生物质热解研究进展

王伟文，吴国鑫，张自生

（青岛科技大学化工学院，山东青岛266042）

摘要：当今社会面临着能源短缺和环境破坏日益严重等问题，生物质能源作为可再生绿色能源，大量开发利用对于工业和社会生活中具有重要的意义。生物质热解技术是将生物质转化成生物质能的有效可行方法之一。为实现生物质能源工业化、规模化生产，必须要完善热解反应技术及其核心热解反应器装置。在分析了生物质热解机理的基础上，着重介绍了热解反应器的类型以及其特点。

自工业革命以来，煤炭、石油和天然气等化石能源的大量开发利用，使得化石能源成为人类赖以生存和发展的根本，也是社会经济发展的重要基础[1]。化石能源属于不可再生能源，大量的开采使用，造成化石能源短缺，能源危机日益严重，在使用过程中会排放大量的硫氮化合物以及可吸入颗粒物等污染物，对生态环境造成严重破坏，同时会大量排放温室气体二氧化碳，加剧温室效应[2,3]。生物质能作为仅次于煤、石油和天然气以外的第四大能源，在能源系统中占有相当重要的地位，生物质能既可直接作为燃料，也可以通过转化方式转换为生物燃油，从而替代部分化石能源的使用，能够有效缓解化石能源短缺的问题，而生物质能在使用过程中排放的温室气体CO_2，会经过碳循环再被绿色植物重新吸收利用，使CO_2在大气中的总量达到平衡，理论上可以实现对大气环境CO_2的“零排放”[4-6]。加大对生物质能开发利用力度，增大生物质能的利用比例，可改变传统的能源结构，将有效的降低温室气体排放，极大程度上减少环境污染，对保护生态环境具有重要意义[7]。

1生物质热解技术

1.1生物质热解及热解过程

生物质热解是指生物质在完全无氧或者在含氧量极低的条件下，通过热化学转化将生物质转化为不凝气体、液态生物油以及固体残炭三类产物[8,9]。

在生物质热解的过程中生成气态产物，气态产物经过热解工艺的冷凝系统后，部分气态产物冷凝为液态生物油，其余气态产物为不凝气体，如一氧化碳等。各热解产物的比例大小主要取决于热解工艺的类型和反应条件。依据热解工艺条件的不同，生物质热解技术可分为慢速热解、常规热解、快速热解和闪速热解等[10-12]。

（1）慢速热解：生物质在较低的反应温度（约为400°C以下）经过长时间热解，其主要过程是生物质炭化过程，得到的主要产物是焦炭。

（2）常规热解：反应器通过较低升温速率（10~100°C/min）达到裂解温度小于600°C左右，生物质在反应器内停留时间维持在0.5~55s，将得到气、液、固三相产物，且生成产物比例差别不大。

（3）快速热解：在常压下，通过较高的升温速率（600~1000°C/min）使裂解温度达到600~800°C，生物质颗粒在反应器内下停留时间在0.5~1s，并完成反应，通过快速冷凝从而获得液态生物油。当裂解温度达到800°C以上时得到大量气体产物、少量液体与焦炭。

（4）闪速热解：在裂解温度为800~1000°C下生物质在反应器内经过较短的停留时间（小于0.5s），通过极高升温速率（大于1000°C/min）达到裂解温度，从而实现瞬间裂解。

生物质热解过程是极其复杂的变化过程，可以将其热解过程归结于纤维素、半纤维素和木质素三种主要的高聚物的热解，因此生物质热解是生物质中纤维素、半纤维素和木质素等主要的高聚物在高温条件下进行一系列复杂的化学转化的过程，其中包括分子间断键、聚合和异构化等。

生物质热解过程从质量传递、热量传递角度分析可得，反应器壁面提供的热量经生物质颗粒表面传递到颗粒内部，热解反应是由外至内依次进行生成生物质炭和挥发分的过程，挥发分经过后续冷凝系统，部分气体冷凝成液态生物油

，而剩余挥发分作为不可凝气体移除反应器进行后续处理[13]
。颗粒内部的挥发分将进一步裂解生成不凝气体和二次裂解产物，从颗粒内部逸出的挥发分在颗粒外部发生二次热裂解[14]
。二次热裂解减少了产品生物油收率，降低了生物油品质。二次热裂解与挥发分在反应器内停留时间及生物质颗粒粒径的大小有关，研究表明裂解气发生二次裂解的概率随着其在反应器内停留时间的增长而变大，因此在生物质热解过程中需采取一定的措施减少停留时间抑制挥发分二次热裂解的进行。

1.2生物质热解反应器

1.2.1循环流化床反应器

循环流化床反应器（Circulating fluidized bed reactor）的工作原理是热载体砂子伴随着副产物固态焦炭一起被气体吹出反应器，进入焦炭燃烧室，焦炭在燃烧室中燃烧释放热量加热砂子，经加热的砂子再返回反应器为生物质热解提供所需要热量，这样构成了一个完整的循环过程。基于循环流化床生物质热解技术研究开发的单位主要有加拿大ENSYN、意大利ENEL、希腊CRES和CPERI以及芬兰VTT等，其中研究开发较为成功的是加拿大ENSVN。在加拿大ENSYN（Ensyn in
ottawa，Canada）大学研究开发的循环流化床反应器[15]
如图1所示，是以杨木作为原料，热解反应温度为600℃，目前开发的最大规模生物质热解装置日处理量为50t生物质原料，热解生成产物生物油产量可达65%。该反应器主要优点是：结构相对紧凑，选用热容较大砂子作为热载体，其向生物质颗粒进行热传导的效率较高，能够有效的提高反应器的处理能力；生物质热解反应生成的气态产物在反应器内的停留时间很短，可有效的避免由裂解气的二次热裂解而造成生物油产量下降，但其有明显不足：生物质热解反应动力学较为复杂，因此对生物质热解过程控制较为困难；由于反应需要使用大量的载气，为热解工艺后续的热解气冷凝带来了较大的困难，同时会造成大量的能量损失。

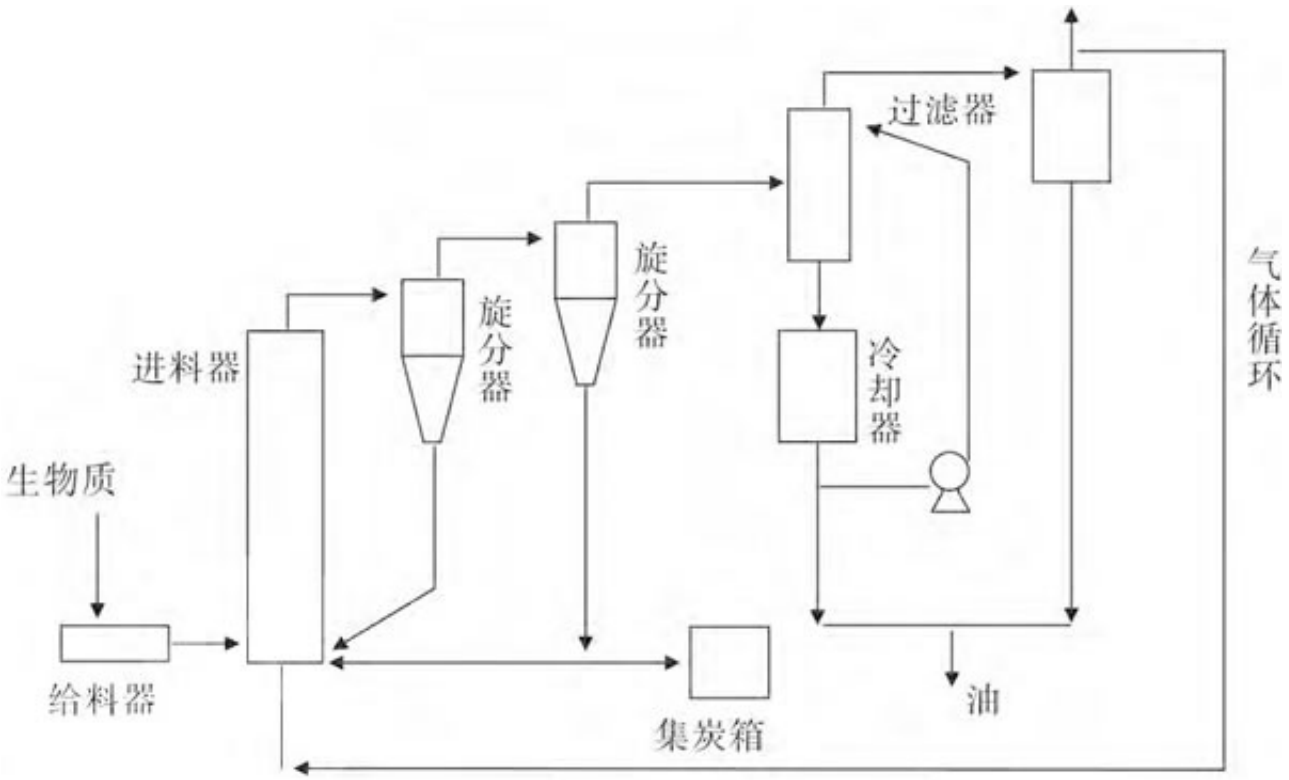

图 1　循环流化床反应器工艺图

Fig.1 The process of circulating fluidized bed reactor

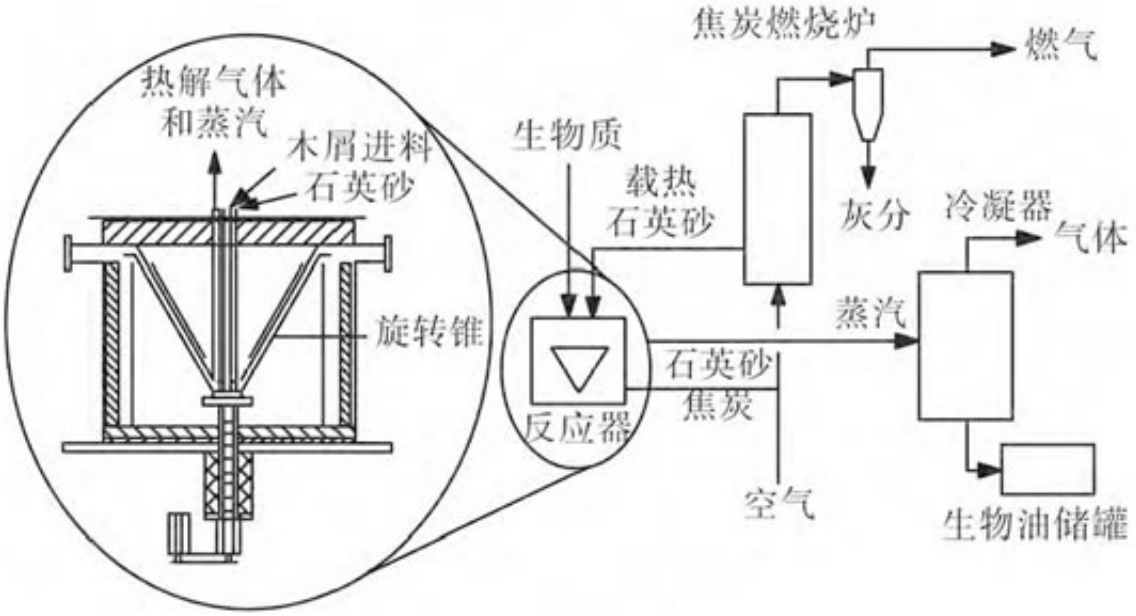

图 2　旋转锥反应器示意图

Fig.2 The schematic diagram of rotating cone reactor

1.2.2旋转锥反应器

在1989年第一套旋转锥反应器（Twente rotating cone Process）是由荷兰乔特大学（University of Twente.Netherland）的

反应器工程组和生物质的技术集团（BTG）共同研究开发的。当时该生物质热解反应器的生产加工能力约为10kg/h，产物生物油产量最高时可以达到生物质无灰干重的70%。该反应器的工作原理如图2所示，在旋转锥生物质热解工艺流程中，物料生物质颗粒和惰性热载体石英砂一同喂入旋转锥反应器的底部，物料生物质颗粒会在反应器内螺旋上升，在上升的过程中生物质颗粒会吸热迅速加热，进行裂解反应，产物裂解气经导出管进入旋风分离器，将产物固态焦炭与裂解气分离，后者通过冷凝器冷凝为液态生物油，固态产物焦炭进入燃烧室燃烧，加热热载体石英砂，为热解反应提供热量[16-18]
。旋转锥反应器优点是其一般不需要载气，结构紧凑减少成本，但其要求生物质颗粒粒径较小，设备复杂不易放大。

1.2.3烧蚀涡旋反应器

烧蚀涡旋反应器（Vortex
reactor）是由美国可再生资源实验室（N
REL）研究开发的生物质热解反应器[19]
如图3所示。该反应器内部结构是有一根长度为70mm、直径为130mm的管。在烧蚀涡旋生物质热解工艺流程中，物料生物质颗粒通过使用过热蒸汽或氮气气流携带进入反应器，沿着切线方向进入涡旋反应器的反应管内，生物质颗粒在受到高速离心力作用下，生物质颗粒在反应器的壁面（管壁温度为625°C）上发生剧烈的裂解反应，残留在反应器壁面上的产物生物油油膜会快速的蒸发，而未完全反应的生物质颗粒经过循环回路重新连续地热解。该反应器的生产加工能力约为50kg/h，产物生物油的产量可以达到55%。在该反应器内，物料生物质颗粒在外力下，经过高速的与反应器管壁运动摩擦，颗粒粒径不断变小，因此烧蚀反应器具有对物料生物质颗粒粒径要求不高的有点，而烧蚀反应器主要的技术难题是在于如何使物料生物质颗粒与高温壁面在具有一定相对运动速度的情况下紧密接触而不脱离。

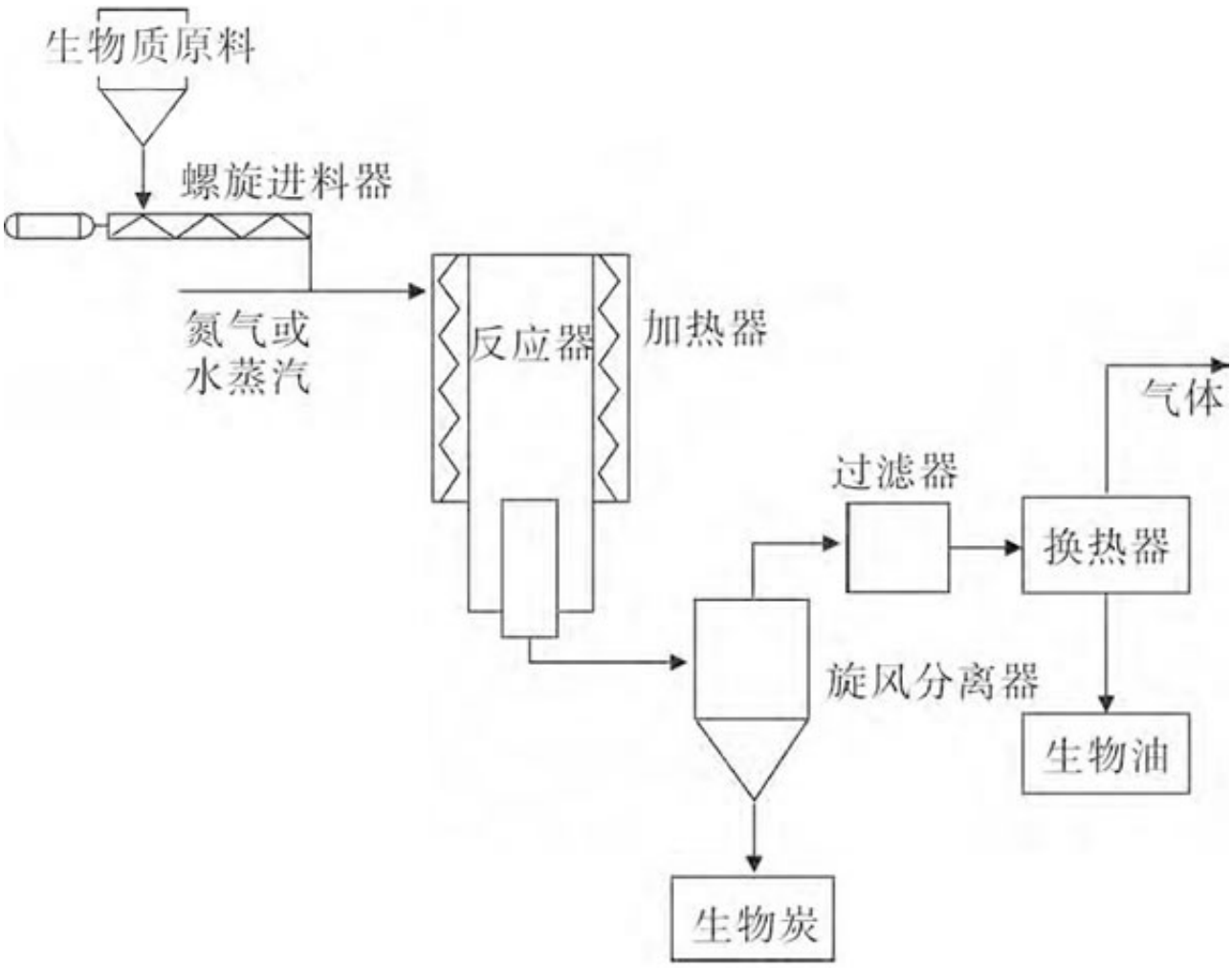

图 3　涡流烧蚀反应器示意图

Fig.3 The schematic diagram of vortex reactor

1.2.4下吸式移动床反应器

气固并流下吸式真空移动床反应器 [20,21]，反应器炉管真空度是通过热解反应原料的处理量调节，进而可控制生物质原料在炉管内停留时间和裂解程度，从而有效地防止裂解气发生二次裂解造成产物生物油产量下降问题的发生，同时防止炉管堵塞问题的发生。该反应器使用生物质热解生成的不可凝气体作为热源对反应器内生物质颗粒进行的加热，避免使用熔盐或石英砂等惰性热载体造成热裂解过程中传热不均和炉管堵塞等问题的发生。

2结论与展望

通过生物质热解技术生产生物油，是富集生物质能的有效手段之一，生物油可替代部分化石能源在工业以及社会生活的使用，能有效的缓解由化石能源短缺而造成的能源危机问题，具有巨大的发展潜力。生物质热解制取生物油技术已日趋成熟完善，已初步具备工业化规模化生产，生物质热解制生物油工艺设备核心是生物质热解反应器，但目前生物质热解主要问题是在反应器类型及其反应器传热效率能否满足生物质热解技术所需升温速率要求等问题，改善和完善热解反应器装置必将对有效利用生物质能源有着极大的促进作用。

参考文献：

[1]Francois J，Abdelouahed L，Mauviel G，Patisson F，Mirgaux O，Rogaume C，et al.Detailed processs modeling of a

wood gasification combined heat and power plant[J].Biomass Bioenerg，2013，51：68-82.

[2]Long H，Li X，Wang H，Jia J.Biomass resources and their bioenergy potential estimation：a review[J].Renew Sust Energ Rev，2013，26：344-52.

[3]McKendry P.Energy production from biomass(part 1)：overview of biomass[J].Bioresour Technol，2002，83：37-46.

[4]Meier D，Faix O.State of the applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials a review[J].Bioresour Technol，1999，68：71-7.

[5]Bok JP，Choi HS，Choi YS，Park HC，Kim SJ.Fast pyrolysis of coffee grouds：characteristics of product yields and biocrude oil quality[J].Energy，2012，47：17-24.

[6]Bok JP，Choi HS，Choi YS，Park HC，Kim SJ.Fast pyrolysis of Miscanthus sinensis in fluidized bed reactors：characteristics of product yields and biocrude oil quality[J].Energy，2013，60：44-52.

[7]Ellens CJ，Brown RC.Optimization of a free-fall reactor for the production of fast pyrolysis bio-oil[J].Bioresour Technol，2012，103：374-80.

[8]吕高金.玉米秆及其主要组分的热解规律与生物油特征组分的定量分析[D].华南理工大学，2012.

[9]S.Wang，X.M.Jiang，N.Wang.Research on Pyrolysis Characteristics of Seaweed[J].Energy & Fuels，2007，21：3723-3729.

[10]黄彩霞，刘荣厚，蔡均猛，等.生物质热裂解生物油性质的研究进展[J].农机化研究，2007(11)：6-9.

[11]Aime H.Tchapda，Sarma V.Pisupati.Characterization of an entrained flow reactor for pyrolysis of coal and biomass at higher temperatures[J].Fuel，2015(156)：254-266.

[12]Amir Houshang Mahmoudi.Florian Hoffmann.Semi-resolved modeling of heat-up，drying and pyrolysis of biomass solid particles as a new feature in XDEM[J].Applied Thermal Engineering，2016(93)：1091-1104.

[13]Eliseo Ranzi，Alberto Cuoci，Tiziano Faravelli.Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis[J].Energy & Fuels，2008(22)；4292-4300.

[14]Hayat Bennadji，Krystle Smith，Michelle J.Effect of Particle Size on Low-Temperature Pyrolysis of Woody Biomass[J].Energy & Fuels，2014，28：7527－7537.

[15]Kersten S R A.Biomass gasification in circulating fluidized beds[D].Enschede，The Netherlands：University of Twente，2002.

[16]吴创之，阴秀丽.欧洲生物质能利用的研究现状与特点[J].新能源，1999，21（3）：30-35.

[17]BRIDGWATER AV.Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading[J].Biomass and Bioenergy，2012，38：68-94.

[18]徐保江，李美玲，曾忠.旋转锥式闪速热解生物质试验研究[J].环境工程，1999，17（5）：71-74.

[19]Lappas A A，Dimitropoulos V S，Antonakou E V，et al.Design，construction，and operation of a transported fluid bed process development unit for biomass fast pyrolysis：Effect of pyrolysis temperature [J].Ind.Eng.Chem.Res.，2008，47(3)：742-747.

[20]丁赤民，李建隆.秸秆快速热裂解过程的高效热能利用方法：China Patent，CN101613613[P].2009.

[21]丁赤民，李建隆.秸秆快速热裂解生产燃料的方法及其燃料产品：China Patent，CN101602954[P].2009.

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/137334.html