

间歇式给料的生物质快速热解制油的实验研究

齐国利,董 芑,翟 明,王 丽

(哈尔滨工业大学能源科学与工程学院,黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要:设计了间歇式给料的鼓泡流化床反应器,对生物质在不同的反应温度、不同的流化气速以及不同的床层高度等条件下的生物质热解进行了研究。结果表明热解温度是生物质产油率的主要影响因素,流化气流速和床层高度对产油率也有一定的影响。在最佳的反应条件下,生物质油的产率可达 65%,其主要组分为有机酸和呋喃。

关键词:生物质;快速热解;生物质油;间歇给料

中图分类号:S216

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)08-0037-03

Experimental research on biomass fast pyrolysis with discontinuous feed for production of bio-oil

QI Guo-li, DONG Peng, ZHAI Ming, WANG Li

(School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: A bubbling fluidized bed with discontinuous feed is designed, and the experiments using sawdust as feed has been carried out to study the effects of operating parameters (temperature, rate of gas flow and bed depth) on the biomass pyrolytic behaviors. The results show that the main effect on the oil production rate is the pyrolytic temperature. But gas flow rate and bed depth can also affect the rate of bio-oil. The yield of bio-oil can be as high as 65% under optimal conditions of reactor, and the oil mainly contains organic acids and furan.

Key words: biomass; fast pyrolysis; bio-oil; discontinuous feed

为解决能源危机与环境污染问题,研究者纷纷将目光转向寻找清洁的可再生资源^[1]。生物质作为惟一的能转化为燃料油(生物质油)的可再生资源,不但为解决石油危机提供了替代品,而且生物质油也是一种使用过程中不产生任何污染的清洁燃料,从而成为瞩目的焦点^[2]。利用生物质闪速热解制取生物质油的技术是生物质热化学利用领域的经典技术,能把生物质转化为高品质的生物质油^[3]。生物质的闪速热解就是在高加热速率(数量级为 10^4 °C/s)、中等温度(400~600 °C)和短热解气停留时间(< 2 s)的条件下^[4-5],把生物质转化为液体燃料油的过程。世界各国对生物质制油技术进行了大量的探索和研究^[6-7],但是这些研究的核心都是快速热解反应器。笔者设计和制造了一套间歇给料的鼓泡流化床反应器,既解决了传统鼓泡流化床的生物质原料粒子与产物蒸汽对停留时间要求不同的矛盾^[7],又可以准确地得到温度、物料粒径、流化气速

以及床层高度对生物质油产率的影响,从而为设计和制造具有规模化的生物质制油设备提供参考。

1 实验研究

1.1 实验材料

样品采用黑龙江的白桦木屑,其工业分析和元素分析见表 1。

表 1 实验中所用生物质的分析

种类	工业分析值/%				元素分析值/%				发热量 $Q_{ar,net,p}/$ kJ·kg ⁻¹
	M_{ar}	A_{ar}	V_{ar}	FC_{ar}	C_{ar}	H_{ar}	O_{ar}	N_{ar}	
白桦木	5.05	2.34	79.2	13.41	54.3	5.8	39.8	0.1	15734

1.2 实验方法

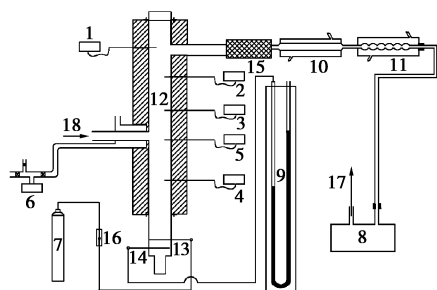
实验流程图如图 1 所示,其核心为不锈钢材质的鼓泡流化床反应器,反应器内径为 32 mm,外绕功率为 2.5 kW 的电阻丝,并配有测温和控温装置;内

收稿日期:2006-05-08

基金项目:哈尔滨工业大学跨学科交叉性研究基金(HIT.MD2003.39)

作者简介:齐国利(1975-),男,博士生;董芑(1957-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事洁净燃烧、固体废弃物热解及焚烧处理、气态污染物洁净处理技术和燃烧及传热过程数值模拟方面的研究,通讯联系人,0451-86413171。

胆为内径 159 mm 的普通碳钢管,用石英砂充满,内胆以外用保温材料硅酸铝纤维毡紧紧包扎而成,外壁用镀锌钢板加工而成;给料口加冷却套管,用水泵循环冷却,以防止物料未进入主床之前就结焦;床的高度可以调节。流化床的布风部分用粗石英砂充满作为均匀布风的介质,流化介质氮气从 2 根外径为 6 mm 的不锈钢管(管的两侧打若干个直径 1.5 mm 的小孔)吹出,这种布风设计的优点是:一方面比传统的布风板布风更加均匀,另一方面也解决了传统板式布风所存在的漏砂问题。固气分离装置采用在不锈钢管中填充棉绒和海绵的方法来去除焦炭粒子以及流化气中所携带的石英砂。



1~5—带数显表的热电偶;6—水泵;7—氮气瓶;8—真空泵;
9—压差计;10—蛇形冷凝管;11—球形冷凝管;12—流化床;
13—布风管;14—测压管;15—过滤器;16—转子流量计;
17—排气口;18—进料口

图 1 定量生物质快速热解制油流程图

生物质给料采用间歇给料方式,这种给料方式可以避免由于连续给料在反应器内热解不充分的缺点。热解后的反应产物进入分离装置,将焦炭分离出来,其余部分进入由蛇形冷凝管和球形冷凝管组成的两级冷凝装置,蛇形冷凝管主要起冷凝作用,球形冷凝管主要起收集作用,不凝气体由真空泵抽取出。本文着重研究温度、给料粒径、流化气流速和床层深浅对固、气、液体热解产物的影响规律。热解产物产量的确定是实验中的一个重点部分,固体产量由过滤器前后(过滤器中截留的生物质油在马弗炉中加热去除)质量差值确定;不凝气体用集气袋收集,用排水方法测量质量;由于生物质油的收集不完全,因此油的产率采用差减法^[8]。

1.3 生物质油的组成分析

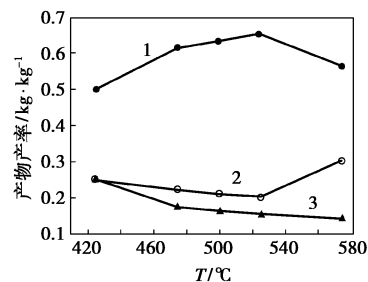
所得生物质油用 GC-MS(色质联机)分析,采用日本岛津 GCMS-QP5050A。称取样品 4 g,首先用无水硫酸钠去除生物质油中的水分,然后用二氯甲烷溶解进行分析。分析条件:色谱柱 SE-54,柱室温度 40℃,气化室温度 250℃,界面温度 250℃,柱长 30.0

m,柱子直径 0.25 mm,柱子压力 63.2 kPa,柱子流量 1.2 mL/min,线性速率 39.5 m/s,分离比 26.9 mL/min,载气为 N₂,载气流量 26.9 mL/min。

2 结果分析和讨论

2.1 热解温度对生物质油产率的影响

虽然多种工况参数对生物质热解制油都会产生影响,但反应温度起着主导性作用。而加热速率的影响可归结为生物质颗粒要达到反应温度所需的升温时间^[9]。如图 2 所示,固体产率随温度的增加而逐渐减少,并逐渐趋于固定值;生物质油的产率随温度的增加而上升,但当温度升高到 525℃左右便开始随温度的上升而下降;不凝气体的收率随反应温度的增加而增加。总之,在整个实验的温度范围内,存在着最佳的生物质油产率,并且液体产率大于固体和气体产率的总和。



1—液体产物;2—气体产物;3—固体产物
原料白桦木粒径为 200~350 μm

图 2 反应温度对热裂解物产率的影响

2.2 流化气流速对生物质油产率的影响

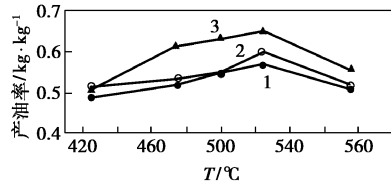
表 2 列出了当热解温度为 525℃,流化气流速分别为 34、52、69、86 mm/s 时,固相、液相和气相产品的产率。在相同的热解温度下,随流化气流速的增加(反应停留时间减少),固相产率和气相产率减少,液相产率增加,但是当流化气流速为 69 mm/s 时,液相产率反而有所减少,固相产率和气相产率有所增加。可见对于在鼓泡流化床中的生物质快速热解反应存在最佳的流化气流速。

表 2 不同流化气流速时的固、液、气产率

流化气流速/ mm·s ⁻¹	固相产率/ kg·kg ⁻¹	气相产率/ kg·kg ⁻¹	液相产率/ kg·kg ⁻¹
34	0.18	0.24	0.58
52	0.16	0.22	0.62
69	0.15	0.20	0.65
84	0.17	0.23	0.60

2.3 床层高度对生物质油产率的影响

从图3可以看出当床层高度为0.6 m时,在相同条件下生物质的最大产油率比床高为0.4 m和1.0 m时的最大产油率高。这是因为当床高太矮时,虽可以缩短气相产物的停留时间,但是会流失部分生物质粒子;当床高太高,气相停留时间加长,会发生二次裂解^[10],同样会降低生物质油的产率。



1—1.0 m; 2—0.4 m; 3—0.6 m

图3 相同流化气速时床高随热解温度对产油率的影响

2.4 生物质油的组成分析

以白桦木屑为原料制取的生物质油的颜色为黑褐色, pH为3左右, 密度为 $1.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 流动性较好, 含有水分。从表3中可以看出共有22个可以辨识的主要化合物在用色质联机分析鉴别到的生物质油中所占的比例。

表3 生物质油中已辨识化合物的相对含量

成分 序号	停留时 间/min	化合物名称	分子式	相对分 子质量	含量/ %
1	2.173	3-甲基丁酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	102	11.30
2	2.383	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	60	37.60
3	2.568	亚硝基二甲胺	C ₂ H ₆ N ₂ O	85	5.86
4	2.668	环己烯	C ₆ H ₁₀	82	5.98
5	3.451	丙二醇二酸	C ₃ H ₆ O ₂	74	6.73
6	3.488	缬氨酸	C ₅ H ₉ NO ₂	117	0.45
7	3.535	山梨醇	C ₆ H ₁₀ O	98	0.96
8	4.049	1-丙氧基丁烷	C ₇ H ₁₆ O	116	5.62
9	4.416	环氧乙烷	C ₂ H ₄ O ₂	130	0.53
10	4.885	戊酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	102	1.64
11	5.250	2,5-二甲基咪唑	C ₆ H ₈ O	96	11.98
12	6.676	丙酸酐	C ₆ H ₁₀ O ₂	114	1.52
13	6.817	2,3-二甲基环己醇	C ₈ H ₁₆ O	128	0.55
14	6.927	3-丁基-2(3H)-咪唑糖	C ₈ H ₁₄ O ₂	142	0.55
15	7.025	3,4-二氢吡喃	C ₅ H ₈ O	84	1.89
16	12.916	3,3-二甲基-环己醇	C ₈ H ₁₆ O	128	2.79

17	16.929	2-十二(烷)醇	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198	0.27
18	17.075	1-二十醇	C ₂₀ H ₄₂ O	298	0.15
19	17.180	邻苯二甲酸二乙酯	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222	2.64
20	17.921	(甲基)丙烯酸酯	C ₁₁ H ₁₆ O ₄	212	0.10
21	18.025	环十五酮	C ₁₅ H ₂₈ O	224	0.64
22	20.063	5-甲基-2-苯基-1H-咪唑	C ₃₄ H ₃₈ O ₄	530	0.24

3 结语

采用间歇式给料的鼓泡流化床对生物质(白桦木屑)闪速热解制取液体燃料的技术进行了研究。结果显示热解温度对生物质热解产物的影响是主要的,在鼓泡流化床中,存在着最大产油率温度。流化气流速和床层高度对生物质油产率也有影响,在鼓泡流化床中,为了达到最大产油率,适当流化气速下和床层高度是必备条件。实验得到的生物质油主要成分为有机酸和咪唑。

参考文献

- [1] Wagenaar B M, Prins W, Van Swaaij W P M. Pyrolysis of biomass in the rotating cone reactor: Modeling and experimental justification [J]. Chemical Engineering Science, 1994, 49(24B): 5109-5126.
- [2] Czernik S, Seahill J, Diebold J. The production of liquid fuel by fast pyrolysis of biomass [J]. Journal of Solar Energy Engineering, 1995, 117: 2-6.
- [3] 王树荣, 骆仲浚, 董良杰, 等. 生物质闪速热裂解制取生物油的实验研究 [J]. 太阳能学报, 2002, 23(1): 4-10.
- [4] Maggi R, Delmon B. Comparison between "slow" and "flash" pyrolysis oils from biomass [J]. Fuel, 1994, 73: 671-677.
- [5] Bridwater A V. Principles and practice of biomass pyrolysis processes for liquids [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999, 51: 3-22.
- [6] Bridwater A V, Meier D, Radlein D. An overview of fast pyrolysis of biomass [J]. Organic Geochemistry, 1999, 30: 1479-1493.
- [7] Bridwater A V, Peacocke G V C. Fast pyrolysis processes for biomass [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2000, 4: 1-73.
- [8] 张素平. 生物质制液体燃料的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2002.
- [9] Babu B V, Chaurasia A S. Heat transfer and kinetics in the pyrolysis of shrinking biomass particle [J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59: 1999-2012.
- [10] Soltes E J, Wiley A T, Lin S C K. Biomass pyrolysis towards an understanding of its versatility and potentials [J]. Biotech & Bioengineering Symposium, 1981, 11: 125-136. ■