

## 积分方法改进的生物质热解反应速率模型构建

刘宣佐<sup>1</sup>, 姚宗路<sup>2\*</sup>, 赵立欣<sup>3</sup>, 宋锦春<sup>1</sup>, 丛宏斌<sup>3</sup>, 霍丽丽<sup>3</sup>, 任雅薇<sup>3</sup>

(1.东北大学机械与自动化学院, 沈阳 110819; 2.中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081;  
3.农业农村部规划设计研究院农业农村部农业废弃物资源化利用重点实验室, 北京 100125)

**摘要:** 针对经典 Arrhenius 方程中温度积分项不可积的问题, 通过设定热解过程中生物质转化率同时为时间  $t$  和温度  $T$  的函数, 使温度积分项可积分, 有效避免积分法动力学分析中因简化而导致的计算误差。基于此热动力学方程 (II 类热动力学方程) 采用等转化率线性积分法求解反应活化能  $E$ , 并结合模型拟合法选取最优反应机理函数, 将选取的机理函数重新代入 II 类热动力学方程积分式解得指前因子  $A$  的值。基于等转化率线性积分法分别采用 I 类及 II 类热动力学方程对玉米芯等 5 种生物质热解过程进行动力学分析, 结果显示 II 类热动力学方程求得生物质活化能  $E$  的相关系数均高于 0.95。II 类动力学方程求解的动力学参数计算的动力学分析值与试验值的吻合度高于 I 类动力学方程。根据热解反应的活化能  $E$  与  $\ln A$  具有高度线性拟合性, 且转化率 0.05~0.9 间活化能波动不大这一特点, 采用最大热解速率处转化率对应的热解动力学参数简化热解过程的动力学参数, 可减小数值模拟的计算成本, 为工程上热解反应的数值模拟提供一定的基础。

**关键词:** 热解; 生物质; 动力学; Arrhenius 方程; 温度积分项; 等转化率法; 热重分析法

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.23.030

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2019)-23-0242-08

刘宣佐, 姚宗路, 赵立欣, 宋锦春, 丛宏斌, 霍丽丽, 任雅薇. 积分方法改进的生物质热解反应速率模型构建[J]. 农业工程学报, 2019, 35(23): 242—249. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.23.030 http://www.tcsae.org

Liu Xuanzuo, Yao Zonglu, Zhao Lixin, Song Jinchun, Cong Hongbin, Huo Lili, Ren Yawei. Construction of reaction rate equation of biomass based on integral method improvement[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2019, 35(23): 242 — 249. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.23.030 http://www.tcsae.org

### 0 引言

近年来, 农业类生物质因具有供应量大、可再生等优势受到广泛关注。在无氧条件下通过热解这一热化学转化过程实现原料到燃料的转化是现阶段应用较广的方法之一。了解原料热解过程中动力学参数的变化对热解设备设计<sup>[1]</sup>、过程参数优化<sup>[2]</sup>及可行性分析等具有重要的作用, 是实现高效传热传质的基础。

热重分析法 (thermogravimetric analysis, TGA) 是生物质热解动力学的常用试验方法, 依据 TGA 数据建立描述热解反应过程的动力学方程, 从而分析并求解动力学参数。但此种方法无法了解热解过程中各变量的瞬态分布。计算流体力学 (computational fluid dynamics, CFD) 借助计算机强大的数据处理能力, 可将热解过程中流场的温度变化、热解气各组分浓度分布等瞬态变量可视化, 弥补了试验及理论推导的不足。但 CFD 需要以试验和理论为依托, 构建描述热解反应的各参变量方程进行数值

求解, 因而所构建方程的精准性将直接影响计算结果的可信度。近年来, 有研究者通过将 TGA 分析与红外分析 (infrared spectroscopy, IR)<sup>[3]</sup>、气相色谱/质谱<sup>[4]</sup>和核磁共振 (nuclear magnetic resonance, NMR)<sup>[5]</sup>等技术联用从生物质内部化学键断裂、官能团重组等微观分子角度分析热解动力学过程, 此种分析得出的结论不受热解动力学参数的影响, 具有较好的稳定性和较广的适用性。但微观分子角度的数值模拟需要耗费大量的计算机内存, 现阶段对工业级热解设备中热解反应场的数值模拟难以实现。因而, 如何基于热解动力学分析从宏观上对生物质热解过程进行建模求解并保证模拟精度成为模拟人员需要权衡的问题。

宏观上描述热解化学反应的方程包含描述反应快慢的反应速率方程和描述反应物变化的化学计量式 2 类。关于热解动力学分析的研究有很多, 从最初的全局动力学方程<sup>[6]</sup>到多步多组分动力学方程<sup>[7]</sup>、再到活化能分布函数动力学方程<sup>[8]</sup>等。研究人员通过增加描述生物质热解反应速率的方程数来提高动力学分析的精度, 这无疑会增加数值模拟过程中计算成本。实际工程上的热解设备中传热受限<sup>[9]</sup>、反应产物复杂多变<sup>[10-11]</sup>、计算时因四舍五入造成的数据舍入误差等因素对热解过程模拟精度的影响远大于用单一动力学方程对计算精度的影响。因而, 精简动力学方程对提高数值模拟精度及降低计算成本有重要意义。现常用于描述热解反应速率的 Arrhenius 方程假设活化能  $E$  及指前因子  $A$  为不受外界条件影响的状态量,

收稿日期: 2019-06-27 修订日期: 2019-11-28

基金项目: 中国农业科学院科技创新工程协同创新任务 (CAAS-XTCX2016011-01); 现代农业产业技术体系专项资金资助 (CARS-02-31)

作者简介: 刘宣佐, 博士生, 主要从事生物质资源开发利用及研究。

Email: xuanzuo9001@163.com

\*通信作者: 姚宗路, 研究员, 主要从事生物质资源开发利用及研究。

Email: yaozonglu@163.com

而农业类生物质成分复杂<sup>[12]</sup>，热解过程既包含蒸发<sup>[13]</sup>、熔融等自吸热物理过程，又包含多分子裂解、重组等化学过程，即生物质热解反应是多个基元反应平行并部分重叠或递次发生的非均相反应过程，因而描述其热解过程的动力学参数受升温速率、样品理化性质等多因素影响<sup>[14]</sup>。如何用单一动力学方程尽可能地精确描述农作物热解这一复杂的理化反应过程是提高模拟精度的关键。

本文采用 II 类热动力学方程，假设固定升温速率  $\beta$  下样品反应程度是时间  $t$  和温度  $T$  函数，避免了等转化率方法中 I 类热动力学积分方程中因简化不可积分项而产生的近似误差。同时，结合模型拟合法确定反应机理函数，再将确定的机理函数导入 II 类热动力学方程确定热解反应的指前因子  $A$  并修正活化能  $E$ 。从而，有效利用了各方法的优势并规避了各方法的不足。

通过对 5 种生物质热解过程进行动力学分析，并与 I 类热动力学方程的计算解对比分析，验证了此方法的可行性及准确性。根据热解反应的活化能  $E$  与  $\ln A$  具有高度线性拟合性，且转化率 0.05~0.9 间活化能波动不大这一特点，采用最大热解速率处转化率对应的热解动力学参数简化热解过程的动力学参数，从而精简动力学参数，降低数值模拟的计算成本，为中试及工程热解设备中热解过程的数值模拟提供一定的基础。

1 TGA 试验及试验数据处理

1.1 试验设备及样品

试验由 DTG-60A（岛津，中国）热重分析仪实时监测并记录样品热解过程中的质量变化。热解试验采用反应气氛为纯氮气，吹扫速率为 100 mL/min。在 10、20、30、40、50、60 和 70 K/min 7 种线性升温程序下使样品从室温升至 1200 K，并保温 5 min。

试验采用玉米秸秆、高粱秸秆、玉米芯、花生壳 4 种农作物，各样品的工业分析及元素分析如表 1 所示，元素分析中氧元素通过差减法求得。经研磨过筛后，4 种农作物样品的粒径均小于 0.5 mm，样品质量为 6~7 mg。

表 1 试验样品的工业分析及元素分析								
Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of samples %								
样品种类 Sample	工业分析 Proximate analysis (db)				元素分析 Ultimate analysis (ar)			
	水分 Moisture	挥发分 Volatile	固定碳 Fixed carbon	灰分 Ash	C	H	O*	N
玉米芯 Corn cob	4.95	79.28	13.45	2.32	45.37	5.69	47.57	0.80
玉米秸秆 Corn straw	3.37	73.87	11.98	10.78	42.52	6.17	51.87	1.02
高粱秸秆 Sorghum straw	2.35	85.21	11.49	0.95	48.91	6.20	50.02	0.09
花生壳 Peanut shell	4.00	73.27	18.19	4.54	47.38	6.11	50.09	1.06

注：\*差值法计算；db，干燥基；ar，收到基。  
Note: \*, difference method; db, dry basis; ar, as received basis.

1.2 试验结果及数据处理

TGA 试验中样品质量及温度的变化是作为时间的函数进行测量和记录的。各农作物在氮气气氛中受热，因水分蒸发和挥发分释放而使其质量逐步减少，以玉米芯

为例，图 1 为其在不同升温速率  $\beta$  下的 TGA 图。  
由图 1 可见，从室温增至 450 K 为玉米芯脱水阶段，样品中物理水分受热蒸发，质量损失约为 2%；450 K 开始迅速热解直至 770 K，并在 600 K 左右达到最大热解速率。此阶段为样品脱挥发分阶段，主要发生裂解、脱羧脱氧和解聚等化学反应，质量损失约 80%。2 次热解峰值主要源于玉米芯中半纤维素（470~620 K）<sup>[15-16]</sup>和纤维素（570~670 K）<sup>[17]</sup>的降解，而木质素热解范围较宽（470~770 K）<sup>[18]</sup>。温度大于 770 K 为玉米芯炭化阶段，样品质量降低不足 5%。升温速率的升高不改变玉米芯热解过程 TGA 的变化趋势，但最大热解速率降低且向高温侧偏移。

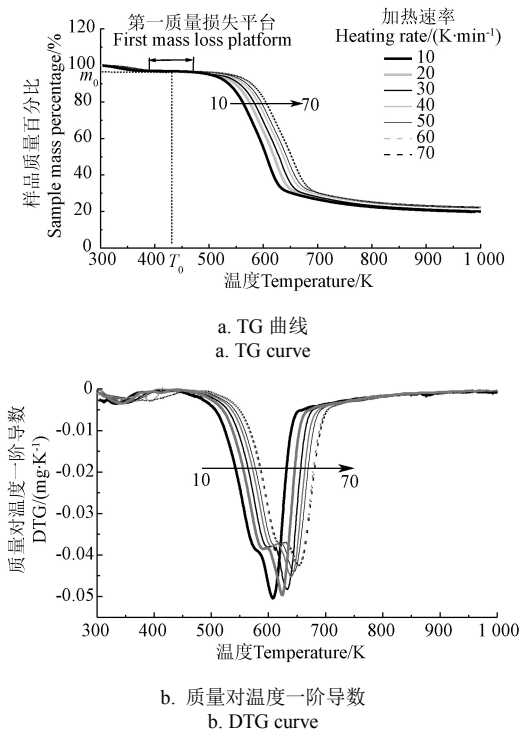


图 1 不同升温速率下玉米芯热重分析（TGA）  
Fig.1 Corn cob TGA (thermogravimetric analysis) at different heating rates

受系统误差及采样频率的影响，原始 TGA 数据中存在同一样品质量对应多个时间点的“重复”及“波动”数据。基于 Excel 中排序及筛选功能，以采集数据中样品质量项为排序依据进行降序排序，然后判断采集数据中时间点是否为递增趋势，剔除非递增时间点对应的采集数据。

玉米芯脱水阶段的水蒸发过程属于物理变化<sup>[19]</sup>，而挥发分释放阶段的有机物热裂解过程属于化学反应，两者的反应机理存在本质上的差异。这种差异会增大动力学分析计算值与试验值的偏差，因而需去除 TGA 数据中脱水阶段的数据点。脱水终温受环境湿度和加热速率等多因素影响。根据 ASTM 标准 1131 将图 1 中 TGA 曲线的第 1 质量损失平台的中心点对应的温度视为脱水阶段的终温<sup>[20]</sup>，同时结合工业分析中物理水分含量  $M_{ad}$  共同确定脱水阶段的终温<sup>[21]</sup>，如式（1）。

$$m_{\text{样品水分}} = m_{\text{样品初始质量}} \times M_{ad}$$

(1)

依据式 (2) 将 TGA 数据转化为生物质转化率方程

$$\alpha(T) = \frac{m_0 - m_T}{m_0 - m_f} \quad (2)$$

式中  $m_0$  是温度为  $T_0$  时样品的质量, mg;  $m_T$  是温度为  $T$  时样品的质量, mg;  $m_f$  为热解终温时样品的质量, mg;  $\alpha(T)$  为样品转化率。

基于上述 TGA 数据处理步骤后, 玉米芯转化率曲线如图 2a 所示。采用 Savitzky-Golay 方法对图 2a 中转化率的求导数据进行平滑处理。

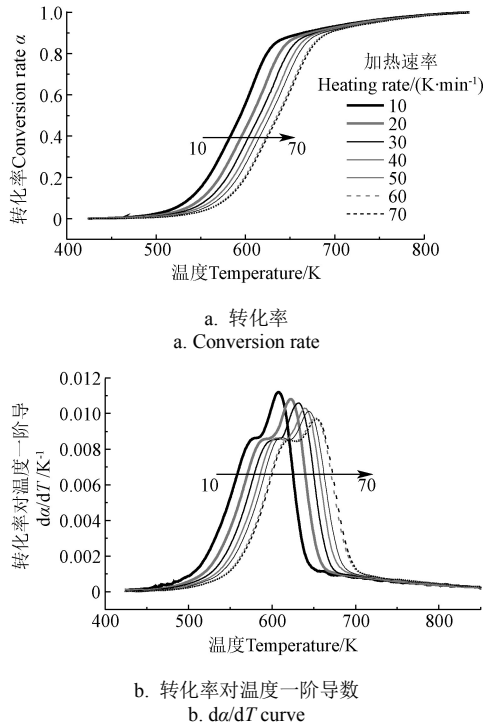


图 2 不同升温速率下玉米芯动力学分析

Fig.2 Corn cob kinetic analysis at different heating rates

## 2 热解动力学分析

现有动力学分析方法分为模型拟合法和等转化率法 2 种。模型拟合法涉及机理函数的选取, 常存在高拟合度的不同转化率函数所计算的动力学参数值差异较大的问题<sup>[22]</sup>。等转化率方法可避免机理函数的选取, 但仅能计算出反应的表现活化能, 无法确定反应的机理函数, 反映出完整的热解动力学过程。同时, 微分动力学方程中 TG 数据的求导波动误差及积分动力学方程中不可积分项的近似简化均会影响热解动力学分析的精度。

由于热重试验得到的 TG 曲线是多组分热裂解过程的综合结果, 有研究者采用多组分 (纤维素、半纤维素和木质素) 模型对生物质热解过程进行动力学分析<sup>[23]</sup>。增加组分的数目虽可一定程度地提高计算精度, 但会增加动力学参数的个数, 提高计算成本。同样, 基于分布函数模拟热解过程中一系列平行反应的活化能分布模型<sup>[24-25]</sup> (distributed activation energy model, DAEM) 也因分布函数的引入而增加计算成本。

等转化率方法将反应活化能视为转化率的函数较好

地反映了生物质脱挥发分的多步性质<sup>[26]</sup>, 而生物质热解反应的多步性是因生物质中各组分的脱挥发分温度不同造成的<sup>[16-18]</sup>。因此本文考虑温度对转化率的影响, 设定热解过程中生物质转化率同时为时间  $t$  和温度  $T$  的函数。采用 II 类热力学方程求解反应活化能, 可有效避免因温度积分项的近似而导致精度下降的问题, 动力学分析步骤如图 3 所示。

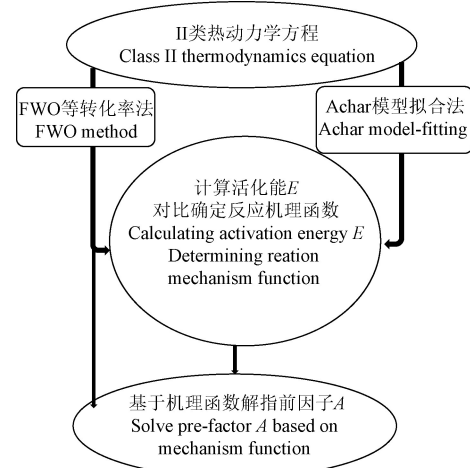


图 3 基于 II 类热力学方程的热力学分析步骤

Fig.3 Thermodynamic analysis steps based on class II thermodynamic equations

### 2.1 基于等转化率方法初步计算活化能 $E$

现阶段常用的热解动力学方程是从定温均相反应动力学方程推导而来, 其反应速率常数  $k$  是 Arrhenius 通过模拟平衡常数-温度关系式的形式所提出的。非等温热解过程中假设转化率  $\alpha$  和温度  $T$  均为时间  $t$  的函数, 得公式 (3) 和 (4) 分别为 I 类动力学方程的微分和积分 2 种不同形式。

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^T \left(\frac{A}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (4)$$

式中  $A$  为指前因子;  $E$  为活化能, J/mol;  $R$  为普适气体常量, J/(mol·K);  $T$  为热力学温度, K;  $\beta$  为升温速率, K/s;  $f(\alpha)$  和  $G(\alpha)$  分别为反应机理函数的微分和积分形式。

若假设转化率  $\alpha$  为  $t$  和  $T$  的函数, 同时  $T$  为  $t$  的函数, 得 II 类动力学方程的微分和积分形式为

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left\{ \frac{A}{\beta} \left[ 1 + \frac{E}{RT} \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right\} f(\alpha) \quad (5)$$

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} (T - T_0) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

式中  $T_0$  为热解反应初始温度, 即转化率  $\alpha$  为 0 时对应的温度, K;  $T$  为转化率  $\alpha$  对应的温度, K。

基于 Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 法对式 (4) 中不可积分的温度积分项进行一阶近似后两边取对数, 得

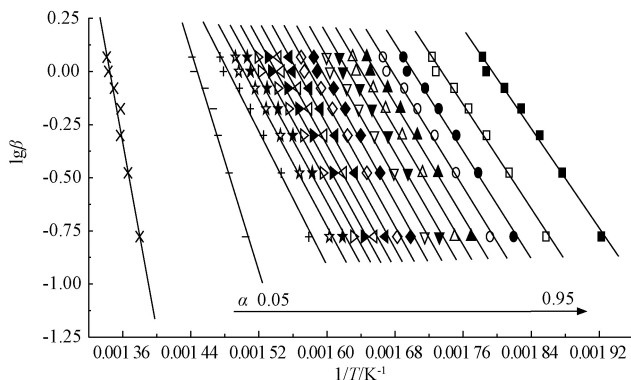
$$\lg \beta = \lg \left( \frac{AE}{RG(\alpha)} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (7)$$

借鉴 FWO 方法思路, 对式 (6) 两边取对数, 得

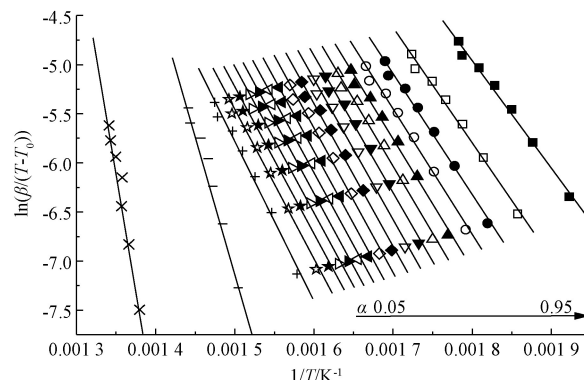
$$\ln\left(\frac{\beta}{T-T_0}\right) = \ln\left(\frac{A}{G(\alpha)}\right) - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

采用最小二乘法对式 (7) 和 (8) 进行线性拟合, 如图 4, 求取热解各转化率的活化能。由于本试验采用的物质均为草本类植物, 结合文献[27]中关于桦木的热解试验数据, 分别采用 I 类和 II 类动力学方程计算的各生物

质不同转化率下热解反应的活化能  $E$  如图 5 所示。2 类动力学方程基于 FWO 线性积分法的线性拟合度均在 0.95 以上, 表 2 为玉米芯线性拟合的相关系数。因避免了温度积分项的近似简化问题, II 类热力学方程计算的活化能  $E$  较低于 I 类热力学方程的计算值。且随转化率增加, II 类动力学方程计算的活化能  $E$  增加幅度变大, 进而体现其对温度的敏感性较大。



a. I 类动力学方程  
a. Class I kinetic equation



b. II 类动力学方程  
b. Class II kinetic equation

注:  $T_0$  为热解反应初始温度, K;  $\beta$  为升温速率,  $K \cdot \min^{-1}$ 。 Note:  $T_0$  is initial temperature, K;  $\beta$  is heating rate,  $K \cdot \min^{-1}$ 。

图 4 FWO 等转化率法线性拟合玉米芯各转化率动力学参数

Fig.4 Linear fitting of kinetic parameters under different conversion rates based on FWO isoconversional method

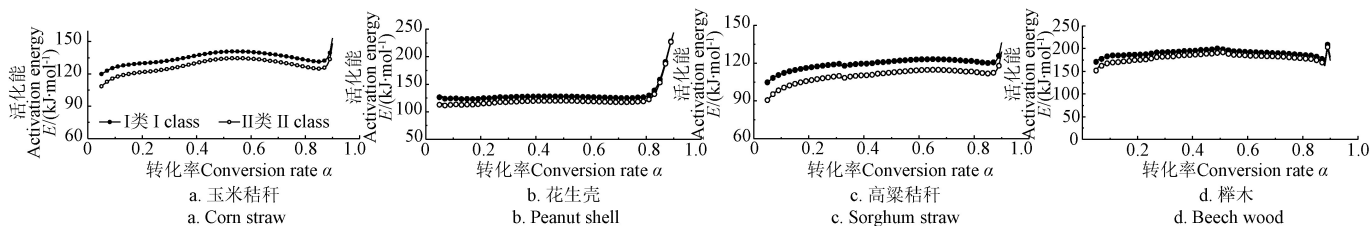


图 5 2 类热力学方程基于 FWO 法计算的活化能值

Fig.5 Activation energy of two class thermodynamic equations based on FWO method

表 2 2 类动力学方程基于 FWO 法解活化能及  $R^2$

Table 2  $R^2$  and activation energy based on FWO method by class I and class II dynamic equations

转化率 Conversion rate $\alpha$	I 类动力学方程 I thermodynamic equation		II 类动力学方程 II thermodynamic equation	
	活化能 Activation energy $E/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	相关系数 Correlation coefficient	活化能 Activation energy $E/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	相关系数 Correlation coefficient
0.05	106.73	0.99	91.17	0.99
0.1	111.43	0.99	97.78	0.99
0.15	115.10	0.99	102.43	0.99
0.2	118.38	0.99	106.38	0.99
0.25	121.50	0.99	110.03	0.99
0.3	124.31	0.99	113.29	0.99
0.35	126.89	0.99	116.26	0.99
0.4	129.20	0.99	118.92	0.99
0.45	131.09	0.99	121.12	0.99
0.5	132.16	0.99	122.44	0.99
0.55	132.50	0.99	122.97	0.99
0.6	132.51	0.99	123.13	0.99
0.65	132.89	0.99	123.65	0.99
0.7	132.86	0.99	123.76	0.99
0.75	133.52	0.99	124.58	0.99
0.8	135.55	0.99	126.85	0.99
0.85	143.40	0.99	135.31	0.99
0.9	237.28	0.97	234.40	0.97
0.95	393.69	0.96	399.38	0.96

## 2.2 确定反应机理函数

等转化率方法虽然可避免机理函数的选取, 但仅能计算活化能  $E$ , 无法确定其他动力学参数。本文采用 Achar-Brindley-Sharp-Wendworth 线性微分法, 确定热解反应的机理函数。由于  $E/RT \gg 1$

$$1 + \frac{E}{RT} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) = \frac{ET(1 + RT/E) - ET_0}{RT^2} \approx \frac{ET - ET_0}{RT^2} \quad (9)$$

$$= \frac{E}{RT} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$$

对式 (5) 近似得

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)dT} = \frac{A}{\beta} \left[ \frac{E}{RT} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \right] \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (10)$$

根据 Achar 微分法, 对式 (3) 和 (10) 分离变量后两边取对数得

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{f(\alpha)dT}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E}{RT} \quad (11)$$

$$\ln\left[\frac{T^2 d\alpha}{(T - T_0)f(\alpha)dT}\right] = \ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - \frac{E}{RT} \quad (12)$$

采用最小二乘法对式 (11) 和式 (12) 进行线性拟合, 草本类和本木类植物的反应机理均符合反应级函数, 其中草本类植物的反应级数为 3, 本木类植物的反应级数为 4。2 类动力学方程基于 Achar 模型拟合法的拟合度均约 0.9, 低于 FWO 等转化率法的拟合度, 表 3 为玉米芯基于 Achar 线性微分法计算所得的活化能  $E$  及其决定系数。

表 3 基于 Achar 法计算的玉米芯活化能及其相关系数  $R^2$

Table 3  $R^2$  and activation energy of corn cob based on Achar method

加热速率 Heating rate/ (K·min <sup>-1</sup> )	I 类动力学方程 I thermodynamic equation		II 类动力学方程 II thermodynamic equation	
	活化能 Activation energy/ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	相关系数 Correlation coefficient	活化能 Activation energy/ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	相关系数 Correlation coefficient
10	131.36	0.92	123.78	0.91
20	134.21	0.92	124.56	0.90
30	140.75	0.91	131.75	0.89
40	147.03	0.89	137.39	0.89
50	153.02	0.9	141.07	0.91
60	151.49	0.91	143.06	0.89
70	152.81	0.9	143.84	0.89

2.3 求解指前因子

为避免转化率数据求导产生的波动及方程近似带来的计算误差, 将 2.2 节选定的反应机理函数代入式 (6) 计算反应的指前因子  $A$ , 表 4 为玉米芯在不同转化率下求解的指前因子  $A$ 。

显然, II 类热动力学方程求解的指前因子  $A$  受转化率的影响较 I 类动力学方程大。结合表 2 和图 5 可发现, 各生物质的活化能及指前因子在转化率大于 0.85 时均存在突增现象。而 II 类热动力学方程求解的各转化率下动力学参数更体现出加热温度对热解动力学参数的影响。

表 4 玉米芯在各转化率下的指前因子  $A$

Table 4 Pre-exponential factor  $A$  of corn cob under different conversion rates

$\alpha$	指前因子 Pre-factor $A$		$\alpha$	指前因子 Pre-factor $A$	
	I 类方程 I equation	II 类方程 II equation		I 类方程 I equation	II 类方程 II equation
0.05	2.9E+07	1.4E+05	0.55	6.3E+09	1.1E+08
0.10	7.5E+07	5.6E+05	0.60	6.8E+09	1.2E+08
0.15	1.6E+08	1.5E+06	0.65	8.1E+09	1.4E+08
0.20	3.3E+08	3.4E+06	0.70	9.3E+09	1.7E+08
0.25	6.3E+08	7.3E+06	0.75	1.3E+10	2.3E+08
0.30	1.2E+09	1.4E+07	0.80	2.3E+10	4.5E+08
0.35	2.0E+09	2.6E+07	0.85	1.3E+11	2.7E+09
0.40	3.1E+09	4.5E+07	0.90	2.7E+17	2.2E+16
0.45	4.6E+09	6.9E+07	0.95	1.1E+28	1.6E+27

注:  $\alpha$  为转化率。下同。  
Note:  $\alpha$  is conversion rate.

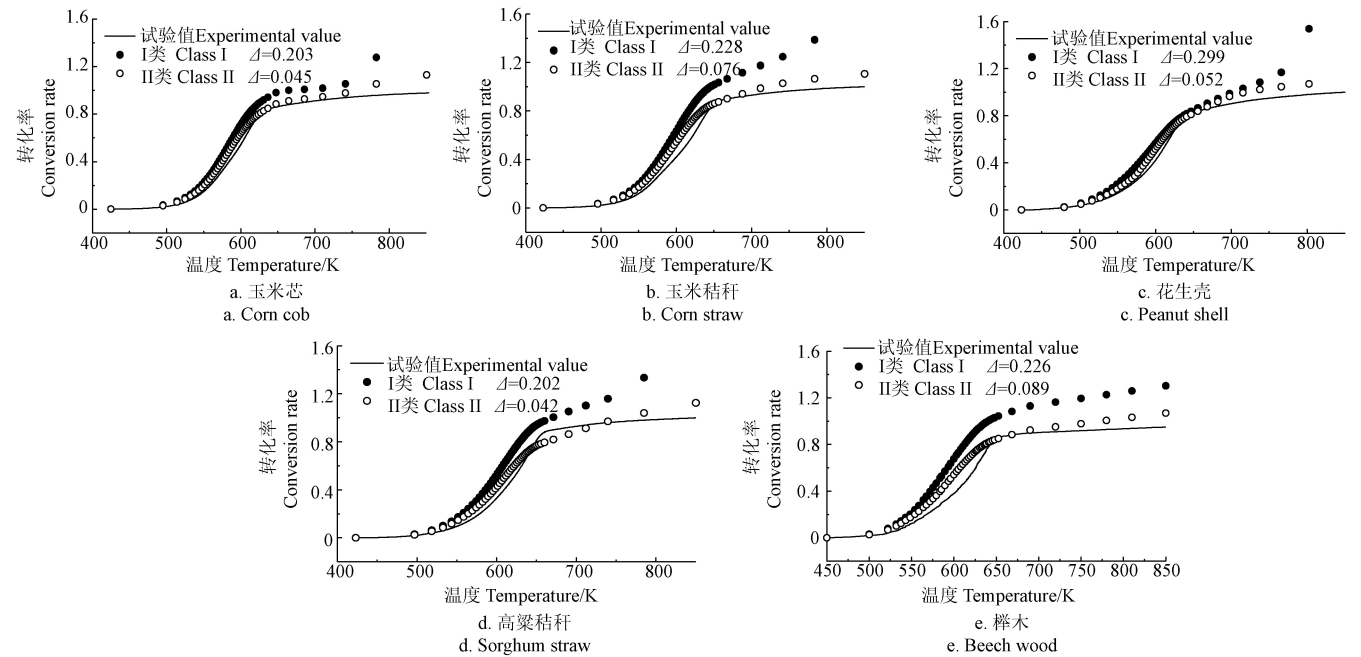
2.4 II 类热动力学方程可行性分析

根据 I 类和 II 类热动力学方程求解的各生物质热解动力学参数模拟计算其 TG 数据, 如图 6。采用差值 ( $\Delta$ ) 分别计算 I 类和 II 类热动力学方程的计算值和试验值间的误差。差值 ( $\Delta$ ) 越小, 计算值与试验值的拟合度越高, 差值 ( $\Delta$ ) 如式 (13)。

$$\Delta = \sum_{i=1}^N |\alpha_{cal,i} - \alpha_{exp,i}|$$
 (13)

式中  $\alpha_{cal,i}$  和  $\alpha_{exp,i}$  分别是第  $i$  温度点对应的转化率计算值和试验值;  $N$  是指定加热速率下选取的计算点数。

II 类热动力学方程求解的动力学参数所计算的 TG 数据与试验值的差值小于 0.09, 低于 I 类热动力学方程求解的 TG 数据与试验值的差值 (0.2~0.3)。



注:  $\Delta$  为计算值与试验值的差值。  
Note:  $\Delta$  is the error between calculated values and experimental value.

图 6 升温速率 10 K·min<sup>-1</sup> 下动力学分析计算值与试验值

Fig.6 Calculated values and experimental data of kinetic analysis at 10 K·min<sup>-1</sup> heating rate

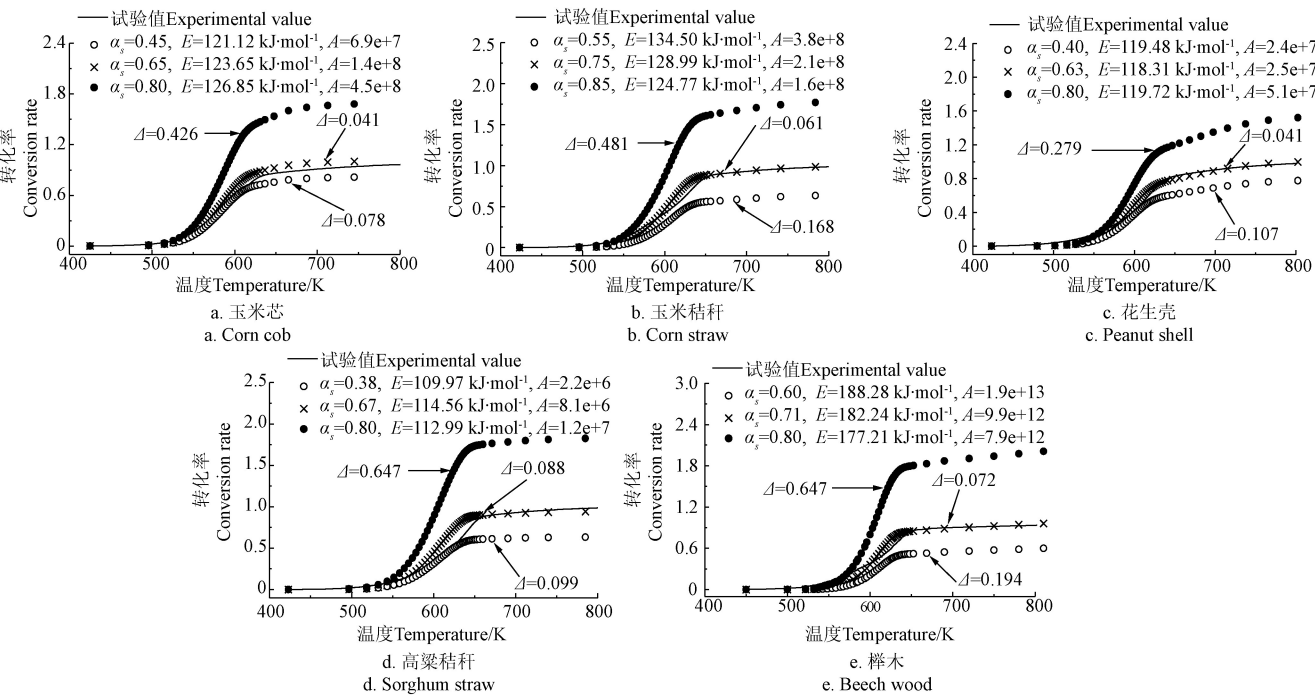
由于 II 类热动力学方程避免了对温度不可积分的近似简化,其模拟所得的生物质 TG 数据与试验值更为接近。尤其对转化率高于 0.85 的热解过程,热解动力学参数随温度的升高而大幅增大,II 类热动力学方程因考虑了温度对转化率的影响,使其模拟值的拟合度明显提高。因此基于 II 类动力学方程求解热动力学参数的方法,既可避免 I 类动力学方程因不可积分项的简化近似产生的误差,又可减小微分求导数据的波动对计算值的影响,从而提高计算精度,具有一定的可行性。

2.5 确定单一动力学方程的最优参数

对于工业级热解设备,物料的受热情况受传热介质,加热速率及粒径等多因素影响,这些因素均会对生物质热解过程产生影响,从而导致活化能的波动。

依据 2.1 节和 2.3 节求解的动力学参数,可得活化能  $E$

和指前因子  $A$  具有一定的补偿效应,活化能  $E$  和  $\ln A$  间线性拟合的相关系数均高于 0.96。同时,  $\alpha$  在 0~0.85 之间的热解动力学参数值差异不大,因此,假设  $E$  和  $A$  为一常数。以 DTG 曲线中最大热解速率 $(da/dT)_{max}$ 对应温度下的转化率  $\alpha_{(da/dT)_{max}}$  为分界点,分别选取转化率  $\alpha_s$  在小于  $(\alpha_s < \alpha_{(da/dT)_{max}})$ , 等于  $(\alpha_s = \alpha_{(da/dT)_{max}})$  和大于  $(\alpha_s > \alpha_{(da/dT)_{max}})$  该分界点 3 种情况下对应的动力学参数作为生物质热解反应的动力学参数  $E$  和  $A$ 。将转化率  $\alpha_s$  对应的动力学参数  $E$  和  $A$  代入式 (3) 计算各生物质热解的 TG 数据,如图 7。当转化率  $\alpha_s$  与最大热解速率对应转化率  $\alpha_{(da/dT)_{max}}$  相等时,其对应的动力学参数模拟所得的 TG 数据最接近试验值。因而选取最大热解速率所对应的转化率  $\alpha_{(da/dT)_{max}}$  计算的热解动力学参数作为描述生物质热解反应动力学参数既可保证计算精度,又可降低计算成本。



注:  $\alpha_s$  为设定的转化率。  
Note:  $\alpha_s$  was conversion rate designed in this study.

图 7 热解动力学参数计算值与试验值  
Fig.7 Calculated and experimental values of pyrolysis kinetic parameters

对于工业级热解设备,热解反应动力学参数可近似为 DTG 曲线中热解速率最大处对应的动力学参数值。根据此近似方式所得各样品热解反应的活化能  $E$  和指前因子  $A$  的值,如表 5 所示。

表 5 不同样品的热解动力学参数

Table 5 Pyrolysis parameters of different samples			
样品种类 Samples	最大热解速率转化率 Conversion rate at maximum pyrolysis rate $\alpha_{(da/dT)_{max}}$	活化能 Activation energy $E/(kJ \cdot mol^{-1})$	指前因子 $A$ Pre-factor/ $s^{-1}$
玉米芯 Corn cob	0.65	123.65	$1.41 \times 10^8$
玉米秸秆 Corn straw	0.75	128.99	$2.06 \times 10^8$
高粱秸秆 Sorghum straw	0.67	114.56	$8.08 \times 10^6$
花生壳 Peanut shell	0.63	118.31	$2.48 \times 10^7$
桦木 Beech wood	0.71	182.24	$9.92 \times 10^{12}$

综上所述,采用 II 类热动力学方程进行热解动力学分析,并以最大热解速率处转化率对应的动力学参数近似表示热解过程的动力学参数在工程设备模拟计算中具有一定可行性和准确性,可有效降低工业级热解设备数值模拟的计算成本。

3 结论

本文将热解过程中生物质转化率同时作为时间  $t$  和温度  $T$  的函数,使热解速率方程中温度积分项可以积分,有效避免积分法动力学分析中因简化积分项而带来的计算误差。提出基于此热动力学方程(II 类热动力学方程)的动力学分析方法:采用等转化率线性积分法求解反应活化能,并结合模型拟合法选取最优反应机理函数,再将选取的机理函数重新代入 II 类热动力学方程积分式解

得指前因子  $A$  的值。

采用此法分别基于 I 类及 II 类热动力学方程对玉米芯、玉米秸秆、高粱秸秆、花生壳及榉木等 5 种生物质热解过程进行动力学分析, 结果显示 II 类热动力学方程求解的动力学参数的拟合决定系数  $R^2$  均在 0.95 以上。因 II 类热动力学方程可有效避免 I 类热动力学方程因不可积分项近似而导致的误差, 又可降低数据求导产生的波动对计算准确度的影响, 所以其计算所得的动力学参数模拟的 TG 数值与试验值吻合度优于 I 类动力学方程的计算值。

因热解反应的活化能  $E$  与指前因子对数  $\ln A$  有很高的线性拟合性, 且转化率低于 0.85 时各转化率的活化能  $E$  差异不大这些热解特性, 采用最大热解速率处转化率所对应的热解动力学参数近似为热解反应的动力学参数值。此种近似方法既可保证数值计算的精度, 又可有效降低计算成本, 为工程设备中热解过程的数值模拟提供了一定的基础。由于本文所用的试验材料种类有限, 因此本文提出的热解动力学方法仍需要更多种生物质热解数据进行验证, 以推广其适用性。在此提供这种分析思路, 为简化热解动力学分析中热解参数的个数, 降低生物质热解过程数值模拟的计算成本提供一定的参考。

#### [参 考 文 献]

- [1] 赵立欣, 贾吉秀, 姚宗路, 等. 生物质连续式分段热解炭化设备研究[J]. 农业机械学报, 2016, 47(8): 221—226, 220.  
Zhao Lixin, Jia Jixiu, Yao Zonglu, et al. Research on biomass continuous segmented pyrolysis carbonization equipment[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery, 2016, 47(8): 221—226, 220. (in Chinese with English abstract)
- [2] 田宜水, 王茹. 基于多升温速率法的典型生物质热动力学分析[J]. 农业工程学报, 2016, 32(3): 234—240.  
Tian Yishui, Wang Ru. Thermokinetics analysis of biomass based on model-free different heating rate method[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2016, 32(3): 234—240. (in Chinese with English abstract)
- [3] 刘标, 董亚斌, 何涛, 等. 竹材热解过程中焦炭组分的变化规律[J]. 农业工程学报, 2016, 32(10): 232—239.  
Liu Biao, Dong Yabin, He Tao, et al. Component change law of char during bamboo pyrolysis process[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2016, 32(10): 232—239. (in Chinese with English abstract)
- [4] Nsafu F, Collard F X, Carrier M, et al. Lignocellulose pyrolysis with condensable volatiles quantification by thermogravimetric analysis: Thermal desorption/gas chromatography-mass spectrometry method[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 116: S0165237015302345.
- [5] 李少华, 贾欢, 车德勇. 生物质组分的  $^{13}\text{C}$ -NMR 特征及 CPD 热解模拟探究[J]. 东北电力大学学报, 2017, 37(3): 39—46.  
Li Shaohua, Jia Huan, Che Deyong.  $^{13}\text{C}$ -NMR Characteristics of biomass components and simulation with CPD model[J]. Journal of Northeast Electric Power University, 2017, 37(3): 39—46. (in Chinese with English abstract)
- [6] Colomba Di Blasi. Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1998, 47(1): 43—64.
- [7] Gábor Várhegyi, Michael Jerry Antal, Emma Jakab, Kinetic modeling of biomass pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1997, 42(1): 73—87.
- [8] Sonobe T, Worasuwannarak N. Kinetic analyses of biomass pyrolysis using the distributed activation energy model[J]. Fuel, 2008, 87(3): 414—421.
- [9] 胡二峰, 赵立欣, 吴娟, 等. 生物质热解影响因素及技术研究进展[J]. 农业工程学报, 2018, 34(14): 212—220.  
Hu Erfeng, Zhao Lixin, Wu Juan, et al. Research on factors affecting biomass pyrolysis and technological research progress[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2018, 34(14): 212—220. (in Chinese with English abstract)
- [10] Demirbas A. Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2004, 71(2): 803—815.
- [11] Darmstadt H, Pantea D, Lydia Sümmchen, et al. Surface and bulk chemistry of charcoal obtained by vacuum pyrolysis of bark: Influence of feedstock moisture content[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2000, 53(1): 1—17.
- [12] 周芳磊, 胡雨燕, 陈德珍. 不同种类生物质热解残焦的  $\text{CO}_2$  气化研究[J]. 太阳能学报, 2017, 38(5): 1440—1446.  
Zhou Fanglei, Hu Yuyan, Chen Dezhen. Production of  $\text{CO}$  by  $\text{CO}_2$  gasification of biomass-derived char[J]. Aata Energiæ Solaris Sinica, 2017, 38(5): 1440—1446. (in Chinese with English abstract)
- [13] 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[J]. 太阳能学报, 2017, 38(2): 565—570.  
Chen Dengyu, Zhang Hongru, Liu Dong, et al. Effect of torrefaction pretreatment on properties of pyrolysis product and energy distribution of corn stalk[J]. Aata Energiæ Solaris Sinica, 2017, 38(2): 565—570. (in Chinese with English abstract)
- [14] White J E, Catallo W J, Legendre B L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 91(1): 1—33.
- [15] Shen D K, Gu S, Bridgwater A V. The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: Cellulose and hemicellulose[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82(1): 39—45.
- [16] Peng Y, Wu S. The structural and thermal characteristics of wheat straw hemicellulose[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010, 88(2): 134—139.
- [17] Shen D K, Gu S. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(24): 6496—6504.
- [18] Nowakowski D J, Bridgwater A V, Elliott D C, et al. Lignin

- fast pyrolysis: Results from an international collaboration[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2010, 88(1): 53—72.
- [19] Cai J, Liu R. Research on Water Evaporation in the Process of Biomass Pyrolysis[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(6): 3695—3697.
- [20] Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry: ASTM E1131-08[R]. West Conshohocken, PA: ASTM International; 2014.
- [21] Cai J, He Y, Xi Y, et al. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2017, 76: 309—322.
- [22] Sánchez-Jiménez P E, Pérez-Maqueda L A, Perejón A, et al. Limitations of model-fitting methods for kinetic analysis: Polystyrene thermal degradation[J]. *Resources Conservation & Recycling*, 2013, 74(5): 75—81.
- [23] Raveendran K, Ganesh A, Khilar K C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components[J]. *Fuel*, 1996, 75(8): 987—998.
- [24] Sonobe T, Worasuwannarak N. Kinetic analyses of biomass pyrolysis using the distributed activation energy model[J]. *Fuel*, 2008, 87(3): 414—421.
- [25] Gang W, Wen L, Lia B, et al. TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas[J]. *Fuel*, 2008, 87(4): 552—558.
- [26] Jin W J, Singh K, Zondlo J. Pyrolysis kinetics of physical components of wood and wood-polymers using isoconversion method[J]. *Agriculture*, 2013, 3(1): 12—32.
- [27] Biagini E, Guerrini L, Nicoletta C. Development of a variable activation energy model for biomass devolatilization[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(6): 3300—3306.

## Construction of reaction rate equation of biomass based on integral method improvement

Liu Xuanzuo<sup>1</sup>, Yao Zonglu<sup>2\*</sup>, Zhao Lixin<sup>3</sup>, Song Jinchun<sup>1</sup>, Cong Hongbin<sup>3</sup>, Huo Lili<sup>3</sup>, Ren Yawei<sup>3</sup>

(1. *School of Mechanical Engineering and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China;* 2. *Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China;* 3. *Key Laboratory of Energy Resource Utilization from Agriculture Residue, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Chinese Academy of Agricultural Engineering, Beijing 100125, China*)

**Abstract:** Aiming at the problem that the temperature integral term cannot be integrated in the classical Arrhenius integral equation, a method that assumes the biomass conversion rate in the pyrolysis process as a function of time  $t$  and temperature  $T$  was suggested, making the temperature integral term can be integrated and effectively avoiding the computational errors caused by the simplification of the temperature integral term in the isoconversional integration method. The idea of combining the isoconversional method and the model fitting method to analyze the biomass pyrolysis kinetics was proposed: Using the isoconversional linear integral method to solve the reaction activation energy  $E$  based on class II thermodynamic equation, the activation energy  $E$  obtained by the model fitting method was compared with that obtained by the isoconversional method to select the optimal reaction mechanism function, then the selected mechanism function was re-substituted into the class II thermodynamic equation to obtain the value of the pre-factor  $A$ . The above analysis method was used to analyze the pyrolysis kinetics of five kinds biomass (corn cob, corn straw, sorghum straw, peanut shell and beech wood), verifying the feasibility of this analysis method. Non-isothermal thermogravimetric experiments with 7 linear heating programs were performed for each biomass, the obtained experimental data were linearly fitted based on class I and class II thermodynamic equations, respectively. The fitting correlation coefficients of the two classes of thermodynamic equations were all more than 0.95. The results showed that the activation energy  $E$  solved by class II thermodynamic equation was more sensitive to temperature, and the difference between the experimental data and the calculated value obtained by the kinetic parameters, which solved by the class II thermodynamic equation, was lower than that of the class I thermodynamic equation. Hence, the TG value calculated by the kinetic parameters of the class II thermodynamic equation was more close to the experimental data than that of the class I thermodynamic equation, and the accuracy of the kinetic parameters calculated by the class II thermodynamic equation was higher. According to the characteristics of the pyrolysis reaction that the activation energy  $E$  had a high linear fit with the logarithm of  $A$  and the activation energy with a conversion rate of 0.05 to 0.9 has a little fluctuation, the pyrolysis kinetic parameters solved by the isoconversional method can be simplified to a set of kinetic parameters corresponding to a specific conversion rate. Taking the conversion rate corresponding to the maximum pyrolysis rate as the dividing point, the TG values obtained from three sets of representative pyrolysis kinetic parameters (less than, equal to and higher than this point) were compared with the experimental data. The results showed that the TG values solved by the pyrolysis kinetic parameters of the maximum pyrolysis rate were closest to the experimental data. Using the kinetic parameters of the maximum pyrolysis rate as the kinetic parameters of the whole pyrolysis process can reduce the number of kinetic parameters while ensuring the calculation accuracy, thereby can reduce the computational cost of numerical simulation and provide a basis for numerical simulation of pyrolysis reactions in engineering.

**Keywords:** pyrolysis; biomass; kinetic analysis; Arrhenius equation; temperature integral term; isoconversional method; thermogravimetric analysis