和 10°C , 反应过程延迟结束; CH_3COOK 和 CH_3COONa 浸渍纤维素热解曲线几乎完全重合, 从 225°C 左右开始出现质量损失, 最大热解速率分别降低了 $25.70\%/ \text{min}$ 和 $26.56\%/ \text{min}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ 和 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ 浸渍纤维素在低温下质量损失很少, 最大热解速率略有提高, 其中 Mg 元素使最大热解速率提高 $3.25\%/ \text{min}$ 。随着浸渍溶液浓度提高纤维素中相应金属含量也增加, 低温下的质量损失量也增加。图 1c 中 K、Na 使纤维素在 175°C 开始热解、纤维素热解反应提前 40°C 结束; Ca、Mg 使纤维素从 210°C 开始分解, 纤维素热解温度区间变化不大, 峰值温度 t_{max} 分别为 362°C 和 379°C , 其中添加三种浓度的 Ca 元素都使纤维素最大热解温度向高温移动。通过对 4 种纯乙酸盐试剂的热分解试验可知 (图未在本文中列出), 在纤维素热解结束温度 400°C 之前, 只有乙酸镁在温度达到 324°C 时开始有质量损失, 因此纤维素起始热解温度的提前是由自身分解所引起的, 金属盐促进了纤维素在低温下热解。

由此可见, 钾、钠、钙、镁 4 种元素都能对纤维素的热解产生一定的催化作用, 催化能力随含量的增加而增加。添加少量金属时对纤维素的催化热解作用较小, S. G. Chen 等通过对石墨中添加金属的分析表明, 少量的碱金属并不能对热解气化反应起到明显催化作用, 只有碱金属簇群才能起作用^[7]。

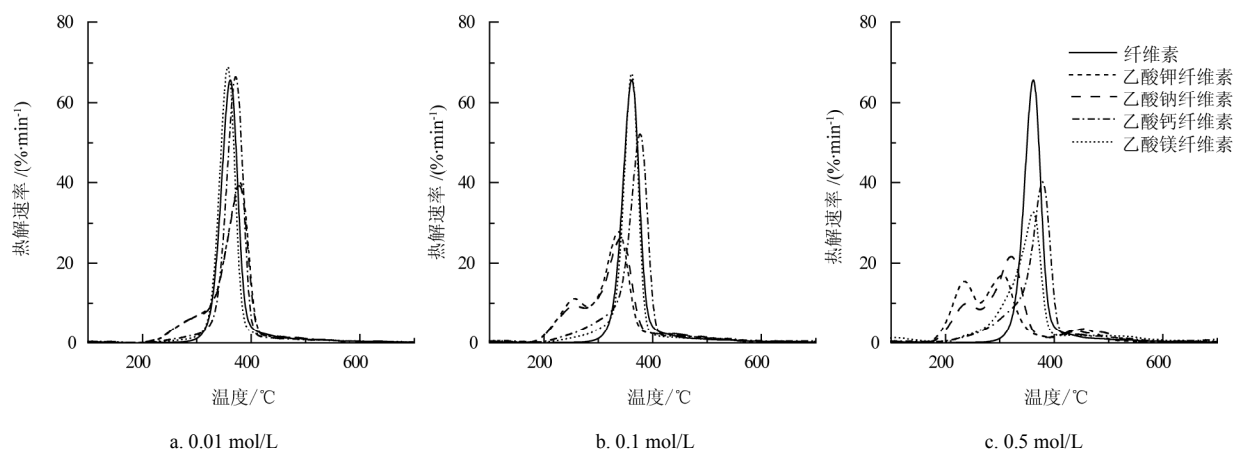


图 1 不同浓度的乙酸盐溶液浸渍微晶纤维素热解微分热重曲线图

Fig.1 The DTG curves for different acetate loaded microcrystalline cellulose

表3中为盐溶液浸渍后的纤维素热解固体产物的产量。除用0.01 mol/L的 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ 和 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ 浸渍后的纤维素固体产量小于原纤维素固体产量外,其他添加金属后热解焦产量均大于原纤维素焦产量。当浸渍盐溶液浓度为0.5 mol/L时,由表2可知纤维素中的K、Na、Ca、Mg元素质量分数分别为8.99%、5.90%、3.29%和1.42%,但热解后焦产率为33.03%、30.92%、19.72%和24.18%,热解固体产物的质量增量远高于添加的金属盐质量。一方面是由于在终温700℃时添加的金属除少量挥发外大部分都会被固定在固体焦产物中,添加量越高焦产率越高^[8]。另一方面是由于金属盐金属促进了焦的生成^[9-11]:金属盐的添加一定程度上改变了纤维素表面的孔隙结构,给纤维素的升温及挥发分的析出带来阻力,导致了反应速率下降及固体产物产率的提高;碱/碱土金属的存在加速了纤维素的一次裂解产物的再裂解,一部分变成小分子气体,一部分缩聚成焦,这些作用共同导致了热解固体产物的提高。通过表中焦产率数据对比及热重温度区间对比可以看出,4种金属对纤维素热解促进能力顺序由强到弱依次为:钾>钠>镁,钙。

表3 浸渍不同金属盐溶液后的微晶纤维素热解固体产量

Table 3 The char yield of loaded microcrystalline cellulose %

溶液浓度 (mol·L ⁻¹)	乙酸盐溶液浸渍纤维素				氯化盐溶液浸渍纤维素	
	乙酸钾	乙酸钠	乙酸钙	乙酸镁	氯化钾	氯化钠
0.01	14.91	16.26	10.49	12.50	14.78	17.28
0.1	22.62	22.85	11.89	15.25	22.93	20.37
0.5	33.03	30.92	19.72	24.18	33.70	26.78

2.2 不同氯化物金属对纤维素热解的影响

通过前期试验结果分析可知,较高含量的 CH_3COOK 和 KCl 都能催化纤维素的热解反应,促使纤维素能在较低温度下热解及焦产率的增加,但热解特征有明显不同:添加 CH_3COOK 使纤维素热解曲线分为两段,而 KCl 使纤维素的热解曲线仍为单峰形式,在含量下相近的情况下 CH_3COOK 对纤维素热解的作用能力大于 KCl ^[5]。

图2为用0.1和0.5 mol/L的 NaCl 溶液与 CH_3COONa 浸渍纤维素热解DTG曲线对比图。与K的作用相比,浸渍Na元素后的纤维素热解出现了相似的情况。 CH_3COONa 浸渍纤维素热解曲线呈现两个热解峰,纤维素中加入 CH_3COONa 后热解曲线变化程度随含量的增加而增加。0.5 mol/L的 CH_3COONa 使纤维素起始热解温度降低约115℃,热解DTG曲线峰值温度 t_{max} 分别为240℃和321℃,热解过程提前约35℃完成。而 NaCl 浸渍纤维素的热解也与 KCl 浸渍纤维素热解曲线类似,只出现了一个热解峰。0.1 mol/L的 NaCl 浸渍纤维素的起始热解温度降低了30℃,峰值温度 t_{max} 由362℃降低为354℃,最大热解速率为41.96%/min,反应结束时间与原纤维素相近,热解焦产率由12.31%提高到了20.37%。当 NaCl 浸渍纤维素中Na质量分数由1.08%增加到4.04%时,纤维素最大热解时间 t_{max} 出现了上升现象,由354增加到357℃,此时最大热解速率为40.84%/min,Na含量的增

加反而使起始热解温度的偏移程度略有降低,但焦产率仍随之增加。可见Na元素对纤维素热解过程的催化能力受到其含量的影响。

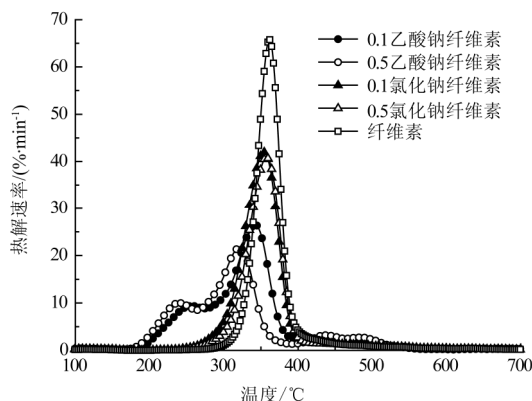


图2 浸渍 NaCl 与 CH_3COONa 的微晶纤维素热解DTG曲线对比图

Fig.2 Comparison between CH_3COONa and NaCl loaded microcrystalline cellulose DTG curves

碱金属能够促进纤维素在较低温度下热解,并引起焦产率的增加。碱金属的存在形态对纤维素热解作用影响很大,可推断生物质中以有机结合态存在的碱金属对热解的影响能力大于以无机态存在的同种金属。添加Na后纤维素热解曲线变化情况与K相似,说明钾、钠元素在生物质内的存在形式及作用方式相似,但从纤维素峰偏移程度可以看出,钾元素的催化能力高于钠元素。

2.3 碱/碱土金属对纤维素热解气体产物的影响

图3为添加0.5 mol/L金属盐溶液的纤维素热解气体产物分布。因 C_2H_4 、 C_2H_6 及 C_2H_2 三种气体体积分数较低,因此统称为 C_2 气体。纤维素热解气体中含量较高的依次为 CO 、 H_2 、 CH_4 、 CO_2 和 C_2 ,其体积分数分别占到所产生气体总体积的58.06%、16.77%、12.05%、6.70%和6.42%。

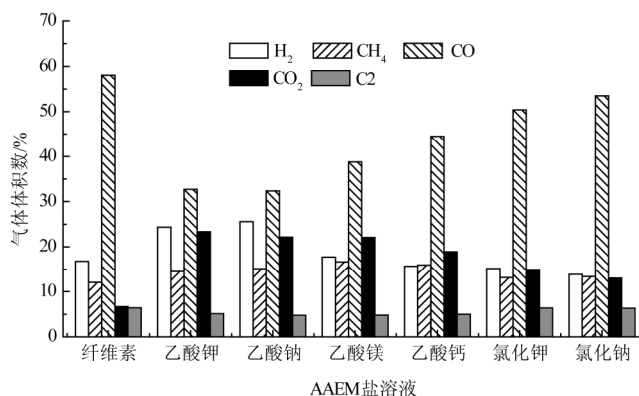


图3 浸渍不同盐溶液后纤维素热解气体产物分布(溶液浓度:0.5 mol/L)

Fig.3 The produced gas composition from loaded microcrystalline cellulose pyrolysis

浸渍乙酸盐溶液后的纤维素热解气体含量发生了变化,含量最高的 CO 明显降低, CO_2 和 CH_4 含量均有所增加, C_2 气体含量降低,气体含量变化量与所添加的金属

种类有关。添加乙酸盐溶液形式的 K、Na、Mg、Ca 使纤维素热解气体中 CO 体积分数分别变为：32.71%，32.36%，38.76%和 44.51%；同时 K 使气体中的 CO₂ 和 CH₄ 的体积分数比原纤维素提高了 248.28、20.28 百分点，C2 气体体积分数降低 20.36 百分点，CH₃COOK 和 CH₃COONa 浸渍纤维素解气体成分含量相差不大；(CH₃COO)₂Ca 和(CH₃COO)₂Mg 对纤维素热解气体中 CO 体积分数影响相对较小，其中 Ca 使纤维素热解气体中的 CO₂ 和 CH₄ 体积分数分别提高了 181.95 和 32.39 百分点，C2 体积分数降低 22.45%。通过比较可以发现，K 和 Na 元素对热解气体中 CO、CO₂ 及 CH₄ 的影响程度明显高于另外两种元素，而 Mg 和 Ca 对 C2 气体的影响相对较高。纤维素及浸渍 K、Na、Mg、Ca 后的纤维素热解固体焦产率分别为 13.26%、34.09%、31.71%、23.26%和 18.60%，碱/碱土金属促进了焦的生成，与表 3 结果相类似。

不同 AAEM 对 H₂ 含量的影响不同，相较于原纤维素，K、Na 使气体中的 H₂ 含量都有一定程度的增加，其体积分数分别占到总气体体积的 24.36%和 25.57%，而 Mg、Ca 反而对 H₂ 含量的影响不大，其体积分数分别为 17.71%和 15.679%。

纤维素受热裂解主要是糖苷键发生断裂，通过这种均裂反应得到左旋葡聚糖及纤维素糖类等较大分子液体产物，再经二次裂解得到小分子片段。在金属盐溶液浸渍的过程中，碱/碱土金属很容易被纤维素吡喃环中的氧原子吸附，形成碳氧复合物，金属中的不成对电子向碳转移，从而使与之相连的 C-C 键的键长和键角发生改变，键能降低，热稳定性下降，使纤维素受热时在发生均裂反应的同时也发生异裂反应，糖苷键断裂与开环反应同时进行，形成较多的含氧片段，使气体中含氧小分子气体增加。生物质中的有机结合态金属主要与羧基结合在一起，—COOM 使得热解产物气体 CO₂ 相对含量明显增加。异裂开环反应导致

生成了更多分子量较小的碎片，如呋喃、羟基乙醛、酸类等物质^[12,13]，AAEM 元素加速了这些碎片的再裂解，使气体中的小分子碳氢化合物增多及固体焦产率提高。不同金属给出电子能力、与氧的结合能力不同，在碳表面的扩散能力不同，因此会表现出不同的催化活性^[14]。

图 3 中也列出了浸渍 0.5 mol/L KCl、NaCl 溶液的纤维素热解气体组分的分布图。以氯化物形式存在的 K、Na 元素也具有改变热解气体含量的作用，都使得气体中 CO 含量降低、CO₂ 和 CH₄ 含量增加，但对 C2 含量几乎没有影响，牛艳青等也认为木屑中添加铁、锌、钠等无机元素会降低热解气体中 CO 的产量^[15]。KCl、NaCl 浸渍后的纤维素热解气体中 CO 体积分数分别为 50.40%和 53.51%，与图 3 中 CH₃COOK、CH₃COONa 相比，KCl、NaCl 对纤维素热解气体中 CO 的影响能力较小。KCl 使气体中的 CO₂ 和 CH₄ 体积分数比原纤维素提高了 122.88 和 8.84 百分点，NaCl 使气体中的 CO₂ 和 CH₄ 含量提高了 94.02 和 10.70 百分点。由此可见，以氯化物形式存在的 K、Na 元素对热解气体含量的影响能力基本没有以乙酸盐形式存在的 K、Na 元素强。

不同于乙酸盐，KCl 和 NaCl 使纤维素热解气体中 H₂ 含量降低，H₂ 体积分数由原纤维素的 16.77%分别降低到 15.18%和 13.83%，可见碱/碱土金属的存在形式不仅影响其作用能力的大小，而且也改变了实际反应过程，使产物分布发生了变化。

2.4 热重反应动力学分析

对不同浸渍结果下的热解试验数据进行计算，求取活化能 E 和指前因子 A 的值，计算结果见表 4。其中添加 CH₃COOK 和 CH₃COONa 都使纤维素的热解过程分为两段，因此对热解过程作分段计算。浸渍 CH₃COOK 及 KCl 后的纤维素的热解特征参数已在文献[5]中列出。

表 4 浸渍微晶纤维素热解动力学参数
Table 4 Calculated kinetic parameters for loaded microcrystalline cellulose

	溶液浓度 (mol·L ⁻¹)	反应阶段	温度区间 /℃	活化能 E/(kJ·mol ⁻¹)	指前因子 A/(min ⁻¹)	R ²
纤维素	0		344.5~378.5	248.90	4.36×10 ²⁰	0.9934
		1	269.0~339.3	54.65	6.53×10 ³	0.9921
乙酸钠浸渍 纤维素	0.01	2	339.3~401.0	117.44	2.69×10 ⁹	0.9894
		1	233.1~278.0	68.74	2.37×10 ⁴	0.9845
	0.1	2	278.0~385.0	55.66	1.70×10 ⁴	0.9773
		1	212.4~259.5	89.62	1.26×10 ⁷	0.9856
	0.50	2	259.5~362.9	42.49	1.51×10 ³	0.9825
氯化钠浸渍 纤维素	0.01		330.5~368.2	161.78	2.35×10 ¹³	0.9988
	0.1		321.5~379.6	144.64	1.06×10 ¹²	0.9961
	0.5		328.9~282.3	159.41	1.59×10 ¹³	0.9942
乙酸钙浸渍 纤维素	0.01		352.4~387.2	245.83	1.34×10 ²⁰	0.9990
	0.1		350.5~394.1	168.16	4.83×10 ¹³	0.9874
	0.5		347.8~397.3	93.59	1.90×10 ⁷	0.9806
乙酸镁浸渍 纤维素	0.01		341.7~373.0	263.40	1.04×10 ²²	0.9936
	0.1		346.8~374.5	271.86	4.35×10 ²²	0.9975
	0.5		331.6~382.8	101.92	2.08×10 ⁸	0.9880

由表 4 可以看出，微晶纤维素的表观活化能为 248.90 kJ/mol，活化能与指前因子随着 4 种添加 AAEM

元素的增加而降低。添加 CH₃COOK 和 CH₃COONa 后纤维素第一热解段活化能较小，随浓度增加略有提高，第

二热解段活化能变化较明显,随着 K 和 Na 含量的增加迅速下降。前期研究表明浸渍的乙酸钾与纤维素形成部分氢键使得纤维素侧链容易断裂引起低温下热解^[15],纤维素热解的主要质量损失仍发生在热解第二段,因此将 CH_3COOK 和 CH_3COONa 浸渍纤维素第二段的活化能与 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ 和 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ 浸渍纤维素整段活化能相比较,添加 0.5mol/L 的 CH_3COOK 、 CH_3COONa 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ 溶液得到的纤维素热解活化能分别为 38.69、42.49、93.59 和 101.92 kJ/mol。Mg、Ca 元素虽不能明显改变纤维素的热解主要温度区间,但也引起了表观活化能的降低,是由于这些元素均使纤维素在低温下开始分解所引起的。结合前述试验结果及活化能的变化趋势,可以推断 4 种金属对纤维素热解的催化能力大小顺序基本为:钾>钠>镁,钙。

添加 0.01、0.1、0.5 mol/L 的 KCl 后纤维素的表观活化能分别为 163.29、136.42、134.27 kJ/mol, 3 种浓度的 NaCl 使纤维素热解表观活化能分别为 161.78、144.64 和 159.41 kJ/mol,其数值明显高于相近含量乙酸盐纤维素的活化能,与前述试验结论一致。此外 0.5KCl-Mcc 与 0.1KCl-Mcc 活化能相近,0.5NaCl-Mcc 比 0.1NaCl-Mcc 的活化能略有提高,进一步说明以氯化盐 K、Na 的催化能力易受到添加量的限制。由此可见,碱金属存在形态对热解催化能力有影响,生物质中以有机结合态存在的碱金属对热解过程的影响大于以无机态存在的同种金属。

3 结 论

1) 添加到微晶纤维素中的 4 种金属元素对热解催化能力大小为: $\text{K} > \text{Na} > \text{Mg}$, Ca。碱金属能降低纤维素的表观活化能、促进纤维素在较低的温度段分解,但同时会降低最大反应速率增加固体产物产率,促进气体中 CO 和 C_2 含量降低、 CO_2 和 CH_4 含量提高。碱金属添加量低时对纤维素催化作用很小,添加含量较高时表现出催化作用。

2) 以乙酸盐形式添加到纤维素中的钾、钠元素对热解的催化能力大于以氯化物添加钾、钠元素,且随着含量的增加催化能力增大,而氯化物金属催化能力易受到添加量的限制。KCl、NaCl 对热解气体组成影响能力低于 CH_3COOK 和 CH_3COONa ,前者会使 H_2 含量降低,而后者能促进 H_2 的生成。说明碱金属存在形态对热解催化作用有影响,认为生物质中以有机结合态存在的碱金属对热解的催化能力大于以无机态存在的同种金属。

[参 考 文 献]

- [1] Vamvuka D, Troulinos S, Kastanaki E. The effect of mineral matter on the physical and chemical activation of low rank coal and biomass materials[J]. *Fuel*, 2006, 85(12/13): 1763—1771.
- [2] Fahmi R, Bridgwater A V, Donnison I, et al. The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability[J]. *Fuel*, 2008, 87(7): 1230—1240.
- [3] 杨昌炎,姚建中,吕雪松. 生物质中 K^+ 、 Ca^{2+} 对热解的影响及机理研究[J]. *太阳能学报*, 2006, 27(5): 496—502.
Yang Changyan, Yao Jianzhong, Lü Xuesong. Influence of K^+ and Ca^{2+} on the mechanism of biomass pyrolysis[J]. *Acta*

- Energiae Solaris Sinica*, 2006, 27(5): 496—502. (in Chinese with English abstract)
- [4] 谭洪,王树荣,骆仲泐,等. 金属盐对生物质热解特性影响试验研究[J]. *工程热物理学报*, 2005, 26(5): 742—744.
Tan Hong, Wang Shurong, Luo Zhongyang, et al. Influence of metallic salt on biomass flash pyrolysis characteristics. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2005, 26(5): 742—744. (in Chinese with English abstract)
- [5] 武宏香,李海滨,赵增立. 钾元素对纤维素热解特性的影响[J]. *太阳能学报*, 2010, 31(12): 1537—1542.
Wu Hongxiang, Li Haibin, Zhao Zengli. The effect of potassium on pyrolysis characteristics of cellulose[J]. *Acta Energiae Solaris Sinica*, 2010, 31(12): 1537—1542. (in Chinese with English abstract)
- [6] Daniel J Nowakowski, Jenny M Jones, Rik M D. Brydson, et al. Potassium catalysis in the pyrolysis behaviour of short rotation willow coppice[J]. *Fuel*, 2007, 86(15): 2389—2402.
- [7] Chen S G, Yang R T. Unified mechanism of alkali and alkaline Earth catalyzed gasification reactions of carbon by CO_2 and H_2O [J]. *Energy and Fuels*, 1997, 38(4): 421—427.
- [8] 廖艳芬,王树荣,骆仲泐,等. 钙盐催化纤维素快速热裂解机理试验研究[J]. *太阳能学报*, 2005, 26(5): 654—659.
Liao Yanfen, Wang Shurong, Luo Zhongyang, et al. Catalysis mechanism of calcium salt in cellulose rapid pyrolysis[J]. *Acta Energiae Solaris Sinica*, 2005, 26(5): 654—659. (in Chinese with English abstract)
- [9] John G Olsson, Ulf Jaglid, Jan B C. Pettersson. Alkali metal emission during pyrolysis of biomass[J]. *Energy and Fuels*, 1997, 11(4): 779—784.
- [10] Torsten Kowalski, Christian Ludwig, and Alexander Wokaun. Qualitative evaluation of alkali release during the pyrolysis of Biomass[J]. *Energy and Fuels*, 2007, 21(5): 3017—3022.
- [11] Davidsson K O, Korsgren J G, Pettersson J B C, et al. The effects of fuel washing techniques on alkali release from biomass[J]. *Fuel*, 2002, 81(2): 137—142.
- [12] Daniel J, Nowakowski, Jenny M Jones. Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 83(1): 12—25.
- [13] Fahmi R, Bridgwater A V, Darvell L I. The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of Lolium and Festuca grasses, switchgrass and willow[J]. *Fuel*, 2007, 86(10/11): 1560—1569.
- [14] Zhu Z H, Lu G Q. Comparative study of Li, Na, and K adsorptions on graphite by using ab initio method[J]. *Langmuir*, 2004, 20: 10751—10755.
- [15] 牛艳青,王学斌,谭厚章,等. 金属元素对木屑快速热解的影响[J]. *农业工程学报*, 2009, 25(12): 228—233.
Niu Yanqing, Wang Xuebin, Tan Houzhang, et al. Effect of metal elements on sawdust fast- pyrolysis[J]. *Transactions of the CSAE*, 2009, 25(12): 228—233. (in Chinese with English abstract)

Effects of alkali/alkaline earth metals on pyrolysis characteristics of cellulose

Wu Hongxiang, Zhao Zengli, Zhang Wei, Li Haibin, He Fang

(Guangzhou Institute of Energy Conversion, Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, The New and Renewable Energy Key Laboratory of Guangdong Province, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In order to understand the effects of alkali and alkaline earth metals(AAEM) on the pyrolysis characteristics of biomass, microcrystalline cellulose(Mcc) loaded K,Na,Mg,Ca with different concentrations were investigated by thermogravimetric analysis and tubular furnace. The results indicated that AAEM could catalyze pyrolysis process, increase the char yields markedly, shift the pyrolysis process to lower temperature, reduce the activation energy for pyrolysis, decrease CO and C2 content and increase CO₂ and CH₄ in produced gas. The catalysis of the metal added on the cellulose was K>Na>Mg, Ca. The catalysis of metal Chloride (MCl) was relatively weak compared to CH₃COOM, and the catalysis was limited when the added concentration of MCl was low. CH₃COOM addition affected pyrolysis temperature and production of cellulose remarkably, separated the pyrolysis into two process, and increased H₂ content in produced gas. The organically bound alkali metals may catalyze pyrolysis of biomass more than the inorganically alkalis in biomass. The characteristic and production distribution of biomass pyrolysis is affected by AAEM species and forms.

Key words: cellulose, pyrolysis, catalysis, AAEM