

УДК 541.124:662.7

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА БИОМАССЫ СОРГО НА ОСНОВЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

© 2021 г. С. Г. Заварухин^{a, b, *}, В. А. Яковлев^a

^aФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

^bФГБОУ ВО Новосибирский государственный технический университет, просп. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

*e-mail: zsg@catalysis.ru

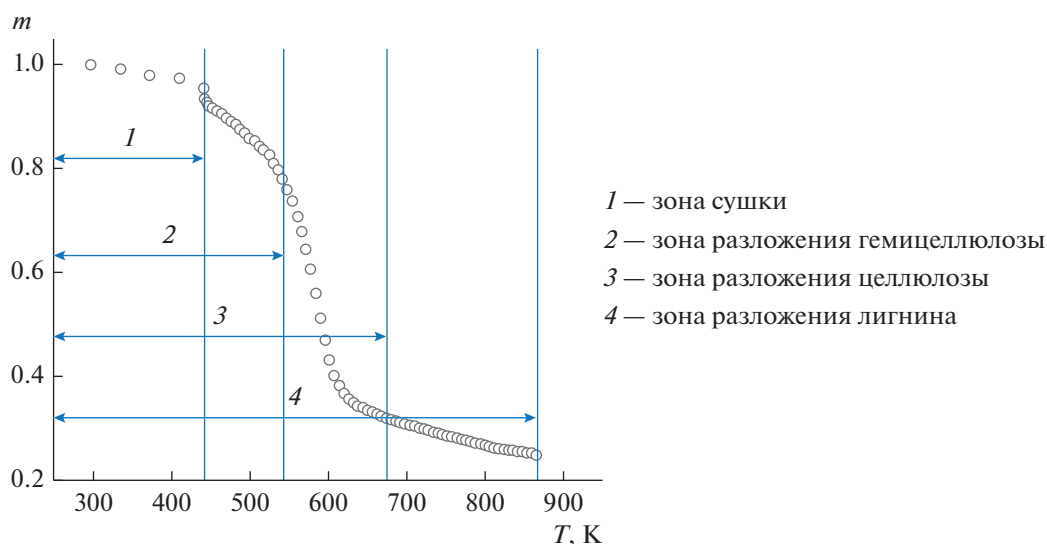
Поступила в редакцию 06.04.2021 г.

После доработки 02.06.2021 г.

Принята к публикации 03.06.2021 г.

Методом термогравиметрии (ТГ) получены экспериментальные данные по пиролизу биомассы сорго в инертной атмосфере при скорости нагрева 3 К/мин. Проведено математическое моделирование процесса на основе трехкомпонентной кинетической модели. Согласно модели, биомасса представляется суммой трех компонент – гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина, пиролиз которых протекает по независимым параллельным реакциям первого порядка. Для определения кинетических параметров модели предложена поэтапная методика обработки экспериментальных данных, основанная на различии температурных диапазонов пиролиза гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. Выделяя и обрабатывая соответствующие фрагменты данных ТГ, последовательно были определены кинетические параметры сначала лигнина, потом целлюлозы и затем гемицеллюлозы. Энергии активации пиролиза компонент биомассы были равны: для лигнина – 25 кДж/моль, целлюлозы – 105 кДж/моль и гемицеллюлозы – 30 кДж/моль. Расхождение между экспериментальными и расчетными данными ТГ в диапазоне температур выше 440 К составило 0.6%.

Графический реферат



Ключевые слова: неизотермический пиролиз, биомасса сорго, трехкомпонентная кинетическая модель, математическое моделирование

DOI: 10.31857/S0453881121050130

ВВЕДЕНИЕ

Пиролиз биомассы рассматривается как один из способов получения альтернативных видов

топлив – жидкого (бионефть), твердого (углистый остаток) и газообразного [1]. В качестве сырья для производства биотоплива опробованы бо-

Таблица 1. Результаты элементного анализа биомассы сорго

Элемент	%
C	46.2
H	6.2
N	1.4
O*	46.2

* Рассчитано по разности.

лее сотни различных видов биомассы [2]. Для ряда видов биомассы изучали кинетику пиролиза, используя как изотермические опыты, так и опыты с динамическим режимом по температуре, в частности, с линейной зависимостью температуры от времени [3–24]. В экспериментах измеряли динамику изменения массы образца со временем (методы ТГ и ДТГ), а в более полных исследованиях – состав газовой фазы [3, 22].

При построении кинетических моделей применяли несколько подходов. В ряде работ процесс моделировали одной реакцией со сложной кинетикой. После подбора функции, описывающей скорость реакции, определяли энергию активации и предэкспоненциальный множитель (метод Коутса–Редферна) [10, 14, 19, 20]. Другой подход основывался на представлении, что основные компоненты биомассы – гемицеллюлоза, целлюлоза и лигнин – пиролизуются независимо друг от друга по реакциям первого порядка. Модель трех независимых параллельных реакций первого порядка успешно применялась для описания кинетики пиролиза ряда видов биомассы и отходов [3, 4, 6, 8, 9, 11–13, 15, 22]. Развитие и обобщение данной модели проводили в направлении увеличения числа компонент и реакций и изменения порядков реакций [13, 16–18, 21]. В ряде работ для построения кинетических моделей использовали многостадийные механизмы и учитывали вторичные реакции разложения продуктов [5, 7, 23–25]. Обзор существующих кинетических схем и моделей приводится в [26–28].

После формулировки кинетической модели ее параметры определяют из сравнения экспери-

ментальных и расчетных данных, решая так называемую обратную задачу химической кинетики [29]. Как правило, при этом применяют метод наименьших квадратов. При минимизации целевой функции важно задавать начальное приближение как можно ближе к решению и свести число параметров к минимуму. Трехкомпонентная кинетическая модель характеризуется девятью параметрами. В настоящей работе предлагается метод, позволяющий последовательно определять кинетические параметры за три шага, на каждом шаге по три параметра. Такой подход проще, чем нахождение минимума целевой функции одновременно по всем параметрам.

Поэтапный метод нахождения кинетических параметров применен для обработки данных по пиролизу биомассы сорго, полученных в динамическом режиме по температуре. Сорго выбрано как один из перспективных источников биомассы. Ранее пиролиз биомассы сорго рассматривали в работах [25, 30]. В [30] исследовали выход пиролизной жидкости в зависимости от температуры и времени пиролиза, а в [25] была предложена многостадийная кинетическая модель для изотермического пиролиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы биомассы сорго были предоставлены ассоциацией EUBIA (Belgium Бельгия) в виде пеллет, представляющих собой цилиндрические гранулы диаметром 6 мм и длиной от 1 до нескольких см. Пеллеты были размолоты в мельнице, в экспериментах использовали фракцию 125–160 мкм. Элементный анализ биомассы сорго был выполнен с помощью CHNS-анализатора EA-3000 (“NEKAtech GmbH”, Германия) в Новосибирском институте органической химии СО РАН. Результаты анализа приведены в табл. 1. Влажность определяли путем сушки образца до постоянной массы при температуре 105°C в течение 4 ч (ГОСТ 24027.2-80), зольность – путем прокалывания образца в муфельной печи до постоянной массы при температуре 580°C в течение 3.5 ч (ГОСТ 11022-95). Влажность образца составила 4.6%, зольность – 4.4%.

Пиролиз проводили в кварцевом реакторе в атмосфере аргона. Расход аргона составлял 20 л/ч. Реактор был оснащен весами Мак-Бена, что позволяло измерять массу образца в зависимости от времени. Внутри реактора размещалась кварцевая корзинка, подвешенная с помощью нити к калиброванной кварцевой пружине. Коэффициент растяжения пружины равнялся 0.146 мм/мг. Растяжение пружины фиксировали с помощью катетометра с точностью 0.03 мм. Точность измерения веса образца составляла 0.2 мг.

Список обозначений и сокращений: ТГ – термогравиметрия; m – масса образца; t – время, мин; q – скорость нагрева, К/мин; T – температура, К; T_n – начальная температура в эксперименте, К; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К); r – углистый остаток при полном пиролизе образца; δ – критерий различия между расчетными и экспериментальными данными; j – номер экспериментальной точки; $m_{\text{экс } j}$ и $m_{\text{расч } j}$ – экспериментальная и расчетная масса образца в j -ой экспериментальной точке; i – номер компонента; для i -го компонента: m_i – масса; $T_{\text{ик}}$ – температура окончания пиролиза, К; k_i – константа скорости реакции, мин^{-1} ; A_i – предэкспоненциальный множитель, мин^{-1} ; E_i – энергия активации, Дж/моль; r_i – углистый остаток при полном пиролизе, g_i – изменяемая масса, s_i – вспомогательная величина.

Навеску образца весом 50 мг в начале эксперимента выдерживали в течение 15 мин в токе аргона при комнатной температуре и затем включали нагрев. Пиролиз проводили в динамическом режиме по температуре со следующими параметрами: при температуре до 170°C скорость нагрева была около 20°C/мин, при температуре выше 170°C – 3°C/мин. Эксперимент прекращали при достижении температуры в реакторе 600°C. В процессе эксперимента снимали зависимости массы образца и температуры от времени с интервалом 2 мин. По полученным данным строили кривую потери массы образца (ТГ) и дифференциальную кривую скорости изменения массы (ДТГ). Кривые ТГ и ДТГ нормировали исходной массой образца, чтобы отнормированная масса образца в начальный момент времени была равна единице. Ниже в тексте под массой образца подразумевается его отнормированная масса.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Для описания экспериментальных данных по пиролизу биомассы сорго в неизотермическом режиме использовали трехкомпонентную модель, согласно которой биомасса состоит из трех компонент – гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина, и пиролиз каждого компонента протекает по независимой реакции первого порядка.

Масса пиролизуемого образца m является суммой масс влаги, гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина

$$m = \sum_{i=0}^3 m_i, \quad (1)$$

где i – номер компонента (0 – влага, 1 – гемицеллюлоза, 2 – целлюлоза, 3 – лигнин), m_i – масса i -го компонента.

Изменения массы гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина ($i = 1, 2, 3$) со временем описываются уравнениями

$$\frac{dm_i}{dt} = -k_i(m_i - r_i), \quad (2)$$

где t – время, k_i – константа скорости реакции пиролиза i -ой компоненты, r_i – масса i -го компонента (углистый остаток) после полного пиролиза образца. Предполагается, что величины r_i являются константами и не зависят от температуры. Данное предположение является приближенным, т. к. в общем случае r_i зависят от температурного режима, в частности, от скорости нагрева. Однако в случае медленного пиролиза можно принять это допущение, что подтверждается удивительно точным описанием экспериментальных данных на основе этой модели. Динамику потери влаги образцом в настоящей работе не рассматривали.

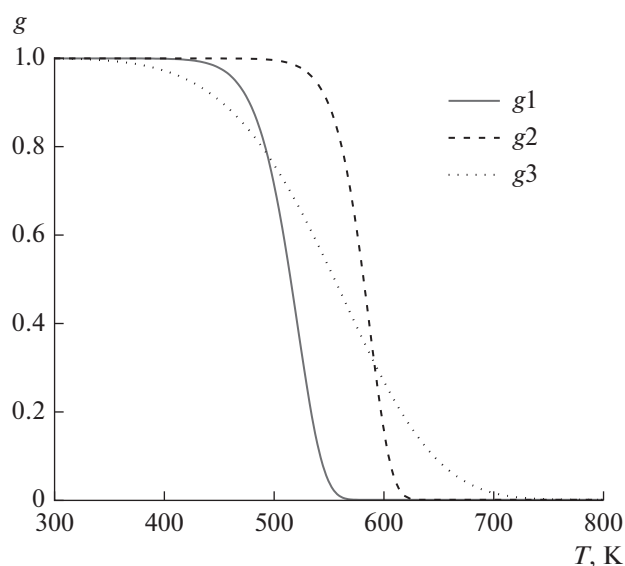


Рис. 1. Зависимости величин g_i от температуры.

Константа скорости каждой реакции представляется в аррениусовской форме

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right),$$

где A_i и E_i – предэкспоненциальный множитель и энергия активации i -ой реакции, R – газовая постоянная, T – температура.

Для удобства описания процесса пиролиза и обработки экспериментальных данных были введены дополнительные величины: r – углистый остаток после полного пиролиза образца и g_i – изменяемая масса i -го компонента, для которых выполняются следующие соотношения

$$r = \sum_{i=1}^3 r_i,$$

$$g_i = m_i - r_i.$$

С использованием введенных величин выражение (1) и уравнения (2) записываются в виде

$$m = m_0 + r + \sum_{i=1}^3 g_i, \quad (3)$$

$$\frac{dg_i}{dt} = -k_i g_i. \quad (4)$$

Для условий динамического эксперимента по температуре при постоянной скорости нагрева ($T = T_n + qt$, где T_n – температура начала нагрева, q – скорость нагрева) зависимость величин g_i для гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина от температуры подчиняются уравнениям

Таблица 2. Характерные кинетические параметры пиролиза гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина [15] и рассчитанные значения температур окончания пиролиза этих компонент при скорости нагрева 3 К/мин

Компонент	$A_i, \text{мин}^{-1}$	$E_i, \text{кДж/моль}$	$T_{ик}, \text{К}$
Гемицеллюлоза	4.2×10^8	95.1	560
Целлюлоза	1.2×10^{12}	145.1	620
Лигнин	2.5×10^1	30.8	720

$$\frac{dg_i}{dT} = -\frac{A_i}{q} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) g_i. \quad (5)$$

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ

На основании литературных данных о кинетических параметрах пиролиза гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина [15] был проведен предварительный анализ процесса пиролиза этих компонент применительно к условиям проведенных экспериментов ($q = 3 \text{ К/мин}$). Из работы [15] были взяты характерные кинетические параметры E_i и A_i пиролиза гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина (хлопок, размер частиц 250 мкм) и на основе численного решения уравнений (5) определены температуры окончания пиролиза каждого компонента $T_{ик}$. Уравнения с начальными условиями $g_i = 1$ при $T = 300 \text{ К}$ решали методом Рунге–Кутты с переменным шагом с использованием програм-

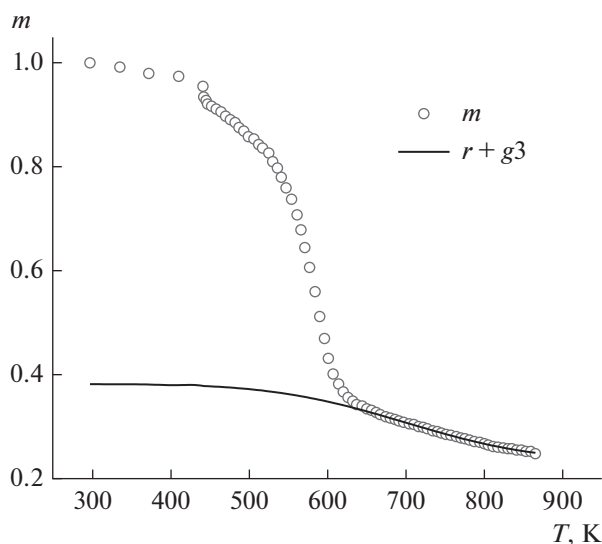


Рис. 2. Экспериментальная зависимость массы образца m и расчетная зависимость величины $r + g_3$ от температуры.

мы Mathcad. На рис. 1 представлены зависимости величин g_i от температуры.

Из рис. 1 видно, что температуры окончания пиролиза каждого компонента не совпадают, $T_{1к} = 560 \text{ К}$ (гемицеллюлоза), $T_{2к} = 620 \text{ К}$ (целлюлоза), $T_{3к} = 720 \text{ К}$ (лигнин). Это позволяет последовательно, обрабатывая соответствующие фрагменты ТГ, определять кинетические параметры сначала лигнина, потом целлюлозы и затем гемицеллюлозы.

В табл. 2 приведены значения кинетических параметров, используемых в численном моделировании, и рассчитанные температуры окончания пиролиза каждого компонента.

Алгоритм обработки экспериментальных данных сорго состоял в следующем.

При температуре выше $T_{2к}$ (температура окончания пиролиза целлюлозы) изменение массы образца происходит только за счет лигнина, т. к. влага испарилась, а массы пиролизованных гемицеллюлозы и целлюлозы уже не меняются.

$$m = r_1 + r_1 + m_3 = r + g_3.$$

В этом температурном диапазоне изменение массы образца описывается уравнением

$$\begin{aligned} \frac{dm}{dT} = \frac{dg_3}{dT} &= -\frac{A_3}{q} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) g_3 = \\ &= -\frac{A_3}{q} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) (m - r). \end{aligned} \quad (6)$$

Сравнивая экспериментальные данные по массе образца в диапазоне $T > T_{2к}$ с расчетными данными, полученными путем численного решения уравнения (6), определяли кинетические параметры лигнина A_3 , E_3 и углистый остаток r методом наименьших квадратов. При этом минимизировали следующую функцию

$$F(A_3, E_3, r) = \sum_j (m_{\text{exp}j} - m_{\text{calc}j})^2, \quad (7)$$

где j – номер точки в экспериментальных данных зависимости массы образца от температуры в диапазоне $T > T_{2к}$, $m_{\text{exp}j}$ и $m_{\text{calc}j}$ – экспериментальные и расчетные массы образца соответственно. Минимум функции искали с помощью функции Minimize программы Mathcad, использующей метод сопряженных градиентов.

Интегрируя уравнение (6) с найденными параметрами A_3 , E_3 и r в обратном направлении по температуре от $T_{2к}$ до начальной температуры T_n , равной 443 К, определяли, как меняется величина $r + g_3$ во всем диапазоне по температуре. В частности, в начальный момент времени эта величина равна $r + g_3(T_n)$. Вычитая из нее r , находили параметр $g_3(T_n)$, равный изменению массы лигнина при полном пиролизе. На рис. 2 показана

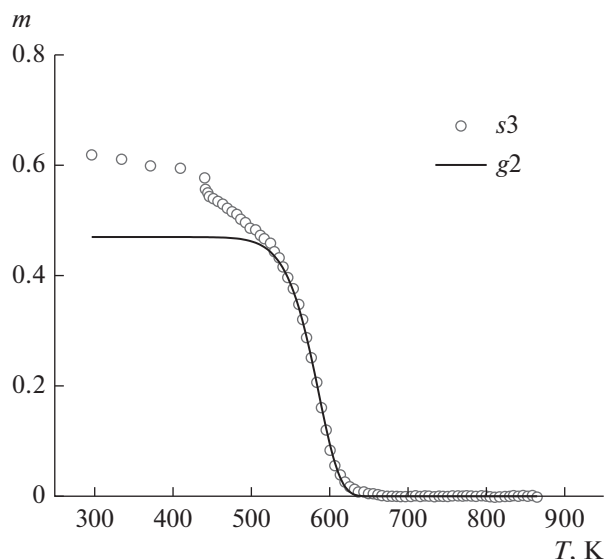


Рис. 3. Экспериментальная зависимость величины s_3 и расчетная зависимость величины g_2 от температуры.

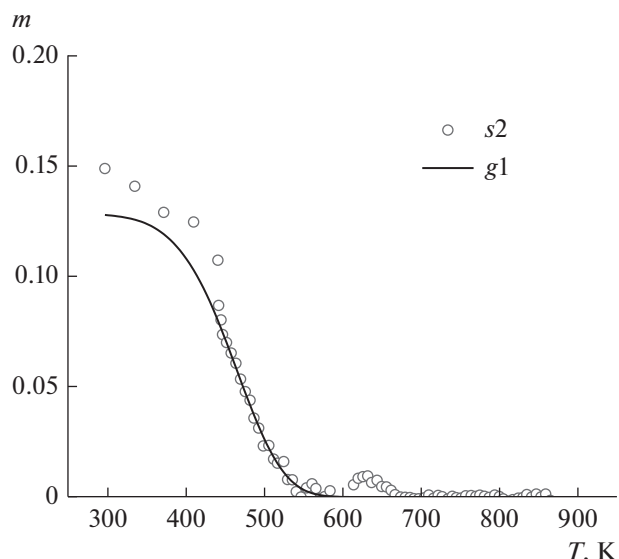


Рис. 4. Экспериментальная зависимость величины s_2 и расчетная зависимость величины g_1 от температуры.

ны экспериментальная зависимость массы образца $m(T)$ и расчетная зависимость величины $r + g_3$ от температуры.

Если из экспериментальных данных зависимости массы образца от температуры $m(T)$ (3) вычесть величину $r + g_3$, то получается остаток s_3 , в который лигнин уже не входит

$$s_3 = m - r - g_3 = m_0 + g_1 + g_2. \quad (8)$$

При температуре выше $T_{1к}$ (конец пиролиза гемицеллюлозы) величина s_3 совпадает с g_2 , т. к. в этом диапазоне влаги нет, $m_0 = 0$ и $g_1 = 0$. Поэтому уравнение для s_3 совпадает с уравнением для g_2

$$\frac{dg_2}{dT} = -\frac{A_2}{q} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) g_2. \quad (9)$$

Аналогично, сравнивая экспериментальные зависимости величины s_3 от температуры в диапазоне $T > T_{1к}$ с расчетными данными, полученными путем численного решения уравнения (9), находили кинетические параметры целлюлозы A_2 и E_2 . Далее, интегрируя уравнение (9) в обратном направлении по температуре от $T_{1к}$ до T_n , определяли, как меняется величина g_2 во всем диапазоне по температуре. В частности, по ее значению в начальный момент времени находили параметр $g_2(T_n)$, равный изменению массы целлюлозы при полном пиролизе. На рис. 3 показаны экспериментальная зависимость величины s_3 и расчетная зависимость величины g_2 от температуры.

Вычитая из s_3 величину g_2 , получаем остаток $s_2 = m_0 + g_1$, в который входят только влага и геми-

целлюлоза. Обозначим температуру окончания сушки образца $T_{0к}$, которая составляет около 450 К. При $T > T_{0к}$ остаток s_2 совпадает с величиной g_1 и его изменение описывается уравнением

$$\frac{dg_1}{dT} = -\frac{A_1}{q} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) g_1. \quad (10)$$

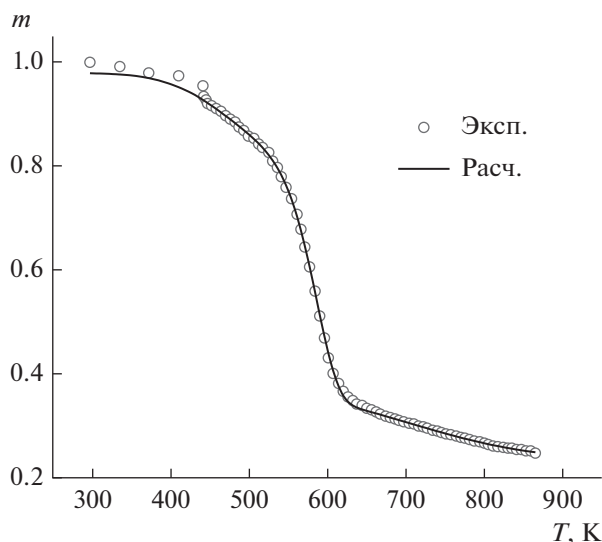
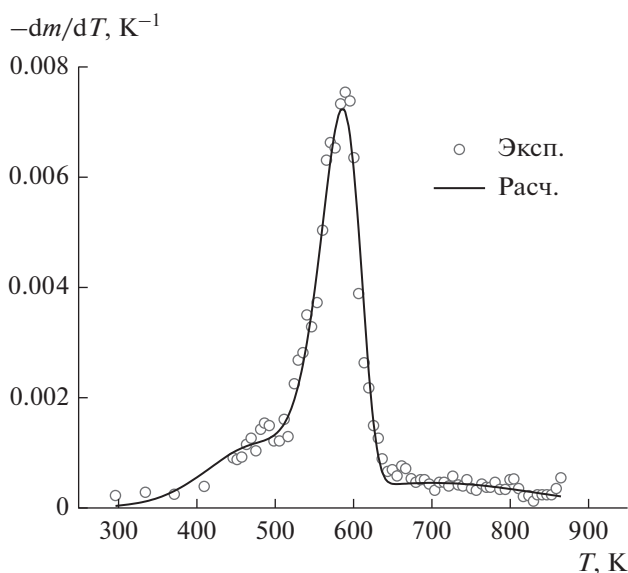
Из сравнения экспериментальных данных в диапазоне $T > T_{0к}$ величины s_2 с расчетными данными, полученными путем численного решения уравнения (10), находили кинетические параметры гемицеллюлозы A_1 и E_1 . Интегрируя уравнение (10) в диапазоне $T_{0к}$ до T_n , определяли, как меняется величина g_1 во всем диапазоне по температуре и ее значение $g_1(T_n)$, равное изменению массы гемицеллюлозы при полном пиролизе. На рис. 4 показаны экспериментальная зависимость величины s_2 и расчетная зависимость величины g_1 от температуры.

Если из остатка s_2 вычесть величину g_1 , то получим остаток s_1 , в который входит только влага. По значению остатка s_1 при начальной температуре находили расчетное влагосодержание исходного образца.

Таким образом, обработка экспериментальных данных по данной методике позволяет вычислять кинетические параметры A_i , E_i пиролиза трех компонент—лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы, входящих в состав биомассы сорго, изменяемые массы компонент в начальный момент $g_i(T_n)$, массу углистого остатка всего образца при

Таблица 3. Значения параметров модели

Компонент	A_i , мин ⁻¹	E_i , кДж/моль	$g_i(T_H)$	T_{ik} , К
Гемицеллюлоза	1.254×10^2	30.27	0.128	547
Целлюлоза	2.587×10^8	105.2	0.470	674
Лигнин	1.459	25.42	0.146	865

**Рис. 5.** Сравнение расчетных (линия) и экспериментальных (точки) данных зависимости массы образца от температуры.**Рис. 6.** Сравнение расчетных (линия) и экспериментальных (точки) данных зависимости производной массы образца по температуре от температуры.

полном пиролизе, а также расчетное влагосодержание исходного образца.

После определения всех параметров и расчета зависимости массы образца от времени различие между экспериментальными и расчетными данными оценивали с помощью следующего критерия:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_j (m_{\text{exp}j} - m_{\text{calc}j})^2}{\sum_j m_{\text{exp}j}^2}} \times 100, \quad (11)$$

где суммы взяты по экспериментальным точкам с температурой выше 450 К, при которой считалось, что влага уже испарилась.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные ТГ по пиролизу биомассы сорго были обработаны по предложенной выше методике. Было получено: углистый остаток после полного пиролиза образца r равен 0.235, влажность исходного образца – 0.021. Значения параметров A_i , E_i , $g_i(T_H)$ и T_{ik} приведены в табл. 3.

С использованием полученных значений параметров модели была рассчитана зависимость массы образца от температуры на основе зависимости (3) и уравнений (5). На рис. 5 приводится сравнение расчетных и экспериментальных данных. Расхождение между ними наблюдается в диапазоне температур ниже 440 К, в котором происходит сушка образца от влаги. Различие между измеренной влажностью (4.6%) и расчетной (2.1%), по-видимому, связано с частичным разложением лигнина при температуре ниже 440 К.

Для диапазона температур выше 440 К значение критерия δ (11) составляет 0.6%.

На рис. 6 приводится сравнение расчетных и экспериментальных данных ДТГ ($-dm/dT$).

Сравнивая энергии активации компонент (табл. 3) с аналогичными характерными энергиями из [15] (табл. 2), можно заметить, что в настоящей работе они ниже для гемицеллюлозы и целлюлозы. По-видимому, это объясняется наличием в образцах сорго микропримесей соединений К, Na, Fe и Са, выступающих в роли катализаторов пиролиза лигноцеллюлозного сырья. О влиянии минеральных микропримесей в качестве катализаторов на процесс пиролиза сообщалось в [6, 31]. Возможно, также на процесс пиролиза компонент биомассы накладывается вторичная реакция пиролиза углистого остатка с низкой энергией активации, что приводит к уменьшению наблюдаемой энергии активации пиролиза компонент.

Предложенная методика определения параметров трехкомпонентной модели может быть полезной при обработке данных по неизотермическому пиролизу других видов биомассы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены экспериментальные данные по пиролизу биомассы сорго в инертной атмосфере для динамического режима по температуре при скорости нагрева 3 К/мин с использованием метода ТГ. Проведено математическое моделирование процесса на основе трехкомпонентной кинетической модели. Согласно модели, биомасса представляется суммой трех компонент – гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина, пиролиз которых протекает по независимым параллельным реакциям первого порядка. Для определения кинетических параметров модели предложена методика обработки экспериментальных данных, основанная на различии температурных диапазонов пиролиза гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. Выделяя и обрабатывая соответствующие фрагменты данных ТГ, последовательно определяли кинетические параметры сначала лигнина, потом целлюлозы и затем гемицеллюлозы. Энергии активации пиролиза компонент биомассы составили: для лигнина – 25 кДж/моль, целлюлозы – 105 кДж/моль и гемицеллюлозы – 30 кДж/моль. Предложенная методика позволяет определять также расчетное влагосодержание образца, углистый остаток и изменение масс компонент при полном пиролизе. Расхождение между экспериментальными и расчетными данными ТГ в диапазоне температур выше 440 К составило 0.6%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (проект № 0239-2021-0005).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Biomass Conversion Processes for Energy and Fuels*. Edited by S.S. Sofer and O.R. Zaborsky. Plenum Press, N.Y. and London, 1981. P. 420.
2. *Yaman S.* // *Energy Convers. Manage.* 2004. V. 45. P. 651.
3. *Gonzalez J.F., Encinar J.M., Canito J.L., Sabio E., Chacon M.J.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2003. V. 67. P. 165.

4. *Caballero J.A., Conesa J.A., Font R., Marcilla A.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1997. V. 42. P. 159.
5. *Miller R.S., Bellan J.* // *Combust. Sci. Technol.* 1997. V. 126. P. 97.
6. *Teng H., Wei Y.C.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. V. 37. P. 3806.
7. *Lanzetta M., Di Blasi C.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1998. V. 44. P. 181.
8. *Orfao J.J.M., Antunes F.J.A., Figueiredo J.L.* // *Fuel*. 1999. V. 78. P. 349.
9. *Helsen L., Van den Bulck E.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2000. V. 53. P. 51.
10. *Guo J., Lua A.C.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2000. V. 59. P. 763.
11. *Sorum L., Gronli M.G., Hustad J.E.* // *Fuel*. 2001. V. 80. P. 1217.
12. *Garcia-Perez M., Chaala A., Yang J., Roy C.* // *Fuel*. 2001. V. 80. P. 1245.
13. *Gronli M.G., Varhegyi G., Di Blasi C.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. V. 41. P. 4201.
14. *Vlaev L.T., Markovska I.G., Lyubchev L.A.* // *Thermochim. Acta*. 2003. V. 406. P. 1.
15. *Vamvuka D., Karakas E., Kastanaki E., Grammelis P.* // *Fuel*. 2003. V. 82. P. 1949.
16. *Manya J.J., Velo E., Puigjaner L.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. P. 434.
17. *Gomez C.J., Manya J.J., Velo E., Puigjaner L.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43. P. 901.
18. *Meszaros E., Varhegyi G., Jakab E., Marosvolgyi B.* // *Energy Fuels*. 2004. V. 18. P. 497.
19. *Capart R., Khesami L., Burnham A.K.* // *Thermochim. Acta*. 2004. V. 417. P. 79.
20. *Фетусова О.Ю., Микова Н.М., Таран О.П.* // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. № 6. С. 804.
21. *Gomez C.J., Varhegyi G., Puigjaner L.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. P. 6650.
22. *Radmanesh R., Courbariaux Y., Chaouki J., Guy C.* // *Fuel*. 2006. V. 85. P. 1211.
23. *Molto J., Font R., Conesa J.A., Martin-Gullon I.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2006. V. 76. P. 124.
24. *Miranda R., Sosa Blanco C., Bustos-Martinez D., Vasile C.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2007. V. 80. P. 489.
25. *Заварухин С.Г., Стрельцов И.А., Яковлев В.А.* // *Кинетика и катализ*. 2011. Т. 52. № 4. С. 510.
26. *Conesa J.A., Marcilla A., Caballero J.A., Font R.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2001. V. 58–59. P. 617.
27. *Di Blasi C.* // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2008. V. 34. P. 47.
28. *Sharma A., Pareek V., Zhang D.* // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2015. V. 50. P. 1081.
29. *Кольцов Н.И.* // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. № 6. С. 783.
30. *Piskorz J., Majerski P., Radlein D., Scott D.S., Bridgewater A.V.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1998. V. 46. P. 15.
31. *Antal M.J., Varhegyi G.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34. P. 703.

Mathematical Modeling of Non-Isothermal Pyrolysis of Sorgho Biomass Based on a Three-Component Kinetic Model

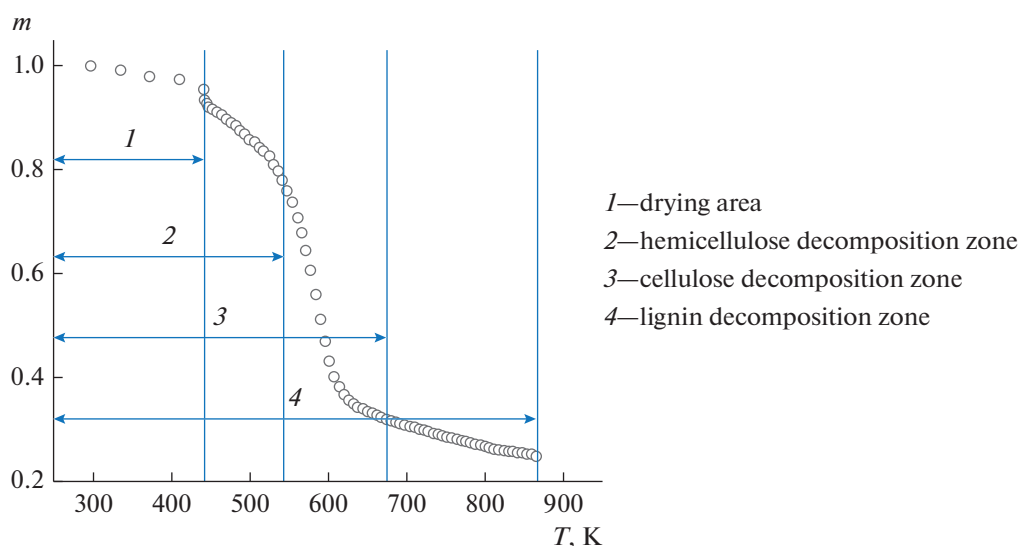
S. G. Zavarukhin^{1,2,*} and V. A. Yakovlev¹

¹*Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, 630073 Russia*

**e-mail: zsg@catalysis.ru*

The TGA method was used to obtain experimental data on the pyrolysis of sorghum biomass in an inert atmosphere at a heating rate of 3 K/min. Mathematical modeling of the process is carried out on the basis of a three-component kinetic model. According to the model, biomass is represented by the sum of three components – hemicellulose, cellulose and lignin, the pyrolysis of which proceeds according to independent parallel first-order reactions. To determine the kinetic parameters of the model, a step-by-step procedure for processing experimental data is proposed, based on the difference in temperature ranges for pyrolysis of hemicellulose, cellulose, and lignin. By isolating and processing the corresponding fragments of TGA data, the kinetic parameters of first lignin, then cellulose, and then hemicellulose were determined. The activation energies for pyrolysis of the biomass components were: for lignin – 25 kJ/mol, cellulose – 105 kJ/mol, and hemicellulose – 30 kJ/mol. The discrepancy between the experimental and calculated TGA data in the temperature range above 440 K was 0.6%.



Keywords: non-isothermal pyrolysis, sorghum biomass, three-component kinetic model, mathematical modeling