

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 630*867

В.Н. ПИЯЛКИН, Е.А. ЦЫГАНОВ, А.Г. НИКИФОРОВ

С.-Петербургская государственная лесотехническая академия

**ИЗУЧЕНИЕ ФОРМАЛЬНОЙ КИНЕТИКИ УЛЬТРАПИРОЛИЗА
ДРЕВЕСИНЫ МЕТОДОМ ТЕПЛООВОГО УДАРА**

Приведены результаты исследования пиролиза березовой древесины ее компонентов в интервале температур 300 ... 800 °С и скорости нагрева 480 ... 2000 °С/мин; определены кинетические параметры и температурные максимумы образования индивидуальных фенолов, летучих кислот и реакционной воды.

The investigation results for pyrolysis of birch wood and its components are given for the temperature range of 300-800 °С and the heat rate of 480 ... 2000 °С/min. The kinetic parameters and temperature maxima were determined necessary for individual phenols, volatile acids and reactive water formation.

В настоящее время наметилась тенденция применения скоростных методов пиролиза древесного сырья (ультрапиролиз, гидропиролиз, оксипиролиз, электротермия и др.) с целенаправленным получением синтез-газа, жидкого топлива, углеродных сорбентов и других специфических форм технического углерода [5-7, 9-12]. В данных способах приоритетное значение имеют место такие факторы, как температура пиролиза и реакционной зоны, скорость и метод нагрева, продолжительность пребывания парогазов и сырья в реакционной зоне, среда пиролиза, а также характер и количество используемого катализатора.

Для исследования процессов термораспада и определения кинетических параметров при скоростном пиролизе общепринятые методы термогравиметрического анализа фактически не приемлемы ввиду инерционности измерения массы и возрастающего влияния флуктуации газовой среды на весовое устройство. Поэтому при скорости нагрева свыше 50 °С/мин более предпочтительны методы пиролитической газовой хроматографии (ПГХ) с фиксацией общего количества выделяющихся летучих продуктов пиролиза. В свою очередь инертная среда, масса исследуемых образцов (менее 10 мг), точная регулировка температурного режима и продолжительность пребывания парогазов и образца в реакционной зоне позволяют предположить первичный характер их образования.

Наряду с изучением кинетических параметров существенным преимуществом ПГХ является возможность непосредственного количественного определения индивидуальных ингредиентов парогазов. При изучении процесса пиролиза древесины и ее компонентов ПГХ – наиболее информативный метод, так как до 80 % конечных продуктов термического разложения имеют газообразное состояние. Основные требования при этом – воспроизводимость получаемых результатов и четкое разделение образующихся летучих ингредиентов.

В данной работе проведено уточнение ранее полученных результатов [8] с изучением формальной кинетики пиролиза древесины и ее компонентов на установке, которая позволяет регистрировать динамику количественного выхода летучих продуктов по времени и проводить их анализ методом двухмерной газовой хроматографии (рис. 1).

В экспериментальной части использовали систему пиролизер – байпас с продувкой реактора, а для разделения компонентов парогазовой смеси – сочетание ГЖХ и ГАХ с программированием температуры хроматографических колонок.

Пиролиз образцов проводили в ячейке PYR-1 проточного типа (емкость 3 см³). Навеску образца массой примерно 7 мг помещали в кварцевую капсулу с термопарой ХА и вводили в холодную часть реактора, где выдерживали по времени до стабильной нулевой линии катарометра 1 (стадия продувки). Затем подготовленную пробу передвигали в зону пиролиза реактора с заданной температурой. В процессе нагрева фиксировали температуру образца (на КСП-4) и динамику выхода летучих продуктов термического разложения (стадия пиролиза) по времени.

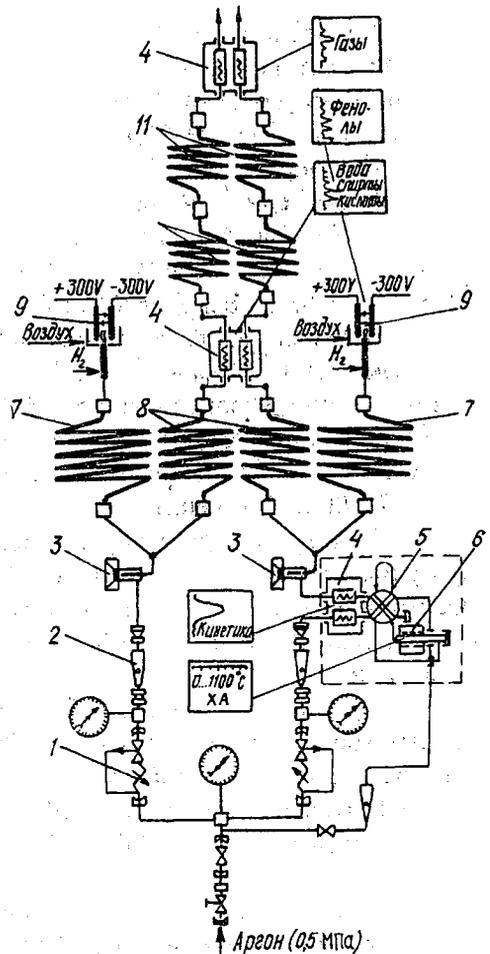


Рис. 1. Установка для изучения кинетики пиролиза: 1 – регулятор постоянного расхода газа-носителя; 2 – ротаметр; 3 – испаритель-дозатор; 4 – детектор Г-26; 5 – кран-переключатель; 6 – пиролизер с байпасной линией; 7 – колонка разделения фенольных компонентов; 8 – колонка разделения водо-спиртокислотной фракции; 9 – детектор ДИП; 10 – колонка-хемосорбент; 11 – колонка разделения неконденсируемых газов

Парогазы пиролиза через пропорциональный делитель потока газаносителя поступали в систему с параллельно-последовательными хроматографическими колонками для разделения и количественного определения индивидуальных компонентов (стадия анализа).

Для определения состава фракций неконденсируемых газов и легкокипящих ингредиентов применяли схему последовательного соединения колонок. Так, воду и спирто-кислотную часть разделяли на колонке (пирекс, длина $L = 2,5$ м, диаметр $D = 3$ мм; 5 %-й ПДЭГИФ на хромосорбе G , 80 ... 100 меш.). Для удаления конденсирующихся соединений из фракции перед колонкой анализа неконденсируемых газов (пирекс, $L = 2,5$ м, $D = 3$ мм; АУ СКТ, фракция 0,25 ... 0,30 мм) установлена ловушка с ангидроном. Состав высококипящих компонентов парогазов (фенольная часть) определяли по дифференциальной схеме с пламенно-ионизационным детектором на колонках (пирекс, $L = 2,5$ м, $D = 3$ мм; 5 %-й ПФСМ-6 на хромосорбе G , 100 ... 120 меш.).

Температура детекторов и дозатора 300 °С. Температуру колонок программировали от 50 до 250 °С со скоростью 6 °С/мин. В качестве газаносителя использовали гелий с расходами в пиролизере, хроматографических колонках и компенсационных потоках соответственно 70 , 35 и 35 мл/мин.

Предварительными опытами было установлено, что характер получаемых хроматографических спектров зависит от времени выдержки капсулы в реакторе. Экспериментально найдено, что для получения воспроизводимых результатов это время должно соответствовать выделению 90 % летучих продуктов деструкции от их суммарного выхода по показаниям катамометра-пиролизера.

Для идентификации элюируемых компонентов в работе использовали метод добавок, причем для уточнения хроматографических спектров и температур элюирования ввод свидетелей осуществляли через дозатор 3 газовой линии пиролизер – хроматографические колонки. Для количественного определения преобладающих элюируемых ингредиентов парогазов применен метод абсолютной калибровки показаний детекторов по CO_2 , воде, уксусной кислоте и гваяколу.

На полученных хроматограммах фиксируется число компонентов: фенольных – до 51 ; содержащихся в водо-спиртокислотной фракции – не менее 22 ; входящих в состав неконденсируемых газов – 7 .

Изучение кинетики скоростного пиролиза проводили на древесине березы и выделенных из нее компонентах (ксилан, целлюлоза, диоксанлигнин) в температурном интервале 300 ... 800 °С с шагом 50 °С. Экспериментальные данные показывают, что с повышением температуры реакционной зоны скорость нагрева возрастает от 480 до 2000 °С/мин, время разложения τ образцов снижается с 80 до 5 с (рис. 2, а). Максимальный выход летучих веществ (определен по разнице с нелетучими компонентами) при

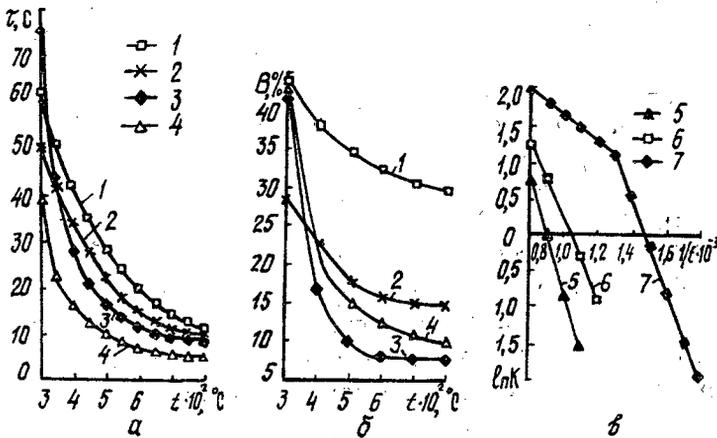


Рис. 2. Влияние температуры t пиролиза березовой древесины и ее компонентов на продолжительность разложения τ (а), выход нелетучего остатка B (б) и кинетику разложения (в) (K – константа скорости реакций): 1 – лигнин; 2 – древесина; 3 – целлюлоза; 4 – ксилан; 5 – $\alpha = 0,5$ и $E_{эф} = 58,8$; 6 – $0,3$ и $46,2$; 7 – $0,1$ и $12,6(I)$; $0,1$ и $56,8$ (II)

температуре $t = 800$ °С наблюдается (рис. 2, б) для целлюлозы (91,8 %), минимальный – для диоксанлигнина (72,0 %).

Обработку получаемых кинетических данных пиролиза проводили на основании уравнения Ерофеева–Казеева по методике [1]. Результаты расчетов пиролиза до степени превращения 50 % показывают, что реакции термодеструкции протекают в кинетической области и при значении кинетической константы $m > 1$. С повышением температуры наблюдается тенденция к увеличению значений m при последующих степенях превращения. Аналогичная закономерность характерна и для выделенных ксилана, целлюлозы, лигнина.

При графическом определении констант скоростей реакций по уравнению $\ln(-\ln(1 - \alpha)) = f(\ln t)$ наблюдался значительный разброс найденных значений. Поэтому в качестве эффективной энергии активации $E_{эф}$ использовали величины, полученные из зависимости

$$\ln d\alpha/dt = f(\ln(1 - \alpha)).$$

Графики Аррениуса для различной степени превращения древесины приведены на рис. 2, в.

По экспериментальным данным для всех степеней превращения древесины до $t = 800$ °С определены кинетические параметры по Ерофееву–Казееву: $m = 1,33$, $n = 0,25$, $z = 1,82$. Уравнение кинетики скоростного пиролиза можно представить в виде

$$d\alpha/dt = 0,6 (1 - \alpha)^{0,25} \exp^{36\,600/RT}.$$

Рассчитанные значения $E_{эф}$ для ксилана, целлюлозы, лигнина и древесины соответственно находятся в пределах: 41,2 ... 56,3; 38,1 ... 51,3; 36,6 ... 55,8 и 58,8 ... 71,3 кДж/моль. Из полученных данных видно, что при исследовании формальной кинетики по предлагаемой методике получены низкие значения $E_{эф}$, так как общепринятыми величинами считаются 120 ... 224 кДж/моль, причем последнее значение относят именно к пиролизу целлюлозы.

Существенной особенностью проведенных опытов является интенсивный подвод удельной тепловой энергии, что обеспечивает нагрев образцов со скоростью, сопоставимой с ультрапиролизом. Факт снижения $E_{эф}$ с увеличением скорости нагрева отмечен неоднократно и подтвержден нами экспериментально. Следует также отметить закономерность увеличения $E_{эф}$ с 12,6 до 58,8 кДж/моль с возрастанием степени деструкции именно при максимальных скоростях нагрева. Как следует из полученных данных, формальный порядок реакции для всех исследуемых образцов в значительной степени определяется степенью превращения и температурой пиролиза. В свою очередь, данный факт подтверждает сложность и многовариантность самого процесса пиролиза, даже в случае пиролиза выделенных компонентов древесины.

Результаты изменения качественного и количественного состава основных летучих ингредиентов пиролиза древесины представлены на рис. 3, где четко прослеживается появление температурных максимумов образования метоксифенолов (450 ... 550 °С), уксусной кислоты (400 ... 500 °С), H_2 и CO (700 ... 800 °С). Весьма неожиданным оказалось наличие такого максимума и для реакционной воды в интервале 500 ... 600 °С (рис. 3, в), что

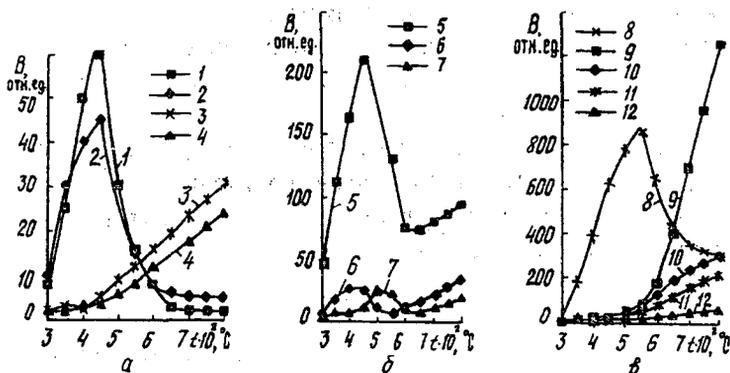


Рис. 3. Влияние температуры пиролиза березовой древесины на относительный выход B и состав фенолов (а), летучих кислот (б), неконденсируемых газов и реакционной воды (в): 1 – 2,6-диметоксифенол, 2 – гваякол, 3 – крезолы, 4 – ксиленолы, 5 – уксусная кислота, 6 – муравьиная кислота, 7 – пропионовая кислота, 8 – реакционная вода, 9 – H_2 , 10 – CO , 11 – CH_4 , 12 – CO_2

также подтверждает изменение механизма термораспада при термоударе. Оптимальный температурный интервал 400 ... 500 °С при пиролизе древесины для максимального выхода суммарных фенолов отмечен ранее [2, 4].

Необходимо учитывать, что при температуре реактора свыше 500 °С первичные продукты реакции пиролиза подвергаются вторичному крекингу [3]. Это может в значительной степени исказить кинетику процесса первичного выделения летучих веществ и привести к снижению фиксируемой величины $E_{эф}$.

Причины, обуславливающие получение нами низких значений энергии активации, по-видимому, могут быть выяснены при проведении кинетического анализа по предлагаемой методике в более узких температурных интервалах с меньшим шагом, а также при более подробном качественном и количественном анализе выделяющихся летучих продуктов с использованием масс-спектропии.

Выводы

1. Показано определяющее влияние температурного интервала 450 ... 550 °С на выход угольного остатка при пиролизе березовой древесины и ее компонентов.

2. Начальная фаза пиролиза древесины ($\alpha = 0,1$) соответствует реакциям с высокими значениями $E_{эф}$ в интервале относительно низких скоростей нагрева и температур реакционной зоны.

3. В интервале скоростей нагрева 1500 ... 2000 °С/мин увеличение степени превращения древесины сопровождается возрастанием $E_{эф}$.

4. Найдены температурные максимумы образования индивидуальных фенолов, летучих кислот и реакционной воды при пиролизе березовой древесины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Изв. Сиб. отд-ния АН СССР. Сер. Химические науки. - 1978. - Вып. 3. - С. 28-32. [2]. Коптильные жидкости из древесных пиролизатов / А.А. Ливеровский, Э.И. Шмулевская, Р.М. Вздорникова, Е.И. Пенкина // Гидролизн. и лесохим. пром-сть. - 1967. - № 6. - С. 18-24. [3]. Кравченко М.И., Киприанов А.И., Коротков С.Я. О кинетических закономерностях реакции термического превращения гваякола и вератрола // Процессы химической технологии древесины и продуктов её переработки. - Л.: ЛТА, 1970. - В.2, № 135. - С. 60-64. [4]. Левин Э.Д., Чупрова Н.А., Малков Г.А. Пиролиз коры лиственницы во взвешенном слое // Гидролизн. и лесохим. пром-сть. - 1978. - № 3. - С. 15-16. [5]. Пиролиз древесины в низкотемпературной плазме / В.Н. Пиялкин, А.П. Никкинен, В.М. Зайцев, В.А. Федоров // Лесохимия и подсочка: Науч.-техн. реф. сб./ВНИПИЭлеспром. - 1973. - № 8. - С. 1-12. [6]. Пиялкин В.Н., Зайцев В.М., Атрошко В.В. Интенсификация процесса пиролиза измельченной древесины при повышенной температуре // Лесохимия и подсочка: Науч.-техн. реф. сб. / ВНИПИЭлеспром. - 1975. - № 10. - С. 13-14. [7]. Пиялкин В.Н., Федоров В.А., Славянский А.К. Применение электрического тока для пиролиза древесины // Лесохимия и подсочка: