

研究与开发

热重法研究木材热解反应动力学

阎昊鹏 陆熙娴 秦特夫

摘要 本文应用热重分析法研究了木材热解过程。结果表明: 1.失去水分后的试样木粉、 α -纤维素热解反应分两阶段进行,克拉松木素热解反应只有一个阶段。2.热解反应的表观活化能 α -纤维素>试样木粉>克拉松木素。在低温阶段热解时 α -纤维素表观活化能远大于试样木粉,而在高温阶段热解时 α -纤维素和试样木粉反应表观活化能基本相同。3.试样木粉和 α -纤维素各阶段反应级数均为1,克拉松木素的热解反应级数因树种的不同而有较大差别。
关键词 热重分析法; 热解反应; 反应动力学; 表观活化能; 反应级数

Study on Chemical Kinetics of Wood Pyrolysis
by Thermogravimetric Analysis

Yan Haopeng Lu Xixian Qin Tefu
(Research Institute of Wood Industry, CAF, Beijing 100091)

Abstract In this paper, pyrolysis chemical kinetics of wood-base materials was investigated with thermogravimetric analysis. The results showed that 1. After the materials lost water, pyrolytic reaction of wood samples and α -cellulose consisted of two stages but the reaction of Klason lignin was in only one stage. 2. Activation energy for thermal degradation of the wood samples were in the order α -cellulose> wood samples> Klason lignin. 3. Order of reaction of different stages of the wood samples and α -cellulose were 1, but orders of reaction of Klason lignin were different with different wood species.
Keywords Thermogravimetric analysis; Pyrolysis; Reaction kinetics; Activation energy; Order of reaction

1 前言
木材作为自然界中存在的重要再生资源,其热解性质一直受到人们的广泛关注。研究木材热解反应,不仅可以深入地认识木材性质,还可以为木材干燥、热压制板及阻燃等加工工艺的制定和改进提供参考。例如,了解木材干燥时的失水动力学过程,可以指导对木材干燥温度及干燥时能量的消耗进行有效控制;了解木材热压成板的动力学过程,可以更全面地认识木质材料胶合机理,从而为热压工艺的制定和改进提供理论依据;木材热解动力学还可以帮助认识阻燃剂的阻燃机理,有效筛选阻燃剂。因此深入了解木材热解反应过程的反应动力学是十分必要的。

近三十年来,木材热解作为固态热解反应的一部分,运用 Arrhenius 公式研究其反应动力学在热分析领域极为普遍,虽然有人曾对此提出质疑,但该公式的有效性和实用性仍被大多数学者所接受^[1]。迄今,在这方面的研究工作国外发表了许多论文和综述,但计算

反应级数的方法都较为复杂。国内虽曾有人^[2]在这方面也做过一些工作,但在反应级数的确定上也未做进一步讨论。本研究运用热重法测定了我国常见几种树种木材的热解反应,进而开展木材热解反应动力学研究,获得木材热解反应动力学数据,从而为今后研究木材热性质提供一种基础方法。

2 材料和方法

2.1 试材采集

五种试材采集地点及树龄见表 1

表 1 试材采集情况

Tab. 1 Wood samples collection

树种	采集地	树龄(年)
长白落叶松 (<i>Larix olgensis</i>)	吉林安图	32
马尾松 (<i>Pinus massoniana</i>)	贵州龙里	30
火炬松 (<i>P. taeda</i>)	浙江高阳	26
兰考泡桐 (<i>Paulownia elongata</i>)	山东成武	10
中林三北一号杨 (<i>Populus nigra</i> × <i>P. simonii</i>)	内蒙赤峰	22

2.2 试验方法

2.2.1 试样制备 木粉制备参照 GB 2677. 1- 8 标

收稿日期 1996-10-31
阎昊鹏、陆熙娴、秦特夫: 分别为中国林科院木材工业研究所研究实习员、副研究员、副研究员,北京 100091

准方法;克拉松木素制备参照 GB 2677. 8- 8标准方法; α 纤维素提取参照 GB 744- 89标准方法。

2. 2. 2 热重分析 采用日本岛津 DT-30热分析仪 实验条件: (1)气氛: 空气; (2)气体流量: 50 ml/min; (3)升温速度: 15℃ /min; (4)记录纸速: 2. 5 mm/min; (5)样品用量: 6~ 9 mg

3 结果和讨论

3. 1 热失重分析

热重法 (TG)是温度在程序控制下测定试样重量随温度变化的一种技术。样品在热重分析时,得到 TG 曲线和 DTG两条曲线。TG 曲线是样品质量随温度变化的曲线,从 TG 曲线上可以详细了解到不同温度下样品的失重情况。对 TG 曲线进行微分得到 DTG 曲线,根据 DTG 曲线上峰的个数可以确定该样品在热解失重时是分几个阶段进行的。

试样木粉、 α 纤维素和克拉松木素的 TG和 DTG 曲线见图 1~ 图 3(以长白落叶松为例)。

从热重分析曲线图上可以看出试样木粉、 α 纤维素和克拉松木素的热分解趋势各不相同。根据实验结果,可把试样木粉、 α 纤维素的热分解历程分为三个阶段,克拉松木素的热分解历程分为两个阶段。表 2 表 3 表 4 分别列出了不同树种试样木粉、 α 纤维素和克拉松木素在热分解历程各个阶段的起始温度和失重情况。

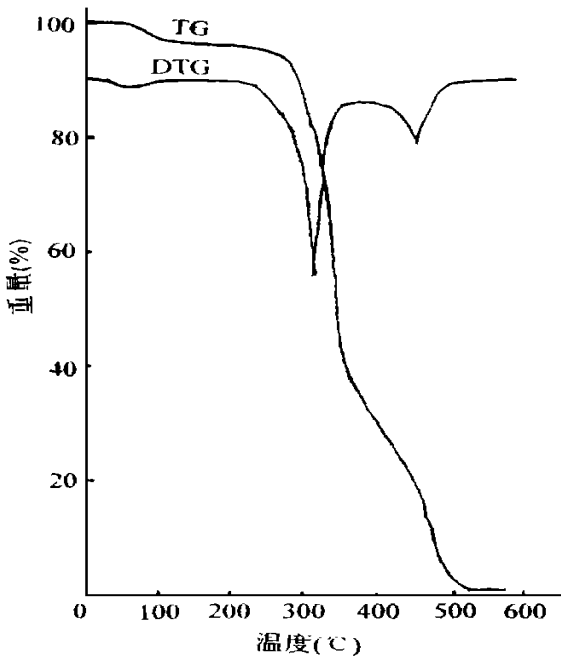


图 1 长白落叶松试样木粉热解 TG和 DTG 曲线图
Fig. 1 TG and DTG curves for wood powder sample of *Larix olgensis*

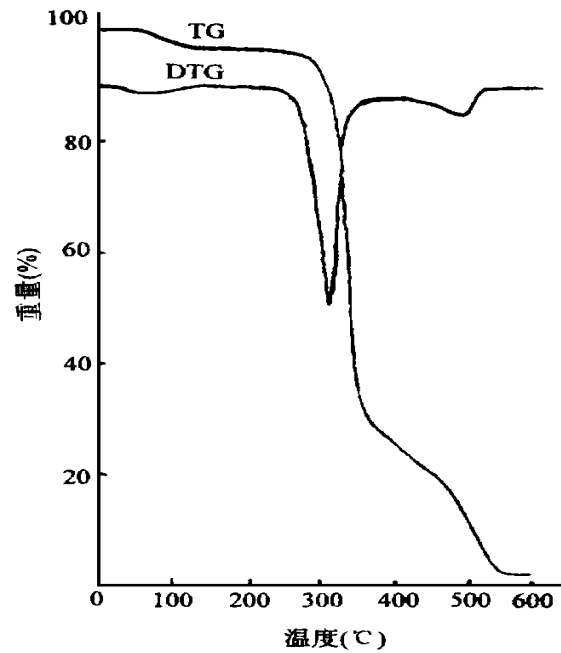


图 2 长白落叶松试样 α -纤维素热解 TG和 DTG 曲线图
Fig. 2 TG and DTG curves for α -cellulose of *Larix olgensis*

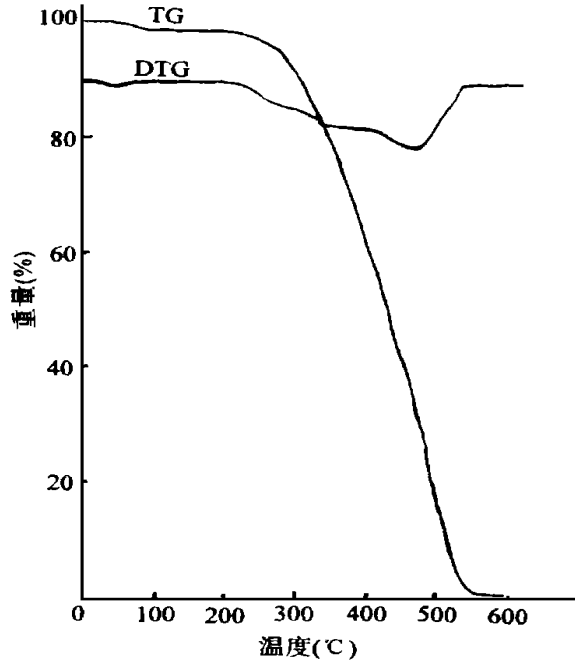


图 3 长白落叶松试样克拉松木素热解 TG和 DTG 曲线图
Fig. 3 TG and DTG curves for Klason lignin of *Larix olgensis*

试样木粉、 α 纤维素及克拉松木素热失重第一阶段温度范围在 38~ 121℃ 之间,失重率在 2. 0%~ 7. 5% 之间,这一阶段样品主要失去水分,包括游离水、物理吸附水和分子中的结晶水。在温度较低时失去游离水和物理吸附水,而在较高温度时则是失去分子中的结晶水的过程。38~ 121℃ 温度范围是试样样品的失水过程。

表 2 不同树种试样木粉热失重分析结果

Tab. 2 Dynamic thermogravimetric analysis of wood powder from various wood species

树 种	第一阶段		第二阶段		第三阶段	
	温度变化 (°C)	失重率 (%)	温度变化 (°C)	失重率 (%)	温度变化 (°C)	失重率 (%)
长白落叶松	50~ 102	3.9	200~ 340	52.1	340~ 510	43.0
马尾松	38~ 103	6.6	198~ 341	58.0	341~ 520	34.2
火炬松	38~ 103	5.8	190~ 342	54.2	342~ 502	38.5
兰考泡桐	50~ 106	2.5	184~ 331	57.5	331~ 480	39.0
中林三北一号杨	40~ 110	7.5	191~ 335	59.5	335~ 480	30.0

表 3 不同树种 α -纤维素热失重分析结果Tab. 3 Dynamic thermogravimetric analysis of α -cellulose from various wood species

树 种	第一阶段		第二阶段		第三阶段	
	温度变化 (°C)	失重率 (%)	温度变化 (°C)	失重率 (%)	温度变化 (°C)	失重率 (%)
长白落叶松	44~ 121	4.2	245~ 360	64.7	360~ 532	29.1
马尾松	44~ 120	7.0	245~ 355	65.0	355~ 543	26.0
火炬松	38~ 120	5.5	245~ 355	63.0	355~ 543	29.8
兰考泡桐	40~ 117	4.0	240~ 350	70.0	350~ 538	24.8
中林三北一号杨	42~ 117	7.5	190~ 320	59.5	320~ 440	32.0

表 4 不同树种克拉松木素热失重分析结果

Tab. 4 Dynamic thermogravimetric analysis of Klason lignin from various wood species

树 种	第一阶段		第二阶段	
	温度变化 (°C)	失重率 (%)	温度变化 (°C)	失重率 (%)
长白落叶松	50~ 104	2.0	185~ 556	97.5
马尾松	48~ 103	6.0	190~ 620	91.0
火炬松	45~ 107	2.0	190~ 540	97.5
兰考泡桐	43~ 102	3.0	183~ 596	94.0
中林三北一号杨	43~ 102	6.0	185~ 580	93.5

试样失去水分后,在高温下进行热解反应。从热分解起始温度看, α 纤维素起始温度最高,木粉次之,克拉松木素最低。 α 纤维素在其热分解的第二阶段即 240~ 360°C 较窄的温度范围内失重最为剧烈(中林三北一号杨的这一温度范围较低,为 190~ 320°C),其总重量的 60%~ 70% 在此阶段分解。试样木粉在其热分解的第二阶段即 190~ 350°C 温度范围内失去其总重量的约 50%,它们的剩余部分则在第三阶段 350~ 540°C 温度范围内分解。从 TG 曲线上我们可以看到,试样木粉和 α 纤维素在从第二阶段向第三阶段转折过程中,失重速度有转慢的趋热,这表明:试样木粉和 α 纤维素第三阶段的热解过程不及它们第二阶段热解过程剧烈。与 α 纤维素和试样木粉相比,克拉松木素的热分解则在 180~ 620°C 较宽的温度范围内平缓地进行。由此可以得出结论:木材中 α 纤维素和克拉松木素是以不同的热解过程进行分解和炭化的。

3.2 热解反应动力学的研究

木材热解反应动力学方程为 $\frac{dT}{dt} = kf(T) \dots \dots (1)$

式中, T 为反应度,对于热重法来说, $T = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty}$

若令 $f(T) = (1 - T)^n$, n 为反应级数,并考虑 Arrhenius 方程:

$$k = Ze^{-E/RT}$$

则有: $\frac{dT}{dt} = Ze^{-E/RT} (1 - T)^n \dots \dots \dots (2)$

式中: t 反应时间 (min);

W_α 失重前质量 (mg);

W_∞ : 失重结束时质量 (mg);

W_t : 时间 t 时的实验质量 (mg);

Z : 指前因子 (min^{-1});

E : 活化能 (kJ/mol);

R : 气体常数 (8.31 J/mol l);

T : 反应温度 (K);

又因升温速率 $U = \frac{dT}{dt} = \text{常数}$, 故 (2) 式可写作:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Z}{U} e^{-E/RT} (1 - T)^n \dots \dots \dots (3)$$

对上式数学变换后积分得:

$$1 - (1 - T)^{1-n} = \frac{Z(1-n)}{U} \int_0^T e^{-E/RT} dT \dots \dots \dots (4)$$

略去积分式中高次项,得:

$$1 - (1 - T)^{1-n} = \frac{Z(1-n)RT^2}{UE} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) e^{-E/RT} \dots \dots \dots (5)$$

由于 $\left[1 - \frac{2RT}{E}\right]$ 近似于 1, 上式两边取对数

$$\ln \left[\frac{1 - (1 - T)^{1-n}}{T^2 (1 - n)} \right] = \ln \frac{ZR}{UE} - \frac{E}{RT} \dots \dots \dots (6)$$

$n =$ 时, 根据动力学方程有

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-T)}{T^2}\right] = \ln\frac{ZR}{UE} - \frac{E}{RT} \dots\dots\dots (7)$$

当 $n \neq 1$ 时,式 (6)号左边对 $1/T$ 作图,当 $n=1$ 时,式 (6)号左边对 $1/T$ 作图,可分别在坐标上得到直线,直线的斜率都为 $-E/R$,对于正确的反应级数 n 而言,从中可求出表观活化能 E

通常在研究木材及其主要成分热解反应动力学时,由于当 $n \neq 1$ 的情况下确定 n 值的过程较繁琐,有些学者只将热解反应视作一级反应 ($n=1$)^[2,3],而对反应级数 n 不等于 1 的情况不作讨论,这在研究化学反应动力学时是不准确的,因为根据 Arrhenius 方程的表述,不同的反应级数下所计算出的表观活化能是不相同的,并且 n 值不同,热解反应机理也不同。本研究对反应级数的确定采用如下方法:

当 $n \neq 1$ 时对应于式(6)上所给定的 m 个点,应有直线方程:

$$Y_i(T_i, n) = f(X_i)$$

对应于方程上的这 m 个点,有 $m-1$ 个斜率:

$$k = (Y_{i-1} - Y_i) / (X_{i-1} - X_i)$$

表 5 不同树种试样木粉热解动力学参数

Tab. 5 Chemical pyrolysis kinetics parameter of wood powder from various wood species						
树 种	表观活化能 E (kJ/mol)	第二阶段 指前因子 Z (1/min)	反应级数 n	表观活化能 E (kJ/mol)	第三阶段 指前因子 Z (1/min)	反应级数 n
长白落叶松	101.85	3.28×10^8	1	80.13	1.54×10^5	1
马尾松	98.58	2.05×10^8	1	85.51	3.01×10^5	1
火炬松	85.54	1.18×10^8	1	79.07	1.61×10^5	1
兰考泡桐	91.23	1.07×10^8	1	83.99	8.14×10^5	1
中林三北一号杨	98.34	3.62×10^8	1	93.75	3.42×10^5	1

表 6 不同树种 α -纤维素热解动力学参数

Tab. 6 Chemical pyrolysis kinetics parameter of α -cellulose from various wood species						
树 种	表观活化能 E (kJ/mol)	第二阶段 指前因子 Z (1/min)	反应级数 n	表观活化能 E (kJ/mol)	第三阶段 指前因子 Z (1/min)	反应级数 n
长白落叶松	195.78	8.13×10^6	1	78.48	6.67×10^4	1
马尾松	172.29	5.51×10^4	1	65.98	6.54×10^3	1
火炬松	165.62	1.31×10^4	1	89.16	3.65×10^5	1
兰考泡桐	194.94	5.04×10^6	1	87.52	3.00×10^5	1
中林三北一号杨	184.92	1.44×10^6	1	78.96	2.96×10^5	1

表 7 不同树种克拉松木素热解动力学参数

Tab. 7 Chemical pyrolysis kinetics parameter of Klason lignin from various wood species			
树 种	表观活化能 E (kJ/mol)	第二阶段 指前因子 Z (1/min)	反应级数 n
长白落叶松	36.07	36.57	0.55
马尾松	29.09	10.00	0.73
火炬松	31.08	13.28	0.48
兰考泡桐	25.47	3.34	0.42
中林三北一号杨	24.54	4.06	0.62

求斜率平均值有: $k_0 = (\sum_{i=1}^{m-1} k_i) / (m-1)$

则拟合直线为: $Y = k_0 X + b$

当 n 为一定值时,有目标函数 $S = \sum_{i=1}^m (Y_i - k_0 X_i - b)^2$

当 $\lim_{n \rightarrow n_{line}} S \rightarrow \min$ 时,此时 n_{line} 为近似反应级数,这时 $n \neq 1$,根据 (6) 式求出表观活化能。当 $\lim S$ 没有最小值时,这时 $n=1$,此时根据 (7) 式求出表观活化能。

用人工寻找 n 值是费时的,现在通过以上数学处理方法,用计算机寻找正确 n 值及斜率 $-E/R$ 就简单快速了。从 TG 曲线上读出温度 ($T_1, T_2, T_3 \dots$) 下的相应样品剩余质量值 ($W_1, W_2, W_3 \dots$),求得相应的反应度 ($T_1, T_2, T_3 \dots$)。所得数据代入自编动力学计算程序,寻找正确反应级数 n ,并计算出相应的动力学参数:表观活化能 E 和指前因子 Z 。试样木粉、 α -纤维素和克拉松木素的失重第一阶段是试样样品的失水过程,其动力学过程这里不再讨论。表 5~ 表 7 列出了试样木粉、 α -纤维素和克拉松木素热解动力学参数。

α -纤维素热失重两阶段表观活化能分别在 160~190 kJ/mol 和 65~90 kJ/mol 范围内;原料木粉热失重两阶段表观活化能分别在 85~100 kJ/mol 和 65~95 kJ/mol 范围内;克拉松木素在整个热失重阶段表观活化能约为 28 kJ/mol。从以上结果可以看出:热解过程中 α -纤维素所需表观活化能最多,原料木粉次之,克拉松木素所需表观活化能最少。虽然计算方法不同,以上活化能计算结果与文献提供数据^[4~6]在同一范围内,且计算工作量较文献中“作图法”少了许多。

α 纤维素的第二阶段热解较为剧烈,在 230~ 360℃温度范围内失重约 60% ~ 70%,此阶段热解表观活化能也最高。有研究^[3]认为:在这一过程中 α 纤维素中的葡萄糖甙键发生断裂形成左旋葡萄糖,随后左旋葡萄糖再进行热分解。 α 纤维素具有较好的结晶性,破坏分子间的晶格需较多的能量,因而反应表观活化能较高。 α 纤维素的第三阶段热解过程是前一阶段 α 纤维素热解产物进一步热氧化过程,由于这一过程没有更多的大分子化学键断裂,所以这一阶段反应较前一阶段反应平缓,反应表观活化能也较低。

克拉松木素即硫酸木素是较为复杂的高分子芳香化合物,具有较强的化学反应惰性,同时以无定形形态存在的克拉松木素热解时无需较高的能量破坏分子间的晶格作用力,因此克拉松木素失去水分后,其热分解在 180~ 620℃较宽的温度范围内平缓地进行,且其热解反应表观活化能较低。

木材的主要成分为纤维素、半纤维素和木素,木材的热解是组成木材的各种成分共同的热解表现。 α 纤维素的热解活性远大于木素,在木粉原料的热解过程中,木素所表现出的热性质被 α 纤维素的热性质所掩盖。因此可以看到试样木粉的热失重趋势与 α 纤维素热失重趋势基本相同。

由于木材成分的复杂性,木材成分的热解反应不是简单的一步反应,而是通过生成中间产物,由许多步来完成的复杂反应。因而运用 Arrhenius 公式实验测得的表观活化能和反应级数是各基团反应活化能和反应级数的组合。根据本文所采用的方法计算表明:不同树种木粉原料和 α 纤维素热解的各阶段反应级数均为 1,而不同树种克拉松木素的热解反应级数则有一定差别。克拉松木素热解反应级数的这种差别反映了克

拉松木素分子结构和其热解机理的复杂性,要深入了解克拉松木素热解反应级数的规律性还需进一步的研究。

4 结论

① 试样木材, α 纤维素和克拉松木素热解时首先失去水分,此后试样木材和 α 纤维素热解分两阶段进行,克拉松木素热解只有一个阶段。

② 从热解起始温度看, α 纤维素> 试样木粉 $\geq$ 克拉松木素。

③ 就热解反应表观活化能看, α 纤维素> 试样木粉> 克拉松木素。在低温阶段热解时 α 纤维素表观活化能远大于试样木粉,而在高温阶段热解时 α 纤维素和试样木粉反应表观活化能基本相同。

④ 木材和 α 纤维素各阶段反应级数均为 1,克拉松木素的热解反应级数因树种的不同有较大差别。

5 参考文献

- 1 Ravindra K Agrawal. On the Use of the Arrhenius Equation to Describe Cellulose and Wood Pyrolysis. *Thermochemical Acta.*, 1985, Vol. 91: 343~ 351
- 2 余玮等. 八种原料及其主成分热解的研究—木材热解机理初探. *林产化学与工业*, 1989, 9(3): 13~ 22
- 3 Ramiah M V. Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis of Cellulose, Hemicellulose and Lignin. *Journal of Applied Polymer Science*, 1970, Vol. 14: 1323~ 1337
- 4 Kaur B, Gur I S and Bhatnagar H L. Studies on Thermal Degradation of Cellulose and Cellulose Phosphoramides. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, Vol. 31: 667~ 683
- 5 Jai Bhagwan and Krishan Lal. Thermal Studies on Cellulose Alkylphosphates and Three Metal Complexes in Air and Nitrogen. *Cellulose Chem. Technol.*, 1994, Vol. 28: 239~ 253
- 6 Fengel D and Wegener G. *Wood Chemistry Ultrastructure Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1984

(上接第 13 页)

用作木材胶粘剂时,要求剪切强度大,因此选用预聚体 TDI-N330,用聚醚 N303 作固化剂,可适用于含水率 8% ~ 12% 的木材的胶合。而不加固化剂时,预聚体 TDI-N330 适用于胶合含水率高的木材(含水率约为 40%)。

4 结论

4.1 合成了三种聚醚型端异氰酸酯基聚氨酯预聚体。反应温度为 85~ 90℃,反应时间约为 230 分钟。

4.2 由甲苯二异氰酸酯(TDI)与聚氧化丙烯醚二醇 N220 反应生成的预聚体,用聚醚 N220 作固化剂,固化后胶膜伸长率最大,为 190%,拉伸强度为 0.85 N/mm²。

mm²,已在建筑业做密封胶应用。

4.3 由甲苯二异氰酸酯(TDI)与聚氧化丙烯醚三醇 N330 反应生成的预聚体,用聚醚 N303 做固化剂,可用于胶合含水率为 8% ~ 12% 的木材,胶合水曲柳木材时,湿强度为 1.5 N/mm²。该预聚体若加固化剂用于胶合含水率为 30% ~ 40% 的水曲柳木材,其干状胶合强度为 2.3 N/mm²,60~ 65℃热水浸泡 8 小时湿强度为 1.5 N/mm²。

5 参考文献

- 1 李子东编译. 胶粘剂应用技术手册. 上海科学文献出版社, 1994
- 2 Pizzi A 主编,史广兴等译. 粘接技术与应用. 中国林业出版社, 1992
- 3 北京粘接学会编译. 粘接技术与应用. 宇航出版社, 1991
- 4 赫普伯恩 C. 著,高晨等译. 聚氨酯弹性体. 轻工业出版社, 1987
- 5 Robert H. Gillespie. *Adhesive for Wood*. Noyes Publication, 1984