

生物质能的热化学转化技术

张燕，佟达，宋魁彦

(东北林业大学生物质材料科学与技术教育部重点实验室，哈尔滨150040)

摘要：生物质能源是未来替代化石资源的丰富和可再生清洁能源之一，它具有二氧化碳中性。生物质的热化学转化可以形成固、液、气3种形态的生物质能源，用以提供热能和动力。对生物质热化学转化中的燃烧、气化、液化和热解技术进行阐述，同时提出生物质热值低、运输贮存不易、反应副产物难分离和政策、资金投入力度仍需加大等问题，对生物质能源发展和研究进行展望。

随着日益紧张的能源危机加剧和环境问题重视程度的加强，作为一种可再生的环境友好型能源，生物质能的研究越来越受到国内外学者的广泛关注。生物质原料的热化学转化是利用纤维素、半纤维素和木质素的化学变化改变其物理特性而形成的新的生物质能源。纤维素是由许多吡喃型D-葡萄糖基，在1,4位置上以 β -苷键联结而成的天然线性高分子材料；半纤维素是不均匀聚糖，由葡萄糖、甘露糖、木糖和阿拉伯半乳聚糖等中的两种或两种以上糖基组成；木质素的成分非常复杂，是由愈

创木基、紫丁香基和对羟苯丙烷的基本结构单元组成^[1]

。生物质的热化学转化有两种基本途径：一种是将生物质气化，使其转化成碳氢化合物；另一种是将其直接在高温下热解、高压下液化或者深度热解和抽提。热化学转化过程包括燃烧、气化、液化和热解^[2]。

1 生物质能的热化学转化技术

1.1 燃烧

燃烧是应用最广泛的生物质转换方式，在一些不发达地区，人们仍在利用生物质的直接燃烧来获取能量来满足日常生活。生物质燃料的燃烧热值比化石能源的热值低很多，这是由于生物质燃料的高含水率和高氧含量决定的，对于不同能源的主要化学元素组成情况如图1所示^[3]

；燃烧热值和含水率的大小呈线性递减的关系，如图2所示^[4](LHV=lower heating value, HHV=Higher heating value)。

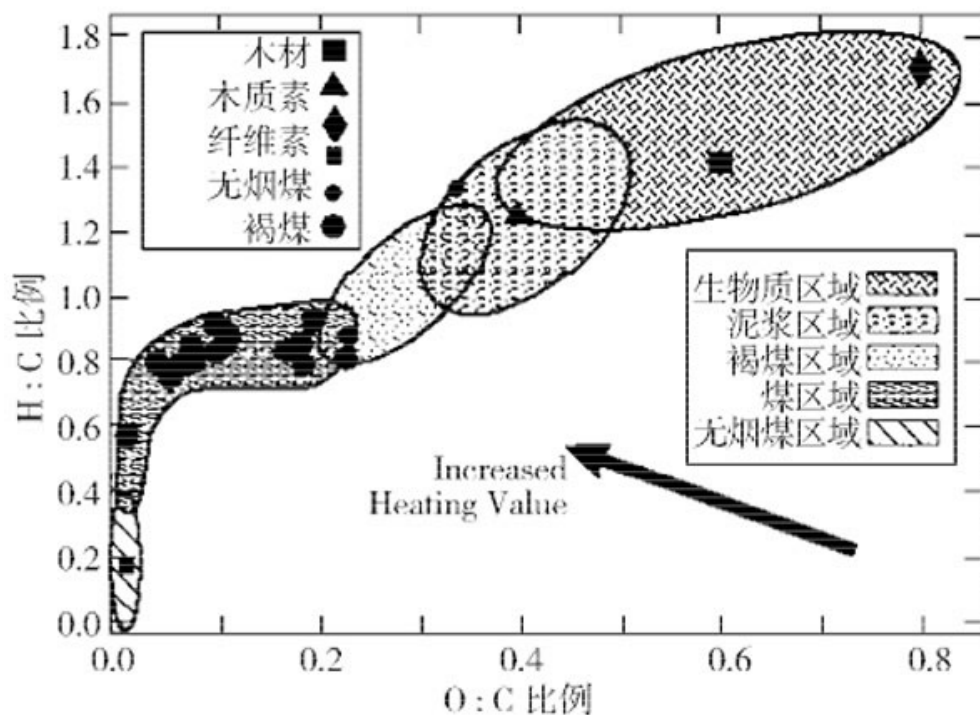


图1 不同能源化学元素组成分布^[3]

Fig. 1 Distribution of chemical elements composition in different fuels

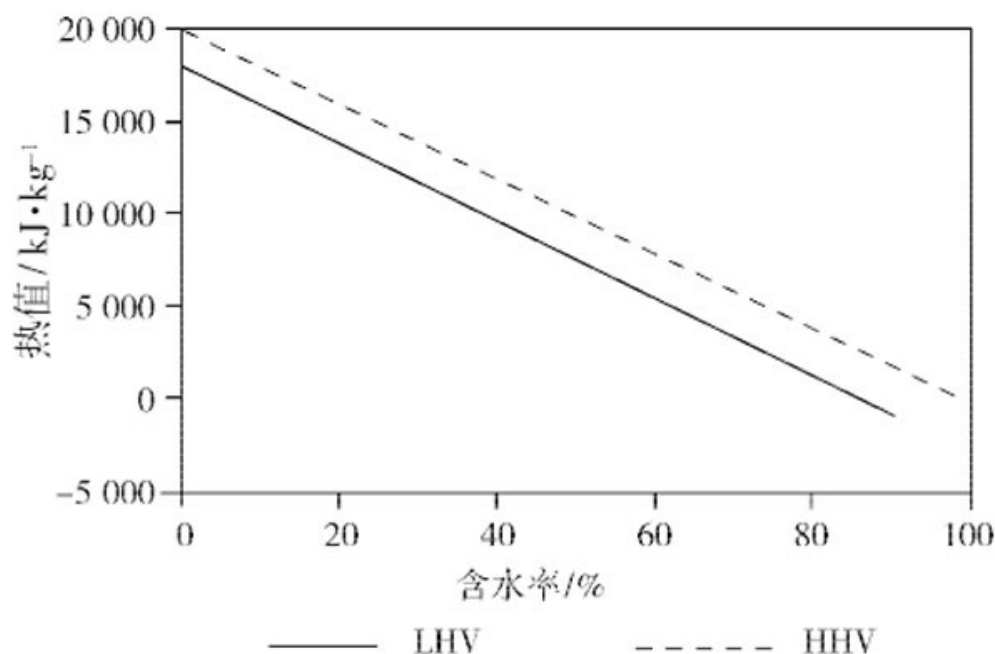


图2 含水率与燃烧热值的关系^[4]

Fig. 2 Relationship between heating value and moisture content of biomass fuel

生物质的燃烧过程可以分3个阶段：水蒸气蒸发与预热阶段、挥发燃烧阶段和固定碳燃烧阶段[5]。

为了提高生物质燃料的燃烧热值，可以对原料进行相应的处理：在燃烧的水蒸气蒸发与预热阶段，加入燃料引燃剂^[6]、供给氧气或者增加通风量，从而降低燃料的着火点^[7]；

在

致密成型

的固体燃料中加入

催化剂降低生物质原料的表面活化能

，如钡剂和锰剂，同时起到消烟助燃的效果^[8]

，此外用于煤的催化剂如K，Cu，FeCl₂/FeCl₃，MnO₂

，稀土钙钛矿型和纳米长效节煤添加剂等^[9]

均可以考虑到生物质能源的应用上来；原料的蒸汽爆破可以使灰分含量和氧含量降低，增加燃烧热值，起到固碳的作用，同时还可以提高密度、冲击韧性和耐磨性，降低了灰分的熔化温度^[10]。

将松散的生物质原料进行压缩致密成型后再进行燃烧，可以降低贮存空间，提高燃烧效率，对于影响生物质致密成型燃料燃烧的因素有：

原料种类：生物质固体成型燃料的原料是由纤维素、半纤维素和木质素等成分组成，不同种类的原料具有不同的密度和化学组分。生物质能源和化石能源相比具有很高的氧碳含量比，这也是生物质热值低的重要原因。生物质主要化学组分的氧碳含量比为木质素 > 半纤维素 > 纤维素，所以木质素的含量直接影响燃烧热值。

原料粒度和相对孔隙率：原料的粒度越小，比表面积和孔隙度就会越大，这样增加了对空气的吸附作用，也有利于内部热量的传递。

反应温度：温度的高低影响燃料挥发分的析出速率，随着升温速率的增大，挥发分产率增大而焦炭产率减小；升温速率的大小影响燃料孔隙的形成。

供风量：供风量的增加加速了氧扩散过程，使平均燃烧速度增加，有利于热值的释放，但燃尽温度有所降低。

空气中水分浓度：当空气中的水分浓度高于3.56%时，生物质燃烧DTG曲线出现了对称波动，DTA曲线出现单侧波动，原因是水分的凝结与蒸发，这样会造成炉膛热负荷的波动^[11]。

1.2 气化

生物质的气化是将含碳的生物

质原料经简单的破碎和压制成型后，通以一小部分O₂

(氧气的含量是完全燃烧时所需氧气量的35%)或者

稳定的蒸汽、CO₂等氧化物，使之转换成可燃性的气体，如H₂，CO和CH₄等^[12]

。生物质气化的原理如图3所示。气化可以看作是热解的一部分，只是气化处理增加了反应温度来得到高气体产量，同时较少的CO₂

排放、精确的燃烧过程控制、较高的热效率以及占地空间小的简易设备等方面使生物质的气化过程得到了很好的发展。

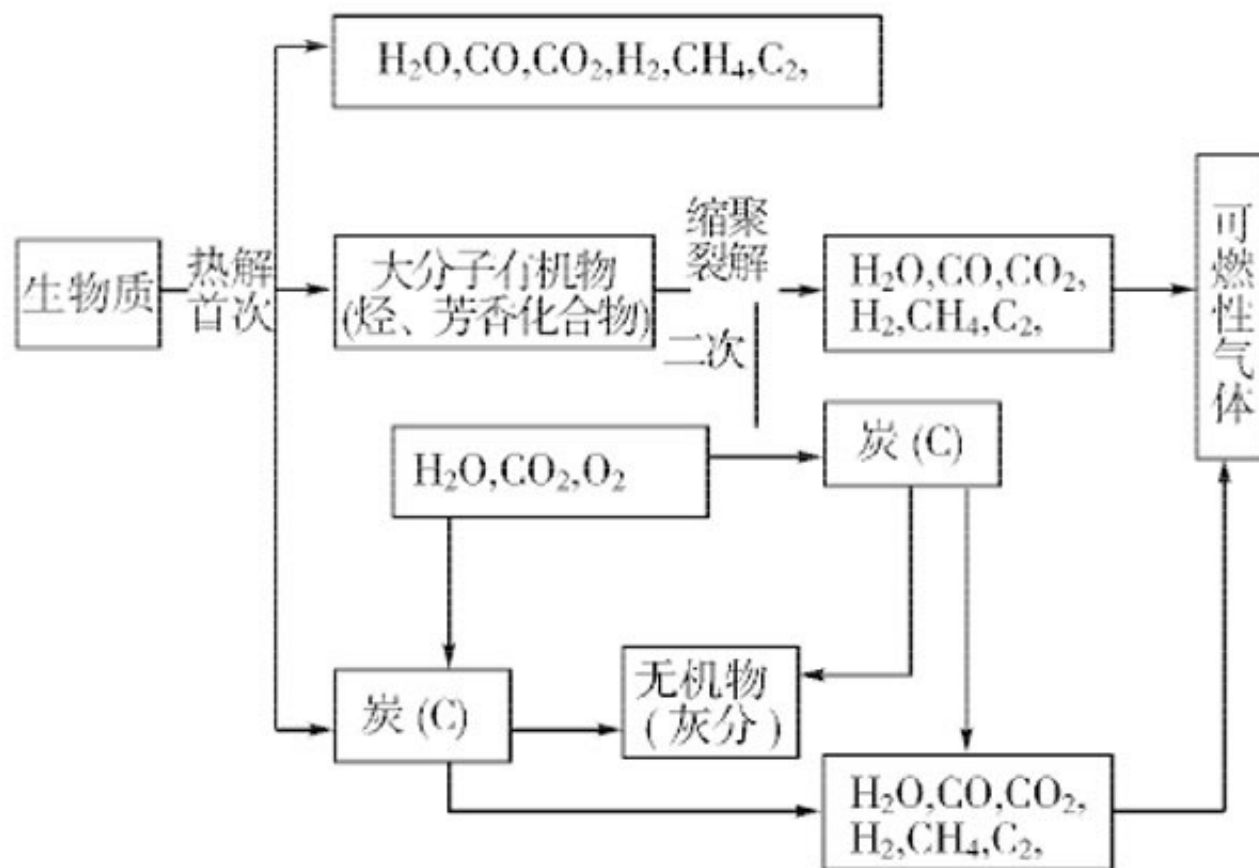
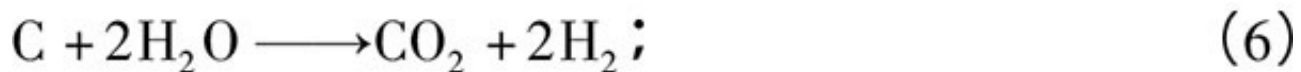
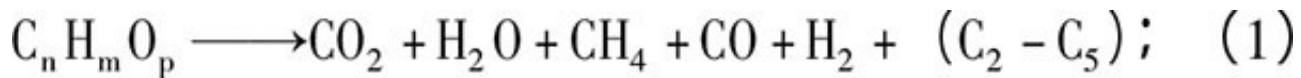


图3 生物质气化原理图

Fig. 3 Principle of biomass gasification

气化过程中，生物质首先分解出焦油和挥发性的碳氢化合物气体，随后与少量的氧气发生氧化反应，产生的热量使原料干燥，又为之后化学键的打破和气化过程提供动力。其中发生的化学反应^[12-14]如下：



其中, 公式(2)、(3)分别为部

分氧化和完全氧化的反应方程式, 相应的生成CO和CO₂

; 公式(5)、(6)为水煤气反应, 生成合成气(氢气和一氧化碳的混合气体), 这两个反应为生物质气化的主要反应; 公式(9)为甲烷化反应, 发生在低温和催化剂效应减少的情况下。

1.3 液化

直接液化是在低温、高压和催化剂的条件下对原料进行热化学处理, 使其在水或者其他适宜的溶液中断裂成小分子, 这些小分子性能非常活泼, 可以重新聚合成

不同分子量的油状化合物^[15-17]

。直接液化的产物有些和生物质热解过程中的液相产物相同, 但是生物质的直接液化所用原料不需要进行干燥处理。在液化的开始阶段, 生物质经过解聚, 分解成很多小单体, 这些单体又会很快聚集成固体, 为了避免这种现象的发生, 要加入一定的溶液, 依靠溶液的电解质效应来减少小单元的缩聚反应。常见的溶剂为石碳酸、碳酸丙烯酯、碳酸亚乙酯和乙二醇等, 催化剂有硫酸、碱金属和无机盐^[18-19]

。木质纤维素是富羟基的材料, 液化可以生成生物高分子聚合物, 用于环氧树脂胶、聚氨酯塑料以及胶合板胶黏剂的生产当中^[12]。

1.4 热解

生物质在隔绝或供给少量氧气的条件下对其进行热处理, 利用热能打断生物质大分子中的化学键使之转化为小分子物质的加热分解过程, 通常称为热解。热解产物为气体(生物质燃气)、液体(生物质燃油)和固体(生物质炭)。

生物质燃料的热解特性, 可以将其分为3个阶段: 第一个阶段为脱水阶段, 原料中的水分首先蒸发汽化; 第二个阶段为挥发物质的分解, 原料受热后随着温度的升高, 不同的物质相应析出, 由于氧气供应不充分, 到达着火点后不会出现明显的火焰; 第三个阶段为炭化阶段, 随着温度的继续升高, 原料较深部位的挥发物质析出, 在表面形成疏松的孔洞, 最终得到生物质炭^[20]。

生物质的热解根据处理条件的不同分为快速热解、慢速热解、瞬间热解和催化热解。快速热解是生物质原料在300 /min的升温速度流化床中进行热解, 得到的主要为液态产物(生物质油); 慢速热解是以5~7K/min的速度对生物质

进行热处理，获得大量生物质炭和少量液相、气相产物的热解过程；瞬间热解的处理过程在几秒钟内进行，对原料的粒度要求非常高

，通常在60～140目；瞬间热解的

主要产物是生物质燃气；催化热解是利用沸石、 Al_2O_3

、Fe和Cr等催化剂对生物质的催化作用使之降解，生成液相产物，催化热解的液相产物的氧含量和含水率较低，可以直接作为运输燃油^[2]。

热解气体主要由CO、 CO_2 和 CH_4 ，还有一些 H_2

、乙烷、丙烷、丙烯、丁烷和丁烯等小分子组成，热解的气体需要进行处理后才能利用。采用一定量的催化剂，可以将燃气中的CO和 H_2 转变成 CH_4

，如甲烷化技术中采用氧化镍催化剂并以活性氧化铝为载体将生物质气化，可以改善燃气质量、提高燃气热值的有效方法^[21]。

热解的液体(生物质燃料油)有很高的碳含量和氧含量，需要利用催化加氢、热加氢或者催化裂解等作用降低氧含量，去除

碱金属，才能

更好地利用。其中，催化裂

解反应可在没有还原性气体的常压下进行，是较为经济的方法^[22 - 23]。热解液体的化学成分见表1[2]。

表 1 热解过程的液相产物

Tab. 1 The liquid productions of pyrolysis process

产物类别	产 物
酸 类	甲酸、乙酸、丙酸、乙酸、苯甲酸等
酯 类	甲酸甲酯、丙酸甲酯、丁内酯、丁酸甲酯、戊内酯等
醇 类	甲醇、乙醇、异丁醇等
酮 类	丙酮、2 - 丁酮、2 - 戊酮、2 - 环戊酮、己酮、环己酮等
有 机 化 合 物	醛 类 甲醛、乙缩醛、2 - 乙烯醛、正戊醛、乙二醛等
	酚 类 苯酚、甲基苯
	烯烃类 2 - 甲基丙烯、二甲基环戊烯、 α - 蒎烯等
	芳香化合物 苯、甲苯、二甲苯、菲、茚等
	氮化合物 氨、甲胺、吡啶、甲基吡啶等
	呋喃系 呋喃、2 - 甲基呋喃、2 - 呋喃酮、糠醛、糠醇等
	愈创木酚 4 - 甲基愈创木酚、丙基愈创木酚等
	糖 类 左旋葡聚糖、葡萄糖、果糖、木糖、树胶醛糖等
	含氧化合物 羟基乙醛、羟基丙酮、二甲基缩醛等
无机化合物	Ca, Si, K, Fe, Al, Na, S, P Mg, Ni, Cr, Zn, Li, Ti, M n, Ln, Ba, V, Cl 等

热解
固体(生
物质炭)是生物质
燃料中的水分、挥发分和热解油在
高温下排出后所剩的不能再进行反应的固体物质^[24]
。为了得到不同的气、固、液相产物，要靠升温速度和停留时间等指标来加以衡量^[13, 25]。

2结论与展望

生物质的热化学转化技术的研究可以缓解当下紧张的能源危机,改善生物质资源分散、原料不易运输和贮存、原料组分复杂和热值低等特点,并且可以实现环境与经济上的双赢。我国的生物质资源非常广泛,但是都处于实验室研究阶段,工业化程度不高,实现生物质热化学转化的自动化和工业化是今后的研究发展方向。

在研究过程中,仍存在问题需要解决。生物质直接燃烧过程中会产生大量的烟和气味,阻碍了其应用的范围,寻找一种能够减少排烟量,增加燃烧热值的方式迫在眉睫。生物质热解对生物质原料的利用率高达95.5%,是一种非常具有前景的能源再生方式,但是由于生物质原料的形态和化学组分各不相同,热解过程也存在着很大差别;生物质液化油的组分极其复杂,改善其油溶性能,扩大应用范围,选择合适的处理方法和催化剂还有待进一步研究。此外,在国家政策上应当给予积极的响应,加快出台具体可操作的扶持政策,使生物质能源有更加广阔的发展空间。

【参考文献】

[1]李坚.木材科学[M].北京:高等教育出版社,2002.

[2]Goyal H B, Diptendu Saxena R C.Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources A review[J].Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008(12): 504-517.

[3]Jenkins B M, Baxter L L, Miles T R.Jr, et al.Combustion properties of biomass[J].Fuel Processing Technology, 1998(54): 17-46.

[4]Quaak P, Knoef H, Stassen H.Energy from biomass, a review of combustion and gasification technologies[M].The International Bank for Reconstruction and Development[C], Washington(DC), 1999.

[5]蒋正武.生物质燃料的燃烧过程及其焚烧灰特性研究[J].材料导报(研究篇), 2010, 24(2): 66-68.

[6]魏学锋, 苗娟, 董铁有, 等.生物质燃料催化氧化燃烧机理[J].河南科技大学学报(自然科学版), 2009, 30(2): 32-34.

[7]Porteiro J, Patiño D, Collazo J, et al.Experimental analysis of the ignition front propagation of several biomass fuels in a fixed-bed combustor[J].Fuel, 2010(89): 26-35.

[8]陈学军.蜂窝状生物质燃料及其生产设备的研制[D].郑州:河南农业大学农业生物环境与能源工程, 2002.

[9]杨艳华, 邓能运, 张生芹, 等.燃煤助燃添加剂的研究现状[J].重庆科技学院学报(自然科学版), 2009, 11(3): 70-72.

[10]Amit K B, Weihong Y, Włodzimierz B.Steam pretreatment of Salix-to upgrade biomass fuel for wood pellet production[J].Fuel Processing Technology, 2011(92): 1711-1717.

[11]方向.典型生物质燃烧特性研究[D].北京:北京交通大学, 2011.

[12]Linghong Z, Chunbao(Charles)Xu, Pascale Champagne.Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass[J].Energy Conversion and Management, 2010(51): 969-982.

[13]蒋剑春.生物质热化学转化行为特性和工程化研究[D].北京:中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 2003.

[14]Peter McKendry.Energy production from biomass(part 3): gasification technologies[J].Bioresour. Technol., 2002(83): 55-63.

[15]Ayhan D.Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals[J].Energy Conversion and Management, 2001(42): 1357-1378.

[16]Demirbağ A.Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass[J].Energy Conversion and

Management , 2000(41) : 633-646 .

[17]Chongli Zhong , Xiaomin Wei.A comparative experimental study on the liquefaction of wood[J].Energy , 2004(29) : 1731-1741 .

[18]Maldas D , Shiraishi N.Liquefaction of biomass in the presence of phenol and H₂O using alkalies and salts as the catalyst[J].Bio-mass and Bioenergy , 1997(12) : 273-279 .

[19]Yamada T , Ono H.Rapid liquefaction of lignocellulosic waste by u-sing ethylene carbonate[J].Bioresource Technology , 1999(70) : 61-67 .

[20]江淑琴.生物质燃料的燃烧与热解特性[J].太阳能学报 , 1995 , 16(1) : 40-48 .

[21]汤爱君 , 马海龙 , 董玉平.提高生物质热解气化燃气热值的甲烷化技术[J].可再生能源 , 2003 , 112(6) : 15-17 .

[22]蔡继业 , 蔡忆昔.生物质液化燃油的可利用性及转化技术[J] . 农机化研究 , 2004(4) : 221-224 .

[23]杜洪双 , 常建民 , 王鹏起.木质生物质快速热解生物油产率影响因素分析[J].林业机械与木工设备 , 2007 , 35(3) : 16-20 .

[24]李晓娟 , 常建民 , 范东斌.生物质快速热解技术现状及展望[J].林业机械与木工设备 , 2009 , 37(1) : 7-9 .

[25]曾其良 , 王述洋 , 徐凯宏.典型生物质快速热解工艺流程及其性能评价[J].森林工程 , 2008 , 24(3) : 47-50 .

原文地址 : <http://www.china-nengyuan.com/tech/108061.html>