

几种不同生物质的快速热解

刘运权, 龙敏南

(厦门大学能源研究院, 福建 厦门 361005)

摘 要: 在一流化床连续热解装置中(生物质处理能力 1 kg/h), 对松树、杨树、芒草、和甜高粱等几种典型的生物质进行了快速热解研究。考察了热解温度、停留时间、进料颗粒大小等对生物油产率与组成的影响, 获得了这几种生物质的最佳热解工艺条件。研究表明, 在相同的操作条件下, 木质类生物质具有相对较高的生物油产率; 而芒草和甜高粱等草本类生物质由于含灰分较多, 热解后所得固体产物——生物焦的产率较高, 但生物油的产率相对较低, 不过其生物油组成中含氧量也相对较低。

关键词: 生物质; 热解; 生物油; 木质纤维素

生物质能源作为一种可替代能源, 目前越来越受到重视。生物质是指各种天然生成的和衍生出来的物质, 比如木质类和杂草类植物、木材废料、蔗渣、各种农林残余物、废纸、城市固体废弃物、锯木屑、杂草、食品加工产生的废料、动物排泄物、水生植物和藻类等。最古老的生物质利用方法是将其直接燃烧, 以产生热量。但是, 由于生物质中一般含有较高的水分, 导致其燃烧速率不稳定, 故直接燃烧法目前已不常用。

除了直接燃烧外, 目前利用生物质能量的方法主要有生物化学法和热化学法两大类^[1]。生物化学法是将生物质通过微生物的作用(比如酶解和发酵)转化为酒精或其它含氧化合物; 而热化学法则包括热解、液化、气化、超临界流体萃取等多种方法。目前, 热解和气化是热化学法中最常用的两种转化方法, 其中热解是将生物质在无氧的条件下加热到一定温度, 使其快速分解转化为液体的过程, 由于该过程涉及自由基的形成等一系列复杂的反应, 故其产物也较复杂。而气化也是在加热条件下将生物质进行分解的过程, 不过, 气化所需的反应温度要比热解高, 同时气化过程一般需要加入少量的氧气(或空气)以及一定量的蒸汽来进行。气化的主要产物为气体(以 H_2 和 CO 为主), 并伴有少量的固体产物(生物焦)生成。研究表明^[2], 对于生物质的热化学转化, 如果目标是欲获得尽可能多的液体, 则宜选择较低的温度、快的加热速率和较短的停留时间; 如果欲获得更多的焦炭, 则宜选择低温、低加热速率和较长的停留时间; 如果目的产物是气体, 则宜选择较高的温度、低加热速率和较长的停留时间。

为了加速我国生物质能源的利用与发展, 开发具有实用价值的生物质转化与利用技术, 特别是满足福建省以及整个海西经济区对生物质能源利用的需要, 厦门大学能源研究院于最近开发了一套处理能力为约 1 kg/h 实验室小型流化床连续快速热解装置。本文报道的便是采用该实验装置对松树、杨树、芒草、和甜高粱等几种典型的生物质进行快速热解的研究结果。之所以选择对生物质进行热解研究, 我们认为, 热解相对来说是一较简单的过程, 且属于非能源密集型过程(所需的外部能量相对较少)。而热解所得的产物却是高能量密度的液体(称为生物油或热解油)和高能量密度的固体(称为生物焦或焦炭), 与生物质原料本身比较起来, 更便于运输和储存。故热解是一条非常有前途的生物质能源利用途径, 值得进一步研究与开发。

1 实验部分

1.1 实验装置与流程

本实验所采用的热解装置如图 1 所示, 主要由流化床反应器、加热保温系统、进料系统、旋风分离器、激冷塔、冰浴冷凝器等部件组成。这是一套可以连续运行的热解反应系统, 其生物质的处理能力约为 1 kg/h。其中, 反应器为一的鼓泡式流化床, 内置一定量的沙子(用于将生物质快速加热)。操作时采用氮气作为载气将沙子流态化起来。氮气先经过电预热器加热到一定的温度, 然后再进入反应器将沙子预热。进料系统由生物质储槽和螺杆进料器两部分组成。

工艺流程如下: 生物质经计量后由螺杆进料器送入反应器中与事先预热到一定温度的氮气和沙子

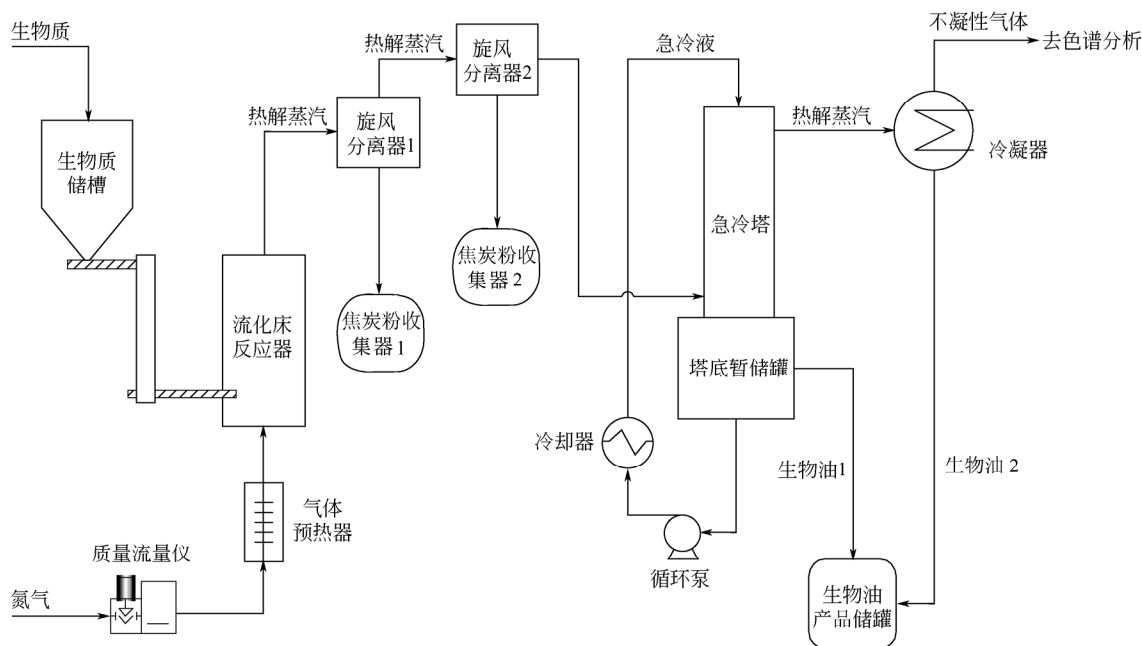


图1 1 kg/h 流化床热解装置工艺流程

进行混合，生物质被快速加热分解。热解蒸汽从反应器中出来，先经过旋风分离器以除去其中的固体物质（生物焦或称为焦炭），然后再进入激冷塔进行快速冷却。在激冷塔内，热解蒸汽中的部分可凝性气体被冷却下来，获得生物油1。余下的蒸汽再进入冰浴冷凝器进一步冷却，其中的可凝性气体被冷凝下来，获得生物油2。经过以上两级冷凝以后，从冷凝器中出来的已基本上是不凝性气体，被送入气相色谱（GC）进行组成分析。操作时根据气相色谱的连续在线分析确定系统是否进入稳定状态；同时，也根据反应器和装置中的多处热点偶和压力传感器监视反应温度和压力的变化，进行实时控制。热解所得的主要产物—液体生物油（Bio-Oil）被收集在一个较大的储罐中；固体产物——生物焦（Biochar）或焦炭则收集在两个大小不一的金属罐中。反应结束后分别对生物油和生物焦进行取样分析，以确定其组成与特性；并进行称量，以确定其产率和对物料平衡进行校验。

1.2 原料准备与组成分析

本实验选择了松树、杨树、芒草和甜高粱等四种生物质进行热解研究，以考察它们的热解特点和装置的适用性。之所以选择这四种不同的生物质是因为它们分别代表了软木、硬木、杂草、和农作物等四种典型的物料。实验前，所有的生物质均干燥至一定的湿度（通常要求<10%），并切碎至一定的

尺寸（呈木屑状）待用。对每一种生物质，我们分别准备了三种不同的颗粒尺寸（1.5 mm，3.2 mm，5.0 mm）供热解使用。热解前，采用元素分析仪和其它仪器对生物质进行了组成测定与分析。表1是元素分析的结果，表2是其化学组成分析。

1.3 产品分析与测试方法

实验所得的生物油（Bio-Oil）采用气相色谱-质谱（GC-MS）联用仪进行分析，以测定其中各主要成分的含量；生物油中的水分含量采用费雪（Fisher）水分分析仪进行测定；元素组成则采用CHNO元素分析仪进行分析。金属离子含量采用ICP进行分析。

表1 生物质原料的元素和工业分析

组成/%	松树	杨树	芒草	甜高粱
C	47.7	44.8	42.9	41.5
H	5.81	5.68	5.34	5.33
N	0.13	0.11	0.32	0.44
O	40.8	41.6	38.4	39.7
S	<0.05	<0.05	0.07	0.06
灰分/%	0.27	0.88	6.9	5.21
湿度/%	5.2	6.9	6.1	7.7
容积密度/kg·L ⁻¹	0.35	0.31	0.21	0.23
HHV/MJ·kg ⁻¹	18.66	18.04	16.58	17.18

表 2 生物质原料的化学组成分析

组成 (MAF, 质量分数) /%	松树	杨树	芒草	甜高粱
纤维素	35.6	49.8	40.6	36.4
半纤维素	28.1	23.3	33.3	27.5
木质素	33.1	23.8	23.7	17.4
其它	3.28	3.04	2.42	19.02
总和	100.08	99.94	100.02	100.32

对热解获得的生物焦 (Biochar) 进行了燃料特性与元素组成分析, 采用的是 ASTM D5291, D240 和 D4052 等方法。

2 结果与讨论

2.1 生物油的产率与组成分析

表 3 是在热解温度为 500 °C, 停留时间为 0.8 s 操作条件下 (操作基准点), 对颗粒尺寸为 3.2 mm 的四种不同生物质进行热解获得生物油的产率。

表 3 不同生物质的生物油产率比较

产率/%	木质类		草本类	
	松树	杨树	芒草	甜高粱
生物油 (Bio-Oil)	64.5	62.8	55.5	41.4
生物焦 (Char)	12.7	14.3	25.7	27.8
气体 (NCG)	16.2	13.8	15.7	18.4
物料平衡校验	93.4	90.9	96.9	87.6

由表 3 可见, 相对来说木质类生物质的生物油产率较高, 一般在 60%~65%, 而草本类相对较低, 一般在 40%~55%。其中, 甜高粱的生物油产率最低, 仅为 41.4%。究其原因, 我们认为这可能是由于甜高粱组成中除了含木质素、纤维素、半纤维素三种基本成分外, 还含有较高的其它成分, 比如糖类等水溶性物质 (见表 2); 再就是其本身木质素含量较低所致。众所周知, 热解生物油中的很大一部分产物 (主要是有机相中) 是由木质素转化而来^[3]。由于本实验所采用的甜高粱中木质素含量较低 (只有 17.4%), 故导致其生物油产率也低。

表 4 是对热解所得各种生物油的组成分析结果。由表 4 可见, 草本类生物质 (指芒草和甜高粱)

表 4 不同生物质的生物油组成分析

组成	松树	杨树	芒草	甜高粱
C/%	57.3	56.3	61.4	63.8
H/%	6.5	6.9	7.4	7.8
O/%	36.2	36.8	31.1	27.4
HHV/MJ·kg ⁻¹	18.3	17.9	18.6	20.9
pH 值	2.34	2.84	3.28	4.02
总酸值 (TAN)	185	170	127	102
含水量/%	26.3	24.5	29.4	25.2
密度/kg·L ⁻¹	1.17	1.15	1.12	1.11
金属含量 (×10 ⁻⁶)				
Na	54	26	23	108
K	102	643	1688	2683
Mg	21	121	367	358
Ca	65	377	1345	985
Al	147	268	342	313
Fe	87	265	269	381

所产生的生物油含氧量也相对较低 (其中甜高粱产生的生物油中含氧量尤为低, 只有 27.4%), 热值也相对较高。但是, 草本类生物油中各种金属离子的含量, 特别是钾、钙等离子含量也较高。由于大量金属离子的存在可能会造成生物油的不稳定^[4], 为长期储存带来挑战; 另外, 过多金属离子的存在也可能对将来生物油精制提质所用的加氢催化剂带来挑战, 导致加氢催化剂失活等^[5]。故对于草本类生物质, 热解前有必要考虑如何尽可能降低原料中的灰分含量, 比如对原料进行预处理等。

为何草本类原料热解所得的生物油中含氧量较低呢? 我们认为这可能是由于草本类生物质中灰分含量较高所致。灰分中大量金属离子的存在, 可能会在热解过程中起到某种催化作用, 促进脱氧、脱羰等反应的发生^[6], 致使含氧量较低。这从另一角度也说明草本类生物质并非不是好的热解原料。总之, 在评价何种生物质适合作热解原料时, 不要仅以生物油产率的高低来衡量其优劣性, 而应综合考虑热值、含氧量等指标。

2.2 操作参数对热解过程的影响

实验还考察了热解温度、停留时间、和进料颗粒大小等操作参数对热解过程的影响, 结果示于图 2~图 7 中。

2.2.1 热解温度对产率的影响

图 2 和图 3 分别是改变热解温度时，生物油和生物焦（焦炭）产率随温度的变化关系。由图 2 可见，木质类生物质（指松树和杨树）在 500 °C 时具有最高的生物油产率；而芒草的最高生物油产率却出现在 480 °C 左右，甜高粱在 460 °C。

对于生物焦的产率，我们希望它越低越好。图 3 表明，500 °C 时木质类生物质的生物焦产率最低，而草本类物质似乎在 480 °C 左右最低。

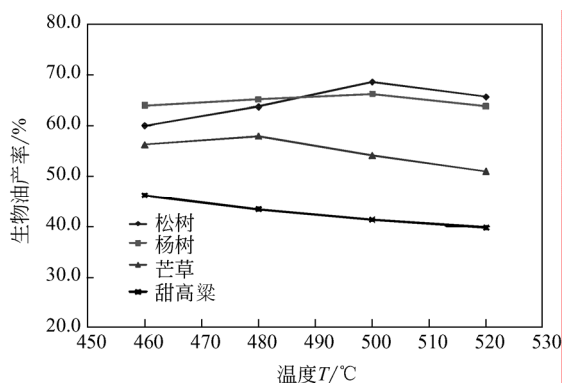


图 2 热解温度对生物油产率的影响

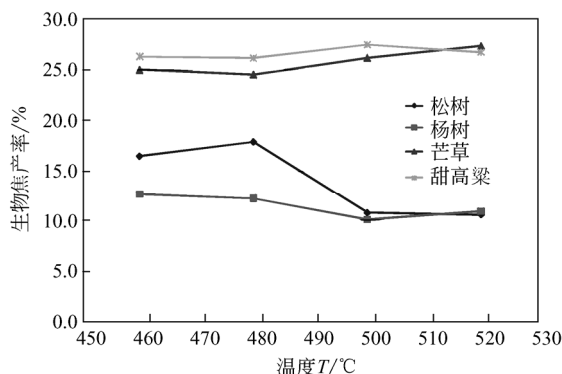


图 3 热解温度对生物焦（焦炭）产率的影响

2.2.2 停留时间对产率的影响

在满足流态化所需最小气体流速的条件下，改变氮气流速，考察了物料停留时间对生物油产率的影响，结果示于图 4 中。该图是反应温度在 500 °C，采用颗粒尺寸为 3.2 mm 原料的实验结果。由图可见，热解生物油的产率一般是随着停留时间的增加而降低。理论上，我们希望快速热解过程的停留时间越短越好。但在实际操作时，由于受传热速率的限制，停留时间不能太短。否则，气体流量的增加不仅造成压缩机功耗的增加，而且还有可能导致反

应器中的沙子被吹出来，这对鼓泡式流化床反应器来说是不希望发生的。

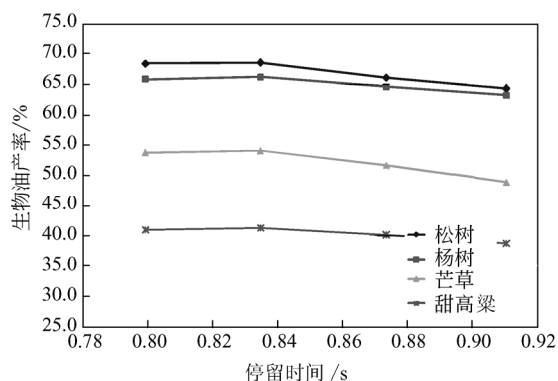


图 4 停留时间对生物油产率的影响

实验发现停留时间控制在 0.83 s 左右时生物油的产率达最大，继续减小停留时间似乎对生物油产率已影响不大。故我们认为停留时间宜控制在 0.8 s 左右。

至于停留时间对生物焦产率的影响，本实验发现一个很有趣的现象：木质类生物质焦炭的产率随停留时间的增加而减小；而草本类生物质焦炭产率却随着停留时间的增加而增大。这与其他研究者^[7-9]的观察基本一致。之所以如此，我们认为可能是草本类生物质中灰分含量相对较大，加之生物质本身密度较小，故当停留时间较短时，也就是气体流量过大时，部分生物质未来得及分解就被携带出反应器，导致其固体产物——焦炭的产率增加。

不过，应指出的是：总的来说停留时间对生物焦（焦炭）产率的影响没有对生物油产率的影响那么明显，故一般情况下我们可以忽视这一影响，而以获得较高的生物油产率为主。

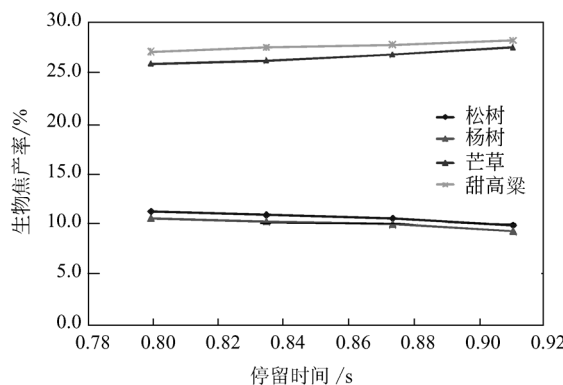


图 5 停留时间对生物焦（焦炭）产率的影响

2.2.3 进料颗粒大小对产率的影响

图 6、图 7 是物料颗粒大小对生物油产率和生物焦产率的影响。由图 6 可见，无论是何种生物质，生物油产率一般均随着进料颗粒的增大而减少。这与我们的期望相吻合，这是因为较小的生物质颗粒有利于沙子与生物质之间的快速传热，加速生物质的分解，故生物油的产率提高。

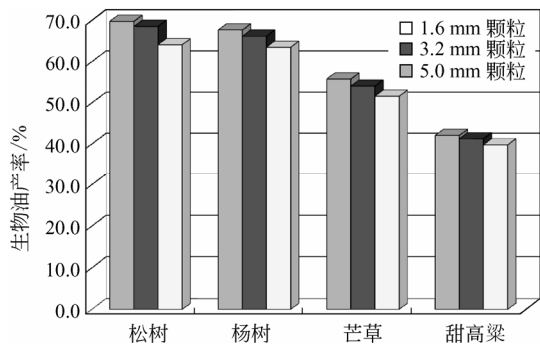


图 6 进料颗粒大小对生物油产率的影响

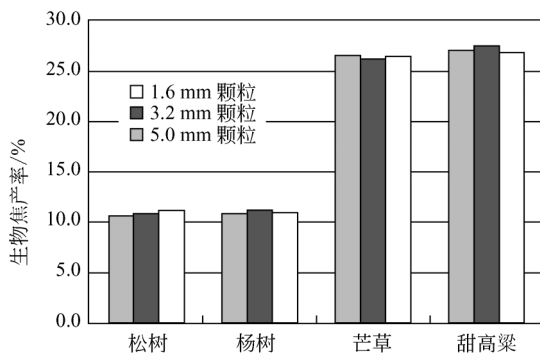


图 7 进料颗粒大小生物焦产率的影响

图 7 中是进料颗粒大小对生物焦产率的影响。由图可见，生物焦的产率受进料颗粒大小的影响不明显，没有固定的规律。不过，为了保证热解的顺利进行，一般建议还是尽可能采用较小的颗粒，以保证快速传热。通常，进料颗粒尺寸应控制在 2~6 mm，这是流态化和传热的需要。

2.3 副产物生物焦 (Bio-Char) 的组成分析

如前所述，热解的主要产物为生物油，但同时也会有一定量的副产物——生物焦生成。一般来讲，热解生物焦的产率不会超过 40%，否则，过程就不能称作热解，而是炭化。研究表明：即使对于同一种生物质，在不同的操作条件下其生物焦的产率也是不一样的，这在前面的图 3、图 5 和图 7 中已经揭示了这种关系，在此不重复。

表 5 副产物生物焦的组成分析

组成	松树	杨树	芒草	甜高粱
C/%	87.9	84.55	55.6	57.6
H/%	3.45	2.92	2.11	2.08
N/%	0.36	0.43	0.60	0.84
O/%	4.98	8.11	6.77	10.1
S/%	0.07	0.08	0.12	0.15
灰分/%	3.16	3.91	34.8	29.2
HHV/MJ·kg ⁻¹	32.02	30.05	20.6	21.8
容积密度/kg·L ⁻¹	0.22	0.18	0.20	0.19
金属含量 (×10 ⁻⁶)				
Na	178	284	198	366
K	3453	11856	12610	27925
Ba	98.1	168	107	200
Mg	1920	2740	4413	7052
Ca	8058	9058	15131	14103
Al	1745	758.3	1986	1270
Fe	1918	1264	1954	905

表 5 是对各种生物焦的组成分析结果。由表 5 可见，与生物质本身相比（见表 1），生物焦中的含碳量大大增加，含氧量却大大减低，同时灰分和热值都增加，但密度降低。这表明经过热解后，原来生物质中的灰分绝大部分都被滞留在生物焦固体中。这对于生物油的利用（比如由生物油气化制合成气）大大有利，因为由生物油制取的合成气要比直接用生物质气化制得的合成气要干净得多，容易净化。

目前，生物焦的主要用途是用它来改善土壤^[10]，这是因为其组成中含有大量的矿物质（即金属离子），对土壤很有利。当然，也可以用生物焦来制取活性炭等。而在实际的热解工厂中，一般是把生物焦进行燃烧产生能量以给热解过程本身供热。

2.4 非凝性气体 (NCG) 组成分析

采用气相色谱 (GC) 对非凝性气体组成进行了分析，表 6 是在 500 °C 下获得的一组非凝性气体的组成数据。这里，每种生物质的不凝性气体组成都列出了两栏数据。其中，左边一栏是由 GC 直接测得的结果；右边一栏则是在剔除氮气后换算出来的组成。

表 6 不凝性气体组成分析结果

组成/%	松树		杨树		芒草		甜高粱	
	直测值	不包括 N ₂	直测值	不包括 N ₂	直测值	不包括 N ₂	直测值	不包括 N ₂
H ₂	0.40	5.28	0.32	3.31	0.20	2.95	0.08	0.70
CO ₂	2.38	31.44	4.05	41.93	3.98	58.62	7.60	66.43
CO	4.05	53.50	4.52	46.79	2.30	33.87	2.92	25.52
CH ₄	0.70	9.25	0.46	4.76	0.23	3.39	0.35	3.06
C ₂ H ₆	0.03	0.40	0.19	1.97	0.05	0.74	0.08	0.70
Other HC's	0.01	0.13	0.12	1.24	0.03	0.44	0.41	3.58
N ₂	92.43		90.34		93.21		88.56	
总和	100	100	100	100	100	100	100	100

由表 6 可见，由 GC 直接测得的不凝性气体组成中，绝大部分都是氮气（达 90% 以上），这是因为热解中我们采用氮气作为载气进行流态化的结果。由于氮气是惰性气体，不参与反应，故我们可以根据气体的组成以及氮气的流量推算其它气体的流量，从而获得不凝性气体的总量，用于物料平衡的校核。

前面表 3 列出了不同生物质热解后的物料平衡校验结果，达 90%±5%，可见实验数据足够准确。表 3 同时也告诉我们：生物质经快速热解后，一般约有 10%~20% 转化为不凝性气体。

从剔除氮气后的不凝性气体组成中可见，不凝性气体主要由一氧化碳和二氧化碳组成（两者占 80% 以上），外加少量的氢气和甲烷等碳氢化合物。此外，木质类生物质产生的不凝性气体组成中似乎 CO 含量要比 CO₂ 大，而草本类则正好相反。这种现象可能是由于草本类生物质中含灰分较多，而灰分中大量存在的金属离子有可能导致催化热解反应的发生，比如造成脱羰基反应等^[6]，故而气体中 CO₂ 含量较大。

3 结 论

本文设计开发了一套实验室规模（处理能力 1 kg/h）的连续式鼓泡流化床热解反应装置，并用它对几种典型的生物质进行了快速热解研究。实验表明：该热解装置可适用于不同生物质的热解，并具有操作稳定、易于控制等特点。

实验还考察了反应温度、停留时间和进料颗粒大小等操作参数对松树、杨树、芒草、和甜高粱这几种典型的生物质快速热解的影响，并进行了比较，获得下列结论：

（1）木质类生物质具有比草本类生物质更高的生物油产率，一般在 60%~65%；而草本类相对较低，一般在 40%~55%。不过，草本类生物质所产生的生物油中含氧量相对较低，热值也较高。

（2）木质类生物质（比如松树和杨树）在 500 °C 时具有较高的生物油产率；而草本类生物质的最高生物油产率一般在 460~480 °C。故对于草本类生物质，宜采用相对较低的热解温度。

（3）停留时间对生物油的产率也具有重要的影响。实验发现，无论是木质类还是草本类生物质，其停留时间以控制在 0.8 s 左右为最佳。

（4）生物质进料颗粒的大小对热解也具有较大的影响。一般地，生物油产率随着进料颗粒的增大而减少，故操作时应尽量采用较小的物料颗粒。对于本装置，建议采用 2~4 mm 颗粒尺寸为最佳。

最后，为了使该试验装置能进一步放大以获得工业应用，我们拟在此工作的基础上建立一套中试装置，进行放大研究。同时，我们也将继续利用该实验装置来开发一些新的热解技术，比如催化热解等，以改善生物油的性能与品质。

参 考 文 献

- [1] Crocker M, Crofcheck C. Biomass conversion to liquid fuels and chemicals[J]. *Energeia*, 2006, 17 (6) : 1-3.

- [2] Yaman S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks[J]. *Energy Conversion and Management*, 2004, 45 (5) : 651-671.
- [3] Bridgwater A V. Biomass fast pyrolysis of[J]. *Thermal Science*, 2004, 8 (2) : 21-49.
- [4] Diebold J P. A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-Oils : NL , SR-570-27613, January 2000.
- [5] Vogelaar B M, Eijsbouts S, Bergwerff J A, et al. Hydroprocessing catalyst deactivation in commercial practice[J]. *Catalysis Today*, 27, April 2010.
- [6] Mohan D, Pittman C U, Steele P H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A critical review[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(3) : 848-889.
- [7] Boateng A A, Daugaard D E, Goldberg N M, et al. Bench-scale fluidize-bed pyrolysis of switchgrass for bio-oil production[J]. *Ind. Eng. Chem. Res*, 2007, 46 (7) : 1891-1897.
- [8] Boateng A A, Mullen C A, Goldberg N M, et al. Production of bio-oil from alfalfa stems by fluidized-bed fast pyrolysis[J]. *Ind. Eng. Chem. Res*, 2008, 47 (12) : 4115-4122.
- [9] Mullen C A, Boateng A A. Chemical compositions of bio-oils produced by fast pyrolysis of two energy crops[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22 (3) : 2104-2109.
- [10] Verherjen F, Jeffery S, Bastos A C, et al. Biochar Applications to Soils-A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions: EUR, 24099-EN, 2010.