

第五章 生物质热裂解液化技术

本章主要介绍

➤ 生物质热裂解液化技术原理及工艺

➤ 生物质液化设备及工作原理

第五章 生物质热裂解液化技术

第5.1节 生物质热裂解液化技术概述

一、 生物质热裂解液化的概念

生物质热裂解是生物质在完全缺氧或有限氧供给的条件下热降解为液体生物油、可燃气体和固体生物质炭三个组成部分的过程。控制热裂解的条件(主要是反应温度、升温速率等)可以得到不同的热裂解产品。

第五章 生物质热裂解液化技术

一、 生物质热裂解液化的概念

生物质热裂解液化是在中温（500~600℃）、高加热速率（10⁴~10⁵℃/s）和极短气体停留时间（约2s）的条件下，将生物质直接热解，产物经快速冷却，使中间液态产物分子在进一步断裂生成气体之前冷凝，得到高产量的生物质液体油，液体产率(质量比)可高达70~80%。

第五章 生物质热裂解液化技术

一、 生物质热裂解液化的概念

生物质热裂解过程中，气体产率随着温度和加热速率的升高及停留时间的延长而增加，较低的温度和加热速率会导致物料的碳化，使固体生物质炭产率增加。快速热裂解液化反应对设备及反应条件的要求比较苛刻，但其最大的优点在于产品油的易储存和易运输，不存在产品的就地消费问题，因而得到了国内外的广泛关注。

生物质热裂解液化反应产生的生物油可通过进一步的分离，制成燃料油和化工原料；气体视其热值的高低，可单独或与其他高热值气体混合作为工业或民用燃气；生物质炭可用作活性炭剂等。

第五章 生物质热裂解液化技术

二、 生物质油组成成分

生物质热裂解产物主要由生物质油、不可凝气体及木炭组成。

生物质油是含氧量极高的复杂有机成分的混合物，其化合物种类有数百种之多，从属于数个化学类别，几乎包括所有种类的含氧有机物，诸如：醚、酯、醛、酮、酚、有机酸、醇等。

不同生物质的生物质油在主要成分的相对含量上大都表现出相同的趋势，在每种生物质油中，苯酚、蒽、萘和一些酸的含量相对较大。

第五章 生物质热裂解液化技术

三、 生物质油特性

生物质油组分的复杂性使其具有很大的利用潜力，但也使利用存在了很大的难度。生物质油的一些重要特性列于下表。

木质热裂解生物油的典型物理性质和特点			
物理性质	典型值	物理性质	典型值
含水率/%	15~30	N	0.1
pH值	2.5	灰	0.1
相对密度	1.20	高位热值(随含水率变化)/MJ·kg ⁻¹	16~19
元素分析/%		黏度(40℃,25%含水率)/cP	40~100
C	56.4	固体杂质(炭)/%	1
H	6.2	真空蒸馏	最大降解率为50%
O	37.3		

生物质油特点：1. 液体燃料；2. 可以代替常规燃料应用于锅炉、内燃机和涡轮机上；3. 含水率为25%时热值为17MJ/kg，相当于汽油/柴油燃料热值的40%；4. 不能和烃类燃料混合；5. 不如化石燃料稳定；6. 在使用前需进行品质测定。

南京林业大学

生物质能源工程

第五章 生物质热裂解液化技术
<p>1 含水量</p> <p>生物油的含水量最大可以达到30%~45%，油品中的水分主要来自物料所携带的表面水和热裂解过程中的脱水反应，水分有利于降低油的粘度，提高油的稳定性，但降低了油的热值。</p> <p>2 pH值</p> <p>生物油的pH值较低，主要是因为生物质中携带的有机酸，如：蚁酸、醋酸进入油品造成：</p> <ul style="list-style-type: none"> 油的收集贮存装置最好是抗酸腐蚀的材料，比如：不锈钢或聚烯烃类化合物。 由于中性的环境有利于多酚成分的聚合，所以酸性环境对于油的稳定是有益的。

第五章 生物质热裂解液化技术
<p>3 密度</p> <p>生物油的密度比水的密度大，大约为$1.2 \times 10^3 \text{kg/m}^3$。</p> <p>4 高位热值</p> <p>25%含水率的生物油的热值为17MJ/kg，2.5kg的生物油与1kg化石燃油能量相当。</p> <p>5 黏度</p> <p>生物油的黏度可在很大的范围内变化。长期存放于不好的条件下，黏度变大。水分、热裂解反应操作条件、物料情况和油品贮存的环境及时间对其有着极大的影响。</p>

第五章 生物质热裂解液化技术
<p>6 固体杂质</p> <p>为了保证高加热速率，热裂解液化的物料粒径一般很小，旋风分离器不可能将所有的炭分离下来，因此可采用滤液态产物的方法更好地分离固体杂质。</p> <p>7 稳定性</p> <p>生物油一个关键的特性是由于多酚的慢速聚合和缩合反应而具有“老化”倾向。暴露在具有氧气和紫外光线环境下的生物油，随着外界环境温度的升高黏度增大。所以生物油加热不宜超过80℃，宜避光，避免与空气接触保存。</p> <p>8 生物油品质</p> <p>目前还没有生物油质量评定标准。常规燃料有品质判定的标准，有必要也建立一个针对于不同用途的生物油品质评定标准。</p>

第五章 生物质热裂解液化技术
<p>四 生物质热裂解油的用途</p> <p>(1) 生物油用于燃烧</p> <p>由于生物油为液体燃料，因此它易于运输、处理和贮存，这些优点对现存设备的翻新改造也是重要的，可能只需对设备略加改造或根本不需要改造。</p> <p>欧洲和北美洲进行了大量有关生物油用于燃烧方面的试验，结果表明生物油易于燃烧，但对燃烧雾化器应经常维护，而对燃烧排放物的成分还不清楚。</p>

第五章 生物质热裂解液化技术
<p>四 生物质热裂解油的用途</p> <p>(2) 涡轮机发电</p> <p>生物油应用于涡轮机代用燃料发电，从原理上讲，涡轮机可以直接被热裂解生物油或改良后生物油点燃，但还没有多少实际经验，还处于研究阶段。</p> <p>一种可能的途径是重新设计涡轮燃烧器使其适合燃用生物油，另一种办法是改变生物油的性质，减少生物油的C、H比，使其适应现存的涡轮机。</p>

第五章 生物质热裂解液化技术
<p>四 生物质热裂解油的用途</p> <p>(3) 生物油作为柴油机代用燃料</p> <p>芬兰国家测试中心及其处理研究室与加拿大Ensyn集团合作，对生物油做柴油机代用燃料进行了试验研究，比较了柴油机燃用生物油、柴油及酒精不同燃料时运转特性。通过分析生物油的燃料特性可知，生物油的十六烷值低，其着火性不好，为克服这一缺点，试验采用两种方案，其一是在生物油中加入十六烷改善剂，以增加生物油的十六烷值；其二是采用双喷射系统，柴油作为引燃燃料，生物油作为熏燃燃料。</p>

第五章 生物质热裂解液化技术

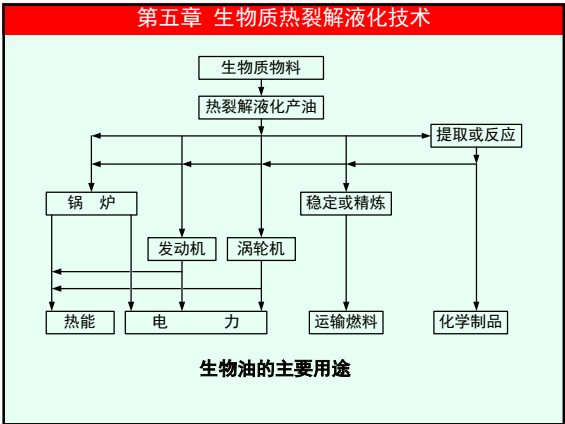
四 生物质热裂解油的用途

(4) 生物油用于提取化学品

① 可制取特殊化学品；

② 可制取多酚、化肥、农药和具有环保要求的化学品；

③ 生产高价值的化学品可以提高生物油利用的经济效益。



第五章 生物质热裂解液化技术

五、反应机理

(1) 从生物质组成成分分析

生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素三种主要组成物以及一些可溶于极性或非极性溶剂的提取物组成的。

生物质的三种主要组成物常常被假设独立地进行热分解，**半纤维素**主要在225~350℃，**纤维素**主要在325~375℃分解，**木质素**在250~500℃分解。半纤维素和纤维素主要产生挥发性物质，而**木质素**主要分解成炭。

第五章 生物质热裂解液化技术

(1) 从生物质组成成分分析

由于**纤维素**是多数生物质最主要的组成物(如在木材中平均占43%)，同时它也是相对简单的生物质组成物，因此纤维素被广泛用作生物质热裂解基础研究的实验材料。**最广泛接受的纤维素热分解反应途径如下：**

```
graph LR; A[纤维素] --> B[炭、H2O、CO2、CO]; A --> C[焦油];
```

第五章 生物质热裂解液化技术

(1) 从生物质组成成分分析

基于上述基本途径，Kilzer提出了一个被很多研究所广泛采用的**概念性的框架**，如下图：

```
graph LR; A[纤维素] -- "200-280℃" --> B["脱水纤维素"]; A -- "280-340℃ (或热)" --> C[焦油(主要是左旋聚糖)]; B -- "200-280℃" --> D["炭 + 水 + CO + CO2等"]; B -- "280-340℃ (或热)" --> E["炭 + 水 + CO + CO2等"]; B -- "280-340℃ (或热)" --> F["炭 + 水 + CO + CO2等"]; B -- "280-340℃ (或热)" --> G["炭 + 水 + CO + CO2等"];
```

上述过程中，纤维素经脱水作用生成脱水纤维素，脱水纤维素进一步分解产生大多数的炭和一些挥发物。与脱水纤维素在较高的温度下竞争反应的是一系列纤维素解聚反应产物左旋葡聚糖焦油。

从上图可见，**低的加热速率**倾向于延长纤维素在200-280℃范围所用的时间，结果以减少焦油为代价增加了炭的生成。

第五章 生物质热裂解液化技术

(2) 从反应进程分析

生物质的热裂解过程分为三个阶段：

- 1) **脱水** 生物质物料中的水分子受热后首先蒸发汽化；
- 2) **挥发物质的分解析出** 物料在缺氧条件下受热分解，随着温度升高，物料中的各种物质相应析出。物料虽然达到着火点，但由于缺氧而不燃烧，不能出现气相火焰；
- 3) **炭化** 随着深层挥发物质向外层的扩散，最终形成生物质炭。

第五章 生物质热裂解液化技术

(3) 从物质、能量的传递分析

首先，热量传递到颗粒表面，并由表面传到颗粒的内部。热裂解过程由外至内逐层进行，生物质颗粒被加热的成分迅速分解成木炭和挥发份。其中，挥发份由可凝气体和不可凝气体组成，可凝气体经过快速冷却冷凝得到生物油。一次裂解反应生成了生物质炭、一次生物油和不可凝气体。

第五章 生物质热裂解液化技术

(3) 从物质、能量的传递分析

在多孔生物质颗粒内部的挥发份将进一步裂解，形成了不可凝气体和热稳定的二次生物油。同时，当挥发份气体离开生物质颗粒时，还将穿越周围的气相组分，在这里进一步裂解，称为二次裂解反应。反应器内的温度越高且气态产物的停留时间越长，二次裂解反应则越严重。为了得到高产率的生物油，需快速去除一次热裂解产生的气态产物，以抑制二次裂解反应的发生。

第五章 生物质热裂解液化技术

六、影响生物质热裂解过程及产物组成的因素

生物质热裂解产物主要由生物油、不可凝气体及木炭组成。普遍认为，影响生物质热裂解过程和产物组成的最重要因素是温度、固相挥发物滞留期、生物质组成及加热条件。提高温度和固相滞留期，有助于挥发物和气态产物的形成。随着生物质直径的增大，在一定温度下达到一定转化率所需的时间也增加。因为挥发物可与炽热的炭发生二次反应，所以挥发物滞留时间可以影响热裂解过程。加热条件的变化可以改变热裂解的实际过程及反应速率，从而影响热裂解产物的生成量。

第五章 生物质热裂解液化技术

六、影响生物质热裂解过程及产物组成的因素

(1) 温度的影响

低温、长滞留时间的慢速裂解主要用于最大限度的增加炭的产量，其质量产率和能量产率分别达到30%和50%；
温度小于600℃的常规热裂解时，采用中等反应速率，其产生生物油，不可凝气体和炭的产率基本相等；
快速热裂解温度在500-650℃范围内，主要用来增加生物油的产量，生物油产率可达80%；
同样快速热裂解，若温度高于700℃，在非常高的反应速率和极短的气相滞留期下，主要生产气体产物，其产率可达80%。

第五章 生物质热裂解液化技术

从图可见，随着温度的升高，炭的产率减少，不可凝气体产率增加，为获得最大生物油产率，有一个最佳温度范围，其值为400-600℃。

第五章 生物质热裂解液化技术

(2) 生物质物料种类的影响

生物质种类对生物质热裂解行为及产物组成有着重要影响。由于木质素较纤维素和半纤维素难分解，因而通常含木质素多者焦炭产量较大；而半纤维素多者，焦炭产量较小。在生物质构成中，以木质素热解所得到的液态产物热值为最大；气体产物中以木聚糖热解所得到的气体热值最大。

第五章 生物质热裂解液化技术

(3) 生物质粒径

生物质粒径大小是影响热解速率的决定性因素。粒径在1mm以下时，热解过程受反应动力学速率控制，而当粒径大于1mm时，热解过程中还同时受到传热和传质现象的控制。大颗粒物料比小颗粒传热能力差，颗粒内部升温要迟缓，即大颗粒物料在低温区的停留时间要长，从而对热解产物的分布造成了影响。随着颗粒的粒径的增大，热解产物中固相炭的产量增大。

第五章 生物质热裂解液化技术

(4) 滞留时间

在给定的温度和升温速率的条件下，

- 固相滞留时间越短，反应的转化产物中的固相产物就越少，气相产物的量就越大。
- 气相滞留时间越长，生物油的二次裂解发生的就越严重，二次裂解反应增多，放出H₂、CH₄、CO等，导致液态产物迅速减少，气体产物增加。

第五章 生物质热裂解液化技术

(5) 压力

压力的大小将影响气相滞留期，从而影响二次裂解，最终影响热解产物产量的分布。

- 在较高的压力下：物质的热解速率有明显的提高，反应也更激烈，而且挥发产物的滞留期增加，二次裂解较大；
- 而在低的压力下：挥发物可以迅速从颗粒表面离开，从而限制了二次裂解的发生，增加了生物油产量。

第五章 生物质热裂解液化技术

(6) 升温速率

升温速率增加，物料颗粒达到热解所需温度的相应时间变短，有利于热解；在一定热解时间内，慢加热速率会延长热解物料在低温区的停留时间，促进纤维素和木质素的脱水和炭化反应，导致炭产率增加。气体和生物油的产率在很大程度上取决于挥发物生成的一次反应和生物油的二次裂解反应的竞争结果。

第五章 生物质热裂解液化技术

七、生物质热裂解液化的工艺流程

热裂解液化的一般工艺流程包括物料的干燥、粉碎、热裂解、产物炭和灰的分离、气态生物油的冷却和生物油的收集。

(1) 干燥 为了避免原料中过多的水分被带到生物油中，有必要对原料进行干燥。一般要求物料含水率在10%以下。

第五章 生物质热裂解液化技术

(2) 粉碎

为了提高生物油产率，必须有很高的加热速率，故要求物料有足够小的粒度。不同的反应器对生物质粒径的要求也不同，旋转锥所需生物质粒径小于200 μm；流化床要小于2mm；循环流化床要小于6mm；采用的物料粒径越小，加工费用越高，因此，物料的粒径需在满足反应器要求的同时与加工成本综合考虑。

第五章 生物质热裂解液化技术

(3) **热裂解** 热裂解液化技术的关键在于要有很高的加热速率和热传递速率、严格控制温度以及热裂解挥发分的快速冷却。只有满足这样的要求,才能最大限度地提高产物中油的比例。在目前已开发的多种类型反应工艺中,还没有最好的工艺类型。

第五章 生物质热裂解液化技术

(4) **炭和灰的分离** 几乎所有的生物质中的灰都留在了产物炭中,所以炭分离的同时也分离了灰。但是,炭从生物油中的分离较困难,而且炭的分离并不是在所有生物油的应用中都是必要的。

因为炭会在二次裂解中起催化作用,并且在液体生物油中产生不稳定因素,所以,对于要求较高的生物油生产工艺,快速彻底地将炭和灰从生物油中分离是必须的。

第五章 生物质热裂解液化技术

(5) **气态生物油的冷却** 热裂解挥发分由产生到冷凝阶段的时间及温度影响着液体产品的质量及组成,热裂解挥发分的停留时间越长,二次裂解生成不可冷凝气体的可能性越大。为了保证油产率,需快速冷却挥发产物。

(6) **生物油的收集** 生物质热裂解反应器的设计除需对温度进行严格控制外,还应在生物油收集过程中避免由于生物油的多种重组分的冷凝而导致的反应器堵塞。

第五章 生物质热裂解液化技术

第5.2节 生物质热裂解液化设备

一、国内外生物质热裂解液化的研究现状

表 9-2 生物质热裂解液化生产工艺的研发情况

主持研究机构	国 家	技 术	规模/(kg·h ⁻¹)	现 状
Castle Capital ^①	加拿大	烧蚀管	2 000	停用
Dynanotive	加拿大	流化床	1 500	设计中
Interchem	美国	烧蚀流化床	1 360	1994 年废弃
Red Arrow/Ensyn	美国	循环流化床	1 250	运行
Red Arrow/Ensyn	美国	循环流化床	1 000	运行
ENEL/Ensyn	意大利	循环流化床	625	运行
Alten	意大利	搅动/流化床	500	1992 废弃
BTG/Korn	荷兰	旋转管	200	运行
Utrecht/Fenosa/Waterloo	西班牙	流化床	200	运行
Egemim	比利时	流化床	200	1992 废弃
Red Arrow/Ensyn	加拿大	循环流化床	125	运行
Ensyn	加拿大	循环流化床	100	运行
Pasquali/ENEL	意大利	循环流化床	50	停用
GTRI	美国	引流床	50	1990 废弃
BBC	加拿大	烧蚀管	50	停用
Bio-Alternative ^②	瑞士	固定床	50	1993 废弃
BTG/SAU	荷兰/中国	旋转管	50	运行
University of Hamburg	德国	流化床	50	运行

第五章 生物质热裂解液化技术

二、生物质热裂解液化反应器的类型

表 9-3 生物质热裂解液化反应器的类型

反应器类型	研 究 机 构
流化床	Aston University, Dynanotive, Hamburg University, INETI, IWC, Leeds University, NREL, Oldenberg University, RTI, Sassari University, UEF, VTT, Zaragoza University, ZSW, Stuttgart University
烧蚀反应器	NREL, Aston University, BBC, Castle Capital
循环流化床	CRES, CPERI, ENEL, Pasquali
引流床	GTRI, Egemim
旋转管	Twente University, BTG/Schelde/Korn
传输床	Ensyn, (at ENEL, Red Arrow, VTT)
真空移动床	Laval University, Pyrovac

从表中可见,生物质热裂解液化反应器类型多样。大部分热裂解工艺能够达到65-75%的产油率,但至今还没有被普遍认为是最好的热裂解液化反应器。

第五章 生物质热裂解液化技术

二、生物质热裂解液化反应器的类型

快速热裂解反应器最主要的特点是:非常高的加热及热传导速率;可以提供严格控制的反应中温;热裂解蒸汽得到迅速冷却。目前,只有传输床和循环流化床系统用于商业化生产。流化床是理想的研究开发设备,在许多国家得到了广泛的研究并已经到了小型示范试验厂的规模。

目前,生产生物质液体燃料的技术还不成熟,国内外的研究主要集中在以下几方面:

(1) 寻求更合适的原料,一方面降低原材料成本,另一方面提高生物质燃料的产率;(2) 开发更经济高效的转化技术和设备;(3) 改善生物油的使用性能;(4) 开发有价值的生物油副产品。

第五章 生物质热裂解液化技术

三、典型生物质热裂解液化设备应用实例分析

3.1 引流床(Entrained Flow)

(1) 介绍

早期的一些研究得出：要想获得较高的生物油产率，需要生物质颗粒呈旋转管式炉中的运动状态而不是呈固定反应床中的静止状态。此工艺就是建立在这一结论基础上于1980年开发出来的。直到1989年左右，这个反应器才成功运转，但是从没有扩大生产规模。

引流床的生物油产率可达60%，没有分离提纯的生物油是高度氧化的有机物，具有热不稳定性，温度高于185-195℃就会分解。

第五章 生物质热裂解液化技术

引流床(Entrained Flow)

(2) 工作原理及反应过程

物料干燥后粉碎至粒径为1.5mm左右，通过一个旋转阀门的控制，在重力作用下以56.8kg/h的进料速率进入到反应器中。反应器是一个直径为152.4mm的不锈钢垂直管，物料喂入点是位于反应器下部的填有耐火材料的混合室，在这里，物料与吹入的气体充分混合。减小反应器的高度可以有效降低滞留期。丙烷与空气燃烧，产生的高温气体(927℃)与木屑混

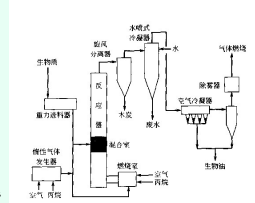


图 9-6 引流床反应器工艺流程

合，向上流动穿过反应器，在反应器中发生热裂解反应。反应生成的混合物包括不可凝气体、水蒸气(包括物料中的水和反应生成的水)、生物油和木炭。旋风分离器分离掉大部分的炭颗粒，剩余气体包括不可凝气体、水蒸气、生物油蒸汽和一些炭粒。高温的生成物进入到水喷式冷凝器中快速冷却，随后再进入空气冷凝器中冷凝，冷凝下来的部分由水箱和接收器接收。气体产物经过两个相连的去雾器后，燃烧排放。

第五章 生物质热裂解液化技术

三、典型生物质热裂解液化设备应用实例分析

3.2 真空移动床(Vacuum Moving Bed)

物料干燥和粉碎后在真空中导入真空移动床整体反应系统。物料在两个加热的水平平板上传送。融盐混合物加热平板并使其温度维持在530℃。由热裂解生成的不可凝气体通入燃烧室燃烧，燃烧放出的热量用于加热盐。电感应加热器可以选择性地用于维持反应器的温度。

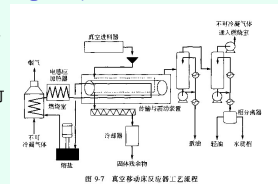


图 9-7 真空移动床反应器工艺流程

加热时，生物质物料中的有机物部分分解为蒸汽，真空泵提供的真空状态迅速使其离开反应器。这些蒸汽导入两个冷凝设备，重油和轻油一同凝结为液态，剩余的固体产物在反应器出口冷却。

反应产物为35%生物油、20%水分、34%木炭和11%气体。

第五章 生物质热裂解液化技术

三、典型生物质热裂解液化设备应用实例分析

3.3 烧蚀反应器(Ablative)

烧蚀热裂解是快速热裂解研究最深入的方法之一。Aston大学的这个烧蚀反应器结构新颖，进料速率3kg/h，已成功地由于物料生产出80%的生物油，现在正在进行设备的放大研究。

烧蚀反应器的主要工作原理是用外界提供的高压使生物质颗粒以相对于反应器表面的高速率(>1.2m/s)在不低于600℃的反应器表明移动并裂解。

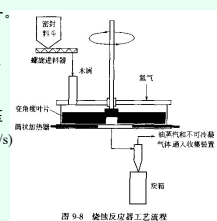


图 9-8 烧蚀反应器工艺流程

第五章 生物质热裂解液化技术

3.3 烧蚀反应器(Ablative)

粒径达6.35mm的干燥的生物质颗粒通过密封的螺旋给料器，喂入到氮气清扫的反应器中，四个不对称的叶片以200r/min的速率旋转，产生了传递给生物质的机械压力，将颗粒送入加热到600℃的反应器底部表面。叶片的机械运动使颗粒相对于热反应器表面高速运动并发生热裂解反应。产物随着氮气离开反应器进入旋风分离器，然后通过逆流冷却塔将最初挥发产物冷凝，其余的可凝部分通过静电沉积器从不可凝气体中沉积下来，最后剩余的气体通过流量计排出。

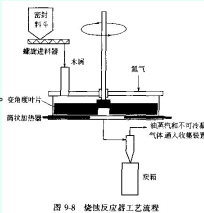


图 9-8 烧蚀反应器工艺流程

第五章 生物质热裂解液化技术

3.3 烧蚀反应器

以生产生物油为目的的烧蚀涡流反应器。反应器外部环绕的三段圆柱体电加热炉用于加热反应器，反应器内壁是螺距为25mm，宽和厚为3mm的螺旋筋，可以使颗粒在严格限定的螺旋轨道上而不是以自由的离心方式在反应器壁上螺旋旋转。在反应器出口有一个独立的循环回路连到反应器物料进口处，使没有完全反应放热物料和大的炭粒回到反应器循环反应。反应产物为67%液体产物和13%生物质炭。

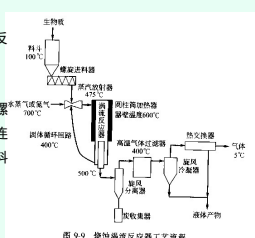


图 9-9 烧蚀涡流反应器工艺流程

第五章 生物质热裂解液化技术

3.4 旋转锥反应器

这个反应器是通过将颗粒滑入或压入高温表面使生物质热裂解。

工作原理及反应过程：生物质颗粒喂入到外加的惰性颗粒流中(如砂子或具有催化活性的颗粒流)。生物质在随惰性颗粒被抛到加热的反应器表面发生热裂解的同时，沿着高温的锥壁螺旋上升。最终的炭和灰从锥的顶端排出。热裂解产生的炽热气体流出反应器后经旋风分离器进入冷

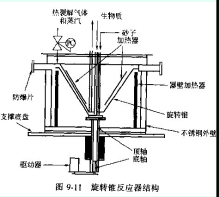


图 9-11 旋转锥反应器结构

凝器。在旋风分离器中，气流中的炭、砂子在离心力作用下被抛向器壁落入集灰箱，气体中的生物油组分被冷的液体生物油喷雾冷凝下来，生物油在换热器中冷却后进入喷雾冷凝器中循环冷凝，生成新的油蒸汽。不可凝气体通入燃烧器燃烧。在1s滞留期和600℃的加热温度下，产物为60%液体，25%气体和15%炭。

第五章 生物质热裂解液化技术

3.5 流化床(Fluid Bed)

开发流化床的主要目的是创造最佳的条件，最大限度地利用生物质，特别是林业材料生产生物油。

流化床反应过程及工作原理：木质材料经风干、磨碎，筛分出小于595μm的颗粒进行反应。木屑通过可调速的螺旋进料器把由循环吹入料斗的热裂解生成的气体送入反应器，物料喂入点在反应床外。反应器床料是砂子，它们在可控的电加热器中预热后吹入床内。

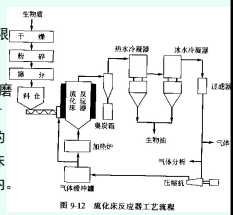


图 9-12 流化床反应器工艺流程

反应产物通过旋风分离器分离炭，油蒸汽和气体产物通过两个连接的冷凝器，生物油在冷凝器中冷凝并收集，**生成的气体**通过过滤器滤掉雾状焦油，一部分送入循环气体压缩机中用于使反应器中的砂子流化和将物料送入反应器，另一部分气体通过气体分析仪和流量计排出。

第五章 生物质热裂解液化技术

3.6 流化床(Fluid Bed)

1. 设备设计思路

新型流化床式热裂解液化设备规模设计为5kg/h的处理量，其**主体**包括加热系统、进料器、主反应器、气固分离系统、冷凝系统、气体净化系统和仪表监控系统等。

新型流化床热裂解液化技术**以生物质快速热解过程中产生的不凝结气体为载体，以陶瓷球(或石英砂)为传热介质**。反应器内压力可根据气体流量进行调整。进入到反应器的循环流化气首先经过预加热器加热，然后经过布风板使灼热的砂子喷动流化，并与通过螺旋进料器进入反应器的生物质原料充分混合使之发生快速热解反应。产生的热解气与炭进入旋风分离器，进行气固分离得到热解炭，分离后的高温混合气体进入冷凝器部分冷凝得到生物油，不凝结气体在设备中继续循环用作流化介质(多余部分排出系统)，最终可获得50-60%的液体产物。

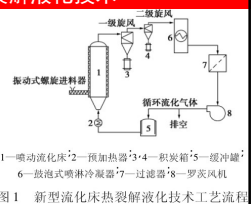


图 1 新型流化床热裂解液化技术工艺流程

第五章 生物质热裂解液化技术

2. 关键系统设计——加热系统

选用**电加热的方式**(工业规模化热裂解液化设备的加热系统可以选用燃烧炉，以煤或天然气为燃料，加热材料为镍铬合金丝，以期通过调节电压或电流的方式灵活控制加热功率。**计算发现，热解反应过程所需要的功率为6.35kW，而主反应器升温所需要的功率为5.14kW。为了保证快速热解液化反应的顺利进行，这里将设计额定功率取为8kW，确定主加热系统功率为6kW，辅助加热系统功率为2kW。**

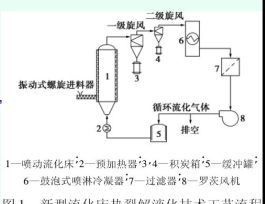


图 1 新型流化床热裂解液化技术工艺流程

第五章 生物质热裂解液化技术

2. 关键系统设计——进料系统

生物质颗粒表面不光滑且形状不规则，颗粒相互之间及与其他物体表面的**黏着性往往较强，流动性很差，易出现搭桥现象**，因此进料是设备重点研究的问题之一。设计的进料系统是**振动式螺旋进料系统**，主要包括螺旋进料器、料仓、无极调速电机、振动器4个部件。振动器的加设(当进料不畅时，间断开启)，**可以进一步防止生物质进料过程中的悬料、搭桥等**

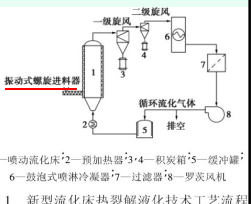


图 1 新型流化床热裂解液化技术工艺流程

现象的发生。振动器与料仓之间为弹性连接，这样既可以保证对进料器的振动效果，又可避免对设备整体的扰动。选取水平固定式的螺旋进料器，叶片选用实体螺旋面型叶片，旋向为左旋。

第五章 生物质热裂解液化技术

2. 关键系统设计——流化床反应器

为了保证主反应器的传热传质效率，减少二次裂解反应的发生并保证反应器温度的精准控制，**对于主反应器的设计重点考虑两点创新：①主体结构采用分段式设计，各段之间由法兰盘连接，在实验过程中可根据不同的需要选择床高。②布风板的合理配置和优化。布风板的作用在于支撑床料和实现良好的流化状态。通过布风板上喷动孔及流化孔的精巧设计，能够使**

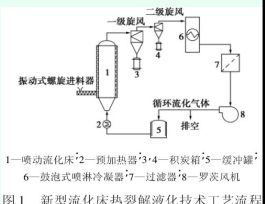


图 1 新型流化床热裂解液化技术工艺流程

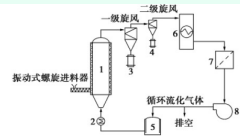
流化介质实现喷动—流化的状态，弥补了传统流化床内流化不均匀和喷动床内流化不稳定的缺点。③**将不可凝气体作为循环流化气使用**，避免使用额外昂贵的惰性气体。

第五章 生物质热裂解液化技术

2. 关键系统设计——气固分离系统

气固分离的目的是除去热解气中携带的炭，这是快速热解液化反应中必需的一项工序。因为进到生物油中的炭很难被分离出来，将会影响生物油的下游加工利用。此外，生物油中炭的存在，也容易堵塞冷凝器和后续部件，降低冷凝效率。

选取二级旋风分离器作为气固分离系统，均采用360°蜗壳式矩形入口。



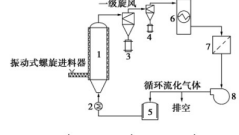
1—喂入流化床 2—预加热器 3、4—旋风分离器 5—缓冲罐 6—鼓泡式喷淋冷凝器 7—过滤器 8—罗茨风机

图1 新型流化床热裂解液化技术工艺流程

第五章 生物质热裂解液化技术


2. 关键系统设计——冷凝系统

冷凝效果的好坏直接影响到生物油产率及品质，选择适当的冷凝方法、研发高效的冷凝系统对于生物质热裂解液化技术至关重要。设计了鼓泡式二次喷淋冷凝器，其主要思路是采用生物油冷凝液与热解气混合的直接接触冷凝方式，以及冷凝液和热解气与外部循环冷凝水间接接触换热的冷凝方式。



1—喂入流化床 2—预加热器 3、4—旋风分离器 5—缓冲罐 6—鼓泡式喷淋冷凝器 7—过滤器 8—罗茨风机

图1 新型流化床热裂解液化技术工艺流程



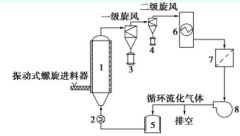
1—喷淋口 2—有机质喷淋管 3—有机质喷淋管 4—蒸汽喷淋管 5—蒸汽喷淋管 6—蒸汽喷淋管 7—蒸汽喷淋管 8—蒸汽喷淋管 9—蒸汽喷淋管 10—蒸汽喷淋管 11—蒸汽喷淋管

图2 冷凝系统工艺结构

第五章 生物质热裂解液化技术

2. 关键系统设计——仪表及监控系统

监控系统主要包括温度监控、流量监控和压力监控三部分。重点对喂入流化床反应器由下至上的三个反应区——主反应区、副反应区和平衡区等进行监控。主反应区指快速热解反应发生的主要区域，将其温度精准地稳定控制在所要求的反应温度；副反应区指二次裂解与未反应完全的生物质热解区域；平衡区指热解气与固体炭气流稳定区域，该区域



1—喂入流化床 2—预加热器 3、4—旋风分离器 5—缓冲罐 6—鼓泡式喷淋冷凝器 7—过滤器 8—罗茨风机

图1 新型流化床热裂解液化技术工艺流程

温度控制在400℃左右，以减少二次裂解和提前冷凝现象的发生。对循环化气体流量、进入反应器气体流量和排出系统气体流量三个流量分别进行监测和调节。对主反应器内压力和压差进行监控。

第五章 生物质热裂解液化技术

3. 生物质热裂解液化实验

3.1 试验材料与方法

项目	纤维素含量/%	半纤维素含量/%	木质素含量/%	苯酚值
取值	44.35	22.32	26.53	6.80

试验组	反应条件	进料速率/ kg·h ⁻¹	流量/ m ³ ·h ⁻¹	粒径/ mm	物料含水率/%	反应温度/ ℃
一	反应温度/℃	400, 450, 500, 550, 600, 650	—	—	—	—
	其他条件	5	8	0.5~0.9	9.2	—
二	粒径/mm	0.12~0.5, 0.5~0.9, 0.9~1.2, 1.2~1.5	—	—	—	—
	其他条件	5	8	—	9.2	550
三	物料含水率/%	5, 10, 15, 20, 25, 30	—	—	—	—
	其他条件	5	8	0.5~0.9	—	550

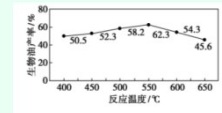
流化介质为陶瓷球，静床高定为100mm。单因素试验设计。

第五章 生物质热裂解液化技术

3. 生物质热裂解液化实验

3.1 试验结果与讨论——反应温度对生物油产率的影响

反应温度是快速热裂解工艺条件中最主要的影响因素，它可以同时影响一次热解和二次裂解，对生物油产率影响最为显著。从图中可以看出，在400~650℃的范围内，生物油产率的随温度的上升先逐渐升高，当热解温度超过550℃时，生物油产率达到最大值62.3%后呈较快下降趋势。说明随着反应温度的升高有利于生物油的产生和热解气的生成。生成的热解气体在高温的条件下发生二次裂解，使得一部分可凝气体进一步热解生成小分子的不可凝气体，导致生物油产率下降。在较高的热解反应温度，生物油二次裂解发生严重，生物油的产率降低。因此，适宜的反应温度应为500~600℃。



反应温度/℃	生物油产率/%
400	50.5
450	52.3
500	58.2
550	62.3
600	54.3
650	45.6

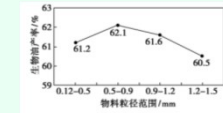
图3 反应温度对生物油产率的影响

第五章 生物质热裂解液化技术

3. 生物质热裂解液化实验

3.1 试验结果与讨论——物料粒径对生物油产率的影响

由图可看出，粒径0.12~1.5mm范围内的生物质热裂解液化制备生物油的产率均在60~63%之间，但在0.5~0.9mm出现最大值。生物质粒径对热裂解反应的作用主要是通过影响颗粒传热速率和内部升温速率而起作用，其与反应温度、外部传热方式等因素之间存在耦合作用关系。通常来自木材加工厂的大部分锯末，均符合上述粒径范围，因此其可直接用于本设备的热裂解液化，但以粒径0.5~0.9mm为最适宜。



物料粒径范围/mm	生物油产率/%
0.12~0.5	61.2
0.5~0.9	62.1
0.9~1.2	61.6
1.2~1.5	60.3

图4 物料粒径对生物油产率的影响

第五章 生物质热裂解液化技术

3. 生物质热裂解液化实验

3.1 试验结果与讨论——含水率对生物油产率的影响

物料含水率也是影响生物油产率的重要因素，从图可以看出，当含水率为5~15%时，物料含水率对于生物油产率影响不大，但是当物料含水率超过20%时，生物油产率开始急剧下降。物料含水率直接影响快速热解反应进程，含水率越高越不利于物料的快速升温，使得热解反应在低温下进行，并且水分受热蒸发后随着热解气又被冷凝到生物油中，影响生物油的品质。此外，试验过程中也发现，较高的含水率(20%及以上)会在不同程度上导致生物质进料困难。分析原因可能为，在生物质进入反应器的过程中，颗粒中水分由于温度的作用而逐渐析出，从而使得物料表面湿润、相互黏结，从而使得进料困难。因此，综合考虑一般将生物质含水率控制在10%以内。

图5 物料含水率对生物油产率的影响

第五章 生物质热裂解液化技术

4. 结论

(1) 所设计的新型流化床式热裂解液化技术将不可凝气体作为循环流化气体替代昂贵的情性保护气，实现了“喷动”、“循环”及“流化”的有机结合，设备结构紧凑，运行稳定。

(2) 所研发的新型流化床式热裂解液化设备各个关键系统设计完善、合理：振动式螺旋进料器可实现生物质颗粒的稳定、连续输送，分段式主反应器和布风板上的精巧设计保证较高的传热传质效率，鼓泡式二次喷淋冷凝器使得热解气冷凝彻底。

(3) 试验表明，采用新型流化床式热裂解液化设备处理山杨木材的适宜操作条件为：反应温度500~600℃，物料粒径0.5~0.9mm，物料含水率10%以下。

第五章 生物质热裂解液化技术

3.6 流化床(Fluid Bed)

1 试验装置与物料——试验装置

图1 热裂解反应工艺流程

Fig.1 Process of pyrolysis reaction

物料粉碎与干燥后，由料仓经螺旋进料器进入反应器。在反应器中，生物质发生热裂解反应，产生的热裂解蒸汽离开反应器后，首先进入旋风分离器，依靠巨大的离心作用，木炭被分离出来，蒸汽进入冷凝器。其中，可冷凝的部分形成生物油，收集在底部的集油瓶中；不可冷凝的气体经过滤器净化后，排入大气。试验中，需要的情性载气由贫氧气体发生器产生。

第五章 生物质热裂解液化技术

1 试验装置与物料——试验物料

为了研究不同种类物料对热裂解产物的影响，本试验在松木屑最佳裂解条件下，进行3种物料的热裂解液化试验。选择松木屑、玉米秸秆、稻壳为热裂解原料，反应前物料均在100℃的烘干箱中烘干24h，保证物料含水率在10%以下。

第五章 生物质热裂解液化技术

2 结果与讨论——试验结果

表1 流化床生物质热裂解试验结果

Tab.1 Experimental results of biomass pyrolysis for liquid production in fluid bed reactor

物料	反应物料质量/g	反应温度/℃	进料率/(kg·h ⁻¹)	生物油质量/g	气体质量/g	生物质炭质量/g	生物油产率/%	气体产率/%	炭产率/%
玉米秸秆	533	450	1.58	211	132	182	40.19	25.14	34.67
玉米秸秆	553	450	2.37	254	152	147	45.93	27.49	26.58
玉米秸秆	382	475	1.27	215	112	55	56.28	29.32	14.40
玉米秸秆	468	475	1.87	250	145	73	53.42	30.98	15.60
玉米秸秆	565	500	2.26	288	175	102	50.97	30.98	18.05
玉米秸秆	655	550	1.64	297	232	106	45.34	38.48	16.18
玉米秸秆	460	550	1.53	168	220	72	36.52	47.83	15.65
稻壳	925	600	3.08	305	261	359	32.97	28.22	38.81
稻壳	985	500	3.94	386	268	331	39.19	27.21	33.60
红松木屑	585	500	2.34	365	115	105	62.38	19.66	17.95
红松木屑	550	500	1.94	317	128	95	57.64	23.09	17.27

第五章 生物质热裂解液化技术

2 结果与讨论——不同物料种类的影响

不同原料制取生物油的效果是不一样的。以生物油产率为衡量标准，木屑制取生物油的产率最高，其次是秸秆。图中给出了不同原料对热裂解产物的影响。结果表明：松木屑的生物油产率为62%；秸秆次之，为51%；稻壳为39%。这是因为生物质一般都是由木质素、纤维素、半纤维素和少量提取物组成的。生物质的3种主要组成物常常被假设独立地进行分解，半纤维素主要在225~350℃分解，纤维素在325~375℃下分解，木质素在250~500℃分解。半纤维素和纤维素主要产生挥发性物质，而木质素主要分解为炭。生物质中各组分的含量及特征对热裂解特性及产物分布的影响很大，但各组分间并无明显的相互作用，木质素较纤维素和半纤维素更难分解，因而通常含木质素多者焦炭产量较大，而含半纤维素和木聚糖多者焦炭产量较小。由此可知，稻壳的组分木质素含量高，炭化程度较高，不适合热裂解。

图2 不同原料对热裂解产物的影响

第五章 生物质热裂解液化技术

2 结果与讨论——温度的影响

生物质热裂解受多个工况参数的影响，其中反应温度起着主导作用。对于大多数的生物质物料而言，温度在425~525℃这个范围内时，生物油的产量最大，同时生物油质量也接近最优化。本试验在450℃，475℃，500℃，525℃及550℃条件下，以秸秆为原料进行生物质热裂解试验，所得试验结果如图3所示。

图3 反应温度对玉米秸秆热裂解产物分布的影响

南京林业大学

第五章 生物质热裂解液化技术

2 结果与讨论——温度的影响

由图可以看出，475~550℃范围内，固体产率变化不大，呈缓慢下降趋势，气体产率变化较大，呈上升趋势；液体产率在475℃左右有一个最高值，为56%。温度对热裂解产物分布的影响可以解释为：当生物质在较低温度下热裂解时，反应发生较为缓慢，而生物质的炭化反应大量发生，热裂解挥发分含量少，延长了气体停留时间，导致了二次裂解的发生，最终形成较多的炭和气体。随着温度的升高，最终形成液体产品的大分子碎片也增多，导致液体产率增加。

图3 反应温度对玉米秸秆热裂解产物分布的影响

图4 生物质热裂解过程示意图

第五章 生物质热裂解液化技术

2 结果与讨论——温度的影响

而大于475℃时，热裂解形成的初始产物（包括油蒸气）发生二次反应加剧，一次反应形成的较大分子碎片进一步形成木炭，二次焦油和小分子气体最终导致液体产品产率急剧下降，生物油质量接近最优化，而固体产品产率基本保持不变。对气体产物来说，无论是裂解反应的加剧，还是二次反应进行程度的加剧，对其产率的提高都是有利的，故在整个试验温度范围内，气体产品产率随温度是一直上升的。

图3 反应温度对玉米秸秆热裂解产物分布的影响

图4 生物质热裂解过程示意图

第五章 生物质热裂解液化技术

2 结果与讨论——热裂解产物的分析利用

(1) **生物油**：国外的研究表明，生物油的含水量和含氧量均较高，与传统的石油燃料相比，热裂解产生的生物油是相对不稳定的。在贮存的环境中，不同的组分会发生不同的反应。如果将生物油作为燃料使用，就必须对其进行处理。热解油中氧含量相当高(可达40%)，氧化是造成生物油成分迅速和大量改变的重要原因。因此，加氢催化除氧在生物油改良的过程中显得更加重要。目前，生物油有两种具有开发价值的用途：一是改良生物油以代替化石燃料；二是从生物油中提取某些化学品。对后者必须进行生物油成分分析，对前者必须进行生物油物理特性的分析，特别是要与传统的燃料（主要是石油产品）进行比较，以决定生物油是否可直接用于现有设备的燃烧。

第五章 生物质热裂解液化技术

2 结果与讨论——热裂解产物的分析利用

(2) **热裂解气体**：由于生物质热裂解得到的气体热值较高，因此它可以用作生物质热裂解反应的部分能量来源。例如，热裂解原料烘干或用作反应器内部的惰性流化气体和载气；此外，这些气体还可用于生产其它化合物及为家庭和工业生产提供燃料。

(3) **固体炭**：生物质灰分含量低，由生物质热裂解产生的炭是一种比煤炭更纯的炭，反应性能好，表面积大，具有良好的燃烧特性，可用作火力发电厂及家庭取暖或炊事的燃料、有色金属的还原剂、医疗仪器和环保行业的吸附剂。同时，它也可用作农业土壤的改良剂，其用途比煤炭更广泛。

第五章 生物质热裂解液化技术

4. 结论

(1) 由物质平衡可知，玉米秸秆和松木屑进料速率分别为1.87kg/h和2.34kg/h的条件下，生物油产量分别为1.00kg/h和1.46kg/h。流化床反应器中生物油产率达到了较高水平，取得了较好的热裂解效果。

(2) 通过对玉米秸秆、红松木屑和稻壳三种物料的热裂解液化试验表明：红松木屑的热裂解液化产油率最高，为62wt%；其次是玉米秸秆，为51wt%；稻壳为39wt%。因此，红松木屑的组分最适合生产生物油，秸秆次之。

(3) 对玉米秸秆在450~550℃下的热裂解液化试验表明，反应温度对生物油产率的影响存在较佳值，其值在475℃左右。

第五章 生物质热裂解液化技术

目前，利用生物质生产液体燃料的技术还不成熟，国内外正在加大力度进行深入研究和开发。研究主要集中在以下几方面。

- 寻求更合适的原料，降低原材料成本；
- 开发更经济高效的转化技术和设备；
- 改善生物油的使用性能；
- 开发有价值的生物油副产品。