

生物质组分的 ^{13}C -NMR 特征及 CPD 热解模拟探究

李少华, 贾 欢, 车德勇

(东北电力大学 能源与动力工程学院; 吉林 吉林 132012)

摘 要:采用核磁共振碳谱(nuclear magnetic resonance spectra, ^{13}C -NMR)对生物质的三种最主要组分纤维素、半纤维素及木质素的化学结构特性进行研究,结果表明纤维素中的脂碳与芳碳比明显高于半纤维素和木质素,分别为 5.2 : 1、1.9 : 1 和 1 : 1.2,这直接导致了三种组分热解产物的差异。该文在前人研究的基础上建立适用于生物质组分化学结构的化学渗透脱挥发分(chemical percolation for devolatilization, CPD)模型,通过 ^{13}C -NMR 对生物质各组分的化学结构进行研究,得到 CPD 模型的 4 个输入参数;并预测了纤维素、半纤维素及木质素这三种组分的热解产物产量。根据各组分在生物质原样中所占比例,计算出松木屑热解的产物产量。

关 键 词: 生物质;核磁共振;纤维素;半纤维素;木质素;化学结构;CPD 热解模拟

中图分类号: TK6

文献标识码: A

能源的生产和消费革命将成为国家“十三五”热点问题,必将进一步推动可再生能源的开发和利用。生物质能源以其可再生、环境友好、产品多元而备受关注^[1]。生物质包括各种速生的能源植物、农业废弃物、林业加工残余物,以及各类有机垃圾等。中国每年产生的生物质总量有 50 多亿吨(干重),相当于 20 多亿吨油当量,约为中国目前一次能源总消耗量的 3 倍,开发潜力巨大^[2],而生物质热解制取液体燃料是 21 世纪生物质利用最具产业化发展前景的技术之一。

国内外学者对生物质热解做了大量研究,尤其在生物质热解动力学方面取得了重要的研究成果。其中分布活化能模型(DEAM)在描述生物质热解机理方面得到了广泛应用,利用分布活化能模型求解生物质及其三组分的热解动力学参数,与实验结果吻合良好^[3-5]。但 D. K. Shen^[6]等研究认为 DEAM 模型在表征生物质热解中对反应气氛有一定的适用性,在氮气气氛下更能表征木材热解的本征反应机理而不能表征氧气气氛热解反应机理。J. Zhang^[7]等将 DEAM 模型中活化能分布假设为单高斯分布和双高斯分布,并分别模拟了纤维素、半纤维素、木质素的热解过程,发现单高斯分布活化能模型计算的动力学参数与纤维素热解实验数据吻合良好,而双高斯分布活化能模型在计算木质素、半纤维热解动力学参数时优于单高斯分布活化能模型。

上述传统的模型在模拟和验证中均将热解物统一考虑为均一物质,忽略了燃料的化学结构对热解的影响,不能从微观化学结构角度揭示生物质热解的动力学原理。为此,一些研究者提出了基于燃料化学结构的热解网络模型,其中最具有代表性的为用来描述气体蒸发以及交联的 FG-DVC 模型^[8]、FLASH-CHAIN 模型^[9-11]和 CPD 模型^[12-15]。以上 3 种模型在焦油形成和燃料结构模型上有很大的相似性,但在描述网格、半焦和气体的生成模型上又有一定差异。三类模型的输入参数都依靠燃料的化学结构特

收稿日期: 2017-03-12

作者简介: 李少华(1957-),男,博士,教授,主要研究方向:生物质气化技术及煤的洁净利用技术。

电子邮箱: shaohuali195775@sina.com(李少华);chedeyong@163.com(车德勇);jiahuan1966@qq.com(贾欢)

征计算得到,其中 CPD 模型相对于 FG-DVC 和 FLASHCHAIN 模型来说,采用的只是燃料的化学结构参数(^{13}C -NMR 测量得到)作为输入值而不需要其他任何的调整参数,因此运用 CPD 模型计算更经济,且具有相对更强的理论性而非经验性。

本文采用了 ^{13}C -NMR 方法研究了生物质三组分(纤维素、半纤维素、木质素)的化学结构,通过计算得到相应化学结构参数,构建了基于生物质化学结构的 CPD 模型,利用该模型预测出了生物质三组分的热解产物产量,并通过三组分在生物质原样中占有的百分比模拟出了生物质原样的热解产物产量曲线图。

1 实验样品和实验仪器

1.1 实验样品

本文选择工业提取的纯净的纤维素、半纤维素及木质素作为实验样品,实验样品的工业分析和元素分析见表 1。

表 1 实验样品的工业分析和元素分析

样品	工业分析/Wad%				元素分析/Wad%				
	M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	C _{ad}	H _{ad}	O _{ad} *	N _{ad}	S _{ad}
纤维素	6.41	0.06	87.11	6.42	45.88	4.11	48.1	0.05	1.05
半纤维素	1.01	2.94	81.79	14.26	43.15	4.99	44.8	0.27	0.81
木质素	10.5	18.33	39.81	31.41	42.65	7.30	47.5	2.92	0.08

1.2 实验仪器

本文中固体核磁共振测定 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CP/MAS 波谱是通过 Bruker AV400 双通道全数字化傅立叶超导核磁共振谱仪进行分析测定。仪器配有 54 mm 标腔和 Long Hold Time 超屏蔽磁体,磁场稳定性(1H)小于 4.0 Hz/小时。

2 ^{13}C -NMR 核磁共振分析

2.1 核磁共振谱图

为了得到三组分 ^{13}C 波谱,将仪器的 X 频率调节到 100.62 MHz,其中对 1H 去耦,其它的频率调节至 400.18 MHz,在 23.85 ℃时通过 9.39 T 的磁场来达到。将各组分干燥的直径为 0.2 mm 样品放入 ZrO_2 旋转体上,并用特制橡胶盖盖紧,以 5 000 Hz 的速度旋转。对于每一个样品,总共 9 000 次的扫描都有 6 s 的循环弛豫时间。所有的 ^{13}C CP MAS 化学位移都是以 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ 为内标($\delta\text{CH}_2=38.5$)的共振态为标准。所得生物质三组分图谱如下图 1。

由图 1 所示,纤维素、半纤维素、木质素各自的 ^{13}C -NMR 谱图形状趋势具有较大的差异。

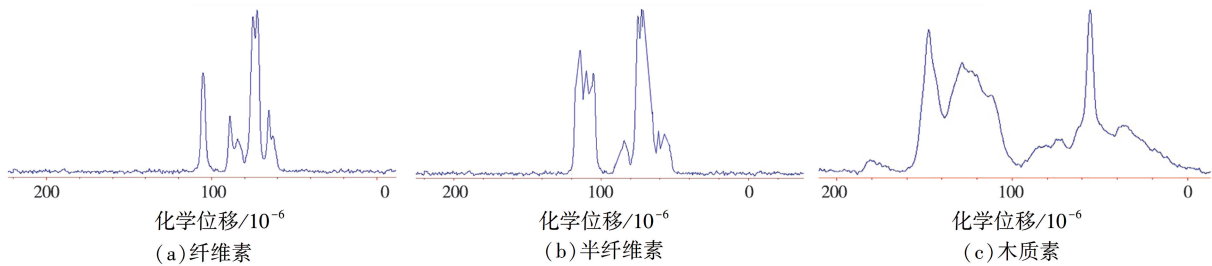


图 1 纤维素、半纤维素、木质素的 ^{13}C -NMR 谱图

表 2 对不同碳官能团的化学位移进行了归属^[16]。通过对谱图分析可知,纤维素的 ^{13}C -NMR 图谱在 0~220 主要呈现 2 个主峰群和两个次主峰群,分别为化学位移在 60~95 的脂碳峰群和化学位移在

100 ~ 115 的芳碳峰群,此外还包含少数的羰基和羧基碳峰,其中 0 ~ 60 和 115 ~ 200 这部分碳官能团含量较少。半纤维素的¹³C-NMR 图谱在 0 ~ 220 主要呈现 2 个主峰群,分别为化学位移在 50 ~ 95 的脂碳峰群及化学位移在 100 ~ 120 的芳碳峰群,其中 0 ~ 50 和 120 ~ 200 这部分碳官能团含量较少;木质素的¹³C-NMR 图谱在 0 ~ 220 也主要呈现 2 个主峰群,分别为化学位移在 0 ~ 100 的脂碳峰群及化学位移在 100 ~ 160 的芳碳峰群,另外还包含一定数量的羰基和羧基碳峰,其碳官能团的分布明显要比纤维素和半纤维素丰富。

表 2 ¹³C-NMR 谱中化学位移的结构归属

化学位移/10 ⁻⁶	主要归属	化学位移/10 ⁻⁶	主要归属
14 ~ 16	脂甲基	100 ~ 129	质子化芳碳
16 ~ 22	芳环甲基	129 ~ 137	桥头芳香碳
22 ~ 36	亚甲基、次甲基	137 ~ 148	侧支芳香碳
36 ~ 50	季碳、次甲基碳	148 ~ 165	氧取代芳香碳
50 ~ 56	氧接甲基	165 ~ 188	羧基碳
60 ~ 70	氧接次甲基	188 ~ 205	醛、醌、苯基酮的羧基碳
75 ~ 90	环内氧接脂碳	205 ~ 220	链烷酮、环烷酮的羧基碳

2.2 纤维素、半纤维素及木质素的碳原子结构参数

本文采用 NUTS 软件分析生物质三种组分的¹³C-NMR 谱图,通过化学位移区间积分算出 12 个碳骨架的结构参数,见表 3。纤维素所含羰基碳 f_a^c 、醚氧接碳 f_a^p 以及氧接脂 f_{al}^a 之和要稍高于半纤维素和木质素,说明纤维素中与氧连接的碳较多,这与表 1 元素分析中纤维素的氧元素与碳元素含量的比值稍大于半纤维素和木质素中的比值相一致。

由图 1 及表 3 可知,纤维素、半纤维素、木质素化学结构中脂碳和芳碳共振产生的吸收信号,其中纤维素脂碳率为 82.41%,芳碳率为 17.59%;半纤维素脂碳率为 71.20%,芳碳率为 28.8%;木质素脂碳率为 44%,芳碳率为 56%。纤维素和半纤维素的碳官能团主要集中在 40 ~ 120 化学位移间,木质素的碳官能团分布相对均匀,0 ~ 200 均有分布,其中 0 ~ 30 之间主要为亚甲基和次甲基,其为生物质油母质脂碳的主要结构。三种组分在 40 ~ 90 区域内,共振峰均比较明显,说明脂碳中氧官能团含量较高,脂碳中氧主形式为氧接甲基及亚甲碳,而氧接次甲基碳和环内氧接脂碳的含量甚微,可以忽略不计。三种组分芳碳峰群均呈高凸状,其中纤维素和半纤维素分布范围一致且均较窄呈现唯一主峰,木质素芳碳群分布范围较宽,共振信号较强,具有两个明显主峰,其中 120 ~ 130 这归属于质子化芳香碳和环间桥头芳香碳的共振脂碳部分是油气生成的主要母质,而脂碳在生物质油母质中占有较大优势。

表 3 纤维素、半纤维素及木质素的碳骨架结构参数

参数	纤维素	半纤维素	木质素	参数	纤维素	半纤维素	木质素
f^a	0.175 9	0.288 0	0.560 0	f_a^p	0.003 4	0.057 9	0.072 0
f_a^p	0.165 5	0.274 9	0.540 0	f_a^b	0.131 1	0.319 1	0.191 0
f_a^c	0.010 3	0.013 1	0.020 0	f_{al}	0.824 1	0.712 0	0.440 0
f_a^h	0.029 4	0.059 9	0.149 0	f_{al}^h	0.146 4	0.155 2	0.121 4
f_a^N	0.136 2	0.215 0	0.391 0	f_{al}^*	0.193 8	0.097 5	0.094 6
f_a^s	0.001 7	0.046 2	0.128 0	f_{al}^o	0.483 9	0.459 3	0.224 0

注: f^a -总芳碳, f_a^p -芳环碳, f_a^c -羧基碳, f_a^h -质子化芳碳, f_a^N -非质子化芳碳, f_a^p -醚氧接碳, f_a^s -烷基取代碳, f_a^b -芳香桥碳, f_{al} -总脂碳, f_{al}^h -亚甲基或次甲基碳, f_{al}^* -甲基碳或季碳, f_{al}^o -氧接脂碳。

2.3 CPD 模型输入参数

CPD 模型是以完整桥分数 p_0 和配位数 $\delta + 1$ 决定的 Bethe 晶格为基础,用渗透统计学进行描述。模型需要 4 个参数,它们分别是配位数 $\delta + 1$ 芳核平均质量 M_{clust} 、侧链质量 m 和完整桥分数 p_0 ,均可由¹³C-NMR 测得的碳骨架结构参数得到。

芳香桥碳与芳碳率之比 X_b 是求得配位数的重要参数,它与芳香碳的缩合方式密切相关,表征生物

质三组分分子中芳香簇的大小。根据 Pugmire^[17] 等给出的经验公式(1), 可以计算出大分子团簇中芳香族碳原子数 C 。

$$X_b = \frac{1 - \tanh\left(\frac{C - c_0}{m}\right)}{2} X'_b + \frac{1 - \tanh\left(\frac{C - c_0}{m}\right)}{2} X''_b, \tag{1}$$

式中: c_0 和 m 为常数, 分别取 19.57 和 4.15。

如果定义团簇结合键数为每 100 个碳有 $f_a^p + f_a^s$ 个结合键, 则可得到配位数如下式:

$$\delta + 1 = \frac{(f_a^p + f_a^s) C}{f'_a}, \tag{2}$$

另外, 簇中原子的结合方式有两种, 一种为桥键及环状链接, 一种为侧支链连接。假设侧支链终端为甲基, 则初始完整桥分数 p_0 可由公式(3) 计算。

$$p_0 = \frac{f_a^p + f_a^s - f_{al}^*}{f_a^p + f_a^s}. \tag{3}$$

当芳香族的平均原子数以及配位数被确定, 芳香族平均原子质量 M_{clust} 以及侧链平均原子质量 m_0 即可由碳的百分含量 X_C 以及碳的平均原子质量 M_C 分别算得。

$$M_{clust} = CM_C / (X_C f'_a), \tag{4}$$

$$m = \frac{M_{clust} - CM_c}{\delta + 1}. \tag{5}$$

通过计算, 纤维素、半纤维素和木质素样品的 4 个 CPD 模型输入参数示于表 4, 三种组分的结构参数相差不大, 纤维素侧支链稍多。但区别与煤的结构参数, 生物质由于脂碳含量偏高, 侧链整体偏少。同时可以发现每个团簇所含的桥键数 $p_0(\delta + 1)$ 较少, 而侧支链数 $(1 - p_0)(\delta + 1)$ 则较大。

表 4 纤维素、半纤维素及木质素的 CPD 模型输入参数

样品	p_0	$\delta+1$	M_{clust}	m
纤维素	0.99	2.00	162.00	15.96
半纤维素	0.29	2.70	173.45	10.82
木质素	0.71	3.50	196.80	36.50

3 CPD 模型构建

3.1 CPD 反应机理以及动力学分析

CPD 模型由 Brigham Young University 的 Fletcher 教授开发, 原本用于描述煤在快速加热条件下的裂解行为。

本文中, 认为连接在无限网格上所有质点组成焦, 并且认为以凝聚相保留在生物质中的有限碎片是胶质体, 生物质总可被分为轻质气体、生物油、胶质体和焦部分。从化学观点来看, 上述定义的焦还包括没有反应的生物质, 所以事实上无限网格基体不仅包括活泼的桥键, 还包括在热解过程中形成的稳定交联桥键。渗透统计将有限碎片的数目以完整桥和断裂桥之比来确定^[18]。

在用 CPD 模型研究生物质热解过程时可以简单假设热解反应的顺序为: 不稳定桥以速率常数 k_a , 相对较慢地形成活性桥中间体, 它很快就被某一竞争反应消耗了。在其中一个竞争过程中, 活性桥中间体以速率常数 k_b 形成了两个半侧链, 这些侧链仍然连接在各自的芳簇上。当足量的桥键从有限碎片上断裂下来, 并且当其相对分子质量足够低时便被蒸发出去形成油。侧链最终经过键断裂反应形成气体。在另一竞争过程中活性中间体形成稳定的交联桥键即焦油前体, 同时释放出轻质气体。

断裂桥键和气体释放步骤的反应速率方程以 Arrhenius 方程形式给出:

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), i = a, b, \quad (6)$$

$$k_j = A_j \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right), j = c, g, \quad (7)$$

由于竞争过程只与速率常数之比 $\rho = K_b/K_c$ 有关,所以可以合并表示为

$$\rho = k_b/k_c = A_\rho \exp\left(-\frac{E_\rho}{RT}\right), \quad (8)$$

式中: $A_\rho = A_b/A_c$; $E_\rho = E_b - E_c$ 。

3.2 反应动力学求解及结果

CPD 模型中,动力学参数主要是指反应活化能及频率因子,这里动力学的研究主要针对焦油的产生及轻质气体的释放过程。国外学者对生物质组分的动力学参数进行了大量的研究^[19-20],主要采用绝对反应速率理论和改进的 Coats-Redfen 法对三种组分 6 个反应过程中的活化能以及频率因子等动力学参数进行研究^[21],通过计算得到 CPD 模型不稳定桥键断裂和轻质气体生成的动力学参数以及复合速率常数,计算结果见表 5。

表 5 CPD 模型中的动力学参数

动力学参数	描述	单位	纤维素	半纤维素	木质素
E_b	桥键断裂活化能	kcal/mol	55.4	51.5	55.4
A_b	桥键断裂频率因子	s ⁻¹	2.0×10^{16}	5.0×10^{19}	7.0×10^{15}
E_g	气体释放活化能	kcal/mol	61.2	38.2	69
A_g	气体释放频率因子	s ⁻¹	3×10^{15}	3.0×10^{13}	2.3×10^{19}
ρ	复合速率常数	s ⁻¹	100	0.39	1.7

3.3 三种组分的 CPD 模型热解预测

在 CPD 模型中,桥的密度参数是通过网格中所有桥键的总数来归一化的。以时间作为函数,通过活泼键断裂而产生的大小为 n 的有限碎片的质量 $m_{f,n}$ 可由桥密度参数 B 和 p 按下式计算:

$$m_{tar,n} = nm_a + m_b \frac{B(n-1)}{\rho} = \frac{\delta}{2(1-p)} t \frac{m_b}{2}, \quad (9)$$

式中:第一项代表碎片中 n 个簇的相对分子质量;第二项代表活泼桥键的相对分子质量,由 m_b 乘以完整的活泼桥键的分数来计算;第三项是作为气体释放出去的侧链平均相对分子质量,由侧链的分率乘以裂键数 t ,再乘以每个侧链的质量 $m_b/2$ 得到。分离下来的所有碎片总的质量 m_{fin} ,可通过加和各种碎片质量获得。

气体、有限碎片和半焦的质量分数 $f_{gas}(t)$ 、 $f_{tar}(t)$ 和 $f_{char}(t)$ 可由以下公式计算:

$$f_{gas}(t) = \frac{m_{gas}(t)}{m_{total}} = \frac{rg(\delta+1)}{4+2r(1-c_0)(\delta+1)}, \quad (10)$$

$$f_{tar}(t) = \frac{m_{tar}(t)}{m_{total}} = \frac{2}{2+r(1-c_0)(\delta+1)} [\Phi F(p) + r\Omega K(p)], \quad (11)$$

$$f_{char}(t) = 1 - f_{gas}(t) - f_{tar}(t) \quad (12), \quad (12)$$

式中: $r = m_b/m_a$; g 为轻质气体转化率; c_0 为半焦化桥初值; $F(p)$ 为所有有限簇中总的节点分数,而 $K(p)$ 则是其构造的生成函数。因为不稳定桥键和侧链在无限长时间后都会为零,通过反应机理可以得到最终轻质气体转化率 $g(\infty) = 2(1-c_0)$,再利用公式(10),可得到结合 σ 和 c_0 计算方程如下:

$$r = \frac{2f_g(\infty)}{(1-c_0)(\sigma+1)(1-f_g(\infty))}. \quad (13)$$

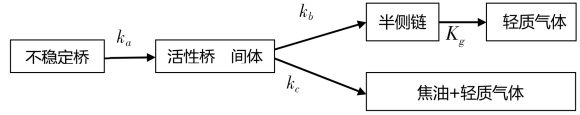


图 2 CPD 模型反应机理

通过上式并结合 CPD 模型输入参数,可以得到纤维素、半纤维素、木质素的半焦化桥初值分别为 0、0.27 和 0.12,这点和 CPD 模型中认为低阶煤热解过程中半焦化桥初值差别较大,导致此原因的主要因素是生物质组分中的脂碳含量相对较高,芳碳次之,而煤中正好与此相反,这一点同样可以从两者完整桥分数截然相反的数值上看出。

假设纤维素、半纤维素、木质素三组样品在升温速率是 20 ℃/min,载 N₂ 流量为 300 ml/min 的条件下进行快速热解,通过 CPD 模型计算得到的预测曲线如图 3。

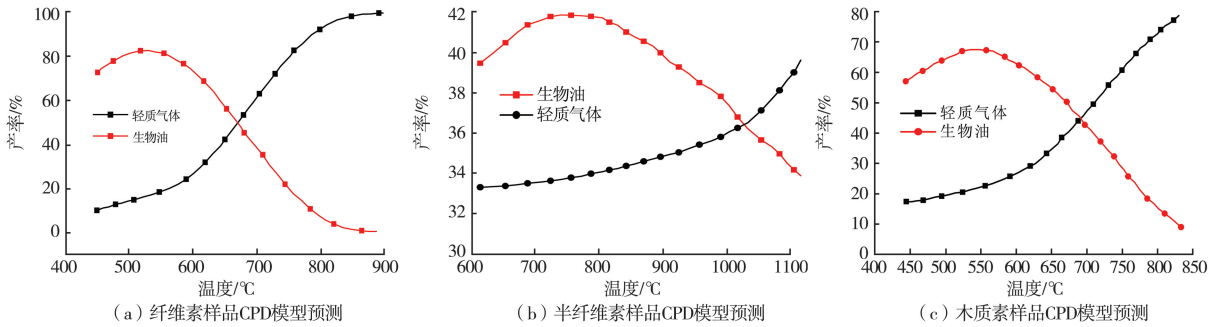


图 3 各组分 CPD 模型预测结果曲线

如图 3 所示,三组分 CPD 模拟热解产生的生物油产量总体上都表现出先升后降的趋势,但是出现峰值的温度各不同。纤维素在 500℃时生物油产量最大,达到 81%;半纤维素在 750℃的生物油产量最大为 41.8%;木质素在 550℃时达到峰值为 66%。在低温区,三组分的热解均属于炭化阶段,挥发份的析出都较慢,随着温度的升高,各组分热裂解反应速率迅速提高,挥发份大量析出,因此生物油的产量增加,当温度进一步升高时,挥发份中不稳定的成分发生二次裂解从而使得生物油的产量下降。

三组分的轻质气体产量随气温的升高均表现出明显的上升趋势,前期各组分产生的轻质气体主要来源于一次热解,随着温度的升高,前期热解产生的生物油发生二次裂解生成大量轻质气体,这是各组分后期轻质气体产量大幅增加主要原因,生物油二次裂解结束,轻质气体的产量也同时不再上升。

3.4 生物质原样的热解模拟

生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,另含有少量的可溶于极性或非极性溶剂的提取物以及不溶酸灰分组成。本文认为生物质的热解可以看成是 3 种主要组分热裂解行为的综合表现。现选取生物质中较为典型的松木屑为研究对象,通过实验得到的松木屑的各组分含量百分比如表 6。

表 6 松木屑中各组分的百分比含量

样品	提取物	纤维素	半纤维素	木质素	不溶酸灰分
松木屑	4.89	52.10	15.36	27.45	0.20

经过松木屑中纤维素、半纤维素、木质素三种主要组分按其各自在松木屑的百分比叠加得到松木屑的热解模拟曲线如图 4,可以看出松木屑的生物油和轻质气体的产生趋势和各组分的生物油及轻质气体生成趋势完全一致。其中半焦的生成曲线是由百分之百减去生物油和轻质气体的百分比总和得到。

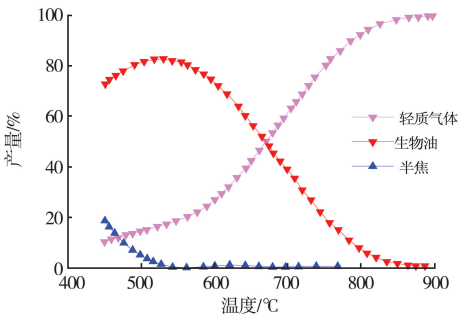


图 4 松木屑热解模拟曲线

4 结 论

(1) 通过¹³C-NMR 分析表明,纤维素脂碳率为 82.41%,芳碳率为 17.59%;半纤维素脂碳率为 71.20%,芳碳率为 2%;木质素脂碳率为 40%,纤维素

脂碳含量最高说明它的成油能力在生物质三组分中最强,半纤维素次之,木质素最差。纤维素和半纤维素化学结构中各官能团分布较集中,木质素中的官能团含量较为平均。

(2)通过分析计算发现,生物质各组分由于脂碳含量偏高,侧链整体偏小,所得到的完整桥分数近似为 0,反应出脂碳在生物质中占有较大优势。

(3)运用 CPD 模型得到了纤维素、半纤维素及木质素热解产物产量曲线,由曲线可知随着温度的升高,纤维素、半纤维素和木质素热解的产物具有相同的变化趋势,轻质气体质量分数不断升高,而生物油质量分数先升后降,且均存在产量最高时最佳温度值。

(4)按照松木屑中纤维素、半纤维素和木质素三组分的含量百分比,将三组分的热解产物进行叠加计算,得到了生物质原样松木屑的热解产物产量曲线图,结果表明,松木屑的生物油和轻质气体的产生趋势和各组分的生物油及轻质气体生成趋势完全一致,说明生物质原样的热解特性主要是由其各组分的热解特性决定的。

参 考 文 献

- [1] 许洁,袁振宏,刘姝娜,等. 中国生物质能源发展现状、障碍与对策[J]. 太阳能学报,2012,33(S1):122-128.
- [2] 王刚,李文,薛钦昭,等. 生物质化学组分在空气和合成气下的热重行为研究[J]. 燃料化学学报,2009,37(2):170-176.
- [3] C. Dong, L. Jin, S. Tao, et al. Xilinguole lignite pyrolysis under methane with or without $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ as catalyst[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 136:112-117.
- [4] L. Jin, X. Zhou, X. He, et al. Integrated coal pyrolysis with methane aromatization over $\text{Mo}/\text{HZSM}-5$ for improving tar yield[J]. Fuel, 2013, 114(4):187-190.
- [5] J. Liu, H. Hu, L. Jin, et al. Integrated coal pyrolysis with CO_2 reforming of methane over Ni/MgO catalyst for improving tar yield[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(4):419-423.
- [6] M. Asadullah, N. S. Ab Rasid, S. A. Kadir, et al. Production and detailed characterization of bio-oil from fast pyrolysis of palm kernel shell [J]. Biomass and Bioenergy, 2013, 59(1):316-324.
- [7] R. He, X. P. Ye, B. C. English, et al. Influence of pyrolysis condition on switchgrass bio-oil yield and physicochemical properties[J]. Biore-source Technology, 2009, 100(21):5305-5311.
- [8] Solomon P R, Hamblen D G, Carangelo, et al. General model of coal devolatilization[J]. Energy&Fuels, 1988, 2(4):405-422.
- [9] Niksa S. Flashchain theory for rapid coal devolatilization kinetics. 1. Formulation[J]. Energy&Fuels, 1991, 5(5):647-665.
- [10] Niksa S. Flashchain theory for rapid coal devolatilization kinetics. 2. Impact of operating conditions[J]. Energy&Fuels, 1991, 5(5):665-673.
- [11] Niksa S. kinetics. coals[J]. Flashchain theory for rapid coal devolatilization3EnergyModeling the behavior of various&Fuels, 1991, 5(5):673-683.
- [12] Grant DM, Pugmire R J, Fletcher T H, et al. Chemical model of coal devolatilization using percolation lattice statistics[J]. Energy&Fuels 1988, 3(2):175-186.
- [13] FletcherTH, KersteinA R, Pugmire R J, et al. Chemical percolation model for devolatilization. 2. Temperature and heating rate effects on product yields[J]. Energy&Fuels 1990, 4(1):54-60.
- [14] FletcherTH. Chemical percolation model fordevolatilization. 3. direct use of ^{13}C NMR data to predicteffects of coal type[J]. Energy and Fuel 1992, 6(4):414-431.
- [15] Jupudi RS, Zamansky V, Fletcher TH. Prediction of light gas composition in coal devolatilization[J]. Energy andFuels 2009, 23(6):3063-3067.
- [16] Tong J, Han X, Wang S, et al. Evaluation of structural characteristics of huadian oil shale kerogen using direct techniques (Solid-state ^{13}C NMR, XPS, FT-IR, and XRD) [J]. Energy&Fuels 2011, 25(25):4006-4013.
- [17] Solum M S, Pugmire R J, Grant D M. ^{13}C solid-stateNMR argonne premium coals[J]. Energy and Fuels 1989, 3(2):187-193.
- [18] 谢克昌. 煤的结构与反应性[M]. 北京:科学出版社,2002.
- [19] Wang Qing, Wang Xiaolei, Sun Baizhong, et al. An experimental study on devolatilization of oil shalepyrolysis under fluidized-bed oxidizing-conditions[J]. OilShale 2010, 27(2):164-178.
- [20] Wang Qing, Zhao Weizhen, Liu Hongpeng, et al. Interactions and kinetic analysis of oil shale semi-cokewith cornstalk during co-combustion [J]. Applied Energy2011, 88(6):2080-2087.
- [21] 王擎,王旭东,贾春霞,等. 采用绝对反应速率理论研究油页岩半焦与玉米秸秆混烧反应机制[J]. 中国电机工程学报 2013, 33(5):28-34.

^{13}C -NMR Characteristics of Biomass Components and CPD Pyrolysis Simulation

Li Shaohua Jia Huan, Che Deyong

(Energy Resource and Power Engineering College, Northeast Electric Power University, Jilin Jilin 132012)

Abstract: The characteristics of the chemical structure of the cellulose, hemicellulose and lignin, three components of biomass, were studied by nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{13}C -NMR). The results reveal that aromatic and aliphatic carbon-carbon ratio in cellulose was significantly higher than those in hemicellulose and lignin, 5.2 : 1, 1.9 : 1 and 1 : 1.2, respectively, which led directly to the difference of the pyrolysis products of the three components. Based on the previous studies, a chemical percolation (CPD) model for biomass devolatilization was established. The chemical structure of each component of biomass was studied by ^{13}C -NMR, and four input parameters of CPD model were obtained. The pyrolysis yield of the three components were predicted. According to the content of each component in pine sawdust, the product yield of pine sawdust pyrolysis was calculated.

Key words: Biomass; Nuclear magnetic resonance; Cellulose; hemicellulose; Lignin; Chemical structure; Pyrolysis simulation of CPD