

生物质低温脱氧中产物特性变化及其 反应动力学研究

刘文质, 梅艳阳, 杨 晴, 杨海平, 陈汉平

(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074)

摘 要: 对棉秆和玉米秆在200~390 ℃范围内的低温脱氧过程进行研究。分析其产物特性并对脱氧过程进行动力学分析,为进一步探索生物质低温脱氧的反应机理提供理论依据。结果发现与原样相比,390 ℃低温脱氧棉秆 O/C 和 H/C 分别降低78.5%和60.9%,390 ℃低温脱氧玉米秆 O/C 和 H/C 分别降低71.8%和59.7%,脱氧效果显著,且棉秆和玉米秆的热值分别提高36.4%和31.9%;棉秆与玉米秆在290~390 ℃时的失重比其在200~290 ℃时分别提高28.22%和52.28%;棉秆和玉米秆的热解可运用分级反应模型求其动力学参数,低温脱氧过程中棉秆和玉米秆的活化能分别为120.91、109.27 kJ/mol;生物质三组分可运用一级反应模型求其动力学参数,低温脱氧过程中半纤维素、纤维素、木质素的反应活化能分别为77.19、238.99、28.42 kJ/mol。

关键词: 生物质; 热重分析; 反应动力学; 低温预处理

中图分类号: TK16

文献标识码: A

0 引 言

在生物质不同利用技术中,快速催化热解以其可直接将固体生物质原料转化为高品质的液体燃料而得到广泛研究^[1-3],然而由于积碳导致的热解过程中催化剂失活是该技术发展的瓶颈^[4]。研究表明,生物质原料的高含氧量与热解过程中催化剂的失活有直接关系^[5]。因此降低生物质原料中的氧含量是解决生物质催化热解中催化剂失活的有效途径。近年来,烘焙作为有效提高生物质原料品质的预处理手段^[6],其脱氧效果得到广泛关注。烘焙预处理是指生物质在低温(200~300 ℃)、常压、惰性氛围内的慢速热解过程。杨 晴等^[7]通过研究烘焙对生物质热解产物特性的影响,发现经烘焙处理后的棉秆 O/C 降低约55%,而液体产物中,乙酸和水分含量逐渐减小,水分含量最大减少42.8%,而酚类产物含量明显增大,生物油品质明显提高。张 杨等^[8]通过研究烘焙与HZSM-5 催化剂联用,改善柏木热解产物品质,发现烘焙能有

效降低柏木中的 O 元素含量,经烘焙预处理后的柏木热解液体产物中,酸类物质大幅减少,芳香烃类产物显著增多。然而,Liaw 等^[9]指出生物质在300 ℃以下的烘焙脱氧效果有待提高,而300 ℃以上的热解预处理可有效去除甲氧基团,降低热解生物油中木质素低聚物含量,对后续热解过程具有明显影响。但预处理温度越高,能耗越大,质量损失越大,系统综合能量产率和质量产率越低^[10],因此有必要开展200~390 ℃范围内低温脱氧过程的研究,探讨其脱氧效果。

本文在固定床上进行200~390 ℃低温脱氧研究,分析其产物特性,同时综合利用非等温热重分析和等温热重分析法,对生物质低温脱氧过程的热重数据进行分析,得到其动力学参数,为探索生物质脱氧反应机理提供理论依据。

1 试验样品及方法

1.1 原料的选取与制备

选取中国北方典型农业废弃物玉米秆和棉秆

收稿日期:2016-09-27

基金项目:国家自然科学基金(51576087);中央高校基本科研业务费专项资金

通信作者:杨 晴(1983—),女,博士、副教授,主要从事生物质热转化理论及技术方面的研究。qingyang@g.harvard.edu

为原料,样品经破碎筛分后取 80~120 目进行固定床低温脱氧试验和热重试验。选取生物质主要组分半纤维素、纤维素、木质素为原料,样品经破碎筛分后取 80~120 目进行热重试验。样品的元素分析和工业分析分别采用德国 Vario 公司生产的 EL-2 型元素分析仪和西班牙 Las Navas 公司生产的 SDTGA-2000 型工业分析仪进行测量,发热量采用美国 Parr 公司生产的 6300 型氧弹式自动量热仪。

1.2 实验装置和条件

采用固定床对生物质样品进行低温脱氧试验。具体试验步骤为:试验时,采用高纯 N_2 为载气,营造反应所需的惰性气氛, N_2 流量设定为 300 mL/min;取 6 g 试验样品,放入瓷舟,待反应器温度升高至设定温度(200、230、260、290、320、350、390 $^{\circ}C$),快速推入热解管,在设定温度下反应 30 min;反应结束后,关闭反应器,继续通 N_2 至样品冷却,然后收集固体

产物并进行特性测试。

采用德国耐驰(NETZSCH)公司的 STA-449F 3 型微机热天平对生物质样品进行低温脱氧热重实验。具体试验步骤如下:实验时,将 5 mg 样品在热天平中以 10 $^{\circ}C/min$ 的升温速率从室温升到目标温度(200、230、260、290、320、350、390 $^{\circ}C$),然后保温 90 min,载气为 N_2 ,流量 50 mL/min。另同样条件下,以 10 $^{\circ}C/min$ 的升温速率从室温升至 400 $^{\circ}C$,研究非等温热重曲线。

2 结果与分析

2.1 低温脱氧中原料物性参数变化

表 1 为低温脱氧前后样品的基本理化特性值,主要包括工业分析、元素分析及高位发热量。表 1 中 CT 和 CR 分别表示棉秆和玉米秆原样,T200 表示 200 $^{\circ}C$ 处理的样品,其他以此类推。

表 1 低温脱氧前后样品工业分析、元素分析表

Table 1 Ultimate and proximate analysis of raw and low-temperature deoxidized samples

样品	工业分析 ^d / % wt			元素分析 ^{daf} / % wt				HHV/MJ·kg ⁻¹
	V	A	Fc	[C]	[H]	[N]	[O]	
Raw CT	78.62	4.81	16.57	49.22	7.16	1.40	42.22	17.86
T200	78.01	4.95	17.04	53.20	6.00	1.12	39.69	18.39
T230	75.49	5.52	18.99	57.59	5.61	1.24	35.57	19.35
T260	70.98	6.53	22.49	64.48	5.51	1.39	28.61	21.07
T290	54.99	10.13	34.88	72.38	5.34	1.79	20.48	23.02
T320	51.45	8.23	40.32	75.17	5.06	1.82	17.95	23.61
T350	44.61	9.90	45.50	77.72	4.65	1.70	15.94	24.09
T390	39.26	11.26	49.48	79.04	4.49	1.90	14.57	24.36
Raw CR	73.88	8.69	17.44	49.83	6.99	1.27	41.92	17.94
T200	71.53	9.47	19.00	52.95	6.72	0.67	39.65	18.63
T230	69.81	8.04	22.15	55.49	6.01	0.70	37.80	18.98
T260	61.24	9.55	29.21	61.91	5.60	0.87	31.63	20.45
T290	46.39	11.15	42.46	66.96	5.36	1.09	26.59	21.64
T320	45.75	9.39	44.86	71.22	5.21	0.85	22.72	22.67
T350	42.28	12.00	45.72	74.97	5.02	1.19	18.82	23.55
T390	39.32	13.16	47.51	76.55	4.33	0.95	18.17	23.66

注:O 含量通过差减法得到;d—干燥基;daf—干燥无灰基。

从表 1 可看出,随着脱氧温度的升高,样品中挥发分含量逐渐降低,这主要是在低温脱氧过程中部分易挥发性碳氢化合物的析出引起的^[11],且可发现挥发分含量在 260~290 ℃内降幅最大;灰分和固定碳含量呈上升趋势,这主要是富集效应引起的。从元素分析结果可看出,与原样相比,390 ℃低温脱氧棉秆 O/C 和 H/C 分别降低 78.5% 和 60.9%, 390 ℃低温脱氧玉米秆 O/C 和 H/C 分别降低 71.8% 和 59.7%,脱氧效果显著。在 200~290 ℃内,棉秆中 O/C 和 H/C 分别降低 62.1% 和 34.6%, 玉米秆中 O/C 和 H/C 分别降低 47.0% 和 36.9%; 290~390 ℃内,棉秆中 O/C 和 H/C 分别降低 34.9% 和 23.0%, 玉米秆中 O/C 和 H/C 分别降低 40.2% 和 29.3%。样品在 200~290 ℃内,O/C 和 H/C 的降幅均大于其在 290~390 ℃时的降幅,说明 200~290 ℃内的脱氧效果更好,但存在脱氧同时大量 H 元素流失的现象,而 290~390 ℃温度段的脱氧造成的 H 元素流失会得到缓解。棉秆脱氧显著温度段集中在 230~290 ℃,玉米秆脱氧显著温度段集中在 230~350 ℃,各温度段 O/C 降幅均在 18.00% 以上,且棉秆 O/C 在 260~290 ℃内具有最大降幅(36.23%);玉米秆 O/C 在 230~260 ℃内具有最大降幅(25.00%)。与此同时,棉秆与玉米秆 H/C 比最大降幅温度段均为 230~260 ℃,这可能是因此温度范围内生物质样品发生的脱羟基反应最为剧烈^[12]。从高位热值结果可看出,低温脱氧过程中棉秆的高位发热量升高 36.4%,玉米秆的高位发热量升高 31.9%,可见低温脱氧对生物质品质的提高有积极作用。

2.2 样品热重分析

图 1 为生物质样品 400 ℃以下热解的热重分析(TG)及微商热重分析(DTG)曲线。表 2 为过程各阶段温度及质量损失,AB 段为干燥脱水段,此阶段样品会被干燥脱除内部水分,此阶段的温度跨度主要决定于生物质样品的初始含水率,含水率越大温度跨度越大。玉米秆的含水率大于棉秆,故脱水温度跨度更大。BC 段为过渡段,此阶段样品基本无质量损失,在此阶段样品内部会发生少量解聚、内部重组及“玻璃化转变”现象,为下一步热解做准备。CDE 段为热解段,此阶段为样品主要质量损失段,棉秆在此阶段的质量损失率甚至达

到 92.0%,此阶段样品会发生剧烈的热分解,生成 CO₂、CO、CH₄ 及小分子含氧有机化合物和水,是主要的脱氧段。棉秆 DTG 峰值温度约为 330 ℃, $(dw/dt)_{\max}$ 为 6.99%/min,玉米秆 DTG 峰值温度约为 318 ℃, $(dw/dt)_{\max}$ 为 5.24%/min,表明棉秆中的挥发分含量更多。EF 段为炭化段,此阶段残留样品将继续分解,生成固定碳和灰分,生物质炭化阶段一般可持续到 900 ℃,甚至更高。另外从 DTG 曲线可看出,玉米秆热解 DTG 曲线会出现明显的肩状峰,而棉秆的肩状峰不明显。这是因为玉米秆中半纤维素的相对含量比棉秆中半纤维素相对含量大。研究指出,秸秆类生物质中,当半纤维素的相对含量较多时,则此类生物质的热解 DTG 曲线都会出现一个肩状峰^[13]。

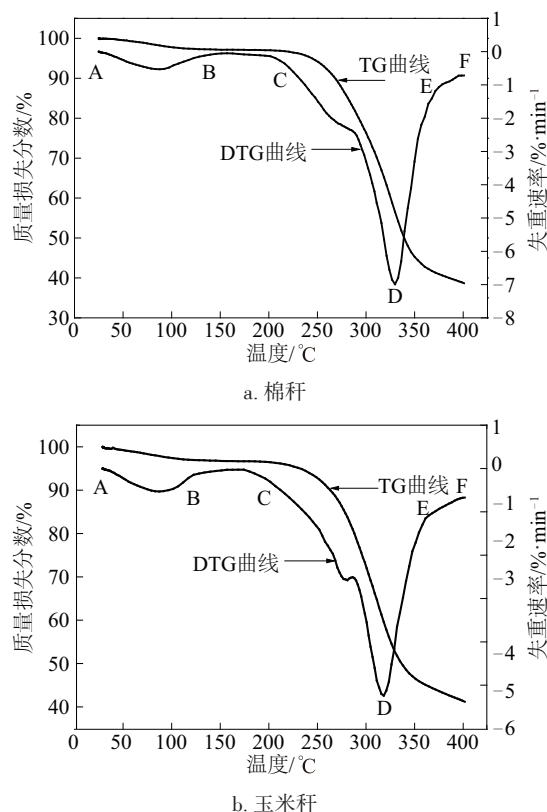


图1 生物质样品TG及DTG曲线

Fig. 1 Typical TG and DTG diagram of biomass

依据杨海平等^[14]对生物质三组分的热解及其产物分析,表明纤维素、木质素、半纤维素热解温度范围分别为 315~400 ℃、160~900 ℃和 220~315 ℃,通过对气体产物的红外分析,同时发现,300 ℃以下,气体产物中 CO、CO₂ 几乎全部来自于半纤维素的分解,虽然木质素在此间也生成 CO₂,但其峰值在

340 ℃附近;而 300 ℃以上半纤维素才开始产生 CO₂ 及少量 CO。300 ℃以下半纤维素的分解还会生成一定量 CH₄,造成 H 元素的损失,虽然 300 ℃以上纤维素的分解也会生成 CH₄,但其量会减少,且其分解生成的大量含氧有机化合物也会增强综合脱氧效果。

表2 试样热解温度范围及各段失重率

样品	干燥段 AB		过渡段 BC		热解段 CDE		碳化段 EF	
	温度范围/℃	质量分数/%	温度范围/℃	质量分数/%	温度范围/℃	质量分数/%	温度范围/℃	质量分数/%
棉秆	25~112	4.1	112~225	1.7	225~385	92.0	385~400	2.2
玉米秆	27~121	5.2	121~220	3.0	220~375	87.0	375~400	4.8

2.3 样品等温失重曲线分析

实验对等温条件下生物质样品的脱氧过程作出时间-质量曲线,得到温度对样品的整体性影响,如图 2 所示。从图 2 可看出,随着反应温度的升高,

生物质中质量损失加剧,所得终产物的质量分数逐渐降低,其中质量损失主要为生物质中的挥发分及反应中脱氧反应脱除的含氧化合物^[15],其析出量对生物质脱氧效果起决定性作用。表 3 为生物质样品等温热解时样品的剩余质量分数。从表 3 可看出样品主要失重温度为 230~350 ℃。对比样品在 200~290 ℃和 290~390 ℃的失重量,发现棉秆与玉米秆在 290~390 ℃失重量比各样品在 200~290 ℃分别提高 28.22%和 52.28%,而失重量的提高是脱氧效果增强的必要条件。

表3 试样等温热解时样品剩余质量分数(%)

样品	温度/℃						
	200	230	260	290	320	350	390
棉秆	94.32	87.25	77.04	68.35	55.31	41.79	35.05
玉米秆	93.85	89.49	77.27	71.45	56.23	43.22	37.34

定义参数脱氧率:

脱氧率= $\frac{\text{脱除氧的质量}}{\text{失重总质量}}$

(1)

各温度段脱氧率见表 4。290 ℃以下各温度段脱氧率均高于 290 ℃以上各温度段,表明 290 ℃以下温度段脱氧效率较高。但 300 ℃以上预处理可有效降低热解产物中含甲氧基木质素衍生物的量^[9]及纤维素中羰基含量^[16],更有利于生物质热解产物品质的提高。因此在实验过程中,需依据不同实验目的选取合适的脱氧温度。

表4 试样各温度段脱氧率

样品	温度区间/℃						
	原样~200	200~230	230~260	260~290	290~320	320~350	350~390
棉秆	0.84	0.91	0.88	0.93	0.31	0.24	0.23
玉米秆	0.77	0.78	0.77	0.94	0.41	0.36	0.23

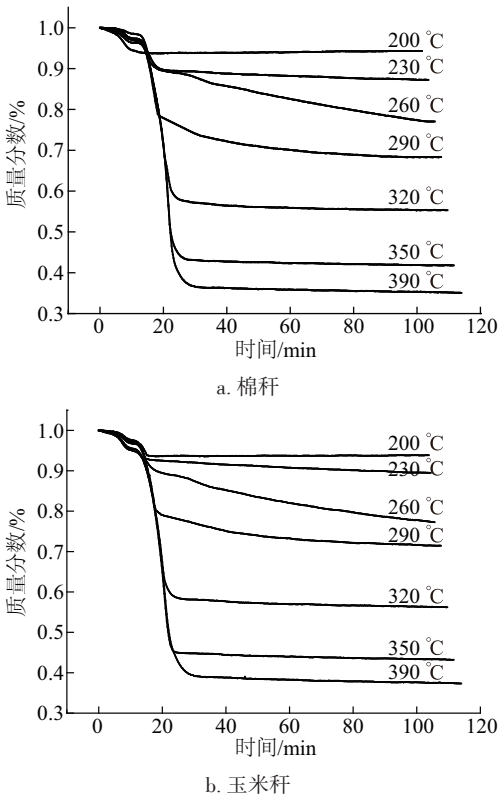
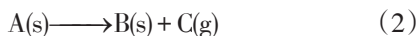


图2 生物质样品等温脱氧时间-质量曲线
Fig. 2 Time-mass curve of biomass samples in isothermal pyrolysis

2.4 热解动力学分析

2.4.1 生物质热解动力学分析

生物质在热重分析仪中的热解反应是简单热裂解,其热解方程可描述为方程:



式中, A(s)——生物质原料; B(s)——高温热解的固体剩焦炭; C(g)——体产物。

反应动力学可简化为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (3)$$

根据阿累尼乌斯方程 $k = A \exp(-\frac{E}{RT})$, 方程可转化为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-\frac{E}{RT}) \quad (4)$$

式中, α ——生物质的转化率, $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty}$, 其中 m 是 t 时刻样品的量, m_0 和 m_∞ 是样品最初和最终的量; $f(\alpha)$ ——反应机理函数; E ——热解反应的活化能; A ——指前因子; R ——理想气体常数。

在热解过程中保持升温速率恒定, 升温速率为 β ($\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$), $\beta = \frac{dT}{dt}$, 热解反应动力学机理可写为 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, n 为反应级数, 方程可转化为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp(-\frac{E}{RT}) (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

表 5 试样热解动力学参数

Table 5 Kinetic parameters of biomass deoxidation at low temperature

样品	温度/ $^\circ\text{C}$	n	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	A/min	$R^2/\%$	失重/ $\%$	$E_m/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
棉秆	229~310	1	66.39	1.80×10^4	99.26	42.51	116.64
	310~389	2	159.60	9.44×10^{13}	99.81	49.73	
玉米秆	241~294	1	64.56	1.43×10^4	98.69	31.12	103.86
	294~375	2	126.32	1.92×10^{10}	99.56	54.45	
半纤维素	228~293	1	77.19	1.15×10^5	99.01	39.92	77.19
纤维素	321~386	1	238.99	2.25×10^{15}	99.01	85.38	238.99
木质素	281~354	1	21.83	1.23×10^{-1}	98.92	9.03	28.42
	354~391	1	56.47	2.43×10^2	98.71	4.68	

2.4.2 生物质三组分热解动力学分析

为进一步研究低温脱氧过程中生物质的反应动力学, 本文以生物质三组分(半纤维素、纤维素、木质素)为原料, 对其进行动力学分析。计算出的三组分反应动力学参数结果见表 5。从表 5 可看出半纤维素主要在 $290 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下发生分解, 而纤维素的

采用 Coats 和 Redfern 近似函数^[17], 对式(5)积分可得:

$$\ln \left[\frac{\int_0^\alpha (1 - \alpha)^{-n} d\alpha}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{AR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

对式(6)中 $\ln \left[\frac{\int_0^\alpha (1 - \alpha)^{-n} d\alpha}{T^2} \right] \sim \frac{1}{T}$ 作图即可求出

活化能 E 和指前因子 A 。然而当热解机理随反应温度变化时, 此时求出的活化能仅为单个温度段的活化能, 与整体热解反应过程无直接关系。为得到热解反应的总包动力学参数和热解特性, Cumming^[18] 提出了重量加权平均活化能, 用于分析样品热解的整体活性:

$$E_m = F_1 \times E_1 + F_2 \times E_2 + \cdots + F_n \times E_n \quad (7)$$

式中, $E_1 \sim E_n$ ——每个阶段的平均活化能; $F_1 \sim F_n$ ——各阶段相对失重份额。

本文选取不同的 n 值对热解曲线进行拟合, 发现低温条件下反应级数 $n = 1$, 高温条件下反应级数 $n = 2$ 时, 拟合系数均在 98.5% 以上, 拟合特性较好。计算出的反应活化能和指前因子具体结果见表 5。从表 5 可看出棉秆和玉米秆在不同温度段表现的活化能不同, 低温段的活化能较小, 而高温段的活化能较大, 棉秆的活化能整体上大于玉米秆。

分解温度较高(为 $321 \sim 386 \text{ }^\circ\text{C}$), 木质素在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下发生少量分解, 其反应活化能远低于半纤维素和纤维素。造成这些差异的原因与三组分的组成与内部结构有关, 半纤维素与纤维素由多聚糖组成, 与碳水化合物结构类似, 而木质素主要是由 3 种苯丙烷单体组成, 同时含有丰富的交叉支链结构的聚合

体,低温下仅发生支链的断裂,热稳定性好,因此其在 400 °C 反应活化能较低。而半纤维素分子结构散乱、不定行,纤维素结构相对稳定,因此纤维素反应活化能大于半纤维素。研究所得的反应活化能与前人研究类似^[19,20]。生物质中各组分反应活化能的差异可能是由于其来源不同引起的^[21],而生物质与其主要组分动力学参数的差异可能是由生物质内三组分热解的交固作用^[22]或生物质内部不同矿物质的催化作用^[23]引起的。

3 结 论

本文运用等温与非等温热重法研究了生物质低温脱氧过程的化学反应动力学,主要结论如下:

1) 与原样相比,390 °C 烘焙棉秆 O/C 和 H/C 分别降低了 78.5% 和 60.9%,390 °C 烘焙玉米秆 O/C 和 H/C 分别降低 71.8% 和 59.7%,脱氧效果显著,且棉秆和玉米秆的热值分别提高 36.39% 和 31.88%。

2) 棉秆与玉米秆在 290~390 °C 失重比其在 200~290 °C 分别提高了 28.22% 和 52.28%。

3) 棉秆和玉米秆的热解可运用分级反应模型求其动力学参数,低温脱氧过程中棉秆和玉米秆的活化能分别为 120.91、109.27 kJ/mol

4) 生物质三组分可运用一级反应模型求其动力学参数,低温脱氧过程中半纤维素、纤维素、木质素的反应活化能分别为 77.19、238.99、28.42 kJ/mol。

[参考文献]

- [1] Liu Changjun, Wang Huamin, Karim A M, et al. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass [J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43 (22): 7594—7623.
- [2] Dickerson T, Soria J. Catalytic fast pyrolysis: A review [J]. Energies, 2013, 6(1): 514—538.
- [3] Vitolo S, Bresci B, Seggiani M, et al. Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading-regenerating cycles [J]. Fuel, 2001, 80(1): 17—26.
- [4] Gayubo A G, Aguayo A T, Atutxa A, et al. Deactivation of a HZSM-5 zeolite catalyst in the transformation of the aqueous fraction of biomass pyrolysis oil into hydrocarbons [J]. Energy & Fuels, 2004, 18 (6): 1640—1647.
- [5] Lu Qiang, Zhang Zhifeng, Dong Changqing, et al. Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with nano metaloxides: An analytical Py-GC/MS study [J]. Energies, 2010, 3(11): 1805—1820.
- [6] Meng J, Park J, Tilotta D, et al. The effect of torrefaction on the chemistry of fast-pyrolysis bio-oil [J]. Bioresource Technology, 2012, 111(5): 439—446.
- [7] 杨 晴, 梅艳阳, 郝宏蒙, 等. 烘焙对生物质热解产物特性的影响 [J]. 农业工程学报, 2013, 29(20): 214—219.
- [7] Yang Qing, Mei Yanyang, Hao Hongmeng, et al. Effect of torrefaction on characteristics of pyrolytic products of biomass [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering: Transactions of the CSAE, 2013, 29(20): 214—219.
- [8] 张 杨, 梅艳阳, 杨 晴, 等. 烘焙与 HZSM-5 催化剂联用改善柏木热解产物品质 [J]. 农业工程学报, 2015, 31(23): 208—213.
- [8] Zhang Yang, Mei Yanyang, Yang Qing, et al. Torrefaction and HZSM-5 catalyst combination improving pyrolytic products of cedarwood [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering: Transactions of the CSAE, 2015, 31(23): 208—213.
- [9] Liaw S S, Wang Z, Ndegwa P, et al. Effect of pretreatment temperature on the yield and properties of bio-oils obtained from the auger pyrolysis of douglas fir wood [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 93(1): 52—62.
- [10] Medic D, Darr M, Shah A, et al. Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading [J]. Fuel, 2012, 91(1): 147—154.
- [11] 朱 波, 王贤华, 杨海平, 等. 农业秸秆烘焙热分析 [J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(20): 121—126.
- [11] Zhu Bo, Wang Xianhua, Yang Haiping, et al. Thermal analysis of agricultural straw torrefaction [J]. Proceedings of the CSEE, 2011, 31(20): 121—126.
- [12] 陈应泉, 王贤华, 李开志, 等. 温度对棉秆热解多联产过程中产物特性的影响 [J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(17): 117—124, 53.
- [12] Chen Yingquan, Wang Xianhua, Li Kaizhi, et al. Effect of temperature on product property during biomass ploy-generation based on cotton stalk pyrolysis [J]. Proceedings of the CSEE, 2012, 32(17): 117—124, 53.
- [13] 索 娅, 张建民, 屈星星, 等. 能源作物与传统生物

- 质热重实验的对比研究[J]. 转化利用, 2007, 13(2): 55—59.
- [13] Suo Ya, Zhang Jianmin, Qu Xingxing, et al. The study of TG experiment for energy crops and traditional biomass[J]. *Journal of Conversion*, 2007, 13(2): 55—59.
- [14] Yang Haiping, Yan Rong, Chen Hanping, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. *Fuel*, 2007, 86(12): 1781—1788.
- [15] Van der Stelt M J C, Gerhauser H, Kiel J H A, et al. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35(9): 3748—3762.
- [16] 辛善志, 米 铁, 杨海平, 等. 纤维素低温炭化特性[J]. *化工学报*, 2015, 66(11): 4603—4610.
- [16] Xin Shabzhi, Mi Tie, Yang Haiping, et al. Features of low temperature carbonization of cellulose [J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(11): 4603—4610.
- [17] 周志杰, 范晓雷, 张 薇, 等. 非等温热重分析研究煤焦气化动力学[J]. *煤炭学报*, 2006, 31(2): 219—222.
- [17] Zhou Zhijie, Fan Xiaolei, Zhang Wei, et al. Char gasification kinetics using non-isothermal TGA [J]. *Journal of China Coal Society*, 2006, 31(2): 219—222.
- [18] Cumming J W. Reactivity assessment of coals via a weighted mean activation energy [J]. *Fuel*, 1984, 63(10): 1436—1440.
- [19] Rao T R, Sharma A. Pyrolysis rates of biomass materials [J]. *Energy*, 1998, 23(11): 973—978.
- [20] Orfao J, Antunes F, Figueiredo J. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reaction model[J]. *Fuel*, 1999, 78(3): 349—358.
- [21] Antal M J, Varhegyi G. Cellulose pyrolysis kinetics: The current state of knowledge [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, 34(3): 703—717.
- [22] Liu Qian, Zhong Zhaoping, Wang Shurong, et al. Interactions of biomass components during pyrolysis: A TG-FTIR study[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2011, 90(2): 213—218.
- [23] Blasi C D, Branca C, Errico G D. Degradation characteristics of straw and washed straw [J]. *Thermochimica Acta*, 2000, 364: 133—142.

STUDY ON CHANGES IN PRODUCT CHARACTERISTICS AND REACTION KINETICS OF DEOXYGENATION FOR BIOMASS AT LOW TEMPERATURES

Liu Wenzhi, Mei Yanyang, Yang Qing, Yang Haiping, Chen Hanping

(State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The low temperature deoxidation processes of cotton stalk and corn stalk ranged from 200 °C to 390 °C were studied. The product characteristics and the kinetics of the deoxidation processes were analyzed to provide a theoretical basis for further exploration of the reaction mechanism of low temperature deoxidation of biomass. The results showed that compared with the raw biomass, after 390 °C low temperature deoxidation reaction, the O/C and H/C of cotton stalk dropped 78.5% and 60.9%, the O/C and H/C of corn stalk dropped 71.8% and 59.7%, the effect on deoxidation is obvious, and the calorific value of cotton stalk and corn stalk increased 36.4% and 31.9%. The weightlessness of cotton stalk and corn stalk during 290-390 °C were increased by 28.22% and 52.28% over the weightlessness during 200 and 290 °C. The pyrolysis process of both cotton stalk and corn stalk can be described by hierarchical reaction model, the activation energy of cotton stalk and corn stalk during low temperature deoxidation are 120.91, 109.27 kJ/mol. The pyrolysis process of biomass three components can be described by first order model, the activation energy of hemicellulose, cellulose, lignin during low temperature deoxidation are 77.19, 238.99, 28.42 kJ/mol.

Keywords: biomass; thermogravimetric analysis; reaction kinetics; low temperature pretreatment