

# 升温速率对椰壳热解特性的影响及动力学分析

杨坤彬<sup>1,2</sup>, 彭金辉<sup>1,2\*</sup>, 张利波<sup>1,2</sup>, 郭胜惠<sup>1,2</sup>, 夏洪应<sup>1,2</sup>

(1. 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 昆明 650093; 2. 昆明理工大学非常规冶金省部共建教育部重点实验室, 昆明 650093)

**摘要:** 利用热重分析仪对椰壳在不同升温速率(5、20、40℃/min)下的热解特性及动力学进行了研究, 探讨了热解机理。结果表明: 椰壳热解过程主要分为脱水、快速热解和缓慢失重; 对比不同升温速率下的失重曲线表明, 升温速率对热解失重率有明显影响, 其最终热解产物的得率随升温速率的增加而减少。运用氮吸附仪测定其吸附等温线, 获得不同热解温度对炭化料的孔结构, 结果表明: 热解温度越高, 微孔越发达。使用 TG 曲线数据, 利用分布活化能模型求出相应的活化能, 失重率在 0.1~0.8 之间时, 活化能在 146~444 kJ/mol, 呈“N”形变化。活化能的分布函数, 反映了椰壳热解过程中不同阶段反应性能的变化规律, 有助于了解椰壳的热解机理。

**关键词:** 热解, 热重分析, 动力学, 孔结构, 椰壳

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2009.08.041

中图分类号: TQ013

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2009)-8-0226-05

杨坤彬, 彭金辉, 张利波, 等. 升温速率对椰壳热解特性的影响及动力学分析[J]. 农业工程学报, 2009, 25(8): 226—230.  
Yang Kunbin, Peng Jinhui, Zhang Libo, et al. Kinetic analysis and pyrolysis characteristics of coconut shells at different heating rates[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(8): 226—230. (in Chinese with English abstract)

## 0 引言

随着科技的发展, 活性炭的应用领域不断扩大, 而农林废弃物资源具有可再生和低价值的特点被广泛应用于活性炭制备研究中<sup>[1]</sup>。活性炭的性能不仅与原料的本身性质和结构有关, 而且与炭化和活化过程中的试验条件有关<sup>[2]</sup>。由于椰壳具有优质的天然结构, 所制备的活性炭具有灰分低、强度高等优点<sup>[3]</sup>, 使其成为活性炭生产的主要原料之一; 虽然椰壳是一种可再生资源, 但其资源是有限的, 如何提高椰壳的综合利用是一个亟需解决的问题。

目前生物质热解技术已被广泛采用<sup>[4]</sup>, 其热解固态产品—炭在孔隙结构和物理化学性能方面与其原料均存在明显不同, 使其成为生产活性炭产品的重要原料<sup>[1]</sup>。在物理法制备活性炭中目前主要集中于活化过程对活性炭性能影响的研究, 而对热解过程的影响研究较少<sup>[2,5]</sup>, 但不同炭化温度对炭化料及其所制备活性炭的得率和孔结构发展是有影响的<sup>[6]</sup>, 因此研究和掌握热解过程与机理很有必要。宁平等<sup>[7]</sup>研究了不同升温速率下的热失重、热效应、热稳定性, 分析了椰壳热解炭化的机理。戴伟娣等<sup>[8]</sup>分析了椰壳热分解机理和炭化温度对炭化料微孔容积的影响。姚伯元等<sup>[9]</sup>认为热解过程分为干燥阶段、热分解阶段以及热缩聚阶段, 并采用Coats-Redfern法求出其在各个阶

段的表观活化能分别为98.43、61.57、140.29 kJ/mol。Alberto等<sup>[10]</sup>认为椰壳炭得率低于其他木质类原料, 是由于其较高的碳氢含量, 并采用global动力学模型计算出在升温速率为10℃/min和20℃/min下的表观活化能: 130~216 kJ/mol。但这些研究<sup>[9-10]</sup>仅获得单一的活化能。近年来, Nakorn Worasuwanarak等<sup>[11]</sup>研究发现生物质热解过程中纤维素与木质素的典型混合物间存在相互反应, 单一反应模型对于任何不同种类的化学反应以及相互反应是有局限的<sup>[12]</sup>。而分布活化能模型(DAEM)能够很好的揭示生物质热解的动力学过程<sup>[13]</sup>, 已广泛用于煤<sup>[14]</sup>、木材<sup>[15]</sup>、稻秆、稻壳、玉米芯<sup>[12]</sup>等热解过程的动力学研究中, 而采用分布活化能模型对椰壳热解的动力学分析尚未见报道。

本文采用热重分析仪对椰壳进行热解, 系统研究不同升温速率对热解过程的影响, 进行动力学研究, 采用分布活化能模型进行动力学分析, 以达到揭示其热解反应机理, 并对不同热解温度对炭化产物的孔结构性能进行了研究, 为椰壳的热解及其活性炭的制备提供必要的理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料

以越南产椰壳为原料, 试验前将其粉碎并筛分, 其工业分析值如表1所示。

表1 椰壳样品的工业分析

| Table 1 Proximate analysis of coconut shells |      |       |       | % |
|--|------|-------|-------|---|
| 水分   | 灰分   | 挥发分   | 固定碳   |   |
| 10.53  | 0.74 | 78.30 | 20.96 |   |

### 1.2 试验条件

热重分析仪采用德国耐驰公司(NETZSCH) STA 409

收稿日期: 2009-02-12 修订日期: 2009-05-25

基金项目: 教育部高等学校博士点专项科研基金(20050674009); 云南省教育厅科学研究基金(6y0082D); 昆明理工大学分析测试基金(No.82)

作者简介: 杨坤彬(1972—), 男, 贵阳人, 博士研究生, 主要从事资源综合利用和炭材料制备及其应用等方面研究。昆明 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 650093。Email: yangkunbin@yahoo.com.cn

\*通信作者: 彭金辉(1964—), 男, 墨江人, 教授, 博士生导师, 主要从事微波冶金和新型炭材料等应用研究。昆明理工大学材料与冶金工程学院, 650093

PC/PG 同步热分析仪。每次试验取 20 mg 粒度小于 0.28 mm 的样品置于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚中, 在流量为 30 mL/min 的高纯氮气 (99.999%) 中加热至所需温度。加热速率分别为 5、20、40 °C/min。热解过程中记录仪自动记录试样质量随时间和温度的变化, 得到热重 (TG) 曲线, 并由数据处理得到相应的微分热重 (DTG) 曲线。

### 1.3 孔结构特征

采用 Quantachrome 公司的 Autosorb-1-C 物理化学自动吸附仪, 以高纯氮气为吸附质, 在温度为 77 K 下测定样品的 N<sub>2</sub> 吸附等温线, 分别采用 BET 比表面积检测法计算比表面积<sup>[16]</sup>, D-R 方程计算微孔容<sup>[17]</sup>, 总孔容在相对压力在 0.95 时计算得到<sup>[18]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 椰壳的热重曲线

由于木质类原料由半纤维素、纤维素和木质素 3 种基本成分组成, 而在热解过程中, 半纤维素、纤维素和木质素在不同的温度范围以不同的反应速率进行热解, 导致其热解过程极其复杂。在炭化过程中, 每种成分转换为碳与试验条件有关, 并影响最终活性炭的结构及其吸附性能。椰壳作为一种农林废弃物, 属于木质类原料, 其热解曲线如图 1 所示。

目前大量的研究表明: 半纤维素在 150~350 °C 分解, 纤维素在 275~350 °C 分解, 而木质素的分解开始于 160~170 °C, 且以低的分解速度持续分解到 900 °C<sup>[10,19]</sup>。从图 1 中可见, 在室温~150 °C 之间出现一个微弱的失重峰, 表明在该阶段主要是一个脱水过程, 其失重占整个热解过程的 1.8%。而在 190~404 °C 之间, 出现两个分离的 DTG 峰, 挥发分大量逸出, 表明椰壳开始快速分解, 其中左边的 DTG 峰表明主要是由于半纤维素的分解造成的, 其失重占 29.08%, 右边的 DTG 峰表明主要是由于纤维素的分解造成的, 其失重占热解过程的 30.35%, 而双峰的出现则是由于半纤维素和纤维素的相对含量不同所造成的<sup>[20]</sup>。随后出现一个缓慢减少的失重过程, 这是由于木质素中存在苯环结构, 从而造成其较

半纤维素和纤维素难分解<sup>[21]</sup>, 最终得到以固定碳和灰分为主的椰壳炭化料。

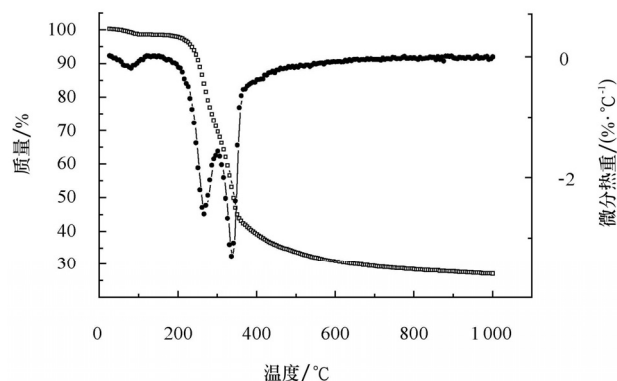


图1 椰壳在升温速率为5 °C/min时的TG和DTG曲线

Fig.1 Thermo gravimetry(TG) and differential thermo gravimetry(DTG) experimental curves of coconut shells at heating rate of 5 °C/min under nitrogen

### 2.2 升温速率的影响

图 2 为椰壳在不同的升温速率下的 TG 和 DTG 曲线。从图 2 中可见, 不同升温速率的 TG 和 DTG 曲线具有较好的一致性。随着升温速率的增加, 各个阶段的起始和终止温度向高温侧轻微移动, 且主反应区间也增加。这是因为在热解反应过程中升温速率的增加, 缩短了达到所需热解温度的时间, 有利于热解; 且在相同时间下造成样品外层与内部间温度梯度的增加, 导致滞后现象的出现, 致使曲线向高温侧移动。

在热解过程中升温速率对炭化产物的得率有显著的影响, 从图 2 中可见, 当热解温度为 1 000 °C 时, 其在不同升温速率下的得率分别为 26.76%、25.53%、24.98%, 微弱减少, 说明升温速率的增加, 有利于热解反应的进行, 导致其在较短的时间内达到与升温速率较低时在较长时间内达到相同的热解终温时的失重量, 造成最终热解产物的得率减少<sup>[22]</sup>, 同时也会导致半焦的结构及其二次反应性能发生变化<sup>[23]</sup>。因此升温速率对椰壳热解产物的得率有一定的影响。

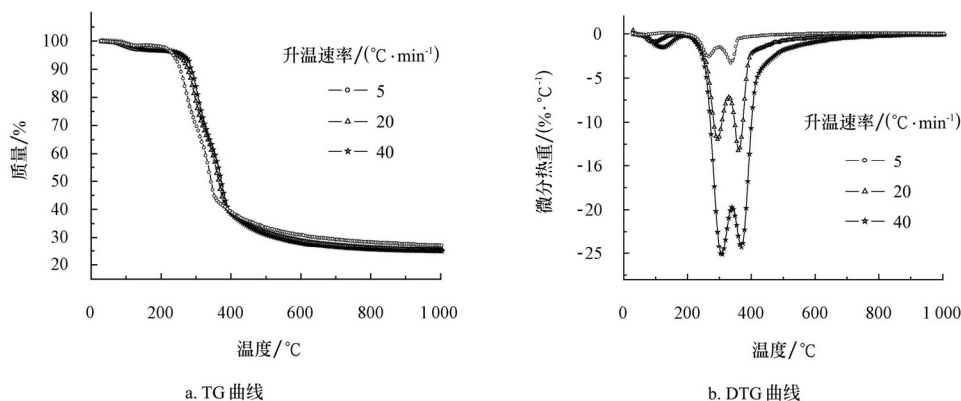


图2 椰壳不同升温速率下TG曲线和DTG曲线

Fig.2 TG and DTG curves at different heating rates of coconut shells

### 2.3 热解温度对炭化料孔结构的影响

热解是一个包括挥发分逸出和残余固相结构重组

的复杂过程, 主要是键的断裂以及重新组合成更稳定的键。对在不同热解温度下所得椰壳炭化料的 N<sub>2</sub> 吸附等

温线及其孔结构特征如图 3 和表 2 所示。

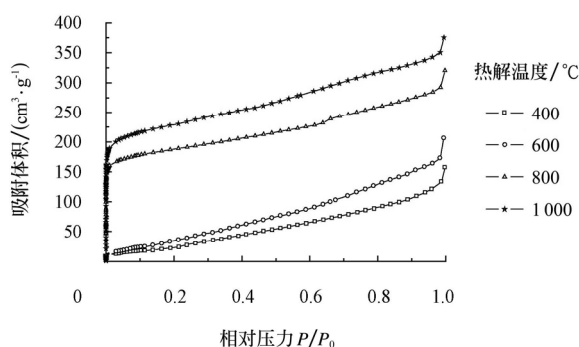


图3 不同热解温度下炭化料的N<sub>2</sub>吸附等温线

Fig.3 N<sub>2</sub> adsorption isotherms of coconut shells char prepared under different pyrolysis temperatures

表 2 不同热解温度下炭化料的孔结构特征

Table 2 Characteristics of pore of coconut shells char prepared under different pyrolysis temperatures

| 热解温度<br>/°C | 比表面积<br>/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | 总孔容<br>/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | 微孔容<br>/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | 平均孔径<br>/nm |
|-------------|---|---|---|-------------|
| 400         | 130   | 0.19  | 0.03  | 5.93        |
| 600         | 186   | 0.27  | 0.04  | 5.78        |
| 800         | 576   | 0.44  | 0.28  | 3.07        |
| 1000        | 702   | 0.53  | 0.35  | 3.03        |

从图 3 中可见：随着热解温度的升高，所得炭化料的 N<sub>2</sub> 吸附量不断增加，热解温度为 400℃ 和 600℃ 时的吸附等温线属于 II 型吸附等温线，而 800℃ 和 1 000℃ 时的吸附等温线介于 I 和 II 型之间的吸附等温线。表明在低热解温度所得炭化料以中大孔为主，微孔很少；在高热解温度时，由于微孔急剧发展，导致其吸附等温线在相对压力较低处的吸附量快速增加，在相对压力较高处，其具有一定的斜率而非一平台，说明其仍具有一定量的中大孔。

从表 2 中可以看出：随着热解温度的升高，比表面积、总孔容、微孔容增加，平均孔径减小。这表明在炭化过程中，由于其主要成分半纤维素、纤维素和木质素发生脱水、键的断裂及其残余炭的结构重组，使其发生缩聚现象，而热解温度的不断升高，导致其缩聚的进一步增加，造成其平均孔径不断减小，其结构由无序向有序转变，使其微孔结构得到发展，导致比表面积、总孔容、微孔容增加。

## 2.4 热解动力学分析

### 2.4.1 动力学模型

分布活化能模型有两个假设<sup>[24-25]</sup>：1) 热解过程由许多相互独立的一级不可逆反应组成，即无限平行反应假设；2) 每个反应由确定的活化能 ( $E$ ) 值，所有反应的  $E$  值呈某种连续分布，即活化能分布假设。

分布活化能模型的方程表达式为

$$1 - V/V^* = \int_0^\infty \exp\left(-k_0 \int_0^t e^{-E/RT} dt\right) f(E) dE \quad (1)$$

式中： $V$ ——任意时刻的挥发分释放量，g； $V^*$ ——挥发分的最大可能释放量，g； $f(E)$ ——活化能分布函数； $E$ ——活化能，kJ/mol； $R$ ——气体常数， $8.31 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ； $T$ ——热解温度，K； $k_0$ ——与活化能相应的指前因子， $\text{s}^{-1}$ 。活化能分布函数 ( $f(E)$ ) 被定义为

$$\int_0^\infty f(E) dE = 1 \quad (2)$$

其中  $V/V^*$  值为<sup>[26]</sup>

$$1 - V/V^* = \frac{w - w_f}{w_0 - w_f} \quad (3)$$

式中： $w_0$ ——初始质量； $w_f$ ——反应终止时质量； $w$ ——某一温度时刻的质量。

根据 Miure<sup>[27]</sup>积分原则，Arrhenius 方程能被写成

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E}\right) + 0.6075 - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

式中  $\beta$ ——升温速率，℃/min。

由于不同的反应阶段有不同的  $E$ ，因此式 (4) 只有针对同一反应阶段讨论才有意义。根据式 (4) 得到  $E$ 。其步骤为：1) 测定不同升温速率下的  $V/V^*$  和  $T$  的关系，为了避免试验误差，至少需要 3 个不同的升温速率；2) 根据 TG 曲线  $\ln(\beta/T^2) \sim 1/T$  图；3) 作不同  $\beta$  下相同  $V/V^*$  值的 Arrhenius 图，求出不同  $V/V^*$  的活化能  $E$ 。

### 2.4.2 动力学分析

使用方程 (4)，利用 Arrhenius 图，求出在选定  $V/V^*$  下的椰壳活化能  $E$ 。图 4 为椰壳在升温速率为 5、20、40℃/min 及其选定  $V/V^*$  下的 Arrhenius 图。图 5 为椰壳热解的分布活化能曲线。

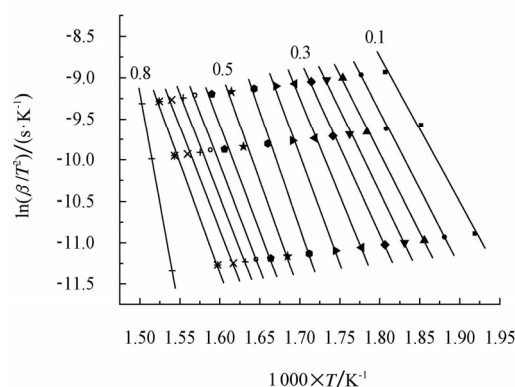


图4 椰壳热解的Arrhenius图

Fig.4 Arrhenius plots of  $\ln(\beta/T^2)$  vs  $1/T$  at selected  $V/V^*$  values for coconut shells

从图 5 中可见，在椰壳热解的主要阶段，活化能并不是随失重率的增加而单调递增，而是在 146~444 kJ/mol 内变化，呈增加—降低—增加的变化趋势。在  $V/V^*$  为 0.1~0.45 时， $E$  随  $V/V^*$  增加而增加，在  $V/V^*$  为 0.45 时，达到第一峰值，这主要是由于纤维素和半纤维素发生热解造成的， $E$  值相对较低，说明在该阶段反应性能较强；在  $V/V^*$  为 0.45~0.7 时，椰壳热解活化能的平均值较前一阶段高，这主要是部分纤维素和木质

素热解造成的, 说明在该阶段的反应性能较低; 随后,  $E$  值剧烈增加, 说明在该阶段主要以木质素的分解和半焦的形成为主, 挥发分含量大量减少, 半焦的结构逐渐由无序向有序转变, 使反应性能降低。

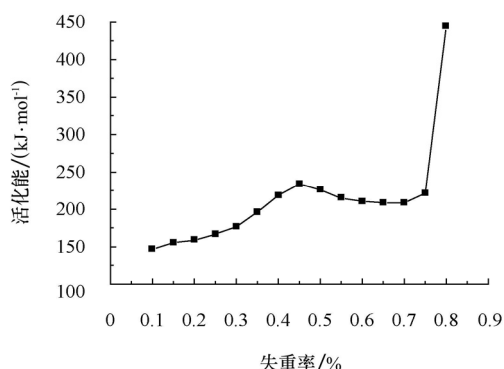


图5 椰壳热解的分布活化能曲线

Fig.5  $V/V^*$  vs  $E$  relationships estimated by distributed activation energy for coconut shells

### 3 结 论

1) 从椰壳的热解曲线可以看出: 热解是分阶段进行的, 先是水分的脱出, 然后是半纤维素、纤维素及木质素的分解, DTG 曲线出现两个明显的失重峰, 这是由于半纤维素和纤维素的相对含量不同所造成的;

2) 随着升温速率的增加, 各个阶段的起始和终止温度均向高温侧轻微移动, 且主反应区间也增加, 且升温速率对热解产物的得率有一定的影响;

3) 热解温度对炭化料的孔结构有明显的影响, 随着热解温度的升高, 有利于挥发分的逸出及炭化料中的微孔的形成, 从而导致比表面积、总孔容、微孔容增加, 平均孔径减小;

4) 通过对热重试验数据进行处理, 采用分布活化能模型, 在失重率为 0.1~0.8 之间, 椰壳的活化能在 146~444 kJ/mol 内变化, 呈“N”形变化;

5) 由分布活化能模型得到失重率与活化能的关系, 反应了椰壳在热解过程中不同阶段反应性能的变化规律, 有助于对椰壳热解机理的了解。

#### [参 考 文 献]

- [1] Ioannidou O, Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, 11: 1966—2005.
- [2] Wan Mohd Ashri Wan Daud, Wan Shabuddin Wan Ali, Mohd Zaki Sulaiman. The effects of carbonization temperature on pore development in palm-shell-based activated carbon[J]. Carbon, 2000, 38: 1925—1932.
- [3] Wei Su, Li Zhou, Yaping Zhou. Preparation of microporous activated carbon from coconut shells without activating agents[J]. Carbon, 2003, 41: 861—863.
- [4] Putun A E, Ozbay N, Onal E P, et al. Fixed-bed pyrolysis of

- cotton for liquid and solid products[J]. Fuel Process Technology, 2005, 86: 1207—1219.
- [5] Aik Chong Lua, Fong Yow Lau, Jia Guo. Influence of pyrolysis conditions on pore development of oil-palm-shell activated carbons[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2006, 76: 96—102.
- [6] Pastor-Villegas J, Meneses Rodríguez J M, Pastor-Valle J F, et al. Changes in commercial wood charcoals by thermal treatments[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, 80: 507—514.
- [7] 宁平, 杨月红, 彭金辉, 等. 椰壳热解炭化热分析研究[J]. 林产化学与工业, 2006, 26(1): 49—52.  
Ning Ping, Yang Yuehong, Peng Jinhui, et al. Study on pyrolysis and charring coconut shell by thermal analysis[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2006, 26(1): 49—52. (in Chinese with English abstract)
- [8] 戴伟娣, 陶渊博, 张燕萍, 等. 木质原料热解及活性炭结构研究[J]. 林产化学与工业, 2004, 24(3): 61—64.  
Dai Weidi, Tao Yuanbo, Zhang Yanping, et al. Studies on Pyrolysis wooden material and structure of the obtained activated carbon[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2004, 24(3): 61—64. (in Chinese with English abstract)
- [9] 姚伯元, 窦智峰, 黄广民, 等. 椰壳、椰壳渣热解及热解动力学[J]. 化工学报, 2007, 58(5): 1211—1214.  
Yao Boyuan, Dou Zhifeng, Huang Guangmin, et al. Pyrolysis and pyrolysis kinetics of coconut shell residue and de-ashed coconue shell residue[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2007, 58(5): 1211—1214. (in Chinese with English abstract)
- [10] Alberto J Tsamba, Weihong Yang, Wlodzimierz Blasiak. Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells[J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87: 523—530.
- [11] Nakorn Worasuwanarak, Taro Sonobe, Tanthapanichakoon W. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, 78: 265—271.
- [12] Taro Sonobe, Nakorn Worasuwanarak. Kinetic analyses of biomass pyrolysis using the distributed activation energy model[J]. Fuel, 2008, 87: 414—421.
- [13] Junmeng Cai, Ronghou Liu. New distributed activation energy model: Numerical solution and application to pyrolysis kinetics of some types of biomass[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(8): 2795—2799.
- [14] Bo Feng, Anker Jensen, Suresh K Bhatia, et al. Activation energy distribution of thermal annealing of a bituminous coal[J]. Energy & Fuels, 2003, 17: 399—404.
- [15] 李社锋, 方梦祥, 舒立福, 等. 利用分布活化能模型研究木材的热解和燃烧机理[J]. 燃料科学与技术, 2006, 12(6): 535—539.  
Li Shefeng, Fang Mengxiang, Shu Lifu, et al. Pyrolysis and combustion mechanism of wood with distribution activation energy model[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2006, 12(6): 535—539. (in Chinese with English abstract)

- [16] Gregg S J, Sing K S W. Adsorption, Surface Area and Porosity[M]. New York: Academic Press, 1982.
- [17] Dubinin M M, in D. A Cadenhead (ED). Progress in Membrane and Surface Science[M]. New York: Academic Press, 1970.
- [18] Çiğdem Şentorun-Shalaby, Mine G Uçak-Astarlıoğlu, Levent Artok. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 88: 126—134.
- [19] 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 Yanhua, Lu Mingxin, Ma Chunyuan, et al. Study on the characteristics and dynamics of pyrolysis process agricultural residues[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2002, 23(2): 203—206. (in Chinese with English abstract)
- [20] 文丽华, 王树荣, 施海云, 等. 木材热解特性和动力学研究[J]. 消防科学与技术, 2004, 23(1): 2—5. Wen Lihua, Wang Shurong, Shi Halyun, et al. Kinetic study on the pyrolysis of wood[J]. Fire Science and Technology, 2004, 23(1): 2—5. (in Chinese with English abstract)
- [21] Sharma R K, Wooten J B, Baliga V L, et al. Characterization of chars from pyrolysis of lignin[J]. Fuel, 2004, 83: 1469—1482.
- [22] Vlker S, Rieckmann T. Thermokinetic investigation of cellulose pyrolysis-impact of initial and final mass on kinetic results[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002, 62(2): 165—177.
- [23] 孙庆雷, 李文, 李宝庆. 神府煤显微组分半焦燃烧特性[J]. 化工学报, 2002, 53(1): 92—95. Sun Qinglei, Li Wen, Li Ba0qing. Pyrolysis of Shenmu coal macerals and kinetics analysis[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2002, 53(1): 92—95. (in Chinese with English abstract)
- [24] Pitts G J. The kinetics of the evolution of volatile products from coal[J]. Fuel, 1962, 41(3): 267—274.
- [25] Anthony D B, Howard J B. Coal devolatilization and hydrogasification[J]. AIChE Journal, 1976, 22(4): 625—655.
- [26] Junmeng Cai, Ronghou Liu. New distributed activation energy model: Numerical solution and application to pyrolysis kinetics of some types of biomass[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(8): 2795—2799.
- [27] Kouichi Miure, Taisuke Maki. A Simple Method for Estimating  $f(E)$  and  $k_0(E)$  in the Distributed Activation Energy Model[J]. Energy & Fuels, 1998, (12): 864—869.

## Kinetic analysis and pyrolysis characteristics of coconut shells at different heating rates

Yang Kunbin<sup>1,2</sup>, Peng Jinhui<sup>1,2\*</sup>, Zhang Libo<sup>1,2</sup>, Guo Shenghui<sup>1,2</sup>, Xia Hongying<sup>1,2</sup>

(1. Faculty of Materials and Metallurgical, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Key Laboratory of Unconventional Metallurgy (Kunming University of Science and Technology),

Ministry of Education, Kunming 650093, China)

**Abstract:** The pyrolysis characteristics and kinetics of coconut shells were investigated via thermo-gravimetric analysis (TGA) at different heating rates (5, 20, 40°C/min), and the pyrolysis mechanism was explored. The distributed activation energy model (DAEM) was used to study the pyrolysis kinetics. The experimental results reveal that the pyrolysis process includes three stages: dehydration, rapid pyrolysis and slow weight-loss. When heating rate increases, the maximum rates of mass losses increase clearly and yield of chars decreases. N<sub>2</sub> adsorption isotherms of chars prepared under different pyrolysis temperatures show that the higher pyrolysis temperature is, the more developed chars' microporosity is. When the weight loss rate attains between 0.1 and 0.8, the activation energies of samples are between 146—444 kJ/mol, whose curves are not monotonously increasing, but show “N” shape. The distribution function of activation energy reveals changes of the reaction properties of mass in different stages of pyrolysis, which helps to investigate the pyrolysis mechanism of coconut shells.

**Key words:** pyrolysis, thermogravimetric analysis, kinetics, pore structure, coconut shells