

# 生物质热解油的热解气化实验研究

王贤华, 陈汉平, 贺瑞雪, 杨海平, 张世红, 龚维婷

(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘要:**采用固定床生物油气化系统对生物油在不同气化温度、停留时间、气化剂等条件下对生物质流化床快速热解油的热解气化特性进行了研究,并对合成气的组成特性进行了分析。研究发现随着热解气化温度的升高,合成气中CO和H<sub>2</sub>的量快速增加,并在800℃取得最大值;停留时间的过度延长不利于合成气品质的提高,由于生物油的含氧量较高,气化剂O<sub>2</sub>的加入对合成气中可燃性含量的提高不利。

**关键词:**生物油;气化;合成气;温度

**中图分类号:**S216

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2009)03-0042-03

## An experimental study on gasification of bio-oil

WANG Xian-hua, CHEN Han-ping, HE Rui-xue, YANG Hai-ping, ZHANG Shi-hong, GONG Wei-ting

(State Key laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The gasification behavior is studied in a fixed bed gasification reactor under variant conditions e. g. different temperature, resident time, and gasifying agents, etc., and the gas products involved is checked. It's observed that the yields of CO and H<sub>2</sub> increase with gasification temperature increasing from 600℃, and the maximum value can be gotten at 800℃. The extension of resident time is not favorable for the upgrading of syn-gas quality. As the high oxygen content of bio-oil, the addition of gasify agent (O<sub>2</sub>) shows some negative influence on the evolving of combustible gas of H<sub>2</sub>, CO and CH<sub>4</sub>.

**Key words:** bio-oil; gasification; syn-gas; temperature

随着生物质热解液化技术的快速发展,生物油利用得到了广泛关注<sup>[1-5]</sup>,但生物质直接液化得到的生物油具有的高黏度、高含水量、强酸性、低热值和热不稳定等性质,严重影响了生物油的品质和开发应用<sup>[6-7]</sup>,生物质与生物油的高质化应用成为目前可再生能源利用亟待解决的问题<sup>[8]</sup>。将生物油由能源品位不高的初级液体产品热解气化后转化为H<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>等合成原料气,再经过进一步的技术处理合成高品质的燃料如甲醇、二甲醚等是实现生物油的高质化利用重要途径之一<sup>[2]</sup>。笔者在常压和氮气氛围下对生物油进行热解气化实验,研究了热解气化温度、氮气流量以及气化剂的加入对合成气形成特性及合成气品质的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 样品

所用生物油为华中科技大学煤燃烧国家重点实验室利用流化床生物质快速热解液化装置生产的生物油,热解温度为500℃。生物油的主要有机元素

组分为C 49.67%、H 7.37%、O 42.26%,N和S的含量较低,分别为生物油质量的0.56%和0.14%。

### 1.2 实验装置与方法

生物油热解气化所采用的实验台架为外热式固定床气化反应器系统。气化系统包括连续进料系统(生物油进料装置和供气系统)、固定床气化系统、冷凝净化系统以及气体收集分析系统。固体床气化反应系统由气化反应器及电加热炉组成,气化反应器为2个同心的不锈钢管,内管直径16 mm,长500 mm,外管内径28 mm,长560 mm。电炉温度预先加热到达设定温度(600~1 000℃)以为生物油的气化反应提供能量。

生物油样品经蠕动泵定量连续的进入进样管,进料量保持在约0.46 g/min。生物油受热开始挥发裂解,并与进气管进入的载气和气化剂在高温下反应,经过一系列复杂的物理和化学变化,生成固体焦炭、焦油和气体(包括H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>等),气体产物经过固体颗粒过滤装置、冷凝与干燥装置加以净化,脱除水分、细小固体炭颗粒和焦油后

收稿日期:2008-11-13

基金项目:“973”重大基础专项基金(2007CB210202);国家自然科学基金项目(50721005;50676037)

作者简介:王贤华(1978-),男,博士,主要从事生物质与煤的热转化研究工作,027-62810521,wxwhhy@sina.com。

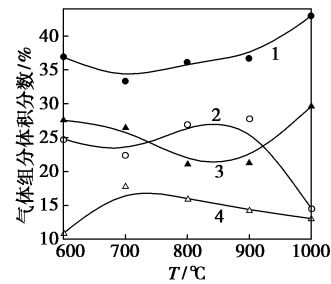
由气袋进行收集,以做进一步分析之用。气体产物的体积含量采用4通道的Agilent 3000微型气相色谱仪进行分析。

由于生物油中氧元素含量较高,在无氧条件下生物油中大部分组分可发生内部气化,因此首先研究生物油的无氧气化实验。为了了解生物油的热解气化机理,对生物油在不同温度(600、700、800、900、1 000℃)下的气化特性进行分析,其中载气 $N_2$ 的流量保持在100 mL/min左右;为了了解气体产物的停留时间对生物油气化特性的影响,对不同载气( $N_2$ )流量(50、75、100 mL)下生物油的气化特性;同时为了了解氧元素的存在对气体产物品质的影响,引入气化剂 $O_2$ ,通过不同添加量分析合成气中主要气体产物的析出特性。最后综合分析温度、载气量以及气化剂 $O_2$ 等对生物油的热解气化特性的影响规律,对生物油的热解气化过程进行优化分析。

## 2 结果和讨论

### 2.1 温度对生物油气化特性的影响

不同温度下生物油热解气化气体产物的主要组成特性见图1,其绝对产量见表1(采用氮平衡法计算得到热解主要产物产气量)。合成气中主要含有 $CO$ 、 $H_2$ ,同时还含有大量的 $CO_2$ 和 $CH_4$ ,而 $C_2\sim_3$ 气体组分的含量很少( $<1\%$ ),不再深入分析。从图1可看出合成气中各组分随着热解温度的变化呈现明显的规律。首先随着热解温度的升高,合成气中 $H_2$ 的含量先增加,并在800~900℃取得最大值,约占合成气的25%左右,而随着温度的进一步升高(1 000℃), $H_2$ 的含量快速降低。这可能是由于高温下,生物油分解较为彻底, $H_2$ 与部分含氧基团发生氧化反应转化成为 $H_2O$ 。合成气的另一重要组分 $CO$ 的含量随着温度的升高先降低后升高,而 $CO_2$ 的含量明显升高,这主要由于生物油中含有大量有机羧酸,羧基( $-COOH$ )的分解是 $CO_2$ 的主要来源,随着温度升高,羧基的分解使得 $CO_2$ 呈现快速增加的趋势。生物油气化的合成气中还含有一定量的 $CH_4$ ,其随着热解温度的升高而逐渐升高,并在约700℃有最大值,而后随温度继续升高而降低。



1— $CO_2$ ; 2— $H_2$ ; 3— $CO$ ; 4— $CH_4$

图1 不同温度下生物油气化合成气主要产物组成特性(无 $N_2$ 和 $H_2O$ )

表1 生物油气化的主要产物的气化率

$T/^\circ C$	600	700	800	900	1000
$H_2$ 质量分数/%	0.39	0.70	1.43	1.39	0.78
$CH_4$ 质量分数/%	1.38	4.52	6.81	5.76	5.66
$CO$ 质量分数/%	6.09	11.70	15.67	14.93	22.39
$CO_2$ 质量分数/%	12.91	23.25	42.55	40.73	51.27
气化效率/%	20.77	40.17	66.45	62.81	80.09
$H_2 + CO$ 产率/ $mL \cdot g^{-1}$	42.19	78.62	129.99	125.39	121.48

由于便携气相色谱仪分析的仅为合成气中各主要气体产物的体积含量,而不是绝对产量,根据氮平衡法计算得到气体产物的绝对产量及生物油的气化率,结果见表1。可知气化温度的升高有利于生物油气化气产率的提高。当热解温度为600℃时,生物油的气化效率较低(约20%),而随着热解温度的升高,生物油气化的气体产物的产率快速增加,当热解温度从600℃升高到1 000℃时,生物油的气化产率很高,达到生物油的80%。然而合成气中的 $H_2$ 和 $CO$ 是生物质制备高品位燃料所需要的主要组分,而 $CO_2$ 是碳元素的最终利用产物,是产物中不能被利用的部分, $CH_4$ 还需进一步重整,以提高 $H_2$ 和 $CO$ 的含量,从气体产物中 $H_2$ 和 $CO$ 的产率( $mL/g$ )可知气化温度为800℃左右时,生物油气化有最高的合成气品质及产率。

### 2.2 载气流量对生物油热解气化的影响

生物质气化过程中气体的停留时间和气化温度一样是影响气化特性的重要参数,在本文实验系统中

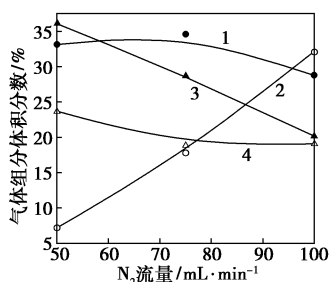
(上接第41页)

- [16] 沈立新,魏东芝,张嗣良,等. 固定化 *E. coli* BL21(pTrc-gsh)细胞催化合成谷胱甘肽[J]. 华东理工大学学报, 2002, 28(1): 24-27.
- [17] Park J, Junzhe Tai, Roessner C A, et al. Enzymatic synthesis of S-adenosyl-L-methionine on the preparative scale[J]. Bioorg Med Chem, 1996, 4(12): 2179-2185.

- [18] Park J, Junzhe Tai, Roessner C A, et al. Overcoming product inhibition of S-adenosyl-L-methionine (SAM) synthetase: Preparation of SAM on the 30 mmol/L Scale [J]. Bioorg Med Chem, 1995, 5(19): 2203-2206. ■

载气流量是影响气体的停留时间的关键因素之一。选用 3 个不同的载气流量(50、75、100 mL/min)分析 800℃时载气流量对于生物油气化特性的影响。

不同  $N_2$  流量下生物油气化气体产物的组成特性见图 2。随着载气流量增加,  $H_2$  所占份额直线上升, 而  $CH_4$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  逐渐减少。合成气中各组分的绝对产量及生物油的气化产率见表 2, 从表 2 可看出随着载气流量从 50 mL 增加到 75 mL, 合成气中主要的气体产物都有大幅度提高, 而随着载气流量的进一步增加(100 mL/min), 合成气中主要气体组成的产量除氢气有稍微增加,  $CO$ 、 $CH_4$  和  $CO_2$  的量都有明显降低。这主要是在载气较小时, 挥发分在炉内的停留时间较长, 使得挥发分各组分间的相互反应和碳化, 使得小分子气体产物的产率降低, 而随着载气量的增加, 挥发分在高温区的停留时间减少, 使得相互反应和碳化降低, 从而气体产物的产率有明显提高, 随着载气流量的进一步增大, 气体停留时间进一步缩短, 然而反应时间过短, 生物油来不及分解气化或气化不够彻底; 使得主要气体产物的量明显降低。综上可知中等流量 75 mL/min 为最佳载气流量。



1— $CO_2$ ; 2— $H_2$ ; 3— $CO$ ; 4— $CH_4$

图 2 不同载气流量下生物油气化的合成气组成特性

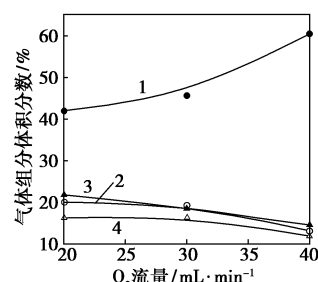
表 2 不同载气流量下生物油气化主要气体产物的产率

$N_2$ 流量/ $mL \cdot min^{-1}$	50	75	100
$H_2$ 质量分数/%	0.24	1.35	1.43
$CH_4$ 质量分数/%	6.25	11.50	6.81
$CO$ 质量分数/%	16.60	29.38	15.67
$CO_2$ 质量分数/%	20.93	44.28	42.55
气化效率/%	44.01	86.51	66.45
$H_2 + CO$ 产率/ $mL \cdot g^{-1}$	72.55	176.01	129.99

### 2.3 $O_2$ 加入量对生物油气化的影响

由于生物油中含氧量相对较高,  $n(C)/n(O)$  已接近 1, 因此气化反应中的外部供氧量也是值得关注的问题之一。根据生物油的元素组成可以计算得

到生物油完全燃烧所需要的理论氧气量约为 150 mL/min。选择不同的氧气当量比(氧气流量 20、30、40 mL/min)与一定的  $N_2$  配成混合气(75 mL/min)通入到反应器内, 分析 800℃时不同氧气当量比的气化反应对产物的影响。不同  $O_2$  流量下生物油气化反应主要气体产物特性见图 3。外部  $O_2$  的加入使得合成气中  $CO_2$  的含量快速增加, 而可燃组分如  $H_2$ 、 $CO$ 、 $CH_4$  的量明显降低, 对生物油气化的合成气的品质提高不利。这主要是因为生物油中 O 的含量较高, 和 C 的摩尔比接近 1, 因此外部  $O_2$  的供入, 使得高温下气体产物中的可燃组分与过量  $O_2$  发生燃烧反应, 生成了  $CO_2$  和  $H_2O$ 。  $O_2$  的加入对生物油的气化以获得高品质合成气的初衷相违背的, 因此本实验条件下生物油气化的气化剂不宜选用  $O_2$ , 在工业应用过程中需借助工艺系统进行全面考虑。



1— $CO_2$ ; 2— $H_2$ ; 3— $CO$ ; 4— $CH_4$

图 3 不同  $O_2$  流量下生物油气化合成气的组成特性

### 3 结语

采用生物油固定床气化系统与便携式气相色谱分析仪连用对木屑快速热解生物油气化特性, 并对气化温度、载气量以及气化剂的添加等对合成气品质的影响进行了深入分析, 得到如下结论:

(1) 随着生物油气化温度的升高, 合成气中  $CO$  和  $H_2$  的含量快速增加, 并在 800℃有最大值, 生物油的气化效率也从 20.77% 增加到 66.45%;  $CH_4$  的析出主要集中在约 700℃。

(2) 随着载气流量从 50 mL/min 增加到 75 mL/min 时, 合成气中  $CO$ 、 $H_2$ 、 $CH_4$  和  $CO_2$  的产量都明显升高, 而随着载气流量的进一步增大, 各气体产物的产量都逐渐降低。载气量在 75 mL/min 时生物油气化时  $CO$  和  $H_2$  的产量最佳, 且生物油的气化效率也最好。

(3) 生物油中氧元素的含量较高, 气化剂  $O_2$  的

(下转第 46 页)

### 1.3 漆酶的固定化

称取载体 0.5 g, 加 6% 的戊二醛溶液 15 mL, 在 30℃ 下 30 r/min 搅拌活化 15 min, 载体用蒸馏水洗涤, 最后将复合材料放入到干燥器中干燥, 得到活化的载体。称取活化后的载体 1.0 g, 加入浓度为 1.25 mg/mL 的漆酶磷酸缓冲液 (pH 4.0) 5.0 mL, 在 4℃ 下固定化反应 24 h, 抽滤, 用磷酸缓冲液充分洗涤, 即得固定化漆酶, 于 4℃ 的冰箱中保存备用。

### 1.4 性能测定

游离漆酶和固定化漆酶的测定均以 ABTS (0.5 mmol/L) 为反应底物测定酶活力, 反应在 25℃ 下进行<sup>[10]</sup>。在 25℃ (pH 3.0) 下每分钟氧化 1 μmol 底物 ABTS 的酶量定义为一个活力单位。

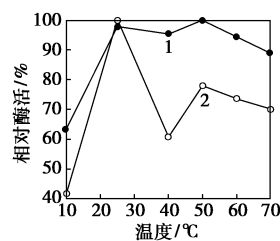
在温度 30℃、pH 4.0 的醋酸盐缓冲液 (0.1 mol/L) 中, 通过测定不同浓度的 ABTS 反应物和游离漆酶与固定化酶的反应速率与初始反应速率对比来测定最大的米氏常数  $K_m$  和最大反应速率  $V_{max}$ 。

在温度 25℃、pH 3.0 ~ 6.0, 测定在磷酸盐缓冲液中的残留酶活来研究漆酶的 pH 稳定性。通过数次连续氧化底物 ABTS, 来测定固定化漆酶的活力, 评价其操作稳定性<sup>[11]</sup>。游离酶和固定化酶贮存在 4℃ 下 1 个月来评价贮存稳定性, 并测定酶活。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对酶活力的影响

由图 1 可见, 游离漆酶和固定化漆酶有 2 个最佳催化温度 (25℃ 和 50℃), 这可能是由于漆酶在低温条件下不稳定所致<sup>[10]</sup>。游离漆酶在温度 15 ~ 70℃, 其相对酶活保持在 80% 以上; 而固定化漆酶相应的温度范围是 20 ~ 35℃, 说明固定化漆酶对环境温度依赖性增加。但 20 ~ 35℃ 的范围一般亦适用于工业废水处理。

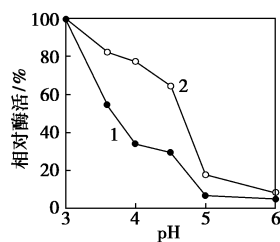


1—游离漆酶; 2—固定化漆酶

图 1 温度对固定化漆酶酶活的影响

### 2.2 pH 对酶活力的影响

由图 2 可见, 固定化漆酶和游离漆酶在 pH 为 3.0 ~ 6.0 内两者相对酶活随 pH 变化趋势相同。由于 pH 低于 3.0 时壳聚糖与陶瓷结合强度降低而影响酶的固定化, 同时游离酶的变性速度加快, 故两者最适 pH 均为 3.0。固定化漆酶对比游离漆酶有更好的 pH 适应性, 因为漆酶交联后复合载体表面壳聚糖的带电基团与漆酶结合, 载体的电荷变为中性<sup>[12]</sup>。



1—游离漆酶; 2—固定化漆酶

图 2 pH 对固定化漆酶酶活的影响

### 2.3 操作和贮存的稳定性

图 3(a) 显示反应 10 次过程中固定化漆酶的活力基本保持不变, 最后其酶活仍能保持最初的 90.6% 以上。由图 3(b) 可见, 4℃ 下贮存 1 个月后固定化漆酶酶活没有明显下降, 酶活仍在 95% 以上, 游离漆酶保留了 90% 的活力。

(上接第 44 页)

加入使得生物油气化过程中的可燃气 CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 部分燃烧, 而使得合成气中 CO<sub>2</sub> 的量明显提高, 不利于合成气品质的提高。

### 参考文献

- [1] Garcia L, French R, Czernik S, et al. Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: Effects of catalyst composition[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 201(2): 225 - 239.
- [2] Czernik S, Bridgwater A V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil[J]. Energy & Fuels, 2004, 18(2): 590 - 598.

- [3] 王贤华, 陈汉平, 张谋, 等. 生物油燃烧特性及动力学研究[J]. 华中科技大学学报: 自然科学版, 2008, 69(4): 92 - 94.
- [4] 唐汝江, 陈汉平, 王贤华, 等. 生物质油应用技术[J]. 能源技术, 2005, 26(2): 66 - 69.
- [5] 朱锡锋, Venderbosch R H. 生物质热解油气化实验研究[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(4): 510 - 512.
- [6] 王贤华, 陈汉平, 罗凯, 等. 提高生物油稳定性的方法[J]. 化工进展, 2006, 25(7): 765 - 769.
- [7] 郭晓亚, 颜涌捷. 生物质快速裂解油的催化裂解精制[J]. 化学工程与工艺, 2005, 21(3): 227 - 233.
- [8] 朱锡锋. 生物质液化制备合成气的研究[J]. 可再生能源, 2003 (1): 11 - 14. ■