

玉米秸秆在等离子体加热流化床上的快速热解液化研究

柏雪源, 易维明, 王丽红, 李永军, 蔡红珍

(山东理工大学轻工与农业工程学院, 山东省清洁能源工程技术研究中心, 淄博 255049)

摘要: 为了进一步研究生物质热解液化技术, 寻找较为理想的生物油产率所对应的试验条件, 设计制作了以等离子体为主热源的流化床热解液化装置。反应器的内径为 52 mm, 高 1150 mm。以玉米秸秆粉为原料在不同温度、不同喂料速率下进行一系列的热解液化试验。试验结果表明: 喂料速率在 0.6~0.7 kg/h 时, 生物油产率较高; 反应温度升高, 生物油产率增高, 但是当反应温度超过 750 K 时, 产率反而随温度的上升而下降。使用气质联用仪 (GC-MS) 对生物油进行了成分分析, 4 种试验条件下制取生物油的主要成分均为乙酸、羟基丙酮、水、乙醛、呋喃等, 试验条件不同各主要成分的相对含量有所不同。高含水量和含氧量降低了生物油的热值和稳定性, 容易发生聚合反应, 必须经过改性后才能应用。所采用的试验装置及试验方法亦可用于以其它原料获取生物油的研究。

关键词: 等离子体; 流化床; 热解; 生物质; 生物油

中图分类号: TK6

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2005)12-0127-04

柏雪源, 易维明, 王丽红, 等. 玉米秸秆在等离子体加热流化床上的快速热解液化研究[J]. 农业工程学报, 2005, 21(12): 127-130

Bai Xueyuan, Yi Weiming, Wang Lihong, et al. Fast pyrolysis of biomass for bio-oil in a plasma heated fluidized bed[J]. Transactions of the CSAE, 2005, 21(12): 127-130 (in Chinese with English abstract)

0 引言

生物质热裂解技术是近几十年来发展起来的一种生物质的转换利用技术。热解装置本身以及对反应器的控制直接影响生物质热解的效果。在生物质热裂解的各种工艺中, 研究者们采用了流化床热解装置、真空热裂解装置、涡旋反应装置、旋转锥壳反应装置、烧蚀热裂解装置等, 其中流化床反应器能够提供较高的加热速率以及相对均匀的反应温度, 同时快速流动的载气便于一次产物及时析出^[1,2]。反应器类型和加热方式的选择是各种技术路线的关键环节^[3]。流化床反应器由于运行简单、结构紧凑、适合放大而得到越来越多的重视。

通常流化床热解反应器采用外部加热方式, 山东理工大学开展生物质热解液化技术研究以来, 利用等离子体为主热源, 采用内部加热方式, 进行水平携带床热解生物质的热解液化研究^[4,5]和层流炉生物质热解挥发特性的研究^[6-8]取得了一定的进展。等离子体是对气体进行电离得到的能够由自由运动并相互作用的正离子和电子组成的混合物。在实际的热等离子体发生装置中, 阴极和阳极间的电弧放电作用使得流入的工作气体发生电离, 产生高温的等离子体。调节电流可得到 900~1900 的气流, 能够实现生物质的闪速热解。所以, 我们在流化床热解装置中采用氩气等离子体作为主热源和流化气体来源, 使流化床内的传热传质得到改善。

1 流化床试验装置

试验装置如图 1 所示, 等离子体热源从反应器的底部通入, 反应管外壁缠有电炉丝, 作为辅助热源兼作保温作用, 最外层为石棉保温层。反应管壁上, 从喂料口处开始往上, 每隔 150 mm 设置一个 K 型热电偶, 从下到上依次编号为 1、2、3、4、5, 对流化床内的温度进行实时监测, 掌握反应管内的温度分布情况, 为生物质热解提供可靠的温度场。取主反应区内的 3 点作为温控点, 通过智能温控仪控制反应管外的电炉丝的加热功率实现对反应管内温度场的控制。

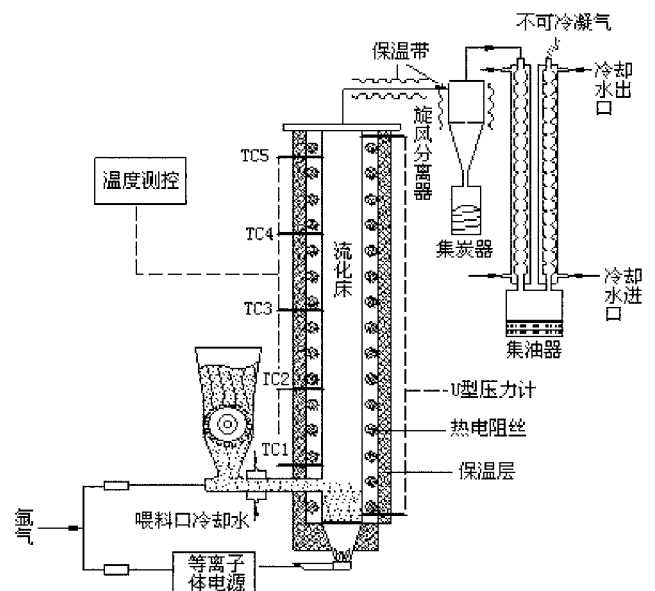


图 1 等离子体热解试验装置示意图

Fig 1 Schematic of plasma heated fluidized bed

收稿日期: 2005-09-13 修订日期: 2005-12-05

基金项目: 国家“十五”863 计划资助项目(2001AA 514030); 国家自然科学基金(50376037)

作者简介: 柏雪源(1960-), 男, 安徽泗县人, 教授, 主要从事生物质热解液化方面的研究。山东 山东理工大学轻工与农业工程学院, 255049。Email: baixy@sdu.edu.cn

试验过程为:首先接通电炉丝电源对整个流化床系统预热。当温控点处的温度达到设定值后,通入等离子体继续加热流化床,通过调整氩气流量和等离子电流来控制等离子体热量,从而确保反应区内温度达到试验设定值后不随时间变化而升高,保持恒定。然后接通喂料电机,生物质粉在螺旋喂料器的带动下送入到反应器内与预热的流化介质石英砂进行良好的热交换,实现迅速升温,发生热裂解反应,产生热解气和残炭。热解产物由反应管顶部的出气口进入到两级串连的旋风分离器,残炭被首先分离出来;热解气进入到冷凝管进行冷凝得到液体产物生物油,不凝气体由冷凝管出气口排出。

喂料管在接近反应管处加冷却水,防止物料在进入反应管时在螺旋轴末端结焦,保证生物质粉在较低的温度时进入反应管,实现快速升温。在反应管底部和顶部分别接有外伸的细管连接U型压差计,在流化床有效流化范围之内测床层压力差,观察流化床内石英砂的流化情况,保证良好的流化效果。

反应管上端热解气出口处用法兰连接,便于拆卸清理。热解气出气管和旋风分离器外壁缠有250W的电热保温带进行试验前预热,保证热解气在进入冷凝器之前不会冷凝。集炭器和集油器采用玻璃器皿,有利于观察旋风分离器分离效果。采用玻璃球形冷凝管进行冷凝,可以通过观察冷凝管壁试验前后的变化判断热解气的冷凝效果。

2 热解试验

2.1 试验条件及结果

以热解温度和喂料速率为试验参数,不同的热解温度及喂料速率得到的产油率列于表1中。

表1 试验条件及结果

Table 1 Experimental conditions and results

试验序号	热解温度/K	喂料速率/kg·h ⁻¹	产油率/%
1	710	0.600	28.7
2	750	0.375	28.0
3	750	0.600	35.0
4	750	0.675	36.0
5	750	0.700	37.1
6	773	0.600	30.0
7	773	0.700	31.7
8	773	0.800	34.3
9	790	0.700	28.6
10	790	0.800	28.3
11	790	0.675	26.7

2.2 结果分析

1) 在热解温度750 K,喂料速率0.7 kg/h产油率最高,为37.1%。

2) 产油率随喂料速率的增加而增加,图2所示为热解温度750K时产油率和喂料速率的关系曲线。可以看出,产油率随着喂料速率的增加总体呈上升趋势,但是当喂料速率高于0.6 kg/h时,对产油率影响不明显。对于特定的设备,如果喂料速率继续增加,而反应管内

热载气与流化介质提供的热量不变,则升温速率降低,产油率下降。而且喂料速率增大,热解产物残炭的量也增加,热解气中灰尘颗粒浓度变大,会导致炭粉分离器和出气管道堵塞。综合考虑,在本试验装置热解试验时喂料速率应选在0.6~0.7 kg/h之间。

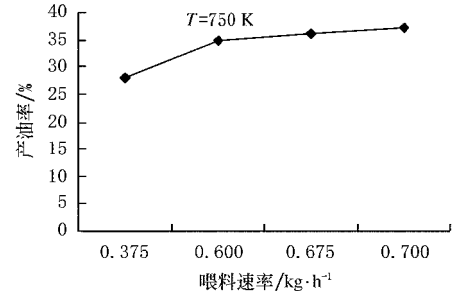


图2 产油率与喂料速率关系

Fig 2 Relationship between bio-oil yields and feeding rates

3) 反应温度对产油率的影响

喂料速率0.6 kg/h时,产油率随温度的变化情况如图3所示。产油率先随温度的升高而升高,温度继续升高,产油率反而下降,反应温度750 K(477 °C)时产油率最高。

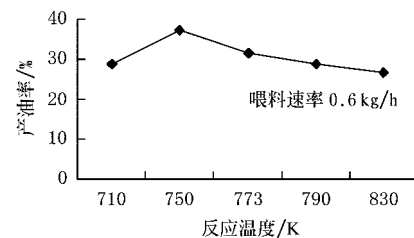


图3 产油率与热解温度关系

Fig 3 Relationship between bio-oil yield and reaction temperature

生物质热解受多个因素影响,其中反应温度起主导作用,而其它一些诸如加热速率、停留时间等因素的影响也可归结为如何使生物质颗粒以多快的升温速率达到反应温度或生物质颗粒和挥发性产物在反应稳定区域停留多长时间。根据众多学者对生物质热裂解的机理研究^[9-13],小颗粒的生物质进入砂浴床层后经受了强烈的传热过程,使其温度迅速上升到床层温度。在缺少氧的条件下,生物质的分子结构受到破坏,结构单元断裂形成自由基碎片。侧链和活性基团则易断裂形成低分子产物。这些物质在灼烧的残炭(是很好催化剂)、高温器壁和砂粒表面会进行二次裂解,形成二次产物。由于颗粒受热,从颗粒外表面至内部存在温度梯度,深层裂解产物向外扩散,最终使生物质裂解为气、液、固三种产物。这样当生物质在较低的温度下裂解时,裂解进行还不够完全,此时反应的快慢是最终产物分布的控制因素。所以随温度增加,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。而高于750K时,裂解形成的初始产物(包括焦油蒸汽)发生的二次反应加剧。一次

反应形成的较大分子碎片进一步形成木焦炭、二次焦油和小分子的气体, 最终导致液体产品产率下降。这就是为什么生物油产率先随温度升高而增高, 后随温度升高又变小的原因。

3 生物油分析

3.1 分析条件

根据表 1, 序号分别为 4、5、7、8 的试验中, 生物油的产油率相对其他工况高, 所以对这 4 个工况得到的生物油进行成分分析。首先过滤生物油除去其中的残炭, 因为残炭能够降低生物油的稳定性, 增加黏度^[14], 同时滤掉残炭也是为了防止分析柱被固体颗粒堵塞。

分析仪器: 美国 Agilent 公司 GC6890/M S5973N。

色谱: Innowax 柱 1909IN-136(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 载气: He, 气流量 1 mL/min; 分流比: 80:1; 进样量: 0.2 L; 气化室温度(Inlet): 280 °C; 柱温: 60 °C; 以升温速率 10 °C/min 至 120 °C, 再以 5 °C/min 升至 200 °C。

质谱: 接口温度(Aux): 240 °C; 电子轰击电离源(ED), 电子能量 70 eV, 质量扫描范围 12~500; 扫描速率: 1 sec/全程。

3.2 分析结果

表 2 列出了生物油的几种主要成分: 乙酸、羟基丙酮、水、乙醛、呋喃等。比较四个试验的分析结果, 主要成分基本一致, 但是各自的相对总积分面积百分比却不同。高温产生的生物油中乙酸含量高于低温产生的; 羟基丙酮的含量随温度变化没有规律; 但进料速率越高的工况产生的生物油中乙酸和羟基丙酮的含量越低。这说明进料情况、热解技术、热解设备等都会对生物油的成分产生一定的影响。所以确定热解反应参数时, 不仅要考虑生物油的产量, 还要考虑到生成油的“品质”。

表 2 生物油组成成分

Table 2 Major chemical compositions of bio-oil

序号	保留时间 /min	NIST98 库检索	中文名称	相对总积分面积/%
1	5.112	Methyl alcohol	甲醇	1.120
2	5.681	2,3-Butanedione	2,3-丁二酮	0.361
3	6.232	Water	水	24.349
4	9.874	2-Propanone, 1-hydroxy	羟基丙酮	17.707
5	10.204	Acetaldehyde, Hydroxyl-	羟基乙醛	15.385
6	12.292	Acetic acid	乙酸	31.068
7	12.610	Furfural	呋喃	4.604
8	13.987	Propanoic acid	丙醇二酸	1.355
9	15.560	1,2-Ethanediol	乙二醇	0.933
10	20.543	Phenol, 2-methoxy-	2-甲氧基苯酚	2.516

注: 相对总积分面积: 将质谱图上所有的峰进行积分, 总积分面积为 100%, 每一峰的积分面积与总积分面积之比即为相对总积分面积。

在表 2 中可以看出, 生物油中具有很高的含氧量, 不仅降低了生物油的热值、具有腐蚀性, 而且容易发生聚合反应。主要有酸和醇反应生成酯和水; 醛和水反应生成氢氧化物; 醛和醇反应生成半缩醛、酯和水; 醛和酚

在酸性条件下生成酚醛清漆树脂和水。同时还有一些气体生成, 但是究竟有多少气体产生, 又有多少气体被生物油吸收很难确定^[15]。这给生物油直接作为高品质能源的应用带来了一些问题, 所以必须经过进一步的改性将氧除去。生物油中水的含量也占很大比例, 降低了生物油的粘度, 影响了生物油的理化稳定性。

4 结论

在以等离子体为主热源的流化床试验装置上, 进行了热解液化生物质的试验, 以玉米秸秆为原料, 制取生物油产率可达 37.1%。进料速率与反应温度对生物质热解行为起着重要作用。进料速率在 0.6~0.7 kg/h 之间, 产油率较高。生物油产率先随温度升高而升高, 750 K 以后随温度升高而降低, 750 K 左右生物油产率最高。生物油主要成分为乙酸、羟基丙酮、水、乙醛、呋喃等, 高含氧量降低了生物油的热值, 使得生物油具有腐蚀性, 且易发生聚合反应, 所以在今后的研究中, 生物油的改性问题应是重点之一。

[参 考 文 献]

- [1] 戴先文, 吴创之, 周肇秋, 等. 循环流化床反应器固体生物质的热解液化[J]. 太阳能学报, 2001, 22(2): 124-130
- [2] 任铮伟, 徐清, 陈明强, 等. 流化床生物质快速裂解制液体燃料[J]. 太阳能学报, 2002, 23(4): 463-470
- [3] H J Jordening, K Buckhholz. Fixed film stationary bed and fluidized bed reactors[J]. Bio-technology, 1999, 11, 493-515
- [4] 姚福生, 易维明, 柏雪源, 等. 生物质快速热解液化技术[J]. 中国工程科学, 2001(4): 64-67
- [5] 易维明, 柏雪源, 何芳, 等. 利用热等离子体进行生物液化技术的研究[J]. 山东工程学院学报, 2000(3): 9-12
- [6] 易维明, 柏雪源, 李志合, 等. 玉米秸秆粉末闪速加热挥发特性的研究[J]. 农业工程学报, 2004, 11(20): 246-250
- [7] 易维明, 柏雪源, 李志合, 等. 利用层流炉研究玉米秸秆粉末的快速热解特性[J]. 可再生资源, 2003, 111(5): 7-11
- [8] 王丽红. 生物质闪速热解挥发特性的研究与生物油的组分分析[D]. 淄博: 山东理工大学, 2004
- [9] Richard C Bailie. Results from commercial demonstration pyrolysis facilities extended to producing syngases from biomass[A]. Energy from Biomass and Wastes[C]. Symposium papers, 1981: 584-569
- [10] Maschio G, Koufopoulos C, Lucchesi A. Pyrolysis, a promising route for biomass utilization[J]. Bioresource Technology, 1992, (42): 219-231
- [11] Maggi R, Delmon B. Comparison between slow and flash pyrolysis oils from biomass[J]. Fuel, 1994(5): 671-676
- [12] Blasi C D. Heat momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation[J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51(7): 1121-1132
- [13] Boroson M L, Howard J B, Longwell J P, et al. Product yield sink kinetics from the vapor phase cracking of wood pyrolysis tars[J]. AIChE Journal, 1989, 35(1): 120-128
- [14] Diebold J P. A review of the chemical and physical mecha-

nisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils[R].
Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2000:
41- 42

[15] 王树荣, 骆仲决, 谭洪, 等. 生物质热裂解生物油特性的
分析研究[J]. 工程热物理学报, 2004, (11): 1049- 1052

Fast pyrolysis of corn stalk for bio-oil in a plasma heated fluidized bed

Bai Xueyuan, Yi Weiming, Wang Lihong, Li Yongjun, Cai Hongzhen

(School of Light Industry and Agricultural Engineering, Shandong University of Technology,
Shandong Research Center of Engineering and Technology for Clean Energy, Zibo 255049, China)

Abstract: In order to improve the existing technologies for the pyrolysis of biomass on fluidized bed reactor and to determine optimal experimental conditions for maximizing the yield of bio-oil, a plasma internally heated fluidized bed reactor (52 mm in diameter and 1150 mm in height) was developed and a series of biomass pyrolysis experiments were conducted on the reactor. Corn stalk powder was used for the pyrolysis experiments on the fluidized bed reactor at different reaction temperatures and feeding rates. The influences of reaction temperature and feeding rate on the yield of bio-oil were then discussed. The experimental results show that the yield of bio-oil reaches the maximum at 750K with the feeding rate ranging of 0.6~0.7 kg/h. The chemical compositions of the bio-oil were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The major chemical compositions detected were acetic acid, 2-propanone, 1-hydroxy, water, acetaldehyde, hydroxy, furfural, etc. Because of high content of oxygen and water, polymerization may react easily and the heat value is low. The characterization method could be adopted in further studies for bio-oils from other materials and upgrading test of bio-oil.

Key words: plasma; fluidized bed; pyrolysis; biomass; bio-oil