

# 生物质热解气重整试验平台设计与试验

王敬茹<sup>1,2</sup>, 马腾<sup>2</sup>, 丛宏斌<sup>2</sup>, 赵立欣<sup>1,2</sup>, 孟海波<sup>2</sup>, 姚宗路<sup>2</sup>

(1.黑龙江八一农垦大学工程学院, 黑龙江大庆163319; 2.农业农村部规划设计研究院农业部农业废弃物资源化利用重点实验室, 北京100125)

**摘要:** 针对热解气焦油含量高、热值低的问题, 文章基于焦油催化裂解和热解气气化重整原理, 提出了生物质热解气重整工艺路线, 并设计、搭建了生物质热解气重整试验平台, 该试验平台主要由热解、催化重整、产品收集、控制系统等组成。以玉米秸秆为原料, 在该试验平台上开展了热解气重整试验, 试验结果表明: 在以石英砂作为惰性材料的条件(高温裂解)下, 热解气产率为33.8%, 焦油转化率为64.3%; 在玉米秸秆炭催化裂解条件下, 热解气产率为37.8%, 焦油转化率72.6%; 高

温裂解和催化裂解条件下生成的热解气的热值均达到

了17MJ/m<sup>3</sup>以上。热解气重整试验平台达到了设计目的, 为热解气重整研究提供了理论支持和技术支撑。

## 0引言

生物质热解技术是一种热化学转化技术, 该技术可以实现生物质的高值化利用<sup>[1]</sup>

。生物

质热解技

术的原理是生物质

在绝氧或低氧环境中通过加热升温引

起分子内部分解形成生物炭、焦油和热解气<sup>[2]</sup>

。热解产生的焦油的组分十分复杂, 其中的重质组分难以被直接燃烧利用, 而重质组分所含能量约占生物质能的20%, 所以热解产生焦油会造成资源浪费<sup>[3], [4]</sup>

。大部分焦油组分在200℃以下会冷凝成黑褐色黏稠状的液体, 易附着在管道和相关设备的内壁上, 对管道造成堵塞, 阻碍设备的正常运行<sup>[5]</sup>

。因此, 焦油消减是实现生物质热解技术商业化推广的关键之一。催化裂解被认为是脱除焦油最具潜力的方式, 因为催化裂解不仅降低了焦油裂解所需的温度, 而且提高了焦油的转化率<sup>[6], [7]</sup>。

目前, 常用的焦油催化裂解反应器主要分为流化床反应器和固定床反应器, 其中, 流化床反应器对催化剂的强度有一定的要求, 且运行成本高, 所以在催化裂解的研究中较少使用流化床反应器。固定床反应器具有结构简单、运行成本低等优点。但是, 由于热解段与催化裂解段共处于一个反应器中, 难以单独研究催化裂解段的工艺参数对热解气催化重整效果的影响<sup>[8]</sup>

。针对以上问题, 本文基于焦油催化裂解与热解气气化重整原理, 提出了生物质热解气重整工艺路线, 在此基础上设计了生物质热解气重整试验平台, 并研究了生物炭催化剂对热解气提质和焦油消减的效果, 从而为热解气提质和焦油消减技术的研究与应用提供了理论支持。

## 1工作原理和整机结构

### 1.1工作原理与工艺流程

生物质热解气重整技术基于焦油催化裂解和热解气气化重整原理, 通过绝氧进料来保证热解炉内的绝氧环境, 并用电加热方式为生物质热解和热解气催化重整提供能量, 最终实现焦油消减和热解气提质, 其工艺流程如图1所示。

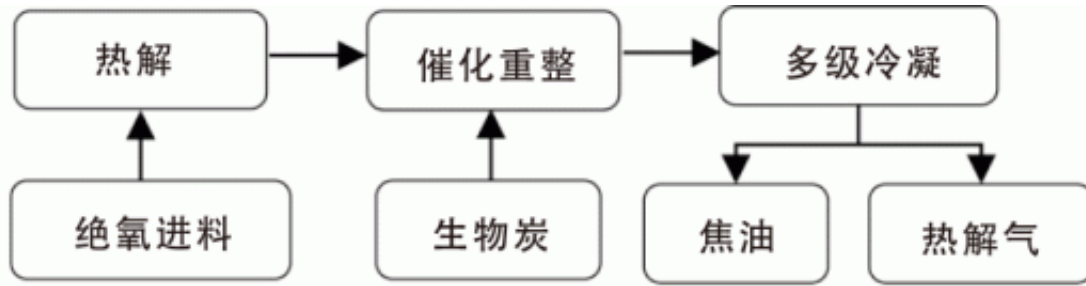


图 1 生物质热解气重整工艺流程图

### Fig.1 Process flow diagram of biomass pyrolysis gas reforming

分别采用玉米秸秆和玉米秸秆炭作为热解原料和热解气重整催化剂，生物质热解气重整工艺流程从整体上可分为绝氧进料、热解、催化重整和多级冷凝4个环节。通过此重整工艺后焦油含量降低，热解气品质得到提升，即热解气中可燃气组分和热值增加。

#### 1.2 整机结构与工作过程

图2为生物质热解气重整试验平台的示意图。

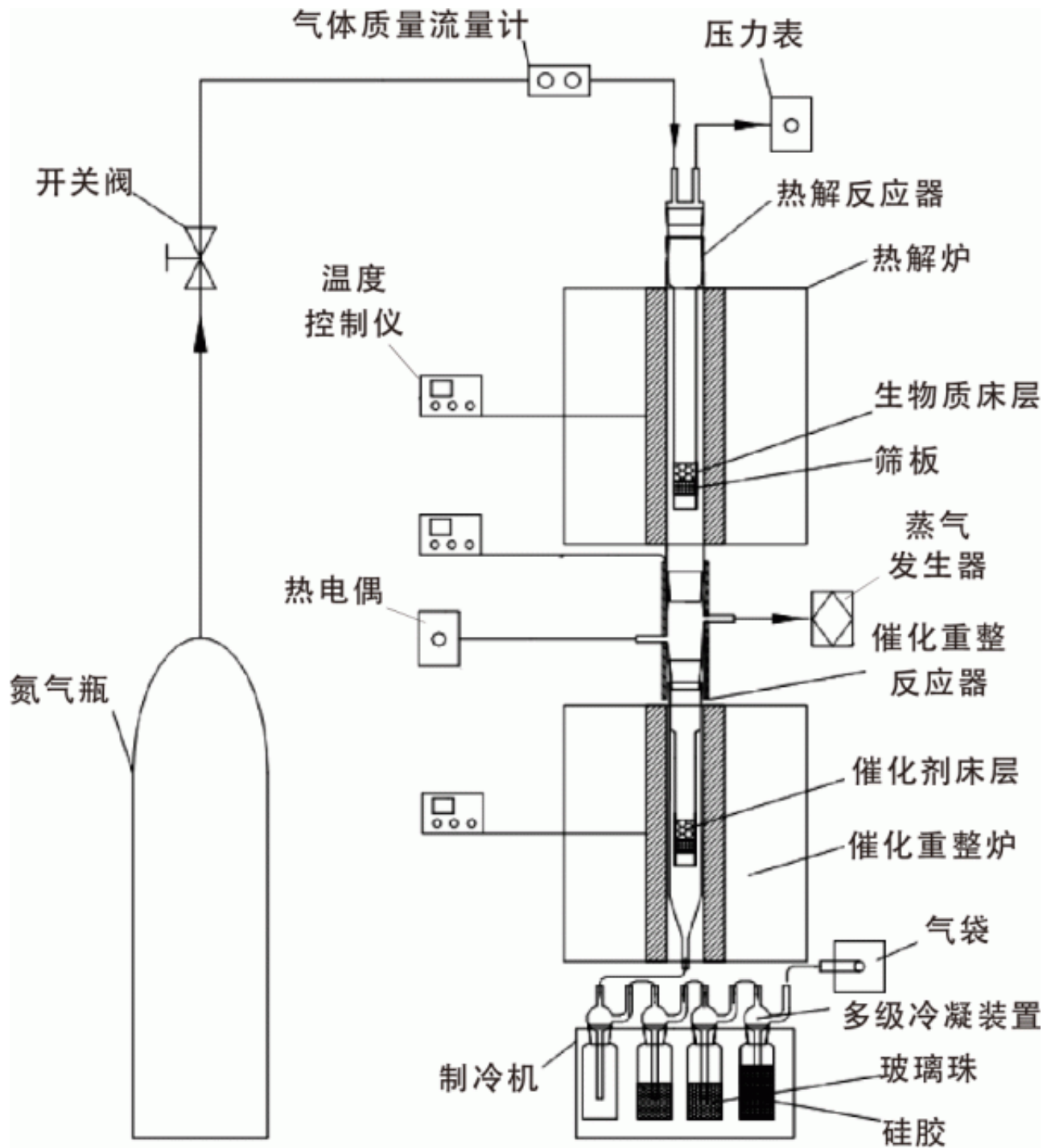


图 2 生物质热解气重整试验平台示意图

Fig.2 Schematic diagram of biomass pyrolysis gas reforming platform

如图2所示，上段为热解系统，下段为催化重整系统，热解反应器和催化重整反应器的中间连接段采用伴热带和保温棉保温，将测温热电偶置于石英管和伴热带的夹层中，将温度控制在 $320^{\circ}\text{C}$ ，保证焦油不会在石英管管壁上冷凝。产品收集系统由多级冷凝装置和制冷机组成，设定制冷机的冷凝温度为 $-8^{\circ}\text{C}$ ，多级冷凝装置为四级冷凝，为了使焦油完全冷凝，二、三级中装有玻璃珠，四级中装有硅胶。工作时，先将热解炉和催化重整炉升温到设定温度，再通入氮气吹扫（氮气流量为 $0.3\text{L}/\text{min}$ ），使物料填充反应管处于绝氧环境，将物料填充反应管放入热解炉中，加热一定时

间后，生物质在热解反应器中发生热解反应，生成的焦油和热解气随氮气进入催化重整炉，在高温和生物炭的作用下，焦油发生催化裂解反应，使部分重质焦油裂解为轻质焦油，部分焦油转化为气体。热解气中CO<sub>2</sub>、水蒸气等组分与生物炭发生气化反应，转化为CO，H<sub>2</sub>等可燃组分。重整后的热解气和焦油经多级冷凝装置进行油气分离后分别收集，以测得最终的油气产率和气体组成。

### 1.3主要技术参数

生物质热解气重整试验平台的主要技术参数如表1所示。

**表 1 生物质热解气重整试验平台的主要技术参数**  
Table 1 Main technical parameters of biomass pyrolysis gas reforming reactor

参数	数值
电热炉(长×宽×高)/cm	40×35×40
物料填装反应管/cm	Φ2×41
催化剂填装反应管/cm	Φ2×28
冷凝温度/℃	-8
生物质填充量/g	5~10
催化剂填充量/g	2~3
热解反应温度/℃	500~700
催化重整反应温度/℃	700~900
升温速率/℃·min <sup>-1</sup>	40~80

## 2主体功能单元的设计

### 2.1电热炉功率计算

电热炉加热过程中总的能量消耗可分为生物质加热时所需要的热量、炉衬总热损失和其他热损失。热量平衡计算公式为

$$Q=Q_i+Q_l+Q_g \quad (1)$$

式中： $Q$  为加热过程中总的能量消耗，J； $Q_i$  为生物质加热时所需要的热量，J； $Q_l$  为炉衬总热损失，J； $Q_g$  为其他热损失，J。

$$Q_i = m[c(t_2-t_1)+\gamma] \quad (2)$$

式中： $m$  为反应器内生物质的质量，取值为 0.01 kg； $c$  为生物质的比热容，取值为 1.5 kJ/(kg·K)； $t_2$  为物料加热后的温度，取值为 550 °C； $t_1$  为环境温度，取值为 20 °C； $\gamma$  为生物质的发热量，取值为 15 900 kJ/kg。

$$Q_l=Q_1+Q_2 \quad (3)$$

$$Q_1 = \frac{t_2-t_1}{\frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \frac{\delta_3}{\lambda_3}} F_1 \quad (4)$$

$$Q_2 = \frac{t_2-t_1}{\frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \frac{\delta_3}{\lambda_3}} F_2 \quad (5)$$

式中： $Q_1$  为四周炉墙的热损失，W； $Q_2$  为炉底和炉顶的热损失，W； $\delta_1$  为隔热层厚度，取值为 0.05 m；

$\delta_2$  为保温层厚度，取值为 0.12 m； $\delta_3$  为耐火层厚度，取值为 0.09 m； $\lambda_1$  为石棉板的导热系数，取值为 0.163 W/(m·°C)； $\lambda_2$  为硅藻土砖的导热系数，取值为 0.159 W/(m·°C)； $\lambda_3$  为轻质黏土砖的导热系数，取值为 0.698 W/(m·°C)； $F_1$  为四周炉墙的表面积，取值为 0.6 m<sup>2</sup>； $F_2$  为炉底和炉顶的表面积，取值为 0.28 m<sup>2</sup>。

利用上述公式计算出生物质热解所需热量  $Q_i$  为 166.95 kJ，炉衬总热损失量  $Q_t$  为 389 W，其他热损失是炉衬总热损失的 0.8 倍，因此，其他热损失  $Q_g$  为 311 W<sup>[9]</sup>。

根据试验要求，电热炉的升温速率为 80 °C/min，要加热到 550 °C，所需的加热时间  $t$  为 7 min，则电热炉的功率  $P$  为

$$P=P_i+Q_t+Q_g \quad (6)$$

$$P_i=Q_i/t \quad (7)$$

计算出电热炉功率  $P$  为 1.2 kW，考虑到计算误差、电压降低等情况，选取安全系数为 1.5，则  $P_1=1.2 \times 1.5=1.8$  kW，为保证工作余量，选择电热炉的功率为 2 kW。

## 2.2 反应器

图3为重整反应器的结构示意图。重整反应器的材质为石英玻璃，上段为热解反应器，下段为催化重整反应器，热解反应器又分为物料填装反应管和上外石英管，催化重整反应器又分为催化剂填装反应管和下外石英管，热解反应器和催化重整反应器中间为连接段，连接段一端为测压管，一端为气体（水蒸气、CO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>）通入口。

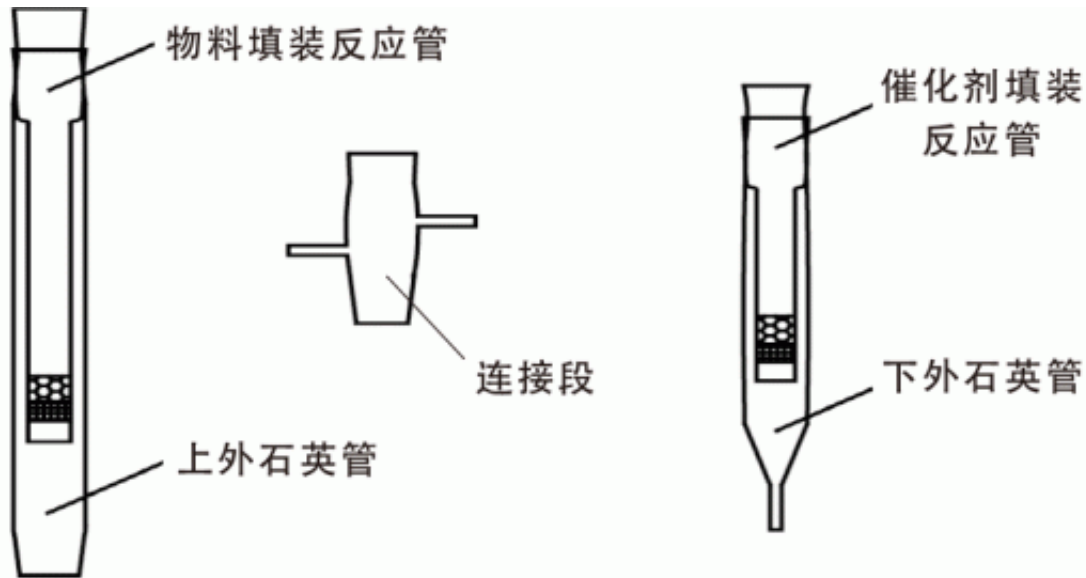


图 3 生物质热解气重整反应器示意图

Fig.3 Schematic diagram of biomass pyrolysis gas reforming reactor

参照固定床反应器的设计标准<sup>[10]</sup>, 反应管的结构计算式为

$$V_R = V_{ON} / S_V \quad (8)$$

$$A_R = V_0 / u_0 \quad (9)$$

$$H_R = V_R / A_R \quad (10)$$

$$H = H_R + 0.3H_R \quad (11)$$

式中： $V_R$  为物料/催化剂的填充量， $m^3$ ； $V_{ON}$  为原料气体的体积流量，取值为  $2.4 \times 10^{-3} m^3/h$ ； $S_V$  为体积空速，取值为  $5000 m^3/h$ ； $A_R$  为床层截面积， $m^2$ ； $V_0$  为体积流量，取值为  $6 \times 10^{-4} m^3/h$ ； $u_0$  为空床速度，取值为  $540 m/h$ ； $H_R$  为催化剂床层的高度， $m$ ； $H$  为反应器的长度， $m$ 。

通过计算求得物料填装反应管的长度为  $0.41 m$ ，由于热解产生的热解气随氮气下行进入催化重整炉，所以热解气和氮气的总体积流量为  $1.2 \times 10^{-3} m^3/h$ ，由此求得催化剂填装反应管的长度为  $0.28 m$ 。

### 2.3 收集与控制系统

液体和气体产物收集系统如图4所示。



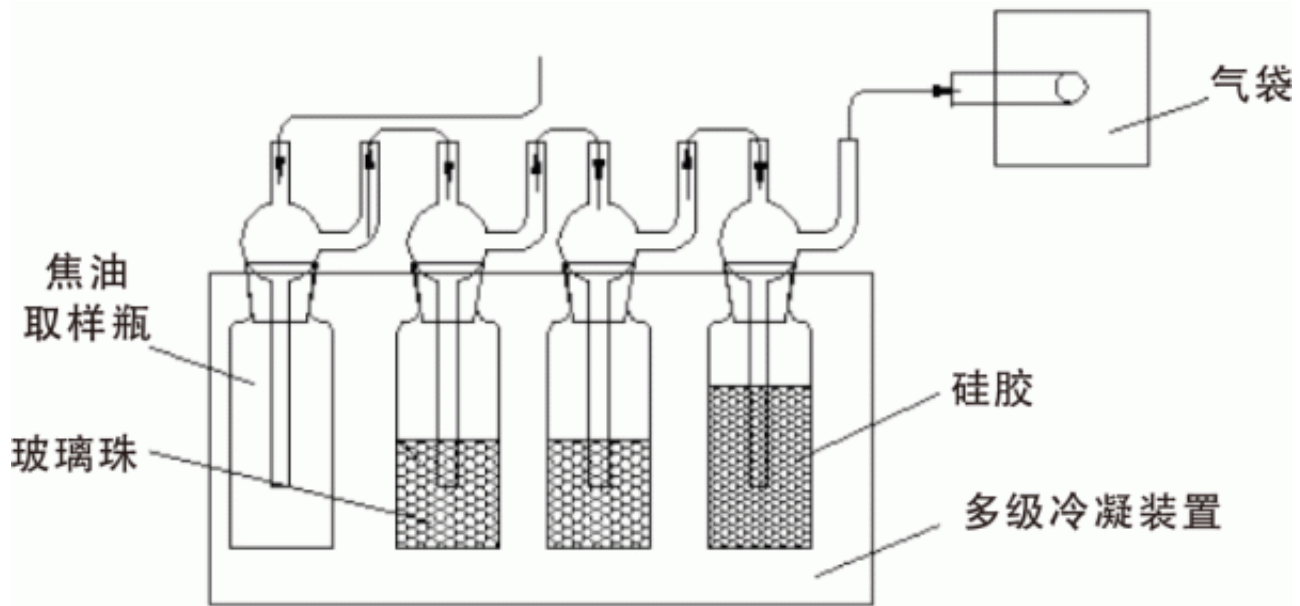


图4 液体和气体产物收集系统示意图

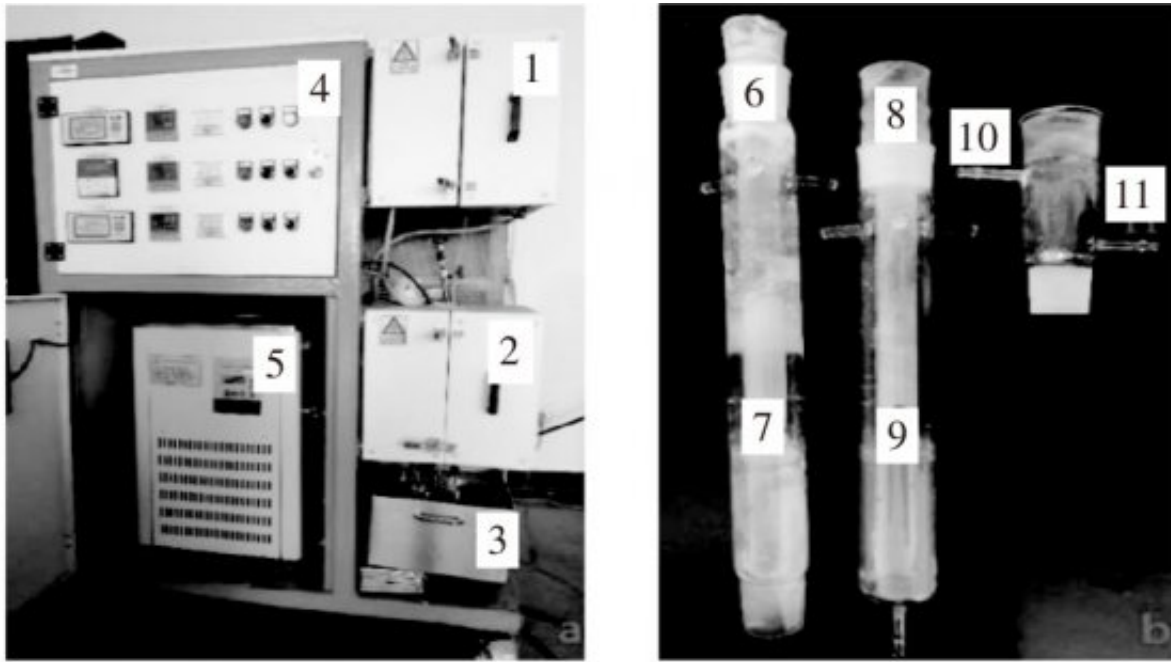
Fig.4 Schematic diagram of the liquid and solid product collection system

由图4可以看出，催化重整后的热解气和焦油进入产品收集系统，产品收集系统由多级冷凝装置、焦油取样瓶和气袋组成。多级冷凝装置通过制冷机为热解气降温以冷凝热解气中的焦油和水，焦油取样瓶用于收集热解气中的焦油和水，气袋用于收集气化重整后的热解气。四级焦油取样瓶置于多级冷凝装置内，制冷剂为乙二醇和水的混合溶液，其中，为了增加热解气和焦油的冷凝效率，二、三级焦油取样瓶中装有玻璃珠，四级焦油取样瓶中装有硅胶，以吸收热解气中未冷凝的水分。四级焦油取样瓶通过软管连接，热解气通过冷凝系统后，热解气中的焦油和水被冷凝收集，热解气进入四级焦油取样瓶管路出口连接处的气袋。

控制系统主要有温度控制系统、载气控制系统和人体交互控制系统，其中温度控制系统是生物质热解气重整试验平台的核心，其工作性能对设备产能、热解气提质和焦油消减均有重要影响，是实现生物质热解气重整工艺定向调控的主要因素。为提高温度的控制精度，采用PID调节算法使温度稳定在设定温度，上下反应炉的恒温区的温度波动为-15~15<sup>[11]</sup>。整个工艺流程的控温点主要分布在热解炉和催化重整炉。

### 3平台调试与重整试验

热解气重整试验平台及石英反应器如图5所示。为验证该试验平台的稳定性和精确性，本文开展了试验平台的调试运行。将升温速率设定为80 /min，热解炉和催化重整炉的温度分别设定为550，800。通过AN87500功率分析仪的测量，发现电热炉升温过程中的功率均在1kW以下。测定反应器热解段和催化重整段的恒温区范围，定义恒温区为温度波动幅度在30 以内的区域，热解反应器和催化重整反应器的恒温区长度分别为12，14cm，均高于试验设计的物料高度，能够保证物料均匀受热，满足试验要求。



(a)重整试验平台

(b)重整反应器

图 5 热解气重整试验平台及重整反应器

Fig.5 Pyrolysis gas reforming platform and reforming reactor

1-热解炉;2-催化重整炉;3-多级冷凝装置;4-控制面板;  
5-制冷机;6-热解反应器;7-生物质床层;8-催化重整反应器;  
9-催化剂床层;10-测压管;11-气体通入口

### 3.1试验条件与流程

在氮气流量为0.1L/min，热解温度为550 的条件下，分别以石英砂和玉米秸秆炭为材料进行生物质热解气重整试验，其中石英砂对焦油裂解几乎没有催化作用，在本试验中作为惰性材料使用，用来研究高温对焦油裂解的影响。首先将制冷机在试验开始前2h启动，达到试验所需的制冷温度（-8 ）后，称取适量催化剂加入到催化剂填装反应管中，将催化重整反应器放入催化重整炉内，在反应管之间涂抹硅脂，以防漏气，中部连接处缠绕伴热带和保温棉，将测温热电偶置于石英管和伴热带的夹层之中。根据试验要求，设定热解炉、催化重整炉和伴热带温度，开始加热；待炉温升至设定温度后，由上外石英管上端接口通入氮气，通气时间为45min，流速为0.3L/min；将四级焦油取样瓶放入制冷液（乙二醇）中并连接好管路，其中二、三级焦油取样瓶中放入玻璃珠，四级焦油取样瓶中放入硅胶，继续通入氮气10min；根据试验要求，称取10g玉米秸秆放入物料填装反应管中，取出上外石英管上端乳胶管，并封住上端进气口，同时关闭排气口，向物料填装反应管中通入2min的氮气，将氮气流速调至0.1L/min，取出上外石英管上端橡胶塞，并迅速将物料填充反应管放入上外石英管中，沿一个方向适当旋转，以防漏气，同时转动气阀，开始采样并计时，采样总时间为70min。

### 3.2试验结果分析

生物质热解气重整试验结果如表3所示。

**表 3 生物质热解气重整试验结果**

**Table 3 Biomass pyrolysis gas reforming test results**

参数	组别		
	1	2	3
热解温度/℃	550	550	550
裂解温度/℃	550	800	800
热解气产率/%	20.6	33.8	37.8
热解气热值/MJ·m <sup>-3</sup>	13.0	17.6	17.9
焦油产量/g	0.84	0.3	0.23
焦油转化率/%	—	64.3	72.6

由表3可知：组1为生物质热解试验，在无催化剂条件下，热解气产率为20.6%，焦油产量为0.84g；组2为高温裂解试

<sup>3</sup>增加至17.6MJ/m<sup>3</sup>

。由于石英砂具有较高的比热容，蓄热量较大，石英砂的存在增强了反应器内的热量传递，使通过石英砂填料的气体温度迅速升高，促进了焦油裂解。组3为玉米秸秆炭催化重整试验，热解气产率由20.6%增加至37.8%，热解气热值为17.9MJ/m<sup>3</sup>

，焦油转化率为72.6%。通过与高温裂解试验对比，可以发现相同温度下，玉米秸秆炭催化裂解时的焦油转化率比高温裂解时提高了8%。这是因为生物炭中富含Na, K, Ca等碱金属和碱土金属，且孔隙结构、比表面积较大，当焦油穿过生物炭时，生物炭表面的活化位使 形电子云失去稳定，使C-C键、C-H键发生断裂，生成自由基、小分子热解气物质、轻质焦油和积碳，从而实现了焦油消减转化，增加了热解气的产量<sup>[12]</sup>。

#### 4结论

本文基于焦油催化裂解和热解气气化重整原理，设计、搭建了生物质热解气重整试验平台，其中，热解系统和催化重整系统连接紧密，且对温度的调控相对独立，生物质在热解系统内进行热解反应，生成的热解气和焦油在催化重整系统中分别发生气化重整和催化裂解反应。该重整试验平台有效降低了焦油在连接段的冷凝损失，且可灵活开展热解温度和催化重整温度对热解气重整效果的影响研究。

以玉米秸秆为原料进行热解气重整试验，试验结果表明：在以石英砂作为惰性材料的条件（高温裂解）下，热解气产率由20.6%增加到33.8%，焦油转化率为64.3%；而在玉米秸秆炭催化裂解条件下，热解气产率增加到37.8%，焦油转化率增加到72.6%，远高于高温裂解条件下的热解气产率和焦油转化率；高温裂解和催化裂解条件下生成的热解气的热值均超过了17MJ/m<sup>3</sup>。

## 参考文献：

- [1] 何玉远,常春,方书起,等. 煤与生物质共热解工艺的研究进展[J].可再生能源,2018,36(2):159-166.
- [2] Shrestha G,Traina S J,Swanston C W. Black carbon's properties and role in the environment:A comprehensive review[J].Sustainability,2010,2(1):294-320.
- [3] 姚宗路,仇利,赵立欣,等. 生物质热解气燃烧装置设计与燃烧特性试验[J].农业机械学报,2017,48(12):299-305.
- [4] 李贤斌,姚宗路,赵立欣,等. 生物质炭化生成焦油催化裂解的研究进展[J].现代化工,2017,37(2):46-50.
- [5] José Corella,Alberto Orío,Aznar P. Biomass gasification with air in fluidized bed:Reforming of the gas composition with commercial steam reforming catalysts [J].Industrial & Engineering Chemistry Research,1998,37(12):4617-4624.
- [6] 尤占平,由世俊,李宪莉,等. 生物质炭催化裂解焦油的性能研究[J].可再生能源,2011,29(3):39-42.
- [7] 吴悠,赵立欣,孟海波,等. 生物质热解焦油脱除方法研究进展[J].化工环保,2016,36(1):17-21.
- [8] 贺新福,张小琴,周均,等. 煤热解气相焦油原位催化裂解提质研究进展[J].应用化工,2018,47(7):1513-1517.
- [9] 朱道飞. 生物质在超临界水中液化转化的实验研究[D].昆明:昆明理工大学,2005.
- [10] 谭蔚. 化工设备设计基础[M].天津:天津大学出版社,2007.
- [11] 李丽洁,赵立欣,孟海波,等. 生物质热解炭化实验平台设计与实验[J].可再生能源,2016,34(2):305-310.
- [12] 孟凡彬,孟军. 玉米秸秆炭和木屑炭催化裂解焦油的试验研究[J].沈阳农业大学学报,2017,48(4):472-476.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/161196.html>