

TG-MS 研究生物质组分与聚乙烯共热解特性

范洪刚^{1,2}, 顾菁², 王亚琢², 袁浩然^{1,2}, 何明阳¹, 孙富安¹

(1. 常州大学, 江苏常州 213164; 2. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640)

摘要: 为了探索生物质主要组分在与塑料共热解过程中的协同效应和小分子气体产物的变化规律, 笔者采用热重-质谱联用(TG-MS)技术研究纤维素、木聚糖、木质素与聚乙烯的共热解特性。共热解样品的混合比例为1:1(w/w), TG实验得到了各单组分以及混合组分的失重区间, 通过对单组分TG数据的拟合得到理论值与实验值, 比较得到混合组分在共热解过程中存在协同效应, 可促进样品的分解。MS实验数据表明, 在共热解过程中聚乙烯的存在促进了生物质组分的分解, 从而使小分子气体产物的产量增加。纤维素热解的小分子产物中H₂O和CO₂的产量增大; 木聚糖和聚乙烯在共热解过程中会促进对方分解, H₂O, CH₄, H₂和C₂H₄都有更高的产量; 木质素和聚乙烯的共热解过程会促进CO, C₂H₄和H₂的产生。

关键词: 纤维素; 木聚糖; 木质素; 聚乙烯; 共热解

中图分类号: TK261; X705 **文献标识码:** A

Study on Co-Pyrolysis Characteristics of Biomass Components and Polyethylene by TG-MS

Fan Honggang^{1,2}, Gu Jing², Wang Yazhuo², Yuan Haoran^{1,2}, He Mingyang¹, Sun Fuan¹

(1. Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China; 2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In order to explore the synergetic effect and the variation of small molecule gas products in the co-pyrolysis process of main components of biomass with plastics, a thermogravimetry-mass spectrum (TG-MS) method was used to study the co-pyrolysis characteristics of cellulose, xylan, lignin with polyethylene. The blending ratio of each co-pyrolysis sample was 1:1(w/w). The weight loss intervals of the single components and the mixed components were obtained by the TG experiment, and the theoretical and experimental values were obtained by fitting the TG data of the individual components. It can be confirmed that the synergetic effect exists in the process of co-pyrolysis, and this effect promotes the decomposition of the samples. MS experimental data shows that the presence of polyethylene could facilitate the decomposition of the biomass components and increase the yield of small molecule gas products during the process of co-pyrolysis. The production of H₂O and CO₂ in the small molecular products in the pyrolysis of cellulose with polyethylene was increased. The xylan and polyethylene will promote the decomposition of each other during the co-pyrolysis process, and the yield of H₂O, CH₄, H₂ and C₂H₄ will be raised. The co-pyrolysis between lignin and polyethylene could promote the yield of CO, C₂H₄ and H₂.

Keywords: cellulose; xylan; lignin; polyethylene; co-pyrolysis

收稿日期: 2018-05-03; 修回日期: 2018-05-17

通讯作者: 袁浩然, 中国科学院广州能源研究所, 研究员, 硕士研究生导师, 主要研究方向为有机固废清洁转化;

E-mail: yuanhr@ms.giec.ac.cn

资助项目: 中国工程院咨询项目“我国能源技术革命的技术方向和体系战略研究”(2015-ZD-09)

本刊网址: www.enginsci.cn

随着技术的进步和科技的发展,大量的煤、石油等不可再生能源被消耗,未来,快速增长的能源消耗速度会造成能源枯竭,生物质作为一种清洁、可再生的能源引起了全球关注 [1,2]。生物质是多种复杂的高分子有机化合物组成的复合体,由三种主要组分(纤维素、半纤维素、木质素)和微量的提取物及矿物质组成 [3]。一般在干基生物质原料中,纤维素、半纤维素、木质素分别占 46 wt%~60 wt%, 20 wt%~40 wt% 和 10 wt%~25 wt% [4]。生物质可以通过热化学和生物化学方法转变为能源和清洁燃料,热解是一种非常有效的热化学方法,可以将生物质转化为燃料 [5],同时这种方法也可以减少二次污染 [6]。

为了提高生物质热解产物的产量和高附加值的产物,很多学者研究了塑料与生物质共热解的实验 [7~13]。塑料能够作为与生物质共热解的原料是因为它的氢含量高、氧含量低、价格便宜 [8],并且废弃塑料会对环境造成很大的污染,塑料与生物质的共热解是对塑料的一种很有效的利用方式。Brebu 等 [11] 探索了松子和玉米分别与低密度聚乙烯(LDPE)、聚丙烯(PP)和聚苯乙烯(PS)共热解的实验,发现混合样品的热解油的能量都比松子或玉米单组分热解的高。Önal 等 [10] 研究了杏核与高密度聚乙烯(HDPE)共热解的生物油的产量,结果显示其产量提高了 23%,并且共热解产生的生物油具有氢含量高、氧含量低和高热值等特点。但由于生物质成分复杂,对其共热解机理的研究较为困难,而生物质主要由三大组分组成,本文通过对三组分与塑料类组分共热解的实验研究,探究共热解过程中的协同效应。

聚乙烯作为一种常见的塑料,具有氢剪含量高、氧含量低的特点,非常适合作为与生物质共热解的原料。本文通过热重-质谱联用(TG-MS)仪对纤

维素、木聚糖、木质素分别和聚乙烯共热解的过程进行研究,并通过对比混合样品热解失重特征点和热解产物产量的实验值与理论值,探索了生物质主要组分在与塑料共热解过程中的协同效应和小分子气体产物的变化规律。

一、实验样品与方法

(一) 实验样品

本实验所用样品为纤维素、半纤维素、木质素和聚乙烯。木质素(CAS: 8068-05-1)为碱性木质素;纤维素(CAS: 9004-34-6)为 α -纤维素粉,购自西格玛奥德里奇(Sigma-Aldrich)公司;木聚糖(CAS: 9014-63-5)为半纤维素的模型化合物,购自麦克林(Macklin)公司;聚乙烯为高密度聚乙烯,采购自中国石油天然气股份有限公司独山子石化分公司。通过元素分析仪测定样品元素组成,工业分析采用 GB/T 212—2008,分析结果如表 1 所示。

(二) 样品制备

测试样品为纤维素、木聚糖、木质素和聚乙烯,以及纤维素、木聚糖、木质素分别与聚乙烯混合的样品。将各单组分放在烘烤箱中以 105 °C 烘烤 12 h,样品以 1:1(w/w)比例混合,用球磨机将其充分混匀。在本文中为了简便,将图中的样品名称简化,如单组分纤维素、木聚糖、木质素、聚乙烯分别命名为 C, X, L, PE, 其与聚乙烯的混合物分别为 CP-11, XP-11, LP-11。

(三) TG-MS 分析

采用热重(NETZSCH STA 449 F3)-质谱(OminiStar™GSD 320)联用仪对样品进行热解分析实验。在热重实验中,样品从 25 °C 加热到

表 1 纤维素、木聚糖、木质素和聚乙烯的元素分析和工业分析

样品	元素分析 /%					工业分析 /%		
	C	H	O	N	S	挥发分	灰分	固定碳
纤维素	42.23	6.36	51.31	0.04	0	93.75	0.06	6.19
木聚糖	41.10	6.54	51.44	0.01	0	92.79	0.91	6.30
木质素	49.99	4.87	24.00	0.08	3.76	45.64	17.30	37.06
聚乙烯	85.81	12.30	1.86	0.02	0	99.99	0.01	0

1000 °C，加热速率为 30 °C/min。热解过程中以氩气为吹扫气保持惰性气氛，且以氩气为载气将热解产气通入质谱仪。每次实验样品的添加量约为 (10±0.1) mg，以避免可能发生的温度梯度现象。连接热重和质谱的输气管道被加热并保持在 200 °C，以防止气体在管道中冷凝。

二、实验结果与分析

(一) 样品热解 TG/DTG 曲线

纤维素，木聚糖，木质素和聚乙烯单组分以及其混合组分的升温速率为 30 °C/min，

在氩气气氛下热解的 TG/DTG (差热重量分析) 曲线如图 1~ 图 3 所示。生物质热解的主要失重过程一般分为两个阶段：①不稳定化合物的分解；

②持续的脱去挥发分阶段 [14]。

纤维素主要的失重区间为 280~400 °C，这一阶段主要是样品发生解聚作用，超过 80% 的样品会分解为挥发分，其组分大部分为一些有机化合物，如呋喃、左旋葡聚糖等，经过分解反应，会生成 CO，CO₂，醛类，酮类等 [15]，在 350 °C 达到最大失重速率 (105.28%/min)。400~900 °C 为碳化过程，样品会缓慢失重 [16]。聚乙烯失重区间为 440~530 °C，在 450~510 °C 时聚乙烯分解速度很快，所有的样品分解为烷烃、烯烃等挥发分，在 490 °C 达到最大失重速率 (127.43%/min)。由图 1 可看到在纤维素和聚乙烯混合后热解，DTG 曲线有两个明显的峰，说明混合样品有两个失重阶段，第一阶段为纤维素的热解过程；第二阶段为聚乙烯的热解过程。木聚糖的 TG/DTG 曲线如图 2 所示，失重区间

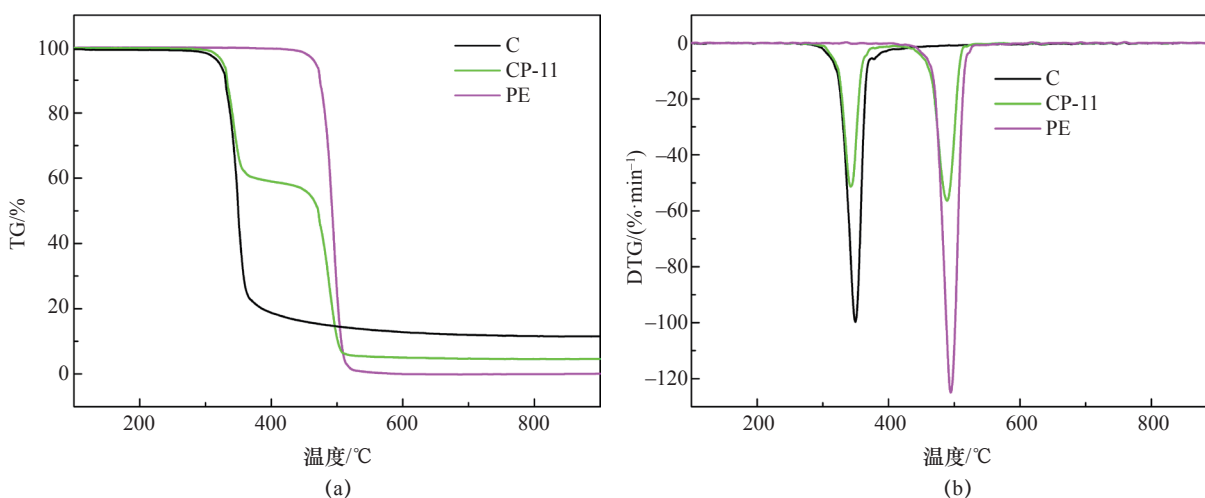


图 1 纤维素和聚乙烯单组分及混合组分的 TG/DTG 曲线

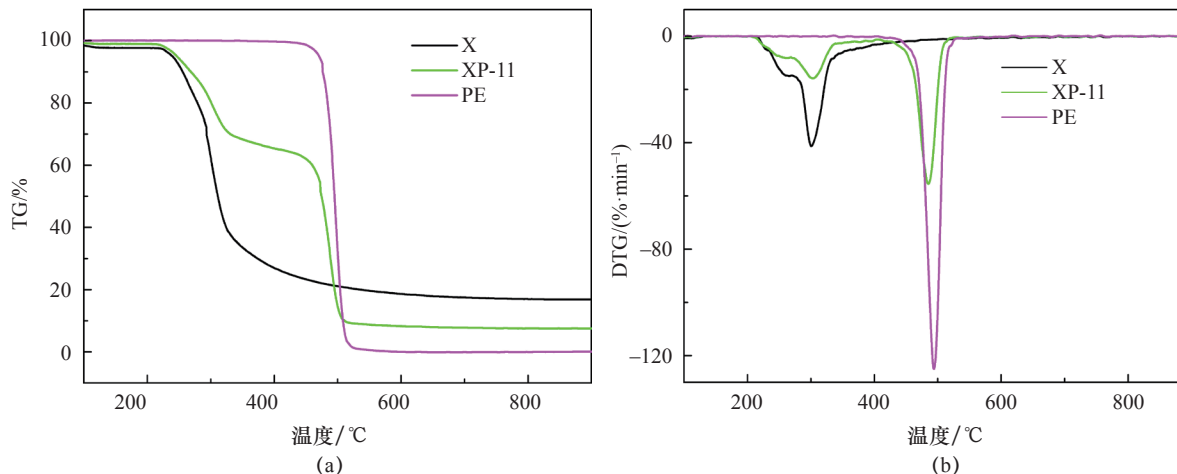


图 2 木聚糖和聚乙烯单组分及混合组分的 TG/DTG 曲线

为 220~350 °C, DTG 曲线在 260 °C 和 300 °C 时有两个峰, 在 260 °C 时的峰型很小, 主要是一些侧链基团的断裂和分解; 300 °C 左右的峰型很明显是木聚糖主要的失重区间, 失重的原因是木聚糖的一些主键结构的解聚和断裂, 以及二次反应生成的一些挥发分 (如 CO, CO₂ 等) [17]。在之后的温度区间里主要是木聚糖的碳化过程, 一些多环结构的重整, 样品继续失重, 在结束温度时样品的固体残留率为 16.99%。木聚糖和聚乙烯的共热解过程同样表现为第一阶段的木聚糖热解和第二阶段的聚乙烯热解。图 3 是木质素热解后的 TG/DTG 曲线图, 木质素的主要失重区间为 200~530 °C, 在 322 °C 时达到最大失重速率 (7.79%/min), 失重的原因主要是木质素中的一些不稳定键如烷基链、甲氧基等的断裂生成 CO₂, CO, H₂O, CH₄ 等挥发性化合物。碳化过程为多环芳香结构的重整 (530~900 °C) [18]。

为了便于得到共热解的热解失重特性, 本文计

算了混合样品的理论热解 TG/DTG 曲线, 理论值由下列公式计算得到

$$M_{es} = 0.5M_b + 0.5M_p \quad (1)$$

式 (1) 中, M_{es} 代表共热解过程中混合样品的理论质量分数; M_b 代表生物质三组分纯组分样品热解的质量分数; M_p 代表高密度聚乙烯纯组分样品热解的质量分数。

图 4、图 5、图 6 分别是纤维素、木聚糖、木质素和聚乙烯混合样品热解的实验和理论 TG/DTG 曲线, 其各特征点的实验值与理论值如表 2 所示。对实验值和理论值的比较可以得到, 共热解对样品在各阶段热解温度的影响很小, 但各样品热解过程中对应的最大失重速率都有变化, 且在热解结束温度 (900 °C 左右), 各混合样品的热解残留的实验值都比理论值低, 说明纤维素、木聚糖、木质素和聚乙烯在共热解过程中存在着协同效应, 且会促进样品的分解。

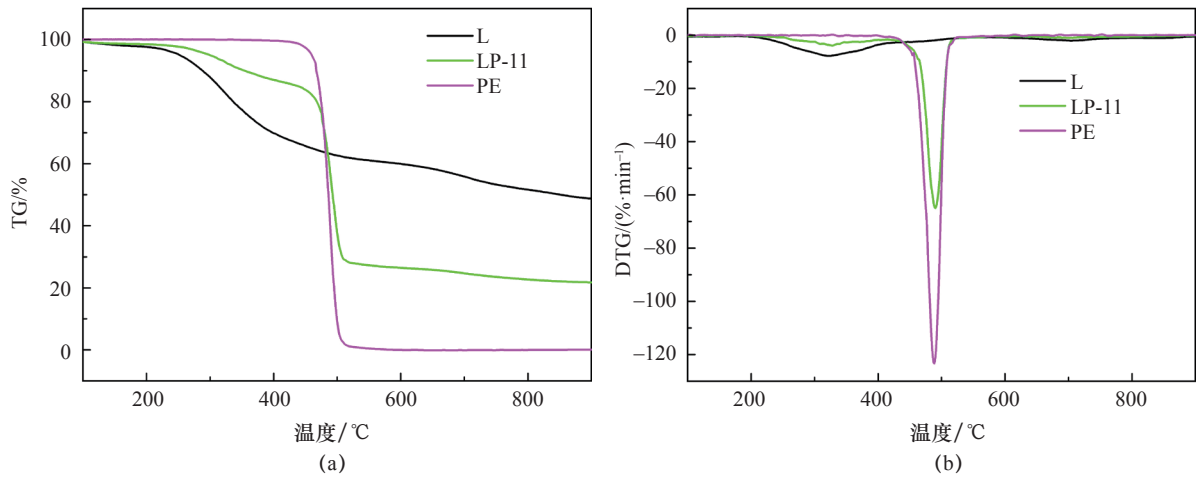


图 3 木质素和聚乙烯单组分及混合组分的 TG/DTG 曲线

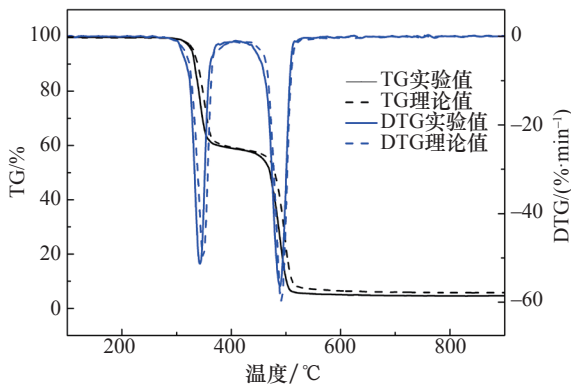


图 4 纤维素和聚乙烯混合组分的实验与理论 TG/DTG 曲线对比

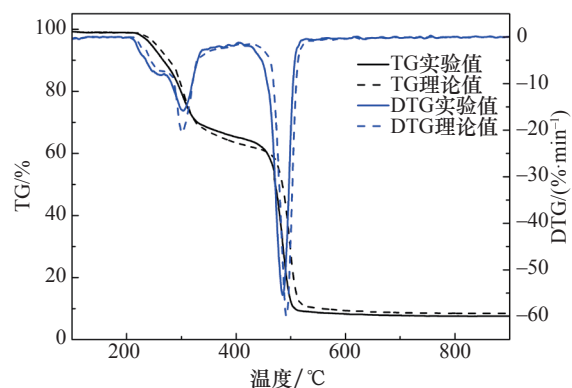


图 5 木聚糖和聚乙烯混合组分的实验与理论 TG/DTG 曲线对比

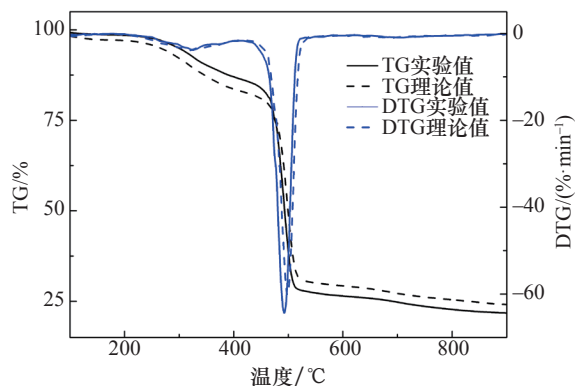


图6 木质素和聚乙烯混合组分的实验与理论 TG/DTG 曲线对比

(二) MS 数据分析

在热解过程中，样品会分解为小分子挥发分，在本实验中通过质谱仪对挥发分进行了实时分析，对六种主要的小分子气体产物进行检测，分别为 $m/z=2$ (H_2), $m/z=16$ (CH_4), $m/z=18$ (H_2O), $m/z=28$ (CO, C_2H_4), $m/z=44$ (CO_2) (m 代表质子数, z 代表电荷数)。

实验结果得到聚乙烯单组分在失重区间 (440~530 °C) 的热解气体产物主要为 C_2H_4 , CH_4 和 H_2O , 是因为聚乙烯单体与单体间 C—C 的断裂,

生成 CH_4 , 而 C=C 键较难断裂, 在热解过程中生成大量的 C_2H_4 。纤维素单组分在 280~400 °C 的失重区间中, 主要产生的气体产物为 H_2O , CO 和 CO_2 , 是由于纤维素的脱水反应, 以及聚合物的解聚反应。木聚糖在 220~350 °C 失重区间的热解产物主要是 H_2O , CO_2 , CO 以及少量的 CH_4 , 同样是由于聚合物的脱水反应、解聚反应和分子间键的断裂发生的一些二次反应等。木质素在 200~530 °C 失重区间中热解生成了 H_2O , CO_2 , CH_4 等气体产物, 并且在 530~900 °C 观察到了较多 CO 的存在, 是由于在碳化过程中气体产物中的 CO_2 与分子中的 C 发生二次反应生成的 CO 。

为了得到更直观的共热解对热解小分子气体分布的影响, 本文比较了小分子气体 MS 曲线峰面积的实验值和理论值, 理论值的计算公式与式 (1) 相似。由于在 530~900 °C, 木质素热解气中产生较多的 CO 和 H_2 , 所以木质素的 MS 数据是计算其整个热解过程中气体产物的峰面积。各样品热解气 MS 曲线峰面积的比较如图 7~ 图 9 所示。

在图 7 中纤维素和聚乙烯共热解第一阶段的气体产物中 H_2O 和 CO_2 的实验值明显高于理论值, 在第二阶段能观察到同样的现象, 说明在共热解过程

表 2 混合样品的 TG/DTG 曲线的特征点的实验值和理论值

样品		$T_{max1}/^{\circ}C$	$D_{max1}/(\% \cdot min^{-1})$	$T_{max2}/^{\circ}C$	$D_{max2}/(\% \cdot min^{-1})$	残留率/%
CP-11	实验值	343.06	-52.16	490.83	-56.95	4.81
	理论值	349.57	-49.73	491.46	-59.66	5.91
XP-11	实验值	305.40	-15.83	488.40	-55.42	7.68
	理论值	301.22	-20.48	492.08	-60.01	8.58
LP-11	实验值	327.87	-3.86	490.57	-64.90	21.66
	理论值	318.29	-3.92	498.65	-60.16	23.89

注: T_{max1} 、 T_{max2} 分别代表第一、第二阶段最大失重速率对应的温度; D_{max1} 、 D_{max2} 分别代表第一、第二阶段的失重速率。

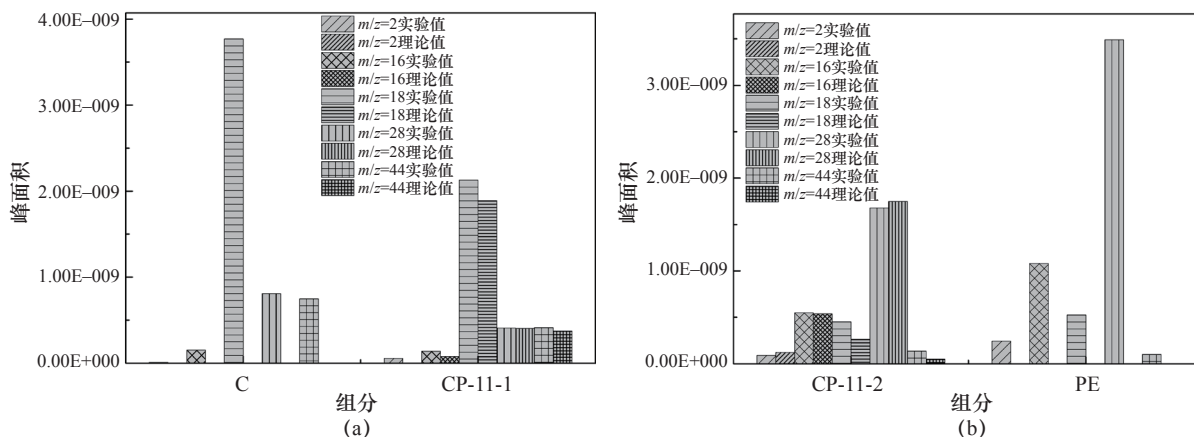


图 7 纤维素和聚乙烯混合样品两阶段 MS 峰面积的实验值与理论值

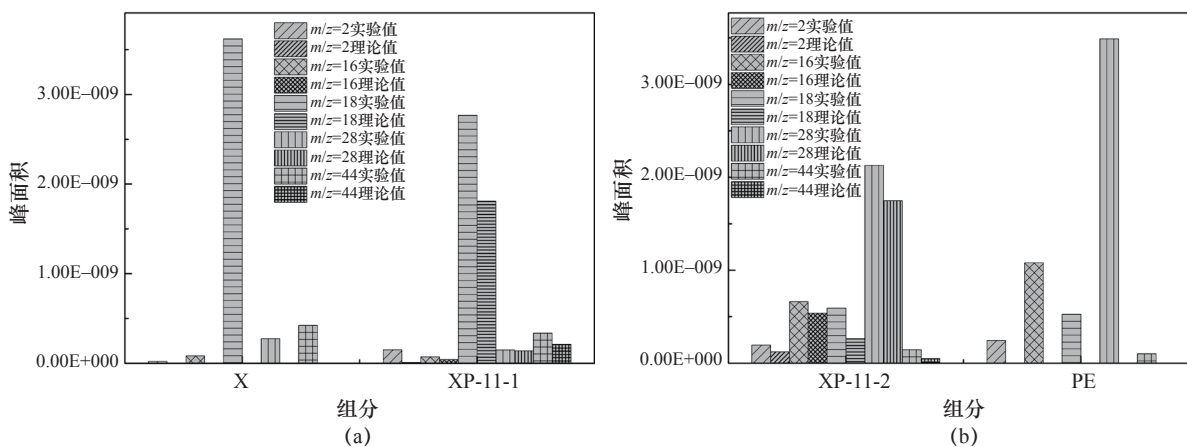


图8 木聚糖和聚乙烯混合样品两阶段MS峰面积的实验值与理论值

中, 聚乙烯会促进纤维的脱水反应和解聚反应生成 H_2O 和 CO_2 。从图8可以得到木聚糖和聚乙烯在共热解第一阶段产生的 H_2O , CH_4 和 H_2 的实验值都高于理论值, 同时第二阶段也有同样的趋势, 而且在第二阶段可以看到 $m/z=28$ 对应的气体产物的实验值大于理论值, 木聚糖的存在促进了 C_2H_4 的产生, 整个现象说明了木聚糖和聚乙烯在共热解过程中会促进对方分解, 产生更多的气体产物。从图9木质素与聚乙烯在整个热解过程中热解产物的峰面积实验值和理论值比较来看, 在混合样品热解中, CO , C_2H_4 和 H_2 ($m/z=28$) 的产量有很大的变化且都是实验值大于理论值, 对其他气体影响较小, 其中 H_2O 的产量实验值稍大于理论值, 而 CH_4 的实验值稍小于理论值。说明木质素和聚乙烯的共热解过程会促进 CO , C_2H_4 和 H_2 的产生。

三、结论

本文采用 TG-MS 技术研究纤维素、木聚糖、木质素与聚乙烯的共热解特性, 得到以下结论。

纤维素的主要失重区间为 $280\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$, 在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 达到最大失重速率; 木聚糖失重区间在 $220\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$, DTG 曲线在 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 都分别达到了峰值。木质素的主要失重区间为 $200\sim 530\text{ }^\circ\text{C}$, 在 $322\text{ }^\circ\text{C}$ 达到最大失重速率, 并在之后的温度区间里也有一定的失重速率; 聚乙烯的失重区间为 $440\sim 530\text{ }^\circ\text{C}$, 在 $490\text{ }^\circ\text{C}$ 达到最大失重速率。

通过对各混合样品 TG/DTG 曲线的特征点的实验值和理论值比较, 发现共热解对样品在各

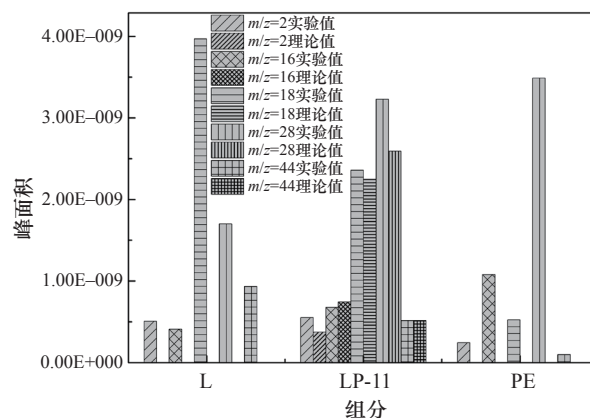


图9 木质素和聚乙烯混合样品MS峰面积的实验值与理论值

阶段热解温度的影响很小, 但对应的最大失重速率都有变化, 实验值普遍比理论值低; 各混合样品的热解残留的实验值都比理论值低, 混合样品在共热解过程中存在协同效应, 会促进样品的分解。

在共热解过程中, 聚乙烯会促进纤维的脱水反应和解聚反应生成 H_2O 和 CO_2 ; 木聚糖和聚乙烯在共热解过程中会促进对方分解, 产生更多的气体产物, H_2O , CH_4 , H_2 和 C_2H_4 都会有更高的产量; 木质素和聚乙烯的共热解过程会促进 CO , C_2H_4 和 H_2 的产生。

纤维素、木聚糖、木质素和聚乙烯在共热解过程中会发生相互的交联反应, 并有利于样品的分解, 产生更多的气体产物, 这使得热解产物具有更高的附加值, 所以可以在生物质的热解实验中加入氢含量高、氧含量低的塑料类物质, 提高生物质的热解效率, 提升热解气体产物的质量。

参考文献

- [1] Naik S, Goud V V, Rout P K, et al. Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel [J]. *Renewable Energy*, 2010, 35(8): 1624–1631.
- [2] Zhou H, Long Y, Meng A, et al. The pyrolysis simulation of five biomass species by hemi-cellulose, cellulose and lignin based on thermogravimetric curves [J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 566(16): 36–43.
- [3] Yu J, Paterson N, Blamey J, et al. Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass [J]. *Fuel*, 2017, 191: 140–149.
- [4] Mckendry P. Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2002, 83(1): 37–46.
- [5] 王昶, 李丹, 郝庆兰, 等. 粉粒流化床中松木生物质热解特性的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2012, 40(2): 156–163.
Wang C, Li D, Hao Q L, et al. Pyrolysis characteristics of pine biomass in a powder-particle fluidized bed [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, 40(2): 156–163.
- [6] Jin W, Shen D, Liu Q, et al. Evaluation of the co-pyrolysis of lignin with plastic polymers by TG-FTIR and Py-GC/MS [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 133: 65–74.
- [7] Zhang X S, Lei H W, Chen S L, et al. Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: A critical review [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(15): 4145–4169.
- [8] Oyedun A O, Tee C Z, Hanson S, et al. Thermogravimetric analysis of the pyrolysis characteristics and kinetics of plastics and biomass blends [J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 128(1): 471–481.
- [9] Chen W, Shi S, Zhang J, et al. Co-pyrolysis of waste newspaper with high-density polyethylene: Synergistic effect and oil characterization [J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 112: 41–48.
- [10] Önal E, Uzun B B, Pütün A E. Bio-oil production via co-pyrolysis of almond shell as biomass and high density polyethylene [J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 78(1): 704–710.
- [11] Brebu M, Ucar S, Vasile C, et al. Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers [J]. *Fuel*, 2010, 89(8): 1911–1918.
- [12] Chen W, Shi S, Chen M, et al. Fast co-pyrolysis of waste newspaper with high-density polyethylene for high yields of alcohols and hydrocarbons [J]. *Waste Management*, 2017, 67: 155–162.
- [13] Yang J, Rizkiana J, Widayatno W B, et al. Fast co-pyrolysis of low density polyethylene and biomass residue for oil production [J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 120: 422–429.
- [14] Idris S S, Rahman N A, Ismail K, et al. Investigation on thermochemical behaviour of low rank Malaysian coal, oil palm biomass and their blends during pyrolysis via thermogravimetric analysis (TGA) [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(12): 4584–4592.
- [15] Wang S, Guo X, Wang K, et al. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 91(1): 183–189.
- [16] Gunasee S D, Danon B, G Rgens J F, et al. Co-pyrolysis of LDPE and cellulose: Synergies during devolatilization and condensation [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 126: 307–314.
- [17] Wu S, Shen D, Hu J, et al. Cellulose-lignin interactions during fast pyrolysis with different temperatures and mixing methods [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2016, 90: 209–217.
- [18] Liu Q, Wang S, Zheng Y, et al. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 82(1): 170–177.