

文章编号: 0254-0096(2020)03-0325-07

CeCl₃催化作用下松木屑的热解特性分析

庞赞佺^{1,2}, 李腾飞¹, 陈义胜¹, 李姝姝¹, 于戈文¹

(1. 内蒙古科技大学能源与环境学院, 包头 014010; 2. 大连理工大学能源与动力学院, 大连 116023)

摘 要: 基于生物质热解理论, 运用实验手段对松木屑在 CeCl₃ 催化作用下的热解失重特性进行探讨, 应用阿伦尼乌斯公式和 Coats-Redfern 积分法理论拟合计算得到 CeCl₃ 催化作用下的热解反应动力学参数。采用热解管式炉对催化作用下的热解产物产率进行实验分析, 实验过程以 N₂ 作为保护气氛, 热解升温速率 20 °C/min、终温 600 °C, 并考察催化剂添加量对热解效果的影响。实验结果表明, CeCl₃ 对松木屑的热解具有显著催化作用, CeCl₃ 能显著降低木屑的热解活化能, 降低热解初温, 使热解失重峰向低温移动, 促进结炭反应, 提高产炭率并且降低焦油产率, 终温为 600 °C 时, 8% 的 CeCl₃ 含量对松木屑催化热解效果最好, 焦油产率下降 10.36%, 而焦炭产率提升 9.25%。

关键词: 生物质; 热重分析; 动力学参数; CeCl₃; 催化; 产物产率

中图分类号: X705

文献标志码: A

0 引 言

生物质热解技术是生物质有效利用的重要手段, 对于慢速热解, 一般表现为热解气量少、焦油产量较高、热解剩余量较多等热解不彻底现象^[1-2]。高活性催化剂对生物质热解具有显著促进作用, 能大大提高生物质气化热解速率和热解深度^[3]。具有催化作用的催化剂种类有很多, 如天然催化剂中催化效果较好的白云石^[4-5]和橄榄石^[6-7], 非天然催化剂碱土金属中的 CaO、MgO 和对生物质焦油有良好催化裂解能力的铁系元素铁、钴、镍等^[8]。新型催化剂一般是采用多种催化剂协同催化和辅以多孔介质为载体的复合催化剂, 统称复合型催化剂, 如以白云石为载体搭载碱土金属或铁系金属^[5,9]。在催化剂家族中, 镧系元素的应用也极为广泛, 如混合镧系元素的氯化物和磷酸盐可加速石油的催化裂解, 具有显著的催化效果^[10]。因生物质热解中会产生难以裂解的焦油, 这大大影响了生物质催化热解的深度。因此

推测镧系元素铈在生物质热解过程中对焦油同样具有催化裂解作用。

本文以铈的氯化物 CeCl₃ 作为生物质热解的一种新型催化剂, 以松木屑作为热解实验对象, 通过松木屑在 CeCl₃ 催化下的热重分析实验和管式炉催化热解实验进而探究分析 CeCl₃ 在生物质热解过程中的催化热解特性。

1 实 验

1.1 实验准备

本实验采用筛选粒径为 20 目的松木屑作为实验原料, 使用去离子水配制浓度分别为 0.10 和 0.01 mol/L 的 KCl、CeCl₃ 溶液。将筛选过的松木屑分别浸泡在配制好的不同催化剂溶液中, 5 h 后取出, 置于干燥箱中干燥。以混合法分别配制 CeCl₃ 含量为 1%、3%、5%、8% 和 10% 的松木屑作为催化热解实验原料。表 1 为松木屑的元素分析和工业分析, 其中 M_{ad} 、 A_{ad} 、 V_{ad} 和 FC_{ad} 分别

表 1 松木屑的元素分析和工业分析

Table 1 Element and proximate analysis of sawdust

元素分析/% , wt					工业分析/% , wt			
[C] _d	[H] _d	[N] _d	[O] _d	[S] _d	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}
47.80	6.23	0.19	44.32	0.10	6.21	1.36	78.10	14.33

收稿日期: 2017-08-21

基金项目: 国家自然科学基金(21466029); 内蒙古自然科学基金(2015MS0106); 内蒙古自治区高校研究项目(NJZY16159)

通信作者: 陈义胜(1960—), 男, 博士、教授, 主要从事钢水精炼过程模拟、含铈矿粉选择性还原新工艺、冶金过程排放污染物扩散模拟及生物质高温蒸汽气化实验方面的研究。chenabc_518@163.com

代表空气干燥基的水分、灰分、挥发分和固定碳。

1.2 实验仪器及方法

1.2.1 催化剂催化下的热重分析

本实验采用德国 NETZSCH 公司生产的 STA 449C 热重分析仪,坩埚采用 Al_2O_3 材料,每次实验取配制好的实验原料 3~5 mg。实验以高纯 N_2 (99.99%) 作为保护气,流量在 50 mL/min 的保护气氛下进行,根据前期实验,升温速率对失重结果影响不大,热滞后效应致使失重曲线向高温区移动,20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的热重线性拟合效果最好。本文以 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率由室温升至 600 $^\circ\text{C}$,按照上述方法对 5 个实验样品分别进行热重分析实验。由于 CeCl_3 摩尔质量较大,0.10 mol/L 浓度下 CeCl_3 催化剂质量对失重曲线影响较大,而 KCl 和 0.01 mol/L 的 CeCl_3 的质量对失重曲线影响较小,所以在绘制热重曲线时需除去 0.10 mol/L 的 CeCl_3 质量,以减少实验误差。

1.2.2 松木屑的催化热解

松木屑的热解工艺主要由热解装置、焦油油收集装置和热解气处理装置 3 部分组成。如图 1 所示,热解装置包括管式炉、石英管、石英舟和氩气瓶。升温速率和热解终温通过温度控制柜进行控制,焦油收集装置主要由孟氏洗瓶和无水乙醇组成,热解气处理装置包括水和变色硅胶,其中水瓶用来吸收挥发的无水乙醇。

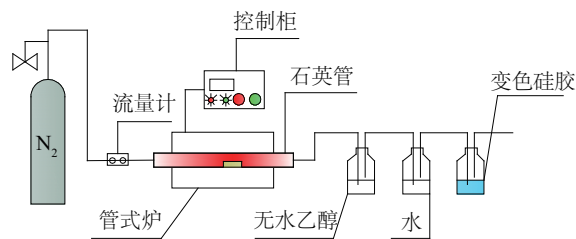


图1 热解实验装置流程图

Fig. 1 Schematic diagram of pyrolysis experiment

首先将管式炉设置为热解温度以 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率由室温升至终温 600 $^\circ\text{C}$,内管选用石英管,实验过程中通入流量为 20 mL/min 的高纯氩气做保护气氛。热解前称取 5 g 实验原料并置入石英舟中,并将石英舟推至石英管中央(热电偶测温点),升温至终温保持 15 min 后降温,炉温至 100 $^\circ\text{C}$ 以下将石英舟中的残炭取出并称量。热解过程中产生的热解焦油由孟氏洗瓶中的无水乙醇溶解吸收,石英管及玻璃容器上的焦油在热解实验结束后用无水乙醇清洗干净。无水乙醇萃取焦油采用 KDM 可控温电热器蒸馏,使乙醇完全挥发,称取焦油质量,蒸馏装置流程图见图 2。

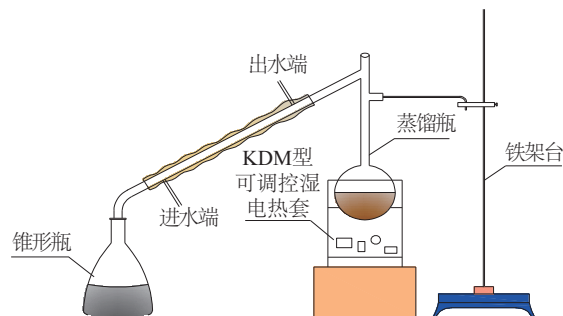


图2 蒸馏装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of distillation unit

2 实验结果与分析

2.1 CeCl_3 催化特性

图 3 和图 4 是松木屑在恒定升温速率(20 $^\circ\text{C}/\text{min}$) 下,不同催化剂催化影响下的热解失重(TG)及微商失重(DTG)曲线。热解失重过程主要分为干燥预热、快速失重和缓慢失重阶段 3 个阶段^[2,12,14]。由 TG 和 DTG 曲线可知:50~150 $^\circ\text{C}$,TG 曲线有 1 个小的失重峰,此阶段是松木屑内部物理失水干燥阶段;150~260 $^\circ\text{C}$ 的 TG 曲线基本保持恒定不变,此阶段松木屑无热解裂解,吸收储存足够的能量来打断松木屑中有机分子中的化学键;265~400 $^\circ\text{C}$,松木屑开始快速失重,此时松木屑中纤维素、半纤维素中某些化学键吸收足够的能量克服活化能快速断裂,裂解形成小分子挥发分和气相的焦油^[13, 20-21, 24];400 $^\circ\text{C}$ 以后松木屑的失重曲线逐渐变缓,这时松木屑中可裂解挥发的小分子气体和气态的焦油微乎其微,此时以木质素和快速热解阶段遗留的热解残余物缓慢裂解炭化的反应为主,形成难以热解的残炭。

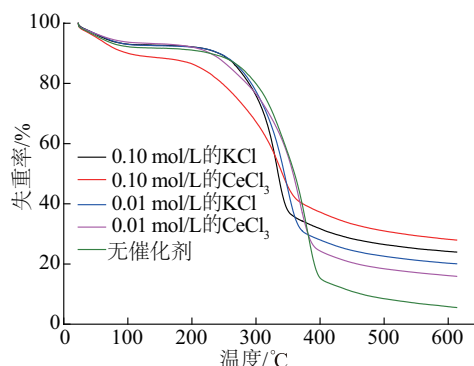


图3 经催化剂催化的松木屑热解失重(TG)曲线

Fig. 3 Thermogravimetric (TG) curves of pine sawdust catalyzed by catalyst

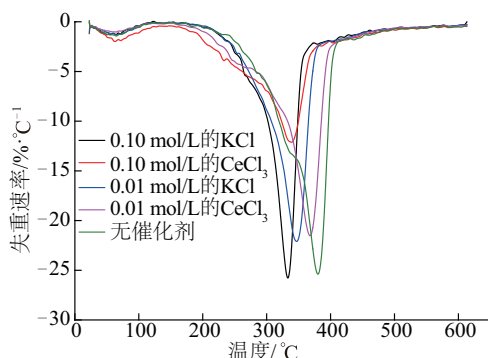


图4 经催化剂催化的松木屑热解 DTG 曲线

Fig. 4 Degradation of micro-weight loss (DTG) curves by catalyst catalyzed pine sawdust

经 0.10 mol/L 的 CeCl_3 催化下的松木屑在约 200 °C 便进入快速失重阶段,而无催化剂添加的松木屑试样和经由 KCl 和低浓度 CeCl_3 催化的松木屑从 265 °C 才进入快速失重阶段。可看出,高浓度 CeCl_3 在生物质热解过程中可降低松木屑中纤维素、半纤维素热解的活化能,而活化能越低生物质越易热解^[14-18]。降低活化能就是降低生物质中化学键断裂所需能量,使纤维素、半纤维素中的化学键在低温区便能断裂;经高浓度 0.10 mol/L 的 CeCl_3 溶液浸泡过的松木屑快速热解失重阶段在 200~400 °C,低浓度 0.01 mol/L 的 CeCl_3 、不同浓度 KCl 和未经催化剂浸泡的松木屑快速热解失重温度区域在 265~400 °C。说明高浓度的 CeCl_3 较低浓度和本实验其他催化热解试样热解温度范围更广,热解初温更低,残炭量更多,高浓度 CeCl_3 更易催化热解松木屑;4 种经不同催化剂热解的失重曲线在 400~600 °C 范围内均逐渐平缓,而且失重曲线均高于空白样的失重曲线,说明经催化剂催化热解松木屑的残炭量增多,催化剂可促进热解产炭, CeCl_3 作为催化剂显著提高松木屑热解产炭量,且高浓度的 CeCl_3 提高幅度更大,提高 21%。600 °C 以后 TG 曲线趋于平直,热解反应基本结束。

2.2 CeCl_3 浓度对热解过程的影响

分别比较经不同浓度 CeCl_3 溶液浸泡过的松木屑的热解失重 (TG) 曲线和微商失重 (DTG) 曲线,可看出:经 0.10 mol/L 的 CeCl_3 浸泡的松木屑热解初温较 0.01 mol/L 的 CeCl_3 浸泡的松木屑低,说明高浓度 CeCl_3 催化剂较低浓度更能降低生物质热解活化能;对两者在 400~600 °C 范围内的失重曲线的分析,高浓度催化剂失重比例明显小于后者,高浓度 CeCl_3 催化剂显著增加松木屑热解的产炭量。杜海清等^[18-21]研究表明生物质热解在中低温区域以结炭反应为主,延长滞留时间可增加

热解产炭量,因高浓度 CeCl_3 使热解过程主要集中在中低温区域,所以高浓度 CeCl_3 可提高生物质热解产炭。

2.3 CeCl_3 催化热解表观动力学分析

热重实验样品的热解反应速率表达式^[22]:

$$\frac{dx}{dT} = \frac{A}{\phi} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-x)^n \quad (1)$$

式中, x ——失重率,定义为任一时刻实验样品失重量与实验样品总失重量的比, $x = (m_0 - m)/(m_0 - m_\infty)$, 其中 m_0 为实验样品初始质量 (mg), m 为反应某一时刻样品剩余质量 (mg), m_∞ 为实验结束时样品剩余质量 (mg); A ——频率因子,表征反应速率快慢, s^{-1} ; ϕ ——升温速率, $^\circ\text{C}/\text{min}$; E ——活化能, kJ/mol , 表征反应难易程度; R ——气体摩尔常数, $(\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K})$; T ——反应温度, $^\circ\text{C}$; n ——反应级数。

根据 4 种生物质热解反应动力学模型的特点^[20],结合本实验条件遂采用 Coasts-Redfern 算法,对式 (1) 进行整理可得^[23]:

$$\ln\left[\frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\phi E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

取 $n=1$ ^[11], 式 (2) 化为:

$$\ln\left[-\frac{\ln(1-x)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\phi E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

斜率和截距分别是关于 E 、 A 的函数,分别把实验所得数据代入式 (1) 中,通过计算并进行线性拟合,可得出不同催化剂作用下松木屑的热解动力学结果,如表 2 所示。由表 2 可看出:经 0.1 mol/L 的 CeCl_3 溶液浸泡过的松木屑所需活化能为 28.3 kJ/mol,与其他配比溶液浸泡的松木屑相比低得多。对比图 3 的热解 TG 曲线可得出,活化能越低热解所需初温也越低,即加入催化剂使生物质热解更容易。250~350 °C, CeCl_3 高低浓度配比浸泡的松木屑热解活化能分别为 28.3 和 29.82 kJ/mol,空白样松木屑热解活化能为 66.97 kJ/mol,说明 CeCl_3 在低温热解区能显著降低生物质热解活化能;350~450 °C 热解区间内,0.10 mol/L 的 CeCl_3 的热解活化能为 11.55 kJ/mol,0.01 mol/L 的 CeCl_3 的热解活化能高达 40.034 kJ/mol,空白松木屑热解活化能为 49.06 kJ/mol,高温热解条件下高浓度 CeCl_3 能明显降低热解活化能,对生物质的热解催化能力更强。低浓度 CeCl_3 与空白试样的热解活化能相似,且相对低温热解时表观活化能大幅度上升,说明低浓度 CeCl_3 在 350~450 °C 高温条件下其催化能力几乎丧失,故 CeCl_3 存在严重高温失活,但高浓度 CeCl_3 高温下仍有相当高的催化能力,所以 CeCl_3 具有高温失活和高温高催化能力的特性,再次验

证了由热解失重和微商失重曲线得出的结论。由此分析,经高浓度 CeCl_3 溶液浸泡的松木屑,其吸附的 CeCl_3 的量较低浓度溶液浸泡时多, CeCl_3 催化活性随热解温度的升高大大增强,但也存在高温失活。低浓度 CeCl_3 浸泡的松木屑由于吸附催化剂量较少,高温时存在相对吸附量较大比例的失活, CeCl_3 本身催化能力的质变所提升的催化效应远低于失活所带来的量变所降低的催

化效应,所以低浓度 CeCl_3 催化热解能力显著降低。高浓度 CeCl_3 虽然也存在失活,但其失活量相对吸附量较少,质变所提升的催化效应远大于失活量变所降低的催化效应。要想保证 CeCl_3 在生物质高温催化热解过程中仍具有较高的催化能力,可提高 CeCl_3 的量。依据此,本文再次通过实验来探究 CeCl_3 在催化热解过程中最优催化剂添加量。

表2 热解表观动力学参数计算数据

Table 2 Pyrolysis apparent kinetic parameters calculation data

温度/℃	催化剂	浓度/mol·L ⁻¹	斜率	截距	表观活化能 $E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	频率因子 A	R_2
250~350	KCl	0.10	-6.62	-1.92	55.03	19.48	0.9381
		0.01	-5.50	-4.10	45.70	1.81	0.9451
	CeCl_3	0.10	-3.40	-7.19	28.30	0.05	0.9503
		0.01	-3.59	-7.51	29.82	0.04	0.9779
	空白	0	-3.97	-7.10	66.97	80.82	0.9858
350~450	KCl	0.10	-0.92	-10.82	7.67	0.00037	0.9693
		0.01	-2.44	-8.63	20.32	0.00877	0.8445
	CeCl_3	0.10	-1.39	-10.25	11.55	0.00098	0.8844
		0.01	-4.85	-5.19	40.34	0.54023	0.8914
	空白	0	-5.90	-3.72	49.06	2.85458	0.8428

2.4 CeCl_3 的添加量对生物质热解产物的影响

基于自建的生物质热解管式炉,对 CeCl_3 含量为 1%、3%、5%、8%和 10%的松木屑进行催化热解。对热解实验数据的整理计算分析,绘制出催化剂添加量对松木屑催化热解产物的影响如图 5 所示。随着 CeCl_3 量的增加,松木屑热解焦油产率由催化剂添加量 1%时的 42.80%降到 10%时的 32.00%,减少了 10.81%,产气增加了 2.41%。这是由于 Ce^{3+} 具有很强的亲氧性,易与羰基等含氧基团上的氧原子结合,阻止含氧焦油成分的生成反应进行,有效促进 CO、烷烃、环烷烃、芳烃等热解气成分生成^[10]。相对应残炭量由 21.7%增加到 31.0%。有关学者研究得出 CeCl_3 可抑制生物质热解中自由基快速结合成焦油的产生^[25-26]且促进焦油二次裂解脱甲基析炭反应^[27]和自由基缩合结炭反应^[28-30]的结论。

结合各热解产物变化规律,当 CeCl_3 的添加量达到 8%及更多时,生物质热解产物产率变化微弱,产气率约为 37%,焦油生成反应和结炭反应达到平衡,其中热解焦油产率降低至 32.45%,焦炭和热解气产出平均效果最好,分别达到 30.98%、36.57%,此时松木屑的催化热解效果最好,因此 8%的 CeCl_3 添加量对松木屑的催化

热解效果最好。

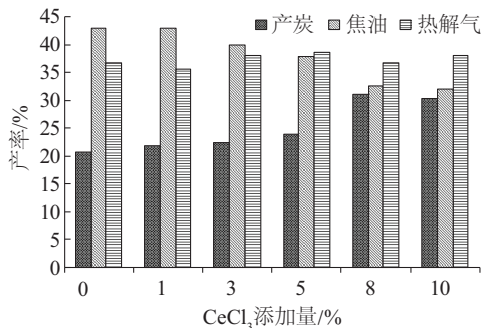


图5 CeCl_3 添加量对松木屑热解产物产率的影响

Fig.5 Influence of addition of cerium chloride on yield of pyrolysis product of pine sawdust

3 结 论

- 1) CeCl_3 可显著降低松木屑的热解活化能,高浓度 CeCl_3 条件下,松木屑在 200 ℃便能进行热解。
- 2) CeCl_3 在松木屑催化热解过程中能显著减少生物焦油的产生,大大提高了生物质热解产炭量,浓度为 0.10 mol/L 的 CeCl_3 的催化产炭量相比不添加催化剂提升了 21%。
- 3) CeCl_3 随温度的升高其催化能力增强,但存在一

定程度的高温失活, CeCl_3 在高温高浓度条件下对松木屑的催化热解效果更佳。

4)随着 CeCl_3 添加量的增加,松木屑催化热解产炭率提高,焦油产率降低,添加量为8%时 CeCl_3 的催化热解效果最好。

[参考文献]

- [1] 王明峰, 陈志文, 蒋恩臣, 等. 木屑热解挥发物冷凝特性研究[J]. 农业机械学报, 2017, 48(4): 271-275.
WANG M F, CHEN Z W, JIANG E C, et al. Condensation characteristics of volatile matter from sawdust pyrolysis[J]. Journal of agricultural machinery, 2017, 48(4): 271-275.
- [2] 陈义胜, 李姝姝, 庞赞佶, 等. 几种典型城市生活垃圾的热解特性和动力学分析[J]. 科学技术与工程, 2015, 15(35): 179-184.
CHEN Y S, LI S S, PANG Y J, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of four typical municipal solid waste(MSW) based on thermo-gravimetric analysis (TGA) [J]. Science and technology and engineering, 2015, 15(35): 179-184.
- [3] 王铁军, 常杰, 吴创之, 等. 生物质气化焦油催化裂解特性[J]. 太阳能学报, 2003, 24(3): 376-379.
WANG T J, CHANG J, WU C Z, et al. Performance of catalytic cracking of biomass tar [J]. Acta energiae solaris sinica, 2003, 24(3): 376-379.
- [4] ERBEL C, MAYERHOFER M, MONKHOUSE P, et al. Continuous in situ measurements of alkali species in the gasification of biomass [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 34(2): 2331-2338.
- [5] 边水妮. 白云石矿的综合开发利用[J]. 矿业工程, 2010, 8(5): 4-6.
BIAN S N. Exploitation and comprehensive utilization of dolomite ore [J]. Mining engineering, 2010, 8(5): 4-6.
- [6] TORRES W, PANSARE S S, GOODWIN J G, Jr. Hot gas removal of tars, ammonia, and hydrogen sulfide from biomass gasification gas [J]. Catalysis reviews, 2007, 49(4): 407-456.
- [7] 魏立纲, 徐绍平, 刘长厚, 等. 预煅烧对橄榄石生物质气化催化性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2008, 36(4): 426-430.
WEI L G, XU S P, LIU C H, et al. Effects of precalcination on catalytic activity of olivine in biomass gasification [J]. Journal of fuel chemistry, 2008, 36(4): 426-430.
- [8] ZHANG Y, ASHIZAWA M, KAJITANI S. Calcium loading during the dewatering of wet biomass in kerosene and catalytic activity for subsequent char gasification[J]. Fuel, 2008, 87: 3024-3030.
- [9] ZAMBONI I, COURSON C, KIENEMANN A. Synthesis of Fe/CaO active sorbent for CO_2 absorption and tars removal in biomass gasification [J]. Catalysis today, 2011, 176: 197-201.
- [10] 范学森, 李艳贞, 张永敏. 三氯化铈促进的反应及其在有机合成中的应用[J]. 有机化学, 2005, 25(9): 1029-1038.
FAN X S, LI Y Z, ZHANG Y M. Cerium(III) chloride promoted reactions and their applications to organic synthesis [J]. Organic chemistry, 2005, 25(9): 1029-1038.
- [11] 林木森. 生物质热解机制和反应动力学研究[D]. 南京: 中国林业科学研究院, 2007.
LIN M S. Study on biomass pyrolysis mechanism and reaction kinetics [D]. Nanjing: Chinese Academy of Forestry Sciences, 2007.
- [12] 樊永胜, 蔡忆昔, 李小华, 等. 4种农林生物质的热解特性及动力学研究[J]. 中国科技论文, 2013, 8(12): 1253-1257.
FAN Y S, CAI Y X, LI X H, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of four kinds of agroforestry biomass based on thermo-gravimetric analysis (TGA) [J]. Chinese science and technology paper, 2013, 8(12): 1253-1257.
- [13] 邵珊珊. 生物质催化热解中催化剂积炭与再生特性研究[D]. 南京: 东南大学, 2016.
SHAO S S. Study on coking and regeneration characteristics of catalysts in the catalytic pyrolysis of biomass [D]. Nanjing: Southeast University, 2016.
- [14] 杜海清. 木质类生物质催化热解动力学研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2008.
DU H Q. Study on catalytic pyrolysis kinetics of wood biomass [D]. Harbin: Heilongjiang University, 2008.
- [15] 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[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(9): 670-674.
CENG D Y, ZHU X F. Thermal reaction mechanism of biomass and determination of activation energy II. pyrolysis section [J]. Journal of fuel chemistry, 2011, 39(9): 670-674.
- [16] 秦岭. 生物质热解动力学及反应机理的研究[D]. 北京: 清华大学, 2012.
QIN L. Study on biomass pyrolysis kinetics and

- mechanisms[D]. Beijing: Tsinghua University, 2012.
- [17] 何芳, 易维明, 柏雪源, 等. 几种生物质热解反应动力学模型的比较[J]. 太阳能学报, 2003, 24(6): 771-775.
- HE F, YI W M, BAY X Y, et al. Comparison of several biomass pyrolysis kinetic models[J]. *Acta energiae solaris sinica*, 2003, 24(6): 771-775.
- [18] 杜海清, 王晶, 白雪峰. 木质类生物质热解过程的热重分析研究[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2008, 25(1): 85-89, 94.
- DU H Q, WANG J, BAI X F. Study on pyrolysis process of lignocellulosic biomass by thermogravimetric analysis [J]. *Journal of Natural Science of Heilongjiang University*, 2008, 25(1): 85-89+94.
- [19] 文丽华, 王树荣, 骆仲泐, 等. 生物质的多组分热裂解动力学模型[J]. 浙江大学学报(工学版), 2005, 39(2): 247-252.
- WEN L H, WANG S R, LUO Z Y, et al. Multicomponent kinetic model of biomass pyrolysis [J]. *Journal of Zhejiang University (engineering edition)*, 2005, 39(2): 247-252.
- [20] 宋春财, 胡浩权, 朱盛维, 等. 生物质秸秆热重分析及几种动力学模型结果比较[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(4): 311-316.
- SONG C C, HU H Q, ZHU S W, et al. Biomass pyrolysis and its kinetic parameters with different methods [J]. *Journal of fuel chemistry*, 2003, 31(4): 311-316.
- [21] 王瑀喆, 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.
- WANG Y Z, WANG B, ZHANG A T, et al. Study on the biomass pyrolysis experiment and kinetics model [J]. *Power science and engineering*, 2017, 33(1): 21-26.
- [22] LI D, CHEN L, ZHANG X, et al. Pyrolytic characteristics and kinetic studies of three kinds of red algae[J]. *Biomass and bioenergy*, 2011, 35(5): 1765-1772.
- [23] WANG X C, FANG J H, CHEN B S, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of methyl oleate based on TG-FTIR method [J]. *China petroleum processing and petrochemical technology*, 2015, 17(1): 17-25.
- [24] 范瑾. 玉米秸秆燃烧特性及动力学分析[J]. 价值工程, 2011, 30(23): 31-32.
- FAN J. Combustion characteristics and kinetic analysis of cornstalk [J]. *Value engineering*, 2011, 30(23): 31-32.
- [25] 冉二君, 刘梅英, 牛智有. 4种生物质秸秆的热解特性及其动力学分析[J]. 华中农业大学学报, 2015, 34(5): 132-137.
- RAN E J, LIU M Y, NIU Z Y. Pyrolysis characteristics and kinetics analysis of four kinds of biomass straw [J]. *Journal of Huazhong Agricultural University*, 2015, 34(5): 132-137.
- [26] CHEN G, ANDRIES J, SPLIETHOFF H. Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production [J]. *Energy conversion and management*, 2003, 44(14): 2289-2296.
- [27] 赖艳华, 吕明新, 马春元, 等. 秸秆类生物质热解特性及其动力学研究[J]. 太阳能学报, 2002, 23(2): 203-206.
- LAI Y H, LYU M X, MA C Y, et al. Study on the characteristics and dynamics of pyrolysis process agricultural residues [J]. *Acta energiae solaris sinica*, 2002, 23(2): 203-206.
- [28] SOLOMON P R, HAM BLEN D G, CARANGELO R M, et al. General model of coal devolatilization [J]. *Energy and fuels*, 1988, 2: 405-411.
- [29] 张郑磊, 柳丹, 王晋权. 不同催化剂下玉米秸秆热解产物特性研究[J]. 锅炉技术, 2008, 39(6): 75-78.
- ZHANG Z L, LIU D, WANG J Q. Research about the pyrolysis products characteristics of corn stalk with different catalysts [J]. *Boiler technology*, 2008, 39(6): 75-78.
- [30] 惠世恩, 梁凌, 刘长春, 等. 升温速率、气氛与粒径对玉米秸秆热解特性的影响[J]. 热力发电, 2014, 43(5): 59-64.
- HUI S E, LIANG L, LIU C C, et al. Effects of heating rate, atmosphere and particle size on corn stalk's pyrolysis characteristics [J]. *Thermal power generation*, 2014, 43(5): 59-64.

ANALYSIS OF PYROLYSIS CHARACTERISTICS OF PINE SAWDUST UNDER CeCl_3 CATALYSIS

Pang Yunji^{1,2}, Li Tengfei¹, Chen Yisheng¹, Li Shushu¹, Yu Gewen¹

(1. School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;

2. School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: Based on the theory of biomass pyrolysis, the weight loss characteristics of pine wood sawdust under CeCl_3 catalysis is studied by means of experimental method. Pyrolysis reaction kinetics parameters are obtained with using the Arrhenius formula and Coats-Redfern integral theory under the catalysis of CeCl_3 . Yield of catalytic pyrolysis products is experimentally analyzed using tube furnace. Using N_2 as the protective atmosphere, the pyrolysis rate is $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ and the final temperature is $600\text{ }^\circ\text{C}$. The effect of the catalyst addition on the pyrolysis effect is investigated. The experimental results show that CeCl_3 can catalyze pyrolysis of pine wood chips, and significantly reduce the activation energy of wood sawdust, so that the initial temperature of pyrolysis is reduced. The pyrolysis weight loss peak is moved to lower temperature region, the carbonization reaction is promoted, the carbon yield is increased and the tar yield is reduced. When the final temperature is $600\text{ }^\circ\text{C}$, the CeCl_3 content of 8% is the best for the pyrolysis of pine wood, the tar yield is decreased by 10.34%, while the coke yield is increased by 9.25%.

Keywords: biomass; thermal analysis; kinetic parameters; CeCl_3 ; catalysis; product yield